

Wykład IV

Układy metastabilne

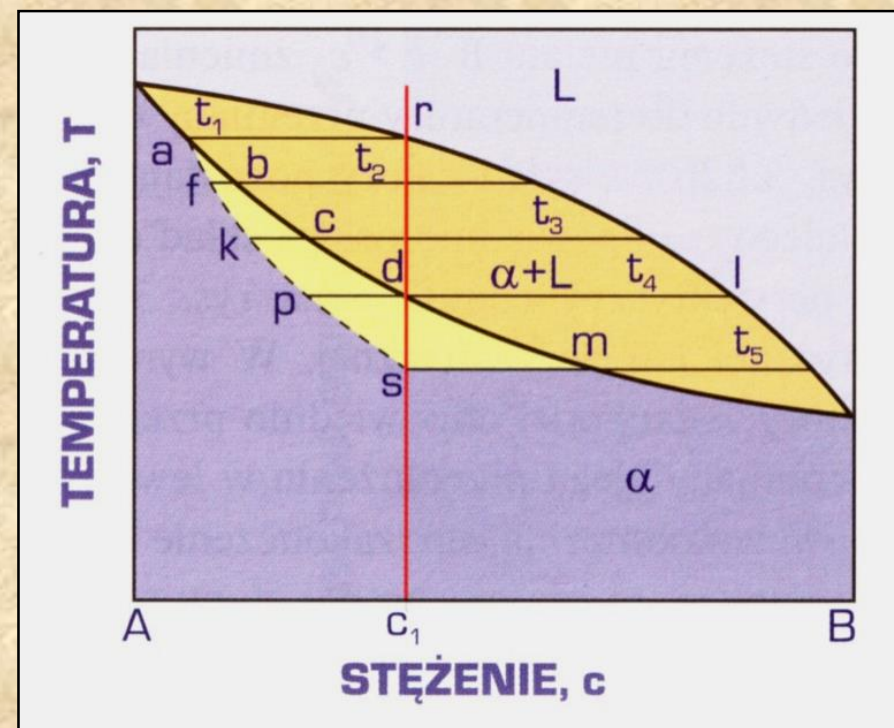
- Wykresy równowagi (wykresy fazowe) są opracowywane przy BARDZO powolnym nagrzewaniu i chłodzeniu stopów.
- W razie zastosowania przyspieszonego nagrzewania/chłodzenia stopu linie na wykresach równowagi ulegają przesunięciu.
- Przesunięcie to zwiększa się wraz z:
 - zwiększeniem szybkości chłodzenia,
 - trudniejszym przebiegiem procesu dyfuzji.

Reguła dźwigni

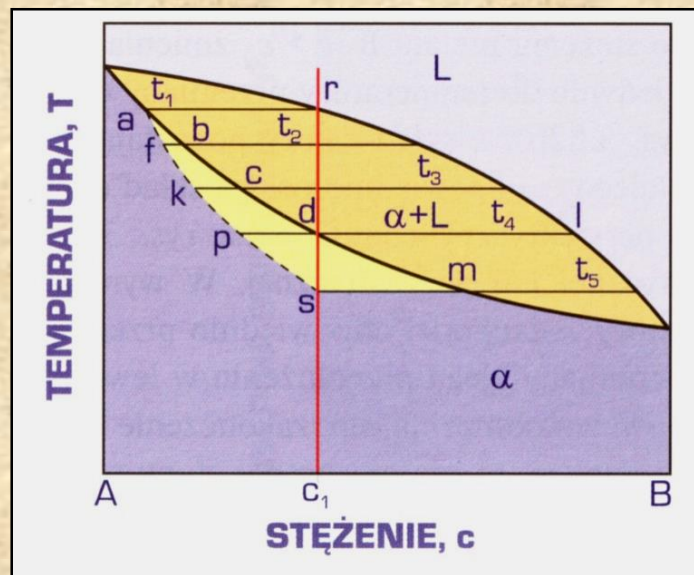
W celu określenia udziału poszczególnych faz w obszarze dwufazowym należy przez punkt stanu poprowadzić linię poziomą, aż do przecięcia się z najbliższymi liniami wykresu.

Punkty przecięcia rzutowane na oś składu określają składy znajdujących się w równowadze faz.

Długości odcinków pomiędzy punktem stanu i punktami przecięcia się linii poziomej (linia temperatury) z liniami ograniczającymi obszary występowania faz są **odwrotnie proporcjonalne** do udziału tych faz w stopie.



Układ dwuskładnikowy o całkowitej rozpuszczalności w stanie stałym



Stop
o stężeniu c_1 składnika B

W warunkach nierównowagowego krzepnięcia
linia „solidus” ulega przesunięciu w wyniku:

- a) przyspieszonego chłodzenia
- b) mniejszego czasu na dyfuzję

Skład fazy α NIE ZMIENIA się wzdłuż linii „solidus” a, b, c i d
(właściwej dla krzepnięcia równowagowego),

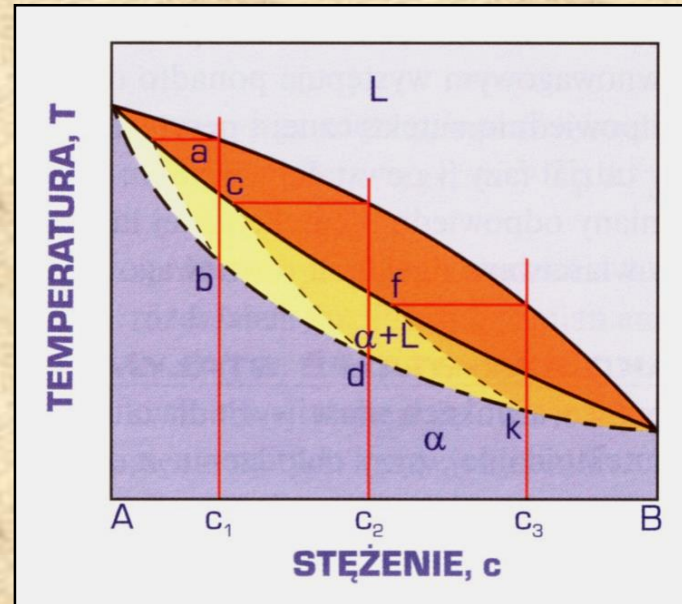
ale wzdłuż linii a, f, k, p i s.

Zakres temperatury krzepnięcia ulega zwiększeniu

od zakresu t_1 - t_4 do zakresu t_1 - t_5

(temperatura t_5 jest niższa od temperatury t_4 !!!).

Układ dwuskładnikowy o całkowitej rozpuszczalności w stanie stałym



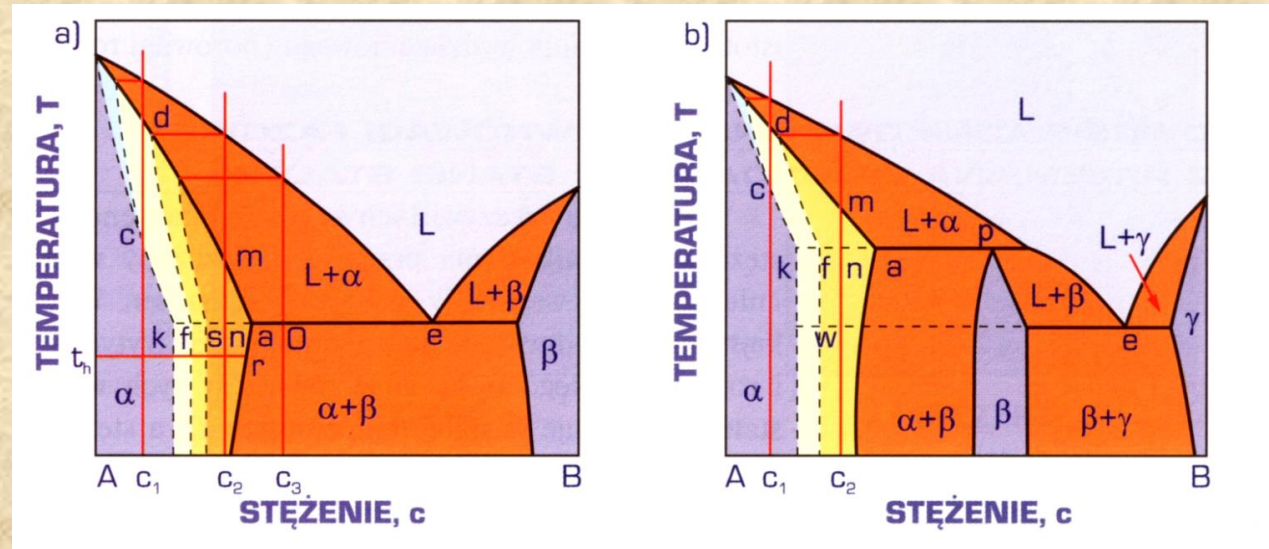
Stop o
stężeniach c_1, c_2 i c_3
składnika B

Po połączeniu kolejnych punktów odpowiadających temperaturze solidusu dla stopów o stężeniach c_1, c_2 , i c_3 otrzymujemy

linię solidusu dla nierównowagowego krzepnięcia stopu dwuskładnikowego o całkowitej rozpuszczalności składników w stanie stałym.

Na podstawie tak wyznaczonej linii **nie można** jednak określić składu chemicznego roztworu stałego, **ponieważ w warunkach nierównowagowych występuje segregacja dendrytyczna** związana ze zróżnicowanym składem chemicznym poszczególnych kryształów tworzących się w różnej temperaturze.

Nierównowagowe krzepnięcie stopów dwuskładnikowych o ograniczonej rozpuszczalności składników w stanie stałym z eutektyką lub perytektyką



Skład stopów zmienia się w czasie nierównowagowego krzepnięcia jedynie do temperatury przemiany eutektycznej lub perytektycznej, a skład cieczy pozostającej w równowadze z kryształami roztworu stałego α odpowiednio osiąga skład eutektyczny (punkt **e**) lub skład perytektyczny (punkt **p**) i ulega przemianie eutektycznej lub perytektycznej. W wyniku tego **ulega poszerzeniu zakres stężeń, w których zachodzi odpowiednio przemiana eutektyczna lub perytektyczna – linia przemiany ulega przedłużeniu w lewo.** W praktyce: **temperatura przemiany ulega również obniżeniu.**

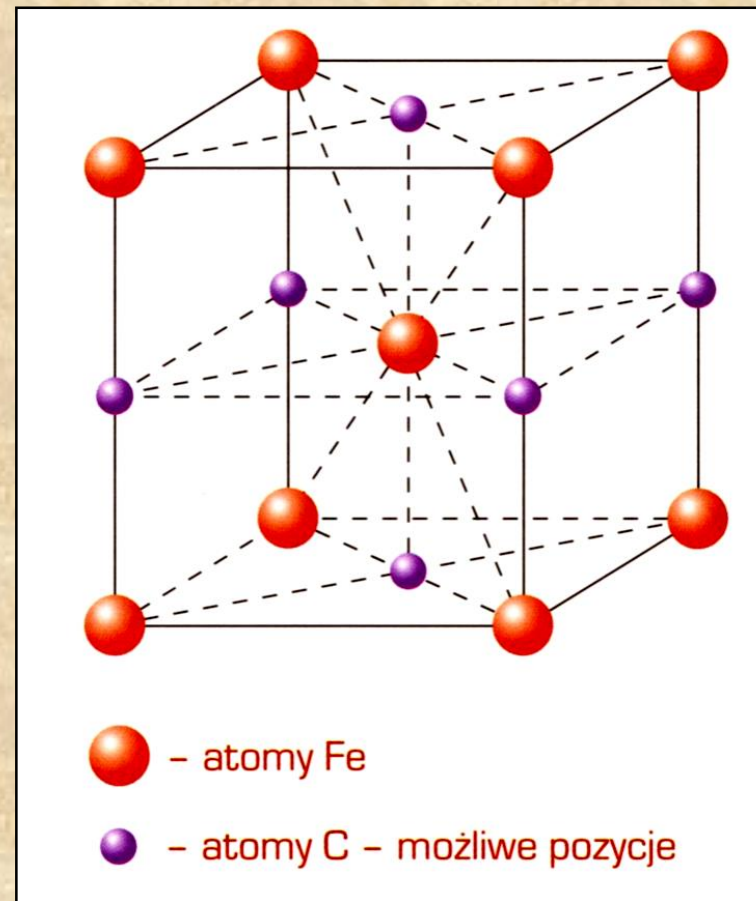
Zakończenie krzepnięcia stopu o składzie c_2 następuje nie w punkcie „m” (właściwym dla stanu równowagowego), ale w temperaturze eutektycznej teoretycznie w punkcie **n**, a praktycznie w niższej temperaturze t_n .

Elementy, na które wpływa nierównowagowe krzepnięcie:

- **Obniżenie temperatury solidusu,**
- **Zmianę zakresu stężenia odpowiadającego rozpuszczalności składników,**
- **Zwiększenie udziału jednej z faz w stopach wielofazowych w warunkach równowagi,**
- **Występowanie faz nierównowagowych wskutek przebiegu przemian eutektycznej i perytektycznej niewystępujących w warunkach równowagowych,**
- **Pojawienie się segregacji dendrytycznej.**

Przemiana martenzytyczna

- Przemiana martenzytyczna jest przemianą **bezdyfuzyjną (atermiczną)** – do jej realizacji nie jest wymagane wzbudzenie cieplne atomów.
- Zachodzi przy **dużym przechłodzeniu** austenitu do temp. M_s (temperatury początku przemiany – dla stali poniżej 200°C).
- Produktem przemiany jest **martenzyt** (dla stali jest to przesycony roztwór węgla w żelazie α) - produkt **przemiany bezdyfuzyjnej**.



W przebiegu przemiany martenzytycznej CZAS nie ogrywa żadnej roli!!!

Warunkiem jest przechłodzenie austenitu:

- 1. z szybkością większą od krytycznej (dla uniknięcia przemiany dyfuzyjnej)**
- 2. poniżej temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s .**

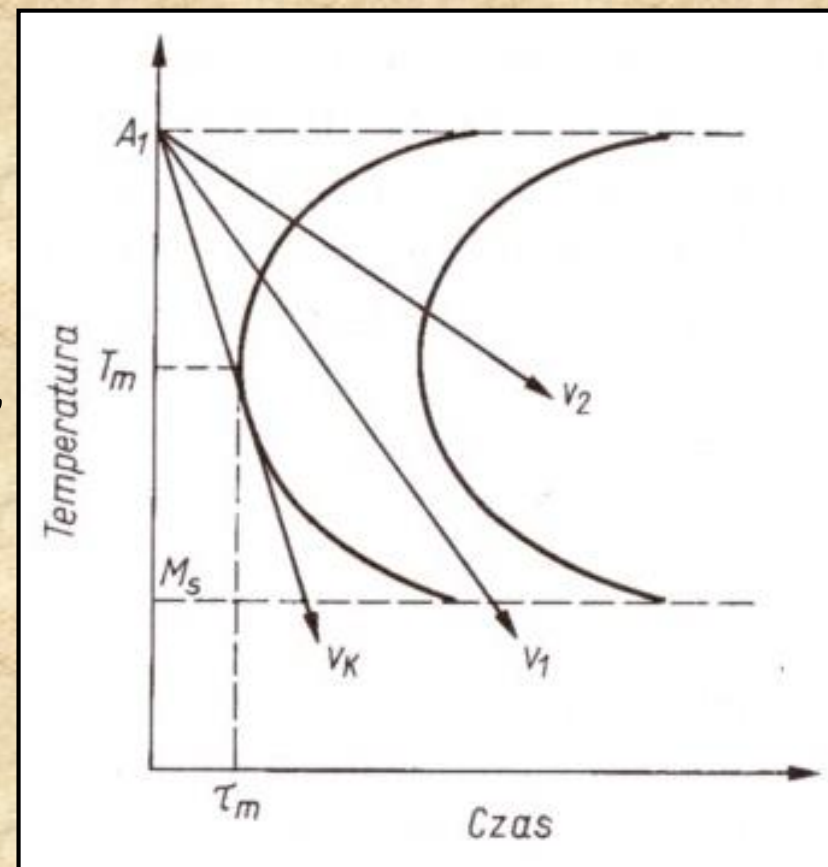
Przemiana rozpoczyna się natychmiast po ochłodzeniu (nie ma okresu inkubacyjnego) i przebiega z szybkością 7000 m/s – czas utworzenia jednej płytki 10^{-7} s!!!

Kończy się w temperaturze końca przemiany M_f .

Krytyczna szybkość chłodzenia

Wyraża ją styczna do krzywej początku przemiany.

Krytyczna szybkość przemiany: to szybkość zabezpieczająca przed wystąpieniem przemian dyfuzyjnych, które zachodzą w wyższych temperaturach niż przemiana martenzytyczna.



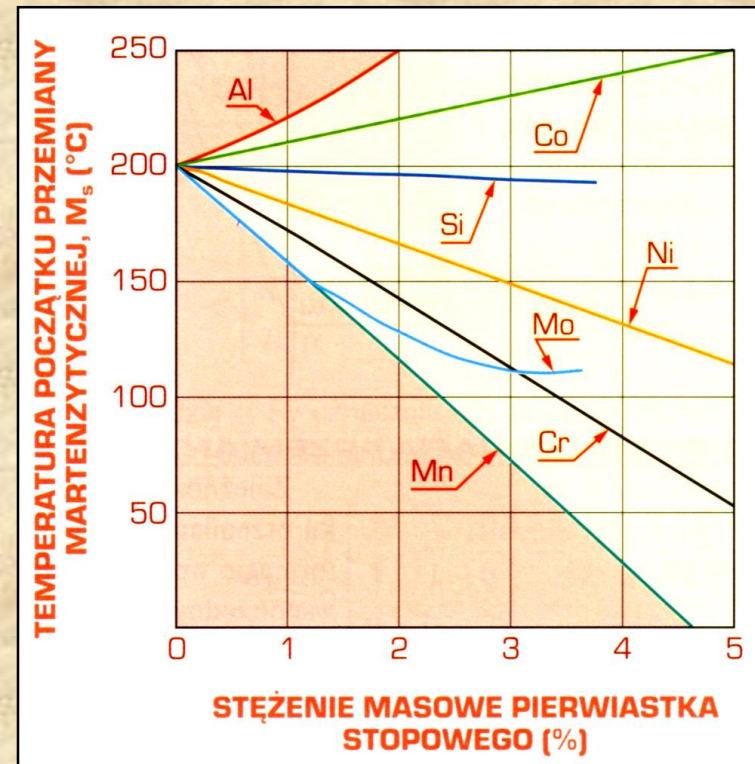
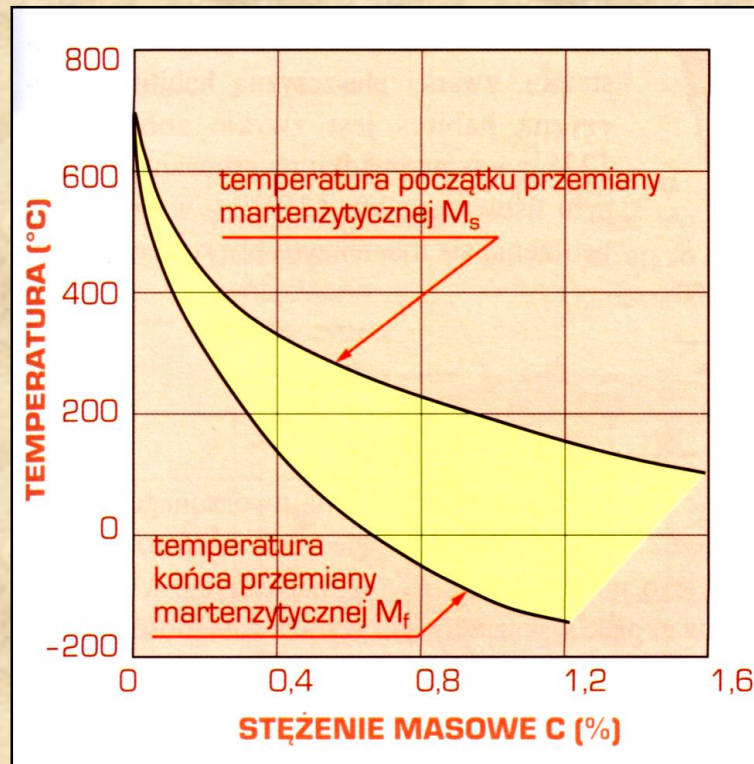
Krytyczna szybkość chłodzenia V_K określona za pomocą wykresu CTPi

- Przemiana martenzytyczna zachodzi pod **warunkiem ciągłego obniżania temperatury w zakresie od temp. M_s** (temperatura początku przemiany) **do temp. M_f** (temperatura końca przemiany).
- Wartości M_s i M_f zależą od składu chemicznego austenitu.

Zwiększenie zawartości **C** w Feγ obniża temp. M_s i M_f

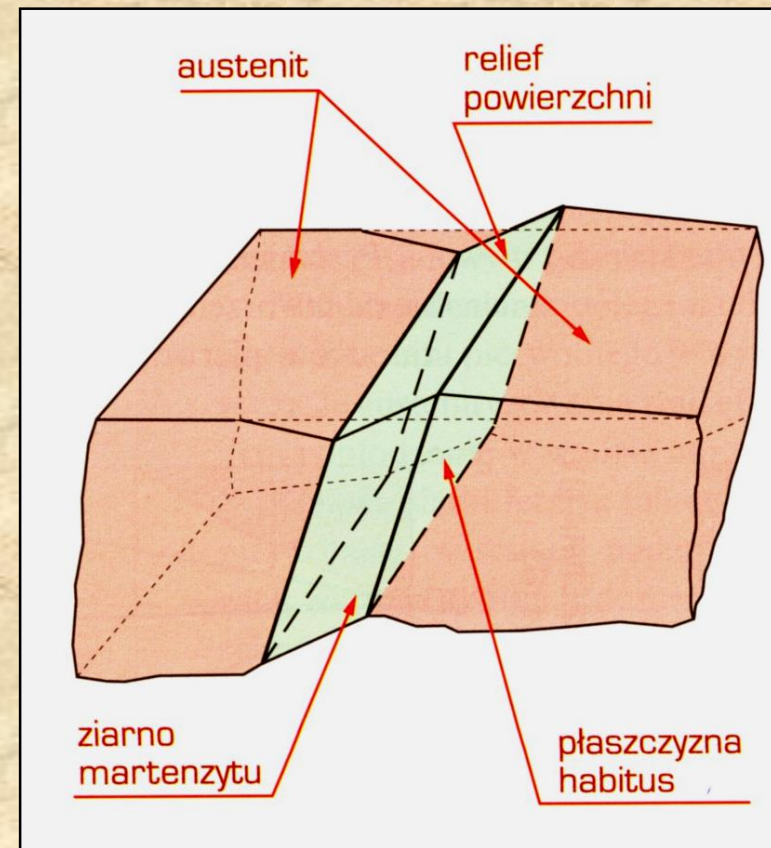
Zwiększenie zawartości dodatków stopowych **Mn, Cr, Mo, Ni** obniża temp. M_s i M_f

Zwiększenie zawartości dodatków stopowych **Al i Co** w Feγ podwyższa temp. M_s i M_f



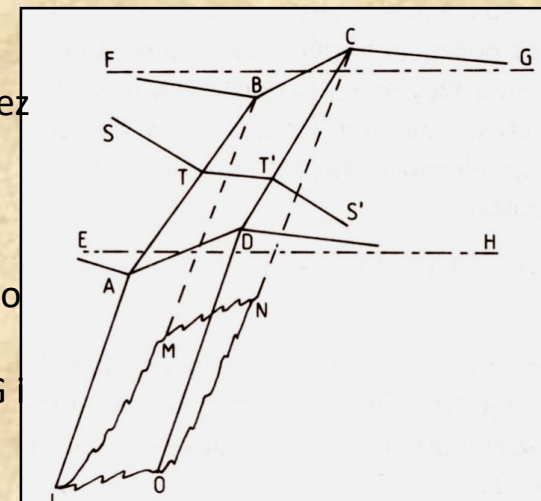
- Przemiana martenzytyczna rozpoczyna się od utworzenia w austenicie **embrionów**, tj. zarodków pierwotnych, którymi mogą być: błędy ułożenia, źródła Franka-Reada, defekty sieciowe (pętle dyslokacyjne) i równolegle ułożone dyslokacje.
- Zarodkami przemiany martenzytycznej są **embriony**, które przekraczają wielkość krytyczną. Z upływem czasu przemiany następuje **autokataliza** polegająca na przyspieszeniu zarodkowania. Tworzące się zarodki odkształcają otaczającą ośnowę i sprzyjają powstawaniu nowych zarodków.

- Podczas przemiany martenzytycznej następuje **skoordynowane przemieszczanie atomów** bez wymiany sąsiadujących atomów dziedziczonych z austenitu (nie ma dyfuzji!!!).
- Wszystkie atomy podlegają małym przemieszczeniom o **ułamek** odległości międzyatomowej względem atomów sąsiednich.
- W wyniku tego powstaje **charakterystyczny relief** powierzchni martenzytu związany z nachyleniem powierzchni odpowiadających każdej płytce lub listwie martenzytu.

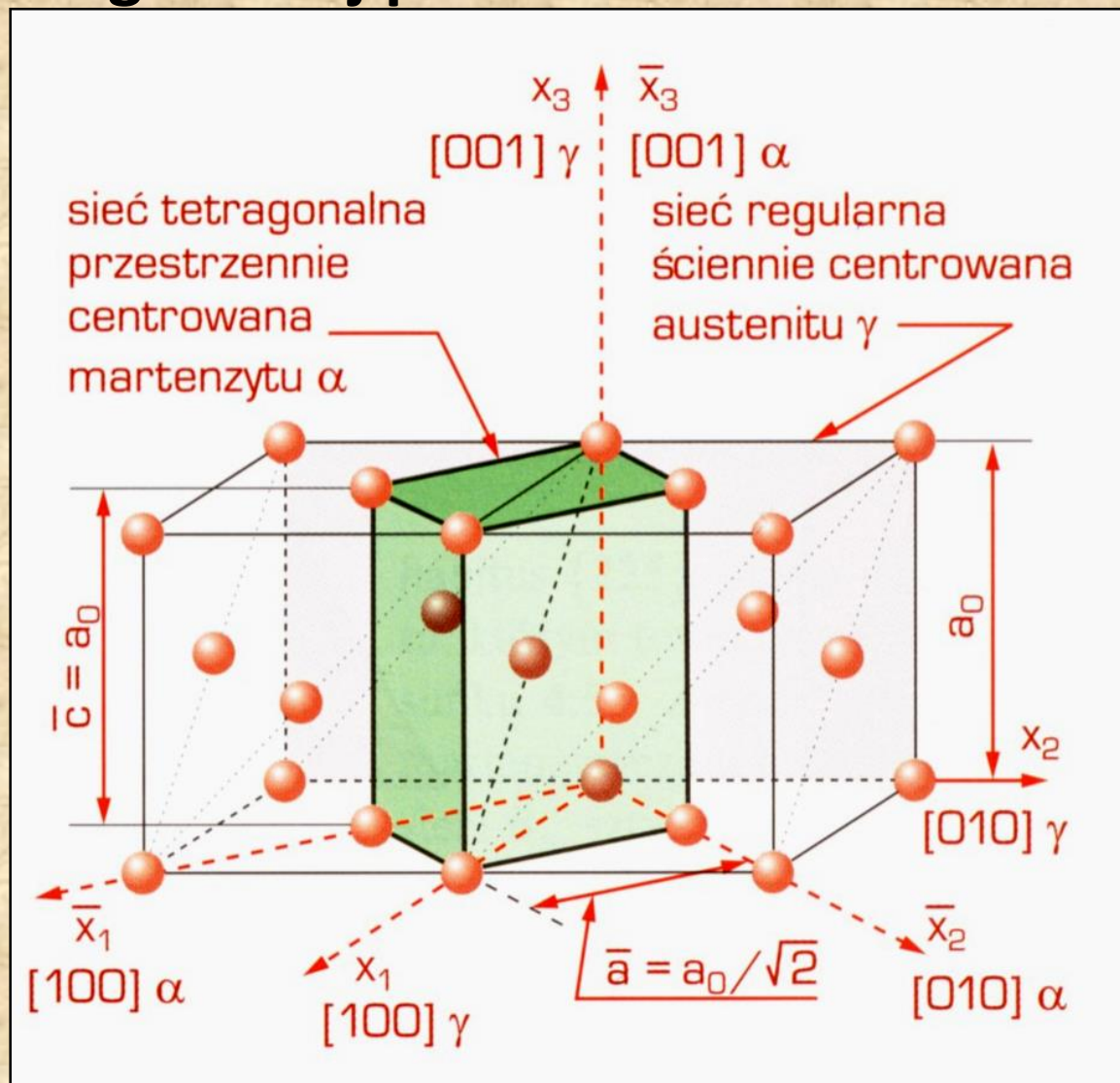


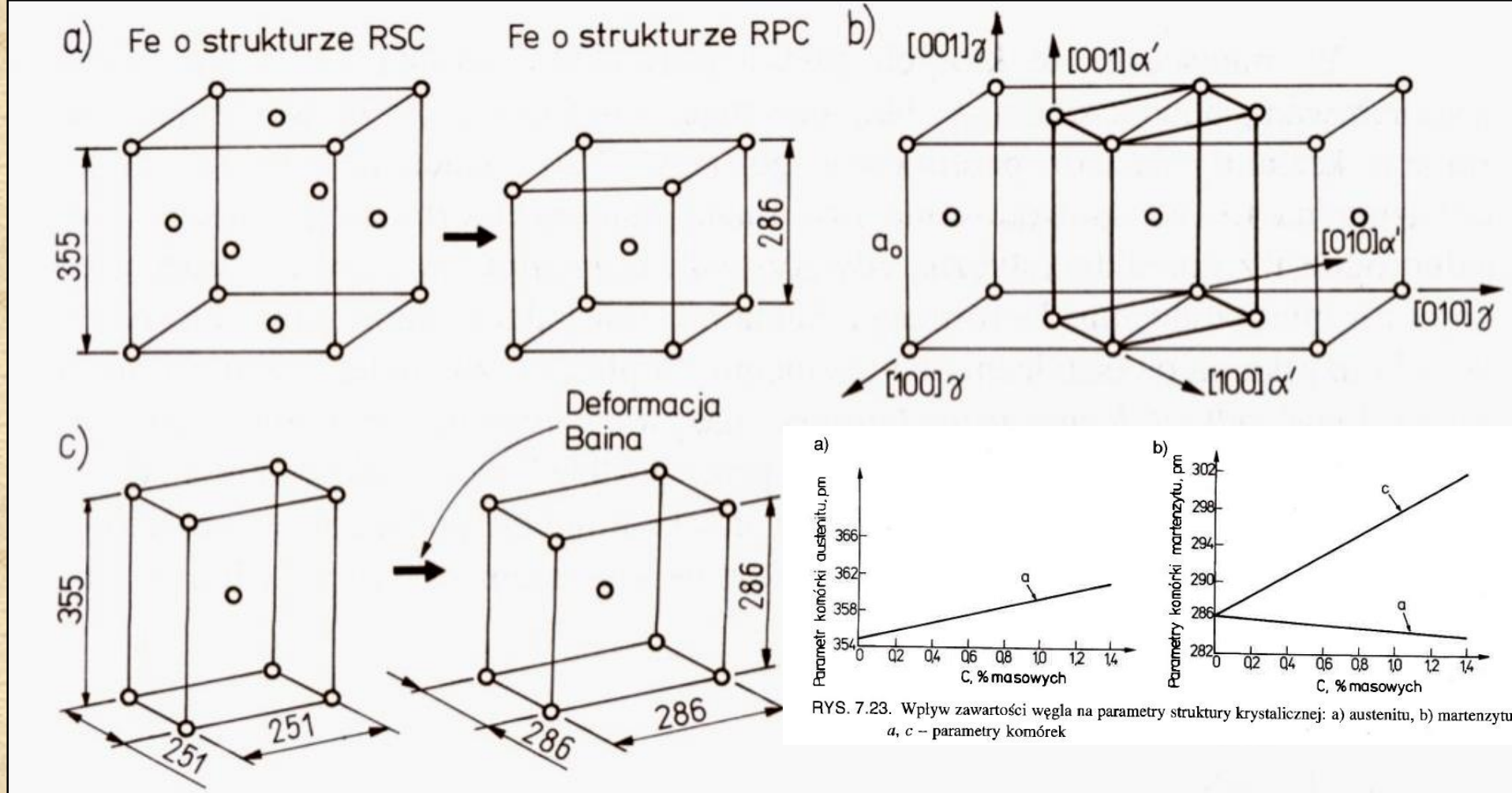
Zmiana kształtu gładkiej powierzchni przez płytkę martenzytu.

Naniesiona rysa STT'S'. Upřednio polerowana powierzchnia FG EH



**W wyniku przemiany austenitu o sieci regularnie
ściennie centrowanej f.c.c. powstaje martenzyt o sieci
tetragonalnej przestrzennie centrowanej**





Kolejne stadia przekształcania sieci A1 austenitu w sieć tetragonalną przestrzennie centrowaną martenzytu

Deformacja Baina komórki austenitu w komórkę martenzytu (wymiały w pm)

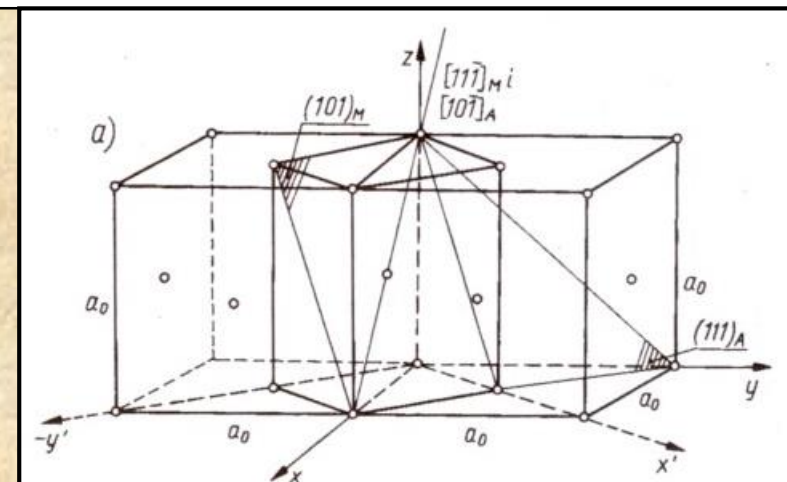
Podczas deformacji Baina następuje:

- zmniejszenie komórki w kierunku $[001]$ o 19.5%
- wydłużenie komórki w kierunkach $[100]$ i $[010]$ o 13%.

Zależności krystalograficzne pomiędzy martenzytem a austenitem

Zależność	Równoległość płaszczyzn i kierunków	
Baina	$\{100\}_\gamma \parallel \{100\}_\alpha$	$\langle 110 \rangle_\gamma \parallel \langle 100 \rangle_\alpha$
Kurdjumowa-Sachsa	$\{111\}_\gamma \parallel \{110\}_\alpha$	$\langle 110 \rangle_\gamma \parallel \langle 111 \rangle_\alpha$
Nishiyamy	$\{111\}_\gamma \parallel \{110\}_\alpha$	$\langle 211 \rangle_\gamma \parallel \langle 110 \rangle_\alpha$
Greningera-Troiano	$\{111\}_\gamma \sim 1^\circ \text{ od } \{110\}_\alpha$	$\langle 110 \rangle_\gamma \sim 2^\circ \text{ od } \langle 111 \rangle_\alpha$

Podczas przemiany martenzytycznej występuje proces ścinania w dwóch różnych kierunkach krystalograficznych, co prowadzi do powstania określonych zależności orientacji pomiędzy austenitem i martenzytem zwanej zależnością Kurdjumowa – Sachsa.

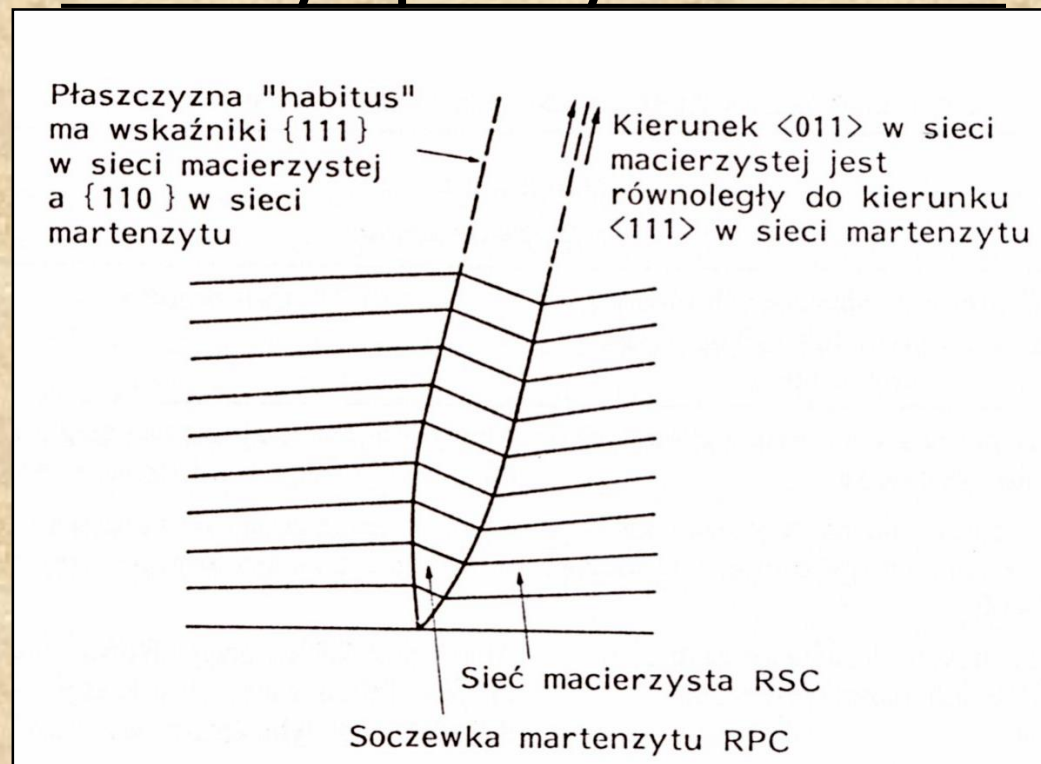


Zależność KS polega na tym, że płaszczyzny (101) martenzytu ustawiają się równolegle do płaszczyzn (111) austenitu, a kierunki [11-1] martenzytu ustawiają się równolegle do kierunków [10-1] austenitu.

Mechanizm ścinania prowadzi do wystąpienia płaszczyzny „habitus”, która nie ulega zniekształceniu i nie zmienia swojej orientacji w przestrzeni.

Martenzyt jest koherentny z siecią macierzystą. Aby spowodować jak najmniejsze zakłócenie tej sieci, rośnie on w postaci cienkich soczewek wzdłuż określonych płaszczyzn i kierunków.

Granice ziaren martenzytu są położone wzdłuż tej nieodkształconej i nieulegającej obrotowi płaszczyzny austenitu: płaszczyzna „habitus”



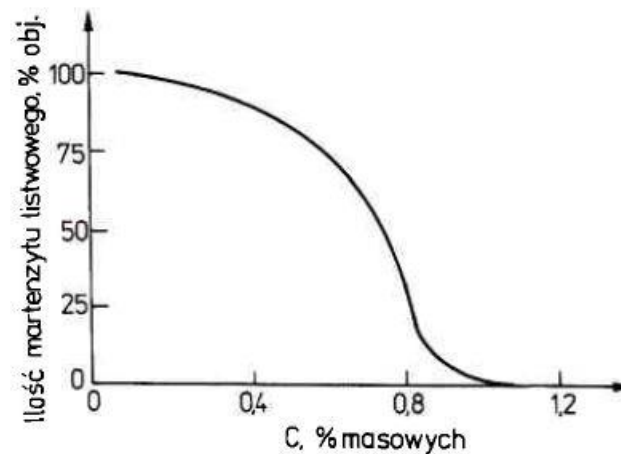
**Zależności krystalograficzne dotyczą
CZYSTEGO Fe**

- W wyniku przemiany martenzytycznej w stalach mogą utworzyć się dwa rodzaje martenzytu:

1. Listwowy (masywny) - kryształy mają kształt listew równoległych do $\langle 111 \rangle_M$ o szerokości 0.1 - 3 μm .

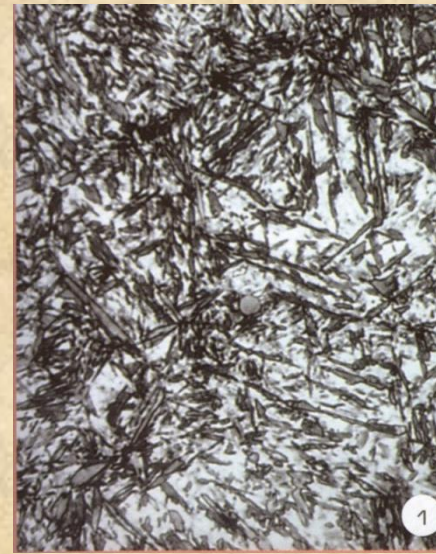
Są oddzielone granicami ziaren małego kąta (LAGBs) a między listwami jest **brak austenitu szczątkowego**.

2. Płytkowy (zblizniaczony, iglasty) składa się z płytek mających kształt soczewek o różnych wielkościach oddzielonych **austenitem szczątkowym**.



RYS. 7.27. Wpływ zawartości węgla na typ tworzącego się martenzytu

- **Martenzyt listwowy (masywny)**
powstaje we wszystkich stopach Fe z pierwiastkami stopowymi;
odkształcenie zachodzi w wyniku poślizgu, duża gęstością dyslokacji wewnątrz krystalitów (10^{15} - 10^{16}m^{-2}) wykazujących najczęściej **podstrukturę dyslokacyjną**.
- Pojedynczy krystalit na kształt listwy o szerokości 0.1 - 3.0 μm i stosunku wymiarów ok. 1:7:30. Listwy tworzące się w kierunku $\langle 111 \rangle$ martenzytu układają się równolegle względem siebie tworząc tzw. **pakiety**.
- Sąsiadujące listwy oddzielone są LAGBs, natomiast pakiety oddzielone są HAGBs o orientacji bliźniaczej ($\langle 111 \rangle$ 60°).

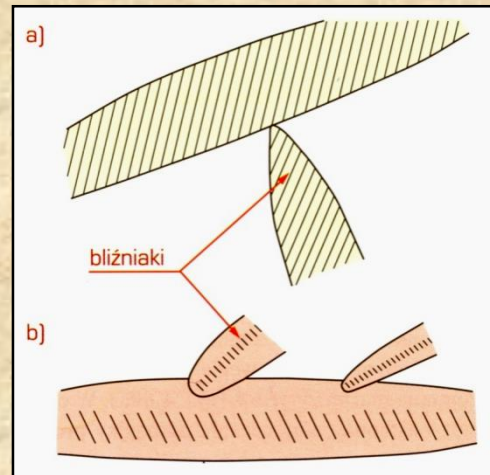


Struktura martenzytu listwowego,
pow. 680 x, m.o.



Struktura martenzytu listwowego z płytkowymi
wydzieleniami Fe₃C wewnątrz listew, pow. 19 000 x, TEM

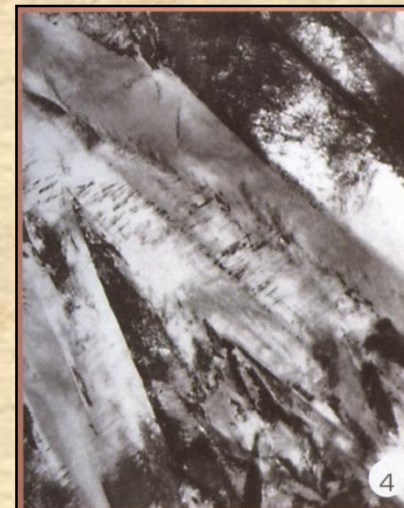
- **Martenzyt płytkowy (zbliżniaczony, iglasty)** powstaje w wysokowęglowych stopach Fe w ściśle określonych zakresach stężenia pierwiastków stopowych.
- Kryształy martenzytu mają kształtek płytek zbliżonych do **soczewek** o powierzchni w różnym stopniu nieregularnej w zależności od stopnia zbliźniaczenia. Wielkość płytek jest zróżnicowana, gdyż powstają one **niezależnie**.
- Płytki martenzytu mogą być całkowicie (a) lub częściowo zbliźniaczone (b)



- W martenzycie częściowo zbliźniaczonym środkowa część płytki powstaje w postaci drobnych, równoległych bliźniaków przemiany zwanych **mitribem**.



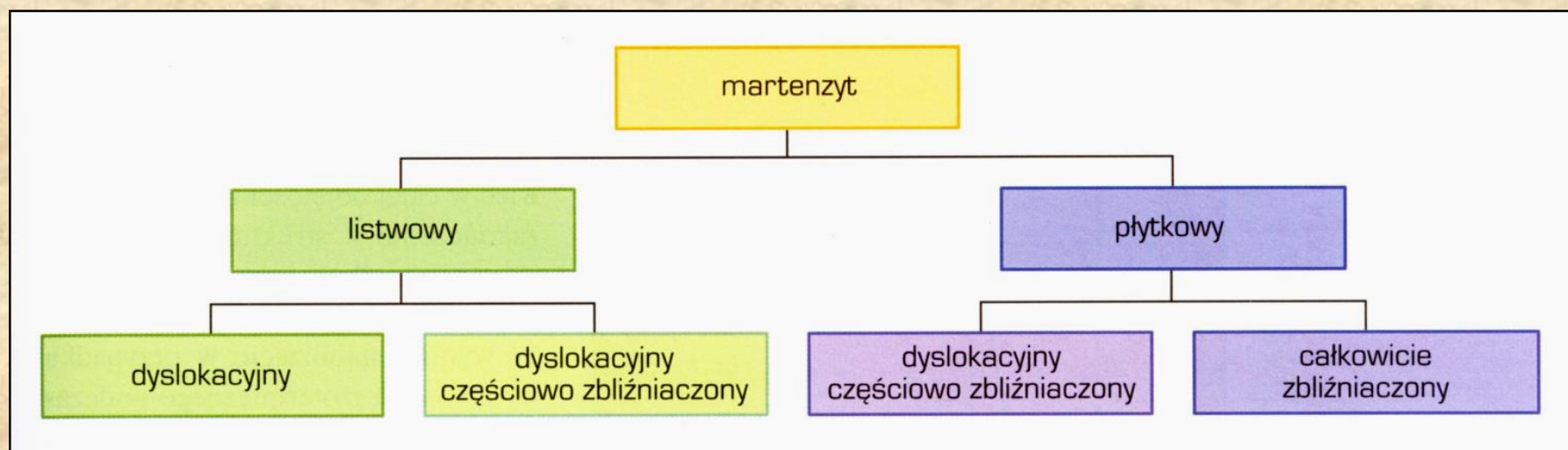
Struktura martenzytu płytkowego,
pow. 200 x, m.o.



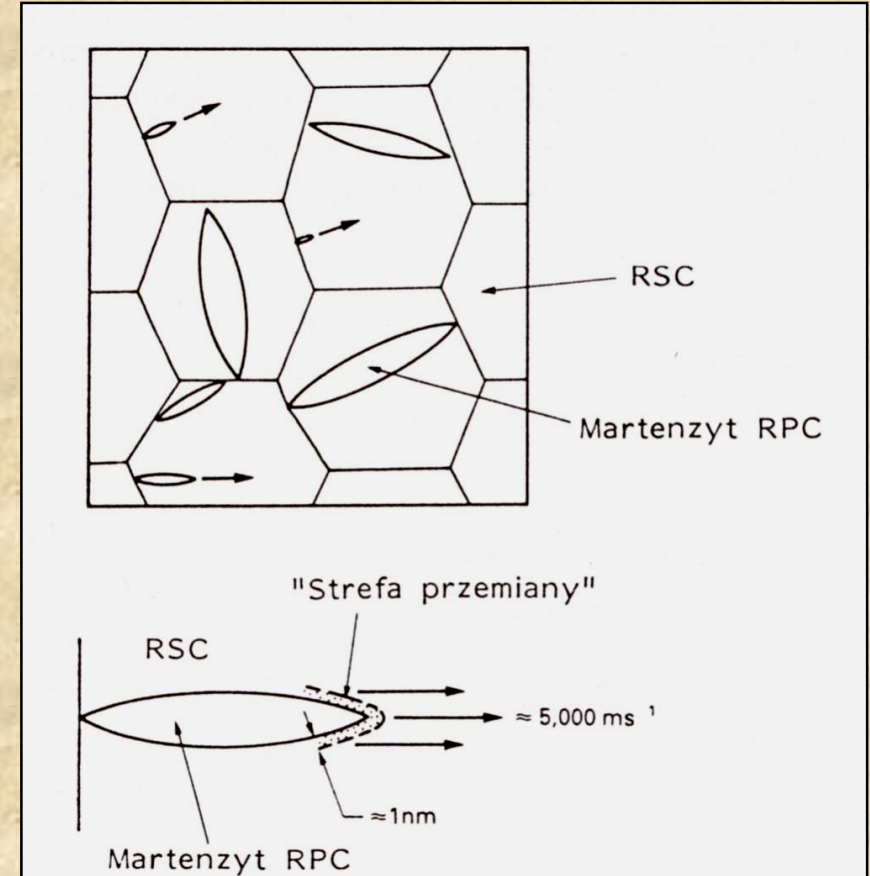
Struktura martenzytu
płytkowego częściowo
zbliźniaczonego
pow. 30 000x TEM

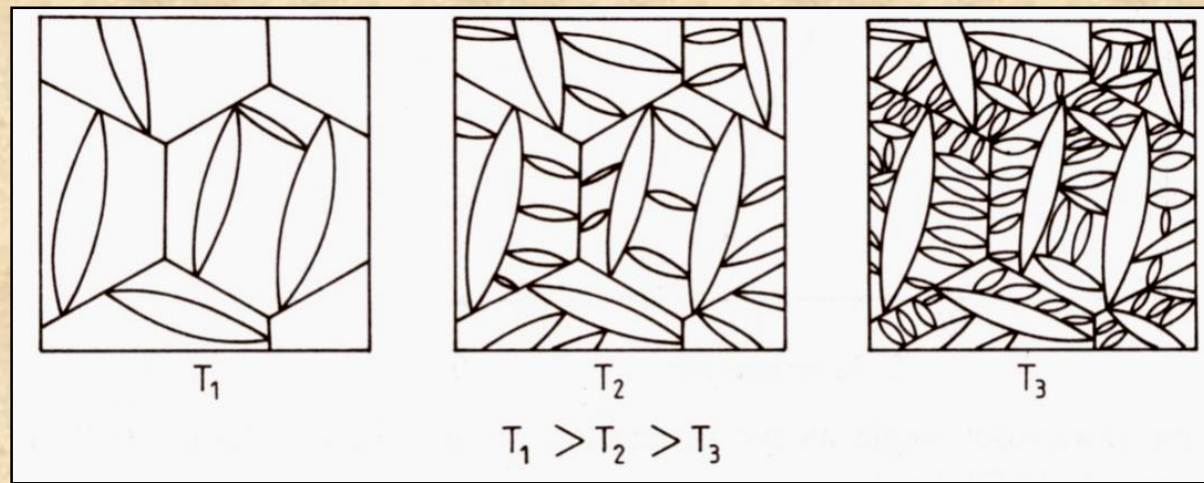


Struktura martenzytu płytkowego
całkowicie zbliźniaczonego
pow. 20 000x TEM



- Soczewki martenzytu (RPC) zarodkują na granicach ziaren austenitu (RSC) i natychmiast się rozrastają.
- Wzrost płytki kończy się na wadach struktury austenitu (RSC) lub na sąsiednich, wcześniej utworzonych płytkach martenzytu (RPC).
- Gdy napotykają następną granicę ziarna, ich wzrost zostaje zatrzymany.

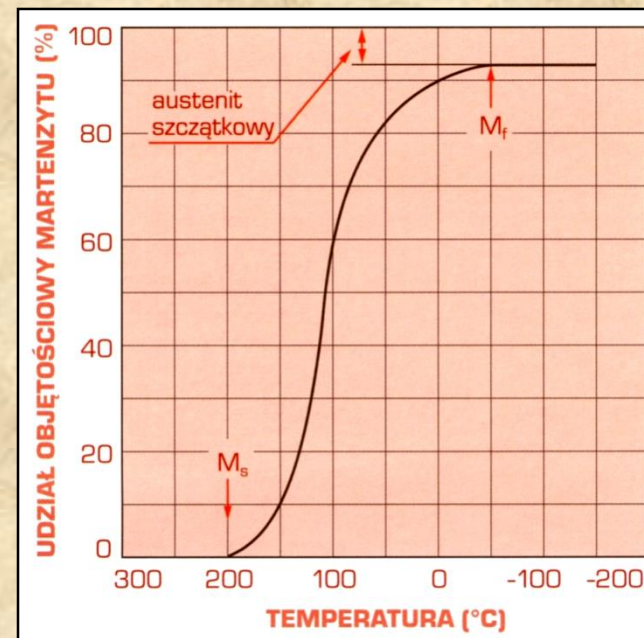




- W miarę obniżania temperatury przemiana martenzytyczna zachodzi dzięki tworzeniu się nowych płytek.
- Na samym początku przemiany powstają największe płytki, których wielkość jest ograniczona wielkością ziarna austenitu.
- Wzrost płytek martenzytu zachodzi dzięki migracji koherentnych granic międzyfazowych (martenzyt-austenit), a takie granice dla danej płytki mogą istnieć tylko w obrębie jednego ziarna $\text{Fe}\gamma$.
- **Duże płytki martenzytu – źle!!!**
- **Małe płytki martenzytu – dobrze!!! (właściwości izotropowe i małe naprężenia własne).**
- **Przed przemianą martenzytyczną należy unikać rozrostu ziaren $\text{Fe}\gamma$.**

Austenit szczątkowy

- **Objętość właściwa martenzytu jest o około 3% większa od objętości właściwej austenitu.**
- W wyniku tego w nieprzemienionym austenicie powstają silne naprężenia ściskające, hamujące lub całkowicie blokujące dalszą przemianę.
- **Przemiana nie przebiega w całej objętości austenitu i dlatego po jej zakończeniu pozostaje zawsze pewna ilość austenitu zwanego **austenitem szczątkowym**.**



Krzywa kinetyczna przemiany martenzytycznej w stali 1.0%C i 1.5%Cr

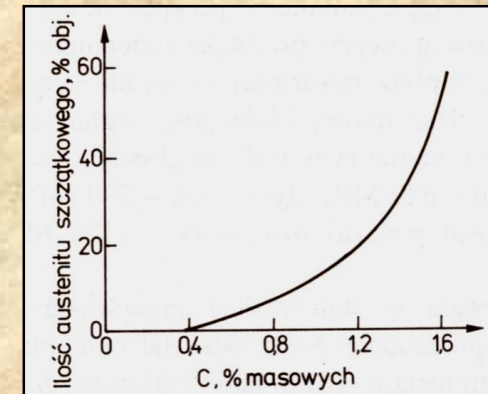
Zależność udziału martenzytu od temperatury przechłodzenia

Początkowo po przekroczeniu M_s postęp przemiany jest niewielki, ale nasila się w miarę obniżania temperatury. Maksimum szybkości przemiany zostaje osiągnięte po przemianie ok. 50% austenitu, po czym znowu maleje osiągając 0 w temp. M_f pomimo, że pozostaje jeszcze pewna ilość nieprzemienionego austenitu.

Od czego zależy ilość austenitu szczątkowego?

wzrasta wraz ze stężeniem C w stali!

Ilość austenitu szczątkowego zwiększają także dodatki stopowe: Mn, Cr i Ni, natomiast Co obniża jego ilość.

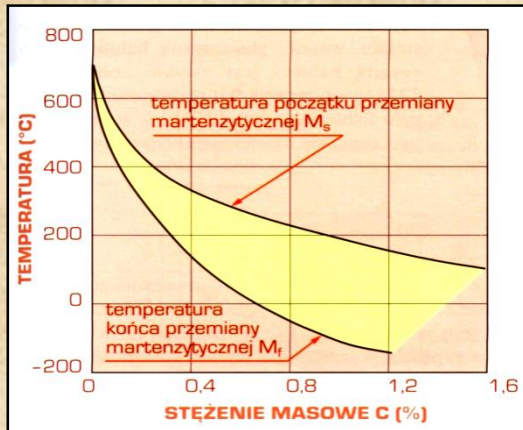


Austenit szczątkowy

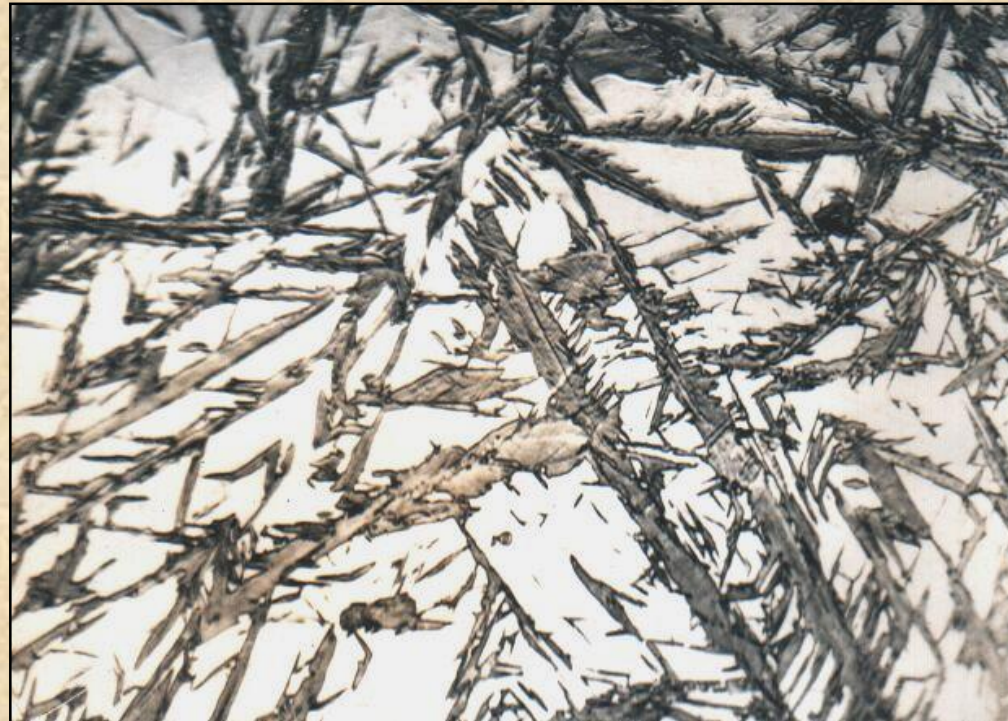
Obróbkę cieplną służącą do uzyskania struktury martenzytycznej nazywa się hartowaniem.

Oziębianie podczas hartowania jest realizowane w temperaturze otoczenia.

Ponieważ temp. M_f w stalach o wyższej zawartości węgla jest niższa od temperatury otoczenia, po hartowaniu takich stali zawsze pozostaje pewna ilość austenitu szczątkowego.

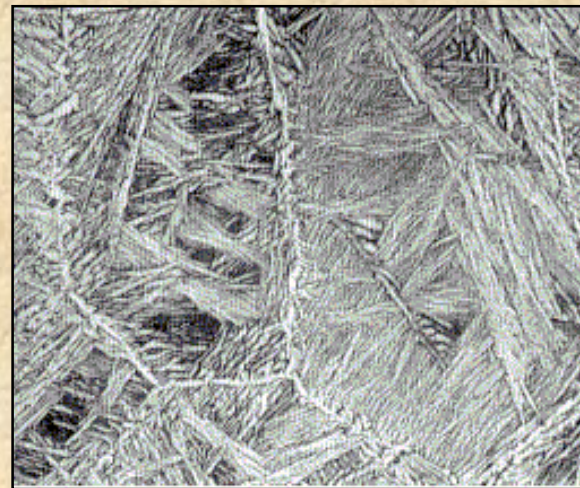


Ciemne listwy – martenzyt,
jasne obszary austenit
szczątkowy

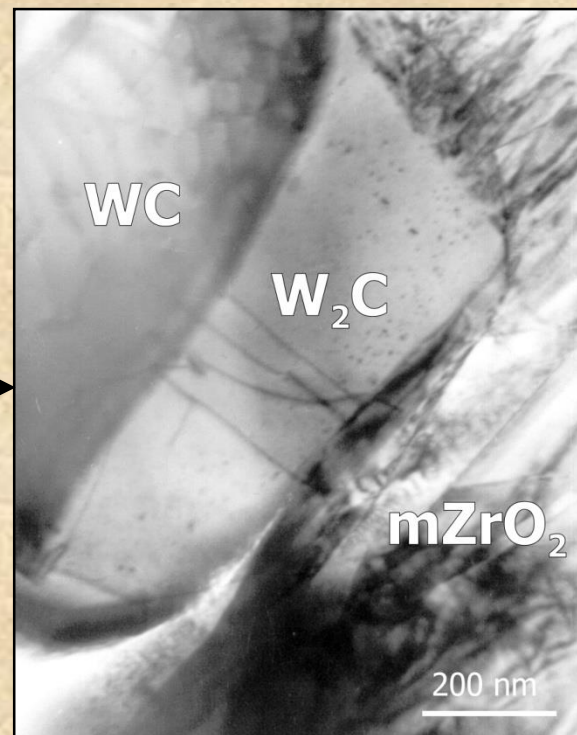


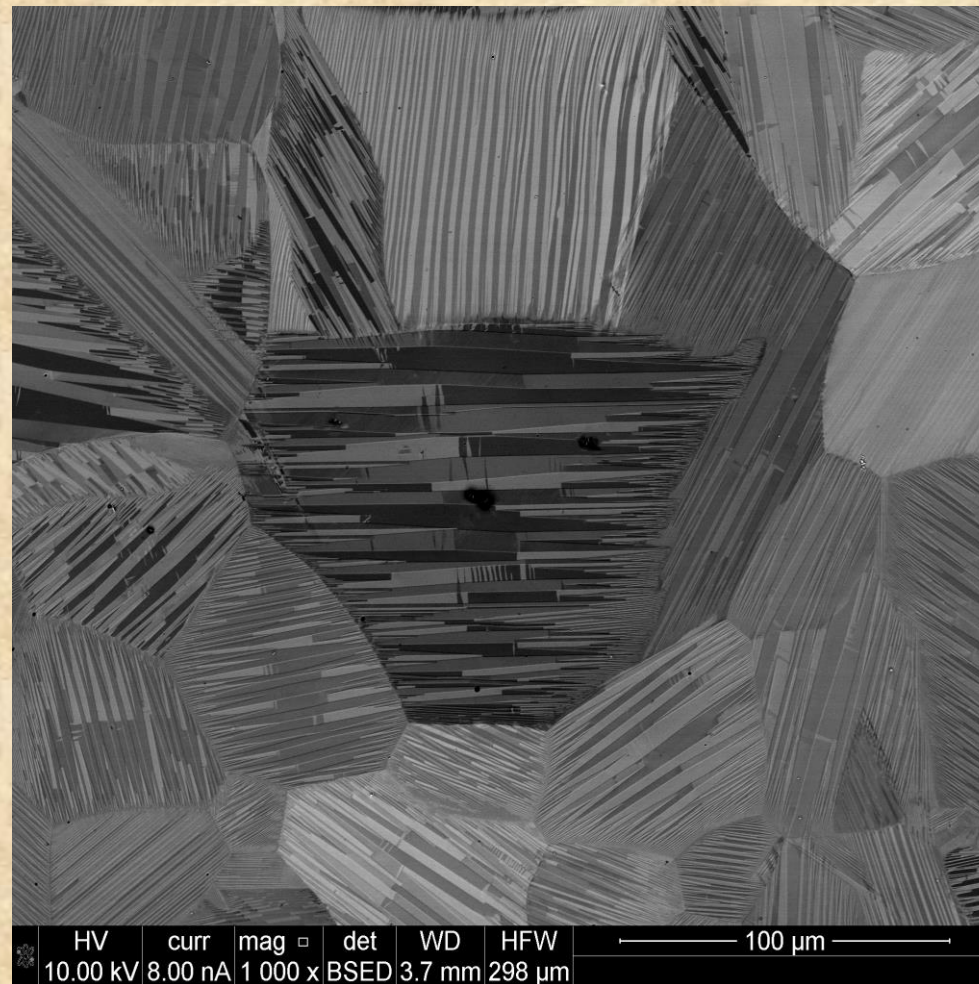
1. Austenit szczątkowy obniża twardość zahartowanej stali, gdyż w przeciwieństwie do martenzytu jest miękki.
2. Zwiększa odporność stali na ścieranie i powierzchniową wytrzymałość zmęczeniową, zmniejsza skłonność stali do kruchego pękania.
3. Wada: skłonność do pękania przy szlifowaniu, niestabilność wymiarowa i obniżenie odporności korozyjnej.

- **Przemiana martenzytyczna nie ogranicza się do stali!!!!**
- Występuje również w niektórych czystych metalach z odmianami alotropowymi (wysokotemperaturowa odmiana alotropowa $Ti\beta$ krystalizująca w układzie regularnym ulega w temp. 882.5°C przemianie w $Ti\alpha$ krystalizującej w układzie heksagonalnym), w stopach metali (Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Al), materiałach ceramicznych (przemiana martenzytyczna $t\text{-ZrO}_2$ w $m\text{-ZrO}_2$) oraz polimerach.



Martenzyt w Ti





NiMnGa – po przemianie martenzytycznej

1. Najczęściej i najdokładniej badano przemianę martenzytyczną w stalach, ponieważ produkt przemiany charakteryzuje się bardzo dużą twardością (przeszło 4-krotny wzrost twardości w stosunku do zwykłej stali węglowej) i zmniejszeniem plastyczności (praktyczne do zera).
2. Gdy nowa faza w jakimś materiale powstaje w wyniku przemiany bezdyfuzyjnej, zawsze jest uważana za **martenzyt!!!**
3. **Przemiany bezdyfuzyjne są zawsze nazywane przemianami martenzytycznymi.**

Różnice i podobieństwa pomiędzy bainitem i martenzytem

- Martenzyt jest fazą, bainit jest mieszaniną faz.
- Bainit dolny jest morfologicznie podobny do martenzytu.
- Przemiana bainityczna jest przemianą dyfuzyjną i zachodzi powyżej temp. M_s .
- Przemiana martenzytyczna jest przemianą bezdyfuzyjną i zachodzi poniżej temp M_s .
- Twardość bainitu dolnego jest zbliżona do twardości martenzytu.
- Obie przemiany zachodzą w zakresie temperatur pomiędzy temperaturą początku i końca przemiany.
- W obydwu przemianach odgrywa rolę mechanizm ścinania (w przemianie martenzytycznej jest to mechanizm dominujący).

- W obszarach $Fe\gamma$ o dużym stężeniu C następuje jednocześnie dyfuzyjny proces wydzielania bardzo drobnych cząsteczek Fe_3C o dużej dyspersji (ujawnia to tylko TEM).
- W wyniku tego tworzą się nowe obszary niskowęglowego $Fe\gamma$, ulegające następnie bezdyfuzyjnej przemianie martenzytycznej.
- **Rozrost bainitu jest kontrolowany szybkością dyfuzji C w $Fe\gamma$, a nie szybkością przemiany martenzytycznej.**

