

Krystalizace kovů

- Rovnováha tuhá látka-kapalina
 - Výpočty fázových rovnováh a základní typy fázových diagramů
 - Způsoby přípravy a vlastnosti monokrystalů
 - Whiskery a jejich pevnost
 - Růst nové fáze, difúze, směrová krystalizace
 - Nanokrystalické materiály
-

Rovnováha tuhá látka-kapalina

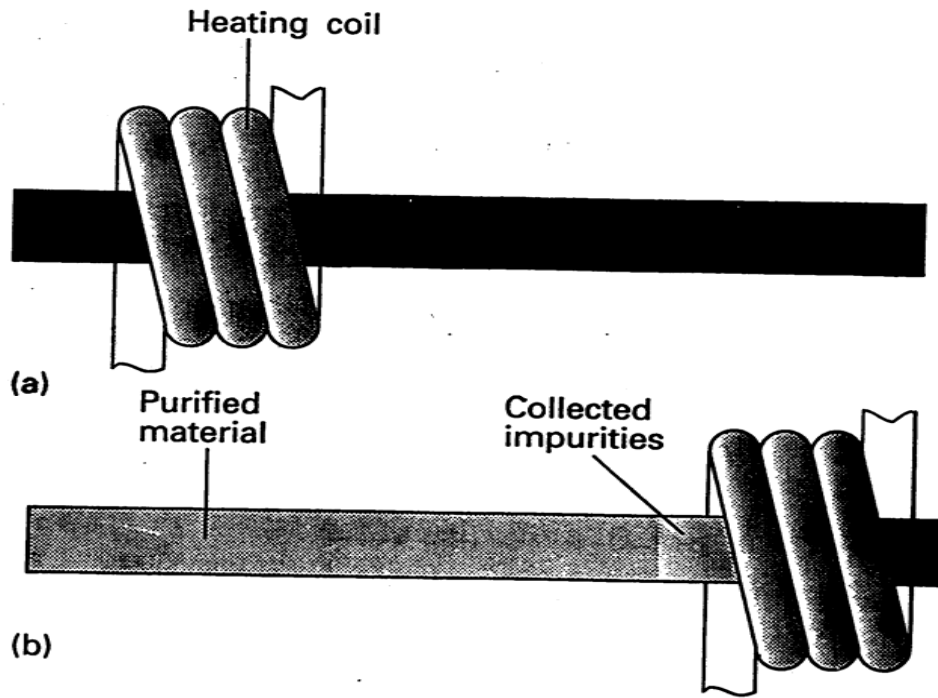
Rozdělovací koeficient – rovnovážný a efektivní

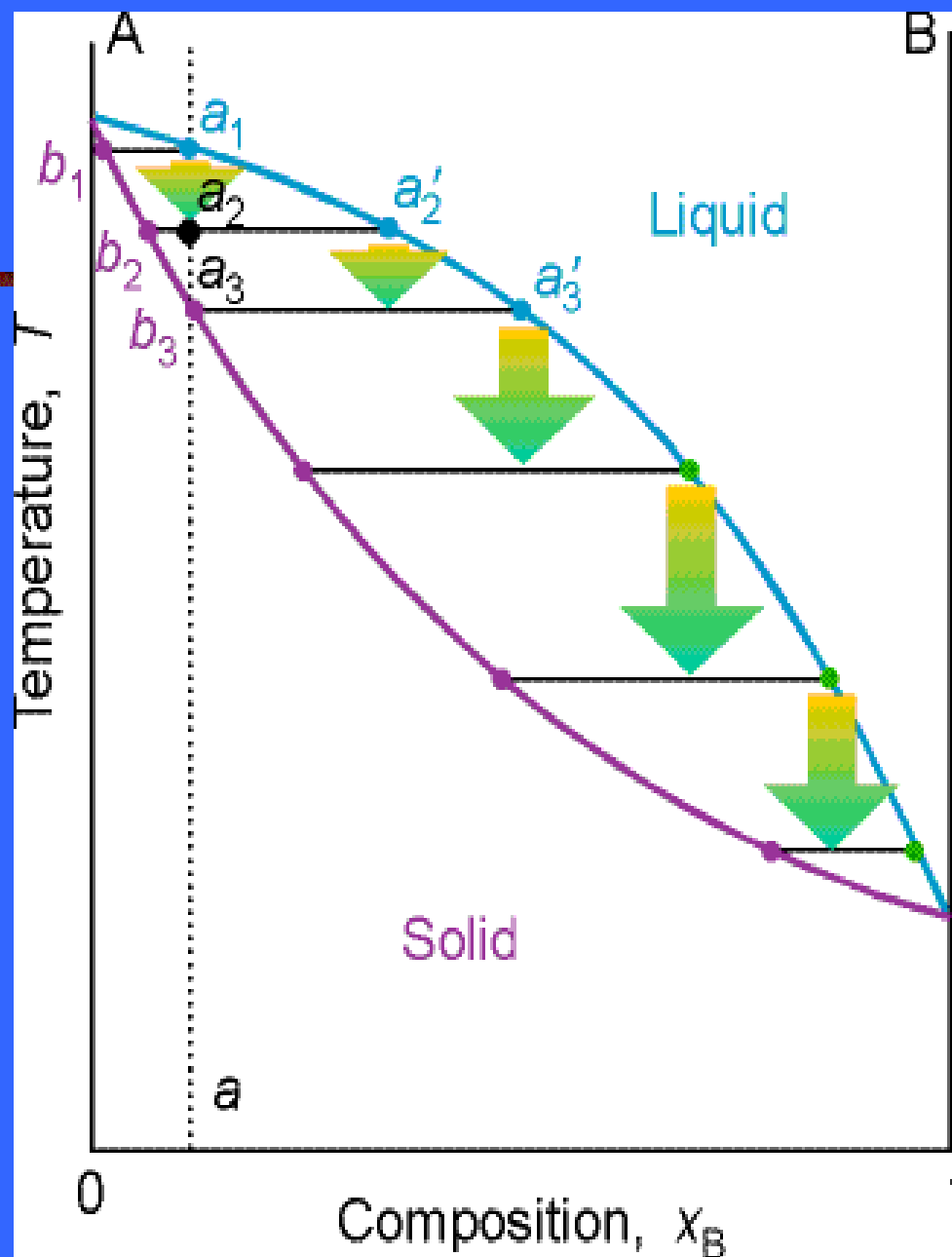
Závislost rozdělovacího koeficientu na elektronové struktuře kovů

Využití rozdělovacích koeficientů k přípravě čistých kovů

Zonové čištění kovů

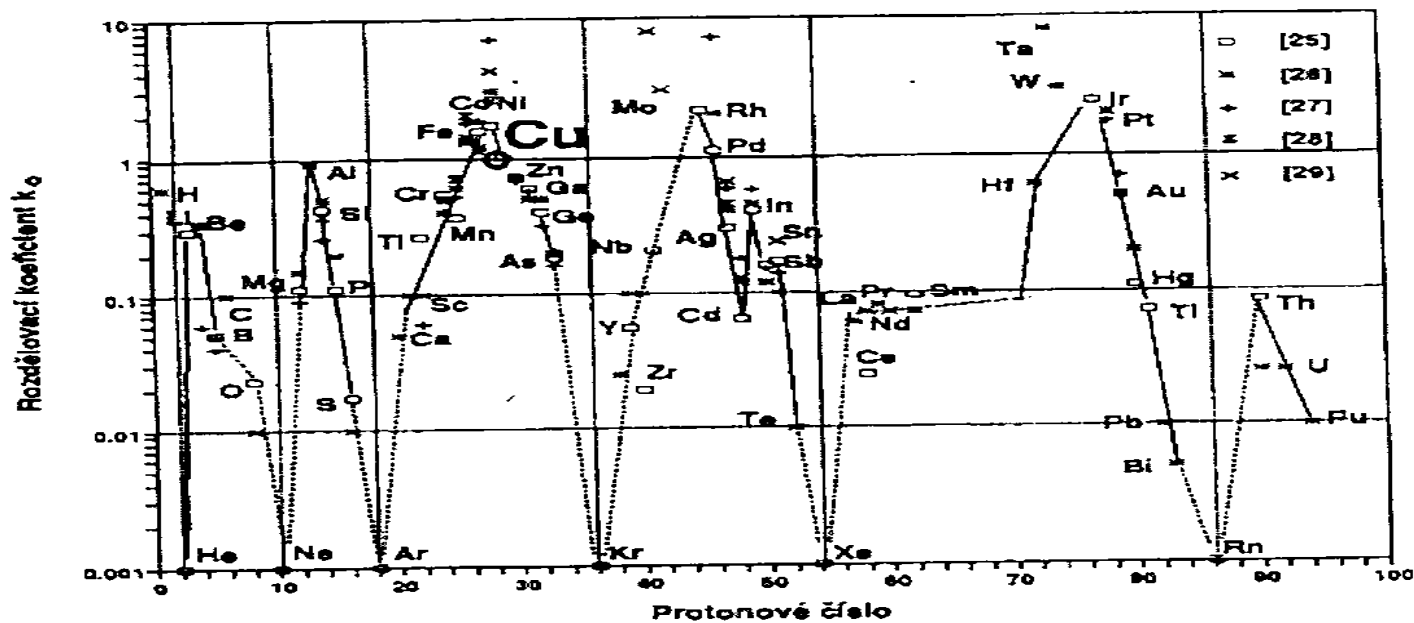
Aparatury, zdroje energie



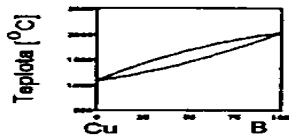
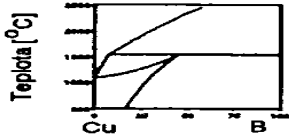
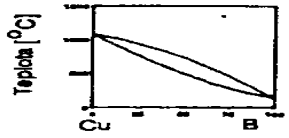
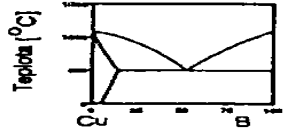
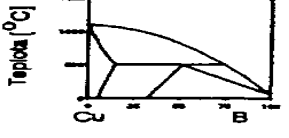
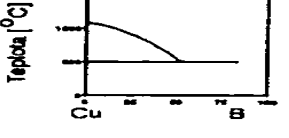


H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Obr. 19 Přehled detailně studovaných binárních diagramů základních prvků

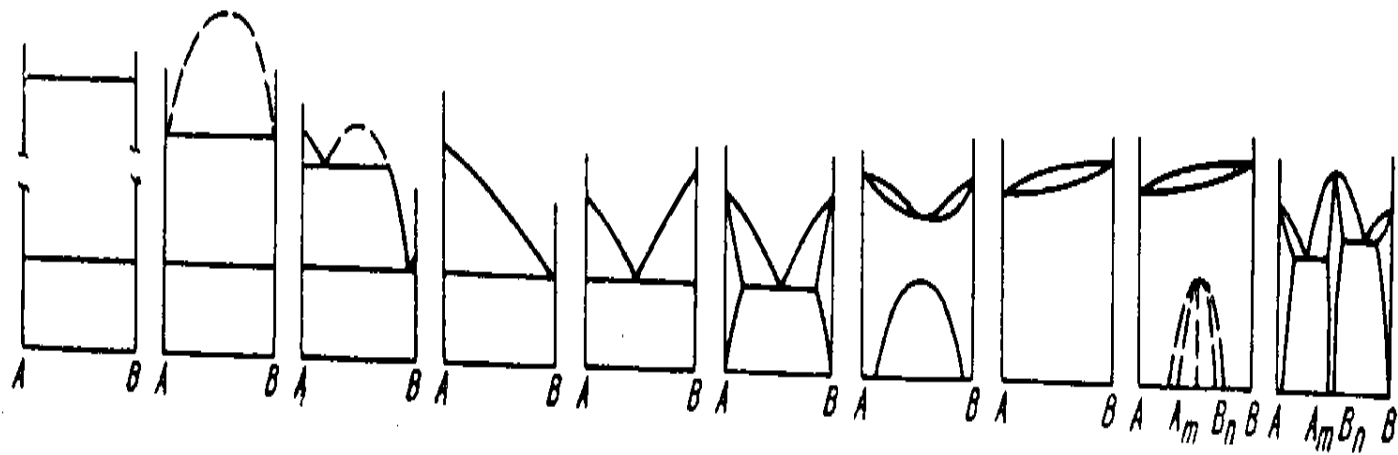


Obr. 20 Periodická korelační závislost rozdělovacích koeficientů k_{08}^{Cu} příměsí v mědi na protonovém čísle příměsí

Skupina	Typ diagramu	Příměsový prvek B (prognóza)
1	$\frac{C_{Cu}}{k_{OB}} > 1$	
	a) 	Ni, Pd, Rh, Pt
	b) 	V, Fe, Co, Ir (Ru, Ta, Os, W, Re)
2	$\frac{C_{Cu}}{k_{OB}} < 1$	
	a) 	Mn, Au
	b) 	Li, Mg, Al, P, Cr, As, Nb, Mo, Ag, Sb, Hg
	c) 	Be, Si, Ti, Zn, Ga, Ge, Cd, In, Sn
d) 	B, O, S, Ca, Se, Sr, Y, Zr, Te, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Hf, Tl, Pb, Bi, Th, U, Pu	
3	$\frac{C_{Cu}}{k_{OB}} \ll 1$	(He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

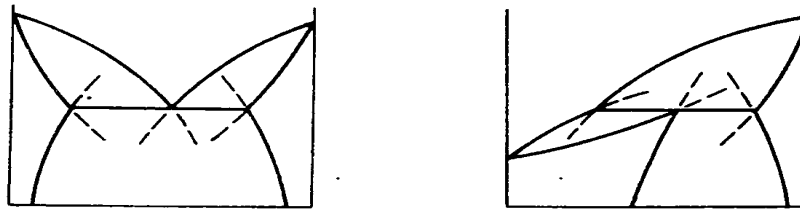
Obr. 18 Typy binárních fázových diagramů měď - příměs

Fázové diagramy a energie vazby

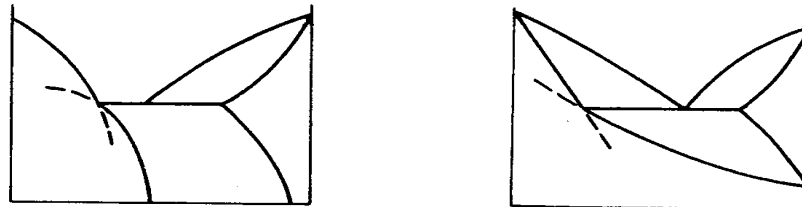


Obr. 26.34. Seřazení rovnovážných diagramů podle stoupající energie vazby mezi atomy složek 1 a 2.

Geometrická termodynamika



Obr. 28.13. Termodynamicky možné průběhy křivek v binárních diagramech.



Obr. 28.14. Termodynamicky nemožné průběhy křivek v binárních diagramech typu V.

Výpočty fázových rovnováh

Metoda CALPHAD – princip, realizace

Program THERMOCALC – verze TC4A

Databaze – čisté kovy, roztoky kovů, intermetalika

Makra pro výpočet binárních fázových diagramů

Predikce fázových rovnováh ve složitějších soustavách

Výpočty fázových rovnováh – pokr.

- Princip metody CALPHAD
- Nalezení Gibbsovy energie každé fáze vzhledem ke standardnímu stavu (SER) kovu:
- $G^{\text{tot}} = \sum w^f G^f$
- $G^f = \sum y^i G_o^i + G^{\text{id}} + G^E + G^{\text{mag}} \dots$
- Nalezení minima celkové Gibbsovy energie ($p, T = \text{konst.}$)
- v uzavřené soustavě – určí se stabilní fáze a jejich množství
- Databáze termodynamických dat

Struktura databáze - ThermoCalc

- Definice referenčních stavů prvků
- Definice fází a jejich konstituentů - modely
Záznamy: Hodnoty termodynamických funkcí
(čisté složky, sloučeniny, roztoky, uspoř.fáze)
- Význam:
- Komunikace s jinými programy: difúze, tuhnutí....
- s jinými databázemi

Definice referenčních stavů prvků

- ELEMENT /- ELECTRON_GAS 0.0000E+00 0.0000E+00
0.0000E+00 !
- ELEMENT VA VACUUM 0.0000E+00 0.0000E+00
0.0000E+00 !
- ELEMENT IN TETRAGONAL_A6 114.82 0.0000E+00
0.0000E+00 !
- ELEMENT SN BCT_A5 118.69 0.0000E+00
0.0000E+00 !
- ELEMENT ZN HCP_A3 65.39 0.0000E+00
0.0000E+00 !
- ELEMENT BI RHOMBO_A7 208.98 0.0000E+00
0.0000E+00 !
- ELEMENT AG FCC_A1 107.87 0.0000E+00
0.0000E+00 !

Definice fází a jejich složek

- PHASE LIQUID:L Z 1 1 !
- CONSTITUENT LIQUID:L :AG,BI,IN,SN,ZN : !
- \$
- PHASE BCT_A5 Z 1 1 !
- CONSTITUENT BCT_A5 :AG,BI,IN,SN,ZN : !
- \$
- PHASE TETRAGONAL_A6 Z 2 1 1 !
- CONSTITUENT TETRAGONAL_A6 :AG,BI,IN,SN,ZN:VA : !
- \$
- PHASE FCC_A1 Z 2 1 1 !
- CONSTITUENT FCC_A1 :AG,BI,IN,SN,ZN:VA : !
- \$
- PHASE FCT Z 1 1 !
- CONSTITUENT FCT :AG,BI,IN,SN,ZN : !

Struktura záznamu - G⁰

- G(FÁZE,ELEMENT1;0)
- G(FÁZE,ELEMENT2;0)
- TM
- BM

T(dolní) Polynom pro G(T,p) T(horní) N/Y Literatura!

```
FUN GHSERCR 298.15 -8856.94+157.48*T-  
26.908*T*LN(T)+.00189435*T**2-1.47721 E-  
06*T**3+139250*T**(-1); 6000 N SGTE !
```

```
PARA G(BCC,Cr;0)298.15 GHSERCR 6000 N SGTE !
```

Struktura záznamu - G^E

- L(FÁZE,ELEM.1,ELEM.2;ŘÁD INTERAKCE)
- TM
- BM
- T(dolní) L- Redlichova - Kisterova polynomu
T(horní) Literatura !

$$G^E = x_1 x_2 \sum_i L_i (x_1 - x_2)^i \quad - \quad \text{R-K polynom}$$

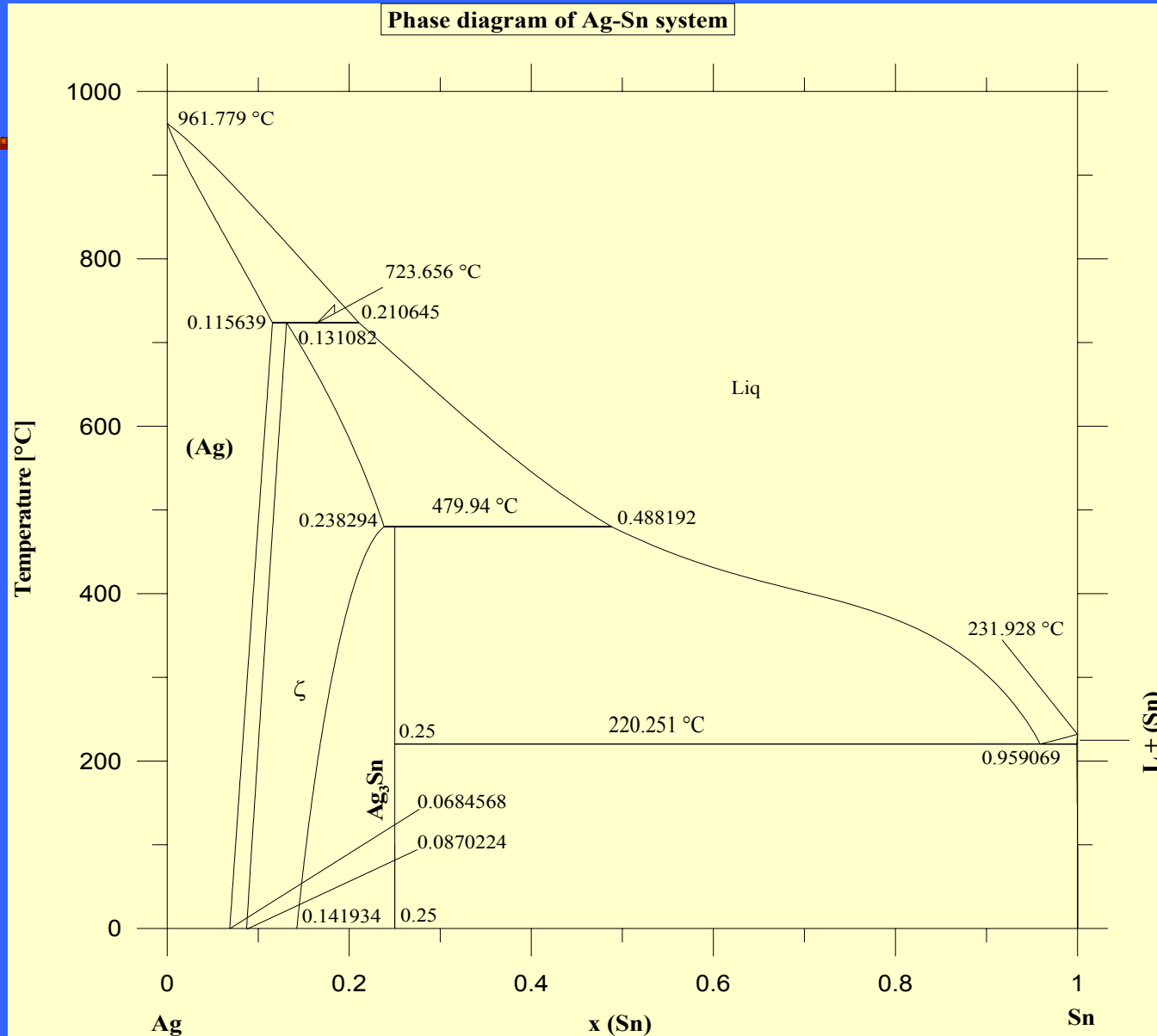
PARAM L(FCC_A1,CR,FE:VA;0) 298. 10833.-7.477*T; 6000. HQ91 !

Výpočet fázového diagramu

■ Makro (AgSn.log):

- GO DATA
- sw avr
- define-element
- Sn Ag
- Reject phase /all
- Restore phase bct_a5 fcc liq hcp
epsilon
- get
- \$
- GO GES
- list-phase-data fcc
- @?continue
- \$
- GO POLY
- set-condition t=973 x(Ag)=0.95 p=1E5
n=1
- Calculate-equilibria
- set-axis-variable 1 x(Ag) 0 1 .025
- s-a-v 2 t 300 1200 10
- map
- \$
- POST
- set-diagram-axis x m-f Sn
- s-d-a y t-C
- make-experimental-datafile
SnAg.dat
- set-title Sn-Ag Phase diagram
- plot
- SCREEN
- set-interactive

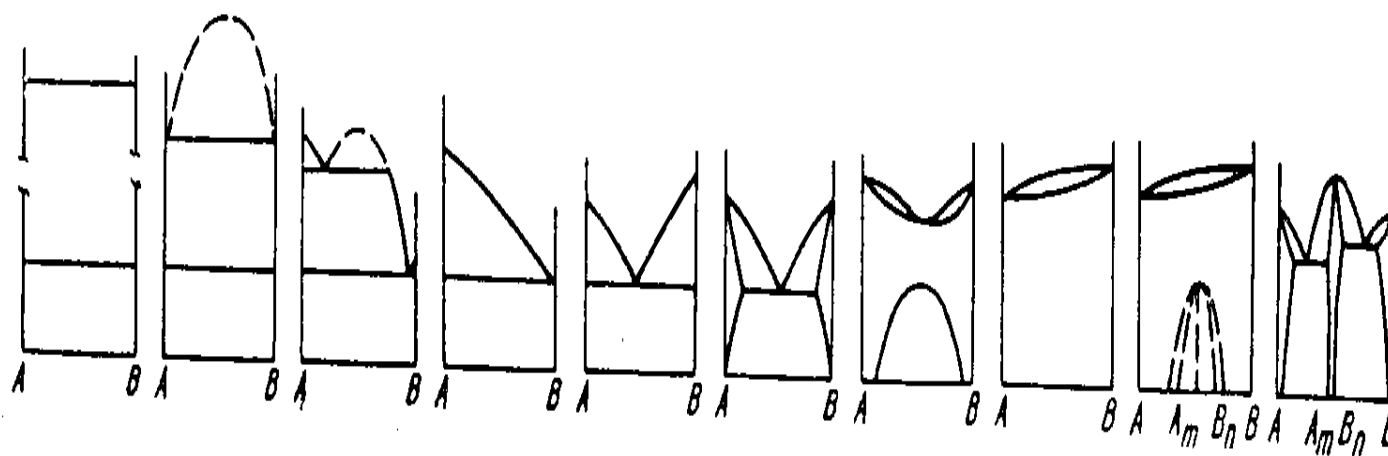
Příklad



Základní typy fázových diagramů

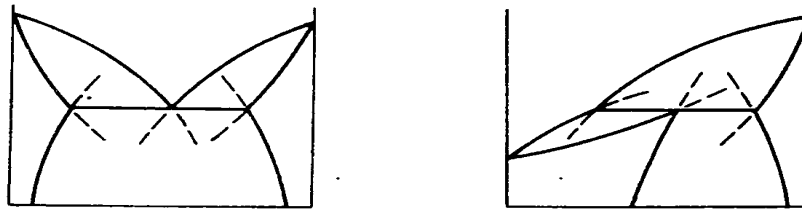
- Soustavy s úplnou rozpustností v pevné fázi
 - Soustavy s neúplnou rozpustností v pevné fázi
 - - eutektika
 - - peritektika
 - Soustavy s intermediálními fázemi
 - - sloučeniny
 - - intermetalické fáze
 - - uspořádané fáze
-

Některé základní typy fázových diagramů:

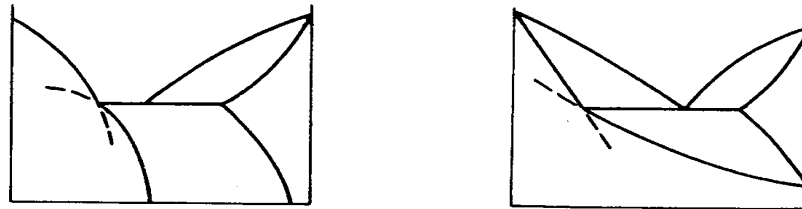


Obr. 26.34. Seřazení rovnovážných diagramů podle stoupající energie vazby mezi atomy složek 1 a 2.

Fázové diagramy s neúplnou rozpustností v pevné fázi: eutektikum a peritektikum



Obr. 28.13. Termodynamicky možné průběhy křivek v binárních diagramech.



Obr. 28.14. Termodynamicky nemožné průběhy křivek v binárních diagramech typu V.

Způsoby přípravy a vlastnosti monokrystalů

Podmínka: kvasirovnovážné tuhnutí

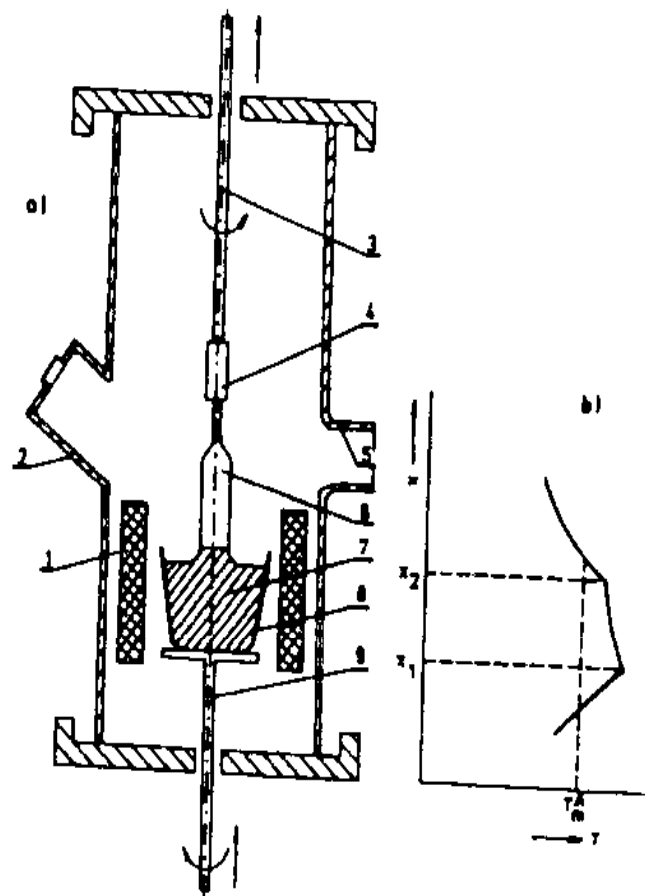
Bridgmanova a Czochralskiho metoda (z taveniny)

Verneuilova metoda (prášky-rubíny)

Vlastnosti monokrystalů:

Definovaný povrch a orientace rovin

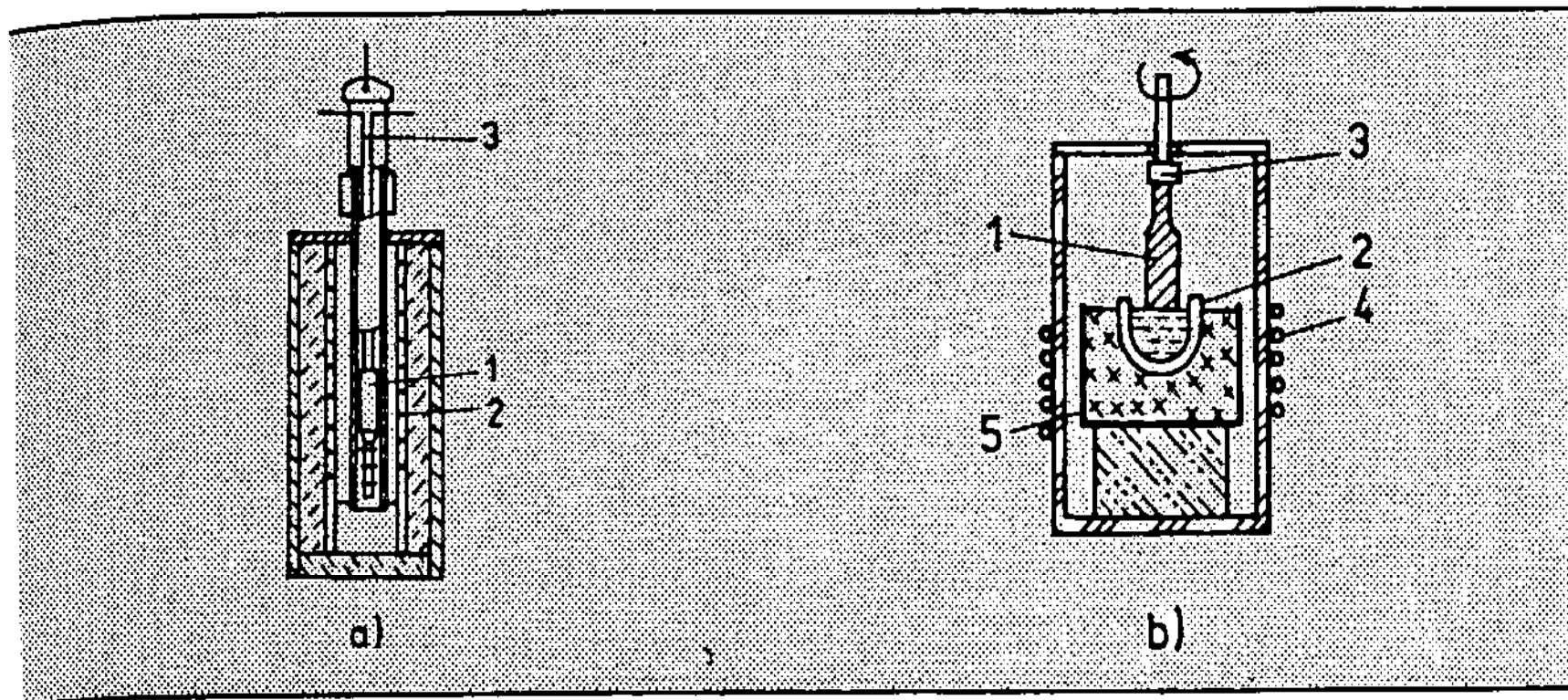
Nízká koncentrace poruch – vliv na vlastnosti kovu



Obr. 40 Schéma Czochralského metody tažení monokrystalů z taveniny
 a) řez tavicím zařízením

b) teplotní profil v ose kelímku

1-odporový ohřivač, 2-průzor, 3-tažná tyč, 4-držák zárodku, 5-připojení vakuového systému,
 6-monokrystal, 7-tavenina, 8-křemenný kelímek, 9-držák kelímku



Obr. 1. Metody pěstování monokrystalů

a) metoda Bridgmanova-Stockbargerova

1 - kuželový kelímek s krystalem,

2 - topení, 3 - mechanismus sestupu

kelímku

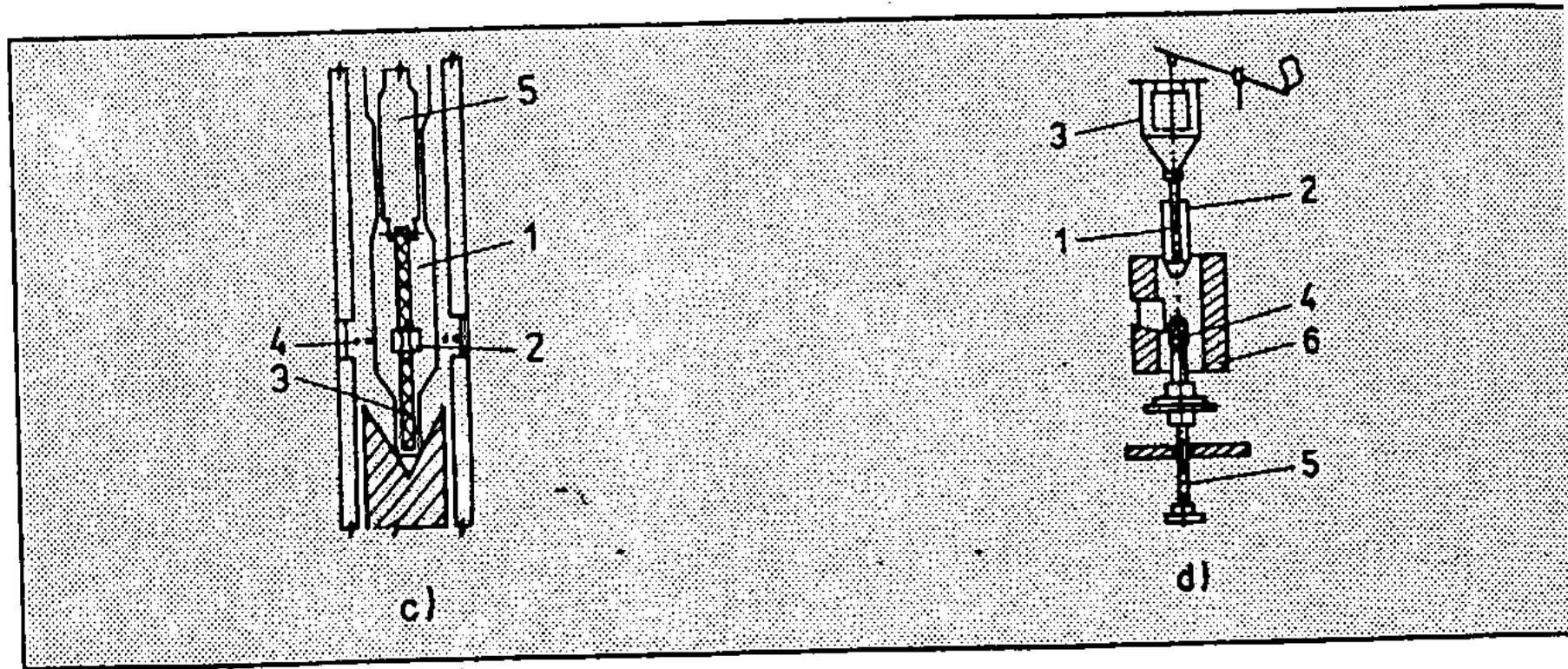
b) metoda Czochralského:

1 - krystal, 2 - kelímek,

3 - tažící tyč se zárodkem

4 - induktor vysokofrekvenčního

ohřevu, 5 - izolace



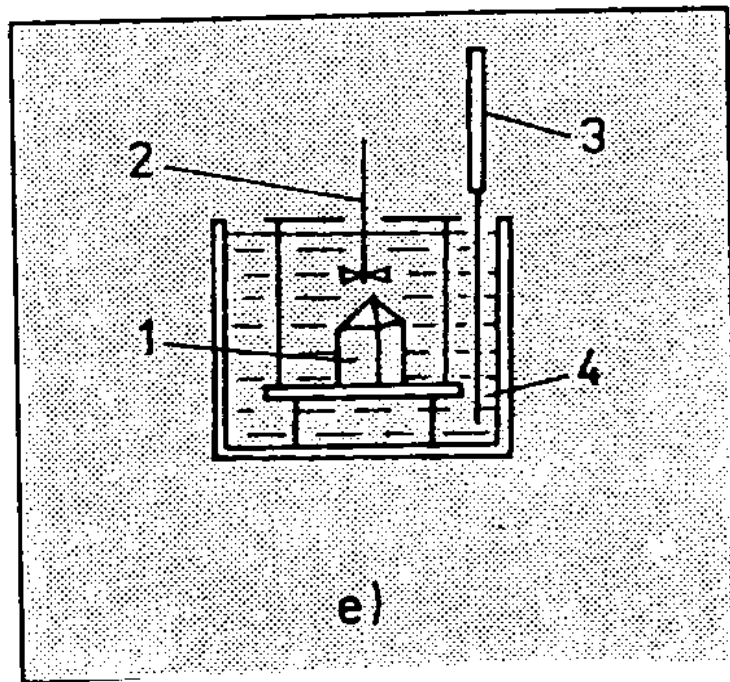
Obr. 1. Metody pěstování monokrystalů

c) zonální tavba:

- 1 - krystal, 2 - roztavená zona,
- 3 - výchozí surovina, 4 - topení,
- 5 - mechanismus tažení a rotace

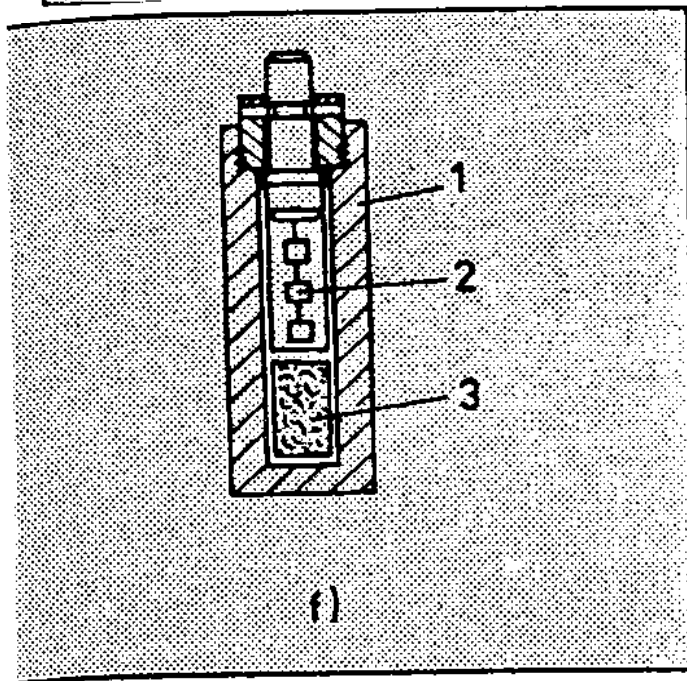
d) metoda Verneuilova:

- 1 - přívod O_2 s práškovou surovinou, 2 - přívod H_2 ,
- 3 - dávkování práškové suroviny
- 4 - krystal, 5 - nosič krystalu,
- 6 - keramická izolace



Obr. 1. Metody pěstování monokrystalů

- e) pěstování v roztoku:
 1 - krystal
 2 - míchadlo
 3 - reguleace
 4 - temperační lázeň



Obr. 1. Metody pěstování monokrystalů

- f) hydrotermální syntéza:
 1 - autokláv
 2 - krystaly
 3 - surovina

Struktura povrchu pevné látky

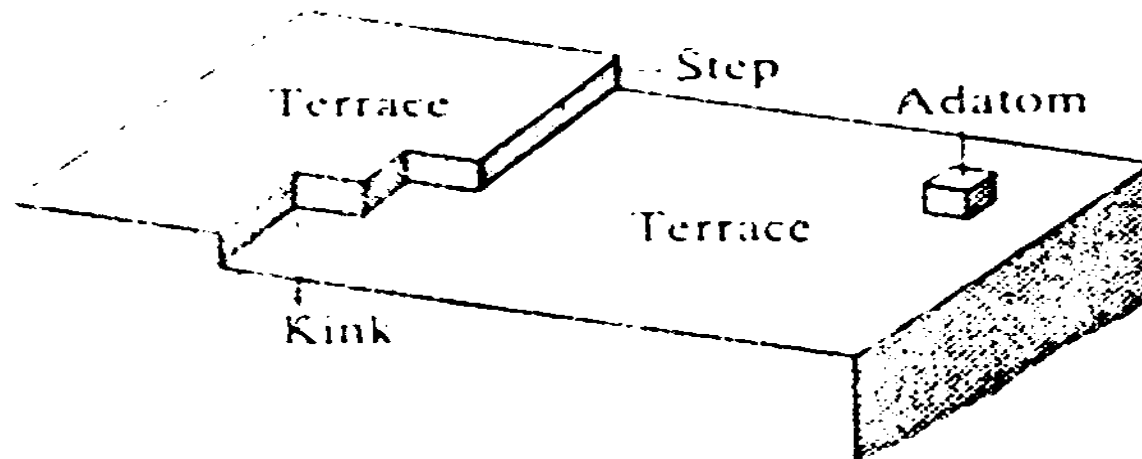


Fig. 29.1 Some of the kinds of defects that may occur on otherwise perfect terraces. Defects play an important role in surface growth and catalysis.

Whiskery a jejich pevnost

Kovová vlákna – bez poruch

Teoretická pevnost : $G/2\pi$

Nežádoucí whiskery Zn na pozinkovaném povrchu

L= SE1 EHT= 10.0 KV WD= 34 mm MAG= X 112. PHOTO= 15
200 μm |-----|
ZINC WHISKER, 4/1/03



Teoretická a experimentální mez pevnosti

■ Materiál	Youngův modul (E)(GPa)	mez pevnosti $\sigma(\text{exper.})$ (GPa)	Podíl $E/\sigma(\text{exper.})$ (Teor.pevnost= $E/2\pi$)

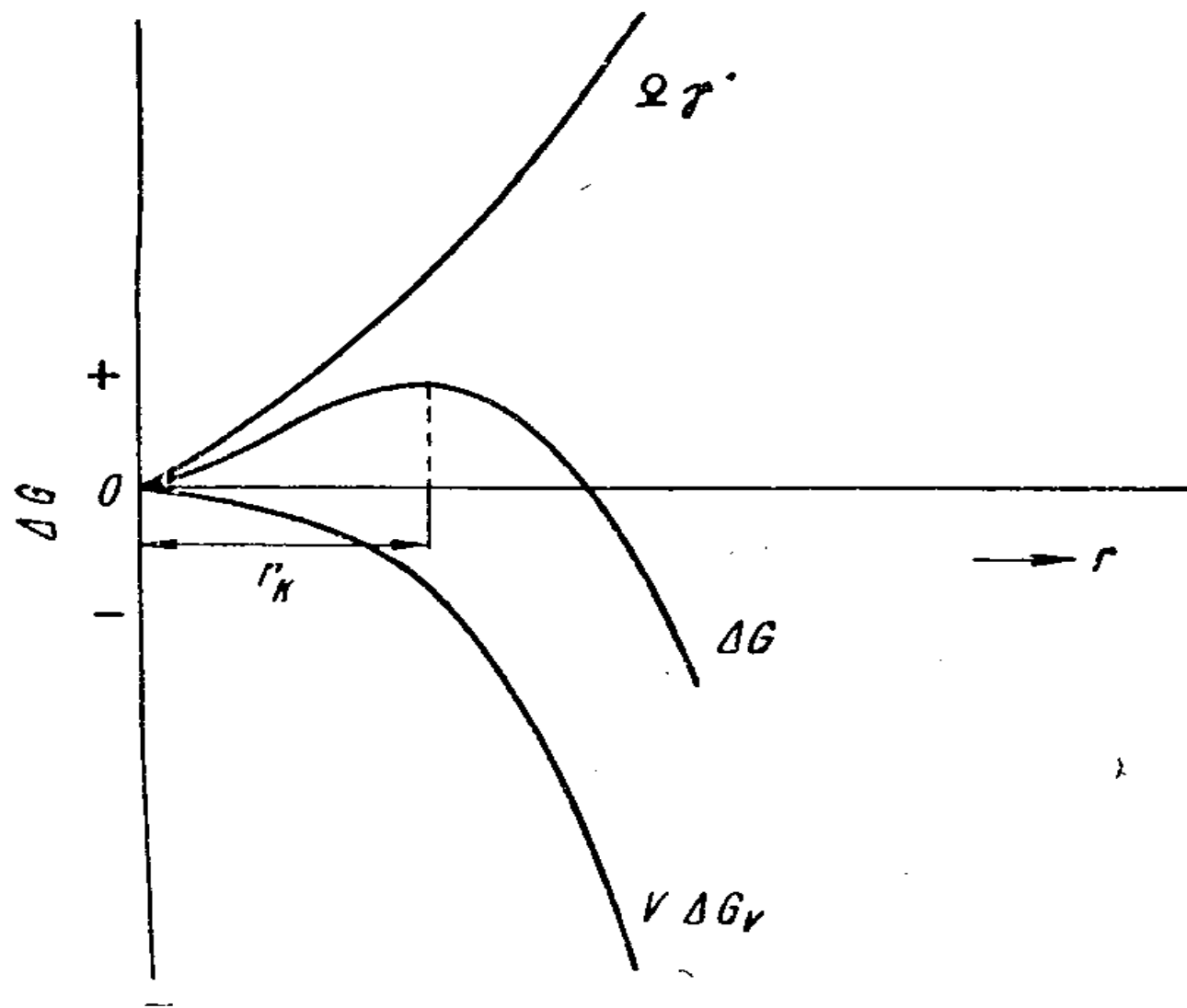
■ Vlákna SiO_2	97	24	4
■ Whiskery Fe	295	13.1	23
■ Whiskery Si	166	6.5	26
■ Whiskery Al_2O_3	496	15.2	33
■ Nástroj. ocel	210		
■ Al_2O_3	390		
■ Sklo	72		

Vznik a růst nové fáze

Vznik nové fáze mechanismem nukleace a růstu
Vznik nové fáze spinodálním rozpadem

Homogenní a heterogenní nukleace
Epitaxe, přednostní nukleační místa

Růst fáze - mechanismem difúze



Obr. 2-19. Změna volné enthalpie ΔG krys-

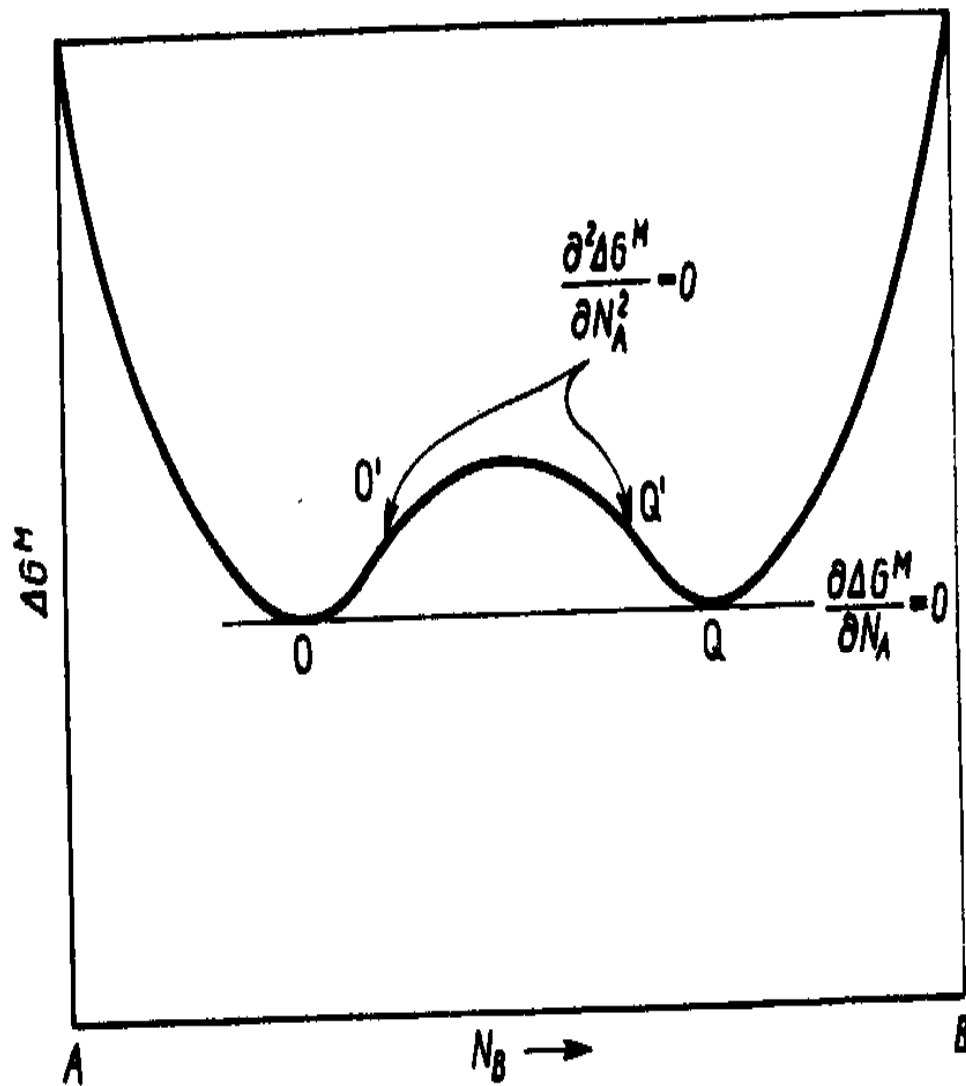


FIG. 24. First and second differentials with respect to mole fraction of A of the integral Gibbs energy of mixing of a binary A-B alloy. The curve is for a temperature below T_c .

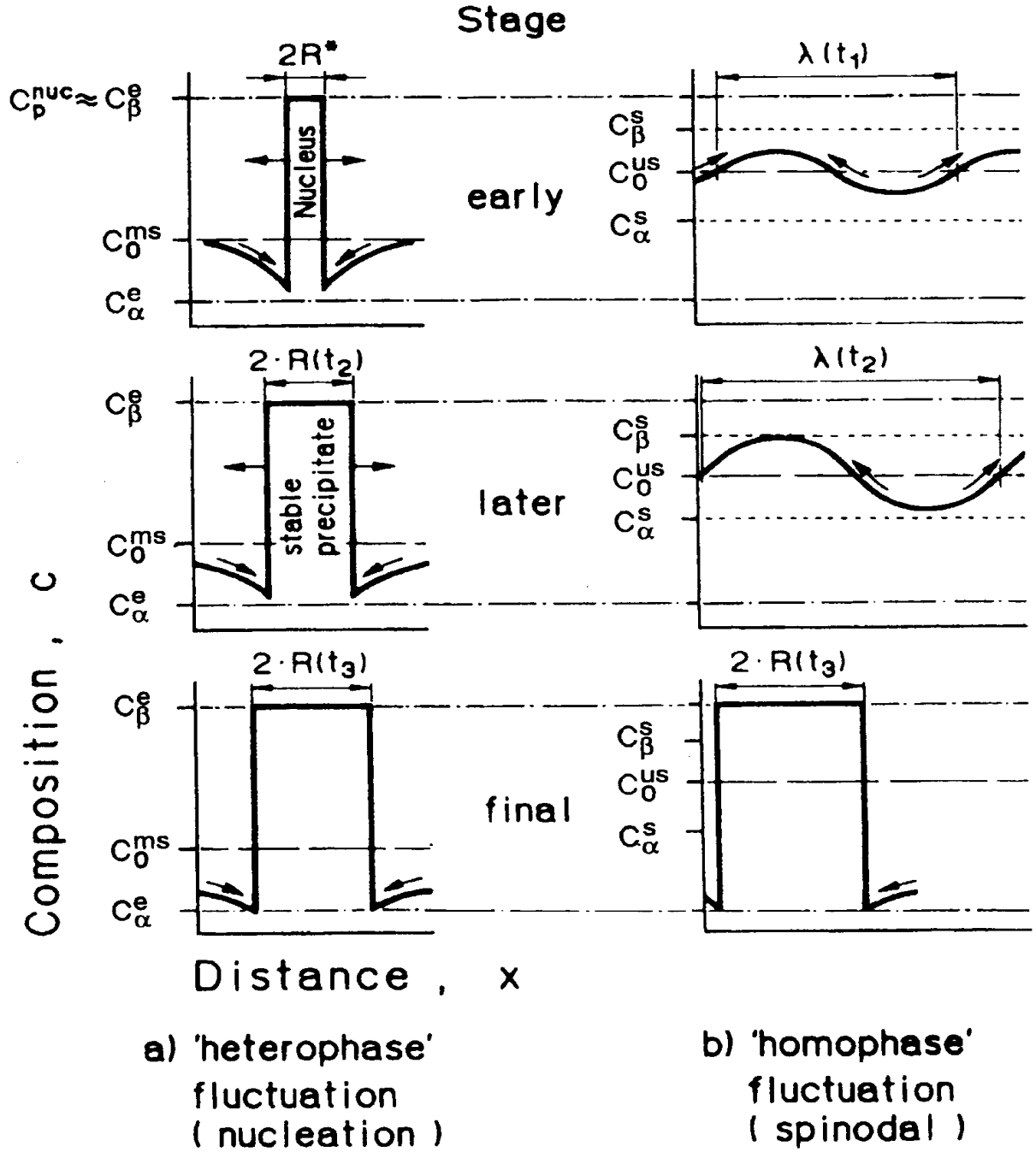


Fig. 1. Heterophase (a) and homophase fluctuations (b) for different stages of development (after [1]).

Difúze

- Lineární termodynamika nerovnovážných procesů:
- Rovnice difúze
- Autodifúze a vzájemná difúze
- Kirkendallův jev
- Difúze proti koncentračnímu spádu
- Závislost velikosti rostoucí částice na čase: střední délka doběhu částice: $\langle x \rangle = (2Dt)^{1/2}$
- Dráhy o vysoké difuzivitě (hranice zrn, dislokace...)
- Difúze v monokrystalech a uspořádaných fázích:
($D_{\text{monocr}} < D_{\text{polycr}}, D_{\text{usp}} < D_{\text{neusp}}$)

•Difúzní rovnice

- $\partial c / \partial t = D \cdot (\partial^2 c / \partial x^2)$ (2.Fickův zákon-nestacionární difúze)

•Příklad:

- Počáteční podmínka ($t=0$): n_0 v rovině $x=0$ (plocha A)

- (cukr na dně hrnku)

- Okrajová podmínka 1:

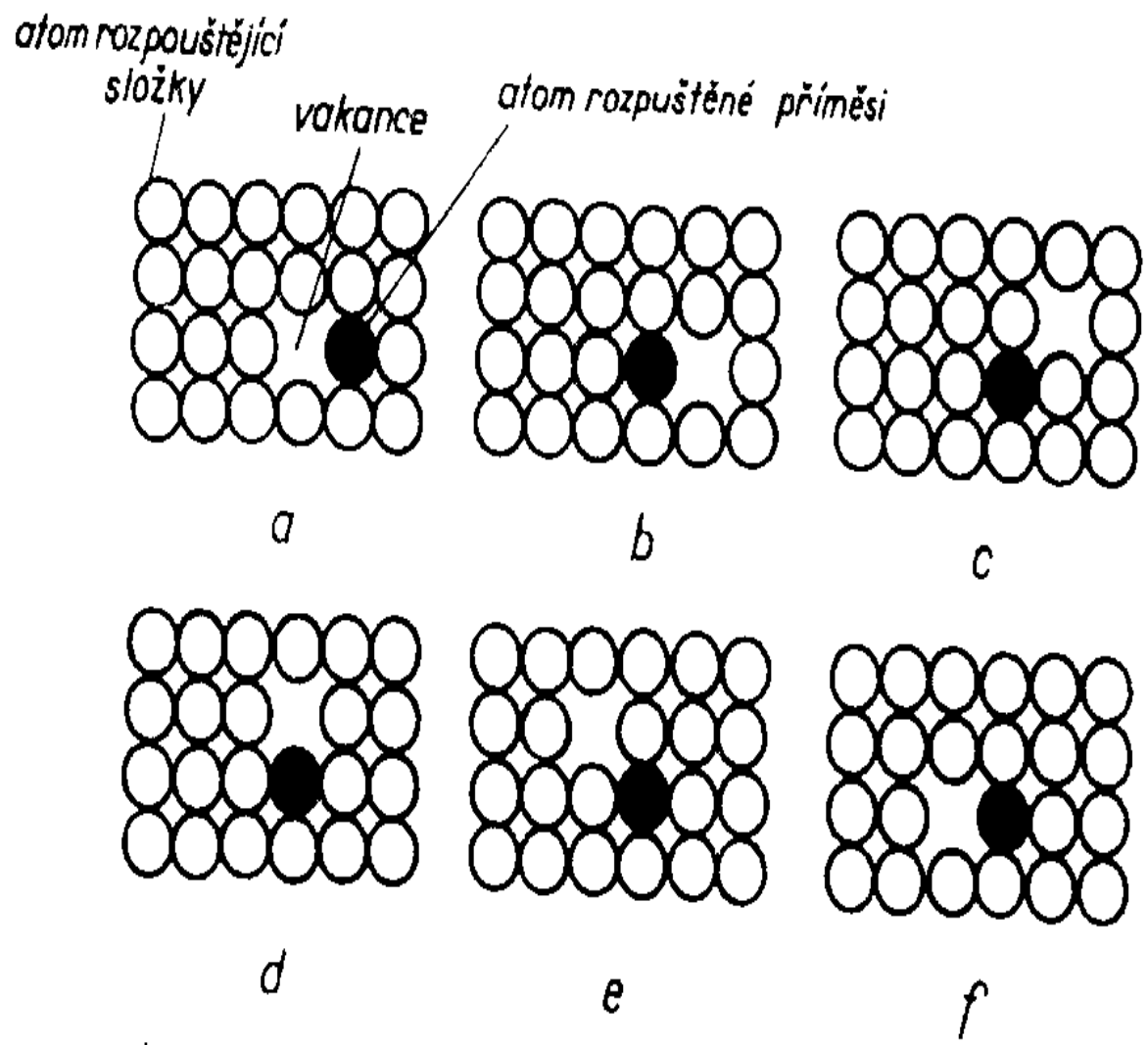
- c v každém x konečné

- Okrajová podmínka 2:

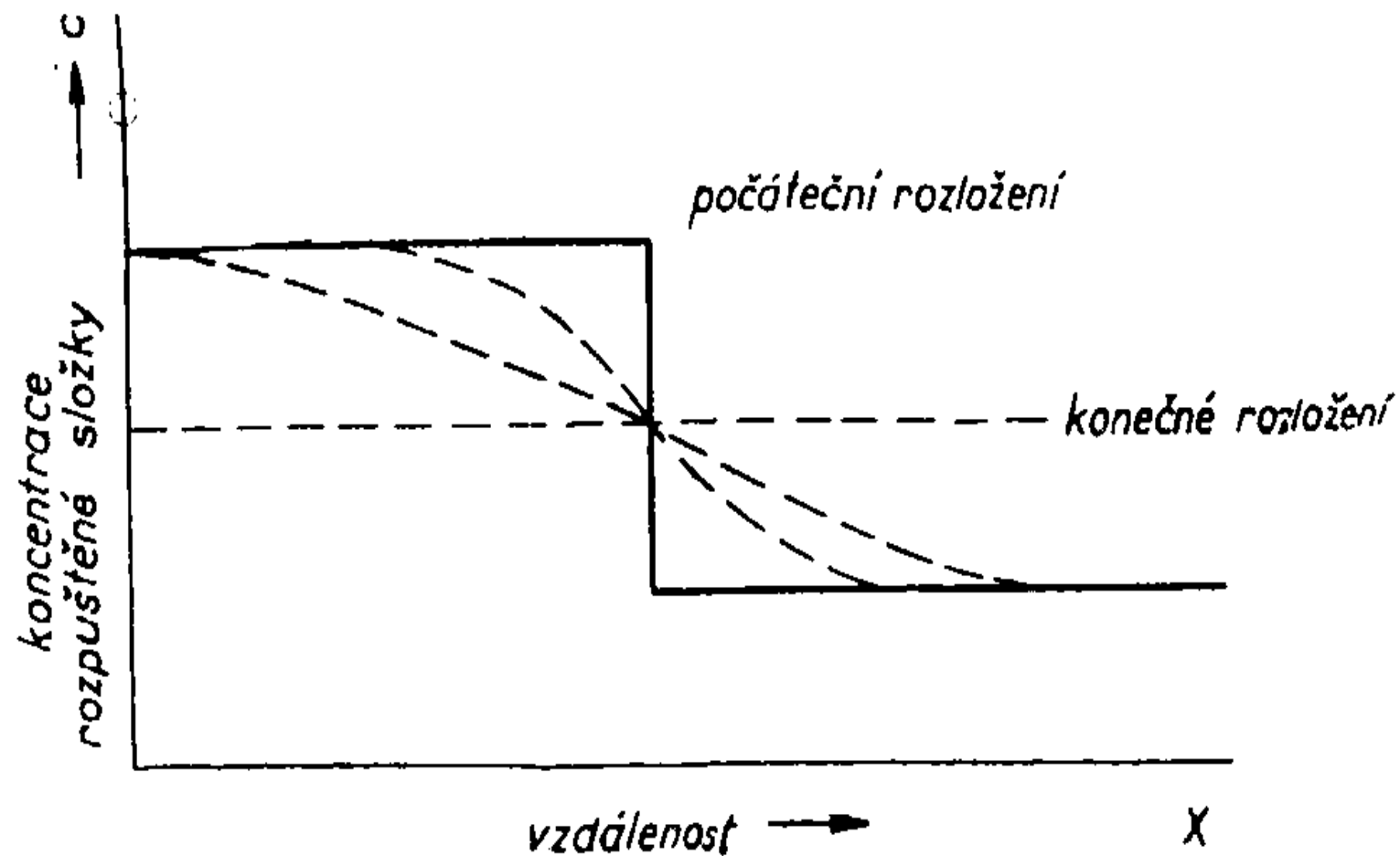
- celkové množství částic $n_0 = \text{konst.}$

•Řešení (tabulky):

- $c(x,t) = (n_0 \cdot \exp(-x^2 / (4 \cdot D \cdot t))) / (A \cdot (\pi \cdot D \cdot t)^{1/2})$
(1)



Obr. 45. Přemístování příměsových atomů a vakancí během difúze.

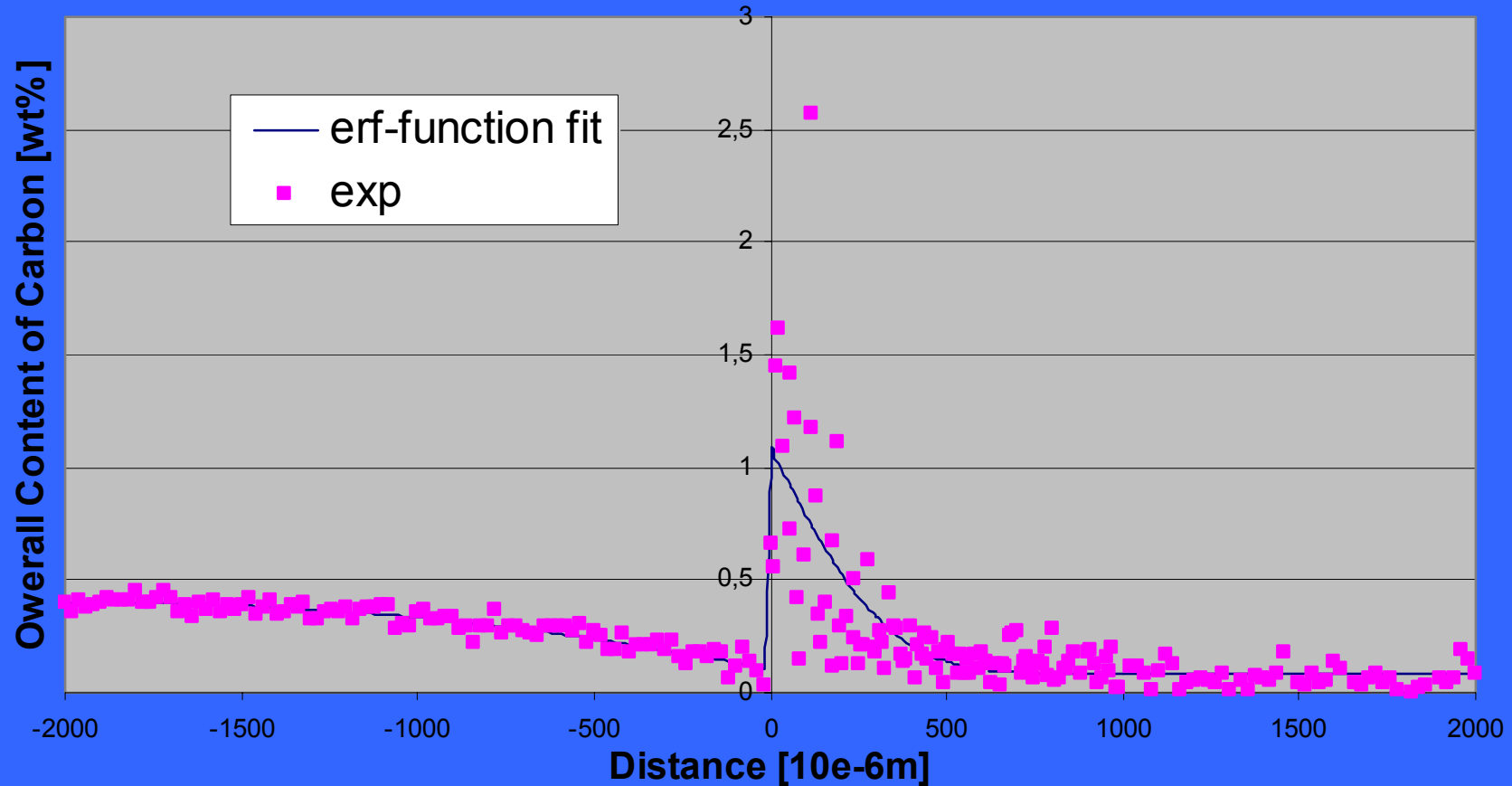


Obr. 44. Vliv difúze na rozložení příměsí ve slitině.

Group I

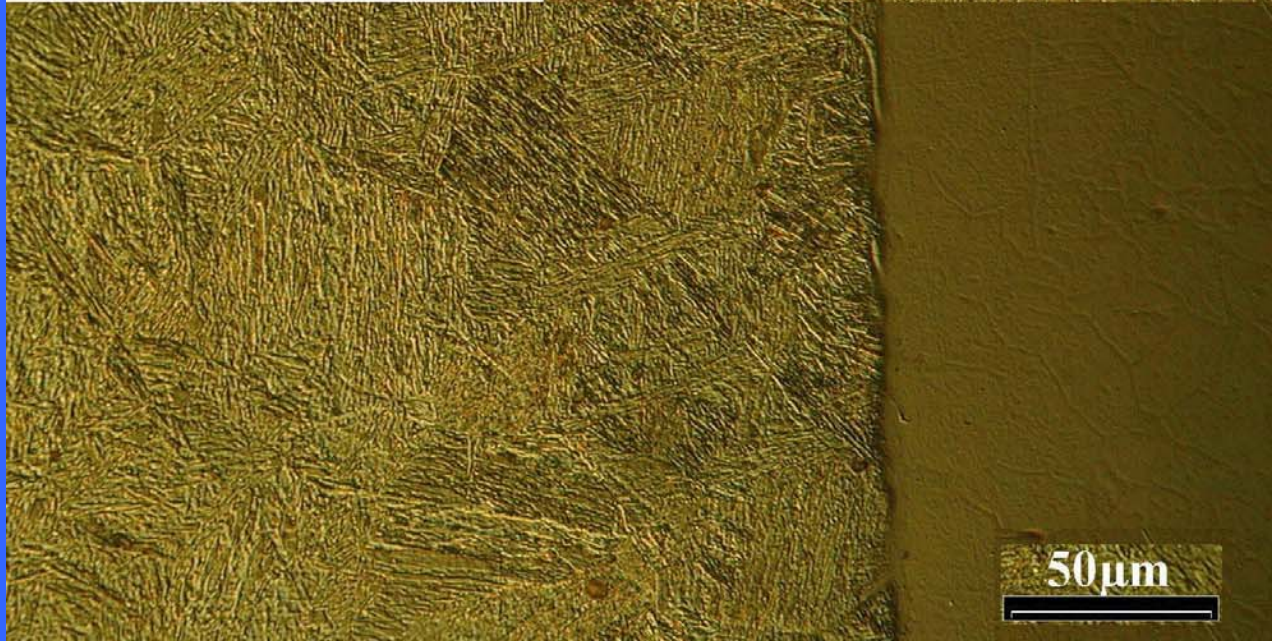
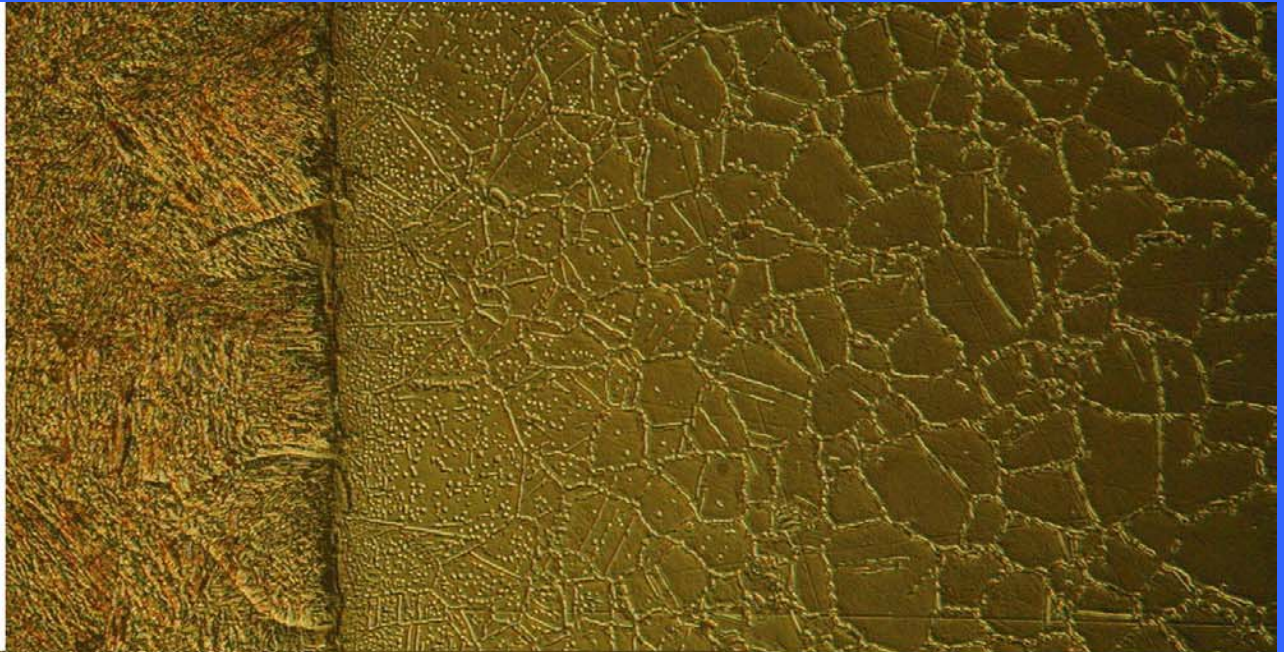
Experimental carbon profile - up-hill diffusion

Weldment C|St (experiment: 16h at 1173K)



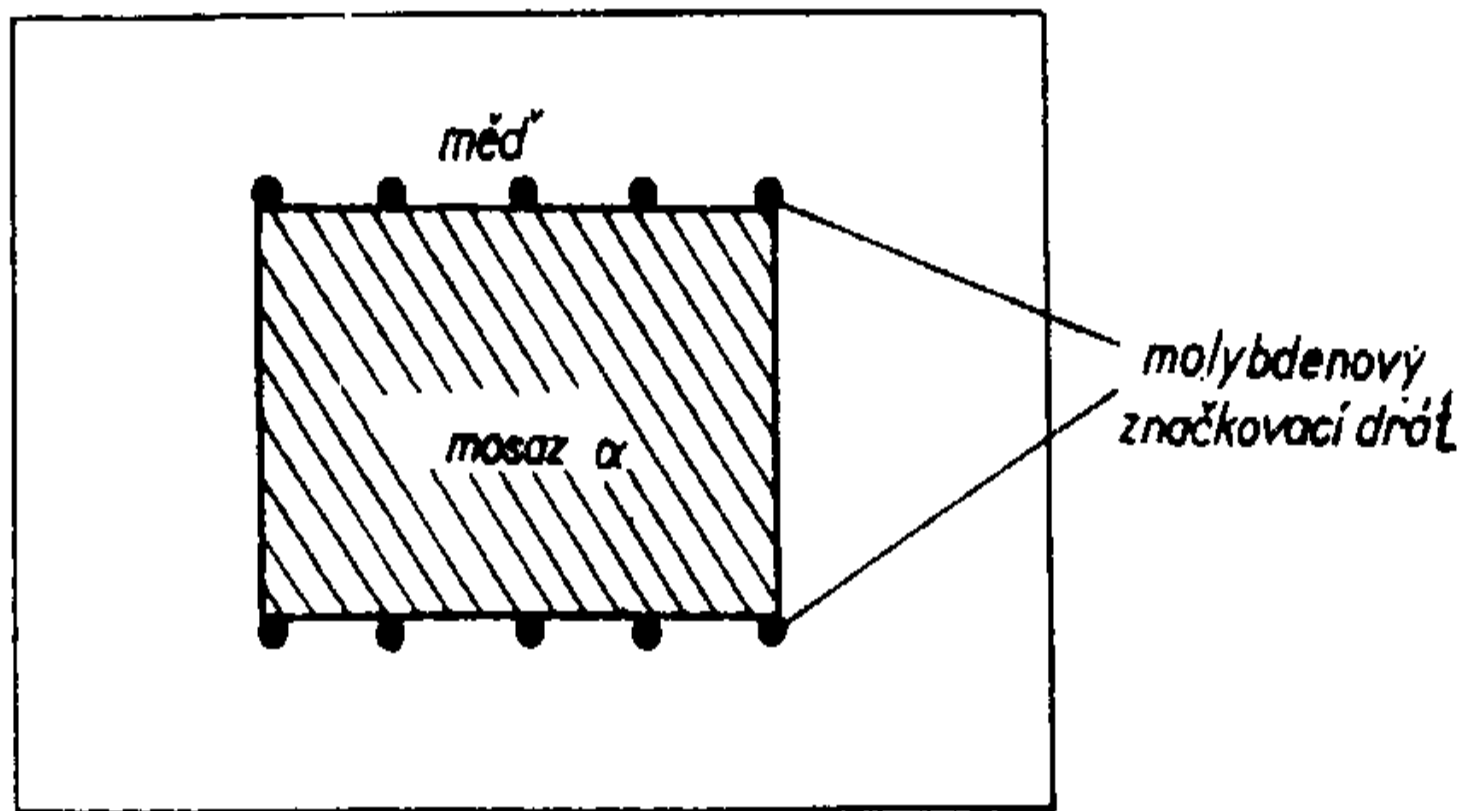
[Back](#)

**Weld joint c|St
(detail)
1173K/16h**



Etching:
- Voegels r. 90stC, 3s (upper foto)
- NITAL 2% , 10s

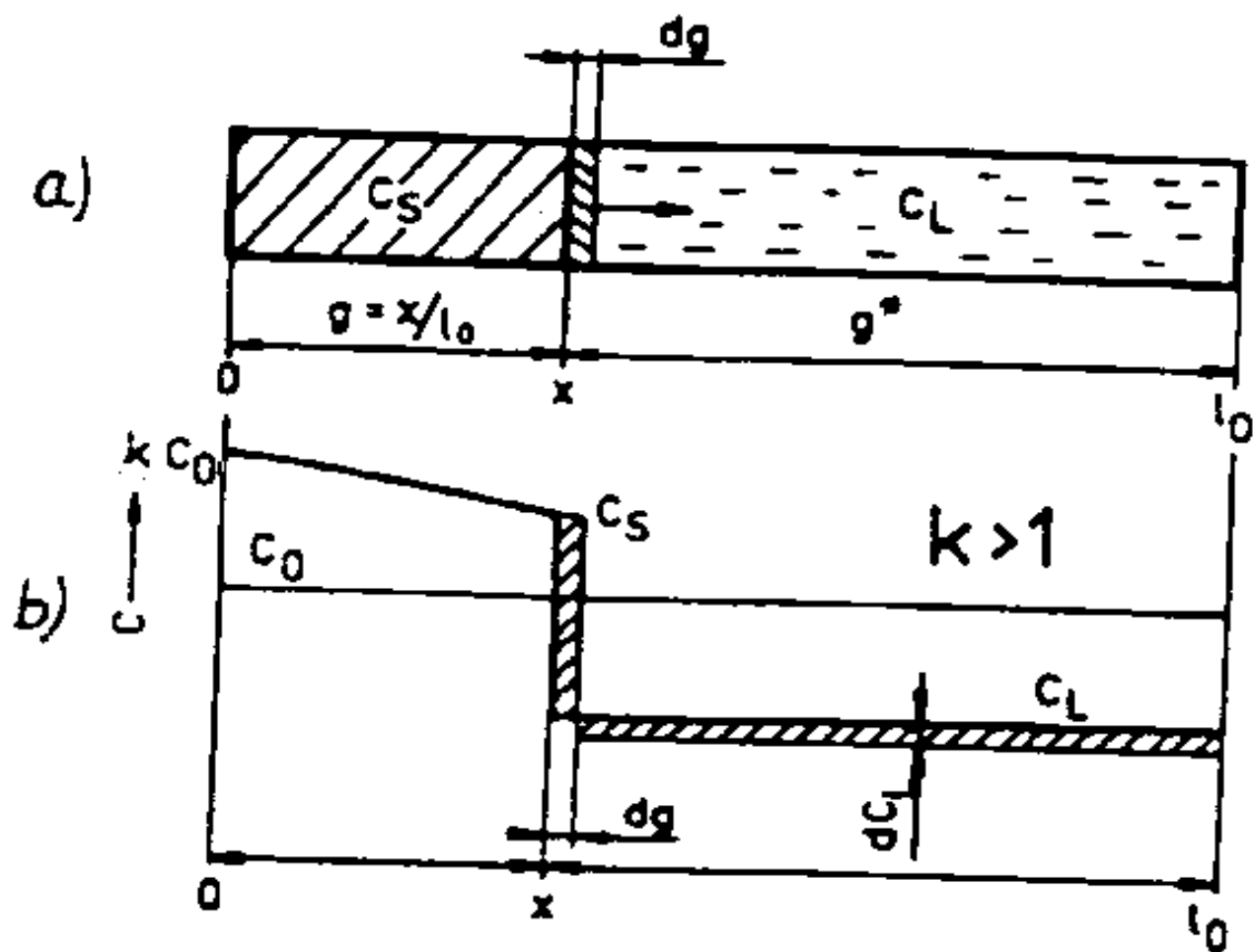
Back



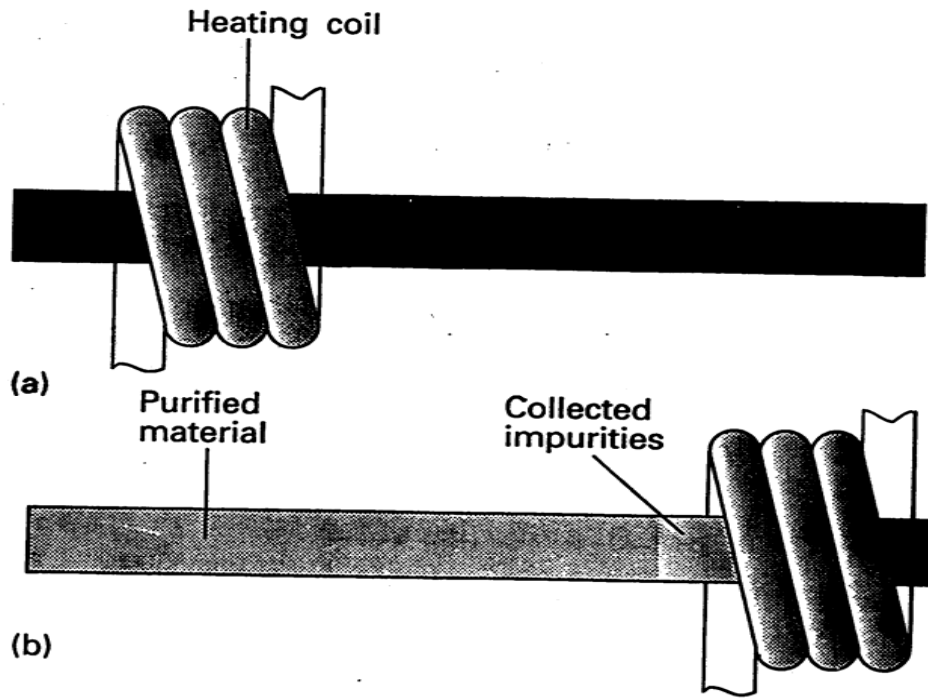
Obr. 46. Schéma Kirkendallova jevu.

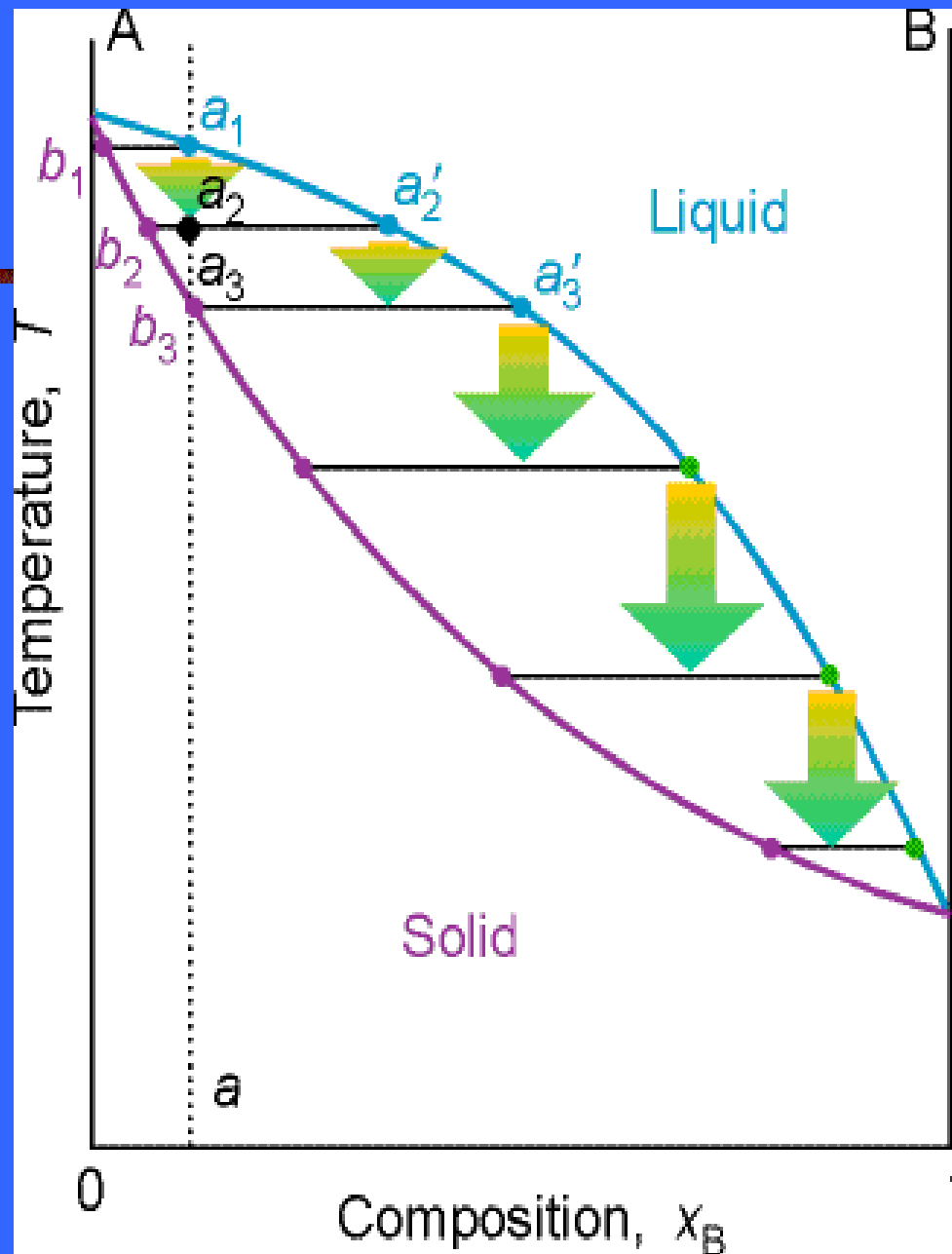
Směrová krystalizace

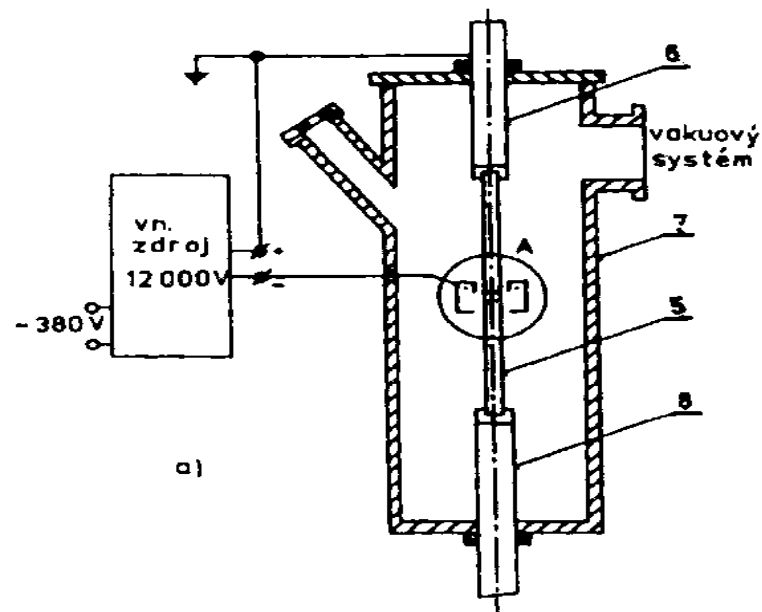
- Rafinační metoda – rozdělení příměsi mezi
 - kapalnou a pevnou fází
- Zonální čistění – zvláštní případ směrové krystalizace



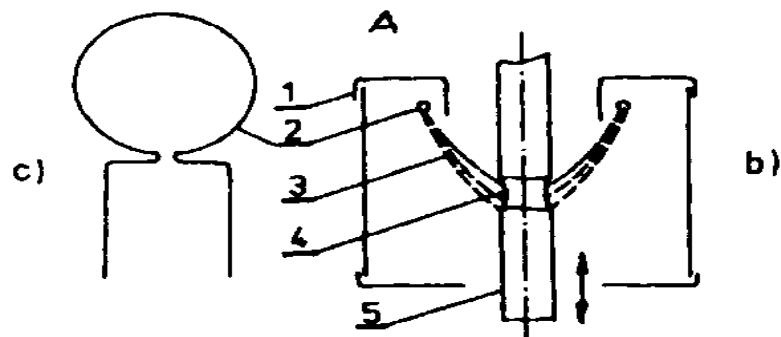
Obr. 26 Princip směrové krystalizace





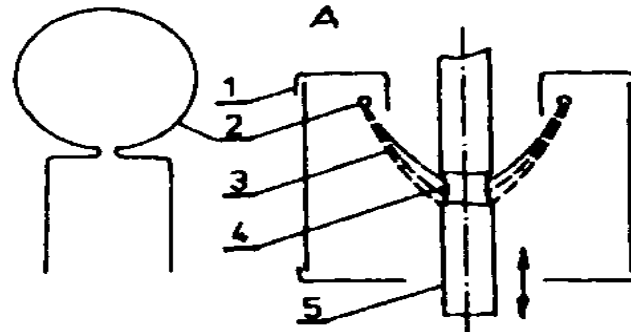


a)



b)

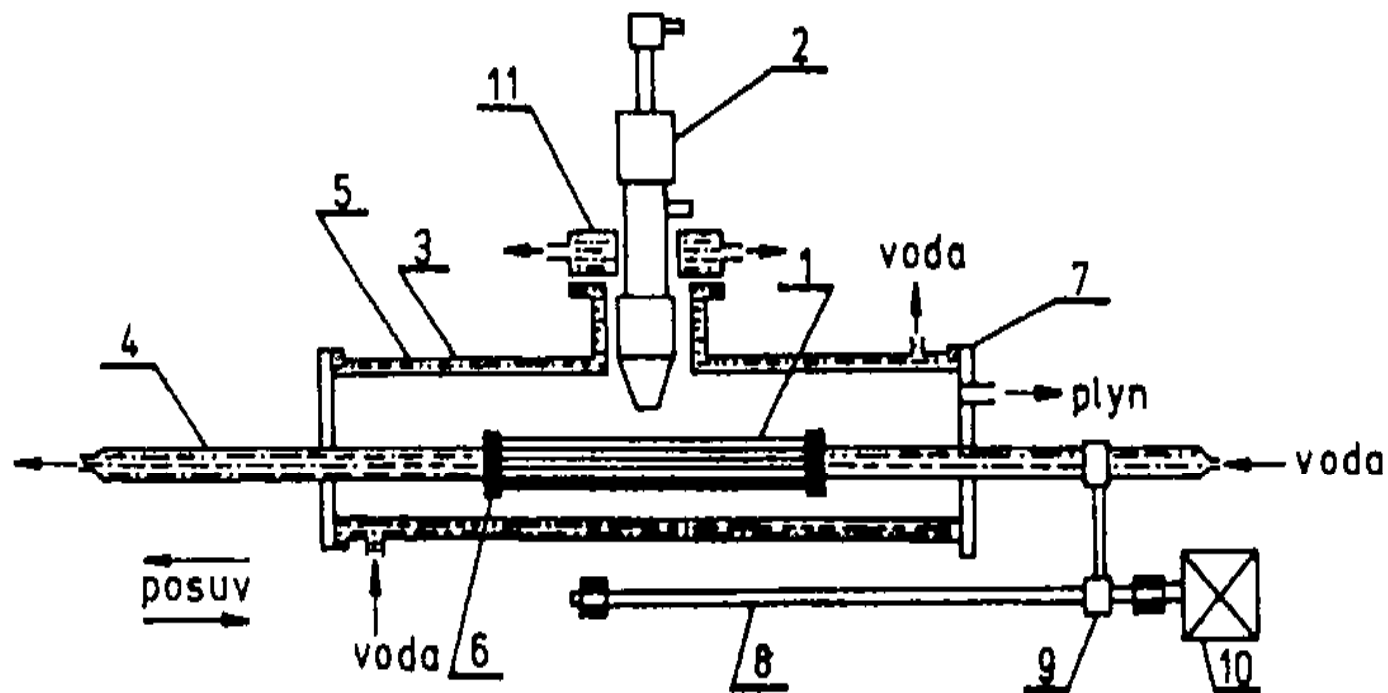
c)



Obr. 39 Schéma zařízení pro elektronové zonální tavení ve vysokém vakuu metodou visí
 a) řez tavicím zařízením
 b) řez fokusačním systémem
 c) tvar wolframové katody
 1-fokusační systém z Mo plechů, 2-katoda, 3-svazek elektronů, 4-roztavená zóna
 5-kov určený k tavení, 6-horní držák tyče, 7-plášť recipientu, 8-dolní držák tyče

Vakuum a způsoby jeho dosahování

- **Nízké vakuum** 1 bar – 0,1 Pa rotační a membránové vývěvy
 - **Vysoké vakuum** 0,1 Pa – 10^{-5} Pa difúzní, sorpční,
■ turbomolekulové vývěvy
 - **Velmi vysoké vakuum** $p < 10^{-5}$ Pa iontové vývěvy, titanové
■ rozprašovací vývěvy
■
■
-



Obr. 38 Schéma zařízení pro plazmové tavení kovů

1-krystalizátor, 2-plazmový hořák, 3-vnější plášť, 4-nosná trubka, 5-vnitřní plášť,
 6-čelo krystalizátoru, 7-příruba pece, 8-vodící šroub, 9-unášeč, 10-elektromotor,
 11-chladič

Nanokrystalické materiály

- Krystaly blízké velikostem molekul –
 - specifické vlastnosti (tvrdost, reaktivita, katalýza...)

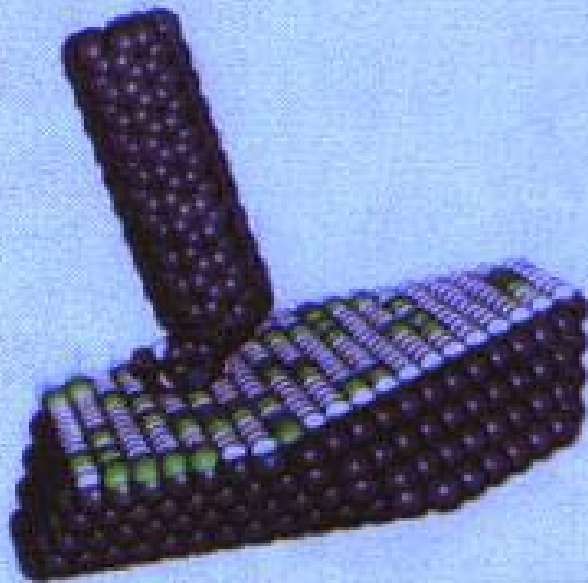
 - Příprava nanokrystalických materiálů (mletí, rozprašování...)

 - Amorfní materiály a jejich příprava
(velmi rychlé ochlazování taveniny)
-

What is Nanotechnology?



Nanotechnology is the creation of functional materials, devices and systems through control of matter on the nanometer length scale and exploitation of novel phenomena and properties (physical, chemical, biological) at that length scale



"If I were asked for an area of science and engineering that will most likely produce the breakthroughs of tomorrow, I would point to nanoscale science and engineering."

-Neal Lane

Assistant to the President for Science
And Technology

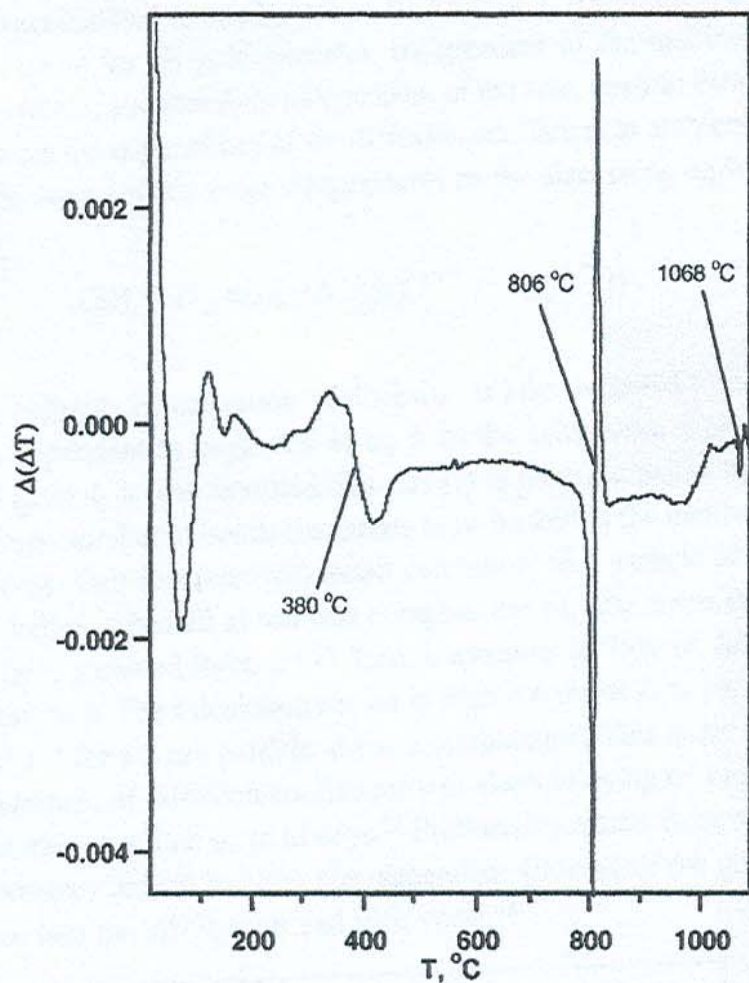


Figure 3. First derivative DTA profile of 1.5 nm silica-encapsulated gold particles. The large endotherm at ~ 800 °C is melting of NaCl, the broad one at 380 °C is melting of the particles, and the band at 1068 °C is melting of bulk gold.

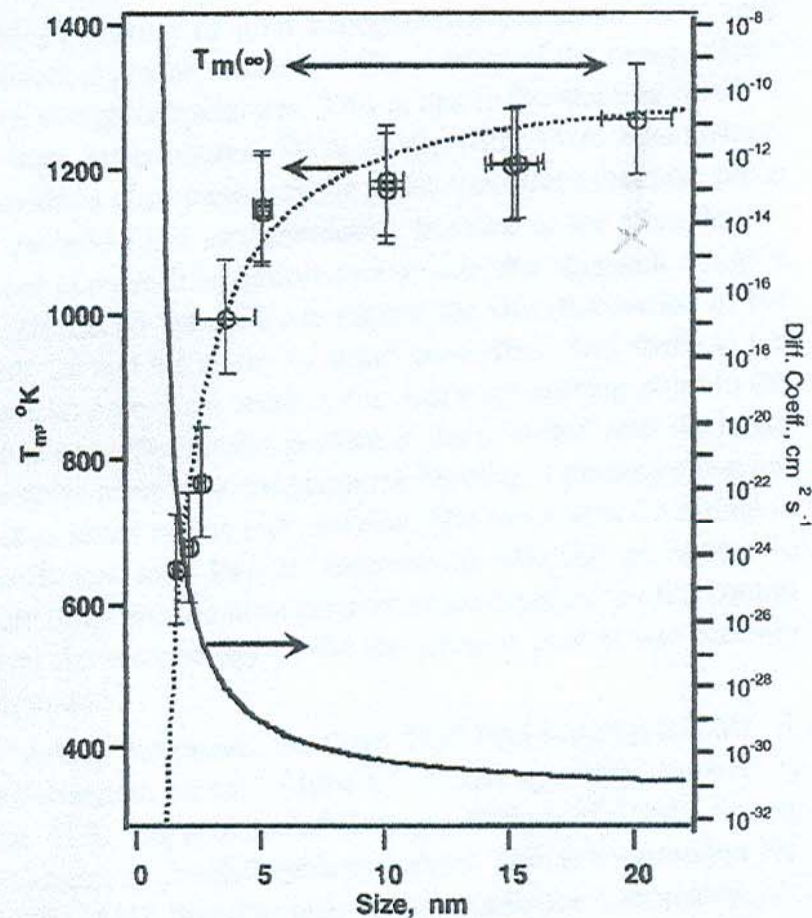


Figure 4. Size dependence of the melting point and diffusion coefficient of silica-encapsulated gold particles. The dotted curve is calculated using eq 2 and the parameters given in the text for “naked” gold. The bulk melting temperature of Au is indicated by the double arrow as $T_m(\infty)$. The solid curve (right-hand side axis) is the calculated Au self-diffusion coefficient.

than those experimentally observed. Fitting the experimental

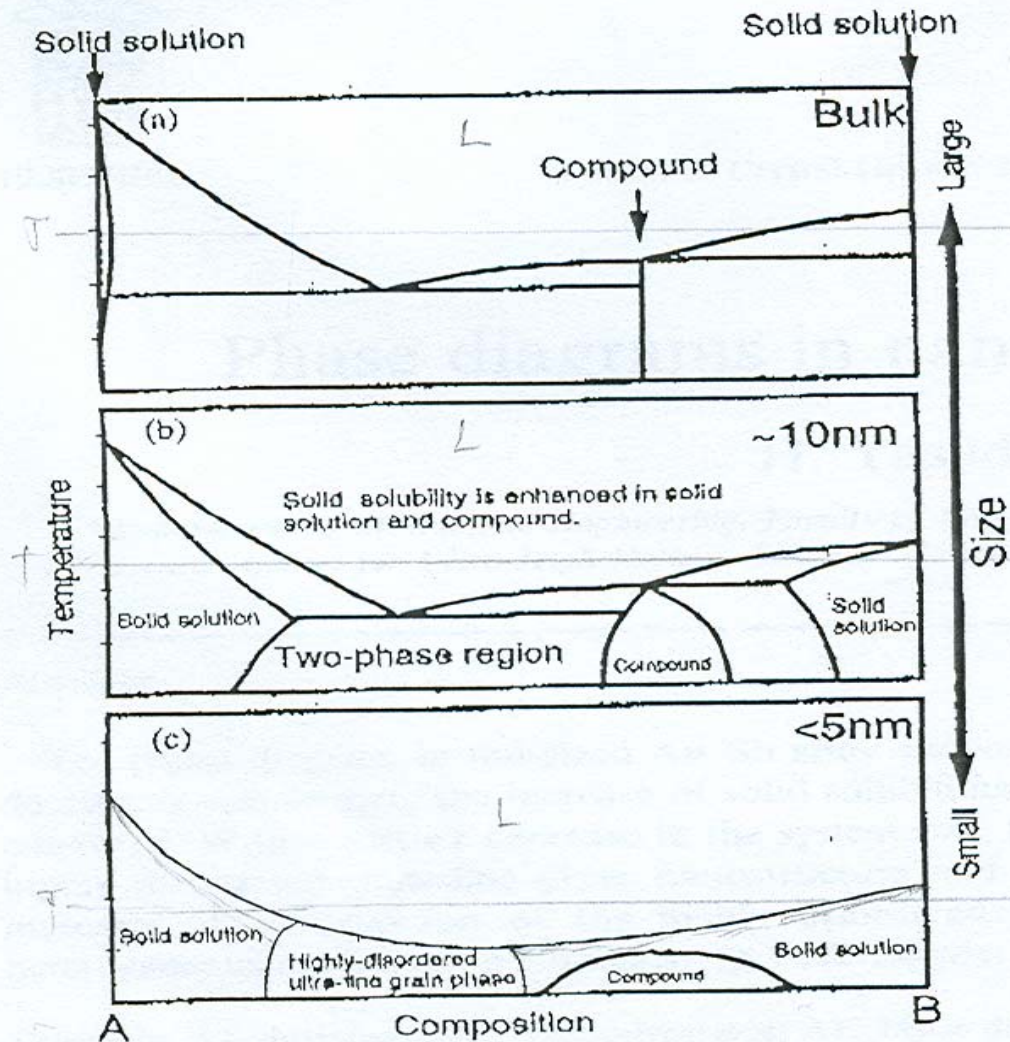


Fig. 4. Phase diagram in nm-sized alloy system as a function of system size: (a) in the bulk system, (b) in the system size of approximately 10 nm, and (c) in the system size of < 5 nm.