

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

530117 MATERIALFYSIK VT 2016

4. Fasta ämnens termodynamik 4.2 Utveckling av mikrostruktur

[Callister ch. 9, lite Mitchell & Porter-Easterling]





4.2.1. Utvecklingen av mikrostruktur i metaller

- Utgående från fasdiagram kan man också slutleda sig till en del allmänna drag om hur ***mikrostruktur*** i material utvecklas
 - Med "mikrostruktur" avses materialets struktur på mikroskopisk nivå, allt från nanometer-nivå upp till millimeternivå beroende på systemet
 - Kornstorlek och kornens komposition
- Här är balansen mellan jämvikt och ojämvikt viktig: även om fasdiagram i princip bara behandlar jämvikt, kan man faktiskt med enkla tankegångar tänka sig också vad som sker lite utanför jämvikt
- Enbart från fasdiagrammet kan man i varje fall bara slutleda sig till kvalitativa insikter om utvecklingen
 - Kännedom om t.ex. kornstorleken som formas kräver information om gränssnittsenergies, som inte finns i fasdiagram



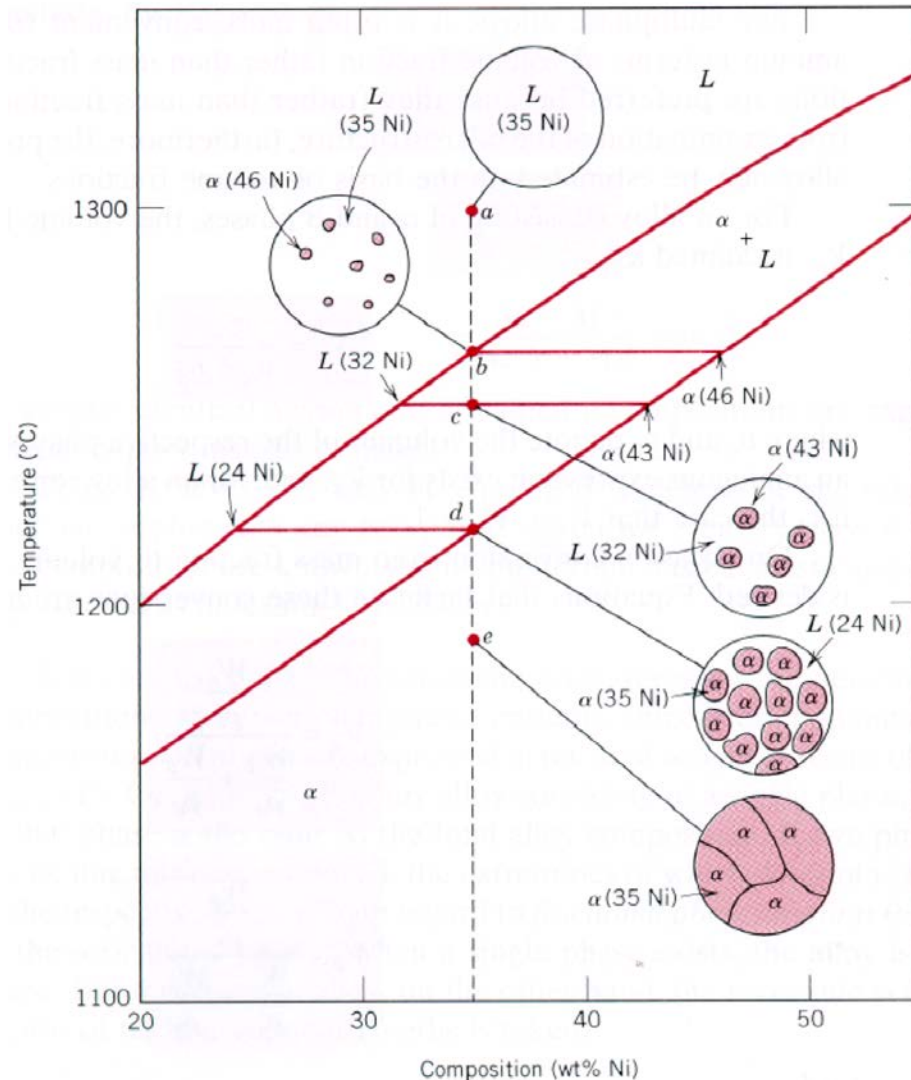
Nerkylning av Cu-Ni vid jämvikt

- Vi ser först på ett av de enklaste möjliga fallen: nedkylning av en fullt blandbar legering från en vätska, så långsamt att systemet alltid befinner sig i jämvikt
- Som exempel ser vi på systemet Cu-Ni vid 35 vikt-% Ni



Nerkyllning av Cu-Ni vid jämvikt, 1

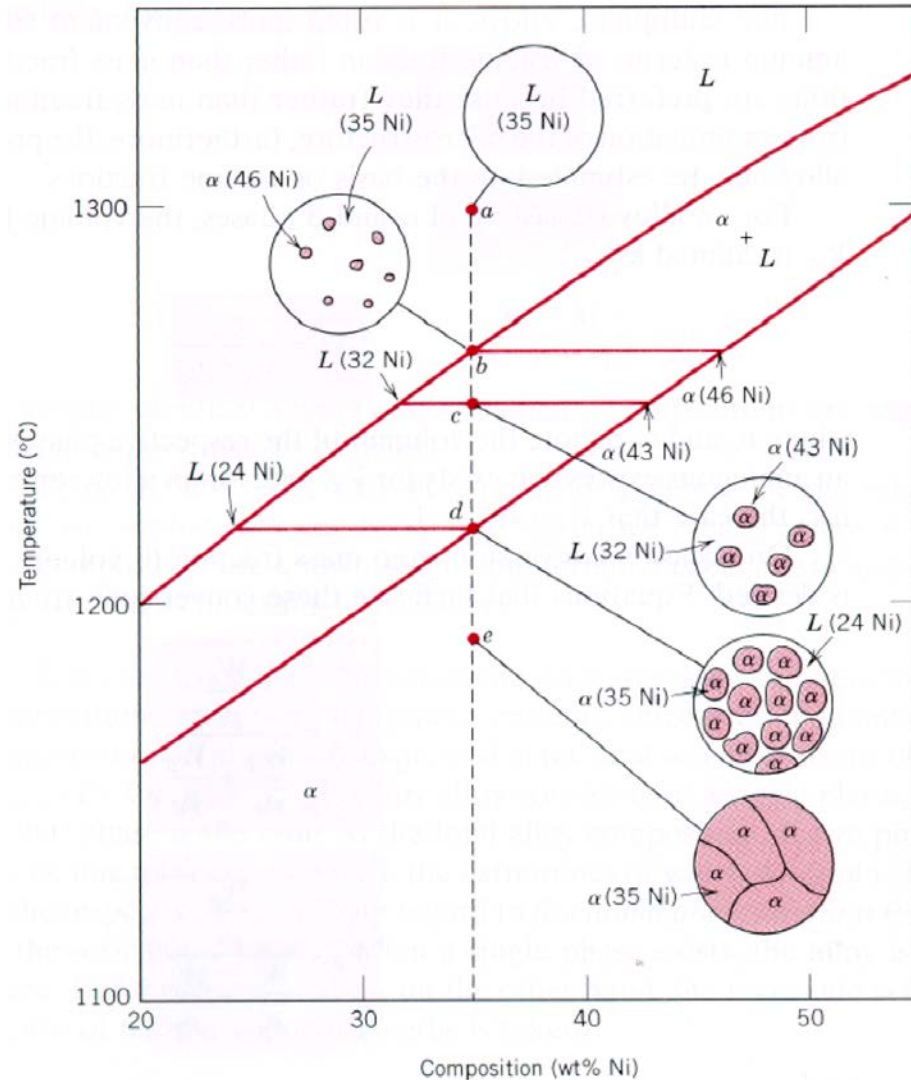
- (b) När temperaturen sjunkit så att systemet når liquidus, börjar **nukleation** av fast material i systemet
 - Det bildas små kristallkorn
 - Men enligt fasdiagrammet har dessa 46 vikt-% Ni!
- (c) Vid fortsatt nerkyllning växer kornen, och samtidigt ändras deras komposition mot lägre Ni-andel
 - Vätskans komposition blir Ni-fattig
- (d) Till slut växer kornen ihop till 35 vikt-% Ni

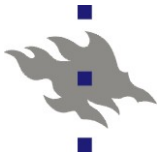




Nerkyllning av Cu-Ni vid jämvikt, 2

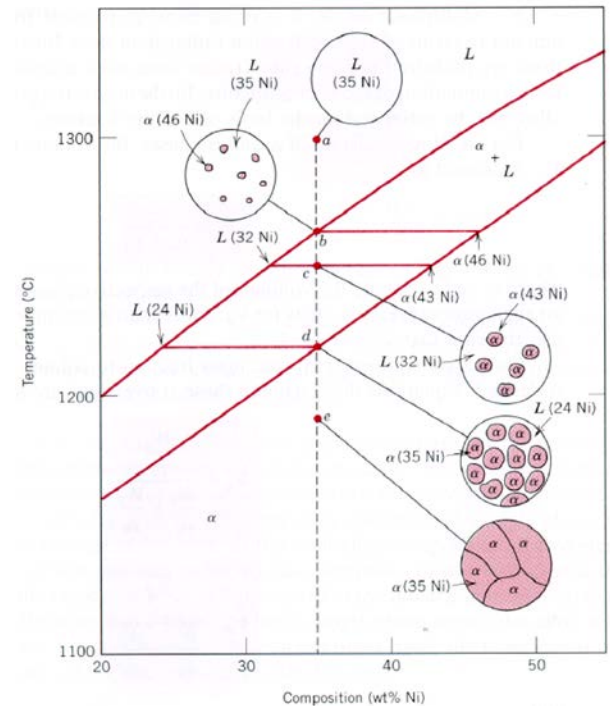
- Efter punkt (d) är systemet stabil: vid fortsatt kylning sker inga mikrostrukturella förändringar
- Detta ger också en naturligt förklaring till varför ämnen oftast är mångkristallina: vid punkt (b) börjar nukleationen samtidigt på olika ställen i systemet, och deras inbördes orientering är givetvis slumpmässig





Nerkyllning av Cu-Ni: svaghet i jämviktsbilden

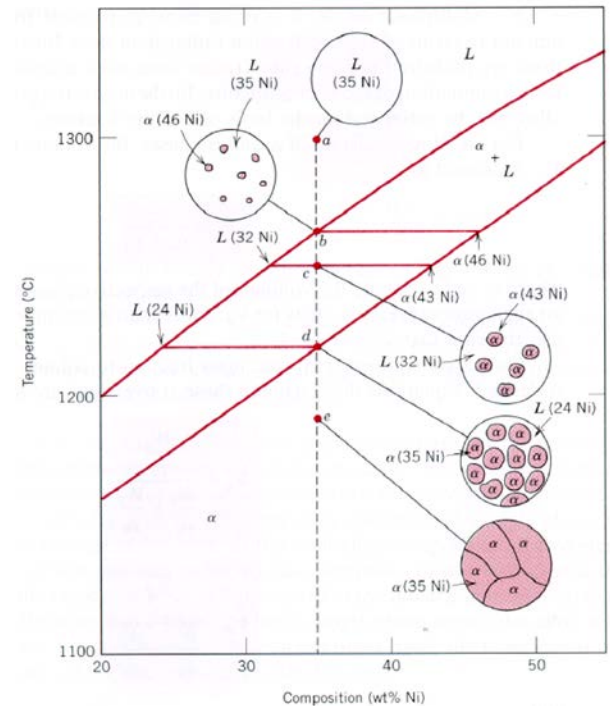
- Det som just beskrevs förutsatte alltså att allt sker i jämvikt: systemet har alltid tid att hitta det termodynamiska jämviktstillståndet
- Men huruvida det faktiskt har det är inte alls uppenbart
- Betrakta skedena b → d. Enligt vad som beskrevs bildas det först fast FCC-fas med 46 vikt-% Ni. Men senare övergår den fasta fasen till 35 vikt-% Ni
- Detta förutsätter alltså utbyte av Cu och Ni-atomer i den fasta fasen
- Dyligt utbyte kan ske, men kräver **diffusion** av atomer





Nerkyllning av Cu-Ni: svaghet i jämviktsbilden

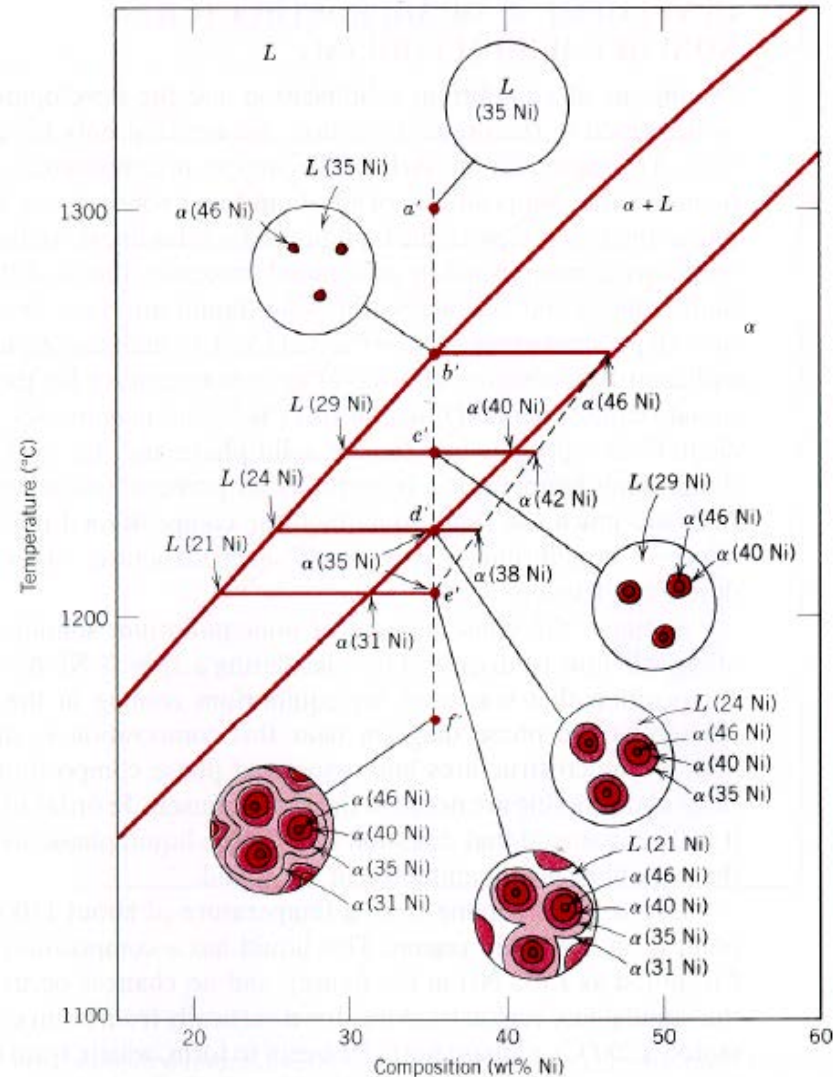
- Diffusion av atomer är en relativt långsam process: för att en Ni-atom i ett kristallkorn i fasta fasen skulle utbytas mot en Cu, krävs det att en Ni-atom rör sig (**migrerar**) ut till ytan, och en Cu istället in
 - Dylik migration är helt möjlig, och kan ske främst medelst vakanser, divakanser, och interstitialer. Dessa finns i stora antal (vakanser upp till ~1%) vid höga T och möjliggör atomutbyte i kristallen
- Men diffusion är alltid en långsam process
 - Om nerkyllningen är snabb, hinner inte jämvikt nödvändigtvis nås





Ojämviktsnerkylning, 1

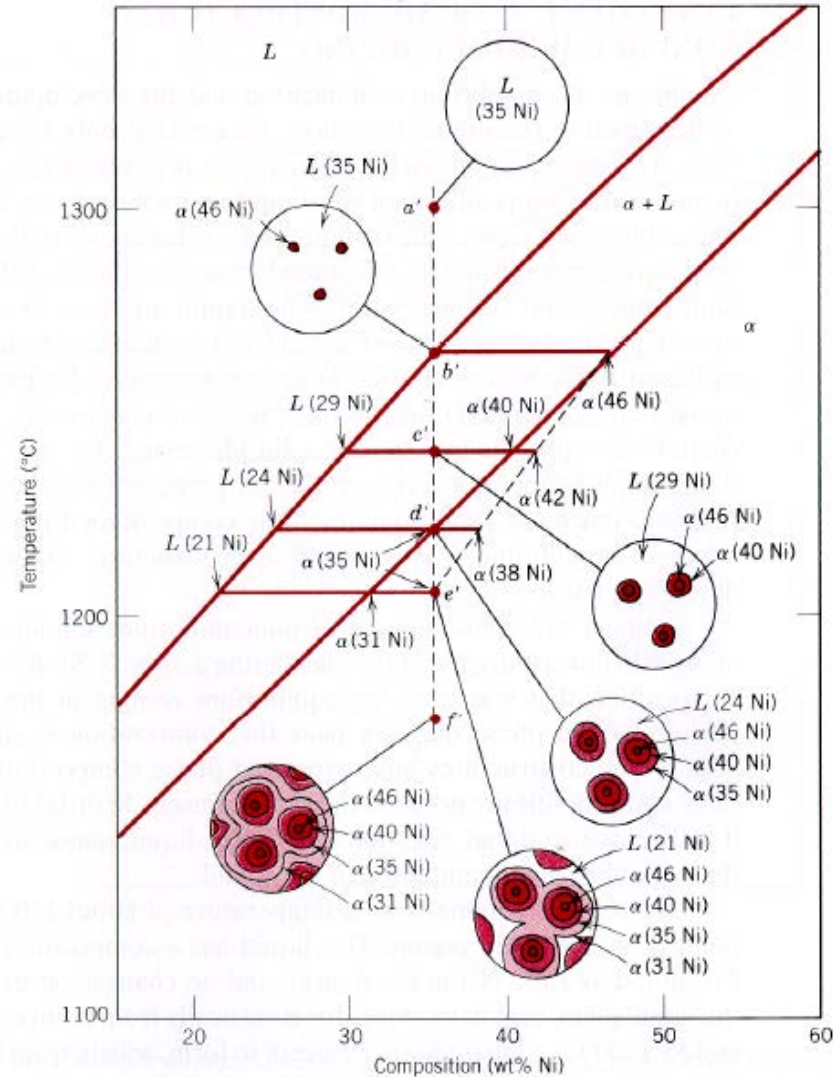
- I de flesta praktiska (icke-forskningslabb) situationer är nerkylning av metaller så snabb att legeringsystemet inte helt hinner uppnå jämvikt
- Låt oss nu se vad som då kan hända i exemplet Cu-Ni
- (b') I början bildas kristallkorn med 46 vikt-% Ni som i jämvikt
- (b'-c') men då dessa kyls ner, har de inte tid att nå jämvikts-Ni-koncentration
- Istället blir centern vid 46-vikt-% Ni, och yttre delen en lägre Ni-koncentration





Ojämviktsnerkylning, 2

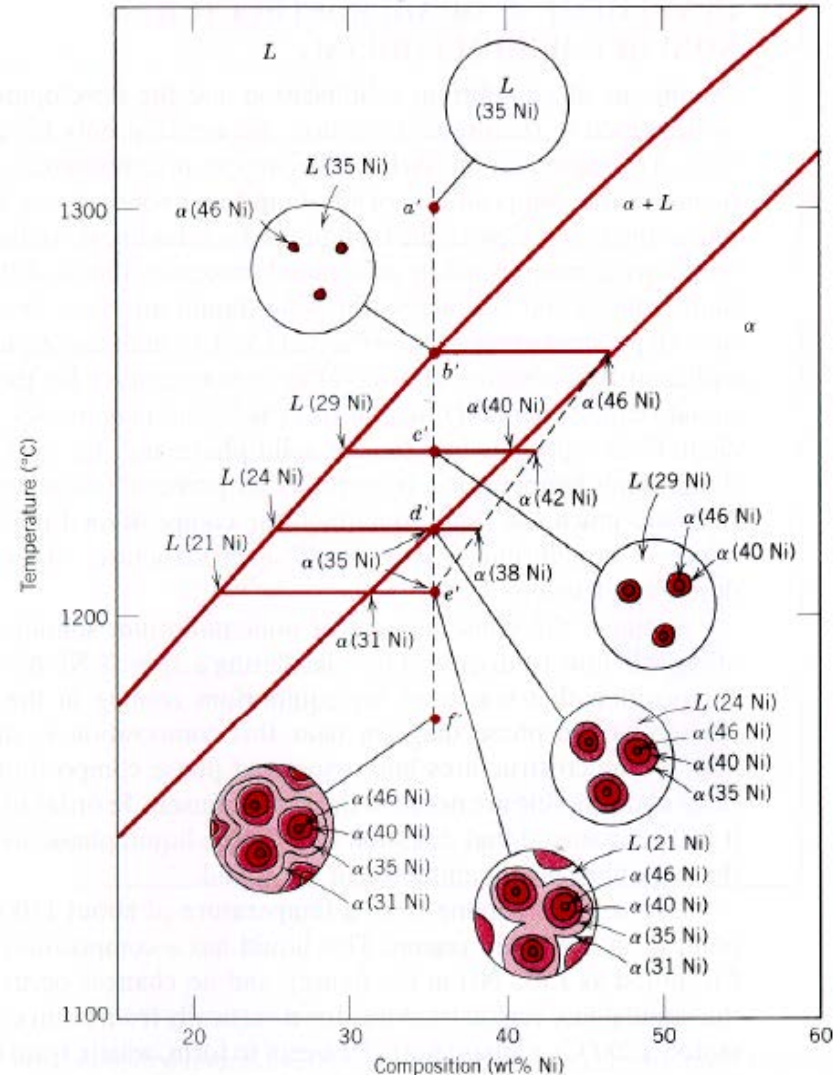
- Men nu har allts kristallkornen inte mera samma komposition som skulle ha i jämvikt. Låt oss anta att deras medeltalskomposition är 42 vikt-% Ni
- Nu om vi använder oss av hävstångsregeln (som baserar sig på att massan bevaras), ser man att det finns relativt mera vätska än i jämvikt.
- Detta kan beskrivas med att effektivt förflytta solidus mot högre Ni-andel
 - I exempelfallet för b' till 42 vikt-%





Ojämviktsnerkylning, 3

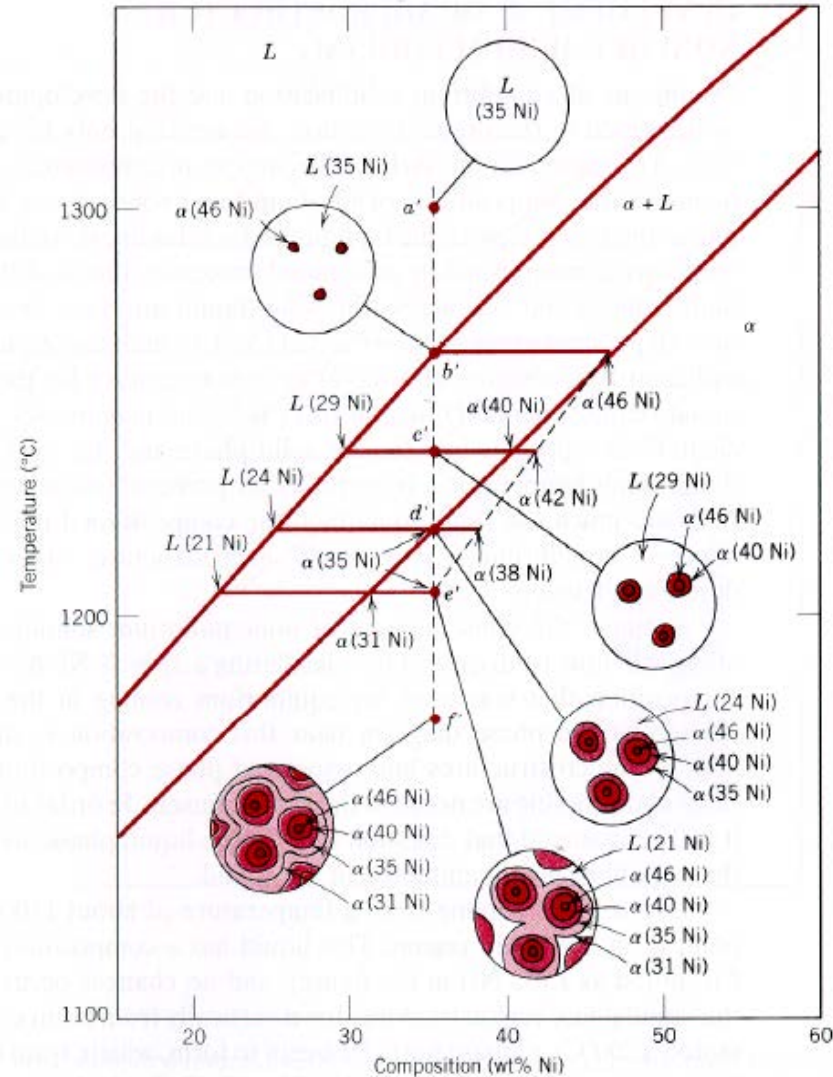
- Men nu har allts kristallkornen inte mera samma komposition som skulle ha i jämvikt. Låt oss anta att deras medeltalskomposition är 42 vikt-% Ni
- Nu om vi använder oss av hävstångsregeln (som baserar sig på att massan bevaras), ser man att det finns relativt mera vätska än i jämvikt.
- Detta kan beskrivas med att effektivt förflytta solidus mot högre Ni-andel
 - I exempelfallet för b' till 42 vikt-%





Ojämviktsnerkylning, 4

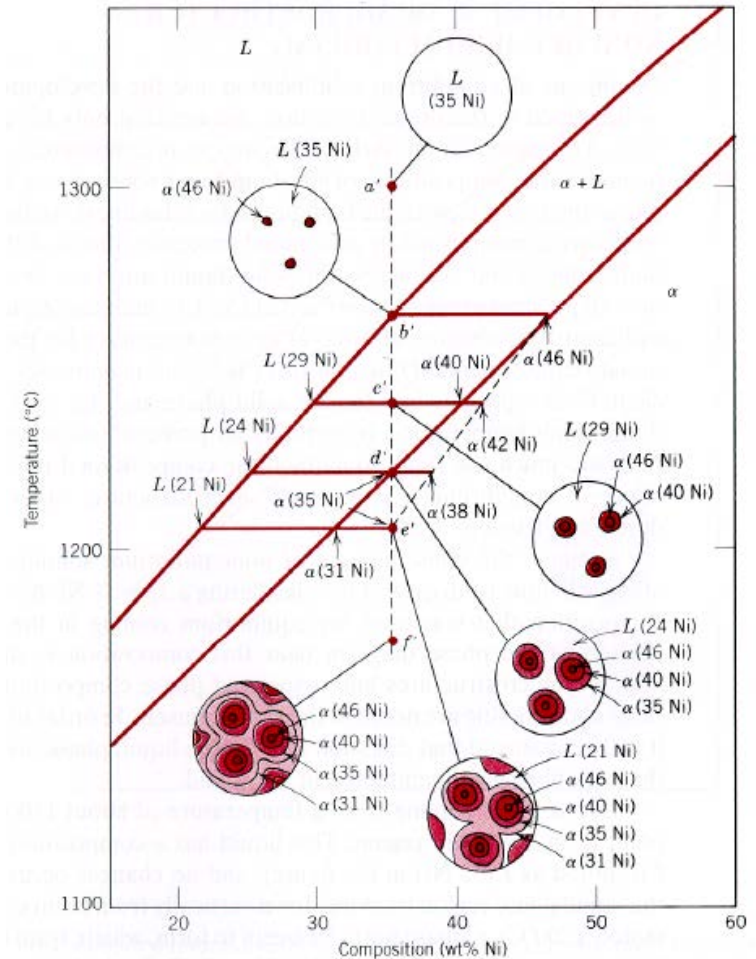
- Detta kvalitativa argument gäller givetvis hela vägen
- Fasen som bildas vid ytan har alltid koncentrationen av jämvikts-solidus
- Men för att vi nu har en effektiv, förflyttad solidus'-kurva och alltså mera vätska, räcker det längre förrän all vätska försvunnit
- Därmed kommer utkanterna av kornen (där de växer ihop sist) at ha en lägre Ni-andel än i jämvikt!
 - Enligt illustrationen till höger 31 vikt-% Ni
 - Massans bevarande ...





Ojämviktsnerkylning, kommentarer 1

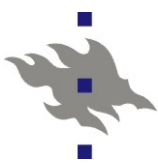
- Det exakta läget av den förskjutna kurvan bestäms av balansen mellan kylningsrat och diffusionsrat
 - Om diffusionsraten vore oförändrad, skulle lägre kylningsrat skifta kurvan till vänster, och vice versa
 - Om kylningsraten vore oförändrad, skulle lägre diffusionrat skifta kurvan till höger!
- Diffusionraten är en materialkonstant, så kylningsraten avgör för ett visst material





Ojämviktsnerkylning, kommentarer 2

- Materialet i kornena har iom. detta alltså en koncentrationsgradient
- Grundämnet med den högra smältpunkten (i detta fall Ni) har **segregerats** till centren av kornen
 - Kornenas mellandel är i stället rik . Cu
- Effekten kan kallas kärning (svenska), "coring"
- En dylik situation är vanlig, och observeras t.ex. i brons
- Den är ofta inte önskvärd, för den innebär att om materialet hettas upp igen, smälter den vid lägre T än annars (mellan kristallkornen)
- Dessutom är material med lägre smältpunkt oftast mjukare än material med högre => ett kärnat material är också mjukare än ett homogent
- Kärningsproblem kan undvikas genom att efter själva tillverkning **återupphetta ("anneal", glödga, värmebehandla)** materialet så att det sker diffusion som homogeniserar det mot jämvikt



Utveckling av mikrostruktur i eutektiska material, 1

- Låt oss nu se på mikrostrukturen i typiska eutektiska material
- Nu begränsar vi oss för enkelhets skull till jämvikt
- För dylika diagram existerar många alternativ för utvecklingen beroende på var i diagrammet man befinner sig
- Vi ser först på fallet då man är under maximilösligheten vid rumstemperatur
 - ungl. 2% i diagrammet för Sn, ungl. 1% för Pb

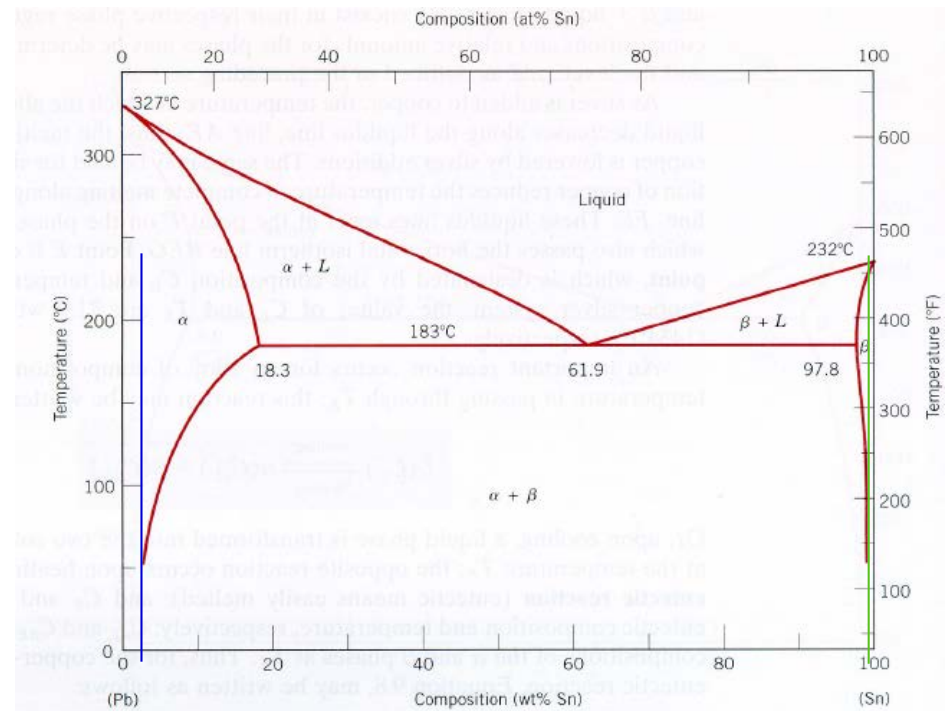
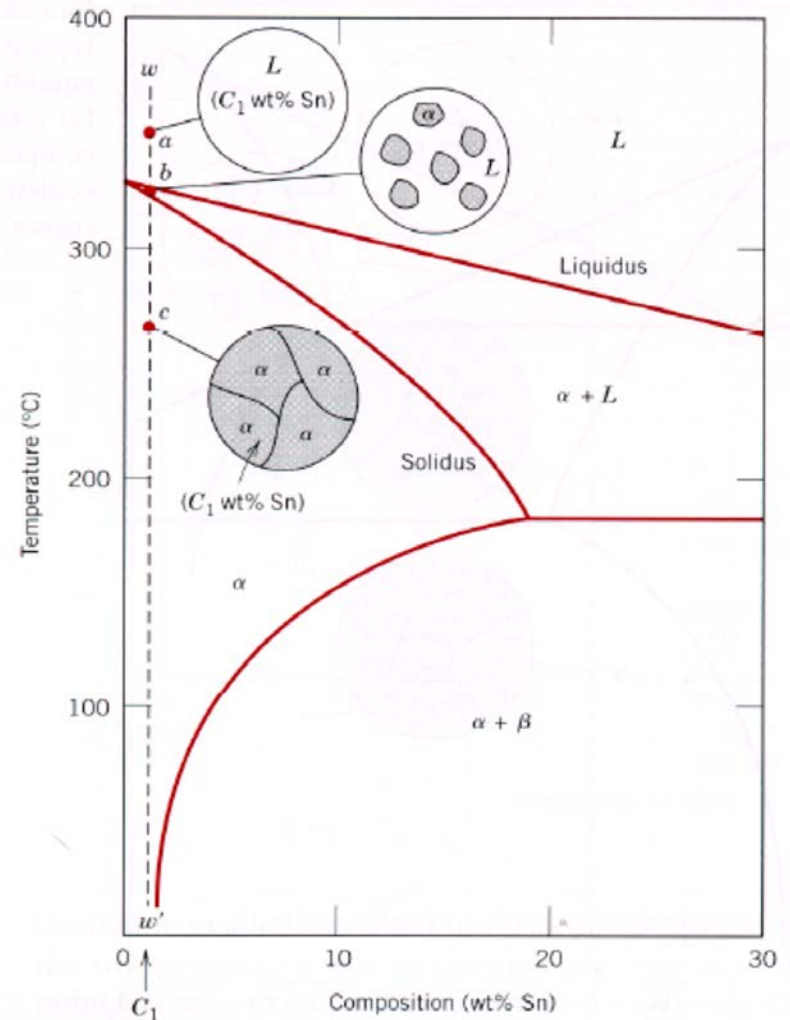


FIGURE 9.7 The lead-tin phase diagram. (Adapted from *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 3, T. B. Massalski, Editor-in-Chief, 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.)



Utveckling av mikrostruktur i eutektiska material, 2

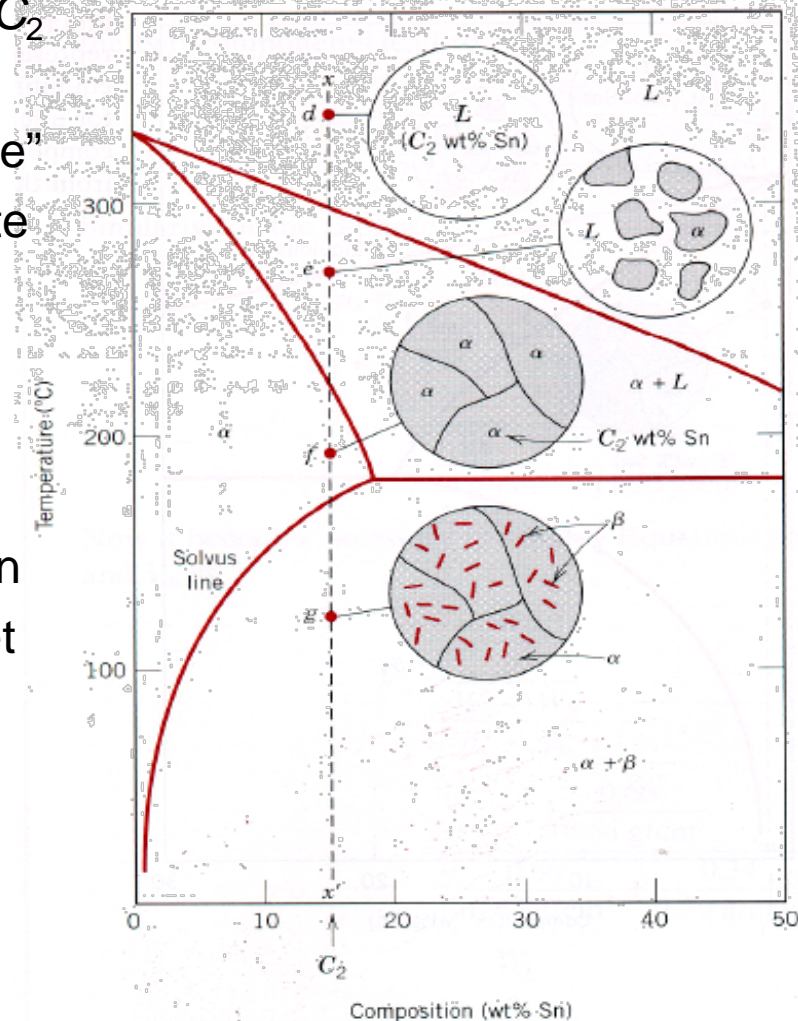
- Betrakta nerkyllning vid kompositionen C_1
- (b) kristallkorn börjar utvecklas. De har först en komposition som ges av "tie line", men då de korsar soliduskurvan lite nedanom (b) får de den nominella kompositionen C_1
- Genast de korsat solidus är allt material i fast form i kristallkorn
- (c) under solidus är systemet alltså stabilt och förändras inte





Utveckling av mikrostruktur i eutektiska material, 3

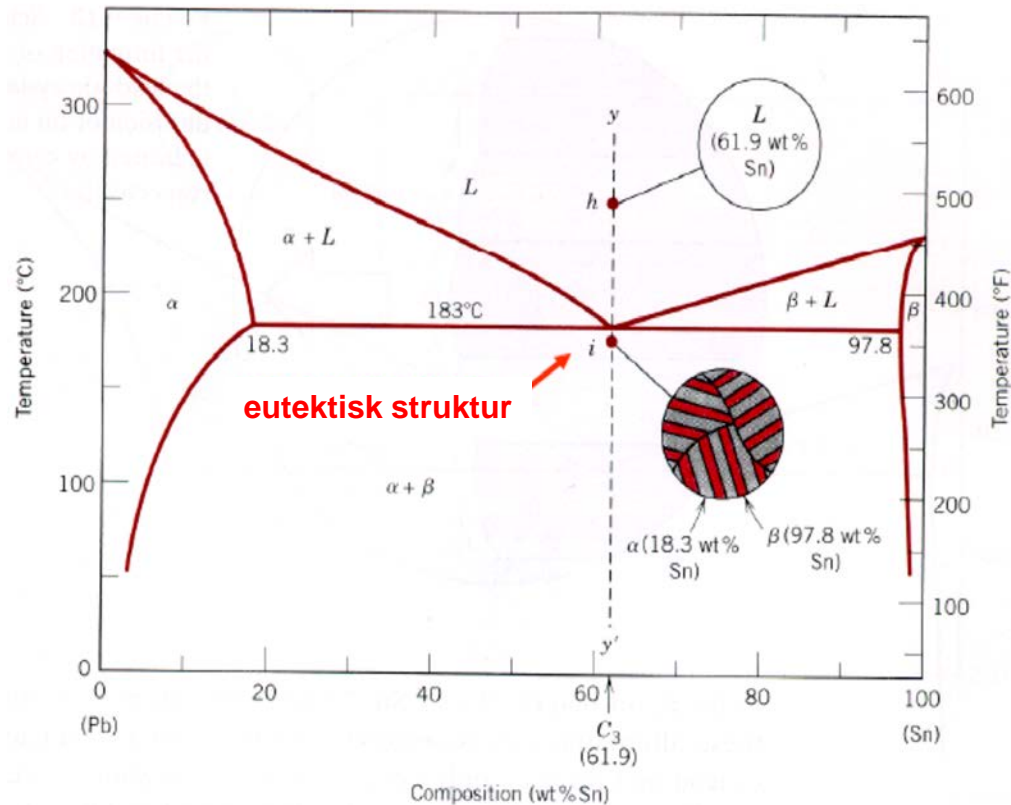
- Betrakta nerkyllning vid kompositionen C_2
- (e) kristallkorn börjar utvecklas. De har först en komposition som ges av "tie line"
- (f) Efter att man korsat soliduskurvan lite nedanom får de den nominella kompositionen C_2
 - Först är de en fast lösning med Sn-orenheter i Pb
- (g) Men genast man korsat solvus-linjen sker en dramatisk förändring: materialet börjar segregeras till ett tvåfasområde
 - Nästan rent Pb (=α) och nästan rent Sn som små korn (=β)
 - Kristallkornstrukturen som bildats i (f) bevaras sannolikt under solvus





Utveckling av mikrostruktur i eutektiska material, 4

- Betrakta nerkyllning vid den eutektiska kompositionen C_3
- Vid den eutektiska kompositionen bildas en fast fas omedelbart
- Tillväxten av denna är intressant: det bildas som normalt korn, men inom varje korn växer det α och β -fas bredvid varandra i en lamellär struktur
 - Detta kallas den ***eutektiska strukturen***



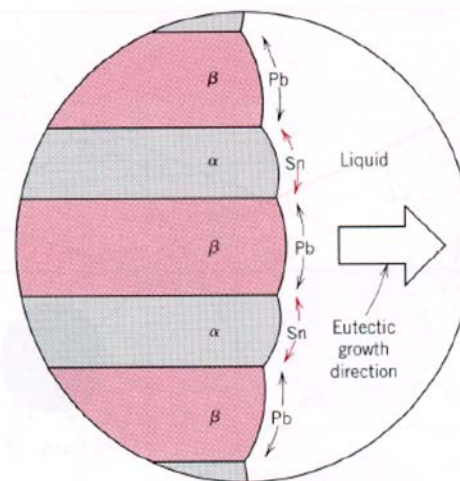


Utveckling av mikrostruktur i eutektiska material, 5: lamellära strukturer

- Formationen av denna struktur kan förstås så att det uppkommer en enskild tillväxtriiktning där lagrena växer, där diffusion av Pb respektive Sn längs med tillväxtfrontens yta balanserar koncentrationen av ämnena till det korrekta
 - Tillväxtriiktningen kallas den ***eutektiska tillväxtriiktningen***
- En dylik tillväxt sker för att den minimerar avståndet som Pb och Sn måste diffundera



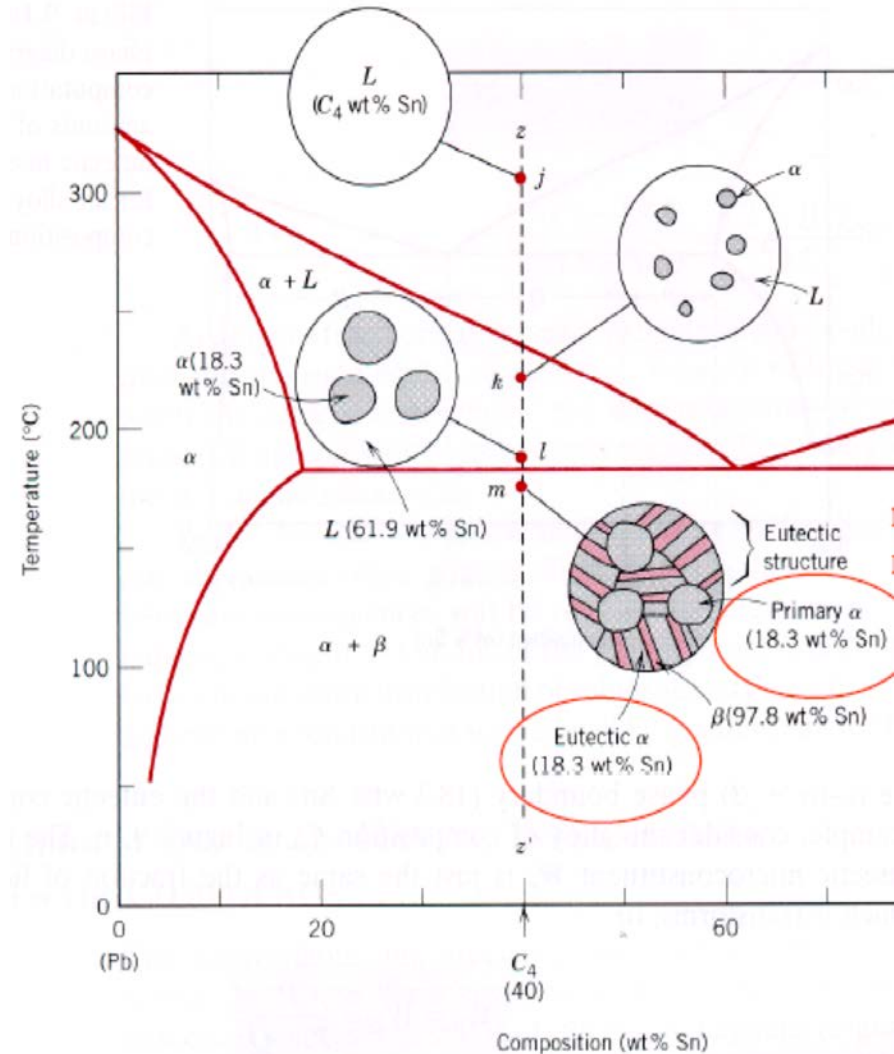
FIGURE 9.13 Schematic representation of the formation of the eutectic structure for the lead–tin system. Directions of diffusion of tin and lead atoms are indicated by colored and black arrows, respectively.





Utveckling av mikrostruktur i eutektiska material, 6

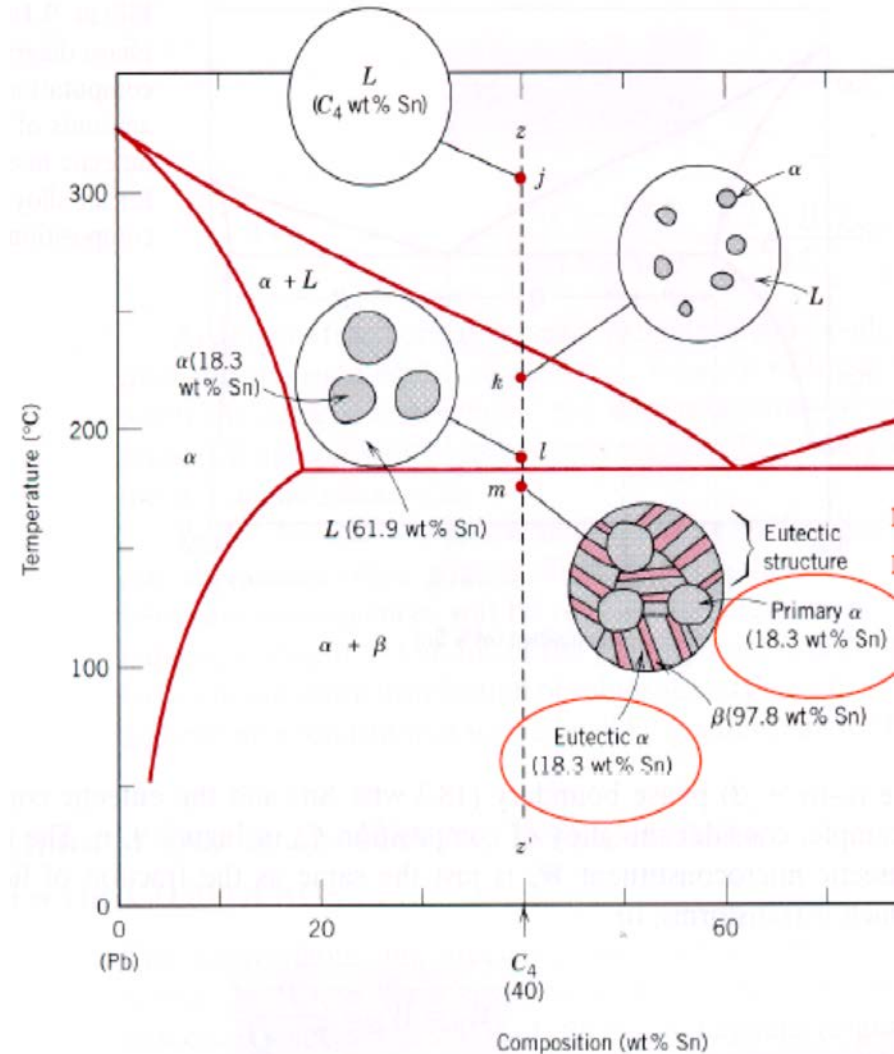
- Till sist skall vi se på kompositionen C_4 mellan löslighetsgränsen för α och den eutektiska koncentrationen
- (k) Nu formas först under liquidus α -fas i en blandning med vätska
- (l) Just före den eutektiska linjen har vi grovt sagt hälften av materialet i fasta korn av α -fas med kompositionen 18.3 vikt-% Sn
 - Hävtstångsregeln kan användas för att bestämma exakta andelen





Utveckling av mikrostruktur i eutektiska material, 7

- (m) Men just under eutektiska linjen sker följande: den redan kristalliserade α -fasen består (tie line till vänstra sidan av tvåfasområdet visar detta), medan vätskan kristalliseras omedelbart till ny α - och β -fas
 - Denna växer på liknande sätt som den eutektiska strukturen => det bildas lokalt **eutektisk struktur**
- Den ursprungliga α -fasen kallas **primär α -fas**, den i det eutektiska området för **eutektisk α -fas**

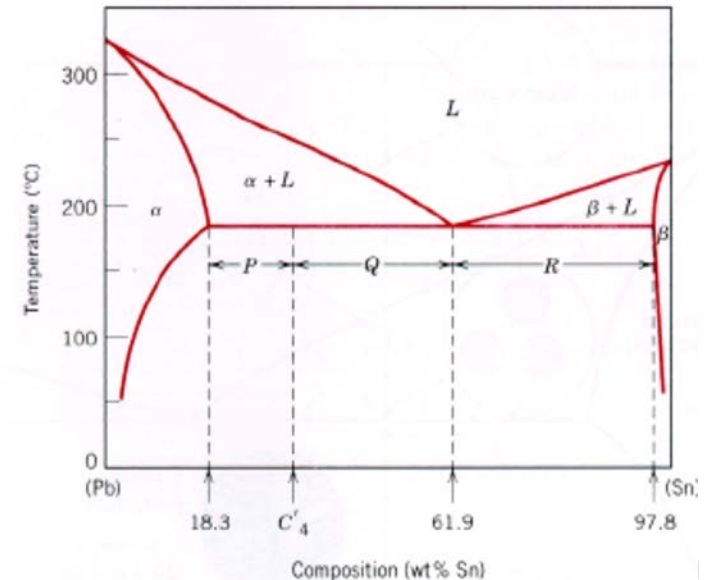
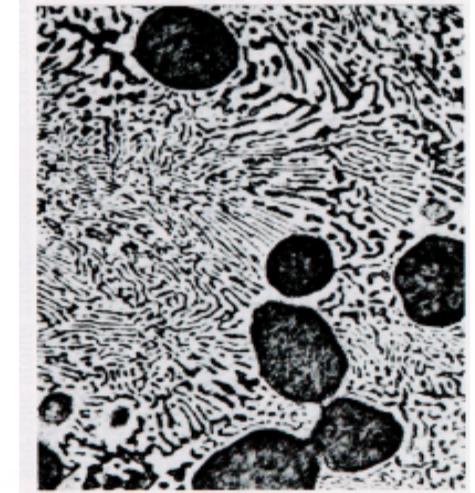


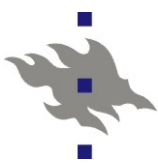


Utveckling av mikrostruktur i eutektiska material, 8: blandade lamellära korn

- Slutresultatet är alltså en blandning av normala tredimensionella α -korn samt en lamellär eutektisk struktur!
- Fasernas relativa andelar kan beräknas med en utvidgning av hävstångsregeln på följande sätt
 - W_e = andelen eutektisk struktur
 - W_α = total andel α -fas
 - W_β = total andel β -fas

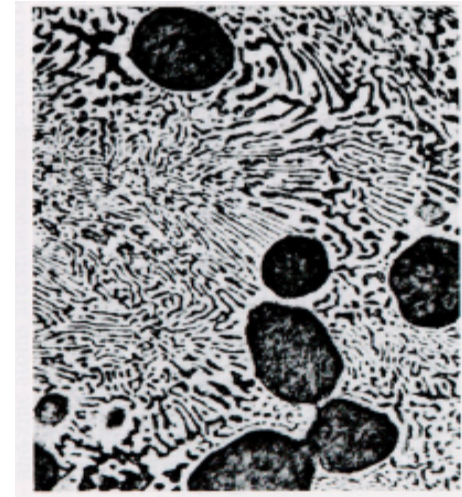
$$W_e = W_L = \frac{P}{P+Q}$$
$$W_\alpha = \frac{Q+R}{P+Q+R}$$
$$W_\beta = \frac{P}{P+Q+R}$$





Utveckling av mikrostruktur i eutektiska material, 9: blandade lamellära korn

- De olika delarna i ett dylikt system kan kallas materialets ***mikrokonstituent***
 - I detta fall är primär α -fasen en mikrokonstituent, den eutektiska strukturen en annan!
- Ifall systemet som nedkyls vid C_4 inte hinner nå jämvikt, sker följande:
 - Den primära α -fasen är kärnad
 - Andelen eutektisk struktur som formas är större än i jämvikt





System med intermediära faser

- Systemen Cu-Ag och Pb-Sn som just diskuterades hade inte intermediära faser
 - De rena faserna på vänstra och högra sidan om fasdiagrammet kan kallas **terminerande fasta lösningar** ("terminal solid solutions") för att de existerar i ändorna av kompositionsområdet
- Binära material kan också ha **intermediära fasta lösningar**, områden i fasdiagrammet som avviker från de terminerande fasta lösningarna t.ex. genom att ha olika struktur eller vara ordnade



System med intermediära faser: Cu-Zn

- Exempel: systemet Cu-Zn – ”dinosauriefasdiagram”
 - Den exakta strukturen av de intermediära faserna inte viktig nu

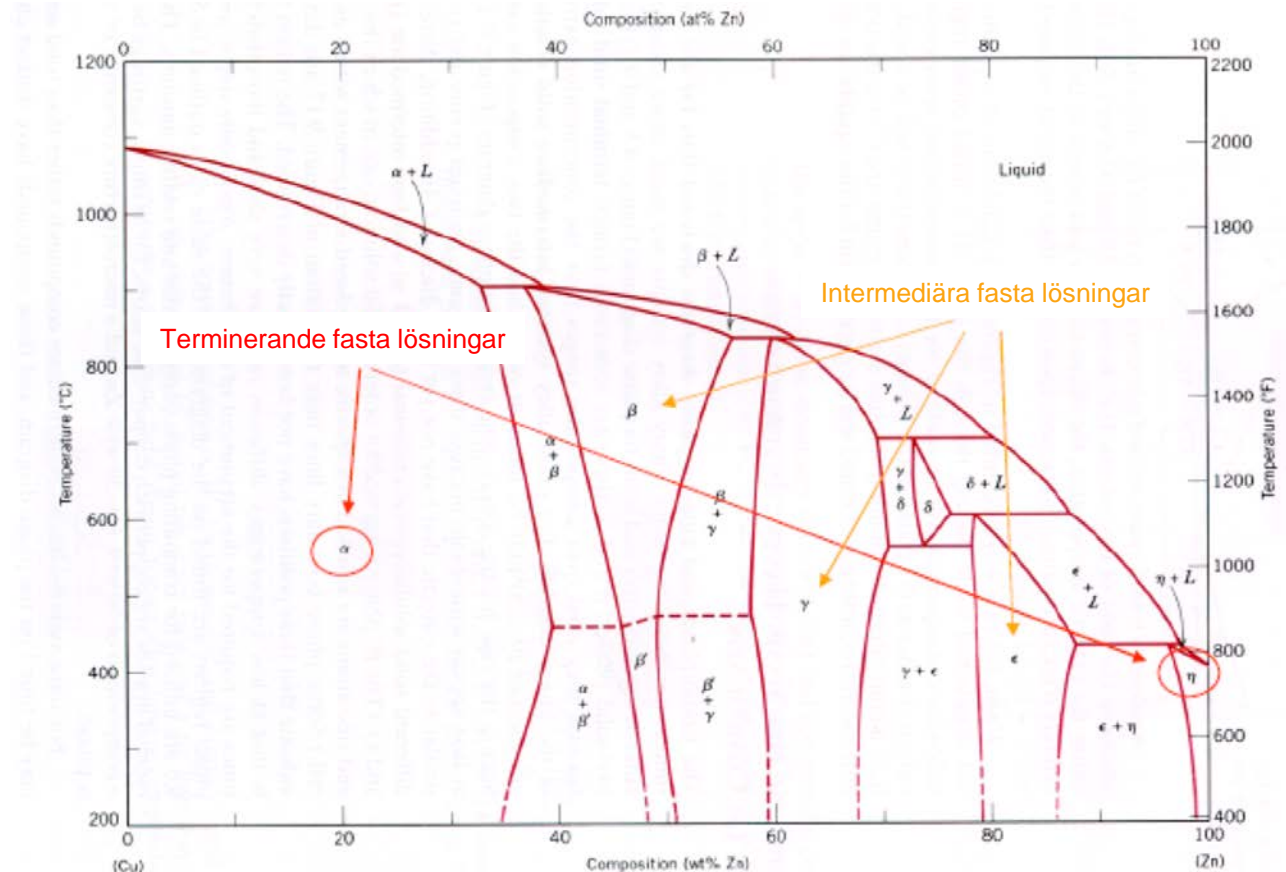
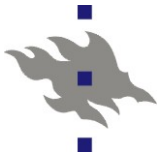
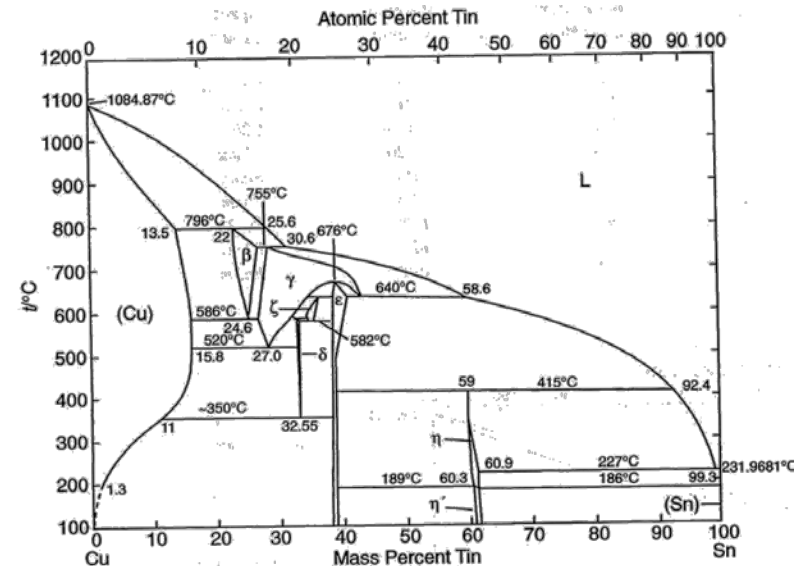


FIGURE 9.17 The copper-zinc phase diagram. (Adapted from *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 2, T. B. Massalski, Editor-in-Chief, 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.)



Brons

- Brons är en benämning på en vid grupp av olika koppar-legeringar
- De vanligaste har tenn som den andra huvudbeståndsdel
- Om den tredje beståndsdel är:
 - Mn: mangan-brons
 - Ni: nickel-tenn-brons
 - Pb: bly-tenn-brons
 - osv...
- De historiska bronserna fick ofta sina goda egenskaper av As-orenheter
- Fasdiagrammet för Cu-Sn illustrerar redan att brons kan ha många olika former





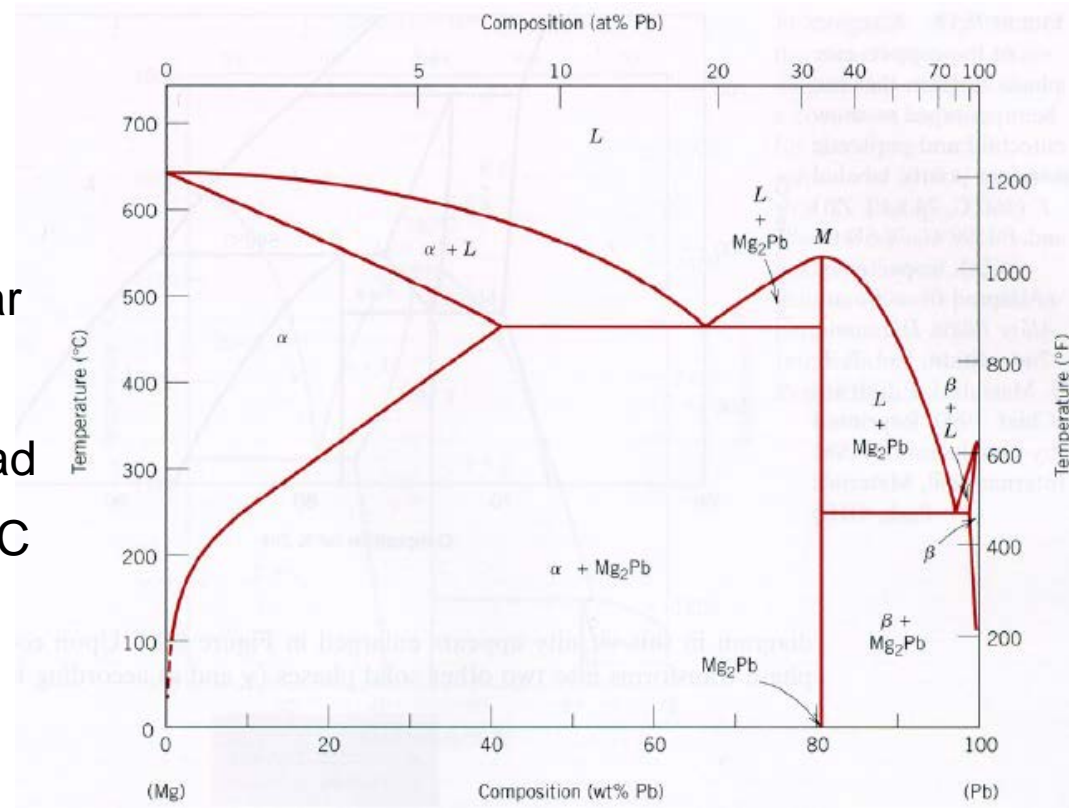
System med intermetalliska faser

- I vissa system existerar diskreta intermediära faser istället för intermediära fasta lösningar
- Sådana mellanfaser kallas ***intermetalliska föreningar*** ("intermetallic compounds" eller bara "intermetallics")
- Exempel: systemet Mg-Pb har en väldefinierad kristallin mellanfas Mg_2Pb
 - 19 vikt-% Mg och 81 vikt-% Pb
 - eller naturligtvis 66.66... atom-% Mg och 33.33... atom-% Pb
- En sådan fas betecknas med ett vertikalt sträck i fasdiagrammet, för den kan existera bara i en väldefinierad komposition



System med intermetalliska faser: Mg-Pb

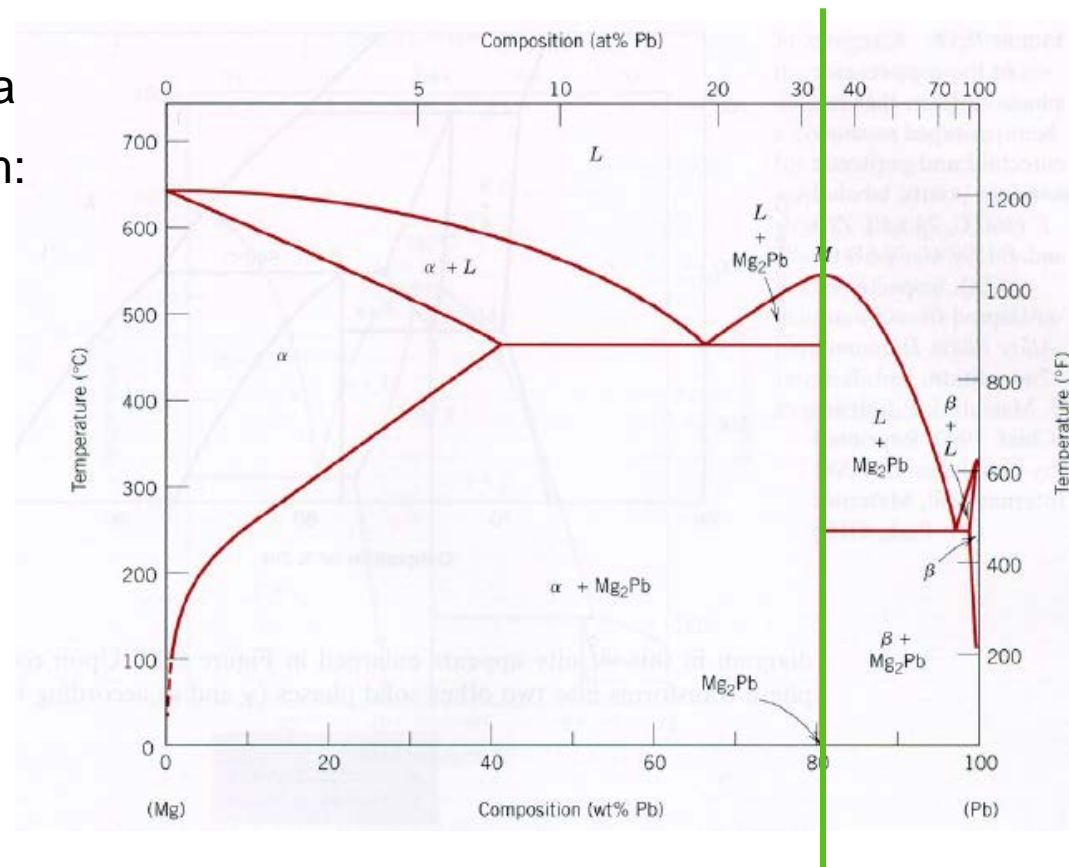
- Flera saker kan noteras om detta diagram
- Brett α -fas-område = Pb har hög löslighet i Mg:
- Mycket snäv β -fas: Mg har låg löslighet i Pb
- Mg_2Pb har en väldefinierad smältpunkt vid ung. $550\text{ }^\circ\text{C}$





System med intermetalliska faser: Mg-Pb

- I själva verket kan hela fasdiagrammet förstås bra som två skilda fasdiagram:
 - Ett för systemet Mg - Mg_2Pb
 - Ett annat för systemet $Mg_2Pb - Pb$
- Alla drag i de två delarna är konsistenta med ett enkelt eutektiskt diagram!
- Denna synvinkel är ofta nyttig för att förstå komplexa fasdiagram





4.2.2. Stål: systemet Fe-C

- Av alla enskilda fasdiagram är det teknologiskt sett mest viktiga genom tiderna diagrammet för Fe-C
- Orsaken är att den bestämmer de flesta grundegenskaper för stål
 - I själva verket **definieras** stål på basen av detta diagram
- Nu skall vi se i detalj på detta diagram





Fasdiagrammet Fe – Fe₃C

- För att förstå alla väsentliga drag i vanliga järn och stål räcker det att i själva verket att se på fasdiagrammet upp till föreningen **cementit** Fe₃C

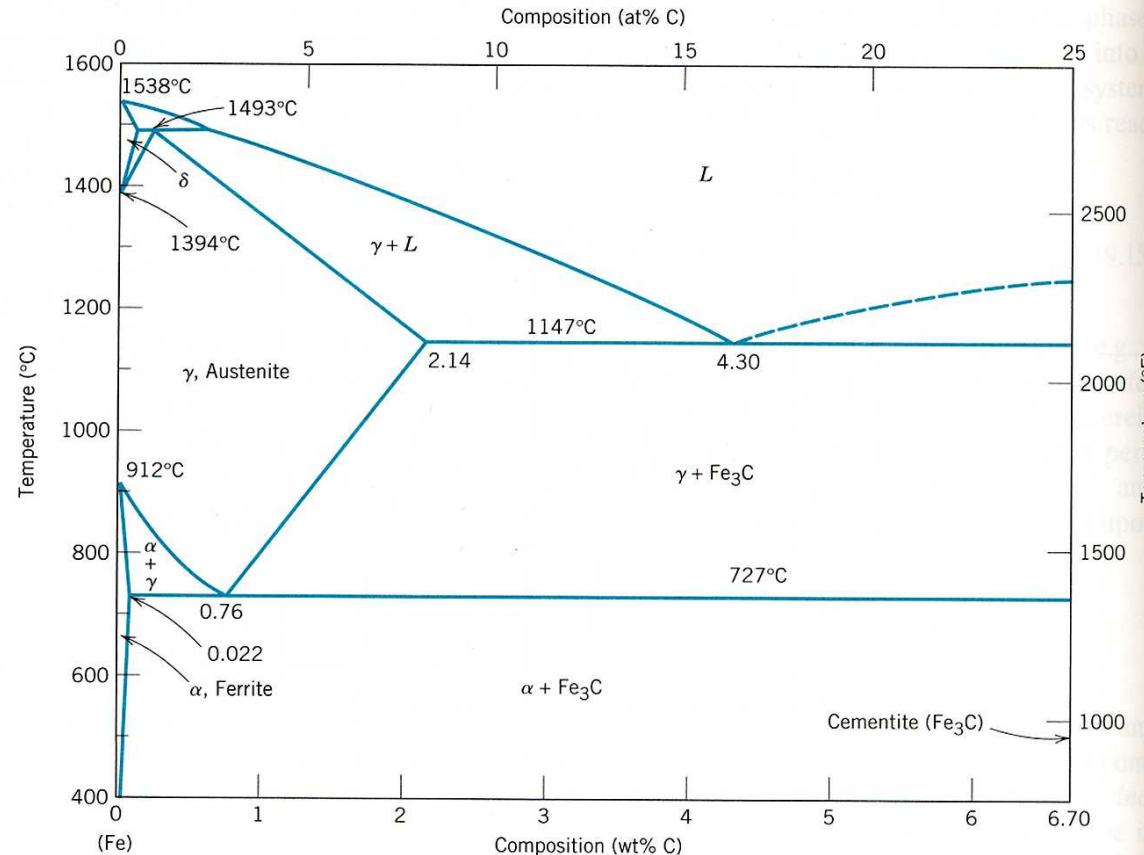


FIGURE 9.21 The iron-iron carbide phase diagram. [Adapted from *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 1, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.]



Fasdiagrammet Fe – Fe₃C: rent Fe

- Rent Fe beter sig på följande sätt:
- Vid låga temperaturer har den α -fas, som är den vanliga BCC-strukturen
 - Denna fas kallas **ferrit**
- Vid 912 °C omvandlas den till γ -fas som är känd som **austenit**
- Vid 1394 °C omvandlas denna i sin tur till δ -fas som är igen BCC
 - Denna fas är i princip identisk med α men behandlas skiljt för att områdena är skilda
 - Den kan kallas **δ -ferrit**
- Smältpunkten är 1538 °C

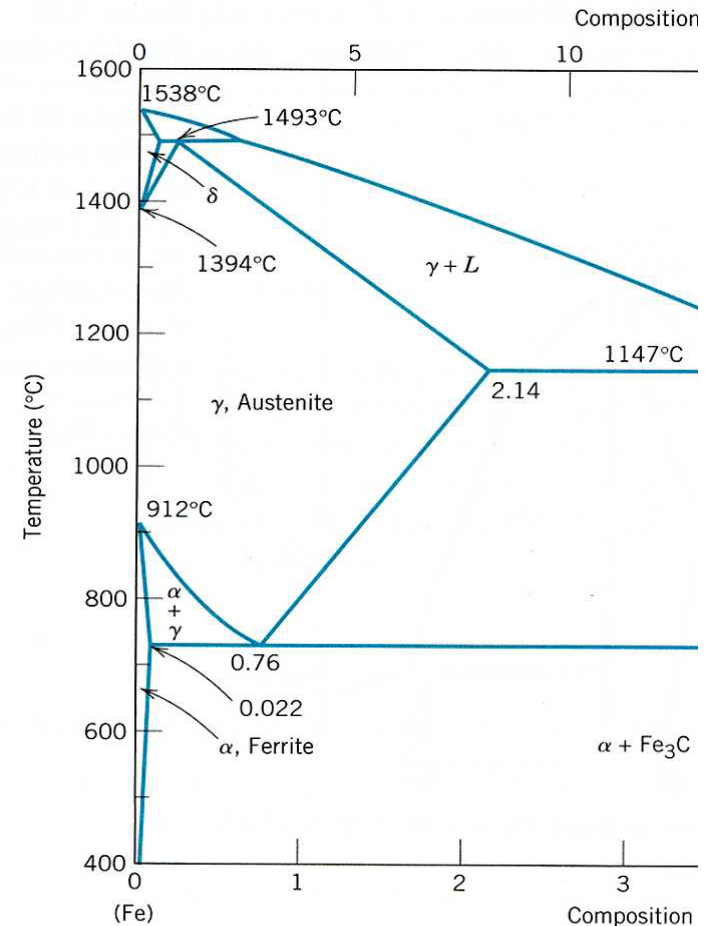


FIGURE 9.21 The iron–iron carbide phase *Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 1, T. B. M Reprinted by permission of ASM Internati



Bild av mikrostruktur

■ Ferrit och austenit-korn:

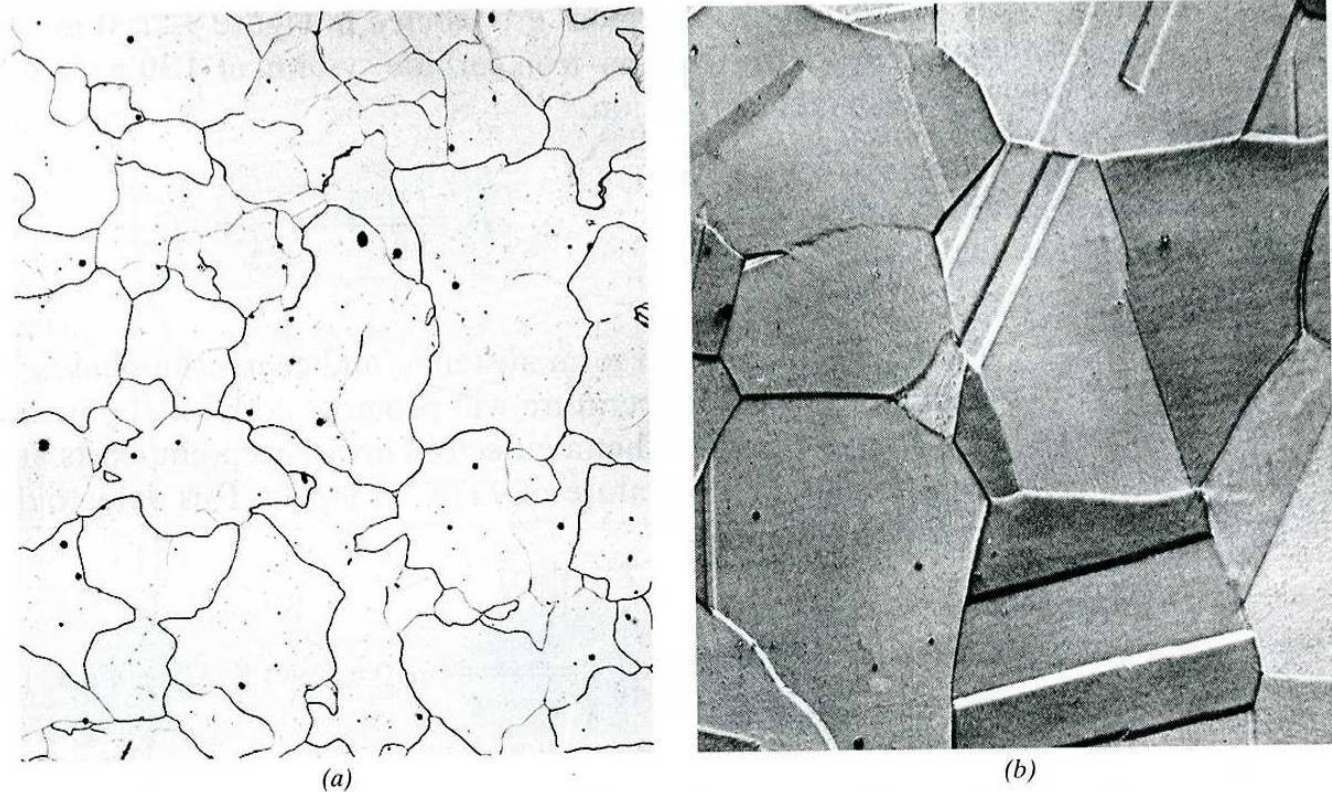
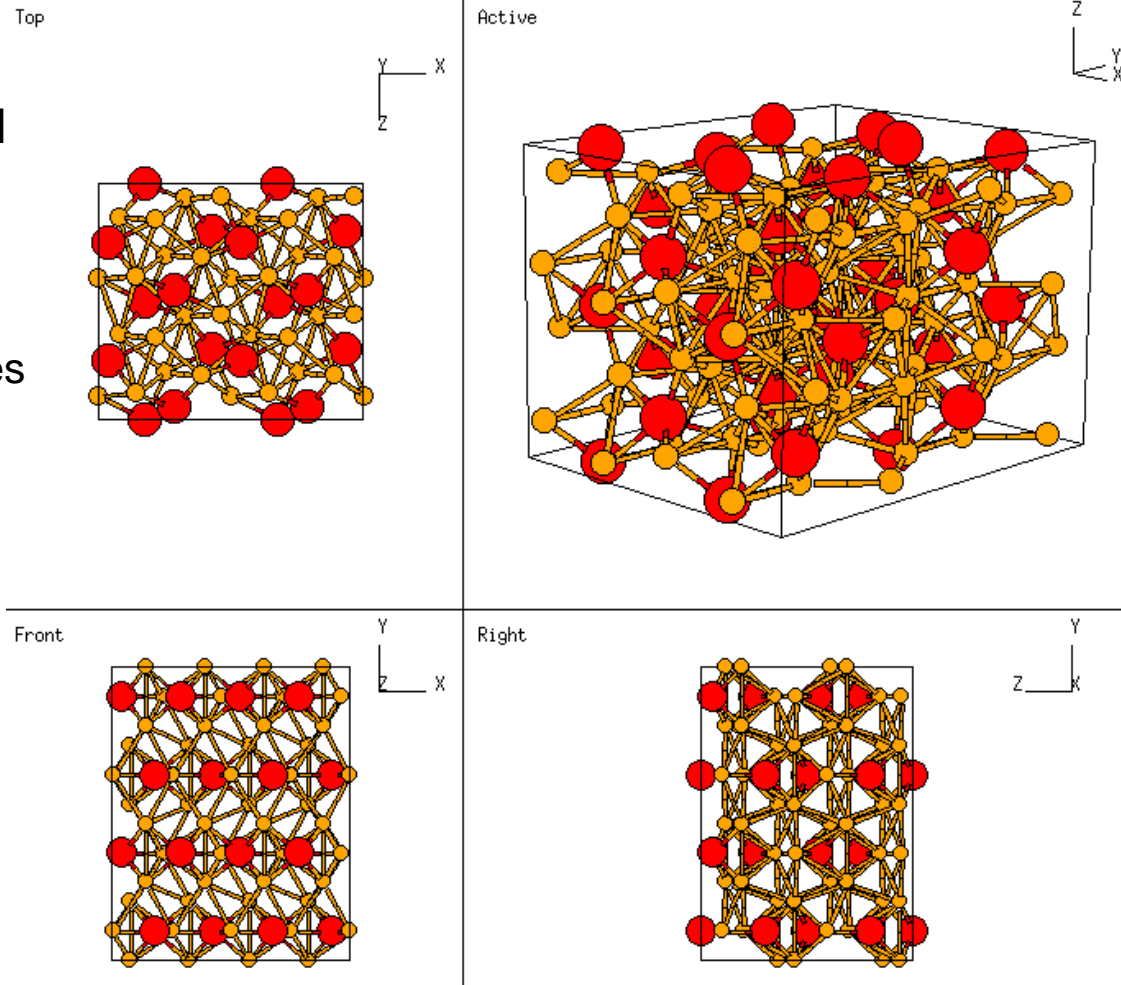


FIGURE 9.22 Photomicrographs of (a) α ferrite (90 \times) and (b) austenite (325 \times).
(Copyright 1971 by United States Steel Corporation.)



Fasdiagrammet Fe – Fe₃C: cementit

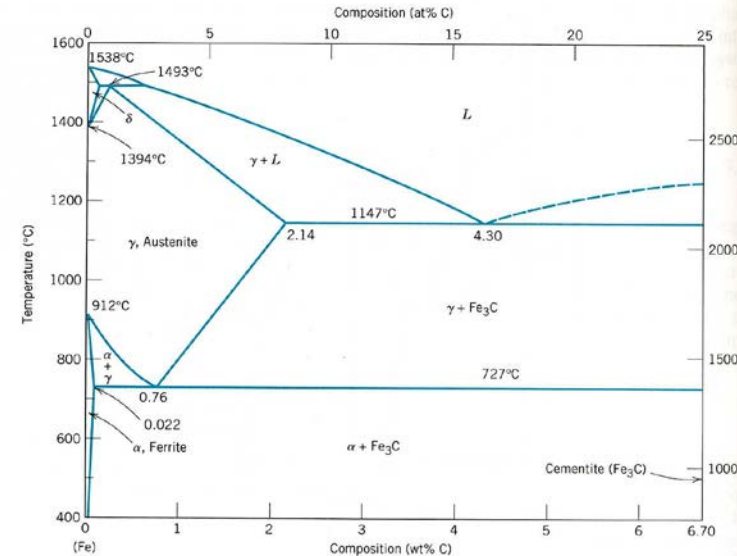
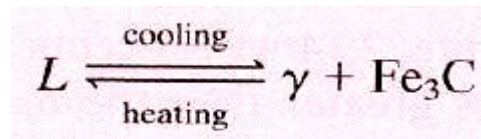
- Cementit har en måttligt komplicerad orthorombisk struktur
 - C-atomerna omges helt av Fe-atomer
- Ren cementit är en hård, skör keram
- Man kan tänka sig cementit i Fe som en sorts komposit



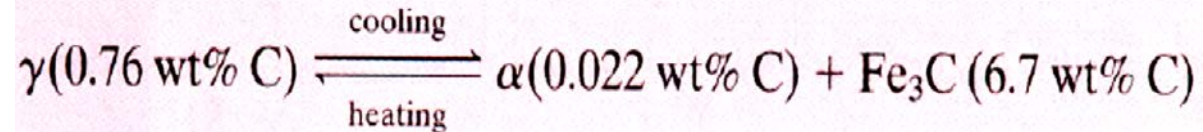


Invarianta punkter i systemet

- Man noterar att fasdiagrammet har två speciella invarianta punkte
- Vid 4.30 vikt-% C och 1147 °C har vi en eutektiskt punkt där det kan ske den eutektiska fastransitionen



- Vid 0.76 vikt-% C och 727 °C har vi en eutektoid punkt (detta var en av de speciella punkterna för fast-fast-fastransitioner) där man kan ha reaktionen:



- Dessa är av central betydelse för förståelse av stålmaterial



Klassificering av Fe-C-legeringar

- Fe-C-legeringar klassificeras på basen av vikt-andelen C i dem
- **Kommersiellt rent järn** har högst 0.008 vikt-% C
 - Den är nästan helt ferrit-fas vid rumstemperatur
- **Stål** är per definition Fe-C-legeringar med mellan 0.008 vikt-% C och 2.14 vikt-% C
 - Maximet kommer ur maximet för austenit-fas
 - I praktiken har stål oftast under 1 vikt-% C
- **Gjutjärn** är Fe-legeringar med 2.14 vikt-% och 6.70 vikt-% C
 - Maximet är ren cementit
 - I praktiken har kommersiella gjutjärn under 4.5 vikt-% C
- **Rostfritt stål** är stål med $> 12\% \text{Cr}$



Klassificering av Fe-C-legeringar

■ Mer noggrann klassificering:

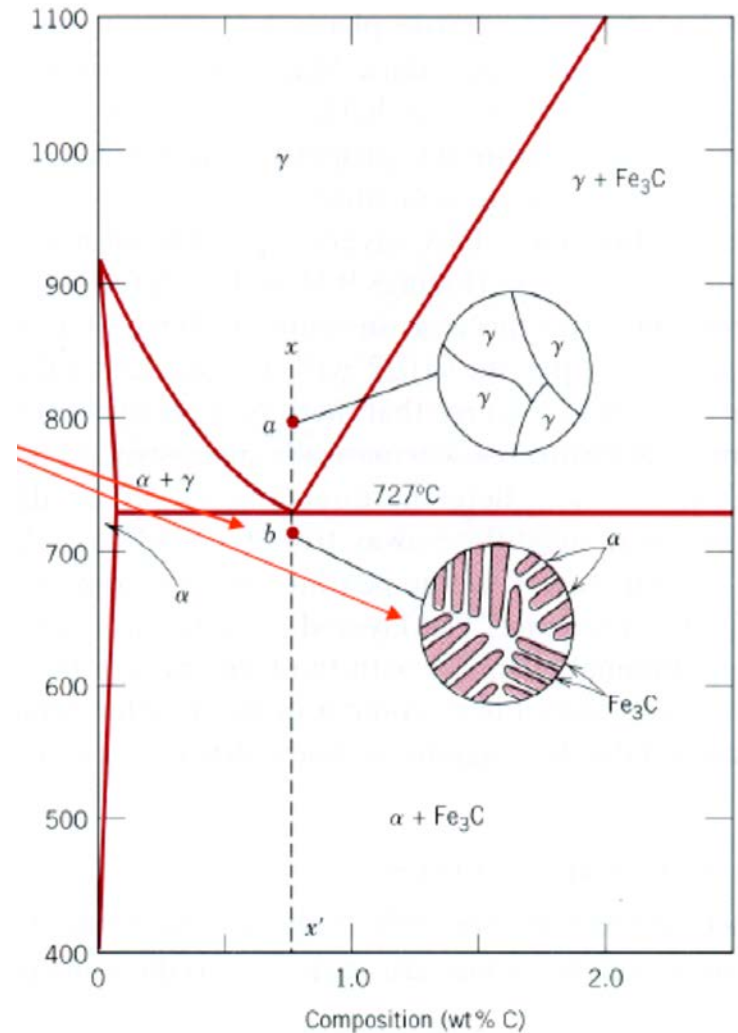
Table 2.4 Classification of Ferrous Alloys

Component (wt%)	Classification	Examples
$C < 0.01$	Iron	
$0.1 < C < 1.5$	Carbon steel	1000 series—ferrite/pearlite 2000 series—ferrite/pearlite or bainite 3000 series—martensitic 4000 series
$2 < C < 4.5$	Cast iron	Gray iron White iron
Various	Alloy steels	Ni, Mn, Cu, Co, C, N—austenite stabilizers Cr, Mo, Si, W, V, Sn, Cb, Ti—ferrite stabilizers
$Cr > 12$	Stainless steels	200/300—austenitic 400—ferritic 400/500—martensitic



Utvecklingen av eutektoid mikrostruktur i stål

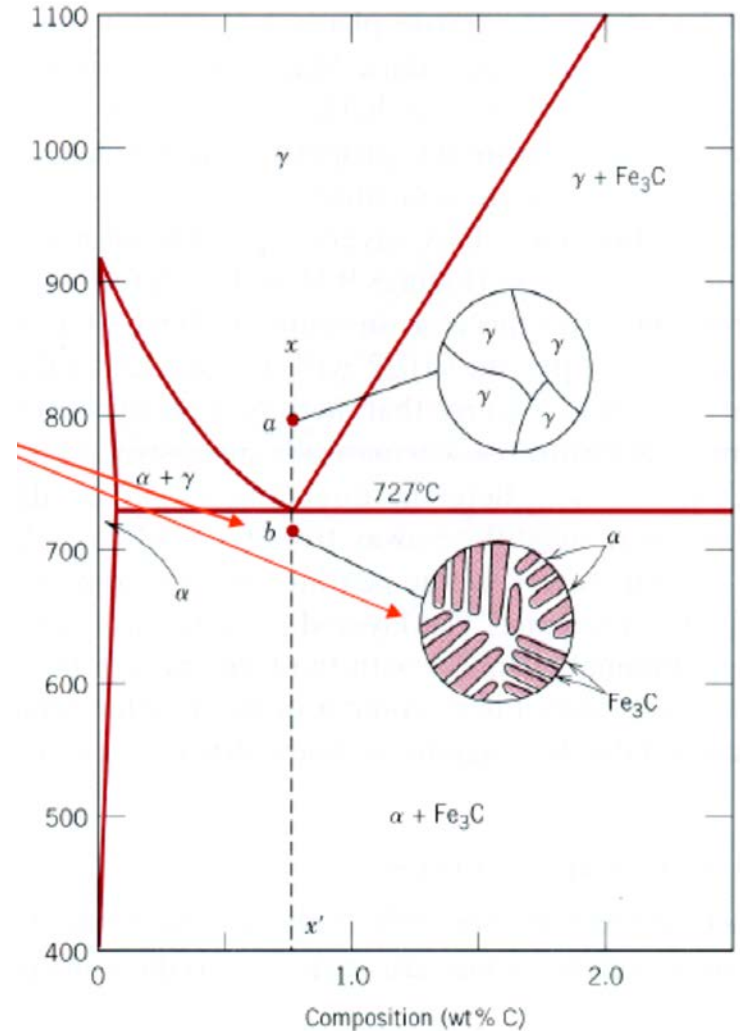
- Strukturen i stål hänger intimt ihop med Fe-C-fasdiagrammet
- Vi ser först på utvecklingen av mikrostruktur vid eutektoidkompositionen 0.76 vikt-% C
- (a) Nerkyllning från vätskan har lett till formation av korn av ren austenit (γ -fas)
- (b) just under eutektoid-punkten sker en fastransition som liknar den eutektiska som beskrevs ovan





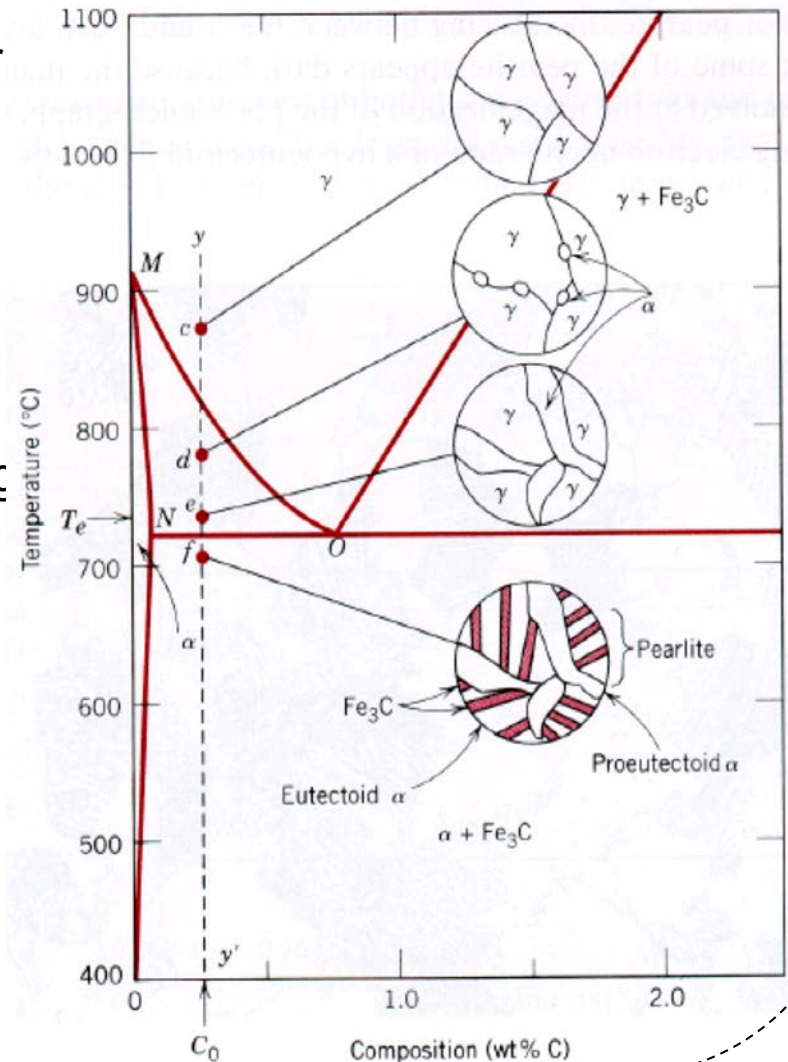
Utvecklingen av eutektoid mikrostruktur i stål

- Enligt hävstångsregeln omvandlas austeniten helt till en blandning av ferrit (α -fas) och cementit



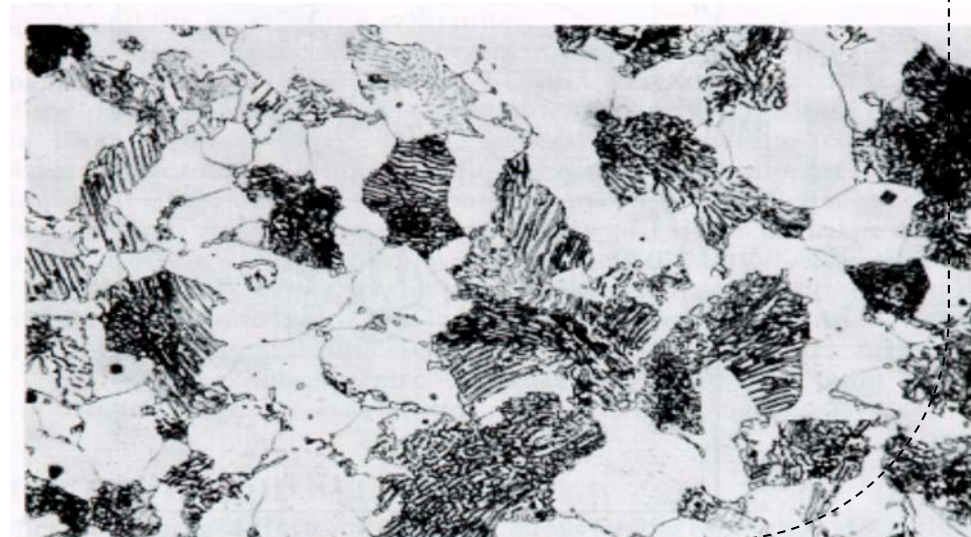
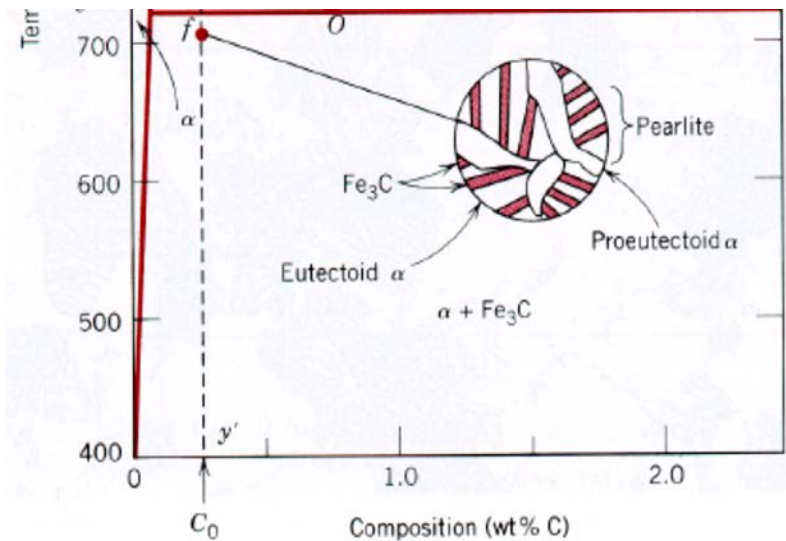
Utvecklingen av hypoeutektoid mikrostruktur i stål

- Betrakta nu en komposition där C-andelen är under den eutektoida punkten
 - Dessa kallas **hypoeutektoida** (hypo står för under)
- (c): ren γ -fas
- (d): ett tvåfasområde, blandning av α och γ -fas. α -fasen (ferrit) börjar växa mellan de existerande γ -kornen och (e) kan bilda enhetliga områden
- Vid (f) har den eutektoida fastransitionen skett: γ -kornen har omvandlats till perlit



Utvecklingen av hypoeutektoid mikrostruktur i stål

- De tidigare formade α -områden består vid transitionen
 - Dessa kallar **proeutektoid ferrit**
- Den α -fas som bildas i den eutektoida transitionen kallas **eutektoid ferrit**
- Bilden visar 0.38 vikt-% C stål där de vita områdena är proeutektoid ferrit och resten perlit





Bestämning av komposition i hypoeutektoid stål

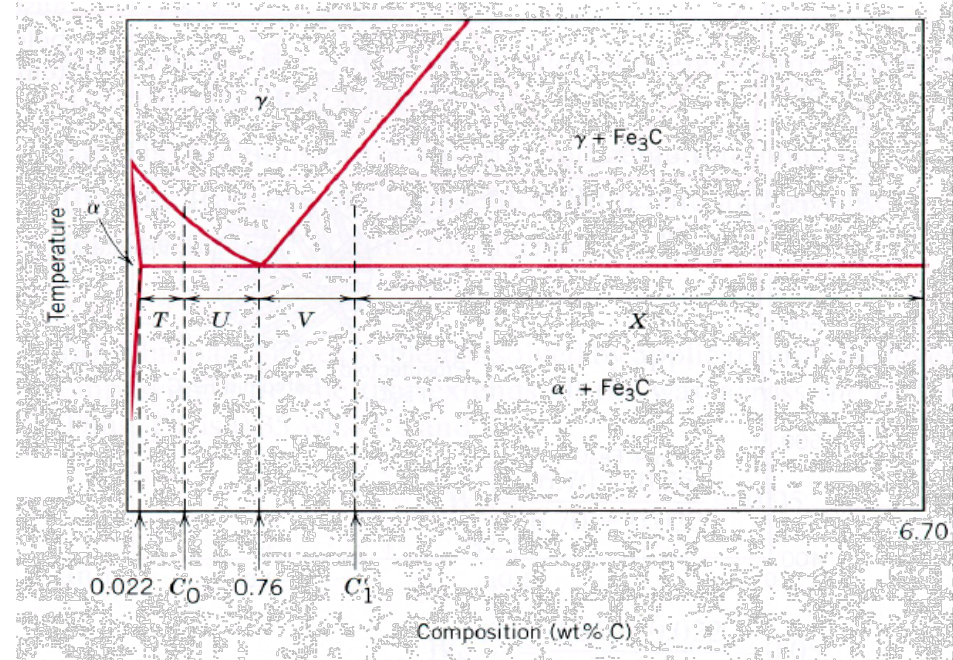
- Andelen olika faser kan bestämmas (jfr. ovan) med hävstångsregeln
- Andelen perlit:

$$W_p = \frac{T}{T + U}$$

- Andelen proeutektoid α

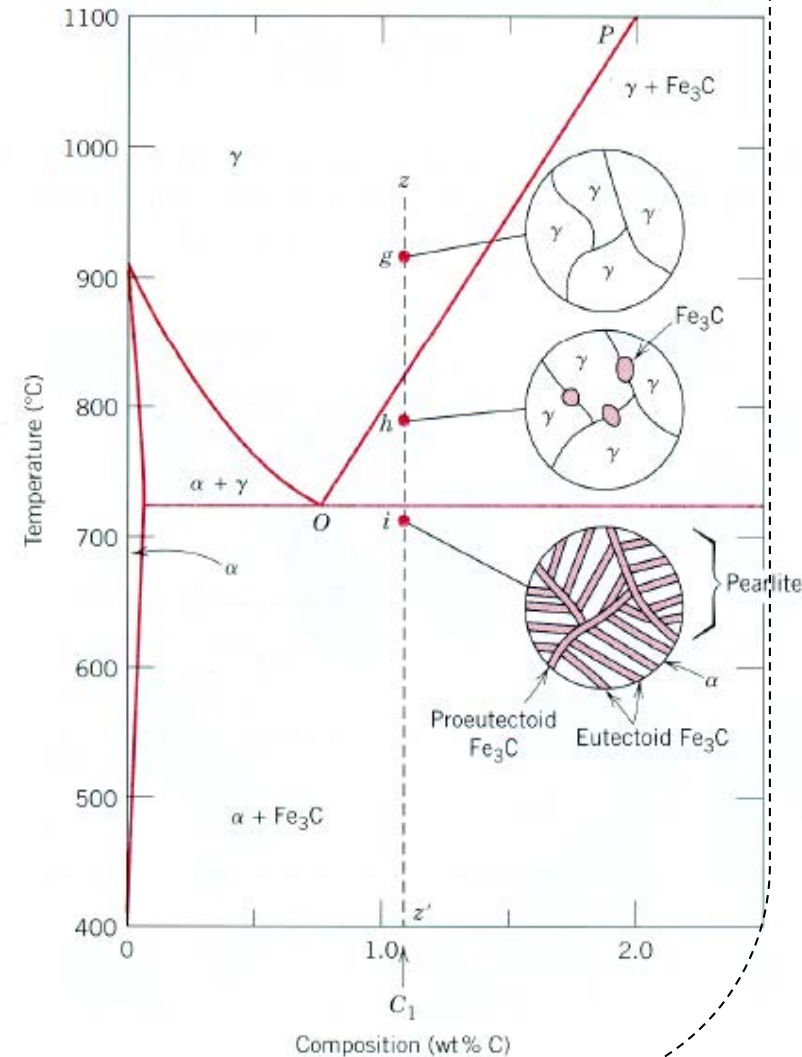
$$W_{\alpha'} = \frac{U}{T + U}$$

- Dessa andelar kommer av vad som sker just ovanför eutektoida punkten. För att bestämma totala andelen α bör man naturligtvis använda hävstångsregeln över hela området mellan α och cementit



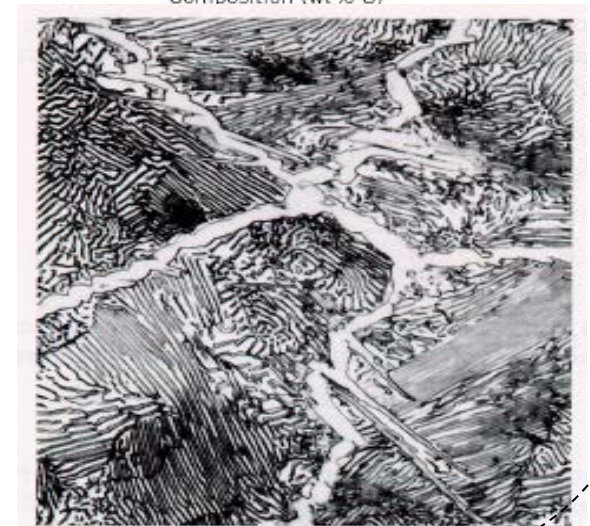
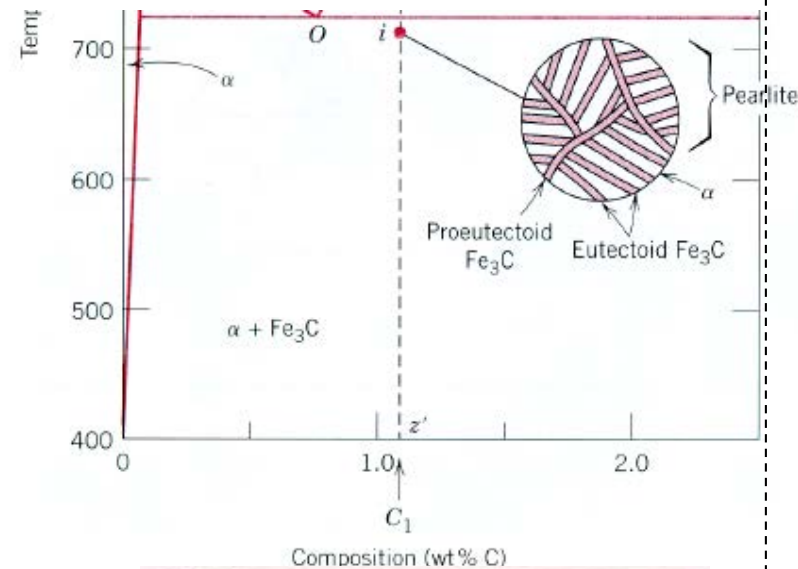
Utvecklingen av hypereutektoid mikrostruktur i stål

- Betrakta nu en komposition där C-andelen är över den eutektoida punkten
 - Dessa kallas **hypereutektoida** (hypo står för över)
- (g): ren γ -fas
- (h): enligt tie line har cementit börjat bildas mellan γ -kornen
- (i): en eutektoid fastransition har skett
 - Men cementiten som bildades tidigare kvarstår som **proeutektoid cementit**



Utvecklingen av hypereutektoid mikrostruktur i stål

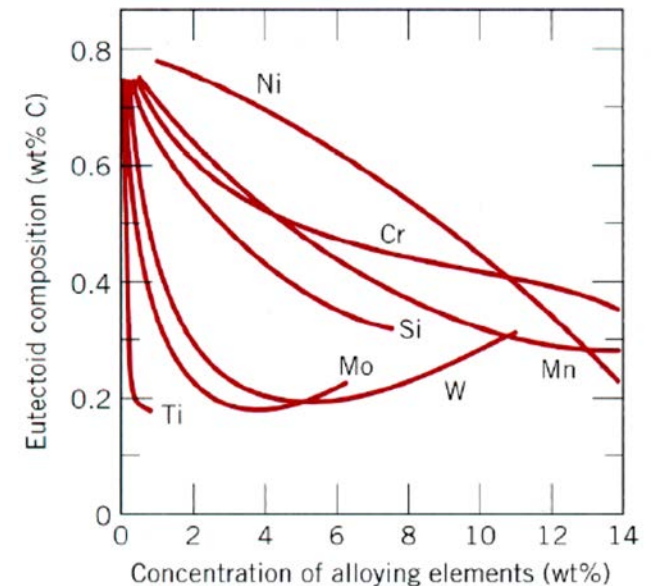
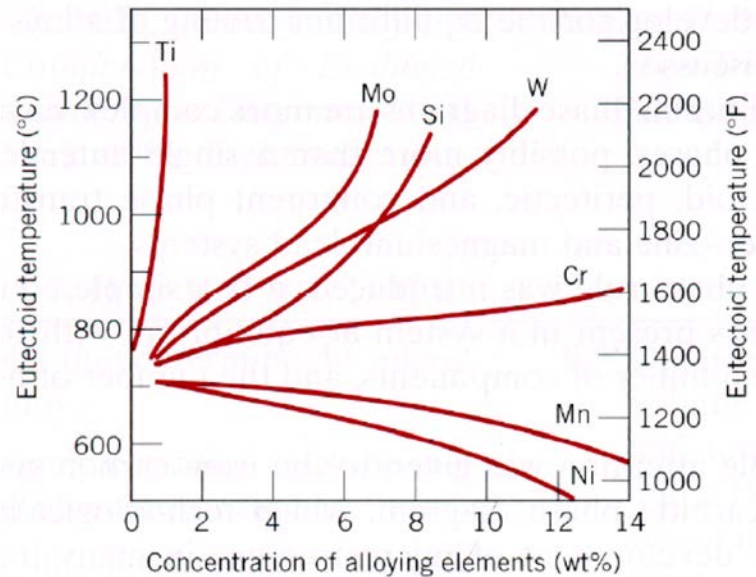
- Bilden visar 1.4 vikt-% C stål där den proeutektoida cementiten syns som vita band som omger "perlit-kolonier" (Callisters terminologi)





Inverkan av ytterligare grundämnen

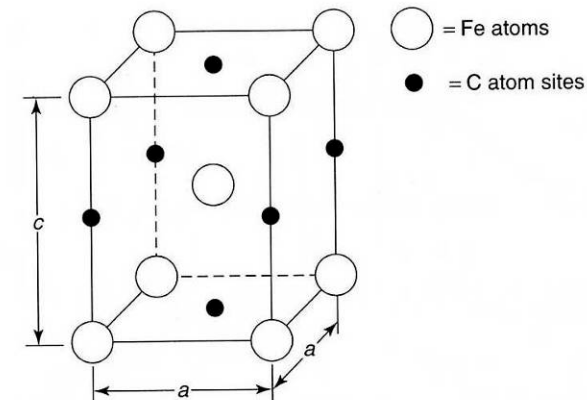
- Stål är i praktiken aldrig bara Fe-C, utan har ytterligare grundämnen som påverkar deras egenskaper
- De påverkar (bland många andra egenskaper) den eutektoida temperaturen och kompositionen, se bilderna nedan
 - Och därmed mikrostrukturen som bildas





Ickejämviktseffekter [Mitchell s. 161-]

- Ovan behandlades rena jämviktsfaser för stål
- I praktiken är ett stort antal av alla stål sådana där ojämviktseffekter har en avgörande roll
- Ifall austenit kyls så snabbt att jämvikt inte kan nås, kan det formas ***bainit***
 - Den liknar perlit, men cementiten är i mycket små kristallkorn mellan ferrit-plattorna
- Ifall austenit kyls mycket snabbt ("quenching"), kan det formas ***martensit***
 - Det är en distorderad BCC-fas (body-centered tetragonal, BCT) där C-atomer kan finna sig på bascentrerade eller kantcentrerade platser





Ickejämviktseffekter [Mitchell s. 161-]

- Austeniten kan gå över till martensit med en fastransition där alla atomer behöver röra sig bara lite från sina tidigare platser
 - *Ingen diffusion av atomer behövs*
 - Martensiten är alltså mycket nära FCC till sin struktur
- Dyliga fastransitioner kallas ***martensitiska fastransitioner***
 - Termen används ofta för material oberoende av typ för att beteckna ***diffusionslösa fastransitioner***

