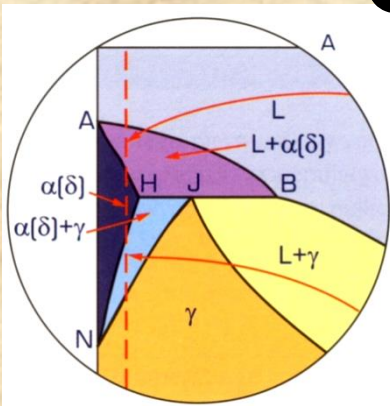


Wykład III

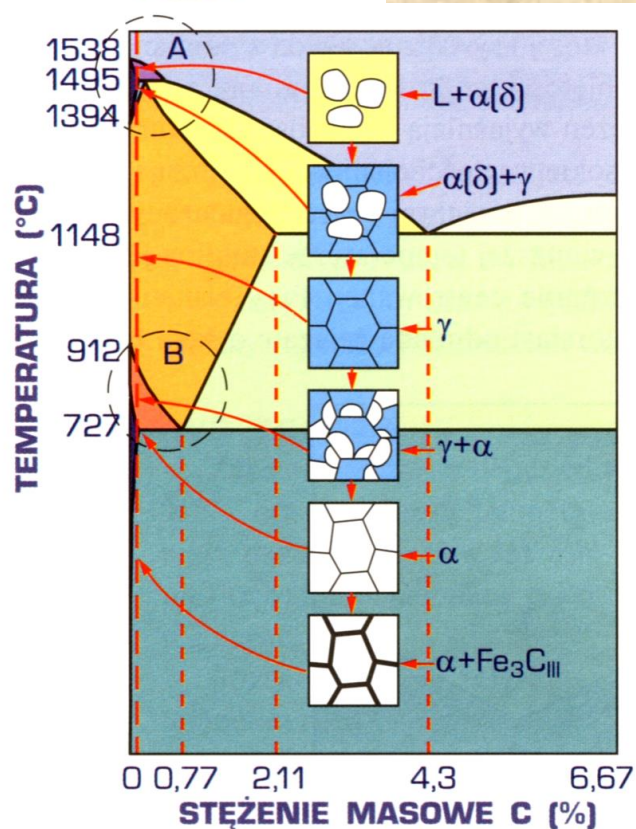
Typowe stopy żelaza z węglem

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

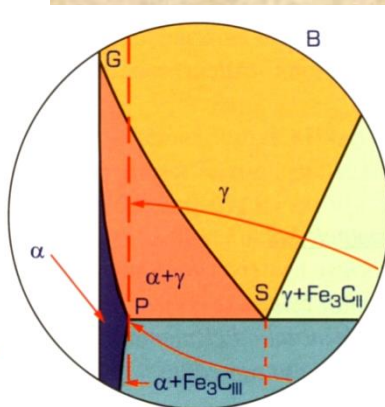
Chłodzenie stali ferrytycznej



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



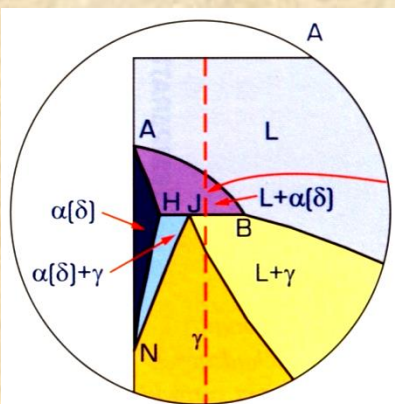
Poniżej linii NJ występuje austenit γ . Po obniżeniu temp. poniżej linii GS następuje przemiana dyfuzyjna austenitu γ w ferryt α . Dalsze chłodzenie – ubywa austenitu γ . Po osiągnięciu punktu P występuje 100% ferrytu α maksymalnie nasyconego węglem (0.0218%C).



Przy dalszym chłodzeniu, na granicach ziaren ferrytu α nadmiar węgla wydziela się wzdłuż linii PQ w postaci cementytu trzeciorzędowego $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$.

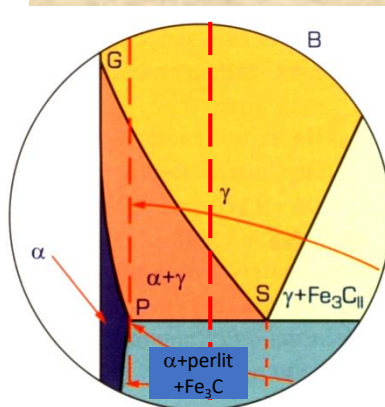
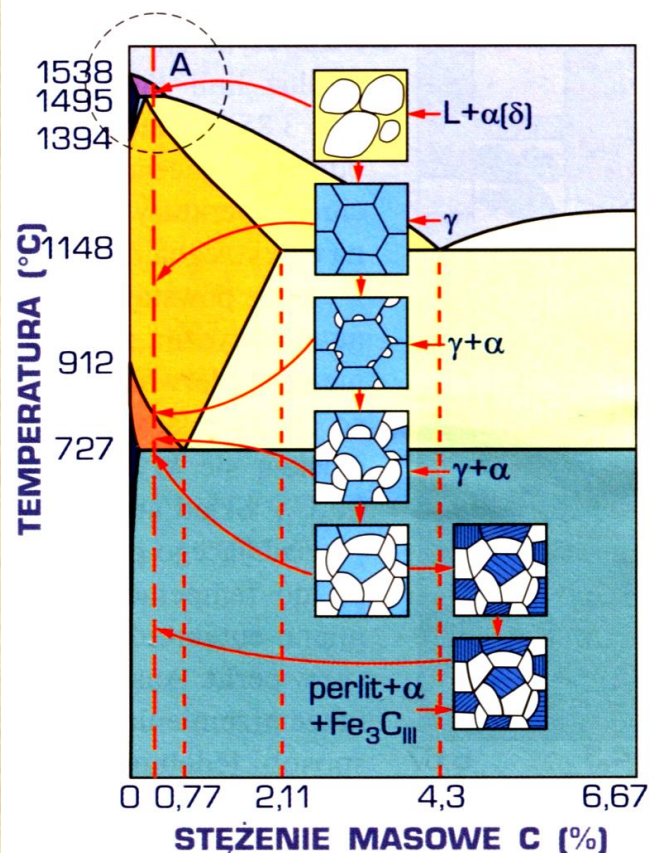
Struktura stali ferrytycznej w temp. pokojowej: **ferryt α i $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$** .

Chłodzenie stali podeutektoidalnej



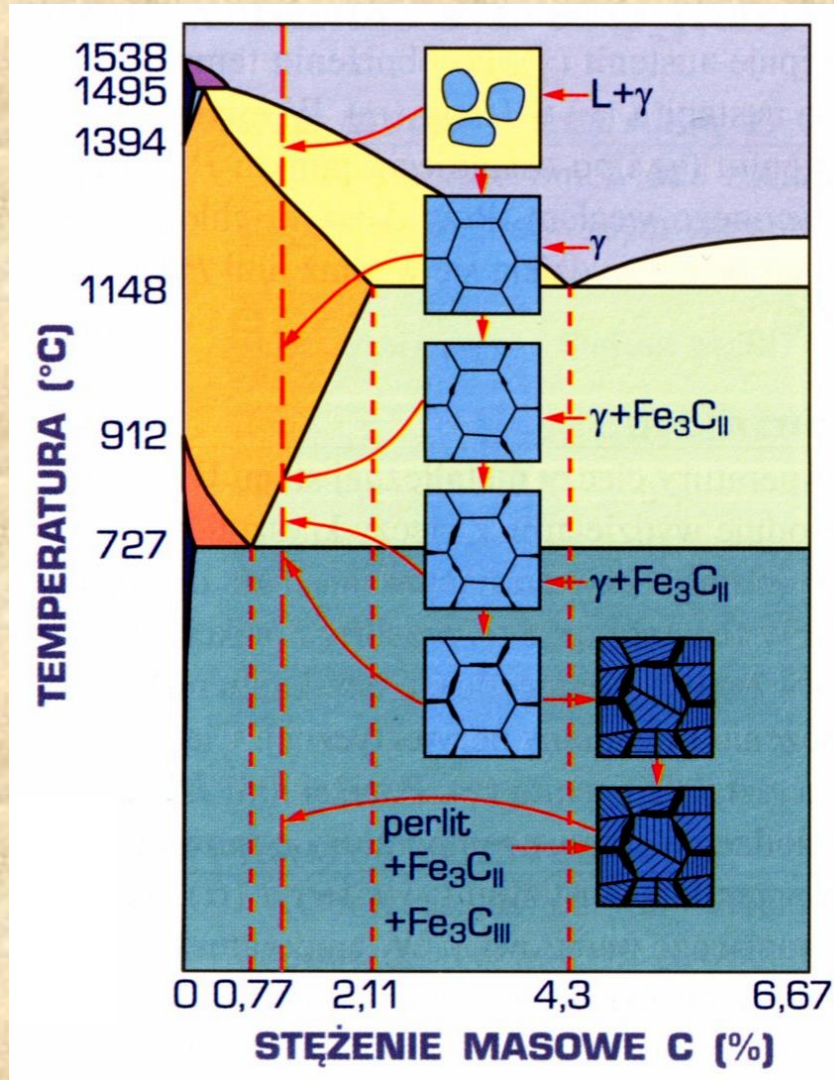
Obniżenie temp. cieczy do linii AB powoduje wydzielanie z cieczy kryształów ferrytu Fe $\alpha(\delta)$ o udziale zwiększającym się aż do osiągnięcia 1495°C. W tej temp. – **reakcja perytektyczna: $L + \alpha(\delta) = \gamma$** . Nadmiar cieczy w tym stopie decyduje o uzyskaniu mieszaniny austenitu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

Po obniżeniu temp. poniżej linii GS następuje **przemiana dyfuzyjna** austenitu γ w ferryt α . Skład austenitu Fe γ przesuwa się do punktu S, a skład ferrytu α - do punktu P. W temp. 727°C **przebiega przemiana eutektoidalna** austenitu γ w perlit (eutektoid ferrytu α i cementytu Fe_3C).



Przy dalszym chłodzeniu poniżej 727°C z przesyconego ferrytu α nadmiar węgla wydziela się wzdłuż linii PQ w postaci cementytu trzeciorzędowego $\text{Fe}_3\text{C}_{III}$. Struktura podeutektoidalnej w temp. pokojowej: **ferryt, perlit i $\text{Fe}_3\text{C}_{III}$** .

Chłodzenie stali nadeutektoidalnej



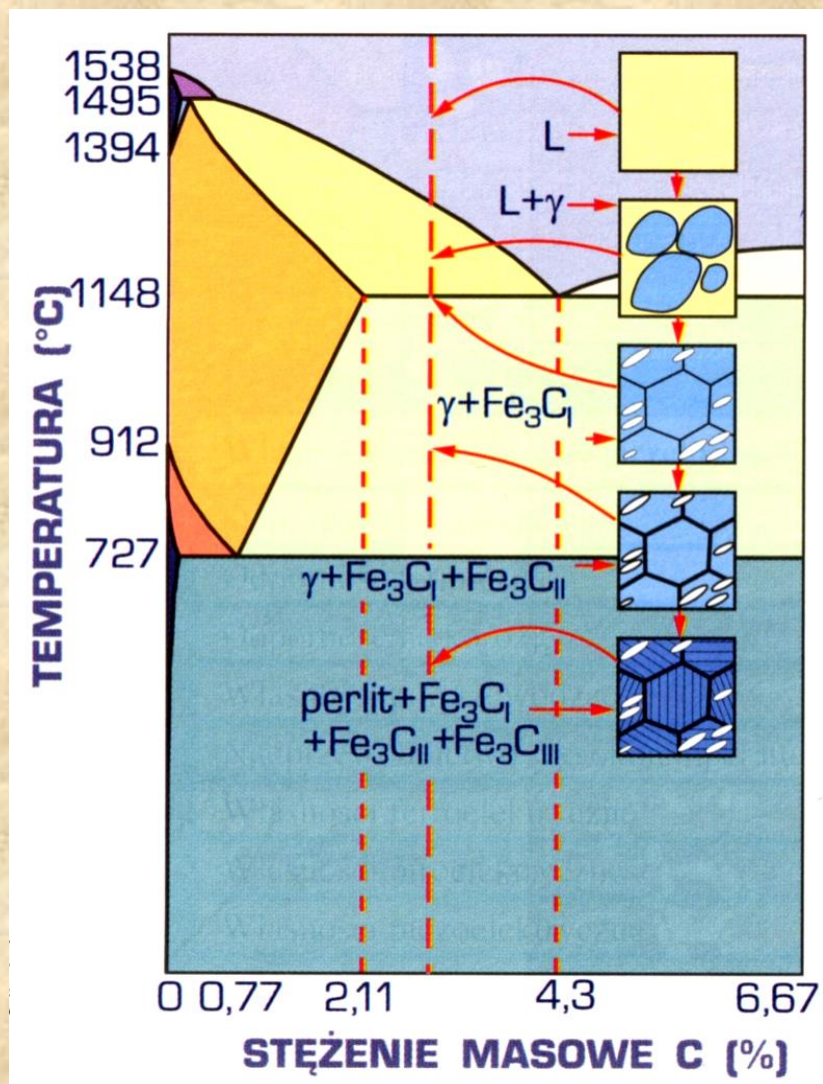
Obniżenie temp. cieczy do linii BC powoduje wydzielanie z cieczy kryształów austenitu γ . Jego udział zwiększa się w tym stopie w miarę dalszego chłodzenia. Poniżej linii JE występuje wyłącznie austenit Fe γ .

Po obniżeniu temp. do linii SE austenit γ wykazuje pełne nasycenie węglem. Powoduje to wydzielanie kryształów cementytu **wtórniego** Fe₃C o udziale zwiększającym z obniżeniem temp do 727°C. Skład austenitu γ zmienia się wzdłuż linii SE do odpowiadającego punktowni S.

W temp. 727°C przebiega **przemiana eutektoidalna austenitu γ w perlit** (eutektoid ferrytu i cementytu), a wydzielony uprzedni cementyt wtórny Fe₃C_{II} nie ulega zmianie.

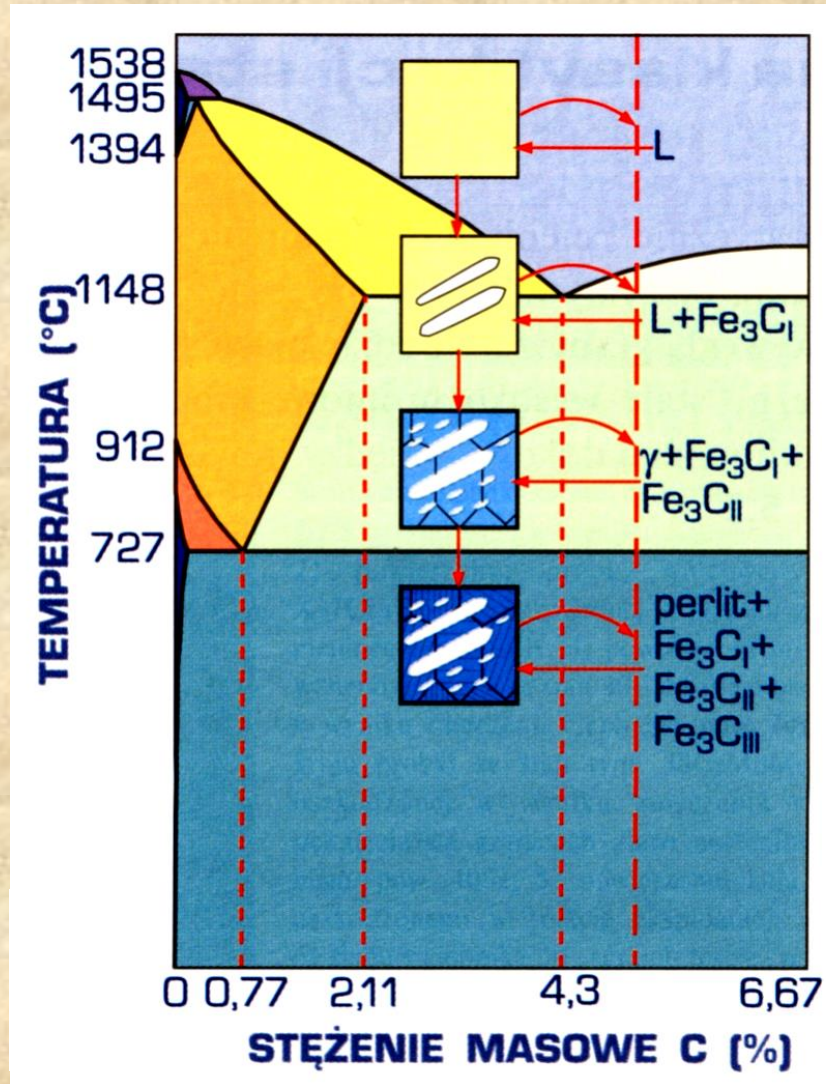
Struktura stali nadeutektoidalnej w temperaturze pokojowej: **perlit, Fe₃C_{II} i bardzo mały udział Fe₃C_{III}.**

Chłodzenie surówki podeutektycznej



Obniżenie temp. cieczy do linii BC powoduje wydzielanie kryształów austenitu γ . Skład cieczy L zmienia się do punktu C. Po osiągnięciu temp. 1148°C przebiega **przemiana eutektyczna**: $L = \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$. Bezpośrednio z cieczy powstaje ledeburyt czyli mieszanina austenitu γ i cementytu pierwotnego Fe_3C_I . Podczas dalszego chłodzenia z przesyconego austenitu wydzielają się kryształy cementytu wtórnego Fe_3C_{II} . Skład austenitu γ przesuwa się do punktu S. Ochłodzenie stopu do temp. 727°C powoduje **przemianę eutektoidalną austenitu pierwotnego γ w perlit**. Austenit γ tworzący ledeburyt także przemienia się w perlit. Powstaje w ten sposób **ledeburyt przemieniony (tj. mieszanina perlitu i cementytu)**. Poniżej temp. 727°C strukturę stopu stanowi **perlit, ledeburyt przemieniony (czyli mieszanina perlitu i cementytu) i cementyt wtórny**. Dalsze chłodzenie stopu do temperatury pokojowej powoduje wydzielanie z ferrytu α cementytu trzeciorzędowego $\text{Fe}_3\text{C}_{III}$. Struktura surówki podeutektycznej: **perlit, ledeburyt przemieniony (perlit i Fe_3C_I), Fe_3C_{II} i $\text{Fe}_3\text{C}_{III}$** .

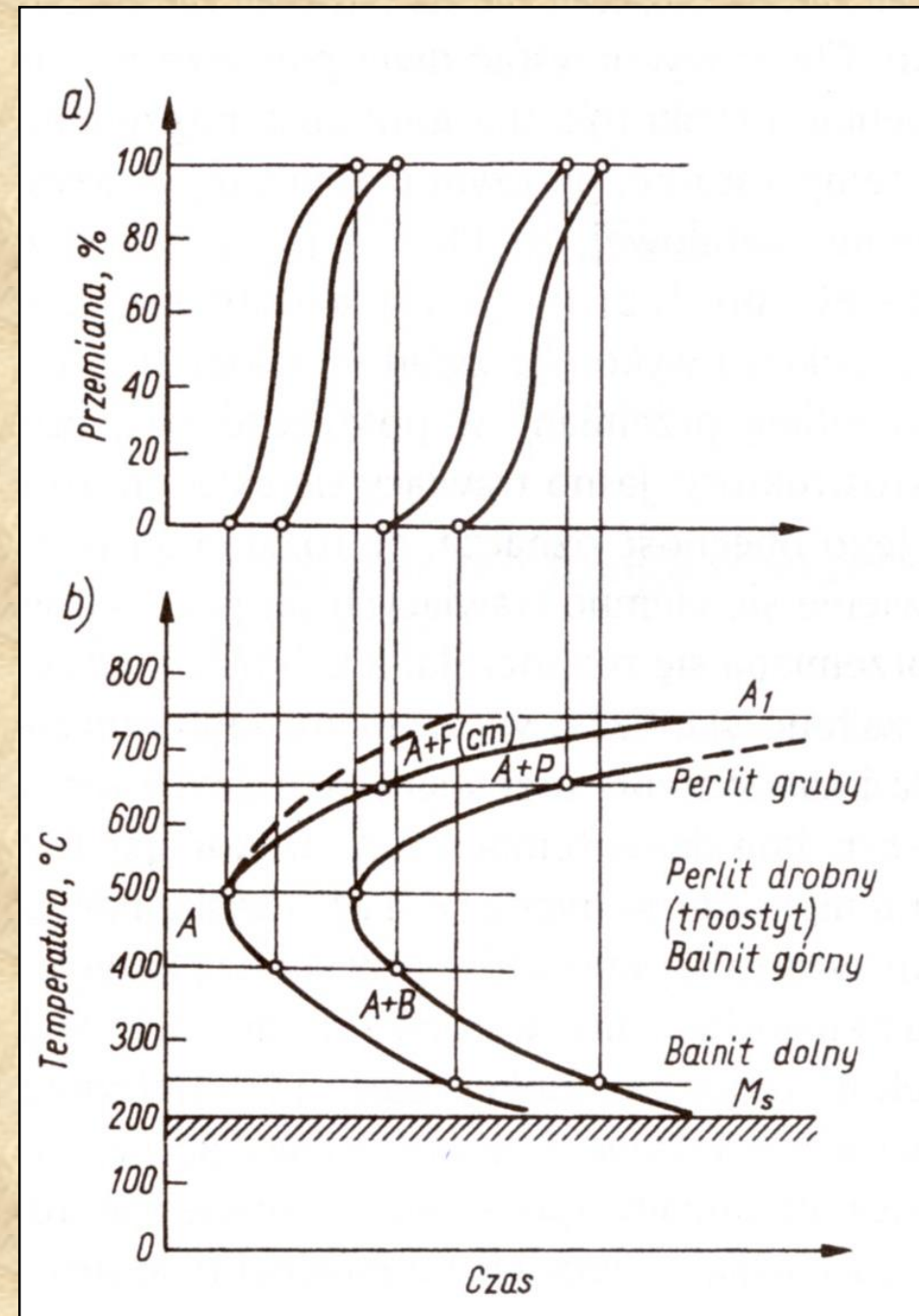
Chłodzenie surówki nadeutektycznej



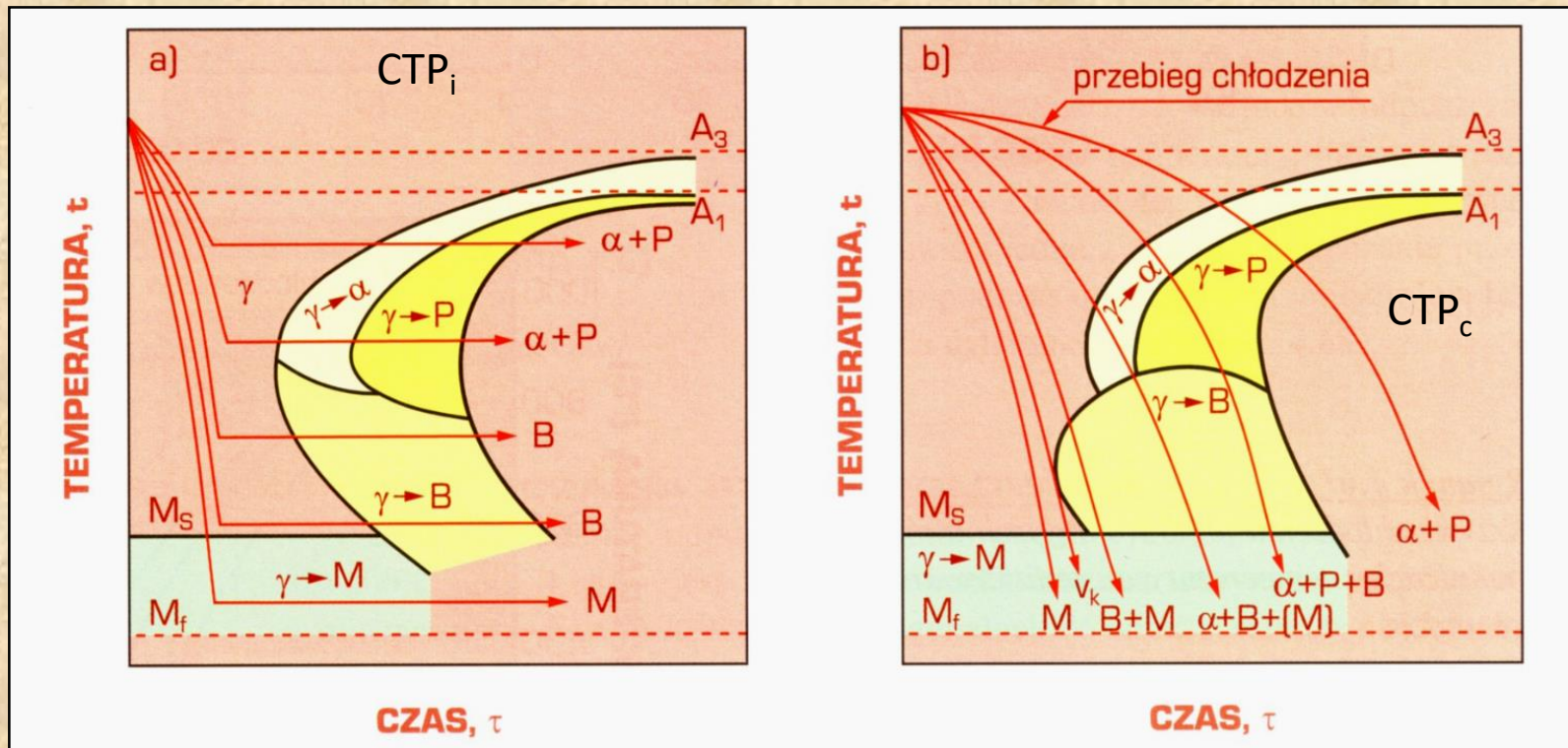
Obniżenie temp. cieczy do linii CD powoduje wydzielanie kryształów cementytu pierwotnego Fe₃C_I. W miarę dalszego chłodzenia stopniowo zwiększa się udział tych kryształów. Jednocześnie ciecz ubożeje w węgiel aż do stężenia odpowiadającego punktowi C. Po osiągnięciu temp. 1148°C przebiega **przemiana eutektyczna**: **L = γ + Fe₃C**. Bezpośrednio z cieczy powstaje eutektyka - ledeburyt czyli mieszanina austenitu γ i Fe₃C_I. Dalsze chłodzenie stopu do temp. 727°C wpływa na wydzielanie węgla z austenitu ledeburycznego γ w postaci kryształów cementytu wtórnego Fe₃C_{II}. W temp. 727°C austenit przemienia się w perlit tworząc **ledeburyt przemieniony (tj. mieszaninę perlitu i cementytu)**. Poniżej temp. 727°C czyli temperatury eutektoidalnej strukturę stopu tworzy ledeburyt przemieniony i cementyt pierwotny Fe₃C_I. Dalsze chłodzenie stopu do temperatury pokojowej powoduje wydzielanie z ferrytu α cementytu trzeciorzędowego Fe₃C_{III}. Struktura surówki nadeutektycznej: **perlit, ledeburyt przemieniony (tj. mieszanina perlitu i cementytu Fe₃C_I), Fe₃C_{II} i Fe₃C_{III}**.

Wykresy CTP

- **Kinetyka przemian fazowych** -krzywe przedstawiające **ułamek objętości** tworzącej się fazy lub faz (struktur) w funkcji czasu.
- **Na podstawie krzywych kinetycznych tworzy się wykresy CTP** we współrzędnych:
 - temperatura na osi rzędnych
 - czas w skali logarytmicznej na osi odciętych.
- Nazwa CTP pochodzi od pierwszych liter wyrazów: **C**zas, **T**emperatura, **P**rzemiana.
- Wykres **CTPi** jest wykresem ilustrującym postęp przemiany austenitu w warunkach izotermicznych (jeżeli jakiś proces zachodzi w stałej temperaturze, czyli $T = \text{const.}$, to taką przemianę nazywamy **przemianą izotermiczną**)

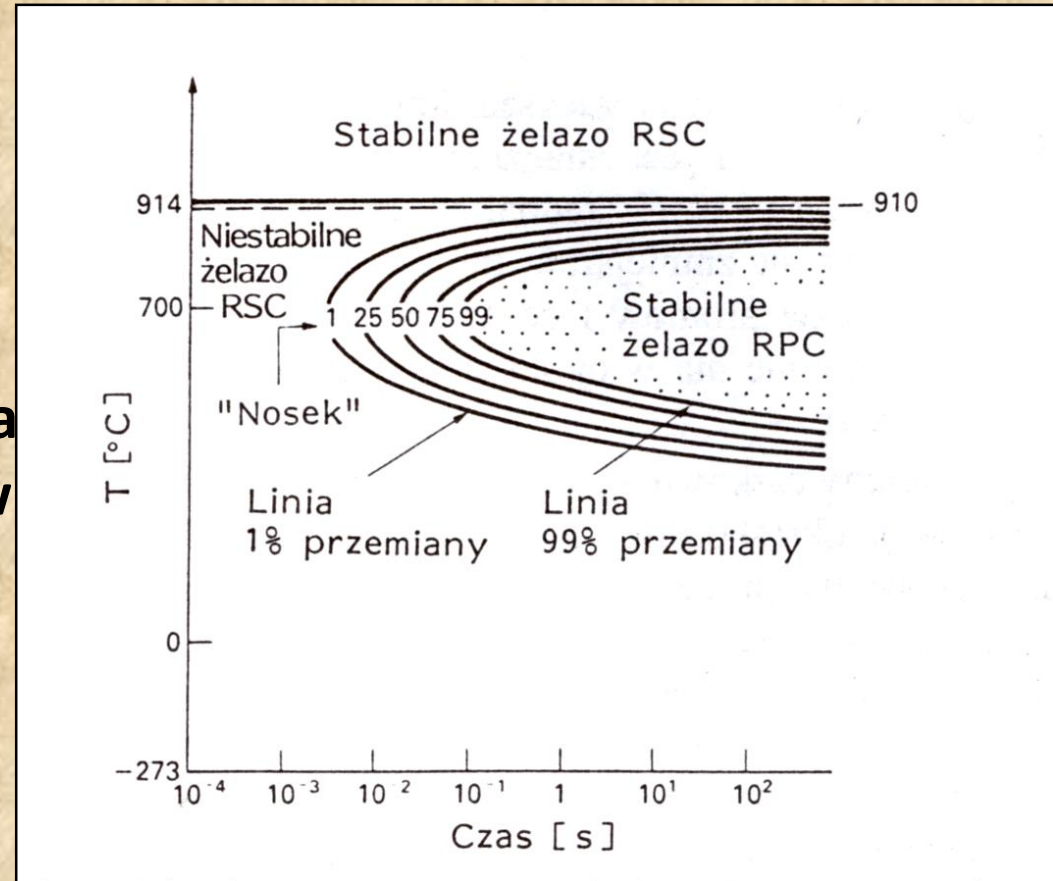


- **CTP_i** – wykresy dla przemian izotermicznych (łatwiejsze do interpretacji)
- **CTP_c** – wykresy dla przemian podczas chłodzenia ciągłego (stosowane dla przemysłowej obróbki cieplnej)



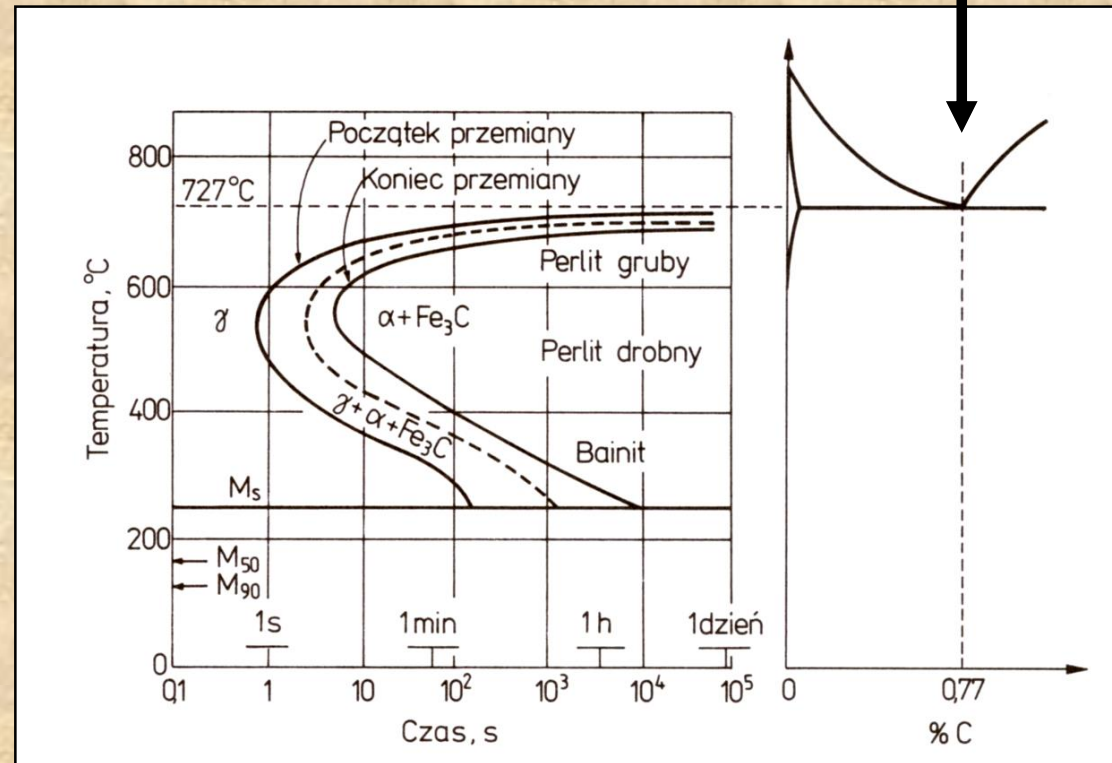
Wykresy CTP

- Poszczególne krzywe na wykresie dotyczą:
 - ✓ początku przemiany
 - ✓ 50% przemiany
 - ✓ końca przemiany.
- Krzywe na wykresach CTP mają kształt litery c, gdyż zarówno w pobliżu temperatur wysokich (tuż poniżej T_E), jak i w temperaturach niskich (gdzie ustają procesy dyfuzyjne), czas potrzebny do rozpoczęcia przemiany jest bardzo długi.

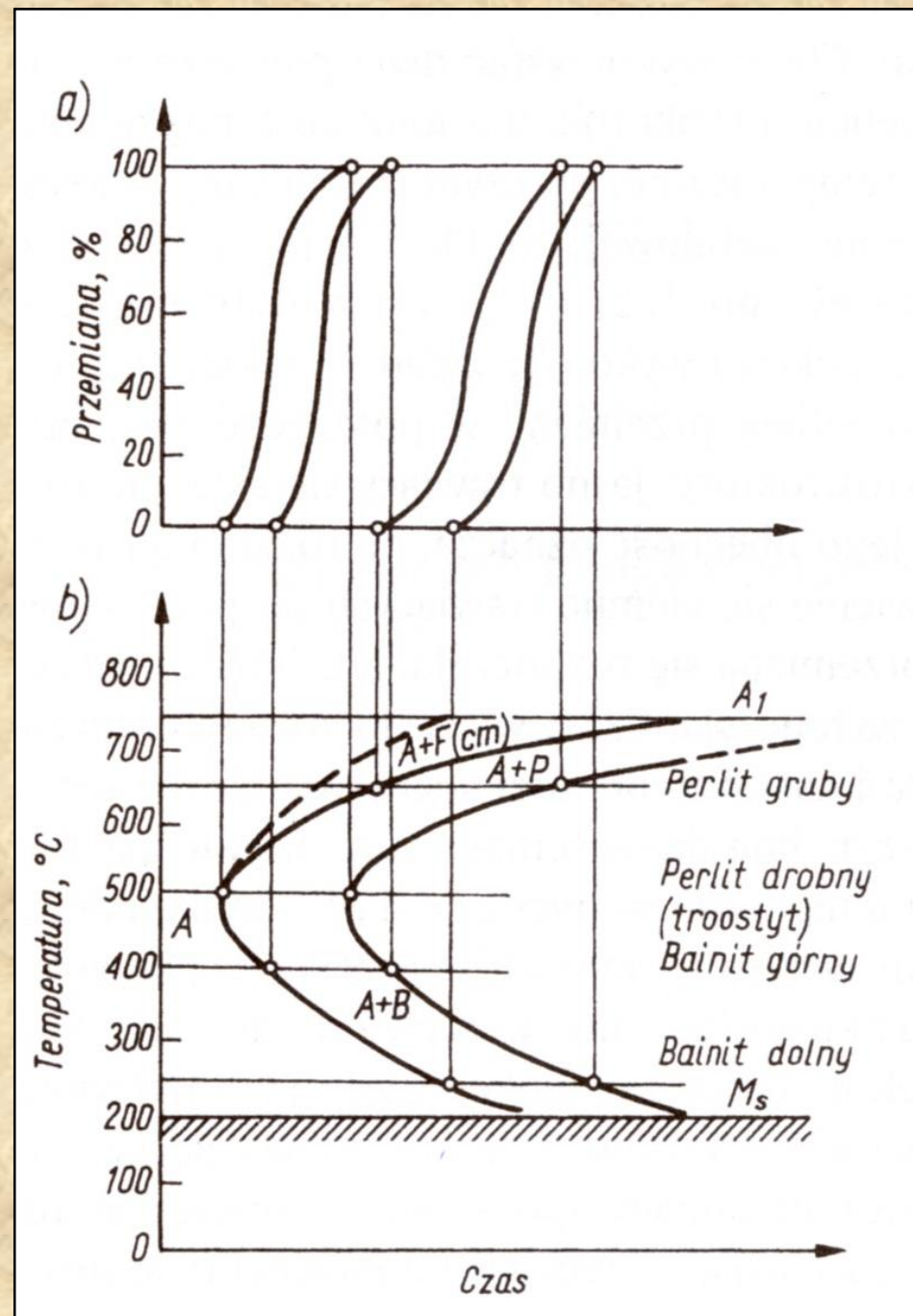


- **Perlit nie jest jedyną strukturą powstającą w wyniku przemiany austenitu!!!**
- W zależności od temp. przemiany - **rożne rodzaje perlitu!!!**
- **A) Perlit grubopłytkowy** – przemiana nieznacznie poniżej temp. eutektoidalnej
- **B) Perlit drobny** – wraz z obniżaniem temperatury perlit staje się drobniejszy
- **C) Troostyt** – w temp. 550°C tj. temp. najmniejszej trwałości austenitu, perlit jest tak drobny, że przy powiększeniu 1500x wygląda jak jednorodny składnik

CTP_i dla stali o składzie eutektoidalnym



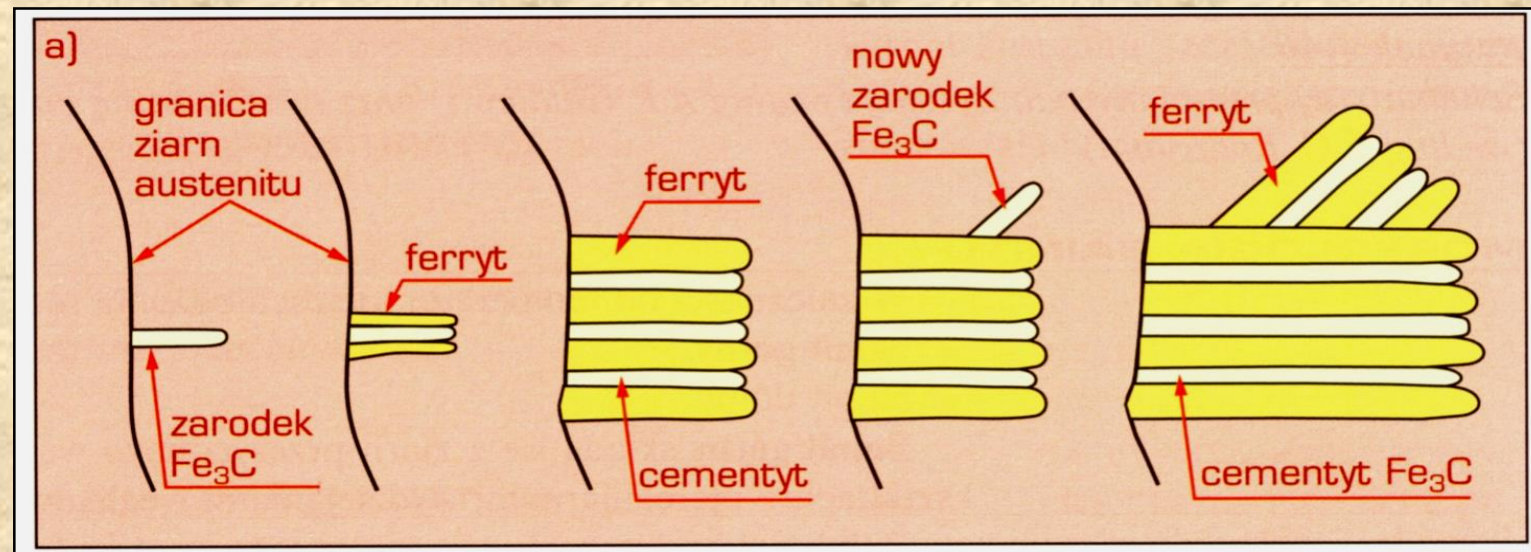
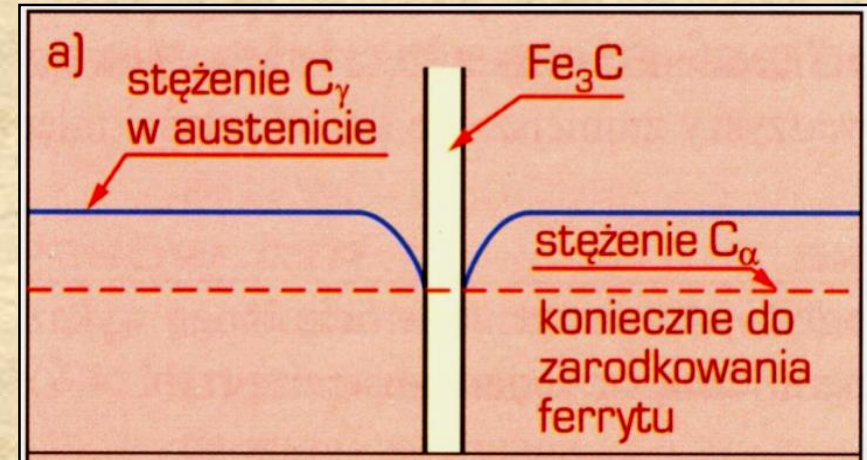
- Wykres CTPI jest wykresem ilustrującym postęp przemiany austenitu w warunkach izotermicznych
- Na osi rzędnych – temperatura
- Na osi odciętych – czas
- Od góry wykres jest graniczony linią A_1 , od dołu linią M_s (początek przemiany martenzytycznej).
- Wykres tworzą dwie krzywe C.
- Lewa oznacza początek przemiany (rozpad austenitu).
- Prawa oznacza koniec przemiany.
- Na lewo od pierwszej krzywej istnieje austenit, pomiędzy krzywymi C: austenit + produkty jego rozkładu, a na prawo od drugiej krzywej – tylko produkty rozkładu.
- Pomiędzy A_1 i temperaturą maksymalnej szybkości rozkładu będzie występował perlit, a poniżej - bainit.
- W temperaturze najmniejszej trwałości austenitu – troostyt (drobny perlit).
- W stalach podeutektoidalnych przemianę perlityczną poprzedza wydzielanie ferrytu (linia przerywana), zaś w stalach nadeutektoidalnych – cementytu.



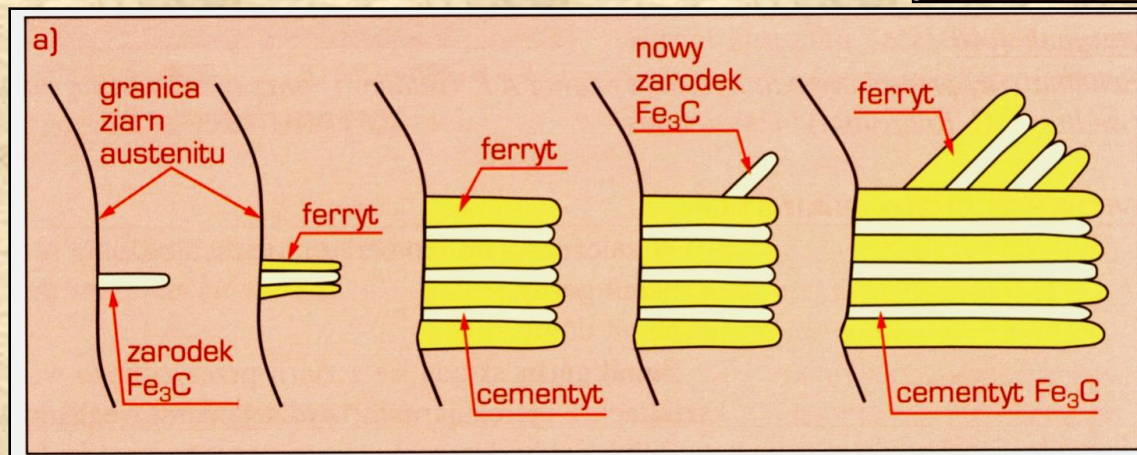
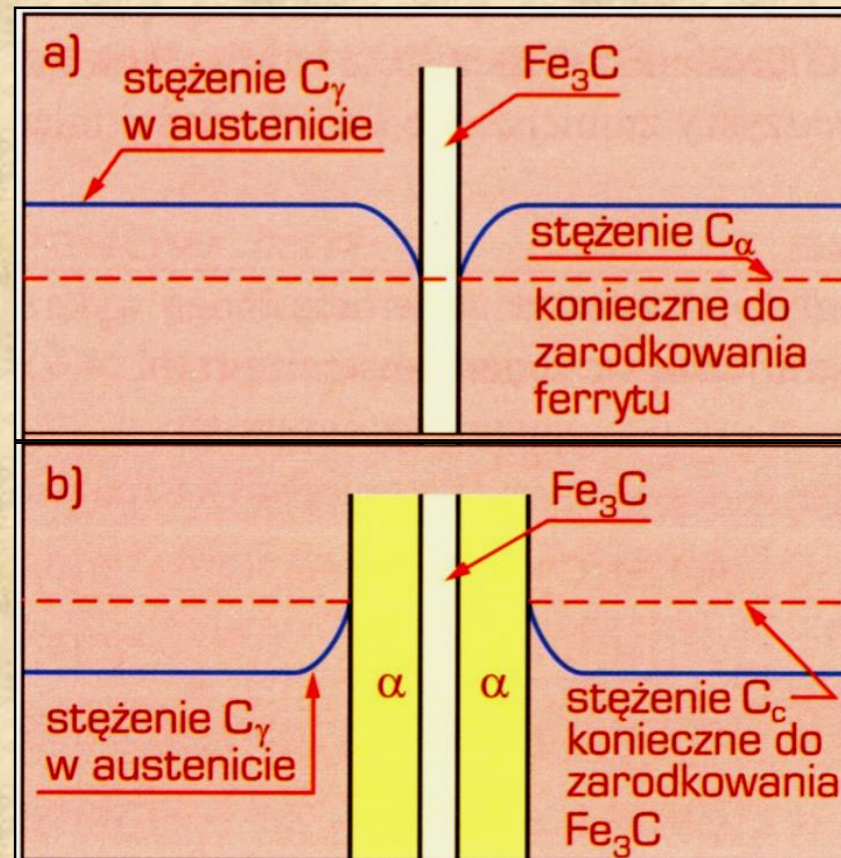
Mechanizm przemiany perlitycznej

- Przemiana perlityczna zachodzi po ochłodzeniu austenitu nieznacznie poniżej temp. A_1 (linia PSK). Z austenitu powstaje mieszanina eutektoidalna złożona z płytek ferrytu i cementytu Fe_3C – **perlit**. Siłą pędną przemiany perlitycznej jest różnica energii swobodnej pomiędzy austenitem a mieszaniną ferrytu i cementytu.
- Przemiana perlityczna jest przemianą dyfuzyjną związaną z przegrupowaniem atomów węgla zachodzącą przez zarodkowanie i wzrost zarodków.
- Zarodkowanie perlitu zachodzi **heterogenicznie** czyli w sposób uprzywilejowany na cząstkach cementytu, płytkach ferrytu, a w jednorodnym austenicie – na granicach $\text{Fe}\gamma$.

Wzrost płytki Fe_3C bogatej w węgiel powoduje znaczne zmniejszenie stężenia C w austenicie: do stężenia C_α - takiego jak w ferrycie



To zmniejszenie stężenia C w austenicie do stężenia C w ferrycie umożliwia powstanie płytki Fe_α .



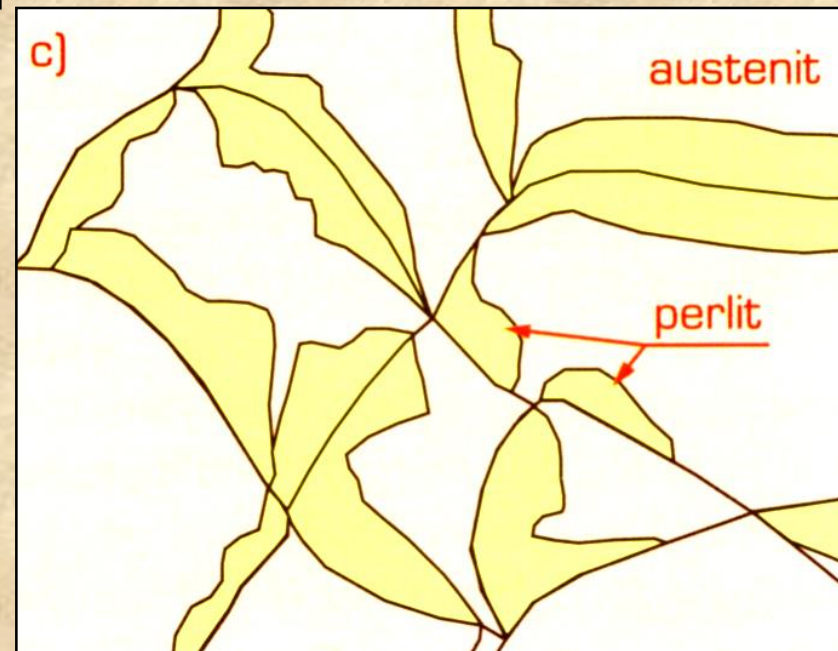
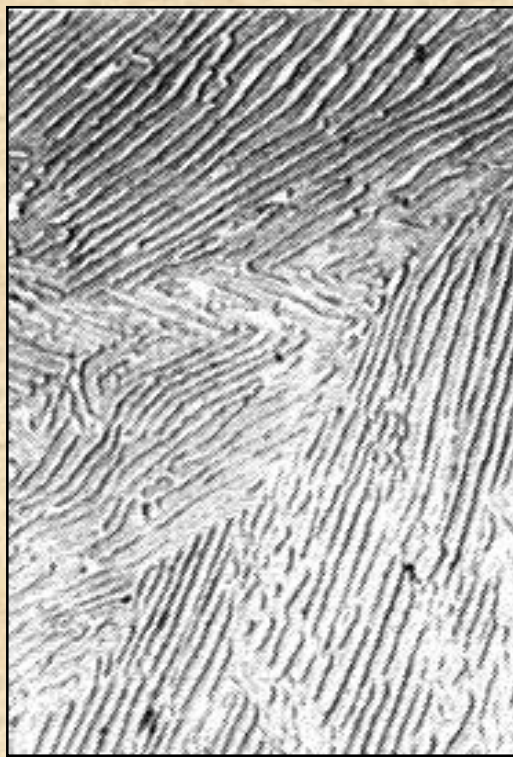
W wyniku ograniczonej rozpuszczalności C w ferrycie jego nadmiar wzbogaca austenit w pobliżu utworzonej płytki ferrytu umożliwiając tworzenie kolejnej płytki cementytu Fe_3C .

Proces kolejnego dobudowywania płytek Fe_α i Fe_3C trwa aż do wyczerpania austenitu.

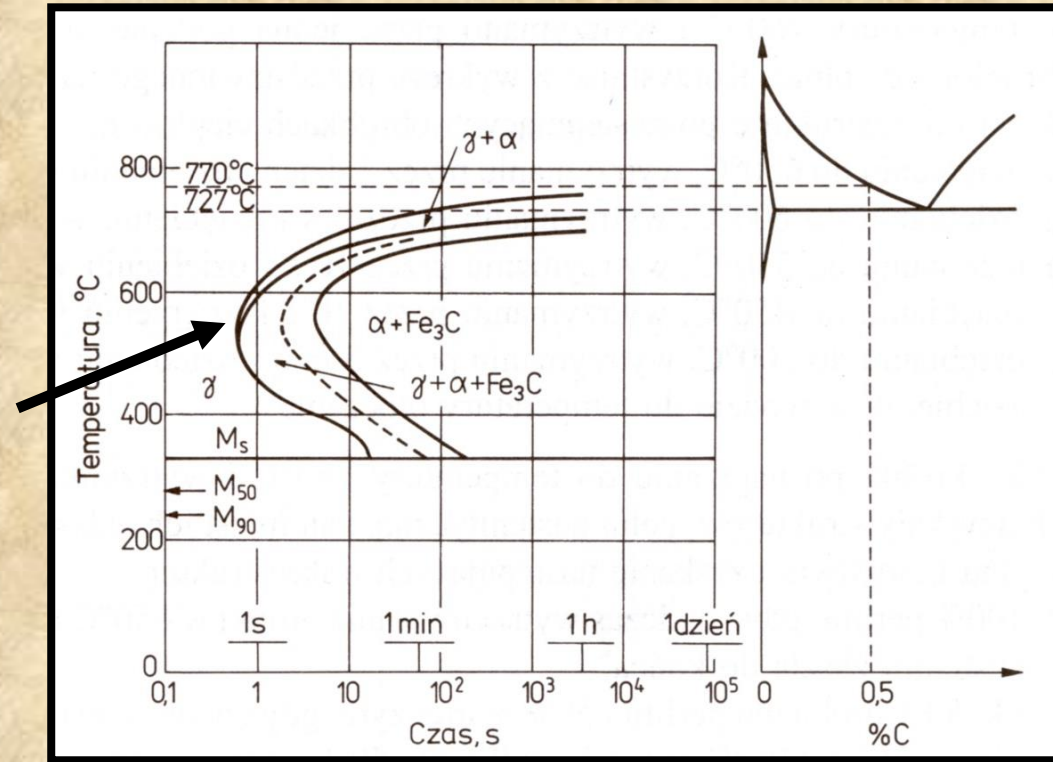


Zapoczątkowanie przemiany perlitycznej w ziarnach przechłodzonego austenitu

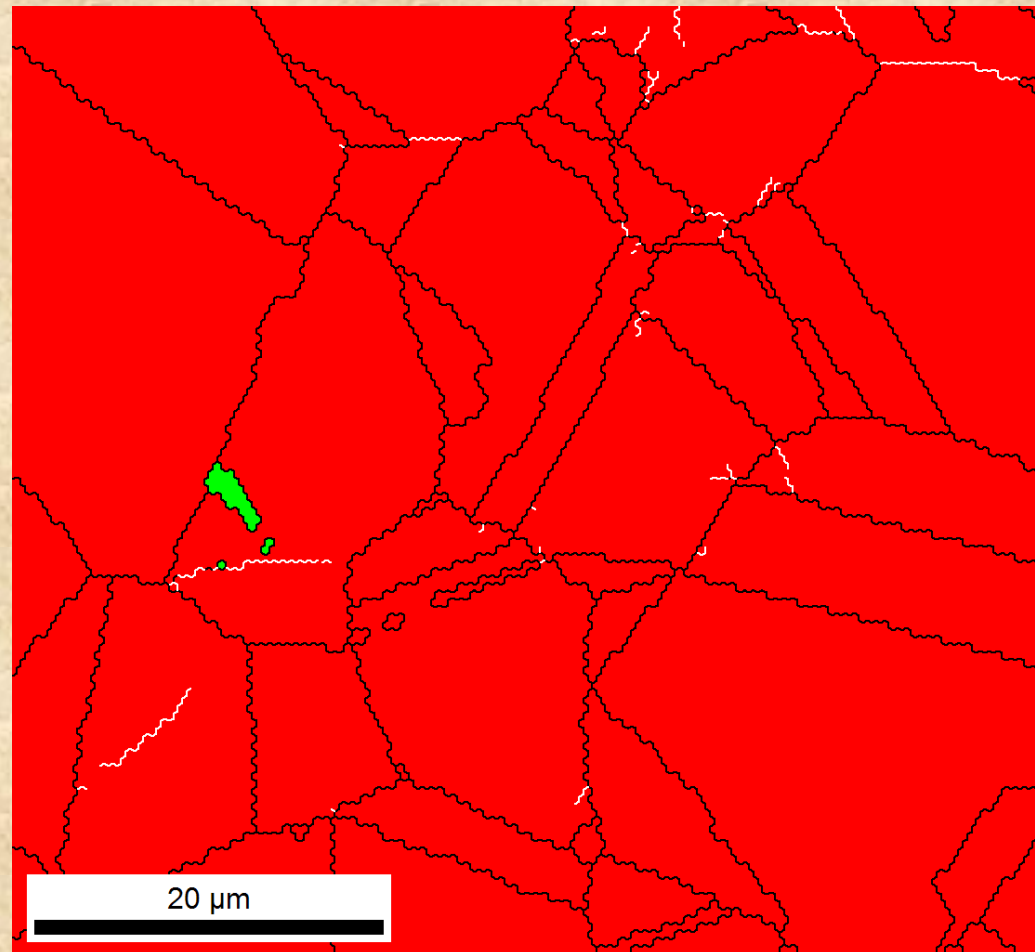
Wzrost kolonii perlitu
odwzorowujących ziarna
austenitu



- **W stalach podeutektoidalnych z austenitu jako pierwszy wydziela się ferryt.** Wydzielanie ferrytu prowadzi do zmiany składu austenitu wzdłuż linii, tym bardziej zbliżonej do linii GS, im bardziej przebieg wydzielania jest zbliżony do równowagowego.
- **W temp. poniżej A_1 a wyższych od temp. najmniejszej trwałości austenitu (wierzchołek krzywych CTP_i temp. ca 500°C), przemiana austenitu rozpoczyna się poprzez wydzielenie ferrytu na granicach ziaren austenitu (kolejny slajd!)**
- Ponieważ stężenie C w ferrycie jest niższe niż w austenicie (z którego się wydziela), rośnie zawartość C w austenicie.



Wykres CTPi dla stali podeutektoidalnej zawierającej 0.5%C. Powyżej 550°C przemianę austenitu w perlit poprzedza wydzielanie się ferrytu. Ilość wydzielonego ferrytu maleje z obniżaniem temperatury przemiany



Faza czerwona – austenit

Faza żółta – ferryt

Linie czarne – HAGB

Linie białe - LAGB

Stal podeutektoidalna (0.5%C) zawiera w swojej strukturze perlit (ciemne obszary – ferryt i cementyt Fe_3C) oraz wydzielony na granicach byłych ziaren austenitu ferryt Fe_α (są to jasne obszary wyznaczające granice między ziarnami). Ilość wydzielonego ferrytu zależy od ilości węgla w stopie.

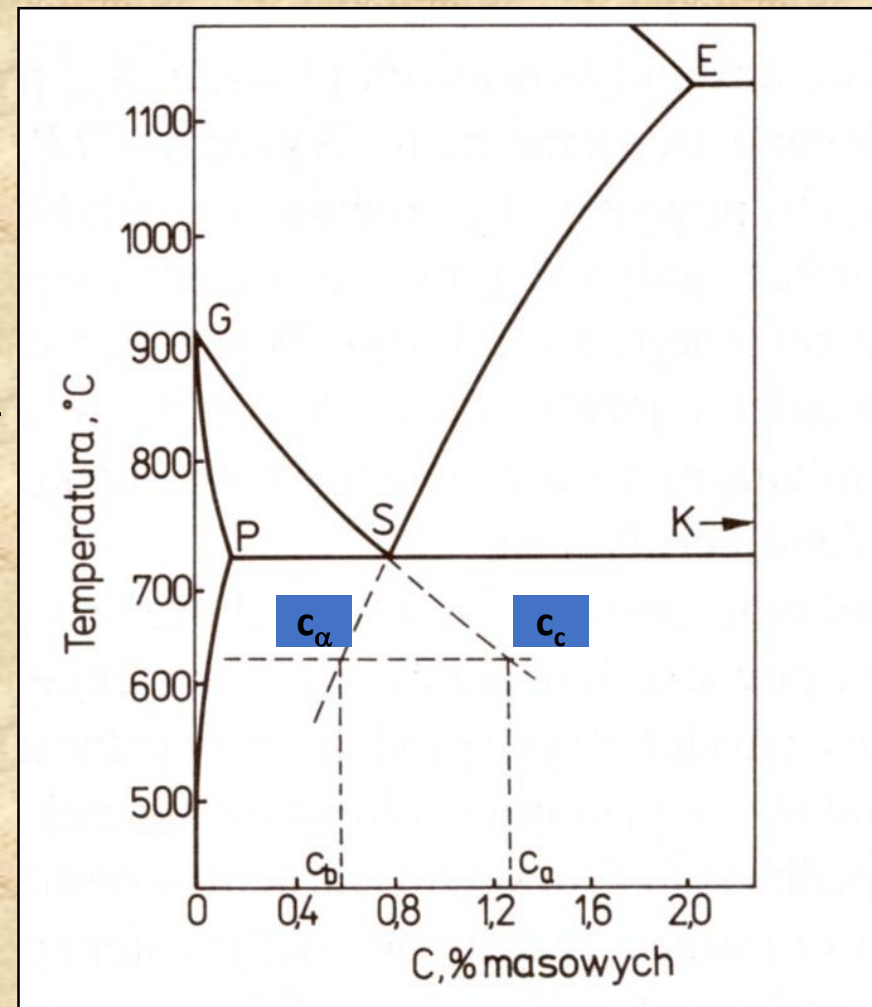


- **W stalach nadeutektoidalnych (powyżej 0.77% C) przemianę austenitu w perlit poprzedza wydzielanie cementytu.** Wykresy CTP_i dla stali nadeutektoidalnych różnią się jakościowo od wykresów dla stali podeutektoidalnych tym, że **przed rozpoczęciem przemiany perlitycznej wydziela się cementyt a nie ferryt!**
- Wydzielanie się Fe₃C powoduje zubożenie austenitu w węgiel.



Stal nadeutektoidalna (1.3%C) zawiera w swojej strukturze perlit (ciemne obszary) oraz wydzielony na granicach byłych ziaren austenitu - cementyt Fe₃C (są to jasne obszary wyznaczające granice między ziarnami). Ilość wydzielonego cementytu zależy od ilości węgla w stopie.

- W stalach podeutektoidalnych (poniżej 0.77% C) przemianę austenitu w perlit poprzedza wydzielanie ferrytu.
- W stalach nadeutektoidalnych (powyżej 0.77% C) przemianę austenitu w perlit poprzedza wydzielanie cementytu.
- W temp. tuż poniżej 727°C perlit zawiera 0.77%C.
- A zatem w perlicie tworzącym się w znacznie niższych temperaturach zawartość C zmienia się w szerokich granicach.



Ekstrapolacja Hultgerna – granice, w jakich może się zmieniać skład perlitu – ekstrapolacja krzywych ograniczających zakres austenitu na wykres Fe-Fe₃C poniżej punktu eutektoidalnego.

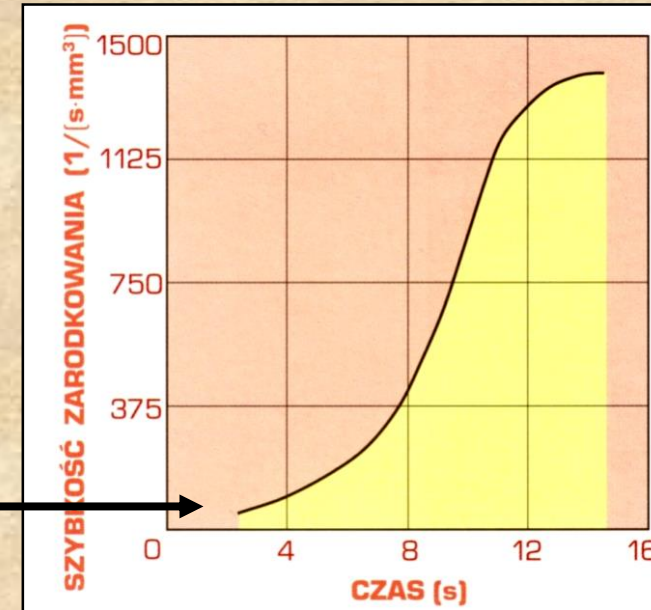
- Zarodkowanie ferrytu, cementytu, perlitu i *bainitu* zachodzi na graniach ziaren austenitu ($Fe\gamma$) → **ze wzrostem powierzchni granic ziaren austenitu (zmniejszenie się wielkości ziarna), rośnie liczba zarodków tych produktów w jednostce czasu.**
- Dlatego też czas potrzebny na to, aby w danej temperaturze określony ułamek austenitu uległ przemianie, jest krótszy w przypadku stali o drobnym ziarnie $Fe\gamma$ niż dla stali o grubym ziarnie $Fe\gamma$:
- **drobne ziarno austenitu – korzystne!**
- Zmniejszenie wielkości ziarna $Fe\gamma$ powoduje przesunięcie krzywych na wykresie CTP w kierunku krótszych czasów.

Kinetyka przemiany perlitycznej

- Szybkość przemiany perlitycznej zależy od:

- szybkości zarodkowania,
- szybkości wzrostu.

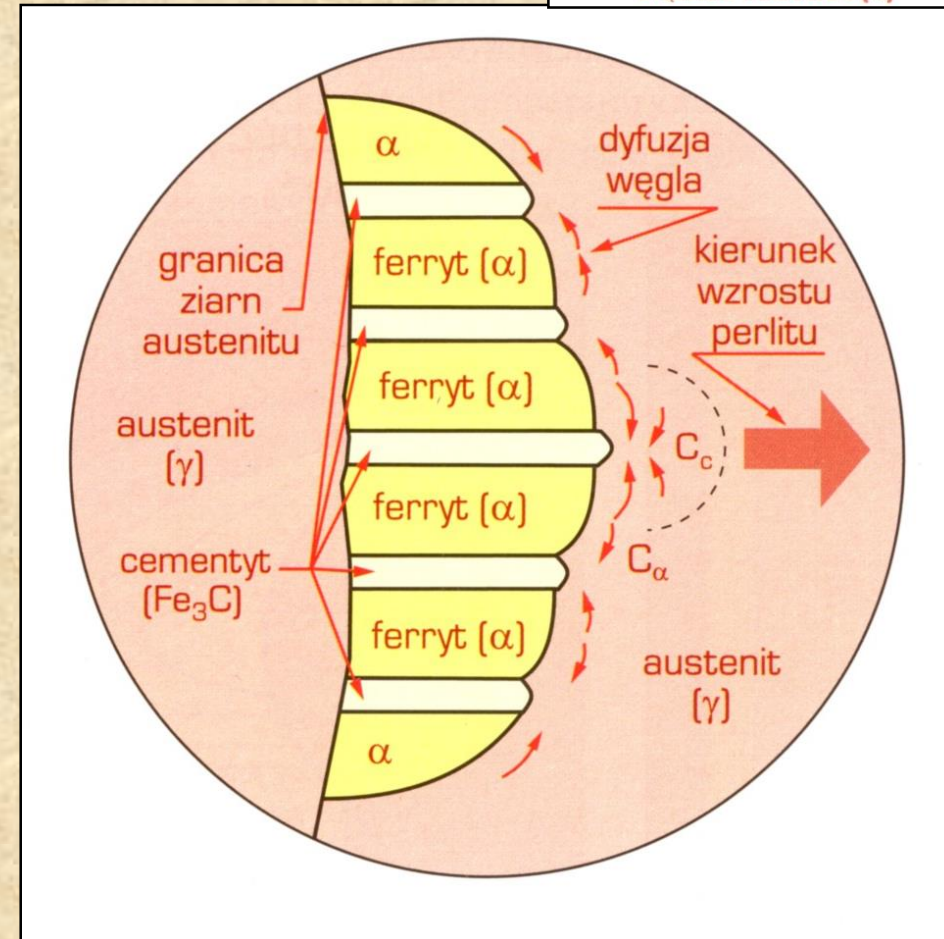
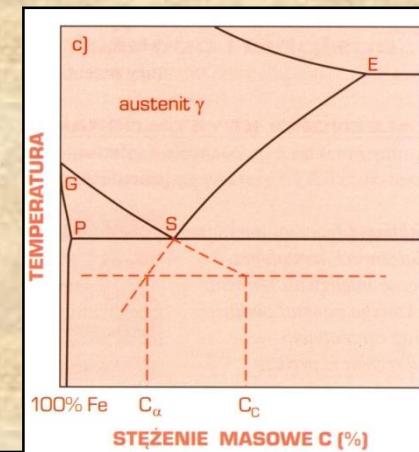
- Funkcja szybkości zarodkowania perlitu jest nieliniowa i wykazuje okres inkubacyjny.
- Przy małych przechłodzeniach szybkość zarodkowania jest bardzo mała a szybkość wzrostu – bardzo duża – **tworzą się nieliczne kolonie perlitu o bardzo dużych rozmiarach.**



Zależność szybkości zarodkowania od czasu przy przechłodzeniu stali eutektoidalnej do temp. 680°C

Morfologia perlitu

- Utworzone kolonie perlitu mają kształt kulisty, ponieważ szybkości dobudowywania nowych płytek i ich rozrostu czołowego są jednakowe.
- W wyniku dyfuzji C do płytek Fe_3C następuje **zróżnicowanie składu chemicznego austenitu przed frontem przemiany**. Przed płytkami Fe_3C stężenie C w $\text{Fe}\gamma$ wynosi C_c a przed płytkami ferrytu - C_α .
- **Grubość płytek Fe_3C jest około siedmiokrotnie mniejsza od grubości płytek $\text{Fe}\alpha$.**
- **Obniżaniu temperatury przemiany towarzyszy zmniejszanie się odległości pomiędzy płytkami perlitu!!!**



Jakie czynniki wpływają na morfologię perlitu?

- 1. Temperatura i skład chemiczny austenitu.**
- 2. Szybkość i czas zarodkowania kolonii perlitycznych.**
- 3. Szybkość wzrostu perlitu** (jest wprost proporcjonalna do strumienia atomów i odwrotnie proporcjonalna do odległości między płytkami).

Szybkość wzrostu zależy od składu chemicznego austenitu, a nie zależy od jego struktury. Pierwiastki stopowe takie jak Mo, Cr, Mn i Ni zmniejszają szybkość wzrostu perlitu.

- 4. Wielkość ziarna austenitu wpływa na szybkość przemiany; im mniejsze ziarno, tym szybciej zachodzi przemiana.**

Krystalografia przemiany perlitycznej

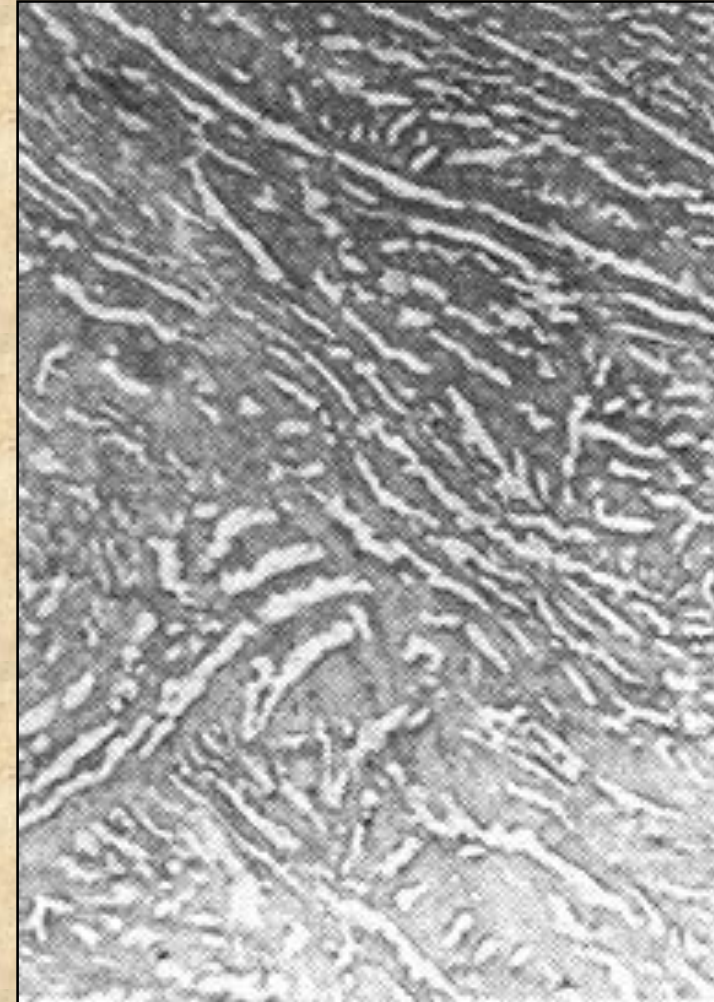
Zarówno płytki cementytu Fe_3C jak i płytki ferrytu $\text{Fe}\alpha$ mogą wykazywać uprzywilejowaną orientację krystalograficzną względem austenitu $\text{Fe}\gamma$

Zależność	Równoległość płaszczyzn i kierunków	
Pitscha	$(001)\text{M}_3\text{C} \parallel \{522\}\gamma$	$[010]\text{M}_3\text{C} \parallel \langle 110 \rangle \gamma$
Pitscha	$(001)\text{M}_3\text{C} \parallel \{931\}\gamma$	$[010]\text{M}_3\text{C} \parallel \langle 311 \rangle \gamma$
Isaicheva	$(103)\text{M}_3\text{C} \parallel \{110\}\alpha \parallel \{111\}\gamma$	$[010]\text{M}_3\text{C} \parallel \langle 110 \rangle \alpha \parallel \langle 110 \rangle \gamma$
Pitscha-Schradera	$(001)\text{M}_3\text{C} \parallel \{521\}\alpha$	$[010]\text{M}_3\text{C} \sim 2,6^\circ \text{ od } \langle 311 \rangle \alpha$

1. Istota przemiany dyfuzyjnej austenitu polega na tym, że jej szybkość jest kształtowana przez szybkość dyfuzji węgla w austenicie (D_C^γ) oraz szybkość zarodkowania nowych faz (węglików i ferrytu).
2. Siłą pędną przemiany jest różnica energii swobodnej (ΔG) austenitu i mieszaniny powstających faz.
3. ΔG ma najmniejszą wartość tuż poniżej temp. A_1 , a D_C^γ - tuż powyżej M_s , dlatego największa szybkość przemiany dyfuzyjnej austenitu jest osiągana pomiędzy tymi temperaturami, tj. przy ok. 500°C . Jest to temperatura najmniejszej trwałości austenitu w stalach węglowych!
Powyżej tej temperatury zachodzi przemiana dyfuzyjna (perlityczna), poniżej tej temperatury – **bainityczna!!!**
4. Uwaga! – na skutek małej szybkości dyfuzji węgla mogą nie zostać osiągnięte składy równowagowe i rozkład austenitu może nie zajść do końca.

Przemiana bainityczna

- **Bainit** jest mieszaniną przesyconego ferrytu $\text{Fe}\alpha$ i cementytu Fe_3C oraz węgla ϵ $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ o zawartości 8.4%C
- Przemiana bainityczna – przemiana austenitu w bainit **poniżej temperatury maksymalnej nietrwałości austenitu, tj. poniżej 500°C**
- Przemiana ta wykazuje pewne cechy przemian dyfuzyjnych i bezdyfuzyjnych – jest to tzw. **przemiana pośrednia**.



Struktura bainitu jest zróżnicowana morfologicznie w zależności od temperatury przemiany.

Stanowi ona mieszaninę ferrytu i węglików.

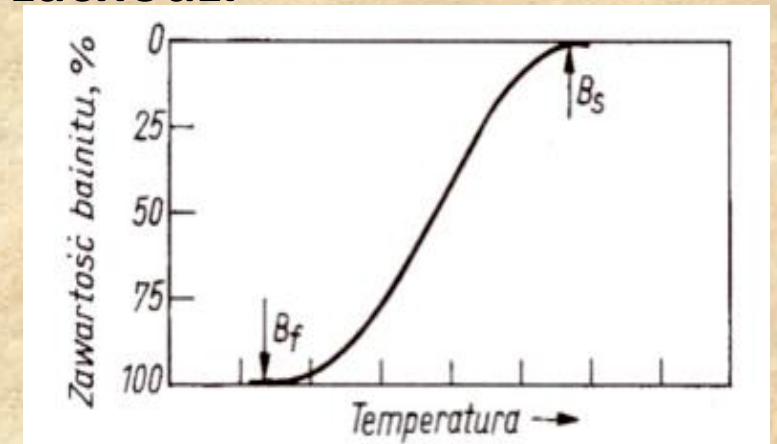
Powyżej 300°C składa się z cementytu i przesyconego węglem ferrytu (**bainit górny** „pierzasty”) – zupełnie inna struktura niż perlit!

Poniżej 300°C składa się z węgliku ϵ $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ i przesyconego węglem ferrytu (**bainit dolny** – „iglasty” – podobny do martenzytu).

W bainicie dolnym – węgliki bardzo drobne, co zwiększa jego twardość.

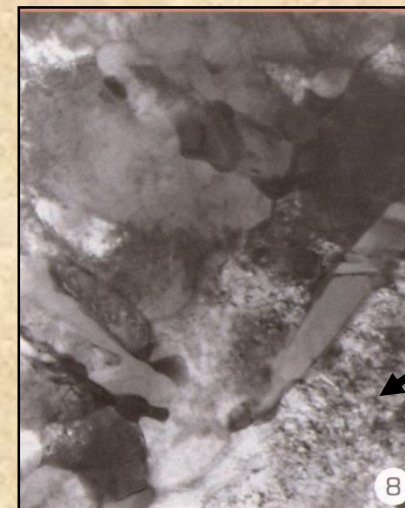
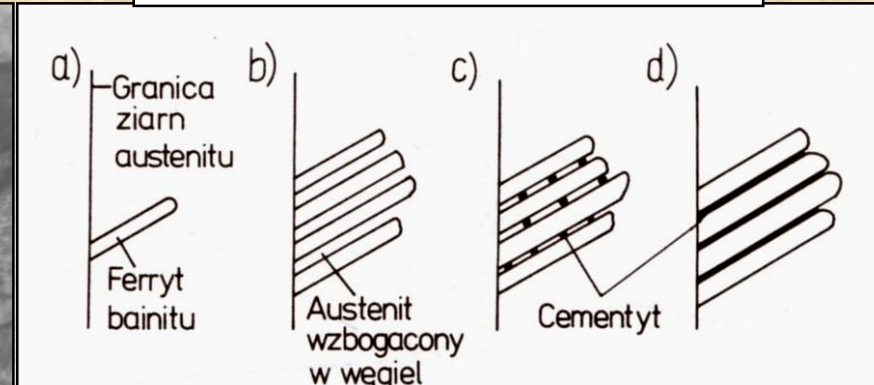
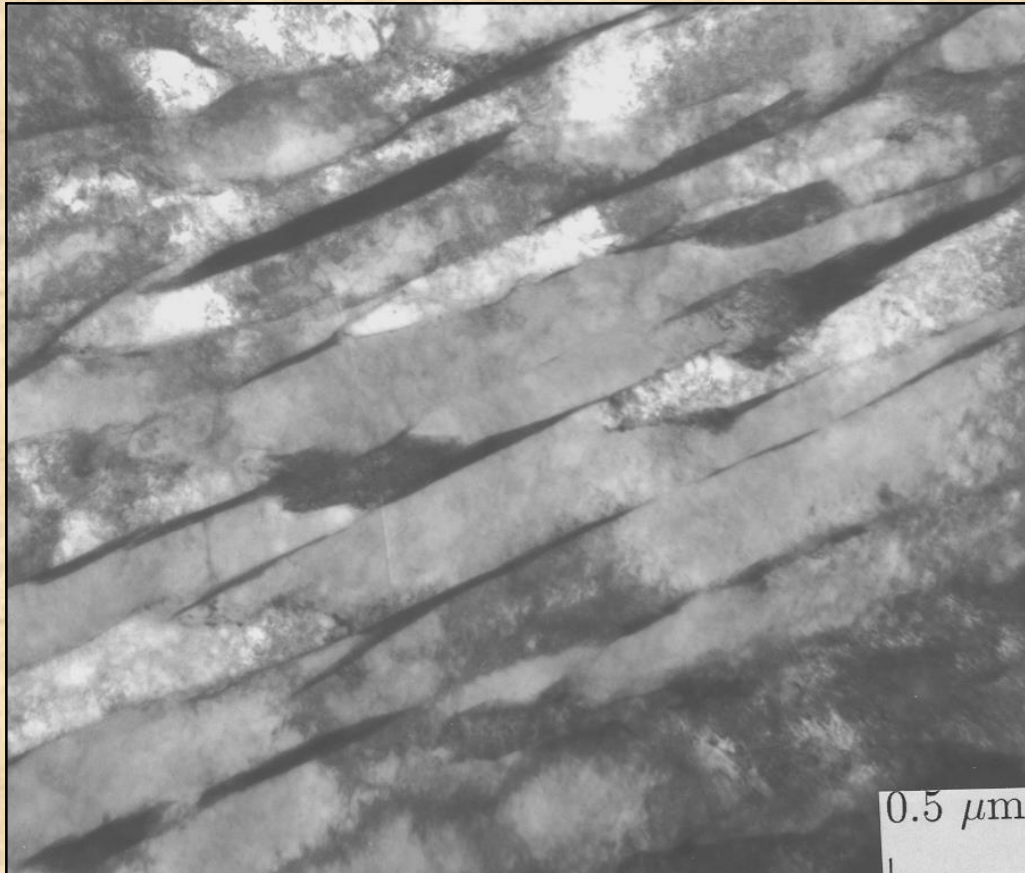
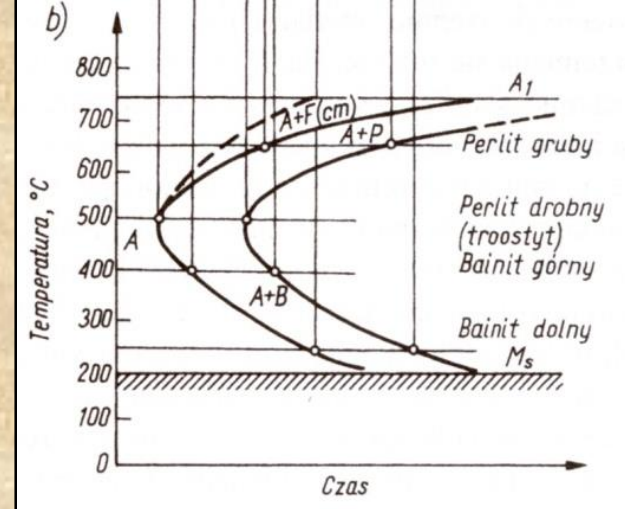
Mechanizm przemiany bainitycznej

- Zarodkowanie bainitu (przesyconego ferrytu) rozpoczyna dyfuzyjne przemieszczanie się C w Fe γ do granic ziaren i dyslokacji, tj. do miejsc ubogich w C.
- Zachodzi poniżej 500°C, gdy siła pędna przemiany jest duża, ale współczynnik dyfuzji mały.
- Zróżnicowanie składu chemicznego Fe γ wymaga pewnego **czasu inkubacji** – niezbędnego do zainicjowania przemiany bainitycznej. W obszarach przechłodzonego austenitu o małym stężeniu C i wysokiej temperaturze M_s (temperatura początku przemiany martenzytycznej) zachodzi bezdyfuzyjna przemiana martenzytyczna.
- **Przemiana bainityczna cechuje się tym, że z powodu małej szybkości dyfuzji węgla (bo temp. jest niska) nie mogą zostać osiągnięte składy równowagowe faz i rozkład austenitu nie zachodzi do końca. Tworzy się przesycony węglem ferryt + węgliki.**
- Nieprzemieniony austenit po ochłodzeniu przemienia się w martenzyt.

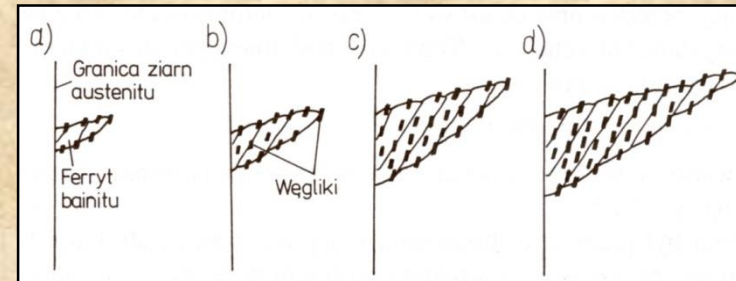
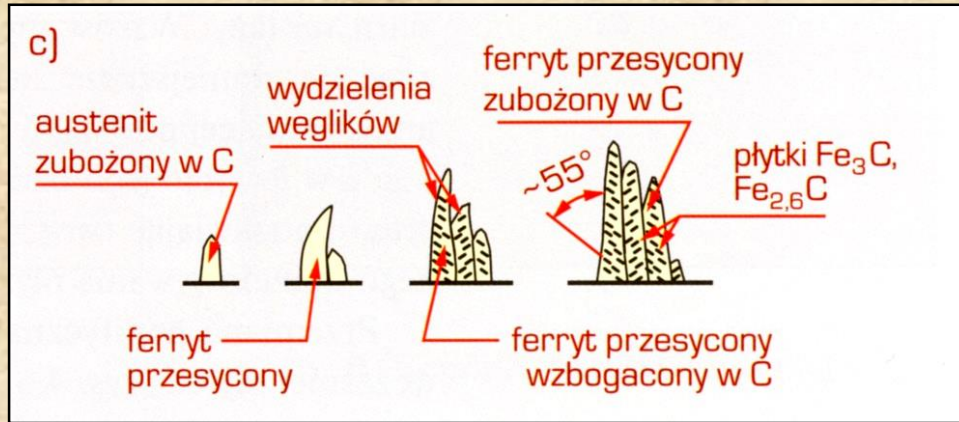


Bainit górny powstaje w zakresie temp.
500°C - 400°C.

Składa się z ziaren **przesyconego węglem ferrytu** o szerokości ok. 0.5 μm (nieregularne kształty, listwy), **pośród których znajduje się cementyt** Fe_3C (czasami Fe_y wzbogacony w C – jest to tzw. **austenit szczątkowy**).



Austenit
szczątkowy



Bainit dolny powstaje w temp. poniżej 400°C – cechą charakterystyczną jest to, że **wzrost węglików zachodzi we wnętrzu płytek ferrytu bainitycznego**.

W miarę obniżania temperatury przemiany austenitu w bainit:

- rośnie gęstość dyslokacji w ferrycie bainitu,
- jego przesycenie węglem,
- dyspersja węglików.

Bainit dolny składa się z ferrytu (w postaci listwowej, igieł) przesyconego węglem, płytkowych węglików o równoległych rzędach ściśle zorientowanych względem listew ferrytu oraz austenitu szczątkowego.



Krystalografia przemiany bainitycznej

Zarówno ferryt bainityczny jak i austenit wykazują zależności krystalograficzne z wydzielonymi z nich węglnikami. Również pomiędzy Fe_γ a Fe_α w bainicie mogą występować orientacje krystalograficzne charakterystyczne dla przemiany martenzytycznej

Zależność	Równoległość płaszczyzn i kierunków	
Hoffmanna-Schumachera	$\{111\}_\gamma \parallel \{110\}_\alpha$	$\langle 211 \rangle_\gamma \parallel \langle 110 \rangle_\alpha$
Kurdjumowa-Sachsa	$\{111\}_\gamma \parallel \{110\}_\alpha$	$\langle 110 \rangle_\gamma \parallel \langle 111 \rangle_\alpha$
Pitscha	$(001)\text{M}_3\text{C} \parallel \{522\}_\gamma$	$[010]\text{M}_3\text{C} \parallel \langle 110 \rangle_\gamma$
Pitscha-Schradera	$(001)\text{M}_3\text{C} \parallel \{521\}_\alpha$	$[010]\text{M}_3\text{C} \sim 2,6^\circ \text{ od } \langle 311 \rangle_\alpha$
Bagariackiego	$(001)\text{M}_3\text{C} \parallel \{211\}_\alpha$	$[010]\text{M}_3\text{C} \parallel \langle 110 \rangle_\alpha$

Przemiana spinodalna

Co to jest rozpad spinodalny?

Mechanizm przemiany fazowej, który w roztworze składającym się z dwóch lub więcej składników, doprowadza do utworzenia faz różniących się znacznie:

- a) składem chemicznym,
- b) właściwościami fizycznymi.

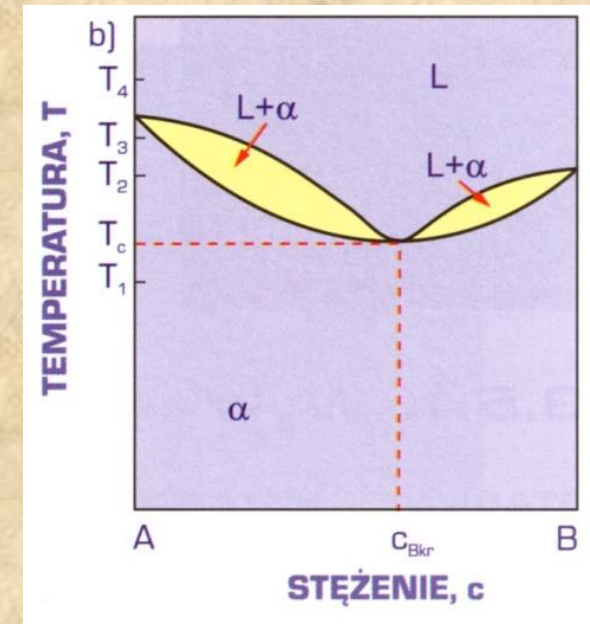
Gdzie występuje rozpad spinodalny?

W stopach:

- stanowiących jednorodny roztwór stały w wysokich temperaturach,
- rozpadających się przy obniżaniu temperatury na dwa roztwory (o tym samym typie sieci krystalicznej!), różniące się jedynie składem chemicznym.

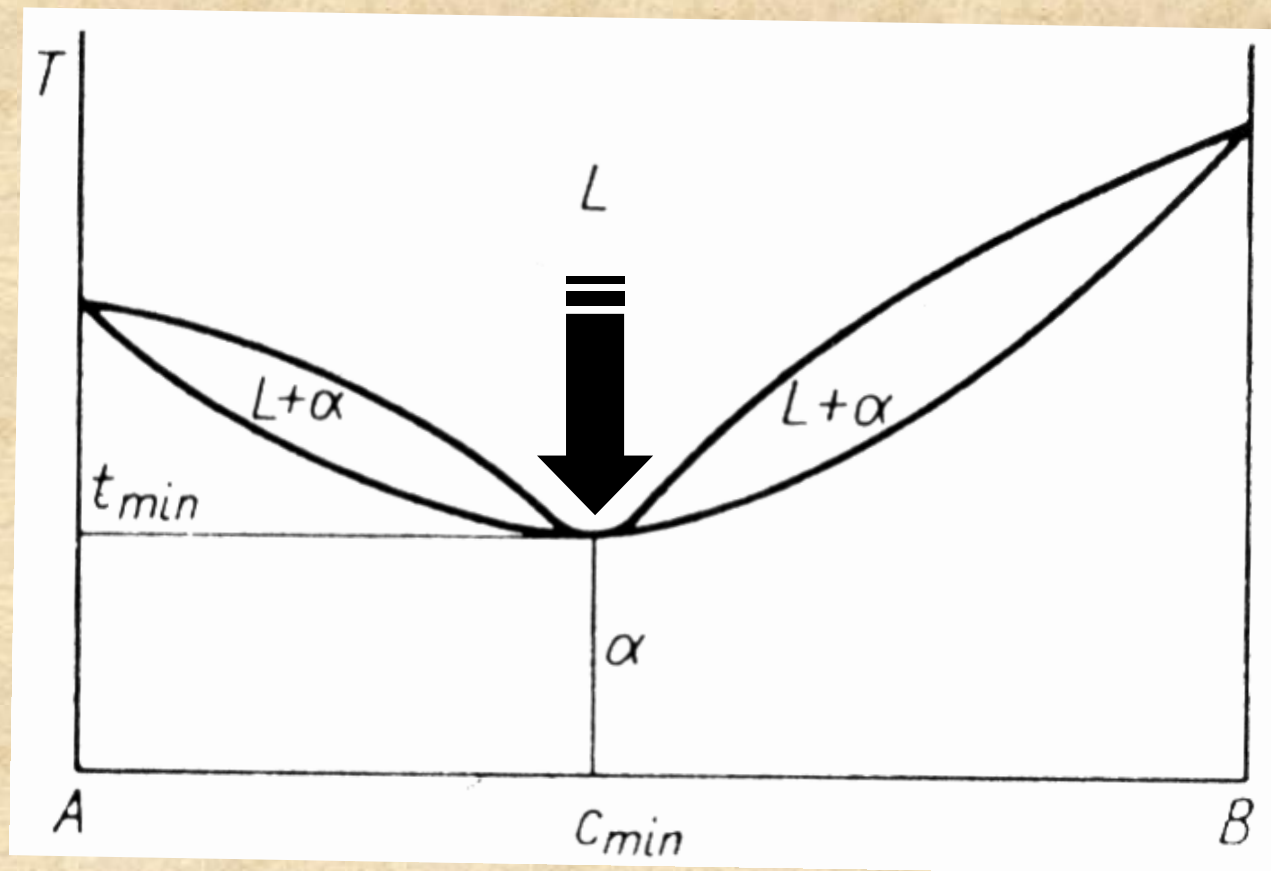
Założenie: obydwa roztwory mają **identyczny parametr sieci** – czyli fazy tworzą **koherentną** powierzchnię międzyfazową. Procesowi utworzenia nowej fazy **NIE TOWARZYSZY WYDATEK ZWIĄZANY Z ENERGIAŁ POWIERZCHNIOWĄ I ENERGIAŁ SPRĘŻYSTĄ!!!**

Taki roztwór stały spełnia wymagania niezbędne do tego, aby mógł ulegać **rozpadowi spinodalnemu!**



Układ równowagi fazowej z zakresu roztworu stałego ciągłego ze składem o minimalnym punkcie topnienia T_c – temperatura krytyczna

Wykres równowagi fazowej układu z nieograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym oraz minimum na linii likwidus/solidus.

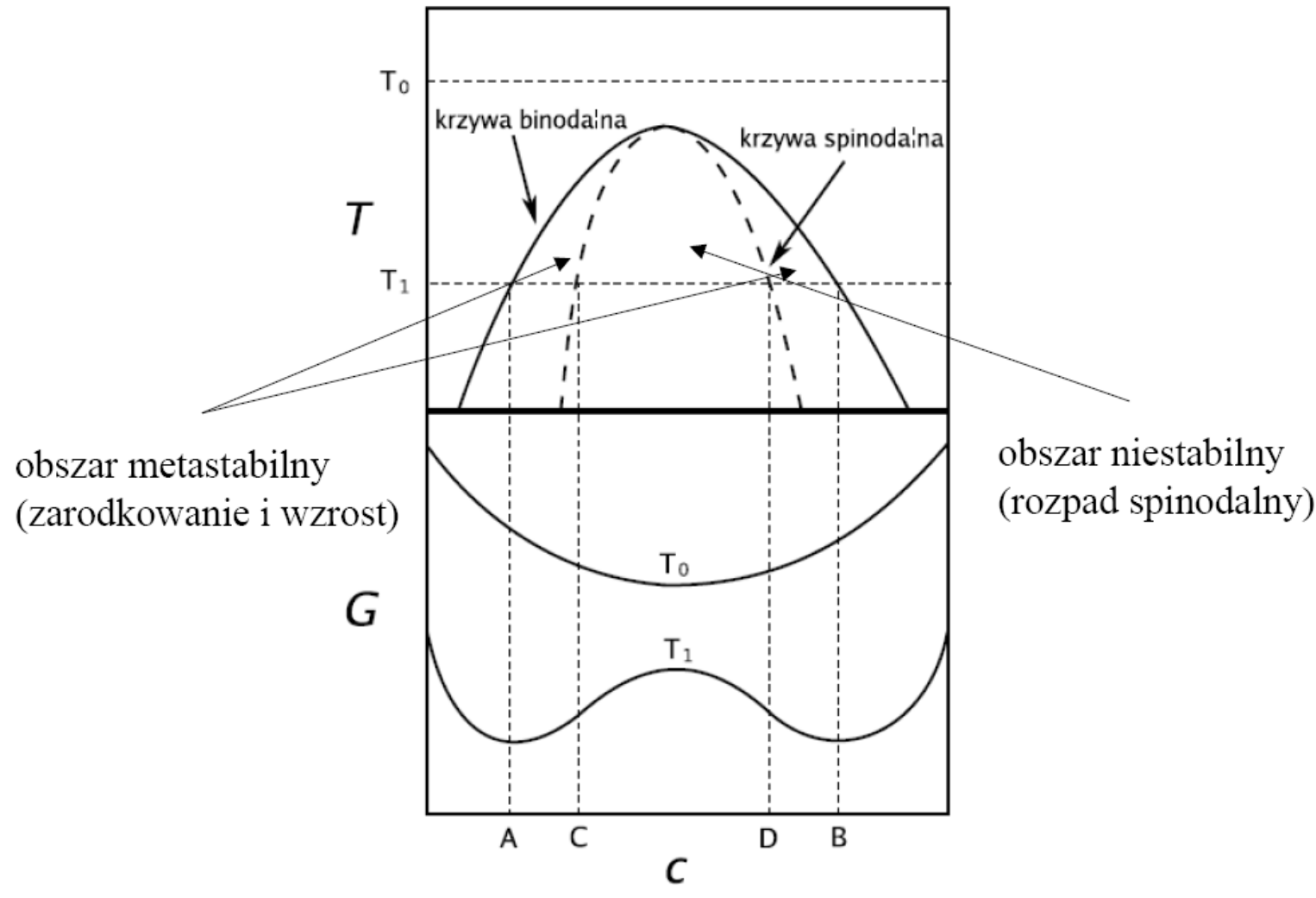


Przykłady:

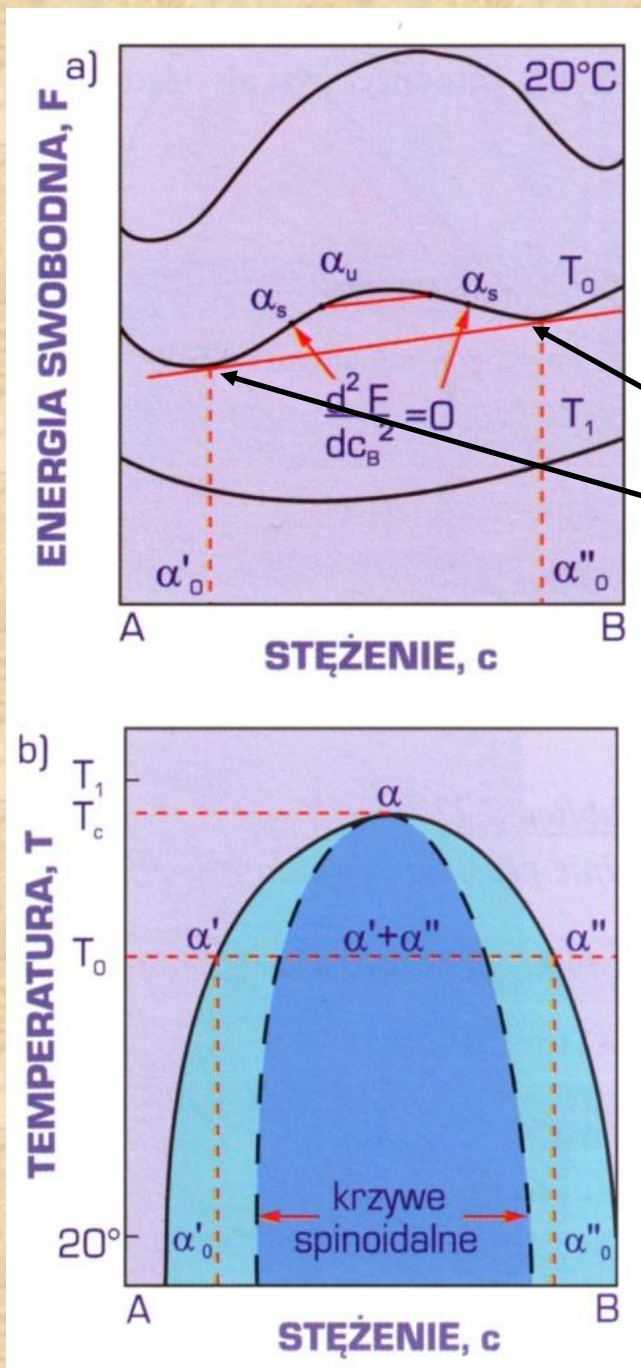
Fe + (Cr, V)

Cu + (Au, Mn)

Ni + (Au, Pt)



Jeżeli pomiędzy fazami występuje idealna koherencja, roztwór przechłodzony poniżej tzw. **krzywej spinodalnej** może rozpadać się **bez bariery zarodkowania**.
Rozpad taki nazywa się **ROZPADEM SPINODALNYM**



a) Krzywe energii swobodnej dla fazy α w różnych temperaturach

b) Zakres rozdziału faz naniesiony na podstawie krzywych energii swobodnej

Przebieg chłodzenia fazy stałej doprowadza do przemiany zwanej rozdziałem faz.

Przebieg zmian energii swobodnej w zależności od stężenia składnika B wskazuje, że w temperaturze niższej od T_c na krzywych energii swobodnej

występują **dwa lokalne minima i jedno**

lokalne maksimum. Punkty przegięcia na tych

krzywych – to punkty spinodalne, zaś krzywe

spinodalne ograniczają zakres występowania

mieszaniny spinodalnej $\alpha' + \alpha''$. Roztwór o stężeniu

leżącym w środku zakresu ulega lokalnej fluktuacji

stężenia w niewielkiej objętości, w wyniku czego

występują dwie mikroobjętości – jedna: nieznacznie

wzbogacona w składnik B, druga: nieznacznie zubożona

w składnik B.

Roztwór leżący w zakresie spinodalnym jest nietrwały

termodynamicznie, natomiast stopy leżące między

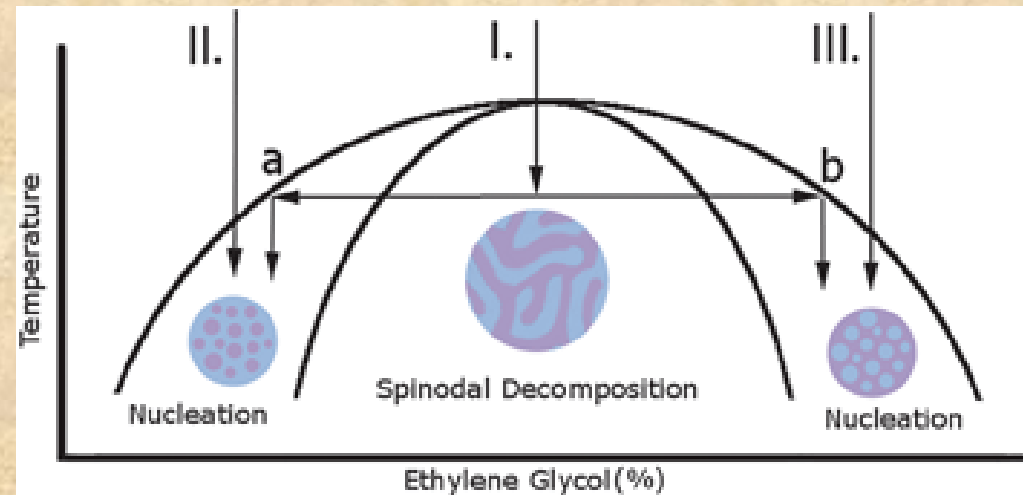
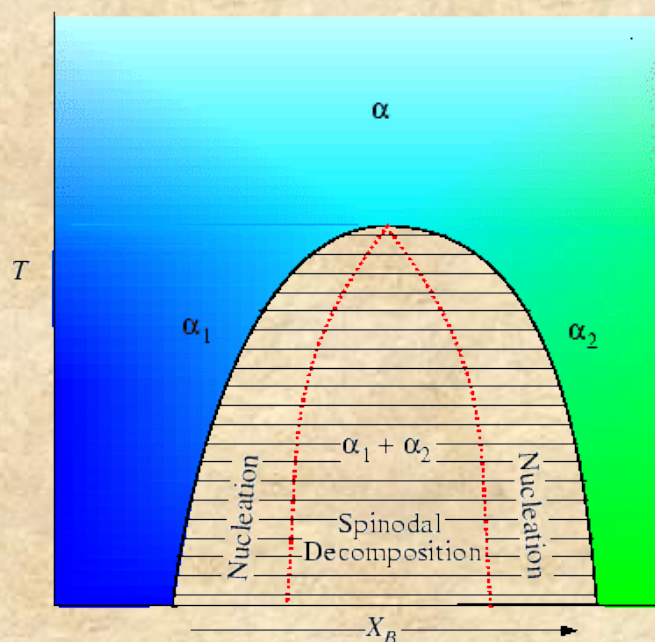
punktami spinodalnymi a odpowiednio α'_0 i α''_0 są

metastabilne.

**Przemiana spinodalna to przemiana fazowa zachodząca bez potrzeby przewyciężania bariery energetycznej, w obszarze tzw. niestabilności termodynamicznej (wewnątrz krzywej spinodalnej w diagramie fazowym).
W takim przypadku małe fluktuacje składu same z siebie rosną i prowadzą do spontanicznego rozdziału faz.**

Materiał amorficzny, mimo że nie ma uporządkowanej struktury krystalicznej, może wykazywać **złożony skład chemiczny**, np. szkła metaliczne, polimery, stopy amorficzne, itp. Jeśli taka substancja jest **wieloskładnikowa**, to pod odpowiednimi warunkami (np. obniżenie temperatury lub zmiana ciśnienia) może się rozdzielać na obszary o różnym składzie poprzez **przemianę spinodalną**.

- **Szklą polimerowe**: wykazują przemianę spinodalną podczas chłodzenia lub w wyniku starzenia.
- **Stopy amorficzne**: obserwowano rozdział fazowy przypominający spinodalny, prowadzący do powstania nanostrukturizowanych materiałów (np. Fe-B-Si lub Pd-Si).
- **Szklą tlenkowe**: też mogą wykazywać tego typu zjawiska.
- **Materiały organiczne** np. mieszanina glikolu etylenowego z wodą (lub innymi rozpuszczalnikami) wykazuje zachowanie typu spinodalnego.



Przypomnienie:

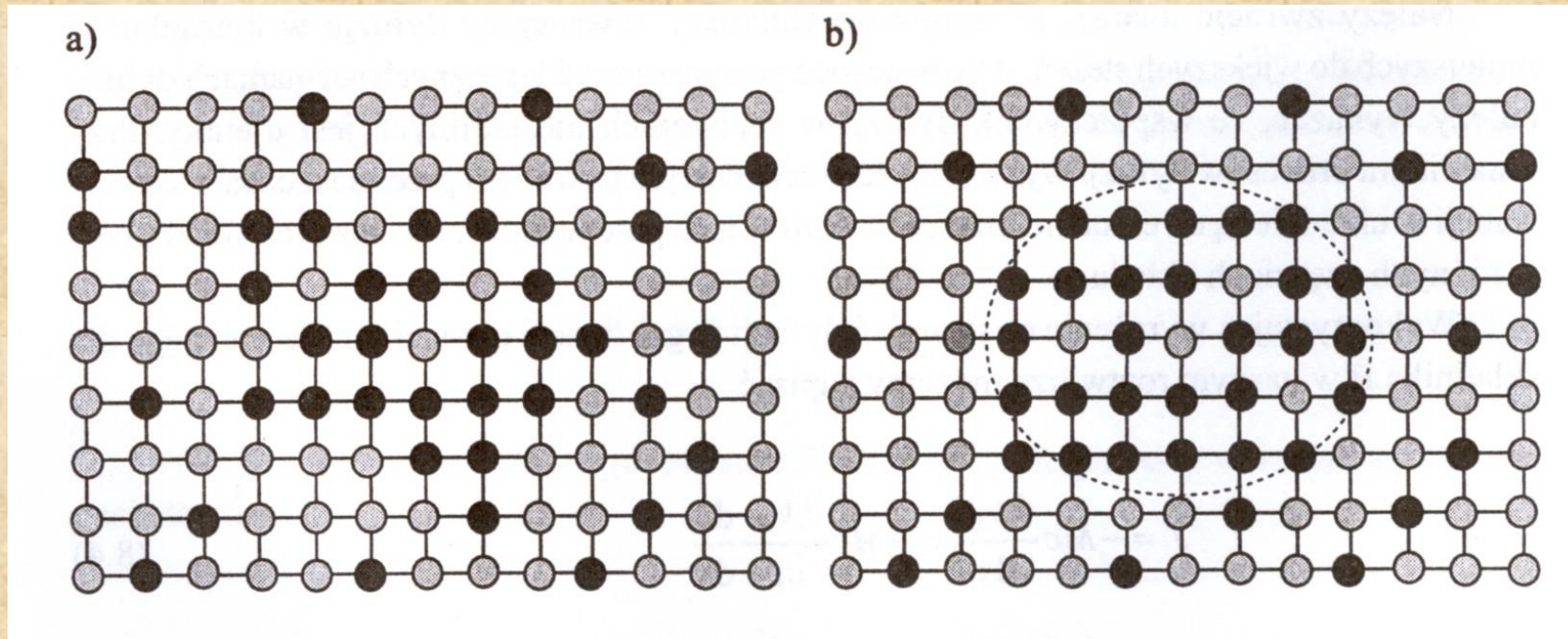
Utworzenie zarodka drugiej fazy w przesyconym roztworze stałym wymaga pokonania **bariery zarodkowania**.

Muszą zostać spełnione równocześnie dwa warunki:

- 1) Fluktuacja stężenia,
- 2) Fluktuacja musi objąć na tyle dużą część roztworu, aby obniżenie energii swobodnej ΔG_v pokryło wydatek związany z utworzeniem powierzchni międzyfazowej oraz pojawieniem się naprężeń.

Dla roztworu stabilnego każda fluktuacja stężenia podnosi jego energię swobodną (zjawisko niekorzystne energetycznie).

Występują w nim jednak fluktuacje chwilowe, które zanikają, aby pojawić się w innych miejscach.



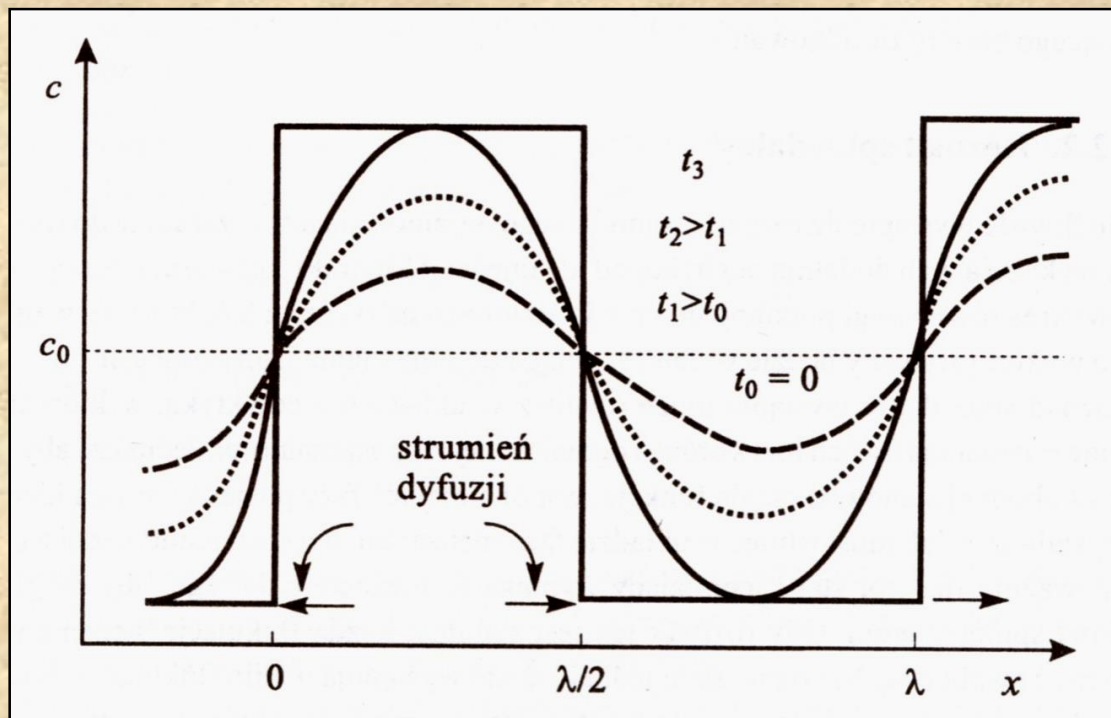
a) Obraz fluktuacji stężenia w przesyconym roztworze stałym.

b) Fluktuacja przekształcająca się w trwałe, idealnie koherentne wydzielenie.

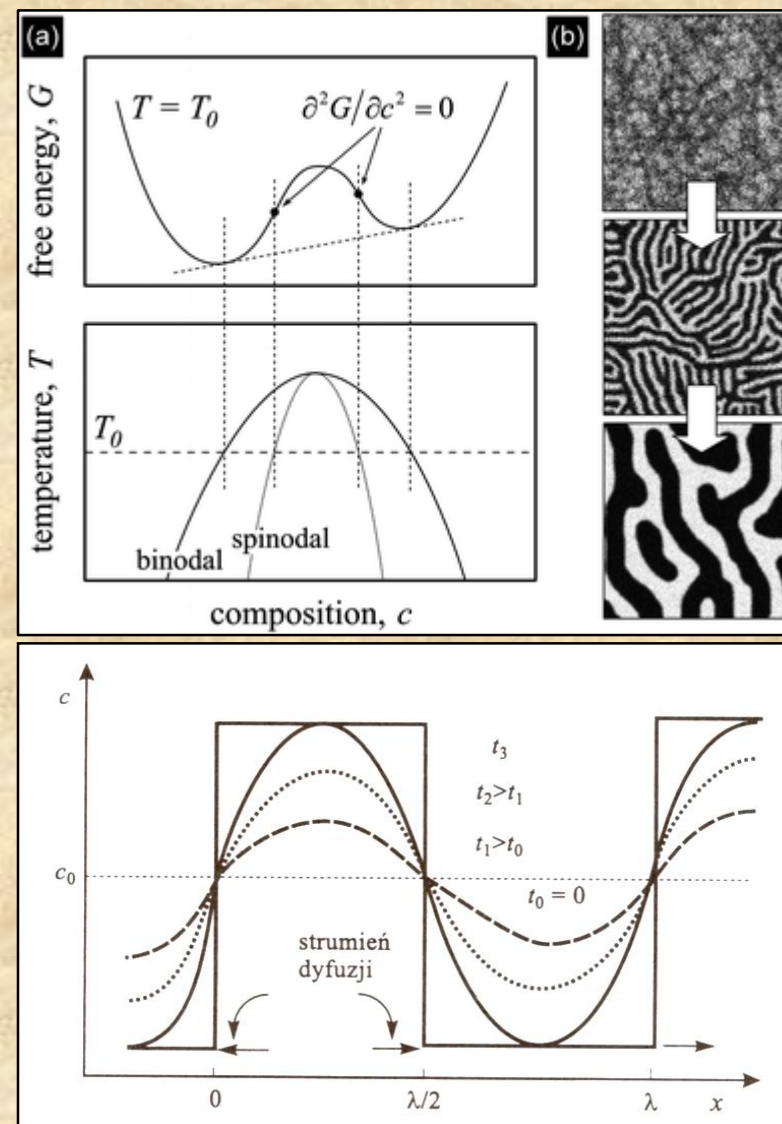
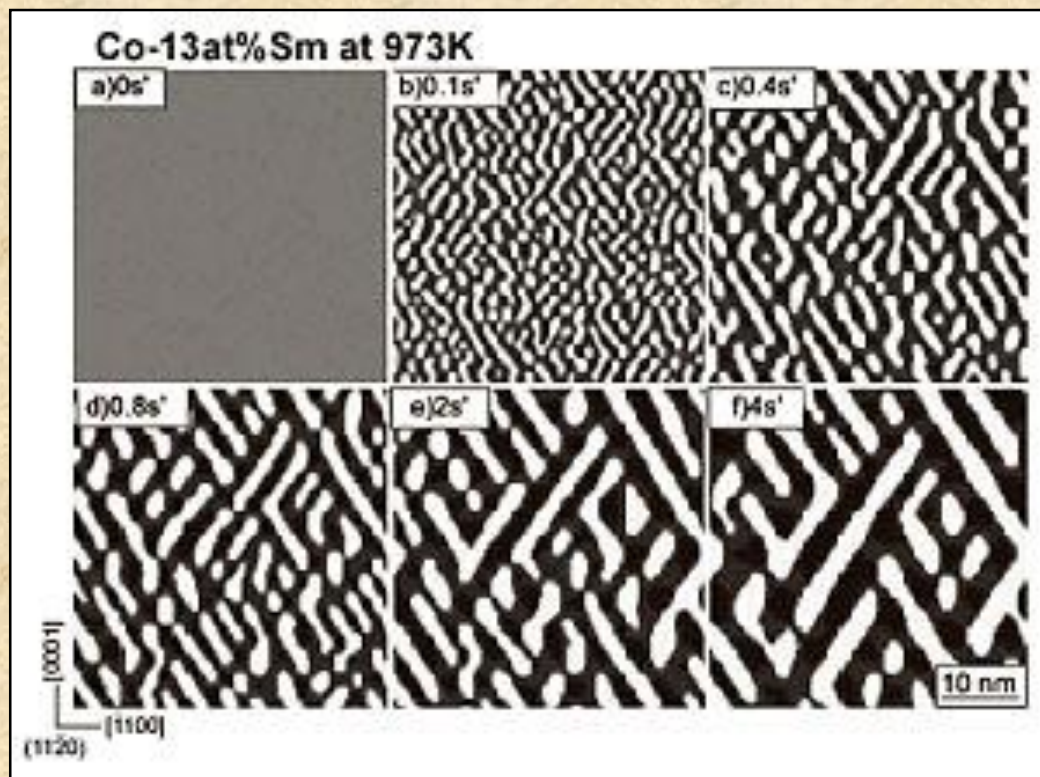
Jeżeli roztwór zostaje przechłodzony do zakresu niestabilności (poniżej tzw. linii spinodalnej – spinody), pewne fluktuacje w roztworze zyskają trwałość i wykazują tendencję do powiększania amplitudy z upływem czasu.

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

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



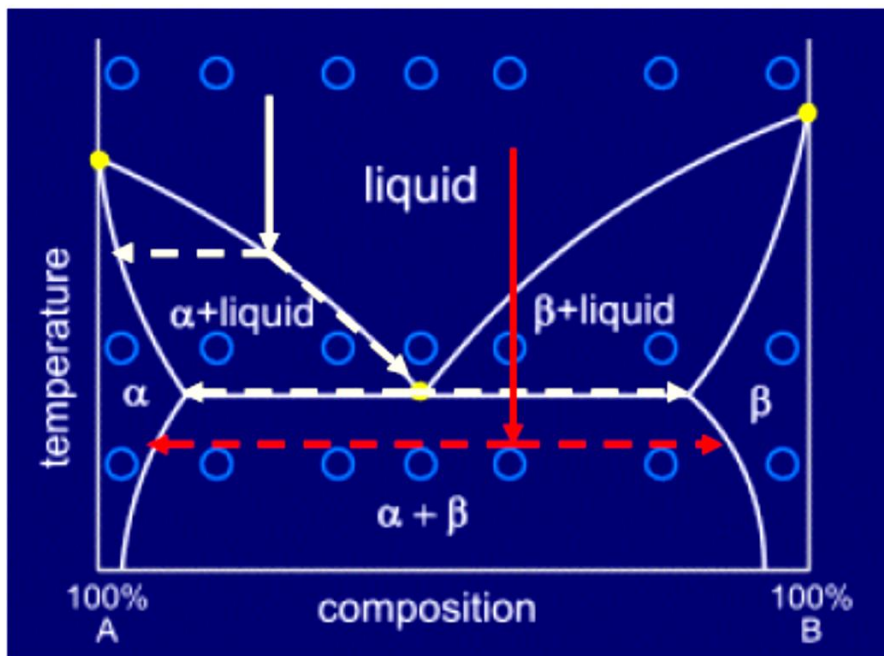
Wzrost amplitudy sinusoidalnej fali stężeń w przesyconym roztworze stałym w zależności od czasu. Tutaj „t” to czas, a nie temperatura (!)



**Modulacja struktury będąca efektem rozpadu spinodalnego w stopie Sm-Co-Cu;
faza jasna: $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$, faza ciemna $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu})_{17}$**

Jak długo następuje wzrost amplitudy sinusoidalnej ?

- **Rozpadowi spinodalnemu jednorodnego roztworu stałego na obszary wzbogacone i zubożone w drugi składnik, towarzyszy powstanie w sieci określonych odkształceń (reguła Vegarda: zmiana parametrów komórki elementarnej jest funkcją liniową jego składu chemicznego). Energia tych odkształceń sprężystych odniesiona do jednostki objętości stopu stanowi siłę przeciwdziałającą rozpadowi spinodalnemu.**
- **Albo powolna dyfuzja!**



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

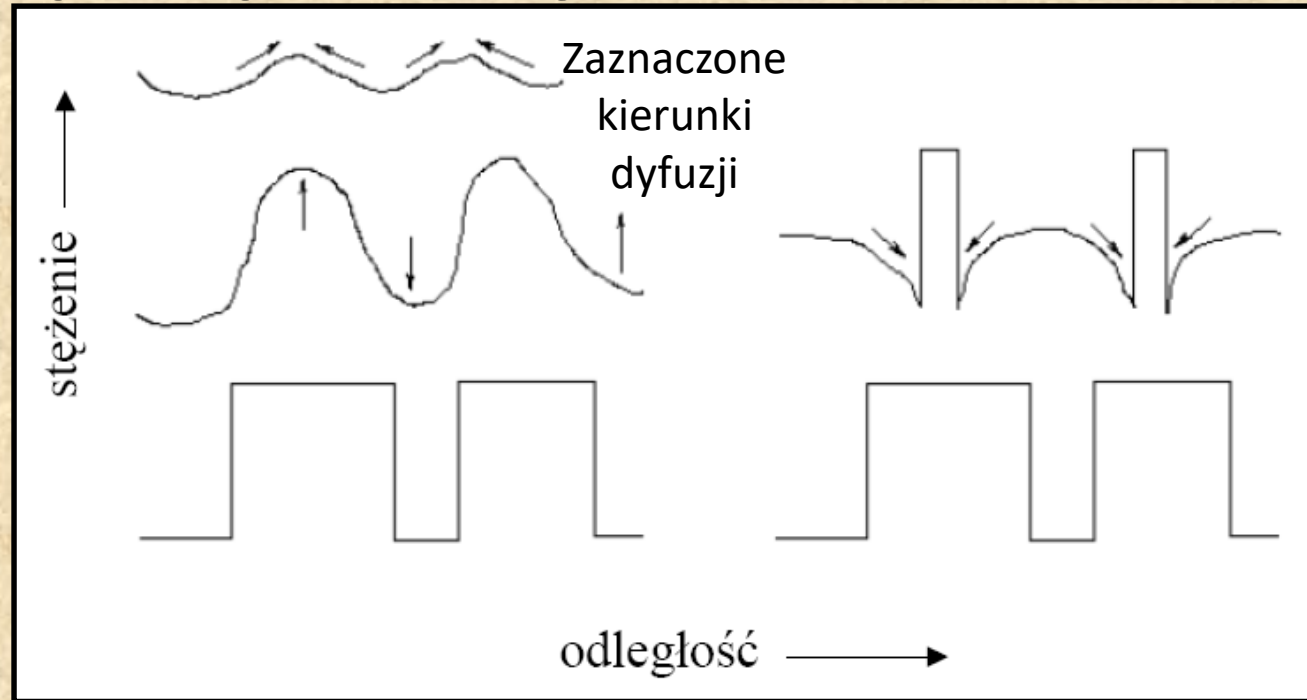
- **Chłodzenie szybkie:**
 - otrzymujemy strukturę niejednorodną
 - rozpad struktury niejednorodnej (spinodalny) na fazy α oraz β

Rozpad spinodalny wystąpić może również w układach z eutektyką (mieszanina dwóch roztworów o ograniczonej rozpuszczalności).

Współistniejące fazy

- 1) muszą mieć identyczne sieci krystaliczne lub
- 2) musi istnieć w układzie faza metastabilna o sieci identycznej z osnową.

Rozpad spinodalny a zarodkowanie i wzrost



1) Rozpad spinodalny następuje spontanicznie!!!

2) Nie ma termodynamicznej bariery energetycznej związanej z utworzeniem granicy fazowej.

3) Może być zahamowany tylko kinetycznie (powolna dyfuzja, brak koherencji sieci).

4) Występuje równomiernie w całym materiale.

1) Zarodkowanie i wzrost wymagają pokonania bariery energetycznej G^* na utworzenie zarodka krytycznego.

2) Zarodkowanie przebiega w przypadkowych miejscach (uprzywilejowane miejsca – defekty liniowe, punktowe i powierzchniowe).