

Efekty strukturalne przejsć fazowych

wykład I

Plan wykładów

- **Podział przemian fazowych**
- **Wybrane zagadnienia z teorii zarodkowania**
- **Przemiany dyfuzyjne**
 - Przemiany alotropowe
 - Przemiany w stali na przykładzie układu Fe-Fe₃C
- **Przemiany bezdyfuzyjne**
 - Przemiana martenzytyczna
- **Przemiany pośrednia**
Przemiana bainityczna
- **Przemiany „specjalne”**
 - Przemiana porządek-nieporządek
 - Przemiana spinodalna
- **Umocnienie metali**

Literatura

1. **Zbigniew Kędzierski PRZEMIANY FAZOWE W UKŁADACH SKONDESOWANYCH, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo Dydaktyczne, 2003**
2. **Marek Blicharski INŻYNIERIA MATERIAŁOWA (Wydanie czwarte), Wydawnictwa Naukowo-Techniczne 2012**
3. **Leszek Dobrzański MATERIAŁY INŻYNIERSKIE I PROJEKTOWANIE MATERIAŁOWE, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne 2006**
4. **A.G.Guy INTRODUCTION TO MATERIALS SCIENCE McGraw-Hill 1972**
5. **Donald R.Askeland, Pradeep P. Phule THE SCIENCE AND ENGINEERING OF MATERIALS, Thomson Canada Limited 2006**

Rodzaje przemian fazowych

Przemiany fazowe dzielimy na:

- **Dyfuzyjne**

w przemianach dyfuzyjnych główną rolę odrywają: temperatura i czas!

Przykłady:

- przemiana perlitu w austenit
- przemiana austenitu w perlit lub bainit
- odpuszczanie stopów
- starzenie stopów

- **Bezdyfuzyjne**

dyfuzja nie odrywa żadnej roli – przemiana zachodzi z bardzo dużymi prędkościami!

Przykład:

- przemiana martenzytyczna

- **Przemiana pośrednia - bainityczna**

Przemiany dyfuzyjne

Aby kryształ mógł rosnąć musi powstać **zarodek**, czyli **bardzo niewielki kryształ nowej fazy**.

Wymaga to:

- przechłodzenia,
- przesycenia roztworu,
- czynnika zewnętrznego,
- wprowadzenia obiektu zewnętrznego, np. zarodka.

Wybrane zagadnienia z teorii zarodkowania

Sposoby zarodkowania

Zarodkowanie homogeniczne:

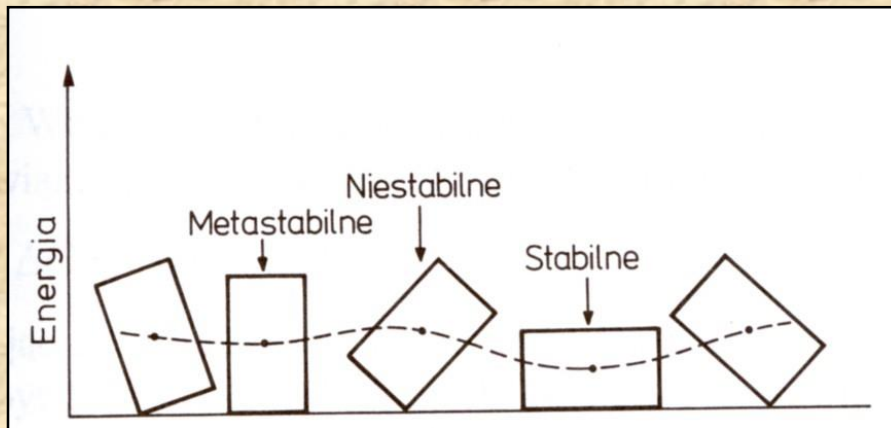
do jego zajścia wymagane są **tylko** fluktuacje energetyczne w ośrodku,

Zarodkowanie heterogeniczne

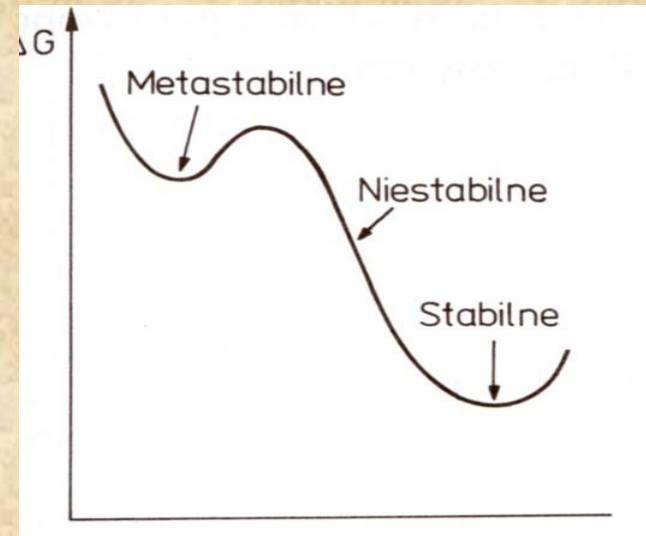
do jego zajścia wymagane są obiekty zarodkowania, np. nierozpuszczone cząstki, powierzchnie międzyfazowe, defekty punktowe, liniowe, powierzchniowe.

Stan termodynamiczny materiału, podobnie jak stan statycznych układów mechanicznych może być:

- niestabilny
- metastabilny
- stabilny



Stabilność układu mechanicznego określona jest zmianą jego energii potencjalnej.



Stabilność termodynamiczna złożonego układu określona jest zmianą jego entalpii swobodnej ΔG .

Warunkiem wystąpienia w materiale jakichkolwiek zmian strukturalnych jest działanie odpowiednich sił napędzających te zmiany – są to tzw. **siły pędne**

Dla zmian strukturalnych zachodzących w $T = \text{const.}$ i $p = \text{const.}$ funkcją określającą siłę pędą procesy jest entalpia swobodna G zwana również energiją swobodną Gibbsa, funkcją Gibbsa lub potencjałem termodynamicznym.

Wyrażona jest ona równaniem:

$$G = H - TS \quad (1)$$

H – entalpia układu (zawartość ciepła = suma energii wewnętrznej układu) {*Entalpia jest równa sumie energii wewnętrznej, czyli energii jaka jest potrzebna do utworzenia układu, gdy jest on tworzony w otoczeniu próżni U oraz iloczynu pV , który jest równy pracy, jaką należy wykonać nad otoczeniem, aby w danych warunkach uzyskać miejsce na układ: $H = U + pV$, U – energia wewnętrzna, p – ciśnienie, V – objętość*}, S – entropia układu, T – temperatura bezwzględna

Zmniejszenie G w wyniku przemiany fazowej (ΔG) to:

siła pędna przemiany

Zarodkowanie homogeniczne (jednorodne)

- Tworzenie zarodka kryształu w cieczy jest związane z utworzeniem granicy: ciecz/kryształ. Ponieważ atomy na granicy faz mają podwyższoną energię – utworzenie granicy międzyfazowej prowadzi do wzrostu energii. Ten przyrost energii jest proporcjonalny do wielkości powierzchni zarodka – jest to **energia powierzchniowa „ γ ”**.
- Poniżej $T_{\text{topnienia}} = T_{\text{Equilibrium}}$ atomy wewnątrz kryształu mają niższą entalpię swobodną niż atomy w cieczy – a zatem tworzeniu zarodka towarzyszy zmniejszenie energii proporcjonalne do objętości zarodka – jest to **objętościowa entalpia swobodna G_v** .

Jeżeli energia granicy
zarodek/osnowa NIE zależy od jej
orientacji, to ze względów
energetycznych najbardziej
prawdopodobny jest:
kulisty kształt zarodka!

(kula ma najmniejszy stosunek powierzchni do
objętości)

Dwa przeciwstawne procesy:

1. Obniżenie energii swobodnej Gibbsa

(dzięki powstaniu fazy o mniejszej energii)

jest proporcjonalne do objętości zarodka:

$$-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$$

2. Zwiększenie energii swobodnej Gibbsa

(dzięki powstania granicy między fazami)

jest proporcjonalne do powierzchni zarodka oraz do

energii powierzchniowej γ :

$$4\pi r^2 \gamma$$

- **Wypadkowa zmiana energii swobodnej Gibbsa ΔG_r :**

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

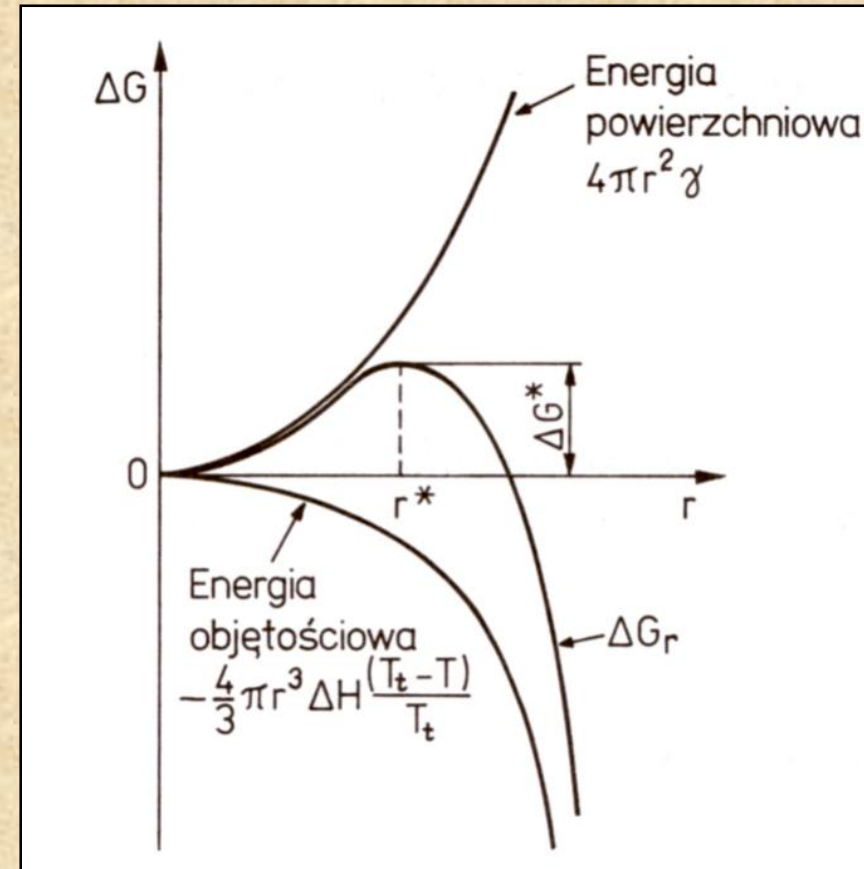
gdzie:

r – promień zarodka,

ΔG_v – różnica między entalpią swobodną jednostkowej objętości kryształu i cieczy

γ – energia właściwa (przypadająca na jednostkę powierzchni) granicy międzyfazowej kryształ-ciecz

- Przy danym przechłodzeniu $\Delta(T_t - T)$ istnieje taki promień zarodka (r^*), któremu towarzyszy największy przyrost energii swobodnej Gibbsa ΔG_v
- Dla $r < r^*$ rozpuszczanie zarodka powoduje zmniejszenie energii układu
- Dla $r > r^*$ wzrost zarodka powoduje zmniejszenie energii układu
- Kryształy o promieniu r^* to: **zarodki krytyczne**
- Jeżeli przypadkowa fluktuacja atomów będzie większa od wartości krytycznej $r > r^*$, tzn. że powstał **zarodek nadkrytyczny**, od którego rozpoczyna się wzrost kryształu dzięki dyfuzyjnemu przyłączaniu atomów.



- Aby określić promień zarodka o promieniu krytycznym należy zróżniczkować równanie (2) względem r i przyrównać do zera:

$$\frac{dG_v}{dr} = 0$$

- W wyniku rozwiązania otrzymujemy:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3)$$

- **Promień krytyczny zarodka jest wprost proporcjonalny do**
 - a) energii swobodnej powierzchni międzyfazowej γ
 - b) odwrotnie proporcjonalny do siły pędnej przemiany odniesionej do jednostki objętości ΔG_v

- Przyrost energii swobodnej układu w momencie powstawiania zarodka o promieniu krytycznym to **praca zarodkowania W (energia aktywacji zarodka)**
- Podstawiając równanie (3) do (2) otrzymujemy:

$$W = -\frac{32\pi\gamma^2}{3\Delta G_V^2} + \frac{48\pi\gamma^2}{3\Delta G_V^2} = \frac{16\pi\gamma^2}{3\Delta G_V^2} \quad (4)$$

- Dla fazy stałej i ciekłej współistniejącej w równowadze energia swobodna Gibbsa:
- Przy dowolnej temperaturze T różnica energii swobodnej Gibbsa ΔG pomiędzy fazą stałą i ciekłą wynosi (7):
- Przyjmując, że entalpia krystalizacji ΔH i entropia krystalizacji ΔS nie zależą od temperatury (takie założenie jest poprawne dla niezbyt dużych przechłodzeń ($\Delta T = T_E - T$), równanie (6) podstawiamy do równania (7) i otrzymujemy równanie (8):

$$H_S - T_E S_S = H_L - T_E S_L \quad (5)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_E} \quad (6)$$

$$G = H - TS \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T_E} \quad (8)$$

$$\Delta G = \frac{\Delta H}{T_E} (T_E - T) \quad (9)$$

$$\Delta G = \frac{\Delta H}{T_E} (\Delta T) \quad (10)$$

Podstawiając równanie (9) do równania (3) otrzymujemy równanie (11), z którego wynika, że ze wzrostem przechłodzenia maleje promień zarodka krytycznego

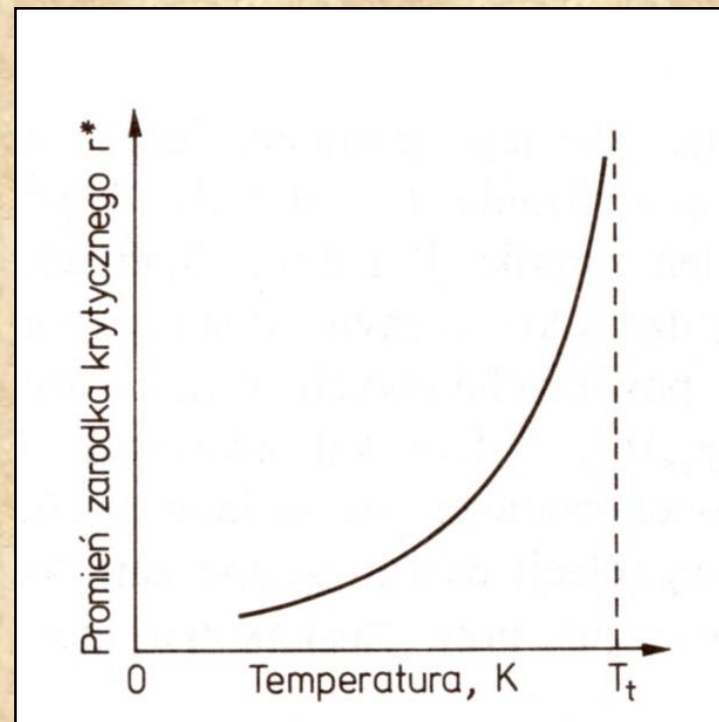
$$\Delta G = \frac{\Delta H}{T_E} (T_E - T) \quad (9) \quad r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (3)$$

$$r^* = \frac{2\gamma T_E}{\Delta H (T_E - T)} \quad (11)$$

Zarówno promień krytyczny zarodka r^* jak i praca zarodkowania W^* zależne są od przechłodzenia ΔT !

$$r^* = \frac{2\gamma T_E}{\Delta H_v (T_E - T)} \quad (11)$$

$$W^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_E^2}{3\Delta H_v^2 (T_E - T)^2} \quad (12)$$



- **Zarodkowanie homogeniczne** – to takie, w którym każde miejsce w układzie jest jednakowo prawdopodobnym miejscem powstania zarodka.
- **Zarodkowanie homogeniczne** zachodzi znacznie trudniej niż zarodkowanie heterogeniczne, bo w realnych układach występują czynniki ułatwiające zarodkowanie.

Zarodkowanie heterogeniczne

- W rzeczywistości krystalizacja metali i ich stopów odbywa się w temperaturach nieznacznie niższych od T_E
- Przyczyną jest niejednorodne zarodkowanie kryształów, bo zarodki postają np.:
 - na ściankach wlewnicy,
 - na cząstkach stałych zanieczyszczeń znajdujących się w ciekłym metalu itp.

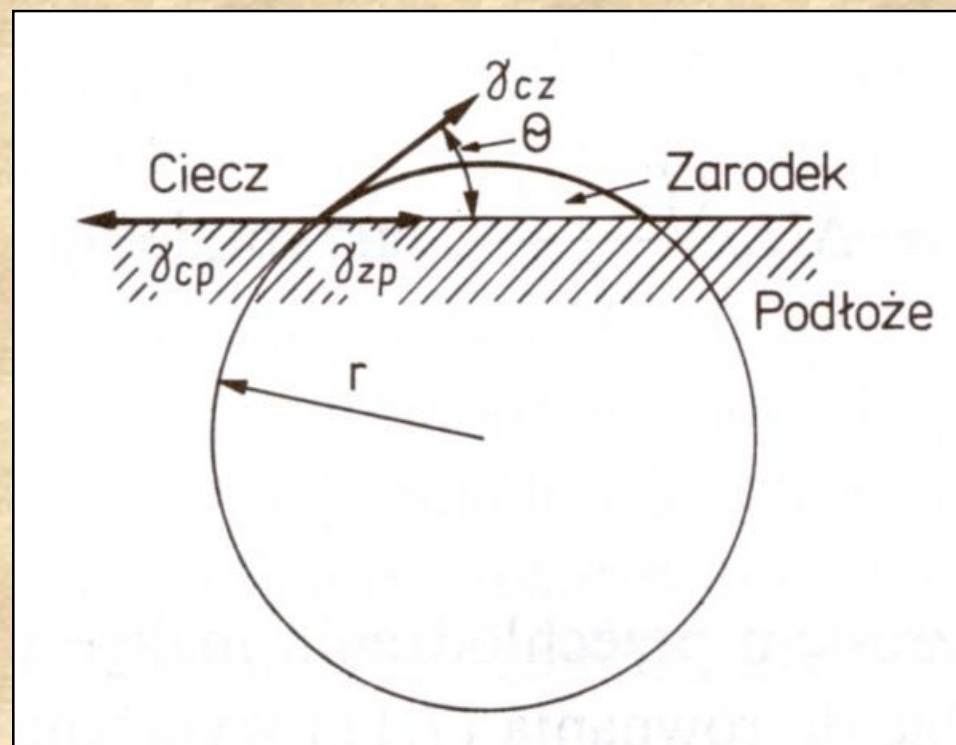
Zarodkowanie heterogeniczne

Założenia:

- zarodek ma kształt wycinka kuli
- kąt zwilżania (równowagowy kąt styku) Θ jest mały

Krytycznym parametrem jest promień zarodka „r”

Jeżeli zarodkowanie zachodzi na płaskim podłożu oraz kąt Θ jest mały, to nawet przy niewielkiej liczbie atomów w zarodku jego promień r jest duży. A zatem:



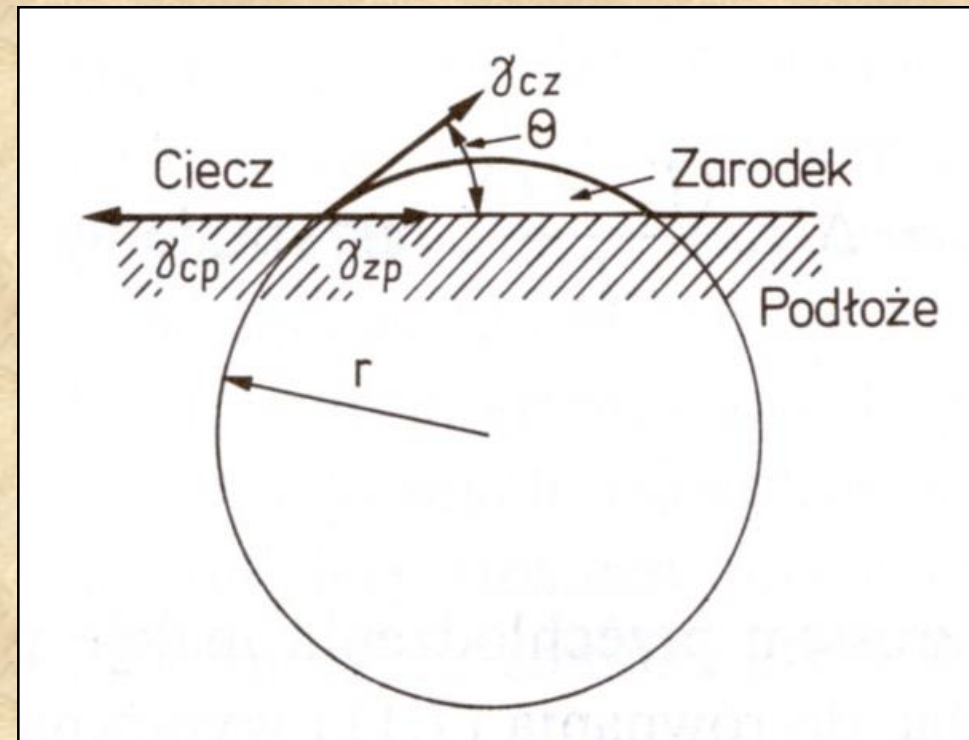
przy małych kątach Θ do powstania zarodka o promieniu krytycznym „r” wystarczy skupisko niewielu atomów.

Z równania napięć powierzchniowych wynika:

$$\gamma_{cp} = \gamma_{zp} + \gamma_{cz} \cos \Theta \quad (13)$$

$$\cos \Theta = \frac{(\gamma_{cp} - \gamma_{zp})}{\gamma_{cz}} \quad (14)$$

- Mały kąt zwilżania powstaje wówczas, gdy energia granicy zarodek - podłoże γ_{zp} jest mała w porównaniu z energią granicy ciecz - podłoże γ_{cp}
- Przy takiej relacji energii granic fazowych zarodkowanie heterogeniczne może być bardzo efektywne nawet przy małych przechłodzeniach.



Zarodkowanie heterogeniczne

Przy takim samym promieniu krytycznym

- zarodek homogeniczny jest **kulą**,
- zarodek heterogeniczny jest **wycinkiem kuli**.
- Praca zarodkowania heterogenicznego ma się tak do pracy zarodkowania homogenicznego jak **objętość danego wycinka kuli do objętości pełnej kuli**.

**Zarodkowanie
homogeniczne**

Praca zarodkowania W

$$W = \frac{16\pi\gamma^2}{3\Delta G_v^2} \quad (4)$$

**Zarodkowanie
heterogeniczne**

Praca zarodkowania W

$$W = \frac{16\pi\gamma^2}{3\Delta G_v^2} \frac{(2 + \cos\Theta)(1 - \cos\Theta)^2}{4} \quad (15)$$

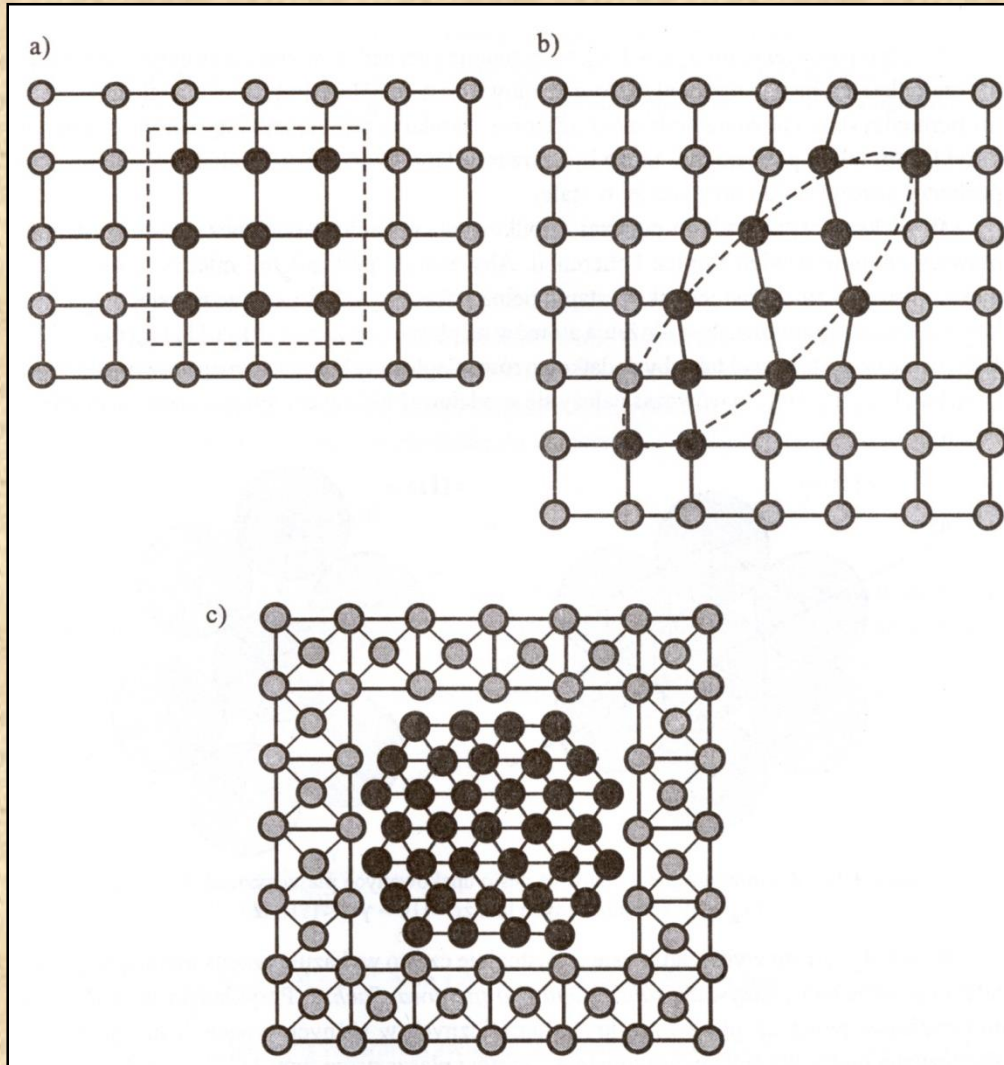
$$\frac{(2 + \cos\Theta)(1 - \cos\Theta)^2}{4}$$

To jest współczynnik kształtu
zależny od zwilżania θ

**O objętości wycinka kuli (wartości pracy zarodkowania) decyduje
zatem kąt Θ !**

- **Dla $\Theta = 180^\circ$** praca zarodkowania heterogenicznego W jest taka sama jak homogenicznego (przy tym kącie zarodek nie „zwilża” podłoża i ma z nim jedynie kontakt punktowy (jest pełną kulą))
- **Dla $\Theta = 0^\circ$** praca zarodkowania heterogenicznego W jest równa zero i kryształ może dorastać do podłoża jako kolejna warstwa atomowa
- **Dobrymi katalizatorami zarodkowania będą podłoża, dla których kąt zwilżania Θ będzie mały.** Ponieważ energie powierzchniowe γ_{cz} i γ_{cp} są w przybliżeniu jednakowe (stanowią energię powierzchni rozdziału pomiędzy cieczą a fazami stałymi), to **szczególnie efektywnymi katalizatorami zarodkowania heterogenicznego będą podłoża, dla których kryształ krzepnącej substancji będzie tworzył niskoenergetyczne (koherentne) powierzchnie międzyfazowe.**

Zarodkowanie z koherentną powierzchnią fazową



a) **idealna koherencja – jednakowe sieci krystaliczne**, zarodek stanowi skupienie atomów rozpuszczonych w sieci rozpuszczalnika – energia powierzchniowa=0.

b) **semi-koherencja – różne sieci krystalograficzne** na powierzchni międzyfazowej – całkowite dopasowanie sieci – **niska energia powierzchniowa**; ale **znaczna energia odkształceń** obu sieci dla utrzymania dopasowania.

c) **brak koherencji**
struktura zarodka jest na tyle różna od struktury osnowy, iż niemożliwe jest jakiegokolwiek dopasowanie między nimi – energia powierzchniowa – wysoka.

- Energia powierzchniowa idealnie koherentnej powierzchni międzyfazowej może być traktowana jako suma dwóch oddzielnych części:
- γ_{ch} – człon chemiczny, pochodzący od sił wiązań pomiędzy chemicznie różnymi atomami kontaktującymi się poprzez powierzchnię międzyfazową
- ΔG_ϵ – człon strukturalny związany z odkształceniem sieci wywołanym niedoskonałym dopasowaniem. Dla realnych przypadków człon strukturalny daje duży wkład w energię koherentnej powierzchni międzyfazowej. Wartość członu ΔG_ϵ zależna jest od stopnia niedopasowania sieci tworzących koherentną powierzchnię międzyfazową δ .

δ - stopień niedopasowania

$$\delta = \left(\frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\beta} \right) \quad (16)$$

a_α - odległość między atomami w nienaprężonej osnowie

a_β - odległość między atomami w zarodku

- Aby można było otrzymać koherentną powierzchnię międzyfazową, niedopasowanie sieci musi być skompensowane przez odpowiednie odkształcenie osnowy i zarodka.
- Frank Nabarro wykazał, iż w przypadku podobieństwa wszystkich modułów sprężystości osnowy i zarodka, człon strukturalny ΔG_ϵ jest niezależny od kształtu zarodka i wynosi

$$\Delta G_\epsilon = 6\mu\delta^2 \quad (17)$$

μ – moduł sprężystości poprzecznej
 δ – stopień niedopasowania

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

- Zależność (18) pozwala oszacować **największy wymiar zarodka, do którego uzasadnione jest energetycznie zachowanie koherencji**. Utrata koherencji następuje wówczas, gdy energia niekoherentnej powierzchni międzyfazowej jest równa energii odkształceń niezbędnych dla otrzymania koherencji, to dla **sferycznej cząstki** (patrz równanie 2) otrzymamy:

$$8\pi r^3 \mu \delta^2 = 4\pi r^2 \gamma \quad (18)$$

otrzymujemy:

$$r = \frac{\gamma}{2\mu\delta^2} \quad (19)$$

dla: $\mu = 4 \times 10^{10} \text{ N/m}$

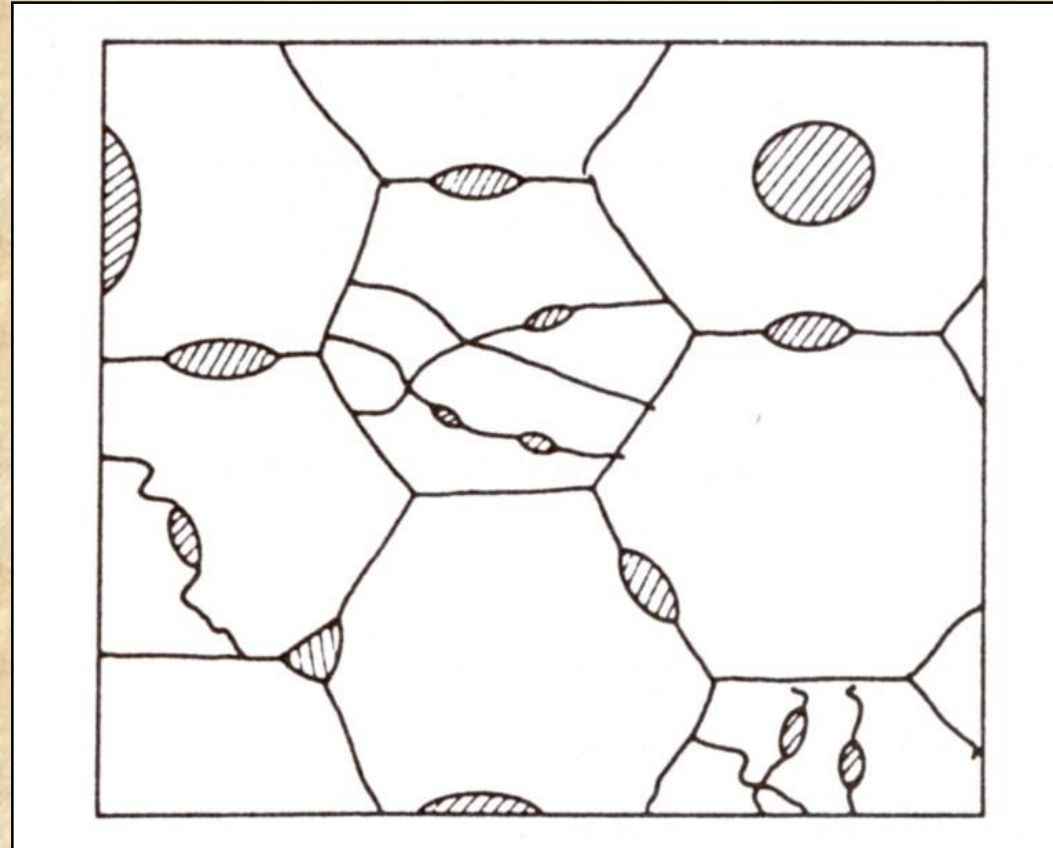
$\delta = 0.01$, $\gamma = 0.57 \text{ J/m}^2$

$r = 62.5 \text{ nm}$

Wnioski

- Zarodkowanie w stanie stałym (!) jest zarodkowaniem **koherentnym**.
- Kształt koherentnego zarodka określony jest wpływem stałych sprężystości, wielkości niedopasowania i anizotropii powierzchniowej.
- Gdy zarodek powiększa swój wymiar – rosną odkształcenia wymagane dla utrzymywania koherencji aż do momentu, gdy korzystniejsze energetycznie jest zerwanie koherencji i utworzenie wysokoenergetycznej, niekoherentnej powierzchni fazowej.
- Od tego momentu utrzymują się jedynie naprężenia pochodzące od różnic w objętości względnej faz.

- Zarodkowanie w ciałach stałych jest bardzo podobne do zarodkowania w cieczach.
- W ciałach stałych zwykle znajdują się defekty (dyslokacje, granice ziaren, powierzchnie międzyfazowe).
- Nowe fazy zarodkują przeważnie heterogenicznie
- Zarodkowanie homogeniczne zdarza się bardzo rzadko!



Kinetyka zarodkowania

Wyrażenie na liczbę zarodków „ n_r ” kryształów o kształcie kuli i promieniu „ r ”, w jednostce objętości cieczy przy założeniu, że tworzenie się zarodków jest zdarzeniem losowym:

$$n_r = N e^{-\frac{\Delta G_v}{kT}} \quad (20)$$

gdzie:

N – liczba atomów w jednostce cieczy

ΔG_v – wypadkowa energii swobodnej Gibbsa

Liczba zarodków o wielkości krytycznej (n^*) określa więc zależność:

$$n^* = N e^{-\frac{\Delta G_r^*}{kT}} \quad (21)$$

ΔG_r^* – wypadkowa energii swobodnej Gibbsa dla zarodka o promieniu krytycznym r^*

Kinetyka zarodkowania

- Zarodek o wielkości krytycznej staje się **zarodkiem stabilnym** w wyniku dyfuzyjnego przyłączania dodatkowych atomów.
- Częstotliwość przechodzenia atomów poprzez granicę międzyfazową jest funkcją:
 - a) częstotliwości ich drgań,
 - b) wielkości powierzchni granicy,
 - c) wyrażenia (22).

$$e^{-\frac{\Delta G_m}{kT}} \quad (22)$$

Gdzie: ΔG_m - entalpia swobodna aktywacji przy migracji granicy międzyziarnowej, tj. energia potrzebna do pokonania bariery energetycznej

Kinetyka zarodkowania

Wyrażenie na liczbę zarodków
w jednostce objętości i w
jednostce czasu (J^*):

$$J^* = A e^{-\frac{\Delta G_r^* + \Delta G_m}{kT}} \quad (23)$$

gdzie: A - stała

Kinetyka zarodkowania

- W temp. topnienia $\Delta G_v = 0$ a
zatem $\Delta G_r^* = \infty$

ΔG_v – różnica między energią swobodną
jednostkowej objętości kryształu i cieczy

ΔG_r^* – wypadkowa energii swobodnej Gibbsa dla
zarodka o promieniu krytycznym

$$\Delta G_r^* = \frac{16\pi\gamma^2}{3(\Delta G_v)^2} \quad J^* = Ae^{-\frac{\Delta G_r^* + \Delta G_m}{kT}} \quad (23)$$

- Wtedy liczba zarodków w
jednostce objętości i
jednostce czasu $J^* \rightarrow 0$

Kinetyka zarodkowania

- Dla temp. niższych od $(1/4-1/3T_t)$ wyraz $e^{-\frac{\Delta G_m}{kT}}$ jest bardzo mały:

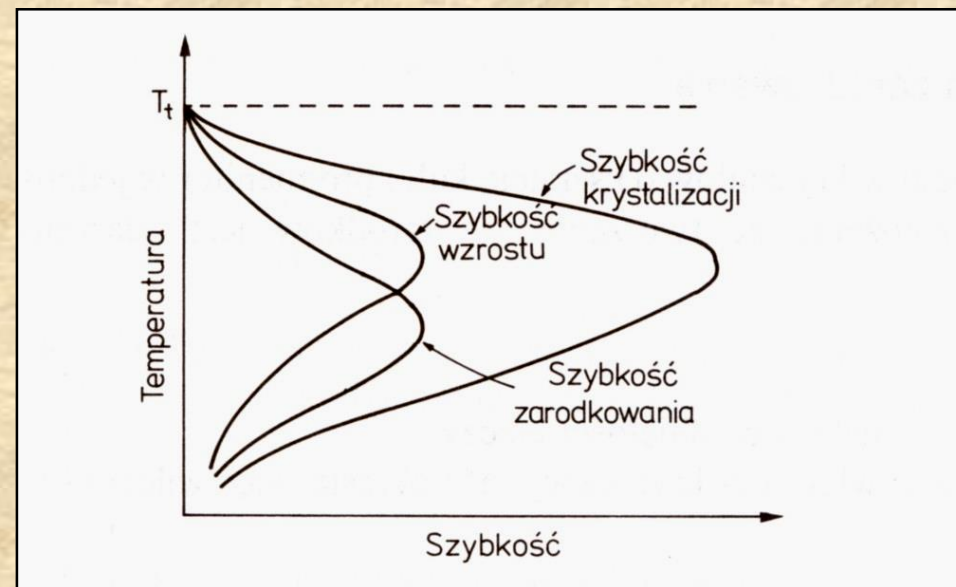
potrzeba dużej energii do pokonania bariery energetycznej

- Wtedy liczba zarodków w jednostce objętości i jednostce czasu $J^* \rightarrow 0$
- $$J^* = Ae^{-\frac{\Delta G_r^* + \Delta G_m}{kT}} \quad (23)$$

Liczba zarodków J^* osiąga maksimum w temperaturach pośrednich!!!

Zależność szybkości zarodkowania, szybkości wzrostu i szybkości krystalizacji od temperatury

- ***Nieznacznie poniżej temp T_t :***
szybkość zarodkowania
niewielka, szybkość wzrostu
duża – **struktura
gruboziarnista**
- ***Dla temperatur poniżej
maksimum szybkości
przemiany:***
szybkość zarodkowania duża,
ale szybkość wzrostu mała –
struktura drobnoziarnista



Przykład obliczenia promienia zarodka krytycznego i liczby atomów w zarodku krytycznym w procesie zarodkowania homogenicznego dla Ag:

przechłodzenie ΔT 250°C,

ciepło topnienia $\Delta H = 9.65 \times 10^8 \text{ Jm}^{-3}$

energia granicy międzyfazowej $\gamma = 0.126 \text{ Jm}^{-2}$

$$T_t = 962 + 273 = 1235\text{K}$$

$$r^* = \frac{2\gamma T_E}{\Delta H(T_E - T)}$$

$$r^* = \frac{2(0.126 \text{ Jm}^{-2})(1235\text{K})}{(9.65 \cdot 10^8 \text{ Jm}^{-3})(250\text{K})} = 1.29 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1.29 \text{ nm}$$

Parametr komórki elementarnej Ag $a_{\text{Ag}} = 408.57 \text{ pm}$

Objetosc komórki elementarnej Ag $(a_{\text{Ag}})^3 = (408.57 \cdot 10^{-12} \text{ m})^3 = 6.8202 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$

$$\text{Objetosc zarodka} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (1.29 \cdot 10^{-9} \text{ m})^3 = 8.9875 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$$

$$\text{Liczba komórek w zarodku} = \frac{8.9875 \cdot 10^{-27}}{6.8202 \cdot 10^{-29}} = 131.8$$

Na komórkę przypadają 4 atomy

$$\text{Liczba atomów w zarodku} = 4 \cdot 131.8 = 527$$