

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

Obsah

Obecné údaje o fázových přeměnách

Studijní opora

Doc. Eva Münsterová

Brno, 2005

Obecné údaje o fázových přeměnách

Doc. Eva Münsterová
Ústav materiálového inženýrství FSI VUT v Brně

1. prosince 2005

Obsah

Obsah	i
Seznam obrázků	v
Seznam tabulek	vi
1 Úvod	1
2 Rozdělení fázových přeměn	3
2.1 Rozdělení fázových přeměn z termodynamického hlediska	3
2.2 Rozdělení fázových přeměn z kinetického hlediska	4
2.3 Rozdělení fázových přeměn z hlediska uplatnění difuze	6
3 Kinetika difuzních fázových přeměn	9
3.1 Souvislost mezi termodynamikou a kinetikou; základní pojmy kinetiky	9
3.2 Vznik zárodku (nukleace)	12
3.2.1 Základní rovnice nukleace	12
3.2.2 Homogenní nukleace pevné fáze v tavenině	13
3.2.3 Heterogenní nukleace pevné fáze v tavenině	17
3.2.4 Homogenní nukleace pevné fáze v pevné fázi	19
3.2.4.1 Povrchová energie a energie pružné deformace na mezifázovém povrchu	20
3.2.4.2 Energie pružné deformace W_{eo} ve vztahu k objemu a tvaru zárodku nové fáze	21
3.2.5 Heterogenní nukleace pevné fáze v pevné fázi	24
3.3 Růst zárodků	28
3.4 Rychlosti fázových přeměn	31
3.4.1 Obecná rychlost difuzní přeměny (Arrheniova rovnice)	31
3.4.2 Rychlost nukleace	34
3.4.3 Rychlost růstu	36
3.4.3.1 Rychlost růstu řízená ději na mezifázovém rozhraní	36
3.4.3.2 Rychlost růstu řízená difuzí na dlouhou vzdálenost	39
3.4.3.2.1 Růst rovinného nekoherentního rozhraní	39
3.4.3.2.2 Podélný růst desek a jehlic nové fáze	43
3.4.3.2.3 Boční růst deskovitých precipitátů	47
3.4.4 Celková rychlost fázové přeměny; kinetické rovnice, křivky a diagramy fázových přeměn	48

3.4.4.1	Celková rychlost homogenní fázové přeměny – kinetická rovnice a kinetická křivka	48
3.4.4.2	Celková rychlost heterogenní fázové přeměny – kinetické rovnice, kinetické křivky a kinetický diagram	50
3.4.4.3	Kinetický diagram izotermické přeměny	54
3.4.4.4	Kinetický diagram anizotermické přeměny	55
3.4.4.5	Analýza experimentálních dat, Avramiho rovnice	55
4	Fázové přeměny	57
4.1	Krystalizace	57
4.1.1	Krystalizace jednosložkové soustavy	58
4.1.1.1	Rekalescence	58
4.1.1.2	Růst krystalu čistého kovu do taveniny	59
4.1.1.3	Tepelný tok a stabilita mezifázového rozhraní	60
4.1.2	Krystalizace tuhých roztoků	62
4.1.2.1	Rozdělení přísady mezi taveninu a tuhou fází při rovinném mezifázovém rozhraní a při rychlosti jednosměrné krystalizace $J_G = 0$; rovnovážný rozdělovací koeficient	62
4.1.2.2	Rozdělení přísady mezi taveninu a tuhou fází při rovinném mezifázovém rozhraní a při rychlosti jednosměrné krystalizace $J_G > 0$; efektivní rozdělovací koeficient	64
4.1.2.3	Konstituční přechlazení a morfologie mezifázového rozhraní krystal-tavenina	68
4.1.2.4	Růst buněk a dendritů	72
4.1.2.5	Faktory ovlivňující stupeň dendritické segregace	75
4.1.2.5.1	Vzdálenost dendritických os	75
4.1.2.5.2	Úloha difuze v pevné a kapalně fázi při dendritické segregaci	76
4.1.2.5.3	Vliv rychlosti ochlazování na velikost dendritického odmíšení	77
4.1.2.5.4	Uplatnění rovnovážných rozdělovacích koeficientů při dendritické segregaci	77
4.1.2.6	Změny krystalů v průběhu tuhnutí a po jeho ukončení	78
4.1.3	Krystalizace eutektika	79
4.1.3.1	Termodynamika eutektické krystalizace a hlavní typy eutektika	79
4.1.3.2	Krystalizace lamelárního eutektika	80
4.1.3.2.1	Nukleace lamelárního eutektika	80
4.1.3.2.2	Čelní růst lamelárního eutektika	84
4.1.3.2.3	Konstituční přechlazení při růstu lamelárního eutektika	91
4.1.3.3	Nelamelární typy eutektik	92
4.1.4	Peritektická krystalizace	95
4.1.4.1	Rovnovážné peritektické tuhnutí	95
4.1.4.2	Nerovnovážné peritektické tuhnutí	96
4.1.5	Tuhnutí ingotů a odlitků	96
4.1.5.1	Makrostruktura ingotů a odlitků	96
4.1.5.2	Smršťování při tuhnutí	97
4.1.5.3	Segregace v ingotech a v odlitcích	98

Seznam obrázků

2.1	Schéma Ehrenfestova rozdělení fázových přeměn	4
2.2	Průběh molární tepelná kapacity u λ -přeměny	5
3.1	Energetické podmínky krystalizace/tavení čisté látky	10
3.2	Homogenní nukleace pevné fáze ve vysoce čisté tavenině	15
3.3	Nukleace: změna tvaru křivky Δg a velikost zrn	16
3.4	Vliv úhlu ϑ na adhezi tuhé fáze k podložce	17
3.5	Schéma heterogenní nukleace pevné fáze v tavenině	17
3.6	Grafické znázornění vztahu 3.16	19
3.7	Typy rozhraní mezi dvěma tuhými fázemi	21
3.8	Schématické znázornění útvarů nové fáze na hranici zrn staré fáze	22
3.9	Změna elastické deformační energie matrice v závislosti na tvaru zárodku	24
3.10	Cizí atomy zaplňující shluk vakancí	25
3.11	Heterogenní nukleace nové fáze	26
3.12	Poměr volné entalpie potřebné pro vytvoření zárodku v různých místech hranic zrn	28
3.13	Migrace velkoúhlové hranice	28
3.14	Schéma dvojrozměrného zárodku na čele nové fáze	29
3.15	Vytvoření stupně vystoupením šroubové dislokace na čelo zárodku	30
3.16	Schéma pro určení hodnot A a Q pomocí Arrheniovy rovnice	32
3.17	Závislost rychlosti nukleace J_N na teplotě	35
3.18	Energetické poměry na mezifázovém rozhraní	36
3.19	Závislost rychlosti růstu J_G na teplotě u fázových přeměn	39
3.20	K rychlosti migrace rovinného nekoherentního mezifázového rozhraní, schémata k odvození vztahů (3.59) až (3.67)	41
3.21	Vliv přechlazení na rychlost růstu J_G při rovinném nekoherentním mezifázovém rozhraní α - β	43
3.22	Urychlení podélného a bočního růstu precipitátu difuzí po hranicích zrn	43
3.23	Kapilární neboli Gibbsův-Thomsonův jev	45
3.24	Růst deskového precipitátu řízený difuzí	46
3.25	Gibbsův-Thomsonův jev a jeho vliv na fázový diagram	46
3.26	Boční růst precipitátu příčným pohybem stupňů	47
3.27	Objemy staré a nové fáze v průběhu fázové přeměny	48
3.28	Nukleace všech zárodků na začátku přeměny a jejich další růst	49
3.29	Kinetická křivka homogenní fázové přeměny – podle vztahu (3.76)	49
3.30	Stacionární rychlost nukleace	51
3.31	Kinetická křivka heterogenní přeměny probíhající do vzniku 100 % nové fáze	52

3.32	Závislost celkové rychlosti přeměny na teplotě	53
3.33	Obecný tvar izotermického kinetického diagramu pro přeměny s přehřátím	54
3.34	Obecný tvar izotermického kinetického diagramu pro přeměny s přechlazením	54
3.35	Kinetický diagram anizotermické přeměny krystalizace a přeměny v tuhém stavu	55
3.36	Grafické znázornění Avramiho rovnice)	56
4.1	Krystalizace soustav	58
4.2	Křivky chladnutí čisté látky	59
4.3	Schéma umístění atomu na rostoucí krystal na rovinách {111} a {100}	60
4.4	Růst krystalu čisté látky při pozitivním a negativním teplotním gradientu v tavenině	61
4.5	Schéma usměrněné krystalizace válcového vzorku	62
4.6	Schématické znázornění dendritu a dendritická struktura odlitku	63
4.7	Část binárního rovnovážného diagramu $k_0 < 1$ a $k_0 > 1$	63
4.8	Rovnovážné rozdělení přísady mezi taveninu a tuhý roztok	64
4.9	Závislost koeficientů k_0 na atomovém čísle daného prvku	65
4.10	Znázornění Pfannovy rovnice	65
4.11	Nerovnovážné rozdělení přísady mezi taveninu a tuhý roztok	66
4.12	Rozdělení příměsi v tavenině a v tuhém roztoku	67
4.13	Rozdělení příměsi v tavenině a v krystalu od počátku krystalizace do dosažení rovnovážného stavu	67
4.14	Rozložení přísady a průběh rovnovážné teploty likvidu po vyrovnání koncentrace příměsi v tavenině pouhou difuzí	70
4.15	Podmínka pro vznik konstitučního přechlazení	70
4.16	Základní druhy morfologie mezifázového rozhraní	71
4.17	Vliv konstitučního přechlazení na morfologii mezifázového rozhraní	72
4.18	Vliv přechlazení na tvar dendritu	72
4.19	Pokles rovnovážné křivky solidu při nerovnovážném tuhnutí	73
4.20	Tvorba buněk na původně rovinné krystalizační frontě	73
4.21	Slitina Al-4Cu: obohacení stěn buněk mědí a buňky na krystalizační frontě	74
4.22	Schéma znázornění dvoufázové vrstvy a objemového elementu	75
4.23	Závislost vzdálenosti mezi dvěma sousedními osami dendritů na místní době tuhnutí	76
4.24	Vliv rychlosti tuhnutí na velikost dendritické segregace	78
4.25	Závislost k_e na parametru $J_G \delta / D_L$ pro $k_0 = 0.7$	78
4.26	Vliv obsahu uhlíku na index segregace chromu v soustavě Fe-C-Cr	78
4.27	Rovnovážný diagram soustavy s eutektickou přeměnou, entalpický diagram pro rovnovážnou eutektickou teplotu a pro skutečnou teplotu eutektické krystalizace	81
4.28	Eutektikum nefasetové-nefasetové, schématická znázornění mikrostruktur	82
4.29	Nefasetové-fasetové eutektikum v soustavách Al-Si a Fe-C	82
4.30	Schéma nukleace a počátečního růstu lamelárního eutektika přemosťováním	83
4.31	Rozložení koncentrace složky v tavenině na krystalizační frontě s eutektikem při $T < T_E$	84
4.32	Rozložení složek a změna rovnovážné eutektické teploty před krystalizační frontou eutektika	86
4.33	Model sdruženého růstu dvou lamel eutektika	88
4.34	Závislost mezi přechlazením, rychlostí růstu a mezilamelární vzdáleností	90
4.35	Konstituční přechlazení taveniny na eutektické krystalizační frontě	92
4.36	Typy nestability fázového rozhraní eutektika	93
4.37	Podmínky vzniku různých morfologií eutektika	93
4.38	Rovnovážný diagram Sn-Al	95
4.39	Peritektická krystalizace	97

4.40 Makrostruktura ingotů a odlitků	98
--	----

Seznam tabulek

2.1	Rozdělení fázových přeměn z kinetického hlediska	8
4.1	Rovnovážné rozdělovací koeficienty některých prvků Y ve slitinách Fe- Y . .	64
4.2	Směry růstu dendritů typických krystalových struktur	74

Úvod

V minulé kapitole jsme se zabývali rovnovážnými fázovými diagramy, jejichž plochy, čáry a body ukazují, které fáze nebo směsi fází jsou při dané teplotě, tlaku a složení zcela stabilní, tj. mají nejnížší hodnotu volné entalpie (Gibbsovy energie) G . Nyní zaměříme svou pozornost na fázové přeměny. Ty představují spontánní (samovolnou) přeměnu výchozích fází, které za daných vnějších podmínek (T, p, c) přestaly být stabilní, na fáze výsledné, které daným vnějším podmínkám jako fáze stabilní přísluší. Podle konečného výsledku je možno rozdělit fázové přeměny do dvou hlavních skupin: na ty, při nichž původní matečná fáze zcela vymizí a je nahrazena fází novou, a na ty, při nichž výchozí matečná fáze zůstane téměř beze změny a v ní se vytvoří malý podíl jedné nebo více nových fází (minoritní fáze).

Z termodynamického hlediska představují fázové přeměny přechod ze stavu soustavy, vyznačujícího se vyšší hodnotou volné entalpie, do stavu s její nižší hodnotou. Tento úbytek energie představuje práci vynaloženou na vykonání uvažované přeměny ($-dG = (dA_{max})_{neobj}$)¹. Hlavním cílem fázových přeměn je tedy snaha dosáhnout minima volné entalpie soustavy, což úzce souvisí s alternativním kritériem pro určení směru samovolných termodynamických dějů – s tendencí soustavy a jejího okolí jako celku měnit se spontánně ve směru rostoucí entropie, která ve stavu rovnováhy dosahuje své maximální hodnoty. Například při přeměně skupenství kapalného na tuhé dosahuje soustava větší uspořádanosti a její entropie se zmenšuje. Zároveň však vzrůstá entropie okolí vlivem reakčního tepla, které se ze soustavy uvolnilo a okolí je přijalo. Pod určitou teplotou může být přírůstek entropie okolí větší než je úbytek entropie soustavy, změna entropie celku soustava + okolí je kladná a spontánně proběhne termodynamický děj – tuhnutí.

Při úvahách o fázových přeměnách se říká, že příznivý termodyna-

¹ rovnice (5.95), str. 132, L. Ptáček a kol.: Nauka o materiálu I., Brno, 2001

mický předpoklad je nutnou, avšak ne dostačující podmínkou pro jejich uskutečnění. Myslí se tím, že je vždy důležité rozlišovat mezi termodynamikou přeměny a rychlostí jejího průběhu. Přeměna, o níž lze z hlediska termodynamiky předpokládat, že se uskuteční samovolně, může probíhat tak pomalu, že nemá praktického hlediska žádný význam. Například za normálních teplot a tlaků je volná entalpie grafitu nižší než volná entalpie diamantu, takže existuje termodynamická tendence k přeměně diamantu na grafit. Při této přeměně se však musí změnit uspořádání atomů uhlíku (z krystalové mřížky diamantu na hexagonální mřížku grafitu). Tento děj je v tuhém stavu neměřitelně pomalý, s výjimkou extrémně vysokých teplot, a proto se za běžných podmínek diamant na grafit nezmění. Rychlost směřování k rovnovážnému, stabilnímu stavu je problém kinetický a leží mimo rámec termodynamiky. V plynech a v kapalinách umožňuje větší pohyblivost molekul rychlé uskutečnění přeměn, avšak v tuhých látkách může termodynamická nestabilita soustavy zůstat zakonzervována. Termodynamicky nestabilní fáze, která přetrvává proto, že přeměna je brzděna kineticky, se nazývají metastabilní. Diamant je tady za normálních podmínek (T, p) metastabilní fází uhlíku. Metastabilní fáze se někdy označují jako kineticky stabilní, na rozdíl od fází termodynamicky stabilních.

Rozdělení fázových přeměn

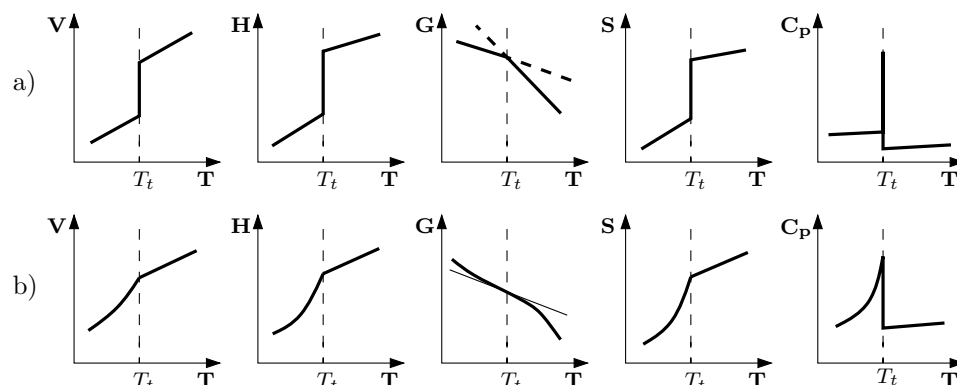
Při popisu fázových přeměn se zabýváme jejich mechanismem, termodynamikou a kinetikou. Mechanismus přeměny vysvětluje vztahy mezi strukturou původní a nové fáze. Termodynamika se vztahuje k energetickým otázkám přeměny. Kinetika popisuje časový průběh přeměny.

2.1 Rozdělení fázových přeměn z termodynamického hlediska

Ehrenfest ukázal, že k rozdělení fázových přeměn je možno využít termodynamických vlastností látek. U přeměn prvního řádu (obr. 2.1a) se volná entalpie G staré a nové fáze mění při konstantním tlaku, různou rychlostí v závislosti na teplotě po obou stranách teoretické teploty přeměny T_t . U těchto přeměn jsou při teplotě T_t první derivace volné entalpie dG/dT a dG/dp nespojité. Podle vztahů (5.96) a (5.97)¹ to znamená, že u těchto přeměn dochází při $T = T_t$ ke skokové změně entropie S , objemu V a také entalpie H v souladu s uvolňováním nebo spotřebováváním reakčního tepla přeměny ΔH . Molární tepelná kapacita C_p má nekonečnou hodnotu, neboť teplo je spojeno s průběhem přeměny a ne se změnou teploty. Do této skupiny přeměn patří běžné fázové přeměny jako vypařování, tavení, alotropické přeměny.

Druhou skupinu tvoří tzv. přeměny druhého řádu (obr. 2.1b). U těchto přeměn jsou první derivace volné entalpie G , $(dG/dT)_p$ a $(dG/dp)_T$ spojité, druhé derivace $(d^2G/dT^2)_p$ a $(d^2G/dp^2)_T$ jsou nespojité. Křivka $G(T)$ má stejný sklon po obou stranách teploty T_t , což naznačuje, že se entropie S , objem V a entalpie H při této přeměně nemění. Nespojitá je při teplotě T_t

¹Viz knihu L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I.*, Brno 2001.



Obrázek 2.1: Schéma Ehrenfestova rozdělení fázových přeměn – změna termodynamických vlastností v závislosti na teplotě při konstantním tlaku, a) přeměny prvního řádu, b) přeměny druhého řádu.

závislost $C_p(T)$, neboť

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) = \frac{C_p}{T}. \quad (2.1)$$

Molární tepelná kapacita C_p však nedosahuje při T_t nekonečné hodnoty. Příkladem tohoto druhu přeměn je změna kovů vodivých na supravodivé při nízkých teplotách.

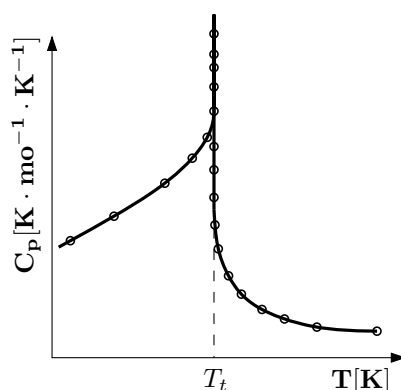
Existují ještě přeměny, nazývané λ -přeměny podle tvaru závislosti $C_p(T)$, uvedené na obr. 2.2. Jde o přeměny, které nejsou přeměnami prvního řádu, přesto však u nich tepelná kapacita C_p dosahuje při teoretické teplotě přeměny T_t nekonečné hodnoty. Typickým znakem je také začátek růstu C_p již při teplotách o hodně nižších než je teplota T_t . Příkladem těchto přeměn jsou uspořádávací procesy ve slitinách, změna magnetických vlastností a změna ze stavu tekutého do stavu supratekutého u kapalného hélia.

2.2 Rozdělení fázových přeměn z kinetického hlediska

Z kinetického stanoviska lze fázové přeměny klasifikovat jednak z hlediska nukleace, jednak z hlediska růstových dějů.

Z hlediska nukleace se fázové přeměny dělí do dvou hlavních skupin, na přeměny homogenní a přeměny heterogenní. U homogenních přeměn jsou podmínky pro vznik zárodků nové fáze stejné ve všech místech staré fáze, u heterogenních přeměn se zárodky nové fáze začínají tvořit v preferenčních místech staré fáze.

Roztřídění fázových přeměn podle procesů růstu navrhl Christian; je uvedeno v tab. 2.1. Fázové přeměny jsou zde rozděleny do dvou hlavních



Obrázek 2.2: Průběh molární tepelná kapacity $C_p(T)$ u λ -přeměny: λ -křivka hélia.

skupin, na přeměny homogenní a heterogenní. Jako homogenní jsou označovány fázové přeměny, v jejichž průběhu nevznikají v soustavě nespojitě oblasti, neboť tyto přeměny se uskutečňují naráz v celém objemu staré fáze. Patří sem jednak spinodální rozpad nestabilního přesyceného tuhého roztoku, jednak uspořádávací reakce v tuhých roztocích. V obou případech zůstává přechod mezi novou a matečnou fází spojitý. Jako heterogenní jsou označovány fázové přeměny, které začínají tvorbou zárodků nové fáze, jež pak rostou na úkor fáze matečné. V průběhu přeměny vznikají v soustavě nespojitě oblasti, i v případech, kdy výchozí a konečný stav je tvořen jedinou fází.

Heterogenní přeměny jsou dále roztrženy do tří skupin podle děje, kterým je řízen růst nové fáze:

Růst řízený odvodem tepla se vyskytuje při krystalizaci, neboť její skupenské teplo uvolňované z tuhnoucí taveniny je velké a kdyby nebylo odváděno od mezifázového rozhraní krystal-tavenina do okolí, toto rozhraní by se zahřálo na teplotu tavení T_m a proces krystalizace by se zastavil. Ve skutečnosti se skupenské teplot krystalizace odvádí od mezifázového rozhraní vedením přes tuhou fázi a prouděním v tavenině. Stupeň zahřátí mezifázového rozhraní závisí na rychlosti uvolňování latentního tepla a na rychlosti jeho odvodu z mezifázového rozhraní.

Tepelně aktivovaný růst se uplatňuje v teplotní oblasti, kde tepelný pohyb atomů je dostatečně intenzivní, u přeměn, jejichž reakční teplo není příliš velké. Jsou to například fázové přeměny v tuhých látkách s výjimkou přechodu ze stavu paramagnetického do stavu feromagnetického. Reakční tepla pro fázové přeměny čistého železa jsme uvedli v tabulce 5.4².

²Viz knihu L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I.*, Brno 2001.

Atermální růst se vyskytuje u fázových přeměn probíhajících v teplotní oblasti, kde intenzita tepelného pohybu atomů je nevýznamná. Přeskupení atomů z jedné fáze do druhé se uskutečňuje koordinovanými posuny atomů tak, že většina atomů si po přeměně zachovává stejné sousedy a růst je formálně ekvivalentní deformaci, při níž dochází ke změně krystalové mřížky.

2.3 Rozdělení fázových přeměn z hlediska uplatnění difuze

Podle způsobu, kterým se přeměna uskutečňuje, tj. podle hlavního děje, který se v jejím průběhu uplatňuje, se fázové přeměny dělí na difuzní a smykové. Difuzní přeměny zahrnují difuzní přemísťování atomů (nebo molekul) materiálem. Smykové přeměny naproti tomu zahrnují pouze malá, koordinovaná, současná přemístění atomů z jejich původní do výsledné polohy. Jejich rychlost je omezena rychlostí šíření smykových vln v materiálu. Většina fázových přeměn probíhá za účasti difuze. Důležitou smykovou přeměnou je martenzitická přeměna, probíhající např. ve slitinách soustavy železo-uhlík. Difuzní i smykové přeměny se vyznačují určitými charakteristickými rysy:

Difuzní přeměny

1. pohyb atomů je náhodný, nekoordinovaný (proto název „civilní“ přeměny);
2. existuje inkubační doba, tj. doba, která musí při daných vnějších podmínkách uplynout, než se začne stará fáze přeměňovat ve fázi novou;
3. přeměna se uskutečňuje tvorbou a růstem zárodků nové fáze na úkor fáze staré;
4. nukleace a růst nové fáze jsou řízeny difuzí, rychlost přeměny proto závisí na teplotě;
5. růst nové fáze se uskutečňuje postupným posuvem mezifázového rozhraní mezi starou a novou fází;
6. při přeměně dochází ke změně objemu;
7. u vícesložkových soustav má výsledná fáze obvykle jiné chemické složení než fáze výchozí;
8. přeměna probíhá až do vzniku 100 % nové fáze, tj. do zániku fáze staré;
9. nedochází ke vzniku reliéfu na volném povrchu vlivem přeměny.

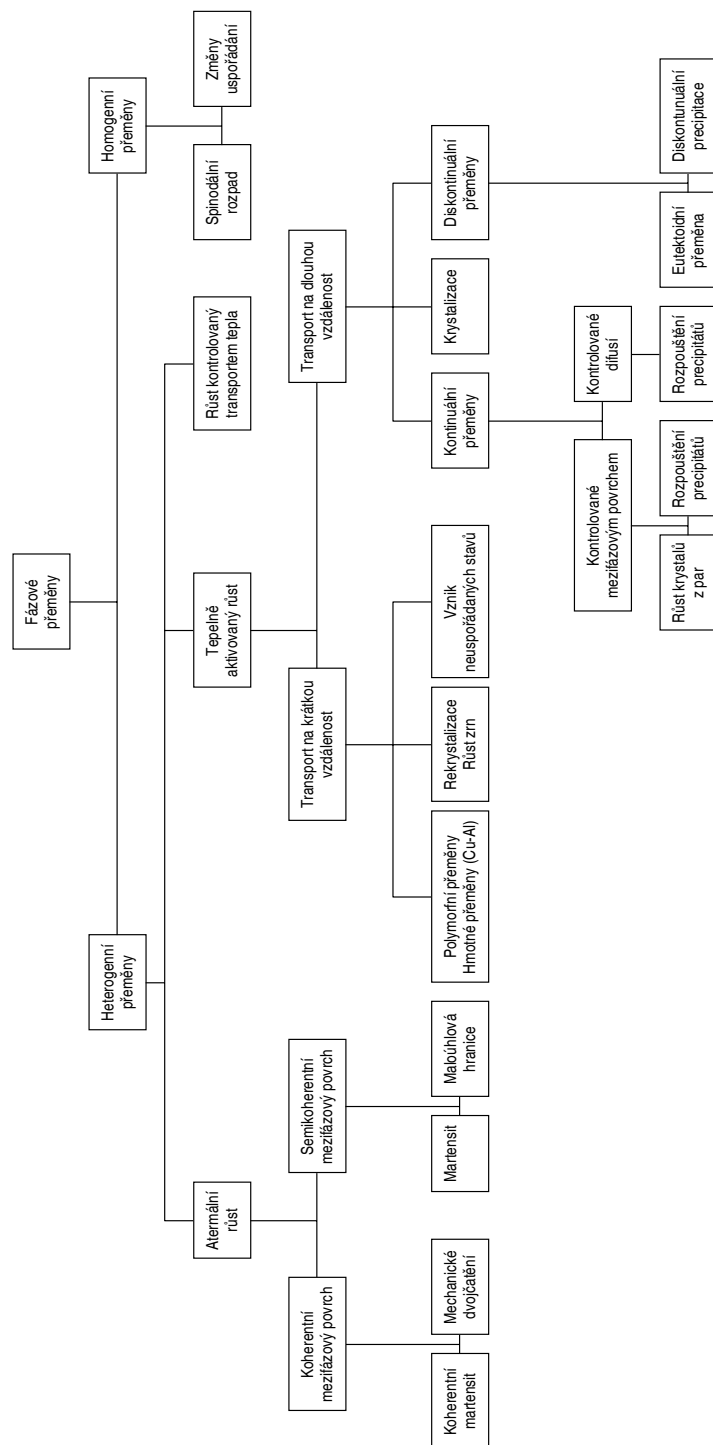
Smykové (bezdifuzní) přeměny

1. pohyb atomů je omezen na vzdálenost menší než je parametr mřížky, je současný, koordinovaný (proto název „vojenské“ přeměny);
2. neexistuje inkubační doba, přeměna se uskuteční ihned po dosažení vhodných vnějších podmínek;
3. přeměna se uskutečňuje naráz v celém objemu staré fáze;
4. na přeměně se nepodílí difuze, rychlost přeměny proto nezávisí na teplotě;
5. mezifázové rozhraní se pohybuje velkou rychlostí, která se blíží rychlosti šíření zvuku v kovech;
6. přeměna probíhá s určitou krystalografickou orientací nové fáze vůči staré fázi;
7. výsledné chemické složení nové fáze je stejné jako bylo složení staré fáze;
8. přeměna neprobíhá do 100 % vzniku nové fáze, určité množství staré fáze zůstane zachováno;
9. na volném povrchu se vytvoří reliéf.

Přechodové přeměny (s omezenou difuzí)

1. pohyb atomů je náhodný, nekoordinovaný;
2. existuje inkubační doba, závislá na vnějších podmínkách přeměny;
3. existuje nukleace a růst zárodků nové fáze;
4. probíhá difuze intersticiálních atomů;
5. rychlost přeměny je závislá na teplotě;
6. dochází k rozdílu v chemickém složení mezi starou a novou fází;
7. difuze substitučních atomů není možná;
8. přeměny neprobíhají do 100 % vzniku nové fáze;
9. dochází ke vzniku reliéfu na volném povrchu.

Je vidět, že tyto přeměny s omezenou difuzí přebírají některé znaky od přeměn difuzních (1 až 6), jiné od přeměn bezdifuzních (7 až 9). Uskutečňují se v dosti velkém teplotním intervalu. Čím vyšší je teplota, při níž probíhají, tím jsou podobnější přeměnám difuzním. Při nižších teplotách se svým průběhem a výsledkem blíží více přeměnám bezdifuzním.



Tabulka 2.1: Rozdělení fázových přeměň z kinetického hlediska (růstové pochody).

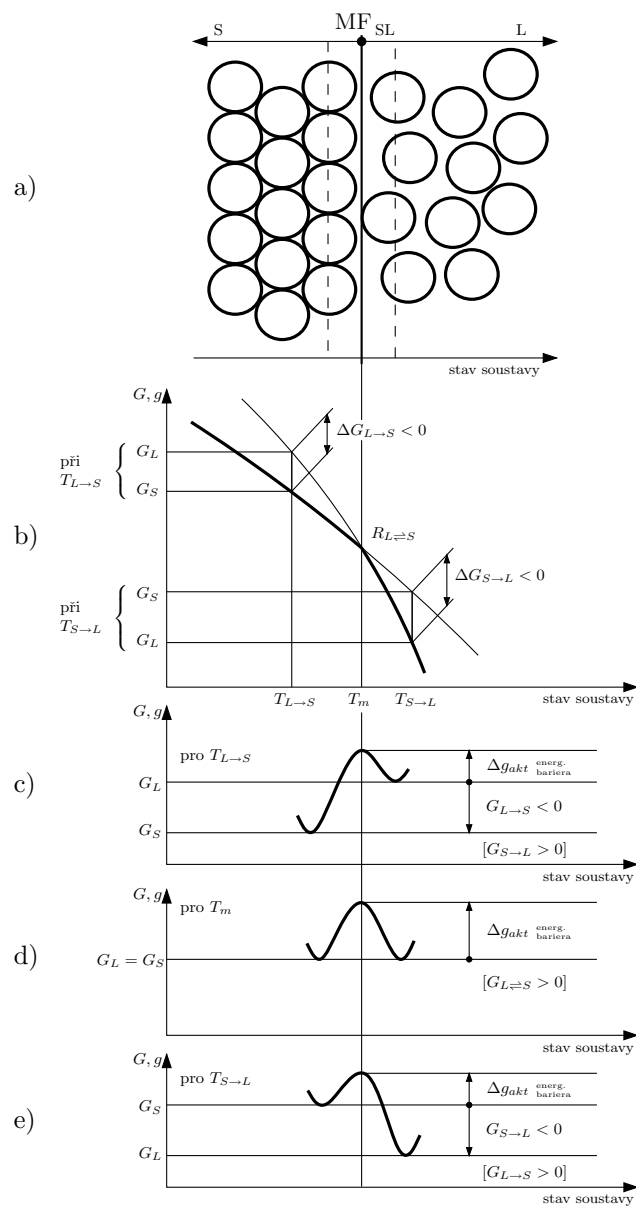
Kinetika difuzních fázových přeměn

3.1 Souvislost mezi termodynamikou a kinetikou; základní pojmy kinetiky

Souvislost mezi termodynamickými a kinetickými parametry fázových přeměn vysvětlíme na příkladu krystalizace (příp. tavení) čisté látky (obr. 3.1). Na obr. 3.1b je uvedena závislost volné entalpie čisté látky v tuhém a tekutém stavu na teplotě při konstantním tlaku. Stabilní stav při dané teplotě se vyznačuje nejmenší možnou hodnotou volné entalpie. Jestliže vlivem změny teploty (nebo obecně i vlivem změny tlaku) přestane být uvažovaný stav soustavy stabilní (např. tavenina při teplotě $T_{L \rightarrow S}$ nebo tuhá látka při teplotě $T_{S \rightarrow L}$), je vytvořen termodynamický předpoklad (hnací síla ΔG) pro uskutečnění fázové přeměny, vlivem níž je opět dosaženo stavu stabilního za daných vnějších podmínek, tj. za dané teploty a tlaku.

Při fázové přeměně dochází k přeskupení elementárních částic látky, jak ukazuje obr. 3.1a, znázorňující nepravidelné uspořádání atomů v tavenině a jejich pravidelné uspořádání v tuhé krystalické látce. Aby se elementární částice mohla přesunout ze své polohy v tavenině do polohy v tuhé látce, musí se vyprostit z přitažlivých sil okolních částic v tavenině a musí dočasně vysunout své sousedy z jejich rovnovážné polohy. To znamená, že při vzniku nového uspořádání se musí v každém případě překonávat energetické bariéry, vyznačené na obr. 3.1c,d,e, kde ve svislém směru je vynášena volná entalpie soustavy označená velkým G , je-li uvažována z hlediska termodynamického, a malým g , je-li uvažována z hlediska kinetického. Ve vodorovném směru se vyznačuje stav soustavy, vyjadřovaný někdy též jako reakční koordináta.

Obr. 3.1c ukazuje, že při teplotě $T_{L \rightarrow S}$ je příznivý termodynamický před-



Obrázek 3.1: Energetické podmínky krystalizace (případně tavení) čisté látky – znázornění vztahu mezi termodynamikou a kinetikou fázových přeměn:

- a) pravidelné uspořádání atomů v tuhé látce v rovinách {111} krystalové mřížky f.c.c. a nepravidelné uspořádání atomů v tavenině;
- b) závislost volné entalpie roztavené a tuhé čisté látky na teplotě; termodynamická hnací síla krystalizace a tavení;
- c) volná entalpie roztavené a tuhé čisté látky, termodynamická hnací síla $\Delta G_{L \rightarrow S}$ a aktivační energie Δg_{akt} krystalizace při teplotě $T_{L \rightarrow S}$;
- d) volná entalpie roztavené a tuhé čisté látky, které jsou při teplotě T_m v termodynamické rovnováze ($G_L = G_S$); aktivační energie Δg_{akt} je stejná pro krystalizaci i tavení;
- e) volná entalpie roztavené a tuhé čisté látky, termodynamická hnací síla $\Delta G_{S \rightarrow L}$ a aktivační energie Δg_{akt} tavení při teplotě $T_{S \rightarrow L}$.

poklad pro uskutečnění krystalizace. Ta však ve skutečnosti proběhne tehdy, podaří-li se soustavě v reálném čase překonat energetickou bariéru tohoto přechodu. Obr. 3.1d znázorňuje stav termodynamické rovnováhy mezi roz-tavenou a tuhous čistou látkou při teplotě T_m , kdy je termodynamická hnací síla krystalizace i tavení nulová. Proto se žádná z těchto fázových přeměn nemůže uskutečnit, bez ohledu na jejich kinetické parametry. Obr. 3.1e uka-zuje příznivý termodynamický předpoklad pro tavení čisté látky při tep- lotě $T_{S \rightarrow L}$, které se však uskuteční v reálném čase pouze za příznivých ki- netických podmínek, tj. podaří-li se soustavě překonat v reálném čase ener- getickou bariéru této přeměny.

Na obr. 3.1c,d,e vyznačená aktivační energie přeměny Δg_{akt} je mini- mální energie, kterou musí elementární částice získat, aby mohly uskuteč- nit uvažovaný termodynamický děj (např. chemickou reakci nebo fázovou přeměnu). Zamysleme se nad problémem, odkud elementární částice be- rou energii potřebnou na překonání energetické bariéry. Průměrná tepelná energie každé částice je $3kT$, kde k je Boltzmannova konstanta. Elemen- tární částice kmitají kolem svých rovnovážných poloh, dochází ke srážkám a tím se energie průběžně přenáší z jedné částice na druhou. Proto podle kinetické teorie mají jednotlivé elementární částice soustavy při dané tep- lotě a v daném čase různý obsah energie, odlišný od její průměrné celkové hodnoty, charakterizující celou soustavu, např. G_e a G_s na obr. 3.1a,c,d,e. Počet elementárních částic N_i s určitou hodnotou energie E_i z celkového počtu těchto částic

$$N = \sum_i N_i$$

přítomných ve fázovém prostoru je určen rozdělovací funkcí Maxwellovy- Boltzmannovy statistiky, která je vyjádřena vztahem

$$N_i = \exp(-E_i/kT), \quad (3.1)$$

kde k je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota soustavy.

Vidíme tedy, že v soustavě existují energetické fluktuace. Počet částic, jejichž energie převyší o hodnotu Δg_{akt} průměrnou energii soustavy jako celku, je analogicky s (2.1) dán vztahem

$$N_{akt} = \exp(-g_{akt}/kT). \quad (3.2)$$

Z uvedeného vyplývá, že začátek a typ přeměn je určen spíš přítom- ností a charakterem místních rozdílů a kolísání energie než změnou energie celého systému. V každém místě soustavy, kde elementární částice nabu- dou takové energie, že jsou schopny překonat energetickou bariéru, může se začít tvořit stabilní nová fáze.

I když v krystalické látce někdy existují mezi atomy takové vazby, že je možné si představit současné přeskupení více atomů, je značně nepravdě- podobné, že k němu skutečně dojde. Praktická pozorování ukazují, že vět- šina fázových přeměn se uskutečňuje postupným přemísťováním atomů

ze staré do nové fáze, která se začíná tvořit v určitých místech staré fáze a odtud se rozšiřuje. Počáteční nepatrné objemy nové fáze nazýváme jejími zárodky (nukleus) a jejich tvorbu nukleací. Postupné zvětšování zárodků nazýváme růstem nové fáze. Většina fázových přeměn tedy probíhá určitou rychlostí a trvá určitou dobu.

Pokud jde o velikost a rozsah fluktuací energie ve vztahu k typu fázové přeměny, je možno rozlišovat velké fluktuace existující v malém objemu a malé fluktuace rozprostřené ve velkém objemu. První z nich odpovídají klasické představě o tvorbě zárodků, které v průběhu přeměny postupně rostou, takže vedle sebe po jistou dobu existuje ubývající stará a narůstající nová fáze. Proto se příslušné přeměny nazývají heterogenní; řadí se mezi ně mnoho konkrétních druhů fázových přeměn. Druhý zmíněný typ fluktuací energie může také vést k uskutečnění fázových přeměn, obzvláště těch, jejichž energetická bariéra je nízká. Zde nedochází k tvorbě a růstu klasických zárodků, přeměna se uskutečňuje současně v celém objemu staré fáze, nazývá se homogenní a její průběh je srovnatelný s průběhem chemické reakce v homogenním systému. Homogenních přeměn je málo, patří mezi ně například uspořádací pochody v tuhých roztocích nebo spinodální rozpad přesycených tuhých roztoků.

Shrneme-li nyní velmi stručně obsah této kapitoly, vidíme, že jsme v návaznosti na termodynamiku postupně vysvětlovali základní pojmy kinetiky fázových přeměn, kterými jsou: energetická bariéra přeměny, fluktuace energie a její velikost i rozsah, aktivační energie, zárodky a jejich tvorba (nukleace), růst zárodků, rychlost a doba trvání přeměny. Těmito pojmy se budeme dále zabývat podrobněji.

3.2 Vznik zárodku (nukleace)

3.2.1 Základní rovnice nukleace

Energetické poměry při tvorbě zárodku nové fáze ve fázi matečné lze popsat vztahem

$$\Delta g = \Delta g_{\text{objemová}} + \Delta g_{\text{povrchová}} + \Delta g_{\text{deformační}} + \Delta g_{\text{mřížkových poruch}}. \quad (3.3)$$

Ve vztahu (3.3) značí všechny symboly Δg změnu volné entalpie soustavy (nazírané z kinetického hlediska), spojenou s tvorbou zárodku, neboli energie vynaložené na tvorbu zárodku:

Δg je celková změna volné entalpie soustavy způsobená vznikem zárodku,

$\Delta g_{\text{objemová}}$ je spojena s tvorbou objemu zárodku, tj. s přeměnou určitého malého objemu staré fáze ve fázi novou,

$\Delta g_{\text{povrchová}}$ je spojena s tvorbou povrchu zárodku, tj. s tvorbou mezifázového rozhraní mezi starou a novou fází,

$\Delta g_{deformační}$ je spojena s deformací vyvolanou charakterem povrchu a objemu zárodku,

$\Delta g_{mřížkových\ poruch}$ je spojena se změnou energie mřížkové poruchy, způsobenou vznikem zárodku v jejím místě.

Znaménka + a – vyznačená nad členy pravé strany vztahu (3.3) zdůrazňují, že některé dílčí hodnoty Δg jsou vždy záporné (usnadňují nukleaci), jiné jsou vždy kladné (ztěžují nukleaci).

Pod vztahem (3.3) je znázorněno, které jeho členy bereme v úvahu při různých fázových přeměnách a při různých typech nukleace. Je třeba vysvětlit, že nyní použité pojmy homogenní a heterogenní nukleace mají poněkud odlišný význam než měly tyto pojmy uvedené v souvislosti s typem fázové přeměny v závěru kap. 2. Homogenní nukleace v tavenině i v pevné fázi je nukleace v klasickém smyslu, při níž jde o tepelnou aktivaci atomů nestabilní staré fáze, uschopňující je k překonání energetické bariéry, aby mohly vytvořit nové uspořádání, odpovídající zárodku vznikající stabilní fáze. Protože popsaný děj může proběhnout v kterémkoliv místě staré soustavy, nazývá se tato nukleace homogenní. Při skutečných fázových přeměnách k ní dochází velmi zřídka. Heterogenní nukleace probíhá ve vybraných místech staré fáze, kterými mohou být vměstky (tj., cizí pevné částice) v tavenině nebo poruchy krystalové mřížky v pevné fázi (např. hranice zrn a dislokace). Proto je heterogenní nukleace vždy snadnější, energeticky méně náročná, než nukleace homogenní. Heterogenní nukleace je naprosto převažujícím typem nukleace v praktických, technických podmínkách.

V dalších odstavcích se budeme jednotlivých typů nukleace, znázorněnými ve vztahu (3.3), zabývat blíže.

3.2.2 Homogenní nukleace pevné fáze v tavenině

Představme si vysoce čistou taveninu, to je takovou taveninu, která neobsahuje nic jiného než atomy vlastní látky. Ty jsou v neustálém tepelném pohybu. Čas od času se malý počet atomů může zcela náhodně seskupit a vytvořit malý krystal. Stane-li se to při teplotě T ležící nad teplotou tavení T_m , atomy se téměř ihned zase rozpojí a krystalek zanikne. Je-li tavenina přechlazená, což znamená že její teplota je nižší než T_m , existuje možnost, že vzniklý krystalek se stane termodynamicky i kineticky stabilní a začne růst.

Při homogenní nukleaci uvažujeme, že se v tavenině vytvoří zárodek tuhé fáze ve tvaru koule o poloměru r (obr. 3.2). V souladu se vztahem (3.3) potom vyjádříme

$$\Delta g_{hom} = \Delta g_{obj} + \Delta g_{povrch} = -\frac{4}{3}\pi r_{hom}^3 \left| \Delta G_V^{L \rightarrow S} \right| + 4\pi r_{hom}^2 \sigma_{LS}, \quad (3.4)$$

kde $\Delta G_V^{L \rightarrow S}$ [$J \cdot m^{-3}$] je rozdíl termodynamicky chápané volné entalpie G mezi taveninou L a tuhou fází S, σ_{LS} [$J \cdot m^{-2}$] je měrná povrchová energie povrchu zárodku, tj. fázového rozhraní mezi taveninou L a tuhou fází S.

Dolní index V u hnací síly nukleace ΔG zdůrazňuje, že musí být použito hodnot $\Delta G_V^{L \rightarrow S}$ [$\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$] místo obvyklých ΔG [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$], což vyplývá z rozměrové analýzy vztahu (3.4). Při uvažované teplotě je tavenina matečnou fází a je nestabilní, nově vznikající tuhá fáze je při dané teplotě stabilní. Z toho vyplývá, že je $\Delta G_V^{L \rightarrow S} < 0$. Z důvodu jednoznačnosti zápisu uvádíme ve vztahu (3.4) absolutní hodnotu této veličiny $|\Delta G_V^{L \rightarrow S}|$ a příslušné znaménko mínus dáváme před celý první člen na pravé straně rovnice. Kdyby bylo $\Delta G_V^{L \rightarrow S} > 0$, nebyl by splněn prvotní termodynamický předpoklad přeměny a ke kinetickým úvahám bychom vůbec nepřistoupili. Po tomto vysvětlení rozumíme, proč jsme u vztahu (3.3) uvedli, že je vždy $\Delta g_{obj} < 0$.

Hodnoty σ_{LS} jsou vždy větší než nula, proto jsme při rozboru vztahu (3.3) uvedli, že je vždy $\Delta g_{povrch} > 0$.

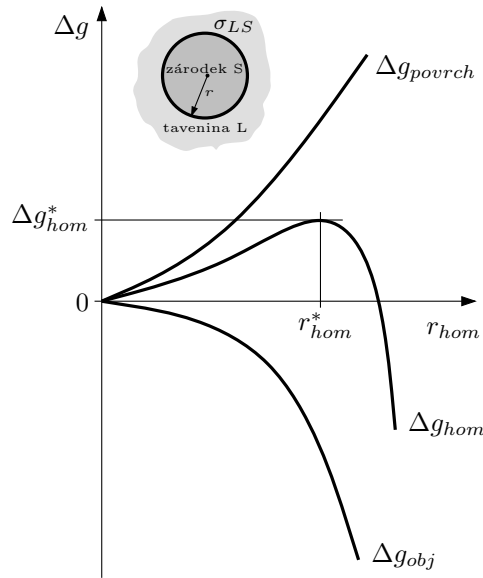
Vztah (3.4) je graficky znázorněn na obr. 3.2. Vezmeme-li v úvahu termodynamický poznatek, že spontánní přeměny probíhají ve směru snižování volné entalpie soustavy, vidíme, že přeměna určitého objemu taveniny na tuhou fázi nečiní žádné potíže ($\Delta g_{obj} < 0$), zatímco tvorba mezifázového povrchu je energeticky náročná ($\Delta g_{povrch} > 0$). Výsledná funkce (Δg_{hom}) se vyznačuje maximem Δg_{hom}^* (energie spojená s vytvořením zárodku kritické velikosti) při poloměru r_{hom}^* (kritický poloměr zárodku). Z průběhu křivky Δg_{hom} vidíme, že růst malých zárodků s $\Delta r_{hom} < \Delta r_{hom}^*$ by vedl ke zvyšování volné entalpie soustavy, nemůže proto probíhat. U těchto zárodků naopak jejich zmenšování vede k poklesu volné entalpie, a proto se podkritické zárodky samovolně rozpadají. Teprve při poloměrech $\Delta r_{hom} > \Delta r_{hom}^*$ způsobuje růst zárodků snižování volné entalpie soustavy, a proto samovolně probíhá.

Vidíme, že kritické hodnoty poloměru zárodku r_{hom}^* a energie potřebné k jeho vzniku g_{hom}^* jsou důležitými parametry nukleace, a proto odvodíme výpočtové vztahy umožňující určit jejich velikost. Z matematického hlediska hledáme argument $r_{hom} = r_{hom}^*$ pro extrém g_{hom}^* funkce Δg_{hom} ve vztahu (3.4): r_{hom}^* se určí z podmínky $\frac{d(\Delta g_{hom})}{dr} = 0$; obdržíme po dosazení $r_{hom} = r_{hom}^*$ do vztahu (3.4). Hledané vztahy mají tvar

$$r_{hom}^* = \frac{2\sigma_{LS}}{|\Delta G_V^{L \rightarrow S}|} \quad (3.5)$$

$$g_{hom}^* = \frac{16\pi\sigma_{LS}^2}{3|\Delta G_V^{L \rightarrow S}|^2} \quad (3.6)$$

Nukleace tuhé fáze v tavenině může probíhat při různých teplotách $T < T_m$, tj. při různě velkém přechlazení taveniny $\Delta T = T_m - T$. Zajímějme se nyní o to, zda a jak velikost přechlazení taveniny ovlivňuje kritické veličiny r_{hom}^* a g_{hom}^* . Ve vztazích (3.5) a (3.6) je na teplotě nejvíce závislá veličina $|\Delta G_V^{L \rightarrow S}|$. Její přibližný výpočet pro teploty T blízké zleva a zprava



Obrázek 3.2: Homogenní nukleace pevné fáze S ve vysoce čisté tavenině L při teplotě $T < T_m$; kulovitý zárodek pevné fáze (v horní části obrázku), energie vynaložené na tvorbu zárodku pevné fáze, podle vztahu (3.4).

teplotě T_m umožňuje vztah

$$dU = TdS - pdV. \quad (3.7)$$

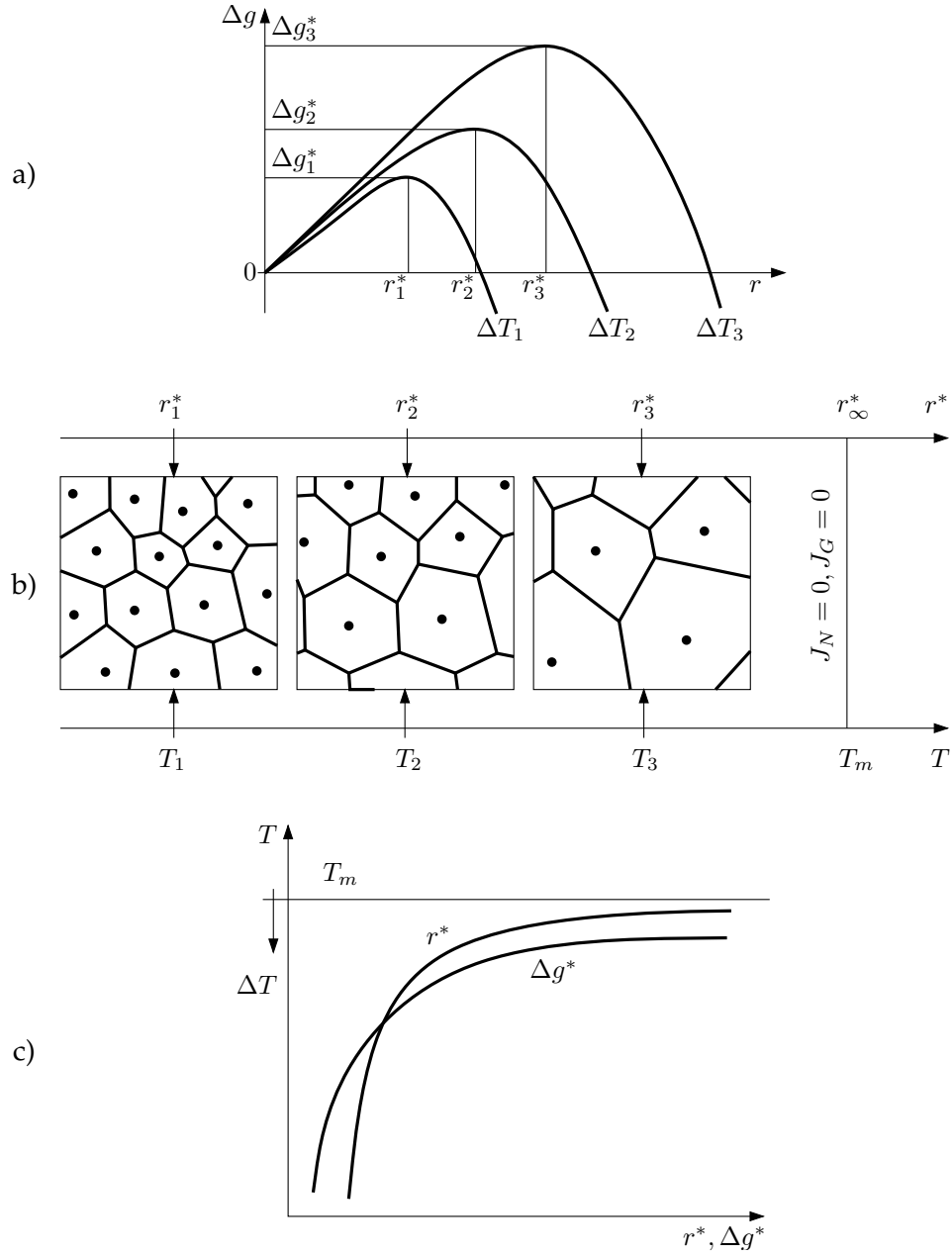
Po jeho dosazení do (3.5) a (3.6) dostaneme

$$r_{hom}^* = \frac{2\sigma_{LS}T_m}{|\Delta H_m|\Delta T} \quad (3.8)$$

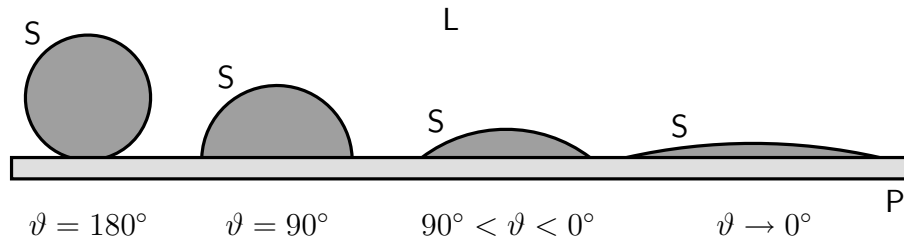
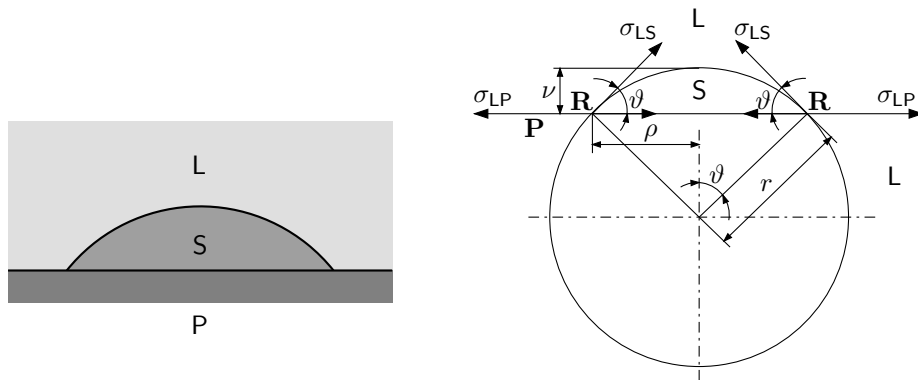
$$\Delta g_{hom}^* = \frac{16\pi\sigma_{LS}^3T_m^2}{3(\Delta H_m\Delta T)^2}, \quad (3.9)$$

kde $\Delta T = T_m - T$ je přechlazení taveniny při teplotě $T < T_m$.

Vidíme, že při rostoucím přechlazení ΔT , tj. při rostoucí nestabilitě taveniny, se kritický poloměr zárodku r_{hom}^* zmenšuje úměrně hodnotě $1/\Delta T$ a energie potřebná k jeho tvorbě Δg_{hom}^* dokonce úměrně hodnotě $1/(\Delta T)^2$. To je schematicky znázorněno na obr. 3.3. Při nejnižší teplotě nukleace T_1 je k růstu připraveno nejvíce zárodků nadkritické velikosti, což dává předpoklad ke vzniku jemnozrnné struktury. Při nejvyšší teplotě nukleace T_3 je naopak kritický poloměr zárodku r_3 velký, zárodků způsobilých k růstu je proto méně a lze předpokládat vznik hrubozrnné struktury.



Obrázek 3.3: a) Změna tvaru křivky Δg z obr. 3.1b v závislosti na velikosti přechlazení taveniny ΔT . b) Předpokládaná velikost zrn tuhé fáze příslušná nukleaci při různém přechlazení. c) Závislost r_{hom}^* a Δg_{hom}^* na velikosti přechlazení ΔT .

Obrázek 3.4: Vliv úhlu ϑ na adhezi tuhé fáze S k podložce P.Obrázek 3.5: Schéma heterogenní nukleace pevné fáze S v tavenině L za působení podložky P (katalyzátoru nukleace); měrné povrchové energie (povrchová napětí) jsou: σ_{LS} na mezifázovém rozhraní tavenina-tuhá fáze, σ_{LP} na mezifázovém rozhraní tavenina-podložka, σ_{SP} na mezifázovém rozhraní tuhá fáze-podložka.

3.2.3 Heterogenní nukleace pevné fáze v tavenině

Heterogenní nukleace probíhá snadno, při teplotách jen o několik stupňů nižších než je teplota T_m . To je umožněno přítomností cizích částic (nečistot) v tavenině, které tvoří podložku pro vznikající zárodek a působí jako katalyzátory nukleace. Heterogenní nukleace je tím pravděpodobnější, čím větší je přilnavost (adheze) nově se tvořící tuhé fáze k podložce. Ta je vyjádřena úhlem styku ϑ : čím menší je úhel ϑ , tím lepší je adheze (obr. 3.4).

Známe-li úhel styku ϑ mezi tuhou fází S a podložkou P, můžeme provést potřebné výpočty pomocí vztahu (3.3) a obr. 3.5, na němž je zakresleno (a) schéma a (b) geometrie zárodku S ve tvaru kulové úseče, s úhlem $\vartheta \in (0^\circ; 90^\circ)$ při heterogenní nukleaci.

Nejdřív provedeme pomocné výpočty:

- poloměr koule, jejíž úseč představuje zárodek tuhé fáze, je r ,
- poloměr podstavy kulové úseče $\rho = r \sin \vartheta$,
- výška kulové úseče $\nu = r(1 - \cos \vartheta)$,

- objem kulové úseče $V = \frac{1}{3}\pi\nu^2(3r - \nu) = \frac{1}{3}\pi r^3(2 - 3\cos\vartheta + \cos^3\vartheta)$,
- povrch kulového vrchlíku $Q = 2\pi r\nu = 2\pi r^2(1 - \cos\vartheta)$,
- povrch základny kulové úseče $z = \pi\rho^2 = \pi r^2 \sin^2\vartheta = \pi r^2(1 - \cos^2\vartheta)$,
- rozdíl $(Q - Z\cos\vartheta) = \pi r^2(2 - 3\cos\vartheta + \cos^3\vartheta)$.

Nyní určíme podle vztahu (3.3) a obdobně jako v kap. 3.2.2 celkovou změnu volné entalpie, spojené se vznikem zárodku (neboli energii potřebnou na jeho vytvoření):

$$\begin{aligned}\Delta g_{het} &= \Delta g_{obj} + \Delta g_{povrch} = \\ &= -V \left| \Delta G_V^{L \rightarrow S} \right| + Q\sigma_{LS} + Z(\sigma_{SP} - Z\sigma_{LP}) = \\ &= -V \left| \Delta G_V^{L \rightarrow S} \right| + Q\sigma_{LS} - Z(\sigma_{LP} - \sigma_{SP}),\end{aligned}\quad (3.10)$$

kde člen $Z\sigma_{SP}$ značí energii potřebnou k vytvoření nového mezifázového povrchu mezi tuhou fází a podložkou, člen $-Z\sigma_{SP}$ značí uvolněnou povrchovou energii, protože původní mezifázové rozhraní mezi taveninou a podložkou se po vytvoření zárodku tuhé fáze zmenšilo o plochu Z .

Za účelem zjednodušení výrazu (3.10) vypočítáme vztah mezi měrnými povrchovými energiemi (povrchovými napětími). Z podmínky jejich rovnováhy v bodě R vyplývá, že

$$\sigma_{LP} = \sigma_{SP} + \sigma_{LS} \cos\vartheta \quad \text{neboli} \quad \sigma_{LP} - \sigma_{SP} = \sigma_{LS} \cos\vartheta. \quad (3.11)$$

Po dosazení (3.11) do (3.10) a malé úpravě dostaneme

$$\Delta g_{het} = -V \left| \Delta G_V^{L \rightarrow S} \right| + (Q - Z\cos\vartheta)\sigma_{LS}. \quad (3.12)$$

Dále po dosazení a do (3.12) a malé úpravě obdržíme

$$\Delta g_{het} = \left(-\frac{1}{3}\pi r^3 \left| \Delta G_V^{L \rightarrow S} \right| + \pi r^2 \sigma_{LS} \right) (2 - 3\cos\vartheta + \cos^3\vartheta). \quad (3.13)$$

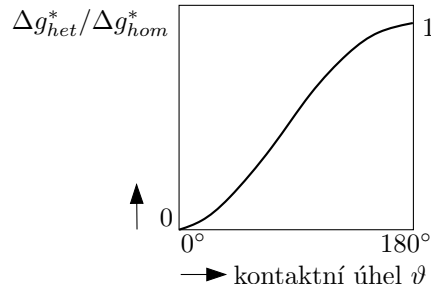
Nyní vypočítáme kritické veličiny r_{het}^* a Δg_{het}^* : z podmínky $d(\Delta g_{het})/dr = 0$ určíme $r = r_{het}^*$ a po jeho dosazení do (3.13) určíme Δg_{het}^* . Dostaneme vztahy

$$r_{het}^* = \frac{2\sigma_{LS}}{\left| \Delta G_V^{L \rightarrow S} \right|} = r_{hom}^* \quad (3.14)$$

$$\Delta g_{het}^* = \frac{4\pi\sigma_{LS}^3}{3(\Delta G_V^{L \rightarrow S})^2} (2 - 3\cos\vartheta + \cos^3\vartheta) \quad (3.15)$$

S uvážením vztahů (3.15) a (3.6) můžeme určit poměr

$$\frac{\Delta g_{het}^*}{\Delta g_{hom}^*} = \frac{1}{4} (2 - 3\cos\vartheta + \cos^3\vartheta), \quad (3.16)$$



Obrázek 3.6: Grafické znázornění vztahu 3.16

který je pro různou velikost úhlu ϑ znázorněn na obr. (3.6). Vidíme, že při dokonalé přilnavosti S k P ($\vartheta = 0^\circ$) je $\Delta g_{het}^* = 0$ a při úplné nepřilnavosti S k P ($\vartheta = 180^\circ$) je $\Delta g_{het}^* = \Delta g_{hom}^*$. Pomocí vztahů (3.14) můžeme určit, že

$$\rho_{het}^* = r_{het}^* \sin \vartheta = r_{hom}^* \sin \vartheta. \quad (3.17)$$

Chceme-li poznat, jak závisí hodnoty veličin r_{het}^* a Δg_{het}^* na teplotě nukleace T , tj. na přechlazení taveniny $\Delta T = T_m - T$, zavedeme do vztahů (3.14) a (3.15) výraz (5.99¹) pro přibližný výpočet $\Delta G_V^{L \rightarrow S}$ v blízkém okolí zleva i zprava teploty T_m . Dostaneme

$$r_{het}^* = \frac{2\sigma_{LS}T_m}{|\Delta H_m| \Delta T} \quad (3.18)$$

$$\Delta g_{het}^* = \frac{4\pi\sigma_{LS}^3 T_m^2}{3(\Delta H_m \Delta T)^2} (2 - 3 \cos \vartheta + \cos^3 \vartheta), \quad (3.19)$$

kde $\Delta T = T_m - T$.

3.2.4 Homogenní nukleace pevné fáze v pevné fázi

Nukleace zárodků v tuhém stavu se významně liší od nukleace krystalů v tavenině. V souladu s rovnicí (3.3) provádíme energetickou bilanci homogenní nukleace v tuhém stavu podle vztahu

$$\Delta g = \Delta g_{objemová} + \Delta g_{povrchová} + \Delta g_{deformační}, \quad (3.20)$$

neboť při ní předpokládáme existenci staré, matečné fáze bez poruch její krystalové mřížky. Tento předpoklad činí homogenní nukleaci v tuhém stavu velmi málo pravděpodobnou.

Úvahami o prvním a druhém členu na pravé straně energetických bilančních rovnic jsme se podrobně zabývali v kapitolách 3.2.2 a 3.2.3. Nyní se blíže povšimneme členu $\Delta g_{deformační}$, který souvisí jednak s pružnou

¹Viz knihu L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I*, Brno 2001.

deformací W_{ep} na vznikající hranici mezi fázemi, jednak s pružnou deformací W_{eo} v okolí zárodku určitého měrného objemu a tvaru

$$\Delta g_{deformační} = W_{ep} + W_{eo} \quad (3.21)$$

3.2.4.1 Povrchová energie a energie pružné deformace na mezifázovém povrchu

V tomto odstavci budeme posuzovat současně velikost energií $\Delta g_{povrchová}$ v (3.20) a W_{ep} v (3.21) jako části $\Delta g_{deformační}$ v (3.20). Nejdříve definujeme tři možné typy mezifázového rozhraní (obr. 3.7): je-li uspořádání atomů v hraničních rovinách staré a nové fáze co nejméně odlišné, tj. bude-li mezi novou a matečnou fází zachována kontinuita krystalových mřížek, vznikne tzv. koherentní rozhraní (obr. 3.7a); je-li kontinuita krystalových mřížek částečně narušena, vzniká semikoherentní rozhraní (obr. 3.7b); rozhraní, v němž kontinuita mřížek staré a nové fáze vůbec neexistuje, se nazývá nekoherentní (obr. 3.7c).

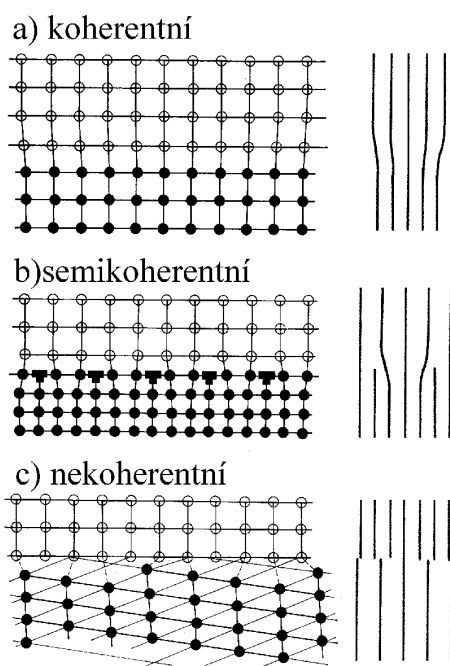
Stupeň koherence mezifázového rozhraní závisí na meziatomových vzdálenostech v sousedících rovinách obou fází. Označíme-li tuto vzdálenost v matečné fázi α jako a_α a v nové fázi β jako a_β , bude měrná energie rozhraní

$$\varepsilon_R = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha} \quad (3.22)$$

Pokud ε_R nepřekročí mez pružných deformací, zůstane mezi oběma fázemi zachována dokonalá koherence. Překročí-li ε_R mez pružných deformací, vznikají na mezifázovém rozhraní dislokace, jde o semikoherentní rozhraní. S rostoucí hustotou dislokací koherence postupně mizí, až vznikne zcela nekoherentní rozhraní.

Rostoucí hustota dislokací zvyšuje povrchovou energii mezifázového povrchu. Uvažujeme-li nyní současně druhý a část třetího členu na pravé straně vztahu (3.20), tj. $\Delta g_{povrchová}$ a W_{ep} , je z uvedeného zřejmé, že koherentní rozhraní se vyznačuje nejmenší povrchovou energií $\Delta g_{povrchová}$, avšak energie pružné deformace rozhraní W_{ep} může být značně vysoká. U nekoherentního rozhraní je to naopak: povrchová energie je značná, avšak energie pružné deformace rozhraní je velmi malá. U semikoherentního rozhraní je velikost obou druhů energie vyrovnanější.

Při určitém přechlazení ΔT (a tím určité hodnotě ΔG_V) je pravděpodobnost vzniku koherentního rozhraní při nukleaci největší, menší je pravděpodobnost vzniku semikoherentního rozhraní, nejméně pravděpodobný je vznik nekoherentního rozhraní. Při nukleaci v pevném stavu lze vždy určitý stupeň koherence předpokládat, o čemž svědčí i orientační vztahy mezi krystalovou mřížkou staré a nové fáze. Koherence rozhraní se porušuje při růstu zárodků, kdy se vytváří skutečné, zřetelné mezifázové rozhraní, přesto však zůstávají orientační vztahy mezi matečnou a novou fází



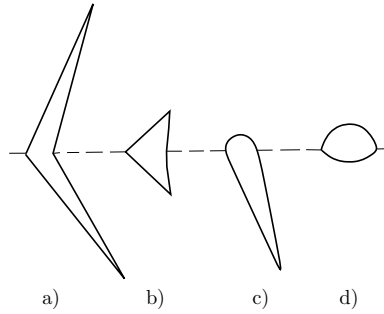
Obrázek 3.7: Typy rozhraní mezi dvěma tuhými fázemi, a) koherentní, b) semikoherentní, c) nekoherentní

zachovány. Mikroskopicky lze pozorovat tvar mezifázového rozhraní i po ukončení přeměny a posoudit, zda nukleace byla koherentní (projevuje se geometricky přesným, rovinným rozhraním – obr. 3.8a,b nebo nekoherentní (projevuje se nepravidelným nebo zeslabeným rozhraním – obr. 3.8c,d.

3.2.4.2 Energie pružné deformace W_{eo} ve vztahu k objemu a tvaru zárodku nové fáze

Při nukleaci v pevném stavu je nutno počítat i s energií pružné deformace W_{eo} (3.21) jako části $\Delta g_{deformační}$ (3.20), která je ovlivněna měrným objemem a tvarem zárodku nové fáze β , tvořící se v matečné fázi α . Pružná energie deformace je úměrná počtu atomů v zárodku. Je vždy větší než nula, a proto přispívá ke zvýšení celkové hodnoty $\Delta g_{deformační}$ a ke snížení termodynamické hnací síly přeměny $(G_\beta - G_\alpha) < 0$ ve vztahu (3.20). Zárodek nemusí vždy vznikat ve tvaru koule, která splňuje požadavek na dosažení minimální povrchové volné energie. Musíme proto uvažovat W_{eo} v závislosti na velikosti i tvaru zárodku a najít jejich nejvhodnější kombinaci pro určení kritické hodnoty $\Delta g = \Delta g^*$ (3.20), která představuje aktivační energii nukleace.

Energie pružné deformace W_{eo} se v teorii fázových přeměn uvažuje



Obrázek 3.8: Schématické znázornění útvarů nové fáze na hranici zrn staré fáze

v několika souvislostech. Při objasňování její podstaty a způsobu výpočtu vyjdeme z původního modelu, který byl vytvořen ve snaze vysvětlit vysoké hodnoty směšovacího tepla při tvorbě substitučních tuhých roztoků s rozdílnou velikostí atomů základního a přídavného prvku. V této souvislosti se elastická energie deformace považuje za mechanickou energii, rozloženou v krystalu na velkou vzdálenost, kterou je třeba odlišit od jiných (chemických) druhů energie směšování. Jde o dodatkovou energii směšování, která se určuje pomocí základních elastických konstant, neboť tuhá látka A se považuje za nekonečné elastické kontinuum a určují se hodnoty deformační energie spojené s umístěním přidaného atomu B do tohoto kontinua A. Modelová představa je taková, že substituční tuhý roztok je tvořen složkami A a B. Atomové poloměry čistých složek jsou r_A^0 a $r_B^0 = (1 + \varepsilon)r_A^0$, kde ε může být kladné nebo záporné. Atomové objemy příslušné složkám ve stavu čistých látek jsou ν_A^0 a ν_B^0 a jejich rozdíl

$$\Delta\nu_{AB} = \nu_B^0 - \nu_A^0 = 4\pi\varepsilon (f_A^0)^3, \quad (3.23)$$

zanedbáme-li členy řádu ε^2 a ε^3 z důvodu jejich nepatrné hodnoty. Nejdříve nás bude zajímat účinek umístění jednoho atomu B do dutiny v krystalové mřížce čisté složky A. Elastickou energii deformace vyvolanou působením tohoto jednoho atomu B označíme W_{eo}^1 . Atom B považujeme za pružnou kouli, která ve výchozím stavu byla stlačena nebo roztáhena z poloměru $r_B^0 = (1 + \varepsilon)r_A^0$ na poloměr r_A^0 a umístěna do kulové dutiny o objemu ν_A^0 , přičemž povrchy koule a dutiny jsou pevně spojeny. Dochází k pružnému přetvoření atomu B i jeho okolí A, atom B zaujme nakonec objem ν_B s efektivním poloměrem

$$r_B = (1 + C_6\varepsilon) r_A^0, \quad (3.24)$$

kde veličinou C_6 vyjadřujeme změnu původního ε , udávajícího rozdílnou velikost poloměrů atomů čistých složek A a B. Bylo určeno, že veličina C_6 je dána vztahem

$$C_6 = \frac{3K_B}{3K_B + 4G_A}, \quad (3.25)$$

kde K_B je modul objemové pružnosti přídavného atomu B, uvažovaný jako modul objemové pružnosti složky B, G_A je modul pružnosti ve smyku atomu A uvažovaný jako modul pružnosti ve smyku složky A.

Výpočty vedly k závěru, že celková elastická deformační energie soustavy atom B-matrice A je

$$(W_{eo}^1)_{celk} = (W_{eo}^1)_B + (W_{eo}^1)_A = 6G_A C_6 \varepsilon^2 \nu_B. \quad (3.26)$$

Protože pomocí (3.23) je možno vyjádřit, že $\varepsilon = \Delta\nu_{AB}/3\nu_B$, je možno vztah (3.26) převést do tvaru

$$(W_{eo}^1)_{celk} = \frac{2G_A C_6 (\nu_B^0 - \nu_A^0)^2}{3\nu_B}. \quad (3.27)$$

Ve vztazích (3.26) a (3.27) by vzhledem k aproximaci lineární teorie elasticity mohl být stejně dobře uváděn objem ν_A^0 nebo ν_B^0 místo ν_B ; nejlépe by bylo použít nějakou střední hodnotu ν .

Přes různé výhrady a omezení se uvedený výpočtový model elastické deformační energie, shrnutý v závěrečném vztahu (3.27), stále uznává a využívá v teorii tuhých roztoků a mřížkových poruch, velmi výrazně také při nukleaci precipitátů, tj. částic nové fáze β , v matečné fázi α . Tuto problematiku zpracoval Nabarro a nyní se jí budeme věnovat.

Podle Nabarrovy teorie uvažujeme nejdřív vznik nekoherentního kulového zárodku fáze β v matečné fázi α , když fáze β a α mají rozdílné velikosti atomů a rozdílné měrné objemy. Řešenou situaci dobře popisuje teorie nesouhlasných objemů, až na to, že z důvodu zjednodušení nepočítáme s krystalovou anizotropií. Celková elastická deformační energie vztažená na jeden atom zárodku β je vyjádřena přímo podle vztahu (3.27) jako

$$(W_{eo}^1)_{celk} = (W_{eo}^1)_\beta + (W_{eo}^1)_\alpha = \frac{2G_\alpha C_6 (\nu_\beta - \nu_\alpha)^2}{3\nu_\beta}, \quad (3.28)$$

kde

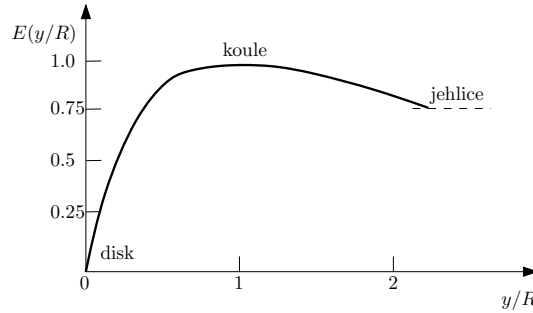
$$C_6 = \frac{3K_\beta}{3K_\beta + 4G_\alpha}. \quad (3.29)$$

V těchto vztazích je K_β modul objemové pružnosti fáze β , G_α je modul pružnosti ve smyku fáze α ; ν_α , ν_β jsou měrné objemy atomů ve fázi α a β , $\nu_\beta - \nu_\alpha = \Delta\nu_{ab}$.

V případě, že kulový precipitát β považujeme za nestlačitelný, veličina $C_6 \rightarrow 1$ a elastickou energii deformace přebírá pouze matrice α . Potom je podle (3.28)

$$(W_{eo})_{celk} \approx (W_{eo})_\alpha = \frac{2\mu_\alpha (\nu_\beta - \nu_\alpha)^2}{3\nu_\beta}. \quad (3.30)$$

Nabarro předpokládal, že pro obecnější tvary zárodků, reprezentované rotačními elipsoidy s poloosami R , R , y je možno energii elastické deformace



Obrázek 3.9: Změna elastické deformační energie matrice α v závislosti na tvaru zárodku β (podle Nabarra)

vyjádřit vztahem

$$(W_{eo})_{celk} \approx (W_{eo})_{\alpha} = \left(\frac{2\mu_{\alpha}(\nu_{\beta} - \nu_{\alpha})^2}{3\nu_{\beta}} \right) E\left(\frac{y}{R}\right), \quad (3.31)$$

kde $E(y/R)$ je Nabbarova funkce. Byly nalezeny její hodnoty pro některé mezní případy tvaru zárodků:

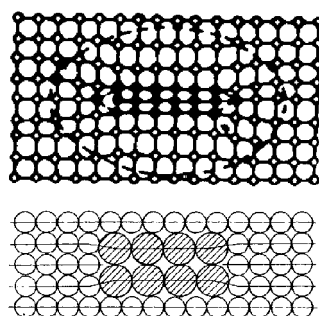
- když $y/R \rightarrow \infty$, stane se z elipsoidu válec, což je matematický model pro precipitát ve tvaru jehlice; v tomto případě je $E(y/R) = 3/4$;
- pro zárodek ve tvaru koule je $E(y/R) = 1$ a funkce $E(y/R)$ se v okolí argumentu $y/R = 1$ mění velmi málo;
- když $y/R \ll 1$, změní se elipsoid v tenkou desku neboli disk. Přibližné řešení je v tomto případě $E(y/R) \approx 3\pi y/4R$. Je-li $y/R \rightarrow 0$, je i $E(y/R) \rightarrow 0$.

Průběh Nabarrovy funkce, znázorněné hladkou křivkou procházející uvedenými hodnotami 0, 1, 3/4, je na obr. 3.9. Z něj vidíme, že při elastické izotropní matici se deformační energie snižuje přechodem z kulových na diskové nebo jehlicové zárodky stejného objemu. Zároveň však víme, že při tomto přechodu se zvyšuje povrchová energie. Proto jsou za daných podmínek stabilní zárodky ve tvaru rotačních elipsoidů, jejichž tvar je mezi koulemi a diskem nebo koulí a jehlicí.

3.2.5 Heterogenní nukleace pevné fáze v pevné fázi

Při heterogenní nukleaci pevné fáze v pevné fázi předpokládáme existenci reálné staré, matečné fáze, obsahující poruchy krystalové mřížky. V souladu se vztahem (3.3) provádíme energetickou bilanci heterogenní nukleace v tuhém stavu podle vztahu

$$\Delta g = \Delta g_{objemová} + \Delta g_{povrchová} + \Delta g_{deformační} + \Delta g_{mřížkových\ poruch}. \quad (3.32)$$



Obrázek 3.10: Cizí atomy zaplňující shluk vakancí

Vysvětlováním prvního, druhého a třetího členu na pravé straně vztahu (3.32) se zabýváme v kapitolách 3.1, 3.2 a 4. Nyní zbývá pojednat o posledním členu $\Delta g_{\text{mřížkových poruch}}$, který kvůli zjednodušení označíme jako Δg_p .

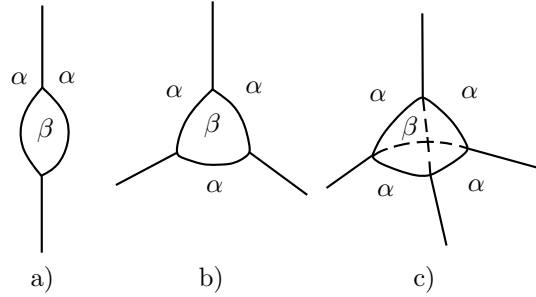
Nukleace zárodků nové fáze v tuhém stavu je přítomností vhodných poruch krystalové mřížky významně ovlivněna. Vytvořením zárodku porucha zaniká, takže změna volné entalpie Δg , související s vytvořením zárodku, se zmenší o volnou entalpii poruchy, $\Delta g_p < 0$. Z toho je vidět, že poruchy krystalové mřížky usnadňují nukleaci.

Jako příklad uveďme nejdříve vliv vakancí. Tuhý roztok, prudce ochlazený z vysoké teploty, je přesycen vakancemi. Snižováním koncentrace vakancí vznikají vrstevné chyby, do jejichž okolí nadifundují cizí atomy větších rozměrů (obr. 3.10). Dosáhnou-li takto vytvořené shluky cizích atomů kritických rozměrů zárodku, jsou schopny dalšího růstu.

V roztažené oblasti krystalové mřížky podél hranových dislokací jsou příznivé podmínky pro hromadění cizích atomů malých průměrů. Místně zvýšená koncentrace těchto atomů usnadňuje nukleaci intersticiálních sloučenin, tj. karbidů, nitridů, boridů apod.

Zvláštní případ představují hranice dvojčat. Čistá dvojčatová hranice umožňuje spíše vznik koherentních zárodků, obzvláště tehdy, když její uspořádání (vrstvení) odpovídá uspořádání nové fáze. Jestliže se dvojčatová hranice stane nekoherentní vlivem hromadění vakancí a dislokací na ní (např. při tváření), mohou se na ní vytvořit i nekoherentní zárodky nové fáze.

Nejčastějším místem heterogenní nukleace v tuhém stavu jsou hranice velkoúhlových zrn technických kovů a slitin. V oblasti hranic je významně zvýšená hustota poruch krystalové struktury a hranice dosahují velké povrchové energie. V jejich oblasti je navíc větší pravděpodobnost vzniku koncentračních fluktuací, podmiňujících vznik zárodků nové fáze, neboť pohyblivost atomů podél hranic je mnohem větší než uvnitř zrn. Vytvoření



Obrázek 3.11: Heterogenní nukleace nové fáze β na velkoúhlových hranicích mezi zrna staré fáze α : a) na styku dvou zrn α b) na styku tří zrn α c) na styku čtyř zrn α .

zárodku na velkoúhlové hranici je vždy provázeno významným snížením povrchové energie hranice, je však vhodné ještě blíže energeticky rozlišit tvorbu zárodků v různých místech velkoúhlové hranice mezi zrna staré fáze (obr. 3.11), protože mají na proces nukleace různý vliv.

Na obr. 3.11a má zárodek tvar dvojnásobné kulové úseče, kterou jsme uvažovali na obr. 3.4. Podmínka statické rovnováhy je $\sigma_{\alpha\alpha} = 2\sigma_{\alpha\beta} \cos \vartheta$. Kritická hodnota volné entalpie Δg_{hr2}^* tvorby zárodků na obr. 3.11a je proto dvojnásobkem kritické volné entalpie dané vztahem (3.15) a její poměr ke kritické hodnotě volné entalpie Δg_{hom}^* při homogenní nukleaci pevné fáze v pevné fázi je

$$\frac{\Delta g_{hr2}^*}{\Delta g_{hom}^*} = \frac{1}{2} (2 - 3 \cos \vartheta + \cos^3 \vartheta). \quad (3.33)$$

Na obr. 3.11b je znázorněn prostorový zárodek ohraničený třemi kulovými povrchy, jehož průnik se třemi zrna α je uveden na obrázku. Podmínka statické rovnováhy je opět vyjádřena vztahem $\sigma_{\alpha\alpha} = 2\sigma_{\alpha\beta} \cos \vartheta$, kde ϑ je úhel mezi dvěma povrchy α - β a jedním povrchem α - α . Bylo vypočítáno, že poměr kritické hodnoty volné entalpie Δg_{hr3}^* tohoto zárodku ke kritické hodnotě volné entalpie homogenní nukleace pevné fáze v pevné fázi je

$$\frac{\Delta g_{hr3}^*}{\Delta g_{hom}^*} = \frac{1}{3} \pi \eta^\beta, \quad (3.34)$$

kde η^β je tvarový faktor objemu zárodku β ,

$$\eta^\beta = 2 \left[\pi - 2 \arcsin \left(\frac{1}{2} \operatorname{cosec} \vartheta \right) + \frac{1}{3} \cos^2 \vartheta (4 \sin^2 \vartheta - 1)^{\frac{1}{2}} - \arccos \left(\frac{\cot \vartheta}{\sqrt{3}} \right) \cos \vartheta (3 - \cos^2 \vartheta) \right], \quad (3.35)$$

kde úhel ϑ vyhovuje vztahu $\sigma_{\alpha\alpha} = 2\sigma_{\alpha\beta} \cos \vartheta$.

Na obr. 3.11c je uveden zárodek ve tvaru sférického čtyřstěnu. Bylo vypočítáno, že poměr kritické hodnoty volné entalpie Δg_{hr4}^* tvorby tohoto

zárodku ke kritické hodnotě volné entalpie nukleace Δg_{hom}^* pevné fáze v pevné fázi je dán vztahem

$$\frac{\Delta g_{hr_4}^*}{\Delta g_{hom}^*} = \frac{3}{4} \pi \eta^\beta, \quad (3.36)$$

kde η^β je tvarový faktor objemu zárodku β ,

$$\begin{aligned} \eta^\beta = 8 & \left[\frac{\pi}{3} - \arccos \left(\frac{[\sqrt{2} - \cos \vartheta (3 - C_{10}^2)]}{C_{10} \sin \vartheta} \right) \right] \\ & + C_{10} \cos \vartheta \left[(4 \sin^2 \vartheta - C_{10}^2)^{\frac{1}{2}} - \frac{C_{10}^2}{\sqrt{2}} \right] \\ & - 4 \cos \vartheta (3 - \cos^2 \vartheta) \arccos \frac{C_{10}}{2 \sin \vartheta}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

kde

$$C_{10} = \frac{2 \left\{ \sqrt{2} (4 \sin^2 \vartheta - 1)^{\frac{1}{2}} - \cos \vartheta \right\}}{3},$$

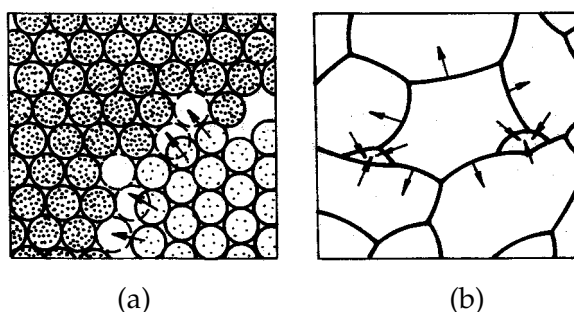
kde ϑ vyhovuje vztahu $\sigma_{\alpha\alpha} = 2\sigma_{\alpha\beta} \cos \vartheta$.

Vztahy (3.33), (3.34), (3.35) jsou v závislosti na $2 \cos \vartheta = \frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma_{\alpha\beta}}$ znázorněny na obr. 3.12. Je vidět, že styk čtyř zrn má na usnadnění nukleace největší vliv, menší vliv má styk tří zrn, nejmenší vliv má hranice mezi dvěma zrny, neboť pro všechny hodnoty $\cos \vartheta$ je $\Delta g_{hr_4}^* < \Delta g_{hr_3}^* < \Delta g_{hr_2}^* < \Delta g_{hom}^*$. Ve všech případech poměry kritické hodnoty volné entalpie pro tvorbu zárodku na hranici ke kritické hodnotě volné entalpie při homogenní nukleaci klesají s rostoucím poměrem povrchové energie $\sigma_{\alpha\alpha}$ k mezifázové povrchové energii $\sigma_{\alpha\beta}$. Poměr kritických energií dosáhne hodnoty 0 při určité hodnotě $\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma_{\alpha\beta}}$. Vidíme, že se to stane při hodnotách $\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma_{\alpha\beta}} = 2$ pro hranice dvou zrn, $\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma_{\alpha\beta}} = \sqrt{3}$ pro hranice tří zrn, $\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma_{\alpha\beta}} = 2\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ pro hranice čtyř zrn. Při vyšších hodnotách $\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\sigma_{\alpha\beta}}$ je příslušná kritická hodnota volné entalpie nukleace $\Delta g_{hr_i}^*$ nulová (odpovídá nekonečnému poloměru zárodku při homogenní nukleaci). To znamená, že poklesem volné entalpie je za těchto okolností doprovázen i růst zárodků nulové velikosti a stupeň přeměny závisí pouze na rychlosti růstu.

Přínos zárodků vytvořených v charakteristických místech velkoúhlové hranice (obr. 3.11) k rozsahu přeměny nemusí vzrůstat v tomtéž pořadí v jakém klesá aktivační energie pro jejich vznik (obr. 3.12). Celkový přínos zárodku k přeměně závisí totiž také na hustotě uvažovaných charakteristických míst ve struktuře a tato hustota se při přechodu z homogenní nukleace k nukleaci na styku čtyř zrn postupně zmenšuje.

V orig. chybi a prohozeno s nasledujicim.

Obrázek 3.12: Poměr volné entalpie potřebné pro vytvoření zárodku v různých místech hranic zrn k energii potřebné pro vytvoření zárodku uvnitř zrna, $\cos \vartheta = \sigma_{\alpha\alpha} / 2\sigma_{\alpha\beta}$.



Obrázek 3.13: Migrace velkoúhlové hranice, a) schéma přemísťování atomů ze staré na povrch zárodku nové fáze, b) vliv zakřivení hranice na směr její migrace

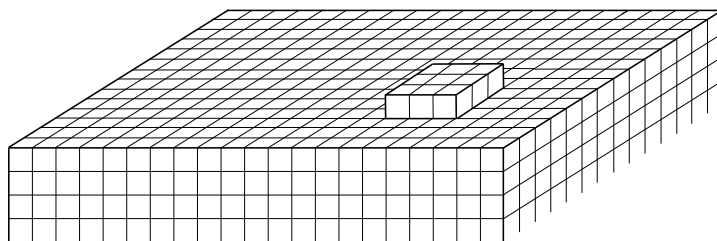
3.3 Růst zárodků

Růst zárodků předpokládá přemísťování mezifázového rozhraní mezi novou a starou fází ve směru jeho normály. O takovém přemísťování nemá smysl uvažovat u koherentního mezifázového rozhraní, protože to může existovat jen v úplném počátku nukleace a velmi brzy se poruší při zvětšování zárodku. Migrace semikoherentního rozhraní je umožněna dislokacemi, které obsahuje. Růst ve směru normály však není snadný, neboť je umožněn jen složkou Burgersova vektoru, která je na semikoherentní rozhraní kolmá. Nejpohyblivější ve směru své normály je nekoherentní rozhraní.

Růst zárodků kritické a nadkritické velikosti je spontánním jevem, neboť je provázen zmenšováním volné entalpie (roste vliv $\Delta g_{obj} < 0$, klesá vliv $\Delta g_{obj} > 0$). Růst se uskutečňuje oddělováním jednotlivých atomů od staré fáze, jejich přechodem napříč mezifázovým rozhraním a připojováním k povrchu rostoucího zárodku nové fáze (obr. 3.13a). Při migraci zakřivené hranice přecházejí atomy z vypuklé na vydutou stranu rozhraní. Důsledkem je migrace úseků hranice vždy směrem ke středu křivosti (obr. 3.13b). Zrna s vydutými hranicemi tedy rostou, s vypuklými jsou stravována.

Rozhraní, oddělující novou od staré fáze, představuje energetickou bariéru, k jejímuž překonání musí atomy získat potřebnou aktivační energii. Proto je migrace velkoúhlové hranice výrazně tepelně aktivovaným dějem. Existují dva způsoby, jak se může nekoherentní hranice přemísťovat ve směru své normály:

- při prvním způsobu jsou atomy schopny překonat rozhraní a přidá-



Obrázek 3.14: Schéma dvojrozměrného zárodku na čele nové fáze

vají se ke krystalické látce na jeho druhé straně současně a nezávisle ve všech bodech rozhraní. To znamená, že růst probíhá současně ve všech místech hranice;

- při druhém mechanismu existují na rozhraní stupně srovnatelné s velikostí atomů, které se přemísťují ze staré do nové fáze pomocí těchto výstupků. Růst potom probíhá příčným pohybem zmíněných stupňů, při němž jsou postupně přetrasována a do růstu tak zahrnuta jednotlivá místa rozhraní.

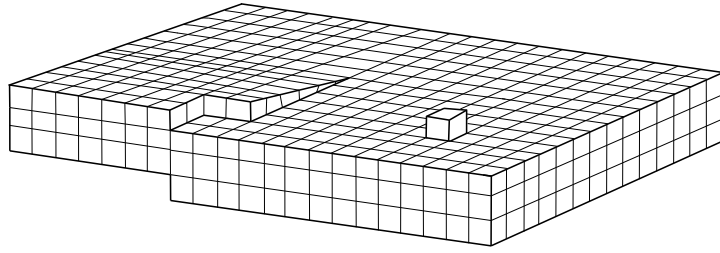
Připojení atomů na povrch zárodků je složitým jevem, značně závislým na vlastnostech povrchu. Z tohoto hlediska se povrchy dělí na singulární, přechodové a nesusingulární. Jako singulární se nazývají povrchy, vyznačující se hlubokým lokálním minimem povrchové energie v závislosti na krystalografické orientaci. Z atomického hlediska se singulární a nesusingulární povrchy liší počtem atomových vrstev paralelních s povrchem na mezifázovém přechodu.

U singulárního povrchu se přechod uskuteční jednou vrstvou, zatímco u nesusingulárního povrchu je přechod tvořen několika vrstvami; odtud také pramení často užívaný název difuzní rozhraní. Singulární rozhraní je v atomovém měřítku hladké, zatímco ostatní rozhraní se skládají z fazet nebo stupňovitých úseků. Jednotlivé atomy připojující se k fázi na druhé straně singulárního rozhraní jsou nestabilní, mají tendenci se z povrchu nové fáze odpoutat a vrátit se do fáze staré. Závažnou otázkou růstu singulárního povrchu je proto vytvoření stupně na povrchu nové fáze, který připojování atomů umožní. Nejjednodušší řešení spočívá ve vytvoření dvojrozměrného zárodku kritické velikosti, schematicky znázorněného na obr. 3.14.

Pro zjednodušení úlohy předpokládejme, že zárodek má kruhový půdorys o poloměru r a tloušťku rovnou tloušťce monoatomární vrstvy. Změna volné entalpie spojené s jeho vznikem je

$$\Delta g = -\pi r^2 |\Delta G_V^{s \rightarrow n}| + 2\pi r \sigma_0, \quad (3.38)$$

kde $|\Delta G_V^{s \rightarrow n}|$ je absolutní hodnota rozdílu mezi volnou entalpií staré a nové fáze, σ_0 je povrchová energie jednotkové plochy obvodu zárodku.



Obrázek 3.15: Vytvoření stupně vystoupením šroubové dislokace na čelo zárodku

Z podmínky $\frac{d(\Delta g)}{dr} = 0$ určíme kritický poloměr zárodku

$$r^* = \frac{\sigma_0}{|\Delta G_V^{s \rightarrow n}|}. \quad (3.39)$$

Dosazením (3.39) do (3.38) obdržíme kritickou hodnotu volné entalpie pro vytvoření tohoto zárodku

$$\Delta g^* = \pi \frac{\sigma_0^2}{|\Delta G_V^{s \rightarrow n}|}. \quad (3.40)$$

Pravděpodobnost vzniku uvedených dvojrozměrných zárodků tedy závisí na stupni přesycení staré fáze v okolí rozhraní. Aby zárodek vznikl a rostl měřitelnou rychlostí, je třeba značného přesycení.

Na rozdíl od toho je rychlost růstu krystalů z par u mnohých látek se singulárním povrchem měřitelná již při velmi malém přesycení. Příčinou jsou poruchy krystalové struktury, usnadňující tvorbu stupňů na čele zárodku. Nejznámějším případem je výstup šroubové dislokace na povrch, což je znázorněno na obr. 3.15. Kruhové spirály jsou projevem nezávislosti růstu na krystalografickém směru. Závisí-li rychlost pohybu povrchu zárodku na krystalografické orientaci, vzniká polygonální spirála.

Pohyb fázového rozhraní značně závisí na termodynamických vlastnostech staré a nové fáze. Názorným příkladem je růst krystalů v kapalně fázi u jednosložkové soustavy. Pro klasifikaci fázového rozhraní se zde používá parametr

$$\alpha_J = \frac{\Delta H_m^1}{T_m} f_k = \Delta S_m^1 f_k, \quad (3.41)$$

kde ΔH_m^1 je skupenské teplo tání vztažené na 1 atom, T_m je rovnovážná teplota tání, ΔS_m^1 je entropie tání vztažená na 1 atom, $f_k \leq 1$ je krystalografický faktor připadající na vzájemné působení atomu s nejbližšími sousedy v nově vytvářené vrstvě, paralelní se sledovaným povrchem.

Pomocí parametru α_J (3.41) lze rozdělit jednosložkové soustavy do tří skupin:

Soustavy s malou entropií tání, $\alpha_J \leq 2$: Vyznačují se nesesingulárním neboli atomicky hrubým rozhraním. Růst zárodku nevyžaduje vytváření stupňů. Do této skupiny patří většina kovů a některé sloučeniny.

Soustavy přechodové, $\alpha_J'' \approx 2$ až 4: Do této skupiny patří většina anorganických a organických krystalů. Povrch zárodku mohou tvořit roviny se značně rozdílnými hodnotami krystalografického faktoru f_k . Proto se mohou vyskytovat rozhraní rovinná i drsná, tj. povrchy singulární i nesesingulární.

Soustavy s velkou entropií tání, $\alpha_J \gg 7$: Povrch zárodků krystalů je singulární a silně anizotropní. Rozdíl teplot na rozhraní může dosahovat až několika kelvinů. Do této skupiny patří látky s pevnou kovalentní vazbou.

3.4 Rychlosti fázových přeměn

Uvedli jsme již několikrát, že vhodné termodynamické předpoklady jsou pro uskutečnění kterékoliv přeměny podmínkou nutnou, nikoliv však postačující. Záleží také na posouzení kinetických parametrů přeměny, které se projeví v její rychlosti. Některé přeměny proběhnou ve zlomcích sekund. Jiné se uskutečňují v podmínkách, kdy soustava je udržována třeba několik let na vysoké teplotě. Rychlost přeměny je proto důležitou veličinou a uvažuje se v několika podobách. Nyní se začneme postupně zabývat obecnou rychlostí difuzní přeměny (Arrheniova rovnice), rychlostí nukleace, rychlostí růstu a celkovou rychlostí přeměny.

3.4.1 Obecná rychlost difuzní přeměny (Arrheniova rovnice)

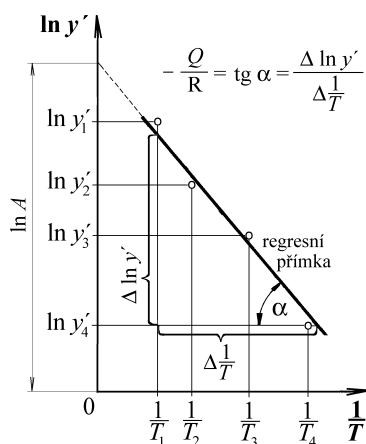
Základ teorie reakčních rychlostí položil Arrhenius, který experimentálním studiem četných chemických reakcí za různých teplot zjistil, že rychlost reakce y' v závislosti na teplotě lze vyjádřit rovnicí

$$y' = A \exp\left(\frac{-Q_{at}}{kT}\right) \quad \text{nebo} \quad y' = A \exp\left(\frac{-Q_{at}}{RT}\right), \quad (3.42)$$

kde A je číselná konstanta, která má stejný rozměr jako rychlost y' , Q je aktivační energie přeměny (Q_{at} [J] je vztažena na 1 atom, Q [J·mol⁻¹] je vztažena na 1 mol), k je Boltzmannova konstanta [J·K⁻¹], R je molární plynová konstanta [J·mol⁻¹·K⁻¹], T je absolutní teplota [K].

Arrheniova rovnice (3.42a,b) slouží k určení číselné hodnoty konstanty A a aktivační energie Q u libovolného difuzního izotermického děje na základě zjištění jeho rychlosti za různých teplot pomocí experimentu.

Takovým dějem může být třeba růst zrna v kovech. Jeho velikost sledujeme při několika konstantních teplotách $T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$ v závislosti

Obrázek 3.16: Schéma pro určení hodnot A a Q pomocí Arrheniovy rovnice

na čase a vyjadřujeme ji pomocí jeho průměru D nebo plochy S . Rychlost růstu při dané teplotě y'_{T_i} je potom dána přírůstkem velikosti (D nebo S) za určitý čas τ , $y'_{T_i} = \frac{\Delta D}{\Delta \tau}$, příp. $y'_{T_i} = \frac{\Delta S}{\Delta \tau}$. Regresní analýzou dvojic „rychlosti růstu-teplota“ pak určíme hodnoty konstanty A a aktivační energie Q pro uvažovaný děj, růst zrna. Abychom mohli provést lineární regresní analýzu, která je jednoduchá a průkazná, převedeme vztahy (3.42a,b) logaritmováním do lineárního tvaru. Při použití (3.42b) dostaneme

$$\ln y' = \ln A - \frac{Q}{R} \frac{1}{T}, \quad (3.43)$$

což je úsekový tvar rovnice přímky v souřadnicích $\ln y' - 1/T$ (obr. 3.16). V něm jsou především zakresleny experimentálně získané hodnoty pro teploty $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$. Protože rychlost difuzních přeměn roste s teplotou, je $y'_{T_1} > y'_{T_2} > y'_{T_3} > y'_{T_4}$. Dále je z geometrie obrázku schematicky znázorněn výpočet veličin A a Q . Pomocí vypočítaných hodnot A a Q je určena rovnice regresní přímky a tím i kinetika sledované přeměny. Pomocí Arrheniova vztahu lze popsat a analyzovat mnoho difuzních izotermických pochodů. Setkali jsme se s ním již ve vztahu (6.18²), který vyjadřuje růst difuzivity D s teplotou a kde je aktivační energie vyjádřena pomocí aktivační entalpie difuze ΔH_d .

Exponenciální závislost rychlosti reakce na teplotě, definovaná Arrheniovým vztahem (3.42a), je z formálního hlediska ve shodě s Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením energie, formulovaným vztahem

$$W(E) = A(T) \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (3.44)$$

²Viz knihu L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I*, Brno 2001.

kde $W(E)$ je pravděpodobnost, že atom dosáhne energie E , $A(T)$ je funkcí teploty a jiných fyzikálních parametrů soustavy, $E[\text{J}]$ je energie, kterou si můžeme představit jako celkovou energii E složenou ze střední energie $E_{stř}$ a z navýšení (fluktuace) energie ΔE , $E = E_{stř} + \Delta E$, $k[\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$ je Boltzmannova konstanta, $T[\text{K}]$ je absolutní teplota.

Z formální podobnosti vztahů (3.42) a (3.44) je zřejmé, že rychlost difuzní reakce nebo fázové přeměny závisí na počtu reagujících částic s energií o hodnotu ΔE větší než je střední energie $E_{stř}$ reagující látky.

Nyní posuďme Arrheniův vztah z termodynamického hlediska. Víme již, že teorie reakčních rychlostí vychází z předpokladu, že v soustavě existují soubory neboli komplexy atomů, které vlivem fluktuací dosahují energie potřebné k překonání energetické bariéry. Pokud máme na mysli fázové přeměny, můžeme tyto komplexy považovat za jakousi formu předzárůdků nové fáze, které jsou v dynamické rovnováze s matečnou fází. Označíme-li aktivitu uvažovaných komplexů symbolem a^* a aktivitu matečné fáze symbolem a , lze dynamickou rovnováhu mezi aktivovanými komplexy a matečnou fází vyjádřit pomocí rovnovážné konstanty K^* tak, že $K^* = a^*/a$. Změna volné entalpie ΔG^* , vyjádřená pomocí rovnovážné konstanty a spojená s vytvořením aktivovaných komplexů, je

$$\Delta G^* = -RT \ln K^* = -RT \ln \frac{a^*}{a}, \quad (3.45)$$

což lze převést do tvaru

$$\frac{a^*}{a} = \exp \frac{-G^*}{RT}. \quad (3.46)$$

Podle Gibbsovy-Duhemovy rovnice je $\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$ a vztah (3.46) proto můžeme převést do tvaru

$$\frac{a^*}{a} = \exp \left(\frac{-\Delta H^*}{RT} \right) \exp \left(\frac{-\Delta S^*}{R} \right). \quad (3.47)$$

Teorie reakčních rychlostí dále předpokládá, že frekvence f vzniku, příp. rozpadu aktivovaných komplexů při dynamické rovnováze je dána vztahem

$$f = \nu \frac{a^*}{a}. \quad (3.48)$$

Pomocí (3.47) je možno vztah (3.48) převést do tvaru

$$f = \frac{RT}{Nh} \exp \left(\frac{-\Delta H^*}{RT} \right) \exp \left(\frac{-\Delta S^*}{R} \right), \quad (3.49)$$

kde $n = kT/h$ je frekvence tepelných kmitů atomů.

Frekvence vzniku aktivovaných komplexů je úměrná rychlosti reakce. Z porovnání vztahů (3.42) a (3.49) vyplývá, že z termodynamického hlediska není vyjádření rychlostí reakce Arrheniovou rovnicí postačující, neboť nezahrnuje změnu entropie ΔS^* , která vyjadřuje změnu neuspořádanosti polohy a pohybu reagujících atomů. Respektování entropické změny

je důležité zejména tam, kde současně reaguje velký počet atomů, k čemuž často dochází při fázových přeměnách v kovech i při chemických reakcích.

3.4.2 Rychlost nukleace

Rychlost nukleace vyjadřuje počet zárodků nové fáze vznikajících v jednotkovém objemu staré fáze za jednotku času. Může být stálá (stacionární) nebo se může v závislosti na čase měnit. Za stacionárního stavu při N_V atomů v jednotkovém objemu bude N_V^* atomů vytvářet zárodky kritické velikosti. Rychlost nukleace se označuje J_N a u většiny fázových přeměn se vyjadřuje vztahem

$$J_N = \nu N_V^* = \frac{kT}{h} N_V \exp \left(-\frac{\Delta g^* + \Delta g_d}{kT} \right), \quad (3.50)$$

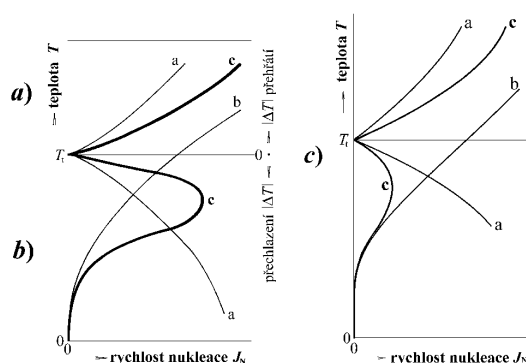
kde Δg^* je aktivační volní entalpie při tvorbě kritického zárodku; je to energetická bariéra, kterou musí atom překonat při přechodu z matečné fáze do zárodku nové fáze kritické velikosti, Δg_d je aktivační volná entalpie difuze na krátkou vzdálenost; ve dvousložkových nebo vícesložkových soustavách je Δg_d aktivační volná entalpie nejméně pohyblivé složky.

Velmi důležité je porozumět, jak se rychlost nukleace mění s teplotou u přeměn probíhajících pod rovnovážnou teplotou (s přechlazením) i u přeměn probíhajících nad rovnovážnou teplotu (s přehřátím). Zatím chybí experimentálně ověřené údaje o některých hodnotách obsažených ve vztahu (3.50), především údaje o velikosti Δg_d . Nemůžeme proto závislost J_N na teplotě vypočítat, ale jen odhadnout její trend následující úvahou. Vztah (3.50) napíšeme jako součin dvou exponenciálních členů

$$J_N = \nu N_V \exp \left(-\frac{\Delta g^*}{kT} \right) \exp \left(-\frac{\Delta g_d}{kT} \right). \quad (3.51)$$

První člen v (3.51) se nazývá termodynamický neboť závisí na termodynamické hnací síle přeměny ΔG . Vyjadřuje pravděpodobnost, že elementární částice dosáhne při dané teplotě okamžité energie Δg^* . Hodnota Δg^* klesá s rostoucím čtvercem hodnoty přechlazení i přehřátí ΔT_V souladu se vztahem (3.19) a pravděpodobnost jejího dosažení proto s rostoucím $|\Delta T|$ vzrůstá, což označují křivky a na obr. 3.17a,b.

Druhý člen v (3.51) se nazývá kinetický, protože se vztahuje k překonání energetické bariéry při difuzi atomů, které se musí přesunout k místu tvorby zárodků. Tento člen představuje pravděpodobnost, že elementární částice dosáhnou při dané teplotě potřebnou hodnotu okamžité energie Δg_d . Tato pravděpodobnost s rostoucí teplotou roste, jak ukazují křivky b na obr. 3.17a,b. Nyní je třeba z termodynamického a kinetického členu složit celkovou závislost J_N na teplotě, tj. $J_N(T)$. Vyjadřují ji křivky c na obr. 3.17a,b.

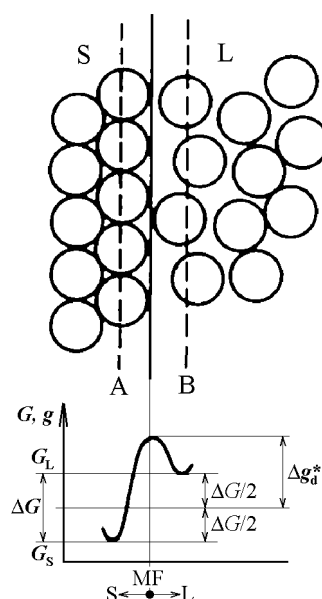


Obrázek 3.17: Závislost rychlosti nukleace J_N na teplotě u přeměn probíhajících s: a) přehřátím, b) přechlazením, c) $J_N(T)$ zakreslena v jiném měřítku

Někdy se křivka c pro přeměny s přechlazením kreslí způsobem uvedeným na obr. 3.17c, což je jen otázkou zvoleného měřítka a na podstatě této závislosti to nic nemění.

Uvážíme-li oblast přeměn s přehřátím ($T > T_t$), vidíme, že uvažované křivky a, b působí ve stejném smyslu – zvyšují J_N při rostoucím T . Stejný trend proto vyjadřuje i výsledná křivka ukazující, že u těchto přeměn roste rychlost nukleace J_N s růstem teploty T .

Jinak je tomu u přeměn s přechlazením ($T < T_t$). Zde křivka b) ukazuje na růst J_N s růstem teploty. Křivka a však má opačný trend – vyjadřuje růst J_N s poklesem teploty. Výsledná křivka $c \equiv J_N(T)$ je proto křivka s maximem („nosem“) v teplotní oblasti, kdy oba uvažované vlivy působí stejně příznivě, vzájemně vyrovnaně. Na výsledné křivce je $J_N = 0$ (kinetická rovnováha) při ($T = T_t$), neboť zde je $\Delta T = 0$, $\Delta G = 0$ (termodynamická rovnováha) a $\Delta g^* \rightarrow \infty$ (3.6). V teplotní oblasti mezi T_t a „nosem“ křivky se sice projevuje příznivý vliv křivky b, avšak rozhodující vliv má brzdící vliv křivky a, který však s rostoucím přechlazením slábne. Při teplotách pod „nosem“ křivky by závislost a stále více podporovala růst J_N , avšak zde se již začne stále silněji uplatňovat brzdící vliv b. Souhrnně lze říci, že při menším přechlazení (nad nose) je rychlost nukleace J_N příznivě ovlivňována dobrou možností difuze, bržděna je termodynamickým faktorem Δg^* . Při větším přechlazením (pod nose) je tomu naopak: J_N je podporována termodynamicky (Δg^*), je bržděna zhoršující se možností difuze. Z hlediska budoucích úvah je na místě zdůraznit, že reciprokou veličinou rychlosti je čas, rostoucí rychlost nukleace proto znamená zkracování doby potřebné pro nukleaci. Později uvidíme, že obr. 3.17 má vztah ke konkrétním fázovým přeměnám.



Obrázek 3.18: Energetické poměry na mezifázovém rozhraní L-S při $T < T_m$

3.4.3 Rychlost růstu

Zárodek určitého tvaru a velikosti je charakterizován svým lineárním rozměrem (koule poloměrem, rotační elipsoid hlavní a vedlejší osou, jehlice délkou a tloušťkou, apod.). Rychlost růstu vyjadřuje přírůstek charakteristického lineárního rozměru zárodku za jednotku času. Označuje se symbolem J_G . Z hlediska rychlosti růstu je třeba rozeznávat fázové přeměny řízené ději v bezprostřední blízkosti fázového rozhraní mezi rostoucím zárodkem a matečnou fází a fázové přeměny řízené difuzí.

3.4.3.1 Rychlost růstu řízená ději na mezifázovém rozhraní

Děje na mezifázovém rozhraní, řídícími rychlost růstu u některých fázových přeměn (např. u krystalizace čistých kovů a u alotropických přeměn), rozumíme přeskoky atomů ze staré fáze přes mezifázové rozhraní na povrch nové fáze, neboli difuzi na krátkou vzdálenost. Problematiku vysvětlíme na příkladu krystalizace.

Na obr. 3.18 jsou znázorněny energetické poměry na mezifázovém rozhraní tavenina-tuhá fáze při teplotě $T < T_m$, kdy může proběhnout krystalizace, neboť hnací síla krystalizace $\Delta G^{L \rightarrow S} < 0$.

Nejdříve určíme frekvenci přeskoků atomů f za předpokladu, že každý atom může uskutečnit přeskok v 6 směrech, v jednom směru tedy přeskakuje 1/6 atomů. Podle obr. 3.18 je frekvence přeskoků $f_{L \rightarrow S}$ z taveniny L do

tuhé fáze S.

$$f_{L \rightarrow S} = \frac{\nu}{6} n_B \exp \left[\frac{-(\Delta g - \frac{1}{2} \Delta G)}{kT} \right], \quad (3.52)$$

frekvence přeskoků $f_{S \rightarrow L}$ z tuhé fáze do taveniny je

$$f_{L \rightarrow S} = \frac{\nu}{6} n_A \exp \left[\frac{-(\Delta g + \frac{1}{2} \Delta G)}{kT} \right], \quad (3.53)$$

Ze vztahů (3.52) a (3.53) plyne, že $f_{L \rightarrow S} > f_{S \rightarrow L}$, neboť, $(\Delta g_d - \frac{1}{2} \Delta G) < (\Delta g_d + \frac{1}{2} \Delta G)$ a výsledná frekvence přeskoků z taveniny do tuhé fáze je $(f_{L \rightarrow S})_{výsl} = f_{L \rightarrow S} - f_{S \rightarrow L}$. Za předpokladu, že položíme $n_A = n_B = n$, a protože $\nu = kT/h$, je

$$(f_{L \rightarrow S})_{výsl} = \frac{kT}{6h} n \exp \left(-\frac{\Delta g_d}{kT} \right) \left(\exp \frac{\Delta G}{2kT} - \exp \frac{-\Delta G}{2kT} \right). \quad (3.54)$$

Protože ΔG je obvykle mnohem menší než $2kT$, můžeme použít aproximaci $\exp x \approx 1 + x$ pro malá x . Vztah (3.54) se po této úpravě a po zjednodušení změní na

$$(f_{L \rightarrow S})_{výsl} = \frac{n}{6h} \exp \left(-\frac{\Delta g_d}{kT} \right) G. \quad (3.55)$$

Nyní nebudeme provádět přesné výpočty, ale jen odhadneme trendy závislosti. Můžeme tedy použít pro vyjádření ΔG přibližný vztah (5.112³) i když víme, že jeho platnost je omezena jen na blízké okolí zleva i zprava teploty T_m . Tento vztah udává lineární závislost $|\Delta G|$ na $|\Delta T| = |T_m - T|$.

Podobná závislost mezi $|\Delta G|$ a $|\Delta T|$ opravdu existuje (např. obr. 5.39⁴), ve skutečnosti však není v širším intervalu teplot lineární. Současně vezmeme v úvahu, že rychlost růstu J_G je dráha, o kterou se mezifázové rozhraní posune za jednotku času, což při průměru atomu d vede k $J_G \approx f_{(L \rightarrow S)}^{výsl} d/n$. Po zavedení obou zmíněných vztahů do (3.55) dostaneme konečný výraz

$$J_G \approx \frac{d}{6h} \exp \left(-\frac{\Delta g_d}{kT} \right) \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m}, \quad (3.56)$$

kde $\Delta T = T_m - T$ značí přechlazení při $T < T_m$ a přehřátí při $T > T_m$. Veličina ΔG_d má podobný význam jako ve vztahu (3.51); ovlivnění této veličiny teplotou je zanedbatelné.

Podobně jako u rychlosti nukleace bude nás i nyní zajímat závislost rychlosti růstu J_G na teplotě přeměny T (obr. 3.19a,b), a to jak u přeměn probíhajících při $T > T_m$ (s přehřátím), tak u přeměn probíhajících

³Viz knihu L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I.*, Brno 2001.

⁴Viz knihu L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I.*, Brno 2001.

při $T < T_m$ (s přechlazením). Opět z důvodu možné srovnatelnosti s některými později uvedenými diagramy nanášíme teplotu T na svislou osu a rychlost růstu J_G na vodorovnou osu. Vliv teploty se projevuje jen dvakrát, a to v exponenciálním kinetickém členu a termodynamickém členu veličinou ΔT , příp. ΔG . Vlivem kinetického členu roste J_G exponenciálně s teplotou, což v obr. 3.19 naznačuje křivka b) pro obě oblasti teplot ($T > T_m, T < T_m$). Při $T = 0$ je $J_G = 0$. Vlivem termodynamického členu $|\Delta T|$, příp. $|\Delta G|$, roste J_G téměř lineárně v závislosti na $|\Delta T|$; to znázorňují v obr. 3.19 křivky a, které mají v každé teplotní oblasti jiný sklon, protože $|\Delta T|$ roste od T_m směrem nahoru (přehřátí) i směrem dolů (přechlazení). Na obou těchto křivkách je $J_G = 0$ při teplotě T_m , protože zde je $\Delta T = 0$. Nyní je třeba z pomocných dílčích závislostí znázornit celkovou závislost $J_G(T)$. V oblasti přeměn s přehřátím ($T > T_m$) vidíme, že oba dílčí vlivy a), b) působí ve stejném smyslu. Stejný trend proto vykazuje i výsledná křivka c, která znázorňuje, že rychlost růstu J_G roste s teplotou.

Jinak je tomu u přeměn s přechlazením ($T < T_m$): zde křivka b ukazuje na růst J_G s růstem teploty. Křivka a však má opačný trend – vyjadřuje růst J_G s poklesem teploty. Výsledná křivka c je proto křivkou s maximem („nosem“) v teplotní oblasti, kde oba dílčí vlivy působí vyrovnaně, stejně příznivě. Na výsledné křivce je $J_G = 0$ (kinetická rovnováha) při $T = T_m$, neboť zde je $\Delta T = 0$ a proto i $\Delta G = 0$ (termodynamická rovnováha). V teplotní oblasti mezi T_m a „nosem“ výsledné křivky se sice projevuje příznivý vliv křivky b, avšak rozhodující vliv má brzdící účinek křivky a, který však s rostoucím přechlazením slábne. Při teplotách pod „nosem“ křivky by závislost a stále více podporovala růst J_G , kdyby nebylo brzdícího vlivu křivky b, který působí stále výrazněji. Souhrnně je možno říci, že při menším přechlazení (nad nose) je rychlost růstu J_G příznivě dobrou možností difuzních přeskoků atomů, bržděna je termodynamickým faktorem – malou hodnotou ΔT a veličinami, které z ní vyplývají. Při větším přechlazení (pod nose) je tomu naopak: J_G je podporována zvyšující se hodnotou ΔT , bržděna je zhoršující se možností difuze.

Na obr. 3.19 je teoretickou teplotou teplota tavení T_m . Podobné závislosti platí i u jiných přeměn s obecným označením teoretické teploty T_t .

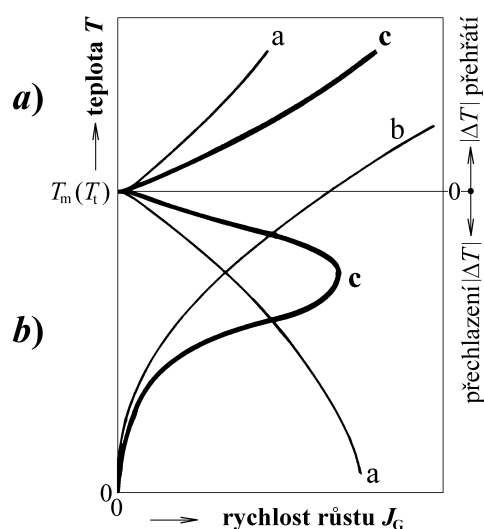
Nyní nás bude zajímat otázka, jak probíhá růst řízený ději na mezifázovém rozhraní v závislosti na čase. Označíme-li obecně lineární rozměr rostoucího zárodku symbolem x , je podle definice

$$J_G = \frac{dx}{d\tau}. \quad (3.57)$$

Veličina J_G daná vztahem (3.56) není funkcí času. Proto integrací (3.57) dostaneme

$$x = J_G \tau. \quad (3.58)$$

Říkáme, že v tomto případě probíhá lineární růst.



Obrázek 3.19: Závislost rychlosti růstu J_G na teplotě u fázových přeměn probíhajících s: a) přehřátím, b) přechlazením

3.4.3.2 Rychlost růstu řízená difuzí na dlouhou vzdálenost

V této kapitole se budeme zabývat růstem zárodků ve slitinách, kde matečnou fází je tuhý roztok. Obsahuje-li zárodek nové fáze méně přísady než je ve fázi matečné, vytěsňuje při svém růstu přísadu před mezifázové rozhraní a ta je prostřednictvím difuze odváděna do vzdálenějších míst fáze původní. Obsahuje-li zárodek nové fáze více přísady než je ve fázi matečné, vyžaduje jeho růst difuzní přenos přísady ze staré k hranici nové fáze. V obou případech se uplatňuje difuze ve velkém objemu matečné fáze a říkáme, že jde o difuzi na dlouhou vzdálenost.

Jak jsme vysvětlili již dříve, jsou zárodky nové fáze obvykle ohraničeny koherentními a semikoherentními rovinnými fazetami a zakřiveným nekoherentním rozhraním. Při svém růstu se vyvíjí do tvaru, který závisí na relativních rychlostech migrace jednotlivých částí rozhraní. Víme již, že koherence při růstu zárodku velmi brzy zaniká, že semikoherentní rozhraní se pohybuje obtížně vytvářením stupňů a jejich posunem ve směru hranice a že nejpohyblivější je rozhraní nekoherentní, které se může snadno přesunovat ve směru své normály. Nyní se budeme postupně zabývat migrací rovinného a zakřiveného semikoherentního rozhraní a hranovým mechanismem migrace semikoherentního rozhraní.

3.4.3.2.1 Růst rovinného nekoherentního rozhraní Již několikrát jsme uvedli, že nekoherentní mezifázové rozhraní bývá obvykle zakřivené. Přibližně rovinné nekoherentní rozhraní vzniká při nukleaci velkého počtu

zárodků nové fáze na hranici zrna původní fáze. Tyto zárodky vytvoří spojitou vrstvu a společně rostou bočním růstem ve směru kolmém k hranici (obr. 3.20a). Uvedený děj budeme sledovat jako izotermický při teplotě T_{sk} , tj. při přechlazení $\Delta T = T_t - T_{sk}$ u slitiny I s objemovou koncentrací přísady $c_0 [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$ v soustavě se zmenšující se rozpustností při poklesu teploty (obr. 3.20b), kde starou fází je přesycený tuhý roztok α a na jeho hranicích nukleovala a bočním růstem roste souvislá vrstva sekundární fáze β (precipitát). Na začátku růstu byla tloušťka vrstvy β nulová, v průběhu růstu označíme její okamžitou poloviční tloušťku x a okamžitou rychlost růstu $J_G = dx/d\tau$ (obr. 3.20c). Protože koncentrace c_β přísady v precipitátu je vyšší než celková koncentrace c_0 ve slitině, odčerpává precipitát při svém růstu přísadu B z matečné fáze α a ta je proto v oblasti přilehlé k precipitátu ochuzena (obr. 3.20d). Protože rozhraní α - β je nekoherentní, je možno předpokládat růst řízený difuzí a vytvoření místní rovnováhy na mezifázovém rozhraní. To znamená, že obsah B v matici α na mezifázovém rozhraní bude mít rovnovážnou hodnotu c_e . Rychlost růstu J_G bude záviset na koncentračním gradientu na mezifázovém rozhraní $(dc/dx)_{x=x_\tau}^{\alpha-\beta}$, který budeme nadále zjednodušeně označovat jako dc/dx .

Má-li se jednotková plocha rozhraní α - β posunout za čas $d\tau$ o vzdálenost dx ze své původní polohy, musí se za tuto dobu přeměnit objem materiálu o velikosti $1 \cdot dx$ z fáze α o složení c_e na fázi β o složení c_β , kde c_e a c_β je udáno objemovou koncentrací $B [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$. Na tuto přeměnu se spotřebuje množství $n_B = (c_\beta - c_e)dx$ molů B a toto množství B musí být za čas $d\tau$ přeneseno pomocí difuze z fáze α k mezifázovému rozhraní α - β . Množství látky B, přenesené jednotkovou ploškou za čas $d\tau$, je podle prvního Fickova zákona $n_B = Ddc/dx$, kde D je koeficient vzájemné difuze. Z uvedeného vyplývá, že $(c_\beta - c_e)dx = D(dc/dx)d\tau$ a že rychlost růstu J_G je dána vztahem

$$J_G = \frac{dx}{d\tau} = \frac{D}{c_\beta - c_e} \frac{dc}{dx}. \quad (3.59)$$

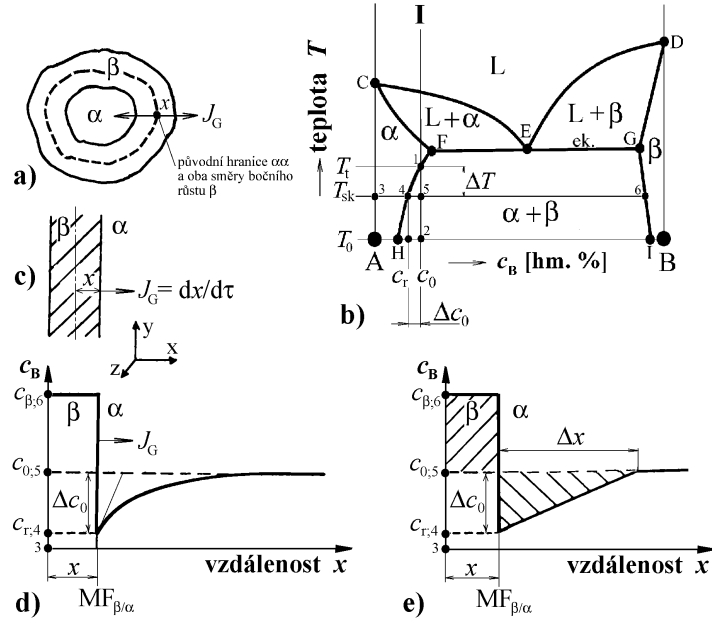
Při pokračujícím růstu precipitátu β musí být přísada B dopravována k rozhraní α - β ze stále vzdálenějších míst fáze α a gradient koncentrace dc/dx ve vztahu (3.59) se proto v závislosti na čase τ zmenšuje.

Čitatel na pravé straně vztahu (3.59) může být upraven pomocí zjednodušeného koncentračního profilu uvedeného na obr. 3.20e. Z tohoto obrázku je vidět, že

$$\Delta c_0 = c_0 - c_e. \quad (3.60)$$

Ze zákona o zachování hmoty vyplývá, že množství látky B odebrané z fáze α se musí rovnat množství látky B spotřebované na růst precipitátu β . To znamená, že vyšrafované plochy na obr. 3.20e jsou stejné, tedy

$$(c_\beta - c_0)x = \frac{1}{2}\Delta c_0 L, \quad (3.61)$$



Obrázek 3.20: K rychlosti migrace J_G rovinného nekoherentního mezifázového rozhraní α - β , schémata k odvození vztahů (3.59) až (3.67).

odkud

$$L = \frac{2(c_\beta - c_0)}{c_0 - c_e}, \quad (3.62)$$

kde L je vzdálenost před mezifázovým rozhraním ve fázi α , v níž je snížena koncentrace B pod hodnotu c_0 .

Pomocí (3.60) a (3.62) můžeme vyjádřit v (3.59)

$$D \frac{dc}{dx} \cong D \frac{\Delta c_0}{L} = D \frac{\Delta c_0}{2(c_\beta - c_0)x}. \quad (3.63)$$

Po dosazení (3.63) do (3.59) dostaneme vztah

$$J_G = \frac{dx}{d\tau} \cong D \frac{(\Delta c_0)^2}{2(c_\beta - c_0)(c_\beta - c_0)x}, \quad (3.64)$$

z něhož je vidět, že rychlost růstu J_G se zmenšuje s narůstající tloušťkou x precipitátu β v závislosti na čase τ . Ve vztahu (3.64) převedeme $2x$ na levou stranu a $d\tau$ na pravou stranu, integrujeme a odmocníme, čímž dostaneme

$$x \cong \frac{\Delta c_0}{[(c_\beta - c_e)(c_\beta - c_0)]^{\frac{1}{2}}} (D\tau)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.65)$$

z čehož vyplývá, že závislost $x(\tau)$ je parabolická.

Pro zjednodušení vztahu (3.65) můžeme často předpokládat (při velké hodnotě c_β), že $(c_\beta - c_e) \approx (c_\beta - c_0)$, čímž dostaneme

$$x \cong \frac{\Delta c_0}{c_\beta - c_e} (D\tau)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.66)$$

Dosazením (3.66) do (3.63) nebo derivací (3.66) podle času dostaneme pro závislost J_G na čase vztah

$$J_G = \frac{dx}{d\tau} \cong \frac{(\Delta c_0)}{2(c_\beta - c_e)} \left(\frac{D}{\tau} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.67)$$

ukazující – podobně jako (3.63) – že J_G se v průběhu bočního růstu fáze β zmenšuje, a to v závislosti na $(\frac{1}{\tau})^{1/2}$.

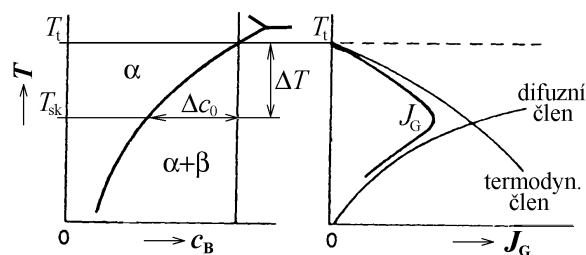
Poznámka: Ve vztazích (3.59) až (3.67) je možno nahradit objemové koncentrace c_B molárními zlomky N_B , kde $N_B = c_B(V_m)_B$, za předpokladu, že molární objem $(V_m)_B$ je konstantní.

Dokončili jsme úvahy o izotermickém bočním růstu fáze β ve fázi α při určité skutečné teplotě přeměny T_{sk} , tj. při určitém přechlazení $\Delta T = T_t - T_{sk}$. Nyní zaměříme svou pozornost na to, jak velikost přechlazení ΔT ovlivňuje kinetiku izotermického bočního růstu. Omezíme se pouze na rozbor vztahu (3.67), v němž prozatím eliminujeme vliv doby růstu τ tím, že ji budeme uvažovat stejnou při všech hodnotách ΔT . Teplotou přeměny a přechlazením jsou nejvíce ovlivněny veličiny Δc_0 (která vyznačuje přesycení tuhého roztoku α před začátkem precipitace) a koeficient difuze D . Z obr. 3.21a vidíme, že Δc_0 roste s rostoucím ΔT a vlivem toho se zvětšuje i rychlost J_G (obr. 3.21b). Ze vztahu (9.26) je dále zřejmé, že se J_G zvyšuje se zvětšující se hodnotou D , což je podporováno vyšší teplotou přeměny T_{sk} a tudíž menším přechlazením ΔT (obr. 3.21b). Celková závislost J_G na ΔT je v obr. 3.21b vyjádřena křivkou s maximem v teplotní oblasti, kde se vlivy Δc_0 a D na J_G projevují stejně příznivě, žádný z nich nepůsobí jako omezující.

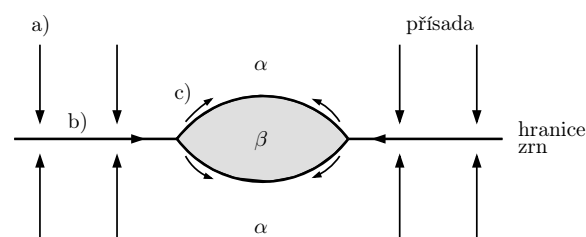
Kdybychom nyní zahrnuli podle (3.67) i vliv času τ na rychlost J_G při dané teplotě přeměny, usoudili bychom, že křivka $J_G(T)$ na obr. 3.21b by při delších časech τ byla plošší.

Právě dokončené úvahy o migraci rovinného nekoherentního mezifázového rozhraní α - β lze podle odvozených vztahů shrnout takto:

- podle (3.64) a (3.65) je x úměrné $(D\tau)^{\frac{1}{2}}$,
- podle (3.63) je J_G úměrné D/x a podle (3.66) je J_G úměrné $(D/\tau)^{\frac{1}{2}}$,
- podle (3.66) a obr. 3.21 je J_G úměrné $\Delta c_0 D$.



Obrázek 3.21: Vliv přechlazení na rychlost růstu J_G při rovinném nekoherentním mezi-fázovém rozhraní α - β



Obrázek 3.22: Urychlení podélného a bočního růstu precipitátu β difuzí po hranicích zrn

Precipitáty nové fáze na hranicích zrn staré fáze obvykle netvoří spojitou vrstvu (jejíž boční růst jsme dosud popisovali), ale vyskytují se jako ojedinelé částice. Jejich růst je mnohem rychlejší, než by odpovídal objemové difuzi přísady B. Důvodem je usnadnění difuze hranicemi zrn (obr. 3.22). Růst takové alotriomorfní částice β zahrnuje tři děje: a) objemovou difuzi přísady B zrn a k jejich hranicím; b) difuzi přísady B podél hranic zrn α - α , které někde navazují na částici β ; c) difuzi přísady B podél mezifázového rozhraní α - β , která umožňuje rychlé tloušťnutí částice β . Uvedený mechanismus má velký význam pro difuzi substitučních atomů a spíše při nižších než vysokých teplotách. Je-li přísadou intersticiální prvek, je usnadnění jeho difuze hranicemi zrn nevýznamné, neboť v tomto případě probíhá rychle a snadno i objemová difuze.

3.4.3.2.2 Podélný růst desek a jehlic nové fáze V kapitole 5⁵ jsme mezi jinými termodynamickými veličinami definovali Gibbsovu volnou energii neboli volnou entalpii G a vysvětlili jsme její význam pro stav termodynamické rovnováhy i pro fázové přeměny. Obecně jsme vysvětlili, že G je funkcí teploty T a tlaku p , jejími výpočty jsme se však nezabývali. Abychom mohli porozumět výkladům v této kapitole, je nutné nejdříve doplnit naše znalosti z termodynamiky vysvětlením kapilárního neboli Gibbsova-Thomsonova efektu.

⁵Viz knihu L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I.*, Brno 2001.

Při výpočtu volné entalpie tuhé látky se obvykle uvažuje její množství ve velikosti jednoho molu ve stavu dokonalého monokrystalu. Neberou se v úvahu povrchy, hranice zrn, mezifázová rozhraní a jiné poruchy krystalové mřížky, jako jsou například dislokace. Všechny tyto poruchy však v reálných pevných látkách existují a zvyšují jejich volnou entalpii. Minima volné entalpie, tj. stavu úplné termodynmické rovnováhy, by bylo dosaženo, až by všechny poruchy byly odstraněny žíháním, což v reálném čase není uskutečnitelné.

Mezifázové rozhraní může mít velký význam v úplných počátcích fázových přeměn, kdy se vytvoří velmi malé částice nové fáze β v původní fázi α (obr. 3.23a). Jestliže na směs fází $\alpha + \beta$ působí atmosferický tlak, jsou částice fáze β vystaveny navíc dodatkovému tlaku Δp , který vzniká vlivem zakřivení mezifázového rozhraní α - β . Jestliže je σ povrchová energie rozhraní α - β a částice mají tvar koule s poloměrem r , je $\Delta p = 2\sigma/r$, kde Δp je kapilární tlak; při zakřivení charakterizovaném poloměry křivosti r_1 a r_2 platí obecně, že $\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$. Kapilární tlak se sčítá s tlakem (např. atmosferickým), který by působil na látku s rovným povrchem ($r = \infty$).

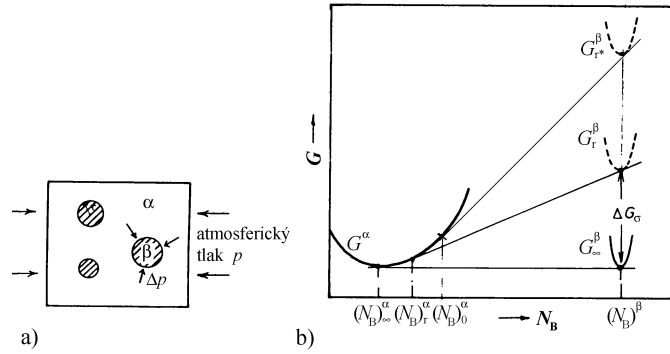
Vlivem kapilárního tlaku Δp vzroste volná entalpie o hodnotu $\Delta G = \Delta pV$, a proto se volná entalpie uvažované malé částice β zvýší o hodnotu

$$\Delta G_\sigma = \frac{2\sigma V_m}{r}, \quad (3.68)$$

kde V_m je molární objem fáze β .

Přírůstek volné entalpie ΔG_σ (3.68), vyvolaný mezifázovou energií σ a poloměrem zakřivení r dané fáze, se nazývá kapilární jev neboli Gibbsův-Thomsonův jev. Obdobný vztah pro výpočet ΔG_σ je možno odvodit i pro částice jiného než kulového tvaru (rotační elipsoidy).

Nyní zakreslíme hodnotu ΔG_σ do entalpického diagramu (obr. 3.23b), jehož podstatu také dosud neznáme. Entalpický diagram odpovídá určité konstantní teplotě v rovnovážném diagramu. Na jeho vodorovnou osu se nanáší obsah složek v soustavě, stejně jako v rovnovážném diagramu, ve svislém směru se vynáší hodnoty volné entalpie jednotlivých rovnovážných fází nebo jejich směsí přidání teplotě a složení soustavy. Volná entalpie směsi fází je znázorněna úsečkou, jejíž krajní body vyznačují hodnoty volné entalpie fází, z kterých je směs složena. Na obr. 3.23b vidíme křivku G^α matečné fáze α , křivky G_∞^β a G_r^β nové fáze (precipitátu) β s rovinným povrchem ($r = \infty$) a s povrchem koule o poloměru r . Přímka $G^{(\alpha+\beta)}$ je v obou případech společnou tečnou ke křivkám G^α a G^β . Dotykový bod této tečny na křivce G^α určuje rovnovážná složení N_∞ a N_r fáze α , která je v rovnováze s precipitátem β příslušného tvaru. Hlavním přínosem tohoto entalpického diagramu pro náš další výklad je zjištění, že v rovnováze s částicí β o poloměru $r = \infty$ je fáze α o složení N_∞^α , v rovnováze s částicí β o poloměru $r = r$ je fáze α o složení N_r^α , kde $N_\infty^\alpha < N_r^\alpha$. Tento výsledek má vliv na kinetiku růstu.



Obrázek 3.23: Kapilární neboli Gibbsův-Thomsonův jev

Po doplnění potřebných poznatků z termodynamiky se nyní budeme věnovat problematice podélného růstu desek nové fáze β ve staré fázi α . Představíme si precipitát β (obr. 3.24a) ve tvaru destičky s konstantní tloušťkou a válcovitě zakřiveným nekoherentním členem o poloměru r ($r_1 = r$, $r_2 = \infty$). Koncentrační profil přes zakřivené rozhraní je uveden na obr. 3.24b. Vlivem Gibbsova-Thomsonova jevu je nyní rovnovážná koncentrace matrice před mezifázovým rozhraním α - β vyšší než byla na obr. 3.20e, $c_r > C_\infty$. Koncentrační gradient, umožňující difuzi ze vzdálených oblastí α k postupujícímu čelu precipitátu β , je proto zmenšen na $\Delta c / \Delta x$, kde $\Delta c = c_0 - c_r$ a Δx je charakteristická vzdálenost difuze. Difuze se v tomto případě musí uvažovat ve válcových souřadnicích, což je složitější. Nicméně bylo zjištěno, že v tomto případě $\Delta x = kr$, kde k je číselná konstanta, $k \approx 1$. Analogicky ke vztahům (3.59) a (3.63) bude rychlost podélného růstu

$$\Delta J_G = \frac{D_B^\alpha}{c_\beta - c_r} \frac{\Delta c}{kr}. \quad (3.69)$$

Rozdíl koncentrace Δc , který umožňuje difuzi, bude záviset na poloměru zakřivení r čela precipitátu β , jak je zřejmé z obr. 3.23.

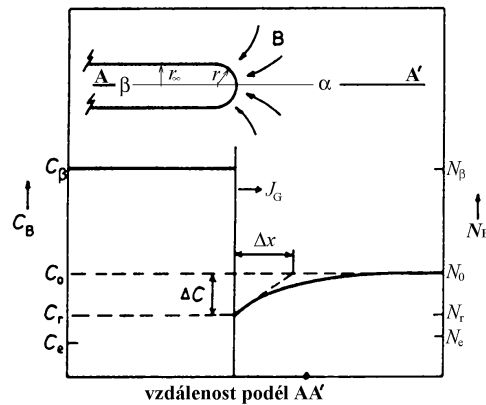
Rozdíl koncentrace Δc , příp. ΔN , který umožňuje difuzi, bude záviset na poloměru zakřivení r čela precipitátu β , jak je zřejmé z obr. 3.23b a z obr. 3.25. Za určitých zjednodušujících předpokladů platí vztah

$$\Delta c = \Delta c_0 \left(1 - \frac{r^*}{r} \right), \quad (3.70)$$

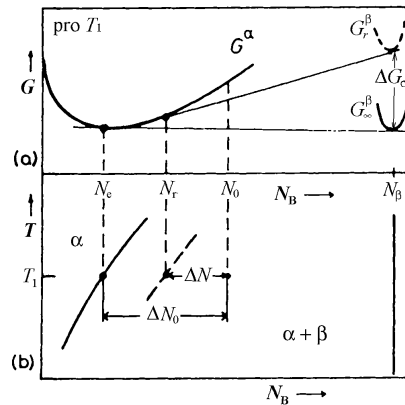
kde $\Delta c = c_0 - c_r$, $\Delta c_0 = c_0 - c_e$; r^* je kritický poloměr čela zárodku.

Je to takový poloměr čela zárodku, při němž je $\Delta c = 0$ (obr. 3.23b). Za předpokladu, že molární objem $V_m = \text{konst.}$, mohou se vztahy (3.69) a (3.70) zkombinovat, čímž vznikne

$$J_G = \frac{D_B^\alpha \cdot \Delta c_0}{k(c_\beta - c_r)r} \left(1 - \frac{r^*}{r} \right), \quad (3.71)$$



Obrázek 3.24: Růst deskového precipitátu řízený difuzí na dlouhou vzdálenost: a) tvar deskového precipitátu β , b) koncentrační profil látky B podél čáry A-A' v obr. a).

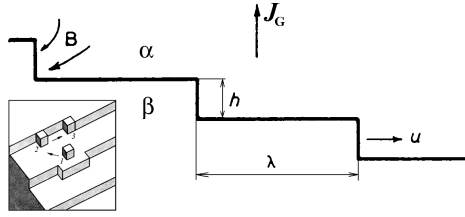


Obrázek 3.25: Gibbsův-Thomsonův jev a jeho vliv na fázový diagram

z čehož vyplývá, že J je úměrné τ , čelní (podélný) růst precipitátu β je v závislosti na čase lineární.

Vztah (3.71) platí v případech, kdy difuzní pole (tj. oblasti, z nichž je pomocí difuze přenášena přísada B ze vzdálené fáze α postupujícímu čelu precipitátu β) jednotlivých precipitátů se vzájemně nepřekrývají.

Stejně vztahy, jako jsou (3.70) a (3.71), mohou být odvozeny pro čelní (podélný), difuzí na dlouhou vzdálenost řízený růst jehlicovitého zárodku. Rozdíl je v tom, že čelo jehlice není ohraničeno válcovou plochou jako deska, ale plochou kulovou, takže hodnota $\Delta G_\sigma = 2\sigma \cdot V_m/r$. Hodnota kritického poloměru r^* v (3.70) a (3.71) bude proto jiná pro deskový a jiná pro jehlicový zárodek. Oba výpočtové vztahy jsou pro jehlicový zárodek dokonce vhodnější, neboť se dá lépe předpokládat, že jeho růst je opravdu řízen objemovou difuzí. Na čele deskových zárodků se ve směru šířky desky

Obrázek 3.26: Boční růst precipitátu β příčným pohybem stupňů

($r = \infty$) mohou vyskytnout fazety, které přispívají ke stupňovitému růstu.

3.4.3.2.3 Boční růst deskovitých precipitátů Již dříve probraný model migrace rovinného nekoherentního rozhraní platí pro rozhraní s vysokým stupněm akomodace, které nelze obecně očekávat. Povrch deskovitých precipitátů bývá obvykle ohraničen širokými fazetami, které jsou semikoherentní a jejich migrace se uskutečňuje příčným pohybem výstupků.

Představme si jednoduchý případ, kdy boční růst deskovitého precipitátu probíhá příčným pohybem lineárních stupňů o stejné délce λ a výšce h (obr. 3.26).

Je zřejmé, že poloviční tloušťka precipitátu roste rychlostí

$$J_G = \frac{uh}{\lambda}, \quad (3.72)$$

kde u je rychlost příčného pohybu stupňů.

Problematika migrace stupňů je velmi podobná problematice čelního růstu precipitátu. Potřebných změn ve složení, umožňujících migraci, musí být dosaženo difuzí na dlouhou vzdálenost směrem ke stupňům nebo od nich. Jsou-li konce stupňů nekoherentní, je $c_{\alpha\beta}$ stejné jako u migrace rovinného nekoherentního rozhraní a růst bude řízen difuzí. Pro rychlost u příčného pohybu stupňů platí vztah

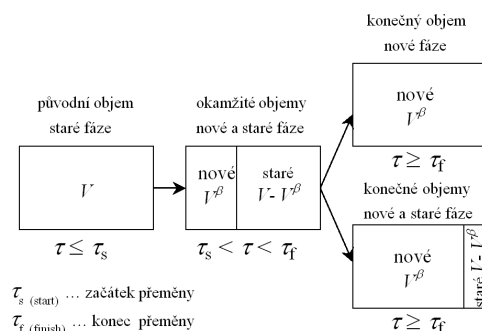
$$u = \frac{D\Delta x}{k(c_\beta - c_{\alpha\beta})h}, \quad (3.73)$$

který v podstatě odpovídá vztahu (3.71) s $h \cong r$, $c_r = c_{\alpha\beta}$, tj. bez Gibbsova-Thomsonova jevu. Kombinací vztahů (3.72) a (3.73) dostaneme

$$J_G = \frac{D\Delta x}{k(c_\beta - c_{\alpha\beta})\lambda}, \quad (3.74)$$

odkud vidíme, že J_G je nepřímo úměrná délce stupňů λ .

Vztah (3.74) platí pro stav, kdy je pro boční růst k dispozici dostatečné množství výstupků. Ty mohou být vytvářeny různými mechanismy, jako opakovanou povrchovou nukleací, spirálovým růstem, protínáním precipitátů apod. Z těchto mechanismů pouze spirálový růst vytváří stupně se stejnou délkou λ .



Obrázek 3.27: Objemy staré a nové fáze v průběhu fázové přeměny

3.4.4 Celková rychlost fázové přeměny; kinetické rovnice, křivky a diagramy fázových přeměn

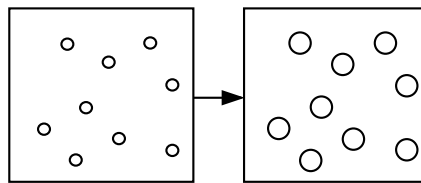
Časový průběh fázových přeměn se vyjadřuje pomocí celkové rychlosti přeměny. Ta je definována jako objem nové fáze, vznikající v jednotkovém objemu staré fáze za jednotku času. Celková rychlost přeměny v závislosti na čase je vyjádřena kinetickou rovnicí. Kinetická křivka vyjadřuje závislost relativního objemu nové fáze na čase. Kinetický diagram ukazuje časový průběh přeměny v daném materiálu v závislosti na teplotě.

Schéma pro značení veličin, které budeme v souvislosti s celkovou rychlostí přeměn používat, je na obr. 3.27.

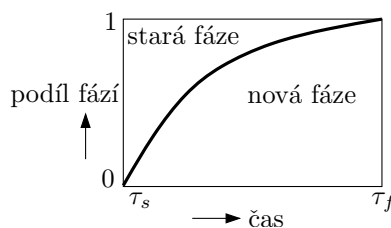
3.4.4.1 Celková rychlost homogenní fázové přeměny – kinetická rovnice a kinetická křivka

Homogenní přeměny se vyznačují tím, že u nich neexistuje energetická bariéra nukleace. Ta zcela vymizí, jestliže se hodnota povrchové volné entalpie blíží k nule. Stane-li se původní fáze nestabilní, je za těchto podmínek pravděpodobnost přeměny stejná ve všech místech původní fáze a dochází k homogenní přeměně, která probíhá současně v celé soustavě. Požadavek nulové nebo aspoň přibližně nulové povrchové volné entalpie znamená, že se nesmí vytvořit zřetelné mezifázové rozhraní mezi novou a starou fází. Tato podmínka může být splněna u některých uspořádávacích procesů nebo při vytvoření neostré široké hranice mezi fázemi, které mají podobnou strukturu, ale odlišné složení a mřížkový parametr. To odpovídá typu fluktuace, jejíž příklad je znázorněn na obr. 9.XX. Ten znázorňuje počáteční malé přeskupení atomů ve zbylých objemech původní fáze, která mohou nastat např. při rozpadu přesyceného tuhého roztoku, probíhajícího v určitém rozmezí teplot a složení (spinodální rozpad).

Nejjednodušší případ nastává při přeměně, jejíž kinetika je určena pouze rychlostí růstu, protože všechny zárodky se vytvoří na začátku přeměny



Obrázek 3.28: Nukleace všech zárodků na začátku přeměny a jejich další růst



Obrázek 3.29: Kinetická křivka homogenní fázové přeměny – podle vztahu (3.76)

(obr. 3.28). V tomto případě je celková rychlost přeměny úměrná okamžitému objemu staré fáze, což u přeměny $\alpha \rightarrow \beta$ značí

$$\frac{dV^\beta}{d\tau} = \kappa (V - V^\beta), \quad (3.75)$$

kde $dV^\beta/d\tau$ je celková rychlost přeměny, V je celkový objem soustavy a původní objem staré fáze α , V^β je objem nové fáze β , vytvořený za dobu $d\tau$, κ je rychlostní konstanta fázové přeměny.

Při řešení diferenciální rovnice (3.75) použijeme substituci $V - V^\beta = x$, z čehož plyne $-dV^\beta = dx$. Integraci v rozmezí časů $\tau_s = 0$ a τ , kterým podle obr. 3.27 odpovídají objemy V a $(V - V^\beta)$ najdeme řešení

$$\xi = \frac{V^\beta}{V} = 1 - \exp(-\kappa\tau), \quad (3.76)$$

kde ξ je relativní objem nové fáze β vytvořený za dobu τ ; je to objem nové fáze V^β vytvořený z jednotkového objemu staré fáze.

Vztah (3.76) je kinetická rovnice homogenní fázové přeměny, graficky znázorněná na obr. 3.29. Celková rychlost fázové přeměny je

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{d\tau} = \kappa \exp(-\kappa\tau). \quad (3.77)$$

Rychlost homogenní izotermické přeměny se v průběhu času zmenšuje (obr. 3.29). Závislost rychlostní konstanty κ na teplotě můžeme v prvním přiblížení vyjádřit Arrheniovou rovnicí (3.42).

3.4.4.2 Celková rychlost heterogenní fázové přeměny – kinetické rovnice, kinetické křivky a kinetický diagram

Heterogenní přeměny, mezi něž patří většina fázových přeměn, zahrnují tvorbu zárodků nové fáze a jejich růst. To znamená, že v určité etapě po zahájení přeměny je možno zřetelně odlišit (např. mikroskopicky) oblasti, kde už přeměna proběhla, od oblastí zaujímaných původní, dosud nepřeměněnou fází. Zárodky nové fáze se u těchto přeměn tvoří přednostně v určitých místech staré fáze. Při nukleaci je třeba překonat energetickou bariéru, způsobenou kladným členem povrchové volné entalpie, který charakterizuje tvorbu mezifázového rozhraní mezi novou a starou fází a při malé velikosti zárodků převažuje nad záporným členem objemové volné entalpie, který je spojen se vznikem určitého objemu nové stabilnější fáze. Energetická bariéra dosahuje maxima při kritické velikosti zárodku; čím je toto maximum větší, tím menší je rychlost nukleace.

Nejjednodušší situace je v jednosložkové soustavě, kde jediným omezujícím dějem je přechod atomů mezifázovou hranicí. Experimentálně bylo určeno, že téměř u všech přeměn tohoto druhu se kterýkoliv rozměr transformované oblasti se mění lineárně s časem a rychlost přechodu se s rostoucím časem nemění. Hranice nové fáze se pohybuje konstantní rychlostí J_G .

Vztah pro vyjádření celkové rychlosti přeměny je poměrně složitý a odvozuje se v několika krocích:

1. objem jednoho zárodku kulovitěho tvaru nové fáze β v okamžiku τ od počátku jeho vzniku τ_0 je

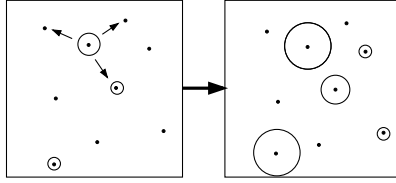
$$V^\beta = \frac{4}{3}\pi J_G^3 (\tau - \tau_0)^3, \quad (3.78)$$

kde J_G je rychlost pohybu hranice.

2. v průběhu přeměny se tvoří zárodky fáze β konstantní rychlostí J_N (obr. 3.30). Za dobu $d\tau$ vznikne $J_N d\tau$ nových zárodků v jednotkovém objemu staré fáze; v objemu $(V - V^\beta)$ staré fáze vznikne počet zárodků $J_N (V - V^\beta) d\tau$. Celkový objem nové fáze, tj. přeměněný objem, je dán součtem objemů všech zárodků nové fáze, vytvořených od počátku přeměny. Pro zjednodušení budeme uvažovat, že $\tau_0 = 0$, takže celkový objem fáze β , vytvořený za dobu τ je

$$V^\beta = \frac{4}{3}\pi J_G^3 \int_0^\tau J_N \tau^3 (V - V^\beta) d\tau. \quad (3.79)$$

3. objem fáze V^β by se podle rovnice (3.79) zvětšoval do nekonečna, což je nereálné, neboť objem soustavy je konečný. Kromě toho je růst



Obrázek 3.30: Stacionární rychlost nukleace

zrn nové fáze omezen vzájemným stykem sousedních zrn. Ve snaze respektovat tyto okolnosti byl zaveden tzv. korigovaný objem nové fáze, který je definován vztahem

$$V_k^\beta = \frac{4}{3}\pi J_G^3 V \int_0^\tau J_N \tau^3 d\tau. \quad (3.80)$$

Korigovaný objem odpovídá situaci, kdy by zárodky vznikaly v celém původním objemu V soustavy, který by se neměnil. Ze vztahů (3.79) a (3.80) vyplývá, že poměr přírůstku reálného objemu dV^β k přírůstku korigovaného objemu dV_k^β za dobu $d\tau$ je dána rovnicí

$$\frac{dV^\beta}{dV_k^\beta} = \frac{V - V^\beta}{V}. \quad (3.81)$$

Vztah (3.81) je nutno dále upravit. S využitím substituce $V - V^\beta = x$, odkud $-dV^\beta = dx$ a vztahů

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x$$

$$\frac{V^\beta}{V} = \xi,$$

dostaneme postupně

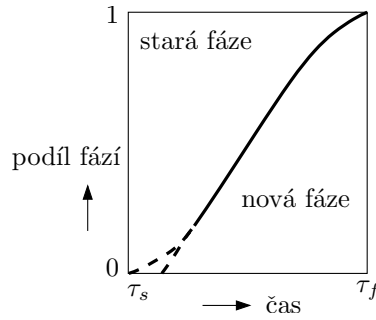
$$dV_k^\beta = V \frac{dV^\beta}{V - V^\beta};$$

$$\int dV_k^\beta = V \int \frac{dV^\beta}{V - V^\beta};$$

$$V_k^\beta = -V \ln(V - V^\beta) + C.$$

Konstantu C určíme z podmínky, že na začátku přeměny, tj při $\tau = 0$, je $V^\beta = 0$, $V_k^\beta = 0$. Odtud $C = V \ln V$; potom je

$$V_k^\beta = -V \ln(V - V^\beta) - (-V \ln V) = -V \ln \frac{V - V^\beta}{V} = -V \ln(1 - \xi);$$



Obrázek 3.31: Schématicky znázorněná kinetická křivka heterogenní přeměny probíhající do vzniku 100 % nové fáze

$$\exp\left(\frac{-V_k^\beta}{V}\right) = 1 - \xi. \quad (3.82)$$

Po nahrazení V_k^β (3.82) pomocí (3.80) je nakonec relativní objem $\xi = \frac{V^\beta}{V}$ nové fáze β (tedy objem nové fáze, která by se vytvořila v jednotkovém objemu staré fáze)

$$\xi = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi J_G^3 \int_0^\tau J_N \tau^3 d\tau\right), \quad (3.83)$$

což je konečná kinetická rovnice heterogenních fázových přeměn, graficky znázorněná na obr. 3.31.

Celková rychlost přeměny je potom

$$\dot{\xi} = \frac{4}{3}\pi J_G^3 \int_0^\tau J_N \tau^3 d\tau \exp\left(-\frac{4}{3}\pi J_G^3 \int_0^\tau J_N \tau^3 d\tau\right). \quad (3.84)$$

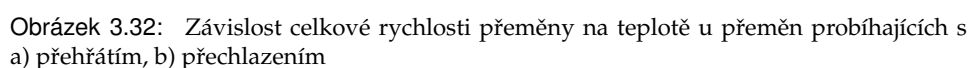
K poklesu rychlosti při dlouhých časech dochází vlivem vzájemného setkání rostoucích částic. Dolní konec křivky se dotvoří jedním nebo druhým naznačeným způsobem extrapolace. Relativní objem nové fáze ξ a rychlost přeměny $\dot{\xi}$ se může měnit podle toho, jak se chová J_N :

1. Za předpokladu, že J_N je během přeměny konstantní je poměrný objemový podíl ξ fáze β za dobu τ od počátku přeměny (kdy $\tau = 0$)

$$\xi = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi J_G^3 J_N \tau^4\right) \quad (3.85)$$

a rychlost této přeměny je

$$\dot{\xi} = \frac{16}{3}\pi J_G^3 J_N \tau^3 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi J_G^3 J_N \tau^4\right). \quad (3.86)$$

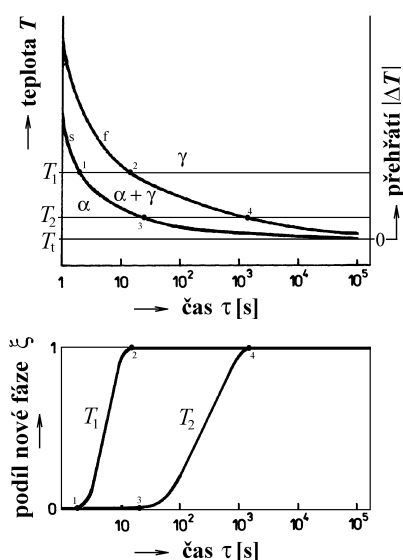

$$J_N = C\tau^q. \quad (3.87)$$
$$\xi = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi J_G^3 (n_\beta \tau^3 + C\tau^{4+q})\right) \quad (3.88)$$
$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{d\tau}. \quad (3.89)$$

celková rychlost přeměny $\dot{\xi} \approx$ rychlost nukleace $J_N \times$ rychlost růstu J_G

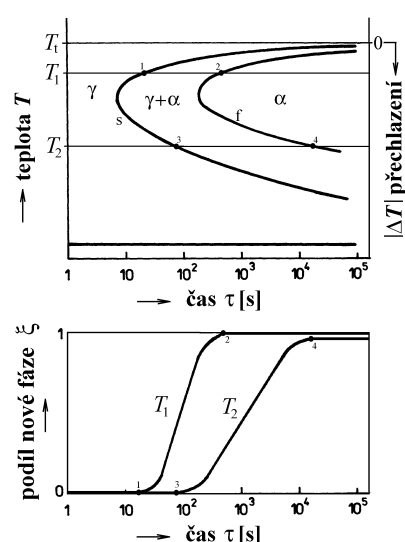
a usoudit, že průběh $\dot{\xi}(T)$ bude znázorněn podobnou křivkou jaká byla odhadnuta pro teplotní závislosti $J_N(T)$ a $J_G(T)$. Průběh $\dot{\xi}(T)$, znázorněný na obr. 3.32, byl potvrzen i experimentálně.

3.4.4.3 Kinetický diagram izotermické přeměny

Kinetické (transformační) diagramy fázových přeměn se zakreslují v souřadnicích teplota-čas (log) a patří mezi nejdůležitější diagramy s teoretickým i praktickým využitím. Jsou zrcadlovým obrazem závislosti celkové rychlosti přeměny na teplotě. Jsou to ty diagramy, kvůli nimž jsme v obr. 3.17, 3.19 a 3.32 vynášeli teplotu na svislou osu a rychlosti J_N , J_G a $\dot{\xi}$ na vodorovnou osu. Základní obecný tvar izotermických kinetických diagramů, v nichž přeměny probíhají při konstantní teplotě, je znázorněn pro přeměny s přehřátím na obr. 3.33 a pro přeměny s přechlazením na obr. 3.34. Křivky začátku přeměny jsou označeny symbolem s (start), křivky konce přeměny jsou označeny symbolem f (finish). Ke kinetickým diagramům jsou nakresleny také kinetické křivky příslušných přeměn.



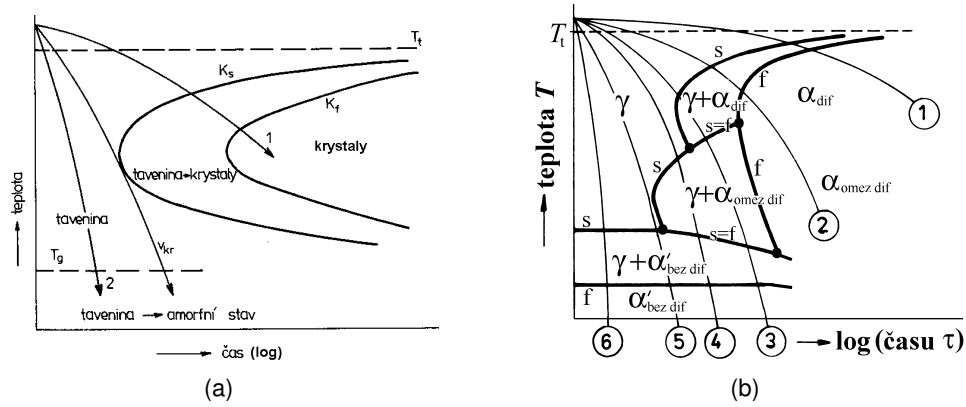
Obrázek 3.33: Obecný tvar izotermického kinetického diagramu pro přeměny s přehřátím včetně kinetických křivek příslušných přeměn



Obrázek 3.34: Obecný tvar izotermického kinetického diagramu pro přeměny s přechlazením včetně kinetických křivek příslušných přeměn

Na obr. 3.33 a 3.34 vidíme, že před zahájením přeměny uplyne určitá doba, kdy stará fáze zůstává beze změny; tato doba se nazývá inkubační perioda. Dále na obou obrázcích vidíme, že křivky počátku i konce přeměny se asymptoticky přibližují izotermě, odpovídající teplotě T_t rovnovážné koexistence obou fází. Při rovnovážné teplotě je totiž kritická velikost zárodku nekonečná a rychlosti nukleace i růstu nulové.

Na obr. 3.33 se inkubační doba i doba trvání přeměny zkracují s rostoucí teplotou přeměny. To odpovídá vzrůstu celkové rychlosti přeměny se



Obrázek 3.35: Kinetický diagram anizotermické přeměny a) krystalizace, b) přeměny v tuhém stavu

vzrůstem teploty v důsledku průběhu J_N a J_G s teplotou při těchto přeměnách, kdy termodynamické i difuzní faktory působí příznivě ve shodném směru.

Z obr. 3.34 vidíme, že s rostoucím přechlazením se inkubační perioda zkracuje až do minima, které zpravidla odpovídá maximální celkové rychlosti přeměny, maximálním hodnotám J_N a J_G . V této teplotní oblasti je fázová přeměna podporována rychlostí difuze a bržděna termodynamickým faktorem. Při dalším poklesu teploty se inkubační doba prodlužuje, přeměna je podporována termodynamicky a bržděna klesající difuzí.

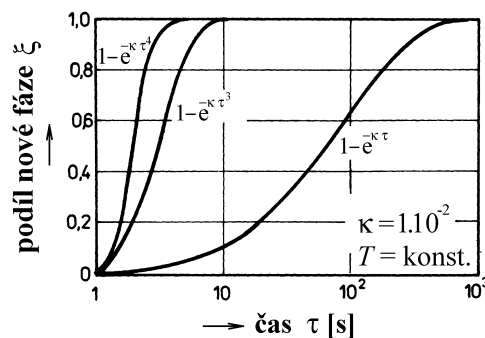
3.4.4.4 Kinetický diagram anizotermické přeměny

V technické praxi se fázové přeměny uskutečňují častěji při poklesu nebo růstu teploty (tj. anizotermicky) než izotermicky. Proto se konstruuje a používají kromě izotermických také anizotermické kinetické (transformační) diagramy, v nichž se průběh přeměn sleduje při určité rychlosti ochlazování (obr. 3.35). Anizotermické diagramy mají tvar podobný izotermickým, mohou však být o něco složitější a pro daný materiál bývají posunuty k delším časům a k nižším teplotám.

3.4.4.5 Analýza experimentálních dat, Avramiho rovnice

Je-li přítomnost zárodku na počátku přeměny zanedbatelná a rychlost nukleace se v průběhu přeměny zmenšuje, je možno objemový podíl fáze β vytvořený za dobu τ vyjádřit rovnicí podle (3.85), nebo (3.88) vztahem (3.90), kde $3 \leq \kappa \leq 4$.

$$\xi = 1 - \exp(-\kappa \tau^n). \quad (3.90)$$



Obrázek 3.36: Grafické znázornění Avramiho rovnice – vztah (3.90)

Rovnice (3.90) se nazývá Avramiho rovnice a používá se často k analýze kinetiky fázových přeměn. Při $\kappa = 1$ je Avramiho rovnice shodná s rovnicí 3.76. Vliv hodnoty κ na izotermický průběh přeměny lze posoudit z obr. 3.36. Přeměna se v průběhu času zpomaluje tím intenzivněji, čím větší je hodnota κ , neboť pro rychlost izotermické přeměny platí

$$\dot{\xi} = n\tau^{(n-1)}\kappa \exp(-\kappa\tau^n). \quad (3.91)$$

Určíme-li pokusně izotermické průběhy fázové přeměny při vhodné zvolených teplotách, tj. určíme-li dvojice hodnot (ξ, τ) , můžeme jednak stanovit hodnoty κ a n , jednak sestavit kinetický diagram izotermické přeměny, který v sobě obecně zahrnuje jak nukleaci, tak růst zárodků. Rozбором získaných údajů můžeme určit aktivační energie sledovaných dějů a na podkladě jejich hodnot posuzovat reálné mechanismy, jimiž se tyto děje realizují.

Fázové přeměny

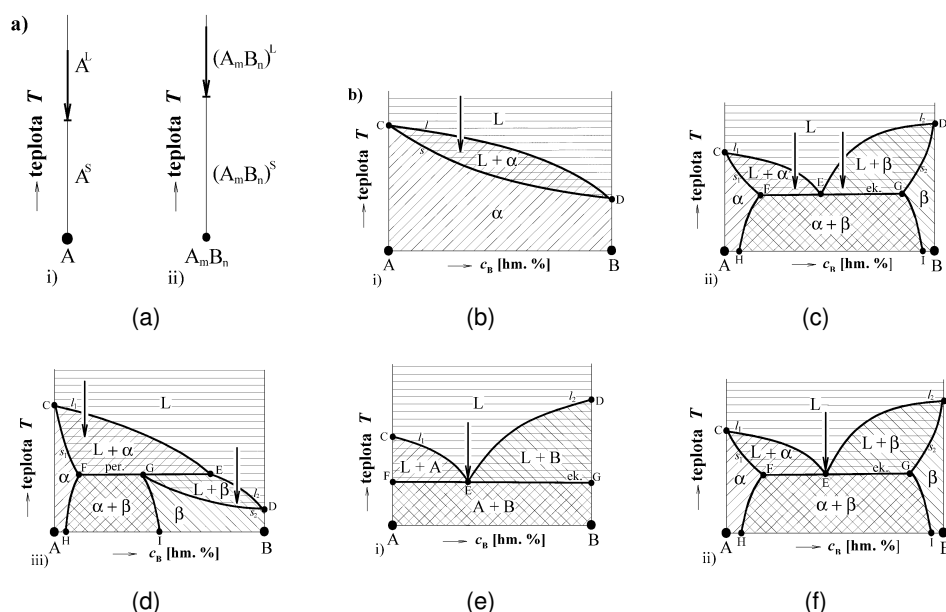
V této kapitole budeme věnovat pozornost jednotlivým fázovým přeměnám, a to z obecného hlediska, ne výhradně ve vztahu k určitým soustavám. Rozdělíme je do dvou velkých skupin, na krystalizaci a na přeměny v tuhém stavu. U každé fázové přeměny budeme brát v úvahu její termodynamiku, kinetiku, vliv difuze, mechanismus (který uvádí vztahy mezi strukturou nové a staré fáze), případně i její charakteristické zvláštnosti. Přitom budeme využívat poznatky získané ve všech dřívějších obecných teoretických kapitolách.

Jednotlivými fázovými přeměnami se budeme zabývat v různém rozsahu, neboť jednotlivé aspekty některých přeměn jsme podrobně vysvětlili již dříve v kap. 3.2 a některé fázové přeměny budou uvedeny znovu později ve vztahu k soustavě železo-uhlík.

Příklady uvedené v kapitole 9 ukazují, že teoretické úvahy a znalosti mají praktické uplatnění ve významných technických procesech.

4.1 Krystalizace

Krystalizace znamená přechod z kapalného do tuhého krystalického stavu soustavy. V jejím průběhu se uvolňuje značné množství reakčního tepla (skupenského tepla krystalizace), které musí být odváděno od mezifázového rozhraní krystal-tavenina. Proto říkáme, že krystalizace je fázová přeměna řízená odvodem tepla. Rozeznáváme krystalizaci jednosložkových soustav a krystalizaci soustav vícesložkových (my obvykle uvažujeme pouze soustavy binární), kterou rozdělujeme na krystalizaci tuhých roztoků a krystalizaci eutektika (obr. 4.1) Běžně se hovoří také o peritektické krystalizaci, což však není zcela přesné, neboť v soustavách s peritektickou přeměnou dochází ke krystalizaci tuhého roztoku, jenž při peritektické teplotě reaguje s okolní taveninou, která je s ním v rovnováze a vzniká nová tuhá fáze; peritektická přeměna se proto podobá spíše chemické reakci než krystalizaci.



Obrázek 4.1: Krystalizace a) jednosložkové soustavy – čistého kovu a intermediární fáze, b) tuhého roztoku v binární soustavě, c) eutektika v binární soustavě

Tavení a tuhnutí jsou podkladem pro různé technologické aplikace – lití ingotů, lití odlitků, růst monokrystalů polovodičů, růst usměrněných eutektik jako kompozitních materiálů, tavné svařování. Znalosti těchto fázových přeměn umožní řídit vlastnosti odlitků a svarů.

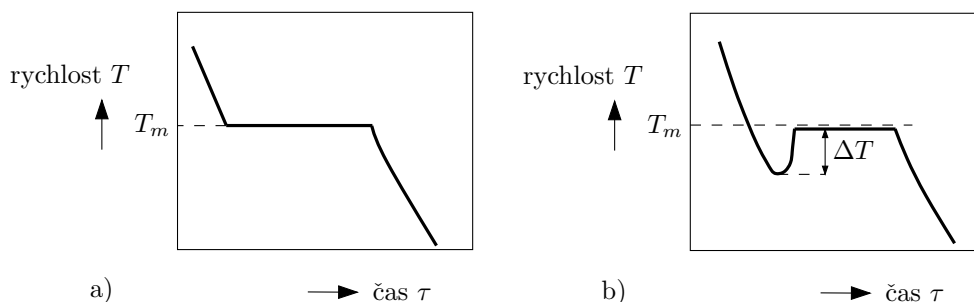
4.1.1 Krystalizace jednosložkové soustavy

Jednotlivými aspekty této krystalizace jsme se zabývali již v kapitolách 5.4.3.4, 5.4.4, 5.8.4.3, 5.9.6.2.1, 5.9.6.2.2, 8, 9.3.2, 9.3.3¹ a v příkladech P5.12, P9.1, P9.2, P9.3. Nyní si vysvětlíme pojem rekalescence a budeme věnovat pozornost také růstu krystalu čistého kovu v tavenině i struktuře ztuhlého kovu. S krystalizací skutečně čistých kovů se v praxi setkáváme zřídka, neboť i kovy komerčně čisté obsahují dostatečné množství nečistot na to, aby se chovaly jako slitiny.

4.1.1.1 Rekalescence

Rekalescence značí vzrůst teploty soustavy v průběhu krystalizace, způsobený značným přechlazením na začátku krystalizace a v jeho důsledku prudkým uvolněním skupenského tepla tuhnutí, které se dostatečně rychle

¹Viz knihu L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I*, Brno 2001.



Obrázek 4.2: Křivky chladnutí čisté látky A, a) teoretická křivka tuhnutí, b) křivka tuhnutí přechlazené taveniny

neodvede (obr. 4.2). Teplota soustavy může vzrůst až nad teoretickou teplotu tavení/tuhnutí T_m .

4.1.1.2 Růst krystalu čistého kovu do taveniny

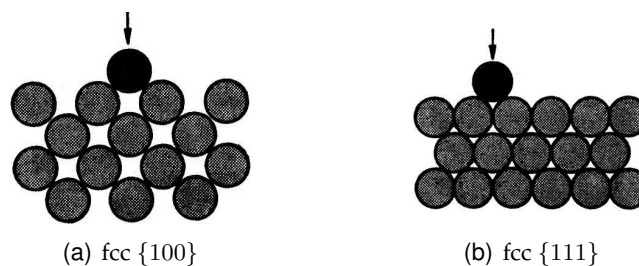
Růst trojrozměrného zárodku čistého kovu se děje difuzí atomů z taveniny k jeho povrchu. Přitom je důležité, aby atom byl dostatečně pevně vázán k povrchu a udržel se na něm. Při růstu krystalů se tedy uplatňují dva pochody. Jednak se atomy z kapalného kovu připojují na vytvořený povrch zárodku, jednak atomy z povrchu krystalu přecházejí do kapalného kovu. Rychlost růstu krystalu závisí na rozdílu rychlostí obou pochodů. Mezifázové rozhraní se posunuje buď směrem do kapalně fáze – krystal roste, nebo se rozhraní posunuje na úkor krystalu – krystal se rozpouští. Tento pochod odpovídá oboustranné difuzi a řídí se Arrheniovým vztahem

$$y'_{(L \rightarrow S)} = y'_{0(L \rightarrow S)} \exp \left(-\frac{Q_{(L \rightarrow S)}}{RT} \right) \quad (4.1)$$

$$y'_{(S \rightarrow L)} = y'_{0(S \rightarrow L)} \exp \left(-\frac{Q_{(S \rightarrow L)}}{RT} \right), \quad (4.2)$$

kde $y'_{(L \rightarrow S)}$ a $y'_{(S \rightarrow L)}$ jsou celkové rychlosti krystalizace a tavení, $y'_{0(S \rightarrow L)}$ a $y'_{0(L \rightarrow S)}$ jsou konstanty, které mohou být vyjádřeny buď počtem atomů za sekundu, které přejdou rozhraním, nebo rychlostí pohybu rozhraní, $Q_{(L \rightarrow S)}$ a $Q_{(S \rightarrow L)}$ jsou aktivační energie potřebné k převedení atomu z kapalného kovu přes energetickou bariéru mezifázového rozhraní na vznikající krystal, popř. energii potřebnou k převedení atomu z tuhé fáze do kapalně.

Konstanty $y'_{(L \rightarrow S)}$ a $y'_{(S \rightarrow L)}$ závisí na řadě faktorů. Značný vliv má tzv. akomodační činitel, tj. pravděpodobnost, že atom tuhé nebo kapalně fáze najde na druhé straně rozhraní vhodné místo, kde by se mohl připojit. Pro přechod atomů z tuhé fáze do kapalně je akomodační činitel více či méně nezávislý na chemické povaze taveniny, protože všechny kapalně kovy



Obrázek 4.3: Schéma umístění atomu na rostoucí krystal na rovinách $\{111\}$ a $\{100\}$

mají přibližně stejnou strukturu. Krystaly však představují specifické typy povrchů, takže hodnota akomodačního činitele se značně liší podle povahy tuhé fáze. Závisí na krystalografické rovině, která se stýká s kapalným povrchem. Čím je rovina méně obsazena, tím snáze se může atom připojit k povrchu. Takovými rovinami jsou u soustavy f.c.c. roviny $\{100\}$, zatímco roviny $\{111\}$ jsou hustě obsazeny, a proto připojení dalšího atomu je obtížnější (obr. 4.3). Důsledkem toho je při daném stupni podchlazení rozdílná rychlost růstu pro každou z těchto rovin. Roviny $\{100\}$ rostou nejrychleji. Důležitá je i přítomnost mřížkových poruch, zejména šroubových dislokací.

4.1.1.3 Tepelný tok a stabilita mezifázového rozhraní

V čistých kovech je krystalizace řízena odvodem skupenského tepla od krystalizační fronty. Teplo je odváděno vedením, a to buď přes tuhou fázi nebo přes taveninu, podle toho, je-li gradient teplot před frontou kladný $dT_L/dx > 0$ (obr. 4.4-i) nebo záporný $dT_L/dx < 0$ (obr. 4.4-ii).

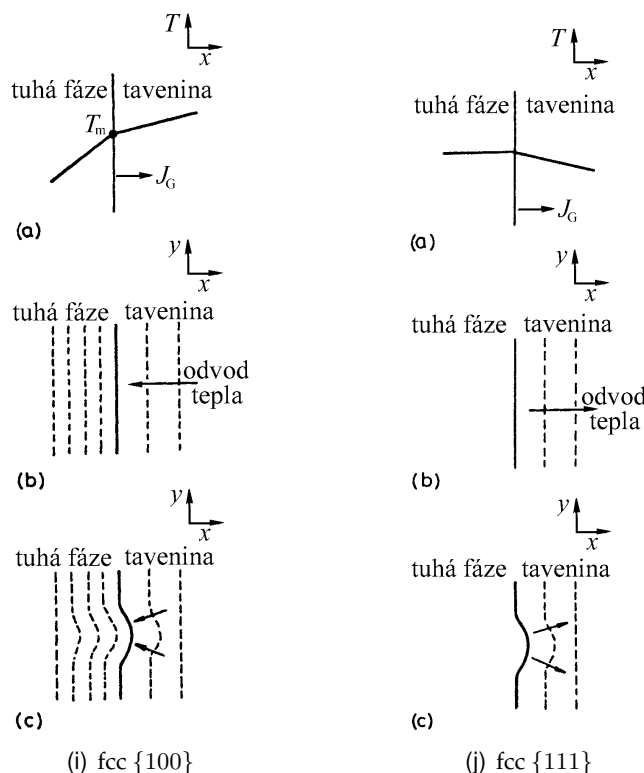
Uvažujme případ tuhé fáze, která roste s rovinným mezifázovým rozhraním S-L do přehřáté taveniny ($dT_L/dx > 0$). Tepelný tok směřující od rozhraní do tuhé fáze musí být v rovnováze s tokem z taveniny a skupenským teplem uvolňovaným na rozhraní. To znamená, že

$$K_S \frac{dT_S}{dx} = K_L \frac{dT_L}{dx} + J_G \Delta H_m, \quad (4.3)$$

kde K je tepelná vodivost, dT/dx je teplotní gradient, S a L označují tuhou fázi a taveninu, J_G je rychlost pohybu krystalizační fronty, tj. rychlost růstu tuhé fáze, ΔH_m je skupenské teplo tuhnutí vztažené na jednotku objemu.

Vztah (4.3) je platný pro pohyb rovinného mezifázového rozhraní i v případě, kdy teplo je při $dT_L/dx < 0$ odváděno do taveniny.

Růst tuhé fáze do přehřáté taveniny (obr. 4.4-i) znamená zachování stability rovinného rozhraní. Předpokládejme, že při místním zvýšení J_G vznikne

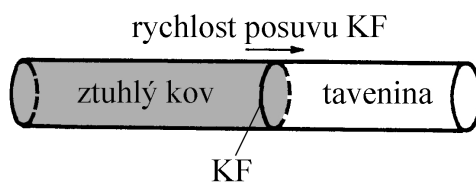


Obrázek 4.4: Růst krystalu čisté látky při pozitivním (I) a negativním (II) teplotním gradientu v tavenině, a) rozložení teplot při krystalizaci, b) izotermy při rovinném rozhraní S-L, c) izotermy po vzniku výstupku tuhé fáze

výstupek tuhé fáze s tak velkým poloměrem zakřivení, že může být zanedbán Gibbsův-Thomsonův jev. Krystalizační fronta představuje izotermu o teplotě T_m ; teplotní gradient v tavenině před výstupkem se zvětší, v tuhé fázi za výstupkem se zmenší. V důsledku toho bude přiváděno více tepla z taveniny do výstupku, než z něj bude odváděno do tuhé fáze, rychlost růstu výstupku se zmenší pod rychlost růstu rovinného rozhraní a výčnělek zanikne.

Jiná situace nastane, roste-li tuhá fáze do přechlazené taveniny (obr. 4.4-j). Jestli se vytvoří v případě (II) výstupek tuhé fáze, vzroste absolutní hodnota negativního teplotního gradientu v tavenině. V důsledku toho se více tepla odvádí od špičky výčnělku než z lineární krystalizační fronty a výčnělek roste přednostně. Mezifázové rozhraní S-L se v tomto případě vyznačuje přirozenou nestabilitou.

K odvodu tepla od krystalizační fronty přes tuhou fázi podle obr. 4.4-i dochází, když krystalizace začíná na stěně formy, která má nižší teplotu



Obrázek 4.5: Schéma usměrněné krystalizace válcového vzorku

než tavenina. Druhý případ (obr. 4.4-j), tj. odvod tepla do přechlazené taveniny, nastává pouze na začátku heterogenní nukleace zárodků tuhé fáze v celém objemu taveniny. Pro zahájení nukleace musí být tavenina podchlazena pod teplotu T_m a skupenské teplo tuhnutí, uvolňované z prvních krystalů, se do ní odvádí. K tomu dochází. Původně zaoblené zárodky tuhé fáze se začnou větvit v mnoha směrech, postupně se tvoří primární, sekundární i terciární osy dendritů. Dendrity v čistých kovech se nazývají tepelné dendrity na rozdíl od dendritů ve slitinách, na jejichž vzniku se podílí nejen teplotní, ale i koncentrační gradient, jak uvidíme později.

4.1.2 Krystalizace tuhých roztoků

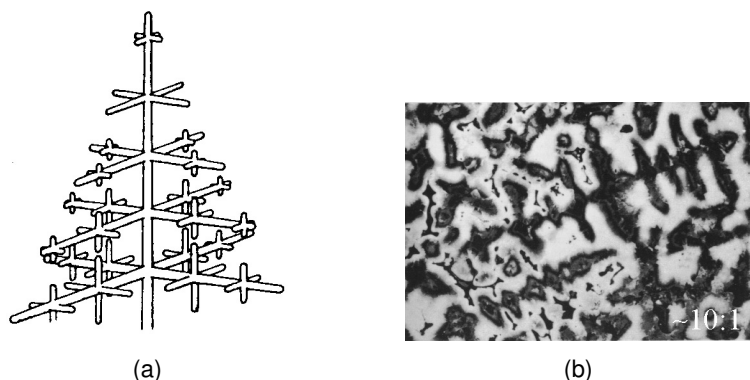
Termodynamickými a kinetickými otázkami krystalizace tuhých roztoků jsme se již zabývali kapitolách 5.8 a 5.9². Nyní půjde především o vysvětlení důsledků nerovnovázné krystalizace tuhých roztoků, které jsou podmíněny posuvem křivky solidu v rovnovážném diagramu (obr. 5.9³) a shrnují se pod pojem odmíšení neboli segregace přísadových prvků. Odmíšení v mikroobjemech i v makroobjemech slitin přímo ovlivňuje jejich strukturu, strukturní anomálie, vady a užité vlastnosti slitin i jejich degradaci. Chemická nehomogenita se obtížně odstraňuje a alespoň do jisté míry se přenáší i do tvářených a tepelně zpracovaných materiálů. Děje probíhající na mezifázovém rozhraní krystal tuhého roztoku-tavenina jsou velmi složité. Sledovaly se proto nejdříve v případech usměrněného tuhnutí kdy odvádění tepla a růst krystalů jsou jednosměrné a pro rovinné mezifázové rozhraní, obr. 4.5. Poznatky byly později aplikovány na krystalizaci dendritů při běžném tuhnutí odlitků (obr. 4.6).

4.1.2.1 Rozdělení přísady mezi taveninu a tuhou fází při rovinném mezifázovém rozhraní a při rychlosti jednosměrné krystalizace $J_G = 0$; rovnovážný rozdělovací koeficient

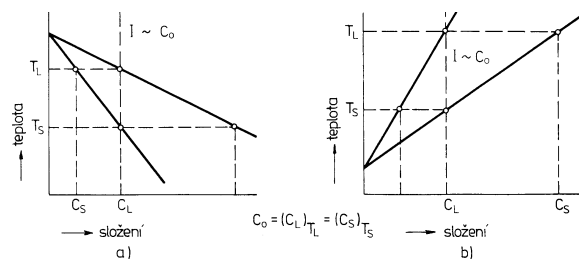
Rovnovážná krystalizace probíhá rychlostí blížíící se k nule v souladu s rovnovážnými diagramy. Rovnovážné koncentrace přísady v tavenině a v tuhé

²Viz knihu L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I.*, Brno 2001.

³Viz knihu L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I.*, Brno 2001.



Obrázek 4.6: a) Schématické znázornění dendritu; b) dendritická struktura odlitku

Obrázek 4.7: Část binárního rovnovážného diagramu a) $k_0 < 1$, b) $k_0 > 1$

fázi se běžně určují z příslušného rovnovážného diagramu a jsou dány průsečíky uvažované izotermky s čarami likvidu a solidu.

Na obr. 4.7 je znázorněna část binárního rovnovážného diagramu, v němž přísada Y buď snižuje (a) nebo zvyšuje (b) teploty likvidu a solidu. Rovnovážený rozdělovací koeficient k_0 přísadového prvku Y je obecně definován izotermickým poměrem

$$k_0 = \frac{c_S}{c_L}, \quad (4.4)$$

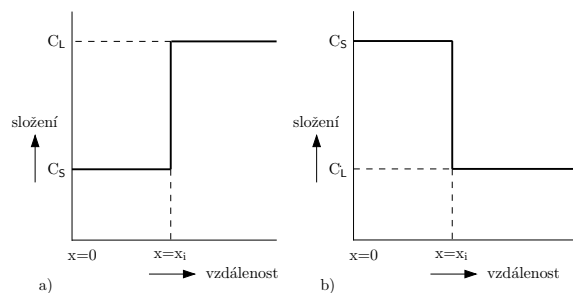
kde je c_S je rovnovážná koncentrace přísady Y v tuhé fázi, c_L je rovnovážná koncentrace přísady Y v tavenině.

V soustavách, kde přísada snižuje teplotu likvidu a solidu, je $k_0 < 1$. Jestliže naopak přísada teplotu likvidu a solidu zvyšuje, je $k_0 > 1$.

V tab. 4.1 jsou uvedeny hodnoty rovnovážných rozdělovacích koeficientů některých prvků Y ve slitinách Fe- Y rovnovážné rozdělení přísady Y mezi taveninu a tuhou fázi, dané koeficientem k_0 , je znázorněno na obr. 4.8a,b pro teplotu T_L ve slitinách, chovajících se podle obr. 4.7a,b.

Vyneseme-li hodnoty rovnovážných rozdělovacích koeficientů k_0 pro

Y	O	S	P	C	H	N	Zr	Ti	Al	Mo	Si	Mn	Cr
k_0	0,02	0,04	0,15	0,25	0,27	0,38	0,50	0,60	0,60	0,70	0,84	0,85	0,97

Tabulka 4.1: Rovnovážné rozdělovací koeficienty některých prvků Y ve slitinách Fe- Y Obrázek 4.8: Rovnovážné rozdělení přísady mezi taveninu a tuhý roztok: a) $k_0 < 1$, b) $k_0 > 1$

prvky Y v binárních slitinách se železem v závislosti na atomovém čísle zjistíme, že se mění periodicky (obr. 4.9).

Vztah mezi koncentrací přísady v tuhé fázi c_S , koeficientem k_0 a množstvím ztuhlé fáze g je dán Pfannovou rovnicí

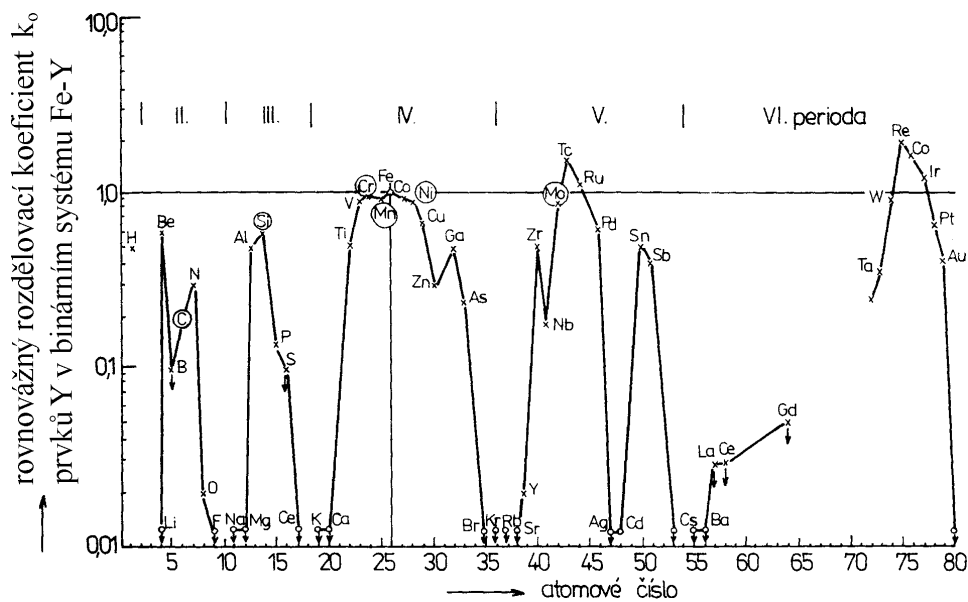
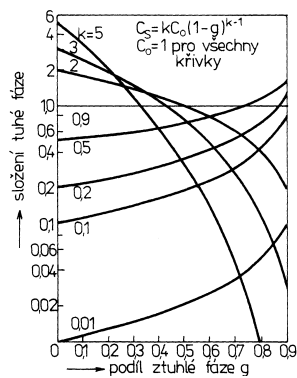
$$c_S = k_0 c_0 (1 - g)^{(k_0 - 1)}, \quad (4.5)$$

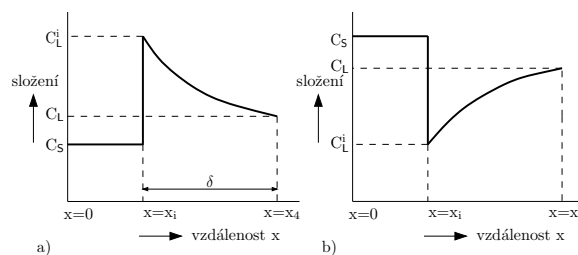
kde c_0 je původní koncentrace příměsi v tavenině (tj. koncentraci příměsi ve slitině), c_L je koncentrace příměsi v tavenině, c_S je koncentrace příměsi v krystalu, $k_0 = c_S / c_L$ je rovnovážný rozdělovací koeficient, g je poměrné okamžité množství ztuhlého kovu, vztažené k celkovému množství taveniny, které bylo na počátku tuhnutí.

Vztah (4.5) byl odvozen za předpokladů, že jde o usměrněné tuhnutí, difuze v tuhé fázi se zanedbává (což se odůvodňuje tím, že koeficient difuze D je v tuhé fázi o 2 až 3 řády menší než v tavenině), rozložení přísady v tavenině je zcela rovnoměrné. S rostoucí hodnotou g se c_S zvyšuje při $k_0 < 1$, naopak c_S klesá při $k_0 > 1$ (obr. 4.10).

4.1.2.2 Rozdělení přísady mezi taveninu a tuhrou fází při rovinném mezifázovém rozhraní a při rychlosti jednosměrné krystalizace $J_G > 0$; efektivní rozdělovací koeficient

V reálných podmínkách probíhá krystalizace rychlostí vyšší než nulovou. Za těchto okolností se nedosáhne rovnovážného rozdělení přísady mezi taveninu a tuhrou fází podle koeficientu k_0 . V případě, kdy $c_S < c_L$ a $k_0 < 1$, má první zkrystalizovaná část koncentraci příměsi $c_S = k_0 c_0$ a tedy koncentrace příměsi v tavenině je $c_L > c_0$. Proto dochází k vytěšňování přísady z

Obrázek 4.9: Závislost koeficientů k_0 na atomovém čísle daného prvkuObrázek 4.10: Znáznornění Pfanovy rovnice pro $c_0 = 1$ a pro různé hodnoty k_0



Obrázek 4.11: Nerovnovážné rozdělení přísady mezi taveninu a tuhý roztok: a) $k_0 < 1$, b) $k_0 > 1$

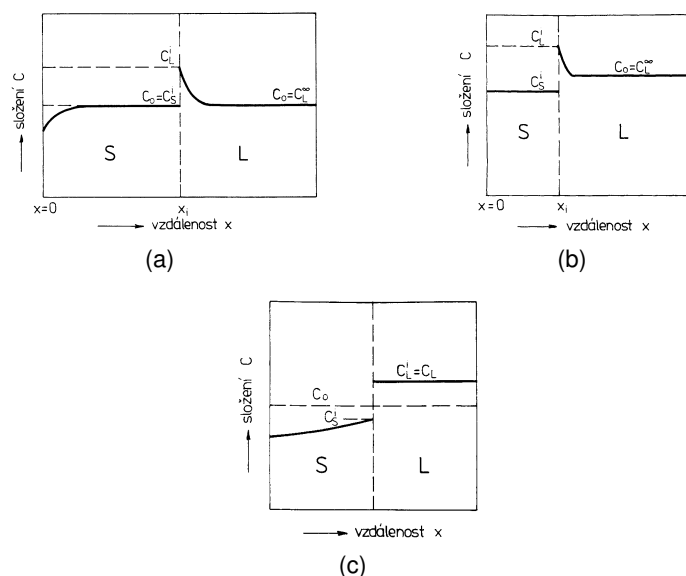
rostoucího krystalu do okolní taveniny, odkud se přenáší do vzdálenějších míst taveniny převážně difuzí. Tento pochod je časově náročný, a proto se v tavenině před mezifázovým rozhraním vytvoří vrstva se zvýšenou koncentrací přísady (obr. 4.11a). V soustavách, kde $c_S > c_L$ a tedy $k_0 > 1$ se přísadou obohacuje naopak tuhá fáze a koncentrační poměry odpovídají obr. (4.11b). Vrstva o hloubce δ před krystalizační frontou, v níž je koncentrace přísady zvýšena popř. snížena ve srovnání s hodnotou c_L , se nazývá difuzní vrstva. Rozložení příměsi je v tomto případě vyjádřeno efektivním rozdělovacím koeficientem k_e .

Pomocí difuzní teorie mikrosegregace lze vypočítat rozložení příměsi znázorněné kvalitativně na obr. 4.11, a to pro její přenos pouhou difuzí, dále pak kombinací difuze a přirozeného proudění, nakonec pak vlivem nuceného proudění (míchání) bez účasti difuze. Vliv difuze se popisuje pomocí 1. Fickova zákona a 2. Fickova zákona doplněného o člen, který vyjadřuje skutečnost, že samo mezifázové rozhraní jako zdroj difundující látky se pohybuje ve směru difuze přísady. Výstupem všech tří modelů pro schéma na obr. 4.11a jsou výpočtové vztahy umožňující určit koncentraci přísady v tuhé fázi c_S a v tavenině c_L , které uvádíme bez odvození a jejichž grafickým znázorněním jsou závislosti uvedené na obr. 4.12.

Výpočtové vztahy k obr. 4.12:

1. $c_L = c_L^\infty + c_L^i (1 - k_0) \exp \left[-\frac{J_G}{D_L} (x - x_i) \right],$
 $c_S^i = c_S^\infty = c_0;$
2. $c_L = c_L^\infty + c_L^i (1 - k_0) \left\{ \exp \left[-\frac{J_G}{D_L} (x - x_i) \right] - \exp \left[-\frac{J_G}{D_L} \delta \right] \right\},$
 $c_S = k_e c_0 (1 - g)^{(k_e - 1)};$
3. $c_L = c_0 (1 - g)^{(k_0 - 1)},$
 $c_S = k_0 c_0 (1 - g)^{(k_0 - 1)}.$

V praxi je nejčastější přenos přísady od mezifázového rozhraní do taveniny pomocí difuze a přirozeného proudění. Je ovšem třeba zdůraznit, že vytvoření koncentrační rovnováhy na mezifázovém rozhraní trvá určitou



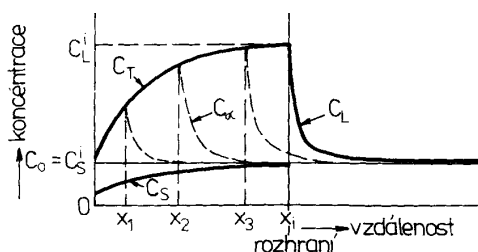
Obrázek 4.12: Rozdělení příměsi v tavenině a v tuhém roztoku, a) vyrovnání v tavenině pouhou difuzí, b) vyrovnání v tavenině difuzí a přirozeným prouděním, c) vyrovnání v tavenině nuceným prouděním

dobu od zahájení krystalizace, jak vyplývá z obr. 4.13. Stacionárního stavu je dosaženo v okamžiku, kdy koncentrace příměsi v tuhé fázi c_S dosáhne hodnoty c_0 . Hodnota c_S zůstává nadále již stejná a nemění se ani rozložení přísady v difuzní vrstvě a v celé tavenině.

Pomocí vztahů platných pro případ z obr. 4.12b byl definován efektivní rozdělovací koeficient k_e daný vztahem

$$k_e = \frac{c_S^i}{c_L^\infty}. \quad (4.6)$$

Dále byl odvozen vztah mezi efektivním a rovnovážným rozdělovacím ko-



Obrázek 4.13: Rozdělení příměsi v tavenině a v krystalu od počátku krystalizace do dosažení rovnovážného stavu

eficientem ve tvaru

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{J_G}{D} \delta\right)}. \quad (4.7)$$

Ze vztahu (4.7) vyplývá, že $k_e = k_0$, jestliže proudění zcela odstraní difuzní vrstvu (tj. $\delta = 0$) nebo jestliže je krystalizační rychlost $J_G \rightarrow 0$. Naopak $k_e = 1$ pro $J_G \rightarrow \infty$, kdy vznikající tuhá fáze má stejné složení jako tavenina v nekonečnu.

4.1.2.3 Konstituční přechlazení a morfologie mezifázového rozhraní krystal-tavenina

Až dosud jsme uvažovali modelový případ rovinné krystalizační fronty, která se pohybuje do taveniny se záporným gradientem koncentrace. Víme přitom, že přenos látky od krystalizační fronty do taveniny je analogický přenosu skupenského tepla tuhnutí do taveniny při krystalizaci čistých kovů, kde se při záporném teplotním gradientu před krystalizační frontou tvoří tepelné dendrity. Na první pohled by se tedy zdálo, že v případě slitin by se mohlo rovinné mezifázové rozhraní rozčlenit již vlivem koncentračního profilu přísady v tavenině. Ve skutečnosti je situace složitější, neboť k porušení rovinnosti krystalizační fronty u slitin musí spolupůsobit jak rozložení přísady, tak rozložení teplot v tavenině. Této problematice se nyní budeme věnovat.

Půjde o vysvětlení jevu, který se nazývá konstituční (koncentrační) přechlazení, neboť vzniká v důsledku gradientu koncentrace v tavenině před krystalizační frontou. Dále se budeme zabývat vlivem konstitučního přechlazení na tvar mezifázového rozhraní. Od rovinné krystalizační fronty, kterou jsme uvažovali až dosud, přejdeme nyní ke vzniku krystalizační fronty s členitým nerovinným profilem.

Opět budeme uvažovat binární slitinu s $k_0 < 1$ a připomeneme si obr. 4.7a a 4.12a. Z jejich vzájemné souvislosti vyplývá, že difuzní vrstvě taveniny před krystalizační frontou, kde je zvýšená koncentrace přísady, přísluší v souladu s rovnovážným diagramem a podle místní hodnoty c_L rovnovážná teplota likvidu snižující se od vzdálených míst v tavenině směrem ke krystalizační frontě. Výpočtem teploty likvidu se nyní budeme zabývat, a to pro případ, kdy přenos látky od rozhraní do taveniny se uskutečňuje pouhou difuzí.

Je-li teplota tavení čistého kovu T_m , pak je (za předpokladu lineárního likvidu se směrnici m) teplota likvidu T_1 příslušná koncentraci přísady c_L v tavenině, dána vztahem

$$T_1 = T_m + mc_L. \quad (4.8)$$

U soustav s $k_0 < 1$ je $m < 0$. Rozložení příměsi v tavenině a v tuhé fázi je v případě difuzního přenosu dáno rovnicí z obr. 4.12a, kterou můžeme

napsat ve tvaru

$$c_L = c_L^\infty + c_L^\infty \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) \exp \left(-\frac{J_G}{D_L} x' \right), \quad (4.9)$$

kde $x' = x - x_i$.

Spojením rovnic (4.8) a (4.9) obdržíme vztah

$$T_1 = T_m + m c_L^\infty \left[1 + \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) \exp \left(-\frac{J_G}{D_L} x' \right) \right], \quad (4.10)$$

podle nějž pro rovnovážnou teplotu likvidu v místě rozhraní ($x' = 0$) platí

$$T_1^i = T_m + m c_L^\infty \left[1 + \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) \right]. \quad (4.11)$$

Dosazením (4.11) do (4.10) obdržíme hledanou funkci

$$T_1 = T_1^i + m c_L^\infty \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) \left[\exp \left(-\frac{J_G}{D_L} x' \right) - 1 \right]. \quad (4.12)$$

Výraz $m c_L^\infty \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right)$ z rovnice (4.12) představuje teplotní vzdálenost mezi likvidem a solidem pro koncentraci $c_L^\infty = c_S^i = c_0$.

Nyní vypočítejme směrnici tečny $\frac{dT_1}{dx}$ ke křivce likvidu T_1 v místě rozhraní, kde $x' = 0$. S použitím vztahu (4.12) je

$$G_1^i = \frac{dT_1}{dx} = -m c_L^\infty \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) \frac{J_G}{D_L}. \quad (4.13)$$

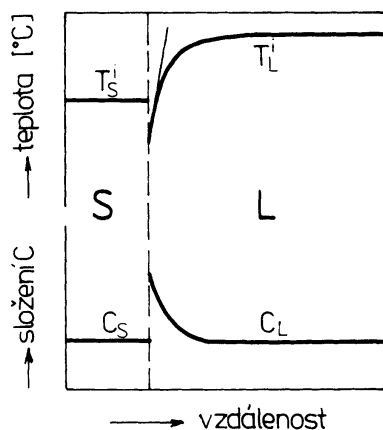
Vztah (4.13) vyjadřuje směrnici tečny ke křivce $T_1(x)$ v místě $x = x_i$ (tj. $x' = 0$). Grafickým znázorněním vztahů (4.12) a (4.13) je obr. 4.14.

Nyní, když známe průběh metastabilního likvidu v difuzní zóně, nás bude zajímat, zda je tavenina v této vrstvě přechlazena nebo ne. Víme, že tavenina bude přechlazena v těch místech difuzní vrstvy, kde její skutečná teplota bude nižší než je příslušná rovnovážná teplota likvidu T_1 . Rozložení skutečné teploty v tavenině před rozhraním je dáno vztahem

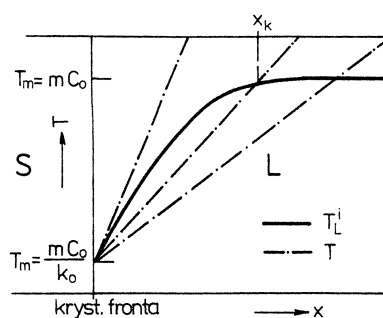
$$T = T_i + G_L x' = T_m + \frac{c_0}{k_0} + G_L x', \quad (4.14)$$

kde $G_L = dT_L/dx$ je teplotní gradient v tavenině těsně před rozhraním S-L (obr. 4.15).

Je-li v některém místě taveniny před krystalizační frontou skutečná teplota T menší než rovnovážná teplota T_1 , tj. $T_1 - T > 0$, je v tomto místě tavenina přechlazena. Podmínkou pro vznik tohoto přechlazení je, aby $\left| \frac{dT_1}{dx} \right|_{x=x_i} >$



Obrázek 4.14: Rozložení přísady (křivka c_L) a průběh rovnovážné teploty likvidu (křivka T_L^i) po vyrovnání koncentrace příměsi v tavenině pouhou difuzí



Obrázek 4.15: Podmínka pro vznik konstitučního přechlazení

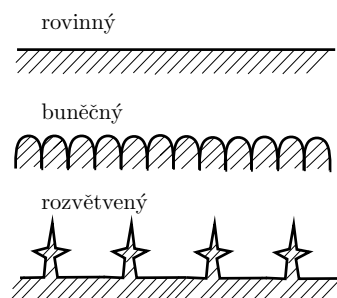
G_L . Hloubku přechlazení x_k určíme z podmínky $T_L = T$. Při zanedbání přechlazení ΔT_i , které je potřebné k růstu krystalu a s uvážením vztahů (4.12) a (4.14) to znamená, že

$$\frac{G_L}{J_G} < \left[-m \left(\frac{1 - k_0}{D_L k_0} \right) c_L^\infty \right]. \quad (4.15)$$

Vidíme, že vznik koncentračního přechlazení podporují ty faktory, které zmenšují levou a zvětšují pravou stranu vztahu (4.15).

S velikostí konstitučního přechlazení souvisí morfologie mezifázového rozhraní krystal-tavenina. Až dosud jsme uvažovali, že mezifázová hranice krystal-tavenina je rovinná. V průběhu růstu tuhé fáze však může dojít ke změně tvaru rozhraní.

Mohou vzniknout čtyři základní tvary rozhraní: rovinné, stupňovité, buněčné, rozvětvené (obr. 4.16). Vliv konstitučního přechlazení na morfologii rozhraní znázorňuje schematicky obr. 4.17. Rovinné mezifázové rozhraní může vzniknout jen při velkém teplotní gradientu v tavenině, při



Obrázek 4.16: Základní druhy morfologie mezifázového rozhraní

menší rychlosti růstu, při vysoké čistotě kovu a při izotropní atomární kinetice růstu.

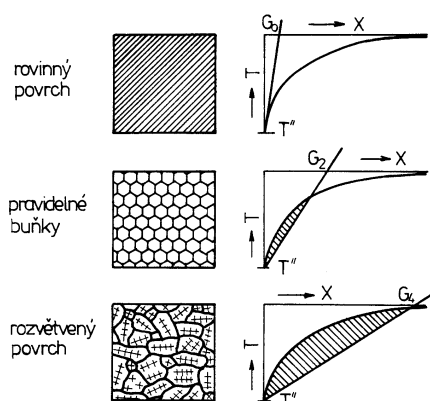
Stupňovité rozhraní vyžaduje (při srovnatelné rychlosti pohybu krystalizační fronty) ve srovnání s rovinným rozhraním určité malé přechlazení. Vyskytuje se při anizotropní atomární kinetice růstu, ke které dochází u kovů s rozdílnou hustotou atomů v různých krystalografických směrech nebo v přítomnosti cizích atomů s přednostní absorbcí na některých rovinách krystalů. Povrch krystalu je tvořen segmenty s nízkým a vysokým krystalografickým indexem. Předpokládá se, že růst ve směru vysokých krystalografických indexů vyžaduje menší přechlazení než růst ve směru nízkých krystalických indexů.

Buněčné rozhraní vzniká již při malém množství přísad a při určitém konstitučním přechlazení. Rovinné rozhraní se za těchto podmínek stává nestabilním, neboť růst každého jeho bodu, který se jen poněkud předsune do taveniny, začne být konstitučním přechlazením podporován.

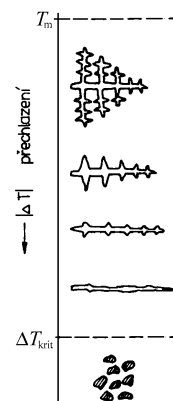
Rozvětvené (dendritické) rozhraní vzniká při dostatečně vysoké koncentraci přísady a při výrazném konstitučním přechlazení. Za těchto podmínek se na krystalizační frontě tvoří výstupky s velmi malým poloměrem zakřivení čela, což umožňuje jejich rychlé pronikání do taveniny. Na bocích těchto výstupků vzniká rovněž konstituční přechlazení a to je příčinou tvorby výstupků na bocích krystalu neboli bočního větvení. Rychlost čelního růstu dendritů je však zpravidla několikanásobně vyšší než rychlost bočního růstu. Poměr obou těchto rychlostí závisí především na přechlazení (obr. 4.18).

Při přechlazením větším než kritickém vznikají kulové krystaly. V technických případech jsou tyto podmínky růstu naprosto výjimečné, snad je lze předpokládat přímo na styku taveniny se stěnou formy. Se zmenšujícím se přechlazením klesá poměr rychlosti čelního a bočního růstu.

Při přechlazením větším než kritickém vznikají kulové krystaly. V technických případech jsou tyto podmínky růstu naprosto výjimečné, snad je lze předpokládat přímo na styku taveniny se stěnou formy. Se zmenšujícím



Obrázek 4.17: Vliv konstitučního přechlazení na morfologii mezifázového rozhraní



Obrázek 4.18: Vliv přechlazení na tvar dendritu

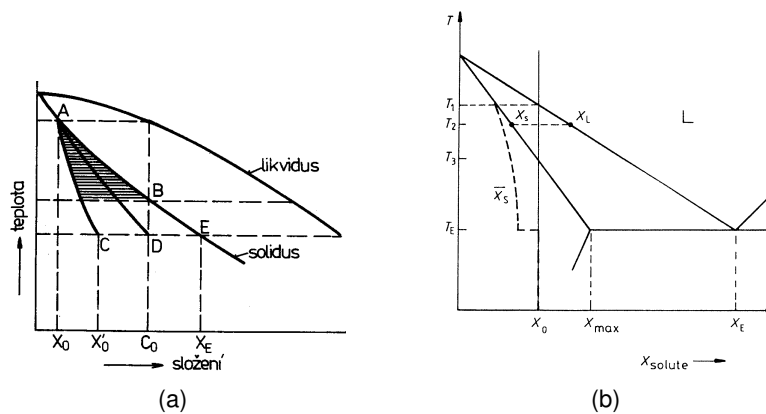
se přechlazením klesá poměr rychlosti čelního a bočního růstu.

4.1.2.4 Růst buněk a dendritů

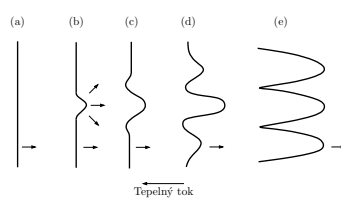
V minulé kapitole jsme ukázali, za jakých teplotních a koncentračních podmínek se může porušit rovinnost krystalizační fronty. Nyní se pohybem členité krystalizační fronty do taveniny budeme zabývat blíže, přejdeme však již od úvah od jednosměrné krystalizace k běžné krystalizaci odlitků. Ta probíhá při rychlosti ochlazování $v_{ochlaz} > 0$, což vede k poklesu rovnovážné křivky solidu (obr. 4.19), ke zvětšení teplotního intervalu tuhnutí a ke vzniku segregací. Například podle obr. 4.19a se v tavenině o složení c_0 vyznačují první vzniklé krystaly koncentrací N_0 . Při rovnovážném tuhnutí ($v_{ochlaz} \rightarrow 0$) by se obsah přísady ve vznikající tuhé fázi měl řídit rovnovážným solidem A-B. Z důvodu neúplného difuzního vyrovnaní však složení vnitřní části krystalů odpovídá křivce A-C. Složení naposled tuhnoucích vrstev krystalu je dáno bodem E. V průměru odpovídá složení krystalů křivce A-D. Poslední zbytky taveniny uzavřené mezi dendrity mají po ztuhnutí složení bodu E'.

Na obr. 4.17 jsme viděli, že rovinnost krystalizační fronty se začíná porušovat již při malém přechlazení. Vzniká buněčná struktura, jejíž tvorba je znázorněna na obr. 4.20. Po vytvoření prvního výstupku je přísadový prvek vytlačován i v bočním směru a hromadí se u paty výstupku (obr. 4.20b). To vede k místnímu snížení rovnovážné teploty tuhnutí a k místnímu natavení (obr. 4.20c) a k dalšímu vytěsňování přísady, což způsobuje vznik nových výstupků (obr. 4.20d). Ty se za určitých podmínek mohou vyvinout v dlouhé osy buněk rostoucí rovnoběžně se směrem tepelného toku (obr. 4.20e).

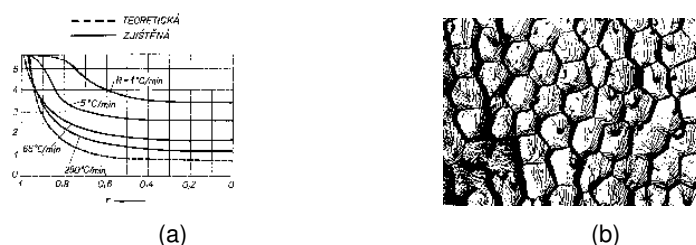
Špičky buněk zasahují do taveniny o vysoké teplotě a mají malý obsah



Obrázek 4.19: Pokles rovnovážné křivky solidu při nerovnovážném tuhnutí ($v_{ochlaz} > 0$) v soustavách: a) s úplnou rozpustností, b) s eutektickou přeměnou.



Obrázek 4.20: Tvorba buněk na původně rovinné krystalizační frontě



Obrázek 4.21: Slitina Al-4Cu, a) obohacení stěn buněk mědí, b) buňky na krystalizační frontě

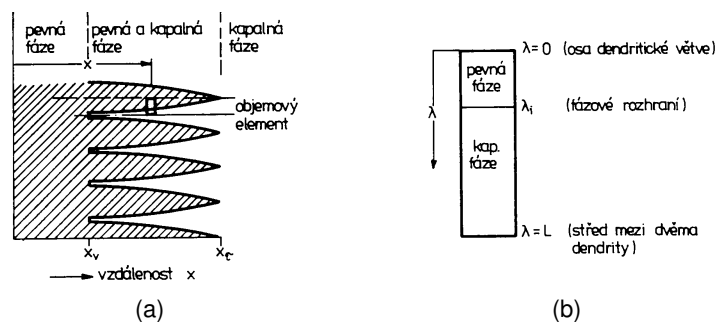
Struktura krystalu		Směry růstu dendritů
kubická plošně středěná	fcc	$\langle 100 \rangle$
kubická prostorově středěná	bcc	$\langle 100 \rangle$
hexagonální těsně uspořádaná	hcp	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$
tetragonální prostorově středěná	bct	$\langle 110 \rangle$ nebo 13° od $\langle 110 \rangle$

Tabulka 4.2: Směry růstu dendritů typických krystalových struktur

přísady. Vytěsněná přísada se hromadí na bočních stěnách buňky a snižuje jejich teplotu tuhnutí. Obohacení přísadou může vést na bocích buněk ke vzniku fází, které by se při rovnovážném rozložení přísady v dané slitině nevytvořily. Příkladem je možný vznik eutektika ve slitině, jejíž rovnovážná krystalizace by vedla pouze ke tvorbě krystalů tuhého roztoku (obr. 4.19b a 4.21).

Buněčné struktury jsou stabilní jen v určitém rozsahu teplotních gradientů v tavenině. Při dostatečně velkém přechlazení, tj. při malých teplotních gradientech, se buňky nebo primární osy krystalu začínají rozvětlovat do sekundárních os. Při ještě menších teplotních gradientech se vyvíjí i systém terciárních os a vzniká dendritická struktura. Tato změna v morfologii je doprovázena změnou směru primárních os: odklánějí se od směru odvodu tepla do krystalograficky výhodného směru (tab. 4.2). Sklon k tvorbě dendritů obecně vzrůstá s rostoucím teplotním intervalem tuhnutí.

Důvod přeměny buněk v dendrity není zcela jasný. Pravděpodobně spočívá ve vzniku konstitučního přechlazení v tavenině mezi buňkami, což vede k nestabilitě jejich rovinných boků, na nichž se vytvoří výstupky o takové vzdálenosti, aby se konstituční přechlazení taveniny co nejvíce snížilo.



Obrázek 4.22: Schéma znázornění dvoufázové vrstvy a objemového elementu

Experimenty ukázaly, že v tuhnoucím odlitku existuje přechodová dvoufázová zóna (obr. 4.22), tvořená směsí taveniny a dendritických krystalů. Studium této zóny má velký význam, protože procesy v ní probíhající určují lící strukturu, velikost segregace, množství pórů a dalších nehomogenit a defektů struktury. Pozornost se přitom soustředí uje hlavně na vliv krystalizační rychlosti na vzdálenost dendritických os a na velikost dendritické segregace, význam difuze v kapalně a tuhé fázi na vznik dendritické segregace, platnost rovnovážných rozdělovacích koeficientů pro podmínky dendritické segregace, aj.

4.1.2.5 Faktory ovlivňující stupeň dendritické segregace

Povšimneme si vlivu vzdálenosti dendritických os, vlivu difuze v pevné a kapalně fázi, vlivu rychlosti ochlazování a vlivu rovnovážného rozdělovacího koeficientu.

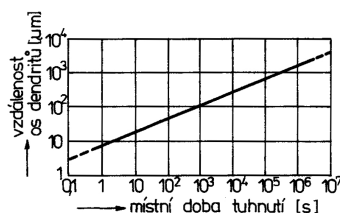
4.1.2.5.1 Vzdálenost dendritických os Rozhodující veličinou pro tvar dendritu je tzv. místní doba tuhnutí, tj. doba setrvání daného místa v dvoufázové oblasti (obr. 4.23). Místní doba tuhnutí τ_f závisí na šířce intervalu tuhnutí ΔT_{ls} , na teplotním gradientu v tavenině G_L a na lineární rychlosti tuhnutí J_G , tj. na rychlost posuvu krystalizační fronty. Udává se vztah

$$\tau_f = \frac{\Delta T_{ls}}{G_L J_G}, \quad (4.16)$$

kde $\Delta T_{ls} = T_l - T_s = \text{konst.}$ pro daný materiál, $G_L J_G = \nu$ je rychlost ochlazování.

Závislost z obr. 4.23 se vyjadřuje funkcí

$$2L = K(\tau_f)^n = K \left(\frac{\Delta T_{ls}}{G_L J_G} \right)^n = K' (G_L J_G)^{-n'}, \quad (4.17)$$



Obrázek 4.23: Závislost vzdálenosti mezi dvěma sousedními osami dendritů na místní době tuhnutí

kde $2L$ je vzdálenost sousedních os dendritů, K je materiálový faktor, τ_f je místní doba tuhnutí (rov. 4.16), n je materiálový faktor.

Logaritmováním připravíme rovnici (4.17) k lineární regresní analýze, pomocí níž určíme na základě experimentálních údajů číselnou hodnotu K a n . Závislost mezi vzdáleností dendritických větví 1. a 2. řádu a veličinami G_L a J_G se za ustálených podmínek růstu vyjadřuje také rovnicemi

$$2L = C_3(\tau_f)^{n_2} = C'_3(G_L J_G)^{-n'_2}, \quad (4.18)$$

$$2L_1 = C_4(\tau_f)^{n_3} = C'_4(G_L J_G)^{-n'_3}, \quad (4.19)$$

které jsou analogické vztahu (4.17). Podrobnými výpočty se dospělo k závěru, že faktory C_3 a C_4 jsou obecně závislé na podmínkách odvodu tepla; n_2 a n_3 se pokládají za materiálové konstanty.

Vzdálenost dendritických větví je důležitou veličinou, podílející se na vzniku dendritické segregace.

4.1.2.5.2 Úloha difuze v pevné a kapalně fázi při dendritické segregaci

Mechanismus dendritické segregace popisují dva základní (vzájemně protichůdné) modely a třetí, který vznikl jejich spojením. V určitém přiblížení využívají hlavní poznatky, získané při studiu jednosměrné krystalizace.

1. První model předpokládá, že rozhodující pro vznik dendritické segregace je difuze přísad v tavenině. Vychází z představy difuzní vrstvy obohacené legujícími prvky, která v průběhu tuhnutí vzniká před mezifázovým rozhraním a z níž se pomocí difuze (tedy poměrně pomalu) přenášejí atomy přísad do okolní taveniny. Poměr koncentrace určitého legujícího prvku v nejbližších osách dendritů k jeho průměrné koncentraci v tavenině určuje efektivní rozdělovací koeficient k_e (4.7). Ten je při dendritické segregaci dán rovnovážným rozdělovacím koeficientem k_0 a výrazem $J_G \rho / 2D_L$, kde J_G je lineární krystalizační rychlost, ρ je poloměr zakřivení na špičkách dendritů, D_L je difuzní součinitel přísady v tavenině.

2. Druhý model vychází z přesvědčení, že rychlost difuze v tavenině je dostatečně velká na to, aby v uvažovaném objemovém elementu mezi osami dendritu neustále stačila vyrovnávat koncentrace přísady. Uvažuje se, že rozdělení přísad je významně ovlivněno difuzí v pevné dendritické fázi, a to během tuhnutí nebo po jeho ukončení. Rozsah difuzního vyrovnání je přitom určen koeficientem difuze přísady D_S v tuhé fázi, místní dobou tuhnutí τ_f a polovinou vzdálenosti mezi větvemi dendritů L . Vztahem těchto veličin je dán koeficient $\alpha = D_S \tau_f / L^2$, používaný při výpočtech velikosti dendritické segregace. Při $\alpha \gg 1$ je rozložení přísady rovnoměrné, při $\alpha \ll 1$ se vytvoří výrazná dendritická segregace.
3. Třetí model rozděluje proces dendritického tuhnutí do tří stadií: zpočátku rostou dendrity izolovaně a difuzní pochody probíhají podle prvního modelu; v pozdějším stadiu dochází ke splnutí difuzních polí sousedních dendritů; nakonec se dendrity vzájemně dotknou, omezují se v bočním růstu a uplatňují se difuzní pochody podle druhého modelu. Při usměrněné dendritické krystalizaci je volný růst dendritů ukončen dříve než při volném dendritickém tuhnutí za stejných podmínek. Proto je stupeň dendritické segregace při usměrněném růstu dendritů menší než při krystalizaci volných dendritů.

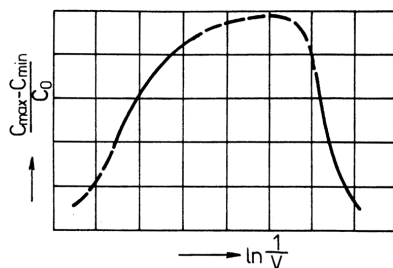
4.1.2.5.3 Vliv rychlosti ochlazování na velikost dendritického odmíšení

Na obr. 4.24 je vidět, že při nekonečně pomalém tuhnutí by k dendritické segregaci nedocházelo, protože difuze by stačila vyrovnávat chemické složení. Při extrémně velké rychlosti ochlazování by proběhla bezdifuzní přeměna a opět by nedošlo ke vzniku segregací. Při obvyklých rychlostech ochlazování dendritická segregace probíhá. Její příčinou je změněná poloha rovnovážného solidu (obr. 4.19). Vliv rychlosti ochlazování $\nu = G_L J_G$ na velikost dendritické segregace vyplývá již z definice efektivního koeficientu odmíšení (4.7), kde $k_e = f(J_G \delta / D_L)$, což je schématicky znázorněno na obr. 4.25. Je vidět, že rychlost ochlazování ovlivňuje dendritickou segregaci pouze v intervalu, kde se parametr $J_G \delta / D_L$ mění z řádu 10^{-1} na řád 10^1 . Vliv rychlosti ochlazování není tedy výrazný.

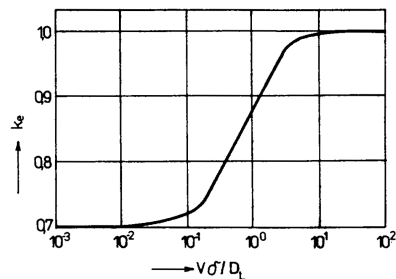
4.1.2.5.4 Uplatnění rovnovážných rozdělovacích koeficientů při dendritické segregaci

Experimentálně zjištěné rozdělení přísad při dendritické segregaci neodpovídá hodnotám rovnovážných rozdělovacích koeficientů k_0 příslušných prvků. Zdá se, že v daných souvislostech mají hodnoty k_0 pouze orientační význam. Jednou z příčin tohoto stavu je zřejmě ovlivnění koeficientů k_0 přítomností ostatních přísad, jak je vidět například z obr. 4.26.

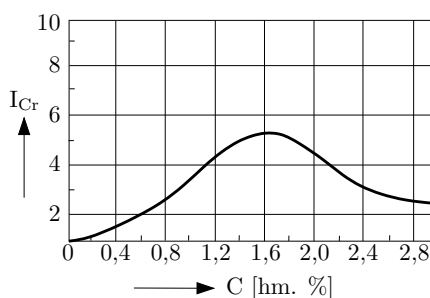
Příkladem nejsilnějšího ovlivnění dendritické segregace prvků Y je působení síry, fosforu a uhlíku při jejich vyšší koncentraci ve slitinách Fe-S-Y,



Obrázek 4.24: Vliv rychlosti tuhnutí J_G na velikost dendritické segregace



Obrázek 4.25: Závislost k_e na parametru $J_G \delta / D_L$ pro $k_0 = 0.7$



Obrázek 4.26: Vliv obsahu uhlíku na index segregace chromu v soustavě Fe-C-Cr

Fe-P-Y a Fe-C-Y. Tyto tzv. řídicí prvky (S, P, C), jsou-li přítomny v dostatečném množství, způsobují, že grafitotvorné prvky Y (např. Si, Cu, Ni) segregují v opačném směru než udává jejich koeficient $(k_0)_Y$ v binárních slitinách Fe-Y. V binárních slitinách obohacují tyto prvky taveninu, v ternárních slitinách mohou obohacovat vznikající krystaly tuhého roztoku. Tento jev se nazývá usměrněné odmíšení přísad.

4.1.2.6 Změny krystalů v průběhu tuhnutí a po jeho ukončení

Krystalizace tuhých roztoků není ukončena vytvořením systému os dendritů. Vyplňováním prostorů mezi osami dendritů se vytvářejí zrna a jejich hranice. Bezprostředně po tom, co se setkají, mají zrna nepravidelný tvar. Ihned nato se projeví snaha o dosažení co nejmenší povrchové volné entalpie soustavy zmenšením celkové plochy povrchů zrn. Na hranicích zrn se proto vyrovnávají nerovnosti, takže při dostatečné prodlevě v oblasti vysokých teplot se proto mohou vytvořit krystaly s pravidelnými a rovnými hranicemi. Tatáž snaha o snížení povrchové volné entalpie podporuje při vysokých teplotách také růst zrn. Je proto možné, že některá zrna tuhého roztoku rostou na úkor svých sousedů a vytvářejí hranice, které protínají původní osy dendritů. Po dokončené krystalizaci se při vysokých teplotách

uplatní snaha soustavy o částečné difuzní vyrovnávání dendritické segregace. K jejímu výraznějšímu odstranění slouží homogenizační žíhání (kap. 6.4.5.3⁴ a příklad P6.10).

4.1.3 Krystalizace eutektika

Dvousložková soustava s neomezenou rozpustností složek v kapalném stavu, se značně omezenou rozpustností v tuhém stavu, přičemž složky si vzájemně snižují teploty likvidu, má rovnovážný diagram s eutektickým bodem (obr. 4.27a). Při krystalizaci eutektika se z taveniny eutektického složení tvoří současně dvě tuhé fáze, v případě uvedené soustavy dva tuhé roztoky. Eutektická přeměna se proto popisuje vztahem

$$L_E \rightarrow (\alpha_F^{ek} + \beta_G^{ek}). \quad (4.20)$$

Podobně jako ve dvousložkové soustavě mohou eutektické přeměny probíhat i ve trojsložkových a vícesložkových soustavách. Eutektické slitiny se vždy vyznačují nejnižší teplotu tání dané soustavy. Využívají se proto často pro výrobu odlitků a pájek.

4.1.3.1 Termodynamika eutektické krystalizace a hlavní typy eutektika

Termodynamické podmínky krystalizace eutektika můžeme v prvním přiblížení posoudit z diagramů volných entalpií koexistujících fází na obr. 4.27b,c, kde uvažujeme složení a množství fází, ne však jejich tvar. Při eutektické teplotě je tavenina s volnou entalpií G^L v rovnováze s tuhými roztoky α a β o volných entalpiích G_α a G_β . Složení koexistujících fází odpovídá dotykovým bodům společné tečny s křivkami volných entalpií. Při teplotě $T < T_E$ je volná entalpie taveniny větší než volná entalpie eutektické směsi tuhých roztoků α a β . Změna volné entalpie soustavy spojená s krystalizací eutektika (termodynamická hnací síla pro tvorbu eutektika) je

$$\Delta G^{L_E \rightarrow (\alpha_F^{ek} + \beta_G^{ek})} = G^{(\alpha_F^{ek} + \beta_G^{ek})} - G^{L_E}, \quad (4.21)$$

kde N_α , N_β , N_E jsou molární zlomky složky B v eutektických fázích α , β a v tavenině eutektického složení.

Vzhledem k tomu, že eutektická přeměna je nonvariantní (stupeň volnosti je roven nule) podobně jako jsou přeměny čistých látek, lze změnu volné entalpie při malém přechlazení ΔT_E pod eutektickou teplotu T_E vyjádřit (podle rov. 5.112 a 5.113⁵) přibližným vztahem

$$\Delta G^{L_E \rightarrow (\alpha_F^{ek} + \beta_G^{ek})} \doteq \frac{\Delta H_{mE}}{T_E} \Delta T = \Delta S_{mE} \Delta T, \quad (4.22)$$

⁴Viz knihu L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I.*, Brno 2001.

⁵Viz knihu L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I.*, Brno 2001.

kde ΔH_{mE} je reakční teplo při eutektické přeměně, ΔS_{mE} je změna entropie soustavy spojená s eutektickou přeměnou.

Hodnotu veličin ΔH_{mE} a ΔS_{mE} je možno vypočítat pro dané složení a množství fází tvořících eutektikum pomocí Neumannova-Koppova pravidla (viz vztah 5.37 a příklad P5.13⁶) na základě hodnot skupenského tepla tání $(\Delta H_m)_i$ nebo entropie tání $(\Delta S_m)_i$ složek $i = A, B$ uvažované soustavy. Velikost entropie tání složek soustavy rozhoduje o morfologii eutektika.

Složky A, B, jejichž entropie tání je nízká, tuhnou s nefasetovým rozhraním krystal-tavenina a v soustavě A-B vzniká eutektikum nefasetové-nefasetové. Obvykle má morfologii lamelární, v některých případech prýmkovou nebo tyčinkovou a tvoří morfologickou skupinu normálních eutektik (obr. 4.28). Tato skupina zahrnuje všechna eutektika kov-kov a čtená eutektika kov-metaloid. Příkladem je lamelární eutektikum v soustavě Cu-Ag. Hodnoty $(\Delta S_m)_i$ [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] jsou $(\Delta S_m)_{Cu} = 9,66$, $(\Delta S_m)_{Ag} = 9,70$.

Má-li jedna složka soustavy nízkou a druhá vysokou entropii tání, vzniká eutektikum nefasetové-fasetové, které se zahrnuje do skupiny anomálních eutektik. Jeho vznik je typický pro soustavy kov-nekov. Příkladem je eutektikum v soustavě Al-Si nebo lupínkové grafitické eutektikum v soustavě Fe-C (obr. 4.29). Hodnoty $(\Delta S_m)_i$ [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] jsou $(\Delta S_m)_{Al} = 11,55$, $(\Delta S_m)_{Si} = 30,02$, $(\Delta S_m)_{Fe} = 8,48$; $(\Delta S_m)_C = 22,76 \dots$ tato hodnota je udána pro $(T_m)_C = 4\,600$ [K] a $p = 4\,802,8 \cdot 10^6$ [Pa]. Termodynamické a kinetické principy eutektické krystalizace jsou v těchto případech obdobné jako u čistě kovových eutektik. Rozdíl v dosažené morfologii je dán rozdílným mechanismem atomárního růstu kovů a nekovů.

V případě vysokých hodnot entropie tání obou složek soustavy vzniká eutektikum fasetové-fasetové.

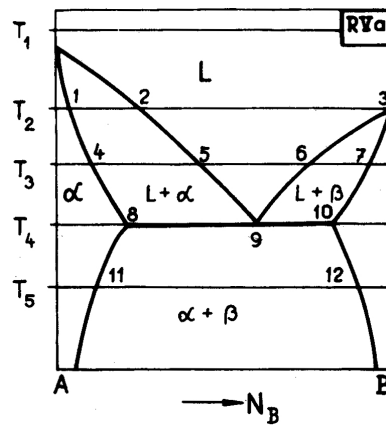
4.1.3.2 Krystalizace lamelárního eutektika

Krystalizace lamelárního eutektika, tj. eutektika tvořeného vystřídanými deskovitými neboli lamelárními útvary eutektických fází, je prozkoumána lépe než krystalizace ostatních druhů eutektik. Mnohé její rysy však mají obecnou platnost a proto jí nyní budeme věnovat pozornost.

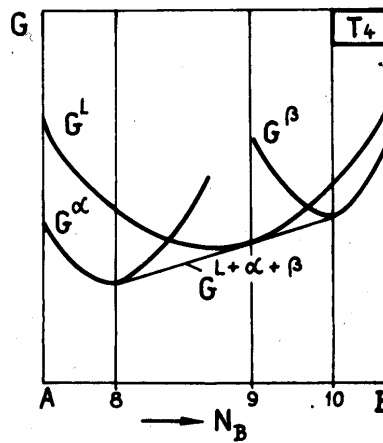
4.1.3.2.1 Nukleace lamelárního eutektika Pro zahájení heterogenní nukleace na cizích zárodcích, kterých je v technických slitinách vždy dostatečné množství, stačí poměrně malé přechlazení pod rovnovážnou eutektickou teplotu. Toto přechlazení se liší podle druhu a složení slitiny.

V teoriích nukleace se předpokládá, že cizí zárodek podpoří vznik jedné fáze eutektika ve formě desky. Při jejím růstu se sousední tavenina obohatí o druhou složku, a proto po jedné straně první fáze eutektika nukleuje jeho

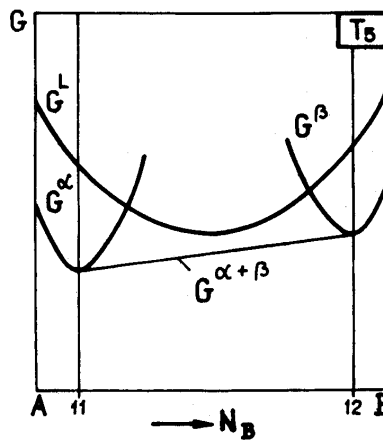
⁶Viz knihu L. Ptáček a kol.: *Nauka o materiálu I*, Brno 2001.



(a)

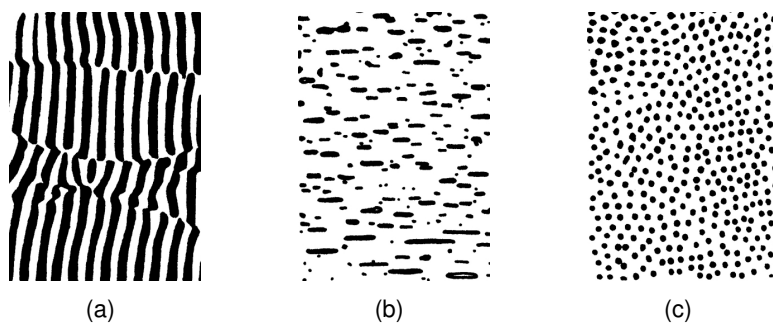


(b)

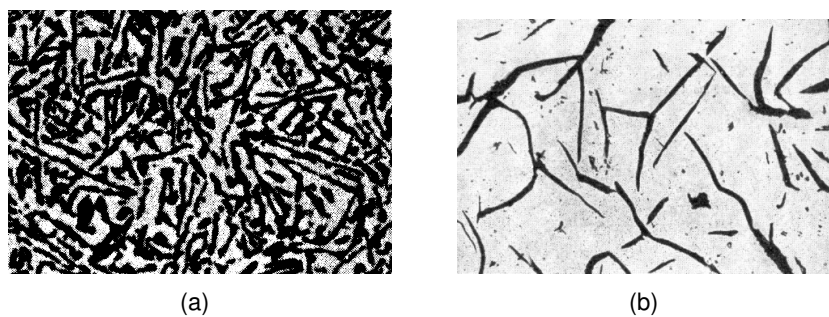


(c)

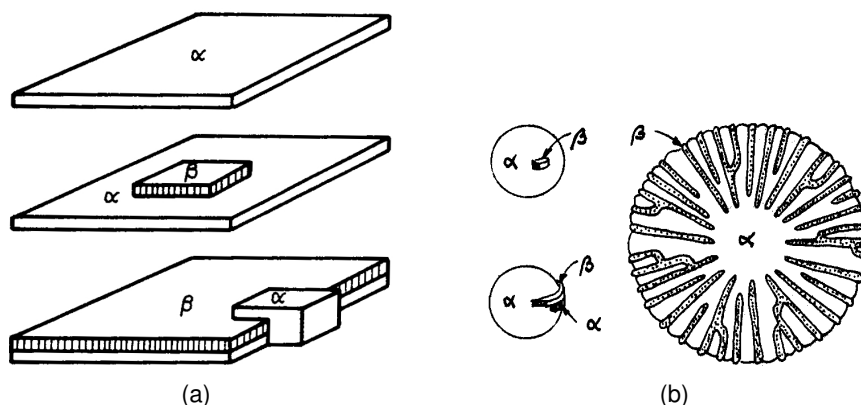
Obrázek 4.27: a) Rovnovážný diagram soustavy s eutektickou přeměnou, b) entalpický diagram pro rovnovážnou eutektickou teplotu, c) entalpický diagram pro skutečnou teplotu eutektické krystalizace



Obrázek 4.28: Eutektikum nefasetové-nefasetové, schematické znázornění mikrostruktury: a) lamelární, b) prýmková, c) tyčinková.



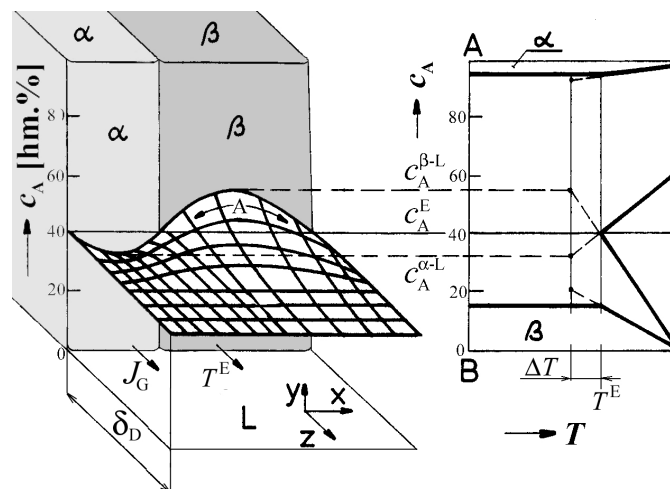
Obrázek 4.29: Nefasetové-fasetové eutektikum v soustavě a) Al-Si, b) Fe-C



Obrázek 4.30: Schéma nukleace a počátečního růstu lamelárního eutektika přemost'ováním

druhá fáze. Obě desky potom mohou růst současně. Tento způsob nukleace a počátečního růstu přísluší pouze prvním dvěma lamelám eutektika. Pro další lamely obou fází již není nutná nová nezávislá energeticky náročná nukleace, neboť znásobení počtu lamel se dosáhne tvorbou můstků, které jsou znázorněny na obr. 4.30a. Podle obr. 4.30b předpokládáme, že jako první se při určitém přechlazení vytvoří heterogenní nukleaci částice α . Zárodek α roste velmi rychle a nabude kulový tvar dříve, než podnítl nukleaci fáze β . První zárodek β je v určitém krystalografickém vztahu s fází α a roste podél povrchu částice α a kolmo k němu. Šířka rostoucí fáze β je omezená vlivem obohacení přilehlé taveniny atomy složky A, což podporuje růst fáze α po boku částice β . Předpokládá se, že první lamela β narůstá po obvodu zárodku α , přitom po obou stranách přemostí lamelu α . Tím nukleují další dvě lamely β stejné orientace. Tento proces se opakuje, až je původní kulovitý zárodek α zcela obklopen střídajícími se lamelami α a β . Tím se vytvoří nodule eutektika, která roste radiálně z centra. Pravidelně platí: jestliže je zárodek α schopen podnítit nukleaci β , není naopak zárodek β schopen podnítit nukleaci α .

Oprávněnost mechanismu přemost'ování při tvorbě lamelárního eutektika potvrzuje i okolnost, že lamely každé z fází uvnitř eutektické kolonie mají shodnou krystalografickou orientaci. Orientace nové fáze, nukleované na povrchu již přítomné fáze, je ovlivňována snahou po minimalizaci mezifázové energie. To se uskuteční tím, že obě fáze jsou vůči sobě vhodně krystalograficky orientovány. Na příklad u eutektika Sn-Pb byla zjištěna orientace $(101)_{\text{Sn}} \parallel (111)_{\text{Pb}}$ a $[010]_{\text{Sn}} \parallel [112]_{\text{Pb}}$.



Obrázek 4.31: Rozložení koncentrace složky A v tavenině na krystalizační frontě s eutektikem při $T < T_E$

4.1.3.2.2 Čelní růst lamelárního eutektika Difuzní růst ojedinelé lamely byl vysvětlen v kap. 3.4.3.2.2. Nyní se budeme věnovat mechanismu sdruženého růstu lamel dvou eutektických fází, při němž se v tavenině na krystalizační frontě s eutektikem a těsně před ní se vytváří složité koncentrační a teplotní pole.

Koncentrační pole (obr. 4.31) vzniká v důsledku většinou značně rozdílné rozpustnosti složek v eutektické tavenině a v obou fázích eutektika. Fáze α přitahuje atomy složky A a odmítá přijmout atomy složky B. Naopak fáze β přitahuje atomy B a odmítá přijmout atomy A. Maximální, popř. minimální koncentrace dané složky je v tavenině před středem čela lamely. Eutektické složení taveniny je zachováno jen před mezifázovým rozhraním α - β . To vede k periodickému rozložení komponent v tavenině těsně před čelem obou fází eutektika, čímž je vyvolána tangenciální difuze ve směru osy x . Difuzní tok v tavenině je rovnoběžný s krystalizační frontou a probíhá v obou směrech: od čela lamely β k čelu lamely α směřuje tok atomů A a v protisměru od čela α k čelu β se přesunují atomy B. Tyto toky složek jsou charakterizovány difuzní dráhou $\lambda/2$ (kde λ je mezilamelární vzdálenost, tj. tloušťka dvojice lamel $\alpha + \beta$).

Ve srovnání se složením eutektické taveniny obsahuje lamela α větší množství složky A a menší množství složky B; fáze β je naopak bohatší na složku B a chudší na složku A. Lamela s menší rozpustností dané složky ji při svém růstu vytlačuje do taveniny před krystalizační frontu, odkud je difuzně přenášena do vzdálenější taveniny. Naopak lamela s větší rozpustností dané složky ji při svém růstu odčerpává

z taveniny před krystalizační frontou, kam musí být difuzně přesouvána ze vzdálenější taveniny. Tak vznikají difuzní toky atomů A i B ve směru osy z , které jsou kolmé ke krystalizační frontě a probíhají na vzdálenost δ_D . Protože však je $\delta_D \gg \lambda/2$, je možno difuzi složek v tomto směru zanedbat.

Teplotní pole v tavenině na krystalizační frontě s eutektikem (obr. 4.32) souvisí s poklesem rovnovážné eutektické teploty T_E o hodnotu ΔT , k níž v každém bodě rozhraní mezi pevnou fází a taveninou přispívají tři složky:

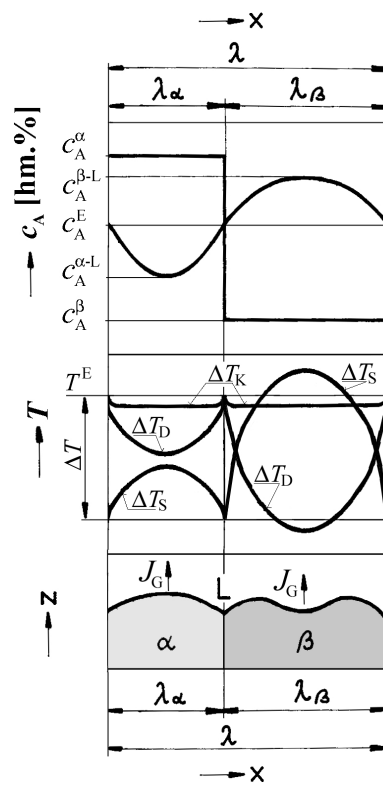
- Pokles teploty metastabilního likvidu o hodnotu ΔT_c způsobený nakupením atomů cizí složky před čelem lamely. Největší obohacení taveniny látkou A nebo B je ve středu každé lamely, proto zde bude i největší hodnota ΔT_c . Ta se při obvyklých rychlostech růstu odhaduje na asi 1K.
- Pokles teploty o hodnotu ΔT_r spojený se zakřivením čela rostoucí lamely, k němuž dojde proto, aby byly v rovnováze energie všech mezifázových rozhraní (obr. 4.33c). Při kladném teplotním gradientu v tavenině (obr. 4.33c) jsou předsunuté středy čel jednotlivých lamel ve styku s nejteplejší taveninou, a proto je v těchto místech nejmenší hodnota ΔT_r . Poklesy teplot ΔT_c a ΔT_r se vzájemně kompenzují a krystalizační fronta zůstane izotermální. Mohou nastat případy, kdy $\Delta T_r < 0$ i $\Delta T_r > 0$ podle toho, zda zakřivení lamel je konvexní nebo konkávní z pohledu taveniny.
- Pokles teploty o hodnotu ΔT_k , který se nazývá kinetické přechlazení a podmiňuje vznik energie potřebné pro ukládání atomů na čelech eutektických lamel. U kovových eutektik lze veličinu ΔT_k zanedbat, protože například při rychlosti růstu $10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ je u většiny soustav $\Delta T_k < 10^{-2} \text{ K}$. U nekovových eutektik nabývá veličina ΔT_k významných hodnot.

Celkový pokles eutektické teploty o hodnotu ΔT je dán součtem jednotlivých veličin

$$\Delta T = \Delta T_D + \Delta T_C + \Delta T_K. \quad (4.23)$$

Hodnota ΔT určuje skutečnou teplotu krystalizace eutektika $T = T_E - \Delta T$.

Po vysvětlení koncentračního a teplotního pole v tavenině na krystalizační frontě s eutektikem se nyní budeme zabývat jedním ze základních modelů sdruženého růstu dvojice eutektických lamel, který vysvětlíme pomocí obr. 4.33. V zájmu zjednodušení budeme předpokládat symetrický



Obrázek 4.32: Rozložení složek A a B a změna rovnovážné eutektické teploty před krystalizační frontou eutektika

rovnovážný a entalpický diagram, stacionární růst eutektika a rovinnost jeho krystalizační fronty v makroměřítku, stejné hodnoty a stejnou tloušťku lamel α a β .

Přechlazení ΔT eutektické taveniny je úměrná termodynamická hnací síla eutektické přeměny ΔG (4.22). Uvažujeme, že ta se při čelním růstu lamelárního eutektika rozdělí na část ΔG_D , která se spotřebovává na difuzní přerozdělování složek vyvolané jejich koncentračním gradientem ve směru x a na část ΔG_S , která se vynakládá na vytvoření mezifázového rozhraní α - β . Můžeme tedy napsat, že

$$\Delta G = \Delta G_D + \Delta G_S. \quad (4.24)$$

Podobně lze rozdělit i celkové přechlazení ΔT na dvě části

$$\Delta T = \Delta T_D + \Delta T_S, \quad (4.25)$$

z nichž ΔT_D podmiňuje vznik energie ΔG_D , ΔT_S je spojeno se vznikem ΔG_S .

Budeme hledat vztah, spojující přechlazení $\Delta T(\Delta T_D, \Delta T_S)$, rychlost růstu J_G a mezilamelární vzdálenost λ . Je možné očekávat vytvoření určité vzdálenosti λ představující kompromis mezi celkovou energií mezifázového rozhraní α - β , která vzrůstá se zmenšujícím se λ , a celkovou difuzní dráhou složek před krystalizační frontou eutektikum-tavenina, která vzrůstá se zvětšujícím se λ .

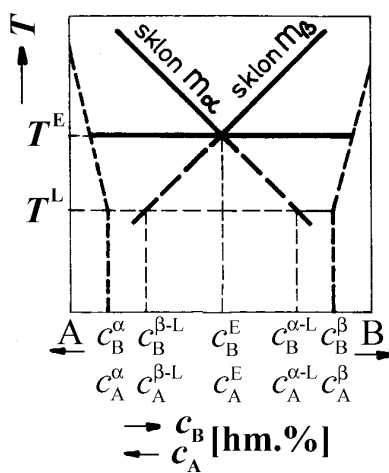
Ve vztahu k ΔT_D uvažujme ustálené rozdělení uvažované složky v tavenině, které nastane, když množství složky vyloučené na čele jedné lamely odpovídá množství téže složky, přenesenému k čelu druhé lamely ve stejném čase. Předpokládejme, že ploška $dS = 1$ leží uprostřed čela lamely β a posune se ve směru osy z o vzdálenost $dz/d\tau = J_G$. Přitom se z lamely β vytěsní do taveniny před rozhraní β -L množství M_A látky A, dané výrazem

$$M_A = J_G (c_A^{\beta-L} - c_A^\beta) = J_G c_A^{\beta-L} (1 - k_A^\beta) = J_G c_A^E (1 - k_A^\beta), \quad (4.26)$$

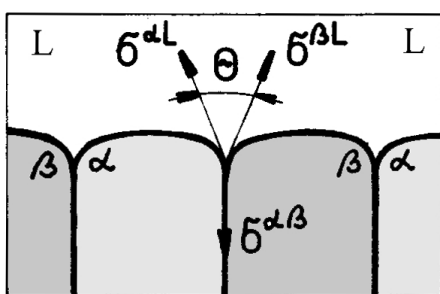
kde $c_A^{\beta-L}$, příp. c_A^β je kvazirovnovážná koncentrace látky B ve fázi β , odečtená pro danou teplotu z prodloužené větve likvidu příp. solidu; k_A^β je rovnovážný rozdělovací koeficient komponenty B mezi tuhým roztokem α a taveninou, $c_A^{\beta-L} \cong c_A^E$ při větším sklonu větví likvidu nebo při malém ΔT .

Množství látky M_A se pomocí tangenciální difúze odvádí podél krystalizační fronty od středu čela lamely β symetricky směrem doleva a doprava ke středům čel lamel α . Vznikají difuzní toky podle obr. 4.33c,e.

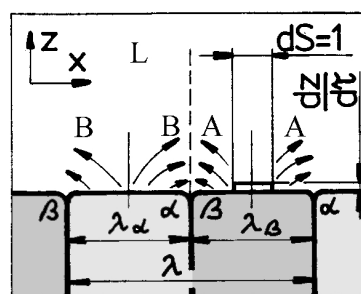
$$J_A = \pm 2D_A^L \frac{c_A^{\beta-L} - c_A^{\alpha-L}}{\lambda}. \quad (4.27)$$



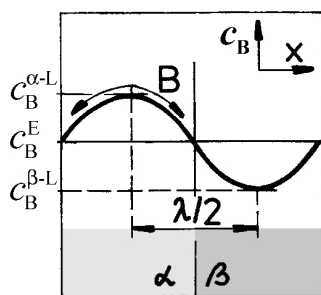
(a)



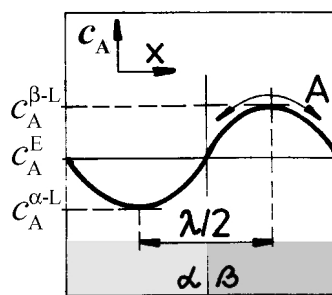
(b)



(c)



(d)



(e)

Obrázek 4.33: Model sdruženého růstu dvou lamel eutektika

Ve stacionárním stavu je $M_A = 2J_A$ (tj. $1/2 M_A$ se přenáší doprava, $1/2 M_A$ se přenáší doleva), odkud vyplývá při uvážení první podoby vztahu (4.27), že

$$c_A^{\beta-L} - c_A^{\alpha-L} = \frac{\lambda J_G c_A^E (1 - k_A^\beta)}{4D_A^L}. \quad (4.28)$$

Označíme-li nyní $m_\alpha = -tg\omega_1$ (kde úhel ω_1 je úhel mezi likvidem α a eutektickou teplotou) a analogicky $m_\beta = -tg\omega_2$ (kde úhel ω_2 je úhel mezi likvidem β a eutektickou teplotou), můžeme vyjádřit přechlazení

$$\Delta T_D = m_\beta (c_A^E - c_A^{\beta-L}) \quad \text{nebo} \quad \Delta T_D = -m_\alpha (c_A^{\alpha-L} - c_A^E), \quad (4.29)$$

odkud po úpravě vyplývá, že

$$(c_A^{\beta-L} - c_A^{\alpha-L}) = \Delta T_D \left(\frac{1}{m_\alpha} - \frac{1}{m_\beta} \right), \quad (4.30)$$

a s ohledem na (4.28) je pak

$$\Delta T_D = \frac{\lambda J_G c_A^E (1 - k_A^\beta)}{4D_A^L \left(\frac{1}{m_\alpha} - \frac{1}{m_\beta} \right)}, \quad (4.31)$$

neboli

$$\Delta T_D = K' J_G \lambda, \quad (4.32)$$

kde $K' = \frac{c_A^E (1 - k_A^\beta)}{4D_A^L \left(\frac{1}{m_\alpha} - \frac{1}{m_\beta} \right)}$ zahrnuje všechny činitele, které se při růstu daného eutektika nemění. Vztah (4.32) vyjadřuje hledanou závislost mezi veličinami ΔT_D , K' a λ znázorněnou na obr. 4.34a.

Nyní si v souvislosti s přechlazením ΔT_S uvědomíme, že celková plocha mezifázového rozhraní α - β v eutektiku, příslušná jednotkovému objemu, je $2/\lambda$. Potom můžeme vyjádřit energii, která se musí vynaložit na tvorbu tohoto rozhraní, vztahem

$$\Delta G_S = 2\sigma^{\alpha\beta}/\lambda = (\Delta H_{mE}/T_E) \Delta T_S \quad (4.33)$$

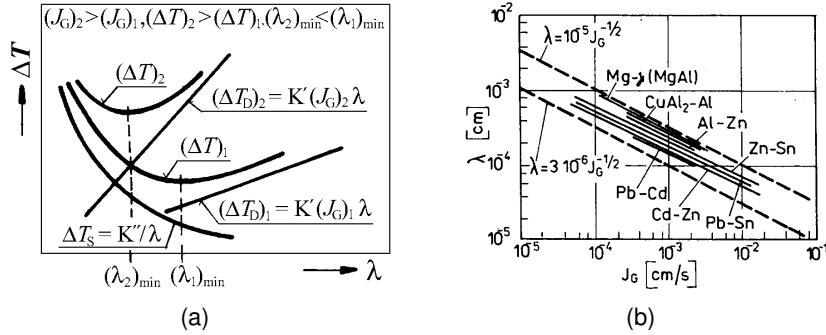
a odtud

$$\Delta T_S = \frac{2\sigma^{\alpha\beta} T_E}{\lambda \Delta H_{mE}}, \quad (4.34)$$

neboli

$$\Delta T_S = \frac{K''}{\lambda}, \quad (4.35)$$

kde $K'' = \frac{2\sigma^{\alpha\beta} T_E}{\Delta H_{mE}}$ zahrnuje všechny činitele, konstantní pro dané eutektikum. Tím je nalezena závislost mezi veličinami ΔT_S , K'' a λ , znázorněná na obr. 4.34a.



Obrázek 4.34: Závislost mezi přechlazením, rychlostí růstu a mezilamelární vzdáleností

Konečně podle vztahu (4.25), s využitím (4.32) a (4.35) napíšeme celkovou hledanou funkci

$$\Delta T = K' J_G \lambda + K'' \lambda^{-1}. \quad (4.36)$$

Grafické znázornění všech členů vztahu (4.36) je uvedeno na obr. 4.34a.

Z obr. 4.34a vidíme, že při malých hodnotách λ hraje hlavní úlohu přechlazení ΔT_S svázané s tvorbou mezifázového povrchu α - β , jehož celková plocha je velká a na jeho tvorbu se z celkové hnací síly eutektické přeměny ΔG odčerpá její větší díl jako ΔG_S . Při velkých hodnotách λ převládá význam přechlazení ΔT_D svázaného s difuzí, protože difuzní dráhy $\lambda/2$ jsou delší a větší díl ΔG se vynaloží jako ΔG_D na uskutečnění přenosu látky A a B mezi čely lamel α a β .

Pro argument $\lambda = \lambda^*$ má funkce (4.36) minimum. Veličina λ^* je velmi důležitá. Závisí např. na chemickém složení materiálu a ovlivňuje vlastnosti materiálu s lamelární strukturou. Nyní určíme $\lambda = \lambda^*$ z podmínky $(d\Delta T/d\lambda) = 0$. Podle (4.36) obdržíme

$$\frac{d(\Delta T)}{d\lambda} = K' J_G - K'' \lambda^{-2} = 0, \quad (4.37)$$

odkud

$$(\lambda^*)^2 J_G = K''/K' = K. \quad (4.38)$$

Ze vztahu (4.38) vyplývá závislost $\lambda^* = \pm \sqrt{K/J_G}$, znázorněná na obr. 4.34b.

Nyní čistě matematickou operací, tj. dosazením (4.38) do (4.36) a úpravou obdržíme funkci, vyjadřující závislost mezi ΔT a J_G ve tvaru

$$\Delta T = \pm 2\sqrt{K'K''J_G}. \quad (4.39)$$

Dále, po dosazení (4.38) do (4.39) a po úpravě, obdržíme výraz spojující ΔT a λ , ve tvaru

$$\lambda = \frac{2K''}{\Delta T}. \quad (4.40)$$

Rovnice (4.38), (4.39) a (4.40) mají zásadní význam pro popis růstu v lamelárních eutektických strukturách, protože vyjadřují souvislost mezi hlavními růstovými veličinami. Pro tyčinková eutektika platí obdobné výrazy, v kterých jsou pouze jiné konstanty.

4.1.3.2.3 Konstituční přechlazení při růstu lamelárního eutektika O podstatě konstitučního přechlazení jsme již hovořili v kap. 4.1.2.3. Nyní vysvětlíme, jak se tento jev uplatňuje v tavenině ve směru osy z před krystalizační frontou lamelárního eutektika. V kap. 4.1.2.3 jsme u rovinné krystalizační fronty ($r = \infty$) vyjádřili vliv koncentrace přísady v tavenině na rovnovážnou teplotu likvidu vztahem $(T_L)_\infty = T_m + mc_L$. Nyní uvažujme konečný poloměr r zakřivení čela tuhé fáze rostoucí do kapaliny, což vede k výrazu

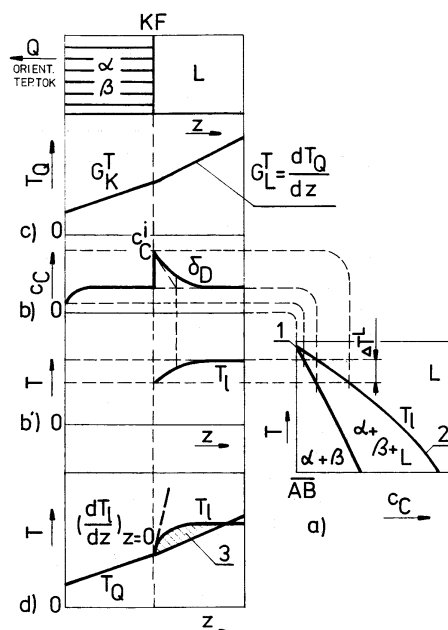
$$(T_L)_r = (T_L)_\infty - \frac{2\sigma^{LS}T_m}{\Delta H_{mE}r}. \quad (4.41)$$

Nadále však budeme používat zjednodušeného výpočtu s předpokladem, že $(T_L)_r \cong (T_L)_\infty$. S touto výhradou budeme nyní postupovat stejně jako v kap. 4.1.2.3.

Kvalitativní představu o vzniku konstitučního přechlazení při tvorbě eutektika, tj. dvoufázové soustavy, můžeme získat, jestliže nám už známé základní poznatky budeme aplikovat na tvorbu pseudobinárního eutektika $\alpha + \beta$ v ternární soustavě A-B-C. Při znalosti dřívější látky by souvislosti na uvedeném obrázku měly být i bez bližšího vysvětlení jasné. Proto podotýkáme jen některé základní údaje:

- Rovnovážný diagram na obr. 4.35a, z něhož získáme potřebné koncentrační a teplotní údaje, je pseudobinární rovnovážný diagram, který vznikl jako řez příslušným ternárním diagramem rovinou kolmou k základně a procházející křivkou monovariantní tvorby pseudobinárního eutektika $\alpha + \beta$.
- Postupujícím rozhraním $\alpha + \beta$ je do zbývajících taveniny vytlačován prvek C, který svou zvýšenou koncentrací v difuzní vrstvě před krystalizační frontou ovlivňuje na tomto místě teplotu likvidu (obr. 4.35b); tloušťka difuzní vrstvy $\delta_D \cong D_C^L/J_G$.
- Průběh skutečných teplot v tuhém eutektiku a v tavenině před krystalizační frontou je znázorněn na obr. 4.35c za předpokladu, že $\Delta T_k \cong 0$. Tento průběh teplot se změří pomocí jemných termočlánků.
- Zopakujeme, že konstituční přechlazení naznačené na obr. 4.35d vzniká, jestliže gradient skutečné teploty v tavenině je menší než směrnice tečny vedené na krystalizační frontě ($z = 0$) ke křivce snížených teplot likvidu, tj.

$$\frac{dT_Q}{dz} \leq \left(\frac{dT_L}{dz} \right)_{z=0}, \quad (4.42)$$



Obrázek 4.35: Konstituční přechlazení taveniny na eutektické krystalizační frontě 1) binární eutektický bod, 2) monovariantní křivka tvorby pseudobinárního eutektika, 3) oblast konstitučního přechlazení.

v němž

$$(dT_L/dz)_{z=0} \approx (T_L - T_S) / \delta_D = \Delta T_E / \delta_D, \quad (4.43)$$

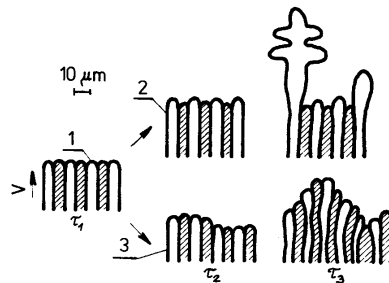
kde ΔT_E je interval eutektických teplot, $\delta_D \cong D_C^L / J_G$ je difuzní vrstva.

Konstituční přechlazení vyvolává u eutektických slitin jednofázovou nestabilitu, která vzniká, jestliže soustava nemá eutektické, ale podeutektické nebo nadeutektické složení. Dvoufázová nestabilita vzniká při zvýšení nebo snížení obsahu legujících prvků nebo příměsí (obr. 4.36).

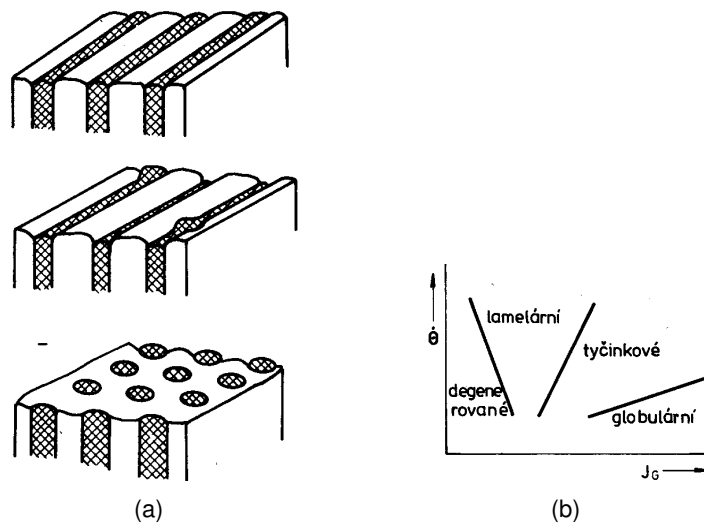
4.1.3.3 Nelamelární typy eutektik

Ve stejném typu eutektické slitiny se může změnou podmínek krystalizace získat místo lamelárního tyčinkové eutektikum. Přechod od lamelárního k tyčinkovému eutektiku je znázorněn na obr. 4.37a.

Roste-li (obr. 4.37a) jedna z fází eutektika rychleji než druhá, proniká hlouběji do taveniny. Tím je umožněn vznik konstitučního přechlazení před čelem pomaleji rostoucí fáze. Při určitém stupni konstitučního přechlazení se na čele této fáze počnou tvořit výstupky schopné pronikat do taveniny větší rychlostí (viz také obr. 4.36). Vznik výstupků odpovídá buněčné morfologii čela uvažované fáze. Na bočním povrchu tyčinek ještě nevzniká významnější konstituční přechlazení nezbytné pro vznik výstupků a tím i rozvětvení tyčinek. Tvorba tyčinkového eutektika je preferována zvětšujícím



Obrázek 4.36: Typy nestability fázového rozhraní eutektika: 1) rovinné rozhraní, 2) jednofázová nestabilita, 3) dvoufázová nestabilita; τ je čas



Obrázek 4.37: Podmínky vzniku různých morfologií eutektika: a) přechod od lamelárního k tyčinkovému eutektiku b) vliv přechlazení a rychlosti růstu na morfologii eutektika

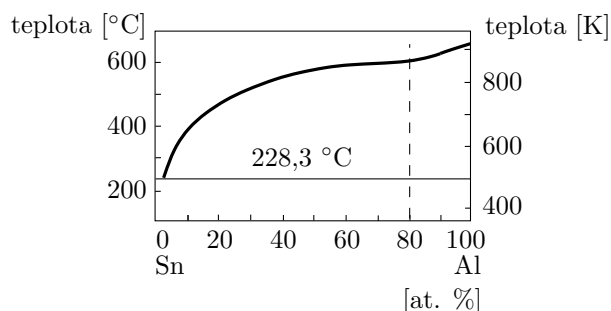
se rozdílem měrných objemů, teplot tání a latentních tepel krystalizace eutektických fází.

Ve značném počtu eutektických slitin má jedna z fází nepravidelný tvar a je uložena v matici druhé fáze. Vznik morfologicky nepravidelného, tzv. anomálního neboli degenerovaného eutektika, byl dříve vysvětlován vzájemně nezávislou nukleací eutektických částic. Předpokládalo se, že zárodky podřízené, morfologicky nepravidelné fáze vznikají v kapalném roztoku před krystalizační frontou a teprve po setkání s ní vrůstají do matrice vedoucí fáze. Tato původní představa byla popřena zjištěním spojitosti částic degenerované fáze uvnitř tzv. eutektických buněk. V současné době se za důležitou příčinu vzniku degenerovaného eutektika považuje významný rozdíl entropií krystalizace eutektických fází. Degenerované eutektikum se vyskytuje například v soustavě Al-Si, Fe-C (grafit), Pb-Sb. Ve slitinách Al-Si a Fe-C se do taveniny někdy přidávají malá množství „nečistot“, tzv. očkovadel, aby se dosáhlo výrazných morfologických změn eutektika a tím i mechanických vlastností. Slitiny Al-Si se očkují přísadou sodíku, slitiny Fe-C přísadou křemíku pro zjemnění lupínkového grafitu a přísadou ceru nebo hořčíku v kombinaci s křemíkem za účelem vzniku kuličkového grafitu uloženého v kovové matici. Toto eutektikum je součástí struktury technicky významné litiny s kuličkovým grafitem, nazývané také tvárná litina. Globulární eutektikum však může vznikat i v jiných soustavách. Jeho tvorbu podporuje jednak velká rychlost pohybu krystalizační fronty, jednak velký rozdíl mezi povrchovými energiemi koexistujících fází $\sigma_{\alpha-L}$, $\sigma_{\beta-L}$, $\sigma_{\alpha-\beta}$ a dále velká povrchová energie $\sigma_{\alpha-\beta}$. V některých soustavách se mohou v závislosti na velikosti teplotního rozdílu ΔT na krystalizační frontě a rychlosti čelního růstu J_G vyskytovat různé morfologické typy eutektik (obr. 4.37b).

Odloučená eutektika se vytvářejí v případech, kdy je přítomna ve značném množství primární podeutektická nebo nadeutektická fáze. Při tuhnutí slitiny Sn-Al podle obr. 4.38 krystalizují primární dendrity hliníku mezi teplotou likvidu a eutektickou teplotou. Po jejím dosažení neutuhne zbytek taveniny eutektického složení jako směs dvou eutektických fází. Primární dendrity hliníku pokračují ve svém růstu, dokud nespotřebují veškerý hliník ze zbytkové taveniny. Krystaly cínu ztuhnou jako poslední ve tvaru tenkého filmu vyloučeného kolem dendritů hliníku.

V novější době, po zvládnutí podmínek usměrněné krystalizace, se zkoumají možnosti využití mimořádných mechanických a fyzikálních vlastností, dosahovaných vhodným složením a usměrněním eutektických fází. Výroba usměrněných eutektik probíhá ve speciálních krystalizátorech. Podle užitečných vlastností se usměrněná eutektika dělí do několika skupin:

Vysokoteplotní materiály na bázi Ni a Co se uplatňují především při výrobě plynových turbín. Jde o usměrněná eutektika s fázemi např. Ni-Ni₃Ti, Ni-TiC, Ni₃Al-Ni₃Nb, Ni₃Al-Ni₃Ta, Ni₃Al-Ni₇Zr₂, Co-CoBe,



Obrázek 4.38: Rovnovážný diagram Sn-Al

Co-Co₂Nb, Co-Co₂Ta, Co-Co₇W₆, Co-HfC. U těchto materiálů jsou známy základní mechanické vlastnosti při pokojové teplotě, hodnoty meze pevnosti při tečení, meze tečení a Larsonovy-Millerovy diagramy.

Materiály pro elektrotechniku a elektroniku, kde fyzikálně zajímavých a technicky významných vlastností lze dosáhnout u orientovaných eutektik převážně tyčinkové morfologie, kde jedna fáze je polovodivá a druhá fáze je vodivá. Takovou soustavou je eutektikum InSb-NiSb. Polovodivá fáze InSb tvoří matici, ve které jsou uloženy paralelně orientované tyčinky vodivé fáze NiSb. Intenzivně jsou studovány také eutektické soustavy, u nichž je jedna z fází supravodivá a druhá není supravodivá. Příkladem jsou soustavy Pb-Sn, nebo Pb-Sb, kde supravodivou fází je tuhý roztok na bázi olova. Jeho supravodivé vlastnosti jsou blízké supravodivým vlastnostem olova.

Magnetické materiály. Jako nadějně se jeví soustavy, jejichž fáze mají rozdílné magnetické vlastnosti. Jako příklad lze uvést eutektikum InSb-MnSb, kde feromagnetická fáze MnSb je uložena v nemagnetické matici InSb. Štíhlé, paralelně orientované tyčinky MnSb dosahují velké tvarové anizotropie.

Optické materiály polarizující elektromagnetické vlny. Do této skupiny patří výroba polarizačních materiálů a výroba povlaků. Jde většinou o tyčinková eutektika s maticí InSb, kde druhou fází tvoří NiSb, CrSb, FeSb, MnSb nebo Sb.

4.1.4 Peritektická krystalizace

4.1.4.1 Rovnovážné peritektické tuhnutí

Typický rovnovážný diagram je na obr. 4.39a. Při pomalém ochlazování slitiny o složení c_0 se při teplotě T_1 začne z taveniny vylučovat tuhá fáze α o

složení α_1 . S poklesem teploty se obohacuje fáze α podél křivky solidu a taveniny podél křivky likvidu. Při peritektické teplotě (T_p) nukleuje fáze β a jsou přítomny tři fáze: α_p , β_p a L_p . Těsně nad T_p podle pákového pravidla je kvantitativní poměr přítomných fází přibližně $1/4\alpha_p + 3/4L_p$; těsně pod peritektickou horizontálou: $1/2\beta_p + 1/2L_p$. Peritektickou reakci slitiny c_0 lze pak psát takto: $1/4\alpha_p + 3/4L_p \rightarrow 1/2\beta_p + 1/2L_p$. Fáze α se tedy rozpustí v tavenině L_p a fáze β_p krystalizuje z taveniny, dokud se mezi ní a taveninou nedosáhne odpovídajícího kvantitativního poměru. Při dalším ochlazování krystalizuje z taveniny dále fáze β až do teploty T_2 , kdy je přítomna jen fáze β o výchozím složení slitiny c_0 . Předpokladem homogenosti přítomných fází je velmi pomalé ochlazování, kterého se v praxi málokdy dosáhne.

4.1.4.2 Nerovnovážné peritektické tuhnutí

Za obvyklých podmínek tuhnutí slitiny c_0 (obr. 4.39a) se vytvoří v tavenině zárodky fáze α a rostou dendriticky. Dendrity se vyznačují vrstevnatostí, neboť krátká doba nestačí, aby difuzní pochody v tuhé fázi odstranily nehomogenity vzniklé při tuhnutí. Při teplotě T_p proběhne rozpouštěcí reakce $\alpha_p + L_p$ na povrchu dendritů α ; na jejich povrchu dochází též ke krystalizaci fáze β o složení L_p . Pro fázi β je energeticky příznivější heterogenní nukleace na dendritech fáze α než homogenní nukleace mimo fázi α . Při peritektické teplotě je fáze α rychle oddělena od taveniny fází β , která ji obklopí. Peritektická reakce se rychle utlumí, protože tavenina nemá přístup k fázi α a rozpouštěcí část peritektické reakce se zastaví. Zbývající tavenina má složení L_p a je ve styku s tuhou fází o složení β_p . Při poklesu teploty krystalizuje pouze fáze β , která se vyznačuje vrstevnatostí následkem změn chemického složení sledujících křivku solidu β . Schéma průběhu nerovnovážné peritektické reakce je na obr. 4.39b.

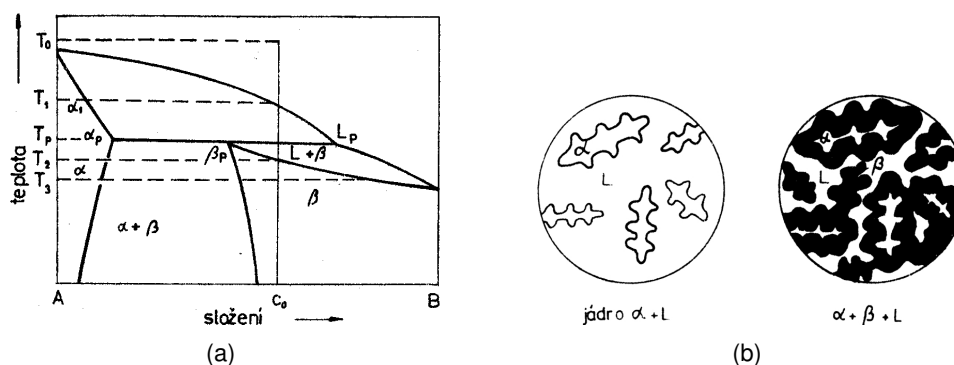
4.1.5 Tuhnutí ingotů a odlitků

Výroba většiny technických slitin začíná jejich odlitím do ohnivzdorných forem vyrobených z různých materiálů. Jestliže jsou ztuhlé kusy určeny k válcování, tažení nebo kování, nazývají se ingoty (jsou-li velké) nebo předlitky (mají-li menší rozměry). Jestliže jsou ponechány ve tvaru po ztuhnutí nebo jsou třískově obráběny, nazývají se odlitky. Mechanismus tuhnutí je ve všech případech stejný a nyní se jím budeme zabývat.

4.1.5.1 Makrostruktura ingotů a odlitků

Strukturu ingotů a odlitků tvoří tři vrstvy krystalů (obr. 4.40a):

Vrstva drobných rovnoosých krystalů vzniká v místech, kde je tavenina na styku s formou velmi rychle ochlazená pod teplotu likvidu. Na



Obrázek 4.39: Peritektická krystalizace: a) peritektický rovnovážný diagram, b) schéma nerovnovážné peritektické reakce probíhající v reálných podmínkách

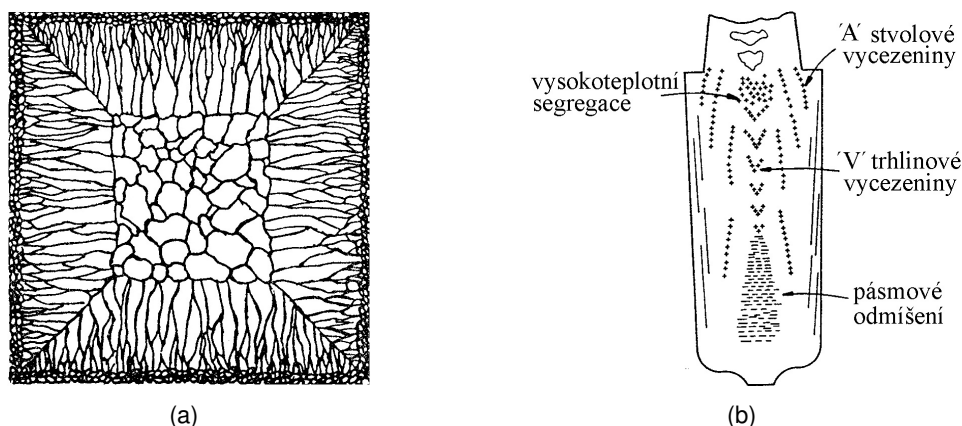
stěně formy se vytvoří velké množství zárodků tuhé fáze, které rostou do taveniny. Po zahřátí formy se mohou krystalky odloučit od stěny formy a vlivem proudění jsou rozneseny i do vzdálenější taveniny a ta za předpokladu nízké lící teploty tuhne velmi rychle a zároveň v celém objemu. Výsledkem jsou rovnoosé krystaly v celém průřezu ingotu. Při vysoké lící teplotě se většina krystalků odlomených od stěny formy roztaví a rostou pouze ty, které zůstaly v blízkosti stěny formy a vytvoří vzpomínanou jemnozrnnou vrstvu.

Vrstva sloupcovitých krystalů vzniká tak, že brzy po odlití se zmenší teplotní gradient u stěn formy a krystaly v jemnozrnné vrstvě začnou růst jako dendrity. Přednostně rostou krystaly, jejichž směr $\langle 100 \rangle$ je přibližně rovnoběžný se směrem tepelného toku, tedy je kolmý ke stěně formy. To vede k vytvoření sloupcovitých krystalů se vzájemně rovnoběžnými osami. Jejich délka závisí na teplotním gradientu a na velikosti nerovnovážného teplotního intervalu tuhnutí. po odlití klesá v závislosti na čase rychlost ochlazování, sekundární větve dendritů jsou delší a vzdálenost mezi nimi se zvětšuje. Rostoucí sloupcovité krystaly před sebe vytlačují přísady, nečistoty a plyny.

Vrstva rovnoosých krystalů vyskytujících se ve střední části průřezu ingotu sestává z rovnoosých zrn různé orientace. Předpokládá se, že zárodky těchto zrn tvoří odtavené a odlomené boční větve dendritů, které jsou prouděním přeneseny do zbývající taveniny.

4.1.5.2 Smršťování při tuhnutí

Při tuhnutí většiny kovů a slitin dochází ke zmenšení jejich objemu, ke smršťování, což také podstatně ovlivňuje jejich lící strukturu. U slitin s ma-



Obrázek 4.40: Makrostruktura ingotů a odlitků: a) zrna v příčném řezu odlitku, b) druhy makrosegregací v podélném řezu ingotu z uklidné oceli

lým intervalem tuhnutí je malé i přechodové pásmo a při narůstání tuhé vrstvy tavenina postupně klesá. Výsledkem je vytvoření hluboké osové dutiny – staženiny. U slitin se velkým intervalem tuhnutí může přechodová vrstva prostoupit téměř celý průřez ingotu (odlitku). V tomto případě nevzniká soustředěná staženina. V průběhu tuhnutí vniká tavenina do prostorů mezi dendrity, aby vyrovnala jejich smršťování. V určitém okamžiku tuhnutí se mezidendritické kanálky uzavrou, další tavenina do nich dále neproniká a při smrštění zbytků taveniny, uzavřených mezi osami dendritů, dochází ke vzniku pórů.

4.1.5.3 Segregace v ingotech a v odlitcích

Kromě mikrosegregací, o nichž jsme mluvili dříve, dochází při tuhnutí ingotů a odlitků i ke vzniku makrosegregací (obr. 4.40b), přičemž působí čtyři hlavní faktory: a) smršťování vlivem tuhnutí a vlivem poklesu teplot, b) rozdílná hustota mezidendritické taveniny, c) rozdíl v hustotě mezi taveninou a tuhou fází, d) proudění vyvolané rozdílnou hustotou taveniny, závislou na místní teplotě. Všechny tyto faktory mohou způsobit v průběhu tuhnutí přenos látky na dlouhou vzdálenost.

Smršťování může způsobit tzv. obrácenou segregaci. Při bočním růstu dendritů musí tavenina obohacená přísadou proudit zpět mezi větve dendritů, aby vyrovnala vliv smrštění. Tím se ve vnějších částech odlitku zvětší koncentrace přísad ve srovnání s jeho středem. Tento jev se projevuje silně hlavně u slitin s velkým intervalem tuhnutí (např. Al-Cu, Cu-Sn).

Mohou se také uplatnit gravitační vlivy v případech, kdy tavenina se během tuhnutí obohacuje o složku s vyšší měrnou hmotností, např. Al-Cu.

Taková tavenina má snahu klesat do spodních částí ingotu, což může být narušeno prouděním.

Obecně jsou segregace nežádoucí, neboť negativně ovlivňují mechanické vlastnosti. Přitom makrosegregace nelze odstranit homogenizačním žíháním. Jejich vzniku je možno zabránit jen řízením procesu tuhnutí.