

Vznik nové fáze

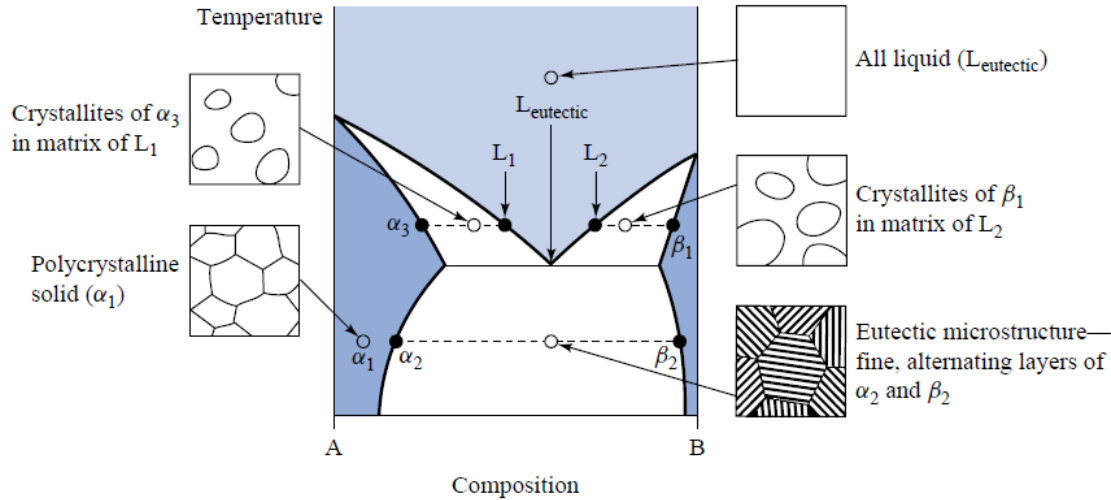
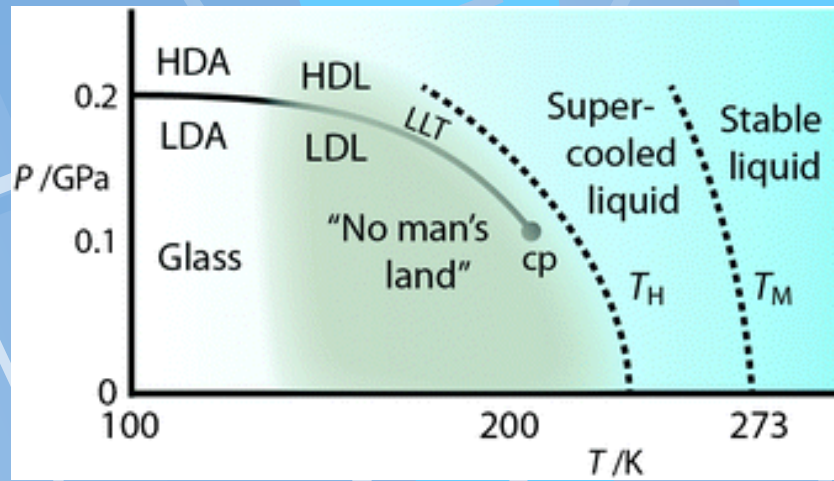
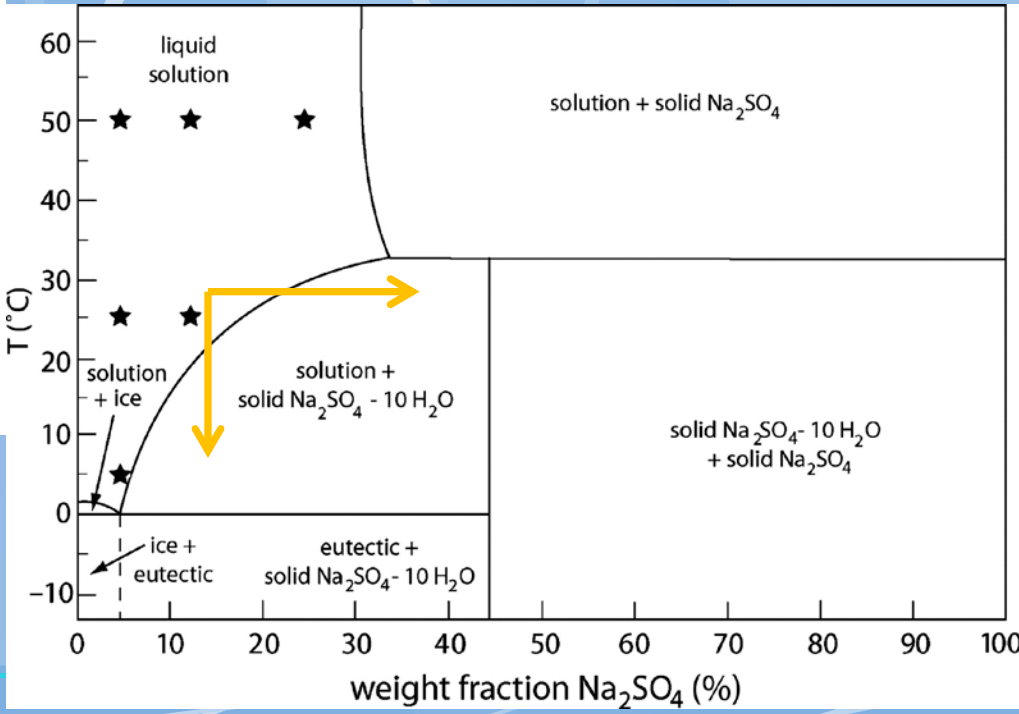
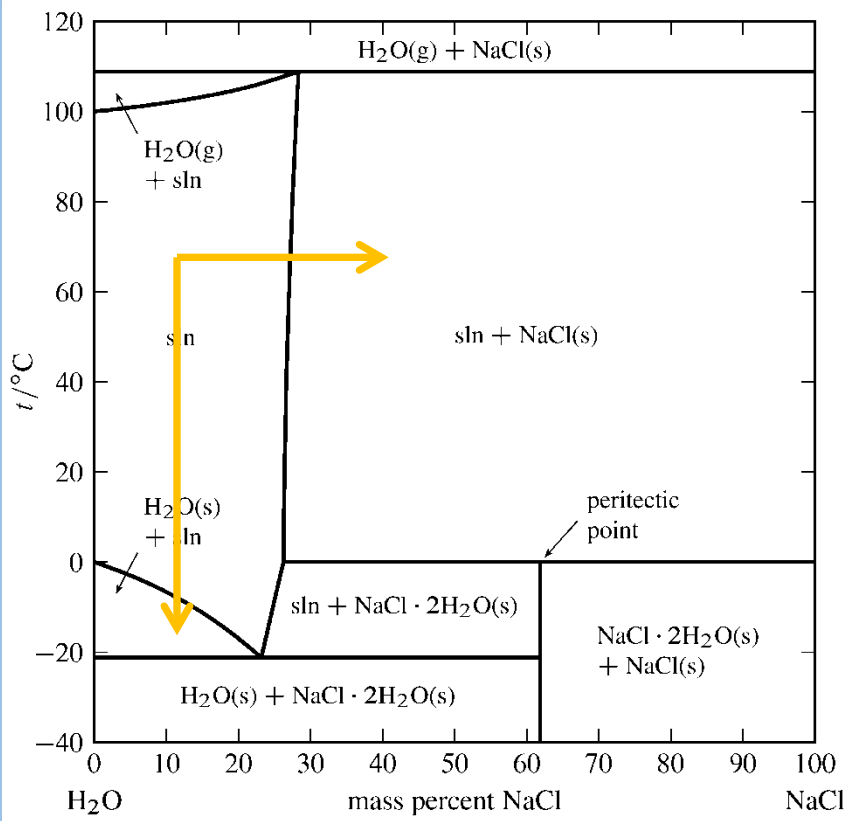


FIGURE 5-12



Vznik nové fáze je definován posuven reprezentativního bodu celkového složení, tlaku a teploty soustavy ve fázovém diagramu. Soustava se tak dostává do nerovnovážného stavu.



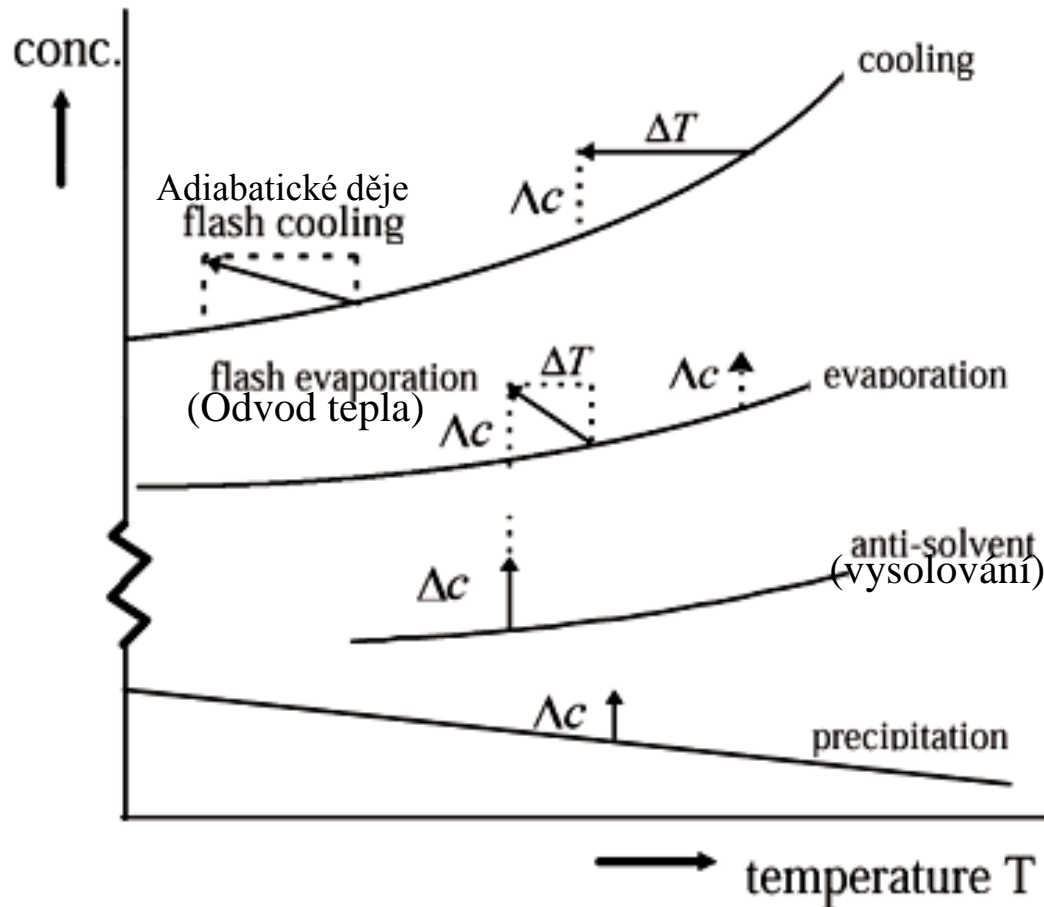
Krystalizace solí v důsledku přesycení

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

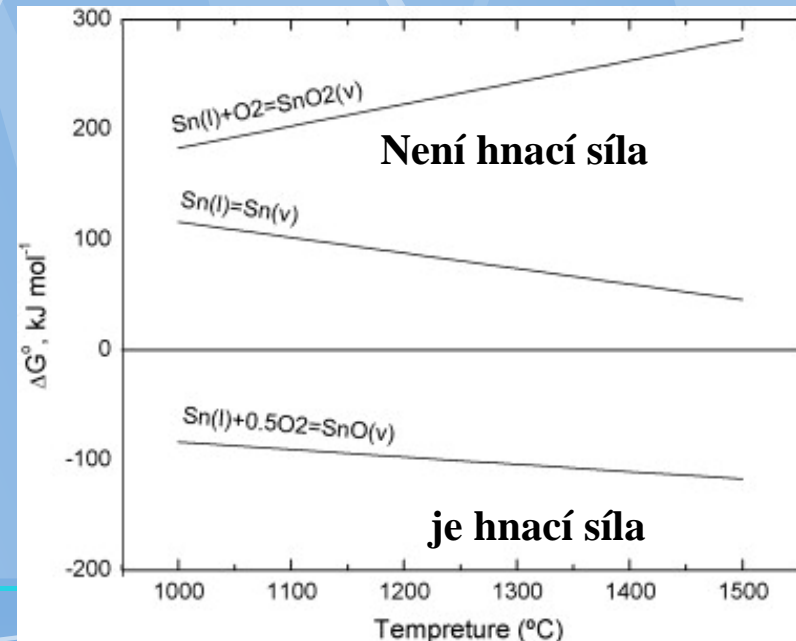
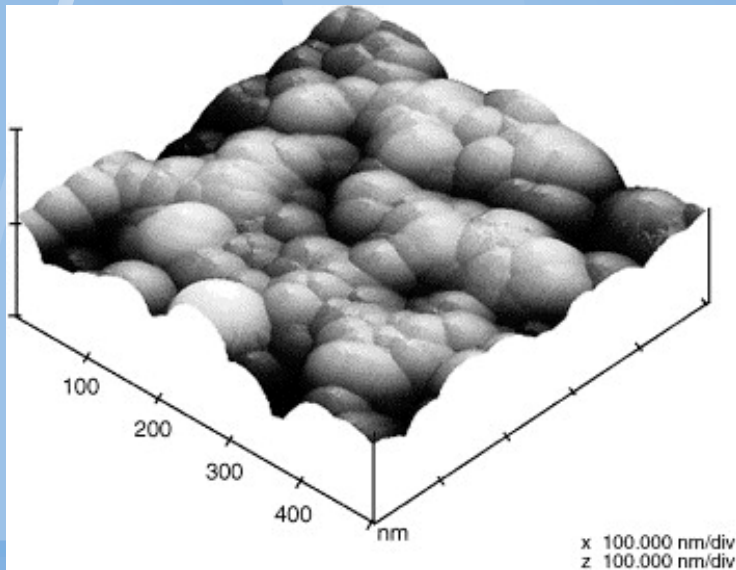
Hnací síly vzniku nové fáze

Přesycení
(fázová přeměna)

Kondenzace na
chladném substrátu

Reakční energie (chemická
reakce)

Změna reakční Gibbsovy
energie



Termodynamika vzniku nové fáze

Hnací síla transformace:

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

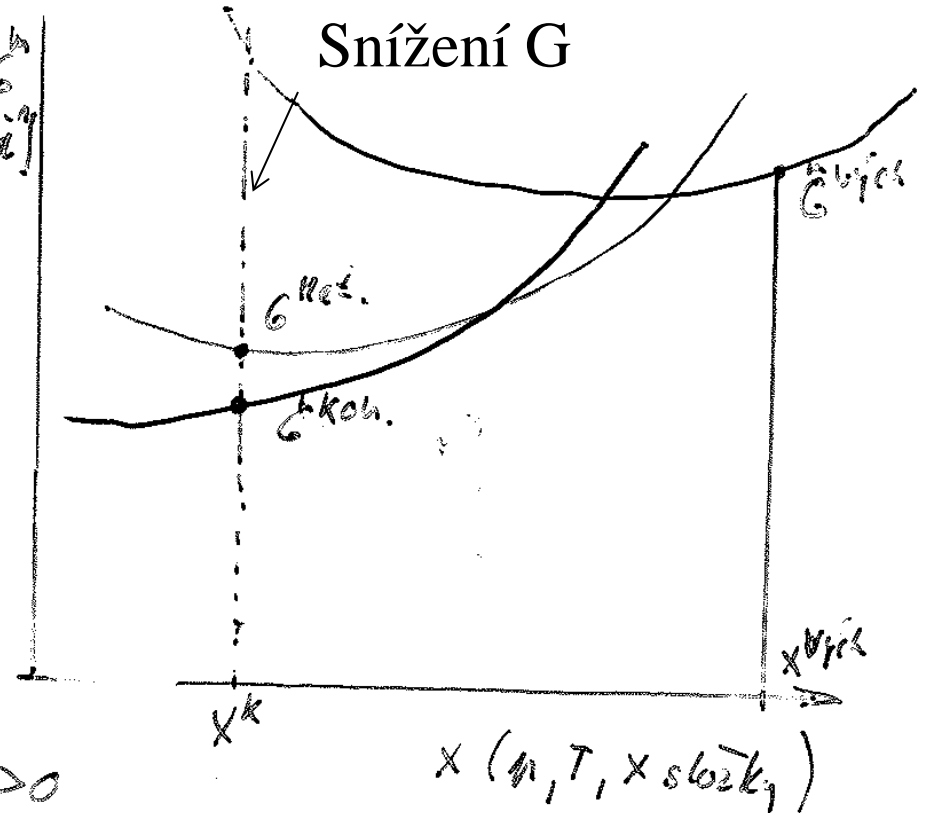
Termod. povrch.

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

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

pro povrchový člen:

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



Povrchová energie kulovitého precipitátu

Pro 1 složkovou soustavu a kulovitou částici nové fáze platí:

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

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

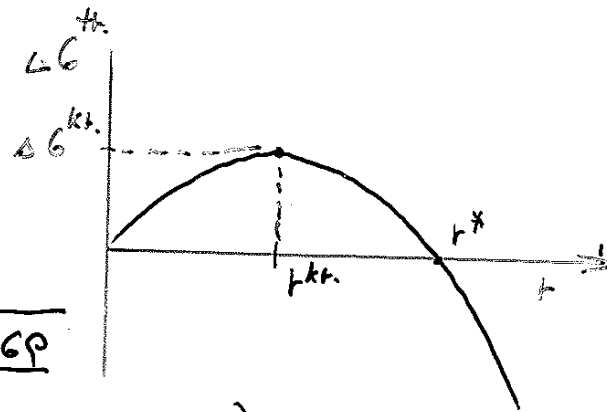
Char: body závislosti:

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

pro extrém:

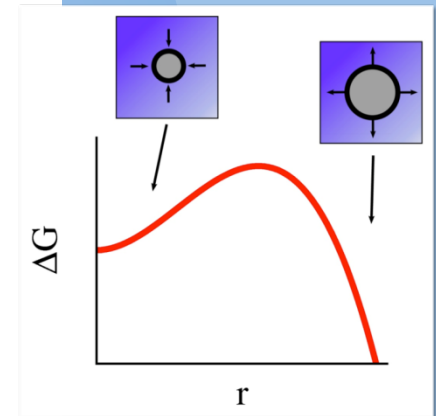
$$0 = \frac{\partial \Delta G^{th.}}{\partial r} = \frac{4}{3} \pi \frac{\Delta G \rho}{M_L} \cdot 3r^2 \Rightarrow r^{kt.} = \sqrt{\frac{4\pi \Delta G \rho}{M_L}}$$

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

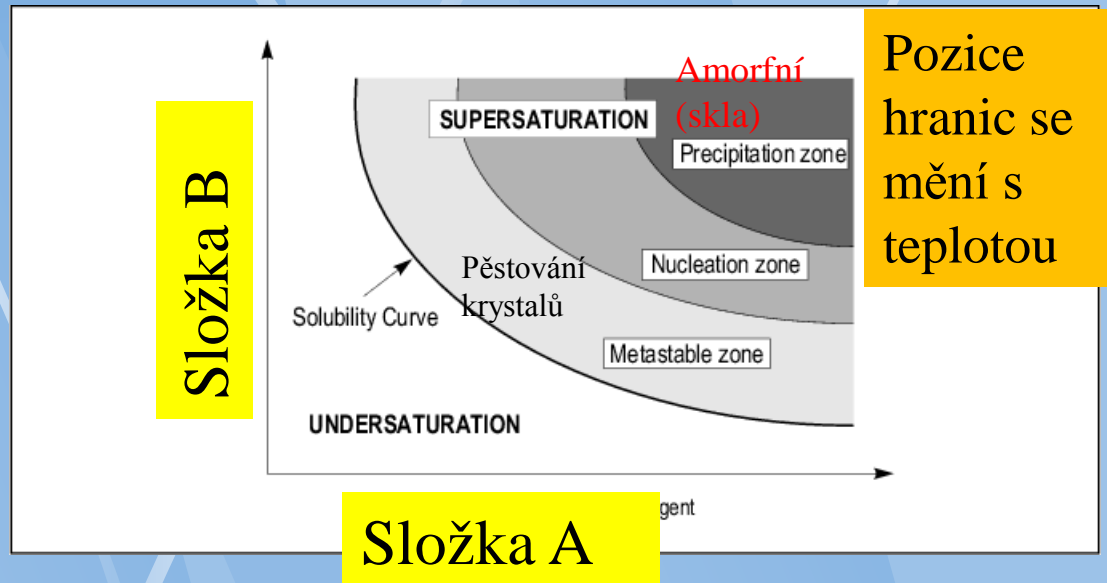
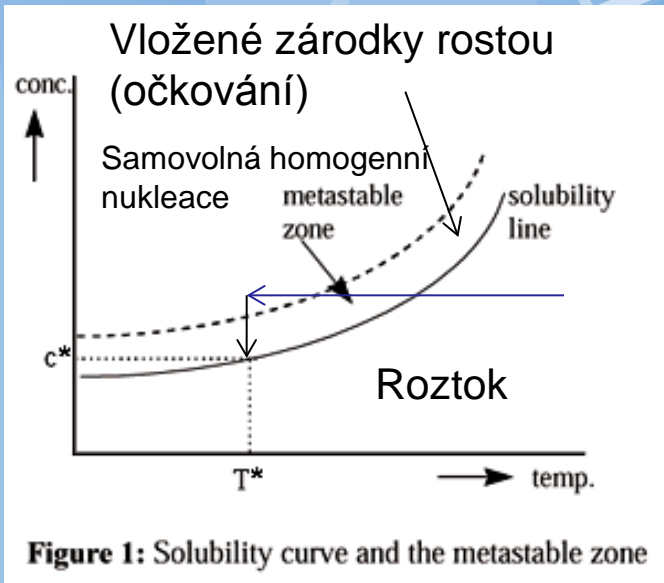


Podmínky pro vznik a růst nové fáze:

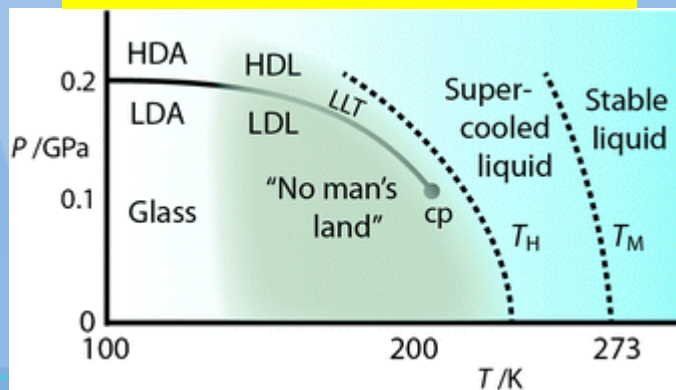
- $\Delta G^{mTR} < 0$
- jeli $\Delta A > 0$ pak zátodek nové fáze nesmí být izolovanou soustavou
- pokud je $\Delta G^{kt.}$ příliš vysoká může vzniknout metastabilní nová fáze s nižší $\Delta G^{kt.}$

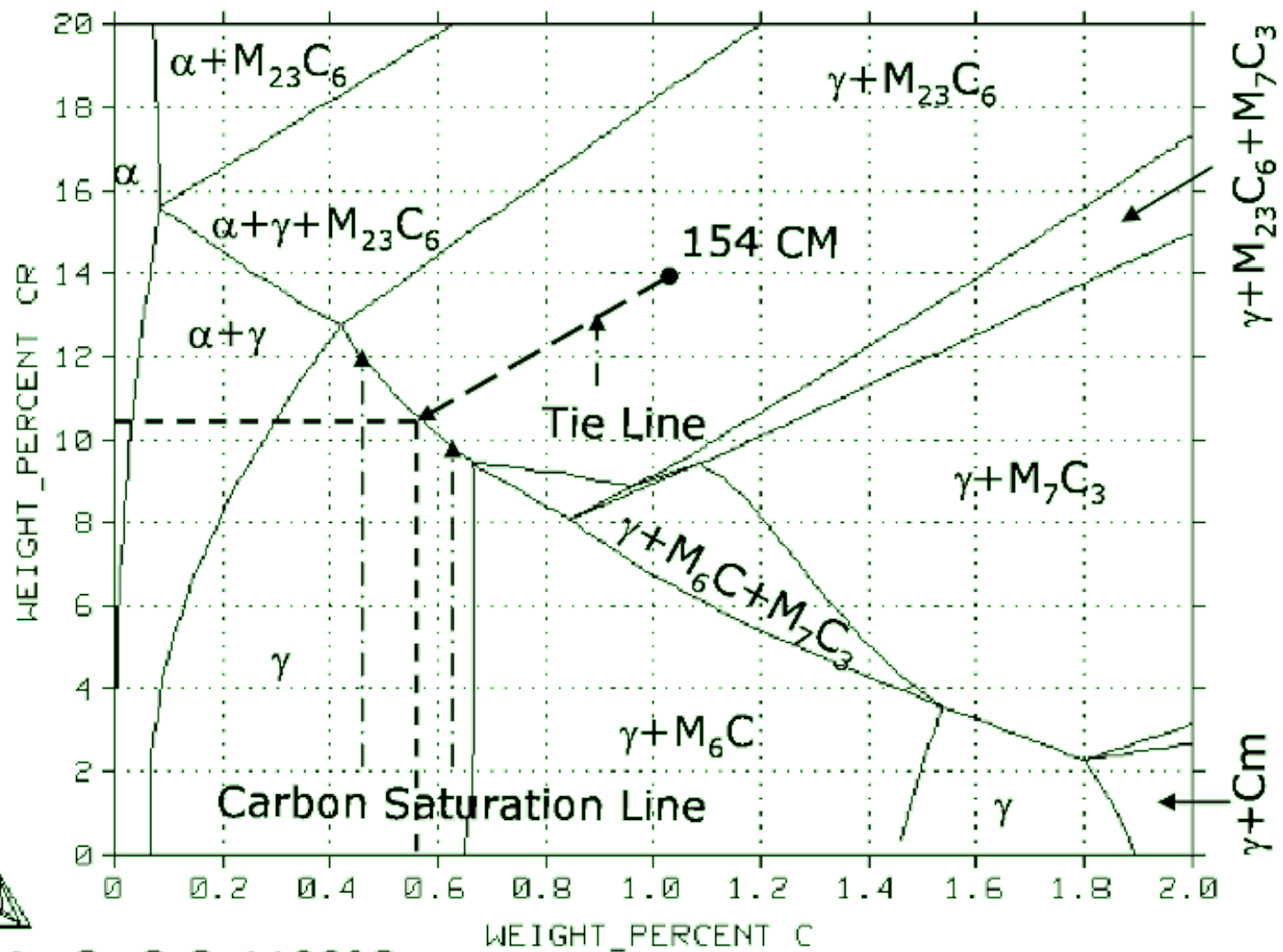


Nukleační zóna



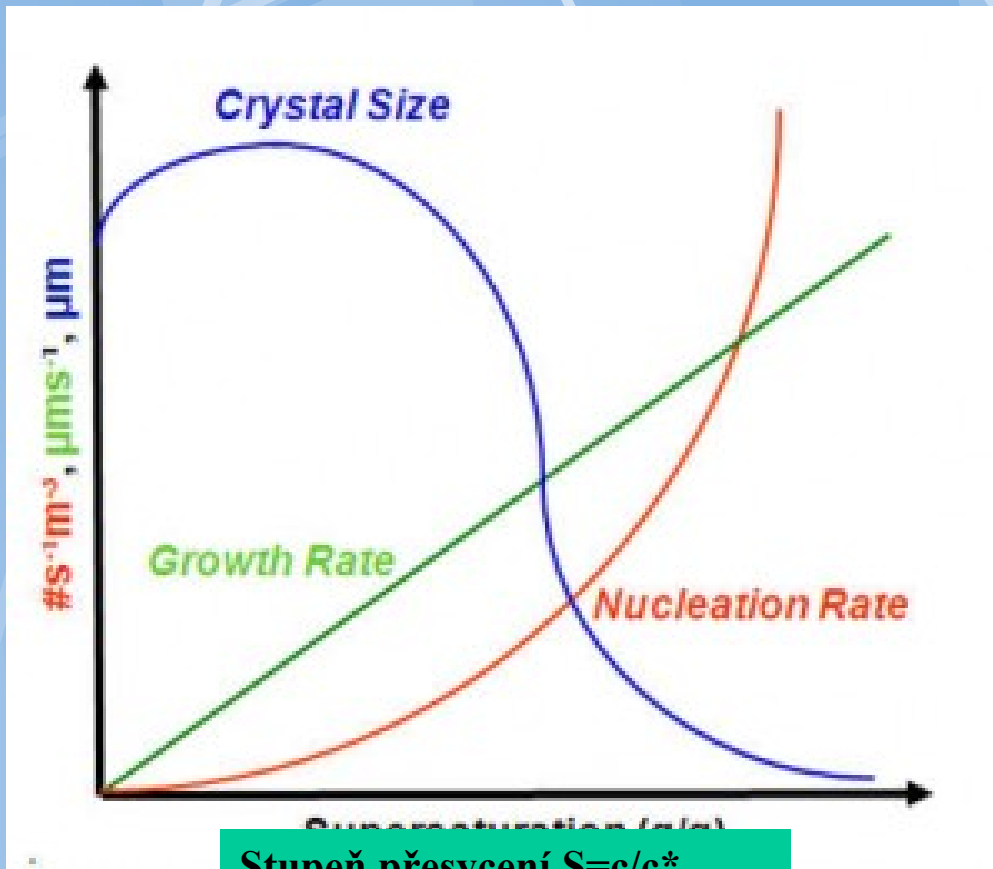
Extrémní nukl. batiéra





Fe-4Mo-Cr-C @ 1100°C

Rychlost růstu a rychlost nukleace



Stupeň přesycení $S=c/c^*$

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

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

Kontrolováno difúzí (Dn) nebo růstem rozhraní (Rn)

Kontrolováno exponenciálně (distribuce lokální energie).

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

(Teplota má vliv na G a B, tím i na velikost krystalů)

Nukleace a růst

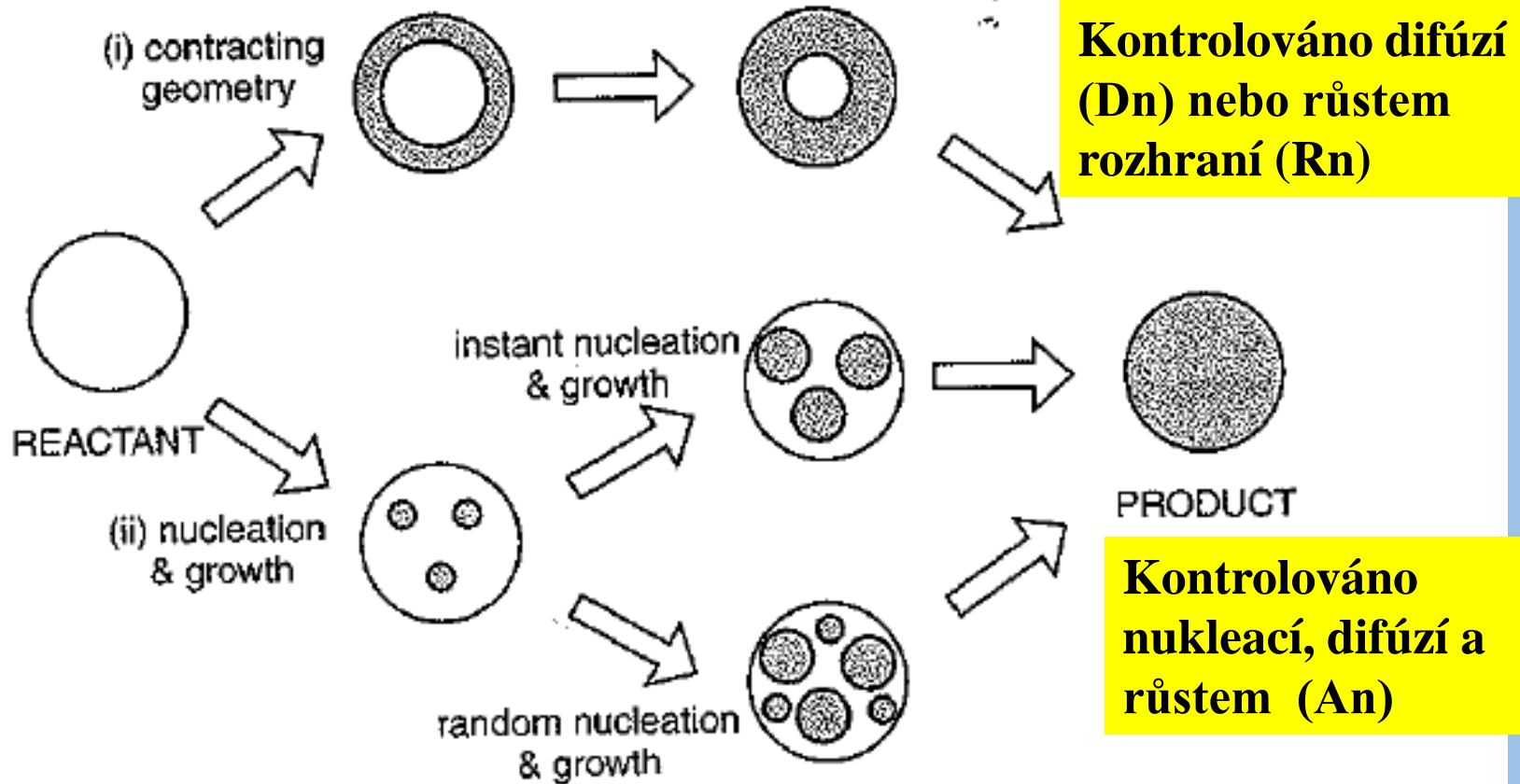
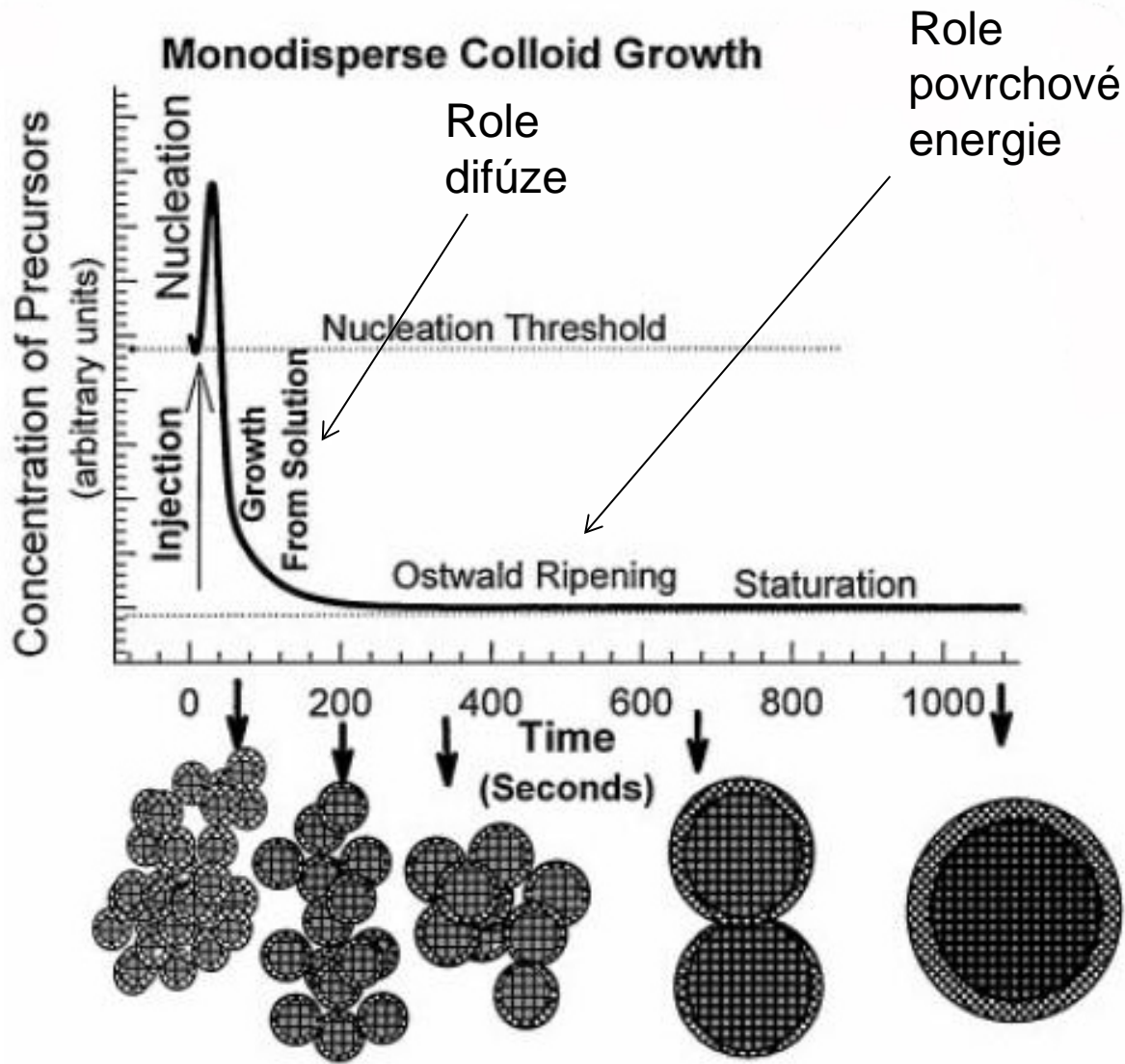


Figure 1 Schematic representation of the contracting geometry and nucleation–growth models

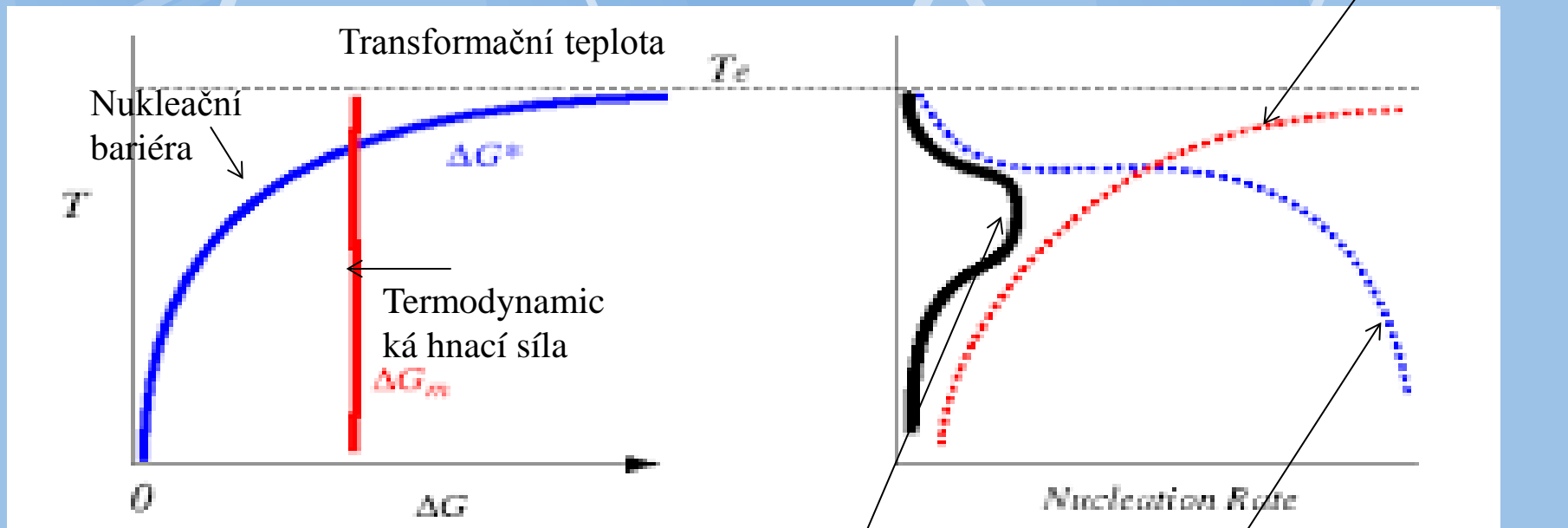
Cesta A: např. oxidace povrchových vrstev,
cesta B např. vznik hydridů v Zr slitinách

Kinetika vzniku tuhé fáze (krystalů) z přesyceného roztoku



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

Rychlost transformace = rychlost difúze + rychlost nukleace

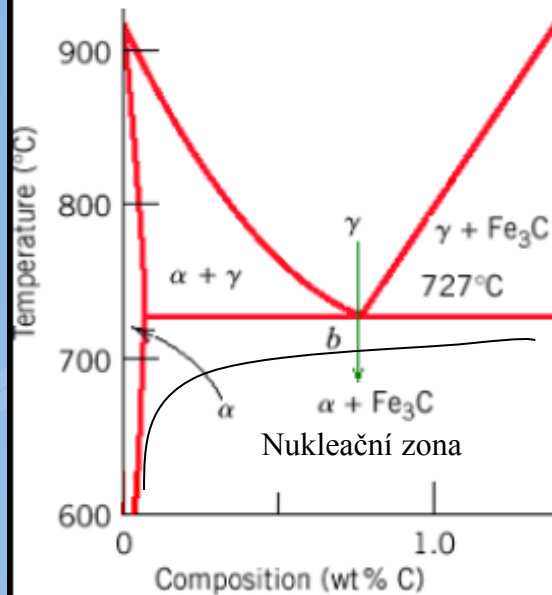


rychlost difúze

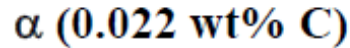
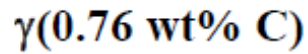
Rychlost fázové transformace

rychlost nukleace
Nehomogenní
+homogenní

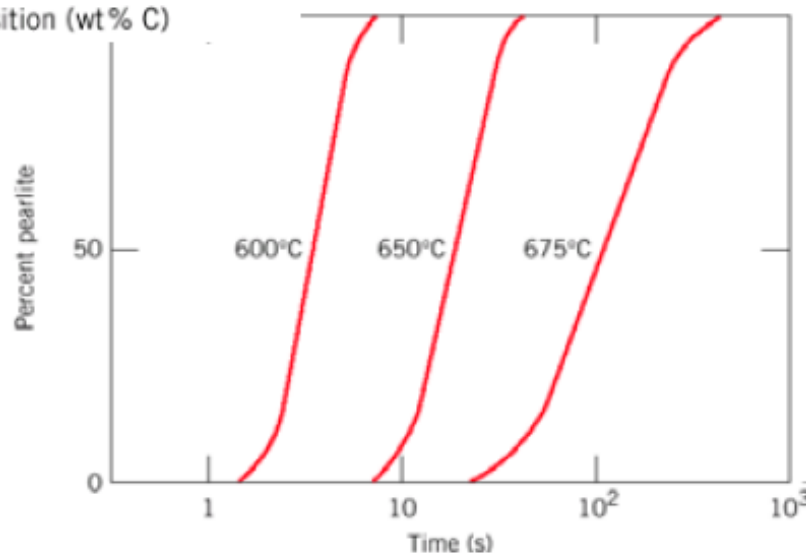
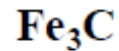
Let us consider eutectoid reaction as an example



eutectoid reaction:

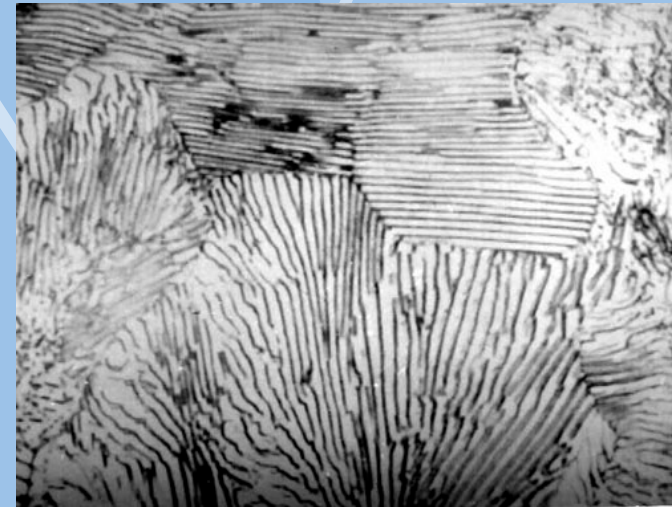


+



The S-shaped curves are shifted to longer times at higher T showing that the transformation is dominated by nucleation (nucleation rate increases with supercooling) and not by diffusion (which occurs faster at higher T).

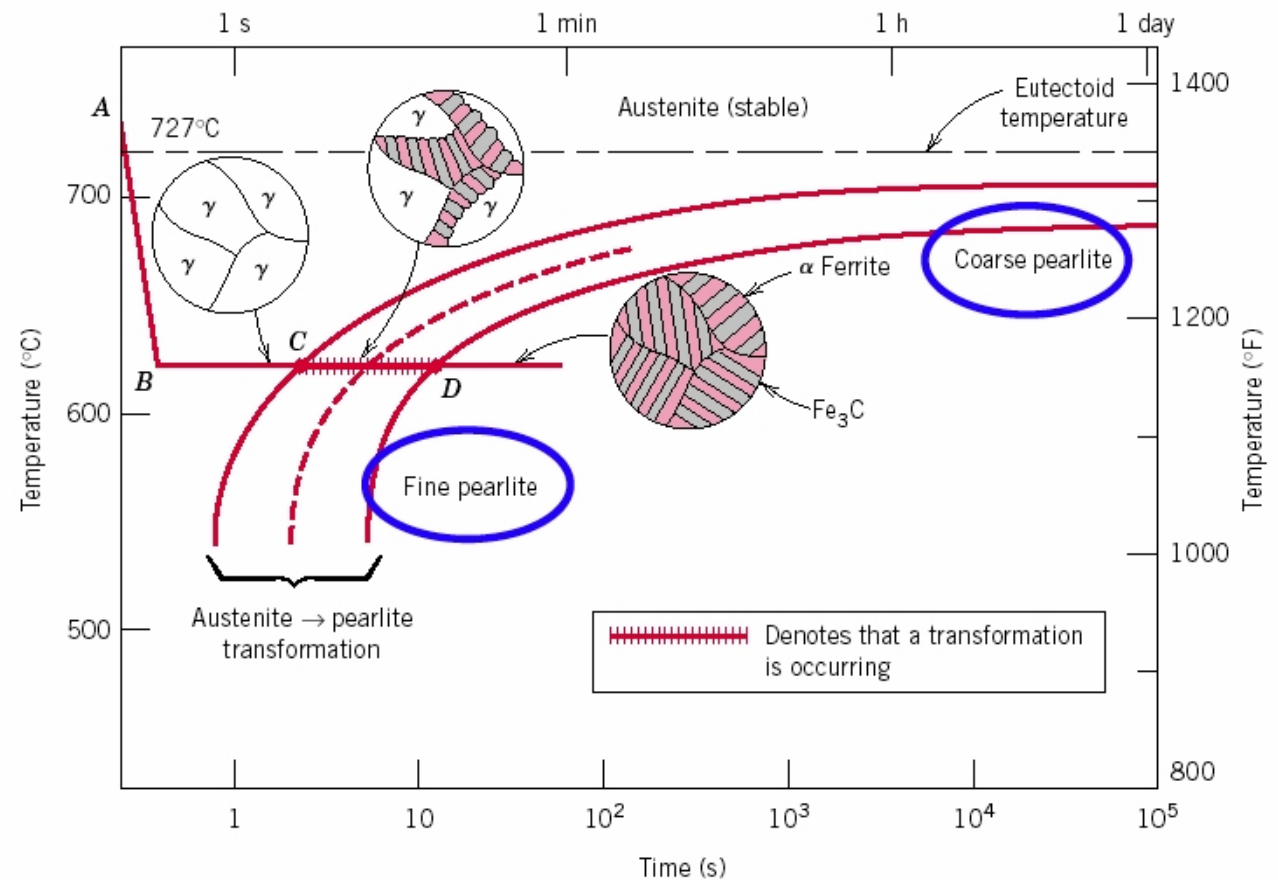
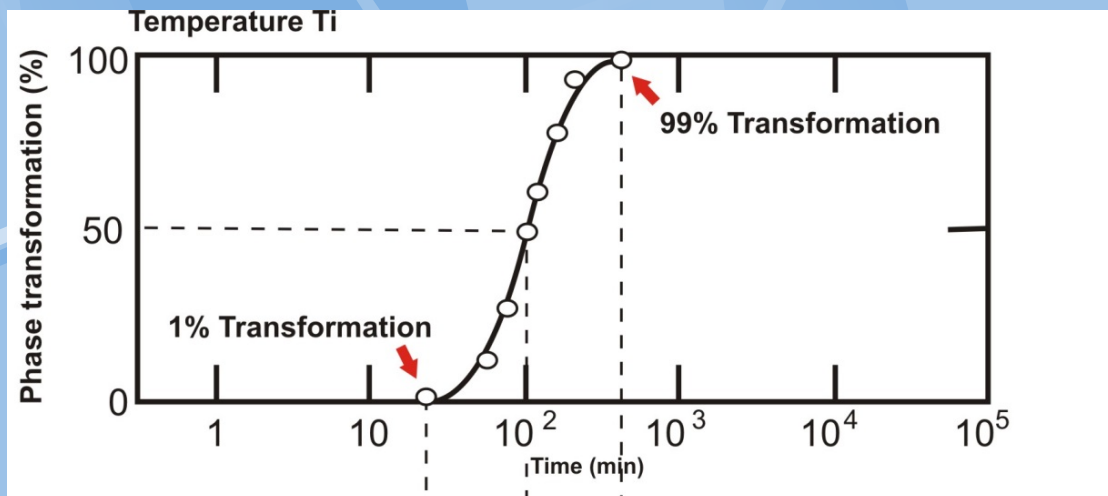
Perlit: lamely cementitu a feritu



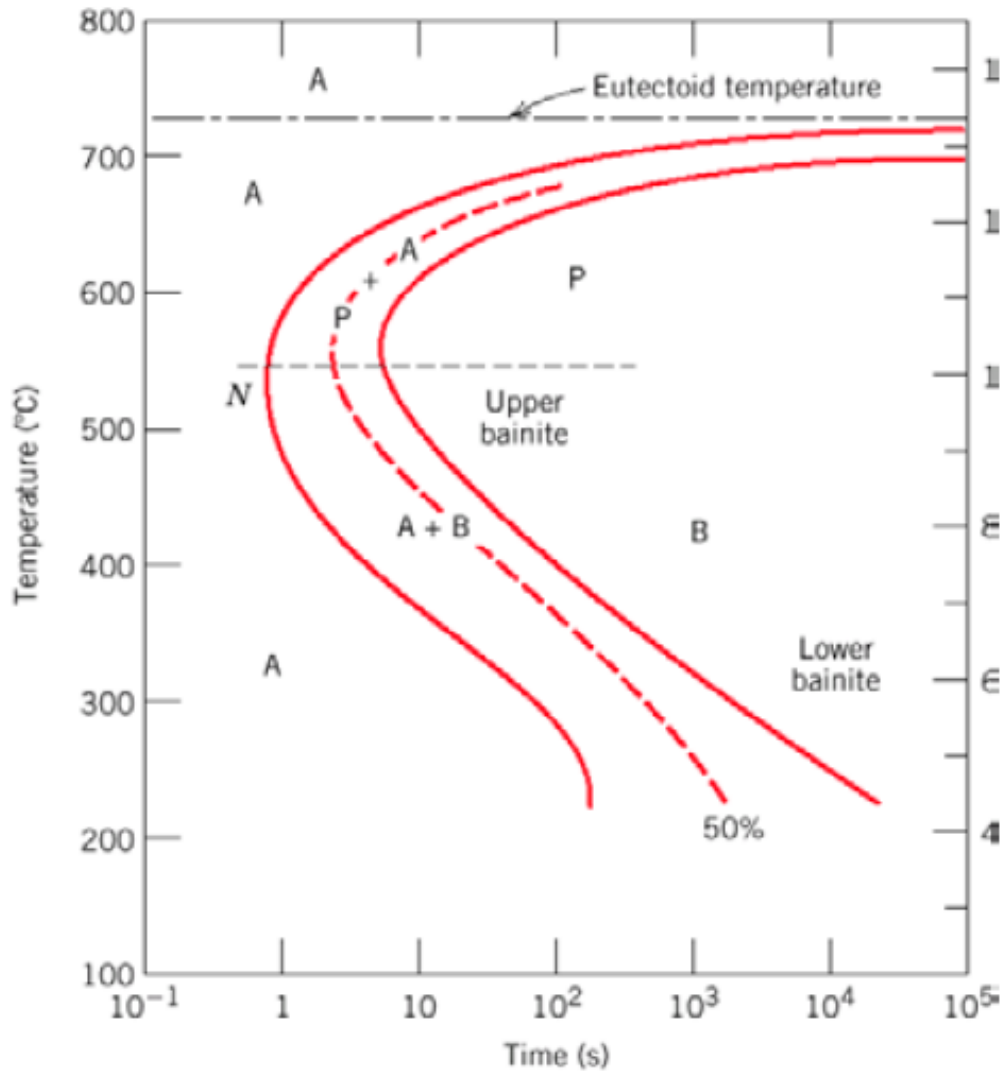
Perlit (eutektoidní ocel)

TTT křivky

Rozsah
fázové
transformace

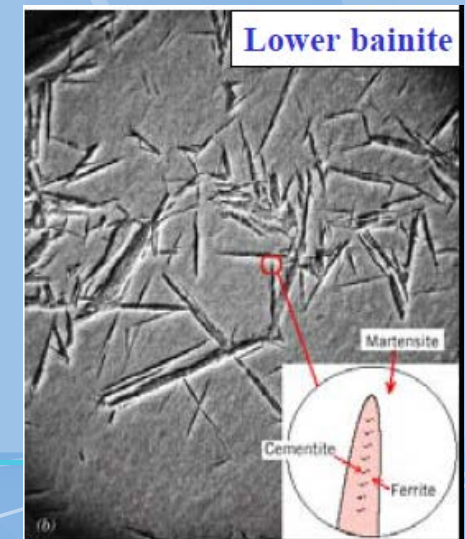
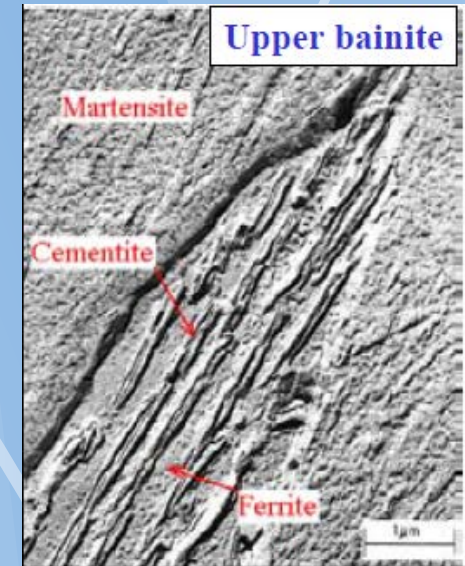


Formation of Bainite Microstructure (I)



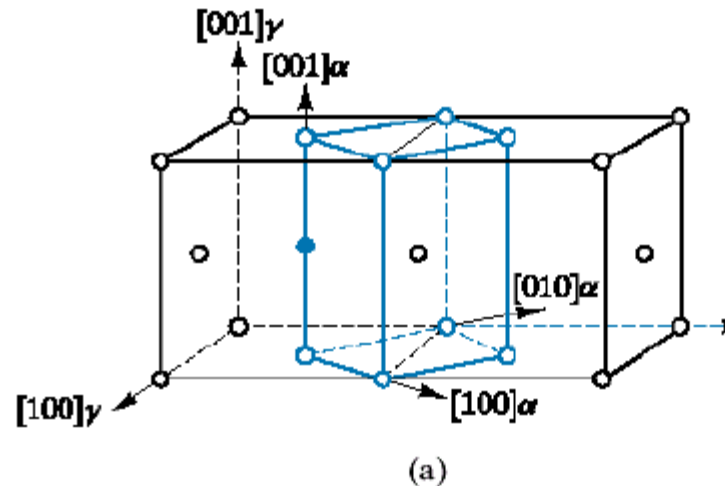
If transformation temperature is low enough ($\leq 540^\circ\text{C}$) bainite rather than fine pearlite forms.

Bainite: cementite and dislocation-rich ferrite

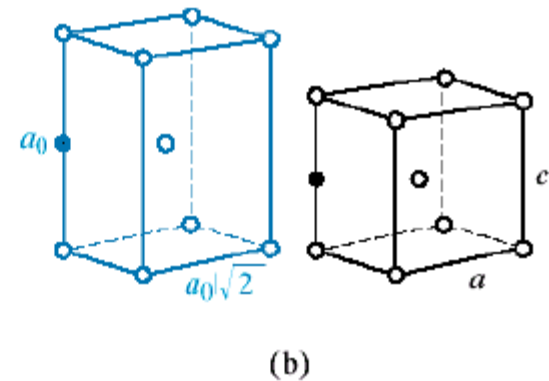


Martenzitická transformace (při kalení)

Introduction to Materials Science, Chapter 10, Phase Transformations in Metals

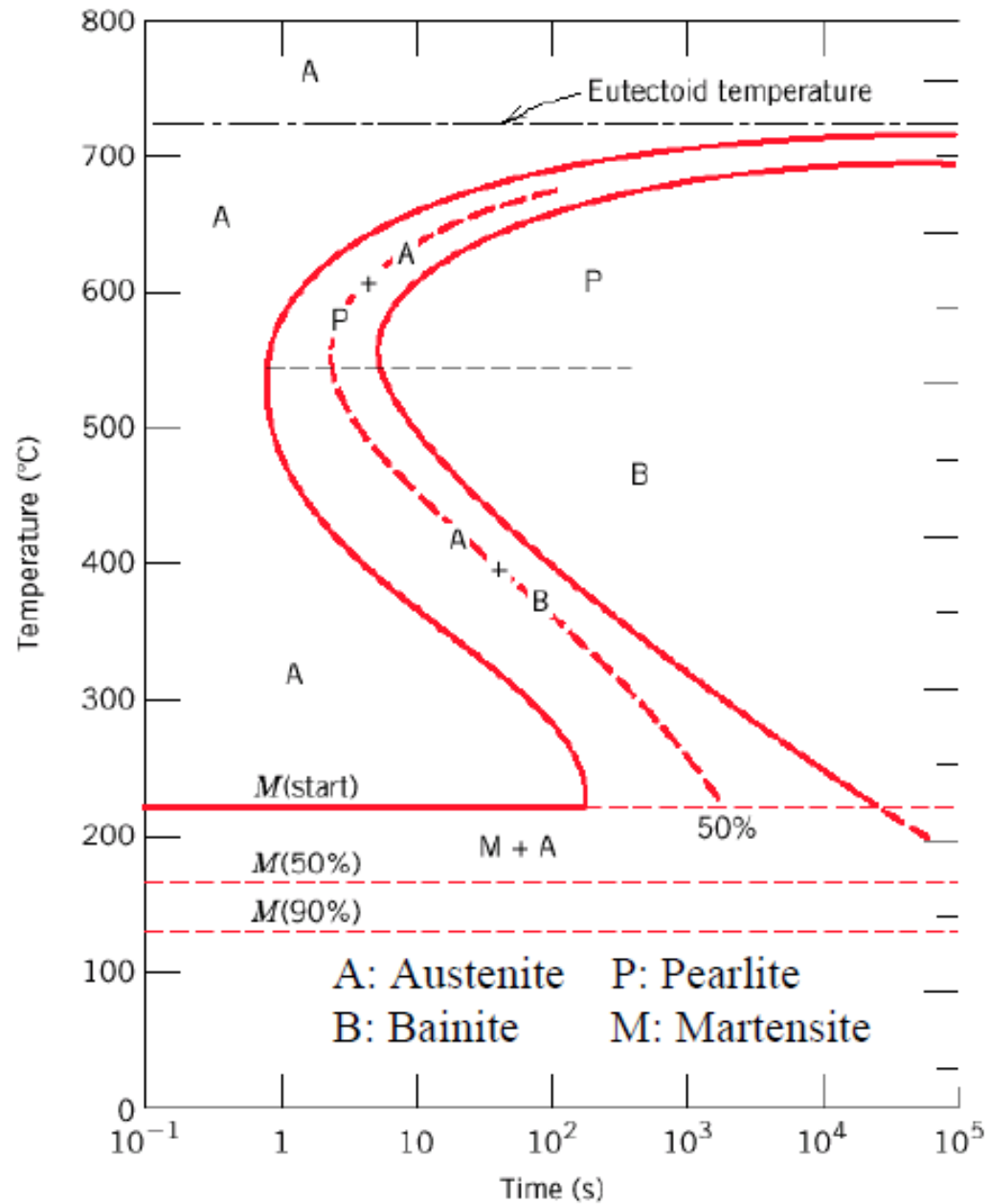


- Each atom displaces a small (sub-atomic) distance to transform FCC γ -Fe (austenite) to martensite which has a Body Centered Tetragonal (BCT) unit cell (like BCC, but one unit cell axis is longer than the other two).

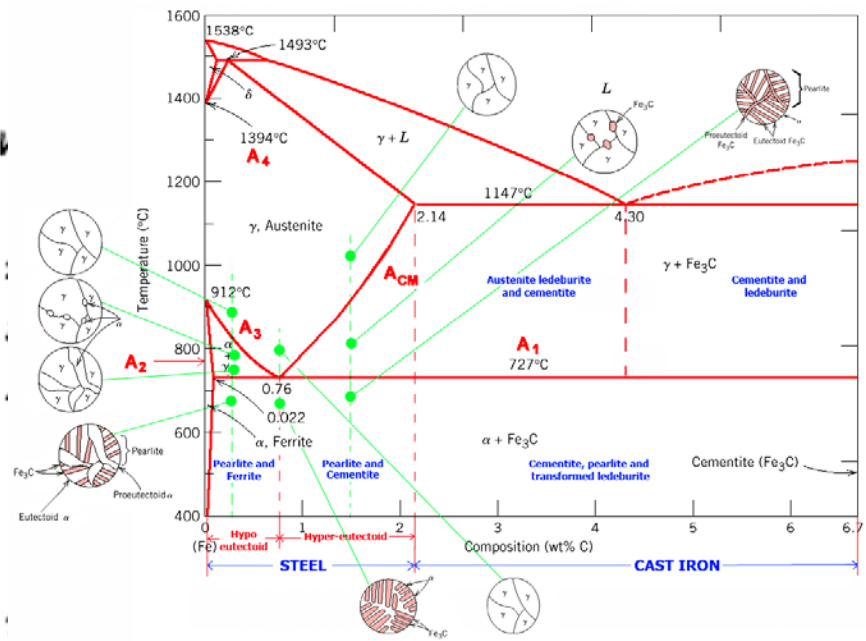
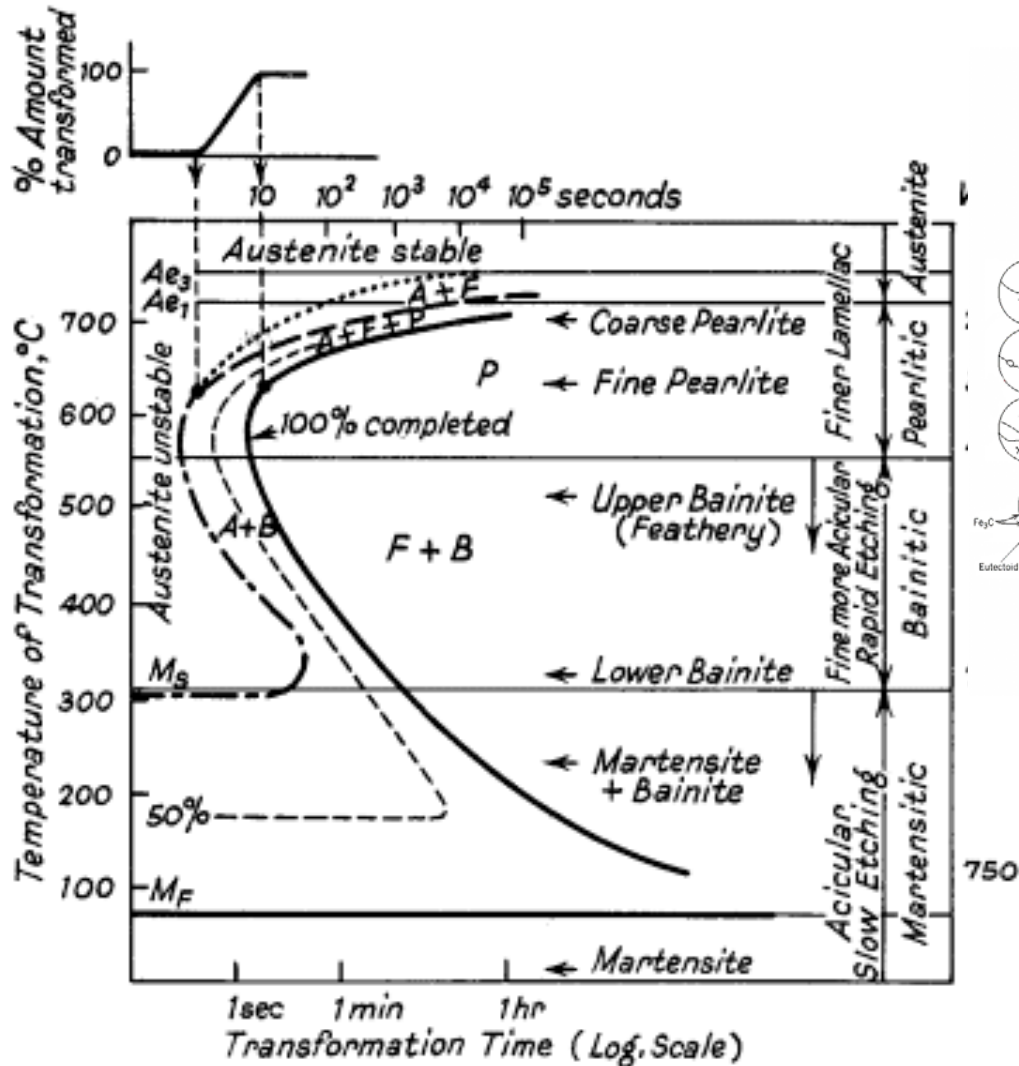


The martensitic transformation involves the sudden reorientation of C and Fe atoms from the FCC solid solution of γ -Fe (austenite) to a body-centered tetragonal (BCT) solid solution (martensite).

TTT Diagram including Martensite

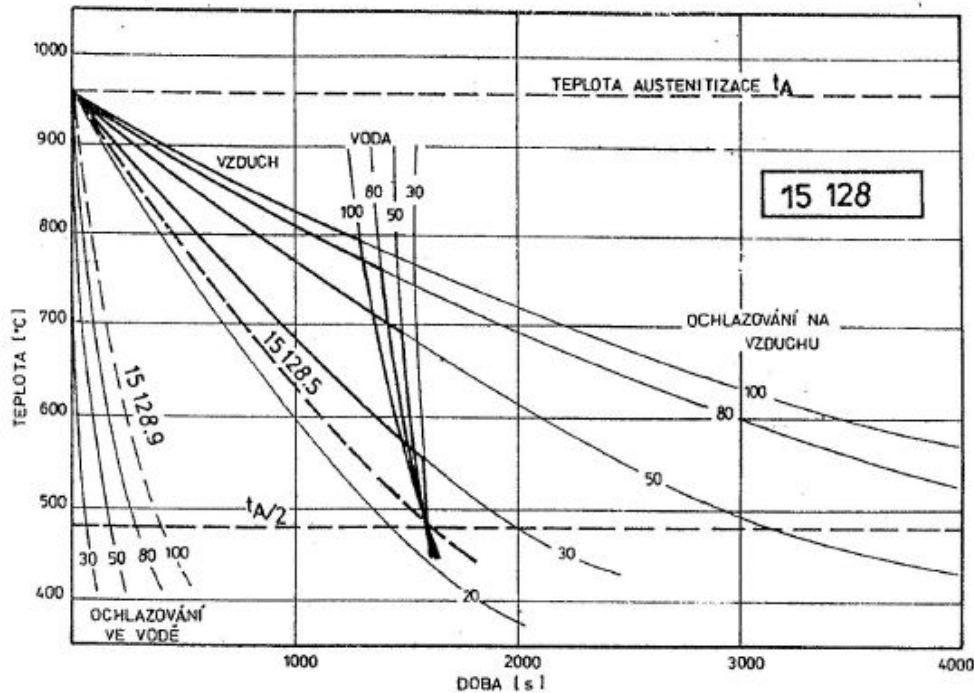


Ideal TTT-curve for 0,65% carbon steel depicting time interval required for beginning, 50% and 100% transformation of austenite at a constant temperature
 A= Austenite F= Ferrite P = Pearlite B = Bainite

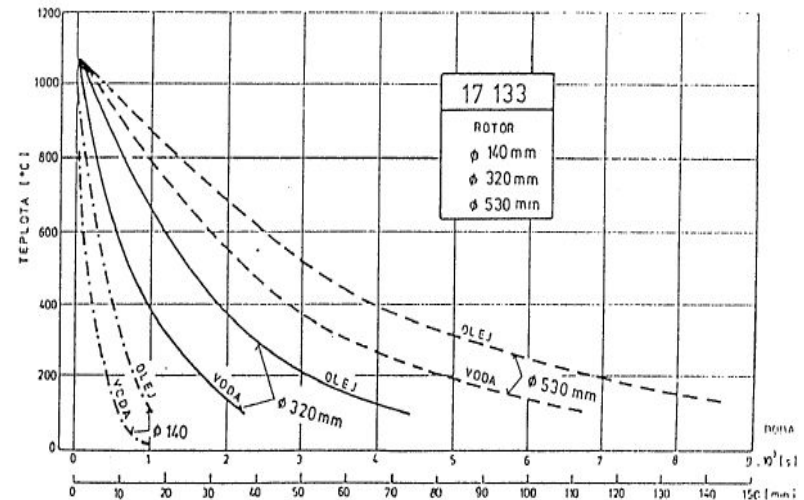
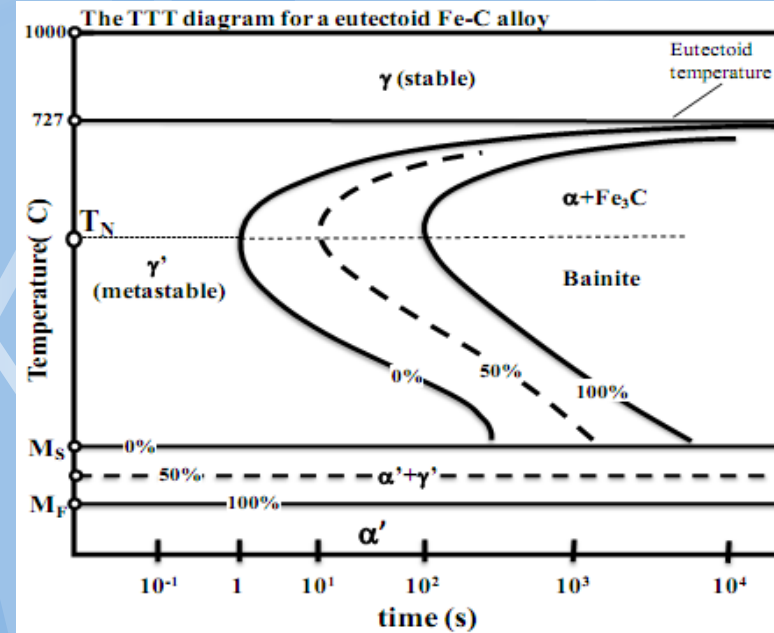


Martenzit: teragonální FCC mřížka přesycena uhlíkem

Role reálné rychlosti ochlazení

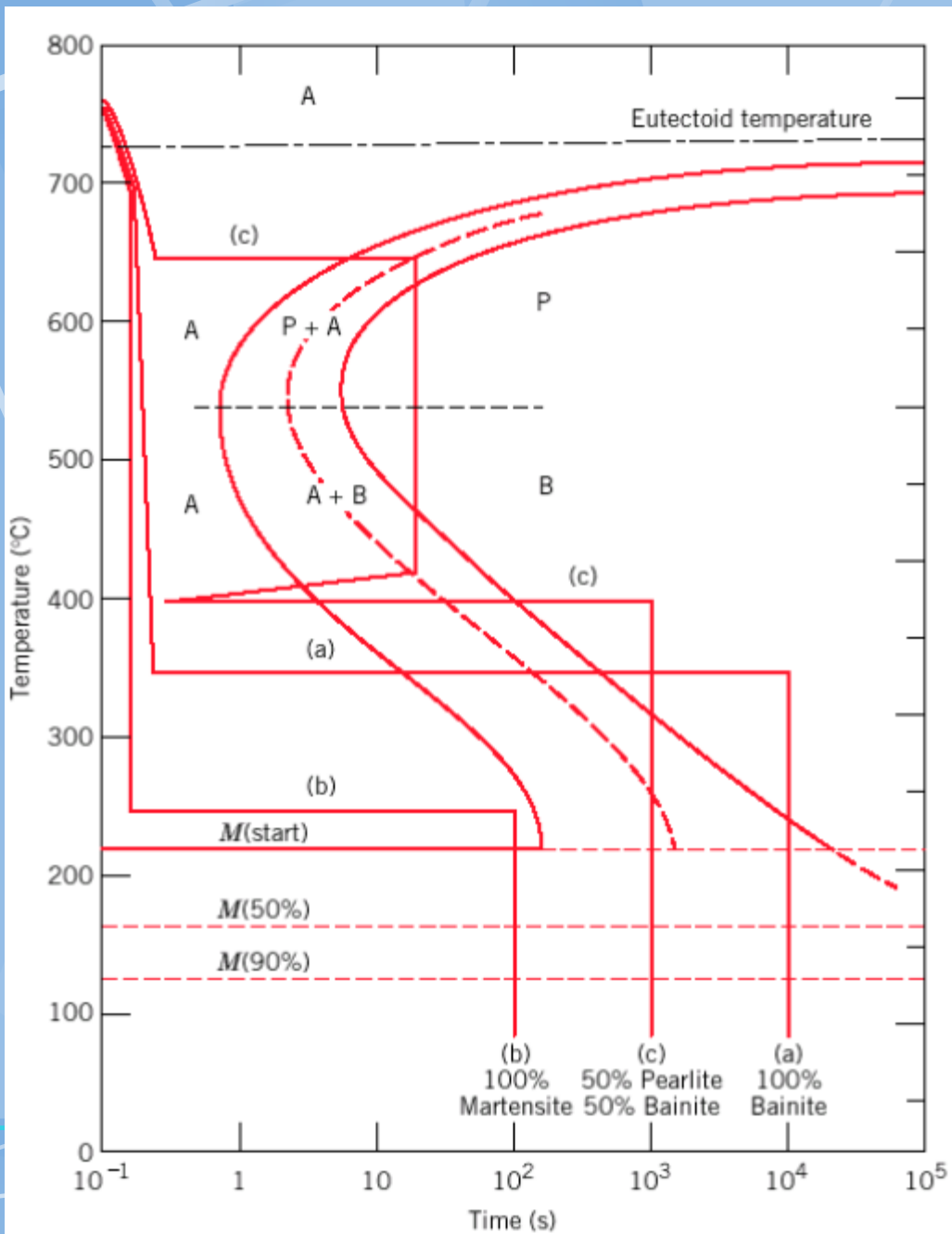


Obr. 4 Průběh ochlazování tlustých plechů z oceli 0,5 Cr-0,5 Mo-0,3 V na vzduchu a ve vodě



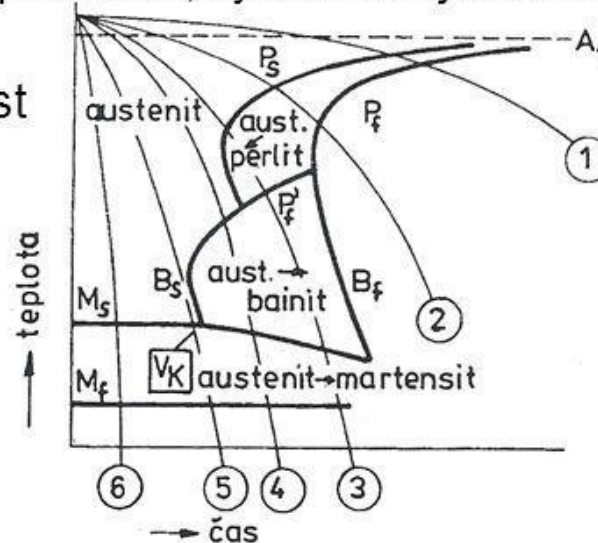
Obr. 5 Ochlazování rozdílných průměrů rotoru z oceli 17 133 v oleji a ve vodě

Tepelné zpracování ocelí



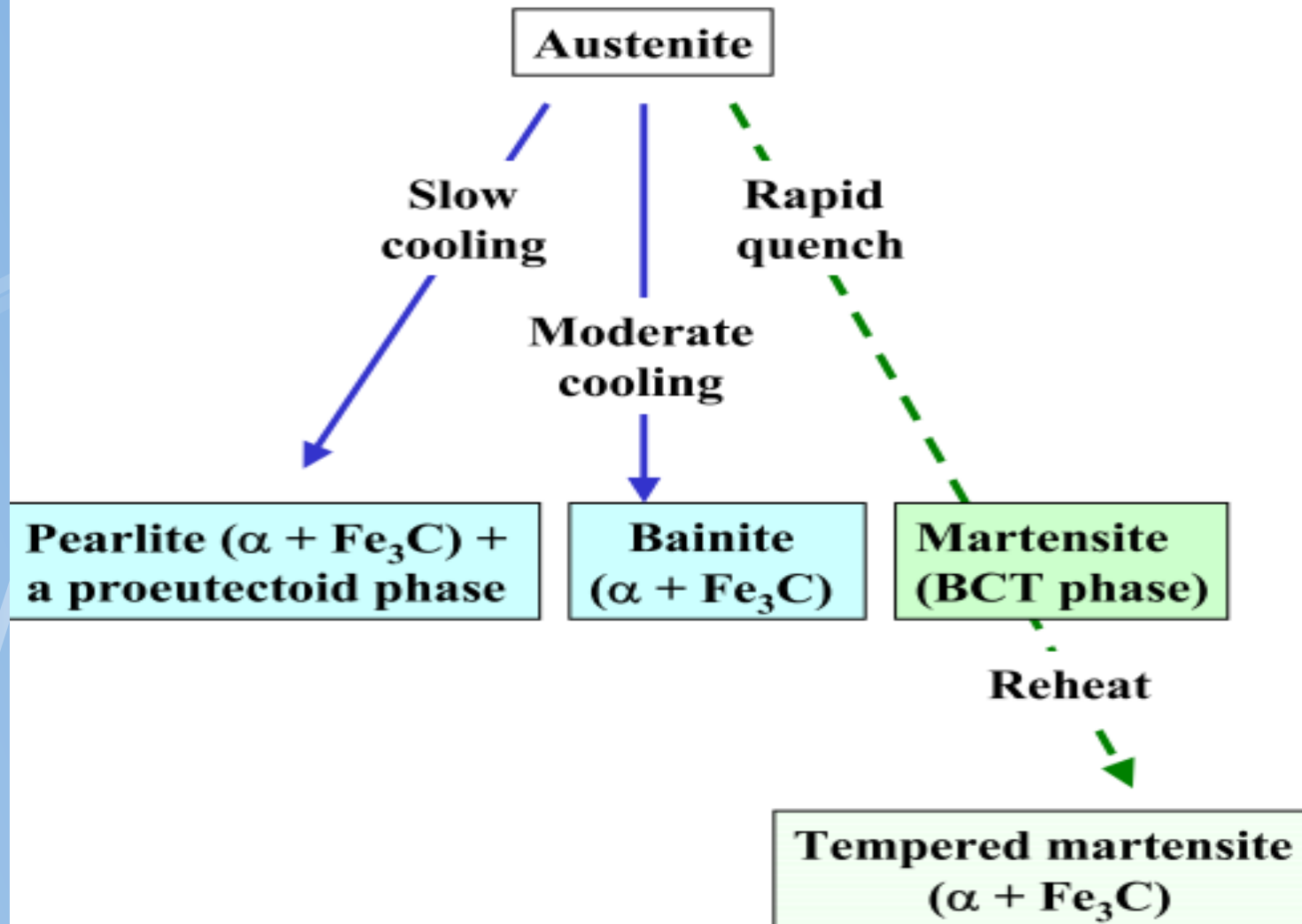
RYCHLOST OCHLAZOVÁNÍ

- » 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

Summary of austenite transformations

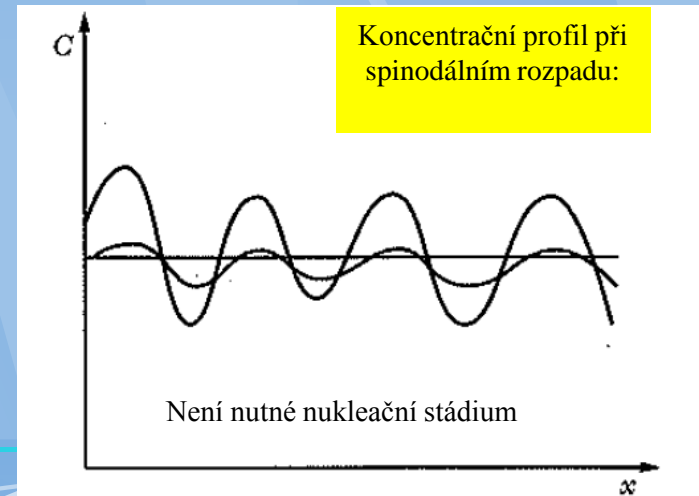
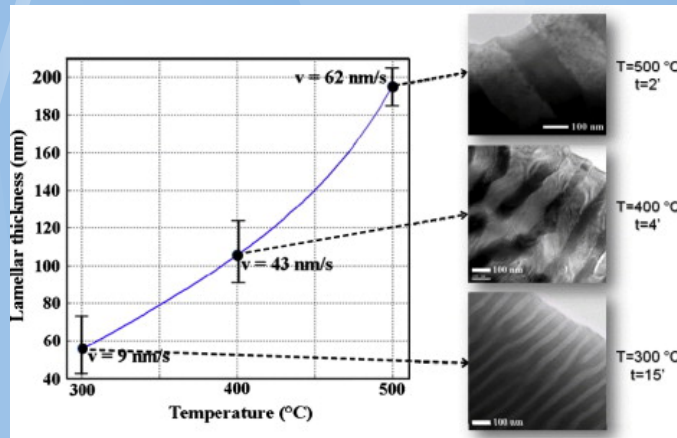
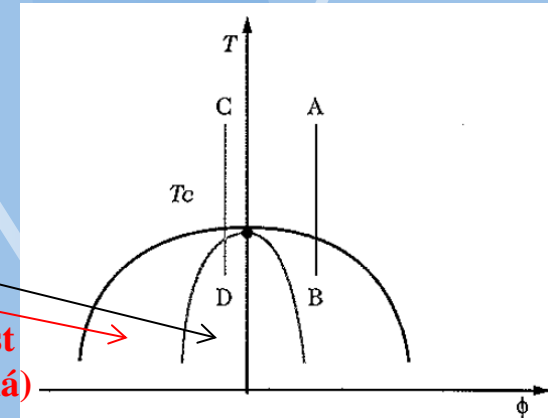
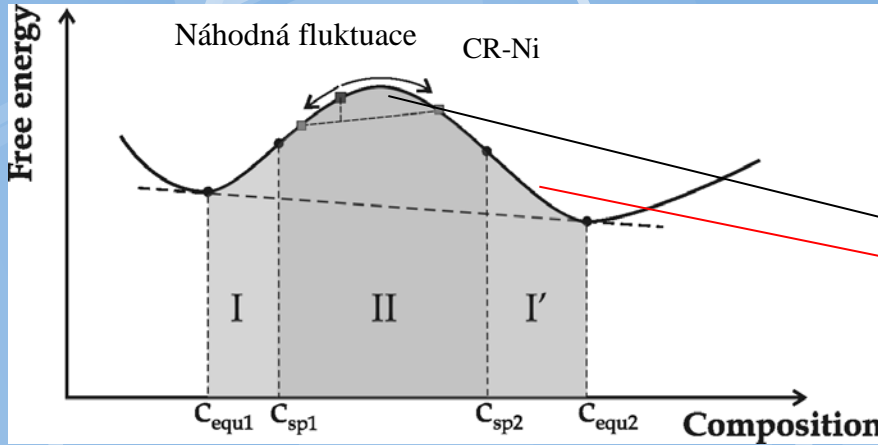


Solid lines are diffusional transformations, dashed is diffusionless martensitic transformation

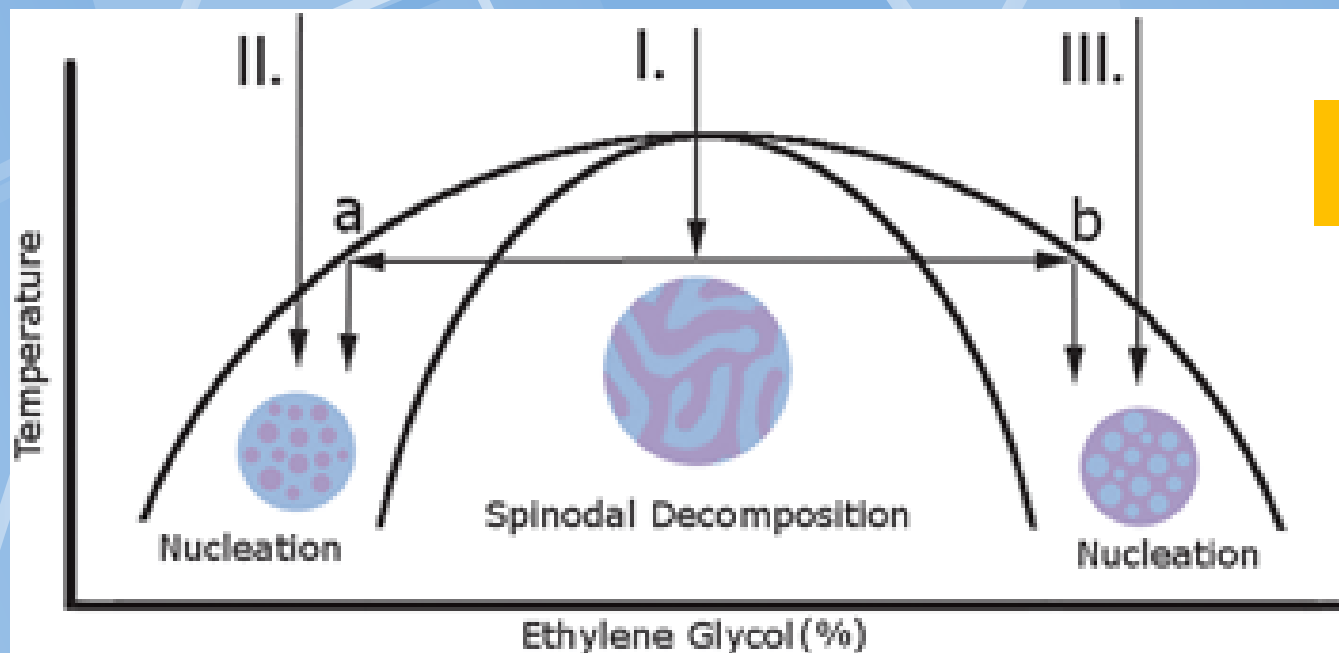
1. Spinodální rozpad – fázová přeměna bez nukleace

Spinodální rozpad (fázová přeměna)

Motiv ve FD:



Oblast nukleace a spinodálního rozpadu

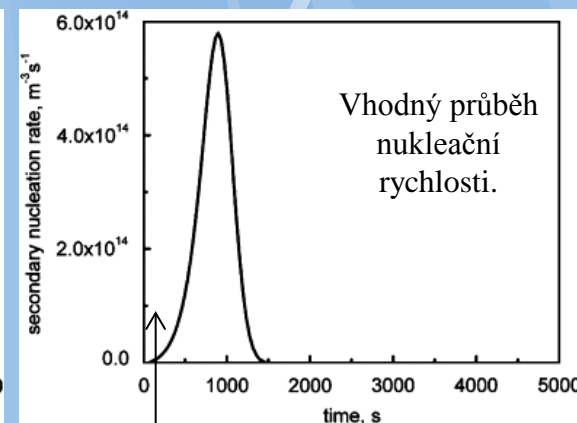
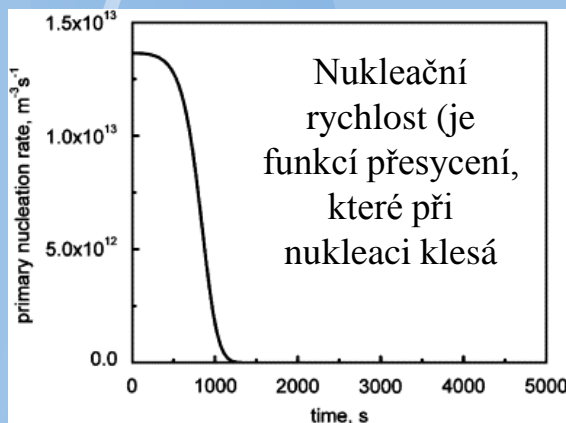
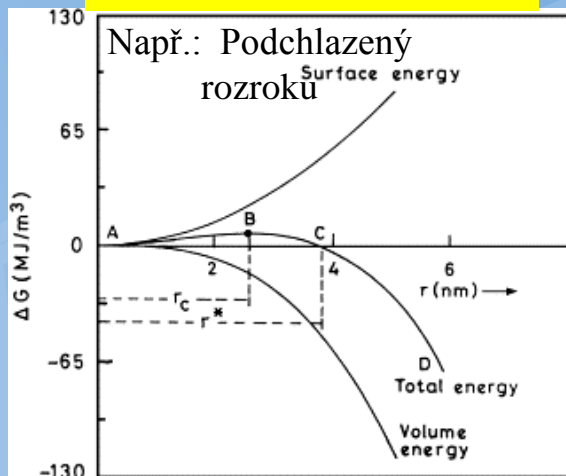


EG... ethylenglykol
NM... nitrometan
(hořlavý karcinogenní)

Schematic phase diagram for the NM–EG mixture, showing the different quench pathways employed in this study. (I) Proposed pathway for the formation of bridged bijels through combined spinodal decomposition and nucleation and growth. (II) Off-critical quench in a NM-rich mixture. (III) Off-critical quench in an EG-rich sample.

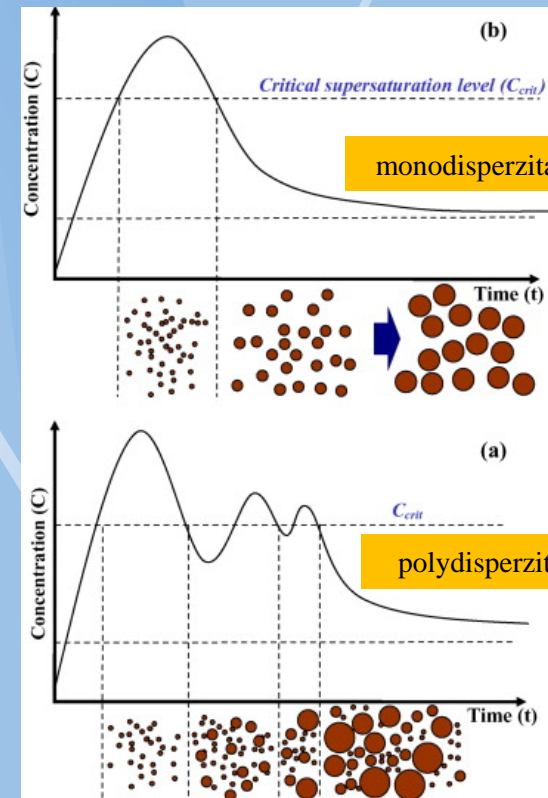
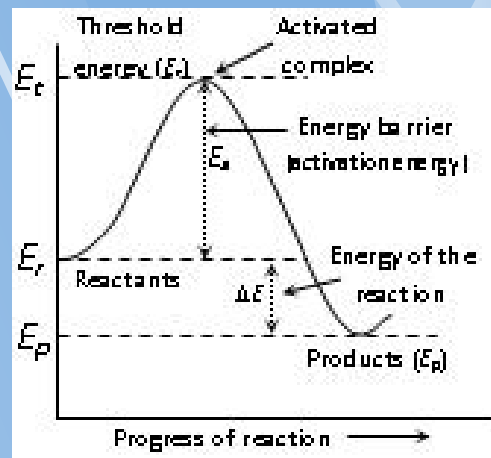
3. Nukleace a růst

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 :

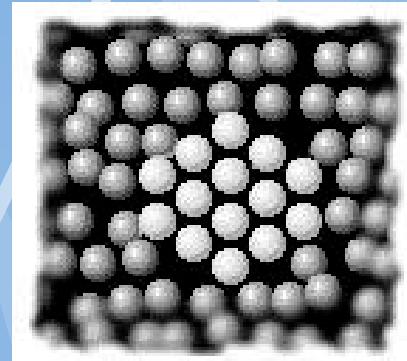
$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_v \Delta T}{T_m}$$

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:

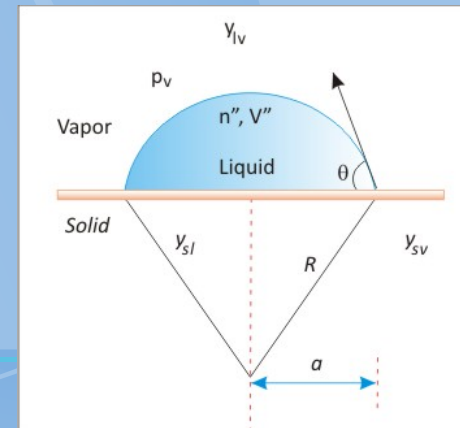
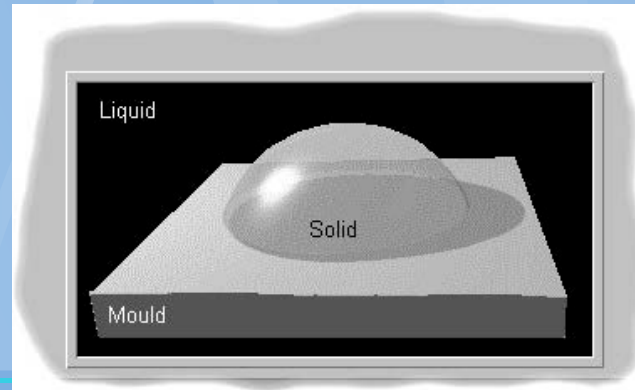
$$\Delta G_{(r)} = V\Delta G_v + A_{SL}\gamma_{SL} + A_{SM}\gamma_{SM} - A_{SM}\gamma_{ML}$$

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

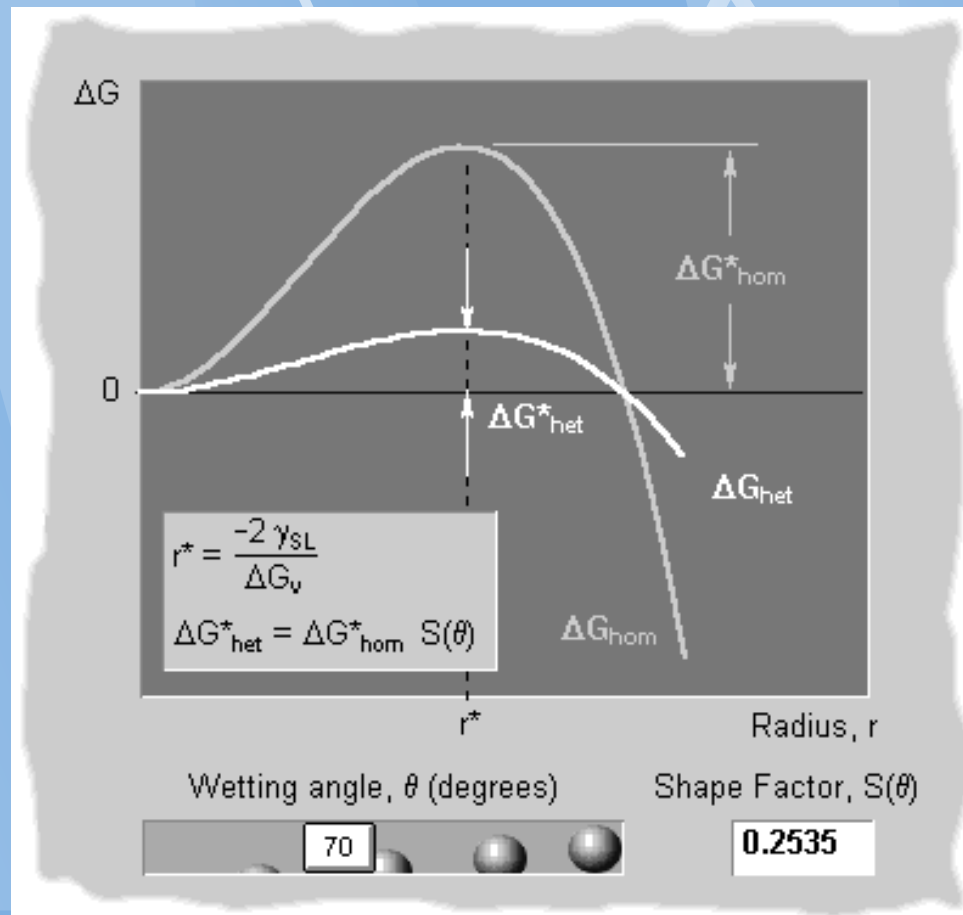
θ ..úhel smáčení

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

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



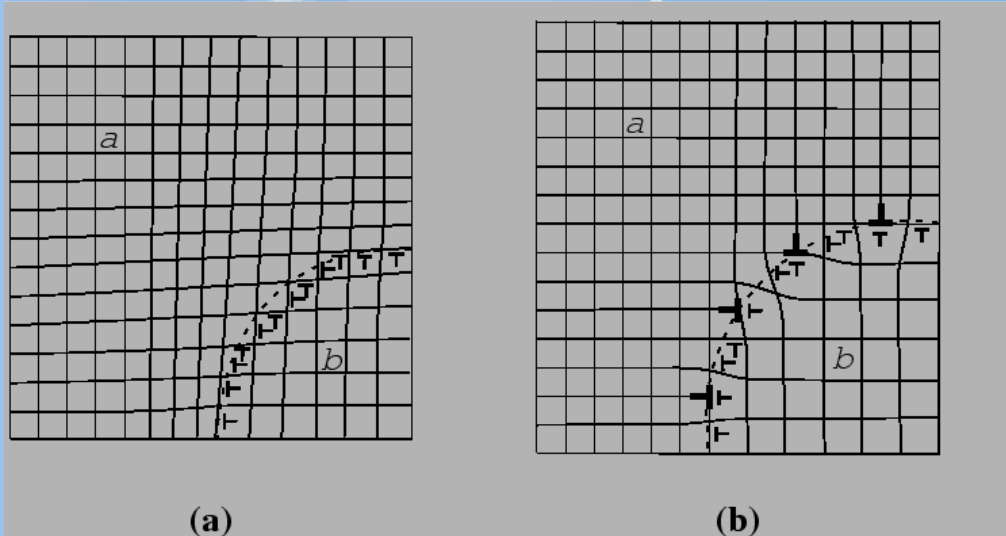
Snížené energetické bariéry



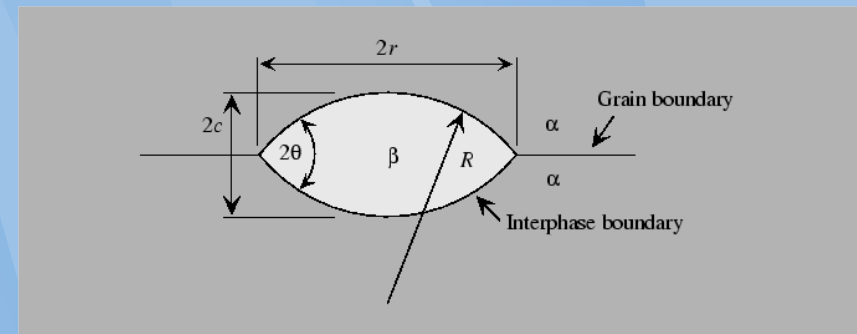
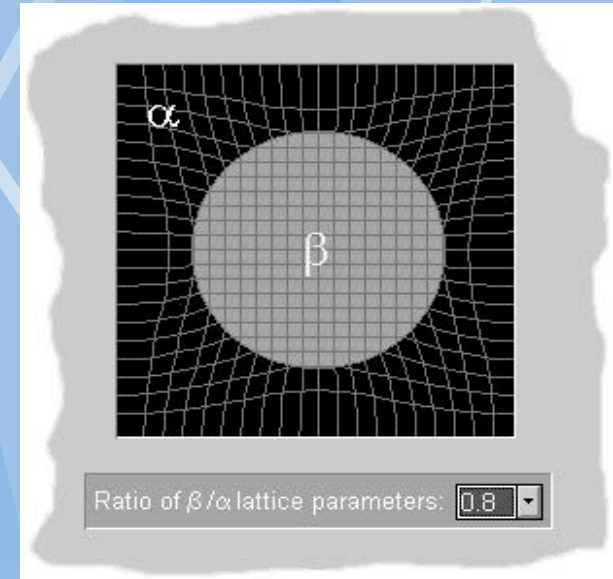
Homogenní a heterogenní nukleace v tuhém stavu

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

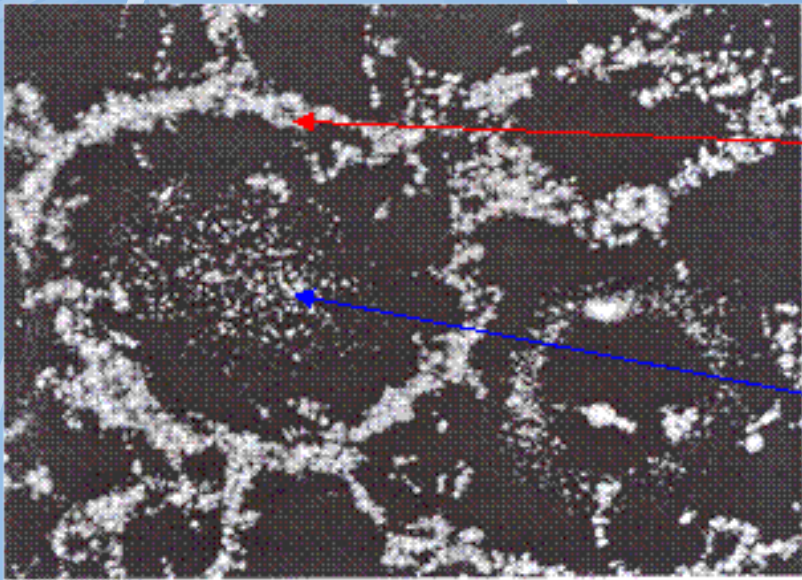
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{\alpha\beta}^3}{3(\Delta G_v + \Delta G_s)^2}$$



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



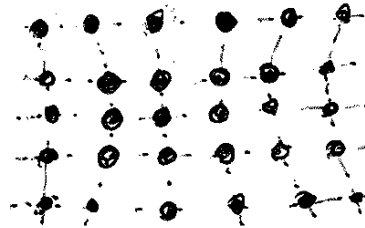
domain of heterogeneous nucleation

domain of homogeneous nucleation

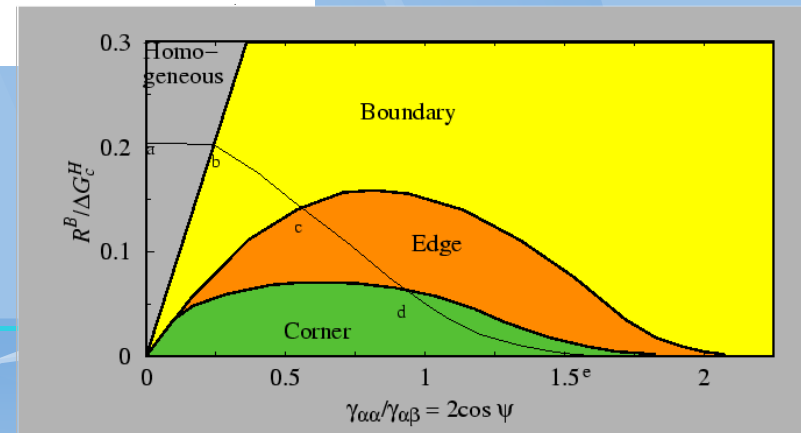
Arsenic precipitates in single crystal GaAs

Způsoby překonání nukleační bariéry

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



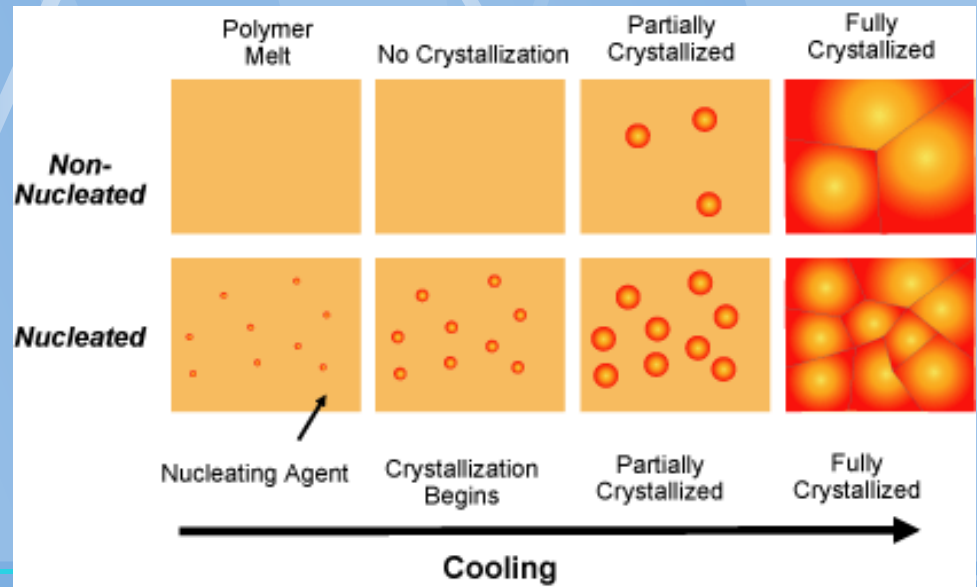
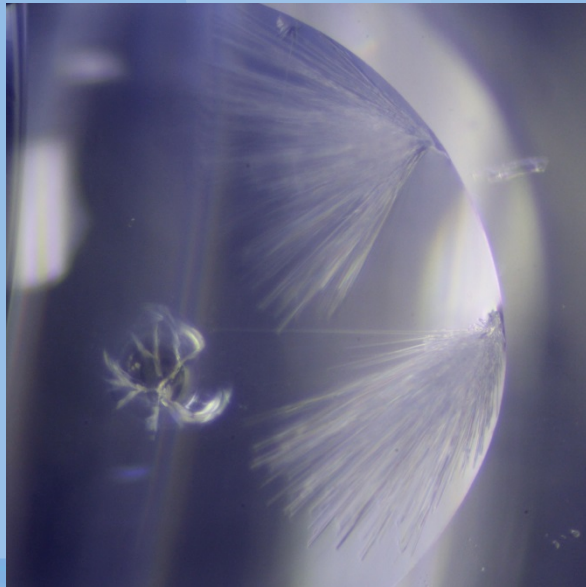
- nukleací na nečistotách - vměstky
- nukleací v místech porušení kryst. mřížky (dislokace, hranice zrn, ...)



Metody usnadňující dosažení rovnovážného stavu

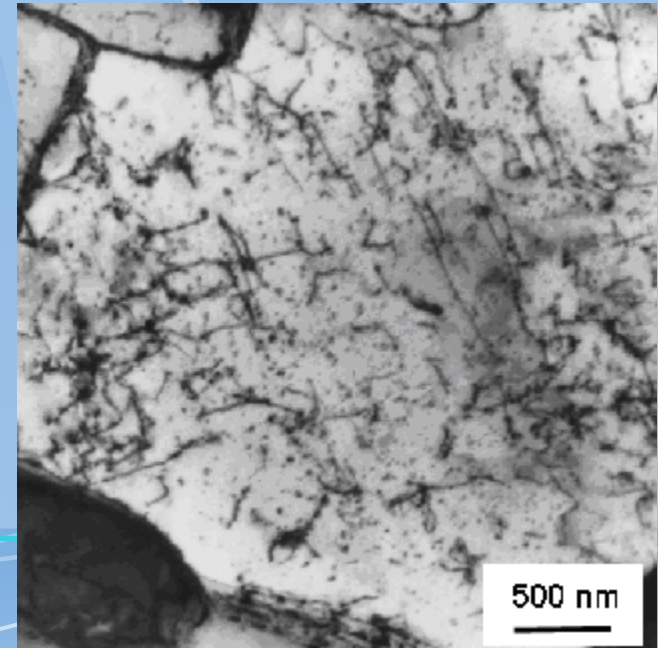
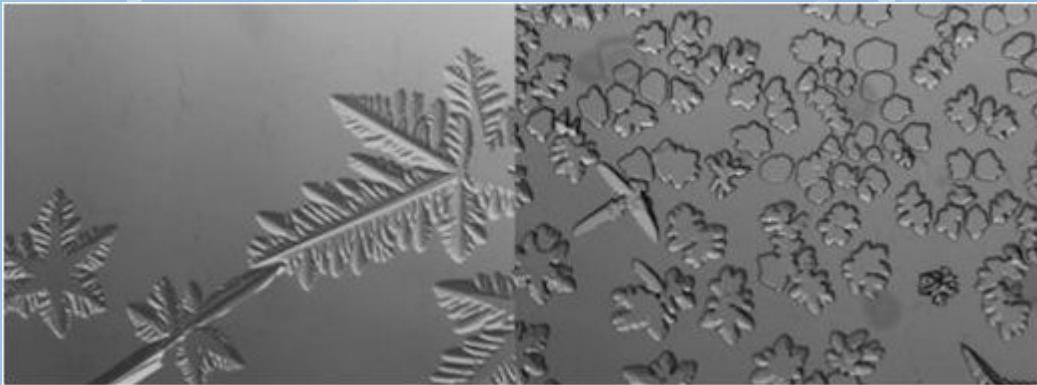
- krajně metastab. výchozí stav (vzniká větší spektrum nových fází, zůstanou však i nestabilní) ! vliv na hustotu nukl. center
- vnesení nukleačních center
- vnesení zárodků slab. fáze

Očkování



Faktory ovlivňující růst nové fáze

1. přesycečnost původní struktury (nsp. „stupeň nestability“)
2. Teplota – mění difúzní koeficienty \Rightarrow ovlivňuje rychlost transportu složek
3. Účhozí stav (v pevné fáze) – dislokační hustota a ztko materiálu.

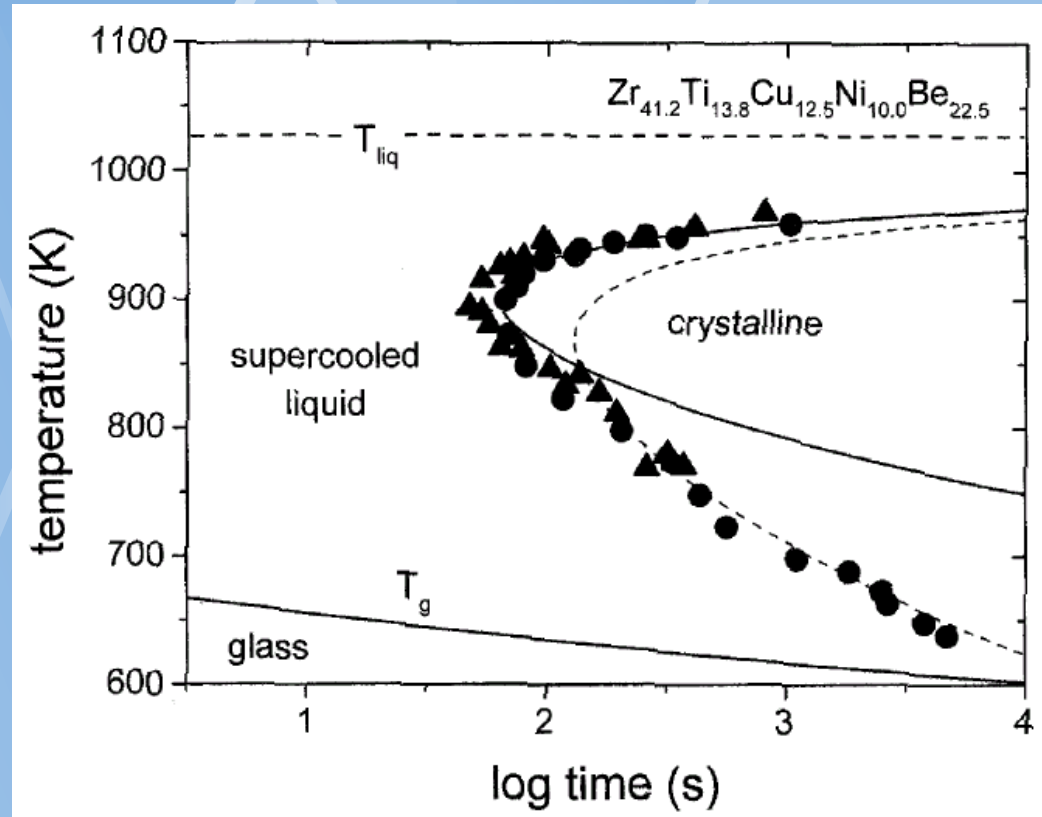


Diskuse

Magnetická levitace



Kovová skla



Metalurgická magie

The Legend of Damascus Steel

