

TUHNUTÍ, KRYSTALIZACE a REAKCE V TUHÉM STAVU

Literatura:

- [1] Ptáček L. a kol. – Nauka o materiálu I
- [2] Askeland D. R., Phulé P. P. – The Science and Engineering of Materials
- [3] Callister, W. D. Jr. – Materials Science and Engineering an Introduction

Uspořádání atomů ve skupenstvích

Tuhnutí = fázový přechod soustavy z **kapalného stavu do stavu tuhého** (pevného)

Kapalný stav kovu

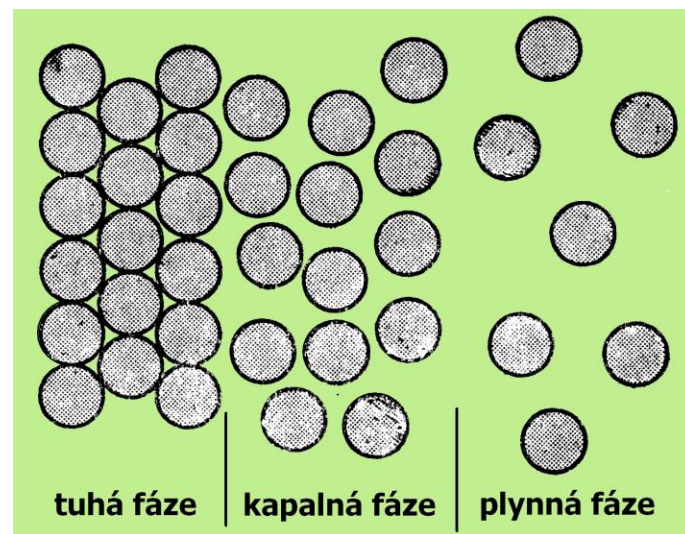
symetrie atomů na **krátké vzdálenosti**

- má do určité míry pravidelné uspořádání atomů, kdy každý atom je obklopen určitým počtem atomů sousedních
- vzdálenosti sousedních atomů jsou závislé na teplotě
- jednotlivé atomy kapalného kovu mění své polohy, avšak jejich střední vzdálenost se statisticky nemění

Tuhý stav kovů

uspořádání atomů na **dlouhé vzdálenosti**

V plynné fázi *neexistuje žádné uspořádání*



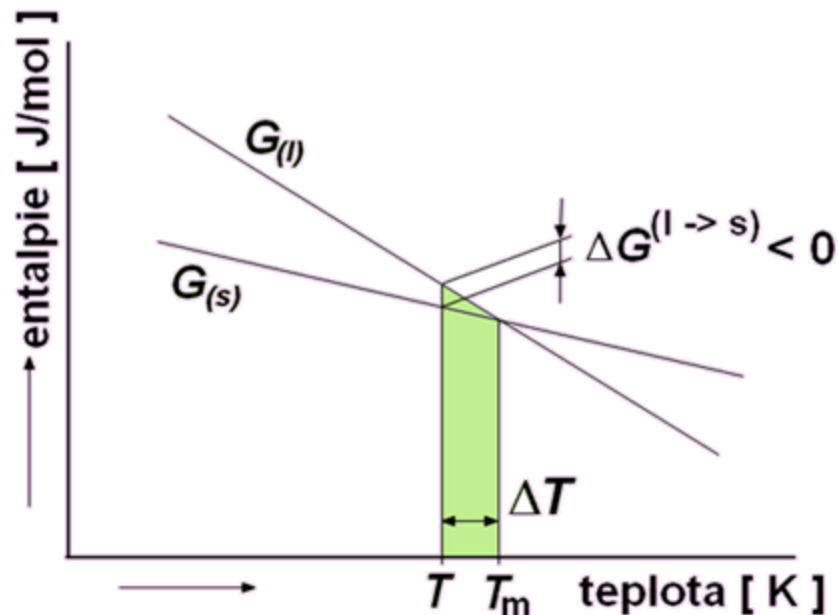
Podmínky tuhnutí

• teoretická teplota tuhnutí T_m - kapalina i tuhá fáze v termodynamické rovnováze

• $G_{(l)} = G_{(s)} \quad \Delta G^{(l \rightarrow s)} = G_{(s)} - G_{(l)} = 0$

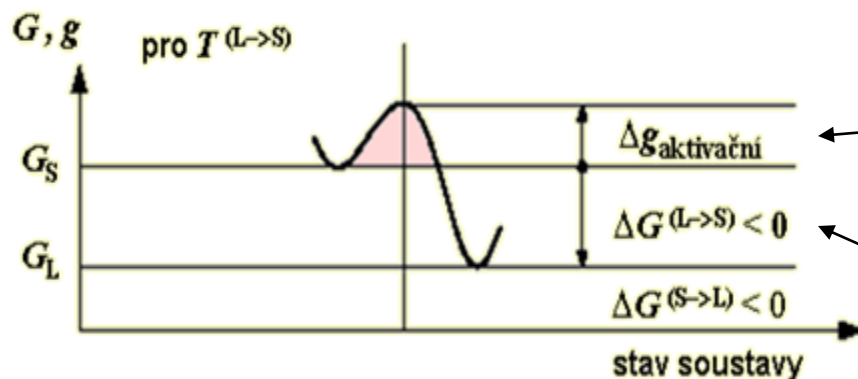
• pro reálnou teplotu tuhnutí T platí $T < T_m$.
podchlazení ΔT

$G_{(s)} < G_{(l)} \quad ; \quad \Delta G^{(l \rightarrow s)} = G_{(s)} - G_{(l)} < 0$



Při T je splněna termodynamická podmínka krystalizace ($\Delta G^{(l \rightarrow s)} < 0$).

Krystalizace proběhne tehdy, podaří-li se soustavě **v reálném čase překonat energetickou bariéru $\Delta g_{\text{aktivační}}$**



Kinetická podmínka nukleace

Termodynamická podmínka nukleace

Mechanismus tuhnutí

většina fázových přeměn se uskutečňuje

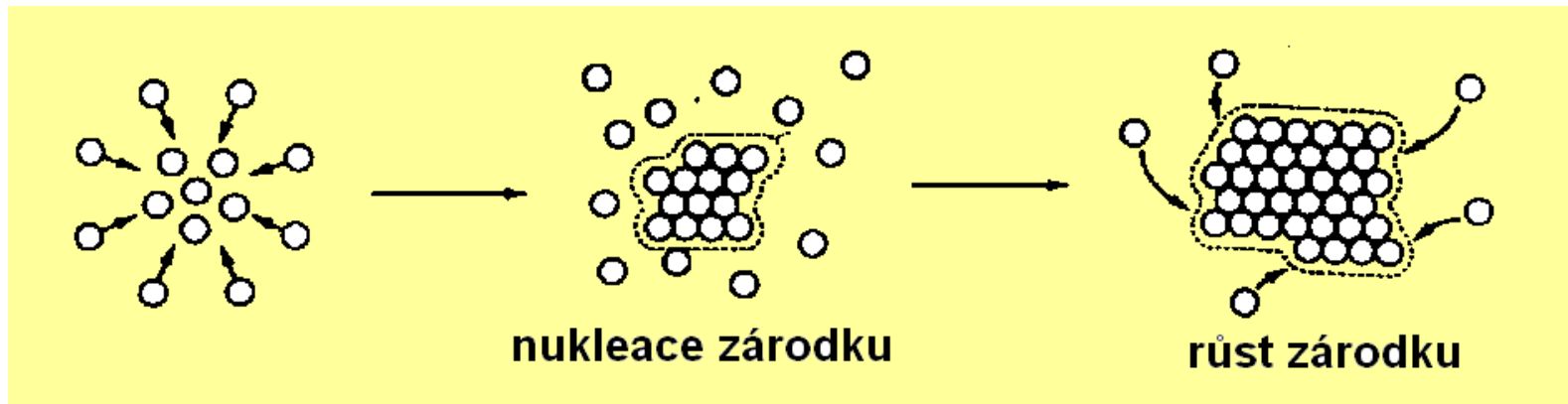
postupným přemísťováním atomů ze staré do nové fáze

Mechanismus krystalizace : **nukleace** stabilních zárodků a jejich následný **růst**

- **zárodky (nukleus)** - jsou počáteční nepatrné objemy nové fáze v tavenině
- **růst nové fáze** - je postupné zvětšování zárodků na úkor taveniny

Nukleace zárodků - vznikají vlivem fluktuace teploty a energie

- buď *spontánně* přímo v tavenině – **homogenní nukleací**
- nebo *na již přítomných* zárodcích cizí fáze - **heterogenní nukleací**



Zárodky tuhé fáze jsou tvořeny shluky atomů, které mají vzájemnou polohu odpovídající jejich budoucímu krystalickému uspořádání

Homogenní nukleace tuhé fáze v tavenině

V přechlazené tavenině se vzniklý zárodek může stát **termodynamicky i kineticky** stabilním a začne růst. Při homogenní nukleaci uvažujeme, že se v tavenině vytvoří zárodek tuhé fáze ve tvaru koule o poloměru r

Stabilní růst zárodku

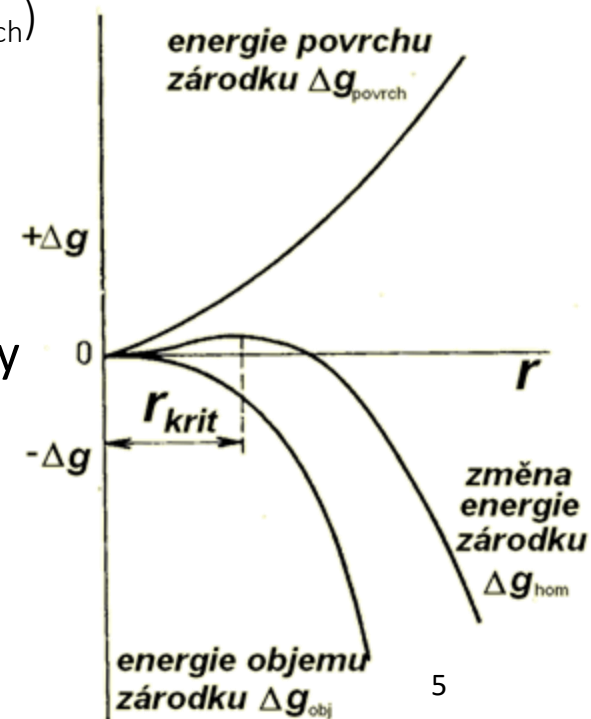
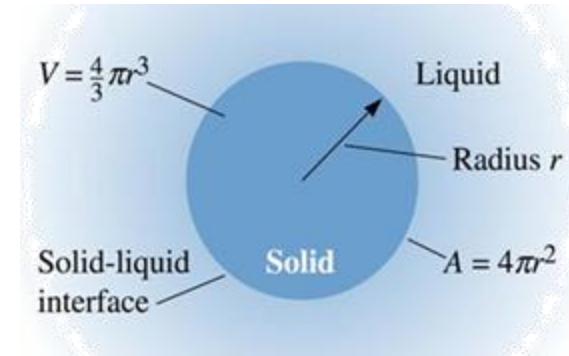
Celková volná entalpie Δg_{hom} s růstem musí stále klesat

volná entalpie Δg_{hom} je součet *objemové* (Δg_{obj}) a *povrchové* (Δg_{povrch})

energie zárodku :
$$\Delta g_{\text{hom}} = -\Delta g_{\text{obj}} + \Delta g_{\text{povrch}}$$

Zárodek se stane aktivním zárodkem, když poloměr $r > r_{\text{krit}}$
další růst zárodku ve směru snižování volné entalpie soustavy

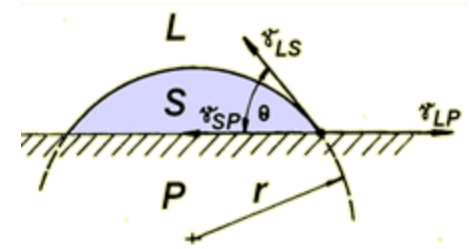
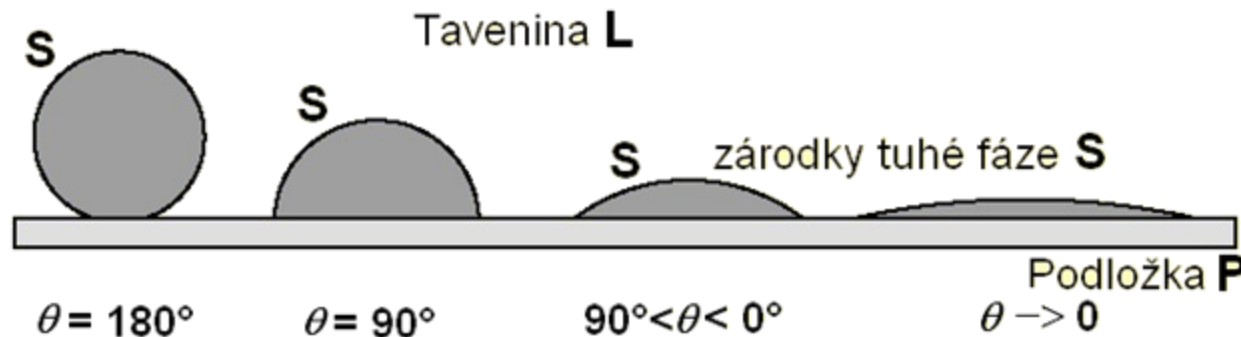
Teorie homogenní nukleace popisuje nukleační procesy probíhající při vysokém podchlazení kapaliny (asi při 0,8 Tm), při tzv. spontánním tuhnutí



Heterogenní nukleace tuhé fáze v tavenině

se uskutečňuje v reálných kapalinách (taveninách) – je energeticky méně náročná než nukleace homogenní

- je usnadněna přítomností cizích zárodků v tuhnoucí tavenině,
 - stěny pískové formy či kokily, částice cizích tuhých fází, nejčastěji oxidů aj. (tvoří podložku pro vznikající zárodek a působí jako katalyzátory nukleace)
- nukleační pochod je řízen *měrnou povrchovou energií* γ nově se tvořících fázových rozhraní, na kterých se udržuje rovnováha povrchových energií:



zárodek – tavenina γ_{LS}
podložka – tavenina γ_{LP}
podložka – zárodek γ_{SP}

$$\gamma_{LP} = \gamma_{SP} + \gamma_{LS} \cdot \cos \theta$$

je-li úhel $\theta = 180^\circ \rightarrow \Delta g_{\text{heter}} = \Delta g_{\text{homog}}$, heterogenní zárodek je zcela **nesmáčivý**
platí-li $0 < \theta < 180^\circ \rightarrow \Delta g_{\text{heter}} < \Delta g_{\text{homog}}$, heterogenní zárodek je **částečně smáčivý**

je-li úhel $\theta = 0 \rightarrow \Delta g_{\text{heter}} = 0$ (**extrémní případ**, krystalizace by mohla probíhat bez podchlazení)

Rychlost nukleace zárodků

Počet zárodků, které dosahují nadkritické velikosti za jednotku času v jednotce objemu tuhnoucího kovu

závisí na aktivační *entalpii nukleace* Dg_N a na aktivační *entalpii difuze* Dg_D

přísun atomů kapalně fáze k atomům tuhé fáze je podmíněn překonáním energetické bariéry

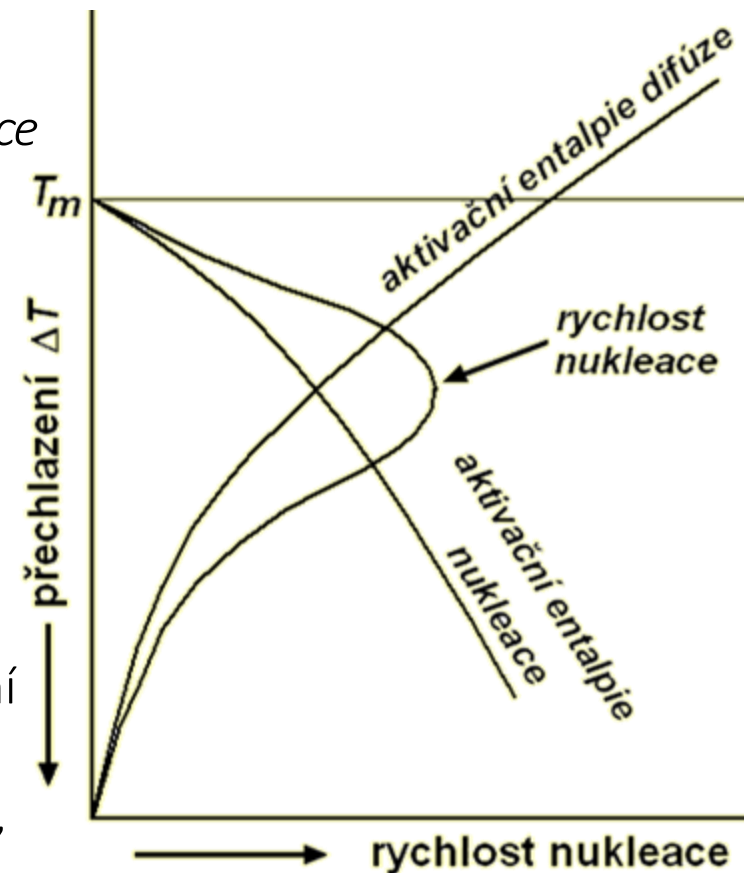
termodynamický podíl aktivační entalpie nukleace (Dg_N) se s rostoucím podchlazením kapaliny zvyšuje

kinetický podíl vyjadřující aktivační entalpii difuze atomů (Dg_D) se s rostoucím podchlazením snižuje

rychlost nukleace má *maximum* jako funkce teploty

při překročení maxima, *při extrémním podchlazení* = vysoká nukleační schopnost kapaliny, avšak minimální možnost přísunu atomů k zárodkům.

Výsledkem budou *amorfní struktury*, tj. podchlazené, přechlazené kapaliny.



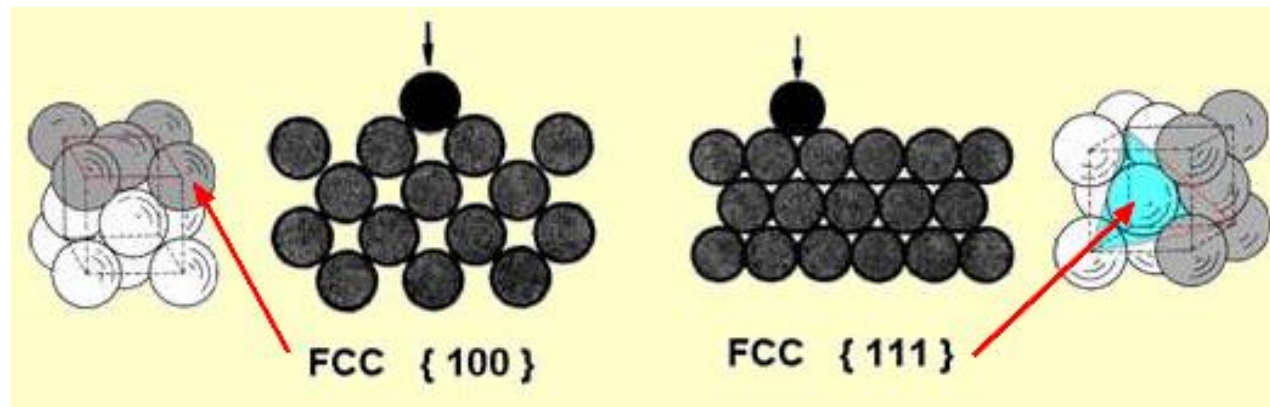
Růst zárodků v tavenině

Rychlost růstu vyjadřuje přírůstek charakteristického lineárního rozměru zárodku za jednotku času (koule poloměrem, rotační elipsoid hlavní a vedlejší osou, jehlice délkou a tloušťkou)

Růst zárodku se uskutečňuje difuzí atomů z taveniny k jeho povrchu, uplatňují se dva pochody:

- atomy z kapalného kovu se připojují na již vytvořený povrch zárodku
- atomy z povrchu krystalu přecházejí zpět do kapalného kovu
- výsledný pochod může být vyjádřen **superpozicí krystalizace a rozpouštění**. Způsob připojení závisí na krystalografické rovině, která se stýká s kapalným povrchem

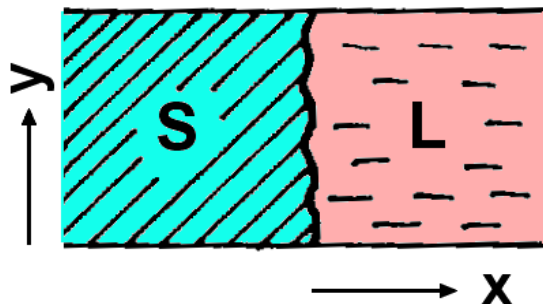
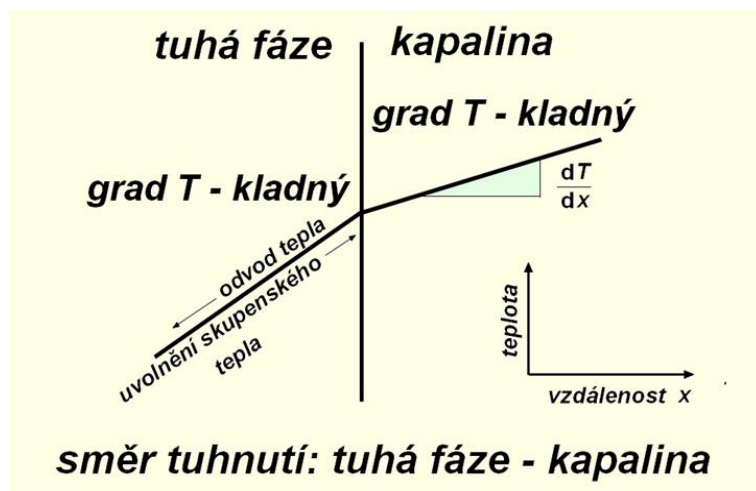
u krychlové plošně středěné mřížky (FCC) jsou to roviny $\{100\}$, zatímco rovina $\{111\}$ je hustě obsazena a připojení dalšího atomu je již obtížnější



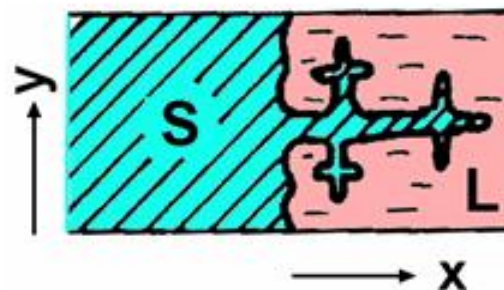
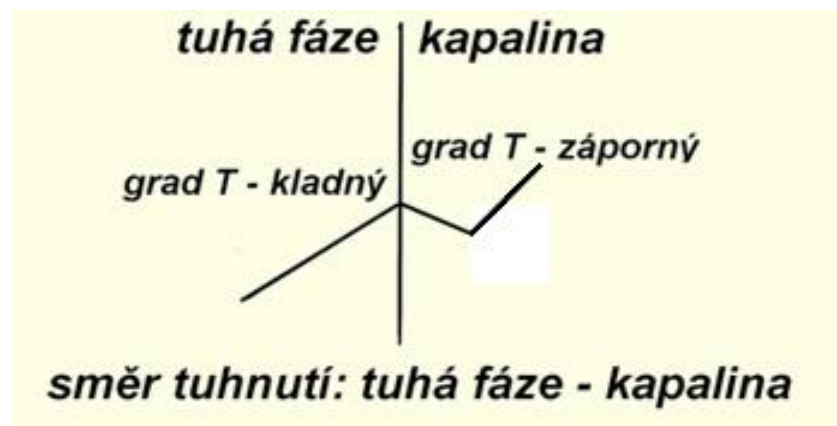
- všeobecně platí, že pro připojení jednotlivých atomů kapaliny k povrchu krystalu je výhodné, je-li jeho **povrch členitý**. Čím více je povrch tuhé fáze členitý, tím **snázeji se k němu atom kapalného kovu připojí**

Mechanismy růstu

Struktura ztuhlého kovu je závislá na podchlazení, avšak je také ovlivněna teplotním gradientem v tavenině před frontou tuhnutí



Při kladném teplotním gradientu je fronta tuhnutí rovnoměrná a postupuje dopředu, do kapaliny jako celek. Kladný teplotní gradient je **charakteristický pro tuhnutí čistých kovů** - fázové rozhraní tuhá fáze - kapalina je rovinné.

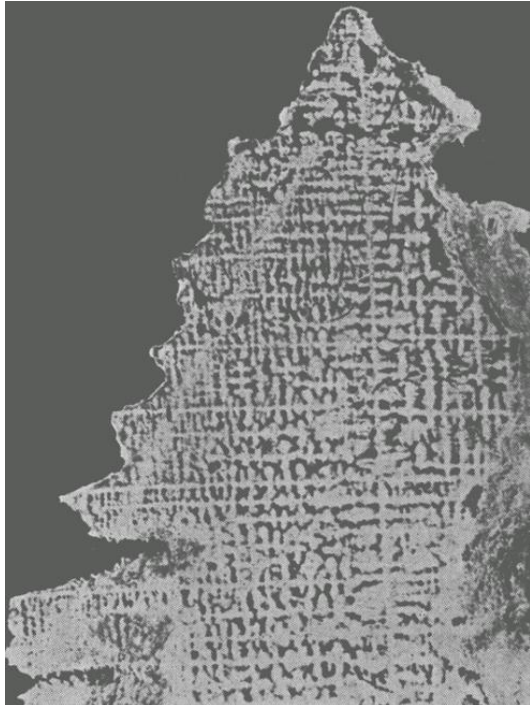


Záporný (negativní) teplotní gradient je charakteristický pro **konstituční (koncentrační) přechlazení vyskytující se u slitin**. Jeho vlivem má fázové rozhraní tuhá fáze - kapalina **dendritickou povahu**.

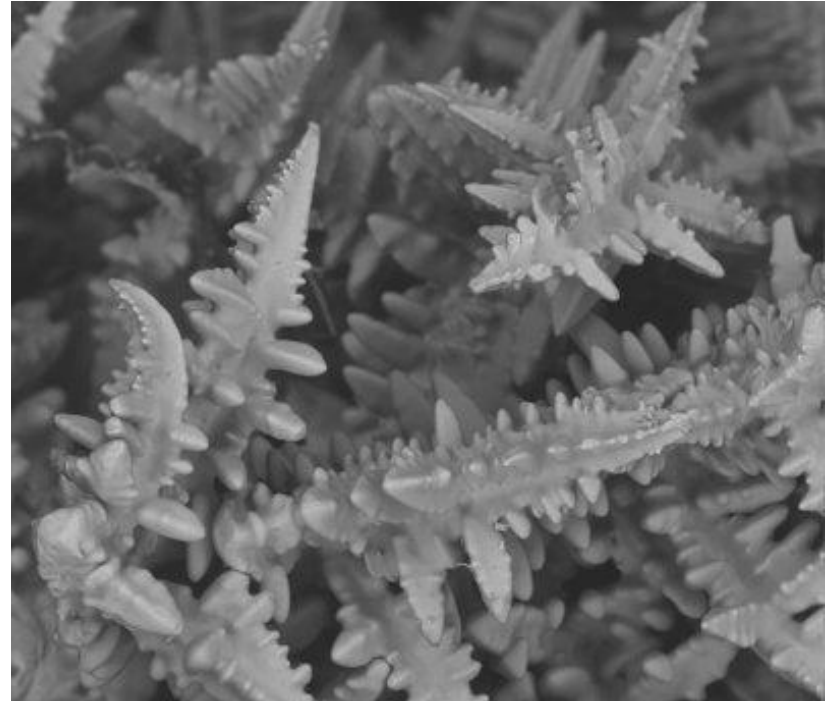
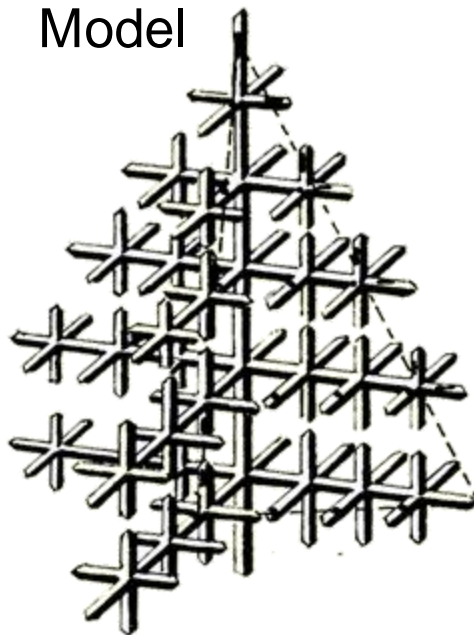
Dendritický růst (tuhnutí slitin)

Při negativním teplotním gradientu může být skupenské teplo tuhnutí ΔH (latentní teplo) odváděno jak kapalnou tak i tuhou fází:

- část krystalu, která zasahuje hlouběji do taveniny o nižší teplotě, roste rychleji než okolní část, to vede k přednostnímu růstu ve směru os, označovaných jako *primární*
- v okolí rostoucích *primárních* os se zvyšuje teplota taveniny uvolněným skupenským teplem tuhnutí. To zpomaluje původní rychlost růstu *primární* osy
- nerovnoměrné teplotní pole umožní vznik *sekundárních a dalších os* a
- vznikající krystal má tvar stromečku a je označován jako *dendrit*



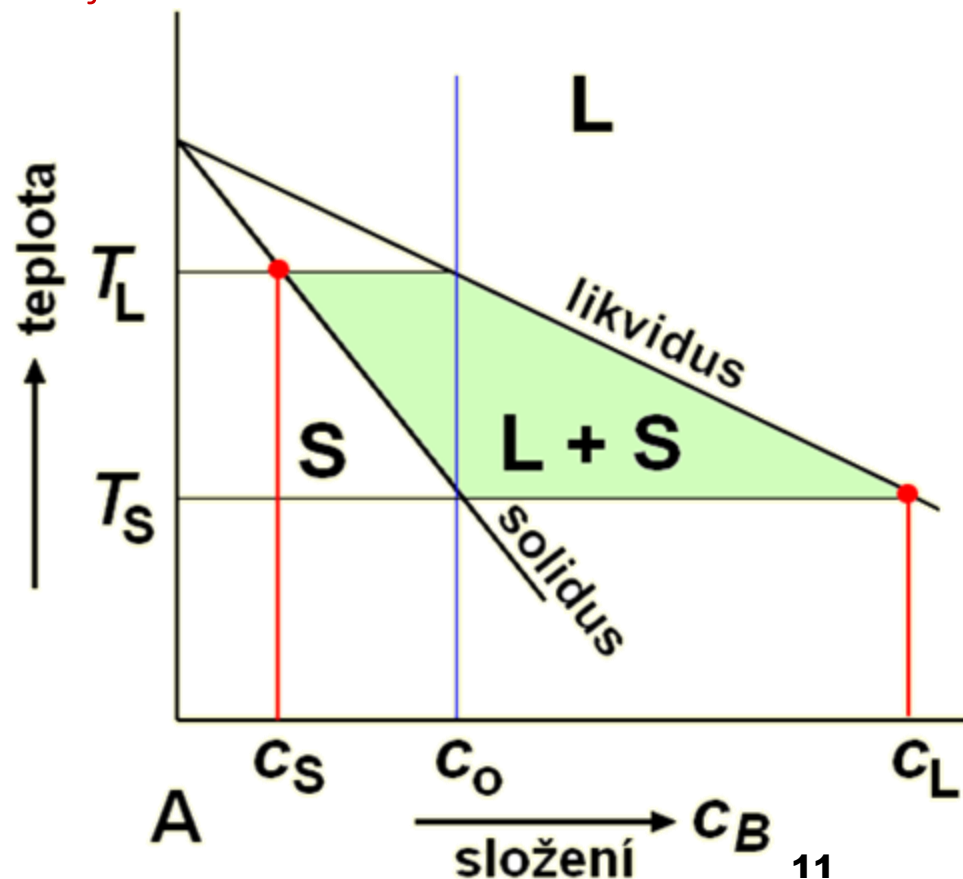
Model



Segregace a lící struktura

Při tuhnutí slitin za obvyklých podmínek ochlazování dochází k významným odchylkám od rovnovážného způsobu krystalizace a rovnovážného diagramu

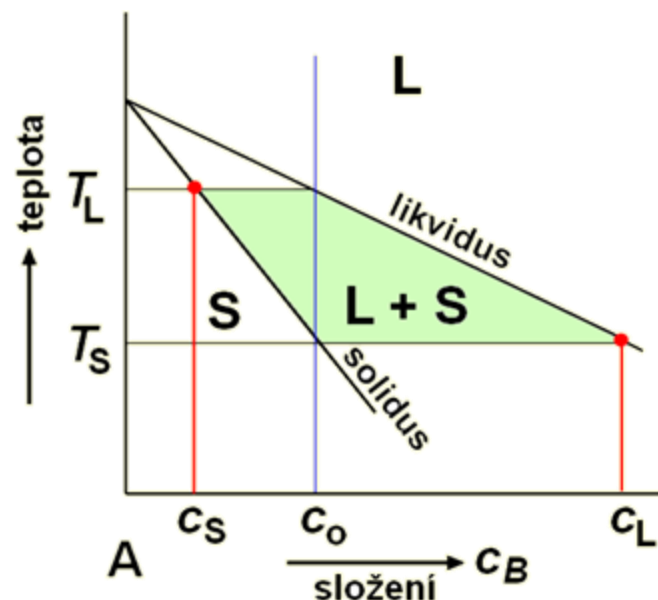
základní odchylkou proti rovnovážnému stavu je
vznik chemické heterogenity - segregace



Příčina vzniku chemické heterogenity

krystalizace tuhých roztoků probíhá v rozmezí teplot, přičemž teplota klesá od teploty likvidu k teplotě solidu

- krystalizující fáze má v průběhu tuhnutí jiné chemické složení než tavenina, ta se v průběhu tuhnutí obohacuje přísadou.
- Na mezifázovém rozhraní „**rostoucí krystal - tavenina**“ vzniká v celém průběhu krystalizace vrstva taveniny obohacená přísadou, neboť ***odvod tepla (α růst krystalu) je zpravidla rychlejší než difúze přísady v tavenině***
- **odmíšení je rozdíl v koncentraci přísady (složky) v tuhé fázi a tavenině.** O velikosti odmíšení podává hlavní informaci ***rovnovážný rozdělovací koeficient (k_o)*** uvažované složky přítomné ve slitině



Rovnovážný rozdělovací koeficient

Je definován jako poměr:

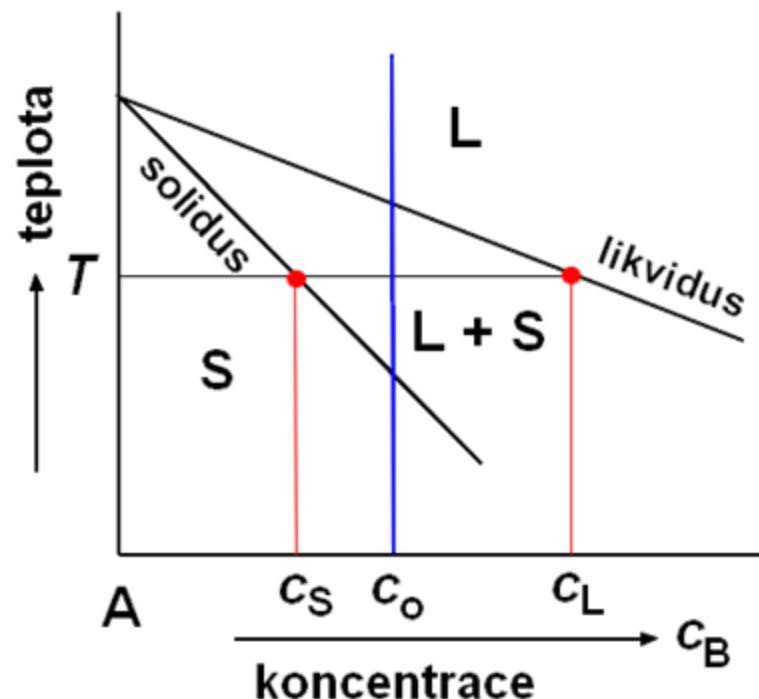
koncentrace přísady v tuhé fázi ke
koncentraci přísady v kapalně fázi

Pro teplotu T je rozdělovací koeficient

$$k_o = \frac{C_S}{C_L}$$

Prvky pro jejichž rovnovážný rozdělovací koeficient platí $k_o < 0,2$ lze pokládat za *extrémně silně segregující*

Prvky pro jejichž rovnovážný rozdělovací koeficient platí $k_o < 0,5$ lze pokládat za *silně segregující*



A - základní kov B - přísada
S - tuhá fáze; L - tavenina

c_s - koncentrace přísady v tuhé fázi
c_o - koncentrace přísady ve slitině
c_L - koncentrace přísady v tavenině

Dendritická segregace

vzniká při dendritické krystalizaci

Kostra dendritů se tvoří jako první, obsahuje méně přísady nebo nečistot, než jejich ostatní části a zejména než oblasti mezi dendrity.

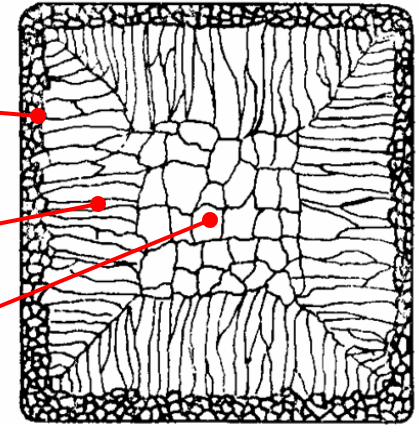
Rychlost difúze v tuhé fázi je podstatně menší než v tavenině. Proto si dříve ztuhlé objemy tuhého roztoku přibližně zachovávají původní složení, které se liší od objemů vznikajících později.

Jednotlivé generace postupně houstnoucích větví dendritů se tak od sebe liší svým složením

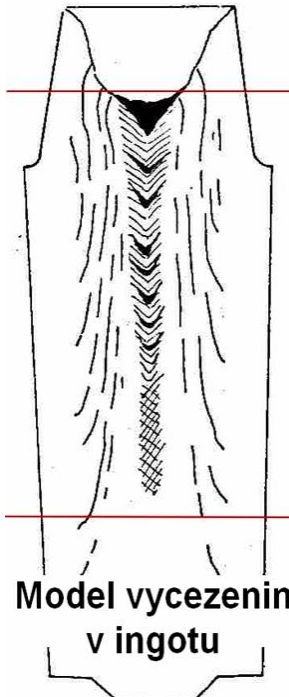
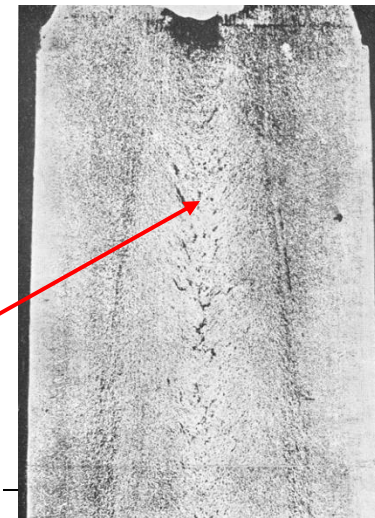
Hlavní činitelé, kteří mají vliv na odmíšení, jsou rozdělovací koeficient k_0 (závisí na vzdálenosti mezi likvidem a solidem slitiny), rychlost chladnutí a teplotní gradient v tavenině (na něž má hlavní vliv rychlost odvádění tepla stěnami formy), tepelná vodivost slitiny a velikost průřezu odlitku

Pásmová segregace

- Při tuhnutí ingotu v kokile vzniká na povrchu ingotu tenká vrstva velmi drobných, náhodně orientovaných, polyedrických krystalů
- v další etapě tuhnutí vzniká při záporném teplotním gradientu v tavenině pásmo sloupcovitých dendritických krystalů
- v závěrečné etapě tuhnutí se ve střední části ingotu vytvoří rovnoosé neorientované krystaly, které jsou menší v patě než v hlavě ingotu
- jejich vznik je vysvětlován heterogenní nukleací způsobenou proudící taveninou, k čemuž v patě ingotu přistupuje zrychlené ochlazování. U slitin přispívá k jejich vzniku ještě koncentrační (konstituční) přechlazení
- hlavními vadami provázejícími odmišení jsou **vycezeniny**, zpravidla lokalizované v horní osově části ingotu



Příčný řez ingotem



Model vycezenin v ingotu

Fázové změny v tuhém stavu

Úvod

- V čem spočívají příčiny rozdílných vlastností jednotlivých druhů ocelí ?
- Lze ještě dále zlepšovat vlastnosti ocelí používaných v automobilovém průmyslu ?
- Jaká je podstata tvarové paměti některých materiálů ?

Příčiny fázových přeměn v tuhém stavu

- polymorfie kovů, slitin a sloučenin (intermediální fáze, polymorfní keramika)
- změny rozpustnosti v tuhém stavu
- uspořádací pochody, rekrytalizace

Vychází se:

- *ze znalosti rovnováh*
- *fázové přeměny jsou však pochody v podstatě nerovnovážné*
- *podstatnou roli hraje kinetika přeměn*

První precipitačně vytvrditelnou slitinu (Al-Cu) použili patrně neúmyslně bratři Wrightové na součásti motoru již v roce 1903

Opakování nukleace v tavenině

- krystalizace – nukleace homogenní, heterogenní;
přesycení, přechlazení
- teorie fluktuací (energie, teplota, chemické složení, uspořádání)
- změna Gibbsovy energie soustavy spojená s homogenní nukleací
zárodku tuhé fáze α kulového tvaru o poloměru r z taveniny $\Delta G_{N(L-\alpha)}$ je dána rovnicí

$$\Delta G_{N(L-\alpha)} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{V(L-\alpha)} + 4\pi r^2 \sigma_{L,\alpha}$$

$\Delta G_{V(L-\alpha)}$ – *objemová změna Gibbsovy energie spojená s krystalizací;*

$\sigma_{L,\alpha}$ – *povrchová energie rozhraní $L-\alpha$.*

Nukleace a růst v tuhé fázi

Analogicky v případě přeměny v tuhé fázi ($\alpha \rightarrow \beta$) lze pro změnu G použít rovnice - (v ideálním případě = kulový zárodek, izotropie vlastností, homogenní nukleace)

$$\Delta G_{N(\alpha-\beta)} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_{V(\alpha-\beta)} + 4 \pi r^2 \sigma_{\alpha,\beta} + \frac{4}{3} \pi r^3 \varepsilon,$$

ε – deformační energie spojená s nukleací tuhé fáze α z pevné fáze β

Realita:

nukleace v tuhé fázi je heterogenní,

přednostní nukleace - poruchy krystalové struktury (hranice zrn, shluky vakancí, dislokací, ...) \Rightarrow snížení energetické náročnosti $\Rightarrow \Delta G_D < 0$

$$\Delta G_{N(\alpha-\beta)} = A' \Delta G_{V(\alpha-\beta)} + B' \sigma_{\alpha,\beta} + C' \varepsilon + \Delta G_D, (3)$$

A', B', C' – tvarové faktory

stabilní nukleace ... hodnota $\Delta G_{N(\alpha-\beta)} < 0$,

přičemž ΔG_D a $\Delta G_{V(\alpha\beta)}$ jsou záporné, zatím co zbývající dva členy jsou kladné

Nukleace a růst v tuhé fázi

- **hodnoty $\sigma_{\alpha\beta}$ a ε závisí na povaze mezifázového rozhraní:**
 - koherentní (podobnost krystalových struktur, růst v rovinách maximální shody \Rightarrow krystalografické vztahy, hodnoty $\sigma_{\alpha\beta}$ a ε malé)
 - nekoherentní (struktury odlišné, spojitost mřížek není, hodnoty $\sigma_{\alpha\beta}$ a ε zpravidla vysoké)
 - koherentní elasticky deformované, semikoherentní (viz. např. systém Al-Cu)

Růst nových částic v tuhé fázi

- Růst je ovlivněn nukleací, zejména:
 - místem heterogenní nukleace (hranice zrn, shluky vakancí, ..);
 - stupněm spojitosti (koherentní, nekoherentní);
 - krystalografickými vztahy mezi zárodkem a matricí.

- Základní dělení podle mechanismu růstu

- difúzní růst

- tepelně aktivovaný, nekoordinovaný a vzájemně nezávislý pohyb jednotlivých atomů napříč fázovým rozhraním zárodek-původní fáze (*aktivační energie*);

- bezdifúzní růst

- koordinovaný pohyb velkého počtu atomů, relativní změna polohy atomů je menší než meziatomová vzdálenost
 - rychlost růstu nezávisí na teplotě, blíží se rychlosti šíření zvuku v daném materiálu
 - energetická náročnost, velké přechlazení, potlačení difúze
 - analogie plastické deformace (střihová př., martensit)

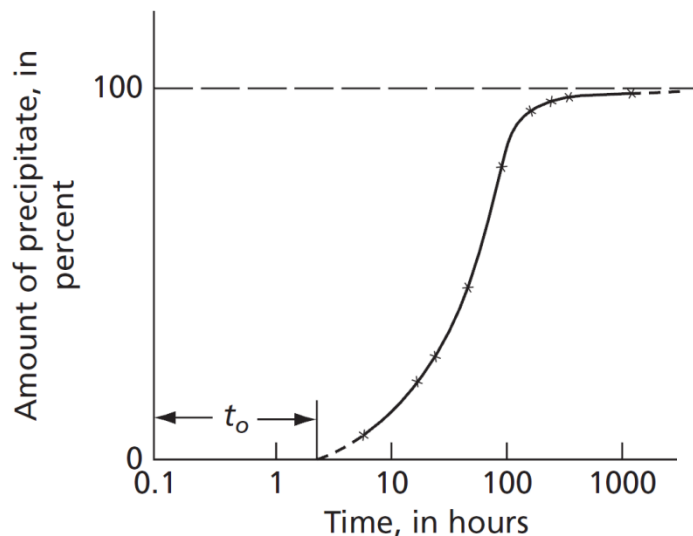
Kinetika přeměn řízených difuzí

S křivka- experimentální závislost podílu nové fáze f na čase t izotermické přeměny

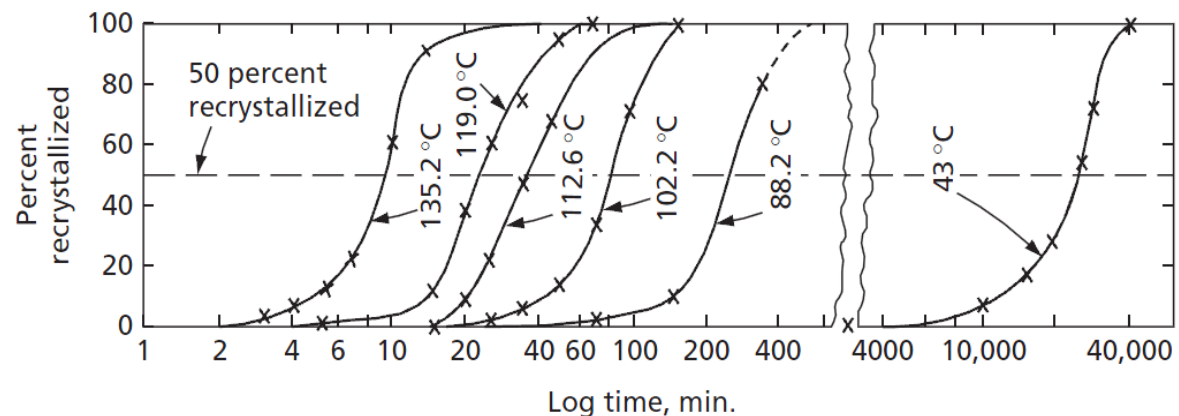
formální popis – Avramiho rovnice

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

C, n – materiálové konstanty teplotně závislé

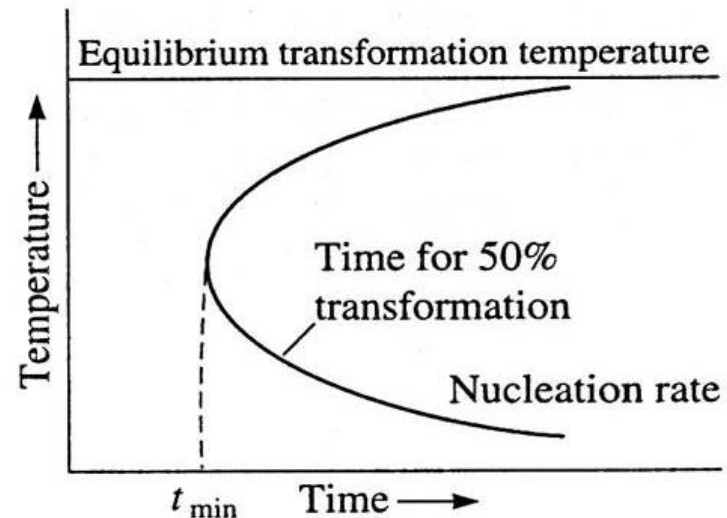
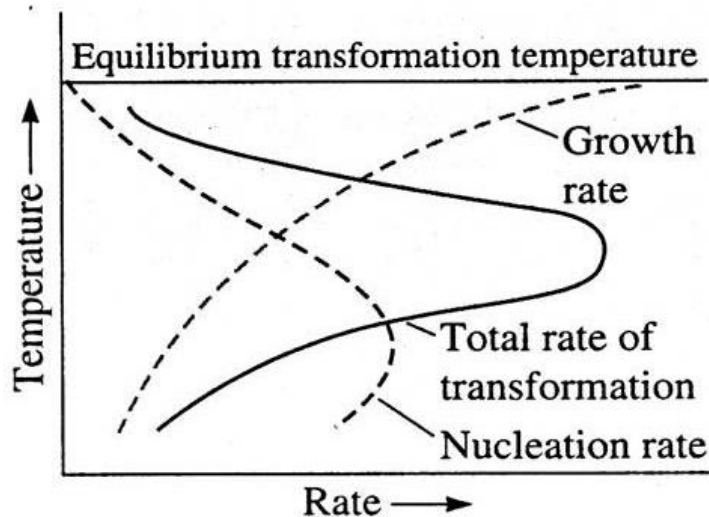


teplotní závislost rychlosti přeměn (série S-křivek)



Vliv teploty

- rychlost nukleace roste s velikostí přechlazení a naopak rychlost růstu klesá ($D = D_0 \exp(-Q/RT)$, Arrheniova závislost)
- rychlost přeměny je dána součinem rychlostí nukleace a růstu
- doba přeměny = $1/\text{rychlost růstu} \Rightarrow$ **C křivka** (lze využít i S křivek)
- malé přechlazení – hrubá struktura
- velké přechlazení – jemná struktura



Dělení fázových změn v kovech a slitinách v tuhém stavu

rozpad

homogenní soustava → soustava heterogenní (jednofázová na vícefázovou)

vždy probíhá difuzně

- precipitační rozpad tuhého roztoku (tvorba proeutektoidních fází)
- eutektoidní rozpad tuhého roztoku (perlitická reakce)
- (*bainitická reakce*)

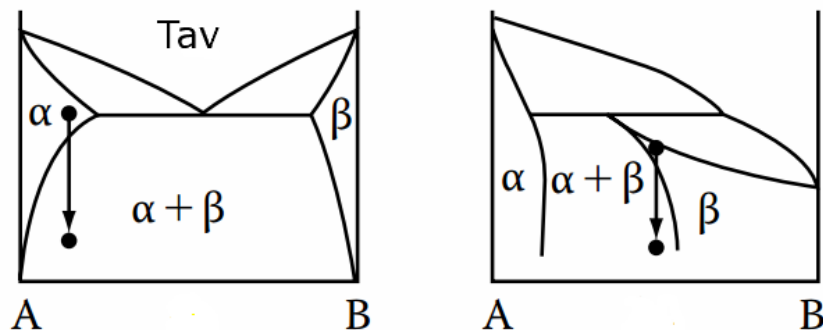
přeměna

homogenní soustava → jiná soustava homogenní

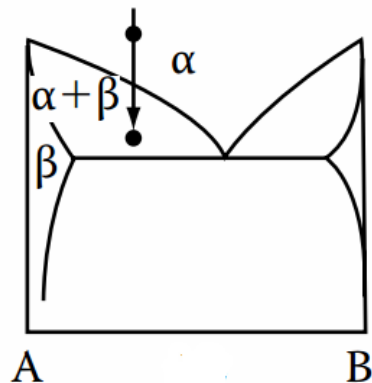
- **difúzní**
 - polymorfní přeměny,
 - uspořádanost v tuhém roztoku,
- **Bezdifúzní**
 - Martenzitická přeměna

Difúzní fázové změny

- Precipitace (**rozpad**)

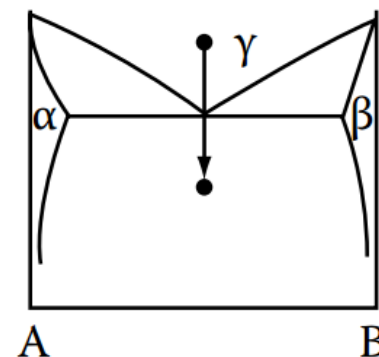


- Vznik proeutektoidní fáze (**rozpad**)

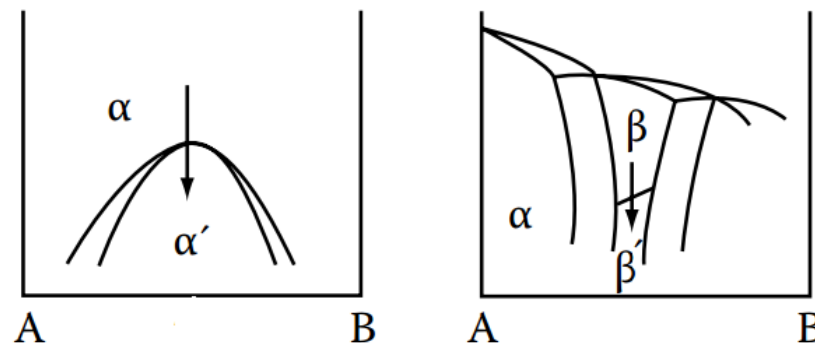


- Polymorfní **přeměna**

- Eutektoidní reakce (**rozpad**)

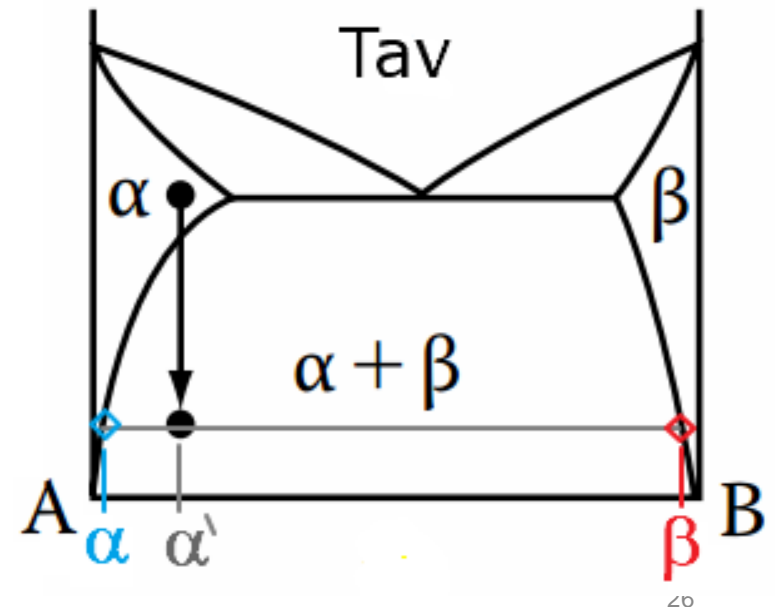
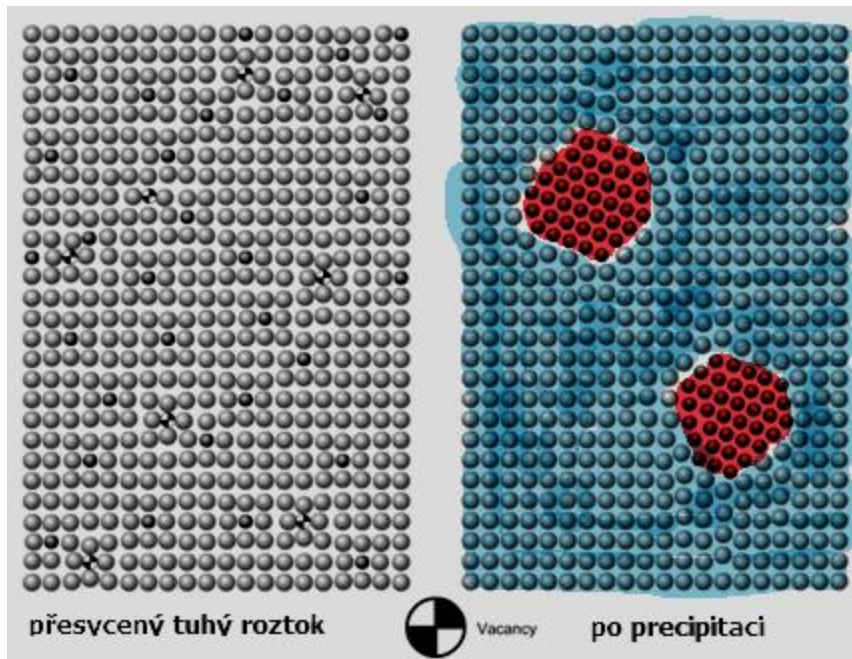


- Uspořádací reakce (**přeměna**)



Precipitační rozpad

- obecně $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ (zpravidla v důsledku změny rozpustnosti)
 - α' - přesycený tuhý roztok
 - α - (nepřesycený) tuhý roztok
 - β - precipitující (sekundární) fáze, (často intermediální fáze)
 - např. Al-Cu, Pb-Sn,



Precipitační vytvrzení

Vývoj mikrostruktury záměrně vyvolanými reakcemi, které vedou k homogenní disperzi (nanometrických) koherentních či semikoherentních precipitátů v měkké a houževnaté matici

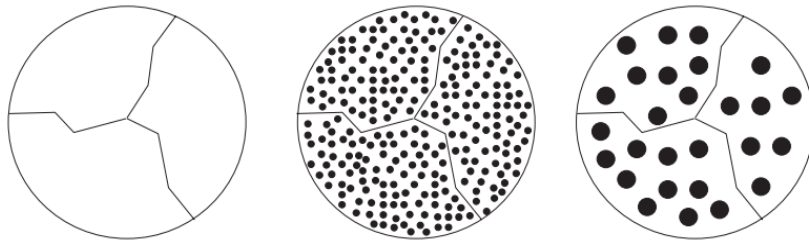
Tyto precipitáty brání pohybu dislokací
Tak dojde ke zvýšení pevnosti materiálu

Obecné pochody tepelného zpracování pro precipitační vytvrzení:

- 1) rozpouštěcí žíhání
- 2) kontrolované ochlazení
- 3) vytvrzení – stárnutí (umělé, přirozené)

Precipitační vytvrzení na příkladu Al-Cu

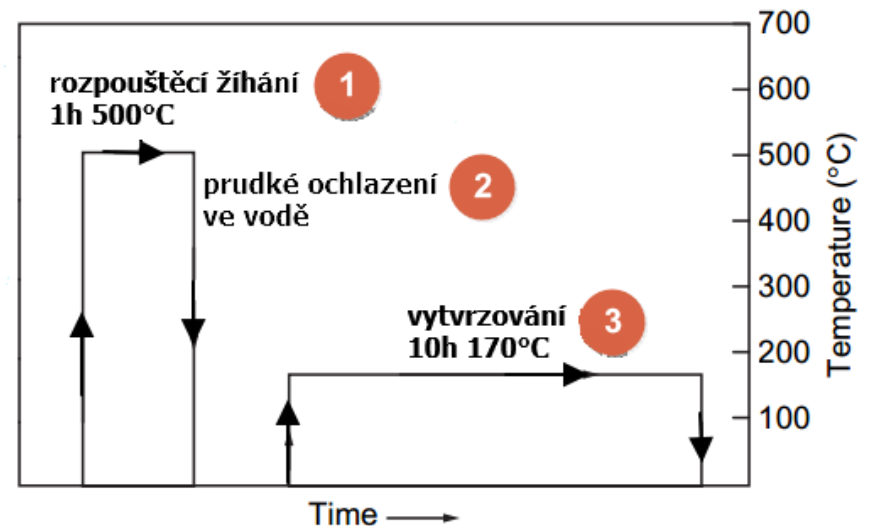
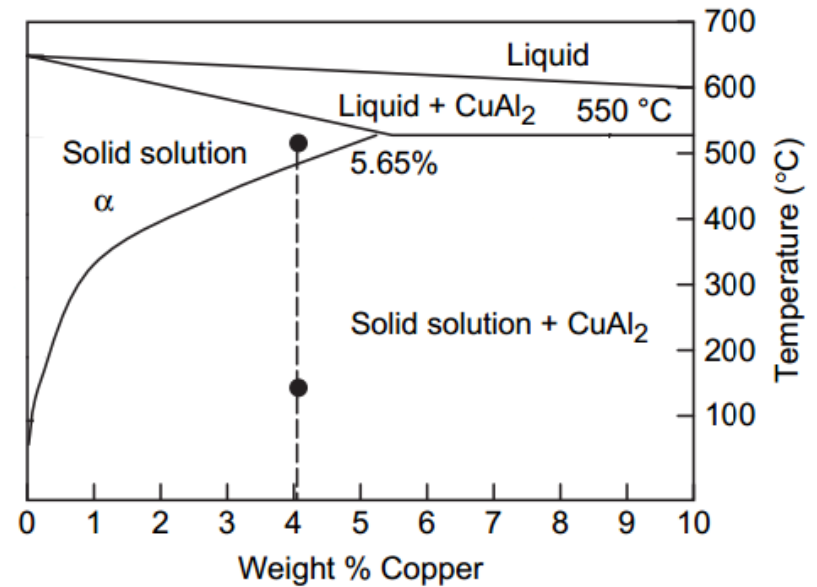
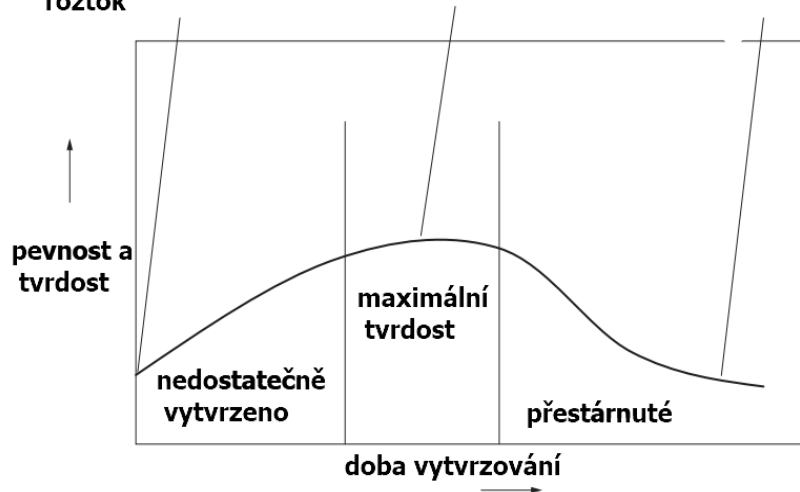
- 1) rozpouštěcí žíhání
- 2) kontrolované ochlazení
- 3) vytvrzení – stárnutí



tuhý (přesycený)
roztok

ideální mikrostruktura

přestárnuté



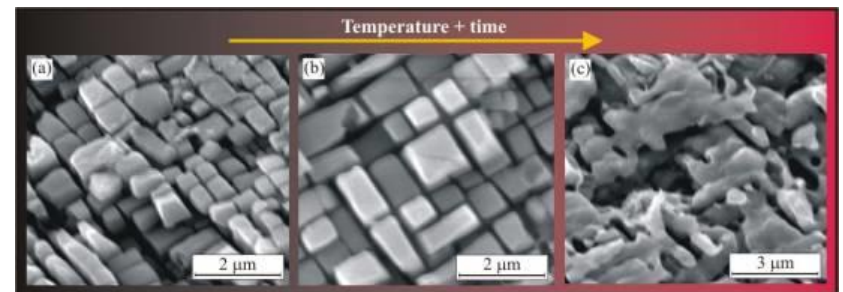
Precipitační vytvrzení materiálů

Které materiály – slitiny lze precipitačně vytvrzovat ?

1. Musí vykazovat **změnu rozpustnosti v pevném stavu**
2. **Matrice** (zpravidla tuhý roztok) musí být relativně měkká a tvárná, naopak **precipitát** musí být tvrdý a křehký (zpravidla intermediální fáze).
3. Materiál musí snášet **rychlé ochlazení** (vnitřní tepelná pnutí, praskání).
4. Možná tvorba **koherentních precipitátů**.

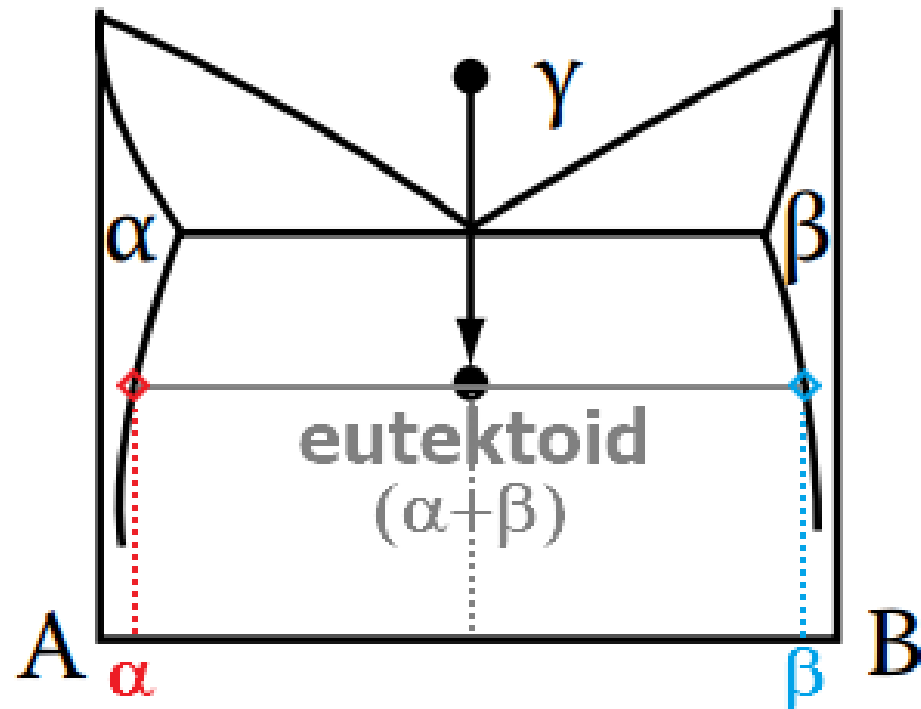
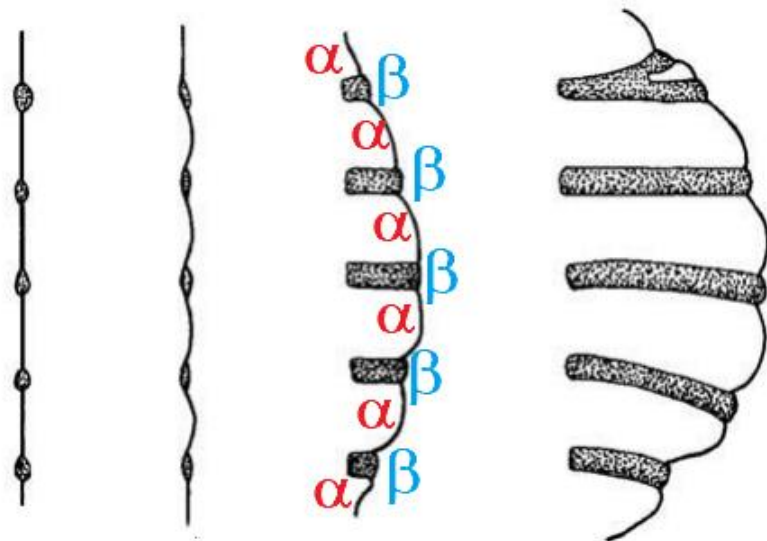
Využití precipitačního vytvrzení

- bratři Wrightové, 1903, Al odlitek + Cu forma
- potvrzení efektu vytržování slitiny AL-Cu, 1906
- sekvence precipitačních pochodů – 50-tá léta, TEM, první nanostrukturní materiály (GPI, GPII)
- Al slitiny
- Ni superslitiny (γ' -Ni₃(Al,Ti),
- Ti slitiny (Ti-Al-4V, precipitace α z β)
- slitiny Cu-Be
- hlubokotažné oceli, precipitace během vypalování laku
- zpevňování HSLA ocelí a mikrolegovaných ocelí (precipitace karbidů, nitridů a karbonitridů Nb, V a Ti)



Eutektoidní rozpad

- Obecně eutektoidní rozpad $S_1 \rightarrow S_2 + S_3$,
- Jedna tuhá fáze se rozpadá na směs jiných dvou tuhých fází
- Vzniká směs obou nových fází,
- rostou zároveň, difuzně



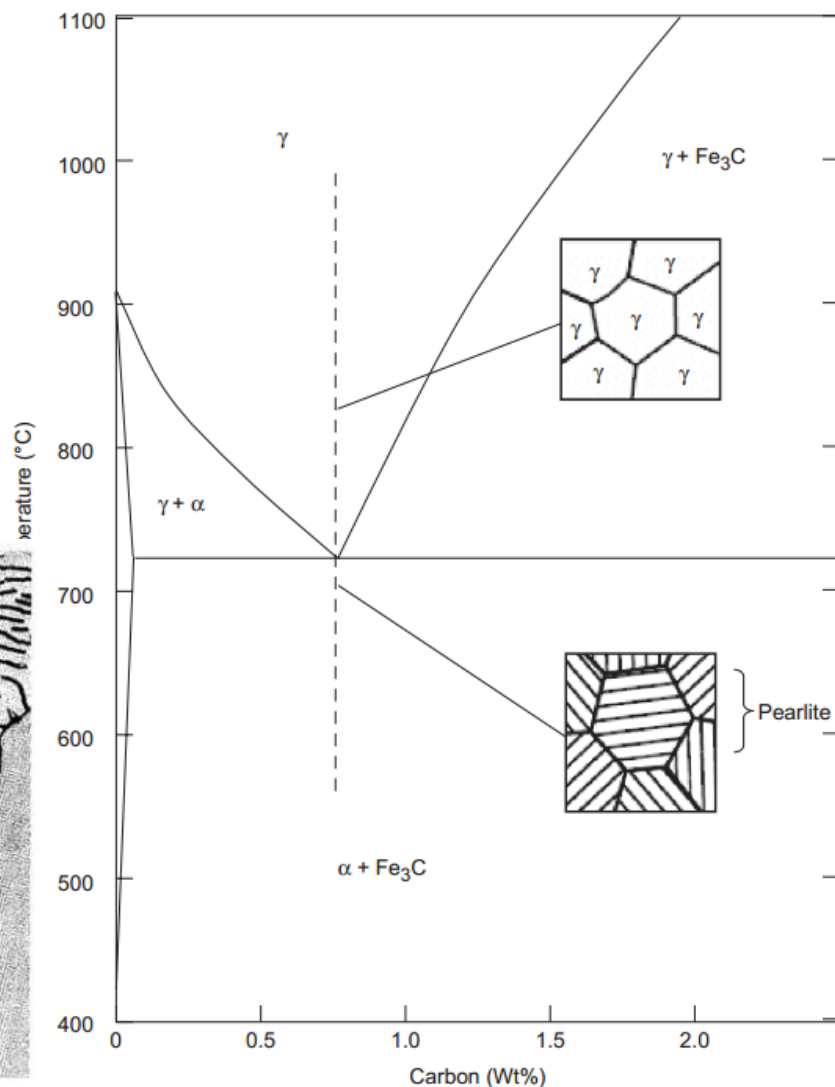
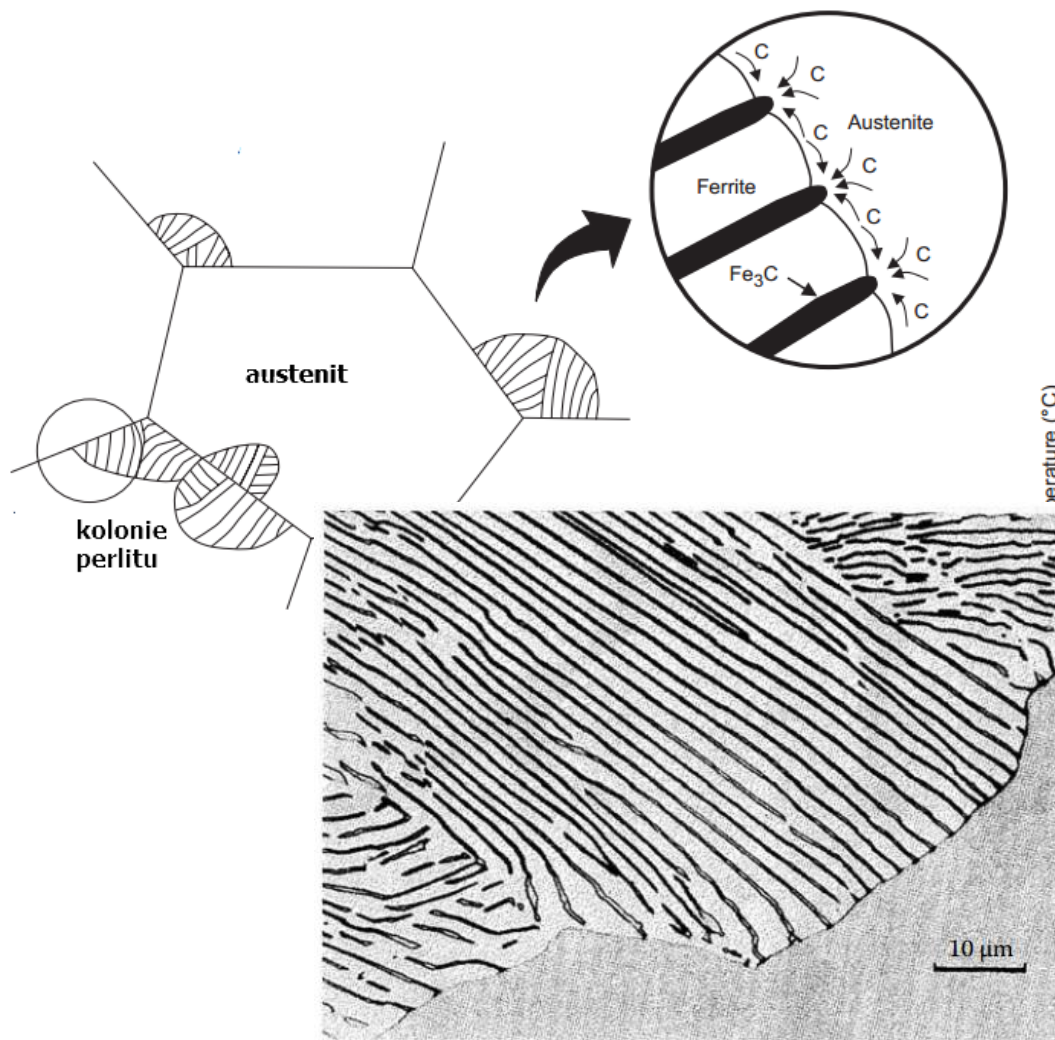
Eutektoidní – perlitický rozpad u oceli

austenit (0,77%C) → ferit (0,02%C) + cementit (6,67%C) = perlit
Jedna fáze dvě různé fáze struktura, směs fází

- ferit a cementit - odlišné chemické složení
- C difunduje do cementitu a Fe do feritu
- minimalizace difuzní vzdálenosti \Rightarrow lamelární morfologie
- když klesá teplota reakce \Rightarrow klesá rychlost difuze \Rightarrow klesá mezilamelární vzdálenost \Rightarrow mění se mechanické vlastnosti
- přirozený kompozitní materiál
 - zpevnění feritu lamelami cementitu
- kinetika - viz. S a C křivky
- nukleace - zpravidla na hranicích zrn

Eutektoidní rozpad na příkladu ocelí

perlitická reakce v ocelích = rozpad austenitu na perlit



Řízení perlitického rozpadu

Řízení perlitické reakce – ovlivňování vlastností ocelí

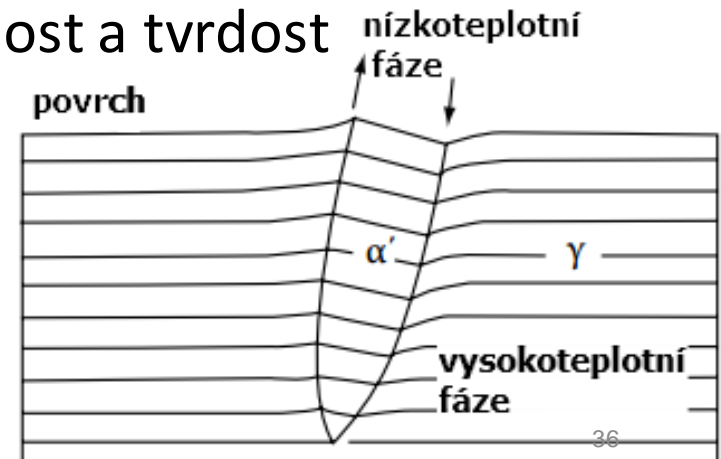
- zmenšení velikosti austenitických zrn \rightarrow zmenšení velikosti perlitických kolonií
- zmenšení mezilamelární vzdálenosti $\lambda \Rightarrow$ růst pevnosti a zpravidla i houževnatosti
- roste obsah C \rightarrow roste pevnost až na hodnoty 900 -1000 MPa, (ale existuje maximum -předčasné lomy)
- S vyšší rychlostí ochlazování (klesá teplota přeměny) \rightarrow klesá mezilamelární vzdálenost, perlit je jemnější
- pokles teploty pod 550 °C (prakticky nelze uvažovat difúzi v Fe) \rightarrow vznikne ještě jemnější směs zvaná BAINIT

Při dosti rychlém ochlazení nevzniká perlit ale bainit – platí, že čím rychlejší ochlazení, tím jemnější struktura. Bainit je stejně jako perlit kompozit ferit-cementit ale částice cementitu jsou často až na nanometrické úrovni, proto dosahuje výrazně vyšších pevností.

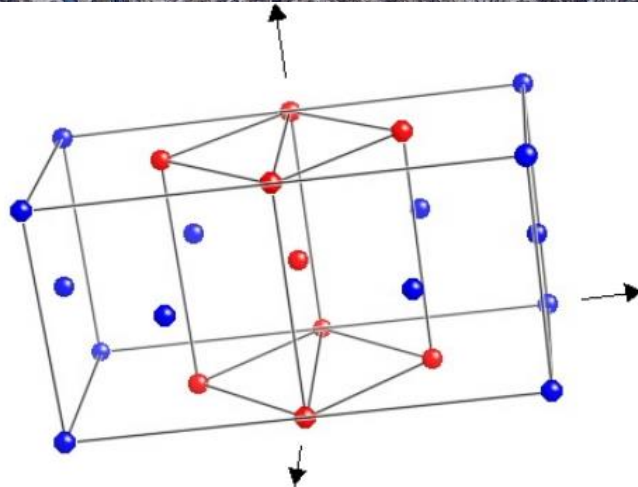
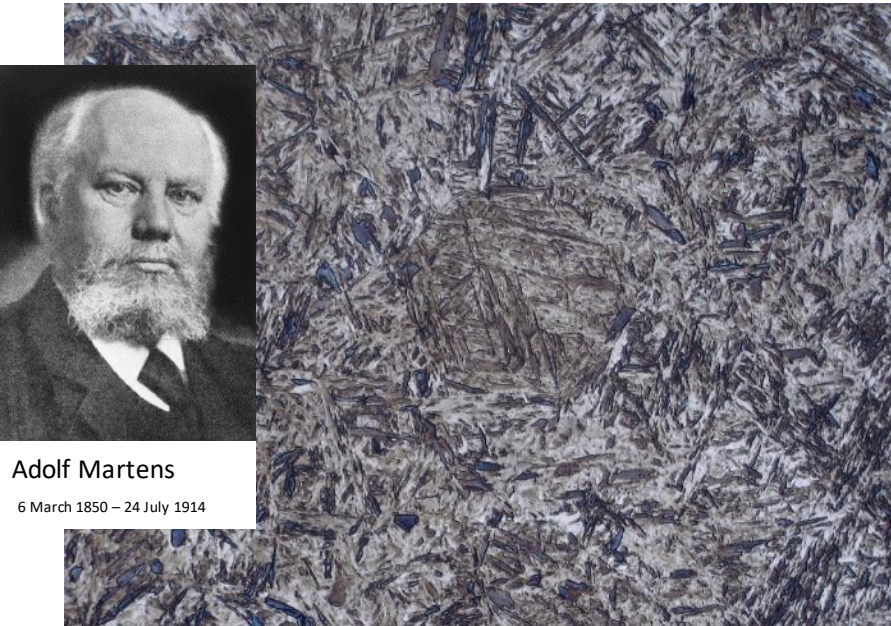


Bezdifúzní přeměna - martenzitická

- Extrémně rychlé ochlazení
- V průběhu ochlazování nestihnou proběhnout žádné difúzní změny
- Do nízké teploty se dostane vysokoteplotní fáze s nevhodnou mřížkou, okamžitě se mění na fázi s vhodnou nízkoteplotní mřížkou
- Při nízké teplotě je difuze všech atomů zanedbatelná
- Nová nízkoteplotní fáze zdědí chemické složení po vysokoteplotní.
I kdyby to znamenalo překročení limitů rozpustnosti
- V takovém případě vzniká nízkoteplotní přesycený tuhý roztok a dojde k masivní deformaci mřížky
- Deformace mřížky způsobí vysokou pevnost a tvrdost



Martenzitická přeměna v ocelích



Typický příklad bezdifúzní přeměny

Vysokoteplotní fáze – austenit se ochladí vodou, vznikne přesycený ferit

- Střihový mechanismus přeměny
- austenit (FCC) → martenzit (BCT, body centered tetragonal),
- obsah C se nemění, zůstává v intersticiálních polohách-přesycený tuhý roztok – metastabilní, deformace mřížky = tetragonalita
- V takto deformované mřížce není možné pohybovat dislokacemi

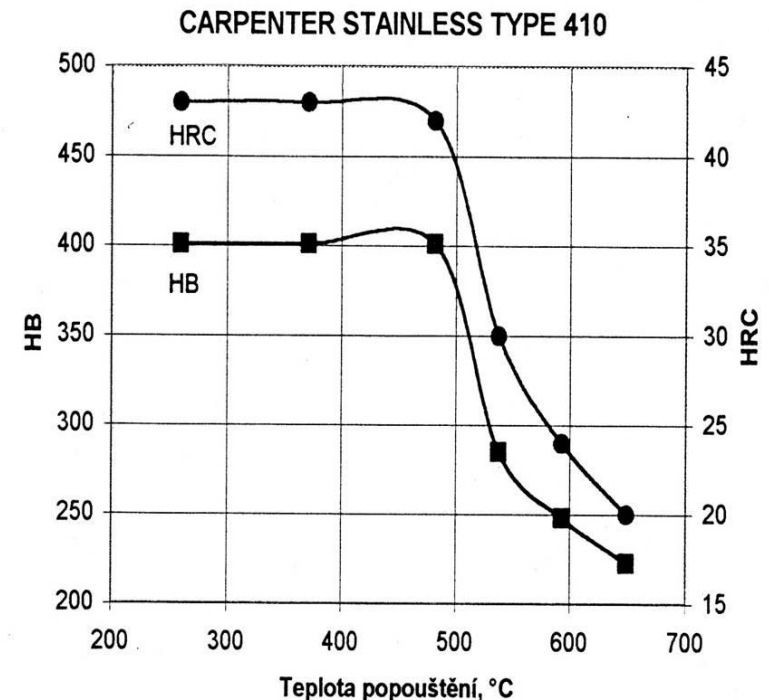
Martenzit, přesycený tuhý roztok

martenzit je přesycený tuhý roztok uhlíku v železe α je sice tvrdý, ale je křehký, vysoká vnitřní napjatost, nebezpečí praskání

→ je nutné popouštění – za cenu snížení tvrdosti získáme postupně nárůst houževnatosti

Zvýšením teploty umožníme difúzi, začnou vznikat karbidy, dojde k precipitační reakci

Tuhý roztok (martenzit) se zbavuje uhlíku a snižuje se deformace jeho mřížky, stává se houževnatějším, za cenu snížení tvrdosti

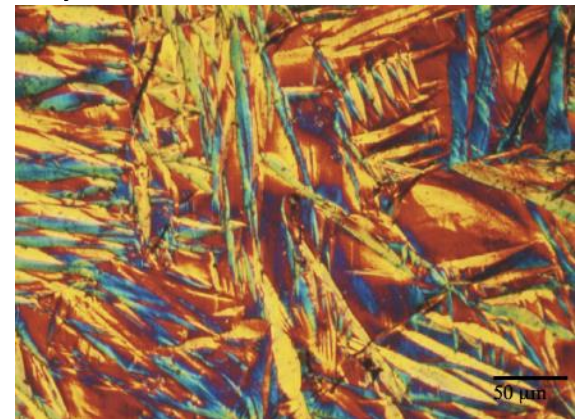


Zpevnění materiálů martenzitickou přeměnou

- Martenzit vzniká bezdifúzní přeměnou – transformací
- musí existovat polymorfie
- Rozdíl v rozpustnosti příměsí ve vysokoteplotní a nízkoteplotní fázi, aby mohlo dojít k silnému přesycení

Příklady systémů

- intersticiální tuhé roztoky (Fe-C, Fe-N)
- substituční tuhé roztoky (Fe-Ni, Fe-Mn, *Ni-Ti*, *Au-Cd - materiály s tvarovou pamětí*)
- keramické materiály (ZrO_2 , V_3Si)
- čisté kovy



Tepelné zpracování

- Tepelným zpracováním (TZ) se rozumí řízené využívání fázových a strukturních reakcí zpravidla v tuhém stavu s cílem získat požadované mechanické, fyzikální, technologické a jiné užité vlastnosti výrobků nebo polotovarů. V průběhu TZ se využívá řízených změn teploty
- pokud se současně mění i chemické složení povrchových vrstev (cementace, ..) hovoříme o chemicko-tepelném zpracování (CHTZ).
- V současné době se často využívá kombinovaného účinku plastické deformace a tepelného zpracování (řízené válcování) – tepelně-mechanické zpracování.
- Technologie TZ vychází z teorie fázových změn, kromě materiálových vlastností nutné respektovat tvar a velikost součástí a možnosti použitých zařízení.

Shrnutí odpřednášené látky

- Každá přeměna má etapu nukleace a růstu. Znalost kinetiky těchto etap nám ukazuje na mechanismus přeměn a lze ji využít při návrhu postupu tepelného zpracování,
- Pomoci mohou rovnovážné diagramy při výběru složení slitin a teplot reakcí.
- Precipitační vytvrzování slouží k řízení optimální úrovně zpevnění značné části používaných materiálů (např. slitiny Al, nerezavějící oceli, mikrolegované oceli). Tři etapy tohoto procesu (rozpuštění, ochlazení, precipitace)
- Řízení perlitické reakce a proeutektoidních reakcí dovoluje ovládat vlastnosti většiny vyrobených ocelí (velikosti AZ, jemnost perlitických kolonií)
- Kombinace martenzitického kalení a popouštění – další variabilita vlastností

Doporučená literatura

- [1] ASKELAND, D.R., PHULÉ, P.P., The Science and Engineering of Materials, Forth Edition, Thomson, 2003
- [2] BHADSHIA, H.K.D.H., Bainite in Steels, Second Edition,:IOM Communications Ltd.: London 2001, 454 s.
- [3]PTÁČEK, L. et al.: Nauka o materiálu II, 2.vydání, CERM: Brno 2002, 392 s.