

The creation of a new phase

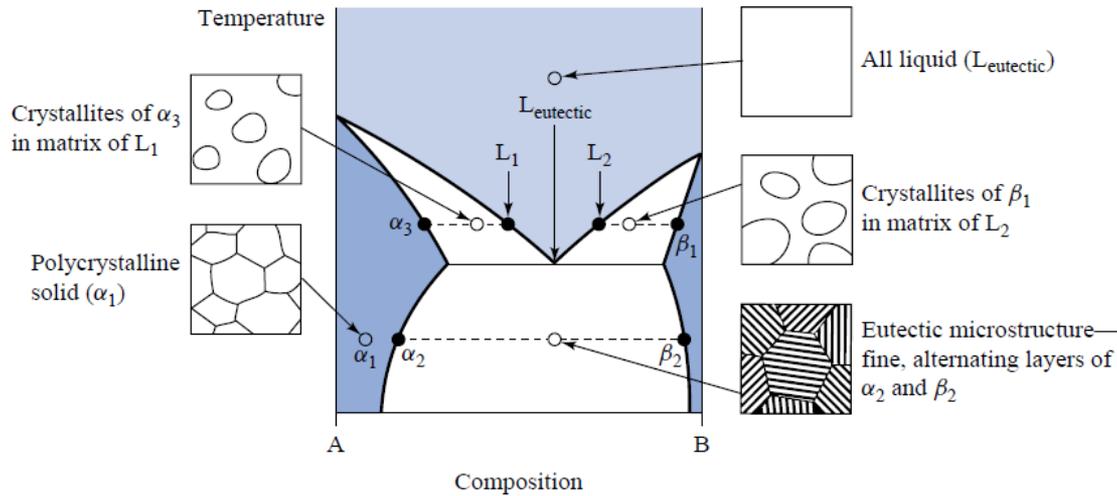
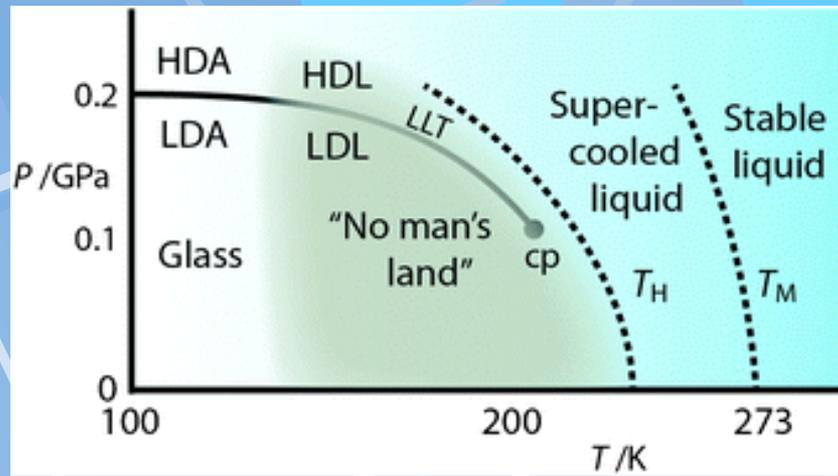


FIGURE 5-12

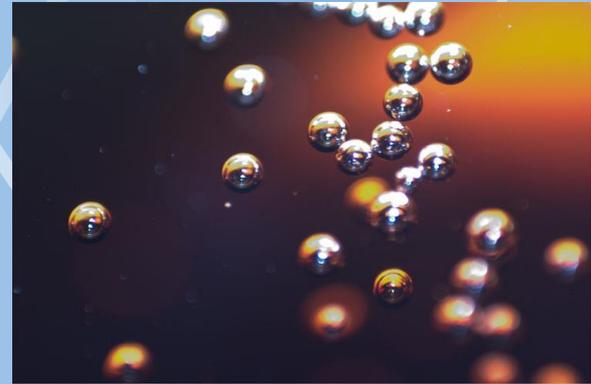


Contents:

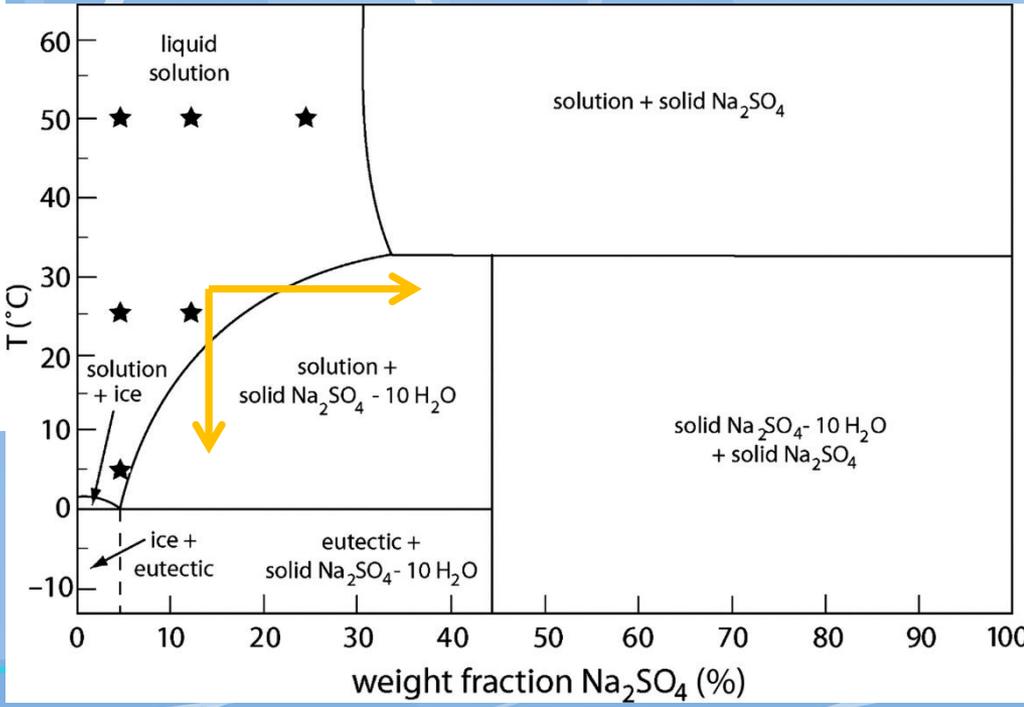
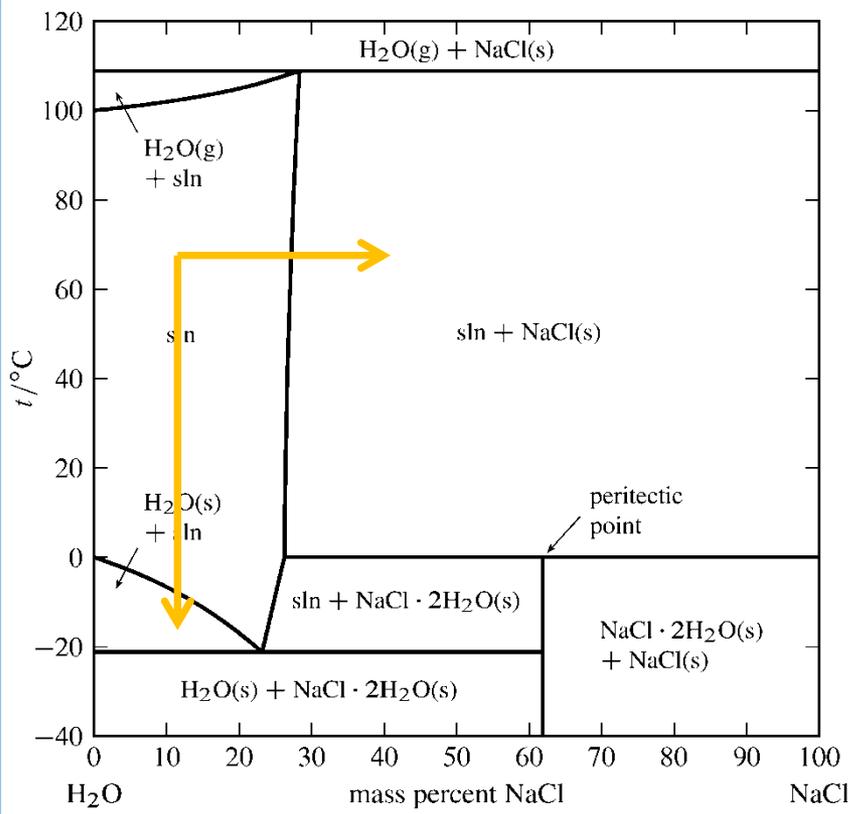
Thermodynamic condition
for the formation of a
new phase

Nucleation

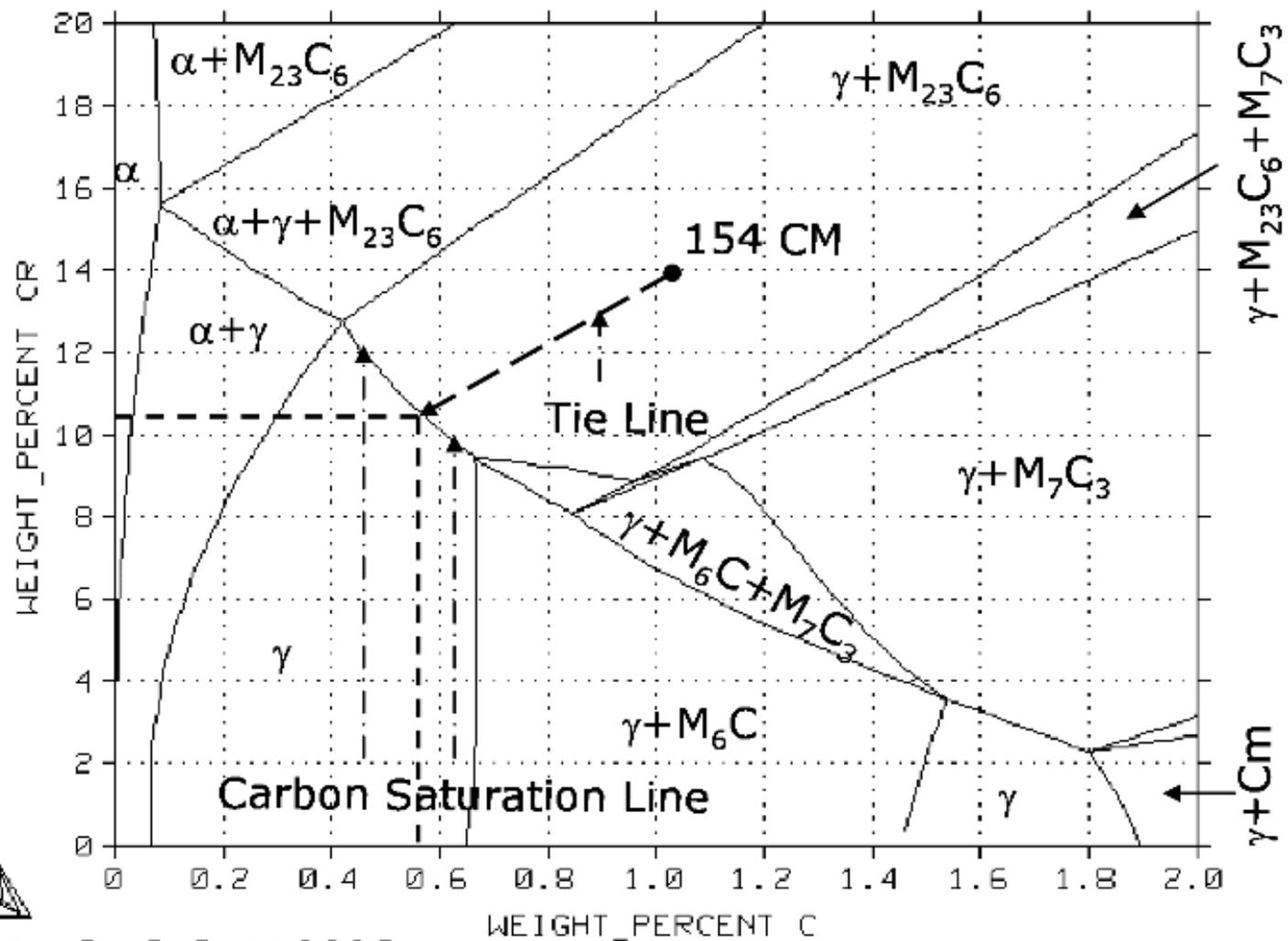
Diffusion and non-diffusion
transformations



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



Krystalizace solí v důsledku přesycení



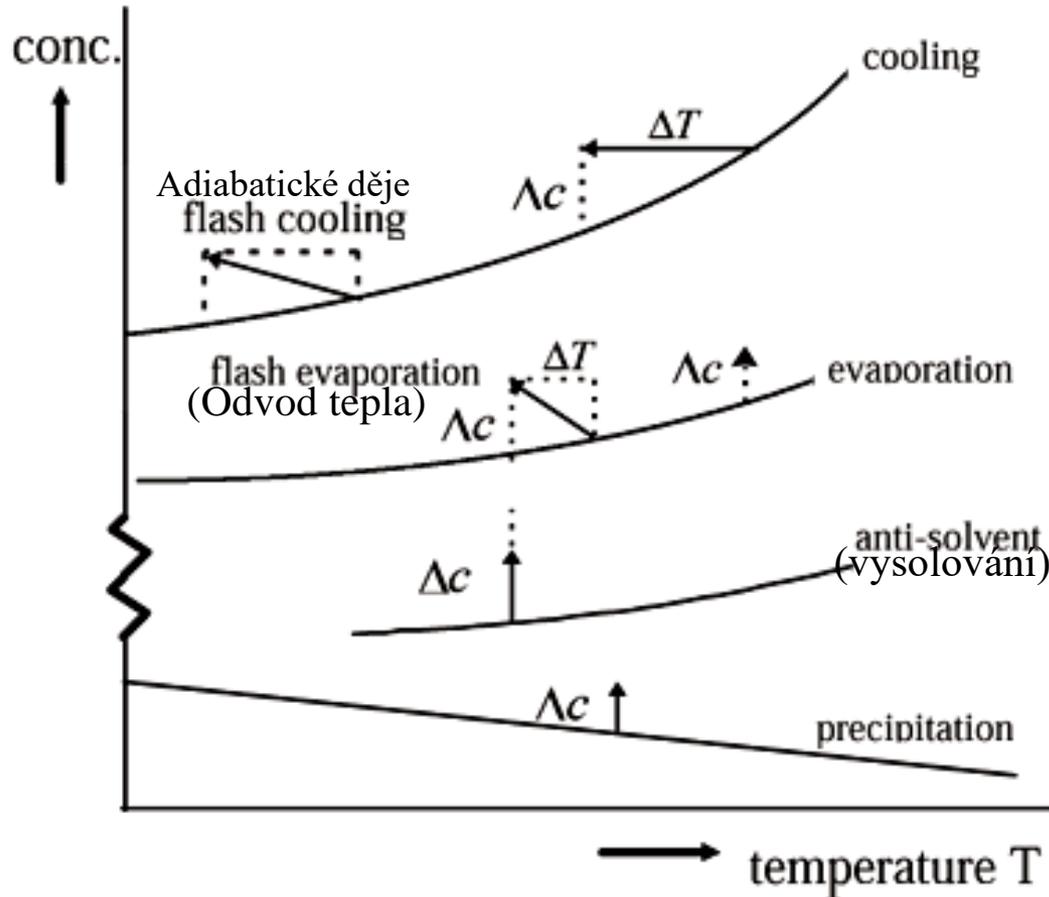
Fe-4Mo-Cr-C @ 1100°C

Metody vytvoření přesycení roztoku

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

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

c^* ... fázová hranice (rozpustnost)



Stupeň přesycení
 $S = c/c^*$

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

Rel. přesycení lze určit i v %₅

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

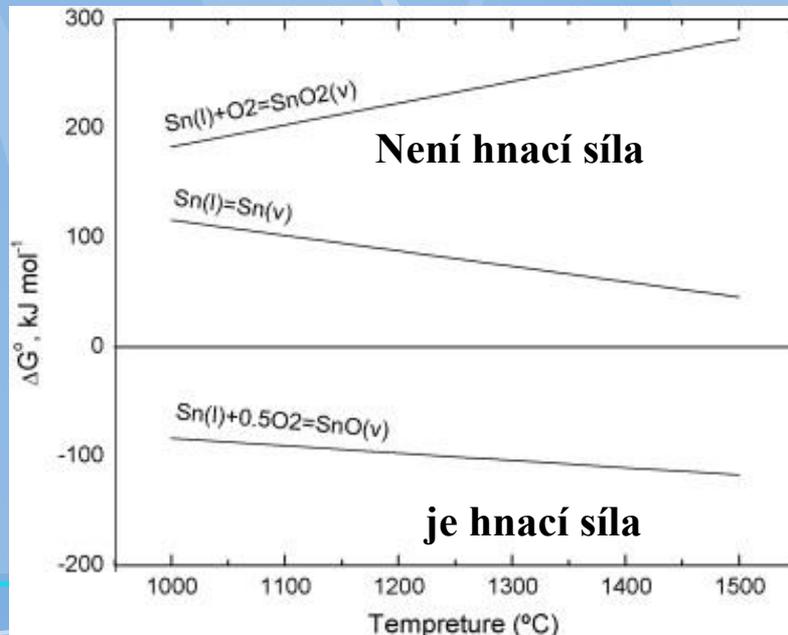
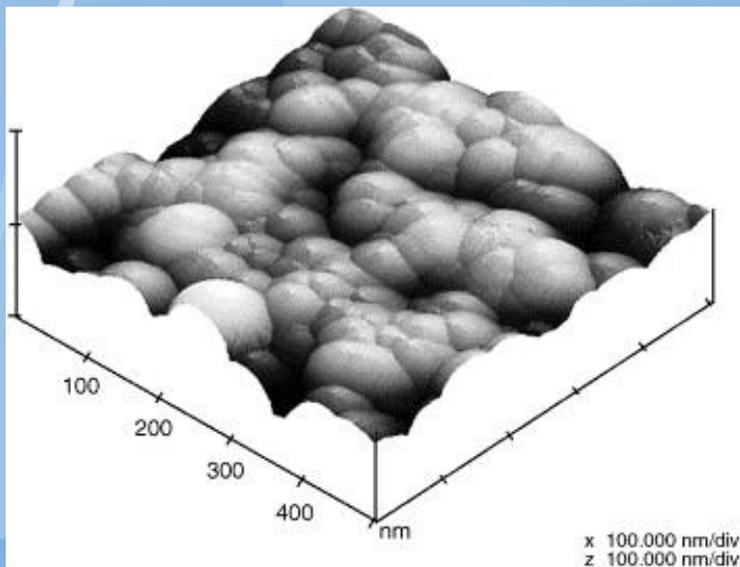
Hnací síly vzniku nové fáze

Přesycení
(fázová přeměna)

Kondenzace na
chladném substrátu

Reakční energie (chemická
reakce)

Změna reakční Gibbsovy
energie



Termodynamika vzniku nové fáze

Hnací síla transformace:

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

Termod. povrch.

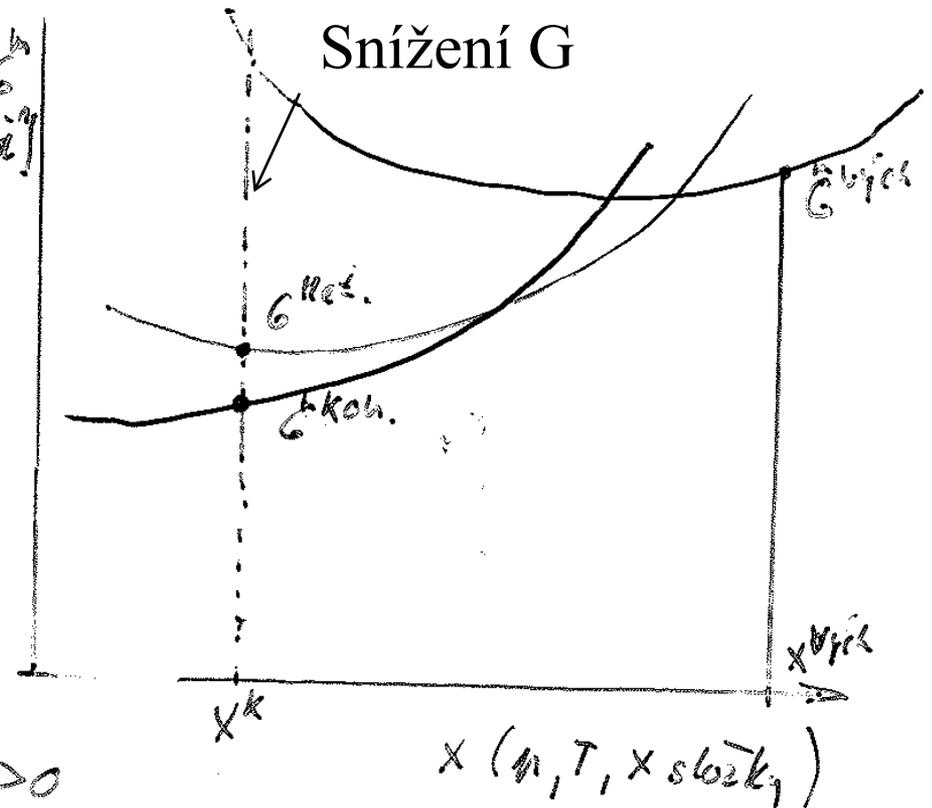
ΔG^{mTD} lze spočítat z rovnou.
podmínek výchozí a konečné
fázové struktury

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

pro povrchový člen:

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

mezipovrch.



Povrchová energie kulovitého precipitátu

Pro 1 složkovou soustavu a kulovitou částici nové fáze platí:

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

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

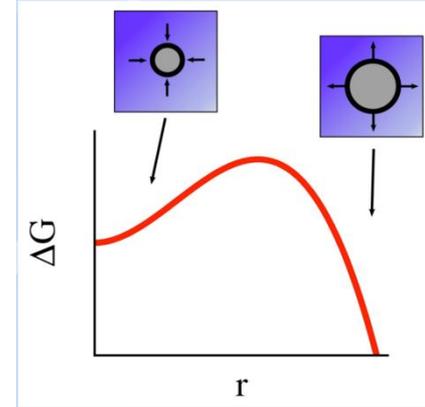
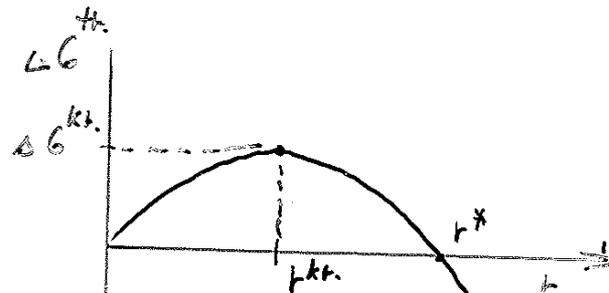
Char: body závislosti:

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

pro extrém:

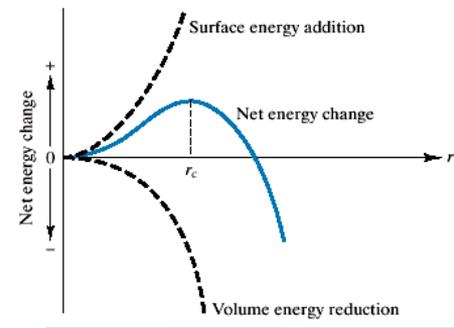
$$0 = \frac{\partial \Delta G^{th.}}{\partial r} = \frac{4}{3} \pi \frac{\Delta G \rho}{M_L} \cdot 3r^2 \Rightarrow r^{kt.} = \sqrt{\frac{4\pi \Delta G \rho}{M_L}}$$

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

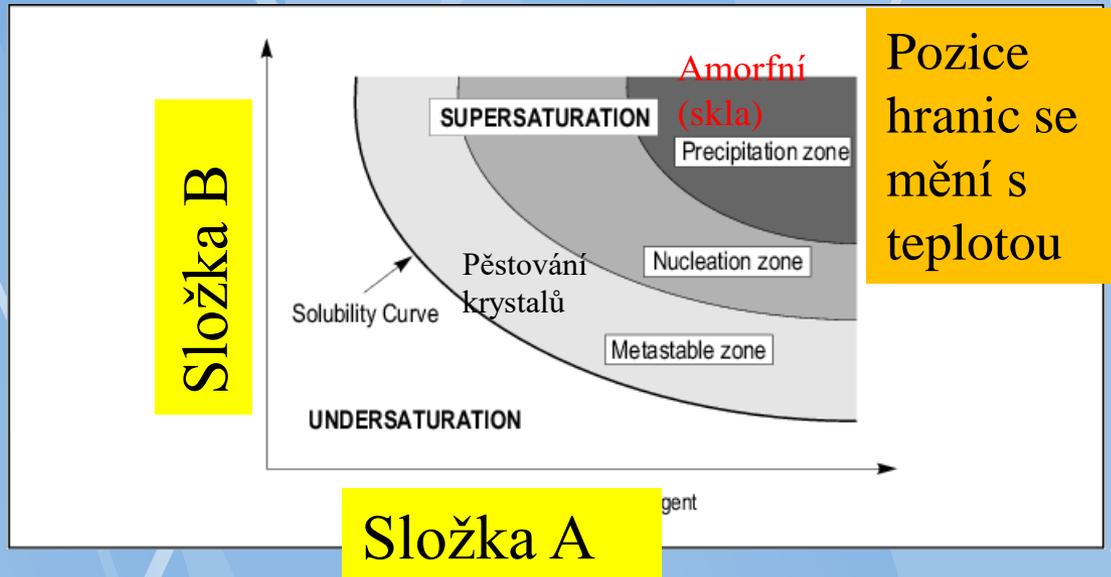
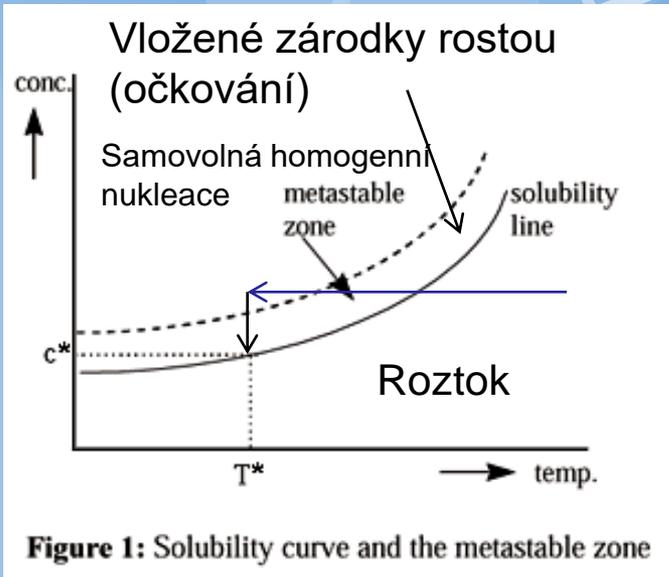


Podmínky pro vznik a růst nové fáze:

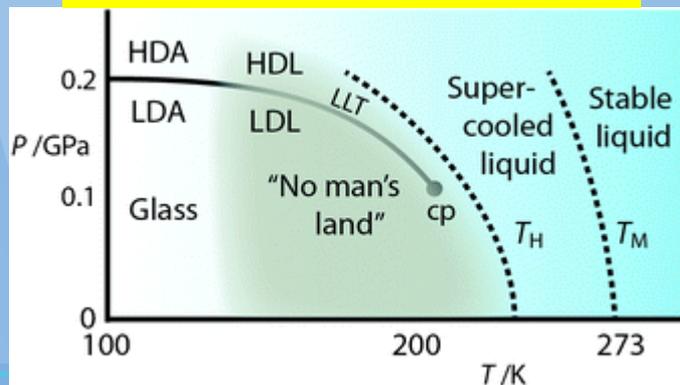
- $\Delta G^{mTR} < 0$
- jeli $\Delta A > 0$ pak zárodek nové fáze nesmí být izolovanou soustavou
- pokud je ΔG^{krit} příliš vysoká může vzniknout metastabilní nová fáze s nižší ΔG^{krit}



Nukleační zóna



Extrémní nukl. batiéra



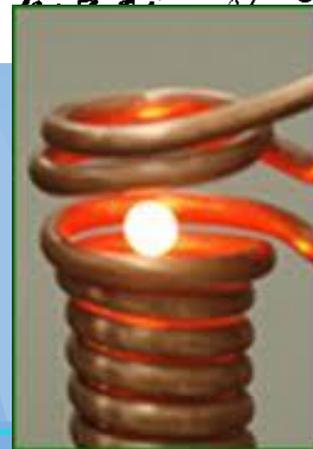
Nukleace nové fáze

Podmínky pro vznik a růst nové fáze:

- $\Delta G^{mTR} < 0$

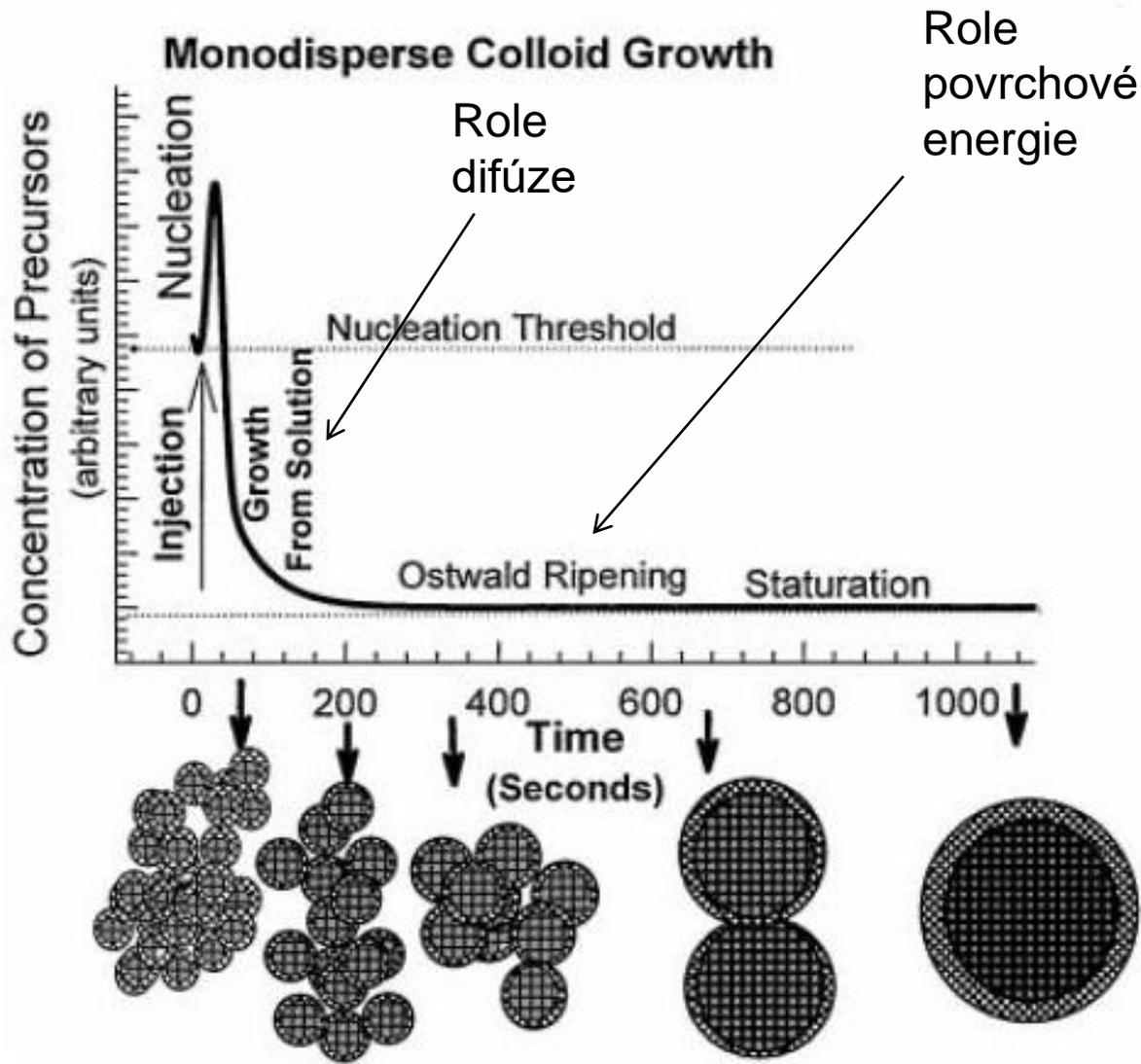
- jeli $\Delta A > 0$ pak zárodek nové fáze nesmí být izolovanou soustavou

- pokud je ΔG^{knt} příliš vysoká může vzniknout metastabilní nová fáze s vyšší energií



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

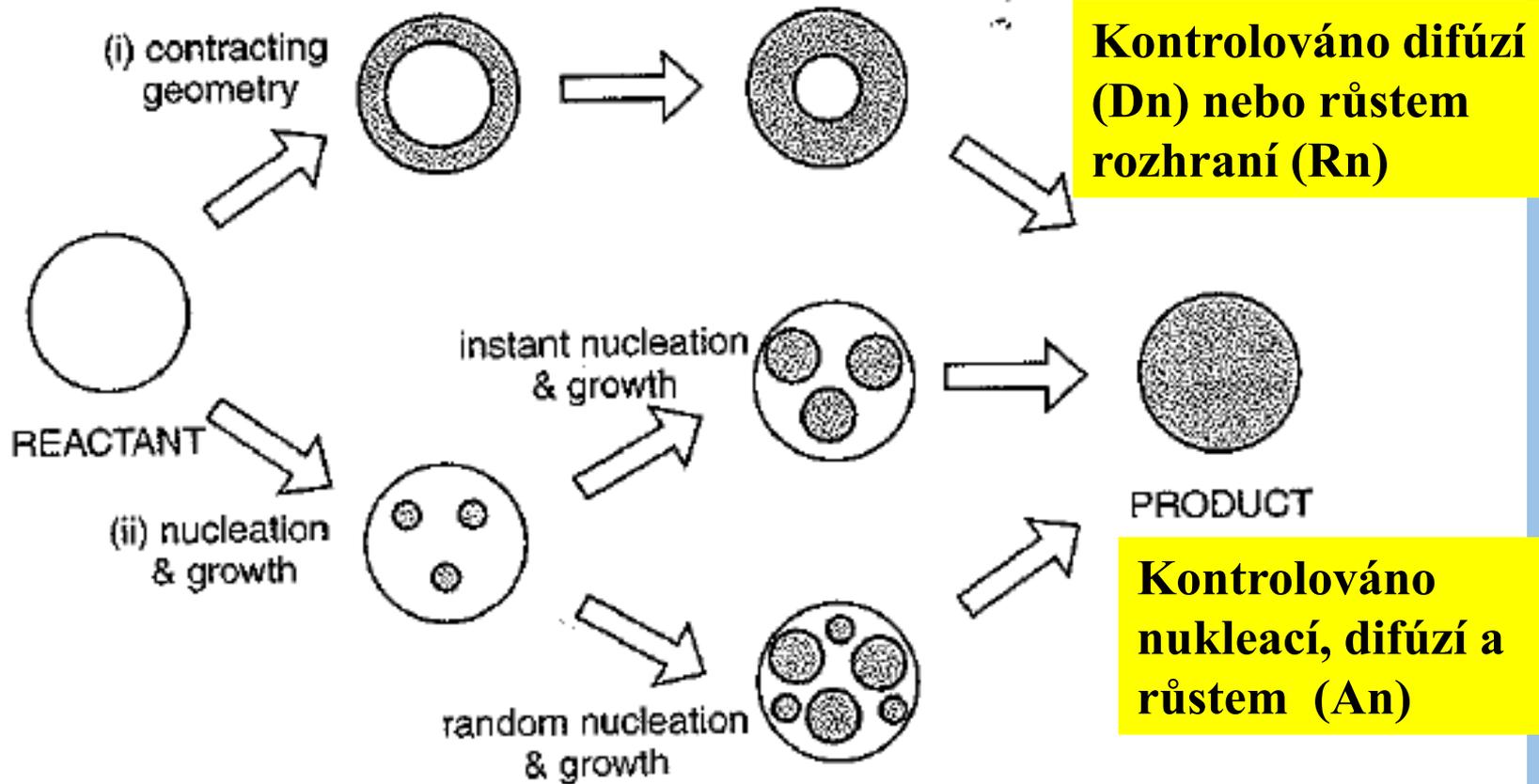
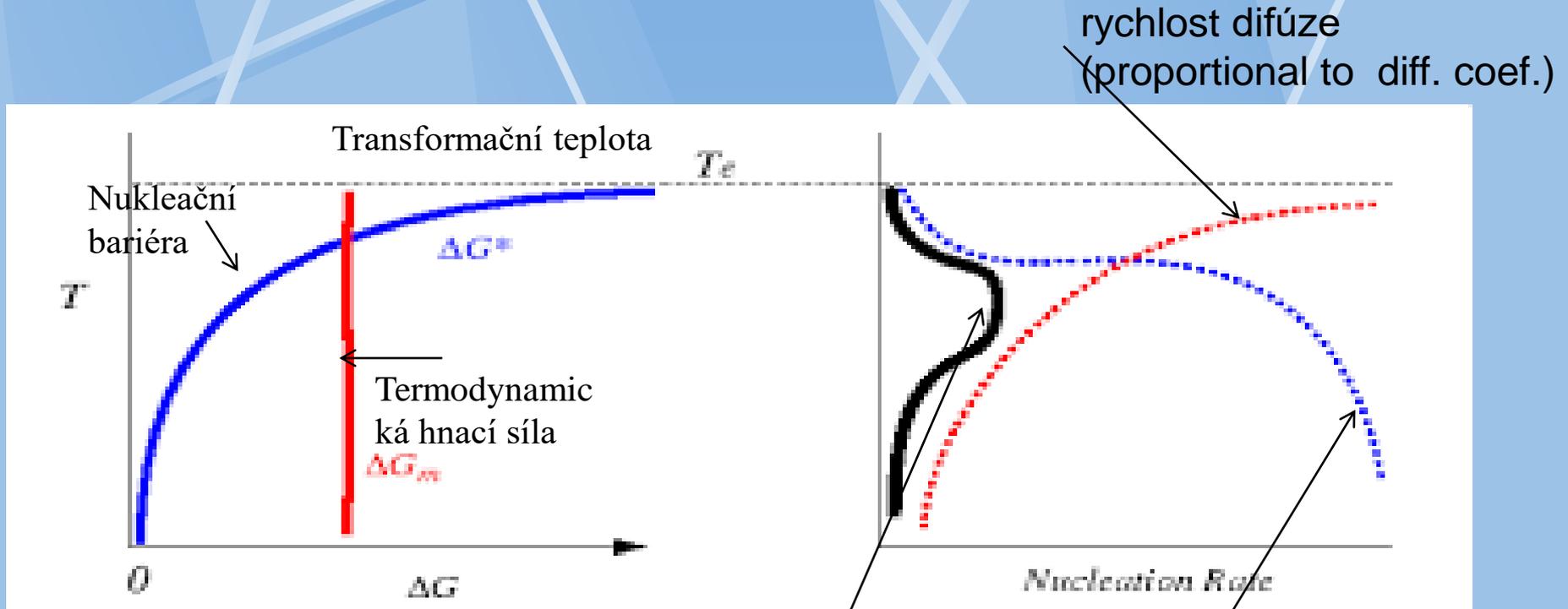


Figure 1 Schematic representation of the contracting geometry and nucleation–growth models

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

Rychlost transformace = rychlost difúze + rychlost nukleace

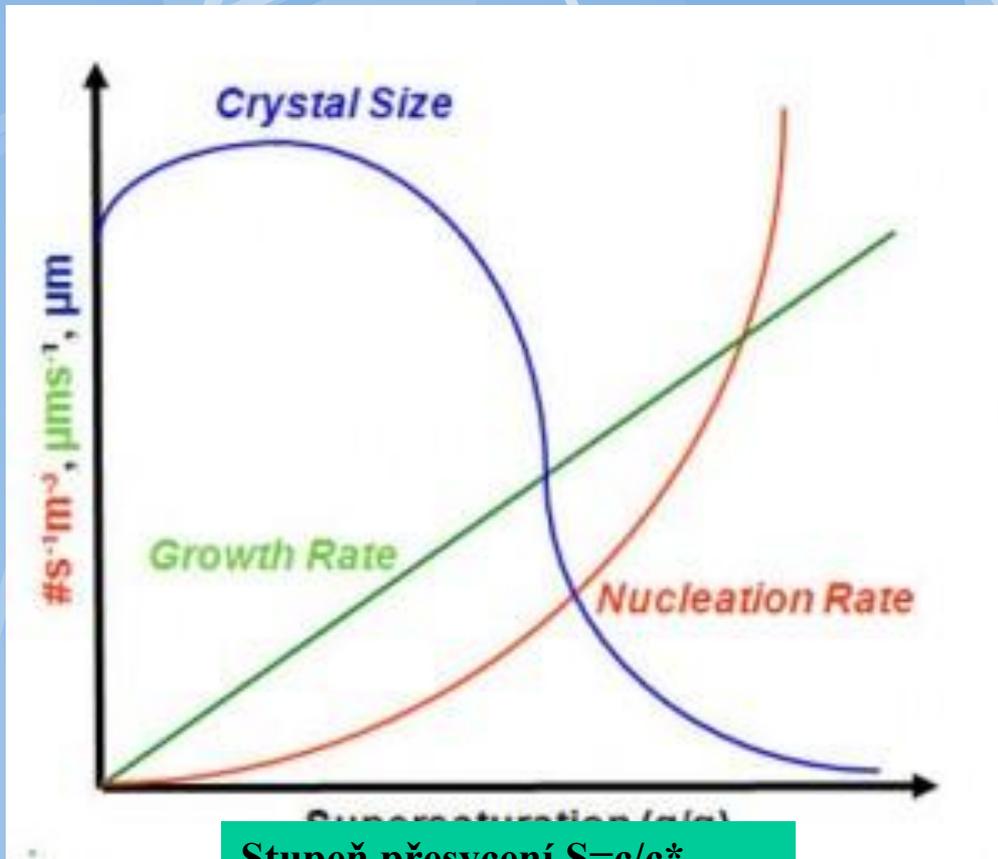


Rychlost fázové transformace
[mol s⁻¹ m⁻³]

rychlost difúze
(proportional to diff. coef.)

rychlost nukleace
Nehomogenní
+homogenní
[No s⁻¹ m⁻³]

Rychlost růstu a rychlost nukleace



Stupeň přesycení $S=c/c^*$

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

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

Kontrolováno difúzí
(D_n) nebo růstem
rozhraní (R_n)

Kontrolováno
exponenciálně
(distribuce lokální
energie).

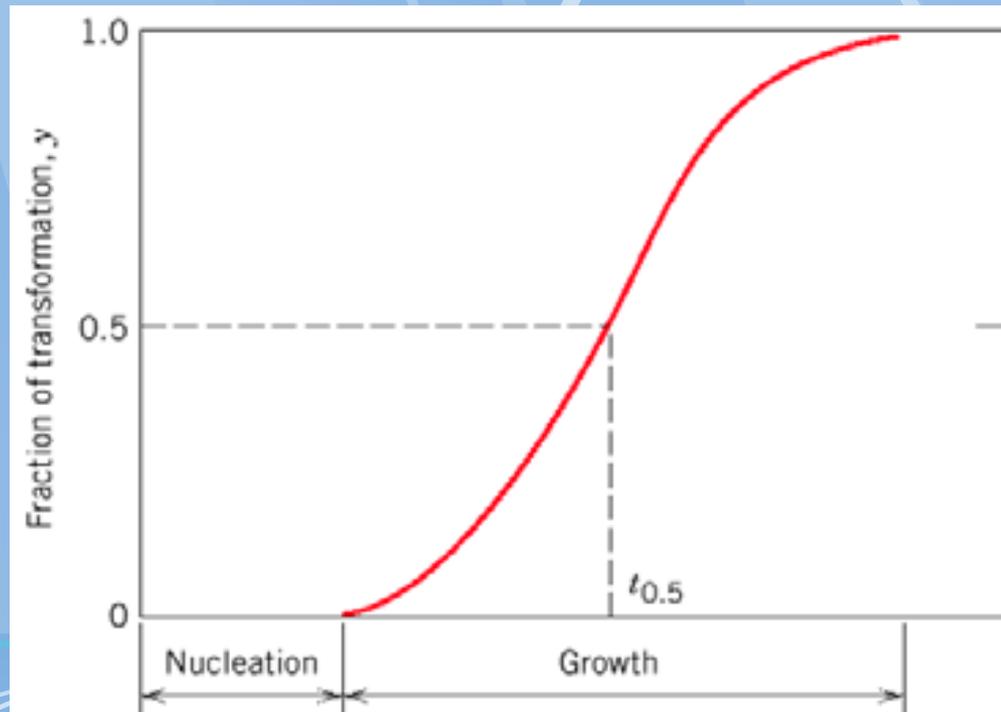
G = Growth Rate
 k_g = growth constant
 g = growth order
 B = Nucleation Rate
 k_b = nucleation constant
 b = nucleation order
 ΔC = supersaturation

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

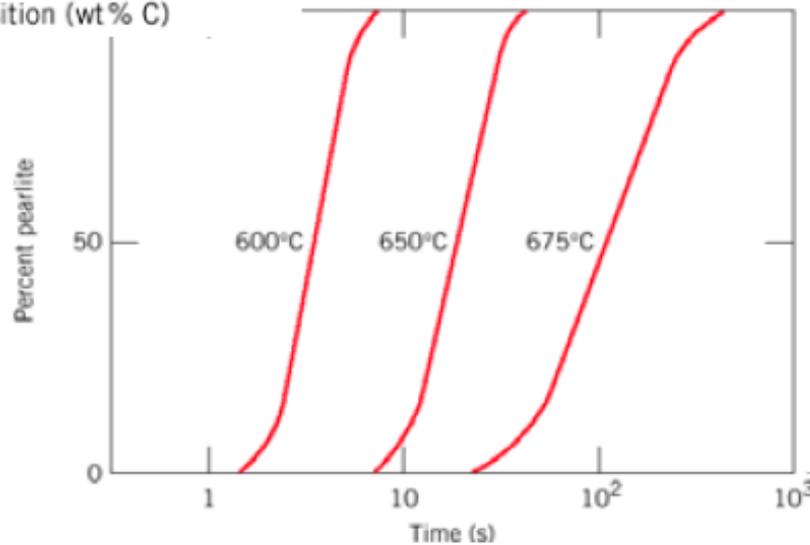
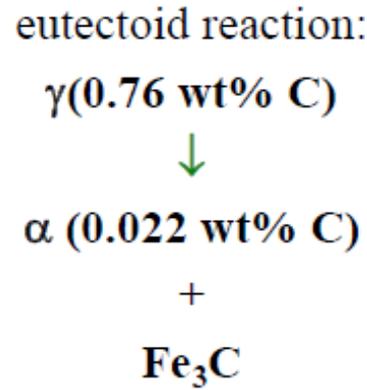
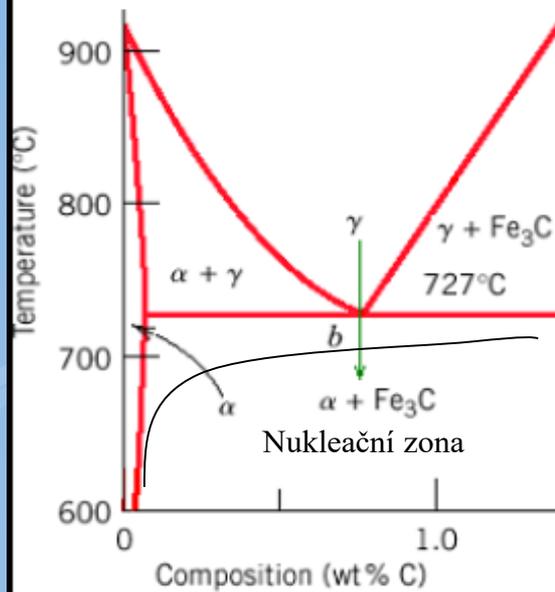
Kinetika FT

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.

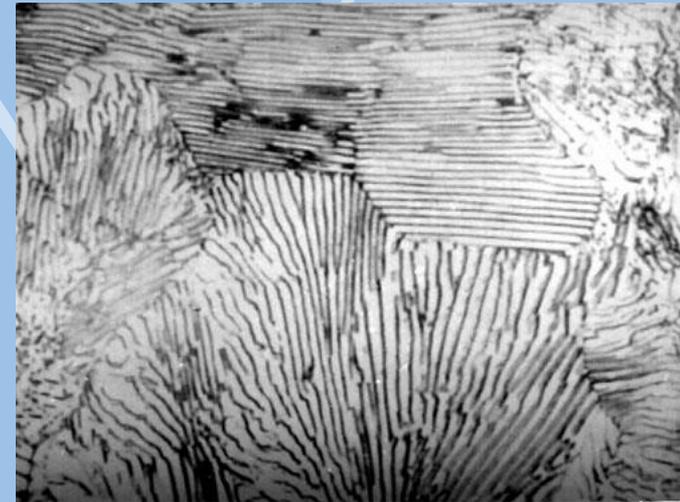
Growth of new phase at the expense of the original phase.



Let us consider eutectoid reaction as an example



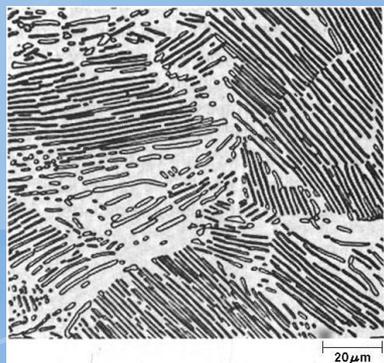
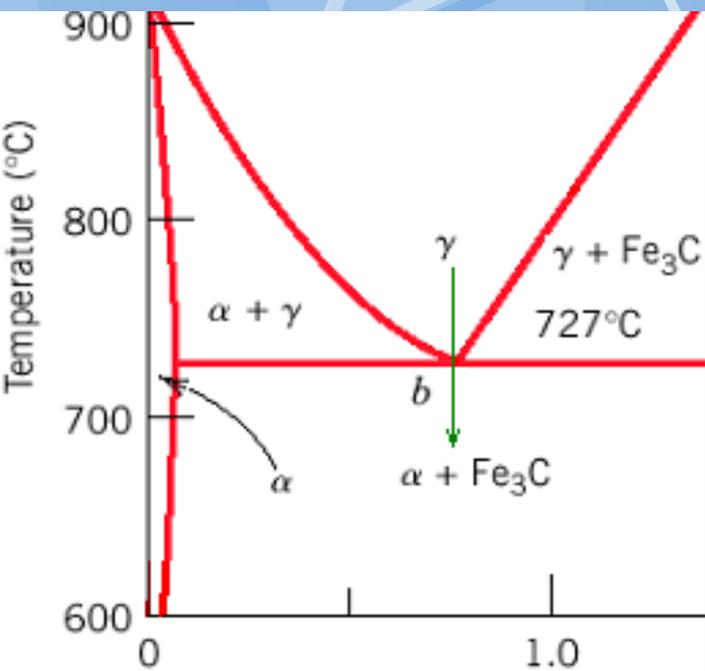
Perlit: lamely cementitu a feritu



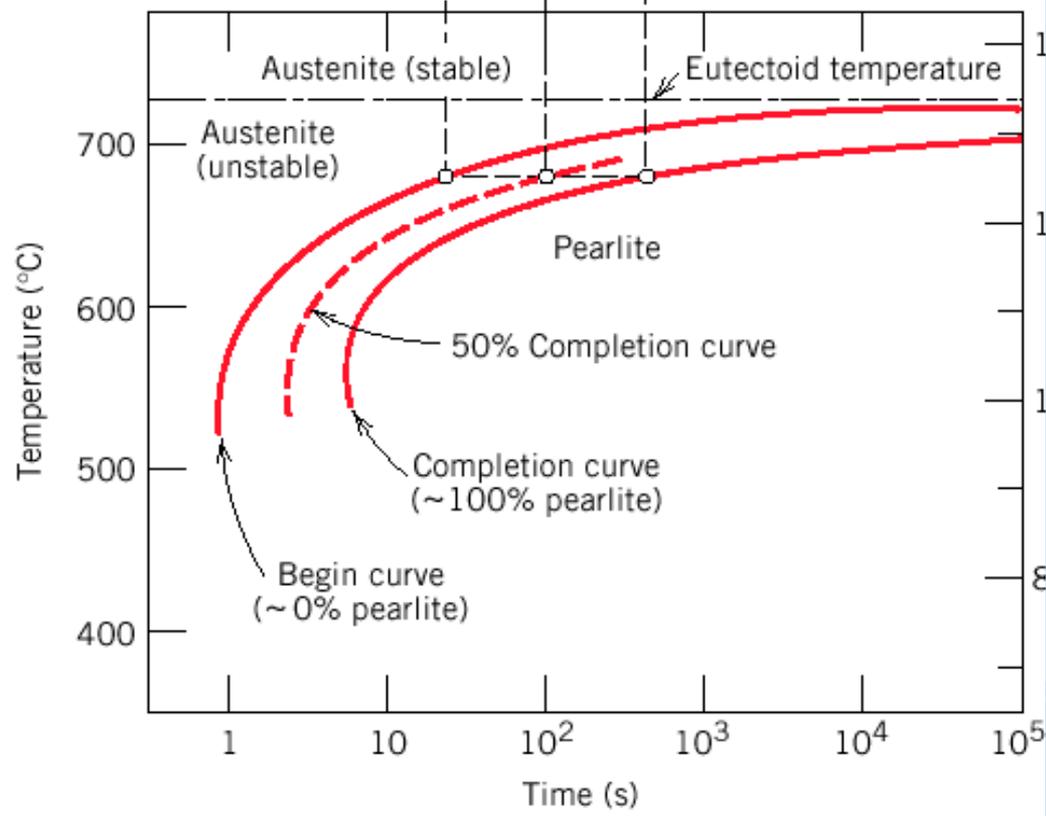
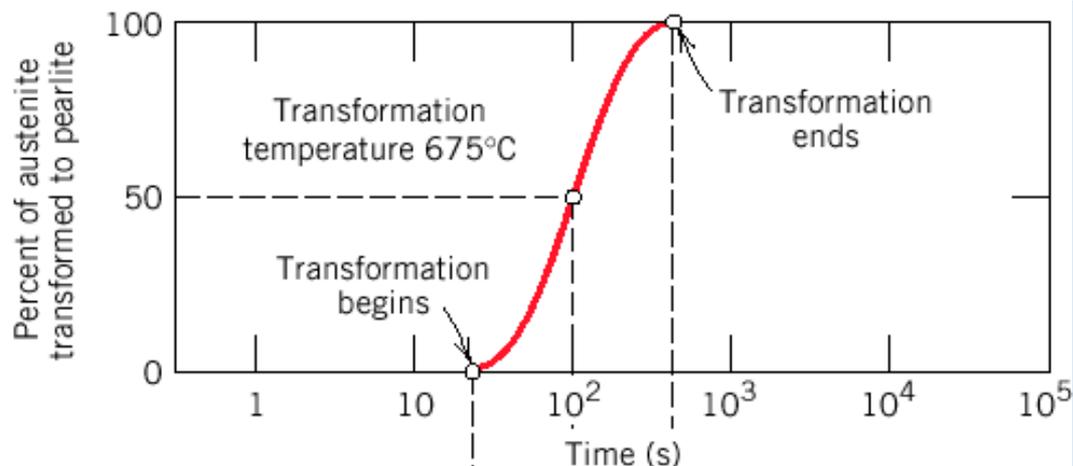
Perlit (eutektoidní ocel)

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).

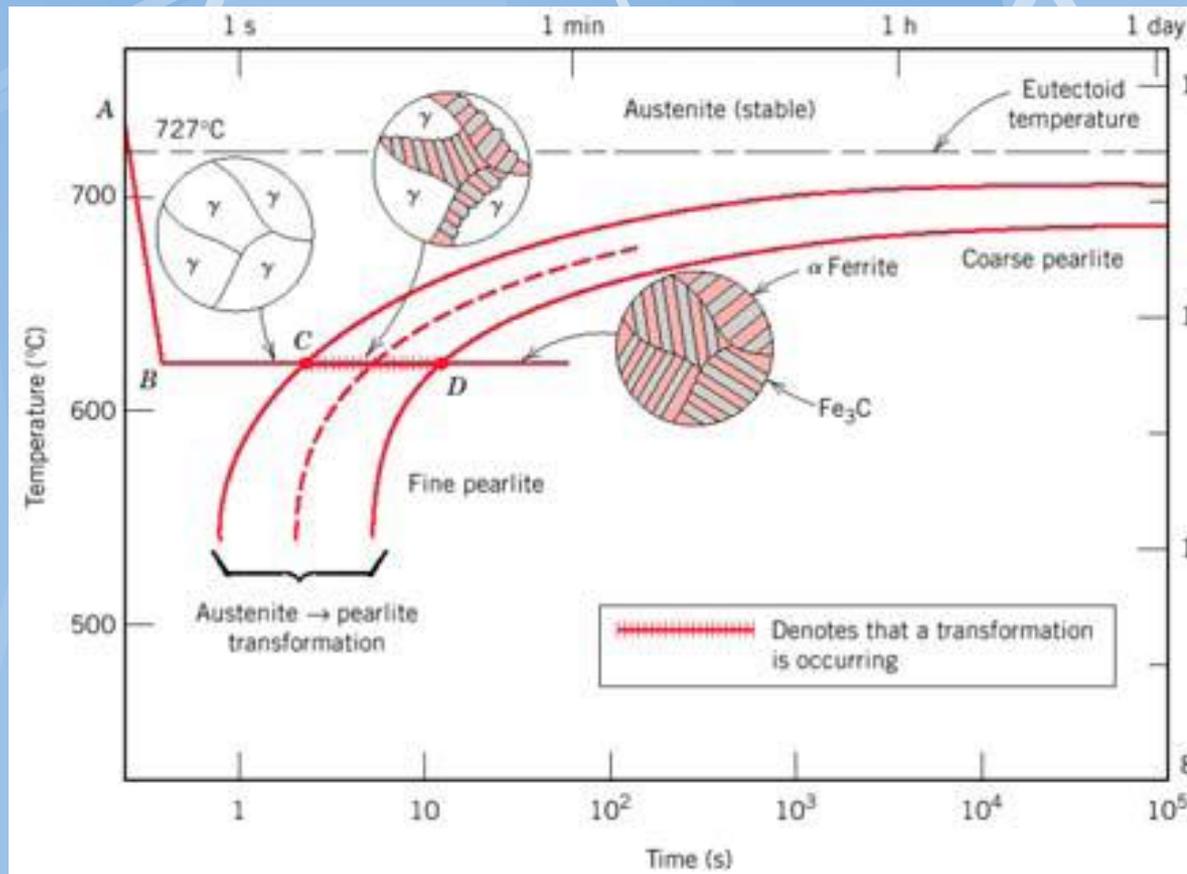
TTT křivky Fe-C



Perlit Fe-0,8wt% C



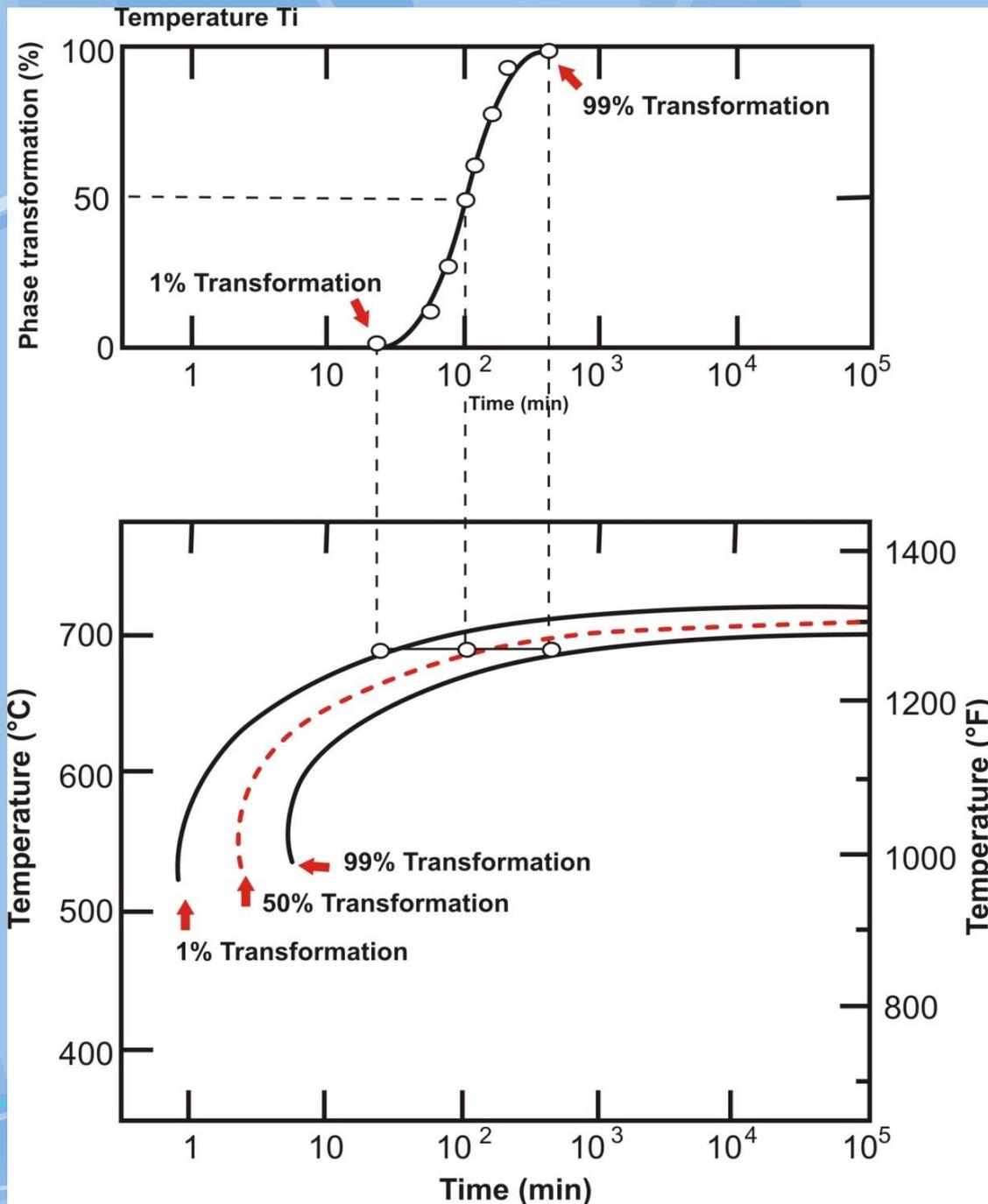
Mikrostruktura a TTT křivky



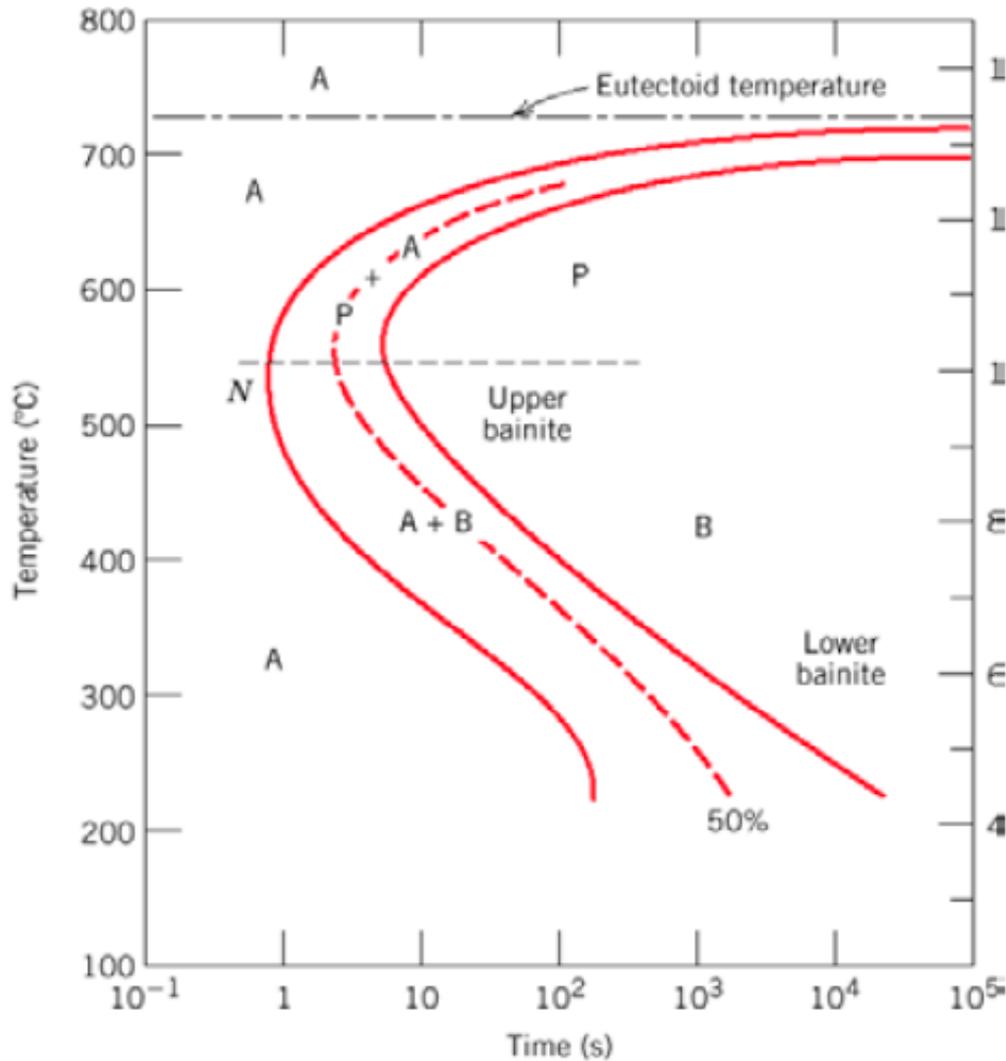
The thickness of the ferrite and cementite layers in pearlite is ~ 8:1. The absolute layer thickness depends on the temperature of the transformation. The higher the temperature, the thicker the layers.

TTT křivky

Rozsah
fázové
transformace

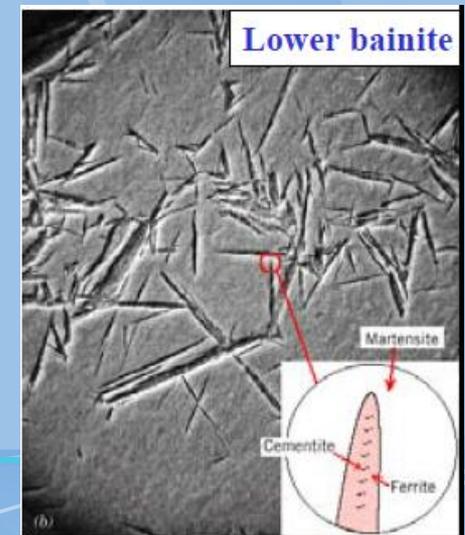
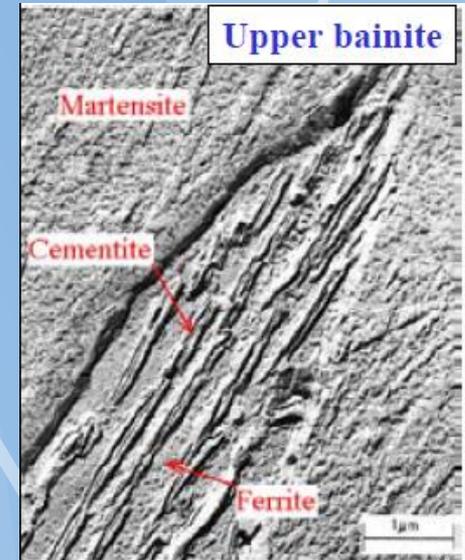


Formation of Bainite Microstructure (I)



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

Bainite: cementite and dislocation-rich ferrite

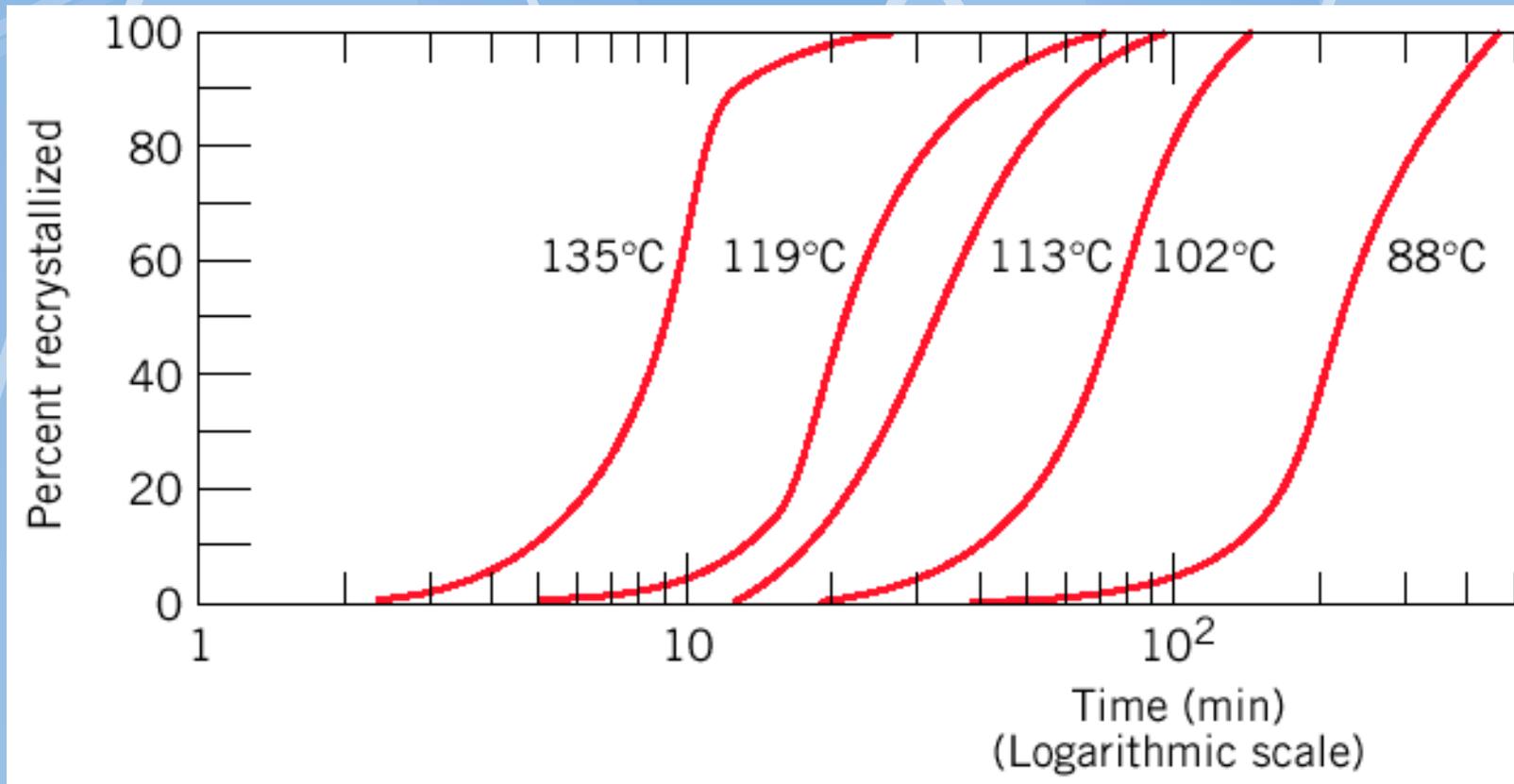


Rekrytalizace mědi

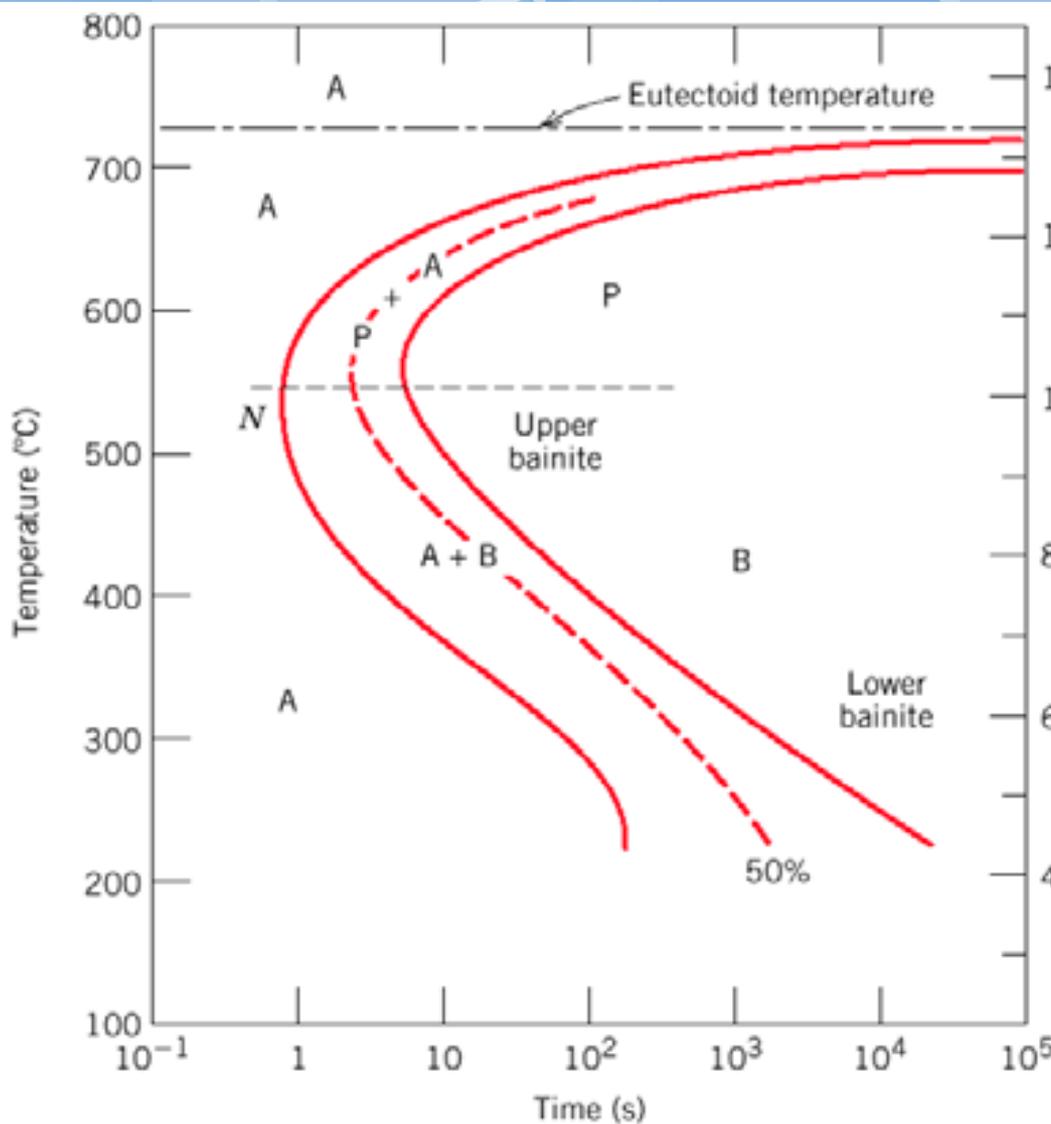
Rychlost fázové transformace

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

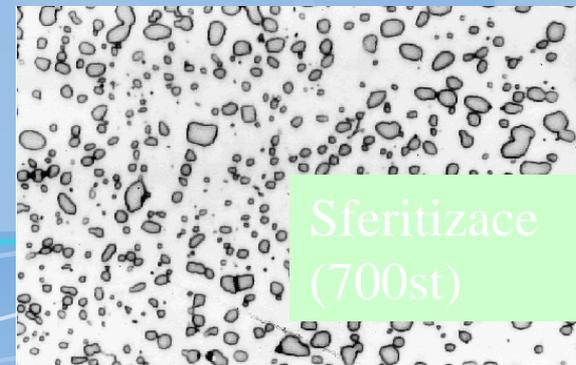
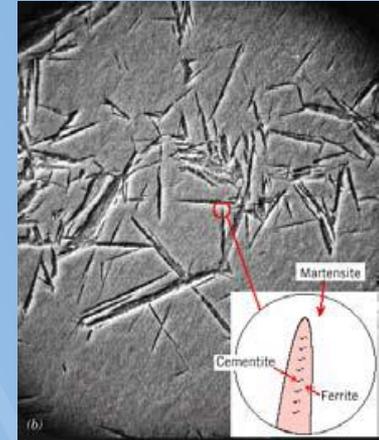
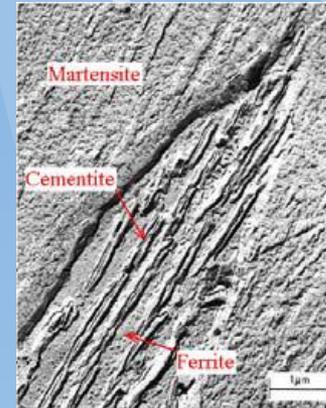
Platí Arrheniova závislost: $r = A \exp(-QA/kT) = A \exp(-Qm/RT)$



Bainite



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



Spherulite
(700st)

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).

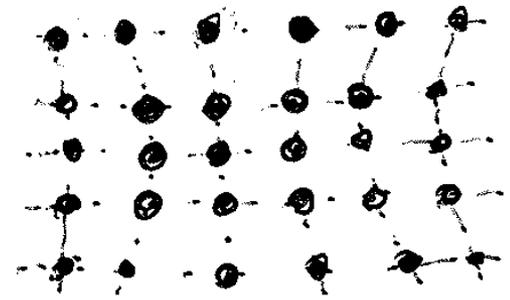
At low temperatures, the transformation occurs sooner (it is controlled by the rate of nucleation) and grain growth (that is controlled by diffusion) is reduced.

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

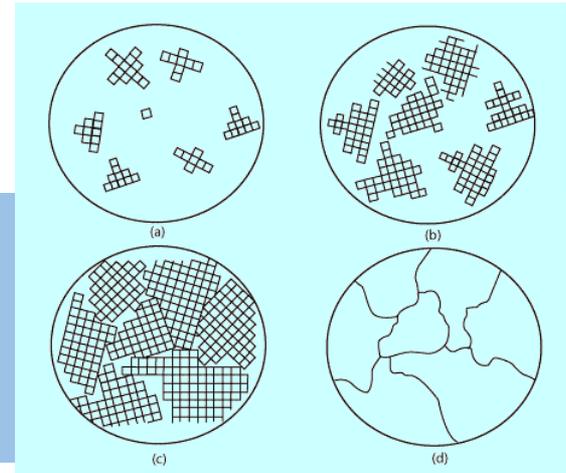
- je-li σG ^{krit. relativně plynný} ^{malé (kapalný stav)} náhodnými fluktuacemi (viz. přirozené Boltzmann. rozdělení kin. en. částic)
- přechodem přes metastabilní stav (tuhá fáze)
 - zátokem met. fáze s nekoherentním rozhraním
 - zátokem s koherentním rozhraním (snížení σA)
(koincidence mřížek)



- 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 ier stabilní) ; 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 => ovlivňuje rychlost transportu složek
3. Výchozí stav (v pevné fázi) - dislokační hustota a ztno materiálu.

Kinetika fázových transformací

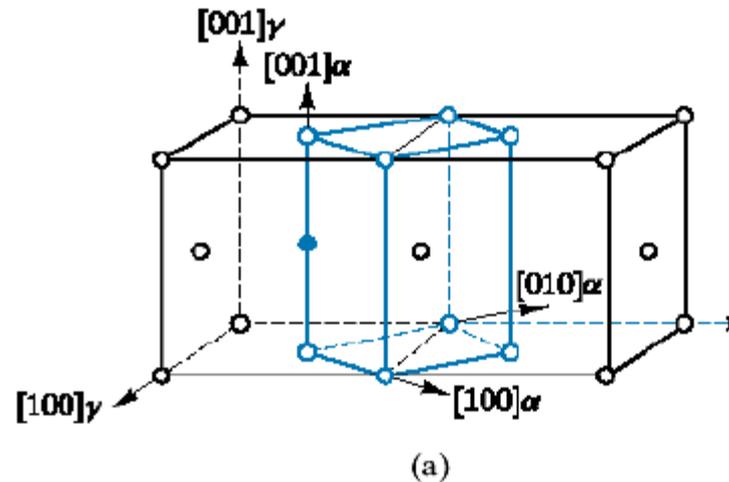
Difúzí řízené bez změny chemického složení a počtu fází (e.g. melting, solidification of pure metal, allotropic transformations, recrystallization, etc.)

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

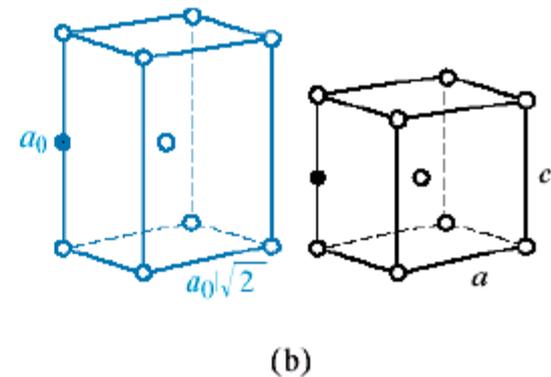
Bezdifúzní transformace - produces a metastable phase by cooperative small displacements of all atoms in structure (e.g. martensitic transformation discussed in later in this chapter)

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 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).

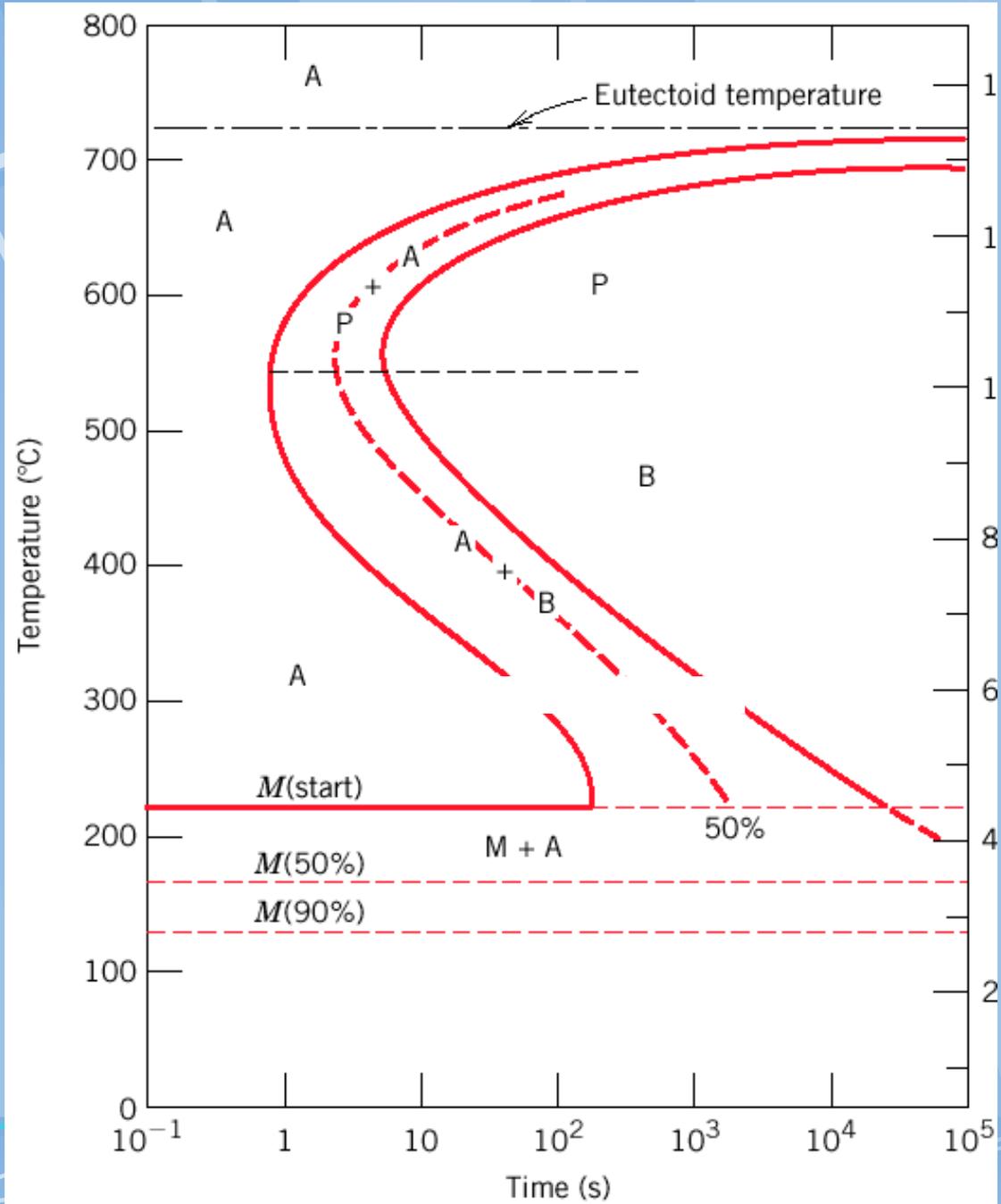
Martenzit

- 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 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).
- 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

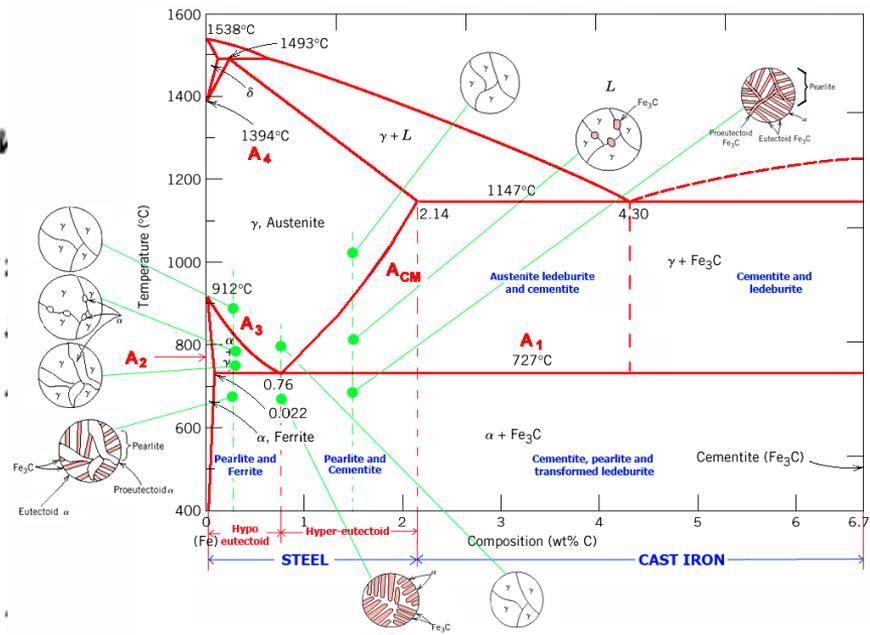
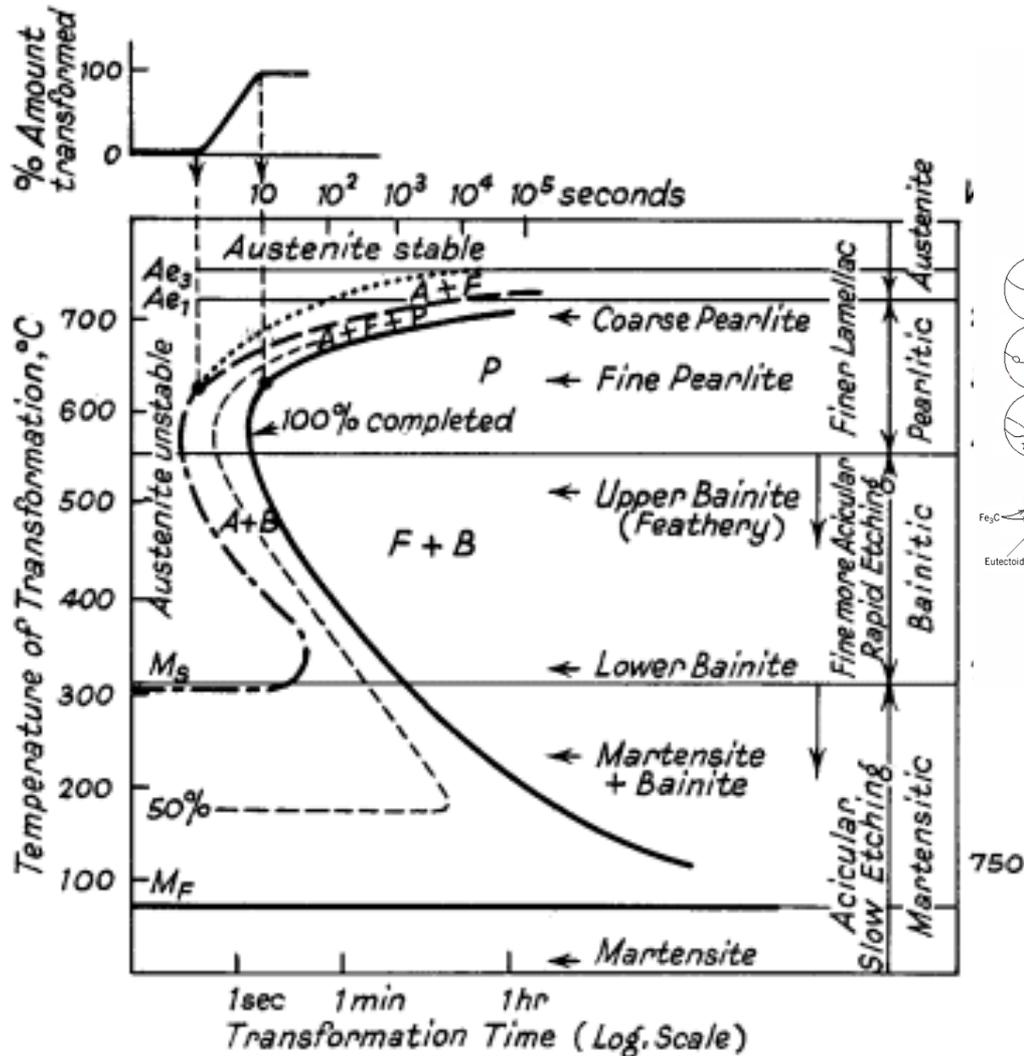
Martenzit



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

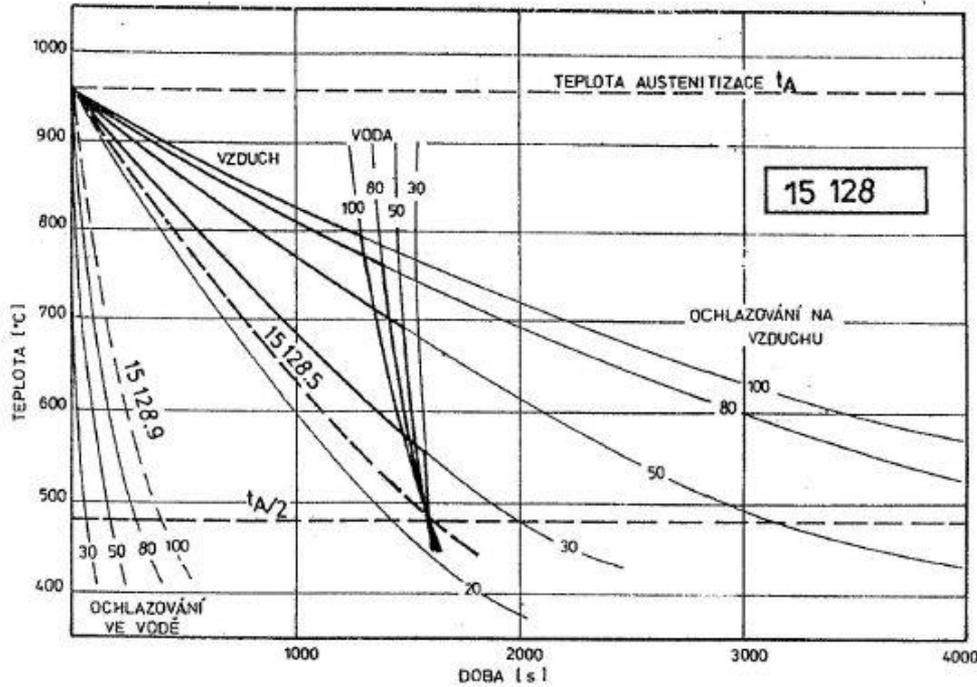


Ideal TTT-curve for 0,65% carbon steel depicting time interval required for beginning, 50% and 100% transformation of austenite at a constant temperature
 A= Austenite F= Ferrite P = Pearlite B = Bainite

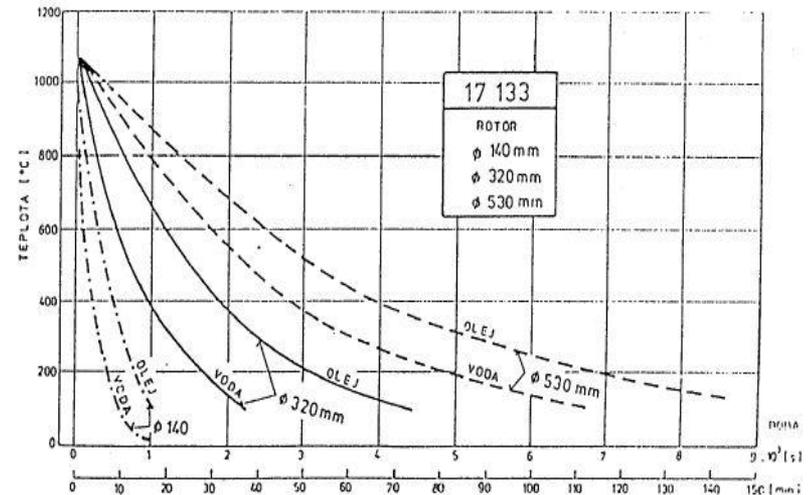
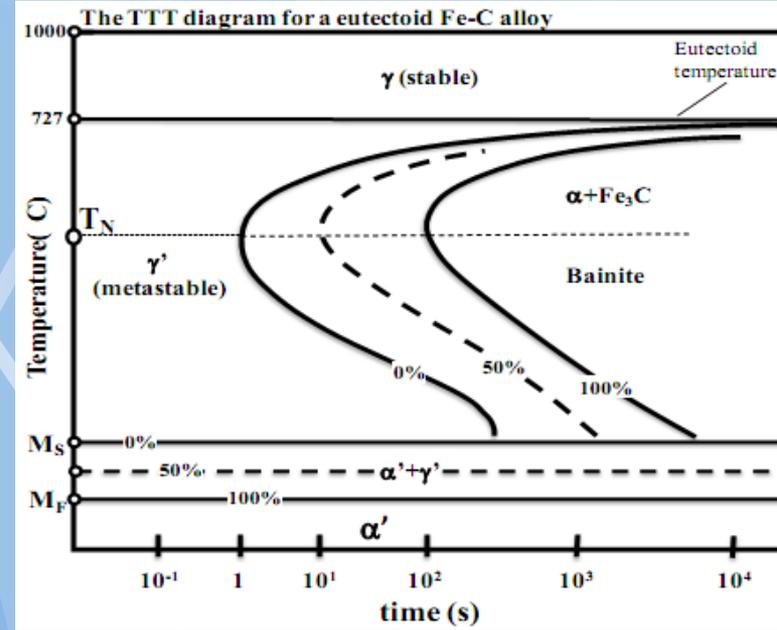


Martenzit: teragonální FCC mřížka přesycena uhlíkem

Role reálné rychlosti ochlazení

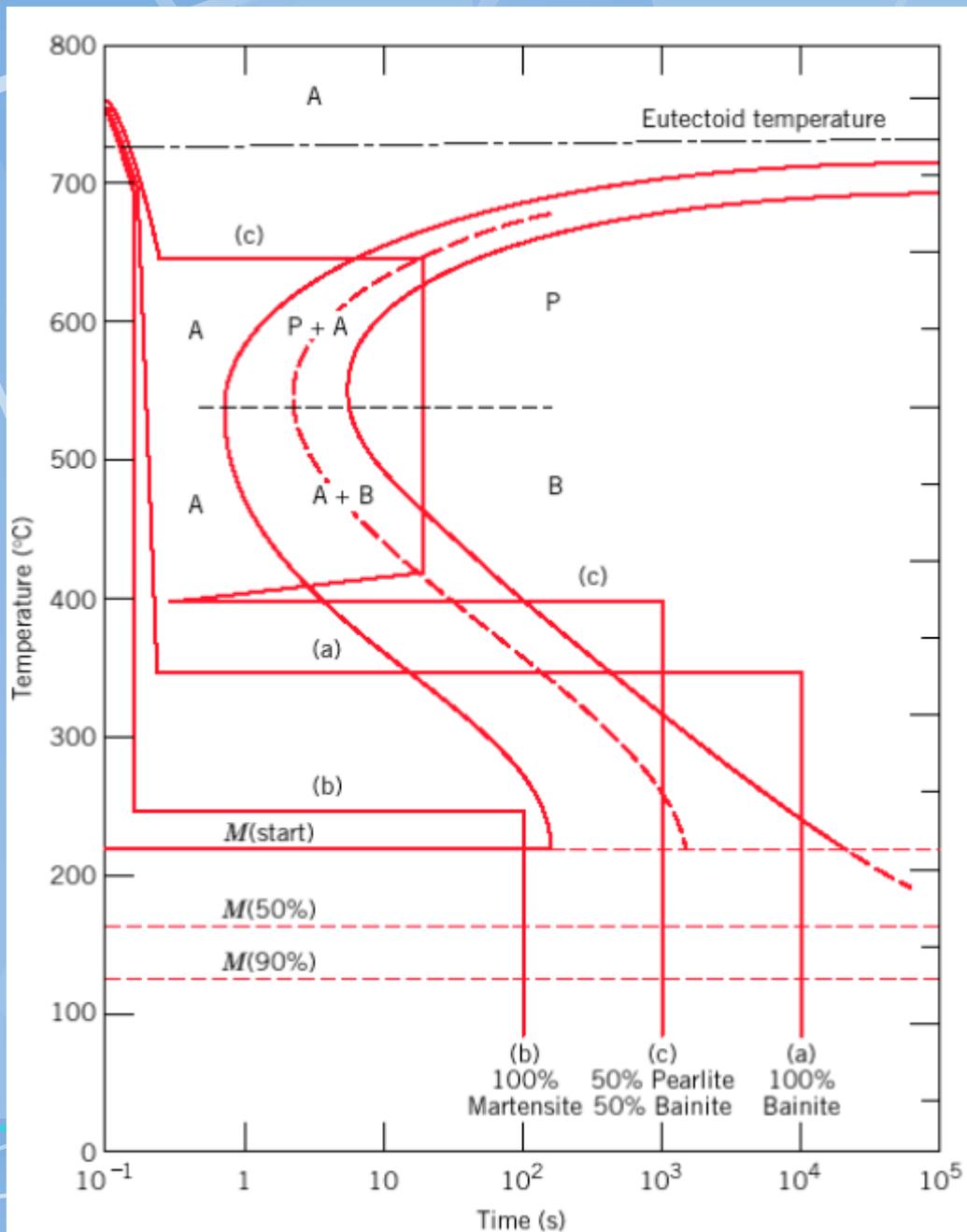


Obr. 4 Průběh ochlazování tlustých plechů z oceli 0,5 Cr-0,5 Mo-0,3 V na vzduchu a ve vodě



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

Tepelné zpracování ocelí



Tepelné zpracování

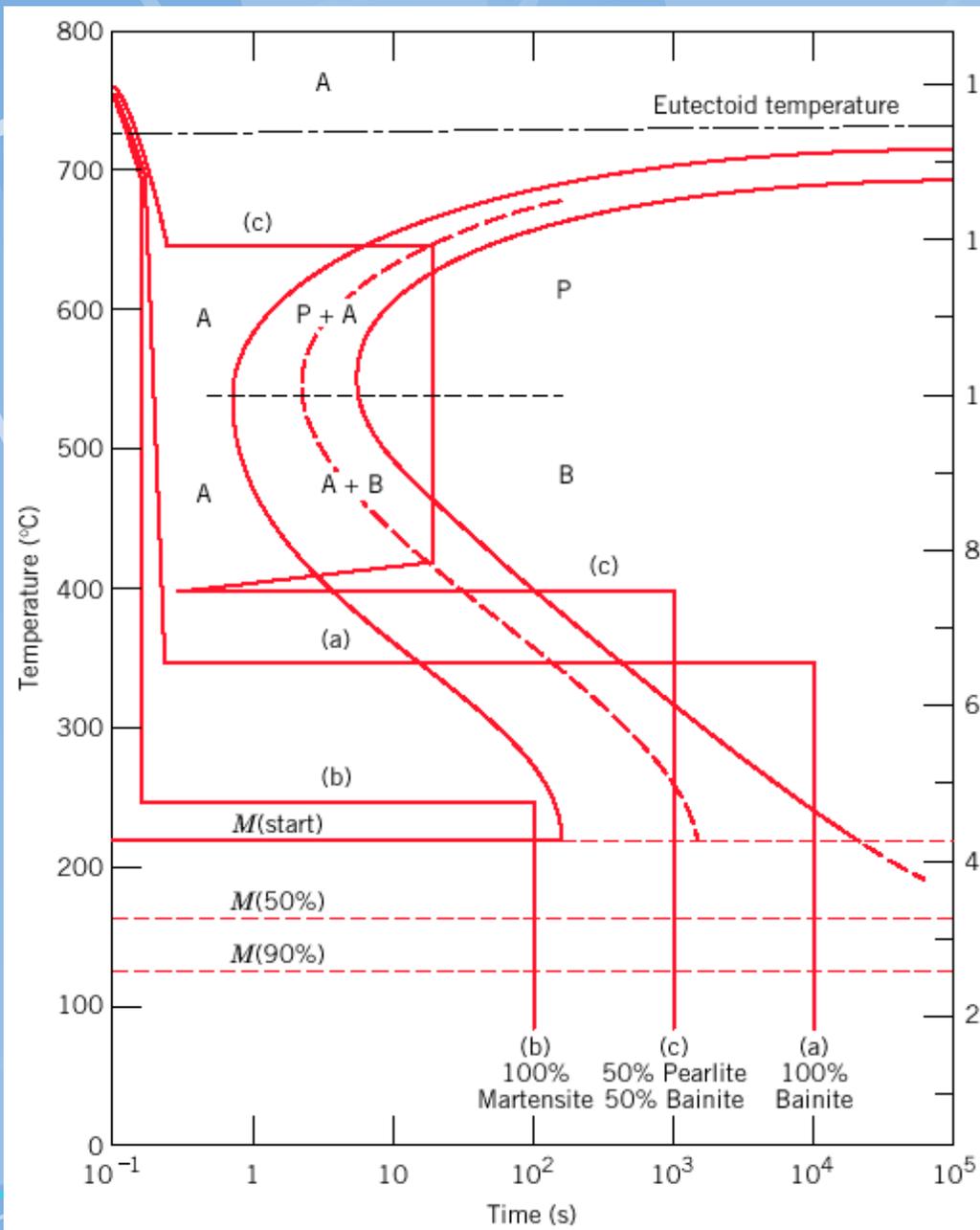
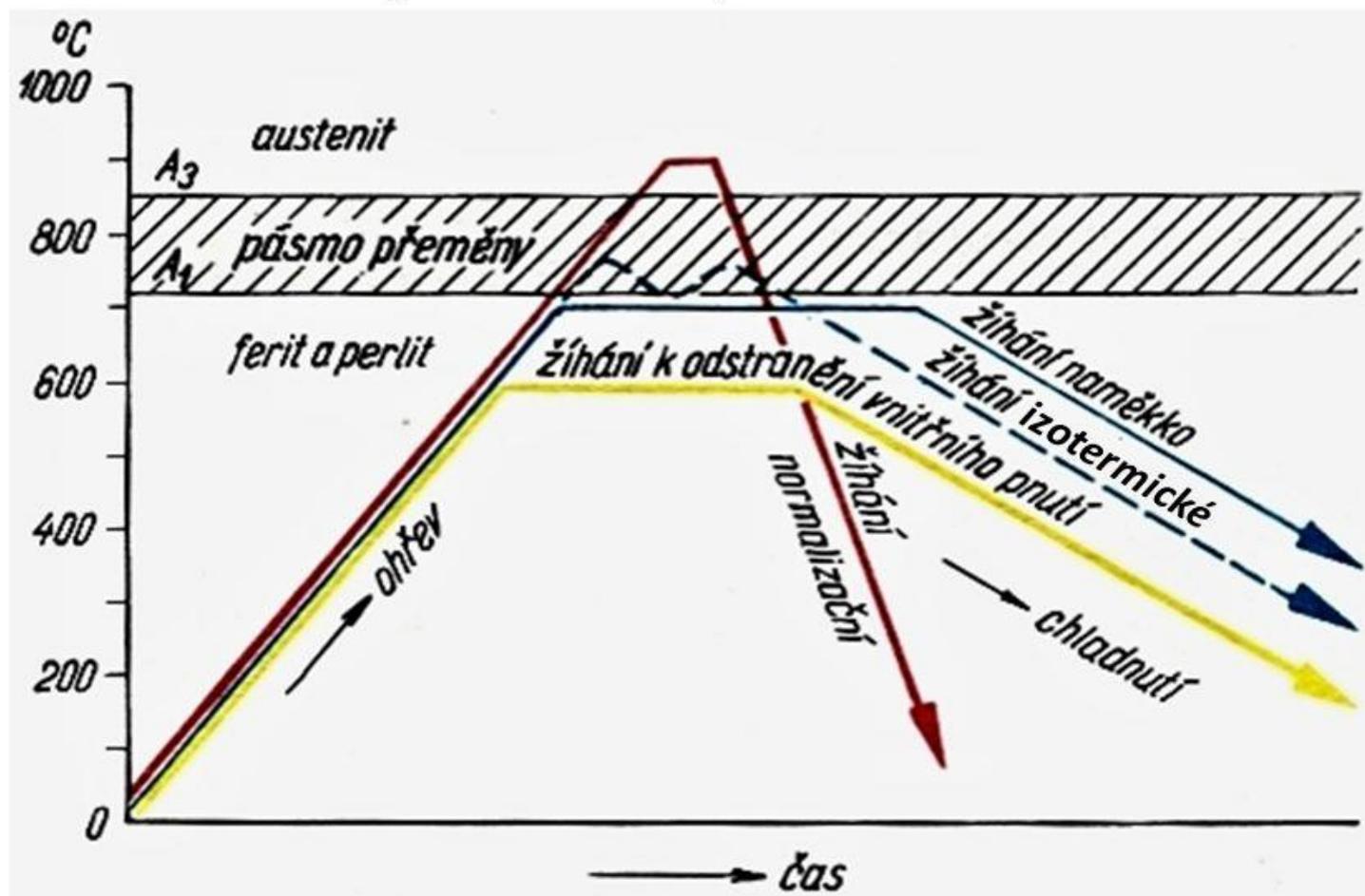
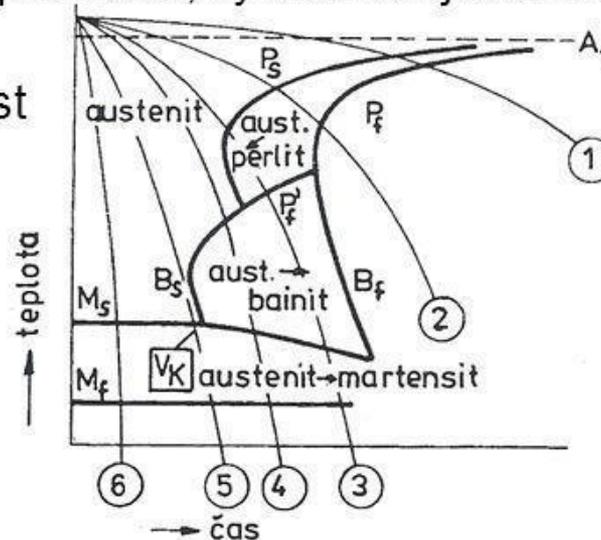


Diagram časových a teplotních průběhů při žíhání



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

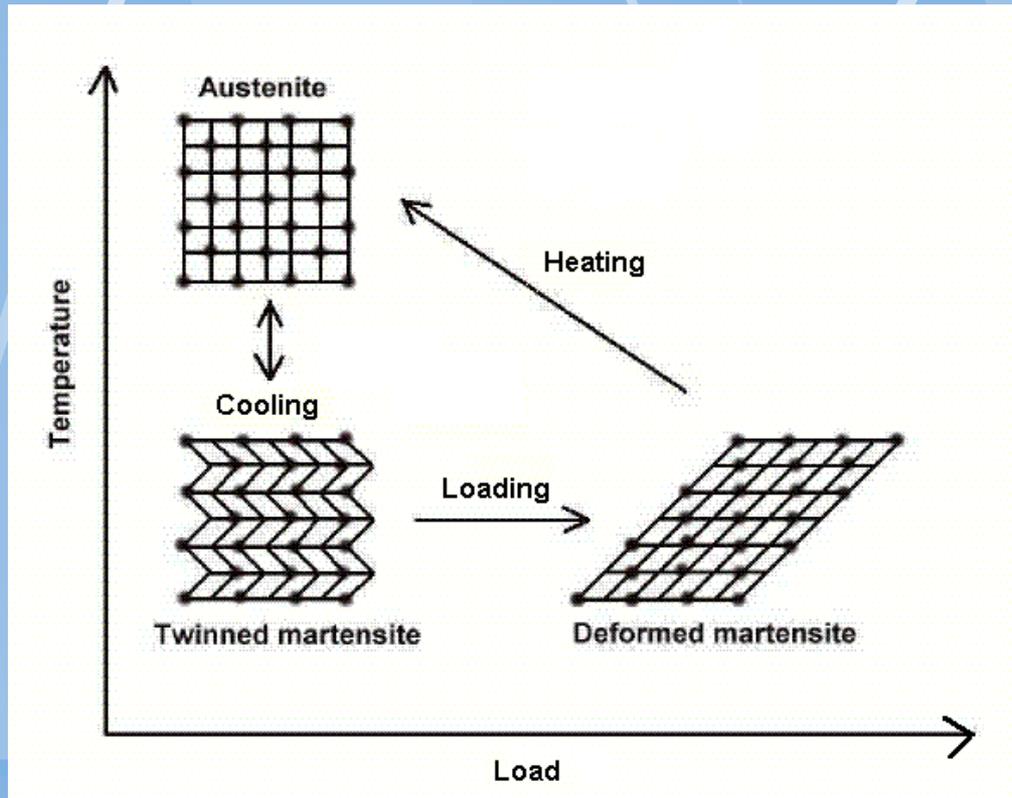


Vliv rychlosti ochlazování na rozpad austenitu

Tvarová paměť

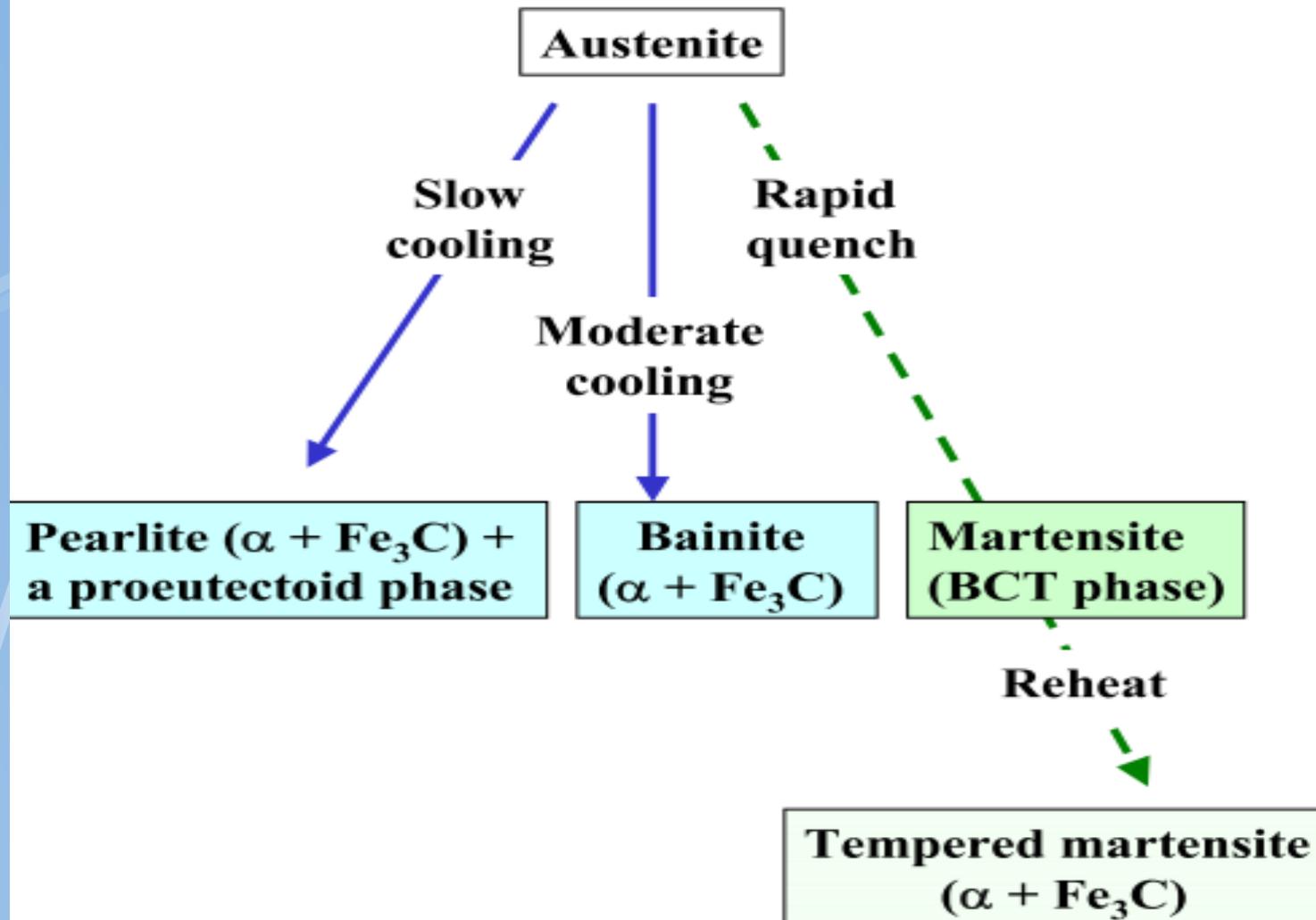
<http://www.youtube.com/watch?v=hMYC-bLMLZQ>

http://www.youtube.com/watch?v=fsBHF_j2FJ4



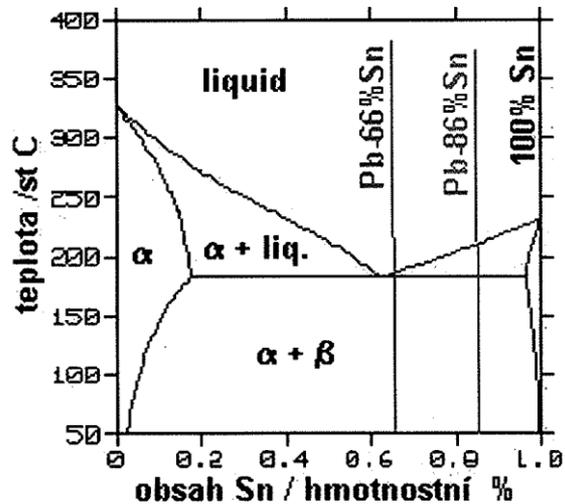
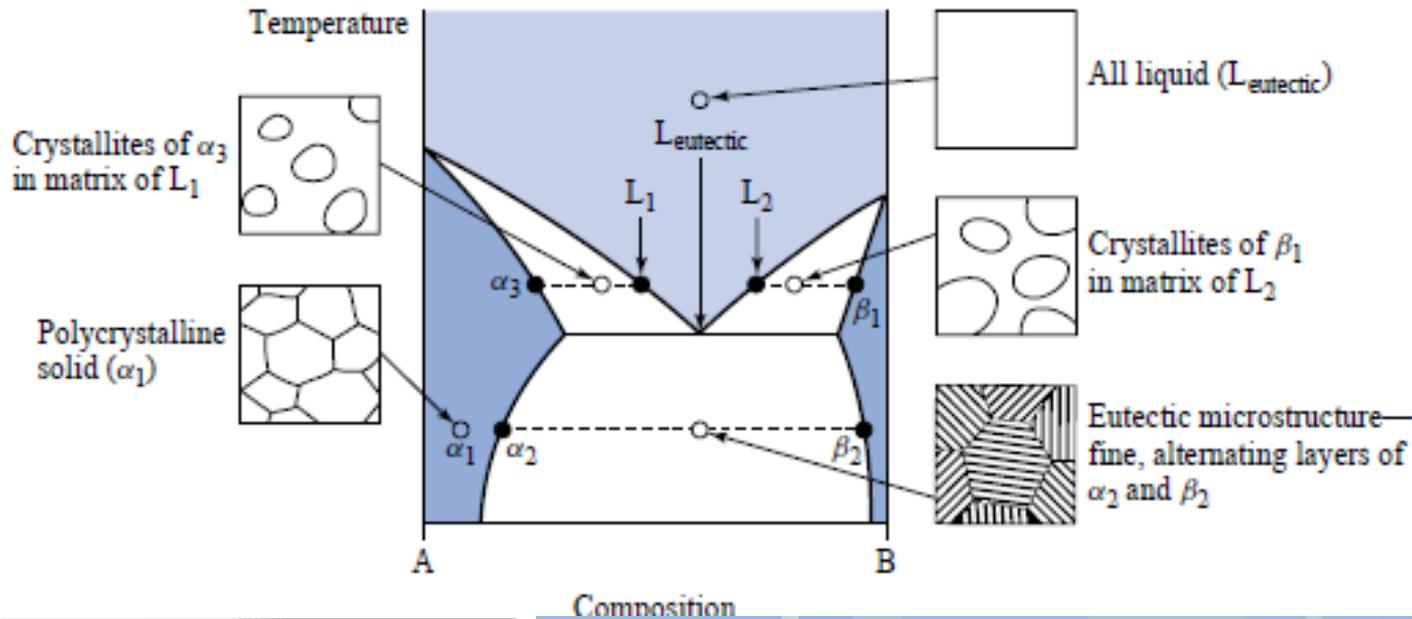
NiTi,

Summary of austenite transformations

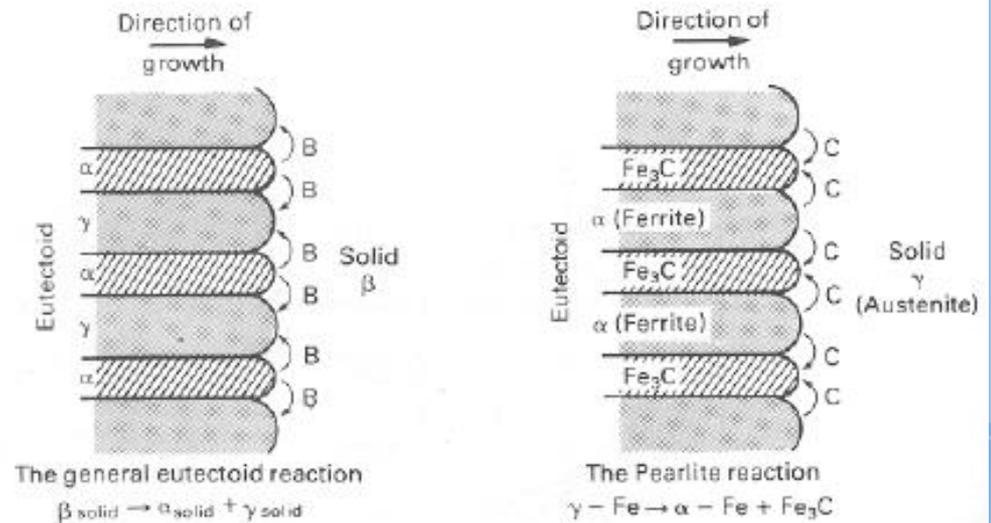


Solid lines are diffusional transformations, dashed is diffusionless martensitic transformation

Další fázové transformace



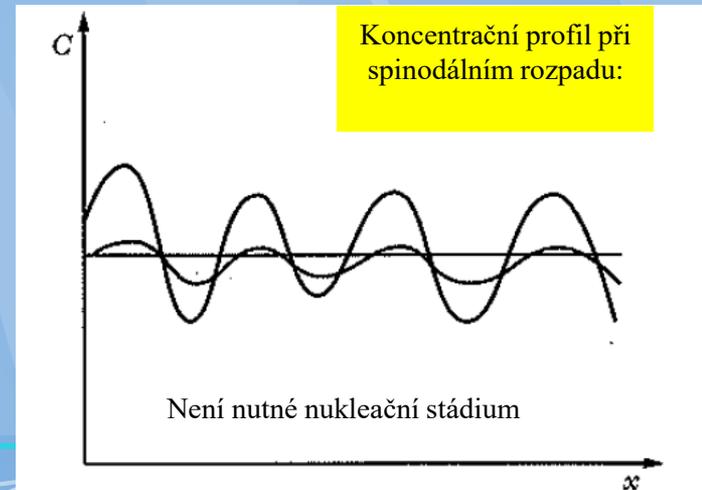
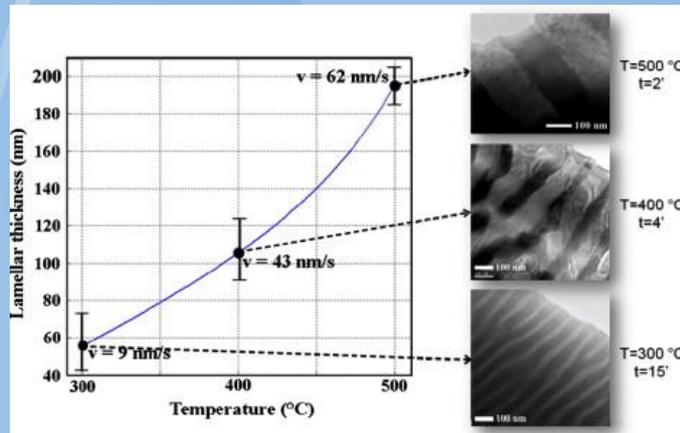
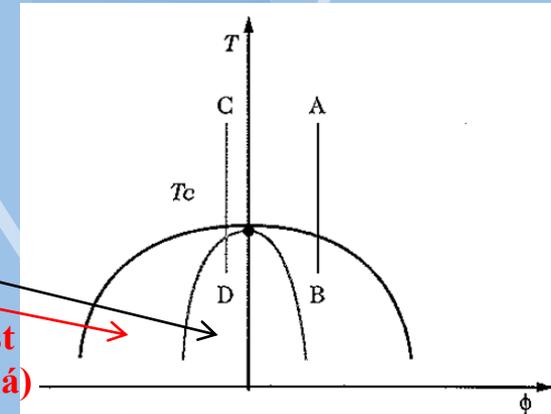
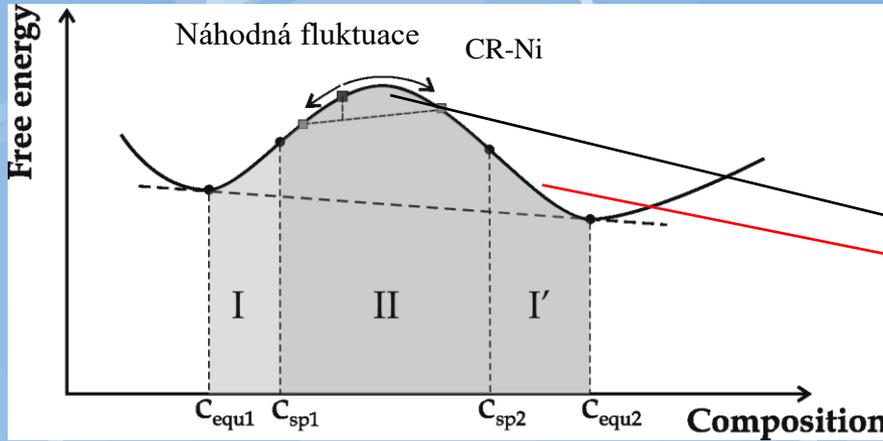
OBR. 1.: Isobarický řez soustavou Pb-Sn s vyznačením složení vzorků použitých k měření křivek chladnutí (viz Obr. 2)



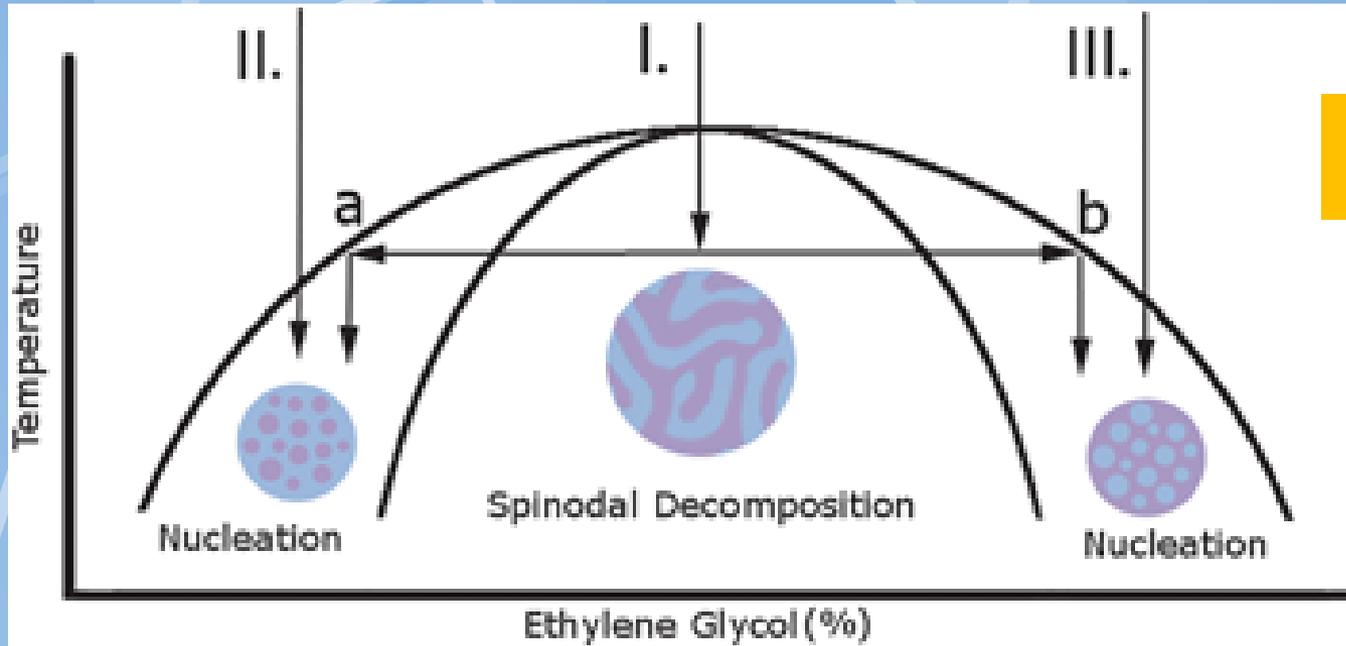
1. Spinodální rozpad – fázová přeměna bez nukleace

Spinodální rozpad (fázová přeměna)

Motiv ve FD:



Oblast nukleace a spinodálního rozpadu

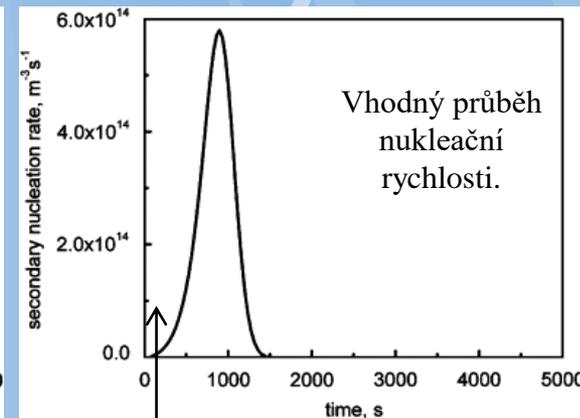
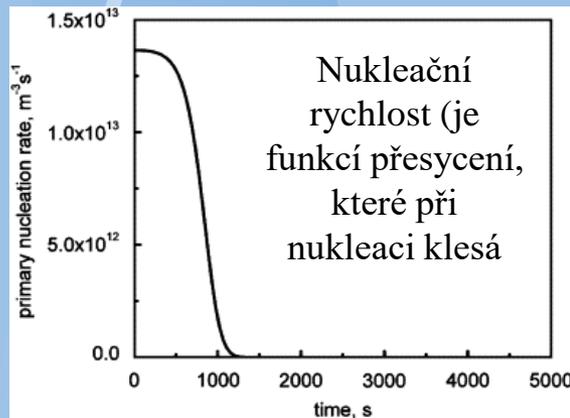
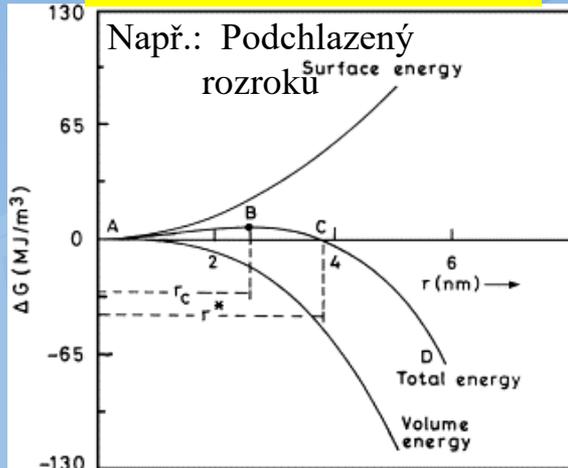


EG... ethylenglykol
NM... nitrometan
(hořlavý karcinogenní)

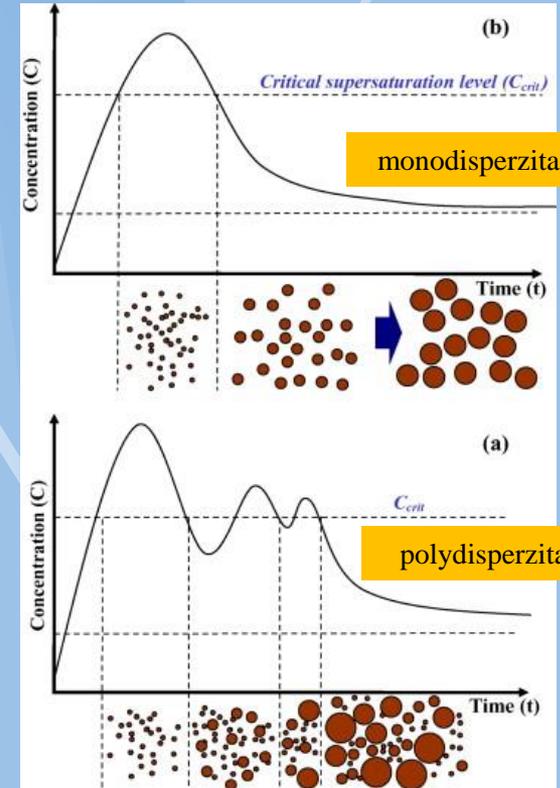
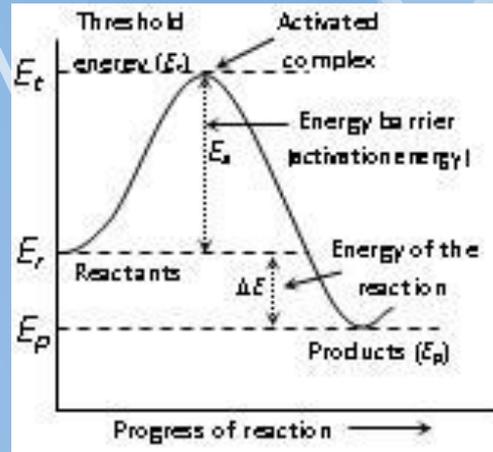
Schematic phase diagram for the NM–EG mixture, showing the different quench pathways employed in this study. (I) Proposed pathway for the formation of bridged bijels through combined spinodal decomposition and nucleation and growth. (II) Off-critical quench in a NM-rich mixture. (III) Off-critical quench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

3. Nukleace a růst

Fázové přeměny



Chemické reakce



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 :

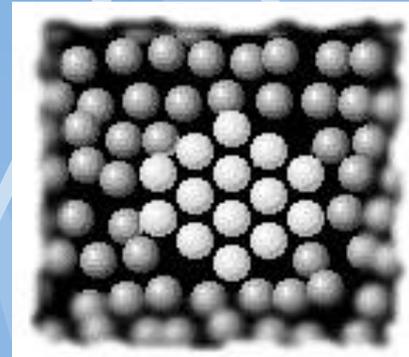
$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_v \Delta T}{T_m}$$

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:

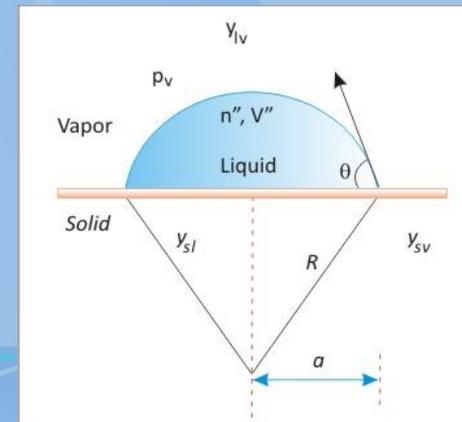
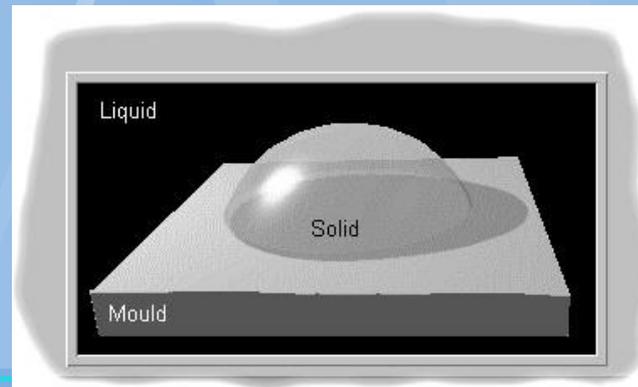
$$\Delta G_{(r)} = V\Delta G_v + A_{SL}\gamma_{SL} + A_{SM}\gamma_{SM} - A_{SM}\gamma_{ML}$$

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

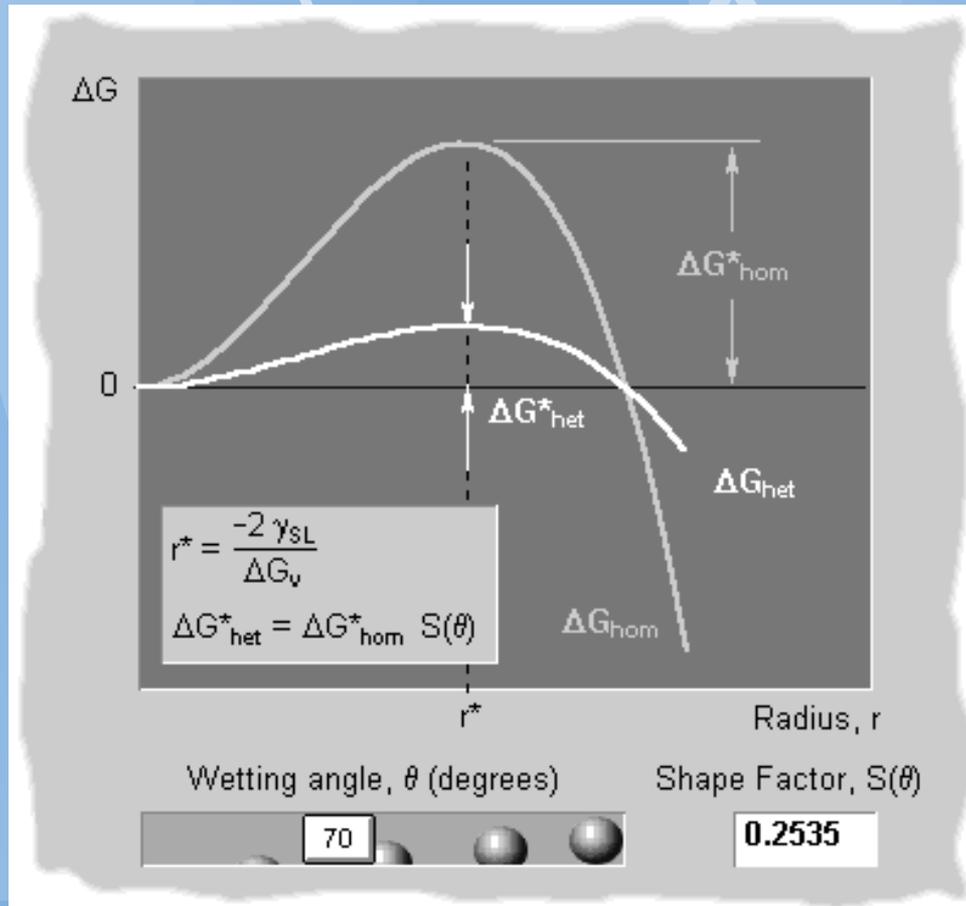
θ ..úhel smáčení

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

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



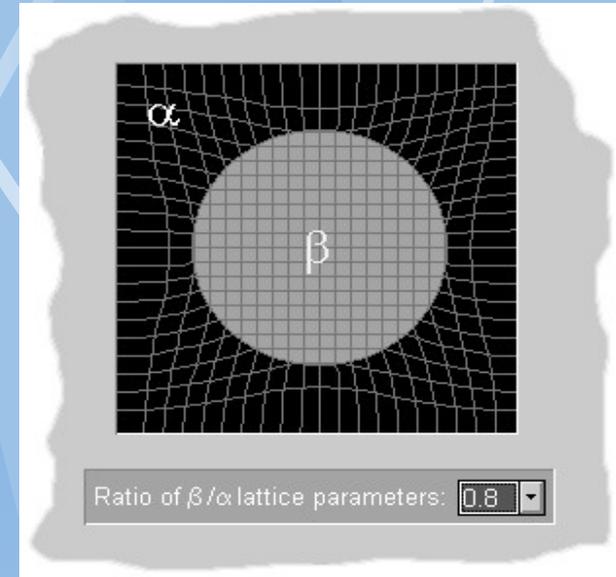
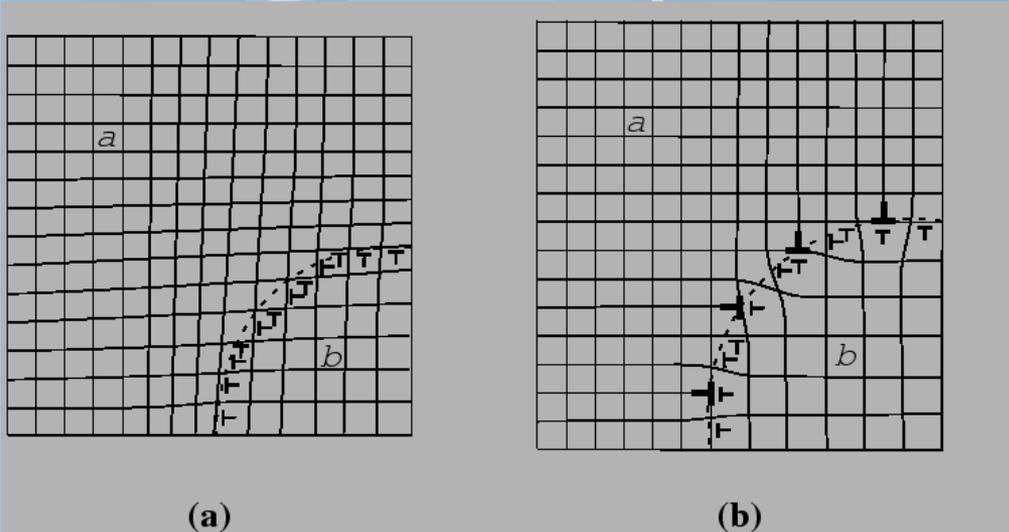
Snížené energetické bariéry



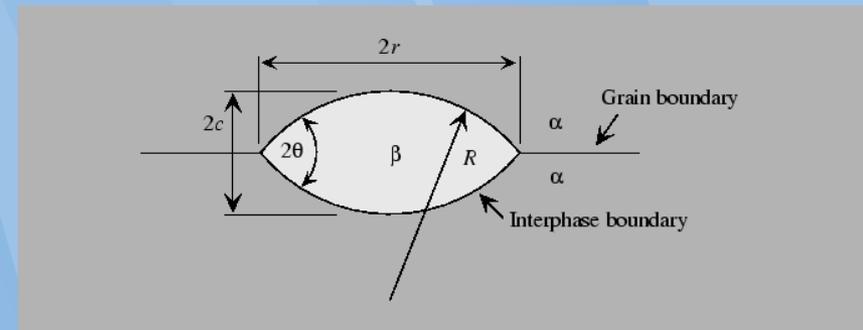
Homogenní a heterogenní nukleace v tuhém stavu

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

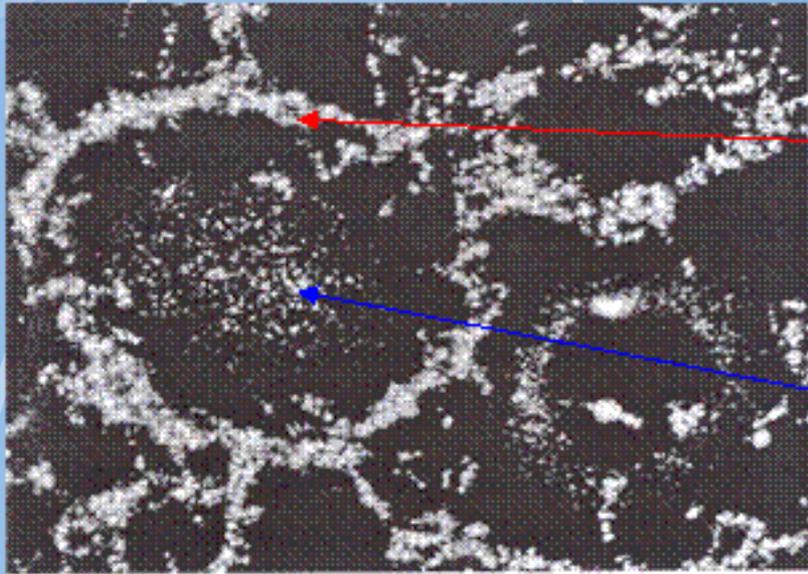
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{\alpha\beta}^3}{3(\Delta G_v + \Delta G_s)^2}$$



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

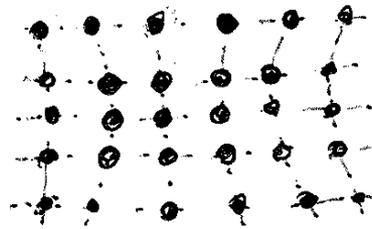
Arsenic precipitates in single crystal GaAs

Způsoby překonání nukleační bariéry

- je-li σ ^{krit. relativně plynný} malé (kapalný stav) náhodnými fluktuacemi (viz. přibližně Boltzmann. rozdělení kin. en. částic)

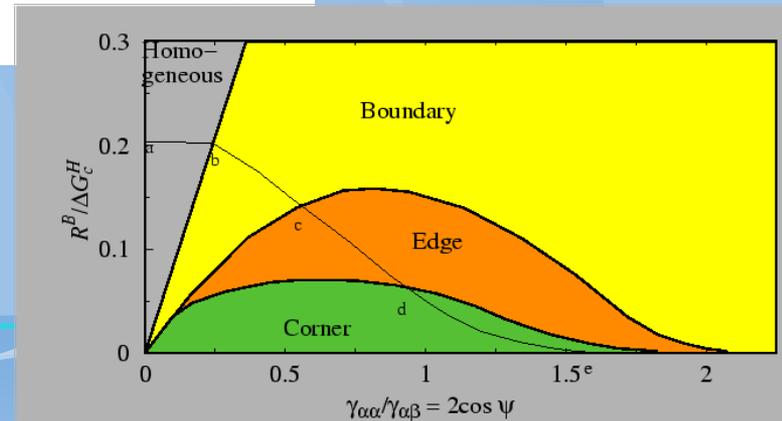
- přechodem přes metastabilní stav (tuhá fáze)

- zátokem met. fáze s nekoherentním rozhraním
- zátokem s koherentním rozhraním (snížení σA)
(koincidence mřížek)



- nukleací na nečistotách - vlnětky

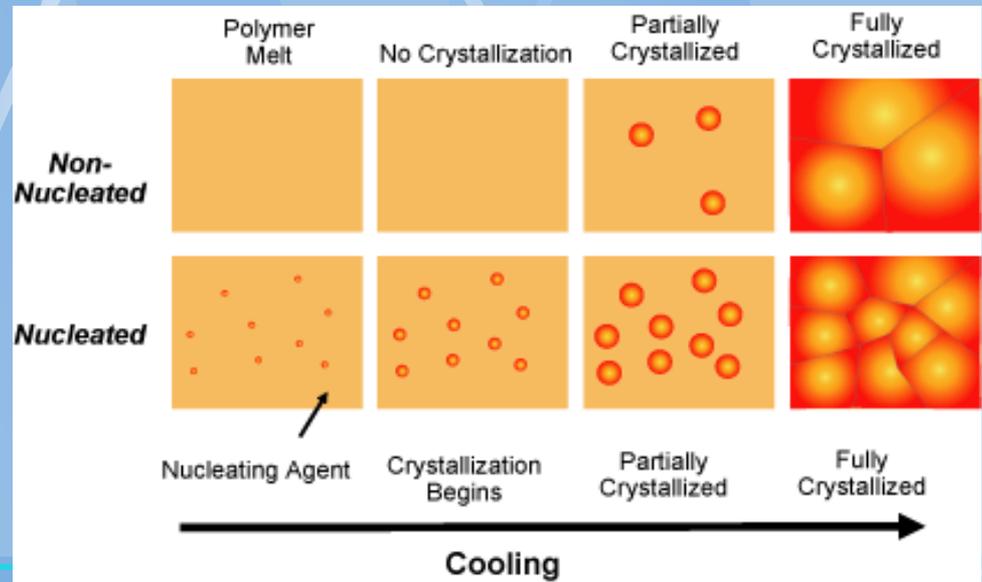
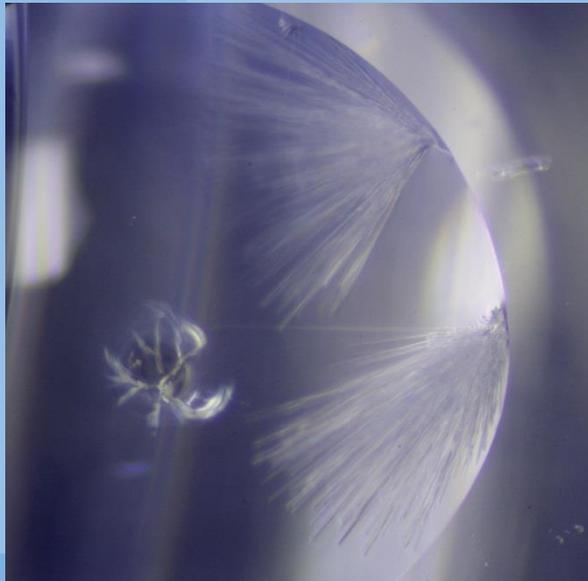
- nukleací v místech porušení kryst. mřížky (dislokace, hranice zrn, ...)



Metody usnadňující dosažení rovnovážného stavu

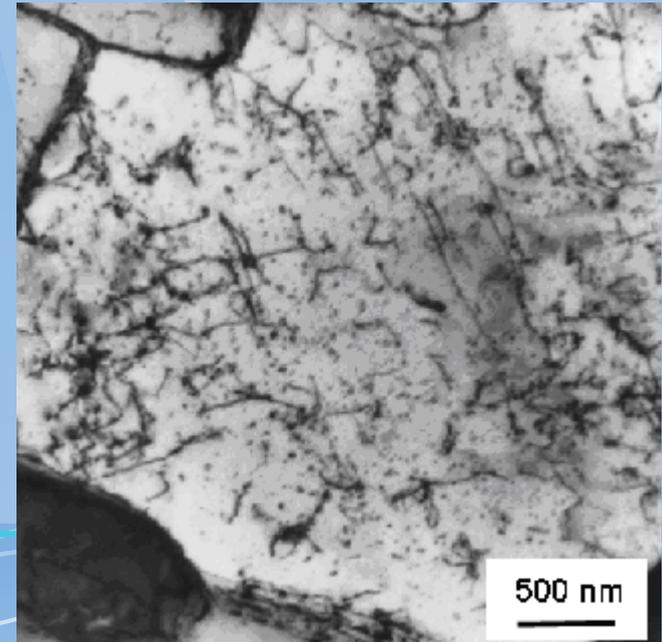
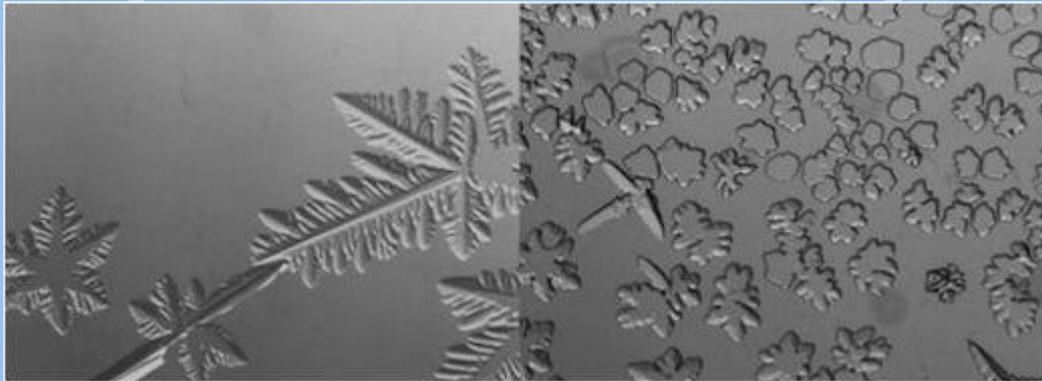
- krajně metastab. výchozí stav (vzniká větší spektrum nových fází, zůstanou však nerovnovážní) ! vliv na hustotu nukl. center
- vnesení nukleačních center
- vnesení zárodků slab. fáze

Očkování



Faktory ovlivňující růst nové fáze

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

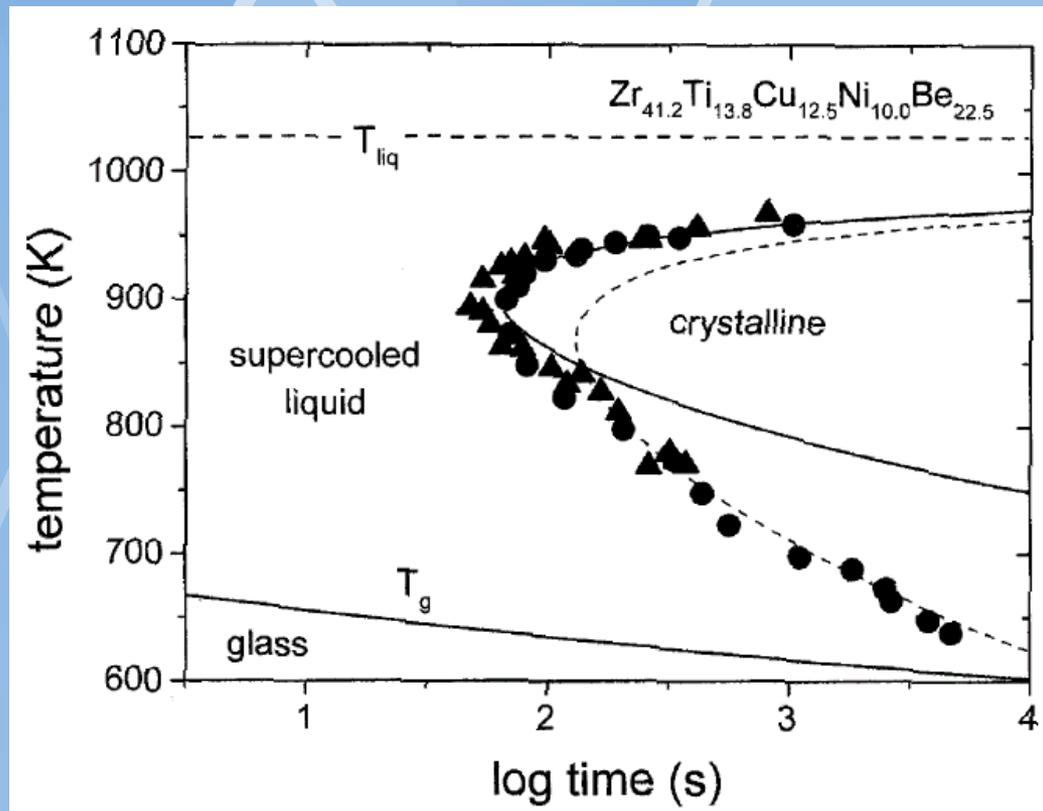


Diskuse

Magnetická levitace

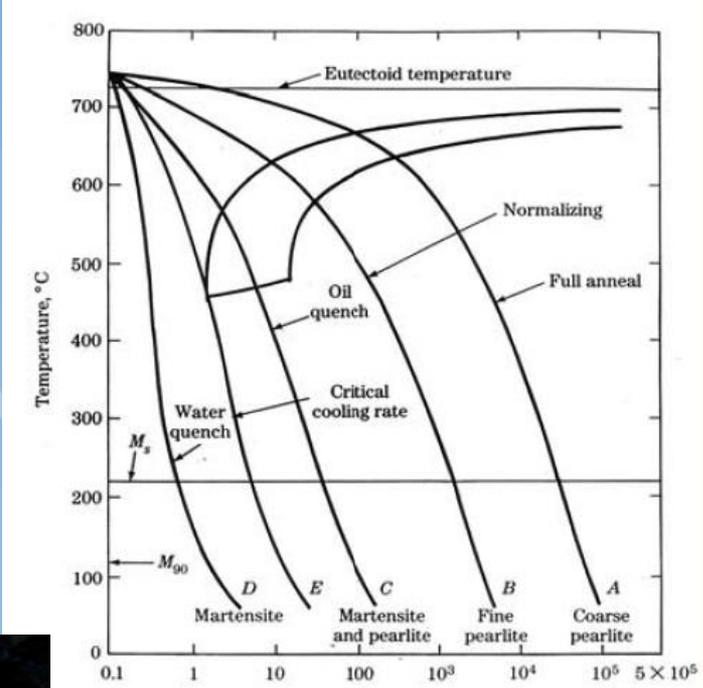
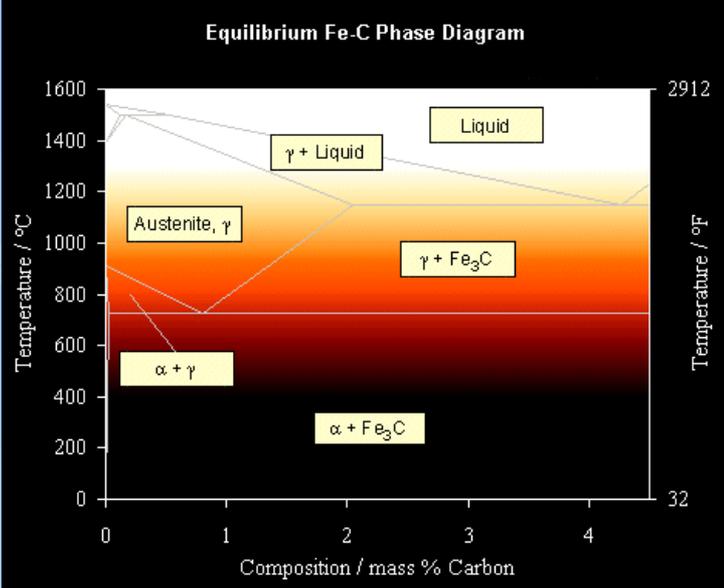


Kovová skla



Metalurgická magie

The Legend of Damascus Steel



Zpracování Fe-C slitin

