

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ
UNIVERZITA OSTRAVA
FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO
INŽENÝRSTVÍ**

STUDIJNÍ OPORA

Název opory/předmětu: Nauka o materiálu I

Číslo předmětu: 636-0401

Autor/Autoři: doc. Dr. Ing. Jaroslav Sojka

**Katedra: 636 – katedra materiálového
inženýrství**

**Tato studijní opora vznikla v rámci rozvojového projektu Tvorba elektronických
studijních opor pro studijní programy FMMI v r. 2008**

PŘEDMLUVA

Studijní opora k předmětu Nauka o materiálu I je určena především studentům kombinované formy studia. V kombinované formě studia je mnohem menší podíl přímé kontaktní výuky, což činí toto studium pro studenty mnohem obtížnějším. Studijní opora k předmětu Nauka o materiálu I je pomocníkem, který má tento handicap alespoň jistým způsobem eliminovat. Nejedná se tedy o nová skripta, těch existuje dost. Studijní opora je určitou náhradou, je-li to možné, za chybějící přímou výuku a mezičlánkem k následnému studiu vlastní odborné literatury, ať již to budou skripta nebo jiné publikace.

Při psaní studijní opory jsem se snažil o co největší srozumitelnost textu. Té není možné dosáhnout, alespoň podle mého názoru, bez určitých zjednodušení, omezení a někdy i nepřesností. Pokud by někomu připadalo, že zjednodušení je příliš mnoho, předem se omlouvám. Ale moje pedagogické zkušenosti z výuky tohoto předmětu mě přivedly k výsledku, kterým je právě tento text.

I přes pečlivou kontrolu textu je téměř jisté, že jsem se v něm nevyhnul chybám, překlepům apod. Budu vám vděčný, když mě na ně upozorníte, abych je mohl opravit. Buď přímo, nebo mailem na adresu: jaroslav.sojka@vsb.cz.

Přeji vám všem, kdo budete studijní oporu využívat, hodně sil ke studiu!

Autor

OBSAH

STUDIJNÍ OPORA	1
Předmluva	1
Obsah	2
1. Termodynamické minimum.....	4
1.1. Úvod – k čemu je to dobré???	5
1.2. Základní termodynamické pojmy	5
1.3. Termodynamický stav soustavy.....	7
1.4. Gibbsův zákon fází	9
2. Základy krystalové stavby pevných látek	13
2.1. Základy krystalové stavby – elementární buňky	14
2.2. Mřížka kubická prostorově centrovaná.....	16
2.3. Mřížka kubická plošně centrovaná	20
2.4. Hlavní rozdíly mezi mřížkou KSC a KPC.....	24
2.5. Základní rozdělení krystalických látek	24
2.6. Rozpustnost v pevném stavu – tuhé roztoky	24
3. Poruchy krystalové mřížky	28
3.1. Úvod – nic není dokonalé, ani krystaly	28
3.2. Bodové poruchy	29
3.3. čarové poruchy.....	31
3.4. Plošné poruchy.....	35
3.5. Prostorové poruchy	36
4. Difúze v pevných látkách	38
4.1. Úvod – i v pevném stavu se atomy mohou pohybovat	38
4.2. Mechanizmy difúze substitučních atomů	39
4.3. Mechanizmy difúze intersticiálních atomů.....	41
4.4. Závislost difúze na teplotě	42
5. Jednosložkové soustavy	44
5.1. Úvod – proč právě jednosložková soustava?.....	44
5.2. Tuhnutí v jednosložkové soustavě.....	45
5.3. Tuhnutí při homogenní nukleaci zárodků pevné fáze.....	48
5.4. Tuhnutí při heterogenní nukleaci zárodků pevné fáze.....	52
5.5. Fázové přeměny v pevném stavu.....	53
6. Dvousložkové soustavy - úvod	57
7. Dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu	61
7.1. Rovnovázný diagram a křivky chladnutí	62
7.2. Průběh tuhnutí.....	65
7.3. Výpočet fázového složení – pákové pravidlo	68
8. Dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, omezenou rozpustností v pevném stavu a eutektickou reakcí.....	74
8.1. Popis rovnovážného diagramu	75
8.2. Tuhnutí a křivka chladnutí eutektické slitiny	77
8.3. Tuhnutí a křivky chladnutí podeutektických a nadeutektických slitin	80
8.4. Eutektická reakce v soustavě bez rozpustnosti v pevném stavu.....	84
9. Dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, omezenou rozpustností v pevném stavu a peritektickou reakcí	90
9.1. Popis rovnovážného diagramu.....	91

9.2. Tuhnutí a křivka chladnutí peritektické slitiny	92
9.3. Tuhnutí a křivky chladnutí slitin s částečným průběhem peritektické reakce	95
10. Dvousložkové soustavy s eutektoidní a peritektoidní reakcí	101
10.1. Dvousložková soustava s eutektoidní reakcí	102
10.2. Dvousložková soustava s peritektoidní reakcí	105
11. Dvousložkové soustavy s intermediárními fázemi	109
11.1. Rozdělení intermediárních fází	109
11.2. Intermediární fáze vzniklé peritektickou reakcí	112
11.3. Intermediární fáze vzniklé v místech maxima na křivce likvidu	114
12. Složitější dvousložkové soustavy	118
12.1. Postup při analýze složitějších dvousložkových soustav	119
12.2. Určení počtu modifikací složek	120
12.2. Popis rovnovážného diagramu soustavy	122
12.3. Pojmenování a popis reakcí	124
12.4. Zakreslení a popis křivky chladnutí slitiny	125
12.5. Určení fázového složení	126
13. Soustava železo – uhlík - úvod	130
13.1. Čisté železo	131
13.2. Uhlík v železe	133
14. Metastabilní soustava železo - uhlík	135
14.1. Rovnovázný diagram metastabilní soustavy Fe - C	136
14.2. Reakce v metastabilní soustavě Fe - C	138
14.2.1. Peritektická reakce	139
14.2.2. Eutektická reakce	140
14.2.3. Eutektoidní reakce	142
14.3. Rovnovázný diagram metastabilní soustavy Fe – C se strukturním popisem	144
15. Stabilní soustava železo – uhlík	157
15.1. Rovnovázný diagram stabilní soustavy Fe - C	158
15.2. Reakce ve stabilní soustavě Fe - C	160
15.3. Základní rozdělení grafitických litin	161
15.3.1. Šedá litina	162
15.3.2. Tvárná litina	164
15.3.3. Temperovaná litina	164
16. Fázové přeměny austenitu při ochlazování	168
16.1. Ochlazování austenitu	169
16.2. Přeměna austenitu při pomalém ochlazování	171
16.3. Přeměna austenitu při středně rychlém ochlazování	172
16.4. Přeměna austenitu při rychlém ochlazování	174
16.5. Shrnutí	176
17. Literatura	179
18. Klíč k otázkám	180

1. Termodynamické minimum



Členění kapitoly:

- Úvod;
- Základní termodynamické pojmy;
- Termodynamický stav soustavy;
- Gibbsův zákon fází;



Čas potřebný ke studiu: 90 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- pochopíte, proč je termodynamika důležitá při studiu materiálů;
- budete umět vysvětlit základní termodynamické pojmy;
- poznáte, v jakých stavech se termodynamické soustavy mohou nacházet a jaké jsou mezi těmito stavy základní rozdíly;
- pochopíte, jaké děje mohou probíhat v soustavách samovolně;
- ozřejmíte si, jaký je vztah mezi počtem složek a fází v soustavě za podmínek termodynamické rovnováhy;
- s radostí se pustíte do studia dalších kapitol!!!



Výklad

1.1. ÚVOD – K ČEMU JE TO DOBRÉ???

Termodynamika je částí fyziky, která se zabývá zejména přeměnami různých druhů energie při tzv. termodynamických dějích. Studuje také stabilitu, či nestabilitu (jinak řečeno rovnováhu, nebo nerovnováhu) termodynamických soustav. Má velký význam i při studiu chování materiálů, protože všechny změny, ke kterým v materiálech dochází, jsou podřízeny termodynamickým zákonům. To je důvodem, proč se termodynamikou musíme zabývat i v rámci předmětu Nauka o materiálu. Termodynamika je věda složitá, a proto zde provedeme největší možná zjednodušení a popíšeme jen ty pasáže, které jsou nezbytné pro výklad v dalších kapitolách předmětu.

1.2. ZÁKLADNÍ TERMODYNAMICKÉ POJMY

Termodynamika používá celou řadu pojmů. Na úvod bude vhodné alespoň některé z nich co nejjednodušeji definovat. Budeme tedy definovat pojmy – **termodynamická soustava, složka soustavy, fáze soustavy**.

Termodynamická soustava (dále jen soustava) je část hmoty, oddělená od svého okolí hranicemi, a to skutečnými nebo myšlenými. V soustavě mohou probíhat, v důsledku různých vlivů (např. změn teploty), fyzikální, chemické nebo fyzikálně-chemické změny (pochody). Soustava se skládá ze složek.

Složka soustavy (dále jen složka) tvoří látkovou náplň soustavy a představuje tedy základní chemickou součást soustavy. Složkami soustavy jsou buď chemické prvky nebo chemické sloučeniny. Složky soustavy během změn v soustavě ani nezanikají, ani nevznikají.

Podle počtu složek se soustavy dělí na:

- jednosložkové – unární (např. čistá H_2O);
- dvousložkové – binární (např. soustava Fe – C, která je základem např. nelegovaných nebo nízkolegovaných ocelí a litin);

- tříložkové – ternární (např. soustava Fe-Ni-Cr, která je základem některých korozivzdorných ocelí);
- vícesložkové - polykomponentní.

Fáze soustavy (dále jen fáze) je homogenní část soustavy, tvořená jednou nebo více složkami v různém množství. Fáze je od ostatních fází soustavy oddělena rozhraním. Fáze mohou během změn v soustavě zanikat a vznikat, mohou také měnit své složení. Základním kritériem pro třídění fází je jejich skupenství.

Na vysvětlení:

Nalejeme-li do misky na led vodu, kterou pak dáme do mrazničky, už tu máme termodynamickou soustavu. Soustavou je voda, skutečnými hranicemi soustavy jsou stěny misky. Myšlenou hranici si můžeme představit shora. Jedná se o soustavu jednosložkovou, složkou soustavy je H_2O . Fáze mohou být v soustavě dvě, a to voda jako kapalina nebo voda ve formě ledu. Nejprve bude v soustavě jen jedna fáze, a to voda jako kapalina. V určité době po tom, co dáme misku do mrazničky, tam budou obě fáze, jak voda coby kapalina, tak led, vedle sebe. Bude to tehdy, když teplota soustavy bude právě 0°C a bude postupně probíhat tuhnutí. Po ukončení tuhnutí bude v soustavě už jen jedna fáze, a to led. Předpokládáme samozřejmě, že v mrazničce je obvyklá teplota, tedy cca -18°C .

Termodynamika popisuje stav soustavy, zejména její stabilitu, a tomuto popisu používá celé řady tzv. **termodynamických stavových veličin**. Nejdůležitějšími stavovými veličinami jsou (v závorkách jsou příklady obvyklých jednotek):

- **p** – tlak soustavy; [Pa]; [MPa]
- **V** – objem soustavy; [m^3]
- **T** – teplota soustavy. [K]

V případě materiálů (soustav) v pevném nebo kapalném stavu probíhají děje často při konstantním, a to atmosférickém tlaku. To umožňuje neuvažovat tlak jako proměnnou veličinu.

Dalšími důležitými stavovými veličinami jsou:

- **U** – vnitřní energie soustavy; [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
- **S** – entropie soustavy; [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
- **F** – volná energie soustavy; [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
- **H** – entalpie soustavy; [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]

- **G – volná entalpie soustavy**
(někdy se označuje jako Gibbsova energie) [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]

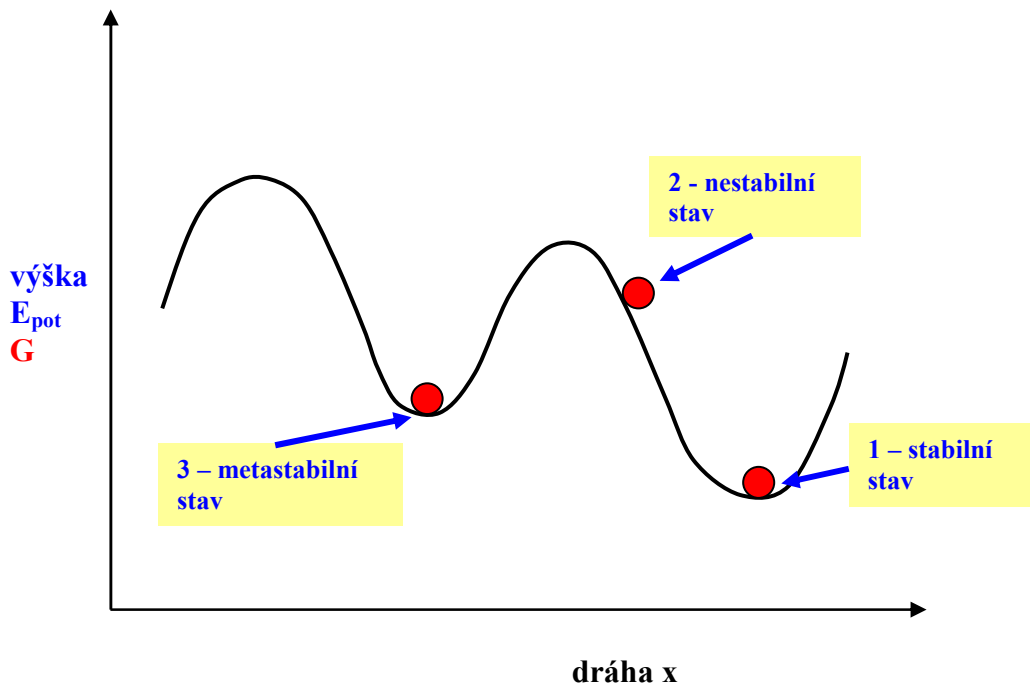
Při dalším výkladu budeme pro zjednodušení používat zejména volnou entalpii soustavy G, která může sloužit k popisu stability soustav za konstantního tlaku, a také k posouzení, které děje mohou v soustavě probíhat samovolně.

1.3. TERMODYNAMICKÝ STAV SOUSTAVY

Z termodynamického hlediska se soustava může nacházet ve **stavu stabilním (rovnovážném)**, dále ve **stavu nestabilním (nerovnovážném)** a konečně ve **stavu metastabilním**. Postupně budeme jednotlivé stavy velmi jednoduše charakterizovat.

- **Stabilní (rovnovážný) stav soustavy** je takový stav, který soustava samovolně nemění. Tento stav je charakterizován nejnižší možnou hodnotou volné entalpie G. Stabilní stav je považován za stav, který existuje s nejvyšší pravděpodobností.
- **Nestabilní (nerovnovážný) stav soustavy** je takový stav, který má soustava snahu samovolně změnit, (může-li) a přechází do stavu stabilnějšího nebo i do stavu stabilního. Při tomto samovolném přechodu (ději) dochází k poklesu volné entalpie soustavy. Rozdíl volné entalpie konečného (**k**) a počátečního (**p**) stavu soustavy $\Delta G_{p \rightarrow k} = (G_k - G_p) < 0$ je považován za hnací „sílu“ pro proběhnutí samovolného děje. (Ve skutečnosti se ale jedná o energii. Volná entalpie se nejčastěji vztahuje k látkovému množství a má rozměr $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- **Metastabilní stav soustavy** je charakterizován lokálním minimem volné entalpie, její hodnota je ale vyšší, než odpovídá stabilnímu (rovnovážnému) stavu.

Pro větší názornost se pro vysvětlení jednotlivých stavů soustavy používá mechanické analogie, kdy se studuje kulička v různých polohách na dráze s proměnlivou výškou. Uvažuje se přitom potenciální energie kuličky E_{pot} , která se přiřazuje, nebo chcete-li, vztahuje k volné entalpii G. Tato analogie je uvedena na obr. 1.1.



Obr. 1.1 Mechanická analogie stabilního, nestabilního a metastabilního stavu soustavy

- Je-li kulička v bodě 1, tedy v nejnižší prohlubni, je v nejmenší výšce a má také nejnižší možnou hodnotu potenciální energie E_{pot} . Samovolně nebude chtít, ani moci, tento stav změnit. Je to tedy mechanická analogie **stabilního stavu soustavy**.
- Je-li kulička v bodě 2, tedy na šikmé stěně, nemůže se tam sama udržet a spadne do prohlubně. Můžeme říci, že samovolně přešla ze stavu nestabilního do stavu stabilního. Bod 2 tedy představuje mechanickou analogii **nestabilního stavu soustavy**.
- Pokud je kulička v bodě 3, je v oblasti, kde je lokální minimum potenciální energie, protože je v tomto místě prohlubeň. Kulička je zde relativně „dobře“, ale tato poloha neodpovídá stabilnímu stavu soustavy, protože potenciální energie není nejnižší možná. Bod 3 tedy odpovídá **metastabilnímu stavu soustavy**.

Spíše pro zasmání než k zamyšlení:

Kromě mechanické analogie můžeme s jistou nadsázkou použít pro popis stavů soustav i analogii lidskou. Představte si, že se vám vše daří, cítíte se ve všech ohledech dobře a chcete, aby tento stav trval. Nemáte potřebu ho měnit. To může být v jistém smyslu, i když ne docela, analogie stabilního stavu soustavy. Naopak, pokud se vám nic nedaří, máte málo peněz, zlého nebo hloupého šéfa, trápení s partnerem, jistě chcete tento stav změnit a přejít do jiného lepšího stavu (stabilnějšího). Takže takovou zlou situaci můžeme s jistou nadsázkou přirovnat k nestabilnímu stavu soustavy. Bohužel někdy takový nestabilní stav může trvat i dlouho, ale to platí i pro ty „neživé“ materiály. I ony někdy zůstávají v nestabilním stavu, protože i když by chtěly, změnit ho nemohou....

Ještě jednou zopakujeme, že v soustavě probíhají **samovolně** jen takové děje, které soustavu přibližují **stabilnímu stavu, tj. stavu termodynamické rovnováhy**. Při těchto samovolných dějích dochází k **poklesu volné entalpie soustavy G**.

Termodynamika rozlišuje kromě rovnovážného stavu soustavy také rovnovážné děje v soustavě. Bude tedy dobré alespoň stručně objasnit, co se rozumí pod pojmem **rovnovážný děj**. Rovnovážný děj je takový děj, při kterém je soustava v kterémkoli okamžiku ve stavu termodynamické rovnováhy. Všechny samovolné děje tedy vždy proběhnou. V praxi to znamená, že všechny změny v soustavě musí probíhat mimořádně pomalu (limitně tedy nekonečně pomalu). Jedná se např. o změny teploty – ohřev, ochlazování. Reálné děje jsou jen málokdy děje rovnovážné.

1.4. GIBBSŮV ZÁKON FÁZÍ

Pan Gibbs, který věnoval mnoho času studiu termodynamiky soustav, přišel na to, že počet složek a fází v soustavě není za podmínek termodynamické rovnováhy náhodný a že mezi nimi existuje jistý vztah. Zavedl pojem **počet stupňů volnosti soustavy ν** , což je charakteristika, která dává do souvislosti počet složek a počet fází v soustavě za podmínek termodynamické rovnováhy.

Počet stupňů volnosti soustavy je definován jako **počet nezávisle proměnných změn, ke kterým může v soustavě dojít, aniž by se změnil počet fází**. Proměnnými se myslí zejména teplota, tlak a složení fází.

Označíme-li:

- počet složek soustavy n
- počet fází soustavy f

pak pro počet stupňů volnosti soustavy v platí:

$$v = n + 2 - f \quad (1.1)$$

Tato rovnice představuje zápis Gibbsova zákona fází.

Je-li tlak soustavy konstantní (není proměnnou), což je většinový případ pevných látek, zapíše se Gibbsův zákon fází následovně:

$$v = n + 1 - f \quad (1.2)$$

Nejnižší počet stupňů volnosti soustavy je 0.

Z rovnice (1.2) vyplývá, že maximální počet fází, které vedle sebe (spolu) mohou existovat za podmínek termodynamické rovnováhy v jednosložkové soustavě za konstantního tlaku, je roven 2. Podobně ve dvousložkové soustavě je maximální počet fází, které mohou být vedle sebe za podmínek termodynamické rovnováhy, roven 3.

Termodynamika nás bude provázet v zásadě po celou dobu studia. Jak už bylo napsáno v úvodu, všechny změny, které se odehrávají v pevných látkách, jsou - ostatně jako všechny změny v přírodě - podřízeny termodynamickým zákonům. Bude tedy užitečné tuto drobnou a nanejvýš zjednodušenou kapitolku dobře vstřebat a využít v dalším studiu.



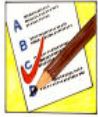
Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:



- termodynamika;
- termodynamická soustava, složka, fáze;
- termodynamické stavové veličiny;

- **stabilní, nestabilní a metastabilní stav soustavy;**
- **samovolné děje v termodynamických soustavách;**
- **Gibbsův zákon fází;**
- **souvislost mezi počtem fází a složek v soustavě za podmínek termodynamické rovnováhy**



Otázky:

1. Co je hlavní náplní termodynamiky jako oddílu fyziky?
2. Proč je termodynamika důležitá při studiu technických materiálů?
3. Jak byste charakterizovali termodynamickou soustavu?
4. Co jsou to složky soustavy? Uveďte několik příkladů.
5. Zkuste definovat, co je to fáze v soustavě. Opět najděte vhodné příklady z běžného života.
6. Uveďte, v jakých základních stavech se může nacházet termodynamická soustava.
7. Pokuste se výstižně vyjádřit, jak se liší stabilní a nestabilní stav soustavy.
8. Vysvětlete, co to znamená, když se soustava nachází v metastabilním stavu.
9. Vysvětlete stavy soustavy na základě mechanické analogie, tj. pro případ kuličky na dráze s proměnlivou výškou.
10. Co se rozumí pod pojmem počet stupňů volnosti soustavy?
11. Popište, co říká Gibbsův zákon fází.



Úloha k řešení:

Zkuste si vybrat vhodnou a přitom jednoduchou termodynamickou soustavu. Popište její složky, fáze a zkuste promyslet, které stavy by pro ni byly stavy stabilními, které stavy by naopak byly stavy nestabilními a které děje by v soustavě probíhaly samovolně.

2. Základy krystalové stavby pevných látek



Členění kapitoly:

- Základy krystalové stavby – elementární buňky;
- Mřížka kubická prostorově centrovaná;
- Mřížka kubická plošně centrovaná;
- Hlavní rozdíly mezi mřížkou KSC a KPC;
- Základní rozdělení krystalických látek;
- Rozpustnost v pevném stavu – tuhé roztoky.



Čas potřebný ke studiu: **120 minut**



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- pochopíte základní zákonitosti krystalové stavby pevných látek;
- ozřejmíte si význam elementární buňky v krystalu;
- seznámíte se se základními charakteristikami mřížky kubické prostorově centrované a mřížky kubické plošně centrované;
- pochopíte, jaké jsou nejvýznamnější rozdíly mezi těmito mřížkami a jaký to má dopad na vlastnosti materiálů;
- budete vědět, že i v pevném stavu existuje „rozpustnost“ látek a budete umět rozlišit základní typy tuhých roztoků.



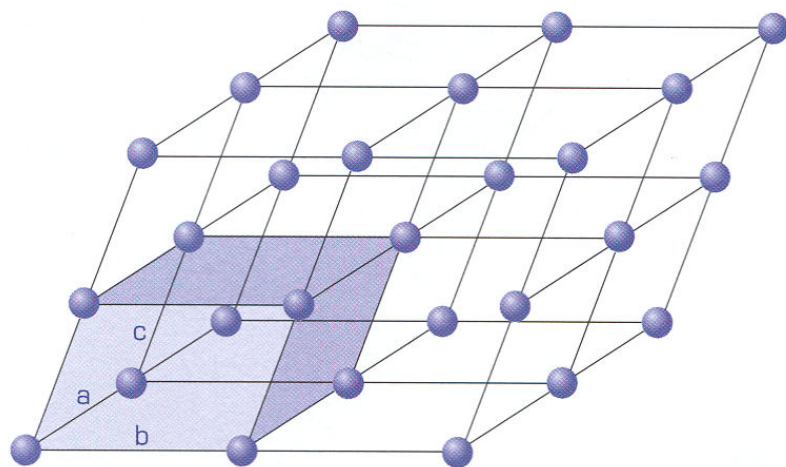
Výklad

2.1. ZÁKLADY KRYSTALOVÉ STAVBY – ELEMENTÁRNÍ BUŇKY

Pevné látky se vyskytují ve dvou základních stavech: ve **stavu krystalickém** nebo ve **stavu amorfním**. Krystalický stav látky lze popsat pravidelným, periodickým uspořádáním základních částic, např. atomů nebo iontů. Pro amorfní stav je naproti tomu charakteristické nepravidelné uspořádání základních částic, v tomto případě nejčastěji molekul. Někdy se také říká, že v krystalickém stavu existuje uspořádání atomů na velkou vzdálenost, zatímco toto uspořádání na velkou vzdálenost v amorfních látkách není.

Pravidelné, periodické uspořádání atomů v krystalu znamená, že středy atomů (označujeme je jako **uzlové body**) lze proložit soustavu 3 navzájem různoběžných směrů – přímkou a takovou soustavu nazýváme **prostorovou nebo také krystalovou mřížkou**.

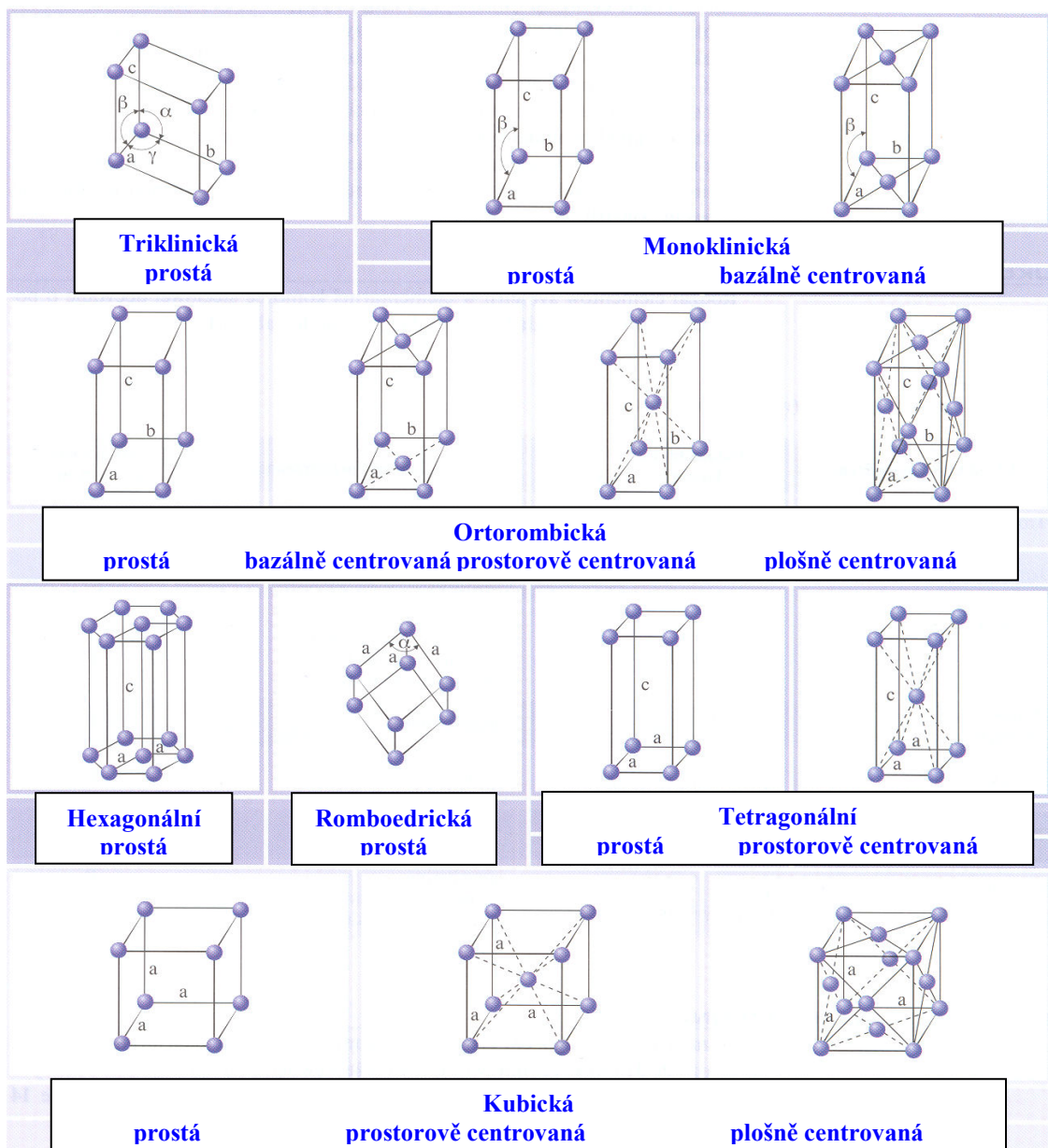
Prostorová (krystalová) mřížka již dobře popisuje krystal při vhodném výběru soustavy směrů. Příklad prostorové mřížky je zobrazen na obr. 2.1.



Obr. 2.1 Příklad prostorové mřížky v obecném krystalu

Z mnoha důvodů je vhodné vybrat, resp. vymezit v krystalové mřížce základní „stavební“ jednotku, jakousi cihličku, jejímž opakováním lze celý krystal vystavět. Tato základní stavební jednotka krystalu se nazývá **elementární (základní) buňka**. V krystalové mřížce se elementární buňka volí podle jistých pravidel. Tím základním pravidlem je, že souměrnost, neboli symetrie elementární buňky má odrážet co nejlépe souměrnost celého krystalu.

Ve všech 7 existujících krystalových soustavách (od triklinické po kubickou) lze vytvořit celkem 14 rozdílných prostorových mřížek (říká se jim také Bravaisovy mřížky) a každé z nich přisoudit jednu elementární buňku. To je zobrazeno na obr. 2.2.



Obr. 2.2 Elementární buňky 14 prostorových (Bravaisových) mřížek

Z obr. 2.2 je vidět, že elementární buňky lze rozdělit na dvě základní skupiny, a to na **elementární buňky prosté (primitivní)**, nebo **složené**. Elementární buňky prosté obsahují atomy jen ve vrcholech buňky. Elementární buňky složené obsahují kromě atomů ve vrcholech ještě další atomy, které mohou být umístěny následovně:

- ve středu dolní a horní podstavy – pak se jedná o mřížku bazálně centrovanou;
- ve středu elementární buňky – pak se jedná o mřížku prostorově centrovanou;
- ve středech všech stěn – pak se jedná o mřížku plošně centrovanou.

Z obr. 2.2 je zřejmé, že jen prosté (primitivní) buňky existují v soustavě triklinické, hexagonální a romboedrické. Ve zbývajících 4 krystalových soustavách (monoklinické, ortorombické, tetragonální a kubické) existují kromě mřížek prostých i mřížky složené.

V další části bude pozornost zaměřena na mřížku kubickou prostorově centrovanou a na mřížku kubickou plošně centrovanou. Důvody jsou dva: za prvé se jedná o mřížky relativně jednoduché, za druhé v těchto mřížkách krystaluje většina kovů, takže mají velký praktický význam.

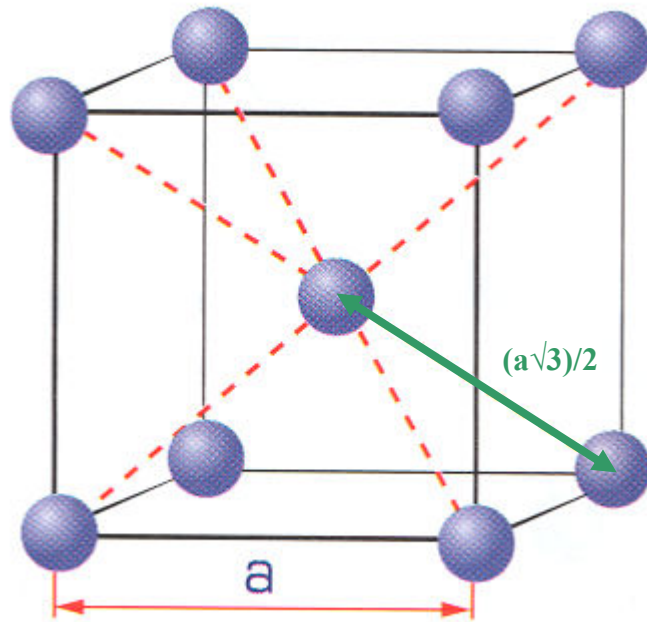
2.2. MŘÍŽKA KUBICKÁ PROSTOROVĚ CENTROVANÁ

Pro označení mřížky kubické prostorově centrované se používá celá řada zkratk:

- **KSC – kubická stereocentrická;**
- **bcc - body centred cubic (angl.);**
- **cc - cubic centrée (fr.).**

Elementární buňka mřížky kubické prostorově centrované je uvedena na obr. 2.3. Elementární buňkou je samozřejmě krychle. Z obrázku je dobře vidět, že atomy jsou umístěny jednak ve vrcholech elementární buňky, jednak v jejím středu, tj. přesně v průsečíku tělesových úhlopříček.

U všech typů mřížek je užitečné určit jisté charakteristiky mřížky, resp. elementární buňky.



Obr. 2.3 Elementární buňka mřížky kubické prostorově centrované

Mezi nejdůležitější charakteristiky patří:

Počet atomů, které připadají na 1 elementární buňku

V případě mřížky KSC je 8 atomů ve vrcholech buňky, ale každý z nich leží v 8 sousedních elementárních buňkách, a právě 1 atom uprostřed elementární buňky. Počet atomů, které připadají na 1 elementární buňku, je tedy:

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2 \quad (2.1)$$

V mřížce KSC tedy připadají na jednu elementární buňku právě 2 atomy.

Další důležitou charakteristikou je, tzv.:

Koordinační číslo mřížky

Koordinační číslo mřížky je definováno jako počet nejbližších, stejně vzdálených sousedních atomů vzhledem k libovolnému atomu mřížky. Z obr. 2.3 lze snadno odvodit, že počet nejbližších atomů je právě 8. Představme si atom uprostřed elementární buňky a je

zřejmé, že všech 8 atomů ve vrcholech jsou jeho nejbližšími a stejně vzdálenými sousedy, přičemž vzdálenost je polovina délky tělesové úhlopříčky krychle, tj. $a \frac{\sqrt{3}}{2}$.

Koordinační číslo má vztah k míře souměrnosti krystalové mřížky.

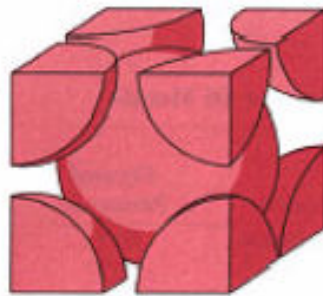
Jednou z nejvýznamnějších charakteristik krystalové mřížky je také

Míra zaplnění elementární buňky atomy

Míra zaplnění elementární buňky atomy je poměr objemu atomů v elementární buňce k objemu celé elementární buňky. Je zřejmé, že výpočet lze provést pouze tehdy, přijmeme-li určitý vztah mezi velikostí atomů a velikostí elementární buňky. Při jednoduchém výpočtu se uvažuje, že atomy jsou tuhé, nestlačitelné koule, které se v určitém krystalografickém směru navzájem dotýkají. Tím směrem je v mřížce KSC právě směr tělesových úhlopříček. Na délku tělesové úhlopříčky krychle tedy připadnou právě 4 poloměry atomů. Uvedenou podmínku lze zapsat následovně:

$$a\sqrt{3} = 4R \quad (2.2)$$

Tato situace je graficky znázorněna na obr. 2.4, kde velikost atomů v elementární buňce splňuje výše uvedenou podmínku.



Obr. 2.4 Elementární buňka mřížky kubické prostorově centrované s velikostí atomů v odpovídajícím poměru k velikosti buňky

Pro míru zaplnění elementární buňky atomy (M.Z.) pak lze psát:

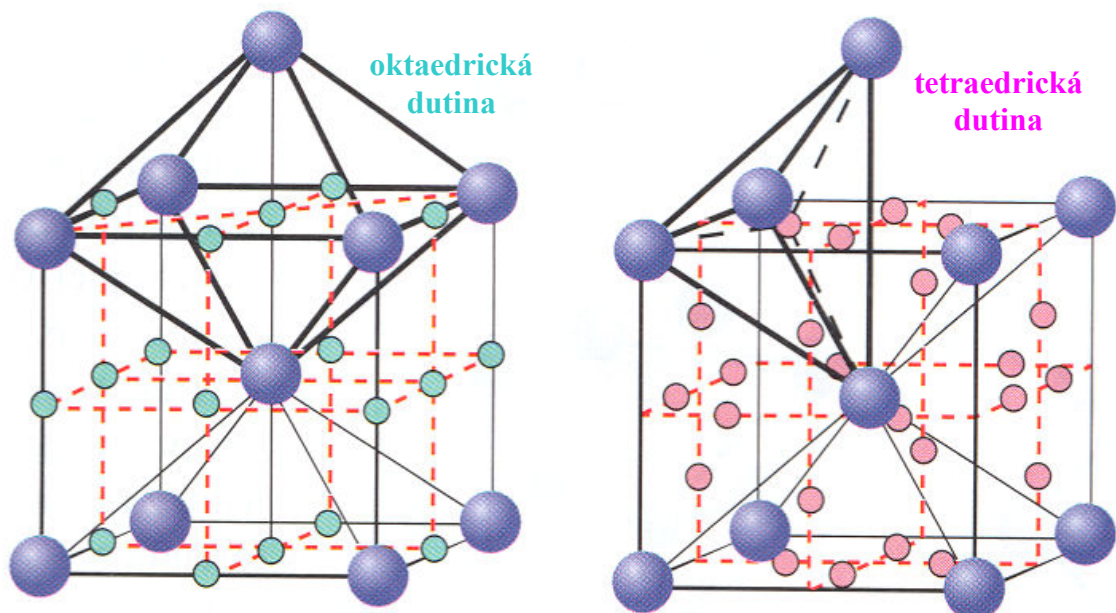
$$M.Z. = \frac{V_{at}}{V_b} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3}{a^3} = \pi \frac{\sqrt{3}}{8} = 0,68 = 68\% \quad (2.3)$$

Výsledek říká, že v mřížce KSC připadá 68 % z objemu elementární buňky na atomy a zbytek, tedy 32% je „volný prostor“, tj. dutiny mezi atomy. Míra zaplnění je parametr mimořádného významu, protože na jeho hodnotě závisí schopnost pohybu atomů mřížkou,

tj. schopnost **difúze atomů**. Čím je menší míra zaplnění, tím je obecně snadnější difúze. Přitom difúze je děj, který je zodpovědný např. za většinu změn struktury v pevných látkách.

Dutiny v mřížce

Z předešlého výpočtu vyplývá, že část objemu elementární buňky připadá na atomy a část představuje volný prostor. Z hlediska difúze je důležitý celkový podíl volného prostoru. Z jiných důvodů nás zajímá ale i to, zda ve „volném“ prostoru - v dutinách mřížky – lze nalézt dutiny určité velikosti, ve kterých by se mohly umístit atomy prvků s malým atomárním poloměrem, tedy atomy prvků s nízkým atomovým číslem, např. vodíku, kyslíku, dusíku apod. Těmto prvkům se říká intersticiální prvky a dutinám v mřížce, v nichž se mohou nacházet, se říká intersticiální polohy nebo také meziuzlové polohy. Velikost dutin je důležitá pro rozpustnost těchto malých atomů v základní mřížce. Lze ukázat, že v mřížce kubické prostorově centrované existují dva typy dutin – dutiny oktaedrické a tetraedrické. Příklady těchto dutin jsou znázorněny na obr. 2.5. Jednoduchým kritériem rozlišení, o jaký typ dutiny se jedná, je to, jaký geometrický útvar lze okolo dutiny vytvořit – v případě oktaedrické dutiny je to oktaedr (osmistěn), v případě tetraedrické dutiny se jedná o tetraedr (čtyřstěn).



Obr. 2.5 Příklady dutin v mřížce kubické prostorově centrované a možnosti umístění intersticiálních atomů

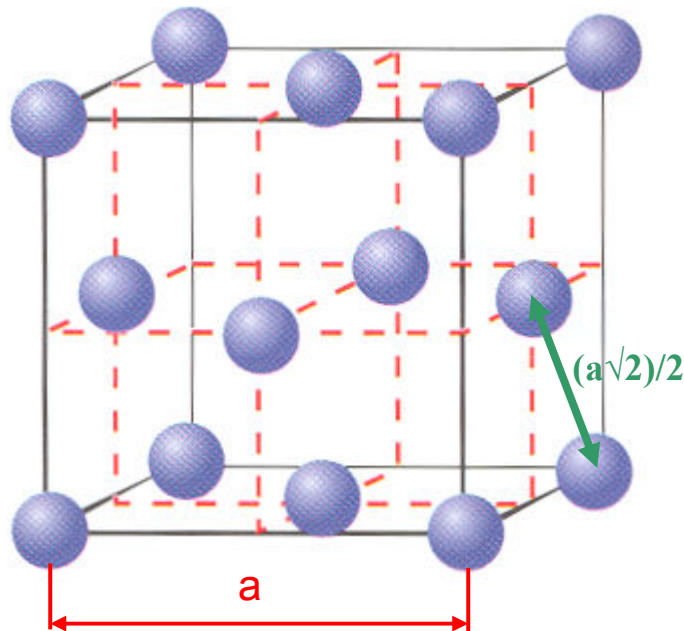
V mřížce kubické prostorově centrované jsou oba typy dutin relativně malé, tzn. bylo by obtížné umístit do nich atomy vodíku, uhlíku, dusíku apod. Z toho vyplývá, že v mřížce kubické prostorově centrované je obecně nízká rozpustnost pro tyto intersticiální prvky.

2.3. MŘÍŽKA KUBICKÁ PLOŠNĚ CENTROVANÁ

Pro označení mřížky kubické plošně centrované se také používají různé zkratky:

- KPC – kubická planicentrická;
- fcc - face centred cubic (angl.);
- cfc - cubic à faces centrées (fr.).

Elementární buňka mřížky kubické plošně centrované je uvedena na obr. 2.6. Elementární buňkou je opět krychle. Atomy jsou umístěny jednak ve vrcholech elementární buňky, jednak ve středech všech 6 stěn.



Obr. 2.6 Elementární buňka mřížky kubické plošně centrované

Tak jako v případě mřížky kubické prostorově centrované určíme i u mřížky kubické plošně centrované její základní charakteristiky.

Počet atomů, které připadají na 1 elementární buňku

V případě mřížky KPC je rovněž 8 atomů ve vrcholech buňky a navíc 6 atomů ve středech stěn. Atomy ve vrcholech přispívají jedné elementární buňce právě jednou osminou a každý z atomů, které jsou ve středech stěn, přispívá jedné elementární buňce jednou polovinou.

Počet atomů, který připadá na jednu elementární buňku, je pak:

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \quad (2.4)$$

V mřížce KPC tedy připadají na jednu elementární buňku právě 4 atomy.

Koordinační číslo mřížky

Připomeňme, že koordinační číslo mřížky představuje počet nejbližších a přitom stejně vzdálených atomů vzhledem k libovolně vybranému atomu. Lze ukázat, že nejmenší vzdáleností atomů v mřížce KPC je polovina délky stěnové úhlopříčky, tedy $a \frac{\sqrt{2}}{2}$.

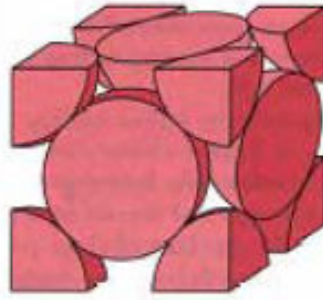
Vybereme-li si na obr. 2.6 např. atom ve středu spodní podstavy elementární buňky, má 4 sousedy vzdálené o tuto vzdálenost ve vrcholech spodní podstavy a další 4, stejně vzdálené atomy, ve středech svislých stěn. Existují však ještě další 4 sousedé stejně vzdálení a jsou to atomy ve středech svislých stěn elementární buňky, která leží pod buňkou nakreslenou na obr. 6. Koordinační číslo mřížky KPC je tedy 12. Je to vyšší hodnota než u mřížky KSC a znamená to mimo jiné, že mřížka KPC má vyšší míru symetrie.

Míra zaplnění elementární buňky atomy

Tak jako v případě mřížky KSC i nyní vyjdeme z podmínky, že atomy se v jistém krystalografickém směru navzájem právě dotýkají. V případě mřížky KPC je tím směrem směr stěnové úhlopříčky. Na její délku tedy připadnou právě 4 poloměry atomů. Uvedenou podmínku lze zapsat následovně:

$$a\sqrt{2} = 4R \quad (2.5)$$

Tato situace je graficky znázorněna na obr. 2.7, kde velikost atomů v elementární buňce splňuje výše uvedenou podmínku.



Obr. 2.7 Elementární buňka mřížky kubické plošně centrované s velikostí atomů v odpovídajícím poměru k velikosti buňky

Pro míru zaplnění elementární buňky atomy (M.Z.) pak lze psát:

$$M.Z. = \frac{V_{at}}{V_b} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3}{a^3} = \pi \frac{\sqrt{2}}{6} = 0,74 = 74\% \quad (2.6)$$

Výsledek říká, že v mřížce KPC připadá 74 % z objemu elementární buňky na atomy a zbytek, tedy 26% je „volný prostor“, tj. dutiny mezi atomy. Míra zaplnění mřížky atomy je tedy v mřížce KPC vyšší ve srovnání s KSC. Znamená to, že v mřížce KPC je obtížnější difúze, tedy pohyb atomů.

Na vysvětlení:

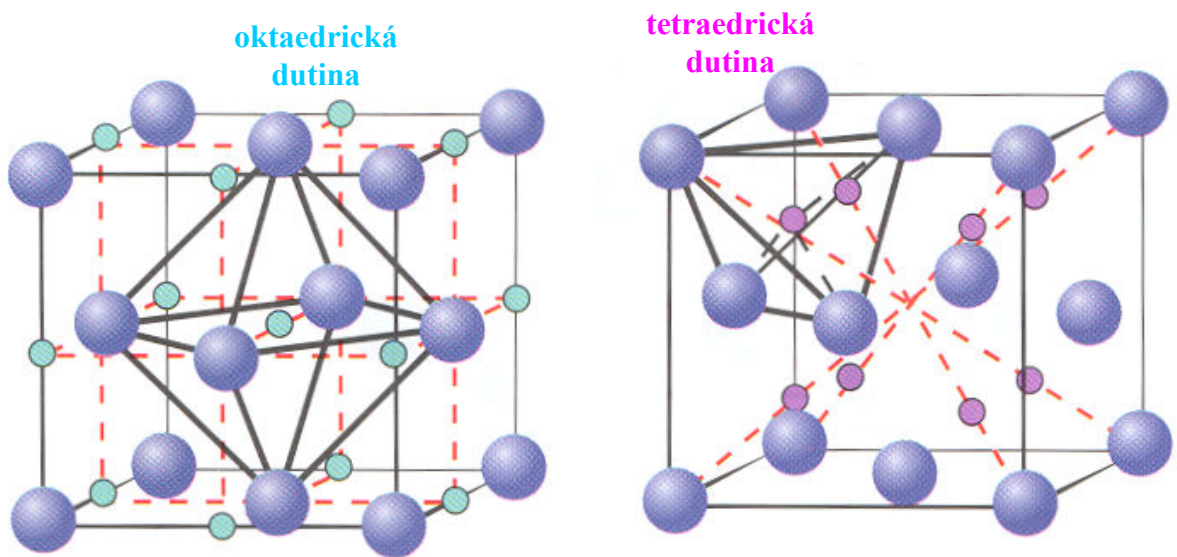
Z uvedených číselných hodnot není zřejmé, jak velký rozdíl v difúzní schopnosti atomů je vyvolán rozdílným typem mřížky. Představme si následující pokus. Necháme difundovat vodík ocelovou membránou, která má tloušťku 1mm. Použijeme dvě oceli, jedna ocel má mřížku KSC, druhá má mřížku KPC. Jak dlouho asi bude trvat vodíku, než projde přes tloušťku oceli, tj. než urazí vzdálenost 1 mm za normální teploty? Rozdíl je šokující: V případě oceli s mřížkou KSC se jedná o dobu v minutách, zatímco u oceli s mřížkou KPC to bude vodíku trvat několik roků!!! Neuvěřitelné, vidíte? A to všechno kvůli rozdílu v míře zaplnění, tedy kvůli hodnotám 68 nebo 74%.

Dutiny v mřížce

Jak bylo uvedeno v případě mřížky KSC, velikost dutin v mřížce je důležitý parametr, protože na něm závisí rozpustnost malých, tzv. intersticiálních atomů, např. atomů vodíku, uhlíku, dusíku apod. I v mřížce kubické plošně centrované lze rozlišit dva

typy dutin, a to opět dutiny oktaedrické a tetraedrické. Příklady dutin včetně možných poloh intersticiálních atomů jsou uvedeny na obr. 2.8.

Zatímco dutiny tetraedrické jsou v mřížce KPC malé, dutiny oktaedrické jsou v mřížce KPC relativně velké (tedy vztaheno k velikosti základních atomů, nebo k parametru mřížky a). A to je opět velice důležité. To, že v mřížce KPC existují relativně velké oktaedrické dutiny, znamená, že v tomto typu mřížky je větší rozpustnost malých intersticiálních atomů ve srovnání s mřížkou KSC, ačkoli celkový volný prostor je v mřížce KPC menší.



Obr. 2.8 Příklady dutin v mřížce kubické plošně centrované a možnosti umístění intersticiálních atomů

Na vysvětlení:

V železe γ , které má mřížku kubickou plošně centrovanou (KPC), se při teplotě 1147°C rozpustí cca 2,14 hm. % uhlíku. S klesající teplotou rozpustnost uhlíku klesá a při teplotě 727°C se v železe γ rozpustí cca 0,8% uhlíku. V železe α , které má mřížku kubickou prostorově centrovanou (KSC), je max. rozpustnost uhlíku jen 0,02 hm. % (při teplotě 727°C). To ukazuje, jak velký rozdíl rozpustnosti uhlíku existuje v obou typech mřížek.

2.4. HLAVNÍ ROZDÍLY MEZI MŘÍŽKOU KSC A KPC

Mřížka KSC má menší míru zaplnění elementární buňky atomy (68%), a z toho důvodu je v ní snadnější difúze – pohyb atomů. Na druhé straně má však jen malé dutiny, a proto v ní je jen malá rozpustnost malých, intersticiálních atomů.

Mřížka KPC má vyšší míru zaplnění elementární buňky atomy (74%), a je v ní proto obtížná difúze atomů. Má zato relativně velké dutiny (oktaedrické), a proto v ní existuje vyšší rozpustnost malých, intersticiálních atomů.

2.5. ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ KRYSTALICKÝCH LÁTEK

Krystalické látky je možné dělit podle různých hledisek. Nejjednodušší dělení je založeno na tom, z jakého počtu krystalů se látky skládají. Z tohoto pohledu rozlišujeme tzv. **monokrystalické a polykrystalické látky**.

- V **monokrystalech** je kus materiálu tvořen právě jedním krystalem (např. diamant a další drahokamy, některé součásti v elektrotechnice – monokrystalové Si apod.).
- V **polykrystalech** se materiál skládá z velkého počtu jednotlivých krystalů, kterým se říká zrna. Velikost jednotlivých zrn se pohybuje nejčastěji v desítkách mikrometrů. Jednotlivá zrna jsou navzájem oddělena hranicemi. Krystalová orientace jednotlivých zrn bývá nejčastěji náhodná a pro každé zrno odlišná. Polykrystalické látky jsou mnohem častější než látky monokrystalické.

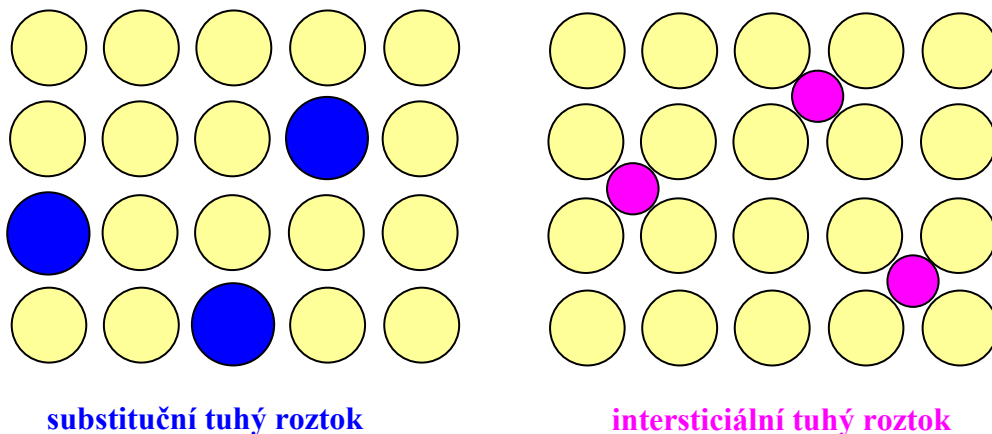
2.6. ROZPUSTNOST V PEVNÉM STAVU – TUHÉ ROZTOKY

Rozpustnost je pojem, s nímž se častěji setkáváme v případě kapalin nebo plynů. Rozpustnost je jev, který však existuje i v pevném stavu. Co tady znamená? V předchozím výkladu jsme většinou uvažovali, že krystalová mřížka je tvořena jen atomy jednoho prvku (až na výjimku, kdy jsme mluvili o dutinách v mřížce). Krystalová mřížka ale může být tvořena i atomy několika prvků, přičemž jeden z nich je možné považovat za základní a ty zbývající za tzv. příměsi. Atomy příměsí mohou být rozpuštěny v krystalové mřížce základního prvku a v takovém případě mluvíme o tuhém roztoku. Tuhé roztoky lze rozdělit na dvě hlavní skupiny podle toho, v jakých polohách mřížky se vyskytují atomy příměsí.

Z tohoto hlediska dělíme tuhé roztoky na tzv. substituční tuhé roztoky a intersticiální tuhé roztoky.

- **Substituční tuhý roztok** je takový, v němž atomy příměsí nahrazují (substituují) v krystalové mřížce atomy základního prvku.
- **Intersticiální tuhý roztok** je takový, v němž jsou atomy příměsí umístěny v dutinách, tedy v meziuzlových, intersticiálních polohách. Intersticiální tuhé roztoky se tvoří tehdy, jsou-li příměsemi prvky s nízkým atomovým číslem a tedy i malým atomárním poloměrem (např. vodík, uhlík, dusík, jak už bylo uvedeno).

V případě substitučního tuhého roztoku může i v pevném stavu existovat neomezená rozpustnost, naproti tomu v případě intersticiálních tuhých roztoků je rozpustnost vždy jen částečná, tedy omezená. Schématické dvourozměrné zobrazení obou typů tuhých roztoků je uvedeno na obr. 2.9.



Obr. 2.9 Schématické dvourozměrné znázornění atomů v substitučním a intersticiálním tuhém roztoku

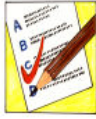


Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- krystalický a amorfní stav pevných látek;
- krystalová mřížka, elementární buňka prostá a složená;
- mřížka kubická prostorově centrovaná, mřížka kubická plošně centrovaná;
- koordinační číslo mřížky, míra zaplnění mřížky atomy;

- **uzlové polohy, meziuzlové – intersticiální polohy;**
- **monokrystaly, polykrystaly;**
- **substituční tuhý roztok, intersticiální tuhý roztok**



Otázky:

12. Co jsou uzlové body v krystalové mřížce?
13. Jak byste charakterizovali elementární buňku krystalové mřížky?
14. Jaké je základní pravidlo pro volbu elementární buňky?
15. Jaký je rozdíl mezi prostou a složenou elementární buňkou?
16. Kde jsou umístěny atomy v mřížce kubické prostorově centrované?
17. Jaké je koordinační číslo mřížky kubické prostorově centrované?
18. Jaká je míra zaplnění atomy v mřížce kubické prostorově centrované?
19. Jaká je difúzní schopnost atomů v mřížce kubické prostorově centrované?
20. Jakou rozpustnost intersticiálních atomů můžeme očekávat v mřížce kubické prostorově centrované?
21. Kde jsou umístěny atomy v mřížce kubické plošně centrované?
22. Jaké je koordinační číslo mřížky kubické plošně centrované?
23. Jaká je míra zaplnění atomy v mřížce kubické plošně centrované?
24. Jaká je difúzní schopnost atomů v mřížce kubické plošně centrované?
25. Jakou rozpustnost intersticiálních atomů můžeme očekávat v mřížce kubické plošně centrované?
26. Co rozumíme polykrystalickým materiálem?
27. V jakých polohách jsou umístěny atomy příměsí v substitučním tuhém roztoku?
28. V jakých polohách jsou umístěny atomy příměsí v intersticiálním tuhém roztoku?
29. Které prvky vytvářejí intersticiální tuhé roztoky a proč?



Úloha k řešení:

Vypočítejte, jaký je poloměr oktaedrické dutiny vzhledem k poloměru základního atomu v mřížce kubické prostorově centrované a v mřížce kubické plošně centrované. Výsledky porovnejte a dejte do souvislosti s rozpustností intersticiálních atomů v obou typech mřížek.

3. Poruchy krystalové mřížky



Členění kapitoly:

- Úvod – nic není dokonalé, ani krystaly;
- Bodové poruchy – vakance, interstice;
- Čarové poruchy – hranová, šroubová dislokace;
- Plošné poruchy – hranice zrn;
- Prostorové poruchy.



Čas potřebný ke studiu: **120 minut**



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- budete umět rozlišit a popsat jednotlivé typy poruch krystalové mřížky;
- pochopíte, že poruchy krystalové mřížky nemusí být jen „škodlivé“, ale mohou i zlepšovat některé vlastnosti materiálů;
- uvědomíte si rovnovážný nebo naopak nerovnovážný charakter jednotlivých typů poruch krystalové mřížky.



Výklad

3.1. ÚVOD – NIC NENÍ DOKONALÉ, ANI KRYSTALY

V životě i v přírodě existuje jen máloco dokonalého. Výjimkou v tomto směru nejsou ani krystaly, resp. krystalické látky. I v nich, nebo přesněji v jejich vnitřní stavbě existují různé vady, poruchy, nedokonalosti. V některých případech mohou tyto poruchy

zhoršit vlastnosti látek, jindy mohou být mimořádně užitečné, protože umožňují průběh celé řady dějů, které by bez přítomnosti těchto poruch neproběhly.

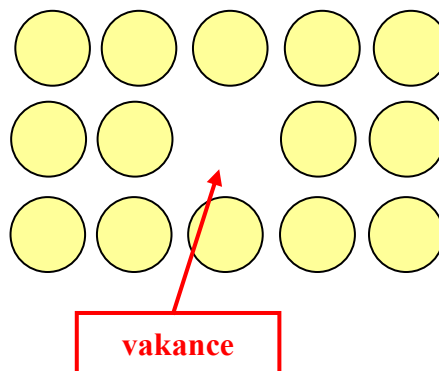
Určitě vás nepřekvapí, že poruchy krystalové mřížky budeme určitým způsobem dělit, tedy „škatulkovat“. Poruchy krystalové mřížky se nejčastěji dělí podle své velikosti, a to na **poruchy bodové, čarové, plošné a prostorové**. V následujících částech stručně probereme nejdůležitější reprezentanty z každé skupiny.

3.2. BODOVÉ PORUCHY

Bodové poruchy patří mezi nejmenší poruchy krystalové mřížky a jejich velikost odpovídá zjednodušeně velikosti atomů v krystalové mřížce. Nejdůležitějšími bodovými poruchami jsou tzv. **vakance** a **interstice**.

Vakance

Vakance představuje neobsazený uzlový bod v mřížce. V místě, kde očekáváme vzhledem k periodicitě uspořádání atom, ve skutečnosti žádný atom není. Situace je schématicky znázorněna na obr. 3.1.



Obr. 3.1 Schématické znázornění vakance

Vakance jsou poruchy velice důležité, protože usnadňují difúzi atomů, tedy pohyb atomů krystalovou mřížkou.

Vakance patří mezi poruchy **rovnovážné** z termodynamického hlediska. To znamená, že materiál (krystal) je v nějakém množství chce obsahovat a při jejich určité koncentraci je z termodynamického hlediska ve stabilním stavu. Má smysl určit tzv. **rovnovážný podíl vakancí**, což je právě to množství vakancí, které materiál (krystal) chce obsahovat, aby mu bylo z termodynamického hlediska „dobře“.

Rovnovážný podíl vakancí n lze vyjádřit následující rovnicí:

$$n = \frac{N_V}{N_U} \cong \exp\left(-\frac{E_V}{k \cdot T}\right) \quad (3.1)$$

kde N_V je počet vakancí (neobsazených uzlových bodů) v určitém objemu krystalu [-];

N_U je celkový počet uzlových bodů ve stejném objemu krystalu [-];

E_V je energie potřebná ke vzniku 1 vakance v předtím dokonalém krystalu [J];

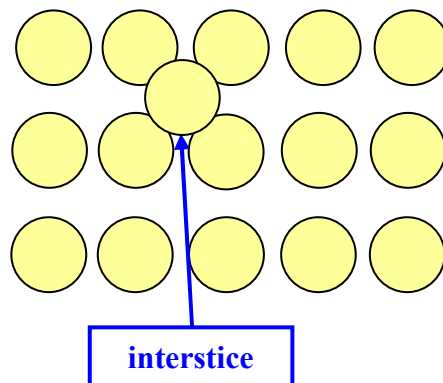
k je Boltzmannova konstanta: $1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;

T je absolutní teplota [K].

Z rovnice (3.1) vyplývá, že rovnovážný podíl vakancí je tím vyšší, čím vyšší je teplota. Nejvyšší rovnovážný podíl vakancí bývá těsně pod teplotou tuhnutí. Bylo by možné vypočítat, že rovnovážný podíl vakancí těsně pod teplotou tuhnutí je ve většině kovů cca 10^{-4} , tzn. že každý desetitisící uzlový bod je neobsazený. S klesající teplotou pak rovnovážný podíl vakancí (tedy ten, který chce materiál v sobě mít a při kterém je termodynamicky stabilní) prudce klesá. V případě mědi se např. uvádí, že rovnovážný podíl vakancí je za normální teploty jen asi 10^{-15} .

Interstice

Interstice je druhým nejdůležitějším případem bodové poruchy krystalové mřížky. Je v zásadě protipólem vakance. **Interstice představuje atom v meziuzlové poloze (dutině mřížky)**. Atom je tedy někde, kde bychom ho normálně neočekávali. Situace je schématicky, ve dvourozměrném přiblížení, zobrazena na obr. 3.2.



Obr. 3.2 Schématické znázornění interstice

V meziuzlových polohách, tj. jako interstice se nejčastěji vyskytují atomy prvků s nízkým atomovým číslem, a tedy malým atomovým poloměrem (vodík, uhlík, dusík). Intersticemi mohou být ale i vlastní atomy krystalu. V tom případě však vedou v poměrně velké deformaci okolní mřížky (v dutinách pro ně není dost místa), takže se jedná o jev spíše výjimečný.

Interstice jsou stejně jako vakance poruchami termodynamicky **rovnovážnými** a opět má smysl vyjádřit jejich rovnovážný podíl.

Rovnice bude analogická rovnici (3.1):

$$n = \frac{N_I}{N_U} = \exp\left(-\frac{E_I}{k \cdot T}\right) \quad (3.2)$$

kde N_I je počet interstic v určitém objemu krystalu [-];

N_U je celkový počet uzlových bodů ve stejném objemu krystalu [-];

E_I je energie potřebná ke vzniku 1 interstice v předtím dokonalém krystalu;

k je Boltzmannova konstanta: $1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;

T je absolutní teplota [-].

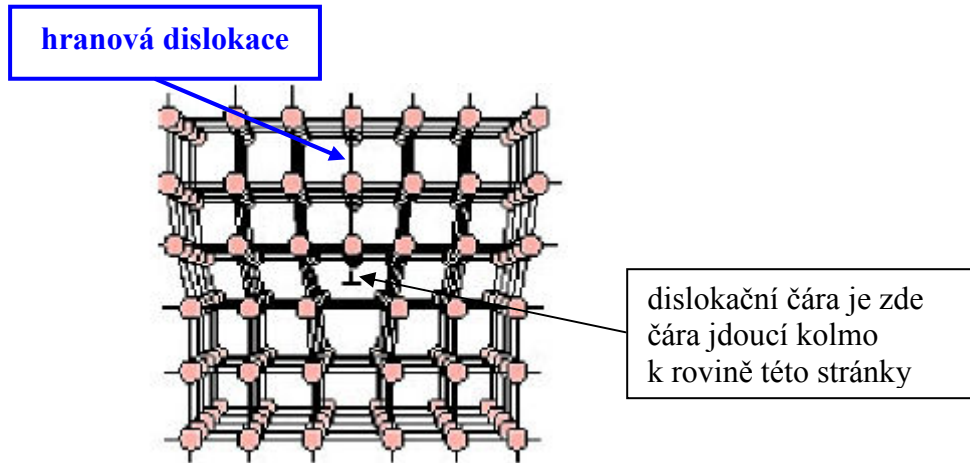
Energie potřebná ke vzniku interstice je několikrát vyšší než energie potřebná ke vzniku vakance. Z toho vyplývá, že rovnovážný podíl interstic je nižší než rovnovážný podíl vakancí.

3.3. ČAROVÉ PORUCHY

Čarové poruchy představují druhou skupinu poruch krystalové mřížky. Nazývají se **dislokacemi**. Jedná se o poruchy polohy určité skupiny atomů. Je pro ně charakteristické to, že jejich přítomnost lze vztáhnout k určité myšlené čáře v krystalu a odtud mají označení čarové poruchy. Základními typy dislokací jsou **hranová a šroubová dislokace**, přičemž každá z nich je v zásadě odlišná.

Hranová dislokace

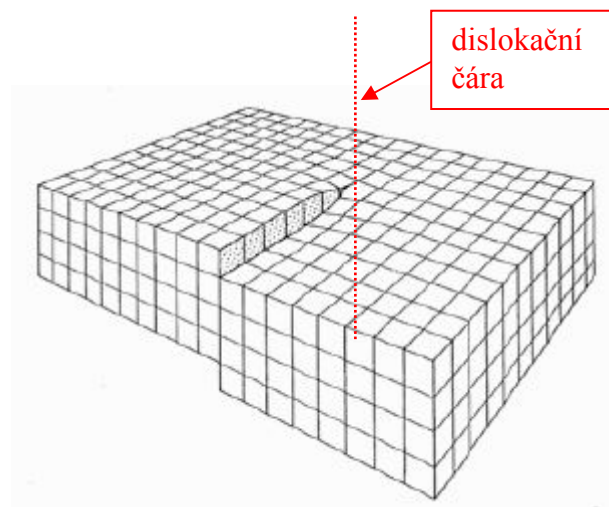
Hranová dislokace je čarová porucha, která představuje atomovou polorovinu navíc v krystalu. Schéma hranové dislokace je uvedeno na obr. 3.3.



Obr. 3.3 Schéma hranové dislokace

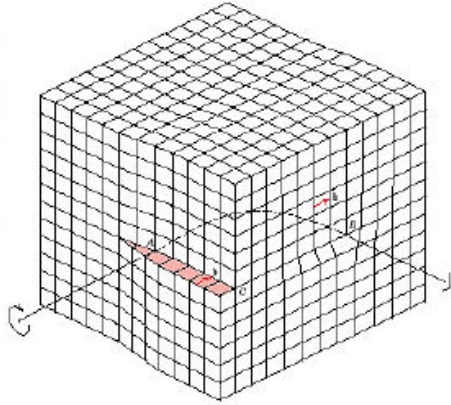
Šroubová dislokace

Šroubová dislokace je jiný typ čarové poruchy než hranová dislokace. Není spojena s přítomností atomové poloroviny navíc v krystalu. Znamená takovou poruchu polohy atomů, kdy atomy, které jsou v okolí určité přímky – dislokační čáry, jsou uspořádány ve šroubovici. Schématický příklad šroubové dislokace je na obr. 3.4.



Obr. 3.4 Schéma šroubové dislokace

Kromě dislokací, které jsou čistě hranové, nebo čistě šroubové, mohou existovat také dislokace smíšené, které představují určité spojení obou základních typů dislokací. Smíšená dislokace je na obr. 3.5.



Obr. 3.5 **Příklad smíšené dislokace**

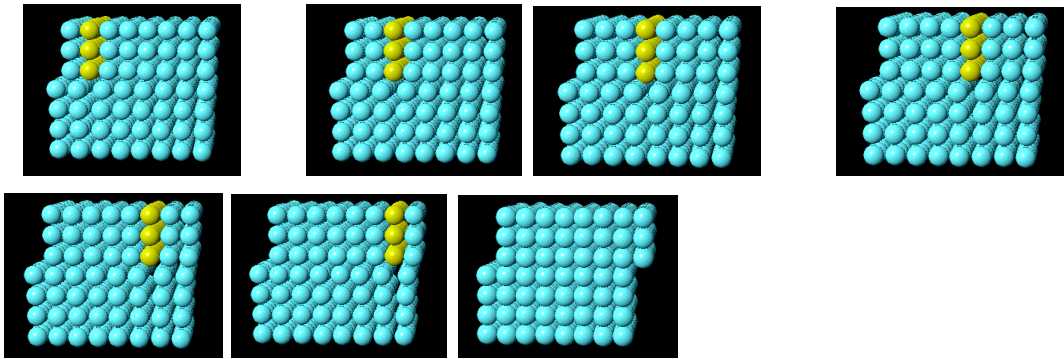
Na obr. 3.5 je na levé straně dislokace šroubová, na pravé straně dislokace hranová. Tyto dvě krajní varianty přecházejí v krystalu plynule jedna v druhou, tzn. v určitém bodě lze najít vždy určitou složku hranovou a určitou složku šroubovou.

Dislokace jsou z termodynamického hlediska poruchami nerovnovážnými, to znamená, že jejich přítomnost vždycky snižuje stabilitu systému a zvyšuje úroveň jeho energie.

Přesto však jsou dislokace ve velkém množství v krystalických materiálech přítomny. A je to dobře!!! Dislokacím vdčíme např. za dobrou plasticitu - tvárnost většiny kovových materiálů.

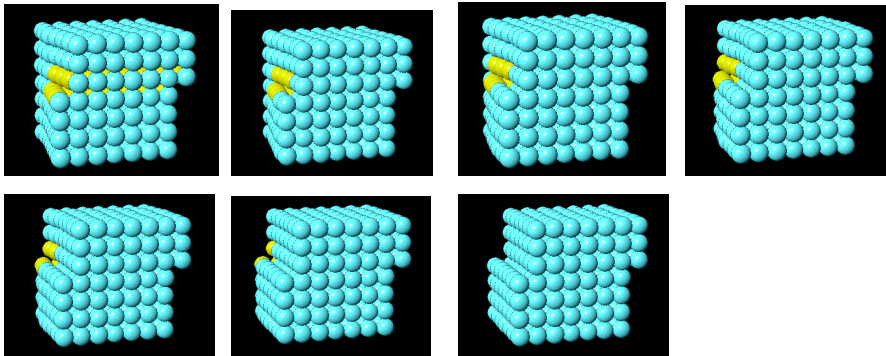
Dislokace se mohou v krystalech pohybovat. To se děje hlavně pod vlivem napětí při plastické deformaci, a pod vlivem napětí mohou i nové dislokace vznikat.

Co znamená pohyb hranové dislokace, je znázorněno na sérii následujících obrázků (obr. 3.6).



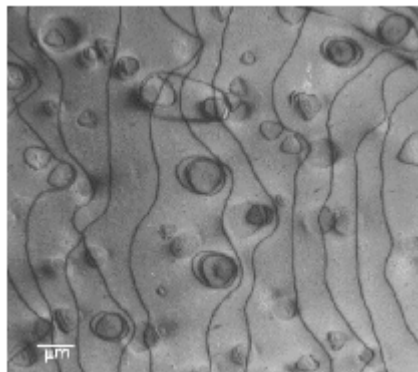
Obr. 3.6 Znázornění pohybu hranové dislokace krystalem

Podobně je na další sérii obrázků (obr. 3.7) znázorněn pohyb šroubové dislokace.



Obr. 3.7 Znázornění pohybu šroubové dislokace krystalem

Dislokace v materiálech jsou pozorovatelné jen obtížně a využívá se k tomu speciální technika – transmisní elektronová mikroskopie. Při ní se používají velmi tenké preparáty – o tloušťkách ve stovkách nanometrů, které jsou prozařovány svazkem elektronů. Na obr. 3.8 je ukázán příklad, jak vypadají dislokace ve vzorku čistého niklu při pozorování metodou transmisní elektronové mikroskopie.



Obr. 3.8 Dislokace v čistém niklu pozorované metodou transmisní elektronové mikroskopie

Na obr. 3.8 je vidět, že dislokace se většinou zobrazují jako různě zakřivené čáry nebo i uzavřené smyčky.

Na vysvětlení:

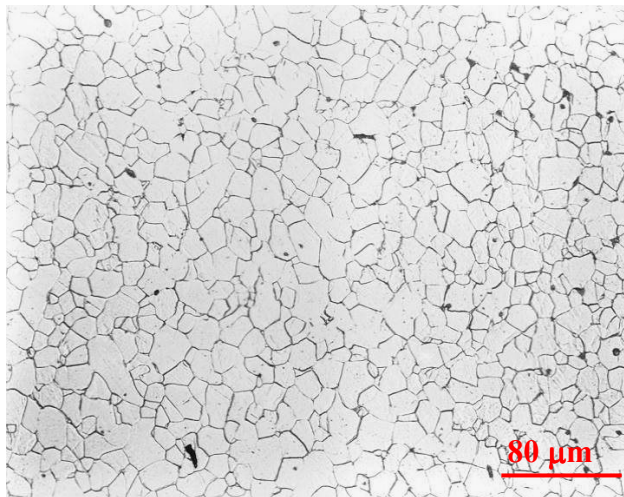
Je velice pravděpodobné, že každý den děláte jednoduché úkony, při kterých uvádíte do pohybu tisíce dislokací v různých materiálech a další necháváte vznikat. Kdy to může být? Kdykoli mačkáte tenké hliníkové fólie, které jsou v obalech na čokoládu, na sýry apod. Pokud si koupíte pivo v plechovce, a plechovku před vyhozením zmačkáte, děláte totéž. Když mačkáte kovové obaly, vyvoláváte vlastně plastickou deformaci a v materiálu se pohybují dislokace jako o závod....

3.4. PLOŠNÉ PORUCHY

Plošné poruchy jsou třetí skupinou poruch krystalové mřížky. Název tentokrát neklame a jedná se o takové nepravidelnosti v krystalové stavbě, které se projevují v určitých plochách. Nejvýznamnějším představitelem plošných poruch jsou hranice krystalů, tj. zrn v polykrystalických materiálech.

Hranice zrn

V polykrystalických materiálech má každý jednotlivý krystal – každé zrno – svou krystalografickou orientaci. Orientace jednotlivých krystalů se většinou liší. V místě styku krystalů, tedy na jejich společné hranici, pak vzniká nepravidelnost uspořádání atomů – porucha, protože se tam vyskytují atomy, jejichž orientace nemusí odpovídat ani jednomu, ani druhému ze sousedních zrn. Hranice zrn jsou většinou viditelné při běžné strukturní analýze metodou optické mikroskopie, kdy se na prohlíženém vzorku jeví jako čáry, které oddělují jednotlivá zrna. Příklad hranic zrn v oceli, která byla pozorována na mikroskopu po naleptání povrchu slabým roztokem kyseliny dusičné, je na obr. 3.9.



Obr. 3.9 Hranice zrn v oceli pozorované metodou světelné metalografie

Hranice zrn jsou podobně jako dislokace poruchami nerovnovážnými z termodynamického hlediska. To znamená, že snižují termodynamickou stabilitu soustavy. Jejich přítomnost v krystalech má ale řadu pozitivních důsledků. Obecně platí, že čím menší, tedy jemnější zrna jsou v materiálu, tím lepší jsou jeho mechanické vlastnosti. Hranice zrn také usnadňují difúzi, tedy pohyb atomů, i když to neplatí úplně obecně.

3.5. PROSTOROVÉ PORUCHY

Prostorové poruchy představují poslední, čtvrtou skupinu poruch krystalové mřížky. Jedná se o trojrozměrné poruchy o rozměrech větších, než odpovídá velikosti atomů. Patří sem různé dutiny, póry v krystalech a řadíme sem i různé cizorodé částice.



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- bodové poruchy krystalové mřížky – vakance, interstice;
- čarové poruchy krystalové mřížky – hranová, šroubová dislokace;
- plošné poruchy krystalové mřížky – hranice zrn;
- prostorové poruchy krystalové mřížky.



Otázky:

30. Jak se dělí poruchy krystalové mřížky?
31. Co to je vakance?
32. Je vakance rovnovážná nebo nerovnovážná porucha?
33. Charakterizujte interstici.
34. Která z bodových poruch má vyšší aktivační energii vzniku?
35. Kolik vakancí bývá přibližně v kovových materiálech těsně pod teplotou tuhnutí?
36. Který důležitý děj je usnadňován přítomností vakancí v krystalech?
37. Zkuste definovat stručně hranovou dislokaci.
38. Jakou poruchu krystalové mřížky představuje šroubová dislokace?
39. V čem vidíte hlavní význam dislokací?
40. Jsou dislokace poruchy spíše škodlivé nebo prospěšné (v kovových materiálech)?
41. Jaká je rovnovážná koncentrace dislokací v krystalech?
42. Která porucha je hlavním představitelem plošných poruch krystalové mřížky?

4. Difúze v pevných látkách



Členění kapitoly:

- Úvod – i v pevném stavu se atomy mohou pohybovat;
- Difúze substitučních atomů;
- Difúze intersticiálních atomů;
- Závislost difúze na teplotě.



Čas potřebný ke studiu: **60 minut**



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- budete vědět, co znamená pojem difúze v pevných látkách;
- ozřejmíte si, jaké jsou mechanismy difúze substitučních a intersticiálních atomů;
- pochopíte, jak souvisí difúzní schopnost atomů s typem krystalové mřížky;
- uvědomíte si, jak závisí difúzní schopnost atomů v pevném stavu na teplotě.



Výklad

4.1. ÚVOD – I V PEVNÉM STAVU SE ATOMY MOHOU POHYBOVAT

Difúze je přenos – pohyb částic hmoty, nejčastěji atomů, z míst o větší koncentraci do míst o nižší koncentraci příslušného prvku. I difúze je podřízena termodynamickým zákonům a to, jestli a jak probíhá, souvisí s dosažením stabilního stavu

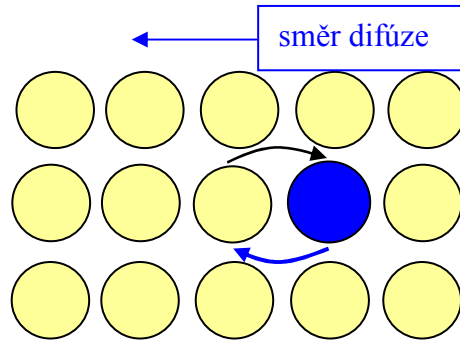
soustavy. Difúze je dobře pochopitelná spíše v plynech nebo v kapalinách. K difúzi však dochází i v pevném stavu, i když to není tak dobře viditelné. Difúze je většinou studována ve fyzice a je to kapitola mimořádně zajímavá. V rámci předmětu Nauka o materiálu se omezíme na popis nejdůležitějších mechanismů difúze, tzn. ukážeme si, jakým způsobem se atomy v krystalech mohou pohybovat.

Při difúzi v pevných látkách se rozlišuje, zda dochází k pohybu substitučních nebo intersticiálních atomů. **Rozlišují se tedy mechanismy difúze substitučních atomů a mechanismy difúze intersticiálních atomů.**

4.2. MECHANIZMY DIFÚZE SUBSTITUČNÍCH ATOMŮ

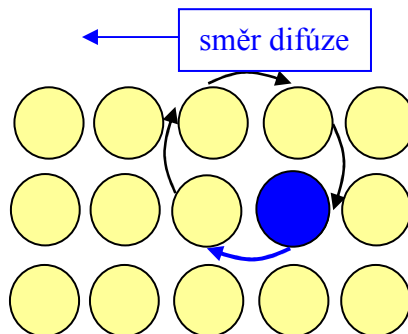
Možné mechanismy difúze substitučních atomů jsou schématicky znázorněny na obr. 4.1. Difúze substitučních atomů se uskutečňuje elementárními přeskoky atomů z jedné uzlové polohy do druhé.

Představme si, že v krystalové mřížce jsou příměsové atomy (na obr. 4.1 je jen jeden z nich a je vyznačen modře) a že existuje termodynamická hybná síla pro jejich pohyb, tj pro difúzi směrem zprava doleva. Elementární přeskok může proběhnout tzv. **přímou výměnou atomů**, kdy si příměsový atom vymění místo se svým sousedem a uskuteční tak elementární přeskok směrem doleva (obr. 4.1a). Půjde mu to snadno? Inu, moc ne. V mřížce není mnoho volného prostoru, a aby se dva atomy vyměnily, musí jim okolní atomy udělat trochu volného místa, musí jim takříkajíc uhnout. To je naštěstí možné, protože víme, že ani v pevných látkách nejsou atomy v uzlových bodech bez pohybu. Atomy kmitají kolem uzlových (rovnovážných) poloh a někdy může nastat příhodná situace, kdy okolní atomy jsou právě na „opačné straně“ a naše dva atomy, které se chtějí vyměnit, to mohou udělat. Přesto je přímá výměna atomů při difúzi energeticky náročná (je třeba dodat energii na to, aby atom mohl uskutečnit elementární přeskok), a je tedy málo pravděpodobná.



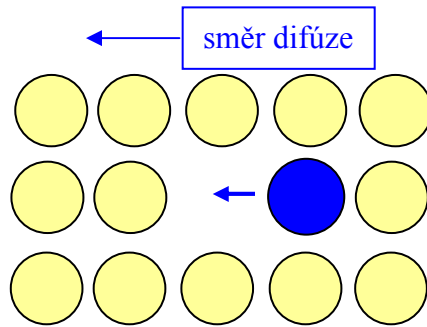
Obr. 4.1a Přímá výměna atomů při substituční difúzi

Energeticky méně náročná a tím i pravděpodobnější je taková situace, kdy se elementárního přeskočení účastní více atomů, např. 4. To je schématicky zobrazeno na obr. 4.1b. Uvedenému mechanismu difúze se říká **cyklická výměna atomů**. Pokud se tedy 4 atomy, z nichž jeden je atom příměsový, který chce difundovat, jakoby navzájem „domluví“, je výměna atomů snadnější (nevyžaduje takové množství energie na svůj průběh).



Obr. 4.1b Cyklická výměna atomů při substituční difúzi

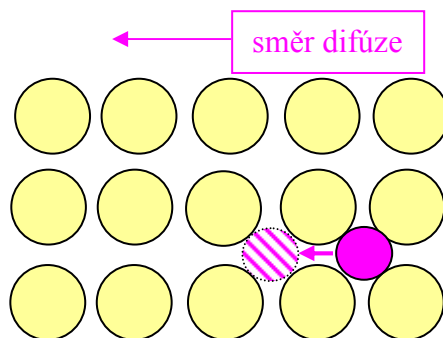
Difúze substitučních atomů je velmi usnadněna, pokud je sousední uzlový bod ve směru jejich pohybu neobsazen, tzn. je tam vakance. Pak si difundující atom vymění své místo s vakancí. Odpovídající mechanismus difúze se nazývá **vakanční difúzí** a je ze všech mechanismů substituční difúze nejméně energeticky náročný. Vakanční difúze je tedy nejpravděpodobnějším mechanismem difúze substitučních atomů, ale uplatnit se může jen v té míře, která odpovídá koncentraci vakancí v materiálu. Vakanční difúze je schématicky znázorněna na obr. 4.1c.



Obr. 4.1c Vakanční difúze

4.3. MECHANIZMY DIFÚZE INTERSTICIÁLNÍCH ATOMŮ

V případě difúze atomů intersticiálních prvků, tedy těch, které jsou v meziuzlových polohách, je situace jednodušší. Při elementárním přeskočení se intersticiální atom přemístí z jedné meziuzlové polohy do druhé, a to ve směru difúze. Situace je znázorněna na obr. 10d.



Obr. 4.1d Mechanismus difúze intersticiálních atomů

Difúze intersticiálních atomů je za stejné teploty vždy snazší než difúze substitučních atomů.

Na vysvětlení:

Chcete-li si představit, jak snadná nebo nsnadná je difúze v pevném stavu, můžete udělat následující pokus. Postavte se se svými kolegy (kamarády) tak, abyste vytvořili x-řadu a y-řadu a abyste se (jemně!) dotýkali svého souseda před vámi i za vámi, po pravici i po levici. A pak požádejte někoho, kdo není na okraji, ať se přemístí, ať difunduje.... Jak mu to půjde,

bude záležet na něm a na jeho sousedech. Takto si můžete vyzkoušet všechny mechanismy difúze. A difúzi intersticiálních prvků si můžete představit jako pohyb malého dítěte, které postavíte do x-řadu, y-stupu mezi dospělé. Bude-li dítě šikovné, bude se pohybovat mnohem snadněji než dospělí.... Přeji vám příjemnou zábavu. :-)

Jak už bylo uvedeno, může být difúze usnadněna přítomností vakancí. V některých případech může být difúze usnadněna i hranicemi zrn a může probíhat podél nich. Je to proto, že na hranicích zrn je většinou menší míra zaplnění atomy (hranice zrn jsou jakoby řídkší ve srovnání s dokonalou krystalovou mřížkou).

4.4. ZÁVISLOST DIFÚZE NA TEPLITĚ

Difúze atomů závisí silně na teplotě a je usnadňována rostoucí teplotou.

Difúzní schopnost atomů je vyjádřena tzv. **koeficientem difúze D** , který vyjadřuje množství látky (atomů), které projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém koncentračním gradientu. Koeficient difúze má jako fyzikální veličina zajímavý rozměr: m^2s^{-1} . Koeficient difúze se vztahuje vždy k prvku, který difunduje, ale zároveň i k prvku, resp. krystalové mřížce, ve které difunduje.

Pro teplotní závislost koeficientu difúze platí následující rovnice:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad (4.1)$$

kde

D je koeficient difúze [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$];

D_0 je tzv. frekvenční faktor (souvisí s vibrací atomů v krystalové mřížce, rozměr - $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

Q je aktivační energie difúze - většinou se udává v [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$];

R je univerzální plynová konstanta: $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T je absolutní teplota [K].

Z rovnice (4.1) vyplývá, že koeficient difúze se exponenciálně zvyšuje s rostoucí teplotou. Potřebujeme-li tedy, aby v materiálu došlo k difúzi určitých prvků, je vhodné zahřát ho na co nejvyšší teplotu.

Jak už bylo uvedeno v kapitole o základech krystalové stavby, závisí difúzní schopnost atomů výrazně na typu krystalové mřížky, ve které difúze probíhá. Srovnáme-li např. mřížku kubickou prostorově centrovanou a mřížku kubickou plošně centrovanou, je difúze mnohem snadnější v mřížce kubické prostorově centrované (má menší míru zaplnění atomy).

Poznámka: *Difundovat, tj. pohybovat se mřížkou mohou nejen příměsové atomy, ale i atomy základního prvku. Tento jev se nazývá **autodifúze** a uplatňuje se například, když dochází ke změně krystalové mřížky.*



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- mechanismy difúze v pevných látkách;
- substituční difúze – přímá výměna atomů, cyklická výměna atomů, vakanční difúze;
- intersticiální difúze.



Otázky:

43. Co znamená pojem difúze v pevných látkách?
44. Které jsou základní mechanismy difúze substitučních atomů?
45. Srovnajte mechanismy difúze substitučních atomů z hlediska jejich pravděpodobnosti.
46. Charakterizujte, jak probíhá difúze intersticiálních atomů.
47. Jak závisí difúzní schopnost atomů na teplotě?
48. Závisí difúzní schopnost atomů na typu krystalové mřížky? Pokud ano, uveďte jak a proč.
49. Které atomy difundují snadněji – substituční nebo intersticiální?

5. Jednosložkové soustavy



Členění kapitoly:

- Úvod – proč právě jednosložková soustava;
- Tuhnutí v jednosložkové soustavě;
- Tuhnutí při homogenní nukleaci zárodků pevné fáze;
- Tuhnutí při heterogenní nukleaci zárodků pevné fáze;
- Fázové přeměny v pevném stavu.



Čas potřebný ke studiu: **120 minut**



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- budete vědět, proč je užitečné věnovat se krystalizaci pevné fáze z taveniny;
- pochopíte termodynamický základ tuhnutí (krystalizace);
- budete umět rozlišit homogenní a heterogenní nukleaci zárodků pevné fáze při tuhnutí;
- seznámíte se s fázovými přeměnami v pevném stavu v jednosložkové soustavě.



Výklad

5.1. ÚVOD – PROČ PRÁVĚ JEDNOSLOŽKOVÁ SOUSTAVA?

V kapitole 1, věnované termodynamickému minimu, jsme definovali pojem **soustava**. Soustavy jsme rozdělili podle počtu složek na jednosložkové, dvousložkové atd. V této kapitole se podrobněji podíváme na některé děje v **jednosložkových** soustavách,

tedy v těch soustavách, které jsou tvořeny právě jedním chemicky čistým prvkem, nebo jednou chemickou sloučeninou. A proč právě jednosložková soustava? V přírodě je její výskyt spíše neobvyklý... Inu proto, že je nejjednodušší a důležité děje se v ní nejsnadněji popisují. Při následujícím výkladu budeme uvažovat většinou obecnou jednosložkovou soustavu, ale můžete si vybrat chemický prvek (nebo chemickou sloučeninu), který je vám blízký, a popsané děje si představovat právě v této konkrétní soustavě. Třeba zlato??? Nejdůležitější děje, které probíhají ve všech soustavách, nejen v těch jednosložkových, jsou – tuhnutí (krystalizace), tedy vznik pevné fáze (nebo fází) z fáze kapalné, a pak také fázové přeměny, které probíhají v pevném stavu.

5.2. TUHNUTÍ V JEDNOSLOŽKOVÉ SOUSTAVĚ

Tuhnutí (krystalizace), tedy vznik pevné fáze z fáze kapalné, je jedním z nejdůležitějších dějů ve všech soustavách. Proč?? Téměř všechny kovové materiály se vyrábějí tak, že výchozí materiály se převedou do kapalného stavu, tedy roztaví. V kapalném stavu pak probíhá řada užitečných dějů, kdy se např. zbavujeme škodlivých prvků, nebo naopak obohacujeme materiál prvky prospěšnými. Na závěr pak dochází ke zpětnému přechodu ze skupenství kapalného do skupenství pevného. A protože za obvyklých podmínek jsou všechny kovové materiály krystalické, je přechod z kapalného do pevného stavu, tedy **tuhnutí**, někdy nazýván také **krystalizací**. I u celé řady keramických materiálů se při jejich výrobě využívá přechodu: pevný stav – kapalný stav – pevný stav. Tuhnutí (krystalizace) je důležitý děj, na němž závisí řada vlastností materiálů, a je třeba mít o něm určité znalosti.

Jak probíhá tuhnutí v jednosložkové soustavě?

Uvažujme kus materiálu (chemicky čistý prvek, nebo chemickou sloučeninu), který ohřejeme nad teplotu tavení. Materiál přejde do kapalného stavu a my v určitém okamžiku začneme sledovat průběh jeho ochlazování. Zejména si budeme všimnout toho, jak se bude měnit teplota v závislosti na čase, když necháme materiál samovolně chladnout. Situace je schématicky vyznačena na obr. 5.1 vlevo. Závislost změny teploty na čase při samovolném ochlazování soustavy se označuje jako tzv. **křivka chladnutí**. Na křivce chladnutí uvedené na obr. 5.1. vlevo lze rozlišit tři oblasti:

Zpočátku chladne materiál v kapalném stavu (pro zjednodušení ho budeme dále nazývat **taveninou**), než je dosaženo teploty tuhnutí. Teplota tuhnutí je v obrázku označena jako T_{tA} , kde **t** znamená tuhnutí a **A** je obecné označení složky soustavy (za A si

můžete dosadit např. Au, tedy to zlato). Soustava je v tomto údobí jednofázová. Křivka chladnutí je v této části konvexní křivkou exponenciálního typu. V obr. 5.1 je v uvedené části popis A_L , kde index L je odvozen ze slova *liquidus*, tj. kapalný.

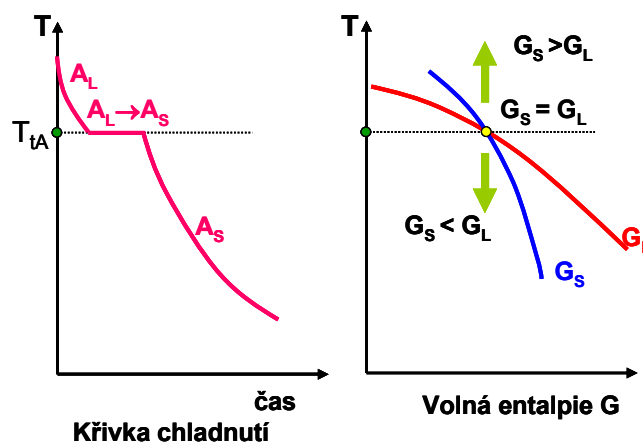
Při teplotě tuhnutí se teoreticky na křivce chladnutí objeví prodleva. Proč? V 1. kapitole jsme se mimo jiné seznámili s Gibbsovým zákonem fází. Ten uvádí vztah mezi počtem stupňů volnosti soustavy, počtem složek a počtem fází. Za podmínek konstantního tlaku lze Gibbsov zákon fází zapsat jako:

$$v = n + 1 - f \quad (5.1)$$

(Popis – viz kapitola 1.4.)

Při krystalizaci, tj. při teplotě tuhnutí existují vedle sebe současně kapalná i pevná fáze, je tedy počet fází f roven 2. Počet složek n je roven 1 a počet stupňů volnosti v je tedy při krystalizaci roven 0. Je-li počet stupňů volnosti roven 0, znamená to, že nelze měnit žádný z parametrů, tedy ani teplotu. Proces krystalizace (tuhnutí) tedy probíhá (ale jen teoreticky, jak uvidíme dále) při konstantní teplotě a na křivce chladnutí se projeví existencí prodlevy. V obrázku 5.1 je odpovídající část křivky chladnutí označena jako $A_L \rightarrow A_S$, což schématicky charakterizuje proces tuhnutí, tj. krystalizace. Index S je odvozen ze slova *solidus*, což znamená pevný. Vlastní tuhnutí, tj. krystalizace probíhá procesem **vzniku zárodků pevné fáze** a dále pak **růstem těchto zárodků**. Vznik zárodků se také nazývá **nukleací**.

Třetí etapou, kterou lze pozorovat na křivce chladnutí, je pak chladnutí pevné fáze, ke kterému dochází po proběhlém tuhnutí. Soustava je již opět jednofázová a odpovídající křivka chladnutí je konvexní křivkou exponenciálního typu. V obr. 5.1 odpovídá této etapě popis A_S .



Obr. 5.1 Křivka chladnutí při tuhnutí (krystalizaci) jednosložkové soustavy a teplotní závislost volné entalpie kapalné a pevné fáze.

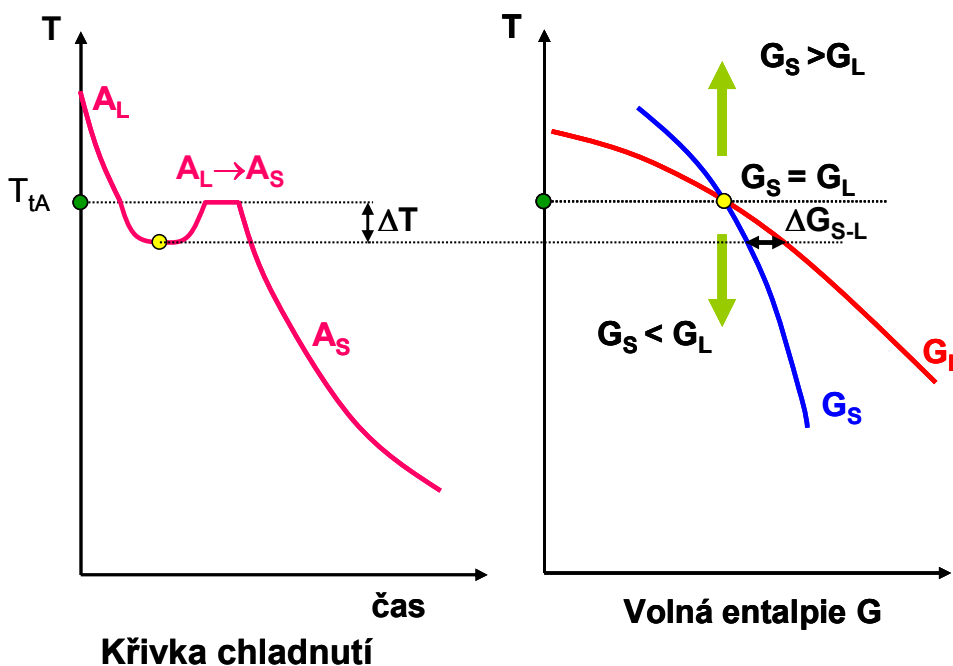
Tuhnutí při ochlazování je z termodynamického hlediska samovolný děj, protože soustava tak setrvává v rovnovážném stavu. Tomu odpovídá i teplotní závislost volné entalpie pro pevný a kapalný stav, která je uvedena na obr. 5.1 vpravo. Z obrázku je vidět, že při teplotách nad teplotou tuhnutí přísluší nižší hodnota volné entalpie kapalnému stavu (v obrázku je označena jako G_L). To znamená, že nad teplotou tuhnutí je termodynamicky stabilní kapalná fáze. Pod teplotou tuhnutí je situace opačná. Nižší hodnota volné entalpie přísluší pevné fázi (označena jako G_S) a to jen potvrzuje, že pod teplotou tuhnutí je již stabilní pevná fáze. Při teplotě tuhnutí jsou si volné entalpie kapalně i pevné fáze právě rovny. Obě fáze jsou tedy při teplotě tuhnutí termodynamicky stejně stabilní. Z pravděpodobnostního hlediska to můžeme chápat také tak, že při teplotě tuhnutí je stejná pravděpodobnost výskytu jak pevné, tak kapalně fáze.

***Poznámka:** Teplotní závislost volné entalpie se kreslí vždy tak, že nezávisle proměnnou na ose x je teplota a závisle proměnnou na ose y je volná entalpie ΔG . Výjimečně si dovoluji změnu na obr. 5.1, a to proto, aby bylo srozumitelnější spojení obou částí obrázku, jak křivky chladnutí, tak teplotní závislosti volné entalpie.*

Ve skutečnosti je průběh krystalizace složitější. Reálné křivky chladnutí neodpovídají křivce nakreslené na obr. 5.1. Než přistoupíme k podrobnějšímu popisu procesu tuhnutí, bude užitečné rozlišit dva rozdílné mechanismy vzniku zárodků pevné fáze. Při vzniku zárodků pevné fáze se rozlišuje tzv. **homogenní, nebo heterogenní nukleace**. Jaký je mezi nimi rozdíl?? Vždy když vzniká jakákoli nová fáze v již existující „staré“ fázi, musí si nová fáze vytvořit vlastní povrch. Vznik povrchu zárodků nové fáze je spojen se spotřebou určitého množství energie. Této energii se říká **povrchová energie** a označuje se jako E_S . Při **homogenní nukleaci** se předpokládá, že vznikající zárodky nové fáze, v našem případě zárodky krystalů pevné fáze při tuhnutí, nevyužívají žádné cizí povrchy a že vznikají uvnitř kapalně fáze (taveniny). Při **heterogenní nukleaci** se naopak předpokládá, že vznikající zárodky krystalů využívají při svém vzniku již existující cizí povrchy. Těmi mohou být např. stěny nádoby, ve které tuhnutí probíhá, nebo cizorodé částice v tavenině. Jak bude ukázáno dále, je heterogenní nukleace zárodků termodynamicky schůdnější, a tedy i pravděpodobnější, než nukleace homogenní. Je ale složitější, a proto budeme pokračovat nejprve podrobnějším popisem tuhnutí, tj. krystalizace, v případě homogenní nukleace zárodků.

5.3. TUHNUTÍ PŘI HOMOGENNÍ NUKLEACI ZÁRODKŮ PEVNÉ FÁZE

V předchozí části jsme stručně popsali proces krystalizace (tuhnutí) v jednosložkové soustavě, ale hned jsme uvedli, že se jedná o popis zjednodušený a že skutečnost je jiná, složitější. V čem je jiná a proč je složitější?? Zjednodušeně za to může povrchová energie. Na obr. 5.2 vlevo je uvedena reálná křivka chladnutí pro jednosložkovou soustavu s obecnou složkou A.



Obr. 5.2 Reálná křivka chladnutí jednosložkové soustavy a teplotní závislost volné entalpie kapalně a pevné fáze.

Z obrázku je zřejmé, že ve skutečnosti nedochází k tuhnutí při teplotě T_{tA} , ale až při určitém podchlazení pod tuto teplotu. Podchlazení je v obr. 5.2 označeno jako ΔT . Pokud soustava samovolně chladne, neobjeví se okamžitě při teplotě T_{tA} prodleva, ale chladnutí taveniny má dále exponenciální průběh, až do dosažení určitého podchlazení ΔT . Pak teprve dochází k procesu tuhnutí, tj. začínají vznikat zárodky pevné fáze (krystalů), které pak dále rostou. Při procesu tuhnutí se uvolňuje skupenské teplo tuhnutí, což se na křivce chladnutí projeví nárůstem teploty, event. prodlevou. Oproti situaci vyznačené na obr. 5.1 můžeme tedy uvažovat o jistém zpoždění procesu tuhnutí (krystalizace).

A nyní už tedy k odpovědi na otázku, proč tomu tak je. Uvedli jsme, že za to může povrchová energie. Vznik povrchu zárodků krystalů v kapalně fázi - tavenině je spojen se spotřebou určitého množství energie, které se říká povrchová energie (E_S). Ale kde potřebné množství energie vzít? Máme ho někde? Ano, máme (jen o tom třeba ještě nevíme).

Odpověď je na obrázku 5.2 vpravo. Pod teplotou T_{tA} je stabilní pevná fáze. Existuje-li i pod teplotou T_{tA} fáze kapalná (které se to už nelíbí, chtěla by zmizet), vzniká rozdíl volné entalpie ΔG_{S-L} , který je úměrný podchlazení ΔT . Volná entalpie představuje vlastně energii a uvedený rozdíl ΔG_{S-L} pak představuje energii, která je k dispozici a která tedy může být využita na vytvoření povrchu nové fáze (krystalů). Rozdíl volné entalpie ΔG_{S-L} se také někdy nazývá **hybná síla přeměny**, v našem případě tuhnutí (krystalizace).

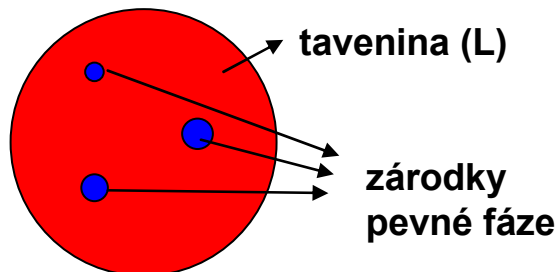
Zjednodušeně máme při tuhnutí 2 druhy energie:

- jednu spotřebujeme – to je povrchová energie E_S ;
- jednu máme k dispozici a její hodnota závisí na hodnotě podchlazení – to je rozdíl volné entalpie pevné a kapalně fáze ΔG_{S-L} .

Z uvedeného je tedy zřejmé, že reálně dochází k nukleaci krystalů až při určitém podchlazení ΔT . Při teoretické teplotě tuhnutí nemáme totiž k dispozici žádnou energii na vznik povrchů, protože rozdíl ΔG_{S-L} je při této teplotě roven 0.

Energetická bilance při vzniku zárodků krystalů v případě homogenní nukleace

Zkusme nyní provést podrobněji energetickou bilanci vzniku kulovitých zárodků krystalů při jejich homogenní nukleaci v tavenině. Situace je schématicky zobrazena na obr. 5.3.



Obr. 5.3 Schématické znázornění homogenní nukleace kulovitých zárodků krystalů pevné fáze při tuhnutí taveniny

Uvažujme pro zjednodušení, že v tavenině vzniká jeden kulovitý zárodek o poloměru r , ploše povrchu S a objemu V . Vznik zárodku je spojen se spotřebou povrchové energie E_S . Tu lze vyjádřit následovně:

$$E_S = \gamma \cdot S, \quad (5.2)$$

kde γ je tzv. povrchové napětí (povrchová energie na jednotku plochy) [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$];

S je plocha povrchu zárodku [m^2].

Při podchlazení ΔT je k dispozici energie odpovídající rozdílu volné entalpie mezi pevnou a kapalnou fází ΔG_{S-L} . Tento rozdíl lze vyjádřit pro zárodek o objemu V následující rovnicí:

$$\Delta G_{S-L} = \Delta G_{S-L}^* \cdot V, \quad (5.3)$$

kde ΔG_{S-L}^* je rozdíl volné entalpie mezi pevnou a kapalnou fází, připadající na jednotku objemu zárodku [$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$];

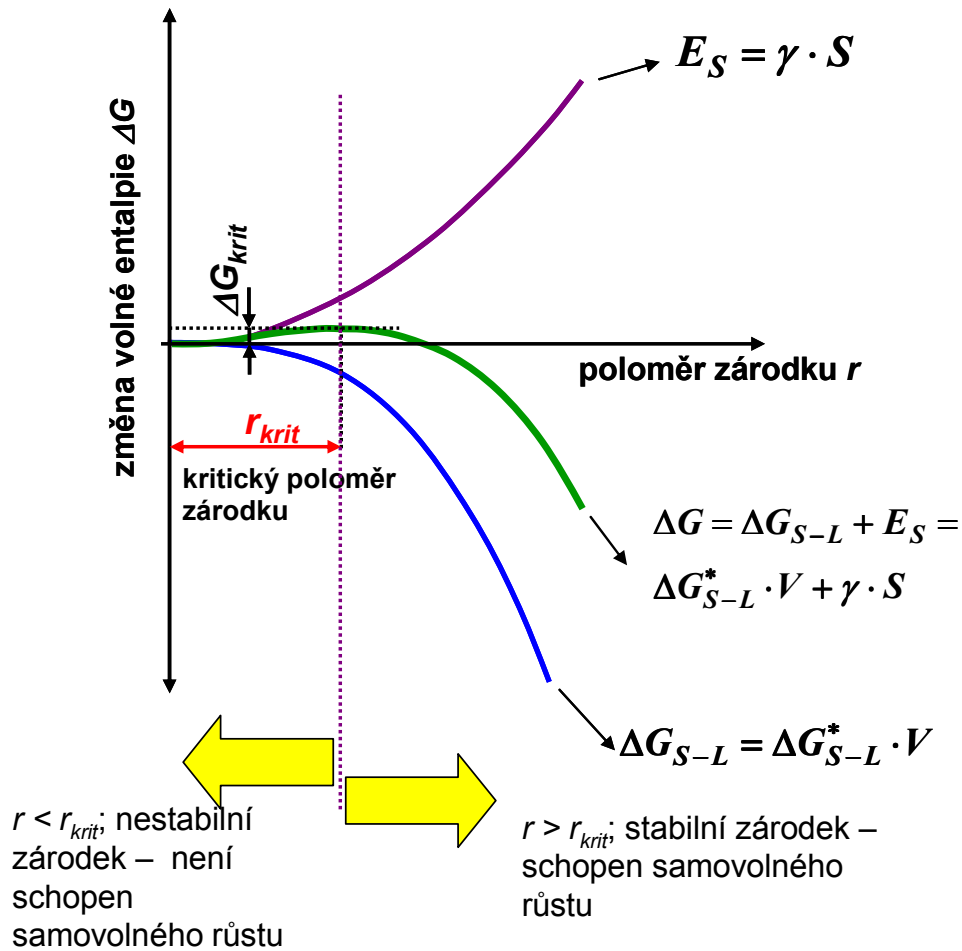
V je objem zárodku [m^3].

V souladu s termodynamickou konvencí je $\Delta G_{S-L}^* < 0$, a tedy i $\Delta G_{S-L} < 0$.

Celkovou změnu volné entalpie ΔG , která doprovází vznik zárodku, lze vyjádřit rovnicí:

$$\Delta G = \Delta G_{S-L} + E_S = \Delta G_{S-L}^* \cdot V + \gamma \cdot S \quad (5.4)$$

Energetická bilance při vzniku kulovitého zárodku krystalu je schématicky uvedena na obr. 5.4 jako funkce poloměru zárodku r .



Obr. 5.4 Energetická bilance při vzniku kulovitého zárodku krystalu

Z obr. 5.4 je vidět, že celková změna volné entalpie při vzniku zárodku je funkce s lokálním maximem. Je tedy možné určit tzv. **kritický poloměr zárodku**, což je důležitá charakteristika. Z termodynamického hlediska totiž platí (viz kapitola 1), že samovolně probíhají jen ty děje, při nichž volná entalpie soustavy klesá. Z obr. 5.4 vyplývá, že samovolně poroste takový zárodek, který bude mít poloměr větší než je poloměr kritický.

A jak dojít k hodnotě kritického poloměru zárodku? Na to je potřeba trocha matematiky.

Vyjádříme-li rovnici 5.4 s využitím poloměru zárodku r , dostaneme:

$$\Delta G = \Delta G_{S-L}^* \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 + \gamma \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2. \quad (5.5)$$

Kritický poloměr zárodku odpovídá místu lokálního maxima funkce $\Delta G = f(r)$, kdy je 1. derivace této funkce rovna 0.

První derivace funkce $\Delta G = f(r)$ je

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = \Delta G_{S-L}^* \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 3 \cdot r^2 + \gamma \cdot 4 \cdot \pi \cdot 2 \cdot r \quad (5.6)$$

V místě lokálního maxima pak platí:

$$0 = \Delta G_{S-L}^* \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_{krit}^2 + \gamma \cdot 8 \cdot \pi \cdot r_{krit} \quad (5.7)$$

Z této rovnice již lze určit kritický poloměr zárodku, který je:

$$r_{krit} = -\frac{2 \cdot \gamma}{\Delta G_{S-L}^*} \quad (5.8)$$

Vzhledem k tomu, že $\Delta G_{S-L}^* < 0$, je kritický poloměr zárodku kladné číslo. Z rovnice (5.8) vyplývá, že kritický poloměr zárodku je přímo úměrný hodnotě povrchového napětí γ a nepřímo úměrný rozdílu volné entalpie mezi pevnou a kapalnou fází ΔG_{S-L}^* , připadajícímu na jednotku objemu. Vzhledem k tomu, že tento rozdíl je úměrný hodnotě podchlazení ΔT , lze pro kritický poloměr zárodku také psát:

$$r_{krit} \approx \frac{2 \cdot \gamma}{\Delta T} \quad (5.9)$$

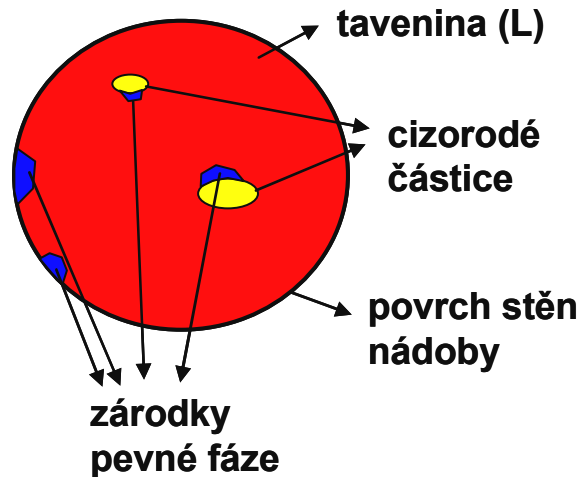
A jak si tedy představit proces krystalizace (tuhnutí) ve světle těchto rovnic? Při malém podchlazení pod teplotou tuhnutí T_t vznikají v tavenině zárodky krystalů, jejichž poloměr je menší než poloměr kritický. Tyto zárodky nejsou schopny samovolného růstu, ale porostou, budeme-li taveninu dále podchlazovat. Při jisté hodnotě podchlazení ΔT dosáhnou zárodky kritické velikosti a pak již porostou, aniž by bylo nutné další podchlazení. Proces tuhnutí už bude probíhat samovolně.

5.4. TUHNUTÍ PŘI HETEROGENNÍ NUKLEACI ZÁRODKŮ

PEVNÉ FÁZE

Při reálných procesech tuhnutí se setkáváme jen málokdy s homogenní nukleací zárodků. Ve většině případů využívají vznikající zárodky krystalů při své nukleaci již existující povrchy. Těmi mohou být např. stěny nádoby, v níž tuhnutí probíhá, nebo

povrchy cizorodých částic, které jsou v tavenině přítomny v pevném stavu (ve skutečnosti se pak ale nejedná o čistě jednosložkovou soustavu). Příklady heterogenní nukleace při tuhnutí jsou znázorněny na obr. 5.5.



Obr. 5.5 Schématické znázornění heterogenní nukleace zárodků pevné fáze při tuhnutí taveniny

Heterogenní nukleace je termodynamicky výhodnější, protože při ní dochází k poklesu povrchového napětí γ . Tuhnutí pak může samovolně probíhat při menších hodnotách podchlazení ΔT než v případě homogenní nukleace.

5.5. FÁZOVÉ PŘEMĚNY V PEVNÉM STAVU

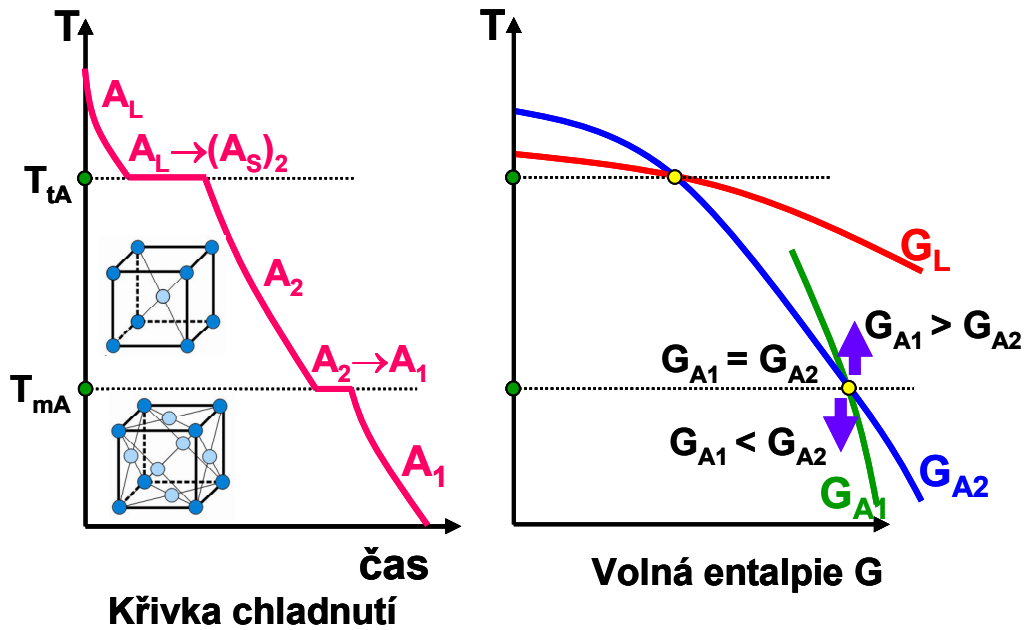
Při popisu jednosložkových soustav je nejdůležitějším dějem nepochybně tuhnutí, tedy krystalizace. V některých soustavách je ale třeba uvažovat i jiné děje, a to zejména fázové přeměny v pevném stavu. V případě celé řady krystalických materiálů platí, že po utuhnutí mají v celém rozsahu teplot (až do absolutní nuly) jeden typ krystalové mřížky. Existují však materiály, u kterých dochází v pevném stavu, zejména v závislosti na teplotě, k přeměně krystalové mřížky. Tyto materiály tedy v pevném stavu nemají jen jeden typ krystalové mřížky, ale mohou mít dva, nebo tři. Říká se, že materiál má více krystalových modifikací. Jev, kdy materiál má více než jednu krystalovou modifikaci, se obecně nazývá **polymorfie**. V případě chemicky čistých prvků se používá také termín **alotropie**. Děj, při kterém dochází ke změně modifikace, tj. k přeměně modifikace s jednou krystalovou

mřížkou na modifikaci s jinou krystalovou mřížkou, se nazývá fázovou přeměnou v pevném stavu.

Fázové přeměny v pevném stavu mohou probíhat i v jednosložkových soustavách a nejsou nijak neobvyklé. Probíhají například v železe, které má 3 rozdílné krystalové modifikace. Vysokoteplotní modifikace, nazývaná železo delta, má mřížku kubickou prostorově centrovanou. Středněteplotní modifikace železa, nazývaná železo gama, má mřížku kubickou plošně centrovanou. A konečně nízkoteplotní modifikace železa, železo alfa, má mřížku kubickou prostorově centrovanou. Fázové přeměny v pevném stavu probíhají dále např. v titanu, ale také v keramických materiálech, kde může být příkladem oxid zirkonia ZrO_2 . Fázové přeměny v pevném stavu mají většinou mimořádný praktický význam, což si ukážeme později právě na příkladu železa.

V tuto chvíli se omezíme na ukázkou teoretické křivky chladnutí jednosložkové soustavy, ve které dochází k fázové přeměně v pevném stavu, a na srovnání teplotní závislosti volné entalpie pro vyskytující se fáze. Příklad je uveden na obr. 5.6. Na tomto obrázku je zachyceno chování jednosložkové soustavy, ve které dochází při teplotě T_{tA} k tuhnutí (krystalizaci) a při teplotě označené jako T_{mA} pak k fázové přeměně v pevném stavu. Ta znamená přeměnu výšeteplotní modifikace A_2 na nízkoteplotní modifikaci A_1 s odlišnou krystalovou mřížkou. V obrázku je použita obdobná symbolika jako na obr. 5.1. Křivka chladnutí je zobrazena zjednodušeně jako teoretická křivka, kdy jak tuhnutí, tak fázová přeměna v pevném stavu probíhají při konstantní teplotě a na křivce chladnutí se projeví existencí prodlevy. Ve skutečnosti je i pro průběh fázových přeměn v pevném stavu třeba určité podchlazení pod rovnovážnou teplotou. To opět vyplývá z toho, že se spotřebovává energie na vznik povrchu nové fáze.

Zjednodušeně lze říci, že pro fázovou přeměnu v pevném stavu platí z termodynamického hlediska shodné principy jako v případě tuhnutí (krystalizace). Jedná se opět o děj, který probíhá samovolně, tak aby soustava zůstala ve stavu termodynamické rovnováhy. To je naznačeno na pravé straně obr. 5.6, kde jsou teplotní závislosti volné entalpie pro taveninu (G_L) a pro obě modifikace v pevném stavu (G_{A1} , G_{A2}). Nad teplotou fázové přeměny T_{mA} má nižší hodnotu volné entalpie výšeteplotní modifikace A_2 , a je tedy termodynamicky stabilní fází v intervalu teplot $T_{tA} - T_{mA}$. Pod teplotou T_{mA} má již nižší hodnotu volné entalpie modifikace A_1 a je zde tedy stabilní fází. I v případě fázové přeměny v pevném stavu bude k jejímu průběhu potřeba jistého podchlazení ΔT pod teplotu rovnovážnou, i zde bude možné určit kritický poloměr zárodku nové fáze atd.



Obr. 5.6 Křivka chladnutí při tuhnutí a fázové přeměně v pevném stavu u jednosložkové soustavy a teplotní závislosti volné entalpie kapalných a pevných fází.

Co je odlišné v případě fázové přeměny v pevném stavu oproti procesu tuhnutí? Podstatným rozdílem z hlediska vlastního průběhu fázové přeměny v pevném stavu je to, že se při ní uplatňuje jako hlavní mechanismus jen difúze v pevném stavu (viz kapitola 4), protože žádná kapalná fáze už zde není. Vzniká-li tedy nová krystalová modifikace, vytváří se její krystaly díky difúzi (pohybu) atomů v pevném stavu. To je velice důležité, i když více pro dvousložkové a vícesložkové soustavy. Difúzní schopnost atomů v pevném stavu závisí výrazně na teplotě, a tak některé fázové přeměny v pevném stavu nemusí za nízkých teplot proběhnout. Soustava se pak může trvale nebo dočasně nacházet v termodynamicky nestabilním stavu.

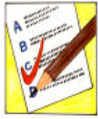


Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy, děje, resp. vztahy mezi nimi:

- proces tuhnutí;
- křivka chladnutí;
- vznik zárodků krystalů, tj. nukleace;

- růst krystalů;
- termodynamické principy tuhnutí;
- energetická bilance při vzniku zárodků pevné fáze;
- určení kritického poloměru kulovitého zárodku;
- homogenní versus heterogenní nukleace;
- fázové přeměny v pevném stavu, polymorfie, alotropie;
- termodynamické principy fázové přeměny v pevném stavu.



Otázky:

50. Co patří k nejdůležitějším dějům, kterým mohou probíhat v jednosložkových soustavách?
51. Co to je křivka chladnutí?
52. Jak se teoreticky projeví na křivce chladnutí tuhnutí jednosložkové soustavy?
53. Kolik stupňů volnosti má jednosložková soustava při tuhnutí?
54. Proč probíhá za reálných podmínek tuhnutí v jednosložkové soustavě až při dosažení určitého podchlazení?
55. Jaké jsou hlavní etapy při tuhnutí?
56. Co znamená homogenní nukleace zárodků pevné fáze?
57. Charakterizujte slovně kritickou velikost zárodku pevné fáze při tuhnutí.
58. Jak souvisí kritická velikost zárodku pevné fáze s podchlazením?
59. Co znamená heterogenní nukleace zárodků pevné fáze?
60. Jaký je vztah mezi kritickou velikostí zárodku při homogenní a při heterogenní nukleaci?
61. Jak se označuje jev, kdy jeden materiál se v pevném stavu vyskytuje v několika různých krystalových modifikacích?

6. Dvousložkové soustavy - úvod



Členění kapitoly:

- je tak krátká, že se nijak nečlení



Čas potřebný ke studiu: **45 minut**



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- porozumíte důležitosti studia dvousložkových soustav;
- seznámíte se s některými důležitými pojmy, které budou používány v dalších kapitolách
- seznámíte se s obsahem následujících kapitol.



Výklad

Tato kapitola má odlišný charakter ve srovnání s předchozími. Představuje jen úvod k dalšímu studiu o něco složitějších soustav, a to soustav dvousložkových. Kdyby byla celá problematika dvousložkových soustav uvedena v jedné kapitole, byla by příliš dlouhá. A tak si nyní uvedeme jen úvodní informace a stručně popíšeme, čemu se budeme věnovat v kapitolách následujících. Ty už budou svým rozsahem takové, aby se každá z nich dala nastudovat najednou (při potřebné vůli a čerstvé mysli).

Dvousložkové soustavy jsou tvořeny, jak už víme, buď dvěma chemicky čistými prvky nebo dvěma chemickými sloučeninami. (**Poznámka:** Dvousložkové soustavy se často nazývají také **binární soustavy**.) Řeklo by se, že jsou opět docela vzdáleny realitě, že totiž ani dvousložkových soustav v přírodě mnoho nenajdeme. To je pravda, ALE.... Chování celé řady materiálů lze docela detailně odvodit z chování té dvousložkové soustavy, která představuje určitý základ materiálu, obsahuje tedy ty dva nejdůležitější

prvky, které soustavu tvoří. Chování ocelí a litin, i v současné době velmi důležitých konstrukčních materiálů, lze velmi dobře odvodit, známe-li chování dvousložkové soustavy železo – uhlík. Železo a uhlík jsou totiž základními prvky obsaženými v ocelích a litinách. Podobně chování mosazí lze velmi dobře posoudit, známe-li chování dvousložkové soustavy měď – zinek, což jsou hlavní prvky právě mosazí. Podobně můžeme odvozovat chování důležitých slitin hliníku – duralů, víme-li něco o vlastnostech dvousložkové soustavy hliník – měď. Příklady můžeme nalézt i v oblasti konstrukční keramiky, např. u keramických materiálů na bázi oxidu zirkonia.

Shrnuto, podtrženo: dvousložkové soustavy mají mimořádný význam, protože z nich lze odvozovat vlastnosti a chování celé řady velmi důležitých konstrukčních materiálů. Z hlediska studia je třeba přiznat, že vlastnosti a chování dvousložkových soustav jsou rozmanité a pestré, a z tohoto pohledu trochu komplikované. Dvousložkové soustavy budeme probírat postupně, od nejjednodušších po docela komplikované. Jednou z nejdůležitějších charakteristik, podle nichž rozdělujeme dvousložkové soustavy, je vzájemná rozpustnost složek v kapalném, ale i pevném stavu. V rámci předmětu Nauka o materiálu provedeme určité zjednodušení a budeme se věnovat jen těm dvousložkovým soustavám, které jsou navzájem neomezeně rozpustné v kapalném stavu. Má to své opodstatnění, protože takto se chová celá řada materiálů. Bohužel, podobné zjednodušení nemůžeme provést v případě rozpustnosti v pevném stavu. (**Poznámka:** Chcete-li si osvěžit, co znamená pojem **rozpustnost v pevném stavu**, nahlédněte prosím do části 2.6.)

Nejjednodušší dvousložkovou soustavou je ta, u níž existuje i v pevném stavu **neomezená rozpustnost** obou složek. Tomuto typu dvousložkové soustavy bude věnována **kapitola 7**. Nutnými podmínkami pro to, aby mezi složkami soustavy existovala neomezená rozpustnost v pevném stavu, je shodný typ krystalové mřížky a podobná velikost atomů. Příklady tohoto chování jsou např. soustavy zlato – stříbro, nikl – měď apod.

V řadě případů ale v pevném stavu neexistuje neomezená rozpustnost obou složek, ale jen **rozpustnost omezená**. V tomto případě v sobě obecně každá složka rozpustí určitý podíl složky druhé, ale pro rozpustnost existuje určitý limit, který nemůže být překročen. Vzájemná rozpustnost složek velmi často závisí na teplotě a obvykle se zvyšuje s rostoucí teplotou. V případě omezené rozpustnosti se u dvousložkových soustav setkáváme se dvěma základními druhy zvláštních reakcí, které mají také zvláštní názvy. Jedná se o **reakci eutektickou** a **reakci peritektickou**. Dvousložkové soustavě s omezenou rozpustností v pevném stavu a s eutektickou reakcí bude věnována **kapitola 8**, v **kapitole 9**

bude popsána dvousložková soustava s omezenou rozpustností v pevném stavu a s reakcí peritektickou.

Pak se obrátíme ke složitějším dvousložkovým soustavám, kdy budeme uvažovat, že buď u jedné, nebo u obou dvou složek může docházet k fázovým přeměnám v pevném stavu. To bude platit vždy, když alespoň jedna ze složek vykazuje polymorfní chování a může tedy existovat ve více krystalových modifikacích (viz kapitola 5.5). Takto se budeme moci seznámit s dalšími důležitými reakcemi, které mohou probíhat ve dvousložkových soustavách, a to s **reakcí eutektoidní a peritektoidní**. Dvousložkovým soustavám s fázovými přeměnami v pevném stavu s reakcí eutektoidní, nebo peritektoidní bude věnována kapitola 10.

Pak přidáme další komplikaci, a to tzv. **intermediární fáze**. Vysvětlení, oč jde, už necháme až na příslušnou kapitolu, a to **kapitolu 11**.

A když se tím vším postupně prokoušeme, a já věřím, že vám to půjde, získáme potřebné nástroje k tomu, abychom mohli řešit **složitější dvousložkové soustavy** a abychom byli schopni pochopit a popsat jejich chování. K tomu bude sloužit **kapitola 12**.

Nic z toho není samoučelné, protože teprve pak se budeme moci věnovat konkrétním dvousložkovým soustavám, které už vystihují chování některých důležitých skupin konstrukčních materiálů. V rámci předmětu Nauka o materiálu to bude jen jedna soustava (pro nedostatek času), a to už zmíněná **soustava železo – uhlík**. Té budou věnovány zbývající **kapitoly 13 – 16**.

Ale nepředbíhejme! A teď už vzhůru, ke studiu následující kapitoly!!!

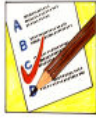
Na vysvětlení:



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy, děje, resp. vztahy mezi nimi:

- důležitost studia chování dvousložkových soustav;
- příklady materiálů, jejichž chování lze odvodit z chování dvousložkových soustav.



Otázky:

62. Čím mohou být tvořeny dvousložkové soustavy?
63. Vyskytují se dvousložkové soustavy v přírodě často?
64. Z chování které dvousložkové soustavy lze odvodit chování ocelí, mosazí, duralů?
65. Co je jednou z nejdůležitějších charakteristik dvousložkových soustav?

7. Dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu



Členění kapitoly:

- rovnovážný diagram a křivky chladnutí
- průběh tuhnutí
- výpočet fázového složení



Čas potřebný ke studiu: **90 minut**



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- pochopíte význam rovnovážných diagramů pro popis dvousložkových soustav;
- detailně si osvojíte popis rovnovážného diagramu pro dvousložkovou soustavu s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu;
- seznámíte se podrobně s procesem tuhnutí obecných slitin v této soustavě;
- budete umět určit fázové složení ve dvoufázové oblasti soustavy;
- znalosti budete moci aplikovat na reálné dvousložkové soustavy, u kterých existuje neomezená rozpustnost v kapalném i pevném stavu.



Výklad

Jak jsme uvedli v kapitole 6, nejjednodušším typem dvousložkové soustavy je taková soustava, u které existuje neomezená rozpustnost obou složek jak v kapalném, tak v pevném stavu. Pro existenci neomezené rozpustnosti v pevném stavu musí být splněny alespoň dvě základní podmínky. Obě složky musí mít stejný typ krystalové mřížky (např.

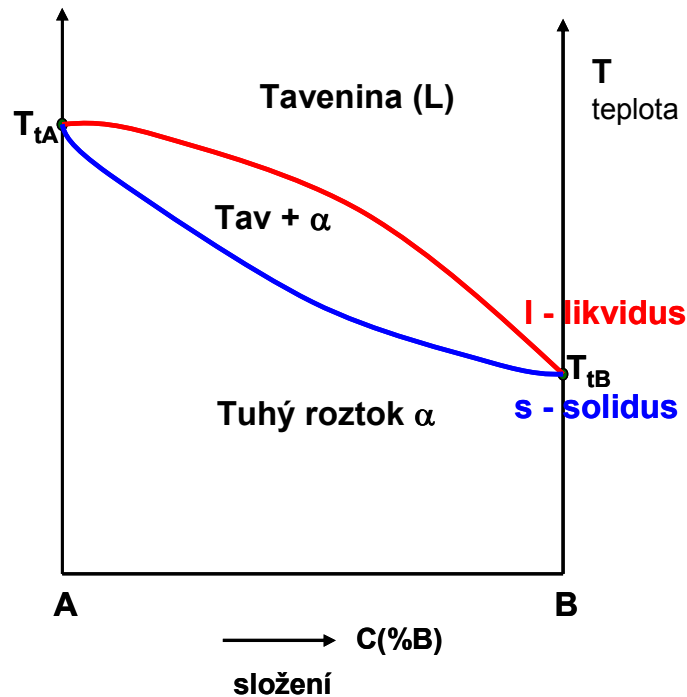
obě musí krystalovat v soustavě kubické plošně centrované) a dále musí mít přibližně stejnou velikost atomů. Je snad jasné, že neomezená rozpustnost může existovat jen tehdy, pokud mezi oběma složkami vzniká substituční tuhý roztok.

V případě dvousložkových soustav a jejich popisu jsou hlavními parametry (proměnnými) chemické složení soustavy a teplota. Chemické složení se vyjadřuje obvyklým způsobem, a to hmotnostním zlomkem složek, hmotnostním procentem složek, nebo také atomárním zlomkem, resp. atomárním procentem složek. V případě jakéhokoli vyjádření stačí údaj pro jednu složku, protože údaj pro druhou složku je možné dopočítat. Teplota se obvykle vyjadřuje ve stupních Celsia.

7.1. ROVNOVÁŽNÝ DIAGRAM A KŘIVKY CHLADNUTÍ

Chceme-li popsat dvousložkovou soustavu a její chování, znamená to (velmi zjednodušeně), že potřebujeme vědět, které fáze nebo jejich směsi se v soustavě vyskytují v závislosti na chemickém složení a teplotě. Aby byl tento popis relativně jednoduchý, využívá se při něm grafické formy – obrázků, kterým se říká **rovnovážné diagramy**. Slovo rovnovážné je tam proto, že chování soustavy se vždy (alespoň v prvním přiblížení) popisuje ve stavu termodynamické rovnováhy. Co to znamená, bylo uvedeno v kapitole 1.3. Pro osvěžení paměti: Předpokládá se, že soustava je při libovolném chemickém složení a za každé teploty ve stavu termodynamické rovnováhy, což znamená, že všechny rovnovážné děje vždy proběhnou do konce.

A jak se takový rovnovážný diagram kreslí? Jeho příklad právě pro dvousložkovou soustavu s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu je uveden na obrázku 7.1. Složky soustavy jsou popsány obecně jako A a B, ale opět si za tím můžete představit konkrétní chemické prvky. Rovnovážný diagram se kreslí tak, že vodorovná osa je osou chemického složení a svislé osy (kreslí se dvě, jedna vlevo, druhá vpravo) jsou osami teploty.



Obr. 7.1 Rovnovážný diagram dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu

V rovnovážném diagramu je obvykle pole vymezené osami teplot a chemického složení rozděleno křivkami a úsečkami na jednotlivé oblasti, v nichž se vyskytují, nebo přesněji, v nichž jsou termodynamicky stabilní, různé fáze nebo jejich směsi. V případě nejjednodušší soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu jsou v rovnovážném diagramu jen dvě křivky. Je to tzv. **křivka likvidu**, která je na obr. 7.1 vyznačena červeně. Někdy se jí říká také **likvidus** a označuje se písmenem **I**. Dále je to **křivka solidu**, která je na obr. 7.1 vyznačena modře. Někdy se jí říká **solidus** a označuje se písmenem **s**. Obě křivky se protínají při teplotách tuhnutí čistých složek A a B. Tyto teploty jsou na obr. 7.1 označeny jako T_{tA} a T_{tB} .

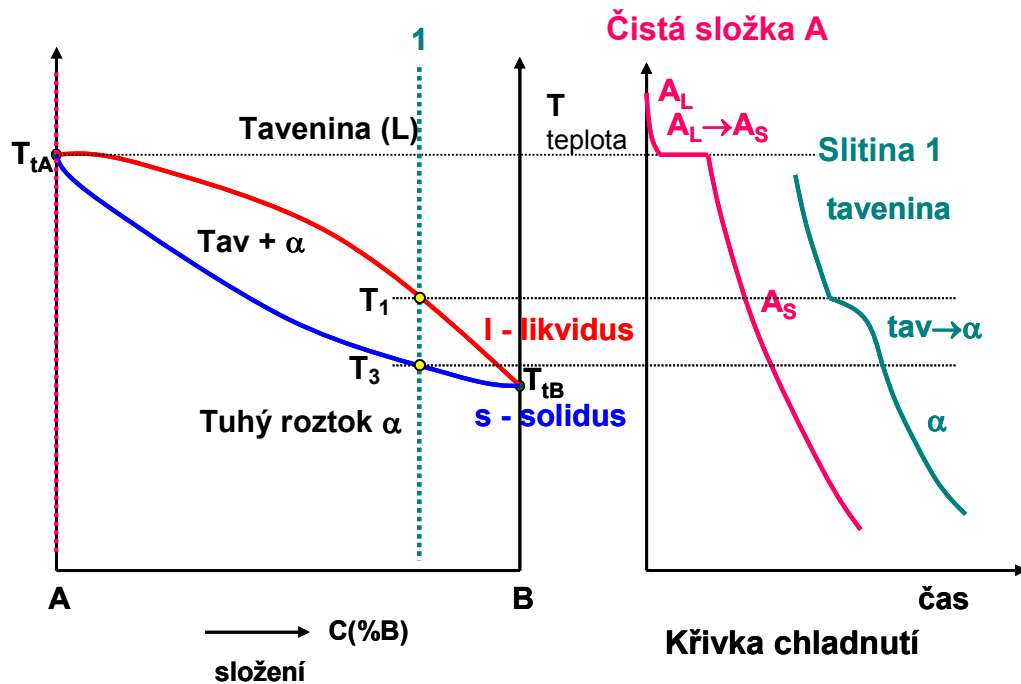
Dvě křivky, likvidus a solidus, rozdělují pole teplot a chemického složení na tři oddělené oblasti. Při teplotách vyšších než odpovídá křivce likvidu je v soustavě termodynamicky stabilní jen kapalná fáze – tavenina. To je v diagramu vyznačeno. Složení taveniny se může plynule měnit od jedné čisté složky ke druhé, protože v soustavě existuje neomezená rozpustnost v kapalném stavu. Při teplotách nižších než odpovídá křivce solidu je v soustavě naopak stabilní jen tuhý roztok (označený obecně jako α). I jeho chemické složení se může plynule měnit od jedné čisté složky ke druhé, neboť neomezená rozpustnost existuje i v pevném stavu. Třetí oblast pak leží mezi křivkami likvidu a solidu.

A v této oblasti je termodynamicky stabilní směs taveniny a tuhého roztoku α . (*Poznámka: Pro označení taveniny bude většinou používáno zkratky **tav**, protože celé slovo je příliš dlouhé a do většiny obrázků by se nevešlo.*)

V soustavě s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu lze tedy v rovnovážném diagramu rozlišit tři oblasti: dvě z nich – nad křivkou likvidu a pod křivkou solidu jsou jednofázové, třetí – mezi křivkami likvidu a solidu, je dvoufázová. Použijeme-li Gibbsův zákon fází (viz kapitola 1.4) pro dvousložkovou soustavu, zjistíme, že v jednofázových oblastech má soustava 2 stupně volnosti, ve dvoufázové oblasti (mezi křivkami likvidu a solidu) má soustava jen 1 stupeň volnosti. To znamená, že v jednofázových oblastech lze nezávisle měnit jak teplotu, tak chemické složení. Ve dvoufázové oblasti lze měnit již jen jednu proměnnou. Změníme-li např. teplotu soustavy ve dvoufázové oblasti, změní se vázaně chemické složení v každé fázi (viz dále).

Chování soustav o konkrétním chemickém složení popisujeme nejčastěji zjednodušeně pomocí křivek chladnutí, o nichž jsme se již zmínili v kapitole 5.2. Příklad křivky chladnutí ve dvousložkové soustavě s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu je uveden na obrázku 7.2. Pro srovnání je zde uvedena i křivka chladnutí pro čistou složku A. Jak se tedy liší křivka chladnutí čisté složky A a slitiny 1, která obsahuje jistý podíl složky A a jistý podíl složky B?

Hlavní rozdíl je v oblasti tuhnutí (krystalizace). Čistá složka A tuhne teoreticky při konstantní teplotě a tuhnutí se projeví existencí prodlevy na křivce chladnutí (viz kapitola 5.2). Naproti tomu dvousložková slitina 1 tuhne v teplotním intervalu mezi teplotami T_1 a T_3 , tj. v intervalu teplot, kde svislá čára charakterizující chemické složení slitiny protíná křivky likvidu a solidu. Tuhnutí slitiny 1 probíhá postupně. S poklesem teplot v teplotním intervalu T_1 až T_3 ubývá taveniny a přibývá tuhého roztoku α . Skupenské teplo tuhnutí se tedy uvolňuje postupně a na křivce chladnutí se projeví změnou charakteru křivky, kdy se (zjednodušeně) křivka konvexní změní v teplotním intervalu T_1 až T_3 na křivku konkávní. Dochází-li v průběhu chladnutí v soustavě k přeměnám (v daném případě k tuhnutí), kdy jedna fáze mizí a druhá vzniká, popisuje se příslušný úsek křivky chladnutí popisem: **výchozí fáze**→**nová fáze**, v našem případě: **tav**→ **α** .



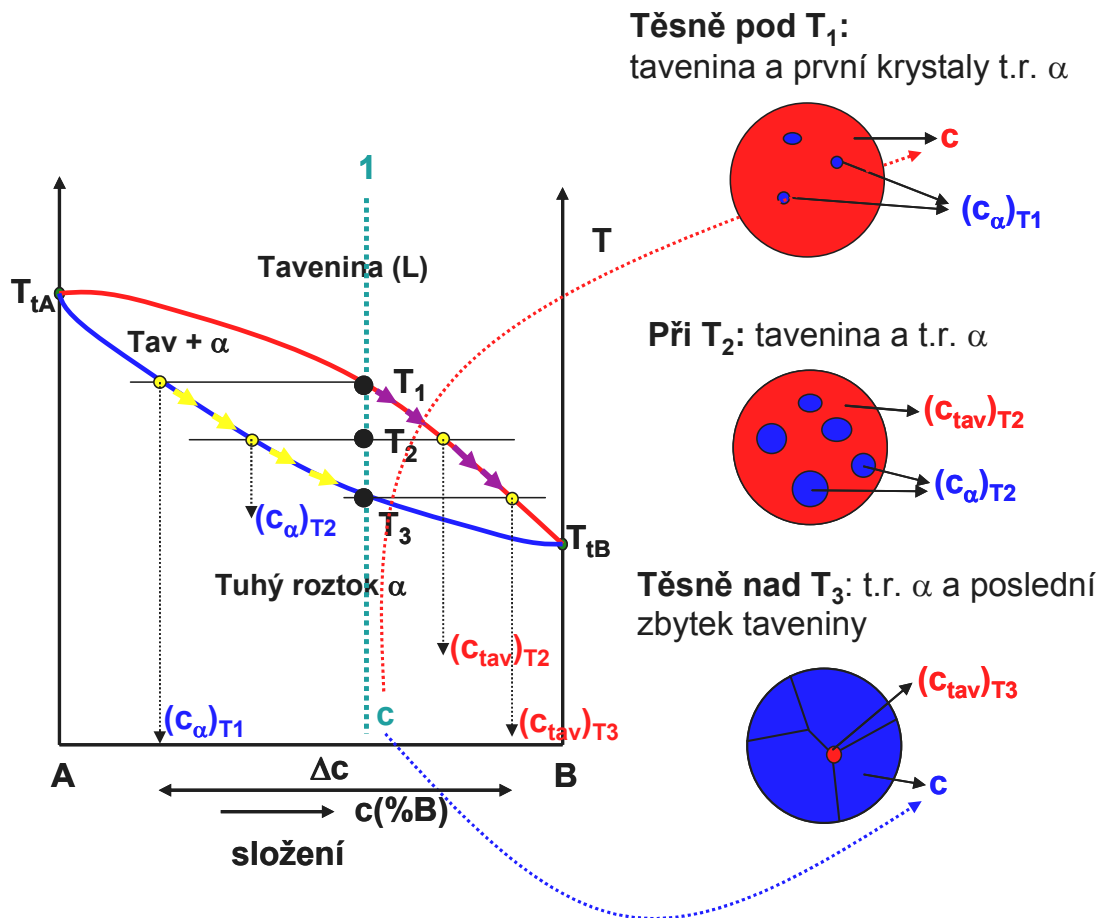
Obr. 7.2 Křivky chladnutí ve dvousložkové soustavě s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu (pro srovnání jsou uvedeny křivky pro čistou složku A a konkrétní dvousložkovou slitinu 1)

7.2. PRŮBĚH TUHNUTÍ

Tuhnutí slitin ve dvousložkové soustavě s neomezenou rozpustností v kapalném a pevném stavu je však mnohem komplikovanější, ale také zajímavější, než to, co jsme doposud uvedli. Podívejme se tedy na proces tuhnutí podrobněji. Můžeme k tomu využít obr. 7.3.

Uvažujme konkrétní slitinu 1 o složení **c**. Hodnota **c** může být např. hmotnostním procentem složky B v uvažované slitině. Jak je vidět z obr. 7.3, tato slitina bude tuhnout v teplotním intervalu T_1 až T_3 , což odpovídá intervalu teplot mezi křivkami likvidu a solidu. Co se tedy bude přesněji dít. Při ochlazování slitiny 1 dojde při teplotě T_1 , tedy v průsečíku s křivkou likvidu, ke vzniku prvních krystalů tuhého roztoku α . **Tyto krystaly však nebudou mít složení slitiny **c**. Jejich složení bude odlišné!!!** Jejich složení při teplotě T_1 najdeme tak, že touto teplotou vedeme vodorovnou čáru a jejímu průsečíku s křivkou solidu odpovídá chemické složení vzniklých krystalů tuhého roztoku α . Toto složení je v obr. 7.3 označeno jako **$(c_\alpha)_{T_1}$** , což vyjadřuje, že se jedná o složení krystalů

právě při této teplotě. Hodnota $(c_\alpha)_{T_1}$ může analogicky jako hodnota c udávat hmotnostní procento složky B v krystalech tuhého roztoku α .



Obr. 7.3 Průběh tuhnutí ve dvousložkové soustavě s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu

Z obr. 7.3 je zřejmé, že v uvedeném případě obsahují první vznikající krystaly mnohem méně složky B, než odpovídá složení slitiny. Situace při teplotě T_1 , resp. přesněji těsně pod ní, je schématicky znázorněna na obr. 7.3 vpravo nahoře.

A co se bude dít dále, když bude teplota klesat? S poklesem teploty bude ubývat taveniny a přibývat krystalů tuhého roztoku α . A co se bude dít s chemickým složením krystalů a taveniny? Za rovnovážných podmínek se bude chemické složení krystalů plynule měnit podle křivky solidu. To je v obr. 7.3 vyjádřeno žlutými šipkami. Chemické složení taveniny se bude plynule měnit podle křivky likvidu, což je v obr. 7.3 znázorněno fialovými šipkami. Jak krystaly tuhého roztoku α , tak tavenina se v průběhu tuhnutí

obohacují složkou B. Při teplotě T_2 , která leží mezi křivkami likvidu a solidu, bude chemické složení krystalů tuhého roztoku α rovno $(c_\alpha)_{T_2}$ a chemické složení taveniny bude rovno $(c_{tav})_{T_2}$. Chemické složení obou fází opět najdeme tak, že teplotou T_2 vedeme v diagramu vodorovnou čáru. Průsečík této čáry s křivkou solidu udává chemické složení pevné fáze, v našem případě krystalů tuhého roztoku α , a průsečík s křivkou likvidu udává chemické složení kapalně fáze, v našem případě taveniny. Toto je obecný způsob, jak najít chemické složení pevné a kapalně fáze při dané teplotě ve dvofázové oblasti jakéhokoli rovnovážného diagramu dvousložkové soustavy. Stav při teplotě T_2 je schématicky zachycen na obr. 7.3 vpravo uprostřed.

Zkoumejme ještě limitní stav při teplotě T_3 , nebo přesněji těsně nad ní. Soustava je už tvořena téměř výhradně krystaly tuhého roztoku α , existuje jen nepatrný zbytek neutuhlé taveniny. Její složení najdeme v průsečíku vodorovné čáry procházející touto teplotou s křivkou likvidu. Příslušná hodnota je na obr. 7.3 označena jako $(c_{tav})_{T_3}$. Naproti tomu chemické složení krystalů tuhého roztoku α je už při teplotě T_3 rovno chemickému složení slitiny **c**. Situace odpovídající teplotě T_3 je znázorněna na obr. 7.3 vpravo dole.

V průběhu tuhnutí slitin ve dvousložkové soustavě s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu tedy dochází k velmi důležitému jevu a tím je popsán přerozdělení obsahu složek mezi kapalnou a pevnou fází. Toto přerozdělení má z praktického hlediska dalekosáhlý význam. Za rovnovážných podmínek se předpokládá, že v průběhu ochlazování je soustava neustále ve stavu termodynamické rovnováhy. To mimo jiné znamená, že difúzí v pevném stavu dochází plynule ke změně chemického složení tuhého roztoku α , tak jak jsme právě popsali. Při reálných rychlostech ochlazování a tuhnutí však není dostatek času, aby došlo k tomu, že po skončeném tuhnutí budou mít krystaly ve všech místech chemické složení slitiny **c**. Tuhý roztok bude vykazovat rozdíly v chemickém složení, jeho složení tedy nebude konstantní, i když se bude jednat o jednu fázi. Ty oblasti, které tuhly nejdříve, budou mít odlišné chemické složení ve srovnání s oblastmi, které tuhly později. V extrémním případě může být rozdíl v chemickém složení krystalů tuhého roztoku značný, což je vyjádřeno hodnotou Δc v obr. 7.3. Oblasti s rozdílným chemickým složením pak mohou mít i rozdílné vlastnosti (např. mechanické, chemické – korozní odolnost), a to může představovat vážný problém. Jev, kdy dochází k významnému přerozdělení obsahu složek mezi kapalnou a pevnou fází, se nazývá **odměšování** nebo **odmíšení**.

7.3. VÝPOČET FÁZOVÉHO SLOŽENÍ – PÁKOVÉ PRAVIDLO

V oblasti mezi křivkou likvidu a solidu existují vedle sebe v termodynamické rovnováze tavenina a krystaly tuhého roztoku α . Už víme, jakým způsobem se určí pro libovolnou teplotu jejich chemické složení. Můžeme také určit množství (obsah, podíl) fází při libovolné teplotě ve dvoufázové oblasti? Ano, můžeme. Stačí k tomu to, co už jsme si uvedli, a selský rozum. Uvažujme opět situaci při teplotě T_2 . Krystaly tuhého roztoku α mají při této teplotě chemické složení $(c_\alpha)_{T_2}$ a tavenina má chemické složení $(c_{tav})_{T_2}$. Slitina jako taková má chemické složení c .

Množství obou fází (např. jejich hmotnostní zlomky, nebo hmotnostní procenta) lze určit, vezmeme-li v úvahu dvě podmínky:

- hmotnost soustavy je dána součtem hmotností obou fází, v našem případě tuhého roztoku α a taveniny;
- hmotnost složky B v soustavě je rovna součtu hmotností složky B obou fázích, tj. v tuhém roztoku α a v tavenině.

Tyto dvě podmínky lze vyjádřit pomocí následujících rovnic:

$$m = m_\alpha + m_{tav} \quad (7.1)$$

a

$$m \cdot c = m_\alpha \cdot c_\alpha + m_{tav} \cdot c_{tav} \quad (7.2)$$

kde m je hmotnost soustavy;

m_α je hmotnost tuhého roztoku α ;

m_{tav} je hmotnost taveniny;

c vyjadřuje chemické složení slitiny jako celku;

c_α vyjadřuje chemické složení tuhého roztoku α při dané teplotě (index teploty neuvádím pro lepší srozumitelnost zápisu);

c_{tav} vyjadřuje chemické složení taveniny při dané teplotě.

Chceme-li nalézt např. hmotnostní zlomky tuhého roztoku α a taveniny, znamená to nalézt

poměry $\frac{m_\alpha}{m}$ a $\frac{m_{tav}}{m}$.

Řešíme tedy soustavu dvou rovnic (7.1) a (7.2) s cílem najít příslušné hmotnostní zlomky.

Řešení vede k následujícím výsledkům:

$$hm.zl.\alpha = \frac{m_\alpha}{m} = \frac{c_{tav} - c}{c_{tav} - c_\alpha} \quad (7.3)$$

a

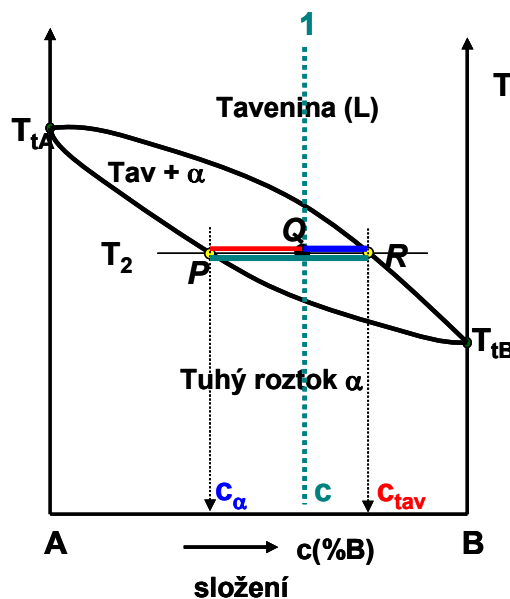
$$hm.zl.tav = \frac{m_{tav}}{m} = \frac{c - c_\alpha}{c_{tav} - c_\alpha} \quad (7.4)$$

Z těchto výsledků vyplývá, že k určení hmotnostních zlomků tuhého roztoku α a taveniny stačí znát pouze příslušná chemická složení pro danou teplotu. Je-li stupnice na ose chemického složení lineární, nemusíme znát ani hodnoty chemického složení, ale můžeme pracovat s délkovými jednotkami, což je ukázáno na obr. 7.4. Koncentračnímu rozdílu $c_{tav} - c_\alpha$, který je ve jmenovateli u obou hmotnostních zlomků, odpovídá na obr. 7.4 délka úsečky PR . Koncentračním rozdíly $c_{tav} - c$ a $c - c_\alpha$, které jsou v čitatelích, odpovídají délky úseček QR a PQ .

Hmotnostní zlomky obou fází lze tedy vyjádřit také následovně:

$$hm.zl.\alpha = \frac{QR}{PR} \quad (7.5)$$

$$hm.zl.tav = \frac{PQ}{PR} \quad (7.6)$$



Obr. 7.4 Schéma k určení hmotnostních zlomků tuhého roztoku α a taveniny ve dvoufázové oblasti

Pro vzájemný poměr obou fází platí také:

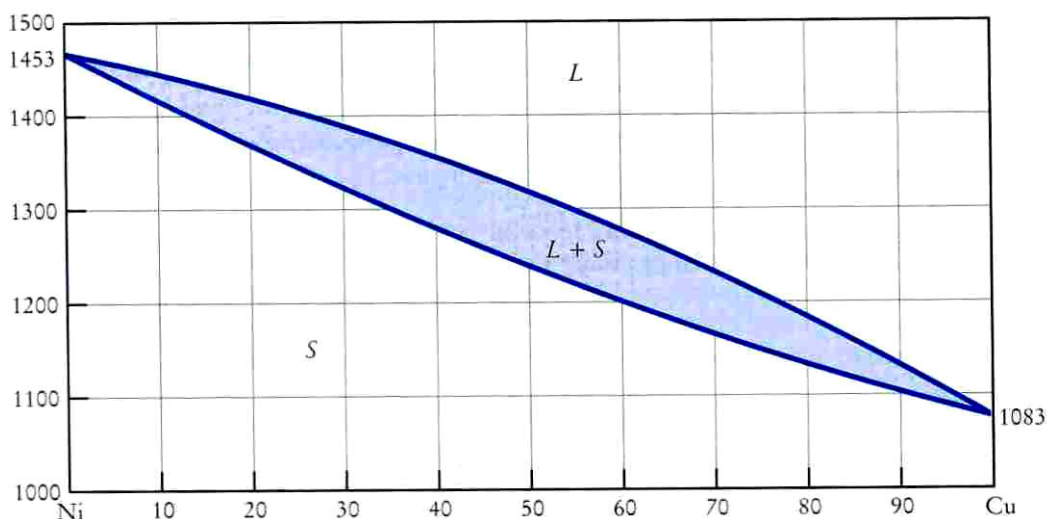
$$\frac{hm.zl.\alpha}{hm.zl.tav} = \frac{QR}{PQ} \quad (7.7)$$

Vztah (7.7) je analogií rovnováhy na páce, a proto se tomuto způsobu stanovení vzájemného poměru obsahu obou fází také říká **pákové pravidlo**.



Řešený příklad

Na obrázku 7.5 je uveden rovnovážný diagram dvousložkové soustavy nikl – měď, což je soustava s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu. Obrázek je převzatý z literatury, chemické složení soustavy je uvedeno v hm. % mědi, teplota ve °C. Obrázek používá jiný popis oblastí v diagramu, ale to nás nezmate. Oblast taveniny je označena písmenem *L*, oblast tuhého roztoku písmenem *S* a dvoufázová oblast mezi křivkou likvidu a solidu je označena *L+S*. Máme určit chemické složení tuhého roztoku a taveniny při teplotě 1300°C a hmotnostní procenta obou fází při této teplotě pro slitinu, která obsahuje 40 hm. % mědi.



Obr. 7.5 Rovnovážný diagram dvousložkové soustavy nikl - měď

Řešení:

Řešení první části příkladu je schématicky vyznačeno na obr. 7.6. Jak jsme uvedli v části 7.2, lze chemické složení fází určit následovně: Pro danou teplotu (1300°C) vedeme v rovnovážném diagramu vodorovnou čáru. Jejím průsečíku s křivkou solidu odpovídá chemické složení tuhého roztoku pro danou teplotu, jejímu průsečíku s křivkou likvidu odpovídá chemické složení taveniny.

Z obr. 7.6 lze určit hodnoty:

chemické složení tuhého roztoku – cca 35% mědi (a tedy nutně 65% niklu);

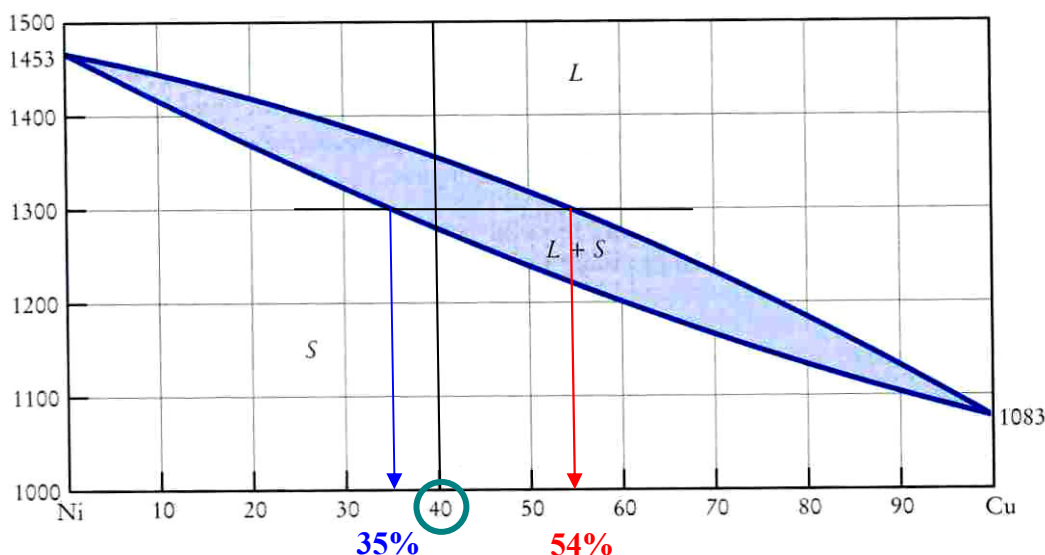
chemické složení taveniny – cca 54% mědi (a tedy nutně 46% niklu).

Podíly obou fází (v hm. %) při teplotě 1300°C pro slitinu, která obsahuje 40 hm. % mědi, lze vypočítat např. s využitím vztahů (7.3) a (7.4). Platí:

$$hm.\%.\alpha = \frac{m_\alpha}{m} 100 = \frac{c_{tav} - c}{c_{tav} - c_\alpha} 100 = \frac{54 - 40}{54 - 35} 100 = \frac{14}{19} 100 = 73,7\%$$

a

$$hm.\%.tav = \frac{m_{tav}}{m} 100 = \frac{c - c_\alpha}{c_{tav} - c_\alpha} 100 = \frac{40 - 35}{54 - 35} 100 = \frac{5}{19} 100 = 26,3\%$$



Obr. 7.6 Schéma k řešení příkladu

Můžeme tedy uvést, že při teplotě 1300°C je ve dvousložkové soustavě nikl – měď chemické složení tuhého roztoku **35 hm. % mědi a 65 hm. % niklu** a chemické složení

taveniny je **54 hm.% mědi a 46 hm.% niklu**. Soustava nikl – měď se 40 hm. % mědi obsahuje při teplotě 1300°C **73,7 hm. % tuhého roztoku a 26,3 hm. % taveniny**.

Na vysvětlení:

*Ve dvoufázové oblasti nesmíme zaměnit **obsah složek** v přítomných fázích a **obsah** (množství, podíl) **fází samotných**. K vysvětlení můžeme využít právě řešený příklad. Napsali jsme, že za teploty 1300°C obsahuje tuhý roztok 35 hm. % mědi a 65 hm. % niklu, zatímco tavenina obsahuje 54 hm. % mědi a 46 hm. % niklu. Tento výsledek udává, jaký je obsah dvou složek, které tvoří soustavu, v přítomných fázích – tedy v tuhém roztoku a v tavenině. Je to tedy obsah složek v přítomných fázích.*

Naproti tomu výsledek, který říká, že slitina se 40 hm. % mědi obsahuje za teploty 1300°C 73,7 hm. % tuhého roztoku a 26,3 hm. % taveniny, se vztahuje k obsahu (množství) samotných fází ve dvoufázové oblasti soustavy.



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy, děje, resp. vztahy mezi nimi:

- rovnovážný binární diagram;
- křivka likvidu a křivka solidu;
- počet stupňů volnosti v jednofázových a dvoufázových oblastech;
- křivka chladnutí pro obecnou slitinu a její popis;
- průběh tuhnutí obecné slitiny v této soustavě;
- přerozdělení obsahu složek mezi kapalnou a pevnou fází, tzv. odmíšení;
- princip výpočtu fázového složení ve dvoufázové oblasti soustavy – pákové pravidlo.



Otázky:

66. Které podmínky musí být splněny, aby ve dvoufázové soustavě mohla existovat neomezená rozpustnost v kapalném i pevném stavu?
67. Jak byste nejjednodušeji popsali rovnovážný diagram obecné dvousložkové soustavy?

68. Kolik různých oblastí lze nalézt v rovnovážném diagramu dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu?
69. Jak se projeví tuhnutí slitiny v této soustavě na křivce chladnutí?
70. Jakým způsobem lze určit obsah složek v jednotlivých fázích soustavy během procesu tuhnutí (tj. ve dvoufázové oblasti)?
71. Má slitina, jejíž chování odpovídá této soustavě, za reálných podmínek po utuhnutí konstantní chemické složení? Proč?
72. Myslíte, že proces odmíšení lze obecně považovat za spíše pozitivní nebo negativní?
73. Které hodnoty potřebujeme k výpočtu množství fází ve dvoufázové oblasti?



Úloha k řešení:

Na základě rovnovážného diagramu nikl – měď, který je uveden na obr. 7.5, určete chemické složení (obsah složek) tuhého roztoku a v taveniny za teploty 1400°C a dále určete hm. % tuhého roztoku a taveniny při této teplotě pro slitinu, která obsahuje 22 hm. % mědi.

8. Dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, omezenou rozpustností v pevném stavu a eutektickou reakcí



Členění kapitoly:

- popis rovnovážného diagramu;
- tuhnutí a křivka chladnutí eutektické slitiny;
- tuhnutí a křivky chladnutí podeutektických a nadeutektických slitin;
- eutektická reakce v soustavě bez rozpustnosti v pevném stavu.



Čas potřebný ke studiu: 120 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- porozumíte chování dvousložkových soustav s omezenou rozpustností v pevném stavu a eutektickou reakcí;
- seznámíte se detailně s průběhem a charakteristikami eutektické reakce;
- budete umět popsat chování slitin o libovolném obsahu složek, jak podeutektických, tak nadeutektických;
- uvědomíte si, že v soustavě s eutektickou reakcí nemusí pro slitiny s určitým chemickým složením k eutektické reakci vůbec dojít;
- budete umět určit chemické složení fází a fázové složení soustavy pro libovolnou teplotu a chemické složení;
- ozřejmíte si, že eutektická reakce může probíhat i v soustavách, kde v pevném stavu je rozpustnost složek nulová;
- budete moci získaných znalostí využít pro popis chování reálných soustav s omezenou rozpustností v pevném stavu a s eutektickou

reakcí, např. měď – stříbro, olovo – cín aj.

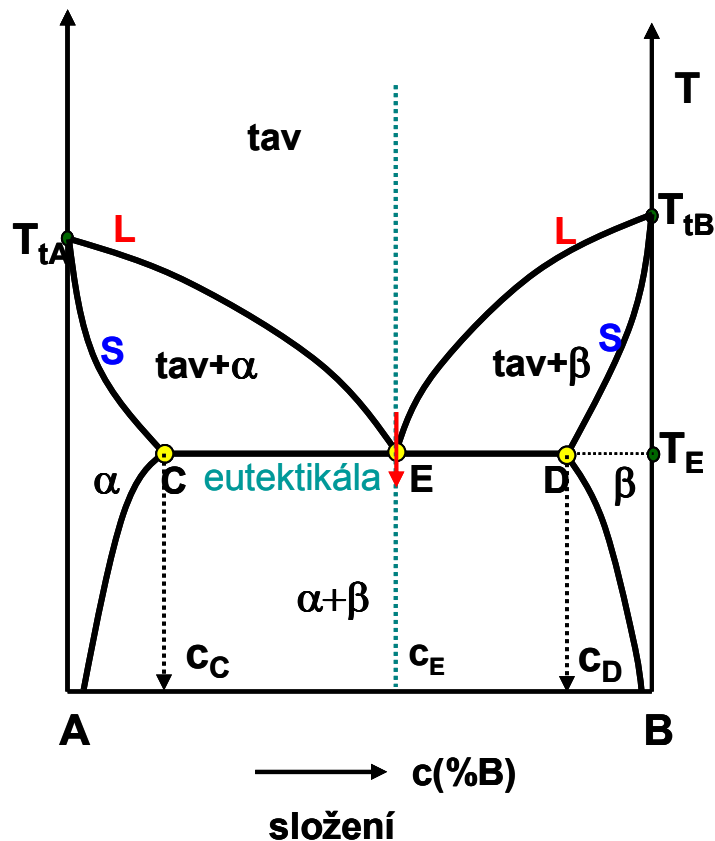


Výklad

V kapitole 7 jsme se seznámili s nejjednodušší dvousložkovou soustavou, u které existovala neomezená rozpustnost v kapalném i pevném stavu. Nyní přistoupíme k další dvousložkové soustavě. Opět zůstává neomezená rozpustnost obou složek v kapalném stavu, tedy v tavenině. V pevném stavu už ale existuje jen **rozpustnost omezená**. To znamená, že v takové soustavě budou existovat dva tuhé roztoky: jeden, jehož základem je jedna čistá složka - obecně např. A, která v sobě rozpustí určitý podíl atomů druhé složky B. Tento tuhý roztok bude mít krystalovou mřížku shodnou s krystalovou mřížkou čisté složky A. Druhý tuhý roztok bude ten, jehož základem je druhá čistá složka – obecně např. B, která v sobě naopak rozpustí určitý podíl atomů složky A. Tento druhý tuhý roztok bude mít krystalovou mřížku shodnou s krystalovou mřížkou čisté složky B. Tuhým roztokům, které se svou oblastí existence přimykají k čistým složkám, se říká **primární tuhé roztoky**. Kromě existence dvou tuhých roztoků je soustava charakterizována tím, že v ní dochází ke zvláštní reakci, které se říká **eutektická reakce**. Na úvod jen tolik, že se jedná o proces tuhnutí, kdy tavenina určitého chemického složení utuhne jako směs dvou, často zcela rozdílných tuhých roztoků, které z taveniny vznikají společně. Popsanému chování odpovídají např. soustavy olovo – cín, kadmium – cín, hliník – křemík a další.

8.1. POPIS ROVNOVÁŽNÉHO DIAGRAMU

Rovnovážný diagram obecné dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, omezenou rozpustností v pevném stavu a s eutektickou reakcí je na obr. 8.1.



Obr. 8.1 Rovnovážný diagram obecné dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, omezenou rozpustností v pevném stavu a s eutektickou reakcí

Rovnovážný diagram je opět zobrazen v souřadnicích: chemické složení soustavy na vodorovné ose a teplota na svislých osách. V diagramu jsou označeny tři význačné teploty: teplota tuhnutí čisté složky A – T_{tA} , teplota tuhnutí čisté složky B – T_{tB} a teplota eutektické reakce, která je označena jako T_E . Pole chemického složení a teploty je v diagramu rozděleno 6 křivkami a jednou úsečkou na šest oblastí. Tři z těchto oblastí jsou jednofázové a tři jsou dvoufázové.

Vodorovná úsečka v rovnovážném diagramu se nazývá **eutektikála** a určuje jednak teplotu eutektické reakce, jednak rozsah chemického složení, ve kterém k eutektické reakci dochází. Na obr. 8.1 je rozsah toho chemického složení udán body, označenými jako C a D, a příslušné chemické složení je označeno jako c_C a c_D . Opět si za těmito hodnotami můžeme představit např. obsah (hm. zlomek, hm. %) složky B, přičemž obsah složky A můžeme dopočítat. **Křivka likvidu** se skládá ze dvou větví, které jsou v diagramu označeny písmenem L. Obě větve křivky likvidu se protínají na eutektikále, a to v bodě E.

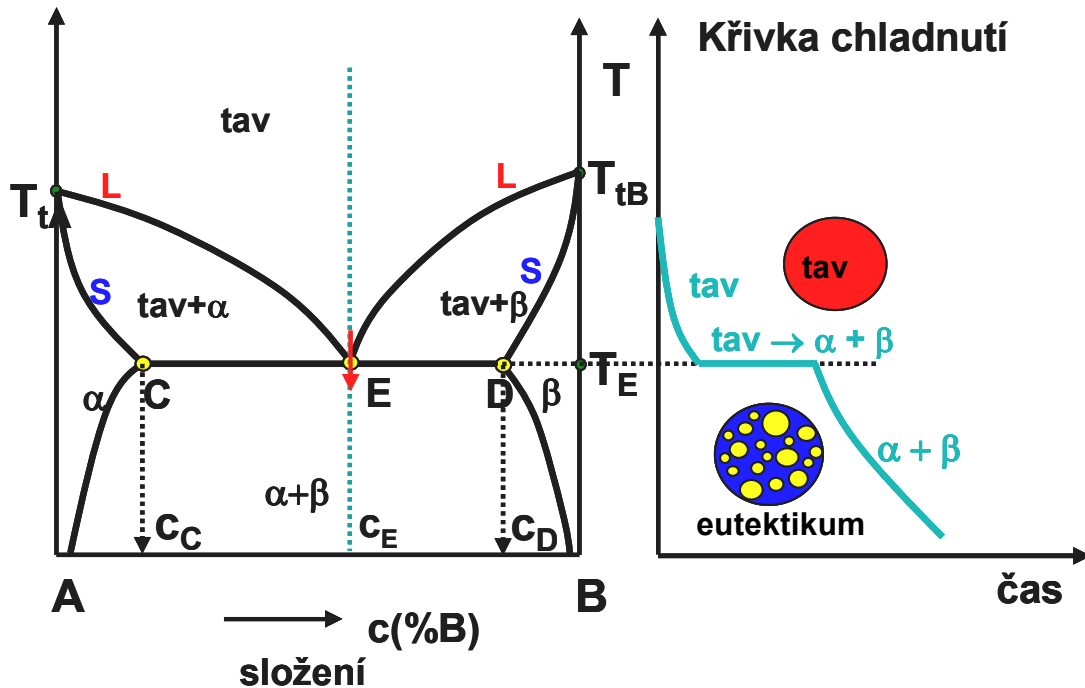
Tomuto bodu se říká **eutektický bod** a příslušné chemické složení (c_E) se nazývá **eutektické složení**. Křivka solidu se skládá také ze dvou větví. Ty jsou na obr. 8.1 označeny písmenem S. Poslední dvě křivky, které v diagramu nejsou označeny a které probíhají z bodů C a D směrem k nižším teplotám, jsou tzv. **křivky omezené rozpustnosti** tuhých roztoků. Tyto křivky vlastně vyjadřují, jak se mění rozpustnost složek B, resp. A v tuhých roztocích α , resp. β s teplotou. Obr. 8.1 reprezentuje chování, kdy s klesající teplotou rozpustnost v tuhých roztocích klesá.

Uvedli jsme, že v diagramu existuje 6 rozdílných oblastí – 3 jednofázové a 3 dvoufázové. Jednofázovou oblastí je oblast výskytu taveniny (označena jako **tav**), která je termodynamicky stabilní nad oběma větvemi křivky likvidu. K čisté složce A se zprava přimyká jednofázová oblast, v níž je termodynamicky stabilní tuhý roztok α . Tuhý roztok α musí mít krystalovou mřížku shodnou s krystalovou mřížkou složky A. Maximální rozpustnosti složky B v tuhém roztoku α je dosaženo při eutektické teplotě a příslušné chemické složení odpovídá bodu C v rovnovážném diagramu. Analogicky se k čisté složce B přimyká zleva jednofázová oblast, v níž je termodynamicky stabilní tuhý roztok β . Ten má krystalovou mřížku shodnou s krystalovou mřížkou složky B. Maximální rozpustnost složky A v tuhém roztoku β odpovídá bodu D v rovnovážném diagramu. Dvoufázové oblasti jsou pak směs taveniny a tuhého roztoku α nebo β , které najdeme mezi jednotlivými větvemi křivky likvidu a solidu, nalevo nebo napravo od eutektického bodu. A konečně pod eutektikálou a mezi křivkami omezené rozpustnosti je termodynamicky stabilní směs obou tuhých roztoků α a β .

8.2. TUHNUTÍ A KŘIVKA CHLADNUTÍ EUTEKTICKÉ

SLITINY

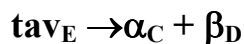
Z hlediska pochopení chování soustavy a průběhu vlastní eutektické reakce je nejdůležitější slitina, jejíž chemické složení odpovídá právě bodu E v rovnovážném diagramu. Věnujme se tedy podrobněji chování slitiny o tomto, tzv. eutektickém složení. Představme si, že jsme slitinu ohřáli nad teplotu tavení a budeme sledovat průběh jejího ochlazování, včetně procesu tuhnutí. Situace je schématicky, pomocí rovnovážného diagramu a křivky chladnutí, zobrazena na obr. 8.2.



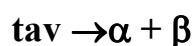
8.2 Rovnovážný diagram a křivka chladnutí pro slitinu o eutektickém složení

Až do teploty eutektické bude docházet k ochlazování taveniny a křivka chladnutí bude konvexní křivka exponenciálního typu. Při dosažení eutektické teploty dojde k něčemu mimořádně zajímavému. Tavenina začne tuhnout, a to při konstantní teplotě, jako **směs tuhých roztoků α a β** , které vznikají společně! Tuhý roztok α vzniklý eutektickou reakcí bude mít chemické složení odpovídající bodu C v rovnovážném diagramu a tuhý roztok β bude mít chemické složení odpovídající bodu D.

Eutektická reakce se schématicky zapisuje nejčastěji takto:



Tento zápis lze přečíst následovně: tavenina o chemickém složení odpovídajícím bodu E utuhne jako směs dvou tuhých roztoků – tuhého roztoku α o chemickém složení odpovídajícím bodu C a tuhého roztoku β o chemickém složení odpovídajícím bodu D. Někdy se pro eutektickou reakci používá ještě jednodušší zápis, a to:



Při eutektické reakci jsou v termodynamické rovnováze 3 fáze: tavenina, tuhý roztok α a tuhý roztok β . V souladu s Gibbsovým zákonem fází (viz kapitola 1.4) už soustava nemá žádný stupeň volnosti, a eutektická reakce tedy musí probíhat při konstantní teplotě.

Eutektickou reakci lze také charakterizovat jako děj, při kterém z **jedné** výchozí, a to **kapalné** fáze vzniká směs **dvou tuhých** fází. Produkt eutektické reakce, tedy směs tuhých roztoků α a β , se nazývá **eutektikum**, což zdůrazňuje fakt, že oba tuhé roztoky vznikají společně. To znamená, že vznik jedné fáze ovlivňuje vznik druhé fáze a naopak. Eutektická reakce je v podstatě **difúzní reakce**, kdy vznik nových fází z výchozí fáze – taveniny je podmíněn difúzí jak v kapalném, tak v pevném stavu.

Jak si můžeme představit vznik eutektika? Představme si, že při dosažení eutektické teploty dojde v tavenině, která má složení bodu E, v nějakém místě ke vzniku zárodku tuhého roztoku α . Tuhý roztok α má mít chemické složení bodu C, obsahuje tedy mnohem méně složky B. To vyvolá difúzi složky B směrem ze zárodku do taveniny. Tak se v tavenině blízké okolí zárodku tuhého roztoku α obohatí o složku B, což může v tomto místě podnítit vznik zárodku tuhého roztoku β . Tuhý roztok β ale obsahuje vysoký podíl složky B. Pro další růst zárodku bude tedy nutná difúze složky B z taveniny do tuhého roztoku β . Tím se okolí blízké zárodku tuhého roztoku β ochudí o složku B, čímž se vytvoří příznivé podmínky pro vznik zárodků tuhého roztoku α . A tak dále..... Obě fáze tedy vznikají společně a vzájemně se při svém vzniku ovlivňují.

V eutektiku, produktu eutektické reakce, mohou být obě přítomné fáze vyloučeny různým způsobem. Jedna z možných variant je ta, kdy jedna fáze tvoří jakoby matici – fázi spojitou, a druhá fáze tvoří v této matici izolované ostrůvky. Takto je eutektikum zobrazeno na obr. 8.2.

Pod eutektickou teplotou již dochází „jen“ k chladnutí obou tuhých roztoků α a β a křivka chladnutí je opět konvexní křivkou exponenciálního typu. Při popisu křivky chladnutí je v této části mezi oběma fázemi znaménko +. To vyjadřuje, že fázové složení se v zásadě nemění, že nedochází ke vzniku jedné fáze a zániku druhé.

(Poznámka: Slovo jen v první větě předchozího odstavce je v uvozovkách. Ono se totiž i pod eutektickou teplotou v soustavě něco málo děje. Mění se chemické složení obou tuhých roztoků v souladu s tím, jak se v závislosti na teplotě mění rozpustnost vyjádřená křivkami omezené rozpustnosti tuhých roztoků v rovnovážném diagramu. Není to však spojeno s významnou změnou fázového složení soustavy).

V eutektické slitině lze vypočítat, kolik které fáze obsahuje eutektikum. Jak? Inu, využitím postupu uvedeného v kapitole 7.3. Postup uvedený v části 7.3 má totiž obecnou platnost a lze ho použít pro výpočet fázového složení v libovolných dvoufázových oblastech rovnovážných diagramů. V daném případě je dvoufázovou oblastí oblast výskytu směsi tuhých roztoků α a β , přičemž výpočet provádíme těsně pod eutektickou teplotou. To znamená, že jako hodnoty chemického složení použijeme chemická složení v bodech C, D a E. V souladu s údaji uvedenými v kapitole 7.3 bude pro hmotnostní zlomky tuhého roztoku α a β v eutektiku platit:

$$hm.zl.\alpha_E = \frac{c_D - c_E}{c_D - c_C} = \frac{ED}{CD} \quad (8.1)$$

$$hm.zl.\beta_E = \frac{c_E - c_C}{c_D - c_C} = \frac{CE}{CD} \quad (8.2)$$

8.3. TUHNUTÍ A KŘIVKY CHLADNUTÍ PODEUTEKTICKÝCH A NADEUTEKTICKÝCH SLITIN

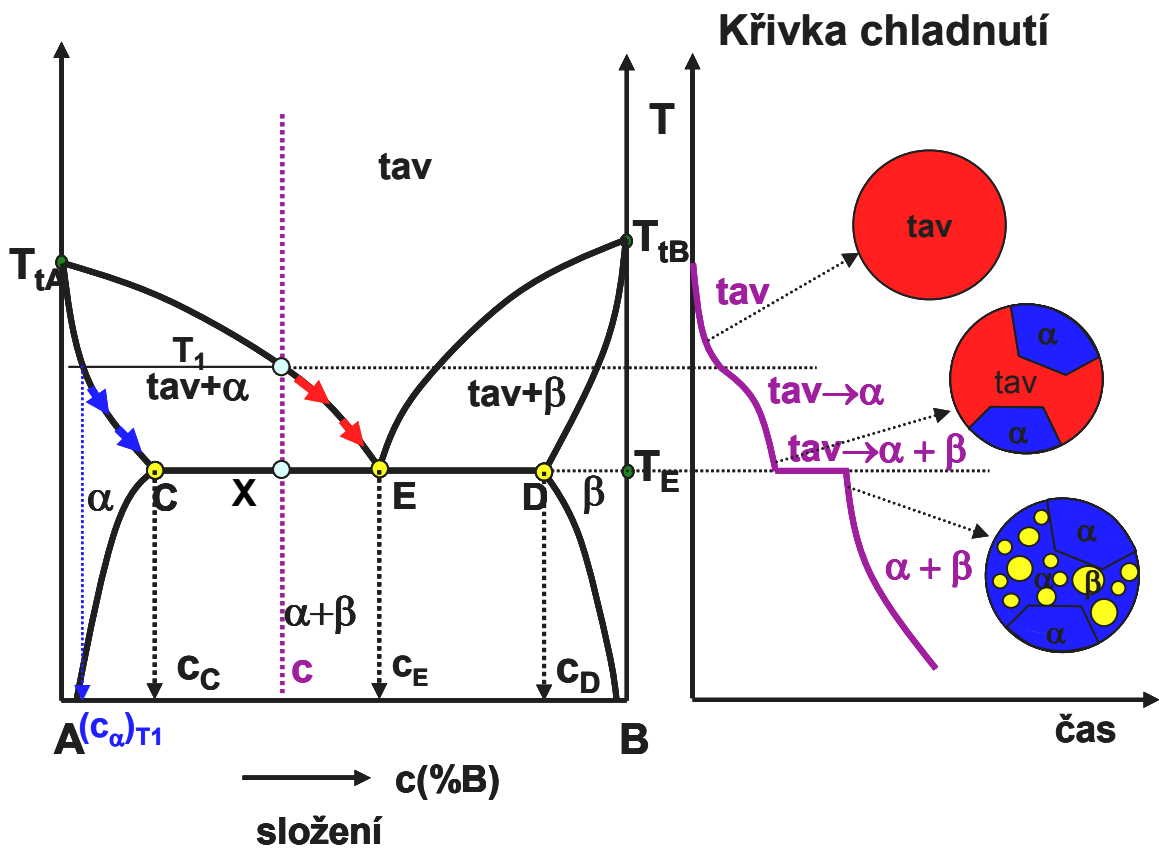
V části 8.2 jsme se podrobněji zaměřili na chování slitiny, která má právě eutektické složení, a na podrobný popis vlastní eutektické reakce. V soustavě, které je věnována tato kapitola, však může existovat celá řada jiných slitin, které nemají eutektické složení. U těch pak může probíhat eutektická reakce buď jen zčásti, nebo vůbec ne.

(Poznámka: Slitiny o menším obsahu rozhodující složky, než odpovídá eutektickému bodu, se označují jako podeutektické, slitiny o vyšším obsahu rozhodující složky, než odpovídá eutektickému bodu, se označují jako nadeutektické).

Věnujme se nejprve slitinám, u kterých bude eutektická reakce probíhat alespoň zčásti. Může se jednat jak o podeutektické, tak nadeutektické slitiny, ale chemické složení slitiny musí ležet buď mezi body C a E, nebo mezi body E a D v rovnovážném diagramu. Jeden z příkladů je uveden na obr. 8.3.

Na obr. 8.3 je fialovou čárkovanou čarou vyznačena podeutektická slitina, jejíž chemické složení (označeno jako **c**) leží mezi body C a E v rovnovážném diagramu. Jaký bude průběh ochlazování a tuhnutí této slitiny? Za vysokých teplot, než svíslá čára charakterizující chemické složení slitiny protne křivku likvidu, bude docházet jen k chladnutí kapalně fáze – taveniny. Podkročí-li teplota slitiny křivku likvidu (na obr. 8.3 je tato teplota označena jako T_1), začne probíhat tuhnutí slitiny, a to postupným

vylučováním tuhého roztoku α až do teploty eutektické v souladu se všemi údaji uvedenými v kapitole 7. V teplotním intervalu T_1 až T_E se bude chemické složení krystalů tuhého roztoku α postupně měnit podle křivky solidu (vyznačeno modrými šipkami) a chemické složení taveniny se bude měnit podle křivky likvidu (vyznačeno červenými šipkami). Zbylá tavenina dosáhne při eutektické teplotě právě eutektického složení, tj. složení bodu E. Tato fáze tuhnutí se na křivce chladnutí projeví změnou křivky konvexní na křivku konkávní.



Obr. 8.3 Chování podeutektické slitiny, u níž zčásti probíhá eutektická reakce

Těsně nad eutektickou teplotou lze určit, kolik bude v soustavě zbylé taveniny a kolik tuhého roztoku α . Pro hmotnostní zlomky obou fází těsně nad eutektickou teplotou bude platit:

$$hm.zl.\alpha = \frac{c_E - c}{c_E - c_C} = \frac{XE}{CE} \quad (8.3)$$

$$hm.zl.tav = \frac{c - c_C}{c_E - c_C} = \frac{CX}{CE} \quad (8.4)$$

Při eutektické teplotě pak zbylá tavenina, která právě dosáhla eutektického složení, utuhne eutektickou reakcí, tedy jako eutektikum, směs tuhých roztoků α a β . Eutektické reakce se neúčastní veškerá tavenina, ale jen ta, která zbyla při eutektické teplotě a jejíž hmotnostní zlomek je dán rovnicí 8.4. Průběh eutektické reakce se na křivce chladnutí projeví existencí prodlevy. Pod eutektickou teplotou už bude docházet jen k chladnutí směsi tuhých roztoků α a β (ale také ke změně jejich chemického složení v souladu s křivkami omezené rozpustnosti).

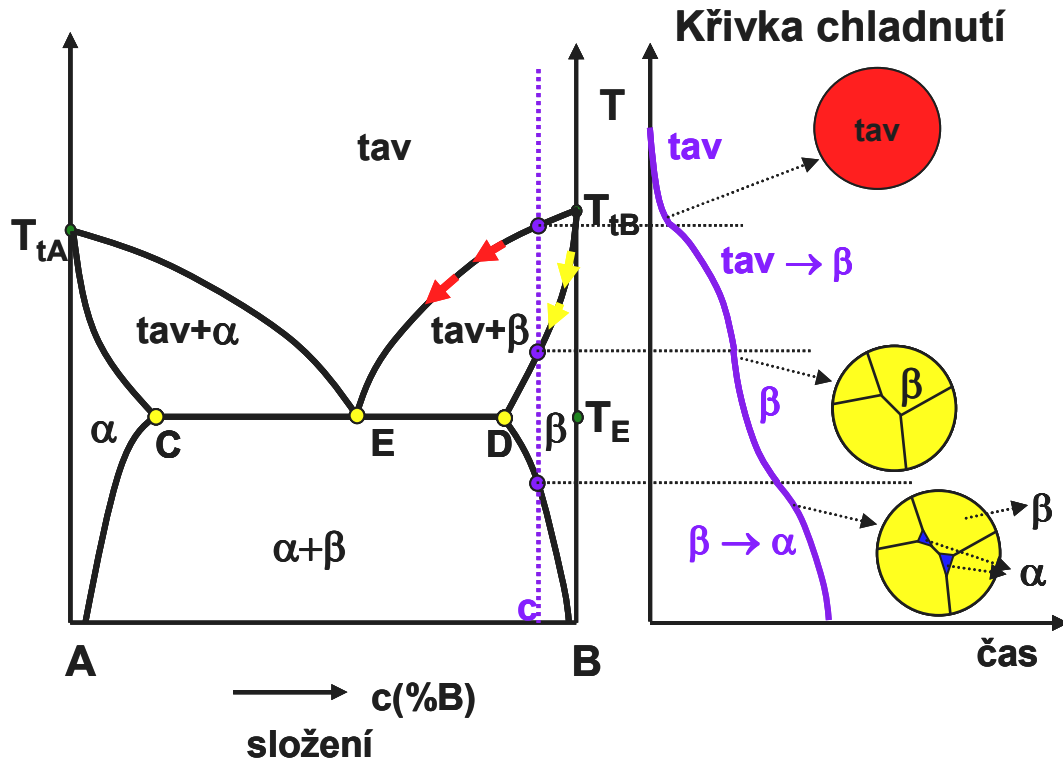
Na křivce chladnutí se projeví čtyři etapy chladnutí soustavy:

- v první části konvexní křivka odpovídající chladnutí taveniny nad teplotou T_1 ;
- ve druhé části konkávní křivka odpovídající postupnému vylučování tuhého roztoku α v teplotním intervalu T_1 až T_E ;
- ve třetí části prodleva odpovídající eutektické reakci (tuhnutí) zbylé taveniny při eutektické teplotě;
- ve čtvrté části konvexní křivka odpovídající chladnutí směsi tuhých roztoků α a β pod eutektickou teplotou.

Z popisu chladnutí a tuhnutí vyplývá, že tuhý roztok α vzniká dvěma rozdílnými způsoby při rozdílných teplotách. Nejprve vzniká tuhý roztok α v teplotním intervalu T_1 až T_E postupným vylučováním z taveniny. Pak vzniká tuhý roztok α při eutektické teplotě jako součást eutektika. Většinou jsou tyto rozdílné způsoby vzniku rozlišitelné ve struktuře. Vývoj struktur při chladnutí slitiny je schématicky znázorněn na obr. 8.3 vpravo u křivky chladnutí. Šipky ukazují, které etapy chladnutí příslušná struktura odpovídá.

Podobně jako uvedený příklad by se chovala i slitina, jejíž chemické složení by leželo mezi body E a D. Rozdíl by byl pouze v tom, že jako první by se z taveniny vylučoval tuhý roztok β .

V soustavě s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, omezenou rozpustností v pevném stavu s eutektickou reakcí se můžeme setkat i se slitinami, u kterých k eutektické reakci vůbec nedochází. Bude to tehdy, jestliže obsah složky B je buď menší, než odpovídá bodu C, nebo naopak větší, než odpovídá bodu D. Příklad takové slitiny je na obr. 8.4.



Obr. 8.4 Chování nadeutektické slitiny, u níž neprobíhá eutektická reakce

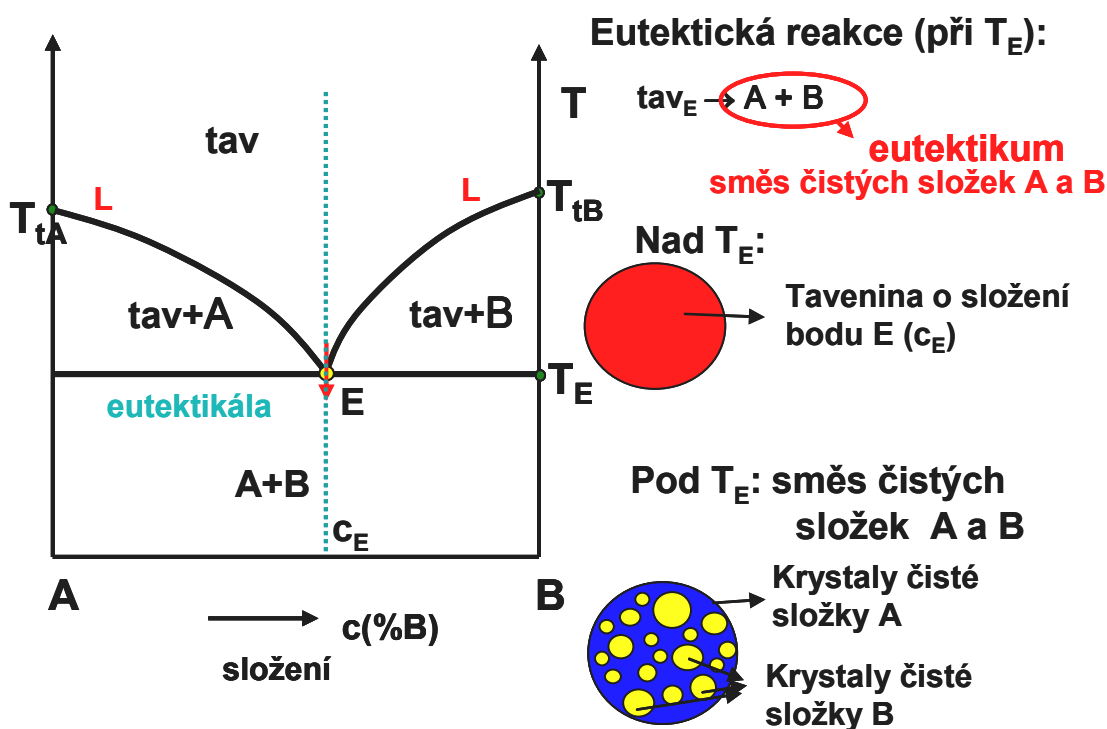
Konkrétní slitina je v obr. 8.4 vyznačena tečkovanou čarou v rovnovážném diagramu. Její chemické složení, tj. obsah složky B, je vyšší, než odpovídá bodu D. V tomto případě soustava utuhne jako jednofázová v souladu s procesem tuhnutí popsaným v kapitole 7 a bude tvořena jen tuhým roztokem β . Za nižších teplot, pokud svislá čára charakterizující chemické složení slitiny protne křivku omezené rozpustnosti, může dojít k vylučování tuhého roztoku α . Konečná struktura pak bude tvořena převážně krystaly tuhého roztoku β a relativně nízkým podílem krystalů tuhého roztoku α . Křivka chladnutí mění svůj průběh z konvexní na konkávní, pak zpět na konvexní a v konečné etapě, při vylučování tuhého roztoku α , opět na konkávní. To je schématicky také zachyceno na obr. 8.4. Všimněte si opět popisu křivky chladnutí. Vždy když vzniká nová fáze, která do té doby v soustavě nebyla, z fáze výchozí, používá se zápis: **původní („stará“) fáze \rightarrow nová fáze**. V tomto konkrétním případě je to dvakrát: nejprve při vzniku tuhého roztoku β z taveniny (**tav \rightarrow β**) a později při vzniku tuhého roztoku α z tuhého roztoku β (**$\beta \rightarrow \alpha$**). Vždy to znamená, že nová fáze vzniká na úkor staré.

8.4. EUTEKTICKÁ REAKCE V SOUSTAVĚ BEZ ROZPUSTNOSTI V PEVNÉM STAVU

Klesá-li omezená rozpustnost v pevném stavu, může limitně dojít k situaci, kdy rozpustnost v pevném stavu je nulová. I v takové soustavě však může docházet k eutektické reakci.

*(Poznámka: Striktně vzato se jedná o jiný typ dvousložkové soustavy nazývaný **soustavou s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, bez rozpustnosti v pevném stavu s eutektickou reakcí**. Abych pro ni nemusel vytvářet samostatnou malou kapitolu, zařazuji ji na toto místo).*

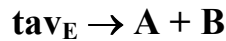
Příklad rovnovážného diagramu soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, bez rozpustnosti v pevném stavu s eutektickou reakcí je uveden na obr. 8.5.



Obr. 8.5 Rovnovázný diagram a chování soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, bez rozpustnosti v pevném stavu s eutektickou reakcí

V tomto případě je pole chemického složení a teplot rozděleno dvěma křivkami a jednou úsečkou na 4 oblasti. Dvě křivky jsou dvě větve křivky likvidu (označeny L), vodorovná úsečka je eutektikála. Oblast taveniny je jednofázová, zbylé 3 oblasti jsou

dvoufázové. Nad teplotou eutektickou obsahují dvoufázové oblasti směs taveniny a čisté složky A, nebo B. Pod teplotou eutektickou obsahuje soustava směs krystalů čistých složek A a B. I v této soustavě může proběhnout eutektická reakce. Máme-li slitinu o eutektickém složení, proběhne eutektická reakce tak, že tavenina utuhne jako směs krystalů čistých složek A a B. Schématicky lze eutektickou reakci zapsat takto:



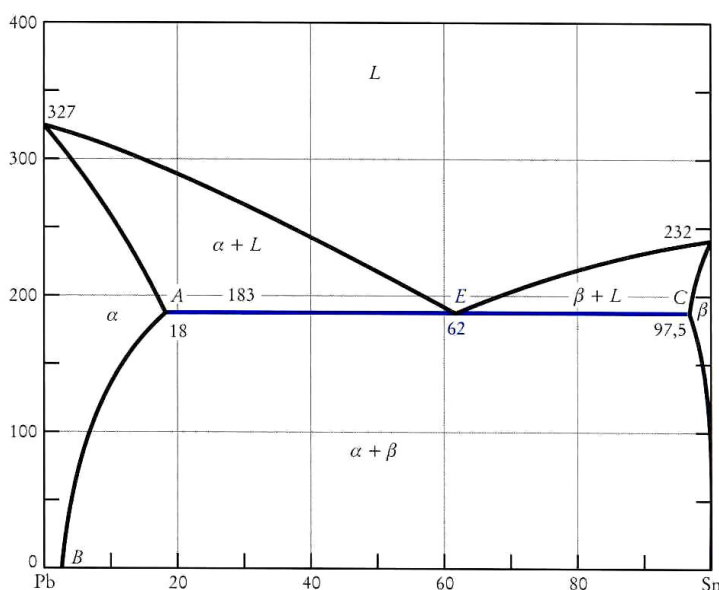
V případě podeutektických nebo nadeutektických slitin probíhají děje analogické těm, které byly popsány v části 8.3, ale opět platí, že místo tuhých roztoků α , β se objevují čisté složky A a B.



Řešený příklad

Na obr. 8.6 je uveden rovnovážný diagram soustavy olovo – cín převzatý z literatury. Chemické složení soustavy je udáno pomocí hm. % cínu, teplota je udána ve °C. V diagramu je oblast taveniny popsána písmenem L .

1. Určete maximální rozpustnost cínu v tuhém roztoku α , dále maximální rozpustnost olova v tuhém roztoku β a eutektické složení soustavy.
2. Určete, jaká jsou hm. % tuhého roztoku α a β v eutektiku.
3. Charakterizujte průběh ochlazování a tuhnutí slitiny, která obsahuje 50 hm. % cínu.



Obr. 8.6 Rovnovážný diagram soustavy olovo - cín

Řešení:

ad 1.

Z údajů na obr. 8.6 vyplývá, že maximální rozpustnost cínu v tuhém roztoku α je 18 hm. %. Maximální rozpustnost olova v tuhém roztoku β je 2,5 hm. % (100 – 97,5). Eutektické složení soustavy je 62 hm. % cínu a 38 hm. % olova.

ad 2.

K výpočtu hm. % tuhého roztoku α a β v eutektiku použijeme rovnice (8.1) a (8.2), ale budeme respektovat označení bodů v obr. 8.6. Pro hmotnostní % tuhého roztoku α a β v eutektiku platí:

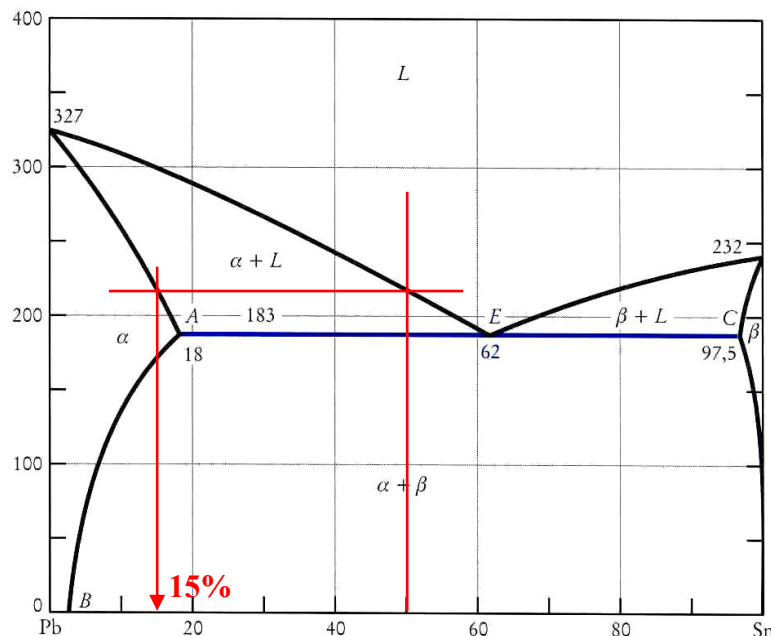
$$hm.\% \alpha = \frac{c_C - c_E}{c_C - c_A} 100 = \frac{EC}{AC} 100 = \frac{97,5 - 62}{97,5 - 18} 100 = \frac{35,5}{79,5} 100 = 44,7\%$$

$$hm.\% \beta = \frac{c_E - c_A}{c_C - c_A} 100 = \frac{AE}{AC} 100 = \frac{62 - 18}{97,5 - 18} 100 = \frac{44}{79,5} 100 = 55,3\%$$

Eutektikum v soustavě olovo – cín obsahuje 44,7 hm. % tuhého roztoku α a 55,3 hm. % tuhého roztoku β .

ad 3.

K ilustraci použijeme obr. 8.7.



Obr. 8.7 Ilustrace řešení úlohy

Do obrázku 8.7 zakreslíme svislou čáru, která odpovídá chemickému složení slitiny. Určíme její průsečík s křivkou likvidu a tímto bodem vedeme vodorovnou čáru. Její průsečík s křivkou solidu udává chemické složení prvních krystalů tuhého roztoku α .

Průběh chladnutí a tuhnutí slitiny, která obsahuje 50 hm. % cínu, můžeme popsat následovně:

Při teplotách vyšších než cca 220°C probíhá chladnutí taveniny. Pod teplotou cca 220°C (odpovídá průsečíku svislé čáry chemického složení slitiny s křivkou likvidu) začíná tuhnutí vylučováním krystalů tuhého roztoku α . První krystaly tuhého roztoku α obsahují cca 15 hm. % cínu. S klesající teplotou se jak tuhý roztok α , tak tavenina obohacují cínem. Při teplotě eutektické obsahují krystaly tuhého roztoku α 18 hm. % cínu a tavenina dosáhne eutektického složení, tzn. obsahuje právě 62 hm. % cínu. Množství tuhého roztoku α a taveniny těsně před eutektickou reakcí můžeme určit pomocí pákového pravidla (viz rovnice (8.3) a (8.4)):

$$hm.\%.\alpha = \frac{62 - 50}{62 - 18} 100 = 27,3\%$$

$$hm.\%t_{av} = \frac{50 - 18}{62 - 18} 100 = 72,7\%$$

Těsně před eutektickou reakcí je tedy v soustavě 27,3 hm. % tuhého roztoku α a 72,7 hm. % taveniny. Tato zbylá tavenina utuhne při eutektické teplotě v souladu s eutektickou reakcí jako eutektikum, směs tuhého roztoku α a β . Pod eutektickou teplotou bude již docházet jen k chladnutí soustavy, ale bude se měnit chemické složení tuhých roztoků, tak jak s klesající teplotou klesá rozpustnost cínu a olova v tuhých roztocích α a β .



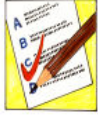
Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy, děje, resp. vztahy mezi nimi:

- omezená rozpustnost v pevném stavu;
- primární tuhé roztoky;
- podstata a průběh eutektické reakce;
- průběh chladnutí, chemické složení fází a fázové složení soustavy pro slitinu o eutektickém složení;
- průběh chladnutí, chemické složení fází a fázové složení soustavy pro

slitiny o podeutektickém nebo nadeutektickém složení;

- podstata a průběh eutektické reakce v soustavě s nulovou rozpustností složek v pevném stavu.



Otázky:

74. Vysvětlete pojem omezená rozpustnost v pevném stavu.
75. Jakou krystalovou mřížku musí mít v soustavě s omezenou rozpustností v pevném stavu primární tuhé roztoky α a β , které se svou oblastí výskytu přimykají k čistým složkám A a B?
76. Charakterizujte slovně, co znamená pojem eutektická reakce.
77. Co to je eutektikála?
78. Vysvětlete, proč eutektická reakce probíhá teoreticky při konstantní teplotě.
79. Jak se projeví existence eutektické reakce na křivce chladnutí?
80. Co to je eutektikum?
81. Jaké chemické složení musí mít v soustavě s omezenou rozpustností v pevném stavu a eutektickou reakcí slitiny, u kterých dochází k eutektické reakci jen částečně?
82. Můžeme odvodit ze struktury slitiny, zda se jedná o slitinu nadeutektickou nebo podeutektickou?
83. Jaké chemické složení musí mít v soustavě s omezenou rozpustností v pevném stavu a eutektickou reakcí slitiny, u kterých k eutektické reakci vůbec nedochází?
84. Jakým způsobem se projeví v popisu křivky chladnutí následující případy:
 - v soustavě existují dvě fáze, jejich vzájemný poměr (množství) se v dané oblasti nemění;
 - v soustavě vzniká nová fáze na úkor existující staré fáze.



Úloha k řešení:

S využitím rovnovážného diagramu soustavy olovo – cín (obr. 8.6) popište detailně průběh chladnutí ve slitinách, které obsahují:

- a) 10 hm. % cínu;
- b) 90 hm. % cínu.

Pro každý případ zakreslete a popište křivku chladnutí, pro přítomné fáze určete, jak se mění jejich chemické složení v jednotlivých etapách chladnutí. Dále vypočtete fázové složení slitiny za teploty $+20^{\circ}\text{C}$. Schématicky zakreslete výslednou strukturu slitiny.

9. Dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, omezenou rozpustností v pevném stavu a peritektickou reakcí



Členění kapitoly:

- popis rovnovážného diagramu;
- tuhnutí a křivka chladnutí slitiny s peritektickým složením;
- tuhnutí a křivky chladnutí slitin s částečným průběhem peritektické reakce.



Čas potřebný ke studiu: 90 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- budete vědět, jaká je podstata a průběh peritektické reakce;
- budete umět popsat chování soustav, v nichž k peritektické reakci dochází, a to při libovolném chemickém složení;
- budete umět určit chemické složení fází a fázové složení soustav pro libovolné teploty a chemické složení;
- budete schopni získané znalosti aplikovat na popis chování reálných soustav, u nichž dochází k peritektické reakci.



Výklad

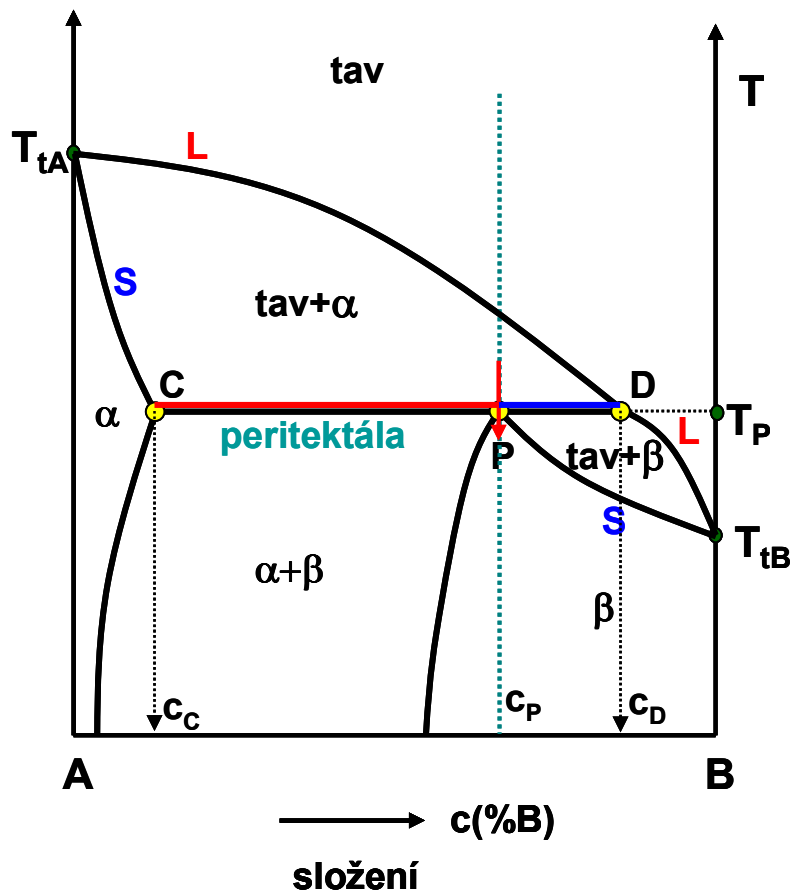
Soustava s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, omezenou rozpustností v pevném stavu a s peritektickou reakcí představuje další velmi důležitý typ dvousložkové soustavy. V souladu s ní se chová celá řada reálných materiálů. Peritektickou reakcí

najdeme např. v soustavě železo – uhlík, dále v soustavě měď – zinek, která je základem mosazí, a také v soustavě měď – cín, která je základem cínových bronzů.

V této soustavě najdeme opět **primární tuhé roztoky**, které obecně označíme α a β a které se oblastmi svého výskytu přimykají k čistým složkám A a B. V soustavě probíhá zcela zvláštní reakce, která se nazývá **peritektická reakce**. Na úvod si o ní řekneme to, že při této reakci ze dvou fází, jedné kapalně a jedné pevné, vzniká jedna nová pevná fáze.

9.1. POPIS ROVNOVÁŽNÉHO DIAGRAMU

Na obr. 9.1. je rovnovážný diagram obecné dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, omezenou rozpustností v pevném stavu a peritektickou reakcí.



Obr. 9.1 Rovnovážný diagram obecné dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, omezenou rozpustností v pevném stavu a peritektickou reakcí

V diagramu jsou vyznačeny tři důležité teploty: teplota tuhnutí čisté složky A – T_{tA} , teplota tuhnutí čisté složky B – T_{tB} a teplota peritektické reakce – T_p . Podobně jako v případě soustavy s eutektickou reakcí je i v soustavě s peritektickou reakcí pole chemického složení a teploty rozděleno šesti křivkami a jednou úsečkou na šest oblastí. Tři z nich jsou jednofázové oblasti a tři jsou dvoufázové.

Vodorovná úsečka v rovnovážném diagramu se nazývá **peritektála**. Určuje teplotu peritektické reakce, ale také rozsah chemického složení, v němž k peritektické reakci dochází. Na obr. 9.1 je tento rozsah vyznačen pomocí bodů C a D. Těmto bodům odpovídá chemické složení označené jako **c_C** a **c_D** . Křivka likvidu se skládá ze dvou větví, označených v obr. 9.1 jako L, křivka solidu se skládá rovněž ze dvou větví, označených jako S. Poslední dvě křivky, které jsou v diagramu, jsou křivky omezené rozpustnosti tuhých roztoků, které vyjadřují, jak se mění rozpustnost složek B a A v tuhých roztocích α a β s teplotou. Jedna z větví křivky solidu a jedna křivka omezené rozpustnosti se protínají na peritektále v bodě, který je označen jako P. Tomuto bodu se říká **peritektický bod**, odpovídající chemické složení **c_P** se označuje jako **peritektické složení**.

Jednofázové oblasti v diagramu jsou (podobně jako u soustavy s eutektickou reakcí):

- oblast výskytu taveniny nad oběma větvemi křivky likvidu;
- oblast výskytu tuhého roztoku α , která se přimyká zprava k čisté složce A;
- oblast výskytu tuhého roztoku β , která se přimyká zleva k čisté složce B.

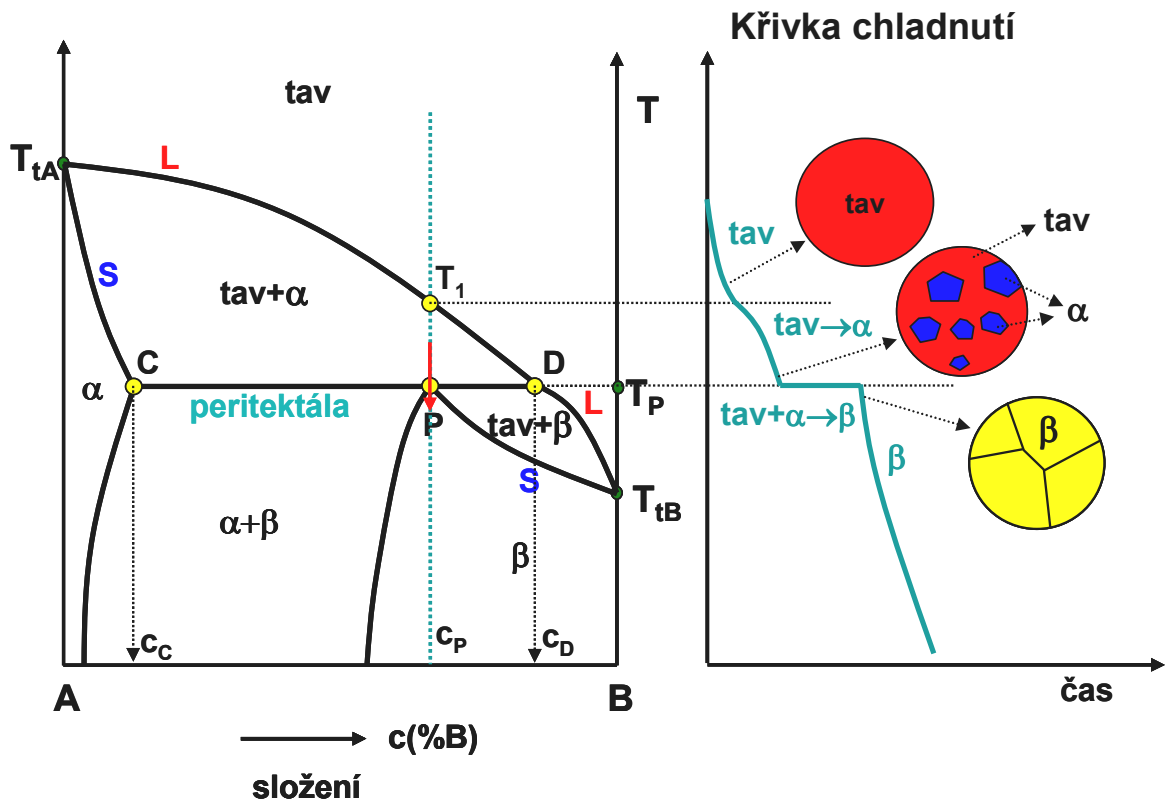
Dvoufázové oblasti jsou:

- oblast výskytu směsi taveniny a tuhého roztoku α nad peritektickou teplotou;
- oblast výskytu směsi taveniny a tuhého roztoku β pod peritektickou teplotou;
- oblast výskytu směsi obou tuhých roztoků α a β pod peritektickou teplotou.

9.2. TUHNUTÍ A KŘIVKA CHLADNUTÍ PERITEKTICKÉ SLITINY

V kapitole 8 jsme uvedli, že pro pochopení chování soustavy s eutektickou reakcí je nejdůležitější slitina o eutektickém složení. Podobně je tomu i v soustavě s peritektickou reakcí. Tady je nejdůležitější slitina, jejíž složení odpovídá bodu P v rovnovážném diagramu, tedy slitina o peritektickém složení. Analyzujme nyní průběh jejího chladnutí včetně procesu tuhnutí. Opět předpokládejme, že jsme slitinu ohřáli nad teplotu likvidu a že na počátku našeho pozorování je slitina v kapalném stavu.

Tento případ je zobrazen na obr. 9.2, kde vlevo je rovnovážný diagram soustavy a vpravo pak křivka chladnutí slitiny o peritektickém složení a schématické zobrazení struktur.



Obr. 9.2 Rovnovážený diagram a křivka chladnutí pro slitinu o peritektickém složení

Za vysokých teplot, do teploty T_1 , v soustavě dochází pouze k chladnutí taveniny a křivka chladnutí je konvexní křivka exponenciálního typu. Od teploty T_1 začne tuhnutí slitiny, a to postupným vylučováním krystalů tuhého roztoku α . V teplotním intervalu T_1 až T_P se bude chemické složení tuhého roztoku α měnit podle křivky solidu a chemické složení taveniny se bude měnit podle křivky likvidu. Křivka chladnutí se v teplotním intervalu T_1 až T_P změní na křivku konkávní, vzhledem k tomu, že v tomto intervalu se postupně uvolňuje skupenské teplo tuhnutí. Před samotnou peritektickou reakcí bude v soustavě směs tuhého roztoku α a taveniny. My už umíme vypočítat, kolik které fáze v soustavě bude. Pro hmotnostní zlomky tuhého roztoku α a taveniny bude těsně před peritektickou reakcí platit:

$$hm.zl.\alpha = \frac{c_D - c_P}{c_D - c_C} = \frac{PD}{CD} \quad (9.1)$$

$$hm.zl.tav = \frac{c_P - c_C}{c_D - c_C} = \frac{CP}{CD} \quad (9.2)$$

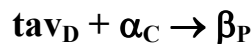
V případě soustavy s peritektickou reakcí se velmi často určuje i poměr množství tuhého roztoku α a taveniny, kterému se říká **peritektický poměr**. Ten lze vypočítat následovně:

$$\frac{hm.zl.\alpha}{hm.zl.tav} = \frac{c_D - c_P}{c_P - c_C} = \frac{PD}{CP} \quad (9.3)$$

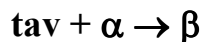
Při peritektické teplotě T_P proběhne vlastní **peritektická reakce**. Co to znamená? Něco velmi zvláštního. Máme-li slitinu o peritektickém složení, kde jsou tuhý roztok α a tavenina v peritektickém poměru, lze peritektickou reakci popsat takto:

Při peritektické reakci se veškerý, do té doby vzniklý tuhý roztok α o chemickém složení odpovídajícím bodu C a veškerá zbylá tavenina o chemickém složení odpovídajícím bodu D přemění na tuhý roztok β o složení bodu P.

Peritektická reakce se schématicky zapisuje takto:



Lze použít i jednoduššího zápisu bez udání chemického složení fází:



Při peritektické reakci jsou, podobně jako tomu bylo u eutektické reakce, v termodynamické rovnováze tři fáze: tuhý roztok α , tavenina a tuhý roztok β . V souladu s Gibbsovým zákonem fází (kap. 1.4) nemá soustava žádný stupeň volnosti, a peritektická reakce tedy musí probíhat při konstantní teplotě. Na křivce chladnutí se průběh peritektické reakce projeví existencí prodlevy při peritektické teplotě.

Peritektickou reakci lze také popsat jako děj, kdy ze **dvou výchozích fází**, z nichž **jedna je kapalná** a **jedna je pevná**, vzniká **jediná nová pevná fáze** odlišná od výchozí pevné fáze. Peritektická reakce je, podobně jako eutektická reakce, **difúzní reakce**, kdy vznik nové fáze z fází výchozích je podmíněn difúzí jak v kapalném, tak v pevném stavu.

A jak si můžeme představit průběh peritektické reakce? Průběh peritektické reakce je poměrně složitý, takže provedeme značná zjednodušení. Reakce musí začít vznikem zárodků tuhého roztoku β a pokračovat jejich růstem. Zárodky tuhého roztoku β mohou vznikat homogenní nukleací v tavenině (viz 5.3), ale spíše se předpokládá, že vznikají heterogenní nukleací (viz 5.4) na existujících (ale mizejících) krystalech tuhého roztoku α . Dále se předpokládá, že součástí peritektické reakce je spíše rozpouštění tuhého roztoku α

v tavenině a následný vznik tuhého roztoku β , než přímá přeměna tuhého roztoku α na tuhý roztok β . Rovnovážný diagram předpokládá, že po proběhlé peritektické reakci je soustava tvořena výhradně tuhým roztokem β o konstantním chemickém složení, které odpovídá bodu P v diagramu. V reálných případech průběhu peritektické reakce však není téměř nikdy dosaženo rovnovážného stavu. Tuhý roztok β nemá v reálných případech konstantní chemické složení a dokonce se může stát, že peritektická reakce neproběhne do konce a v soustavě zůstane určitý podíl termodynamicky nestabilního tuhého roztoku α . Proč tomu tak může být ale necháme až na jiné předměty, eventuálně to můžete najít v literatuře k dalšímu studiu.

Pod peritektickou teplotou již dochází jen k chladnutí tuhého roztoku β a křivka chladnutí je opět konvexní křivkou exponenciálního typu.

Na vysvětlení:

Uvědomte si dobře, jaký je základní rozdíl mezi eutektickou a peritektickou reakcí. V dalších kapitolách si přidáme ještě jiné reakce a musíte je všechny spolehlivě rozlišovat.

Tak tedy:

Při eutektické reakci je výchozí fáze jen jedna, a to kapalná (tavenina). Produkty reakce – nové fáze – jsou dvě pevné fáze.

Při peritektické reakci jsou výchozí fáze dvě, jedna kapalná a jedna pevná. Naopak produktem – novou fází – je jen jedna fáze, a to pevná.

K rozlišení nám pomůže i zápis obou reakcí:

Eutektická reakce **tav \rightarrow α + β**

Peritektická reakce **tav + α \rightarrow β**

9.3. TUHNUTÍ A KŘIVKY CHLADNUTÍ SLITIN

S ČÁSTEČNÝM PRŮBĚHEM PERITEKTICKÉ REAKCE

V soustavě s peritektickou reakcí bude alespoň částečně k této reakci docházet u všech slitin, které leží svým chemickým složením v intervalu bodů C a D v rovnovážném diagramu. Zaměřme se nyní na chování slitin s částečným průběhem peritektické reakce.

Jeden z možných případů je zachycen na obr. 9.3. V rovnovážném diagramu je vyznačena svíslou čarou slitina o chemickém složení **c**, která leží mezi body P a D.

Jak bude probíhat chladnutí a tuhnutí této slitiny? Za vysokých teplot, nad teplotou T_1 bude docházet k chladnutí taveniny a odpovídající křivka chladnutí bude konvexní křivka exponenciálního typu. Pod teplotou T_1 se z taveniny začne vylučovat tuhý roztok α , a to až do teploty peritektické T_P . V tomto teplotním intervalu se bude chemické složení tuhého roztoku α měnit podle křivky solidu a chemické složení ubývající taveniny podle křivky likvidu. Křivka chladnutí se změní na konkávní. Těsně nad peritektickou teplotou lze určit podíl (hm. zlomky) tuhého roztoku α a taveniny ve slitině:

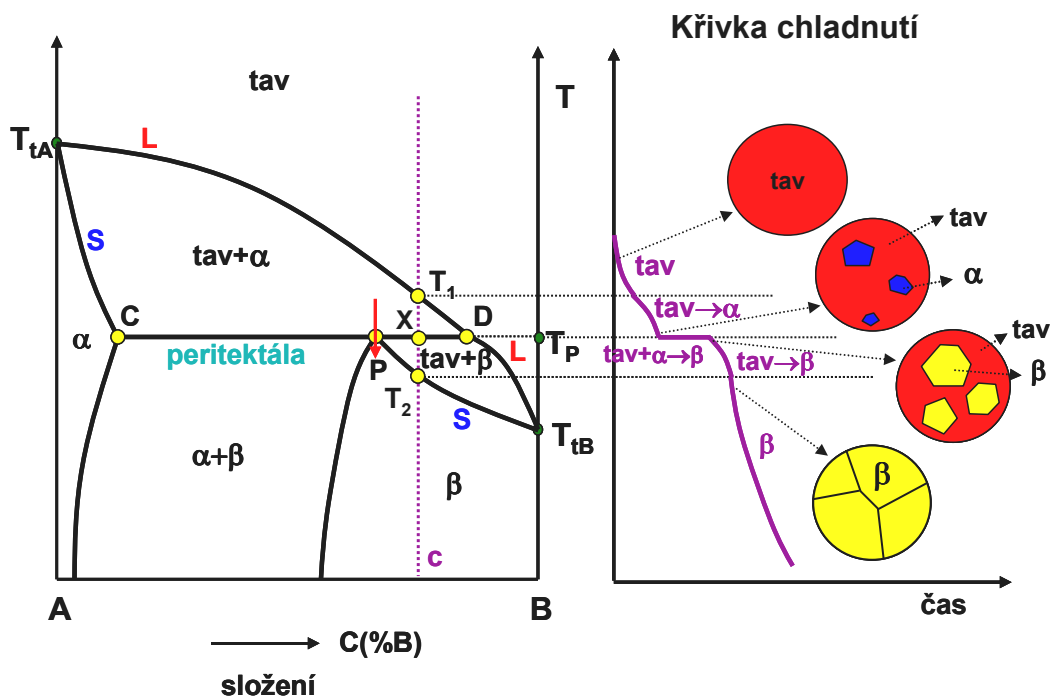
$$hm.zl.\alpha = \frac{c_D - c_X}{c_D - c_C} = \frac{XD}{CD} \quad (9.4)$$

$$hm.zl.tav = \frac{c_X - c_C}{c_D - c_C} = \frac{CX}{CD} \quad (9.5)$$

Můžeme také určit poměr obsahu tuhého roztoku α a taveniny:

$$\frac{hm.zl.\alpha}{hm.zl.tav} = \frac{c_D - c_X}{c_X - c_C} = \frac{XD}{CX} \quad (9.6)$$

Hodnota tohoto poměru je nižší než hodnota peritektického poměru vyjádřeného rovnicí (9.3).



Obr. 9.3 Rovnovázný diagram a křivka chladnutí pro slitinu s částečným průběhem peritektické reakce

Proběhne v soustavě peritektická reakce? Ano, ale jen částečně. Peritektická reakce totiž spotřebuje obě do té doby přítomné fáze – tuhý roztok α a taveninu – **beze zbytku** jen tehdy, jsou-li přítomny právě v peritektickém poměru (viz rovnice (9.3)). V našem případě poměr obsahu tuhého roztoku α a taveniny neodpovídá peritektickému poměru. Pouhým pohledem na obr. 9.3 lze zjistit, že v případě slitiny, jejíž složení odpovídá bodu X, je před peritektickou reakcí méně tuhého roztoku α a více taveniny, než odpovídá peritektickému poměru. Peritektická reakce proběhne, a spotřebuje tedy veškerý tuhý roztok α , ale jen část taveniny. Peritektická reakce spotřebuje jen takové množství taveniny, které je v peritektickém poměru k množství přítomného tuhého roztoku α . Průběh peritektické reakce se projeví existencí prodlevy na křivce chladnutí.

Část taveniny, která se při peritektické reakci nespotebovala, bude tuhnout postupně v teplotním intervalu T_P až T_2 jako tuhý roztok β ve shodě s tím, co bylo uvedeno v kapitole 7. V teplotním intervalu T_P až T_2 se bude měnit chemické složení taveniny podle křivky likvidu a chemické složení vznikajícího tuhého roztoku β podle křivky solidu. Křivka chladnutí bude v tomto teplotním intervalu konkávní křivka vzhledem k postupnému uvolňování skupenského tepla tuhnutí.

Pod teplotou T_2 už bude docházet jen k chladnutí tuhého roztoku β a křivka chladnutí bude konvexní křivka.

Těsně pod peritektickou teplotou můžeme určit, kolik je ve slitině tuhého roztoku β a kolik taveniny. Příslušné hmotnostní zlomky vypadají takto:

$$hm.zl.\beta = \frac{c_D - c_X}{c_D - c_P} = \frac{XD}{PD} \quad (9.7)$$

$$hm.zl.tav = \frac{c_X - c_P}{c_D - c_P} = \frac{PX}{PD} \quad (9.8)$$

A jak se bude chovat slitina, jejíž složení leží mezi body C a P v rovnovážném diagramu? V tomto případě bude před peritektickou reakcí v soustavě více tuhého roztoku α a méně taveniny, než odpovídá peritektickému poměru. Peritektická reakce proběhne částečně, spotřebuje veškerou taveninu, ale jen takový podíl tuhého roztoku α , který je v peritektickém poměru k množství existující taveniny. Tuhý roztok α nespotebovaný při

peritektické reakci už v soustavě zůstane. Pod peritektickou teplotou bude tedy slitina dvoufázová, tvořená směsí tuhých roztoků α a β .

Jistě už není třeba zdůrazňovat, že i v soustavě s peritektickou reakcí mohou existovat slitiny, u nichž k této reakci docházet vůbec nebude. Bude to vždy, když chemické složení soustavy bude ležet mezi čistou složkou A a bodem C v rovnovážném diagramu, nebo mezi bodem D a čistou složkou B.



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy, děje, resp. vztahy mezi nimi:

- průběh peritektické reakce;
- peritektický poměr;
- chladnutí a tuhnutí slitiny o peritektickém složení;
- chladnutí a tuhnutí slitin s chemickým složením odlišným od peritektického;
- základní rozdíly mezi peritektickou a eutektickou reakcí!!!



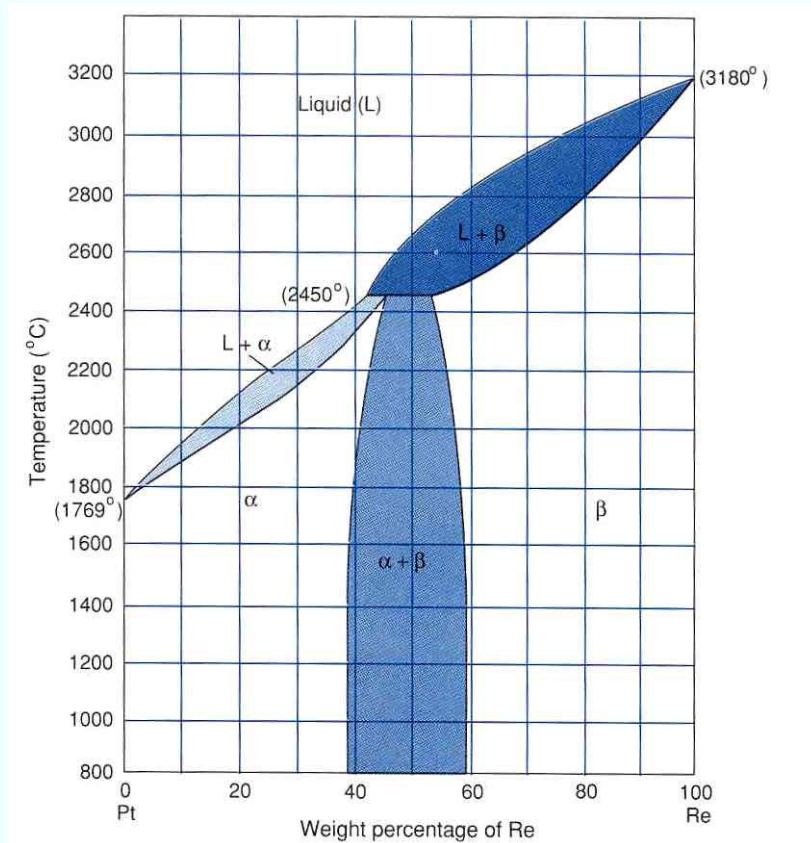
Otázky:

85. Jaký je vztah mezi teplotou tuhnutí čistých složek A a B a peritektickou teplotou?
86. Kolik výchozích fází má peritektická reakce? Jaké fáze to jsou z hlediska skupenství?
87. Kolik fází je produktem peritektické reakce?
88. Jaké schématické zápisy se používají pro peritektickou reakci?
89. Co to je peritektický poměr?
90. Jak proběhne peritektická reakce, leží-li chemické složení slitiny mezi body C a P v rovnovážném diagramu?
91. Jak proběhne peritektická reakce, leží-li chemické složení slitiny mezi body P a D v rovnovážném diagramu?
92. Pro která chemická složení soustavy peritektická reakce neproběhne, i když se v soustavě obecně vyskytuje?
93. Jaké jsou základní rozdíly mezi peritektickou a eutektickou reakcí?



Úloha k řešení:

Na obr. 9.4 je zobrazen rovnovážný diagram dvousložkové soustavy platina – rhenium. Chemické složení je vyjádřeno hm. % rhenia, teplota je uvedena ve °C.



Obr. 9.4 Rovnovážný diagram dvousložkové soustavy platina – rhenium

- Jaké je chemické složení soustavy Pt-Re v peritektickém bodě?
- V jakém intervalu chemického složení probíhá v soustavě peritektická reakce?
- Jaká je maximální rozpustnost rhenia v platině a při které teplotě?
- Jaká je maximální rozpustnost platiny v rheniu a při které teplotě?
- Popište detailně průběh chladnutí ve slitinách, které obsahují:
 - c) 40 hm. % rhenia;
 - d) 50 hm. % rhenia.

Pro každý případ zakreslete a popište křivku chladnutí, pro přítomné fáze určete, jak se mění jejich chemické složení v jednotlivých etapách chladnutí. Dále vypočtete fázové složení slitiny za teploty +1000°C.

10. Dvousložkové soustavy s eutektoidní a peritektoidní reakcí



Členění kapitoly:

- dvousložková soustava s eutektoidní reakcí;
- dvousložková soustava s peritektoidní reakcí.



Čas potřebný ke studiu: 90 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- uvědomíte si, že existence fázových přeměn v pevném stavu vede ke změnám v rovnovážných diagramech dvousložkových soustav;
- pochopíte, co znamenají pojmy eutektoidní reakce, resp. peritektoidní reakce;
- ozřejmíte si, jaký je vzájemný vztah (rozdíly – shody) mezi reakcí eutektickou a eutektoidní, resp. mezi reakcí peritektickou a peritektoidní;
- budete umět interpretovat křivky chladnutí slitin o libovolném chemickém složení ve dvousložkových soustavách s eutektoidní, resp. peritektoidní reakcí;
- budete umět spolehlivě rozlišovat reakci eutektickou, eutektoidní, peritektickou a peritektoidní;
- budete schopni získané znalosti aplikovat na popis chování reálných soustav, u nichž dochází k eutektoidní nebo peritektoidní reakci.



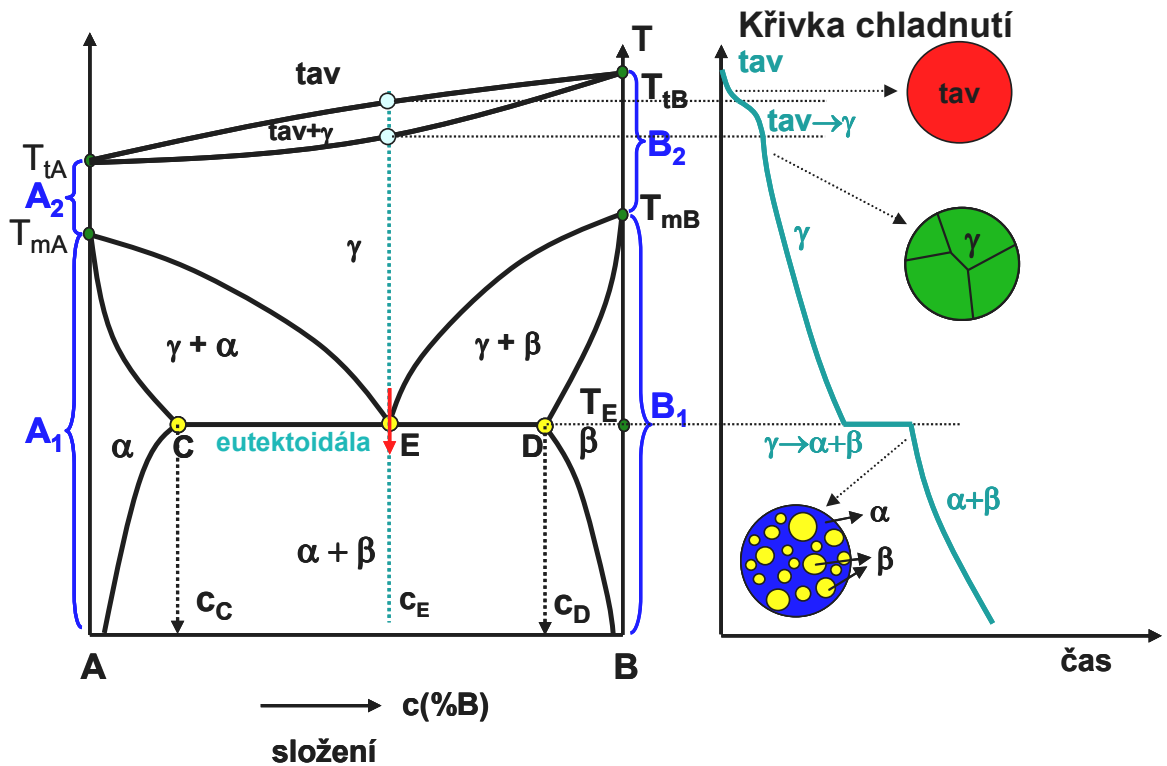
Výklad

V kapitole 5.5, která byla věnována jednosložkovým soustavám, jsme se seznámili s tím, že u složek mohou probíhat fázové přeměny v pevném stavu. To znamená, že složky mohou měnit typ krystalové mřížky v závislosti na teplotě. Je zřejmé, že fázové přeměny v pevném stavu mohou probíhat i ve dvousložkových soustavách, a to buď u jedné ze složek, nebo i u obou. Přítomnost fázových přeměn v pevném stavu vede ve dvousložkových soustavách k rozmanitým změnám v rovnovážných diagramech. V této kapitole nebudeme probírat všechny možnosti, ale zaměříme se jen na dva obecné, modelové případy, které nám umožní seznámit se s dalšími důležitými reakcemi. Z hlediska dalšího studia potřebujeme znát ještě dva typy reakcí, ke kterým může docházet ve dvousložkových soustavách. Jsou to **reakce eutektoidní a peritektoidní**. Modelové případy tedy budou ty, které nám umožní zavést do dvousložkové soustavy co nejjednodušším způsobem přítomnost eutektoidní, nebo peritektoidní reakce. A co to vlastně je eutektoidní a peritektoidní reakce? Postupně si je popíšeme blíže. Na úvod zmíníme jen tolik, že eutektoidní reakce je ekvivalentem reakce eutektické, ale účastní se jí jen fáze v pevném stavu. Podobně peritektoidní reakce je ekvivalentem reakce peritektické, ale probíhá rovněž jen mezi fázemi v pevném stavu.

10.1. DVOUSLOŽKOVÁ SOUSTAVA S EUTEKTOIDNÍ REAKCÍ

Uvažujme dvousložkovou soustavu s následujícími charakteristikami: Obě složky, jak složka A, tak složka B, mají v pevném stavu dvě rozdílné krystalové modifikace. Při určitých teplotách dochází u každé ze složek k fázové přeměně v pevném stavu. Vysokoteplotní modifikace obou složek jsou navzájem neomezeně rozpustné, ale mezi nízkoteplotními modifikacemi existuje jen rozpustnost omezená. V případě omezené rozpustnosti musí v soustavě docházet k určité reakci a jednou z možností je právě reakce eutektoidní.

Příklad obecného rovnovážného diagramu, který odpovídá výše uvedeným charakteristikám soustavy a obsahuje **eutektoidní reakci**, je uveden na obr. 10.1 vlevo.



Obr. 10.1 Obecný rovnovážný diagram dvousložkové soustavy s eutektoidní reakcí a křivka chladnutí slitiny o eutektoidním složení

Když se na diagram pozorněji podíváme, objevíme v něm jakoby dva diagramy, které už známe. V horní části, při vyšších teplotách, je vlastně diagram dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu, se kterým jsme se seznámili v kapitole 7. A v dolní části vidíme něco velmi podobného diagramu s omezenou rozpustností v pevném stavu a eutektickou reakcí, který známe z kapitoly 8. Podobné to opravdu je, ale reakce už nebude eutektická, ale eutektoidní, a to právě proto, že se jí neúčastní žádná kapalná fáze.

Na obr. 10.1 máme vyznačeno 5 význačných teplot. Jsou to teploty tuhnutí čistých složek A a B, označené jako T_{tA} a T_{tB} , dále teploty, při nichž u složek A a B dochází k fázové přeměně v pevném stavu (změně modifikace), označené jako T_{mA} a T_{mB} . Pátou teplotou je teplota eutektoidní reakce, označená na obr. 10.1 jako T_E . U čistých složek lze tedy v diagramu rozlišit dvě rozdílné krystalové modifikace, které jsou označeny jako – A_2 , B_2 v případě vysokoteplotních modifikací a A_1 , B_1 v případě nízkoteplotních modifikací. Pole chemického složení a teploty je v diagramu rozděleno 8 křivkami a 1

vodorovnou úsečkou na osm oblastí, z nichž 4 jsou jednofázové oblasti a 4 jsou dvoufázové oblasti. Vodorovná úsečka v rovnovážném diagramu charakterizuje teplotu a rozsah chemického složení, v němž dochází k eutektoidní reakci. Tato úsečka se nazývá **eutektoidála**.

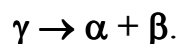
Jak lze popsat rovnovážný diagram dvousložkové soustavy na obr. 10.1? Částečně jsme to už provedli. Jedná se o soustavu, ve které u každé z čistých složek probíhá jedna fázová přeměna v pevném stavu. Mezi oběma vysokoteplotními modifikacemi složek (A_2 , B_2) existuje neomezená rozpustnost a pod křivkou likvidu je termodynamicky stabilní tuhý roztok označený jako γ . U nízkoteplotních modifikací (A_1 , B_1) existuje jen rozpustnost omezená, částečná a probíhá zde eutektoidní reakce.

Eutektoidní reakci lze schématicky zapsat následovně:



Zápis čteme takto: Tuhý roztok γ o chemickém složení odpovídajícím bodu E v rovnovážném diagramu se při eutektoidní teplotě přemění na směs tuhého roztoku α o chemickém složení odpovídajícím bodu C a tuhého roztoku β o chemickém složení odpovídajícím bodu D. Produktu eutektoidní reakce, tj. směsi dvou tuhých roztoků α a β se říká jedním slovem **eutektoid**.

Podobně jako v případě eutektické a peritektické reakce, lze i u zápisu eutektoidní reakce použít zjednodušený zápis bez uvažování chemického složení:



Můžeme říci, že reakce eutektoidní je skutečně ekvivalentem reakce eutektické, ale na rozdíl od reakce eutektické, kde je výchozí fází kapalná fáze - tavenina, je v případě reakce eutektoidní výchozí fází pevná fáze. Příbuznost je ale v tom, že jak při eutektické, tak při eutektoidní reakci máme **jednu výchozí fází** a produktem je **směs dvou pevných fází**, většinou dvou tuhých roztoků o navzájem zcela odlišném chemickém složení. Příbuznost je i v tom, že obě nové fáze vznikají z výchozí fáze **společně**, že tedy vznik jedné fáze ovlivňuje vznik druhé fáze a naopak. Platí, že i eutektoidní reakce je reakce difúzní. Při jejím průběhu musí docházet k difúzi, ale již jen v pevném stavu. Shoda je rovněž v tom, že i eutektoidní reakce probíhá teoreticky při konstantní teplotě. Při eutektoidní reakci jsou v termodynamické rovnováze tři tuhé roztoky α , β a γ , a soustava tedy nemá žádný stupeň volnosti (viz kap. 1.4).

Na obr. 10.1 vpravo je zakreslena a popsána křivka chladnutí slitiny, která má právě eutektoidní složení, tj. složení odpovídající bodu E v rovnovážném diagramu. Na křivce

chladnutí lze rozlišit 5 rozdílných oblastí. Za vysokých teplot, tj. nad teplotou likvidu, dochází jen k ochlazení taveniny a křivka chladnutí je konvexní křivka exponenciálního typu. V teplotním intervalu mezi teplotami likvidu a solidu dochází postupně k tuhnutí, tj. krystalizaci tuhého roztoku γ . Na křivce chladnutí se to projeví změnou průběhu, kdy křivka chladnutí se stává křivkou konkávní. V teplotním intervalu mezi teplotou solidu a teplotou eutektoidní dochází jen k chladnutí tuhého roztoku γ a odpovídající křivka chladnutí je opět konvexní. Při teplotě eutektoidní dochází k eutektoidní reakci, což se projeví existencí prodlevy na křivce chladnutí. Pod eutektoidní teplotou již jen chladne směs tuhých roztoků α a β a křivka chladnutí je opět konvexní křivkou.

Slitiny o jiném chemickém složení, než je složení eutektoidní, se nazývají podeutektoidní, nebo nadeutektoidní slitiny. Pro jejich průběh chladnutí bude platit analogicky to, co bylo uvedeno v kapitole 8.3 pro slitiny podeutektické a nadeutektické.

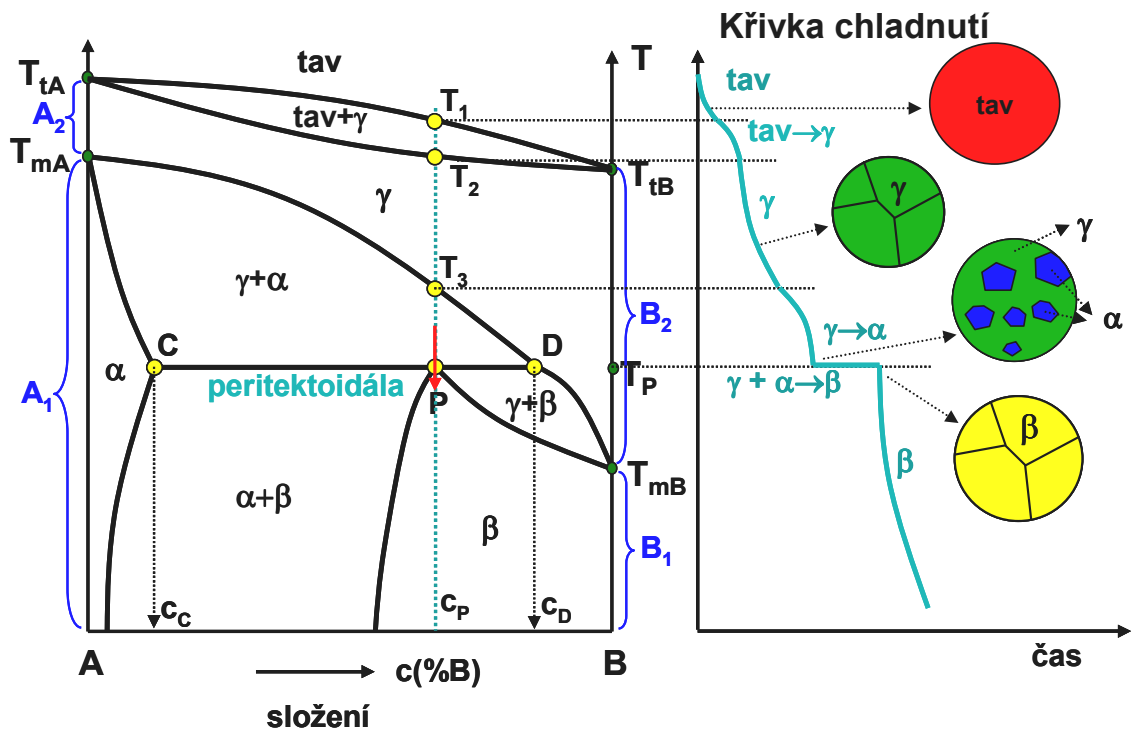
10.2. DVOUSLOŽKOVÁ SOUSTAVA S PERITEKTOIDNÍ REAKCÍ

Obecný rovnovážný diagram, který zahrnuje další důležitou reakci, a to **reakci peritektoidní**, je uveden na obr. 10.2 vlevo. Opět se jedná o diagram složený. V horní části poznáme diagram dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu a ve spodní části diagram velmi podobný, resp. alespoň graficky shodný s diagramem s peritektickou reakcí. V našem případě se však jedná o reakci peritektoidní. Ta je ekvivalentem reakce peritektické. Rozdíl je v tom, že reakce peritektoidní probíhá jen mezi fázemi v pevném stavu a nezahrnuje přítomnost kapalných fází.

V obr. 10.2 odpovídá peritektoidní složení slitiny bodu P v rovnovážném diagramu. Peritektoidní reakci lze schématicky zapsat následovně:

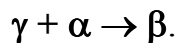


Zápis čteme takto: Zbylý tuhý roztok γ o chemickém složení odpovídajícím bodu D v rovnovážném diagramu a do té doby vzniklý tuhý roztok α o chemickém složení odpovídajícím bodu C se za peritektoidní teploty přemění na tuhý roztok β o chemickém složení odpovídajícím bodu P.



Obr. 10.2 Obecný rovnovážný diagram dvousložkové soustavy s peritektoidní reakcí a křivka chladnutí slitiny o peritektoidním složení

Pro zápis peritektoidní reakce lze použít i zjednodušený zápis bez udání chemického složení:



(Poznámka: Už neopakujeme podrobně celý průběh chladnutí slitiny. Je snad zřejmé, že v teplotním intervalu mezi teplotou T_3 a teplotou peritektoidní T_P se z tuhého roztoku γ postupně vylučuje tuhý roztok α . V tomto teplotním intervalu tedy ubývá tuhého roztoku γ a přibývá tuhého roztoku α . Proto spojení „zbylý tuhý roztok γ “ v předchozím odstavci.)

Podobně jako byla reakce eutektoidní ekvivalentem eutektické reakce, je reakce peritektoidní ekvivalentem peritektické reakce. Rozdíl je v tom, že peritektoidní reakce se už neúčastní kapalná fáze. Shoda je v tom, že při reakci peritektoidní jsou výchozími fázemi dvě fáze (pevné) a produktem je jen jedna fáze, a to pevná fáze, odlišná od obou výchozích fází. I peritektoidní reakce probíhá teoreticky při konstantní teplotě, protože při reakci existuje termodynamická rovnováha tří fází a soustava nemá žádný stupeň volnosti. I peritektoidní reakce je reakcí difúzní, kdy vznik nové fáze je podmíněn difúzí složek v přítomných fázích. Uplatňuje se však jen difúze v pevném stavu. Pro reakci peritektoidní

platí ještě více než pro reakci peritektickou, že při ní v zásadě nikdy není dosaženo stavu termodynamické rovnováhy. Je to dáno tím, že difúze v pevném stavu je obtížná, rozdíly v chemickém složení fází jsou většinou značné, a dosažení rovnovážného stavu je tedy nereálné.

Na obr. 10.2 vpravo je uvedena křivka chladnutí slitiny, která má právě peritektoidní složení. Předpokládám, že průběh křivky chladnutí je zřejmý z předchozího výkladu a že není třeba jej zvlášť uvádět.

Chování slitin o chemickém složení odlišném od složení peritektoidního bude analogií chování slitin, které je popsáno v kapitole 9.3.

Na vysvětlení:

Do této chvíle jsme se postupně seznámili se čtyřmi základními reakcemi, které mohou probíhat ve dvousložkových soustavách. Jsou to reakce:

- *Eutektická;*
- *Peritektická;*
- *Eutektoidní;*
- *Peritektoidní.*

Všechny čtyři reakce musíte být schopni spolehlivě rozlišit. Takže stručné shrnutí:

Při eutektické, nebo eutektoidní reakci je výchozí fáze jen jedna, a to kapalná v případě eutektické reakce, nebo pevná v případě eutektoidní reakce. Produkty reakce – nové fáze – jsou dvě pevné fáze pro obě reakce.

Při peritektické, nebo peritektoidní reakci jsou výchozí fáze dvě, jedna kapalná a jedna pevná v případě peritektické reakce, nebo dvě pevné fáze v případě peritektoidní reakce.

Naopak produktem – novou fází – je vždy jen jedna fáze, a to pevná, pro obě reakce.

Tyto rozdíly byste měli odhalit i ve schématickém zápisu jednotlivých reakcí:

Eutektická reakce **$t_{av} \rightarrow \alpha + \beta$**

Eutektoidní reakce **$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$**

Peritektická reakce **$t_{av} + \alpha \rightarrow \beta$**

Peritektoidní reakce **$\gamma + \alpha \rightarrow \beta$**



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy, děje, resp. vztahy mezi nimi:

- fázové přeměny v pevném stavu;
- eutektoidní reakce, eutektoidála, eutektoid;
- peritektoidní reakce, peritektoidála;
- srovnání eutektické, eutektoidní, peritektické a peritektoidní reakce;
- chladnutí slitin a křivky chladnutí v soustavách s eutektoidní a peritektoidní reakcí.



Otázky:

94. Co je nutnou podmínkou k tomu, aby ve dvousložkové soustavě probíhala eutektoidní, nebo peritektoidní reakce?
95. Charakterizujte jednou větou průběh eutektoidní reakce.
96. Jak se obecně nazývá produkt eutektoidní reakce?
97. Uveďte hlavní rozdíl mezi eutektickou a eutektoidní reakcí.
98. V čem se shodují eutektická a eutektoidní reakce?
99. Charakterizujte jednou větou průběh peritektoidní reakce.
100. Uveďte hlavní rozdíl mezi peritektickou a peritektoidní reakcí.
101. V čem se shodují peritektická a peritektoidní reakce?
102. Nakreslete, jaký je charakter čar v rovnovážném diagramu v blízkosti eutektické a eutektoidní reakce.
103. Nakreslete, jaký je charakter čar v rovnovážném diagramu v blízkosti peritektické a peritektoidní reakce.

11. Dvousložkové soustavy s intermediárními fázemi



Členění kapitoly:

- rozdělení intermediárních fází;
- intermediární fáze vzniklé peritektickou reakcí;
- intermediární fáze vzniklé v místech maxima na křivce likvidu.



Čas potřebný ke studiu: **90 minut**



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- pochopíte, co znamená pojem intermediární fáze;
- budete znát základní rozdělení intermediárních fází podle rozsahu složení, vnitřní stavby, způsobu vzniku;
- budete schopni objasnit vznik intermediární fáze peritektickou reakcí;
- ozřejmíte si výskyt intermediárních fází v místech lokálního maxima na křivce likvidu.



Výklad

11.1. ROZDĚLENÍ INTERMEDIÁRNÍCH FÁZÍ

Po prostudování kapitol 6 až 10 by se mohlo zdát, že už jsme si toho řekli o dvousložkových soustavách dost a že je to docela komplikované. Bohužel ale ještě nemůžeme skončit. Dvousložkové soustavy mohou být ještě komplikovanější, takže musíme pokračovat. Novou „komplikací“ jsou tak zvané **intermediární fáze**.

Co to je? Pokud jsme v dosavadním výkladu zmiňovali jednofázové oblasti v pevném stavu v rovnovážných diagramech, jednalo se o dva případy. V případě

neomezené rozpustnosti složek v pevném stavu byla jednofázovou oblastí oblast stability tuhého roztoku (obecně α) s libovolným chemickým složením – od čisté složky A až po čistou složku B. V případě omezené rozpustnosti v pevném stavu byly jednofázovými oblastmi oblasti výskytu primárních tuhých roztoků (obecně α a β), které se přimykaly k čistým složkám A a B. V rovnovážných diagramech dvousložkových soustav však můžeme najít jednofázové oblasti, které se nepřimykají k čistým složkám, ale jsou někde mezi nimi, někde „uprostřed“. Fáze, které jsou přítomny v těch jednofázových oblastech, které se nepřimykají k čistým složkám, se nazývají **intermediární fáze**. Chcete-li jednoduchou definici intermediární fáze, můžeme napsat: Intermediární fáze je fáze, která v rovnovážném diagramu tvoří jednofázovou oblast, která se nepřimyká ani k jedné z čistých složek.

Intermediární fáze se obvykle dělí podle různých hledisek. Je to např. podle rozsahu chemického složení, v němž je intermediární fáze stabilní, dále např. podle vnitřní stavby, podle způsobu vzniku apod. V dalším výkladu budeme věnovat hlavní pozornost dělení intermediárních fází podle způsobu vzniku, protože to ovlivňuje nejvíce charakter rovnovážných diagramů.

Z termodynamického hlediska je jednou z veličin, které rozhodují o pravděpodobnosti vzniku intermediární fáze ve dvousložkové soustavě, energie vazby mezi atomy shodných složek a energie vazby mezi atomy různých složek.

Označíme-li jako U_{AA} a U_{BB} energii vazby mezi stejnocennými atomy složky A, resp. B a U_{AB} energii vazby mezi atomy složek A a B, je vznik intermediárních fází pravděpodobný, pokud platí:

$$U_{AB} > U_{AA}; U_{BB} \quad (11.1)$$

Nejjednodušší rozdělení intermediárních fází je možno provést podle toho, v jakém rozsahu chemického složení jsou intermediární fáze stabilní. Takto lze schématicky intermediární fáze rozdělit na fáze, které mají charakter tuhých roztoků, a fáze, které mají charakter chemických sloučenin. Má-li intermediární fáze **charakter tuhého roztoku**, znamená to, že existuje v širším intervalu chemického složení. Má-li intermediární fáze **charakter chemické sloučeniny**, znamená to, že existuje ve velmi úzkém rozsahu chemického složení, nebo dokonce při jediném chemickém složení soustavy.

Z hlediska vnitřní stavby lze velmi zjednodušeně rozdělit intermediární fáze na tři skupiny. Jsou to:

- elektrochemické sloučeniny;
- elektronové sloučeniny;
- sloučeniny určené velikostním faktorem.

(Poznámka: V literatuře se intermediární fáze velmi často označují jako sloučeniny, i když mají charakter tuhých roztoků v tom smyslu, že existují v širším rozsahu chemického složení).

Elektrochemické sloučeniny vznikají tehdy, jestliže jedna složka soustavy je prvek silně elektropozitivní a druhá složka soustavy je prvek silně elektronegativní. Tyto intermediární fáze mají obvykle iontovou vazbu a existují v úzkém intervalu chemického složení, nebo jen při konstantním chemickém složení. Tvoří se např. v soustavách typu Mg – Pb, Mg – Sn, Mg – Si apod.

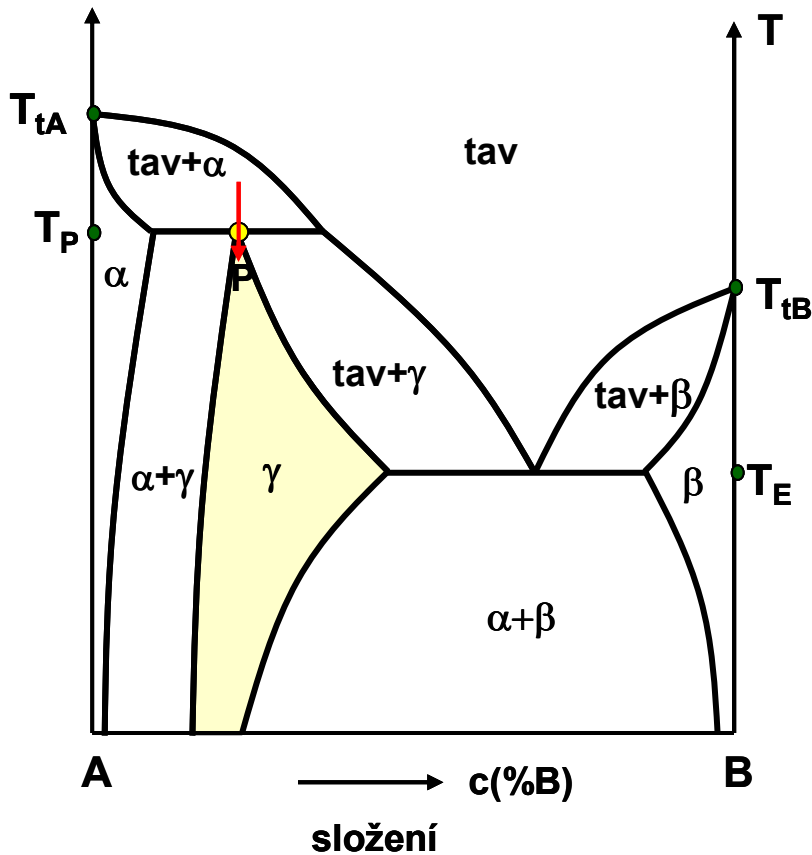
Pro **elektronové sloučeniny** je charakteristické, že mají určitý **poměr valenčních elektronů k počtu atomů, a to: 3/2; 7/4 a 21/13**. Přitom každému poměru odpovídá obvykle určitý typ krystalové mřížky. V případě poměru 3/2 se obvykle jedná o mřížku kubickou prostorově centrovanou, u poměru 7/4 se jedná o mřížku hexagonální. Elektronové sloučeniny s poměrem 21/13 mají složitou kubickou mřížku (*takovou jsme neprobírali*). Elektronové sloučeniny se vyskytují např. v soustavách na bázi mědi: Cu – Zn, Cu – Al, Cu – Sn. V soustavě Cu – Zn, která je základem mosazí, lze najít elektronové sloučeniny se všemi uvedenými poměry. Jsou to sloučeniny: CuZn (poměr 3/2), CuZn₃ (poměr 7/4) a Cu₅Zn₈ (poměr 21/13). *(Poznámka: Měď je uvažována jako jednomocný prvek, zinek jako prvek dvoumocný).*

Sloučeniny určené velikostním faktorem se dále dělí na intersticiální a substituční sloučeniny. **Intersticiální sloučeniny** vznikají, podobně jako intersticiální tuhé roztoky, mezi prvky s velmi rozdílným atomárním poloměrem. Atomy prvku s malým poloměrem jsou umístěny v dutinách krystalové mřížky prvku s větším poloměrem. Tyto sloučeniny se tvoří zejména v soustavách tzv. přechodových (tranzitivních) kovů (např. Fe, Cr, Mn) a nekovů (C, H, N). V závislosti na poměru velikosti atomů obou prvků mohou mít buď jednoduchou, nebo složitou krystalovou strukturu. **Substituční sloučeniny** vznikají při středních rozdílech ve velikosti atomů cca 20 – 30%. Patří mezi ně např. tak zvané Lavesovy fáze, které mají obecný vzorec AB₂ a pro něž je poměr velikosti atomů obou složek v rozmezí 1,08 až 1,32. Tyto substituční sloučeniny mívají obvykle kubickou nebo hexagonální mřížku. Příkladem jsou např. sloučeniny MgCu₂ a MgZn₂.

Poslední rozdělení intermediárních fází, které uvedeme, se týká způsobu jejich vzniku. Intermediární fáze vznikají ve dvousložkových soustavách buď peritektickou reakcí (event. i peritektoidní reakcí), nebo se tvoří v místech, kde na křivce likvidu existuje lokální maximum. Tomuto rozdělení jsou věnovány následující části 11.2 a 11.3.

11.2. INTERMEDIÁRNÍ FÁZE VZNIKLÉ PERITEKTICKOU REAKCÍ

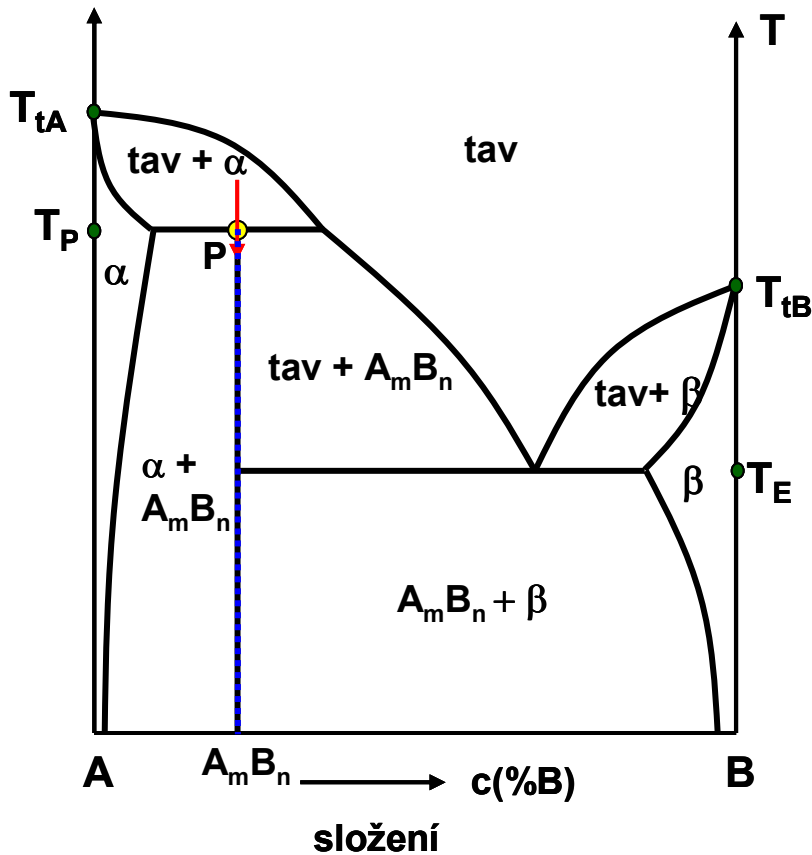
Příklad rovnovážného diagramu dvousložkové soustavy, v němž je intermediární fáze vzniklá peritektickou reakcí, je na obr. 11.1. Když se na obr. 11.1 pozorně podíváme, odhalíme, že se jedná o soustavu, ve které dochází ke dvěma reakcím. V levé části diagramu probíhá v určitém intervalu chemického složení peritektická reakce, v pravé části diagramu probíhá v jiném intervalu chemického složení eutektická reakce. Víme, že produktem peritektické reakce je jen jedna fáze. Vzhledem k tomu, že napravo od peritektické reakce probíhá reakce eutektická, leží oblast výskytu produktu peritektické reakce (v obr. 11.1 je produkt označen jako tuhý roztok γ) mezi složkami A a B a nepřimyká se ani k jedné z nich. Jedná se tedy o intermediární fázi. Jednofázová oblast, v níž je termodynamicky stabilní tuhý roztok γ , zahrnuje nezanedbatelný rozsah chemického složení. Má tedy tato intermediární fáze charakter tuhého roztoku.



Obr. 11.1 Rovnovázný diagram dvousložkové soustavy s intermediární fází, která vznikla peritektickou reakcí a má charakter tuhého roztoku

Uvedeným způsobem mohou vzniknout např. elektronové sloučeniny, nebo substituční sloučeniny určené velikostním faktorem.

Nyní si představme, že postupně zužujeme oblast stability intermediární fáze (tuhého roztoku γ) na obr. 11.1. Limitně můžeme dojít k situaci, kdy oblast stability se změní v jednu svislou čáru. Co to bude znamenat? Znamená to, že intermediární fáze už nebude mít charakter tuhého roztoku, ale chemické sloučeniny, tzn. že bude existovat jen při jediném, přesně definovaném chemickém složení. Tato situace je schématicky znázorněna na obr. 11.2.



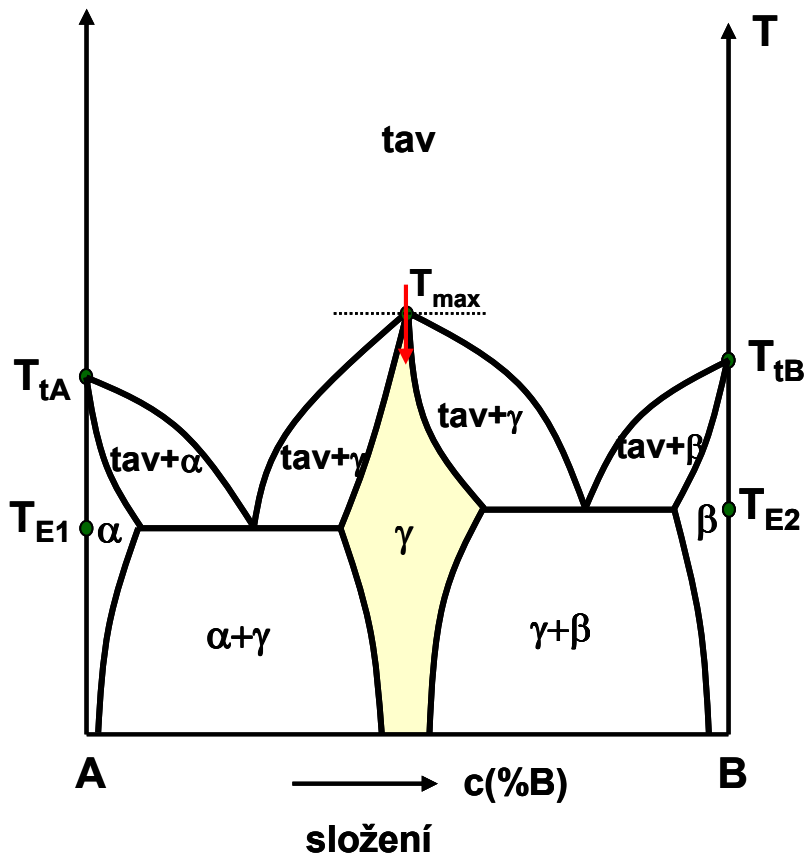
Obr. 11.2 Rovnovázný diagram dvousložkové soustavy s intermediární fází, která vznikla peritektickou reakcí a má charakter chemické sloučeniny

V tomto případě přisuzujeme intermediární fázi určité stechiometrické složení, které vyjadřujeme obecným zápisem A_mB_n . Tímto způsobem mohou vznikat zejména elektrochemické sloučeniny.

(Poznámka: Je důležité uvědomit si, že v diagramu na obr. 11.2 není svislá čára procházející bodem P jen tak ledajaká čára, ale znamená přítomnost jednofázové oblasti v rovnovážném diagramu.)

11.3. INTERMEDIÁRNÍ FÁZE VZNIKLÉ V MÍSTECH MAXIMA NA KŘIVCE LIKVIDU

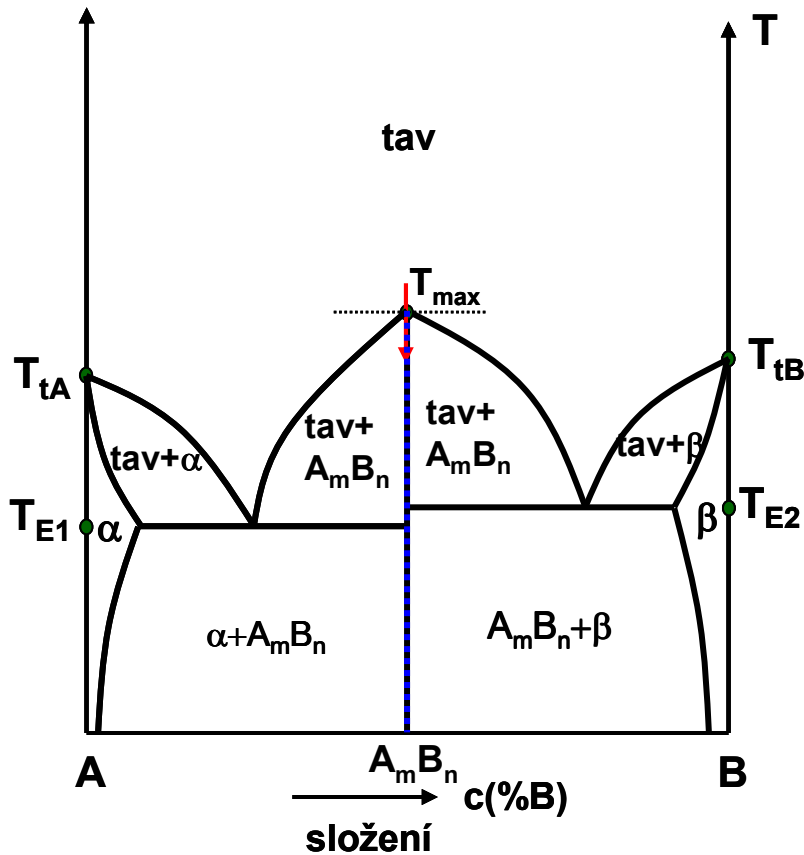
Intermediární fáze nemusí vznikat jen peritektickou reakcí. Vyskytují se soustavy s alespoň dvěma reakcemi, kde (na rozdíl od situace na obr. 11.1 a 11.2) existuje lokální maximum na křivce likvidu. V takovém případě vzniká intermediární fáze v místě tohoto maxima. Jeden z příkladů je uveden na obr. 11.3.



Obr. 11.3 Rovnovážný diagram dvousložkové soustavy s intermediární fází, která vznikla v místě maxima na křivce likvidu a má charakter tuhého roztoku

V soustavě, jejíž rovnovážný diagram je uveden na obr. 11.3, dochází ke dvěma eutektickým reakcím. V diagramu se objevuje lokální maximum na křivce likvidu, resp. přesněji v průsečíku dvou jejích větví. Teplota tohoto maxima je označena jako T_{max} . V soustavě se v oblasti lokálního maxima na křivce likvidu objevuje intermediární fáze. V případě situace zobrazené na obr. 11.3 má tato intermediární fáze charakter tuhého roztoku (ozn. γ), což znamená, že existuje v určitém intervalu chemického složení.

Opět si můžeme představit, že oblast existence intermediární fáze budeme zužovat až k limitnímu případu, kdy se změní v jedinou svislou čáru. To je zobrazeno na obr. 11.4.



Obr. 11.4 Rovnovážný diagram dvousložkové soustavy s intermediární fází, která vznikla v místě maxima na křivce likvidu a má charakter chemické sloučeniny

Této intermediární fázi opět přisuzujeme určité konkrétní stechiometrické složení, které je na obr. 11.4 obecně vyjádřeno jako $A_m B_n$.

V některých soustavách může existovat i více intermediárních fází, přičemž některé z nich mohou vznikat peritektickou reakcí, jiné se mohou vyskytovat v místech maxima na křivce likvidu.

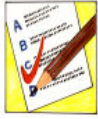


Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy, děje, resp. vztahy mezi nimi:

- intermediární fáze;
- elektrochemické sloučeniny;

- elektronové sloučeniny;
- sloučeniny kontrolované velikostním faktorem – intersticiální sloučeniny, substituční sloučeniny;
- intermediární fáze vzniklé peritektickou reakcí;
- intermediární fáze vzniklé v místech maxima na křivce likvidu.



Otázky:

104. Definujte pojem intermediární fáze.
105. Jak se dělí intermediární fáze podle rozsahu chemického složení, v němž se vyskytují?
106. Jak se dělí intermediární fáze podle vnitřní stavby?
107. Jak se dělí intermediární fáze podle způsobu vzniku?
108. Charakterizujte intermediární fáze typu elektrochemických sloučenin.
109. Charakterizujte intermediární fáze typu elektronových sloučenin.
110. Jaké poměry počtu valenčních elektronů a počtu atomů jsou obvyklé u elektronových sloučenin?
111. S jakými typy krystalových mřížek se setkáváme u elektronových sloučenin?
112. Ve které dvousložkové soustavě lze najít všechny tři druhy elektronových sloučenin?
113. Charakterizujte substituční sloučeniny určené velikostním faktorem.

12. Složitější dvousložkové soustavy



Členění kapitoly:

- postup při analýze složitějších dvousložkových soustav;
- určení počtu modifikací složek;
- popis rovnovážného diagramu soustavy;
- pojmenování a popis reakcí;
- zakreslení a popis křivky chladnutí;
- určení fázového složení.



Čas potřebný ke studiu: **90 minut**



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- budete znát postup, kterým lze provést detailní analýzu chování složitější dvousložkové soustavy;
- seznámíte se s pravidly pro popis rovnovážného diagramu;
- na základě doposud získaných znalostí budete schopni popsat průběh chladnutí a tuhnutí pro slitiny o libovolném chemickém složení;
- dokážete určit fázové složení pro libovolné chemické složení soustavy a libovolnou teplotu.



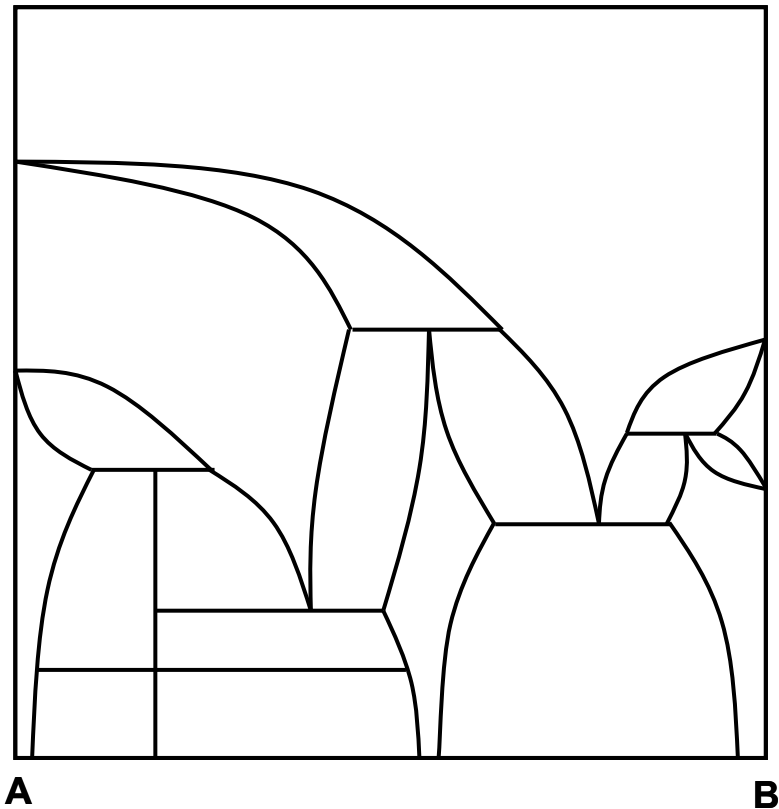
Výklad

12.1. POSTUP PŘI ANALÝZE SLOŽITĚJŠÍCH DVOUSLOŽKOVÝCH SOUSTAV

V kapitolách 6 – 11 jsme se stále věnovali dvousložkovým soustavám a postupně jsme do nich přidávali nové a nové prvky. V tuto chvíli bychom už měli umět analyzovat bez problémů většinu dvousložkových soustav. Jaký je obecný postup při jejich analýze si ukážeme v této kapitole. Celá kapitola 12 by vlastně mohla být řešeným příkladem. Ale byl by moc dlouhý. Takže je z něho samostatná kapitola. Obecný postup pak budete moci uplatnit při analýze reálných dvousložkových soustav, např. v soustavě železo – uhlík, měď – zinek, měď – cín, z keramických materiálů např. oxid zirkonia – oxid vápenatý apod.

Analýzu složitější dvousložkové soustavy můžeme rozdělit do několika kroků. V prvé řadě musíme být schopni zjistit, kolik rozdílných modifikací mají jednotlivé složky. Dále musíme umět popsat rovnovážný diagram soustavy. Musíme umět pojmenovat a popsat všechny reakce, ke kterým v soustavě dochází. Pro slitinu libovolného složení musíme umět zakreslit a popsat její křivku chladnutí. A v libovolném bodě, tj. pro libovolné chemické složení a teplotu, musíme umět určit fázové složení soustavy. Všechny tyto dílčí kroky dávají dohromady detailní informace o chování soustavy.

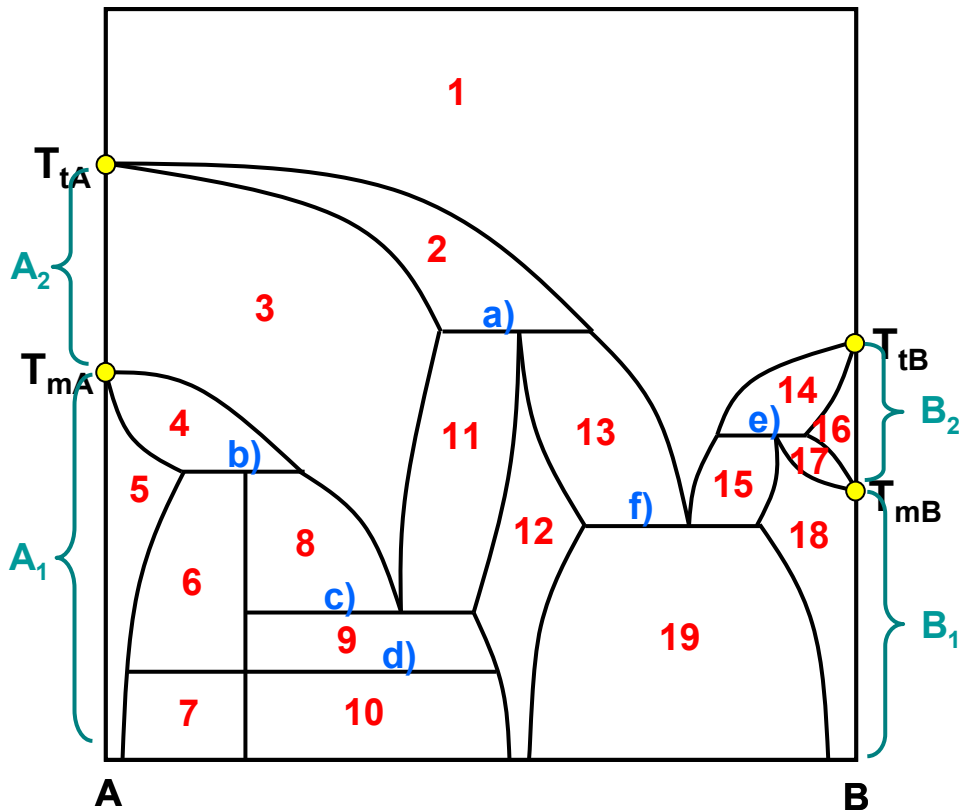
Postupně si ukážeme jednotlivé části analýzy dvousložkové soustavy. Použijeme k tomu obecný rovnovážný diagram, který je uveden na obr. 12.1.



Obr. 12.1 Obecný rovnovážný diagram dvousložkové soustavy

12.2. URČENÍ POČTU MODIFIKACÍ SLOŽEK

Prvním krokem při analýze složitější dvousložkové soustavy je určit počet modifikací čistých složek. Zjednodušeně na to přijdeme tak, že se podíváme na rovnovážný diagram soustavy a zjistíme, při kolika teplotách se protínají křivky na svislých čarách, které určují čisté složky A a B. V obr. 12.1 je to 2x pro složku A a 2x pro složku B. Vyšší z obou teplot bude jistě teplotou tuhnutí složek a nižší z obou teplot bude teplotou fázové přeměny složek, tj. teplotou, kdy dochází u složky ke změně krystalové struktury. Situace je popsána na obr. 12.2. U každé složky je vyšší z obou teplot označena jako T_{tA} , resp. T_{tB} a jedná se o teplotu tuhnutí složky. Nižší z obou teplot je označena jako T_{mA} , resp. T_{mB} a jedná se o teplotu, při níž dochází k fázové přeměně složky v pevném stavu. Můžeme tedy říci, že v dané soustavě má každá ze složek dvě rozdílné modifikace. Ty jsou v obr. 12.2 označeny jako A_2 , B_2 (vysokoteplotní modifikace) a A_1 , B_1 (nízkoteplotní modifikace).



Obr. 12.2 Obecný rovnovážný diagram dvousložkové soustavy s vyznačením modifikací čistých složek

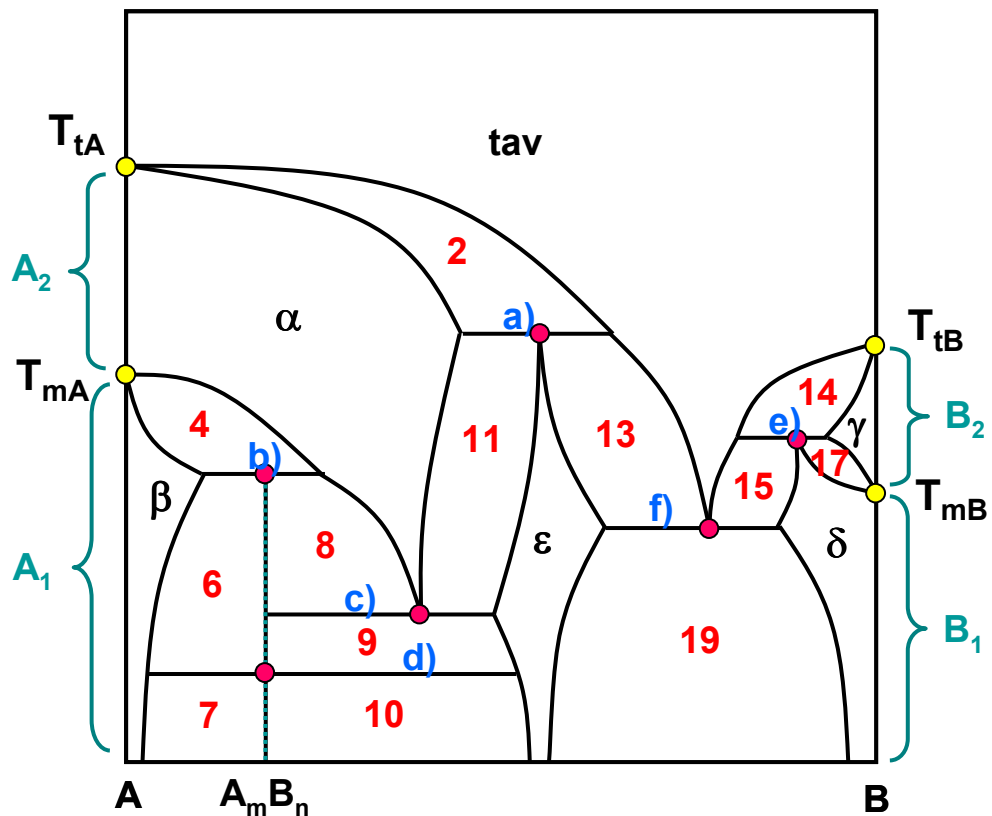
Dalším krokem při analýze dvousložkové soustavy je popis rovnovážného diagramu. Pro tento účel jsou v obr. 12.2 jednotlivé oblasti v diagramu označeny červeně čísly 1 až 19. Vodorovné úsečky v diagramu většinou vymezují teplotu a rozsah chemického složení, v němž dochází k určitým reakcím v soustavě. Mohou však znamenat i fázovou přeměnu. Všechny vodorovné úsečky jsou v rovnovážném diagramu označeny modře malými písmeny a) až e). V popisu diagramu nám může pomoci znalost reakcí, ke kterým v soustavě dochází. Porovnáním s diagramy uvedenými v kapitolách 8 – 10 byste měli poznat, že reakce:

- a) je reakce peritektická;
- b) je reakce peritektoidní;
- c) je reakce eutektoidní;
- d) to je zatím oříšek – vysvětlíme vzápětí;
- e) je reakce peritektická;
- f) je reakce eutektická.

A teď k té reakci d). Co by to mohlo být? Na to sami přijít asi nemůžete. Je to změna modifikace intermediární fáze (chemické sloučeniny), která v této části diagramu existuje, jinými slovy – intermediární fáze zde prodělává fázovou přeměnu v pevném stavu. Mění tedy krystalovou mřížku.

12.2. POPIS ROVNOVÁŽNÉHO DIAGRAMU SOUSTAVY

Popis rovnovážného diagramu je velice vhodné začít identifikací jednofázových oblastí. Pokud se nám podaří nalézt jednofázové oblasti, máme takřikajíc vyhráno. Kde tedy hledat jednofázové oblasti? No, nejjednodušeji nad křivkou likvidu, kde bude v oblasti 1 termodynamicky stabilní **tavenina** (stále uvažujeme **neomezenou** rozpustnost v kapalném stavu) – viz obr. 12.3.



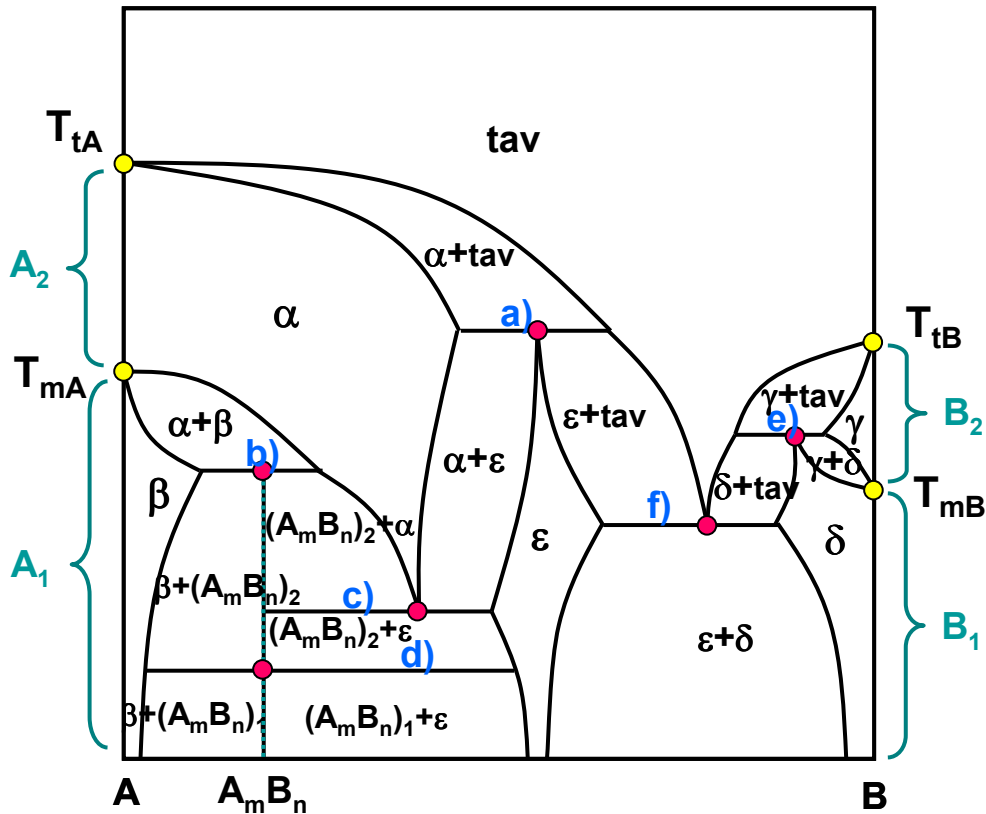
Obr. 12.3 Obecný rovnovážný diagram dvousložkové soustavy s vyznačením modifikací čistých složek a popisem jednofázových oblastí.

A jednofázové oblasti v pevném stavu? Ty budeme hledat nejprve u čistých složek. Víme, že pokud existuje omezená rozpustnost v pevném stavu, budou se k čistým složkám přimykát oblasti existence primárních tuhých roztoků. V našem případě budeme mít dva primární tuhé roztoky u složky A a dva primární tuhé roztoky u složky B. Ty už jsou označeny v obr. 12.3., a to následovně: oblast 3 jako tuhý roztok α , oblast 5 jako tuhý roztok β , oblast 16 jako tuhý roztok γ a oblast 18 jako tuhý roztok δ .

Ve složitějších soustavách však musíme počítat i s jednofázovými oblastmi, v nichž jsou intermediární fáze. V obr. 12 je reakce označená jako a) reakcí peritektickou (*to byste už měli poznat*). Produktem této reakce tedy bude jedna fáze. Oblast 12 bude tedy jednofázová oblast, v níž je termodynamicky stabilní intermediární fáze, která má charakter tuhého roztoku. V obr. 12.3 je označena jako ϵ . Reakce b) je reakce peritektoidní. Produktem je opět jedna fáze, ale ta má charakter chemické sloučeniny. Oblast jejího výskytu je totiž v diagramu jen jediná svislá čára. Opět se jedná o intermediární fázi, které byla přisouzena stechiometrie A_mB_n .

Pokud se nám podaří v rovnovážném diagramu správně identifikovat a označit jednofázové oblasti, máme vyhráno. Všechny zbývající oblasti budou totiž dvoufázové a v každé oblasti najdeme směs těch dvou fází, které jsou na jedné a druhé straně od dvoufázové oblasti. Tato situace už je zobrazena na obr. 12.4, kde jsou popsány jak jednofázové, tak dvoufázové oblasti v rovnovážném diagramu.

(Poznámka: Dvě rozdílné modifikace intermediární fáze – chemické sloučeniny A_mB_n – jsou označeny jako: $(A_mB_n)_2$ – vysokoteplotní modifikace; $(A_mB_n)_1$ – nízkoteplotní modifikace.)



Obr. 12.4 Obecný rovnovážný diagram dvousložkové soustavy s vyznačením modifikací čistých složek a popisem jednofázových i dvoufázových oblastí.

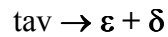
12.3. POJMENOVÁNÍ A POPIS REAKCÍ

Reakce, k nimž v soustavě dochází, jsme již pojmenovali. Nedá se jednoznačně říci, kdy je dobré to udělat. Zjistit o jaké reakce se jedná, je dobré na samém počátku analýzy dvousložkové soustavy, protože to může pomoci identifikovat jednofázové oblasti. Zápis reakcí je vhodné provést, až jsme diagram popsali, tedy až jsme zavedli jistý systém značení fází v soustavě.

Zopakujeme tedy pojmenování reakcí a přidáme jejich schématický zápis:

- | | |
|---|---|
| a) je reakce peritektická | $\alpha + \text{tav} \rightarrow \epsilon$ |
| b) je reakce peritektoidní; | $\alpha + \beta \rightarrow (A_m B_n)_2$ |
| c) je reakce eutektoidní; | $\alpha \rightarrow (A_m B_n)_2 + \epsilon$ |
| d) je fázová přeměna intermediární fáze $A_m B_n$ | $(A_m B_n)_2 \rightarrow (A_m B_n)_1$ |
| e) je reakce peritektická; | $\gamma + \text{tav} \rightarrow \delta$ |

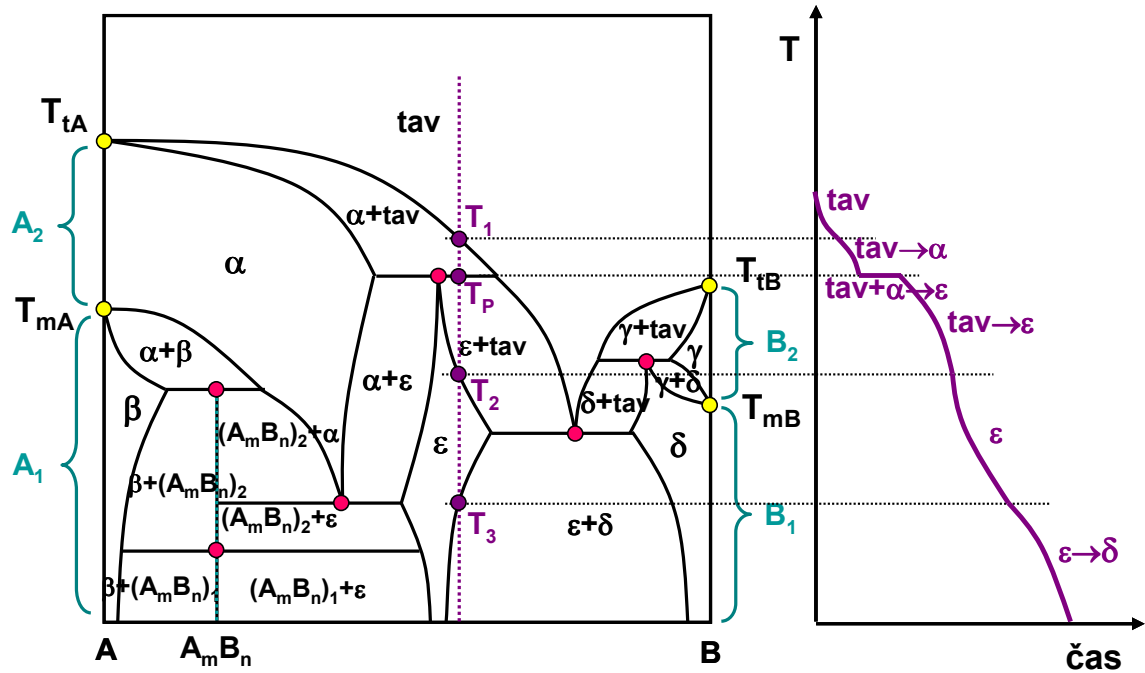
f) je reakce eutektická.



12.4. ZAKRESLENÍ A POPIS KŘIVKY CHLADNUTÍ SLITINY

Na obr. 12.5 je v rovnovážném diagramu vyznačena fialovou tečkovanou čarou konkrétní slitina. Naším úkolem je zakreslit a popsat pro ni křivku chladnutí.

Svislá čára, která určuje chemické složení slitiny, protíná čáry rovnovážného diagramu při čtyřech teplotách, které jsou označeny jako T_1 , T_P , T_2 a T_3 . Nad teplotou T_1 je termodynamicky stabilní tavenina a křivka chladnutí v této oblasti je konvexní křivka exponenciálního typu. V intervalu teplot T_1 až T_P se z taveniny vylučuje tuhý roztok α . Křivka chladnutí v této oblasti se změní v konkávní křivku. Při peritektické teplotě T_P proběhne částečně peritektická reakce, při níž vzniká tuhý roztok ε . Na křivce chladnutí se objeví prodleva. V teplotním intervalu T_P až T_2 se z taveniny vylučuje postupně tuhý roztok ε (intermediární fáze). Křivka chladnutí je v tomto intervalu opět konkávní. Mezi teplotami T_2 a T_3 dochází jen k chladnutí tuhého roztoku ε a křivka chladnutí je zde křivkou konvexní. Pod teplotou T_3 se z tuhého roztoku ε postupně vylučuje tuhý roztok δ . Křivka chladnutí se stává opět křivkou konkávní. Popis křivky chladnutí je zřejmý z obr. 12.5.



Obr. 12.5 Obecný rovnovážný diagram dvousložkové soustavy s popisem jednotlivých oblastí a křivkou chladnutí pro konkrétní slitinu

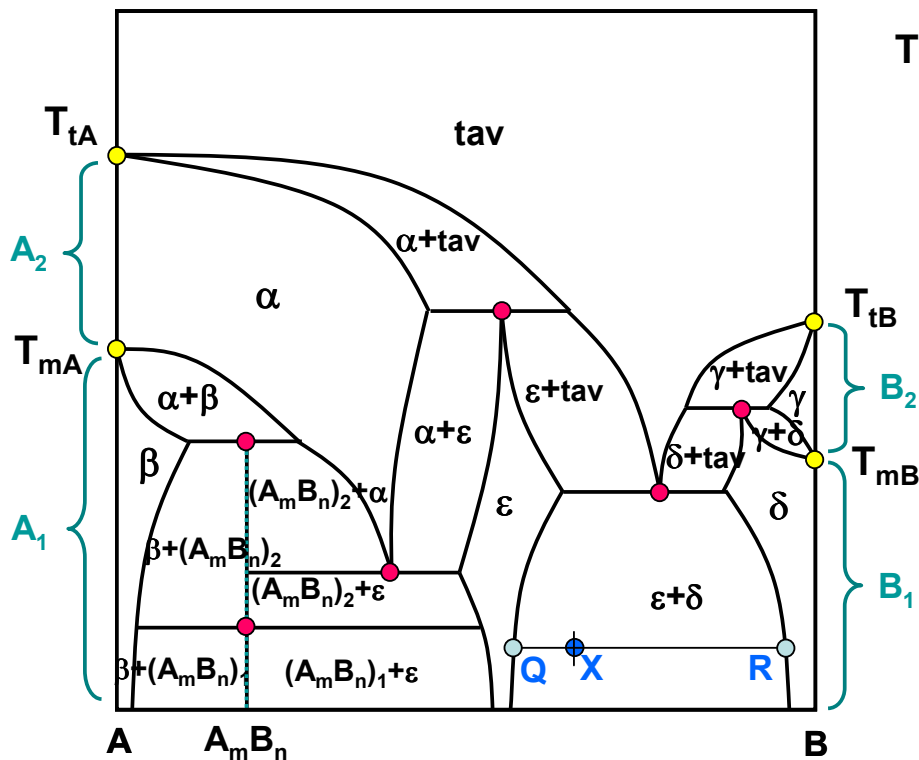
12.5. URČENÍ FÁZOVÉHO SLOŽENÍ

Posledním krokem naší analýzy bude určení fázového složení v určitém bodě rovnovážného diagramu. Situace je zachycena na obr. 12. 6. Naším úkolem je určit fázové složení v bodě X. Určit fázové složení v určitém bodě znamená určit ho při určité konkrétní teplotě.

Bod X leží ve dvoufázové oblasti, kde je termodynamicky stabilní směs tuhých roztoků ϵ a δ . Fázové složení, tj. např. hmotnostní zlomky obou fází, určíme podobně, jak bylo uvedeno např. v kap. 7.3 nebo 8.2. Bodem X vedeme vodorovnou čáru. Ta nám protne hranice dvoufázové oblasti v bodech Q a R. pro hmotnostní zlomky tuhých roztoků ϵ a δ pak můžeme psát:

$$hm.zl.\epsilon = \frac{c_R - c_X}{c_R - c_Q} = \frac{XR}{QR} \quad (12.1)$$

$$hm.zl.\delta = \frac{c_X - c_Q}{c_R - c_Q} = \frac{QX}{QR} \quad (12.2)$$



Obr. 12.6 Obecný diagram dvousložkové soustavy s vyznačeným bodem X pro určení fázového složení

Tímto způsobem můžete vypočítat fázové složení v libovolném bodě rovnovážného diagramu, ve dvoufázových oblastech.

Na vysvětlení:

Ještě jednou se vrátíme k možnosti rozlišení čtyř základních reakcí, s nimiž jsme se postupně seznámili, a dále s rozlišením fázové přeměny takové intermediární fáze, která má charakter chemické sloučeniny. Základní informace jsme už uvedli v kapitole 10.

Takže navíc:

O jakou reakci se jedná, můžeme rozlišit částečně také podle charakteru čar v rovnovážném diagramu.

Pro reakci eutektickou a eutektoidní najdeme v diagramu následující typ čar:

Eutektická reakce $tav \rightarrow \alpha + \beta$

Eutektoidní reakce $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$

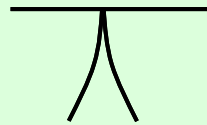
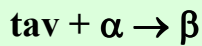


Jsou to dvě křivky, které se protínají „shora“ na vodorovné čáře (eutektikále,

eutektoidále).

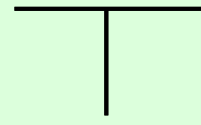
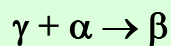
Pro reakci peritektickou a peritektoidní můžeme najít dvojí typ čar podle toho, zda produktem reakce je tuhý roztok, existující v určitém intervalu chemického složení, nebo chemická sloučenina s danou stechiometrií. V případě produktu, kterým je tuhý roztok, nacházíme v diagramu dvě křivky, které se protínají „zdola“ na vodorovné čáře (peritektále, peritektoidále). V případě produktu, kterým je chemická sloučenina, nacházíme jen kolmici „zespodu“ k vodorovné čáře (peritektále, peritektoidále).

Peritektická reakce



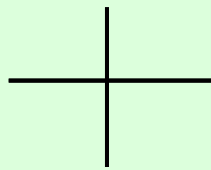
produkt –
tuhý roztok

Peritektoidní reakce



produkt –
chemická
sloučenina

V případě fázové přeměny intermediární fáze, která má charakter chemické sloučeniny, najdeme v rovnovážném diagramu svislou a vodorovnou protínající se úsečku.



Upozorňuji na to, že se jedná jen o určitou pomůcku, kterou nelze brát absolutně!!!

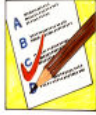


Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy, děje, resp. vztahy mezi nimi:

- analýza složitější dvousložkové soustavy;
- určení počtu modifikací čistých složek;

- popis rovnovážného diagramu soustavy;
- pojmenování a zápis reakcí;
- výpočet fázového složení.



Otázky:

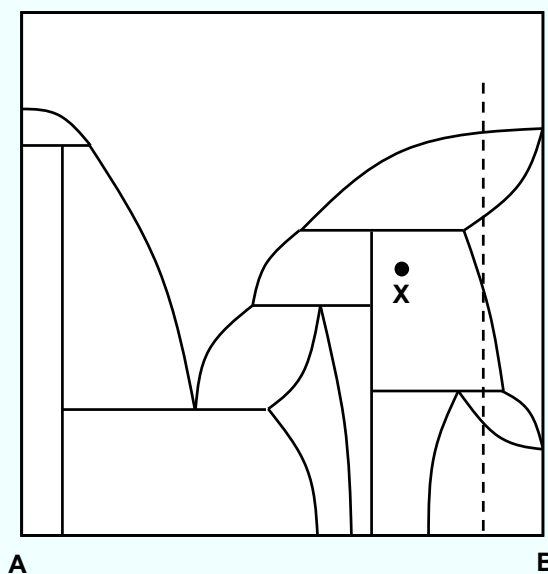
114. Vzhledem k charakteru kapitoly otázky neuvádím.



Úloha k řešení:

Na následujícím obrázku je uveden rovnovážný diagram obecné dvousložkové soustavy. Pro tuto soustavu:

- Určete počet modifikací čistých složek A a B;
- Zjistěte, zda v soustavě existují intermediární fáze. Uveďte kolik a rozlište, zda mají charakter tuhého roztoku nebo chemické sloučeniny;
- Rovnovážený diagram popište;
- Pojmenujte a schématicky запиšte všechny reakce, ke kterým v soustavě dochází;
- Pro slitinu vyznačenou čárkovanou čarou nakreslete a popište její křivku chladnutí;
- V bodě označeném X vypočítejte fázové složení (hm. zlomky nebo hm. % přítomných fází).



13. Soustava železo – uhlík - úvod



Členění kapitoly:

- čisté železo;
- uhlík v železe.



Čas potřebný ke studiu: **45 minut**



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- budete znát základní vlastnosti čistého železa;
- seznámíte se s rozdílnými modifikacemi čistého železa a jejich základními charakteristikami;
- ozřejmíte si, v jaké formě se může vyskytovat uhlík v jednotlivých modifikacích čistého železa;
- pochopíte, co znamenají pojmy metastabilní soustava železo - uhlík, resp. stabilní soustava železo – uhlík.



Výklad

Dvousložková (binární) soustava železo – uhlík je jednou z nejdůležitějších dvousložkových soustav vůbec v technické praxi. Její mimořádný význam spočívá v tom, že soustava železo – uhlík nám dává základní informace o chování dvou velmi důležitých skupin technických materiálů, a to **ocelí a litin**. I přes existenci a vývoj stále nových a nových typů konstrukčních materiálů zůstávají jak oceli, tak litiny velmi důležitými a často používanými technickými materiály. Základem k pochopení jejich chování je právě dvousložková soustava železo-uhlík. Pokud bychom chtěli uvést vše o této soustavě v jedné kapitole, byla by to kapitola příliš dlouhá a špatně by se vám studovala. Proto ji zase rozdělíme na několik menších kapitol (čtyři), které už snad budou „stravitelnější“.

Než přejdeme k vlastnímu rozboru dvousložkové soustavy železo – uhlík, uvedeme některé základní informace o čistém železe a o tom, jak to je se vzájemným vztahem železa a uhlíku.

13.1. ČISTÉ ŽELEZO

Čisté železo je měkký a tvárný **kov** s poměrně nízkou pevností. Jeho základní vlastnosti jsou uvedeny v tab. 13.1.

Tab. 13.1 Základní vlastnosti železa

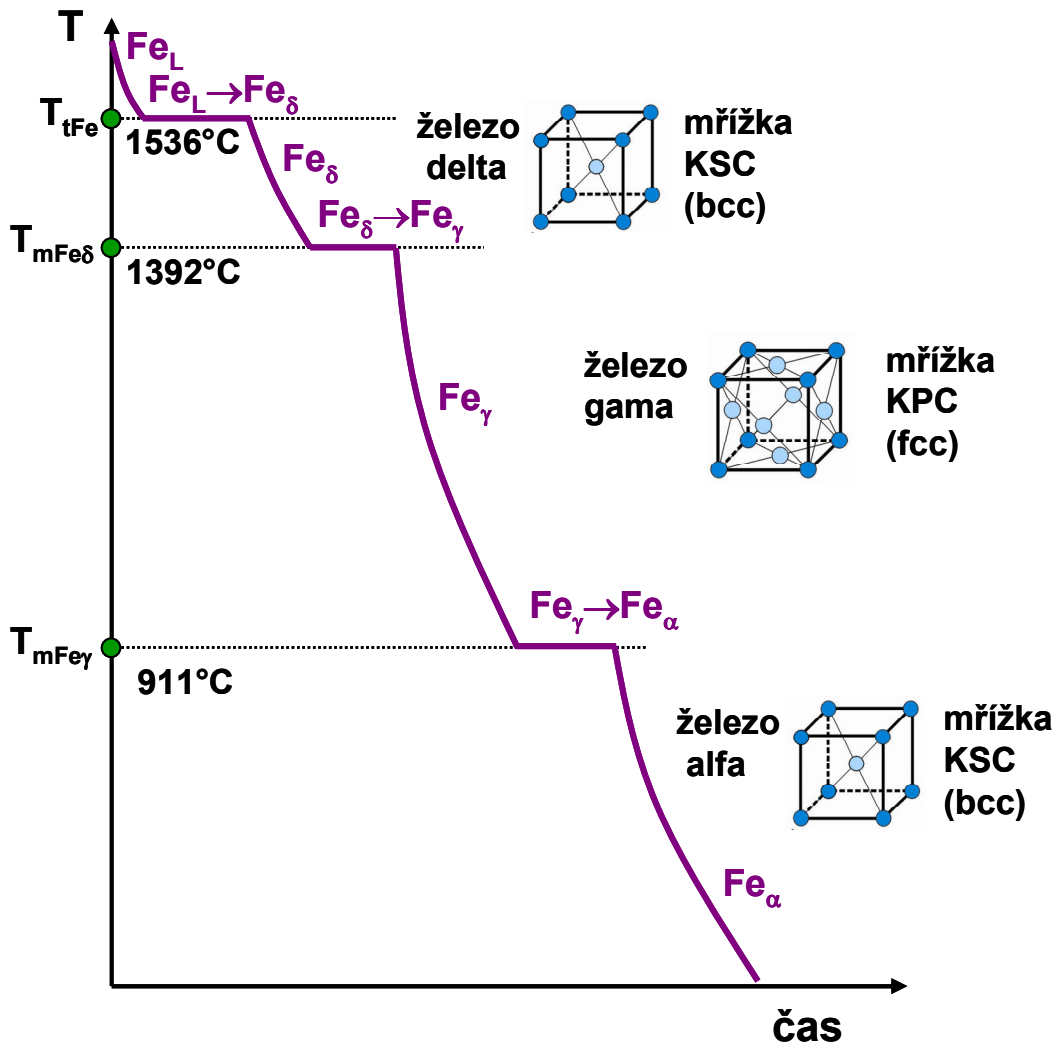
atomové číslo	26
atomová hmotnost	55,847
teplota tání	1536°C
teplota varu	3070°C
hustota	7,874 g/cm ³
modul pružnosti v tahu	204 GPa
mez pevnosti v tahu	180-250 MPa
mez kluzu	80-140 MPa
tažnost	50 %

Železo je prvek, u něhož se projevuje tzv. **alotropie**, o které jsme se zmiňovali už v kapitole 5.5. V pevném stavu se železo vyskytuje ve 3 rozdílných krystalových modifikacích:

- **Železo delta (železo δ)** – je vysokoteplotní modifikace železa v pevném stavu. Má **mřížku kubickou prostorově centrovanou (bcc)** a je stabilní v teplotním intervalu **1536 - 1392°C**.
- **Železo gama (železo γ)** – je středněteplotní modifikace železa. Má **mřížku kubickou plošně centrovanou (fcc)** a je stabilní v teplotním intervalu **1392 - 911°C**.
- **Železo alfa (železo α)** – je nízkoteplotní modifikace železa. Má, stejně jako železo δ , **mřížku kubickou prostorově centrovanou** a je stabilní **pod teplotou 911°C**.

Můžeme tedy říci, že železo má tři rozdílné krystalové modifikace, ale jen dva rozdílné typy krystalových mřížek.

Jednotlivé krystalové modifikace a oblasti jejich stability jsou znázorněny na obr. 13.1.



Obr. 13.1 Krystalové modifikace čistého železa – křivka chladnutí, oblasti stability

Na obr. 13.1 je zobrazena i křivka chladnutí čistého železa. Z ní je zřejmé, že fázové přeměny čistého železa v pevném stavu teoreticky probíhají, stejně jako tuhnutí, při konstantní teplotě a na křivce chladnutí se projeví existencí prodlevy.

13.2. UHLÍK V ŽELEZE

Uhlík se rozpouští v každé z modifikací železa, ale jen v poměrně malém množství. S ohledem na vztah mezi velikostí atomů železa a uhlíku vytváří uhlík v železe tzv. intersticiální tuhý roztok (viz kapitola 2.6). To znamená, že atomy uhlíku jsou umístěny v dutinách krystalové mřížky jednotlivých modifikací železa.

Rozpustnost uhlíku je rozdílná pro každou modifikaci železa.

- **Železo δ** v sobě rozpustí max. **0,1 hm. % uhlíku**, a to při teplotě **1499°C**. Příslušný tuhý roztok se označuje jako **δ -ferit**.
- **Železo γ** v sobě rozpustí max. **2,14 hm. % uhlíku**, a to při teplotě **1147°C**. Odpovídající tuhý roztok se nazývá **austenit** a označuje se γ .
- **Železo α** v sobě rozpustí max. **0,02 hm. % uhlíku**, a to při teplotě **727°C**. Příslušný tuhý roztok se nazývá **ferit** a označuje se α . (*Poznámka: Nepoužívá se označení α -ferit, ale jen ferit!*)

Na vysvětlení:

Za povšimnutí stojí mnohem vyšší rozpustnost uhlíku v austenitu. To souvisí s typem krystalové mřížky. Austenit je tuhý roztok uhlíku v železe γ a má mřížku kubickou plošně centrovanou. Pro tento typ mřížky je charakteristická nízká difúzní schopnost atomů, tedy obtížná difúze, ale vyšší rozpustnost malých intersticiálních atomů, tj. atomů v dutinách mřížky (viz kap. 2.4).

A co se stane, pokud je v soustavě železo – uhlík více uhlíku, než je možné rozpustit v jednotlivých modifikacích železa? V zásadě jsou dvě možnosti.

Uhlík nad mezí rozpustnosti může být přítomen jako **karbid železa** se stechiometrií **Fe_3C** (říká se mu také **cementit**), nebo jako čistý uhlík, a to ve formě **grafitu**. Cementit je tvrdý a křehký, naproti tomu grafit je velmi měkký. Je-li uhlík nad mezí rozpustnosti v železe přítomen jako karbid železa – cementit, mluvíme o **metastabilní soustavě železo – uhlík**. Je-li uhlík nad mezí rozpustnosti vyloučen jako grafit, jedná se o tzv. **stabilní soustavu železo – uhlík**.

Pojmy stabilní a metastabilní se vztahují k termodynamickým vlastnostem soustavy. Z termodynamického hlediska je soustava železo – uhlík s uhlíkem ve formě grafitu stabilnější než soustava železo – uhlík s uhlíkem ve formě karbidu železa

(cementitu). V dalších kapitolách budeme postupně podrobněji probírat chování metastabilní soustavy železo – uhlík a následně pak chování stabilní soustavy železo uhlík.



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy, děje, resp. vztahy mezi nimi:

- čisté železo, železo δ , železo γ , železo α ;
- δ -ferit, austenit, ferit;
- karbid železa (cementit); grafit;
- metastabilní a stabilní soustava železo – uhlík;



Otázky:

115. V kolika rozdílných krystalových modifikacích se vyskytuje čisté železo?
116. Jaké krystalové mřížky mají jednotlivé krystalové modifikace železa?
117. Jaká je rozpustnost uhlíku v δ -feritu, jaká ve feritu a jaká v austenitu? Vysvětlete rozdíly.
118. V jakých formách může být v železe přítomen uhlík nad mezí rozpustnosti?
119. Co je metastabilní soustava železo – uhlík a co je stabilní soustava železo – uhlík?

14. Metastabilní soustava železo - uhlík



Členění kapitoly:

-



Čas potřebný ke studiu: 150 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- budete znát základní charakteristiky rovnovážného diagramu metastabilní soustavy železo – uhlík;
- osvojíte si jak fázový, tak strukturní popis rovnovážného diagramu;
- ozřejmíte si, v čem je zásadní rozdíl mezi fázovým a strukturním popisem rovnovážného diagramu;
- budete vědět, k jakým reakcím dochází v metastabilní soustavě železo – uhlík;
- budete umět rozlišit základní struktury ocelí a litin, jejichž chování probíhá v souladu s metastabilní soustavou železo – uhlík.

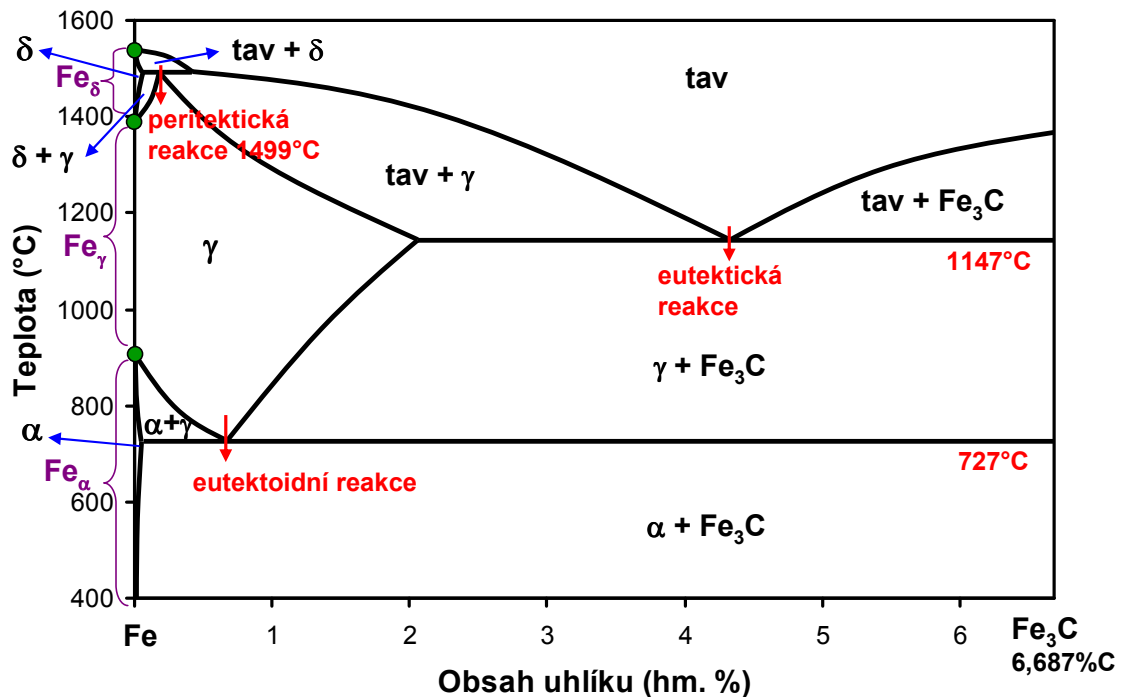


Výklad

V předcházející kapitole jsme uvedli, že metastabilní soustava železo – uhlík je ta soustava, ve které je uhlík nad mezí rozpustnosti v jednotlivých modifikacích železa přítomen jako sloučenina se železem – karbid železa se stechiometrií Fe_3C , kterému se také říká **cementit**. Karbid železa Fe_3C má ortorombickou mřížku, a pokud jde o vlastnosti, je tvrdý a křehký.

14.1. ROVNOVÁŽNÝ DIAGRAM METASTABILNÍ SOUSTAVY FE - C

Metastabilní soustavu železo – uhlík můžeme popsat pomocí jejího rovnovážného diagramu. Ten je uveden na obr. 14.1. Už víme, že rovnovážný diagram dvousložkové soustavy popisuje, které fáze nebo jejich směsi jsou stabilní v určitých oblastech teplot a chemického složení.



Obr. 14.1 Rovnovážený diagram metastabilní soustavy Fe - C

Na vodorovné ose se uvádí obsah uhlíku, nejčastěji v hmotnostních procentech. Diagram bývá zprava ohraničen svislou čarou, která charakterizuje přítomnost karbidu železa – cementitu – Fe_3C . Cementit obsahuje právě 6,687 hm. % uhlíku. Pro vyšší obsahy uhlíku se rovnovážný diagram nekreslí, protože už nemá praktický význam. Svislá osa je jako ve všech případech rovnovážných diagramů osou teploty.

V rovnovážném diagramu metastabilní soustavy Fe – C nalezneme pět jednofázových oblastí. Nad křivkou likvidu, resp. nad všemi jejími větvemi, je termodynamicky stabilní **tavenina**. K čistému železu, resp. k jeho třem modifikacím, se zprava přimykají oblasti existence tří tuhých roztoků, o nichž jsme se zmínili v předchozí

kapitole. K železu delta se přimyká oblast výskytu tuhého roztoku δ , tj. **δ -feritu**. K železu gama se přimyká oblast výskytu tuhého roztoku γ , tj. **austenitu**. A konečně k železu alfa se přimyká oblast výskytu tuhého roztoku α , tj. **feritu**. Poslední jednofázovou oblastí v rovnovážném diagramu je oblast výskytu **cementitu – Fe_3C** , který je v diagramu charakterizován svislou čarou pro obsah uhlíku 6,687 hm. %. Všechny další oblasti v rovnovážném diagramu jsou dvoufázové a podobně jako u obecných soustav jsou v těchto oblastech termodynamicky stabilní ty dvě fáze, které se vyskytují na jedné a druhé straně (levé a pravé) od příslušné dvoufázové oblasti. Takže už byste je jistě uměli sami popsat.

V metastabilní soustavě železo – uhlík probíhají tři důležité reakce.

Jsou to (v pořadí od nejvyšší teploty):

- **peritektická reakce**, která probíhá při teplotě **1499°C**;
- **eutektická reakce**, která probíhá při teplotě **1147°C**;
- **eutektoidní reakce**, která probíhá při teplotě **727°C**.

Jak je vidět z délky a polohy peritektály, eutektikály a eutektoidály, každá z reakcí probíhá pro rozdílné chemické složení, tj. pro rozdílný rozsah obsahu uhlíku. Jednotlivým reakcím v metastabilní soustavě železo – uhlík bude věnována kapitola 14.2.

(Poznámka: V řadě českých publikací - skript, učebnic, odborných publikací - je zvykem označovat body v rovnovážném diagramu železo – uhlík konkrétními písmeny. V publikacích v cizích jazycích tohoto popisu využívají jen někteří autoři. Celosvětově tento popis zaveden není, a proto ho ve studijní opoře nepoužívám.)

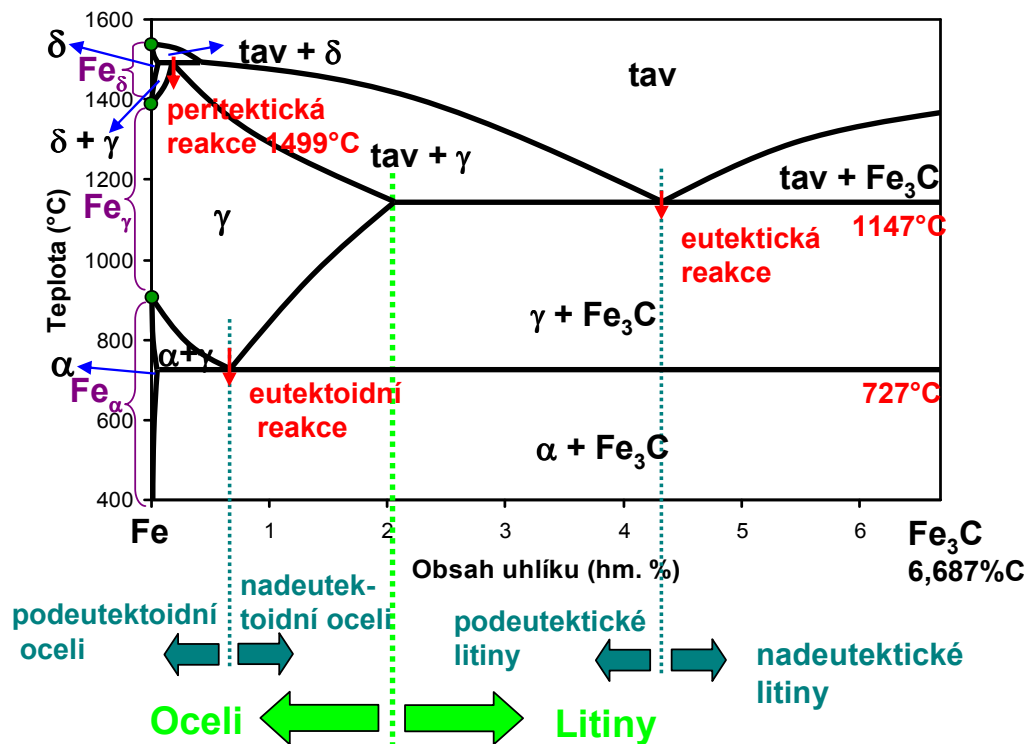
Za povšimnutí stojí, jak se mění rozpustnost uhlíku v austenitu v závislosti na teplotě. Nejvyšší rozpustnost uhlíku v austenitu je 2,14 hm. %, a to při eutektické teplotě. V teplotním intervalu mezi teplotou eutektickou a eutektoidní se rozpustnost uhlíku v austenitu snižuje. To je vyznačeno žlutými šipkami v obr. 14.1. Při eutektoidní teplotě činí rozpustnost uhlíku v austenitu již jen 0,765 hm. %.

V tuto chvíli již můžeme uvést, že slitiny železa a uhlíku se dělí na dvě základní skupiny, **oceli a litiny**, a to právě podle obsahu uhlíku. **Oceli jsou slitiny železa s uhlíkem** (a dalšími prvky), **které obsahují méně než cca 2 hm. % uhlíku**. **Litiny jsou** naopak **slitiny železa s uhlíkem** (a dalšími prvky), **které obsahují více než 2 hm. % uhlíku**. Obsah uhlíku v litinách obvykle nepřesahuje 5 hm. %. Někdy se pro rozdělení ocelí a litin využívá přítomnosti, resp. nepřítomnosti eutektické reakce. Oceli bývají někdy definovány

jako ty slitiny železa s uhlíkem, u nichž nedochází k eutektické reakci. Naproti tomu litiny bývají definovány jako ty slitiny železa s uhlíkem, u nichž dochází k eutektické reakci.

Oceli se dále dělí na **podeutektoidní** a **nadeutektoidní** podle toho, zda jejich obsah uhlíku je nižší nebo vyšší, než odpovídá eutektoidnímu složení (0,765 hm. % uhlíku). Podobně **litiny** se dále dělí na **podeutektické** a **nadeutektické** podle toho, zda obsah uhlíku v nich je nižší nebo vyšší, než odpovídá eutektickému složení (4,3 hm. % uhlíku).

Rozdělení slitin železa a uhlíku podle obsahu uhlíku na podeutektoidní a nadeutektoidní oceli a na podeutektické a nadeutektické litiny je uvedeno na obr. 14.2.



Obr. 14.2 Schématické rozdělení slitin železa a uhlíku v rovnovážném diagramu metastabilní soustavy Fe - C

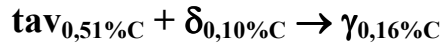
14.2. REAKCE V METASTABILNÍ SOUSTAVĚ FE - C

Jak jsme uvedli, dochází v metastabilní soustavě železo – uhlík ke třem důležitým reakcím, a to k reakci peritektické, eutektické a eutektoidní. Podívejme se teď na tyto reakce podrobněji.

14.2.1. Peritektická reakce

Při teplotě 1499°C probíhá v metastabilní soustavě železo – uhlík **peritektická reakce**, kdy tavenina a do té doby vzniklý tuhý roztok δ , tj. δ – ferit, se přemění na tuhý roztok γ , tj. austenit.

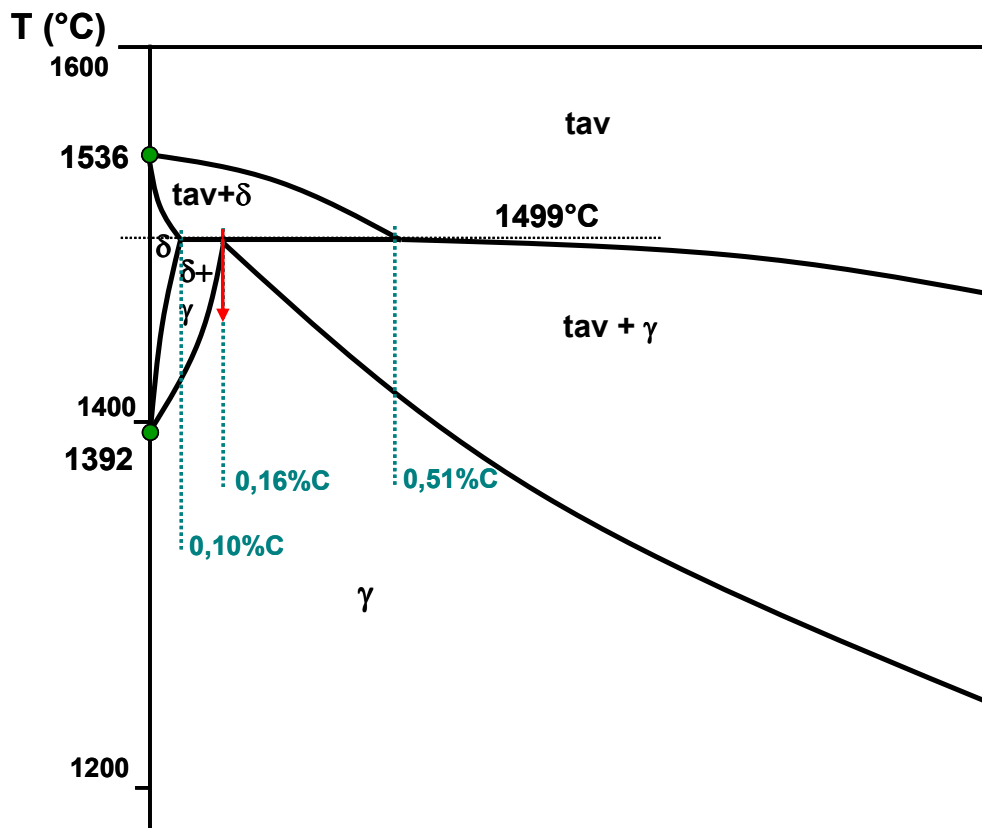
Schématický zápis peritektické reakce je:



Slovně můžeme tento zápis uvést takto: Při peritektické reakci v soustavě železo – uhlík dochází k přeměně taveniny o obsahu uhlíku 0,51 hm. % a tuhého roztoku δ o obsahu uhlíku 0,10 hm. % na tuhý roztok γ o obsahu uhlíku 0,16 hm. %.

Peritektická reakce probíhá v těch slitinách železo – uhlík, jejichž obsah uhlíku leží v intervalu 0,10 – 0,51 hm. %. Týká se tedy jen podeutektoidních ocelí. Netýká se ani ocelí nadeutektoidních, ani litin.

Část rovnovážného diagramu metastabilní soustavy železo – uhlík s peritektickou reakcí je uvedena na obr. 14.3.

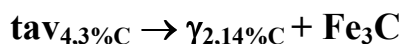


Obr. 14.3 Část rovnovážného diagramu metastabilní soustavy železo – uhlík s peritektickou reakcí

V kapitole 9, věnované dvousložkové soustavě s peritektickou reakcí, jsme uvedli, že z důvodu obtížné difúze bývá soustava po peritektické reakci málokdy v rovnovážném stavu. V soustavě železo – uhlík probíhá peritektická reakce obvykle tak, že δ -ferit se při reakci spotřebuje, ale slitina nemívá zcela konstantní chemické složení.

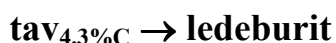
14.2.2. Eutektická reakce

Eutektická reakce v metastabilní soustavě železo – uhlík probíhá při teplotě 1147°C. Při eutektické reakci utuhne tavenina o obsahu uhlíku 4,3 hm. % jako směs tuhého roztoku γ , tj. austenitu, o obsahu uhlíku 2,14 hm. % a cementitu – karbidu železa – Fe_3C (jeho složení už neuvádíme, víme, že obsahuje 6,687 hm. % uhlíku). Eutektickou reakci v metastabilní soustavě železo – uhlík lze zapsat následovně:



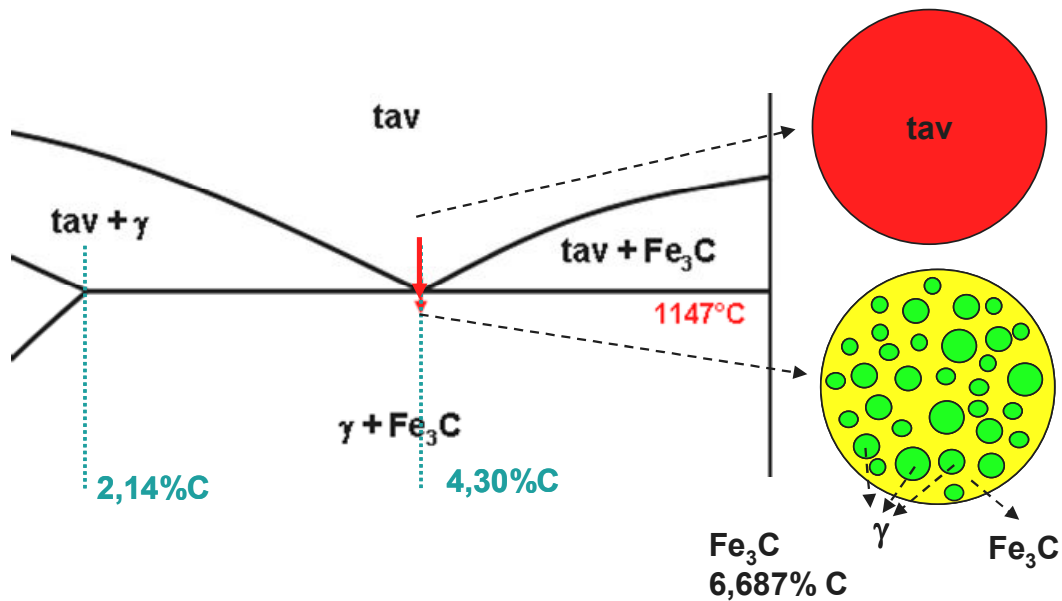
Připomeňme si (viz kapitola 9.2), že obě nové fáze – austenit a cementit, vznikají společně, vznik jedné fáze podmiňuje vznik druhé fáze a naopak. Produkt eutektické reakce (eutektikum) v metastabilní soustavě železo – uhlík se nazývá jedním slovem **ledeburit**. Ledeburit představuje součást struktury, které se říká **strukturní složka**. Nejedná se o jednu fázi, ale o směs dvou fází, které vznikly společně (z taveniny). Při studiu struktury lze strukturní složku většinou spolehlivě rozlišit.

Zjednodušeně bychom mohli zapsat eutektickou reakci také takto:



Část rovnovážného diagramu metastabilní soustavy železo – uhlík s eutektickou reakcí je uvedena na obr. 14.4.

Eutektická reakce probíhá v těch slitinách železo – uhlík, jejichž obsah uhlíku leží v intervalu 2,14 – 6,687 hm. %. Eutektický bod má v metastabilní soustavě 4,3 hm. % uhlíku. Můžeme tedy uvést, že eutektická reakce se týká litin, ale netýká se ocelí, protože oceli mají nižší obsah uhlíku. Na obr. 14.4 je schématicky zobrazeno uspořádání fází v ledeburitu. Struktura ledeburitu je většinou taková, že cementit tvoří matici, jinými slovy matečnou fázi, a austenit tvoří izolované ostrůvky vyloučené v této matečné fázi.



Obr. 14.4 Část rovnovážného diagramu metastabilní soustavy železo – uhlík s eutektickou reakcí



Řešený příklad

Z toho, co jsme se naučili, bychom měli být schopni vypočítat, kolik austenitu a kolik cementitu obsahuje ledeburit. Budeme to umět? Určitě. Úloha vlastně znamená vypočítat obsah austenitu a cementitu ve slitině o eutektickém složení těsně pod eutektickou teplotou. Stačí nám k tomu tři koncentrace: 2,14 hm. %; 4,3 hm. % a 6,687 hm. %. Ve shodě s tím, co jsme uvedli v kap. 7.3 a 8.2, můžeme určit hmotnostní zlomky austenitu a cementitu v ledeburitu:

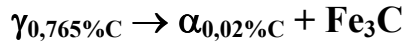
$$(hm.zl.\gamma)_{LED} = \frac{6,687 - 4,3}{6,687 - 2,14} = \frac{2,387}{4,547} = 0,52$$

$$(hm.zl.Fe_3C)_{LED} = \frac{4,3 - 2,14}{6,687 - 2,14} = \frac{2,16}{4,547} = 0,48$$

Můžeme říci, že ledeburit je tvořen přibližně stejným podílem austenitu a cementitu.

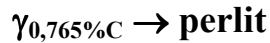
14.2.3. Eutektoidní reakce

Eutektoidní reakce v metastabilní soustavě železo – uhlík probíhá při teplotě 727°C. Eutektoidní reakce znamená, že tuhý roztok γ neboli austenit o obsahu uhlíku 0,765 hm. % se přemění na směs dvou fází, a to tuhého roztoku α , tj. feritu, o obsahu uhlíku 0,02 hm. % a cementitu Fe_3C . Eutektoidní reakce v metastabilní soustavě železo – uhlík se obvykle zapisuje takto:

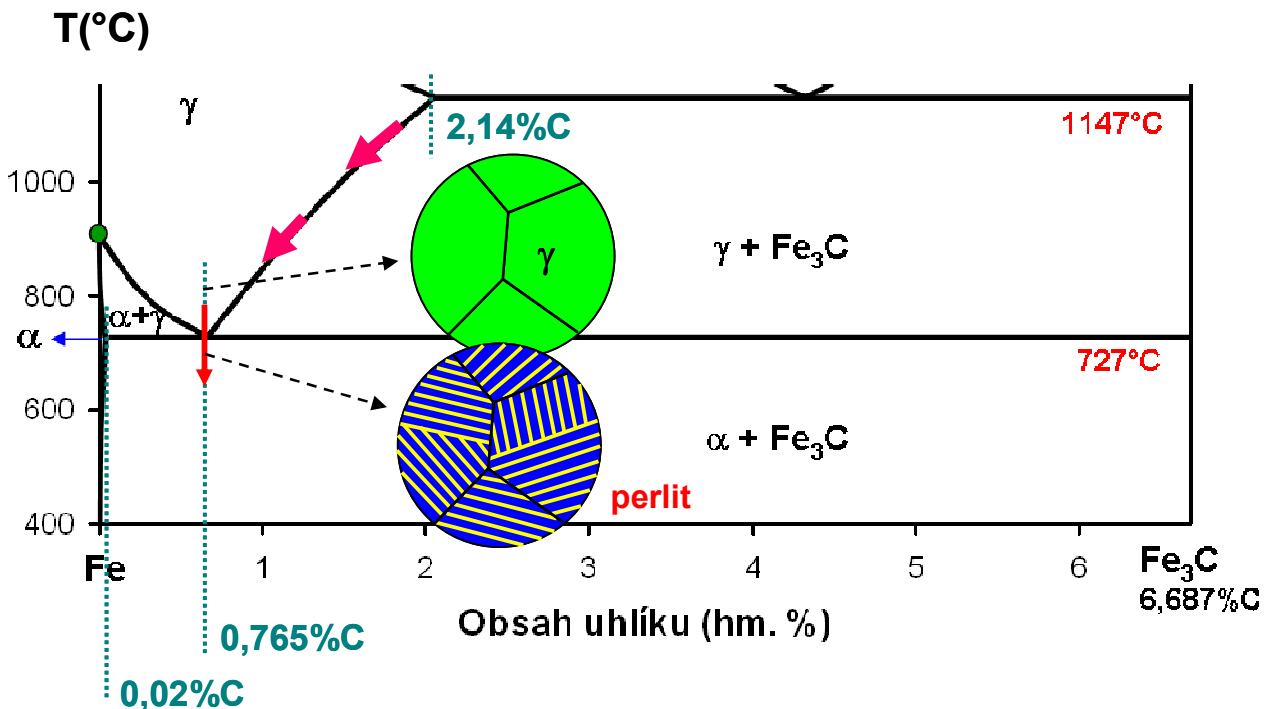


Také produkt eutektoidní reakce (eutektoid) v metastabilní soustavě železo – uhlík se označuje jedním slovem, a to **perlit**.

Eutektoidní reakci lze zapsat zjednodušeně takto:



Část rovnovážného diagramu metastabilní soustavy železo – uhlík s eutektoidní reakcí je uvedena na obr. 14.5.

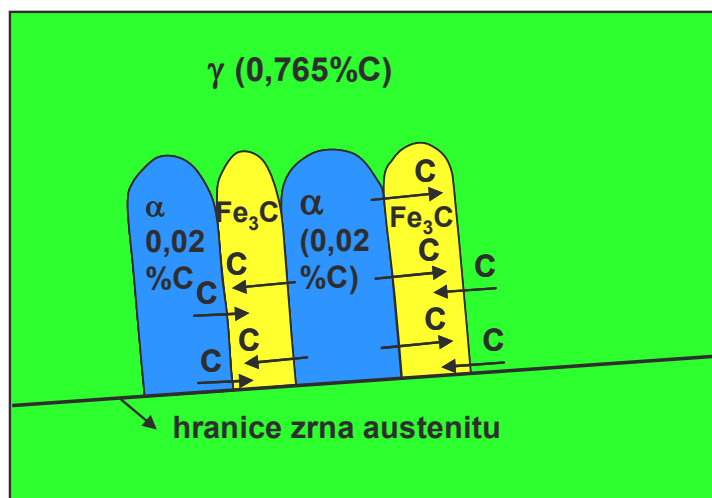


Obr. 14.5 Část rovnovážného diagramu metastabilní soustavy železo – uhlík s eutektoidní reakcí

Eutektoidní reakce probíhá ve slitinách s obsahem uhlíku od 0,02 hm. % až po 6,687 hm. %. Probíhá tedy v zásadě ve všech ocelích i litinách. Výjimkou jsou jen oceli s velmi nízkým obsahem uhlíku, pod 0,02 hm. %. Eutektoidnímu bodu odpovídá obsah uhlíku 0,765 hm. %.

Perlit podobně jako ledeburit, je směs dvou fází – feritu a cementitu – a představuje opět strukturní složku. V perlitu jsou obě fáze – ferit a cementit – uspořádány tak, že tvoří destičky - lamely, které se navzájem dotýkají v určitých krystalografických rovinách. Perlit lze tedy popsat jako strukturní složku, ve které se pravidelně střídají destičky – lamely – feritu a cementitu. Tomuto uspořádání fází se někdy říká také lamelární morfologie. Tímto způsobem je perlit schématicky zobrazen na obr. 14.5.

Eutektoidní reakce – vznik perlitu z austenitu - je reakce difúzní. Máme-li ocel o eutektoidním složení, která obsahuje právě 0,765 hm. % uhlíku, dojde pod eutektoidní teplotou difúzí ke vzniku zárodku nové fáze, např. feritu. Přednostně to bude na hranici zrn austenitu, protože se tím zmenší spotřeba povrchové energie (viz kap. 5.3). Ferit v sobě ale rozpustí mnohem méně uhlíku než austenit. Bude tedy nutně docházet k difúzi uhlíku ze zárodku feritu do okolního austenitu. Tím se přilehlé oblasti austenitu obohatí o uhlík a vytvoří se příznivé podmínky pro vznik zárodků cementitu. Cementit ale obsahuje více uhlíku - 6,687 hm. %. Bude tedy k jeho vzniku nutná i difúze uhlíku z okolního austenitu. To povede k ochuzení těchto oblastí austenitu o uhlík a k možnému vzniku zárodků feritu. Tímto způsobem (značně zjednodušeným) je možné představit si vznik perlitu. Pokus o schématické znázornění vzniku perlitu je uveden na obr. 14.6.



Obr. 14.6 Schématické znázornění vzniku perlitu z austenitu v oceli o eutektoidním složení



Řešený příklad

Máme za úkol vypočít, jaký je podíl feritu a cementitu v perlitu.

Je to opět úloha na určení fázového složení slitiny ve dvoufázové oblasti. Musíme uvažovat slitinu o eutektoidním složení, která obsahuje právě 0,765 hm. % uhlíku. Výpočet provedeme těsně pod eutektoidní teplotou ve dvoufázové oblasti ferit – cementit. Hranice dvoufázové oblasti jsou těsně pod eutektoidní teplotou vymezeny obsahem uhlíku 0,02 – 6,687 hm. %. Pro hmotnostní zlomky feritu a cementitu v perlitu lze psát:

$$(hm.zl.\alpha)_{PER} = \frac{6,687 - 0,765}{6,687 - 0,02} = 0,89$$

$$(hm.zl.Fe_3C)_{PER} = \frac{0,765 - 0,02}{6,687 - 0,02} = 0,11$$

Můžeme tedy napsat, že perlit je tvořen cca 89 hm. % feritu a 11 hm. % cementitu.

14.3. ROVNOVÁŽNÝ DIAGRAM METASTABILNÍ

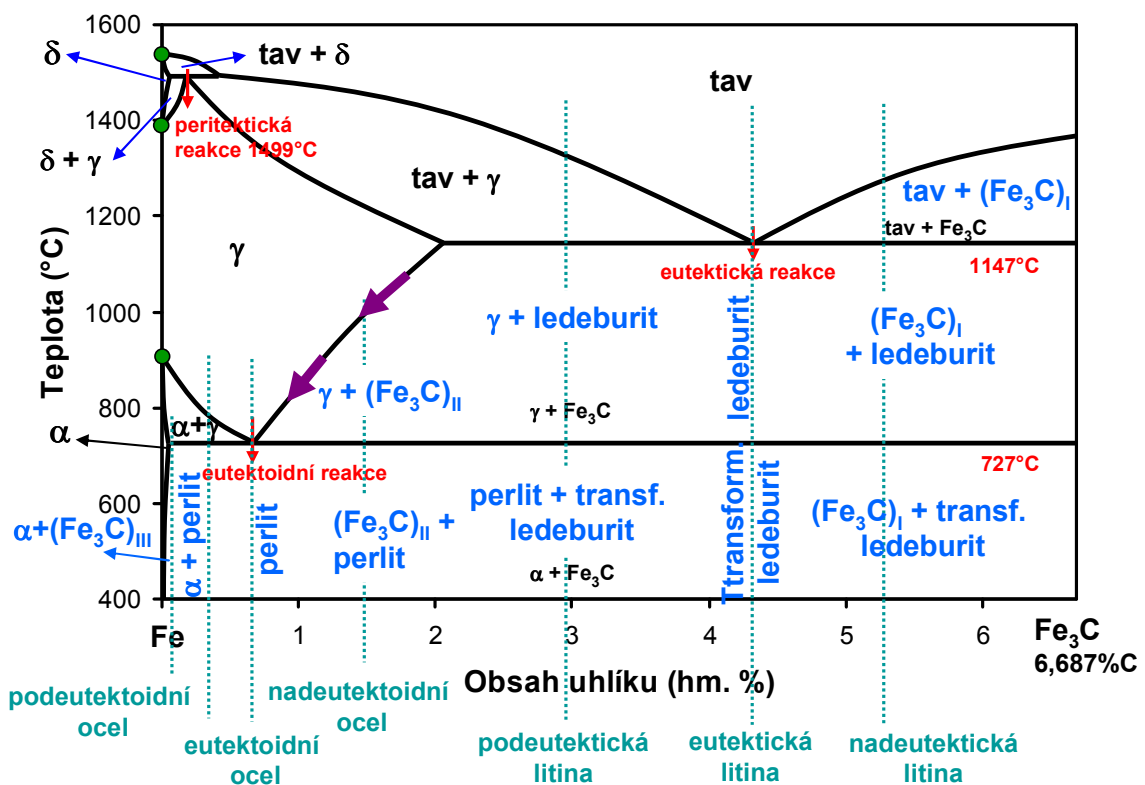
SOUSTAVY FE – C SE STRUKTURNÍM POPISEM

V kapitolách 6 - 12 jsme obvykle vystačili s takovým popisem dvousložkových soustav, kdy jsme zapsali, které fáze nebo jejich směsi se vyskytují v jednotlivých oblastech rovnovážného diagramu. To jsme provedli i v kapitole 14.1 pro metastabilní soustavu železo - uhlík. V této soustavě se ale tento popis ukazuje jako nedostatečný. Proč? Podívejme se na rovnovážný diagram na obr. 14.1. Jaké fáze jsou v diagramu v oblasti pod eutektoidní teplotou? Je to vždy směs feritu a cementitu ($\alpha + Fe_3C$), a to pro obsahy uhlíku od 0,02 až po 6,687 hm. %. A jaké materiály to může zahrnovat? Inu, naprosto odlišné. Uvedme alespoň tři případy. V předmětu Základy progresivních konstrukčních materiálů už jsme je uvedli. Plechy pro karoserie automobilů, které jsou měkké, tvárné, houževnaté, se často vyrábějí z ocelí s velmi nízkým obsahem uhlíku, cca 0,02 hm. %. Oceli pro kolejnice, které už jsou pevnější a tvrdší, mívají eutektoidní složení, tzn. obsahují cca 0,6 – 0,8 hm. % uhlíku. A mlecí koule v kulových mlýnech na výrobu cementu, velmi tvrdé a křehké, bývají litiny o obsahu uhlíku až 5 hm. %. Ale v diagramu uvedeném na obr. 14.1

nám všechny tyto materiály se zcela odlišnými vlastnostmi spadají do jediné oblasti. Tento typ diagramu tedy neumožňuje podrobněji popsat rozdíly mezi jednotlivými materiály.

Proto se v případě soustavy železo – uhlík používá i jiného typu rovnovážného diagramu, resp. diagramu s jiným popisem. Tomuto popisu se říká strukturní popis, nebo také popis pomocí strukturních složek. Bere už tedy v úvahu přítomnost produktů eutektické a eutektoidní reakce, ledeburitu a perlitu, a podrobněji popisuje strukturu ocelí a litin.

Příklad rovnovážného diagramu metastabilní soustavy železo – uhlík se strukturním



popisem je uveden na obr. 14.7.

Obr. 14.7 Rovnovážený diagram metastabilní soustavy železo – uhlík se strukturním popisem

Na obr. 14.7 lze rozlišit tři schématické struktury pro litiny a tři, resp. čtyři schématické struktury pro oceli. Než se s nimi postupně seznámíme, podívejme se ještě na to, jak se při tomto popisu rozlišují jednotlivé fáze. Většinu z nich už známe. Při strukturním popisu se ale rozlišuje několik typů cementitu, podle toho, kdy vznikají.

Jsou to:

- **primární cementit** – ten vzniká přímo z taveniny, a to nad eutektickou teplotou, při obsazích uhlíku 4,3 až 6,687 hm. %. V obrázcích je primární cementit označen jako $(Fe_3C)_I$.
- **sekundární cementit** – vylučuje se z austenitu v teplotním intervalu 1147-727°C, tj. mezi eutektickou a eutektoidní teplotou, v důsledku poklesu rozpustnosti uhlíku v austenitu s klesající teplotou (viz fialové šipky na obr. 14.7). V obrázcích je sekundární cementit označen jako $(Fe_3C)_{II}$.
- **terciární cementit** – vylučuje se z feritu pod eutektoidní teplotou (727°C) v důsledku poklesu rozpustnosti uhlíku ve feritu s klesající teplotou. V obrázcích je terciární cementit označen jako $(Fe_3C)_{III}$.
- **eutektický cementit** – vylučuje se z taveniny jako součást eutektika (ledeburitu) spolu s austenitem.
- **eutektoidní cementit** – je součástí eutektoidu (perlitu) spolu s feritem.

V metastabilní soustavě železo – uhlík se vyskytují také tři strukturní složky. Dvě z nich už známe. Jsou to ledeburit a perlit, ale pro jistotu si o nich něco zopakujme:

- **ledeburit** – eutektikum, je produkt eutektické reakce, směs eutektického cementitu a austenitu.
- **perlit** – eutektoid, je produkt eutektoidní reakce, směs feritu a cementitu. Většinou má lamelární morfologii.

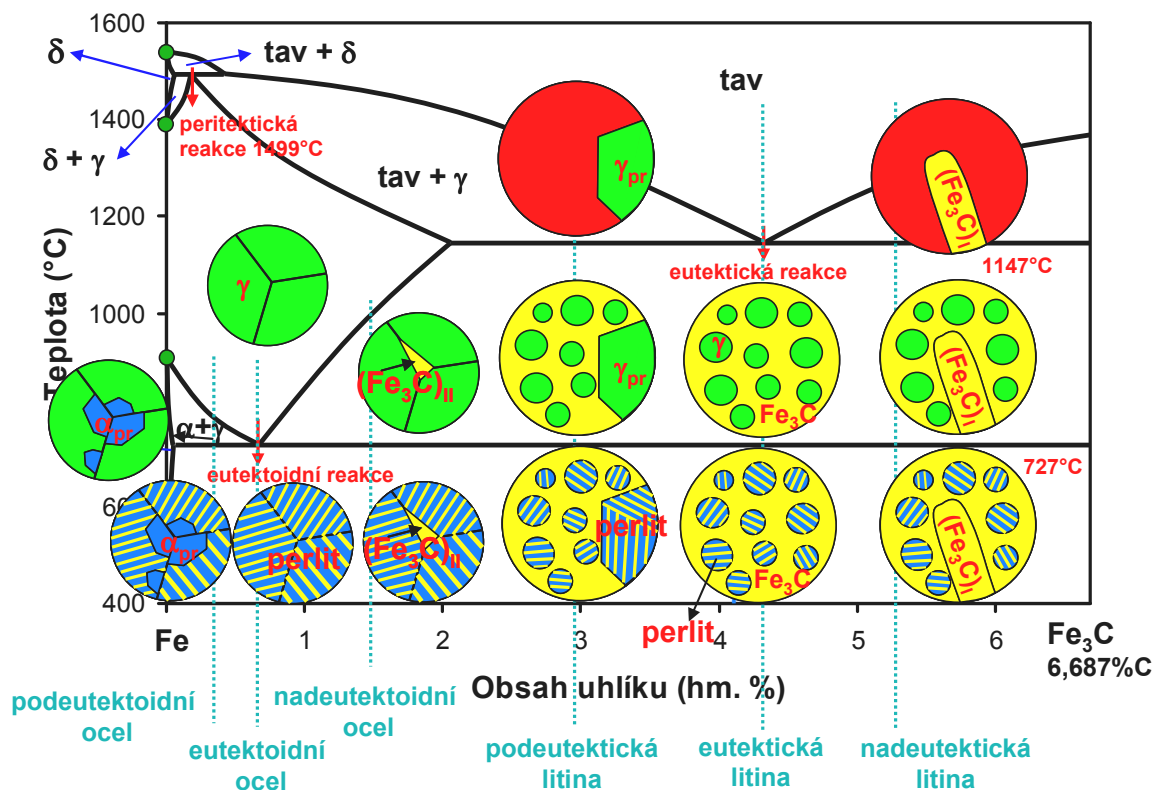
Třetí strukturní složkou je tzv. transformovaný ledeburit. Co to je?

- **transformovaný ledeburit** – je ledeburit, v němž došlo při eutektoidní reakci k přeměně austenitu na perlit. Je tedy směsí perlitu a eutektického cementitu.

Z diagramu na obr. 14.7 si můžeme udělat představu o možných strukturách ocelí a litin, a to jednak nad eutektoidní teplotou, jednak pod eutektoidní teplotou. Pro lepší pochopení je na obr. 14.8 uveden rovnovážný diagram metastabilní soustavy se strukturami vyjádřenými pomocí schématických obrázků. Tavenina je zde vyznačena červeně, austenit zeleně, ferit modře a cementit žlutě.

Zkusme tedy jednoduše popsat průběh chladnutí, včetně tuhnutí a fázových přeměn v pevném stavu, pro základní druhy ocelí a litin. Začneme litinami. Pro informaci uvedeme, že litiny, které se chovají v souladu s metastabilní soustavou železo – uhlík, se

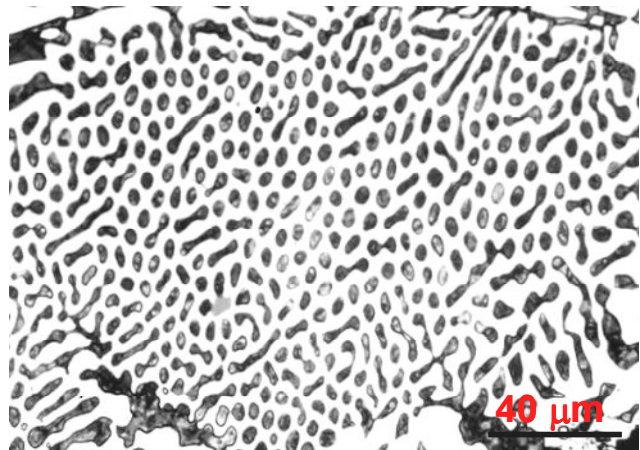
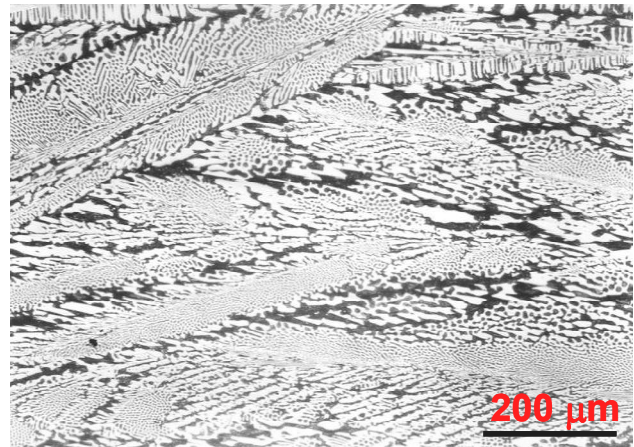
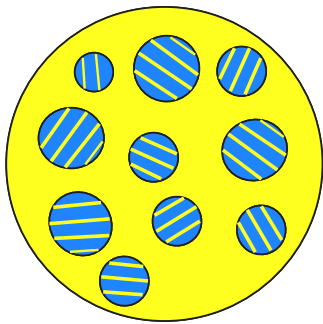
nazývají **bílé litiny**. Je to odvozeno od charakteru jejich lomu, který se jeví jako světlý díky tomu, že v těchto litinách není grafit.



Obr. 14.8 Rovnovážný diagram metastabilní soustavy železo – uhlík se schématickými obrázky struktur ocelí a litin

Eutektická litina utuhne při eutektické teplotě jako ledeburit, tj. směs austenitu a cementitu. Cementit tvoří matrici a v něm jsou vyloučeny ostrůvky austenitu. V intervalu teplot mezi teplotou eutektickou a eutektoidní klesá rozpustnost uhlíku v austenitu. Uhlík, který se již nerozpustí v austenitu, se vyloučí jako sekundární cementit. V případě eutektické litiny však splyne s cementitem eutektickým a nelze ho přesně odlišit. Při eutektoidní teplotě se veškerý austenit přemění na perlit. Výslednou strukturu eutektické litiny označujeme jako **transformovaný ledeburit**. Ten je tedy tvořen základní matricí cementitu, v níž jsou ostrůvky perlitu. Na obr. 14.9 je srovnání schématického obrázku struktury a skutečné struktury eutektické litiny pozorované na metalografickém mikroskopu.

Eutektická litina: transformovaný ledeburit

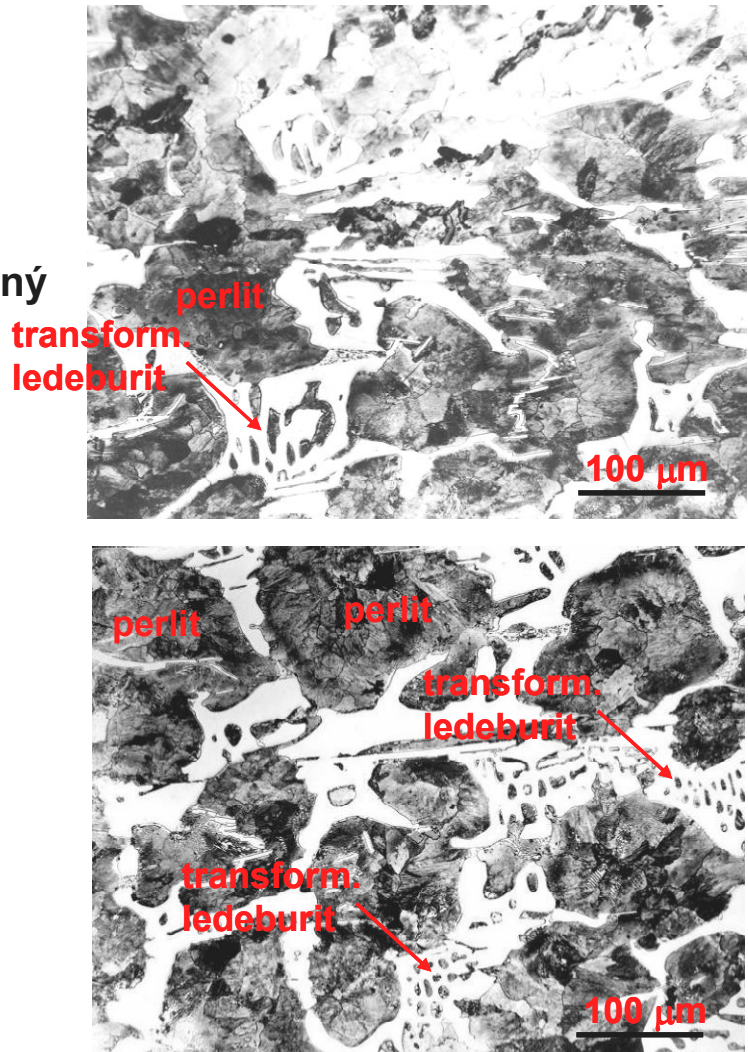
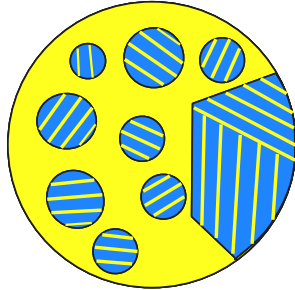


Obr. 14.9 Schématický obrázek a skutečná struktura eutektické litiny
v metastabilní soustavě železo - uhlík

Tuhnutí **podeutektické litiny** začne vylučováním austenitu mezi teplotou likvidu a teplotou eutektickou. Tomuto austenitu se někdy říká také **proeutektický austenit**. S poklesem teploty bude austenitu přibývat a taveniny bude ubývat. Jak austenit, tak tavenina se budou obohacovat uhlíkem. Při teplotě eutektické bude austenit obsahovat právě 2,14 hm. % uhlíku a zbylá tavenina dosáhne eutektického složení, tj. 4,3 hm. %. Zbylá tavenina pak utuhne při eutektické teplotě jako eutektikum – ledeburit. Další průběh chladnutí bude stejný jako u litiny eutektické. Co je však podstatné? Oblasti proeutektického austenitu budou větší než austenit, který vznikl jako součást ledeburitu. to zůstane zachováno i po eutektoidní reakci. Výsledná struktura podeutektické litiny bude tedy tvořena většími oblastmi **perlitu**, které vznikly eutektoidní přeměnou proeutektického

austenitu, a **transformovaným ledeburitem**. Srovnání schématické a skutečné struktury podeutektické litiny je uvedeno na obr. 14.10.

**Podeutektická litina:
perlit + transformovaný
ledeburit**



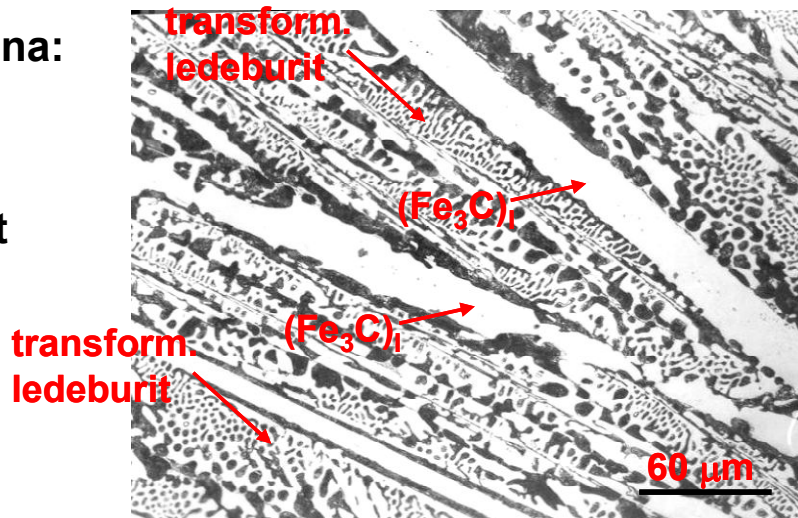
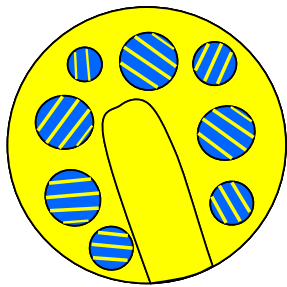
Obr. 14.10 Schématický obrázek a skutečná struktura podeutektické litiny v metastabilní soustavě železo - uhlík

V případě **nadeutektické litiny** začne tuhnutí vylučováním tzv. primárního cementitu mezi teplotou likvidu a teplotou eutektickou. V tomto teplotním intervalu se bude tavenina ochuzovat o uhlík, až při eutektické teplotě dosáhne právě eutektického složení, tzn. bude obsahovat právě 4,3 hm. % uhlíku. Zbylá tavenina pak utuhne jako ledeburit. další průběh chladnutí bude shodný jako u eutektické litiny. Primární cementit bude ale ve struktuře stále patrný. To znamená, že ho budeme schopni identifikovat i za normální teploty. Výsledná struktura nadeutektické litiny bude tedy za normální teploty

tvořena většími oblastmi **primárního cementitu** a **transformovaným ledeburitem**. Srovnání schématické a skutečné struktury nadeutektické litiny je uvedeno na obr. 14.11.

Nadeutektická litina:

**transformovaný
ledeburit +
primární cementit**



Obr. 14.11 Schématický obrázek a skutečná struktura nadeutektické litiny v metastabilní soustavě železo - uhlík

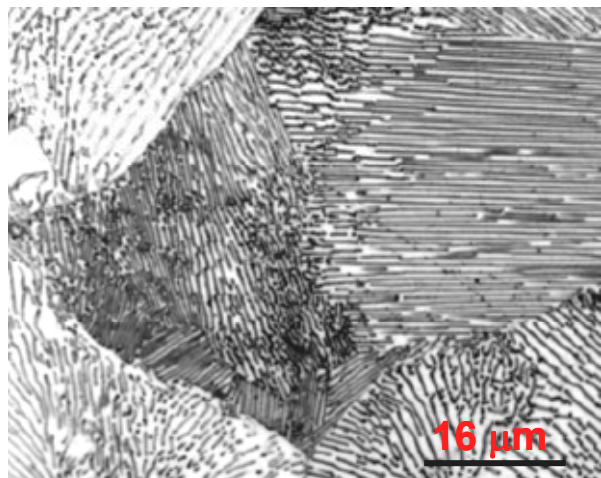
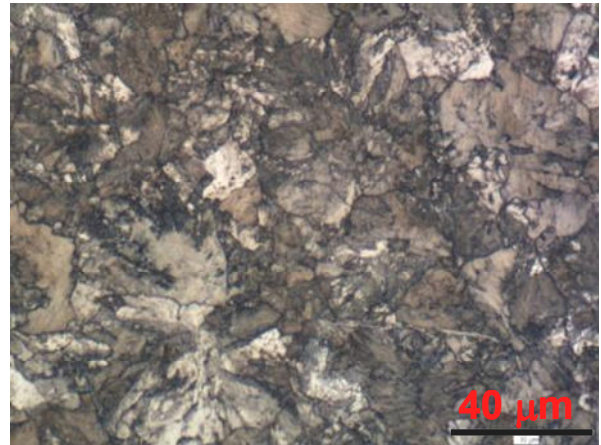
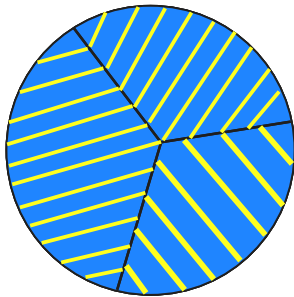
Postupně jsme se stručně seznámili s průběhem chladnutí a strukturami u tří základních typů litin. Pokračujme tedy ocelmi. V případě ocelí ale nebudeme uvažovat celý průběh tuhnutí. Výchozím stavem bude pro nás ten, kdy ocel je ve stavu austenitu, tj. tuhého roztoku γ .

U **eutektoidní oceli** dojde při eutektoidní teplotě k přeměně veškerého austenitu na perlit, tedy směs feritu a cementitu s lamelární morfologií. Výsledná struktura eutektoidní oceli bude tvořena **perlitem**.

*(Poznámka: Při poklesu teploty pod eutektoidní teplotou se bude, v důsledku poklesu rozpustnosti uhlíku ve feritu s teplotou, vylučovat tzv. **terciární cementit**. Jeho množství však bude malé a ve struktuře nebude rozlišitelný.)*

Srovnání schématické a skutečné struktury eutektoidní oceli je uvedeno na obr. 14.12. Všimněte si, že i u skutečné struktury je při větším zvětšení dobře patrná lamelární – destičkovitá morfologie perlitu.

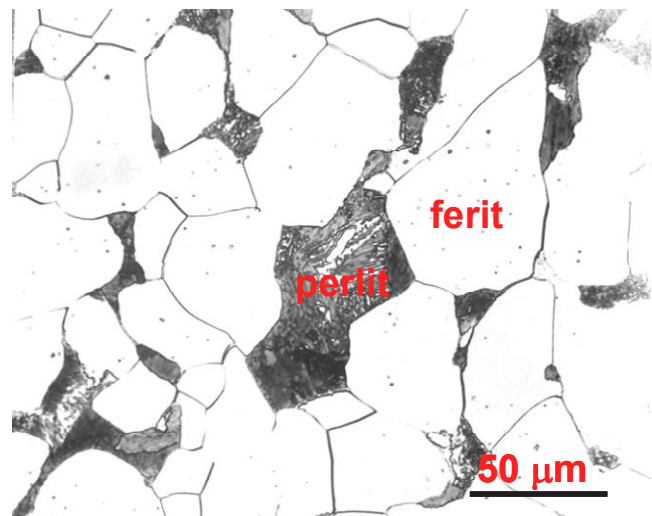
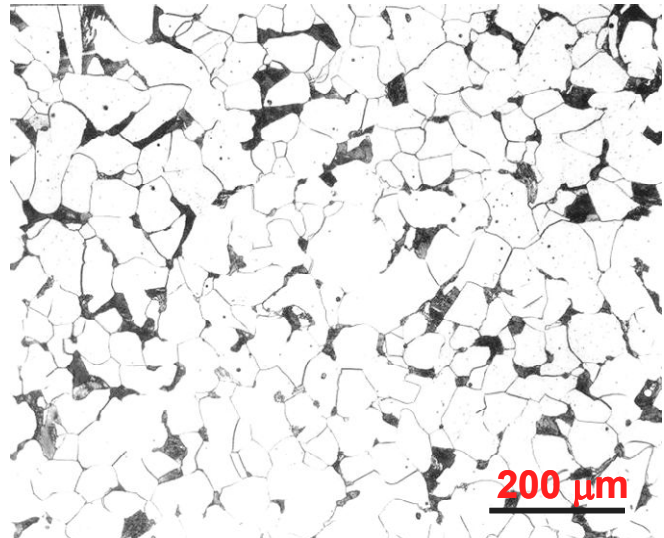
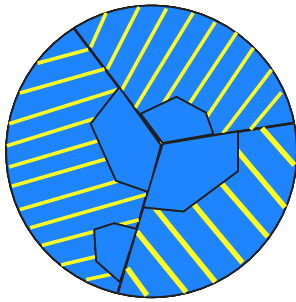
Eutektoidní ocel: perlit



Obr. 14.12 Schématický obrázek a skutečná struktura eutektoidní oceli
v metastabilní soustavě železo - uhlík

U **podeutektoidní oceli** s obsahem uhlíku vyšším než 0,02 hm. % uhlíku a zároveň nižším než 0,765 hm. % se bude z austenitu nejprve vylučovat ferit, kterému se říká **proeutektoidní ferit**. S poklesem teploty bude feritu přibývat a austenitu ubývat. Zároveň se bude měnit chemické složení obou fází, zvláště austenitu, který se bude obohacovat uhlíkem, až při eutektoidní teplotě dosáhne právě eutektoidního složení, tj. 0,765 hm. % uhlíku. Zbýlý austenit se pak při eutektoidní teplotě přemění na perlit. Výsledná struktura podeutektoidní oceli bude tvořena **proeutektoidním feritem** a **perlitem**. Vzájemný poměr proeutektoidního feritu a perlitu se bude měnit v závislosti na obsahu uhlíku v oceli. Srovnání schématické a skutečné struktury podeutektoidní oceli je uvedeno na obr. 14.13.

**Podeutektoidní ocel:
ferit (α) + perlit**



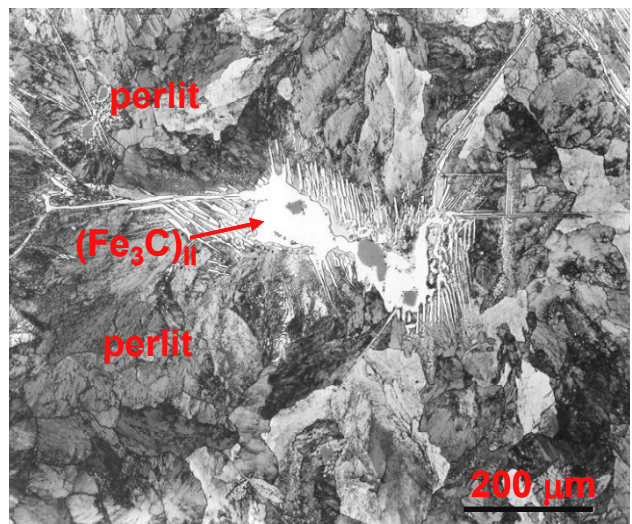
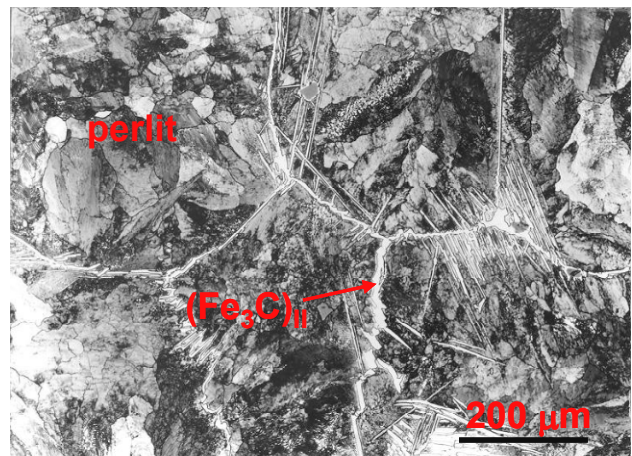
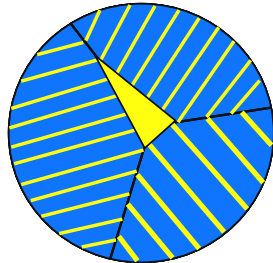
Obr. 14.13 Schématický obrázek a skutečná struktura podeutektoidní oceli v metastabilní soustavě železo - uhlík

U **podeutektoidní oceli** s obsahem uhlíku nižším než 0,02 hm. % uhlíku bude situace odlišná. U této oceli vůbec nedojde k eutektoidní přeměně. Austenit se v určitém teplotním intervalu přemění na ferit ve shodě s chováním soustavy s neomezenou rozpustností v pevném stavu. Při dalším poklesu teploty však může v závislosti na obsahu uhlíku a rychlosti ochlazování dojít k vylučování tzv. terciárního cementitu. Výsledná struktura pak bude tvořena buď jen **feritem**, nebo **feritem a terciárním cementitem**. Tato struktura není uvedena na obr. 14.8.

(Poznámka: K vylučování terciárního cementitu dojde tím snadněji, čím pomalejší bude ochlazování. I vylučování terciárního cementitu totiž vyžaduje difúzi uhlíku.)

U **nadeutektoidní oceli** se z austenitu začne nejprve vylučovat sekundární cementit v souladu s poklesem rozpustnosti uhlíku v austenitu s klesající teplotou. Sekundární cementit se bude přednostně vylučovat na hranicích zrn austenitu. Zároveň se austenit bude ochuzovat o uhlík, až při eutektoidní teplotě dosáhne právě eutektoidního složení – 0,765 hm. % uhlíku. Tento zbylý austenit se pak přemění na perlit. Výsledná struktura nadeutektoidní oceli bude tedy tvořena **sekundárním cementitem** a **perlitem**. V tomto případě bude sekundární cementit ve struktuře rozlišitelný. Srovnání schématické a reálné struktury nadeutektoidní oceli je uvedeno na obr. 14.14.

Nadeutektoidní ocel:
perlit +
sekundární cementit



Obr. 14.14 Schématický obrázek a skutečná struktura nadeutektoidní oceli v metastabilní soustavě železo - uhlík

Možné typy struktur, které můžeme očekávat za normální teploty v ocelích a litinách, jsou uvedeny v tab. 14.2.

Tab. 14.2 Možné typy struktur v metastabilní soustavě železo uhlík za normální teploty

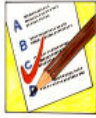
Druh materiálu		Obsah uhlíku (hm.%)	Typ struktury
Ocel	podeutektoidní	<0,02	ferit + terciární cementit (v obr. 14.8 není uvedena)
		0,02 až 0,765	ferit + perlit
	eutektoidní	0,765	perlit
	nadeutektoidní	0,765 až 2,14	sekundární cementit + perlit
Litina	podeutektická	2,14 až 4,3	perlit + transformovaný ledeburit
	eutektická	4,3	transformovaný ledeburit
	nadeutektická	4,3 až 6,687	primární cementit + transformovaný ledeburit



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy, děje, resp. vztahy mezi nimi:

- metastabilní soustava železo – uhlík;
- fázový popis rovnovážného diagramu metastabilní soustavy železo – uhlík;
- reakce probíhající v metastabilní soustavě železo – uhlík;
- rozdělení ocelí a litin podle obsahu uhlíku;
- strukturní popis rovnovážného diagramu metastabilní soustavy železo – uhlík;
- primární, sekundární, terciární cementit;
- strukturní složky – ledeburit, perlit, transformovaný ledeburit;
- základní struktury ocelí a litin v metastabilní soustavě železo – uhlík.



Otázky:

120. Které základní reakce probíhají v metastabilní soustavě železo – uhlík?
121. Pro každou z reakcí, které probíhají v metastabilní soustavě železo – uhlík, uveďte teplotu a rozsah obsahu uhlíku.
122. Jak byste jednoduše definovali oceli?
123. Jak se dělí oceli podle obsahu uhlíku?
124. Jak byste jednoduše definovali litiny?
125. Jak se dělí litiny podle obsahu uhlíku?
126. Jak se nazývá produkt eutektické reakce v metastabilní soustavě železo uhlík?
127. Jaké je fázové složení ledeburitu?
128. Jaká je obvyklá morfologie ledeburitu?
129. Jak se mění rozpustnost uhlíku v austenitu v teplotním intervalu mezi eutektickou a eutektoidní teplotou?
130. Jak se nazývá produkt eutektoidní reakce v metastabilní soustavě železo uhlík?
131. Jaké je fázové složení perlitu?
132. Jaká je obvyklá morfologie perlitu?
133. Co to je transformovaný ledeburit?
134. Proč se používá tzv. strukturní popis rovnovážného diagramu železo – uhlík?
135. Co to je primární cementit?
136. Co to je sekundární cementit?
137. Co to je terciární cementit?
138. Ve kterých typech ocelí nebo litin se může vyskytovat primární cementit?
139. Ve kterých typech ocelí nebo litin se může vyskytovat sekundární cementit?
140. Ve kterých typech ocelí nebo litin můžeme sekundární cementit spolehlivě rozlišit ve struktuře?
141. Ve kterých typech ocelí nebo litin se může vyskytovat terciární cementit?

142. Ve kterých typech ocelí nebo litin můžeme terciární cementit spolehlivě rozlišit ve struktuře?
143. Které fáze a které strukturní složky obsahuje nadeutektická bílá litina za normální teploty?
144. Které fáze a které strukturní složky obsahuje podeutektoidní ocel s obsahem uhlíku $> 0,02$ hm. % za normální teploty?
145. Které fáze a které strukturní složky obsahuje podeutektická bílá litina za normální teploty?
146. Které fáze a které strukturní složky obsahuje podeutektoidní ocel s obsahem uhlíku $< 0,02$ hm. % za normální teploty?
147. Které fáze a které strukturní složky obsahuje eutektoidní ocel za normální teploty?
148. Které fáze a které strukturní složky obsahuje eutektická bílá litina za normální teploty?
149. Které fáze a které strukturní složky obsahuje nadeutektoidní ocel za normální teploty?

15. Stabilní soustava železo – uhlík



Členění kapitoly:

- rovnovážný diagram stabilní soustavy Fe-C;
- reakce ve stabilní soustavě Fe-C;
- základní rozdělení grafitických litin.



Čas potřebný ke studiu: 90 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- budete znát základní charakteristiky rovnovážného diagramu stabilní soustavy železo – uhlík;
- uvědomíte si rozdíly mezi rovnovážným diagramem stabilní a metastabilní soustavy železo – uhlík;
- budete umět popsat reakce ve stabilní soustavě železo – uhlík a budete vědět, jak se liší od ekvivalentních reakcí v soustavě metastabilní;
- pochopíte, že jeden a tentýž materiál se může chovat částečně v souladu se soustavou stabilní a částečně v souladu se soustavou metastabilní;
- budete umět rozlišit základní druhy grafitických litin – litinu šedou, tvárnou a litinu temperovanou.



Výklad

V úvodu k soustavě železo – uhlík (kapitola 13) jsme uvedli, že se rozlišuje stabilní a metastabilní soustava železo – uhlík, a to podle toho, v jaké formě se vylučuje uhlík nad mezí rozpustnosti v jednotlivých modifikacích železa. Celá předchozí kapitola 14 byla

věnována soustavě metastabilní, protože má nesporně větší praktický význam. V souladu s metastabilní soustavou železo – uhlík se chovají v zásadě všechny nelegované oceli a také tzv. bílé litiny. Nemůžeme ale opomenout ani **stabilní soustavu železo – uhlík**. V té se uhlík nad mezí rozpustnosti v jednotlivých modifikacích železa vylučuje jako **čistý uhlík – grafit**, který krystalizuje v hexagonální mřížce. V souladu se stabilní soustavou železo – uhlík se chovají tzv. **grafitické litiny**. Jaké jsou základní podmínky, aby se soustava železo – uhlík chovala jako soustava stabilní? Velice zjednodušeně můžeme uvést dvě podmínky:

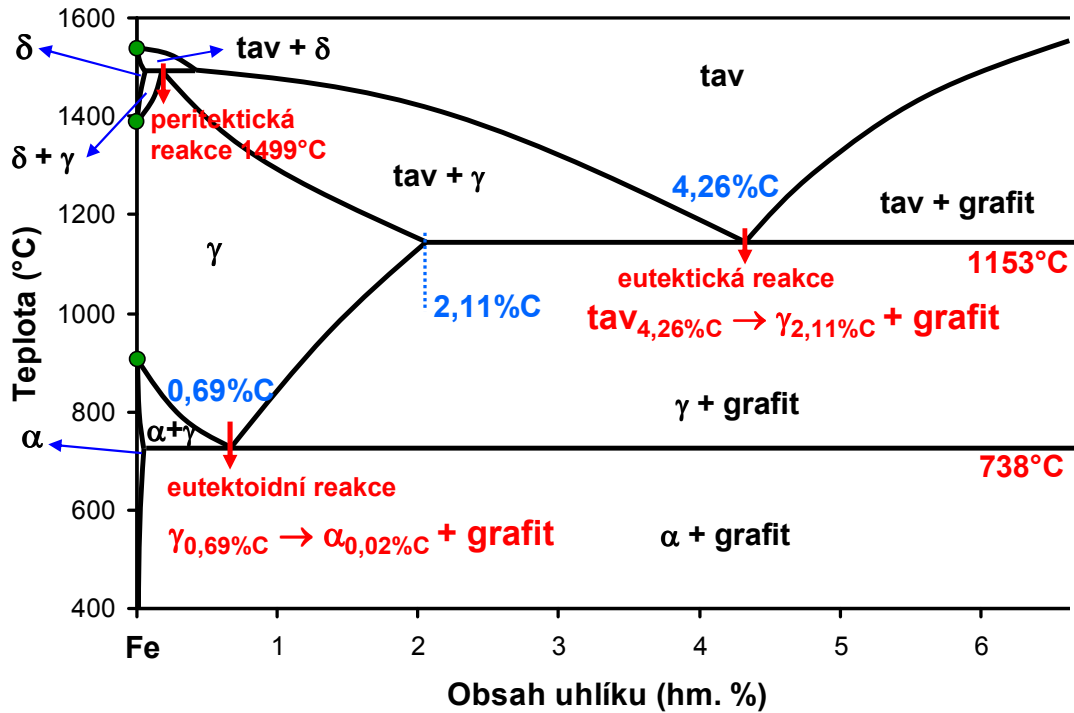
- Je to především relativně vysoký obsah uhlíku (>cca 2 hm. %);
a dále
- velmi pomalé ochlazování.

Proč? Inu proto, že grafit bude v soustavě železo – uhlík vznikat difúzí. A aby mohl vzniknout, je k tomu potřeba dostatek atomů uhlíku (proto vyšší obsah uhlíku), které musí mít navíc dost času (proto pomalé ochlazování), aby mohly vytvořit stabilní zárodky.

15.1. ROVNOVÁŽNÝ DIAGRAM STABILNÍ SOUSTAVY Fe - C

Rovnovážný diagram stabilní soustavy železo – uhlík je uveden na obr. 15.1. Už ho nebudeme popisovat tak podrobně jako v případě diagramu metastabilní soustavy. Zaměříme se na hlavní odlišnosti diagramu stabilní soustavy a omezíme se na jeho fázový popis.

Rovnovážný diagram se kreslí opět v souřadnicích chemické složení – teplota. Na rozdíl od metastabilní soustavy se diagram stabilní soustavy zprava neomezuje chemickým složením cementitu. Přesto se nekreslí pro vyšší obsahy uhlíku než cca 6 %. Slitiny s vyšším obsahem uhlíku totiž nemají větší praktický význam.



Obr. 15.1 Rovnovázný diagram stabilní soustavy Fe - C

Jednofázové oblasti v rovnovážném diagramu stabilní soustavy Fe - C jsou v zásadě stejné jako v soustavě metastabilní. Jedná se o taveninu a tři tuhé roztoky uhlíku v železe, tedy delta ferit, austenit a ferit. Jediným rozdílem je neexistence karbidu železa – cementitu Fe_3C ve stabilní soustavě. I některé dvoufázové oblasti jsou shodné jak v metastabilní, tak ve stabilní soustavě. Při pečlivém srovnání diagramů metastabilní a stabilní soustavy najdeme jen tři odlišné dvoufázové oblasti v rovnovážném diagramu stabilní soustavy. Nad eutektickou teplotou a při vyšším obsahu uhlíku, než odpovídá eutektickému bodu, najdeme ve stabilní soustavě oblast výskytu taveniny a grafitu. Pod eutektikálou nacházíme austenit a grafit a pod eutektoidálou ferit a grafit. Mezi rovnovážným diagramem metastabilní a stabilní soustavy Fe - C je rozdíl i v některých důležitých koncentracích uhlíku a teplotách. Nejvýznamnější hodnoty jsou uvedeny na obr. 15.1.

Eutektická koncentrace ve stabilní soustavě je 4,26 hm. % uhlíku (v metastabilní soustavě to bylo 4,3 hm. % uhlíku). Maximální rozpustnost uhlíku v tuhém roztoku γ , tedy v austenitu, je ve stabilní soustavě 2,11 hm. % (v metastabilní soustavě to bylo 2,14 %). A konečně eutektoidní koncentrace je pro stabilní soustavu 0,69 hm. % uhlíku (v metastabilní soustavě to byla hodnota 0,765 hm. % uhlíku). Teplota eutektické reakce je u stabilní soustavy o něco vyšší, a to 1153°C. V metastabilní soustavě to bylo 1147°C. Vyšší je ve

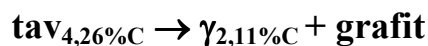
stabilní soustavě i teplota eutektoidní reakce, a to 738°C, oproti teplotě 727°C v soustavě metastabilní.

15.2. REAKCE VE STABILNÍ SOUSTAVĚ Fe - C

Ve stabilní soustavě železo – uhlík dochází ke shodným reakcím jako v soustavě metastabilní. Jsou to reakce peritektická, eutektická a eutektoidní.

V případě **peritektické reakce** není mezi oběma soustavami žádný rozdíl. Pro průběh peritektické reakce ve stabilní soustavě platí vše, co bylo uvedeno v kapitole 14.2.1. pro průběh peritektické reakce v soustavě metastabilní. Uvedme ale, že slitiny železo – uhlík s obsahem uhlíku menším než 0,5 hm. % se jen výjimečně budou chovat v souladu se stabilní soustavou. Pro stabilní soustavu nemá tedy peritektická reakce větší praktický význam.

Jinak už je tomu u **reakce eutektické**. Ta vlastně způsobuje největší rozdíl mezi stabilní a metastabilní soustavou železo – uhlík. Eutektická reakce ve stabilní soustavě železo – uhlík probíhá při teplotě 1153°C. Při eutektické reakci utuhne tavenina o obsahu uhlíku 4,26 hm. % jako směs tuhého roztoku γ , tj. austenitu, o obsahu uhlíku 2,11 hm. % a čistého uhlíku - grafitu. Eutektickou reakci ve stabilní soustavě železo – uhlík lze zapsat následovně:

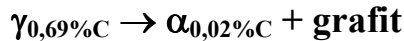


I v tomto případě (viz kapitola 9.2) obě nové fáze – austenit a grafit, vznikají společně, vznik jedné fáze podmiňuje vznik druhé fáze a naopak. Produkt eutektické reakce (eutektikum) ve stabilní soustavě železo – uhlík nemá žádný zvláštní název. **Pozor!!! Nejedná se o ledeburit.** Ledeburit je pojem vyhrazený metastabilní soustavě. Chceme-li označit souhrnně produkt eutektické reakce ve stabilní soustavě železo - uhlík, můžeme použít termínu **grafitické eutektikum**.

Zopakujme, že základní podmínkou pro průběh eutektické reakce ve shodě se stabilní soustavou železo – uhlík je dostatečně pomalé ochlazování, které umožní vznik stabilních zárodků grafitu difúzí.

Eutektoidní reakce ve stabilní soustavě železo – uhlík probíhá při teplotě 738°C. Eutektoidní reakce znamená, že tuhý roztok γ neboli austenit o obsahu uhlíku 0,69 hm. %

se přemění na směs dvou fází, a to tuhého roztoku α , tj. feritu, o obsahu uhlíku 0,02 hm. % a grafitu. Eutektoidní reakce ve stabilní soustavě železo – uhlík se zapisuje takto:



Ani produkt eutektoidní reakce (eutektoid) ve stabilní soustavě železo – uhlík nemá žádný zvláštní název. **Nejedná se o perlit!!!** Můžeme použít termínu **grafitický eutektoid**.

Jak uvidíme dále, situace může být někdy komplikovanější v tom, že jeden a tentýž materiál se může chovat částečně v souladu se stabilní soustavou a částečně v souladu se soustavou metastabilní. Podívejme se z tohoto pohledu na dvě důležité reakce – reakci eutektickou a eutektoidní. Která reakce bude snadněji probíhat v souladu se stabilní soustavou a proč, nebo naopak pro kterou reakci bude průběh podle stabilní soustavy obtížnější? Odpověď je jednoduchá. Obtížněji bude v souladu se stabilní soustavou probíhat reakce eutektoidní. Touto reakcí má vznikat ferit a grafit z austenitu. Grafit (čistý uhlík) musí vzniknout pouze pomocí difúze v pevném stavu. A ta již bude za teploty 738°C velmi obtížná. Aby mohl vzniknout grafit eutektoidní reakcí, muselo by být ochlazování velmi pomalé (pro představu cca 2°C/hod.). A s tak pomalým ochlazováním se v praktických podmínkách setkáme jen zřídka. Eutektická reakce probíhá v souladu se stabilní reakcí snadněji. Jednak proto, že probíhá při vyšší teplotě (1153°C), jednak také proto, že grafit zde vzniká z taveniny a při jeho vzniku se může uplatnit i difúze v kapalném stavu, která je mnohem snadnější než difúze v pevném stavu.

V praxi se tedy můžeme setkat s takovým chováním materiálu, kdy eutektická reakce proběhne v souladu se stabilní soustavou, a vznikne tedy austenit a grafit. Eutektoidní reakce už ale proběhne v souladu s metastabilní soustavou a austenit se přemění na perlit (směs feritu a cementitu). Za reálných podmínek můžeme tedy najít v materiálech jak grafit (vzniklý eutektickou reakcí), tak cementit (vzniklý eutektoidní reakcí).

15.3. ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ GRAFITICKÝCH LITIN

V kapitole 14 jsme uvedli, že litiny, které se chovají v souladu s metastabilní soustavou železo - uhlík, se nazývají bílé litiny, a to podle světlé plochy lomu. Litiny, které se alespoň částečně chovají v souladu se stabilní soustavou železo – uhlík, se nazývají souhrnně grafitické litiny. Grafitické litiny se podle způsobu vyloučení grafitu, resp. podle svého vzniku dělí na tři hlavní skupiny. Jsou to:

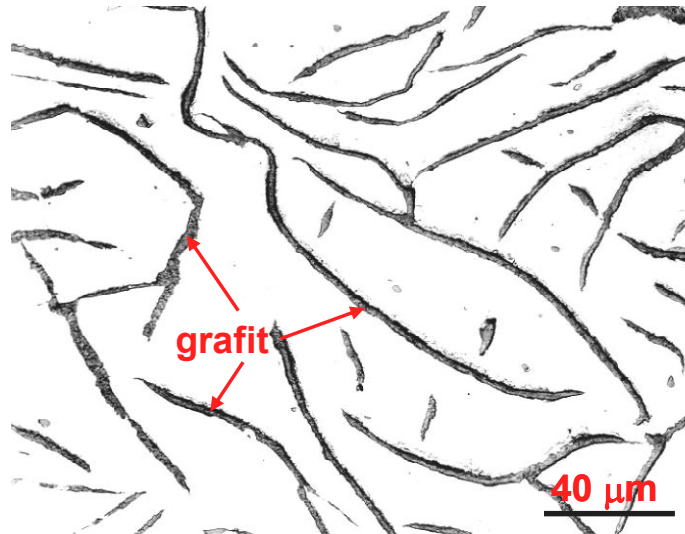
- **šedá litina** (angl. *grey cast iron*);
- **tvárná litina** (angl. *ductile cast iron* nebo *nodular cast iron*);
- **temperovaná litina** (angl. *malleable cast iron*).

Anglické názvy uvádím záměrně. U nás se v poslední době rozšířilo označování grafitických litin podle způsobu vyloučení grafitu a je také normováno (ČSN EN 1560). V zahraničních publikacích, a to i v nedávno vydaných učebnicích se ale můžeme stále setkávat s klasickým označením, tak jak je uvedeno výše. Pro informaci uvádím, že podle ČSN EN 1560 je **šedá litina** označována jako **litina s lupínkovým grafitem**. **Tvárná litina** je zde označena jako **litina s kuličkovým grafitem**. Temperovaná litina zůstává i v této normě temperovanou litinou.

15.3.1. Šedá litina

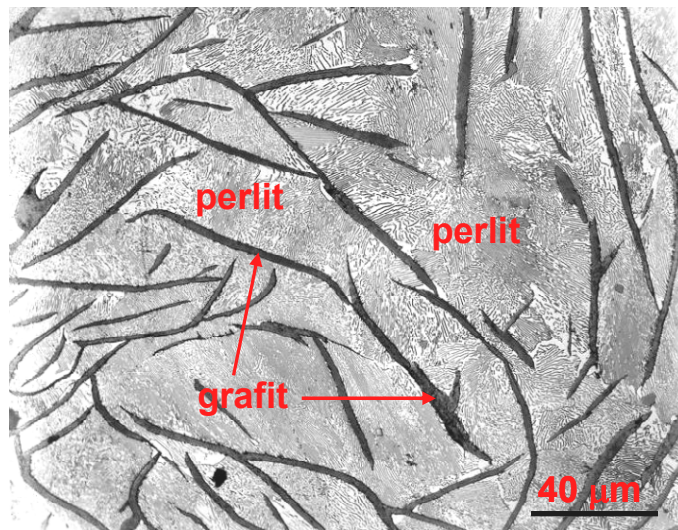
V šedé litině, která představuje nejjednodušší typ grafitické litiny, je grafit vyloučen ve formě tzv. lupínků a říká se mu **lupínkový grafit**. To je dobře vidět na obr. 15.2, kde je mikrostruktura šedé litiny v nenaleptaném stavu, jen po vyleštění vzorku. Vlastní kovová hmota se jeví jako světlá a viditelné jsou pouze útvary grafitu. Už víme, že grafit má hexagonální mřížku. Zárodky grafitu nerostou v soustavě železo – uhlík ve všech směrech stejnou rychlostí. Nejrychleji probíhá růst ve směrech, které leží v bazální rovině. Naopak nejpomaleji probíhá růst ve směru kolmém k bazální rovině. To dává částicím grafitu charakteristický tvar lupínků. A to, že jsou lupínky různě pozohýbané, zkroucené, souvisí s pnutím v materiálu během tuhnutí. V důsledku pnutí se částice grafitu deformují – různě zohýbají a kroutí.

Šedá litina má kvůli grafitu ve formě lupínků velmi nízké mechanické vlastnosti, a to jak nízkou pevnost, tak nízkou houževnatost.



Obr. 15.2 Mikrostruktura šedé litiny v nenaleptaném stavu

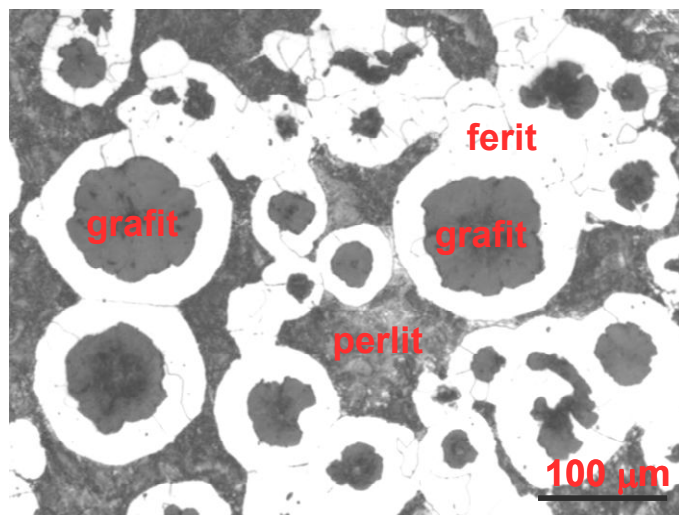
Kovová matrice šedé litiny může mít v závislosti na rychlosti ochlazování strukturu perlitickou, perliticko-feritickou nebo feritickou. Příklad perlitické struktury šedé litiny po naleptání je uveden na obr. 15.3. V daném případě tedy proběhla eutektická reakce v souladu se stabilní soustavou železo – uhlík a vznikl lupínkový grafit jako součást eutektika. Eutektoidní reakce už ale proběhla v souladu s metastabilní soustavou a ve struktuře je tedy přítomen i perlit.



Obr. 15.3 Perlitická struktura šedé litiny s lupínkovým grafitem

15.3.2. Tvárná litina

Tvárná litina, jak říká název, má lepší mechanické vlastnosti než šedá litina. Lepší vlastnosti tvárné litiny jsou dány tvarem grafitu, který je ve tvárné litině převážně kuličkový. V soustavě železo – uhlík však vzniká přirozeně grafit lupínkový. Aby vznikl grafit ve formě kuliček, je potřeba přidat do soustavy prvek, který podstatně zvýší povrchové napětí na rozhraní grafit – tavenina a vyvolá tak krystalizaci do tvaru s nejmenším poměrem povrchu ku objemu (koule). Prvkem, který se z toho důvodu do soustavy přidává, je např. hořčík v setinách hm. %. **Kuličkový grafit** dává tvárné litině mnohem lepší mechanické vlastnosti ve srovnání s litinou šedou. Struktura kovové hmoty může být ve tvárné litině opět perlitická, feriticko-perlitická nebo feritická. Příklad struktury tvárné litiny s kuličkovým grafitem a feriticko-perlitickou kovovou hmotou je uveden na obr. 15.4.



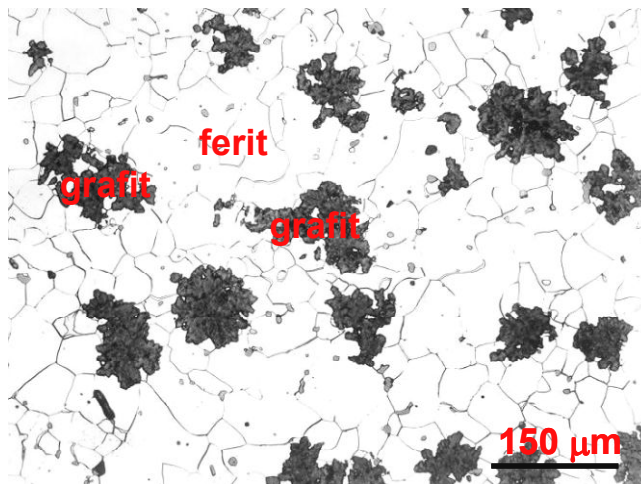
Obr. 15.4 Struktura tvárné litiny s kuličkovým grafitem a feriticko-perlitickou kovovou hmotou

15.3.3. Temperovaná litina

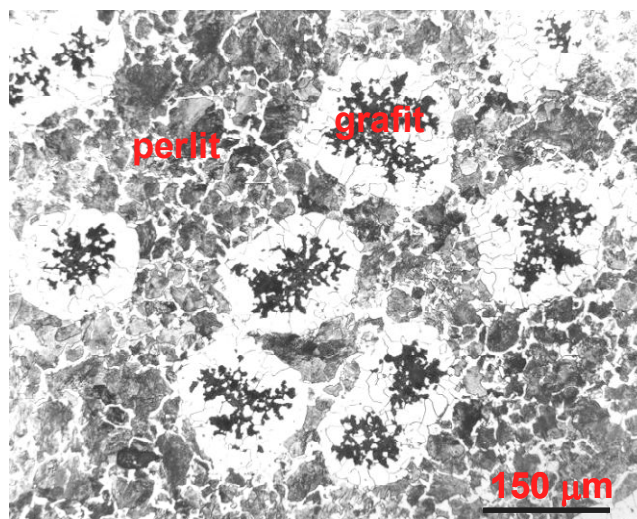
Temperovaná litina je zvláštní druh grafitické litiny, která vzniká jistým technologickým postupem – tepelným zpracováním, tzv. temperováním z litiny bílé, tedy z té litiny, která odpovídá soustavě metastabilní. Při tomto postupu dochází k přeměně cementitu na grafit. Z termodynamického hlediska je to schůdný děj (viz kap. 1), protože

soustava se jím přibližuje stavu termodynamické rovnováhy. Opačný děj, tedy přeměna grafitu na cementit, by nebyl termodynamicky možný.

Temperování spočívá v ohřevu litiny na vysokou teplotu (cca 950°C) po několik hodin, kdy dojde difúzí v pevném stavu k přeměně cementitu na grafit. Grafit, který takto vzniká, má opět specifické vyloučení, mj. v důsledku rozdílných hodnot povrchového napětí podle krystalografických rovin. Podobá se vločkám a od toho dostal označení **vločkový grafit**. Struktura kovové hmoty může být opět perlitická, feriticko-perlitická nebo feritická. Příklady struktury temperované litiny jsou uvedeny na obr. 15.5 a 15.6. Na obou obrázcích je dobře vidět vločkový grafit. Struktura kovové hmoty na obr. 15.5 je výhradně feritická, na obr. 15.6 má kovová hmota strukturu feriticko-perlitickou.



Obr. 15.5 Struktura temperované litiny s vločkovým grafitem a feritickou kovovou hmotou



Obr. 15.6 Struktura temperované litiny s vločkovým grafitem a feriticko-perlitickou kovovou hmotou

Na vysvětlení:

Rozdělení grafitických litin je složitější, než to, co bylo uvedeno. Podrobnější rozdělení ale necháme na další, specializované předměty. Jednak proto, aby toho na počátku nebylo moc, jednak proto, abyste měli k učení i něco později....



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy, děje, resp. vztahy mezi nimi:

- základní podmínky pro to, aby se soustava železo – uhlík chovala jako stabilní soustava;
- základní charakteristiky rovnovážného diagramu stabilní soustavy železo – uhlík a rozdíly oproti metastabilní soustavě;
- reakce ve stabilní soustavě, rozdíly oproti soustavě metastabilní;
- rozdělení grafitických litin;
- šedá litina, lupínkový grafit;
- tvárná litina, kuličkový grafit;
- temperovaná litina, vločkový grafit.



Otázky:

150. Jaké jsou nutné podmínky pro to, aby se soustava železo – uhlík chovala jako stabilní?
151. Ve kterých dvoufázových oblastech se liší rovnovážný diagram stabilní a metastabilní soustavy?
152. Srovnajte max. rozpustnost uhlíku v austenitu, dále eutektickou a eutektoidní koncentraci uhlíku v metastabilní a stabilní soustavě železo – uhlík.
153. Porovnejte výši eutektické a eutektoidní teploty ve stabilní a metastabilní soustavě železo – uhlík.
154. Zapište eutektickou reakci ve stabilní soustavě železo – uhlík.

155. Jak se nazývá produkt eutektické reakce ve stabilní soustavě železo - uhlík?
156. Zapište eutektoidní reakci ve stabilní soustavě železo – uhlík.
157. Jak se nazývá produkt eutektoidní reakce ve stabilní soustavě železo - uhlík?
158. Která z reakcí – eutektická nebo eutektoidní – probíhá obtížněji v souladu se stabilním diagramem železo – uhlík a proč?
159. Jak je možné, že ve struktuře grafitických litin se může vyskytovat i perlit?
160. V jaké formě je vyloučen grafit v šedé litině?
161. Co je hlavní nevýhodou šedé litiny?
162. V jaké formě je vyloučen grafit ve tvárné litině?
163. Jak se získává temperovaná litina?
164. V jaké formě je vyloučen grafit v temperované litině?

16. Fázové přeměny austenitu při ochlazování



Členění kapitoly:

- Ochlazování austenitu;
- Přeměna austenitu při pomalém ochlazování;
- Přeměna austenitu při středně rychlém ochlazování;
- Přeměna austenitu při rychlém ochlazování;
- Shrnutí.



Čas potřebný ke studiu: 90 minut

Cíl: Po prostudování této kapitoly

- budete schopni definovat izotermické a anizotermické podmínky ochlazování;
- budete moci popsat přeměny austenitu při pomalém, středně rychlém a rychlém ochlazování;
- ozřejmíte si, jaké jsou produkty přeměn austenitu pro různé podmínky ochlazování a jakým mechanismem vznikají jednotlivé fáze v nich;
- budete schopni seřadit produkty přeměny austenitu podle jejich pevnosti, resp. tvrdosti.



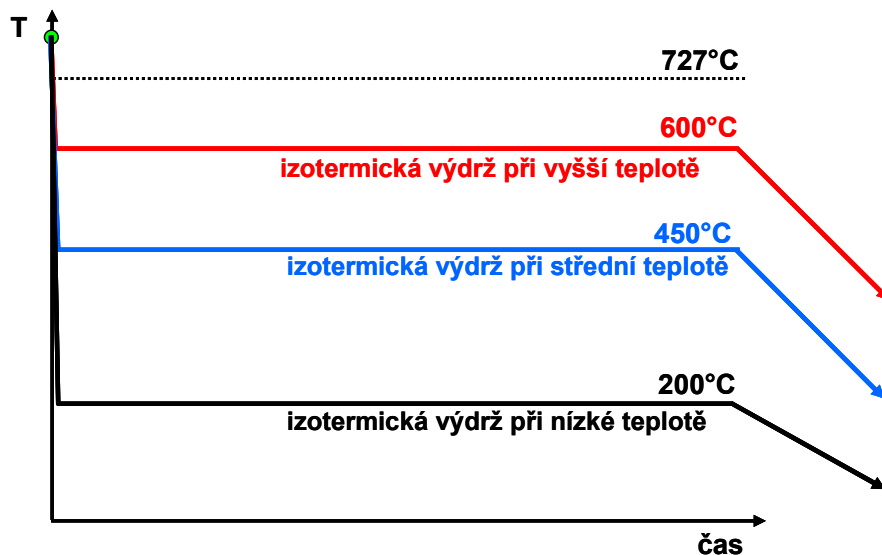
Výklad

Když jste se dostali až k této kapitole, můžete začít křičet: „*Huráááá. Máme to za sebou!!!*“ Tedy skoro. Tato kapitola je už poslední, kterou musíme zvládnout. Týká se toho, jaké fáze nebo strukturní složky mohou vznikat při ochlazování austenitu, tedy tuhého roztoku γ . Příroda byla k železu a jeho slitinám s uhlíkem mimořádně štedrá, takže

mu umožnila vznik ne jedné, ale hned několika rozdílných typů struktur při ochlazování austenitu. Které struktury vzniknou, závisí na podmínkách ochlazování, především na rychlosti ochlazování. Postupně si jednotlivé případy stručně probereme. Musíme ale začít popisem základních podmínek ochlazování.

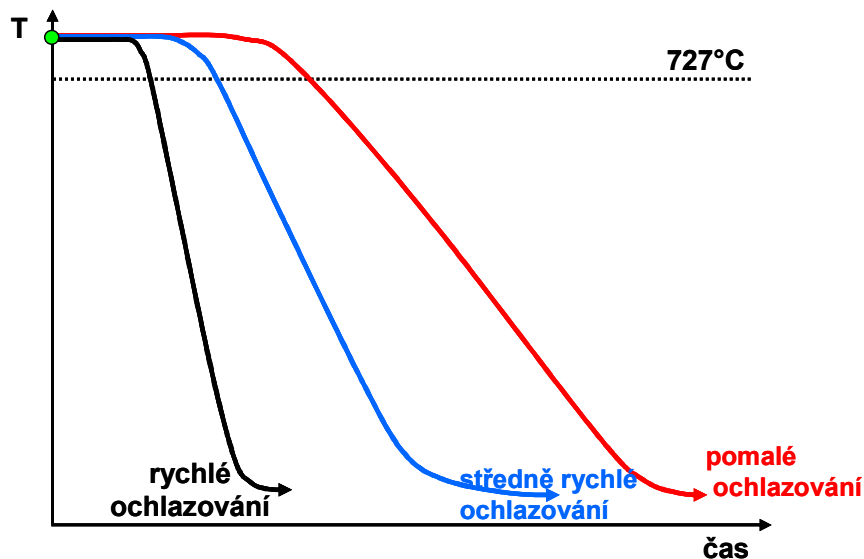
16.1. OCHLAZOVÁNÍ AUSTENITU

Zjednodušeně rozlišujeme při ochlazování materiálů v pevném stavu dva způsoby ochlazování. Je to buď ochlazování izotermické, nebo ochlazování anizotermické. **Izotermické ochlazování** znamená ochlazování při konstantní teplotě výdrže. To není moc jasné, vidíte? Ve skutečnosti se izotermické ochlazování skládá ze tří etap. Materiál z dané teploty nejprve prudce ochladíme na zvolenou teplotu. Na této teplotě pak proběhne výdrž (izotermická), to znamená, že materiál na této teplotě po vhodné dobu setrvá. Třetí etapou je pak další ochlazování z teploty izotermické výdrže na teplotu okolí. Toto ochlazování už probíhá většinou na vzduchu. Schématicky je izotermické ochlazování zobrazeno v souřadnicích teplota - čas na obr. 16.1 pro tři rozdílné teploty izotermické výdrže. V obrázku je rozlišena izotermická výdrž při vyšší teplotě (vyznačena červeně), kterou může být při přeměnách austenitu teplota okolo 600°C. Dále je v obrázku uvedena izotermická výdrž při střední teplotě – cca 450°C (vyznačena modře) a izotermická výdrž při nízké teplotě – cca 200°C (vyznačena černě).



Obr. 16.1 Schématické znázornění izotermického ochlazování pro tři rozdílné teploty izotermické výdrže

Anizotermické ochlazování (tedy neizotermické) je takové ochlazování, kdy teplota materiálu klesá v čase plynule. Tuto závislost lze znázornit křivkami, jejichž příklady jsou uvedeny na obr. 16.2. Na tomto obrázku jsou uvedeny tři křivky ochlazování, a to pro pomalé ochlazování (červená křivka), dále pro středně rychlé ochlazování (modrá křivka) a pro rychlé ochlazování (černá křivka). Zjednodušeně, z hlediska průběhu fázových přeměn při ochlazování austenitu, k sobě můžeme přiřadit izotermické a anizotermické ochlazování vyznačené na obr. 16.1 a 16.2 stejnou barvou. Můžeme říci, že izotermickému ochlazování při vyšší teplotě výdrže odpovídá v anizotermických podmínkách pomalé ochlazování. Podobně, izotermickému ochlazování při střední teplotě výdrže odpovídá středně rychlé ochlazování v anizotermických podmínkách atd.



Obr. 16.2 Schématické znázornění anizotermického ochlazování pro tři rozdílné rychlosti ochlazování

V dalších částech postupně popíšeme, jak bude probíhat přeměna austenitu při ochlazování různou rychlostí nebo při různých teplotách izotermické výdrže.

16.2. PŘEMĚNA AUSTENITU PŘI POMALÉM OCHLAZOVÁNÍ

Pomalé ochlazování austenitu se vztahuje k anizotermickému, tedy plynulému ochlazování. Jeho ekvivalentem je v izotermických podmínkách ochlazování při vyšší teplotě izotermické výdrže, např. 600°C.

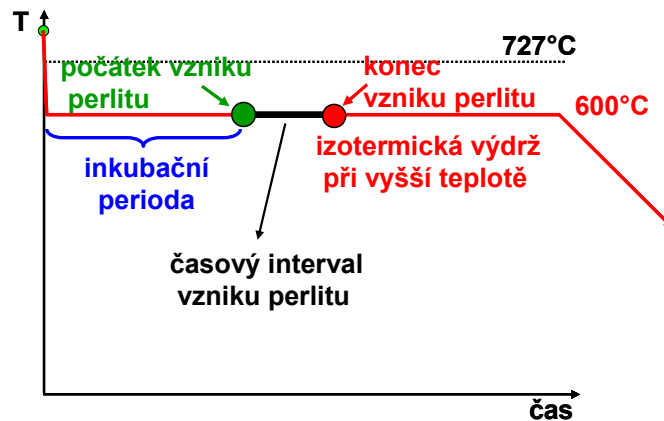
Na každou fázovou přeměnu můžeme pohlížet z hlediska termodynamického a dále z hlediska kinetického. Termodynamické hledisko nám dává informace (je to velmi zjednodušené) o termodynamické stabilitě fází, zejména v závislosti na teplotě. Kinetické hledisko se vztahuje k vlastnímu průběhu přeměny, k rychlosti jejího průběhu apod. Velice silně závisí na difúzní schopnosti prvků, které jsou pro přeměnu rozhodující. V případě fázových přeměn austenitu při ochlazování jsou těmi rozhodujícími prvky železo a uhlík.

V dalším výkladu budeme pro zjednodušení uvažovat právě eutektoidní složení austenitu, tj. obsah uhlíku 0,765 hm. %.

Představme si, že máme ocel eutektoidního složení, která byla ohřáta na teplotu vyšší, než je teplota eutektoidní reakce, např. 780°C, a která je za této teploty tvořena výhradně zrny tuhého roztoku γ , tedy austenitem. Budeme sledovat, jak bude probíhat přeměna austenitu při pomalém anizotermickém ochlazování (na vzduchu), nebo v izotermických podmínkách při vyšší teplotě izotermické výdrže (např. 600°C). Za těchto podmínek můžeme předpokládat, že jak atomy uhlíku, tak atomy železa jsou schopny difúze a mohou se tedy v krystalové mřížce pohybovat.

Co tedy vznikne? Už to víte.... Při pomalém ochlazování, nebo při vyšší teplotě izotermické výdrže se v zásadě jedná o rovnovážné podmínky a austenit se při ochlazování přemění na **perlit** v souladu s tím, co bylo uvedeno v kapitole 14.2.3. Jak už víte, perlit se skládá ze dvou fází – feritu a cementitu. Obě dvě fáze vznikají difúzí. To znamená, že zárodky vznikají v důsledku pohybu atomů železa a uhlíku v mřížce na vzdálenost větší, než je parametr mřížky. Fázové přeměně, kdy vzniklé fáze vznikají na základě difúze atomů, se říká přeměna řízená difúzním mechanismem nebo difúzní přeměna. Jinými slovy můžeme říci, že při vzniku perlitu z austenitu se uplatňuje **difúzní mechanismus** přeměny. Důležité je, že přeměna austenitu na perlit neprobíhá okamžitě, ale že začne probíhat až po určité době. Této době se říká **inkubační perioda**. Počátek a konec přeměny austenitu na perlit je uveden na obr. 16.3 pro izotermické podmínky ochlazování. Inkubační perioda

není údobí, v němž by se v soustavě nic nedělo. Zjednodušeně je to doba nutná pro vznik zárodků kritické velikosti (viz kapitola 5.3. a 5.5.).



Obr. 16.3 Inkubační perioda a časový interval vzniku perlitu při izotermických podmínkách ochlazování

16.3. PŘEMĚNA AUSTENITU PŘI STŘEDNĚ RYCHLÉM OCHLAZOVÁNÍ

Uvažujme stejnou modelovou situaci jako v předchozím případě. Opět máme ocel eutektoidního složení, kterou jsme ohřáli nad teplotu eutektoidní reakce, např. 780°C a která je za této teploty tvořena výhradně austenitem. Budeme sledovat, jak bude probíhat přeměna austenitu, ale tentokrát při středně rychlém ochlazování za anizotermických podmínek, nebo při střední teplotě izotermické výdrže (např. 450°C). V tomto případě už ale budeme uvažovat jinou difúzní schopnost atomů. V případě uhlíku budeme předpokládat, že jeho difúze je ještě možná vzhledem k malé velikosti atomů. Pokud však jde o železo, budeme předpokládat, že jeho difúze již možná není.

Z termodynamického hlediska je austenit při teplotě 450°C zcela jistě fází nestabilní, která už nechce existovat. Jak ale může proběhnout přeměna austenitu, když difúze atomů železa už není možná? A tady přicházíme k té štedrosti přírody k železu.... V případě železa existuje i jiný typ fázové přeměny v pevném stavu, než jen ta, která je řízena difúzním mechanismem. U železa, resp. jeho slitin s uhlíkem se může uplatnit i tzv. **přeměna řízená smykem**, nebo jinak řečeno smykovým mechanismem. A co je to ten

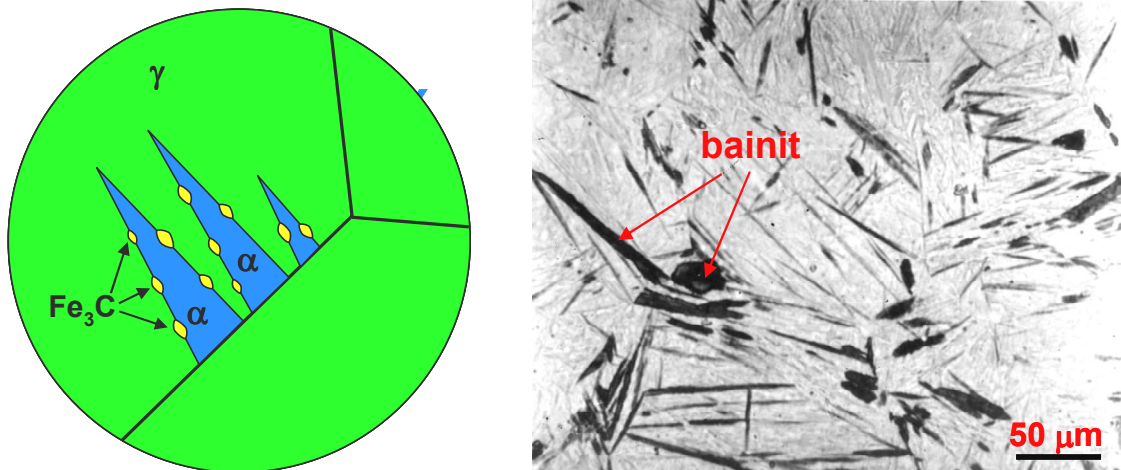
smyk? Smyk představuje zvláštní posuv atomů v krystalové mřížce. Jedná se o koordinovaný posuv většího počtu atomů, ale na velmi malou vzdálenost, menší než je parametr krystalové mřížky. Tento posuv probíhá podél určité krystalografické roviny a atomů vede k přeměně krystalové mřížky. Při ochlazování austenitu se smykovým mechanismem přemění kubická plošně centrovaná mřížka austenitu na kubickou prostorově centrovanou mřížku feritu. Říkáme, že ferit vzniká smykem, nebo smykovým mechanismem. Takto tedy vzniká ferit při středně rychlém ochlazování austenitu nebo při střední teplotě izotermické výdrže. Tento ferit vzniklý smykem má často morfologii (tvar) jehlic.

Víme už, že ve feritu se rozpouští jen velmi málo uhlíku. Vzhledem k tomu, že difúze uhlíku je ještě možná, bude tedy probíhat difúze atomů uhlíku a bude docházet ke vzniku částic cementitu. Difúze uhlíku je navíc usnadněna tím, že při vzniku feritu smykovým mechanismem zde existuje fáze s mřížkou kubickou prostorově centrovanou, ve které je difúze atomů uhlíku za stejné teploty mnohem snazší než v austenitu. Protože při vzniku cementitu se uplatňuje difúze, říkáme, že cementit vzniká difúzním mechanismem.

Při středně rychlém ochlazování (nebo při střední teplotě izotermické výdrže) tedy probíhá přeměna austenitu tak, že vznikají dvě fáze a každá z nich odlišným mechanismem: ferit vzniká smykovým mechanismem a cementit vzniká difúzním mechanismem. Výsledný produkt, tj. směs feritu a cementitu, se nazývá **bainit**.

Kdybychom měli uvést definici bainitu, můžeme napsat: Bainit je strukturní složka, která vzniká při středně rychlém ochlazování austenitu. Skládá se z feritu, jenž vzniká smykovým mechanismem, a z cementitu, jenž vzniká difúzním mechanismem.

I vznik bainitu je spojen s existencí inkubační periody, nedochází k němu tedy okamžitě. Při stejném obsahu uhlíku má bainit vyšší pevnost a tvrdost ve srovnání s perlitem. Schematicky je vznik bainitu znázorněn na obr. 16.4 vlevo. Na obr. 16.4 vpravo je uvedena skutečná struktura bainitu (bainit jsou zde tmavé jehlice).



Obr. 16.4 Schématická struktura bainitu v austenitu (vlevo) a skutečná struktura bainitu (vpravo)

16.4. PŘEMĚNA AUSTENITU PŘI RYCHLÉM OCHLAZOVÁNÍ

Uvažujme nyní třetí případ ochlazování austenitu. Výchozí situace je zase stejná. Máme ocel eutektoidního složení, kterou jsme ohřáli nad teplotu eutektoidní reakce – 780°C, tzn. má austenitickou strukturu. Tentokrát budeme sledovat průběh ochlazování při rychlém ochlazování za anizotermických podmínek, nebo při nízké teplotě izotermické výdrže – např. 200°C. Pokud jde o difúzní schopnost atomů, budeme uvažovat, že je tak nízká, že už není možná ani difúze atomů železa, ale ani difúze intersticiálně rozpuštěných atomů uhlíku.

Z termodynamického hlediska je austenit při teplotě 200°C mimořádně nestabilní, tzn. nechce existovat. A jak proběhne jeho přeměna v tomto třetím modelovém případě? Už vás asi napadne, že se může uplatnit přeměna řízená smykem. A budete mít pravdu. Austenit se přemění smykovým mechanismem na fázi, které se říká **martenzit**. Martenzit bývá definován jako přesycený tuhý roztok uhlíku v železe α, který vzniká smykovým mechanismem. Přesycený roztok říkáme proto, že již není možná difúze atomů uhlíku, a atomy uhlíku tedy zůstanou „uvězněny“ v mřížce železa α. Přesycení mřížky atomy uhlíku vyvolá její deformaci, takže se ve skutečnosti už nejedná o mřížku kubickou prostorově centrovanou, ale o **mřížku tetragonální prostorově centrovanou**. Míra deformace

mřížky stoupá s rostoucím obsahem uhlíku v oceli. Martenzit má podobně jako bainit převážně tvar jehlic.

Poznámka: Martenzit v oceli se označuje většinou jako α' (alfa s čarou).

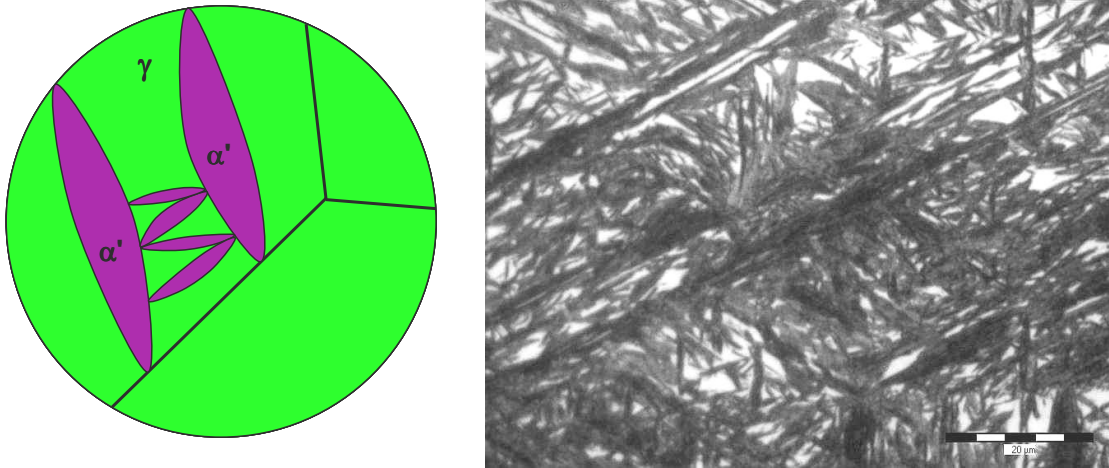
Zárodky martenzitu nevznikají, na rozdíl od perlitu a částečně i bainitu, přednostně na hranicích austenitických zrn, ale téměř výhradně **uvnitř** zrn austenitu. Hranice zrn tvoří účinnou překážku pro růst jehlic martenzitu. Martenzitická přeměna na rozdíl od předchozích (perlitické a bainitické) nevyžaduje existenci inkubační periody. Martenzit vzniká okamžitě, pokud se podkročí jistá teplota. Tato teplota, pod níž už vzniká martenzit, se označuje jako teplota M_S a říká se jí **teplota martenzit start** nebo také **teplota počátku martenzitické přeměny**. Teplota martenzit start závisí na chemickém složení oceli, zejména pak na obsahu uhlíku. S rostoucím obsahem uhlíku teplota M_S klesá. Pro ukázkou je uveden jeden z mnoha vztahů, které umožňují určit teplotu M_S z chemického složení oceli.

$$M_S = 561 - 474 \cdot \%C - 33 \cdot \%Mn - 17 \cdot \%Cr - 17 \cdot \%Ni - 21 \cdot \%Mo - 11 \cdot \%Si \quad (16.1)$$

Teplota M_S při použití uvedeného vztahu vychází ve °C, chemické složení se uvádí v hmotnostních %. Ze vztahu je dobře vidět, že teplota M_S závisí nejvýrazněji na obsahu uhlíku.

Podobně jako lze definovat teplotu počátku martenzitické přeměny, lze definovat i **teplotu konce martenzitické přeměny**. Ta se označuje jako M_f a říká se jí také **teplota martenzit „finish“** podle anglického výrazu konec. Martenzitická přeměna ale ani při podkročení teploty M_f neproběhne až do konce, nedojde při ní tedy k přeměně veškerého austenitu. Část austenitu ve struktuře zůstane i po proběhlé martenzitické přeměně. Tento austenit se nazývá **zbytkový austenit**. Jeho množství narůstá s rostoucím obsahem uhlíku v oceli. Příčina existence zbytkového austenitu je v rozdílu měrného objemu austenitu a martenzitu, ale to bychom už nechali na jiné předměty.... Martenzit má při stejném obsahu uhlíku vyšší pevnost a tvrdost než perlit i bainit. Zároveň je ale ze všech tří produktů – perlit, bainit, martenzit – nejméně houževnatý.

Schématické znázornění jehlic martenzitu v austenitu je uvedeno na obr. 16.5 vlevo, vpravo je pak skutečná struktura martenzitu (tmavé jehlice) a zbytkového austenitu (světlý) v ložiskové oceli.



Obr. 16.5 Schématická struktura jehlic martenzitu v austenitu (vlevo) a skutečná struktura martenzitu a zbytkového austenitu (vpravo)

16.5. SHRNU TÍ

Celou kapitolu můžeme shrnout následovně. Při ochlazování austenitu o eutektoidním složení mohou proběhnout, v závislosti na rychlosti ochlazování, nebo teplotě izotermické výdrže, tři druhy přeměn:

- **Perlitická přeměna – při pomalém ochlazování.**

Při ní vzniká z austenitu perlit, tj. směs feritu a cementitu a obě tyto fáze vznikají difúzním mechanismem.

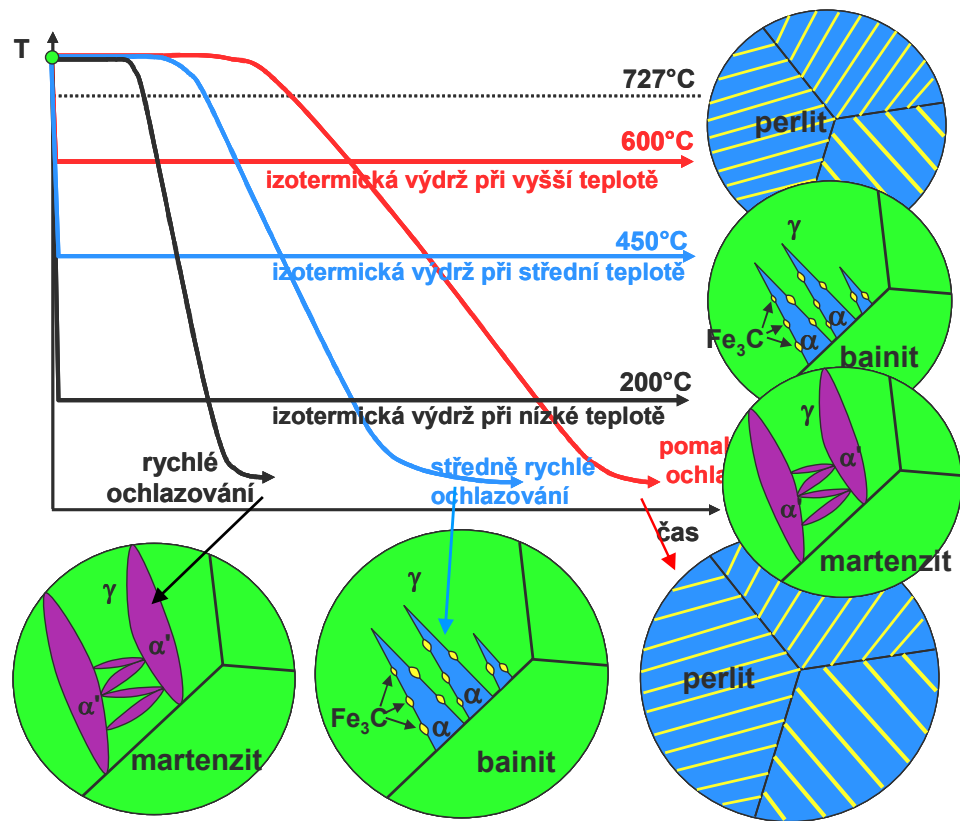
- **Bainitická přeměna – při středně rychlém ochlazování.**

Při této přeměně vzniká z austenitu bainit, tj. opět směs feritu a cementitu. Ferit vzniká smykovým mechanismem a cementit vzniká difúzním mechanismem.

- **Martenzitická přeměna – při rychlém ochlazování.**

Při ní vzniká martenzit, tedy jedna fáze, a to výhradně smykovým mechanismem.

Tyto tři druhy přeměn jsou jak pro izotermické, tak pro anizotermické podmínky ochlazování schématicky uvedeny na obr. 16.6.



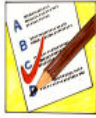
Obr. 16.6 Shrnutí fázových přeměn při ochlazování austenitu pro izotermické i anizotermické podmínky ochlazování



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy, děje, resp. vztahy mezi nimi:

- izotermické a anizotermické podmínky ochlazování;
- difúzní charakter přeměny;
- inkubační perioda;
- smykový charakter přeměny;
- bainit, martenzit;
- teplota martenzit start, teplota martenzit finish;
- zbytkový austenit.



Otázky:

165. Definujte stručně izotermické ochlazování.
166. Definujte stručně anizotermické ochlazování.
167. Jaký je produkt přeměny austenitu o eutektoidním složení při pomalém ochlazování?
168. Jaký je mechanismus vzniku feritu a cementitu v perlitu?
169. Co je to tzv. inkubační perioda?
170. Co se děje v austenitu během inkubační periody?
171. Jaký je produkt přeměny austenitu o eutektoidním složení při středně rychlém ochlazování?
172. Co je to bainit?
173. Jaké mechanismy se uplatní při vzniku bainitu?
174. Jaký je produkt přeměny austenitu o eutektoidním složení při rychlém ochlazování?
175. Definujte jednoduše martenzit.
176. Jakou krystalovou mřížku má obvykle martenzit v oceli?
177. Jaká je inkubační perioda pro vznik martenzitu?
178. Co je to teplota martenzit start a martenzit finish?
179. Co je zbytkový austenit?



17. Literatura

Studijní literatury k předmětu **Nauka o materiálu I** je nepřehledné množství, a to jak v češtině, tak v cizích jazycích. Proto zde uvádím jen několik titulů, které považuji za základní a pro studium užitečné. Vzhledem k důležitosti studia cizích jazyků pro technickou praxi, zejména pak angličtiny, uvádím alespoň jeden titul i v angličtině.

- [1] Jonšta, Z., Walderová, B.: *Nauka o kovech I*. Skriptum VŠB. Ediční středisko VŠB, 1999, 130 s.
- [2] Jonšta, Z., Filuš, F., Čížek, L.: *Praktikum z nauky o kovech*. Skriptum VŠB. Ediční středisko VŠB, 2000, 178 s.
- [3] Pluhař, J. a kol: *Nauka o materiálech*. SNTL, Praha, 1989, 549 s.
- [4] Skočovský, P., Bokůvka, O., Konečná, R., Tillová, E.: *Nauka o materiálu pro odbory strojnícke*. Žilinská univerzita, Žilina, 2001, 380 s.
- [5] Callister, W. D.: *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. John Wiley&Sons, USA, 2005, 712 s.



18. Klíč k otázkám

Ke každé otázce, uvedené v předchozích kapitolách, je uvedena jednoduchá odpověď, včetně strany, na které lze odpověď nalézt. Bylo by jistě možné formulovat odpovědi i jinak. Nenahližejte na ně proto jako na dogma, ale jen jako na určité vodítko, nebo nasměrování... Vždycky odpovězte na otázky nejprve vy sami, a to písemně, a pak teprve svou odpověď srovnávejte s odpovědí, která je v Klíči.

Číslo otázky	Odpověď	Strana v textu
1. Termodynamické minimum		
1	Termodynamika se zabývá především přeměnami různých druhů energie při termodynamických dějích a dále také stabilitou, resp. nestabilitou termodynamických soustav.	5
2	Hlavní důležitost můžeme vidět v tom, že termodynamika nám říká, jaké fáze můžeme v soustavě očekávat v závislosti na podmínkách (teplota, tlak) a které děje jsou „termodynamicky schůdné“.	10
3	Termodynamická soustava je část hmoty, oddělená od svého okolí hranicemi. Mohou v ní probíhat různé pochody – fyzikální, chemické, fyzikálně-chemické.	5
4	Složky soustavy jsou základní součásti soustavy. Mohou to být chemicky čisté prvky, nebo chemické sloučeniny. Jako příklad lze uvést prvky železo a uhlík, které jsou hlavními složkami ocelí. Jiný příklad je: oxid zirkonia a oxid vápenatý mohou být hlavními složkami konstrukční keramiky.	5-6
5	Fáze v soustavě je homogenní část soustavy, oddělená od ostatních fází rozhraním. Např. v H ₂ O může být fází voda jako kapalina, nebo led.	6
6	Soustava se zjednodušeně může nacházet ve stavu stabilním,	7

	metastabilním (tedy ne tak docela stabilním) a ve stavu nestabilním.	
7	Stabilní stav můžeme popsat jako stav, v němž je soustavě dobře, chce v něm zůstat a nechce ho sama od sebe změnit. Není k tomu nijak pužena. Vznešeně můžeme říci, že stabilní stav soustavy je charakterizován např. minimální hodnotou volné entalpie ΔG . Naproti tomu nestabilní stav soustavy je takový stav, v němž soustavě není dobře, chce ho změnit, a je-li to možné, tak ke změně stavu samovolně dojde.	8
8	Metastabilní stav soustavy je takový zvláštní stav. Je to v zásadě stav docela stabilní, ale není charakterizován absolutně nejnižší hodnotou volné entalpie ΔG . Většinou je metastabilní stav charakterizován lokálním minimem volné entalpie.	7-8
9	Vysvětlení je dobře patrné a popsané na str. 8. nebudu ho tady opakovat.	8
10	Počet stupňů volnosti soustavy je počet nezávisle proměnných změn, ke kterým může v soustavě dojít, aniž by se změnil počet fází. <i>Poznámka: Vysvětlení bude v mnoha dalších kapitolách....</i>	9
11	Gibbsův zákon fází dává do souvislosti počet složek v soustavě, počet fází v soustavě a počet stupňů volnosti. Tento zákon říká, že počet stupňů volnosti lze vypočítat, známe-li počet složek a počet fází v soustavě.	10
2. Základy krystalové stavby pevných látek		
12	Uzlové body v krystalové mřížce jsou body, v nichž se atomy vyskytují s nejvyšší pravděpodobností. Atomy vykonávají okolo uzlových bodů kmitavý (vibrační) pohyb.	14
13	Elementární buňka je základní „stavební“ jednotka krystalové mřížky. Jejím opakováním (postupným kladením) lze krystal vystavět.	15
14	Základní pravidlo pro volbu elementární buňky je to, že její symetrie musí odpovídat symetrii krystalu. To znamená, že např. v soustavě kubické musí být elementární buňkou krychle.	15
15	V elementární buňce prosté jsou atomy jen ve vrcholech buňky. v elementárních buňkách složených jsou atomy ještě jinde než ve vrcholech, např. ve středech horní a dolní podstavy; nebo ve středu	15-16

	buňky; nebo ve středech všech stěn.	
16	V mřížce kubické prostorově centrované jsou atomy jednak ve vrcholech elementární buňky, jednak navíc ve středu buňky, tj. v průsečíku jejích tělesových úhlopříček.	16
17	Koordinační číslo mřížky kubické prostorově centrované je 8.	17
18	Míra zaplnění atomy v mřížce kubické prostorově centrované je 0,68, tj. 68%.	18
19	Difúzní schopnost atomů v mřížce kubické prostorově centrované je relativně dobrá (vyšší než v mřížce kubické plošně centrované) díky menší míře zaplnění atomy.	18-19
20	V mřížce kubické prostorově centrované můžeme očekávat jen velmi malou rozpustnost malých intersticiálních atomů. Je to proto, že dutiny, do nichž se mohou intersticiální atomy umístit, mají v této mřížce malé rozměry.	19-20
21	V mřížce kubické plošně centrované jsou atomy jednak ve vrcholech elementární buňky, jednak navíc ve středech všech šesti stěn, tj. v průsečících stěnových úhlopříček.	20
22	Koordinační číslo mřížky kubické plošně centrované je 12.	21
23	Míra zaplnění atomy v mřížce kubické plošně centrované je 0,74, tj. 74%.	22
24	Difúzní schopnost atomů v mřížce kubické plošně centrované je velmi nízká (nižší než v mřížce kubické prostorově centrované) díky větší míře zaplnění atomy.	22
25	V mřížce kubické plošně centrované můžeme očekávat vyšší rozpustnost malých intersticiálních atomů. Je to proto, že oktaedrické dutiny, do nichž se mohou intersticiální atomy umístit, mají v této mřížce větší rozměry.	23
26	Polykrystalický materiál se skládá z velkého počtu malých krystalů, kterým se říká zrna. Velikost zrn je obvykle v desítkách μm .	24
27	V substitučním tuhém roztoku nahrazují atomy příměsi v krystalové mřížce atomy základního prvku.	25
28	V intersticiálním tuhém roztoku jsou atomy příměsi umístěny v dutinách krystalové mřížky základního prvku.	25

29	Intersticiální tuhé roztoky vytvářejí prvky s nízkým atomovým číslem, které mají i malý poloměr atomů, např. vodík, uhlík, dusík. Prvky s vyšším atomovým číslem, a tedy i větším poloměrem atomů by se nevešly do dutin krystalové mřížky.	25
3. Poruchy krystalové mřížky		
30	Poruchy krystalové mřížky se dělí na poruchy bodové, čarové, plošné a prostorové-	29
31	Vakance znamená neobsazený uzlový bod v krystalové mřížce.	29
32	Vakance patří mezi rovnovážné poruchy.	29
33	Interstice patří mezi bodové poruchy krystalové mřížky a představuje atom v mezi uzlové poloze, tedy v dutině.	30
34	Vyšší aktivační energii vzniku má interstice.	31
35	V kovových materiálech těsně pod teplotou tuhnutí je rovnovážná koncentrace vakancí cca 10^{-4} . To znamená, že asi každý desetitisící uzlový bod je neobsazený.	30
36	Přítomností vakancí je usnadňována difúze atomů, tedy jejich pohyb krystalovou mřížkou.	29
37	Hranová dislokace patří mezi čarové poruchy krystalové mřížky. Představuje vloženou atomovou polorovinu navíc v krystalu.	32
38	Šroubová dislokace patří také mezi čarové poruchy. Znamená takovou poruchu polohy atomů, kdy atomy jsou v okolí jisté čáry uspořádány tak, že jimi lze proložit šroubovici.	32
39	Hlavní význam dislokací je v tom, že v kovových materiálech umožňují průběh plastické deformace. Vděčíme jim za tvárnost většiny kovových materiálů.	33
40	Dislokace jsou v kovových materiálech spíše poruchy prospěšné, právě proto, že umožňují plastickou deformaci.	33
41	Dislokace patří mezi poruchy nerovnovážné, jejich rovnovážná koncentrace by byla nulová.	33
42	Hlavním představitelem plošných poruch krystalové mřížky jsou hranice zrn (krystalů) v polykrystalických materiálech.	35
4. Difúze v pevných látkách		
43	Pojem difúze v pevných látkách znamená pohyb atomů krystalovou	38

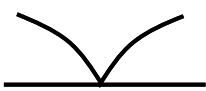
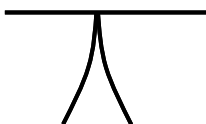
	mřížkou (v případě krystalických materiálů), a to z míst o větší koncentraci do míst o nižší koncentraci.	
44	Základní mechanismy difúze substitučních atomů jsou: přímá výměna atomů; cyklická výměna atomů; vakanční difúze.	39-40
45	Z hlediska počtu přeskoků tím kterým způsobem je asi nejpravděpodobnější cyklická výměna atomů. Energeticky je nejméně náročná vakanční difúze, ale může se uplatnit jen do té míry, kolik je v krystalech vakancí.	40
46	Difúze intersticiálních atomů se uskutečňuje elementárními přeskoky atomů z jedné intersticiální polohy do druhé.	41
47	S rostoucí teplotou difúzní schopnost atomů exponenciálně vzrůstá.	42
48	Ano, difúzní schopnost atomů závisí na typu krystalové mřížky, protože souvisí s mírou zaplnění mřížky atomy. Difúze je snadnější v těch krystalových mřížkách, které mají menší míru zaplnění atomy.	42
49	Snadněji difundují (za stejné teploty) intersticiální atomy, jednoduše proto, že jsou menší.	41
5. Jednosložkové soustavy		
50	Mezi nejdůležitější děje v jednosložkových soustavách patří: tuhnutí a dále pak fázové přeměny v pevném stavu.	45
51	Křivka chladnutí udává, jak se mění teplota v závislosti na čase při samovolném chladnutí soustavy.	45
52	Tuhnutí se na křivce chladnutí teoreticky projeví existencí prodlevy.	46
53	Při tuhnutí, tj. ve stavu, kdy je přítomna jak kapalná, tak pevná fáze, nemá soustava žádný stupeň volnosti.	46
54	Tuhnutí probíhá při podchlazení proto, že potřebujeme energii na vznik povrchu pevné fáze. A tu získáme až při určitém podchlazení taveniny pod teoretickou teplotu tuhnutí.	48-49
55	Hlavní etapy při tuhnutí jsou: vznik zárodků pevné fáze; růst zárodků pevné fáze	46
56	Homogenní nukleace znamená, že zárodky pevné fáze vznikají přímo v tavenině bez spoluúčasti cizích povrchů (stěn nádoby, cizorodých částic atd.).	47
57	Zárodek kritické velikosti je takový, který je již schopen	51

	samovolného růstu (bez nutnosti dalšího podchlazení).	
58	Vztah je následující: Čím vyšší je podchlazení, tím menší je kritická velikost zárodku.	52
59	Heterogenní nukleace zárodků je taková, kdy zárodky při svém vzniku využívají cizí, už existující povrchy – např. stěny nádoby, cizorodé částice, které jsou v tavenině v pevném stavu apod.	53
60	Kritická velikost zárodku je za jinak shodných podmínek (podchlazení apod.) vždy menší v případě heterogenní nukleace. Je to dáno tím, že při heterogenní nukleaci se „ušetří“ povrchová energie.	53
61	Jev, kdy jeden materiál se v pevném stavu vyskytuje v několika krystalových modifikacích, se nazývá polymorfie. V případě chemicky čistých prvků se používá také termín alotropie.	53
6. Dvousložkové soustavy - úvod		
62	Dvousložkové soustavy jsou nejčastěji tvořeny dvěma chemicky čistými prvky, nebo dvěma chemickými sloučeninami.	57
63	Ne, dvouložkové soustavy se v přírodě často nevyskytují. V přírodě se vyskytují mnohem častěji soustavy složitější, kterým se říká polykomponentní.	57
64	Chování ocelí lze odvodit z chování soustavy železo – uhlík; chování mosazí lze odvodit z chování soustavy měď – zinek a chování duralů lze odvodit z chování soustavy hliník – měď.	58
65	Jednou z nejdůležitějších charakteristik dvouložkových soustav je jejich vzájemná rozpustnost v kapalném a pevném stavu.	58
7. Dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu		
66	Obě složky musí mít stejný typ krystalové mřížky a přibližně stejnou velikost atomů.	61-62
67	Rovnovážný diagram se kreslí v souřadnicích teplota – čas. Ukazuje, které fáze nebo jejich směsi jsou termodynamicky stabilní, zejména v závislosti na teplotě a chemickém složení soustavy.	62
68	V rovnovážném diagramu soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném i pevném stavu jsou tři různé oblasti.	63
69	Tuhnutí slitiny, která obsahuje jistý podíl složky A a jistý podíl složky B, se na křivce chladnutí projeví konkávním charakterem	64-65

	křivky chladnutí v intervalu tuhnutí.	
70	Obsah složek v pevné fázi, tj. v tuhém roztoku, můžeme pro každou teplotu určit v průsečíku vodorovné čáry, která tuto teplotu určuje, s křivkou solidu. Podobně, obsah složek v kapalně fázi, tj. v tavenině, můžeme pro každou teplotu určit v průsečíku vodorovné čáry, která tuto teplotu určuje, s křivkou likvidu.	66-67
71	Za reálných podmínek slitina obvykle nemívá konstantní chemické složení, protože difúze neprobíhá tak rychle, aby došlo k vyrovnání chemického složení.	67
72	Proces odmíšení je spíše škodlivý. Heterogenita chemického složení může vyvolat i heterogenitu (změnu) struktury a v materiálu se mohou objevit fáze s nežádoucími vlastnostmi.	67
73	K výpočtu potřebujeme tři hodnoty, např. koncentrace složky B. Jsou to: Dvě koncentrace, které pro danou teplotu vymezují, odkud kam sahá dvoufázová oblast, pro kterou výpočet provádíme, a třetí hodnotou je vlastní složení uvažované slitiny.	68-69
8. Dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, omezenou rozpustností v pevném stavu a eutektickou reakcí		
74	Omezená rozpustnost v pevném stavu znamená, že v krystalové mřížce určité složky se může rozpustit určitý, avšak omezený podíl atomů jiné složky, čímž vznikne buď substituční nebo intersticiální tuhý roztok.	75
75	Primární tuhé roztoky α a β , které se přimykají k čistým složkám A a B, musí mít stejnou krystalovou mřížku jako tyto čisté složky.	75
76	Eutektická reakce znamená, že tavenina o určitém chemickém složení utuhne, teoreticky při konstantní teplotě, jako směs dvou fází, které mohou mít zcela rozdílné chemické složení.	78
77	Eutektikálou nazýváme vodorovnou úsečku v rovnovážném diagramu, která určuje teplotu a rozsah chemického složení, v němž dochází k eutektické reakci.	76
78	Eutektická reakce probíhá teoreticky při konstantní teplotě, protože jsou při ní v termodynamické rovnováze tři fáze (tavenina + dvě pevné fáze) a soustava má nulový stupeň volnosti.	79

79	Existence eutektické reakce se na křivce chladnutí teoreticky projeví existencí prodlevy.	78
80	Eutektikum je produkt eutektické reakce, tedy směs dvou fází, které vznikly společně z taveniny.	79
81	Slitiny, u nichž dochází k částečnému průběhu eutektické reakce, musí mít takové složení, které lze nalézt na eutektikále, a přitom neodpovídá ani koncovým bodům eutektikály, ani eutektickému bodu.	80-81
82	Někdy ano, ale může to být obtížné. Musíme být schopni rozlišit, zda při analýze struktury pozorujeme proeutektické krystaly (zrna) jedné nebo druhé fáze, např. tuhého roztoku α , nebo β .	Není přímo uvedeno
83	Slitiny, u kterých nedochází k eutektické reakci, musí obecně obsahovat méně druhé složky, než odpovídá rozpustnosti při eutektické teplotě.	82-83
84	Při existenci dvou fází, jejichž vzájemný poměr se nemění, bude křivka chladnutí konvexní křivkou. Bude-li vznikat nová fáze na úkor existující fáze, změní se křivka chladnutí v křivku konkávní.	83
9. Dvousložkové soustavy s neomezenou rozpustností v kapalném stavu, omezenou rozpustností v pevném stavu a peritektickou reakcí		
85	Peritektická teplota leží mezi teplotami tuhnutí čistých složek A a B.	91 Obr. 9.1
86	Peritektická reakce má dvě výchozí fáze; jednu kapalnou a jednu pevnou.	94
87	Produktem peritektické reakce je jen jedna, a to pevná fáze.	94
88	Schématické zápisy jsou obecně nejčastěji tyto: $t_{avD} + \alpha_C \rightarrow \beta_P$ nebo bez udání chemického složení: $t_{av} + \alpha \rightarrow \beta$	94
89	Peritektický poměr je poměr množství taveniny a pevné fáze odpovídající peritektickému bodu těsně před peritektickou teplotou. Při tomto poměru spotřebuje peritektická reakce beze zbytku obě výchozí fáze.	93-94

90	Leží-li složení slitiny mezi body C a P v rovnovážném diagramu, proběhne peritektická reakce tak, že se při ní spotřebuje veškerá tavenina. Z do té doby vzniklého tuhého roztoku se spotřebuje takové množství, které je v peritektickém poměru k množství taveniny. Nespotřebovaný tuhý roztok už ve slitině zůstane.	97-98
91	Leží-li složení slitiny mezi body P a D, proběhne peritektická reakce tak, že se při ní spotřebuje veškerý do té doby vzniklý tuhý roztok. Taveniny se spotřebuje jen to množství, které je v peritektickém poměru k množství tuhého roztoku. Zbylá tavenina bude dále tuhnout ještě po ukončení peritektické reakce.	97
92	Peritektická reakce neproběhne tehdy, pokud obsah rozpuštěné složky v tuhém roztoku α , nebo β nedosáhne maximální rozpustnosti při peritektické teplotě.	96 Obr. 9.3
93	Při eutektické reakci vzniká z jedné kapalně fáze směs dvou pevných fází. Při peritektické reakci vzniká ze dvou fází, jedné kapalně a jedné pevné, jen jedna fáze, a to pevná.	95
10. Dvousložkové soustavy s eutektoidní a peritektoidní reakcí		
94	Nutnou podmínkou k tomu, aby v soustavě probíhala eutektoidní nebo peritektoidní reakce, je fázová přeměna složek v pevném stavu.	102
95	Při eutektoidní reakci vzniká z jedné pevné fáze směs dvou odlišných pevných fází.	104
96	Produkt eutektoidní reakce se obecně nazývá eutektoid.	104
97	Hlavní rozdíl mezi eutektickou a eutektoidní reakcí je v tom, že eutektoidní reakce se neúčastní kapalná fáze.	107
98	Eutektická a eutektoidní reakce se shodují v tom, že u obou reakcí je jedna výchozí fáze, zatímco produktem je směs dvou rozdílných fází.	107
99	Při peritektoidní reakci dochází k tomu, že ze dvou pevných fází vznikne jedna pevná fáze, odlišná od výchozích.	105
100	Hlavní rozdíl mezi peritektickou a peritektoidní reakcí je v tom, že peritektoidní reakce probíhá jen mezi fázemi v pevném stavu.	106
101	Peritektická a peritektoidní reakce se shodují v tom, že výchozí jsou vždy dvě fáze a produktem je jen jedna fáze, odlišná od fází výchozích.	107

102	Charakter čar v blízkosti eutektické a eutektoidní reakce je tento: 	
103	Charakter čar v blízkosti peritektické nebo peritektoidní reakce může být tento: 	
11. Dvousložkové soustavy s intermediárními fázemi		
104	Intermediární fáze je taková fáze, která se oblastí svého výskytu nepřimyká ani k jedné z čistých složek soustavy.	110
105	Podle rozsahu chemického složení se intermediární fáze dělí na ty, jež mají charakter tuhého roztoku – tzn. existují v širším intervalu chemického složení, a na ty, jež mají charakter chemických sloučenin – tzn. existují jen ve velmi úzkém intervalu chemického složení, nebo dokonce jen při jediném chemickém složení.	110
106	Podle vnitřní stavby se intermediární fáze dělí na elektrochemické sloučeniny, elektronové sloučeniny a sloučeniny určené velikostním faktorem.	111
107	Podle způsobu vzniku se intermediární fáze dají rozdělit na ty, které se tvoří peritektickou nebo peritektoidní reakcí, a na ty, které vznikají v místech lokálního maxima na křivkách likvidu.	112
108	Elektrochemické sloučeniny vznikají tehdy, když jedna složka je prvkem silně elektronegativním a druhá složka je prvkem silně elektropozitivním. Často mají iontovou vazbu a existují v úzkém intervalu chemického složení.	111
109	Elektronové sloučeniny mají určitý daný poměr valenčních elektronů k celkovému počtu atomů.	111
110	Poměry počtu valenčních elektronů k počtu atomů v elektronových sloučeninách jsou: 3/2; 7/4; 21/13.	111
111	Elektronové sloučeniny mívají kubickou nebo hexagonální krystalovou mřížku.	111

112	Všechny tři druhy elektronových sloučenin lze nalézt v soustavě měď – zinek.	111
113	Substituční sloučeniny určené velikostním faktorem vznikají při rozdílu ve velikosti atomů mezi složkami cca 20 – 30%. Mívají obecný vzorec AB ₂ a většinou kubickou nebo hexagonální mřížku. Patří mezi ně tzv. Lavesovy fáze.	112
12. Složitější dvousložkové soustavy		
114	Haaa, odpověď neznámá.... :-)	
13. Soustava železo – uhlík - úvod		
115	Čisté železo se vyskytuje ve třech rozdílných krystalových modifikacích. jsou to: železo delta; železo gama a železo alfa.	131
116	Železo delta a železo alfa mají shodný typ krystalové mřížky, a to mřížku kubickou prostorově centrovanou. Železo gama má mřížku kubickou plošně centrovanou.	131
117	V delta feritu a ve feritu je nízká rozpustnost uhlíku vzhledem k tomu, že tyto tuhé roztoky mají mřížku kubickou prostorově centrovanou, kde je obecně nízká rozpustnost intersticiálních atomů. Max. rozpustnost uhlíku v delta feritu je 0,1 hm. %, ve feritu pak jen 0,02 hm. %. V austenitu je vyšší rozpustnost uhlíku (>2 hm. %) vzhledem k tomu, že má mřížku kubickou plošně centrovanou.	133
118	Uhlík nad mezí rozpustnosti může být přítomen buď jako karbid železa, kterému se říká cementit a má stechiometrii Fe ₃ C, nebo jako čistý uhlík – grafit.	133
119	Metastabilní soustava železo – uhlík je ta, ve které je uhlík nad mezí rozpustnosti v jednotlivých modifikacích železa přítomen jako karbid železa. Stabilní soustava železo – uhlík je ta, ve které je uhlík nad mezí rozpustnosti přítomen jako grafit.	133
14. Metastabilní soustava železo - uhlík		
120	V metastabilní soustavě železo – uhlík probíhají tři základní reakce: reakce peritektická, eutektická a eutektoidní.	136-137
121	Peritektická reakce probíhá při teplotě 1499°C a pro rozsah obsahu uhlíku od 0,1 do 0,51 hm. %. Eutektická reakce probíhá při teplotě 1147°C a pro rozsah obsahu	136,139, 140,142

	uhlíku od 2,14 do 6,687 hm. %. Eutektoidní reakce probíhá při teplotě 727°C a pro rozsah obsahu uhlíku od 0,02 do 6,687 hm. %.	
122	Oceli jsou takové slitiny železa s uhlíkem (a dalšími prvky), v nichž neprobíhá eutektická reakce, tzn. mají méně než cca 2 hm. % uhlíku.	137
123	Oceli se dělí podle obsahu uhlíku na podeutektoidní (s obsahem uhlíku menším než 0,765 hm. %) a nadeutektoidní (s obsahem uhlíku vyšším než 0,765 hm. %).	138
124	Litiny jsou takové slitiny železa s uhlíkem (a dalšími prvky), v nichž probíhá eutektická reakce, tzn. mají více než cca 2 hm. % uhlíku.	137
125	Litiny se dělí podle obsahu uhlíku na podeutektické (s obsahem uhlíku menším než 4,3 hm. %) a nadeutektické (s obsahem uhlíku vyšším než 4,3 hm. %).	138
126	Produkt eutektické reakce v metastabilní soustavě železo – uhlík se nazývá ledeburit.	140
127	Ledeburit se skládá z austenitu a cementitu. Přesněji: ledeburit obsahuje 52 hm. % austenitu a 48 hm. % cementitu.	140-141
128	Obvyklá morfologie ledeburitu je taková, že základní matici tvoří cementit a v něm jsou izolované ostrůvky austenitu.	140
129	Mezi eutektickou a eutektoidní teplotou rozpustnost uhlíku v austenitu výrazně klesá. Při eutektické teplotě (1147°C) je rozpustnost uhlíku v austenitu 2,14 hm. %, při eutektoidní teplotě je to jen 0,765 hm. %.	137
130	Produkt eutektoidní reakce v metastabilní soustavě železo – uhlík se nazývá perlit.	142
131	Perlit se skládá z feritu a cementitu. Přesněji: perlit obsahuje 89 hm. % feritu a 11 hm. % cementitu.	144
132	Obvyklá morfologie perlitu je tzv. lamelární. Znamená to, že perlit se skládá z pravidelně se střídajících destiček feritu a cementitu.	143
133	Transformovaný ledeburit je ledeburit pod eutektoidní teplotou, kdy došlo k přeměně austenitu na perlit.	146
134	Strukturní popis rovnovážného diagramu železo – uhlík se používá proto, že přesněji popisuje vnitřní stavbu ocelí a litin, bere v úvahu	144-145

	přítomnost strukturních složek – ledeburitu, perlitu, transformovaného ledeburitu, a tím umožňuje získat přesnější vztah mezi vnitřní stavbou a vlastnostmi ocelí a litin.	
135	Primární cementit je ten cementit, který vzniká přímo z taveniny, nad eutektickou teplotou, v nadeutektických litinách.	146
136	Sekundární cementit je ten cementit, který vzniká mezi eutektickou a eutektoidní teplotou v důsledku poklesu rozpustnosti uhlíku v austenitu s klesající teplotou.	146
137	Terciární cementit je ten cementit, který vzniká pod eutektoidní teplotou v důsledku poklesu rozpustnosti uhlíku ve feritu s klesající teplotou.	146
138	Primární cementit se může vyskytovat jen v nadeutektických litinách.	146
139	Sekundární cementit se může vyskytovat ve všech litinách a v nadeutektoidních ocelích.	146
140	Sekundární cementit bude spolehlivě rozlišitelný jen v nadeutektoidních ocelích, protože v nich vzniká jako první druh cementitu (předtím tam žádný jiný – primární, ledeburitický – nebyl).	153
141	Terciární cementit se může vyskytovat v zásadě ve všech ocelích i litinách.	146
142	Terciární cementit bude spolehlivě rozlišitelný jen v ocelích s velmi nízkým obsahem uhlíku (<0,02 hm. %), kde bude vznikat jako první.	152
143	Nadeutektická bílá litina obsahuje primární cementit a transformovaný ledeburit.	150
144	Podeutektoidní ocel s obsahem uhlíku > 0,02 hm. % obsahuje ferit a perlit.	152
145	Podeutektická bílá litina obsahuje perlit a transformovaný ledeburit.	149
146	Podeutektoidní ocel s obsahem uhlíku < 0,02 hm. % obsahuje ferit a terciární cementit.	154
147	Eutektoidní ocel obsahuje perlit.	151
148	Eutektická bílá litina obsahuje transformovaný ledeburit.	148
149	Nadeutektoidní ocel obsahuje sekundární cementit a perlit.	153
15. Stabilní soustava železo - uhlík		
150	Nutné podmínky pro to, aby se soustava železo – uhlík chovala jako	158

	<p>stabilní jsou:</p> <p>Relativně vysoký obsah uhlíku (> cca 2 hm. %);</p> <p>Velmi pomalé ochlazování.</p>	
151	<p>Rovnovážný diagram stabilní soustavy se liší od diagramu metastabilní soustavy ve třech dvoufázových oblastech:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nad eutektickou teplotou a pro nadeutektické obsahy uhlíku je oblast: tavenina + grafit; • Pod eutektikálou je oblast: austenit + grafit; • Pod eutektoidálou je oblast: feir + grafit. 	159
152	<p>Max. rozpustnost uhlíku v austenitu v metastabilní soustavě je 2,14 hm. %; ve stabilní soustavě je to 2,11 hm. %.</p> <p>Eutektická koncentrace v metastabilní soustavě je 4,3 hm. %, ve stabilní soustavě je to 4,26 hm. %.</p> <p>Eutektoidní koncentrace v metastabilní soustavě je 0,765 hm. %, ve stabilní soustavě je to 0,69 hm. %.</p>	159
153	<p>Eutektická teplota v metastabilní soustavě je 1147°C, ve stabilní soustavě je to 1153°C.</p> <p>Eutektoidní teplota v metastabilní soustavě je 727°C, ve stabilní soustavě je to 738°C.</p>	159-160
154	<p>Eutektická reakce ve stabilní soustavě:</p> $t_{av4,26\%C} \rightarrow \gamma_{2,11\%C} + \text{grafit}$	160
155	<p>Produkt eutektické reakce ve stabilní soustavě železo – uhlík se nazývá grafitické eutektikum.</p> <p>Pozor: Není to ledeburit!!!</p>	160
156	<p>Eutektoidní reakce ve stabilní soustavě:</p> $\gamma_{0,69\%C} \rightarrow \alpha_{0,02\%C} + \text{grafit}$	161
157	<p>Produkt eutektoidní reakce ve stabilní soustavě železo – uhlík se nazývá grafitický eutektoid.</p> <p>Pozor: Není to perlit!!!</p>	161
158	<p>Obtížněji probíhá v souladu se stabilním diagramem reakce</p>	161

	eutektoidní, protože probíhá při nižší teplotě a může se při ní uplatnit jen difúze v pevném stavu.	
159	Je to možné proto, že grafit může vzniknout eutektickou reakcí, která probíhá v souladu se stabilní soustavou, a perlit vznikne eutektoidní reakcí, která může probíhat v souladu s metastabilní soustavou.	161
160	V šedé litině je grafit vyloučen především ve formě tzv. lupínků.	162
161	Hlavní nevýhodou šedé litiny jsou nízké mechanické vlastnosti, nízká pevnost i nízká houževnatost.	162
162	Ve tvárné litině je vyloučen grafit především ve formě kuliček (globulí)..	164
163	Temperovaná litina se získává teleným zpracováním, tzv. temperováním z litiny bílé.	164
164	V temperované litině je vyloučen grafit ve formě vloček.	165
16. Fázové přeměny austenitu při ochlazování		
165	Izotermické ochlazování probíhá při konstantní teplotě výdrže.	169
166	Anizotermické ochlazování je takové ochlazování, při němž teplota v čase plynule klesá.	170
167	Při pomalém ochlazování vzniká z austenitu perlit.	171
168	Ferit i cementit v perlitu vznikají tzv. difúzním mechanismem.	171
169	Inkubační perioda je čas, po který přeměna ještě neprobíhá.	171-172
170	Během inkubační periody vznikají v austenitu zárodky kritické velikosti.	172
171	Při středně rychlém ochlazování se austenit přemění na bainit.	173
172	Bainit je směs feritu a cementitu.	173
173	Při vzniku bainitu se uplatní dva mechanismy: smykový mechanismus, kterým vzniká ferit, a difúzní mechanismus, kterým vzniká cementit.	173
174	Při rychlém ochlazování se austenit přemění na martenzit.	174
175	Martenzit je přesycený tuhý roztok uhlíku v železe α . Vzniká smykovým mechanismem.	174
176	Martenzit má v ocelích obvykle tetragonální mřížku.	174
177	Inkubační perioda pro vznik martenzitu je nulová.	175

178	Teplota martenzit start, neboli teplota počátku martenzitické přeměny, je nejvyšší teplota, pod kterou už vzniká martenzit. Teplota martenzit finish je teplota, pod kterou už martenzitická přeměna neprobíhá.	175
179	Zbytkový austenit je část austenitu, u kterého nedošlo k přeměně na martenzit a který zůstává ve struktuře oceli i po proběhlé martenzitické přeměně.	175
180	<i>Taková otázka už nebyla.....</i>	