

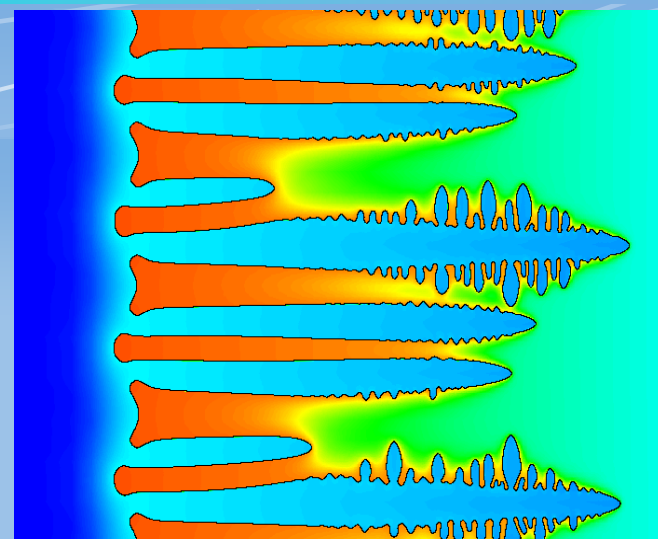
Audio test:



# Tuhnutí - krystalizace



Přednášející: doc. Jiří Sopoušek



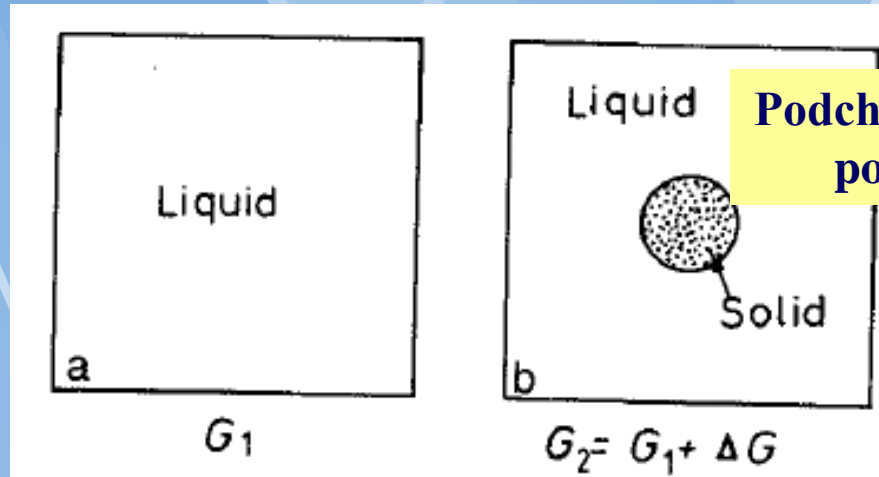
# Nukleace v čistých kovech

Homogenní nukleace:

$$G_1 = (V_S + V_L)G_v^L \quad *$$

$$G_2 = V_S G_v^S + V_L G_v^L + A_{SL} \gamma_{SL}$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = -V_S \Delta G_v + A_{SL} \gamma_{SL}$$



Podchlazení  $\Delta T$   
pod  $T_m$

Kde termodynamická  
hnačí síla:

$$\Delta G_v = G_v^L - G_v^S$$

Povrchový člen:

$$A_{SL} \gamma_{SL}$$

V případě  
podchlazení  $\Delta T$ :

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

\* Viz  
termodynamika

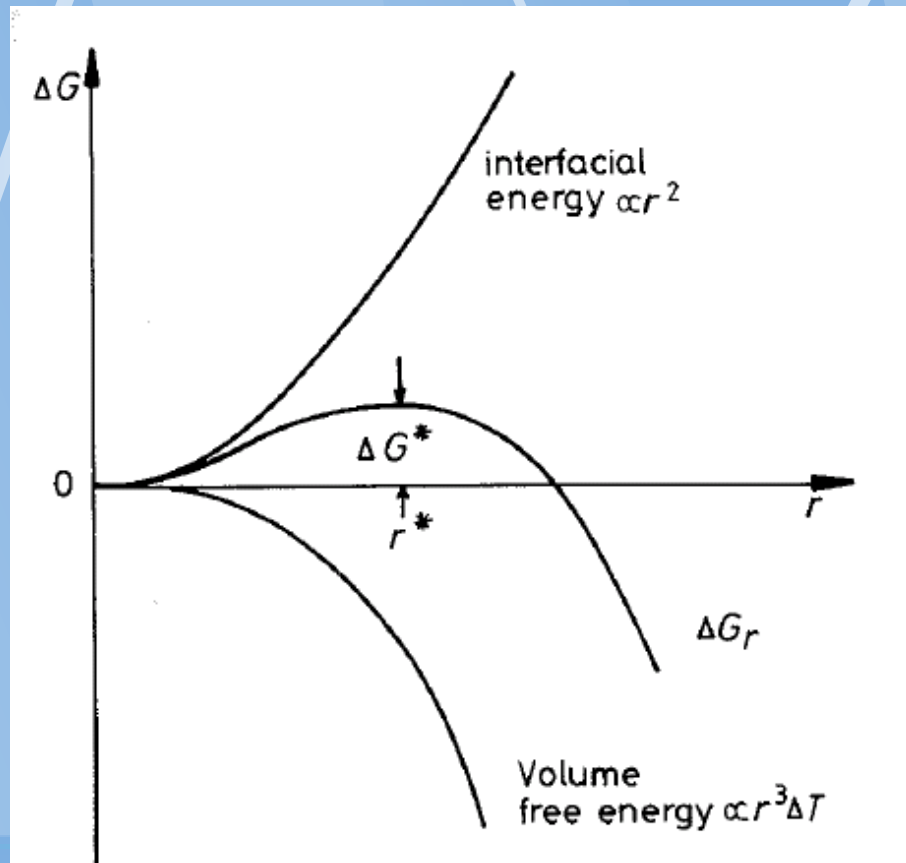
$L_v$  je latentní teplo tání.

V čistých kovech je  
dosahováno vysokého  
podchlazení (pure Ni až  
250stC).

\* Pozor jednáse o jednotky vztažené na  
 $m^3$ .

# Nukleace kulovité částice

$$\Delta G = -V_s \Delta G_v + A_{SL} \gamma_{SL} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL}$$



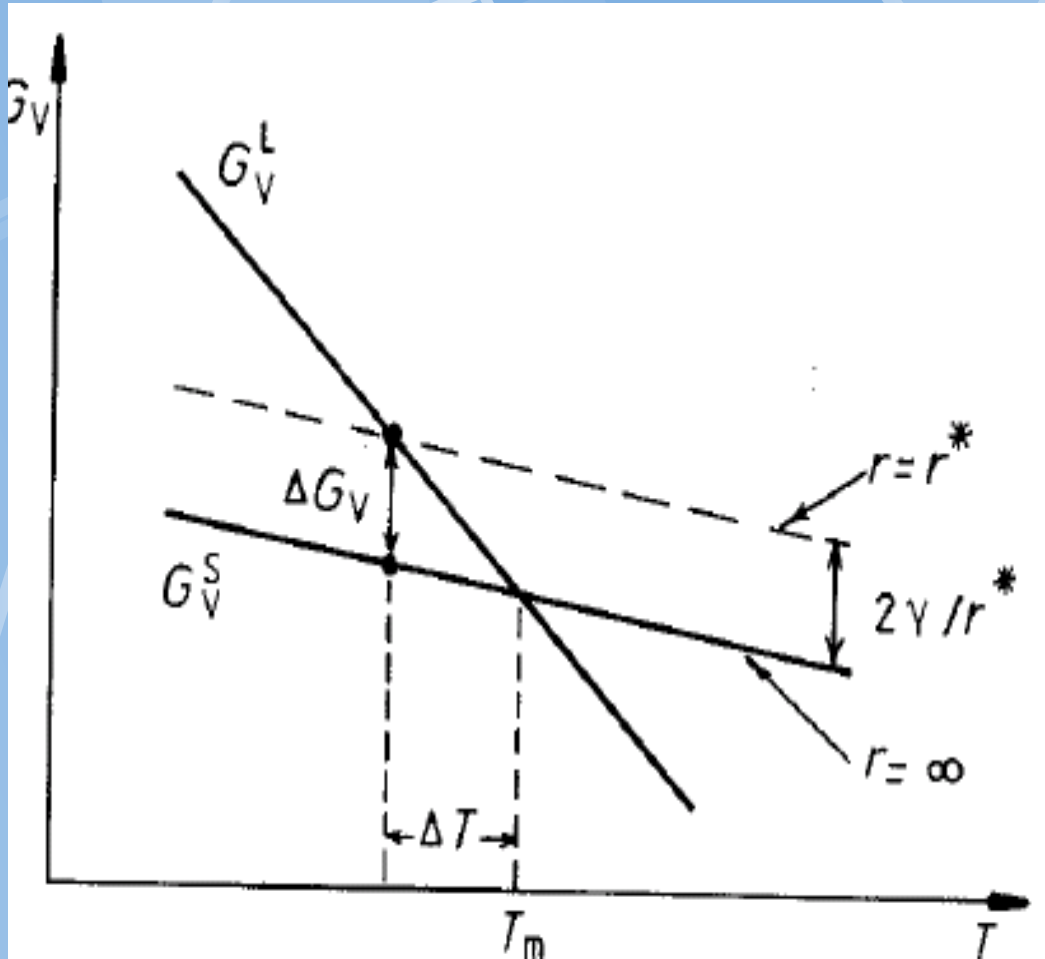
$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3(\Delta G_v)^2}$$

$$r^* = \left( \frac{2\gamma_{SL}T_m}{L_v} \right) \frac{1}{\Delta T}$$

$$\Delta G^* = \left( \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_m^2}{3L_v^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2}$$

# Posun bodu krystalizace



Platí Gibbsova-Thompsonova r-ce:

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

# Podchlazení

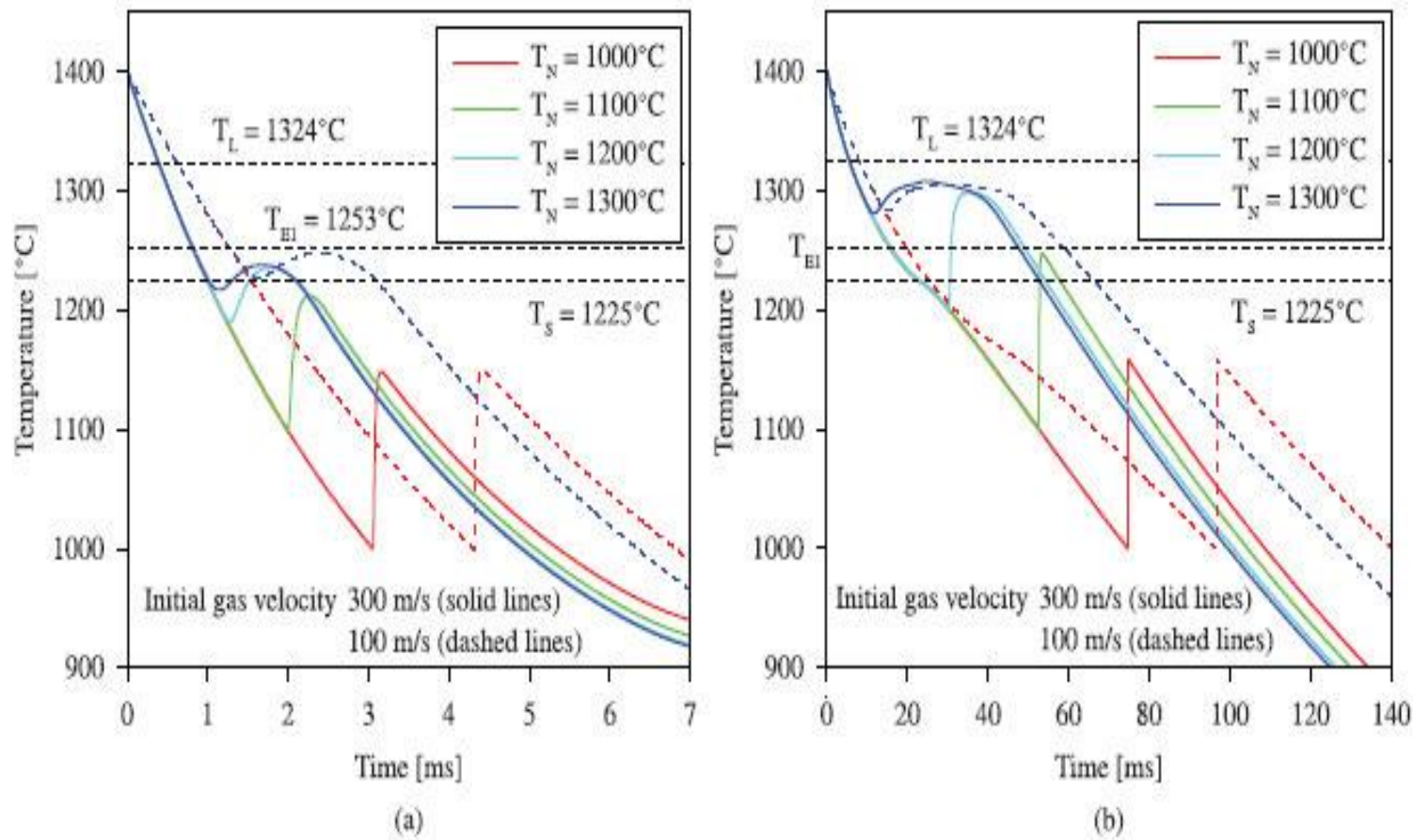
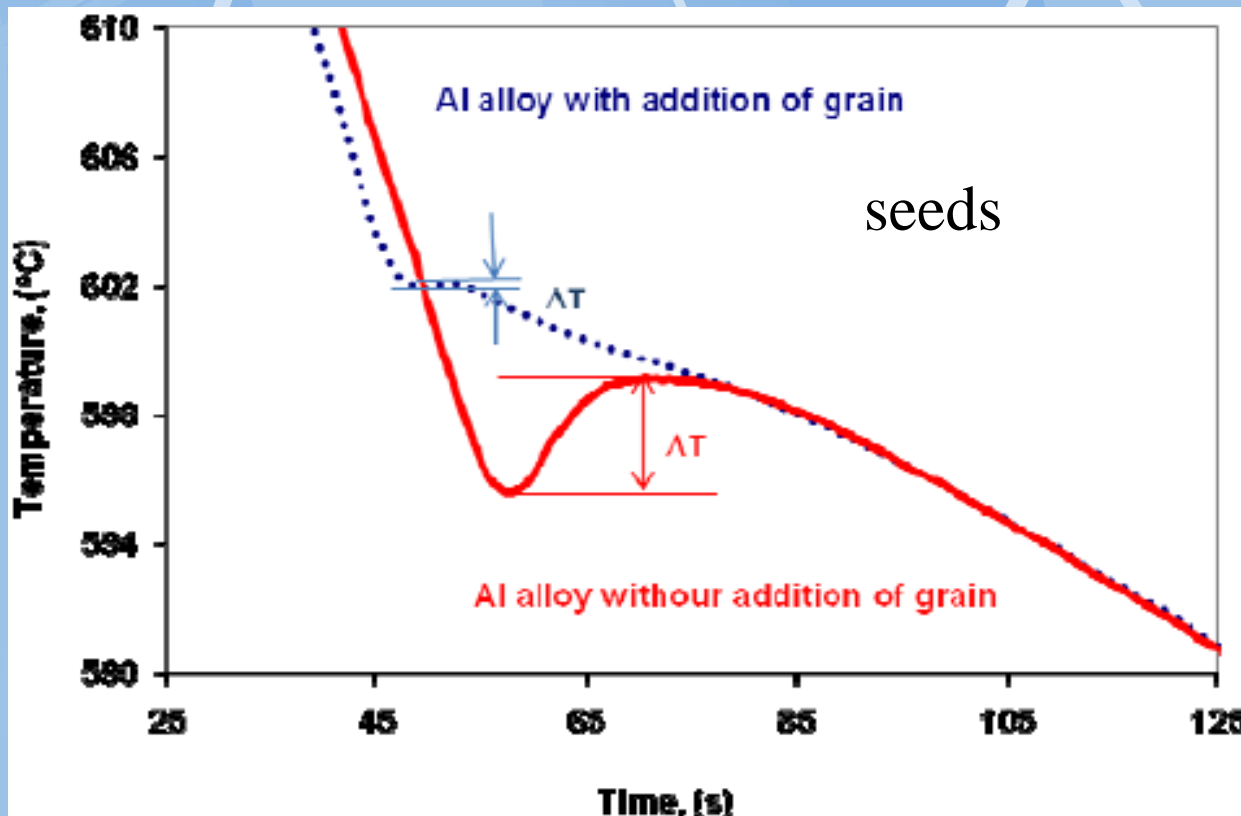


Figure 3. Thermal histories of droplets with diameter of a) 60  $\mu\text{m}$  and b) 300  $\mu\text{m}$  rapidly solidifying from different nucleation temperatures  $T_N$ .

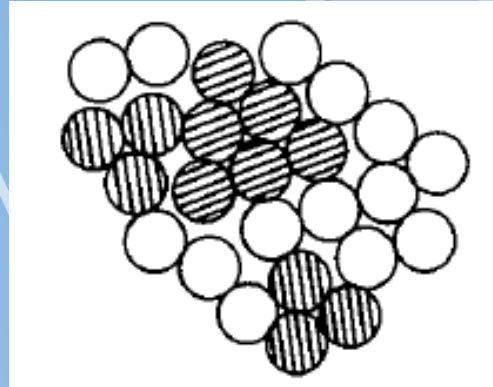
# Nucleation effects (undercooling)

Undercooling can be removed by addition of grain seeds or decreased by heterogeneous nucleation.



# Klastrová teorie taveniny

Představa liquidu – klastr (s těsným uspořádáním) taveniny:



Taveniny mají o cca 2-4% větší objem nežli solids. Tj. atomy se pohybují náhodně a občas mohou tvořit klastry s krystalovou strukturou blízkou solidu o poloměru  $r$ .

Počet sférických klastrů o poloměru  $r$ :

$$n_r = n_0 \exp \left( -\frac{\Delta G_r}{kT} \right)$$

$n_0$ ...počet atomů v soustavě.

Analogie Boltzmanova rozdělení

$\Delta G_r$  ...výpočet viz kritický nukleus

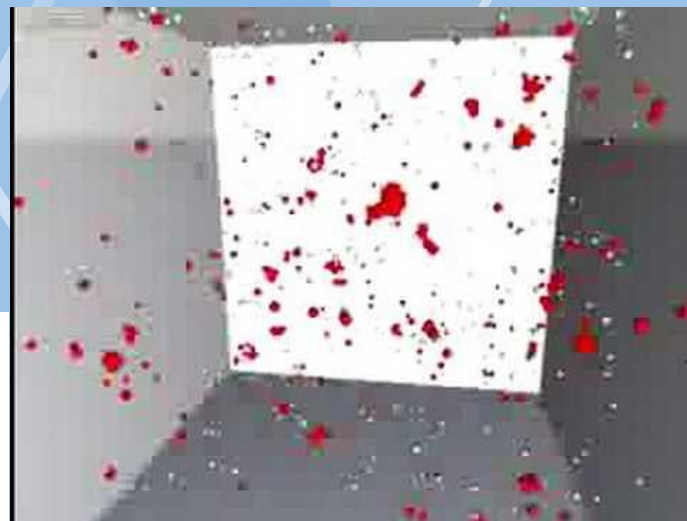
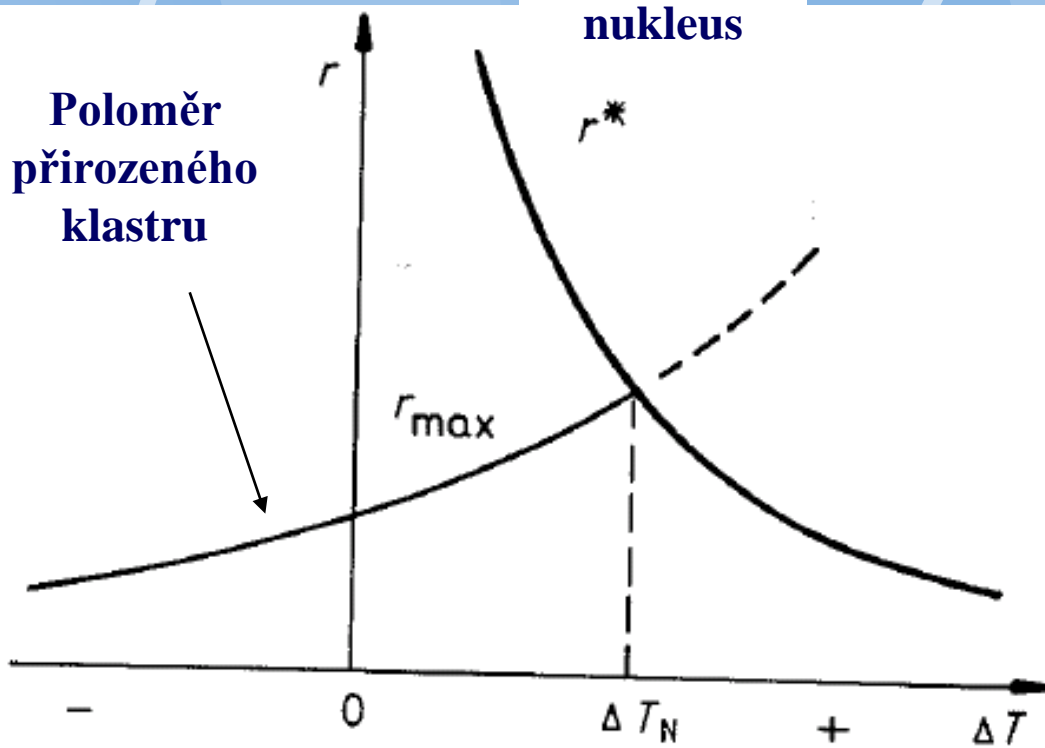
V podchlazené tavenině se vyskytují větší klastry a jejich počet roste exponenciálně s podchlazením.

(A jejich celkový počet roste přímo úměrně s velikostí roztavené soustavy)

Tj. v čistém (bez nukleačních zárodků) liquidu je dosaženo při určitém podchlazení stavu, za kterého je homogenní nukleace již samovolná a přirozená.

# Přirozená homogenní nukleace

Kritický  
nukleus



$\Delta T_N$ ...podchlazení pro  
homogenní nukleaci.

$r_{\max}$ ...poloměr klastu který se  
ještě v tavenině objevuje v  
„rozumném množství“ : cca  $10 \text{ cm}^{-3}$ .

# Rychlost homogenní nukleace

Počet klastrů v jednotce objemu, které dosáhly kritické velikosti:

$$C^* = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}\right) \text{ clusters m}^{-3}$$

$C_0$  ...počet atomů v jednotce objemu. Cca  $10^{29}$ .  
 $\Delta G_{\text{hom}}^*$  ...bariera pro vznik kritického zárodku.

Přídavek 1 atomu znamená úspěšná nukleace

Rychlost homogenní nukleace:

$$N_{\text{hom}} = f_0 C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}\right) \text{ nuclei m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$f_0$  ...komplexní funkce jenž závisí na vibrační frekvenci atomu, aktivační energii difúze a ploše povrchu kritického zárodku. Hodnota je cca  $10^{11}$ .

K vzniku cca 1ks nukleačního centra v  $1\text{cm}^3$  za 1sec dojde pokud

$$\Delta G^* \sim 78 kT.$$

Dále lze odvodit pro kulový zárodek, že

$$N_{\text{hom}} = f_0 C_0 \exp\left\{-\frac{A}{(\Delta T)^2}\right\}$$

kde

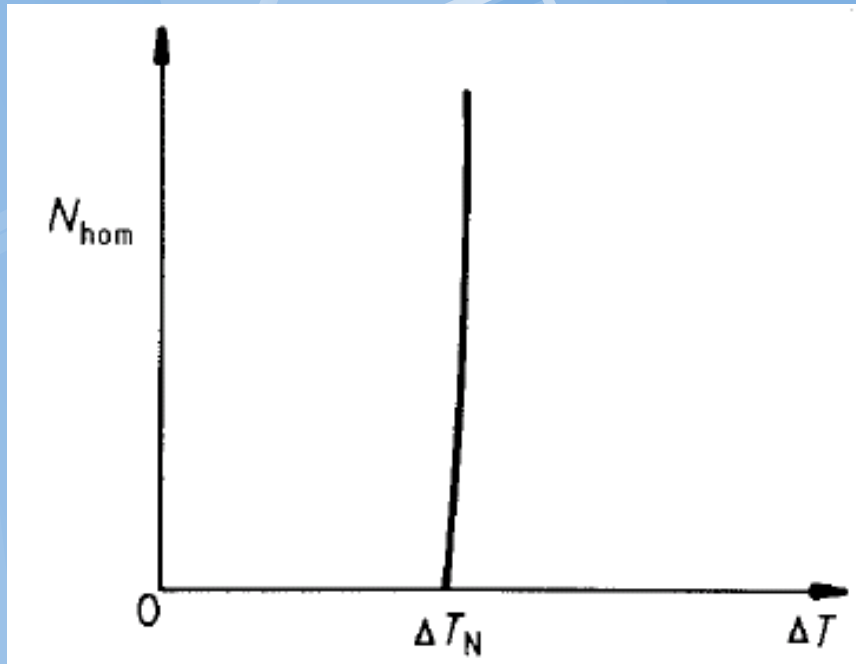
$$A = \frac{16\pi\gamma_{\text{SL}}^3 T_m^2}{3L_v^2 kT}$$

Graf je velmi strmá f-ce viz dále:

Homogenní nukleaci lze přeskóčit extrémně rychlým ochlazením za vzniku např. kovových skel.

Košice září 2012

# Nukleační rychlost



Po dosažení  $\Delta T_N$  dochází k extra vysoké rychlosti nukleace.

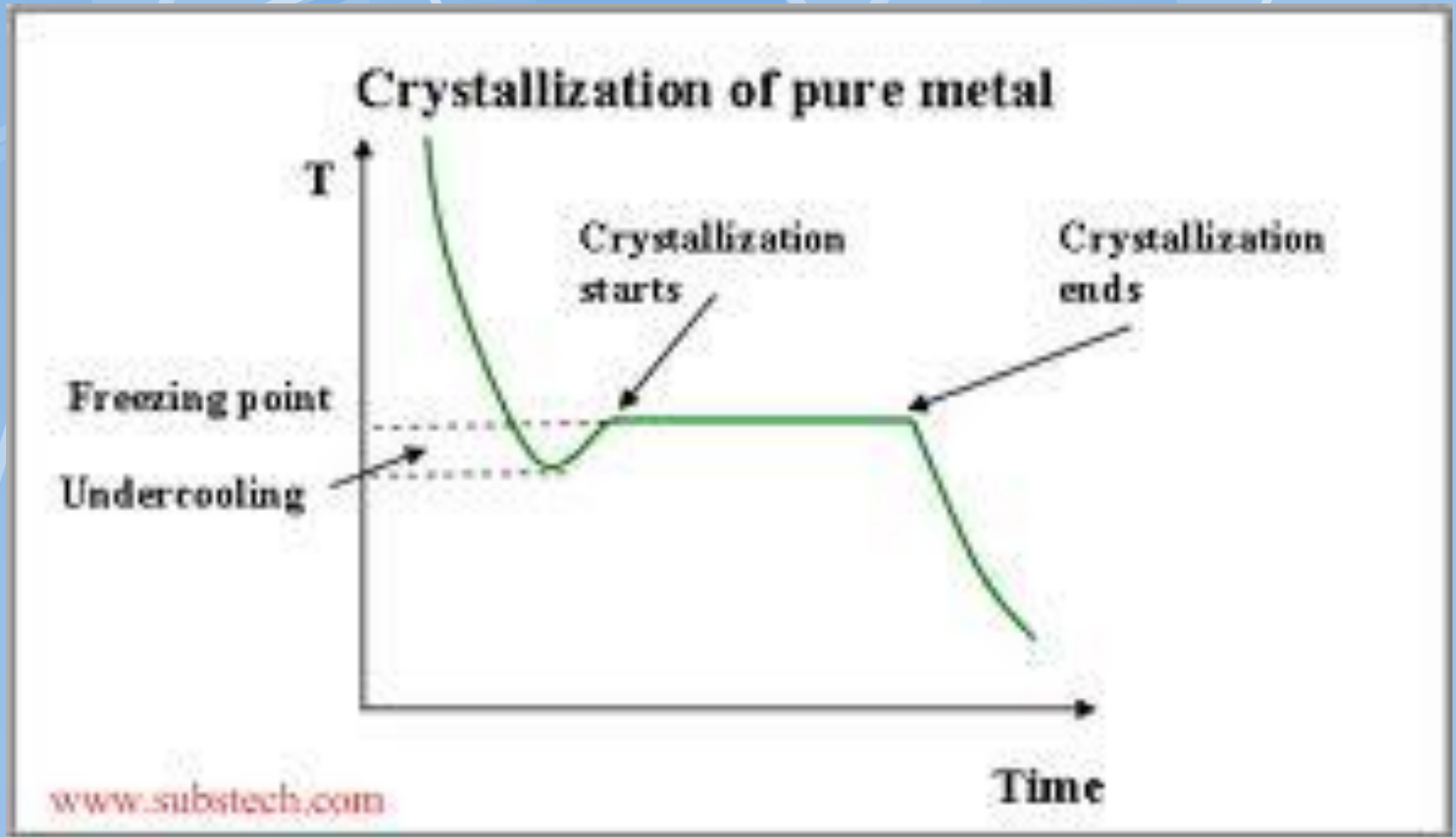
Experimentální výsledky pro čisté kovy:

$$\Delta T_N = \sim 0.2 T_m$$

$T_m$  cca 200stC

Homogenní nukleace je velmi řídký případ v praxi. Častěji pozorujeme nukleaci heterogenní.

# Nukleace a termická analýza (křivky chladnutí)

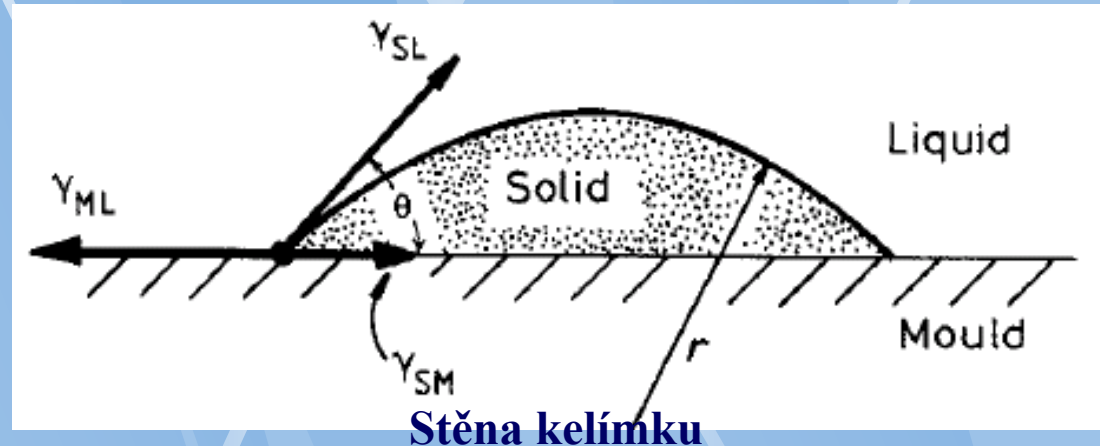


# Heterogenní nukleace

Princip: snížení povrchového členu:

Stačí podchlazení cca do 1stC

Pro daný objem solidu je celkový povrchový příspěvek minimální pokud má zárodek tvar vrchlíku koule s úhlem  $\Theta$ . Kde platí podmínka rovnováhy sil:



$$\gamma_{ML} = \gamma_{SM} + \gamma_{SL} \cos \theta$$

nebo-li

$$\cos \theta = (\gamma_{ML} - \gamma_{SM}) / \gamma_{SL}$$

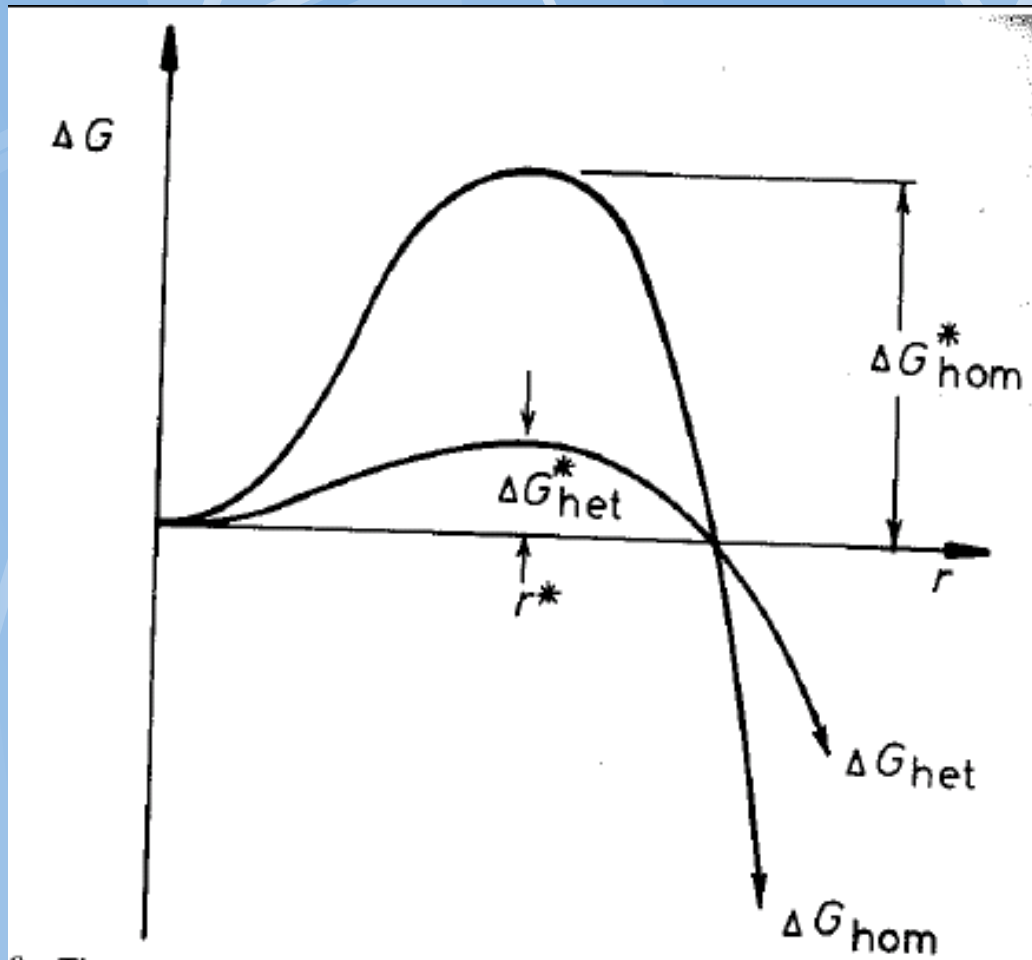
Pro G energii zárodku platí:

$$\Delta G_{het} = -V_S \Delta G_v + A_{SL} \gamma_{SL} + A_{SM} \gamma_{SM} - A_{SM} \gamma_{ML} = \left\{ -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma_{SL} \right\} S(\theta)$$

kde  $S(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4$

....je tvarový faktor

# Parametry nukleační bariery při heterogenní nukleaci



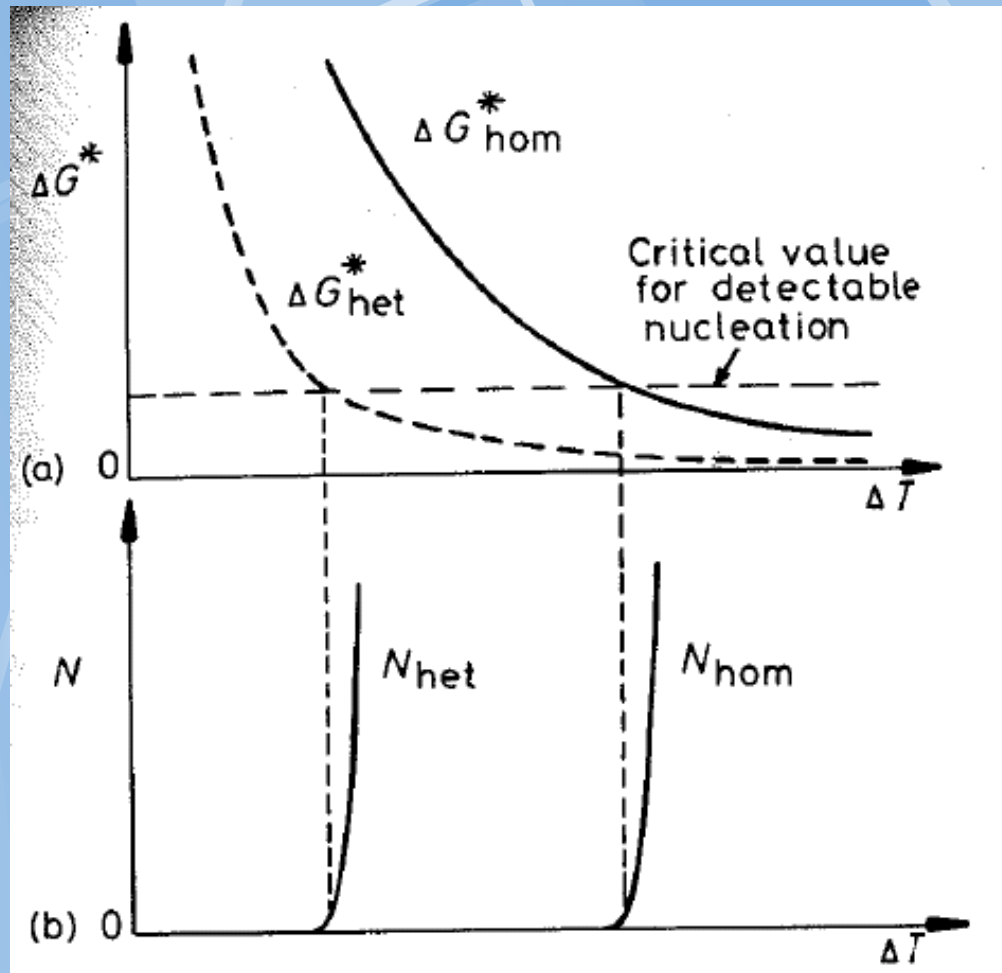
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{\text{SL}}^3}{3\Delta G_{\text{v}}^2} \cdot S(\theta)$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{\text{SL}}}{\Delta G_{\text{v}}}$$

**Srovnání s  
homogenní  
nukleací**

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

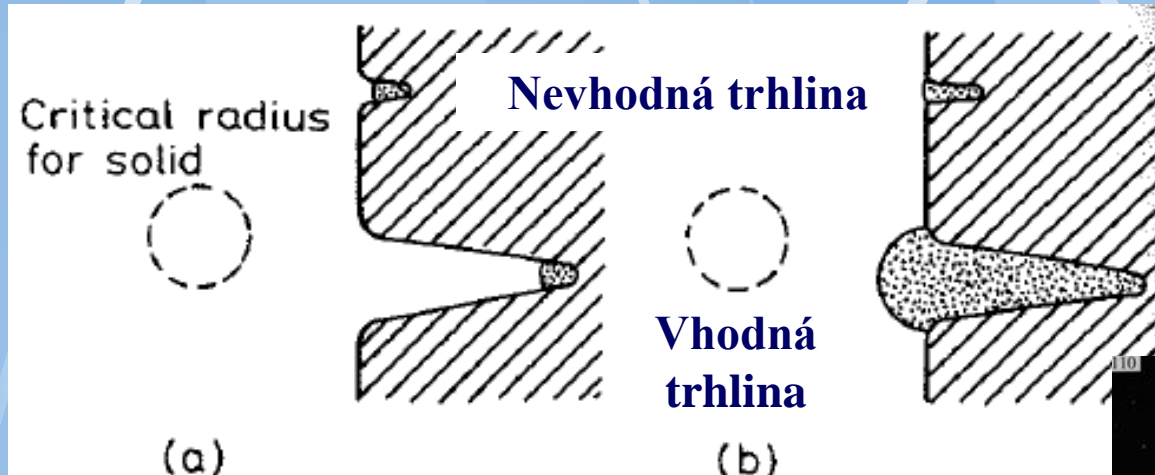
# Vliv podchlazení na nukl. Bariery a rychlost nukleace



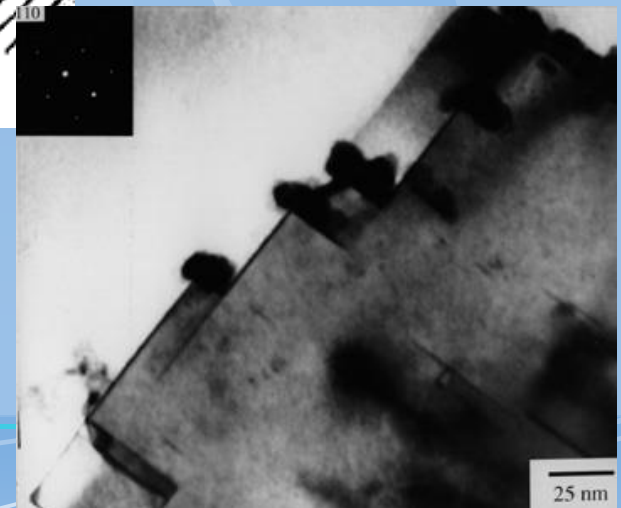
**Heterogenní nukleace  
nepotřebuje tak vysoké  
podchlazení.**

# Nukleace na neplanárním povrchu

Usnadnění růstu zárodků v trhlinách, kde je dodržen nadkritický poloměr již v raném stádiu.



inoculant



Košice září 2012

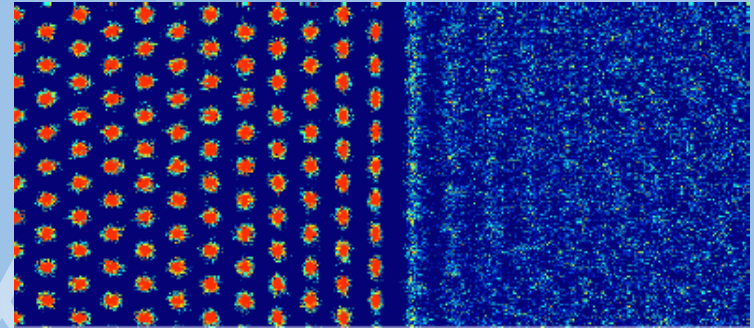
# Nukleace tání

Solid → liquid

Vždy platí:

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} < \gamma_{SV}$$

$$\theta = 0$$



Proto není třeba překonávat energetickou bariéru.  $T_m$  je proto reprodukovatelná a není poznamenána náhodnými tepelněaktivovavými ději (viz metodika DTA a DSC).



Tání je řízeno jen přísunem tepla (viz termická analýza).

# Růst čisté tuhé fáze

Solid/liquid interface

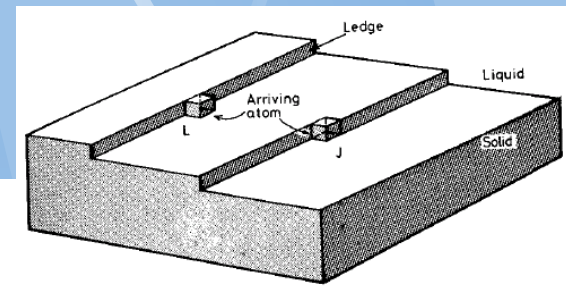
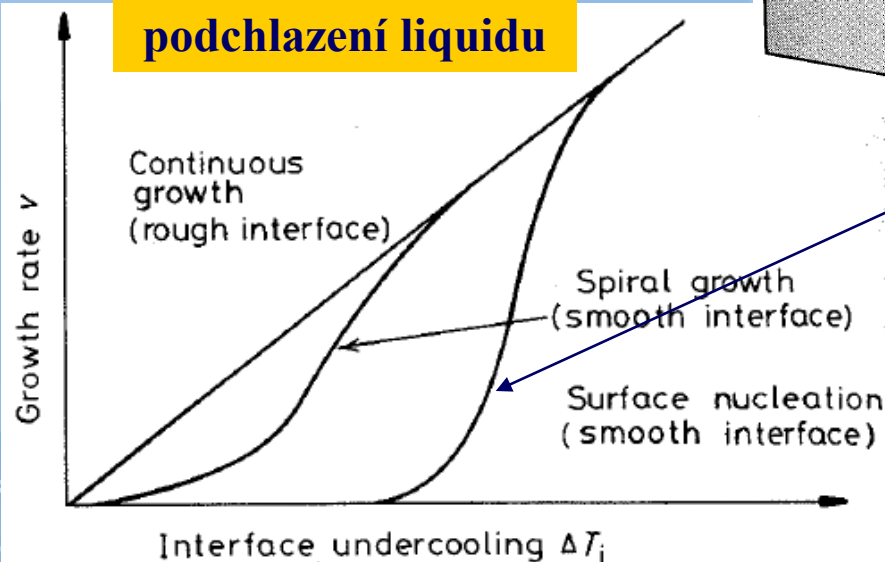
Hrubé  
(rough)

Rovinné  
(sharply  
defined)

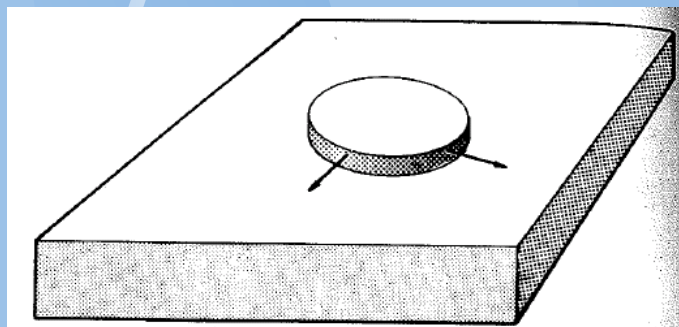
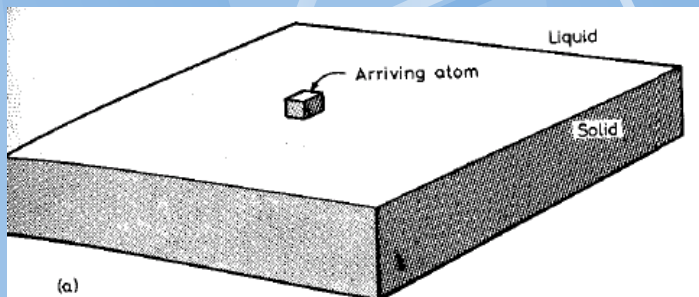
Růst řízen difúzí  
(Diffusion grow)

Růst řízen rychlostí  
ukládání rovin  
(Lateral grow)

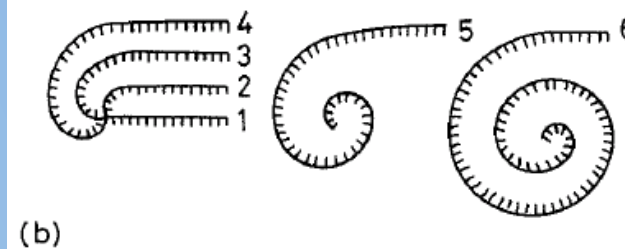
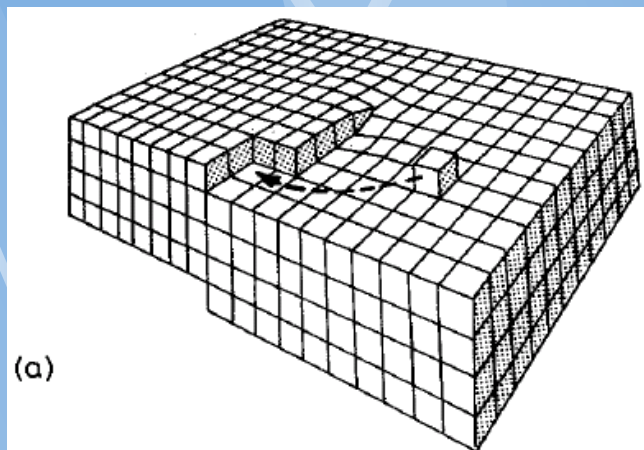
Závislost rychlosti  
růstu  $v$  na  
podchlazení liquidu



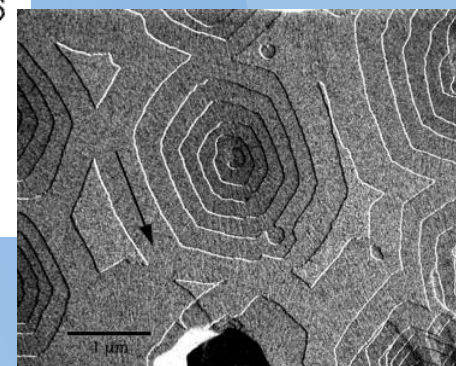
# Ukládání rovin



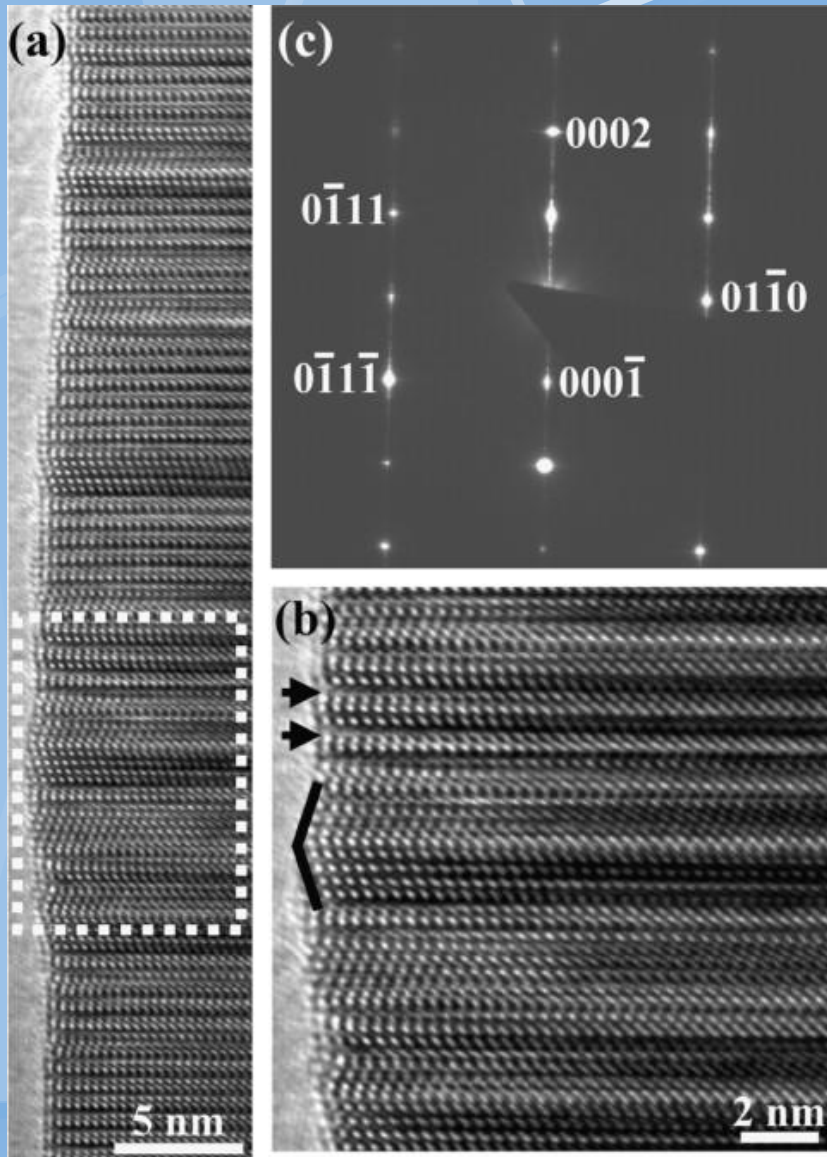
Laterální růst



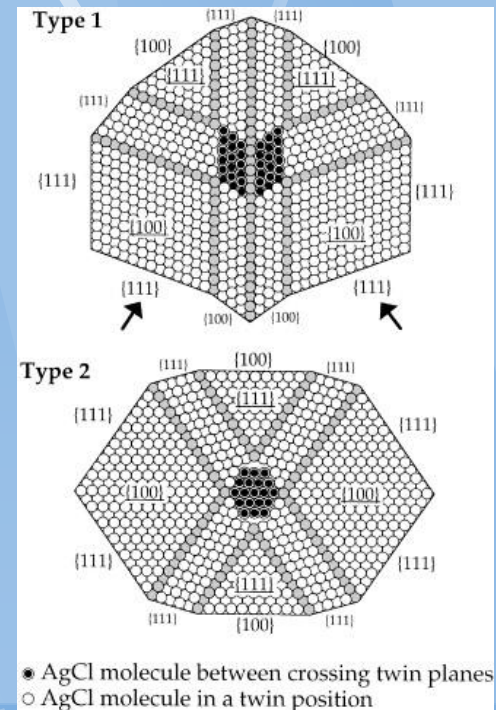
Spirální růst



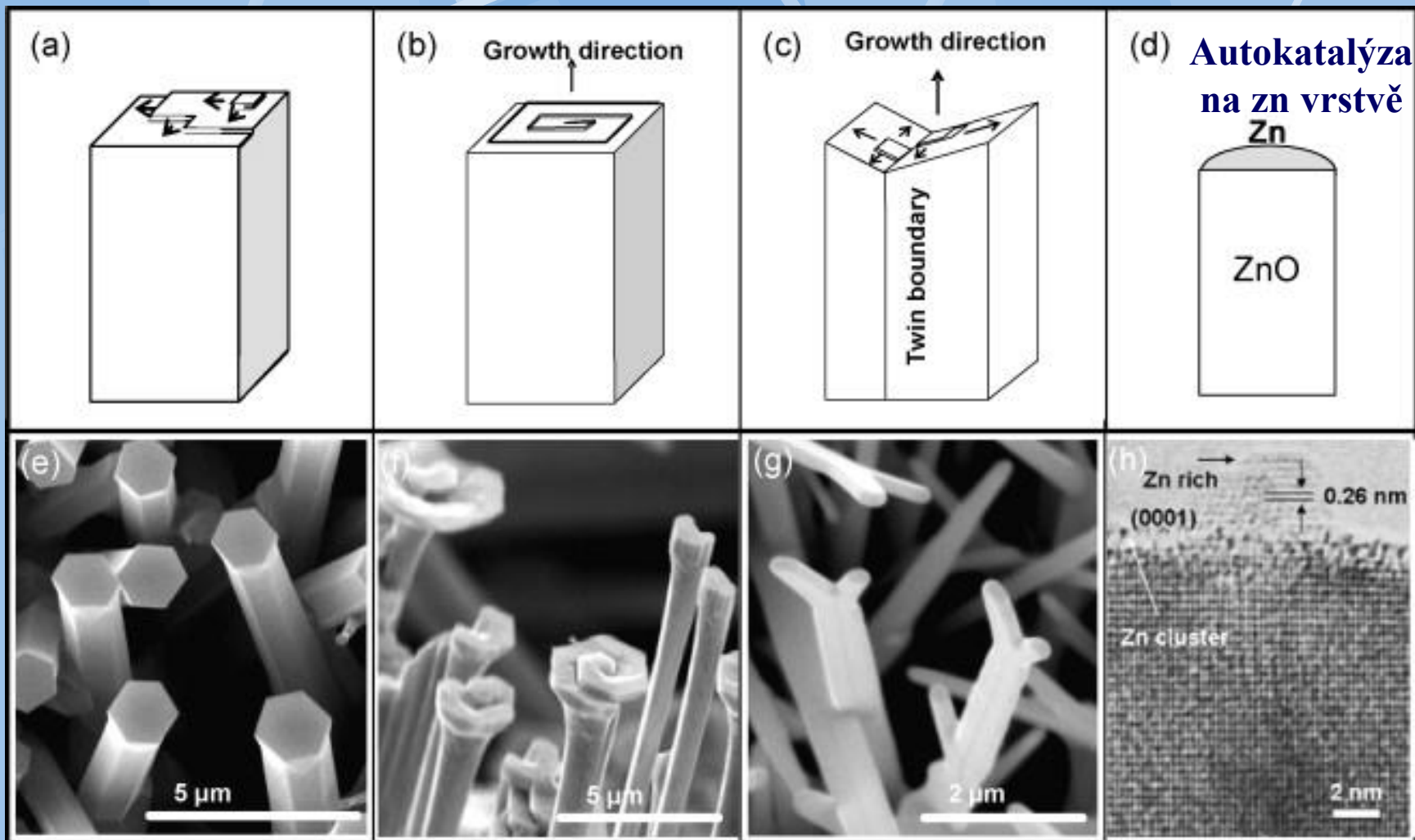
# Podpora růstu na dvojčatech



Dvojčata usnadňují růst krystalu  
(atomy se usazují na spoji dvojčat  
a pak rostou do obou stran.



# Mikroskopie růstu nanovláken ZnO



# Tepelný tok a stabilita rozhraní s/l

## Odvod tepla solidem

Tepelný tok určuje rychlost tuhnutí v po-nukleačním stádiu.

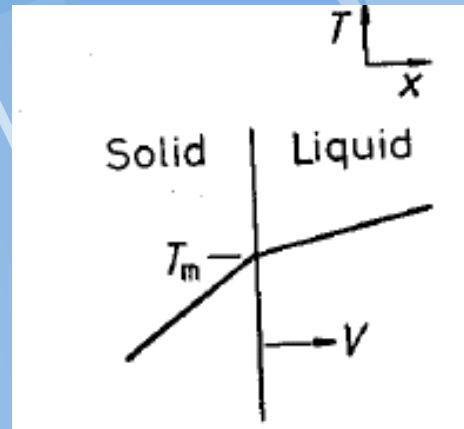
Teplotní bilance na rozhraní:

$$K_S T'_S = K_L T'_L + v L_v$$

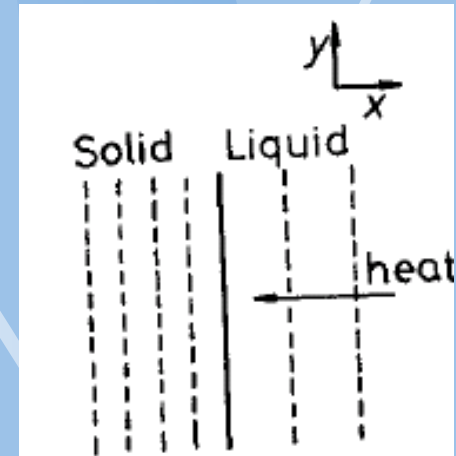
kde  $T'$  is  $(dT/dx)$   $K$  Je tepelná vodivost

Rozhraní roste velmi vyrovnaně podle isotherm.

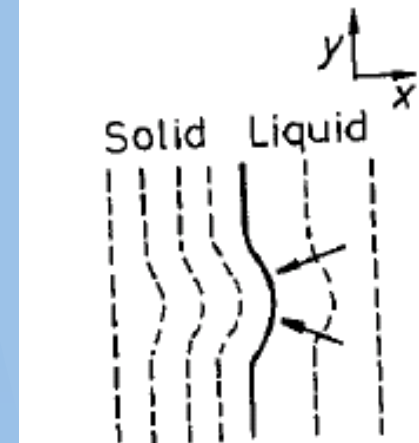
Případná nerovnost rozhraní je zahlazena působením tepelného toku.



Průběh teploty



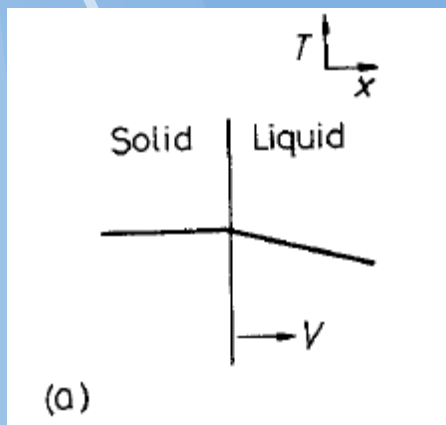
(b)



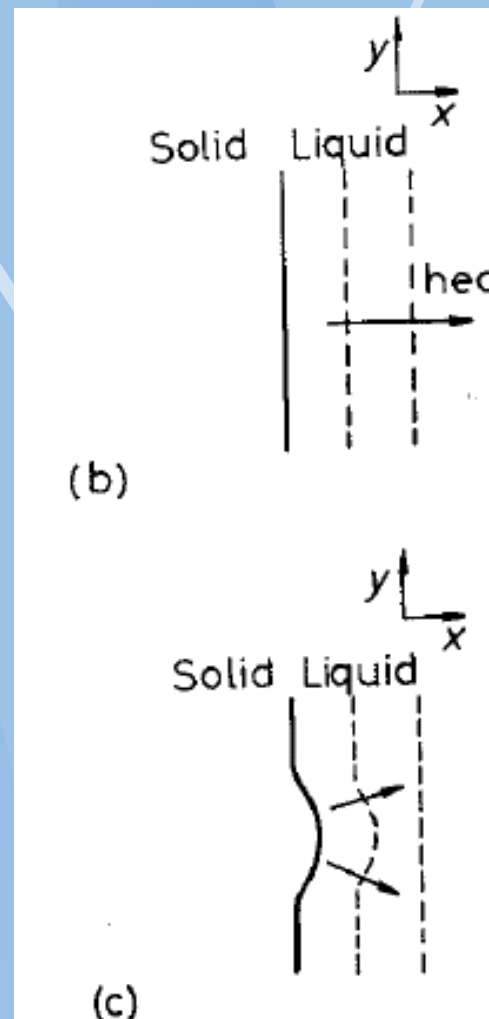
(c)

# Tepelný tok a stabilita rozhraní s/l

**Podchlazení  
taveniny, odvod  
tepla liquidem**



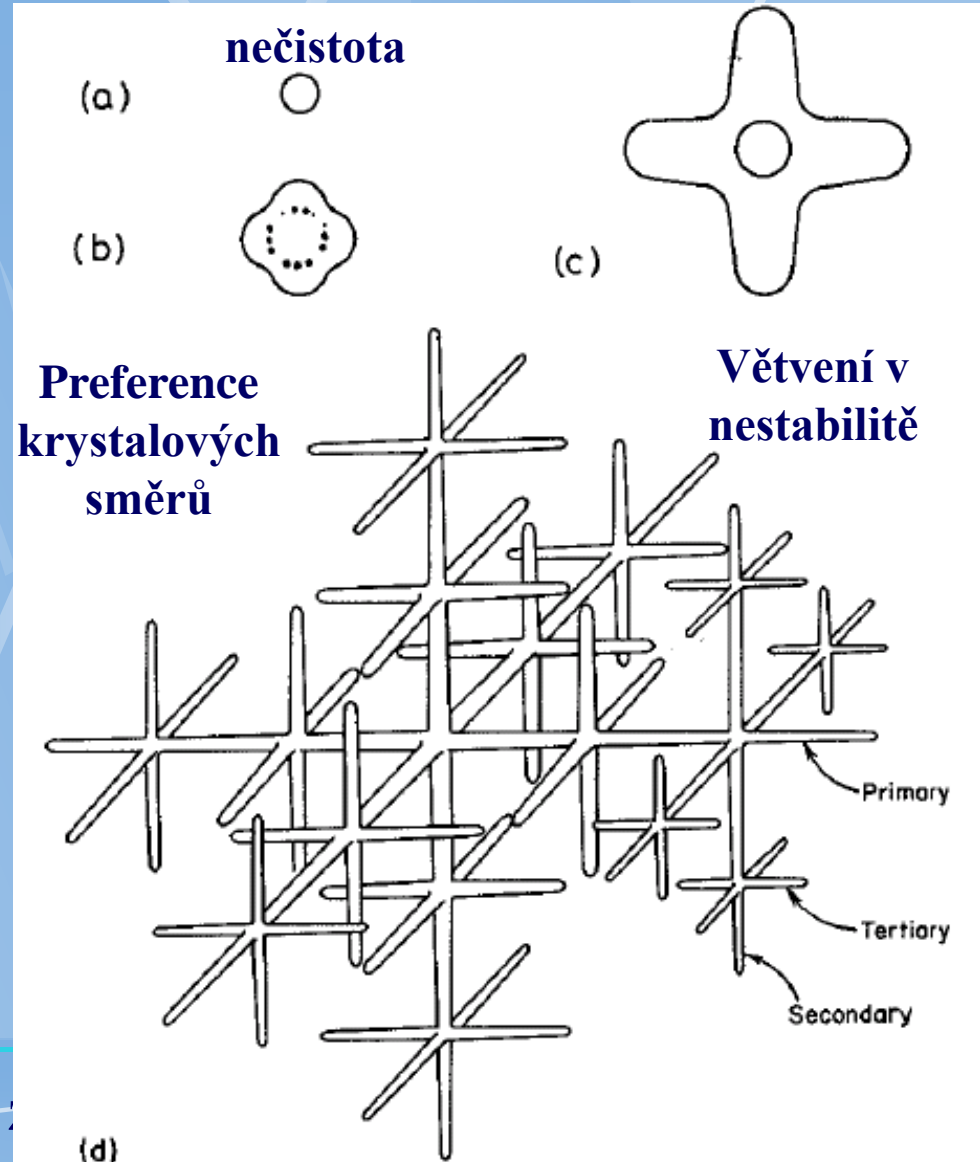
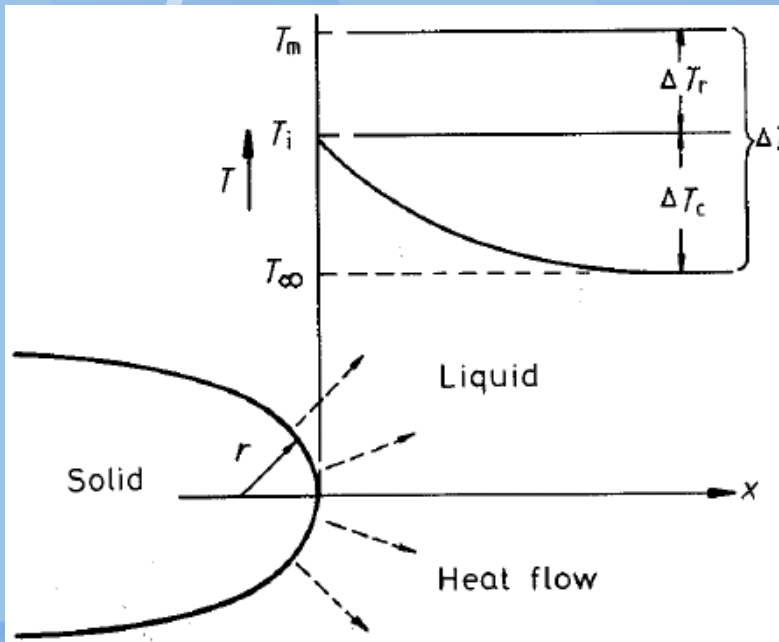
**Rozhraní je náchylné k  
nerovnostem.**



# Vznik termálních dentritů čistých kovů

Podchlazení taveniny, málo nukleačních center. Mezi větvemi není podchlazení tak velké protože tam přechází latentní teplo.

Teplotní profil na čele dentritu.

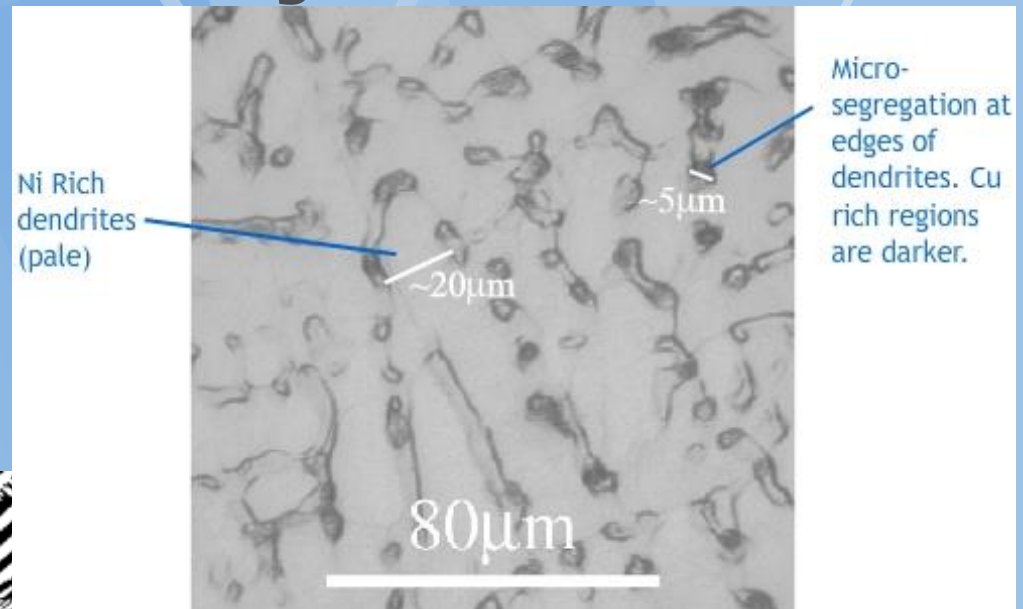


# Dentrity

Na výbrusech čistých kovů dentrity nejsou bvykle vidět.



antimon



(b)

**Figure 2.** Dendrite calculated with a 1200 x 1200 point grid, where the dendrite started to grow from a seed at the top left-hand corner toward the bottom right-hand corner of the box. Solidification time was  $6.26 \times 10^{-7}$  s.

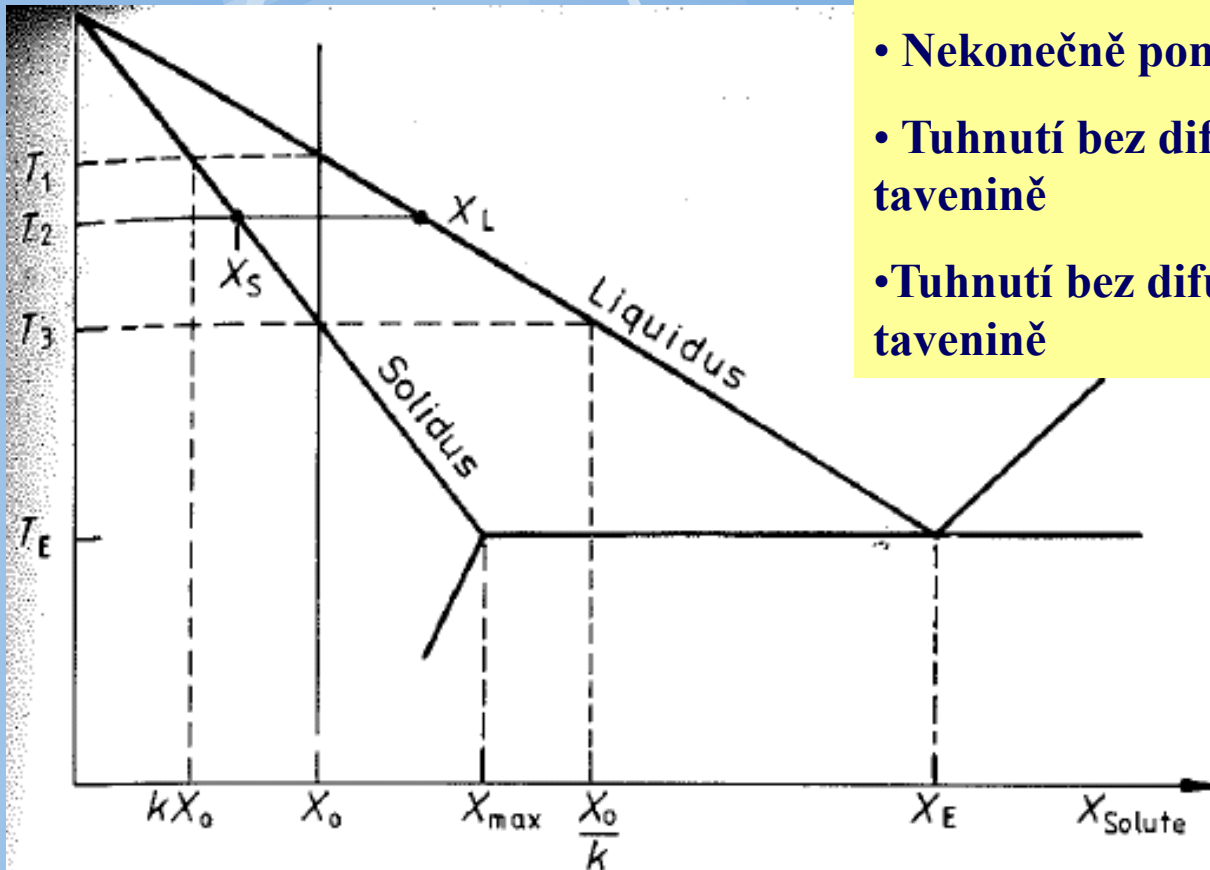
# Krystalizace slitin

Za vedeme rozdělovací koeficient, který je konstantní pro celou 2 fázovou oblast

$$k = \frac{X_S}{X_L}$$

**Možnosti:**

- Nekonečně pomalá (rovnovážná) krystalizace
- Tuhnutí bez difúze v tuhé fázi ale dokonalé v tavenině
- Tuhnutí bez difúze v tuhé fázi a difúze i v tavenině



Hypotetický binární diagram s konstantním rozdělovacím koeficientem

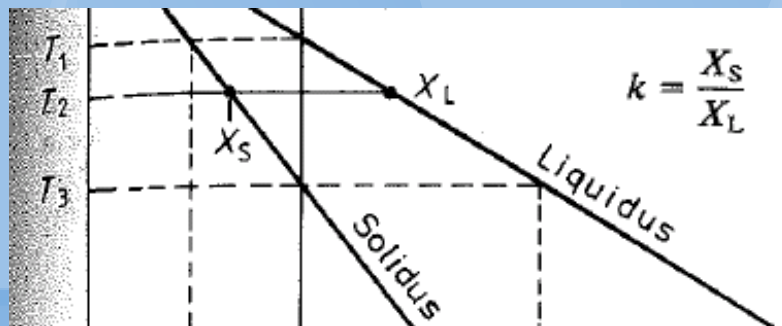
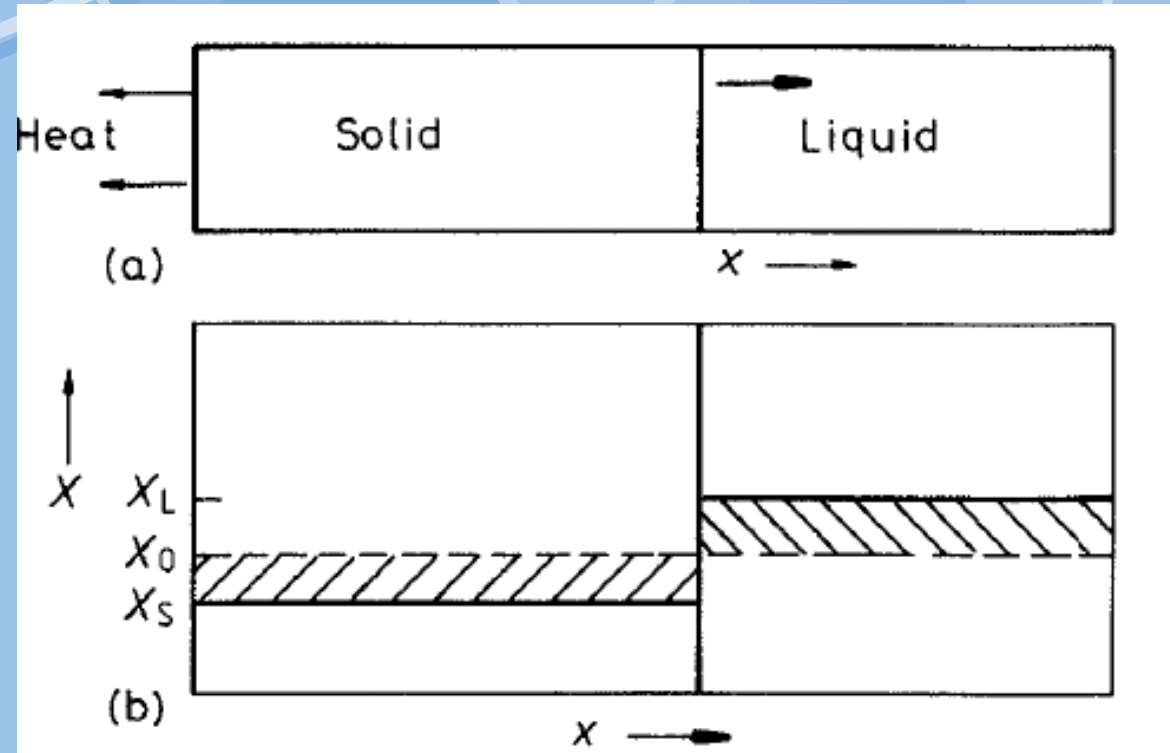
Košice září 2012

25

# Rovnovážná jednorozměrná krystalizace

1D tyč s  
chlazením  
konce:

Rychlost pohybu  
rozhraní je řízena  
odvodem tepla a  
latentním teplem  
tuhnutí.



První podíl tuhé fáze má složení:

$$kX_0$$

Dále platí pákové pravidlo (šrafované plochy jsou vždy shodné)

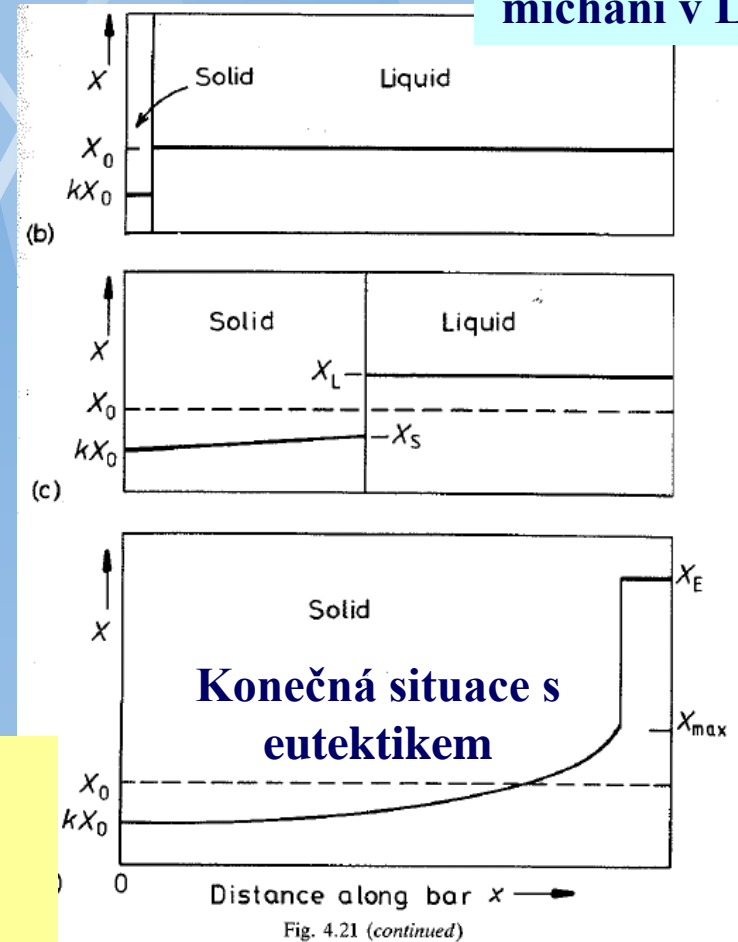
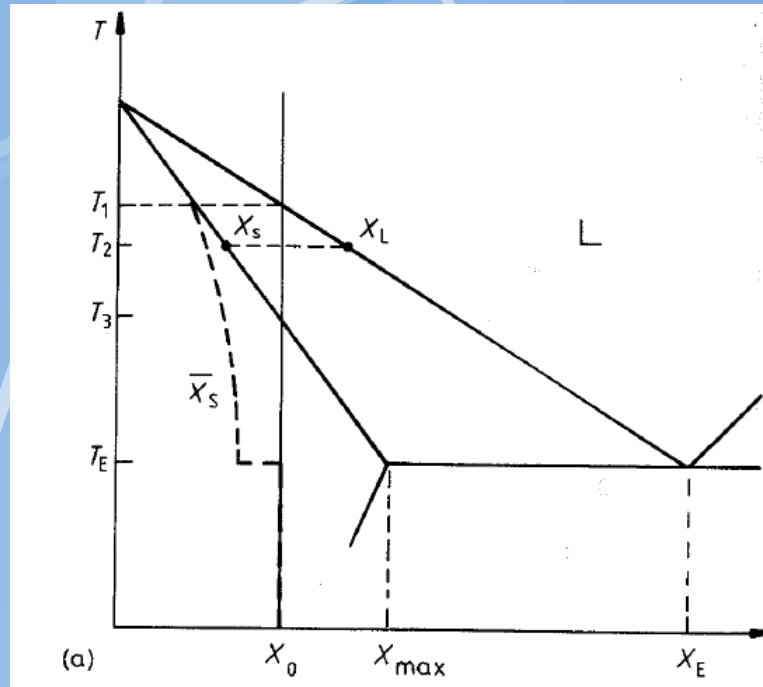
Na konci má kapalná fáze složení:

$$X_0/k$$

Košice : Složení koexistujících fází vždy v souladu s FD.

# Bez difúze v solidu – s dokonalým míšením liquidu

Dokonalé  
míchání v Liq.



První podíl tuhé fáze má složení:  $kX_0$ .

Dále platí pouze lokální fázová rovnováha (vznikají vrstvičky solidu se složením dle FD). Průměrné složení  $\bar{X}_S$  je mimo křivku S.

Dále platí pákové pravidlo s  $\bar{X}_S$

Na konci má kapalná fáze složení limitní – eutektické.

Je to tzv. Scheil –  
Gulliverova aproximace

# Nerovnovážné pákové pravidlo (Scheil)

Při zanedbání molárního objemu platí bilance:

Co se dostalo do S = tomu co ubylo v L

$$(X_L - X_S)df_S = (1 - f_S)dX_L$$

$f_S$  ... objemová frakce solidu

Použijeme okrajovou podmínku, že na začátku platí:

$$X_S = kX_0$$

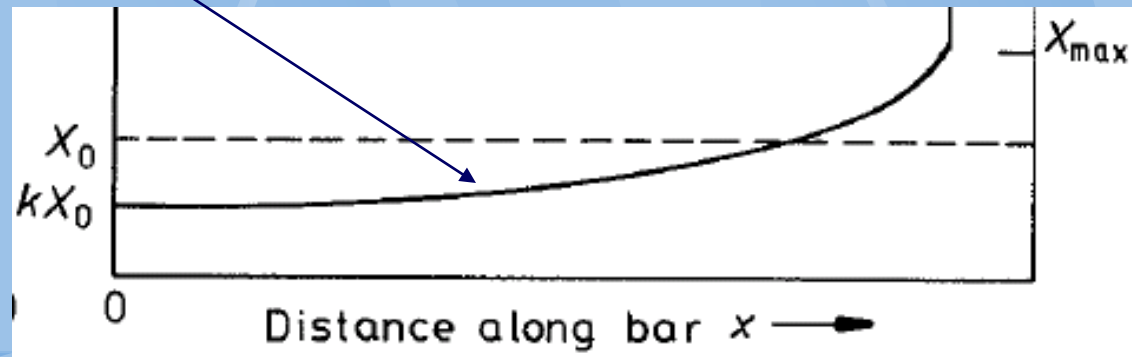
$$f_S = 0$$

Získáme řešení:

$$X_S = kX_0(1 - f_S)^{(k-1)}$$

$$X_L = X_0 f_L^{(k-1)}$$

Tj:



# Bez difúze v solidu – difúzní míšení v liquidu

Počáteční krystalizace

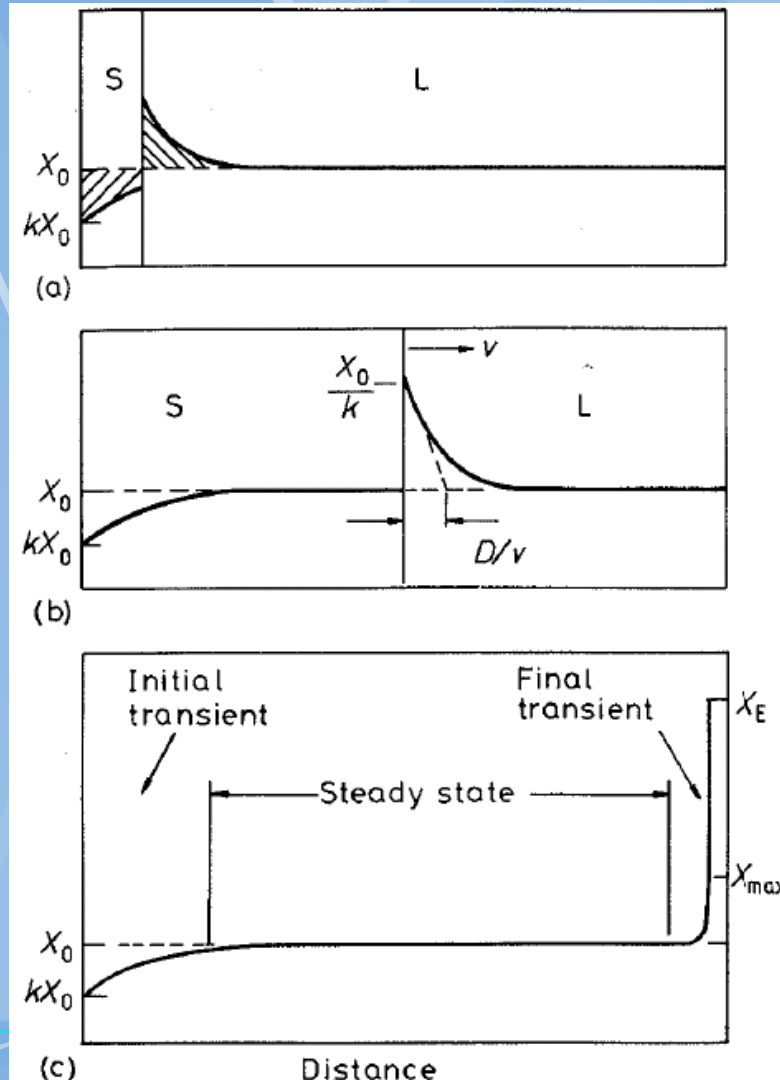
Stacionární stav

Finální dokrystalizace

Rovnice konečného profilu:

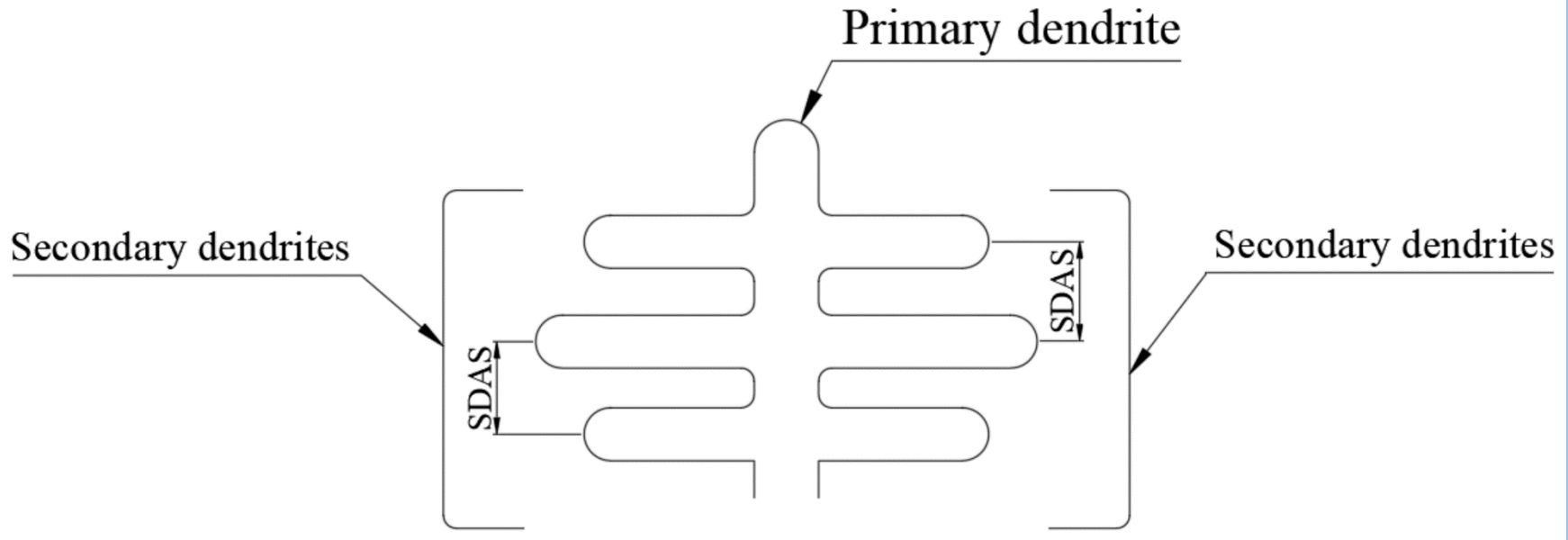
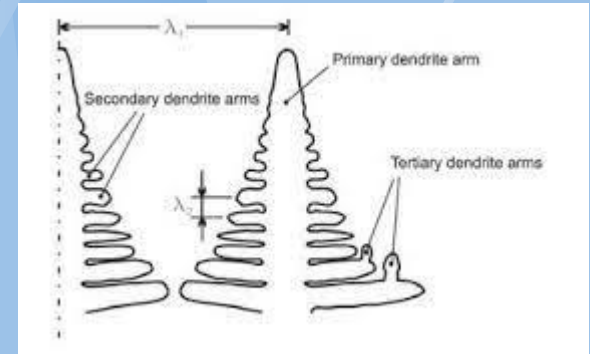
$$X_L = X_0 \left\{ 1 + \frac{1-k}{k} \exp \left[ -\frac{x}{(D/v)} \right] \right\}$$

Bez nuceného  
(např.  
konvexního)  
míchání v L



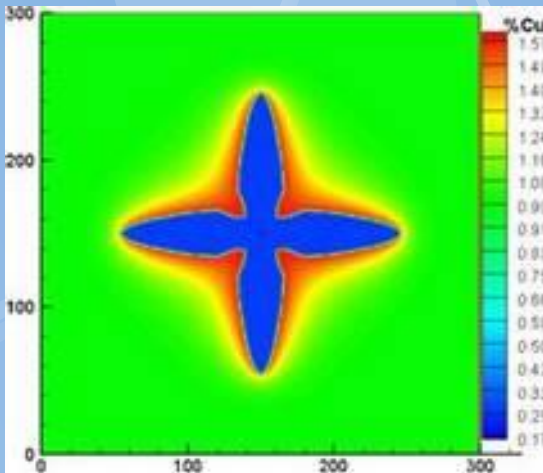
Viz  
Zonální  
čištění

# Dendrite morphology

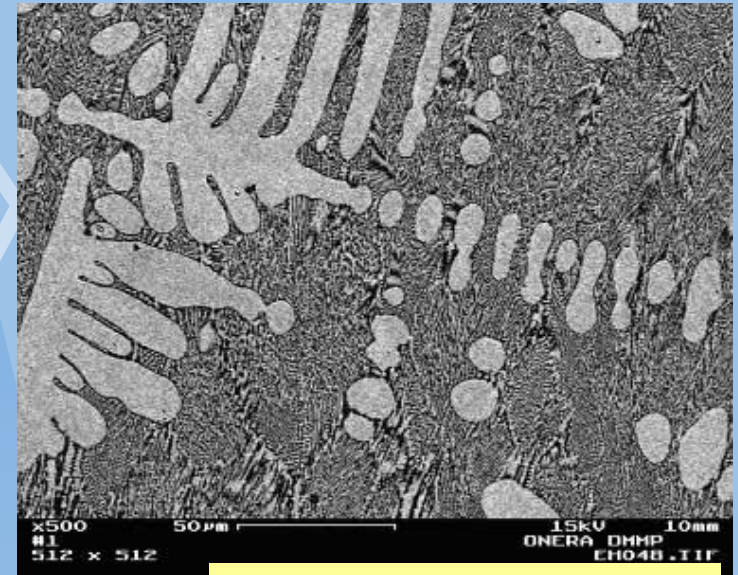


Pokud  $\lambda$  klesne pod kritickou mez dochází ke vzniku celulární fronty

# Dentrity v slitinách

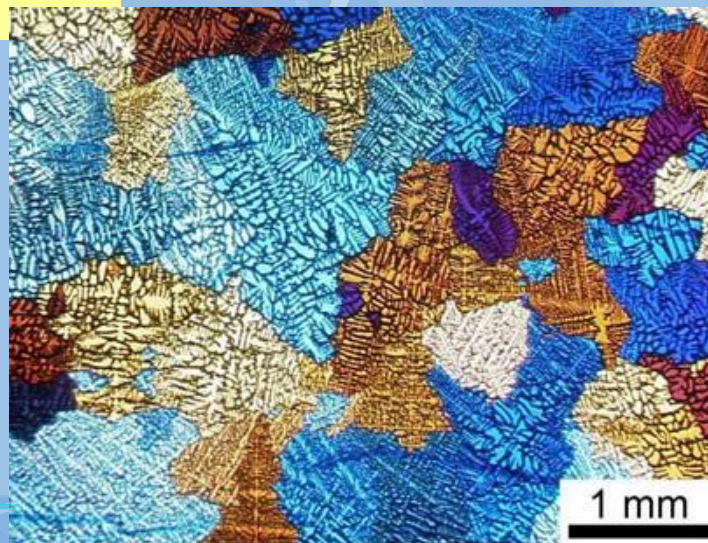


**Přerozdělení prvků v  
binární slitině Cu-Ni  
(simulace)**



**Na výbrusech slitin  
(Si-Nb) jsou řezy  
dentrity téměř vždy  
vidět.**

**As-část Al slitina s  
různě  
orientovanými  
dentrity:**



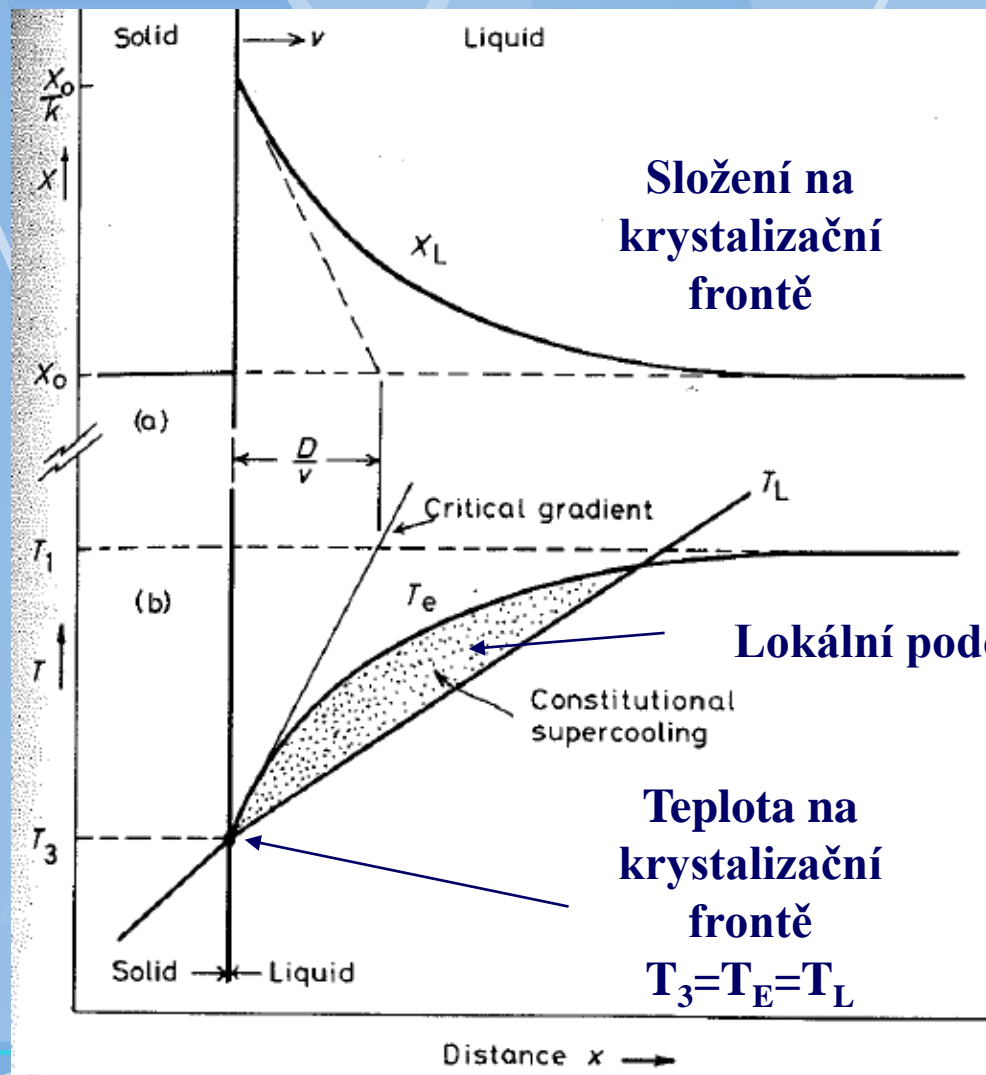
Košice září 2012

# Celulární a dentritické tuhnutí

Stacionární  
krystalizace:

Nutno uvážit teplotní pole  
ale i tvz. konstituční  
přechlazení.

Konstituční podchlazení  
vzniká protože teplota  
taveniny je nižší nežli je  
rovnovážná eutektická  
teplota slitiny o složení v  
daném místě „hrot  
dentritu odsává teplo“.

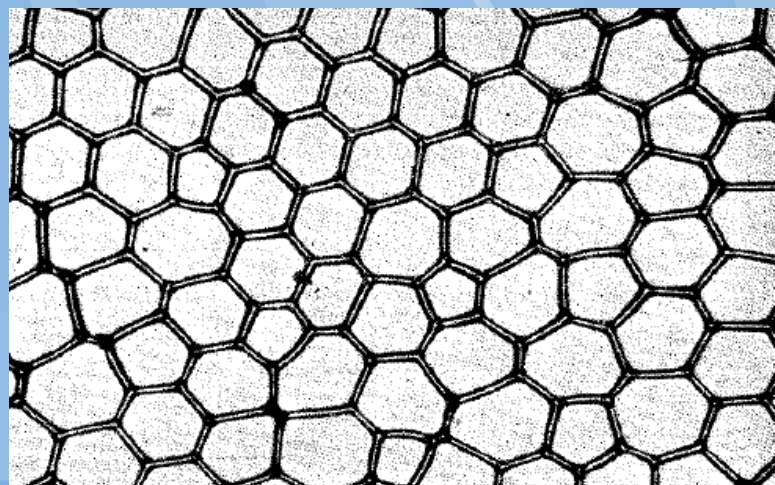
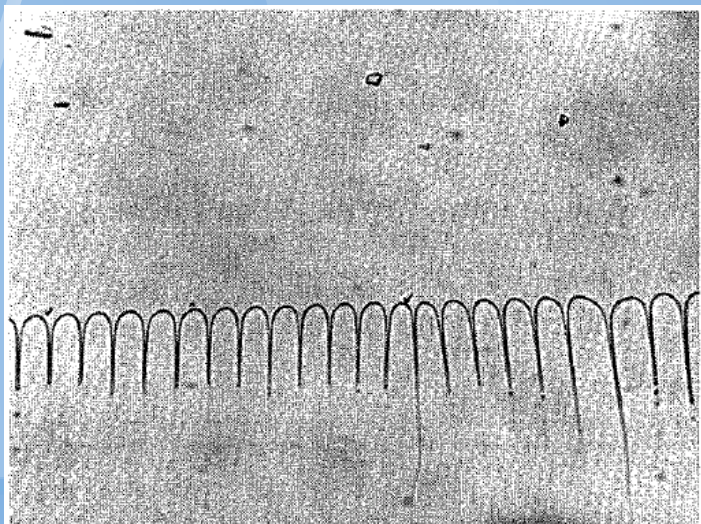
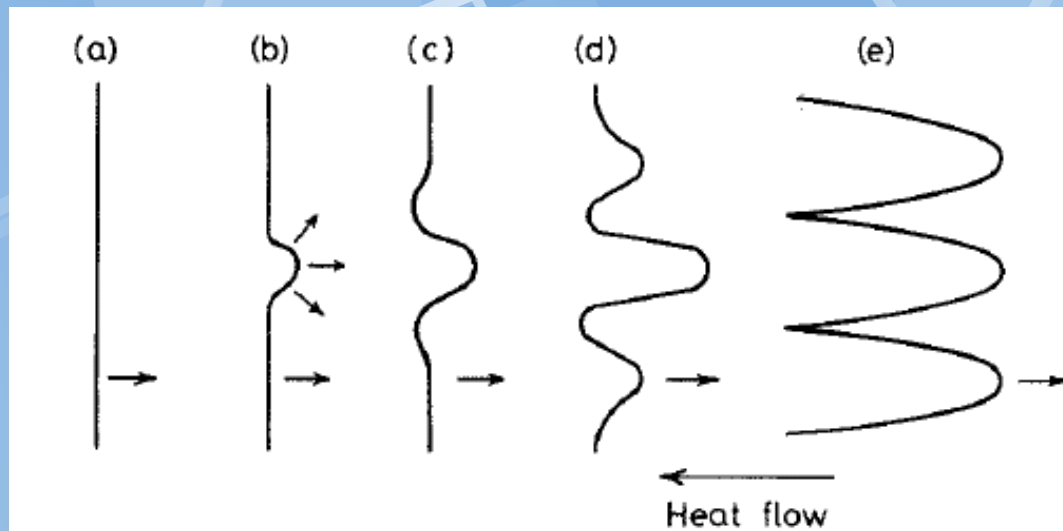


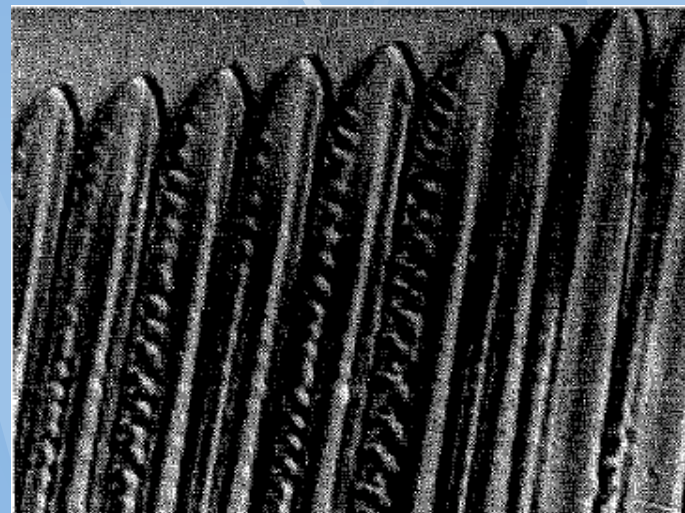
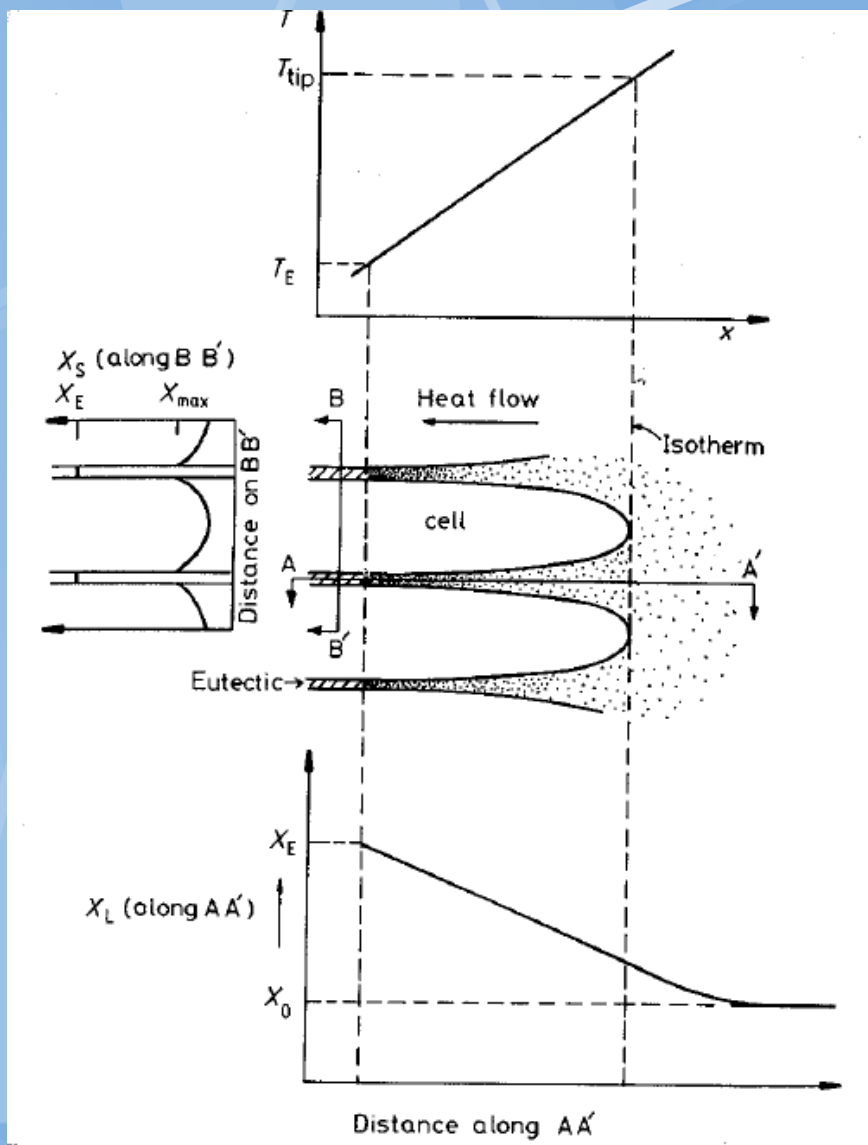
Složení na  
krystalizační  
frontě

Lokální podchlazení

Teplota na  
krystalizační  
frontě  
 $T_3 = T_E = T_L$

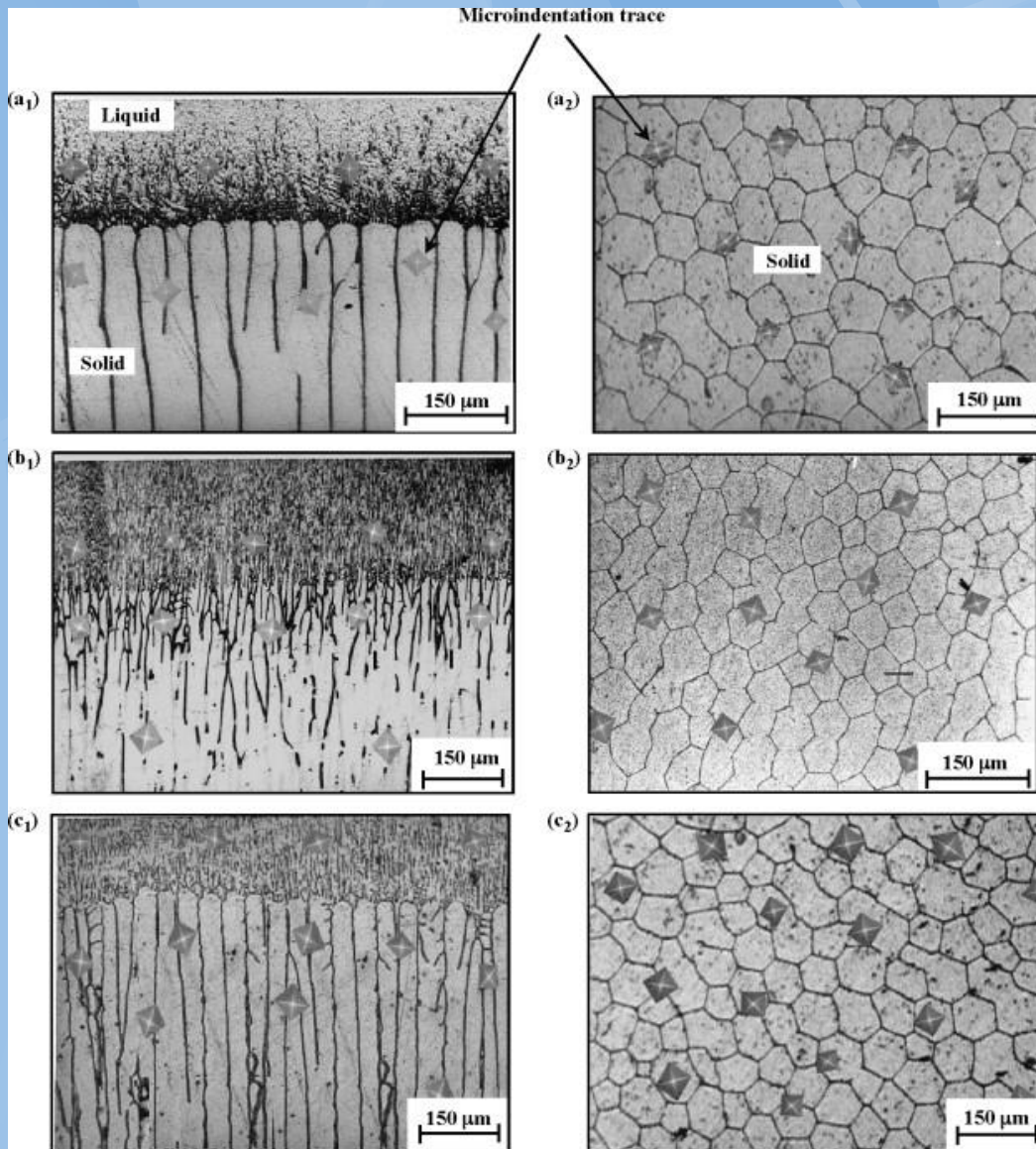
# Celulární krystalizační fronta



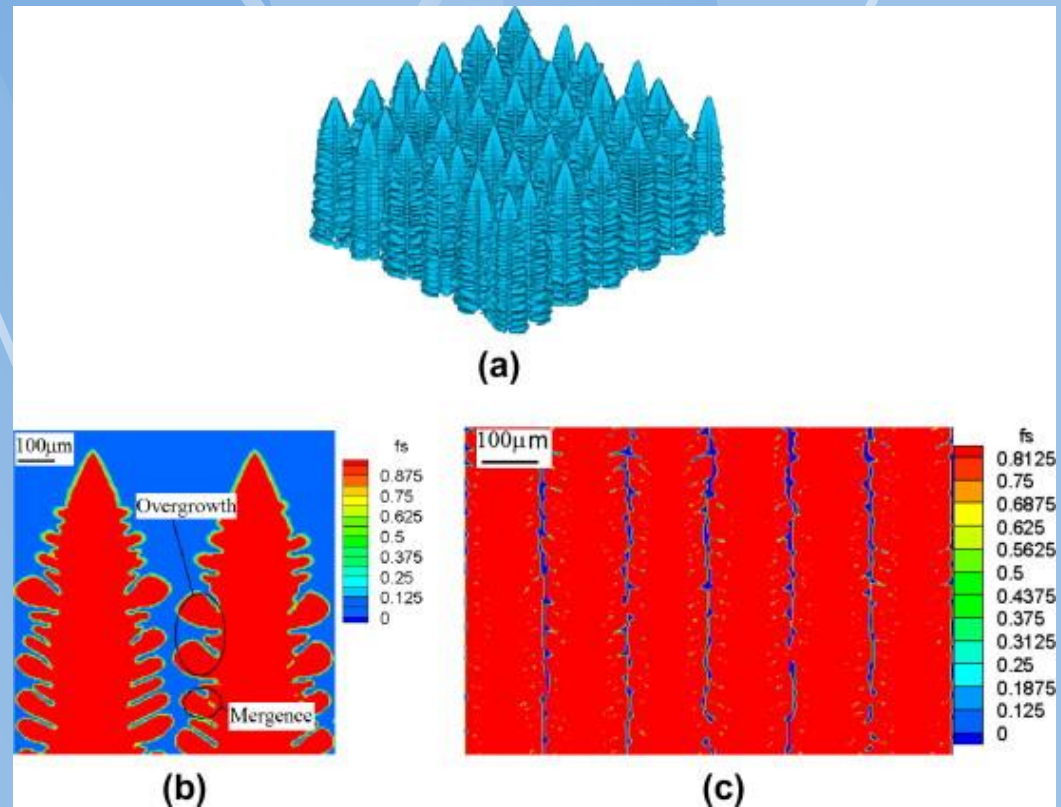
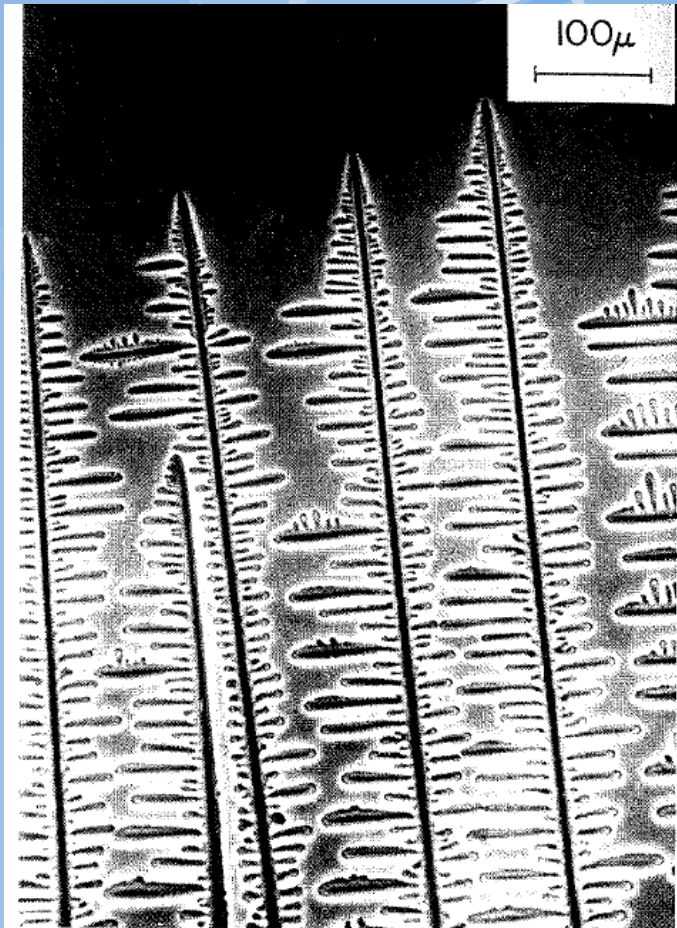


# Al-1Ti

Micrographs of the directional solidified aluminum alloys showing the cellular microstructures and microindentation traces (a1) Al-0.1 wt.%Ti alloy at growth rate  $V$  (0.0083 mm/s) and temperature gradient  $G$  (9.10 K/mm) at longitudinal section (a2) at transverse section, (b1) Al-0.5 wt.%Ti alloy at growth rate  $V$  (0.083 mm/s) and temperature gradient  $G$  (10.3 K/mm) at longitudinal section (b2) at transverse section, and (c1) Al-2 wt.%Li alloy at growth rate  $V$  (0.042 mm/s) and temperature gradient  $G$  (6.06 K/mm) at longitudinal section (c2) at transverse section.

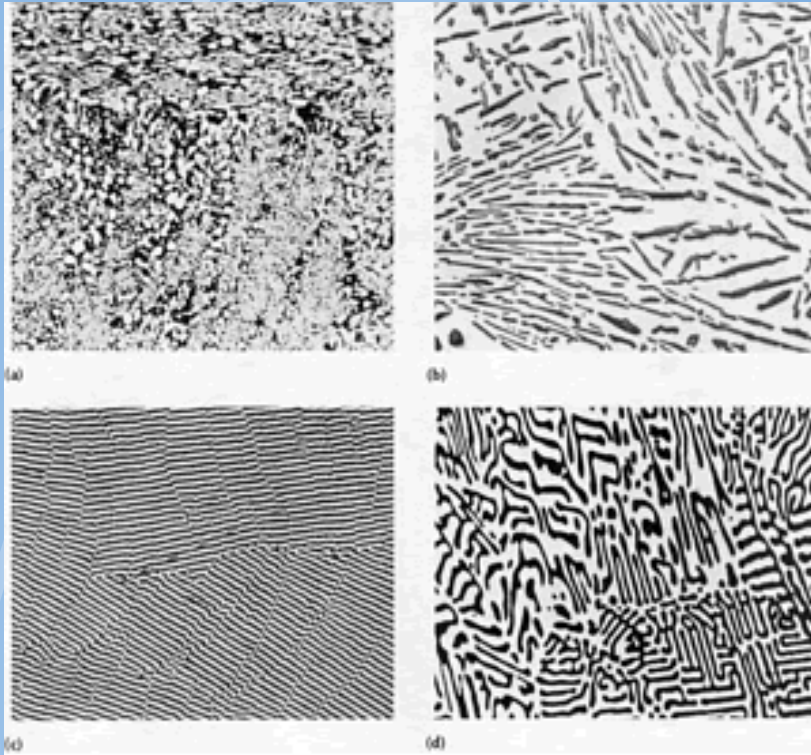


# Celulární dentrity



Al-Cu (simulation)

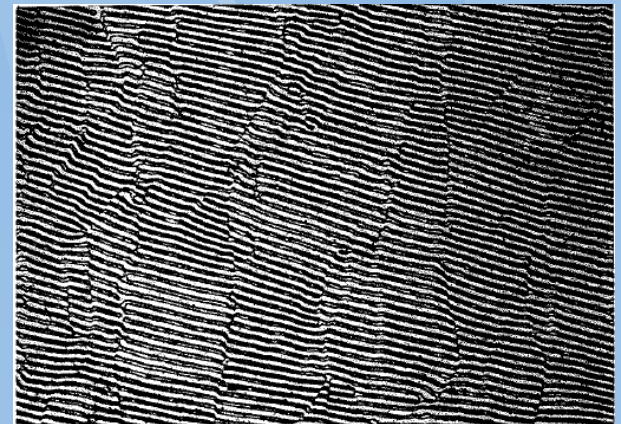
# Eutektická krystalizace



*Examples in slowly cooled alloys. (a) 40Sn-50In globules of tin-rich intermetallic phase (light) (b) Al-13Si alloy showing an acicular structure (c) Al-33Cu alloy showing a lamellar structure (d) Mg-37Sn alloy showing a lamellar structure consisting of Mg<sub>2</sub>Sn (dark)*

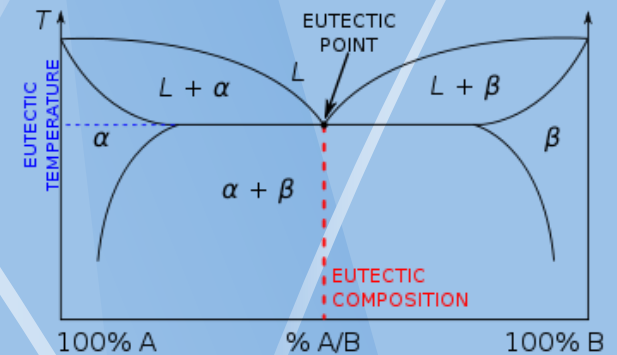
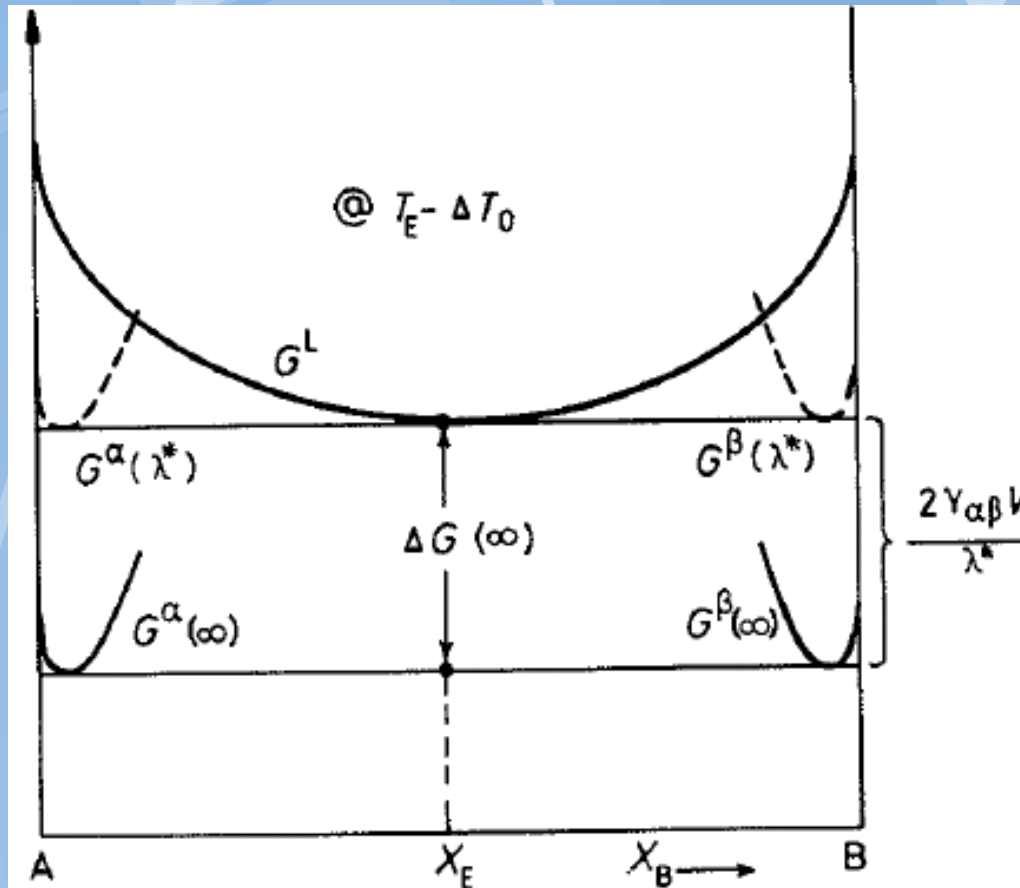


**FeAl (tyčkovité eut.)**

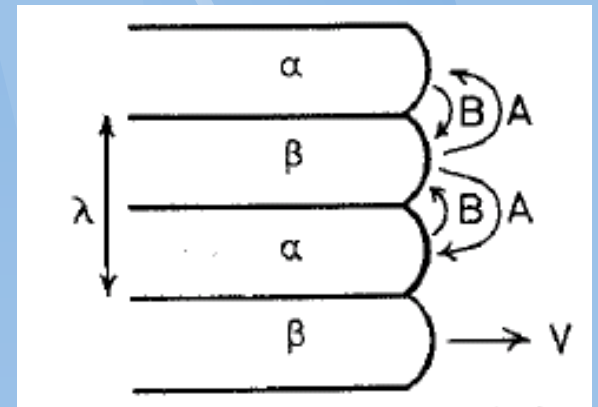


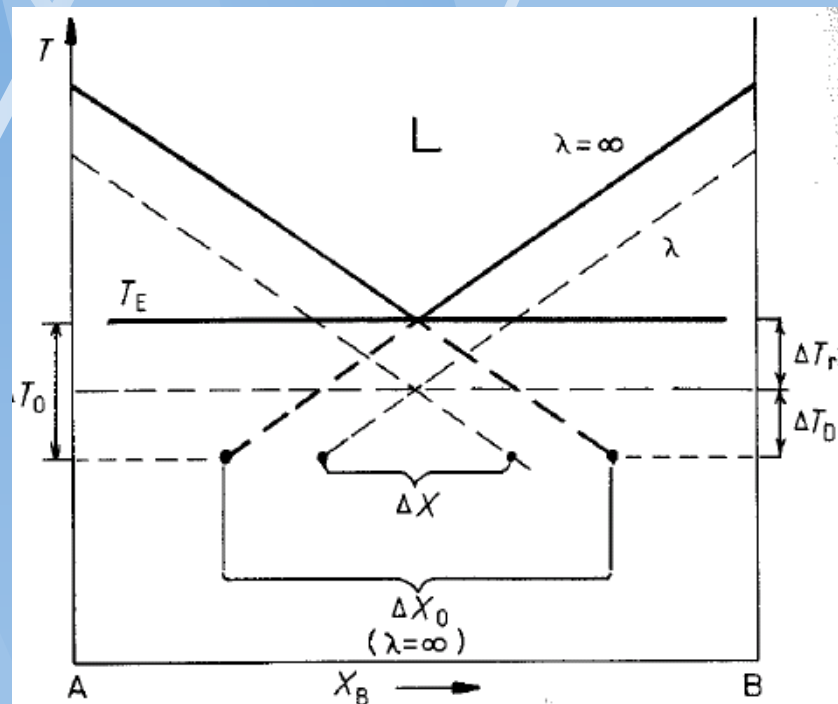
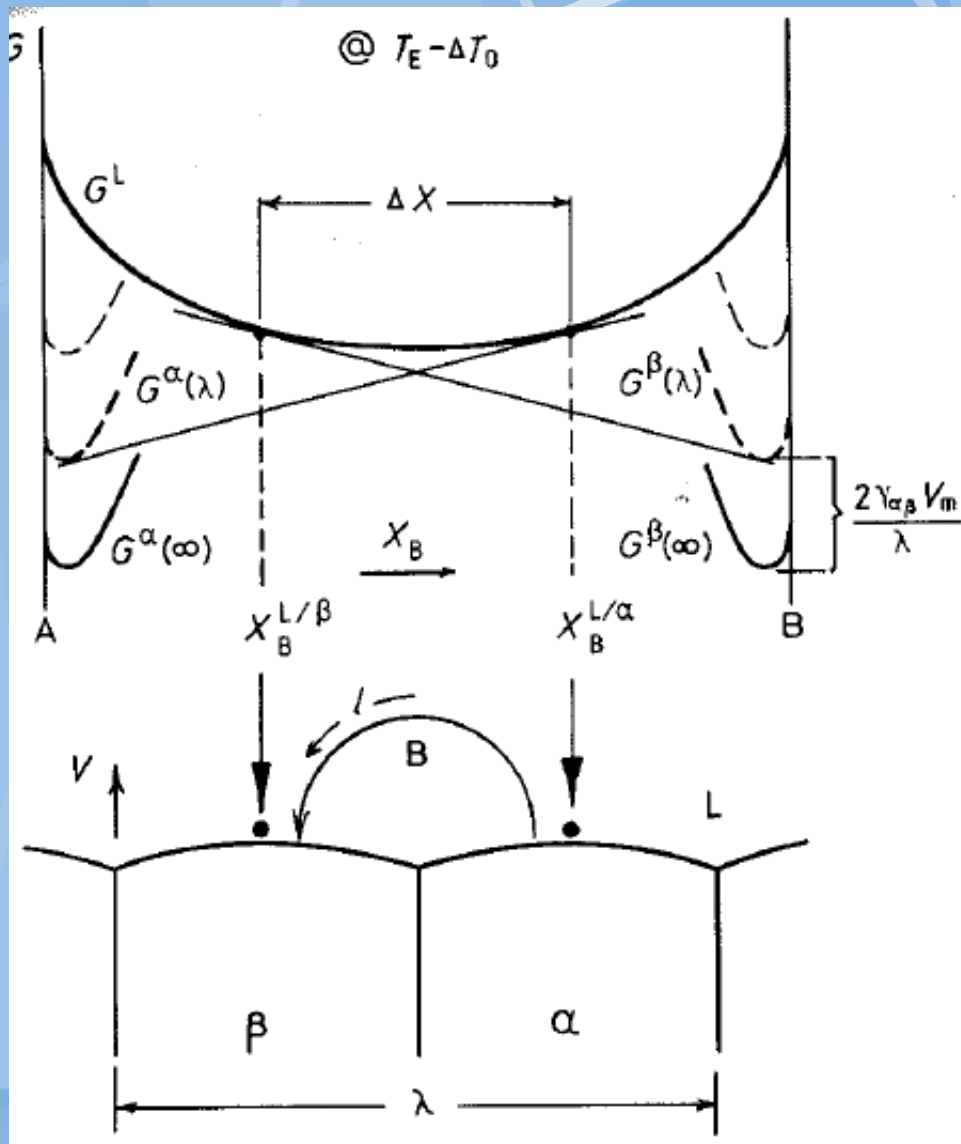
**CuAl<sub>3</sub> (lamelární eut.)**

# Průběhy Gibbsovy energie



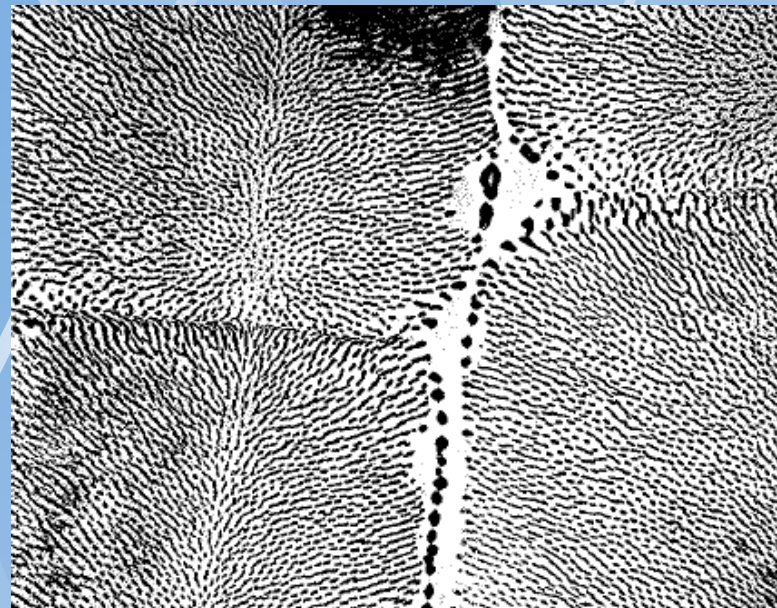
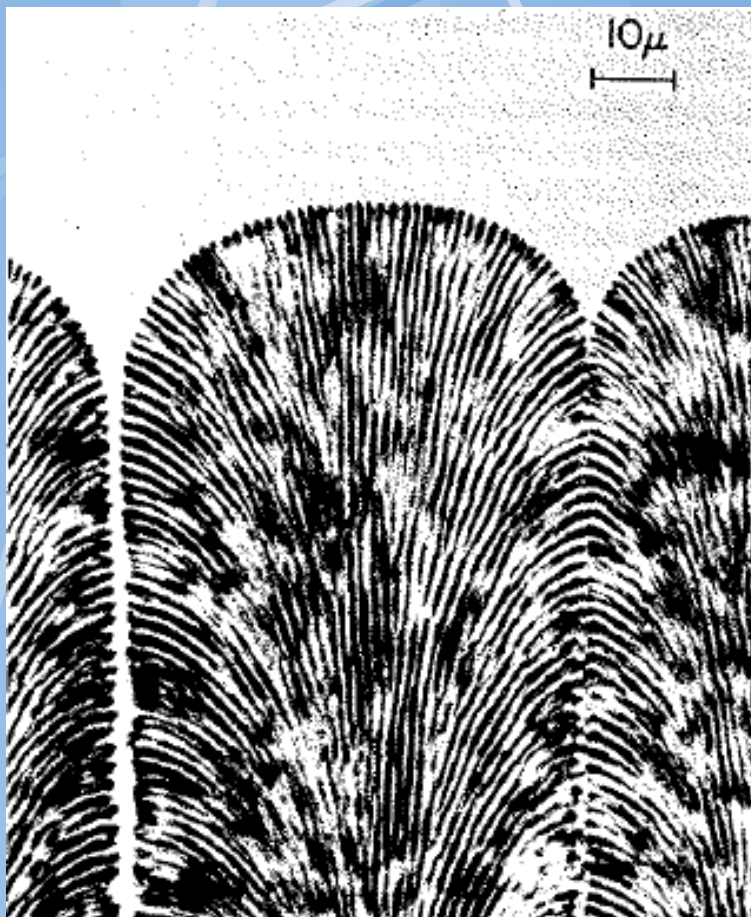
Mezilamelární vzdálenost je limitována nárůstem povrchové energie  $\alpha/\beta$



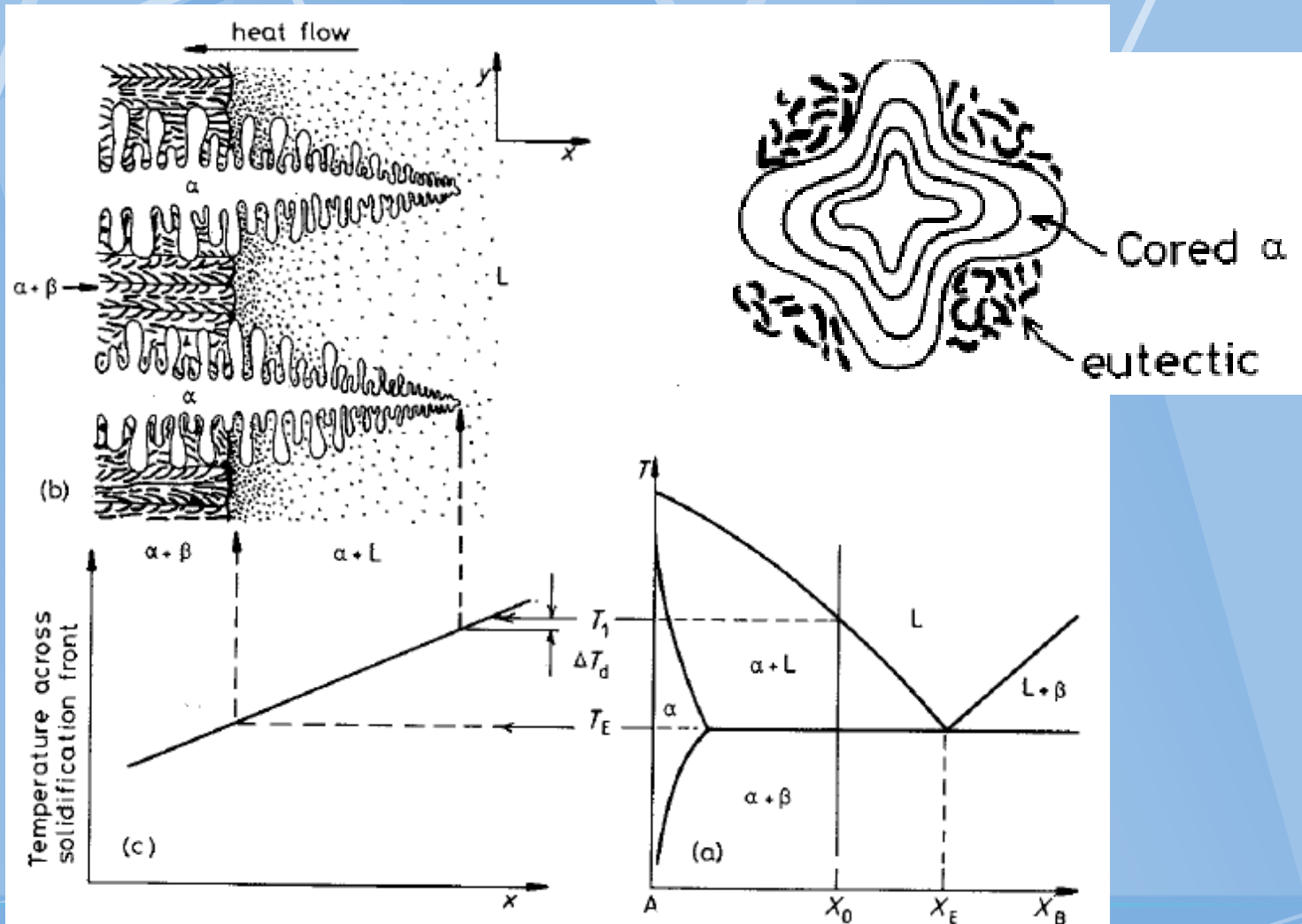


**I u eut. krystalizace je nutné podchlazení ke vzniku nadkrytických zárodků.**

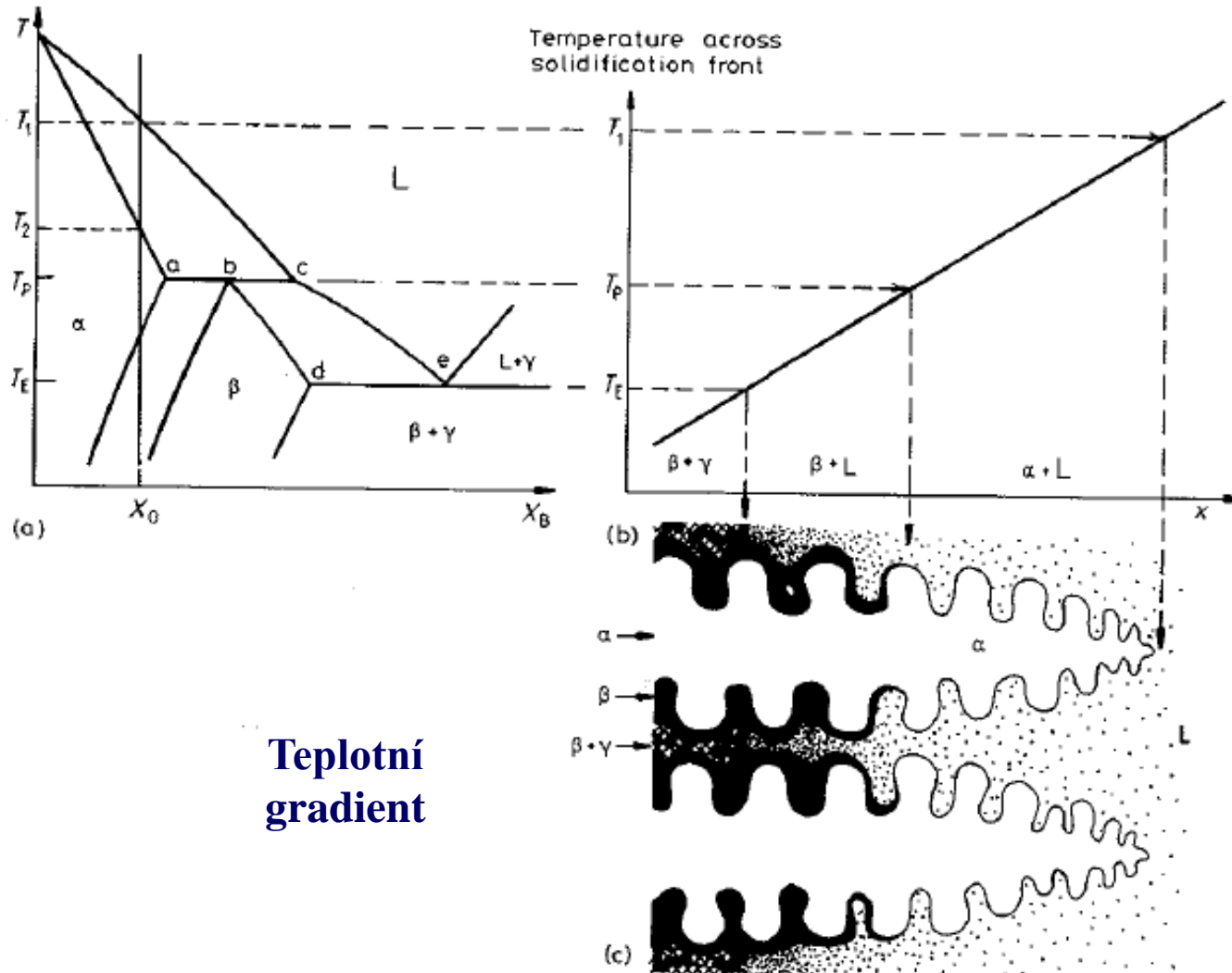
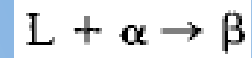
# Eutektika



# Slitiny se složením odlišným od eutektického



# Peritektika

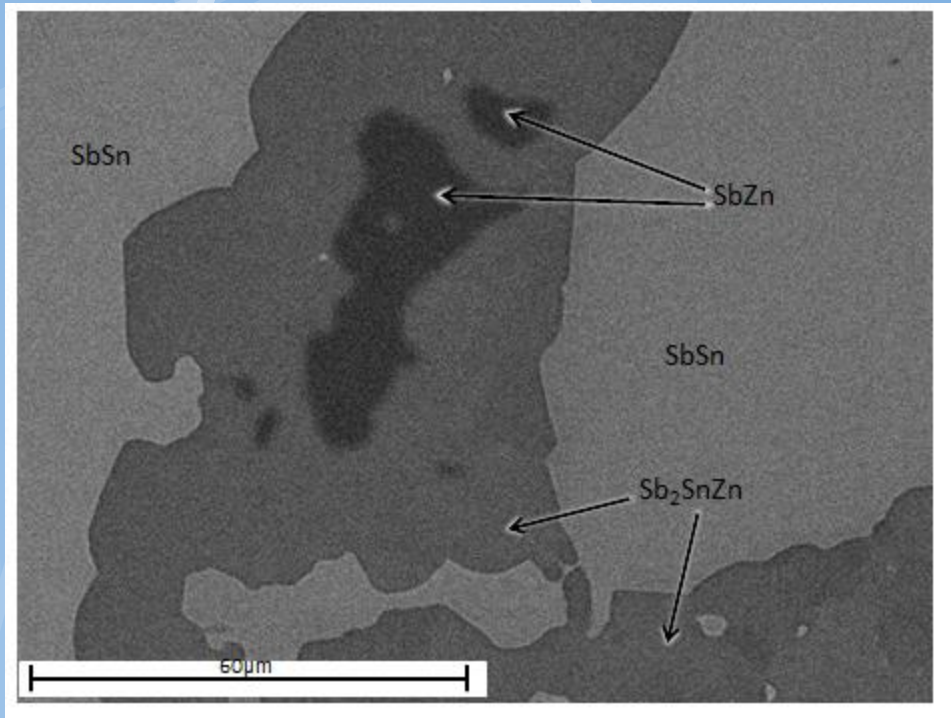


**Teplotní  
gradient**

Fig. 4.30 Peritectic solidification in a temperature gradient

# Mikrostruktura peritektik

**Závisí na  
rychlosti  
chladnutí**



**Primárně  
SbSn, ztuhnutí  
liquidu na  
SbZn, difúzní  
růst ternární  
fáze Sb<sub>2</sub>SnZn.**

# Diskuse

● SW: