

Metallurgian perusteita

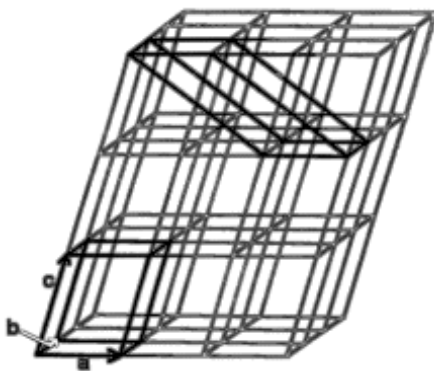
Seija Meskanen, Teknillinen korkeakoulu

Pentti Toivonen, Teknillinen korkeakoulu

Korkean laadun saavuttaminen edellyttää sekä rauta- että teräsvalujen tuotannossa tiukkaa prosessikuria ja toimivia keinoja sulan laadun hallitsemiseksi. Siksi sulaton henkilöstön on syytä ymmärtää sulatusprosessin vaiheet ja niiden vaikutukset valun laatuun ja siten mm. raaka-aine valintojen, epäpuhtauksien, sulan koostumuksen sekä erilaisten käsittelyvaiheiden tärkeimmät vaikutukset lopputulokseen. Sulatto on tietenkin avainasemassa sulaperäisten valuvikojen välttämässä. Sulatto vaikuttaa myös merkittävästi valukustannuksiin.

Tässä "metallurgian perusteet" luvussa esitetään mm. seuraavat asiat (joiden ymmärtäminen on oleellista edellä mainittujen asioiden osaamiselle): valurautojen ja terästen metalliopin perusteet, valurautojen ja terästen koostumus sekä rakenteet ja valoksen jäähmettymisen metallurgia.

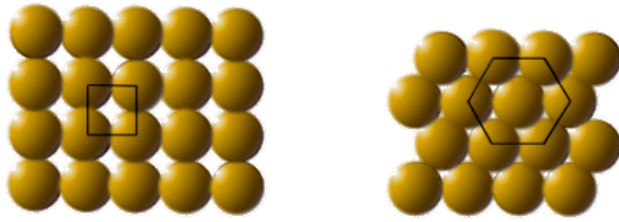
Metallien kiderakenne ja hilatyyppit



Kuva 1. Avaruushila.

Jähmeässä tilassa metallien atomit ovat järjestäytyneet tiiviisti kullekin metallille tyypillisellä tavalla muodostaen **kiteitä**. Jähmeä metalli koostuu yleensä kiteistä, joiden läpimitat vaihtelevat 0,005 mm:stä ylöspäin. Kun metallisula jäähmettyy, alkaa kiteytyminen samanaikaisesti useasta eri kohdasta. Kiteet kasvavat kunnes niiden kasvu rajoittuu naapurikiteisiin. Kiteiden muoto tulee näin pinnaltaan epäsäännölliseksi. Kiteet, joista käytetään metalliopissa nimitystä **rae**, rajoittuvat toisistaan pitkin **raerajoja**. Monirakeisen metallin lujuusominaisuudet ovat **isotrooppisia eli suunnasta riippumattomia**, kun rakeet ovat järjestäytyneet tilastollisesti eri suuntiin. Kylmämuokkaus ja epähomogeeninen jäähtyminen voivat synnyttää metalliin tiettyä **suuntaisuutta eli tekstuuria**. Tällöin metallin lujuusominaisuudet ovat suunnasta riippuvaisia. Kiteisen aineen vastakohtana on **amorfinen aine**, jossa atomit voivat olla toisiinsa liittyneinä tiiviisti, mutta ilman pitkälle ulottuvaa järjestystä. Amorfisia aineita ovat nesteet ja metallisulat.

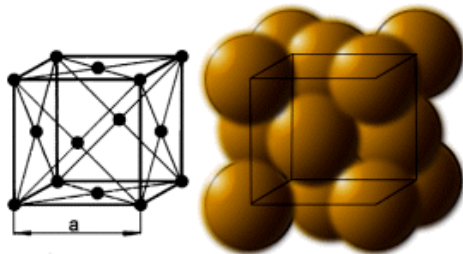
Jäähmettyneessä metallissa pallomaiset atomit ovat järjestäytyneet rakeissa säännölliseksi kolmiulotteiseksi avaruuskuviksi, josta käytetään nimitystä **avaruushila**. Avaruushila koostuu samanmuotoisista suuntaissärmöistä kuvan 1 mukaisesti, joita kutsutaan **alkeiskopeiksi tai yksikkökopeiksi**. Metallikiteen **rakennekopin** voidaan ajatella syntyvän kun atomitasoja pinotaan päällekkäin tiettyssä järjestyksessä kuvan 2 mukaan.



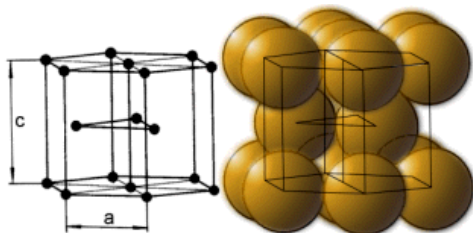
Kuva 2. a) Neliöpakkaus (vasemmanpuoleinen kuva) ja b) kuusikulmiopakkaus (oikeanpuoleinen kuva).

Pohjatason atomit voivat olla mahdollisimman tiiviisti (kuva 2b), jolloin jokaisella atomilla on kolme tiivispakkaussuuntaa ja kuusi läheistä naapuriatomia. Tällöin kiteen rakennekopista tulee **tiivispakkausinen pintakeskinen kuutiollinen p.k.k.** tai **tiivispakkausinen heksagooninen t.p.h.** kuvien 3 ja 4 mukaisesti. Kun atomitasot ovat kuvan 2 a) mukaisesti järjestäytyneet niin, että kullakin atomilla on vain kaksi tiivispakkaussuuntaa ja neljä kiinteästi liittyvää naapuriatomia, syntyy näitä atomitasoja pinoamalla tilakeskinen **kuutiollinen t.k.k.** rakennekoppi kuvan 5 mukaisesti.

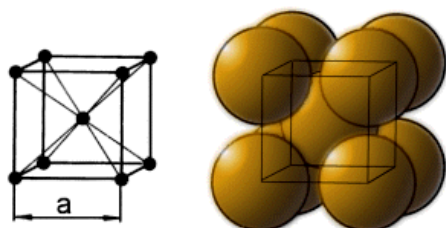
On voitu osoittaa, että säännöllisiä hilatyypppejä on 14. Tärkeimmät metallit kiteytyvät t.k.k., p.k.k. tai t.p.h. kidemuodoissa. Pintakeskinen kuutiollinen hila on mm. alumiinilla, kuparilla, nikkelillä, raudalla lämpötila-alueella 910–1390 °C (gamma-rauta), lyijyllä, hopealla, kullalla ja platinalla. Tiivispakkausinen heksagooninen hila on mm. magnesiumilla, sinkillä ja titaanilla. Tilakeskinen kuutiollinen hila on raudalla huoneenlämpötilassa (alfa-rauta), kromilla, molybdeenillä, vanadiinilla ja volframilla.



Kuva 3. Pintakeskeisenkuutiohilan rakennekoppi.



Kuva 4. Heksagonaalisen tiivispakkaushilan rakennekoppi.



Kuva 5. Tilakeskeisen kuutiollisen hilan rakennekoppi.

Tiivispakkauksissa p.k.k. ja t.p.h. kiderakenteissa on atomien väliin jäävän tyhjän tilan osuus 26,1 % kiteen tilavuudesta. Tyhjä tila jakaantuu p.k.k.-rakenteessa niin, että siinä on suurempia yhtenäisiä tyhjiä tiloja, kuin muuten löysemässä t.k.k.-rakenteessa. Tyhjtät tilat muodostavat rakenteeseen **välisijoja**, joihin pienet seosatomit kuten hiili, pii, boori, typpi ja vety voivat sijoittua ja muodostaa ns. **välisijaliuoksia**. Tyhjän tilan osuus on t.k.k.-rakenteissa metalleissa 31,9 % kiteen tilavuudesta. Tyhjä tila jakautuu kuitenkin tasaisemmin niin, että t.k.k.-rakenteessa suurimmat kolot ovat pienempiä kuin p.k.k.-rakenteissa metalleissa. Näihin koloihin ei voi liueta yhtäsuuria atomeja kuin p.k.k.-rakenteissa metalleissa.

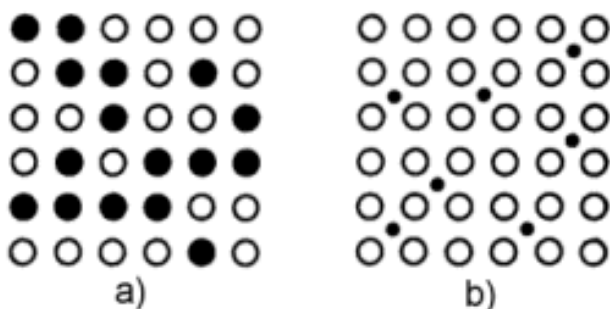
Tyypillistä p.k.k.-rakenteelle on tiivispakkauksisten tasojen suuri määrä, joita on neljä erisuuntaista paria ja 12 tiivispakkauksista suuntaa. Koska metallien muodonmuutos muokkauksessa tapahtuu ensisijaisesti näitä tasoja pitkin, ovat p.k.k.-rakenteiset metallit helposti muovautuvia kylminä (kulta, kupari, alumiini jne.) ja hyviä lämmön- ja sähkönjohteita. Tiivispakkauksisessa heksagoonisessa kiteessä on sitävastoin vain yksi tiivispakkauksinen taso ja 6 tiivispakkauksista suuntaa. Tästä seuraa, että t.p.h.-rakenteiset metallit ovat hauraita ja vaikeasti muokattavia kuten magnesium ja sinkki. Tilakeskisessä kuutiossa (t.k.k.) ei ole tiivispakkauksisia tasoja, mutta tiivispakkauksisia suuntia on 8 kappaletta, joten t.k.k.-rakenteiset metallitkaan, eivät ole yhtä helposti muokattavia kuin p.k.k.-rakenteiset metallit.

Metalliseokset

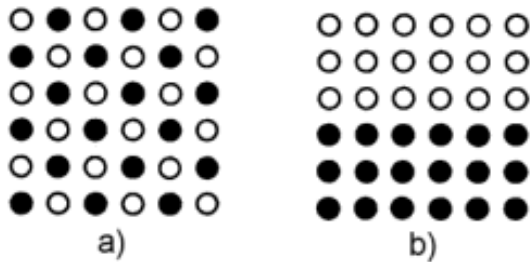
Käyttömatalleja seostetaan yleensä muilla metalleilla. Näiden metalliseosten rakenne on myös kiteistä jähmeässä tilassa. Toisiinsa liittyviä kidelehtoja kutsutaan faaseiksi. **Faasi** voi olla alkuaine, kemiallinen yhdiste, jähmeä liuos tai sula. Seuraavassa tarkastellaan vain kahden alkuaineen ns. **binäärisiä seoksia**. Kun perusmetallin ja seosaineen atomit sekoittuvat toisiinsa niin, että muodostuu täysin homogeeninen seos, syntyy **jähmeä liuos**, joka voi olla joko **korvausliuos** tai **välisijaliuos** kuvan 6 mukaan.

Korvausliuoksessa seosaineen atomit korvaavat osan perusaineen atomeista sen hilassa, muodostamatta metallien välisiä yhdisteitä. Korvausliuoksessa on vain yhtä faasia. Täydellinen liukoisuus on esim. Cu-Ni- ja Ag-Au-seoksilla. Useimmilla muilla seoksilla on liukenevuus rajallista. Korvausliuos voi syntyä vain jos perusmetallin ja seosaineen atomit ovat samankaltaisia ja täyttävät seuraavat ehdot:

- Suuruustekijä ehto: atomien koot eivät saa poiketa toisistaan yli 15 %.
- Hilarakenteiden oltava samanlaisia esim. molemmat p.k.k.
- Metallien on oltava sähkökemiallisesti samankaltaisia.



Kuva 6. Umpimähkäisiä jähmeitä liuoksia: a) korvausliuos, b) välisijaliuos.



Kuva 7. a) Ylihila eli järjestäytynyt jähmeä liuos ja b) faasiseos.

Välisijaliuos syntyy, kun seosaineen atomit sijoittuvat perusaineen hilassa oleviin koloihin. Välisijoihin voi liueta vain pieniä atomeja vähäisessä määrin. Välisijaliuoksia muodostavat mm. vety, hiili, typpi ja boori austeniittisissa p.k.k.-hilaisissa teräksissä. Kun seosaineen atomien lukumäärä kasvaa ja erilaisten atomien välillä on vetovoimaa, pyrkivät ne järjestäytymään vierekkäin kiteelle ominaiseen muotoon. Näin syntyneitä jähmeää liuosta sanotaan **ylihilaksi** tai **järjestyneeksi jähmeäksi liuokseksi**, jossa metalleja liittävät toisiinsa metalliset sidokset, kuva 7. **Faasiseos** syntyy kun perusaineen ja seosaineen atomien välillä vallitsee poistovoima. Kumpikin atomilaji erottuu tällöin omiksi erilaisiksi kiteiksi, joita raerajat erottavat toisistaan. Kun metallit eroavat sähkökemiallisesti toisistaan, niin voi syntyä metallien välinen yhdiste. Jos perusmetalliin on seostettu epämetalli, syntyy kemiallinen yhdiste, jolla ei enää ole metallisia ominaisuuksia.

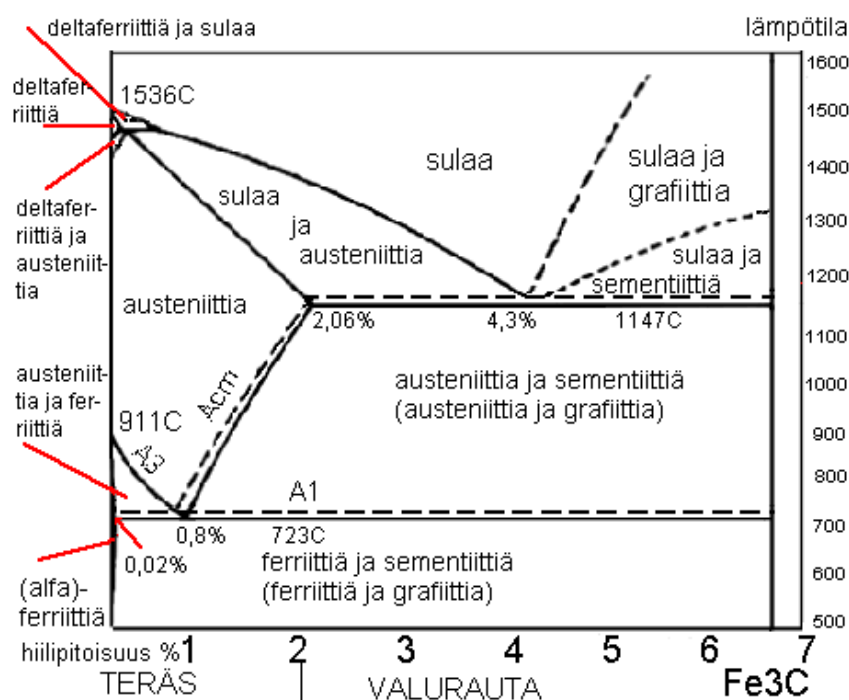
Rauta-hiili-tasapainopiirros

Tasapaino- eli olotilapiirroksella esitetään seoksen olomuoto (kiinteä, sula tai niiden seos) ja siinä esiintyvät faasit (esim. ferriitti, austeniitti, grafiitti jne.) lämpötilan ja koostumuksen mukaan. Piirroksen vaak-akselin (koostumus) ja pystyakselin (lämpötila) mukaan voidaan siis lukea tietyn koostumuksen omaavan seoksen tila eli olomuoto tietyssä lämpötilassa. Piirros osoittaa myös, mistä eri faaseista kukin seos kussakin lämpötilassa koostuu sekä mitkä ovat ko. faasien määrasuhteet ja koostumukset.

Oheisessa kuvassa on esitetty rauta-hiili-tasapainopiirros. Piirroksen on merkitty **stabiili rauta-grafiitti systeemi** (Fe-G) katkoviivoin ja **metastabiili rauta-sementiitti systeemi** (Fe-Fe₃C tai lyhyesti vain Fe-C) yhtenäisillä viivoilla. Ko. piirroksesta voit esimerkiksi lukea hiiliteräksen olomuodon (ja faasin) olevan 0,45 % C hiilipitoisuudella lämpötilassa 950 °C austeniittinen.

On huomattava, että nimensä mukaisesti tasapainopiirros on varsinaisesti tarkoitettu kuvaamaan tilannetta täydellisessä tasapainotilassa eli stabiilissa pysyvässä tilassa siis, kun edellytyksiä ja aikaa tietyn olomuodon saavuttamisen vaatimille muutoksille on ollut riittävästi. Käytännössä metalliseokset kuitenkin saavuttavat edes kutakuinkin täyden tasapainotilan vain poikkeustilanteissa. Toisaalta ohessa esitetty olotilapiirros pitää tarkasti paikkansa vain puhtaalla rauta-hiili-seoksella (Fe-C-seoksella). Termillä metastabiili tarkoitetaan käytännön edellytyksillä saavutettavaa tilaa, joka ei ole pitkällä aikavälillä lopullinen tai täysin vakaa.

Muut seosaineet muuttavat tasapainopiirroksen muotoa paljonkin. Kaikesta huolimatta tasapainopiirros on hyödyllinen työkalu myös metastabiilien rakenteiden ja olotilojen tarkastelussa ja silloinkin, kun seosainepitoisuudet poikkeavat jossain määrin puhtaasta Fe-C-koostumuksesta. Kun muita seosaineita on merkittävästi, voidaan hyödyntää sellaisia tasapainopiirroksia, jotka on erityisesti piirretty koskemaan tilannetta tiettyjen seosaineiden pitoisuuksien läsnäollessa.



Kuva 8. Rauta-hiili- tasapainopiirros.

Rauta-hiili-tasapainopiirroksen tapauksessa on usein esitetty stabiili Fe-G- ja metastabiili Fe-C- (eli Fe-Fe₃C-) systeemi samassa yhteydessä. Tällaista yhdistettyä tasapainopiirrosta voidaan hyödyntää kuvaamaan sekä stabiilin systeemin mukaista tilannetta että metastabiilia tilannetta ja tilannetta, jossa rakenne muodostuu osin stabiilin osin metastabiilin systeemin mukaisesti. Tällöin tasapainopiirroksen faasialueiden rajat poikkeavat hieman toisistaan (vrt. kuvan katkoviivat ja yhtenäiset viivat). Fe-G-systeemi kuvaa varsinkin (grafiittisten) valurautojen tapauksessa merkittävää tilannetta, jossa oleellinen osa hiilestä esiintyy vapaana grafiittina (esim. suomuina tai palloina). Fe-Fe₃C-systeemi taas kuvaa terästen ja valkoisten valurautojen tapauksessa tärkeämpää tilannetta, jossa hiili on pääasiassa liuenneena rautapohjaisiin faaseihin (korkeissa lämpötiloissa lähinnä austeniitin) tai sitoutuneena yhdisteisiin (karbideihin).

Tasapainopiirroksen merkityt rajat esittävät eri olomuotojen ja faasityyppien ja faasiseosalueiden rajoja. Esimerkiksi stabiilin systeemin mukaisessa Fe-C-tasapainopiirroksessa (so. Fe-G- eli rauta-grafiitti-tasapainopiirroksessa) koostumuksen 3,7 % C omaava seos on lämpötilassa 1270 °C sulaa rautaa, mutta jäähdyttyään lämpötilaan 1180 °C se on sulan raudan ja kiinteän austeniitin seosta. Jäähdyttyään lämpötilaan 1100 °C ko. seos on vastaavasti kiinteää austeniitin ja grafiitin seosta. Piirroksen faasiseosalueiden väliset rajat kertovat missä lämpötilassa muutos olomuodosta tai faasista toiseen tapahtuu.

Fe-C-tasapainopiirroksessa esiintyvät faasit ja piirroksen merkittävät piirteet

Puhtaan raudan olotilat löytyvät tasapainopiirroksen vasemmasta reunasta, jossa hiilipitoisuus siis on 0 %. **Puhtaan raudan sulamispiste on 1536 °C.** Raudalla on kolme erilaista kidemuotoa, jotka puhtaalla raudalla esiintyvät eri lämpötila-alueilla. Alfa-rauta (a) eli **ferritti** on stabiili 911 °C:een asti, gammarauta (g) eli **austeniitti** esiintyy lämpötilavälillä 911–1392 °C ja deltaferritti (d) lämpötilavälillä 1392–1536 °C. Alfaferritin eli lyhyesti ferritin kidemuoto on t.k.k. (tilakeskinen kuutiollinen). Austeniitin kidemuoto on p.k.k. (pintakeskinen kuutiollinen) ja deltaferritin kidemuoto on alfa-ferritin tapaan t.k.k.

Täysin ferriittisen rakenteen esiintymisalueet Fe-C-tasapainopiirroksessa ovat varsin kapeita suika-leita piirroksen vasemmassa reunassa, sillä hiilen liukoisuus ferriittiin on erittäin pieni, huoneenlämpötilassa virheettömään hilaan jopa vain noin 10-7 %. Kylmämuokattuun ferriittiseen rautaan, jossa **dislokaatioiheys** on suuri, voi hiiltä liueta kuitenkin 0,01 %. Hiili on ferriitissä liuenneena t.k.k. hilan välisijoihin. **Eutektoidisessa 723 °C:een lämpötilassa** hiilen liukoisuus ferriittiin on suurimmillaan, n. 0,02 %. Ferriitti alkaa muuttua austeniitiksi 723 °C:een yläpuolella. Jos hiiltä on enemmän, sen on esiinnyttävä samanaikaisesti myös muussa faasissa (karbideina, grafiittina tai austeniitissa).

Austeniitissa hiilen liukoisuus on oleellisesti ferriittiä suurempi: Puhtaassa Fe-C-seoksessa austeniitin hiilipitoisuus voi olla suurimmillaan **eutektisessa lämpötilassa (so. 1147 °C)** 2,06 %. Tasapainopiirroksessa pelkän austeniitin alue onkin laaja. Hiili liukenee austeniitin p.k.k.-kiteiden välisijoihin. Austeniitti pystyykin lämpötilaa nostettaessa (so. yli 723 °C) luottamaan itseensä suurrehkon määrän ferriittisen matriisin seassa alemmissa lämpötiloissa olleita hiilivaltaisia faaseja (esim. karbideja ja grafiittia). Vastaavasti, kun korkeampihiilinen austeniitti jäähtyy ja muuttuu ferriitiksi, kaikki austeniitin hiili ei mahdu liukenemaan ferriittiin, vaan tällöin ferriitin oheen syntyy hiilivaltaisia faaseja.

Valuraudoissa hiilipitoisuus on niin korkea, ettei kaikki hiili mahdu liukenemaan austeniittiin edes korotetussa lämpötilassa. Fe-C-Tasapainopiirroksen perustuvan tiukan määritelmän mukaan teräksiksi luutaankin ne rauta-hiili-seokset, joiden hiilipitoisuus on alle 2,06 %, ja valuraudoiksi ne, joiden hiilipitoisuus on yli 2,06 %. Ko. määritelmän mukaan siis teräkset voidaan aina lämpötilaa korottamalla saattaa täysin austeniittiseen tilaan ilman muita hiilivaltaisia faaseja. Vastaavasti valuraudassa on kiinteässä tilassa aina joko karbideja tai grafiittia.

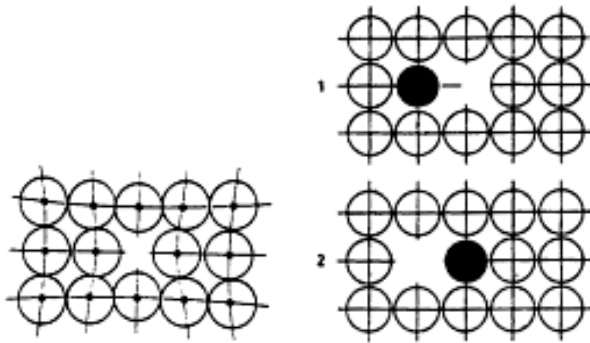
Sementtiitti on raudan ja hiilen välinen yhdiste, **rautakarbidi**. Puhtaan rautakarbidin eli sementtiitin (Fe₃C) hiilipitoisuus on noin 6,7 %. Metastabiilin Fe-C-tasapainopiirroksen oikea reuna onkin siten 6,7 % hiilipitoisuuden kohdalla, jossa rakenne on siis kokonaan sementtiittiä. (Stabiilissa systeemissä oikeaa äärireunaa vastaa toki C=100 %.) Sementtiitti on puhtaiden hiiliterästen kovin ainesosa. Sementtiitti on kuitenkin epästabiili yhdiste. Lämpötilasta ja kokonaishiilipitoisuudesta riippuen sementtiitinkin hiili voi pyrkiä liukenemaan esimerkiksi austeniittiin tai muodostamaan grafiittia. On syytä vielä muistaa, että raudan erilaiset karbidit ja teräksissä ja valuraudoissa esiintyvät muiden aineiden karbidit ovat yleensä monimutkaisia yhdisteitä ja niiden ominaisuudet poikkeavat puhtaasta Fe₃C-sementtiitistä.

Hilaviat

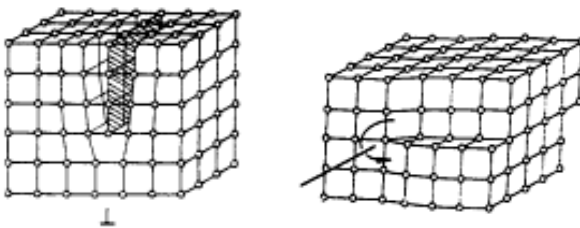
Todelliset metallikiteet eivät ole virheettömiä ja säännöllisiä, vaan niissä esiintyy aina pistemäisiä pinousvikoja, joita voivat olla tyhjä atomipaikat eli **vakanssit** tai vieraan atomin sijoittuminen kiteeseen. Vakanssien lukumäärä kasvaa kylmämuokkauksessa ja lämpötilan noustessa. Vakanssit nopeuttavat metalliseoksissa tapahtuvia faasimuutoksia ja diffuusiota esim. hiilenkatoa tai metallien erilaisissa termisissä pintakäsittelyissä pinnoitusaineiden liukenemista.

Atomitasojen aiheuttamia pinousvikoja sanotaan **dislokaatioiksi**. Ne voivat syntyä ylimääräisen atomitason tunkeutuessa kiteeseen tai atomitason siirtyessä pois paikaltaan. Näitä pinousvikoja kutsutaan **särmädislokaatioiksi**. Toinen dislokaatiotyyppi on **ruuvidislokaatio**. Kiteen kasvu sulasta voi tapahtua ruuvidislokaation välityksellä.

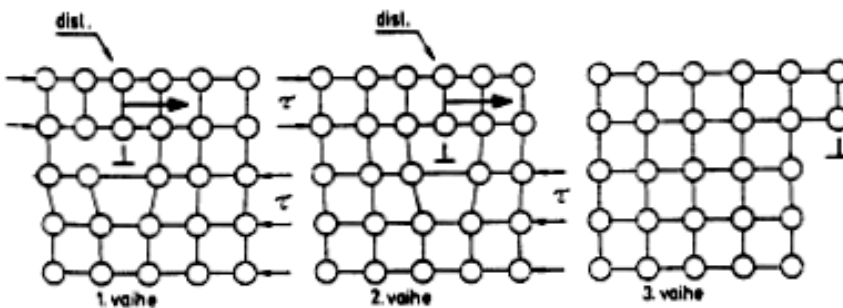
Metallien muodonmuutos muokattaessa tapahtuu dislokaatioiden välityksellä. Tällöin muodonmuutokseen tarvittava voima on huomattavasti pienempi kuin jos muodonmuutos tapahtuisi virheettömässä kiteessä. Monet metallin lujittumiseen tähtäävät toimenpiteet kohdistetaan dislokaatioiden liikkumisen estämiseen. Dislokaatioiden liikkumista voidaan estää hilan jännitystilojen avulla (seostus ja karkaisu), sulkeumien avulla (erkautuskarkaisu) tai raerajojen avulla. Metallin lujuus kasvaa raekoon pienentyessä.



Kuva 9. Vasemmalla: Vakanssi eli tyhjä atomipaikka. Oikealla: Diffuusio vakanssin avulla.



Kuva 10. Vasemmalla: Särmädislokaatio. Oikealla: Ruuvidislokaatio.



Kuva 11. Särmädislokaation liike, jonka aiheuttaa liikutason suuntainen leikkausjännitys.

Fe-C-tasapainopiirroksen koostumusalueet

Tasapainopiirroksen mukaan voidaan päätellä minkälainen rakenne hiiliteräkseen ja valurautaan syntyy eri hiilipitoisuuksilla ja kuinka paljon eri faaseja rakenteessa on (tasapainotilassa). Alla on lueteltu Fe-C-tasapainopiirroksen vaaka-akselin mukaan jaotellut koostumusalueet ja niiden mukaiset rakenteet.

Alieutektoidisten terästen hiilipitoisuus on alle 0,8 %. Jäähdyessään austeniittialueelta **A₃-faasirajan** alapuolelle alieutektoidisen teräksen austeniitti alkaa muuttua ferriitiksi. Ferriitin kiteytyminen alkaa helpoimmin austeniitin raerajoilta. Austeniitin muuttuessa ferriitiksi, ferriitistä poistuva hiili siirtyy austeniittiin, jonka hiilipitoisuus kasvaa lämpötilan laskiessa A₃-faasirajan mukaisesti. **A₁-faasirajalla** ferriitin hiilipitoisuus saavuttaa 0,02 %C ja austeniitin hiilipitoisuus saavuttaa arvon 0,8

% C. Tällöin loppu austeniitti hajautuu eutektoidisen reaktion kautta perliitiksi. Alieutektoidisen teräksen rakenteessa on siten esieutektoidista ferriittiä (lähinnä entisen austeniitin raerajoilla) sekä perliittiä. Perliitin määrä on sitä suurempi, mitä korkeampi teräksen hiilipitoisuus on.

Ylieutektoidisten terästen, joiden hiilipitoisuus on 0,81–2,06 %, jäähtyessä A_{cm} -faasirajan alapuolelle, erkautuu esieutektoidista sementiittiä austeniittikiteiden raerajoille. Austeniitti köyhtyy jäähtymisen edetessä hiilestä A_{cm} -faasirajan mukaisesti ja hiili siirtyy sementiittiin. Eutektoidisessa 723 °C:een lämpötilassa austeniitti muuttuu perliittireaktion välityksellä perliitiksi. Rakenteeseen tulee siten esieutektoidista sementiittiä perliittipohjalle.

Alieutektisilla seoksilla (so. valurautoilla, joiden CE < 4,3) hiilipitoisuus on yleensä 2,06–4,3 % ja nämä seokset luetaan kuuluviksi valurautoihin. Alieutektisten seosten kiteytyminen sulasta kiinteäksi alkaa austeniitin kiteytymisellä jo ennen eutektista lämpötilaa. Lämpötilan laskiessa jähmeään austeniitin osuus kasvaa ja jäljellä oleva loppusula saavuttaa lopulta eutektisessa lämpötilassa (1147 °C) eutektisen koostumuksen. Tällöin loppusula muuttuu austeniitiksi sekä joko grafiitiksi tai karbidiksi (so. ledeburiittiseksi rakenteeksi).

Ylieutektisilla seoksilla (so. valurautoilla) hiilipitoisuus on yli 4,3 %. Grafiittisilla eli harmailla valurautoilla erkautuu silloin stabiilin systeemin mukaisesti ensin grafiittia. Vastaavasti valkoisten valurautojen tapauksessa ylieutektisella koostumuksella erkautuu periaatteessa ensin sementiittiä. (Valkoisia valurautoja ei yleensä valeta ylieutektisina vaan reilusti alieutektisina.)

Eutektinen piste ja valuraudan jähmettyminen

Valurautojen jähmettymisen näkökulmasta Fe-C-tasapainopiirroksen merkittävin kohta on ns. eutektinen piste. **Hiilipitoisuudella 4,3 % (so. eutektinen koostumus) rauta-hiili-seos sulaa matalimmassa lämpötilassa, tietyssä lämpötilassa 1147 °C (so. eutektinen lämpötila)**. Kun muun koostumuksen omaava seos jähmettyy tietyllä lämpötilavälillä, eutektisen koostumuksen omaava seos jähmettyy tietyssä yhdessä lämpötilassa. Tasapainopiirroksessa tämä näkyy sularajan eli Liqidus-ajan jyrkkänä solana eutektisessa pisteessä. Eutektinen koostumus ja täysin eutektinen jähmettyminen on monella tapaa valuteknisesti ja -metallurgisesti edullinen. (Esimerkiksi pallografiittivaluraudat valetaan yleensä lähes eutektisella koostumuksella.)

Jos valuraudassa on hiilen ja raudan ohella mukana muita alkuaineita, niin kuin yleensä myös on (ainakin Si, Mn, P jne.), seoksen eutektisuus arvioidaan hiiliekvivalenttilukuna (CE tai joskus C_{eq}) pii- ja fosforipitoisuudet huomioiden.

$$\text{Hiiliekvivalentti CE} = C \% + 1/3 \times (\text{Si} \% + \text{P} \%)$$

Seos käyttäytyy eutektisen Fe-C-seoksen (4,3 % C) tavoin, kun hiiliekvivalentti $\text{CE} = C \% + 1/3 \times (\text{Si} \% + \text{P} \%) = 4,3$. Vastaavasti seos on alieutektinen, kun $\text{CE} < 4,3$ ja ylieutektinen kun $\text{CE} > 4,3$. Esimerkiksi valurautaa, jossa on 3,5 % C ja 2,4 % Si (0 % P) on eutektinen eli sen $\text{CE}=4,3$.

Kun sula jäähtyy ja jähmettyy eutektisen pisteen kautta, syntyy eutektisessa lämpötilassa kiinteä rakenne, jota kutsutaan **eutektikumiksi**. Rauta-hiili-seoksilla eutektisen reaktion kautta sula jähmettyy käytännössä helpoimmin metastabiilin tasapainosysteemin mukaiseksi austeniitin ja sementiitin muodostamaksi eutektikumiksi, jota sanotaan **ledeburiitiksi**. Tämä rakenne esiintyy mm. valkoisissa valurautoissa. Koska ledeburiitissa on austeniittia kovalla ja hauraalla sementiittipohjalla, on ledeburiitti myös haurasta ja kovaa, eikä sitä esimerkiksi voida muokata. Hitaassa jäähtymisessä ja grafiitin ydintymisedellytysten ollessa hyvät vastaavalla hiilipitoisuudella eutektisessa lämpötilassa 1157 °C syntyy stabiilin tasapainosysteemin mukaisesti austeniittia ja grafiittia. Suomu-, tylppä- ja pallografiittivalurautoja valettaessa pyritään yleensä aina stabiilin systeemin mukaiseen täysin grafiittiseen rakenteeseen.

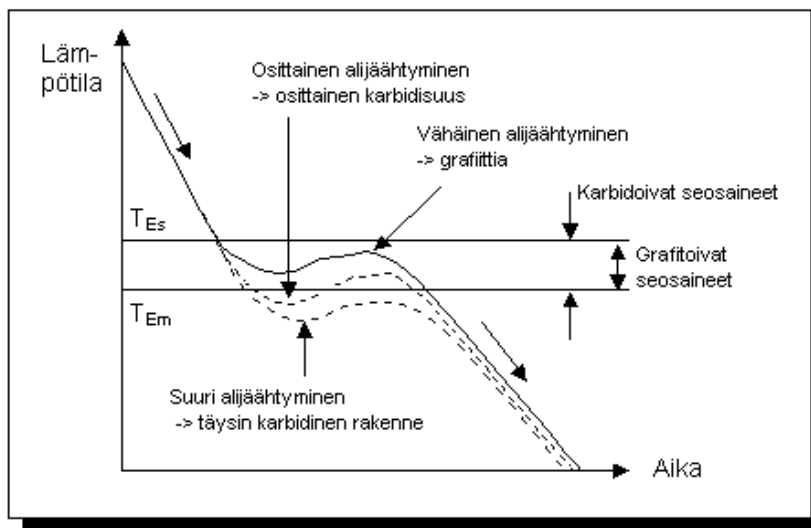
Kun koostumus on alieutektinen (siis $C < 4,3$), muodostuu sulan jäähtyessä ensin austeniittia ja sitten vasta 1147 °C lämpötilan alittuessa muodostuu jäljellä olevasta loppusulasta edellä mainittua eutektikumia. Esimerkiksi suomugrafiittivalurautoja valetaan usein selvästi alieutektisella koostumuksella, jolloin ensin jähmettyy suurikin määrä austeniittia (ilman grafiittia) ja vasta eutektisessä lämpötilassa lopusta sulasta muodostuu austeniitin ja suomumaisen grafiitin seosta. Myös valkoisia valurautoja valetaan voimakkaasti alieutektisina.

Kun koostumus on ylieutektinen (siis $CE > 4,3$), muodostuu stabiilin systeemin tapauksessa ensin grafiittia. Kevyt grafiitti pyrkii nousemaan sulan raudan pinnalle, mikä voi aiheuttaa ns. kuohugrafiittivirheitä. Vasta saavuttaessa eutektiseen lämpötilaan, alkaa loppusulan muutos austeniitiksi ja grafiitiksi. (Valkoisia valurautoja ei yleensä valeta ylieutektisina.)

Grafiittirakenne määräytyy nimenomaan eutektisen reaktion yhteydessä ja grafiittirakenteeseen on kutakuinkin mahdoton enää myöhemmin puuttua. Liian suuri jäähtymisnopeus ja grafiitin heikot kiteytymisedellytykset johtavat grafiitin muodostumisen estymiseen stabiilin systeemin mukaisesti ja sitä kautta osittain tai kokonaan karbidiseen metastabiilin systeemin mukaiseen rakenteeseen. Grafiittisen valuraudan (GJL, GJV, GJS) tapauksessa jähmettymisrakenteeksi halutaan kuitenkin vain grafiittia (suomuja, tylppägrafiittia tai palloja) austeniittimatriisissa. Siispä tällöin on varmistettava, että grafiittia pääsee syntymään. Grafiitin erkautumista eli valuraudan jähmettymistä harmaana voidaan tehostaa jäähtymisnopeutta säätämällä ja edistämällä grafiitin kiteytymistä (so. lisäämällä sulaan grafiitin ydintymistä tehostavia aineita ns. ympäysaineita). Sulan hidaskäyttäminen ja suuri hiilielävalentti ja korkea piipitoisuus edistävät harmaan valuraudan syntyä.

Siinä tapauksessa, että hiili on eutektisen reaktion yhteydessä sitoutunut kokonaan raudan karbideiksi, valurauta on ledeburiittista eli valkoista. Koska grafiittia ei ole alunperin muodostunut, ei jäähtymisen edetessä austeniitista poistuva hiili myöskään muodosta grafiittia vaan karbideja. Grafiitin muodostaminen edellyttää tällöin erillistä korkealämpötilahehkeitusta eli adusointia, minkä avulla voidaan tuottaa ns. adusoitua- eli tempervalurautaa.

Grafiittirakenteen muodostuminen ja jäähtymiskäyrä



Kuva 12. Valuraudan jäähtymiskäyrä eutektisen reaktion kohdalla.

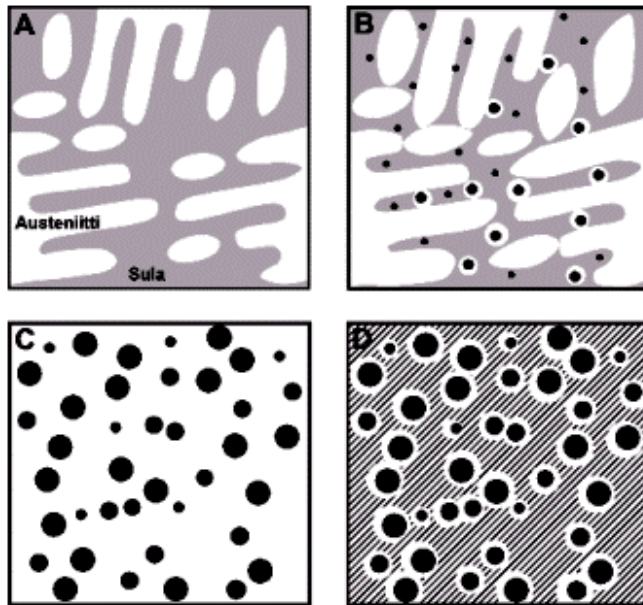
Sula valurauta sisältää runsaasti hiiltä eikä kaikki hiili voi jähmettymisen yhteydessä jäädä valuraudan metalliseen matriisiin. Sula valurauta jähmettyy jähmettymisolosuhteista riippuen siten paitsi austeniitiksi - austeniitin ohella myös joko grafiitiksi tai karbideiksi. Jähmettyminen alkaa yleensä ensin austeniitin kiteytymisellä sulasta (ns. dendriitteinä). Jäähtymisen edetessä, jähmettyneen ns. esieutektisen austeniitin määrän kasvaessa ja raudan saavuttaessa (stabiilin tasapainosysteemin mukaisen) eutektisen lämpötilan jäljellä oleva sula muuttuu eutektisessä reaktiossa grafiitiksi ja austeniitiksi. Grafiitin kiteytyminen sulasta mahdollistuu periaatteessa stabiilin

systemin mukaisessa eutektisessä lämpötilassa (T_{Es}) ennen (so. korkeammassa lämpötilassa) kuin karbidien muodostuminen. Kun eutektinen reaktio ja grafiitin kiteytyminen käynnistyy, vapautuu lämpöä ja valoksen (paikallinen) jäähtyminen pysähtyy tai ainakin hidastuu reaktion ajaksi. Näin valos ei välttämättä saavuta metastabiilin tasapainosysteemin mukaista eutektista lämpötilaa (T_{Em}), jossa karbidien muodostuminen mahdollistuu, ennen kuin kaikki loppusula on jo muuttunut kiinteäksi austeniitti-grafiitti-faasiseokseksi. Tällä tavoin mikrorakenteeseen syntyy jo olemassa olevien austeniittialueiden väliin vain austeniittia ja grafiittia.

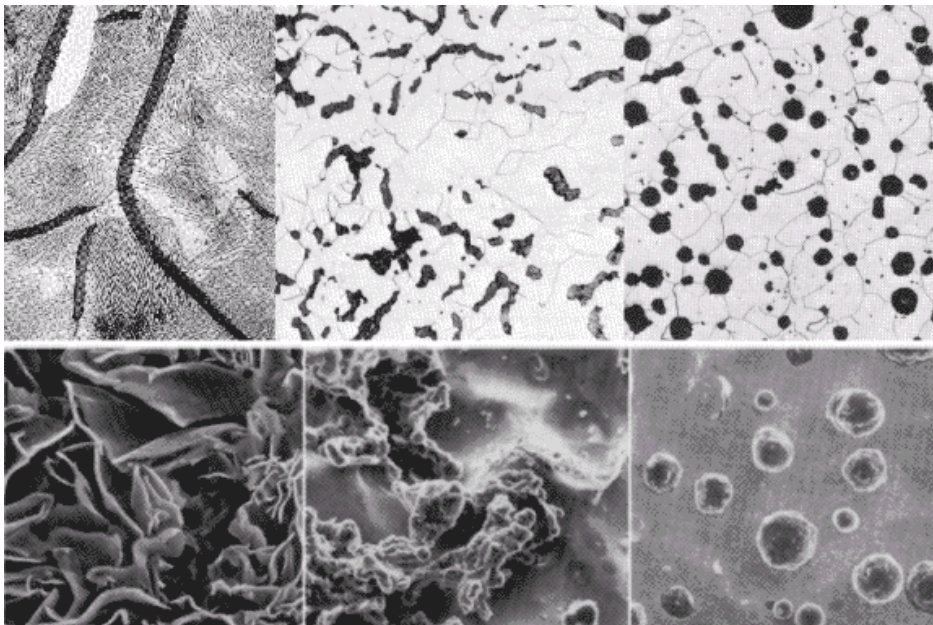
Grafiitin kiteytyminen voi kuitenkin olla estynyt tai ulkoinen jäähtytysvaikutus olla niin suuri, että valos tai sen tietty kohta ehtii alijäähtyä ennen eutektisen reaktion käynnistymistä riittävän suurella voimalla. Alijäähtymisen ansiosta saavutetaan metastabiilin rauta-karbidi-systeemin mukainen karbidien muodostumisen lämpötila (T_{Em}) ennen kuin grafiitin kiteytyminen pääsee käyntiin. Tällöin alkaa raudan karbidien kiteytyminen, mikä tapahtuu kineettisesti helpommin kuin grafiitin kiteytyminen. Tilanteeseen vaikuttavat myös grafitoiva (esim. Ni, Cu) tai karbidoiva (esim. Cr, Mo, V) seostus. Seosaineet suosivat sulassa olevan hiilen kiteytymistä joko grafiitiksi tai sementiitiksi vaikuttamalla grafiitin ja karbidien muodostumisen lämpötiloihin ts. siihen, miten suuri em. reaktiolämpötilojen väli ($T_{Es}-T_{Em}$) on ts. miten suuri alijäähtyminen tarvitaan karbidien syntymiseen.

Nopea jäähtyminen ja heikot grafiitin kiteytymisedellytykset avustavat alijäähtymistä ja edistävät siten karbidisuutta. Käytännön valuissa edellytykset karbidien muodostumiselle helpottuvat suurella jäähtymisnopeudella sekä alhaisella piipitoisuudella ja karbideja suosivalla seostuksella. Täysin karbidista valkoisen valuraudan mikrorakennetta nimitetään ledeburiitiksi. Siinä loppusulasta muodostuva hauras karbidi-austeniitti-rakenne muodostaa yhtenäisen matriisin tätä aiemmin korkeammassa lämpötilassa (esieutektisesti) muodostuneelle austeniitille. Näin ledeburiittinen mikrorakenne on kova ja hauras. Tarkoituksellinen täysin valkoisena jähmettyminen (esim. tempervalun valmistamista varten) saavutetaan, kun sulassa ei ole grafiitin kiteytymisytimiä, piipitoisuus on alhainen, jäähtymisnopeus on suuri ja/tai seostus on karbidoiva. Osittaista karbidisuutta esiintyy usein myös pääosin grafiittisena jähmettyneissä valuissa. Koska jäähtymisnopeus on valun paikalliseen jäähtymiseen vaikuttavista tekijöistä riippuvainen, on alijäähtymisenkin tapahtuminen valukappaleesta ja sen muotoilusta riippuva. Rautavalukappaleessa voi siten olla paikallisia nopeasti jäähtyneitä kohtia, joissa jähmettyminen on tapahtunut osittain tai kokonaan karbidisena, mikä voi osoittautua suureksi ongelmaksi esim. työstettäviksi tarkoitetuissa valuissa.

Hiilen kiteytyminen austeniitista grafiitiksi voidaan varmistaa tehokkaalla ympäryksellä. Ympäryksessä sulaan lisätään vähän ennen valua grafiitin kiteytymisytimiä, minkä tarkoitus on paitsi varmistaa grafiittisuus myös saada aikaan runsas, tasainen ja hienorakenteinen grafiittijakauma. Tällöin stabiilin systeemin mukainen eutektinen reaktio käynnistyy herkästi eikä jäähtymiskäyrä ehdi painua metastabiiliin reaktiolämpötilaan ennen grafiitin kiteytymistä. Ympäryksellä minimoidaan myös tehokkaasti seinämäherkkyttä.



Kuva 13. Alieutektisen (perliittis-ferriittisen) pallografiittivaluraudan mikrorakenteen muodostumisen päävaiheet valun jäähmettymisen ja jäähtymisen yhteydessä: A: Sulan jäähmettyminen alkaa austeniittidendriittien (kuvassa valk.) muodostuksella. B: Austeniitin osuus kasvaa ja jäljellä olevan sulan (harmaa) määrä pienenee, kunnes saavutetaan eutektinen lämpötila, jossa loppusula muuttuu eutektisessa reaktiossa austeniitiksi ja grafiitiksi (musta). Grafiittipallot kasvavat vastaavasti kasvavan austeniittivaipan sisällä. C: Eutektisen reaktion jälkeen rakenne koostuu grafiittipalloista austeniittisessa matriisissa. D: Austeniitti hajaantuu eutektoidisessa reaktiossa, jolloin mm. jäähtymisnopeudesta riippuen voidaan saavuttaa erilaisia matriisin mikrorakenteita, tyypillisesti perliittiä (viivoitettu). Etenkin grafiitin yhteyteen syntyy kuitenkin helposti myös ferriittiä (valk.) (ns. Bull's-Eye-mikrorakenne).



Kuva 14. Suomu-, tylppä- ja pallografiittivaluraudan tyypillisiä grafiittirakenteita (vasemmalta oikealle). Ylärivissä optiset mikroskopiakuvat (kaksidimensioisista) mikrorakennehieistä (joista ensimmäisessä perliittinen suomugrafiittirakenne, muissa ferriittiset rakenteet). Alarivissä pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat syväsyövytetyistä hieistä, joissa näkyy myös grafiitin kolmiulotteinen muoto.

Grafiitti on mekaanisesti heikkoa sekä sisäiseltä rakenteeltaan ja ominaisuuksiltaan suuntautunutta (anisotrooppista). Tämä vaikuttaa monin tavoin valurautojen mekaanisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Grafiitti saattaa esiintymistavastaan riippuen vaikuttaa mm. valuraudan lujuuteen, sitkeyteen, murtumis- ja väsymisominaisuuksiin, lastuttavuuteen, termisiin ominaisuuksiin ja värähtelyjen vaimennuskykyyn sekä tiettyihin kulumisominaisuuksiin. Erityisesti esiintyessään suurina suomuina grafiitti heikentää mekaanisia ominaisuuksia, mikä näkyy sekä lujuudessa että sitkeydessä ja myös alhaisena kimmokertoimena, mutta saa toisaalta aikaan hyvän vaimennuskyvyn, lämmönjohtavuuden ja lastuttavuuden. Grafiittisuuteen ja grafiitin hienojakoisuuteen pyritään vaikuttamaan edellä mainitulla ympäpääskäsittelyllä. Grafiitin muotoon taas vaikutetaan palloutuskäsittelyllä. Käsittelemätön valurauta jähmettyy joko valkoisena (karbidisena) tai karkeana suomugrafiittisena. Palloutuskäsittelyssä sulaan lisätään kuitenkin (esim. Mg- tai Ce-pohjaisia) palloutusaineita, jotka ohjaavat grafiittiytimen kasvutapaa jähmettymisen edetessä. Sopiva palloutusainemäärä yhdessä sopivan valulämpötilan ja riittävän puhtaan sulan kanssa sekä yhdistettynä tehokkaaseen ympäpääkseen tuottaa tasalaatuisen ja hienojakoisen (so. palloutumisasteeltaan ja palloluvultaan [palloja/mm²] korkean) pallografiittirakenteen, minkä avulla saavutetaan valurautoista parhaat mekaaniset ominaisuudet.

Jäähtymiseen liittyvät muutokset eutektisen reaktion jälkeen

Kun eutektiseen muutokseen liittyvä jähmettymisprosessi on käyty läpi ja lämpötila laskee alaspäin 1147 °C:sta, austeniitin hiilipitoisuus pyrkii hiljalleen laskemaan. Saavuttaessa eutektoidiseen lämpötilaan (723 °C) kiinteä faasi eli austeniitti hajautuu 0,8 %:n hiilipitoisuudella eutektoidisen reaktion kautta **eutektoidiksi**, jota sanotaan perliitiksi. Perliitissä on ferriittipohjalla erillisiä sementiittilamelleja. Koska perliitissä on enemmän ferriittiä kuin sementiittiä, on perliitti sementiitin kovuudesta ja hauraudesta huolimatta kuitenkin muovautuvaa ja sitkeää. Perliittinen lamellimainen rakenne syntyy suhteellisen korkeissa lämpötiloissa. Jos teräs jähmettyy austeniittialueelta nopeasti tai teräs sammutetaan muutaman sadan asteen lämpötilaan, syntyy **bainiitiksi** kutsuttua sulkamaista ja lujaa rakennetta. Sammuttamalla teräs alempiin lämpötiloihin, voidaan austeniitin hajautuminen estää ja rakenteeksi tulee hiilellä ylikyllästettyä ferriittiä eli **martensiittia**, joka on lujaa ja kovaa. Hitaassa jäähtymisessä lämpötila-alueella 800-750 °C austeniitti hajaantuu ferriitiksi ja grafiitiksi. Lämpötilan laskiessa edelleen eutektisen reaktion jälkeen austeniitin hiilipitoisuus laskee ja hiiltä siirtyy joko grafiitiksi olemassa oleviin grafiittipartikkeleihin tai (yleensä ei-toivotussa tapauksessa) karbideiksi. Lämpötila-alueella 800-723 °C austeniitti hajaantuu periaatteessa ferriitiksi ja grafiitiksi. Viimeinen osa austeniittia hajautuu tasapainopiiirroksen mukaan viimein eutektoidisessa lämpötilassa (723 °C).

Muutokset (so. austeniitin hajautuminen) edellyttävät kuitenkin aikaa ja hajautumisen lopputulos voi jäähtymisnopeudesta riippuen poiketa paljonkin tasapainopiiirroksen osoittamasta ideaalisesta stabiilista rakenteesta. Niinpä austeniitin hajautumistulos voi olla ferriitin sijasta perliittiä, bainiittia, ausferriittiä tai martensiittia riippuen siitä, kuinka suurella jäähtymisnopeudella ja millaisten seosaineiden vaikutuksessa austeniitin hajautuminen tapahtuu. Nopea jäähtyminen ja suuret seosainepitoisuudet tuottavat yleensä kovempia ja lujempia mutta samalla hauraampia hajautumistuloksia.

Valurautojen ja valuterästen metallurgian erot

Terästen alue

Rauta-hiiliseoksia, joissa on hiiltä alle 2,06 %, kutsutaan teräksiksi. Teräkset ovat kuumana muovattavia austeniittialueelle kuumennettuina. Teräksen kaikki hiili voidaan saattaa jähmeään liuokseen austeniittialueella. Siirryttäessä austeniittialueelta alaspäin tapahtuu hiilen liukoisuudessa muutoksia. Hiilipitoisuuden ollessa alle 0,8 % muuttuu puhdas austeniitti rajan A3:n alapuolella osittain ferriitiksi. Hiilipitoisuuden ollessa 0,8–2,06 % erkane austeniitista sementiittiä rajan Acm:n alapuolella. Lämpötilan 723 °C eli A1:n alapuolella austeniitti ei ole lainkaan pysyvä. Hiilipitoisuuden 0,8 % kohdalla esiintyy eutektista pistettä muistuttava kohta, jota kiinteällä alueella kutsutaan eutektoidiseksi pisteeksi. Eutektoidisella koostumuksella teräksessä esiintyy tämän pisteen alapuolella kidemuoto, jota kutsutaan perliitiksi. Perliitissä on vuorottain ferriitti- ja sementiittilamelletta. Perliitti on ferriitin ansiosta sitkeää, mutta sementiittilamellit antavat sille kovuutta HB 200–400 riippuen siitä, onko perliitti muodostunut hitaasta jäähtymisestä johtuen karkealamelliseksi vai nopean jäähtymisen seurauksena hienolamelliseksi. Perliitti alkaa hajaantua yli 600 °C lämpötilassa ja täysin perliittinen rakenne syntyy nopeassa jäähtymisessä jopa hiilipitoisuudella 0,35 %. Perliittiä ei nykyään esitetä otolapiirroksessa, koska sillä ei ole tarkoin määriteltyä faasialuetta. Aikaisemmin perliitin paikka merkittiin otolapiirroksen pystysuoralla katkoviivalla.

Valurautojen alue

Rauta-hiiliseoksia, joissa on hiiltä yli 2,06 %, kutsutaan valurautoiksi. Valurautojen hiilipitoisuus on niin suuri, ettei niitä saada seostamattomina missään lämpötilassa rakenteeltaan puhtaasti austeniitiksi. Kaavamainen jako teräksiin ja valurautoihin suoritettiin aikaisemmin yleisesti hyväksytyin otolapiirroksen mukaan 1,7 % kohdalta. Vanhan käsityksen mukaan austeniittialue ulottui vain hiilipitoisuuteen 1,7 % saakka. Valurautoja sanotaan harmaiksi tai valkoisiksi sen mukaan, onko hiili erkautuneena kiteiseksi grafiitiksi vai sitoutuneena sementiitiksi. Edellisessä tapauksessa raudan murtopinta on grafiitin johdosta harmaa ja jälkimmäisessä sementiitin ansiosta valkoinen. Kun alieutektinen valurauta jähmettyy, erkane sulasta sularajan ohittamisen jälkeen austeniittikiiteitä. Ylieutektisilla valkoisilla valurautoilla erkane ensin sementiittiä, mutta harmailla grafiittia. Suurilla pii- ja hiilipitoisuuksilla voi syntyä vahtografiittia. Tämä nousee kevyenä sulan valuraudan pinnalle. Valkoiset valuraudat saavuttavat jähmeärajan 1147 °C:ssa, harmaat valuraudat n. 10 °C korkeammalla. Jähmeärajan ohittamisen jälkeen valkoisissa valurautoissa esiintyy austeniittia ja sementiittiä, harmaissa valurautoissa austeniittia ja grafiittia. Austeniitti hajoaa valkoisilla valurautoilla muutosasteessa 723 °C, harmailla valurautoilla muutosalueella n. 800–750 °C. Muutosasteen alapuolella on valkoisen valuraudan rakenteessa perliittiä ja sementiittiä. Eutektista koostumusta vastaavaa rakennetta kutsutaan ledeburiitiksi. Harmaassa valuraudassa on vastaavasti joko ferriittiä ja grafiittia, perliittiä ja grafiittia, tai ferriittiä, perliittiä ja grafiittia. Ensinmainittu rakenne edustaa otolapiirroksessa esitettävää tasapainotilaa. Kun harmaassa valuraudassa hiiltä erkane grafiittina, siirtyy perusmassan rakenne teräksen alueelle. Voidaan sanoa, että harmaa valurauta on kuin terästä, jossa esiintyy grafiittierkaumia.

Valurautojen mikrorakenteet ja niiden määräytyminen valussa

Valurautojen tärkeimmät seosaineet ovat hiili (C) ja pii (Si). Grafiittisissa valurautoissa runsaan hiili- ja piipitoisuuden tarkoitus on saattaa valuraudan koostumus lähelle eutektista koostumusta, mikä alentaa sulatuslämpötilaa, parantaa juoksevuuksia sekä myös käytännössä mahdollistaa valamisen grafiittisena. Täysin eutektinen valurauta jähmettyy sulasta edullisella tavalla yhdessä tietyssä lämpötilassa so. eutektisessa lämpötilassa raudan ja grafiitin (tai rautakarbidiin) seokseksi ilman ns. puuroaluetta.

Valuraudat sisältävät yleensä aina myös mangaania (Mn) ja fosforia (P). Mangaanin avulla sidotaan ylimääräinen rikki sekä voidaan myös lisätä karkenevuutta. Muita seosaineita voidaan hyödyntää mm. jähmettymistapaan vaikuttamiseksi tai metallisen matriisin tyyppin ja ominaisuuksien kontrolloimiseksi esimerkiksi matriisin kovuutta ja karkenevuutta lisäämällä. Puhutaankin karbidoivista tai grafitoivista seosaineista ja toisaalta ferriittiä tai perliittiä suosivista seosaineista. Samoin kuin teräksissä eri seosainein voidaan myös saada aikaan austeniittinen mikrorakenne (esim. korkealla Ni-pitoisuudella), parantaa kuuman- tai tulenkestävyyttä (esim. Si tai Cr) tai korroosionkestävyyttä (Cr) tai helpottaa karkenemistä martensiitiksi tai synnyttää karbideja (esim. Cr, V, Mo).

Alieutektisen raudan jähmettyminen alkaa ensin austeniittina, jonka osuus kasvaa jäähtymisen edetessä, ja vasta saavutettaessa eutektinen lämpötila jäljellä oleva sula muodostaa austeniitin ja grafiitin (tai karbidin) seosta. Ylieutektinen rauta alkaa vastaavasti ensin jähmettyä grafiittina. Parhaat valuominaisuudet saavutetaan yleensä aina eutektisellä koostumuksella.

Hiiliiekvivalenttisarvo, CE, kuvaa valuraudan koostumusta eutektiseen koostumukseen nähden ja on tärkeä parametri juuri valuraudan mikrorakenteen määräytymisen, valettavuuden ja ominaisuuksien ymmärtämisen ja ennakoimisen näkökulmasta. Hiiliiekvivalentin laskennassa otetaan hiilen ohella huomioon myös pii ja fosfori, joilla on hiilen kanssa voimakas ja samansuuntainen vaikutus.

$$CE \% = C \% + 1/3 \times (Si \% + P \%)$$

Hiiliiekvivalentin avulla ilmoitetaan itse asiassa se nimellinen hiilimäärä, joka pelkällä (binäärisellä) Fe-C-seoksella tulisi olla eutektiseen koostumukseen nähden vastaavassa tilassa. Valurauta on eutektista (ts. jähmettyy eutektisesti) kun $CE=4,3$.

Valuraudan ominaisuuksien määräytymiselle tärkeintä on se, minkälaisesta grafiittirakenteesta ja matriisista se koostuu. Grafiittiset valuraudat erotellaan toisistaan ensisijaisesti hiilen esiintymistavan mukaan siksi, että valurautojen mekaaniset ja fysikaaliset ominaisuudet ovat erityisen voimakkaasti grafiitin esiintymistavasta riippuvaisia.

Jos hiili on valetussa rakenteessa (so. kaksiulotteisessa mikrorakenneleikkauksessa tarkastellen) suomumaisina grafiittialueina, puhutaan suomugrafiittivaluraudasta (GJL) (vanhahtavasti harmaaraudasta). Grafiitti voi myös esiintyä pallomaisena pallografiittivaluraudassa (GJS). Tylppägrafiittivaluraudaksi (GJV) kutsutaan valurautaa, jossa grafiitti esiintyy suomumaisina, mutta tavallista suomugrafiittia paksumpina ja pyöreämpimuotoisina suomuina. Mekaanisen kestävyuden kannalta pallografiitti edustaa edullisinta muotoa ja johtaa siten mm. parhaimpiin lujuus-, sitkeys- ja väsymisominaisuuksiin. Tylppägrafiittivalurauta edustaa sekä mikrorakenteellisesti että useimpien ominaisuuksiensa kannalta pallografiittivaluraudan ja mekaanisesti heikoimman ja hauraimman suomugrafiittivaluraudan välimuotoa.

Hiilen esiintymistapa määräytyy valuraudan jähmettymisen yhteydessä, ja siihen voidaan vaikuttaa koostumuksella, jossain määrin valun ja valujärjestelyn suunnittelulla sekä erityisesti sulankäsittelyllä (ympäryksellä ja palloituskäsittelyllä), muttei pääsääntöisesti enää valun jälkeen (poikkeuksena tempervaluraudan adusointi).

2 \ 1	Ei-grafiittia (valk.valur.)	Pallografiitti	Tyypägra- fiitti	Suomugra- fiitti
Martensiitti				Martensiittinen suomugrafiitti- valurauta
Ausferriitti		Ausferriittinen pallografiitti- valurauta, ADI	esim.	SITKEYS
Perliitti				
Ferriitti				Ferriittinen suomugrafiitti- valurauta
Austeniitti		Austeniittinen pallografiitti- valurauta		esim. KOVUUS tai LUJUUS

Kuva 15. Valuraudan grafiittirakenne-matriisi-kaavio. (Kaavioon ei ole otettu mukaan Suomessa varsinkin vähän käytettyjä tempervalurautoja.)

Grafiittisten valurautojen ja erityisesti pallografiittivaluraudan ominaisuudet riippuvat myös metallisen perusmassan eli matriisin tyyppistä ja ominaisuuksista. Matriisin tyyppiin ja kovuuteen voidaan vaikuttaa koostumuksella ja jossain määrin valujärjestelyllä sekä vielä valun jälkeen tehokkaasti myös lämpökäsittelyillä. Standardeissa valurautoja käsitellään ensisijaisesti lujuus- tai kovuusluokitukseen perustuen. Muut mekaaniset ja fysikaaliset ominaisuudet riippuvat kuitenkin mikrorakenteesta siten, ettei pelkkä lujuus- tai kovuusluokitus ole yleensä riittävä optimoitaessa materiaalivalintaa tai -käsittelyjä. Valuraudan määrittelyä onkin hyvin usein välttämätöntä täsmentää vähintäänkin nimeämällä grafiittirakenteen tyyppin ohella myös matriisin tyyppi (ts. ferriittinen, perliittinen, ausferriittinen, martensiittinen, austeniittinen tai edellisten yhdistelmä, esim. ferriittis-perliittinen pallografiittivalurauta jne.).

Käytettävissä olevaa laajaa erilaisten valurautojen valikoimaa sekä valutuotteen suunnittelijan tehtävää materiaalivalinnassa ja ominaisuusyhdistelmien tarkastelussa voidaan helpottaa havainnollistamalla valurautojen eri tyyppisiä kaksikulotteisella matriisikaaviolla, jonka kategorioiden käytetään (1) grafiittirakenteen tyyppiä ja (2) metallisen matriisin tyyppiä. Eri ominaisuuksien riippuvuudet grafiittirakenne-matriisi-yhdistelmistä voidaan yleensä osoittaa havainnollisesti mainitusta kaaviosta. Suunnittelijan tavoittelemat materiaaliominaisuudet ovat kuitenkin usein matriisista ja grafiittirakenteesta monimutkaisesti riippuvia yhdistelmiä, jolloin tarkastelua ja spesifikaatioita on edelleen tarkennettava mikrorakenteellisiin yksityiskohtiin kuten matriisin kovuuteen ja kardiiden läsnäoloon jne.

Valuraudan matriisi

Heti jähmettymisen jälkeen valurauta koostuu grafiitista ja sitä ympäröivästä austeniittisestä matriisista. Austeniittiseen rautaan liukenee suurimmillaan n. 2 % hiiltä. Ferriitti voi kuitenkin liuottaa hyvin vähän hiiltä, korkeintaan vain n. 0,02 % C eutektoidisessa lämpötilassa. Matriisin määräytymisen kannalta oleellista on, millä tavoin korkeassa lämpötilassa oleva runsashiilinen austeniitti muuttuu (eli hajaantuu muiksi faaseiksi tai faasiseoksiksi) jäähtymisen edetessä ohi eutektoidisen transformaation.

Kun lämpötila laskee alle eutektoidisen lämpötilan (723 °C), hajaantuu jäljellä oleva austeniitti muiksi faaseiksi. Jos valukappaleen annetaan jäähtyä hyvin hitaasti hajaantuu austeniitti stabiiliin tasapainosysteemin mukaisesti periaatteessa kokonaan ferriitiksi ja grafiitiksi. Austeniitin hajaantuminen on kuitenkin diffuusion kontrolloima prosessi, joten jäähtymisnopeutta säätämällä voidaan

saavuttaa erilaisia austeniitin hajaantumistuloksia samaan tapaan kuin teräksen lämpökäsittelyssä. Erona teräksen käyttäytymiseen on kuitenkin se, että valuraudassa hiili voi siirtyä myös grafiittiin. Niinpä jäähtymisnopeus ja austeniitin alkuperäinen hiilipitoisuus voivat vaikuttaa austeniitin hetkittäiseen hiilipitoisuuteen ja hajaantumisen tuloksiin moninaisemmin kuin teräksen tapauksessa. Hitaassa jäähtymisessä osa hiilestä ehtii tyypillisesti paeta grafiittiin, mikä saattaa näkyä mm. siten, että matriisissa etenkin grafiitin lähellä esiintyy runsaammin ferriittiä, millä on myös vaikutuksensa mekaanisiin ominaisuuksiin.

Täysin ferriittinen rakenne saavutetaan seostamattomalla valuraudalla vain erittäin hitaalla jäähtymisellä (tai valun jälkeisellä ferritointihekutuksella). Suhteellisen hitaalla jäähtytyksellä saadaan matriisiin tyypillisimmin aikaan ferriittis-perliittisiä rakenteita. (Perliitti on ferriitin ja sementiitin hienojakoinen lamellimainen seos, jota muodostuu riittävän runsashiilisen austeniitin hajaantuessa yli 500 °C:ssa.) Todennäköisimmin perliittiä esiintyy nimenomaan grafiittipartikkelien välisillä alueilla samalla, kun grafiitin lähellä saattaa esiintyä ferriittiä. Täysin perliittinen rakenne voidaan tarvittaessa varmistaa perlitoivalla seostuksella (tai valun jälkeisellä perlitointi- eli normalisointilämpökäsittelyllä).

Nopeammalla jäähtytyksellä ja sopivalla seostuksella voidaan saada aikaan myös bainiittisia matriisin mikrorakenteita. Bainiitti on lämpötilavälillä 550-250 °C syntyvä neulasmaisen ferriitin ja siihen liittyvien hienojakoisten karbidien faasiseos. Jos valos jäähdytetään tarpeeksi nopeasti, ei austeniitti ehdi hajaantua diffuusion avustamalla tavalla ferriitiksi ja/tai sementiitiksi eikä edes bainiitiksi ennen kuin diffuusioprosessit tulevat käytännössä mahdottomiksi. Tällöin hiiliylikyllästeinen hila niinsanotusti leikkautuu ja austeniitti muuttuu martensiitiksi: Valos karkenee.

Seostamalla valurautaan ferriitin muodostumista vaikeuttavia aineita, edistetään perliitin muodostumista. Puhutaan perlitoivista seosaineista (kuten Cu ja Ni). Seostamalla valurautaan diffuusiota hidastavia aineita vaikeutetaan kaikkia diffuusiota tarvitsevia muutosprosesseja (esim. perliitin muodostumista) ja edistetään vähemmän diffuusiosta riippuvia austeniitin hajaantumistapoja, so. bainiittisen rakenteen syntymistä tai täysin diffuusiosta riippumatonta martensiitin muodostusta. Puhutaan karkenevuutta lisäävistä aineista (esim. Cr, V, Mo ja Mn). Karkenevuutta lisäävät aineet ovat tyypillisesti myös karbideja suosivia.

Bainiittinen rakenne on tulosta riittävän nopeasta jatkuvasta jäähtymisestä kuitenkin niin, ettei martensiitin muodostuksen alkulämpötilaa ole ehditty saavuttaa ennen bainiittitransformaation alkua. Bainitointikäsittely voidaan tehdä myös vakiolämpötilassa martensiitin muodostuslämpötilan yläpuolella. Puhutaan isotermisestä bainitointikarkaisusta tai mieluumminkin austemperointikäsittelystä. Tällöin austenitoitu valurauta sammutetaan sopivaan lämpötilaan (yleensä suolakylpyyn välillä 250–450 °C), jossa sitä pidetään muutosprosessin vaatiman ajan ennen jäähdyttämistä huoneenlämpötilaan. Kun valuraudassa on runsaasti hiiltä ja piitä (> 2 % Si), mikä vaikeuttaa karbidien syntymistä, ei bainiitille tyypillistä hienojakoista karbidirakennetta kuitenkaan pääse kehittymään. Tällöin isoterminen lämpökäsittely tuottaa matriisiin bainiittia läheisesti muistuttavan neulasmaisen ausferriittisen mikrorakenteen, jossa karbidittomien ferriittineulasten väliin jää runsaasti runsashiilistä jäännösausteniittia, jossa korkea hiilipitoisuus stabiloi austeniittia. Austemperointikäsittelyn kautta tuotettuja ausferriittisiä valurautoja kutsutaan austemperoiduiksi valurautoiksi (esim. ADI). Niissä lujuuden ja sitkeyden yhdistelmä sekä kulumisominaisuudet ovat tyypillisesti huomattavasti parempia kuin muilla mikrorakenteilla.

Teräksen ja valuraudan rakenneosat

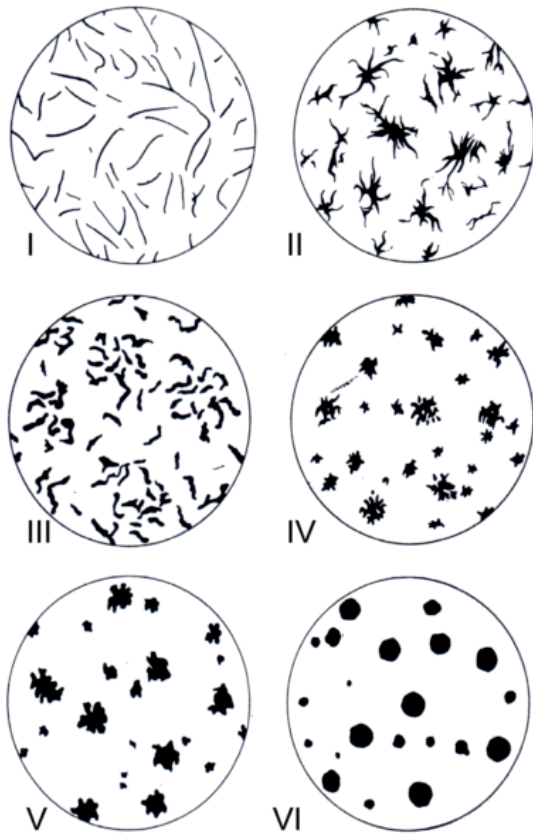
Grafiitti

Harmaana jähmettyvien valurautojen mikrorakenteessa suurin osa hiilestä esiintyy grafiittina. Grafiitin määrä, muoto ja jakauma vaikuttavat voimakkaasti valurautojen ominaisuuksiin. Grafiitin määrä rakenteessa on sitä suurempi mitä suurempi valuraudan hiilipitoisuus on. Grafiitin tiheys on vain noin neljäsosa raudan tiheydestä. Hiilipitoisuuden vaihdellessa välillä 2,9–3,6 % suomugrafiittivaluraudan massasta grafiitin osuus rakenteen tilavuudesta vaihtelee alueella 7-11 %. Grafiitilla ei ole käytännössä lujuutta lainkaan. Harmaiden valurautojen lujuus pienenee grafiitin määrän kasvaessa. Grafiitin määrän ollessa suuri jäävät lujuudesta vastaavat grafiittierkaumien välissä olevat perusmassan kannakset lyhyiksi ja raudan lujuus pienemmäksi kuin grafiitin määrän ollessa pieni. Grafiitti vähentää myös suomugrafiittivaluraudan kovuutta, mutta parantaa vaimennuskykyä. Valettaessa erkautuva grafiitti kompensoi metallin tilavuuden pientymistä ja vähentää siten syöttömetallin tarvetta. Grafitoivat alkuaineet (taulukko) edistävät grafiitin erkautumista ja karbidoivat alkuaineet ehkäisevät sitä.

Taulukko 1. Grafitoivat alkuaineet

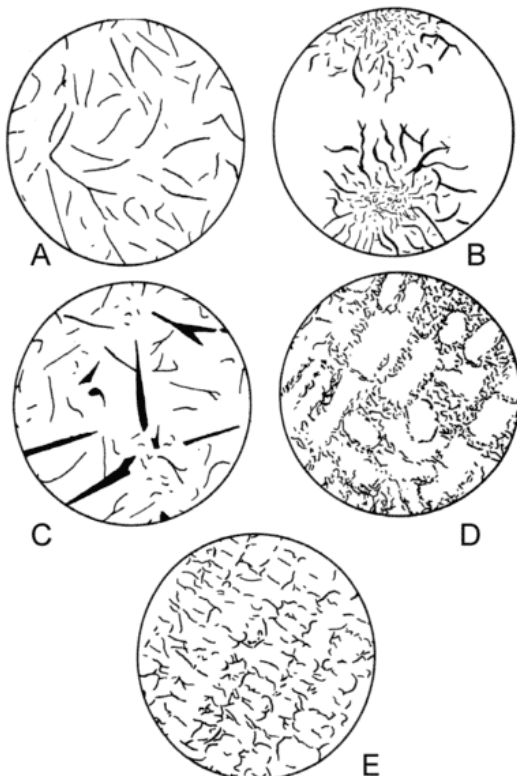
Alkuaine	Grafitointikerroin
Grafitoivat alkuaineet:	
Pii Si ja Fosfori P	+ 1
Alumiini Al	+ 0,50
Titaani Ti	+ 0,40
Nikkeli Ni	+ 0,35
Kupari Cu	+ 0,20
Karbidoivat alkuaineet:	
Mangaani Mn	- 0,25
Molybdeeni Mo	- 0,30
Kromi Cr	- 1,00
Vanadiini V	- 2,50

Standardi EN-ISO 945 määrittelee grafiitin muodon, jakauman ja koon valuraudoissa. Standardi luokittelee grafiitin muodon perusteella ryhmiin I-VI (Kuva 16). Muoto I on suomugrafiittivalurautoille tyypillinen. Muoto III on tylppägrafiittivalurautoissa vallitsevana. Tempervalurautoissa esiintyvä temperhiili muistuttaa muotoja IV ja V. Pallografiittivalurautoissa grafiitin muodon on oltava standardin SFS-EN 1563 mukaan pääosin muotoja V ja VI.



Kuva 16. Grafiitin muodot standardin EN-ISO 945 mukaan.

Standardi EN-ISO 945 jakaa muodossa I erkautuneen grafiitin ryhmittymisen perusteella viiteen tyyppiin (Kuva 17). Tyyppi A on mekaanisten ominaisuuksien kannalta edullisin. Siihen pyritään mm. lisäämällä sulaan rautaan riittävästi kiteytymisytimiä ympärysaineilla.



Tyyppiä B eli ruusukegrafiittia esiintyy joskus ohuissa seinämissä ja valukappaleiden pintaosissa. Sitä syntyy silloin, kun kiteytymisytimiä ei ole riittävästi ja sula **alijäähtyy** ennen kiteytymistä. Tyypin B lujuus on huono. Tyyppiä C esiintyy hitaasti jäähtyvissä paksuseinämisissä ylieutektisissa raudoissa. Ylieutektisissa raudoissa osa erkautuvasta grafiitista voi nousta sulan pintaan valettaessa ja asettua valukappaleiden yläosiin aiheuttaen kuohugrafiittina tunnettuja valuvikoja. Tyypit D ja C muodostuvat alijäähtymisen seurauksena ohuissa nopeasti jäähtyvissä seinämissä, kun kiteytymisytimiä ei ole riittävästi. Ne alentavat hienojakoisuudestaan huolimatta suomugrafiittivaluraudan mekaanisia ominaisuuksia. Standardi EN-ISO 945 määrittelee myös grafiitin koon kahdeksaan luokkaan. Karkeimmassa luokassa 1 grafiittierkaumien koko on yli 1mm. Hienoimmassa luokassa 8 grafiittierkaumien koko on alle 0,015 mm.

Kuva 17. Suomugrafiittivaluraudoissa esiintyvän grafiitin ryhmittyminen standardin EN-ISO 945 mukaan.

Ferriitti

Ferriitti on normaaleissa käyttölämpötiloissa sitkeää ja hyvin muovautuvaa niin kuumana kuin kylmänäkin. Ferriitti on pehmeää ja sen kovuus vaihtelee 60–90 HB raekoon mukaan. Kylmämuokkauksella voidaan ferriitin lujuutta olennaisesti parantaa. Pii ja fosfori lujittavat voimakkaasti ferriittiä liuetessaan ferriitin hilaan. 4 %:n piiseostus nostaa ferriitin kovuutta 80HB:stä yli 200HB:n. Pehmeänä ja sitkeänä metallina ferriitti on vaikeasti koneistettavaa, koska koneistuslastut muodostuvat pitkiksi. Lastun irtoamista edeltää suuri **plastinen muodonmuutos**, mikä kuumentaa työkalua. Terään tarttuvat lastut **muokkauslujittuvat** ja koneistavat pinnan epätasaiseksi. Pieni määrä perliittiä rakenteessa edistää lastun katkeamista ja parantaa koneistetun pinnan laatua. Ferriitissä on korostunut **myötöraja**, mikä helpottaa ferriittisten terästen käyttöä konstruktiivisiin tarkoituksiin. Alhaisissa lämpötiloissa ferriitissä, kuten muissakin t.k.k.-hilaisissa metalleissa esiintyy taipumus **lohkohaurauteen**. Lohkohaurautta lisäävät konstruktioissa olevat terävät lovet ja poikkileikkauksen suuret muutokset sekä toistuvat iskumaiset rasitukset tai vetojännityksen alaiset kuormitusvaihtelut. Lohkohaurausmurtuma etenee ilman plastista muodonmuutosta metallirakaiden läpi. Ferriitin erityispiirteenä on sen magneettisuus.

Austeniitti

Hiiliteräksillä ja valuraudoilla austeniitti on stabiilia 723 °C:n yläpuolella, joka jäähtyessä alempiin lämpötiloihin muuttuu ferriitiksi ja sementiitiksi/grafiitiksi. Austeniitti saadaan pysyväksi huoneenlämpötilassa seostamalla siihen austeniittia stabiloivia aineita, kuten C, N, Mn, Ni, Cu ja Co. Nämä stabiloivat metallit ovat yleensä p.k.k.-hilaisia kuten austeniittikin. Austeniitti on sitkeää, pehmeää ja helposti muovautuvaa tavallisissa käyttölämpötiloissa. 1,5 %:n hiilipitoisuudella ja nopealla jäähdytyksellä austeniitti saadaan stabiiliksi huoneenlämpötilassa ja sen kovuus nousemaan noin 150HB:iin. Monet austeniittiset teräkset ovat muokkauslujittuvia, kuten runsaasti mangaanilla seostetut laadut, jotka kylmämuokkauksella karkenevat martensiittisiksi. Austeniittiset teräkset ovat hyvin hitsattavia ja valettavia, koska niissä ei lämpötilan laskiessa tapahdu faasimuutoksia. Austeniitilla ei ole myötörajaa kuten ferriitillä. Austeniitti ei ole taipuvainen lohkomurtumaan.

Sementiitti

Sementiitti on rautakarbidi, jonka kaava on Fe₃C ja se sisältää 6,68 % hiiltä. Sementiitin kiderakenne on monimutkainen rombinen, hiiliatomien sijaitessa rauta-atomien muodostaman yksikkökopin välisijoissa. Sementiitti on haurasta ja se on valurautojen sekä terästen kovin rakenneosa, jonka kovuus on noin 820HB. Sementiitti on epästabiilia, joka yli 1300 °C:n lämpötiloissa hajoaa grafiitiksi ja austeniitiksi.

Perliitti

Lämpötilan laskiessa A1:n alapuolelle, syntyy austeniitin hajautuessa - 0,8 %:n hiilipitoisuudella eutektoidisen reaktion kautta - perliitiksi kutsuttua rakennetta. Valuraudoissa oleva pii siirtää perliittieutektoidin koostumusta pienempiin hiilipitoisuuksiin päin. Siten valuraudat, joissa kemiallisesti sidotun hiilen määrä on vain 0,5–0,7 %, ovat jo yleisesti täysin perliittisiä. Rakenne saadaan täysin perliittiseksi myös pienemmillä hiilipitoisuuksilla sammuttamalla teräs austeniittialueelta 550 °C-650 °C:een suola- tai metallikylpyyn. Perliitti muodostuu vuorottaisista ferriitti- ja sementiittilamelleista. Korkeimmissa lämpötiloissa syntyneen karkealamellisen perliitin kovuus on noin 200HB ja alemmissa lämpötiloissa tai nopean jäähtymisen kautta syntyneen perliitin kovuus on noin 400HB. Koska perliitissä on ferriittiä 7,5 kertaa enemmän kuin sementiittiä, on se ominaisuuksiltaan lähempänä ferriittiä ja siten myös muokattavaa ja verraten sitkeää. Perliittinen rakenne on helpommin koneistettavaa kuin puhdas ferriittinen rakenne.

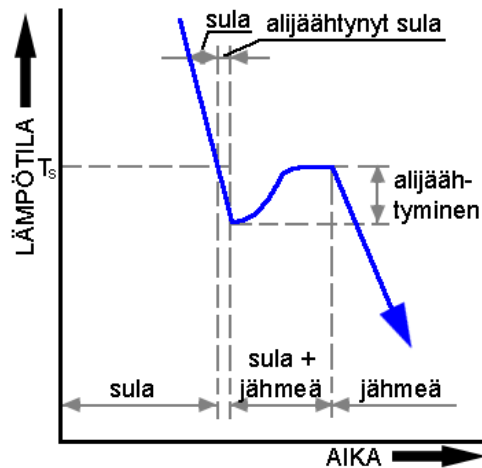
Ledeburiitti

Ledeburiitiksi kutsutaan eutektisen reaktion kautta syntynyttä rakennetta, eutektikumia, jossa on sementiittiä ja perliittiä, sementiitin määrän ollessa 1,5 kertainen perliittiin nähden. Ledeburiitin

syntyä edistävät nopea jäähtyminen ja grafiitin erkautumisen estyminen esim. puutteellisella ympäyksellä. Ledeburiitti on haurasta ja kovaa - sen kovuus on lähes 800HB.

Teräksiin ja valurautoihin voidaan lämpökäsittelyjen ja sopivan seostuksen avulla saada syntymään myös muita rakenteita, kuten **bainiittia** ja **martensiittia**.

Metallin jähmettyminen



Kuva 18. Puhtaan metallin jäähtymiskäyrä homogeenisessa ytimenmuodostuksessa. T_s sulamislämpötila.

Homogeeninen ytimenmuodostus

Sulan metallin jähmettyminen tapahtuu ytimien muodostumisen ja niiden kasvamisen avulla. Ihannetapauksessa tulisi sulan metallin jähmettyä heti, kun se jäähtyessään saavuttaa sulamislämpötilan. Näin ei kuitenkaan tapahdu, vaan jähmettyminen alkaa sulassa siellä, missä paikallisesti muodostuu hilan pientä osaa vastaava atomiryhmittymä, **ydin**. Jähmeän hiukkasen syntyessä muodostuu samalla sula-jähmeä rajapinta, jolla on tietty energia. Pintaenergia lisää ytimen kokonaisenergiaa, jolloin ylitetään T_s lämpötilan tasapainotilaa vastaava energia. Seurauksena on ytimen hajoaminen, se ei ole tässä lämpötilassa pysyvä. Vasta kun syntyvän jähmeän hiukkasen vapaa energia on pienempi kuin vastaavan sulan osan vapaa energia, on jähmeän aineen ydin pysyvä ja voi alkaa kasvunsa. Tähän pääseminen edellyttää sulan jäähtymistä huomattavasti nimellisen sulamislämpötilan alapuolella.

Ytimen suuruuden ja sulan **alijäähtymisen** välillä on tietty riippuvuus. Pienen ytimen pinta-ala on suuri sen tilavuuteen verrattuna. Mitä suuremmaksi pallo kasvaa sitä suuremmaksi tulee tilavuuden lukuarvo pinta-alaan verrattuna. Vastaavasti pintaenergia on pienissä ytimissä oleellinen osa kokonaisenergiasta, mutta suurissa ytimissä sen merkitys vähenee nopeasti. Lämpötilan laskiessa ytimen kemiallinen energia, joka on suhteessa tilavuuteen, vähenee ja ytimen muodostuminen helpottuu. Mitä voimakkaampi alijäähtyminen on, sitä paremmat ovat mahdollisuudet ytimien syntyyn.

Edellä kuvatut piirteet ovat ominaisia homogeeniselle ytimenmuodostukselle, jossa ytimiä syntyy umpimähkäisesti ja tasaisesti kaikkialle sulaan metalliin. Laboratorio-oloissa on puhtaita metalleja voitu jäähdyttää satoja asteita sulamislämpötilan alapuolelle ennen ytimenmuodostuksen alkamista.

Heterogeeninen ytimenmuodostus

Käytännössä alijäähtymisen tarve on huomattavasti vähäisempi kuin teoria edellyttäisi. Syynä on se, ettei ytimenmuodostus ole täysin umpimähkäistä, vaan ytimiä syntyy sulassa sellaisiin kohtiin, joissa niiden muodostuminen syystä tai toisesta aiheuttaa vain vähäisen lisäenergian tarpeen. Tällöin on kyseessä heterogeeninen ytimenmuodostus, joka tapahtuu muotin seinämiä, sulassa olevia kiinteitä hiukkasia tms. vasten. Syntyvän uuden pinnan määrä jää näissä tapauksissa pieneksi eikä sitä kaikissa tapauksissa muodostu lainkaan. Heterogeenista ytimenmuodostusta voidaan edistää lisäämällä sulaan metalliin sopivia ymppäysaineita, pieniä kiinteitä hiukkasia. Näin voidaan vaikuttaa myös jähmettymisen tuloksena syntyvään rakenteeseen.

Plastinen deformaatio

Kun kiteeseen vaikuttaa ulkoinen voima, tapahtuu siinä **muodonmuutos eli deformaatio**. Kun muodonmuutos on puhtaasti **elastinen eli palautuva**, häviää se niin pian kuin sen aiheuttanut voima poistuu. Kun materiaalia kuormitetaan yli **elastisen eli palautuvan** muodonmuutoksen rajan, alkaa tapahtua plastista eli pysyvää muodonmuutosta, joka ei peruudu voiman poistuessa. Muodonmuutos tapahtuu useimmiten dislokaatioiden välityksellä. Yksi dislokaatio aiheuttaa yhden atomivälän suuruisen muodonmuutoksen, joten plastisessa muodonmuutoksessa liikkuu suuri määrä dislokaatioita.

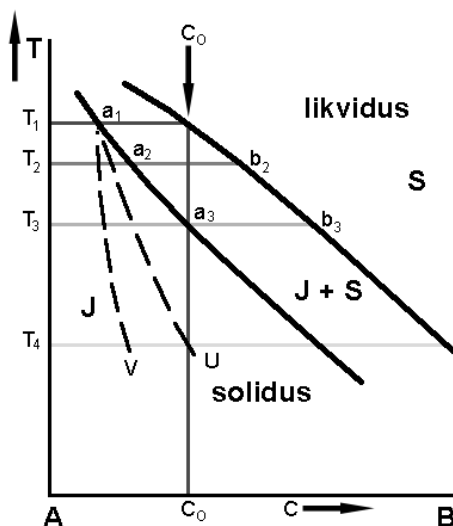
Kylmämuokkaus lisää dislokaatioitiheyttä muodostaen ns. dislokaatiometsää ja dislokaatiosolmuja, jotka estävät niiden liikkeen ja lujittavat metallia.

Muokkauslujittuminen

Plastisen muodonmuutoksen tapahtuessa muuttuvat useimmat metallin ominaisuuksista. Ennen kaikkea siinä havaitaan lujittumista, ns. muokkauslujittumista ja muodonmuutoskyvyn heikkene- mistä. Koska metallien plastinen muokkautuminen on seurausta useiden dislokaatioiden liikkumisesta, metallien lujittaminen perustuu dislokaatioiden liikkeen vaikeuttamiseen. Kylmämuokkauksella lähes kaikki metallit muokkauslujittuvat. Dislokaatioitiheys kasvaa muokkauksen seurauksena, jolloin dislokaatioiden liike estyy muiden dislokaatioiden ollessa liian lähellä.

Valikoiva jähmettyminen ja vipusääntö

Tasapainopiirroksat on laadittu metalliseosten hyvin hitaalla jäähtymisellä. Käytännössä metalliseokset jäähtyvät nopeammin, jonka seurauksena jähmettyneiden kiteiden koostumus poikkeaa tasapainopiirroksen mukaisesta homogeenisesta koostumuksesta. Sulasta viimeksi jähmettyvät metallikiteet ja jäännössula rikastuvat seosaineesta. Tämän ns. **makrosuotautumisen** seurauksena valukappaleiden keskusta rikastuu enemmän seosaineita kuin nopeammin jäähtyviin pintaosiin. Seuraavan kaavamaisen kuvan avulla tarkastellaan valikoivaa jähmettymistä, joka johtaa analyysieroihin itse jähmettyvien kiteiden sisällä eli ns. **mikrosuotautumiseen**.



Kuva 19. Jähmettymisen valikoiva mekanismi ja vipusääntö.

Jähmettymisen valikoiva mekanismi ja vipusääntö.

Kuvaan on merkitty A ja B atomien muodostaman seoksen **likvidus(=sularaja)- ja solidus(=jähmeäraja)**käyrät. Vaaka-akselilla on B atomien pitoisuutta merkitty C-kirjaimella ja pystyakselilla lämpötiloja T-kirjaimella. Metallisulan, jonka B-pitoisuus on C_0 , jähmettyminen alkaa lämpötilassa T_1 , jossa sulan B-pitoisuus on b_1 , joka saadaan likviduskäyrältä ja ensin jähmettyvien kiteiden B-pitoisuus on a_1 , joka saadaan vastaavasti soliduskäyrältä. Kun metalliseos on jäähtynyt lämpötilaan T_2 , on sulan B-pitoisuus b_2 ja sen kanssa tasapainossa olevan kiinteän faasin B-pitoisuus a_2 . Vipusäännön mukaan on rakenteessa sulaa ja kiinteää faasia suhteessa $(C_0 - a_2)/(b_2 - C_0)$. Tätä faasien määrien suhteen laskutapaa voidaan käyttää yleisesti tasapainopiirroksissa, kun jähmettyminen tapahtuu 2-faasialueella. Rauta-hiili-tasapainopiirroksista voidaan eutektoidisen pisteen kautta syntyvän ferriitin (F) ja sementiitin (S) määrien suhteeksi laskea $F/S = (6,68 - 0,8)/(0,8 - 0,02) = 7,5$. Perliitti on siten verraten sitkeää, koska siinä on ferriittiä 7,5 kertaa enemmän kuin sementtiä. Vastaavasti voidaan laskea eutektisen pisteen kautta syntyvässä ledeburiitissa sementiitin ja ferriitin suhteeksi $S/F = (4,30 - 0,02)/(6,68 - 4,30) = 1,8$. Ledeburiitti on kovaa ja haurasta, koska siinä on 1,8 kertaa enemmän sementtiä kuin ferriittiä.

Jähmettymisen kuluessa sulan koostumus seuraa likvidusta. Jähmettyvien kiteiden koostumus ei sensijaan seuraa käytännössä solidusta, koska jähmeässä tilassa atomien diffuusio on hidasta. Jähmettyvän kiteen edeltä pitäisi B atomeja siirtyä kiteen sisustaan päin, jotta kiinteä faasi seuraisi solidusta. Kiteen sisustan B atomien pitoisuus jää siten solidusta pienemmäksi ja noudattaa käyrää $a_1 - V$. Kiteen keskimääräinen B-pitoisuus seuraa käyrää $a_1 - U$ ja jähmettyminen päättyy, kun lämpötila on laskenut T_4 :än. Kiteisiin syntyy näin konsentraatioeroja, joita kutsutaan mikrosuotauksiksi. Koska B atomien pitoisuus jää kiteiden sisällä pienemmäksi, rikastuvat B atomit kiteiden raerajoille. **Suotautuminen** on sitä voimakkaampaa, mitä leveämpi on puuroalue ja mitä suurempi on jäähtymisnopeus. Valuraudoissa ja teräksissä haitallisten aineiden suotautuminen raerajoille voi aiheuttaa kylmä- tai kuumahaurautta sekä ruostumattomissa teräksissä korroosionkeston heikkenemistä.

Metallin jähmettyminen

Metallin jähmettyminen riippuu monista tekijöistä. Myös jähmettymistuloksena syntynyt kiderakenne voi vaihdella huomattavasti. Jähmettymismorfologialla tarkoitetaan kiteiden muotoutumista eri olosuhteissa eri metalleilla ja metalliseoksilla.

Kasvava kide voi ydintyä muotin seinämään tai sulan sisällä. Kiteen kasvu tapahtuu joko tiiviinä tai haaroittuneena eli dendriittisenä. Valumetallien jähmettymistyyppi riippuu metallin koostumuksesta, lämmönpoistumisolosuhteista sekä kiteytymisytimien määrästä ja jakaumasta. Samassa valukappaleessa voi esiintyä useampiakin jähmettymistyyppiä, koska kappaleen eri osissa olosuhteet ovat erilaiset. Käytännön jähmettymistyyppit voidaan ryhmitellä viiteen luokkaan:

Tasapintainen jähmettyminen

Puhtaiden metallien, eutektisten seosten tai seosten, joilla on kapea puuroalue jähmettyminen hiekkamuotissa tai metallikokillissa alkaa määrätyn alijäähtymisen* jälkeen kiteytymisellä muotin seinämiin. Seinämien läheisyyteen, jossa myös alijäähtymisen on suurinta muodostuu pieniä tasa-akselisia kiteitä. Ne kiteistä, joiden kasvusuunta on edullisin jatkavat kasvuaan muotin keskustaa kohti kuvan 20 (a) mukaisesti. Kiteiden kasvaessa on muotin jatkuvasti johdettava kiteytymisessä vapautuvaa lämpöä ympäristöön. Kiteet kasvavat tasaisena rintamana, jos muotin lämmönpoistokyky on kasvusuunnassa yhtäsuuri. Jähmettyneessä rakenteessa on keskustaan asti ulottuvia pylväskiteitä.

Karheapintainen (havumainen eli dendriittinen) jähmettyminen

Kun puhtaan metallin alijäähtymisen on suuri ja metalliseoksen puuroalue on pienehkö, kiteytyminen tapahtuu dendriitteinä kuvan 20 (b) mukaisesti. Dendriitit ovat ulkonäöltään kuusimaisia.

Koska dendriittien haarat voivat estää sulan virtauksen jähmettyvälle ja kutistuvalla alueella, voi valukappaleeseen syntyä pieniä imuhuokosia.

Seinimäinen (verkkomainen) jähmettyminen

Voimakkaasti haaroittuneet, muotin seinämään ydintyneet dendriitit tunkeutuvat läpi sulan muodostaen verkkomaisen rakenteen (Kuva 21 (b)). Muodostuneen verkon välit ovat täynnä sulaa, joten rakenne muistuttaa märkää pesusientä. Jähmettymisen edistyessä tulevat dendriittien haarat paksummiksi, ja jähmettyminen päättyy sulan loputtua niiden välistä.

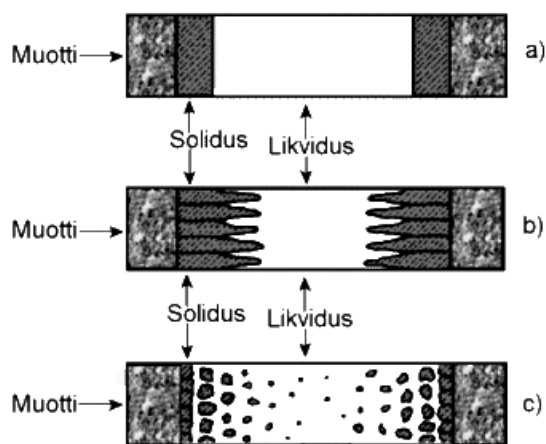
Puuromainen jähmettyminen

Metalliseokset, joilla on laaja puuroalue jähmettyvät puhtaista metalleista poiketen niin, että kiteytysytimiä muodostuu myös muotin keskusta, kuten kuvassa 20 (c) on esitetty. Rakenne on kauttaaltaan hienorakeisempaa, eikä pylväskiteitä esiinny. Parhaat mekaaniset ominaisuudet saavutetaan hienojakoisella tasa-aksiaalisella rakenteella.

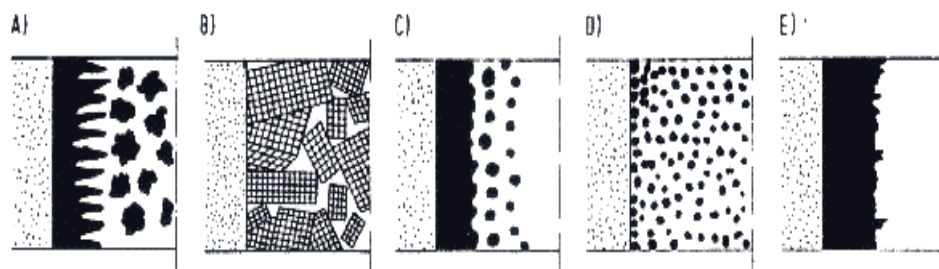
Keinotekoisesti kiteytysytimiä voidaan tehdä ympäpäämällä eli seostamalla valurautaan esim. ferropiitä. Ympäpääksen seurauksena valuraudan alijäähtyminen estyy ja rauta saadaan jähmettymään harmaana ja pienikiteisenä.

Kuorettava jähmettyminen

Tiiviinä tai dendriittisenä muodostuneet kiteet kasvavat aluksi myös erillään toisistaan (Kuva 21 (c)). Muotin seinämän jäädyttävä vaikutus johtaa kuitenkin kiteiden nopeampaan kasvuun seinämän lähistöllä. Tällöin siihen muodostuu eräänlainen kuori, jolla on tietty jäykkyys, ei kuitenkaan tasapintaiseen tai karheapintaiseen verrattavaa.



Kuva 20. Erilaisia kiteytymistapoja. a) tasapintainen, puhtaat metallit ja eutektiset seokset, b) havumainen eli dendriittinen, kohtalaisella puuroalueella jähmettyvät seokset, c) puuromainen, pitkällä puuroalueella jähmettyvät seokset.



Kuva 21. Rautametallien jähmettymismorfologiat. a) valuteräs, b) valuraudan primäärijähmettyminen, c) suomugrafiittivaluraudan eutektinen jähmettyminen, d) pallografiittivaluraudan eutektinen jähmettyminen, e) valkoisen valuraudan eutektinen jähmettyminen.

Pelkistetysti voidaan sanoa, että: rauta-hiili -seoksille, jotka valetaan normaalisti hiekkamuottiin, pätee seuraavat morfologiat:

- Teräsvalun ulkokerros jähmettyy karheapintaisena ja sisusta puuromaisena.
- Valurauodoilla (temperrauta, somu- ja pallografiittivalurauta, valkoinen valurauta) jähmettyminen alkaa austeniitin sienimäisenä kiteytymisenä. Seinämäinen luonne korostuu alieutektisuuden lisääntyessä. Austeniittikiteiden primäärikiteytymistä seuraa valurauodoilla eutektinen jähmettyminen, jossa eri rautalaaduilla on eroja: valkoisena jähmettyvät valuraudat jähmettyvät karheapintaisina, suomugrafiittivalurauta jähmettyy kuorettavasti ja pallografiittivalurauta puuromaisena.

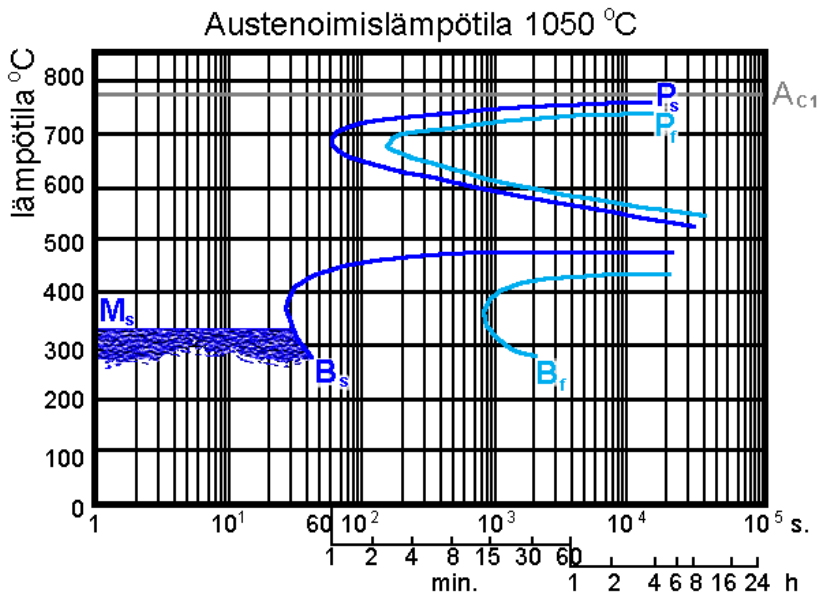
S-käyrät

Tasapainopiirrosten avulla voidaan arvioida mitä faaseja teräkseen ja valurautaan syntyy hitaan jäähtymisen seurauksena. Tasapainopiirroksista voidaan myös vipusäännön avulla laskea faasien määrät. Lakimääräinen alijäähtyminen siirtää jähmeärajaa (solidusta) alempiin lämpötiloihin ja muuttaa syntyvien faasien koostumusta tasapainopiirroksista poikkeaviksi. Käytännön lämpökäsittelyissä jäähtymisnopeudet ovat niin suuria, ettei kiinteässä tilassa metalliatomien hitaan diffuusion vuoksi tasapainopiirroksien mukaisia rakenteita synny. Terästen lämpökäsittelyissä austeniitin hajautumisen kautta syntyviä rakenteita voidaan parhaiten tarkastella S-käyrien avulla. S-käyrät voidaan laatia, joko **isotermisen jäähtymisen** tai **jatkuvan jäähtymisen** periaatteella. Isotermiset S-käyrät laaditaan sammuttamalla pieniä koekappaleita austeniittialueelta tutkittavassa lämpötilassa pidettävään suolakylpyyn, missä niitä pidetään eri pitkiä aikoja. Kylvystä koekappaleet sammuteetaan veteen, jolloin se osa austeniitista, joka ei ole ehtinyt hajaantua muuttuu martensiitiksi. Mikroskooppitarkastelulla saadaan esille eri lämpötiloissa syntyvien rakenteiden määrä. S-käyriin merkitään kunkin rakenteen alkamislämpötila ajan funktiona alaindeksillä s (start), kun 1 % rakennetta on syntynyt ja päättymisaika, kun 99 % rakennetta on syntynyt alaindeksillä f (finish). Esimerkki isotermisestä S-käyrästä on seuraavassa kuvassa. Kuvan mukaan on perliittireaktio vähän A₁:n alapuolella hyvin hidaskäyriä, koska reaktiota ajava voima eli lämpötilaero on pieni. Nopeimmin austeniitti hajautuu perliitiksi tällä teräksellä noin 700 °C:n lämpötilassa. Lämpötilan laskiessa reaktion kineettiset edellytykset heikkenevät ja reaktio hidastuu jälleen, vaikka lämpötilaero kasvaa.

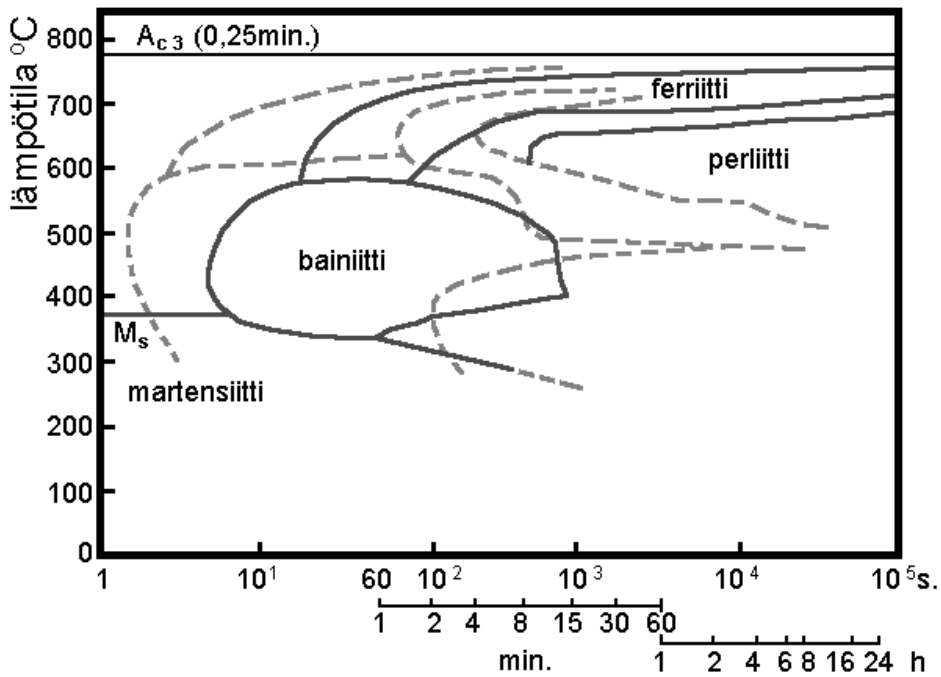
S-käyriin syntyy näin perliittinenä nimellä tunnettu muoto. Perliittimuutoksen alapuolella syntyy bainiittia, nopeimmin 350 °C:n lämpötilassa. Bainiitin ominaisuudet ja rakenne ovat perliitin ja martensiitin välillä. Korkeimmissa lämpötiloissa syntyvää bainiittia kutsutaan yläbainiitiksi ja se on rakenteeltaan sulkamaista, jossa sementiitti ei esiinny lamelleina kuten perliitissä. Alemmissa lämpötiloissa syntyvä alabainiitti on rakenteeltaan neulasmaista, muistuttaen martensiittia. Tämä bainiitti on erittäin lujaa ja sillä on myös kohtalaiset sitkeysominaisuudet. Bainiitista somu- tai pallografiittivalurautaa valmistetaan sopivalla seostuksella, jonka vaikutuksesta bainiittinen rakenne syntyy valukappaleen jäähtyessä muotissa. Kuvaan on merkitty martensiittimuutoksen alkamislämpötila, M_s 300 °C. Yleensä S-käyriin merkitään myös martensiittimuutoksen päättymislämpötila M_f.

Jatkuvan jäähtymisen S-käyrät (=CCT-käyrät) laaditaan eri jäähtymisnopeuksilla syntyvien rakenteiden perusteella. Näiden käyrien avulla voidaan paremmin arvioida karkaisussa syntyviä rakenteita. On huomattava, että jatkuvan jäähtymisen S-käyrät sijaitsevat alemmissa lämpötiloissa ja niiden nenät kauempana oikealla kuin isotermisesti määritellyt S-käyrät. Karkaisua varten ovat isotermiset S-käyrät liian pessimistisiä. Tämä käy havainnollisesti esille seuraavasta kuvasta. Kuvan mukaan rakenne saadaan täysin martensiittiseksi sellaisilla jäähtymisnopeuksilla, jotka sivuttavat perliittinenä sen vasemmalta puolelta. Perliittinenä sivuva käyrä vastaa kriittistä jäähtymisnopeutta eli pienintä jäähtymisnopeutta, jolla teräs saadaan täysin martensiittiseksi. Korkea

karkaisulämpötila ja Mn-, Ni-, Mo- ja Cr-seostus siirtävät perliitti- ja bainiittiniä oikealle, mikä mahdollistaa paremmin täysin martensiittisen rakenteen karkaisussa.



Kuva 22. Kromiteräksen isoterminen S-käyrä.



Kuva 23. Jatkuovan jäähtymisen s-käyrä = CCT-käyrä (merkitty kuvaan yhtenäisillä viivoilla) teräkselle 42CrMo4 (0,38 % C, 0,99 % Cr ja 0,16 % Mo). Katkoviivoilla ko. teräksen isoterminen s-käyrä.

Lähteet

Toivonen Pentti - "Sulatustekniikka ja materiaalioppi"

Valorinta Veikko - "Koneenrakentajan metallioppi"

Vuorinen J. - "Metallien jähmettyminen ja valuominaisuudet"