

Efekty strukturalne przemian fazowych

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. K. Przybyłowicz MATERIAŁOZNAWSTWO W PYTANIACH I ODPOWIEDZIACH, wydanie drugie – zmienione i rozszerzone, WNT, 2004
5. A.G.Guy INTRODUCTION TO MATERIALS SCIENCE McGraw-Hill 1972
6. Donald R.Askeland, Pradeep P. Phule THE SCIENCE AND ENGINEERING OF MATERIALS, Thomson Canada Limited 2006
7. Michael F. Ashby, David R. H. Jones MATERIAŁY INŻYNIERSKIE: CZĘŚĆ 1: WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE, CZĘŚĆ 2: KSZTAŁTOWANIE STRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI, DOBÓR MATERIAŁÓW, wydanie drugie, WNT, 1996
8. W.D.Callister, David G.Rethwisch MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING Ninth Edition, Wiley 2015

Plan wykładów

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

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
- 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,
- sztucznego wprowadzenia zarodka.

Wybrane zagadnienia z teorii zarodkowania

Sposoby zarodkowania

Zarodkowanie homogeniczne

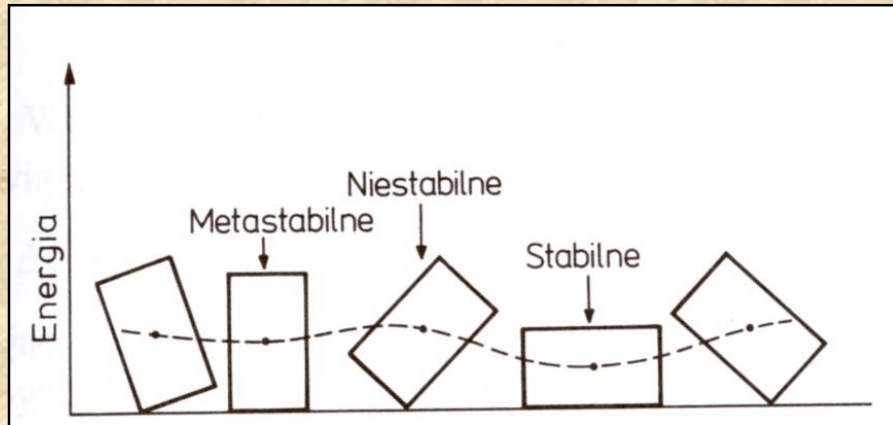
(do jego zajścia wymagane są tylko fluktuacje energetyczne w ośrodku)

Zarodkowanie heterogeniczne

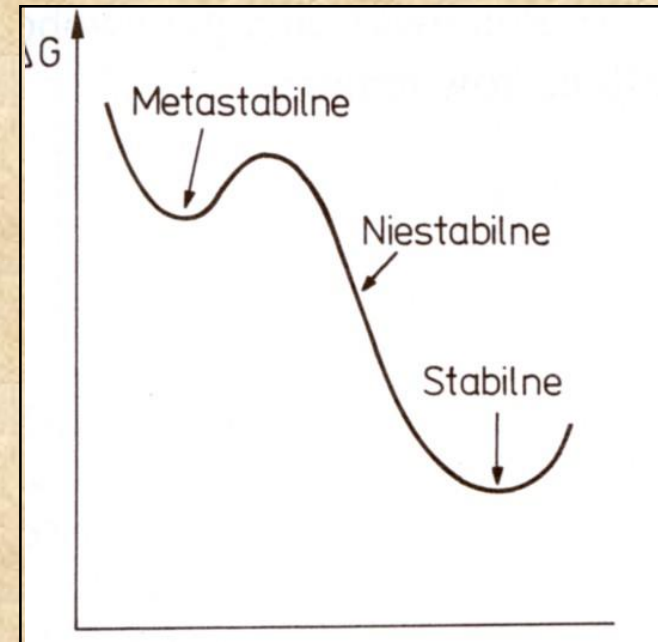
(do jego zajścia wymagane są obiekty zarodkowania, np. nierozpuszczone cząstki, powierzchnie międzyfazowe, defekty punktowe, liniowe i powierzchniowe)

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 pędną procesu jest **entalpia swobodna G** zwana również **energiją swobodną Gibbsa, funkcją Gibbsa lub potencjałem termodynamicznym**

Wyrażona jest ona równaniem:

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

gdzie: 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 powstaniu granicy między fazami)

jest proporcjonalne do powierzchni zarodka oraz do energii powierzchniowej γ : $4\pi r^2 \gamma$

Wypadkowa zmiana energii swobodnej Gibbsa

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

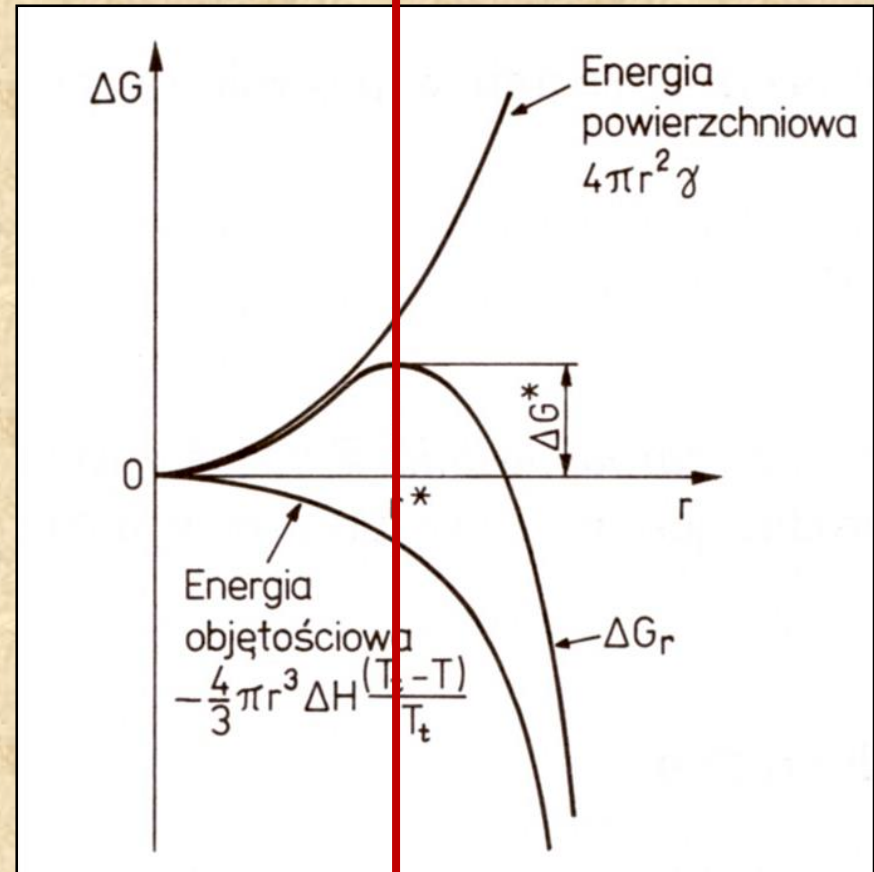
gdzie:

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 wielkości 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.



rozpuszczanie

wzrost dyfuzyjny

- Aby określić promień zarodka o wymiarze 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 wymiarze krytycznym to **praca zarodkowania W (energia aktywacji zarodka)**
- Podstawiając równanie (3) do równania (2) otrzymujemy:

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

- Dla faz stałej i ciekłej współistniejących w równowadze, energia swobodna Gibbsa jest opisana równaniem (5):
- 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 przechłódzeń ($\Delta T = T_E - T$),*
równanie (6) podstawiamy do równania (7) i otrzymujemy równanie (8):

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

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

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

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

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

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

Podstawiając równanie (9) do równania (3) otrzymujemy równanie (11), z którego wynika, że:

ze wzrostem przechłodzenia
maleje promień zarodka krytycznego

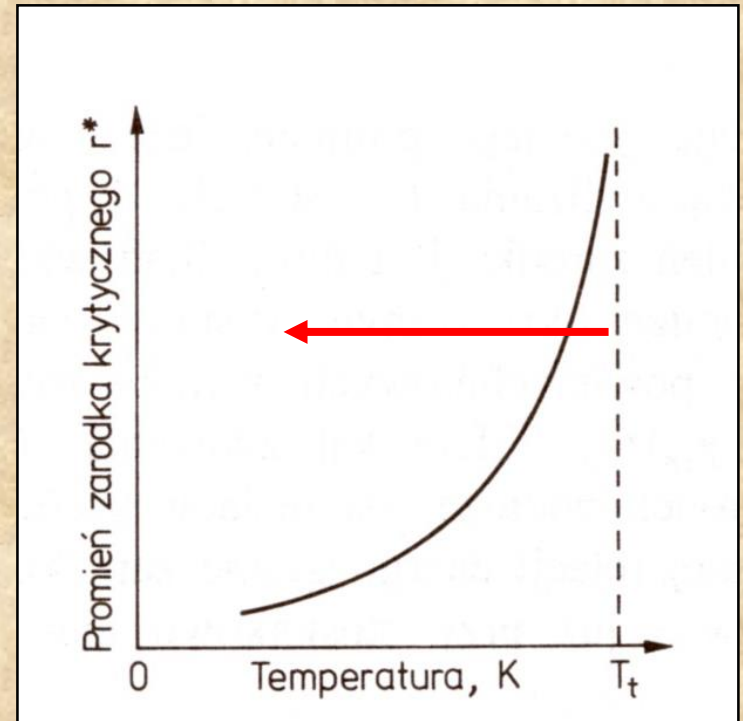
$$\Delta G = \frac{\Delta H}{T_E} (T_E - T) \quad (9) \quad r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (3)$$

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

**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:**
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.

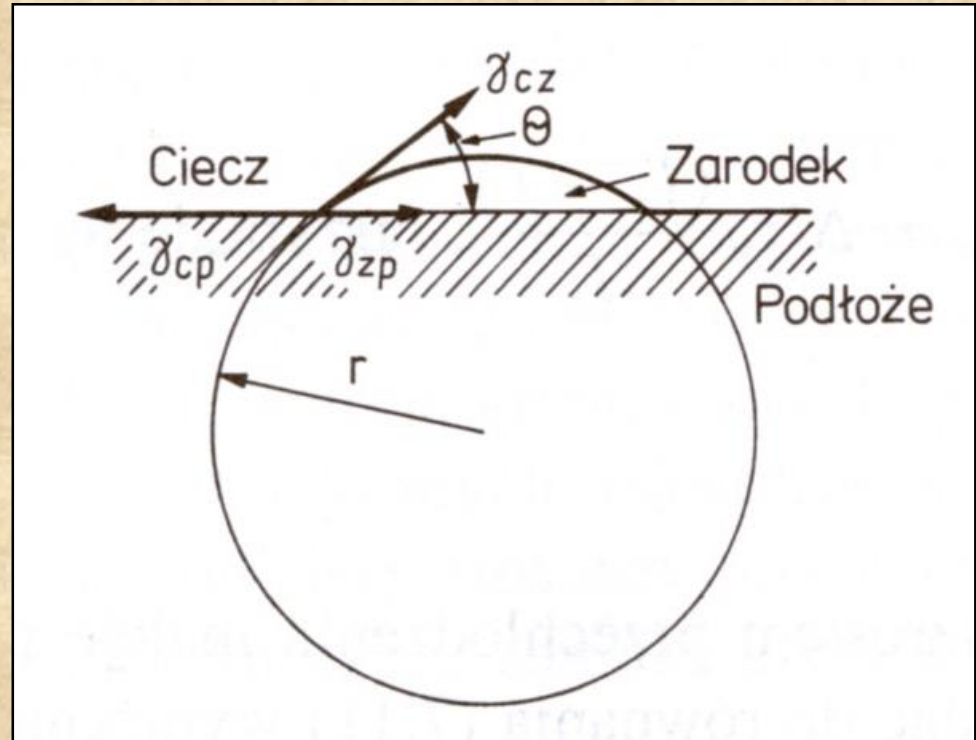
Zarodkowanie heterogeniczne

Założenia:

- zarodek ma kształt wycinka kuli,
- kąt zwilżania (tj. 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:



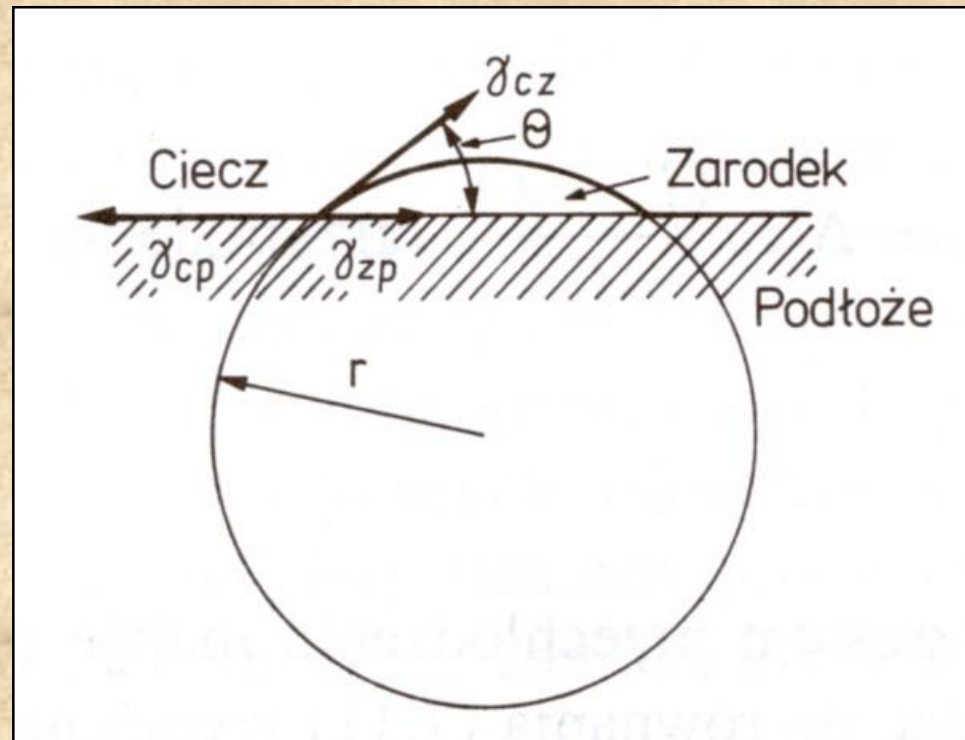
przy małych kątach zwilżania Θ do powstania zarodka o promieniu krytycznym „r” wystarczy skupisko niewielu atomów

Z równania napięć powierzchniowych wynika:

- 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.

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

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



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

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

**Zarodkowanie
heterogeniczne**

Praca zarodkowania W

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

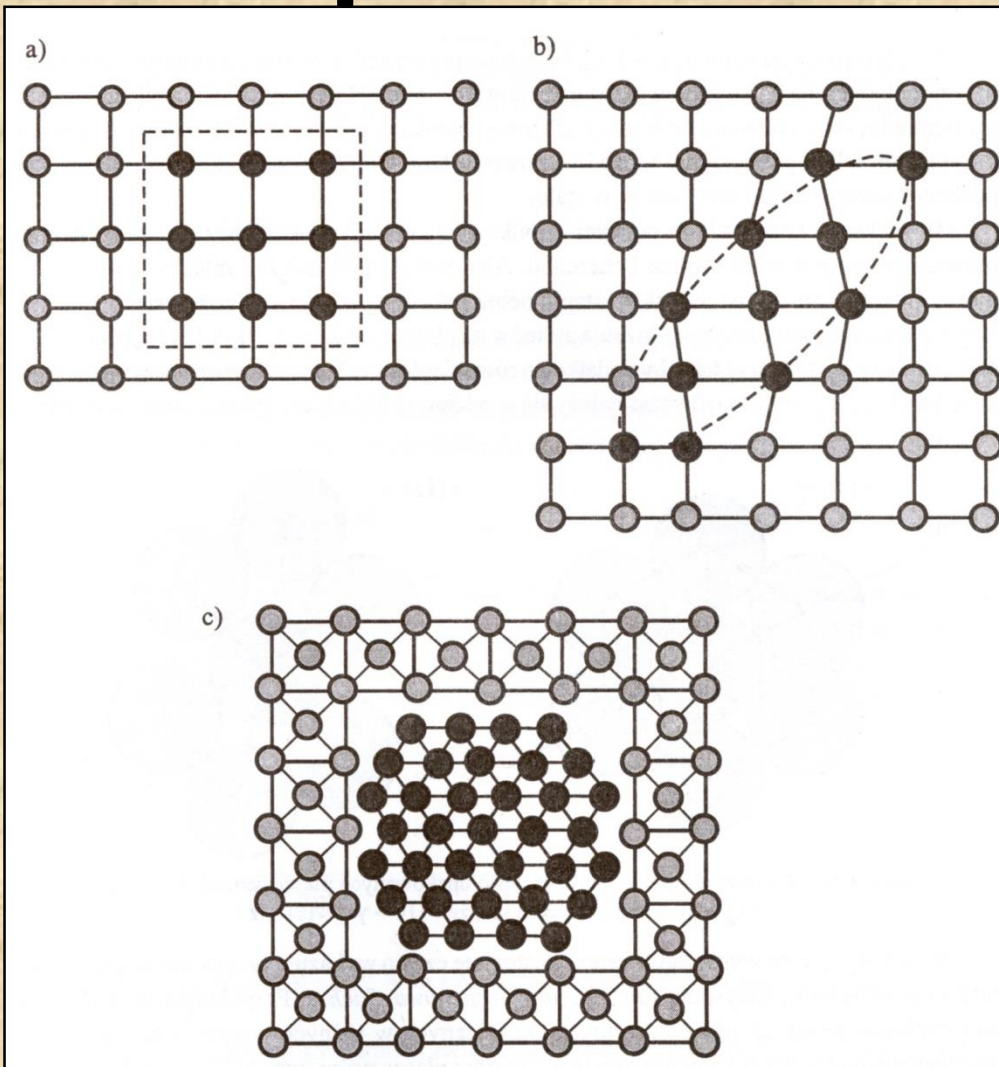
Wyrażenie (16) to
współczynnik kształtu
zależny od zwilżania θ

$$\frac{(2 + \cos \Theta)(1 - \cos \Theta)^2}{4} \quad (16)$$

**O objętości wycinka kuli (wartości pracy zarodkowania)
decyduje kąt zwilżania 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 powierzchni=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;
np. zarodkowanie pęcherzy gazowych

- 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 niedopasowaniem. 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

$$\delta = \left(\frac{a_{\alpha} - a_{\beta}}{a_{\beta}} \right) \quad (17)$$

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.
- Nabarro wykazał, iż w przypadku **podobieństwa wszystkich modułów sprężystości osnowy i zarodka**, człon strukturalny ΔG_ε jest niezależny od kształtu zarodka i wynosi

$$\Delta G_\varepsilon = 6\mu\delta^2 \quad (18)$$

μ – moduł sprężystości poprzecznej
 δ – stopień niedopasowania

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

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma$$

$$\frac{4}{3}\pi r^3 6\mu\delta^2 = 4\pi r^2 \gamma$$

- Zależność (19) pozwala oszacować **największy wymiar zarodka, do jakiego 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:

$$8\pi r^3 \mu \delta^2 = 4\pi r^2 \gamma \quad (19)$$

$$r = \frac{\gamma}{2\mu\delta^2} \quad (20)$$

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

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

$$r = 62.5 \text{ nm}$$

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

