

Kinetyka zarodkowania

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

$$n_r = N e^{-\frac{\Delta G_v}{kT}} \quad (21)$$

gdzie:

N – liczba atomów w jednostce cieczy

ΔG_v – wypadkowa energii swobodnej Gibbsa

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

$$n^* = N e^{-\frac{\Delta G_r^*}{kT}} \quad (22)$$

gdzie:

N – liczba atomów w jednostce cieczy

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 (23)

$$e^{-\frac{\Delta G_{migration}}{kT}} \quad (23)$$

gdzie: $\Delta G_{migration}$ – 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^*):

$$J^* = A e^{-\frac{\Delta G_r^* + \Delta G_{migration}}{kT}} \quad (24)$$

gdzie: A – stała

ΔG_r^* – wypadkowa energii swobodnej Gibbsa dla zarodka krytycznego

$\Delta G_{migration}$ – energia potrzebna do pokonania bariery energetycznej

Kinetyka zarodkowania

- W temp. topnienia $\Delta G_v = 0$ (nie ma siły pędnej), wtedy $\Delta G_r^* = \infty$

ΔG_v – różnica między energią swobodną jednostkowej objętości kryształu i cieczy

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

$$W = \Delta G_r^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (4) \quad J^* = Ae^{-\frac{\Delta G_r^* + \Delta G_{migration}}{kT}} \quad (24)$$

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

Kinetyka zarodkowania

- Dla temp. niższych od $(1/4-1/3T_f)$ wyrażenie (23) jest bardzo małe (zbliża się do zera) a ΔG_r^* do ∞
potrzeba dużej energii do pokonania bariery energetycznej
$$e^{-\frac{\Delta G_{migration}}{kT}} \quad (23)$$
- Wtedy liczba zarodków w jednostce objętości i jednostce czasu $J^* \rightarrow 0$
$$J^* = A e^{-\frac{\Delta G_r^* + \Delta G_{migration}}{kT}} \quad (24)$$

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

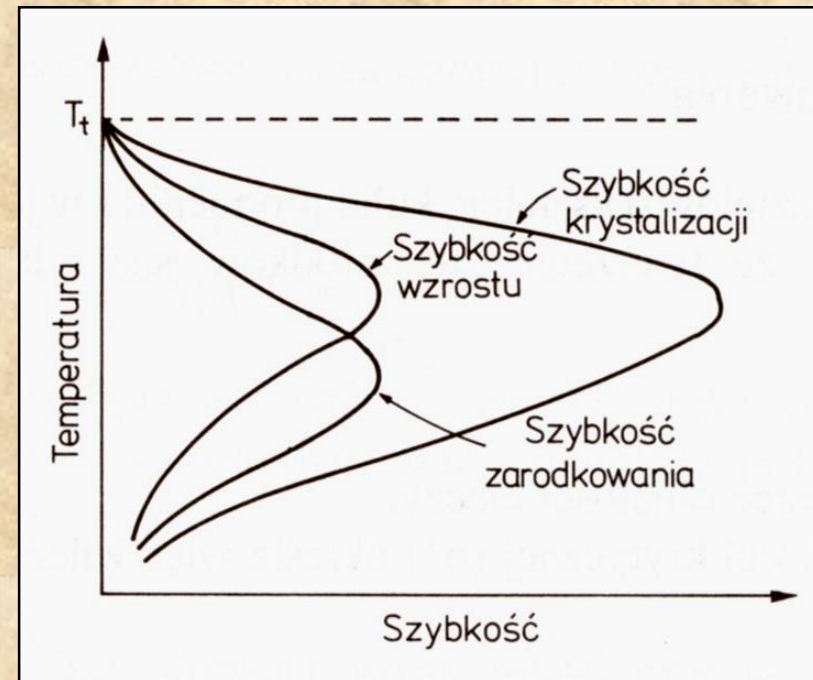
Zależność szybkości zarodkowania, szybkości wzrostu i szybkości krystalizacji od temperatury

- *Nieznacznie poniżej temperatury topnienia T_f :*

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:

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

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 $= 4 \cdot 131.8 = 527$

Przemiany alotropowe

Polimorfizm (alotropia) – występowanie tego samego pierwiastka lub związku chemicznego 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**

Do metali mających odmiany alotropowe należy:

żelazo z odmianami:

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

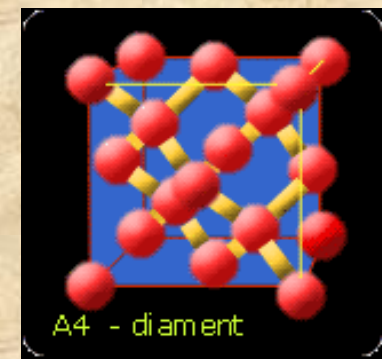
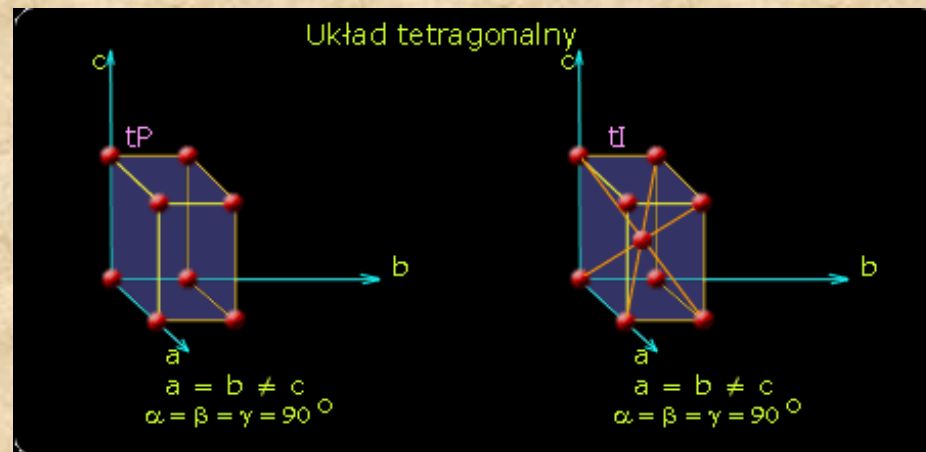
cyna z odmianami:

- 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

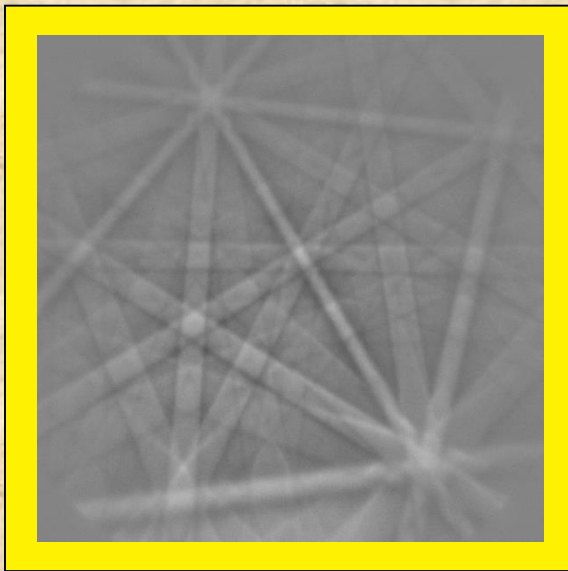
tytan



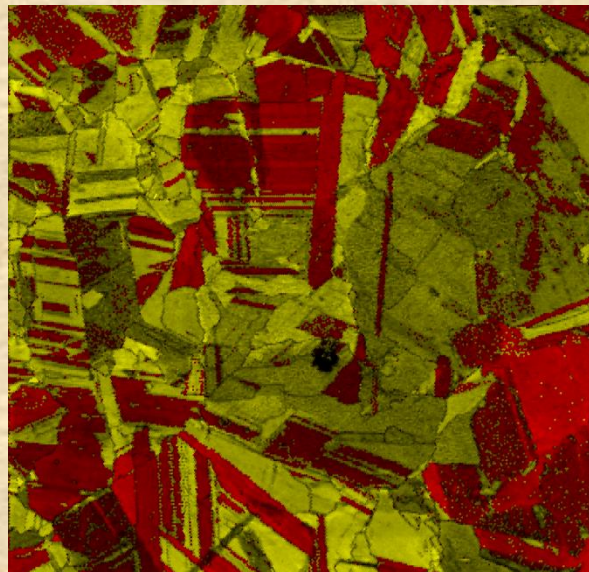
- **Sn** - przemiana alotropowa zachodzi w temp. 13.2°C .
Powyżej tej temperatury: **Odmiana β (zwana cyną białą) o sieci tetragonalnej i właściwościach metalicznych (jest plastyczna).**
- Poniżej tej temperatury: **Odmiana niskotemperaturowa α (cyna szara) o sieci diamentu nie ma właściwości metalicznych.**
- 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 Sn była przyczyną 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

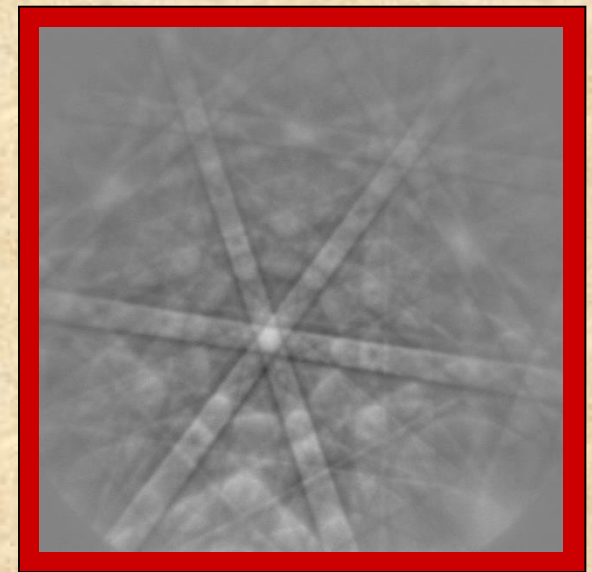
Kobalt β : faza
wysokotemperaturowa
sieć FCC

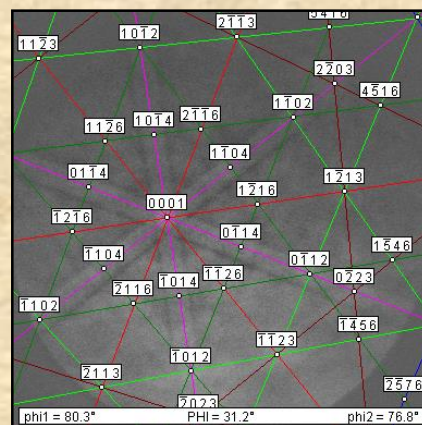
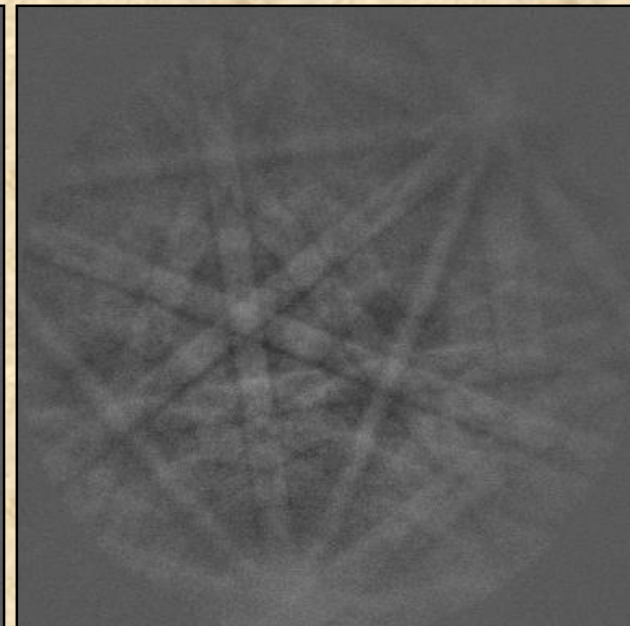
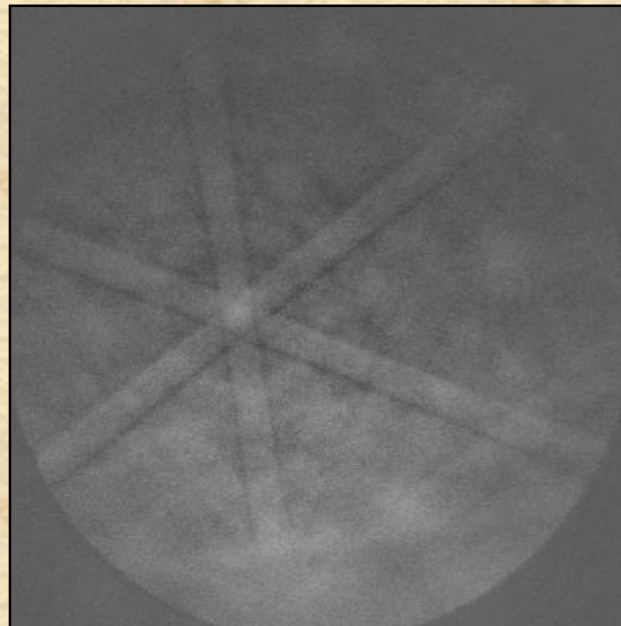
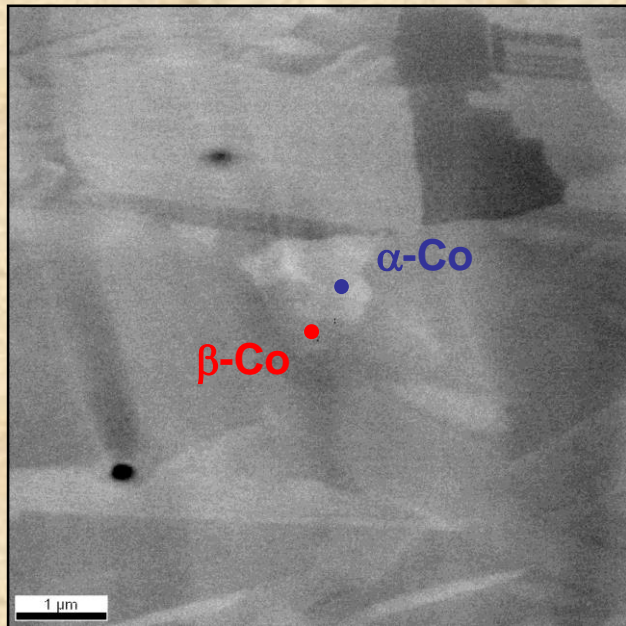


Temperatura przemiany
alotropowej 417°C

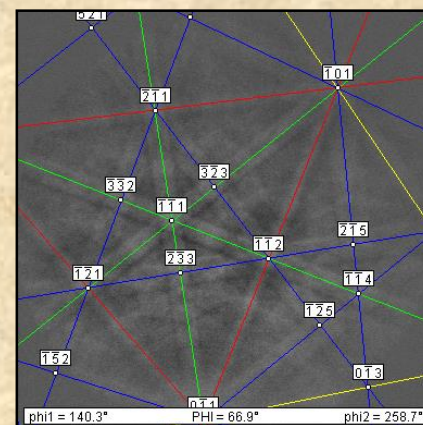


Kobalt α sieć HCP w
temperaturze pokojowej





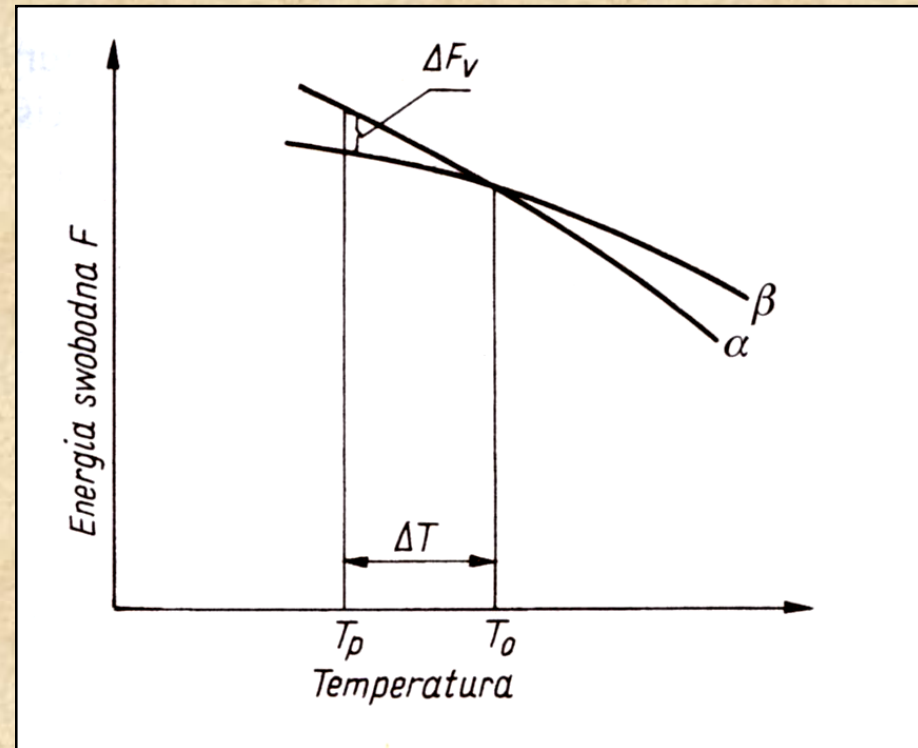
α -Co (HPC)



β -Co (FCC)

Równoległość osi [0001] i [111] faz α i β w 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 $T_{o=eq}$, czyli równowagowego współistnienia tych faz. **Różnica narasta w miarę przechłodzenia od T_o do T_p .**



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

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

Powoduje to, że przemiana fazowa zostaje zahamowana

- Do zajścia przemiany alotropowej (fazowej) jest wymagane pewne **przechłodzenie** albo pewne **przegrzanie** 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 wydzielania ciepła przemiany przy chłodzeniu oraz pochłaniania ciepła przemiany przy nagrzewaniu.

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 wydzielanego lub pochłanianego w przemianie fazowej).

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

c) **skokowa zmiana właściwości magnetycznych:**

Fe α (poniżej punktu Curie jest ferromagnetyczne)

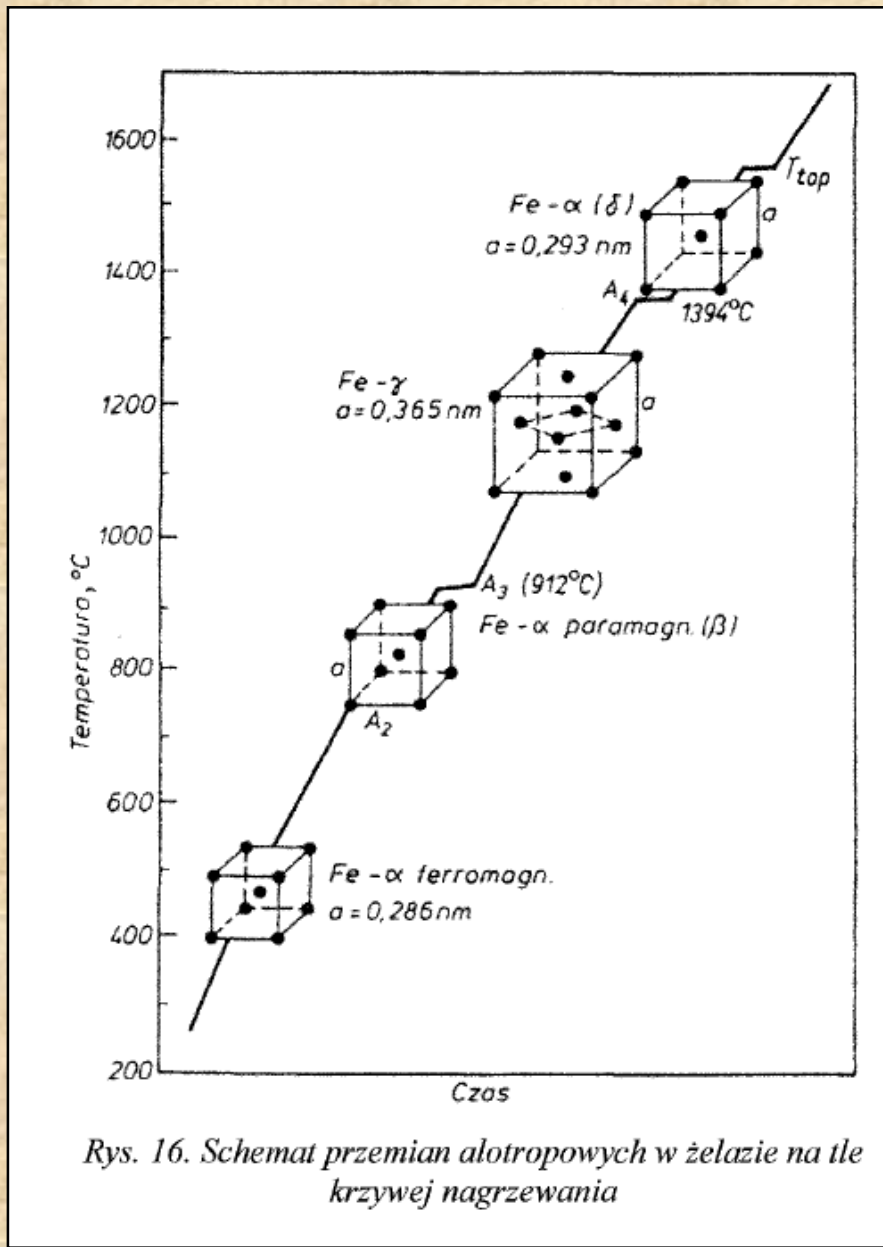
Fe α (powyżej punktu Curie jest paramagnetyczne).

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 upakowaniu 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.**

ODMIANY ALOTROPOWE Fe



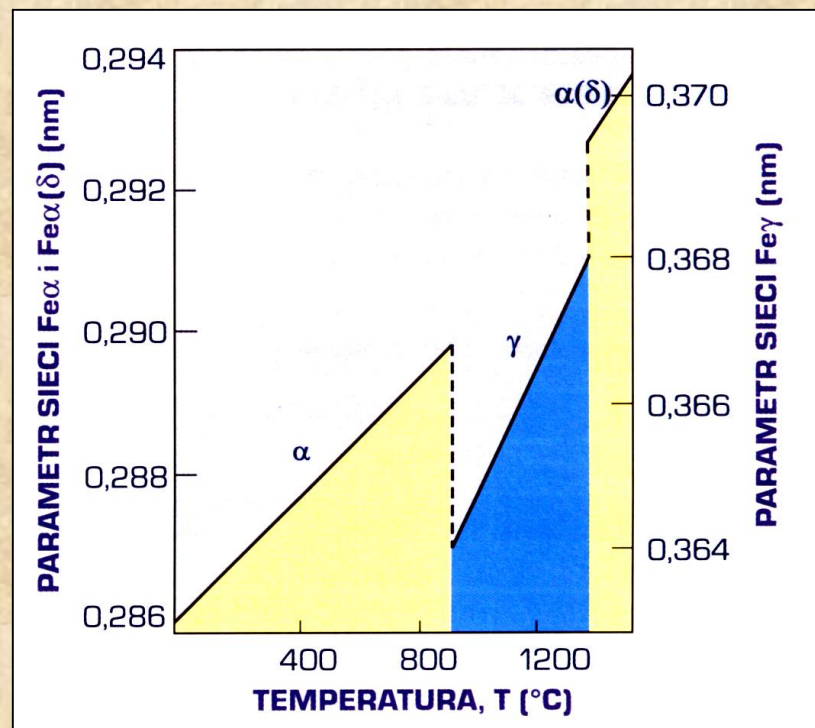
punkt Curie (770°C)

Rys. 16. Schemat przemian alotropowych w żelazie na tle krzywej nagrzewania

ODMIANY ALOTROPOWE Fe

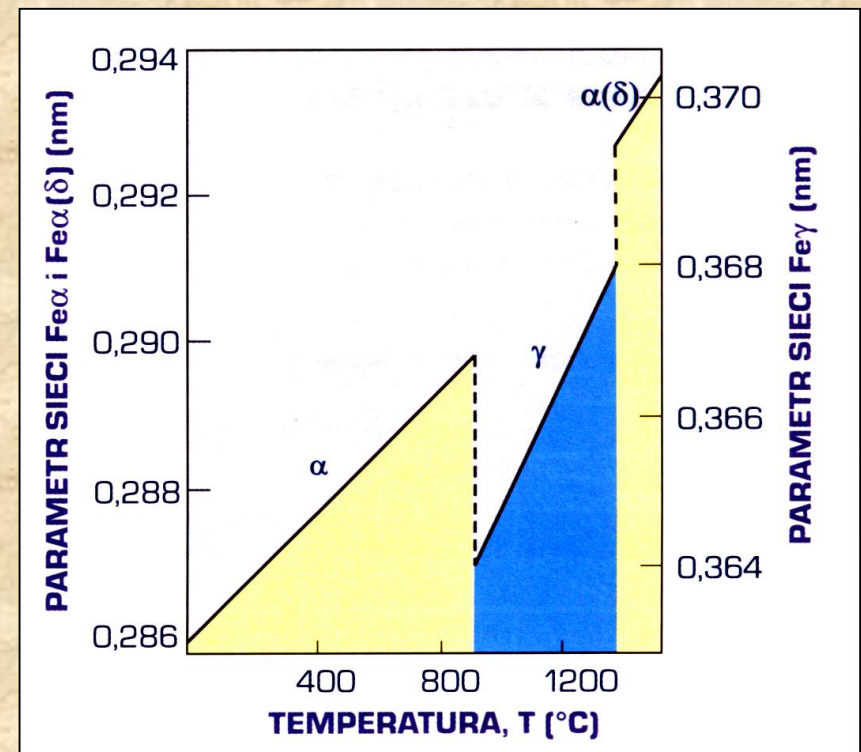
Żelazo wykazuje dwie odmiany alotropowe

- W temperaturze niższej od 914°C występuje odmiana alotropowa **Fe α** oraz w zakresie temperatur od 1394°C do 1538°C - odmiana wysokotemperaturowa **Fe $\alpha(\delta)$** lub δ . Odmiana **Fe α** krystalizuje w sieci regularnej przestrzennie centrowanej układu (bcc)
- Roztwory stałe węgla w Fe α nazywane są ferrytem
- Parametr sieci „a” zwiększa się wraz z podwyższaniem temperatury: dla odmiany Fe α wynosi 0.286 nm w temperaturze pokojowej i 0.293 nm w 1394°C .

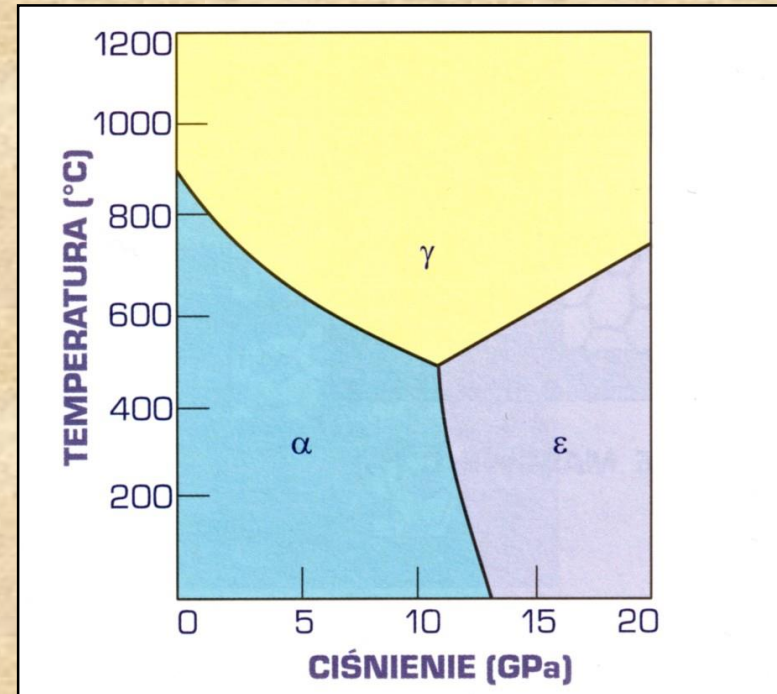


ODMIANY ALOTROPOWE Fe

- W zakresie temperatur od 912°C do 1394°C występuje odmiana alotropowa oznaczana jako **Fe γ** .
- Odmiana **Fe γ** krystalizuje w sieci regularnej ściennie centrowanej (fcc).
- Roztwory stałe węgla w Fe γ nazywane są austenitem
- Parametr sieci „a” zwiększa się wraz z podwyższaniem temperatury: dla odmiany Fe γ wynosi 0.365 nm w 912°C i 0.368 nm w 1384°C.



- Przemianie $\text{Fe } \alpha$ w $\text{Fe } \gamma$ towarzyszy zmniejszenie objętości właściwej, a przemianie odwrotnej – wzrost objętości. Decydują o tym różne liczby koordynacyjne sieci, w której krystalizuje każda z tych odmian.
- Zwiększenie objętości podczas przemiany $\text{Fe } \gamma$ w $\text{Fe } \alpha$ i związane z tym zwiększenie naprężeń wyjaśniają zależność struktury sieciowej Fe od ciśnienia.
- Wysokie wartości ciśnienia stabilizują odmianę alotropową $\text{Fe } \gamma$ (fcc) o mniejszej objętości właściwej.
- Przy niskim ciśnieniu i niskiej temperaturze stabilna jest odmiana $\text{Fe } \alpha$ (bcc).
- Przy ciśnieniu od ok. 12-13 GPa występuje odmiana $\text{Fe } \epsilon$ o sieci heksagonalnej (hcp).



Przemiana dyfuzyjna $Fe\gamma \longrightarrow Fe\alpha$

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

$$r_{910}^* = \frac{2\gamma_{\alpha\gamma} (914 + 273)}{\Delta H(914 + 273) - (910 + 273)} = \frac{2\gamma_{\alpha\gamma}}{\Delta H} 296,75$$

$$r_{900}^* = \frac{2\gamma_{\alpha\gamma} (914 + 273)}{\Delta H(914 + 273) - (900 + 273)} = \frac{2\gamma_{\alpha\gamma}}{\Delta H} 84,78$$

$$\frac{r_{910}^*}{r_{900}^*} = \frac{296,75}{84,78} = 3.5$$

$$\frac{V_{910}^*}{V_{900}^*} = 3.5^3 = 42,875$$

Zarodkowanie heterogeniczne $Fe\alpha$ nie pojawi się dopóki $Fe\gamma$ nie zostanie ochłodzone poniżej 914°C

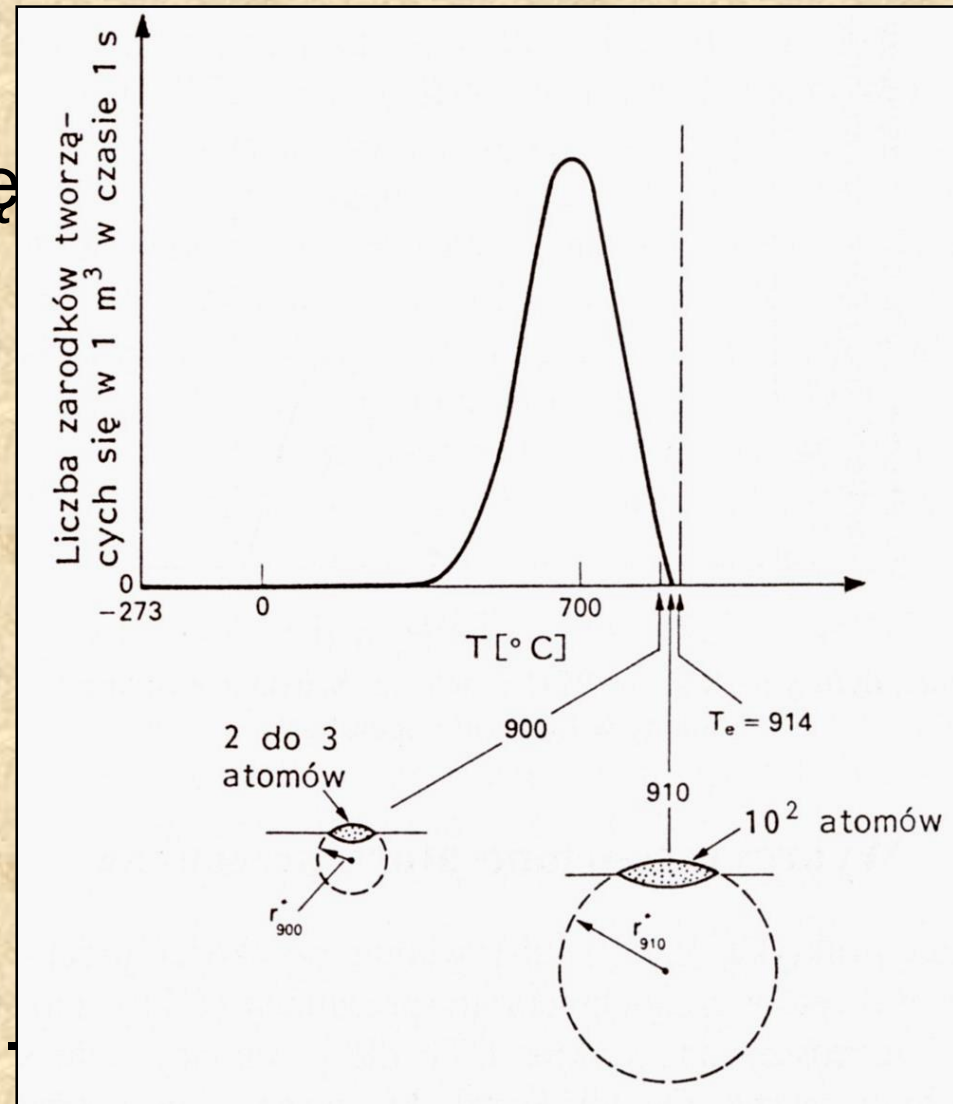
Zarodkowanie $Fe\alpha$ w temp. 910°C nastąpi wówczas, gdy w wyniku przypadkowych fluktuacji uporządkuje się odpowiednio ok. 100 atomów

Natomiast w temp. 900°C zarodkowanie wymaga uporządkowania w wyniku fluktuacji tylko $100/42,875$ atomów

Szansę zgrupowania tak małej liczby atomów są znacznie większe niż 100 atomów.

Zarodkowanie będzie bardziej prawdopodobne w temp. 900°C niż w 910°C

- W niższych temperaturach szybkość zarodkowania zaczyna się zmniejszać.
- Im mniejsza energia cieplna, tym trudniejsza staje się dyfuzja atomów i trudniej jest im utworzyć zarodek.
- Dla 0°K (brak energii cieplnej) szybkość zarodkowania spada do 0.

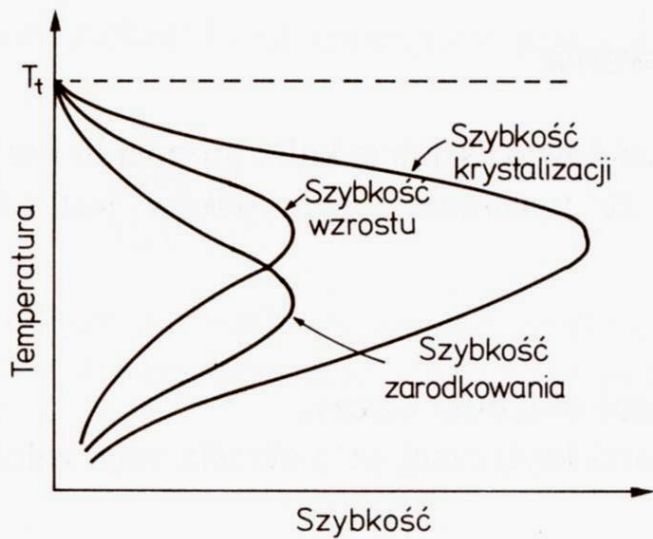


Zarodkowanie heterogeniczne

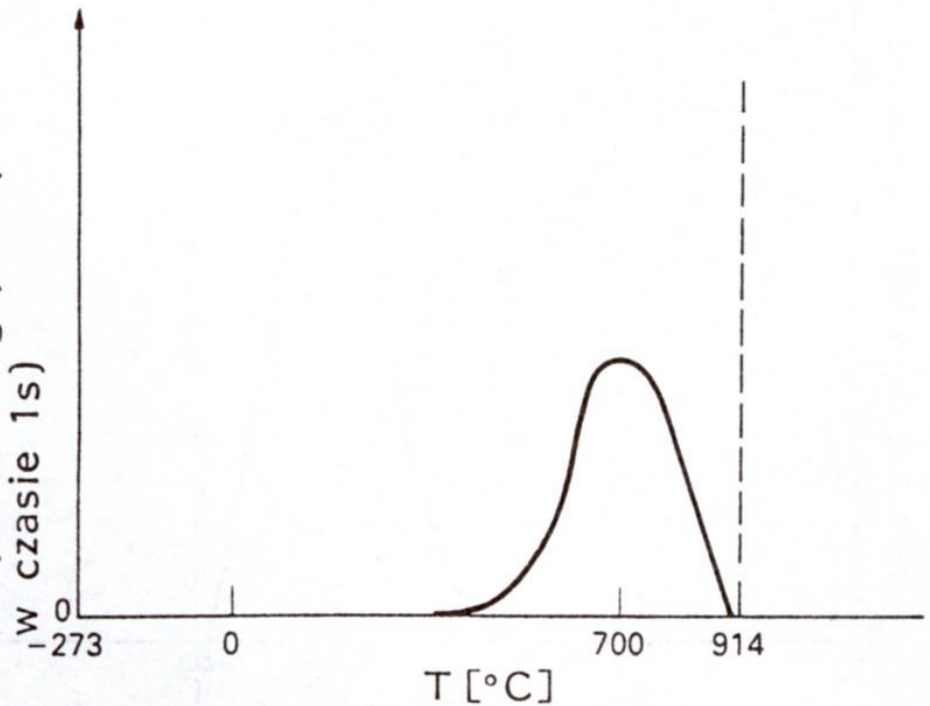
Podsumowanie

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

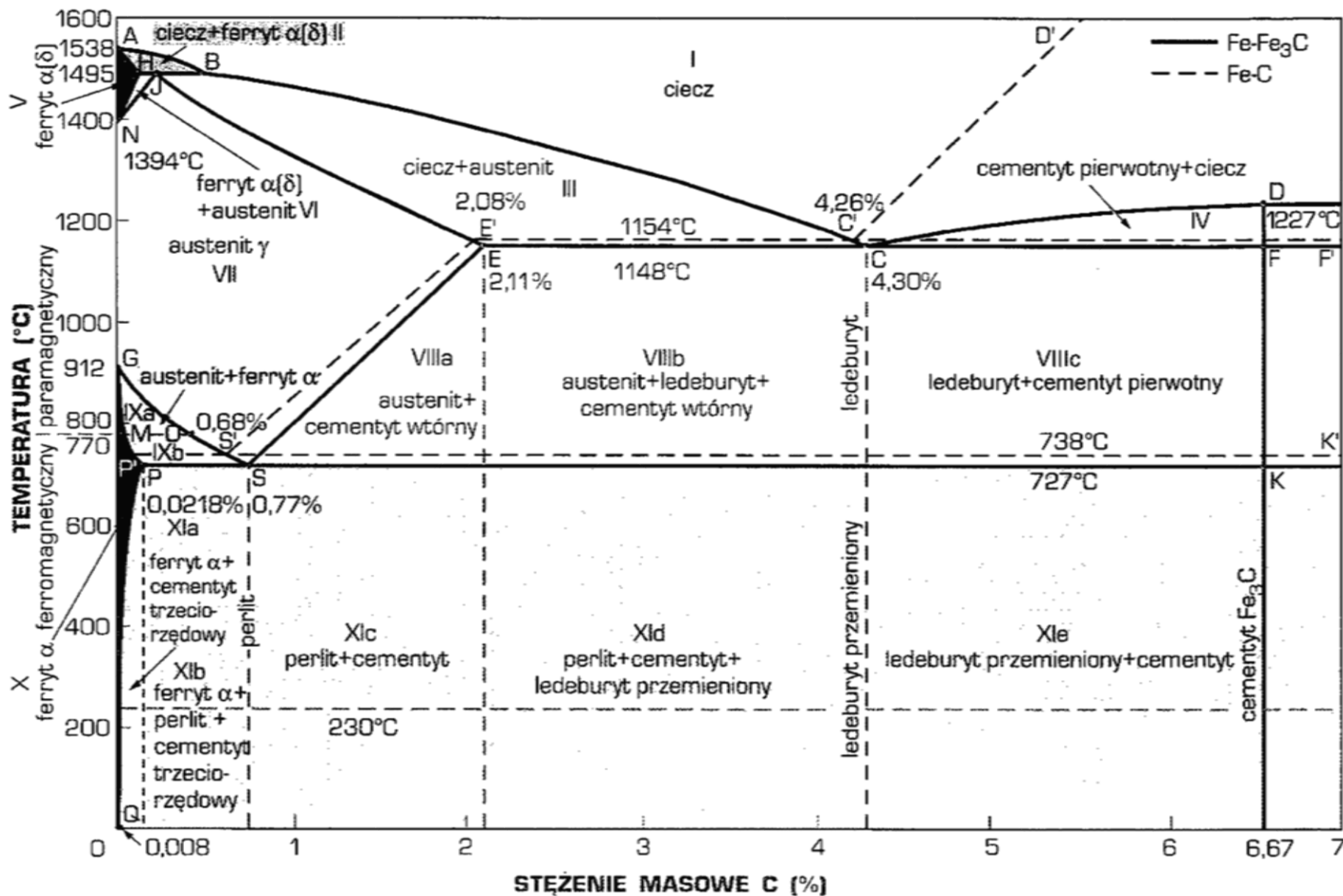


Wynikowa szybkość przemiany
(objętość ulegająca przemianie
- w czasie 1s)

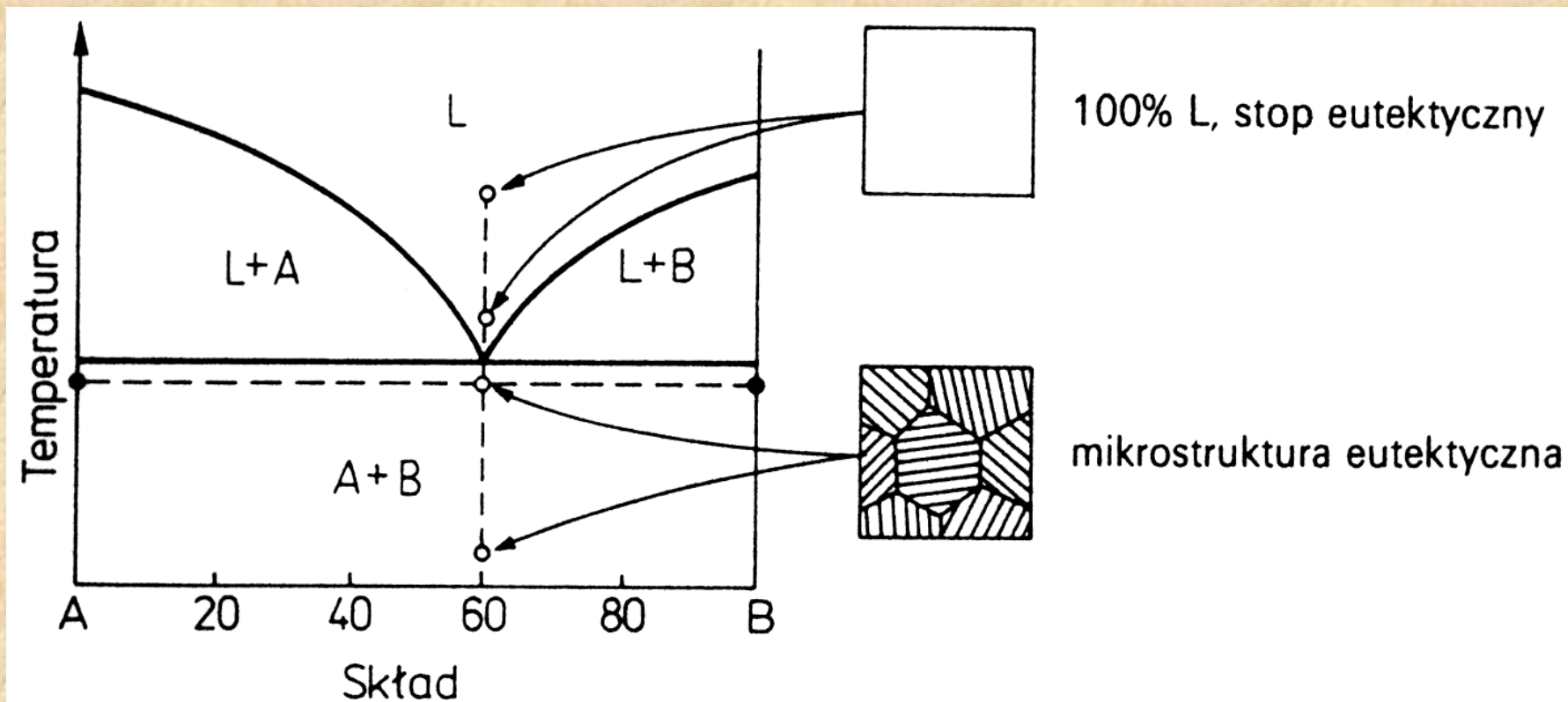


Przemiana dyfuzyjna fazy fcc w fazę bcc w żelazie
Schemat wynikowej szybkości przemiany w funkcji
temperatury

Układ Fe+Fe₃C



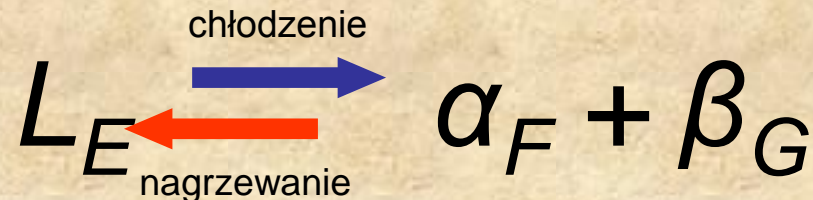
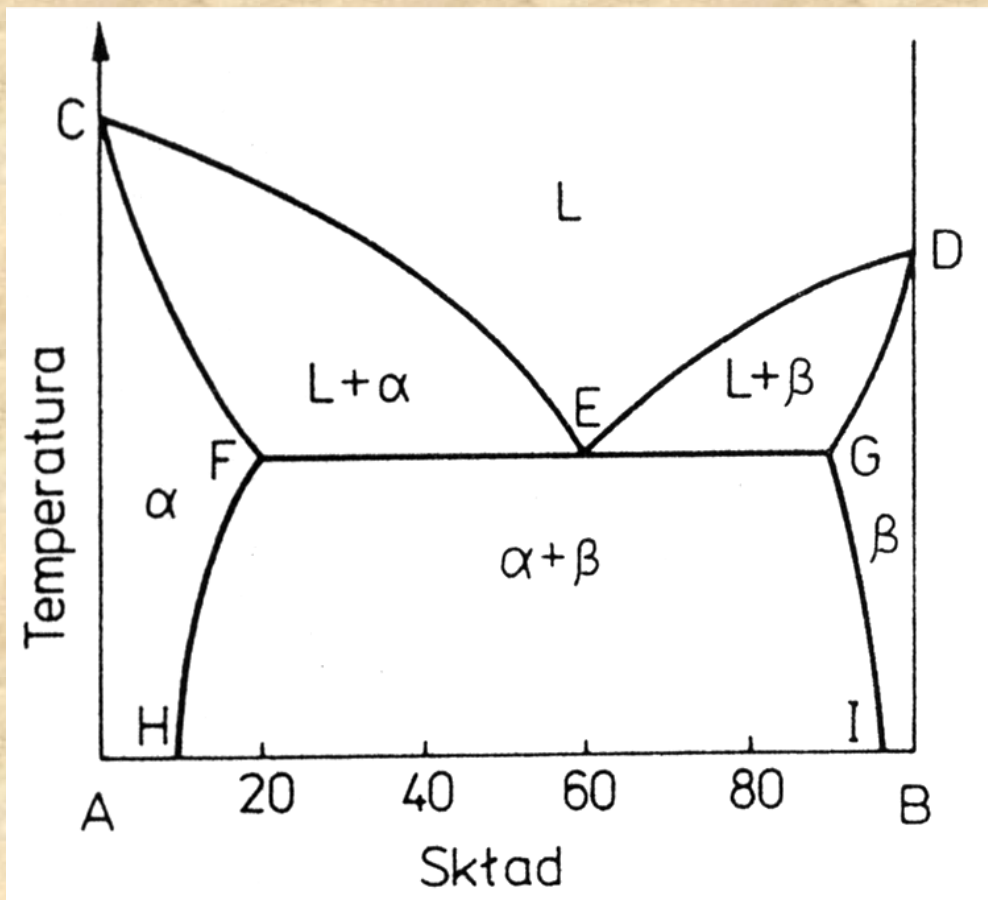
Wykres fazowy dla składników nierozpuszczających się wzajemnie w stanie stałym



Mikrostruktura eutektyczna składa się z drobnych, na przemian położonych płytek kryształów składnika A i składnika B

EUTEKTYKA - mieszanina dwu i więcej składników strukturalnych stopu o stałym składzie chemicznym, powstająca podczas krzepnięcia roztworu ciekłego o składzie eutektycznym. Stopy eutektyczne mają niższą temp. krzepnięcia od tworzących je składników.

Wykres fazowy z przemianą eutektyczną, gdy składniki rozpuszczają się w stanie stałym



CED – Likwidus

CFEGD – Solidus

FH oraz GI – Solwus

FH i GI – to linie ograniczonej rozpuszczalności składników w stanie stałym – odpowiednio składnika B w A (FH) i składnika A w B (GI)

Wykres fazowy z przemianą eutektyczną dla składników tworzących roztwory w stanie stałym.

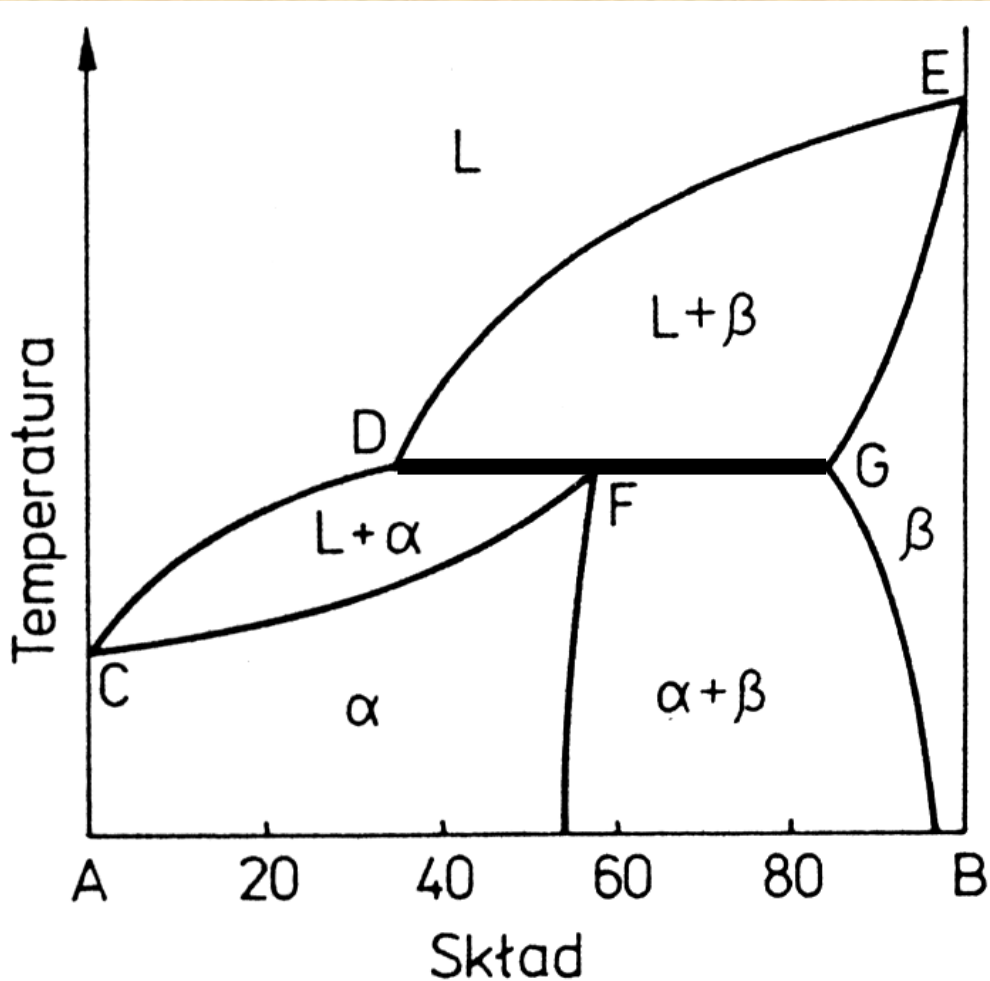
Mikrostruktura eutektyczna składa się z drobnych, na przemian położonych płytek kryształów fazy α i fazy β

Wykres fazowy z przemianą perytektyczną

Likwidus – linia CDE

Solidus – linia CFGE

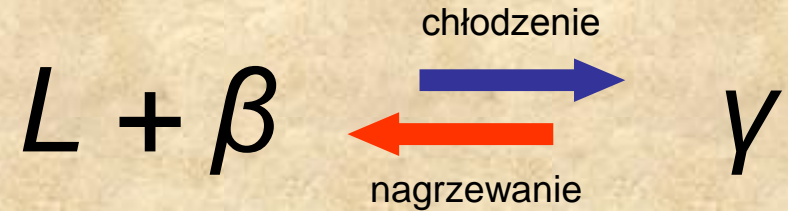
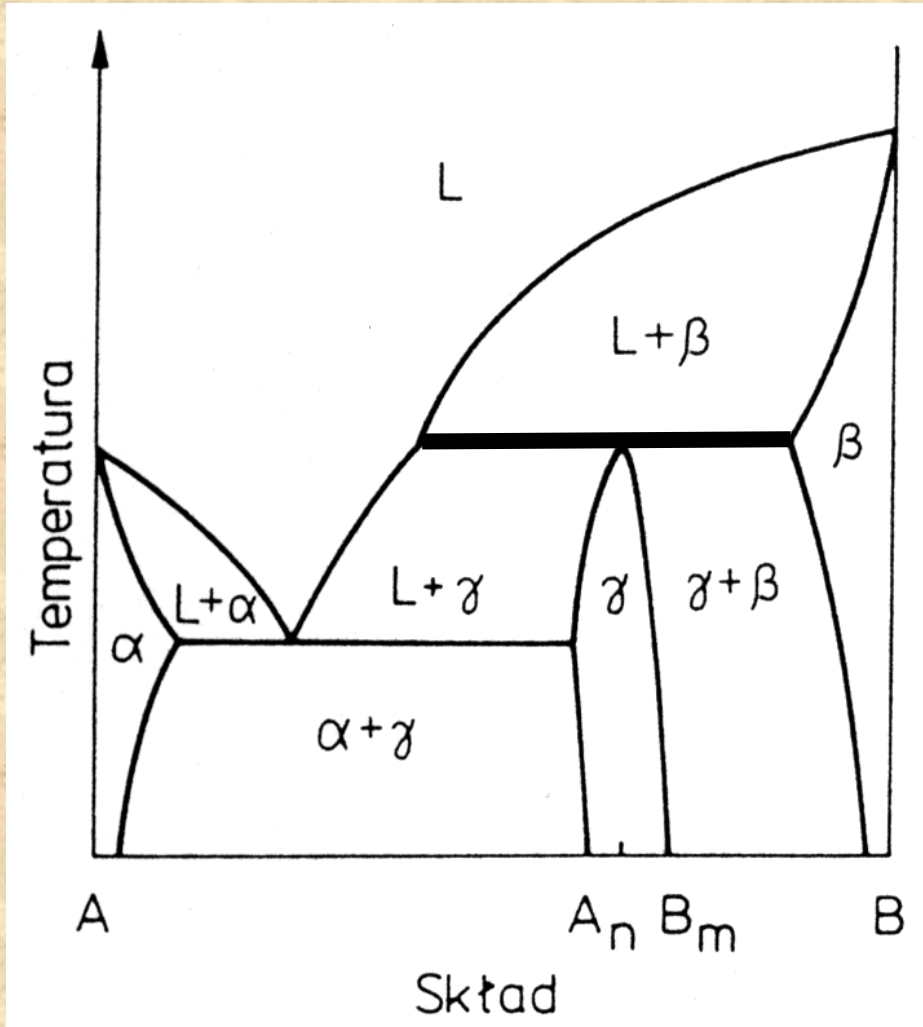
Solvus – linia GB



$$\frac{\text{ilość } L}{\text{ilość } \beta} = \frac{FG}{DF}$$

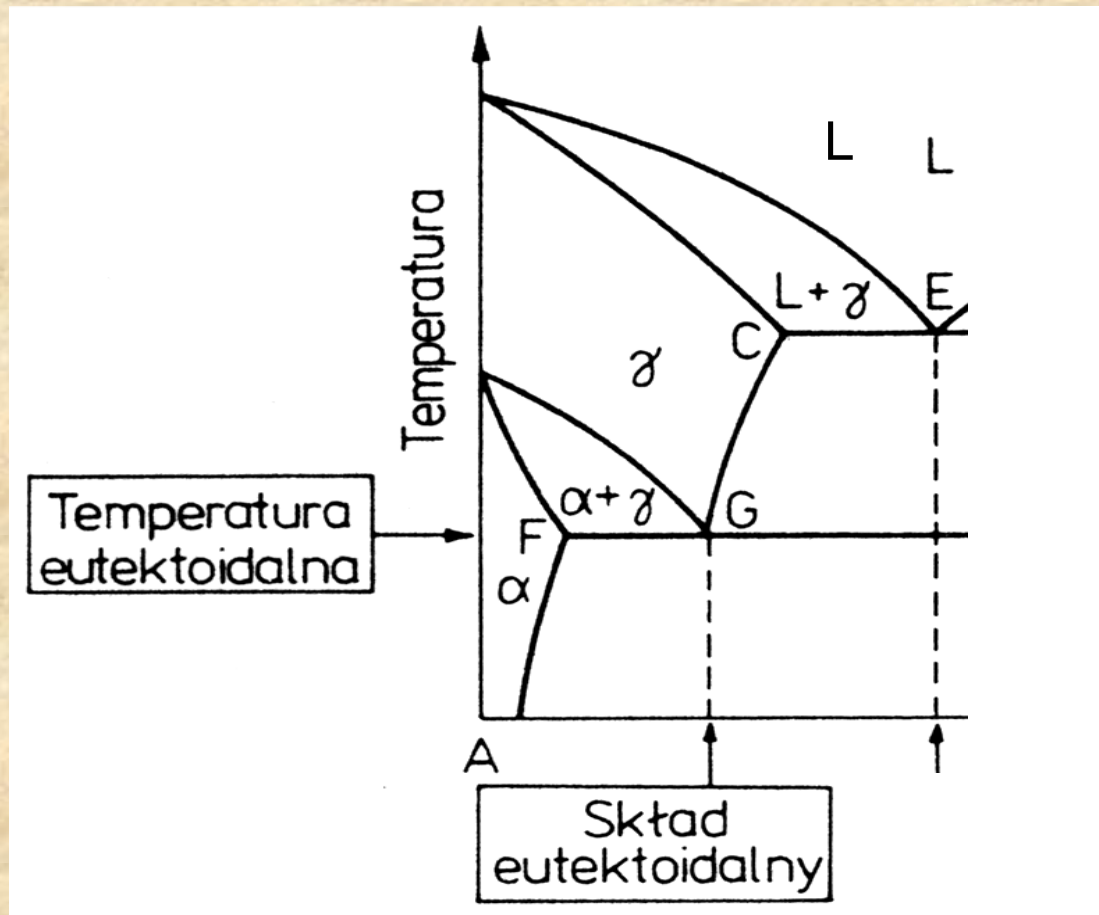
Wykres fazowy z przemianą perytektyczną

Tworzenie się fazy pośredniej

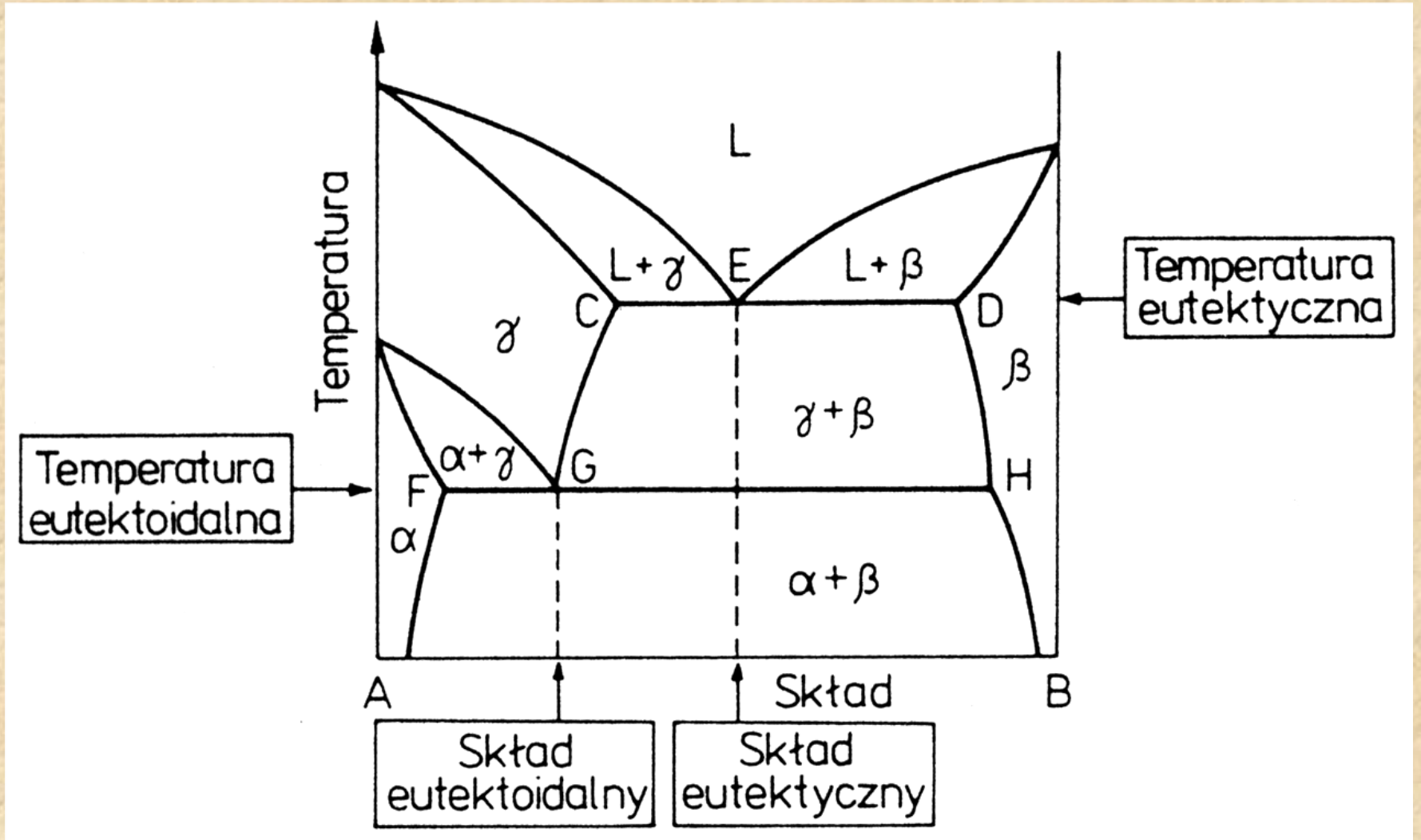


Tworzenie się fazy pośredniej $A_n B_m(\gamma)$ podczas przemiany perytektycznej

Wykres fazowy z przemianą eutektoidalną



Wykres fazowy z przemianą eutektoidalną i eutektyczną



Wykres fazowy z przemianą perytektoidalną

