

# The creation of a new phase

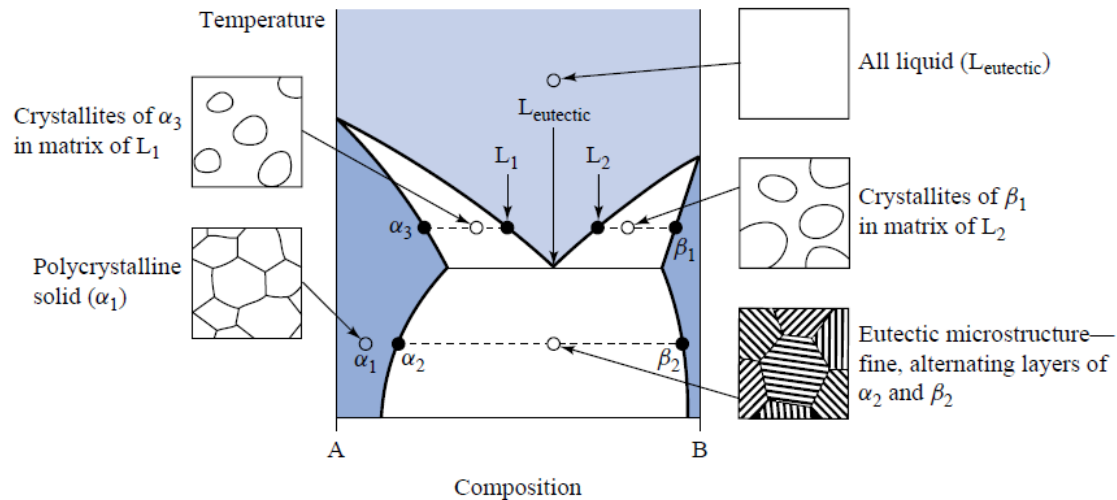
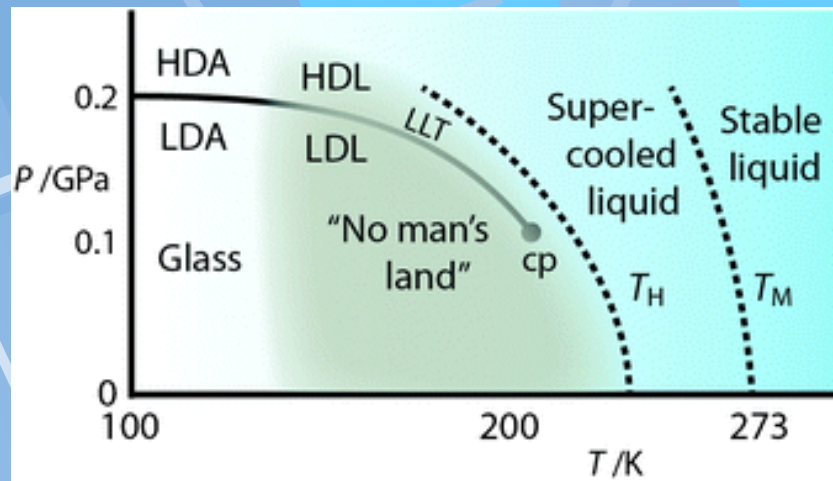


FIGURE 5-12

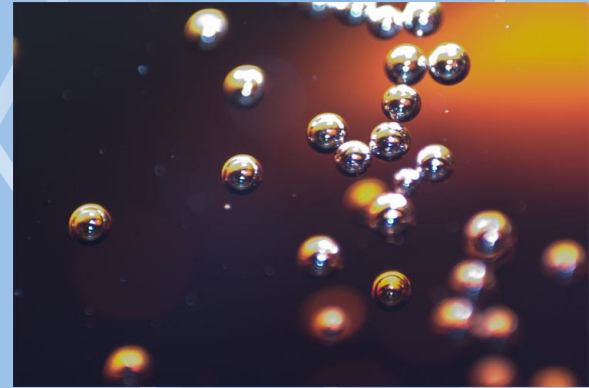


## **Contents:**

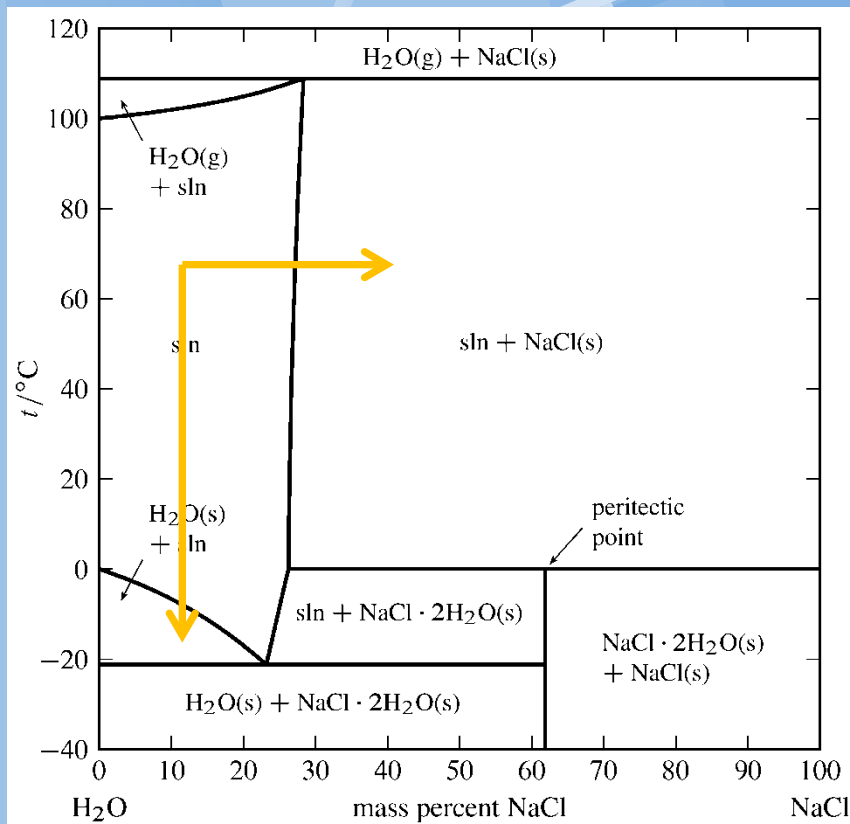
Thermodynamic condition  
for the formation of a  
new phase

Nucleation

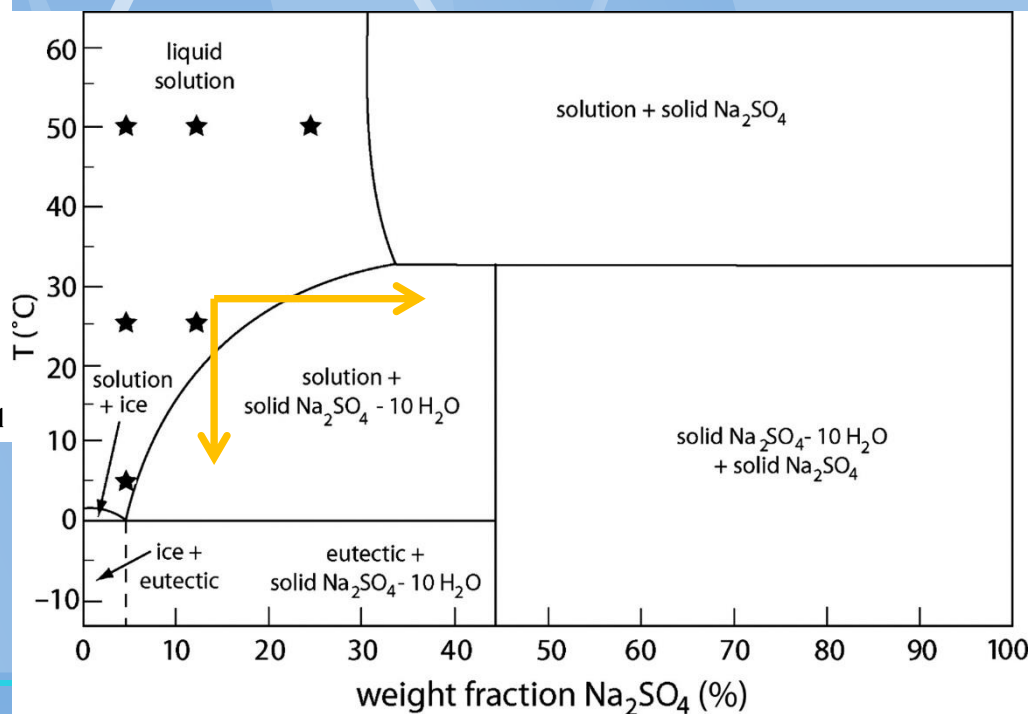
Diffusion and non-diffusion  
transformations

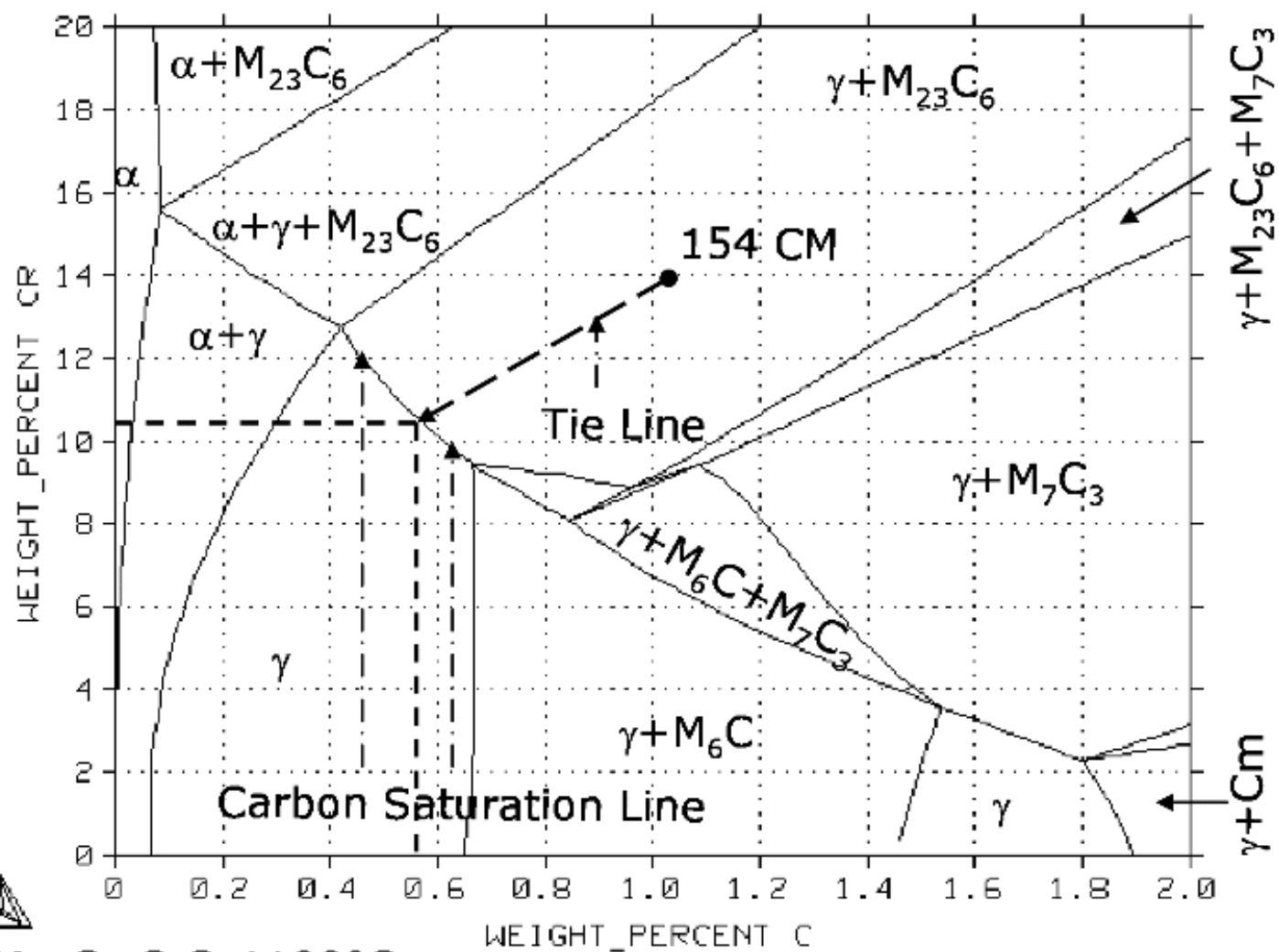


Vznik nové fáze je definován posuvem reprezentativního bodu celkového složení, tlaku a teploty soustavy ve fázovém diagramu. Soustava se tak dostává do nerovnovážného stavu.



Krystalizace solí v důsledku přesycení





Fe-4Mo-Cr-C @ 1100°C

# Metody vytvoření přesycení roztoku

[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-66322001000400007](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322001000400007)

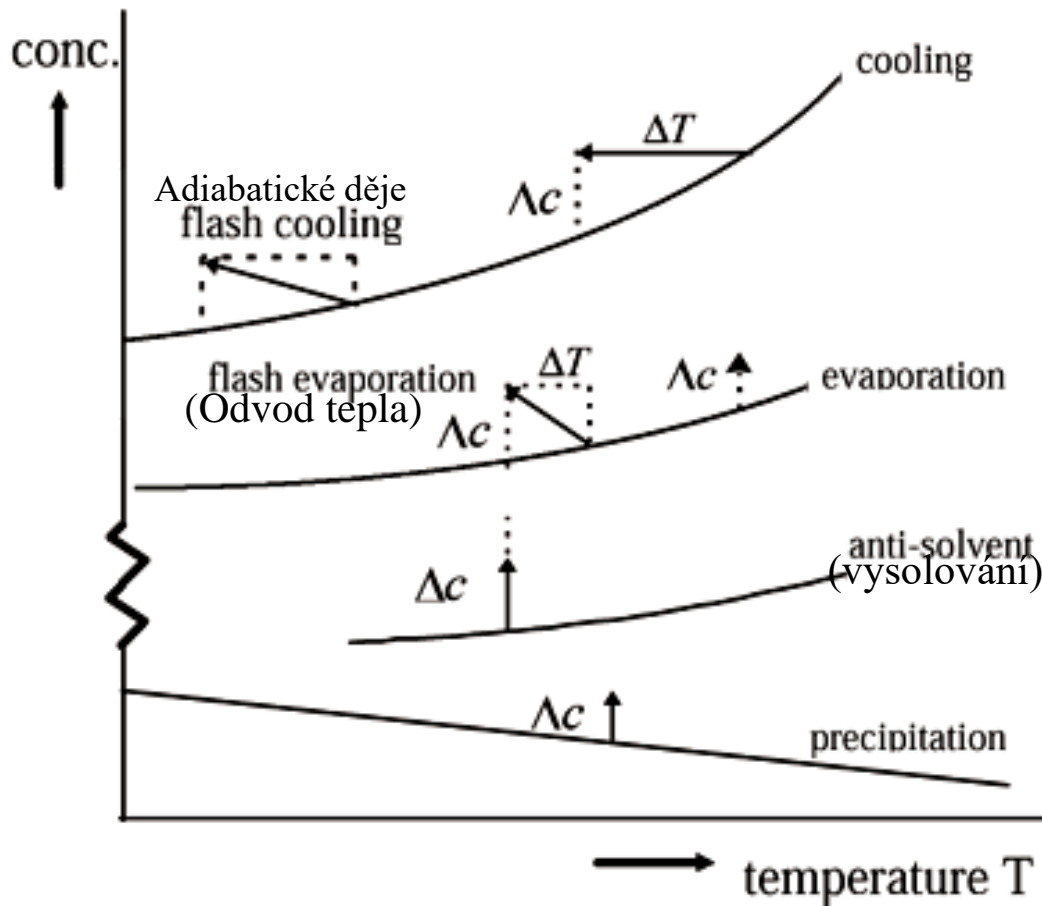
$$\Delta c = c - c^*$$

**$c^*$ ....fázová  
hranice  
(rozpustnost)**

**Stupeň  
přesycení  
 $S = c/c^*$**

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

**Rel. přesycení lze  
určovat i v %)**



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

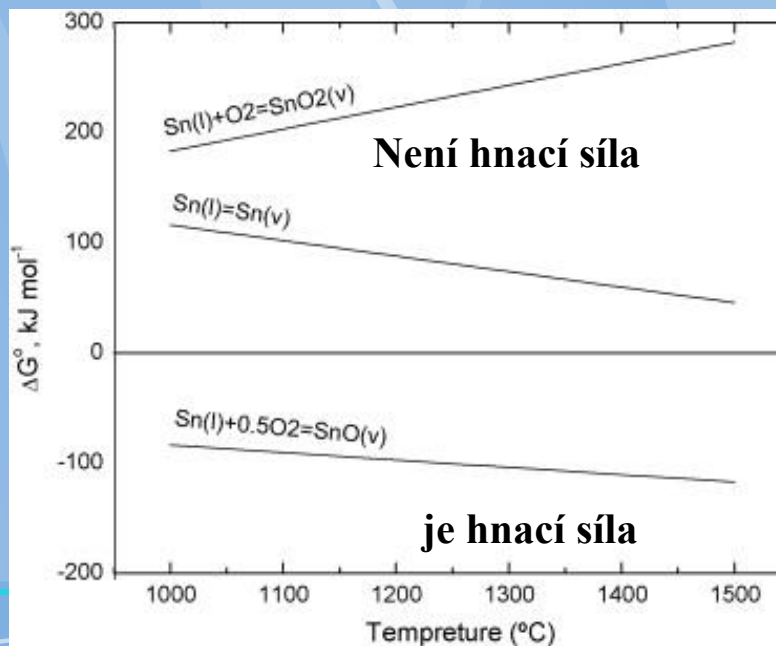
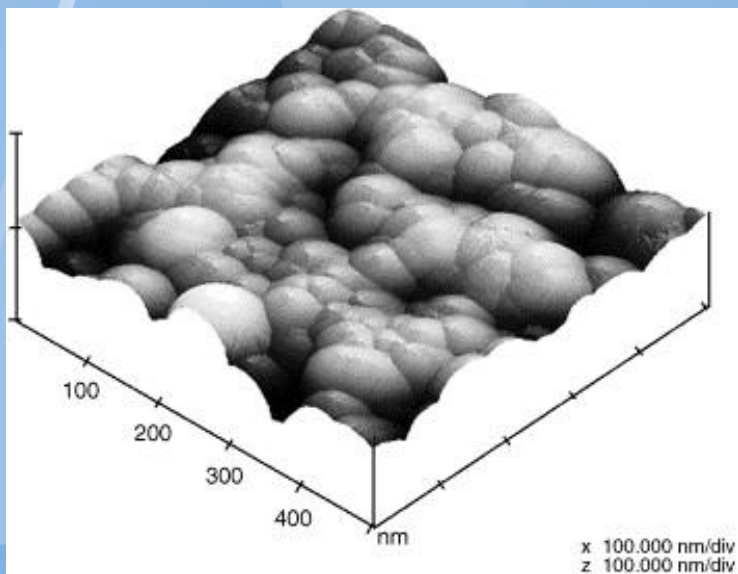
# Hnací síly vzniku nové fáze

Přesycení  
(fázová přeměna)

Kondenzace na  
chladném substrátu

Reakční energie (chemická  
reakce)

Změna reakční Gibbsovy  
energie





# Termodynamika vzniku nové fáze

Hlavní síla transformace:

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

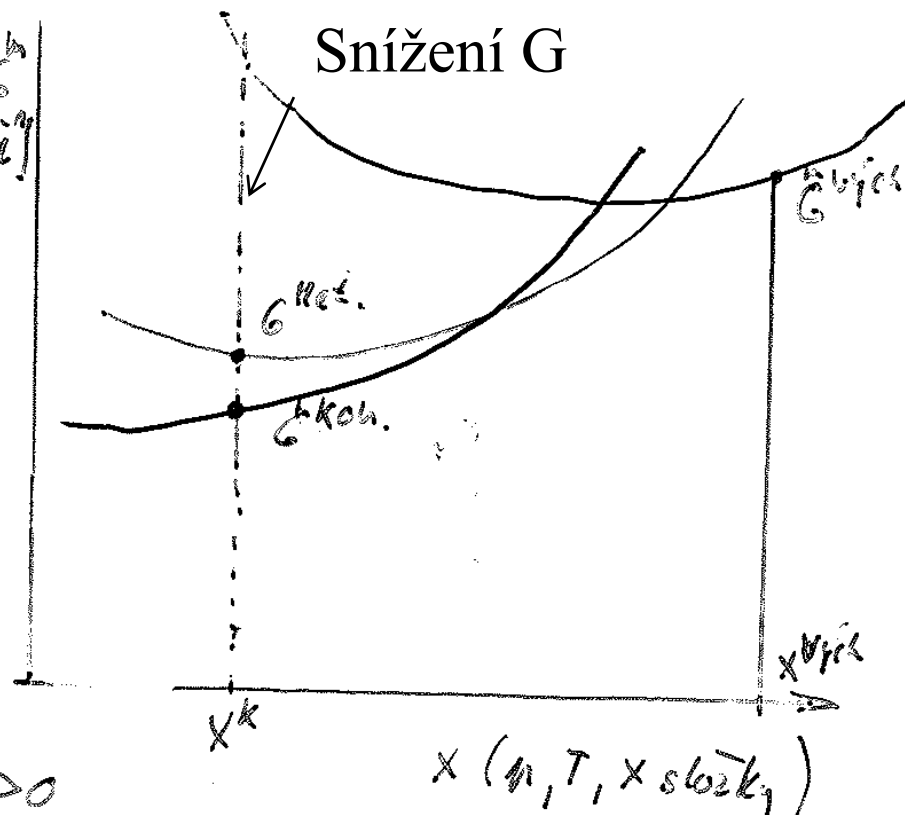
Termod.      povrch.

$\Delta G^{mTD}$  lze spočítat z rovnou.  
podmínek výchozí a konečné  
fázové struktury

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

pro povrchový člen:

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



# 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:

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

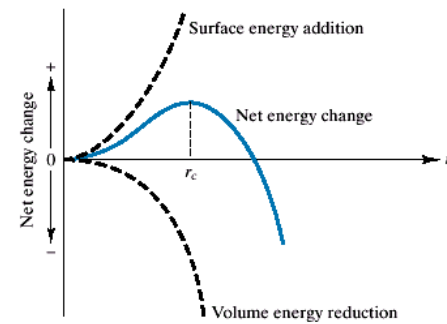
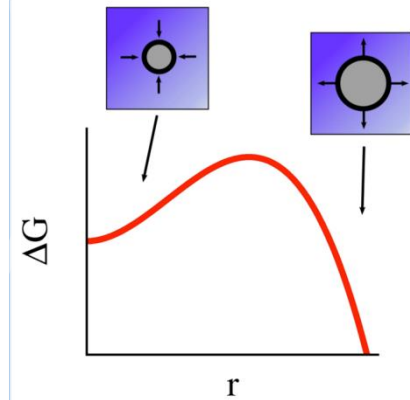
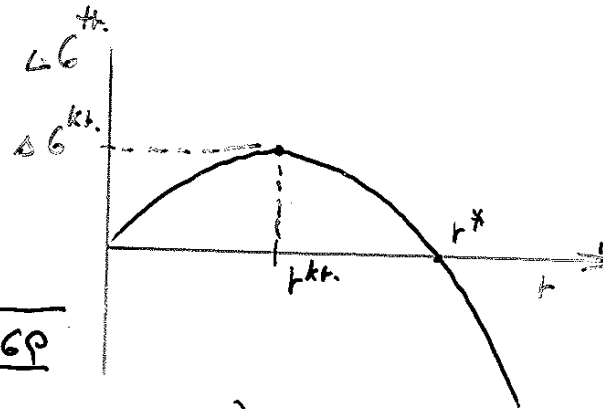
pro extrém:

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

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

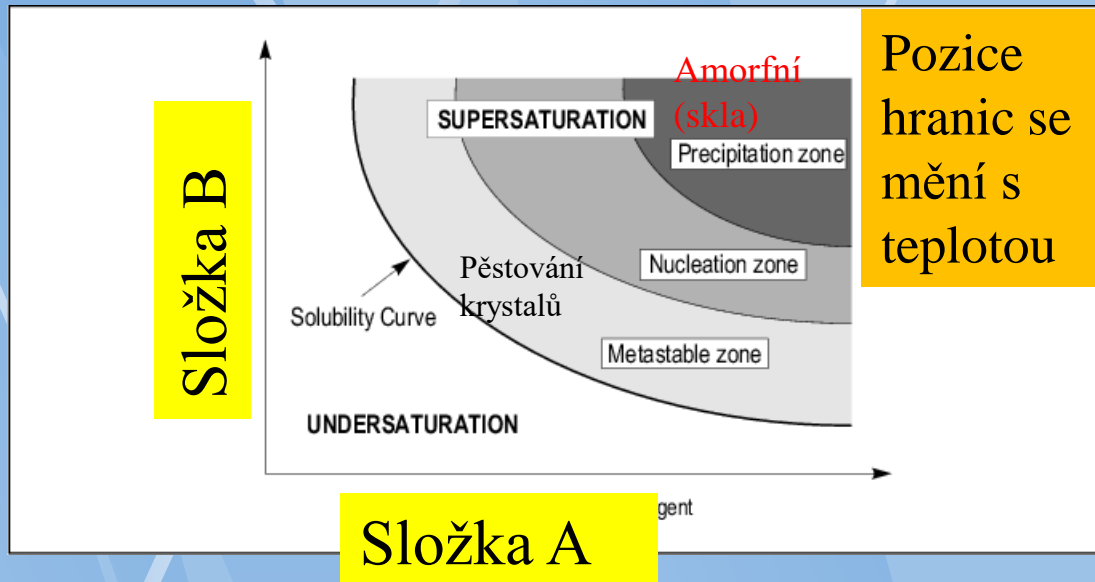
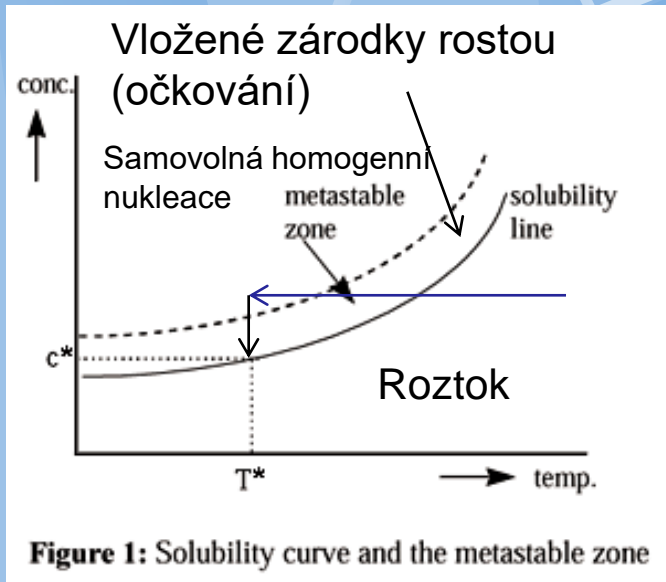
Podmínky pro vznik a růst nové fáze:

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

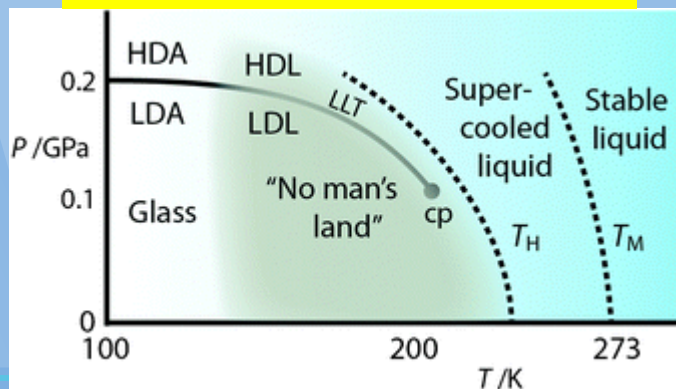




# Nukleační zóna



## Extrémní nukl. batiéra



# Nukleace nové fáze

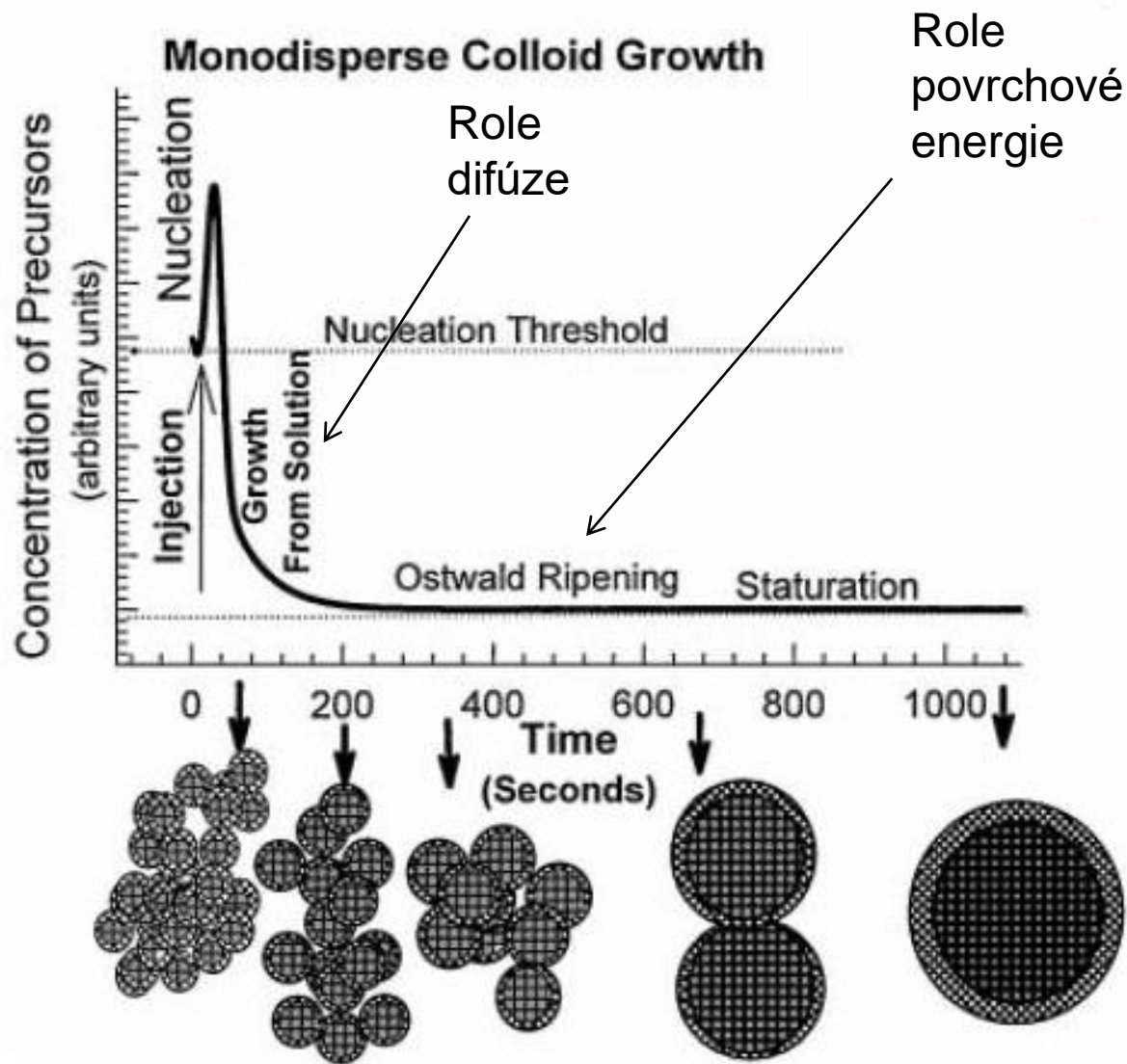
Podmínky pro vznik a růst nové fáze:

- $\Delta G^{mTR} < 0$
- jeli  $\Delta A > 0$  pak zárodek nové fáze musí být izolovanou soustavou
- pokud je  $\Delta G^{knt}$  příliš vysoká může vzniknout metastabilní nová fáze s menší  $\Delta G^{knt}$

Metastabilní stavy:  
přechlazení a přehřátí

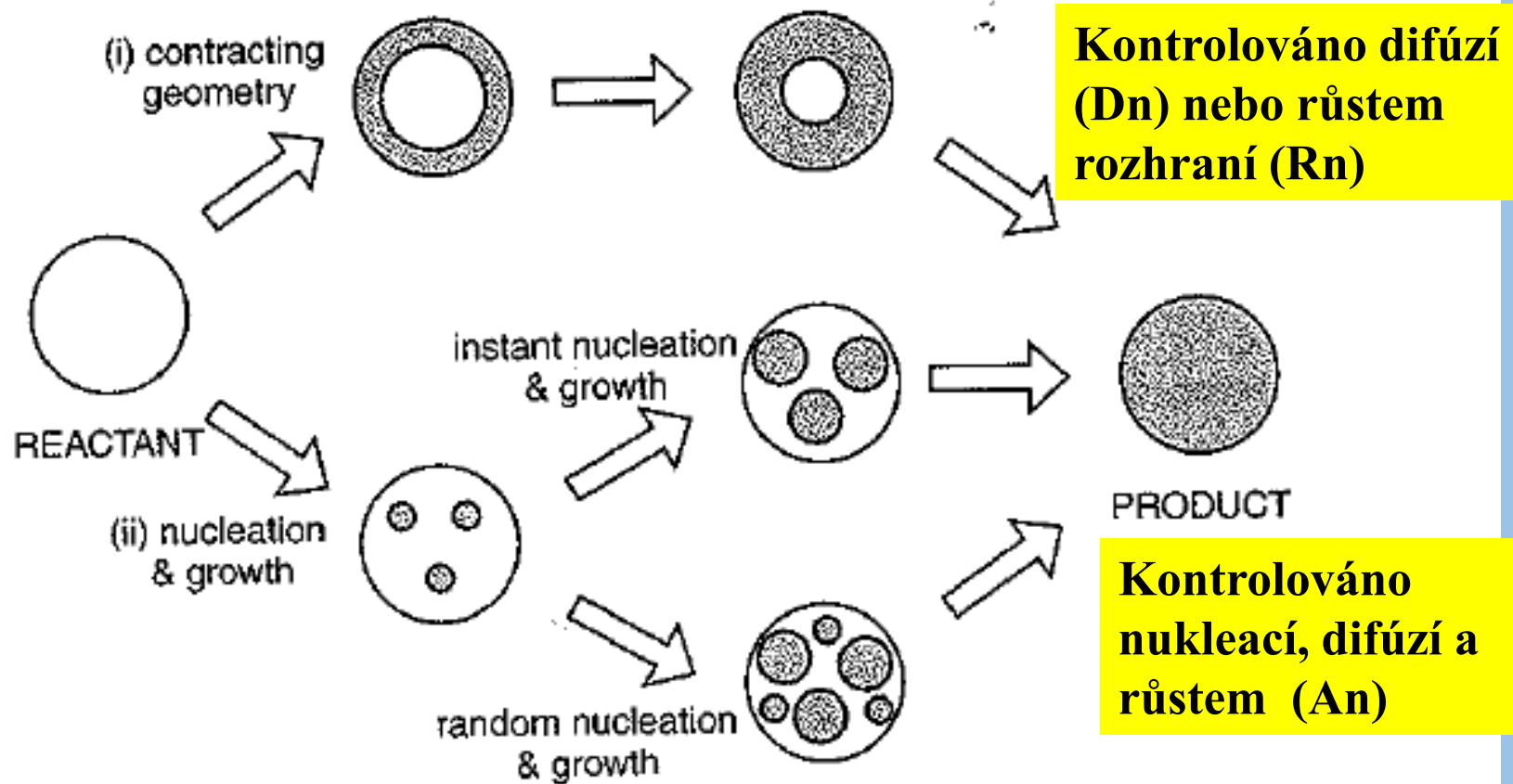


# Kinetika vzniku tuhé fáze (krystalů) z přesyceného roztoku



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

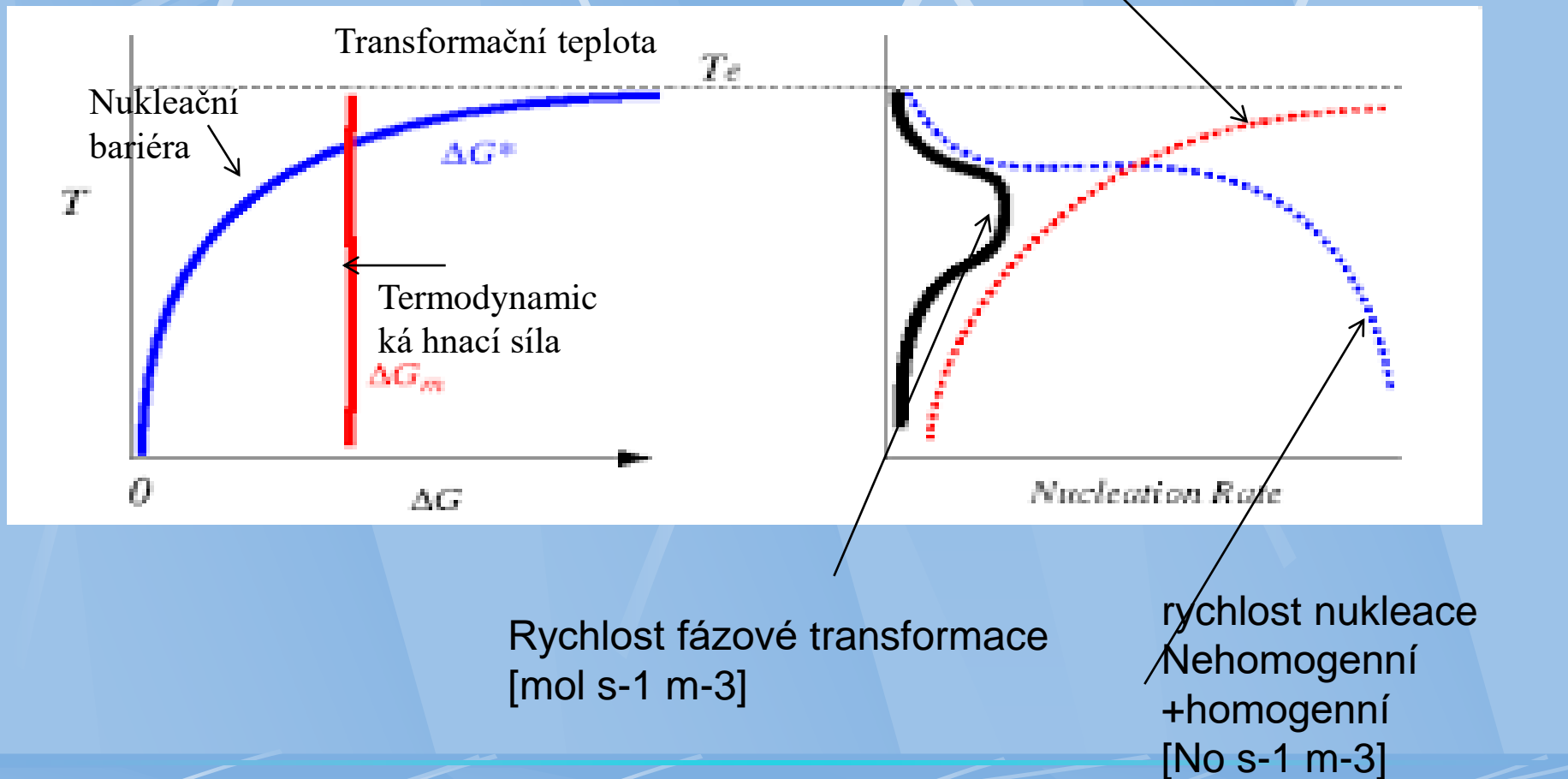
# Nukleace a růst



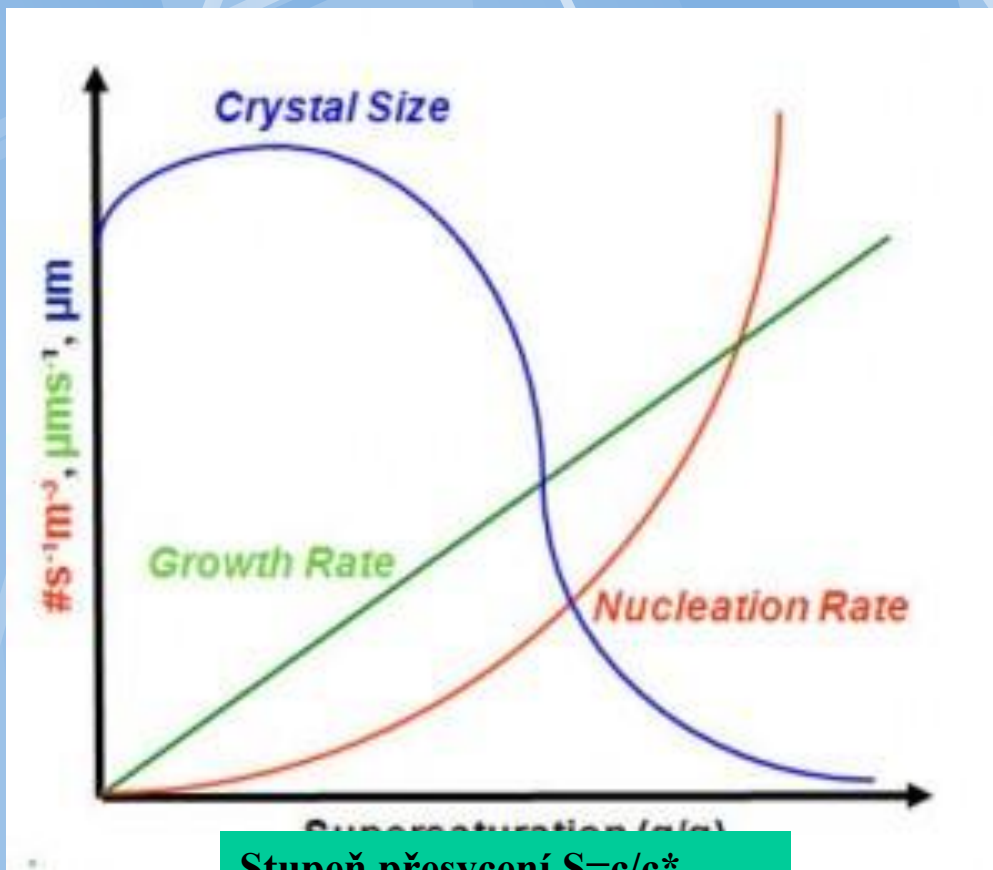
**Figure 1** Schematic representation of the contracting geometry and nucleation–growth models

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

# Rychlost transformace = rychlost difúze + rychlost nukleace



# 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

$\Delta C$  = supersaturation

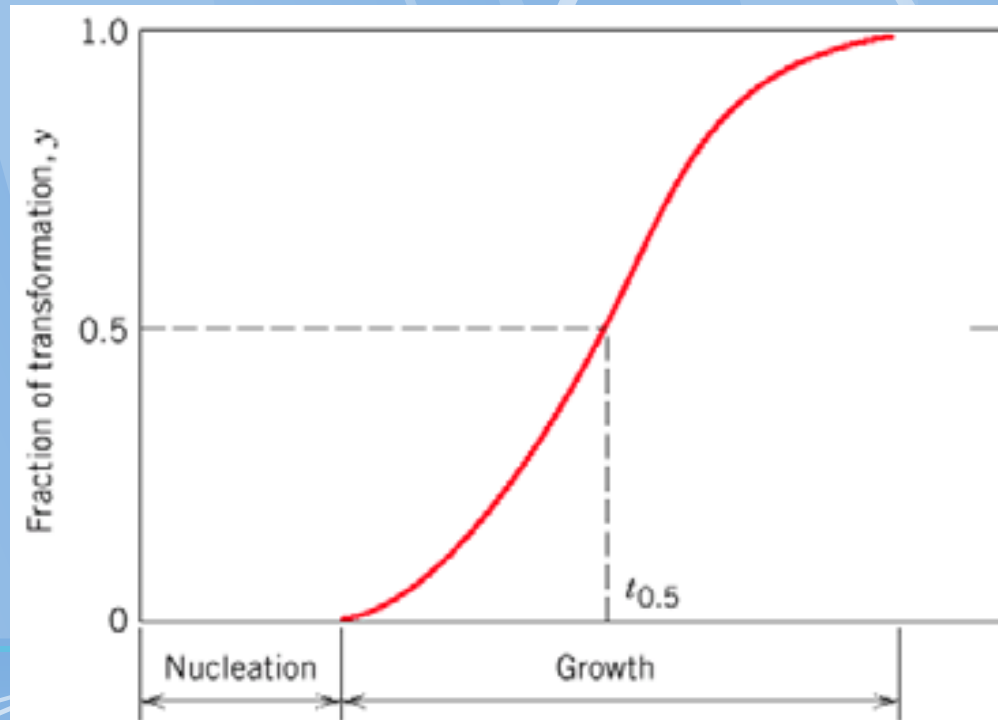
(Teplota má vliv na G a B, tím i na velikost krystalů)



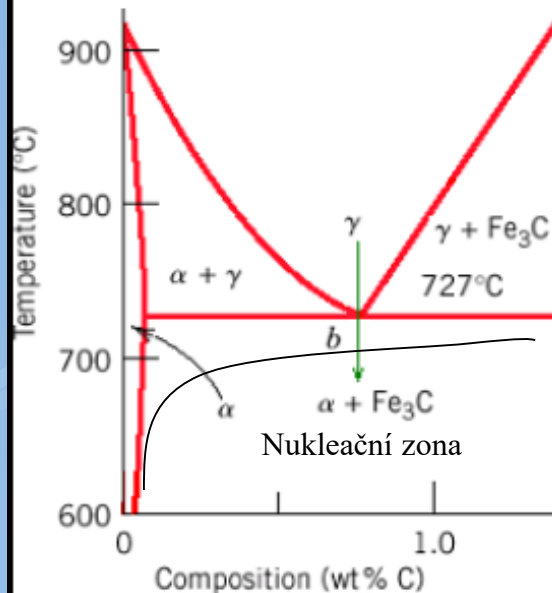
# Kinetika FT

**Nucleation** of of the new phase - formation of stable small particles (nuclei) of the new phase. Nuclei are often formed at grain boundaries and other defects.

**Growth** of new phase at the expense of the original phase.



## Let us consider eutectoid reaction as an example



eutectoid reaction:

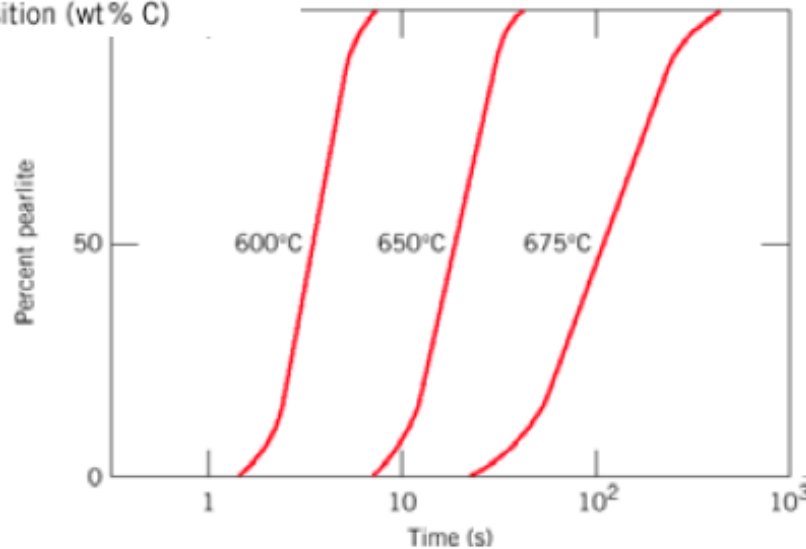
$\gamma(0.76 \text{ wt\% C})$



$\alpha (0.022 \text{ wt\% C})$

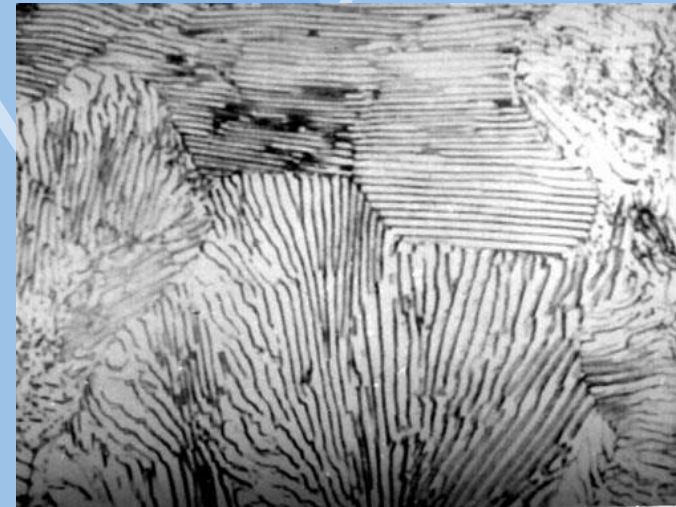
+

$\text{Fe}_3\text{C}$



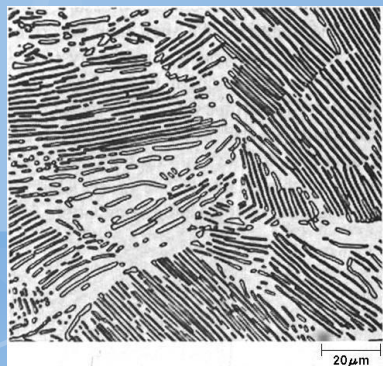
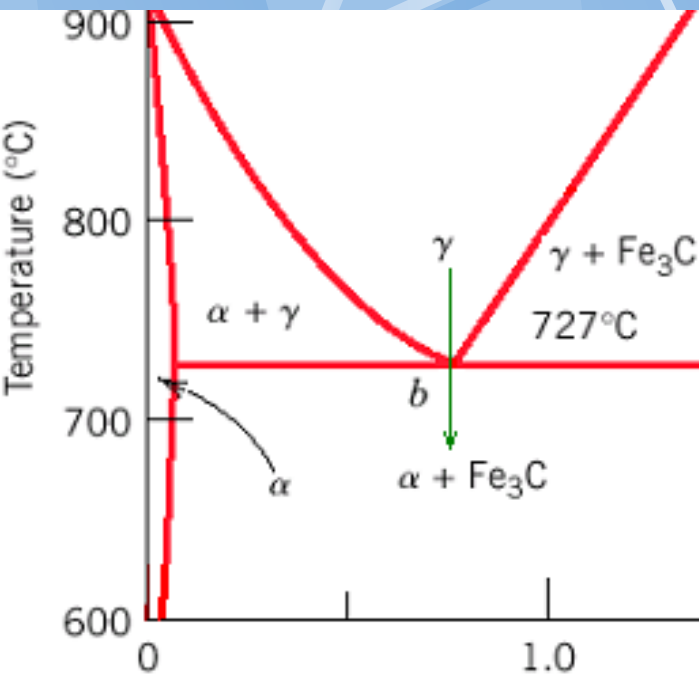
The S-shaped curves are shifted to longer times at higher T showing that the transformation is dominated by nucleation (nucleation rate increases with supercooling) and not by diffusion (which occurs faster at higher T).

Perlit: lamely cementitu a feritu

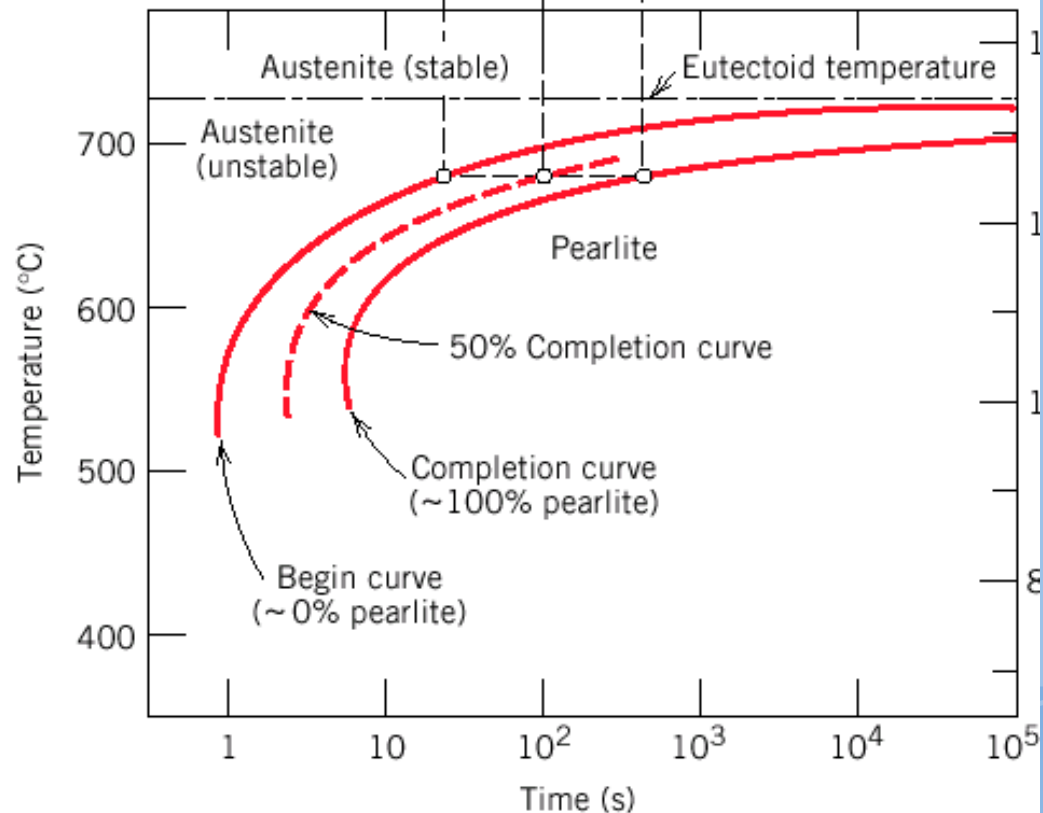
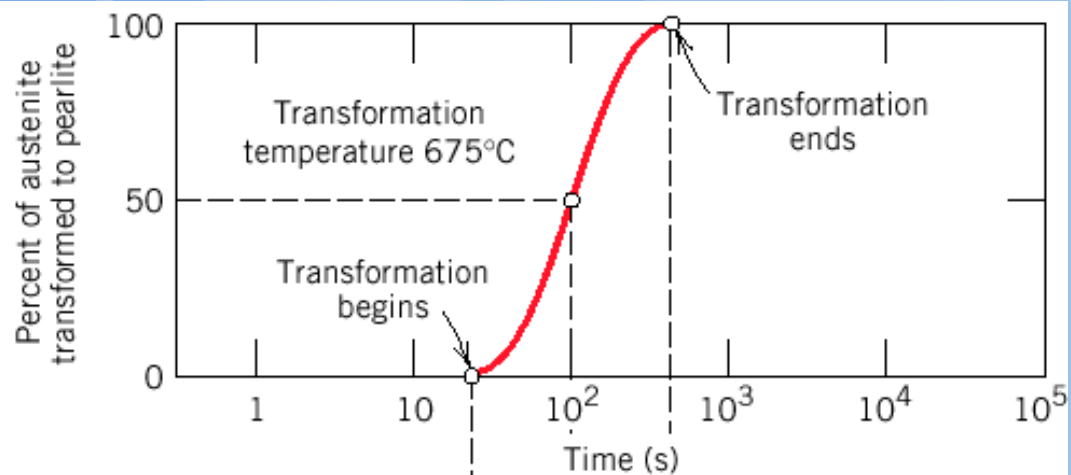


Perlit (eutektoidní ocel)

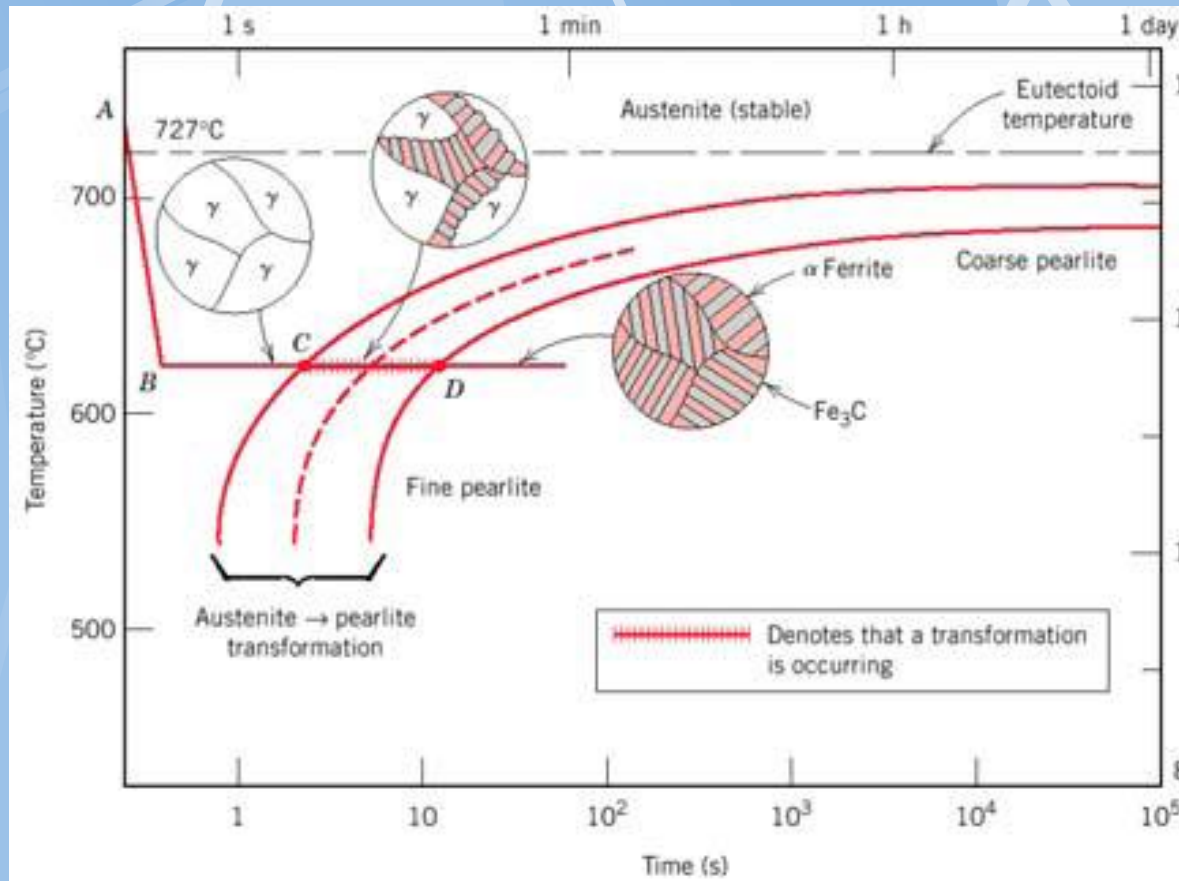
# TTT křivky Fe-C



Perlit Fe-0,8wt%C



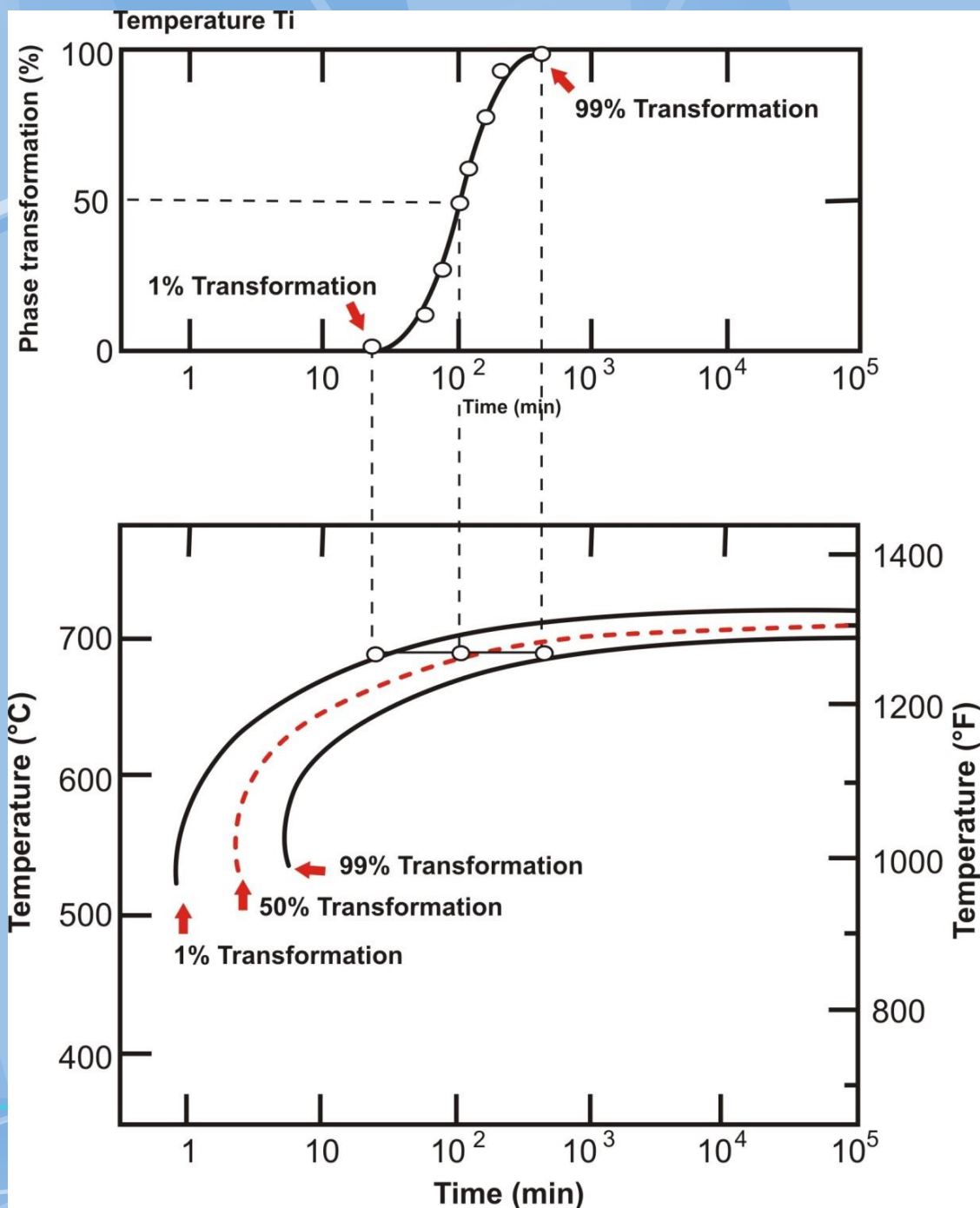
# Mikrostruktura a TTT křivky



The thickness of the ferrite and cementite layers in pearlite is ~ 8:1. The absolute layer thickness depends on the temperature of the transformation. The higher the temperature, the thicker the layers.

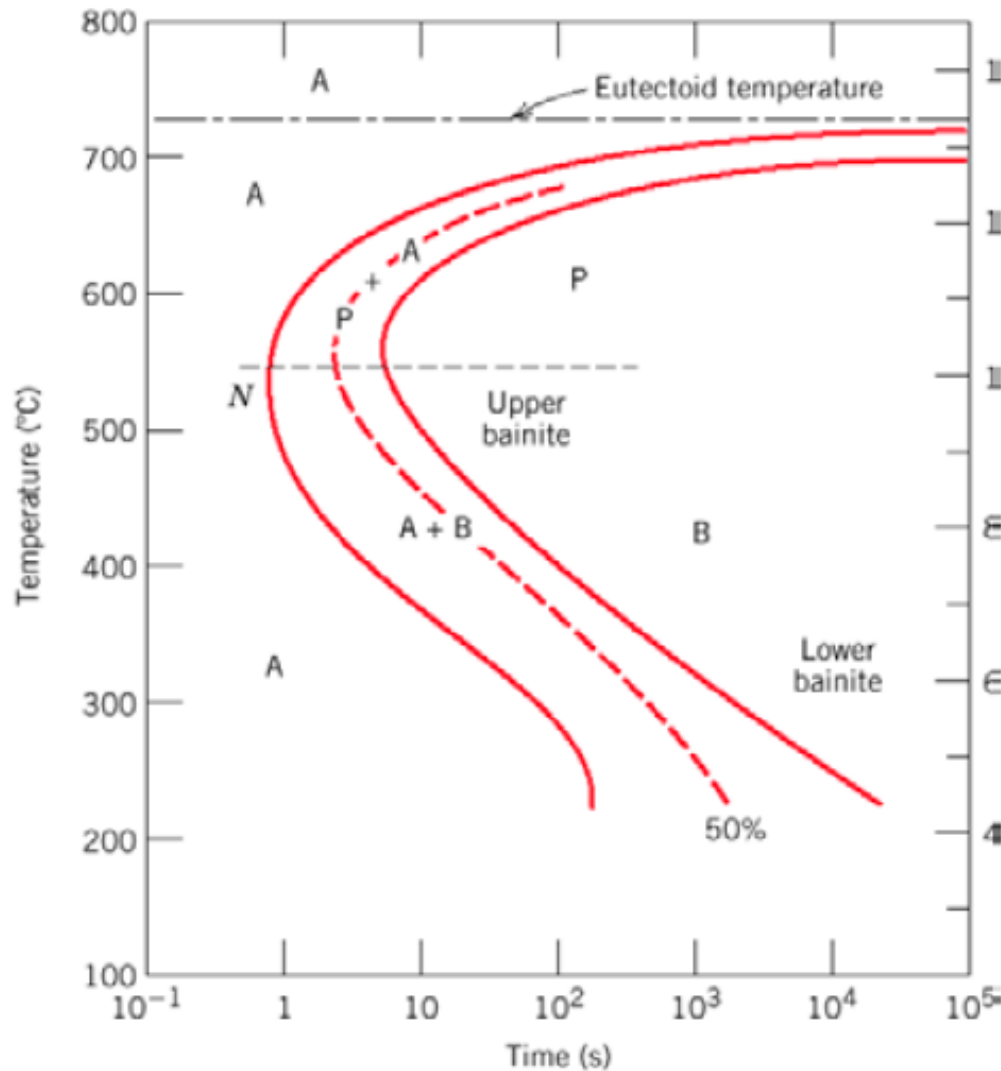
# TTT křivky

Rozsah  
fázové  
transformace



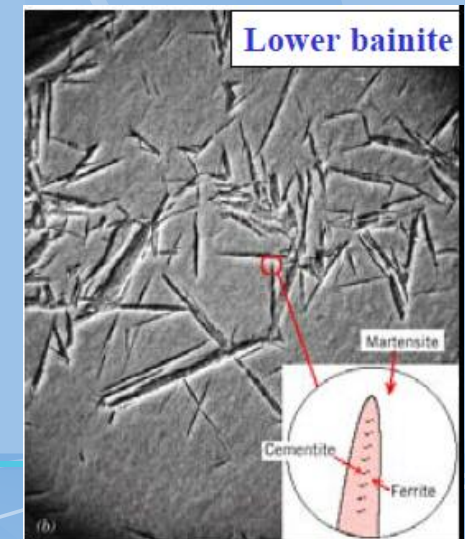
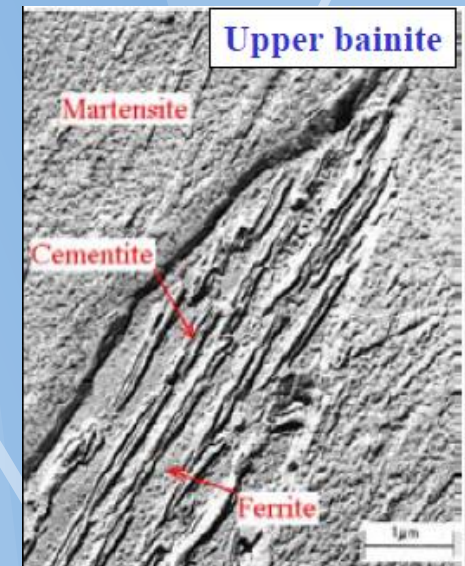


## Formation of Bainite Microstructure (I)



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

Bainit: cementite and dislocation-rich ferrite



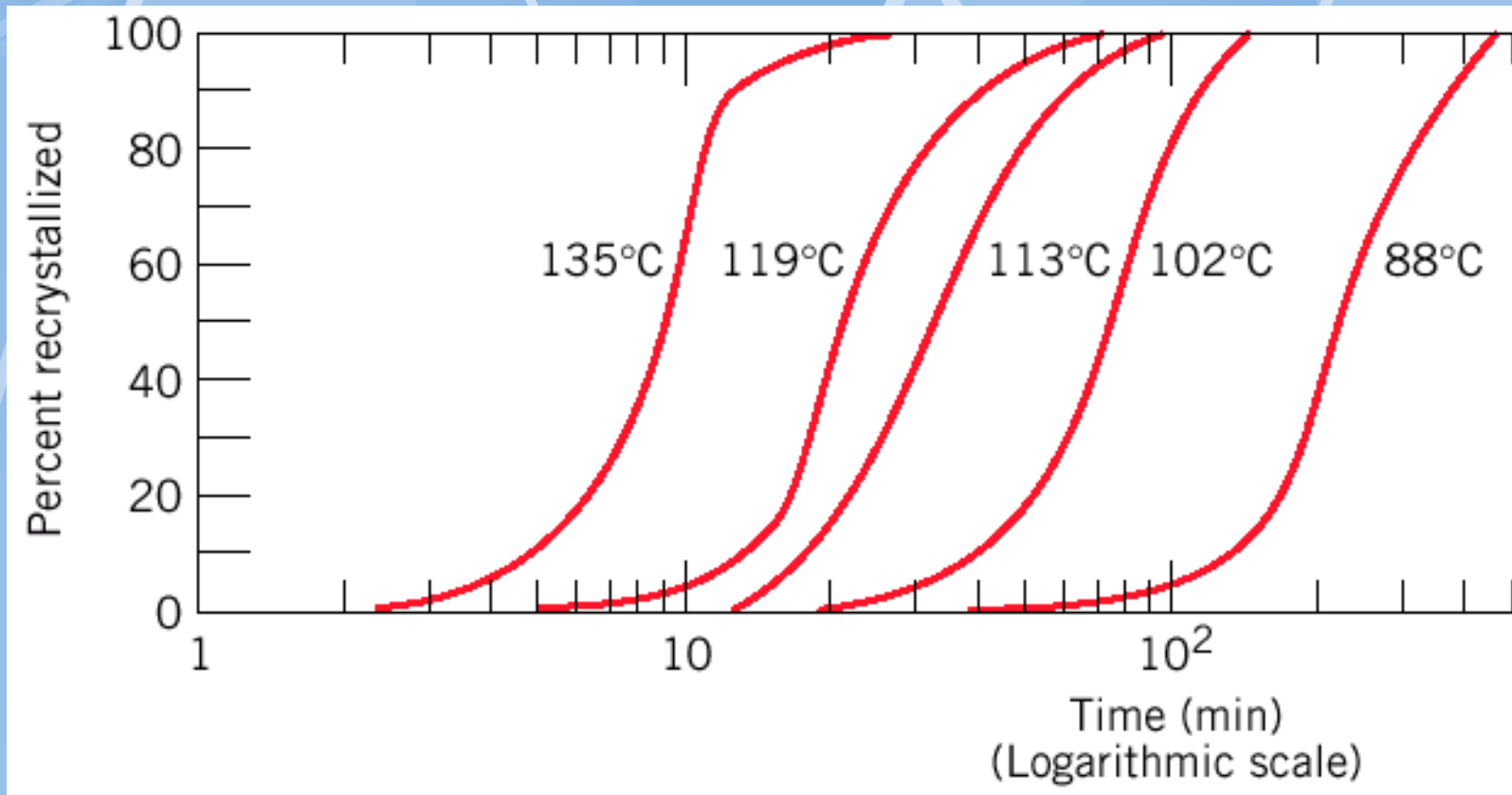


# Rekrytalizace mědi

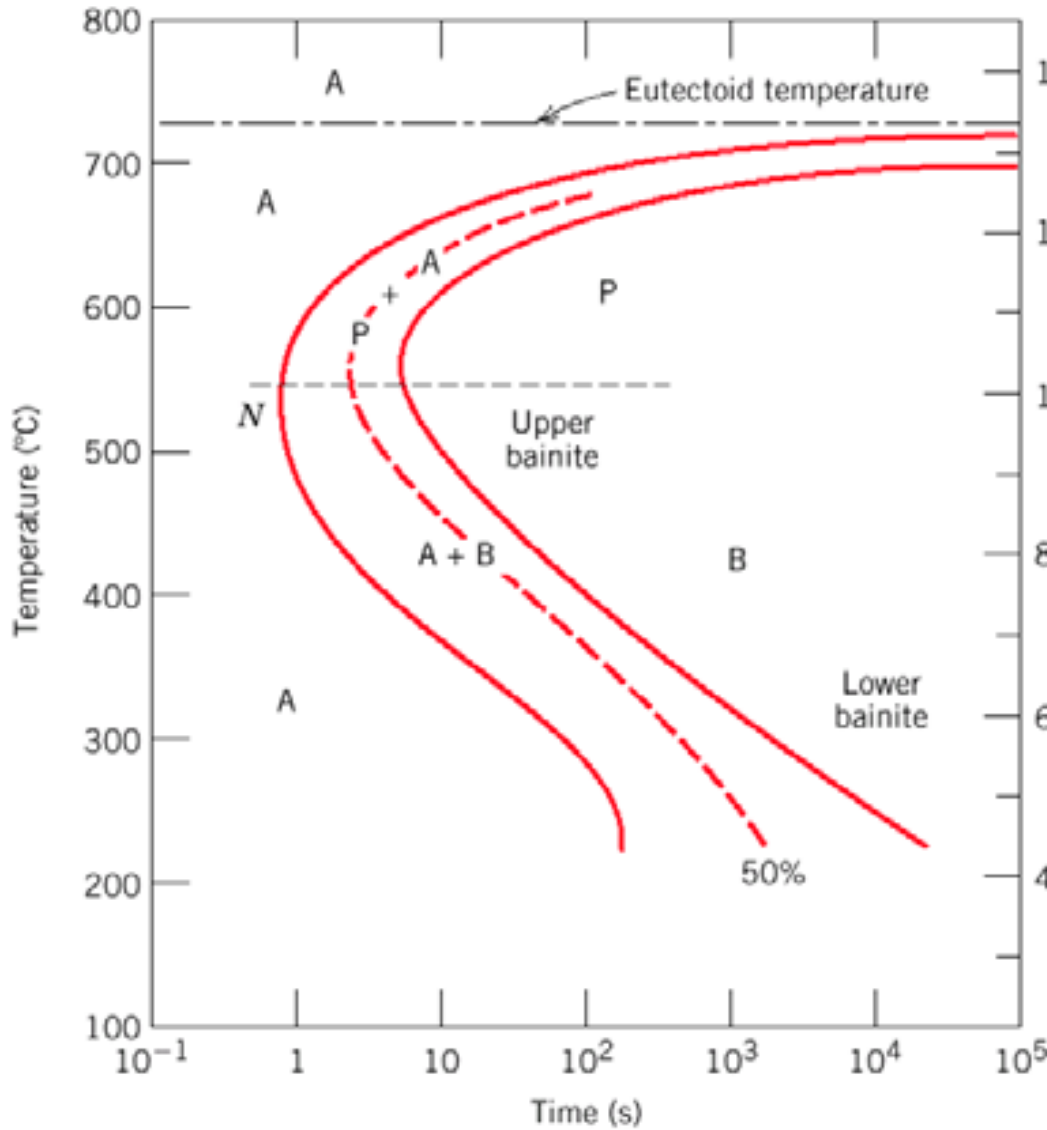
Rychlost:  $r = 1 / t^{0.5}$

Platí Arrheniova závislost:  $r = A \exp(-Q_A/kT) = A \exp(-Q_m/RT)$

## Rychlost fázové transformace

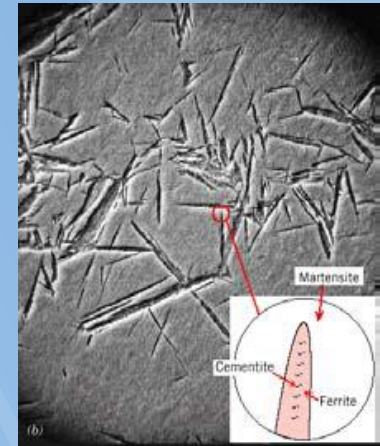
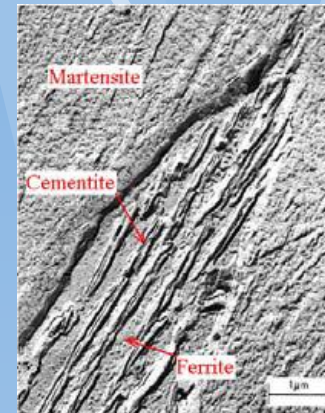


# Bainit



If transformation temperature is low enough ( $\leq 540^\circ \text{C}$ )

bainite rather than fine pearlite forms.



# Shrnutí difúzně řízených přeměn

The family of S-shaped curves at different T are used to construct the TTT diagrams.

The TTT diagrams are for the **isothermal** (constant T) transformations (material is cooled quickly to a given temperature before the transformation occurs, and then keep it at that temperature).

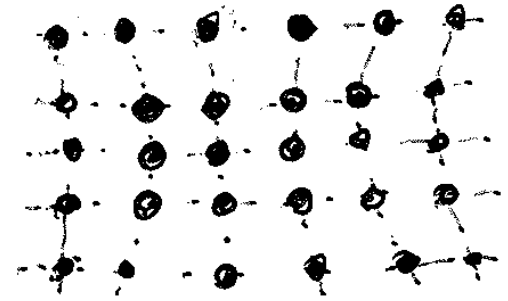
At low temperatures, the transformation occurs sooner (it is controlled by the rate of nucleation) and grain growth (that is controlled by diffusion) is reduced.

Slow diffusion at low temperatures leads to fine-grained microstructure with thin-layered structure of pearlite (**fine pearlite**).

At higher temperatures, high diffusion rates allow for larger grain growth and formation of thick layered structure of pearlite (**coarse pearlite**). At compositions other than eutectoid, a proeutectoid phase (ferrite or cementite) coexist with pearlite. Additional curves for proeutectoid transformation must be included on TTT diagrams.

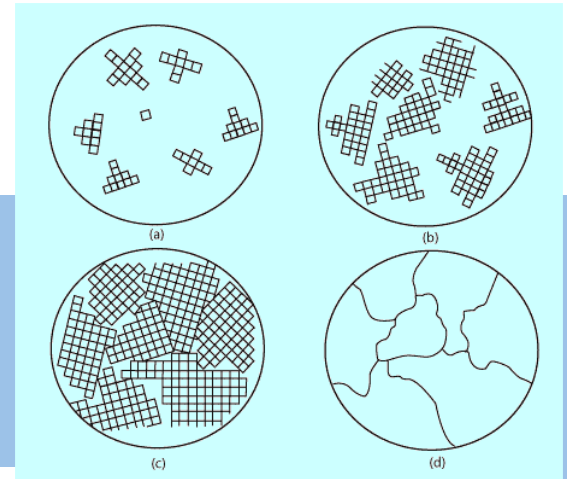
# Možnosti snížení nukleační bariéry

- je-li  $\Delta G^{\text{krit}}$  relativně plynný  $\rightarrow$  malé (kapalný stav) náhodnými fluktuacemi (viz. přirozené Boltzmann. rozdělení kin. en. částic)
- přechodem přes metastabilní stav (tuhá fáze)
  - zátokem met. fáze s nekoherentním rozhraním
  - zátokem s koherentním rozhraním (snížení  $\Delta A$ )  
(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 stab. fáze



## Faktory ovlivňující růst nové fáze

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

# Kinetika fázových transformací

Difúzí řízené bez změny chemického složení a počtu fází  
(e.g. melting, solidification of pure metal, allotropic transformations, recrystallization, etc.)

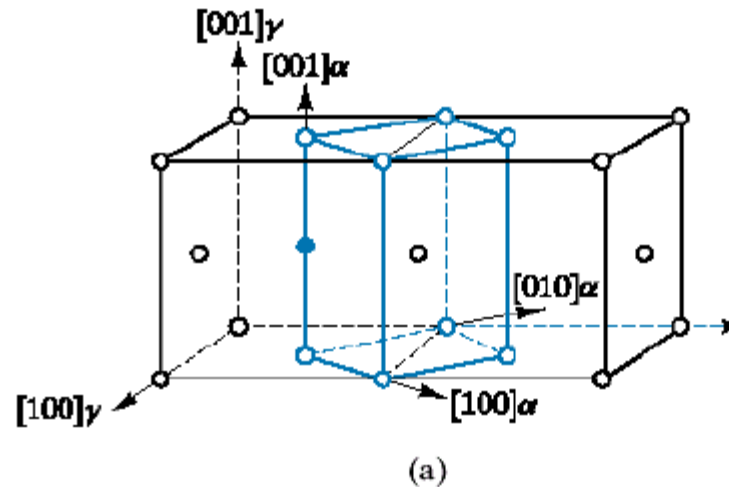
Difúzí řízené se změnou chemického složení a počtu fází  
(e.g. Eutectoid transformations)

**Bezdifúzní transformace** - produces a metastable phase by cooperative small displacements of all atoms in structure (e.g. martensitic transformation discussed in later in this chapter)

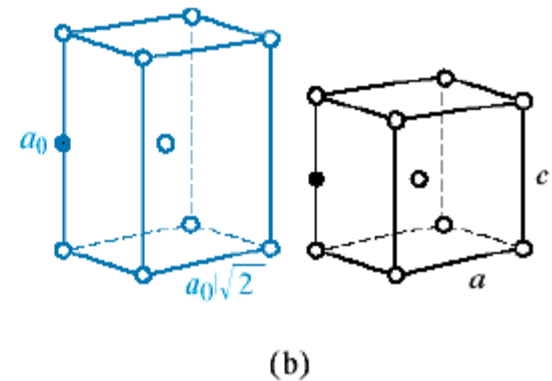


# Martenzitická transformace (při kalení)

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



- Each atom displaces a small (sub-atomic) distance to transform FCC  $\gamma$ -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).

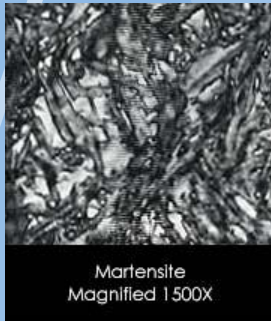


The martensitic transformation involves the sudden reorientation of C and Fe atoms from the FCC solid solution of  $\gamma$ -Fe (austenite) to a body-centered tetragonal (BCT) solid solution (martensite).

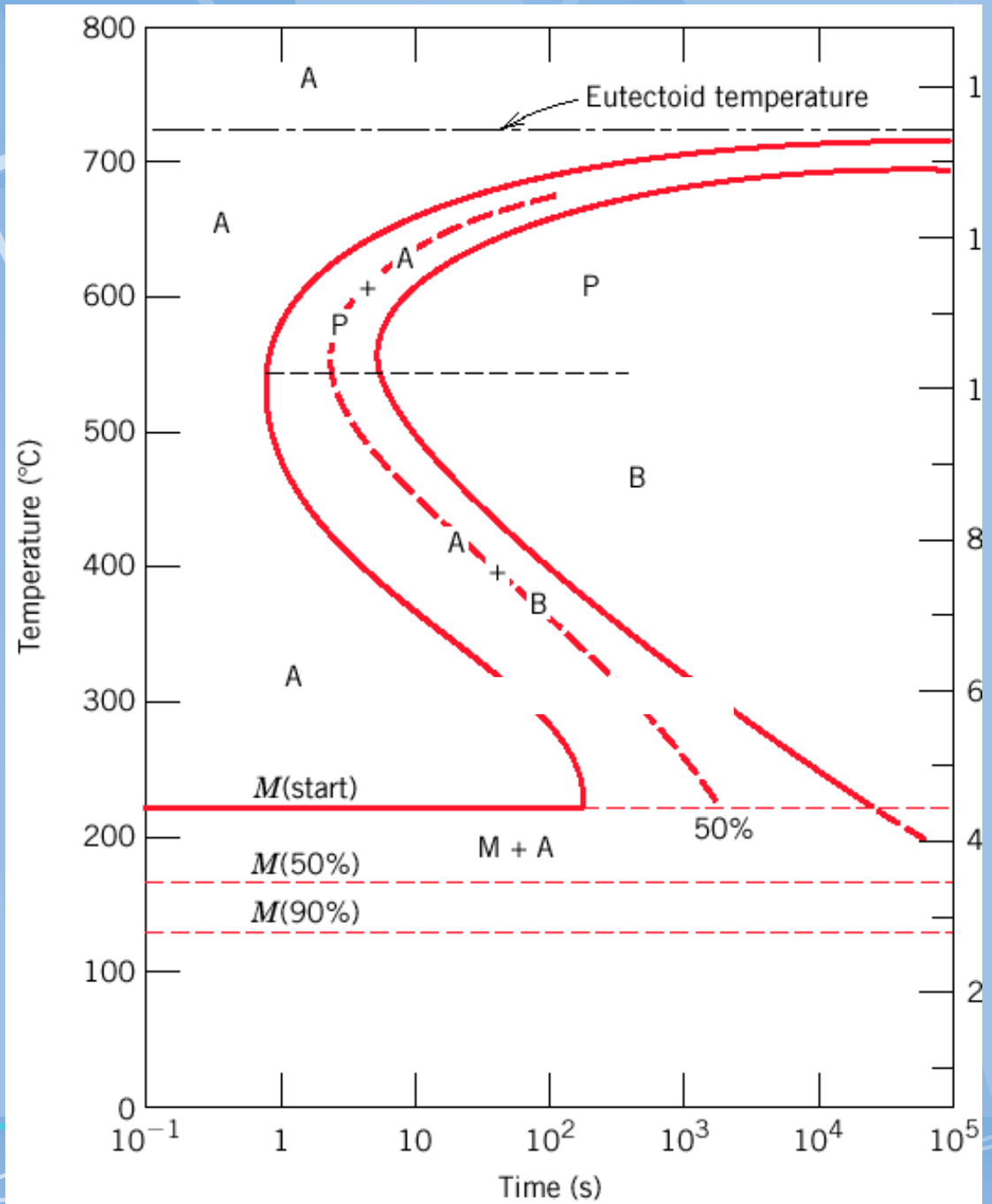
# Martensit

- Martensite forms when austenite is rapidly **quenched** to room T.
- The austenite-martensite **does not involve diffusion** → no thermal activation is needed, this is called an **athermal transformation**.
- Each atom displaces a small (sub-atomic) distance to transform FCC  $\gamma$ -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).
- Martensite is **metastable** - can persist indefinitely at room temperature, but will transform to equilibrium phases on annealing at an elevated temperature. Martensite can coexist with other phases and/or microstructures in Fe-C system. It does not appear in phase Fe-C phase diagram

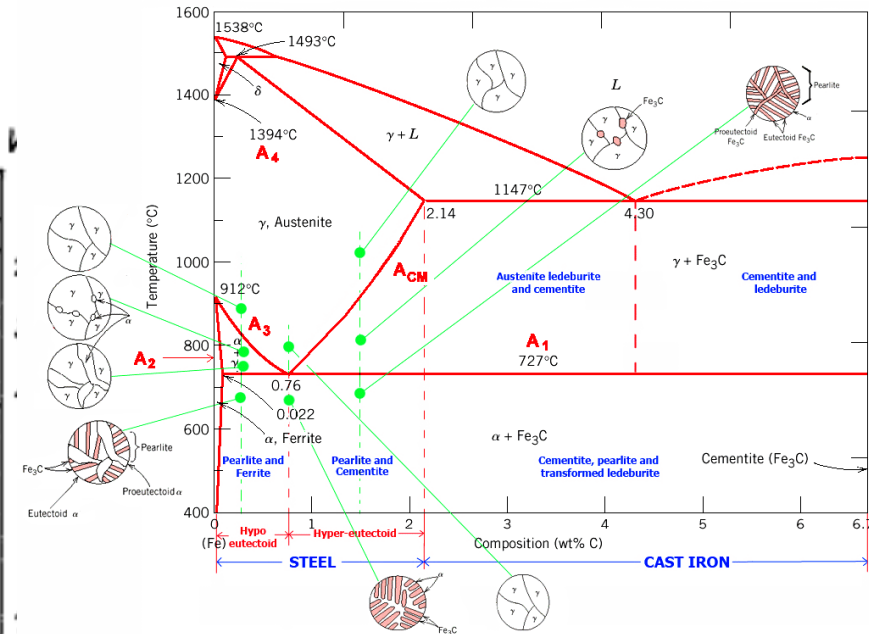
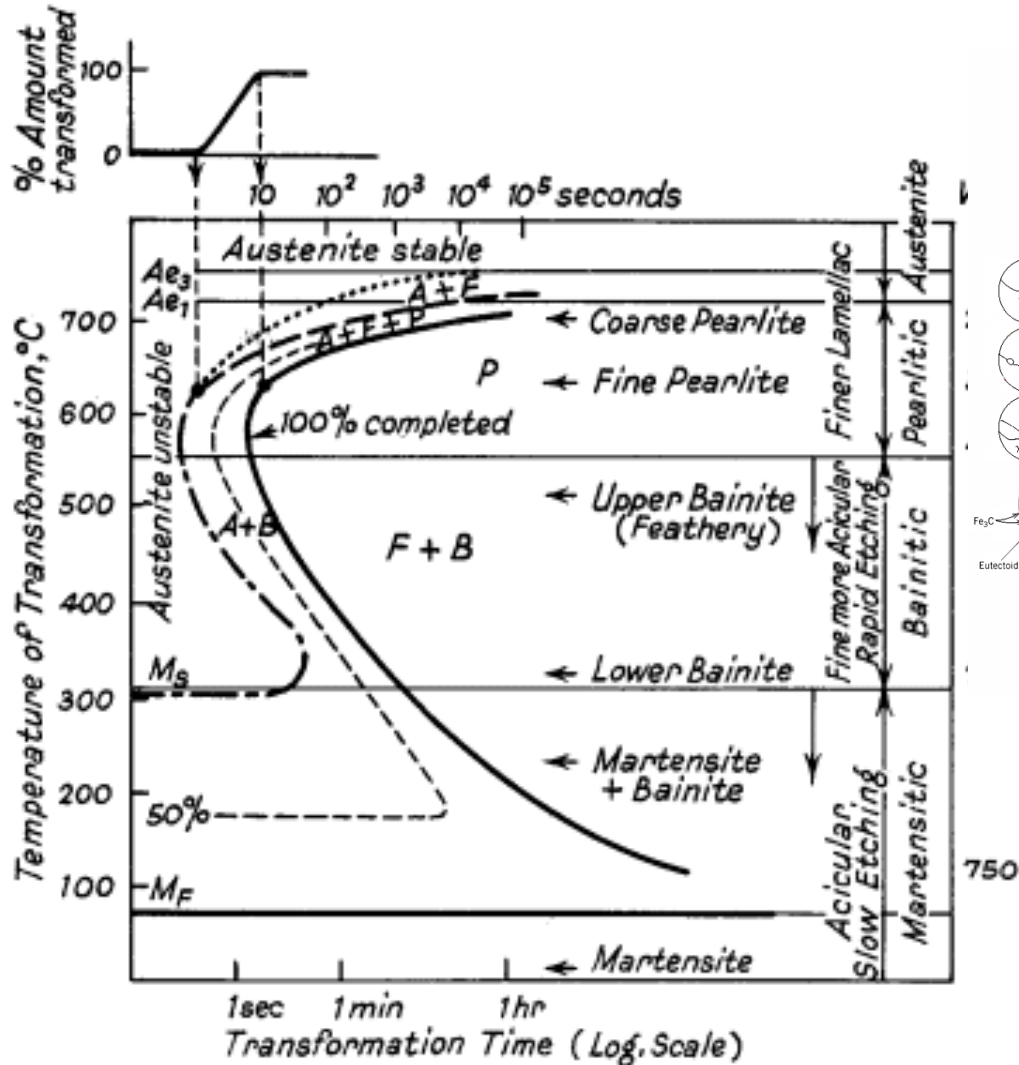
# Martenzit



Austenite-to-martensite is diffusionless and very fast. The amount of martensite formed depends on temperature only.

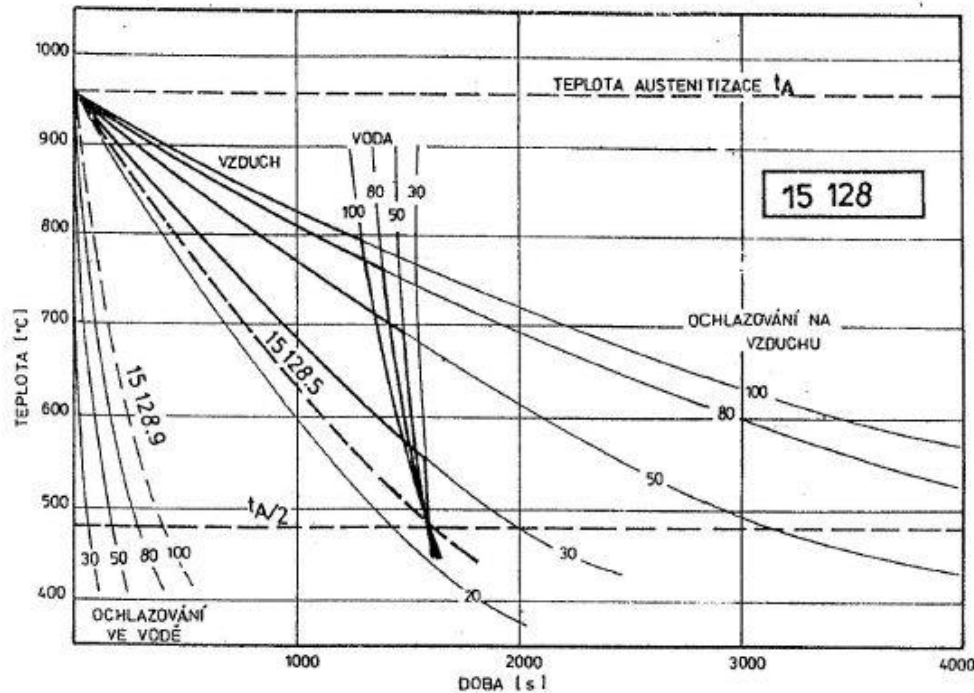


Ideal TTT-curve for 0,65% carbon steel depicting time interval required for beginning, 50% and 100% transformation of austenite at a constant temperature  
A= Austenite F= Ferrite P= Pearlite B = Bainite

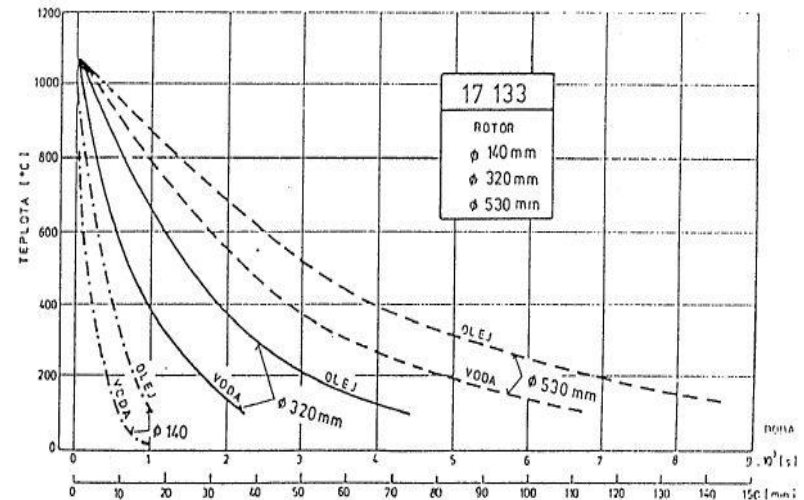
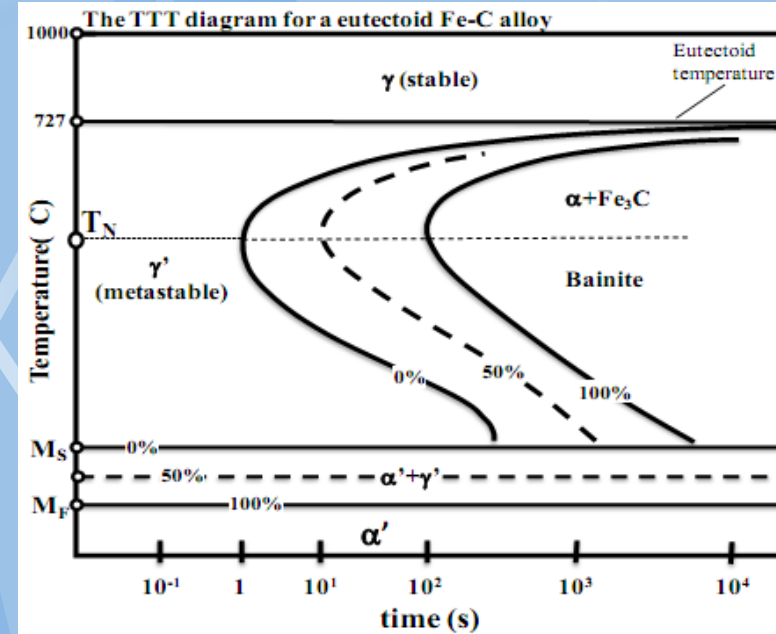


Martenzit: teragonální FCC mřížka přesycena uhlíkem

# Role reálné rychlosti ochlazení



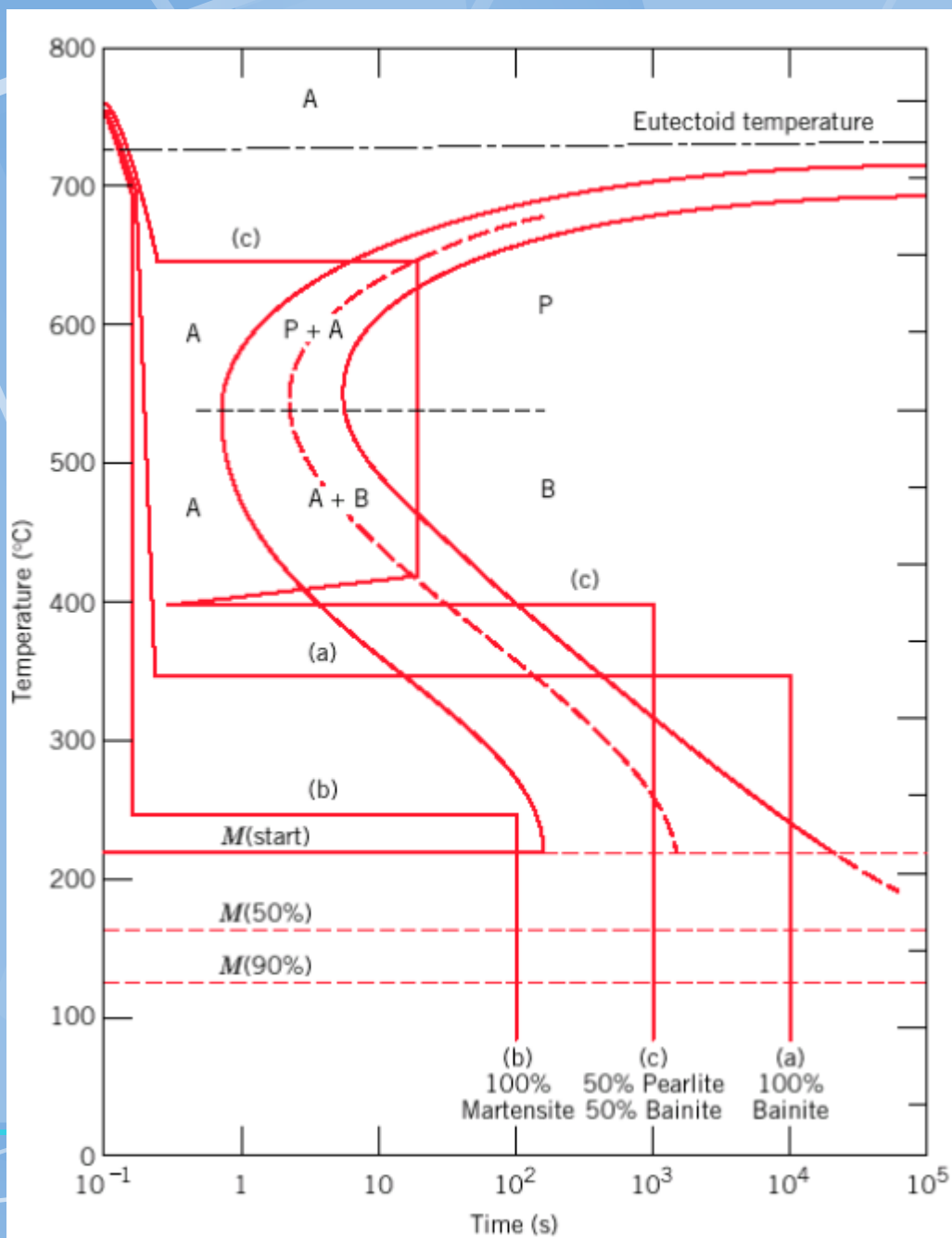
Obr. 4 Průběh ochlazování tlustých plechů z oceli 0,5 Cr-0,5 Mo-0,3 V na vzduchu a ve vodě



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

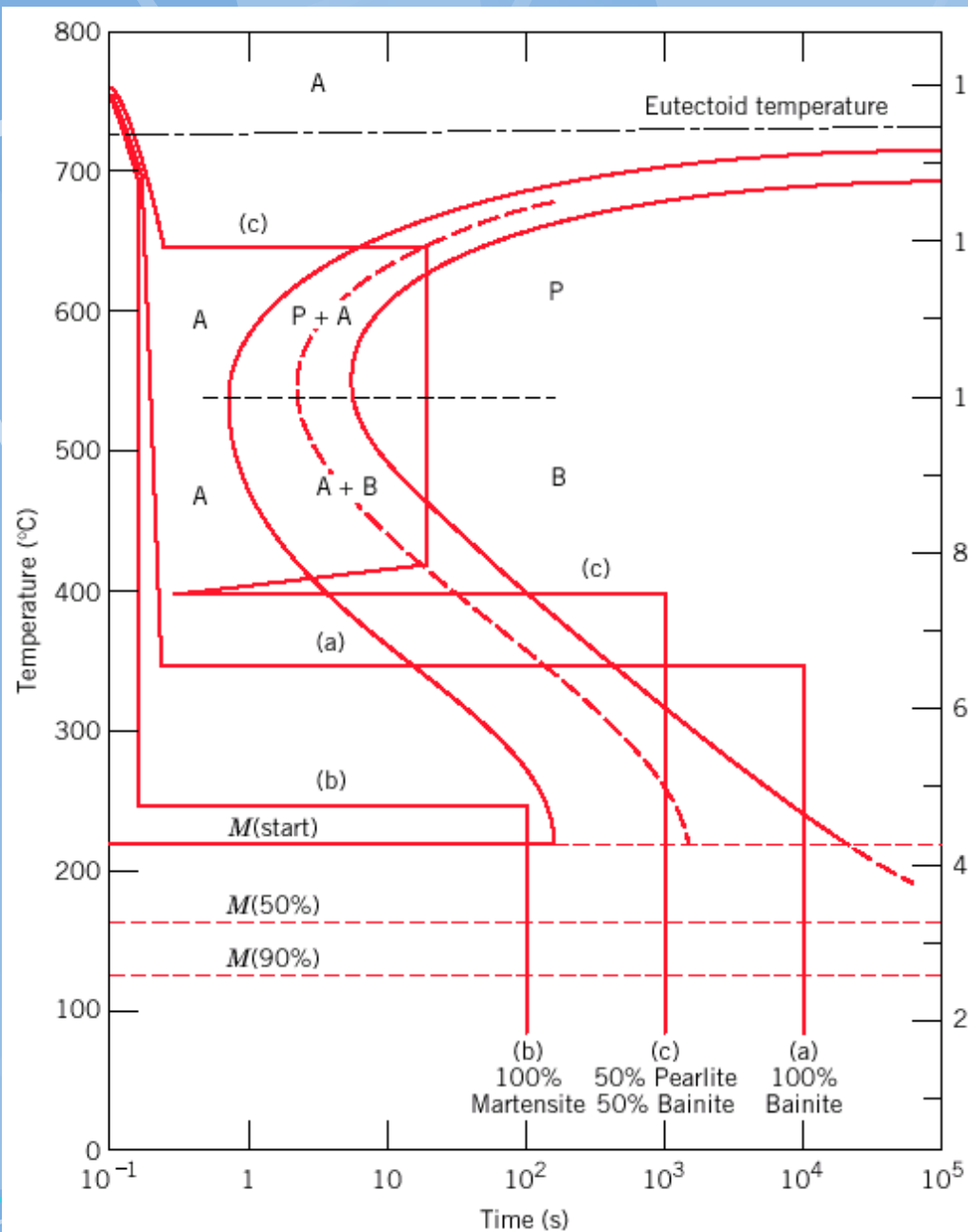


# Tepelné zpracování ocelí

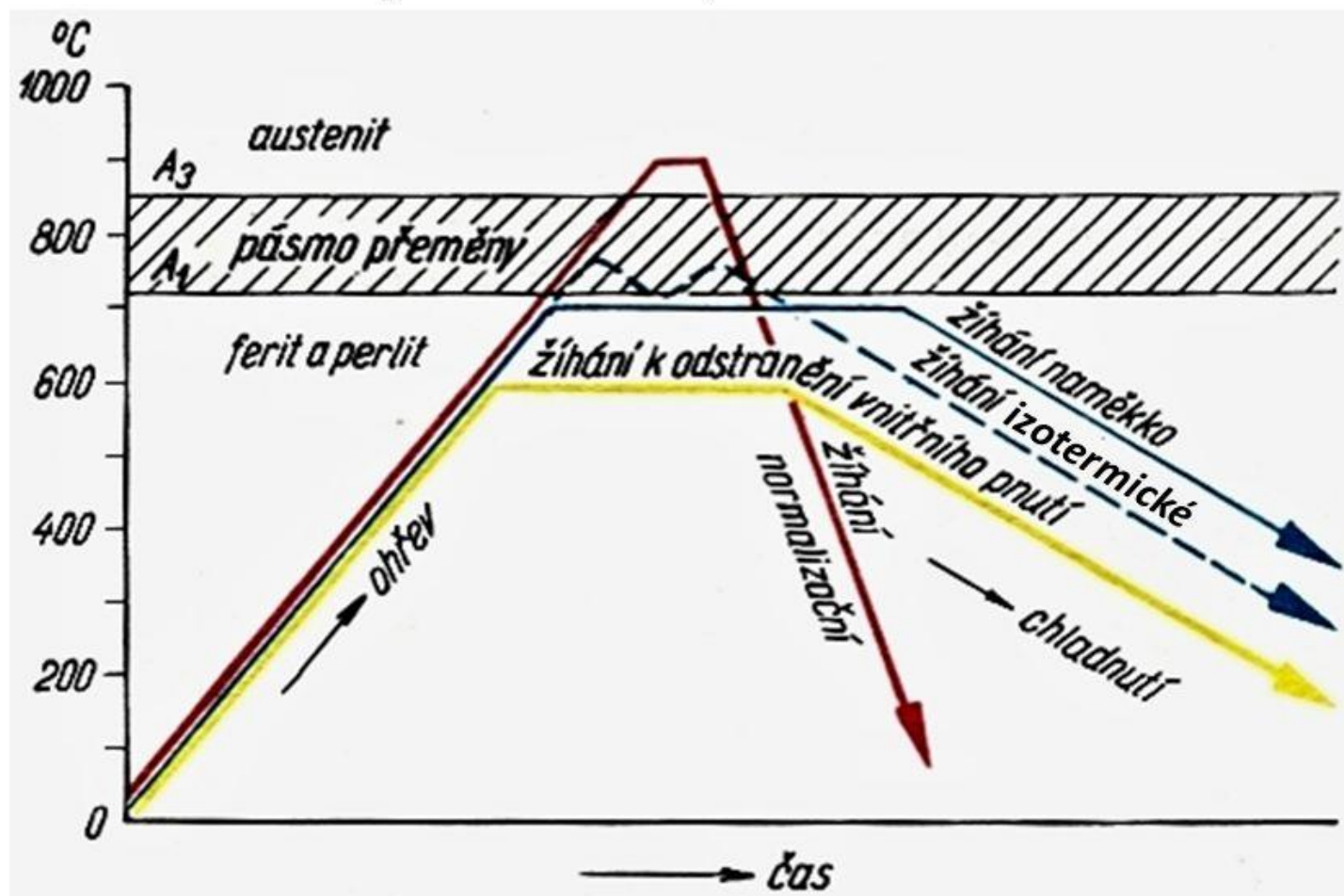




# Tepelné zpracování

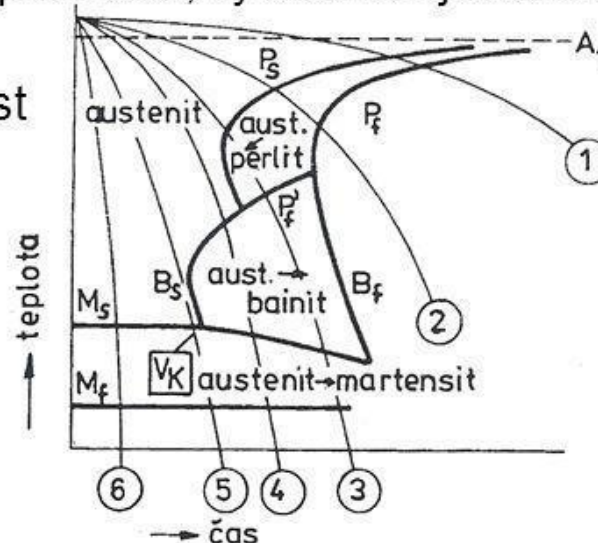


# Diagram časových a teplotních průběhů při žíhání



# 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



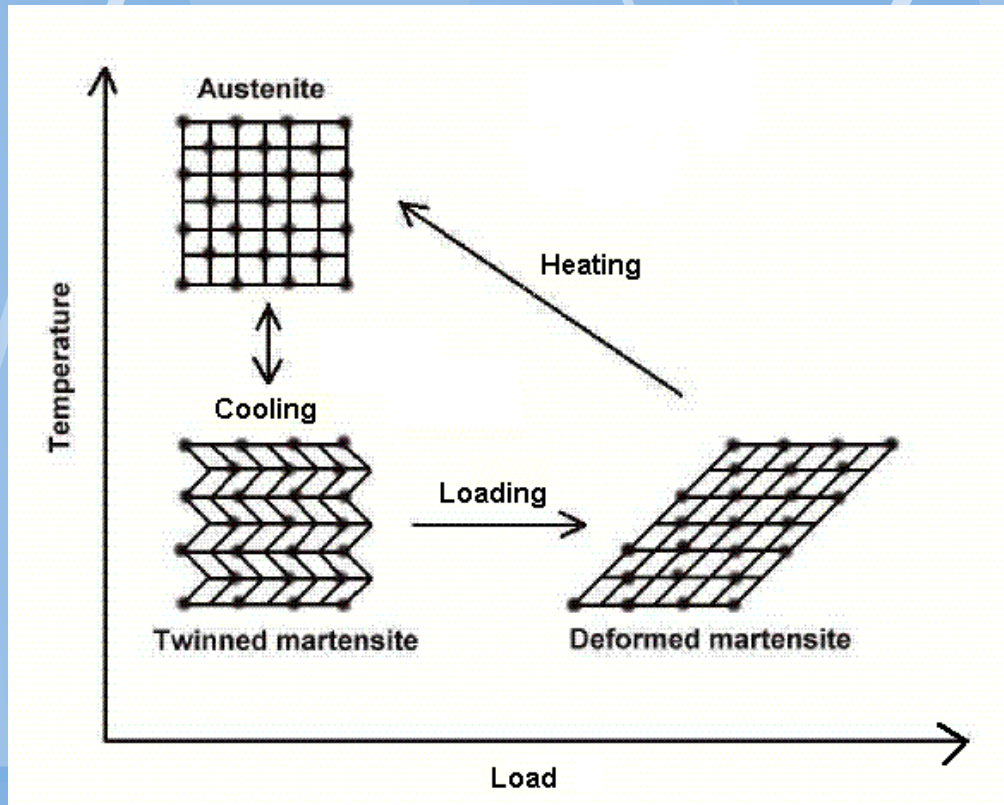
Vliv rychlosti ochlazování na rozpad austenitu

# Tvarová paměť

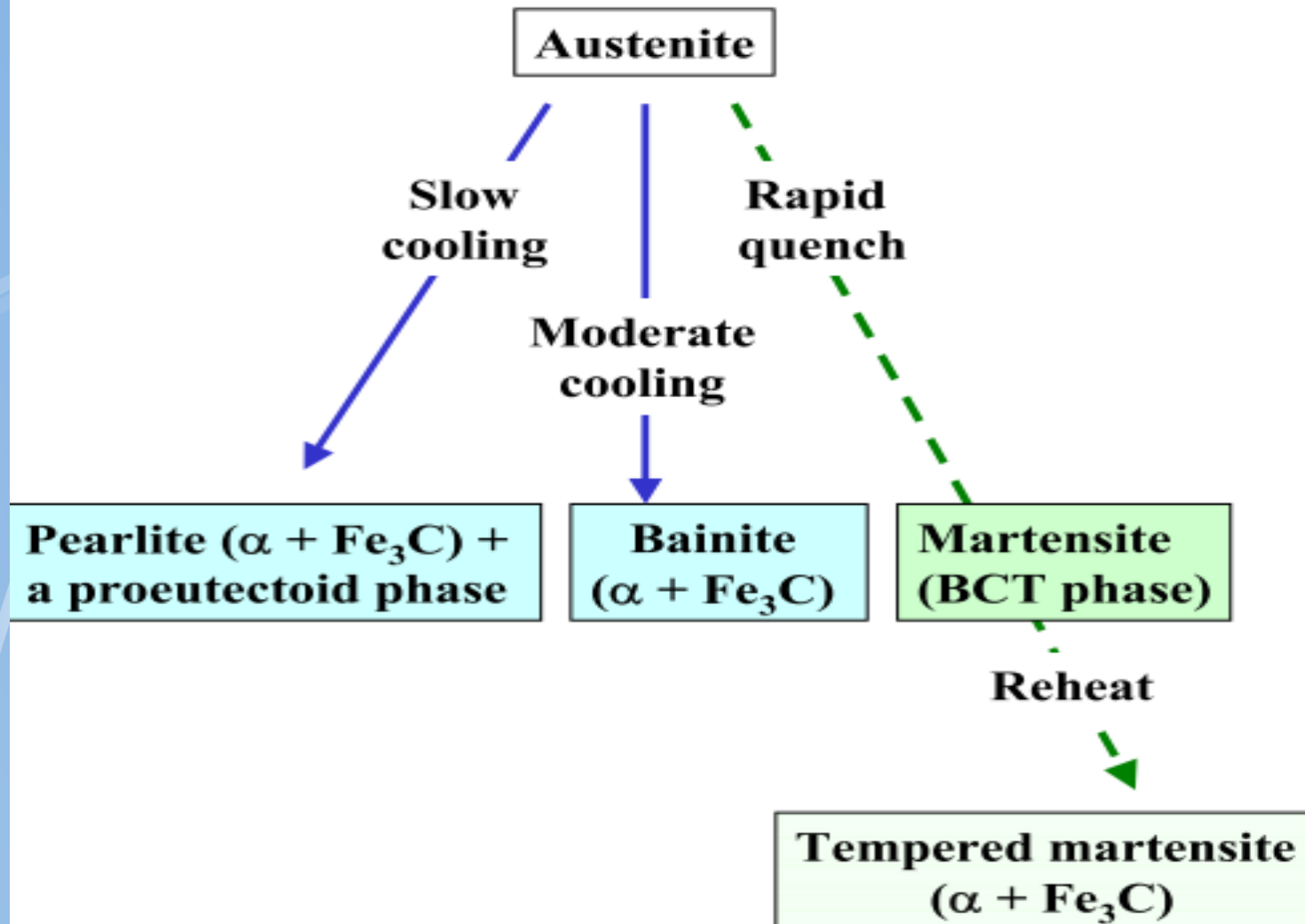
<http://www.youtube.com/watch?v=hMYC-bLMLZQ>

[http://www.youtube.com/watch?v=fsBHF\\_j2FJ4](http://www.youtube.com/watch?v=fsBHF_j2FJ4)

NiTi,



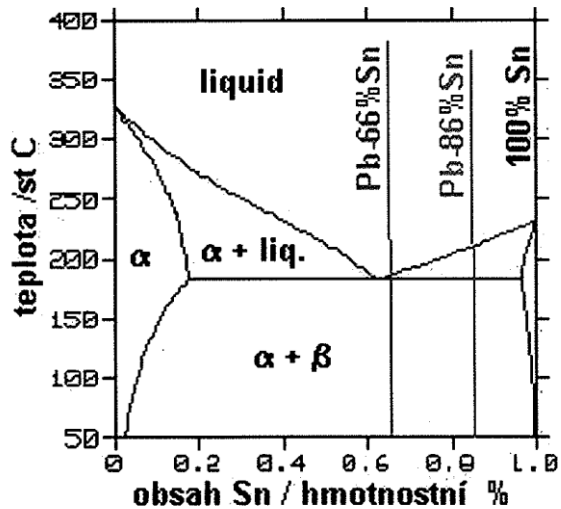
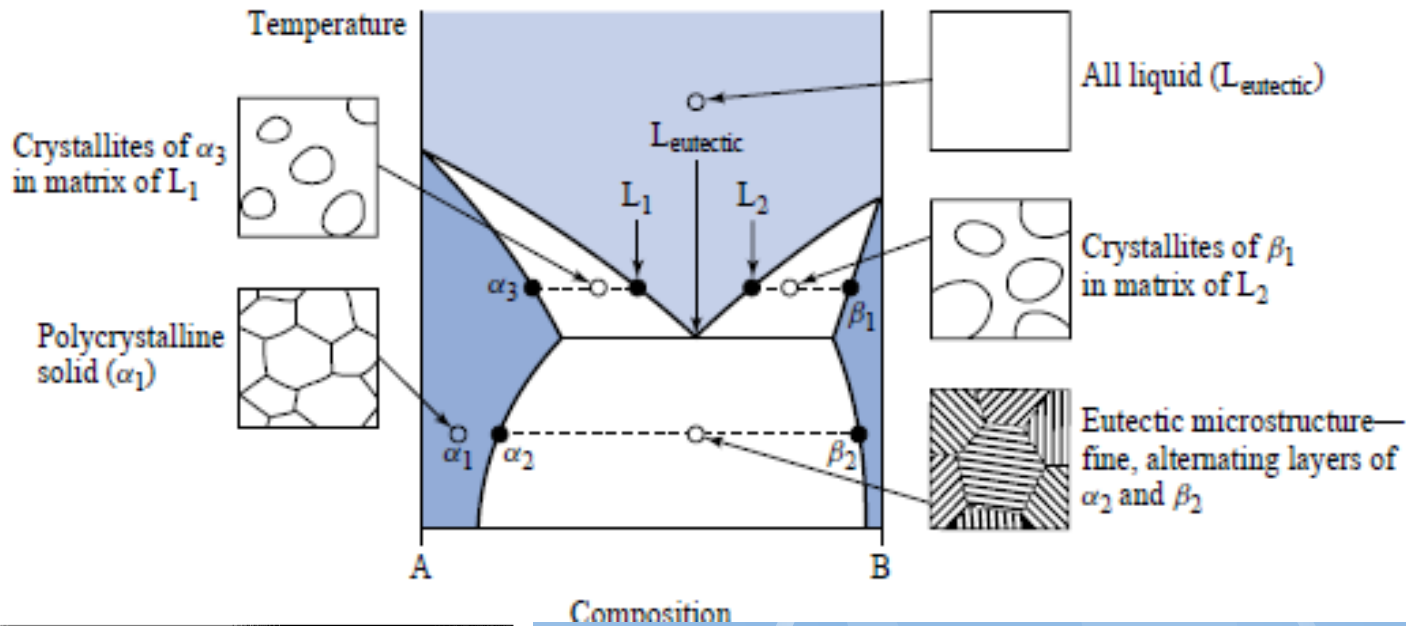
## Summary of austenite transformations



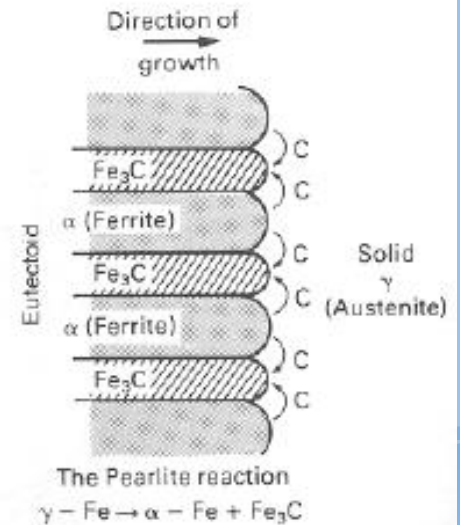
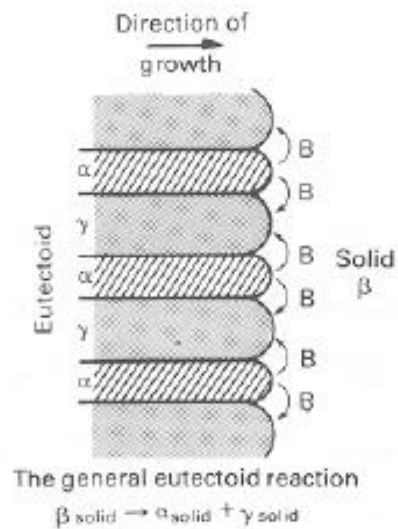
Solid lines are diffusional transformations, dashed is diffusionless martensitic transformation



# Další fázové transformace



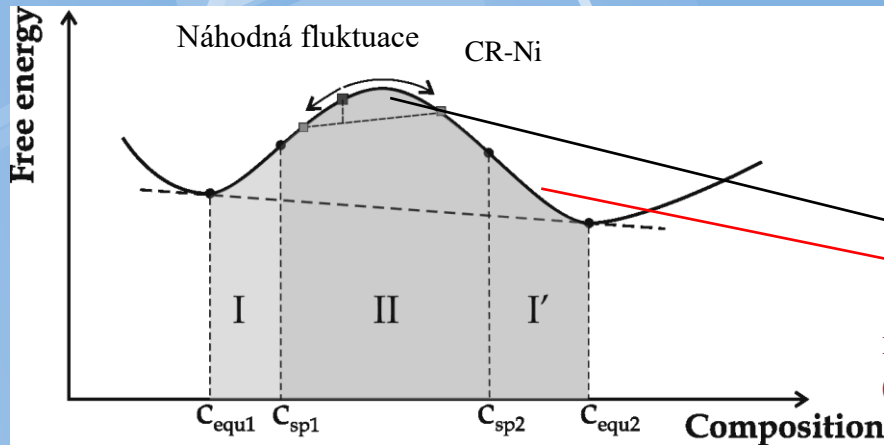
**OBR. 1.:** Isobarický řez soustavou Pb-Sn s vyznačením složení vzorků použitých k měření křivek chladnutí (viz Obr. 2)



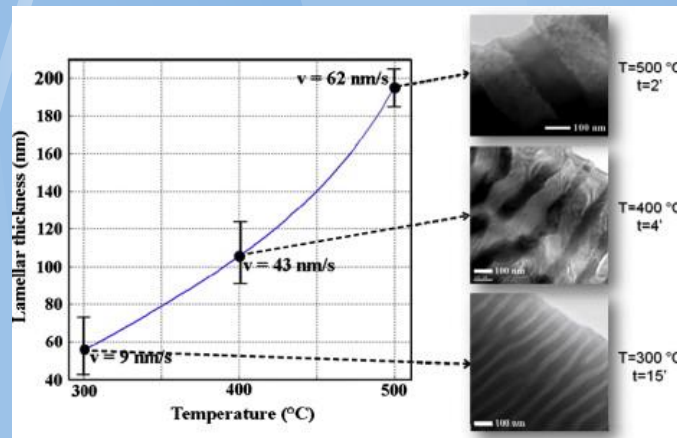
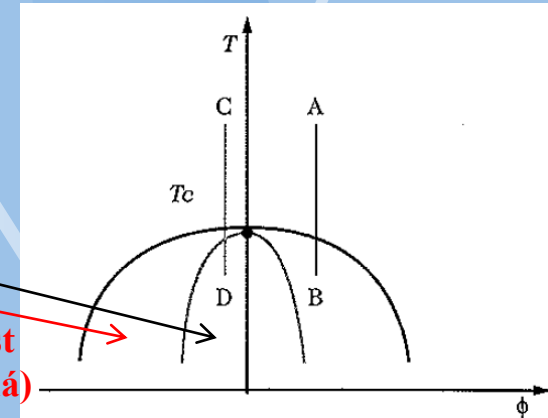


# 1. Spinodální rozpad –fázová přeměna bez nukleace

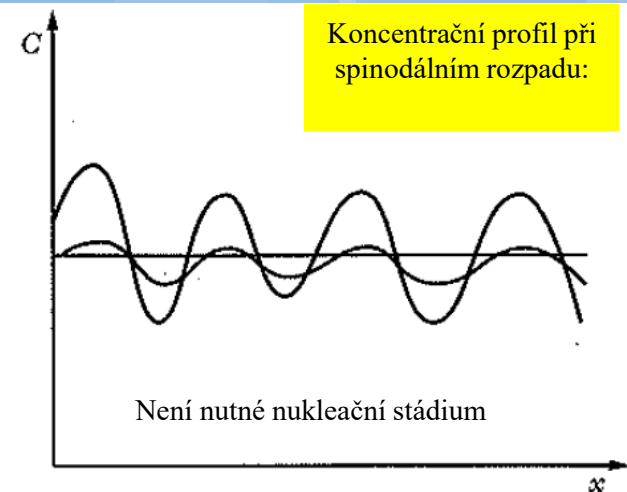
## Spinodální rozpad (fázová přeměna)



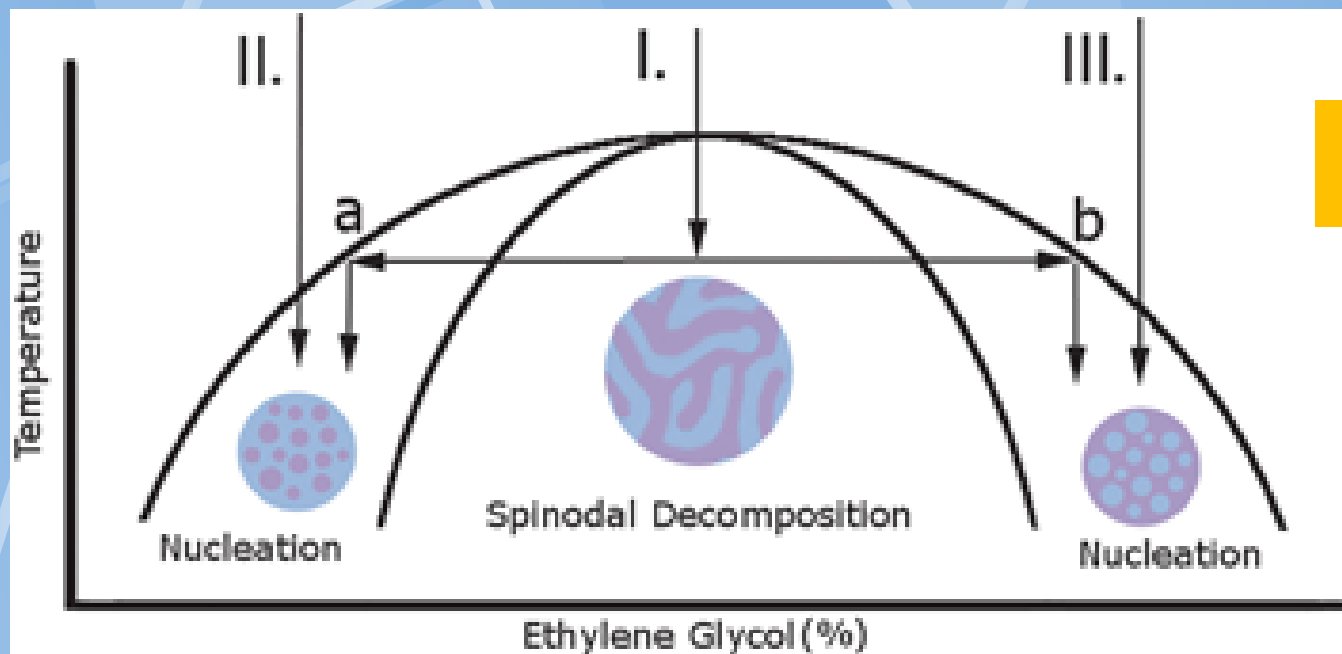
Motiv ve FD:



Koncentrační profil při  
spinodálním rozpadu:



# Oblast nukleace a spinodálního rozpadu

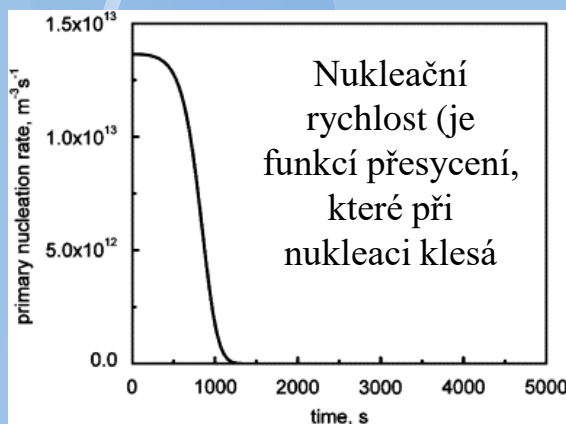
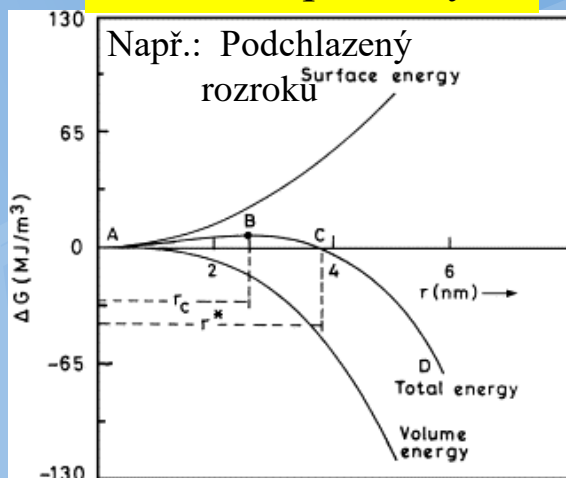


EG... ethylenglykol  
NM... nitrometan  
(hořlavý karcinogenní)

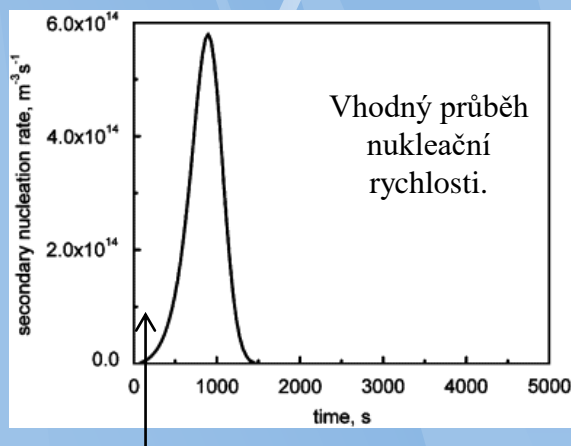
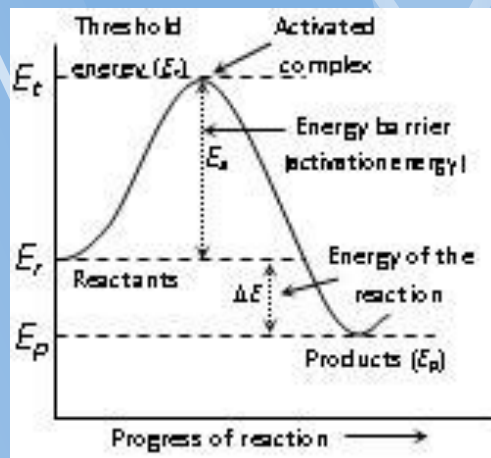
Schematic phase diagram for the NM–EG mixture, showing the different quench pathways employed in this study. (I) Proposed pathway for the formation of bridged bijels through combined spinodal decomposition and nucleation and growth. (II) Off-critical quench in a NM-rich mixture. (III) Off-critical quench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

# 3. Nukleace a růst

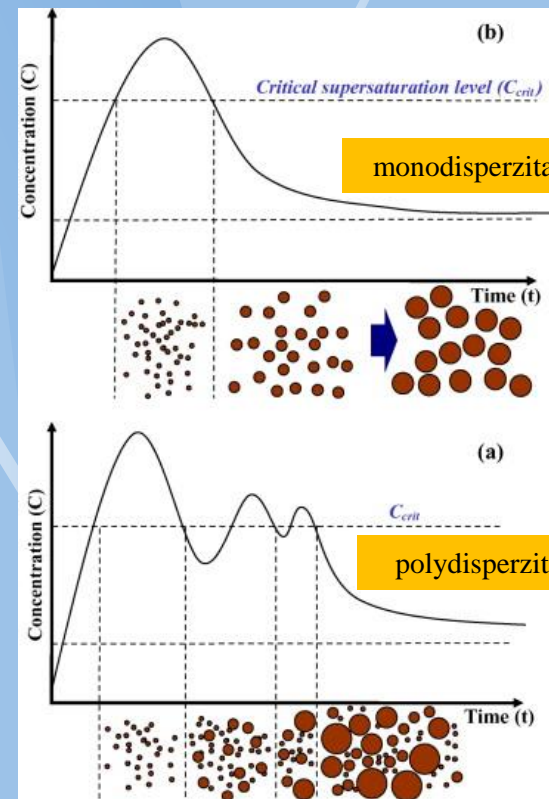
## Fázové přeměny



## Chemické reakce



Trigering



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,  $\Delta G_v$  exists below the equilibrium melting temperature,  $T_m$  and that this is approximately proportional to the degree of undercooling  $\Delta T$ :

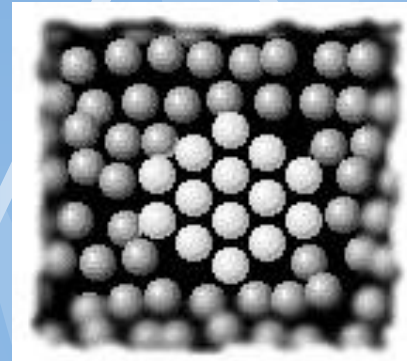
$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_v \Delta T}{T_m}$$

## 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:

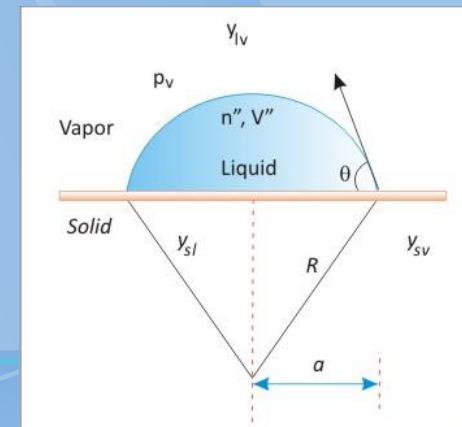
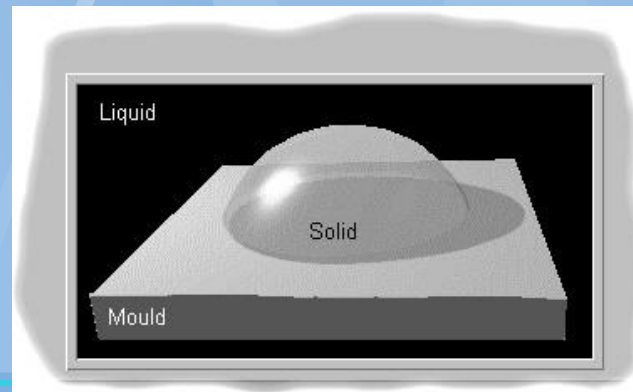
$$\Delta G_{(r)} = V \Delta G_v + A_{SL} \gamma_{SL} + A_{SM} \gamma_{SM} - A_{SM} \gamma_{ML}$$

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

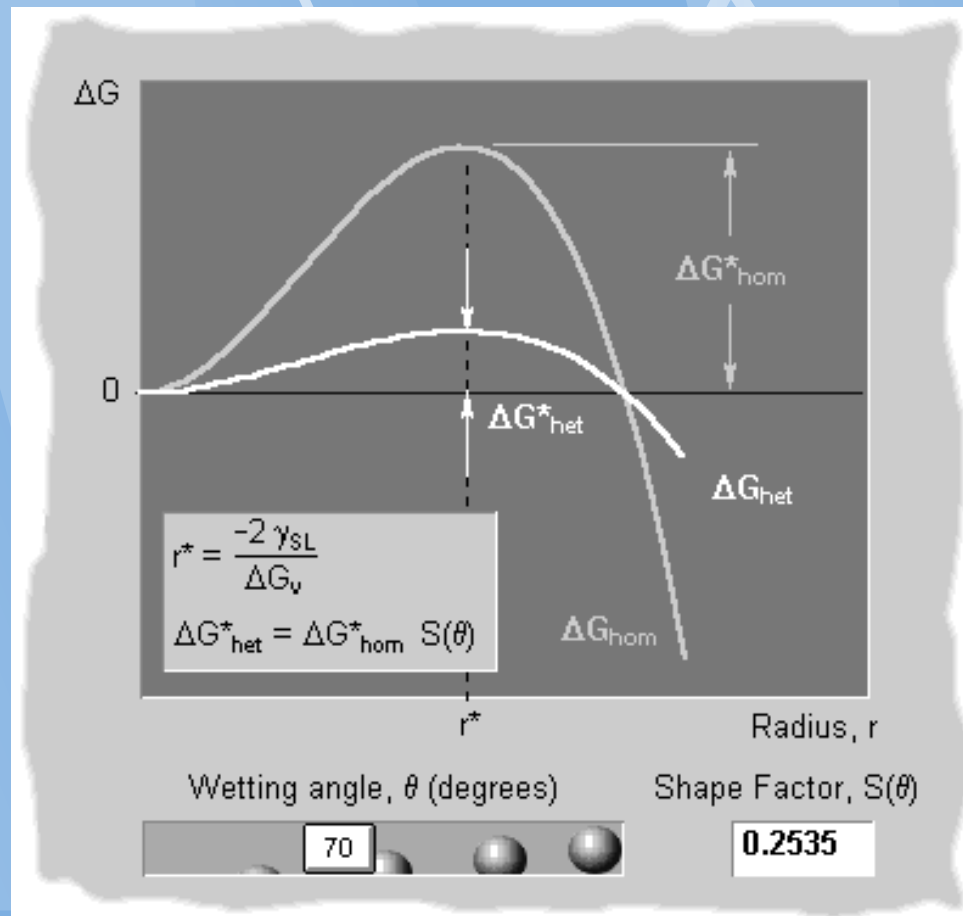
$\theta$ ..úhel smáčení

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

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



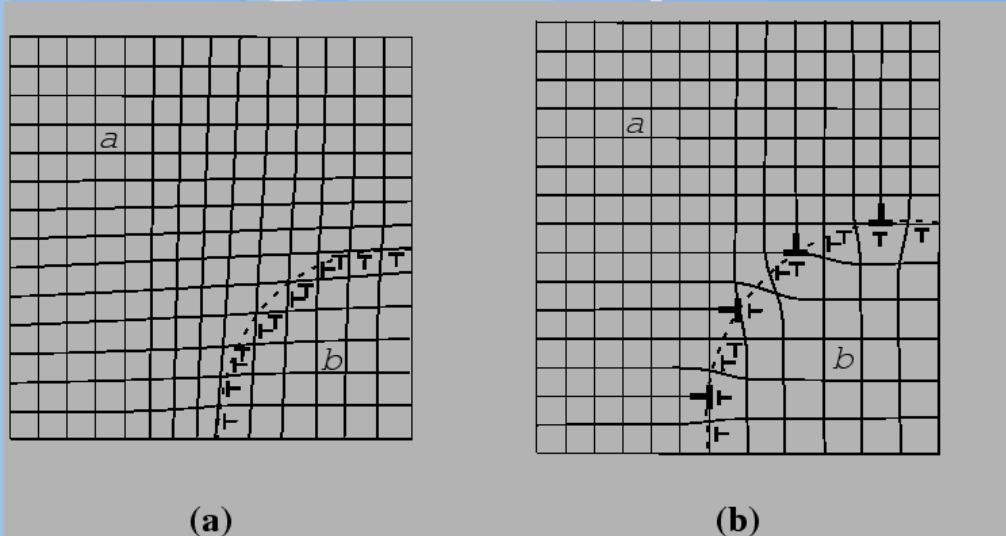
# Snížené energetické bariéry



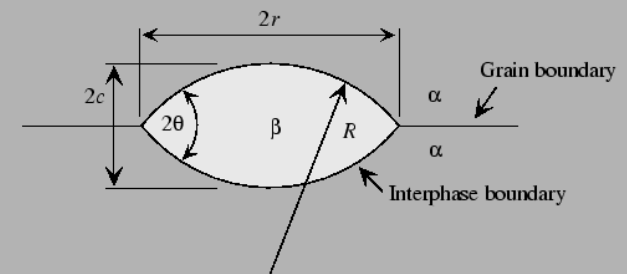
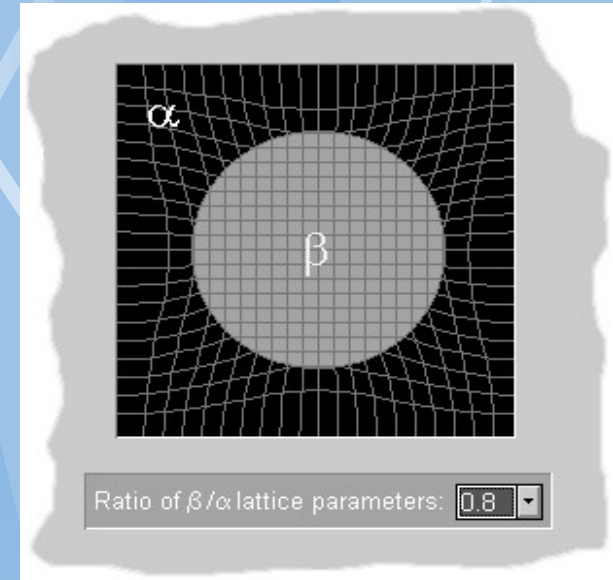
# Homogenní a heterogenní nukleace v tuhém stavu

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

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

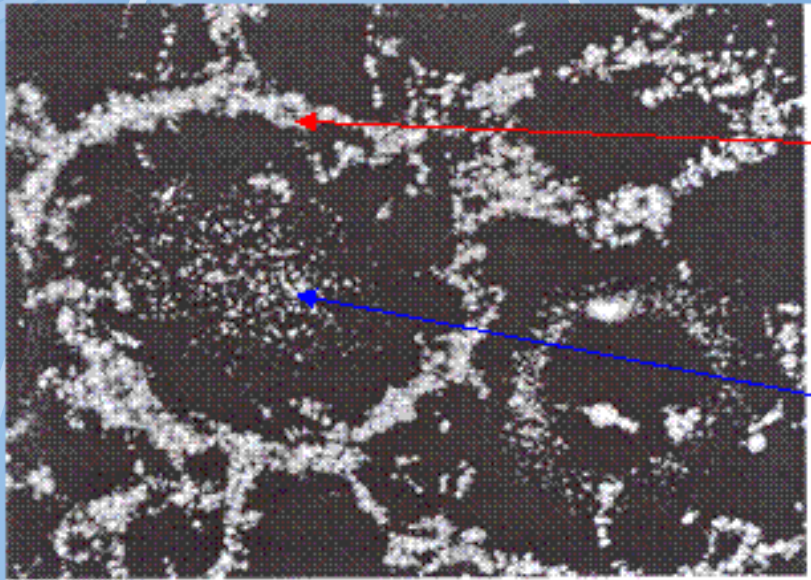


Interfacial structure for (a) coherent and (b) semicoherent interfaces between matrix phase and particle phase. Smaller dislocation symbols represent *coherency dislocations* and larger ones in (b) represent *antioherency dislocations*.





# Reálné podmínky



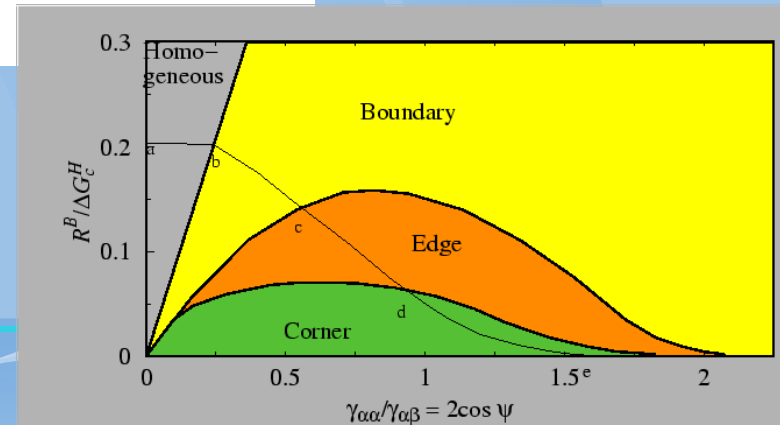
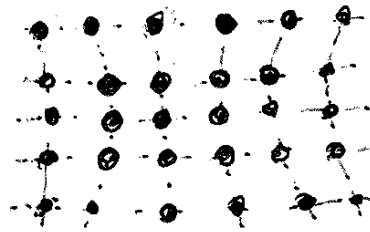
domain of heterogeneous nucleation

domain of homogeneous nucleation

Arsenic precipitates in single crystal GaAs

# Způsoby překonání nukleační bariéry

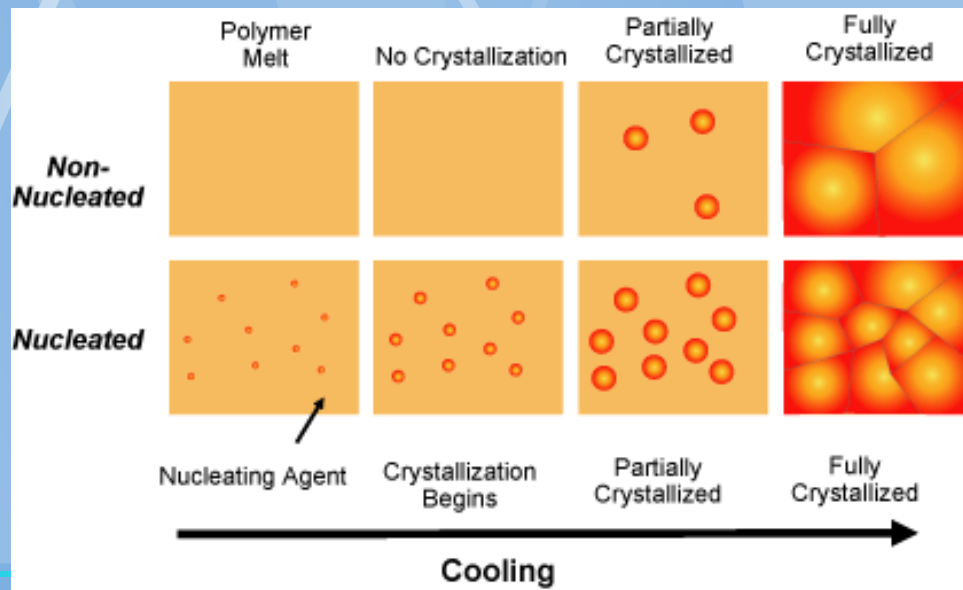
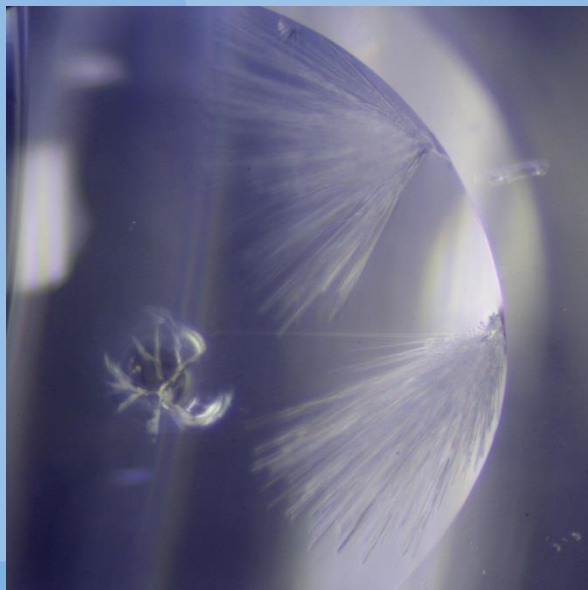
- je-li  $\sigma_G$  <sup>krit. relativně plynný</sup> malý (kapalný stav) náhodnými fluktuacemi (viz. přibližně Boltzmann. rozdělení kin. en. částic)
- přechodem přes metastabilní stav (tuhá fáze)
  - zátokem met. fáze s nekoherentním rozhraním
  - zátokem s koherentním rozhraním (snížení  $\sigma_A$ )  
(koincidence mřížek)
- nukleací na nečistotách - vměstky
- nukleací v místech porušení kryst. mřížky (dislokace, hranice zrn, ...)



## Metody usnadňující dosažení rovnovážného stavu

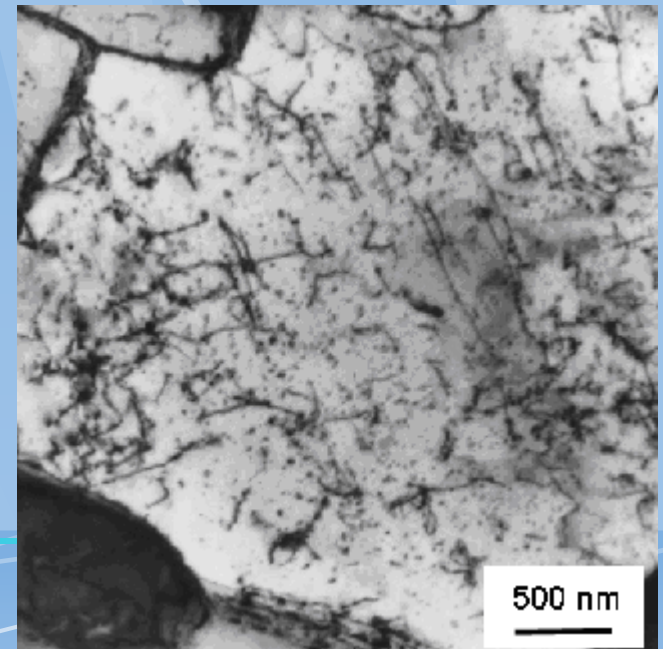
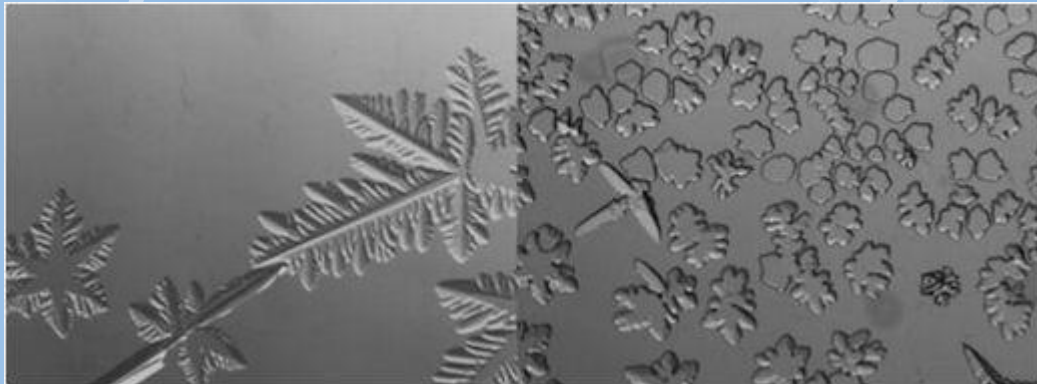
- krajně metastab. výchozí stav (vzniká větší spektrum nových fází, zůstanou však i nestabilní) ! vliv na hustotu !  
nukl. center
- vnesení nukleačních center
- vnesení zárodků stab. fáze

Očkování



# Faktory ovlivňující růst nové fáze

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

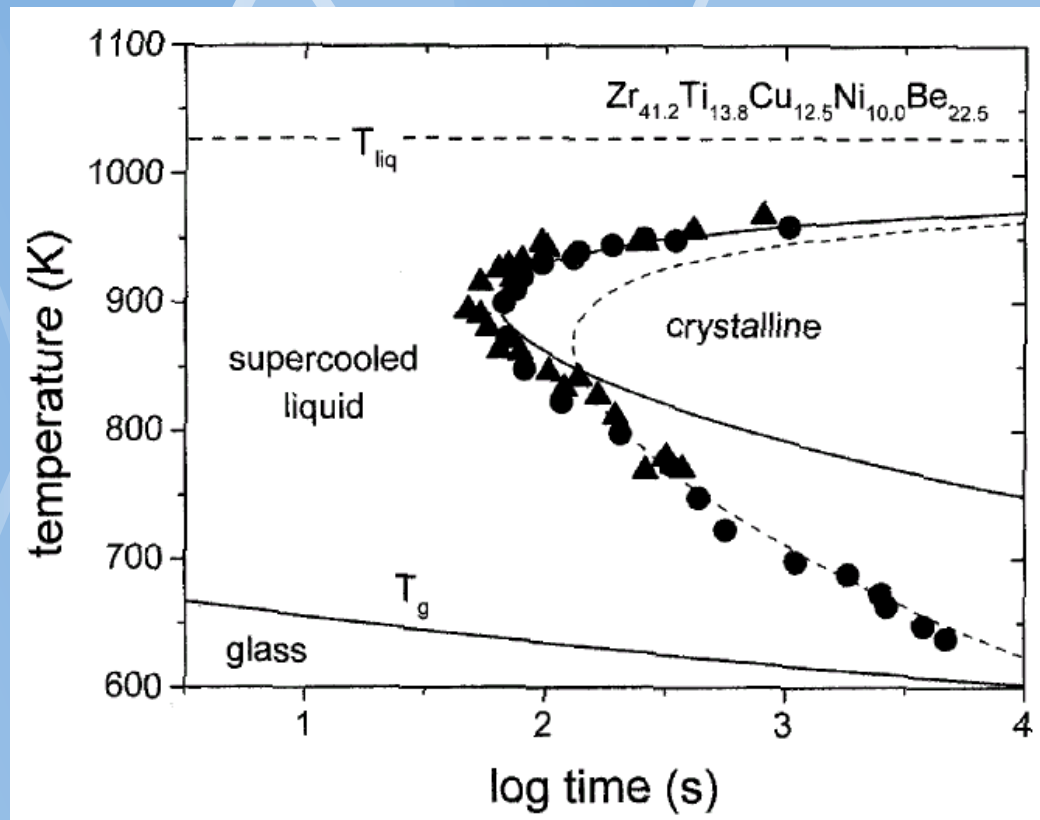


# Diskuse

## Magnetická levitace



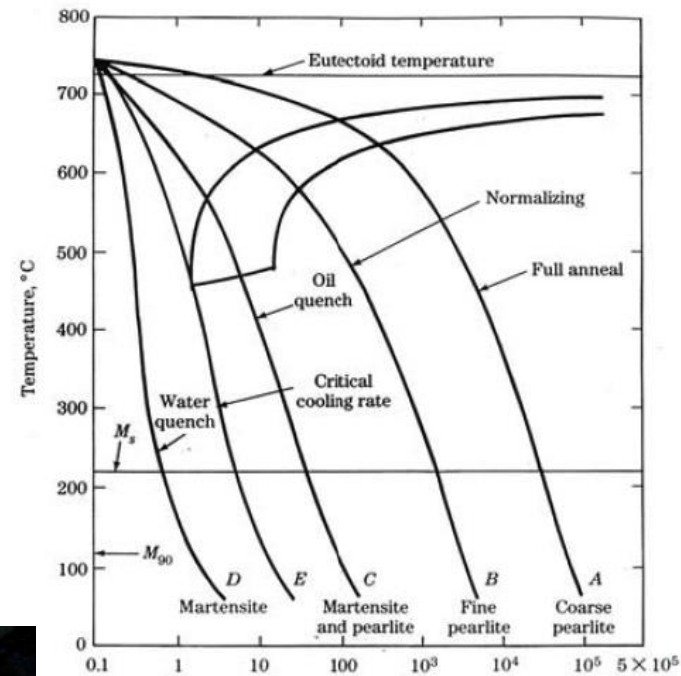
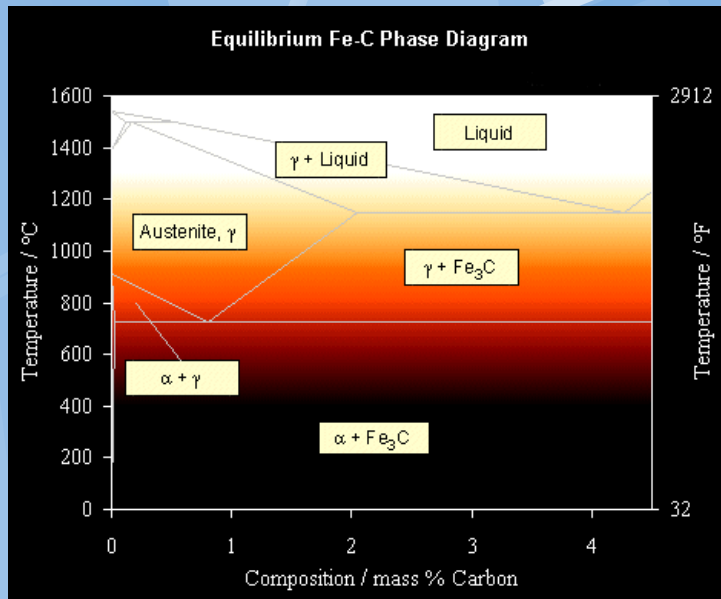
## Kovová skla





# Metalurgická magie

## The Legend of Damascus Steel





# Zpracování Fe-C slitin

