

Efekty strukturalne przemian fazowych

Marek Faryna
m.faryna@imim.pl

Plan wykładów

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

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 rosnać 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

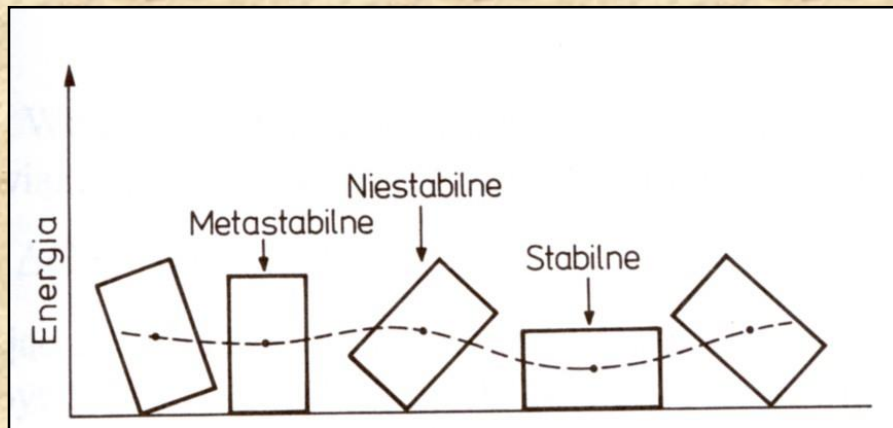
(do jego zajścia wymagane są tylko fluktuacje energetyczne w ośrodku)

Zarodkowanie heterogeniczne

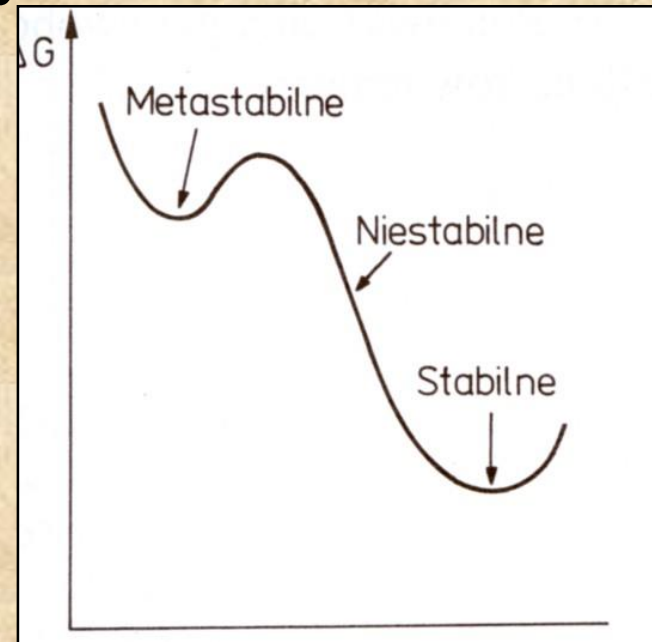
(do jego zajścia wymagane są obiekty zarodkowania, np. nierozpuszczone cząstki, powierzchnie międzyfazowe, defekty punktowe, liniowe i powierzchniowe)

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 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 :

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

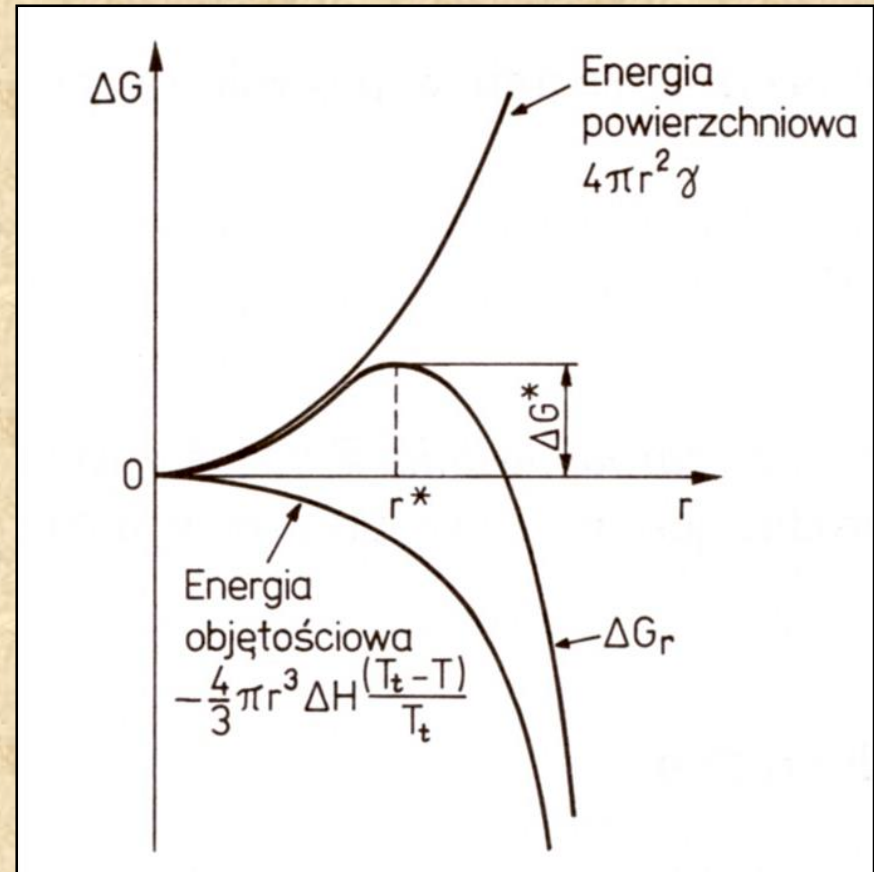
gdzie:

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 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.



- 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 (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 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**

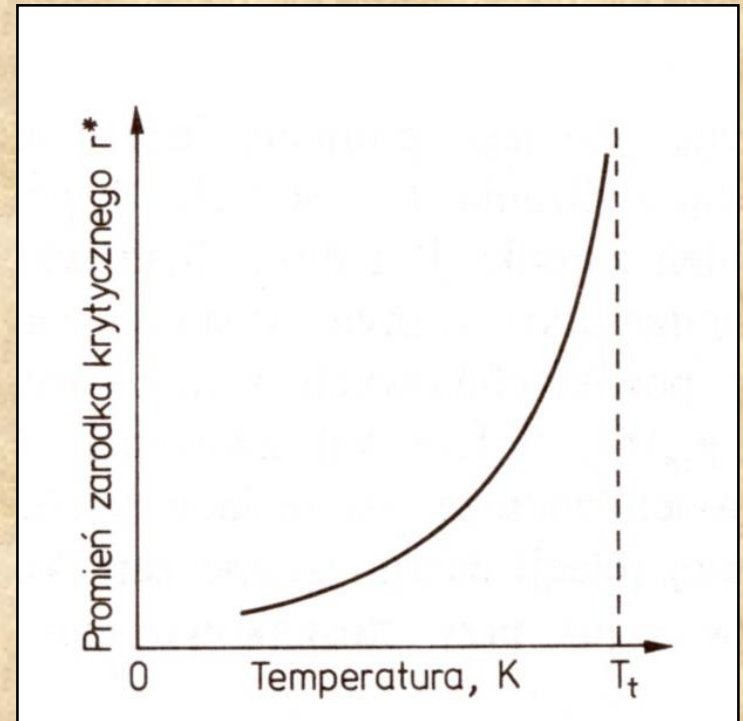
$$\Delta G = \frac{\Delta H}{T_E} (T_E - T) \quad (9) \quad r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (3)$$

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

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 – 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

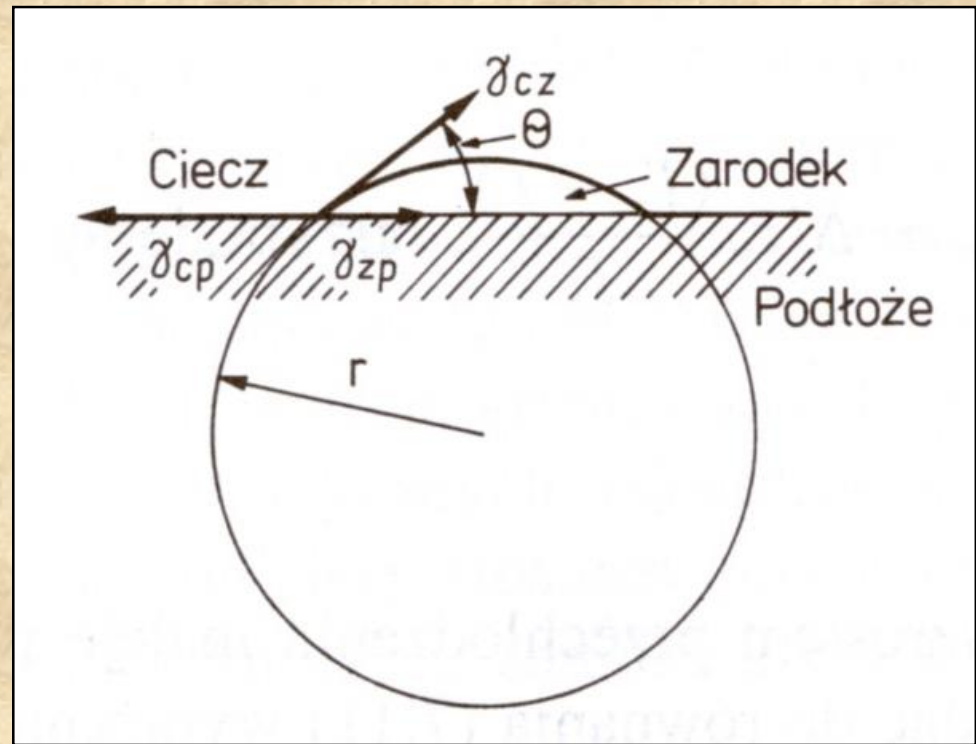
Zarodkowanie heterogeniczne

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:



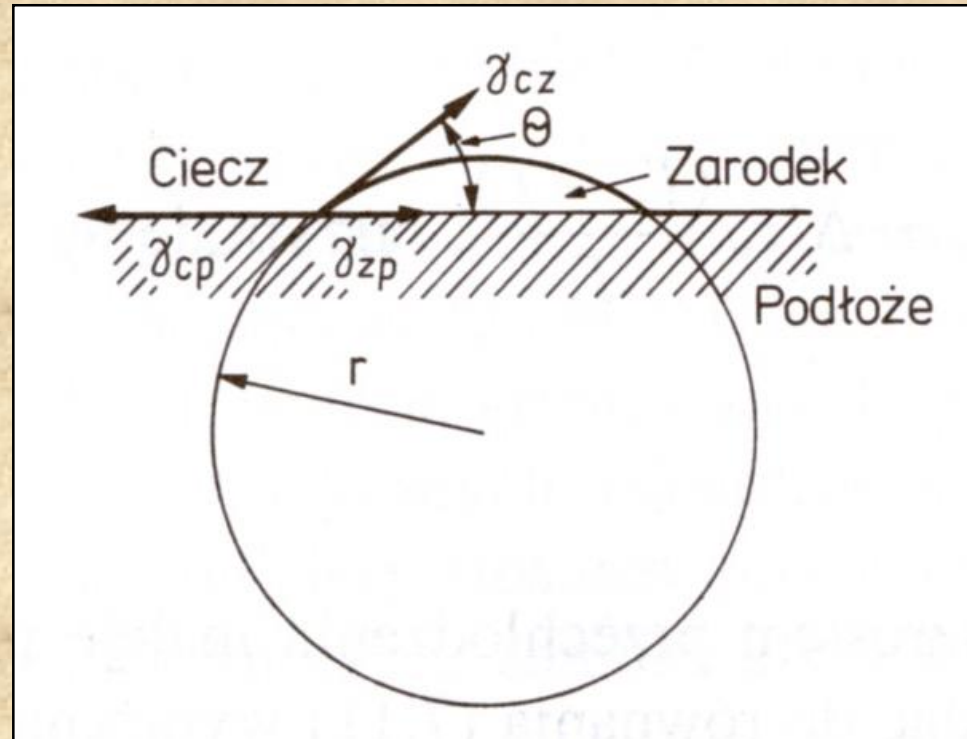
przy małych kątach Θ do powstania zarodka o promieniu krytycznym „r” wystarczy skupisko niewielu atomów

Z równania napięć powierzchniowych wynika:

- 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

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

**Zarodkowanie
heterogeniczne**

Praca zarodkowania W

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

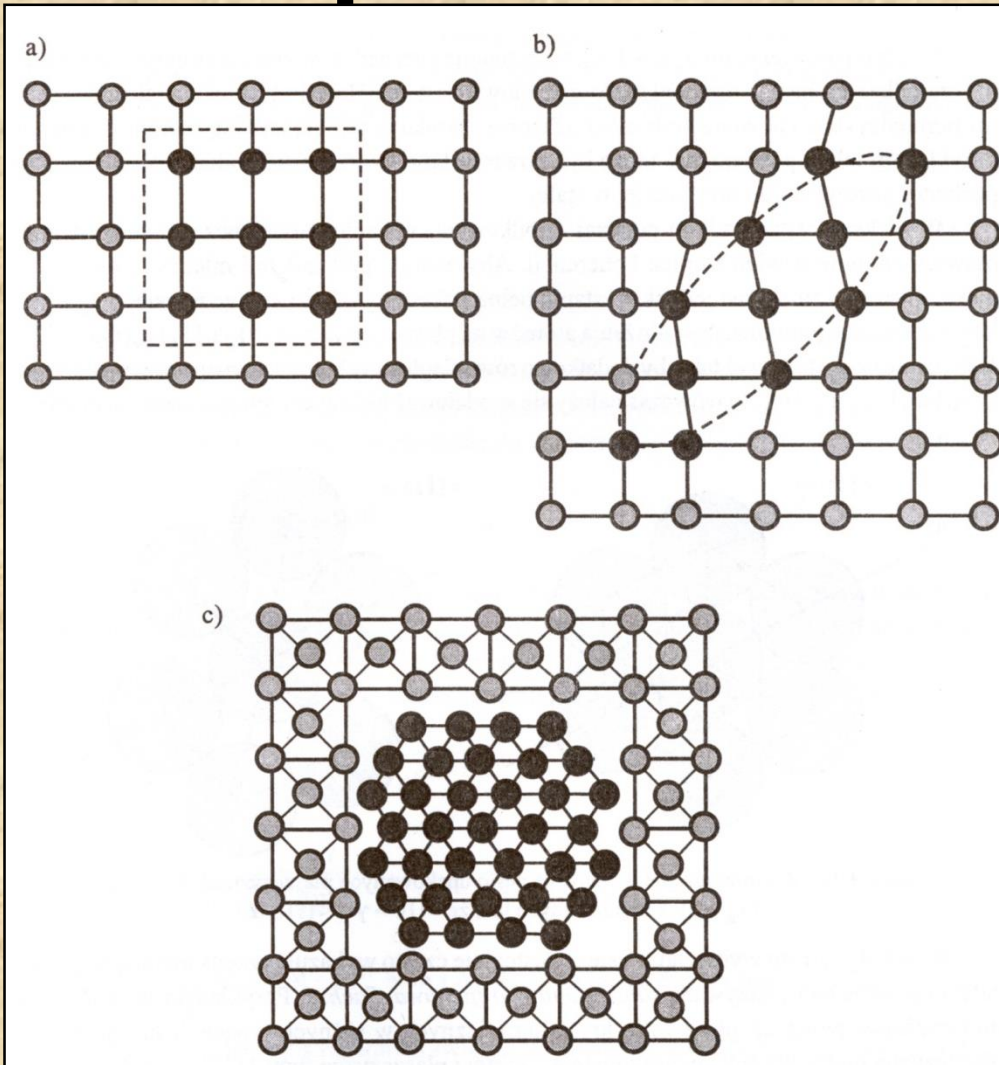
**To wyrażenie to
współczynnik kształtu
zależny od zwilżania θ**

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

**O objętości wycinka kuli (wartości pracy zarodkowania)
decyduje 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; 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 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.
- Nabarro wykazał, iż w przypadku podobieństwa wszystkich modułów sprężystości osnowy i zarodka, człon strukturalny ΔG_ε jest niezależny od kształtu zarodka i wynosi

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

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 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:

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

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

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

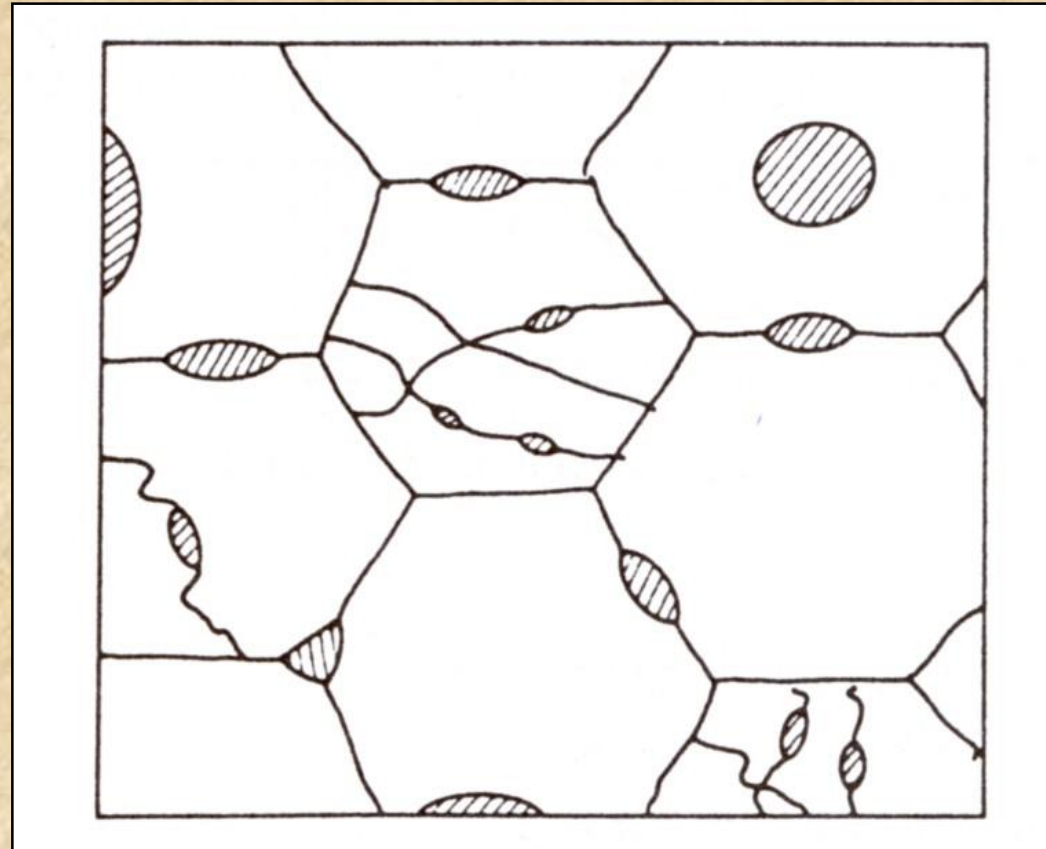
$\delta = 0.01$, $\gamma = 0.57 \text{ J/m}$

$r = 62.5 \text{ nm}$

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!



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:*

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

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 $(1/4-1/3T_f)$ wyraz $e^{-\frac{\Delta G_m}{kT}}$ jest bardzo mały:

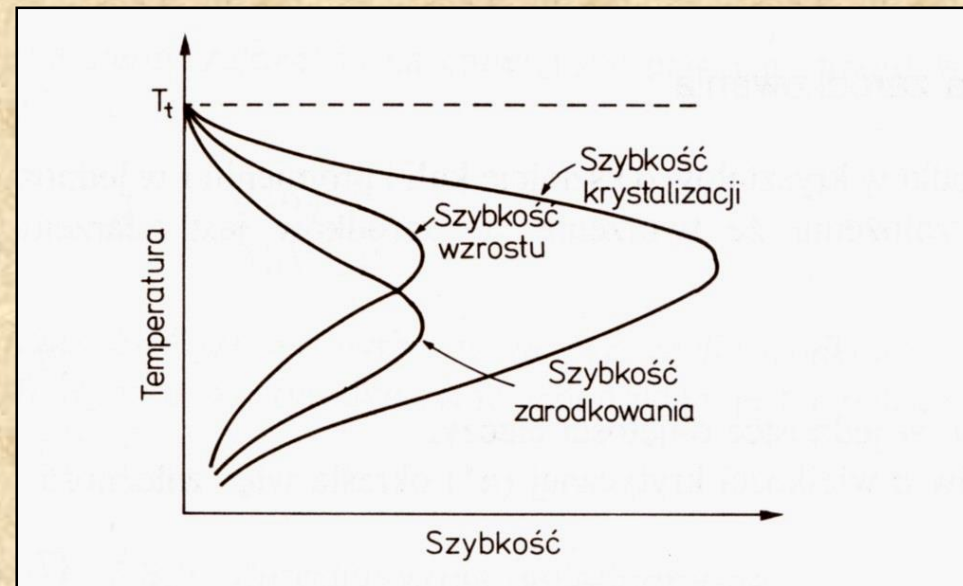
potrzeba dużej energii do pokonania bariery energetycznej

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

przechłodzenia ΔT 250°C,

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

energii 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 $a_{\text{Ag}} = 408.57 \text{ pm}$

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

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

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

Na komórkę przypadają 4 atomy

Liczba atomów w zarodku $= 4 \cdot 131.8 = 527$

Polimorfizm (alotropia) – występowanie tego samego pierwiastka lub związku w postaci dwóch lub kilku odmian krystalograficznych zwanych **alotropowymi**

Przemiany alotropowe zachodzą przy stałych temperaturach i towarzyszy im wydzielanie lub pochłanianie utajonego ciepła przemiany

Możliwe jest również zjawisko przeciwne od alotropii, które występuje wtedy, gdy różne fazy mają taki sam typ sieci – **IZOMORFIZM**

Przemiany alotropowe

Do metali mających odmiany alotropowe należy:

żelazo z odmianami:

- Fe α o sieci A2 (ferryt)
- Fe γ o sieci A1 (austenit)
- Fe δ (wysokotemperaturowa odmiana Fe α o sieci A2)

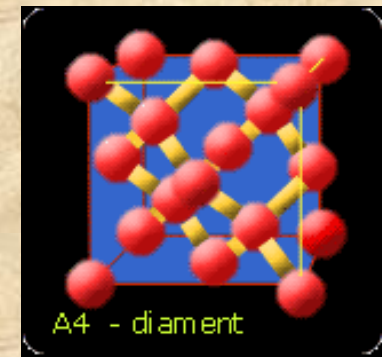
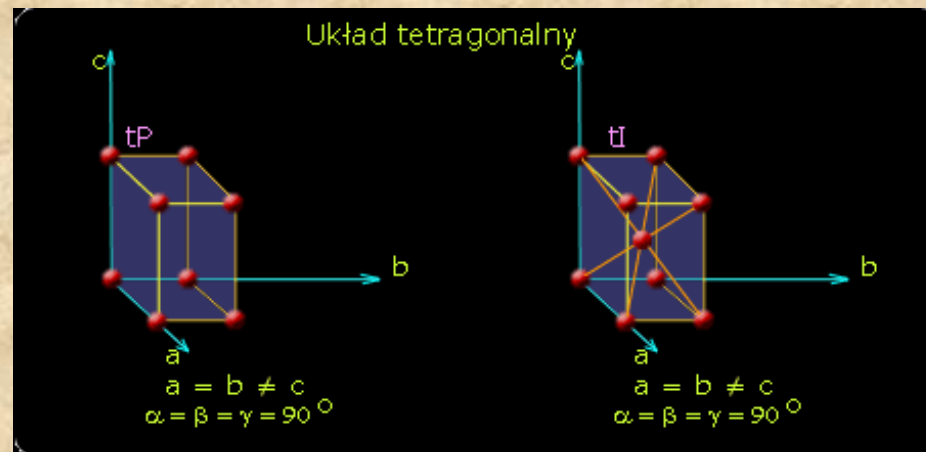
cyna z odmianami:

- Sn α – cyna szara (odmiana niemetaliczna o sieci A4 (struktura A4 - struktura diamentu a także takich pierwiastków jak Si, Ge)
- Sn β (tetragonalna o sieci A5)

mangan

kobalt

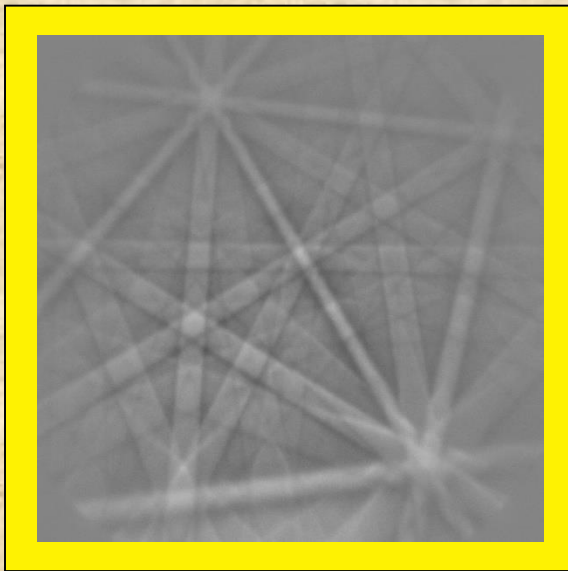
tytan



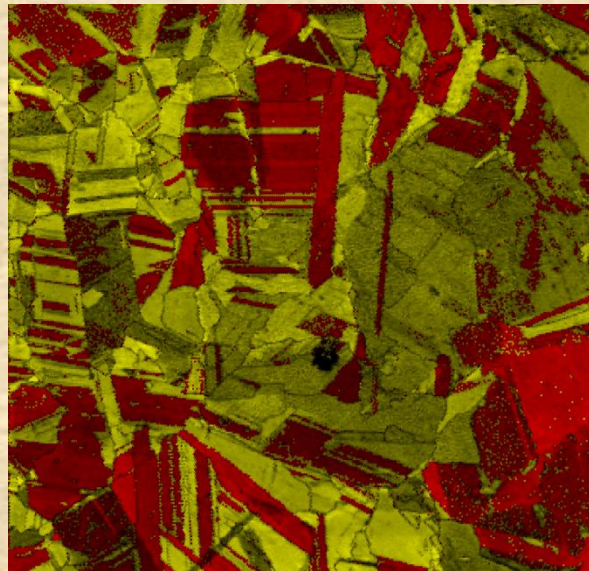
- W cynie przemiana alotropowa zachodzi w temp. 13.2°C . Odmiana β (zwana cyną białą) ma sieć tetragonalną i właściwości metaliczne (jest plastyczna). Odmiana niskotemperaturowa α (cyna szara) o sieci diamentu nie ma właściwości metalicznych. Specyfiką tej przemiany jest duże przechłodzenie konieczne do jej zajścia z towarzyszącą jej znaczą zmianą objętości właściwej (25%). Powoduje to, że odmiana α zamienia się w szary proszek.
- Alotropia cyny była jedną z przyczyn tragedii ekspedycji angielskiego zdobywcy bieguna południowego Roberta Scotta (w 1912 r). Kanistry z naftą były lutowane cyną, która w niskiej temperaturze wskutek przemiany alotropowej zamieniała się z plastycznej białej Sn β na sproszkowaną szarą Sn α .
- Zjawisko przemiany cyny białej w szarą nosi nazwę „zarazy cynowej”.

EBSD - Analiza przemian fazowych

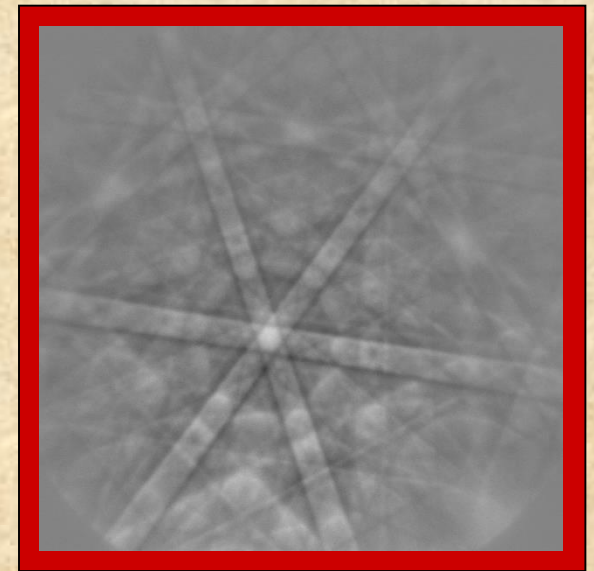
***Kobalt β : faza
wysokotemperaturowa
sieć FCC***

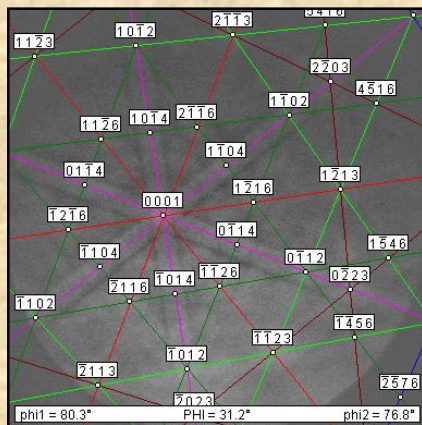
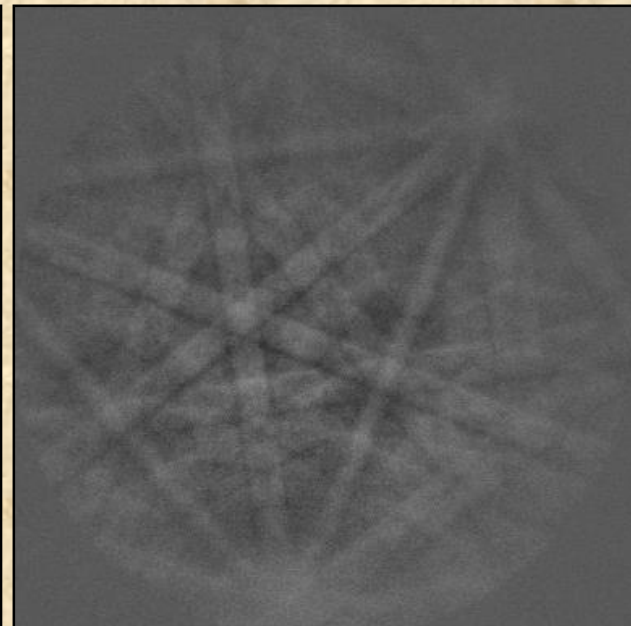
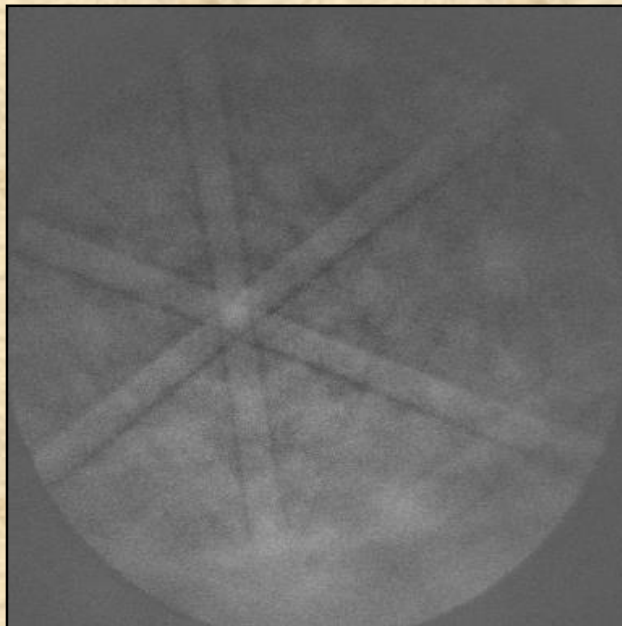
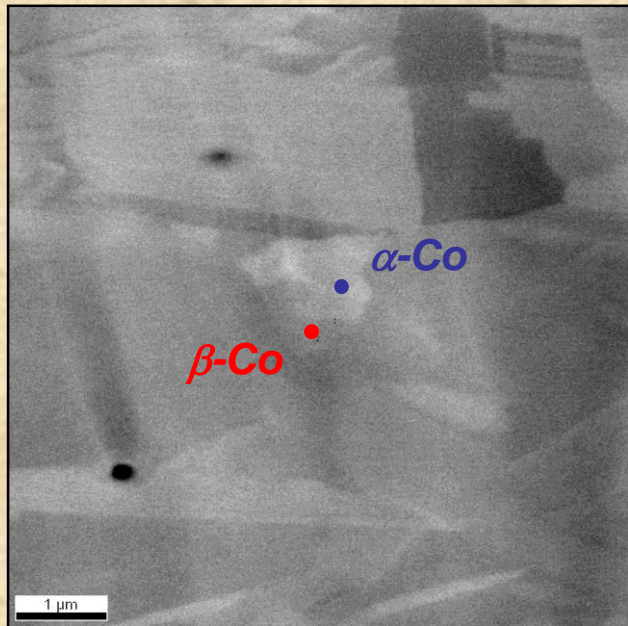


***Temperatura przemiany
alotropowej 417°C***

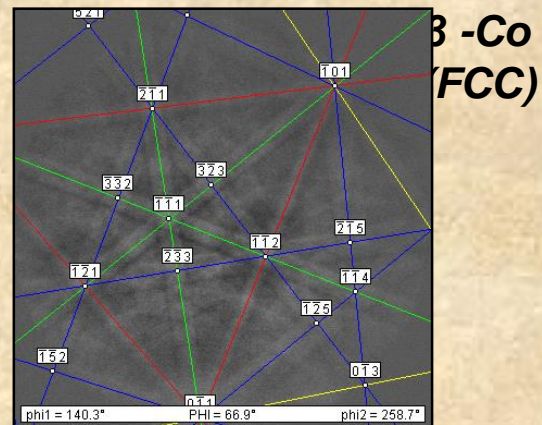


Kobalt α sieć HCP





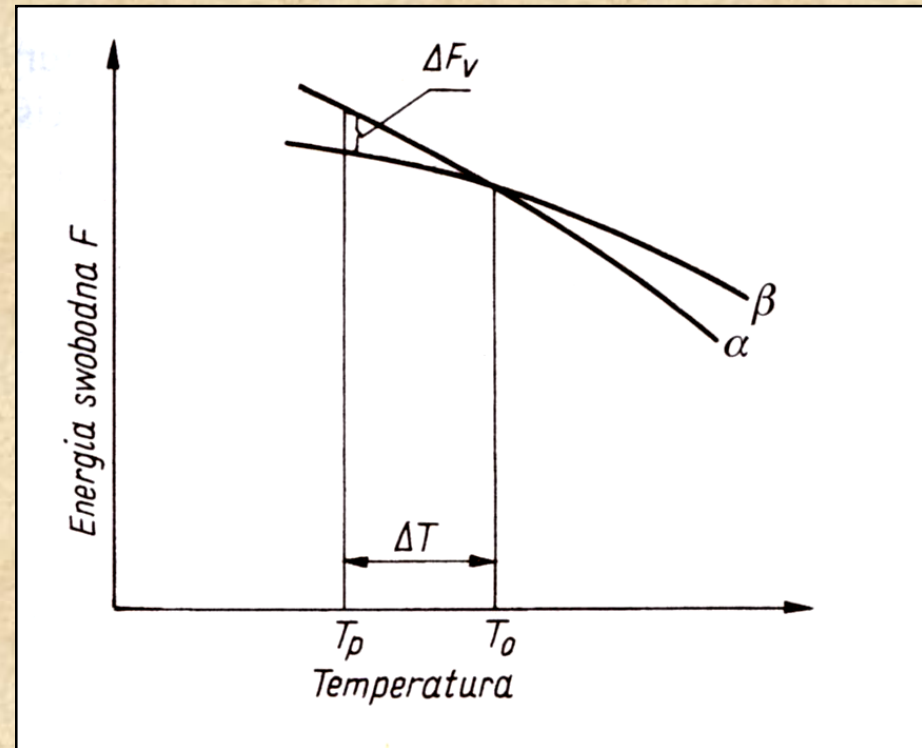
α -Co
(HPC)



β -Co
(FCC)

Równoległość osi $[0001]$ i $[111]$ faz α i β dla Co

Siłą pędną przemiany alotropowej (tak jak każdej innej przemiany fazowej) jest różnica energii swobodnej ($\Delta G_v = \Delta F_v$) fazy wyjściowej „ α ” i nowo powstałej fazy „ β ”, która tworzy się po przekroczeniu temperatury T_0 , czyli równowagowego współistnienia tych faz. Różnica narasta w miarę przechłodzenia od T_0 do T_p .



A zatem, **im większe przechłodzenie, tym szybciej zachodzi przemiana.**

Natomiast w temperaturze T_0 obie fazy pozostają w równowadze, gdyż ich energie swobodne są jednakowe.

Powoduje to, że przemiana fazowa zostaje zahamowana

- Do zajścia przemiany alotropowej (fazowej) przy chłodzeniu jest wymagane pewne **przechłodzenie**, a przy nagrzewaniu - pewne **przeegrzanie** względem temperatury równowagowego współistnienia faz T_0 .
- Wynika stąd, że przy nagrzewaniu i chłodzeniu przemiana nie zachodzi w tej samej temperaturze. Różnica zależy od szybkości zmiany temperatury, zwiększając się wraz z jej wzrostem.

Pojawia się wtedy:

histereza cieplna przemiany alotropowej

Przy przemianie alotropowej (fazowej) następuje:

a) **skokowa zmiana energii wewnętrznej** w wyniku pochłaniania ciepła przemiany przy nagrzewaniu oraz wydzielania ciepła przemiany przy chłodzeniu. Ciepło to, które jest stałe dla danego pierwiastka i danego typu przemiany może być wykorzystane przy analizie cieplnej (**różnicowy skaningowy mikrokalorymetr DSC** – urządzenie do precyzyjnego pomiaru temperatury i ciepła pochłanianego lub wydzielanego w przemianie fazowej).

b) **skokowa zmiana objętości molowej** (analiza dylatometryczna)

c) **skokowa zmiana właściwości magnetycznych:**

Fe α (poniżej punktu Curie jest ferromagnetyczne)

Fe γ (poniżej punktu Curie jest paramagnetyczne).

Zjawisko to wykorzystuje się do określenia temperatury przemiany metodami magnetycznymi.

Tendencje przy tworzeniu odmian alotropowych

- **Odmiany o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej A2 (jako mniej gęsto upakowanej) są bardziej stabilne w wyższych temperaturach niż odmiany o najgęstszym wypełnieniu sieci (A1 i A3).**
- **Odmiany powstające przy wysokich ciśnieniach mają struktury o gęstszym wypełnieniu niż odmiany występujące przy ciśnieniu atmosferycznym, np. Fe tworzy odmianę o sieci A3 (struktura typu magnezu: Mg, Zn, Cd, Ti, Zr, Co- α) przy ciśnieniu 1.3×10^4 MPa.**