50,5 m. Konstrukcija je teška 1800 t. Na sl. 95 vidi se montaža jednog članka najvišeg radio-antenskog stuba na svetu (sl. 54) pomoću specijalne montažne mašine koja se autonomno penje

Prečnik upisanog kruga u šestorougaonu osnovu zgrade iznosi 39,44 m. Montažni spojevi spojeni su zavrtnjima. Masa je čelične konstrukcije 270 t, a montaža je trajala 10 meseci.



Sl. 98. Avionski hangar na aerodromu u Londonu

po stubu kako napreduje njegova gradnja. U principu, isti je postupak primenjen i pri montaži našeg najvišeg radio-stuba, visine 235 m, u Obrenovcu kraj Beograda 1948. godine.

**Sportske građevine.** Takve građevine moraju da obezbeđuju velike slobodne površine, pa se građe s velikim rasponima. Na sl. 96 vidi se krov nad klizalištem. Raspon nosive konstrukcije iznosi 71,1 m sa negativnim bočnim poljem od 9,3 m koje ima anker prednapregnut na kraju, što unosi moment rasterećenja u veliki otvor, te olakšava nosač. Rožnjače su od I-profila od aluminijumske legure.

Saobraćajne građevine. Garaže i zgrade na aerodromima imaju danas sve veće i sve komplikovanije konstrukcije. Na sl. 97 vidi se automobilska garaža na aerodromu La Guardia u New Yorku. Rešenje se odlikuje jednostavnošću dela za parkiranje i izvedbom dveju prilaznih rampi. Kapacitet parkirališta iznosi 2792 automobila, a za svakoga je predviđena površina od 5,5  $\times$  2,6 m. Sl. 98 prikazuje avionski hangar u Londonu izgrađen od aluminijumske legure (1953). Ima 12 dvozglobnih rešetkastih ramova na razmacima od 9,14 m. Osvetljenje je osigurano izvedbom šed-krova, a toplotna izolacija azbestnim pločama i talasastim aluminijumskim limom. Pokriven je istovrsnim limom sa bitumenskom zaštitom. Otpremna zgrada međunarodnog aerodroma u San Franciscu (sl. 99) ima šestorougaoni oblik. Može jednovremeno prihvatiti pet velikih aviona, a oni se povezuju sa zgradom sa deset teleskopskih tunela.

Sl. 99. Otpremna zgrada na međunarodnom aerodromu u San Franciscu

LIT.: Bauen in Stahl 1, 2. Verlag Schweizerischer Stahlbauverband, Zürich 1956, 1962. — Металлические конструкции, Состояние и перспективы развития. Госстройнадат, Москва 1961. — *F. R. Weitz*, Neuzeitliche Gesichtspunkte im schweissenden Brückenbau. Stahlbau No 3/1974. — Second international colloquium on stability, Introductory report. CECM, 1976. — *J. Fisher*, Bridge fatigue guide. AISC, New York 1977. — *M. Milosavljević, M. Radojković, B. Kuzmanović*, Osnovi čeličnih konstrukcija. Građevinska knjiga, Beograd 1978. — European recommendations for steel construction. CECM, Rotherdamm 1978. — IABSE symposium Zürich 1979, Bridges. Zürich ETH-Honggerberg. — *M. Radojković*, Neophodnost promene, koncepta proračuna čeličnih konstrukcija. Izgradnja, br. 8/1979, Beograd. — *M. Radojković*, Zavarivanje u građevinarstvu. Građevinski kalendar I, 1979; II, 1980. Savez GIT Jugoslavije, Beograd. — *M. Radojković*, Savremene tendencije u oblasti zavarenih spojeva izloženih zamoru. Izgradnja, br. 4/1980,

M. Radojković

**METALOGRAFIJA**, znanstvena disciplina koja se bavi građom slitinskih sustava i istraživanjem svojstava metalnih materijala s obzirom na njihovu mikrostrukturu u određenom temperaturnom području.

Znanstvena je metalografija nastala u drugoj polovici XIX stoljeća kad su H. C. Sorby (Engleska, 1864) i A. Martens (Njemačka, 1878) pripremili metalografske izbruske (preparate) željeza i čelika, kakvi se i danas upotrebljavaju, i fotografirali njihove mikrostrukture pomoću mikroskopa. Prvi upotrebljivi dijagram sustava Fe-Fe<sub>3</sub>C izradio je 1900. godine W. C. Roberts-Austin (Engleska).

Metalografija se danas smatra sastavnim dijelom šireg područja fizikalne metalurgije, i to interdisciplinarnim područjem koje obrađuje vezu ravnotežnog dijagrama stanja sa strukturom i mehaničkim, odnosno fizikalnim svojstvima metala i slitina.

Metalna veza. Metal se obično definira kao materijal koji ima sljedeća svojstva: sposobnost reflektiranja svjetla, dobru električnu i toplinsku vodljivost, sposobnost plastičnog oblikovanja, a katkad može biti i feromagnetičan. Metalna svojstva potječu od metalne veze s pozitivnim metalnim ionima između kojih se slobodno gibaju valentni elektroni i tvore tzv. *elektronski plin.* Ako se električni napon dovede krajevima metalne žice, slobodni valentni elektroni počnu se gibati u određenom smjeru brzinom od ~10<sup>-4</sup> m/s, i time nastaje tok električne struje. Električna je vodljivost metala dana dvjema veličinama: gustoćom slobodnih elektrona i njihovom gibljivošću. Gustoća i gibljivost slobodnih elektrona u metalu veća je nego u nemetalnim materijalima, kao što su npr. kuhinjska sol, dijamant itd., pa je to razlog- da nemetalni materijali imaju znatno manju električnu vodljivost.

# KRISTALNA STRUKTURA METALA

Metali spadaju među kristalne tvari kojima su u čvrstom stanju atomi poredani pravilno, odnosno raspoređeni prema određenoj *prostornoj mreži* ili *rešetki*. Rešetka je sastavljena od mnogobrojnih osnovnih ćelija, kristalnih jedinki (v. *Mineralogija*), od kojih je svaka jedna geometrijska jedinica. Translacijom osnovne ćelije u sva tri smjera prostora može se postići određena rešetka ili prostorna mreža (sl. 1). Metali kristaliziraju pretežno u kubnom i heksagonskom sustavu.



Sl. 1. Dio primitivne kubne rešetke



SI. 2. Sheme kristalnih rešetki: a kubna prostorno centrirana osnovna ćelija, vrijedi npr. za Cr, Fe (ispod 911 °C); b kubna plošno centrirana osnovna ćelija, vrijedi npr. za Al, Au, Fe (iznad 911 °C); c heksagonalna kompaktna osnovna ćelija, vrijedi npr. za Be, Mg, Zn

Pri tom se razlikuje: prostorno centrirana kubna rešetka, kojoj je jedinična ili osnovna ćelija kocka (sl. 2a); plošno centrirana kubna rešetka, kojoj je osnovna ćelija također kocka, ali su u kristalnoj rešetki atomi raspoređeni gušće nego u prostorno centriranoj kubnoj rešetki, pa se zbog toga naziva kompaktnom kubnom rešetkom (sl. 2b); heksagonalna kompaktna rešetka, kojoj je osnovna ćelija pravilna šesterostrana prizma, a u sredini između dviju baznih ravnina nalazi se još jedna ravnina u kojoj su smještena tri atoma (sl. 2c). Na shemama kristalnih rešetki (sl. 2) ucrtane točke označuju samo smještaj atoma (iona), a ne prikazuju njihovu veličinu niti međusobni razmak.

Duljina brida osnovne ćelije naziva se parametrom rešetke i izražava u nanometrima (nm). Mnogi metali imaju pri različitim temperaturama i tlakovima različitu kristalnu strukturu. Zbog toga se govori o različitim kristalnim oblicima istog elementa (*alotropske modifikacije*).

Promjena oblika rešetke čistog željeza prikazana je u dijagramu termičke analize (sl. 3). Zagrijavanjem na 911 °C prostorno centrirana rešetka željeza (α-željezo) mijenja se u plošno centriranu rešetku (γ-željezo). Zagrijavanjem na 1392 °C plošno centrirana rešetka (γ-željezo) ponovno prelazi u prostorno



Sl. 3. Dijagram promjene oblika rešetke čistog željeza s promjenom temperature pri zagrijavanju čvrste faze, odnosno pri hlađenju taline

centrirani oblik ( $\delta$ -željezo), a zagrijavanjem na 1536 °C čisto se željezo rastaljuje.

Pri hlađenju taline ponavljaju se iste promjene obrnutim redom s razlikom što plošno centrirano  $\gamma$ -željezo prelazi u prostorno centrirani  $\alpha$ -oblik tek na 898 °C, čak i ako je hlađenje praktički beskonačno sporo (*histereza*). Ubrzanjem hlađenja ta se histereza povećava.

**Klasifikacija nepravilnosti.** U prirodi ne postoji idealna kristalna rešetka, nego sve realne kristalne rešetke imaju različite nepravilnosti koje se mogu, prema njihovu opsegu, razvrstati na: nuldimenzijske ili točkaste nepravilnosti: praznine, međuatomi, strani atomi; jednodimenzijske ili linijske nepravilnosti: dislokacije; dvodimenzijske ili površinske nepravilnosti: granice zrna, granice dvojnika, protufazne granice, nepravilnosti sloga.

Općenito, nepravilnosti u kristalnoj rešetki nastaju zbog vanjskih utjecaja, kao npr. pri rastu kristala iz taline, za vrijeme zračenja metala i slitina, ili pri plastičnoj deformaciji (v. *Čvrsto stanje*, TE 3, str. 130; v. *Kristalizacija*, TE 7, str. 356). Nepravilnosti utječu na mnoga svojstva metala kao što su npr. granica razvlačenja, čvrstoća, električna vodljivost itd.

Točkaste nepravilnosti. Nekoliko točkastih nepravilnosti prikazano je na sl. 4. Sl. 4 a prikazuje nepravilnost koja se zove praznina, dakle nezaposjednuto mjesto (Schottkyjeva nepravilnost). Na sl. 4b vidi se atom na mjestu između atoma rešetke, tzv. intersticija (anti-Schottkyjeva nepravilnost). Frenklov par (sl. 4c) kombinacija je praznine i atoma na mjestu između atoma rešetke. Zamjena atoma u rešetki drugim stranim atomom (supstitucijski kristal) prikazana je na sl. 4d. Važniji predstavnici točkastih nepravilnosti jesu praznine koje nastaju ako se atom pomakne sa svog mjesta. Energija potrebna za takav pomak atoma naziva se energijom tvorbe. Koncentracija praznina funkcija je temperature, što znači da u metalu pri svakoj temperaturi ispod tališta postoji određena ravnoteža koncentracije praznina.



Sl. 4. Primjeri točkastih nepravilnosti

*Dislokacije* nastaju u rešetki izravno prilikom kristalizacije, ili pri plastičnom oblikovanju materijala. U metalima su te nepravilnosti najčešće i koncentracija dislokacijskih linija iznosi  $10^6 \cdots 10^{10}$  po cm<sup>2</sup>.

Stupanjska i vijčana dislokacija granični su slučajevi svih mogućih linijskih nepravilnosti u kristalnoj rešetki. Stupanjska je dislokacija rub posebne ravnine koja ne prolazi kroz cijeli kristal, pa je u okolišu dislokacije rešetka deformirana. Ta se dislokacija označuje znakom  $\bot$ , gdje vertikalna crta predočuje posebnu ravninu atoma, dok horizontalna crta pokazuje na kliznu ravninu (sl. 5). Prema definiciji, dislokacija je pozitivna ( $\bot$ ) ako uložena ravnina leži iznad klizne ravnine, a negativna ( $\top$ ) ako je obrnuto. Pod utjecajem tangencijalnog naprezanja može se dislokacija gibati uzduž klizne ravnine kroz kristal.

Deformiranje kristalne rešetke u okolišu dislokacije vrednuje se iznosom i smjerom Burgersova vektora dislokacije  $\vec{b}$ , koji daje duljinu elementarnog koraka klizanja i smjer gibanja dislokacije. Burgersov se vektor odredi tako da se oko dislokacije ucrta tzv. Burgersov prsten (sl. 6a), pa se taj prsten prenese na kristal bez dislokacije, uzimajući isti broj koraka u svim četirma smjerovima kao i u kristalu s dislokacijom. Preneseni prsten je otvoren, a vektor kojima se prsten zatvara jest Burgersov vektor  $\vec{b}$  (sl. 6 b). Burgersov je vektor najčešće jednak najmanjem translacijskom vektoru rešetke, te je kod stupanjske dislokacije okomit na liniju dislokacije. Drugi granični slučaj jest vijčana dislokacija (sl. 7) koja se označuje znakom  $\odot$ . Naziv te dislokacije potječe od spiralnog deformiranja rešetke uzduž linije dislokacije. Burgersov je vektor tog tipa dislokacije paralelan s linijom dislokacije. Između tih dvaju graničnih tipova nalaze se svi mogući prijelazi, već prema kutu koji Burgersov vektor tvori s linijom dislokacije.

Kad se metal hladno oblikuje deformiranjem, povisuje se koncentracija dislokacija do  $\sim 10^{12}$  po cm<sup>2</sup>. Zbog energetskih razloga dislokacije se ne mogu stvarati na površini kristala, pa mora postojati mehanizam koji omogućuje stvaranje dislokacija u unutrašnjosti kristala. Prema Franku i Readu *izvor dislokacija* jest u jednoj zatvorenoj dislokaciji koja je



Sl. 5. Stupanjska dislokacija. Nepravilnost potječe od posebne ravnine atoma u kristalu



Sl. 6. Stupanjska dislokacija u kubnoj primitivnoj rešetki. a Burgersov prsten oko nepravilnosti, b Burgersov prsten u zdravom području kristala i Burgersov vektor



Sl. 7. Vijčana dislokacija s Burgersovim prstenom, Burgersovim vektorom i linijom dislokacije

samo djelomično u ravnini klizanja, pa se zbog toga ne može gibati. Zbog naprezanja nametnutog oblikovanjem, dio zatvorene dislokacije u ravnini klizanja savine se i tako nastaje novi dislokacijski prsten, dok se izvor dislokacije vraća u prvobitno stanje, pa zbog nametnutog naprezanja može ponovno stvoriti novu dislokaciju.

Tečenje materijala koje je započelo pri nekom određenom naprezanju ne nastavlja se ako to naprezanje ostaje konstantno. Za dalju je deformaciju potrebno, dakle, stalno rastuće naprezanje, pa se zato i govori o očvrsnuću metala.

Na temelju takve predodžbe o izvorima dislokacija može se rastumačiti tok krivulje očvrsnuća metala. U početnom stadiju oblikovanja deformiranjem izvori dislokacija aktivirani naprezanjem proizvode samo nekoliko novih dislokacija koje se ne mogu dalje gibati jer ih zaustavljaju barijere u rešetki (dislokacije postavljene okomito na ravninu klizanja, uključci itd.). Novonastale dislokacije sprečavaju svojim poljem naprezanja dalje aktiviranje izvora, pa tek ako se naprezanje poveća, može se nastaviti klizanje.

Hladno je oblikovanje, dakle, promijenilo energetsku razinu pojedinih mjesta u kristalnoj rešetki. Nakupine dislokacija pobudile su energetske šiljke. Dokazalo se da ti energetski šiljci utječu na neka fizikalna svojstva metala, kao npr. na promjenu električnog otpora čistih metala. Električni otpor hladno deformiranoga čistog metala veći je nego prije deformiranja.

Površinske nepravilnosti. Svaka se polikristalna jednofazna ili višefazna tvar sastoji od mnoštva malih kristala, odnosno zrna koja su različito orijentirana. Granične plohe između zrna, tj. granice kristala (slikovni prilog, sl. 1), spadaju među najčešće dvodimenzijske nepravilnosti koje predstavljaju prijelazno područje s narušenom strukturom rešetke. S obzirom na stupanj koherentnosti među susjednim istovrsnim kristalima, odnosno različitim kristalima (fazama), razlikuju se koherentne granice dvojnika (sl. 8 a), malokutne kristalne granice (djelomično koherentne granice, sl. 8b) s odstupanjem orijentacije susjednih zrna manjim od 15°, te velikokutne granice (nekoherentne granice, sl. 8c) s velikim kutovima otklona. Kris-



Sl. 8. Kristalne i fazne granice. *a* granica dvojnika (koherentno), *b* malokutne granice (djelomično koherentno), *c* velikokutne granice (nekoherentno)

talne su granice općenito neravne plohe i po tome se bitno razlikuju od nepravilnosti sloga (mozaična struktura), koje su površinske nepravilnosti strogo ravninskog tipa. U nepravilnosti sloga ubrajaju se protufazne granice u uređenim kristalima mješancima.

Kristali mješanci. Metali mogu u svoju kristalnu strukturu prihvatiti atome drugih metala. Tako dobivena otopina naziva se čvrstom otopinom i označuje sa A(B), gdje je A osnovni metal, a B primjesa. Stvoreni kristali mješanci obično se označuju grčkim slovima, npr.  $\alpha$ .

Supstitucijski mješanci nastaju kad atomi primjese uđu u rešetku osnovnog metala tako da zamijene atome osnovnog metala. Takav kristal mješanac zove se supstitucijski mješa-



Sl. 9. Kristal mješanac. a nesređeni supstitucijski kristal mješanac, b nesređeni intersticijski kristal mješanac

nac, sl. 9a. Obujam takve topljivosti može u različitim kombinacijama dvaju elemenata biti vrlo različit. Pod pogodnim uvjetima mogu se dva metala uzajamno otapati čak u svim mogućim količinskim omjerima. Nekoliko primjera supstitucijskih mješanaca prikazano je u tabl. 1.

Tablica 1 PRIMJERI SUPSTITUCIJSKIH MJEŠANACA

Metali	Promjer atoma nm	Kristalna struktura	Grupa u period- skom- sustavu	Valen- cija	Relativna topljivost, maseni udio
Ag Au	0,2889 0,2884	f. c. c. f. c. c.	I I	1	kontinuirana
Au	0,2884	f. c. c.	I	1	kontinuirana
Cu	0,2556	f. c. c.	I	1	
Ag	0,2889	f. c. c.	I	1	ograničena:
Cu	0,2556	f. c. c.	I		8,8% Cu, 8% Ag
Ag	0,2889	f. c. c.	l	1	ograničena:
Cd	0,304	h. c. p.	II	2	6% Ag, 44% Cd
Cu	0,2556	f. c. c.	I	1	malena: praktično
Cd	0,304	h. c. p.	II	2	0% Cu, 3,72% Cd

Atomi primjese mogu se u kristalnoj rešetki otopiti tako da se uguraju u prostore između atoma osnovnog metala. Ta tzv. intersticijska topljivost (sl. 9 b) moguća je samo kad atomi primjese imaju mnogo manji atomski polumjer nego atomi osnovnog metala. Tipičan je primjer intersticijske topljivosti, npr., topljivost ugljika u željezu (čeliku). Iz slike 9b vidi se da je potpuna topljivost dvaju elemenata u krutom stanju nemoguća.

Mikrostruktura. Svojstva metala i slitina, npr. čvrstoća, istezljivost, koercitivna sila itd., najviše ovise o mikrostrukturi. Mikrostrukturu karakteriziraju kristaliti i nepravilnosti u kristalnoj rešetki. Kristal nastaje neometanim nadograđivanjem elementarnih rešetaka. Ako se to neometano nadograđivanje nastavi do završetka kristalizacije, nastaje tzv. monokristal. Kristalne se tvorevine redovito međusobno ometaju u slobodnom rastu. Zato što se sudaraju dva ili više kristala tokom njihova rasta nastaju tvorevine nazvane zrna ili kristaliti.

Sl. 10 shematski prikazuje mikrostrukturu uređenog supstitucijskog kristala mješanca, gdje se vide neke nepravilnosti i kristalna područja. Istraživanje, ocjena, odnosno interpretacija mikrostrukture glavna su područja djelovanja metalografije.



Sl. 10. Isječak shematski prikazane mikrostrukture sređenog supstitucijskog kristala mješanca. L praznina, B međuatom, S strani atom,  $\perp$  dislokacija, A - A protufazna granica, Z - Z granica kristala dvojnika, K - K malokutna granica kristala, G - Gvelikokutna granica kristala

Sl. 11 pokazuje koja su povećanja najprikladnija za razlučivanje pojedinih nepravilnosti i pomoću kojih se optičkih instrumenata postižu potrebna povećanja. Za pojedina područja istraživanja razvijeni su metalografski preparati, a za pripremu tih preparata (brušenje, poliranje, kemijsko i elektrolitsko nagrizanje --- jetkanje) potrebno je veliko iskustvo.



**Kristalizacija.** U osnovi se kristalizacija (skrućivanje) sastoji od dva procesa: nastanka začetaka (klica) nove faze i rasta kristala (v. *Kristalizacija*, TE 7, str. 355). Nakon što se stvore vrlo sitne čestice s određenom kristalnom rešetkom, one rastu u veće kristale nalijeganjem atoma na određena mjesta. S obzirom na fizikalne uvjete (razdioba temperature, procesi difuzije, prijenos topline), koji vladaju u okolišu kristala, kristali se mogu formirati na različite načine.

Temperatura skrućivanja definirana je kao temperatura pri kojoj su slobodne entalpije (Gibbsove slobodne energije) obiju faza jednake

$$G_{\rm L} = G_{\rm S},\tag{1}$$

gdje  $G_{\rm L}$  znači slobodnu entalpiju tekuće faze, a  $G_{\rm S}$  slobodnu entalpiju krute faze.

Slobodna je entalpija

$$G = U - TS + pV, \tag{2}$$

gdje je U unutrašnja energija faze, T apsolutna temperatura, p tlak, V volumen, a S entropija, koja je mjerilo nesređenosti faze.

Razlikuje se homogeno i heterogeno stvaranje klica. Za homogeno stvaranje klica potrebno je vrlo veliko pothlađenje, približno  $0,2T_{\rm E}$  ( $T_{\rm E}$  temperatura skrućivanja ili taljenja). U praksi je stvaranje klica heterogeno, što znači da se klice stvaraju zbog prisutnosti primjesa (onečišćenja).

Rast kristala. Klice nastale u talini rastu potpuno slobodno sve dok ne dođu u međusobni dodir. Linearna brzina kristalizacije prirast je duljine nekog kristala u određenom smjeru u jedinici vremena. Broj klica i brzina kristalizacije, barem u početku, rastu s pothlađenjem. Ako je broj klica veći od brzine kristalizacije, mikrostruktura metala bit će sitnozrnata, a u suprotnom grubozrnata.

Sl. 12 prikazuje tok kristalizacije nekog metala. Oko klice se stvaraju prvi kristali koji rastu u skladu sa zakonima kristalnog sustava. Za vrijeme tog procesa oslobađa se toplina koja omogućuje da temperatura taline tokom skrućivanja ostaje nepromijenjena usprkos hlađenja sustava. Kristali ne rastu u svim smjerovima jednakomjerno, već je njihov rast, prije svega, djelomično uvjetovan kristalnom strukturom metala, a djelomično odvođenjem topline. Tako nastaju tvorevine koje se zovu dendriti. Prostori se između grana dendrita popunjavaju, kristali postaju sve veći dok se ne sudare, pa se daljim rastom uzajamno ometaju tako da ne mogu razviti pravilne granične plohe (sl. 12d).



Sl. 12. Shematski prikaz skrućivanja rastaljenog metala

## RAVNOTEŽNI DIJAGRAM STANJA

Konstitucija. Pri skrućivanju slitina mogu postojati sljedeća tri slučaja: komponente se ne miješaju (npr. Al-Si), komponente se djelomično miješaju (npr. Cd-Zn) i komponente se potpuno miješaju (npr. Cu-Ni). Različito ponašanje komponenata bitno utječe na mikrostrukturu slitine, jer, osim kristalne strukture, određuje stanje metalne tvari. Promjena varijabli stanja, temperature T, tlaka p i koncentracije x može promijeniti stanje metalne tvari. Takve su promjene npr. stvaranje ili raspad neke faze, izlučivanje faze iz prezasićene krute otopine itd. U metalografiji se pojmom *faza* označuju homogena područja mikrostrukture koja pripadaju pojedinoj tvari, odnosno heterogenom sustavu s granicama T, p, x.

Konstituciju (građu) sustava predstavlja sveukupnost svih faznih odnosa u nekom heterogenom sustavu. Konstitucija daje podatke o količini i sastavu faza i o prostornim dijagramima T, p, x gdje se te faze javljaju.

Za konstituciju heterogenih sustava postoje pravila koja proizlaze iz termodinamike. Među njima je najvažniji Gibbsov zakon faza (v. *Fazne ravnoteže*, TE 5, str. 380), koji glasi:

$$F = K - P + 2, \tag{3}$$

gdje je F broj faza koje su u međusobnoj termodinamičkoj ravnoteži, P broj prostornih stupnjeva, tj. broj varijabli stanja T, p, x, koje se mogu neovisno mijenjati a da se ne promijeni broj faza, K broj neovisnih komponenata (elemenata)

koje sudjeluju u gradnji sustava, a brojka 2 uzima u obzir dozvoljene vanjske varijable temperaturu T i tlak p. Ako se promatraju fazni odnosi pri konstantnom tlaku, tada je vanjska varijabla samo temperatura T, pa je tada

$$F = K - P + 1. \tag{4}$$

Konstitucija sustava najpreglednije se prikazuje kao funkcija varijabli T, p, x u ravnotežnim dijagramima stanja. Ako se zanemari tlak, preostaje koordinatni sustav T,x. Koncentracija x u jednokomponentnom sustavu predočena je točkom, u dvokomponentnom sustavu dužinom, a u trokomponentnom sustavu trokutom. Koncentracija komponenata u slitinama izražava se obično u masenim, odnosno atomskim postocima.



Sl. 13. Koordinatni sustavi i simboli nonvarijantnih reakcija. A, B i C komponente slitine, L talina, T temperatura

Ako se u dijagram unosi koncentracija kao funkcija temperature T, dobiva se u jednokomponentnom sustavu temperaturna os, u dvokomponentnom sustavu temperaturno-koncentracijska ploha, a u trokomponentnom sustavu temperaturno-koncentracijski prostor (sl. 13). Na sl. 13 također su navedene nonvarijantne reakcije s uobičajenim simbolima.

Jednokomponentni sustav. Jednokomponentni je sustav određen s trima varijablama: temperaturom T, tlakom p i volumenom V, pri čemu se zapravo T i p smatraju neovisnim varijablama. Sl. 14 prikazuje pripadni ravnotežni dijagram (p, T-dijagram) za pojednostavnjeni primjer kada u čvrstom stanju postoji samo jedna faza. Trojna točka se smatra kao nonvarijantna, jer se ne može mijenjati ni tlak ni temperatura ako se želi da sve tri faze ostanu u ravnoteži.



Točke stanja, tj. pripadne vrijednosti p i T, koje se nalaze unutar jednog faznog polja, označuju se kao divarijantne (dva puta promjenljive). Točke stanja, koje se nalaze na jednoj od triju krivulja, označuju se kao monovarijantne, jer se može mijenjati samo jedna od dviju varijabla p i T ako se želi održati dvije faze u ravnoteži.

Temperaturna os jednokomponentnog sustava je univarijantna (P = 1), što znači da se temperatura može mijenjati a da se ne promijeni broj faza (F = 1). Samo za određene točke, npr. talište, postoji nonvarijantna ravnoteža (P = 1 - 2 + 1 = 0).

#### Dvokomponentni sustavi

**Dvokomponentni sustav s dvofaznom ravnotežom.** Dvokomponentni sustav s dvofaznom ravnotežom predstavlja potpunu topljivost dviju komponenata u tekućem i čvrstom stanju (sl. 15 a). Gornja krivulja, *likvidus*, daje temperature pri kojima započinje skrućivanje slitina, a donja krivulja, *solidus*, povezuje temperature na kojima je, pri hlađenju, skrućivanje završeno. Sve se slitine u tom sustavu skrućuju, odnosno tale, u određenom temperaturnom intervalu. Zbog različitog načina skrućivanja i oblik krivulja hlađenja slitina (krivulja Y, sl. 15 b) drugačiji je nego za čiste metale (krivulja B). Prvo koljeno krivulje hlađenja (točka a) odgovara početku, a drugo (točka b) završetku skrućivanja.





Slitina Y, koja sadrži određeni postotak komponente B, nalazi se u rastaljenom stanju ako je temperatura viša od T (područje L na sl. 15a). Odvođenjem topline snizuje se temperatura, a prvi će kristali mješanci nastati kad se talina ohladi na temperaturu  $T_1$ . Daljim hlađenjem stvara se sve više kristala uz smanjenje taline. Kad je dostignuta temperatura  $T_m$ , udio taline  $(L_m)$  i kristala  $(\alpha_m)$  određuje se pomoću *pdužnog zakona faza*. Izoterma koja pri dostignutoj temperaturi  $T_m$  povezuje obje faze, koje su u ravnoteži, naziva se *konoda*. Duljina konode  $(L_m \alpha_m)$  predstavlja ukupnu smjesu taline i kristala, pa je udio taline određen dijelom konode između likvidus linije  $(L_m)$  i sjecišta izoterme i okomice Y (točka O) kojom je određen udio komponente B (točka O je okretište poluge). Prema tome, udio kristala na temperaturi  $T_m$  iznosi

$$\alpha_{\rm m} = \frac{\overline{L_{\rm m}O}}{\overline{L_{\rm m}\alpha_{\rm m}}} \cdot 100\% \,. \tag{5}$$

Analogno se dobiva za udio taline

$$L_{\rm m} = \frac{O\alpha_{\rm m}}{L_{\rm m}\alpha_{\rm m}} \cdot 100\% \,. \tag{6}$$

Daljim odvođenjem topline povećava se udio kristala, a smanjuje se udio taline. Kad je dostignuta temperatura  $T_z$ , sva je talina kristalizirana ( $m_{\rm K} = 100\%$ , jer je  $L_z \overline{O} = \overline{L_z} \alpha_z$ , a  $m_{\rm T} = 0$ , jer je  $\overline{O} \alpha_{\rm m} = 0$ ).

Prema tome, slitina Y mijenja sastav tokom skrućivanja i to udio taline po liniji likvidus u smjeru od  $L_1$  do  $L_z$ , a udio kristala po liniji solidus u smjeru od  $\alpha_1$  do  $\alpha_z$ . Kristalizacija završava na temperaturi  $T_z$ .

Nakon završene kristalizacije skrućena se slitina Y sastoji od poliedarskih homogenih kristala mješanaca  $\alpha$  (slikovni prilog, sl. 2) istog sastava kakav je siitina imala prije skrućivanja. Međutim, to je moguće samo ako je skrućivanje slitine Y tako sporo da se difuzijom može izjednačiti kemijski sastav u pojedinim slojevima koji se skrućuju jedan za drugim, tako da  $\alpha_1$  pređe u  $\alpha_2$ . U praksi je hlađenje slitina obično tako brzo da je nemoguće ravnotežno skrućivanje, što uzrokuje povećani interval skrućivanja slitine. Na mikrostrukturi slitine neravnotežno se skrućivanje odražava u mikroskopski nehomogenim slojevitim kristalima, na kojima se vide tragovi postepene kristalizacije (slikovni prilog, sl. 3). Nehomogenosti kristala mješanaca odstranjuju se tzv. homogenizacijskim žarenjem, koje omogućuje difuzijsko izjednačivanje kristalnih iscjedaka.

**Dvokomponentni sustavi s trofaznom ravnotežom.** U tim sustavima ne postoji potpuna topljivost komponenti u cvrstori stanju, pa talina hlađenjem prelazi u čvrsto stanje jednim od sljedećih četiriju povratnih izotermnih procesa.

Eutektičkom reakcijom homogena tekuća faza, u kojoj se komponente neograničeno miješaju, hlađenjem prelazi u dvije čvrste faze, u kojima se komponente ne miješaju ili samo ograničeno miješaju, gradeći eutektik. Pri peritektičkoj reakciji, tokom hlađenja homogene tekuće faze, prvo kristalizira jedna od čvrstih faza, koja zatim s ostatkom tekuće faze reagira gradeći drugu čvrstu fazu. U čvrstom stanju komponente se ograničeno miješaju i stvaraju peritektik. U monotektičkim reakcijama prvobitno homogena tekuća faza hlađenjem se na određenoj (tzv. kritičnoj) temperaturi razdvaja u dvije tekuće faze, od kojih daljim hlađenjem nastaje jedna tekuća i jedna čvrsta faza. Zatim na još nižoj temperaturi nastupa skrućivanje uz odvijanje eutektičke reakcije, a dobivene se dvije komponente u čvrstom stanju ne miješaju. Ako se u tekućem stanju komponente uopće ne miješaju, tada sintektičkom reakcijom dvije tekuće faze hlađenjem prelaze u jednu čvrstu fazu. Monotektičke i sintektičke reakcije imaju manje praktično značenje.

Dvokomponentni eutektički sustav. U dvokomponentnom eutektičkom sustavu (sl. 16), snizuje se talište obiju komponenata A i B dodavanjem jedne od tih dviju komponenata. Obje tako nastale linije likvidus sijeku se u točki E koja se zove eutektička točka. Skrućivanje homogene taline započinje na liniji likvidus, a završava na liniji solidus. Linija solidus sastoji se od tri grane: grane  $T_A \alpha_E$ , grane  $T_B \beta_E$  i eutektičke horizontale, odnosno eutektičke reakcijske izoterme  $\alpha_E \beta_E$ , koja je zapravo ploha skupljena u dužinu. U tekućem stanju obje komponente sustava potpuno su topljive jedna u drugoj, a u čvrstom je stanju uzajamna topljivost obiju komponenata ograničena. Tako može komponenta A pri eutektičkoj temperaturi  $T_{\rm E}$  otopiti maksimalno m% komponente B, a komponenta B najviše p% komponente A. Sniženjem temperature topljivost u oba kristala mješanca smanjuje se na vrijednost n% komponente B, odnosno q% komponente A. Promjena je topljivosti u krutom stanju za kristale mješance  $\alpha$  dana linijom  $\alpha_E \alpha_n$ , a za kristale mješance  $\beta$  linijom  $\beta_E \beta_q$ . Te se obje linije na-zivaju linijama promjenljive topljivosti u čvrstom stanju, odnosno linijama solvus. Čvrste se otopine  $\alpha$  i  $\beta$  zovu konačne čvrste otopine.



Sl. 16. Dvokomponentni eutektički sustav

U dijagramu na sl. 16 postoje sljedeća područja: tri jednofazna L,  $\alpha$ ,  $\beta$ , tri dvofazna L +  $\alpha$ , L +  $\beta$ ,  $\alpha$  +  $\beta$  i jedno trofazno L +  $\alpha_{\rm E}$  +  $\beta_{\rm E}$ .

Budući da su pri temperaturi  $T_{\rm E}$  s talinom  $L_{\rm E}$  istodobno u ravnoteži kristali mješanci  $\alpha_{\rm E}$  i  $\beta_{\rm E}$ , kristalizacija eutektičke slitine započet će istodobnim izlučivanjem kristala mješanaca  $\alpha_{\rm E}$  i  $\beta_{\rm E}$ . To je bit eutektičke reakcije, a može se napisati u obliku:

$$L_{\rm E} \rightleftharpoons \alpha_{\rm E} + \beta_{\rm E}. \tag{7}$$

Kristali mješanci obiju vrsta izlučuju se iz taline  $L_{\rm E}$  tako dugo dok ima taline, a nakon toga kristalizacija završava.

Eutektička je reakcija trofazna reakcija tokom koje se hlađenjem jedna faza raspada na dvije nove faze. To je primjer nonvarijantne ravnoteže (P = 1 + 2 - 3 = 0). Dvofazna su stanja, npr. ( $L + \alpha$ ) u binarnim sustavima monovarijantna (P = 1), što znači da se u određenim granicama može mijenjati temperatura ili koncentracija a da se ne promijeni broj faza.

Količinski omjer obiju čvrstih faza  $\alpha_E$  i  $\beta_E$  neposredno nakon skrućivanja, tj. neposredno ispod eutektičke temperature, dan je izrazima:

$$\alpha_{\rm E} = \frac{E\beta_{\rm E}}{\alpha_{\rm r}\beta_{\rm r}} \cdot 100\% \tag{8}$$

$$\beta_{\rm E} = \frac{\overline{E\alpha_{\rm E}}}{\alpha_{\rm E}\beta_{\rm E}} \cdot 100\% \,. \tag{9}$$

Eutektičke slitine imaju različite mikrostrukture. Karakteristika je normalnog eutektika orijentirani uzajamni rast obiju faza s konstantnom debljinom lamela i gotovo jednakom količinom faza. Tu karakteristiku nema mikrostruktura anomalnih eutektika.

S obzirom na razdiobu faza koje tvore eutektičku slitinu, razlikuje se lamelaran, štapićast i igličast (acikularan) tip eutektika. Primjer lamelarnog eutektika, kojemu su obje faze raspoređene u obliku paralelnih pločica, jest mikrostruktura eutektičke slitine indij-bizmut (slikovni prilog, sl. 4). Mikrostrukture slitina eutektičkog sustava, prikazanog dijagramom na sl. 16, jesu slitine (sl. 17) u području od A do n sastavljene od kristala mješanaca  $\alpha$  i u području od B do q od kristala mješanaca  $\beta$ . Slitine sa sastavom između n i m imaju kristale mješance  $\alpha$  s izlučinama faze  $\beta$  pri nižim temperaturama.



Sl. 17. Shema mikrostrukture slitina u eutektičkom sustavu

U području između q i p sastavljena je mikrostruktura slitina od faze  $\beta$  s izlučinama  $\alpha$ . Slitine sastava od m do E imaju primarno izlučene kristale mješance  $\alpha$  + eutektik ( $\alpha$  +  $\beta$ ), a u području od E do p primarno izlučene kristale mješance  $\beta$  + eutektik. Slitine eutektičkog sastava skrućuju se izotermno. Primjeri eutektičke reakcije skrućivanja i eutektičke mikrostrukture u binarnim sustavima jesu, npr., slitine Ag-Cu, Pb-Sn, Cd-Sn i Al-Si.

Ako se zbog promjene eutektičkog sastava eutektička točka pomakne prema jednoj od komponenata, dijagram (sl. 16) će se promijeniti kako je prikazano na sl. 18. Primjer na sl. 18a pokazuje samo bočni pomak sastava eutektika prema komponenti B (npr. u sustavu Al-Si prema Al). Sljedeći pomak će dovesti eutektičku točku još bliže komponenti B (sl. 18b). Poseban granični slučaj prikazuje slika 18c (npr. Al-Sn). Prema sl. 18c moglo bi se zaključiti da među komponentama A i B vlada u čvrstom stanju potpuna netopljivost i čista komponenta A ima područje taljenja od  $T_E$  do  $T_A$ . Međutim, praktički ne postoji potpuna netopljivost dvaju metala. Topljivost nekog metala u drugome može biti tako malena da se ona teško može eksperimentalno odrediti, ali ta se pojava ipak ne smije zanemariti. Tako je u sustavu Ge-Cu, gdje je maksimalna topljivost Cu u Ge manja od 10<sup>-7</sup> atomskih postotaka. Dakle, to znači da je praktički nemoguć dijagram eutektičkog tipa prikazan na sl. 19.



Sl. 18. Razvoj graničnog oblika dvokomponentnog eutektičkog dijagrama slijevanja



Dvokomponentni peritektički sustav. U tom se sustavu (sl. 20) peritektički građena faza pri peritektičkoj temperaturi tali raspadom u tekuću fazu sastava  $L_p$  i čvrstu fazu  $\alpha_p$ . Čvrsta faza stvorena kod peritektičke točke ne mora uvijek biti čvrsta otopina, već se često stvara intermetalna faza.

Na sl. 20 označena je linija likvidus sa  $T_A - L_p - T_B$ , a linija solidus sa  $T_A - \alpha_p - P - T_B$ . Peritektička reakcijska izoterma (peritektikala) mora, naravno, biti horizontalna, jer predočuje nonvarijantnu ravnotežu triju faza. Točka *P* peritektička je točka koja odgovara koncentraciji faze što nastaje peritektičkom reakcijom.

Za peritektičku su reakciju potrebni dosta veliki koncentracijski pomaci unutar mješanaca  $\alpha$ . Ako je hlađenje brzo, reakcija ponekad ne teče do kraja, pa jezgra onih mješanaca  $\alpha$  koji su najudaljeniji od središta reakcije neće biti pretvorena u mješance  $\beta$ . Zbog toga se u mikrostrukturi peritektičke slitine dobiju nehomogeni kristali koji u jezgri još imaju fazu  $\alpha$ , a rubovi se sastoje od faze  $\beta$ . Upravo te nehomogenosti strukture dale su cijelom sustavu i reakciji naziv peritektik (slikovni prilog, sl. 5).

Peritektička slitina sastava *P* presijeca liniju likvidus u točki  $L_1$  kad temperatura taline padne na  $T_1$  (sl. 20). Tada talina postane nestabilna i izlučuje se čvrsta faza  $\alpha$  sa sastavom  $\alpha_1$ . Daljim hlađenjem slitine količina kristala mješanaca  $\alpha$  raste, sastav tekuće faze pomiče se uzduž finije likvidus od  $L_1$  do  $L_p$ , a sastav čvrste faze mijenja se uzduž linije solidus od  $\alpha_1$  do  $\alpha_p$ .

Peritektička reakcija nastupa pri temperaturi  $T_p$  kad reagiraju preostala talina sastava  $L_p$  i primarno izlučena faza sastava  $\alpha_p$  prema relaciji

$$L_{\rm p} + \alpha_{\rm p} \rightleftharpoons \beta_{\rm p}. \tag{10}$$

Količina tekuće faze koja sudjeluje u reakciji iznosi

$$\frac{\alpha_{\rm p} P}{\alpha_{\rm p} L_{\rm p}},\tag{11}$$

(12)

a količina čvrste faze

$$\frac{PL_{\rm p}}{\alpha_{\rm p}L_{\rm p}}.$$

### Dvokomponentni sustav željezo-ugljik

Sustav željezo-ugljik može biti stabilan ili metastabilan. To su dva ravnotežna stanja, ali im je stupanj stabilnosti različit, i u metastabilnom stanju je manji. Slitine željezougljik mogu prikladnim žarenjem prijeći iz metastabilnog u stabilno ravnotežno stanje prema reakciji  $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$ . Obrnuta reakcija nije moguća.

**Dijagram Fe-Fe<sub>3</sub>C** (metastabilna ravnoteža). U slitinama željezo-ugljik, ugljik se pojavljuje u dva različita oblika: kao ugljik (grafit, ugljik temperovanja) ili kao intermetalni spoj  $Fe_3C$  (cementit). Faza  $Fe_3C$  je mestabilna pa u pogodnim uvjetima može, radi uspostave ravnoteže, da se raspadne na grafit i željezo. Sl. 21 prikazuje dijagram Fe-C, u kojemu je istodobno ucrtan metastabilan i stabilan sustav (crtkano).



Komponenta Fe<sub>3</sub>C sadrži 6,67% C. Kristalna struktura cementita je rompska s parametrima rešetke: a = 0,4516 nm, b = 0,5079 nm i c = 0,673 nm. Cementit je izuzetno tvrd; njegova tvrdoća mjerena prema Vickersu iznosi 900…1000 HV. Gustoća Fe<sub>3</sub>C iznosi 7,4 kg/dm<sup>3</sup>. Pri sobnoj temperaturi cementit je magnetičan. Temperatura tališta cementita iznosi ~ 1330 °C.

Na nižim temperaturama željezo je fermagnetično i ima kubnu prostorno centriranu rešetku (željezo  $\alpha$ ). Prijelaz iz magnetičnog u nemagnetično željezo  $\alpha$  (pri 769 °C) označuje se točkom promjene  $A_2$ . Željezo  $\alpha$  ostaje stabilno do 911 °C kad nastupa plošno centrirana modifikacija  $\gamma$ , koja je stabilna u području između 911 i 1392 °C. Promjena  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  fazna je promjena koja se označuje točkom promjene  $A_3$ . Ta promjena pokazuje temperaturnu histerezu. Pri polaganom zagrijavanju čistog željeza točka je promjene  $A_3$  za 10 °C viša nego pri polaganom hlađenju. Zbog toga se upotrebljavaju dodatna slova (oznake) c i r, npr.  $A_{c3}$ ,  $A_{r3}$ , da bi se razlikovale temperature na kojima započinje promjena pri zagrijavanju, odnosno hlađenju. Željezo  $\gamma$  može rastvarati različite elemente. Na temperaturi 1392 °C mijenja se željezo  $\gamma$  u prostorno centriranu kubnu modifikaciju  $\delta$ , koja je postojana do tališta željeza 1536 °C. Promjena  $\gamma \rightleftharpoons \delta$  također je fazna promjena, a označuje se točkom promjene  $A_4$ .

Konstitucija slitina željeza. Dodavanjem nekog elementa mijenjaju se, tj. povisuju se ili snizuju, točke promjene  $A_3$  i  $A_4$  ako dodani element sa željezom stvara čvrstu otopinu. Dodavanje elementa, npr. Mn, koji snizuje temperaturu promjene  $A_3$ , a povisuje temperaturu promjene  $A_4$ , uzrokuje otvaranje područja  $\gamma$  (sl. 22a).

Topljivost je u fazi  $\gamma$  ograničena eutektikom i općenito opada s temperaturama nižim od eutektikale. Zato se krivulja topljivosti može sjeći s krivuljom koja izlazi iz točke  $A_3$ . Dijagram takva tipa s raširenim područjem  $\gamma$  prikazan je na sl. 22b.

Neki elementi, kao npr. silicij i krom, pomiču točku promjene  $A_3$  prema višim, a točku  $A_4$  prema nižim temperaturama. Uz neke određene, za pojedini element kritične, koncentracije sjedinjuju se točke  $A_4$  i  $A_3$ . Tada se govori o zatvorenom području  $\gamma$  (sl. 22c). Povišenje točke promjene  $A_3$ i sniženje točke promjene  $A_4$  daje dijagram sa suženim područjem  $\gamma$  (sl. 22d).

Nonvarijantne reakcije u sustavu Fe-Fe<sub>3</sub>C. U slitinama željezo-ugljik postoje sljedeće četiri homogene faze: 1. kristal mješanac  $\delta$ , odnosno  $\delta$ -ferit, koji otapa 0,10% ugljika na temperaturi 1493 °C; 2. kristal mješanac  $\gamma$  (austenit) s maksimalnom topljivošću 2,06% ugljika na temperaturi 1147 °C; 3. kristal mješanac  $\alpha$  (ferit) koji na temperaturi 723 °C otapa 0,02% ugljika; 4. Fe<sub>3</sub>C (cementit) koji se, prema načinu nastanka, naziva primarnim, sekundarnim ili tercijarnim cementitom. Primarni cementit nastaje primarnom kristalizacijom na liniji CD (sl. 21), sekundarni se izlučuje iz austenita (linija ES), a tercijarni iz ferita (linija PQ).



Sl. 22. Konstitucija slitina željeza. a otvoreno područje, b rašireno područje, c zatvoreno područje, d suženo područje

U dijagramu Fe-Fe<sub>3</sub>C postoje tri nonvarijantne izotermne reakcije, i to peritektička, eutektička i eutektoidna.

Dodavanjem ugljika snizuje se talište željeza i povisuje točka promjene  $A_4$ . Na temperaturi 1493 °C nastaje peritektička reakcija

$$\delta(\mathbf{H}) + L(B) \rightleftharpoons \gamma(I). \tag{13}$$

Od točke *B* linija likvidus pada do eutektičke točke *C* s 4,30% ugljika pri 1147 °C. Na toj temperaturi talina je u ravnoteži s cementitom i austenitom. Eutektička je reakcija

$$L(C) \rightleftharpoons (E) + \operatorname{Fe}_{3}C(F).$$
(14)

Proizvod je te reakcije fino formiran eutektički slog, koji se zove ledeburit (slikovni prilog, sl. 7).

Prema liniji ES (sl. 21) sa sniženjem temperature opada topljivost ugljika u austenitu. Temperatura se promjene  $A_3$  uz porast koncentracije ugljika pomiče uzduž linije GS. Linije GS i ES sijeku se u točki S. Na eutektoidnoj temperaturi 723 °C raspada se austenit sa 0,8% ugljika na ferit i cementit. Reakcija se odvija prema relaciji

$$\gamma(S) \rightleftharpoons \operatorname{ferit}(P) + \operatorname{cementit}(K).$$
 (15)

Eutektoidna pretvorba, koja spada među pretvorbe u čvrstom stanju, označuje se sa  $A_1$ . Proizvod je te reakcije fino formirani heterogeni slog, perlit, koji se sastoji od 88% ferita i 12% cementita. S obzirom na eutektoidnu točku S, slitine željezo-ugljik razvrstavaju se na eutektoidni čelik sa 0,8% ugljika, podeutektoidne čelike sa 0,0 do <0,8% ugljika i nadeutektoidne čelike s koncentracijama od >0,8% do 2,06% ugljika.

Budući da u perlitu stvarno ima više ferita, ferit predstavlja matricu u koju je cementit uložen u obliku lamela, odnosno pločica (lamelarni perlit). Po svom obliku mogu pločice cementita biti ravne, zakrivljene ili čak prelomljene. Orijentacija je pločica cementita u svakom perlitnom zrnu različita (slikovni prilog, sl. 8). Pod utjecajem površinske napetosti mogu se lamele cementita preoblikovati u okrugla zrna, te se takav oblik perlita naziva zrnatim ili globularnim perlitom

Dijagram Fe-C (stabilna ravnoteža). Pri izuzetno malim brzinama hlađenja raspada se Fe<sub>3</sub>C na višim temperaturama prema izrazu

$$Fe_3C \rightleftharpoons 3Fe + C,$$
 (16)

što predočuje indirektno stvaranje grafita. Međutim, jedan dio grafita vjerojatno kristalizira izravno iz taline (direktno stvaranje grafita). Skrućivanje slitina u sustavu Fe-C može se pratiti pomoću dijagrama na sl. 21.

S obzirom na ravnotežne linije, dijagram stabilnog sustava suštinski nije ništa novo, iako su temperature pretvorbi i koncentracije karakterističnih točaka u usporedbi s temperaturama i točkama metastabilnog sustava donekle pomaknute. Suštinski je međutim, drugačija mikrostruktura tih slitina, kao i njihova svojstva, jer umjesto tvrdog cementita pojavljuje se mekani grafit. Usporedba sastava strukture metastabilnog i stabilnog sustava prikazana je u tabl. 2.

Tablica 2 USPOREDBA MIKROSTRUKTURE SLITINA METASTABILNOG I STABILNOG SUSTAVA

Sustav Fe-Fe <sub>3</sub> C	Sustav Fe-C
Ledeburit (austenit + cementit)	Grafitni eutektik (austenit + grafit)
Perlit (ferit + cementit)	Grafitni eutektoid (ferit + grafit)
Primarni cementit (uzduž linije CD)	Primarni grafit (uzduž linije C'D')
Sekundarni cementit (uzduž linije SE)	Segregatni grafit (uzduž linije S'E')

Sl. 9 u slikovnom prilogu prikazuje mikrostrukturu perlitnog sivog lijeva. Osnova je te strukture lamelarni perlit u kojemu se nalaze grubi listići grafita. Na mikrosnimci se vide i bijela točkasta polja koja predočuju fosfidni eutektik (steadit) sastavljen od faza: Fe(C,P) (ferit), Fe<sub>3</sub>C i Fe<sub>3</sub>P. Svojim oblikom, veličinom i rasporedom grafit bitno utječe na mehanička svojstva slitine, pa su stoga razumljivi napori da se dodacima elemenata, kao npr. magnezija i kalcija, nastoji utjecati na morfologiju grafita.

Pretvorbe u čvrstom stanju. Slitina željezo-ugljik sa 0,45% ugljika ima, nakon zagrijavanja iznad linije GS i sporog hlađenja, mikrostrukturu ferit + perlit, a udjeli obiju komponenata strukture praktički su jednaki (slikovni prilog, sl. 10). Odnosi postaju bitno drugačiji ako se brzina hlađenja povećava.

Iz sl. 23 vidi se da pri malim brzinama hlađenja točke pretvorbe Ar3 i Ar1 putuju po odvojenim krivuljama. Porastom



Sl. 23. Položaj točaka pretvorbe slitine Fe-C sa 0,45% C prema brzini hlađenja

brzine hlađenja postiže se pothlađivanje pretvorbe  $A_{r3}$ , što uzrokuje kasnije i smanjeno izlučivanje ferita. Pothlađivanju je podložna i pretvorba  $A_{r1}$ , ali manje nego pretvorba  $A_{r3}$ . Kad nastupi  $A_{r3} - A_{r1} = 0$ , u mikrostrukturi praktički nema više ferita, a perlit je vrlo fino formiran te se zove sorbit.

pretvorba A'r. Pri još većim brzinama hlađenja nastupa nova točka pretvorbe A", te A', predstavlja samo djelomičnu pretvorbu, a  $A_r''$  označuje pojavu strukture martenzitnog stupnja. Brzina hlađenja pri kojoj se prvi put pojavljuje martenzit naziva se donjom kritičnom brzinom hlađenja. Pri tzv. gornjoj kritičnoj brzini hlađenja nestaju sastavni dijelovi strukture ostalih stupnjeva (perlitnog i bainitnog). Za početak i kraj pretvorbe austenit—martenzit u upotrebi su oznake M<sub>s</sub> i M<sub>f</sub>. Oznaka M<sub>s</sub> (Martensite start) označuje temperaturu (°C) na kojoj počinje transformacija austenita u martenzit. Oznaka M<sub>e</sub> (Martensite finish) označuje temperaturu (°C) na kojoj završava transformacija austenita u martenzit. Za mnoge čelike ta se temperatura nalazi ispod 20 °C, pa se oznaka M<sub>f</sub> obično niti ne unosi u TTT-dijagrame.

Čelik eutektoidnog sastava ima pri sporom hlađenju samo pretvorbu  $A_{r1}$ . S rastućom brzinom hlađenja u mikrostrukturi eutektoidnog čelika pojavljuju se sljedeći sastavni dijelovi strukture: finolamelarni perlit, sorbit, trostit, bainit, martenzit i rezidualni austenit.

Pri brzini hlađenja, koja odgovara gornjoj kritičnoj brzini (~600 °C/s), koja ovisi o vrsti čelika, plošno centrirana kubna rešetka austenita pretvara se u prostorno centriranu kubnu rešetku željeza α, u kojoj ostaje prisilno otopljen sav ugljik iz slitine. Željezo α koje je prezasićeno ugljikom ne kristalizira kubno, nego tetragonalno prostorno centrirano. Čelik ohlađen s gornjom kritičnom brzinom hlađenja ima nakon kaljenja strukturu tetragonalnog martenzita. Elementarne (osnovne ili jedinične) ćelije željeza  $\alpha$  i martenzita prikazane su na sl. 24. Na slici su označeni potencijalni položaji atoma ugljika.



Martenzitna se rešetka nalazi u određenom kristalografskom odnosu prema austenitnoj rešetki. Označivši smjerove Millerovim indeksima (v. Kristalografija, TE 7, str. 372), ravnina (110) martenzita paralelna je s ravninom (111) austenita, a smjer [110] martenzita paralelan je sa smjerom [112] austenita.

Martenzitne pretvorbe su fazne pretvorbe koje se odvijaju vrlo brzo, pa nema difuzije. Martenzit je sastavljen od pločica koje se u mikrostrukturi vide kao igle (slikovni prilog, sl. 11). Jedna pločica martenzita može se formirati u roku od 10<sup>-7</sup> s, a to je sigurno suviše kratko vrijeme za difuziju. Posljedica prisilne prisutnosti ugljikova atoma u kubnoj rešetki željeza α jesu mikronapetosti u kristalnoj rešetki, što se odražava također u visokoj tvrdoći kaljenog čelika.

Kinetika austenitnog raspada. Zakonitosti raspada pregledno se prikazuju dijagramima TTT (prema engleskom: Time, Temperature, Transformation -- vrijeme, temperatura, transformacija), gdje se prati tok austenitnog raspada po izotermi. U mnogim toplinskim obradama pretvorba austenita ne događa se izotermno, već u nekom temperaturnom intervalu, pa su se tako razvili i kontinuirani dijagrami TTT. Treba spomenuti da raspad austenita započinje tek nakon nekog određenog vremena, koje se zove vrijeme inkubacije, i da je za potpunu pretvorbu austenita potrebno neko određeno vrijeme.

Sl. 25 prikazuje raspad austenita u ugljičnom čeliku sa 0,8% ugljika. Područje austenita nalazi se lijevo od krivulje početka pretvorbe, a desno od krivulje gdje pretvorba završava nalaze se faze koje se mogu dobiti prema temperaturi pretvorbe. Iznad točke maksimalne brzine pretvorbe (nos krivulje) stvara se perlit, u kojemu su razmaci među lamelama to manji što je temperatura pretvorbe u tzv. perlitnom stupnju niža (područje tog stupnja proteže se od 720 °C do ~500 °C). U to područje spadaju, dakle, sorbit i trostit.



Sl. 25. TTT-dijagram austenitnog raspada za čelik sa 0,8% C

U čelicima se stvara bainit na temperaturama koje su niže od temperature prestanka rasta perlita, a više od temperature tvorbe martenzita. Mikrostruktura bainita; slikovni prilog, sl. 13 (mikrostruktura međustupnja), sastoji se od ferita i cementita isto kao i perlit, samo što je raspored, odnosno međusobni položaj tih dviju faza bitno drugačiji. U literaturi se upotrebljava i naziv gornji pernati bainit. Temperatura stvaranja martenzita prikazana je na sl. 25 donjim, horizontalnim ertkanim pravcem.

**Popuštanje kaljenog čelika.** Obično se čelici ne upotrebljavaju u stanju maksimalne tvrdoće postignute kaljenjem (v. Čelik, TE 3, str. 97). Takav je čelik krt i nedovoljno žilav. Da se poveća žilavost, potrebno je popuštanje čelika, tj. čelik treba ponovno zagrijati na određenu temperaturu (v. Čelik, TE 3, str. 99). Tok popuštanja može imati više faza, koje se međusobno razlikuju prema mikrostrukturi i mehaničkim svojstvima. Te se faze međusobno mogu i prekrivati.



Sl. 26. Krivulja popuštanja čelika sa 1,3% C

Popuštanje se može pratiti pomoću krivulje dobivene dilatometrom (sl. 26). Ispitivana epruveta je od čelika sa 1,3%ugljika, koji se kali na temperaturi 1150 °C i nakon toga popušta. Nakon kaljenja u vodi mikrostruktura se čelika sastoji od tetragonalnog martenizita i ~50% rezidualnog austenita. Popuštanjem između ~100 i 200 °C (prva faza) raspada se ugljikom prezasićeni tetragonalni martenzit u metastabilni karbid  $\varepsilon$  (Fe<sub>2.4</sub>C) i kubični martenzit. Skraćivanje epruvete, koje započinje približno na 100 °C, karakteristično je za prvu fazu.

Pri popuštanju između ~150 i 300 °C (druga faza) rezidualni austenit raspada se na kubni martenzit i karbid  $\varepsilon$ . Osim karbida  $\varepsilon$ , mogu već biti prisutne i submikroskopski male čestice Fe<sub>3</sub>C. Zbog pretvorbe  $\gamma \rightarrow \alpha$  povećava se volumen, a time i duljina epruvete.

U temperaturnom intervalu između 300 i 400 °C (treća faza) karbid  $\varepsilon$  prelazi u Fe<sub>3</sub>C. U tom području započinje izlučivanje ugljika iz metastabilnog kubnog martenzita, pa se stvara Fe<sub>3</sub>C, i to u početku u obliku submikroskopski malih pločica koje nakon dužeg vremena postaju zrna. U toj fazi opaža se kontrakcija epruvete.

Procesi izlučivanja završavaju na temperaturi iznad 400 °C. Na višim temperaturama nastaje još samo koaguliranje cementita. Nakon popuštanja u tom području čelici se sastoje od ferita i cementita. To su mikrostrukture poznate pod imenima popušteni trostit i sorbit, i zrnati perlit (globularni perlit ili sferoidit) koji se dobiva popuštanjem na temperaturi ~650... ...710 °C.

#### Dvokomponentni sustavi obojenih metala

Najvažnije dvokomponentne slitine obojenih metala i dijagrami slijevanja tih slitina prikazani su u člancima: Aluminijum, TE 1, str. 230; Bakar, TE 1, str. 657; Cink, TE 2, str. 657.

#### Trokomponentni sustavi

Dvokomponentni dijagrami slijevanja imaju više teorijsku nego praktičnu važnost, jer su u praksi rijetke čisto dvokomponentne slitine. Ponajviše tehničke slitine sadrže tri ili čak više elemenata, i to bilo namjerno (npr. specijalni čelici, legirani silumini itd.), bilo nenamjerno (onečišćenja). Postoje primjeri da samo mali dodatak trećeg elementa znatno pomiče ravnotežne linije binarnog dijagrama. Tada su za proučavanje ravnotežne linije binarnog dijagrama. Tada su za proučavanje ravnotežne inije binarnog dijagrama. Tada su za proučavanje ravnotežnih uvjeta i sastava strukture moguća dva pristupa: može se konstruirati novi binarni dijagram, koji vrijedi za određeni postotak trećega, dodanog elementa. Tako korigirani binarni dijagram slijevanja naziva se pseudobinarnim dijagramom slijevanja. Drugi je pristup da se konstruira prostorni dijagram trokomponentnog (ternarnog) sustava, kojemu je osnovna ravnina trokut, a okomito se na tu ravninu nanose podaci o temperaturama (sl. 27).



U istostraničnom Gibbsovu trokutu tri čista metala zauzimaju vrhove trokuta A, B i C. Binarni je sastav dan uzduž stranica, tj. postoje binarni sustavi "AB, "AC i BC, a sastav ternarnih slitina prikazuje ploha trokuta (sl. 28). Za određivanje koncentracije slitine, zadane npr. točkom  $L_1$ , povuku se kroz tu točku pravci I, II, III, paralelni sa stranicama trokuta. Pravac I, paralela sa BC, siječe os  $C_A$  u a = 45%; pravac II, paralela sa AC, siječe os  $C_B$  u b = 15%; pravac III, paralela sa AB, siječe os  $C_C$  u c = 40%. Tako se pomoću paralela može odrediti da je sastav u točki  $L_1$ : A = 45%, B = 15% i C = 40%. Mjerilo za određivanje koncentracije u postocima jest duljina stranice istostraničnog trokuta, koja predočuje 100%. Smjer očitavanja koncentracije komponenata odgovara smjeru kazaljke na satu ili smjeru obrnutom od kazaljke na satu.

Sve točke koje leže na pravcu yz (sl. 28), paralelnom sa stranicom AB, pripadaju slitinama s konstantnom koncentracijom komponente C, koja uvijek iznosi 25% (npr.  $L_3$ : A = 50%, B = 25%, C = 25%).



Sl. 28. Predočavanje trokomponentnih slitina u istostranom trokutu

Slitine kojima koncentracijske točke leže na pravcu što prolazi kroz jedan od vrhova trokuta koncentracija (npr. Bx) sadrže uvijek iste omjere drugih dviju komponenata. Npr. u tri točke na pravcu Bx (sl. 28) koncentracije pojedinih komponenata iznose:  $L_7$ : A = 45%, B = 25%, C = 30%;  $L_8$ : A = 30%, B = 50%, C = 20%;  $L_9$ : A = 15%, B = 75%, C == 10%, a omjer je koncentracija komponenata A i C:

$$\frac{45\% A}{30\% C} = \frac{30\% A}{20\% C} = \frac{15\% A}{10\% C} = 1,5 = \text{const.}$$

Ako se pomiješaju dvije slitine sastava  $L_{10}$  i  $L_{11}$ , dobit će se nova slitina sastava  $L_{12}$ , koja leži na spojnici koncentracijskih točaka prvih dviju slitina. Sastav rezultirajuće slitine može se odrediti računski ili grafički.

Vanjske varijable, koje se moraju uzimati u obzir u trokomponentnim sustavima, jesu, dakle, temperatura T, tlak p, koncentracija x i koncentracija y. Za konstruiranje potpunog dijagrama, koji bi trebao predočivati sve te varijable, potreban bi bio četverodimenzijski prostor. Budući da je to nemoguće, uobičajeno je uzeti tlak kao konstantu (atmosferski tlak), te konstruirati trodimenzijski dijagram s parametrima: temperaturom i koncentracijom u dva smjera.

Trokomponentni sustav s dvofaznom ravnotežom (trokomponentni izomorfni sustav) predočuje potpunu topljivost triju komponenata u tekućem i krutom stanju. Kao što se vidi iz sl. 29, ploha likvidus omeđena je linijama likvidus rubnih



Sl. 29. Prostorni dijagram trokomponentnog izomorfnog sustava

binarnih sustava, a ploha solidus linijama solidus rubnih binarnih sustava. Oblik plohe likvidus, odnosno solidus, koji je često vrlo nepravilan, može se predočiti pomoću izotermnih presjeka kroz prostorni dijagram. Ti izotermni presjeci sijeku plohe likvidus i solidus u izotermama. Dijagram se sastoji od tri prostora: jednofaznog prostora taline (iznad plohe likvidus), jednofaznog prostora kristala mješanaca  $\alpha$  (ispod plohe solidus) i dvofaznog prostora  $L + \alpha$  (između ploha likvidus i solidus).

*Izotermni presjek* kroz tijelo prostornog dijagrama paralelan je s ravninom koncentracija pri određenoj temperaturi (sl. 30). Pomoću takvih presjeka mogu se odrediti faze koje su u termodinamičkoj ravnoteži.

Na sl. 31 između izoterme likvidus i solidus vide se spojne linije, *konode*, koje spajaju konjugirane krute i tekuće faze i koje postepeno prelaze od smjera jedne granične spojne linije do smjera druge granične spojne linije. Pri istoj se temperaturi dvije spojne linije nikada ne presijecaju.



Sl. 30. Konstrukcija presjeka kroz tijelo prostornog dijagrama pri temperaturi  $T_1,\ T_2,\ T_3$ 



Sl. 31. Razdioba faza u pojedinim presjecima T1, T2, T3



Sl. 32. Konstrukcija izopleta prikazanih na sl. 33



Sl. 33. Likvidus i solidus u vertikalnim presjecima

Vertikalni presjeci kroz tijelo prostornog dijagrama jesu presjeci okomiti na ravninu koncentracija (tzv. *izopleti*). Obično se biraju presjeci koji polaze od jednog vrha prostornog dijagrama i zbog toga predočuju stalan omjer obiju komponenata (sl. 32a i 33a), ili presjeci paralelni s jednom od stranica prostornog dijagrama, koji predočuju konstantnu frakciju jedne od komponenata (sl. 32b i 33b). Iz vertikalnih se presjeka mogu očitati temperature likvidusa i solidusa za bilo koju od predočenih slitina (sl. 33), ali se ne mogu pratiti ravnotežne faze.

Ravnotežno skrućivanje slitina. Tok ravnotežnog skrućivanja odabrane slitine izomorfnog trokomponentnog sustava može se pratiti na sl. 29. Ako se slitina X iz područja taline hladi tako malom brzinom da se stalno održava ravnoteža, skrućivanje će početi na temperaturi  $T_1$ , tj. kada se dosegne ploha likvidus. Tada je talina  $L_1$  u ravnoteži s kristalima čvrste faze sastava  $\alpha_1$ .

Daljim hlađenjem sastav taline se mijenja po plohi likvidus  $(L_1-L_2-L_3-L_4)$ , a sastav kristala mješanaca po plohi solidus, uzduž zakrivljenog puta  $\alpha_1-\alpha_2-\alpha_3-\alpha_4$ . Nakon završenog hlađenja, odnosno skrućivanja, slitina ima mikrostrukturu sastavljenu od ternarnih kristala mješanaca  $\alpha$ . Na baznoj plohi dijagrama (sl. 29) ucrtana je projekcija konoda (spojnica) i putova promjene sastava čvrste i tekuće faze. Put likvidusa započinje kod sastava slitine X i završava kod  $L_4$ , dok put solidusa započinje kod  $\alpha_1$  a završava kod X ( $\alpha_4$ ). Sve spojne linije  $\alpha_1 L_1$ ,  $\alpha_2 L_2$ ,  $\alpha_3 L_3$  i  $\alpha_4 L_4$  prolaze kroz X. U realnim uvjetima skrućivanje trokomponentnih slitina izomorfnog sustava ne teče ravnotežno, već postoji više ili manje izraženo odstupanje od ravnotežnog stanja. Mikrostruktura brzo (neravnotežno) hlađene slitine sastoji se od dendritskih, neho mogenih kristala mješanaca.

#### **METODE RADA U METALOGRAFIJI**

Razlikuje se makroskopska, svjetlosno-mikroskopska i elektronsko-mikroskopska metalografija.

Makroskopska metalografija. Struktura, koja se može analizirati povećalom, ili čak prostim okom, naziva se makrostrukturom. Predmet makroskopske metalografije jesu, prije svega, makropojave koje potječu od dobivanja i preradbe metala, kao što su uključci troske, pore, pukotine, lunkeri, nakupine u materijalu, različiti lomovi itd.

Svjetlosno-mikroskopska metalografija. Pomoću svjetlosnog mikroskopa mogu se postići korisna povećanja od 2000:1. Moguća su, doduše, i veća povećanja, samo ona ne doprinose povećanju razlučivanja. Upotrebom svjetlosti valne duljine  $\lambda = 400 \cdots 800$  nm može se postići razlučivanje od 250 nm. Istraživanje pomoću svjetlosnog mikroskopa omogućuje studij faza koje nastaju prilikom skrućivanja i kao posljedica promjena u čvrstom stanju, te uočavanje grešaka mikrostrukture, kao što su malokutne i velikokutne granice kristala, granice faza, granice kristala dvojnika, mikroporoznosti i mikrolunkeri, fizikalne nečistoće (uključine) itd.



Sl. 34. Stol za mehaničko poliranje

Zbog neprozirnosti metala i slitina takva se istraživanja provode pomoću svjetlosnog mikroskopa na principu reflektiranog svjetla (uobičajen je naziv metalurški mikroskop). Brušenjem i naknadnim mehaničkim poliranjem (sl. 34), potrebno je pripremiti izbrusak ravne površine i visokog metalnog sjaja.

Sl. 35 prikazuje put svjetlosnih zraka u mikroskopu. Polazeći od izvora svjetla, zrake prolaze kroz kondenzor i padaju na polupropusno zrcalo postavljeno pod kutom od 45°. Dio zraka prolazi kroz staklo, a dio se reflektira tako da nakon prolaska kroz objektiv pada na poliranu površinu izbruska.



Sl. 35. Put svjetlosnih zraka u svjetlosnom mikroskopu

Svjetlost se odbija s površine izbruska te putuje kroz objektiv i polupropusno zrcalo do okulara pomoću kojeg se može promatrati slika. Povećanje ovisi o objektivu i okularu.



Sl. 36. Reichertov univerzalni mikroskop MeF

Najpoznatiji proizvođači metalurških mikroskopa jesu firme Zeiss, Leitz, Reichert, Bausch & Lomb. Sl. 36 prikazuje Reichertov univerzalni mikroskop MeF, koji je građen prema principu le Chateliera i opremljen fotografskom kamerom. Pobliže o metalurškim mikroskopima v. *Mikroskop*.

Nečistoće u čeliku (uključine, slikovni prilog, sl. 14) ili npr. grafit u sivom lijevu (slikovni prilog, sl. 15) imaju manju sposobnost refleksije, te se mogu na poliranom izbrusku promatrati bez nagrizanja. Za razvijanje mikrostrukture, međutim, potrebno je nagrizanje koje će uzrokovati

430

specifične promjene površine izbruska. Razlikuju se dva postupka: nagrizanje granica kristala i nagrizanje površine kristala. Za ta nagrizanja služe različiti kemijski reagensi. Budući da su granice kristala (slikovni prilog, sl. 1) nepravilnosti kristalne rešetke, sredstva za nagrizanje jače napadaju granice nego površine kristala, stvarajući tako udubljenja na mjestima granica. Ta je pojava često pojačana zbog prisutnosti nečistoća (uključina) koje se koncentriraju na granicama kristala. Zrake svjetla koje padaju u takva udubljenja više se ne odbijaju pod pravim kutom kao od nenagriženih površina (sl. 37).



kristalnih granica nagrizanjem.

Sredstva za nagrizanje površine kristalnih zrna nagrizaju čitavu plohu izbruska. Budući da su pojedina zrna različito orijentirana, ona će odbijati svjetlo u različitim smjerovima, te će zbog toga neka od zrna izgledati svijetla, a druga tamna (slikovni prilog, sl. 2). Odbijanje svjetla od nagrižene površine kristalnih zrna prikazano je na sl. 38.



Sl. 38. Odbijanje svjetla pri nagrizanju površine kristala

Elektronska metalografija. Kad snop elektrona padne na kristalnu tvar, on će se otkloniti prema istim geometrijskim zakonima koji vrijede za rendgensko zračenje. Valna duljina snopa elektrona  $\lambda$  dana je de Brogliejevom relacijom:

$$\lambda = \frac{h}{mv},\tag{17}$$

gdje je *m* masa elektrona (9,11  $\cdot$  10<sup>-31</sup> kg), *v* brzina elektrona, a *h* Planckova konstanta (6,63  $\cdot$  10<sup>-34</sup> Js).

Prednosti primjene elektronskog mikroskopa s obzirom na svjetlosni proizlaze iz sljedećeg: 1. zbog vrlo male valne duljine elektrona ( $\sim 0,004$  nm) razlučivanje je veliko svega nekoliko desetina nanometra, što odgovara veličini parametra metalnih rešetki; 2. u usporedbi s apsorpcijom vidljivog svjetla, udio raspršenih elektrona kod metala je tako malen da je moguće prosvjetljivanje metala.

Primjena elektronskog mikroskopa (sl. 39) u metalografiji ima prema tome smisla samo kad se pojedini elementi mikrostrukture ne mogu dalje razlučiti pomoću svjetlosnog mikroskopa. Površina izbruska može se pomoću elektronskog mikroskopa promatrati posredno, tj. pomoću otiska (replike). Prije izradbe replike površina se izbruska lagano nagriza tako da se razvije mikrostruktura (slikovni prilog, sl. 19). Više podataka o mikrostrukturi metala može se dobiti prosvjetljivanjem metalne folije debljine nekoliko desetaka nanometara. Tako se mogu promatrati dislokacije (slikovni prilog, sl. 20), različite izlu-



Sl. 39. Elektronski mikroskop Jeol-200 kV

čine (slikovni prilog, sl. 21), nepravilnost sloga (slikovni prilog, sl. 22), područja koja mogu nastati prilikom prelaska jednog kristalnog sustava u drugi (slikovni prilog, sl. 23), te oblik kristala dvojnika (sl. 40 i slikovni prilog, sl. 24). Osim većeg razlučivanja, koje se postiže elektronskim mikroskopom, za uspješnu interpretaciju spomenutih mikrostruktura potrebno je poznavanje zakonitosti svjetlosnih kontrasta.



Sl. 40. Interpretacija slika dobivenih elektronskim mikroskopom. a prostorni raspored nekih nepravilnosti metalne folije, b projekcija mikrostrukture u ravninu; A granice kristala, B dislokacija, C dislokacijski čvor, D nepravilnost sloga



Sl. 41. Shematski prikaz nastanka slike u elektronskom mikroskopu

Nastanak slike u elektronskom mikroskopu prikazan je na sl. 41. Paralelan snop elektrona, koji se obično ubrzavaju naponom  $100\cdots 200 \text{ kV}$ , prolazi kroz foliju A-B otklanjajući se u različitim smjerovima. Otklonjene zrake skupljaju se u žarišnoj ravnini C-D, gdje stvaraju sliku koja se daljim lećama povećava. Zaslon C-D zadržava otklonjeni snop elektrona i propušta samo neotklonjene elektrone. Kontrast slike, koju na mjestu E—F stvaraju neotklonjeni elektroni, postiže se zbog razlike intenziteta otklonjenih elektrona na preparatu. Slika se sastoji od približno dvodimenzionalno raspoređenih refleksa, od kojih svaki odgovara posebnoj grupi ravnina refleksije. Na osnovi slike otklanjanja mogu se odrediti orijentacija i ostale kristalografske karakteristike folije.

Elektronska mikroskopija je mnogo doprinijela interpretaciji mnogih struktura, ali taj način rada ima i određena ograničenja o kojima metalograf mora voditi računa. Tu je prije svega pitanje identičnosti mikrostrukture folije i ishodnog metala, jer stanjivanjem metalne tvari nastaju neke promjene mikrostrukture. Tako npr. stvaranje začetaka (klica) u foliji može biti sasvim drugačije nego u ishodnom masivnom metalu.

Kvantitativna metalografija. Za smisaono povezivanje mikrostrukture s njenim mehaničkim svojstvima kvalitativna metalografija daje malo podataka, jer je interpretacija parametara samo kvalitativna i dijelom subjektivna. To se rješava kvantitativnom metalografijom, kojoj je zadatak da brojčano obuhvati i vrednuje oblik, količinu, veličinu i razdiobu elemenata mikrostrukture u sveukupnom volumenu uzorka. U posljednje se vrijeme za tu granu metalografije upotrebljava također izraz stereometrijska metalografija. U djelokrug kvantitativne analize spada, dakle, brojenje i mjerenje elemenata mikrostrukture, te usporedbena analiza koja ima, doduše, polukvantitativne karakteristike, ali je ipak- još uvijek vrlo važna zbog jednostavnosti postupka. Metoda rada može se razabrati na osnovi sl. 42.



Sl. 42. Usporedbena standardna slika za određivanje veličine zrna

Slika dobivena pomoću mikroskopa uspoređuje se s odgovarajućim standardom. Poznati su, npr., standardi ASTM za određivanje veličine zrna i uključina. Postupak takve analize, međutim, nije sasvim ispravan jer se analizira samo površina uzorka, a, osim toga, standardi za uspoređivanje nisu izrađeni dovoljno detaljno.

Za statistička i za važnija istraživanja treba provesti brojenje i mjerenje elemenata mikrostrukture. S obzirom na veličinu elemenata razlikuju se ravninski, linijski i točkasti postupci analize (sl. 43).

Ako se takva mjerenja izvođe klasičnim načinom, ona su dugotrajna. U posljednje vrijeme sve se više upotrebljavaju



Sl. 43. Postupci mjerenja kvantitativne metalografije. a mjerenje površina, b linearna analiza, c brojenje točaka



Sl. 44. Quantimet 720 System 10 s automatskim mikroskopom (Cambridge Instrument Company)

automatski mjerni uređaji. Takav je uređaj, npr. Quantimet 720 System 10 koji je povezan s miniračunalom, a primjenjuje se za rutinsku industrijsku kontrolu kvalitete materijala i za kompleksne analize (sl. 44).

Pri metalografskom istraživanju treba znati koja su ograničenja izražajnih mogućnosti metalografije. Mogućnost interpretacije neke mikrostrukture ograničena je zato što se određene tvari u mikrostrukturi ne mogu identificirati, ili je njihova količina malena, ili dijelom ulaze u čvrstu otopinu. Izražajne mogućnosti metalografije nisu mnogo poboljšane ni faznim kontrastom, polariziranim svjetlom ili specijalnim sredstvima za nagrizanje, a ponekad ni primjenom elektronskog mikroskopa, ali se znatno poboljšanje postiže primjenom elektronske mikrosonde (elektronskog mikroanalizatora, sl. 45).



Sl. 45. Elektronska mikrosonda (elektronski mikrosanalizator, Cambridge Instrument Company)

Elektronska se mikrosonda s uspjehom primjenjuje za kvantitativne analize elemenata u metalnim i nemetalnim fazama, kojima površina iznosi nekoliko kvadratnih mikrometara. Promjer snopa elektrona kojim se osvjetljuje ispitivana tvar iznosi  $\sim 1 \,\mu\text{m}$ . Danas su elektronske mikrosonde tako usavršene da se bez poteškoća mogu izravno odrediti čak i elementi kao što su dušik, kisik, fluor, ugljik i bor. Kvantitativno se traženi elementi određuju prema intenzitetu rendgenskih zraka.

Termička analiza. Proces kristalizacije i promjene u čvrstom stanju prati se metodom termičke analize, odnosno na osnovi krivulja hlađenja. Termička se analiza obavlja tako da se u talinu metala (sl. 46) uroni termoelement i u određenim vremenskim intervalima očitava temperatura metala koji se hladi i koji je prije pokusa bio zagrijan iznad tališta. Izmjereni iznosi temperature prikažu se grafički kao funkcija vremena, pa se

# METALOGRAFIJA – METALURGIJA



Sl. 46. Urėđaj za termičku analizu. 1 električna peć, 2 posuda s talinom,
3 zaštitna cjevčica, 4 izolacijska cjevčica, 5 termoelement, 6 hladni priključak,
7 Dewarova posuda, 8 termometar, 9 galvanometar

dobije krivulja hlađenja metala, kao što je prikazano na sl. 47 za metal koji nema pretvorbe u čvrstom stanju.

Krivulja hlađenja sastoji se od tri dijela. Prvi dio koji strmo pada predočuje hlađenje taline na temperaturu tališta, odnosno skrutišta. Samo skrućivanje protječe tokom vremena koje je predočeno drugim, horizontalnim dijelom krivulje. Taj se dio krivulje naziva stojištem. U tom se vremenu iz taline izlučuju kristali i pri tom se oslobađa toplina kristalizacije.



Sl. 48. Krivulja hlađenja s malim pothlađenjem. Temperatura se ponovno digne do stojišta

Kad se iz taline iskristalizira posljednji kristal, skrućeni se metal hladi na temperaturu okoliša, što je predočeno trećim dijelom krivulje hlađenja. U vrlo čistim talinama, ili ako talina potpuno miruje, te kad je mala masa koja se ohlađuje, događa se da atomi pravovremeno ne stvaraju začetke. Tada temperatura tekuće faze postaje niža od temperature skrućivanja, tj. talina je pothlađena. Ako se talina samo malo potrese, nastaje kristalizacija, pa se iznenada stvori tolika količina latentne topline da temperatura poraste na pravo talište, a dalja kristalizacija protječe prema sl. 48. Pothlađenje taline prikazano je na sl. 48 odstupanjem krivulje na početku stojišta. Kad je vrlo mala masa taline i kad je snažno hlađenje, može doći do veoma izraženog pothlađenja (sl. 49), pa raspoloživa latentna toplina nije dovoljna za podizanje temperature taline iznad



Sl. 49. Krivulja hlađenja sa snažnim pothlađenjem. Temperatura više ne može doseći stojište

ravnotežne temperature skrućivanja. Tada krivulja hlađenja ne daje pouzdane podatke o talištu. Termička analiza može se provoditi i u suprotnom smislu, tj. zagrijavanjem čvrstog metala. Brižljivo izvedeni pokusi pokazali su da tako određeno talište i skrutište određenog metala leže na istoj temperaturi, ali pri neravnotežnom zagrijavanju, odnosno hlađenju mogu nastati razlike između obiju vrijednosti (histereza).

LIT.: M. Hansen, K. Anderko, Constitution of binary alloys. McGraw-Hill, New York <sup>2</sup>1958. – W. Kleber, Einführung in die Kristallographie. VEB Verlag Technik, Berlin <sup>1</sup>1961. – L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung. Chemie Verlag, Darmstadt 1966. – A. Prince, Alloy phase equilibria. Elsevier, Amsterdam 1966. – H. Schumann, Metallographie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig <sup>7</sup>1970. – L. Kaufmann, H. Bernstein, Computer calculation of phase diagrams. Academic Press, New York-London 1970. – J. P. Verhoeven, Fundamentals of physical metallurgy. John Wiley and Sons, New York 1975.

I. Kosovinc

**METALURGIJA**, dobivanje metala iz ruda, a obuhvaća i njihovu dalju preradbu, obično do poluproizvoda kao što su limovi, ingoti, blokovi, različiti profili, žice i sl. U svjetskoj proizvodnji metalurgija je prema vrijednosti proizvoda odmah iza poljoprivrede. Danas se u industriji upotrebljavaju skoro svi metali u više od tisuću legura. Današnju civilizaciju nije moguće zamisliti bez upotrebe metala.

Metalurgija se može razvrstati na teorijsku, ekstraktivnu i prerađivačku metalurgiju. Teorijska metalurgija proučava kristalnu strukturu metala, svojstva metala uvjetovana njihovom strukturom, i fazne dijagrame. Ona se u mnogome preklapa s metalografijom (v. *Metalografija*). Ekstraktivna metalurgija bavi se ekstrakcijom metala iz ruda i proizvodnjom blokova tehničkog ili rafiniranog metala kao konačnog proizvoda. Prerađivačka metalurgija bavi se preradbom metala u poluproizvode lijevanjem (v. *Ljevarstvo*, TE 7, str. 609), deformiranjem ili sinteriranjem, a osim toga obuhvaća i postupke za poboljšavanje svojstava poluproizvoda ili konačnih proizvoda kao što su termička i površinska obrada. U ovom je članku opisana ekstraktivna metalurgija, dok se o prerađivačkoj metalurgiji govori u člancima *Plastična obrada metala i Termička obrada metala*.

Značenje metala u povijesti čovječanstva izraženo je nazivima pretpovijesnih razdoblja, koja su nazvana prema metalima koji su tada upotrebljavani (brončano doba, željezno doba). Zamjena kamenoga, drvenoga i koštanog oruđa metalnim bitno je izmijenila način života, a prvi metal dobiven iz rude znači otkriće koje nije ništa manje utjecalo na razvoj od otkrića vatre.

U Evropi metali su se počeli upotrebljavati oko  $\leftarrow 3000$ . godine. Budući da je čovjek odmah upotrijebio metal kao oruđe, može se reći da su se i ekstraktivna i prerađivačka metalurgija razvijale istodobno. Prvi metali koje je čovjek upotrebljavao bili su samoniklo zlato i bakar. Zatim je otkrio broncu, željezo itd. U starom vijeku bilo je poznato osam metala: zlato, srebro, bakar, kositar, olovo, željezo, živa i antimon. Krajem XVIII stoljeća bilo je poznato 20, a krajem XIX stoljeća 50 metala. S razvojem tehnike razvijali su se i postupci dobivanja i preradbe metala. Dok je Evropa, a naročito srednja Evropa i Engleska, imala već u srednjem i na početku novog vijeka vrlo razvijenu metalurgiju, ona se u SAD i Australiji razvila tek sredinom XIX st., a u Japanu tek u XX stoljeću.