

Πυρηνοποίηση και διεπιφάνειες

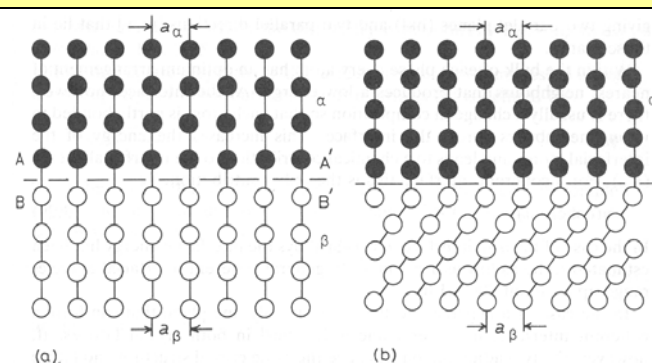
Διεπιφάνειες μεταξύ διαφόρων φάσεων στα στερεά (interphase interfaces in solids).

- **Ορια κρυσταλλιτών (Grain boundaries) (διεπιφ. τύπου α/α)**
 Διαχωρίζει κρυστάλλους που έχουν την ίδια χημική σύσταση και ίδια δομή αλλά διαφορετικό προσανατολισμό.
- **Διεπιφάνεια μεταξύ διαφορετικών φάσεων (διεπιφ. τύπου α/β)**
 Διαχωρίζει 2 φάσεις με διαφορετική κρυσταλλική δομή ή/και χημική σύσταση και περιλαμβάνει τις διεπιφάνειες S/L.

Οι διεπιφάνειες στα στερεά διακρίνονται σε:

- Πλήρως συμβατές/σύμφωνες/coherent διεπιφάνειες
- Μερικώς συμβατές/σύμφωνες/semicoherent διεπιφάνειες
- Ασύμβατες/ασύμφωνες/incoherent διεπιφάνειες.

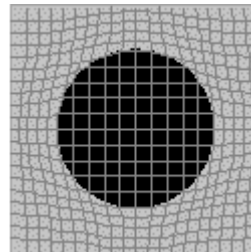
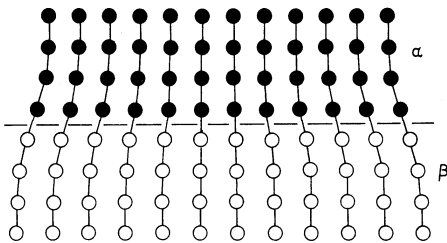
Πλήρως συμβατές/σύμφωνες/coherent διεπιφάνειες



Strain-free διεπιφάνεια μεταξύ φάσεων με παρόμοιες τιμές πλεγματικής σταθεράς => τα 2 πλέγματα είναι συνεχή στη διεπιφάνεια.

Τα άτομα της διεπιφάνειας έχουν περισσότερη ελεύθερη ενέργεια επειδή έχουν μερικούς «λάθος» γείτονες => **επί πλέον χημική συνιστώσα**
 $\gamma_{\text{coherent}} = \gamma_{\text{chem}}$ με τυπική τιμή: 200 mJm^{-2} .

Μικρή διαφορά της πλεγματικής σταθεράς των 2 φάσεων : ο σύμφωνος χαρακτήρας διατηρείται με τοπική παραμόρφωση των πλεγμάτων στη γειτονία της διεπιφάνειας (coherency strain). Η τοπική αύξηση της ενέργειας της διεπιφάνειας σταματά την κίνηση των εξαρμώσεων προκαλώντας «σκλήρυνση» λόγω του coherency strain.



Μικρή πλεγματική ασυμφωνία στην σύμφωνη διεπιφάνεια => εμφάνιση τάσεων (strain) στα παρακείμενα πλέγματα.

Μερικώς συμβατές/σύμφωνες/semicoherent διεπιφάνειες

Όταν η έκταση της διεπιφάνειας ή/και η διαφορά των πλεγματικών σταθερών είναι μεγάλη τότε οι τάσεις στη διεπιφάνεια αυξάνονται και δημιουργούνται εξαρμώσεις προσαρμογής (**misfit dislocations**).

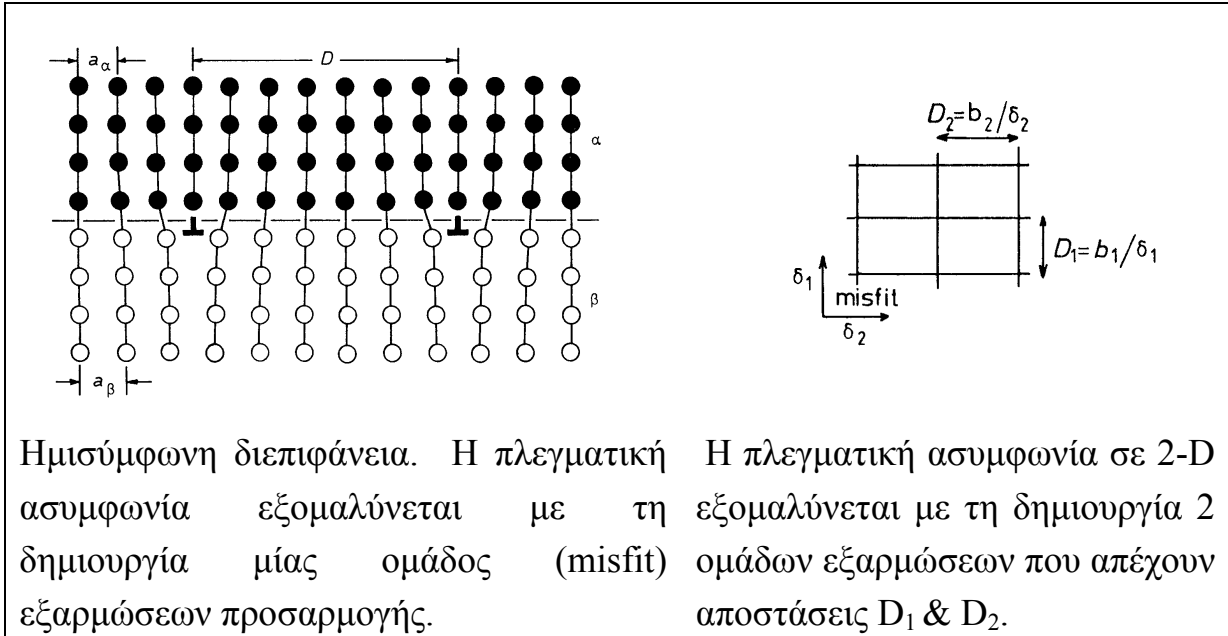
Τα άτομα της διεπιφάνειας έχουν περισσότερη ελεύθερη ενέργεια επειδή έχουν μερικούς «λάθος» γείτονες & λόγω της παραμόρφωσης στην γειτονία των εξαρμώσεων => $\gamma_{\text{semicoherent}} = \gamma_{\text{chem}} + \gamma_{\text{st}} \cong \delta$, για μικρές τιμές του δ όπου δ η πλεγματική ασυμφωνία και γ_{st} η δομική συνιστώσα.

Η πλεγματική ασυμφωνία είναι:

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

όπου α_α και α_β είναι οι

πλεγματικές σταθερές των unstressed φάσεων.



Ημισύμφωνη διεπιφάνεια. Η πλεγματική ασυμφωνία εξομαλύνεται με τη δημιουργία μίας ομάδος εξαρμώσεων προσαρμογής.

Η πλεγματική ασυμφωνία σε 2-D εξομαλύνεται με τη δημιουργία 2 ομάδων εξαρμώσεων που απέχουν αποστάσεις D_1 & D_2 .

Μονοδιάστατη περίπτωση

Η πλεγματική ασυμφωνία εξομαλύνεται (is accommodated) με τη δημιουργία εξαρμώσεων ακμής (edge dislocations) που απέχουν μεταξύ τους:

$$D = \frac{\alpha_\beta}{\delta}$$

ή για μικρό δ

$$D \cong \frac{b}{\delta}$$

όπου

$$b = \frac{\alpha_\alpha + \alpha_\beta}{2}$$

το διάνυσμα

Burgers για την εξάρμωση.

Δημιουργία εξαρμώσεων ➔ ανωμαλίες εμφανίζονται μόνο γύρω από τους πυρήνες των εξαρμώσεων όπου τα πλεγματικά επίπεδα είναι ασυνεχή.

Διδιάστατη περίπτωση

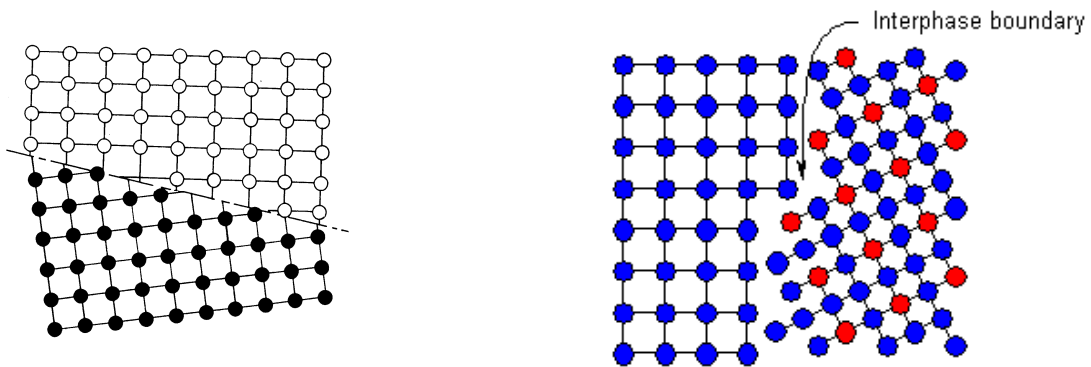
⇒ Το strain στη διεπιφάνεια εξομαλύνεται με τη δημιουργία 2 ομάδων εξαρμώσεων που δεν είναι παράλληλες μεταξύ τους και απέχουν

$$\text{αποστάσεις: } D_1 = \frac{b_1}{\delta} \text{ και } D_2 = \frac{b_2}{\delta}$$

⇒ Αν $D > \frac{b}{\delta}$ όπου b το διάνυσμα Burgers & δ η πλεγματική ασυμφωνία, η διεπιφάνεια είναι μερικώς relaxed και συνεχίζουν να υπάρχουν παραμένοντα πεδία τάσεων σε μεγάλη απόσταση :

- Αυξανόμενου του δ η απόσταση των εξαρμώσεων μικραίνει.
- Όταν $\delta > 0.25 \rightarrow \cong 1$ εξάρμωση ανά 4 ατομικά επίπεδα => οι παραμορφωμένες περιοχές γύρω από τον πυρήνα της εξάρμωσης επικαλύπτονται => η διεπιφάνεια γίνεται incoherent.

Ασύμβατες/ασύμφωνες/incoherent διεπιφάνειες.



- Εμφανίζονται όταν 2 τυχαίως προσανατολισμένοι κρύσταλλοι ενώνονται κατά μήκος ενός τυχαίου επιπέδου
- Η κρυσταλλική δομή των 2 γειτονικών πλεγμάτων είναι πολύ διαφορετική ή
- Οι ενδοατομικές αποστάσεις διαφέρουν >25%.
- Οι ασύμβατες διεπιφάνειες έχουν τυπική ενέργεια 500-1000 mJ/m²

Αφού γίνει η πυρηνοποίηση, οι νέες φάσεις αναπτύσσονται με διάδοση/μετανάστευση της διεπιφάνειας σε βάρος του μητρικού υλικού.

Βήμα 1. Πυρηνοποίηση της νέας φάσης β στη μητρική φάση α και δημιουργία νέας διεπιφάνειας

Βήμα 2. Ανάπτυξη των πυρήνων της φάσης β με διάδοση της διεπιφάνειας στην περιβάλλουσα μητρική φάση.

Η πυρηνοποίηση είναι ένας ετερογενής μετασχηματισμός αφού στο σύστημα υπάρχουν 2 διακριτές φάσεις.

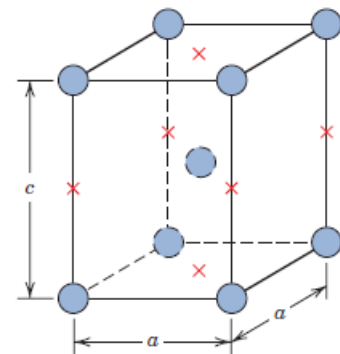
Η ανάπτυξη συμβαίνει με μεταφορά ατόμων δια μέσου της κινούμενης διεπιφάνειας που περιβάλλει την νέα φάση.

Οι μετασχηματισμοί πυρηνοποίησης & ανάπτυξης διακρίνονται με βάση τον τρόπο κίνησης των διεπιφανειών (ή της κίνησης των ατόμων μέσω των διεπιφανειών):

Οργανωμένοι/μαρτενιστικοί μετασχηματισμοί (martensitic transformations) :

Οι μετασχηματισμοί αυτοί, που δεν εξαρτώνται από φαινόμενα διάχυσης & συμβαίνουν σχεδόν ακαριαία (σχεδόν με την ταχύτητα του ήχου), προκύπτουν από θερμομηχανική αστάθεια του πλέγματος που προκαλεί διατμητική τάση (shear stress) στην μοναδιαία κυψελίδα. Μικρές κινήσεις των ατόμων (συχνά μικρότερες από τις ενδοατομικές αποστάσεις) μπορούν να οδηγήσουν σε αλλαγή του πλέγματος Bravais και της μοναδιαίας κυψελίδας. **Οι κινήσεις των ατόμων είναι μικρές, συντονισμένες και τα άτομα διατηρούν τις μεταξύ τους αποστάσεις.**

Παράδειγμα: Η αστάθεια του ωστενίτη fcc σε χαμηλή θερμοκρασία αποδίδεται σε ομογενή διατμητική τάση κατά μήκος του επιπέδου (110) στην διεύθυνση [110] που οδηγεί σε πλέγμα bct (body centered tetragonal). Η μοναδιαία κυψελίδα του bct έχει $c > a$. Το υλικό δεν ανθίσταται σε αυτό τον μετασχηματισμό επειδή αφήνει αμετάβλητη την απόσταση μεταξύ πλησιεστέρων γειτόνων



Τα **x** αντιστοιχούν σε θέσεις που μπορούν να καταληφθούν από άτομα C.

Άρα έχουμε:

- συντονισμένη κίνηση των ατόμων μέσω της διεπιφάνειας, που ονομάζεται ολισθαίνουσα διεπιφάνεια. Η κίνηση είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας (athermal migration) \Rightarrow
- Η μικροδομή (οι πλησιέστεροι γείτονες) γύρω από τα μετακινούμενα άτομα δεν αλλάζει
- η μητρική & η θυγατρική φάση έχουν την ίδια χημική σύσταση και δεν συμβαίνει διάχυση.
- Πχ μαρτενσιτικός μετασχηματισμός, σχηματισμός διδυμιών (twins).

Ατακτοι μετασχηματισμοί (civilian transformations):

- Οι άτακτοι μετασχηματισμοί γίνονται με ασυντόνιστη μετακίνηση ατόμων δια μέσου μίας διεπιφάνειας (που ονομάζεται μη-ολισθαίνουσα). Η κίνηση είναι εξαιρετικά ευαίσθητη συνάρτηση της θερμοκρασίας) \Rightarrow
- η χημική σύσταση της μητρικής & θυγατρικής φάσης μπορεί να είναι η ίδια ή διαφορετική.
- Π.χ. στερεοποίηση/τήξη, συμπύκνωση/εξάτμιση.

⊕ **Διατήρηση της χημικής σύστασης:** η ταχύτητα ανάπτυξης της καινούριας φάσης εξαρτάται από την ταχύτητα διέλευσης των ατόμων μέσω της διεπιφάνειας \Rightarrow ο μετασχηματισμός ελέγχεται από τη διεπιφάνεια (interface controlled). (π.χ. $\alpha \rightarrow \gamma$ Fe).

⊕ **Μεταβολή της χημικής σύστασης:** η ανάπτυξη της θυγατρικής φάσης στηρίζεται σε φαινόμενα διάχυσης (long range diffusion).

Ειδικότερα διακρίνονται 3 περιπτώσεις

1. **Ανάπτυξη ελεγχόμενη από τη διάχυση**: εύκολη μεταφορά ατόμων μέσω της διεπιφάνειας => η ταχύτητα ανάπτυξης της φάσης β εξαρτάται από την ταχύτητα με την οποία η διάχυση θα μεταφέρει τα επί πλέον άτομα στη διεπιφάνεια.
2. **Ανάπτυξη ελεγχόμενη από τη διεπιφάνεια**: βραδεία μεταφορά ατόμων μέσω της διεπιφάνειας και ταχεία διάχυση.
3. **Μεικτός έλεγχος**: η αντίδραση στη διεπιφάνεια και η διάχυση έχουν συγκρίσιμους ρυθμούς.

Παράγον ενσωμάτωσης A (accommodation factor)

- ⇒ **ασύμφωνες & διάχυτες S/L διεπιφάνειες**: έχουν παράγοντα ενσωμάτωσης $A \cong 1$ => η κίνησή τους ελέγχεται από τη διάχυση.
- ⇒ **σύμφωνες, ημισύμφωνες & λείες S/L διεπιφάνειες** έχουν $A < 1$ ⇒ ο έλεγχος από τη διεπιφάνεια είναι εφικτός.

Η επίδραση της ενέργειας της διεπιφάνειας στο σχήμα των συσσωματωμάτων (second-phase shape: interfacial energy effects).

Το σχήμα των συσσωματωμάτων της καινούριας φάσης εξαρτάται:

- Από τις σχετικές ενέργειες των διεπιφανειών που το περιβάλλουν: π.χ. ένα μερικώς σύμφωνο συσσωμάτωμα αναμένεται να έχει σχήμα δίσκου ή πλακιδίου με λόγο των 2 διαστάσεων (γ_i/γ_c) όπου γ_i και γ_c είναι οι ενέργειες των ασύμφωνων και των σύμφωνων πλευρών αντίστοιχα.
- Τη διάδοση /μετανάστευση των διεπιφανειών: το σχήμα ισορροπίας του συσσωματώματος εξαρτάται και από την σχετική ταχύτητα μετακίνησης των διεπιφανειών που το περιβάλλουν \Rightarrow ο λόγος (γ_i/γ_c) μπορεί να αλλάξει.

Σύστημα: strain-free συσσωμάτωμα (β) σε strain-free μήτρα (α).

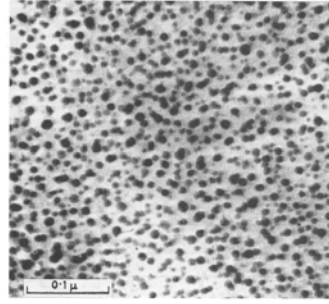
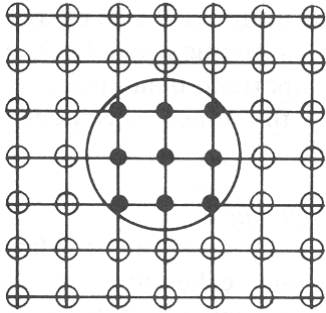
Στόχος $G_{\min} \Leftrightarrow$ βελτιστοποίηση του σχήματος & του προσανατολισμού του β

ως προς το α έτσι ώστε $\sum_i A_i \gamma_i \rightarrow \min$

1^η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ Πλήρως σύμφωνα συσσωματώματα

- Εάν το συσσωμάτωμα έχει την ίδια κρυσταλλική δομή και παρόμοια πλεγματική σταθερά με τη μήτρα και
- Εάν τα 2 πλέγματα είναι κατάλληλα προσανατολισμένα \Rightarrow το συσσωμάτωμα περιβάλλεται από σύμφωνες διεπιφ. χαμηλής ενέργειας.
- **Σχήμα ισορροπίας συσσωματωμάτων**: σφαιρικό.

Π.χ.: θερμική κατεργασία την για σκλήρυνση υλικών μέσω σχηματισμού συσσωματωμάτων (GP zones)



Συσσωμάτωμα που βρίσκεται σε Απεικόνιση TEM περιοχών Ag-rich σε πλεγματική συμφωνία με το μητρικό μήτρα Al-4%-Ag (μεγένθυση 300000). υλικό (π.χ. έγκλεισμα Ag σε Al).

2^η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ Μερικώς σύμφωνα συσσωματώματα

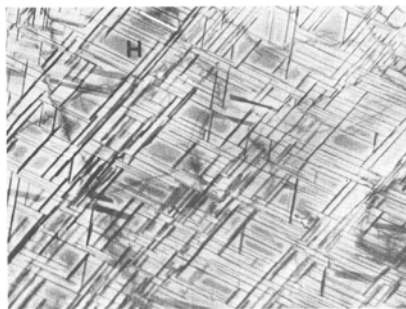
Όταν οι φάσεις α & β έχουν διαφορετική δομή τότε οι διεπιφάνειες είναι σύμφωνες/ημισύμφωνες ή/και ασύμφωνες.

Αναμενόμενο σχήμα ισορροπίας συσσωματωμάτων: **δίσκος** με λόγο

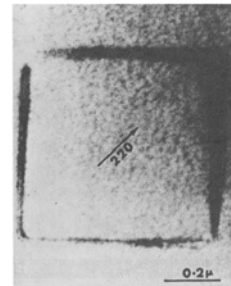
$$\frac{\text{πάχος}}{\text{διάμετρο}} = \frac{\gamma_c}{\gamma_i}$$

όπου γ_c & γ_i οι ενέργειες των σύμφωνων & ασύμφωνων διεπιφανειών.

Αποκλίσεις σημειώνονται λόγω: Επίδραση του misfit strain και **περιορισμών της ανάπτυξης** παράλληλα προς κάποια από τις διευθύνσεις \Rightarrow εμφανίζονται συσσωματώματα με σχήμα βελόνας ή παραλληλόγραμμου, όπως φαίνεται στα παρακάτω σχήματα .



Μερικώς σύμφωνα συσσωματώματα σε κράμα Al-4%Ag



Μερικώς σύμφωνο συσσωμάτωμα σε κράμα Al-3.9%Cu.

3^η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ Ασύμφωνα συσσωματώματα

Εμφανίζονται όταν οι 2 φάσεις έχουν πλήρως διαφορετική κρυσταλλική δομή ή έχουν τυχαίο προσανατολισμό.

Περιβάλλονται από επίπεδα υψηλής ενέργειας και το σχήμα ισορροπίας αναμένεται να είναι σφαιρικό ή πολυεδρικό.



Ασύμφωνα συσσωματώματα σε κράμα Al-Cu.

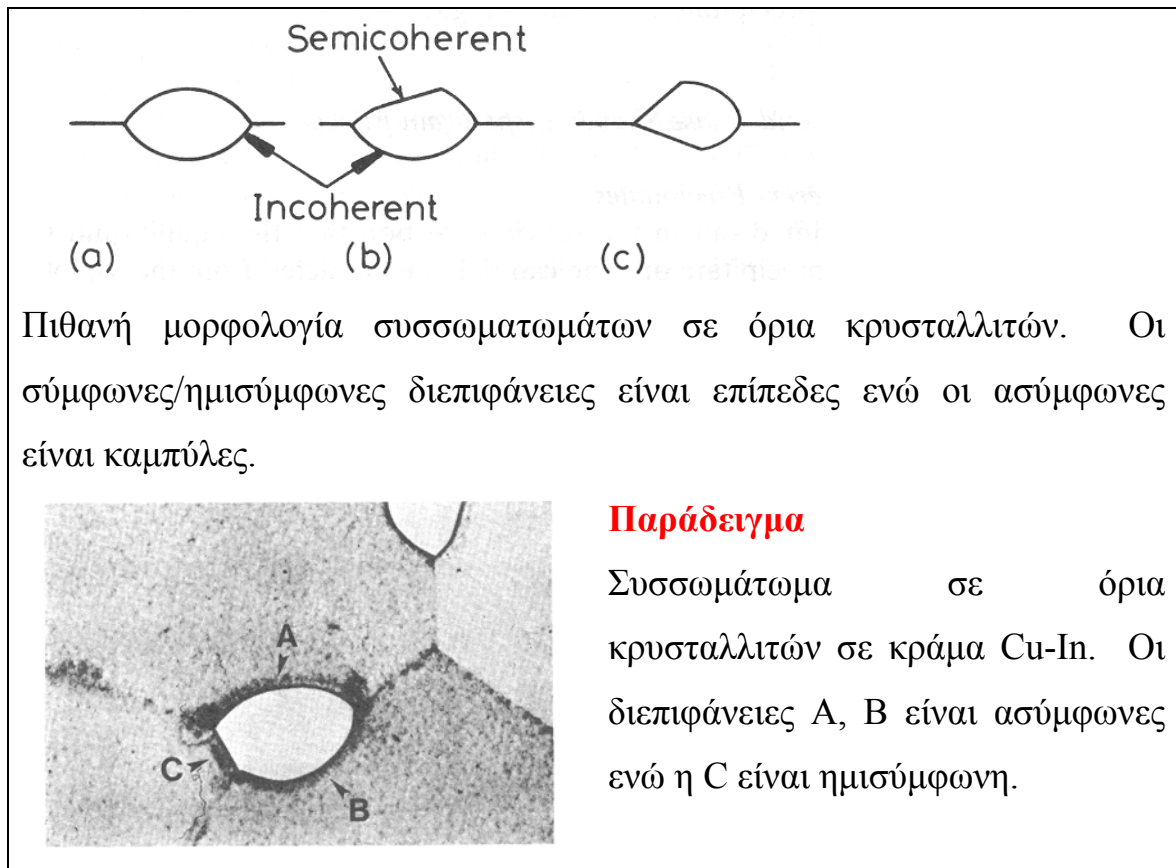
Συσσωματώματα στα όρια κρυσταλλιτών (grain boundaries).

Όταν ένα συσσωμάτωμα δημιουργείται στα όρια κρυσταλλιτών τότε σχηματίζει διεπιφάνειες με δύο διαφορετικά προσανατολισμένους κρυσταλλίτες \Rightarrow υπάρχουν οι εξής περιπτώσεις:

- Ασύμφωνες διεπιφάνειες με αμφοτέρους τους κρυσταλλίτες
- Σύμφωνη/ημισύμφωνη διεπιφάνεια με τον ένα κρυσταλλίτη και ασύμφωνη με τον άλλο.
- Σύμφωνες διεπιφάνειες με αμφοτέρους τους κρυσταλλίτες (συμβαίνει σπανίως).

Τα συσσωματώματα περιβάλλονται από:

- Επίπεδες σύμφωνες/ημισύμφωνες διεπιφάνειες
- Ομαλές καμπύλες διεπιφάνειες



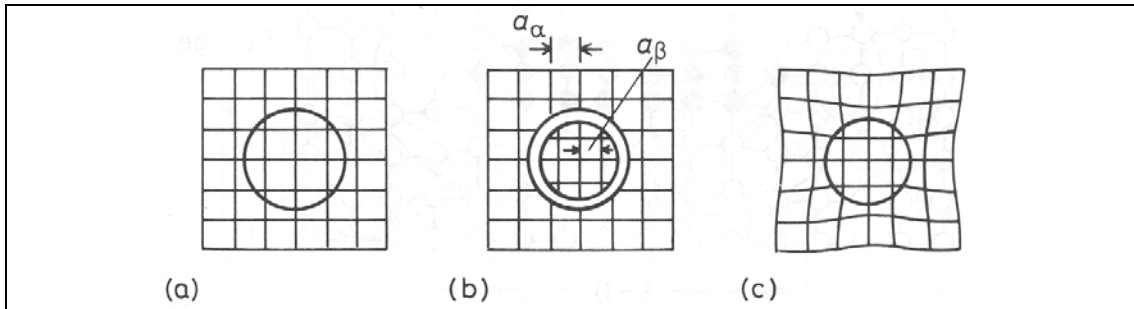
Η επίδραση του misfit strain στο σχήμα των συσσωματωμάτων (second-phase shape: misfit strain effects).

Με άλλα λόγια...

Τι συμβαίνει όταν ο όγκος της νέας φάσης είναι διαφορετικός από αυτόν που αντικαθιστά στην μητρική φάση?? Εξαρτάται από τον βαθμό παραμόρφωσης.

Πλήρως σύμφωνα συσσωματώματα –διατήρηση # πλεγματικών θέσεων.

Όταν το $\text{misfit} \neq 0$ δημιουργούνται πεδία ελαστικών τάσεων (elastic strain fields) που εισάγουν μία επί πλέον συνιστώσα στη ΔG_S :



Τάσεις συνάφειας (coherency strains): Ο αριθμός των πλεγματικών θέσεων διατηρείται σε αμφότερες τις φάσεις α & β. Αν η μήτρα και το συσσωμάτωμα υφίστανται ίσες & αντίθετες δυνάμεις, τότε το συσσωμάτωμα είναι σύμφωνο προς τη μήτρα.

Συνθήκη ισοροπίας: $\sum_i A_i \gamma_i + \Delta G_S \rightarrow \min$

όπου ΔG_S η ενέργεια λόγω του ελαστικού strain που εξαρτάται από το σχήμα του συσσωματώματος και τις ελαστικές ιδιότητες του συσσωματώματος & της μήτρας.

Το stress παραμορφώνει το πλέγμα του συσσωματώματος. Για **σφαιρικό συσσωμάτωμα** η παραμόρφωση είναι υδροστατική, δηλ. ομοιόμορφη σε όλες τις διευθύνσεις \Rightarrow ορίζεται νέα πλεγματική σταθερά α'_β .

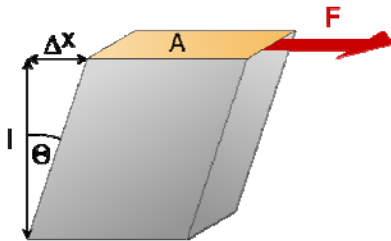
- Αν η μήτρα έχει ισότροπες ελαστικές ιδιότητες &
- Το ίδιο όριο ελαστικότητας με το συσσωμάτωμα

Η ΔG_S είναι ανεξάρτητη του σχήματος του συσσωματώματος:

$$\Delta G_S \cong 4 \mu \delta^2 V$$

Όπου V ο όγκος του συσσωματώματος, μ το shear modulus της μήτρας και

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



To shear modulus μ ορίζεται ως ο λόγος τάσης

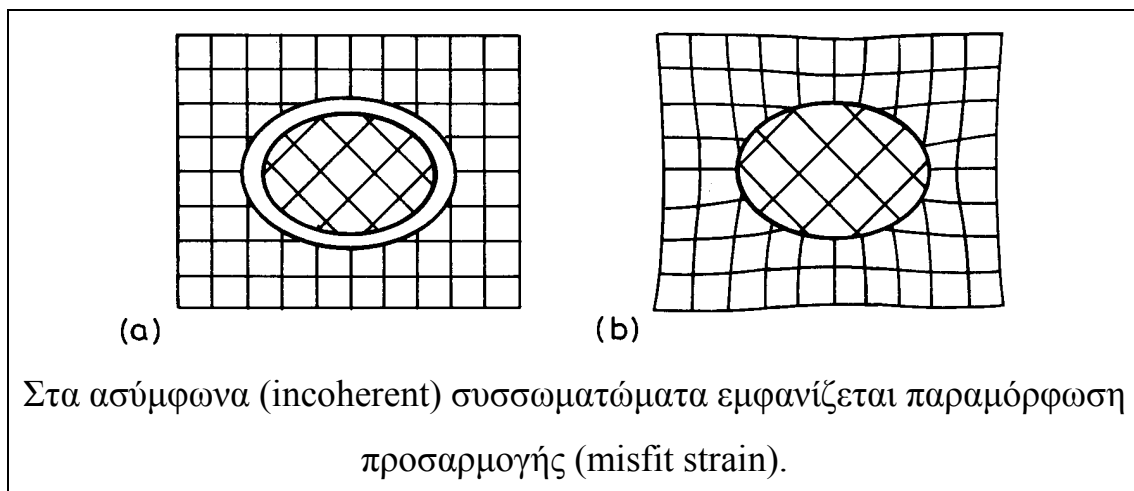
προς παραμόρφωση $\mu = \frac{F/A}{\Delta x/I}$ όπου (F/A)

είναι το shear stress & $(\Delta x/I)$ το shear strain (συνήθως μετράται σε GPa).

Το μ είναι μέτρο του πόσο ισχυρό είναι ένα υλικό όταν υφίσταται shearing strain. (Το μέτρο του Young μετρά την ισχύ του υλικού κάτω από γραμμική τάση ενώ το bulk modulus μετρά την απόκριση του υλικού κάτω από ομοιόμορφη πίεση).

Ασύμφωνα συσσωματώματα-μεταβολή # πλεγματοκλών θέσεων

Όταν το συσσωμάτωμα είναι **ασύμφωνο** προς τη μήτρα **δεν διατηρείται ο αριθμός των πλεγματοκλών θέσεων στη διεπιφάνεια.**



Τάση ασυμφωνίας (misfit strain) προκύπτει όταν ο όγκος του συσσωματώματος και ο διαθέσιμος όγκος στη μήτρα είναι διαφορετικοί.

Ορίζεται η παράμετρος **παραμόρφωσης όγκου** (volume misfit) $\Delta = \frac{\Delta V}{V}$ όπου V είναι ο “διαθέσιμος” όγκος στη μήτρα και $(V-\Delta V)$ ο όγκος του (unconstrained) συσσωματώματος όταν δεν υφίσταται περιορισμό.

Η ενέργεια ΔG_S λόγω των ελαστικών τάσεων (elastic strain) ενός ομογενούς ασυμπίεστου συσσωματώματος σε ισότροπη μήτρα είναι:

$$\Delta G_S = \frac{2}{3} \mu \Delta^2 V f\left(\frac{c}{a}\right)$$

όπου μ =shear modulus & η $f(c/a)$ περιέχει και την

επίδραση του σχήματος του συσσωματώματος.

