

Recenzované vědecké články

Nízkoteplotní relaxace

Low-temperature Relaxation

prof. RNDr. Jaroslav Fiala, CSc., FEng.¹; Ing. Jan Počta, CSc.^{2,3}

¹ Západočeská univerzita v Plzni, Univerzitní 22, 306 14 Plzeň, Česká republika

² CSM Ostrava, Česká republika

³ OCELOT s.r.o., Pohraniční 693/31, 706 02 Ostrava-Vítkovice, Česká republika

Většina fyzikálně-chemických procesů je teplotně aktivovaná a probíhá tím rychleji, čím vyšší je teplota. Existují však i výjimky – procesy probíhající rychleji za nízkých teplot než za teplot vysokých, příp. rychleji, než by odpovídalo pokročení aktuální teploty pod hranici vysokých teplot. Jsou to procesy, které mají nemalý význam pro inženýrskou praxi. Umožňují totiž realizovat výrobu za nižších teplot, tedy prakticky dosažitelnějších teplot, a tím přispívají k úspornosti výrobních procesů. Stejný paradox ve významu v přednostním uplatnění nízkých teplot oproti vysokým teplotám se však projevuje i u degradačních procesů, což je leckdy neočekávané, a tedy nebezpečné, vždy však nežádoucí.

Klíčová slova: sekundární struktura; aktivační energie; strukturní poruchy; katalýza; tepelné zpracování; difuze; mřížkové poruchy

Most physical-chemical processes are thermally activated and the higher the temperature, the faster is their reaction. However, there are also some exceptions – the processes running faster at low temperatures than at high temperatures, or faster than it would correspond to the current temperature below the limit of high temperatures. These processes are of great importance for the engineering practice. The reason is that they make it possible to realise production at lower temperatures, i.e. at temperatures that can be more easily achieved in practice, thereby contributing to the economy of production processes. The same paradox in the sense of preferential application of low temperatures compared to high temperatures is, however, reflected also in the case of degradation processes, which is sometimes unexpected and therefore dangerous but always undesirable. The paper analyses the causes and consequences of structural changes in the material, their energetic substance and the mechanisms of physical-metallurgical processes in the transformation of the structure. The key role is played here by lattice defects and diffusion, which initiates movement and accumulation of these defects in order to transfer the structure with the stored energy into a more stable state with less energy. Diffusivity, or the diffusion coefficient depend exponentially on the activation energy and on the temperature. Both parameters have an opposite effect. Some other parameters also influence the determination of magnitude of the diffusion coefficient: geometric factors and number of positions that may be considered for shifting of atoms (these factors differ depending on whether the diffusion is interstitial or substitution over the vacancies), frequency of atomic displacements, and change of entropy. The movement of defects into the rectilinear formations creates a new, relaxed structure.

Key words: secondary structure; activation energy; structure of defects; catalysis; heat treatment; diffusion; lattice defects

Ve strojním inženýrství se relaxací rozumí pomalý pokles napětí v tělese trvale zatěžovaném vnější silou při zachování jeho rozměrů. Relaxací napětí ve šroubech na přírubách parních turbin nebo potrubí tepelných médií může docházet k netěsnosti spojů, úniku tlakového média atp. Rychlost relaxace záleží na chemickém složení a struktuře materiálu, jeho předchozím zpracování (historii výroby), režimu exploatace a zejména na teplotě, se kterou roste. V některých případech je však relaxace napětí velmi rychlá i za nízkých teplot, např. za pokojových teplot, ba naopak se snížením teploty zrychluje. V polovině 70. let

minulého století se např. zjistilo, že dílce z předpjatého betonu ztrácejí vložené napětí již po roce. Archeologické artefakty ze svárkové oceli, které byly v nepříliš dávno době vyrobené zhutněním železné houby, někdy mýlí badatele svou strukturou, která vzhledem ke své relaxované podobě jeví známky značného stáří, ale ve skutečnosti jsou to předměty nevelkého stáří, v nichž došlo k pokročilé nízkoteplotní relaxaci. V každém větším strojírenském závodě registrují případy, kdy mimo očekávání došlo u vyráběných dílů a zařízení k poklesu odolnosti vůči teplotní relaxaci napětí, aniž se následně zjistila

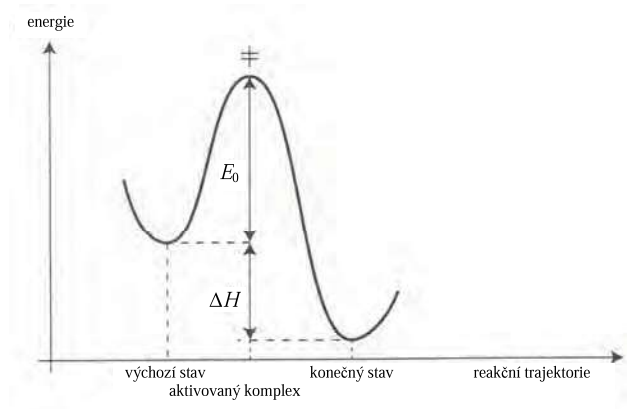
příčina. Ve fyzikální chemii se pojmu relaxace přisuzuje mnohem obecnější význam, který souvisí s definicí rovnovážného stavu systému [1]. Jako rovnovážný se chápe takový stav, do kterého systém dospěje za neko-
nečně dlouhou dobu po nastavení jeho vnějších (a nadále pak konstantních) pracovních podmínek. Odezva ve struktuře materiálu, kterou systém na nastavení vnějších podmínek reaguje, se nazývá relaxací.

1. Termomechanická podstata relaxace

Každá reakce, a tedy i relaxace, vyžaduje aktivační energii E_0 , jež přechod z výchozího stavu (s vyšším termodynamickým potenciálem), např. energií, do stavu konečného (s nižším termodynamickým potenciálem), umožní. Obr. 1 tuto situaci ilustruje znázorněním reakčního tepla ΔH , které je termodynamickou charakteristikou relaxace a určuje její afinitu. Aktivační energie E_0 , totiž odstup maxima, označeného symbolem \ddagger , kterého nabývá potenciálový profil relaxačního procesu od potenciálu ve výchozím stavu, je kinetickou charakteristikou relaxace a určuje její rychlost. Doba t , za kterou k přechodu ze stavu s vyšší energií do energeticky výhodnějšího stavu, tedy s nižší energií, dojde, je v případě teplotní aktivace nepřímo úměrná teplotě T (K). Tato nepřímá úměrnost má exponenciální průběh:

$$t \approx \exp\left[\frac{E_0}{RT}\right]. \quad (1)$$

Je-li konečný stav mezní, t se rovná životnosti. V rovnici (1) je R plynová konstanta. Rychlost fyzikálně-chemické reakce bude tedy, podobně jako tomu zpravidla bývá u relaxace ve strojním inženýrství, s teplotou růst. Vyšší rychlost fyzikálně-chemické reakce se může krýt s vlivem snížené aktivační energie E_0 . Příčinou zbrzděné nízkoteplotní relaxace je výrazný pokles odporu, jež systém klade fyzikálně-chemické reakci při snížení teploty. Zmenšení kinetické bariéry fyzikálně-chemického procesu převyšší vliv snížení tepelné energie (měřené teplotou), pomocí níž je tato bariéra překonávána.



Obr. 1 Potenciálový profil průběhu relaxace
Fig. 1 Potential profile of course of relaxation

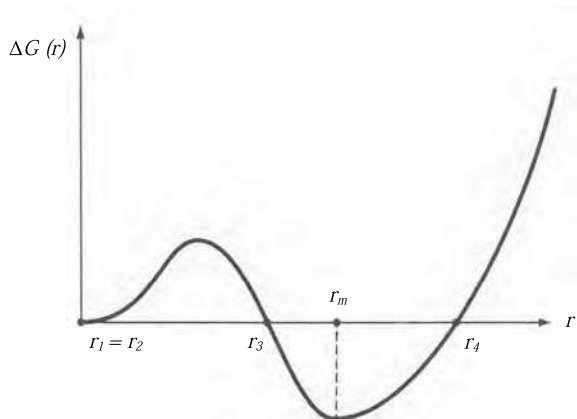
Nízkoteplotní relaxace je odchylkou od van't Hoffova pravidla, které říká, že většina procesů na povrchu Země se zrychluje dvakrát až třikrát při zvýšení teploty o 10 °C. Jeho téměř univerzální platnost dokládají příklady z různých oborů přírodních jevů nebo výrobních pochodů: rychlost inverze sacharózy se při zvýšení teploty o 10 °C zvyšuje 3,6krát, rychlost chemické reakce $H_2 + I_2 = 2HI$ 2,5krát, rychlost lihového kvašení dvakrát, rychlost chemické reakce $CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$ 1,9krát, rychlost růstu žabího vajíčka 2,7krát a řada dalších příkladů. Rychlost nízkoteplotních relaxačních procesů se tedy často neurčuje přímo měřením, ale výpočtem, a to lineární extrapolací výsledků z vysokoteplotních měření. A to je právě největší problém stanovení relaxační rychlosti při nízkých teplotách. Protože je aktivační energie relaxace systému závislá též na jeho na teplotě, jsou takto získané hodnoty rychlostí nízkoteplotní relaxace nesprávné. Dá se tedy říci, že „fenomén nízkoteplotní relaxace“, tak jak je inženýrskou praxí chápán, je antropogenní. Z hlediska přírodovědného žádný kvalitativní rozdíl mezi relaxací za vysoké a nízké teploty neexistuje. Jsou zde ovšem rozdíly kvantitativní, dané detaily mikroskopického mechanismu relaxace.

2. Strukturální přeměny

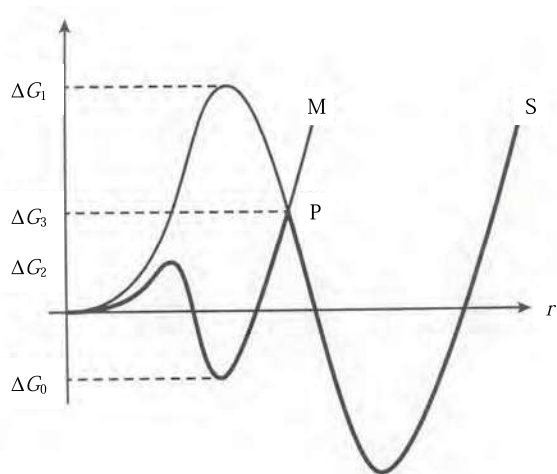
Mikroskopický mechanismus relaxace ilustruje příklad fázové přeměny (obr. 2) [2]. Potenciálový profil reakční trajektorie fázové transformace je brzděn povrchovým napětím fázového rozhraní, rozdílem hustot výchozí a nové fáze, koherencí jejich rozhraní a parakrystalickou distorzí nově vznikající fáze. Má-li vznikající zárodek nové fáze tvar koule, pak reakční diferenciální Gibbsova funkce ΔG (J) této transformace (volná energie) je polynomem 4. stupně:

$$\Delta G = \Delta G(r) = k_1 r^2 + k_2 r^3 + k_3 r^4. \quad (2)$$

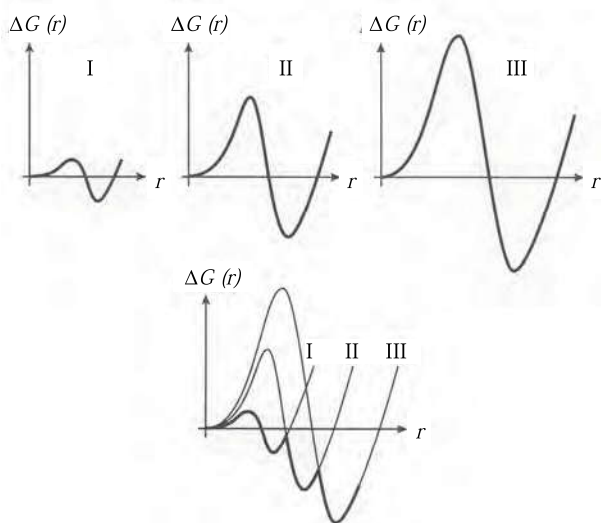
V rovnici (2) je r poloměr koule, součinitel k_1 je určen mezipovrchovým napětím a koherencí rozhraní mezi novou a výchozí fází, k_2 rozdílem jejich objemové volné entalpie a k_3 rozdílem hustot výchozí a nové fáze, koherencí jejich rozhraní a parakrystalickou distorzí [3]. V případě, že aktivační energie fázové přeměny ΔG je příliš vysoká, volí materiál pro fázovou přeměnu energeticky úspornější, postupnou cestu, a to ve dvou etapách. Nejdříve proběhne proces, s potenciálem podle křivky M (obr. 3). Vznikne přechodný metastabilní reakční meziprodukt, k čemuž stačí nižší aktivační energie $\Delta G_2 < \Delta G_1$. Teprve po delší době protne v bodě P vzestupná větev potenciálového profilu M sestupnou větev profilu S a přechodná metastabilní forma reakčního produktu transformuje při aktivaci $\Delta G_3 - \Delta G_0$ v rovnovážnou formu nové fáze. Je-li $\Delta G_3 - \Delta G_0 < \Delta G_1$, dochází k nízkoteplotní relaxaci. Tento proces může probíhat i ve více etapách (obr. 4). V takovém případě k fázovým přeměnám dochází v několika vlnách, které se ve výsledku projeví postupným poklesem volné energie ΔG .



Obr. 2 Potenciálový profil reakční trajektorie fázové transformace
Fig. 2 Potential profile of reaction trajectory of phase transformation



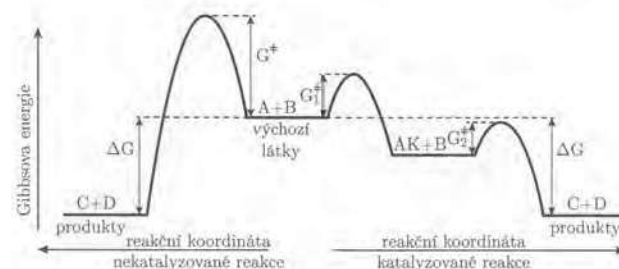
Obr. 3 Potenciálový profil reakční trajektorie dvoustupňové transformace
Fig. 3 Potential profile of reaction trajectory of double step transformation



Obr. 4 Potenciálový profil reakční trajektorie třístupňové fázové transformace
Fig. 4 Potential profile of reaction trajectory of three step transformation

Nízkoteplotní relaxace je přínosem, když podle ní probíhá přeměna, která je součástí technologického procesu. Taková technologie je pak méně energeticky náročná. Jedná-li se však o přeměnu, ke které dochází degradačním procesem, je nízkoteplotní relaxace nežádoucí jev. Vyrobený strojní díl vypoví službu za kratší čas nebo při nižší provozní teplotě, než se očekává.

Často se nízkoteplotní relaxace uplatňuje při tepelném zpracování materiálu [4], když chceme, aby nabyl jiných vlastností, než dosáhl v přírodním stavu. Má-li být např. ocel tvrdá, zakalíme ji s cílem dosažení martenzitické struktury. Přeměna austenitu se děje za nízké teploty. Difuze je pomalá a v důsledku toho nevznikne směs feritu s cementitem, ale (bezdifuzně) martenzit, který je tvrdší. Jestliže se vytvrdí 4% tuhý roztok mědi v hliníku po rozpouštěním žhání a chlazení ve vodě při nižší teplotě (režim nízkoteplotní relaxace), vznikají jeho rozpadem Guinierovy-Prestonovy zóny a koherentní přechodné precipitáty (tedy nerovnovážné fáze). V důsledku toho je pak slitina pevnější, než když přirozeně stárne za vyšších teplot, kdy vzniká rovnovážný precipitát Al_2Cu , který je nekoherentní s matečnou maticí. Nerovnovážné, přechodné produkty přeměny homogenního tuhého roztoku mají omezenou životnost a časem se rozpadnou. Leckdy se přesto vyplatí (s využitím nízkoteplotní relaxace) slitiny založené na bázi takových tuhých roztoků vyrábět.



Obr. 5 Reakční trajektorie fázové transformace s katalyzátorem a bez něj
Fig. 5 Potential profile of phase transformation with catalyser and without its

Nízkoteplotní relaxace (s režimem snížení teploty při dané rychlosti relaxace nebo zrychlení relaxace při dané teplotě) lze docílit též přítomností katalyzátorů [5], které podmiňují tvorbu meziproduktů s časově omezenou životností. Tyto meziprodukty vznikají na určitých aktivních místech molekulární, resp. nadmolekulární struktury katalyzátoru za takových podmínek, aby bylo v systému dosaženo co nejnižší volné energie ΔG . Obr. 5 znázorňuje reakční trajektorii fázové transformace s katalyzátorem a bez něj. Katalyzátor K neovlivní reakční teplo ΔG^\ddagger , ale aktivizační energii G_1^\ddagger , jež je nahrazena aktivizační energií G_1^\ddagger dílčí reakce $A + B + K = AK + B$ a aktivizační energií G_2^\ddagger dílčí reakce $AK + B = C + D + K$. Superpozice obou aktivizačních energií $G_1^\ddagger + G_2^\ddagger$ je přitom menší než nekatalyzovaná reakce G_1^\ddagger . Částice se kumulují v jakýchkoli dutinách, dost velkých, aby se do nich reagující molekuly mohly dobře směstnat, a přitom dost malých, aby jejich

těsné uspořádání vyhovovalo účinku přitažlivých sil na krátkou vzdálenost při interakci reagující látky s katalyzátorem. Aby katalyzátor fungoval, tj. aby se jeho účinkem mohla snížit teplota, při které reakce probíhá, musí být konfigurace jeho aktivního centra přizpůsobená struktuře reagujících molekul, čili musí být koherentní. V tom právě spočívá dovednost molekulárního inženýrství katalyzátorů. Vzhledem k tomu, že velká část materiálů je dnes zpracována za pomoci katalyzátorů, stala se katalýza nejdůležitějším pochodem uplatňovaným v nízkoteplotní relaxaci.

3. Fyzikální principy strukturních přeměn

Strukturní přeměny kovů mohou mít obecně několik příčin, z nichž každá vede ke snížení energetického potenciálu systému [6, 7]. Při deformaci polykrystalu se zvyšuje hustota dislokací řádově z $10^6 - 10^8 \text{ cm}^{-2}$ na $10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, čímž se výrazně zvyšuje energetický potenciál mřížky. Ve snaze dosáhnout stabilní stav se mřížka transformuje do podoby s nižší volnou energií. Tomu napomáhá teplota, příp. čas, jejichž vliv je popsán u následujících fyzikálních principů strukturních přeměn:

- **Zotavení** struktury není jistě poslední fáze v její přeměně v průběhu toku času. Zotavení se v důsledku působení teploty zasluhuje o snížení energetického stavu nastalého zvýšením hustoty dislokací po deformaci. Vede k polygonizaci hranic zrn v důsledku seřazení dislokací do nových útvarů, z nichž vznikají hranice nových zrn, resp. subzrn, která jsou koherentní s původní mřížkou. Přitom uspořádání dislokací do nových útvarů je spojeno jen s malými úhlovými výchyly.
- Na rozdíl od zotavení je **rekrytalizace** (primární rekrytalizace) více teplotně dotovaná přeměna mřížky, protože posuv dislokací je tepelně podmíněný proces. Přitom dochází k anihilaci mřížkových poruch, což je spojeno na jedné straně s dalším snížením energie systému a na druhé straně s nukleací a růstem nových zrn v původní (do té doby deformované) matečné mřížce. Nová zrna jsou nekoherentní v původní mřížce. Čím větší je polygonizace, tím frekventovanější je nukleace nových zárodků. Jejich růst na úkor matečné fáze je pak přímo úměrný desorientaci hranic zrn.
- Významnou překážkou ve snižování energetického potenciálu systému jsou **hranice zrn**. Atomy na hranicích zrn mají větší energii než atomy uvnitř zrn. To je nevýhoda, kterou se polykrystal liší od monokrystalu. Ty mají blíže k energeticky rovnovážnému stavu. Hranice zrn jsou vlastně poruchy struktury, které působením zvýšené teploty, s cílem uvést systém do stavu s nižší energií, mají tendenci snižovat jeho mezivrchovou energii. Výsledkem je relativní zmenšování plochy hranic zrn, a proto se snižuje jejich počet růstem a mizením malých zrn. Dopomáhá k tomu mechanismus rovnováhy sil na hranicích zrn tvořených nahuštěnými dislokacemi. Limitním případem takového

růstu zrn je naprostá minimalizace počtu zárodků a umožnění přednostního růstu jen několika z nich. To se děje optimalizací kombinace předešlé deformace, která by neměla být velká, aby mohla garantovat jen minimální počet vzniklých zárodků, a následného žhání při vysoké teplotě, která zase umožní rychlejší pohyblivost hranic zrn, tedy jejich růst.

- Uhlíku a dusíku obsaženému v přesyceném tuhém roztoku oceli je připisován efekt **stárnutí** (ageing). Při něm se v mřížce volně vyskytují uvedené prvky, jež tvoří precipitáty obklopené polem napětí [8], které bylo později pojmenováno jako Cottrellova atmosféra, přičemž A. H. Cottrell byl autorem názvu atmosféra pro interakci dislokace a atomů průměrových prvků. Cottrellovy atmosféry představují překážky v pohybu dislokací. Výsledkem je vytvrzení struktury – zpevnění po stárnutí (age-hardening). Stárnutí samo o sobě není procesem strukturní přeměny (projevuje se změnou mechanických vlastností), ale zvýšená hustota precipitátů může i při vysokoteplotním zpracování oceli za předpokladu, že nedojde k jejich rozpuštění (homogenizaci) být příčinou zbrzdění pohybu mřížkových poruch. V důsledku toho může dojít k nakupení energie do mezního stavu, za nímž stačí jen malý impulz, např. tepelný anebo napěťový, ke změně struktury.
- Při **tečení** (creepu) dochází ke změně struktury vlivem plastické deformace probíhající při konstantním napětí při jeho dlouhodobém působení. Má-li tedy platit $\sigma = \frac{F}{S} = \text{konst.}$, pak musí platit i $\frac{dF}{dt} < 0$, neboť u většiny tvářecích pochodů je též $\frac{dS}{dt} < 0$. Zde je F síla, S plocha, na niž síla působí, a t je čas. Síla tedy musí v souladu se zmenšující se (deformovanou) plochou také klesat (monotónně, aby platilo $\sigma = \text{konst.}$). Zmíněné archeologické artefakty leží celá staletí ve svém prostředí, aniž by na ně vnější síla působila, anebo v případě, že jsou zavaleny nějakou krycí vrstvou, na ně působí síla stále stejně. V případě, že jsou tyto předměty vystaveny vnější síle, je tato síla v čase stejně velká $F = \text{konst.}$, jejich struktura stále podléhá jejímu působení – pomalu a předměty se v čase deformují, tedy $\frac{dS}{dt} < 0$. Výsledek je, že $\frac{d\sigma}{dt} > 0$, neboli σ se zvětšuje. Nastává tedy stav $\sigma \neq \text{konst.}$, takže proces není tečení. Toto je rozdíl od zmíněného případu armovací výztuže nebo namáhaných strojních dílů. V armovacích drátech skutečně dochází k tečení, charakterizovanému vzniklou deformací, která je závislá na čase a napětí, resp. předpětí, kterému byly dráty vystaveny před zalitím do betonu. Převládajícím pochodem strukturních změn při tečení polykrystalů je zotavení, doprovázené skluzem dislokací a polygonizací.
- K nukleaci a následně k růstu zrn dochází především v silně deformovaných oblastech mřížky. Může to být např. v okolí inkluzí, jejichž původ lze spatřovat v nečistotě průmyslově vyráběné oceli. O čistotě oceli (z archeologických vykopávek zmíněných výše) vyrobené zhutňováním železné hroudy v plastickém stavu

vytloukáním strusky, která má nižší bod tavení než kov, čili byla ještě v tekutém stavu ve srovnání s kovovou fází, si nemusíme dělat nějaké iluze. Inkluzí bylo ve struktuře svářkového železa jistě dost. Proto svářkové železo obsahuje velké množství nukleacních míst a pozdější propuknutí **relaxaci** mělo do své povahy geneticky zakódovanou v důsledku technologie své výroby. Dnešní technologie výroby využívají důslednou selekci vsázky za účelem dodržení její jakosti, odstraňují škodlivé prvky již v tavné fázi výroby oceli, aplikují mimopecní rafinaci s cílem dodržení mikročistoty, příp. optimalizace morfologie nekovových vměstků, dále využívají sekundární homogenizaci a ochranu oceli před oksyložením při odlévání, optimalizují časové řízení krystalizace a tuhnutí, a stejně tak optimalizují deformační režim při tváření spolu s režimem tepelného zpracování hoto- vých výrobků. Všechny tyto faktory pokročilých technologií riziko iniciace inkluzí výrazně snižují.

Přeměna struktury probíhá i za normální nebo snížené teploty, a hovoří se tak o **nízkoteplotní relaxaci**. Ve struktuře se vlivem deformace zvětšuje hustota dislokací, které zvyšují energetický potenciál. Systém se snaží dostat do energeticky stabilnějšího stavu (s nižší energií). K tomu nemá k dispozici teplotu, která se v případě archeologických artefaktů, armovacích drátů nebo strojních dílů nemění, ale jen čas. Výše uvedené strukturotvorné pochody mohou v zásadě probíhat těmito fyzikálními mechanismy: difuzí atomů, příčným skluzem dislokací, šplhem dislokací, pohybem vakancí nebo pohybem interstic. Změnu mřížky ve jmenovaných předmětech nezpůsobuje napětí vyvolané nějakou vnější silou, takže nedochází k deformaci – čili k pohybu dislokací. Musí tedy působit jiný mechanismus, a to difuze. Vlastní mechanismus difuze se děje prostřednictvím pohybu vakancí, intersticiál nebo výměnou pozic atomů a tyto fyzikální mechanismy jsou tedy původci nízkoteplotní relaxace. Výměně pozic atomů za normální nebo nízkých teplot se však pro její vysokou energetickou náročnost nedává velká naděje k realizaci. Nízkoteplotní rekrystalizace se tedy děje především pohyby vakancí a interstic a ty se řídí zákony difuze.

4. Difuze

Klíčovou úlohu v mechanismech nízkoteplotní relaxace hraje tedy difuze. Za nízké teploty dochází totiž ke spontánní redistribuci strukturních poruch a jejich sdružování (kondenzaci) v topologicky souvislé komunikační kanály. Těmi se pak přesuny atomů při relaxaci dějí mnohem snáze, a tedy rychleji, než přes ideální, bezporuchovou a kompaktní matici. Za vysoké teploty se však segregáty mřížkových poruch (strukturních defektů) stávají entropicky neúnosné a ve snaze snížit volnou energii anihilují. Tím kanály anomálně rychlé difuze mizí a relaxace se zpomaluje.

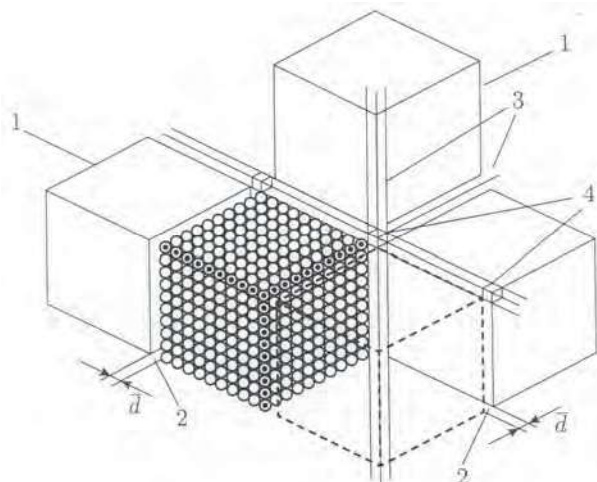
Hnací silou procesu, kterým na bázi primární struktury, definované rozložením atomů v ideálním krystalu, vzniká jakási hyperstruktura (nadstruktura) či sekundární struk-

tura, tvořená na základě původních defektů primární struktury, je energie krystalu. Každé porušení ideální krystalové struktury totiž energii krystalu zvyšuje a v okolí těchto poruch dochází k posunutí množství atomů z jejich rovnovážné polohy. Pokud jsou dvě strukturní poruchy daleko od sebe, posunutí atomů se vzájemně neovlivňují a energie takových dvou poruch se v účinku na celý krystal sčítá. Jsou-li však takové dvě poruchy blízko u sebe, pak posunutí atomů v sousedství jednoho defektu ovlivní i posunutí atomů v okolí druhého defektu. A při vhodné konstelaci těchto dvou blízkých defektů bude jejich celková energie menší než prostá superpozice energií obou poruch. Snaha o snížení energie podle Le Chatelierova principu vede pak právě k takové vhodné konstelaci poruch, jejichž působením se energie soustavy minimalizuje. Předpokladem snížení energie při existenci mřížkových poruch je jejich nakupení do jakýchsi klastřů – segregacních zón [9]. Příčinou toho je krátký dosah sil meziatomového působení, které se snižují s šestou až dvanáctou mocninou jejich vzdálenosti. Aby se dva strukturní defekty mohly ovlivňovat, musí být blízko sebe. Anizotropie vazebných sil, podmíněná rozložením elektronových orbitálů a projevující se např. v anizotropii ideální krystalové struktury, určuje také charakter sekundární struktury krystalu a tím i jeho anizotropii, resp. dimenzionalitu.

Krystalová matrice vyplňující prostor mezi lineárními, plošnými nebo skeletárními zónami obsahujícími strukturní poruchy se segregací těchto poruch zbavuje. Fakticky tím dochází ke zvětšení topologicky souvislých oblastí s ideální krystalovou strukturou. To je velmi důležité v případě, že strukturních poruch je mnoho a při jejich rovnoměrném rozložení by se velikost bloků ideální, bezdefektní struktury zmenšila natolik, že by to způsobilo zvýšení objemové volné entalpie (ideální) krystalové struktury. Tvorba sekundární struktury, tj. strukturalizace pole defektů v krystalech, je tedy mechanismem procesu, jímž se zachovává určitá minimální velikost bloků s ideální krystalovou mřížkou. Že taková spodní hranice velikosti difrakčně koherentních bloků existuje, se zjistilo krátce po objevu difrakce rtg záření. Ta ukázala, že ani po extrémně intenzivním tváření kovu jeho difrakční čáry nevyzmizí, jen se mírně rozšíří. Do bilance strukturních pochodů vstupuje též povrchová energie rozhraní, definujícího sekundární strukturu krystalu, která při zmenšování bloků ideální krystalové struktury roste [10]. Nejmenší blok, na který krystal rozděluje jeho sekundární struktura, si lze představit jako nedělitelnou stavební částici – kvantum (ideální) krystalové mřížky. Tato kvanta mají koloidní velikost (10 – 100 nm).

Oblastmi, v nichž jsou koncentrovány strukturní poruchy (označují se jako T-prostor krystalu), probíhá difuze rychlostí o několik dekadických řádů vyšší než základní maticí, kde je poruch velmi málo. Je to způsobeno tím, že v T-prostoru jsou vzdálenosti atomů v důsledku vysoké koncentrace strukturních poruch mnohem větší než v základní maticí, z níž byly poruchy odčerpány do T-prostoru. Obr. 6 znázorňuje geometrickou konfiguraci T-prostoru, v němž jsou kondenzovány strukturní poru-

chy. V T-prostoru jsou atomy od sebe vzdáleny jen o jednu nebo několik málo setin Å více než v ideální matici, což však jejich interakci mnohonásobně zesílí.



Obr. 6 Schématické znázornění sekundární struktury krystalu a komponent jeho T-prostoru:

1 - bloky ochuzené o strukturální poruchy, 2 - plošné komponenty T-prostoru, 3 - lineární komponenty T-prostoru, 4 - uzly T-prostoru (nulrozměrné komponenty), \bar{d} - tloušťka plošné komponenty T-prostoru

Fig. 6 Schematic illustration of secondary structure of the crystal and of components of its T-area

1 - blocks deprived of structure defects, 2 - planar components of T-area, 3 - linear components of T-area, 4 - nodes of T-areas (zero-dimensional components), \bar{d} - thickness of planar component of T-area

Koeficient difuze D (difuzivita) závisí jednak na aktivační energii difuze E potřebné k tomu, aby částice (atom) difundující látky prošla difuzními kanály, jednak na počtu D_0 těchto difuzních kanálů s aktivační energií E , které jsou k dispozici. Hodnota konstanty D_0 závisí na frekvenci tepelných kmitů atomů [7]. Závislost koeficientu difuze D na teplotě a aktivační energii se řídí Arrheniovým vztahem

$$D = D_0 \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right], \quad (3)$$

v němž je R plynová konstanta a T je teplota (K). Pro intersticiální difuzi platí podle [11] vztah

$$D_0 = a^2 \cdot k \cdot f \cdot \exp\left[\frac{\Delta S_i}{R}\right] \quad (4)$$

a pro substituční difuzi vakancemi platí

$$D_0 = a^2 \cdot k \cdot f \cdot \exp\left[\frac{\Delta S_m}{R} + \frac{\Delta S_v}{R}\right]. \quad (5)$$

V rov. (4) pro intersticiální difuzi znamená a vzdálenost sousedních intersticiálních pozic, k počet nejbližších intersticiálních mezer kolem intersticiální pozice, f frekvenci mřížkových kmitů, tj. četnost pokusů o přechod z jedné intersticiální pozice do sousední intersticiální pozice, ΔS_i změnu konfigurační entropie při přechodu intersticiálního atomu z jedné intersticiální pozice do

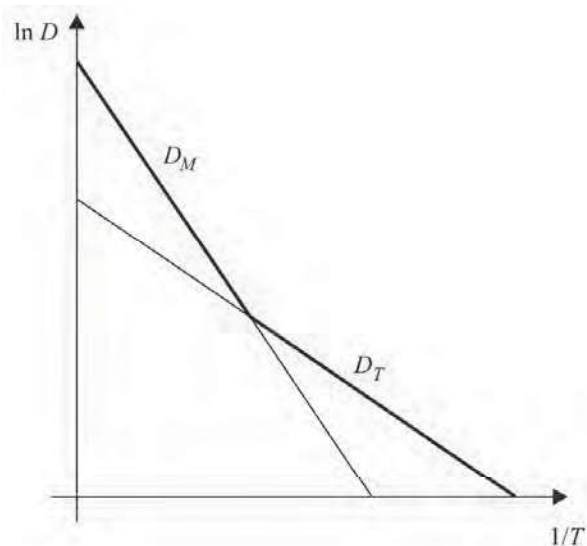
druhé a R plynovou konstantu. V rov. (5) pro substituční difuzi znamená a vzdálenost nejbližších sousedních mřížkových pozic, k jejich počet, f četnost pokusů o přechod z jedné mřížkové pozice do sousední, ΔS_m změnu konfigurační entropie při přechodu substitučního atomu z jedné mřížkové pozice do sousední, která je tvořena vakancí, ΔS_v změnu vibrační energie v důsledku vzniku jedné vakance na mol, tj. důsledkem změny frekvenčního spektra mřížkových kmitů při vnesení vakance do krystalu, a R je plynová konstanta.

Z rov. (4) a (5) je patrné, že hodnota předexponenciálního faktoru D_0 závisí na počtu přípustných pozic k , do kterých se difundující atom z dané výchozí polohy může dostat. Proto je hodnota předexponenciálního faktoru při difuzi základní maticí D_{0M} větší než hodnota předexponenciálního faktoru při difuzi T-prostorem D_{0T} . Také aktivační energie difuze základní maticí E_M je větší než aktivační energie difuze T-prostorem E_T . V důsledku toho při nízkých teplotách přednostně probíhá difuze T-prostorem. Koeficient difuze pak má tvar

$$D_T = D_{0T} \cdot \exp\left[-\frac{E_T}{RT}\right]. \quad (6)$$

Při vysokých teplotách pak difuze probíhá přednostně základní maticí a koeficient difuze nabývá tvar

$$D_M = D_{M0} \cdot \exp\left[-\frac{E_M}{RT}\right]. \quad (7)$$



Obr. 7 Koeficient difuze podle bimodálního modelu
Fig. 7 Diffusion coefficient by the bimodal model

Bimodální model difuze byl v mnoha případech skutečně měřením ověřen (obr. 7). Někdy najdeme pro jeden materiál dokonce tři mechanismy difuze, které jsou přednostní v různých teplotních oborech: difuzi maticí s koeficientem podle rov. (7), difuzi lineárními komponentami T-prostoru s koeficientem

$$D_{TL} = D_{0TL} \cdot \exp\left[-\frac{E_{TL}}{RT}\right] \quad (8)$$

a difuzi plošnými komponentami T-prostoru s koeficientem

$$D_{TP} = D_{0TP} \cdot \exp\left[-\frac{E_{TP}}{RT}\right]. \quad (9)$$

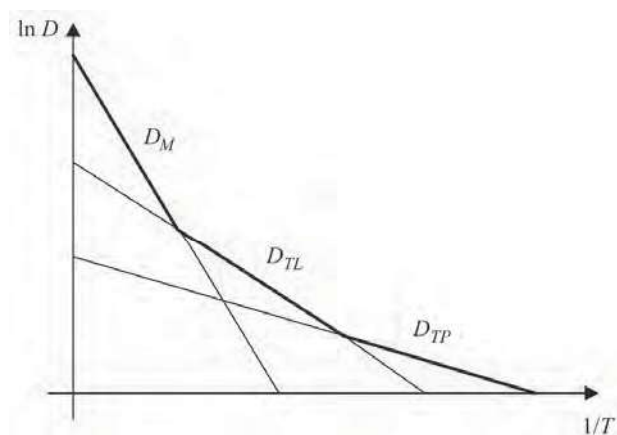
Koeficienty D_{0TL} , D_{0TP} , E_{TL} a E_{TP} v rov. (8) a (9) mají obdobný význam jako v rov. (6), avšak platné pro dané mechanismy: difuze lineárními komponentami a difuze plošnými komponentami. Zpravidla platí

$$E_M > E_{TL} > E_{TP} \quad (10)$$

a také

$$D_{OM} > D_{0TL} > D_{0TP}, \quad (11)$$

takže při nízkých teplotách převládne difuze plošnými komponentami T-prostoru, při středních teplotách difuze lineárními komponentami T-prostoru a při vysokých teplotách difuze základní maticí (obr. 8).



Obr. 8 Koeficient difuze podle trimodálního modelu
Fig. 8 Diffusion coefficient by the trimodal model

Kondenzace strukturních poruch do T-prostoru, což představuje strukturalizaci pole defektů a vytvoření T-prostoru, je provázána nejen snížením vnitřní energie, což je hnací silou zformování T-prostoru, ale také snížením entropie. Snížení entropie však vede ke zvýšení termodynamického potenciálu, jenž je tím větší, čím vyšší je teplota. V důsledku toho se s rostoucí teplotou T-prostor stává posléze energeticky neúnosný, rozpadá se, a tím anihilují i kanály anomálně rychlé difuze. To je druhý důvod pro průběh difuze základní maticí při vysoké teplotě. Jindy probíhat nemůže, protože T-prostor při vysoké teplotě neexistuje. Podmínkou pro vznik T-prostoru, jímž probíhá difuze rychleji než základní maticí, je dostatečně nízká teplota, která potlačí vliv entropie působící negativně na strukturalizaci.

Difuze snáze probíhá v systémech s větším počtem mřížkových poruch (hranice zrn, dislokace, vakance, intersticiály). Proto se lépe uplatňuje v polykrystalech, které jsou plny takových poruch, oproti monokrystalům. Zajímavý

je také vliv hustoty uspořádání atomů v mřížce: čím větší je hustota atomů, tím je difuze pomalejší. Proto je difuze v kovech s KSC mřížkou (Fe α – ferit, Cr, Mo, W) rychlejší než v kovech s KPC mřížkou (Fe γ – austenit, Cu, Al, Au, Ag). To znamená, že by kovy z prvně jmenované skupiny měly být náchylnější na strukturní změny vlivem difuze než kovy ze druhé skupiny.

Závěr

Nízkoteplotní relaxace je jeden z pochodů probíhající v struktuře materiálu po jeho prvotní výrobě, který je časově, teplotně a energeticky podmíněn. Základní fyzikální princip spočívá v difuzi, která je hnací silou pohybu mřížkových poruch. Na bázi přeskupe mřížkových poruch (strukturních defektů), jako jsou dislokace, vakance, hranice zrn, vrstevné chyby, intersticiály nebo substituční atomy, které se vyskytují v původní struktuře, se v materiálu tvoří sekundární struktura. V ní mřížkové poruchy segregují do lineárních plošných či skeletárních útvarů. Sekundární struktura tak udržuje bezporuchové objemy materiálu (bloky) v určité minimální velikosti, aby se nezvyšovala objemová volná entalpie krystalové mřížky.

Literatura

- [1] MOORE, W. J. *Fyzikální chemie* (čes. překl.). Praha: SNTL, 1981, 976 s.
- [2] VERHOEVEN, J. D. *Fundamentals of Physical Metallurgy*. New York: John Wiley & Sons, 1975, 567 s., ISBN 0-471-90616-6.
- [3] HINDELEH, A. M., HOESMANN, R. Paracrystals Representing the Physical State of Matter. *Journal of Physics: Solid State Physics*, 21 (1988), 4155–4170.
- [4] HRIVŇÁKOVÁ, D. *Teória fázových prémiem*. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2002, 142 s., ISBN 80-227-1665-0.
- [5] TREINDL, L. *Chemická kinetika*. Bratislava: Slovenské pedagogické nakladateľstvo, 1990, 352 s., ISBN 80-08-00365-0.
- [6] EISENKOLB, F. *Einführung in die Werkstoffkunde*, Band I, Allgemeine Metalkunde, die 4. Ausgabe. Berlin: VEB Verlag Technik, 1960, 235 s.
- [7] SMALLMAN, R. E. *Moderní nauka o kovech* (čes. překl. Kratochvíl, P. aj.). Praha: SNTL, 1964, 318 s.
- [8] COTTRELL, A. H. *Základy fyziky kovů* (slov. překl. 2. vyd. Králík, F., Havald, O.). Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1962.
- [9] VESNIN, Ju. I. *Vtoričnaja struktura i svojstva kristallov*. Novosibirsk: Institut něorganičeskoj chimii Sibirskogo otdělenija Rossijskoj akademii nauk, 1997, 102 s., ISBN 5-7692-0041-3.
- [10] FIALA, J., KRAUS, I. *Povrchy a rozhraní*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2016, 402 s., ISBN 978-80-01-05881-7.
- [11] FIALA, J., MENTL, V., ŠUTTA, P. *Struktura a vlastnosti materiálů*. Praha: Academia, 2013, 572 s., ISBN 80-200-1223-0.