

Audio test:

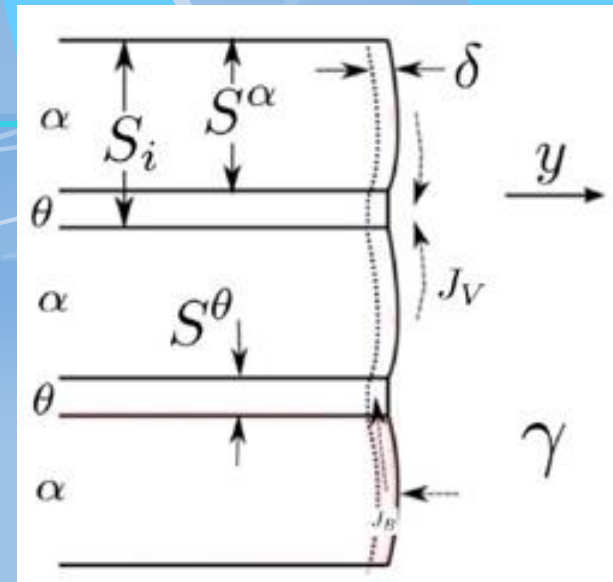


Fázové transformace řízené difúzí (nukleace a růst)



UMI Košice, září 2012

Přednášející: doc. Jiří Sopoušek



perlit

Typy fázových transformací řízených difúzí

- Precipitace



- Eutektoidní transformace



- Uspořádání slitin

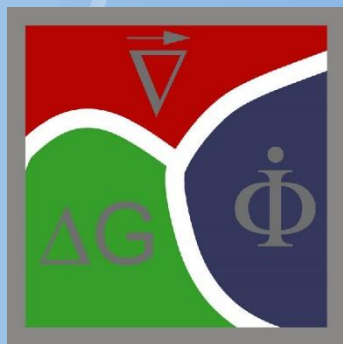


- Masivní transformace

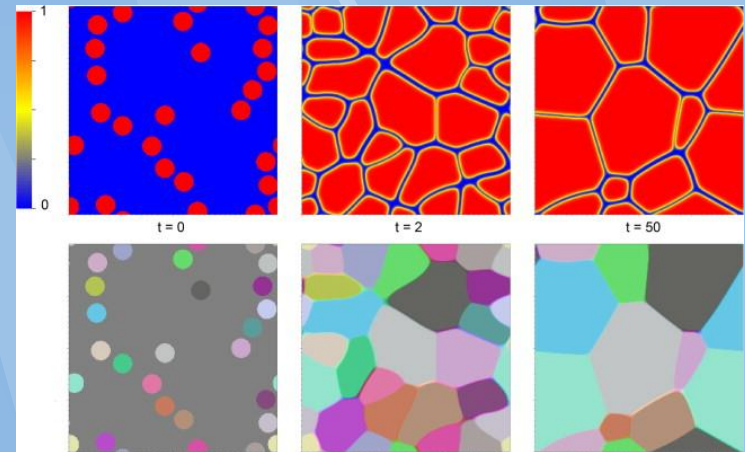


(Difúze ano či ne, různý přístup)

Výchozí stav- zde
binární
jednofázová
soustava.

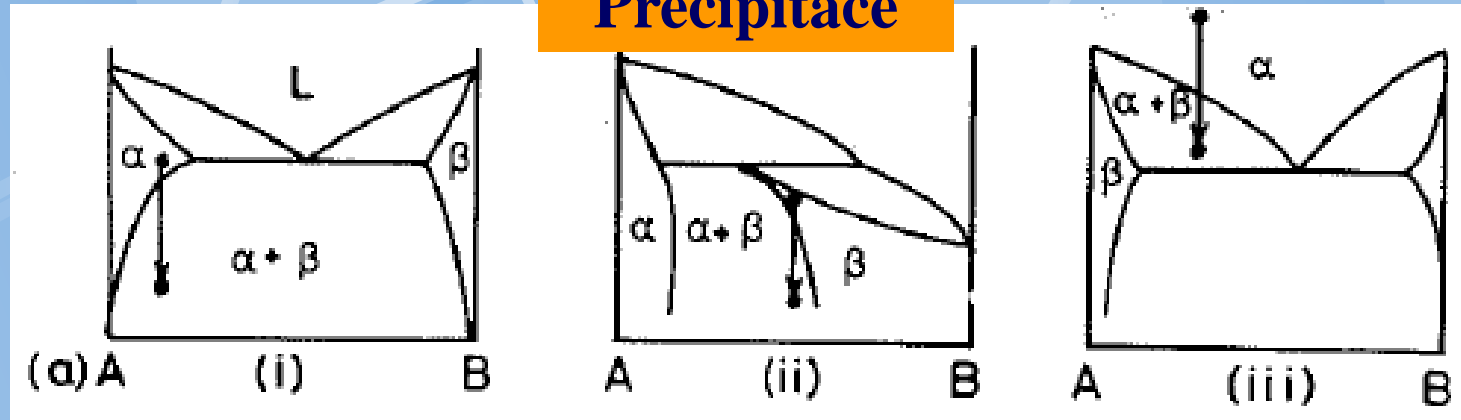


Stádia:
Nukleace
Růst
hrubnutí

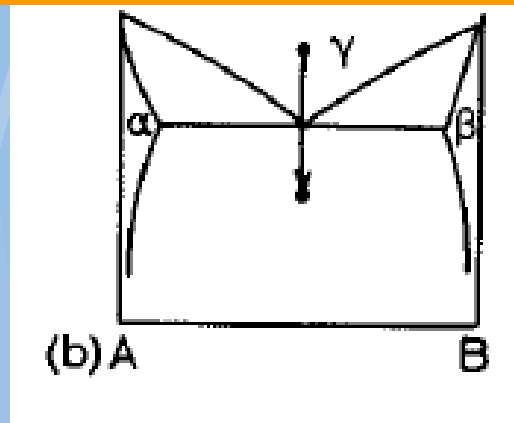


Příklady difúzních transformací

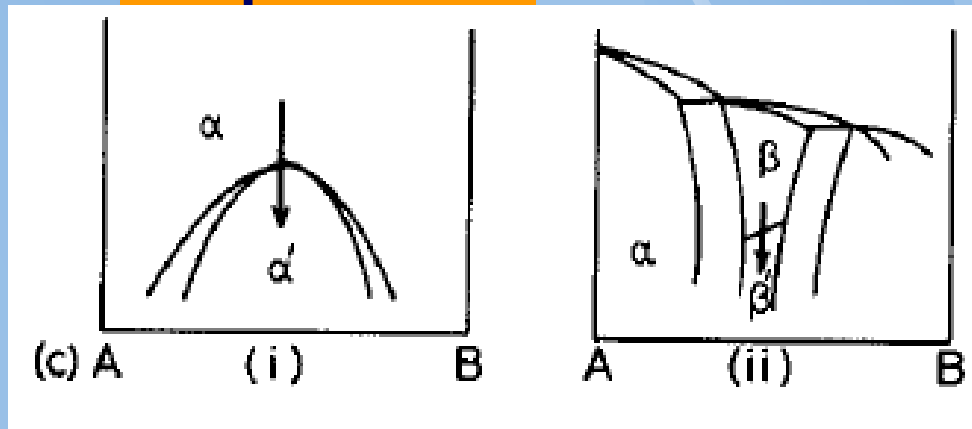
Precipitace



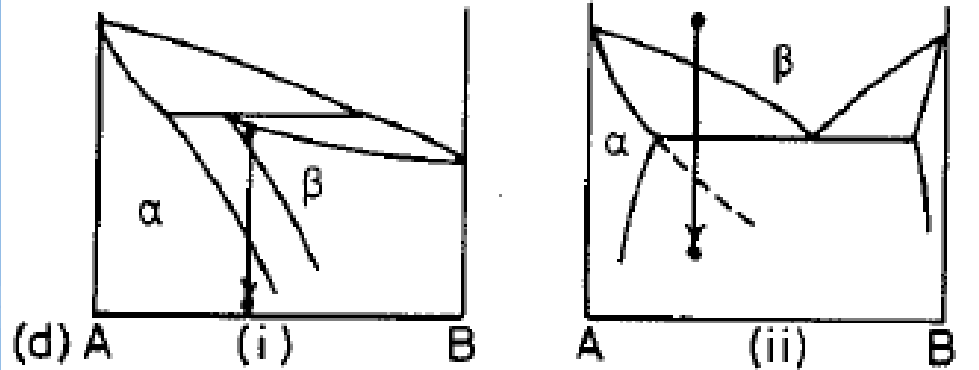
Eutektoinní FT



Uspořádání



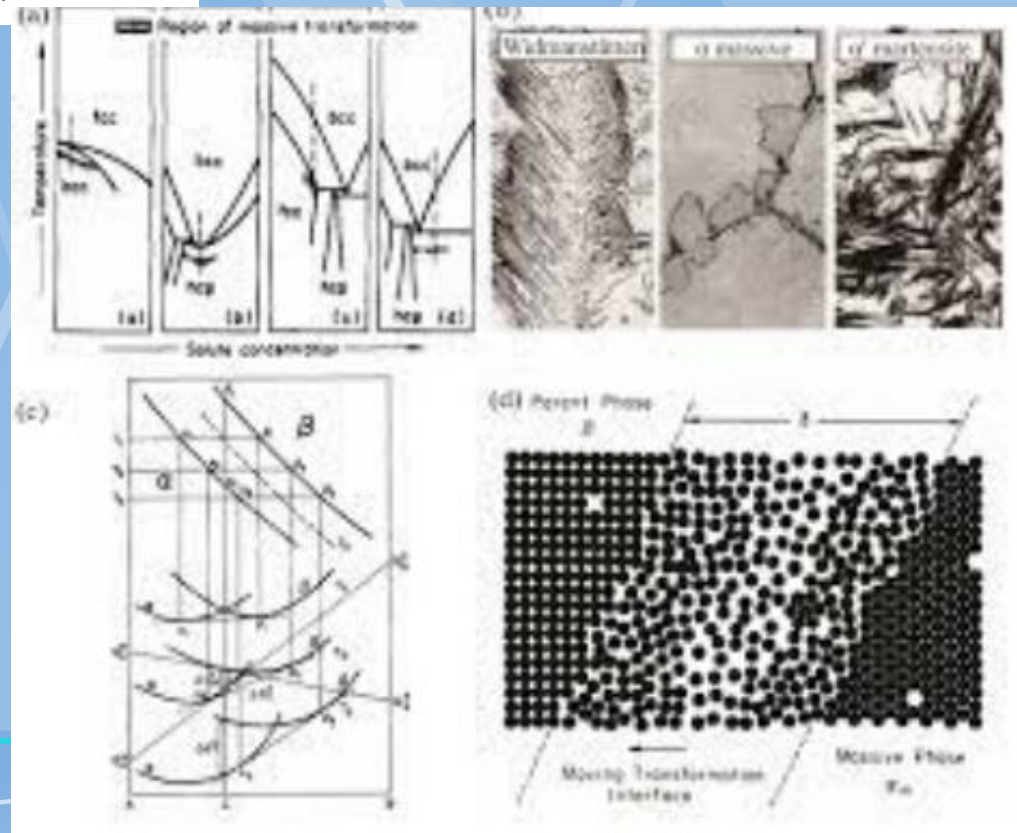
Masivní FT



Polymorfie 1-složka

γ
↓
 α
↓
A

Massive Phase Transformation as a New Prospective on Microstructural Design in a Titanium Alloy - A Review



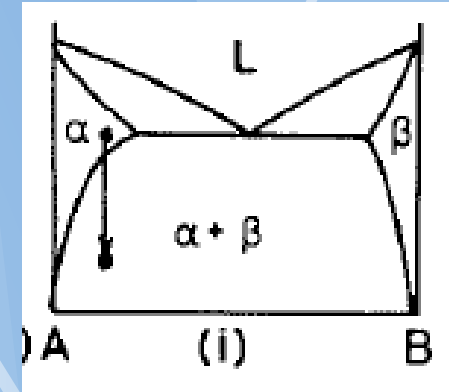
Homogenní nukleace ve vícesložkové soustavě

- Termodynamická hnací síla (objemová)

$$V\Delta G_v$$

- Energie nového povrchu α/β

- Energie elastických sil ΔG_s



$$\Delta G = -V\Delta G_v + A\gamma + V\Delta G_s$$

Pro kulovitý precipitát

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_v - \Delta G_s) + 4\pi r^2\gamma$$

Energie mechanických napětí je významná !!

γ je závislé na orientaci α/β

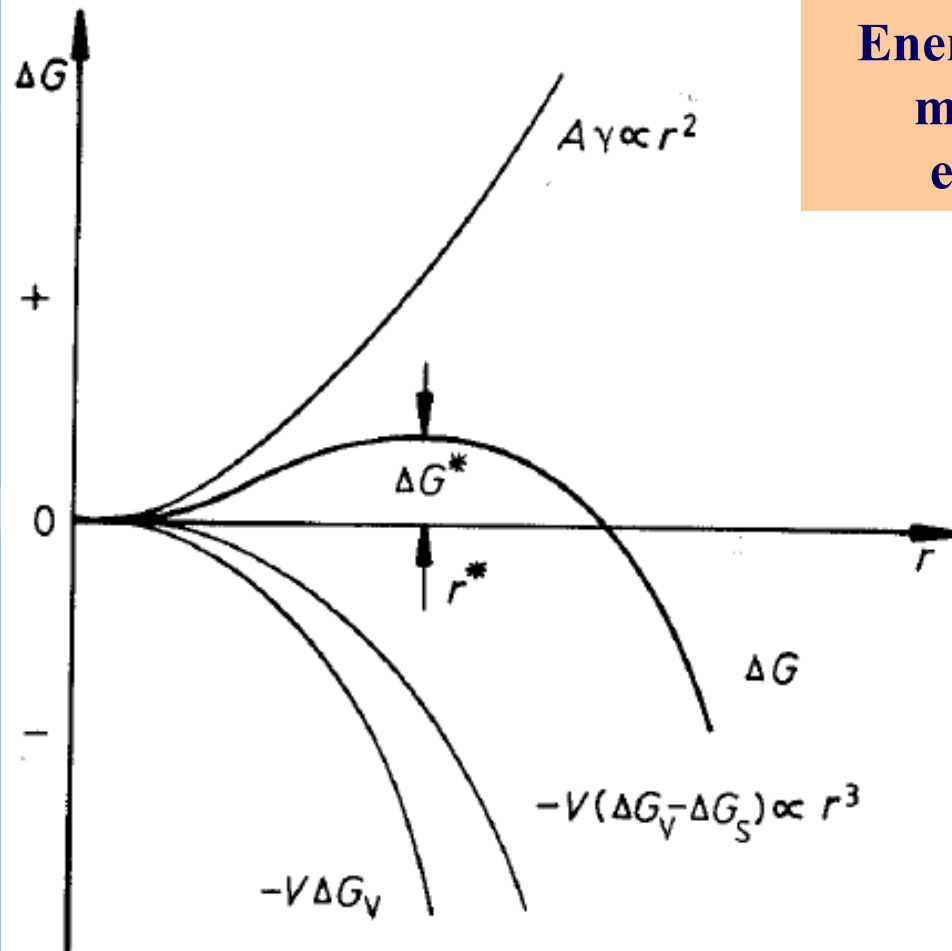
Přesněji:
 $\sum \gamma_i A_i$

Tedy:

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_v - \Delta G_s)}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2}$$

Homogenní nukleace ve vícesložkové soustavě



Energie mechanických napětí
může snižovat i zvyšovat
energetickou bariéru !!

Rychlost homogenní nukleace:

$$N_{\text{hom}} = \omega C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

Kde ΔG_m ...je energie pro
atomární migraci

ω ...je faktor
zahrnující vibrační
frekvenci atomů a
povrch kritické
velikosti r^*

Hnací síla fázové transformace $\alpha \rightarrow \beta$

$\Delta \dot{G}_0$ je celková hnací síla fázové transformace (když se vše přemění na β)

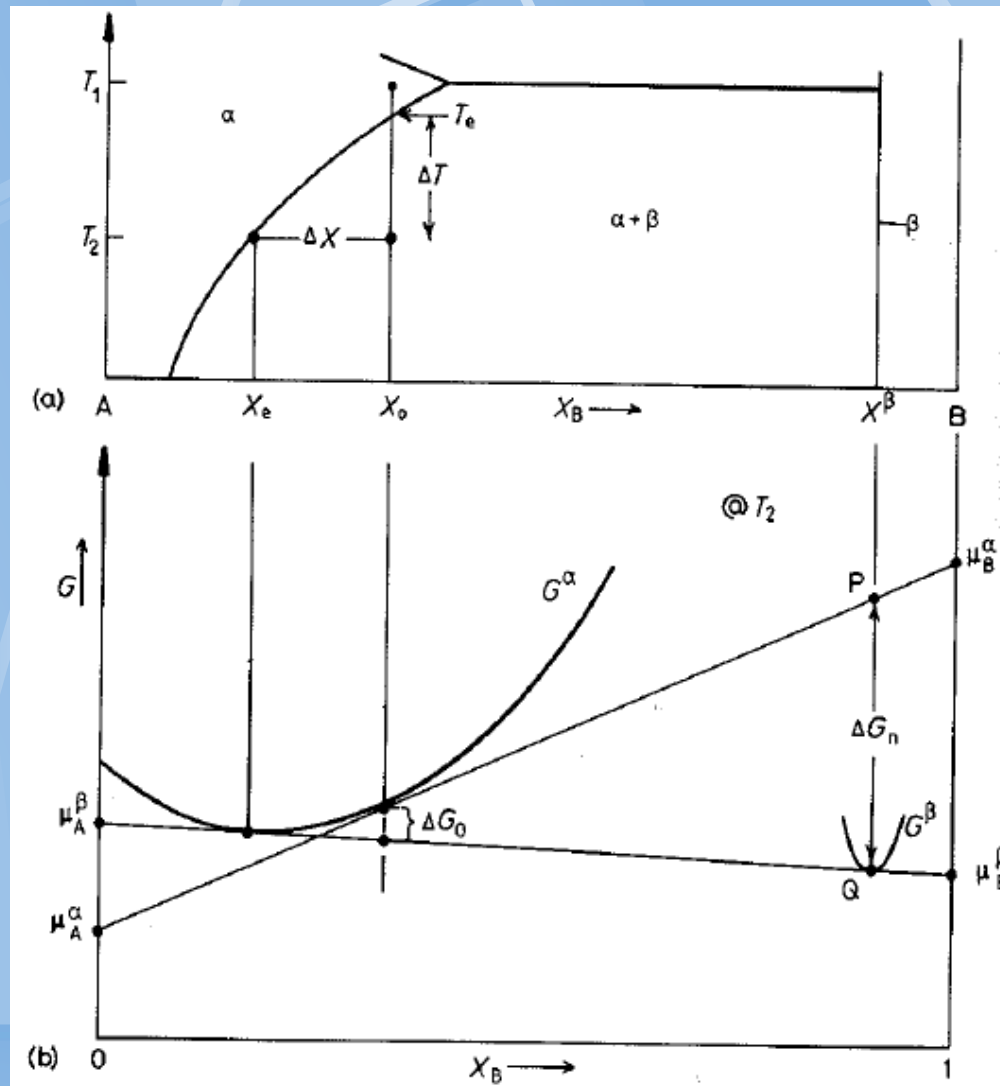
$\Delta \dot{G}_n$ je hnací síla nukleace v okamžiku kdy začínají vznikat zárodky β fáze [Jmol⁻¹]

Objemová hnací síla:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta G_n}{V_m} \quad [\text{Jm}^{-3} \text{ fáze } \beta]$$

Pro zředěné roztoky:

$$\Delta G_v \propto \Delta X = X_0 - X_e$$

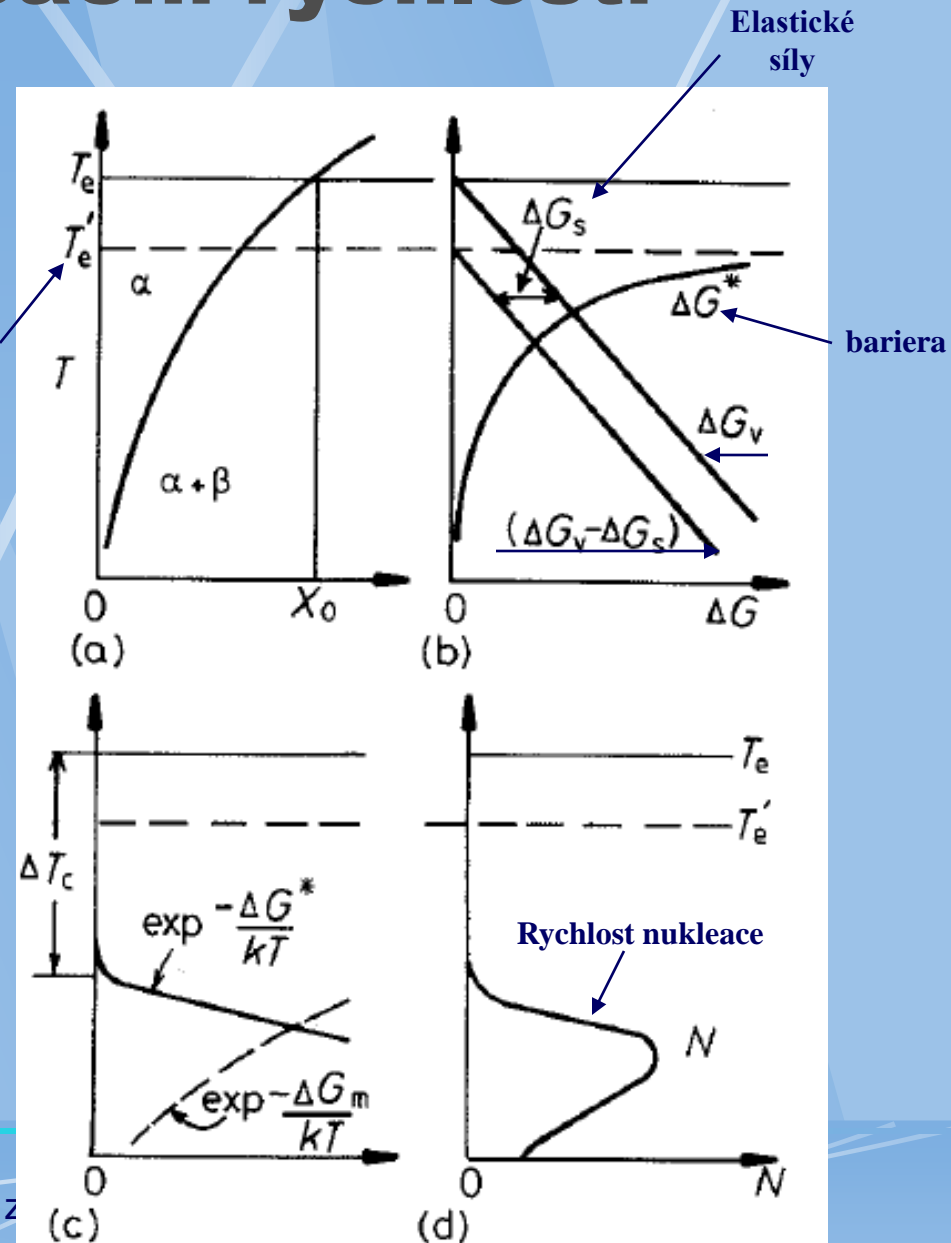


Výpočet nukleační rychlosti

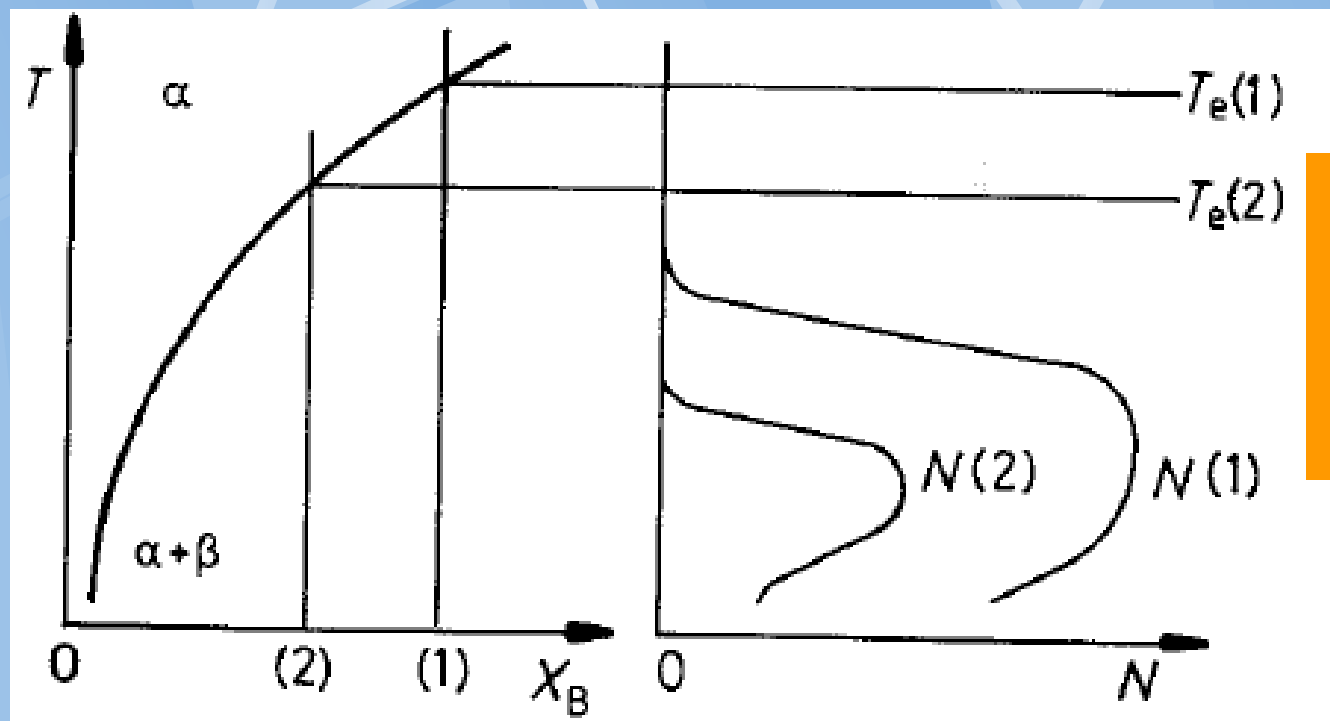
Hnací síla nukleace ΔG_v roste s rostoucím podchlazením ΔT pod křivku rozpustnosti a významně ovlivňuje rychlost nukleace.

Za malého podchlazení je hnací síla nukleace malá. Za příliš vysokého podchlazení je mobilita atomů malá. Tj. Existuje optimum pro rychlost nukleace.

Snížení teploty precipitace

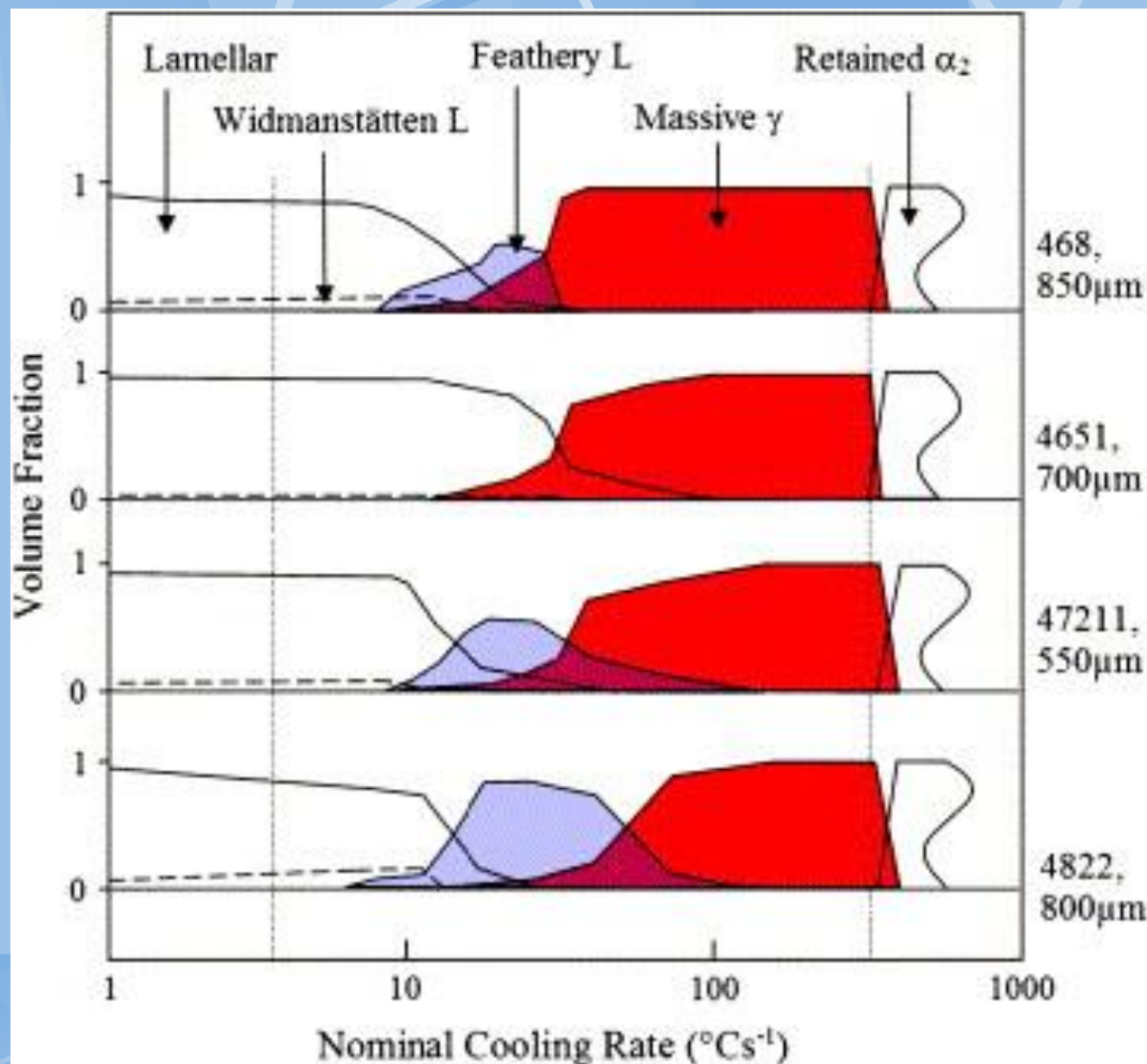


Vliv složení na optimální rychlost nukleace



**Nižší
koncentrace –
nižší rychlost
nukleace**

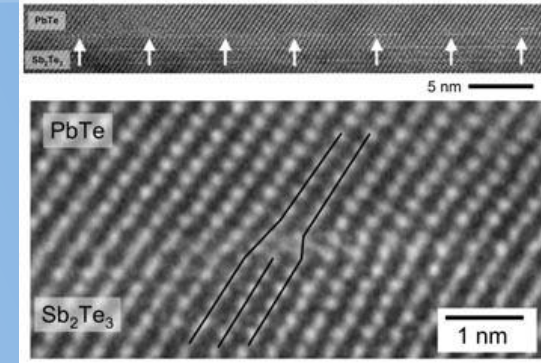
Kvalitativní závislost FT na rychlosti změny teploty



On the massive phase transformation regime in TiAl alloys: The alloying effect on massive/lamellar competition - ScienceDirect

Fig. 2. The microstructure-cooling rate relationships of Tie46Al8Nb (468), Tie46Al5Nb1W (4651), Tie47Al2Nb1Mn1W0.2Si (47211) and Tie48Al2Cr2Nb (4822). The alpha grain size of the alloys prior to quenching is, as indicated, in the range of 550-850 μm . The two vertical dashed lines are the cooling rate limits of Jominy end quenching

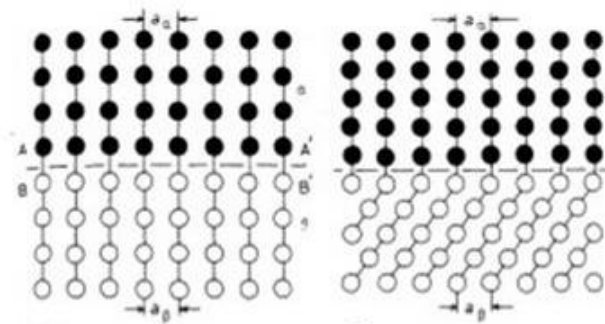
Coheren vs. Incoherent



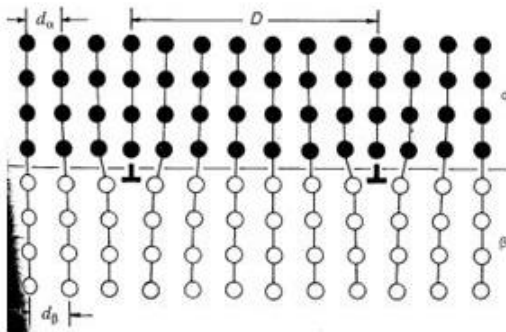
?

- Interfaces can either be:

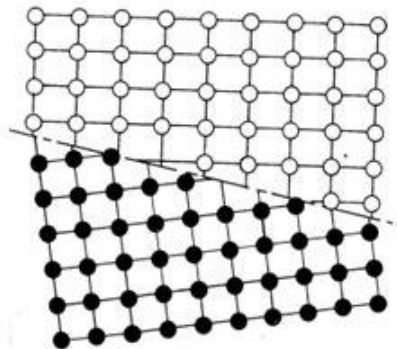
- Coherent
- Semi-coherent
- Incoherent



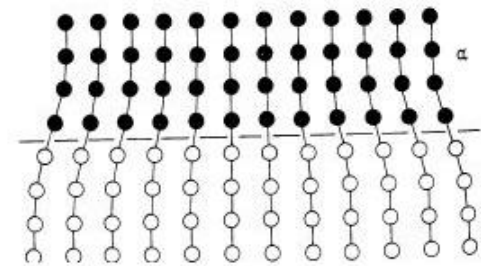
Coherent



Semi-coherent



Incoherent

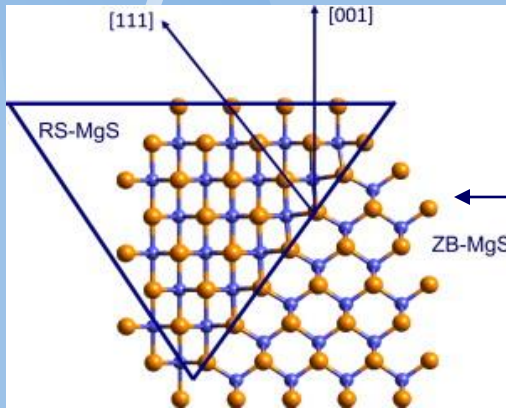


Coherency Strains

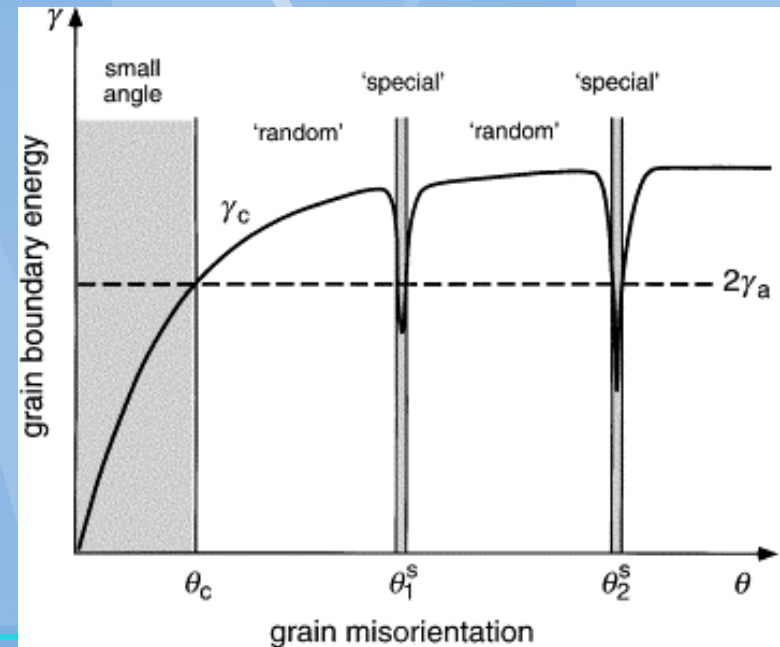
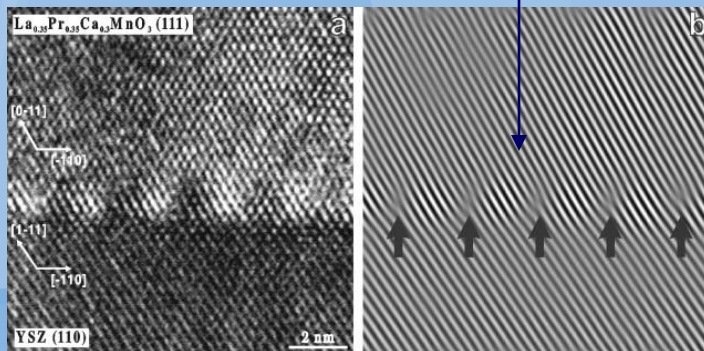
Vliv orientace matrice a precipitátu na povrchovou energii

Nekoherence mřížek matrice a precipitátu = vysoký povrchový člen

Koherence mřížek matrice a precipitátu = snížení povrchového členu



Koherentní
a
semikoherentní.



Heterogenní nukleace slitin

(mnohem častější v solidu i liquidu nežli homogenní)

Nukleační heterogenní centra - Nerovnovážné defekty

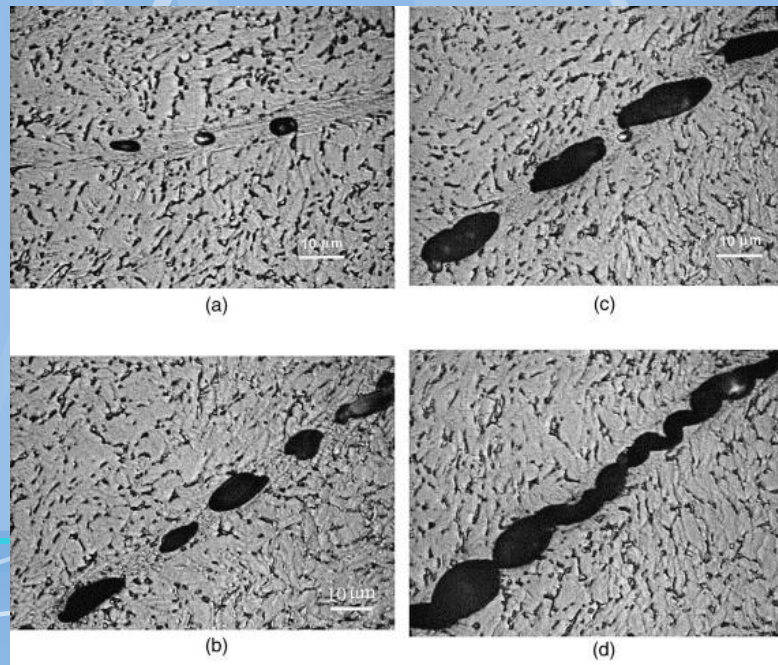
(přebytečné vakance, dislokace, hranice zrn, inkluze, vrstevné chyby, volný povrch (tj. vše co zvyšuje volnou energii soustavy

o ΔG_d).

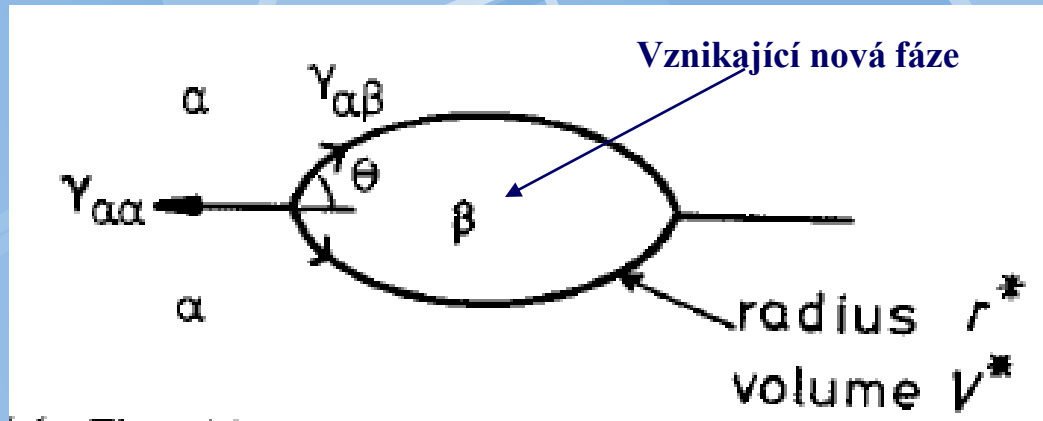
Tedy:

$$\Delta G_{\text{het}} = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta G_d$$

Ti-4Al-6V
(nukleace na
hranici a růst
(nekoherentní
royhraní)):



Heterogenní nukleace na hranicích zrn



Předpokládáme mech.
Rovnováhu:

$$\cos \theta = \gamma_{\alpha\alpha} / 2\gamma_{\alpha\beta}$$

Tedy pro nukleus:

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha}$$

Kritický rozměr:

$$r^* = 2\gamma_{\alpha\beta} / \Delta G_v$$

Sterický faktor

$$\frac{\Delta G_{het}^*}{\Delta G_{hom}^*} = \frac{V_{het}^*}{V_{hom}^*} = S(\theta)$$

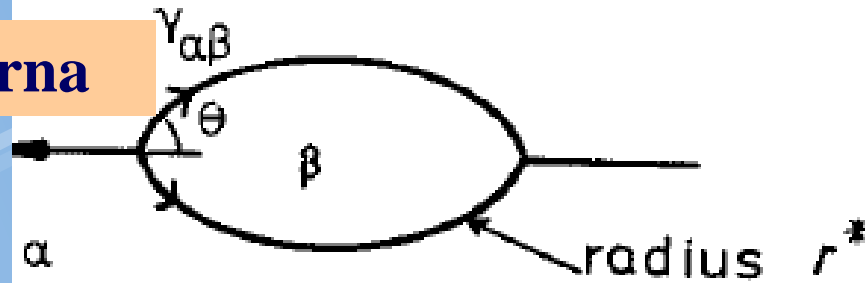
Kde:

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

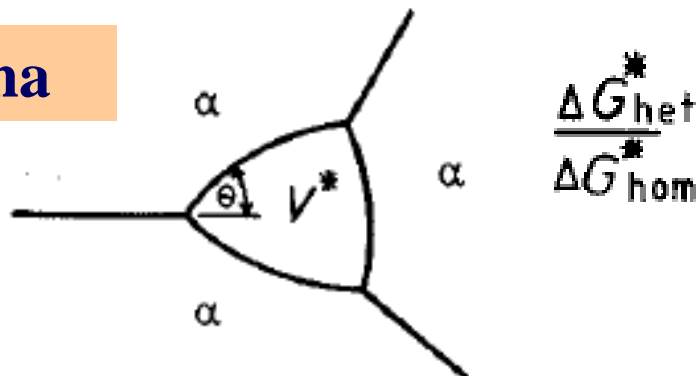
Tj. závisí na θ

Nukleace na hranicích zrn

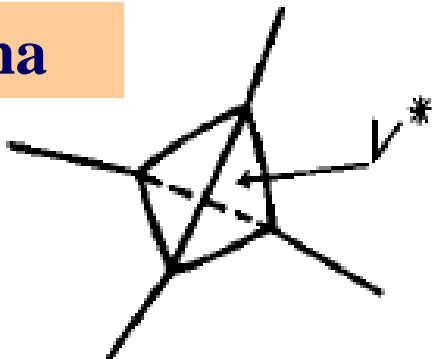
2 zrna



3 zrna



4 zrna

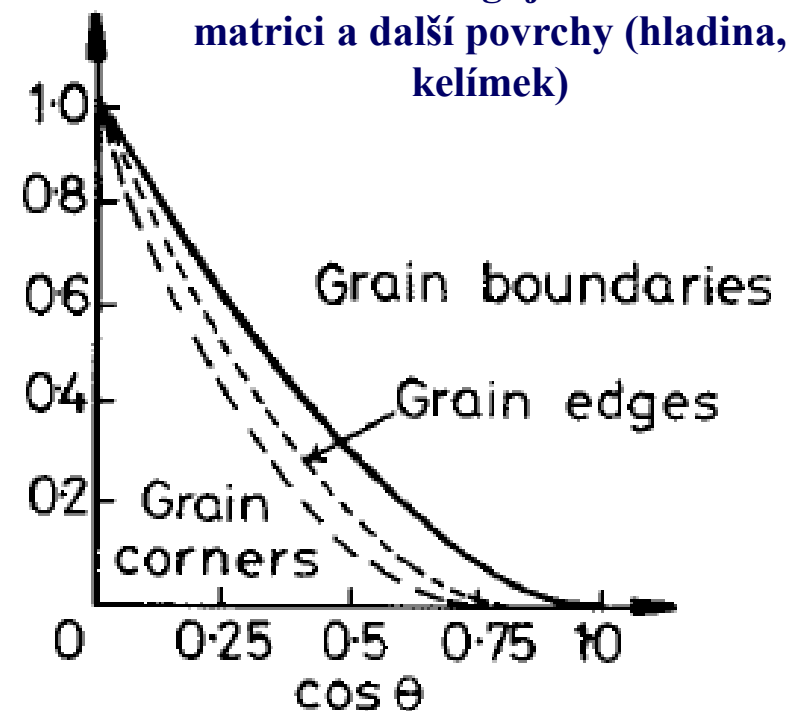


Snižování

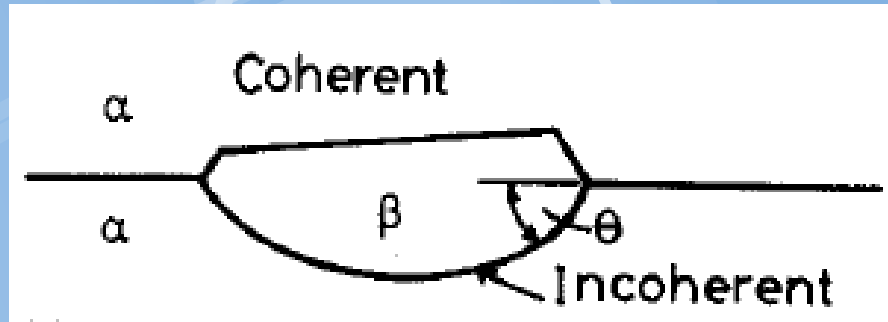
V^* ΔG^*

Na vysokouhlových hranicích.

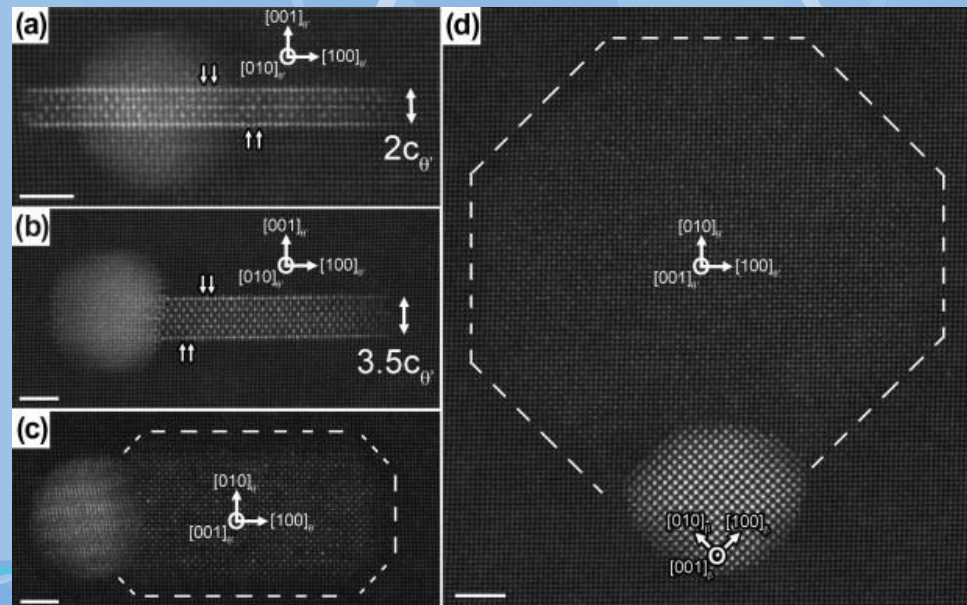
Podobně fungují inkluze v matrici a další povrchy (hladina, kelímek)



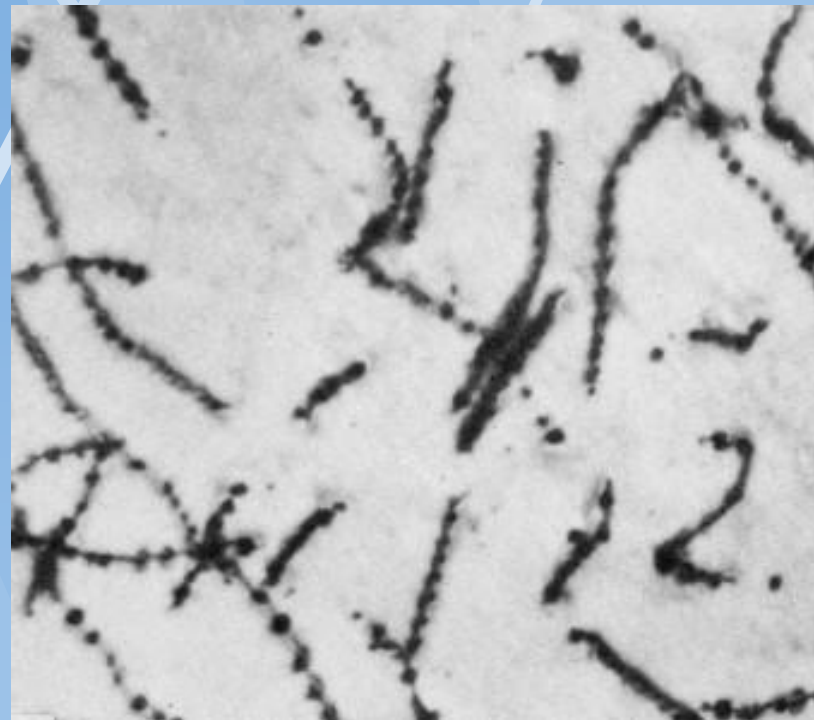
Nukleace s koherentním rozhraním



Koherentní rozhraní má nižší energii povrchu nežli vysokoúhlová hranice



Nukleace na dislokacích



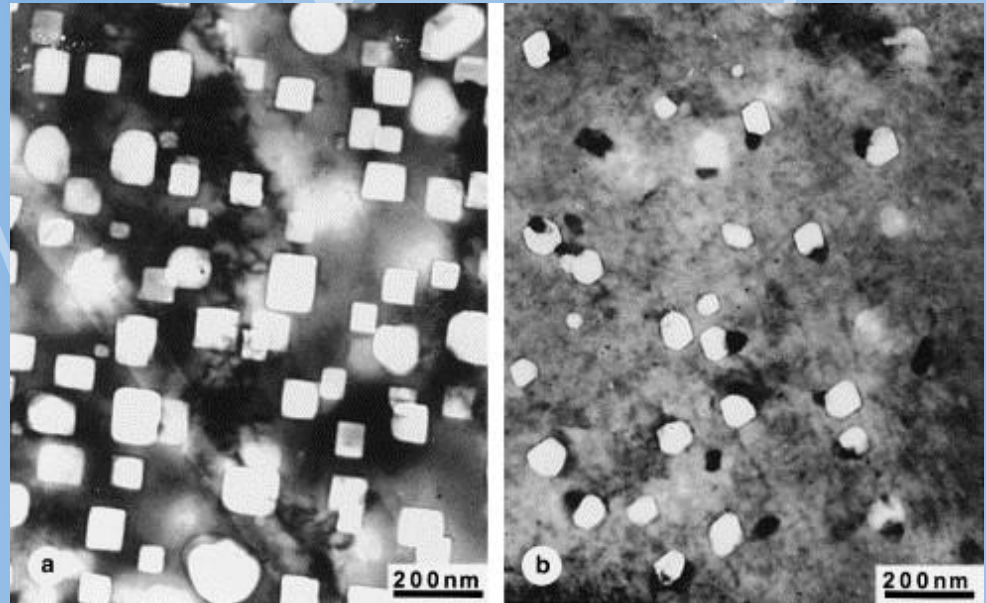
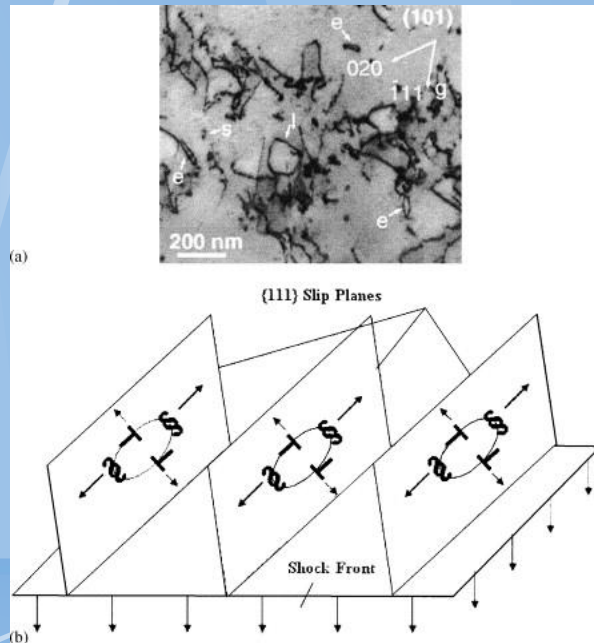
Nukleace na dislokacích (Fe-1Au)

Nukleace na nadbytečných vakancích

Viz Kirkendallův jev a koalescence vakancí)

Voids=shluky vakancí

Pro nukleaci převážně nepřímé důkazy.



•16Cr-15Ni-3Mo-0.3Ti and 16Cr-15Ni-3Mo-1Ti

Rychlost heterogenní nukleace

Prosazuje se to nukleační místo, které vede k nejnižší ΔG^*

ΔG_d



•Homogenní místa

•Vakance

•Dislokace

•Vrstevné chyby

•Hranice zrn a vnitřní
fázová rozhraní

•Volný povrch

Méně
frekventovaný
mechanismus

Vysoká koncentrace
těchto nukleačních
míst

C_1 per unit volume

ALE:

nejčastější

Méně nukleačních
míst, hrubší
mikrostruktury

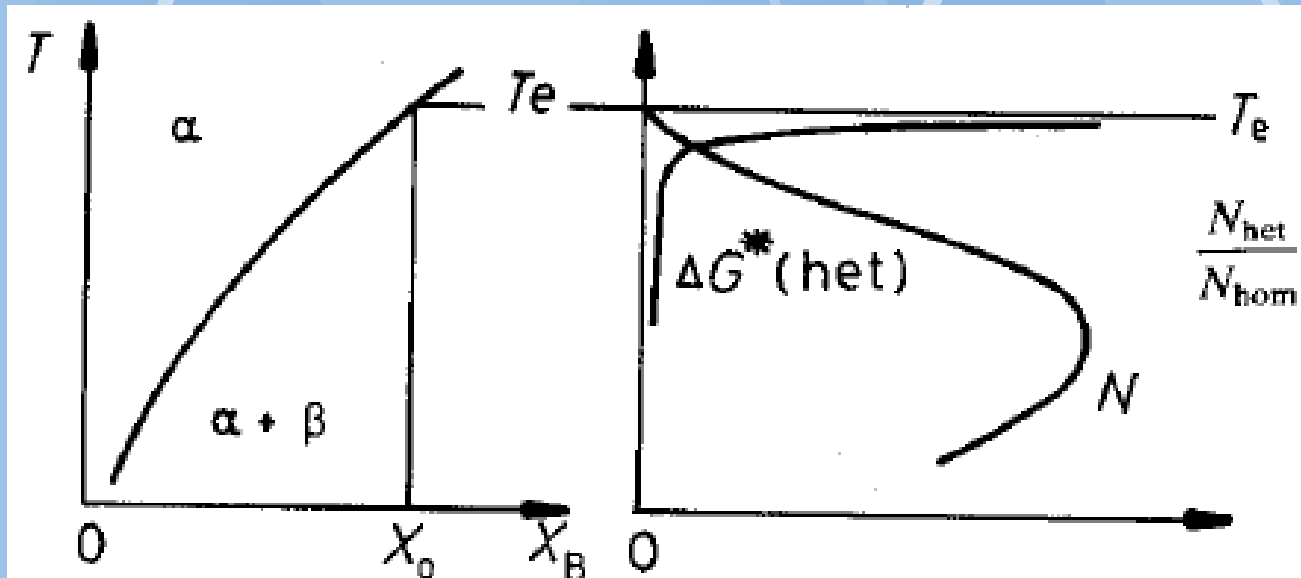
Kombinace míst

Rychlost heterogenní nukleace

$$N_{\text{het}} = \omega C_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \text{ nuclei m}^{-3}\text{s}^{-1}$$

Kde ΔG_m ...je energie pro atomární migraci

ω ...je faktor zahrnující vibrační frekvenci atomů a povrch kritické velikosti r^*



$$\frac{N_{\text{het}}}{N_{\text{hom}}} = \frac{C_1}{C_0} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{hom}}^* - \Delta G_{\text{het}}^*}{kT}\right)$$

Pro nukleaci na hranicích zrn:

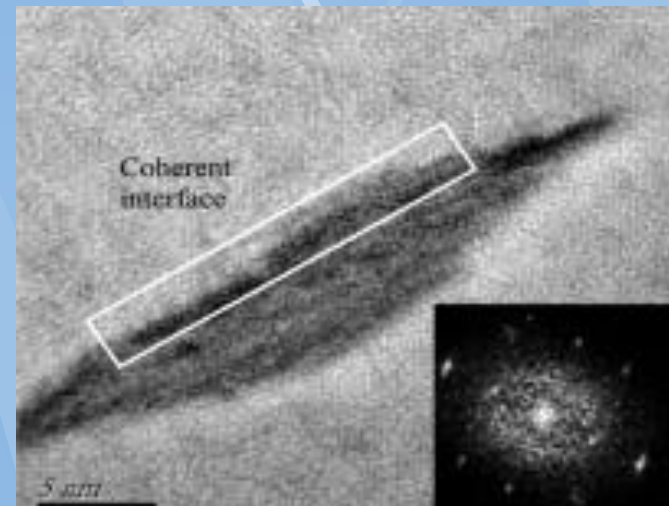
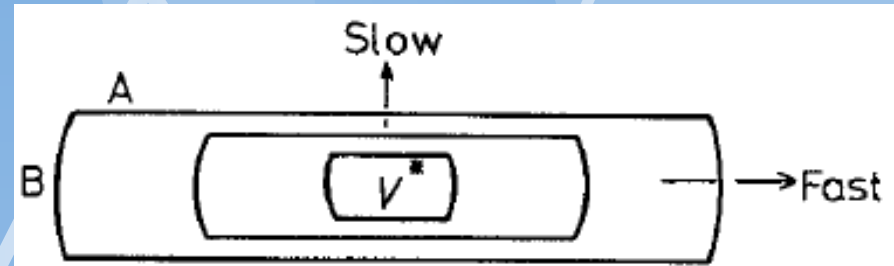
$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{\delta}{D}$$

Kde δ je tloušťka hranice
 D je velikost zrna

Růst fází (precipitate)

- Nová fáze roste na nadkritických nukleačních centrech.
- Nejsnadnější nukleační centra jsou ty s nejnižší nukleační bariérou tj. i malým kritickým objemem.

Koherentní rozhraní jsou méně mobilní nežli nekoherentní



Růst za pomoci planárního nekoherentního rozhraní

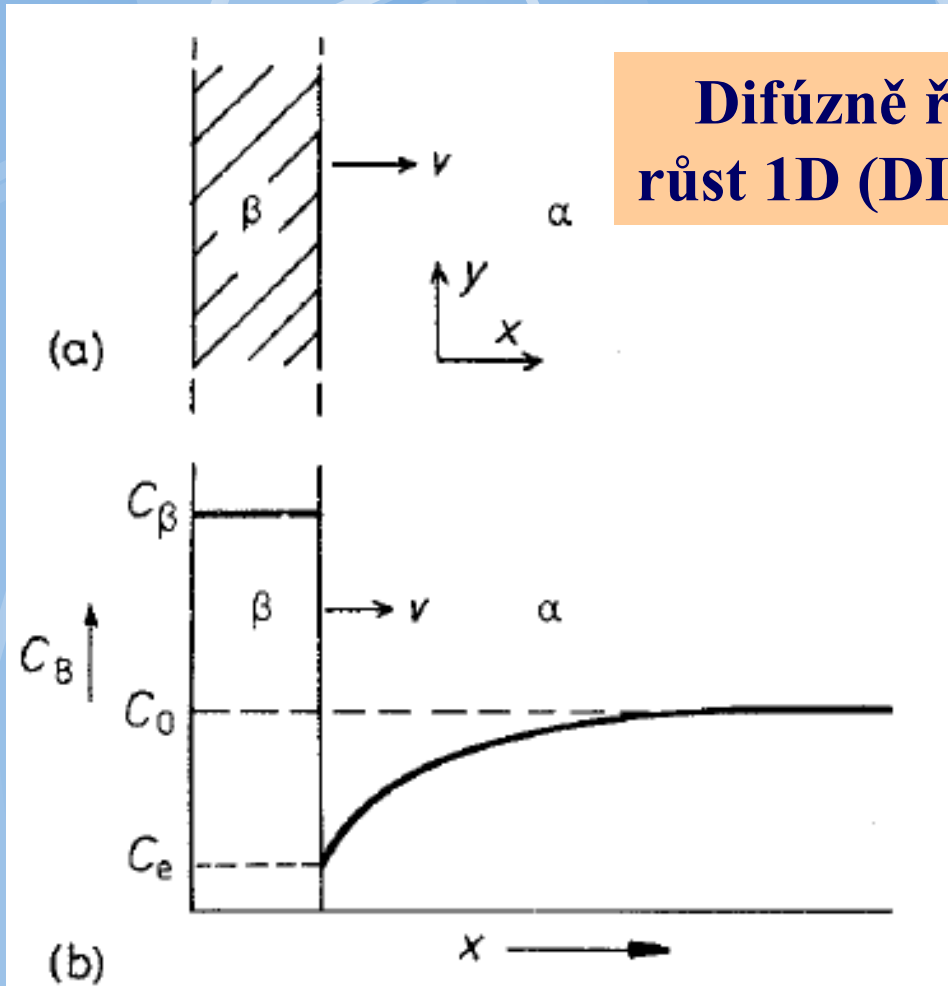
Difúzně řízený růst 1D (DICTRA)

Posun mezifázové hranice
(lokální rovnováha)

$$S \cdot (C_{\beta} - C_e) dx = S \cdot D \left(\frac{dC}{dx} \right) dt$$

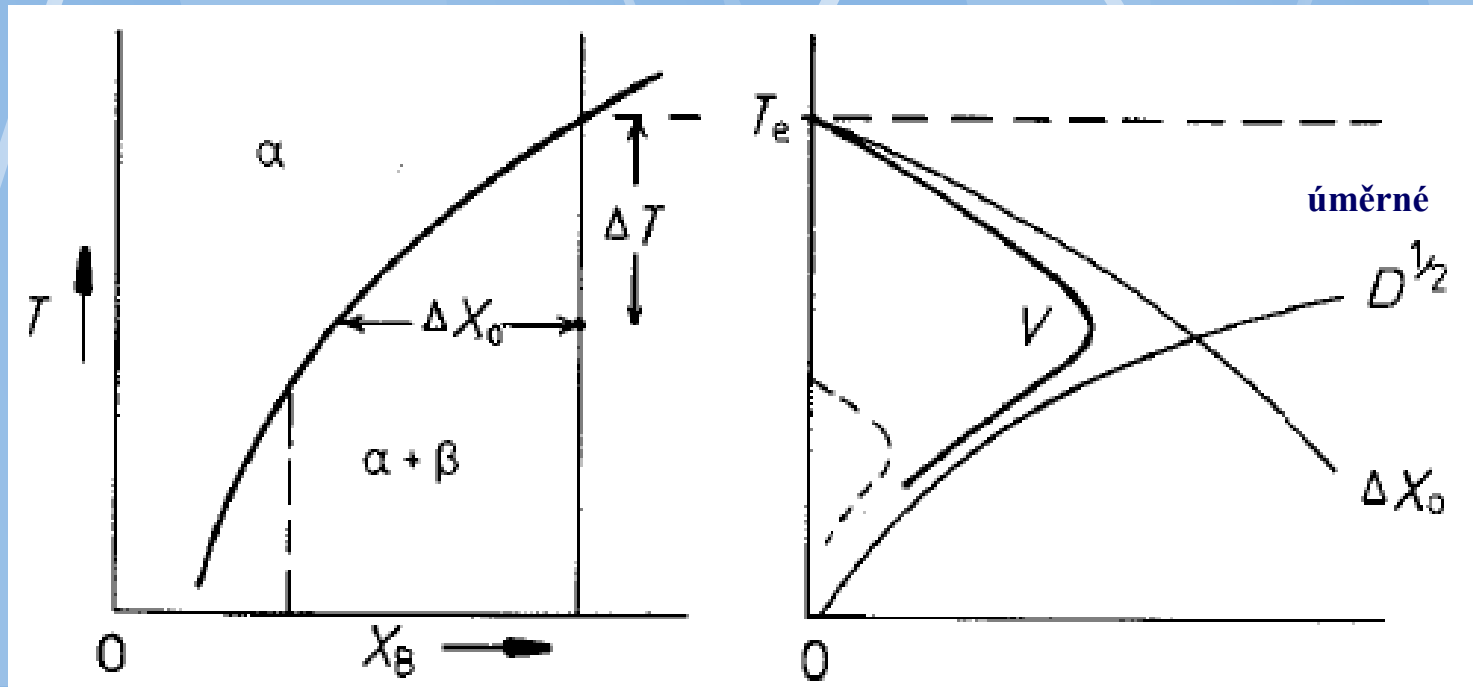
Tj.:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{C_{\beta} - C_e} \cdot \frac{dC}{dx}$$



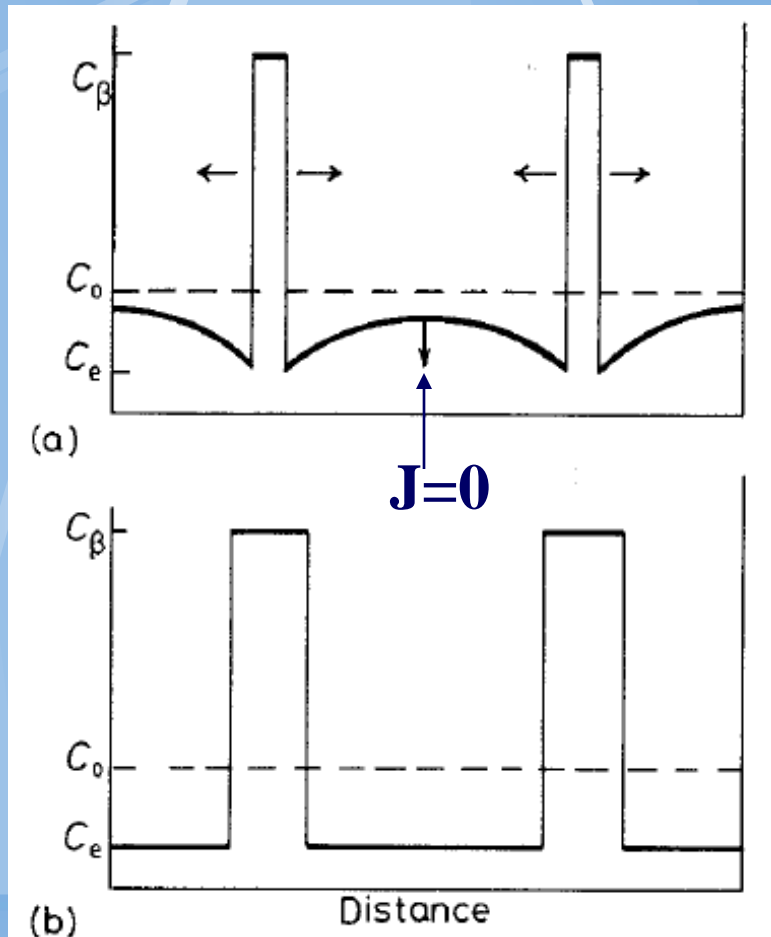
Vlastnosti řešení

- $x \propto \sqrt{(Dt)}$.. kinetika růstu vrstvy se řídí parabolickým zákonem ($t^{1/2}$).
- $v \propto \Delta X_0$ Rychlost růstu závisí lineárně na přesycení
- $v \propto \sqrt{(D/t)}$. Rychlost růstu je závislá na čase a $D^{1/2}$

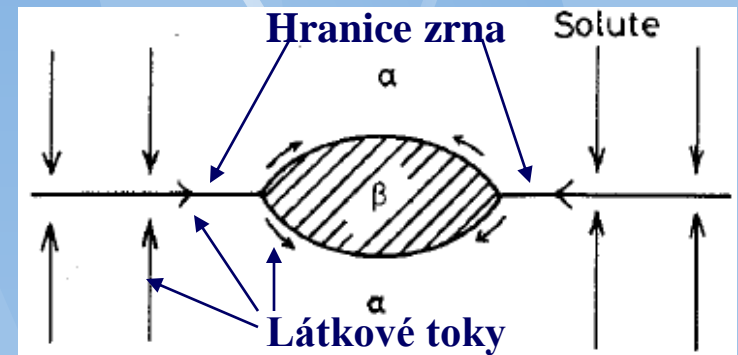


Růst objemovou a povrchovou difúzí,

Růst řízený objemovou difúzí
(vysoké teploty)



Růst řízený povrchovou difúzí
(nízké teploty)



Hranice fungují
jako sběrač atomů
(zejména
substitučních)

Difúzně kontrolovaný růst deskovitých a jehlicovitých fází

Řešení: Konstantní rychlost růstu

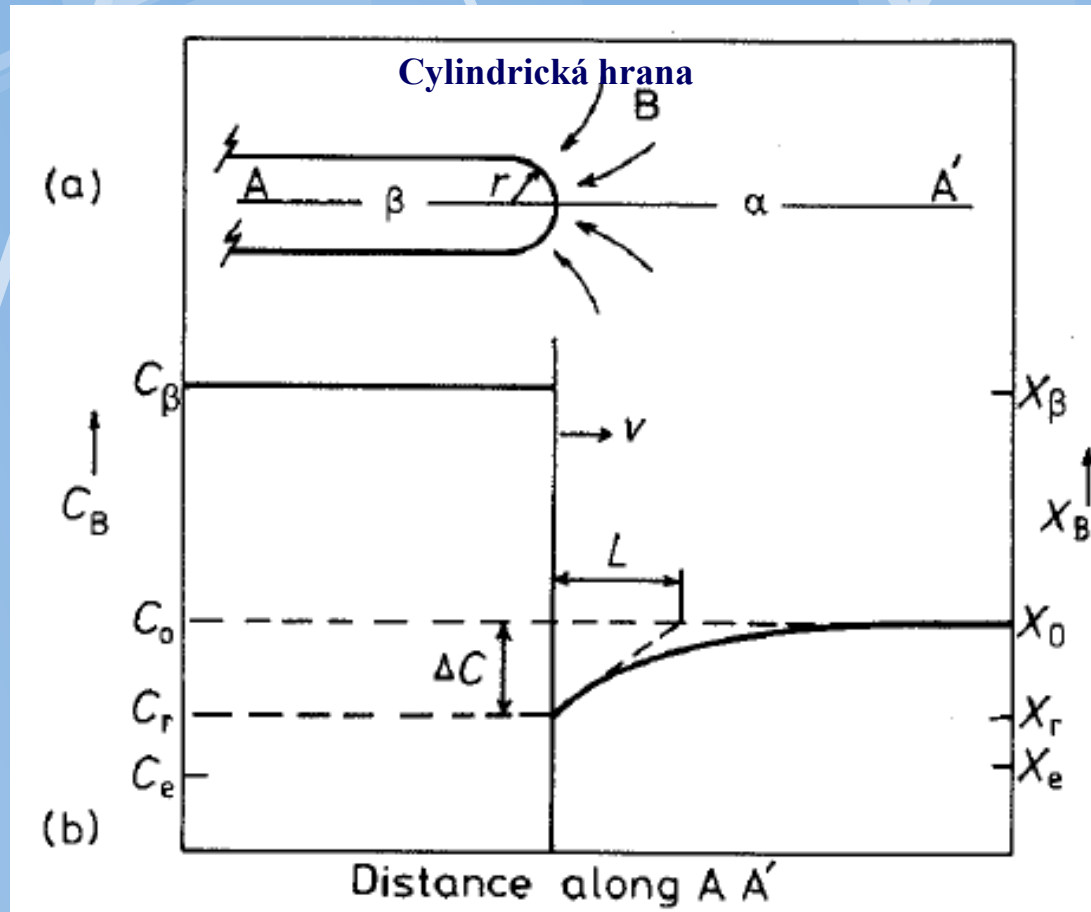
$$v = \frac{D}{C_\beta - C_r} \cdot \frac{\Delta C}{kr}$$

Kde: $\Delta C = C_0 - C_r$

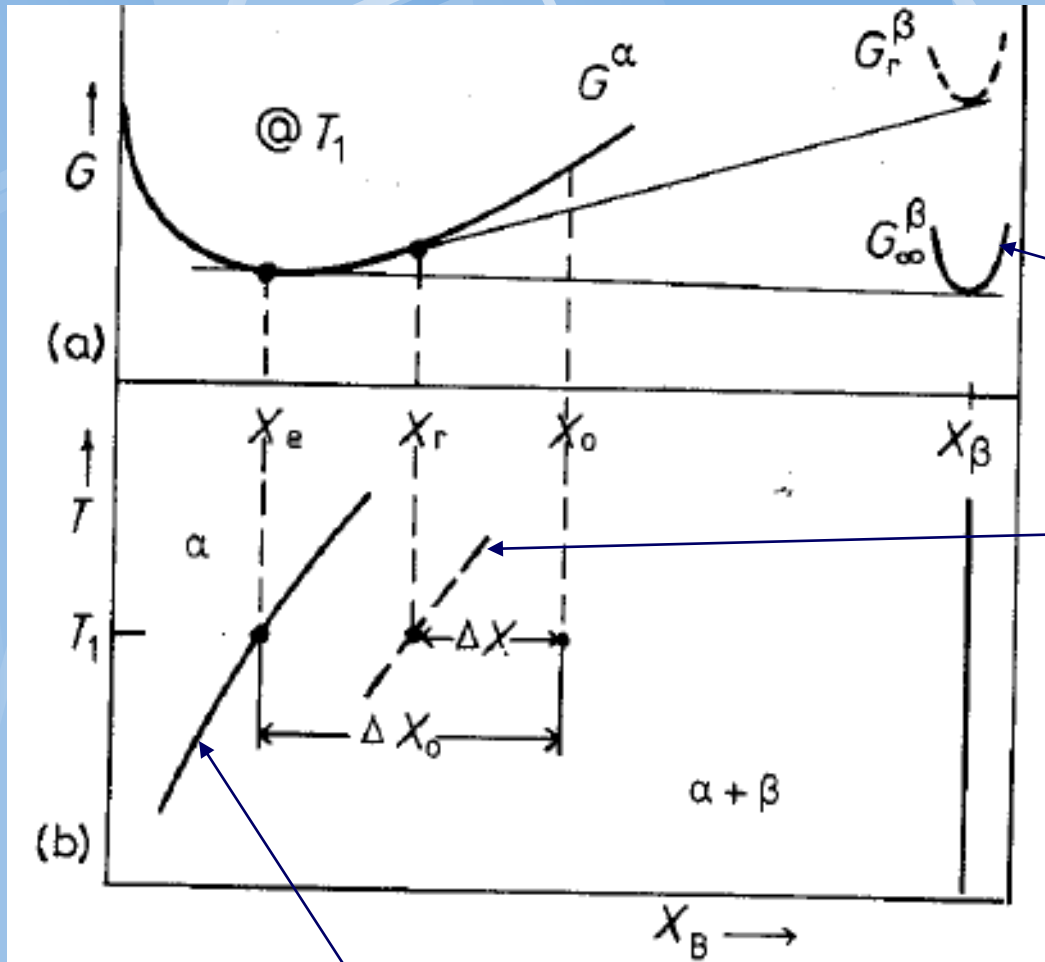
k

Je numerická konstanta cca 1 (jiná pro jehlice)

Uplatňuje se Gibbsův-Thompsonův efekt viz dále:



Gibbsův-Thompsonův efekt



G_r^β Závisí na kritickém poloměru

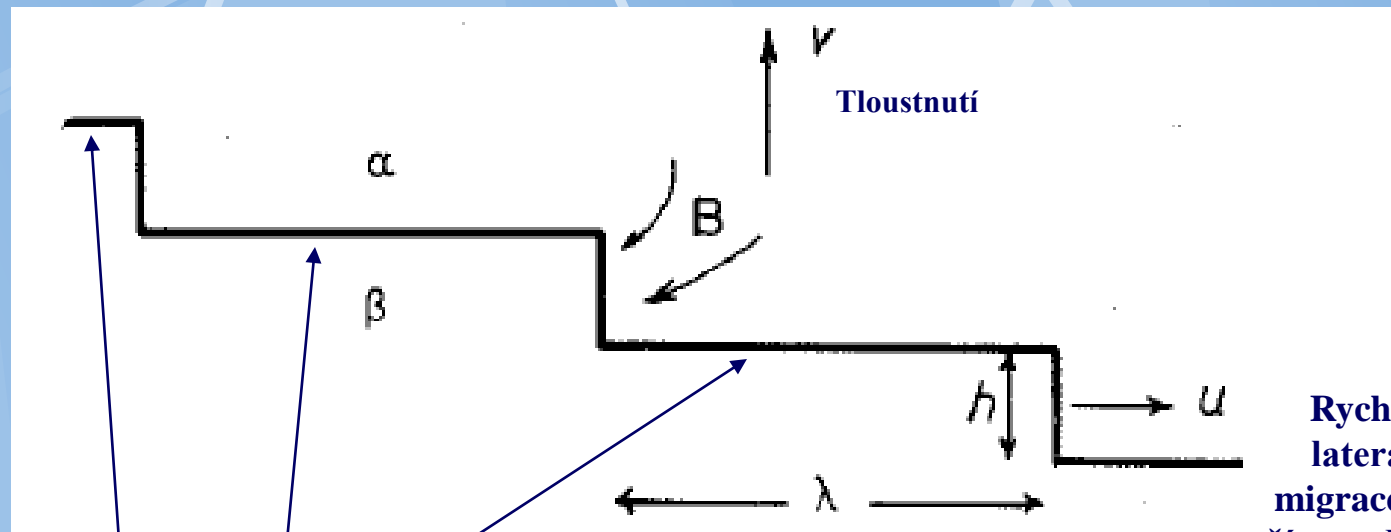
rovnováha

Hranice rozpustnosti v pro nukleáty o poloměru r^*

Platí lokální rovnováha

Hranice rozpustnosti po dosažení fázové rovnováhy

„Tloustnutí“ deskovitých precipitátů se semikoherentním rozhraním



Platí:

$$v = \frac{uh}{\lambda}$$

**Rychlost
laterální
migrace u (je
řízena difúzí):**

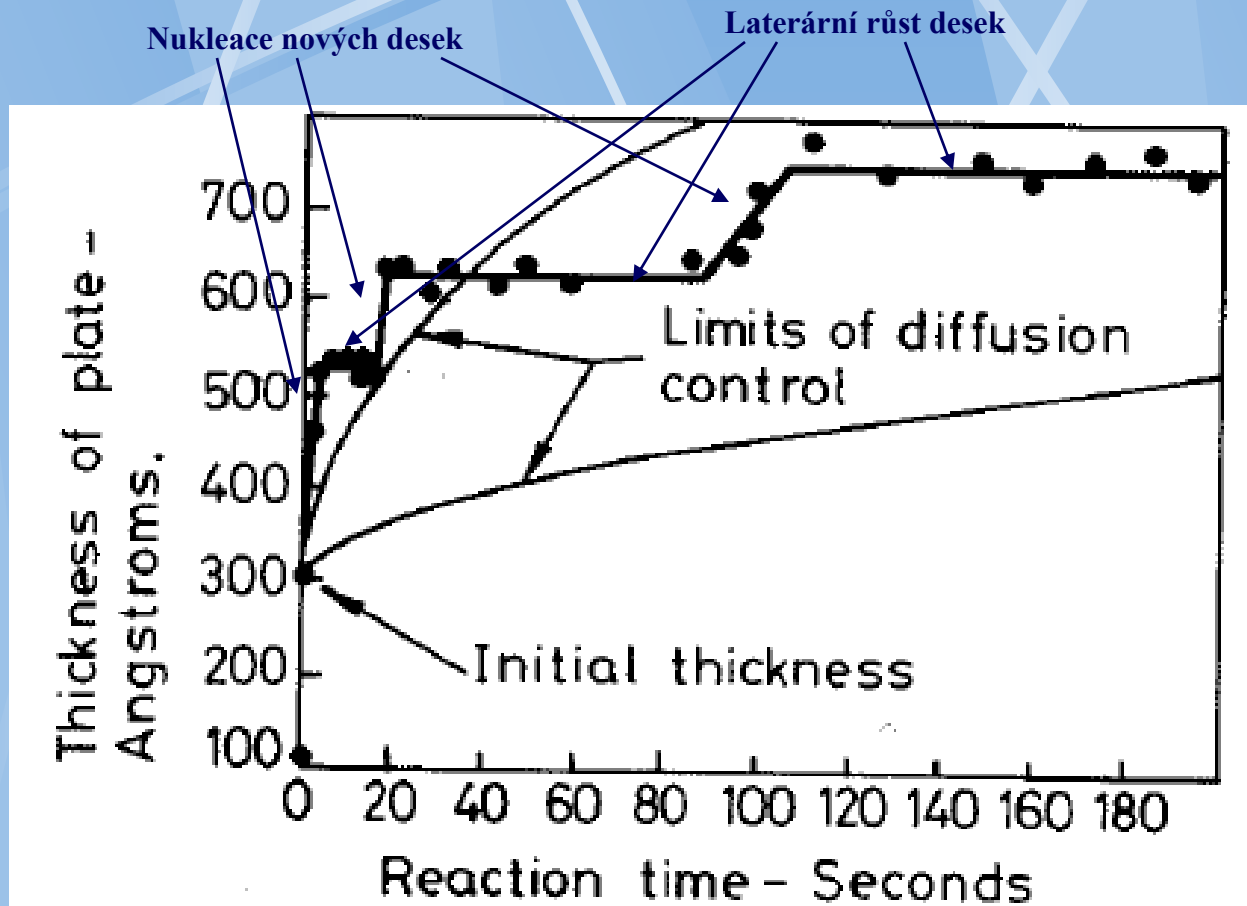
$$u = \frac{D\Delta X_0}{k(X_\beta - X_e)h}$$

Proto:

$$v = \frac{D\Delta X_0}{k(X_\beta - X_e)\lambda}$$

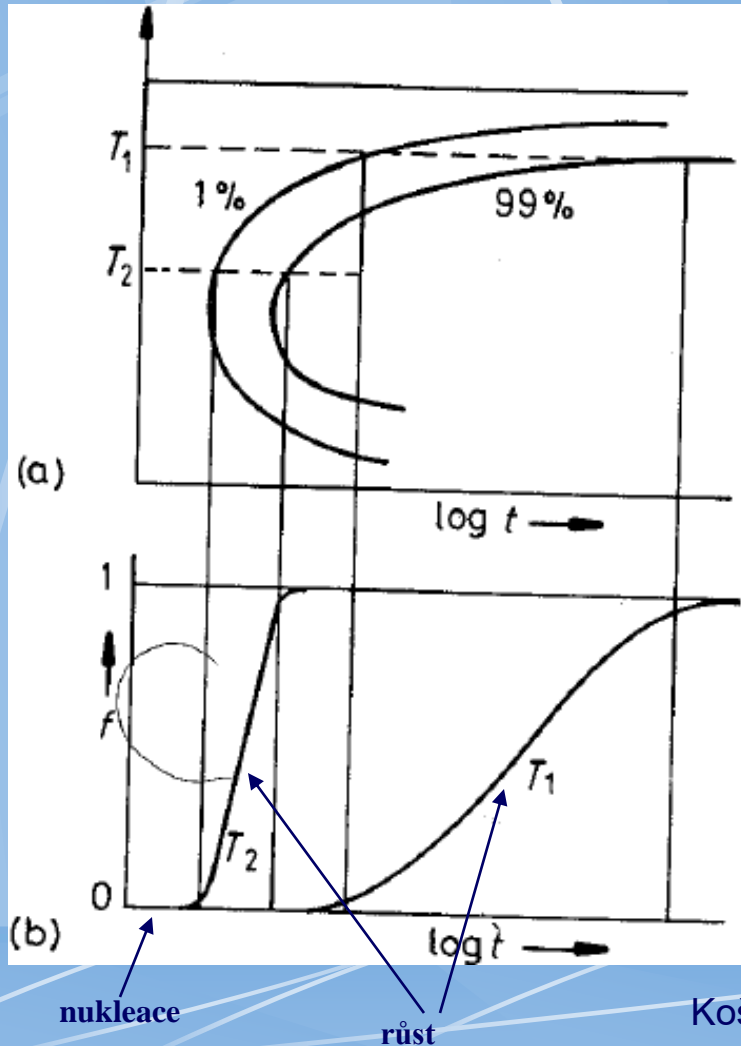
**semikoherentní
rozhraní**

Příklad



Tloušťnutí“ gama rovin v Al-15wt%Ag al 400stC

Celkové transformační diagramy (TTT)



Experimentální měření:
 teplota, rychlé ochlazení
 na T_i , časová prodleva,
 zakalení, analýza.

Def. Stupně přeměny



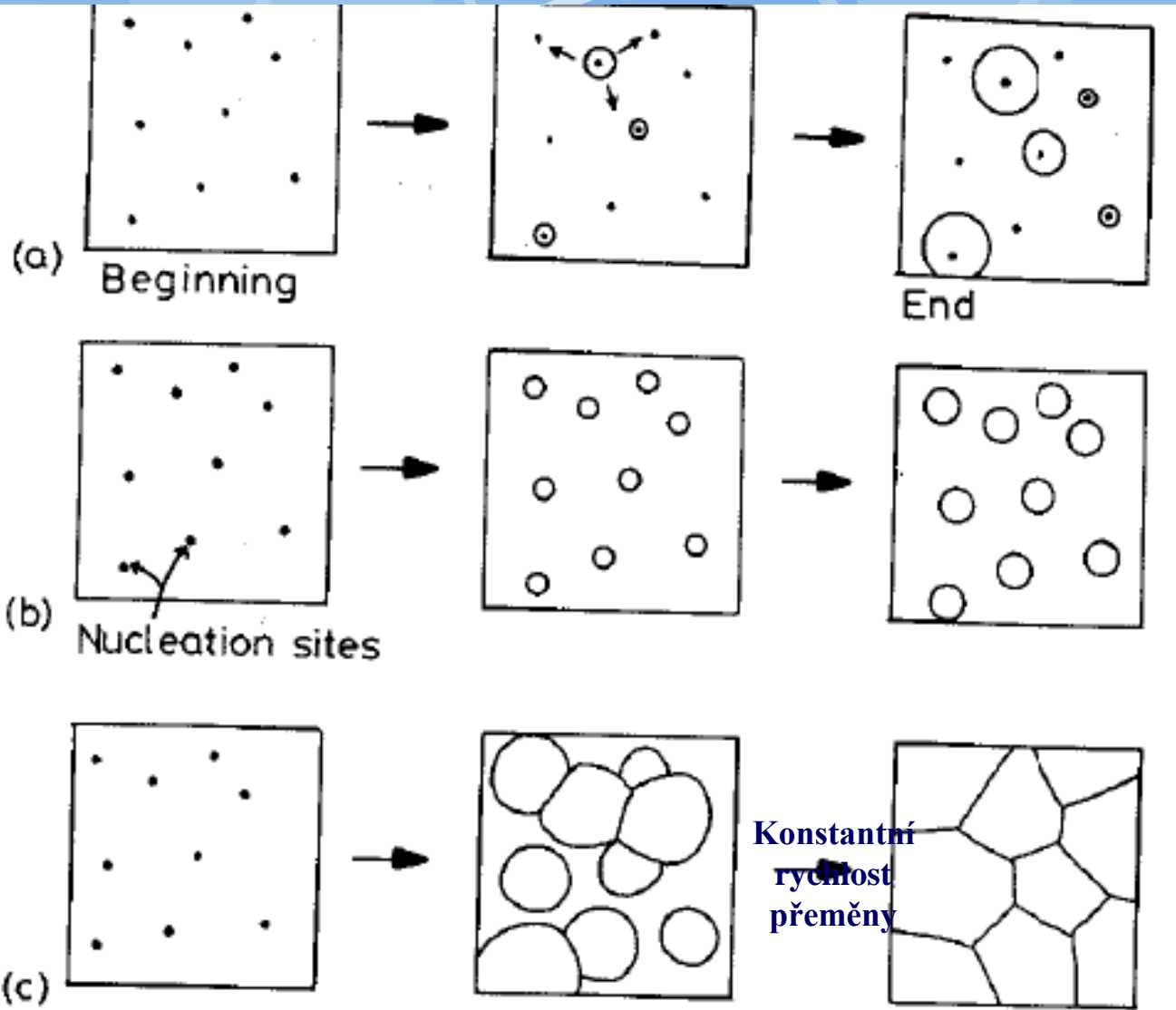
$$f = V_{\beta} / (V_{\alpha} + V_{\beta})$$



$$f = V_{\beta} / V_{\beta}^e$$

Závisí na: rychlosti nukleace, rychlosti
 růstu, hustotě a rozdělení nukleačních
 míst, překryvu difúzních polí, srážkách
 difúzních polí,...

Příklady typů kinetiky



Konstantní rychlost nukleace během všech stádií transformace.



Nukleace probíhá jen na počátku transformace.



Buněčná transformace (původní fáze zcela zmizí).

Příklady

Konstantní rychlost nukleace během všech stádií transformace:
vytvrzování, ...

(Uplatňuje se zejména tam kde nukleační mechanismus nezávisí na přesycení)

Nukleace probíhá jen na počátku transformace: ... (pak je nukleační mechanismus něčím potlačen (poklesem přesycení, plastickou relaxací napětí, snížením dislokační hustoty,...)

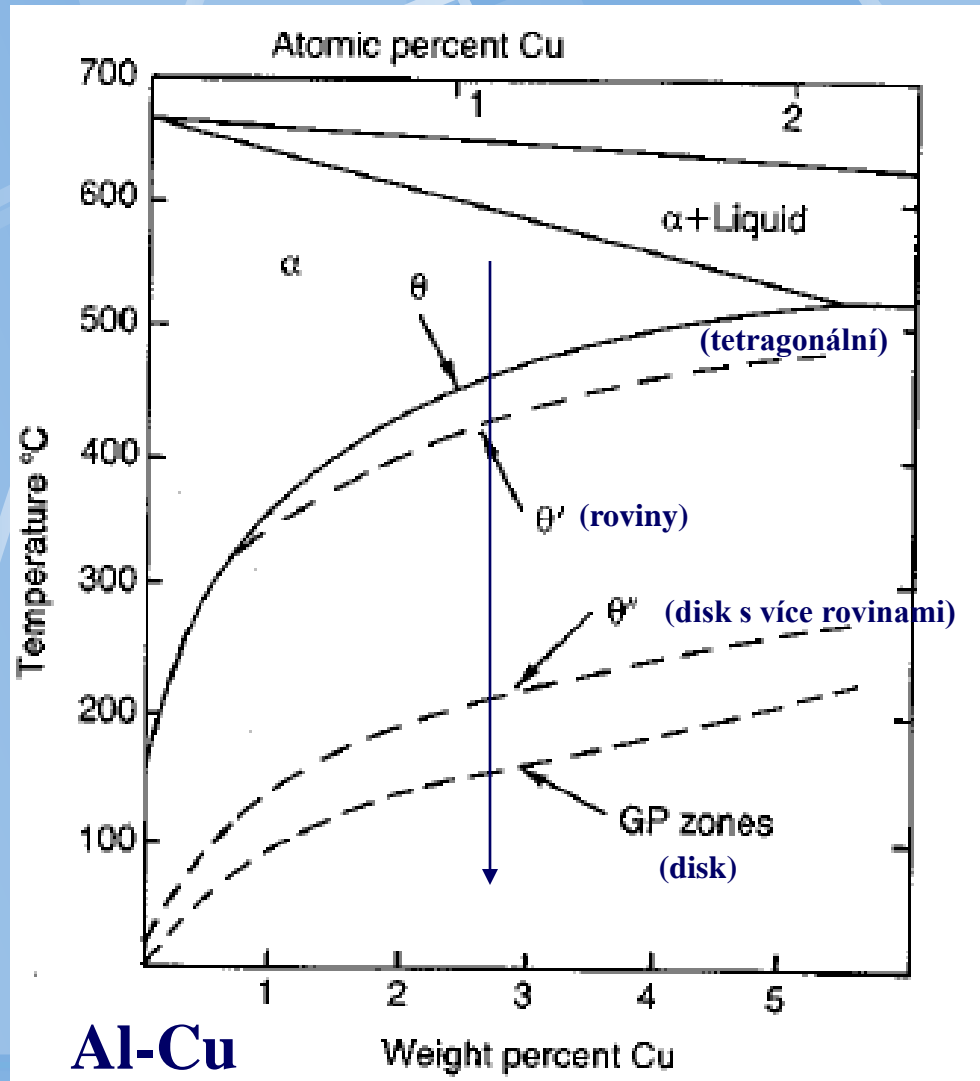
Celulární: Vznik perlitu, masivní transformace, rekrystalizace, ..



$$f = 1 - \exp \left(-\frac{\pi}{3} N_v^3 t^4 \right) = 1 - \exp (-kt^n)$$

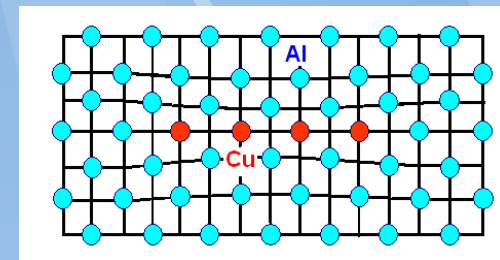
(Johnson-Mehl-Avrami equation)

Vytvrzování slitin



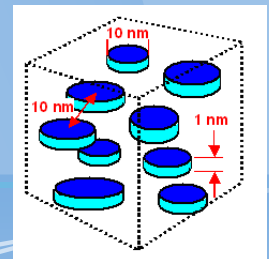
Typický diagram
slitiny schopné
vytvrzování

Nízká teplota = GP zóny
(zcela koherentní s
matricí):



Diskový
tvar

The Al - Cu System (uni-kiel.de)



$T < 180^\circ\text{C}$:



Slitiny podléhající vytvrzení (výběr)

| Base metal | Alloy | Precipitation sequence |
|------------|-------------|---|
| Aluminium | Al-Ag | GPZ (spheres) \rightarrow γ' (plates) \rightarrow γ (Ag_2Al) |
| | Al-Cu | GPZ (discs) \rightarrow θ'' (discs) \rightarrow θ' (plates) \rightarrow θ (CuAl_2) |
| | Al-Cu-Mg | GPZ (rods) \rightarrow S' (laths) \rightarrow S (CuMgAl_2) (laths) |
| | Al-Zn-Mg | GPZ (spheres) \rightarrow η' (plates) \rightarrow η (MgZn_2) (plates or rods) |
| | Al-Mg-Si | GPZ (rods) \rightarrow β' (rods) \rightarrow β (Mg_2Si) (plates) |
| Copper | Cu-Be | GPZ (discs) \rightarrow γ' \rightarrow γ (CuBe) |
| | Cu-Co | GPZ (spheres) \rightarrow β (Co) (plates) |
| Iron | Fe-C | ϵ -carbide (discs) \rightarrow Fe_3C (plates) |
| | Fe-N | α'' (discs) \rightarrow Fe_4N |
| Nickel | Ni-Cr-Ti-Al | γ' (cubes or spheres) |

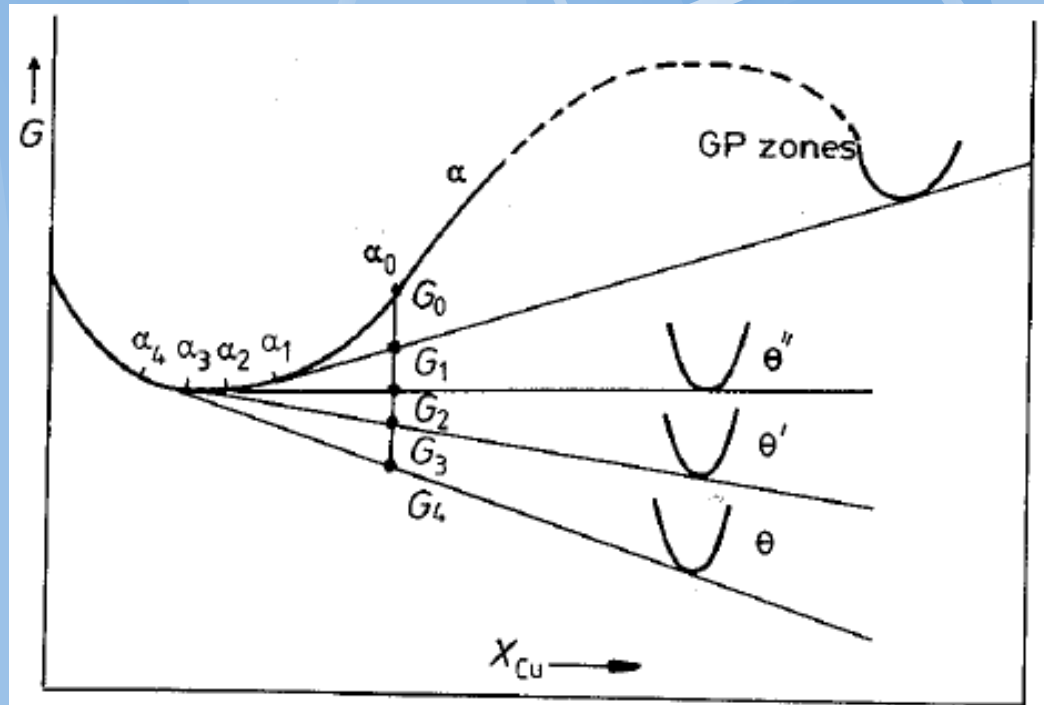
Duraly

Bronzy

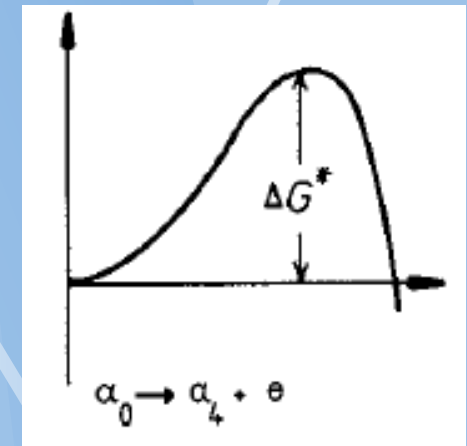
N oceli

Superslitiny

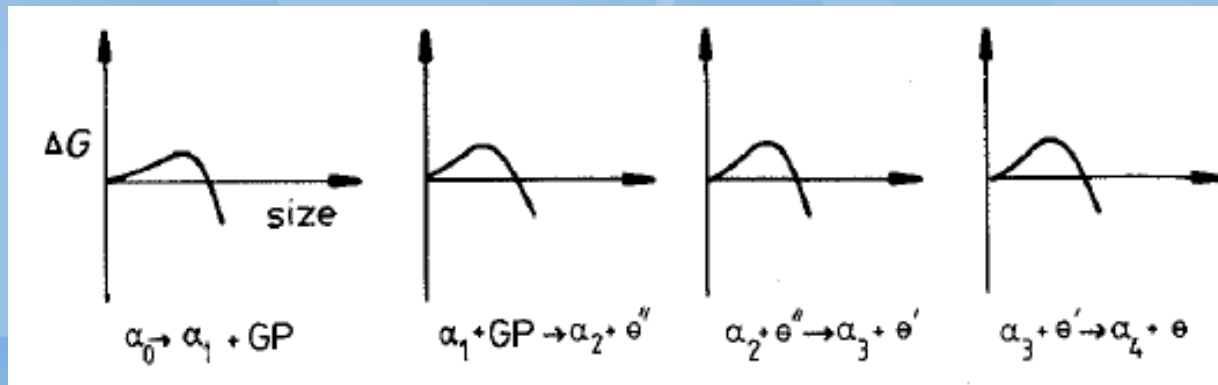
Energetický diagram



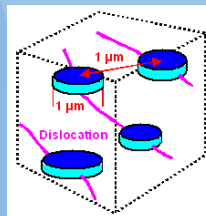
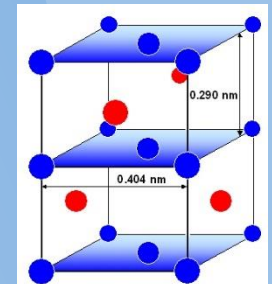
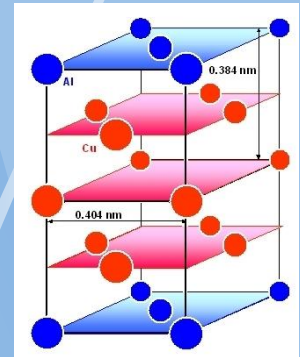
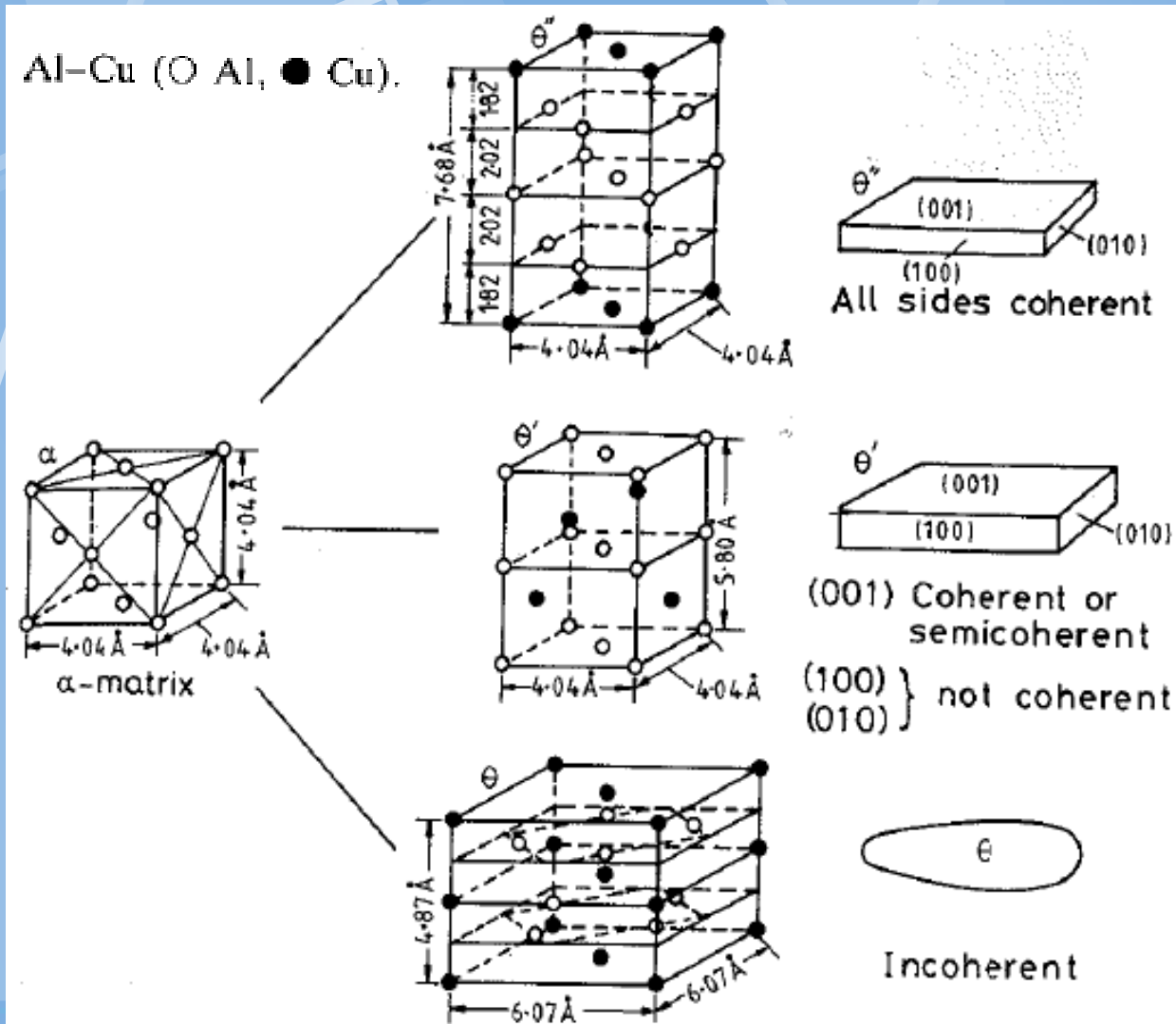
Přímá cesta



Postupné vytvrzení

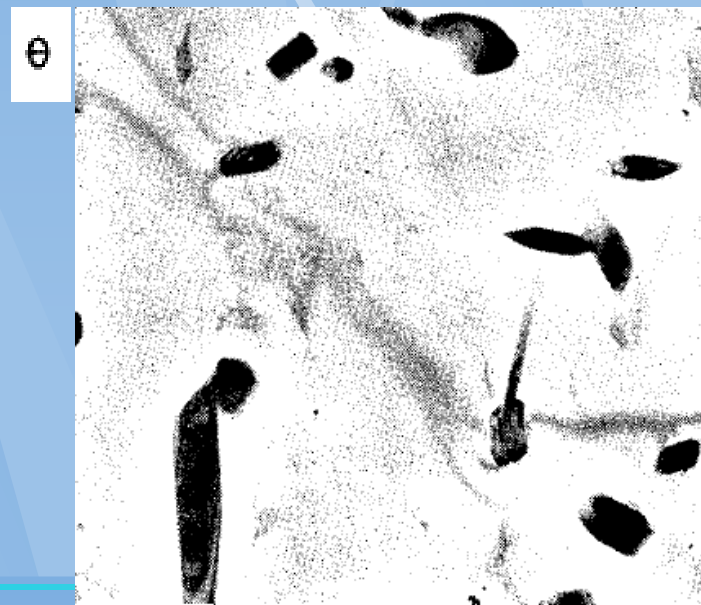
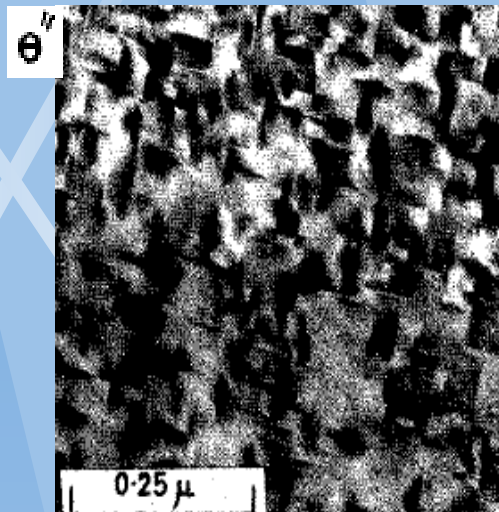


Krystalografie vytvrzení Cu-Al

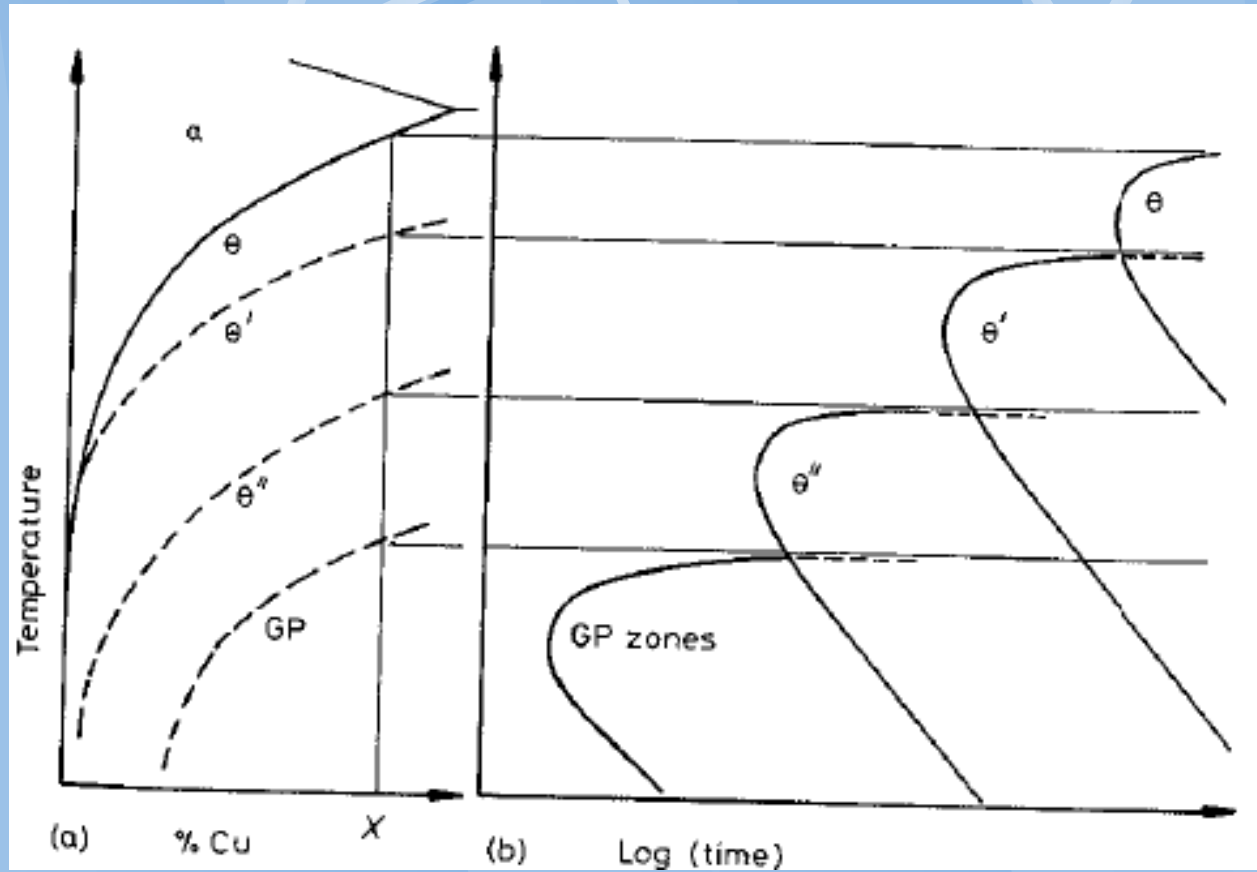


Mikroskopie vytvrzení Cu-Al

GP:



TTT diagram Cu-Al



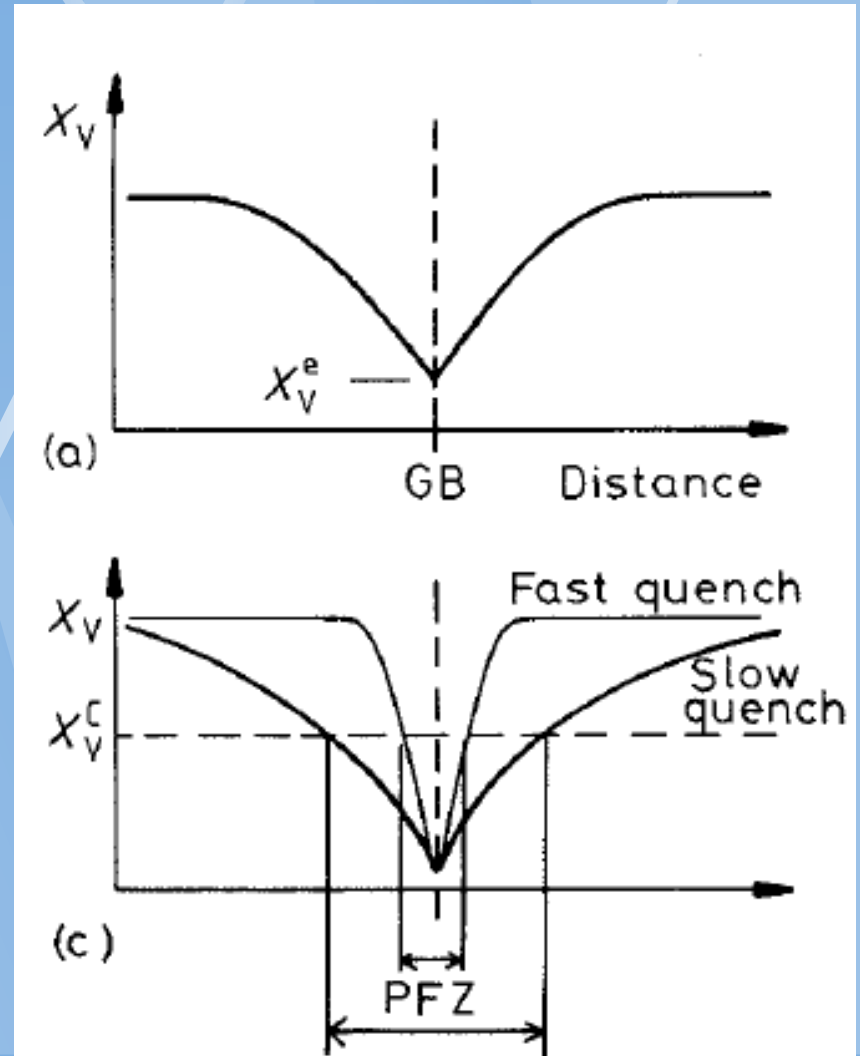
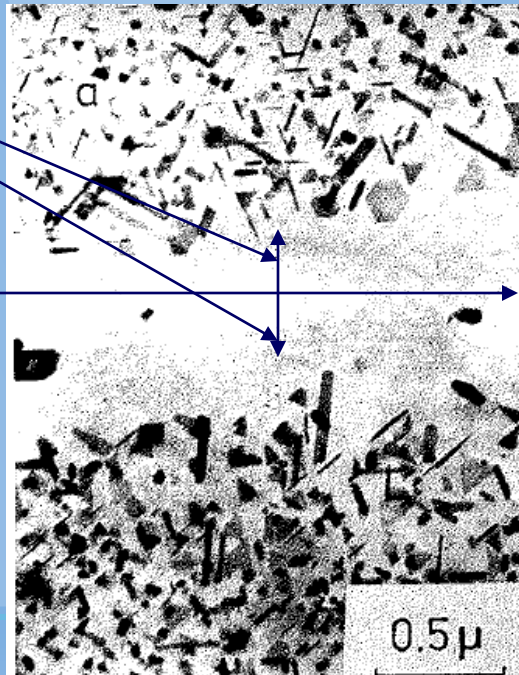
Vznik GP zón je podporován zakaleným nadbytkem vakancí. Jsou zvýšeny i difúzní koeficienty. Díky tomu vznikají GP zóny za pokojové teploty.

GP zóny a koncentrace vakancí

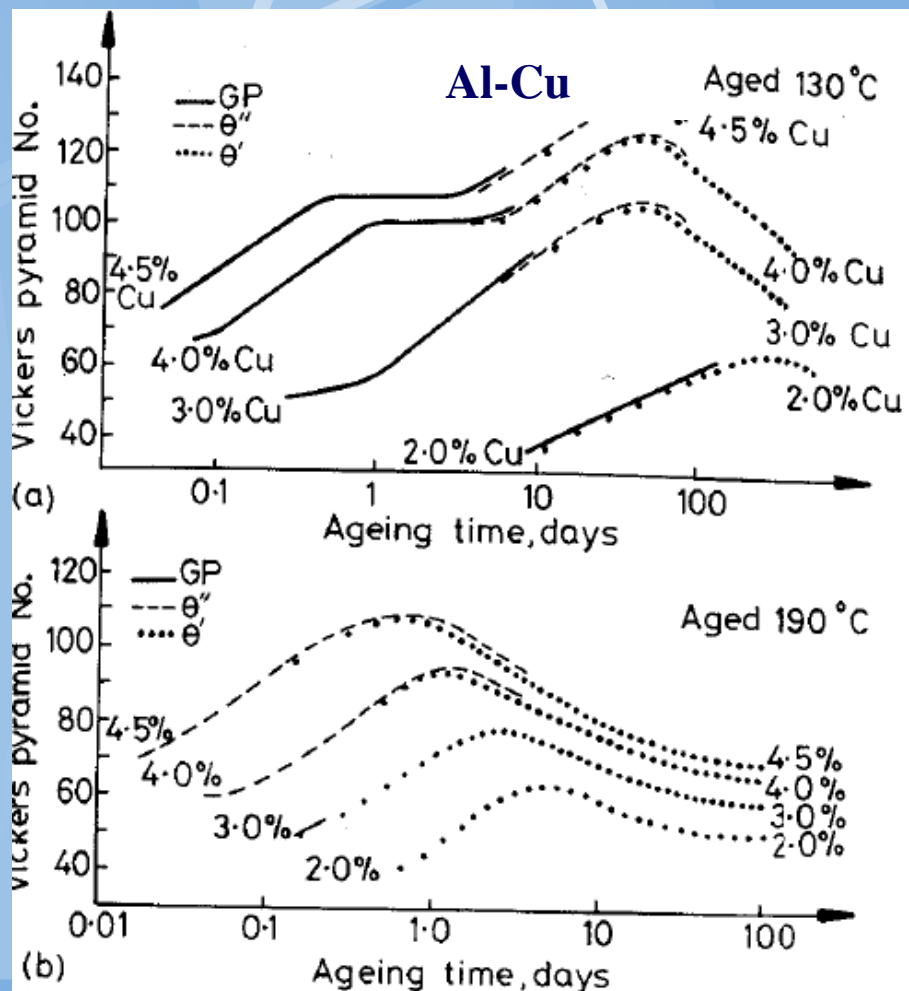
Vznik GP zón je podporován zakaleným nadbytkem vakancí. Jsou zvýšeny i difúzní koeficienty. Díky tomu vznikají GP zóny za pokojové teploty v místech mimo nory vakancí (hranice zrn, inkluze, dislokace, ...).

PFZ
(precipitation
free zone)

Hranice zrna



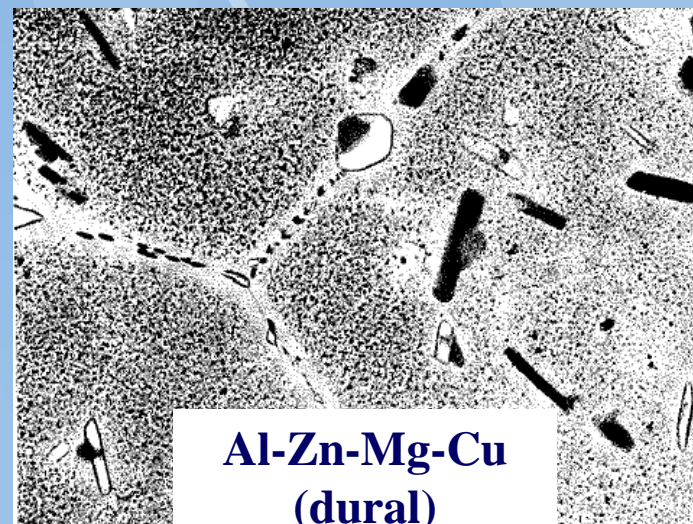
Vytvrzování a mechanické vlastnosti



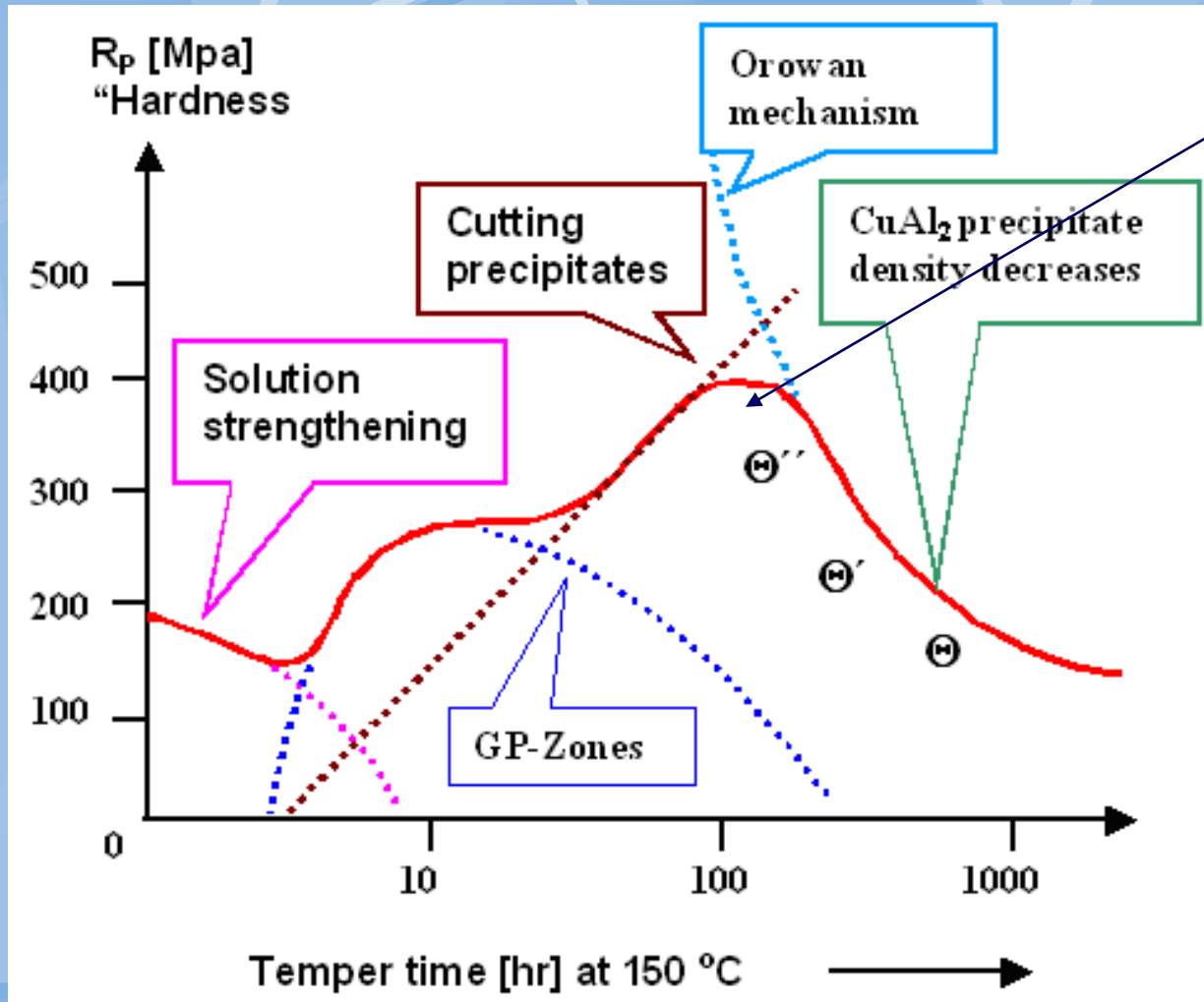
Začátek vytvrzování

Optimální vytvrzení

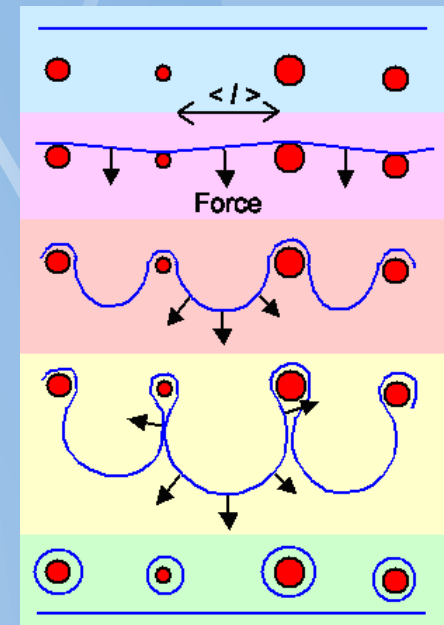
Přestárnutí – pokles tvrdosti



Role precipitátů na Physical properties

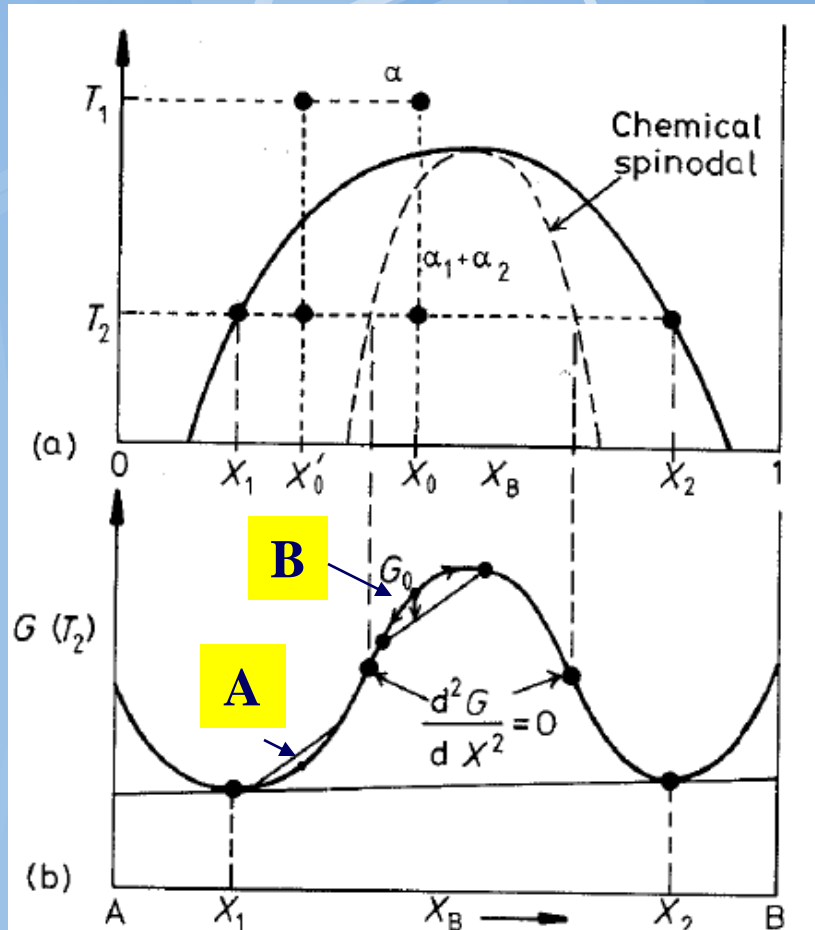


Overaging



The Orowan mechanism.

Spinodální rozpad



**A...fluktuace složení vede k
zvýšení celkové Gibbsovy
energie G_0 (metastabilní stav)**

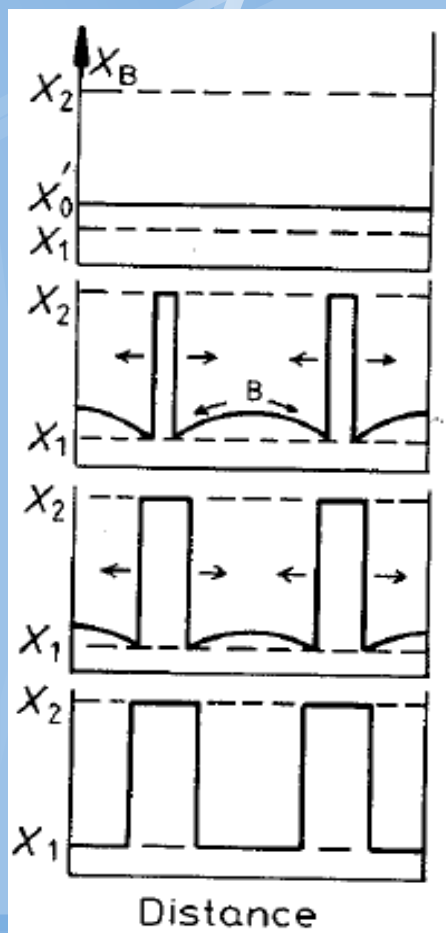
**B... naopak – snížení G_0
(stabilizace)**

**Proto
polymerní
chemie
sleduje
spinodální
křivky**

Viz Fe-Cr

Důsledek náhodné fluktuace složení

A Celkové složení X_0 mimo spinodálu
ale na konodě



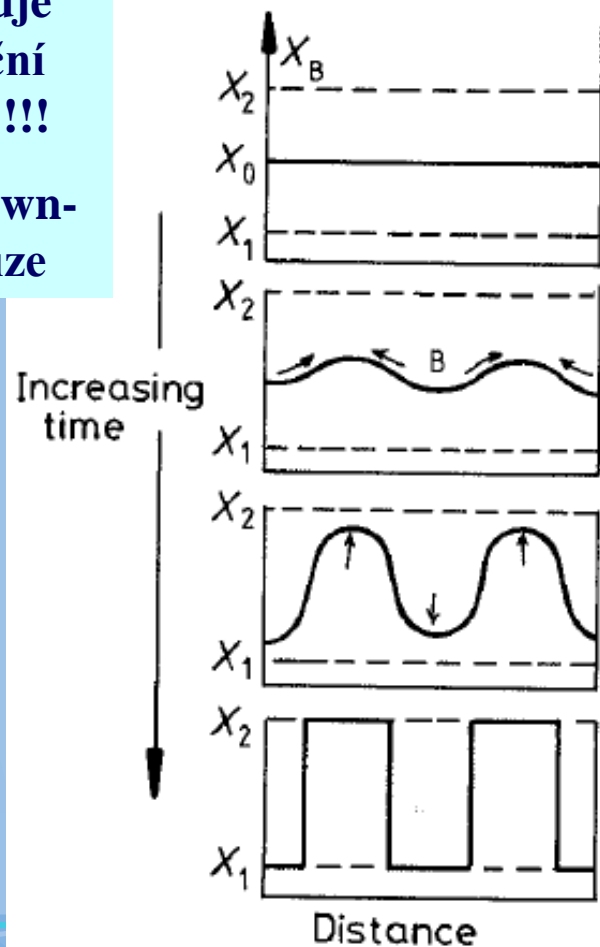
Existuje
nukleační
bariera,
nukleace a
růst !!! Jen
down-hill
difúze

Kontrolováno
jen difúzí

B Celkové složení X_0 na spinodále

Neexistuje
nukleační
bariera !!!

Up & down-
hill difúze



Hrubnutí částic minoritní fáze

Gibbs – Thompson efekt (povrchový člen)

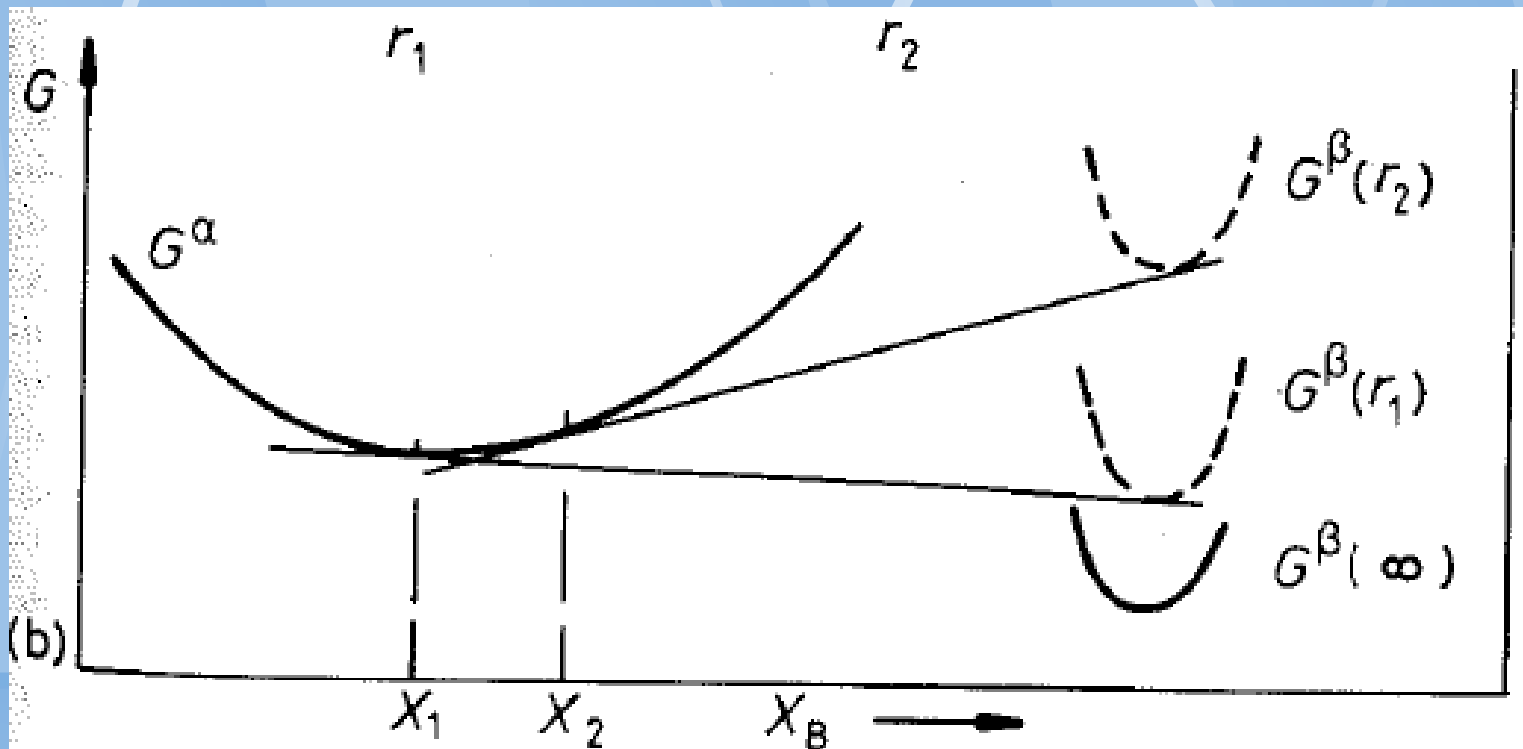
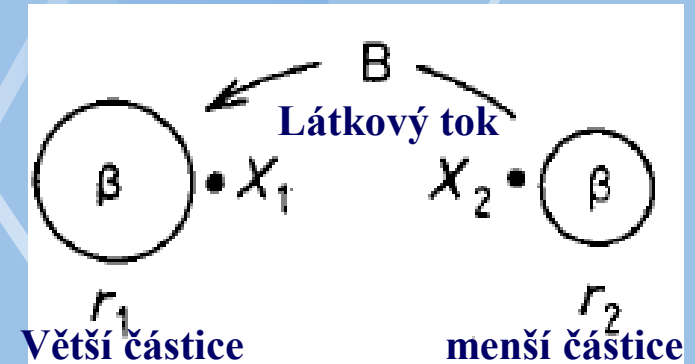
Zákon zachování objemu segr. Fáze:

$$(\bar{r})^3 - r_0^3 = kt$$

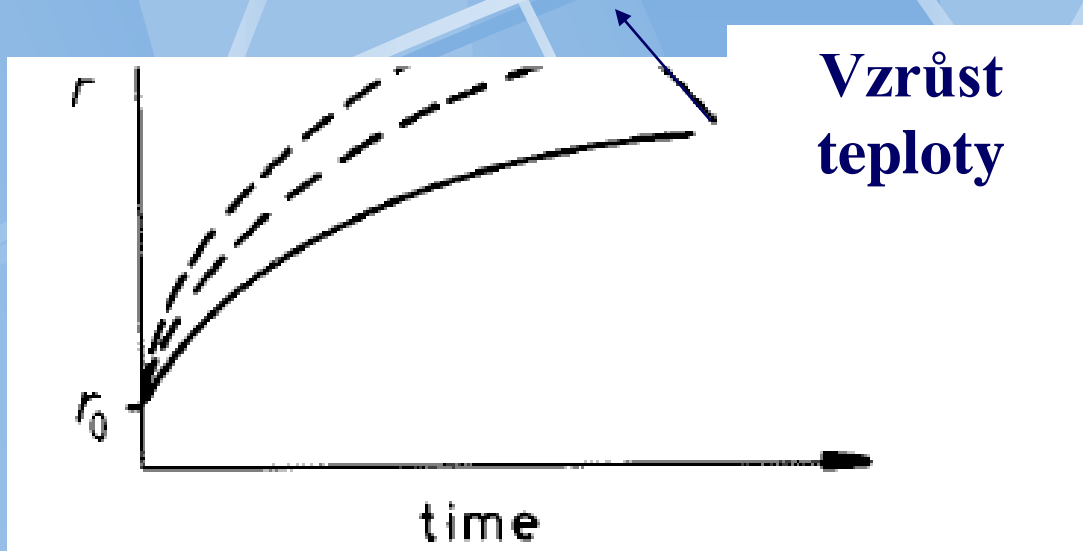
kde

$$k \propto D_\gamma X_e$$

↑
rovnovážná



Hrubnutí



Snižování hrubnutí:

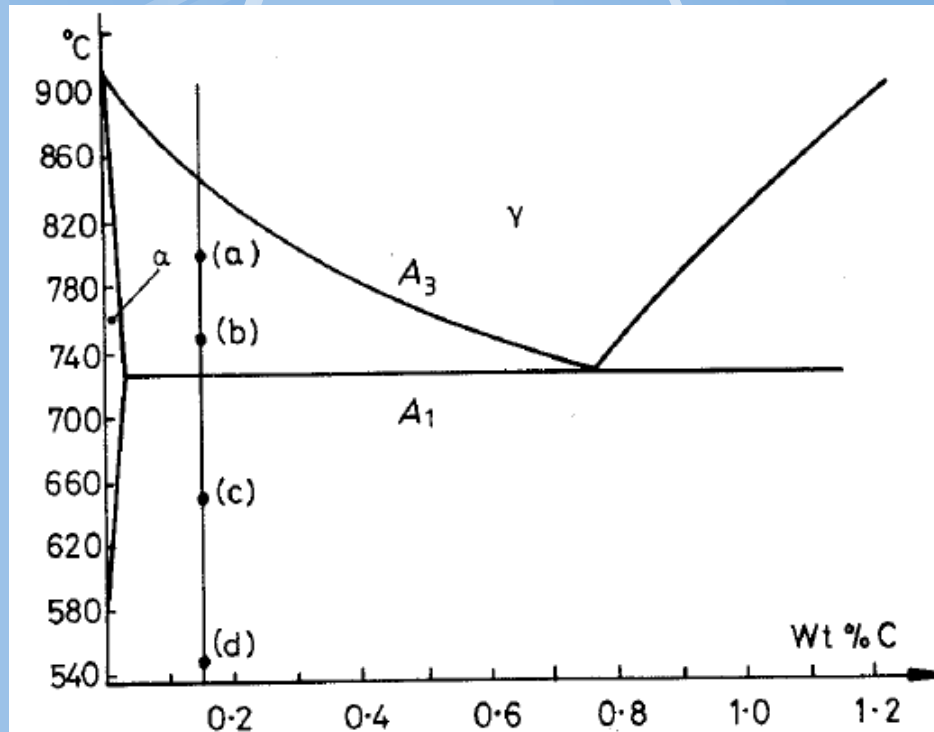
- Soustavy s malým γ (nimonic, ordered, plná coherence) – pomalé hrubnutí
- Oxidy s nízkou rozpustností (ThO_2)
- Snížení D – přítomnost karbidotvorných prvků v ocelích

Precipitace ferritu z austenitu (Fe-0.15C)

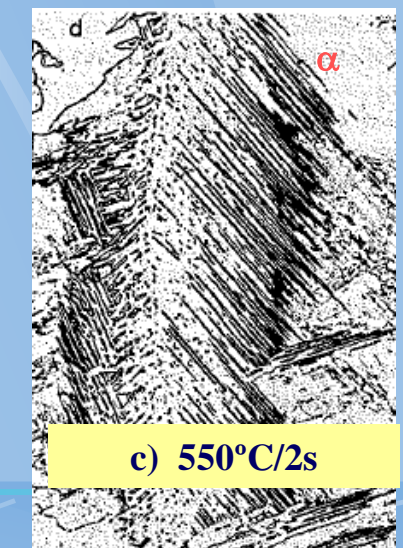
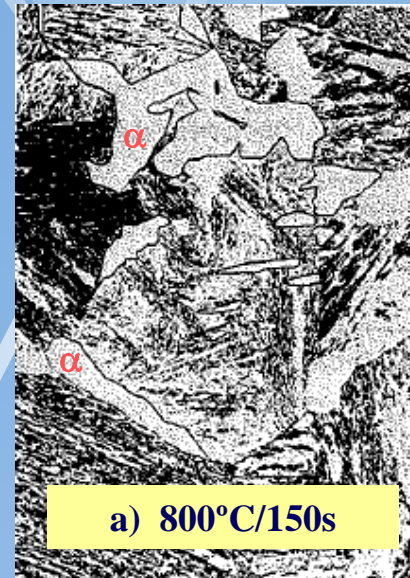
Austenitizace: γ

transformace: $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$

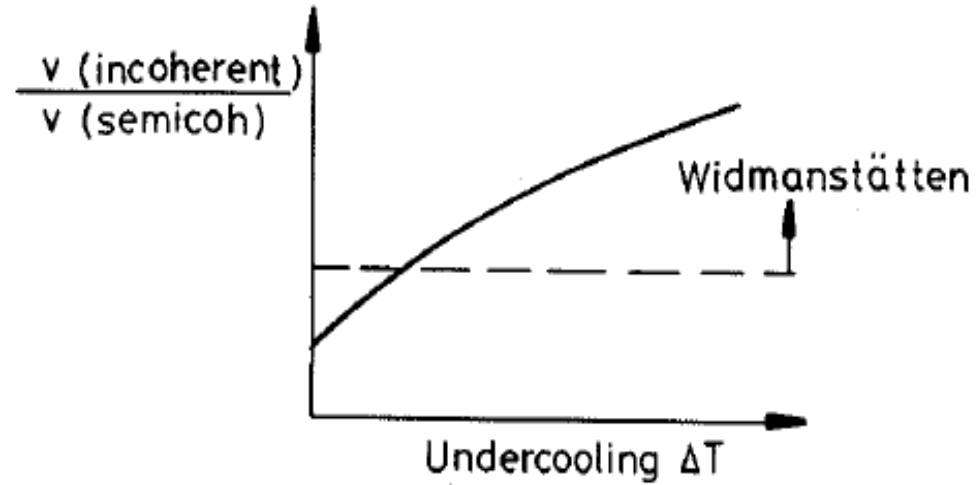
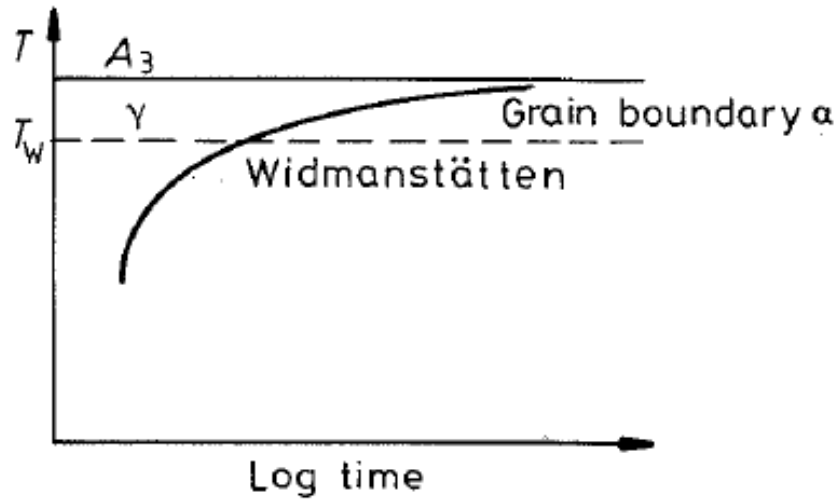
Zakalení: $\gamma \rightarrow$ martenzit



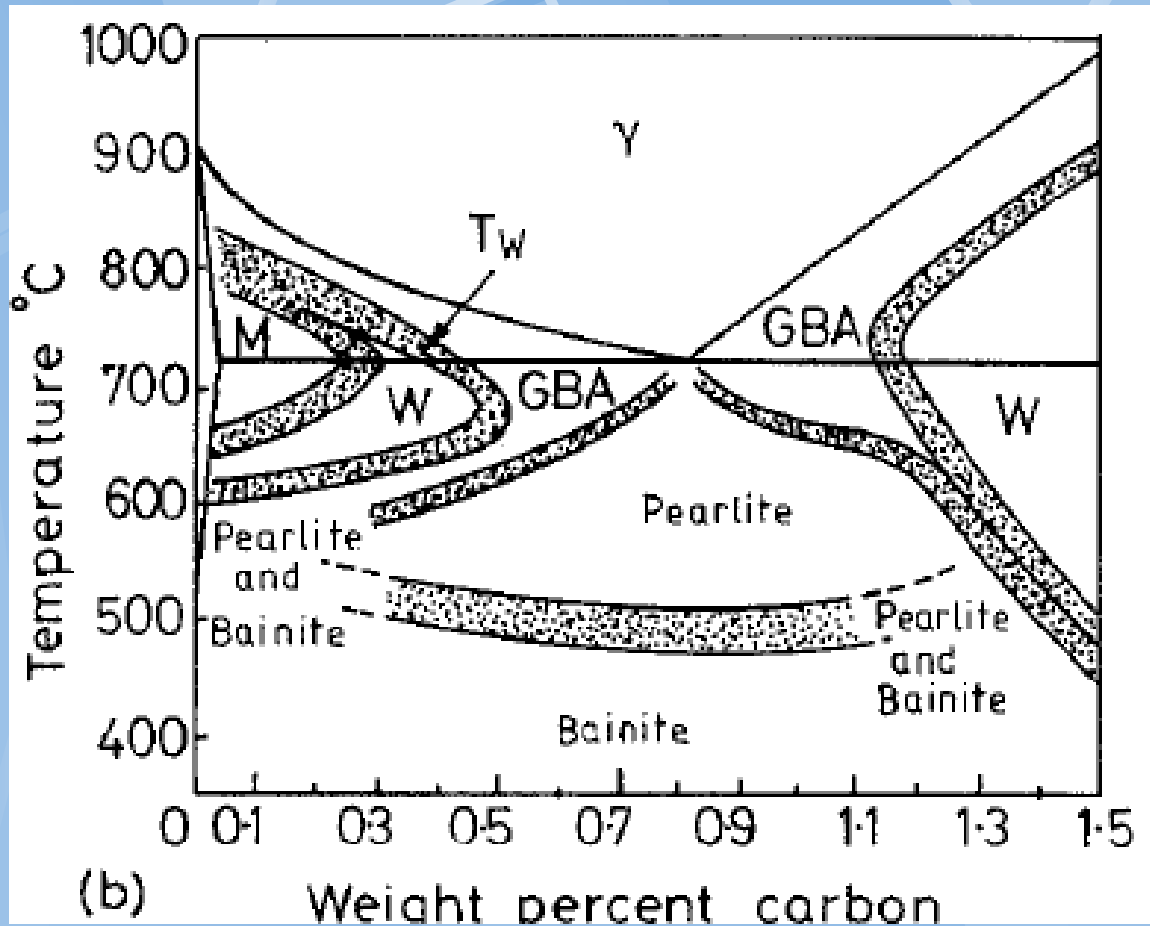
a,b...koherent (křivky) a semikoherent (hrany) nukleace na hranicích (a) i v zrnech (a,b). B...ferit s Wildmanstattenovou strukturou (semikoherent, misfit)



TTT diagram $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ (Fe-0.15C)



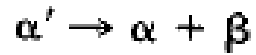
Dominantní oblasti



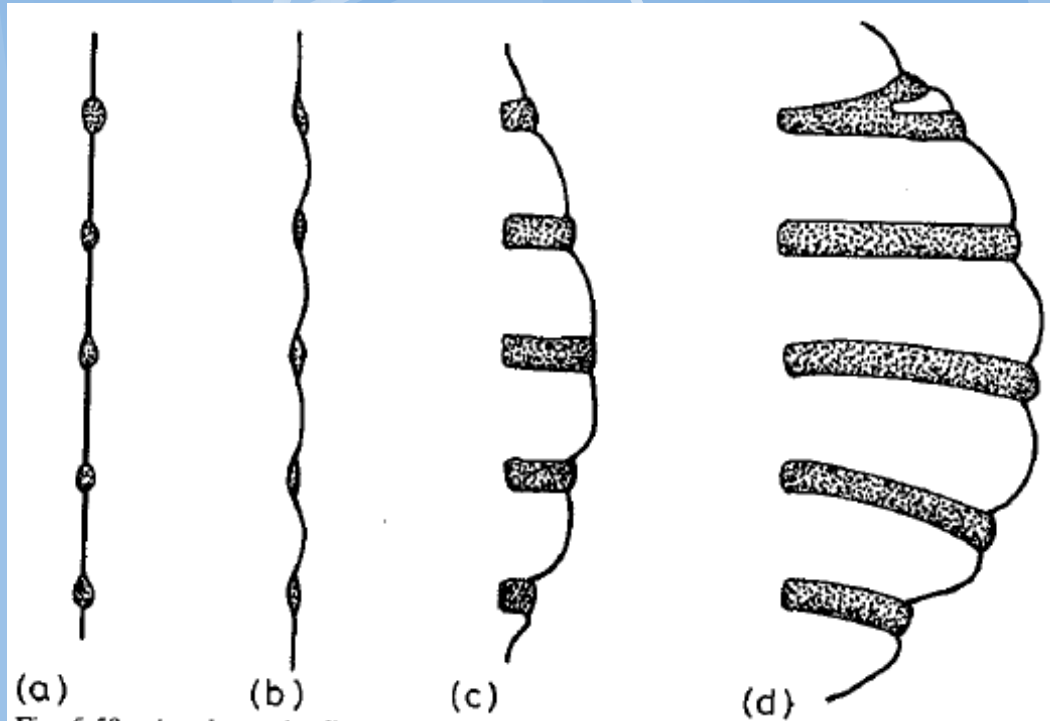
GBA... grain
boundary
allotriomorphs

W... Willman's
sideplate and/or
intragranular plates,
M...massive ferrite

Celulární precipitace

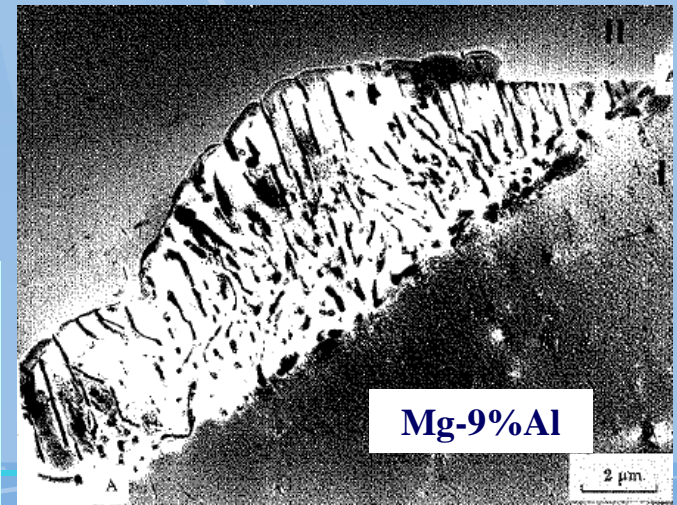
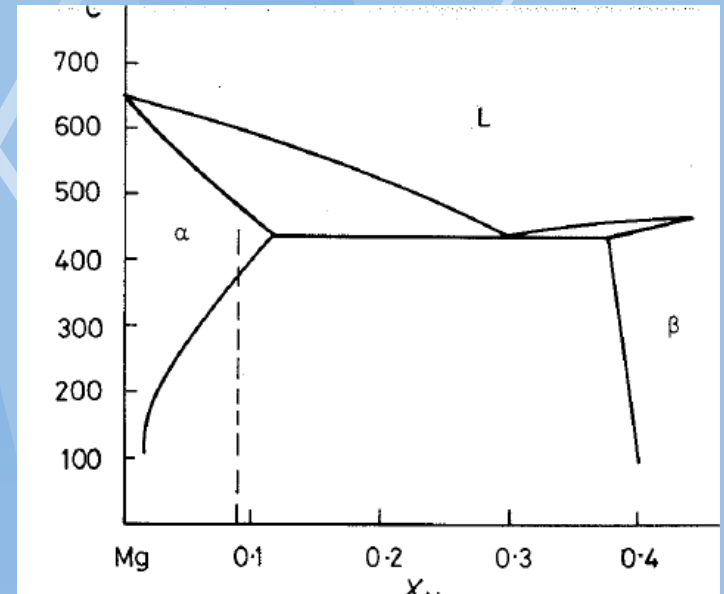


α' - přesycená matrice



Morfologicky
podobné eutektické
transformaci

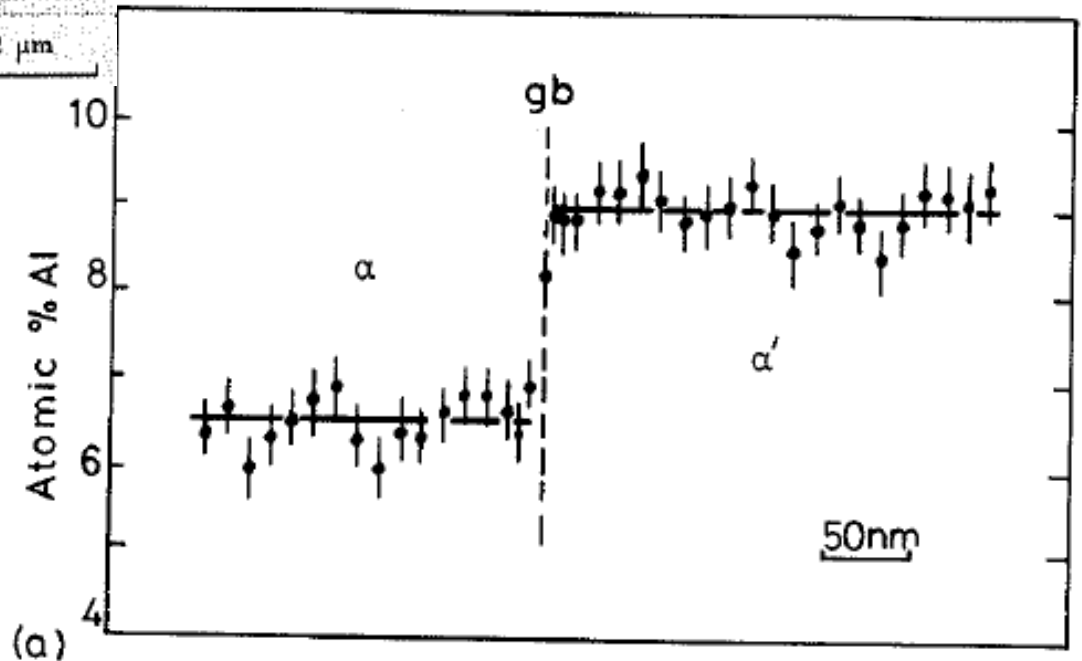
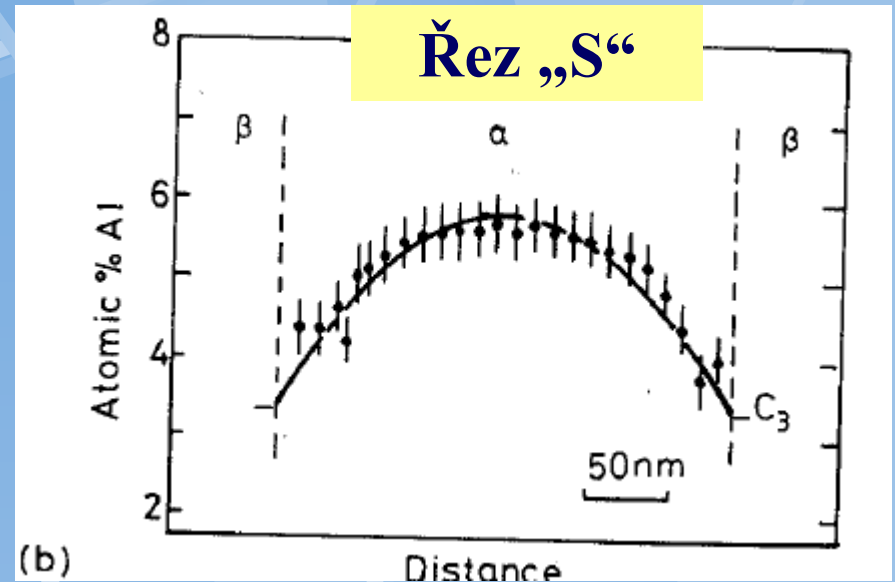
- Homogenizace (α)
- ochlazení (1h/220stC) bez nukleace, vznik přesycení
- 2mini/310stC – celulární růst od hranice zrn I a II.



Mg-9%Al

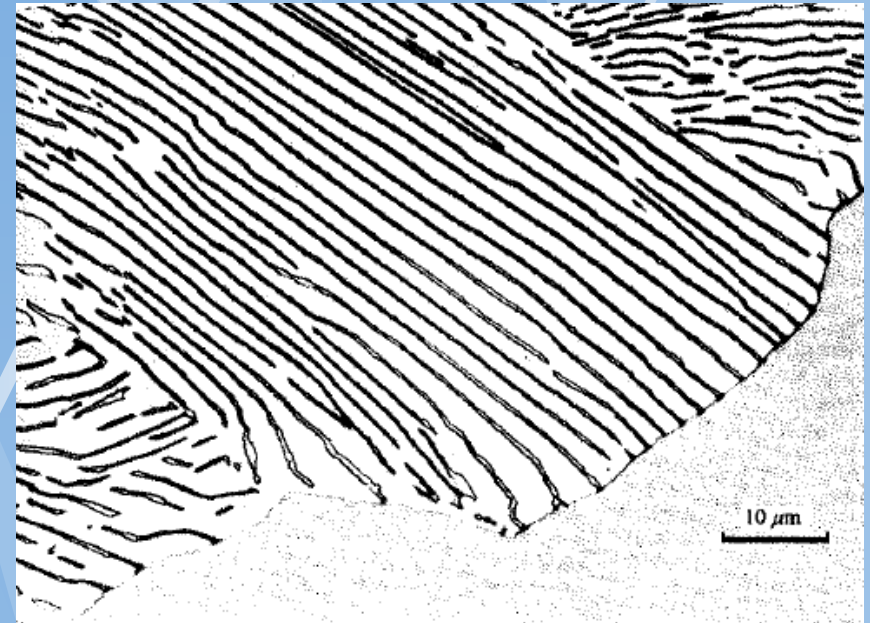
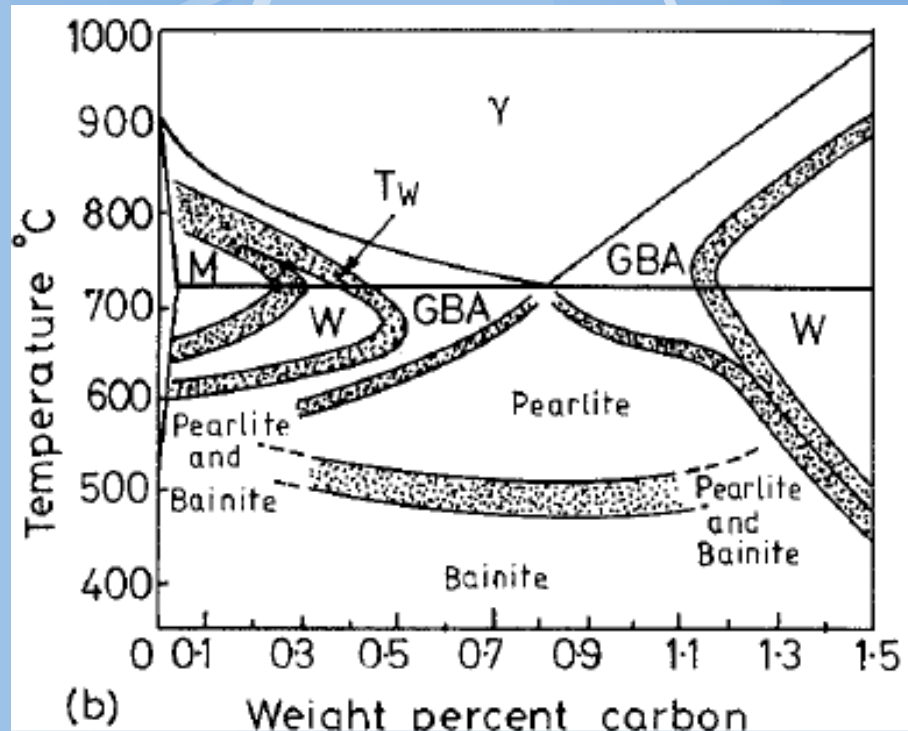
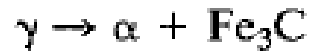


Řez
horizontální:



Eutektoidní transformace

Vznik perlitu:



Lamelární eutektikum
vznik pod A1

Podobné eutektické
transformaci

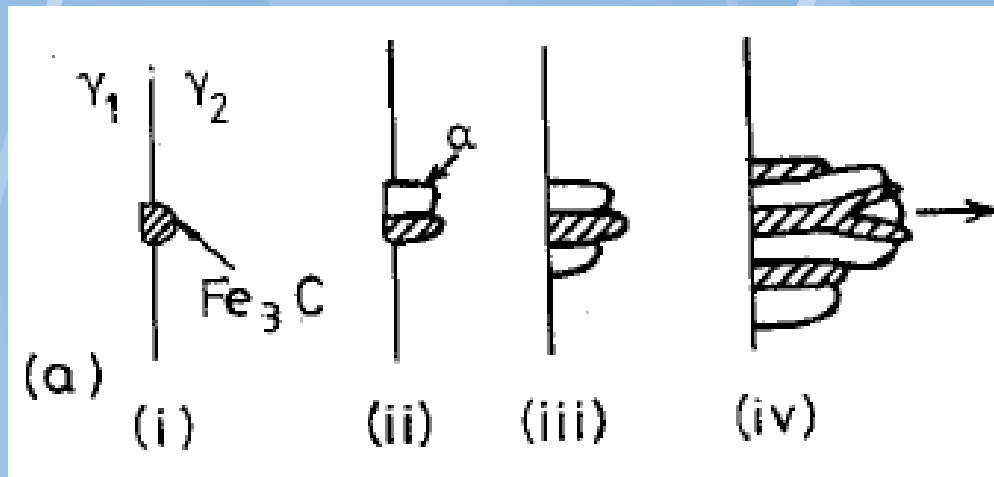
Nukleace perlitu

Perlit: nukleace na hranicích zrn austenitu při podchlazení pod kritickou mez, lineární růst.

Orientace vůči austenitickému zrn.

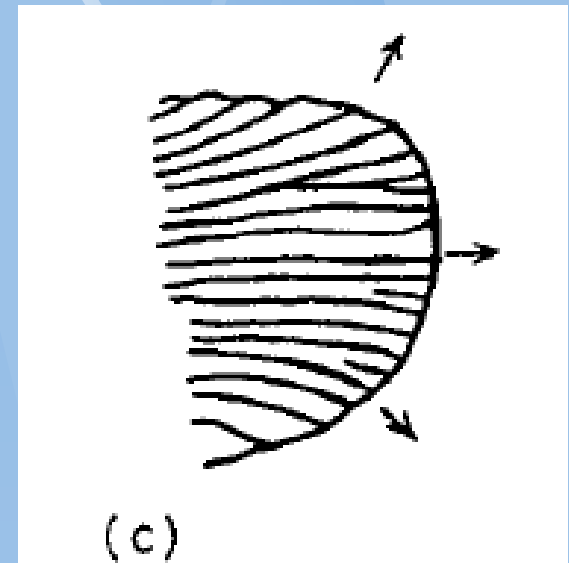
Nukleace na koherentním rozhraní

$\gamma_1 \mid \gamma_2$



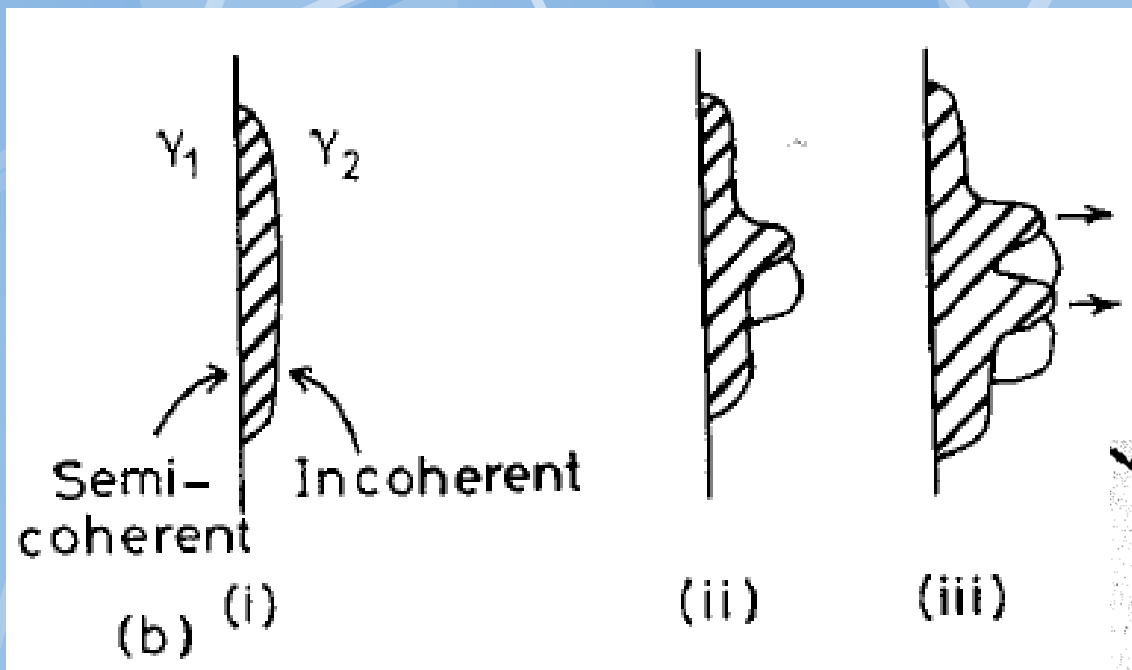
Je-li podchlazení malé pak perlit nevzniká (jen hemisféry a kulovité útvary)

Perlitická kolonie:

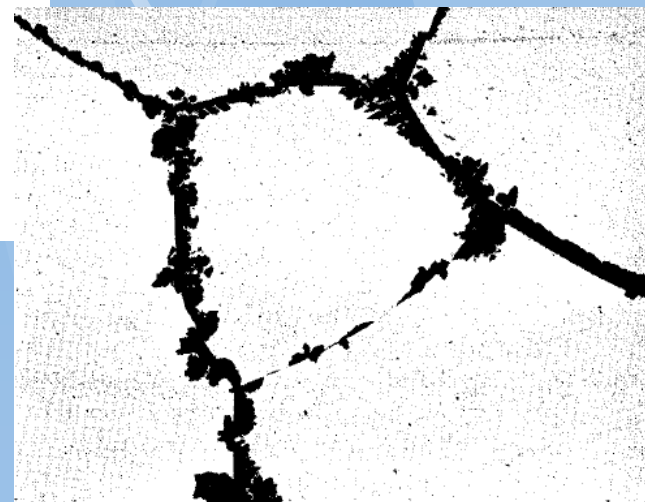


Nukleace na ne koherentním rozhraní

$$\gamma_1 \mid \gamma_2$$



Eutektoidní ocel
částečně
transformovaná,
perlit na
hranicích a na
nečistotách:

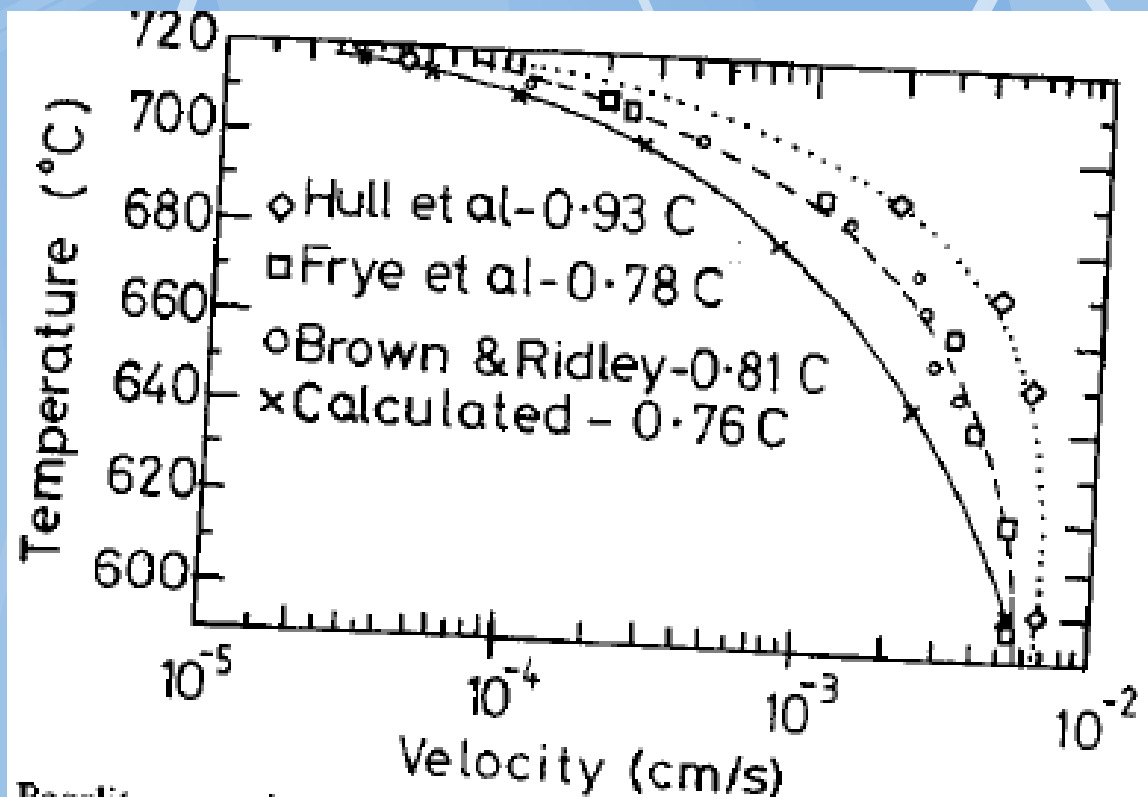


Vzdálenost
lamel:

$$S_0 \propto S^* \propto (\Delta T)^{-1}$$

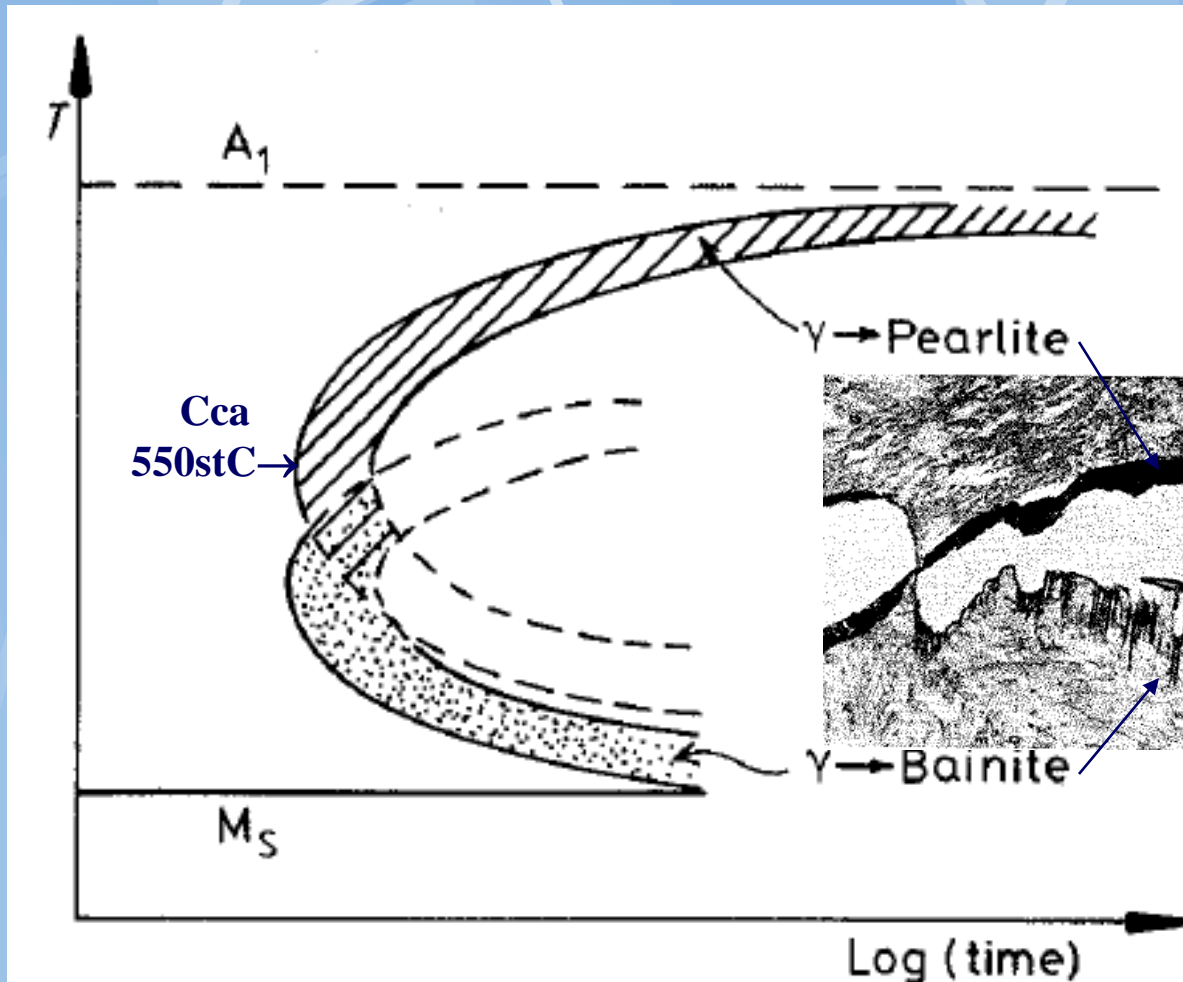
Kinetika růstu perlitu

Lineární rychlost růstu v FeC oceli:



$$v = kD_c^{\gamma}(\Delta T)^2$$

TTT diagram Fe-C



Perlit x Bainit:
fáze stejné, mukleace
, orientace vůči
rozhraní a rychlost
růstu různá

TTT diagram...
rychlé ochlazení na
T a pak výdrž na
této teplotě.

Neeutektoidní slitiny

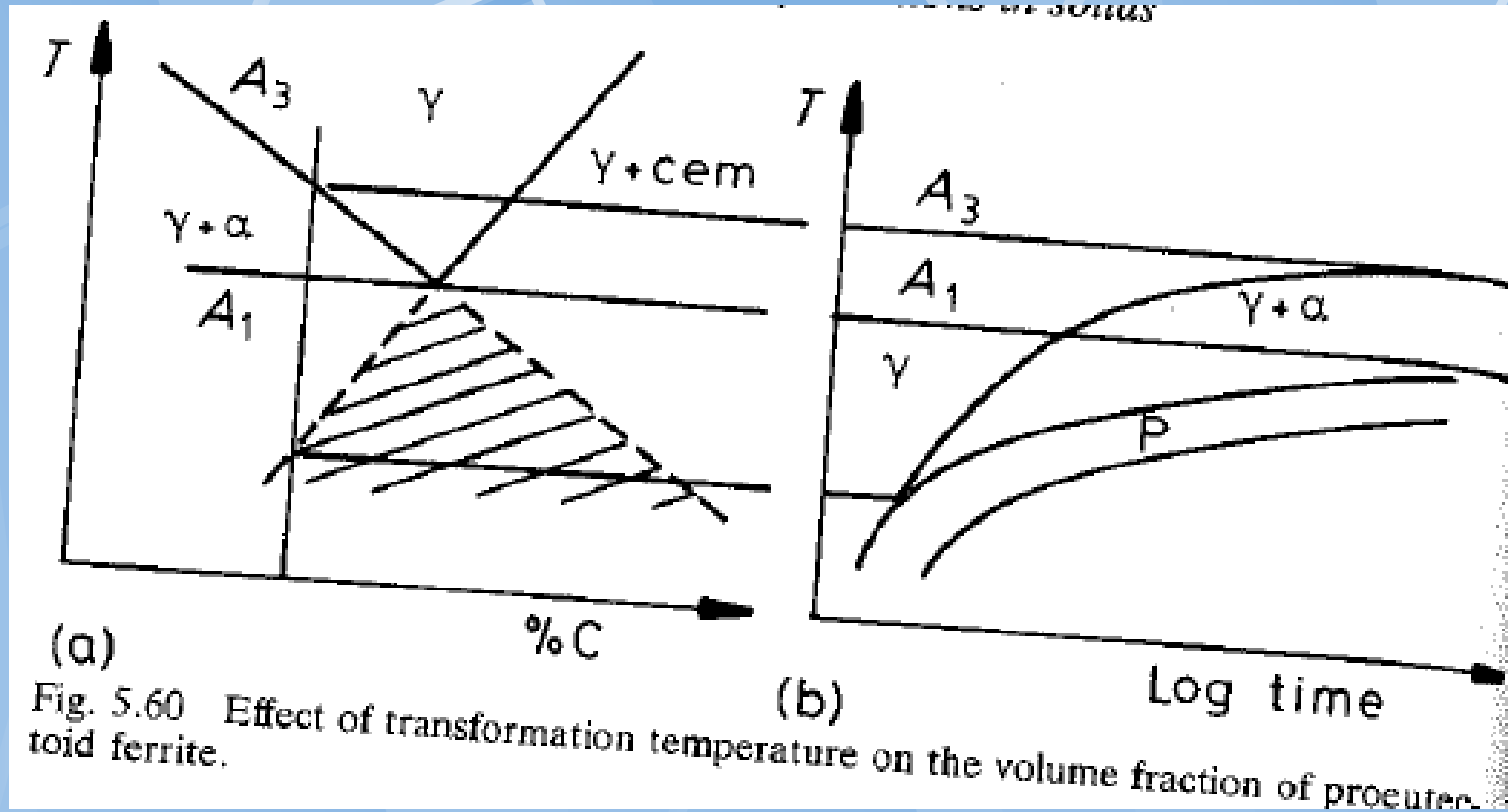
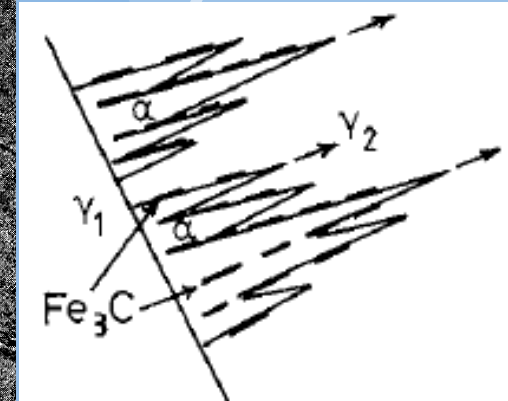
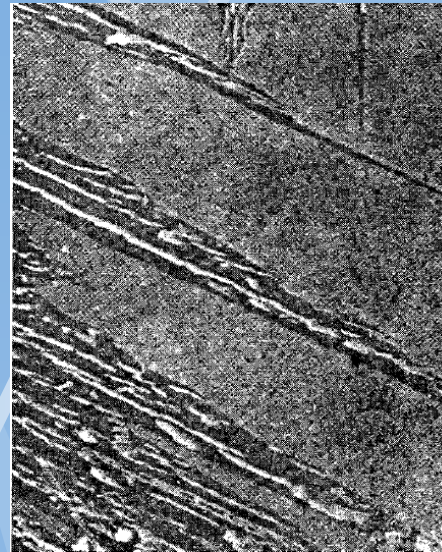
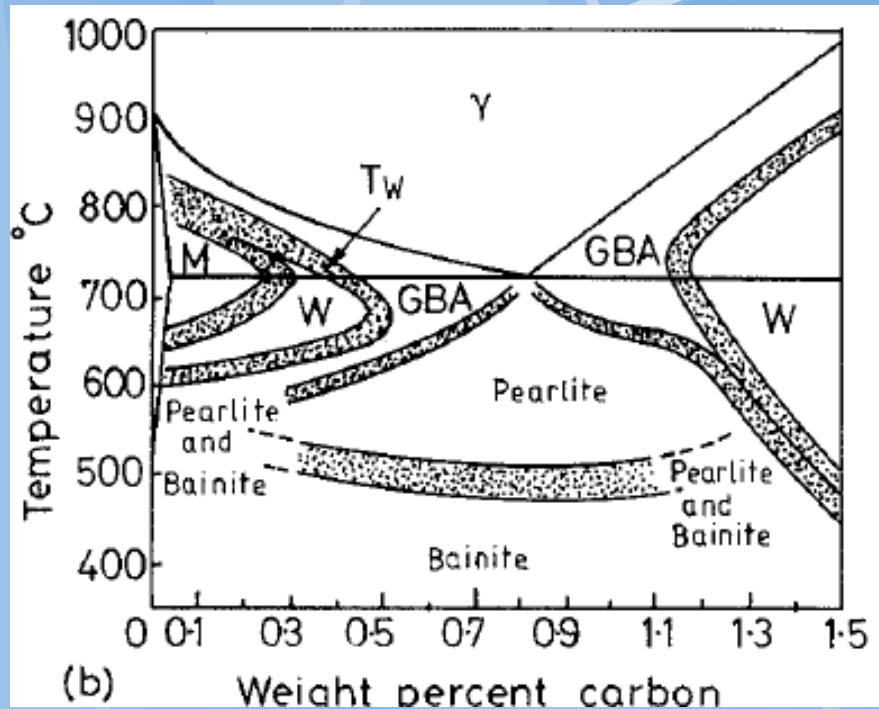


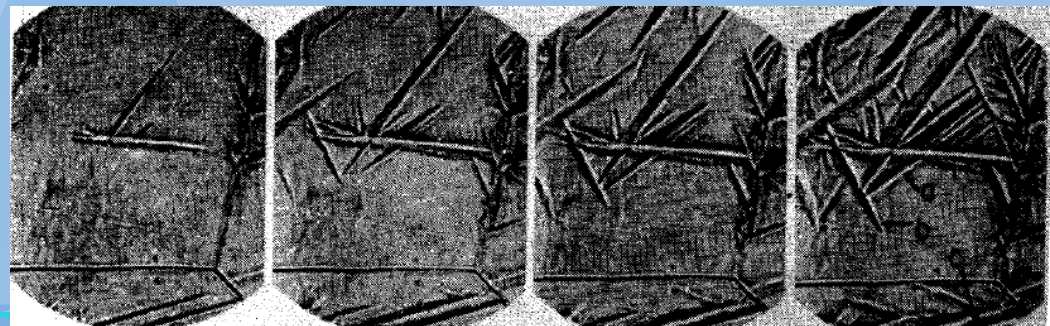
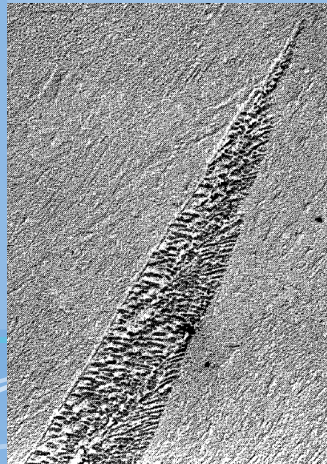
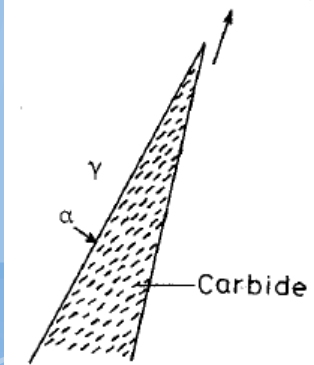
Fig. 5.60 Effect of transformation temperature on the volume fraction of proeutectoid ferrite.

Bainitická transformace

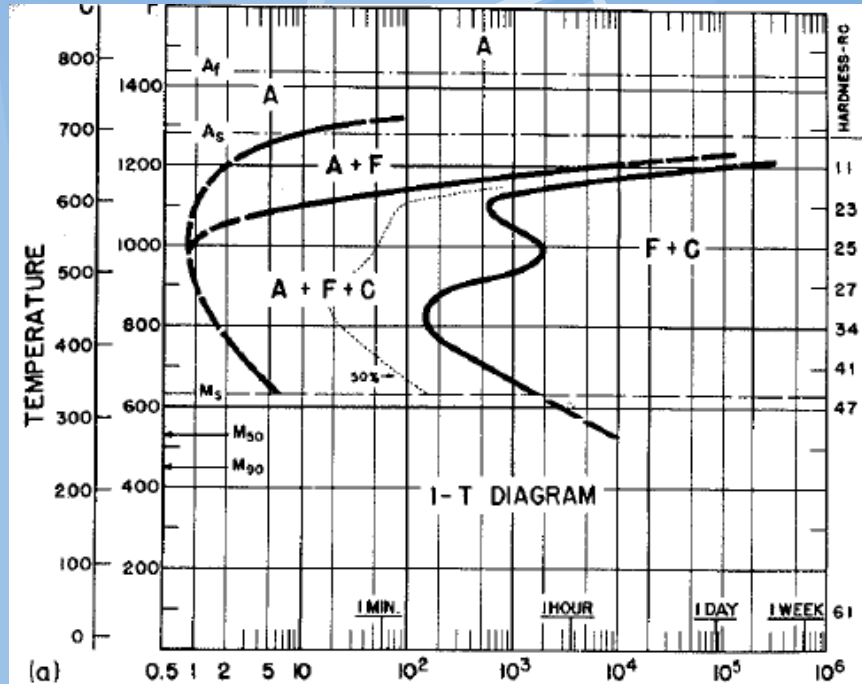
Horní bainit:



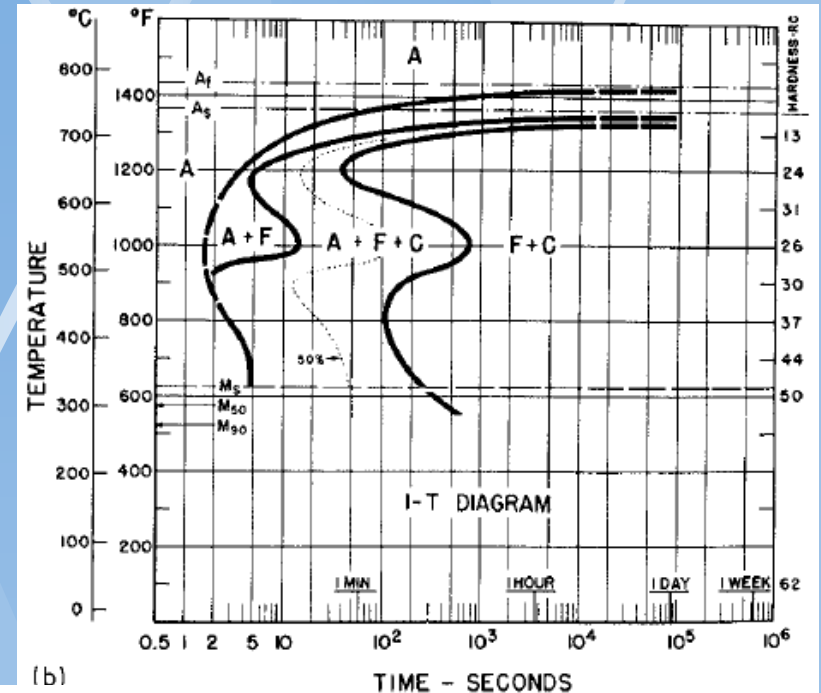
Dolní bainit:



Vliv legur na mikrostruktury Fe-C

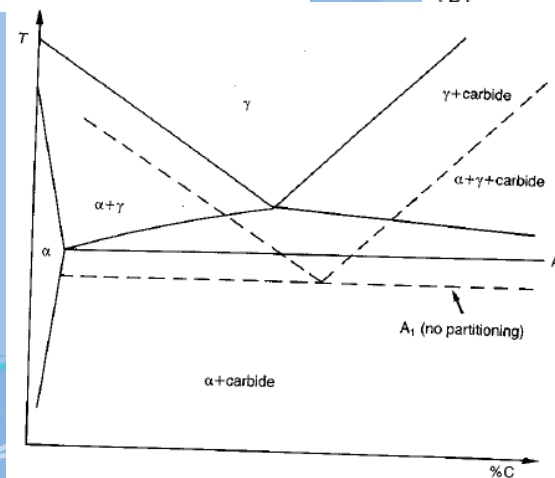


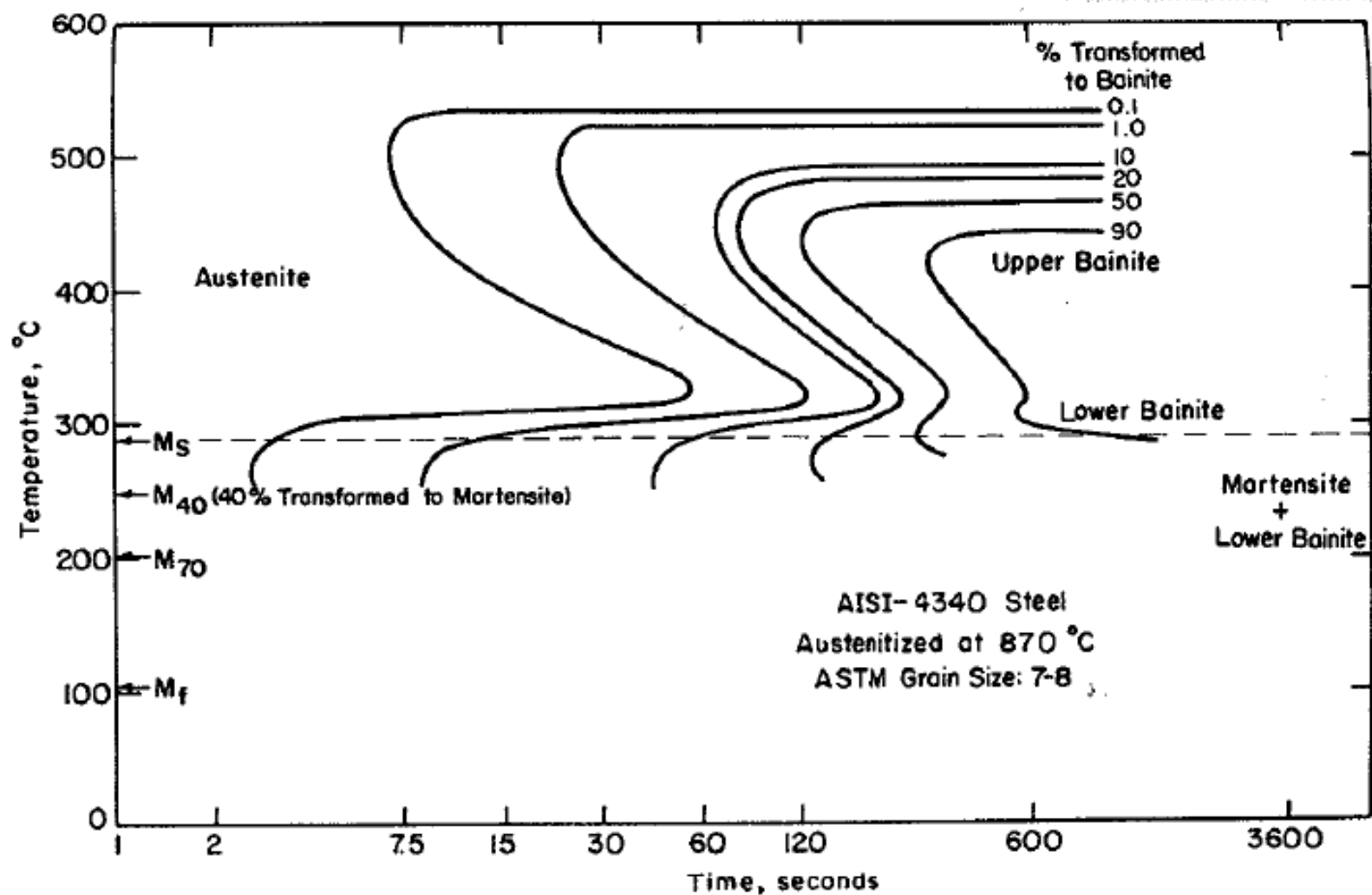
0.4% C and 1% Mn.



0.4% C and 1% Mn.

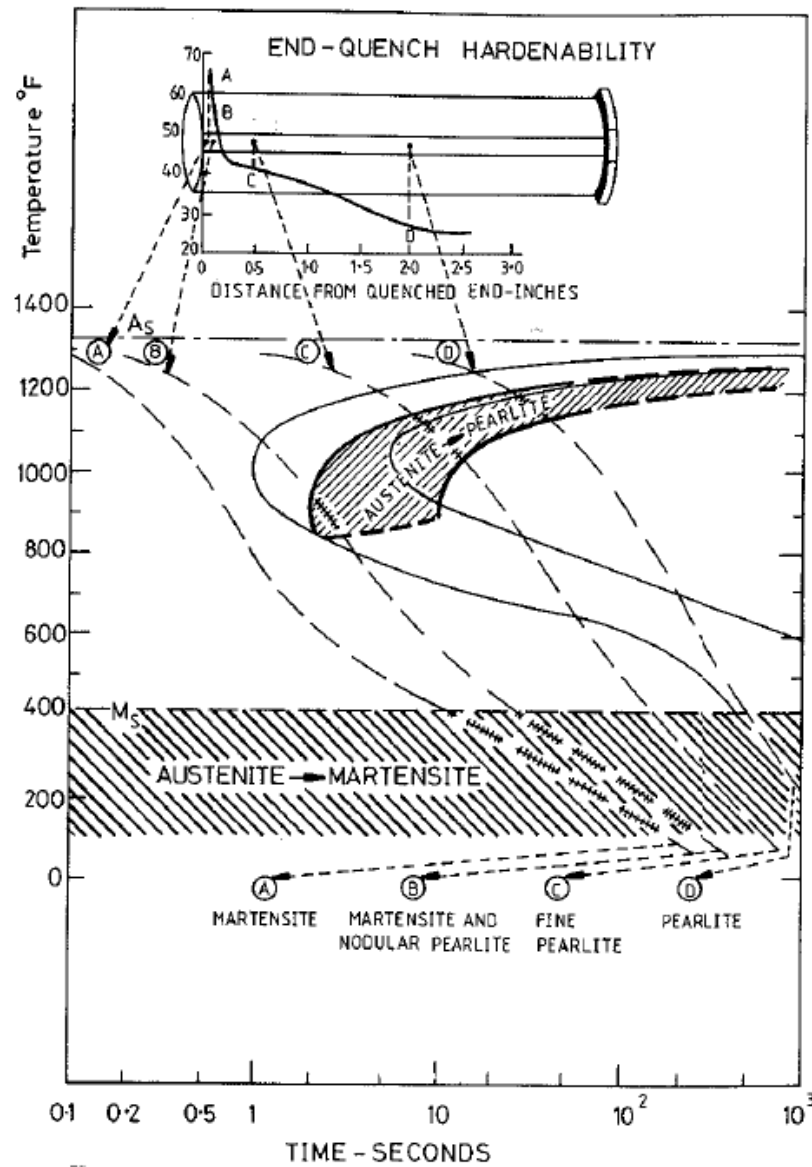
contains 0.9% Cr



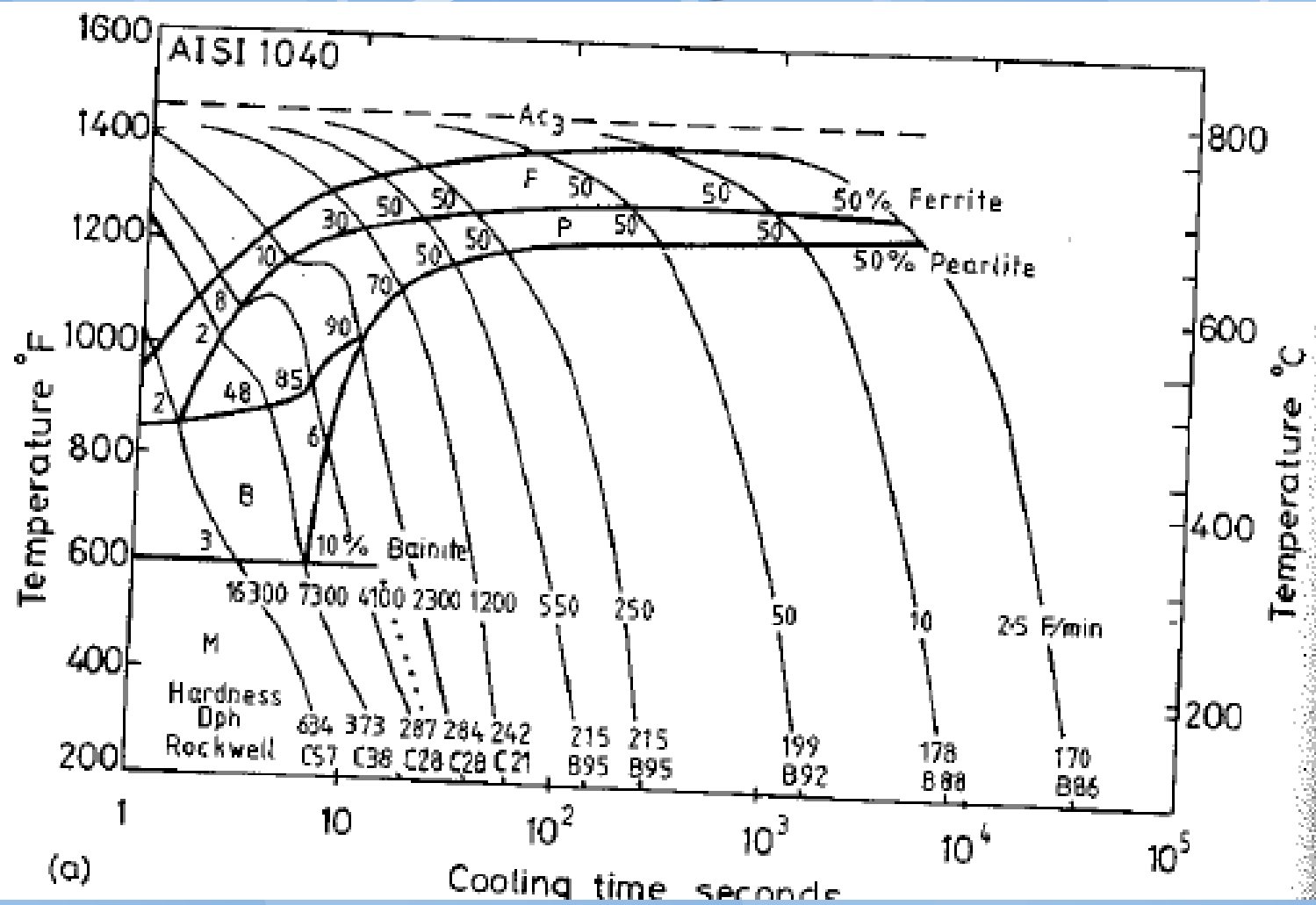


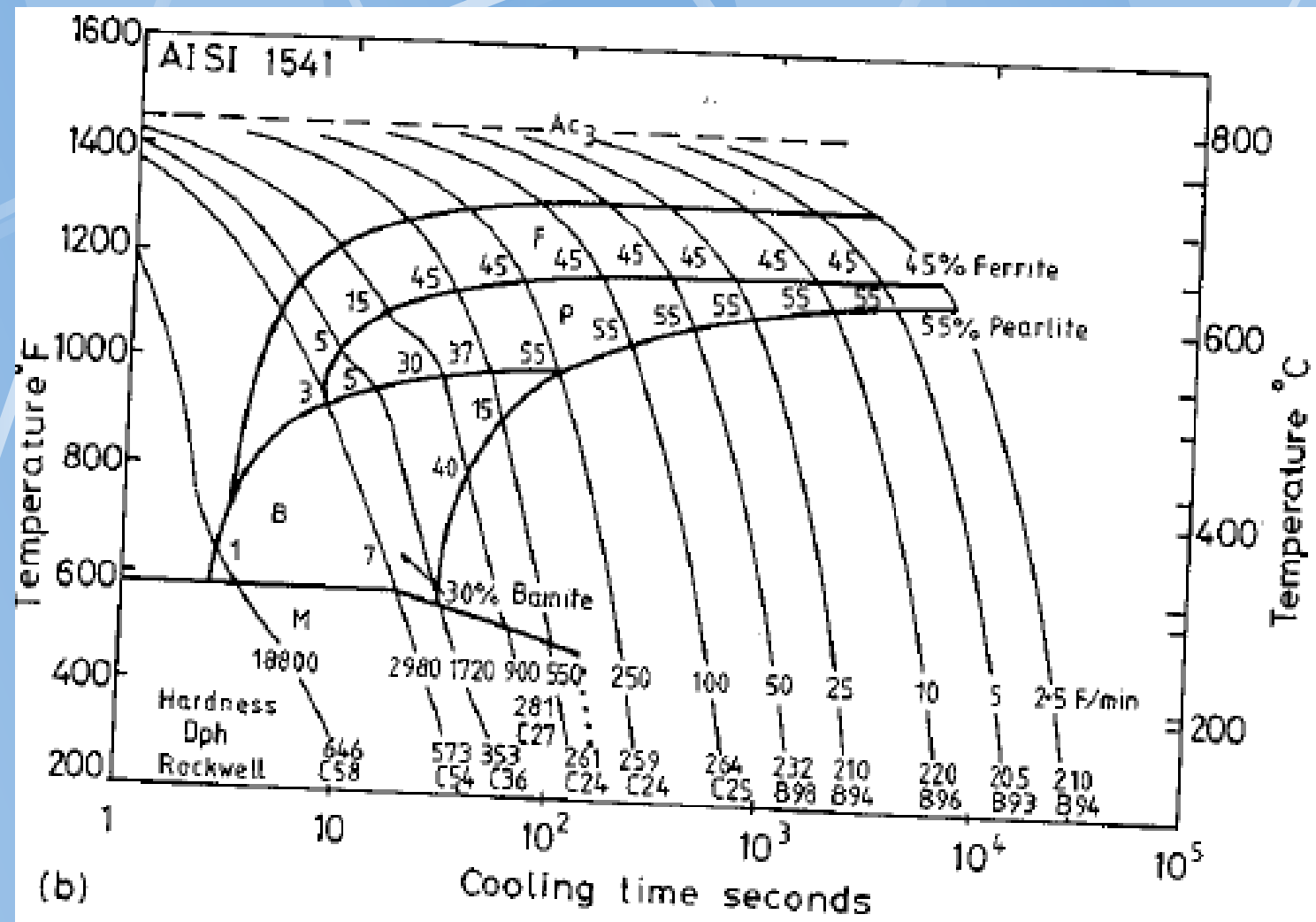
TTT diagram s křivkami chlazenutí

= tzv. CCT diagram
(continuous cooling transformation)



CCT diagram





Diskuse

● SW:

