

Przemiany alotropowe

wykład II

Polimorfizm (alotropia) – występowanie tego samego pierwiastka lub związku chemicznego w postaci dwóch lub kilku odmian krystalograficznych zwanych **alotropowymi**.

Przemiany alotropowe zachodzą przy stałych temperaturach i towarzyszy im wydzielanie lub pochłanianie utajonego ciepła przemiany.

Możliwe jest również zjawisko przeciwne od alotropii, które występuje wtedy, gdy różne fazy mają taki sam typ sieci – **IZOMORFIZM**.

Do metali mających odmiany alotropowe należy:

żelazo z odmianami:

- Fe α o sieci A2 (ferryt)
- Fe γ o sieci A1 (austenit)
- Fe δ (wysokotemperaturowa odmiana Fe α o sieci A2)

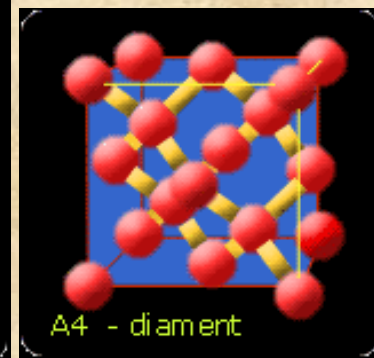
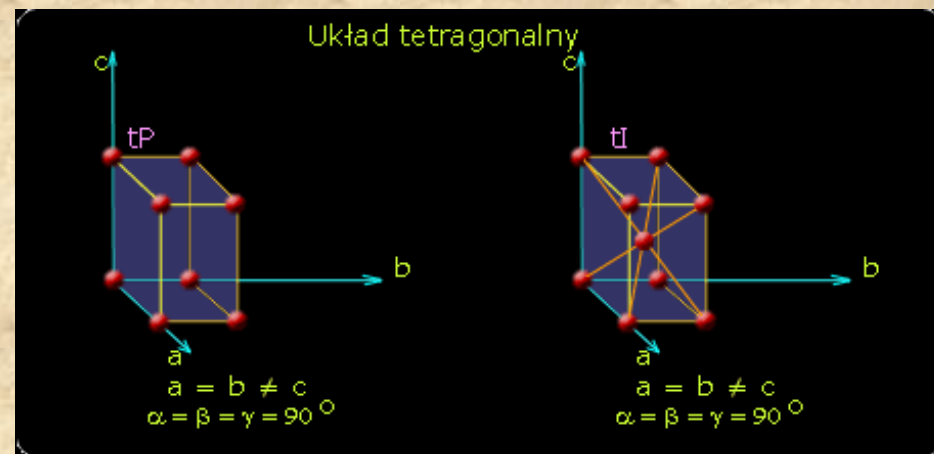
cyna z odmianami:

- Sn α – cyna szara (odmiana niemetaliczna o sieci A4 (struktura A4 - struktura diamentu, a także takich pierwiastków jak Si, Ge)
- Sn β (tetragonalna o sieci A5)

mangan

kobalt

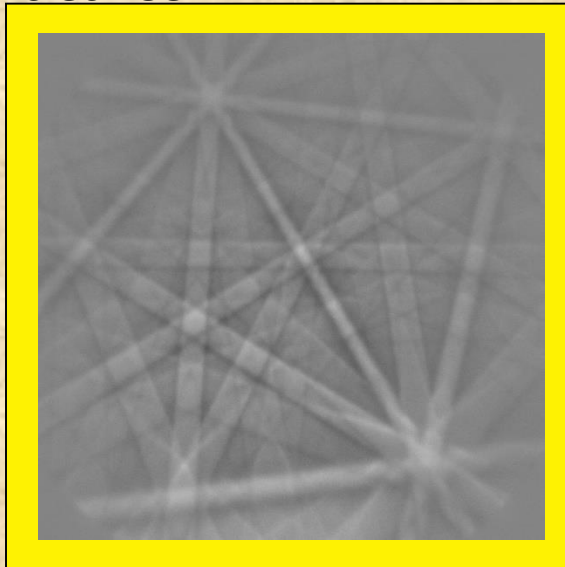
tytan



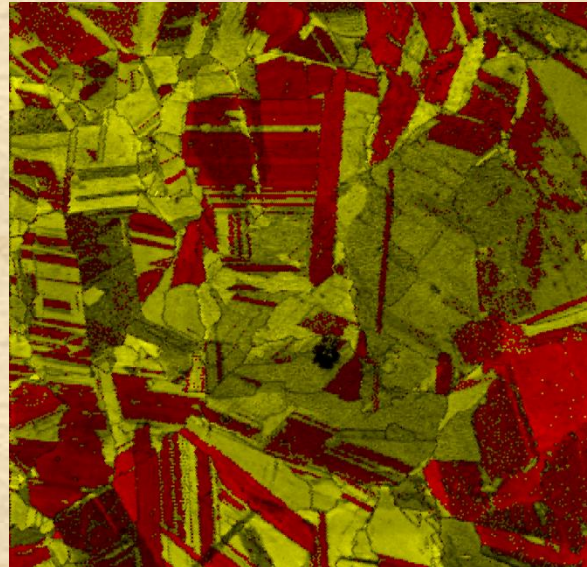
- W cynie przemiana alotropowa zachodzi w temp. 13.2°C . Odmiana β (zwana cyną białą) ma sieć tetragonalną i właściwości metaliczne (jest plastyczna). Odmiana niskotemperaturowa α (cyna szara) o sieci diamentu nie ma właściwości metalicznych. Specyfiką tej przemiany jest duże przechłodzenie konieczne do jej zajścia z towarzyszącą jej znaczą zmianą objętości właściwej (25%). Powoduje to, że odmiana α zamienia się w szary proszek.
- Alotropia cyny była jedną z przyczyn tragedii ekspedycji angielskiego zdobywcy bieguna południowego Roberta Scotta (w 1912 r). Kanistry z naftą były lutowane cyną, która w niskiej temperaturze wskutek przemiany alotropowej zamieniała się z plastycznej białej Sn β na sproszkowaną szarą Sn α .
- Zjawisko przemiany cyny białej w szarą nosi nazwę „zarazy cynowej”.

EBSD - Analiza przemian fazowych

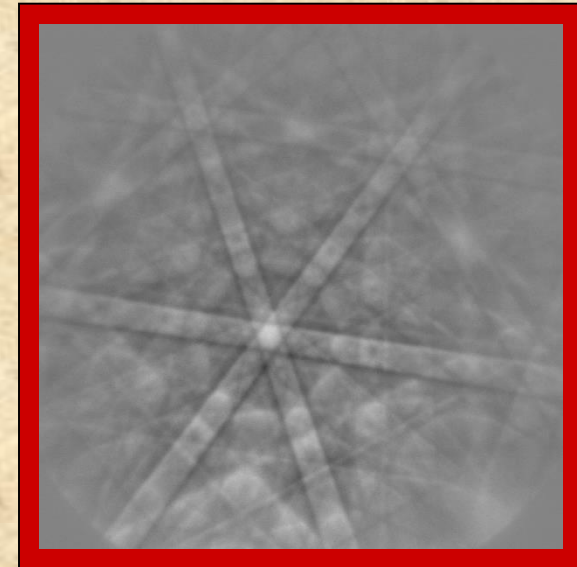
Kobalt β : faza
wysokotemperaturowa
sieć FCC

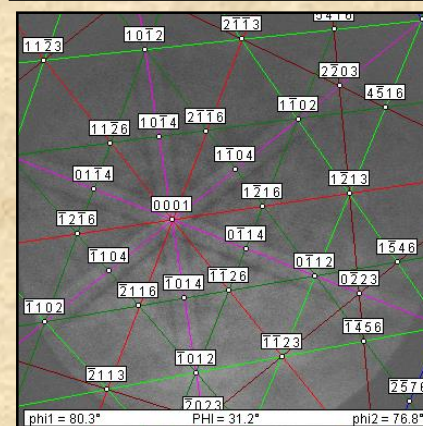
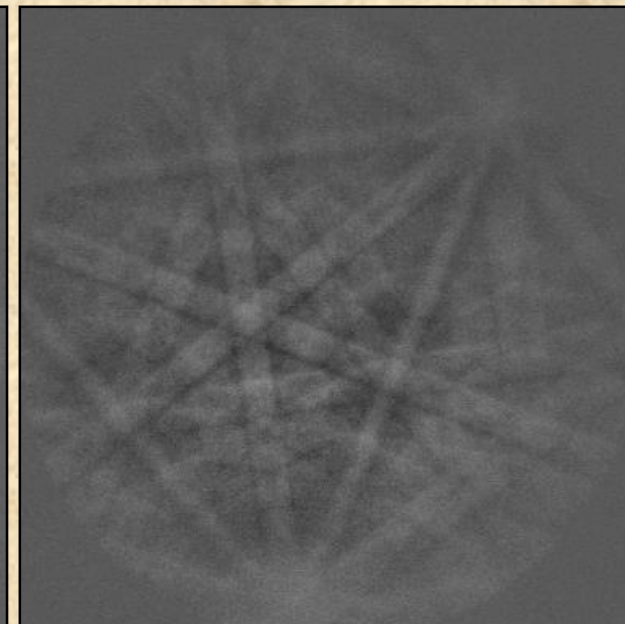
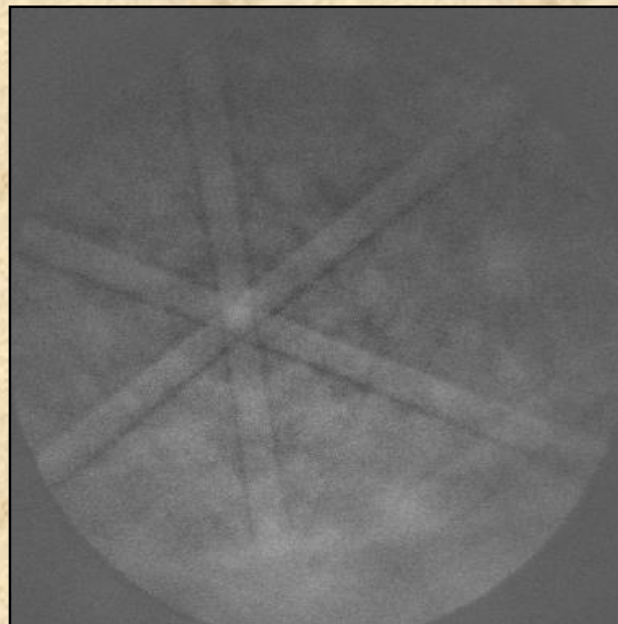
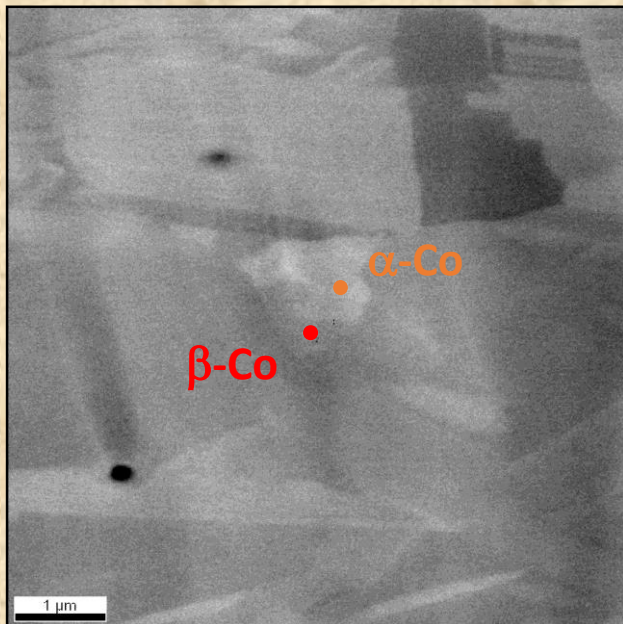


Temperatura przemiany
alotropowej 417°C

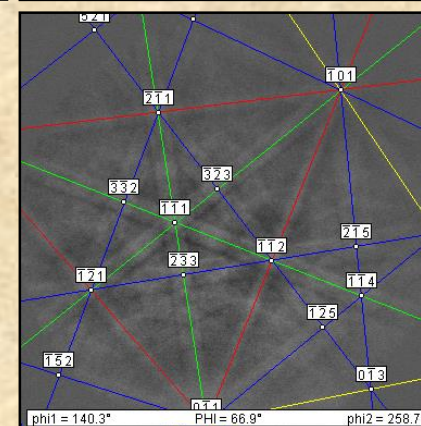


Kobalt α sieć HCP





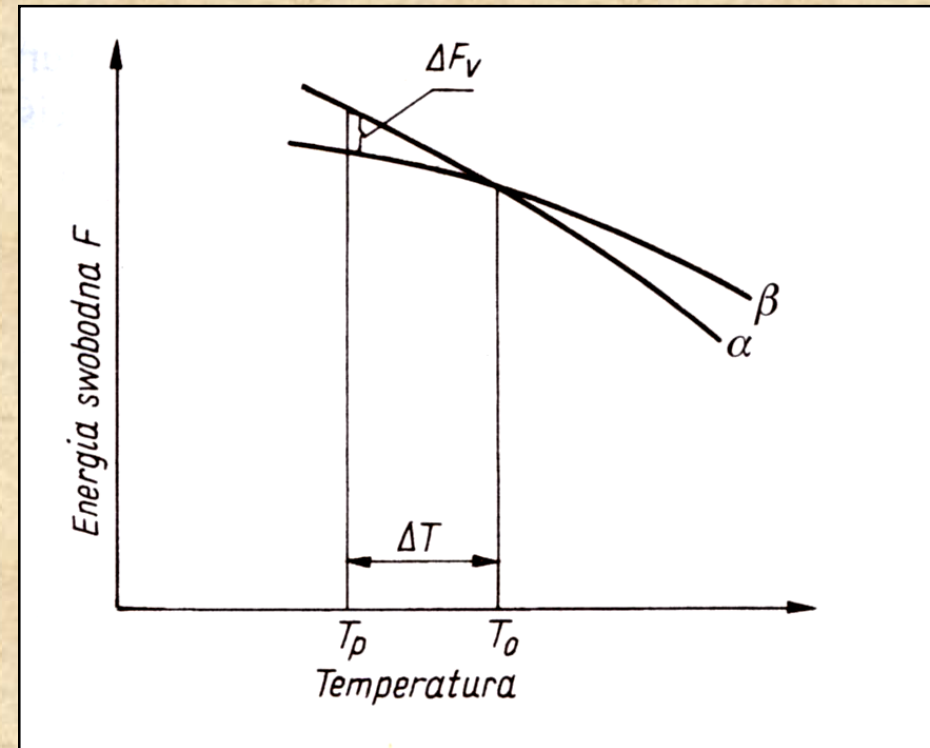
α -Co
(HPC)



β -Co
(FCC)

Równoległość osi [0001] i [111] faz α i β dla Co

Siłą pędą przemiany alotropowej (tak jak każdej innej przemiany fazowej) jest różnica energii swobodnej ($\Delta G_v = \Delta F_v$) fazy wyjściowej „ α ” i nowo powstałej fazy „ β ”, która tworzy się po przekroczeniu temperatury T_0 , czyli równowagowego współistnienia tych faz. **Różnica narasta w miarę przechłodzenia od T_0 do T_p .**



A zatem, im większe przechłodzenie, tym szybciej zachodzi przemiana. Natomiast w temperaturze T_0 obie fazy pozostają w równowadze, gdyż ich energie swobodne są jednakowe. **Powoduje to, że przemiana fazowa zostaje zahamowana.**

- Do zajścia przemiany alotropowej (fazowej) przy chłodzeniu jest wymagane pewne **przechłodzenie**, a przy nagrzewaniu - pewne **przegrzanie** względem temperatury równowagowego współistnienia faz T_0 .
- Wynika stąd, że przy nagrzewaniu i chłodzeniu przemiana nie zachodzi w tej samej temperaturze. Różnica zależy od szybkości zmiany temperatury, zwiększając się wraz z jej wzrostem.

Pojawia się wtedy:

histereza cieplna przemiany alotropowej

Przy przemianie alotropowej (fazowej) następują:

a) ***skokowa zmiana energii wewnętrznej*** w wyniku pochłaniania ciepła przemiany przy nagrzewaniu oraz wydzielania ciepła przemiany przy chłodzeniu. Ciepło to, które jest stałe dla danego pierwiastka i danego typu przemiany, może być wykorzystane przy analizie cieplnej (**różnicowy skaningowy mikrokalorymetr DSC** – jest to urządzenie do precyzyjnego pomiaru temperatury i ciepła pochłanianego lub wydzielanego w przemianie fazowej).

b) ***skokowa zmiana objętości molowej*** (analiza dylatometryczna)

c) ***skokowa zmiana właściwości magnetycznych:***

Fe α (poniżej punktu Curie jest ferromagnetyczne)

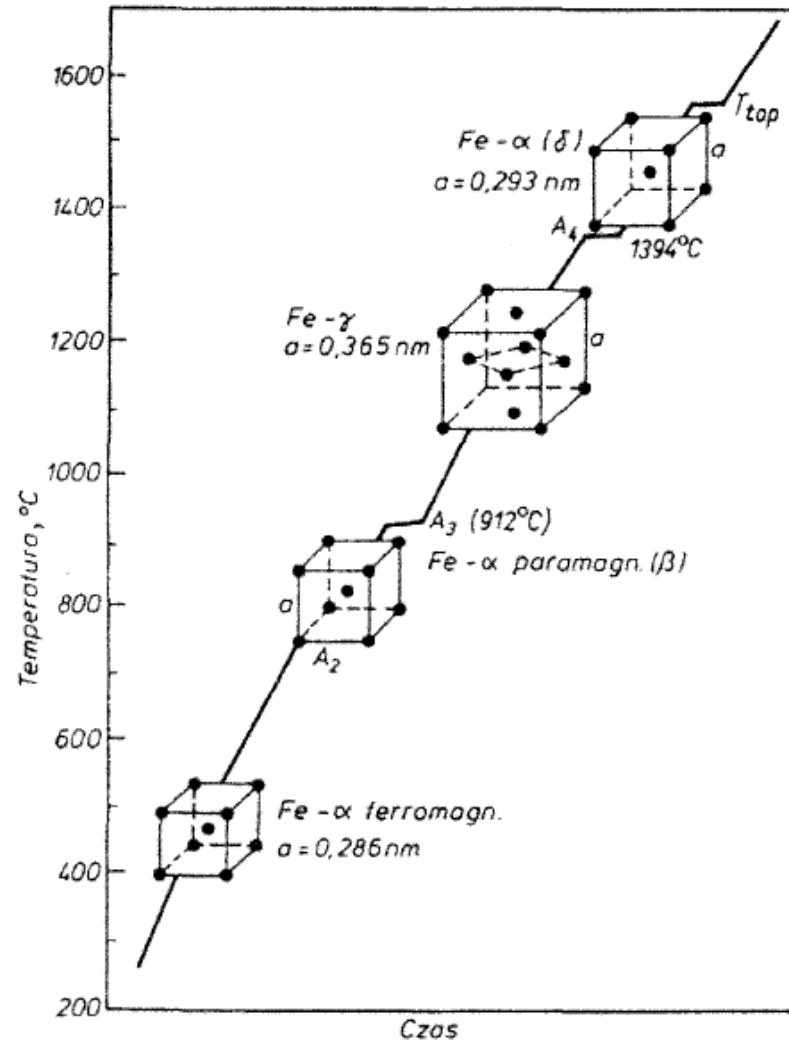
Fe α (powyżej punktu Curie jest paramagnetyczne).

Zjawisko to wykorzystuje się do określenia temperatury przemiany metodami magnetycznymi.

Tendencje przy tworzeniu odmian alotropowych

- **Odmiany o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej A2** (jako mniej gęsto upakowanej) są **bardziej stabilne w wyższych temperaturach** niż odmiany o najgęstszym wypełnieniu sieci (A1 i A3).
- **Odmiany powstające przy wysokich ciśnieniach** mają struktury o gęstszym wypełnieniu niż odmiany występujące przy ciśnieniu atmosferycznym, np. Fe tworzy odmianę o sieci A3 (struktura typu magnezu: Mg, Zn, Cd, Ti, Zr, Co- α heksagonalna zwarta) przy ciśnieniu 1.3×10^4 MPa.

ODMIANY ALOTROPOWE Fe



punkt Curie (770°C)

Rys. 16. Schemat przemian alotropowych w żelazie na tle krzywej nagrzewania

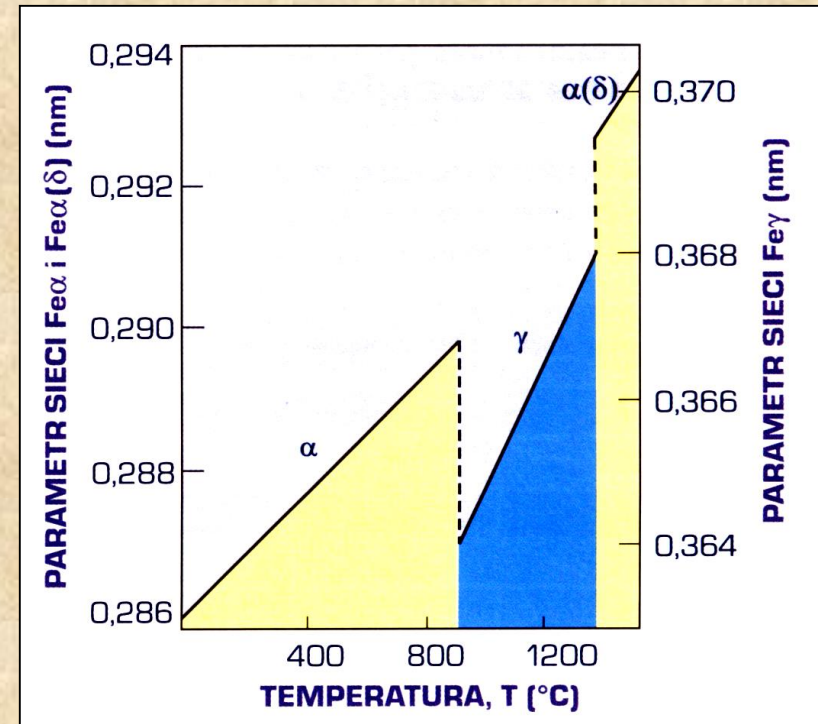
ODMIANY ALOTROPOWE Fe

Żelazo wykazuje dwie odmiany alotropowe

- W temperaturze niższej od 914°C występuje odmiana alotropowa **Fe α** oraz w zakresie temperatur od 1394°C do 1538°C - odmiana wysokotemperaturowa **Fe $\alpha(\delta)$** lub δ .

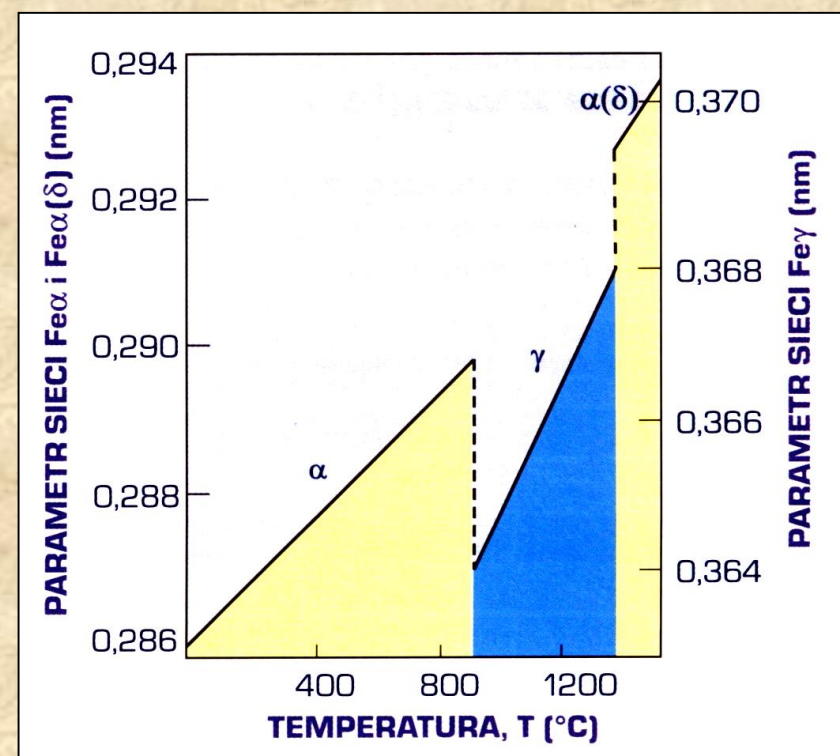
Odmiana **Fe α** krystalizuje w sieci regularnej przestrzennie centrowanej układu (bcc).

- Roztwór stały węgla w Fe α nazywany jest ferrytem.
- Parametr sieci „ a ” zwiększa się wraz z podwyższaniem temperatury: dla odmiany Fe α wynosi 0.286 nm w temperaturze pokojowej i 0.293 nm w 1394°C.

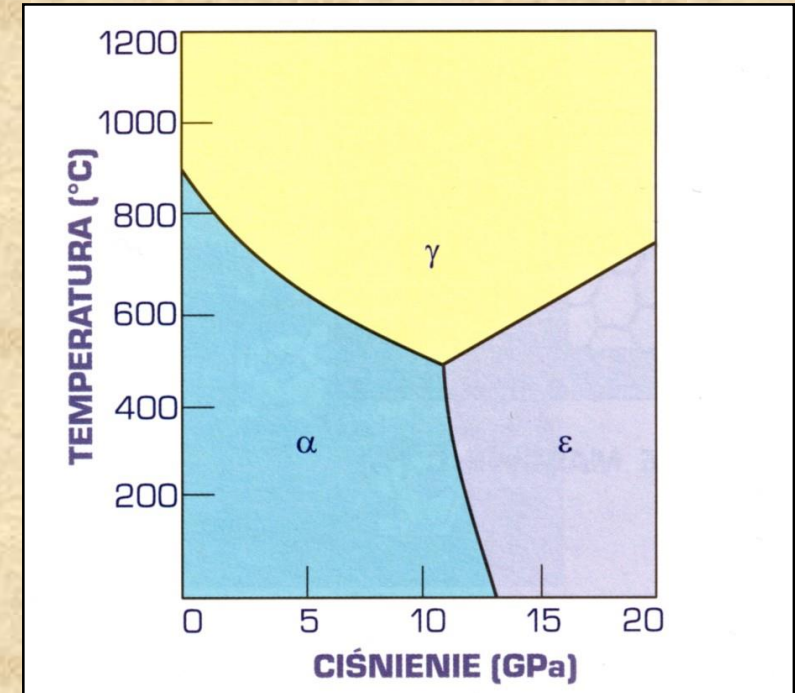


ODMIANY ALOTROPOWE Fe

- W zakresie temperatur od 914°C do 1394°C występuje odmiana alotropowa oznaczana jako **Fe γ** .
- Odmiana **Fe γ** krystalizuje w sieci regularnej ściennie centrowanej (fcc).
- Roztwór stały węgla w Fe γ nazywany jest austenitem
- Parametr sieci „ a ” zwiększa się wraz z podwyższaniem temperatury: dla odmiany Fe γ wynosi 0.365 nm w 914°C i 0.368 nm w 1384°C.



- Przemianie $\text{Fe}\alpha$ w $\text{Fe}\gamma$ towarzyszy zmniejszenie objętości właściwej, a przemianie odwrotnej – wzrost objętości. Decydują o tym różne liczby koordynacyjne sieci, w której krystalizuje każda z tych odmian ($\text{Fe}\alpha$ - 8, $\text{Fe}\gamma$ - 12).
- Zwiększenie objętości podczas przemiany $\text{Fe}\gamma$ w $\text{Fe}\alpha$ i związane z tym zwiększenie naprężeń wyjaśniają zależność struktury sieciowej Fe od ciśnienia.
- Wysokie wartości ciśnienia stabilizują odmianę alotropową $\text{Fe}\gamma$ (fcc) o mniejszej objętości właściwej.
- Przy niskim ciśnieniu i niskiej temperaturze stabilna jest odmiana $\text{Fe}\alpha$ (bcc).
- Przy ciśnieniu od ok. 12-13 GPa występuje odmiana Fe ϵ o sieci heksagonalnej (hcp).



Przemiana dyfuzyjna Fe γ w Fe α

$$r^* = \frac{2\gamma_{\alpha\gamma} T_E}{\Delta H(T_E - T)}$$

$$r_{910}^* = \frac{2\gamma_{\alpha\gamma} (914 + 273)}{\Delta H(914 + 273) - (910 + 273)} = \frac{2\gamma_{\alpha\gamma}}{\Delta H} 296,75$$

$$r_{900}^* = \frac{2\gamma_{\alpha\gamma} (914 + 273)}{\Delta H(914 + 273) - (900 + 273)} = \frac{2\gamma_{\alpha\gamma}}{\Delta H} 84,78$$

$$\frac{r_{910}^*}{r_{900}^*} = \frac{296,75}{84,78} = 3.5$$

$$\frac{V_{910}^*}{V_{900}^*} = 3.5^3 = 43$$

Zarodkowanie heterogeniczne **Fe α** nie pojawi się, dopóki **Fe γ** nie zostanie ochłodzone poniżej 910°C

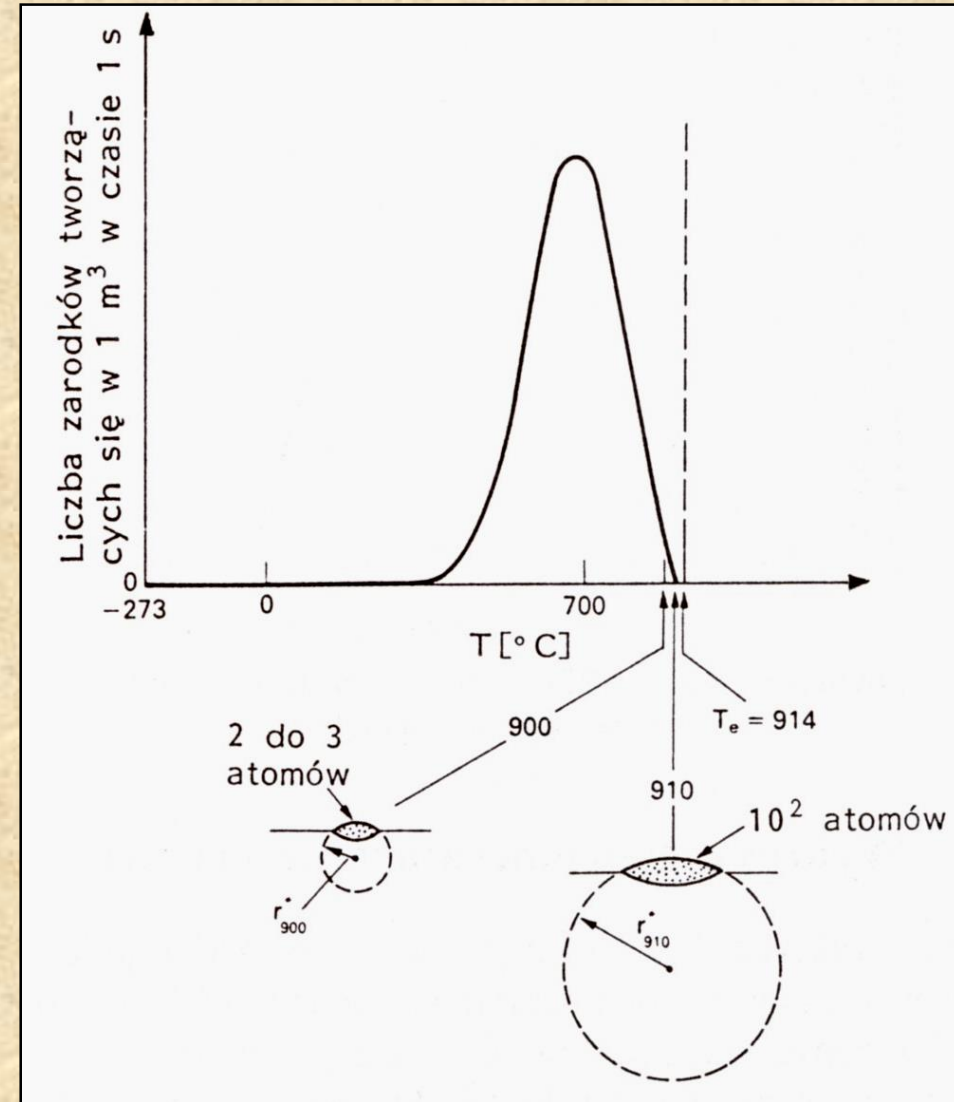
Zarodkowanie **Fe α** w temp. 910°C nastąpi wówczas, gdy w wyniku przypadkowych fluktuacji uporządkuje się odpowiednio ok.100 atomów

Natomiast w temp. 900°C zarodkowanie wymaga uporządkowania w wyniku fluktuacji tylko 100/43 atomów

Szanse zgrupowania tak małej liczby atomów są znacznie większe niż 100 atomów.

Zarodkowanie będzie bardziej prawdopodobne w temp. 900°C niż w 910°C

- W niższych temperaturach szybkość zarodkowania zaczyna się zmniejszać.
- Im mniejsza energia cieplna, tym trudniejsza staje się dyfuzja atomów i trudniej jest im utworzyć zarodek.
- Dla 0°K (brak energii cieplnej) szybkość zarodkowania spada do 0.



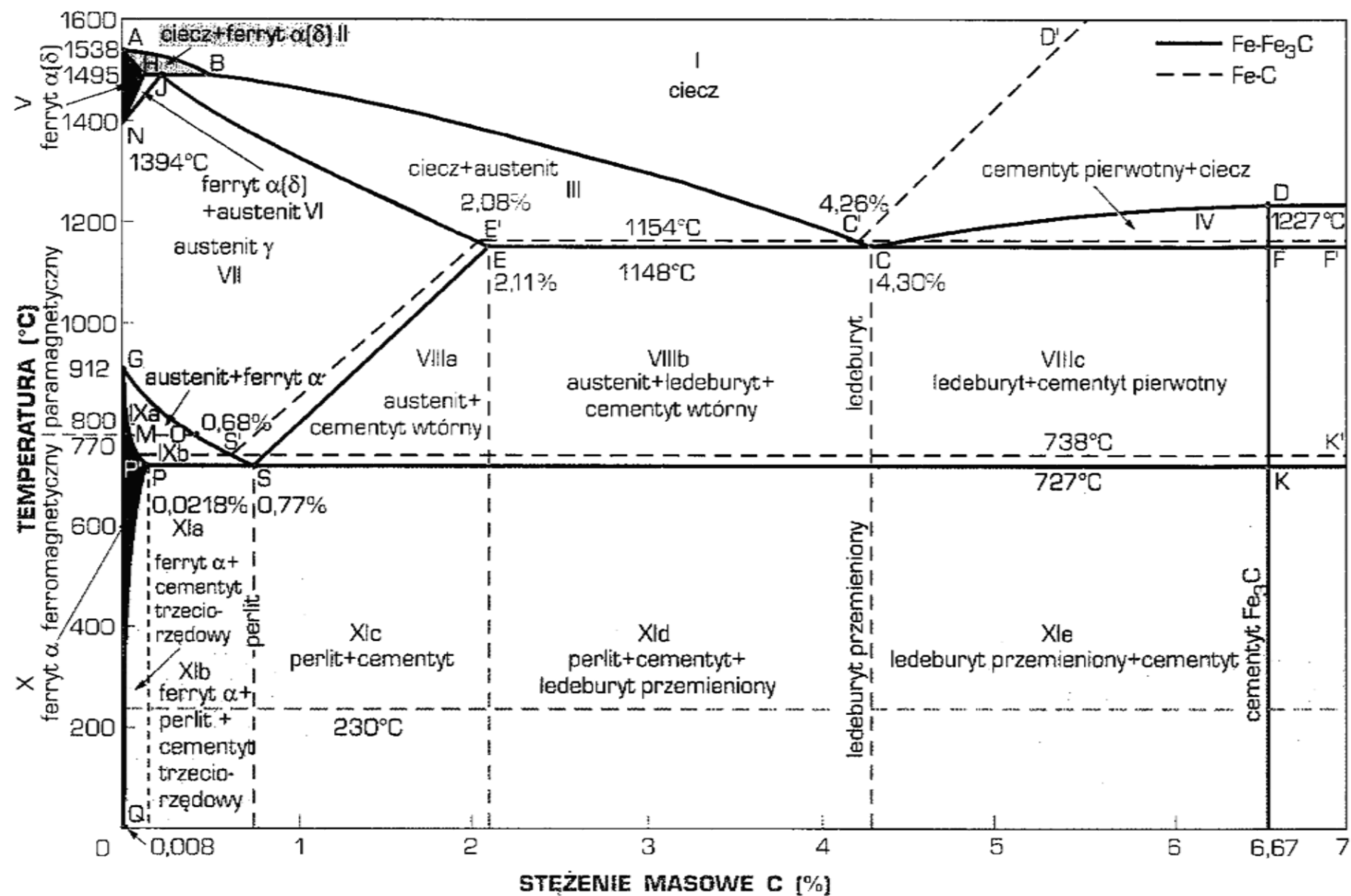
Zarodkowanie heterogeniczne

Podsumowanie

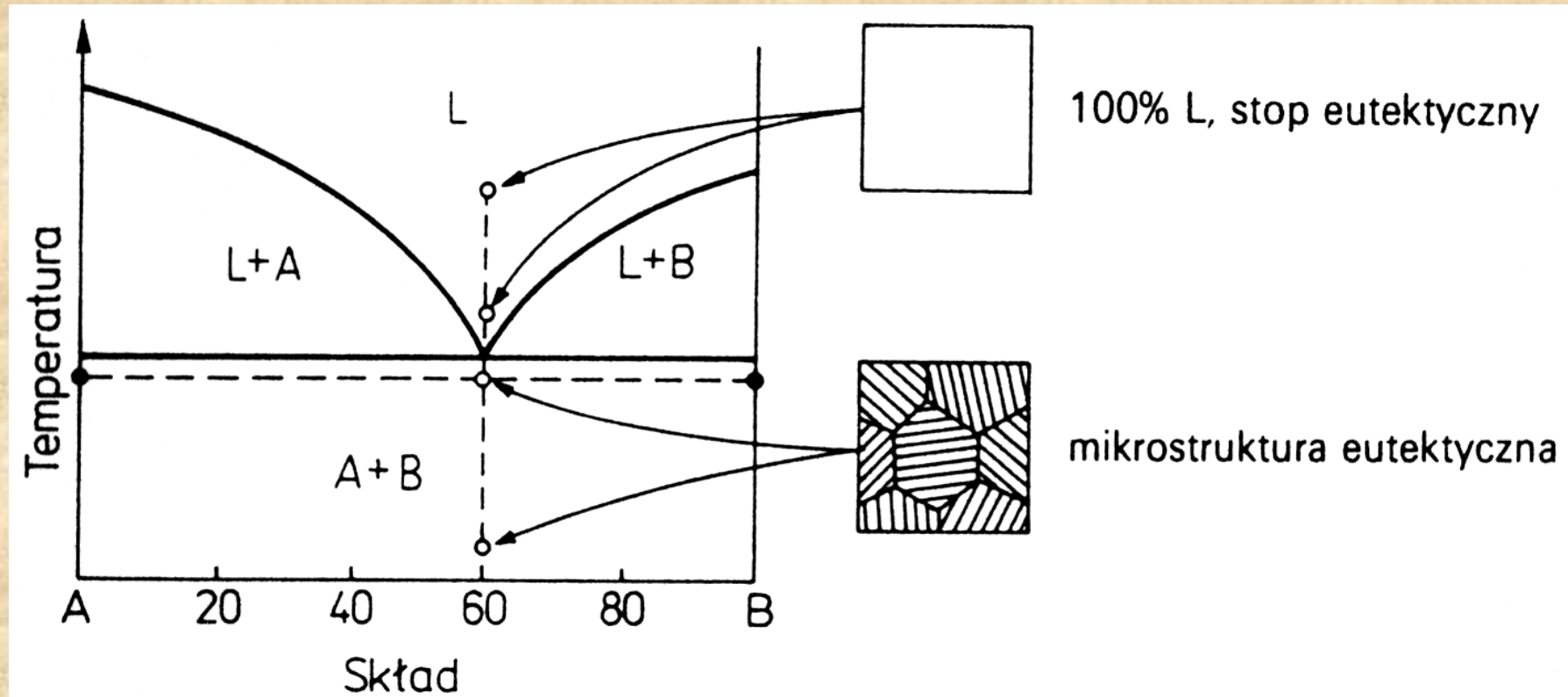
Przy takim samym promieniu krytycznym:

- zarodek homogeniczny jest kulą,**
- zarodek heterogeniczny jest wycinkiem kuli,**
- Praca zarodkowania heterogenicznego ma się tak do pracy zarodkowania homogenicznego jak objętość danego wycinka kuli do objętości pełnej kuli.**

Układ Fe+Fe₃C



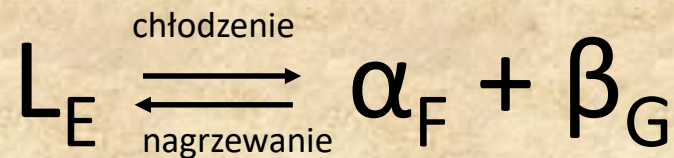
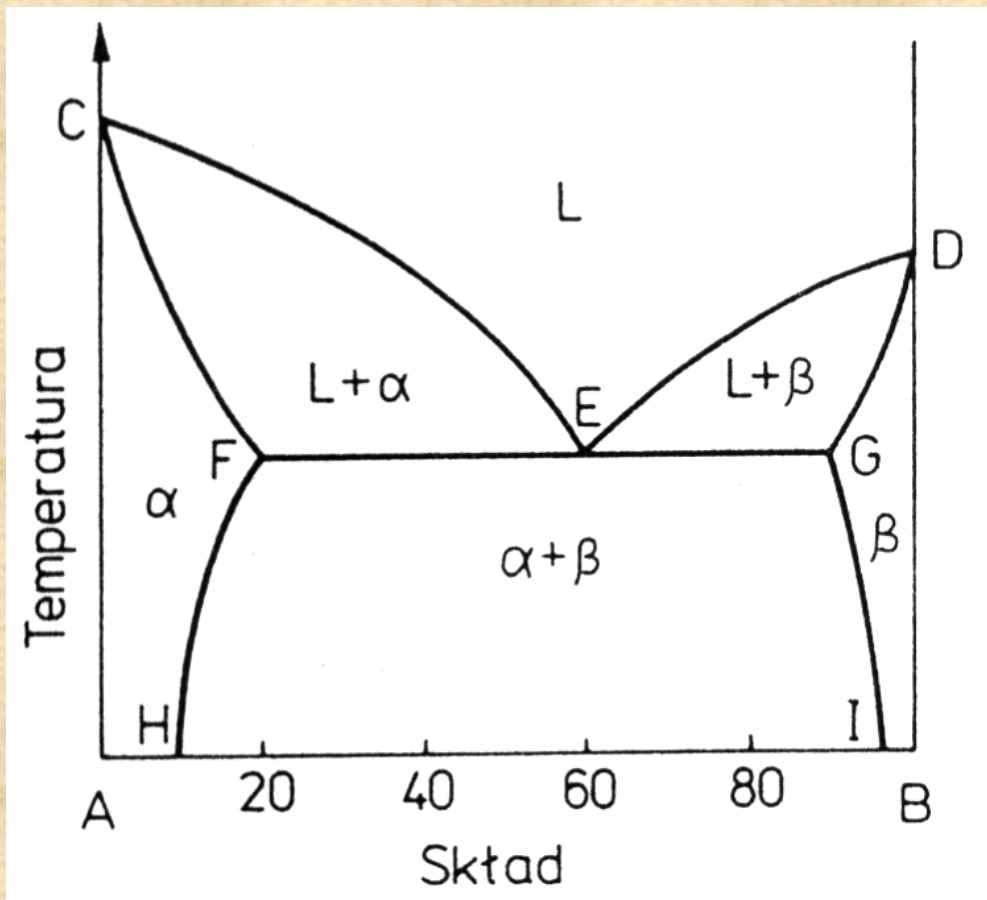
Wykres fazowy dla składników nie rozpuszczających się wzajemnie w stanie stałym



Mikrostruktura w stopie eutektycznym.

Mikrostruktura eutektyczna składa się z drobnych, na przemian położonych płytek kryształów składnika A i składnika B.

Wykres fazowy z przemianą eutektyczną gdy składniki rozpuszczają się w stanie stałym



CED – Likwidus

CFEGD – Solidus

FH i GI – Solwus

FH i GI – to linie ograniczonej rozpuszczalności składników w stanie stałym – odpowiednio, składnika B w A (EH) i składnika A w B (GI)

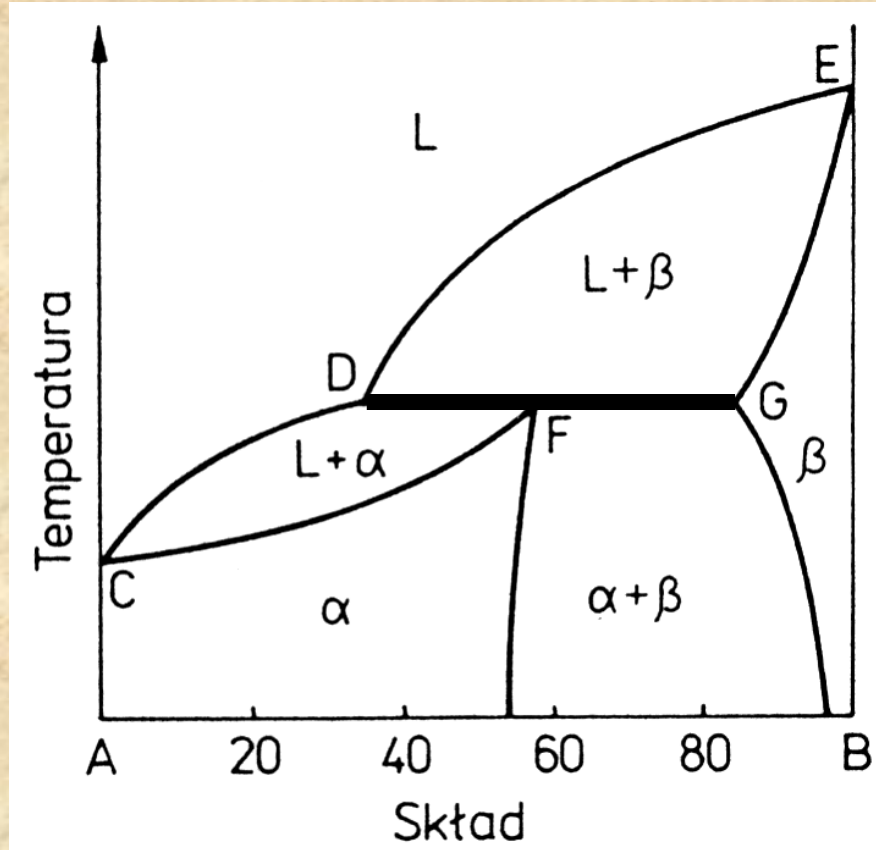
Wykres fazowy z przemianą eutektyczną dla składników tworzących w stanie stałym roztwory. Przemiana eutektyczna.

Mikrostruktura eutektyczna składa się z drobnych, na przemian położonych płytek kryształów fazy α i fazy β

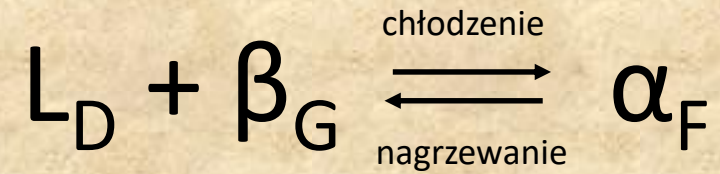
Wykres fazowy z przemianą perytektyczną

Likwidus – linia CDE

Solidus – linia CFGE



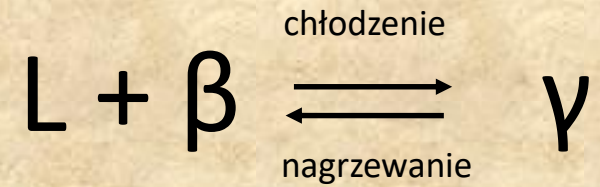
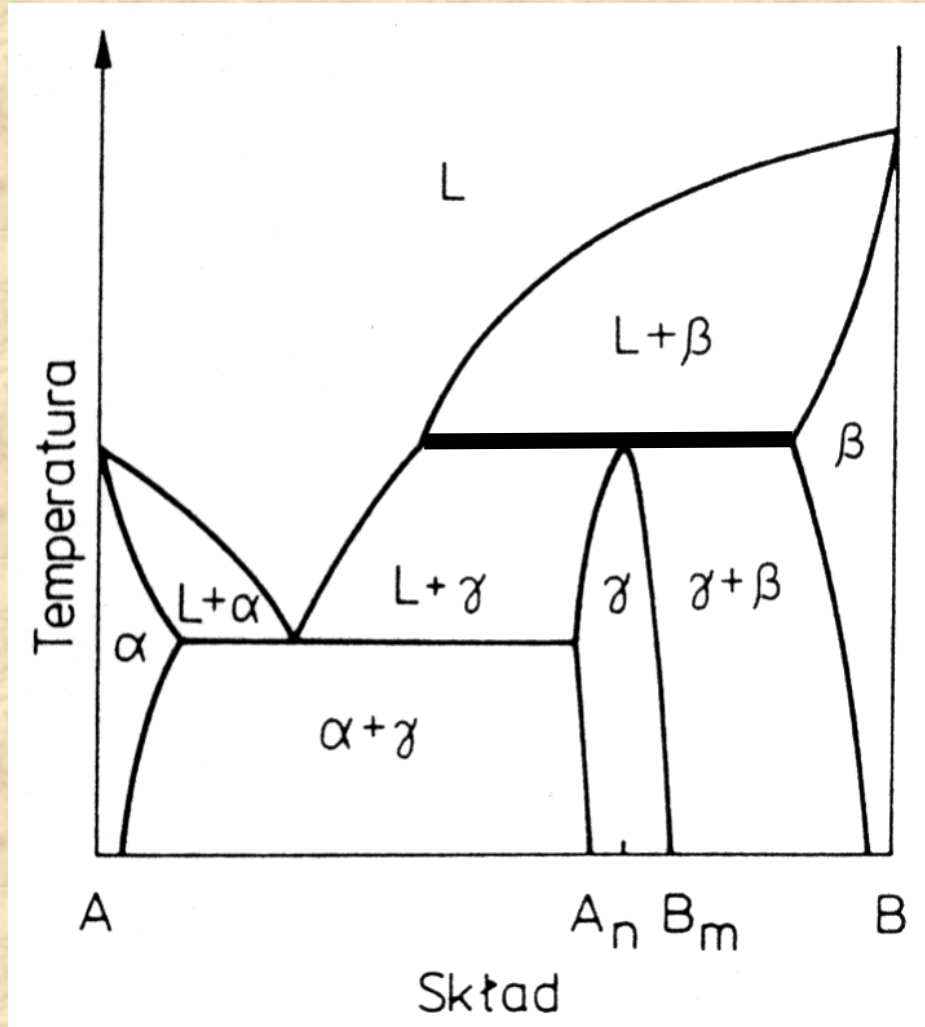
Wykres fazowy z przemianą perytektyczną



$$\frac{\text{ilość } L}{\text{ilość } \beta} = \frac{FG}{DF}$$

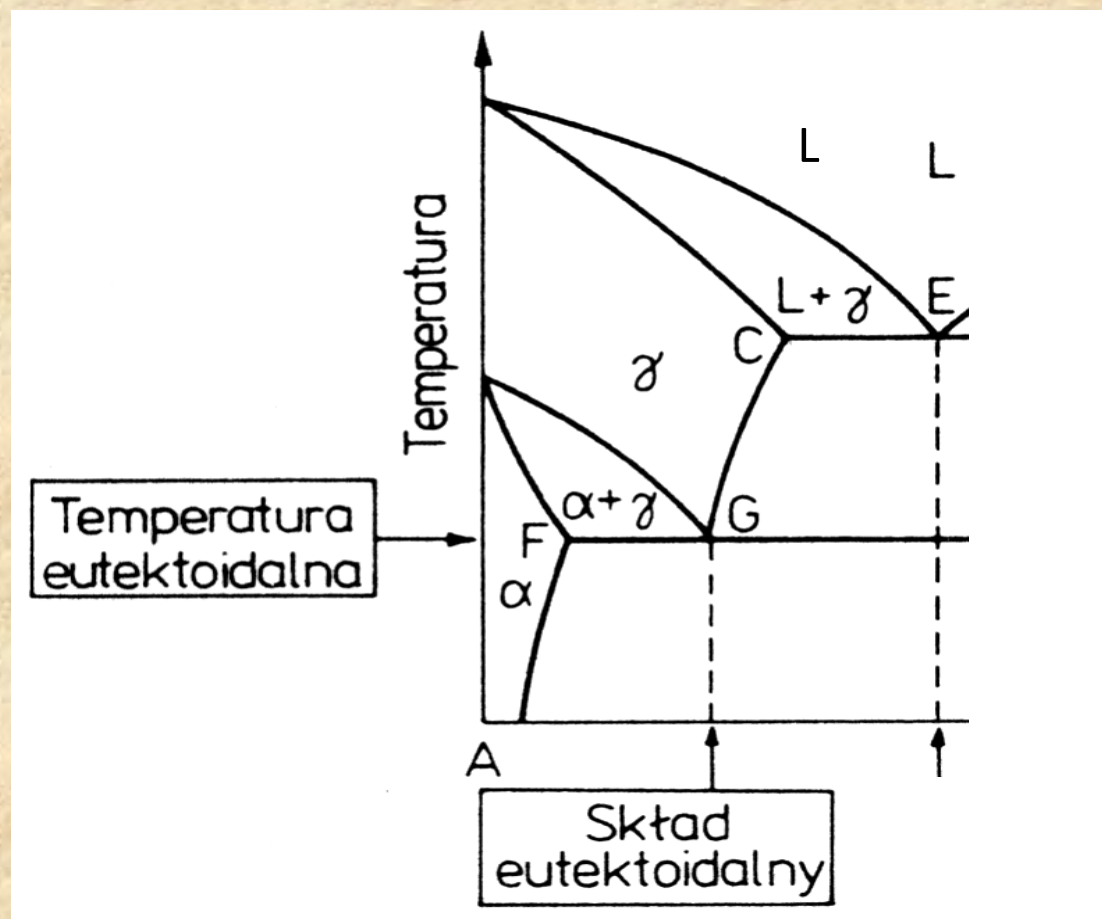
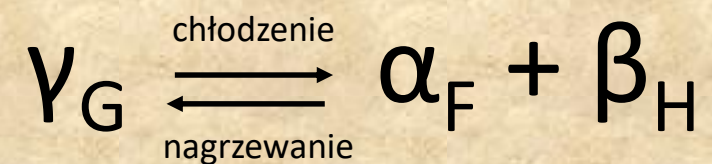
Wykres fazowy z przemianą perytektyczną

Tworzenie się fazy pośredniej

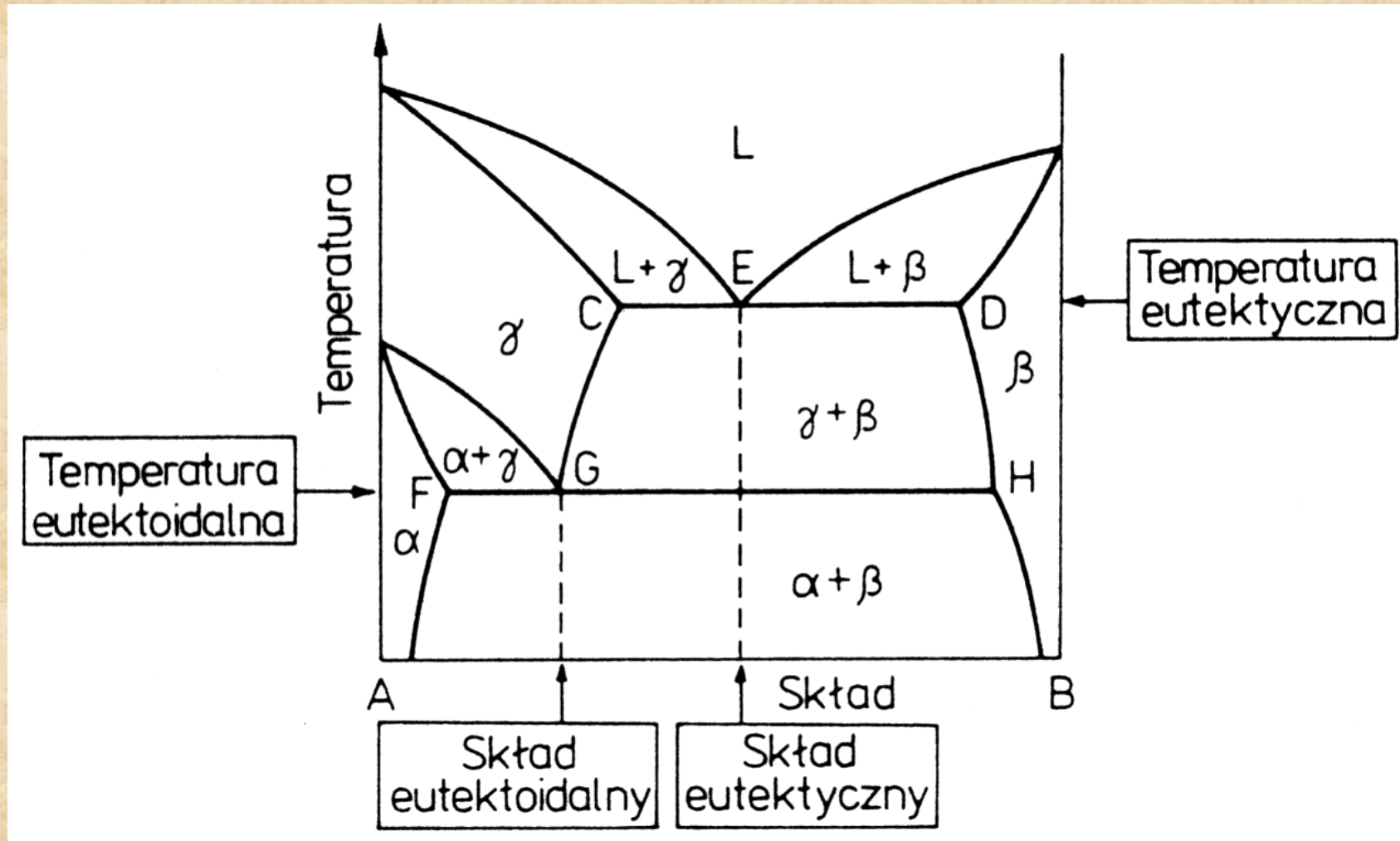
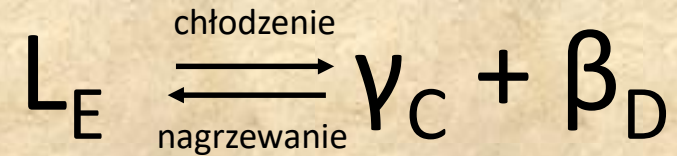
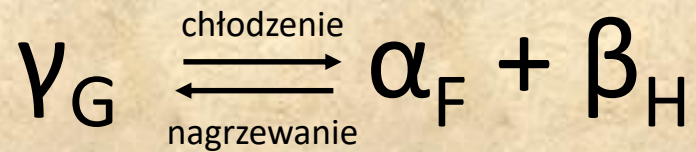


Tworzenie się fazy pośredniej A_nB_m (γ) podczas przemiany perytektycznej

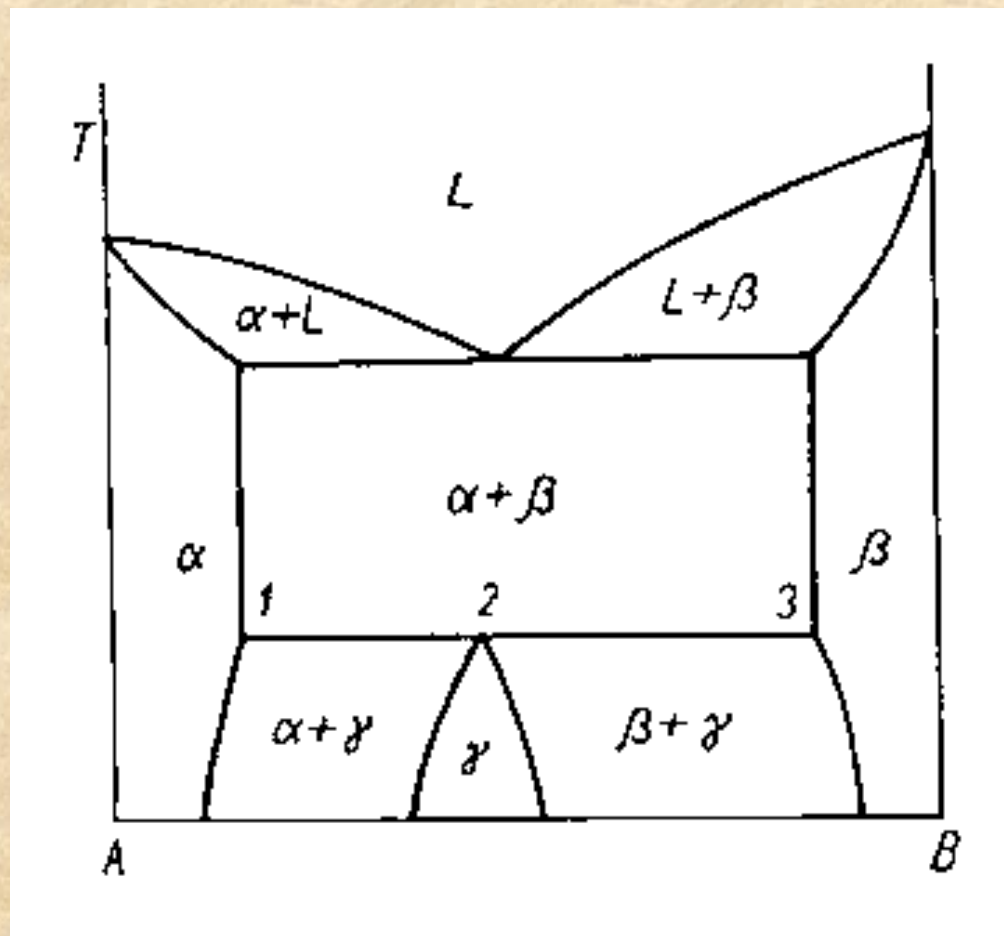
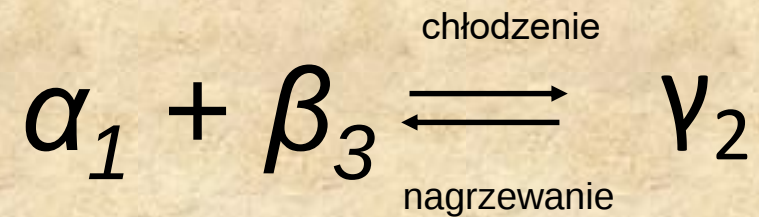
Wykres fazowy z przemianą eutektoidalną



Wykres fazowy z przemianą eutektoidalną i eutektyczną

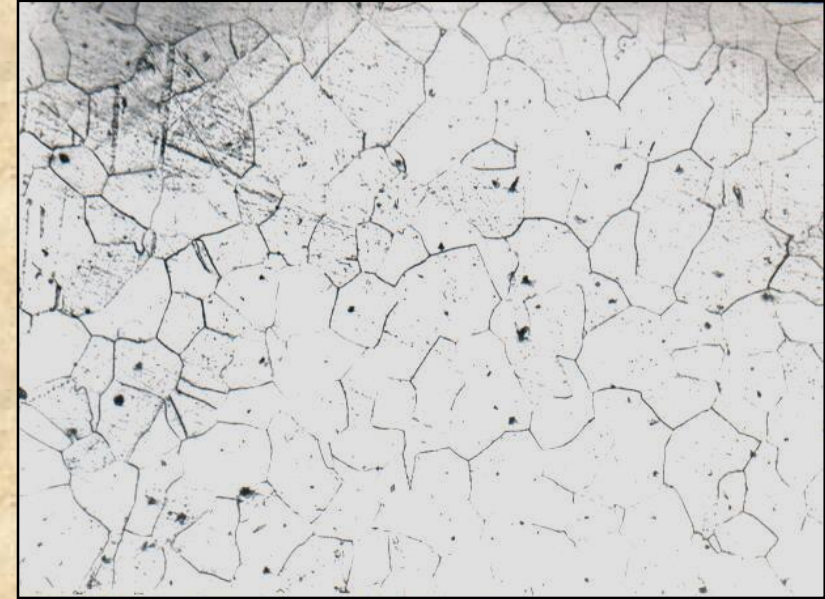


Wykres fazowy z przemianą perytektoidalną

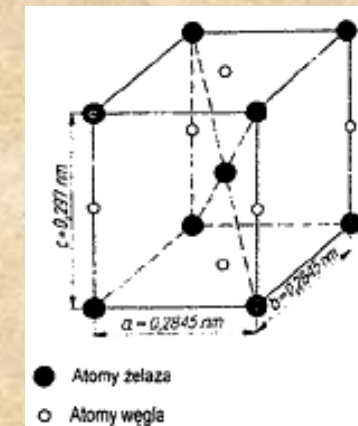
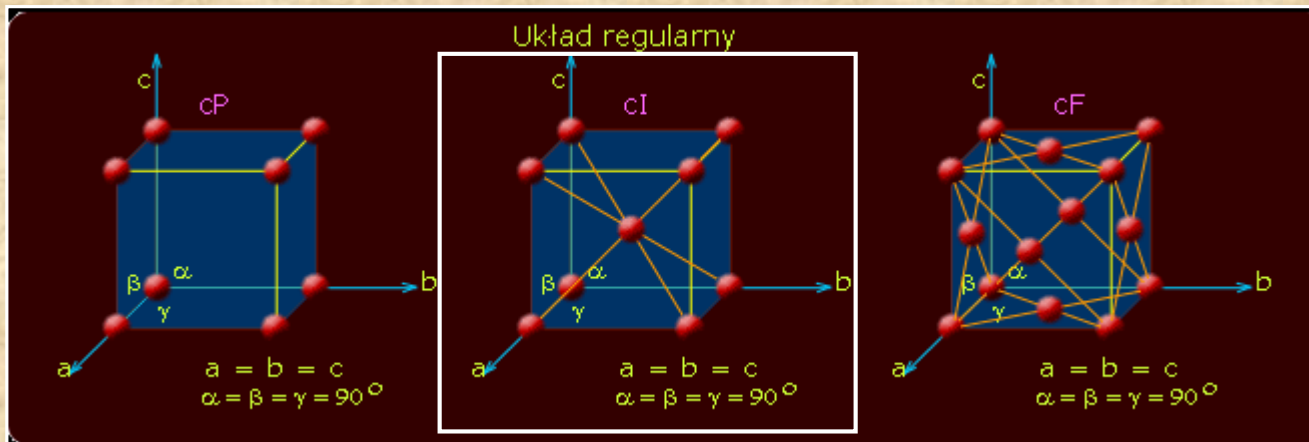


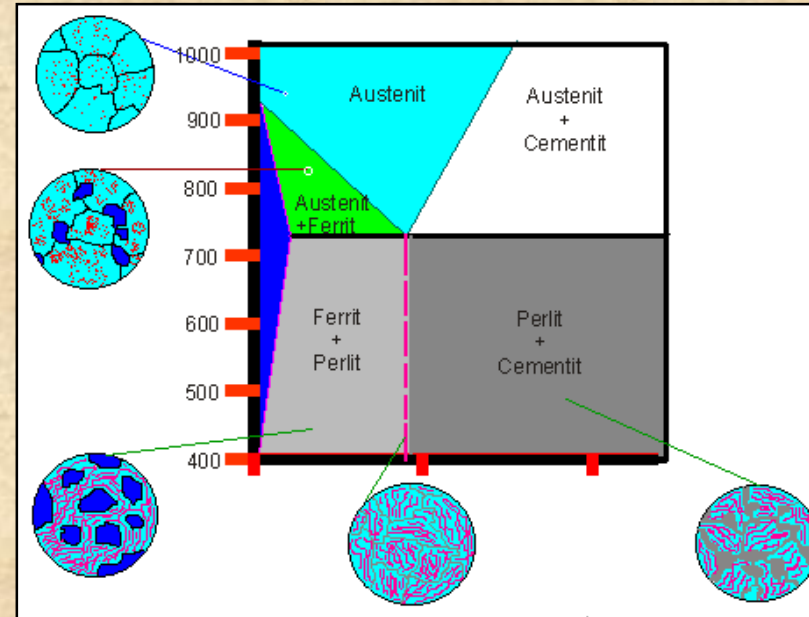
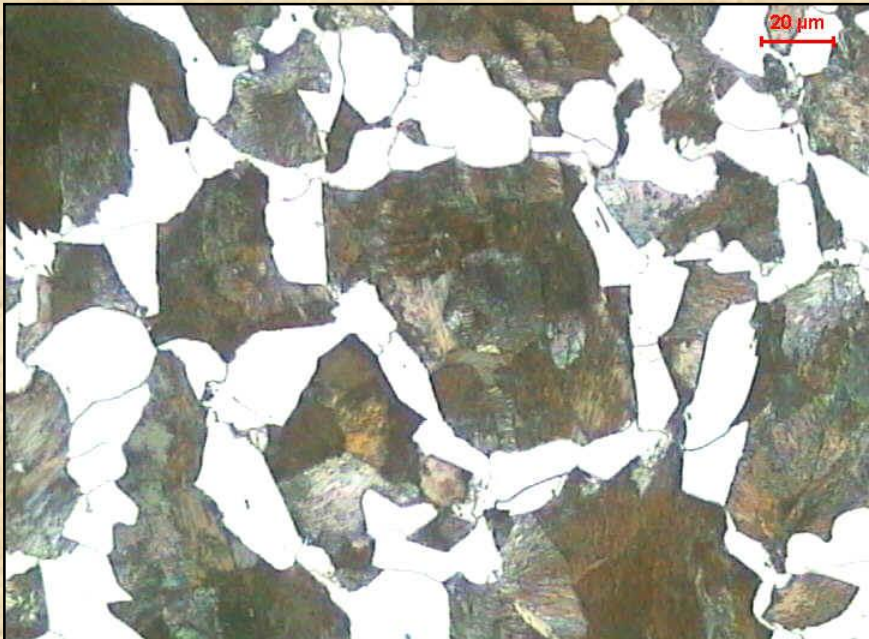
Stop żelaza z węglem

Ferryt α jest roztworem stałym C w Fe α o bardzo małej zawartości węgla (do ok. 0.02%) i z tego powodu jego właściwości różnią się niewiele od właściwości czystego Fe; na zgładach metalograficznych widoczny jako jasny składnik, sieć bcc – regularna przestrzennie centrowana, liczba atomów w komórce elementarnej 2; do punktu Curie (770°C) wykazuje właściwości ferro-, a powyżej paramagnetyczne, twardość: 80 HB.

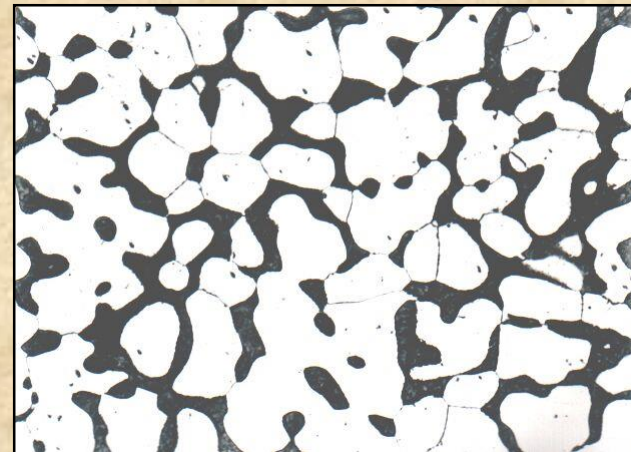


Stal węglowa konstrukcyjna o strukturze ferrytycznej. Na tle ferrytu widoczne wtrącenia niemetaliczne.



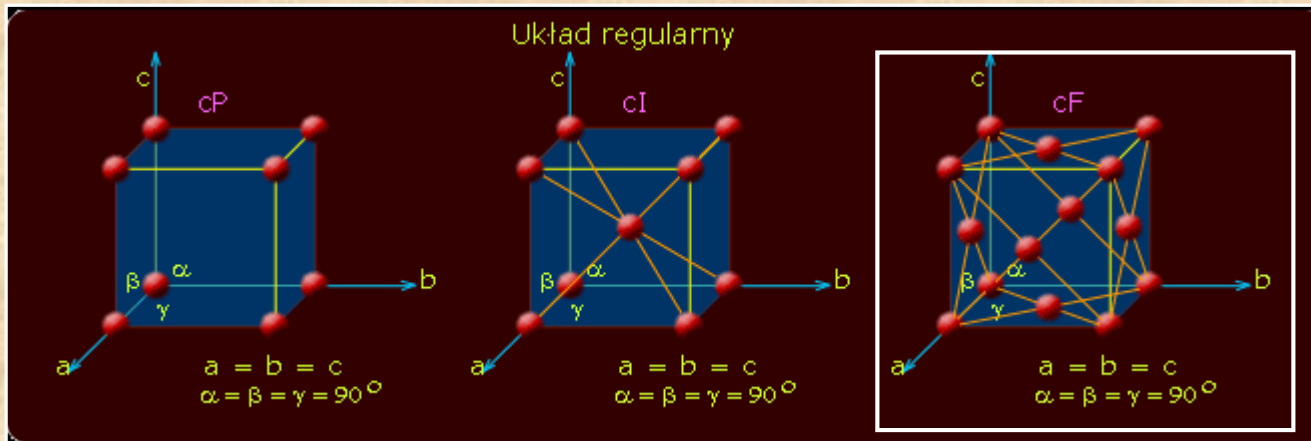
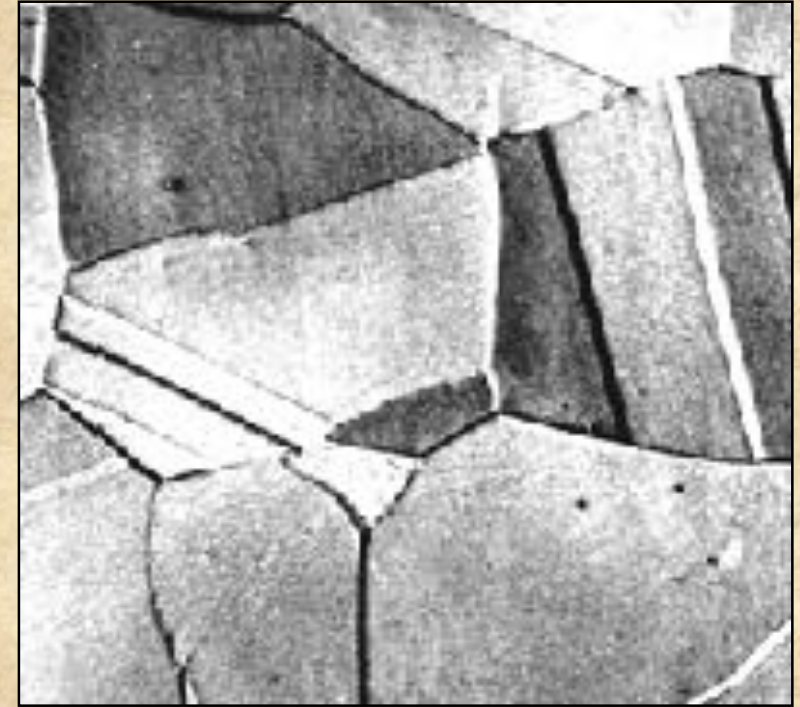


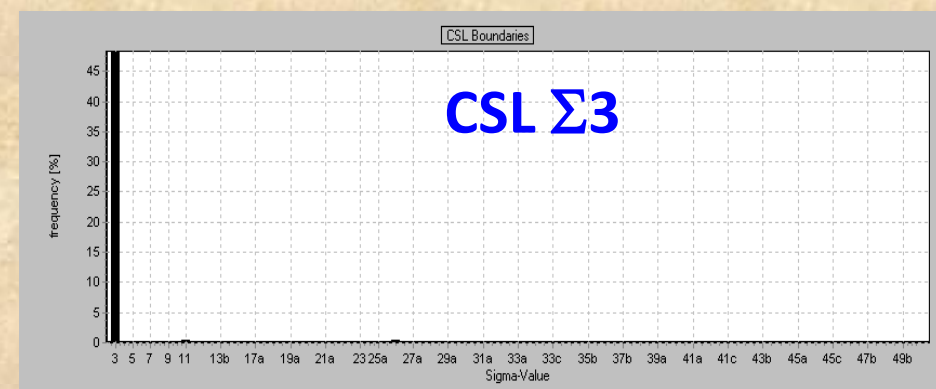
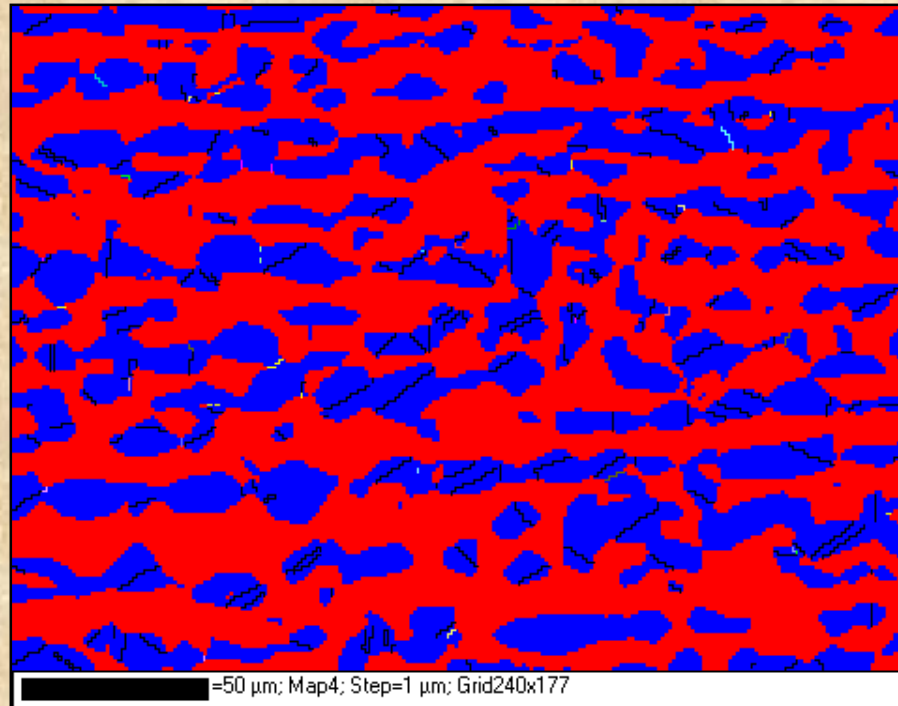
**Ferryt (jasne obszary) oraz perlit (ciemne obszary).
Ich procentowy udział zależy od ilości węgla w stopie.**



Stop żelaza z węglem

Austenit γ jest roztworem stałym C w Fe γ o zawartości węgla do 2.11%. Ma największą gęstość spośród wszystkich faz układu Fe-C. W warunkach równowagi nie może istnieć poniżej temperatury 727°C. Na zgiadach metalograficznych występuje jako składnik jasny z **charakterystycznymi, prostoliniowymi granicami bliźniaczymi** (jest to skutek jego niskiej EBU); sieć fcc – regularna ściennie centrowana, liczba atomów w komórce elementarnej 4; twardość: 200 HB.





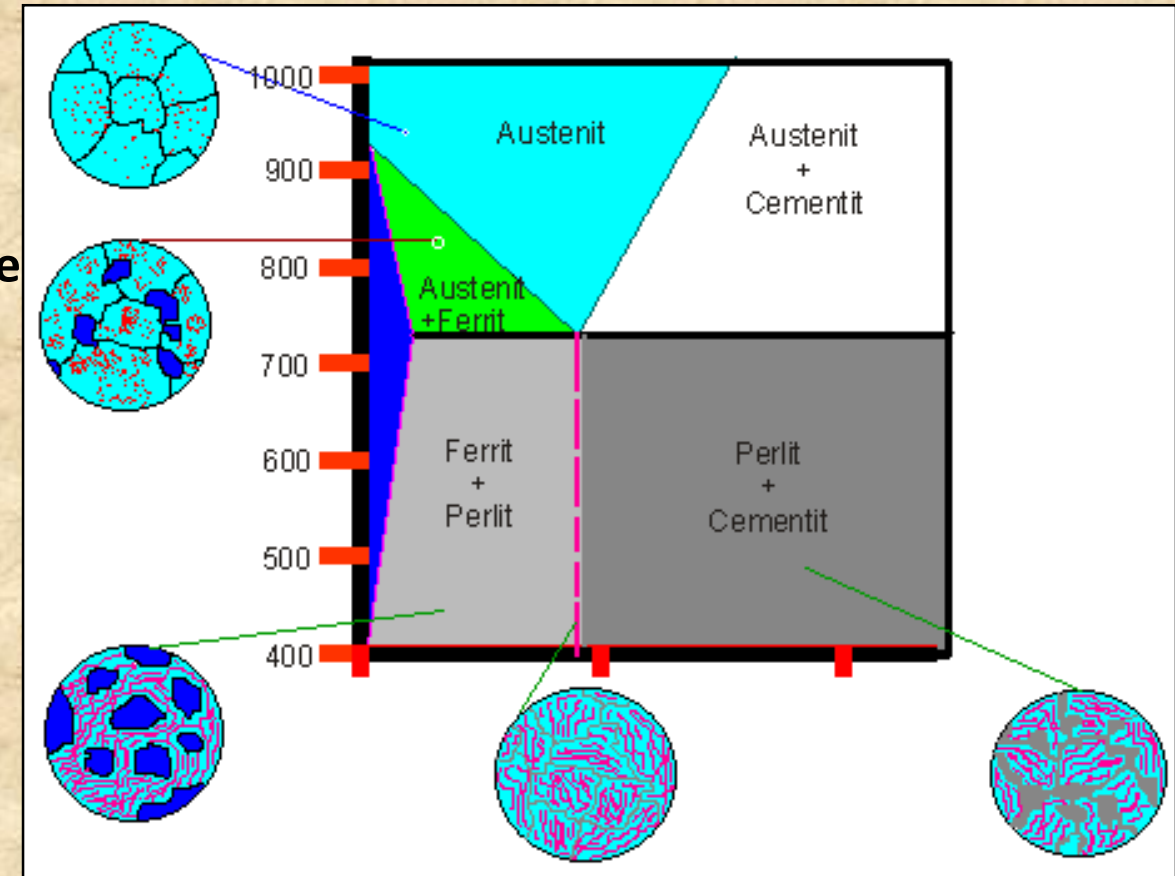
Austenit schłodzony poniżej temperatury 727°C rozpada się na mieszaninę ferrytu i perlit (jeśli zawiera do $0,77\% \text{ C}$) lub perlitu i cementytu (jeśli zawiera więcej niż $0,77\% \text{ C}$). W przypadku zawartości $0,77\%$ węgla przemienia się w perlit.

Bardzo szybko schładzany austenit może nie ulec rozpadowi na opisane wyżej mieszaniny, tylko przemienić się w martenzyt.

Duże ilości dodatków stopowych, takich jak Ni, Mn obniżają temperaturę przemiany austenitycznej →

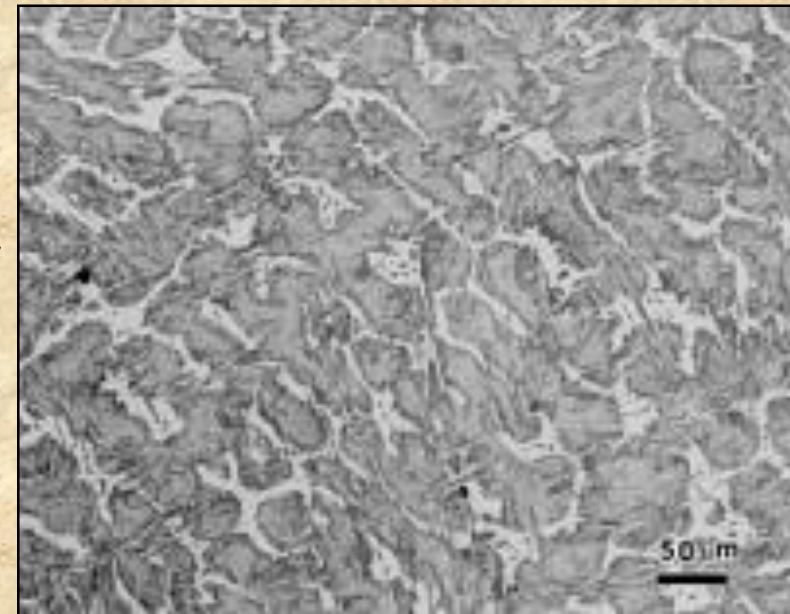
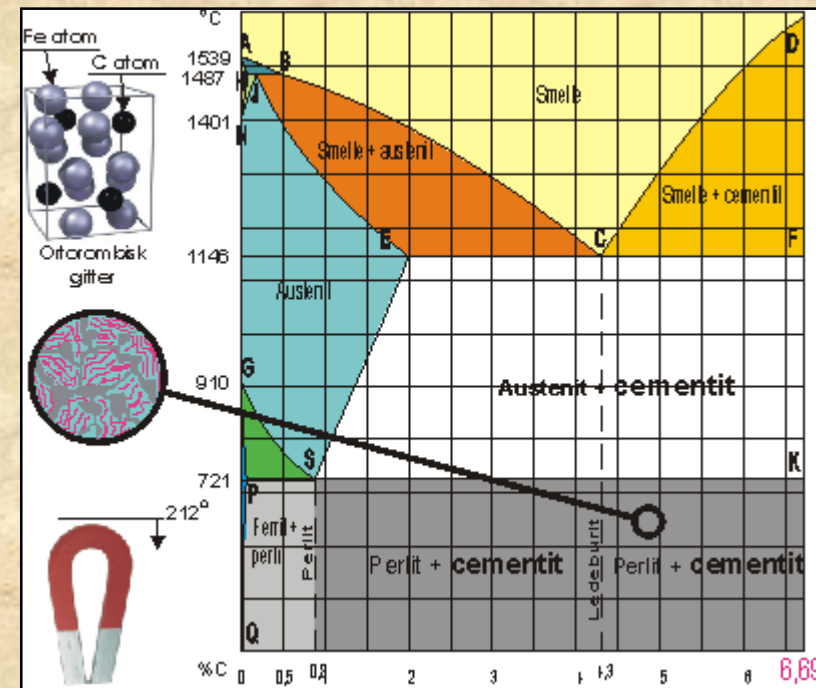
stabilny austenit w temperaturze otoczenia.

Austenit jest bardziej wytrzymały i bardziej plastyczny niż ferryt. Jest paramagnetykiem.



Cementyt - węglik żelaza Fe_3C o strukturze rombowej; zawiera 6.67% wagowych C (25% at.C). Ze względu na znaczny udział wiązania metalicznego ma właściwości metaliczne. Punkt Curie 212°C . Jest bardzo twardy (700 HB), ale kruchy. W stopach żelaza występuje w różnych składnikach strukturalnych (perlit, ledeburyt) lub w postaci oddzielnych wydzieleni.

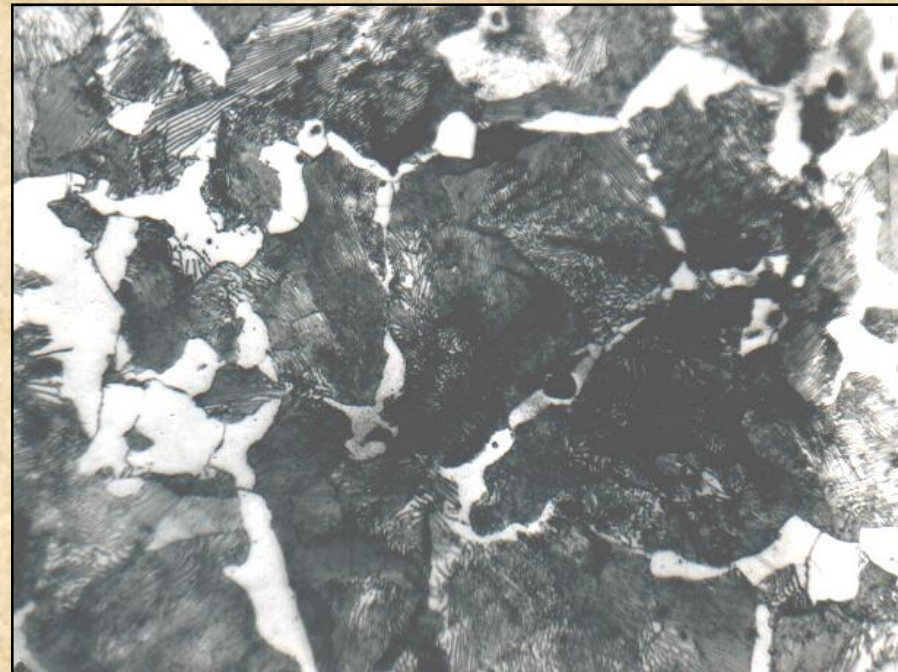
Nie jest trwały termodynamicznie – w wysokich temperaturach rozkłada się na ferryt i grafit.



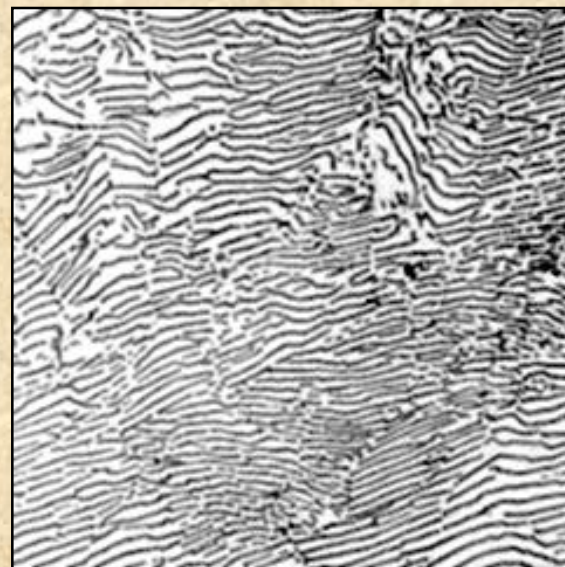
Perlit – eutektoid złożony z ferrytu i cementytu. Powstaje z austenitu w temperaturze eutektoidalnej 727°C . Jest zbudowany z płytek ferrytu i cementytu w stosunku 7:1. Dyspersja perlitu (tzn. odległość pomiędzy płytkami) jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości przechłodzenia względem temperatury eutektoidalnej 727°C .

Właściwości perlitu zależą od jego dyspersji, tzn. wytrzymałość i twardość rosną w miarę rozdrabniania struktury. Pod mikroskopem optycznym przy małych powiększeniach perlit przybiera wygląd małych, perlistych obszarów, co jest przyczyną jego nazwy. Przy większych powiększeniach widoczna jest jego budowa płytkowa.

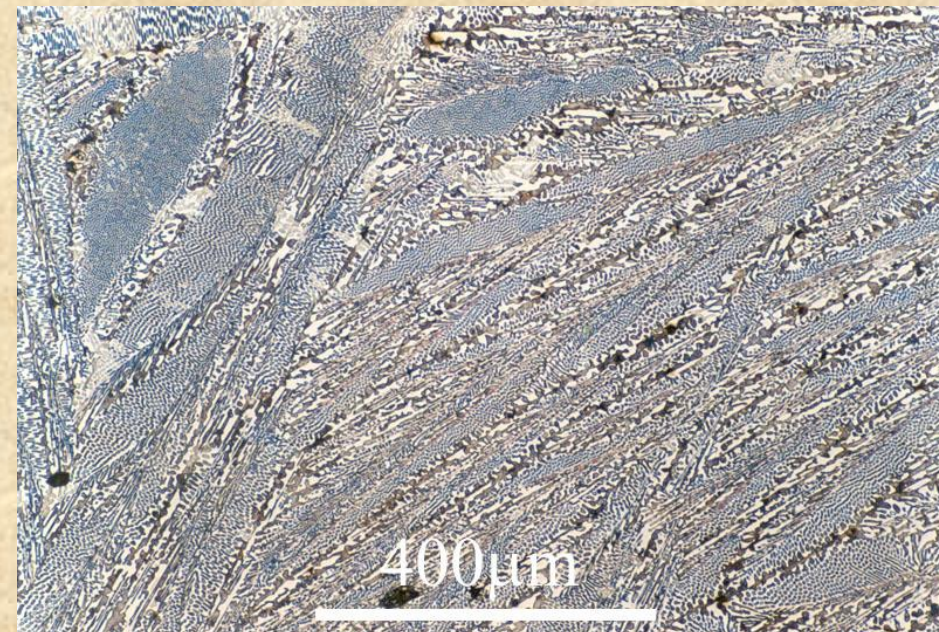
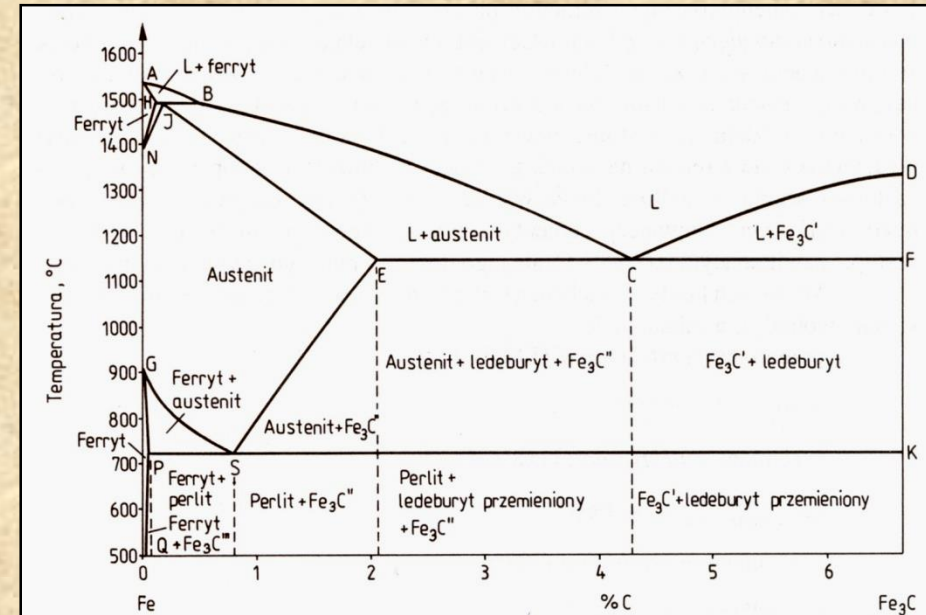
Twardość 180-220HB.



Stal węglowa konstrukcyjna o strukturze perlityczno-ferrytycznej.

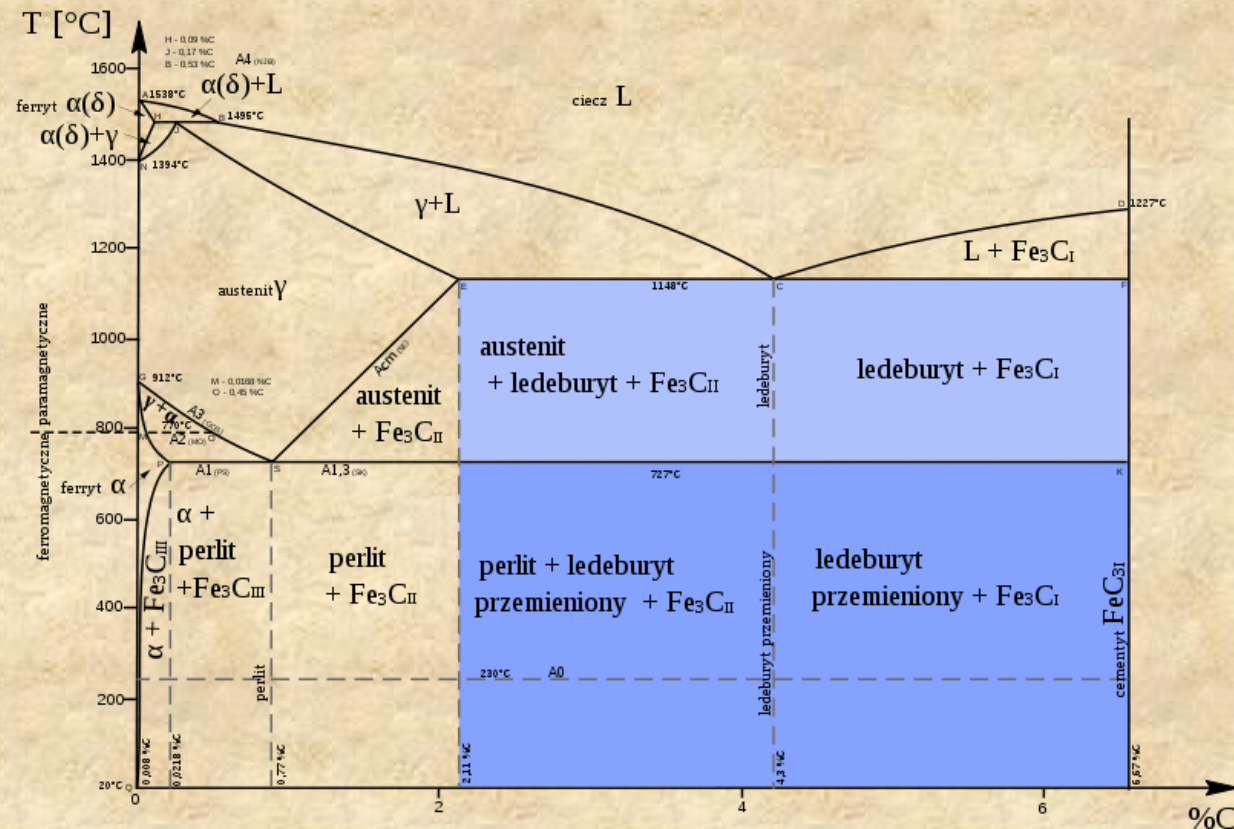


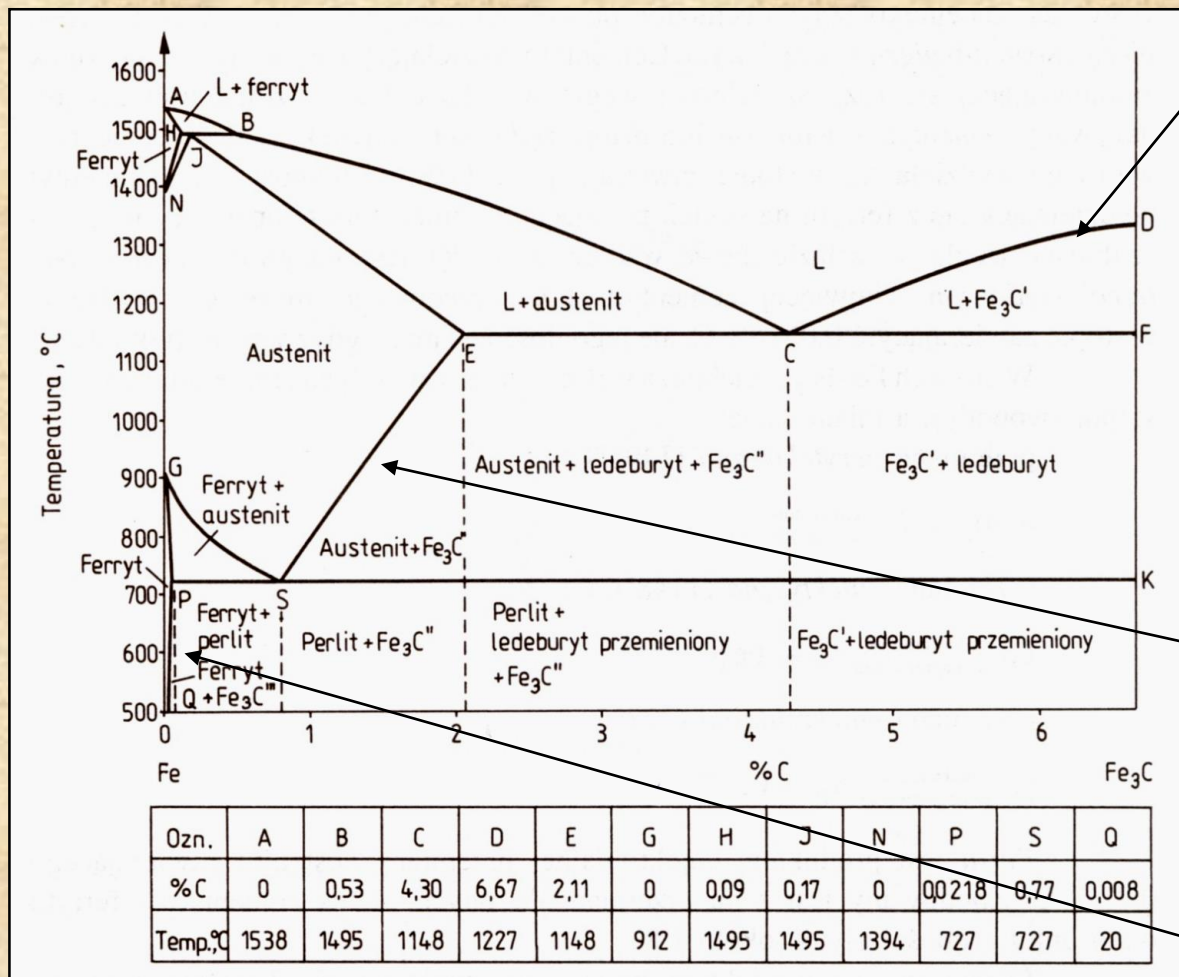
Ledeburyt – mieszanina eutektyczna austenitu i cementytu. Powstaje z roztworu ciekłego o zawartości 4.3%C. Jest składnikiem surówek (żeliw białych). Duża twardość (ok. 450 HB) i kruchość. Poniżej temperatury eutektoidalnej występuje jako **ledeburyt przemieniony** wskutek przemiany austenitu w perlit.



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

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





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

Wydzielający się z austenitu wskutek zmniejszającej się rozpuszczalności C w Fe γ wzdłuż linii ES to
Cementyt wtórny lub drugorzędowy

(największa ilość cementytu wtórnego wydziela się w stopie zawierającym 2.11%C i wynosi 23%)

Wydzielający się z ferrytu wskutek zmniejszającej się rozpuszczalności C w Fe α wzdłuż linii P poniżej linii PQ to
Cementyt trzeciorzędowy

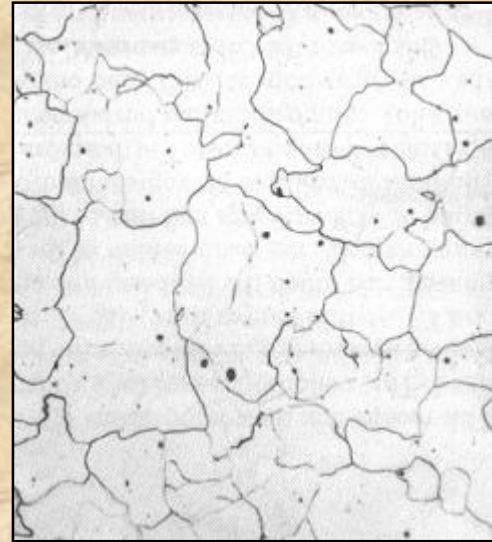
(największa ilość cementytu trzeciorzędowego wydziela się w stopie zawierającym 0.0218%C i wynosi tylko 0.2%)



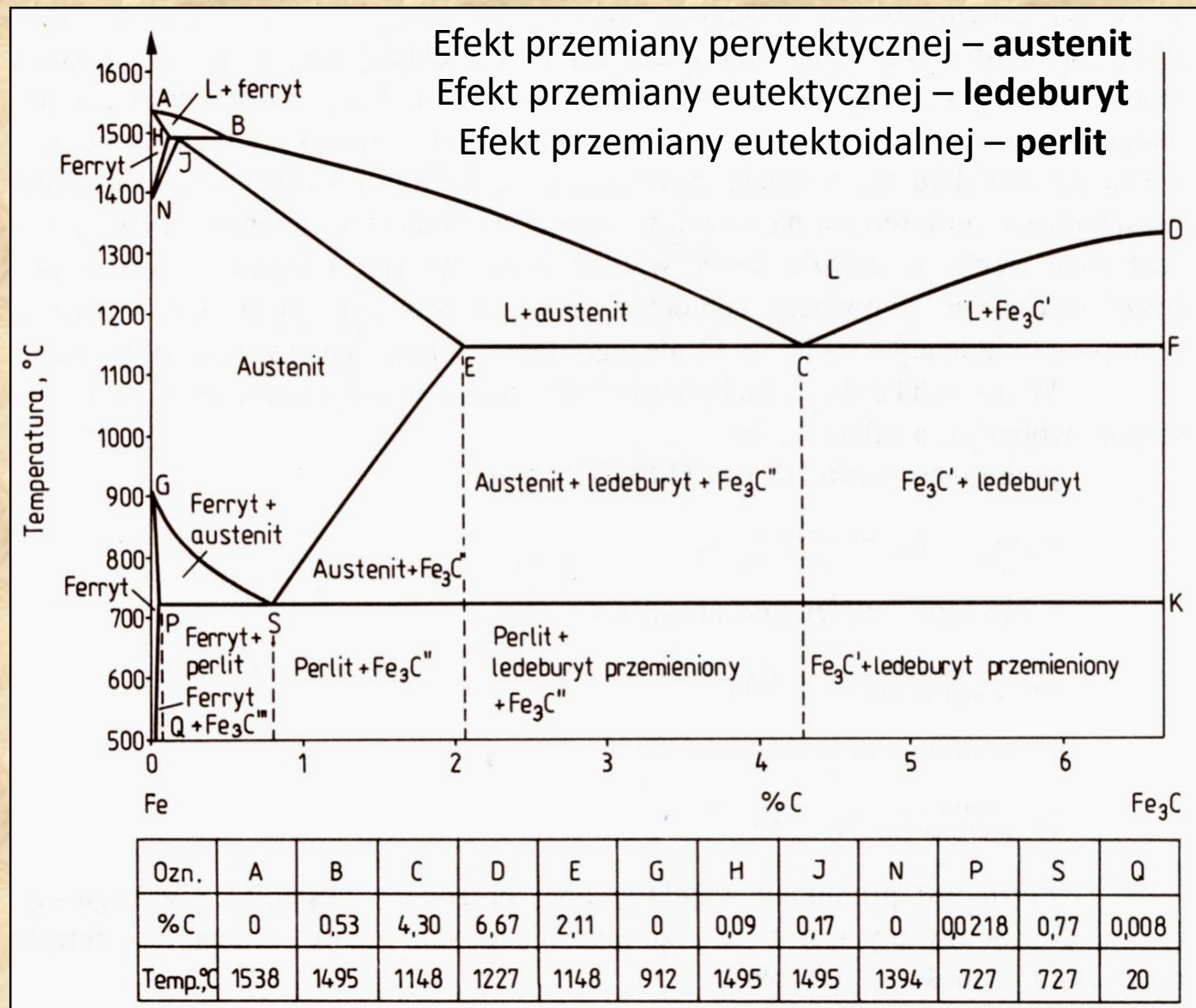
Długie wydzielienia **cementytu pierwotnego**
na tle ledeburytu przemiennego.



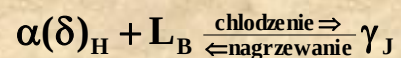
Ciemne ziarna perlitu, jasny **cementyt wtórny** na granicach ziarn.



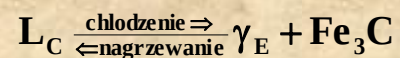
Jasne ziarna ferrytu, ciemny **cementyt trzeciorzędowy** na granicach ziarn
(zawartość mniej niż 0.0218%C.



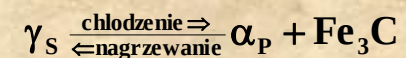
przemiana perytektyczna (1495° C)



przemiana eutektyczna (1148° C)



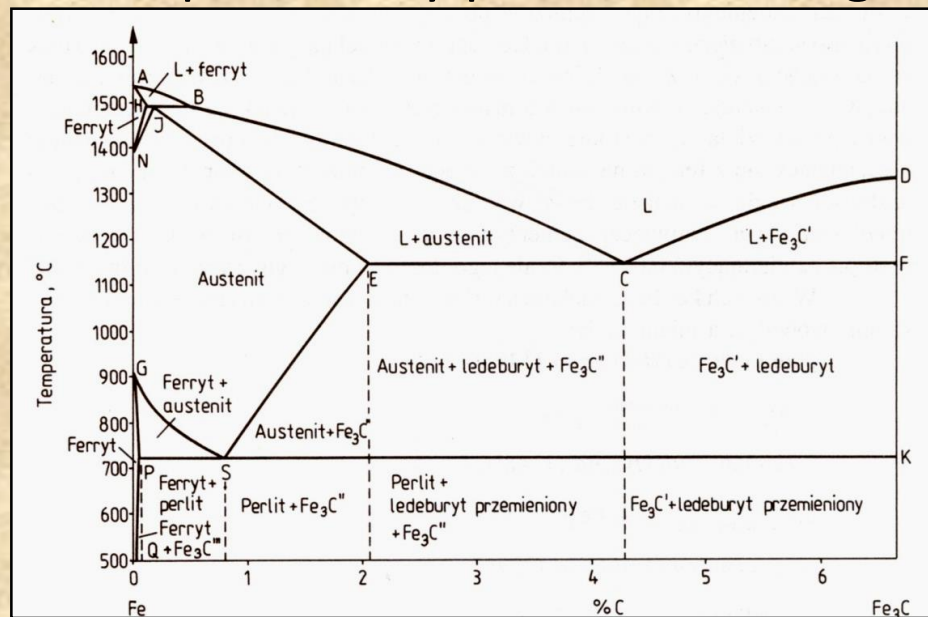
przemiana eutektoidalna (727° C)



- Wykresy CPT_i stosuje się dla stali ze względu na dużą różnorodność tworzących się mikrostruktur podczas przemiany przechłodzonego Fe_γ.

- Nomenklatura:
 - linia PSK – A₁
(przemiana eutektoidalna)

- linia GS – A₃
eutektoidalna)



zachodząca w czystym żelazie w temperaturze 912°C. W stopach żelaza z węglem oznaczająca

początek wydzielania się ferrytu z austenitu – przy chłodzeniu, lub koniec przemiany ferrytu w austenit – przy nagrzewaniu zgodnie z przebiegiem linii GS.

- linia NJ – A₄

<http://akochmanska.zut.edu.pl/>

- linia SE – A_c*

- linia przemiany magnetyczne ferrytu – A₂ (770°C)