

TEÓRIA FÁZOVÝCH PREMIEN

Prof. Ing. Peter Palček, PhD,
KMI, ŽU
Žilina

Čo je fázová premena

Je to kvalitatívna zmena v štruktúrnej mriežke, v štruktúre atómov alebo elektrónov vyvolaná v časti hmotnej sústavy zmenou vonkajších podmienok ako je teplota, tlak, elektrické alebo magnetické pole a pod.

*Pozor nezamieňať
kryštalizáciu,
prekryštalizáciu
a
rekryštalizáciu*

Fázovú premenu charakterizuje:

Termodynamika - energetický stav pred a po fázovej premene

Mechanizmus - vzťah medzi starou a novou fázou

Kinetika – rýchlosť premeny t.j. nukleácia a rast novej fázy

Nukleácia

Heterogénna

Vzniká v miestach výskytu porúch (inklúzie, dislokácie, zhluky vakancií, zhluky interstícií, hranice zŕn a pod. Sú to miesta, kde sa znižuje entalpia potrebná na vznik zárodku a pravdepodobnosť vzniku zárodku je v tomto mieste podstatne vyššia ako v inom priestore, prípadne na umelých zárodkoch.

Homogénna

Pravdepodobnosť vzniku zárodku je v celom objeme rovnaká

Pravdepodobnosť vzniku zárodku je vopred určená

Premeny, kde je rast riadený prenosom tepla
kryštalizácia

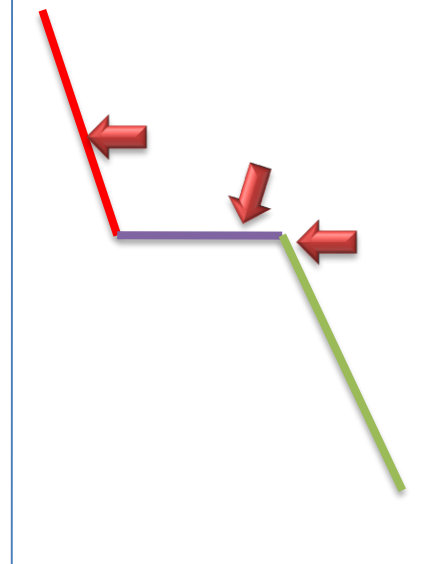
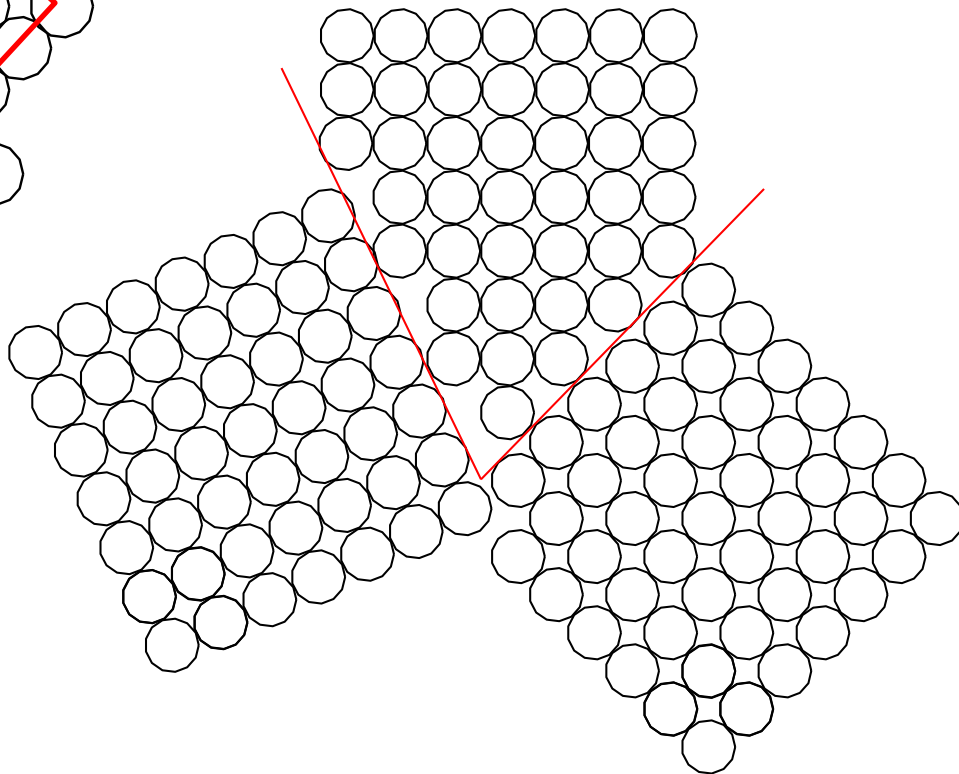
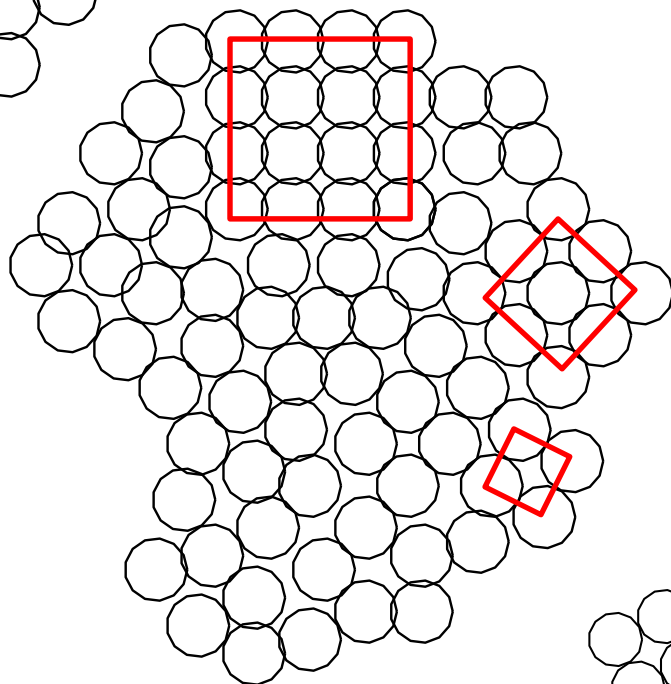
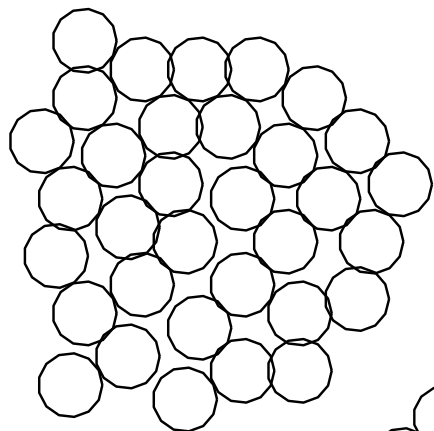
Premeny, kde je rast tepelne aktivovaný a uskutočňuje sa prenos hmoty na dlhú vzdialenosť
eutektoidná premena, precipitácia,
a tiež na krátku vzdialenosť
bainitická premena

Premeny, kde je rast teplotne nezávislý
martenzitická premena

Kryštalizácia

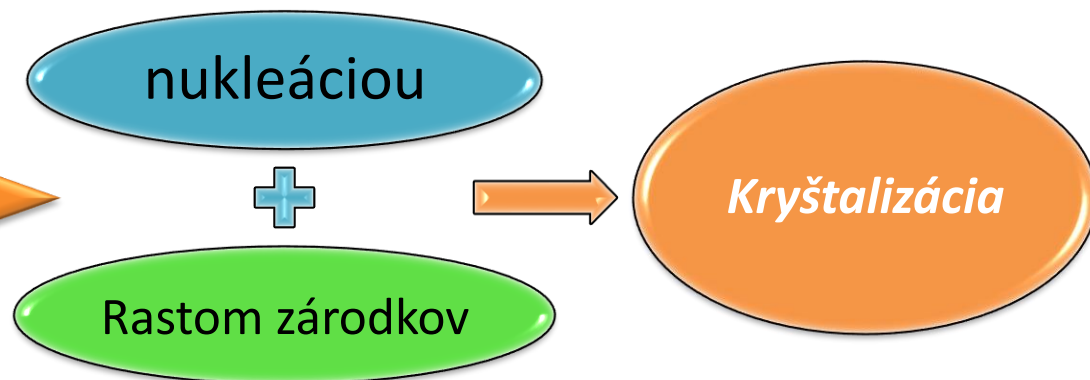
T

t



Podmienky a kinetika kryštalizácie

Kryštalizácia je heterogénna fázová premena a je riadená prenosom tepla



-Homogénna nukleácia prebehne vždy vtedy, ak sa v dôsledku fluktuácie atómov, teploty a energie v tavenine vytvoria skupiny atómov s priestorovým usporiadaním nastávajúcej fázy

-Zmena voľnej entalpie ΔG_z pri vzniku zárodku novej fázy je určená vzťahom

$$\Delta G_z = -V \Delta G_v + \eta v^{2/3} \gamma$$

Kde V je objem zárodku, ΔG_v je rozdiel voľných entalpií starej a novej fázy, η je tvarový súčiniteľ a γ je merná energia fázového rozhrania

Vznikajúce zárodky majú tvar mnohostenu.
Ak ich tvar zjednodušíme na guľový s polomerom gule r , potom

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

Pre polohu maxima platí:

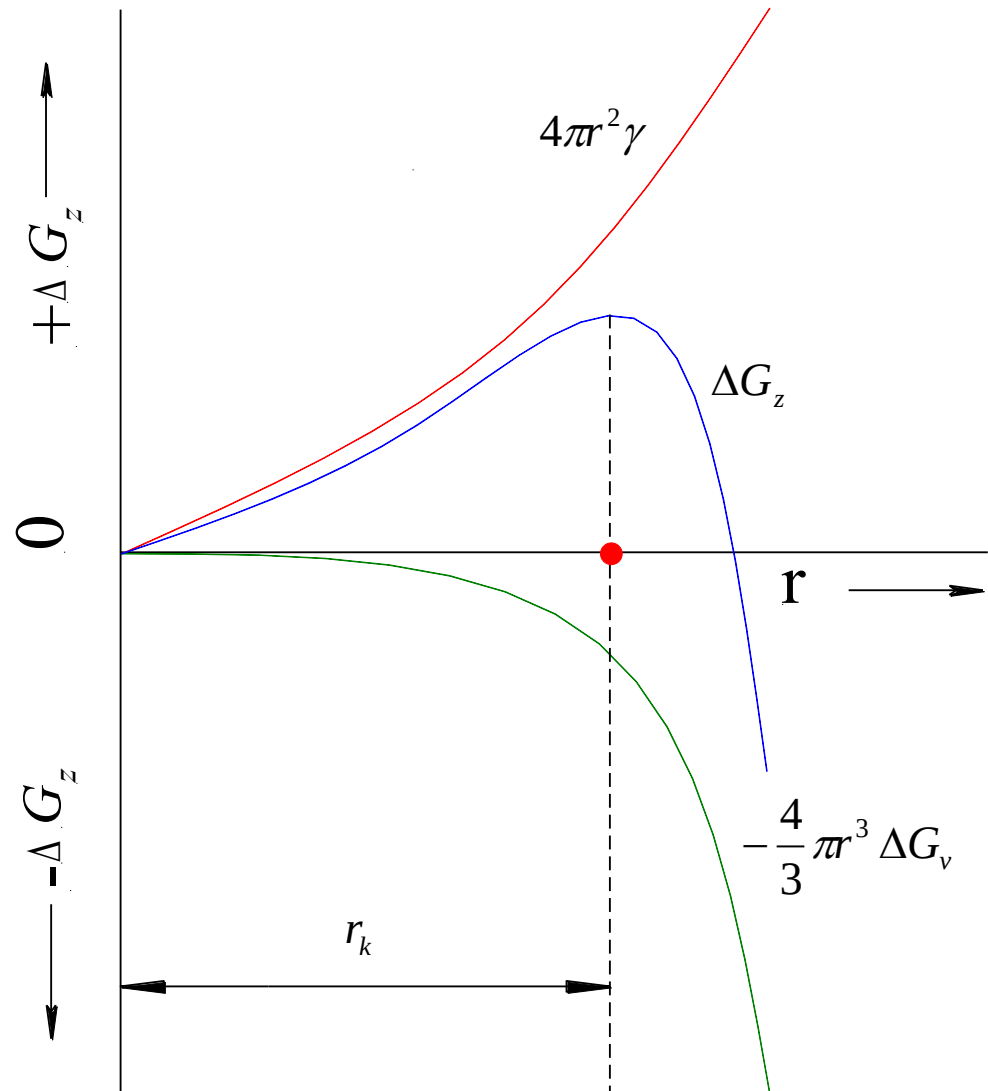
$$d\Delta G_z / dr = 0.$$

potom

$$r_k = \frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$

Aktivačná voľná entalpia
nukleácie pre $r = r_k$ je určená
rovniceou

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2}$$



Rýchlosť nukleácie

Rýchlosť nukleácie N^* t.j. počet zárodkov, ktoré dosahujú nadkritickú veľkosť za jednotku času v jednotke objemu, závisí od $\Delta G_{\max}$ a od aktivačnej voľnej entalpie difúzie ΔG_a

$$N^* \approx N_0 e^{-\frac{\Delta G_{\max}}{RT}} e^{-\frac{G_a}{RT}} = N_0 e^{-\frac{\Delta G_{\max} + \Delta G_a}{RT}}$$

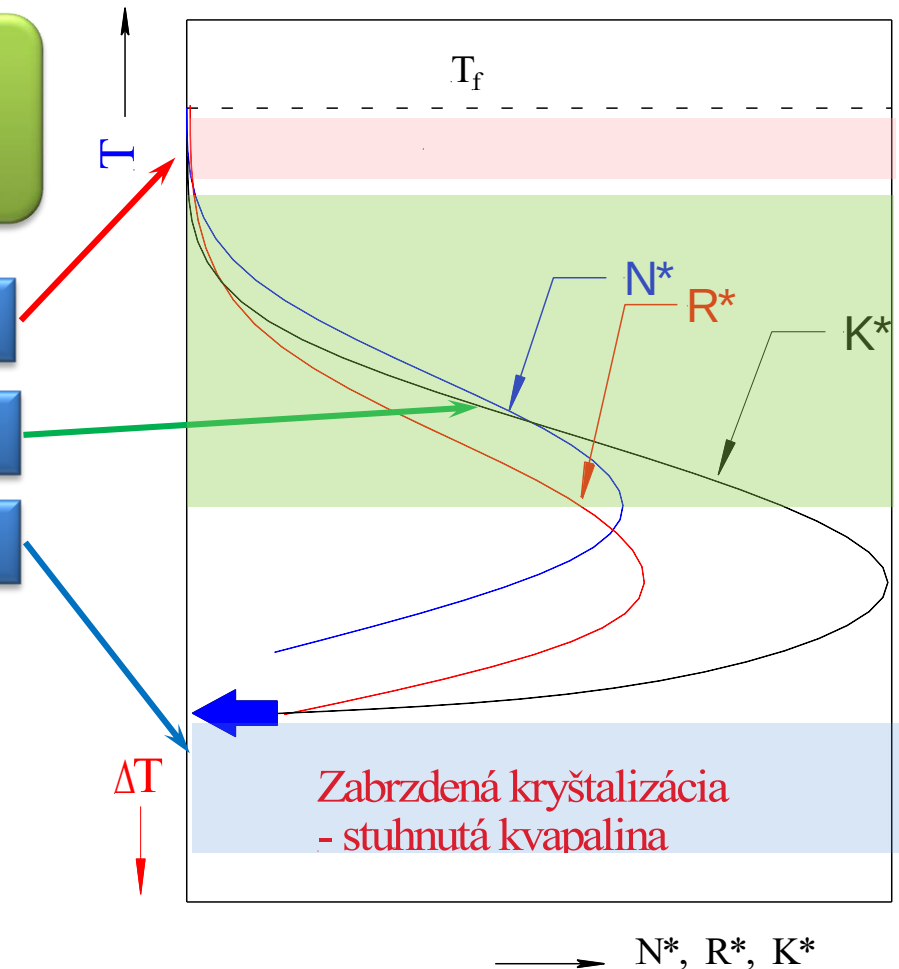
Pestovanie monokryštálov

Polykryštalické materiály

Nekryštalické materiály (sklá)

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2}$$

N^* - rýchlosť nukleácie, R^* - rýchlosť rastu,
 K^* - rýchlosť kryštalizácie



Fázové premeny s tepelne aktivovaným rastom

Ide o heterogénne premeny v tuhom stave, ktoré sú charakterizované prenosom atómov na dlhú, alebo krátku vzdialenosť, ale vždy na vzdialenosť väčšiu ako je veľkosť parametra mriežky. Zmena voľnej entalpie spojená so vznikom zárodku

$$\Delta G_z = (-\Delta G_v + e \delta^2) V + \eta \gamma V^{2/3}$$

$$\delta = \frac{d_\beta - d_\alpha}{d_\alpha}$$

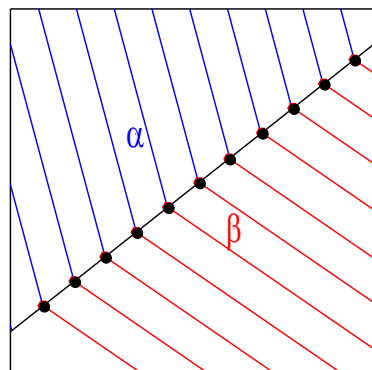
Podmienkou koherencie je $\delta < 0,005$

Energia napätosti kryštálovej mriežky je úmerná objemu zárodku a maximálna je pri koherentnom fázovom rozhraní

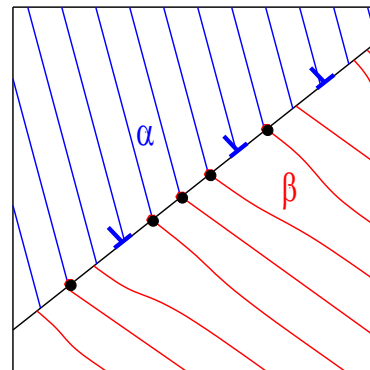
kde ΔG_v - je zmena chemickej voľnej entalpie vzťahnutá na jednotku objemu,

e - je konštanta závislá od elastických vlastností kryštálových mriežok oboch fáz

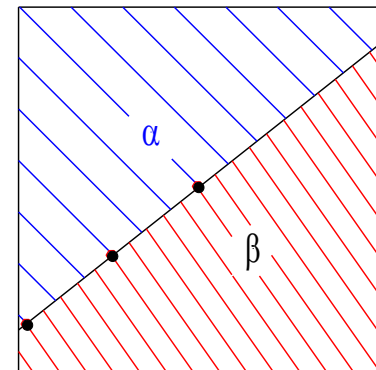
δ - parameter nesúhlasu mriežok, kde d_α , d_β sú medzirovinné vzdialenosti kryštalografických rovín s určitými Millerovými indexmi vo východiskovej α fáze a vo výslednej fáze β .



koherentné



semikoherentné



nekoherentné

Energia napätosti mriežky v prípade nekoherentného zárodku je závislá od tvaru zárodku už pri jeho vzniku. D – disk, G – guľa, I - ihlica

Pri fázových premenách v tuhom stave sa prednostne uplatňuje nukleácia na poruchách kryštálovej mriežky, kde je lokálne vždy vyššia voľná entalpia východiskovej fázy.

Nukleácia sa uplatňuje prednostne na:

Hraniciach zŕn

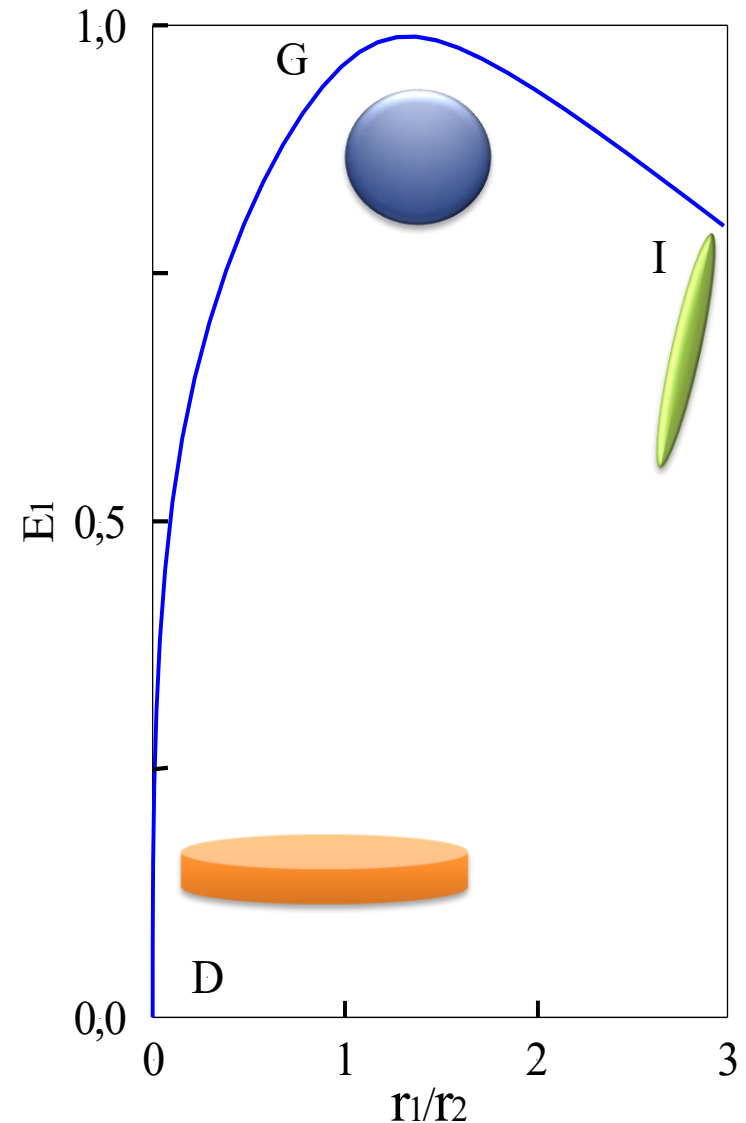
Dislokáciách

Hraniciach dvojčiat

Zhlukoch vakancií

Chybách vrstvenia

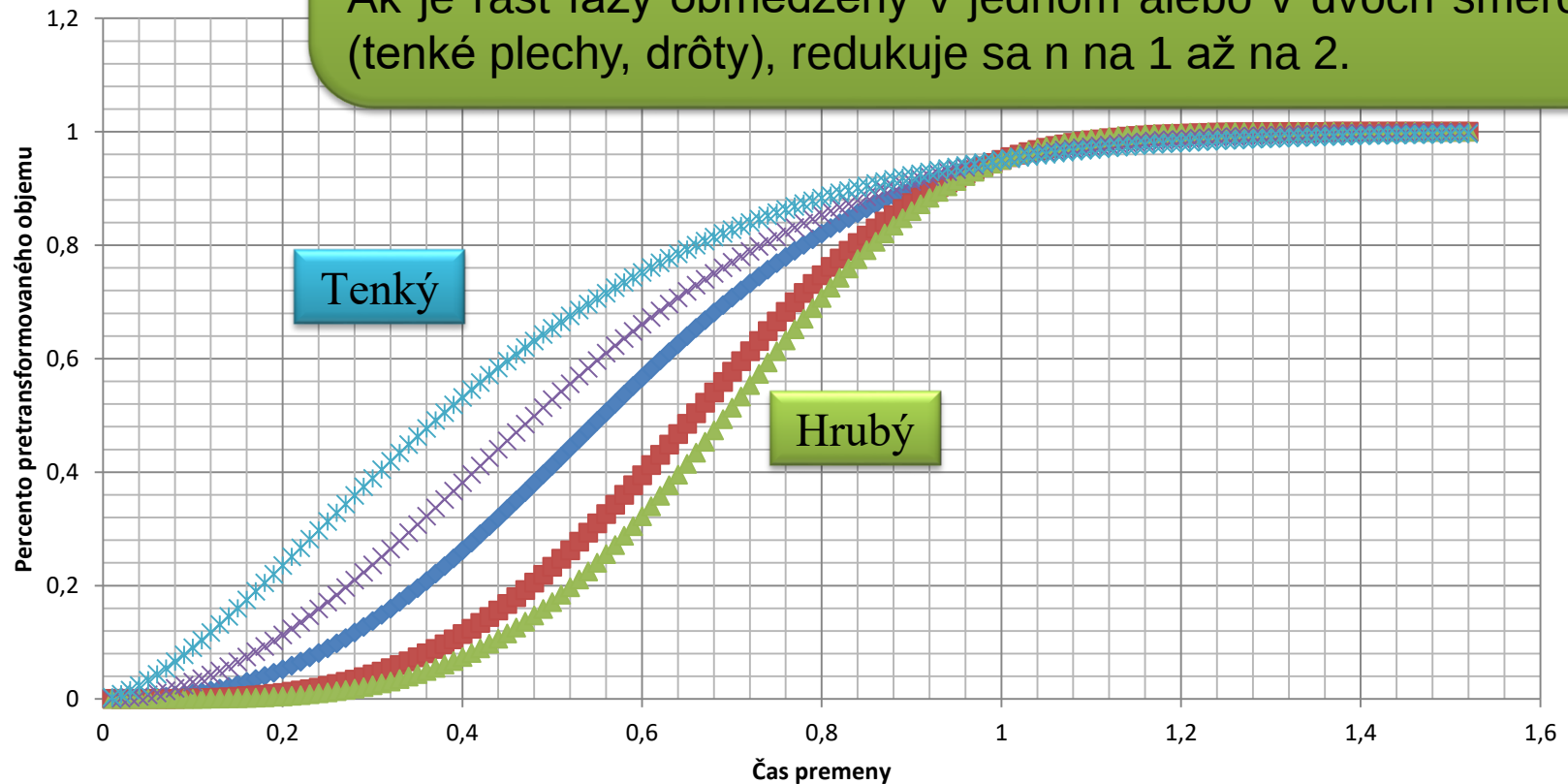
Inklúziách



Kinetika tepelne aktivovaných fázových premen je anizotermická, ale aj izotermická. Časovú závislosť transformovaného objemu pri izotermickej premene charakterizuje Avramiho rovnica v tvare

$$f = 1 - \exp(-ct^n)$$

f – podiel transformovaného exponentu,
 c – konštatna, t – čas premeny,
 n – charakterizuje len určitú etapu fázovej premeny vo veľkých trojrozmerných vzorkách
Ak je rast fázy obmedzený v jednom alebo v dvoch smeroch (tenké plechy, drôty), redukuje sa n na 1 až na 2.



Teplotná závislosť transformovaného objemového podielu $f=f(T)$ pri izotermickej premene závisí od teplotnej závislosti rýchlosti nukleácie a rýchlosti rastu, pre ktoré platí

$$N^* = A \left(e^{-\frac{\Delta G_a}{RT}} + e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \right) = A * e^{-\frac{\Delta G_a + \Delta G}{RT}}$$

$$R^* = B e^{-\frac{\Delta G_a}{RT}} \left[1 - e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \right]$$

Kde

ΔG je hnacou silou fázovej premeny

ΔG_a je aktivačná voľná entalpia difúzie

ΔT je podchladenie (prehriatie)

T_0 je teplota termodynamickej rovnováhy

$$\Delta G = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0}$$

