

Marcin LEONOWICZ

Tekst chroniony prawami autorskimi. Rozpowszechnianie tylko za zgodą autora.

SPIS TREŚCI

3.	Oddziaływania międzyatomowe	3
3.1.	Siły i energia oddziaływań międzyatomowych.....	3
3.2.	Podstawowe wiązania chemiczne	4
3.3.	Typy struktury materiałów	8
3.4.	Podstawy teorii pasmowej	11
6.	Termodynamiczne podstawy równowagi fazowej	13
6.1.	Układ termodynamiczny.....	13
6.2.	Pierwsza i druga zasada termodynamiki	14
6.3.	Pojemność cieplna i ciepło właściwe	16
6.4.	Równowaga termodynamiczna	17
6.5.	Układy metastabilne	20
7.	Podstawowe rodzaje faz w stopach metali	21
7.1.	Roztwory stałe	21
7.2.	Fazy międzymetaliczne	24
8.	Podstawy dyfuzji.....	31
8.1.	Prawa Ficka	31
8.2.	Drogi dyfuzji.....	33
8.3.	Mechanizmy dyfuzji objętościowej.....	34
9.	Układy równowagi faz	38
9.1.	Układy jednoskładnikowe	40
9.2.	Układy dwuskładnikowe	41
9.3.	Układy równowagi z nieograniczoną rozpuszczalnością	42
9.2.	Układy równowagi z eutektyką.....	44
9.3.	Układ równowagi z perytektą	46
9.4.	Układy równowagi z fazami międzymetalicznymi	47
9.5.	Układy równowagi z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie ciekłym	48
9.6.	Układy równowagi z przemianami alotropowymi	50
9.7.	Trójskładnikowe układy równowagi	51
9.8.	Doświadczalne sporządzanie wykresów równowagi	55

10.	Układ równowagi Fe-Fe ₃ C i struktury w tym układzie	60
10.1.	Punkty i temperatury charakterystyczne układu Fe-Fe ₃ C.....	61
10.2.	Fazy i składniki strukturalne w układzie Fe-Fe ₃ C.....	62
10.3.	Techniczne stopy żelaza	68
11.	Metody ujawniania mikro i makrostruktury	70
11.1.	Badania makroskopowe.....	70
11.2.	Badania mikroskopowe	71
12.	Krystalizacja z fazy ciekłej i stałej.....	75
12.1.	Zarodkowanie homogeniczne	75
12.2.	Zarodkowanie heterogeniczne	78
12.3.	Mechanizmy wzrostu kryształu.....	80
12.4.	Rozmieszczenie składników w rzeczywistych warunkach krystalizacji	81
12.5.	Morfologia frontu krystalizacji i tworzących się struktur.....	84
12.6.	Techniczne metody monokrystalizacji	87
	Literatura uzupełniająca	89

3. Oddziaływania międzyatomowe

3.1. Siły i energia oddziaływań międzyatomowych

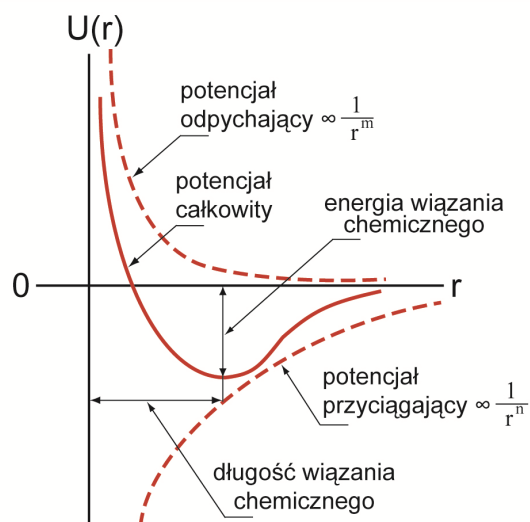
Materia występuje w trzech podstawowych stanach – gazowym, ciekłym i stałym. Na to w jakim stanie się znajduje wpływają oddziaływania między atomowe lub międzycząsteczkowe. W stanie gazowym atomy lub cząsteczki występują samodzielnie, w znacznych od siebie odległościach, które można zmieniać przez sprężanie lub rozprężanie gazu. Układ atomów jest nieuporządkowany. W stanach ciekłym i stałym znaczącą rolę zaczynają odgrywać oddziaływania międzyatomowe. Atomy znajdują blisko siebie, a wynikająca z tego faktu spójność i brak ściśliwości jest rezultatem działania sił przyciągających. W stanie ciekłym atomy mają zatem określone odległości między atomami, jednak znaczna energia kinetyczna umożliwia ich ruch, co przejawia się w zachowaniu przez ciecze objętości lecz braku określonego kształtu. W stanie stałym zarówno odległości pomiędzy atomami, jak i ich położenia względem siebie pozostają niezmiennie. Stąd obserwowane zachowanie przez ciała stałe określonego kształtu. Stany ciekły i stały określa się jako skondensowane. W niniejszym rozdziale rozpatrywane będą głównie ciała stałe, gdyż ciekłe i gazowe nie mają znaczenia jako tworzywa inżynierskie.

Aby zrozumieć od czego zależą podstawowe właściwości materiałów należy rozpatrzyć zjawiska, jakie występują, gdy pojedyncze atomy zbliżają się do siebie na odległość ich chmur elektronowych. Jeżeli spowodowane tym faktem zaburzenie ruchu elektronów walencyjnych wywoła obniżenie całkowitej energii układu, to atomy zaczną się przyciągać. Gdy dwa atomy zbliżają się do siebie oddziaływania pomiędzy elektronami i jądrami atomowymi generują siły przyciągające, które umożliwiają utworzenie wiązania. Przy bardzo małych odległościach dominują siły odpychania pomiędzy chmurami elektronowymi. Odpychanie to jest częściowo wynikiem oddziaływania elektrostatycznego, a częściowo rezultatem zakazu Pauliego. Ponieważ wszystkie elektrony muszą spełniać zakaz Pauliego niektóre elektrony, z nakładających się powłok, muszą przejść na wyższe poziomy elektronowe, co powoduje wzrost energii układu. Energia potencjalna układu dwóch atomów może być wyrażona następującą zależnością

$$U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}, \quad (3.1)$$

gdzie parametry A i B są związane odpowiednio z siłami przyciągającymi i odpychającymi, r wyraża odległość międzyatomową, a n i m są stałymi zależnymi od typu struktury i wiązania.

Wykres energii potencjalnej w funkcji odległości pomiędzy atomami przedstawiono na rys. 3.1. Przy większych odległościach pomiędzy dwoma atomami nachylenie stycznej do linii jest dodatnie, co odpowiada siłom przyciągającym. Przy mniejszych odległościach nachylenie stycznej do linii jest ujemne, co odpowiada dominacji sił odpychających. Dla określonej odległości międzyatomowej utrwalą się stan równowagi, przy którym siła oddziaływania między atomami będzie równa zero, a energia osiągnie wartość minimalną. Odległość ta nazywana jest *długością wiązania chemicznego*, a odpowiadająca jej energia potencjalna – *energiją wiązania chemicznego*. W odniesieniu do jednego mola jest to energia syntezy lub dysocjacji tej ilości materiału. Model ten ma charakter uproszczony. W rzeczywistych warunkach jest on wielce skomplikowany, ponieważ w wiązaniu chemicznym mamy do czynienia ze wzajemnymi oddziaływaniami dużej liczby atomów.



Rysunek 3.1. Energia potencjalna w zależności od odległości dla układu dwóch atomów

Wzajemne relacje pomiędzy energią potencjalną wiązania chemicznego oraz energią kinetyczną atomów decydują o przejściach fazowych. Jeśli do ciała stałego dostarczamy energii w postaci ciepła wzrasta częstotliwość i amplituda drgań atomów w węzłach sieci krystalicznej. Przejawia się to najpierw w rozszerzalności cieplnej, a przy pewnej wartości energii kinetycznej prowadzi do topnienia. Dalsze dostarczanie energii skutkuje zwiększeniem objętości cieczy, a w końcu, gdy energia kinetyczna przekroczy energię potencjalną nastąpi parowanie. Parowanie w całej objętości zwane jest wrzeniem. Wzrost energii atomów w stanie gazowym prowadzi do wzrostu prężności gazu.

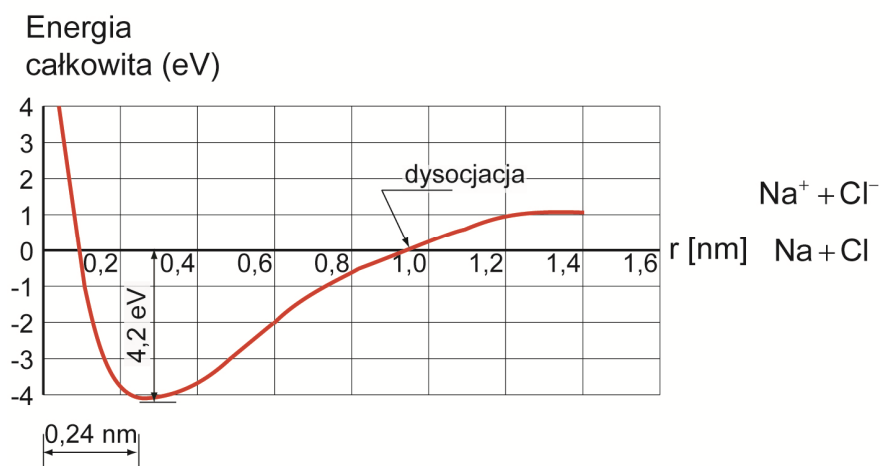
Trwałość wiązania pomiędzy atomami zależy od struktury zewnętrznej warstwy elektronowej oraz od zmniejszenia energii układu na skutek jego utworzenia. Szczególną trwałość przejawiają, charakterystyczne dla gazów szlachetnych, konfiguracje ośmioelektronowe (oktetowe). Gazy szlachetne nie wchodzi w reakcje chemiczne, nie tworzą cząsteczek dwuatomowych i są stabilne do niskich temperatur. Na podstawie założenia szczególnej trwałości konfiguracji 8 elektronów zewnętrznych Lewis i Kossel zbudowali teorię wiązań chemicznych.

3.2. Podstawowe wiązania chemiczne

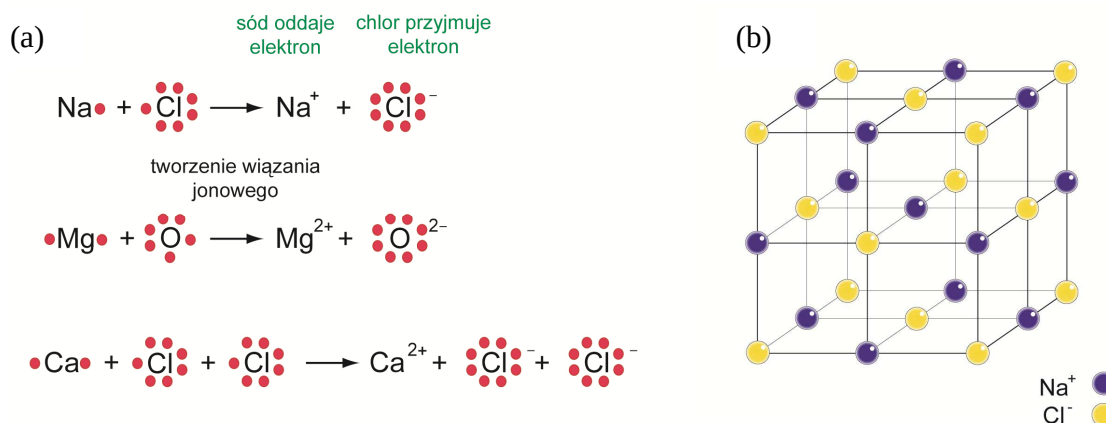
Wiązanie jonowe (heteropolarne)

Trwała konfiguracja oktetowa w wiązaniu jonowym jest osiągnięta poprzez przekazanie elektronów walencyjnych przez atom pierwiastka elektrododatniego atomowi pierwiastka elektroujemnego, przez co ten drugi uzyskuje konfigurację ośmioelektronową. Często przytaczanym przykładem jest utworzenie cząsteczki chlorku sodu. W procesie tym atom sodu, mający jeden elektron walencyjny na zewnątrz trwałego oktetu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, oddaje swój 3s elektron na rzecz chloru, pobierając przy tym 5,14 eV energii. Mający siedem elektronów wartościowości $1s^2 2s^2 2p^5$ chlor, przyjmując elektron wydziela 3,62 eV energii. Wartość ta nazywa się powinowactwem elektronowym pierwiastka. Zapotrzebowanie energetyczne do utworzenia wiązania wynosi w tym wypadku zatem 1,52 eV. Gdy obydwa atomy zbliżają się, tworzą cząsteczkę NaCl, energia ta ulega obniżeniu i w stanie równowagi osiąga -4,2 eV, przy odległości ok. 0,24 nm (rys. 3.2). W wyniku

tego procesu atom sodu staje się jonem dodatnim (kationem), a atom chloru jonem ujemnym (anionem), uzyskując jednocześnie konfigurację oktetową. Przykłady tworzenia wiązań jonowych trzech chlorków przedstawiono poglądowo na rys. 3.3.



Rysunek 3.2. Energia w funkcji odległości dla jonów Na^+ i Cl^-

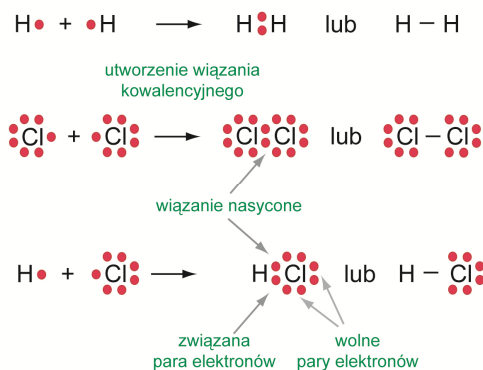


Rysunek 3.3. Poglądowe schematy wiązań jonowych chlorku sodu, chlorku magnezu i chlorku wapnia. Kółka obrazują elektrony walencyjne a). Komórka chlorku sodu b)

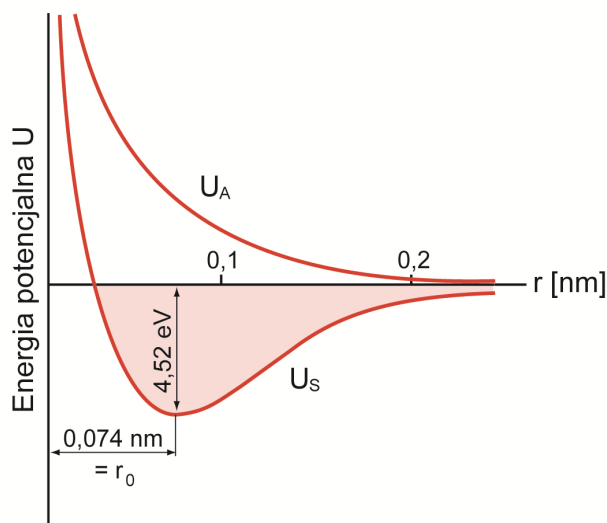
Wiązanie jonowe zawdzięcza swoją trwałość elektrostatycznym siłom przyciągania pomiędzy dodatnim kationem i ujemnym anionem. Częsteczka taka nazywa się dipolem. Cała częsteczka jest elektrycznie obojętna a wiązanie jest bezkierunkowe. Pojedyncze dipole łączą się ze sobą tworząc większe częsteczki, z których powstają kryształy jonowe. Kryształy jonowe nie przewodzą prądu elektrycznego, lecz stają się przewodnikami w stanie stopionym. Wiązania jonowe są typowe dla halogenków pierwiastków alkalicznych i ziem alkalicznych oraz niektórych tlenków, np. MgO i CaO .

Wiązanie atomowe (homopolarne, kowalencyjne)

W wiązaniu atomowym, w odróżnieniu od wiązania jonowego, jeden atom nie oddaje drugiemu elektronów, lecz para atomów uwspólnia swoje elektrony walencyjne tworząc cząsteczkę. Najprostszym przykładem może być cząsteczka wodoru H_2 . W tym przypadku każdy atom ma po jednym elektronie walencyjnym. W wyniku ich uwspólnienia powstaje dwuatomowa cząsteczka, w której każdy atom uzyskuje dwuelektrodową, stabilną konfigurację, charakterystyczną dla gazu szlachetnego – helu (rys. 3.4). Znajdujące się w dużej odległości atomy są w stanie $1s$. Gdy zbliżają się do siebie ich chmury elektronowe nakładają się i pojawiają się siły odpychające typu elektron – elektron oraz proton – proton oraz siły przyciągające typu elektro – proton. W wiązaniu atomowym dwóch elektroobojętnych atomów nie da się jednak wyjaśnić prosto jego natury tak jak w wiązaniu jonowym, na podstawie fizyki klasycznej, prostym oddziaływaniem elektrostatycznym. Siły powstające między atomami określa się *siłami wymiany*. Ujmując rzecz statystycznie, dwa wymieniające się miejscami elektrony przebywają częściej w obszarze pomiędzy jądrami niż w pozostałej przestrzeni. Według założeń mechaniki kwantowej, zaproponowanych przez Heitlera i Londona oba elektrony są nierozróżnialne i każdy z nich może przejść z jednego atomu do drugiego. Układ może zatem istnieć w różnych konfiguracjach, a minimalną energię opisuje się nie jedną funkcją falową lecz nałożeniem dwóch funkcji (rys. 3.5). Pierwsza z nich, U_s , wykazuje minimum na krzywej gdy elektrony mają spiny antyrównoległe. Energia układu maleje, w wyniku wymiany elektronów i możliwe jest powstanie trwałej cząsteczki. Druga zaś, U_A , wzrasta przy zbliżaniu się atomów i odpowiada równoległym spinom atomów, odzwierciedlając znaczne siły odpychające, co przeciwdziała utworzeniu cząsteczki. Gdy atomy znajdują blisko siebie wymiana elektronów staje się częstsza i oddziaływania wymienne prowadzą do utworzenia silnego wiązania o energii dysocjacji 4,52 eV w odległości 0,074 nm. Wiązanie takie jest wiązaniem nasyconym, co oznacza, że nie może do niej dołączyć kolejny atom, gdyż wywołałoby to znaczne siły odpychające i spowodowało wyrzucenie jednego z atomów.



Rysunek 3.4. Poglądowe schematy wiązań atomowych cząsteczek wodoru, chloru i chlorowodoru. Kółka obrazują elektrony walencyjne



Rysunek 3.5. Energia pary atomów wodoru w zależności od odległości między nimi

Wiązania atomowe powstają pomiędzy takimi samymi atomami tworząc np. cząsteczki wodoru, tlenu, chloru i innych elektroujemnych pierwiastków, należących do piątej i szóstej grupy układu okresowego. Również pierwiastki czwartej grupy, np. węgiel w strukturze diamentu, krzem, cyna szara. Cząsteczki sformowane z jednakowych atomów nie są dipolami, natomiast gdy wiązanie atomowe łączy różne atomy, uwspólnione elektrony są pod działaniem różnych jąder atomowych, co prowadzi do powstania *wiązania atomowego spolaryzowanego*, będącego formą pośrednią pomiędzy wiązaniem atomowym i jonowym. W wiązaniu takim może wystąpić przypadek, że wspólne elektrony pochodzą od jednego tylko pierwiastka. Nazywamy je wtedy *wiązaniem koordynacyjnym*. Przykładem może być tu atom wodoru w cząsteczce amoniaku NH_3 , który posiada wolną parę elektronową i jest w stanie przyłączyć jon wodorowy H^+ , tworząc jon amonowy NH_4^+ .

Kryształy o wiązaniach atomowych są albo izolatorami lub półprzewodnikami.

Wiązanie metaliczne

Obserwując właściwości metali – dużą twardość i trudność odkształcania, dochodzimy do wniosku, że ich atomy powinny odznaczać się silnymi wiązaniami. Jednocześnie duża zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego i ciepła sugeruje dużą mobilność elektronów. Te obserwacje prowadzą wprost do modelu wiązania metalicznego, opartego na dodatnich rdzeniach atomowych, otoczonych ujemnie naładowanym *gazem elektronowym*.

Wiązania metaliczne występują tylko w, charakteryzujących się bliskim sąsiedztwem atomów, skondensowanych stanach skupienia. Gdy atomy tworzące wiązanie metaliczne znajdują się w odpowiedniej bliskości elektrony walencyjne odrywają się od atomów tworząc, wspomniany wcześniej, gaz elektronowy. Rdzenie atomowe, po utracie części elektronów, stają się dodatnio naładowanymi jonami. O sile wiązania metalicznego decydują wzajemne oddziaływania pomiędzy dodatnio naładowanymi rdzeniami atomowymi i posiadającym ładunek ujemny gazem elektronowym. Oddziaływania te są jakościowo takie same zarówno w strukturze krystalicznej, jak i amorficznej oraz w stanie ciekłym. Wiązanie metaliczne jest bezkierunkowe. Występuje ono w licznych fazach metalicznych (roztworach stałych), a w fazach międzymetalicznych może występować wspólnie z innymi wiązaniami.

Wiązanie siłami van der Waalsa (wiązanie międzycząsteczkowe)

Wszystkie cząsteczki podlegają działaniu sił międzycząsteczkowych, chociaż w wielu przypadkach są one bardzo małe. Gdy schłodzimy gazowy wodór, H_2 , w którym atomy w cząsteczce połączone są wiązaniem atomowym, do odpowiednio niskich temperatur, siły przyciągania stają się wystarczająco duże aby cząsteczki połączyły się tworząc ciecz, a następnie ciało stałe. W przypadku wodoru siły te są tak małe, że gaz trzeba schłodzić do $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby przeszedł w stan ciekły. W przypadku helu siły międzycząsteczkowe są nawet mniejsze i w stan ciekły przechodzi on dopiero w temp. $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Powstawanie sił międzycząsteczkowych można wytłumaczyć na bazie znanego z mechaniki falowej modelu atomu, w którym dodatkowo naładowane jądra otoczone są chmurą elektronów. Układ taki nie jest sztywny. Biorąc pod uwagę ciągły ruch elektronów w chmurze, w danym momencie, może się zdarzyć, że po jednej stronie jądra będzie więcej elektronów niż po drugiej stronie. Układ taki będzie wykazywać biegunowość, ponieważ z jednej strony chmury będzie dominować ładunek ujemny, a z drugiej dodatni. Ruch elektronów w jednym atomie wpływa na ruch elektronów w drugim atomie i stają się one indukowanymi dipolami. Ponieważ układ takiego dipola charakteryzuje się mniejszą energią swobodną niż dwóch izolowanych atomów powstaje trwałe wiązanie międzycząsteczkowe, zwane też, od nazwiska uczonego, który je pierwszy zaobserwował i opisał, wiązanie siłami van der Waalsa. Siły te są mniejsze niż w wiązaniach pierwotnych, jednak zwiększają się one wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka. W atomach takich zewnętrzne elektrony są pod mniejszym oddziaływaniem jądra i przez to bardziej skłonne do zharmonizowanego ruchu i przez to silniejszego wiązania.

Wiązania międzycząsteczkowe wiążą atomy gazów szlachetnych w stanie ciekłym i stałym, jak również cząsteczki wodoru, azotu, tlenu, chlorowców oraz cząsteczek związków nieorganicznych. Jak nie trudno zauważyć połączenia te znacznie słabną pod wpływem wzrostu temperatury.

3.3. Typy struktury materiałów

Różnice w energii wiązań atomowych przejawiają się w zróżnicowaniu właściwości fizycznych poszczególnych materiałów. Zdolność do przewodzenia ciepła i elektryczności zależą od możliwości swobodnego ruchu elektronów. Wartość temperatury topnienia i twardość zależą od energii wiązania. Przykłady niektórych materiałów i występujących w nich wiązań przedstawiono w tablicy 3.1.

Tablica 3.1. Wybrane materiały i wiązania w nich występujące

Materiał	Wiązanie
Chlorek sodu	Jonowe
Diament	Atomowe
Sód	Metaliczne
Zestawiony wodór	Międzycząsteczkowe
Lód	Wodorowe

Właściwości materiałów zależą od szeregu czynników. Duży wpływ ma rodzaj wiązania, ale równie istotną rolę odgrywa, kształtowana w procesach inżynierii materiałowej, struktura i mikrostruktura. W tablicy 3.2. zestawiono wpływ typu wiązania chemicznego na wybrane właściwości materiałów.

Wiązania międzycząsteczkowe charakteryzują się małą energią. Stąd niska temperatura topnienia oraz mała trwałość wytrzymałość kryształów cząsteczkowych, w których węzły sieci obsadzone są cząsteczkami chemicznymi. Charakteryzują się one natomiast dużą ściśliwością, nie przewodzą prądu elektrycznego oraz są nieprzezroczyste.

Wiązania atomowe wykazują największe energie. Sieć przestrzenna w kryształach atomowych obsadzona jest atomami. Kryształy atomowe takie są trwałe, charakteryzują się wysokimi temperaturami topnienia i dużą twardością oraz kruchością. Kryształy atomowe są dobrymi izolatorami lub półprzewodnikami (krzem, german). Ich rozpuszczalność w rozpuszczalnikach jest zazwyczaj niewielka. Mogą być bezbarwne lub przezroczyste.

W kryształach z wiązaniami jonowymi sieć krystaliczna obsadzona jest jonami dodatnimi i ujemnymi, które tworzą dwie podsieci – kationową i anionową. Energia wiązań zawiera się w dość szerokim zakresie, co powoduje, że kryształy jonowe mają średnie temperatury topnienia, niezbyt dużą wytrzymałość i twardość. Dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach i są podatne do dysocjacji elektrolitycznej. Mogą być przezroczyste lub półprzezroczyste. W stanie stałym nie przewodzą prądu elektrycznego, a po stopieniu i w roztworze wykazują jonowe przewodnictwo elektryczne.

W kryształach metalicznych w węzłach sieci znajdują się rdzenie atomowe, a przestrzenie wokół nich wypełnione są gazem elektronowym. Wartości energii wiązań zawierają się w szerokim zakresie, co przekłada się na duży zakres temperatur topnienia (np. gal topi się w temperaturze ok. 30 °C, a wolfram w 3695 °C). W podobnie szerokim zakresie zawierają się twardość i wytrzymałość mechaniczna. Metale generalnie dobrze przewodzą prąd elektryczny, z ujemnym współczynnikiem temperaturowym przewodności oraz ciepło, co wynika z elektronowego charakteru przewodnictwa. Cechą charakterystyczną stanu metalicznego jest też połysk i nieprzezroczystość. Metale bardzo trudno rozpuszczają się w rozpuszczalnikach i nie podlegają dysocjacji.

Tablica 3.2. Właściwości materiałów w zależności od typu wiązania

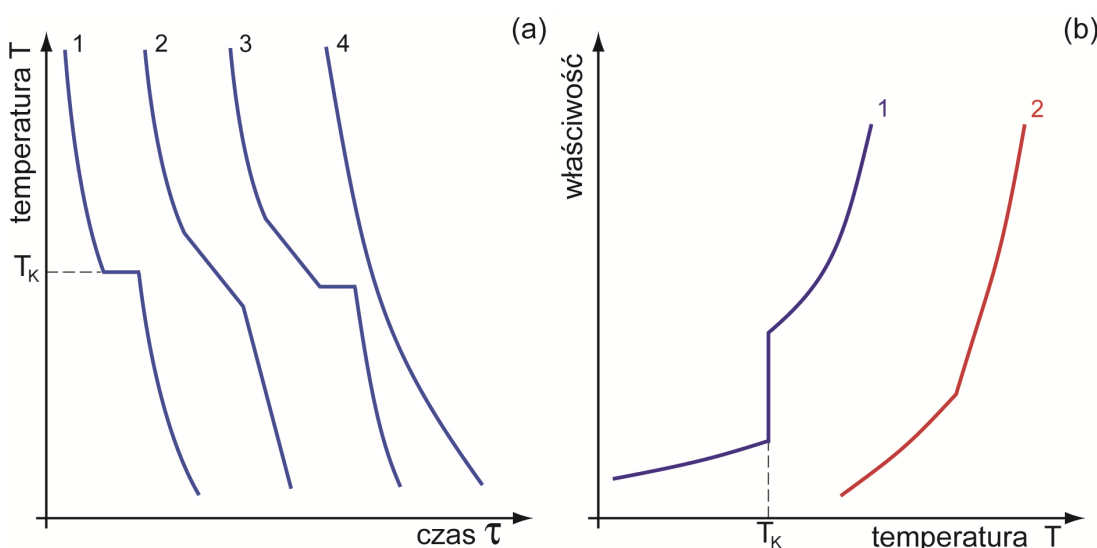
Właściwości kryształów	Wiązanie międzycząsteczkowe	Wiązanie atomowe	Wiązanie jonowe	Wiązanie metaliczne
Energia wiązania kJ/mol	4 - 20	600 - 1000	200 - 800	200 - 800
Temperatura topnienia	Niska	Bardzo wysoka	Średnia	Szeroki przedział
Właściwości elektryczne	Dobre izolatory	Izolatory i półprzewodniki	Izolatory i półprzewodniki	Dobre przewodniki
Właściwości mechaniczne	Bardzo miękkie	Bardzo twarde	Średnio twarde, kruche	Zmienna twardość, plastyczność
Właściwości optyczne	Jak pojedynczych cząsteczek	Załamanie światła	Jak swobodnych jonów	Połysk metaliczny

Należy pamiętać, że w wielu materiałach występują różne typy wiązań, co przejawia się w pewnych odstępstwach o wymienionych wcześniej cech charakterystycznych.

Materiały krystaliczne charakteryzują się uporządkowaniem dalekiego zasięgu, przejawiającym się w geometrycznie uporządkowanym rozmieszczeniu atomów, cząsteczek, jonów, tworząc w ten sposób sieć przestrzenną. W punkcie topnienia energia kinetyczna atomów przewyższa energię wiązania i w stałej, charakterystycznej dla danego pierwiastka, temperaturze następuje przemiana fazowa cechująca się wystąpieniem przystanku temperaturowego oraz ciepłem przemiany (rys. 3.6.a, linia 1). W temperaturze topnienia (krystalizacji) współistnieją obie fazy - stała i ciekła. Wraz ze zmianą stanu skupienia skokowo zmieniają się właściwości fizyczne materiału (rys. 3.6.b, linia 1). W stopach metali topnienie zachodzi w zakresie temperatur, w którym współistnieją fazy stała i ciekła (rys. 3.6.a, linie 2 i 3). Zakres temperatur początku i końca topnienia zależą od składu stopu.

Struktura krystaliczna nie jest jednak wyróżnikiem ciał stałych. Mogą one występować także w postaci amorficznej (bezpostaciowej, szklistej). Stan amorficzny charakteryzuje się występowaniem uporządkowania bliskiego zasięgu lecz brakiem uporządkowania dalekiego zasięgu, w postaci sieci przestrzennej. Atomy zajmują przypadkowe pozycje, podobnie jak w stanie ciekłym. Niektóre materiały, jak np. typowe szkło okienne, wykazują budowę amorficzną w warunkach równowagowych. Układy metaliczne jednak, przy przejściu równowagowym ze stanu ciekłego do stałego, przyjmują strukturę krystaliczną. Uporządkowanie takie wymaga, oprócz energii, także czasu dla zajścia procesów dyfuzji i utworzenia zarodka krytycznego. Stosując zatem odpowiednio szybkie chłodzenie możemy „zamrozić” strukturę cieczy uzyskując stan amorficzny w litym materiale. Stop krystaliczny i amorficzny nie różnią się wyglądem. Identyfikacja struktury możliwa jest dopiero z zastosowaniem technik dyfrakcyjnych lub mikroskopowych.

W materiale amorficznym występują wiązania o różnej energii, co przejawia się w braku określonej temperatury topnienia (rys. 3.6a, linia 4). Przejście ze stanu stałego do ciekłego zachodzi płynnie, bez wyraźnego efektu cieplnego. Nie można tu zatem mówić o temperaturze topnienia, lecz raczej o efekcie mięknięcia, jako przejściowym pomiędzy dwiema fazami – stałą i ciekłą. Ciągłej zmiany stanu skupienia towarzyszą ciągłe zmiany właściwości fizycznych (rys. 3.6.b, linia 2).

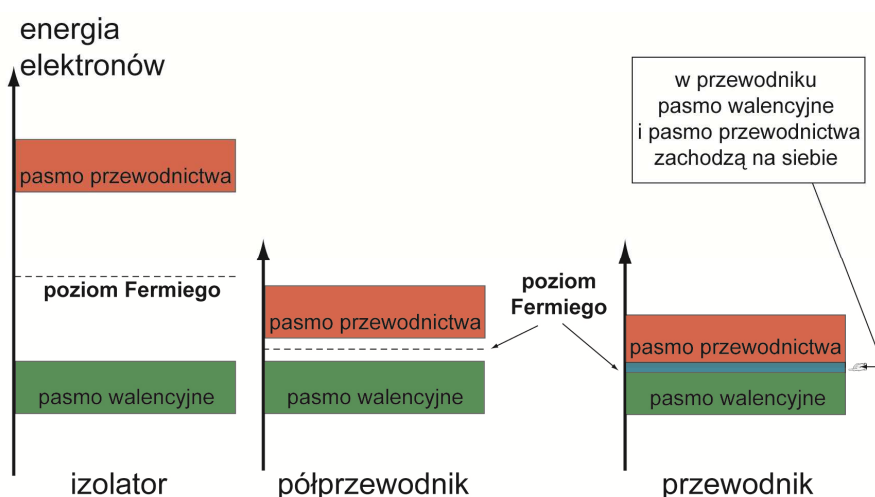


Rysunek 3.6. Krzywe topnienia a): 1 – pierwiastek, 2, 3 – stop, 4 - materiał amorficzny. Zmiana właściwości fizycznych podczas topnienia b): 1 - materiał krystaliczny, 2 – materiał amorficzny

3.4. Podstawy teorii pasmowej

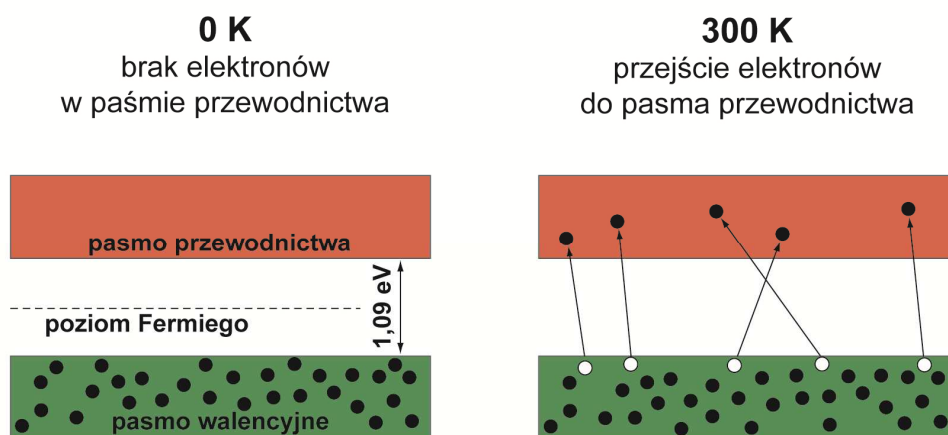
Uzupełnieniem do klasyfikacji materiałów na podstawie wiązań atomowych jest teoria pasmowa. Teoria ta stanowi kwantowomechaniczny opis zachowania się elektronów w krystalicznym ciele stałym. Jak wiadomo elektron w kryształ jest przyciągany przez dodatnio naładowane jądra atomów i odpychany przez inne elektrony. Zgodnie z zakazem Pauliego mówiącym, że w danym stanie kwantowym może znajdować się jeden elektron, w kryształ złożonym z n atomów całkowita liczba stanów wynosi $2n$. Wobec dużej liczby atomów, w przeciwieństwie do dyskretnych poziomów dla izolowanych atomów, widmo energetyczne kryształu charakteryzują zatem pasma energii dozwolonych o skończonej szerokości (rys. 3.7). Charakter przebiegu pasm, ich szerokość oraz gęstość zapełnienia elektronami decydują o właściwościach fizycznych kryształów.

Różnicę pomiędzy przewodnikami, izolatorami i półprzewodnikami można przedstawić na wykresie energii elektronów w tych materiałach. W przewodnikach pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa zachodzą na siebie, umożliwiając tym swobodny ruch elektronów, co przejawia się w dobrym przewodnictwie elektrycznym. Znanymi przewodnikami elektrycznymi są metale. Elektrony w paśmie walencyjnym metali mogą poruszać się swobodnie. W izolatorach pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne, w którym elektrony mogą się swobodnie poruszać w materiale, są od siebie izolowane przez szeroką przerwę energetyczną. Przykładem izolatora jest szkło, które jest przezroczyste dla światła widzialnego. Fotony nie mają wystarczającej energii aby udzielić elektronom w paśmie walencyjnym wystarczającej energii, aby je przenieść do pasma przewodnictwa. Domieszkowanie szkła niewielką ilością dodatkowych atomów może utworzyć dodatkowe poziomy energetyczne, w obrębie strefy wzbronionej, co skutkuje absorpcją pewnych kolorów światła widzialnego, nadając szkłu barwę. Jednak chociaż domieszkowanie izolatora może zmienić jego właściwości optyczne, to nie jest w stanie nadać mu cech przewodnika. Jest to natomiast możliwe w półprzewodnikach. W półprzewodnikach występuje wąska przerwa energetyczna pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa. Domieszkowanie półprzewodników może utworzyć dodatkowe poziomy energetyczne, co ułatwia przewodzenie i stanowi podstawę współczesnej elektroniki.



Rysunek 3.7. Schematyczne przedstawienie położenia pasm walencyjnych i przewodnictwa w izolatorze, półprzewodniku i przewodniku

Ważnym parametrem w teorii pasmowej jest pojęcie *poziomu Fermiego*, wyrażającego maksymalny poziom energetyczny elektronu w temperaturze zera bezwzględnego, w której wszystkie poziomy, aż do energii Fermiego są zajęte, a powyżej wolne. Istnienie tego poziomu jest konsekwencją zakazu Pauliego. Lokalizacja poziomu Fermiego jest istotnym czynnikiem determinującym właściwości elektryczne materiału (rys. 3.8).



Rysunek 3.8. Schematyczne przedstawienie położenia pasm waleńcyjnych i przewodnictwa w krzemie

W przypadku samoistnych półprzewodników, takich jak krzem i german, poziom Fermiego znajduje się w środku przerwy energetycznej. Choć ich przewodnictwo w temperaturze 0 K jest zerowe, to w wyższych temperaturach skończona liczba elektronów może osiągnąć energię niezbędną do przejścia do poziomu przewodnictwa i zapewnić przepływ prądu elektrycznego.

6. Termodynamiczne podstawy równowagi fazowej

Termodynamika jest działem fizyki zajmującym się zjawiskami cieplnymi. **Ciepło** lub **energia termiczna** – jest rodzajem energii kinetycznej tj. pochodzącej z ruchu o charakterze przypadkowym. Ciepło przepływa z obszarów o wyższej temperaturze (większej energii kinetycznej) do obszaru o niższej temperaturze (mniejszej energii kinetycznej). Temperatura ciała jest natomiast miarą szybkości ruchu cząsteczek w nim. Im szybszy ruch tym wyższa temperatura.

Termodynamika bada jak pod wpływem dostarczania, lub odbierania energii cieplnej zmienia się temperatura, objętość, stan skupienia i inne własności ciał. Współczesna termodynamika tłumaczy zjawiska cieplne w oparciu o tzw. teorię kinetyczno - molekularną (nazywaną też teorią kinetyczno - cząsteczkową). Oznacza to, że zjawiska związane ze zmianami temperatury dają się wytłumaczyć jako konsekwencja ruchu i wzajemnych oddziaływań atomów i cząsteczek. Termodynamika leży u podstaw rozumienia i interpretacji zjawisk występujących w gazach, cieczech i ciałach stałych pod wpływem zmiany parametrów termodynamicznych, decyduje o stanie skupienia oraz identyfikuje siły napędowe przemian fazowych. Termodynamika stopów stanowi wyodrębnioną część tej dyscypliny, odnoszącą się głównie do faz stałych, a istotnym parametrem jest stan energetyczny materiału, a nie np. praca, która jest głównym parametrem termodynamiki w mechanice.

6.1. Układ termodynamiczny

Obiektem rozpatrywanym w termodynamice jest jakiś **układ termodynamiczny**, określany jako materia, która jest zdolna do zmian, wydzielona z otoczenia. W przypadku inżynierii materiałowej jest to często stop. **Otoczenie** zaś, to wszystko co otacza układ termodynamiczny i może na niego wpływać. Układ od otoczenia oddzielony jest granicą. Jakikolwiek zmiany w układzie nazywamy **procesem**.

Układy, pod względem ich oddziaływania z otoczeniem dzielimy następująco:

- **układ zamknięty** – zachodzi wymiana energii (ciepło) ale nie ma wymiany materii, np. Ziemia, zamknięta próbówka,
- **układ otwarty** – zachodzi wymiana energii, materii i informacji z otoczeniem,
- **układ izolowany** – nie zachodzi wymiana ani materii ani energii z otoczeniem,
- **układ w stanie stacjonarnym** – funkcje stanu mają stałą wartość ale istnieje przepływ masy lub energii,
- **układ adiabatyczny** – nie zachodzi wymiana ciepła z otoczeniem.

W termodynamice stopów mamy do czynienia zwykle z układami zamkniętymi.

Niezależne pierwiastki lub związki chemiczne, tworzące układ, nazywamy **składnikami**. Układ może być więc jedno- dwu- lub wieloskładnikowy.

Układ jest opisany fizycznie i matematycznie poprzez **parametry** i **funkcje stanu**. Parametrami stanu są najczęściej temperatura i ciśnienie. Matematyczna relacja pomiędzy **parametrami** nazywa się **równaniem stanu**. Funkcje stanu, w skład których wchodzi też parametry termodynamiczne, mogą być:

- **intensywne** (ich wartość nie zależy od ilości substancji), są nimi najczęściej temperatura, gęstość, stała dielektryczna, ciśnienie, potencjał chemiczny, ciepło właściwe,
- **ekstensywne** (ich wartość zależy od ilości substancji), są nimi np. masa, energia, objętość, entalpia, entropia.

Podstawową jednostką masy w termodynamice jest **mol** - (gramoatom, gramocząsteczka). Jest to liczba gramów substancji odpowiadająca masie atomowej lub cząsteczkowej, jest to także masa N cząsteczek substancji ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$ - *liczba Avogadro*).

Układ jest w równowadze, gdy nie ma przepływu energii lub masy poprzez granice układu oraz wartości funkcji stanu są niezależne od czasu.

Z pojęciem układu ściśle związane jest pojęcie fazy. **Fazą nazywamy jednorodną część układu oddzieloną granicą, po przekroczeniu, której właściwości zmieniają się skokowo.** Innymi słowy jest to odrębny, chemicznie jednorodny i mechanicznie odseparowany układ. Różne stany skupienia tworzą różne fazy. Gaz jest układem jednofazowym. Również rozpuszczony w wodzie cukier, po wymieszaniu, utworzy jednofazowy roztwór, którego składniki są nierozróżnialne. Jeśli zmieszamy wodę z olejem roztwór nie powstanie, a wyraźnie widoczne będą dwie, odrębne fazy – woda i olej. Fazą może być układ jednoskładnikowy, np. czysta miedź w stanie stałym, dwuskładnikowy, np. roztwór stały węgla w żelazie, lub wieloskładnikowy. W ciałach stałych zagadnienie to jest bardziej złożone. Fazy mogą stanowić czyste pierwiastki, roztwory stałe, związki chemiczne i odmiany alotropowe. Te ostatnie są odmianami tego samego pierwiastka, różniące się siecią krystaliczną, np. żelazo alfa i gamma.

Bardzo istotnym pojęciem w inżynierii materiałowej jest pojęcie **przemiany fazowej**. Wywołuje ją zmiana któregoś z parametrów termodynamicznych. Na przykład podwyższenie temperatury miedzi powyżej $1084\text{ }^{\circ}\text{C}$, spowoduje jej stopienie, czyli przejście fazy stałej w fazę ciekłą. W temperaturze $1084\text{ }^{\circ}\text{C}$ mogą w miedzi współistnieć dwie fazy – ciekła i stała.

Pojęciem określającym wzajemne relacje pomiędzy liczbą składników (r), liczbą (f) oraz liczbą stopni swobody (Z) jest sformułowana przez Gibbsa **reguła faz**

$$Z = r - f + 2, \quad (6.1)$$

a dla $P = \text{const.}$

$$Z = r - f + 1. \quad (6.2)$$

Korzystając tu z przytoczonego wcześniej przykładu przejścia miedzi ze stanu stałego w ciekły spróbujmy obliczyć liczbę stopni swobody dla tego pierwiastka w temperaturze topnienia, przy stałym ciśnieniu:

- liczba składników – 1 (miedź pierwiastkowa),
- liczba współistniejących faz – 2 (ciekła i stała).

Stąd liczba stopni swobody $z = 1 - 2 + 1 = 0$.

Oznacza to, że podwyższenie lub obniżenie temperatury zmieniłoby równowagę fazową układu przez utworzenie stanu jednofazowego, odpowiednio tylko fazy ciekłej lub tylko fazy stałej.

6.2. Pierwsza i druga zasada termodynamiki

Pierwsza zasada termodynamiki została sformułowana przez Clausiusa i stanowi szczególny przypadek zasady zachowania energii. Podczas gdy w termodynamice technicznej najważniejszą wielkością jest pozyskana praca, to w termodynamice stopów głównym parametrem jest energia, która decyduje o stanie układu i jego budowie fazowej. W tym przypadku przyjmuje ona, dla

nieskończenie małej zmiany parametrów¹, formę bilansu energetycznego stwierdzającego, że **suma doprowadzonego do układu ciepła, równa jest energii wewnętrznej układu pomniejszonej o wykonaną przez układ pracę**

$$\delta Q = dU - \delta W \quad (6.3)$$

gdzie:

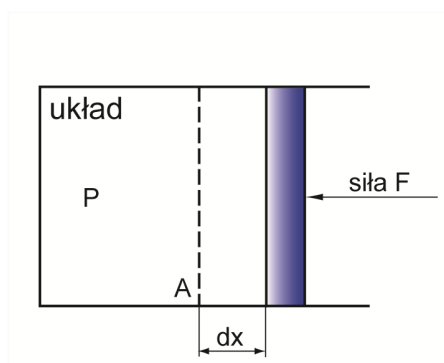
- dU - zmiana energii wewnętrznej ciała/układu [J],
- δQ - ciepło dostarczone do ciała/układu [J],
- δW - praca wykonana przez układ [J],

Jako energię wewnętrzną należy rozumieć sumę energii kinetycznej wszystkich atomów lub cząsteczek tworzących układ, w tym energii wzajemnego ich oddziaływania.

W przypadku pracy objętościowej jej wartość można, zgodnie z rys. 6.1 przedstawić w postaci poniższych przekształceń

$$\delta W = F dx, \delta W = P A dx, \delta W = P dV, \quad (6.4)$$

gdzie F – siła działająca na tłok, P – ciśnienie w komorze, A – powierzchnia tłoka, dx – przesunięcie tłoka, V - objętość komory.



Rysunek 6.1. Schemat wykonania pracy objętościowej na podstawie komory z tłokiem

W przypadku pracy objętościowej jest ona zatem iloczynem ciśnienia (P) i zmiany objętości (dV), a zależność (6.3) przyjmuje formę

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (6.5)$$

Druga zasada termodynamiki rozróżnia zachowanie się układów w procesach odwracalnych i nieodwracalnych. Procesy odwracalne są to takie przemiany, których bieg można w każdym momencie odwrócić. Przebiegają one poprzez nieskończenie bliskich stanów równowagi. Klasycznym przykładem procesu odwracalnego jest krystalizacja w temperaturze topnienia substancji. W przypadku tym zarówno topnienie, jak i krystalizacja, zachodzą równocześnie i nieskończenie małe zmiany temperatury mogą ten proces odwrócić. Gdy odchylenie od stanu

¹ Odmienne oznaczenie nieskończenie małej zmiany energii wewnętrznej oraz pracy i ciepła wynika z faktu, że ciepło i praca nie są funkcjami stanu, co oznacza, że ich wartość zależy od drogi dochodzenia do stanu końcowego. Energia wewnętrzna jest funkcją stanu a jej wartość zależy jedynie od parametrów początkowych i końcowych.

równowagi ma wartość skończoną proces ma charakter nieodwracalny. Metalurgicznym przykładem takiego procesu jest krystalizacja z przechłodzeniem. Proces taki jest zwany także samoistnym, gdyż zachodzi bez dodatkowej inicjacji.

Drugą zasadę termodynamiki wygodnie jest przedstawić na bazie funkcji termodynamicznej zwanej **entropią**. Przyjmuje ona w tym przypadku postać

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (6.6)$$

Przy czym znak równości odnosi się do procesów odwracalnych, a znak większości do procesów nieodwracalnych. Oznacza to, że **w dowolnym procesie (odwracalnym lub nieodwracalnym) w układzie zamkniętym zmiana entropii dS jest równa dQ/T lub większa**, lub jeszcze prościej: w układzie zamkniętym w dowolnym procesie entropia nigdy nie maleje.

Zmianie entropii układu towarzyszy zmiana entropii otoczenia. Prowadzi to do jeszcze jednej formy II zasady termodynamiki, która stwierdza, że w przypadku procesów odwracalnych zmiana entropii układu jest liczbowo równa zmianie entropii otoczenia

$$\Delta S_{ukł.} + \Delta S_{otocz.} = 0, \quad (6.7)$$

zaś w procesach nieodwracalnych:

$$\Delta S_{ukł.} + \Delta S_{otocz.} > 0. \quad (6.8)$$

Procesy, w których zależność (6.6 lub 6.8) byłaby mniejsza od zera nie mogą zachodzić.

6.3. Pojemność cieplna i ciepło właściwe

Pojemność cieplna (C) jest to stosunek ilości ciepła dostarczonego do układu (δQ), do spowodowanego tym przyrostu temperatury (δT)

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (6.9)$$

Molową pojemność cieplną nazywamy ciepłem właściwym. W zależności od tego, w jaki sposób ciepło jest doprowadzane do układu rozróżniamy ciepło właściwe przy stałej objętości i ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu.

Aby uzyskać zależność na **ciepło właściwe przy stałej objętości** C_V mamy korzystać z I zasady termodynamiki w postaci $dU = \delta Q - PdV$ (zal. 6.5). Dzieląc obie strony tego równania przez dT i przyjmując stałą objętość ($V = \text{const.}$, $dV = 0$) energia wewnętrzna U staje się funkcją jednej zmiennej

$$\left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = C_V. \quad (6.10)$$

Zależność 6.10 oznacza, że ciepło doprowadzone do układu przy stałej objętości zwiększa jego energię wewnętrzną.

Aby uzyskać formułę na **ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu** C_p należy wykorzystać funkcję zwaną **entalpią**. Entalpia H wyraża się zależnością

$$H = U + PV. \quad (6.11)$$

Entalpia jest funkcją stanu, z której dogodnie jest korzystać przy przemianach mających miejsce pod stałym ciśnieniem, dla układów, których objętość może się zmieniać w czasie przemiany. Dla takich przemian zmiana entalpii jaka się w ich czasie odbywa równa jest ciepłu tych przemian. Zależność 6.11 w postaci różniczkowej przyjmuje postać

$$dH = dU + PdV + VdP. \quad (6.12)$$

Po zastąpieniu dU zależnością 6.5. otrzymujemy

$$dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP, \quad (6.13)$$

czyli

$$dH = \delta Q + VdP. \quad (6.14)$$

Dzieląc obie strony zależności 6.14 przez dT otrzymujemy

$$\frac{dH}{dT} = \frac{\delta Q}{dT} + V \frac{dP}{dT}. \quad (6.15)$$

Zależność 6.15, w warunkach stałego ciśnienia ($P = \text{const.}$, $dP = 0$), staje się funkcją jednej zmiennej T , czyli

$$\left(\frac{dH}{dT} \right)_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = C_p. \quad (6.16)$$

Z zależności 6.16 wynika, że w warunkach izobarycznych ciepło doprowadzone do układu zwiększa jego entalpię, czyli zgodnie z zależnością 6.12, przy $P = \text{const.}$ na zwiększenie jego energii wewnętrznej i pracę objętościową.

6.4. Równowaga termodynamiczna

Równowaga termodynamiczna ma miejsce wtedy, gdy stan termodynamiczny układu nie zmienia się. Warunek równowagi termodynamicznej wynika w pewien sposób z zależności 6.8, określającej samorzutność przemian fazowych. Jest ono jednak niedogodne, ponieważ zawiera składnik odnoszący się do otoczenia. Niedogodności tej można uniknąć przyjmując następujące założenia:

- otoczenie jest bardzo duże w stosunku do układu,
- można wtedy traktować przemiany w otoczeniu jako procesy odwracalne.

Dla procesu odwracalnego mamy zatem dla entropii

$$dS_{\text{otocz}} = \frac{\delta Q}{T} . \quad (6.17)$$

Zakładając warunek stałego ciśnienia mamy, zgodnie z (6,16) $\delta Q = dH$, stąd

$$dS_{\text{otocz}} = \frac{dH}{T} . \quad (6.18)$$

Uwzględniając, że ciepło oddane przez układ jest ujemne możemy zapisać zależność (6.6) następująco

$$dS_{\text{ukł.}} - \frac{dH}{T} > 0 \quad (6.19)$$

Ostatecznie można pominąć odnośnik do układu, gdyż wszystkie zależności odnoszą się już do układu

$$dH - TdS < 0. \quad (6.20)$$

Można zatem wprowadzić nową funkcję zwaną **energią swobodną Gibbsa** lub **entalpią swobodną Gibbsa** G

$$G = H - TS, \quad (6.21)$$

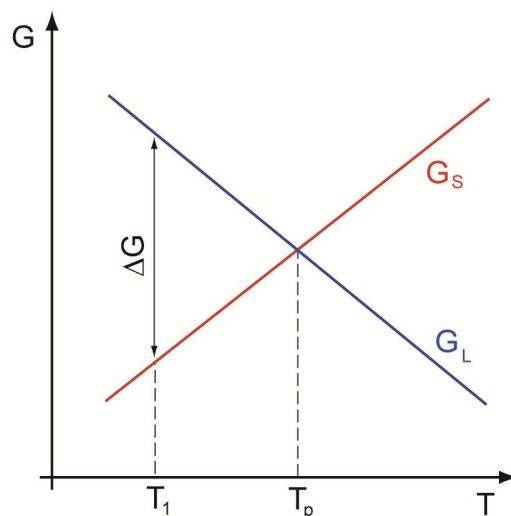
lub w postaci różniczkowej

$$dG = dH - TdS. \quad (6.22)$$

Podstawiając zależność (6.22) do (6.20) otrzymujemy warunek samorzutności procesu

$$dG < 0. \quad (6.23)$$

Ze wzoru (6.23) wynika, że w warunkach izotermiczno-izobarycznych wszystkie procesy samorzutne zachodzą ze zmniejszeniem energii swobodnej G . Tendencja do zajścia przemiany jest tym większa, im większa jest różnica pomiędzy aktualną energią układu, a tą jaką może on mieć w danych warunkach. Można to prześledzić na podstawie krzepnięcia układu jednoskładnikowego z przechłodzeniem $T_P - T_1$ (rys. 6.2). W temperaturze przemiany T_P energia swobodna fazy ciekłej i stałej jest jednakowa $G_L = G_S$, co oznacza, że obie fazy mogą współistnieć. Poniżej tej temperatury niższą energię ma faza stała, co oznacza, że faza ciekła ulega krzepnięciu. W temperaturze T_1 energia swobodna fazy stałej jest niższa od energii fazy ciekłej o wartość ΔG , zwaną **siłą napędową przemiany**. Im większe przechłodzenie, $T_P - T_1$, tym większa siła napędowa przemiany fazowej. Powyżej temperatury T_P niższą energię swobodną ma faza ciekła zatem układ jest w stanie ciekłym.



Rysunek 6.2. Schematyczne przedstawienie zależności energii swobodnej fazy ciekłej i stałej od temperatury dla układu jednoskładnikowego

Z powyższych rozważań wynika warunek stabilności układu. Jeżeli w warunkach izotermiczno-izobarycznych ($T=const.$, $P=const.$) układ osiąga minimalną wartość energii swobodnej Gibbsa, czyli dalsze obniżenie energii nie jest możliwe, układ znajduje się w stanie stabilnym. Dążenie układu do obniżenia energii swobodnej jest przyczyną wszystkich procesów samorzutnych i przemian fazowych (zmian stanu skupienia, przemian alotropowych), reakcji chemicznych, procesów dyfuzji, rekrytalizacji, tworzenia i rozpadu roztworów stałych itp.

W warunkach izotermiczno – izochorycznych ($T=const.$, $V=const.$) używamy odpowiednio pojęcia energii swobodnej Helmholtza F

$$F=U-TS. \quad (6.24)$$

Na zasadzie analogii do wcześniejszych rozważań i zależności (6.23) warunkiem samorzutności procesu jest spełnienie nierówności

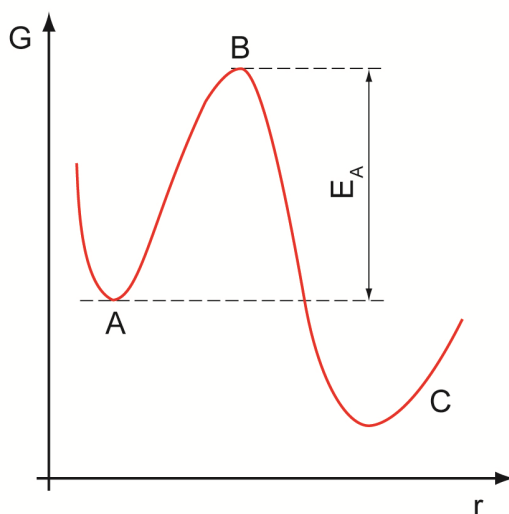
$$dF < 0. \quad (6.25)$$

Do opisu procesów w inżynierii materiałowej stosujemy zazwyczaj entalpię swobodną, gdyż większość przemian przebiega tu przy stałym ciśnieniu. Ze względu na małe zmiany objętości, w szczególności przy przemianach fazowych w stanie stałym, nie jest dużym błędem opisywanie równowagi termodynamicznej z zastosowaniem energii swobodnej Helmholtza.

6.5 Układy metastabilne

Chociaż warunkiem stanu stabilnego jest minimum energii swobodnej, możliwe jest też istnienie układów, które są trwałe chociaż ich energia jest podwyższona. Układ taki, nazywany **metastabilnym**, może być trwały praktycznie nieskończenie, a trwałość ta wynika z bariery kinetycznej, która przeciwdziała bodźcom termodynamicznym. W inżynierii materiałowej znamy wiele przykładów struktur metastabilnych, wśród których można wymienić martenzyt w stali hartowanej, utwardzane wydzieleniowo stopy aluminium czy szkła metaliczne.

Układ znajdujący się w stanie metastabilnym nie może osiągnąć minimalnej energii swobodnej, ponieważ przeciwdziała temu bariera energetyczna E_A (rys. 6.3). Niewielkie fluktuacje energii wokół pozycji metastabilnej A nie powodują przejścia układu do innego stanu. Jednak odpowiednio duże fluktuacje energii, przekraczające wartość bariery energetycznej E_A , może spowodować, że układ osiągnie stan stabilny C. Oznacza to, że dojście do stanu minimalnej energii musi przebiegać poprzez stan podwyższonej energii B. Chociaż istnieje tu wyraźny bodziec termodynamiczny $\Delta G = G_A - G_C$, przejście do stanu stabilnego może nastąpić dopiero po dostarczeniu energii aktywacji E_A , np. w postaci ciepła. Następuje wtedy przełamanie bariery energetycznej, umożliwiające transport materii i przejście do struktur stabilnych.



Rysunek 6.3. Zmiany energii swobodnej układu przy przejściu od stanu metastabilnego do stanu stabilnego

Jeśli rozpatrywana jest energia cieplna Q szybkość przebiegu procesu można wyrazić zależnością

$$r = Ae^{\frac{-Q}{kT}}, \quad (6.26)$$

gdzie A stała dla danego procesu, Q – ciepło, k – stała Boltzmanna, T temperatura.

Przy okazji warto tu zwrócić uwagę na fakt, że procesy aktywowane cieplnie są silnie, wykładniczo zależne od temperatury. Proste obliczenia mogą tu wykazać, że w pewnych warunkach, kilkustopniowe podwyższenie temperatury może zwiększyć szybkość reakcji dwukrotnie.

7. Podstawowe rodzaje faz w stopach metali

Metale pierwiastkowe stosowane są niezwykle rzadko jako materiały konstrukcyjne ze względu na ich niskie właściwości wytrzymałościowe. Dlatego znaczenie techniczne mają stopy metali, które są układami złożonymi z dwóch lub większej liczby pierwiastków, w których dominuje wiązanie metaliczne. Nie oznacza to jednak, że wszystkie składniki stopu muszą być metalami, ponieważ cechy metaliczne mogą także wykazywać układy złożone z pierwiastków metalicznych i niemetalicznych takich, jak np. C, N, B, P, S. Te ostatnie występują zwykle w pewnym niewielkim stężeniu. Stopy występują zwykle w postaci **roztworów stałych, faz międzymetalicznych** lub ich mieszaniny. Wyjątek stanowią układy nie mieszające się ze sobą w stanie ciekłym, jak na przykład aluminium i tal. Często zjawisko takie występuje w stopach gdzie jednym ze składników jest ołów.

7.1. Roztwory stałe

Roztwory stałe są jednorodnymi fazami, złożonymi z co najmniej dwóch pierwiastków, w których w sieci krystalicznej rozpuszczalnika rozpuszczony jest inny składnik. Oznacza to, że cechą charakterystyczną roztworów stałych jest zachowanie sieci krystalicznej rozpuszczalnika. Atomy rozpuszczone zazwyczaj zajmują pozycje przypadkowe w sieci rozpuszczalnika. W niektórych przypadkach jednak każdy rodzaj atomów zajmuje określoną pozycję w sieci i takie układy nazywamy **nadstrukturami**. Roztwory stałe podlegają szeregu podziałom i klasyfikacjom.

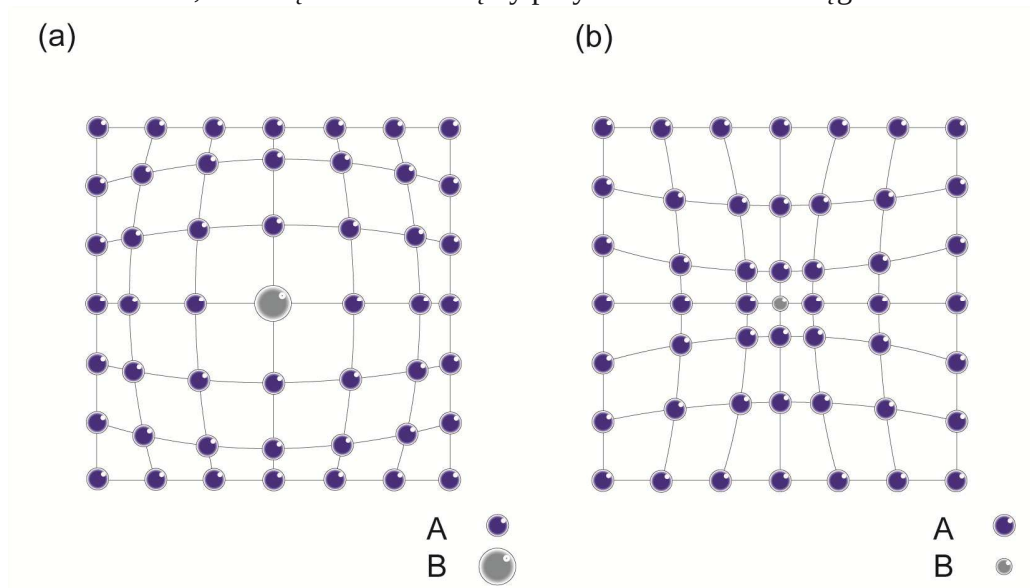
Wyróżniamy roztwory **podstawowe**, w których rozpuszczalnikiem jest pierwiastek chemiczny oraz **wtórne**, w których atomy rozpuszczone są w sieci fazy międzymetalicznej. Roztwory podstawowe zazwyczaj występują jako **roztwory ograniczone**, co oznacza, że może się w nim rozpuścić jedynie pewna graniczna ilość dodatkowego pierwiastka. W nielicznych przypadkach rozpuszczalność składników rozciąga się na cały zakres stężeń. W tym przypadku mamy do czynienia z **roztworem ciągłym**. Roztwory na bazie faz międzymetalicznych są roztworami ograniczonymi. W sieci pierwiastka macierzystego składnik rozpuszczony może zajmować pozycje węzłowe lub międzywęzłowe. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z **roztworem międzywęzłowym**, w drugim zaś z **roztworem różnowęzłowym**. Rozróżniamy również **roztwory pustowęzłowe**.

W roztworze stałym różnowęzłowym (rys. 7.1) atomy pierwiastka rozpuszczonego zajmują pozycje w węzłach sieci rozpuszczalnika. Ponieważ zazwyczaj pierwiastki tworzące stop mają różne promienie atomowe spotykamy się ze zjawiskiem deformacji sieci w postaci powiększenia jej parametrów – **ekspansja sieci** lub zmniejszania parametrów – **kontrakcja sieci**. Odształcenia te zależą od stężenia pierwiastka rozpuszczonego.

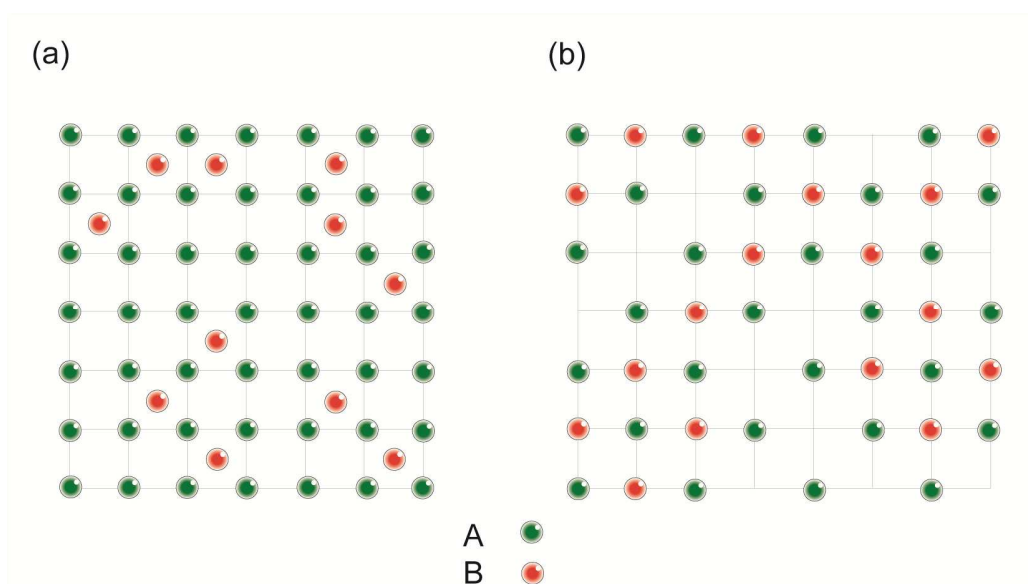
Zaburzenia geometrii sieci prowadzą do zmiany właściwości mechanicznych stopu w stosunku do czystych pierwiastków. Zmniejsza się plastyczność, a podwyższeniu ulega wytrzymałość i twardość. Mamy tu do czynienia ze zjawiskiem **umocnienia roztworowego**. Zmianie ulegają także właściwości fizyczne, takie jak przewodność elektryczna, cieplna czy właściwości magnetyczne. Roztwory różnowęzłowe mogą być ograniczone lub nieograniczone. Ograniczeniu rozpuszczalności sprzyja duże zniekształcenie sieci. Oznacza to, że roztwory nieograniczone tworzą pierwiastki o małej różnicy promieni atomowych. Przyjmuje się, że różnica w promieniach atomowych pierwiastków tworzących roztwór, większa niż 15% uniemożliwia powstanie roztworu nieograniczonego.

W roztworze stałym międzywęzłowym (rys. 7.2a) atomy pierwiastka rozpuszczonego zajmują pozycje w lukach sieci rozpuszczalnika. Ponieważ luki są bardzo małe pierwiastki rozpuszczone charakteryzują się zwykle małymi promieniami atomowymi. W roztworach międzywęzłowych zawsze występuje ekspansja sieci i są one zawsze ograniczone.

W roztworze stałym pustowęzłowym (rys. 7.2b) nadmiar atomów jednego pierwiastka jest rezultatem nieobsadzenia pewnej liczby węzłów sieci, należących do innego pierwiastka. Roztwory pustowęzłowe występują w fazach międzymetalicznych. Ich występowanie stwierdzono np. w węglkach tytanu TiC, tantalu TaC, wanadu VC i innych, gdy występuje w nich wyłącznie nadmiar atomów metali, a nie są obsadzone węzły przynależne atomom węgla.



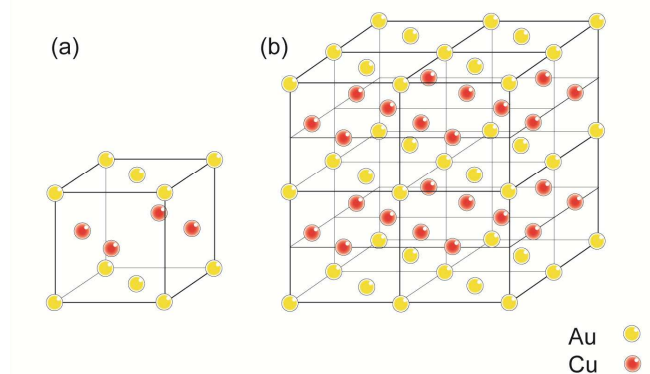
Rysunek 7.1. Schemat struktury roztworu stałego różnowęzłowego, ekspansja sieci a), kontrakcja sieci b), A – atomy rozpuszczalnika, B – atomy pierwiastka rozpuszczonego



Rysunek 7.2. Schemat struktury roztworu stałego międzywęzłowego a) i pustowęzłowego b), A – atomy rozpuszczalnika, B – atomy pierwiastka rozpuszczonego

Nadstruktury

Roztwory stałe różnowęzłowe mogą być nieuporządkowane lub uporządkowane, w zależności od tego, czy atomy składnika rozpuszczonego są rozmieszczone bezładnie, czy zajmują ściśle określone miejsca w sieci rozpuszczalnika. Roztwory uporządkowane nazywamy **nadstrukturami**. Porządkowanie lub roporządkowanie struktury jest odwracalne i zachodzi wyniku przemiany porządek – nieporządek, w określonej temperaturze. Poniżej tej temperatury stop jest uporządkowany, a powyżej nieuporządkowany. W czasie chłodzenia w temperaturze przemiany nieporządek — porządek atomy składników przemieszczają się w taki sposób, by określone węzły sieci krystalicznej zajmowały atomy rozpuszczalnika, a pozostałe atomy składnika rozpuszczonego. Wynika z tego, że pełne uporządkowanie jest możliwe tylko dla ściśle określonych stosunków ilościowych składników (rys. 7.3). W stopach dwuskładnikowych, w sieciach typu regularnego, uporządkowanie występuje przy stężeniach odpowiadających wzorom stechiometrycznym A_3B , AB i AB_3 , czyli przy stosunkach 1:1, 1:3 lub 3:1. nadstruktury powstają w roztworach podstawowych i wtórnych. W wyniku porządkowania następuje nie tworzy się nowa sieć krystaliczna, następuje jedynie zmiana parametrów sieci. Przemiana porządek – nieporządek jest, wg termodynamicznej klasyfikacji Ehrenfesta, przemianą fazową drugiego rzędu. Uporządkowanie struktury można zlikwidować nie tylko w wyniku podwyższenia temperatury, ale również w rezultacie silnego zgniotu. Po uporządkowaniu zmieniają się właściwości stopu, wzrasta przewodnictwo elektryczne oraz twardość, a maleją właściwości plastyczne.



Rysunek 7.3. Przykłady nadstruktury AuCu, pojedyncza komórka a), zespół 8 komórek b)

Ogólne zasady tworzenia się roztworów stałych opracował Hume-Rothery. Według tych zasad istotną rolę odgrywają trzy czynniki:

1. *Czynnik wielkości atomu.* Wpływa on na możliwość tworzenia się roztworów nieograniczonych. Wzrost różnicy wielkości atomów rozpuszczalnika i pierwiastka rozpuszczonego ogranicza zakres stężeń roztworu podstawowego. Przy różnicy większej niż 15% tworzą się roztwory ograniczone.

2. *Czynnik elektrowartościowości ujemnej.* Im bardziej elektrododatni będzie jeden składnik i im bardziej elektroujemny drugi składnik, tym większa będzie tendencja do tworzenia faz międzymetalicznych niż roztworów stałych. Wartość elektroujemności jest proporcjonalna do siły z jaką jądro atomu przyciąga elektrony walencyjne. Im większa elektroujemność tym większa skłonność do przyciągania w swoim kierunku chmury elektronowej. Jeżeli zatem oba składniki będą

w równym prawie stopniu elektrododatnie, to przy korzystnym czynniku wielkości atomów tworzą się roztwory stałe. Przy mniej korzystnym czynniku wielkości atomów i nieco większym zróżnicowaniu elektrododatności składników mogą w odpowiednich stężeniach powstawać nadstruktury. Wraz ze wzrostem elektrododatności powstaną fazy międzymetaliczne.

3. *Czynnik względnej wartościowości.* Jeśli spełnione są dwa pierwsze czynniki, uwzględniające powstawanie roztworu stałego, to można przyjąć, że rozpuszczalność pierwiastka o większej wartościowości będzie większa w pierwiastku o mniejszej wartościowości.

Zasady Hume-Rothery'ego należy rozumieć jako ogólne tendencje tworzenia się roztworów stałych. Istnieje od nich szereg odstępstw i mają szereg ograniczeń, np. czynnik względnej wartościowości słuszny jest tylko dla miedziowców (pierwiastki 11 grupy układu okresowego, należą do niej miedź, srebro i złoto). Również czynnik wielkości atomu należy rozumieć w ten sposób, że jeśli różnice w wielkości atomów są większe niż 15% to roztwór ciągły nie powstanie, ale jeśli warunek ten jest spełniony to roztwór ciągły może powstać, ale nie musi. Czynnik elektrododatności ma również ograniczenia. Metale alkaliczne są tak silnie elektrododatnie, że nawet z innymi pierwiastkami elektrododatnimi nie tworzą roztworów stałych.

7.2. Fazy międzymetaliczne

Fazy międzymetaliczne, zwane też fazami pośrednimi, są często, mylnie nazywane związkami międzymetalicznymi. Nie jest to właściwe określenie, ponieważ określenie związek 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 składowych, stężenie elektronowe, wielkość promieni atomowych lub jonowych.

Fazy międzymetaliczne charakteryzuje odrębność sieci krystalicznej od sieci pierwiastków je tworzących, jak również obsadzanie przez atomy określonych pozycji w sieci. Stąd, znając strukturę krystaliczną i położenie atomów w sieci można sformułować wzór stechiometryczny, podobny do występujących w związkach chemicznych. Fazy międzymetaliczne mogą być trwałe przy określonej stechiometrii, lub w szerszym zakresie składów, występując w postaci roztworów wtórnych. W roztworach wtórnych, na bazie fazy międzymetalicznej, występuje nadmiar któregoś pierwiastka w stosunku do składu stechiometrycznego. Roztwory wtórne mogą być różnowęzłowe, międzywęzłowe lub pustowęzłowe. W myśl definicji roztworów zostaje zachowana struktura krystaliczna fazy międzymetalicznej, zaś nadmiar składnika rozpuszczonego wywołuje nieuporządkowany rozkład obu składników. Fazy międzymetaliczne mogą tworzyć się w trakcie krzepnięcia cieczy lub powstawać w stanie stałym. Ich obecność w stopie zazwyczaj wpływa na jego właściwości mechaniczne i fizyczne. Zazwyczaj obecność faz międzymetalicznych podwyższa kruchość i twardość. Często zmiany takie są niepożądane. Jednak w ostatnich latach prowadzone są intensywne badania nad otrzymywaniem stopów w postaci czystych faz międzymetalicznych. Znajdują one zastosowania do wytwarzania małych elementów do specjalnych zastosowań, wymagających dużej twardości.

Fazy elektronowe Hume Rothery'ego

Fazy elektronowe, zwane też od imienia ich odkrywcy fazami Hume Rothery'ego, cechuje zależność struktury od stężenia elektronowego. Stężenie elektronowe jest to stosunek liczby elektronów wartościowości atomów składników do liczby atomów. Fazy te tworzą się w układach

pierwiastków typowo metalicznych. Jednym z nich może być pierwiastek typu Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au, a drugim pierwiastek z szeregu Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb.

Wyróżnia się trzy typy faz elektronowych.

1. Fazy β , o stężeniu elektronowym $3/2$. Odpowiada im struktura regularna przestrzennie centrowana (RPC), heksagonalna zwarta (HZ).

2. Fazy γ , o stężeniu elektronowym $21/13$, wykazujące strukturę mosiądzu γ . Jest to sieć regularna złożona, posiadająca 52 atomy w komórce elementarnej.

3. Fazy ϵ , o stężeniu elektronowym $7/4$. Ich struktura jest heksagonalna zwarta (HZ).

Fazy elektronowe są zazwyczaj trwałe w pewnym zakresie stężeń jako roztwory wtórne. Część z nich występuje w wyższych temperaturach jako roztwory nieuporządkowane, a w niższych ulega uporządkowaniu, tworząc nadstruktury. Częstym przypadkiem jest powstawanie roztworów pustowęzłowych. Przykładem takiego układu jest NiAl. Faza ta występuje przy podwyższonej zawartości Al w postaci roztworu pustowęzłowego. Powoduje to nieobsadzenie części węzłów przez atomy Ni. Faza ta występuje w sieci regularnej przestrzennie centrowanej, przy stężeniu elektronowym $3/2$. Przykłady faz elektronowych podano w tablicy 7.1.

Tablica 7.1. Przykłady faz elektronowych

Typ fazy Stężenie elektronowe	Struktura krystaliczna	Przykłady faz
Fazy β $3/2$	Regularna przestrzennie centrowana A2	AuCd, AuMg, AuZn, AgZn, CoAl, CuBe, CuZn, Cu ₃ Al, Cu ₃ In, Cu ₅ Sn, FeAl, NiAl
	Regularna złożona A13	AGH, Ag ₃ Al, Au ₃ Al, CoZn ₃
	Heksagonalna zwarta A3	AgCd, Ag ₃ Al, Ag ₃ Ga, Ag ₃ In, Ag ₃ Sn, Ag ₇ Sb, Au ₃ In, Au ₅ Sn
Fazy γ $21/13$	Regularna złożona typu mosiądzu γ	Ag ₅ Zn ₈ , Ag ₅ Cd ₈ , Ag ₅ Zn ₈ , Au ₅ Zn ₈ , Cu ₅ Zn ₈ , Cu ₅ Cd ₈ , Cu ₅ Hg ₈ , Cu ₉ Ga ₄ , Cu ₉ In ₄ , Cu ₃₁ Si ₈ , Cu ₃₁ Sn ₈ , Mn ₅ Zn ₂₁ , Ni ₅ Zn ₂₁ , Ni ₅ Zn ₂₁
Fazy ϵ $7/4$	Heksagonalna zwarta A3	AgZn ₃ , Ag ₃ Sn, Ag ₅ Al ₃ , AuZn ₃ , AuCd ₃ , AuSn ₃ , CuZn ₃ , Cu ₃ Sn, Cu ₃ Ge, Cu ₃ Si

Fazy elektronowe występują również w układach dwu- i trójskładnikowych, np. Cu-Zn-Sn, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Sn, jako fazy elektronowe $3/2$.

Fazy elektronowe nie wywierają one istotnego wpływu na właściwości stopów, w których występują.

Fazy międzywęzłowe

W fazach międzywęzłowych węzły sieci obsadzone są przez atomy jednego z metali przejściowych (metale przejściowe to grupa 40 pierwiastków chemicznych odpowiadająca blokowi d w okresowym układzie pierwiastków), a pozycje międzywęzłowe zajmują pierwiastki niemetaliczne o małym promieniu atomowym (wodór, bor, azot, węgiel).

Stechiometria i struktura faz międzywęzłowych determinowane są czynnikiem wielkości atomów, określanym przez współczynnik G. Hägga. Współczynnik ten wyraża się stosunkiem promienia atomowego pierwiastka niemetalicznego R_X do pierwiastka metalicznego R_M .

W przypadku, gdy

$$\frac{R_X}{R_M} \leq 0,59 \quad (7.1)$$

tworzą się fazy międzywęzłowe o strukturach prostych. Atomy metaliczne zajmują pozycje węzłowe, a niemetalu międzywęzłowe. Mają one następujące wzory stechiometryczne: M_4X , M_2X , MX , MX_2 , gdzie M – atom metalu, X – atom pierwiastka niemetalicznego. Mogą występować fazy o składach różnych od tych wzorów, co spowodowane jest brakiem obsadzenia niektórych pozycji przez atomy niemetaliczne. Fazy te występują zwykle w strukturach regularnej ściennie centrowanej (RSC), heksagonalnej zwartej (HZ) oraz regularnej przestrzennie centrowanej (RPC). Fazy międzywęzłowe są trwałe w szerokim zakresie stężeń. Zaliczają się do nich wodorki, azotki i niektóre węgliki i borki. Przykłady faz międzywęzłowych o strukturach prostych podano w tablicy 7.2.

Tablica 7.2. Przykłady faz międzywęzłowych o strukturach prostych

Typ fazy	Struktura krystaliczna	Przykłady faz
węgliki	Regularna ściennie centrowana A1	MoC, NbC, TaC, TiC, VC, ZrC
	Heksagonalna zwarta A3	Mo ₂ C, Nb ₂ C, Nb ₂ N, V ₂ C, Ta ₂ C
	heksagonalna	WC
azotki	Regularna ściennie centrowana A1	CrN, Mo ₂ N, NbN, TiN, VN, ZrN
	Heksagonalna zwarta A3	Cr ₂ N, Fe ₂ N, Mn ₂ N

Fazy międzywęzłowe wykazują właściwości metaliczne, są dobrymi przewodnikami prądu elektrycznego, mają wysokie temperatury topnienia, są twarde, kruche i odporne chemicznie.

W przypadku, gdy

$$\frac{R_X}{R_M} > 0,59 \quad (7.2)$$

tworzą się fazy międzywęzłowe o strukturach złożonych, o dużej liczbie atomów w komórce elementarnej. Można im przypisać wzory stechiometryczne M_7X_3 , M_3X , $M_{23}X_6$, M_6X . Fazami złożonymi są węgliki żelaza, kobaltu, niklu, manganu i chromu, węgliki podwójne żelaza z manganem, z wolframem i molibdenem i większość borków (tablica 7.3).

Tablica 7.3. Przykłady faz międzywęzłowych o strukturach złożonych

Typ fazy	Struktura krystaliczna	Przykłady faz
Węgliki	Struktury złożone	Cr ₃ C ₃₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₆ C, Cr ₂₃ C ₆ , Fe ₃ C, Mn ₃ C, Mn ₇ C ₃ , Mn ₂₃ C ₆

Fazy międzywęzłowe o strukturach złożonych są trwałe głównie przy składach stechiometrycznych. Wykazują one słabsze cechy metaliczne, mają mniejszą twardość i odporność chemiczną oraz niższe temperatury topnienia niż fazy proste. Łatwo rozpuszczają się w roztworach stałych.

Duże znaczenie praktyczne mają węgliki i azotki. Polepszają one twardość i odporność na ścieranie stopów żelaza. Ważnym węglikiem jest węgiel żelaza, Fe_3C - cementyt, składnik stali węglowych. Komórka elementarna cementytu należy do układu rombowego. Węgliki odgrywają szczególną rolę w stalach narzędziowych, np. w stali szybko tnącej. Ponieważ struktury węglików są izomorficzne (mają jednakową strukturę krystaliczną) możliwe jest tworzenie się węglików wieloskładnikowych np. $(\text{WVCrFe})_{23}\text{C}_6$, a także zastępowanie atomów węgla atomami azotu, co prowadzi do powstawania węglazotków, np. $\text{Fe}_4(\text{CN})$. Często stosowaną metodą polepszania wierzchniej warstwy elementów konstrukcyjnych jest tworzenie, w wyniku obróbki cieplno-chemicznej, powierzchniowej warstwy węglików lub azotków. Powstawanie węglików może też być szkodliwe. Taki przypadek może wystąpić w stalach odpornych na korozję, które zawierają znaczne dodatki chromu. Pewna zawartość węgla, w tych stalach, w podwyższonych temperaturach może prowadzić do tworzenia się węgla chromu i zubożenia obszarów przy granicach ziaren w chrom, co skutkuje, trudnym do wykrycia, zjawiskiem korozji międzykrystalicznej.

Fazy sigma

Fazy sigma tworzą się pomiędzy metalami przejściowymi grup Vb i VIb układu okresowego (V, Cr, Mo) oraz grup VIIb (Mn) i VIIIb (Fe, Co). Wykazują strukturę tetragonalną, złożoną z 30 atomów w komórce. Fazy sigma powstają w stanie stałym w wyniku powolnego chłodzenia lub wyżarzania. Występują zwykle w postaci roztworów wtórnych, przy zawartości składników zbliżonej do 50% (tablica 7.4).

Tablica 7.4. Przykłady faz sigma

Układ	Zakres stężeń [% at]	Zakres temperatur występowania
Cr-Fe	43-49%Cr	poniżej 815°C
Cr-Co	58-63%Cr	poniżej 1260°C
Cr-Mn	16-24%Cr	od 1000°C do temp. topnienia
V-Mn	13,4-24,5%V	poniżej ok. 1050°C
V-Fe	37-57 %V	poniżej 1200°C
V-Co	44-68 %V	poniżej temp. topnienia
V-Ni	55-74 %V	poniżej temp. topnienia

Na uwagę zasługuje szczególnie faza sigma FeCr, która występując w układzie Fe-Cr. Są to stopy o dużej oporności elektrycznej i odporne na korozję. Faza sigma wpływa niekorzystnie na właściwości tych stopów, zwiększając ich twardość i kruchość. Faza ta wydziela się po skrzepnięciu stopu, poniżej temperatury 815°C i w niższych temperaturach występuje w pewnym zakresie stężeń (tablica 7.4).

Fazy Lavesa

Fazy Lavesa charakteryzują się ogólnym wzorem AB_2 . A odpowiada atomowi większemu, a B atomowi mniejszemu. O stechiometrii decyduje czynnik wielkości atomów składowych. Struktura faz Lavesa, w idealnym stosunku, wynosi $r_A/r_B=1,225$, a czasem również 1,05 - 1,68. Różnice w wielkości atomów, tworzących fazę wahają się w zakresie 20-30%. W gęsto upakowanej strukturze faz Lavesa każdy atom A ma 4 sąsiadów w postaci atomów A i 12 atomów B. Każdy atom B ma

jako swoich sąsiadów 6 atomów A i 6 atomów B. Ogólna liczba koordynacyjna atomów B wynosi 12, a średnia liczba koordynacyjna struktury wynosi 13,33.

Fazy Lavesa występują w trzech typach struktur:

- MgCu_2 - sieć regularna złożona,
- MgZn_2 - sieć heksagonalna złożona,
- MgNi_2 - sieć heksagonalna złożona.

Przykłady faz Lavesa podano w tablicy 7.5. W większości przypadków fazy te występują przy stałym stosunku składników, ale niektóre mogą być trwale przy rozszerzonym składzie.

Tablica 7.5. Przykłady faz Lavesa

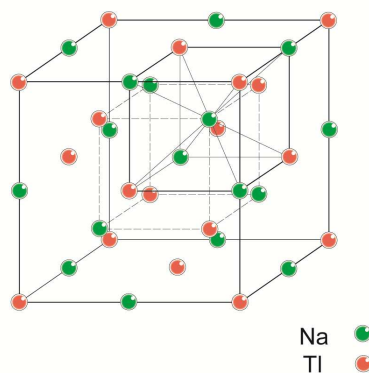
Typ fazy	Przykłady faz	Typ sieci krystalicznej
MgCu_2	MgCu_2 , AgBe_2 , BiAu_2 , CaAl_2 , KBi_2 , NaAu_2 , NbCo_2 , TiBe_2 , TiCo_2 - α , ZrCo_2 , ZrFe_2 , ZrW_2	Regularna złożona o 24 atomach
MgZn_2	MgZn_2 , CaCd_2 , CaLi_2 , CaMg_2 , CrBe_2 , KNa_2 , MoBe_2 , NbFe_2 , NbMn_2 , SrMg_2 , TiFe_2 , TiMn_2 , VBe_2 , WBe_2 , ZrCr_2 , WFe_2	Heksagonalna złożona C14
MgNi_2	MgNi_2 , TiCo_2 - α , ZrFe_2 , UPt_2 , U(Fe, Ni)_2	Heksagonalna złożona C36

Fazy Zintl

W skład faz Zintl zawierają się struktury utworzone z nieszlachetnych metali I klasy metali alkalicznych, ziem alkalicznych i ziem rzadkich z metalami II klasy (Zn, Cd, Hg, Ga, In, Sn i Pb) i nieraz z Ag i Al.

Wśród faz Zintl rozróżniamy trzy typy struktur determinowane przez czynnik wielkości atomów:

1. *Struktury typu związku jonowego CsCl*. Należące do tego typu fazy wykazują obsadzenie węzłów sieci regularnej przestrzennie centrowanej tak, jak w strukturze CsCl (liczba koordynacyjna obu rodzajów atomów wynosi 8/8). Do faz tego typu zaliczamy: LiAg, LiHg, LiTl, LiPb, CaTl, SrTl, MgCe, MgTl, MgLa. Stosunek promieni atomowych, dla tego typu faz, odbiega nieznacznie od jedności.

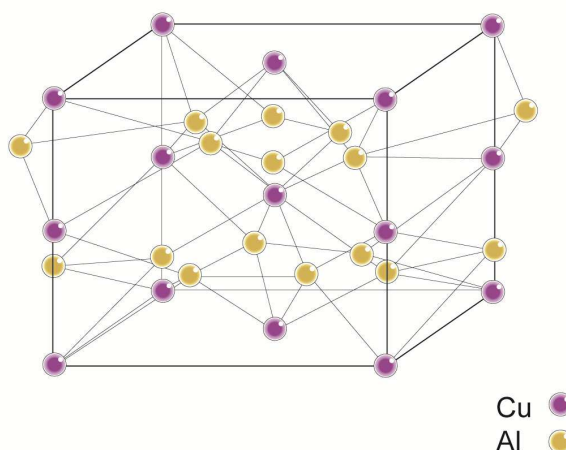


Rysunek 7.4. Struktura fazy NaTl

2. *Struktury typu fazy NaTl.* Budowę komórki elementarnej fazy NaTl pokazano na rys. 7.4. Komórka elementarna zawiera po 8 atomów każdego rodzaju. Można w niej wyróżnić 8 mniejszych, przestrzennie centrowanych sześcianów. Liczba koordynacyjna dla każdego rodzaju atomów wynosi 4/4. Do faz tego typu zaliczamy: NaTl, NaIn, NaSn, LiZn, LiCd, LiAl, LiIn. Stosunek promieni atomowych, dla tego typu, jest bliski 1.
3. *Struktury fazy typu AB₃.* Śladnik A jest mniej szlachetnym. W komórce elementarnej regularnej płasko centrowanej atomy A zajmują pozycje węzłowe, a atomy B obsadzają pozycje centrujące. Do faz tego typu zaliczamy: NaPb₃, CaPb₃, SrPb₃, CePb₃, CaTl₃, CaSn₃, CeSn₃. Stosunek promieni atomowych, dla tego typu jest również zbliżony do 1.

Fazy CuAl₂

Faza CuAl₂ nie zalicza się do pozostałych faz. Jest ona jednak istotna, gdyż występuje w ważnym technicznie stopie aluminium – miedź. Należy tu zaznaczyć, że w obrabianych cieplnie stopach nie dopuszcza się do utworzenia fazy CuAl₂. Faza ta nie występuje przy składzie stechiometrycznym, który zawiera 54,1% wag. Cu. W rzeczywistości jest to roztwór wtórny na bazie fazy międzymetalicznej o stężeniu miedzi w temp. 400°C w zakresie 53,63 - 52,47%. Czyli faza ta jest trwała poza składem stechiometrycznym, z nadmiarem atomów Al. Komórka elementarna fazy CuAl₂ jest tetragonalna (rys. 7.5). W komórce tej każdy atom miedzi ma w sąsiedztwie 8 atomów Al. Każdy atom Al ma w sąsiedztwie 4 atomy miedzi. Stosunek promieni atomowych $R_{Al}/R_{Cu}=1,2$.

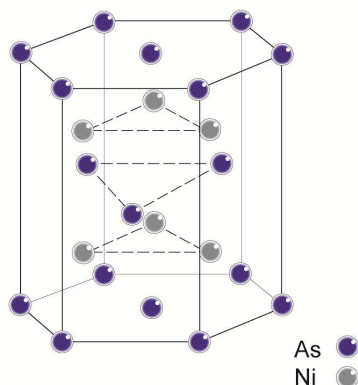


Rysunek 7.5. Struktura fazy CuAl₂

Fazy typu arsenku niklu (NiAs)

Faza międzymetaliczna typu arsenku niklu ma strukturę heksagonalną zwartą. W komórce elementarnej zarówno atomy arsenu jak i niklu tworzą własne, przenikające się, sieci heksagonalne, a atomy je tworzące ułożone są warstwami. Liczby koordynacyjne obu składników wynoszą 6/6 (rys. 7.6).

Struktury typu NiAs spotykane są w układach, w których jednym składnikiem jest metal przejściowy (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Pd), a drugim pierwiastek niemetaliczny z grupy VIA (S, Se, Te), lub słabo metaliczny z grupy VA (As, Sb, Bi) oraz Sn. Są to głównie siarczki (Cr, Fe, Co, Ni)S, selenki, (Cr, Fe, Co, Ni)Se, tellurki (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pb)Te, arsenki (Mn, Fe, Ni)As i antymonki (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pb)Sb.



Rysunek 7.6. Struktura fazy NiAs

Chociaż ogólny wzór tych faz jest AB, gdzie A elektrododatni metal, a B – składnik elektroujemny, to są one trwałe w szerokim zakresie stężeń. Nadmiar któregoś ze składników, często pierwiastka metalicznego, prowadzi do powstania roztworów pustowęzłowych.

Fazy typu W_β

Fazy typu W_β mają strukturę regularną wolframu beta A15. Fazy tego typu charakteryzują się stałym stosunkiem stechiometrycznym A_3B . Atomy pierwiastka B lokują się w węzłach komórki A2. Każdy atom B ma za sąsiadów 12 atomów A, w odległości $a\sqrt{5}/4$ oraz 8 atomów B w odległości $a\sqrt{3}/2$.

Fazy typu wolframu beta mogą być tworzone przez atomy metali przejściowych z grup IVb (Ti, Zr), Vb (V, Nb, Ta) i VIb (Cr, Mo) z atomami grup VIIIb (Ni, Co, Ru, Rh, Os, Ir, Pt), Ib (Cu, Au), IIb (Hg), IIIa (Al, Ga), IVa (Si, Ge, Sn), Va (As, Sb).

8. Podstawy dyfuzji

Mianem dyfuzji określamy aktywowany cieplnie transport materii przez materię. Ponieważ ruch pojedynczego atomu lub cząsteczki jest hamowany przez sąsiednie atomy, stanowi on serie bezładnych przemieszczeń i kolizji, które w rezultacie znacznej liczby tych zdarzeń prowadzą do przemieszczeń materii. Dyfuzja zachodzi łatwo w gazach, trudniej w cieczach, a najtrudniej w ciałach stałych. Dzięki temu zjawisku odczuwamy zapachy i możemy posłodzić herbatę. Dyfuzja odgrywa też ogromną rolę w większości procesów materiałowych, takich jak krystalizacja, szereg przemian fazowych, ujednorodnianie, rozrost ziarna, czy obróbka cieplno-chemiczna.

Przypadkowy ruch atomów lub cząsteczek w wielu przypadkach prowadzi do ujednorodnienia składu chemicznego. Dlatego czasami można się spotkać ze stwierdzeniem, że siłą napędową dyfuzji jest gradient stężenia. Tak może się wydawać, gdy wpuścimy kroplę atramentu do wody i po chwili zaobserwujemy wyrównanie składu chemicznego, przejawiające się jednorodną barwą roztworu. Jednak na tej zasadzie nie da się wytłumaczyć powstawania wydzielen w jednorodnym roztworze stałym lub dyfuzja w układzie jednoskładnikowym. Biorąc pod uwagę, że wszystkie samorzutnie zachodzące procesy przebiegają z obniżeniem energii swobodnej układu, należy stwierdzić, że **siłą napędową dyfuzji jest gradient energii swobodnej**. Są to procesy nieodwracalne i związany jest z nimi wzrost entropii.

8.1 Prawa Ficka

Najprostszy model dyfuzji ustalonej przedstawiono na rys. 8.1. Strumień dyfundujących atomów I_x biegnie przez blok materiału od strony lewej do prawej, wraz z przemieszczaniem się atomów dyfundującego składnika od stężenia wyższego C_s do niższego C_x , na odległość Δx . Strumień dyfuzji definiujemy tu jako ilość materiału przemieszczającą się przez jednostkową powierzchnię, prostopadłą do tego strumienia, w jednostce czasu. Ponieważ na rys. 8.1 $C_s > C_x$, gradient składu chemicznego d_c/d_x jest ujemny od strony lewej do prawej. Ilość materiału dyfundująca przez blok wzrasta wraz ze wzrostem pola powierzchni A oraz strumienia d_c/d_x . Współczynnikiem proporcjonalności jest współczynnik dyfuzji D .

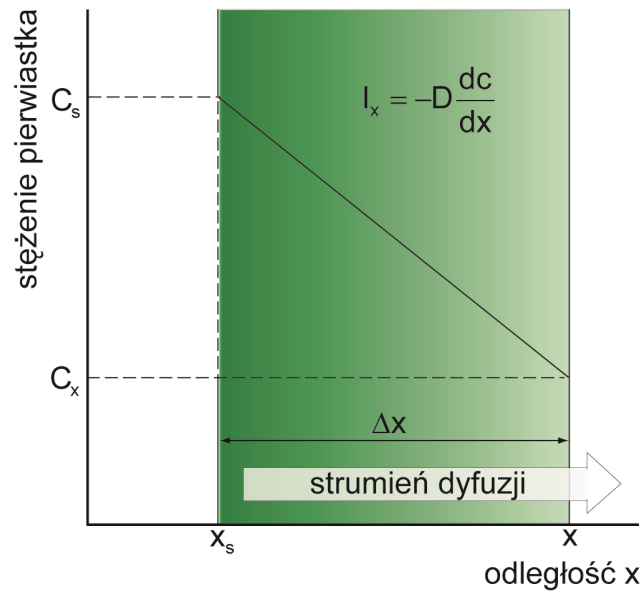
Matematyczne ujęcie procesów dyfuzji stanowią dwa prawa Ficka. **Pierwsze prawo Ficka** określa zmianę strumienia dyfuzji I_x , który wyraża ilość dyfundującego pierwiastka przenoszona w jednostce czasu przez jednostkową powierzchnię. Sformułowano je na podstawie modelu przepływu ciepła, uwzględniając gradient stężenia

$$I_x = -D \frac{dc}{dx} \quad . \quad (8.1)$$

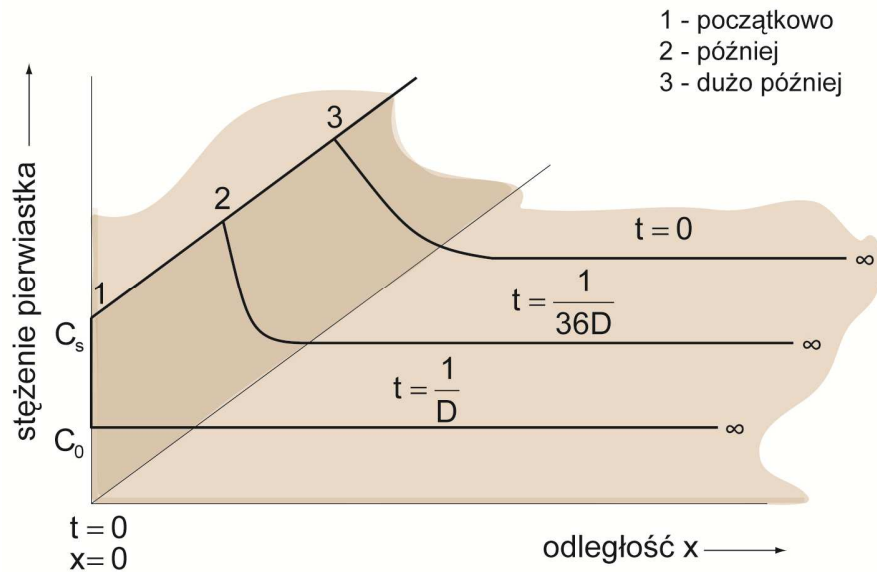
Drugie prawo Ficka sformułowano zostało na podstawie pierwszego prawa i określa zmianę stężenia dyfundującego pierwiastka w czasie, dc/dt .

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad . \quad (8.2)$$

Jeśli znane jest stężenie początkowe oraz współczynnik dyfuzji D , to rozwiązanie równania 8.2 może określić stężenie pierwiastka dyfundującego po czasie t (Rysunek 8.2).



Rysunek 8.1. Zmiana stężenia pierwiastka dyfundującego na odległości x



Rysunek 8.2. Zmiana stężenia pierwiastka dyfundującego w funkcji odległości i czasu dyfuzji

Współczynnik dyfuzji D zależy od rodzaju dyfundującego pierwiastka oraz od materiału, w którym dyfunduje. Jest on oczywiście także zależny od temperatury zgodnie z wykładniczą zależnością

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (8.3)$$

gdzie D_0 jest współczynnikiem zależnym od struktury krystalicznej materiału, E energią aktywacji dyfuzji, a k stałą Boltzmanna. Zatem precyzyjne określenie współczynnika dyfuzji nie zawsze jest łatwe i mogą do tego posłużyć prawa Ficka.

8.2. Drogi dyfuzji

Bariera kinetyczna dla ruchu atomu przez sieć krystaliczną ciała stałego jest znacznie większa niż dla jego przemieszczania w gazie lub cieczy. Przejawia się to w większej energii aktywacji, jaka jest konieczna do dyfuzji w kryształach.

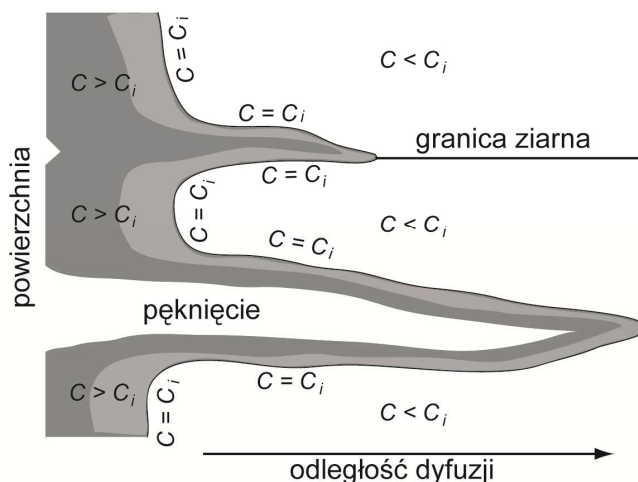
Intensywność dyfuzji w stopach zależy nie tylko od współczynnika dyfuzji, ale też od drogi, jaką ona przebiega, w tym od struktury materiału, typu sieci krystalicznej oraz stopnia jej zdefektowania. Na Rysunek 8.3 przedstawiono schematycznie zakres dyfuzji w materiale, w którym uwzględniono rolę powierzchni i granic ziaren. Jak widać na schemacie najszybciej przebiega dyfuzja po powierzchni materiału. Jednak ruchliwość atomu na powierzchni kryształu zależy znacznie od stopnia jego związania z powierzchnią. Atom zaadsorbowany na powierzchni może łatwo ulegać dyfuzji. Z kolei przeniesienie atomu z gęsto upakowanej struktury ściany będzie wymagać dużej energii aktywacji. Kolejnymi elementami struktury, sprzyjającymi dyfuzji, są defekty, a szczególnie granice ziaren. Wiąże się to z podwyższoną energią granic ziaren, co wymaga niższej energii aktywacji dostarczanej z otoczenia. Duże znaczenie ma też struktura granic, będąca obszarem o dużej gęstości defektów. Ten typ dyfuzji dominuje w materiałach o małym ziarnie oraz odkształcanych plastycznie na zimno. Najwolniej zachodzi dyfuzja przez objętość kryształu.

Względna energia aktywacji dyfuzji Q , potrzebna do każdego typu dyfuzji może być przedstawiona w następujący sposób

$$Q_{obj.} > Q_{gr.} > Q_{pow.} \quad (8.4)$$

Podobnie można przedstawić zależność współczynników dyfuzji

$$D_{0pow.} > D_{0qr.} > D_{0obj.} \quad (8.5)$$

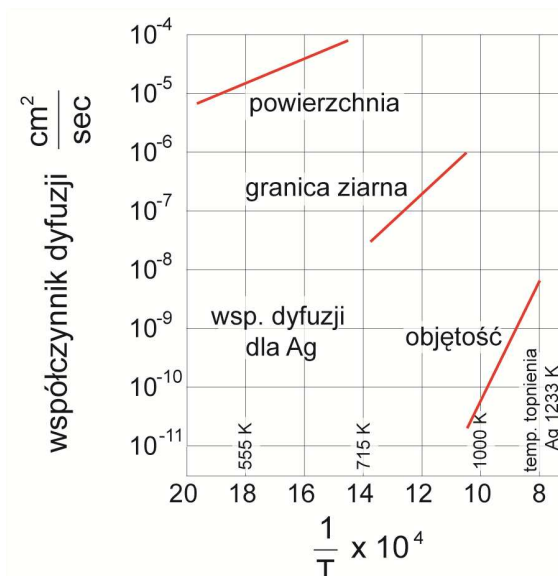


Rysunek 8.3. Profil pierwiastka dyfundującego po powierzchni, granicy ziaren i w objętości kryształu

Jak pokazuje zależność 8.3 współczynnik dyfuzji silnie zależy od temperatury. Na Rysunek 8.4. przedstawiono dane dla samodyfuzji w srebrze, w zależności od temperatury. Jak można zauważyć

kąty nachylenia poszczególnych linii różnią się, co wskazuje, że w odpowiednio wysokich temperaturach różnice we współczynnikach dyfuzji wzdłuż różnych dróg ulegają zmianie.

Różnice w wadze poszczególnych dróg dyfuzji zależą od współczynnika dyfuzji, ale także od powierzchni przez którą przebiega strumień dyfuzji. Rozpatrując to na przykładzie granicy ziaren, której grubość ogranicza się do kilku średnic atomowych, ujawnia się ograniczenie tej drogi w porównaniu z dyfuzją po powierzchni kryształu.



Rysunek 8.4. Współczynniki dyfuzji w srebrze w różnych temperaturach

Z zależności 8.3 można zatem również wywnioskować, że transport masy po granicach i dyfuzja objętościowa odgrywają w rzeczywistości istotną rolę w stosunkowo niskich temperaturach. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie rola dyfuzji przez objętość kryształu. Stwierdzono, że w temperaturach wyższych niż 0,75 temperatury krystalizacji dominuje dyfuzja objętościowa.

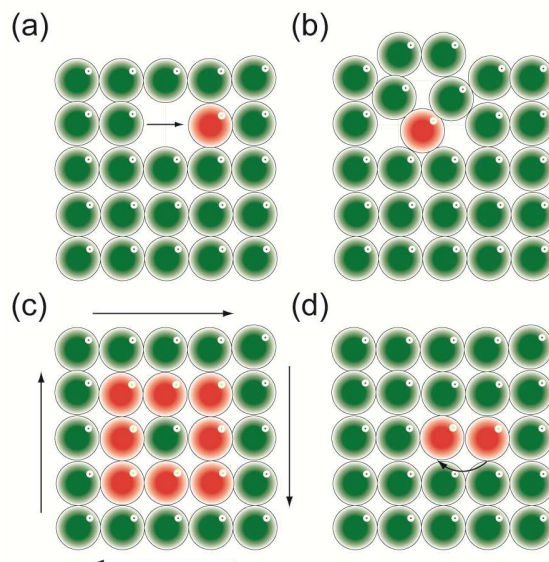
Należy także podkreślić wagę powierzchni granic ziaren. Transport masy po granicach jest bardzo istotny w materiałach nanokrystalicznych. Dyfuzja powierzchniowa i po granicach są bardzo ważne w procesach takich jak spiekanie proszków i utlenianie.

8.3. Mechanizmy dyfuzji objętościowej

Mechanizm dyfuzji w kryształach jest znacznie bardziej skomplikowany niż w gazach i cieczach, gdzie przebiega jako seria kolizji atomów lub cząsteczek w trakcie ich bezładnego ruchu. Niektóre z możliwych mechanizmów dyfuzji objętościowej przedstawiono na rys. Rysunek 8.5.

Najbardziej prawdopodobnym mechanizmem samodyfuzji i dyfuzji w roztworach stałych różnowęzłowych jest *mechanizm wakansowy* (Rysunek 8.5). Jeśli wakanse są obecne w strukturze, energia aktywacji dyfuzji, w tej sytuacji, musi jedynie umożliwić odłączenie atomu od grupy najbliższych sąsiadów i przesunięcie go do najbliższej wolnej pozycji. Ponieważ w kryształach znajduje się niewielka gęstość wakansów dyfuzji mogą podlegać tylko te atomy, które znajdują się w bezpośrednim ich sąsiedztwie. Strumieniowi atomów towarzyszy przeciwnie skierowany strumień wakansów.

Pokazany na Rysunek 8.5b *mechanizm międzywęzłowy* zachodzi w roztworach międzywęzłowych, zawierających rozpuszczone pierwiastki o małych średnicach atomowych, takie jak wodór, azot, bor węgiel.



Rysunek 8.5. Mechanizmy dyfuzji objętościowej

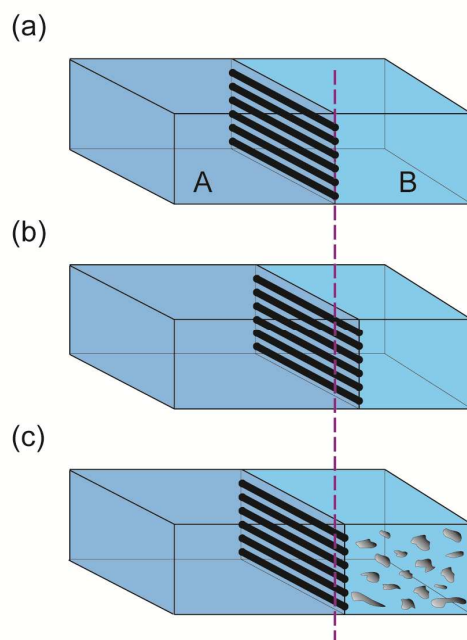
Mechanizm pierścieniowy, pokazany na (rys. 8.5c), wymaga stosunkowo mało energii. Polega on na wymianie miejsc przez grupę kilku atomów. Występowanie wielu miejsc, podlegających mechanizmowi pierścieniowemu, umożliwia przeskoki atomu z jednego pierścienia do innego i przemieszczanie na znaczne odległości. Pokazana na rys. 8.5d odmiana mechanizmu wymiany bezpośredniej przez parę atomów jest mało prawdopodobna, gdyż wymaga dużej energii aktywacji. Może on zachodzić w wysokich temperaturach.

Interesujące doświadczenie dotyczące dyfuzji w roztworach różnowęzłowych przeprowadził Hartley, a później Kirkendall. Ten drugi użył do tego celu dyfundującej pary złożonej z bloku miedzi (A) oraz mosiądzu ($\text{Cu} + 30\% \text{Zn}$) (B). Oba bloki oddzielone były znacznikami z drutu molibdenowego (rys.8.6a). Bloki te poddano następnie wyżarzaniu. Zauważono znaczną różnicę w szybkości dyfuzji atomów przez granice obu bloków. Znacznie większa masa dyfundowała od bloku mosiądzu do miedzi, niż odwrotnie. Przejawiało się to w powiększeniu bloku miedzi i przesunięciu znaczników w prawo (rys. 8.6b). Oznacza to, że więcej atomów cynku dyfundowało z bloku mosiądzu do bloku miedzi, niż atomów miedzi wchodziło do stopu. Skutkiem tego blok mosiądzu kurczył się. Zgodnie z wakansowym mechanizmem dyfuzji strumieniowi atomów cynku towarzyszył przeciwnie skierowany strumień wakansów. Jak wiadomo, w każdej temperaturze istnieje w kryształach określona, równowagowa ilość wakansów. Nadmierna, w stosunku do równowagowego, gęstość wakansów wywołana dyfuzją cynku spowodowałaby stan termodynamicznie niestabilny. Z tego powodu nadmiar wakansów kumuluje się w określonych obszarach mosiądzu w postaci pustek i mikroporów (rys. 8.6c).

Doświadczenie Kirkendalla zwraca uwagę, że współczynnik dyfuzji D , w dwuskładnikowych roztworach stałych różnowęzłowych, złożonych ze składników A i B, składa się z dwóch składowych

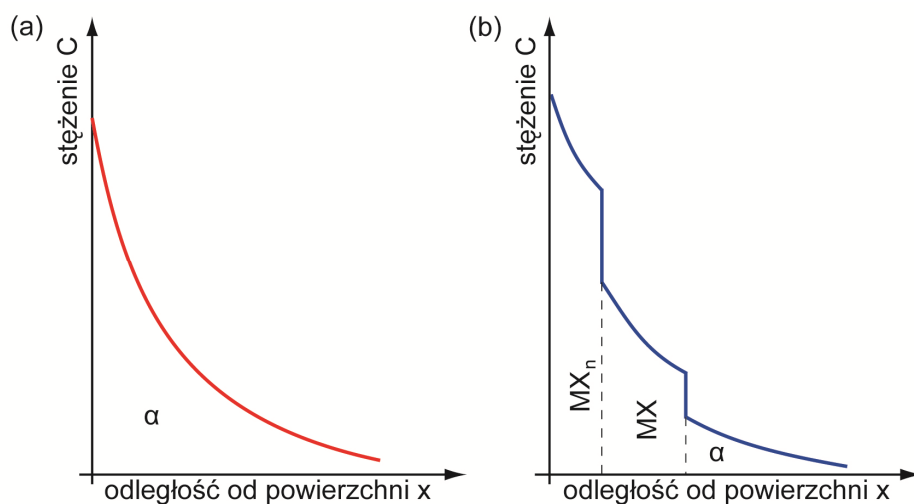
$$D = X_B D_A + X_A D_B, \quad (8.6)$$

gdzie X_B i X_A są ułamkami molowymi (atomowymi) odpowiednio składników B i A, a D_A i D_B są współczynnikami dyfuzji odpowiednio czystego składnika B w składniku A oraz składnika A w składniku B.



Rysunek 8.6. Doświadczenie Kirkendalla

Jeśli pierwiastek dyfundujący w sieć innego pierwiastka tworzy z nim roztwór stały, to taki proces nazywamy *dyfuzją roztworową*. W tym przypadku stężenie C składnika dyfundującego zmienia się na odległości x płynnie (rys. 8.7a).



Rysunek 8.7. Dyfuzja roztworowa a) i dyfuzja reakcyjna b)

Gdy transport masy prowadzi do powstania faz międzymetalicznych mamy do czynienia z *dyfuzją reakcyjną*. Gradient stężenia zmienia się w tym przypadku skokowo. W stopach dwufazowych, złożonych z faz międzymetalicznych i roztworu stałego, badając zmiany stężenia na odległości x możemy odróżnić obszary występowania poszczególnych składników fazowych (rys. 8.7b).

9. Układy równowagi faz

Stopy otrzymuje się głównie w wyniku stopienia co najmniej dwóch pierwiastków. Nie jest to jednak jedyna metoda otrzymywania stopów. Można je tworzyć także w procesie tzw. mechanicznej syntezy (mechanicznego stopowania), polegającej na wysokoenergetycznym mieleniu składników stopowych, spiekania mieszaniny proszków, elektrolizy, procesów chemicznych i innych. W zależności od liczby pierwiastków je tworzących stopy mogą być dwuskładnikowe, trójskładnikowe, czteroskładnikowe itd. Większość rozważań w tym rozdziale będzie dotyczyć stopów dwuskładnikowych.

W zależności od wzajemnej rozpuszczalności składników możemy dokonać pewnego usystematyzowania stopów dwuskładnikowych.

1. Stopy wykazujące nieograniczoną rozpuszczalność w stanie ciekłym, które w stanie stałym mogą charakteryzować się:

- a) nieograniczoną rozpuszczalnością,
- b) ograniczoną rozpuszczalnością,
- c) brakiem rozpuszczalności.

2. Stopy wykazujące ograniczoną rozpuszczalność w stanie ciekłym, które w stanie stałym mogą charakteryzować się:

- a) ograniczoną rozpuszczalnością,
- b) brakiem rozpuszczalności.

3. Stopy wykazujące brak rozpuszczalności w stanie ciekłym i stałym.

W stanie stałym stopy mogą mieć:

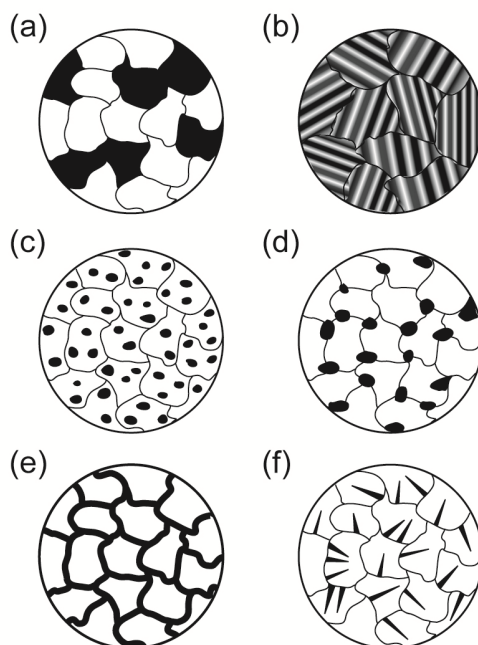
a) jednofazową budowę roztworu stałego – przy nieograniczonej rozpuszczalności składników w stanie stałym,

b) dwufazową budowę, złożoną z mieszaniny roztworów stałych - przy ograniczonej rozpuszczalności składników w stanie stałym,

c) dwufazową budowę, złożoną z mieszaniny roztworu stałego i fazy międzymetalicznej.

Właściwości stopów dwufazowych wynikają nie tylko z charakteru tworzących je faz lecz także z wzajemnego ich ułożenia. Na rys.9.1 pokazano możliwe rozmieszczanie składników fazowych stopu. Mikrostruktury takie mogą tworzyć się w procesie krystalizacji z cieczy lub w wyniku przemian w stanie stałym. Zazwyczaj jednym ze składników jest miękka i ciągliwa osnowa w postaci roztworu stałego, a drugim twardsza i krucha faza międzymetaliczna. Należy tu zaznaczyć, że oprócz kształtu składników fazowych odgrywa też rolę ich wielkość. Na przykład zmniejszenie wielkości wydzieleni fazy zdyspergowanej prowadzi do wzrostu wytrzymałości stopu.

Układy równowagi faz, jak wskazuje ich nazwa, odnoszą się do warunków równowagi termodynamicznej. Jak pamiętamy, przemiany w warunkach równowagowych zachodzą przy bardzo powolnych zmianach temperatury, w procesach odwracalnych. W rzeczywistych procesach osiągnięcie równowagi termodynamicznej może być trudne i w takich przypadkach otrzymujemy układy metastabilne. Ich budowa fazowa może zatem odbiegać od tej, jaką wskazuje układ równowagi.



Rysunek 9.1. Rozmieszczanie składników fazowych w stopie dwufazowym. Budowa ziarnowa a), budowa płytkowa –b), wydzielienia w obrębie ziaren c), wydzielienia na granicach ziaren d), warstwa na granicach ziaren e), budowa iglasta f)

Układy równowagi faz wykreślane są we współrzędnych temperatura – skład chemiczny. Można zatem z nich wyznaczyć:

- zmiany rozpuszczalności w stanie ciekłym,
- temperatury krzepnięcia i topnienia,
- przemiany fazowe w stanie stałym – przemiany alotropowe, zmiany rozpuszczalności, przemiany eutektoidalne, itp.,
- formowanie się faz międzymetalicznych, przy krystalizacji z cieczy lub w stanie stałym.

W każdym punkcie układu równowagi, zdefiniowanego przez temperaturę i stężenie, można zatem określić z jakich faz stop jest zbudowany, wyznaczyć ich skład chemiczny oraz stosunek ilościowy. Pojęcie fazy zostało sformułowane w rozdziale 6. Matematycznie zaś zależności pomiędzy liczbą składników i faz oraz stopni swobody określa, przedstawiona równaniem (6.1) reguła faz Gibasa $Z=s-f+2$. Reguła faz pozwala na określenie czy przemiana zachodzi w stałej temperaturze, czy w zakresie temperatur oraz jakie parametry (temperatura, stężenie) można w pewnym zakresie zmieniać aby zachować stan równowagi.

Gdy $Z=0$ układ jest niezmienny. Żaden z parametrów nie może ulec zmianie. Podwyższenie bądź obniżenie temperatury lub zmiana stężenia spowoduje utratę równowagi i natychmiastową zmianę budowy fazowej stopu.

Gdy $Z=1$ układ jest jednoimienny. Bez naruszenia równowagi termodynamicznej można, w pewnym zakresie, zmieniać temperaturę lub stężenie jednej z faz, a budowa fazowa stopu pozostanie bez zmian.

Gdy $Z=2$ układ jest dwuzmienny. Bez naruszenia równowagi termodynamicznej stopu można zmieniać, w pewnych granicach, temperaturę i stężenie jednej z faz, lub, przy stałej temperaturze stężenia obu faz.

9.1. Układy jednoskładnikowe

W układzie jednoskładnikowym zmiennymi są temperatura i ciśnienie. Zgodnie z zależnością (6.1), dla jednego składnika, $r = 1$, równanie to przybiera postać

$$Z = r - f + 2 = 3 - f \quad (9.1)$$

Na rys. 9.2 przedstawiono układ równowagi fazowej dla żelaza, we współrzędnych temperatura – ciśnienie. Literami greckimi oznaczono, stanowiące odrębne fazy, odmiany alotropowe żelaza, odpowiednio:

α – żelazo alfa, o sieci regularnej przestrzennie centrowanej (RPC),

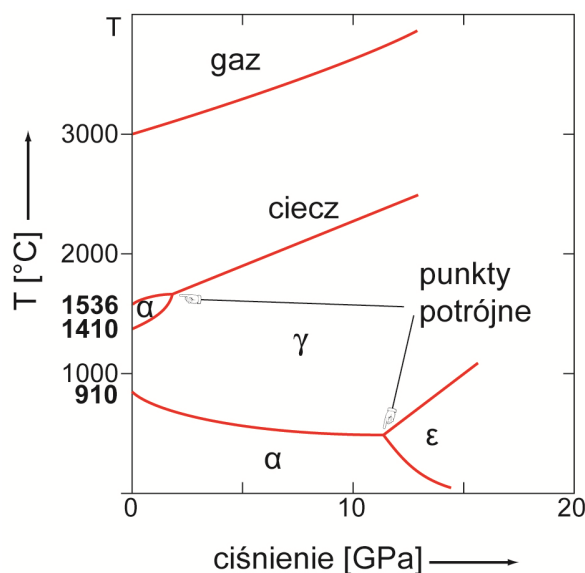
γ – żelazo gamma, o sieci regularnej ściennie centrowanej (RSC),

ε – żelazo epsilon, o sieci regularnej heksagonalnej zwartej (HZ).

Przy normalnym ciśnieniu, w niskich temperaturach, stabilna jest odmiana żelaza α . Podczas ogrzewania, w temperaturze 910 °C, żelazo α przechodzi w odmianę żelaza γ . Ta forma żelaza przestaje być stabilna w temperaturze 1410 °C, w której następuje kolejna przemiana w żelazo α . Około 1500 °C żelazo ulega przemianom w fazę ciekłą.

W obszarze jednofazowym mamy zgodnie z zależnością (9.1) $r = 1$, $f = 1$ oraz $Z = 2$. Możemy zatem zmieniać, w zakresie ograniczonym granicami faz, temperaturę i ciśnienie, zachowując stan równowagi termodynamicznej.

W przypadku, gdy dwie fazy są w równowadze mamy $r = 1$, $f = 2$, co daje wartość $z = 1$. Oznacza to, że możemy zmieniać albo temperaturę, albo ciśnienie (lecz nie oba parametry jednocześnie) bez naruszenia równowagi fazowej. Równowaga dwóch faz zachodzi wzdłuż linii granic fazowych. Gdy w którymś z punktów na tych liniach zmienimy np. wartość temperatury, musi temu towarzyszyć zmiana ciśnienia umożliwiającą powrót do tej linii.



Rysunek 9.2. Układ równowagi fazowej dla żelaza, we współrzędnych temperatura – ciśnienie

Równowaga trzech faz zachodzi w punktach potrójnych, gdzie współistnieją trzy fazy. Na rys. 9.2 mamy dwa takie punkty. Liczba stopni swobody wynosi zatem $r = 1$, $f = 3$, $Z = 0$. Nie może nastąpić zatem ani zmiana ciśnienia ani temperatury bez naruszania równowagi fazowej. Taka budowa fazowa jest możliwa tylko przy jednej kombinacji ciśnienia i temperatury. Wszelkie zmiany któregoś z tych parametrów spowoduje przejście do budowy dwu- lub jednofazowej.

9.2. Układy dwuskładnikowe

W układach dwuskładnikowych oprócz temperatury i ciśnienia dochodzi dodatkowy parametr – stężenie. Przy projektowaniu stopów i prognozowaniu ich właściwości, w badaniach naukowych, najczęściej posługujemy się procentami atomowymi. W warunkach technologicznych, gdy zachodzi konieczność wytworzenia stopu musimy znać ich stężenia ciężarowe. Poniżej przedstawione zostaną zatem zależności umożliwiające odpowiednie przeliczenia. W układzie dwóch składników A i B możemy oznaczyć liczby atomów składników odpowiednio a_A i a_B oraz ich masy odpowiednio m_A i m_B . Wtedy na podstawie prostych proporcji otrzymujemy zależności wyrażające ułamki atomowe c_A i c_B

$$c_A = \frac{a_A}{a_A + a_B} \quad c_B = \frac{a_B}{a_A + a_B} \quad (9.2)$$

oraz dla ułamków ciężarowych C_A i C_B odpowiednio zależności

$$C_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad C_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad (9.3)$$

Ponieważ zależności (9.2) i (9.3) wyrażają odpowiednie ułamki zatem spełnione są warunki

$$c_A + c_B = 1 \quad i \quad C_A + C_B = 1. \quad (9.4)$$

Najczęściej posługujemy się jednak zależnościami wyrażonymi w procentach atomowych

$$x_A = \frac{a_A}{a_A + a_B} 100 \quad i \quad x_B = \frac{a_B}{a_A + a_B} 100 \quad (9.5)$$

oraz procentach ciężarowych

$$X_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} 100 \quad X_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} 100 \quad (9.6)$$

Analogicznie do zależności (9.4) stężenia procentowe (9.5) i (9.6) spełniają warunki

$$x_A + x_B = 100 \quad i \quad X_A + X_B = 100. \quad (9.7)$$

Przechodzenie od procentów atomowych do ciężarowych i odwrotnie wymaga odpowiednich przeliczeń. Aby to umożliwić musimy skorzystać z mas atomowych składnika A μ_A i składnika B μ_B . Przeliczenie procentów ciężarowych na atomowe można wtedy dokonać na podstawie zależności

$$x_A = \frac{100 X_A \mu_B}{X_A \mu_B + X_B \mu_A} \quad x_B = \frac{100 X_B \mu_A}{X_A \mu_B + X_B \mu_A} \quad (9.8)$$

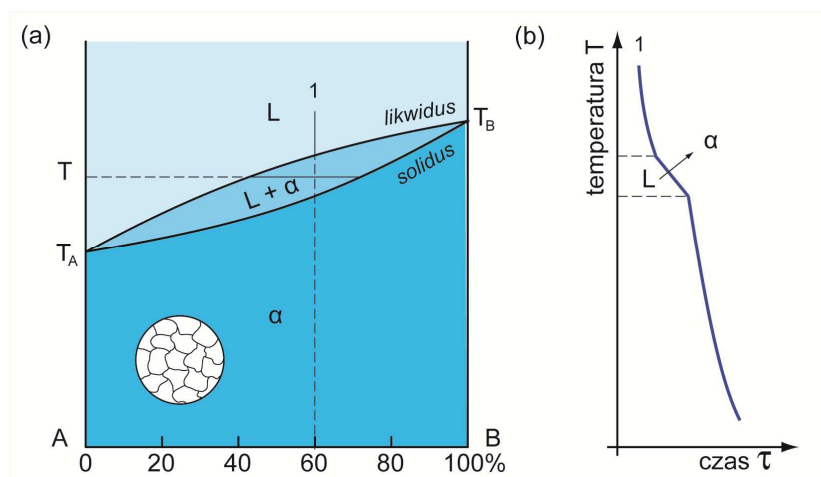
Przeliczenie zaś procentów atomowych na ciężarowe umożliwiają zależności

$$X_A = \frac{100 x_A \mu_A}{x_A \mu_A + x_B \mu_B} \quad X_B = \frac{100 x_B \mu_B}{x_A \mu_A + x_B \mu_B} \quad (9.9)$$

9.3 Układy równowagi z nieograniczoną rozpuszczalnością

W układach dwuskładnikowych oprócz ciśnienia i temperatury występuje również stężenie. Dla uproszczenia, umożliwiającego przedstawienie układu w dwóch współrzędnych, zakładamy, że przemiany przebiegają przy stałym ciśnieniu, przedstawiając zmiany w układzie temperatura – stężenie. Pomijając arbitralnie jedną zmienną reguła faz przyjmuje postać wyrażoną równaniem 6.2, co dla układu dwuskładnikowego, $r = 2$ można zapisać

$$Z = r - f + 1 = 3 - f \quad (9.10)$$



Rysunek 9.3. Układ z nieograniczoną rozpuszczalnością, a) wykres układu, b) krzywa chłodzenia

Na rys. 9.3 pokazano hipotetyczny układ równowagi z nieograniczoną rozpuszczalnością w stanie ciekłym i stałym. Wszystkie stopy z tego układu, w całym zakresie składów, krystalizują jako roztwór stały. Liczba stopni swobody wynosi $Z = 3 - 1 = 2$. Może zatem ulegać zmianie temperatura i ciśnienie bez zmiany stanu układu. Górna linia, łącząca punkty topnienia pierwiastków

składowych A i B, zwana jest *likwidusem*, a dolna *solidusem*. Pomiedzy tymi liniami stop składa się z fazy ciekłej i stałej. Jest on zatem dwufazowy, a liczba stopni swobody wynosi $Z = 3 - 2 = 1$.

Krystalizacja stopów zachodzi w zakresie temperatur i zaczyna się na linii likwidusu a kończy na linii solidusu.

Ważną cechą krzepnięcia stopu jest zjawisko rozdziału składu chemicznego. Skład cieczy zmienia się po linii likwidusu, a skład roztworu po linii solidusu. Prowadzi to do segregacji składu w stopie. Gdy składnik B ma wyższą temperaturę topnienia niż składnik A (rys. 9.3) wcześniej krzepnący materiał (wnętrze kryształów) ma skład bogatszy w składnik B niż ich zewnętrzna część. W temperaturze T linia pozioma wyznacza punkty przecięcia z solidusem i likwidusem, które wskazują odpowiednio zróżnicowanie składu chemicznego fazy stałej i ciekłej. Jest to zjawisko niekorzystne zwane *segregacją dendrytyczną* i może być usunięte przez *wyżarzanie ujednoladniające* gotowego stopu w zakresie temperatur $50 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ poniżej temperatury solidusu.

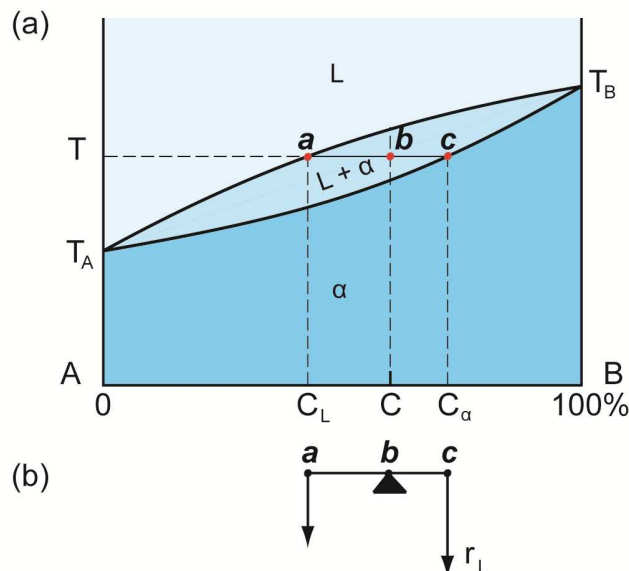
Udział faz ciekłej i stałej, w obszarze dwufazowym (pomiedzy liniami likwidusu i solidusu), można przedstawić poglądowo w postaci *reguły dźwigni* (rys. 9.4).

Niech r_L oraz r_{α} oznaczają obciążenia ramion dźwigni, proporcjonalne do ilości fazy ciekłej i stałej, a odcinki ab i bc , odpowiednio ilość fazy ciekłej i stałej w stopie. Zatem z reguły dźwigni mamy

$$r_{\alpha}ab = r_Lbc \quad (9.11)$$

Skład stopu oznaczono literą C. Aby określić składy faz ciekłej i stałej należy wykreślić linie poziomą. Rzuty punktów przecięcia z likwidusem i solidusem określają skład fazy ciekłej C_L i stałej C_{α} . Ilościowy stosunek udziału fazy ciekłej F_L i stałej F_{α} w temperaturze T, wyrażają zależności

$$F_L = \frac{bc}{ac} = \frac{C_{\alpha} - C}{C_{\alpha} - C_L} \quad F_L = \frac{bc}{ab} = \frac{C_{\alpha} - C}{C - C_L} \quad F_{\alpha} = \frac{ab}{ac} = \frac{C - C_L}{C_{\alpha} - C_L}, \quad (9.12)$$



Rysunek 9.4. Reguła dźwigni, a) stężenia faz, b) udziały faz

Zależność ta zwana jest regułą dźwigni przez analogię do zasady dźwigni z mechaniki technicznej, przedstawionej poglądowo na rys. 9.4b. Ramiona dźwigni są proporcjonalne do odcinków ab i bc , oś jej obrotu znajduje się w punkcie b , a obciążenia są proporcjonalne do ilości faz. Przy zachowaniu proporcji (9.11) układ znajduje się w równowadze.

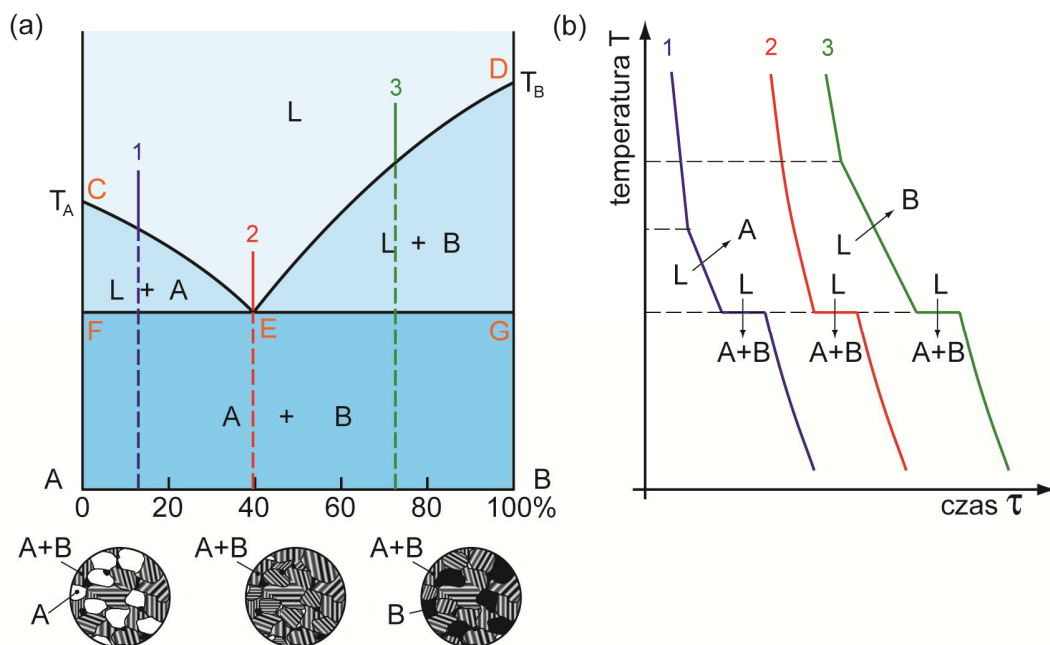
9.2. Układy równowagi z eutektyką

Na rys. 9.5a pokazano hipotetyczny *układ równowagi z eutektyką*, wykazujący pełną rozpuszczalność składników w stanie ciekłym i jej całkowity brak w stanie stałym. Linia CED jest linią solidusu, a FEG linią likwidusu. Punkt E nazywamy *punktem eutektycznym* (gr. *eútēktos* ‘łatwo topliwy’). Stopy o składzie eutektycznym mają najniższą temperaturę topnienia i nazywamy je stopami eutektycznymi. Stopy o składach leżących na lewo od punktu eutektycznego nazywamy podeutektycznymi, a na prawo nadeutektycznymi.

Na rys. 9.5b pokazano krzywe chłodzenia wybranych stopów z tego układu.

Stop 1, podeutektyczny, rozpoczyna krystalizację na linii likwidusu utworzeniem kryształów składnika A. W trakcie dalszego chłodzenia, na skutek ubożenia roztworu ciekłego w pierwiastek A, jego skład przesuwa się po linii likwidusu do punktu eutektycznego, gdzie następuje jednoczesna krystalizacja składników A i B, w postaci drobnoziarnistej mieszaniny ziaren. Końcowa struktura stopu składa się zatem z pierwotnych ziaren składnika A (skrzystalizowanych w pierwszy etapie) oraz dwufazowej eutektyki A+B (krystalizującej w drugim etapie) (rys. 9.5a).

Stop 2 jest stopem nadeutektycznym. Jego krzepnięcie rozpoczyna się krystalizacją składnika B, a następnie, wraz z przesunięciem składu cieczy do punktu E, krystalizacją eutektyki. Struktura stopu składa się zatem z pierwotnych kryształów B na tle eutektyki A+B.



Rysunek 9.5. Wykres układu równowagi wykazujący całkowitą rozpuszczalność składników w stanie ciekłym i jej całkowity brak w stanie stałym, a) wykres układu, b) krzywe chłodzenia

Stop 3 jest stopem eutektycznym. Krystalizuje on w jednym etapie, tworząc strukturę eutektyczną. W punkcie eutektycznym $Z = 0$. Stop ten krystalizuje w stałej temperaturze, dlatego na krzywych chłodzenia widzimy linię poziomą. Krystalizację eutektyczną można w tym przypadku zapisać $L_E \rightarrow A + B$.

Należy tu zwrócić uwagę, że wszystkie stopy, krystalizujące w układzie z rys. 9.5, mają w stanie stałym budowę dwufazową, złożoną z faz A i B. Jednak poszczególne stopy (1-3) mają różne struktury. Musimy zatem rozróżnić opis strukturalny i opis fazowy układu.

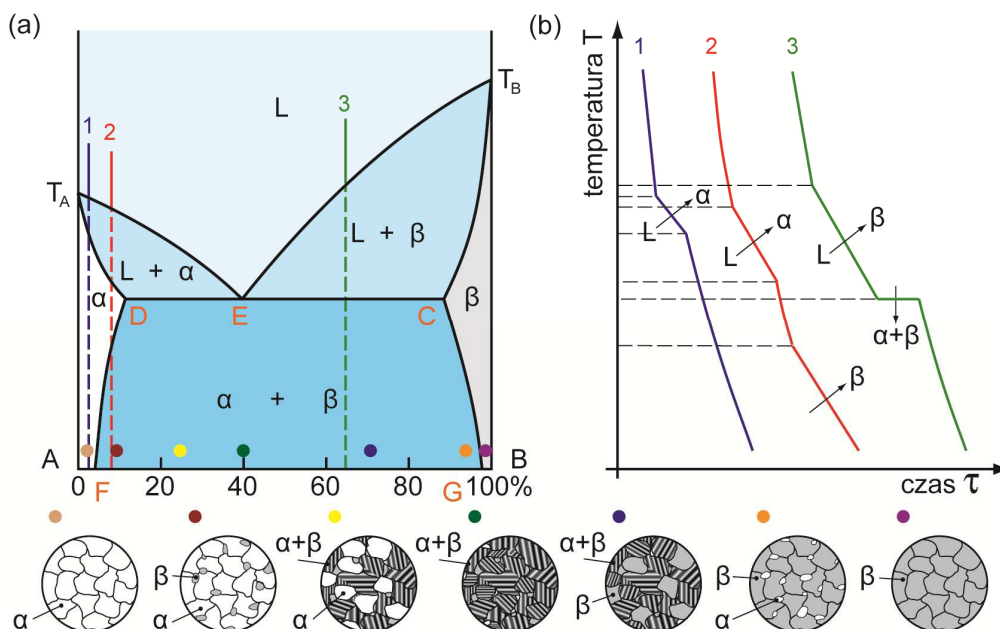
Na rys. 9.6 przedstawiono układ równowagi z eutektyką, w którym występują obszary jednofazowe roztworów α (roztwór składnika B w A) i β (roztwór składnika A w B) oraz zakres mieszaniny tych roztworów ($\alpha + \beta$).

Krzywa chłodzenia dla stopu 1 rozpoczyna się krystalizacją roztworu α w zakresie temperatur pomiędzy likwidusem a solidusem ($Z = 1$). Poniżej temperatury solidusu nie zachodzą już w stopie żadne przemiany fazowe.

Stop 2 rozpoczyna krzepnięcie krystalizacją roztworu α . Kończy się ona na linii solidusu i poniżej występuje budowa jednofazowa roztworu stałego, ale tylko do temp. T_n , przecięcia linii składu stopu z linią DF, odgraniczającą obszar jednofazowy od dwufazowego (linia *solvus*). Po jej przekroczeniu z roztworu α wydzieli się roztwór β , tworząc strukturę dwufazową. $\alpha + \beta$.

Stop 3 jest stopem nadeutektycznym. Krzepnięcie rozpoczyna się krystalizacją roztworu β , w zakresie temperatur pomiędzy likwidusem a solidusem ($Z = 1$). Pozostała ciecz krzepnie, w stałej temperaturze, w formie eutektyki $L_E \rightarrow \alpha + \beta$ ($Z = 0$).

Rozpuszczalność graniczna składników w roztworach α i β zmienia się z temperaturą wzdłuż linii DF i CG. Powoduje to, że roztwór α ubożeje w składnik B, a roztwór β w składnik A. Zmienna rozpuszczalność prowadzi zatem do *procesów wydzielania*, mających istotne znaczenie w obróbce cieplnej stopów wykazujących tę cechę.



Rysunek 9.6. Wykres układu równowagi z eutektyką, wykazujący całkowitą rozpuszczalność składników w stanie ciekłym oraz mieszaninę roztworów stałych, a) wykres układu, b) krzywe chłodzenia

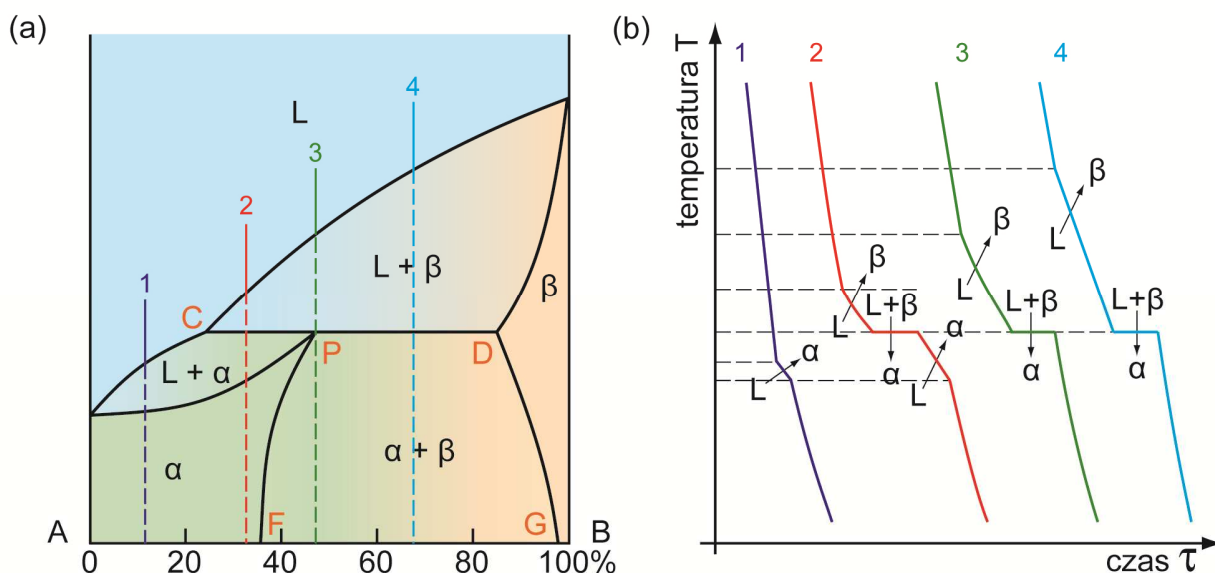
Należy tu znowu podkreślić różnicę w opisie fazowym i strukturalnym stopów. W opisie fazowym mamy dwa obszary jednofazowe roztworów α i β oraz obszar dwufazowy mieszaniny $\alpha + \beta$. Pod względem opisu strukturalnego możemy wyróżnić sześć obszarów (rys. 9.6):

- I – struktura jednofazowa roztworu stałego α ,
- II – struktura złożona z dużych ziaren pierwotnych roztworu stałego α i małych ziaren fazy β , wydzielonych w wyniku zmiennej rozpuszczalności składników,
- III – struktura podeutektyczna złożona z dużych ziaren pierwotnych roztworu stałego α na tle drobnoziarnistej eutektyki $\alpha + \beta$,
- IV – struktura eutektyczna, złożona z drobnoziarnistej eutektyki $\alpha + \beta$,
- V – struktura nadeutektyczna złożona z dużych ziaren pierwotnych roztworu stałego β na tle drobnoziarniste eutektyki $\alpha + \beta$,
- VI – struktura złożona z dużych ziaren pierwotnych roztworu stałego β i małych ziaren fazy α , wydzielonych w wyniku zmiennej rozpuszczalności składników,
- VI – struktura jednofazowa roztworu stałego β .

9.3. Układ równowagi z perytektą

Jeżeli przyjmujemy, że w przemianie eutektycznej z jednej fazy powstają, w stałej temperaturze dwie fazy, to w *przemianie perytektycznej*, w stałej temperaturze, z dwóch faz powstaje jedna. Na rys. 9.7 przedstawiono układ równowagi z perytektą, w którym występują obszary jednofazowe roztworów α (roztwór składnika B w A) i β (roztwór składnika A w B) oraz zakres mieszaniny tych roztworów ($\alpha + \beta$).

Krzepnięcie stopu 1 rozpoczyna się na linii likwidusu krystalizację kryształów roztworu α . Po całkowitym skrzepnięciu stop ma jednofazową budowę roztworu α .



Rysunek 9.7. Wykres układu równowagi z perytektą, wykazujący całkowitą rozpuszczalność składników w stanie ciekłym oraz mieszaninę roztworów stałych, a) wykres układu, b) krzywe chłodzenia

Stop 2 rozpoczyna krzepnięcie krystalizacją roztworu β . Skład chemiczny fazy ciekłej zmienia się, wraz z obniżaniem temperatury, po linii likwidusu, a skład fazy stałej po linii solidusu. W temperaturze perytektycznej osiągają one odpowiednio składy odpowiadające punktom C i D. Zachodzi wtedy przemiana perytektyczna. Z fazy ciekłej, o składzie punktu C i roztworu β , o składzie punktu D powstaje roztwór stały α , o składzie odpowiadającym punktowi perytektycznemu P. Zatem, poniżej temperatury perytektycznej struktura stopu 2 jest dwufazowa, złożona z mieszaniny faz ($L + \alpha$).

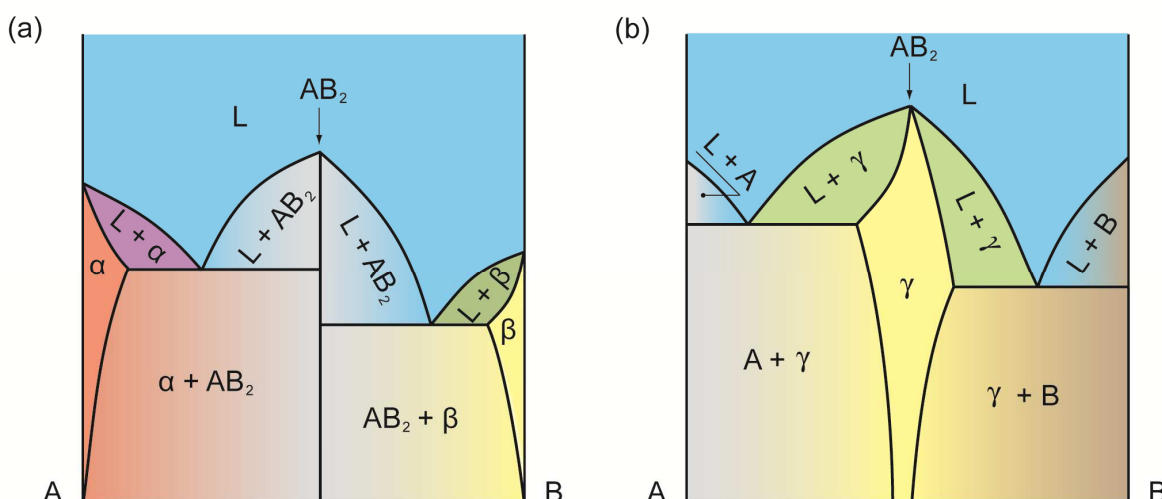
Krzepnięcie stopu 3 zaczyna się krystalizacją roztworu β . Następnie zachodzi przemiana perytektyczna $L + b \rightarrow \alpha$. Poniżej przemiany perytektycznej stop ma budowę dwufazową $\alpha + \beta$. Stop 4, podobnie jak stopy 2 i 3, rozpoczyna krzepnięcie, na linii likwidusu, krystalizacją roztworu stałego β . Wraz ze zmianami składu chemicznego cieczy i roztworu β z temperaturą dochodzimy do punktu P, w którym ciecz i roztwór stały mają odpowiednio skład odpowiadający punktom C i D. Z tych dwóch faz powstaje wtedy roztwór stały α , o składzie chemicznym punktu P. Stop poniżej temperatury perytektycznej ma budowę dwufazową $\alpha + \beta$.

9.4. Układy równowagi z fazami międzymetalicznymi

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

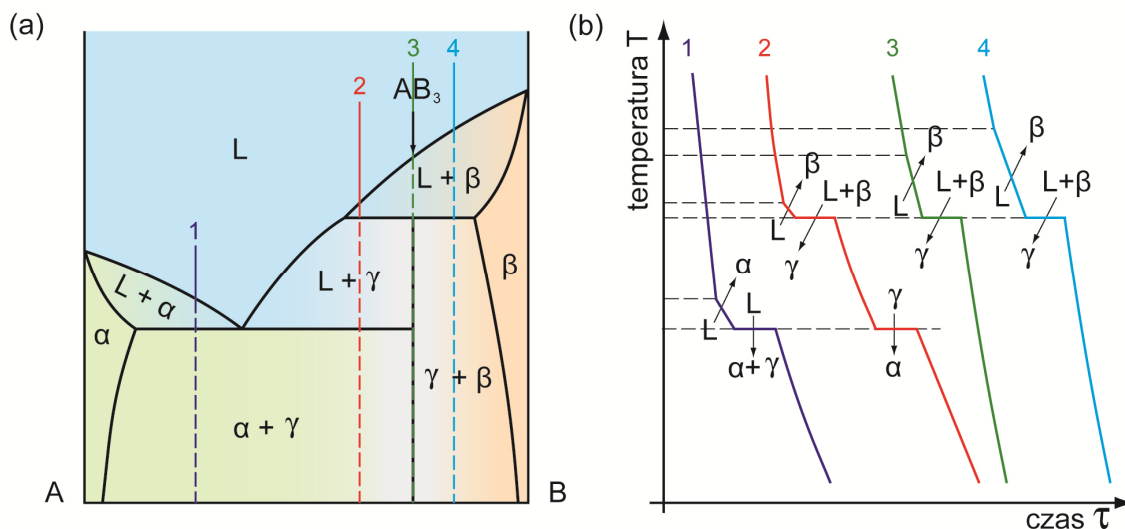
Na rys. 9.8 pokazano układy równowagi z eutektykami i fazami międzymetalicznymi. Faza AB_2 , na rys. 9.8a, jest fazą liniową, trwałą tylko przy składzie stechiometrycznym – nie tworzą się na jej bazie roztwory wtórne. Tworzy się ona w trakcie krzepnięcia stopu i dzieli układ na dwie, niezależne części A- AB_2 , AB_2 -B. Można je rozpatrywać niezależnie, jako układy pseudopodwójne.

Na bazie fazy AB_2 , na rys. 9.8b, powstaje roztwór wtórny γ . Może się on tworzyć przez rozpuszczanie w fazie AB_2 składnika A lub B, albo ich obu.



Rysunek 9.8. Układy równowagi z eutektykami i fazami międzymetalicznymi

Na rys. 9.9 przedstawiono układ równowagi z fazą międzymetaliczną AB_3 , (oznaczoną symbolem γ), tworzącą się w wyniku przemiany perytektycznej. Układ wykazuje pełną rozpuszczalność składników w stanie ciekłym, zaś w stanie stałym, zależnie od składu chemicznego, stopy mogą mieć budowę jednofazową roztworów stałych α lub β , albo dwufazową $\alpha + AB_3$, $AB_3 + \beta$. Rozpatrzmy teraz krzywe chłodzenia 4 stopów z tego układu (rys. 9.9b).



Rysunek 9.9. Układ równowagi z fazą międzymetaliczną tworzącą się w wyniku przemiany perytektycznej, a) wykres układu, b) krzywe chłodzenia

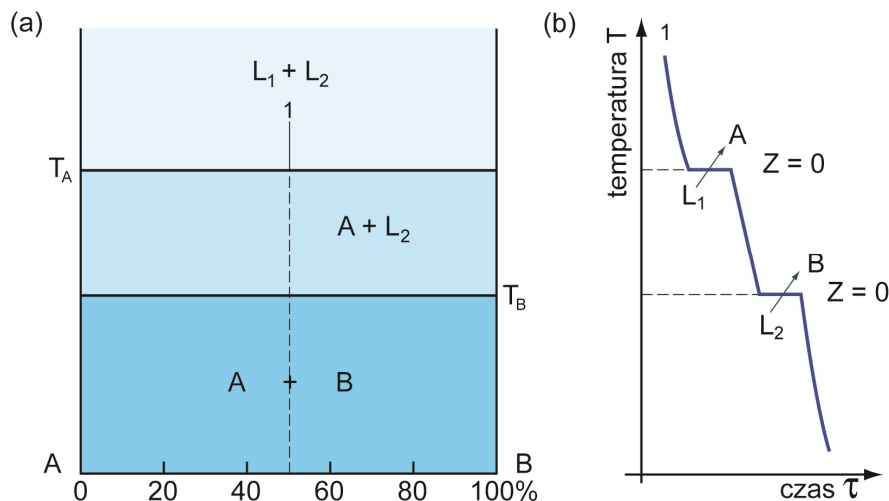
Stop 1 jest podeutektyczny i jego krzepnięcie rozpoczyna się od utworzenia kryształów roztworu stałego α , na bazie składnika A. Ubożający w składnik A roztwór ciekły osiąga punkt eutektyczny i krystalizuje, w stałej temperaturze, w postaci mieszaniny faz $\alpha + AB_3$. Struktura stopu będzie więc zbudowana z pierwotnych kryształów roztworu stałego α na tle eutektyki $\alpha + AB_3$.

Stop 2 podlega dwóm przemianom w stałej temperaturze, 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 perytektycznej z roztworu ciekłego oraz fazy β powstaje faza 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 $\alpha + AB_3$. W temperaturze pokojowej w strukturze stopu będzie można wyróżnić kryształy pierwotne fazy β , kryształy fazy AB_3 , powstałe w wyniku przemiany perytektycznej, kryształy fazy AB_3 , powstałe przez krystalizację z cieczy oraz mieszaninę eutektyczną $\alpha + AB_3$.

9.5. Układy równowagi z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie ciekłym

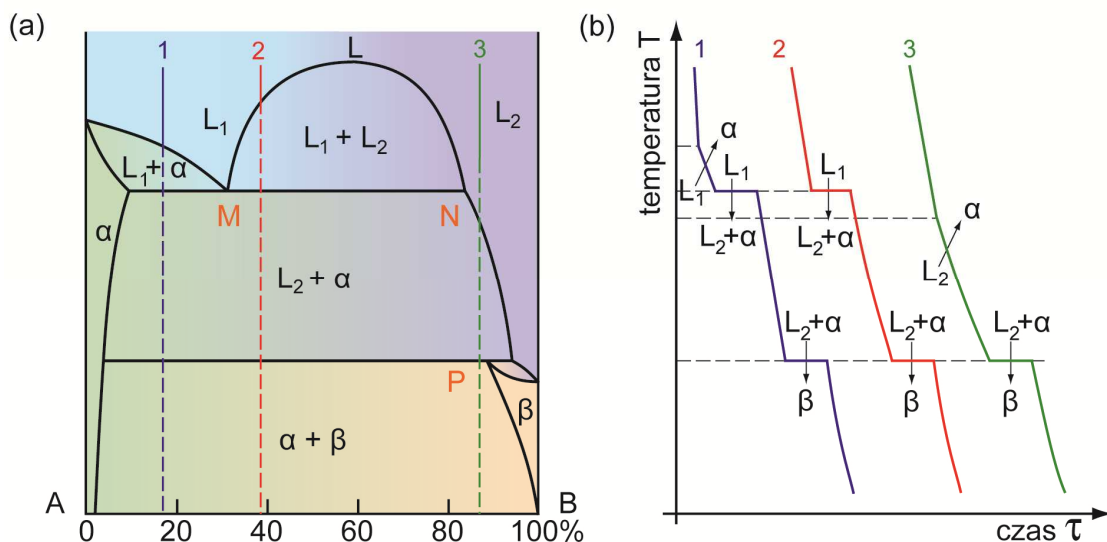
Układ równowagi przedstawiony na rys. 9.10 odznacza się całkowitym brakiem rozpuszczalności w stanie ciekłym i stałym. Stopy takie rzadko wykorzystywane są w praktyce, gdyż charakteryzują się niekorzystnym zjawiskiem segregacji strefowej. Wyjątek stanowi stop Cu-Pb, stosowany na panewki łożysk ślizgowych.

Stopy z układu przedstawionego na rys. 9.10 krystalizują jednakowo w całym zakresie składów. Krystalizacja rozpoczyna się krzepnięciem ziaren składnika wyżej topliwego, którym w tym przypadku jest składnik A. Krystalizacja zachodzi w stałej temperaturze przy liczbie stopni swobody $Z=0$. Po całkowitym skryształowaniu pierwiastka A zaczyna się krzepnięcie składnika B, również w stałej temperaturze (rys. 9.10b).



Rysunek 9.10. Układ równowagi z brakiem rozpuszczalności w stanie ciekłym i stałym, a) wykres układu, b) krzywe chłodzenia

Na rys. 9.11 przedstawiono układ równowagi z ograniczoną rozpuszczalnością składników w stanie ciekłym, z *monotektyką*. W stanie ciekłym układ stanowi mieszaninę dwóch roztworów ciekłych L_1 i L_2 . Roztwór L_1 wykazuje maksymalną rozpuszczalność składnika B odpowiadającą *punktowi monotektycznemu* M.



Rysunek 9.11. Układ równowagi z ograniczoną rozpuszczalnością składników w stanie ciekłym z monotektyką, a) wykres układu, b) krzywe chłodzenia

W cieczy L_2 maksymalna rozpuszczalność składnika A odpowiada punktowi N. Pomiędzy punktami M i N występuje mieszanina cieczy L_1 i L_2 . Wraz ze wzrostem temperatury, w tym zakresie, skład obu cieczy zmienia się po krzywej MN. Powyżej tej linii występuje jednorodny roztwór ciekły L obu składników, A i B.

Rozpatrzmy teraz krzepnięcie trzech stopów w układzie przedstawionym na rys. 9.11.

Stop 1 rozpoczyna krzepnięcie cieczy L_1 krystalizacją kryształów roztworu α , składnika B w A. W zakresie tym $Z=1$. Wraz z obniżaniem temperatury skład cieczy L_1 ubożeje w składnik A i zmienia się po linii likwidusu osiągając punkt monotektyczny M. Zachodzi wtedy reakcja monotektyczna $L_1 \rightarrow \alpha + L_2$ ($Z=0$). Osobliwością tej reakcji jest przemiana nasyconego roztworu ciekłego, w wyniku której powstaje faza stała i inny roztwór ciekły. Taki stan dwufazowy utrzymuje się do temperatury perytektycznej P, w której z cieczy L_2 oraz roztworu stałego α powstaje, przy $Z=0$, roztwór β składnika B w A.

Stop 2 krzepnie podobnie jak stop 1. Różnica polega jedynie na braku etapu pierwszego - krystalizacji roztworu stałego α .

Stop 3 rozpoczyna krzepnięcie krystalizacją roztworu α z cieczy L_2 . Nie podlega on już reakcji monotektycznej. W kolejnym etapie zachodzi jedynie, jak poprzednio, przemiana perytektyczna, w wyniku której powstaje roztwór stały β .

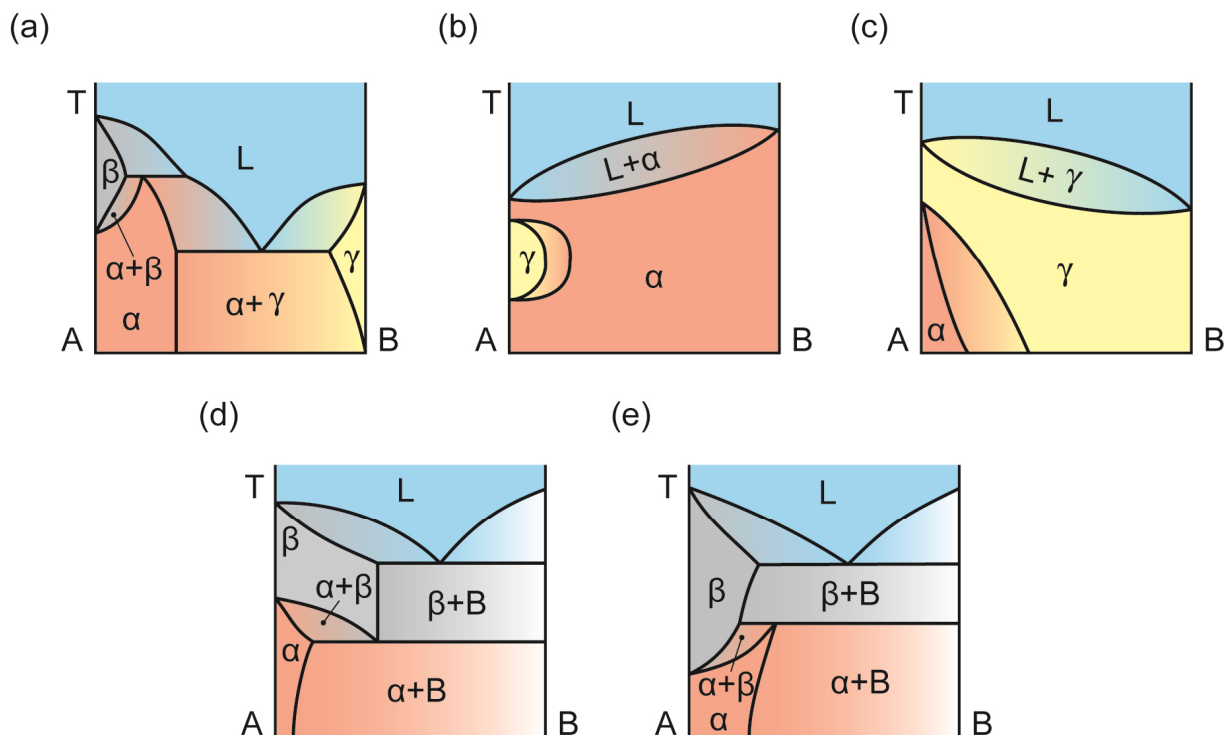
9. 6. Układy równowagi z przemianami alotropowymi

Przemiana alotropowa polega na zmianie typu sieci krystalicznej. Przemiana taka może zachodzić w stanie stałym lub z udziałem fazy stałej i ciekłej.

Na rys. 9.12a przemiana alotropowa przebiega przy udziale przemiany perytektycznej. Powstająca z cieczy stała faza β , wraz z fazą ciekłą, tworzą roztwór stały α . Tego typu wysokotemperaturowa przemiana alotropowa zachodzi w wielu stopach żelaza (Fe-C, Fe-Co, Fe-Cu, Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Au).

Przemiany alotropowe mogą zachodzić również w wyniku przemian w stanie stałym. Na rys. 9.12b roztwór stały α , w pewnym zakresie składów, podlega przemianie w roztwór γ , by następnie powrócić powtórnie do struktury roztworu α . Przemiana taka zachodzi między innymi w stopach Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Mn oraz Co-Ni i Co-Mn. Podobnie na rys. 9.12c, gdzie roztwór stały γ , który w wysokich temperaturach jest trwały w całym zakresie składów, dla stopów bogatych w składnik A, w niższych temperaturach, podlega przemianie alotropowej w roztwór stały α .

Na rys. 9.12d roztwór stały β ulega przemianie alotropowej w roztwór stały α w wyniku *przemiany eutektoidalnej*. W przemianie tej roztwór stały β ulega rozpadowi na roztwór stały α i składnik B, tworząc mieszaninę faz. Tego typu przemiana alotropowa zachodzi między innymi w stopach Fe-C, Fe-N, Fe-Cu i Fe-Zn.



Rysunek 9.12. Układy równowagi z przemianami alotropowymi

Przedstawiony na rys. 9.12e roztwór stały β ulega przemianie alotropowej w roztwór stały α w wyniku *przemiany perytektoidalnej*. W procesie tym z roztworu stałego β oraz składnika B tworzy się roztwór stały α . Przemianę taką można spotkać np. w układach Mn-Au i Mn-Si.

9.7. Trójskładnikowe układy równowagi

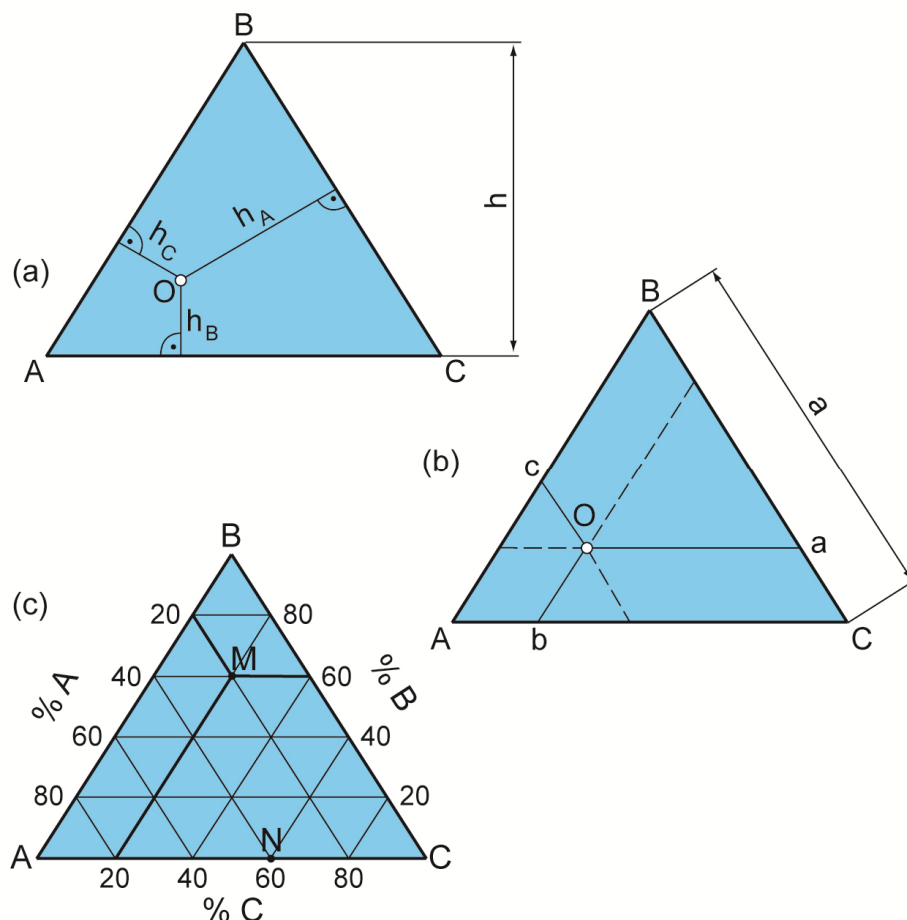
Zakładając dla układu trójskładnikowego zachodzenie przemian przy stałym ciśnieniu uzyskujemy dla liczby składników $r = 3$, dla reguły faz zależność

$$Z = r - f + 1 = 4 - f. \quad (9.13)$$

Z równania 9.13 wynikają określone wnioski. Ponieważ liczba stopni swobody $Z \leq 3$, a liczba faz $f \geq 1$, zatem układ równowagi powinien być przestrzenny. Korzystanie z przestrzennego układu równowagi jest bardzo niewygodne. Dlatego stosuje się pewne uproszczenia operując przekrojami poziomymi, izotermicznymi lub pionowymi, stężeniowymi.

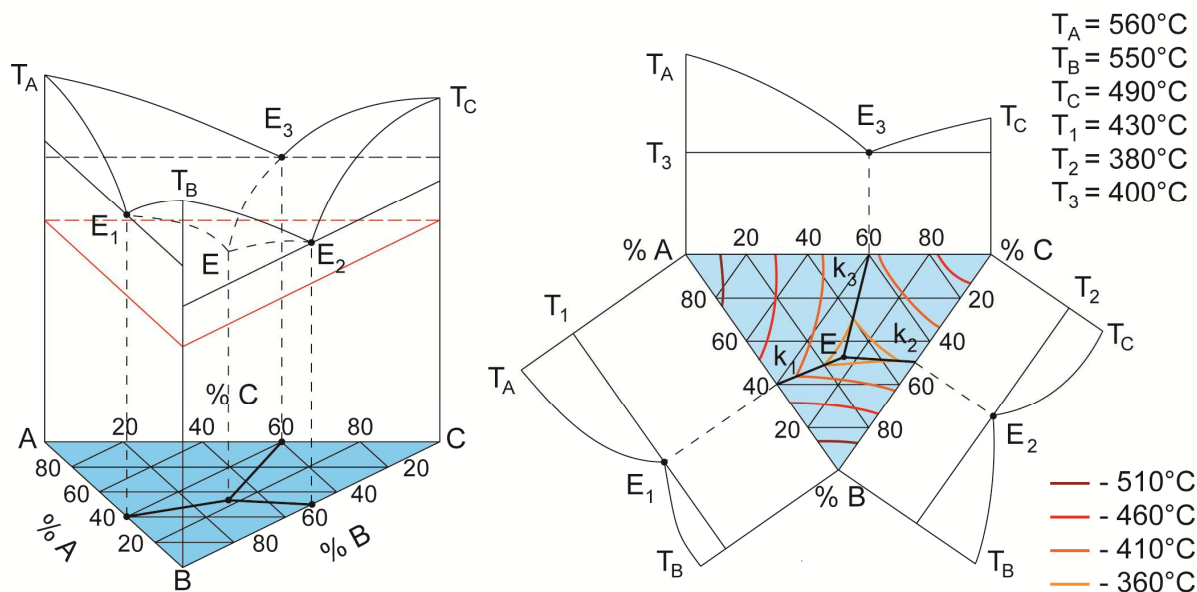
Do przedstawienia składu chemicznego stopu potrójnego używamy trójkąta składów Gibbsa (rys. 9.13) mamy do dyspozycji dwa sposoby jego wyrażenia. W pierwszym przypadku zakładamy, że wysokość trójkąta równobocznego stanowi 100%. Wtedy dla stopu o składzie O suma odcinków prostopadłych do odpowiednich boków, odpowiednio h_A , h_B , h_C , równa się wysokości trójkąta h , a odcinki te wyrażają udział składników A, B i C w stopie. W drugim przypadku zakładamy, że bok

trójkąta stanowi 100%. Wtedy dla stopu o składzie O suma odcinków Oa , Ob i Oc wyraża 100%. Na rys. 9.13c mamy dwa składy stopów, określone przez punkty M i N. Stop o składzie M zawiera następujące udziały składników: A – 20%, B – 60%, C – 20%, zaś stop N odpowiednio: A – 40%, B – 0%, C – 60%, jest on więc stopem dwuskładnikowym.



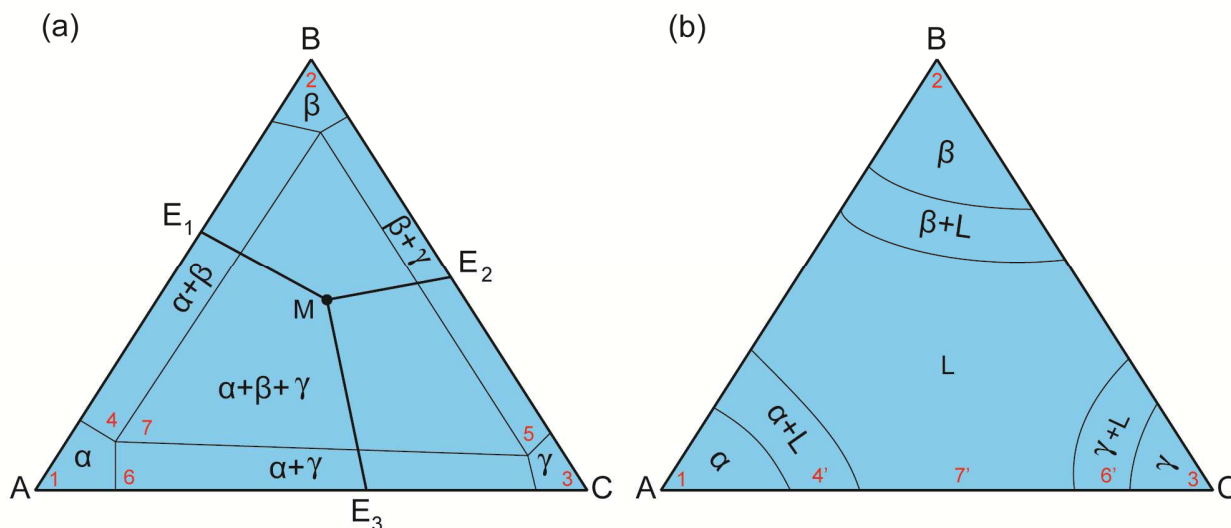
Rysunek 9.13. Trójkąt składów dla układów trójskładnikowych. Wysokość równa 100% a), długość boku równa 100% b), składy stopów c)

Trójkąt Gibbsa stanowi podstawę układu trójskładnikowego, a jego boki zbudowane są z odpowiednich układów podwójnych. W przypadku przedstawionym na rys. 9.14 są to trzy układy z eutektykami. Temperatary topnienia składników stopowych oznaczono odpowiednio T_A , T_B i T_C , E_1 , E_2 i E_3 oznaczają eutektyki dwuskładnikowe. Likwidus i solidus, w tym układzie, stanowią odpowiednie powierzchnie. Powierzchnie likwidusu zbiegają się w punkcie E tworząc potrójną eutektykę. W punkcie tym, zgodnie z regułą faz liczba stopni swobody $Z = 4 - 4 = 0$, gdyż współistnieją w nim trzy fazy stałe i faza ciekła. Powierzchnie rozdziału faz znajdują się w stanie równowagi dwufazowej, współistnienia fazy ciekłej i stałej ($Z = 2$). Na liniach przecięcia powierzchni likwidusu (pogrubione linie na trójkącie składów pokazują rzuty tych linii) współistnieją dwie fazy stałe i faza ciekła ($Z = 1$). Solidus tworzy płaszczyznę oznaczona na rys. 9.14 linią czerwoną.



Rysunek 9.14. Przestrzenny układ trójskładnikowy, utworzony z trzech układów dwuskładnikowych

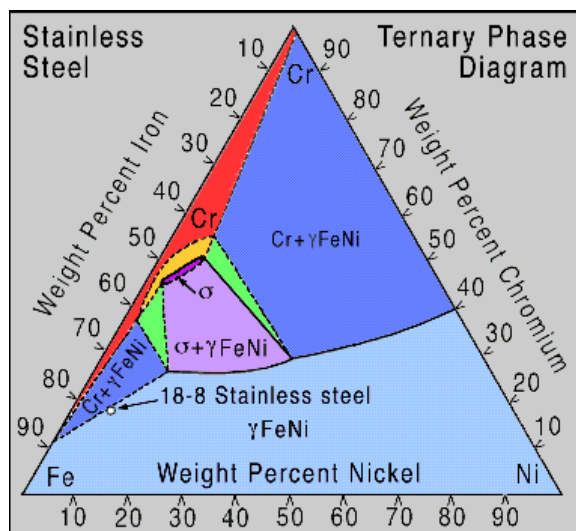
Jak już wspomniano wcześniej, ze względu na złożoność układów przestrzennych, w praktyce posługujemy się przekrojami układów trójskładnikowych. Na rys. 9.15 przedstawiono przekroje izotermiczne układu pokazanego na rys. 9.14, które pokazują budowę fazową stopów w stałych temperaturach, w wyniku przecięcia układu płaszczyznami izotermicznymi. Na rys. 9.15a przedstawiony jest przekrój układu w temperaturze pokojowej. Stopy w pobliży składników stopowych mają budowę jednofazową α , β , γ , (pola 1,2,3), stopy o dużej zawartości dwóch pierwiastków mają budowę dwufazową w postaci mieszaniny eutektycznej $\alpha + \beta$, $\alpha + \gamma$, $\beta + \gamma$ (pola 4,5,6), zaś w środku trójkąta składów występuje trójfazowa, eutektyczna mieszanina roztworów stałych $\alpha + \beta + \gamma$.



Rysunek 9.15. Przekroje izotermiczne. W temperaturze pokojowej a), w zakresie temperatur pomiędzy solidusem i likwidusem b)

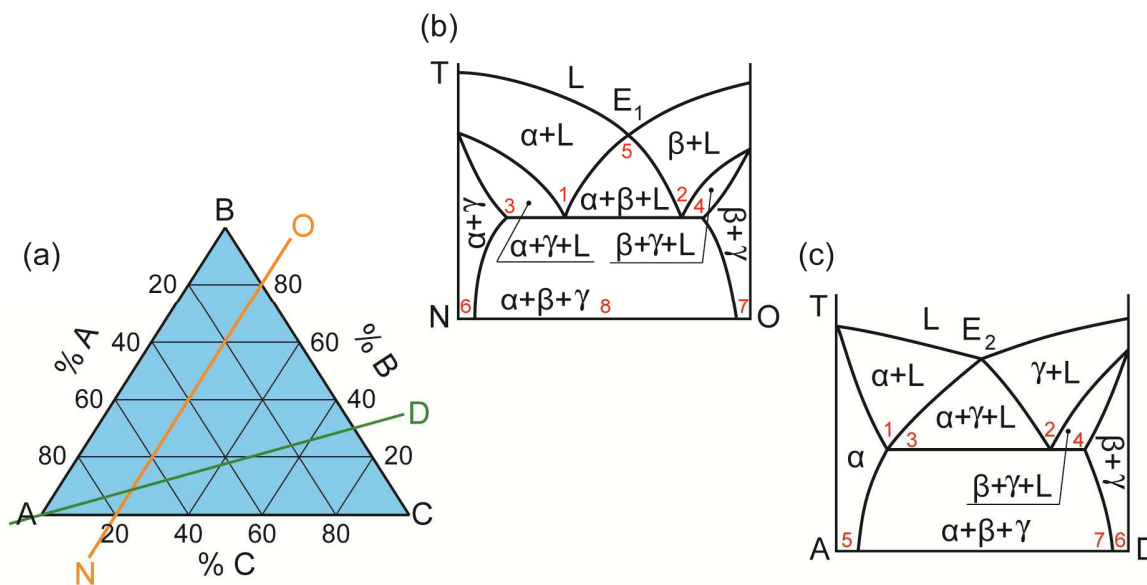
Na rys. 9.15b pokazano przekrój izotermiczny w temperaturze leżącej pomiędzy solidusem i likwidusem. Z rysunku tego wynika, że stopy leżące w polach 1,2,3 mają budowę jednofazową α , β , γ , stopy w polach 4",5",6" są mieszaniną roztworów stałych oraz roztworu ciekłego L. W środku układu mamy do czynienia tylko z roztworem ciekłym.

Na rys. 9.16 pokazano izotermiczny przekrój układu równowagi dla stali odpornej na korozję w temp. 900 °C.



Rysunek 9.16. Izotermiczny przekrój układu równowagi dla stali odpornej na korozję w temp. 900 °C [dane z ASM Handbook of Alloy Phase Diagrams]

Na rys. 9.17 przedstawiono przekroje stężeniowe układu z rys. 9.14



Rysunek 9.17. Przekroje stężeniowe. Trójkąt składów a), przekrój wzdłuż linii NO b), przekrój wzdłuż linii AD c)

Przekrój płaszczyzną wzdłuż linii NO ma stałą zawartość składnika C na poziomie 20%, zaś zmianie ulega zawartość składników A i B. W tym wypadku możemy prześledzić zmiany budowy fazowej stopów w funkcji temperatury.

Jak pokazano na rys. 9.17b układ wykazuje eutektykę dwuskładnikową, w wyniku której powstają roztwory α i β . Pola 1 i 2 zawierają mieszaniny $\alpha + L$ oraz $\beta + L$. W polach 3 i 4 mamy mieszaniny trójskładnikowe $\alpha + \gamma + L$ i $\beta + \gamma + L$, pola 6 i 7 oraz 8 leżą poniżej linii solidusu i zawierają odpowiednio mieszaniny roztworów $\alpha + \gamma$, $\beta + \gamma$ i $\alpha + \beta + \gamma$. Pokazany na rys. 9.17c przekrój stężeniowy przebiega przez składnik A oraz punkt o stałym stosunku składników C:B = 30:70. Oznacza to, że zawartość składnika A zawiera się w zakresie od 0 do 100%, zawartość składnika B od 0 do 30%, a składnika C od 0 do 70%. Podobnie jak w poprzednim przekroju układ wykazuje eutektykę dwuskładnikową, w wyniku której powstają roztwory α i β . W polach 1 i 2 mamy mieszaniny $\alpha + L$ oraz $\gamma + L$, a w polu 5 $\alpha + \beta + L$. Pola 3 i 4 zawierają po trzy fazy, odpowiednio $\alpha + \gamma + L$ i $\beta + \gamma + L$, pola 6 i 7 oraz 8 leżą poniżej linii solidusu i zawierają odpowiednio mieszaniny roztworów $\alpha + \gamma$, $\beta + \gamma$ i $\alpha + \beta + \gamma$.

9.8. Doświadczalne sporządzanie wykresów równowagi

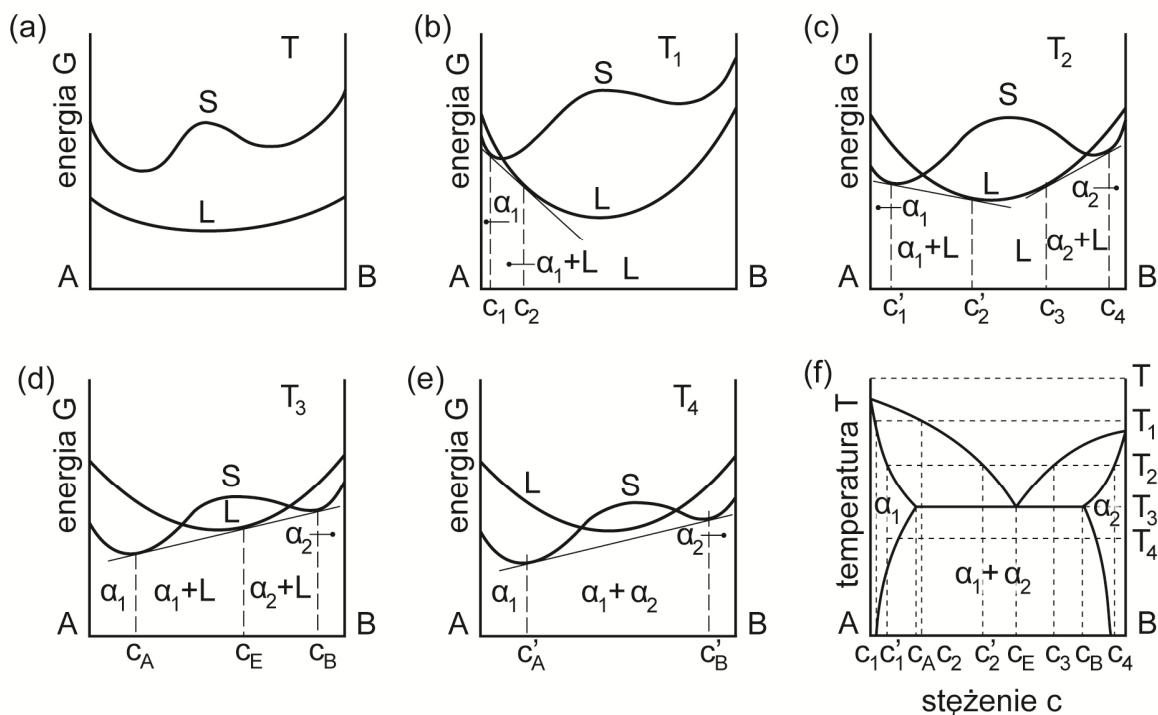
Ponieważ znajomość układów równowagi fazowej odgrywa niezwykle ważną rolę w inżynierii materiałowej należy przybliżyć metody ich tworzenia. Istnieje szereg takich metod, a ich poznanie pozwala na zrozumienie powiązań pomiędzy przemianami fazowymi w stopach i zmianami szeregu parametrów materiałowych, takich jak entalpia swobodna, parametry sieci składników mikrostruktury, zagadnienia rozszerzalności cieplnej czy zmiany entalpii swobodnej. Badania układów równowagi są bardzo pracochłonne i często zajmują się tym zagadnieniem wyspecjalizowane laboratoria. Stosuje się do tego pierwiastki o wysokiej czystości. Zazwyczaj nie wystarczy też zastosowanie jednej metody, ale należy łączyć szereg z nich w celu stworzenia pełnego układu. Stosuje się najczęściej metody doświadczalne, a procesy przemian fazowych muszą zachodzić powoli, aby zapewnić równowagowy ich charakter. Sporządzenie układu równowagi sprowadza się do wyznaczenia linii likwidusu, solidusu oraz linii granicznych pomiędzy obszarami różniącymi się budową fazową.

Warunkiem równowagi termodynamicznej układu jest równowaga termiczna, mechaniczna i chemiczna. Równowagę tę określają wykresy entalpii swobodnej układu w różnych temperaturach. Entalpię swobodną tworzenia danej fazy (entalpię mieszania) ΔG_m można wyznaczyć ze wzoru

$$\Delta G_m = G - (N_A G_A + N_B G_B), \quad (9.14)$$

gdzie G – entalpia swobodna tworzenia fazy, G_A – entalpia swobodna składnika A, G_B – entalpia swobodna składnika B, N_A , N_B – ułamki poszczególnych składników.

Gdy na wspólnym wykresie w układzie entalpia swobodna – skład chemiczny przedstawi się przebieg entalpii swobodnej dla fazy stałej ciekłej, to do ewentualnych punktów przecięcia tych krzywych można poprowadzić styczne. Punkty styczności wyznaczają składy roztworów ciekłego i stałego spełniających warunki równowagi. Metoda ta zwana jest *metodą wspólnej stycznej*. Na rys. 9.18 pokazano przebieg linii entalpii swobodnej dla faz stałej G_S i ciekłej G_L , w układzie z eutektyką, dla różnych temperatur.

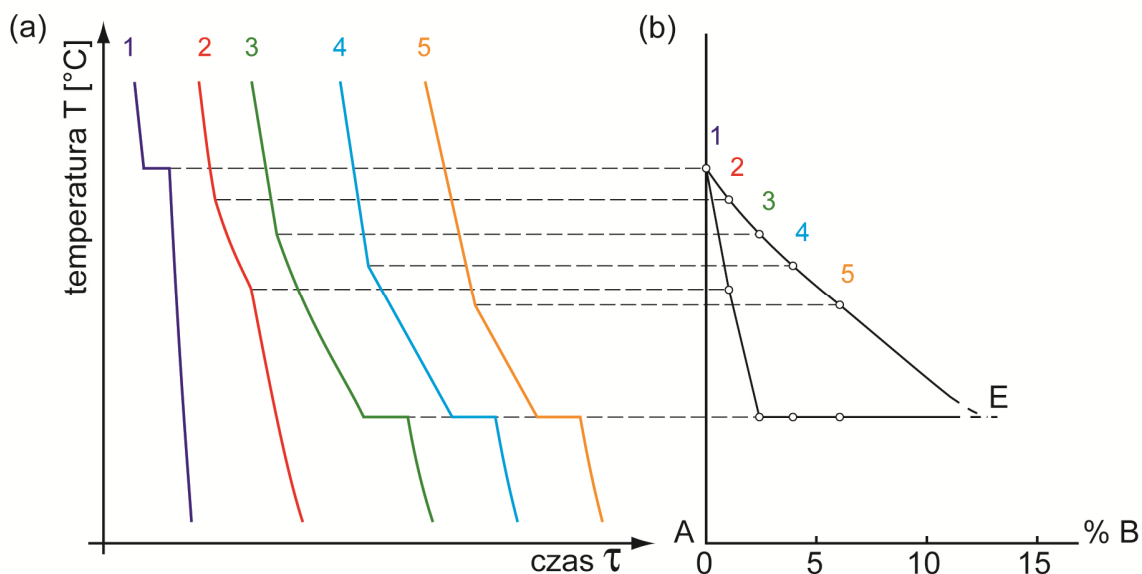


Rysunek 9.18. Budowa układu równowagi fazowej na podstawie przebiegu krzywych entalpii swobodnej. Przebieg entalpii swobodnej w temp. $T - T_4$ a-e), układ równowagi f)

Na rys. 9.18a G_S jest w całym zakresie składów powyżej G_L . Ponieważ stabilna jest zawsze faza o niższej energii, zatem istnieje tylko roztwór ciekły. W temp. T_1 (rys. 9.18b) następuje przecięcie obu linii i możliwe staje się poprowadzenie wspólnej stycznej oraz wyznaczenie punktów c_1 i c_2 . Na rys. 9.18c, w T_2 , takich punktów przecięcia jest więcej i można wyznaczyć kolejne punkty c'_1 , c'_2 oraz c_3 i c_4 . Na rys. 9.18d wspólną styczną można poprowadzić w trzech punktach. Świadczy to o współistnieniu w temp. T_3 trzech faz, dwóch stałych α_1 i α_2 oraz fazy ciekłej. Taki przypadek zachodzi w temperaturze eutektycznej. Na rys. 9.18e, w temp. T_4 , wspólna styczna dotyczy tylko G_S , a linia G_S leży powyżej. Świadczy to, iż temperatura ta leży poniżej solidusu i istnieją jedynie fazy stałe.

Metoda wspólnych stycznych doskonale łączy pojęcie równowagi termodynamicznej z budową fazową stopów. Precyzyjne wyznaczenie przebiegu entalpii swobodnej w rzeczywistych układach napotyka jednak na wiele trudności i w praktyce stosowane są inne metody pomiarowe.

Z rozpatrywania układów równowagi wiemy już, że przy przechodzeniu pomiędzy poszczególnymi obszarami zachodzi zmiana charakteru przebiegu krzywych krzepnięcia. Badania tych krzywych, zmiany temperatury w czasie, można zatem wykorzystać do *analizy cieplnej* stopów. Na rys. 9.19 pokazano przykład zastosowania analizy cieplnej do wyznaczenia linii likwidusu i solidusu części układu dwuskładnikowego.

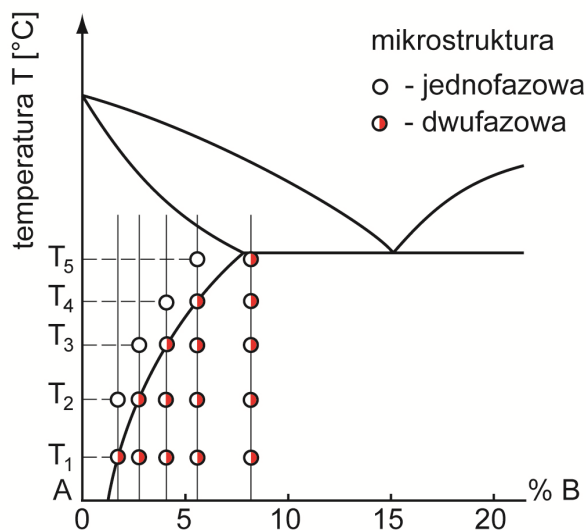


Rysunek 9.19. Wyznaczenie linii likwidusu i solidusu części układu dwuskładnikowego.
Krzywe krzepnięcia a), wykres równowagi b)

Krzywa 1 odpowiada czystemu składnikowi A, który krystalizuje w stałej temperaturze, p. 1. Linia 2 wykazuje, charakterystyczną dla stopów krystalizację w zakresie temperatur, wyznaczając temperaturę likwidusu i solidusu, p. 2. Krzywa 3 ma przebieg podobny i pozwala na wyznaczenie kolejnych dwóch punktów, przy czym koniec krystalizacji zachodzi w stałej temperaturze, sugerując przemianę eutektyczną, p. 3. Potwierdza to krzywa 4, która ma charakter jakościowy taki, jak krzywa 3. Wyznaczone zostają kolejne punkty likwidusu i solidusu, p.4. Dalsze badania przebiegają w analogiczny sposób, prowadząc do wyznaczenia punktu eutektycznego E. Budowę fazową w stanie stałym można następnie określić metodą dyfrakcyjnej analizy fazowej.

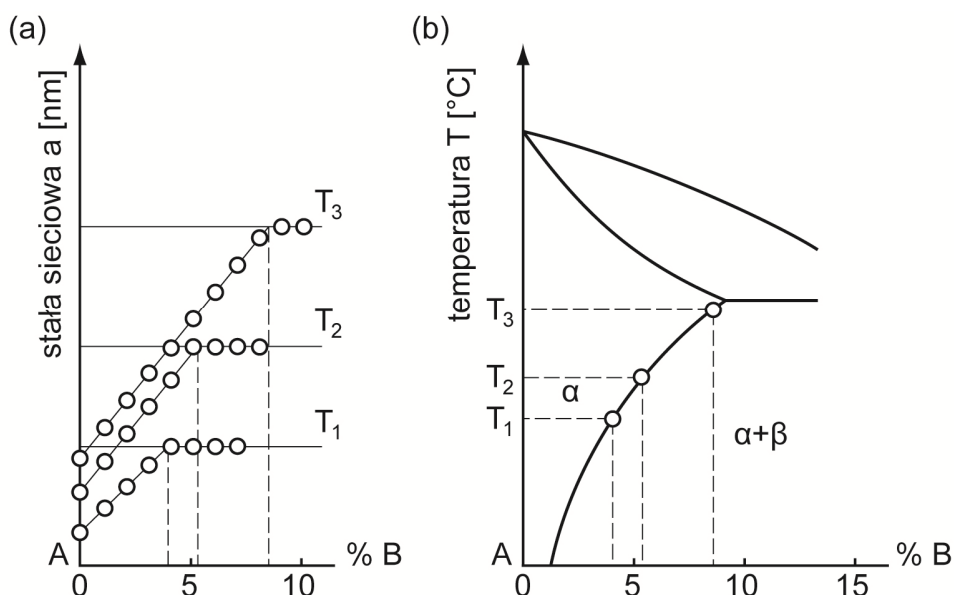
Przedstawiona na rys. 9.19 metoda jest znacznie wyidealizowana, gdyż w rzeczywistości punkty charakterystyczne na krzywych chłodzenia mogą być mało czytelne. Do badań punktów charakterystycznych przy grzaniu lub chłodzeniu stopów wykonuje się w praktyce z zastosowaniem metod kalorymetrycznych, analizujących ilość ciepła wydzielanego lub pochłanianego w układzie w funkcji temperatury.

Prosta, chociaż pracochłonna, jest *metoda metalograficzna*, która wykorzystuje zależność budowy fazowej od stężenia i temperatury. Można z jej pomocą wyznaczyć linie graniczne pomiędzy obszarami jedno- i wielofazowymi poniżej temperatury solidusu. Na rys. 9.20 przedstawiono zastosowanie metody metalograficznej do wyznaczenia linii zmiennej rozpuszczalności składnika B w A, oddzielający obszar jednofazowy α od dwufazowego $\alpha + \beta$. Metoda ta polega ona na wykonaniu stopów o różnym składzie chemicznym, następnie podgrzaniu do różnych temperatur i szybkim schłodzeniu, w celu przesycenia, a następnie zbadaniu zgładów metalograficznych na mikroskopie optycznym lub elektronowym mikroskopie skaningowym. Na rys. 9.20 próbki wykazujące budowę dwufazową podgrzane były do temperatur leżących poniżej linii zmiennej rozpuszczalności, a próbki jednofazowe powyżej tej linii. Można stosować mikroskopy z układem grzejnym, umożliwiające obserwacje w podwyższonych temperaturach.



Rysunek 9.20. Wyznaczanie linii zmiennej rozpuszczalności metodą metalograficzną

Do wyznaczenia linii zmiennej rozpuszczalności można zastosować także *pomiar parametru sieci krystalicznej* stopów o różnych składach w funkcji temperatury. Wykorzystuje się tu dwa fakty. Pierwszy wynika z definicji roztworów stałych, mówiącej, że roztwór przyjmuje sieć krystaliczną rozpuszczalnika, a jej parametr wzrasta wraz z ilością składnika rozpuszczonego. Drugi fakt mówi, że w obszarze dwufazowym skład obu współistniejących faz jest stały, a zmienia się jedynie udział procentowy obu faz.

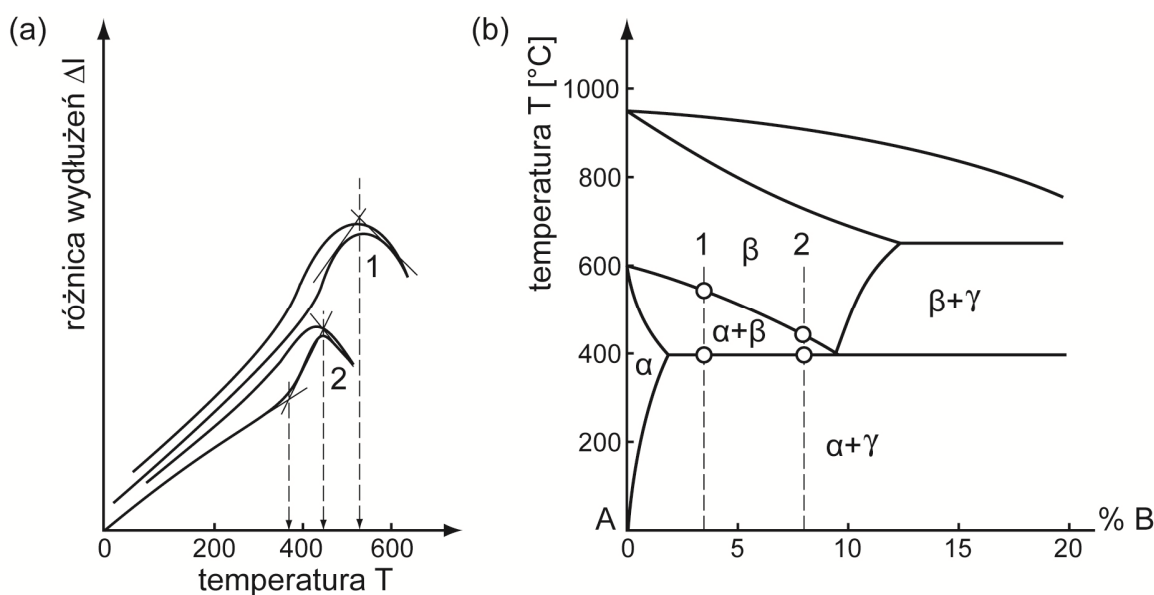


Rysunek 9.21. Wyznaczanie linii zmiennej rozpuszczalności metodą dyfrakcyjną. Zależność parametru sieci od temperatury dla różnych składów a), część układu równowagi b)

Na rys. 9.21 przedstawiono pomiar stałych sieciowych dla roztworu stałego α , dla serii próbek o różnym składzie w trzech temperaturach. W obszarze jednofazowym, dla każdej temperatury, dla

każdego składu obserwuje się wzrost parametru sieci. Gdy kolejne próbki wykazują stały parametr sieci oznacza to, że badany jest obszar dwufazowy. Punkty przecięcia obu linii wyznaczają przebieg linii zmiennej rozpuszczalności (rys. 9.21b).

Temperatury przemian fazowych w stanie stałym można również wyznaczyć *metodą dylatometryczną*. Metoda ta wykorzystuje anomalię rozszerzalności cieplnej w obszarze przemian fazowych. Służy do tego urządzenie zwane *dylatometrem*, które umożliwia dokładny pomiar wymiarów liniowych próbki w trakcie zmian temperatury. Krzywe można rejestrować w trakcie ogrzewania i chłodzenia.



Rysunek 9.22. Wyznaczanie linii zmiennej rozpuszczalności metodą dylatometryczną. Krzywe dylatometryczne a), część układu równowagi b)

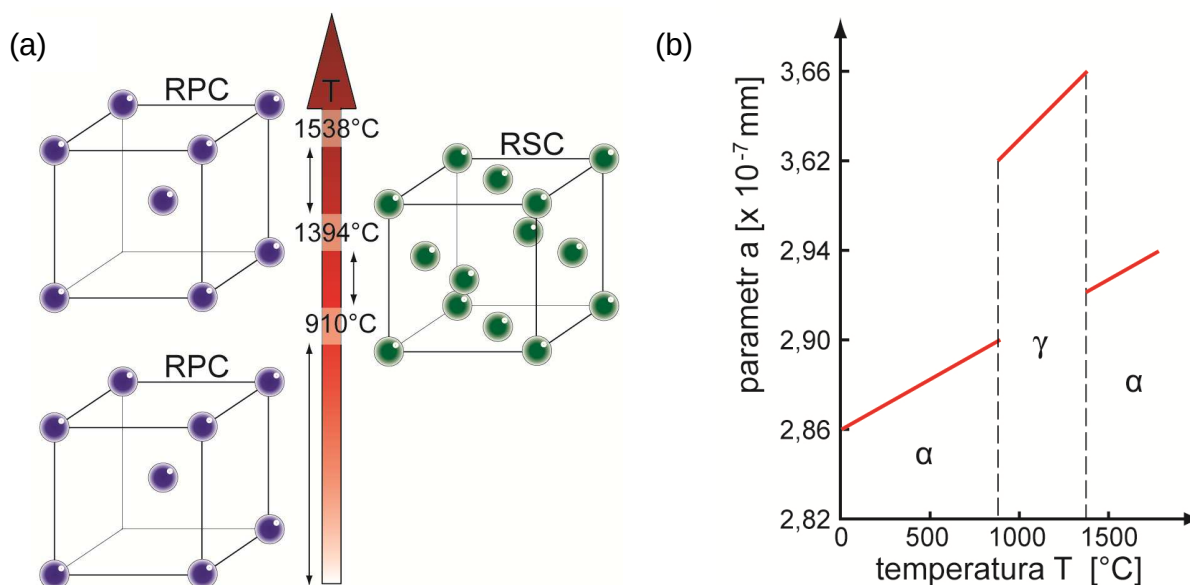
Na rys. 9.22 pokazano zastosowanie metody dylatometrycznej do wyznaczenia temperatur przemian w stanie stałym dla dwóch próbek 1 i 2. Obie próbki znajdują się w temp. pokojowej w stanie dwufazowym $\alpha + \gamma$. Próbkę 1 wykazuje określony charakter wydłużenie w trakcie grzania do momentu, aż zajdzie przemiana eutektyczna $\alpha + \gamma \rightarrow \beta$. Wtedy kąt nachylenia linii zmieni się. Kolejna zmiana nastąpi w wyniku przemiany $\alpha \rightarrow \beta$.

10. Układ równowagi Fe-Fe₃C i struktury w tym układzie

Układ równowagi żelazo węgiel ma ogromne znaczenie w technice, gdyż stanowi podstawę do rozumienia zjawisk zachodzących w najważniejszych praktycznie tworzywach konstrukcyjnych – stalach i żeliwach.

Żelazo jest pierwiastkiem przejściowym o cechach metalicznych. W przyrodzie występuje w postaci tlenków, wodorotlenków, siarczków i krzemianów. Żelazo ulega przemianom alotropowym. Od temperatury pokojowej do 910 °C występuje w odmiana Fe α , o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej RPC (A2). W zakresie temperatur 910 – 1390 °C trwała jest struktura odmiana Fe γ o strukturze regularnej ściennie centrowanej RSC (A1). W temperaturze 1390 °C następuje powtórna przemiana do struktury RPC, która jest trwała do temperatury topnienia 1536 1390 °C (rys. 10.1). W niektórych źródłach literaturowych wysokotemperaturowa odmiana żelaza o strukturze RPC (pow. 1390 °C) nazywana jest Fe δ . Jednak ciągłość zmiany parametrów sieci krystalicznej w funkcji temperatury (rys. 10.1b) oraz taka sama struktura jak Fe α nie upoważniają do takiego określenia. Pod wysokim ciśnieniem 10,79 GPa tworzy się jeszcze odmiana alotropowa Fe ϵ , o sieci heksagonalnej zwartej HZ (A3) (rys. 9.2).

Do temperatury 768 °C żelazo jest ferromagnetyczne, a powyżej tej temperatury paramagnetyczne.



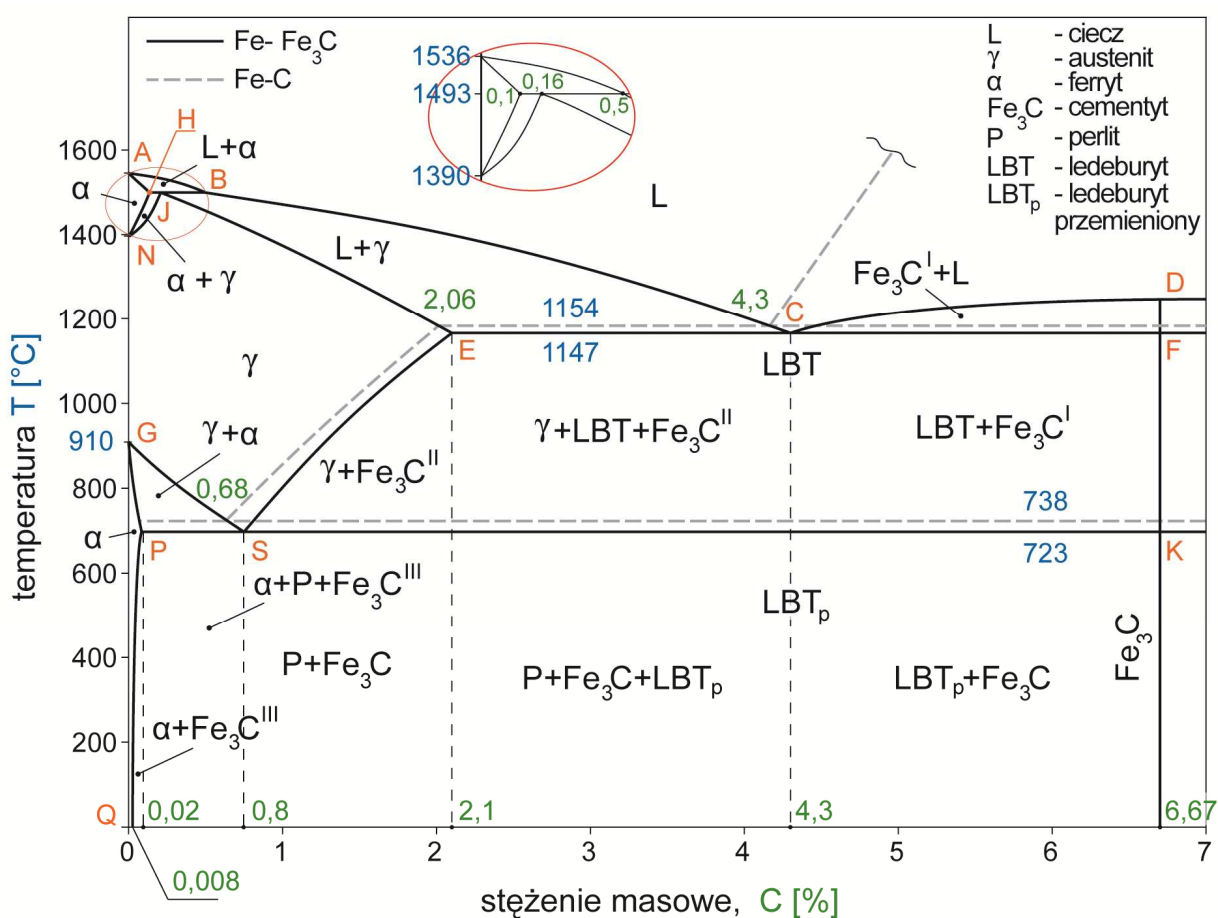
Rysunek 10.1. Przemiany alotropowe w żelazie, a) zmiana typu sieci krystalicznej, b) zmiana parametru sieci krystalicznej

Węgiel – pierwiastek chemiczny o symbolu C, o liczbie atomowej 6, należy do grupy 14 układu okresowego i jest niemetałem. Węgiel może rozpuszczać się w żelazie tworząc roztwór stały, może też występować w formie wolnej, jako grafit lub związanej w postaci węgla żelaza Fe₃C. Grafit

stanowi odmianę alotropową węgla o strukturze heksagonalnej A9, a węglík żelaza jest fazą międzymetaliczną międzywęzłową o strukturze złożonej rombowej.

10.1. Punkty i temperatury charakterystyczne układu Fe-Fe₃C

Układem równowagowym Fe-C jest wykres żelazo grafit (linie przerywane na rys. 10.2). Jednak w rzeczywistych warunkach krzepnięcia stopów w tym układzie przemiany fazowe przebiegają wg wykresu metastabilnego żelazo cementyt. Dlatego też ten układ będzie przedmiotem rozpatrywania w niniejszym rozdziale. Układ ten jest przedstawiany do zawartości węgla 6,67%, odpowiadający składowi węglika żelaza Fe₃C, gdyż tylko stopy w tym zakresie mają znaczenie techniczne.



Rysunek 10.2. Układ równowagi żelazo węgiel i żelazo grafit – linie przerywane

W tabelicy 10.1 zestawiono temperatury oraz zawartość węgla w punktach charakterystycznych układu żelazo cementyt.

Tablica 10.1. Temperatury oraz zawartość węgla w punktach charakterystycznych układu żelazo cementyt

	Punkt charakterystyczny									
	A	B	H	J	N	E	C	G	P	S
Temperatura, [°C]	1536	1493	1493	1493	1390	1147	1147	910	723	723
Zawartość C, [% wag.]	0,00	0,51	0,10	0,16	0,00	2,06	4,30	0,00	0,02	0,80
Zawartość C, [% at.]	0,00	2,33	0,46	0,74	0,00	8,91	17,28	0,00	0,095	3,61

Wśród najważniejszych punktów układu żelazo cementyt należy wymienić:

1. A - temperatura topnienia żelaza -1536 °C.
2. Punkty przemian alotropowych żelaza:
 - N – przemiana $Fe\gamma \leftrightarrow Fe\alpha$ – 1390 °C,
 - G – przemiana $Fe\alpha \leftrightarrow Fe\gamma$ – 910 °C.
3. J – punkt perytektyczny – 1493 °C - odpowiadający zawartości węgla 0,16%. Podczas chłodzenia następuje utworzenie roztworu z roztworu stałego węgla w $Fe\alpha$ i roztworu ciekłego L roztworu stałego węgla w $Fe\gamma$.
4. C - punkt eutektyczny - 1147 °C, odpowiadający zawartości węgla 4,3%. Podczas chłodzenia następuje utworzenie z cieczy L roztworu stałego węgla w $Fe\gamma$ i Fe_3C .
5. S - punkt eutektoidalny - 723 °C, odpowiadający zawartości węgla 0,8%. Podczas chłodzenia następuje utworzenie z cieczy L i $Fe\gamma$ mieszaniny eutektoidalnej $Fe\alpha$ i Fe_3C .

10.2. Fazy i składniki strukturalne w układzie Fe-Fe₃C

W układzie równowagi żelazo cementyt występują cztery fazy: roztwór ciekły i trzy fazy stałe – ferryt, austenit i cementyt (Fe_3C).

Ferryt jest międzywęzłowym roztworem stałym węgla w $Fe\alpha$ o strukturze RPC. Jest on stabilny w zakresie temperatur od pokojowej do 910 °C oraz 1390 – 1534 °C. Ze względu na małe luki w sieci krystalicznej rozpuszczalność węgla w $Fe\alpha$ jest niewielka i w niskotemperaturowej odmianie waha się od 0,008% w temperaturze pokojowej do 2,1% w temperaturze eutektoidalnej 723 °C. W odmianie wysokotemperaturowej zaś od 0% w temperaturze 1390 °C do 0,1% w temperaturze 1493 °C. Ze względu na małą zawartość węgla ferryt jest fazą miękką i plastyczną.

Austenit jest międzywęzłowym roztworem stałym węgla w $Fe\gamma$ o strukturze RSC. Austenit jest stabilny w zakresie temperatur 723 – 1493 °C. Ze względu na większe luki w sieci RSC niż w RPC rozpuszczalność węgla w $Fe\gamma$ jest większa niż w $Fe\alpha$ i dochodzi do 2,1% w temperaturze eutektycznej 1147 °C. Poniżej temperatury 723 °C austenit ulega rozpadowi eutektoidalnemu na mieszaninę ferrytu i cementytu. Ze względu na większą zawartość węgla austenit i jest twardszy niż ferryt, jednocześnie odznacza się znaczną ciągliwością. Podczas obróbki skrawaniem ulega znacznemu umocnieniu zgniotem, co pogarsza jego obrabialność.

Cementyt, węglík żelaza, jest międzywęzłową fazą międzymetaliczną o zawartości węgla 6,67%. Jest on materiałem twardym i kruchym, posiada strukturę krystaliczną rombowa, jego

twierdź to około 65 HRC (800 HB). Posiada liczne wiązania metaliczne, co sprawia, że posiada własności metaliczne. Charakteryzuje się także wysoką odpornością chemiczną.

Wymienione wcześniej, występujące w stanie stałym, składniki fazowe układu żelazo-cementyt mogą tworzyć samodzielnie strukturę stopu lub wchodzić w skład składników strukturalnych, które charakteryzują się określoną morfologią.

Biorąc pod uwagę właściwości morfologiczne rozróżniamy zatem *cementyt pierwotny*, krystalizujący bezpośrednio z cieczy i występujący głównie w postaci dużych igieł.

Inną odmianą morfologiczną jest *cementyt wtórny*, wydzielający się z austenitu, w zakresie temperatur 1147 – 723 °C, w wyniku zmniejszającej się rozpuszczalności węgla w tej fazie. Ma on zwykle morfologię siatki na granicach ziaren austenitu.

Cementyt trzeciorzędowy wydziela się z ferrytu na skutek zmniejszającej się rozpuszczalności węgla w zakresie temperatur 723 °C aż do temperatury pokojowej. Ma on zwykle morfologię sferoidalnych lub płytkowych wydzieleni w granicach ziaren ferrytu.

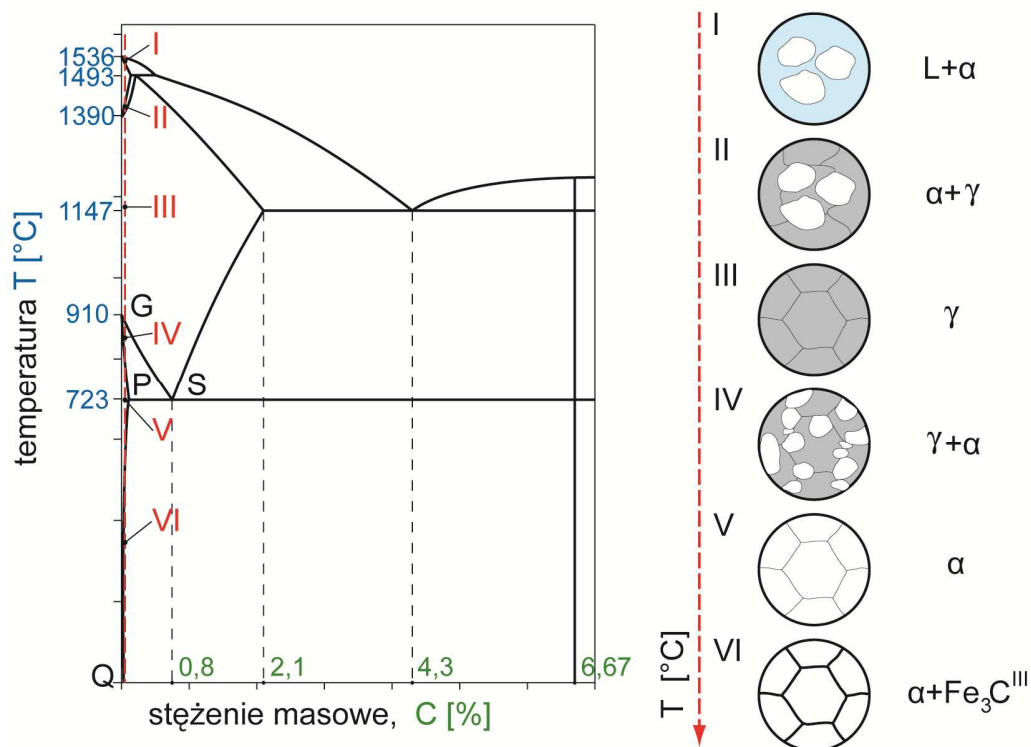
Kolejnym składnikiem strukturalnym jest *perlit*, będący mieszaniną eutektoidalną nasyconego ferrytu i cementytu. Perlit tworzy się z austenitu w temperaturze 723 °C, przy zawartości węgla 0,8%, ma budowę płytkową i odznacza się dobrą wytrzymałością. Powstawanie perlitu ma charakter przemiany dyfuzyjnej. Proces musi przebiegać odpowiednio wolno, aby umożliwić dyfuzję węgla. Przebiega ona przez zarodkowanie i wzrost ziaren ferrytu i cementytu. Twardość perlitu zawiera się w zakresie 180 – 280 HB.

Mieszanina eutektyczna nasyconego austenitu i cementytu, powstająca przy 4,3% węgla, w temperaturze 1147 °C nazywana jest *ledeburytem*. Podczas chłodzenia ledeburyt jest stabilny do temperatury 723°C, poniżej której rozpada się austenit. Ledeburyt przechodzi wtedy w *ledeburyt przemieniony*. Pierwotnie występujący w niej cementyt, zachowuje swą postać, a austenit rozpada się na mieszaninę ferrytu i cementytu.

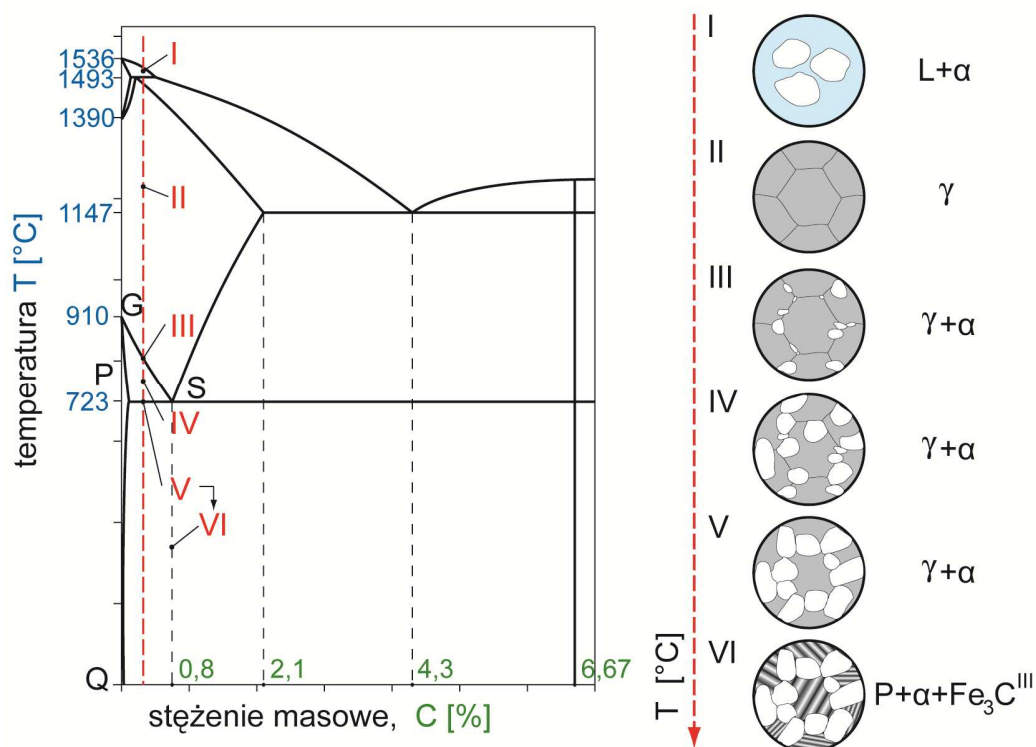
Prześledźmy teraz krystalizację wybranych stopów w układzie Fe-Fe₃C. Stopy zawierające do 0,008% C to praktycznie czyste żelazo, o niewielkim zastosowaniu jako materiał konstrukcyjny.

Stopy zawierające do 0,02% C są nazywane są często żelazem technicznym. Ich krzepnięcie rozpoczyna się krystalizacją ferrytu z roztworu ciekłego (rys. 10.3). Następnie, w wyniku reakcji perytektycznej, w temp. 1493 °C, z roztworu ciekłego i ferrytu powstaje austenit. Po obniżeniu temperatury do linii GS z austenitu zaczyna krystalizować ferryt. Krystalizacja ferrytu kończy się po przekroczeniu linii GP. Dalsze obniżanie temperatury ferrytu skutkuje wydzielaniem się z niego węgla w postaci cementytu trzeciorzędowego, na skutek obniżania rozpuszczalności tego pierwiastka wzdłuż linii PQ. *Budowa fazowa stopów do 0,02% ma zatem postać ferrytu z wydzieleniami cementytu trzeciorzędowego* (rys. 10.3).

Stopy zawierające od 0,02 do 0,8% C są stopami podeutektycznymi (rys.10.4). Krystalizują one w taki sam sposób i mają jednakową budowę fazową, różniącą się jedynie udziałem poszczególnych faz. Ich krzepnięcie rozpoczyna się krystalizacją ferrytu z roztworu ciekłego, a następnie perytektyczną krystalizacją austenitu z roztworu ciekłego i ferrytu w temp. 1493 °C. Po schłodzeniu austenitu do linii GS rozpoczyna się krystalizacja ferrytu. Austenit zmienia swój skład po linii GS a ferryt po linii GP.

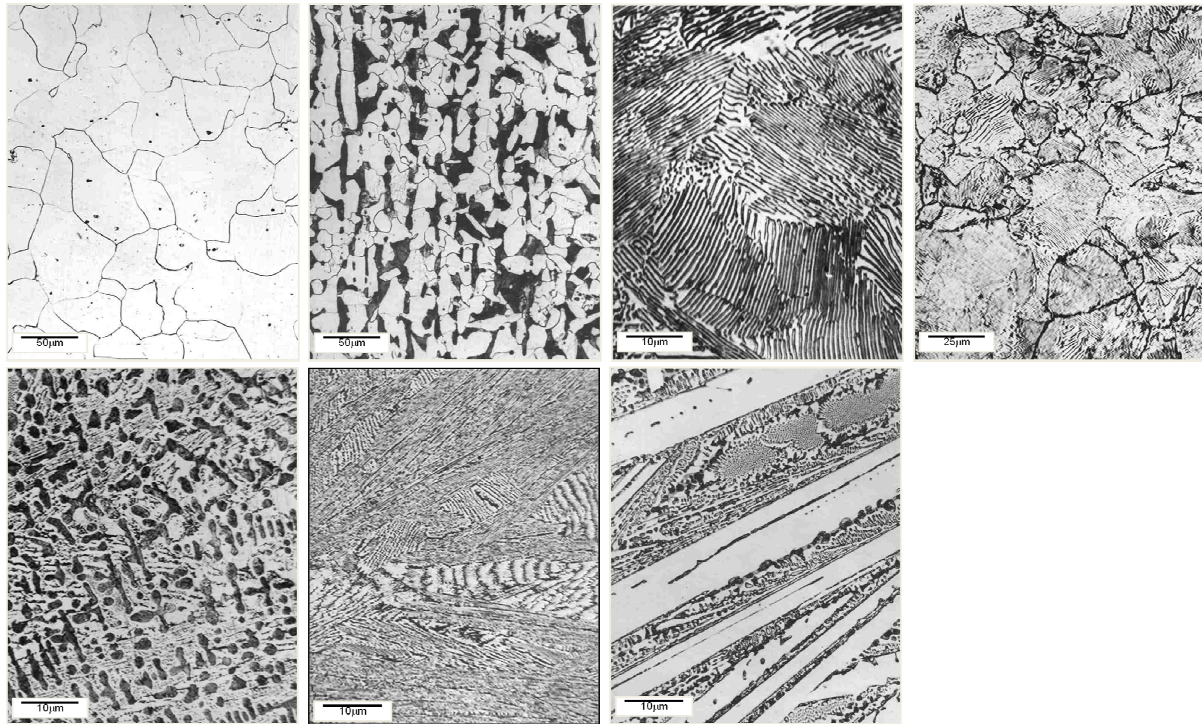


Rysunek 10.3. Krystalizacja stopów o zawartości węgla do 0,02%



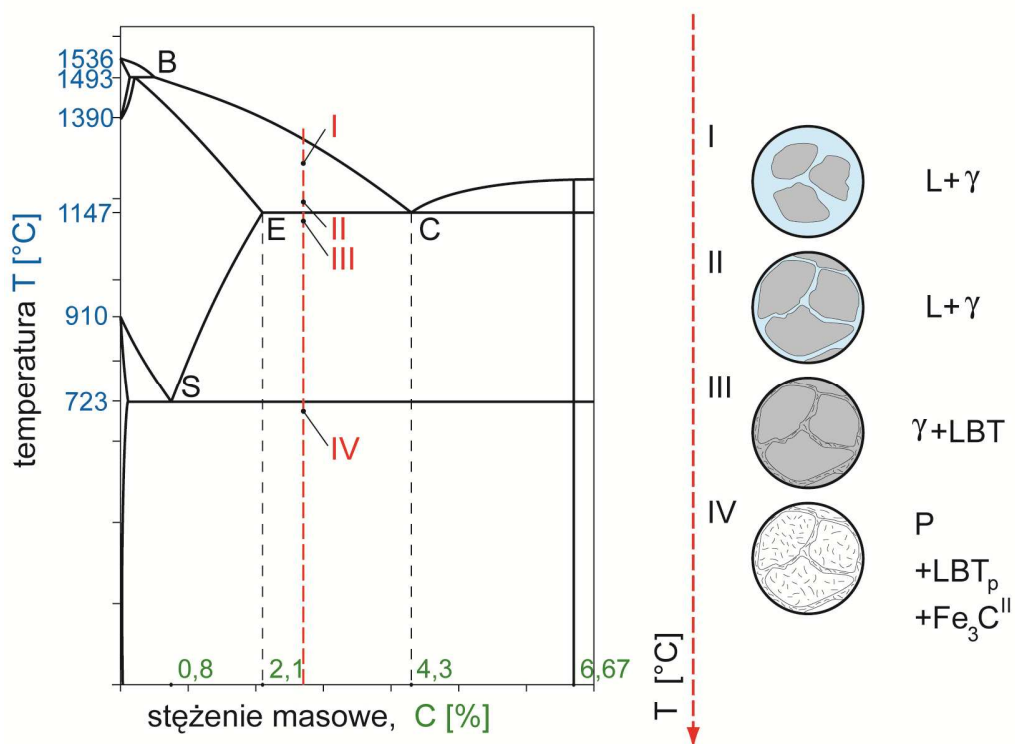
Rysunek 10.4. Krystalizacja stopów podutektoidalnych

Typowe struktury występujące w układzie żelazo cementyt przedstawiono na rys. 10.6.

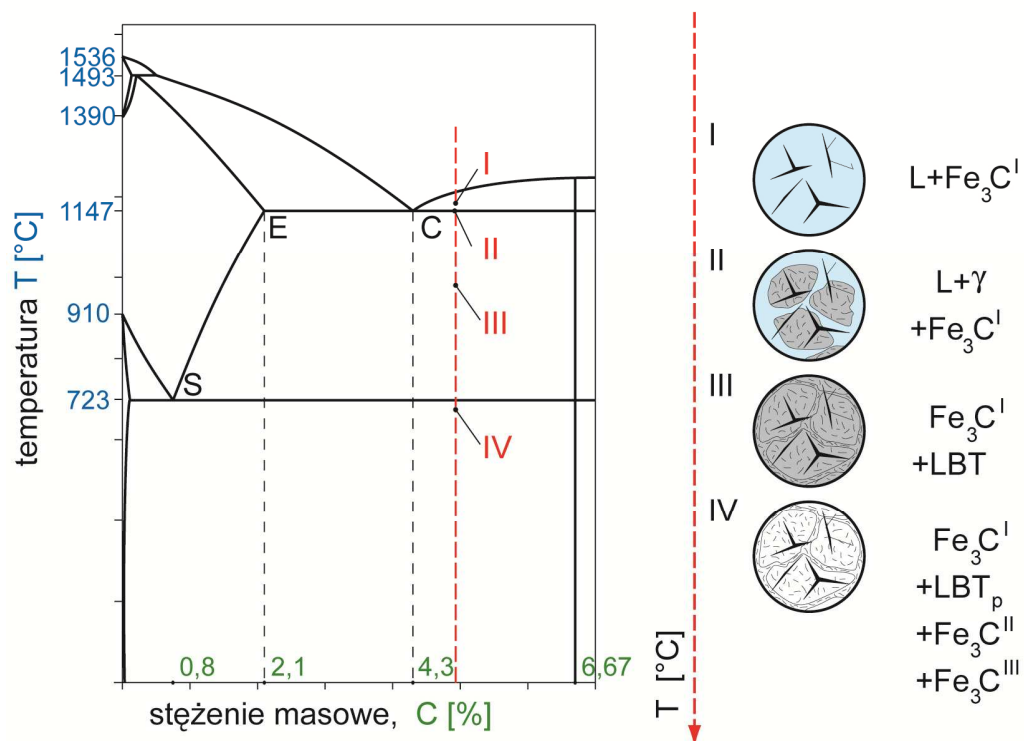


Rysunek 10.6. Typowe struktury występujące w układzie żelazo cementyt, a) ferryt, b) stop podeutektoidalny, struktura ferrytyczno – perlityczna – 0,4% C, c) stop eutektoidalny, struktura perlitu – 0,8% C, d) stop nadeutektoidalny, struktura ferrytu z siatką cementytu drugorzędowego -1,05% C, e) stop podeutektyczny, dendryty perlitu na tle ledeburytu przemienionego, f) stop eutektyczny, ledeburyt przemieniony – 4,3% C, g) stop nadeutektyczny, jasne igły cementytu I rzędowego na tle ledeburytu przemienionego

Stopy o zawartości węgla od 2,06 do 4,3% są stopami *podeutektycznymi*. Krzepnięcie tej grupy stopów rozpoczyna się na linii BC krystalizacją austenitu (rys. 10.2). Ciecz ubożeje w żelazo i jej skład przesuwają się po linii BC do punktu C, w którym następuje eutektyczna krystalizacja mieszaniny austenitu i cementytu, tworząc ledeburyt. W trakcie dalszego chłodzenia z austenitu, zmieniającego skład wzdłuż linii ES, wydziela się cementyt drugorzędowy, aż do osiągnięcia przez austenit zawartości węgla 0,8%, w punkcie eutektoidalnym S. Następuje wtedy rozpad austenitu na ferryt i cementyt (perlit). Powstaje ledeburyt przemieniony. W temperaturze pokojowej budowa fazowa stopów *podeutektycznych* składa się z perlitu, cementytu II rzędowego oraz ledeburytu przemienionego.



Rysunek 10.7. Krystalizacja stopów podeutektycznych



Rysunek 10.8. Krystalizacja stopów nadeutektycznych

Stopy o zawartości węgla od 4,3 do 6,67% są stopami *nadeutektycznymi* (rys. 10.8). Krzepnięcie cieczy rozpoczyna się utworzeniem dużych, pierwotnych kryształów cementytu pierwszorzędowego. Następnie, ubożąc w węgiel ciecz, osiągając punkt eutektyczny C, ulega eutektycznemu rozpadowi na mieszaninę austenitu i cementytu, tworząc ledeburyt. W trakcie dalszego chłodzenia z austenitu wydziela się cementyt drugorzędowy aż do osiągnięcia przez austenit zawartości węgla 0,8%, w punkcie eutektoidalnym S. Następuje wtedy rozpad austenitu na ferryt i cementyt (perlit). Strukturę taką nazywamy ledeburytem przemienionym. Przy dalszym chłodzeniu z ferrytu wydziela się cementyt trzeciorzędowy. *Budowa fazowa stopu nadeutektycznego jest bardzo charakterystyczna i składa się z dużych ziaren pierwotnego cementytu na tle ledeburytu przemienionego, z dodatkiem cementytu II i III rzędowego.*

10.3. Techniczne stopy żelaza

Stopy żelaza z węglem mają ogromne znaczenie w technice. Podział ich wiąże się z zawartością węgla.

1. Stopy o zawartości węgla do 0,008% (praktycznie do 0,05% C) określane są mianem żelaza technicznego.
2. Stopy o zawartości 0,008 do 2% C (praktycznie 0,05 – 1,5% C), w stanie po odlaniu zwane są staliwami.

Stopy żelaza z węglem, zawierające od 0,008 – 2% węgla, przerobione plastycznie na gorąco nazywamy stalami.

Stale węglowe (bez celowo wprowadzanych dodatków stopowych) mają zwykle pewne ilości domieszek w postaci manganu, krzemu oraz zanieczyszczeń - fosforu i siarki. Te dwa ostatnie pierwiastki wpływają niekorzystnie na właściwości stali, a ich łączna zawartość nie powinna przekraczać 0,1%.

Pod względem zawartości węgla stale można podzielić na:

- niskowęglowe – do 0,25% C,
- średniowęglowe – do 0,3 – 0,6% C,
- wysokowęglowe – do 0,7 – 1,9% C.

Zawartość węgla w stali wpływa na jej właściwości mechaniczne. Wzrost zawartości węgla powoduje wzrost twardości i kruchości oraz obniżenie plastyczności. Stale niskowęglowe są miękkie i często stosowana jest do nich obróbka cieplno-chemiczna w postaci nawęglania (wzbogacania w węgiel warstwy wierzchniej) w celu polepszenia wytrzymałości na ścieranie i twardości powierzchniowej, przy zachowaniu ciągłego rdzenia. Stale wysokowęglowe, ze względu na dużą twardość (szczególnie po hartowaniu) stosowane są często do wyroby narzędzi do pracy na zimno.

3. Stopy o zawartości węgla w zakresie od 2 do 6,67% (praktycznie 2 – 5% C) nazywamy żeliwami białymi. Żeliwa białe mają, ze względu na dużą twardość i kruchość niewielkie zastosowanie w technice. Właściwości te wynikają ze znacznej zawartości twardego i kruchego cementytu. Większe zastosowanie mają żeliwa szare, w których węgiel występuje głównie w postaci grafitu, a ilość cementytu jest nie większa niż 0,8%. Żeliwa szare, w zależności od zawartości węgla, mają podstawę metaliczną o strukturze ferrytycznej (mała zawartość węgla w postaci

cementytu), ferrytyczno-perlitycznej (zawartość węgla w postaci cementyt mniejsza niż 0,8%), lub perlityczną (udział cementyt 0,8%).

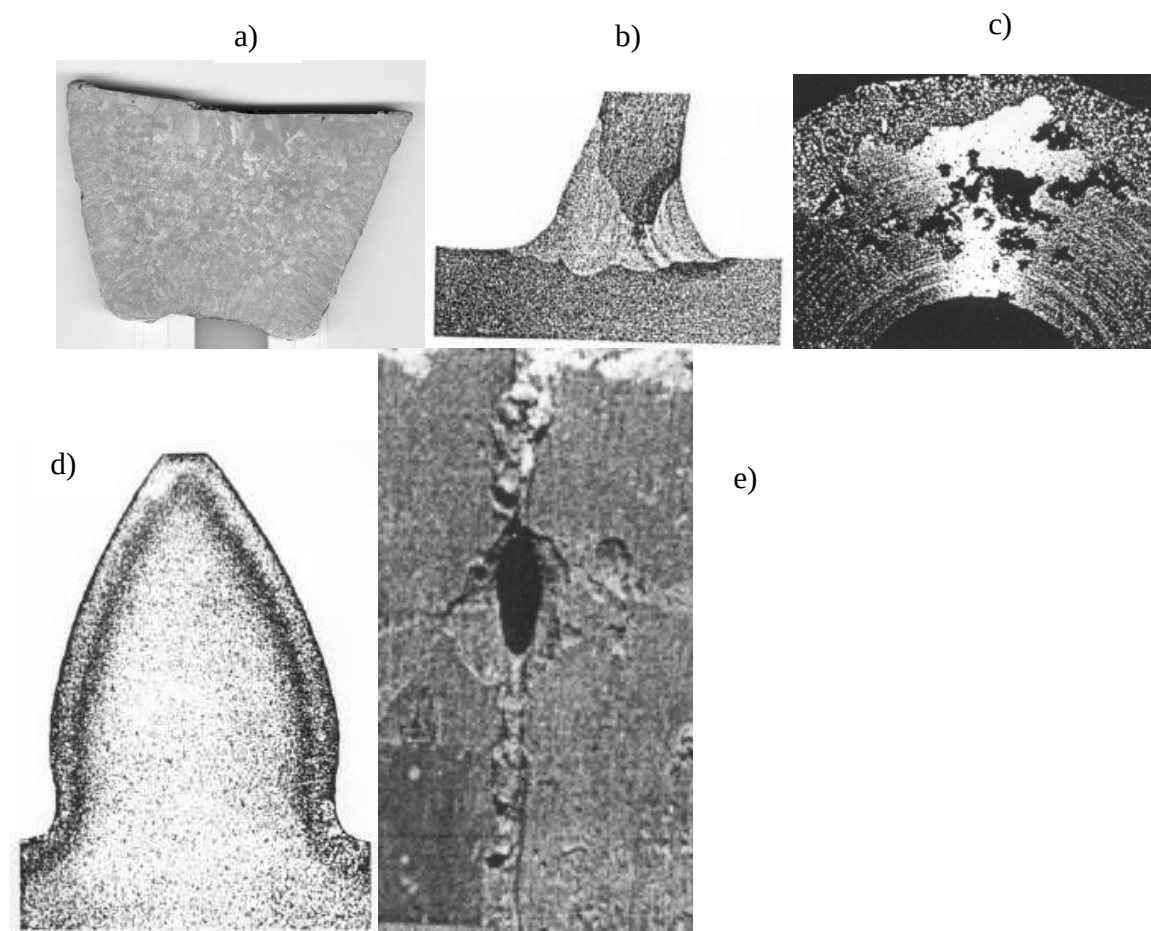
Żeliwa mają dobre właściwości tłumienia drgań, a ze względu na zawartość grafitu wykazują mały współczynnik tarcia. Żeliwa stosowane są zatem często na łoża obrabiarek, na panewki łożysk ślizgowych i szereg innych wyrobów. Elementy żeliwne wytwarza się metodą odlewania ciekłego stopu do form piaskowych.

11. Metody ujawniania mikro i makrostruktury

Pomimo rozwoju mikroskopii elektronowej, mikroskopii sił atomowych i szeregu innych technik badań struktury i mikrostruktury metalografia stanowi ciągle ważne narzędzie do oceny jakości wyrobów, ich mikrostruktury, wad, historii cieplnej, a nawet składu chemicznego. Szczególne znaczenia ma w szybkich i tanich badaniach przemysłowych i laboratoryjnych. Obserwacje mikrostruktury możemy podzielić na makroskopowe i mikroskopowe.

11.1. Badania makroskopowe

Mianem badań makroskopowych określa się obserwacje powierzchni wyrobów bez zastosowania mikroskopów, jedynie okiem nieuzbrojonym lub z pomocą lupy.



Rysunek 11.1. Przykłady próbek do badań makroskopowych. Morfologia ziaren w odlewie aluminiowym a), połączenie spawane b), zażuzlenie w odlewie c), zahartowany ząb koła zębatego d), korozja wżerowa e)

Badania makroskopowe służą głównie do identyfikacji wad materiałowych w postaci niejednorodności mikrostruktury, wtrąceń niemetalicznych, zanieczyszczeń, jam skurczowych, porów, pęknięć, rozwarstwień, zawalcowań, oceny warstw powierzchniowych odwęglonych, hartowanych dyfuzyjnych, typu przełomu itp.

Próbki do badań makroskopowych wykonuje się przez przecięcie elementu, wyszlifowanie go oraz, w niektórych przypadkach wytrawienie właściwym odczynnikiem.

Na rys. 11.1 pokazano przykłady elementów podlegających badaniom makroskopowym. Możemy tu obserwować układ ziaren we wlewkach aluminiowych (rys. 11.1a), w którym rozróżniamy ziarna zamrożone na brzegach, ziarna równoosiowe, w środku wlewka oraz ziarna kolumnowe, w górnej jego części. Na rys. 11.1b pokazano przekrój połączenia spawanego. Można tu ocenić prawidłowość wykonanej spoiny, obszary prawidłowego przetopienia, ewentualne wady. Rys. 11.1c obrazuje element odlewany. Widoczne są nieprawidłowości mikrostruktury wynikające z zażuzlenia osnowy metalicznej, pogarszające właściwości wyrobu. Makrostruktura na rys. 11.1d pokazuje strefę zahartowaną na powierzchni zęba koła zębatego. Można ocenić jednorodność oraz grubość warstwy martenzytu. Ostatnia z przedstawionych makrostruktur ujawnia efekt korozji wżerowej, przejawiający się w powstaniu jamy wżerowej oraz pęknięć.

7.2. Badania mikroskopowe

Badania mikroskopowe możemy podzielić na jakościowe – określające elementy mikrostruktury bez ich ilościowej oceny oraz ilościowe, gdy oprócz rodzaju faz, ich morfologii itp. możemy określić udziały poszczególnych elementów w postaci procentowej.

Obserwacje mikroskopowe można prowadzić na wielu poziomach. Podczas, gdy mikroskopia optyczna (światłna) umożliwia powiększenia od kilkudziesięciu do kilkuset razy to mikroskopia elektronowa pozwala, z dobrą rozdzielczością, prowadzić obserwacje przy powiększeniach do kilkuset tysięcy razy. W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną jedynie podstawy mikroskopii optycznej, gdyż mikroskopia elektronowa wykracza poza zakres tego opracowania.

Zastosowanie mikroskopu optycznego umożliwia obserwacje i badania takich elementów mikrostruktury jak kształt i wielkość ziaren, rozkład faz, wtrącenia niemetaliczne, warstwy powierzchniowe oraz ocenę historii technologicznej (odlewanie, przeróbka plastyczna, obróbka cieplna).

Do obserwacji próbek służy mikroskop metalograficzny (rys. 11.2). Od mikroskopu biologicznego różni się on tym, że obserwuje się obraz w świetle odbitym, ponieważ *zgląd metalograficzny* (próbka) jest nieprzezroczysty dla światła widzialnego.

Mikroskop metalograficzny pokazano na rys. 11.2. Źródłem światła w mikroskopie optycznym jest silna żarówka halogenowa (1), od której światło kierowane jest przez układ soczewek zwany kondensorem (nie widoczny na rysunku) na *zgląd* umieszczony na stoliku przedmiotowym (2). Pod stolikiem znajduje się głowica rewolwerowa z zestawem wymiennych obiektywów (3). Odbite od *zglądu* światło biegnie przez obiektyw i układ optyczny do okularu (4). Ogniskowanie obrazu dokonuje się za pomocą mechanizmu ogniskującego (makro i mikro) (5). Możliwe jest podłączenie aparatu cyfrowego w celu rejestracji obrazów (6).



Rysunek 11.2. Budowa mikroskopu metalograficznego

Mikroskop optyczny posiada pewne charakterystyczne wielkości, które określają jego zakres użytkowy. Istotnym parametrem jest *apertura* A

$$A = n \sin \frac{\beta}{2} \quad (11.1)$$

gdzie β – kąt rozwarcia obiektywu, n – współczynnik załamania światła.

Biorąc dla światła widzialnego $n=1$ oraz przyjmując $\beta = 150^\circ$, otrzymujemy $A = 0,95$.

Apertura jest przydatnym parametrem do określenia innych, ważnych, użytkowych parametrów. Jednym z nich jest zdolność rozdzielcza d , która określana jest jako najmniejsza odległość między dwoma punktami lub liniami które są rozróżniane jako oddzielne

$$d = \frac{\lambda}{A} \quad (11.2)$$

gdzie λ – długość fali światła widzialnego, która wynosi $0,55 \mu\text{m}$, co dla $A=0,95$ daje wartość zdolności rozdzielczej równa $0,6 \mu\text{m}$. Oznacza to, że elementy mikrostruktury mniejsze niż $0,6 \mu\text{m}$ nie będą widoczne jako indywidualne. Jest to poważne ograniczenie mikroskopii optycznej, w stosunku do elektronowej mikroskopii skaningowej.

Kolejnym ważnym parametrem użytkowym jest głębina ostrości T , która określa zakres widzenia ostrych obrazów w kierunku prostopadłym do powierzchni zglądu.

$$T = \frac{d}{A} \quad (11.3)$$

Przyjmując uzyskane wcześniej wartości, $d=0,6 \mu\text{m}$ i $A=0,95$ otrzymujemy $T = 0,6 \mu\text{m}$. Jest to mała wartość, co w konsekwencji oznacza, że dobrze widoczne są tylko elementy mikrostruktury leżące na powierzchni zglądu. Jest to poważne ograniczenie mikroskopu optycznego. Również i ten problem, z powodzeniem, rozwiązuje elektronowa mikroskopia skaningowa.

Całkowite powiększenie mikroskopu P jest iloczynem powiększenia obiektywu i okularu.

$$P = P_{\text{obiektywu}} \cdot P_{\text{okularu}} \quad (11.4)$$

Zmianę powiększenia realizuje się przez zmianę obiektywu i okularu, przy czym okular dobiera się do obiektywu, bowiem o szczegółach obrazu decyduje zdolność rozdzielcza obiektywu, a okular jedynie powiększa obraz.

Przy normalnej przy mikroskopu obserwuje się obraz w jasnym polu. Dla uzyskania szczegółów niewidocznych w polu jasnym można prowadzić obserwacje w ciemnym polu widzenia. Otrzymany w ten sposób obraz jest jak negatywem obrazu w polu jasnym. Przy tym sposobie oświetlacz kieruje promienie ukośnie poza obiektywem, do obiektywu trafiają tylko promienie odbite, te, które na swej drodze spotkały szczegóły rozpraszające światło, jak granice ziaren, wydzieleń, wtrąceń, rysy itp. Inne płaszczyzny dają obraz ciemniejszy. Środkowa część cylindrycznej wiązki promieni jest przysłonięta kołową przesłoną. Wiązka promieni po odbiciu od pierścieniowego zwierciadła biegnie poza obiektywem, załamuje się w zwierciadle parabolicznym i pada skośnie na powierzchnię zglądu.

Przygotowanie zglądu metalograficznego wykonuje się przez wycinanie odpowiedniego elementu, szlifowanie, polerowanie oraz trawienie.

Jeśli element jest duży należy wyciąć z niego reprezentatywną próbkę. Trzeba przy tym zwrócić uwagę, aby proces wycinania nie zmienił struktury materiału i przez to nie wpłynął na proces obserwacji. Większą próbkę można przygotowywać bezpośrednio, zaś małe elementy poddaje się *inkludowaniu*. W tym celu stosuje się pierścien z tworzywa sztucznego, zwykle o średnicy 20-30 mm, w którym umieszcza się próbkę, a następnie zalewa żywicą epoksydową (rys. 11.3). Do obserwacji cienkich warstw stosować można zglądy skośne. Tak przygotowany preparat poddaje się szlifowaniu.



Rysunek 11.3. Zgląd metalograficzny z zainkludowaną próbką

Szlifowanie prowadzi się na szlifierkach metalograficznych, na mokro, na papierach ściernych o różnej wielkości ziaren, szlifując najpierw na papierach o większej granulacji, a następnie o coraz drobniejszej.

Kolejną operacją jest polerowanie. Celem tej części przygotowania zglądu jest uzyskanie lustrzanej powierzchni, bez rys pozostałych po szlifowaniu. Polerowanie może być mechaniczne lub elektrolityczne. Polerowanie mechaniczne prowadzone jest na polerkach metalograficznych pokrytych filcem lub skórą, a środkiem polerskim jest zawiesina tlenku glinu lub pasty poleskie na bazie proszków diamentowych, o różnej wielkości cząstek ściernych. Polerowanie elektrolityczne polega na rozpuszczaniu anodowym nierówności powierzchni w odpowiednich elektrolitach, dobranych do typu stopu. Zaletą tej metody jest uzyskanie gładkiej powierzchni, wolnej od rys i zgniotu powierzchniowego. Wypolerowana powierzchnia próbki nie ujawnia granic ziaren, ale można na niej obserwować wtrącenia niemetaliczne, np. wydzielania grafitu w żeliwie.

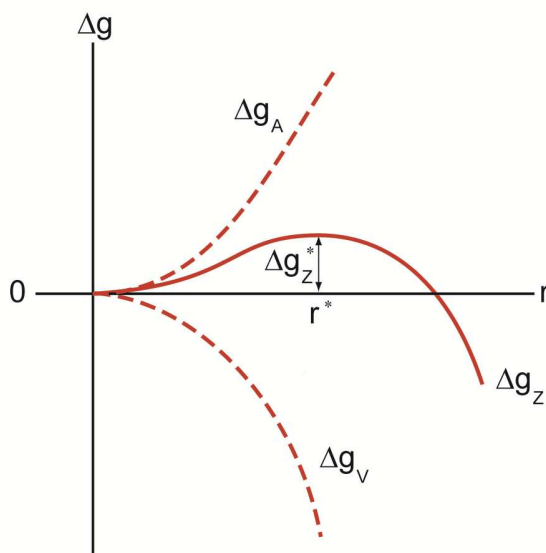
Dla ujawnienia mikrostruktury powierzchnia zglądu musi zostać wytrawiona. W tym celu zwilża się ją odpowiednim odczynnikiem, zależnym od rodzaju stopu, następnie myje wodą i suszy. Odczynnik, zwykle będący roztworem jakiegoś kwasu, wywołuje kontrolowaną korozję powierzchni, na którą podatne są głównie granice ziaren, ze względu na ich podwyższoną energię.

12. Krystalizacja z fazy ciekłej i stałej

12.1. Zarodkowanie homogeniczne

Warunkiem samorzutnego zachodzenia procesu jest obniżenie entalpii swobodnej układu G . Oznacza to, że w danych warunkach temperatury i ciśnienia stabilna jest faza o najniższej wartości G (por. rozdz. 6). Zarodkowanie homogeniczne (jednorodne) występuje stosunkowo rzadko. Przyjmuje się, że ciecz i powstająca z niej faza stała są całkowicie jednorodne i zarodek może utworzyć się w dowolnym miejscu w cieczy, jeżeli osiągnie wielkość krytyczną. W ciekłym stopie, w wyniku powstawania zespołów bliskiego uporządkowania, tworzą się *zarodki krystalizacji*. Te z nich, które mają promień większy krytycznego mogą się rozrastać, gdy są mniejsze od tego wymiaru ulegną rozpuszczeniu. Wymagane jest zatem powstanie zarodka o określonej wielkości, na którą wpływa głównie przechłodzenie. Gdy obniżamy temperaturę ciekłego stopu poniżej temperatury krystalizacji faza ciekła staje się niestabilna i pojawia się pewna objętość fazy stałej o niższej wartości G , co sprzyja rozrostowi zarodka. Jednocześnie powstały kryształ ma powierzchnię, która podwyższa energię. Suma obu wpływów decyduje o tym czy zarodek może się rozrastać, czy też musi się rozpuścić. Na rys. 12.1 pokazano zależność entalpii swobodnej zarodkowania homogenicznego Δg , które jest różnicą entalpii swobodnej fazy stałej i ciekłej od promienia zarodka r . Na entalpię swobodną zarodkowania homogenicznego Δg , odniesioną tu do jednostki objętości, wpływa obniżenie jej wartości, spowodowane powstaniem pewnej objętości fazy stałej $-\Delta g_V$ oraz jej podwyższenie wywołane utworzeniem powierzchni rozdziału $+\Delta g_A$

$$\Delta g = -\Delta g_V + \Delta g_A . \quad (12.1)$$



Rysunek 12.1. Zależność entalpii swobodnej zarodkowania od wielkości zarodka

Suma obu wkładów ma postać paraboli wykazującej maksimum dla wartości entalpii swobodnej Δg_z^* , dla promienia krytycznego r^* . Zarodki o promieniu mniejszym od krytycznego ulegną rozpuszczeniu.

Zakładając, że $\Delta g_v = V\Delta g$, przyjmując kulisty kształt zarodka oraz wstawiając zależności na objętość i powierzchnię kuli, i wprowadzając napięcie powierzchniowe σ równanie 12.1 przybiera postać

$$\Delta g_z = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta g + 4\pi r^2 \sigma \quad (12.2)$$

Krytyczny promień zarodka można wyznaczyć licząc pochodną Δg_z względem promienia zarodka oraz przyrównując ją do zera

$$-4\pi r^2 \Delta g + 8\pi r \sigma = 0, \quad (12.3)$$

skąd otrzymujemy

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G} \quad (12.4)$$

Podstawiając zależność 12.4 do wzoru 12.2 otrzymamy

$$\Delta g_z = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g)^2}. \quad (12.5)$$

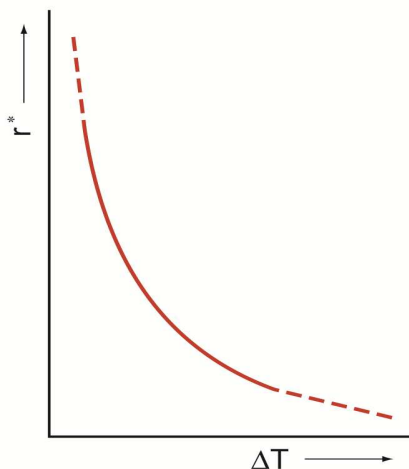
Zależność (12.4) jest stosunkowo mało czytelna, dlatego lepiej promień krytyczny wyrazić w funkcji przechłodzenia $\Delta T = T_c - T$

$$r^* = \frac{2\sigma \cdot T_c}{\Delta h \cdot \Delta T}, \quad (12.6)$$

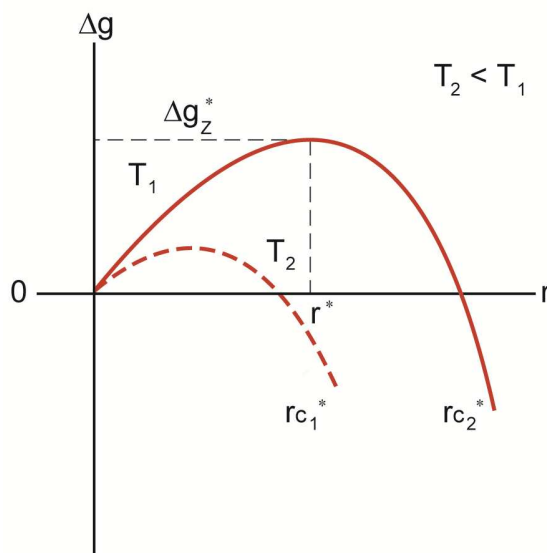
gdzie T_c temperatura krystalizacji, a Δh ciepło krystalizacji.

Z zależności 12.6 wynika ważny fakt, że wielkość zarodka krytycznego jest odwrotnie proporcjonalna do przechłodzenia. Inaczej, im większe przechłodzenie tym mniejszy zarodek krytyczny. W temperaturze topnienia promień zarodka dąży do nieskończoności. Zależność 12.6 przedstawiono graficznie na rys. 12.2.

Wzrost przechłodzenia wywołuje także obniżenie entalpii swobodnej tworzenia zarodka (rys. 12.2). Dzieje się tak dlatego, że napięcie powierzchniowe jest praktycznie niezależne od przechłodzenia.



Rysunek 12.2. Zależność promienia krytycznego zarodka od przechłodzenia



Rysunek 12.3. Przebieg entalpii swobodnej zarodkowania w funkcji promienia zarodka dla przechłodzenia do dwóch temperatur T_1 i T_2

Ponieważ ze wzrostem stopnia przechłodzenia maleje promień krytyczny zarodka oraz entalpia swobodna tworzenia zarodka zatem wymagane są mniejsze fluktuacje, które można identyfikować z wielkością zgrupowań atomów zdolnych do wzrostu. Jednocześnie rośnie liczba fluktuacji. Obserwacja ta ma duże znaczenie praktyczne, gdyż wskazuje, że szybkie chłodzenie cieczy prowadzi do dużej częstości zarodkowania, przy małym rozmiarze zarodków, co z kolei prowadzi do otrzymywania drobnoziarnistej struktury. Przy odpowiednio dużej szybkości chłodzenia wielkość zarodka krytycznego dąży do zera i otrzymujemy strukturę amorficzną.

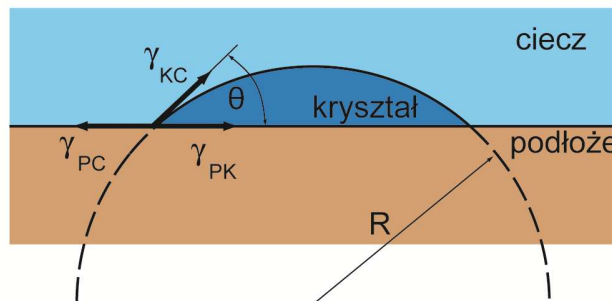
Zarodkowanie homogeniczne może przebiegać także w stanie stałym. Do czynników wpływających na wielkość zarodka krytycznego, określonych w równaniu 12.1, dochodzi jeszcze czynnik odkształcenia sprężystego sieci, a odpowiednia zależność przyjmuje postać

$$\Delta g_z = -\Delta g_v + \Delta g_A + \Delta g_E, \quad (12.7)$$

gdzie Δg_E wyraża podwyższenie energii wywołane zarodkowaniem w litym, sprężystym materiale, co utrudnia formowanie się zarodka krytycznego. Rola, jaką odgrywają w równaniu 12.7 składniki Δg_A i Δg_E zależą od typu granicy. Przy granicy koherentnej duży wkład do entalpii swobodnej ma czynnik odkształcenia sprężystego Δg_E , zaś czynnik powierzchniowy Δg_A odgrywa mniejszą rolę. Sprawia to fakt, że granica koherentna wymaga ciągłości sieci krystalicznej, co przy różnych parametrach sieci w przyległych ziarnach powoduje duże naprężenia w materiale. Odwrotna sytuacja ma miejsce przy granicy niekoherentnej. W tym wypadku przeważa wkład od czynnika powierzchniowego Δg_A .

12.2. Zarodkowanie heterogeniczne

Zarodkowanie heterogeniczne (niejednorodne) występuje znacznie częściej w stopach metali niż zarodkowanie homogeniczne. Zarodek w tym przypadku tworzy się na jakimś podłożu, które mogą stanowić wtrącenia niemetaliczne, powierzchnie wlewnicy lub, przy zarodkowaniu w stanie stałym, granice ziaren. Kształt zarodka przy zarodkowaniu heterogenicznym przyjmuje formę czasy kulistej o promieniu R (rys. 12.4).



Rysunek 12.4. Zarodkowanie heterogeniczne

Warunkiem równowagi układu przedstawionego na rys. 12.4 jest równość energii swobodnych powierzchni rozdziału podłoża i cieczy (γ_{PC}), podłoża i kryształu (γ_{PK}) oraz kryształu i cieczy (γ_{KC}), co możemy zapisać w postaci równania

$$\gamma_{PC} = \gamma_{PK} + \gamma_{KC} \cos \Theta, \quad (12.8)$$

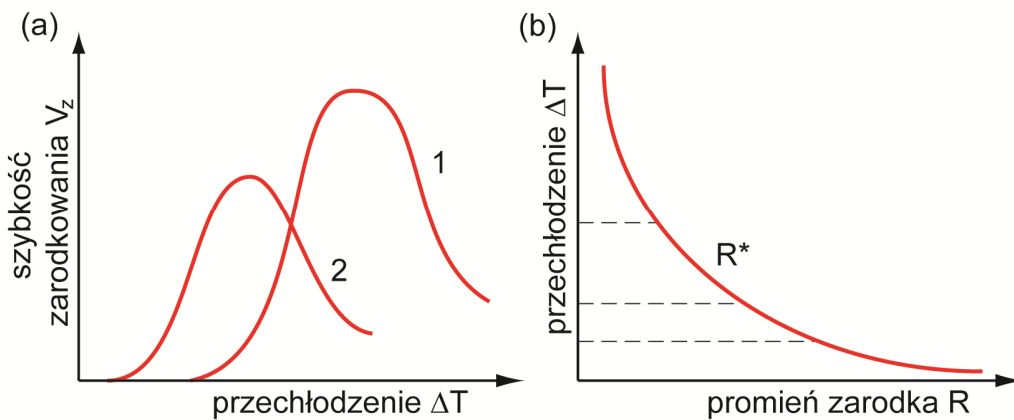
gdzie kąt Θ jest kątem styku kryształu z podłożem. Współczynnik kształtu zarodka możemy wtedy wyrazić przez $\cos \Theta$

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{PC} - \gamma_{PK}}{\gamma_{KC}} \quad (12.9)$$

Łatwo zauważyć, że zarodek jest zdolny do rozrostu gdy zachodzi warunek $0 < \cos \Theta < 1$. Im mniejszy jest kąt styku Θ tym większy jest promień zarodka. W przypadku zarodkowania heterogenicznego również im większe przechłodzenie, tym mniejszy jest promień zarodka krytycznego. Zakładając taki sam promień zarodka krytycznego przy zarodkowaniu homogenicznym i heterogenicznym, objętość tego ostatniego jest znacznie mniejsza. Dlatego zarodkowanie heterogeniczne zachodzi przy znacznie mniejszym przechłodzeniu, a entalpia swobodna procesu jest niższa. Zależność 12.10 wyraża entalpię swobodną zarodkowania heterogenicznego. Porównując ten zapis z wyrażeniem 12.5 łatwo zauważyć, że zawiera on wartość entalpii dla zarodkowania homogenicznego pomnożoną przez czynnik $f(\Phi)$, zwany współczynnikiem Volmera, który wyraża się zależnością 12.11 i jest oczywiście mniejszy od jedności.

$$\Delta g_{zHET} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g)^2} \cdot f(\Phi) = \Delta g_{HOM} \cdot f(\Phi) \quad (12.10)$$

$$f(\Phi) = \frac{(2 + \cos \Phi)(1 - \cos \Phi)^2}{4} \quad (12.11)$$

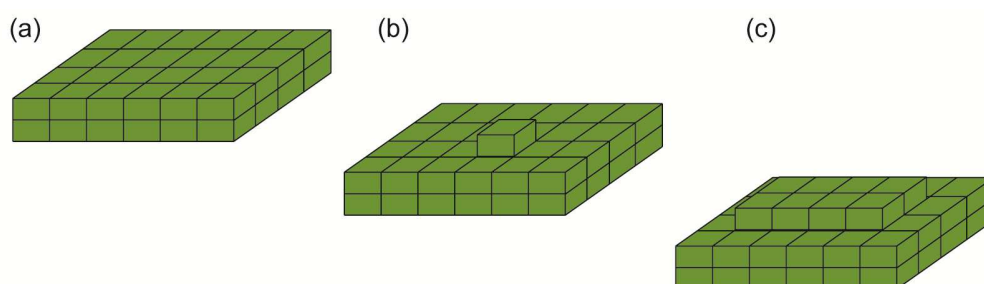


Rysunek 12.5. Zależność szybkości zarodkowania od przechłodzenia. Zarodkowanie homogeniczne -1, zarodkowanie heterogeniczne -2

Jak wynika ze schematu przedstawionego na rys. 12.5 szybkość zarodkowania homogenicznego jest większa niż heterogenicznego. Jednocześnie można zauważyć, że przy małych przechłodzeniach szybkość zarodkowania, w obu przypadkach, jest bardzo mała, a po przekroczeniu wartości krytycznej znacząco wzrasta. Jednocześnie aby zaszło zarodkowanie, w przypadku zachodzenia tego procesu heterogenicznie, wymagane jest mniejsze przechłodzenie.

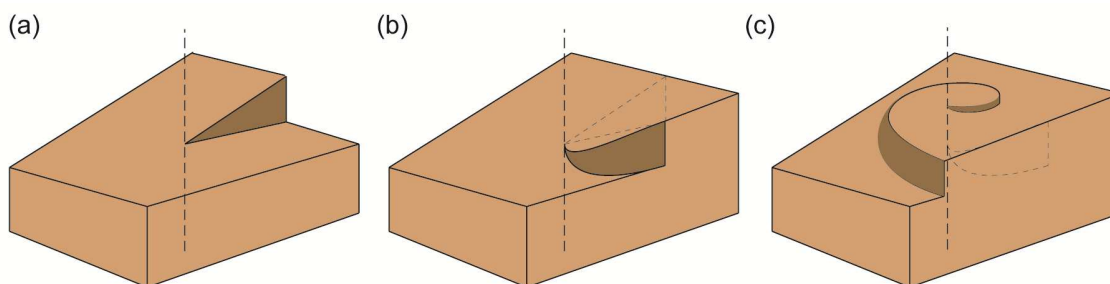
12.3. Mechanizmy wzrostu kryształu

Opracowano kilka modeli wzrostu kryształów, które lepiej lub gorzej odzwierciedlają rzeczywiste procesy. Najczęściej opisywane są model schodkowy i model śrubowy. Model schodkowy wzrostu zakłada, że szybkość wzrostu ściany jest odwrotnie proporcjonalna do gęstości obsadzenia jej atomami. Oznacza to, że szybciej rosną ściany wysokowskaźnikowe (luźno obsadzone atomami), które mają tendencję do zaniku, a wolniej ściany niskowskaźnikowe (gęsto obsadzone atomami) i te będą się rozrastać. Po wypełnieniu warstwy (rys. 12.6a) musi nastąpić utworzenie dwuwymiarowego zarodka na jej powierzchni (rys. 12.6b), który rozrasta się anizotropowo, prowadząc do uformowania kolejnej warstwy (rys. 12.6c). Teoria ta niestety często nie jest potwierdzana doświadczalnie.



Rysunek 12.6. Schodkowy model wzrostu kryształu. Kolejne stadia wzrostu

Bardziej prawdopodobny i korzystniejszy z punktu widzenia termodynamiki procesu jest model śrubowy wzrostu (rys. 12.7). W tym przypadku wzrost ściany zachodzi w sposób ciągły przez narastanie jednej warstwy atomów ruchem spiralnym, w obecności dyslokacji śrubowej.



Rysunek 12.7. Śrubowy model wzrostu kryształu. Kolejne stadia wzrostu

Dyslokacja śrubowa tworzy na powierzchni zarodka schodek, który stanowi front wzrostu. Dalsze narastanie ściany następuje ruchem śrubowym, co spowodowane jest zróżnicowaną prędkością kątową wzrostu, która jest odwrotnie proporcjonalna do odległości od linii dyslokacji. W wyniku tego front krystalizacji ma kształt spirali.

12.4. Rozmieszczenie składników w rzeczywistych warunkach krystalizacji

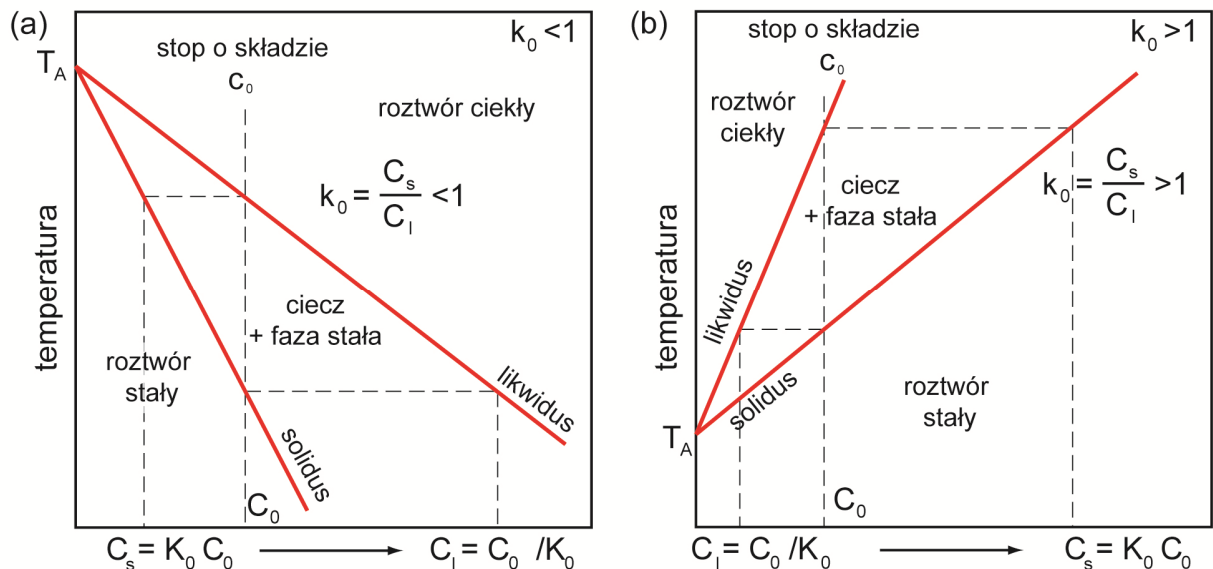
Krystalizacja stopów różni się od krystalizacji czystych metali ze względu na rozdział składników pomiędzy fazę stałą i ciekłą. Miara tego zróżnicowania jest współczynnik rozdziału k_0 , będący w układzie dwuskładnikowym A-B stosunkiem stężenia składnika B w fazie stałej c_s do stężenia średniego tego składnika w stopie c_0 .

$$k_0 = \frac{c_s}{c_0} \quad . \quad (12.12)$$

Rozdział składnika pomiędzy fazę stałą i ciekłą zależy od typu układu równowagi. Jeśli składnik B obniża temperaturę krystalizacji (rys. 12.8a) $k_0 < 1$. Powyżej likwidusu mamy roztwór ciekły, poniżej solidusu trwały jest roztwór stały a pomiędzy obiema liniami występuje mieszanina faz stałej i ciekłej. W przypadku krzepnięcia ciekłego stopu o składzie c_0 pierwszy kryształ ma skład $c_s = k_0 c_0$ i jest zubożony w składnik B. Wraz z obniżaniem temperatury skład fazy stałej zmienia się po linii solidusu, a skład fazy ciekłej po linii likwidusu. Ostatni kryształ roztworu stałego będzie mieć skład c_0 .

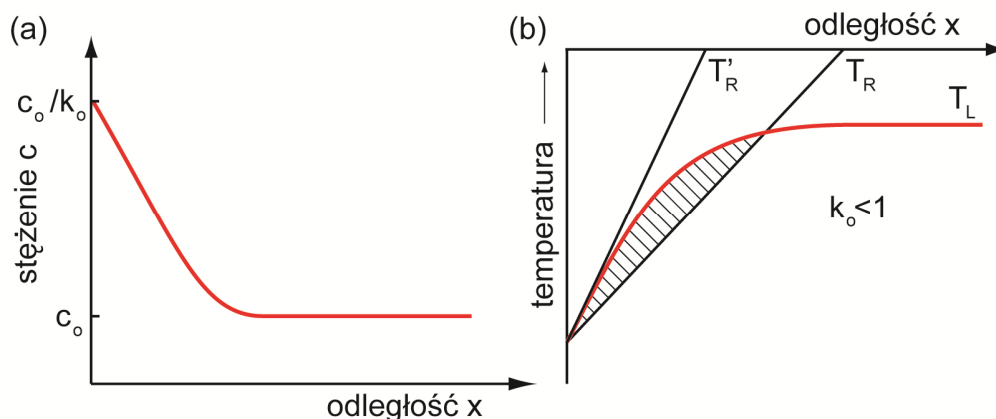
Gdy składnik B podwyższa temperaturę krystalizacji mamy do czynienia z przypadkiem pokazanym na rys. 12.8b. Współczynnik rozdziału $k_0 > 1$. Przy krzepnięciu stopu o składzie c_0 pierwszy krystalizujący kryształ na linii solidusu będzie mieć skład $c_s = k_0 c_0$ i będzie wzbogacony w składnik B. Ciecz będzie ubożać składnik B. Skład roztworu stałego będzie zmieniać się po linii solidusu i ostatni kryształ będzie mieć skład c_0 .

Efekt segregacji składu chemicznego są różnice w koncentracji domieszki w objętości wlewka. Ten niekorzystny skutek krystalizacji można zlikwidować przez wyżarzanie ujednoludniające.



Rysunek 12.8. Rozkład domieszki w fazie stałej i ciekłej w przypadku, gdy składnik B obniża a) i podwyższa b) temperaturę krystalizacji

Proces krystalizacji ma charakter dyfuzyjny i z tego powodu profil powierzchni rozdziału zależy od szybkości mieszania (szybkości odprowadzania ciepła). Gdy proces ten przebiega odpowiednio wolno, tak aby dyfuzja umożliwiła ujednorodnianie składu chemicznego, na granicy faz następuje skokowa zmiana stężenia. Jeśli odprowadzanie ciepła jest szybkie i dyfuzja nie nadąża z ujednorodnieniem składu utworzy się wtedy w pobliżu powierzchni rozdziału obszar cieczy wzbogacony w składnik B (rys. 12.9 a).



Rysunek 12.9. Przechłodzenie stężeniowe. Gradient stężenia a), gradient temperatury b)

Ponieważ w rozpatrywanym przypadku składnik B obniża temperaturę krystalizacji temperatura likwidusu zmienia się wraz ze składem fazy ciekłej w sposób pokazany na rys. 12.9b, rosnąc wraz z odległością od frontu krystalizacji. W takim przypadku możliwe jest przechłodzenie ciekłego roztworu poniżej temperatury likwidusu. Zjawisko to nazywane jest *przechłodzeniem stężeniowym* i obejmuje obszar kreskowany na rys. 12.9, pomiędzy linią likwidusu T_L a gradientem temperatury przed frontem krystalizacji T'_R . W obszarze tym możliwe jest współistnienie fazy ciekłej i stałej. Dla przebiegu gradientu temperatury wzdłuż linii T'_R przechłodzenie stężeniowe nie wystąpi. W przypadku zaistnienia przechłodzenia stężeniowego płaski front krystalizacji staje się niestabilny i możliwy jest wzrost komórkowy.

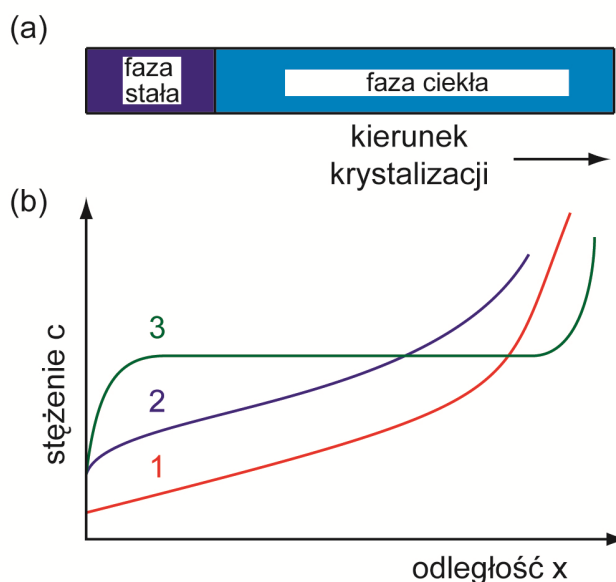
Ze względu na rzeczywistą szybkość krystalizacji, która zazwyczaj odbiega od warunków równowagowych rzeczywisty współczynnik rozdziału k jest odmienny od teoretycznego współczynnika k_o

$$\frac{k}{k_o} = \frac{1}{k_o + (1 - k_o) \exp\left(-\frac{xV}{D_l}\right) \frac{\rho_s}{\rho_l}}, \quad (12.13)$$

gdzie D_l - wsp. dyfuzji domieszki w cieczy, ρ_s i ρ_l gęstości fazy stałej i ciekłej, V - prędkość frontu krystalizacji, x - grubość warstwy dyfuzyjnej.

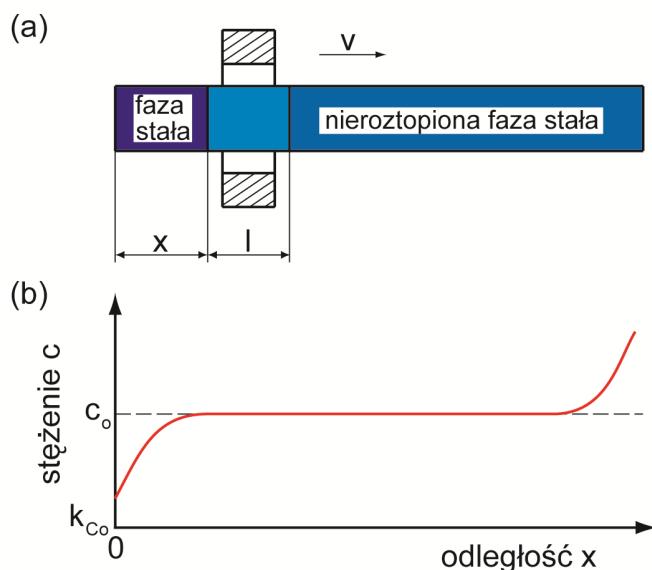
Zmianę profilu rozkładu domieszki można prześledzić na przykładzie *krystalizacji kierunkowej* stopu. W procesie tym, przy założeniu, że współczynnik rozdziału $k_0 < 1$, front krystalizacji przemieszcza się w trakcie krzepnięcia umożliwiając przechodzenie domieszki do fazy ciekłej. Profil rozkładu domieszki zależy w tym przypadku od szybkości mieszania w cieczy. Proces taki pokazano na rys. 12.10. Przy małej szybkości krystalizacji, umożliwiającej intensywne mieszanie, następuje duże zróżnicowanie rozkładu stężenia domieszki na długości wlewka. Przy braku mieszania, czyli dużej szybkości krystalizacji zróżnicowanie składu chemicznego jest najmniejsze. Przy częściowym mieszanju otrzymuje się rozkład pośredni, pomiędzy intensywnym mieszanjem i jego brakiem. Powodem zróżnicowanego profilu rozkładu domieszki jest umożliwienie odpowiedniej dyfuzji domieszki do fazy ciekłej przez wolne chłodzenie cieczy. W przypadku rzeczywistego współczynnika rozdziału stałego podczas procesu można stężenie domieszki w odległości x od frontu krystalizacji obliczyć z zależności

$$c_{sx} = kc_0(1-x)^{k-1}. \quad (12.14)$$



Rysunek 12.10. Rozkład domieszki przy krystalizacji kierunkowej. Schemat krystalizacji a), rozkład domieszki b). 1 – intensywne mieszanie, 2 – brak mieszania, 3 - częściowe mieszanie

Zjawisko rozdziału domieszki pomiędzy fazy stałą i ciekłą może być wykorzystane praktycznie od oczyszczania metalu z niepożądanego domieszki w procesie *topienia strefowego*. Topienie strefowe polega na przejściu przez wlewkę, ze stałą prędkością, wąskiej strefy cieczy, o szerokości l . Na rys. 12.11 pokazano schemat topienia strefowego. Po przejściu strefy ciekłej w początkowej części wlewki otrzymuje się małe stężenie domieszki, która gromadzi się w dużej ilości w jego końcu.



Rysunek 12.11. Schemat topienia strefowego

Po jednym przejściu strefy ciekłej stężenie domieszki w odległości x wyniesie

$$\frac{c_{sx}}{c_0} = 1 - (1 - k) \exp\left[-\left(k \frac{\rho_s}{\rho_c}\right) \frac{x}{l}\right] \quad (12.15)$$

Po kilkunastu przejściach uzyskuje się duże zróżnicowanie zawartości zanieczyszczenia na długości wlewk. Czysty materiał na początku wlewk zostaje zastosowany w praktyce, a część końcowa jest zawracana do procesu metalurgicznego.

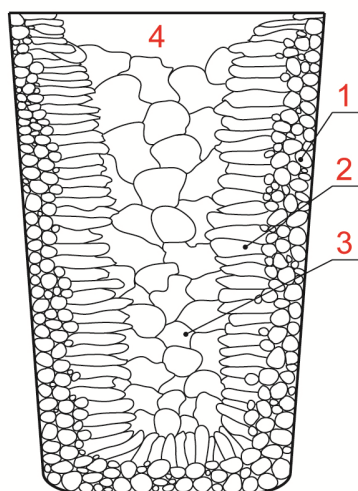
12.5. Morfologia frontu krystalizacji i tworzących się struktur

Kształt powierzchni rozdziału cieczy i wzrastającego kryształu ma istotny wpływ na morfologię produktów krystalizacji. Na kształt frontu krystalizacji wpływa szereg czynników takich jak: przechłodzenie, krzywizna powierzchni zarodka, skład chemiczny stopu, przechłodzenie stężeniowe, gradient temperatury oraz kinetyka krystalizacji. Wszystkie wymienione czynniki pojedynczo lub działając wspólnie mogą zmieniać kształt i wielkość ziaren. Na przykład występowanie przechłodzenia stężeniowego prowadzi do tworzenia struktury komórkowej. Wpływ niektórych czynników, głównie przechłodzenia oraz gradientu temperatury na morfologię kryształów można prześledzić na krystalizacji wlewk. Przy wytwarzaniu stopów ciekły stop wylewa się z tygla do formy stalowej zwanej wlewnicą. Uzyskany w tym zabiegu zakrzepnięty stop ma formę wlewk (rys. 12.12). Najwcześniej rozpoczyna się krzepnięcie cieczy mającej bezpośrednią styczność z zimnymi ścianami wlewnicy. Ze względu na duże przechłodzenie ziarna te są bardzo drobne tworząc warstwę *ziaren zamrożonych*. Ciepło od ciekłego metalu odprowadzane jest prostopadle do ścian wlewnicy na zewnątrz. Uformowany w ten sposób gradient temperatury powoduje wzrost *ziaren kolumnowych* prostopadle do ścian wlewnicy. Szybkość odprowadzania

ciepła ulega spowolnieniu i ziarna kolumnowe mogą osiągnąć nawet znaczne rozmiary. Pozostała część cieczy w środku wlewka krystalizuje powoli w postaci *ziaren wolnych* o kształcie równoosiowym. Ze względu na zmniejszenie objętości materiału w trakcie przemiany fazowej w górnej części wlewka tworzy się jama usadowa, w której zbierają się zanieczyszczenia. Ta część wlewka ulega zwykle odcięciu i jest zwracana do procesu metalurgicznego, jako złom.

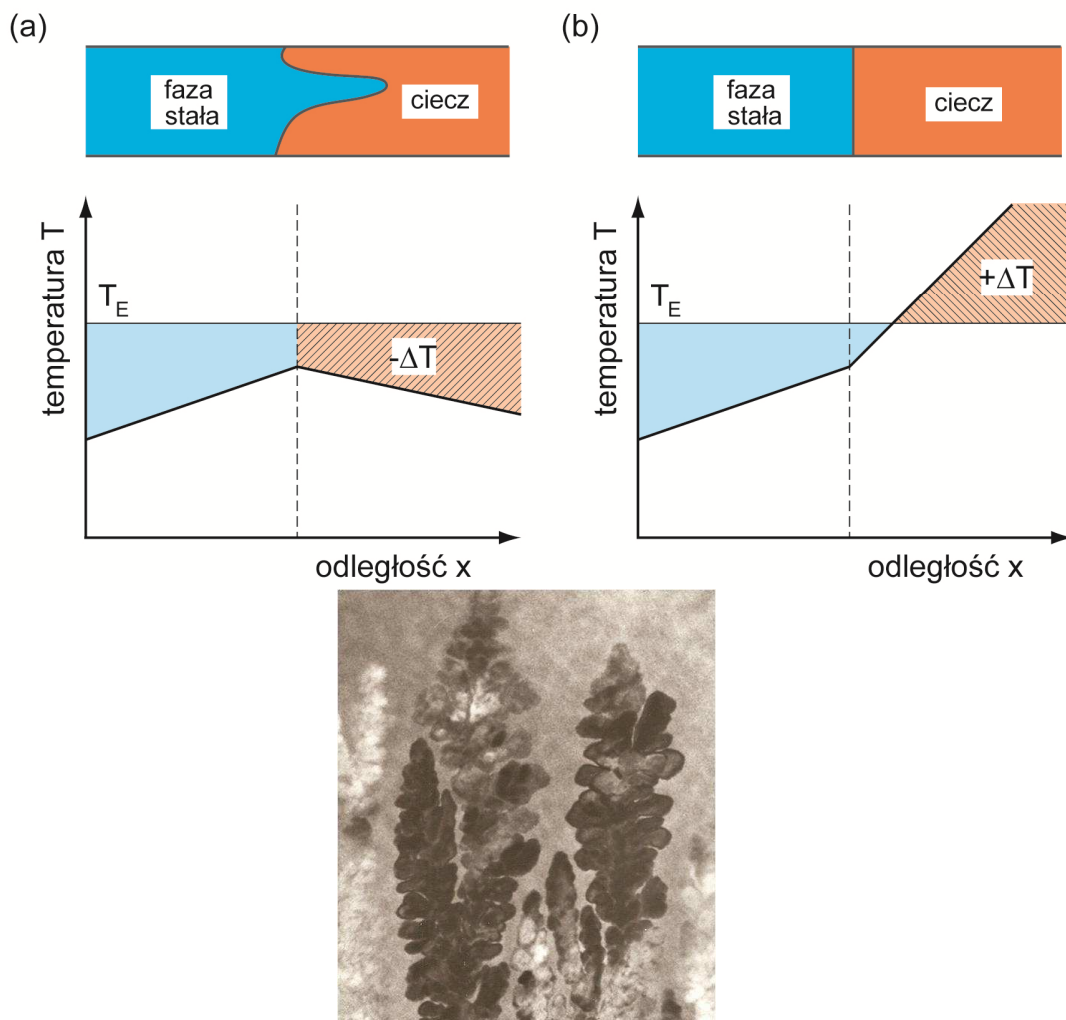
Z obserwacji mikrostruktury wlewka wynikają ważne wnioski:

- szybkie chłodzenie cieczy prowadzi do dużej częstości zarodkowania i małej szybkości wzrostu kryształów, co skutkuje uzyskaniem struktury drobnoziarnistej,
- krystalizacja w gradiencie temperatury prowadzi do otrzymania anizotropowej mikrostruktury w postaci ziaren kolumnowych,
- wolne chłodzenie cieczy prowadzi do małej częstości zarodkowania i dużej szybkości wzrostu, co umożliwia otrzymanie dużych ziaren – zastosowanie np. w monokrystalizacji.



Rysunek 12.12. Mikrostruktura wlewka. Ziarna zamrożone – 1, ziarna słupkowe – 2, ziarna wolne – 3, jama usadowa – 4

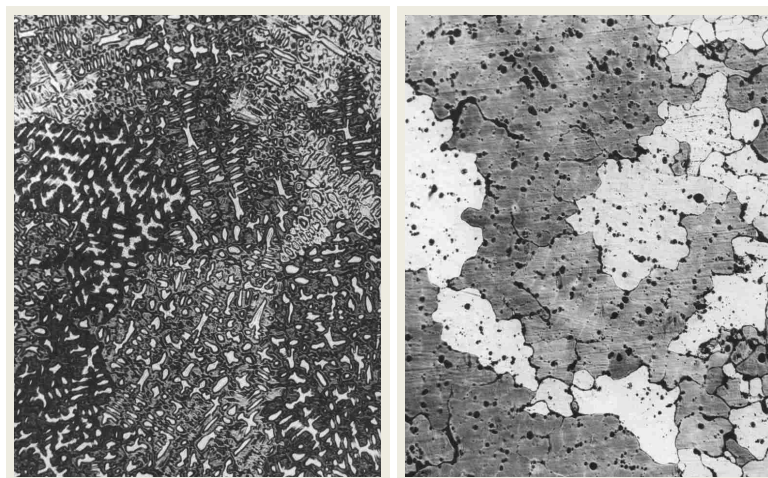
Przy krystalizacji z cieczy lub par, a także ze struktury amorficznej, mogą tworzyć się charakterystyczne *ziarna dendrytyczne*. Kryształy dendrytyczne tworzą się przy występowaniu ujemnego gradientu temperatury na powierzchni rozdziału (rys. 12.13a). W przypadku, gdy gradient temperatury jest dodatni powierzchnia rozdziału na granicy faz jest płaska (rys.12.13b).



Rysunek 12.13. Krystalizacja dendrytyczna. Gradient ujemny –a, gradient dodatni –b, dendryty Te-Si-Pb w strukturze amorficznej

Krystalizacja dendrytu rozpoczyna się wzrostem głównej osi. Po pewnym czasie, np. na skutek wzrostu stężenia domieszek przed frontem krystalizacji, wierzchołek ten staje się nietrwały, następuje spowolnienie lub zahamowanie jego wzrostu i na bocznej powierzchni pojawia się nowe odgałęzienie, które wzrasta do momentu, kiedy stanie się nietrwałe i cykl wzrostu powtórzy się. Kolejne rozgałęzienia dendrytów są krótsze, lecz odległości między nimi są zbliżone. Formowanie się dendrytu składa się zatem z etapów cyklicznego wzrostu bocznych odgałęzień, nadających krysztalowi charakterystyczny kształt, upodabniający go do elementów roślinnych.

Wzrost dendrytu, oprócz gradientu temperatury, determinowany jest przez strukturę krystaliczną wzrastającego krysztalu. Uprzywilejowane kierunki wzrostu pokrywają się z kierunkami o najmniejszym upakowaniu atomów i stąd dla komórek RSC i RPC będą to kierunki typu $\langle 100 \rangle$, dla struktury tetragonalnej przestrzennie centrowanej $\langle 110 \rangle$, a dla heksagonalnej zwartej $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Krystalizacja materiału pomiędzy dendrytami może przebiegać w inny sposób, np. z utworzeniem ziaren równoosiowych. Dendryty mogą powstawać w metalu pierwiastkowym oraz w stopie.



Rysunek 12.14. Mikrostruktura mosiądzu M70. Stan odlany -a, stan po wyżarzeniu -b

Pojedyncze dendryty mogą łączyć się ze sobą tworząc budowę płytkową, mogą też nastąpić odtopienia gałęzi dendrytów u ich nasady powodując częściową fragmentację dendrytów, jak to widać na (rys.12.14a).

Powstawanie struktury dendrytycznej prowadzi do tzw. segregacji dendrytycznej, która jest zjawiskiem niekorzystnym. Można jej uniknąć przez wyżarzanie (rys. 12.14b). Zanika wtedy morfologia dendrytyczna oraz następuje ujednorodnienie składu chemicznego w całej objętości stopu.

12.6. Techniczne metody monokryształizacji

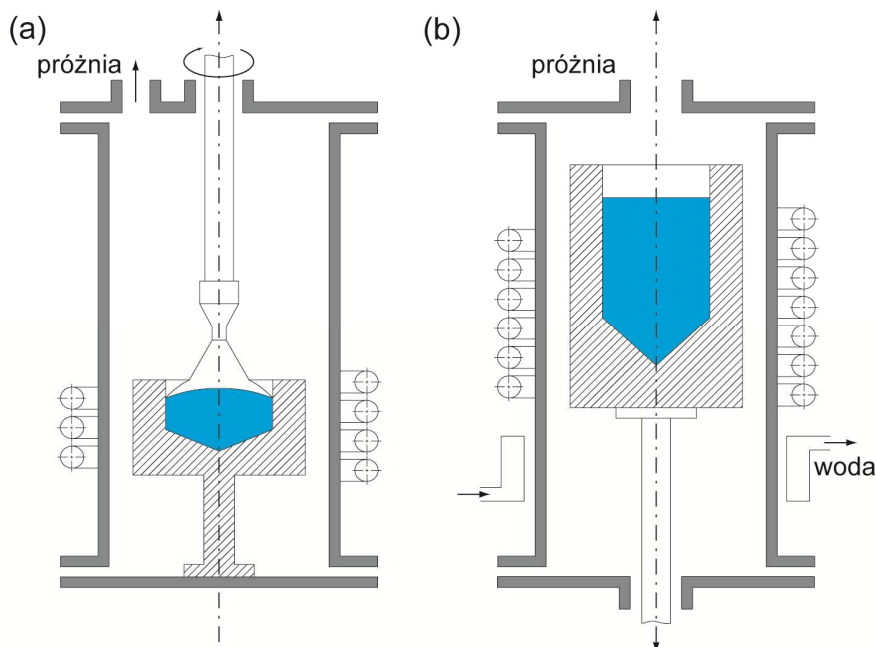
O ile materiały konstrukcyjne stosowane są zwykle jako polikrystaliczne, o tyle materiały funkcjonalne wymagają często otrzymania monokryształu – pojedynczego ziarna. Monokryształy stosowane są także często w nauce do określenia anizotropowych właściwości pojedynczego kryształu. Ze względu na specyfikę procesu monokryształizacji oraz zastosowań pojedynczych kryształów musi on spełnić określone warunki:

- materiały wsadowe muszą być wysokiej czystości, a sam proces musi być zabezpieczony przed tlenem z atmosfery,
- powinno być zapewnione utworzenie tylko jednego zarodka krystalizacji, co realizuje się najczęściej przez umieszczenie na dnie tygla odpowiednio zorientowanego zarodka,
- musi być zapewniony gradient temperatury, umożliwiający kierunkowy wzrost kryształu, przez odprowadzanie ciepła przez fazę stałą.

Istnieje szereg metod monokryształizacji, ale większość z nich oparta jest, lub stanowi modyfikacje dwóch podstawowych technik.

Pierwsza z metod, **metoda Czochralskiego**, opracowana była w 1916 r. przez polskiego chemika Jana Czochralskiego, zwana jest też metodą wyciągania kryształu, pokazana jest na rys. 12.15a. Stopiony wsad znajduje się w komorze z próżnią lub gazem szlachetnym. Tygiel ogrzewany jest zwykle oporowo lub indukcyjnie. Do powierzchni cieczy opuszczany jest pręt, do którego przytwierdzony jest zarodek. Po zetknięciu zarodka z cieczą pręt jest podnoszony z ustaloną

prędkością. Oprócz ruchu posuwistego pręt obraca się, aby wyrównać temperaturę na powierzchni monokryształu. Średnica monokryształu zależy od prędkości przesuwu pręta. Metoda wyciągania monokryształów Czochralskiego stosowana jest powszechnie do produkcji pojedynczych kryształów krzemu i germanu dla potrzeb elektroniki.



Rysunek 12.15. Schematy urządzeń do monokrysztalizacji metodą Czochralskiego –a i Bridgmana –b

Druga metoda opracowana została przez Bridgmana. **Metoda Bridgmana** polega na kierunkowej krystalizacji metalu w tyglu umieszczonym w komorze z próżnią lub gazem obojętnym. Tygiel ogrzewany jest przez odpowiedni element grzewczy (rys. 12.15b). Tygiel zostaje opuszczany, w wyniku czego tworzy się gradient temperatury, prowadzący do krystalizacji kierunkowej. W dolnej części tyglia znajduje się stożek, w którym powinien utworzyć się pojedynczy zarodek. Metoda Bridgmana stosowana jest do otrzymywania monokryształów metali i stopów. Modyfikacją metody Bridgmana jest krystalizacja w poziomej łódce, z poziomym gradientem temperatury, opracowana przez Kapicę. Przesuw łódki zachodzi wtedy w pozycji poziomej.

Ważnym parametrem procesu monokrysztalizacji jest szybkość krystalizacji V_k . Szybkość ta jest określana przez równowagę pomiędzy ciepłem wydzielonym w trakcie monokrysztalizacji Q_1 , a ciepłem odprowadzonym przez kryształ Q_2 . Określają je następujące zależności

$$Q_1 = A Q \rho V_k \quad (12.16)$$

$$Q_2 = A \lambda \frac{dT}{dx}, \quad (12.17)$$

gdzie Q – ciepło krystalizacji, λ – przewodność cieplna kryształu, dT/dx – gradient temperatury, A – powierzchnia krystalizacji.

Przyrównując zależności 8.16 i 8.17 otrzymamy zależność

$$V_k = \frac{\lambda}{Q\rho} \frac{dT}{dx} . \quad (12.18)$$

Szybkości krystalizacji zawierają się w szerokim zakresie od 0,2 do 100 cm/h.

Pojedyncze kryształy, głównie do celów badawczych, można także otrzymywać innymi metodami. Wśród nich można wymienić metodę wykorzystującą rekrytalizację wtórna materiału po zgnieciu. Wyżarzanie silnie zgniecione go polikryształu może prowadzić, po wyżarzeniu, do wytworzenia kilku dużych ziaren, które można wyciąć, otrzymując pojedyncze kryształy. Metoda ta bywa stosowana do monokrytalizacji metali silnie utleniających się np. tytanu.

Literatura uzupełniająca

1. Stanisław Prowans, *Struktura stopów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
2. Jerzy Kaczyński, Stanisław Prowans, *Podstawy teoretyczne metaloznawstwa*, Wydawnictwo "Śląsk" Katowice 1972.
3. Karol Przybyłowicz, *Metaloznawstwo*, WNT Warszawa 1972.
4. Leszek A. Dobrzański, *Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach*, WNT Warszawa 1999.
5. Fryderyk Staub i inni, *Metaloznawstwo*, Wydawnictwo Śląsk 1973.
6. Michael Ashby, David Jones, *Materiały inżynierskie 1*, WNT 1993.
7. Michael Ashby, David Jones, *Materiały inżynierskie 2*, WNT 1986.
8. Eugeniusz Tyrkiel, *Termodynamiczne podstawy materiałoznawstwa*, OWPW 2005.