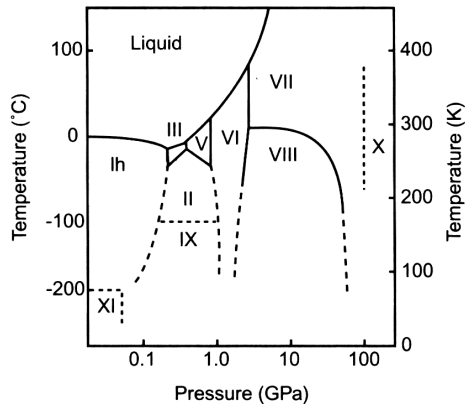


8. FAZNE PRETVORBE

8.1. Uvod

Uvodna napomena: Iako je proces očvršćivanja iz taljevine (taline) itekako važan proces pretvorbe (transformacije,) taj sadržaj nećemo obrađivati. Zainteresirani mogu pogledati odgovarajuća poglavlja u popisu literature. Niz autora također razlikuje pojmove prijelaz ("transition"; kemijski sastav cijelog uzorka ostaje nepromijenjen) i pretvorba/transformacija/promjena ("transformation"; kemijski sastav se mijenja, primjerice oksidacijom); dok mnogi upotrebljavaju oba izraza za istu pojavu.

Svaka supstanca/tvar određenog kemijskog sastava, primjerice voda (H_2O), može postojati u različitim homogenim oblicima, različitim svojstava, koja zovemo stanja (plinovito, tekuće, čvrsto). Međutim, u nekom stanju može, u ovisnosti o vanjskim faktorima (tlak, temperatura) postojati više različitih prostornih uređenja atoma ili molekula. Primjerice, H_2O u čvrstom stanju, što u praksi nazivamo ledom, može postojati u više različitih kristalnih struktura. Na slici 8.1.-1 su te različite kristalne strukture označene rimskim brojevima i nazivamo ih fazama. Kod konstantnog tlaka, za različite temperature i kemijski sastav, u spoju dvaju elemenata također dobivamo različite kristalne strukture-



Slika 8-1

Međutim treba odmah napomenuti da svako micanje ili pregrupiranje atoma ne mora biti fazna pretvorba. Većina pretvorbi se događa preko polimorfnih promjena, gdje bez promjene koncentracije dolazi do promjene kristalne strukture, ili preko procesa precipitacije, gdje su na višoj temperaturi otopljeni atomi nekog elementa u jednofaznoj čvrstoj otopini, a na nižim temperaturama postaju prezasićeni te se izlučuju u obliku precipitata u dvofazni sustav, te se u osnovnoj matrici mijenja koncentracija otopljenih atoma. Pojava nove faze događa se preko važnog procesa koji nazivamo nukleacija i rast ("nucleation and growth").

Međutim, postoje određene promjene mikrostrukture, kao primjerice rekristalizacija deformiranog metala i odgovarajući rast kristalnih zrna što nije fazna pretvorba. Rekristalizacija se od fazne pretvorbe razlikuje po tome što atomi zauzimaju nove položaje uslijed utjecaja energije deformacije ("strain energy"), površinske energije ili vanjskog naprezanja, a ne uslijed toga što je slobodna energija nove konfiguracije bitno niža od početne. U principu riječ fazna pretvorba/transformacija odnosi se na prilično preuređenje strukture. Te reakcije se odlikuju po tzv. pogonskoj sili ("driving force") koja se definira kao razlika početnih i konačnih slobodnih energija (Gibbsove slobodne energije).

Zašto je bitno što više znati o faznim pretvorbama? Praktički svi materijali koji se upotrebljavaju u praksi su na neki način prošli termičke postupke (da bi se dobila željena svojstva) u kojima se mijenjala mikrostruktura i faze. Tako se primjerice slitine aluminija ne bi mogle upotrebljavati u praksi bez poznavanja procesa "precipitacije iz čvrste otopine", ali se pri tome ne dozvoljava da se postigne ravnotežno stanje, već se proces zaustavlja u nekom momentu, kada se pojavljuju određeni metastabilni precipitati, primjerice Guinier-Prestonove zone.

U većini pretvorbi dolazi do gibanja granice između početne i nove faze. Pojavljuju se dvije mogućnosti. Prva je tzv. mehanizam difuzije (atomi se gibaju kroz granicu), a druga nedifuzijska u kojoj novi kristal raste u početnoj matrici preko principa smicanja atoma (vrlo mali pomaci atoma). Sam početak transformacije jako ovisi o malim odstupanjima (fluktuacijama) od početnih uvjeta uz važnu činjenicu da li te fluktuacije povisuju ili snižavaju slobodnu energiju. Prisjetimo se da je u procesima u kojima su temperatura i tlak konstantni, stabilno kristalno stanje kao svakog termodinamičkog procesa opisano (definirano) minimalnom vrijednošću Gibbsove energije:

$$G = U + PV - TS$$

Zahtjevom da se u izotermno-izobarnim termodinamičkim procesima Gibbsova energija može samo smanjivati, određuje se kristalna struktura.

No, metastabilna stanja se jako opiru takvim fluktuacijama, jer pretvorbe iz metastabilnih stanja moraju proći preko stanja više slobodne energije. Obratno, ako bilo koja infinitezimalna fluktuacija smanjuje slobodnu energiju, početno stanje je nestabilno te ne postoji energijska prepreka za pretvorbu. Pravo nestabilno stanje ima samo prijelazno postojanje, no može se dogoditi da je jedina prepreka transformaciji ograničeno gibanje atoma (primjerice otežana difuzija).

J. Willard Gibbs razlikuje dvije vrste fluktuacija: one koje odgovaraju velikim preuređenjima atoma unutar malih volumena (proces nucleacija i rast), te one koje odgovaraju malim preuređenjima atoma kroz veliki volumen (pretvorbe red-nered).

Brojne pretvorbe se nazivaju heterogene, jer se u nekom prijelaznom stanju materijal može podijeliti u vrlo mala područja od kojih su neka transformirana, a neka nisu. Pretvorba počinje na točno određenim mjestima početne netransformirane faze i proces se zove nucleacija ("nucleation"). Pokazuje se da je bilo koji sistem stabilan s obzirom na vrlo male fluktuacije. Kažemo da postoji energijska prepreka za transformaciju. Pretvorba ustvari kreće kada se stvori dovoljno veliki volumen nove faze, iako još uvijek mali, nazvan kritična veličina jezgre ("critical nucleus size"). Apsolutni iznos razlike slobodnih energija početne i nove faze, mora biti veći od iznosa energije potrebne da se stvori fazna granica između početne i nove faze. Naime početna vrlo mala jezgra ima veliku površinu u usporedbi s volumenom uslijed čega posjeduje višu slobodnu energiju nego nepretvorena faza. To je ustvari osnova tzv. procesa pretvorbe nazvanog nucleacija i rast. Bitno je da se faznom pretvorbom slobodna entalpija (energija) sistema smanji ($\Delta G < 0$).

U principu pretvorba između faza različitih struktura nemoguća je bez procesa nucleacije. S druge strane, ako ne postoji energijska barijera, pretvorba može započeti simultano u svim dijelovima početne faze i proces se zove homogena pretvorba. Fazne granice praktički ne postoje, ustvari moglo bi se reći da su granice difuzne a ne oštre, i homogene pretvorbe pojavljuju se u principu u tzv. red-nered pretvorbama.

U početku istraživanja faznih pretvorbi, heterogene pretvorbe su se dosta strogo dijelile u dvije velike grupe, u difuzijske ("nucleation and growth") i nedifuzijske ili martenzitne pretvorbe. Bitna značajka martenzitnih transformacija je da ne postoji aktivacijska energija; no pokazalo se tijekom godina da je to jednostavnostavna podjela i da neke termički aktivirane transformacije pokazuju tipična martenzitna svojstva. Pokušalo se uvoditi za takve slučajeve posebna imena kao para-, kvazi-, i pseudo-martenziti, ali to nije bilo općenito prihvaćeno.

Još 1951.g. je M. J. Buerger uveo podjelu na rekonstruktivne ("reconstructive") pretvorbe i pretvorbe s pomakom ("displacive"). Kod prvih dolazi do promjene koordinacijskog broja i atomskih položaja (primjer je već opisana transformacija α -Fe u γ -Fe, koje imaju KB 8 odnosno 12). No koji put dođe i do promjene tipa kemijske veze (npr. sivi α -Sn, kovalentna veza, i bijeli ili metalni β -Sn, metalna veza; razmak najbližih susjeda je 0,154 odnosno 0.302 nm).

Često se pretvorbe dijele na "interface controlled", ako se atomski procesi degađaju u neposrednoj blizini pretvorbene granice, odnosno na "diffusion controlled", ako atomi difundiraju relativno daleko ("tisuću atomskih skokova"). Posebni tipovi pretvorbe jesu dendritičan rast ("dendritic growth"), diskontinuirana precipitacija, eutektoidalni raspad, spinodalni/spinodni raspad, itd. Nema ustvari neke dobro definirane podjele. Moglo bi se malo pretjerano reći, koliko autora toliko podjela. Spomenimo neke podjele koje se ipak češće susreću/koriste.

A) Termodinamička shema:

Termodinamičku shemu je uveo P. Ehrenfest 1933.g. i osnovu čini ponašanje derivacije Gibbsove funkcije. Ako je promjena temperature pri konstantnom tlaku dovoljno polagana, Gibbsova funkcija će biti kontinuirana funkcija temperature. Ako se prva derivacija Gibbsove energije po temperaturi mijenja diskontinuirano na temperaturi transformacije, imamo konačnu vrijednost za latentnu toplinu, te govorimo o pretvorbama prvog reda. Ako je pak druga derivacija Gibbsove energije diskontinuirana, onda govorimo o pretvorbama drugog reda.

B) Mikrostrukturalna shema

Samo ime kaže da se mikrostrukturalna shema zasniva na mikrostrukturnim promjenama prilikom pretvorbe i datira od J. W. Gibbsa iz 1948.g. Po njemu postoje samo dvije vrste pretvorbi: homogene i heterogene. Heterogena transformacija zasniva se na principu nucleacije i rasta ("nucleation and growth"). Heterogena pretvorba u principu počinje na nekom mjestu (ili na više mjesta, primarno na mjestima strukturnih defekata kao dislokacije, granice kristalita i sl.) i onda se širi kroz materijal, time da cijelo vrijeme postoji oštra fazna granica između novog i početnog materijala. Ako je pak vjerojatnost početka pretvorbe jednaka u čitavom materijalu, bez potrebe da se pojave jezgre nucleacije, i praktički se spontano počinje istovremeno pretvarati cijeli materijal, te ne postoji oštra granica između transformiranog i netransformiranog materijala, takva pretvorba se naziva homogena. Ova shema na prvi pogled izgleda dosta privlačna uslijed svoje jednostavnosti, jer na neki način odražava fizički karakter fazne pretvorbe, ali se također pokazuje kao nedovoljna.

C) Mehanistička shema

Mehanistička shema se bazira na detaljnom opisu mehanizma fazne pretvorbe. Iako to na prvi pogled izgleda jako privlačno, postoje veliki konceptualni problemi, jer se pretvorbe mogu opisati brojnim mehanizmima te su zato potrebni vrlo detaljni eksperimenti. Primjerice, gdje je točno granica/razlika između difuzijskih, međugraničnih ("interphase controlled") i nedifuzijskih (martenzitnih) pretvorbi ni do danas nije dogovoreno i literatura je puna kontroverznih zaključaka. Primjerice, neka pretvorba koja na prvi pogled izgleda nedifuzijska zahtijeva ipak određenu difuziju na malim razmacima te je prema tome teško reći da je to sasvim nedifuzijska pretvorba.

D) Pretvorbe koje to skoro da i nisu

Prilična nedefiniranost vlada kod hlađenja taljevine u uvjetima da se spriječi kristalizacija kada kod neke temperature T_g dolazi do prijelaza u staklasto/amorfno stanje ("glass transition"). Taj prijelaz je popraćen drastičnom promjenom toplinskog kapaciteta i toplinskog širenja. Prema termodinamičkoj shemi to bi trebao biti prijelaz drugog reda. Međutim postoji jedna bitna razlika. Povećanjem brzine hlađenja temperatura pretvorbe se snižava dok se temperatura T_g povećava, uslijed čega mnogi autori zaključuju da prijelaz u staklasto stanje nije strogo drugog reda, već da se može smatrati kao kinetički fenomen. Zanimljivo da neki autori kao Cohen i Grest čak predlažu da se taj prijelaz može smatrati prvog reda, ili da fazni prijelaz uopće ne postoji. Razlog za takva neujednačena tumačenja treba tražiti u činjenici da se u stvari ništa spektakularno u strukturnom smislu ne događa na temperaturi T_g bez obzira na diskontinuitet u toplinskom kapacitetu. Naime, kod ne prebrzog hlađenja proces relaksacije je dovoljno brz da se uspostavlja unutarnja ravnoteža i proces nazivamo amorfno očvršćivanje, jer se amorfna taljevina postepeno pretvara u amorfno čvrsto tijelo. U jednom trenutku kod neke temperature proces relaksacije postaje tako usporen da možemo govoriti u zamrznutoj taljevini uz daljnje snižavanje temperature te imamo diskontinuitet u toplinskom kapacitetu. Točka T_g ustvari predstavlja kraj pretvorbe taljevine u čvrsto tijelo. Sa stanovišta mikrostrukturne sheme to bismo mogli nazvati homogenom pretvorbom dok je mehanistička shema teško primjenljiva.

U stvari, u literaturi ne postoji jedinstven pristup klasifikaciji pretvorbi. Kao zaključak mogli bismo jedino reći da je teško striktno definirati pretvorbe prvog i drugog reda, odnosno da su pretvorbe prvog reda heterogene a drugog reda homogene, pogotovo što s jedne strane za neke pretvorbe postoje dvoumice kojeg su reda, a s druge strane pretvorbe u materijalima su uglavnom heterogene. Umjesto jednog općeg stava, potrebno je svaku transformaciju promatrati odvojeno i vidjeti sva ponašanja prema navedenim shemama i dodatno uzeti u obzir parametre kao što su brzina transformacije, uključuje li pretvorba promjenu kemijskog sastava, itd. U slijedećim paragrafima opisat ćemo sažeto najbitnije karakteristike raznih vrsta faznih transformacija koje se najčešće spominju/opisuju u literaturi.

a) Karakteristike difuzijskih pretvorbi (pretvorbe "nukleacija i rast")

Brzina pretvorbe ovisi o brzini stvaranja male kristalne jezgre (nukleacija; neki autori koriste izraz sjeme kristalizacije) i njezinog rasta. U nekim slučajevima aktivacijska energija za nukleaciju je jedini ograničavajući faktor; no u nekim sistemima aktivacijska energija za difuziju može biti jednako važna.

1) Ovisnost o vremenu: na bilo kojoj temperaturi iznos transformacije raste s vremenom sve dok nije postignuto stanje minimalne energije sistema. Međutim, na niskim temperaturama taj proces može biti tako spor da se ravnotežno stanje ne može postići u neko "realno" vrijeme, odnosno proces se ne može ni uočiti.

2) Ovisnost o temperaturi: za dovoljno dugo vrijeme, svaka pretvorba će se završiti. Ovisno o temperaturi, brzina transformacije može biti praktički neprimjetna pa sve do vrlo velikih brzina transformacije. Pretvorbe se mogu spriječiti velikom brzinom hlađenja visokotemperaturnih faza na niske temperature.

3) Ireverzibilnost pretvorbe: s obzirom da se pojedini atomi gibaju neovisno, ne postoji korelacija između početnih i konačnih položaja atoma tako da se, primjerice, nakon hlađenja i transformacije neke faze β u α , ponovnim grijanjem te pretvorbom α u β dobiva ponovo termodinamički stabilna faza β originalne kristalne strukture, ali će atomi biti na posve drugim mjestima kristalne rešetke i neće se zadržati isti oblik, veličina, ni međusobna orijentacija kristalita, ni broj defekata (primjerice dislokacija). U tom smislu transformaciju zovemo ireverzibilnom, iako gledajući samo kristalnu rešetku transformacija je u tom smislu reverzibilna.

4) Utjecaj plastične deformacije: pretvorbe se često pospješuju ako se prije pretvorbe materijal plastično deformira. Objašnjenje se sastoji u tome što se plastičnom deformacijom privremeno poveća broj praznina i time poveća brzina difuzije.

5) Kemijski sastav, atomski volumen, oblik nove faze: sastav početne faze ne mora biti vezan kemijskim sastavom s novom fazom. Iznimka su čisti metali, polimorfne transformacije i pretvorbe red-nered. Oblik jezgre nove faze može biti drugačiji, međutim ako je površinska energija velika, novonastala faza će težiti sfernom obliku, a u slučaju velike promjene atomskog volumena, deformacijska energija rešetke bit će veća nego površinska i nova faza će težiti pločastom obliku, s određenom orijentacijom prema početnoj strukturi kako bi se početna i nova faza mogle najbolje slagati. Dobivena struktura se naziva Widmanstättenova struktura.

6) Kristalografska orijentacija: u principu kod transformacija "nukleacija i rast" ne postoji kristalografska orijentacija između početne i nove faze. Iznimka su Widmanstättenove strukture, koherentni rast precipitata na početku raspada čvrstih otopina i u slučajevima kada se formiraju dvije nove faze, kao što je to slučaj kod eutektičkih i eutektoidalnih reakcija.

b) Karakteristike nedifuzijskih (martenzitnih) pretvorbi

Difuzija ne postoji te je kemijski sastav početne i nove faze isti, miješanje atoma je zanemarivo za vrijeme transformacije, te se često martenzitnom pretvorbom ne mogu dobiti termodinamički stabilne konfiguracije. Ako je početna faza uređena, to će u principu biti i nova. Kod martenzitne transformacije dolazi do zajedničkog micanja tisuća atoma brzinom zvuka u kristalu. U principu nema termičke aktivacije za taj proces. Pretvorba počinje spontano na nekoj temperaturi i početna struktura se ponaša mehanički nestabilnom.

1) Ovisnost o vremenu: martenzitna pretvorba je virtualno neovisna o vremenu. Na nekoj konstantnoj temperaturi dio početne faze se brzo pretvori, nakon čega obično nema daljnje transformacije.

2) Ovisnost o temperaturi: iznos pretvorbe je karakterističan za neku temperaturu, pretvorba je vrlo brza i neovisna o temperaturi. Počinje spontano na karakterističnoj temperaturi M_s i kako se temperatura povećava sve se više materijala pretvara sve dok se ne postigne temperatura M_f na kojoj je pretvorba potpuna.

3) Reverzibilnost pretvorbe: martenzitne transformacije su tipično reverzibilne (osnova za tzv. "memory shape alloys"). Monokristal početne faze može se hlađenjem pretvoriti u nekoliko kristala nove faze. Ponovnim grijanjem možemo ponovo dobiti monokristal istog oblika i orijentacije kao originalni kristal. U slučaju da se materijal ne ponaša reverzibilno, uzrok su obično neki sekundarni efekti.

4) Utjecaj naprežanja: plastična deformacija jače utječe na martenzitnu pretvorbu nego kod difuzijskih pretvorbi. Deformacijom na bilo kojoj temperaturi u području transformacije obično se osjetno poveća iznos transformacije.

5) Kemijski sastav, atomski volumen, oblik nove faze: nema promjene kemijskog sastava, a promjene atomskog volumena su male i često zanemarive. Martenzitni kristali su obično pločastog oblika.

6) Kristalografska orijentacija: kod martenzitnih pretvorbi postoji uvijek dobro definirana kristalografska orijentacija između početne i nove faze.

7) Stabilnost: pretvorba se neće odmah dogoditi ako uzorak ohladimo u temperaturno područje transformacije. Možemo ga držati na toj temperaturi neko vrijeme, hladimo dalje i "čekamo" da počinje transformacija. Iznos transformacije će biti manji nego da smo ga ohladili odmah do konačne temperature. Pojava se zove stabilizacija martenzitne pretvorbe.

Na ovom mjestu samo kratko objasnimo spomenute "shape memory alloys"-SMA (slitine "koje pamte početni oblik"). To su metalni materijali koji doživljavaju termoelastične martenzitne fazne pretvorbe za koje je karakteristično da se nakon mehaničke deformacije pogodnim termičkim postupkom vraćaju u početni oblik. Kada SMA doživljava martenzitnu pretvorbu, obično je to pretvorba visoko-simetrične kubične austenitne faze u niže-simetričnu martenzitnu fazu. Te pretvorbe su previše izvan sadržaja kolegija, tako da zainteresirani trebaju pogledati odgovarajuću literaturu.

c) Difuzija na malim i velikim udaljenostima ("short-range and long range diffusion")

U polimorfnim jednofaznim transformacijama gibanje atoma se događa samo kroz granicu. To se drugim riječima zove granični proces ("interfacial process") i difuzija se događa na malim udaljenostima. Međutim, u pretvorbama gdje početna i konačna faza imaju različiti kemijski sastav, javljaju se dva procesa. Transport materijala (atoma) na velikim udaljenostima ("long range diffusion") i nakon toga transport kroz granicu ("short-range diffusion"). U ovom drugom slučaju imamo dva procesa koji se nadopunjuju, tako da će sporiji proces određivati brzinu reakcije (pretvorbe).

8.2. Difuzijske pretvorbe

Nukleacija nove faze

Proces nukleacije nove faze u čvrstom tijelu je složeniji proces nego kristalizacija (nukleacija iz taljevine). Razlika u volumenu početne i nove faze uzrokuje elastičnu neprilagođenost ("elastic misfit") kristalnih rešetki što povećava slobodnu energiju G , dok nestajanje postojećih granica kristalita smanjuje slobodnu energiju G , tako da je onda ukupna promjena slobodne energije uslijed nukleacije faze β u početnoj fazi/matrici α :

$$\Delta G = \gamma_{\alpha\beta} \Delta A_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta} \Delta A_{\alpha\beta} + \Delta G_v \Delta V_{\beta} + \text{energija elastične deformacije}$$

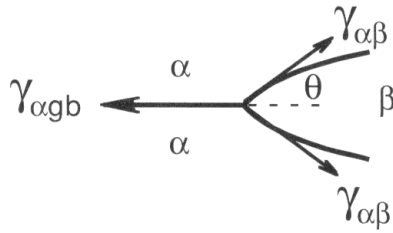
gdje je $\gamma_{\alpha\beta}$ međupovršinska energija između faza α i β , a $\Delta A_{\alpha\beta}$ promjena međufazne površine, dok su $\gamma_{\alpha\beta}$ i $\Delta A_{\alpha\beta}$ površinska energija faze α odnosno promjena u površini faze α . Općenito, nukleusi/jezgre nisu sferni, jer prvo, energijski međupovršinski član $\gamma_{\alpha\beta}$ ovisi o međusobnoj orijentaciji α i β , a drugo, kad počinje nukleacija na granicama α - α kristalita, kontaktni kut θ ("wetting angle") između faze α i β ovisi o odnosu $\gamma_{\alpha\beta}/\gamma_{\alpha\beta}$. Dodatni razlog je i činjenica da se elastična energija deformacije smanjuje ako stvorena faza odstupa od sfernog oblika. Nukleacija primarno započinje na defektima rešetke, a to su u ovom slučaju granice zrna/kristalita i mjesta dodira više kristalita kao "triple junction", što je razumljivo jer se u startu stvaranjem nove faze uklanja dio granica stare faze. Ravnotežni kontaktni kut θ dobiva se iz ravnotežnog uvjeta (slika 8-2)

$$2\gamma_{\alpha\beta} \cos \theta = \gamma_{\alpha\beta}$$

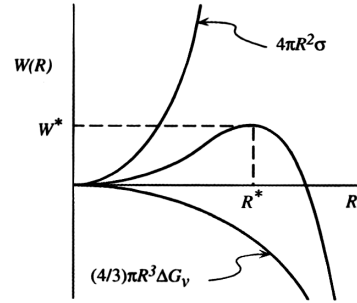
Za male jezgre ΔG je pozitivna jer je površinska energija dominantna, dok se s povećanjem radiusa jezgre/nukleusa slobodna energija povećava i ΔG u jednom trenutku postaje negativan što nam daje tzv. kritični radius/polumjer jezgre koja time postaje stabilna. Pokušajmo procijeniti kritičnu veličinu jezgre/nukleusa.

Vjerojatnost pojavljivanja jezgre je $N_{nucleus} \sim \exp(-W/k_B T)$, gdje je W rad potreban za stvaranje jezgre rasta/nukleacije. S obzirom da je volumen jezgre jako malen, rad W mora sadržavati dodatni član $A\sigma$, gdje je A međugranična površina između jezgre i matrice a σ je površinska energija po jedinici površine. Za stvaranje međupovršine potreban je rad, dakle član je pozitivan, i ako je ΔG_v promjena Gibbsove slobodne energije po jedinici volumena za stvaranje nove faze, imamo za ukupan rad za formiranje nove faze volumena V

$$W = V\Delta G_v + A\sigma$$



Slika 8-2



Slika 8-3

Uz pretpostavku izotropne površinske energije (ne ovisi o kristalografskim smjerovima) preferirani oblik jezgre će biti kugla, dakle

$$W = (4/3) \pi R^3 \Delta G_V + 4 \pi R^2 \sigma$$

Za $\Delta G_V > 0$, W raste vrlo brzo i nukleacija nije moguća. No za $\Delta G_V < 0$ imamo maksimum krivulje $W(R)$ za neki kritični radius R^* (slika 8-3) kojemu odgovara kritični rad W^* . S obzirom da je stvaranje jezgri fluktuacijski proces, koji se podvrgava Boltzmannovoj statistici, stvorene jezgre manje od R^* će nestati (otopiti se), dok veće od R^* mogu nastaviti rasti. R^* se zove kritični radijus, a W^* kritični rad i predstavlja aktivacijsku energiju potrebnu da se stvori stabilni nukleus/jezgra.

Maksimum krivulje dobivamo izjednačavanjem derivacije dW/dR s nulom te za $R=R^*$ dobivamo

$$R^* = -2\sigma / \Delta G_V \text{ odnosno } W^* = (16\pi/3) \sigma^3 / (\Delta G_V)^2$$

Obično se jezgra manja od R^* naziva klasterom ili embrijem ("cluster or embryo"), a veća od kritičnog radijusa R^* jezgrom/nukleusom/sjemenom ("nucleus").

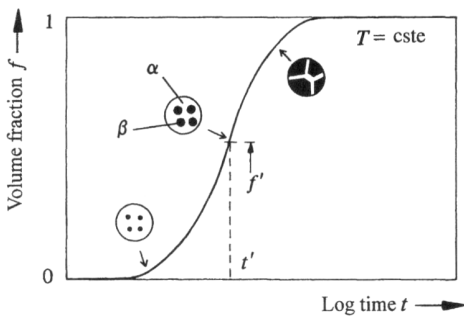
Općenito se smatralo da se mehanizam nukleacije i rasta podvrgava tzv. Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) transformacijskom zakonu, koji daje količinu pretvorenog materijala (volumni udjel) u ovisnosti o vremenu za neku konstantnu temperaturu (slika 8-4), uz pretpostavku da se rastuće jezgre međusobno ne smetaju ("impingement") (slika 8-5)

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

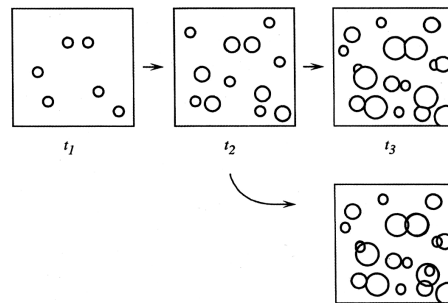
EkspONENT ima vrijednosti od 1 do 4 ovisno o procesu nukleacije, dok je faktor k

$$k = (\pi/3) N G_n^3$$

gdje je G_n brzina rasta jezgre/nukleusa ($G_n t$ je onda iznos radijusa jezgre nakon vremena t), a N je brzina nukleacije ("nucleation rate"). Očito k jako ovisi o temperaturi.



Slika 8-4



Slika 8-5

Koliko god se JMAK relacija spominje praktički u svim udžbenicima o faznim pretvorbama, tako se i puno kritizira. Kao prvo se pretpostavlja da si jezgre tokom rasta međusobno ne smetaju, što je dobra aproksimacija tek na početku nukleacije kad ima puno malih jezgri relativno homogeno raspoređenih po materijalu dok se u nekom kasnijem vremenu jezgre nove faze počinju smetati (slika 8-5). EkspONENT n jako ovisi o specifičnim uvjetima nukleacije i rasta (Tablica 8-6). Ustvari JMAK relacija praktički ništa ne pomaže u razumijevanju mehanizma pretvore, pogotovo što je ekspONENT n jednak za različite mehanizme (primjerice mjereći eksperimentalno količinu pretvorenog materijala moglo bi se pomoću JMAK relacije odrediti ekspONENT n i zaključiti o tipu pretvorbe što jer prema tablici 8-6 sve prije nego jednostavno, ustvari vrlo problematično). Najveća vrijednost JMAK relacije je u jednostavnom prikazu kinetike pretvorbe odnosno procesa nukleacije i rasta.

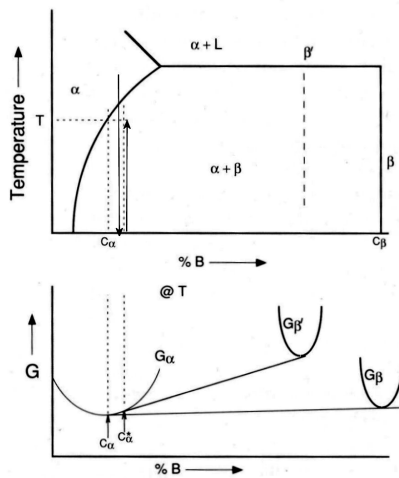
8.3. Raspad prezasićenih čvrstih otopina ("precipitation from supersaturated solid solutions")

Rezultati istraživanja pokazuju da se mogu razlikovati 4 načina raspada prezasićenih (neravnotežnih) čvrstih otopina:

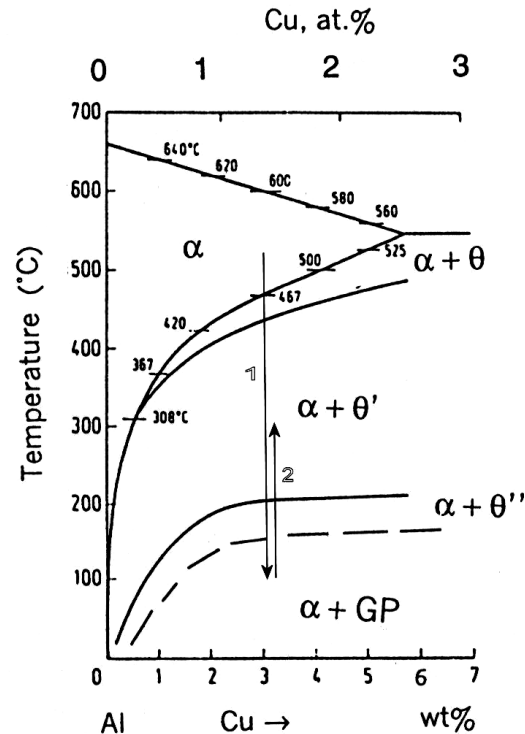
- stvaranje Guinier-Prestonovih (GP) zona,
- kontinuirana precipitacija,
- diskontinuirana precipitacija,
- spinodni raspad.

Tablica 8-6

| | Geometries | Type of nucleation | n |
|-------------|------------|--------------------|-----|
| Interface - | Plane | rapidly exhausted | 1 |
| | Cylinder | rapidly exhausted | 2 |
| growth | Sphere | rapidly exhausted | 3 |
| | Sphere | constant rate | 4 |
| Diffusion | Plane | rapidly exhausted | 1/2 |
| | Cylinder | rapidly exhausted | 1 |
| growth | Sphere | rapidly exhausted | 3/2 |
| | Sphere | constant rate | 5/2 |



Slika 8-7



Slika 8-8

8.3.1. Stvaranje Guinier-Prestonovih (GP) zona

Precipitacija ili raspad prezasićenih čvrstih otopina je jedan od procesa koji je, i još uvijek pobuđuje veliki znanstveni interes pogotovo uslijed tehnološke važnosti za primjenu takvih materijala. Ako ohladimo/zakalimo do sobne temperature čvrstu otopinu α (AB) koncentracije c_{α} iz područja ravnotežne topivosti u ravnotežno dvofazno područje $\alpha + \beta$, u principu ćemo dobiti prezasićenu čvrstu otopinu B u A, fazu α koncentracije c_{α} , koja će se ovisno o temperaturi (T na **slici 8-7**), na kojoj ćemo je nakon kaljenja izotermno grijati**, sporije ili brže raspasti ("decomposition") na smjesu dviju ravnotežnih faza, koje će prema slici biti čvrsta otopina B u A, faza α (AB) koncentracije c_{α} , i β -faza. No ako se sa izotermnim grijanjem prate i druga fizička svojstva, uočava se primjerice da se jako mijenjaju mehanička i električna svojstva. Korelacija između strukturnih i fizičkih svojstava nije jednostavna, jer zahtijeva detaljno poznavanje mikrostrukturnih promjena prilikom grijanja/starenja/popuštanja. To zahtijeva u prvom redu korištenje tehnika kao što su rentgenska difrakcija i visokorazlučujuća transmisijska elektronska mikroskopija, tako da ne začuđuje što je proces pretvorbi prezasićenih čvrstih otopina bio velika nepoznanica sve do 1939.g. Primjerice, povećanje tvrdoće materijala tokom starenja nije istovremeno popraćeno nikakvim, pomoću optičkog mikroskopa, vidljivim promjenama materijala. Kad se promjene uoče, tvrdoća osjetno pada (kaže se da je materijal "overaged") što je izazivalo veliku misteriju.

** Proces grijanja na nekoj temperaturi naziva se starenje/dozrijevanje ("ageing"). Ovisno o temperaturi starenja na sobnoj ili povišenim temperaturama imamo nazive: "room temperature ageing", "low-temperature-ageing", "high-temperature ageing". Međutim u tom procesu, a pogotovo na početku, slitina najčešće postaje tvrda i zato se u praksi koristi izraz "age-hardening" na toj i toj temperaturi; no u literaturi se često koristi za "room temperature ageing" skraćeno izraz "ageing", a za više temperature izraz "annealing", kojeg bi za niže temperature mogli prevesti kao oporavak, a za više temperature kao žarenje.

Pokazalo se da raspad prezasićenih čvrstih otopina nije "direktni proces", već da se u mnogim sistemima proces precipitacije odvija preko prijelaznih do konačnih ravnotežnih precipitata. Na **slici 8-7** je prikazan shematski dijagram slobodnih energija pojedinih faza (β' faza je metastabilna prijelazna faza) kao funkcija koncentracije. Treba uočiti kada je α -faza u metastabilnoj ravnoteži s β' fazom, ona sadrži više otopljenog elementa B nego kada je α -faza u ravnoteži sa ravnotežnom β -fazom. Da bismo lakše shvatili čitavu problematiku pogledajmo detaljnije slučaj slitine Al-Cu a većim udjelom aluminija (**slika 8-8**).

Slitina određene koncentracije se prvo homogenizira na nekoj temperaturi u području čvrste topivosti. Nakon toga se kalin/hladi ("quenching") do sobne temperature (primjerice uranjanjem u vodu: strelica "1" na **slici 8-8**) da bi se dobila prezasićena čvrsta otopina. Nakon toga se grije/popušta izotermno na odabranoj temperaturi (strelica "2" **slici 8-8**) i prati ponašanje (primjerice: struktura, tvrdoća, električni otpor,...).

Proces, kasnije nazvan otvrđivanje starenjem ("age-hardening"), sasvim je slučajno otkrio njemački inženjer Alfred Wilm 1906. godine (rezultate je objavio 1911.g.) prilikom ispitivanja svojstava slitine Al+3.5t.%Cu+0.5t.%Mg+0.5t.%Mn+0.5t.%Si. Slitina, koju je zakalio s temperature homogenizacije 500°C (držao ju je neko vrijeme na toj temperaturi, kako bi bio siguran da ima ravnotežnu situaciju), nakon nekoliko dana stajanja na sobnoj temperaturi pokazivala je poboljšana mehanička svojstva ("hardening"). Za takav proces kasnije se ustalio naziv otvrđivanje starenje ("age-hardening"), i taj proces je i danas osnova primjene Al slitina u proizvodnji zrakoplova, lima za konzerve, za "alu" prozore, itd. Wilm nije uspio objasniti zašto se starenjem na sobnoj ili grijanjem na višim temperaturama drastično poboljšavaju mehanička svojstva Al-slitina. Tek 1919. su američki metalurzi P. D. Merica, R. G. Waltenburg i H. Scott uspjeli otkriti da se s povećanjem temperature homogenizacije, nakon toga kaljenjem i dužim grijanjem iznad sobne temperature počinje pojavljivati ravnotežna faza Al_2Cu , koja se čak mogla uočiti optičkim mikroskopom promatranjem površine uzorka. Mislili su da je to osnova očvršćivanja/otvrđivanja aluminijevih slitina. Međutim, velike probleme pravom objašnjenju povećanju tvrdoće bila je činjenica da u trenutku kada se počinje pojavljivati ravnotežna faza Al_2Cu , tvrdoća osjetno padne. Primjer takvog ponašanja je prikazan na **slici 8-9A** u slučaju popuštanja neravnotežne čvrste otopine Al-Ni gdje maksimum tvrdoće nije moguće objasniti izlučivanjem ravnotežnih precipitata Al_3Ni (A. Tonejc, D. Ročak, A. Bonefačić, *Mechanical and Structural properties of Al-Ni alloys rapidly quenched from the melt*, Acta Metall. 19 (1971) 311-316; za detalje objašnjenja poboljšanja mehaničkih svojstava procesom legiranja, precipitacije i drugo, pogledati poglavlja **9.1.3. do 9.1.7.**)

Objašnjenje su ponudili tek 1938.g. neovisno A. Guinier i G.P. Preston u člancima u časopisu Nature 142 (1938) 569, odnosno 142 (1938) 700, u kojima su objavili rezultate rentgenske difrakcije tokom dozrijevanja čvrstih otopina bakra s aluminijem za male koncentracije bakra (manje od 6 masenih/težinskih %Cu). Ukratko, oni su pokazali pomoću rentgenske difrakcije da se prilikom popuštanja čvrste otopine, prije nego što se formira ravnotežna faza Al_2Cu , prvo pojavljuju pre-precipitati u obliku vrlo tankih kružnih/sfernih pločica bogatih bakrom u ravninama $\{100\}$ (nazvali su ih zone), a da se mijenja osnovna struktura. Ti pre-precipitati su dakle bili koherentni** s osnovnom kristalnom rešetkom/matricom, dakle s rešetkom aluminija, a kako su bakarni atomi manji od aluminijevih, nakupine bakra blago elastično deformiraju rešetku.

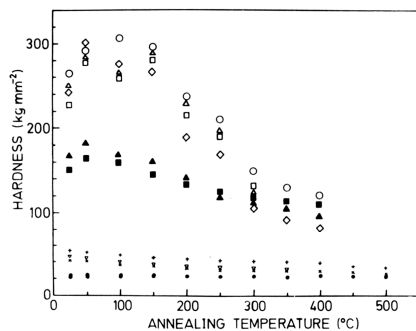
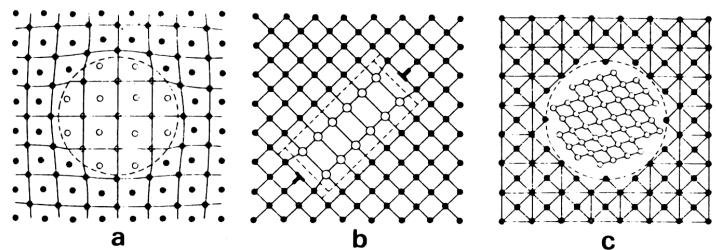


Fig. 5. Variation of microhardness (20 g load at room temperature) of different samples with varying annealing temperature after annealing for 10 min at each temperature. $\circ \triangle \square$ Quenched flakes of Al-3.6 at.% Ni alloy containing only solid solution; \blacktriangle quenched flakes of Al-3.6 at.% Ni alloy containing Al_3Ni phase and no Ni atoms in solution; $+\times$ quenched flakes of pure aluminum; \bullet Al-single crystal.

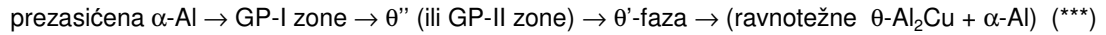
Slika 8-9A



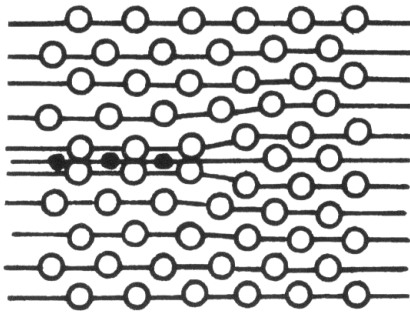
Slika 8-9B

** Pomoću **slike 8-9B** podsjetimo se što znači koherentni (a), polukoherentni (b) i nekoherentni precipitat (c) s matricom (osnovnom kristalnom rešetkom). U slučaju nekoherentne precipitacije izlučena faza ima potpuno drugačiju kristalnu strukturu od matrice. U slučaju koherentne precipitacije također postoji razlika u parametru jedinične ćelije i sastavu precipitata od matrice ali postoji kontinuirana veza između rešetke precipitata i matrice. Kod polukoherentnog precipitata elastična deformacija između matrice i precipitata se kompenzira stvaranjem dislokacija. Obično nukleacija nove faze (precipitati) započinje na defektima kao granice zrna, dislokacije ili bilo koji drugi kristalni defekt i zove se heterogena nukleacija/precipitacija. To je daleko najčešći oblik. Homogena nukleacija/precipitacija je neovisna o lokaciji (defektima) i događa se spontano/nasumično ("random") u cijelom uzorku. Događa se u specijalnim slučajevima, kao što je primjerice spinodni raspad.

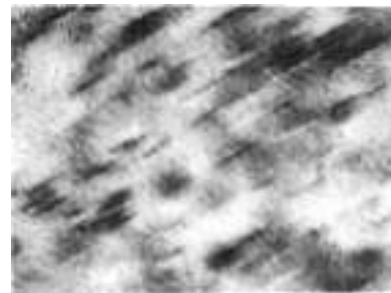
Po njima su te zone nazvane Guinier-Prestonove zone. S obzirom da su te zone jako koherentne s matricom, vrlo im je teško točno odrediti njihovu pravu strukturu. Kako ćemo malo kasnije vidjeti, i sa visoko razlučujućom elektronskom mikroskopijom i danas se otkrivaju novi detalji, iako se u osnovi potvrđuju pretpostavke Guinier-a. Guinier je naknadnim istraživanjima ustanovio (1942.g.) da popuštanjem na različitim temperaturama pretvorba prezasićene čvrste otopine bakra u aluminiju (α -Al) u dvofazni materijal (stabilna θ - Al_2Cu +ravnotežna α -Al) ide preko niza metastabilnih precipitata:



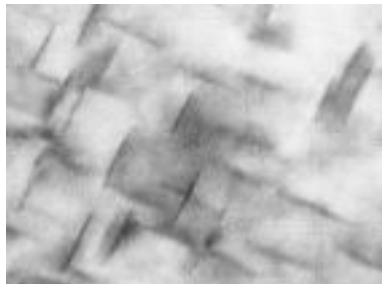
Sve do današnjih dana postoje različita tumačenja strukture tih metastabilnih pre-precipitata (GP-I, θ'' /GP-II, θ'). Spomenimo samo neke ideje. Guinier je pretpostavljao da su GP-I zone pre-precipitati u obliku tankih kružnih pločica bogatih bakrom u ravninama $\{100\}$. Razlog takvog oblika su veličine atoma bakra i aluminija koje se razlikuju oko 12%, kristalna rešetka postaje elastično napregnuta te se pre-precipitatima u obliku pločice energija elastične deformacije smanjuje. V. Gerold je pak 1954. predložio model za GP-I zone kao umetnuta jednoslojna pločica od atoma bakra (**slika 8-10**), a za GP-II zone da su to dva monosloja bakra razdvojena s tri monosloja aluminija.



Slika 8-10



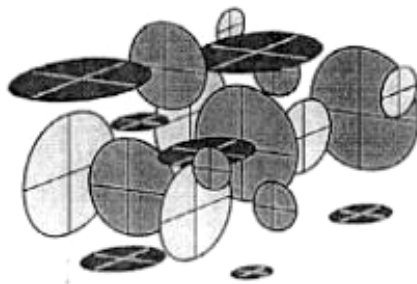
Slika 8-11



Slika 8-12



Slika 8-13



Slika 8-14

Jednu od prvih elektronsko mikroskopskih slika GP-I zona napravili su Nicholson i Nutting 1958.g. (**slika 8-11**; povećanje x800.000). Guinier (1950.g.) je predložio da se nakon GP-I, a prije koherentne neravnotežne θ' -faze, pojavljuje još jedna struktura tzv. θ'' , koherentna s matricom. Ta struktura, prema Guinieru, sastoji se od nekoliko slojeva bakra, paralelnih s ravninama $\{100\}$ matrice, od kojih je prvi sloj čisti bakar, a susjedni slojevi s pomiješanim atomima bakra i aluminija, što ukazuje na neku vrstu tetragonske strukture, ali to rentgenska difrakcija baš i nije potvrđivala. No kako je Yoshida 1982. g. za θ'' -fazu ustvrdio, da su to ustvari nadograđene GP-I zone i da se sastoje od dva jednoatomska sloja bakra, razdvojena slojem aluminijevih atoma, smatralo se da je naziv GP-II prikladniji nego θ'' . Treba svakako spomenuti da je Gerold 1954.g. za GP-II predložio model prema kojem su GP-II zone dva monosloja bakra razdvojena s tri sloja Al ravnina, i taj model se od tada najviše citira kao model za GP-II. No što s tiče Yoshida, on je pronašao i zone koje se sastoje od dva uzastopna sloja bakra, jedan sloj aluminija pa opet dva atomska sloja bakra, što je on nazvao G-III zone te bi redosljed precipitacije po njemu bilo:

prezasićena α -Al \rightarrow GP-I zone $\rightarrow \theta''$ (ili GP-II zone) \rightarrow GP-III $\rightarrow \theta'$ -faza \rightarrow (ravnotežne θ -Al₂Cu + α -Al)

Napomenimo da se maksimalna tvrdoća dobiva pojavljivanjem GP-II zona. Daljnjim popuštanjem GP-II, odnosno GP-III, još uvijek se ne pojavljuje ravnotežna θ -Al₂Cu, već još jedan intermedijatni koherentni (a možda i polukoherentni) precipitat tetragonske strukture tipa CaF₂, nazvan θ' -faza. Konačno, nakon θ' -faze, pojavljuje se ravnotežna faza θ -Al₂Cu, tetragonske strukture, nekoherentna s matricom aluminija.

Prema Nicholsonu i Nuttingu 1958.g, precipitati GP-II i θ' -faze su vidljivi pomoću elektronskog mikroskopa kao na **slikama 8-12** (GP-II; povećanje x200.000) i **8-13** (θ' -faza; povećanje x21.000).

No stalno je postojala (i još uvijek postoji) nedoumica nastaju/nukleiraju li svi navedeni pre-precipitati neovisno, i ide li proces navedenim redoslijedom ili se neka sekvenca može preskočiti. Smatra se da se GP-I i GP-II zone nukleiraju homogeno (po cijelom uzorku), a θ' nehomogeno i to uglavnom na dislokacijama, a θ -faza na granicama kristalita. Štoviše, uslijed velike razlike u povećanju (**slike 8-11 i 8-12**) moglo bi se zaključiti da θ'' ne nastaje direktno iz GP-I, već se prvo GP-I otope pa se tek onda počinju stvarati GP-II.

Prema Silcock-u i Heal-u, kemijski sastav θ' -faze je blizu sastava ravnotežne faze θ -Al₂Cu, najvjerojatnije Al_{3,6}Cu₂. θ' -precipitat je također prvi precipitat, koji se može uočiti optičkim mikroskopom.

Ako postoji više manje konsenzus oko slijeda (***), ostaje nekoliko otvorenih pitanja kao primjerice: stvaraju li se sve prijelazne faze neovisno ili slijede jedna iz druge? Čini se da je tu najvažniji faktor temperatura popuštanja. Naime, uočena je takozvana inverzija ili ponovno otapanje ("re-solution"). Ako se primjerice promjeni temperatura iz područja GP-I, nakon što su se pojavile GP-I zone, u neko drugo temperaturno područje, npr. u područje θ' , pojavit će se prvo θ'' precipitati (**slika 8-8**). Ako se onda vratimo u područje GP-I, prije nego se stvori θ' precipitat, θ'' se otope i opet se pojave GP-I zone. Također se proučavanjem kinetike stvaranja zona nedvosmisleno pokazalo da je proces brži nego što bi trebao biti na temelju ekstrapoliranih vrijednosti difuzivnosti bakra u aluminiju, što ukazuje da postoji višak zakaljenih ("quench-in") praznina.

Zanimljivo je da se zadnjih godina ponovo pojavljuje veliki broj radova u vezi raspada prezasićene čvrste otopine α -(Al-Cu). Možda jedan od zanimljivijih je rad grupe Japanskih istraživača iz 2001.g. T. J. Konno s suradnicima je pomoću 300 kV elektronskog mikroskopa našao da se starenjem 100 dana na sobnoj temperaturi GP-I zone stvarno pojavljuju kao monoslojevi Cu atoma u obliku diska promjera oko 2 nm (shematska **slika 8-14**), potvrđujući davni rezultat Guiniera i Gerolda i ne potvrđujući rezultat Philipsa iz 1975.g. koji je predlagao za GP-I zone da su dva monosloja Cu atoma.

Za GP-II zone je nakon starenja 48 sati na 180°C utvrđeno da su to dva monosloja Cu razdvojeni s tri sloja Al, potvrđujući tako rezultat Gerolda iz 1954. g. No vidjeli su također dvostruke monoslojeve Cu atoma razdvojene s jednim slojem atoma, ali oni tvrde da je to samo jedna inačica GP-II zona (a ne da su to GP-III zone kao što je predložio Yoshida 1982.) Duljim starenjem na 180°C počinje se uz GP-II zone stvarati θ' -faza, čime zaključuju da su GP-II zone ustvari jezgre nukleacije za θ' -fazu

Kao zaključak T. J. Konno sa suradnicima potvrđuje Guinierov slijed iz 1942.g.

prezasićena α -Al \rightarrow GP-I zone $\rightarrow \theta''$ (GP-II zone) $\rightarrow \theta'$ -faza \rightarrow (ravnotežne θ -Al₂Cu + α -Al)

s dopunom Geroldovog modela, da GP-II zone mogu biti dvostruki monoslojevi Cu atoma razdvojeni s jednim slojem atoma Al, a ne samo dvostruki monoslojevi Cu razdvojeni s tri sloja Al.

T. J. Konno s suradnicima ustvari kaže da je točan zaključak Pennycook-a i Jesson-a iz 1999. g. u časopisu *Acta Metall. i Materialia* u vezi raspada čvrstih otopina:

"No structures are excluded, so that unexpected interfacial arrangements, ordering, new interfacial phase, or transition zones will be immediately apparent"

I za druge sisteme s aluminijskom bazom kao Al-Mg-Si, Al-Zn, Al Mg i Al-Be, postoji veliki broj publikacija. Spomenimo sistem Al-Ag gdje je francuska grupa predvođena A. Guinierom (1952-1953) našla slijed precipitacije:

prezasićena α -Al \rightarrow sferni klasteri \rightarrow uređeni klasteri $\rightarrow \gamma'$ \rightarrow (stabilna γ + ravnotežna α -Al)

No prema grupi njemačkih istraživača slijed bi bio:

prezasićena α -Al $\rightarrow \gamma'$ u obliku lamela \rightarrow 3-D γ' \rightarrow (stabilna γ + ravnotežna α -Al)

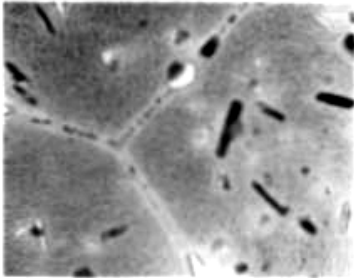
Zanimljiv rezultat se dobio detaljnijim ispitivanjem kinetike raspada čvrste otopine Al-Mg (sistem vrlo sličan Al-Cu sistemu) dobivene pomoću USB i kaljenje iz čvrstog stanja ("solid-quenching"). Slijedi da je stvaranje GP zona i ponovo otapanje brže u uzorcima kaljenima iz čvrstog stanja u vodu nego u USB uzorcima. To je ustvari nelogično jer bismo očekivali na sobnoj temperaturi više zakaljenih praznina prilikom USB iz taljevine nego iz čvrstog stanja. Međutim, očito se kaljenjem iz čvrstog stanja uspije zakaliti više praznina nego s USB, što izgleda nelogično. Moguće objašnjenje leži u činjenici da se sa USB uspije vrlo brzo očvrstnuti taljevinu, ali je nakon toga hlađenje nastalog čvrstog stanja sporije nego kod kaljenja iz čvrstog stanja, te se očito toplina

brže odvodi u kontaktu s vodom nego tanke folije u kontaktu sa zrakom nakon očvršćivanja taljevine (korištena je metoda USB pomoću rotirajućeg valjka) tako da puno praznina nestane.

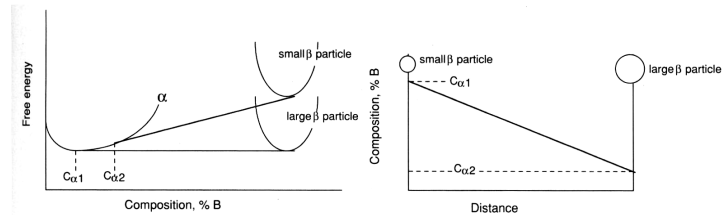
Općenito G-P zone dijele se na idealne i neidealne. U sistemima Al-Zn i Al-Ag veličine atoma se malo razlikuju te praktično ne dolazi do naprezanja kristalne rešetke tako da precipitati imaju kuglasti oblik (idealne G-P zone), dok su pločasti precipitati u sistemu Al-Cu tipičan primjer neidealnih G-P zona.

Područja bez precipitacija ("Precipitation-free zones")

Ako se proces precipitacije događa na višim temperaturama, iznos prezasićenosti je nizak i precipitati će brzo rasti. To uzrokuje stvaranje velikih precipitata na granicama zrna, uslijed čega dolazi do osiromašenja na otopljenim atomima blizu granica tako da se uz granicu pojavljuje područja bez precipitata ("precipitation free zone": **slika 8-15**). Što je brže kaljenje područje bez precipitata je manje. Zakaljane praznine dodatno omogućavaju brzo stvaranje jezgri.



Slika 8-15



Slika 8-16

Ostwaldovo dozrijevanje ("ripening")

Nakon što se u procesu precipitacije pojave strukturno ravnotežni precipitati, pokusi pokazuju da time proces nije završen, već dolazi do nastajanja većih precipitata na račun manjih. Proces se zove okrupnjavanje ("coarsening"). Pogonska sila ("driving force") za tu pojavu je smanjenje površine između precipitata i matrice s povećanjem precipitata. Površinska energija po jedinici volumena je manja za veće precipitate nego za male i količina otopljenih atoma u čvrstoj otopini blizu većih čestica je manja nego blizu manjih precipitata. To uzrokuje pojavu gradijenta koncentracije koji omogućava otopljenim atomima da difundiraju od manjih prema većim precipitatima (**slika 8-16**). Spomenuti proces okrupnjavanja zove se Ostwaldovo dozrijevanje ("Ostwald ripening")

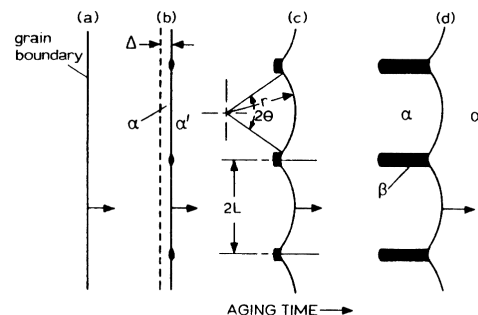
8.3.2. Kontinuirana precipitacija i diskontinuirana precipitacija

Ako postoji direktna pretvorba (bez prijelaznih metastabilnih faza):

prezasićena otopina B u A (faza $\alpha(AB)$) konc. c_{α} \rightarrow stabilna β + ravnotežna otopina B u A (faza α konc. c_{α}), a proces se dešava simultano u svim dijelovima uzorka, govorimo o kontinuiranoj precipitaciji. Izolirani kristaliti β -faze se stvaraju i u tom procesu otopljeni atomi iz matrice difundiraju prema β -fazi, koja sve više raste, a okolina matrice postaje siromašnija na otopljenim atomima sve dok se ne postigne ravnotežna koncentracija c_{α} . Kod diskontinuirane precipitacije uzorak je podijeljen u područja u kojima je transformacija već gotova (dvofazno područje ravnotežnih faza $\beta + \alpha_{c_{\alpha}}$) i u područja gdje postoji još početna prezasićena $\alpha_{c_{\alpha}}$ faza.

Diskontinuirana precipitacija zahtijeva nukleaciju i rast precipitata u obliku t.z. dvostrukih ćelija ("duplex cells") uslijed čega se dosta dugo koristio izraz "cellular precipitation". Raspodjela precipitata nije jednolika i koncentracija otopljenih atoma se mijenja skokovito u neposrednoj blizini ćelija, a pretvorba se zbiva na granicama ćelija kako rastu u netransformiranu $\alpha_{c_{\alpha}}$ fazu. Transformacija obično započinje na granicama kristalita i širi se u unutrašnjost kristalita (shematski prikaz **slika 8-17**). Često se kaže da je kontinuirana precipitacija općenita a diskontinuirana lokalizirana.

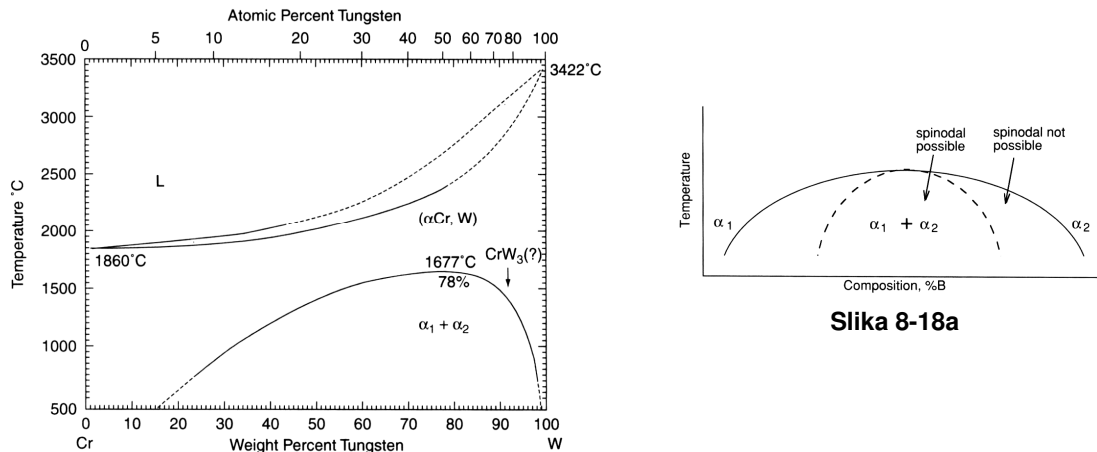
Tipičan primjer diskontinuirane pretvorbe je sistem Sn-Pb, a kontinuirane Al-Si, gdje se jako brojne jezgre nukleacije (sitni precipitati) pojave praktički istodobno po čitavom volumenu.



Slika 8-17

8.3.3. Spinodni raspad ("spinodal decomposition")

Spinodne pretvorbe nastaju u sistemima s procjepom netopivosti ("miscibility gap") (primjerice sistem Cr-W **slika 8-18**). Uzorak se polako hladi ili brzo zakali iz područja ravnotežne čvrste topivosti u dvofazno područje ($\alpha_1 + \alpha_2$), a linija u faznom dijagramu koja razdvaja ta dva područja zove se spinoda, odatle i ime spinodna pretvorbe. Kod spinodne pretvorbe se čvrsta otopina raspada sasvim drugačije nego u slučaju kontinuirane ili diskontinuirane pretvorbe. Nije bilo odgovarajućeg objašnjenja (modela) za pretvorbu sve do 1958.g., kada se počelo smatrati da se pretvorba zbiva tako, da se pojave male fluktuacije u sastavu ("composition modulation") na velikim udaljenostima koje u konačnici dovode do spontanog raspada na dvije čvrste otopine (najviše je bio proučavan sistem Al-Zn).



Slika 8-18

Hlađenjem u područje netopivosti, čvrsta otopina α -(AB) se raspadne na dvije čvrste otopine, bogate s atomima A odnosno B. Proces snižava slobodnu energiju sistema ($\delta^2 G / \delta^2 C^2 < 0$) i nikakva diskretna fazna granica nije potrebna za početak razdvajanja, ali je potrebna difuzija. Jednofazna čvrsta otopina α -(Cr,W) počinje se raspadati u dvije faze bez nukleacije. Kako nije potrebna nova granica, nije potrebna ni nukleacija nove faze u smislu termički aktiviranog procesa. U termodinamičkom smislu, ovakav sistem možemo smatrati nestabilnim, koeficijent difuzije postaje negativan i difuzija se odvija u suprotnom smjeru nego što previđa 1. Fickov zakon, dakle događa se u smjeru gradijenta koncentracije (to je tzv. "uphill" difuzija).

Međutim, u nekim sistemima prema unutarnjim rubovima procjepa netopivosti, druga derivacija slobodne energije po koncentraciji postaje pozitivna ($\delta^2 G / \delta^2 C^2 > 0$), sistem je metastabilan i pretvorba ide preko procesa nukleacije i rasta i granice između starih i novih faza su oštre. U faznom dijagramu područja spinodne pretvorbe i pretvorbe nukleacija-rast označene su crtkanom linijom. Shematski je to prikazano na **slici 8-18a**, a primjeri konkretnog faznog dijagrama su sistem Cu-Ni (**slika 5-6**) te sistem Au-Ni (**slika 5-7**). Noviji radovi pokazuju da je spinodni raspad moguć također u metalnim staklima.

J. I. Gersten, F. W. Smith, *The Physics and Chemistry of Materials*, Wiley&Sons, New York, 2001.

W. D. Callister, *Materials Science and Engineering-An Introduction*, Wiley&Sons, New York, 2003.

T. J. Konno, M. Kawasaki and Hiraga, *Characterization of Guinier-Preston zones by high-angle detector dark-field scanning transmission electron microscopy*, *Jeol News* 36E (2001) 1-7.

P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer, *The Physics of Phase Transitions*, Springer, 2001.

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, Paris, 2002.

V. Šima, *Order-disorder transformation in materials*, *J. Alloys and Comp.* 378 (2004) 44-51.

M. H. Cohen, G. S. Grest, *Liquid-glass transition, a free-volume approach*, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 1077-1098.

J. Ågren, *On the classification of phase transformation*, *Scripta Materialia* 46 (2002) 893-898.

J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Pergamon, Amsterdam, 2002.

W. F. Hosford, *Materials Science: An Intermediate Text*, Cambridge University Press, 2007.

R. D. Doherty, *Diffusive phase transformations*, in R. W. Cahn and P. Haasen, Eds., *Physical Metallurgy Vol. II*, North-Holland, Amsterdam, 1996, 1364-1505.

W. Pfeiler, *Alloy Physics*, Wiley-VCH, Weinheim (2007).

N. Mattern et al., *Spinodal decomposition of Ni-Nb-Y metallic glasses*, *Acta Materialia* 57 (2009) 903-908.

8.4. Pretvorbe u staklastih materijalima

8.4.1. Kristalizacija amorfnih slitina

S obzirom da se metalna stakla mogu smatrati potplađenom tekućinom odnosno taljevinom, ona su kao takva potencijalno podložna procesu kristalizacije. Iako se može dogoditi da je amorfno stanje stabilnije od kristalnog stanja određenog kemijskog sastava, u principu amorfno stanje ima uvijek višu slobodnu energiju nego kristalne faze. Ako je pak slobodna energija amorfnog stanja iznad energije kristalnog stanja, obično je teško očekivati stvaranje amorfno stanja (**slika 8-9**).

Od prvog dobivanja metalnog stakla postoji veliki interes za proučavanjem procesa kristalizacije amornih slitina. Naime, kristalizacija stakla je mnogo sporiji proces nego kristalizacija-očvršćivanje taljevine. Može se po želji prekinuti ili usporiti pomoću reguliranja temperature, a time dobiti traženu ili željenu strukturu radi postizavanja određenih fizičkih svojstava, koja se već koriste u komercijalne svrhe.

Već smo spomenuli: ako se metalno staklo grije u blizini, ali ispod T_g ("glass transition temperature"), staklo teži prema ravnotežnom metastabilnom stanju (moramo zvati ravnotežno metastabilno jer termodinamički može stabilna biti samo kristalna struktura), mijenjaju se mnoga fizička svojstva (gustoća, modul elastičnosti, viskoznost,...). Proces se zove relaksacija.

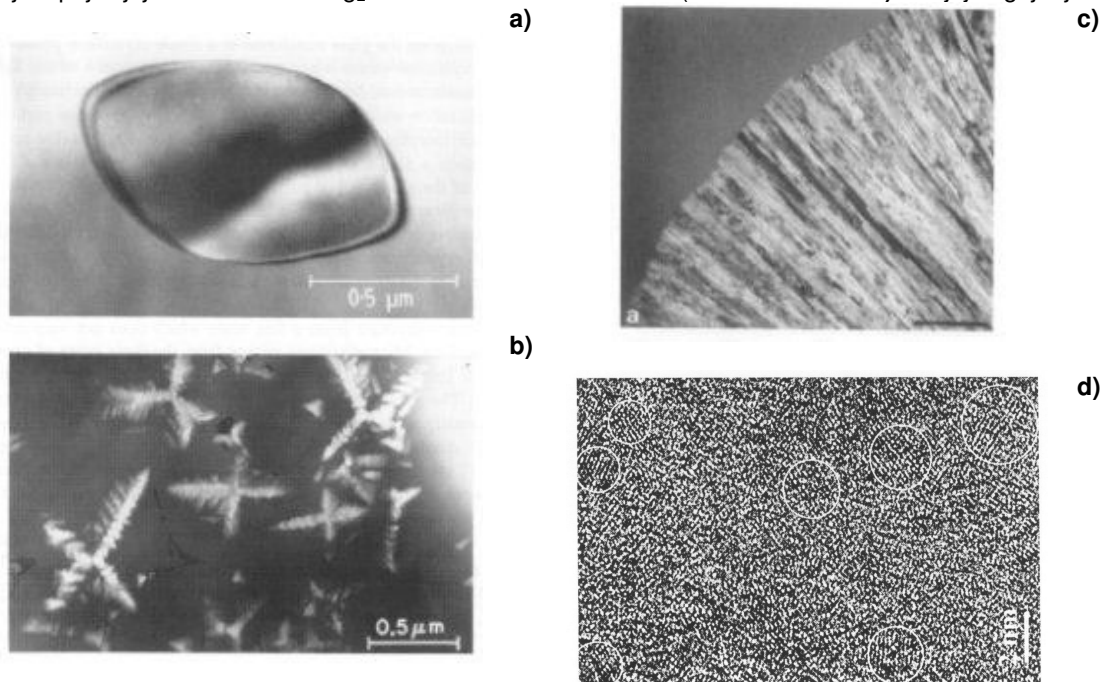
Ne ulazeći u detalje, u principu razlikujemo četiri načina kristalizacije stakla:

- a) Polimorfna kristalizacija u jednofaznu kristalnu fazu (spoj) iste koncentracije kao amorfni materijal. To obično nije čvrsta otopina osnovnih elemenata jer se takvi slučajevi teško amorfiziraju (**slika 8-19a**).
- b) Primarna kristalizacija daje jednofaznu kristalnu fazu sastava koji se razlikuje od kemijskog sastava stakla. Uslijed različitog kemijskog sastava početne kristalne i amorfne faze, u kasnijim stadijima kristalizirana faza ima često dendritni oblik (**slika 8-19b**). Kristalizacija početne amorfne faze u jednofaznu kristalnu fazu nije moguća i preostala amorfna faza može eventualno kristalizirati potpuno odvojeno.
- c) Eutektička kristalizacija, u kojoj se istovremeno pojavljuju dvije kristalne faze s tipično eutektičkom strukturom i koja se širi u amorfni dio. U principu nema razlike u prosječnom sastavu amorfne matrice i eutektičke strukture (**slika 8-19c**).
- d) Nanokristalna kristalizacija: u početnim stadijima pojavljuje se nanokristalna struktura sa kristalitima veličine od 1 do 5 nm (označene kružnicom na **slici 8-19d**), uslijed čega se proces zove nanokristalizacija. Nanokristaliti mogu rasti sve dok čitava amorfna faza ne kristalizira, ili nakon početne nanokristalizacije preostala amorfna faza počinje kristalizirati u neku drugu kristalnu strukturu različitog sastava i strukture od početne nanokristalne.

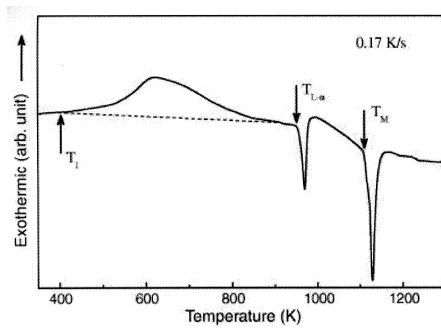
Pretvorbe (nanokristalizacija-kristalizacija) amornih slitina se najčešće prati istovremeno pomoću tri metode: diferencijalnom rasterskom kalorimetrijom (DSC), rentgenskom difrakcijom i TEM/HRTEM. Opišimo dva slučaja:

DSC krivulja kristalizacije amorfne $Ti_{45}Zr_{35}Ni_{17}Cu_3$ slitine dobivene tehnikom "melt-spinning" prikazana je na **slici 8-20**. Uočavaju se dvije endotermne reakcije za koje se pomoću rentgenske i elektronske difrakcije i TEM slike ustanovljava da prva reakcija grijanjem do oko 859 K dolazi uslijed pretvorbe amorfne faze (**slika 8-21a**) u kvazikristalnu fazu (**slika 8-21b**-refleksi koji pripadaju kvazikristalnoj fazi označeni su slovom "I"). Elektronskom difrakcijom (**slika 8-22e**) uočava se simetrija petog reda, tipična za kvazi kristale, dok TEM slika (**slika 8-22a**) pokazuje kristalite kvazikristalne faze veličine oko 50 nm. Daljnjim grijanjem preko 1000 K dolazi do pretvora kvazi kristalne faze u dvofazni materijal dviju ravnotežnih faza: čvrste otopine α -(Ti,Zr) i heksagonske $TiZrNiCu$ tipa " Mg_2Zn " (**slika 8-21c**; na slici je heksagonska faza označena slovom "L"). Kristaliti čvrste otopine su nešto manji od 400 nm i više-manje homogeno raspoređeni u "L" fazi (**slika 9-23**).

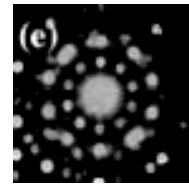
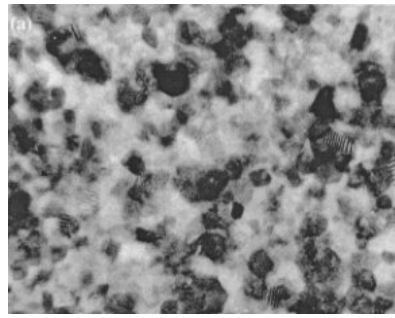
Grijanjem amorfne slitine $Mg_2Cu_{25}Nd_{10}$, dobivene "melt-spinning" metodom, ne uočavaju se nikakve strukturne promjene sve do 443 K (**slike 9-24a i b i 9-25**). Grijanjem do 483 K dolazi do nanokristalizacije u kojoj se pojavljuju nanokristaliti Mg_2Cu faze veličine 5 do 10 nm (**slike 8-24c i 8-26**). Daljnjim grijanjem do



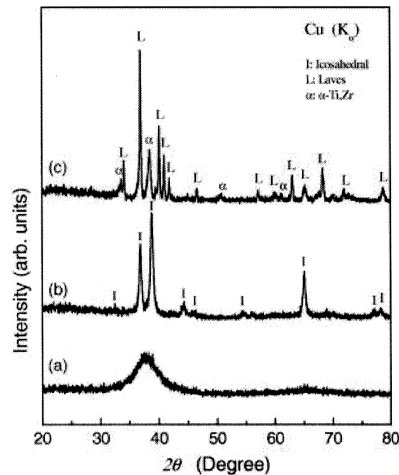
Slika 8-19



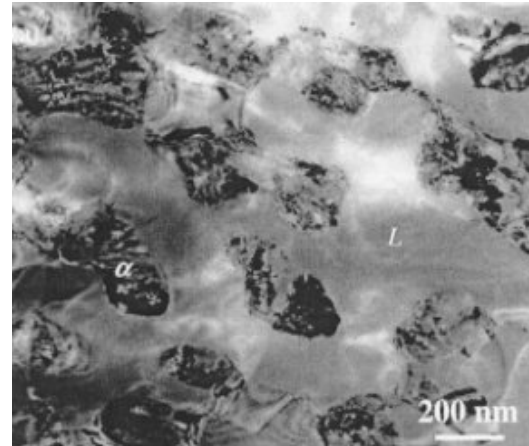
Slika 8-20



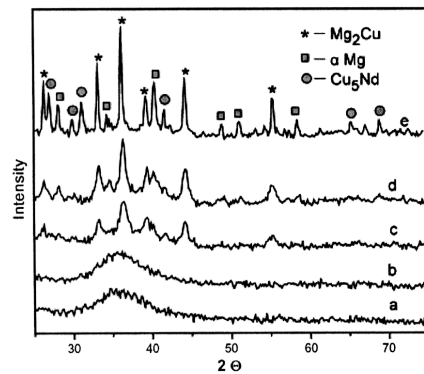
Slika 8-22



Slika 8-21

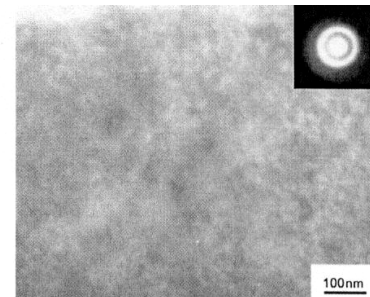


Slika 8-23



X-ray diffraction of the annealed $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ melt-spun samples with 20 K/min at 398 K (a), 443 K (b), 483 K (c), 523 K (d) and 608 K (e).

Slika 8-24



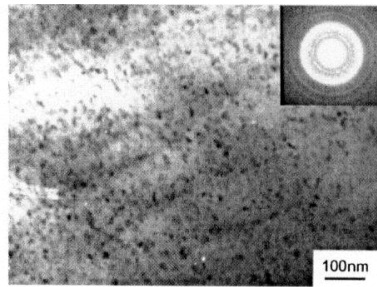
TEM image and electron diffraction pattern of $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ alloy heat treated to 443 K.

Slika 8-25

523 K dolazi do blagog povećanja Mg_2Cu kristalita (refleksi se sužuju) i do prvog pojavljivanja α -Mg faze (slika 8-24d). Nastavkom grijanja do 608 K refleksi faza Mg_2Cu i α -Mg postaju oštrij (kristaliti se još više povećavaju) uz pojavu faze Cu_5Nd (slika 8-24e). Na slici 8.27 vidimo da su nakon grijanja na 608 K veličine svih spomenutih faza, koje su ravnotežne strukture, oko 50 do 100 nm.

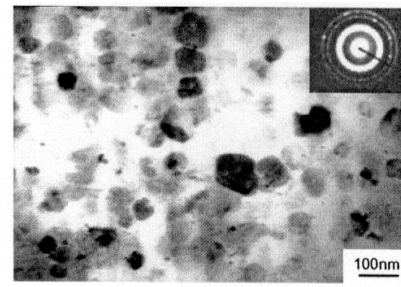
Mogli bismo reći da se kristalizacija $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ stakla odvija u tri stupnja. Prvo imamo nanokristalizaciju pojavljivanjem nanokristalita Mg_2Cu , slijedi povećanje kristalita Mg_2Cu uz pojavu faze α -Mg, da bi konačnoj fazi dobili relativno velike nanokristale uz pojavu faze Cu_5Nd . Na 523 K dolazi do blagog povećanja Mg_2Cu kristalita (refleksi se sužuju) i do prvog pojavljivanja α -Mg faze (slika 8-24d). Nastavkom grijanja do 608 K refleksi faza Mg_2Cu i α -Mg postaju oštrij (kristaliti se još više povećavaju) uz pojavu faze Cu_5Nd (slika 8-24e). Na slici 8.27 vidimo da su nakon grijanja na 608 K veličine svih spomenutih faza, koje su ravnotežne strukture, oko 50 do 100 nm.

Mogli bismo reći da se kristalizacija $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ stakla odvija u tri stupnja. Prvo imamo nanokristalizaciju pojavljivanjem nanokristalita Mg_2Cu , slijedi povećanje kristalita Mg_2Cu uz pojavu faze α -Mg, da bi konačnoj fazi dobili relativno velike nanokristale uz pojavu faze Cu_5Nd .



TEM image and corresponding selected area electron diffraction pattern for $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ alloy heat treated to 483 K.

Slika 8-26



TEM image and electron diffraction pattern of $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ alloy heat treated to 608 K.

Slika 8-27

L. Wang et al., *Phase separation and crystallization in melt-spun $Ti_{45}Zr_{35}Ni_{17}Cu_3$* , J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 1010-1014.

L. J. Huang et al., *Crystallization kinetics of $Mg_2Cu_{25}Nd_{10}$ amorphous alloy*, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 1048-1053.

R. W. Cahn and P. Haasen, eds, *Physical Metallurgy Vol. I-III*, North-Holland, Amsterdam, 1996.

A. S. Aronin et al., *Nanocrystallization of bulk Zr-Cu-Ti metallic glass*, Mater. Sci. Engng. A304-306 (2001) 375-379.

8.4.2. Kristalizacija nano-amornih slitina

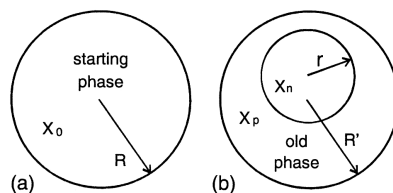
Nema podataka o razlikama u kristalizacija masivnih amornih i nanoamornih materijala. Radovi u kojima se opisuje kompjuterska simulacija kristalizacije nanoamornih materijala ukazuju da bi nanoamornih materijali veličine čestica ispod 10 nm trebalo spontani kristalizirati već na sobnoj temperaturi.

F. Delegu, *A numerical investigation of the stability of nano-sized amorphous structure*, Intermetallics 18 (2010) 809-814.

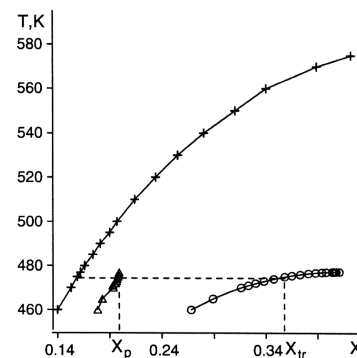
8.5. Pretvorbe u nanosistemima i utjecaj na fazne dijagrame

Za tehnološku primjenu nanomaterijala nije dovoljno poznavati samo njihova svojstva već također kako se nanomaterijali ponašaju prilikom fazne pretvorbe. Promjenom temperature može doći do fazne pretvorbe prvog reda, koja započinje stvaranjem jezgri nukleacije nove faze, a ako narastu do kritične veličine transformacija se nastavlja. U dovoljno velikom kristalitu ne postoji nikakva prepreka za rast nove faze. Međutim u malom kristalitu ukupna količina kemijskih komponenti može biti premala da bi jezgra nukleacije narasla do kritične veličine, čime se nanosistemi očito razlikuju od grubo zrnatih materijala.

Zamislamo da smo nanomaterijal iz područja potpune topivosti (jednofazno područje; α -AB) zakalili u dvofazno područje, čime je početna faza (kristalit radiusa R) postala prezasićenom (koncentracija x_0) te će započeti proces pretvorbe u dvije ravnotežne faze formiranjem jezgre nukleacije (koncentracije x_n) polumjera r , pri čemu se naravno mijenja koncentracija početne faze (x_p) uslijed difuzije atoma B iz početne faze novu (slika 8-28).



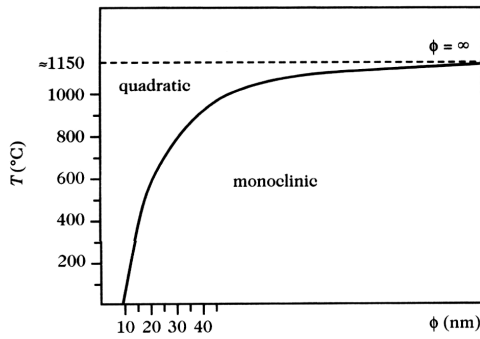
Slika 8-28



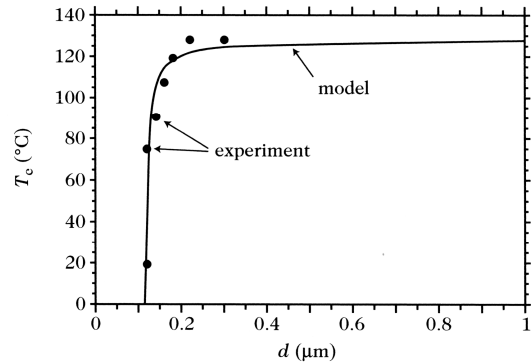
Slika 8-29

Time se osiromašuje ("depletion") početna α -AB faza s atomima B, te ako kristalit nije dovoljno velik (odnosno ako je premalen), može doći do pomanjkanja atoma B i rast nove faze se zaustavlja. Ne može se dostići potrebna ravnotežna koncentracija x_k , već se rast zaustavlja na nekoj prijelaznoj koncentraciji x_{tr} i ravnotežno stanje definirano faznim dijagramom za grubo zrnate materijala (GBZ) se ne može postići. Dobivamo fazni dijagram koji je ovisan o veličini kristalita ("size-dependent state diagram") kao primjerice na slici 8-29, gdje "+" označava ravnotežnu liniju, " Δ " novu liniju čvrste topivosti, a kružići izlučenu fazu. Smanjenjem kristalita, na nekoj će se temperaturi, određenoj crtkanom horizontalnom linijom na slici 8-29, točke x_p i x_{tr} približavati, a povećanjem razmicati, sve dok se ne poklope s ravnotežnim vrijednostima.

Eksperimentalno su utvrđeni mnogi primjeri faznih transformacije do kojih dolazi ako se veličina kristalita smanji ispod neke kritične vrijednosti. Tipičan primjer kod keramika je fazni prijelaz monoklinska-tetragonska faza u ZrO_2 , koji je u masivnim uzorcima monoklinski do oko $1100^\circ C$, a iznad tetragonski. Smanjivanjem kristalita na nanometarske dimenzije, tetragonska faza se pojavljuje na sve nižim temperaturama, čak ispod sone temperature. Za 6.9 nanometarske kristalite, fazni prijelaz zbiva se temperaturi od 175 K m (**Slika 8-30**). Pojava se pokušala objasniti termodinamičkim pristupom te je primjerice za kubno-tetragonalni fazni prijelaz u $BaTiO_3$ nađena relacija za temperaturu faznog prijelaza $T_C = T(P, R, \gamma_\alpha, \gamma_\beta)$, gdje su P i R tlak i polumjer kristalita, a γ_α i γ_β površinske energije kubne i tetragonalne faze. Za danu temperaturu i tlak postoji kritični polumjer R_C transformacije. Dobiveno je dobro slaganje između modela i eksperimentalnih vrijednosti (**Slika 8-31**).



Slika 8-30



Slika 8-31

Primjer faznog prijelaza uočen je kod Ni, koji ima FCC strukturu. Smanjenjem kristalita ispod 4 nm Ni se pojavljuje u HCP modifikaciji.

Kao zaključak može se reći da za nanomaterijale izgled faznog dijagrama ovisi o veličini kristalita, te će trebati postepeno revidirati ravnotežne fazne dijagrame i prilagoditi ih za nanometarske veličine kristalita.

C. Bréchingnac, P.Houdy, M. Lahmani, *Nanomaterials and Nanochemistry*, Springer, Berlin, 2007, st. 35-54.

A. S. Shirinyan, A. M. Gusak, M. Wautelet, *Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystem*, *Acta Materialia* 53 (2005) 5025-5032.

A. S. Shirinyan, M. Wautelet, *On phase changes in nanosystems*, *Mater. Sci. Engng. C* 26 (2006) 735-738.