

3. BUDOWA STOPÓW METALI

3.1. Rodzaje faz występujących w stopach metali

Stopy to substancje otrzymywane przez stopienie dwóch lub więcej pierwiastków. Jakkolwiek obecnie stopy można otrzymywać także innymi metodami, np. przez spiekanie lub elektrolizę, metoda stapiania stosowana jest najczęściej. Oczywiście budowa stopu jest znacznie bardziej złożona niż czystego pierwiastka i zależy przede wszystkim od rodzaju wzajemnego oddziaływania na siebie składników stopu podczas krzepnięcia i chłodzenia w stanie stałym. W zależności od liczby pierwiastków tworzących stop, rozróżnia się stopy dwuskładnikowe, zwane też podwójnymi, trójskładnikowe (potrójne) itd.

Najprostszymi stopami są stopy dwóch metali lub metalu z niemetałem, czyli stopy dwuskładnikowe. Pierwiastki tworzące stopy podwójne mogą wykazywać:

a) wzajemną nieograniczoną rozpuszczalność w stanie ciekłym, a w stanie stałym:

- również nieograniczoną rozpuszczalność,
- ograniczoną rozpuszczalność,
- brak rozpuszczalności;

b) rozpuszczalność ograniczoną w stanie ciekłym, a w stanie stałym:

- również ograniczoną rozpuszczalność,
- brak rozpuszczalności;

c) brak rozpuszczalności zarówno w stanie ciekłym, jak i stałym.

Praktyczne znaczenie mają jedynie stopy pierwiastków wykazujących całkowitą wzajemną rozpuszczalność w stanie ciekłym. W związku z tym, struktura stopów w stanie stałym może stanowić:

a) jeden roztwór stały, jeśli składniki stopu wykazują nieograniczoną wzajemną rozpuszczalność;

b) mieszaninę ziarn czystych pierwiastków tworzących stop, jeśli pierwiastki te w stanie stałym na siebie w ogóle nie oddziałują;

c) mieszaninę kryształów roztworów stałych granicznych, jeśli składniki stopu w stanie stałym wykazują częściową wzajemną rozpuszczalność;

d) mieszaninę kryształów roztworu stałego oraz kryształów związków chemicznych lub faz międzymetalicznych, jeśli składniki stopu w stanie stałym nie tylko rozpuszczają się w sobie wzajemnie, ale również reagują ze sobą chemicznie. W pierwszym przypadku, gdy stop jest mieszaniną, własności poszczególnych ziarn są takie same jak własności czystych metali tworzących stop, natomiast własności całego stopu są ich wypadkową, przy czym duży wpływ wywierają na nie wielkość i kształt ziarn oraz ich wzajemne usytuowanie. Ten przypadek jednak występuje rzadko, a praktyczne znaczenie mają przede wszystkim stopy zawierające roztwory stałe i fazy międzymetaliczne.

Roztwory stałe. Roztwory stałe można podzielić na dwa zasadnicze rodzaje:

- a) roztwory międzywęzłowe,
- b) roztwory różnowęzłowe.

Roztwory międzywęzłowe powstają, gdy atomy pierwiastka stopowego mają małą średnicę i mogą w sieci krystalicznej metalu podstawowego zajmować pozycje międzywęzłowe. Pierwiastkami takimi są azot, wodór, węgiel i bor. Wszystkie inne pierwiastki stopowe tworzą roztwory różnowęzłowe, tzn. atomy pierwiastka stopowego zajmują w sieci krystalicznej położenie węzłowe, zastępując atomy pierwiastka podstawowego. W obu przypadkach obecne atomy tworzą określone defekty punktowe. Ich ilość i wielkość są funkcjami rodzaju i zawartości pierwiastka stopowego w stopie.

Niektóre pierwiastki tworzą ze sobą roztwory stałe nieograniczone, tzn. rozpuszczają się w sobie całkowicie niezależnie od składu stopu, inne rozpuszczają się w stanie stałym tylko częściowo (np. roztwory międzywęzłowe są z reguły ograniczone). W pierwszym przypadku stopy mają strukturę jednofazową w całym zakresie składów chemicznych, a maksymalny

wpływ umacniający pierwiastka stopowego występuje przy zawartości około 50%. W roztworach stałych zostaje zachowana sieć krystaliczna metalu rozpuszczającego.

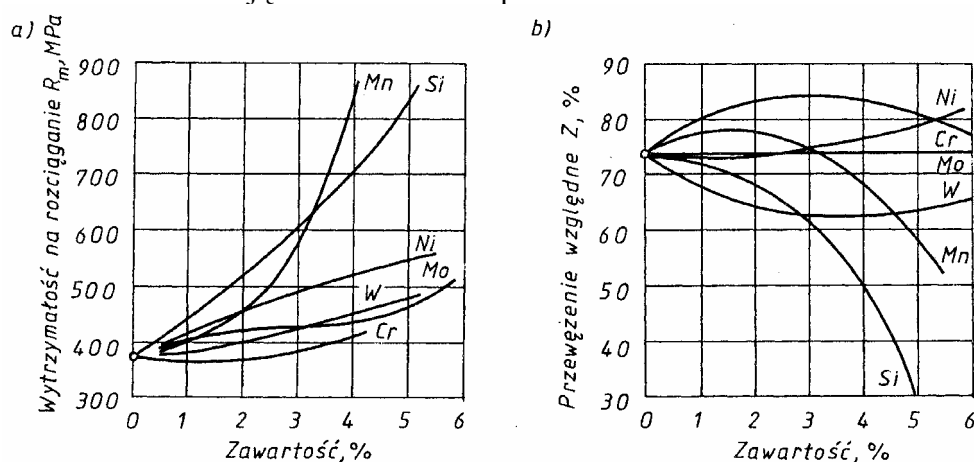
Roztwory stałe nieograniczone mogą tworzyć ze sobą tylko te pierwiastki, które mają jednakowy typ sieci krystalicznej, zbliżone wielkości średnic atomowych (różniące się nie więcej jak o 10-15%), jednakową wartościowość i są do siebie podobne pod względem charakteru elektrochemicznego. Z warunków tych, zwanych warunkami Hume-Rothery'ego wynika jednak, że pierwiastki stopowe tworzące z metalem podstawowym roztwory stałe nieograniczone na własności tych roztworów wywierają wpływ raczej nieznaczny.

Oczywiście nie wszystkie pierwiastki spełniające powyższe warunki tworzą roztwory stałe nieograniczone, ale strukturę taką wykazuje wiele rzeczywistych stopów podwójnych, m.in. stopy: złoto-srebro, złoto-platyna, miedź-nikiel, miedź-platyna, kadm-magnez, tytan-molibden, wolfram-molibden, żelazo-chrom.

Istotny wpływ na własności roztworu stałego wywierają pierwiastki różniące się rodzajem przestrzennej sieci krystalicznej i średnicą atomową od metalu podstawowego. Jak już wspomniano, takie pierwiastki mogą tworzyć jedynie roztwory ograniczone, wobec czego w zależności od składu chemicznego stop może być jednofazowy (jeśli zawartość w nim składnika stopowego nie przekracza granicznej rozpuszczalności w temperaturze otoczenia) lub dwufazowy, złożony z mieszaniny kryształów roztworu stałego granicznego składnika B w A i kryształów roztworu stałego granicznego składnika A w B. W tym drugim przypadku własności stopu zależą nie tylko o własności roztworów stałych tworzących mieszaninę oraz wielkości i kształtu ziarn ale także od wzajemnego usytuowania kryształów obu roztworów.

Wśród stopów podwójnych układy z ograniczoną rozpuszczalnością wykazują m.in. stopy: miedź-srebro, aluminium-krzem, aluminium-cynk, kadm-bismut, cynk-ołów, ołów-kadm, cynk-kadm.

Zmianę własności mechanicznych żelaza α pod wpływem pierwiastków stopowych tworzących z nim roztwory ograniczone lub nieograniczone pokazano na rys. 3.1. Jak widać, mangan i krzem wyraźnie podwyższają wytrzymałość żelaza, powoduje jednocześnie znaczny spadek plastyczności, natomiast nikiel, chrom, wolfram, czy molibden na własności mechaniczne żelaza oddziałują w niewielkim stopniu

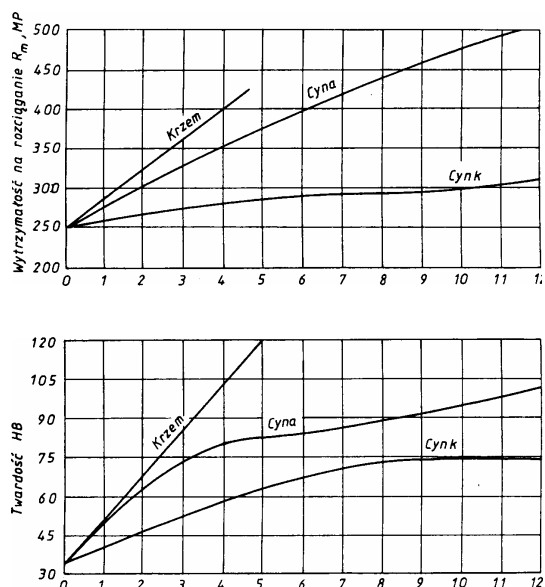


Rys. 3.1. Wpływ niektórych pierwiastków stopowych na własności mechaniczne żelaza α : a) na wytrzymałość na rozciąganie, b) na przewężenie

Własności wytrzymałościowe miedzi najbardziej podwyższa krzem, w mniejszym stopniu cyna, natomiast cynk prawie na nie ma wpływu (rys. 3.2).

W przypadku tytanu wytrzymałość na rozciąganie silnie podwyższają żelazo, mangan, chrom, molibden i wanad (rys. 3.3).

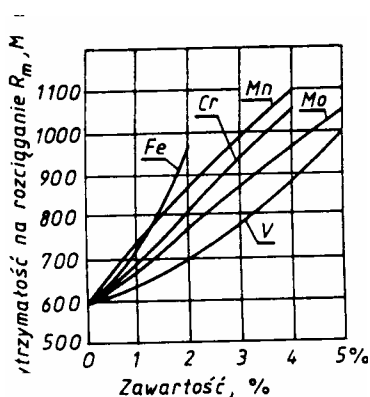
Fazy międzymetaliczne. W omówionych powyżej typach stopów jako oddzielne występowały bądź czyste metale, bądź roztwory stałe nieograniczone lub ograniczone. Składniki stopu w stanie stałym mogą jednak tworzyć też tzw. fazę międzymetaliczną, charakteryzującą się odmienną siecią krystaliczną niż sieci krystaliczne jej składników.



Rys. 3.2. Wpływ niektórych pierwiastków stopowych na własności mechaniczne miedzi

Z reguły sieć krystaliczna fazy międzymetalicznej jest bardzo skomplikowana, co powoduje jej dużą twardość i kruchość.

Ogólnie fazę międzymetaliczną określa się symbolem A_nB_m , co oznacza, że składa się ona z n atomów składnika A i m atomów składnika B. W rzeczywistości tylko niektóre fazy międzymetaliczne mają stały stosunek składników, większość ich istnieje w szerszym zakresie stężeń, tzn. występuje również przy nadmiarze jednego ze składników. Takie fazy międzymetaliczne nazywa się często *wtórnymi roztworami stałymi*. Mają one sieć krystaliczną fazy międzymetalicznej



Rys. 3.3. Wpływ niektórych pierwiastków stopowych na wytrzymałość tytanu

Wtórne roztwory stałe, podobnie jak omówione już roztwory stałe, zależnie od pozycji jaką zajmują atomy składnika będącego w nadmiarze, dzielą się na międzywęzłowe i różnowęzłowe. Oprócz tego w niektórych przypadkach mogą istnieć charakterystyczne tylko dla faz międzymetalicznych tzw. *roztwory state pustawęzłowe*. Powstają one wtedy, gdy pewne węzły sieci krystalicznej nie są obsadzone przez atomy jednego ze składników. Wywołuje to nadmiar atomów drugiego składnika w stosunku do teoretycznego składu chemicznego fazy międzymetalicznej.

Fazy międzymetaliczne klasyfikuje się na podstawie ich struktury sieciowej, z uwzględnieniem stężenia elektronowego, wielkości promieni atomowych lub jonowych (czyli czynnika wielkości), lub struktury elektronowej atomów pierwiastków składowych (czyli czynnika elektrochemicznego).

Fazy elektronowe. Do tej grupy zalicza się fazy międzymetaliczne tworzące się przy określonych wartościach *stężenia elektronowego*, tzn. stosunku liczby elektronów walencyjnych

do liczby atomów w jednej komórce strukturalnej. Często nazywa się je również fazami Hume-Rothery'ego od nazwiska ich odkrywcy. Fazy elektronowe występują w stopach, w których jednym ze składników jest pierwiastek z szeregu Cu, Ag, Au, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, drugim - pierwiastek z szeregu Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb. Stwierdzono, że istnieją trzy rodzaje faz elektronowych, oznaczane literami β , γ i ε , charakteryzujące się stężeniami elektronowymi odpowiednio $3/2$, $21/13$ i $7/4$ (oznaczenia pochodzą od faz międzymetalicznych występujących w stopach Cu-Zn). Fazy β (np. CuZn, Cu₃Al, FeAl, NiAl, CoZn₃, AgZn) krystalizują bądź w sieci regularnej przestrzennie centrycznej A2, bądź w sieci regularnej złożonej o 20 atomach, bądź w sieci heksagonalnej zwartej A3. Fazy γ (np. Cu₅Zn₈, Cu₃₁Sn₈, Fe₅Zn₂₁, Co₅Zn₂₁, Cu₉Al₄, Ag₅Zn₈) krystalizują w sieci regularnej złożonej o 52 atomach, a fazy ε (np. CuZn₃, Cu₃Sn, Ag₅Al₃, AgZn₃) – w sieci heksagonalnej zwartej A3.

Przy obliczaniu stężeń elektronowych przyjmuje się dla poszczególnych pierwiastków następujące liczby elektronów walencyjnych:

Cu, Ag, Au	1
Be, Mg, Zn, Cd, H	2
Al, Ga, In	3
Si, Ge, Sn	4
Sb	5
Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, . . .	0

Jak widać, przy obliczaniu stężenia elektronowego pierwiastkom przejściowym przypisuje się zerową wartościowość, tzn. zakłada się, że pierwiastki te nie wnoszą udziału elektronów do ogólnego stężenia elektronowego fazy.

Fazy elektronowe istnieją w dość szerokich zakresach stężeń składników, co jest związane z ich typowym wiązaniem metalicznym.

Fazy Lavesa. Tej grupie faz międzymetalicznych przypisuje się wzór stechiometryczny AB₂, ale głównym czynnikiem wpływającym na ich powstanie jest stosunek promieni atomów składników, tzn. r_A/r_B . Stosunek ten teoretycznie wynosi 1,225, w rzeczywistości fazy Lavesa powstają w zakresie stosunków $r_A/r_B = 1,05 \div 1,68$. Warunek geometryczny powoduje, że fazy Lavesa istnieją w wąskim przedziale stężeń składników.

Ogólnie dzielią się na trzy rodzaje, których typowymi przedstawicielami są MgCu₂, MgZn₂ i MgNi₂. Pierwszy rodzaj krystalizuje w sieci regularnej o 24 atomach, pozostałe - w sieci heksagonalnej o różnym stopniu skomplikowania. W stopach żelaza fazami Lavesa są m.in. ZrFe₂, TiFe₂, WFe₂ i NbFe₂. Fazy Lavesa cechuje duża twardość i własności typowe dla stanu metalicznego.

Fazy międzywęzłowe i fazy o strukturach złożonych. Podobnie jak fazy Lavesa, fazy międzywęzłowe są fazami czynnika wielkości. Są to fazy krystalizujące w sieci A1, A3 i A2 (rzadziej) oraz w sieci heksagonalnej prostej, przy czym węzły sieci są obsadzone atomami jednego z metali przejściowych (Fe, Cr, Co, Ni, W, V, Ta, Nb, Ti), a przestrzenie międzywęzłowe zajęte są przez atomy jednego z czterech pierwiastków niemetalicznych o najmniejszych promieniach atomowych (H, C, N, B).

Fazy międzywęzłowe mogą powstawać, jeśli stosunek promieni atomowych pierwiastka niemetalicznego do metalu nie przekracza 0,59. Można przypisać im wzory stechiometryczne Me₄X, Me₂X, MeX i MeX₂, gdzie Me jest symbolem metalu, a X - niemetalu. Fazami międzywęzłowymi są zatem wodorki, azotki oraz niektóre węgliki i borki metali przejściowych. W stopach technicznych najważniejszymi są azotki (Nb₂N, TaN, TiN, WN, VN, Fe₄N, Fe₂N, Ni₂N, Mn₄N i in.) i węgliki (m.in. Nb₄C, Nb₂C, NbC, Ta₂C, TiC, W₂C, WC, Mo₂C, V₂C).

Fazy międzywęzłowe występują w dość szerokim zakresie stężeń. Wykazują własności metaliczne, są twarde i kruche, przewodzą prąd elektryczny, mają wysoką temperaturę topnienia i dość dobrą odporność chemiczną. Izomorficzne węgliki i azotki w stanie stałym wzajemnie się rozpuszczają.

Fazy o strukturach złożonych powstają, jeśli stosunek promieni atomowych pierwiastka niemetalicznego do metalu przekracza 0,59. Takimi fazami są węgliki żelaza, chromu, niklu, manganu i kobaltu, węgliki podwójne żelaza i manganu, żelaza i wolframu oraz żelaza i

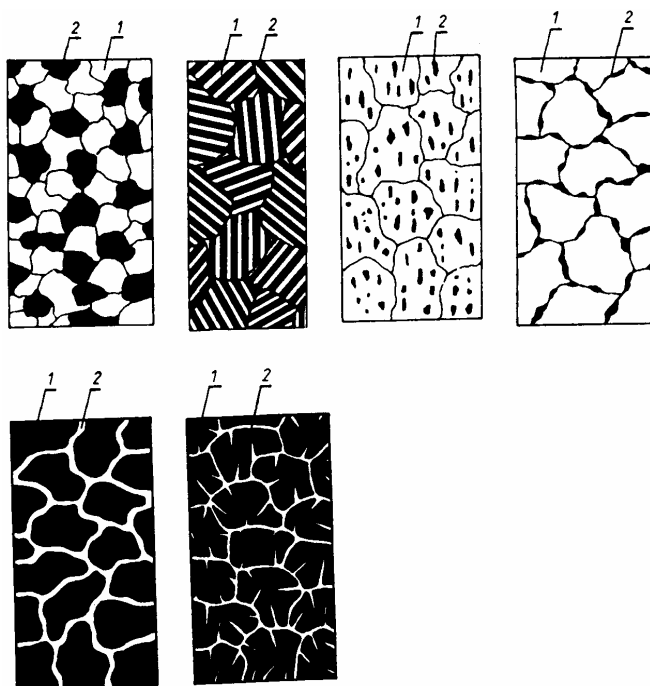
molibdenu, a także większość borków. Fazy o strukturze złożonej cechuje duża liczba atomów przypadających na jedną komórkę strukturalną.

Węgliki o złożonej strukturze mają również własności metaliczne, ale występują przy praktycznie stałym stosunku ilościowym składników, określonym wzorem stechiometrycznym. W porównaniu do węglików międzywęzłowych mają niższą temperaturę topnienia, mniejszą twardość i odporność chemiczną, łatwiej przechodzą do roztworu stałego podczas ogrzewania stali.

W stopach żelaza największe znaczenie ma węgiel żelaza Fe_3C zwany cementsytem, o stosunku promieni atomowych węgla do żelaza wynoszącym 0,63. Może on tworzyć roztwory stałe różnowęzłowe, w których część atomów żelaza jest zastępowana atomami manganu, chromu, molibdenu, czy wolframu (cementsyt stopowy), a część atomów węgla - atomami azotu (tzw. węgiel-azotki). Krystalizuje w złożonej sieci należącej do układu rombowego, podobnie jak Mn_3C i Co_3C .

Węgliki $Cr_{23}C_6$ i $Mn_{23}C_6$ krystalizują w bardzo złożonej sieci regularnej, której pojedyncza komórka zawiera 116 atomów, w tym 24 atomy węgla. Węgliki Cr_7C_3 i Mn_7C_3 krystalizują w złożonej sieci heksagonalnej, której komórka zawiera 80 atomów (w tym również 24 atomy węgla). W stalach wysokostopowych oba rodzaje węglików tworzą również roztwory stałe różnowęzłowe, przy czym część atomów chromu lub manganu zastępują atomy żelaza, molibdenu, wolframu i in., podobnie jak podwójne węgliki żelaza i wolframu (Fe_4W_2C i Fe_3W_3C), krystalizujące w złożonej sieci regularnej (112 atomów, w tym 16 węgla).

Fazy Sigma. Są to fazy międzymetaliczne krystalizujące w sieci tetragonalnej, której komórka zawiera 30 atomów. Tworzą się między niektórymi metalami przejściowymi, takimi jak Cr-Fe, V-Fe, Mo-Fe, Cr-Co, V-Co, Mo-Co, Cr-Mn, V-Ni i in. Fazy Sigma są twarde i kruche. Największe znaczenie techniczne ma faza Sigma występująca w stopach żelaza z chromem (stopy odporne na korozję oraz stopy o dużym oporze elektrycznym), o przybliżonym wzorze stechiometrycznym $FeCr$, wydzielająca się z roztworu stałego w temperaturze $815^{\circ}C$.



Rys. 3.4. Schematy wzajemnego usytuowania faz w stopach dwufazowych: 1 — kryształy granicznego roztwór stałego α , 2 — kryształy granicznego roztworu stałego β lub fazy międzymetalicznej

Teoretycznie zawiera 47% atom. chromu, praktycznie istnieje przy zawartościach chromu 43-50% atom., jest więc roztworem stałym wtórnym. Obecność fazy $FeCr$ w stopach jest bardzo niekorzystna, gdyż zwiększa ich kruchość i obniża odporność na korozję.

Omówione grupy faz międzymetalicznych są najbardziej typowymi i najliczniej występującymi w stopach technicznych.

W stopach dwu- i wielofazowych, w których tworzą się fazy międzymetaliczne, miękką i plastyczną osnowę stanowi zwykle roztwór stały o sieci krystalicznej jednego ze składników, a w nim są rozłożone w określony sposób wydzielone fazy (lub faz) międzymetalicznej. Każda z faz ma określone, charakterystyczne własności, natomiast własności stopu są wypadkowe, podobnie jak w mieszaninie kryształów czystych metali lub mieszaninie kryształów roztworów granicznych. Trzeba Jednak podkreślić, że własności stopu zależą ponadto w bardzo dużym stopniu od wzajemnego usytuowania faz. Różne przykłady wzajemnego usytuowania kryształów roztworu stałego i fazy międzymetalicznej podano na rys. 3.4. Podobne usytuowanie faz występuje również w przypadku struktur będących mieszaniną kryształów roztworów stałych granicznych.

3. 2. Analiza termiczna i reguła faz

Analizą termiczną nazywa się badania polegające na określeniu temperatury początku i końca krzepnięcia (lub topnienia) oraz temperatury przemian zachodzących w stanie stałym podczas ochładzania (lub ogrzewania) metali i ich stopów. Badania te mają na celu wykreślenie krzywych przebiegu ogrzewania lub chłodzenia, na których wszelkie efekty cieplne występujące podczas zmian fazowych uwidaczniają się w postaci przystanków temperaturowych i załamań. te z kolei służą do zbudowania tzw. **wykresów równowagi układów pierwiastków** przedstawiających położenie granic faz w funkcji temperatury i składu chemicznego.

Ogólnie wykresy równowagi obrazują:

- a) przemiany w stanie ciekłym (zmiany rozpuszczalności),
- b) zmiany stanu skupienia (krzepnięcie, topnienie),
- c) przemiany w stanie stałym (zmiany rozpuszczalności, przemiany alotropowe, eutektoidalne itp.),
- d) tworzenie się lub rozpad faz międzymetalicznych w stanie ciekłym, w czasie zmiany stanu skupienia lub w stanie stałym.

Wykresy równowagi podają więc w zasadzie tylko budowę fazową stopów, tzn. można z nich wnioskować, z jakich faz stop jest zbudowany, w jakim stosunku ilościowym te fazy pozostają i jaki jest ich skład chemiczny. Inaczej mówiąc, wykresy równowagi przedstawiają graficznie stan stopu. Jeśli zachodzi zmiana jego składu chemicznego, temperatury lub ciśnienia, zmienia się również stan stopu, co znajduje odwzorowanie graficzne na wykresie równowagi.

Wykres równowagi obrazuje stany trwałe stopu, tj. stany, którym w danych warunkach odpowiada najmniejszy zasób energii swobodnej układu. Również zmiany stanu stopu odwzorowane na wykresie odpowiadają warunkom równowagi, tzn. nie uwzględniają zjawisk przegrzania lub przechłodzenia, które w rzeczywistości mają zawsze miejsce (oczywiście w różnym stopniu). Dlatego wykres równowagi stopu jest wykresem teoretycznym, a posługiwanie się nim jest uwarunkowane rozpatrywaniem przemian przy małych szybkościach nagrzewania lub chłodzenia, gdy zjawiska przegrzania lub przechłodzenia występują w minimalnym stopniu i praktycznie można je pominąć.

Ogólne zasady określające współistnienie trwałych faz odpowiadających teoretycznym warunkom równowagi wyraża matematycznie tzw. **reguła faz**, zwana także regułą **Gibbsa**. Podaje ona ilościową zależność między liczbą stopni swobody danego stopu czy metalu, a liczbą jego faz i składników.

Posługując się regułą faz można przewidzieć, w jakich warunkach temperaturowych przebiegają przemiany fazowe (w stałej temperaturze, czy w zakresie temperatur) i jakie czynniki mogą ulegać pewnym zmianom bez naruszenia stanu równowagi.

Przy omawianiu reguły faz konieczne jest dokładne zdefiniowanie pojęć: fazy, składnika oraz liczby stopni swobody.

Faza jest to jednorodna część układu oddzielona od innych jego części (faz) powierzchnią rozdziału, czyli granicą fazy, po przekroczeniu której własności fizyczne czy też struktura zmieniają się w sposób nieciągły.

Składnikami układu nazywa się substancje tworzące dany układ. Dla przykładu czysty metal tworzy układ jednoskładnikowy, stop dwóch metali — układ dwuskładnikowy itd. Fazy międzymetaliczne uważa się także za składniki, jeśli w rozpatrywanym zakresie temperatury nie rozkładają się na pierwiastki składowe.

Liczba stopni swobody układu jest to liczba zewnętrznych i wewnętrznych czynników (temperatura, ciśnienie i skład chemiczny), które można zmieniać bez spowodowania zmiany liczby faz w danym układzie.

Przy założeniu, że w rozpatrywanym układzie wszystkie przemiany zachodzą przy stałym i niezmiennym ciśnieniu, reguła faz wyraża się wzorem

$$s = m - f + l$$

gdzie: s - liczba stopni swobody,

m - liczba składników,

f - liczba faz.

Dla rzeczywistych układów wielofazowych liczba stopni swobody wynosi zwykle 0, 1 lub 2. Gdy $S = 0$, układ jest niezmienny, czyli nie można zmieniać ani temperatury, ani składu chemicznego bez spowodowania zmiany liczby faz w układzie.

Gdy $S = 1$, układ jest jednozmienny. Oznacza to, że nie zmieniając liczby faz w układzie można zmienić (w pewnych granicach) temperaturę bądź skład chemiczny.

Gdy $S = 2$, układ jest dwuzmienny. Oznacza to, że nie zmieniając liczby faz w układzie można zmienić (w pewnych granicach) temperaturę i skład chemiczny.

3. 3. Budowa stopów podwójnych

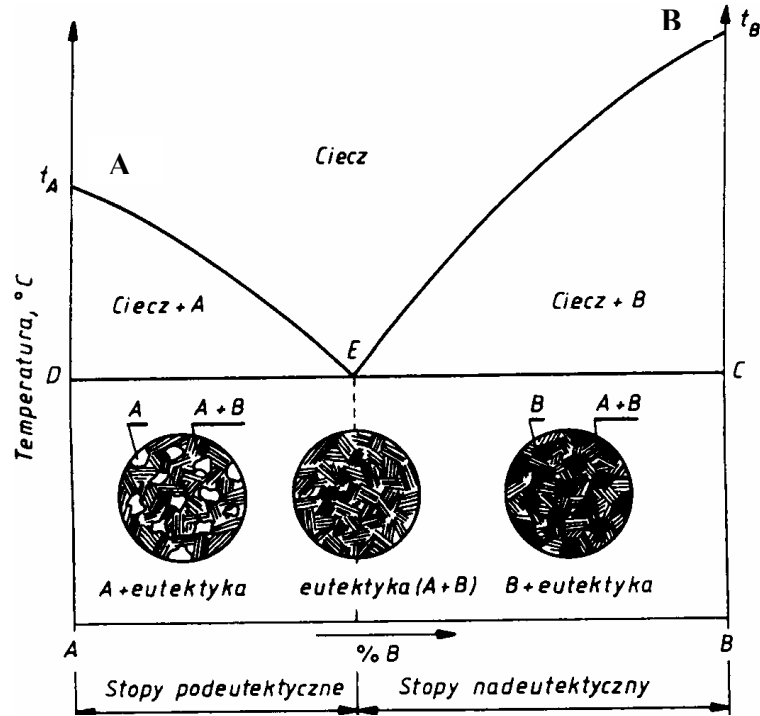
Jak już wspomniano, przy badaniu struktury stopów bardzo ważne znaczenie ma znajomość ich wykresów równowagi fazowej. Jeżeli dwa składniki stopu nie oddziałują na siebie chemicznie i nie podlegają żadnym przemianom w stanie stałym, to ich wykresy równowagi podają dla dowolnego składu chemicznego stopu temperaturę początku krzepnięcia (linia **likwidusu**) i jego końca (linia **solidusu**).

Na rysunku 3.5 przedstawiono wykres równowagi typu I, odpowiadający całkowitej wzajemnej rozpuszczalności składników w stanie ciekłym i jej brakowi w stanie stałym. Składniki nie tworzą również związków chemicznych. Linia **AEB** jest linią likwidusu, a linia **DEC** linią solidusu. Na linii **AE** przy chłodzeniu zaczynają się wydzielać z cieczy kryształy metalu A, na linii **EB** — kryształy metalu B. Na linii **DEC** z cieczy o składzie E wydzielają się jednocześnie bardzo drobne kryształy A i B tworzące mieszaninę, która nazywa się eutektyką (po grecku łatwo topliwa) a stop o tym składzie - stopem eutektycznym (stopy o składzie odpowiadającym zakresowi **DE** są stopami podeutektycznymi, pozostałe - nadeutektycznymi).

Na rysunku podano również schematy struktur stopów podeutektycznych, eutektycznego i nadeutektycznych. Jak widać, w pierwszym przypadku na tle eutektyki występują kryształy metalu A, w drugim - sama eutektyka, w trzecim - na tle eutektyki kryształy metalu B. Oczywiście skrajne odcięte wykresu odpowiadają czystym składnikom A i B. Taki wykres równowagi tworzą m.in. stopy bizmut-kadm.

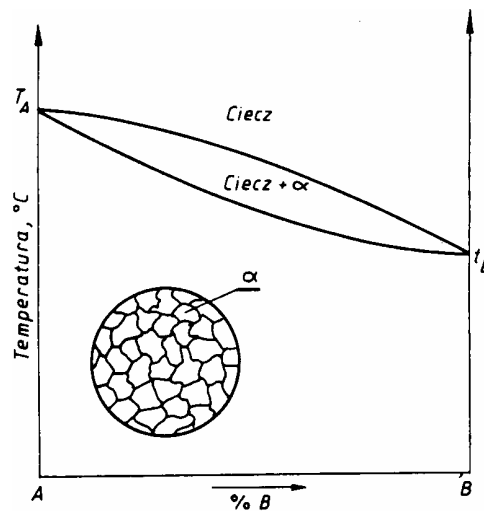
Trzeba podkreślić, że zawartość eutektyki w stopie zmienia się liniowo, od 0 dla czystych składników A i B do 100% dla stopu eutektycznego.

Wykres równowagi typu II, odpowiadający całkowitej rozpuszczalności wzajemnej składników zarówno w stanie ciekłym, jak i stałym (przy braku faz międzymetalicznych), podano na rys. 3.6.



Rys. 3.5. Wykres równowagi odpowiadający całkowitej rozpuszczalności wzajemnej składników w stanie ciekłym i braku rozpuszczalności w stanie stałym oraz schematy struktur poszczególnych grup stopów

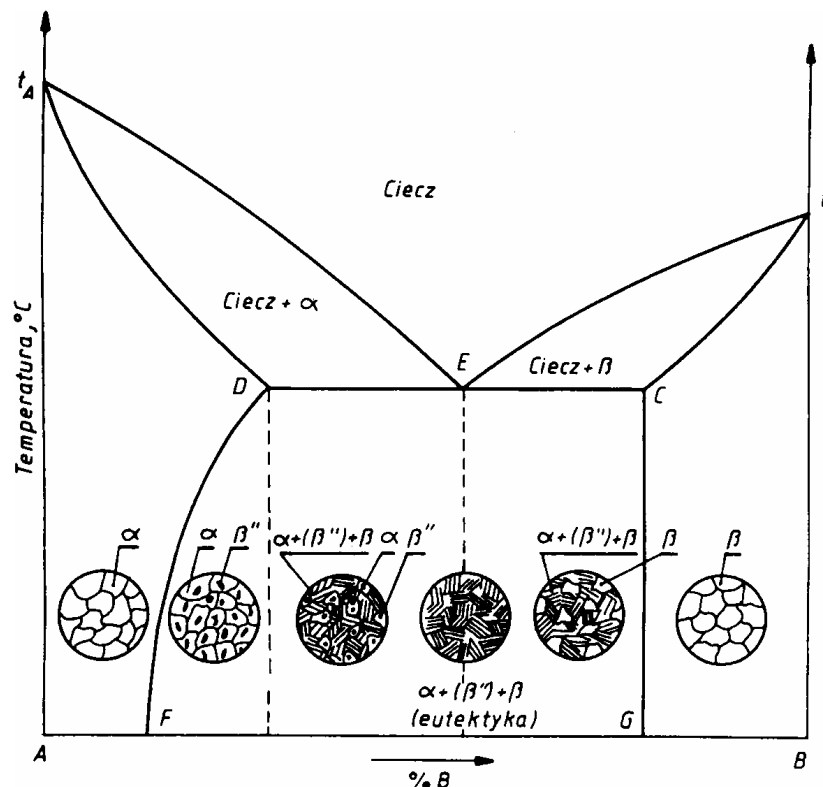
W tym przypadku eutektyka nie występuje, a wszystkie stopy w stanie stałym: mają jednakową strukturę złożoną z kryształów roztworu stałego α o składzie odpowiadającym składowi stopu.



Rys. 3.6. Wykres równowagi odpowiadający całkowitej rozpuszczalności wzajemnej składników zarówno w stanie ciekłym, jak i w stanie stałym oraz schemat struktury stopów

Przy rozpuszczalności wzajemnej składników w stanie ciekłym i ograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym oraz braku faz międzymetalicznych mogą występować dwie postacie wykresów równowagi typu III, a mianowicie z eutektyką (rys. 3.7) i perytektką (rys. 3.8).

W pierwszym przypadku nie występują fazy będące czystymi składnikami, w sąsiedztwie linii A i B, odpowiadających czystym składnikom, znajdują się obszary roztworów stałych granicznych α (składnika B w składniku A) i β (składnika A w składniku B), przy czym graniczną rozpuszczalność z lewej strony określa linia DF, z prawej — linia CG.



Rys. 3.7. Wykres równowagi odpowiadający całkowitej rozpuszczalności wzajemnej składników w stanie ciekłym i ograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym (z eutektyką) oraz schematy struktur poszczególnych grup stopów

Między tymi liniami znajdują się stopy leżące poza granicami rozpuszczalności i stanowiące mieszaninę dwóch roztworów stałych granicznych $\alpha + \beta$. Jak widać na wykresie, graniczna rozpuszczalność składnika B w składniku A stała, lecz zmienia się wraz z temperaturą (linia **DF**), co prowadzi do wtórnej krystalizacji i wydzielania się z roztworu stałego α kryształów β . Kryształy te noszą nazwę kryształów wtórnych i dla odróżnienia od pierwotnych kryształów β oznaczane są zwykle symbolem β'' . Kryształów wtórnych nie zawierają jedynie stopy o stężeniu składnika B mniejszym od stężenia odpowiadającego punktowi **F**.

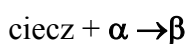
W przeciwieństwie do tego, graniczna rozpuszczalność składnika A w składniku B nie zależy od temperatury (linia **CG** jest linią pionową), toteż wydzielanie się wtórnych kryształów α w tym przypadku nie zachodzi.

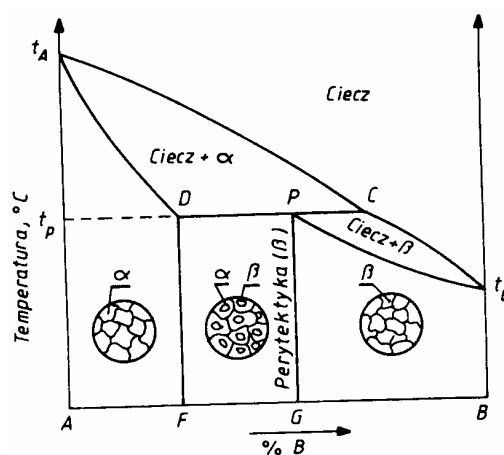
Wykres równowagi zbliżony do omówionego (graniczna rozpuszczalność obu składników jest zmienna) tworzą m.in. stopy srebro-miedź, cyna-ołów, kadm-cynk i aluminium-krzem. W drugim przypadku, zamiast przemiany eutektycznej, podczas której ciecz krystalizuje tworząc dwie fazy stałe, występuje przemiana polegająca na reagowaniu cieczy z wcześniej wydzielonymi kryształami i tworzeniu się nowego rodzaju kryształów. Przemiana ta nosi nazwę perytektycznej

Jak widać na rys. 3.8 na wykresie poniżej linii solidusu **ADPB** można wyodrębnić trzy obszary (dla uproszczenia linie granicznych rozpuszczalności są na rysunku pionowe): α , $\alpha + \beta$ i β .

Stopy o stężeniu składnika B mniejszym od stężenia odpowiadającego punktowi **F**, po skrzepnięciu składają się z jednorodnych ziarn roztworu stałego α , które podczas dalszego chłodzenia nie podlegają żadnym przemianom.

Stopy o stężeniu składnika B odpowiadającym stężeniom zawartym między punktem **F** i punktem **G** zaczynają krzepnąć w temperaturze określonej likwidusem, tak że w temperaturze t_p składają się z kryształów α o składzie punktu **D** i cieczy o składzie punktu **C**. W tej temperaturze następuje przemiana perytektyczna, którą ogólnie można przedstawić:





Rys. 3.8. Wykres równowagi odpowiadający całkowitej rozpuszczalności wzajemnej składników w stanie ciekłym i ograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym (z perytektyką) oraz schematy struktur poszczególnych grup stopów

Nowo powstające kryształy β mają skład punktu P . Ponieważ stopy zawierają nadmiar fazy α w stosunku do ilości potrzebnej do utworzenia kryształów β , po zakończeniu przemiany składają się z kryształów β i pozostałych w nadmiarze kryształów α . Oczywiście ilość tych ostatnich maleje w miarę zbliżania się do punktu P , a stop o składzie tego punktu zawiera wyłącznie kryształy β .

Krzepnięcie stopów o stężeniu składnika B większym od stężenia odpowiadającego punktowi G różni się od poprzednich tym, że w temperaturze perytektycznej istnieje pewien nadmiar cieczy w stosunku do ilości potrzebnej dla utworzenia kryształów β o składzie punktu P . Dlatego przemiana perytektyczna w tym przypadku kończy się z chwilą wyczerpania kryształów roztworu stałego α , a pozostała ciecz bezpośrednio krystalizuje jako faza β .

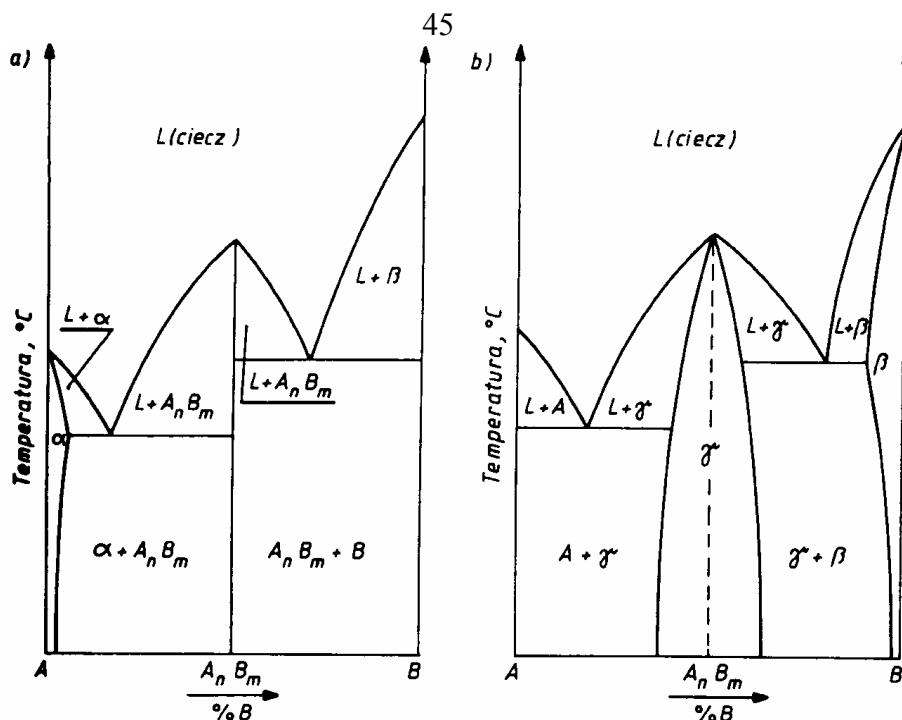
W praktyce rzadko spotyka się układy o stałej granicznej rozpuszczalności. Przeważnie zmienia się ona wraz z temperaturą i wtedy ma miejsce jeszcze wtórna krystalizacja kryształów β'' z kryształów α , i kryształów α'' z kryształów β .

Układ równowagi z perytektyką tworzą m.in. stopy srebro-platyna.

Zawartość perytektyki w stopie, podobnie jak eutektyki, zmienia się liniowo, od 0 dla stopów o składzie punktów D i C do 100% dla stopu o składzie punktu P .

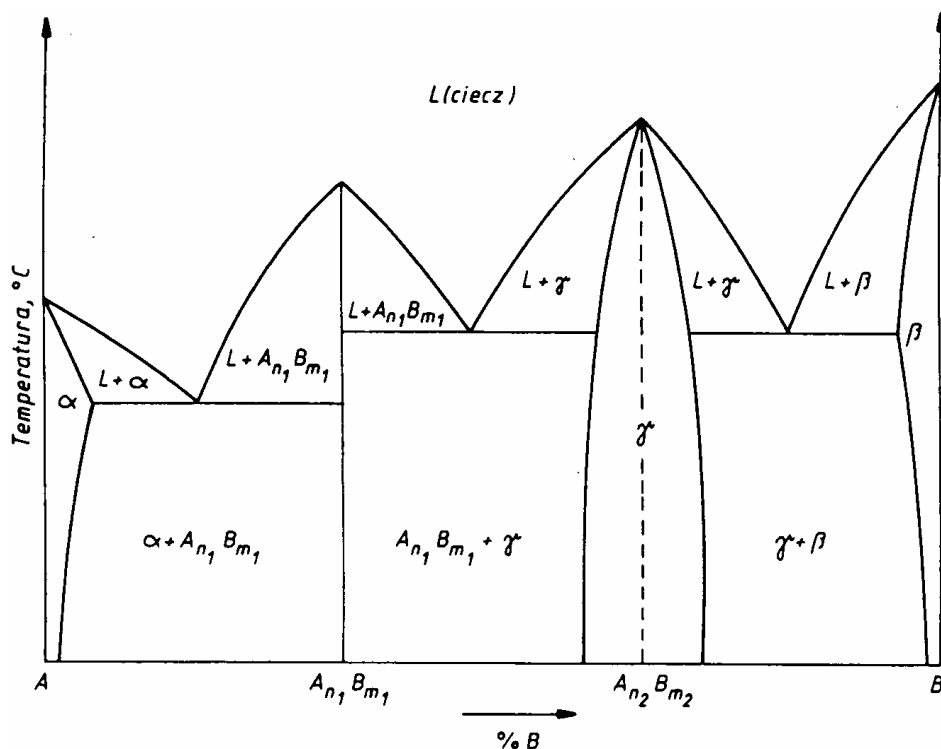
Wykres równowagi typu IV (rys. 3.9a) tworzą dwa składniki, które w stanie ciekłym rozpuszczają się wzajemnie bez ograniczenia, natomiast w stanie stałym bądź nie rozpuszczają się w sobie, bądź tworzą roztwory graniczne, a ponadto tworzą trwałą fazę międzymetaliczną A_nB_m . Taka faza dzieli wykres na dwie nienależne części tak, że w rzeczywistości występują tu jakby dwa odrębne układy równowagi: metalu A i fazy międzymetalicznej oraz fazy międzymetalicznej i metalu B, a każdy z tych układów może należeć do jednego z poprzednio omówionych typów.

Niektóre fazy międzymetaliczne mogą rozpuszczać w stanie stałym składnik A lub B względnie oba składniki, tworząc omówione już roztwory stałe wtórne. Wykres równowagi odpowiadający temu przypadkowi podano na rys. 3.9b.



Rys.3.9. Wykres równowagi z fazą międzymetaliczną krystalizującą z fazy ciekłej:
 a) faza międzymetaliczna o stałym składzie stechiometrycznym,
 b) faza międzymetaliczna w postaci wtórnego roztworu stałego γ

Istnieją układy dwuskładnikowe, w których występują dwie (lub więcej) fazy międzymetaliczne. Jeśli wszystkie te fazy tworzą się bezpośrednio z fazy ciekłej dzielą one wykres na trzy, cztery lub więcej części, z których każda może być rozpatrywana samodzielnie (rys. 3.10).

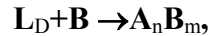


Rys. 3.10. Wykres równowagi z dwoma fazami międzymetalicznymi krystalizującymi z fazy ciekłej

Jeśli faza międzymetaliczna krystalizuje poniżej temperatury początku krzepnięcia stopu, to powstaje ona zwykle w wyniku reakcji perytektycznej. Wykres równowagi typu V odpowiadający temu przypadkowi, może mieć różną postać w zależności od wzajemnego

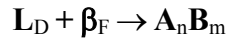
oddziaływania składników stopu. Na rys. 3.11 a pokazano wykres równowagi dwóch składników nie rozpuszczających się wzajemnie w stanie stałym, a na rys. 3.11 b - wykres równowagi dwóch składników tworzących roztwory graniczne.

W pierwszym przypadku faza międzymetaliczna powstaje w wyniku reakcji perytektycznej zgodnie ze wzorem



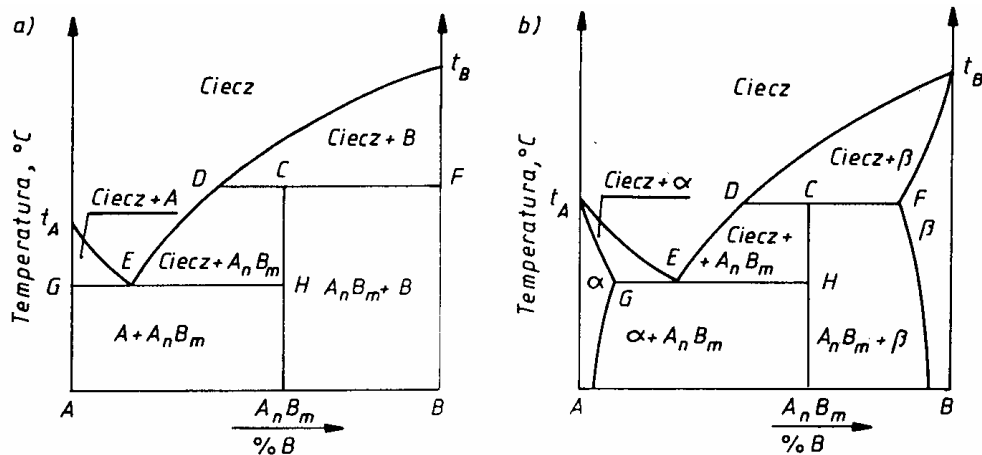
gdzie: L_D - ciecz o składzie punktu D .

W drugim przypadku reakcja perytektyczna zachodzi wg wzoru



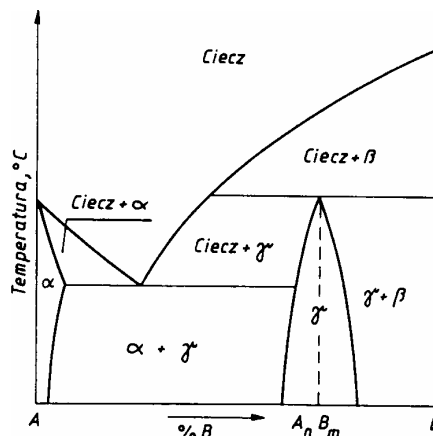
gdzie: L_D - ciecz o składzie punktu D ,

β_F — roztwór stały A w B o składzie punktu F



Rys. 3.11. Wykresy równowagi z fazą międzymetaliczną powstającą w wyniku reakcji perytektycznej: a) przy braku wzajemnej rozpuszczalności składników w stanie stałym, b) przy ograniczonej rozpuszczalności składników w stanie stałym

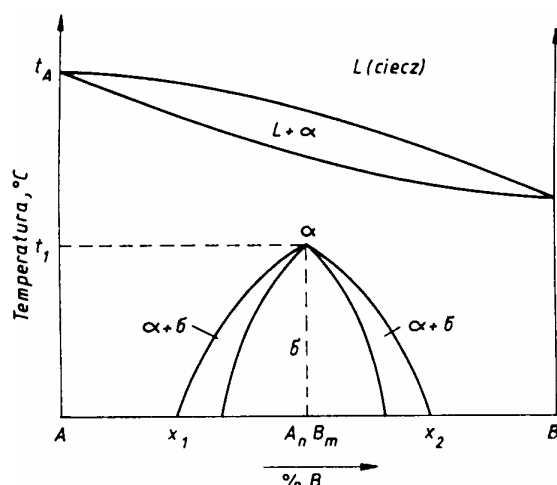
Podobnie jak w przypadku wykresów równowagi typu IV, również na wykresach równowagi typu V faza międzymetaliczna może występować w postaci roztworu wtórnego γ (rys. 3.12).



Rys. 3.12. Wykres równowagi z fazą międzymetaliczną w postaci wtórnego roztworu stałego γ , powstającą w wyniku reakcji perytektycznej

Omówione dotychczas podstawowe wykresy równowagi dotyczyły układów dwuskładnikowych, w których nie występowały żadne przemiany w stanie stałym. W rzeczywistych układach przemiany takie występują jednak dość często i są związane z tworzeniem się fazy międzymetalicznej z innej fazy stałej, bądź z przemianami alotropowymi jednego lub obu składników stopu.

Wykres równowagi z fazą międzymetaliczną tworzącą się w stanie stałym przedstawiono na rys. 3.13. Jak widać, dla pewnego zakresu składów (od x_1 do x_2) przy obniżaniu temperatury zachodzi przemiana roztworu stałego α w fazę międzymetaliczną σ , będącą roztworem stałym wtórnym obu składników A i B w fazie międzymetalicznej A_nB_m . W stopie o składzie A_nB_m przemiana ta zachodzi w stałej temperaturze t_1 , w pozostałych stopach podlegających przemianie — w pewnym zakresie temperatury



Rys.3.13. Wykres równowagi z fazą międzymetaliczną krystalizującą z fazy stałej

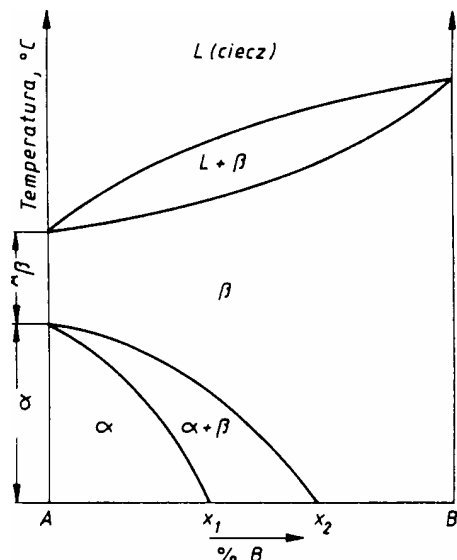
Oprócz krystalizacji pierwotnej związanej z krzepnięciem stopu i krystalizacji; wtórnej związanej bądź ze zmianą rozpuszczalności składników w funkcji temperatury, bądź z tworzeniem się w stanie stałym fazy międzymetalicznej w niektórych stopach występuje **przekrystalizowanie** w stanie stałym, związane z przemianą alotropową przynajmniej jednego ze składników tworzących stop. Warto przypomnieć, że przemianom alotropowym podlegają m.in. żelazo, kobalt, mangan, tytan, cyrkon, cyna i inne.

Postać wykresu równowagi zależy w tym przypadku od rodzaju wzajemnego oddziaływania między poszczególnymi odmianami alotropowymi składników. Najbardziej typowe odmiany wykresów równowagi z przemianami alotropowymi zostaną omówione poniżej.

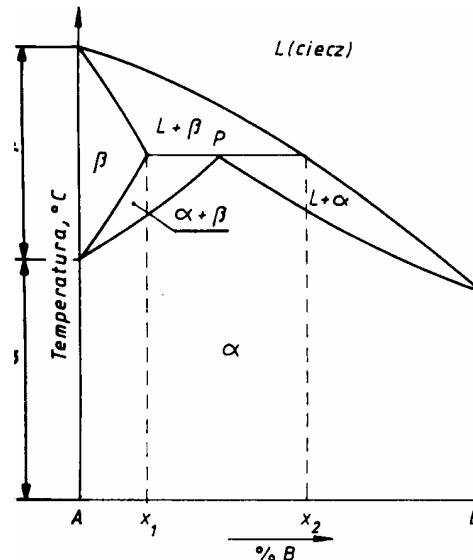
1. Przyjmując, że składnik A ma dwie odmiany alotropowe A_α i A_β , a składnik B odmian alotropowych nie ma oraz że odmiana A_α (istniejąca w niższych temperaturach) i składnik B są izomorficzne, czyli mogą tworzyć roztwór stały ciągły, otrzymuje się wykres równowagi przedstawiony na rys. 3.14. Jak widać, wszystkie stopy niezależnie od ich składu chemicznego w temperaturze otoczenia mają budowę jednofazową α . Różnią się jedynie sposobem powstania tej fazy, a mianowicie: stopy o składzie od A do x_1 krzepną jako stopy β , a faza α powstaje w wyniku przemiany alotropowej w stanie stałym; w stopach o składzie od x_1 do x_2 faza α powstaje w wyniku reakcji perytektycznej; w stopach o składzie od x_2 do B faza α powstaje bezpośrednio z fazy ciekłej.

2. Przyjmując, że składnik A ma dwie odmiany alotropowe A_α i A_β , a składnik B odmian alotropowych nie ma oraz że odmiana A_β i składnik B są izomorficzne. otrzymuje się wykres przedstawiony na rys. 3.15. W tym przypadku wszystkie stopy bezpośrednio po skrzepnięciu składają się z roztworu stałego β . Strukturę tę zachowują do temperatury otoczenia jednak tylko stopy o składzie od x_2 do B. Pozostałe stopy podlegają całkowicie (o składzie od A do x_1) lub częściowo (o składzie od x_1 do x_2) przemianie alotropowej β w α . Dzięki temu w temperaturze otoczenia, w zależności od składu chemicznego, można uzyskać jednofazowe: stopy α , dwufazowe stopy $\alpha + \beta$ bądź jednofazowe stopy β .

3. Przyjmując, że składnik A ma dwie odmiany alotropowe A_α i A_β , a składnik B dwie odmiany alotropowe B_α i B_β oraz że odmiany A_α i B_α oraz odmiany A_β i B_β są izomorficzne, otrzymuje się wykres równowagi przedstawiony na rys. 3.16. Jak widać, wszystkie stopy po skrzepnięciu mają strukturę B , wszystkie też podlegają w niższych temperaturach przemianie alotropowej β w α .

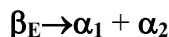


Rys. 3.14. Wykres równowagi z przemianą alotropową składnika A (odmiana A_α i składnik B są izomorficzne)

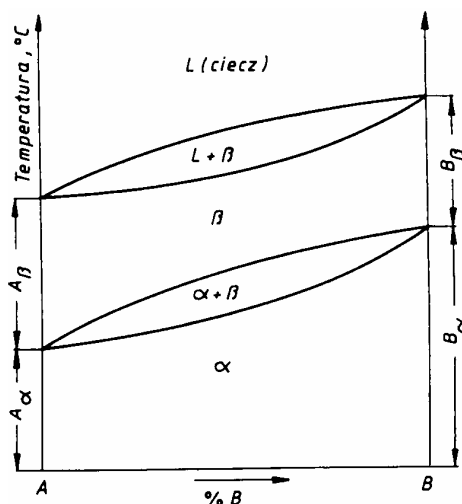


Rys. 3.15. Wykres równowagi z przemianą alotropową składnika A (odmiana A_β i składnik B są izomorficzne)

4. Przyjmując, że składnik A ma dwie odmiany alotropowe A_α i A_β , a składnik B dwie odmiany alotropowe B_α i B_β oraz że odmiany A_α i B_β są izomorficzne, a odmiany A_α i B_α tworzą roztwory stałe graniczne, otrzymuje się wykres równowagi przedstawiony na rys. 3.17. W tym przypadku, bezpośrednio po skrzepnięciu wszystkie stopy mają również strukturę β , ale w temperaturze otoczenia ich struktura, zależnie od składu chemicznego, składa się bądź z kryształów roztworu stałe- α_1 składnika B_α w A_α , bądź z kryształów roztworu stałego α_2 składnika A_α w B_α , bądź z dwufazowej mieszaniny tych kryształów. Temperatury początku przemiany alotropowej wyznacza linia RES , temperatury końca tej przemiany - linia $RMENS$. W temperaturze wyznaczonej linią MEN zachodzi rozkład roztworu stałego β o składzie punktu E na dwa roztwory stałe graniczne α_1 i α_2 , tworzące mieszaninę zwaną eutektoidem:



Reakcja tego rozkładu nazywa się reakcją eutektoidalną, stała temperatura t_E , w której zachodzi - temperaturą eutektoidalną, a stop o składzie e - stopem eutektoidalnym. Wszystkie stopy o składzie od A do e nazywają się stopami podeutektoidalnymi, a stopy o składzie od e do B stopami nadeutektoidalnymi



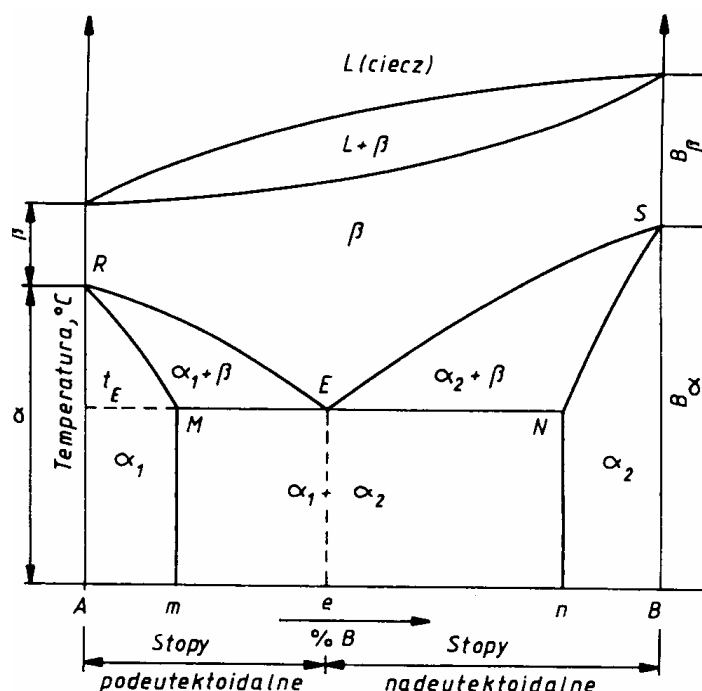
Rys. 3.16. Wykres równowagi z przemianą alotropową obu składników (odmiana A_α i B_α oraz A_β i B_β są izomorficzne)

Z powyższego wynika, że stopy podeutektoidalne o składzie od A do m i nadeutektoidalne o składzie od n do B nie podlegają reakcji eutektoidalnej, a roztwory α_1 i α_2 tworzą się

bezpośrednio z fazy β w odpowiednim zakresie temperatury. W stopach o składzie od m do e z fazy β wydzielają się najpierw kryształy fazy α_1 , bogatej w składnik A (o składzie określonym linią RM), dzięki czemu faza β wzbogaca się w składnik B do momentu, gdy osiągnie skład punktu E . Wtedy reszta fazy β ulega eutektoidalnemu rozkładowi na mieszaninę bardzo drobnych kryształów α_1 i α_2 . Podobnie w stopach od e do n , z fazy β wydzielają się najpierw kryształy fazy α_2 , bogatej w składnik B (o składzie określonym linią SN) dzięki czemu faza β ubożeje w składnik B do momentu, gdy osiągnie skład punktu E i ulegnie eutektoidalnemu rozkładowi.

Zawartość eutektoidu w stopie zmienia się liniowo, od 0 dla stopów o składzie m i n do 100% dla stopu eutektoidalnego.

Przedstawiony na rys. 3.17 wykres równowagi dotyczy przypadku stałej rozpuszczalności A_α w B_α i odwrotnie. W rzeczywistości zwykle rozpuszczalność ta zmienia się z temperaturą i wtedy wykres równowagi przybiera postać pokazaną na rys. 3.18.



Rys. 3.17. Wykres równowagi z przemianą alotropową obu składników (odmiany A_β i B_β są izomorficzne, a odmiany A_α i B_α tworzą roztwory stałe graniczne o niezmienniej rozpuszczalności)

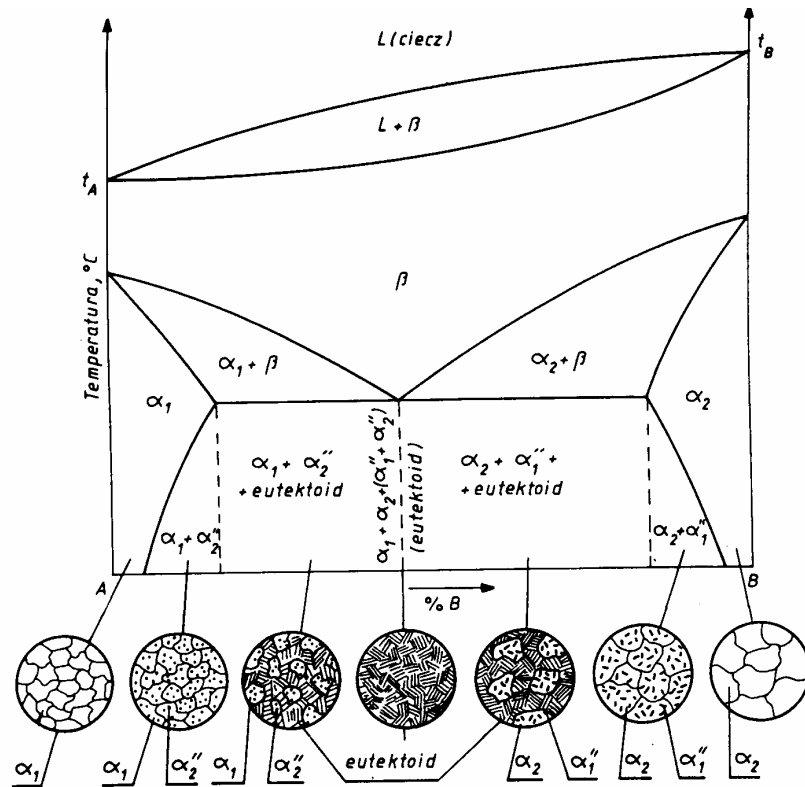
Na wykresie tym podano również schematy struktur stopów podeutektoidalnych, eutektoidalnego i nadeutektoidalnych.

Spotykane w praktyce wykresy równowagi układów dwuskładnikowych rzadko odpowiadają omówionym typowym układom prostym, z reguły będąc kombinacją dwóch lub więcej typów układów. Skład procentowy stopów na wykresach równowagi wyraża się zwykle w procentach wagowych, co w przypadku stopów technicznych jest korzystniejsze. Niekiedy jednak, zwłaszcza w badaniach strukturalnych, wygodniej jest przedstawić układ chemiczny stopów w procentach atomowych. Zależność między procentami wagowymi a procentami atomowymi określają wzory:

$$C_1 = \frac{100 \cdot a_1 \cdot G_1}{a_1 \cdot G_1 + a_2 \cdot G_2} \%$$

$$C_2 = \frac{100 \cdot a_2 \cdot G_2}{a_1 \cdot G_1 + a_2 \cdot G_2} \%$$

gdzie: C_1 - zawartość składnika A w % wagowych,
 C_2 - zawartość składnika B w % wagowych,
 α_1 - zawartość składnika A w % atomowych,
 α_2 - zawartość składnika B w % atomowych,
 G_1 - ciężar atomowy składnika A,
 G_2 - ciężar atomowy składnika B.



Rys. 3.18. Wykres równowagi z przemianą alotropową obu składników (odmiany A_β i B_β są izomorficzne, a odmiany A_α i B_α tworzą roztwory stale graniczne o zmiennej rozpuszczalności) oraz schematy struktur poszczególnych grup stopów.

3. 4. Reguła dźwigni

W procesie krystalizacji zarówno pierwotnej, jak i wtórnej (w stanie stałym zmienia się nie tylko skład poszczególnych faz, ale i ilość każdej fazy). W dowolnym punkcie wykresu równowagi można w obszarze jednoczesnego występowania dwóch faz określić ich ilość oraz ich skład chemiczny. Wykorzystuje się do tego celu tzw. regułę dźwigni.

Przykład zastosowania reguły dźwigni podano na rys. 3.19. Jak widać, aby określić skład chemiczny współistniejących faz w danej temperaturze t_y , należy dla tej temperatury przeprowadzić linię równoległą do osi składów. Rzuty punktów przecięcia tej linii z krzywymi ograniczającymi obszar dwufazowy na oś składów, określają skład faz. Na rysunku przez x oznaczono skład stopu, przez x_1 — skład fazy stałej α , a przez x_2 - skład fazy ciekłej. Ilościowy stosunek faz określa się za pomocą wzorów:

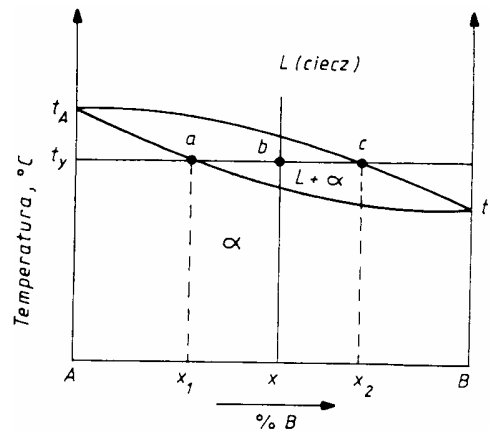
$$\frac{r_c}{r_s} = \frac{ab}{bc} \quad \frac{r_c}{r} = \frac{ab}{ac} \quad \frac{r_s}{r} = \frac{bc}{ac}$$

gdzie: r_c — ilość fazy ciekłej,

r_s - ilość fazy stałej,

$r = r_c + r_s$ — ogólna ilość stopu,

ab , bc i ac — odcinki wyznaczone przez linię t_y oraz likwidus i solidus



Rys. 3.19. Przykład zastosowania reguły dźwigni w przypadku układu równowagi o nieograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym

3. 5. Budowa stopów potrójnych

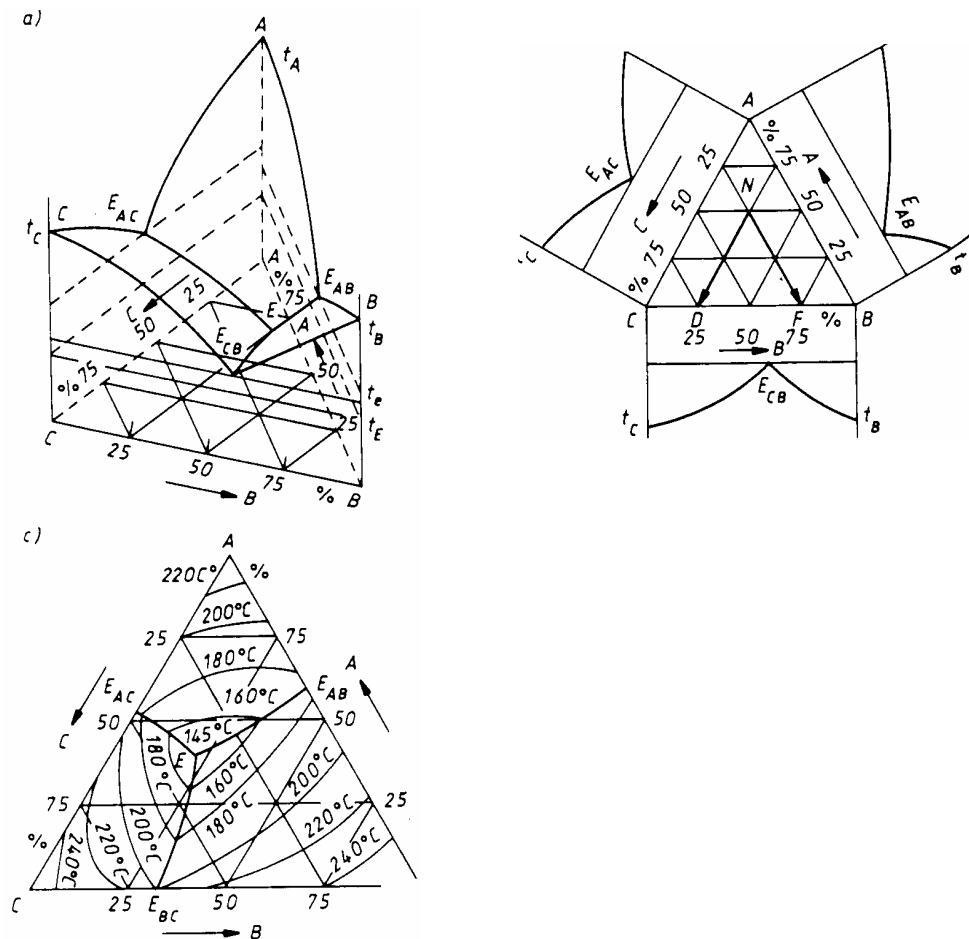
Budowa stopów potrójnych jest znacznie bardziej skomplikowana niż stopów podwójnych i aby graficznie przedstawić zależność struktury od składu chemicznego i temperatury, trzeba operować modelem przestrzennym albo jego rzutami na płaszczyznę podstawy. Podstawę tego modelu stanowi trójkąt równoboczny, zwany trójkątem Gibbsa, którego wierzchołki przedstawiają czyste składniki układu potrójnego A, B i C, boki odpowiadają składom stopów układów podwójnych A-B, B-C i C-A, a punkty wewnątrz trójkąta reprezentują składy stopów układu potrójnego A-B-C (rys. 3.20).

Na osiach prostopadłych do podstawy oznaczona jest temperatura. Aby określić skład dowolnego punktu N podstawy, przeprowadza się z niego równoległe do dwóch boków trójkąta aż do przecięcia z trzecim; wówczas odcinek CD odpowiada procentowej zawartości składnika B, odcinek DF — składnika A i odcinek FB -składnika C. Na rysunku 3.20b punkt N przedstawia stop trzyskładnikowy o składzie: 50% A, 25% B i 25% C.

W układach potrójnych, zamiast linii likwidusu i solidusu, występują powierzchnie likwidusu i solidusu, a zamiast poziomej linii eutektycznej — płaszczyzna eutektyczna odpowiadająca potrójnej eutektyce, której temperatura topnienia jest niższa od każdej z trzech eutektyk dwuskładnikowych. Ponieważ składniki układów potrójnych mogą parami tworzyć rozmaite przypadki, ilość możliwych typów układów jest bardzo duża.

Wynika stąd, że przestrzenne wykresy równowagi układów trzyskładnikowych są niezbyt przejrzyste i stąd niewygodne w praktycznym stosowaniu. Dlatego zwykle wykorzystuje się różne ich rzuty na płaszczyznę trójkąta Gibbsa. Najczęściej stosowany jest tzw. płaski wykres równowagi, powstający przez przecięcie wykresu przestrzennego płaszczyznami izotermicznymi (równoległymi do podstawy, odległymi od siebie o stałą liczbę stopni Celsjusza, np. 25 lub 50) i zrzutowanie otrzymanych izoterm na powierzchnię likwidusu i solidusu, jak również ewentualnych krzywych i punktów eutektycznych, perytektycznych itp., na płaszczyznę trójkąta Gibbsa. Dla większej przejrzystości wykresu najczęściej zaznacza się na nim tylko izotermy likwidusu. Przykładowy płaski wykres równowagi trzyskładnikowy z zaznaczonymi izotermami likwidusu oraz rzutami eutektyki przedstawiono na rys. 3.20c.

Trzeba jednak podkreślić, że płaskie wykresy trzyskładnikowe podają tylko warunki zmiany stanu skupienia, tj. warunki topnienia i krzepnięcia stopów, nie odtwarzając przemian fazowych w stanie stałym. Oczywiście, stopy cztero- i więcej składnikowe mają budowę jeszcze bardziej złożoną.



Rys. 3.20. Wykres równowagi trzech składników: a) przestrzenny, b) na płaszczyźnie z kładami wykresów równowagi dwuskładnikowych, c) płaski

3.6. Wpływ struktury na własności stopów

Jak wynika z omówionych układów równowagi fazowej, struktura stopów może być jednofazowa, czyli złożona z ziarn jednego rodzaju, lub może stanowić mieszaninę dwóch lub więcej faz (w stopach wieloskładnikowych).

W przypadku stopów o budowie jednofazowej głównymi czynnikami wpływającymi na ich własności są:

- skład chemiczny ziarn,
- wielkość i kształt ziarn,
- budowa granic ziarn,
- rodzaj, ilość, wielkość, kształt i rozmieszczenie zanieczyszczeń.

W stopach dwu- i wielofazowych oprócz powyższych czynników o własnościach decydują:

- skład chemiczny współistniejących faz,
- własności tych faz,
- udział procentowy poszczególnych faz,
- wzajemne usytuowanie faz.

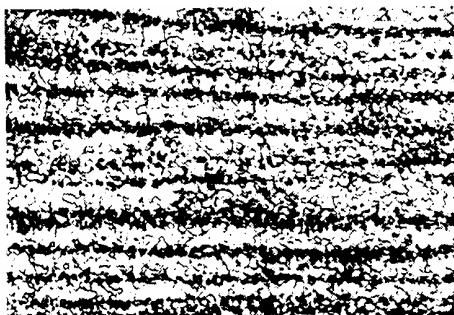
Rola wymienionych czynników w kształtowaniu poszczególnych własności stopów jest różna. Na przykład własności fizyczne, a więc m.in. przewodność elektryczna i cieplna, gęstość, ciepło właściwe i rozszerzalność cieplna, zależą przede wszystkim od składu chemicznego faz i ich własności oraz udziału procentowego faz w stopie.

Własności mechaniczne są funkcją nie tylko czynników charakteryzujących strukturę, ale również wielkość ziarn i ich kształtu, sposobu rozłożenia faz itd.

Innym czynnikiem istotnie wpływającym na własności mechaniczne stopów jest wielkość wydzieleni fazy międzymetalicznej. Im są one drobniejsze i bardziej równomiernie rozłożone, tym bardziej stop jest wytrzymały i twardy. Na przykład twardość stali węglowych w miarę zmniejszania się grubości płytek cementytu od 2 do 0,5 μm wzrasta od 220 do 350 HB. W przypadku sferoidalnych wydzieleni cementytu twardość stali węglowych wzrasta od 190 do 400 HB, w miarę zmniejszania się ich średnicy od 2 do 0,2 μm . Podobnie wzrasta wytrzymałość tych stali, jednocześnie pogarsza się ich plastyczność.

Własności mechaniczne stopu zależą także od kształtu wydzieleni fazy międzymetalicznej. Wiadomo na przykład, że stop zawierający wydzielenia twardej i kruchej fazy międzymetalicznej w postaci sferoidów jest mniej wytrzymały i twardy, ale bardziej plastyczny, niż stop, w którym ta sama faza występuje w postaci płytek albo siatki na granicach ziarn.

Istotnym zagadnieniem w przypadku stopów dwu- i wielofazowych jest anizotropia własności, wywołana ukierunkowanym rozłożeniem jednej z faz. Na rysunku 3.21 pokazano strukturę stali niskowęglowej, w której perlit tworzy wyraźne pasma ułożone zgodnie z kierunkiem przeróbki plastycznej. Wytrzymałość na rozciąganie tej stali jest mniejsza w kierunku zgodnym z ułożeniem pasm perlitu, większa w kierunku prostopadłym. Natomiast plastyczność zmienia się odwrotnie



Rys. 3.21. Pasmowa struktura stali niskowęglowej, wywołana przeróbką plastyczną. Widoczne jasne ziarna ferrytu i ciemne perlitu (traw. 5% HN03), 100x

W niektórych przypadkach osnowa stopu wielofazowego jest bardziej twarda i wytrzymała od fazy tworzącej wydzielenia. Również i wtedy wytrzymałość stopu jest związana z wielkością i kształtem tych wydzieleni. Przykładem może tu być żeliwo szare, w którym wydzieloną fazę stanowi grafit. Im drobniejsze i bardziej zbliżone kształtem do kulistych są wydzielenia grafitu, tym bardziej żeliwo jest wytrzymałe, niezależnie od rodzaju struktury osnowy (ferrytycznej, ferrytyczno-perlitycznej, czy perlitycznej). Wytrzymałość grafitu w porównaniu z wytrzymałością osnowy można przyjąć za zerową, toteż jego wydzielenia zmniejszają ogólną wytrzymałość stopu, gdyż zmniejszają czynny przekrój. Ponadto działają jako koncentratory naprężeń, tym groźniejsze, im bardziej różnią się kształtem od kuli.

Poważny wpływ na własności mechaniczne metali i stopów wywierają także wszelkie defekty materiałowe, jak pory gazowe, zażużlenia, wtrącenia niemetaliczne, mikropęknięcia itd. Stanowią one nieciągłości materiału zmniejszające czynny przekrój elementów konstrukcyjnych, osłabiając ogólną wytrzymałość, a w wielu przypadkach stanowiące bardzo groźne koncentratory naprężeń mogące doprowadzić do przedwczesnego zniszczenia części maszyn przy obciążeniach nie przekraczających dopuszczalnych.

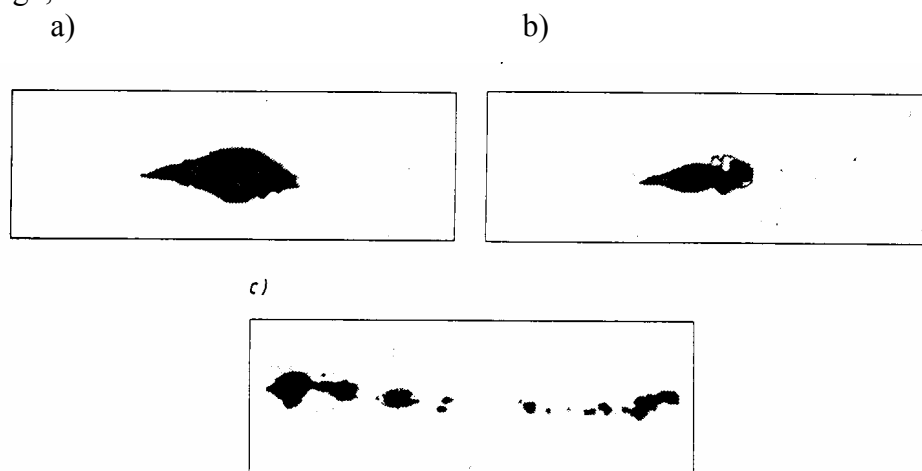
W metalach i stopach obok różnych składników i zanieczyszczeń występują również gazy. Nawet metale o wysokiej czystości zawierają niewielkie ilości azotu, tlenu i wodoru, a w wielu przypadkach nawet te niewielkie ilości istotnie wpływają na niektóre własności fizyczne i mechaniczne metalu. Na przykład, już 0,015% tlenu wyraźnie obniża przewodnictwo elektryczne i plastyczność miedzi.

Gazy dostają się do metalu zarówno podczas metalurgicznych procesów jego wytwarzania, obróbki cieplnej w atmosferach utleniających, obróbki chemicznej i elektrochemicznej czy spawania, jak i podczas eksploatacji w środowiskach agresywnych, zwłaszcza przy podwyższonych ciśnieniach i temperaturach. Mogą one tworzyć roztwory stałe i związki

chemiczne, mogą też wypełniać pęcherze, pory lub inne wewnętrzne wady materiałowe. W stali w temperaturze otoczenia tlen i azot rozpuszczają się w niewielkim stopniu, tworzą natomiast liczne tlenki i azotki. Wodór w stali również rozpuszcza się w niewielkim stopniu, a jego nadmiar powoduje powstawanie pęcherzy.

Gazy rozpuszczone w metalu przeważnie podwyższają jego wytrzymałość, a obniżają plastyczność. Dla przykładu, atomy azotu rozpuszczonego w żelazie zwykle grupują się wokół dyslokacji, tworząc tzw. *atmosfery Cottrella*. Atmosfery te unieruchamiają dyslokacje, zwiększając tym samym wytrzymałość metalu.

Tlenki i azotki stanowią tzw. wtrącenia niemetaliczne. Nazwa ta określa znajdujące się w każdej stali produkty reakcji fizykochemicznych, zachodzących podczas jej wytapiania (oprócz tlenków i azotków należą tu siarczki i krzemiany) oraz wtrącenia materiałów ogniotrwałych używanych do wyłożenia pieców stalowniczych, kadzi itp. Ilość, wielkość, skład chemiczny i fazowy oraz rozłożenie wtrąceń niemetalicznych wpływają na wiele własności użytkowych stali, a zależą m.in. od metody wytopu, rodzaju i ilości użytych odtleniaczy, temperatury procesu stalowniczego, zawartości siarki i fosforu w stali itd.

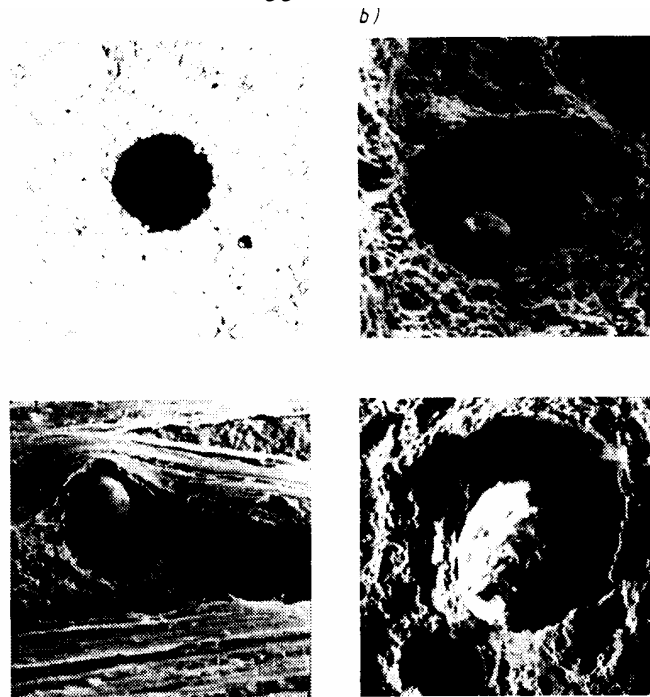


Rys. 3.22. Złożone wtrącenia niemetaliczne w stali: a) siarczkowo-tlenkowe, b) siarczko-wo-tlenkowe z wrostkami azotków, c) krzemianowe (nietrawione). Powiększ. 500x

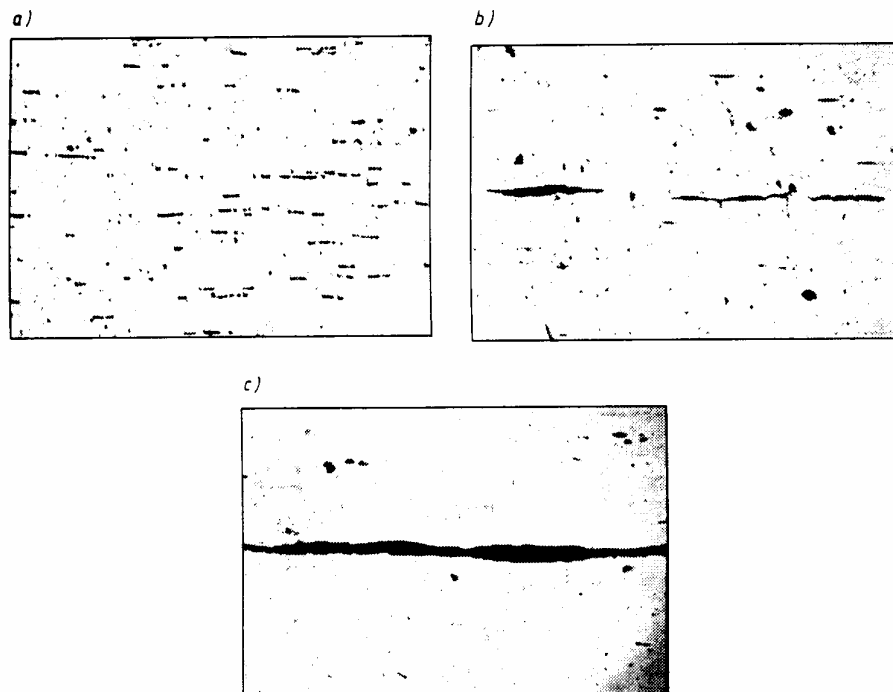
Wtrącenia niemetaliczne bardzo rzadko są prostymi związkami chemicznymi. Najczęściej stanowią złożone związki lub mieszaniny związków prostych (rys. 3.22). Szczególnie szkodliwe są wtrącenia twarde i kruche, będące złożonymi spinelami lub zawierające dużo tlenku krzemu. Te ostatnie często mają kształt zbliżony do kuli (rys. 3.23). Szkodliwość wtrąceń niemetalicznych wzrasta ponadto przy ich nierównomiernym rozmieszczeniu w metalu i jest tym większa, im są one większe (rys. 3.24)

Również wodór obecny w stali jest składnikiem zdecydowanie szkodliwym. Jak wspomniano, tylko niewielkie ilości wodoru rozpuszczają się w żelazie międzywęzłowe, reszta gromadzi się w postaci gazowej na wszelkiego rodzaju defektach strukturalnych, takich jak granice ziarn, granice faz, dyslokacje czy skupienia wakansów, wywołując porowatość, powstawanie i rozwój pęcherzy i pęknięć, rozwarstwianie metalu, pojawianie się lokalnych odkształceń sieci krystalicznej oraz stref metalu o zmienionym składzie chemicznym, powstawanie płatków śnieżnych itd. Wszystkie te wady materiałowe mogą powstawać zarówno w procesie wytwarzania stali i jej przetwórstwa, jak i w czasie jej eksploatacji w środowiskach agresywnych, zwłaszcza przy podwyższonych ciśnieniach i temperaturach. Prowadzą one do gwałtownego spadku własności plastycznych stali, co ogólnie określa się terminem *kruchości wodorowej*.

Jak widać z powyższego, krótkiego zresztą przeglądu, liczba czynników strukturalnych kształtujących rzeczywiste własności metali i stopów jest olbrzymia. Poznanie tych czynników i umiejętne nimi kierowanie jest podstawowym warunkiem uzyskiwania optymalnych dla danego zastosowania własności materiałów.



Rys. 3.23. Globularne wtrącenia złożone (zawierające głównie tlenek krzemu): a) widoczne na zglądzi metalograficznej, b), c) i d) ujawnione na przelomie stalowej próbki udarowościowej (SEM - nietrawione. Powiększ. 500x



Rys. 3.24. Wtrącenia niemetaliczne różnej wielkości i o różnym rozłożeniu: a) bardzo drobne tlenki i siarczki rozłożone mniej więcej równomiernie, b) różnej wielkości tlenki i siarczki rozłożone nierównomiernie, c) pojedyncze duże wtrącenia siarczkowe wydłużone w czasie przeróbki plastycznej oraz nieliczne drobne wtrącenia niemetaliczne rozłożone równomiernie, nie trawione). Powiększ. 200