

Vznik nové fáze

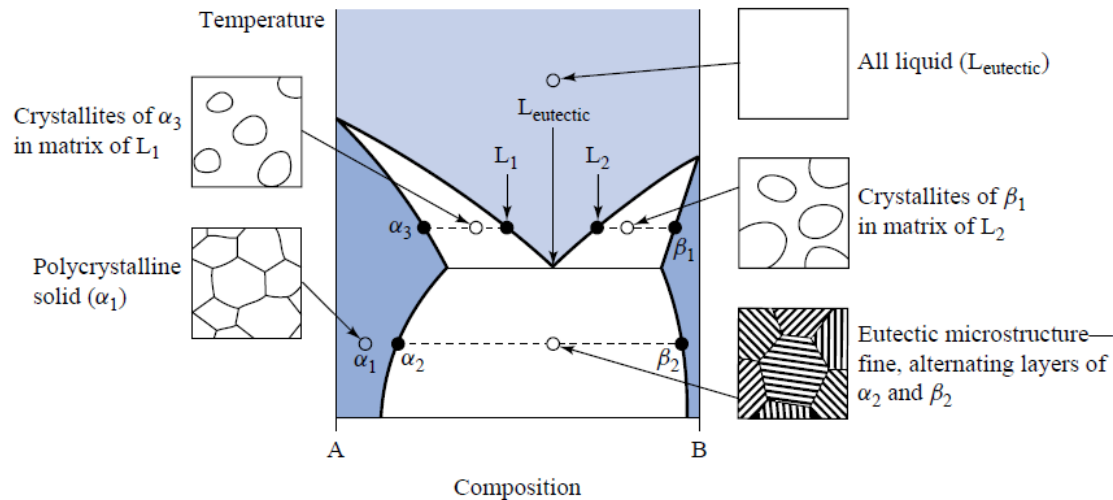
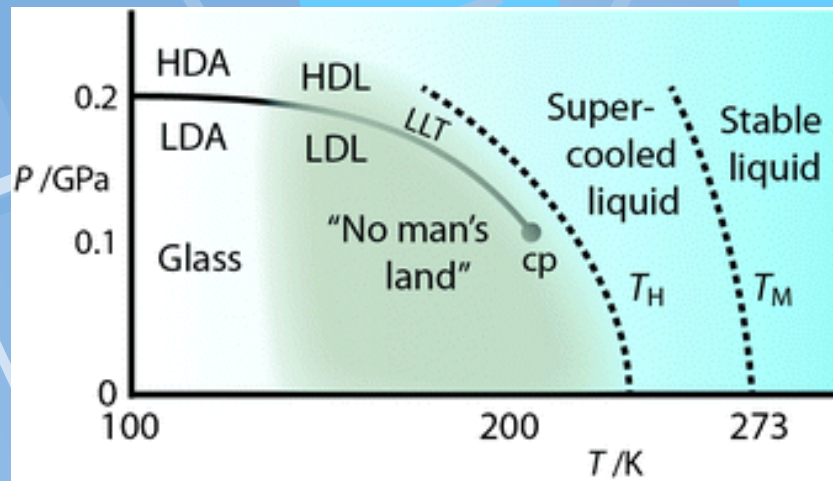
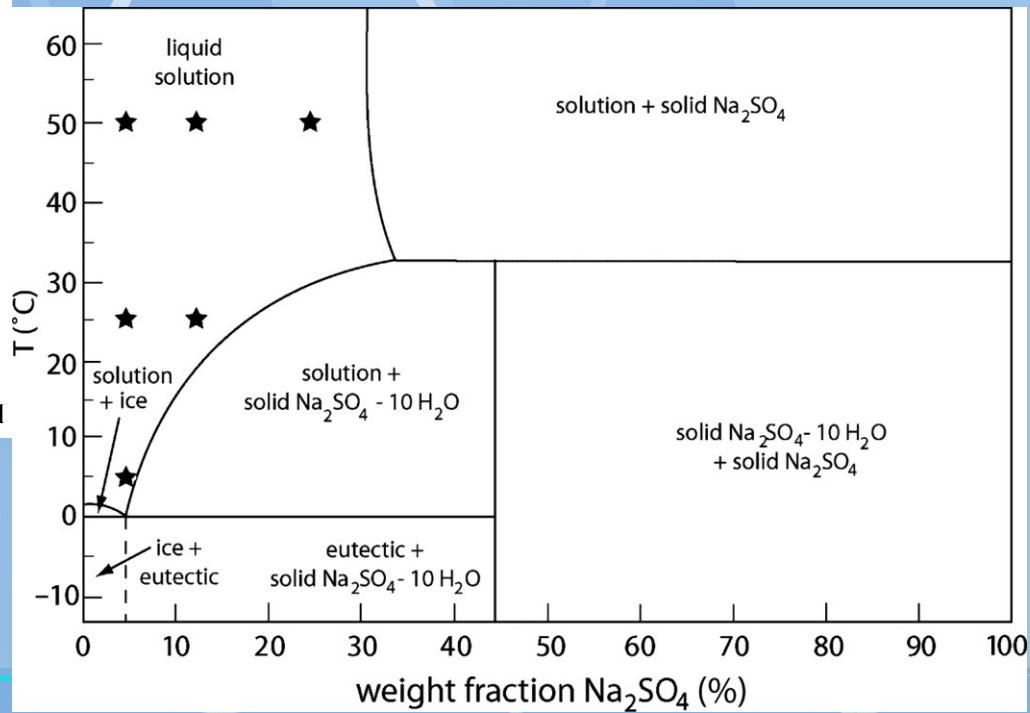
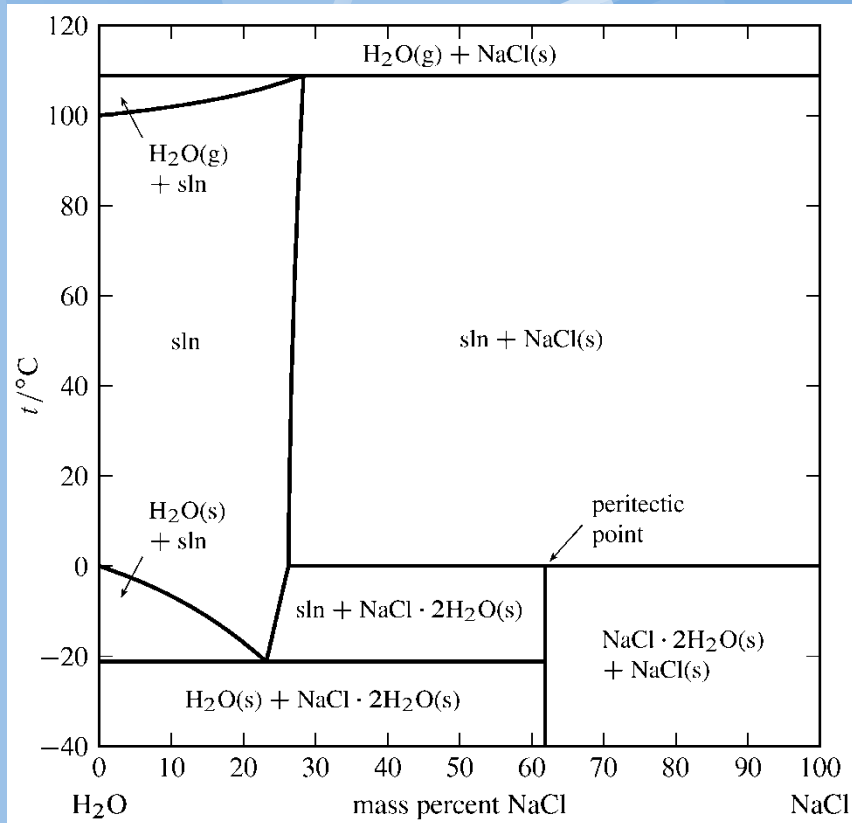


FIGURE 5-12



Fázové diagramy

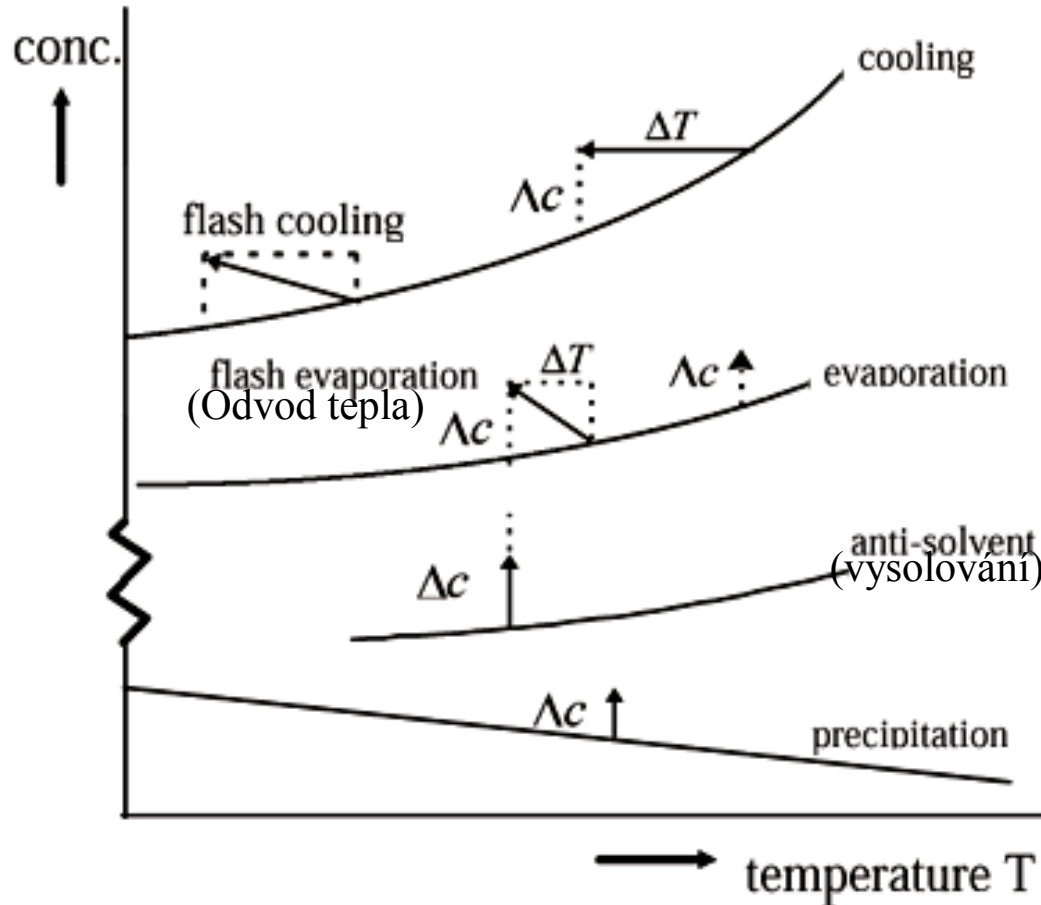


Metody vytvoření přesycení roztoku

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322001000400007

$$\Delta c = c - c^*$$

c^* ... fázová hranice (rozpustnost)



Stupeň přesycení
 $S = c/c^*$

Relativní přesycení
 $\sigma = S - 1 = c/c^* - 1 = \Delta c/c^*$

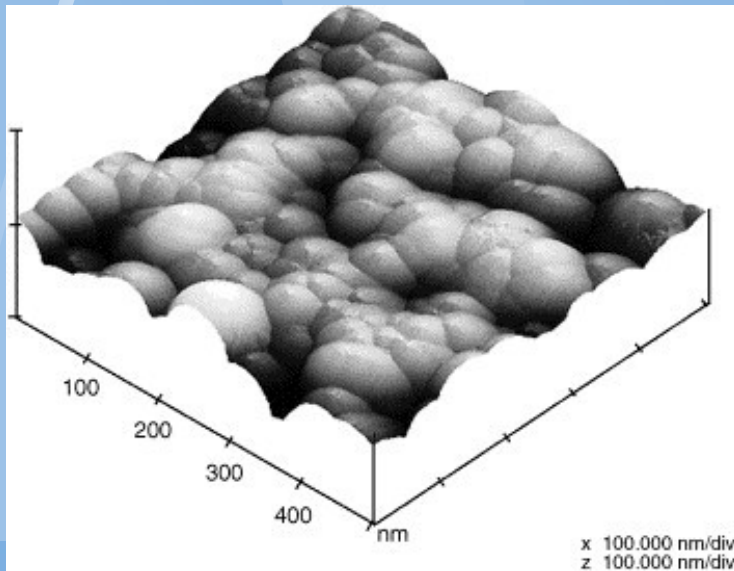
Figure 2: Methods for creation of supersaturation in crystallization from solutions

Rel. přesycení lze určit i v %₃

Hnací síly transformace

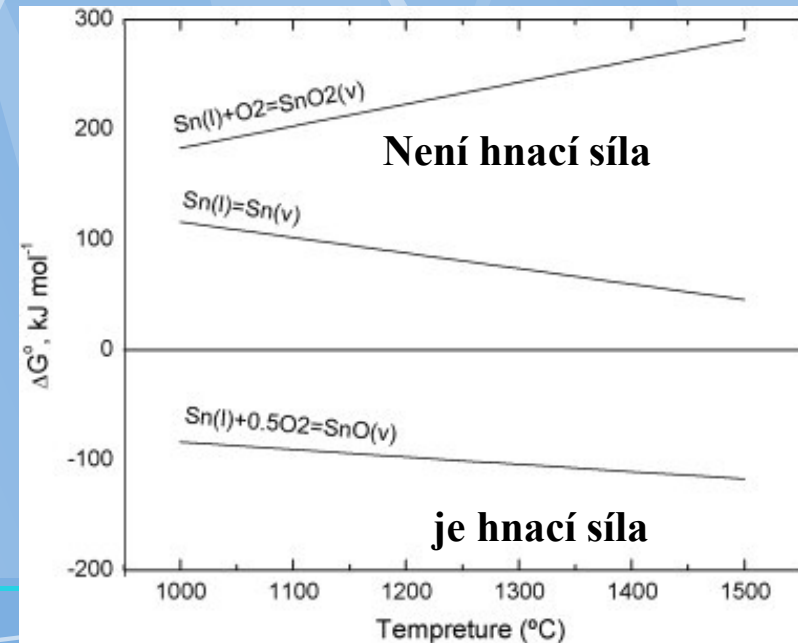
Přesycení
(fázová přeměna)

Kondenzace na
chladném substrátu



Reakční energie (chemická
reakce)

Změna reakční Gibbsovy
energie



Termodynamika vzniku nové fáze

Hlavní síla transformace:

$$\Delta G^{th.} = nG^{mTD} + \Delta G^S \quad [J/mol]$$

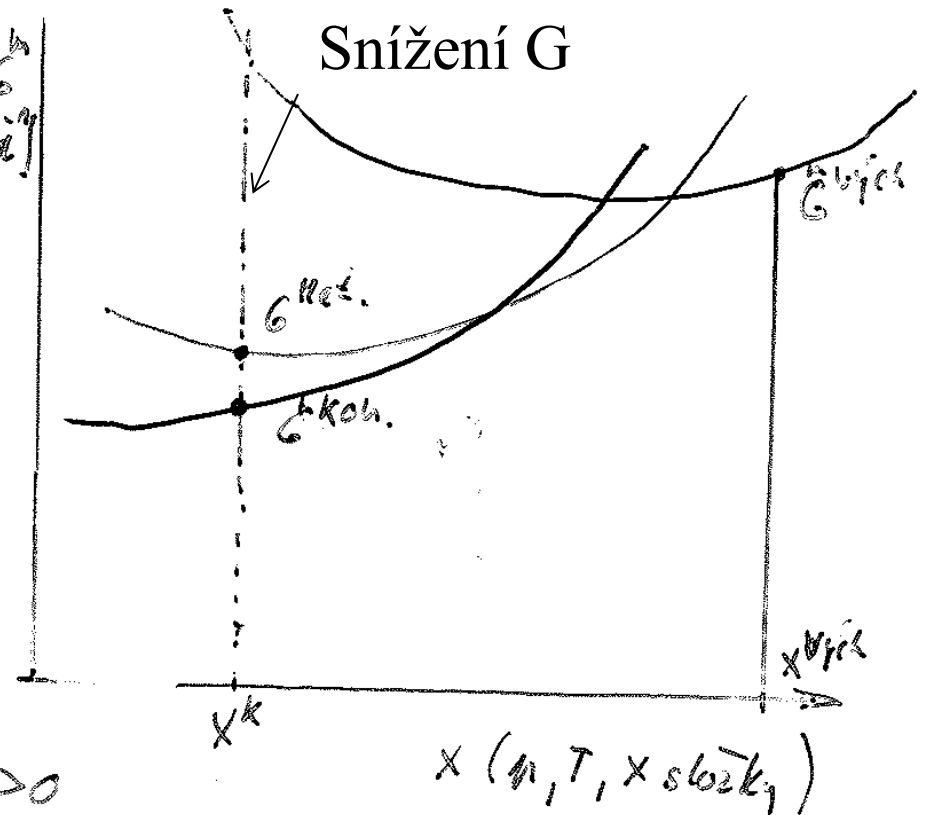
Termod. povrch.

ΔG^{mTD} lze spočítat z rovnou.
podmínek výchozí a konečné
fázové struktury

$$\Delta G^{mTD} = G^{m.kon.} - G^{m.vých.}$$

pro povrchový člen:

$$\Delta G^S = S \cdot \Delta A \cdot \epsilon \text{ mezipovrch. energie} = A^2 - A^1 > 0$$



Povrchová energie kulovitého precipitátu

Pro 1 složkovou soustavu a kulovitou částici nové fáze platí:

$$\Delta G^{th.} = \frac{m}{M_L} \cdot \Delta G^{mTD} + 4\pi r^2 \cdot \Delta A = \frac{\rho}{M_L} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \Delta G^{mTD} + 4\pi r^2 \cdot \Delta A$$

$$= 4\pi r^2 \cdot \left(\frac{r \cdot \rho}{3M_L} \cdot \Delta G^{mTD} + \Delta A \right)$$

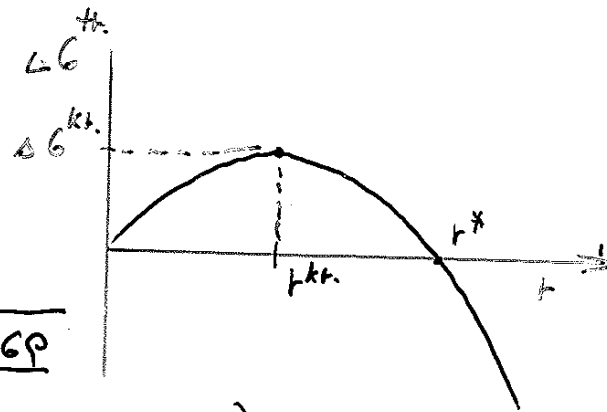
Char: body závislosti:

$$r^* = \frac{-\Delta A \cdot 3M_L}{\rho \Delta G^{TR}}$$

pro extrém:

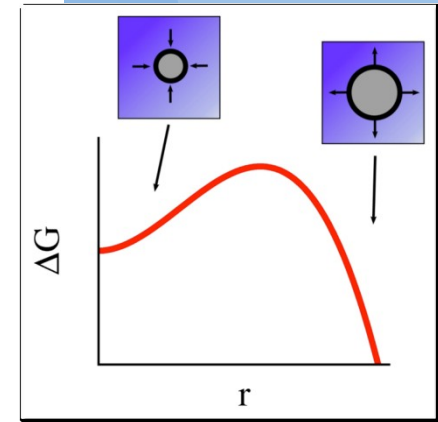
$$0 = \frac{\partial \Delta G^{th.}}{\partial r} = \frac{4}{3} \pi \frac{\Delta G \rho}{M_L} \cdot 3r^2 \Rightarrow r^{kt.} = \sqrt{\frac{4\pi \Delta G \rho}{M_L}}$$

$$\Delta G^{kt.} = \frac{16\pi^2 \Delta G^{TR} \rho}{M_L} \cdot \left(\frac{\Delta G \cdot \rho}{3M_L} \cdot \sqrt{\frac{4\pi \Delta G^{TR} \rho}{M_L}} + \Delta A \right)$$

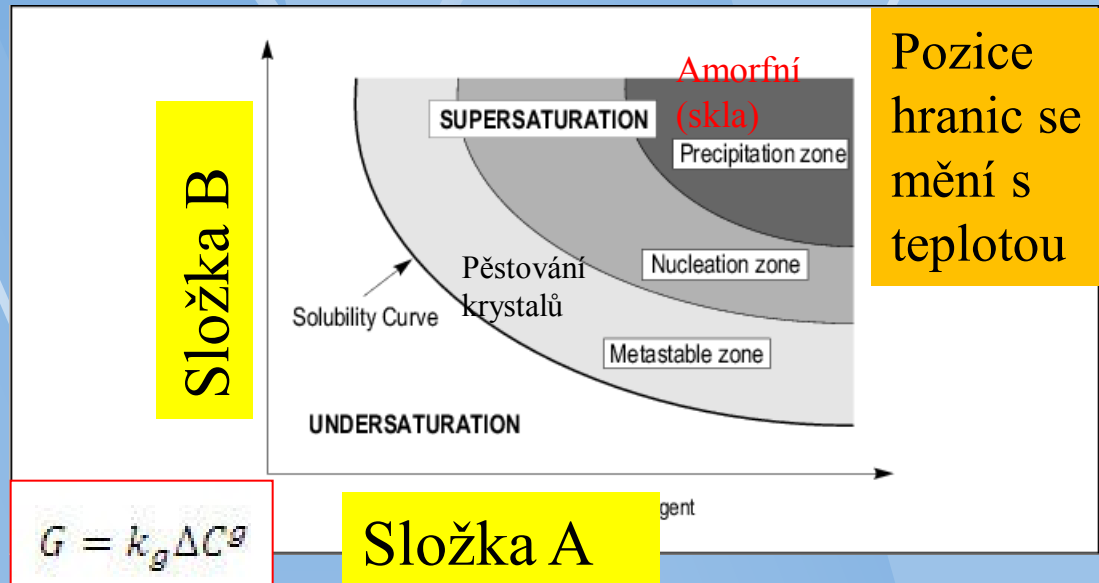
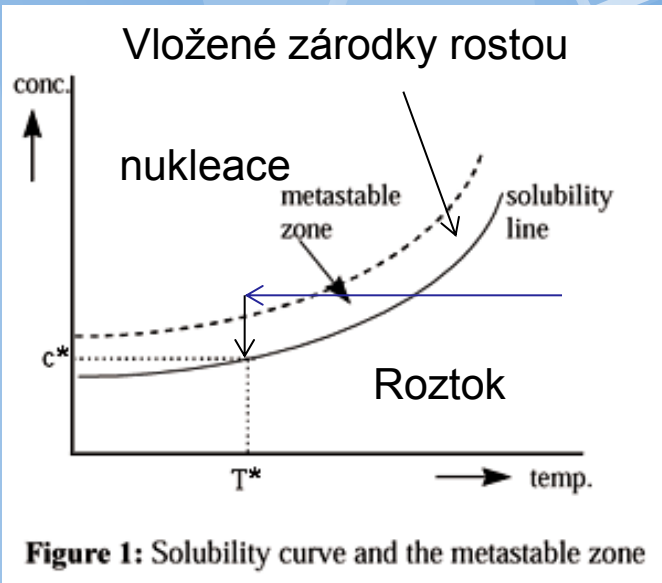


Podmínky pro vznik a růst nové fáze:

- $\Delta G^{mTR} < 0$
- jeli $\Delta A > 0$ pak zátodek nové fáze nesmí být izolovanou soustavou
- pokud je $\Delta G^{kt.}$ příliš vysoká může vzniknout metastabilní nová fáze s nižší $\Delta G^{kt.}$



Nukleační zóna

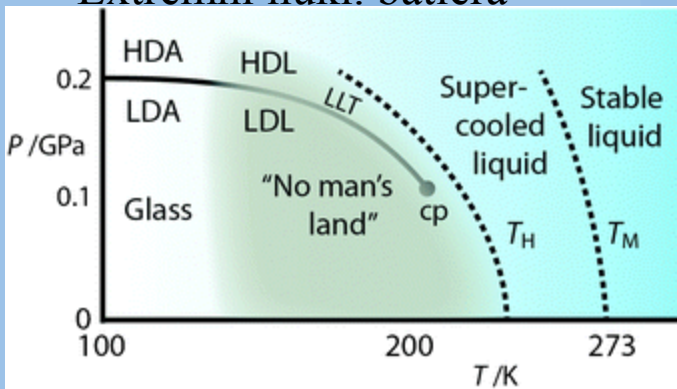


$$G = k_g \Delta C^g$$

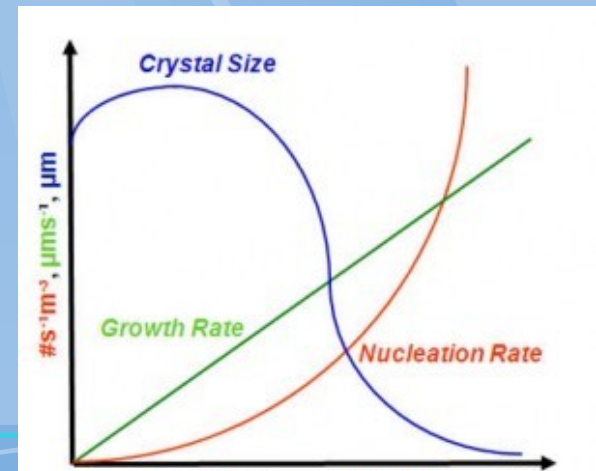
$$B = k_b \Delta C^b$$

Složka A

Extrémní nukl. bariéra



G = Growth Rate
 k_g = growth constant
 g = growth order
 B = Nucleation Rate
 k_b = nucleation constant
 b = nucleation order
 ΔC = supersaturation

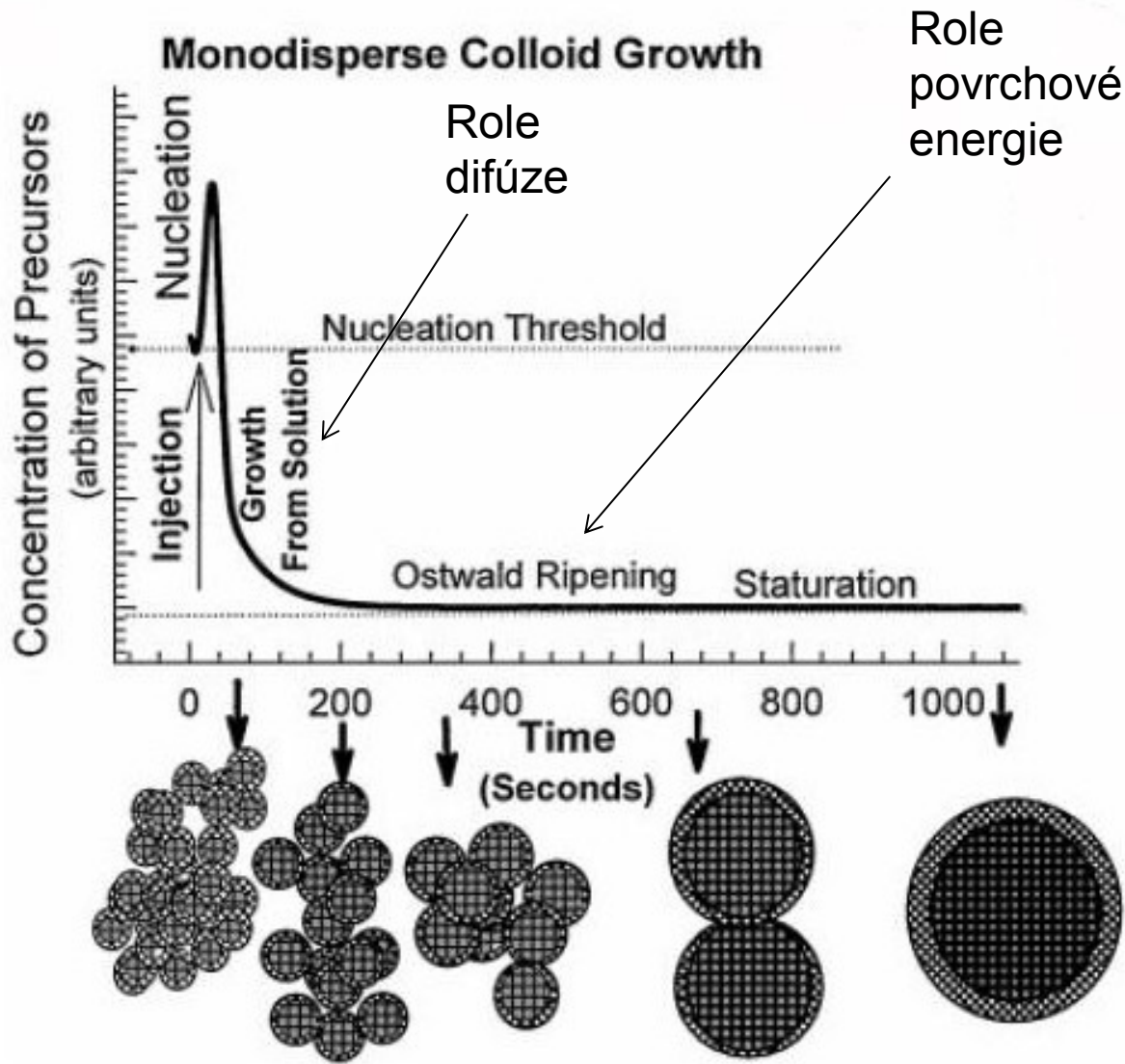


1.0 Stupeň přesycení $S=c/c^*$

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/cp/c2cp40703e>

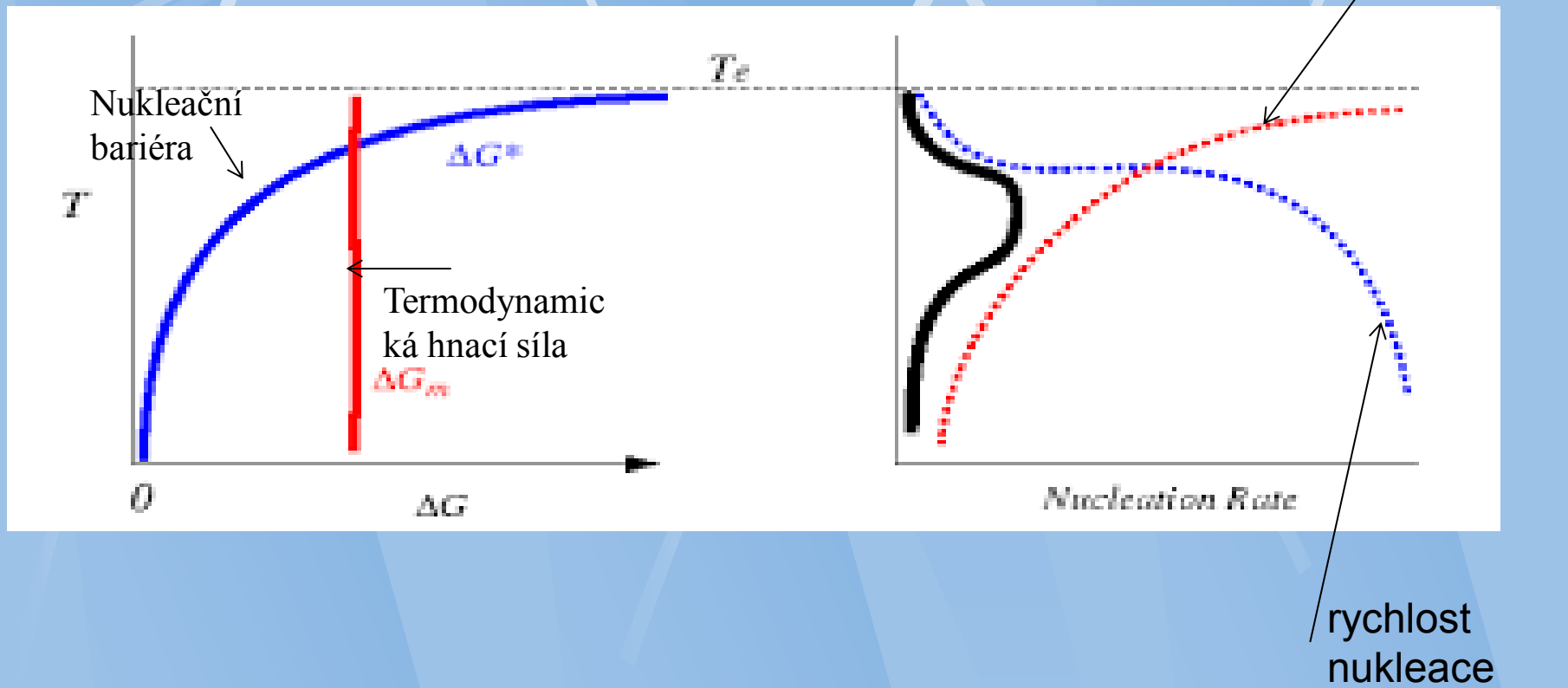
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322001000400007

Kinetika vzniku tuhé fáze (krystalů) z přesyceného roztoku

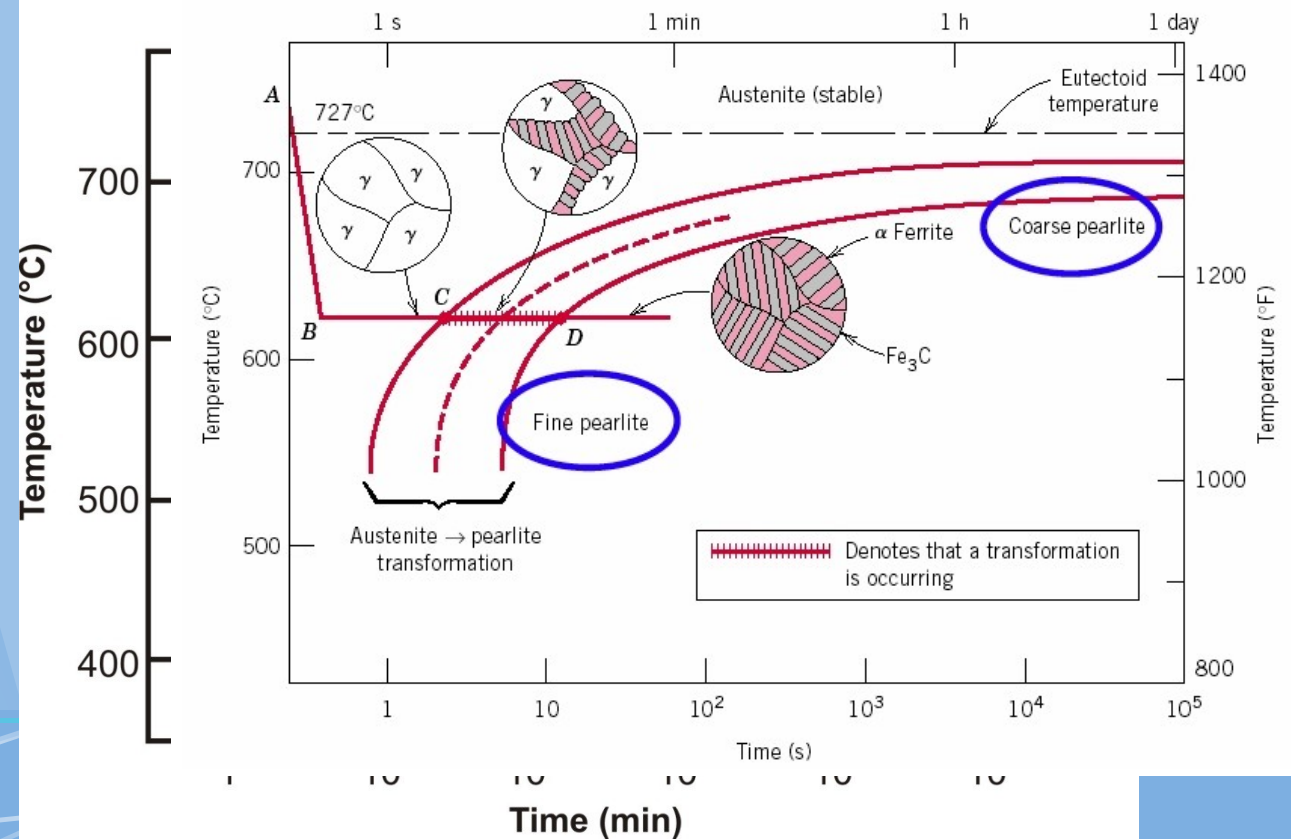
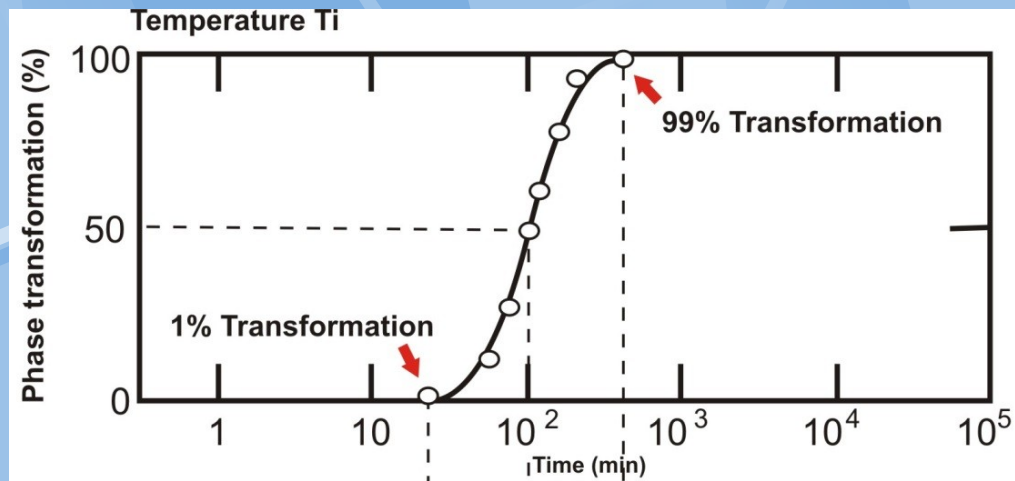


- Příprava nasyceného roztoku při vyšší teplotě.
- Rychlé ochlazení (viz injekce).
- Počátek a konec homogenní nukleace.
- Růst až do dosažení hranice rozpustnosti.
- Hrubnutí a sintrace

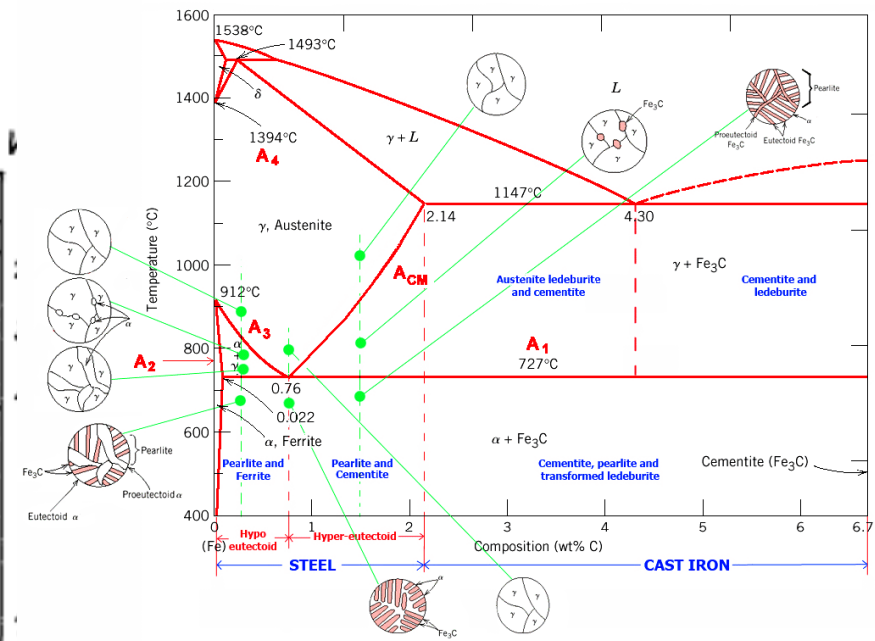
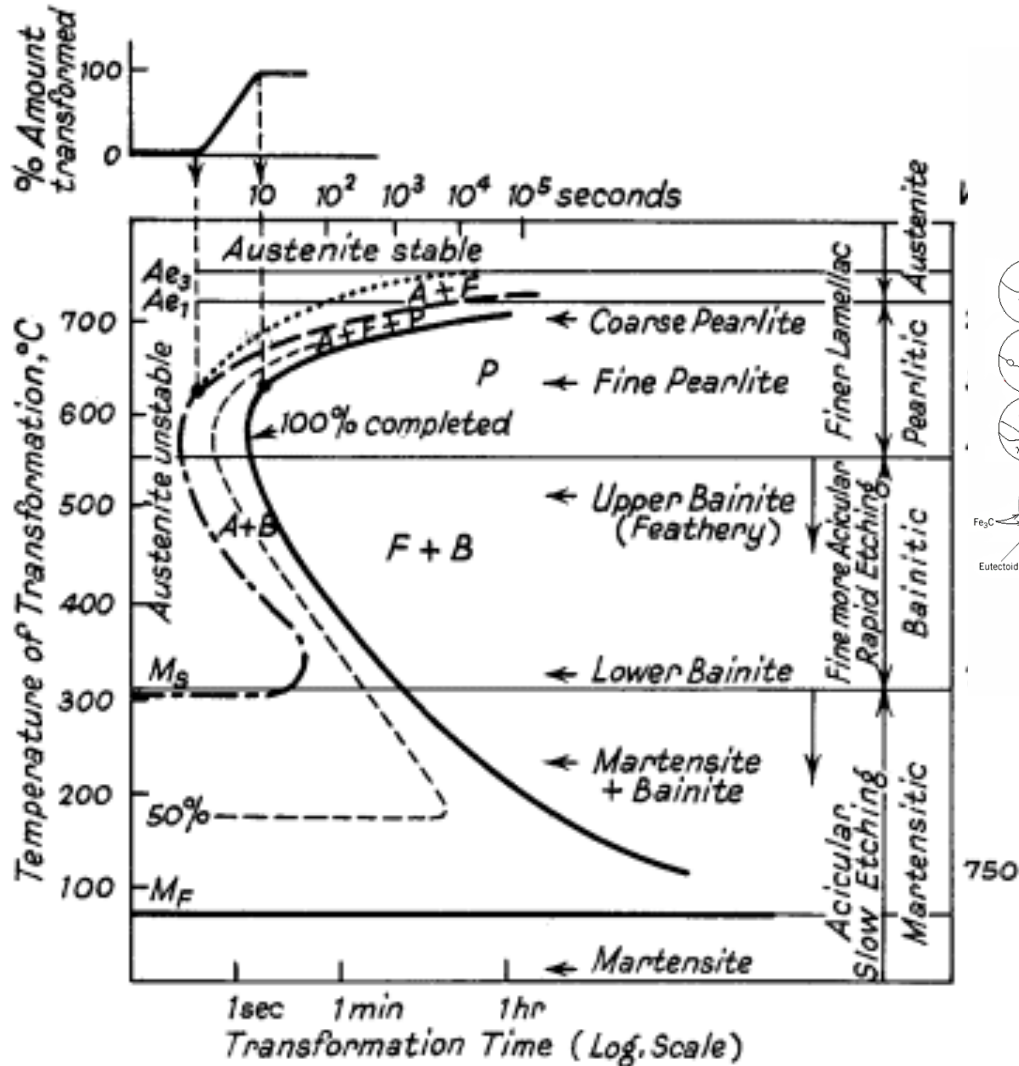
Rychlost transformace = difúze a nukleace



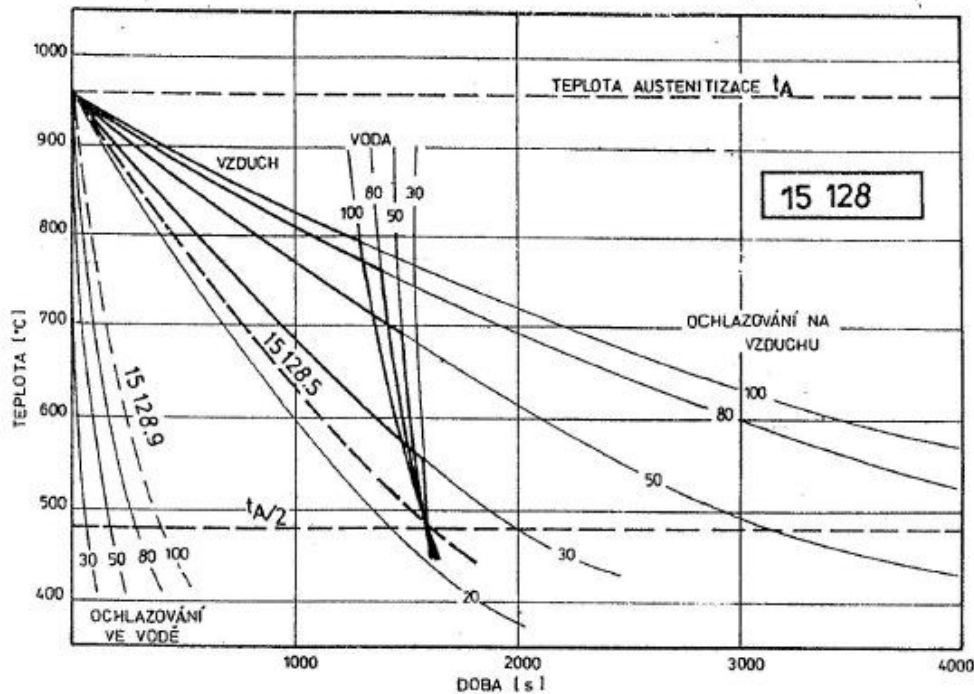
TTT křivky



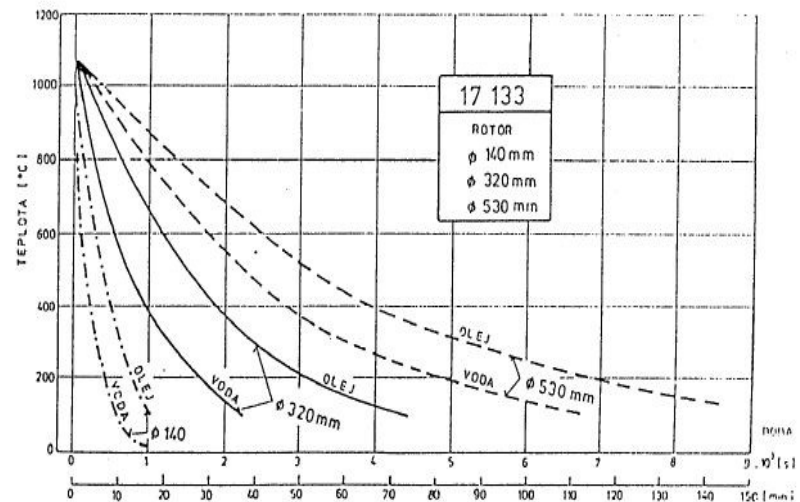
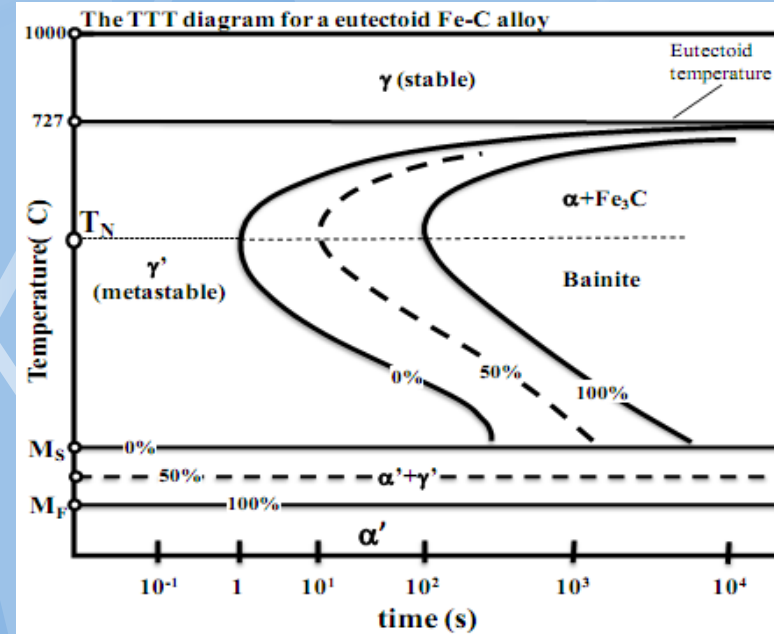
Ideal TTT-curve for 0,65% carbon steel depicting time interval required for beginning, 50% and 100% transformation of austenite at a constant temperature
 A= Austenite F= Ferrite P = Pearlite B = Bainite



Role reálné rychlosti ochlazení



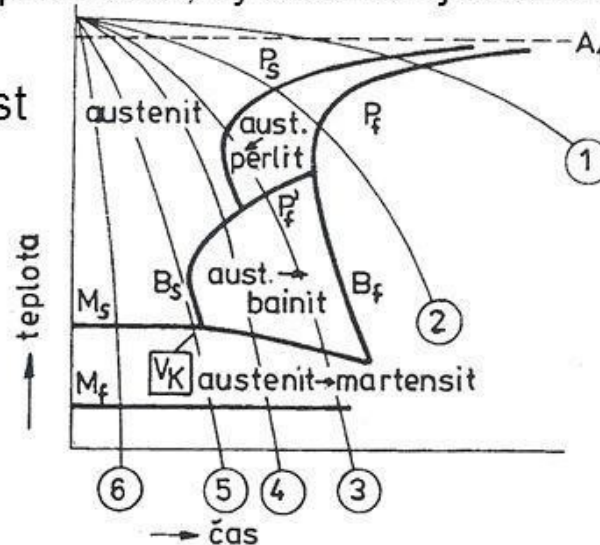
Obr. 4 Průběh ochlazování tlustých plechů z oceli 0,5 Cr-0,5 Mo-0,3 V na vzduchu a ve vodě



Obr. 5 Ochlazování rozdílných průměrů rotoru z oceli 17 133 v oleji a ve vodě

RYCHLOST OCHLAZOVÁNÍ

- » 1, 2 malá rychlost ochlazení, vznik perlitu
- » 3 vyšší rychlost ochlazení, vznik bainitu následně martenzitu
- » 4 přichází přímo k bainitické přeměně, výsledkem je bainit + martenzit
- » 5 kritická ochlazovací rychlost

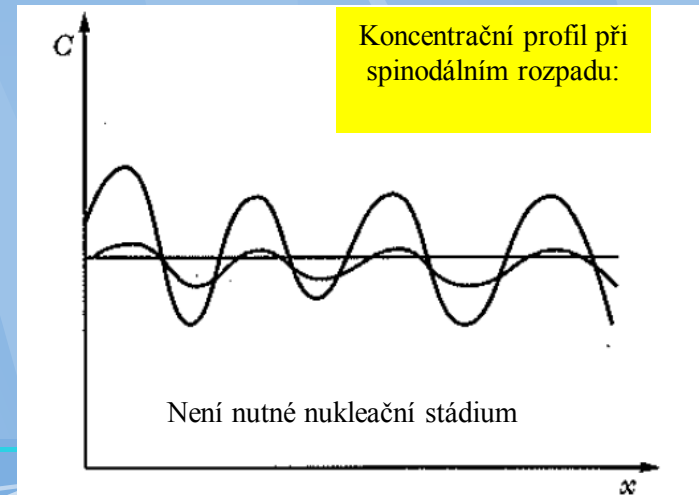
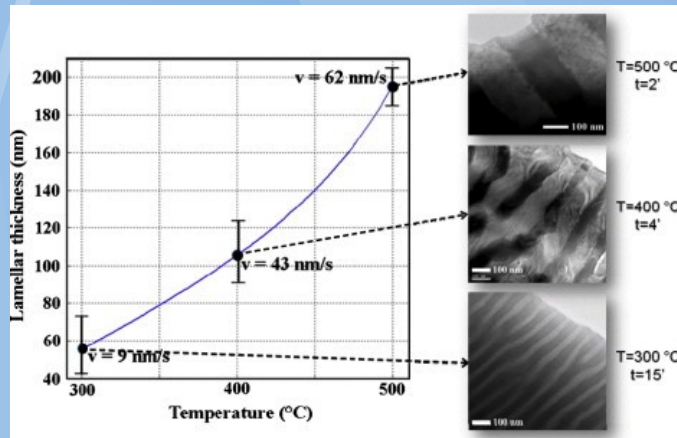
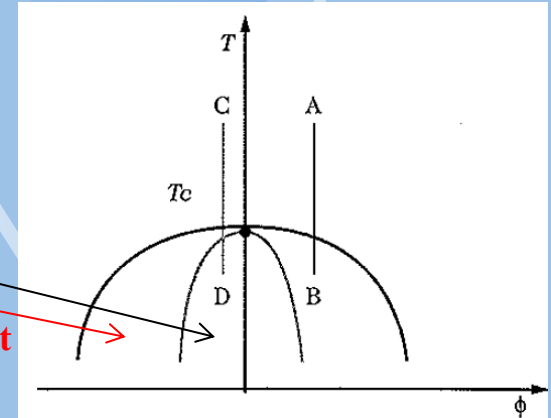
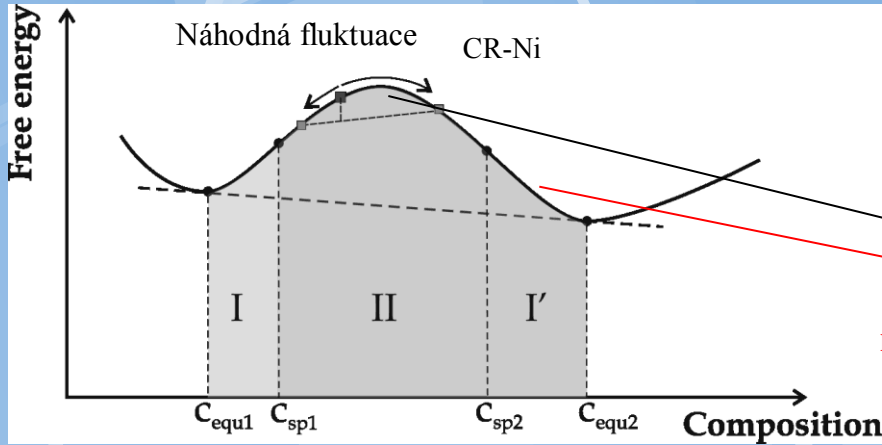


Vliv rychlosti ochlazování na rozpad austenitu

1. Spinodální rozpad – fázová přeměna bez nukleace

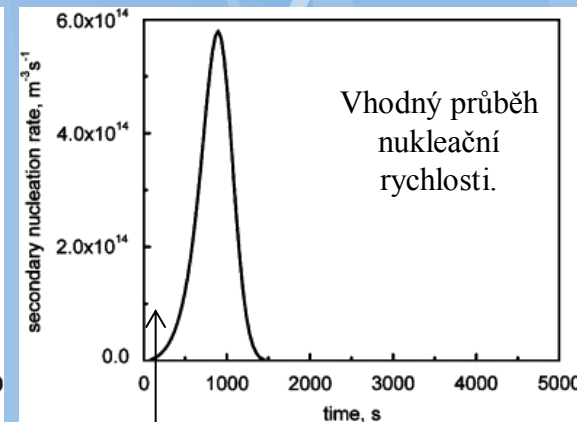
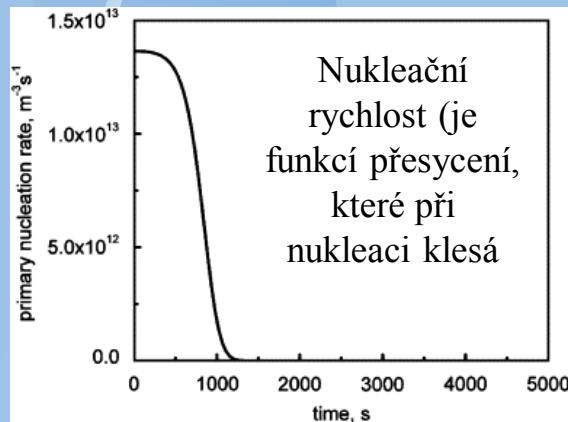
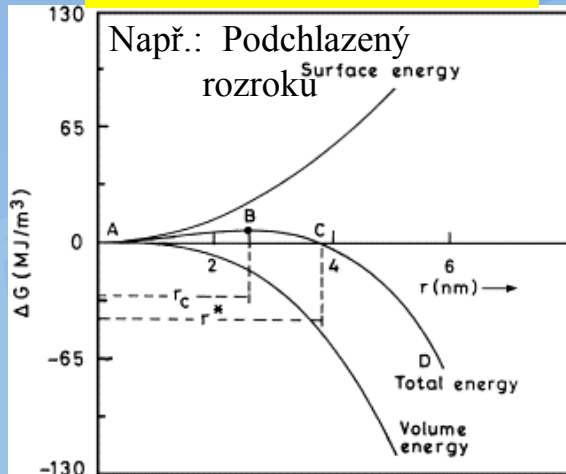
Spinodální rozpad (fázová přeměna)

Motiv ve FD:



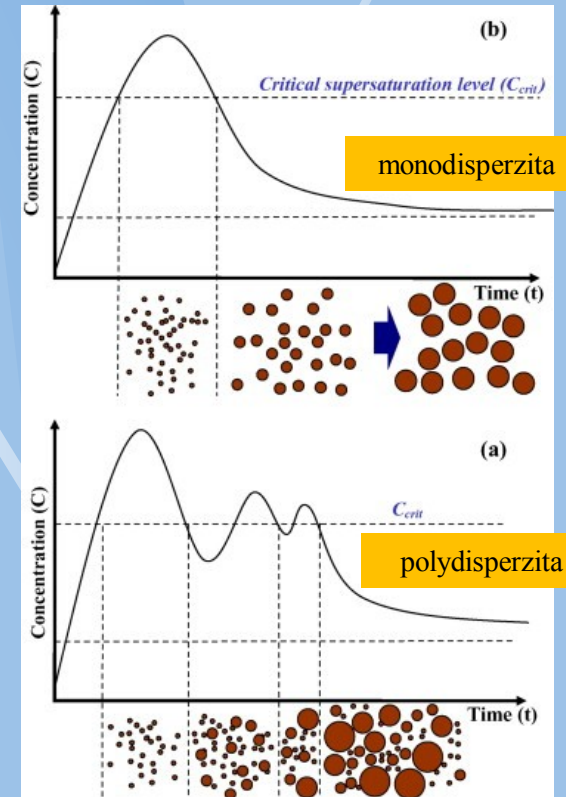
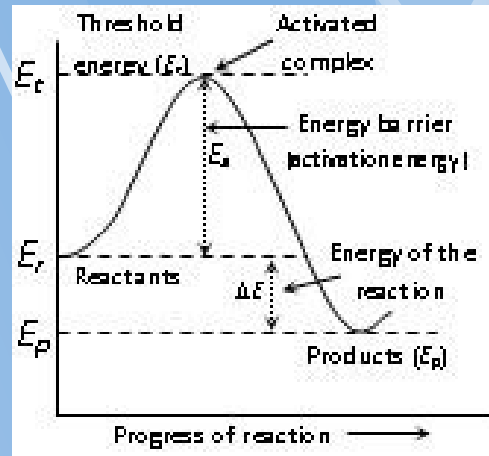
3. Nukleace a růst

Fázové přeměny



Trigering

Chemické reakce



Schematic illustration of nucleation and growth mechanisms Cu based on LaMer's model: (a) mechanism for polydisperse particles and (b) mechanism for monodisperse particles.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979707003207>

Homogenní a heterogenní nukleace z liquidu

driving force for solidification, ΔG_v exists below the equilibrium melting temperature, T_m and that this is approximately proportional to the degree of undercooling ΔT :

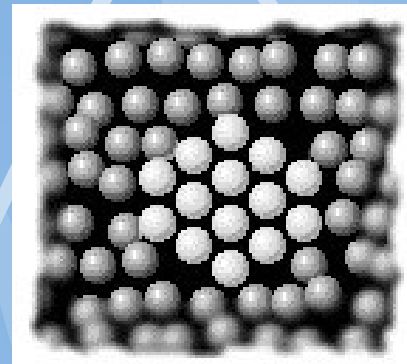
$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_v \Delta T}{T_m}$$

Homogenní nukleace:

$$\Delta G_{(r)} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma_{SL}$$

$$r^* = \frac{-2\gamma_{SL}}{\Delta G_v} = \frac{-2\gamma_{SL} T_m}{\Delta H_v \Delta T}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_m^2}{\Delta H_v^2 \Delta T^2}$$



Heterogenní nukleace:

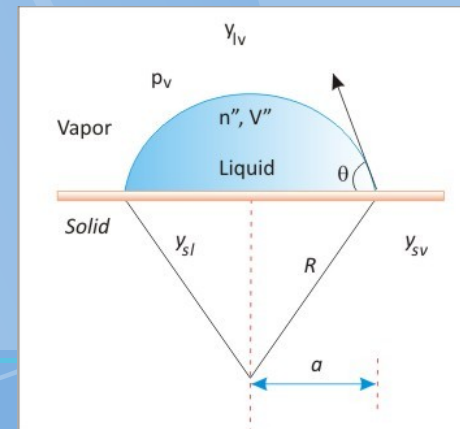
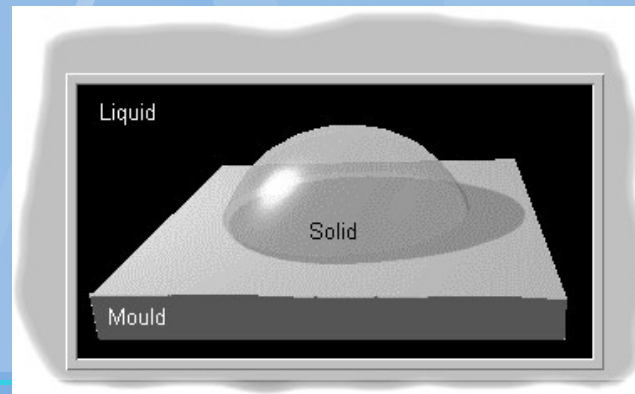
$$\Delta G_{(r)} = V\Delta G_v + A_{SL}\gamma_{SL} + A_{SM}\gamma_{SM} - A_{SM}\gamma_{ML}$$

$$r_{het}^* = \frac{-2\gamma_{SL}}{\Delta G_v} = r_{hom}^*$$

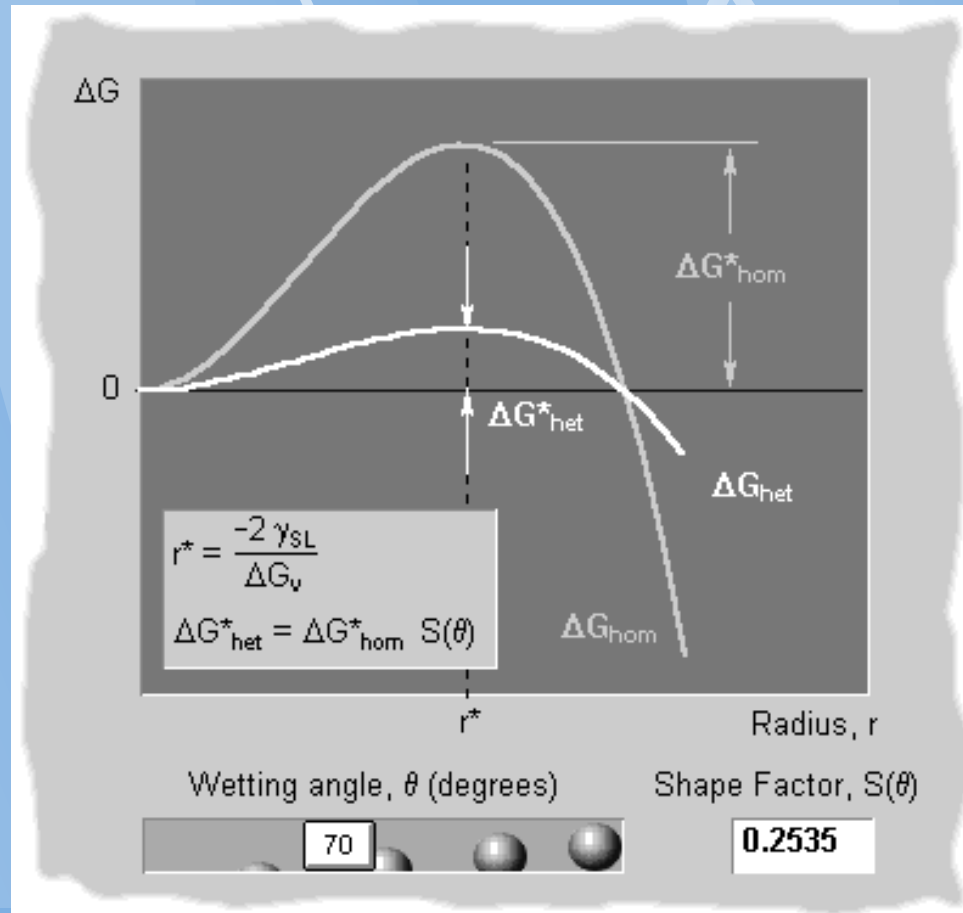
θ ..úhel smáčení

$$S(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$$

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} S(\theta) = \Delta G_{hom}^* S(\theta)$$



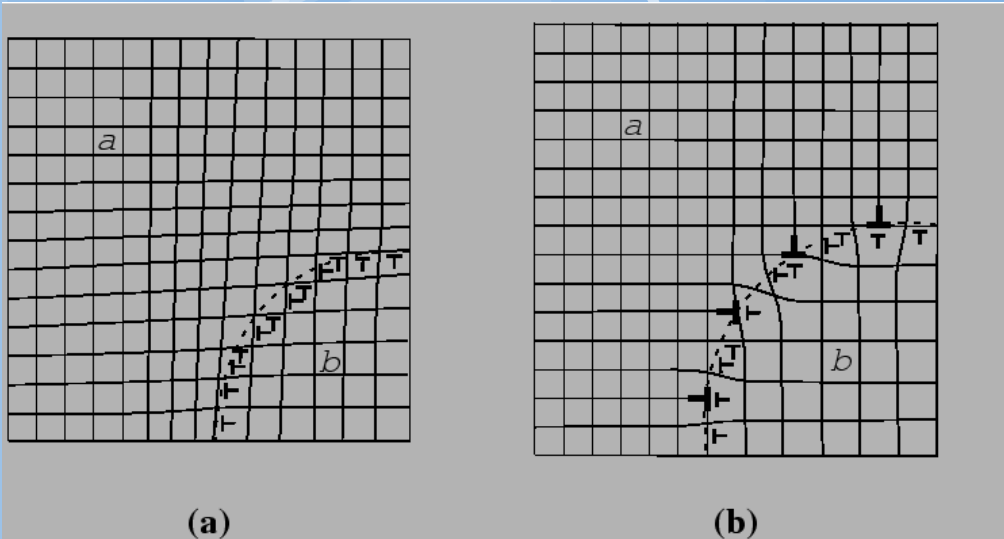
Snížené energetické bariéry



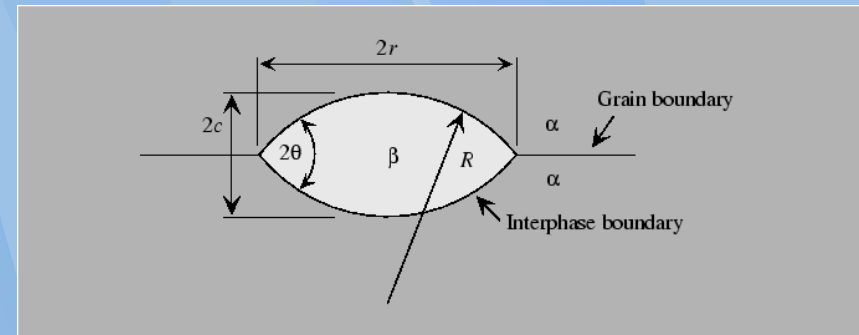
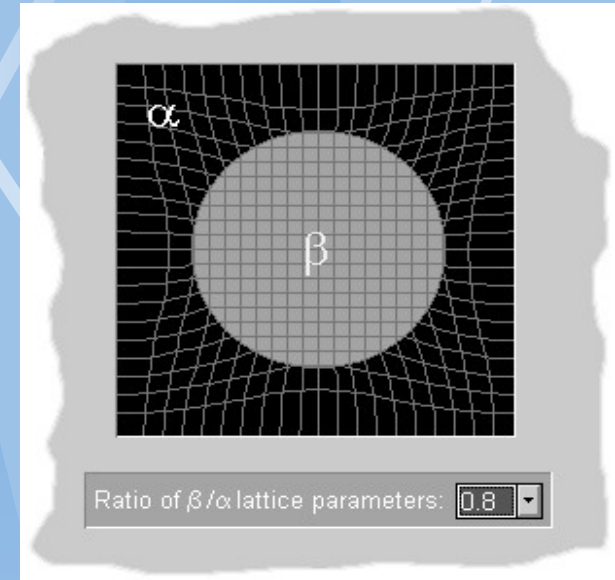
Homogenní a heterogenní nukleace v tuhém stavu

$$r^* = \frac{-2\gamma_{\alpha\beta}}{(\Delta G_v + \Delta G_s)}$$

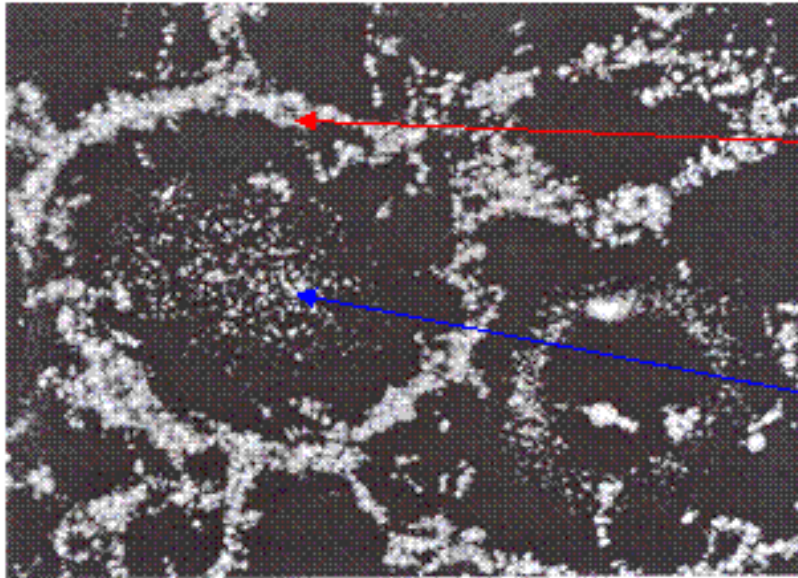
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{\alpha\beta}^3}{3(\Delta G_v + \Delta G_s)^2}$$



Interfacial structure for (a) coherent and (b) semicoherent interfaces between matrix phase and particle phase. Smaller dislocation symbols represent *coherency dislocations* and larger ones in (b) represent *anticoherency dislocations*.



Reálné podmínky



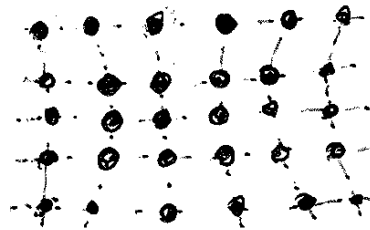
domain of heterogeneous
nucleation

domain of homogeneous
nucleation

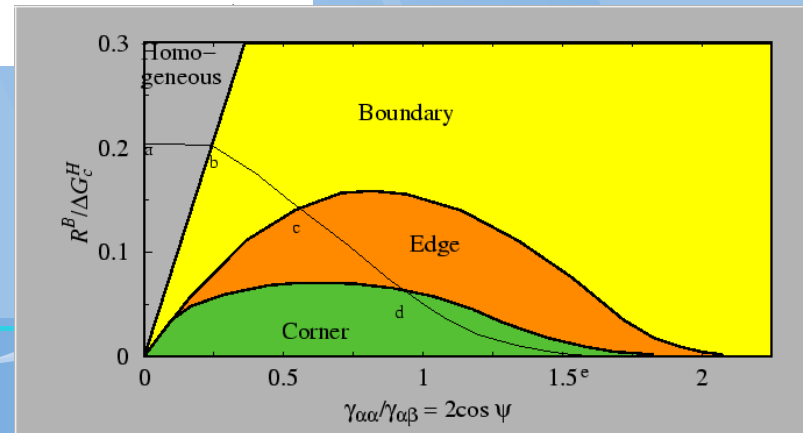
Arsenic precipitates in single crystal GaAs

Způsoby překonání nukleační bariéry

- je-li σ ^{krit. relativně plynný} malé (kapalný stav) náhodnými flukvacemi (viz. přibližně Boltzmann. rozdělení kin. en. částic)
- přechodem přes metastabilní stav (tuhá fáze)
 - zátokem met. fáze s nekoherentním rozhraním
 - zátokem s koherentním rozhraním (snížení σA)
(koincidence mřížek)



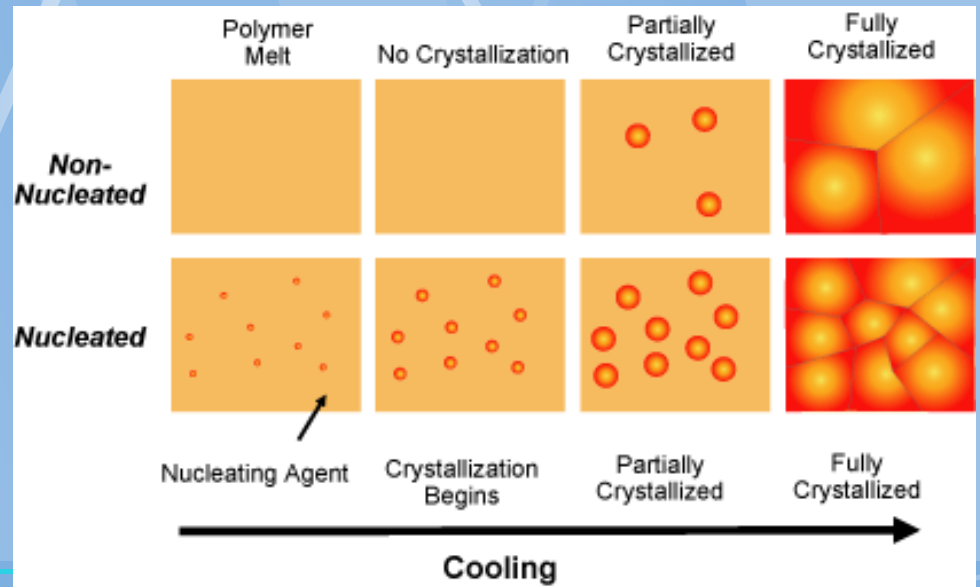
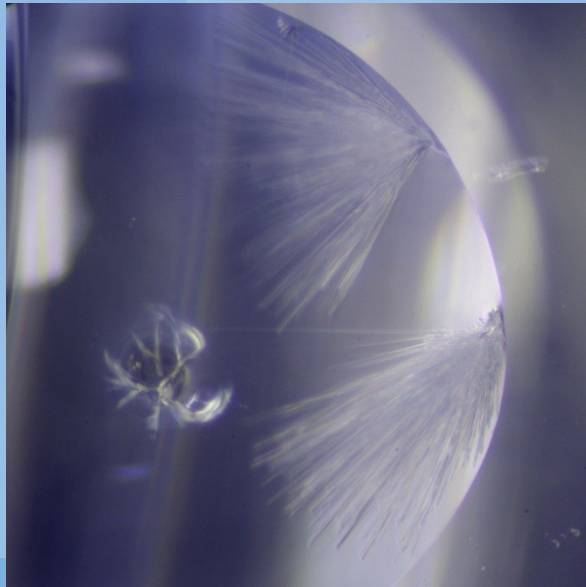
- nukleací na nečistotách - vměstky
- nukleací v místech porušení kryst. mřížky (dislokace, hranice zrn, ...)



Metody usnadňující dosažení rovnovážného stavu

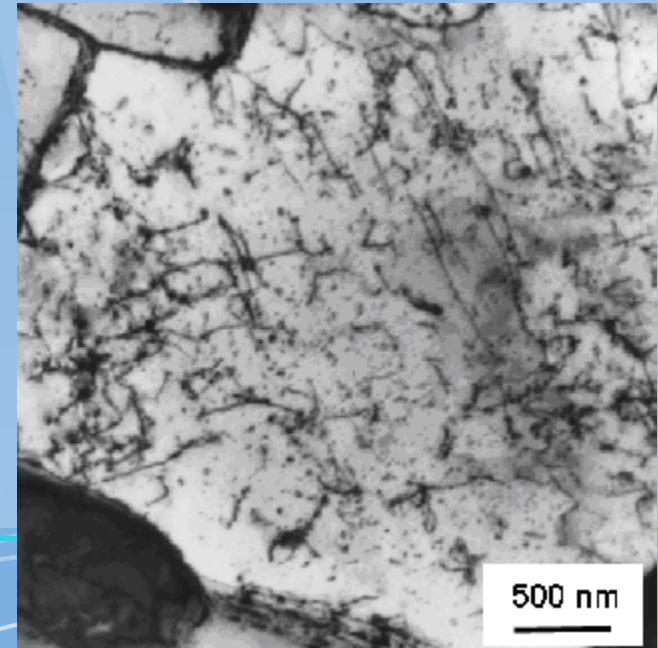
- krajně metastab. výchozí stav (vzniká větší spektrum nových fází, zůstanou však nerovnovážní) ! vliv na hustotu nukl. center
- vnesení nukleačních center
- vnesení zárodků stab. fáze

Očkování



Faktory ovlivňující růst nové fáze

1. přesyceňnost původní struktury (nsp. „stupeň nestability“)
2. Teplota – mění difúzní koeficienty \Rightarrow ovlivňuje rychlost transportu složek
3. Výchází stav (v pevné fázi) – dislokační hustota a ztno materiálu.



Diskuse

Magnetická levitace



Kovová skla

