

V minulé přednášce

- Hnací síla ΔG se musí získat tím, že soustavu přivedeme do stavu dočasné nerovnováhy.
- Termodynamická hnací síla $\Delta G < 0$ je pro uskutečnění přeměny podmínkou nutnou, nikoliv však postačující. O tom, zda k přeměně skutečně dojde, rozhodnou parametry kinetické.
- Fázové složení systému podle jeho složení a teploty je možné zanést do fázového diagramu

V této přednášce:

- Kinetická podmínka termodynamické reakce
- Difúze jako tepelně aktivovaný kinetický děj
- Fázové diagramy s invariantními reakcemi

Kromě hnací síly (v podobě ΔG) potřebuje termodynamický systém ještě další podmínku, aby umožnila reakci (tavení, změnu mřížky...)

Popisem této druhé podmínky se zabývá

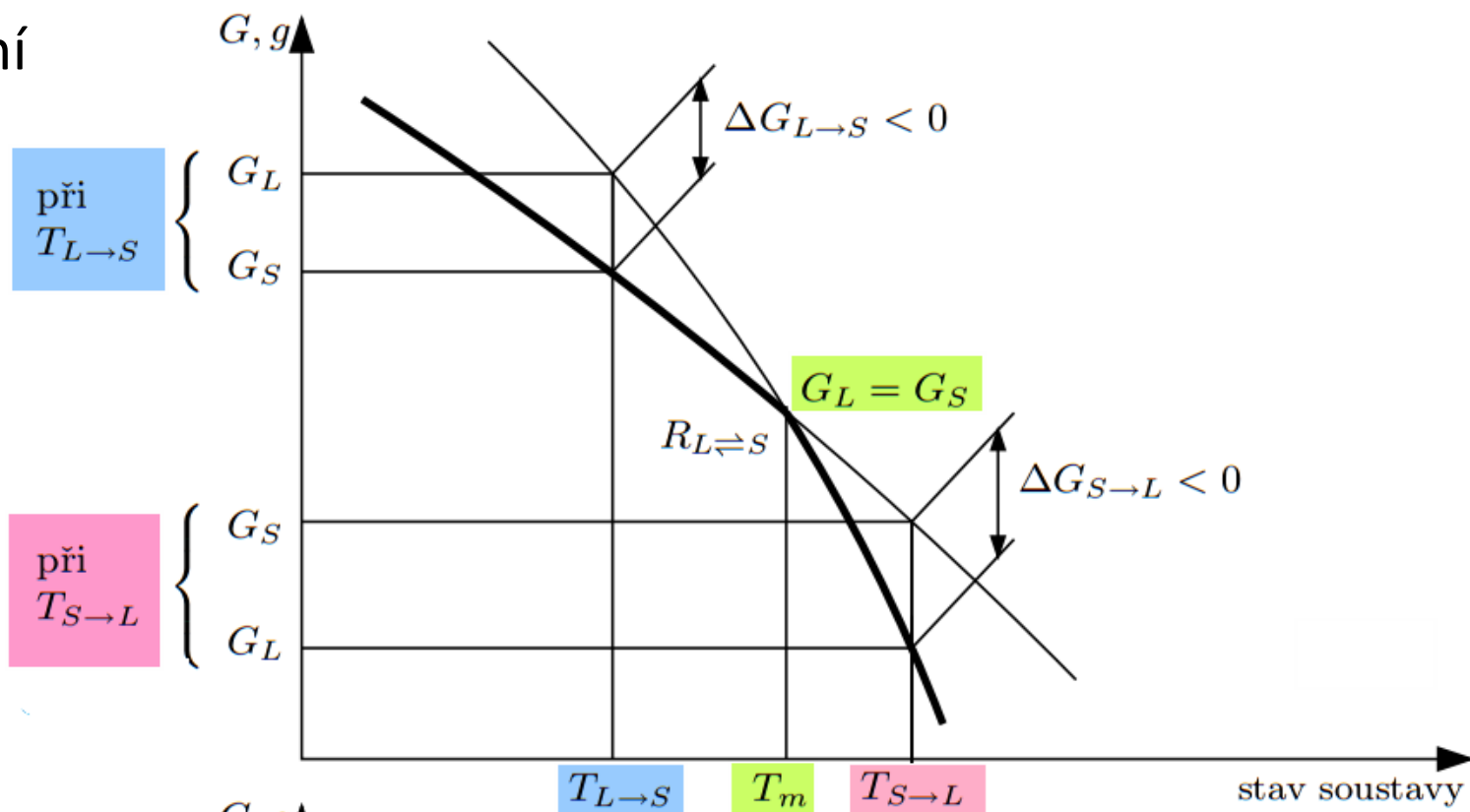
Kinetika

Termodynamické hledisko – je reakce vůbec možná??

Kontrolujeme, zda pro reakci platí, že $\Delta G < 0$

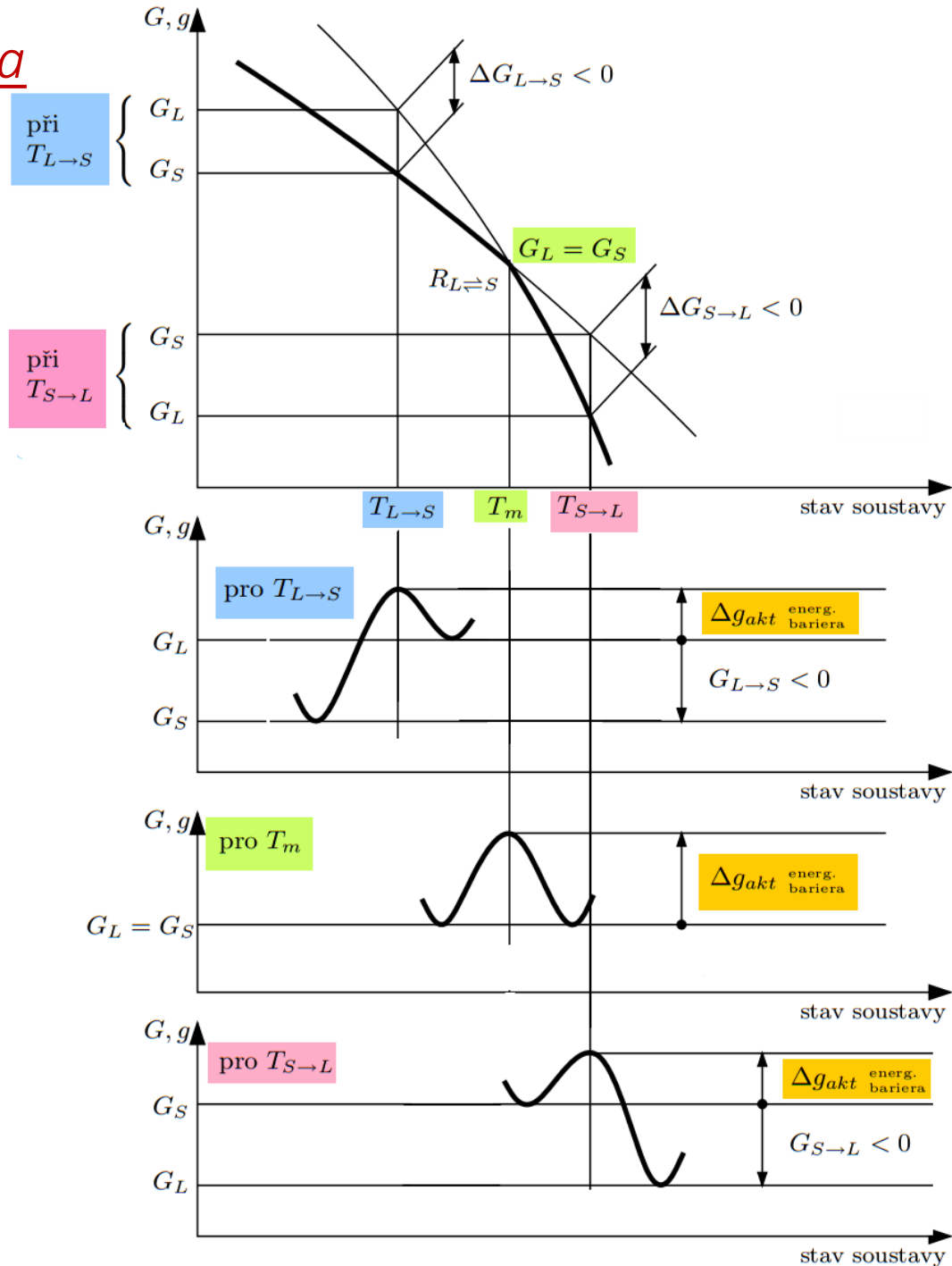
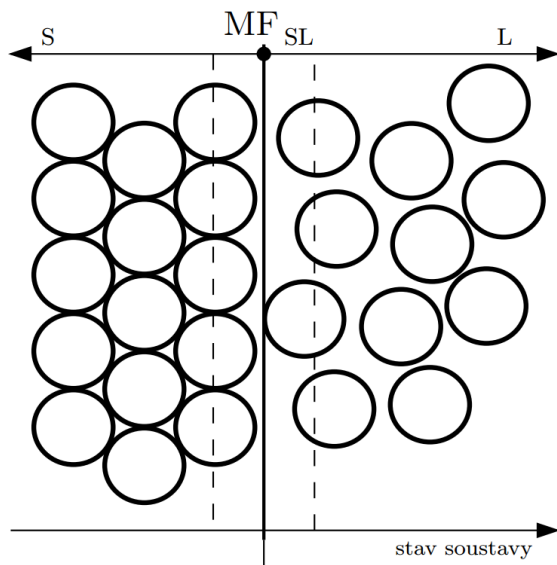
-Přehřátí

-přechlazení



Vztah mezi termodynamikou a kinetikou

Krystalizace a tavení čisté látky (analogicky i alotropické přeměny v čisté látce).



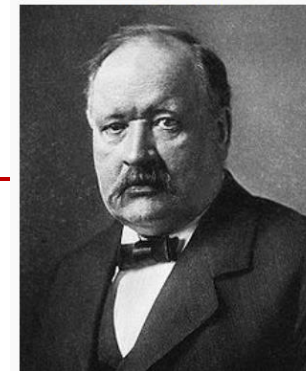
Základní pojmy kinetiky

- **Energetická bariéra** je energetická překážka mezi výchozím a konečným stavem soustavy.
- **Aktivační energie** přeměny (děje) je energie potřebná k překonání energetické bariéry mezi oběma stavy; určuje se pomocí Arrheniovy rovnice pro daný děj – kombinací experimentů a výpočtů
- **Fluktuace energie** je proměnlivá a krátkou dobu trvající kladná nebo záporná odchylka energie jednotlivých částic od průměrné hodnoty energie, která charakterizuje soustavu jako celek.
- **Energetickou bariéru překonávají jednotlivé částice postupně** vlivem fluktuace své energie. Je-li fluktuace energie (aktivační energie) kladná a větší než energetická bariéra, částice se vlivem termodynamické hnací síly přeměny přemístí, přejde z původní do nově vznikající fáze.

Základní pojmy kinetiky

- Přeměny probíhají postupně – **tvorba zárodků nové fáze a jejich růst**
- **V závislosti na teplotě probíhají přeměny různou rychlostí a trvají různou dobu**; (rozeznáváme rychlost nukleace, rychlost růstu a celkovou rychlost přeměny) ; **obecná rychlost přeměny je popsána Arrheniovou rovnicí**
- Postupný vznik nové a zánik staré fáze při dané teplotě znázorňuje **kinetická křivka**
- **Kinetický (transformační) diagram** ukazuje časový průběh dané přeměny při různých teplotách

Vývoj nové fáze od nukleace přes růst, popis tohoto děje kinetickou křivkou bude v přednášce o fázových reakcích (za dva týdny)



Born	Svante August Arrhenius 19 February 1859 Wik Castle, Sweden
Died	2 October 1927 (aged 68) Stockholm, Sweden
Nationality	Swedish
Fields	Physics , chemistry
Institutions	Royal Institute of Technology
Alma mater	Uppsala University Stockholm University

Arrheniova rovnice

- Arrheniova rovnice vyjadřuje obecnou rychlost libovolného izotermického (difuzního) děje v závislosti na teplotě

$$y' = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right)$$

Kde: y' – rychlost sledovaného děje, fyzikální rozměr je různý podle děje (např. frekvence přeskoků [s^{-1}], rychlost růstu průměru zrna [$m \cdot s^{-1}$], rychlost růstu plochy zrna [$m^2 s^{-1}$] apod.;

A – rychlostní konstanta sledovaného děje, fyzikální rozměr stejný jako y'

Q – aktivační energie sledovaného děje [$J \cdot mol^{-1}$]

R – molární plynová konstanta; $R = 8,314$ [$J \cdot mol^{-1} K^{-1}$]

T – teplota děje [K]

$\exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right)$ statistická pravděpodobnost, že soustava má k dispozici aktivační energii Q k uskutečnění děje

Čím větší jsou hodnoty A a T , a čím menší je hodnota Q , tím rychleji daný děj probíhá.

Arrheniova rovnice

- Arrheniova rovnice slouží k určení číselné hodnoty konstanty **A** a aktivační energie **Q** uvažovaného děje. Vychází se z experimentálního zjištění jeho rychlosti **y'** za různých teplot, následné grafické analýzy a závěrečných výpočtů
- Pro usnadnění grafické a regresní analýzy se Arrheniova rovnice převede logaritmováním do lineárního tvaru

$$\ln y' = \ln A - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

což je úsekový tvar rovnice přímky v souřadnicích $\ln y' - 1/T$.

- Do souřadného systému $\ln y' - 1/T$ se vynesou experimentálně určené hodnoty rychlostí děje

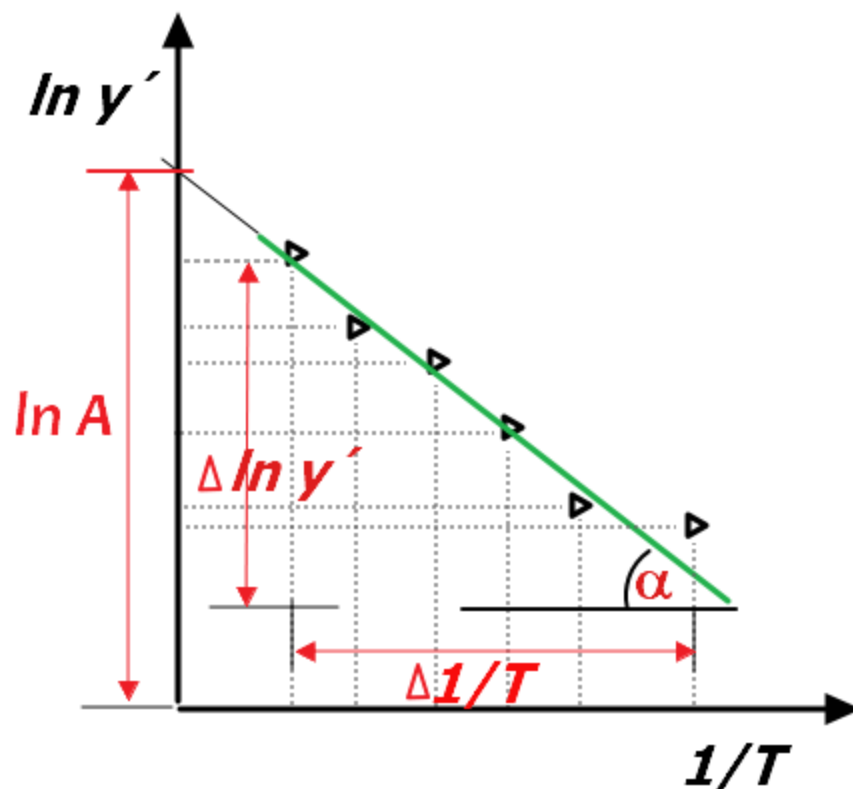
Výpočet parametrů Arrheniovy rovnice z experimentálních bodů

$$y' = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right)$$

$$\ln y' = \ln A - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

- schematicky výpočet veličin **A** a **Q**
- Konstanta A určuje výškovou polohu regresní přímky, aktivací energie **Q** její směrnici (strmost), tj. sílu závislosti rychlosti děje na teplotě
- Arrheniovy rovnici použijeme při dalším studiu vícekrát (nejdříve např. v kapitole „Difuze“)

$$-\frac{Q}{R} = \tan \alpha = \frac{\Delta \ln y'}{\Delta \frac{1}{T}}$$



Příkladem velmi důležitého děje, kde je kinetická podmínka zásadní je

Difuze

Podstata difúze

- Difúze je přenosový děj, při němž dochází k přemístění difundující látky základním materiálem - většinou z míst, kde je difundující látky více do míst, kde je jí méně (koncentrační spád)
- Difúze se uskutečňuje pomocí velkého počtu náhodných přeskoků atomů nebo iontů, jejichž výsledkem je statistické zmenšení koncentračních rozdílů
- Difúze je děj samovolný (spontánní), nevratný, tepelně aktivovaný (Arrheniova rovnice)
- Cíl (konec) přenosového děje = vyrovnaní rozdílů v koncentraci, dosažení rovnováhy

Difúze - vliv skupenství

- u plynů a kapalin probíhá přemístění látky snadno, kromě toho se může uskutečnit i jinak než difúzí (např. mechanickým mícháním)
- difúze látkou **v tuhém stavu** je obtížná, časově náročná a je **jediným možným způsobem** přenosu látky – proto je významným dějem

vliv druhu materiálu

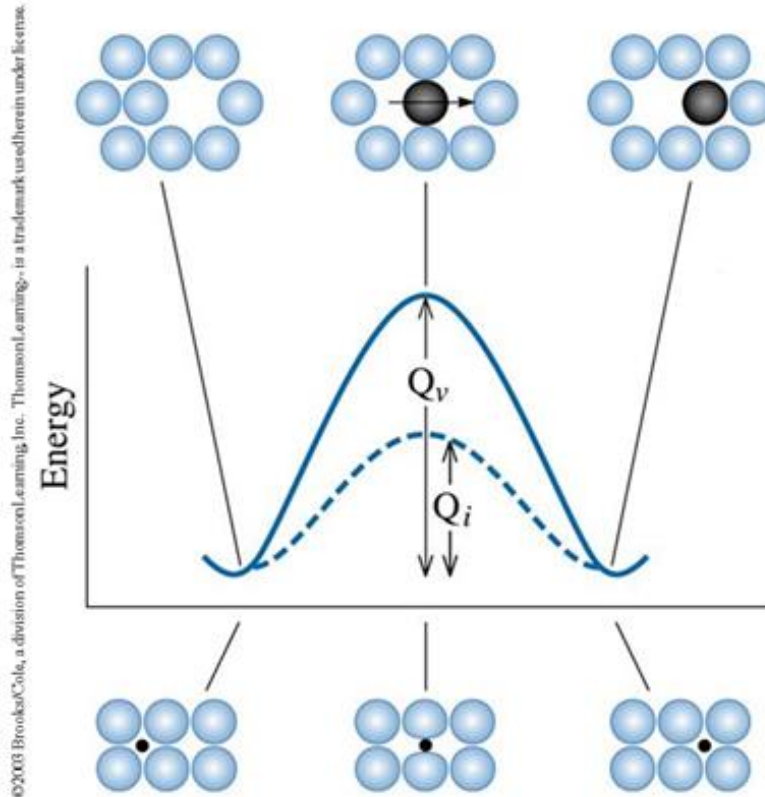
- v kovových a keramických materiálech probíhá difúze obdobným způsobem
- difúze v polymerech má jinou podstatu a charakter, vy

Neuspořádaný tepelný pohyb atomů, iontů a vakancí

- Atomy a ionty jsou vlivem tepelné energie v neustálém neuspořádaném pohybu (např. z uzlové polohy do vedlejší vakance, z jedné intersticiální polohy do druhé, apod.)
- Rychlost pohybu atomů a iontů se vyjadřuje jako frekvence jejich přeskoků z jedné polohy do druhé, $f [\text{s}^{-1}]$
- Rychlost difuze popisuje Arrheniova rovnice - uvádí do souvislosti rychlost pohybu atomů s aktivační energií – tj. s dodatečnou energií částice, která její přeskoky umožní
- \uparrow Aktivační energie $\Rightarrow \downarrow$ rychlost děje

Mechanismus difúze

Vakantní



$$f = z \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta G_v}{R \cdot T}\right)$$

Intersticiální

$$f = z \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{R \cdot T}\right)$$

z – počet nejbližších míst, do nichž může atom přeskočit

ν – frekvence kmitavého pohybu atomů kolem uzlových poloh

ΔG_m = práce vynaložená na překonání meziatomové vazebné energie

ΔG_v = práce vynaložená na přeskok vakance

Náročnost mechanismů difúze

- Aktivační energie intersticiální difuze Q_i je menší než aktivační energie vakantní Q_v (samodifuze)

$$Q_i = \Delta G_m$$

$$Q_v = \Delta G_m + \Delta G_v$$

$$Q_i < Q_v \Rightarrow D_i > D_v$$

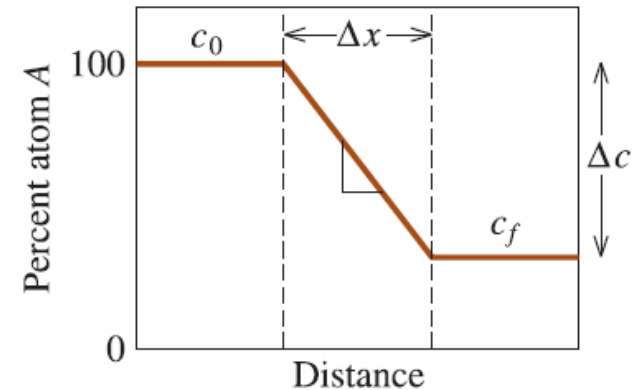
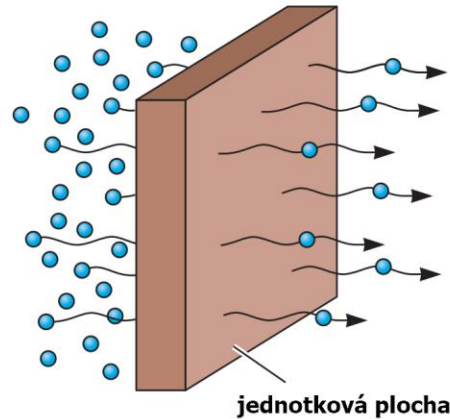
- Difuze intersticiálních atomů (intersticiální mechanismus difuze) je energeticky méně náročná a probíhá rychleji než difuze substitučních atomů (vakantní mechanismus difuze)
- Intersticiálním mechanismem se v materiálu pohybují intersticiální atomy
- Vakantním mechanismem probíhá samodifuze a difuze cizích prvků (nečistot, legur) = heterodifuze

Difuze stacionární a nestacionární

stacionární

Koncentrace se s časem nemění

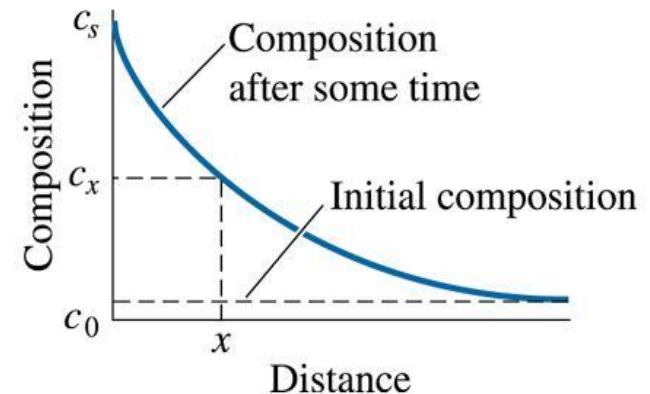
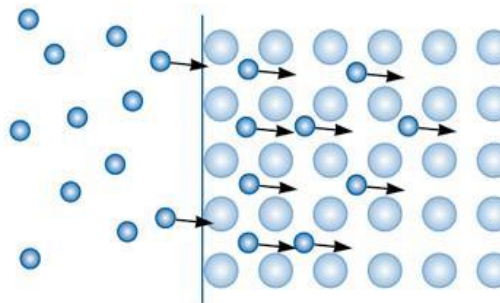
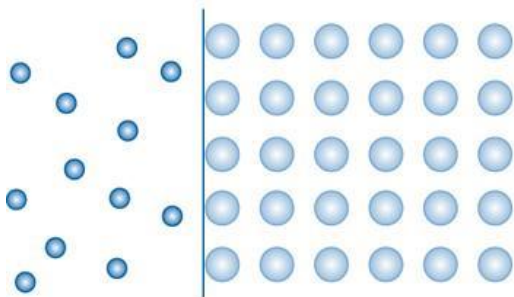
$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = 0$$



nestacionární

Koncentrace se s časem mění –
sycení nebo ochuzování

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} \neq 0$$





Adolf Eugen Fick (1829-1901)

Born	3 September 1829 Kassel, Electorate of Hesse
Died	21 August 1901 (aged 71) Blankenberge, Flanders
Nationality	German
Fields	Physiology Biophysics
Institutions	University of Zurich University of Würzburg
Alma mater	University of Marburg

Stacionární difúze - 1. Fickův zákon

$$J_A = -D_A \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

- J_A [kg.m⁻²s⁻¹] je difúzní tok látky **A**
– množství látky **A** [kg] přenesené za jednotku času $dt=1$ [s] jednotkovou plochou průřezu vzorku $S=1$ [m²] kolmou na směr difuze v místě, kde gradient koncentrace má příslušnou hodnotu
- D_A [m²s⁻¹] je koeficient difúze (difuzivita) látky **A**; má význam rychlostní konstanty difúze

$\frac{\partial c_A}{\partial x}$ [kg.m⁻³m⁻¹] je gradient koncentrace látky **A**; geometricky je to směrnice tečny ke křivce koncentračního profilu v daném místě **x**;
z hlediska 1FZ je to hybná síla difuze (ve skutečnosti není hybnou silou koncentrace, ale chemický potenciál – může totiž nastat i obrácená difuze)

- c_A [kg.m⁻³] je okamžitá objemová koncentrace látky **A**
- **x** [m] je polohová souřadnice ve směru osy **x**, který je směrem difúze

Nestacionární difuze - 2. Fickův zákon

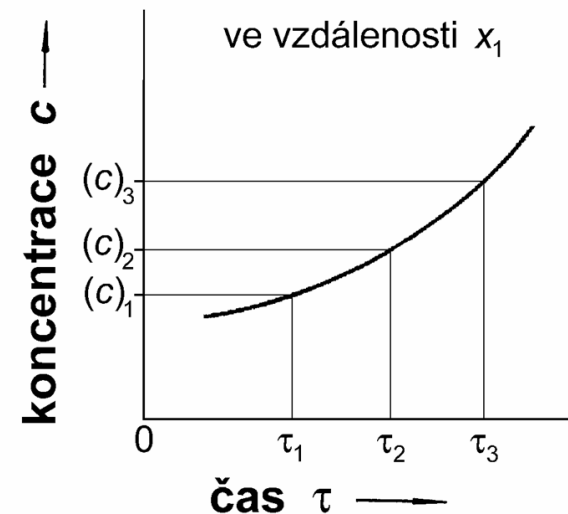
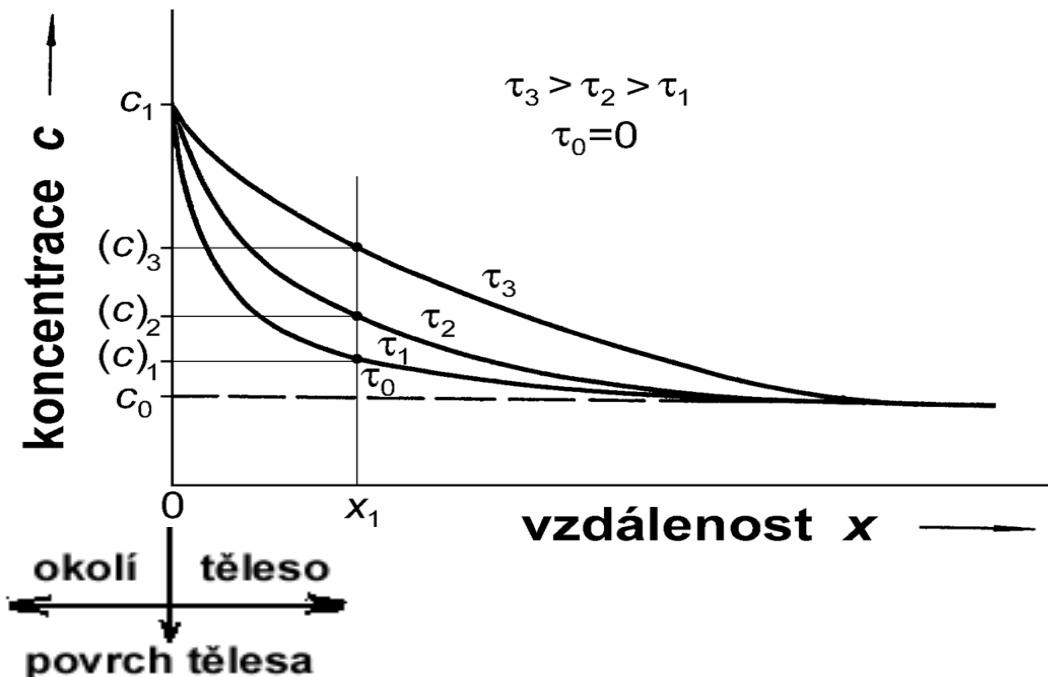
$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \tau}$ změna koncentrace
v závislosti na čase

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \tau} = \mathbf{D} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial \mathbf{x}^2}$$

$\frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial \mathbf{x}^2}$ křivost koncentračního
profilu v daném místě x

Uvažujeme $\mathbf{D} = \text{konst}$,
reálně se s koncentrací
mírně mění

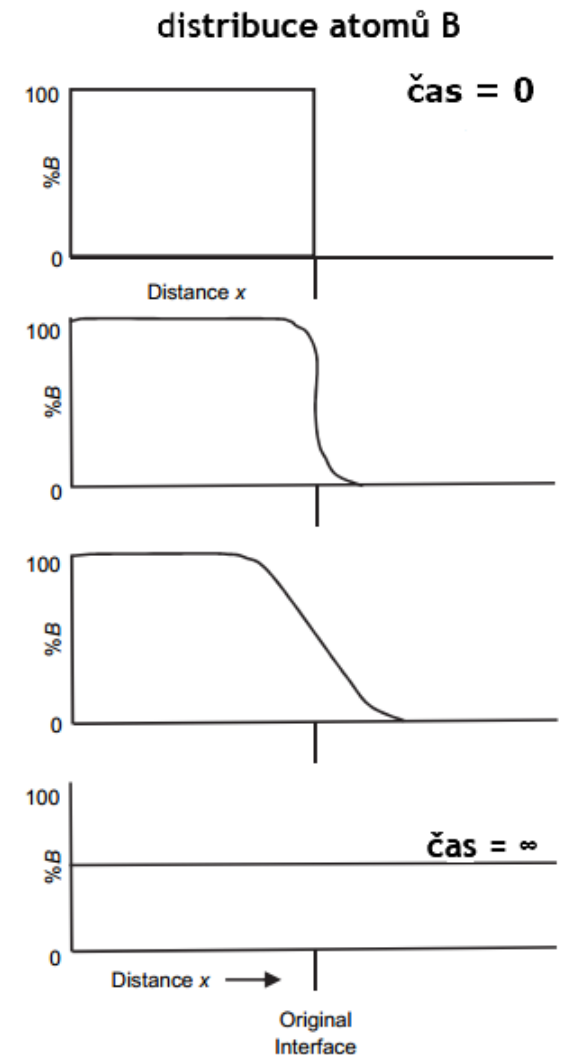
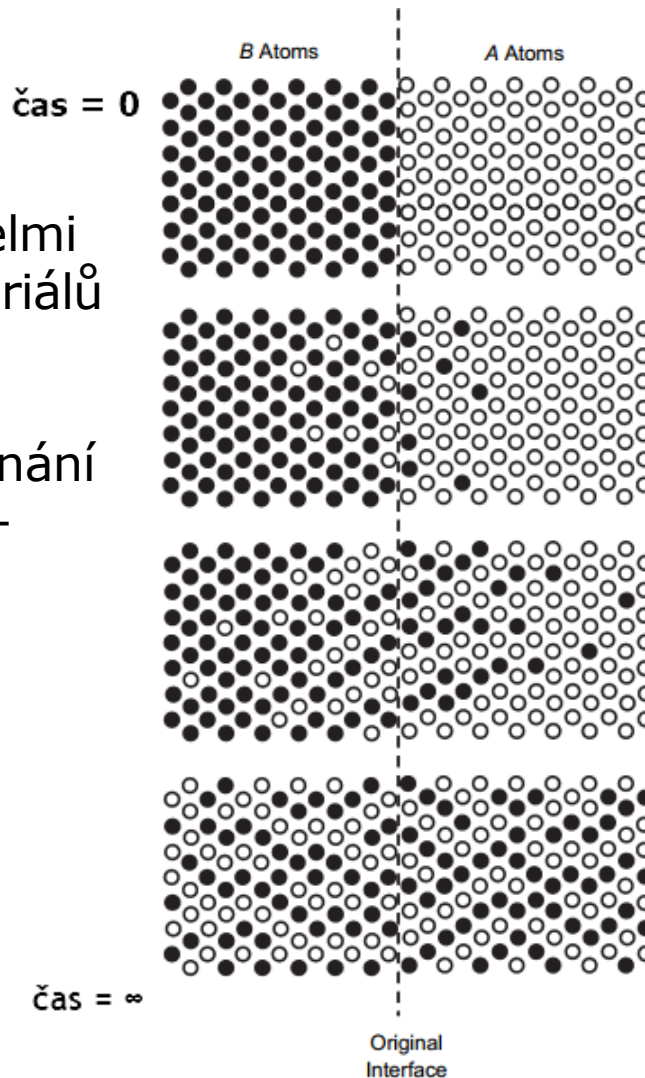
Nasycování povrchu tělesa



Nestacionární difúze - *Difuzní článek*

Schodový profil dvou velmi těsně přiblížených materiálů s různým složením

Postupně dojde k vyrovnnání koncentračního profilu – zdroj i cíl difundujících atomů jsou konečné



2. Fickův zákon, příklad použití

- Jakou dobu nasycování volíme při dané teplotě
- Jakou teplotu zvolit abychom v určité hloubce pod povrchem dosáhli určité koncentrace c (vliv teploty se projevuje přes hodnotu koeficientu difuze).

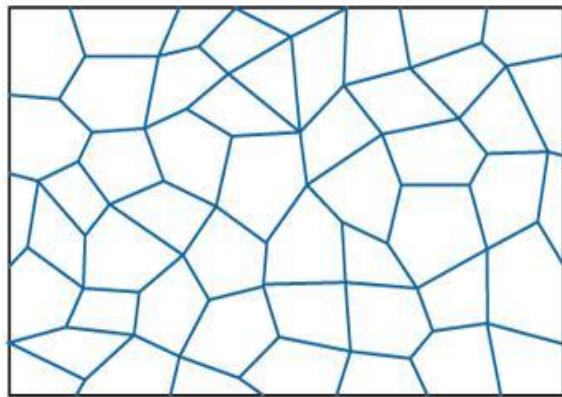
Cementování

- Uhlík difunduje do povrchu cementované součásti
- Zvýšená koncentrace uhlíku vytváří na povrchu pevnější ocel, schopnou navíc i tepelného zpracování –zušlechtění

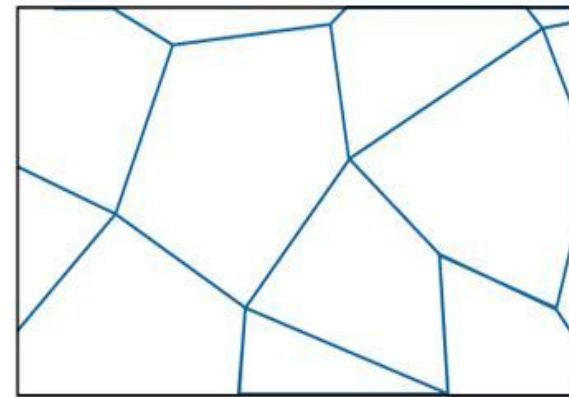


Příklad využití difúze

Růst velikosti zrna



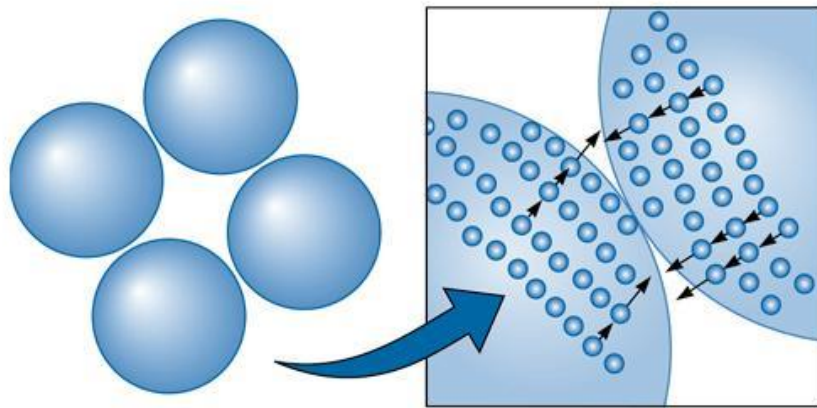
(a) Initial microstructure



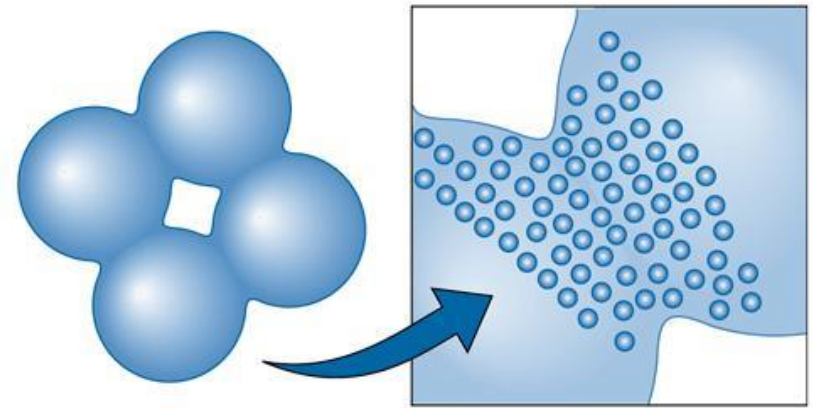
(b) Microstructure after grain growth

Příklad využití difúze

Slinování keramiky



Compacted product

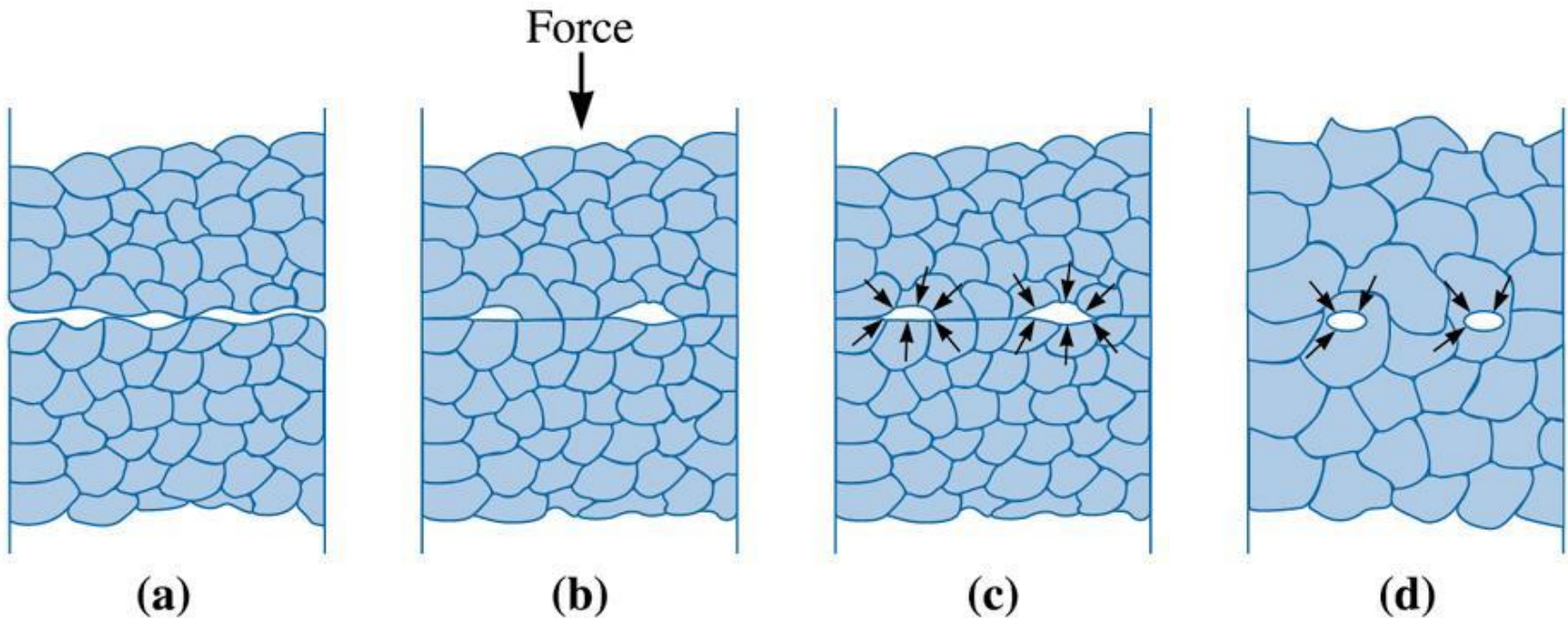


Partly sintered product

©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

Příklad využití difúze

Difuzní spojování



Difúze v polymerech

- U polymerů je nejdůležitější difúze atomů nebo malých molekul mezi dlouhými polymerními řetězci. Proto z inženýrského hlediska se častěji zvažuje propustnost polymerů než difúzní koeficienty
- Propustnost se udává pomocí objemu plynu nebo páry, který projde při dané teplotě a vlhkosti za jednotku času jednotkovou plochou a jednotkovou tloušťkou uvažovaného materiálu
- Obecně platí: čím kompaktnější je struktura polymeru, tím menší je jeho propustnost; např. high-density polyethylen (HDPE) vykazuje nižší propustnost než low-density polyethylen (LDPE)
- Propustnost polymerů je rozdílná pro různé difundující látky; např. polymery s polárními skupinami (jako ethylen vinyl alcohol – EVA) propouštějí snadněji vodní páru než kyslík; polyetylén se chová výrazně opačně

Máme k dispozici několik základních nástrojů pro popis stavu a popis změn v materiálech v závislosti na jejich složení a vnějších podmínkách

- * **Gibbsův zákon fází**
- * **Gibbsovu energii** jako kritérium **rovnováhy**
- * **Aktivační energii** jako kritérium kinetické možnosti **reakcí**
a
- * **Difuzi** jako mechanismus **pohybu atomů** v tuhé látce
všechny je nutné mít na zřeteli, když se pracuje s
- * **fázovými diagramy**

první jednoduché již byly v minulé přednášce, nyní zavedeme několik dalších základních tvarů

Rovnovážné diagramy

zobrazují koncentrační rozsah existence fází, které jsou za daných vnějších podmínek (teplota T a tlak p) v rovnováze

- vynáší se v osách *teplota T - chemické složení c_i*
- diagramy jsou izobarické ($p = \text{konst.}$) při atmosférickém tlaku
- udávají kvalitativní i kvantitativní popis existence daných fází
- popis diagramů: fázový, strukturní
- rovnovážné diagramy:
 - soustav o dvou složkách (A,B) - ***binární diagramy***
 - soustav o třech složkách (A,B,C) - ***ternární diagramy***

Základní binární rovnovážné diagramy

Předpoklady:

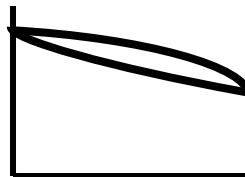
- složky jsou v tekutém stavu dokonale rozpustné
- složky v tuhém stavu neprodělávají překrystalizaci (nepolymorfní)

Rozdělení diagramů dle vzájemné rozpustnosti složek v tuhém stavu:

- ❖ *s úplnou rozpustností - Roseboom I* (ukázán již na minulé přednášce)
 - ❖ *s úplnou rozpustností a s minimem - Roseboom II*
 - ❖ *s úplnou rozpustností a s maximem - Roseboom III*
- ❖ *s úplnou nerozpustností a **eutektickou reakcí** – Roseboom V*
- ❖ *s částečnou rozpustností a **eutektickou reakcí** – Roseboom Va*
- ❖ *s částečnou rozpustností a **peritektickou reakcí** – Roseboom IV*

BRD podle vzájemné rozpustnosti obou komponent

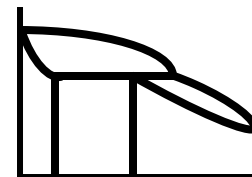
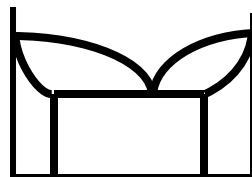
❖ úplně rozpustné



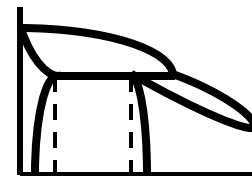
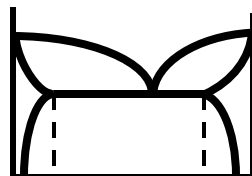
❖ částečně rozpustné

eutektická reakce

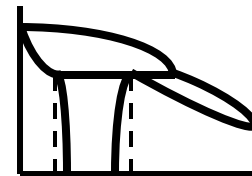
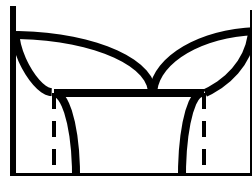
peritektická reakce



bez změny
rozpustnosti



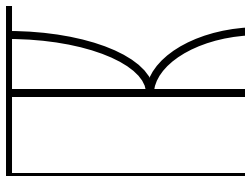
klesající
rozpustnost



rostoucí
rozpustnost

rozpustnost
v tuhém stavu

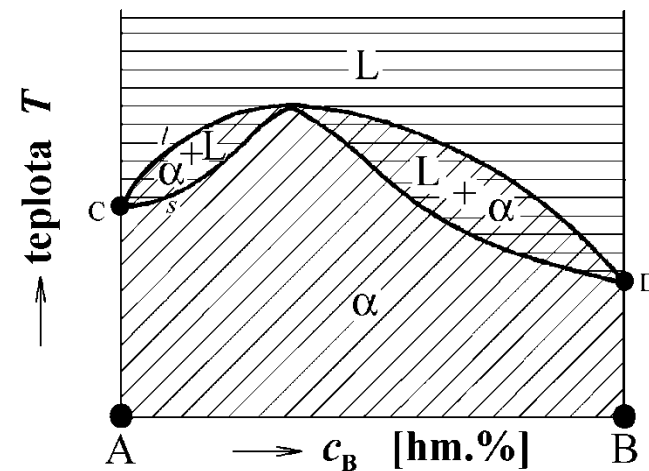
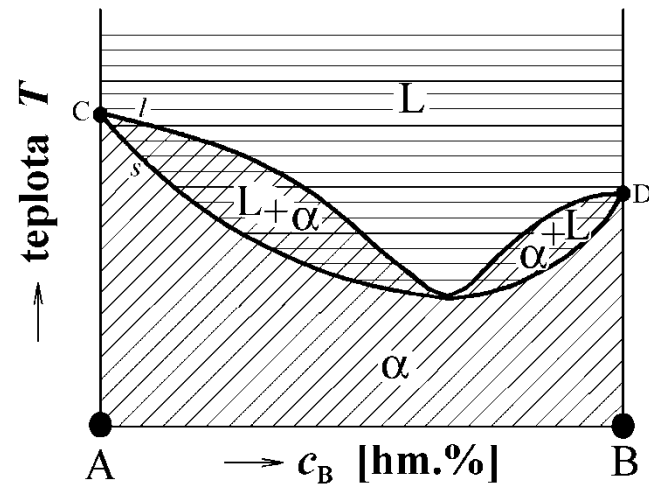
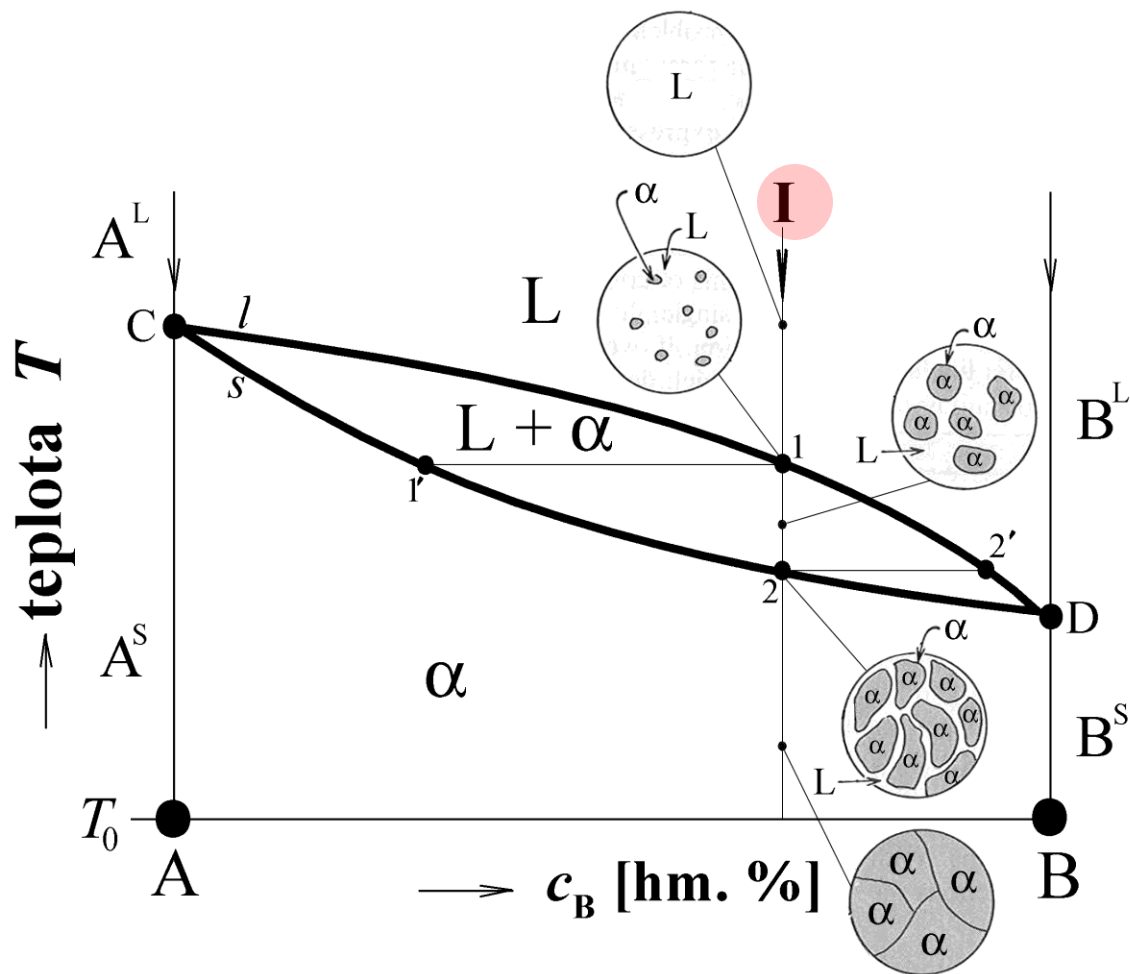
❖ úplně nerozpustné



BRD s úplnou rozpustností

Např.: Ni – Cu, Au – Pt, Au – Ag, Bi – Sb

MgO – FeO, MgO – NiO

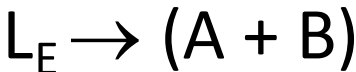


BRD s úplnou nerozpustností a eutektickou reakcí

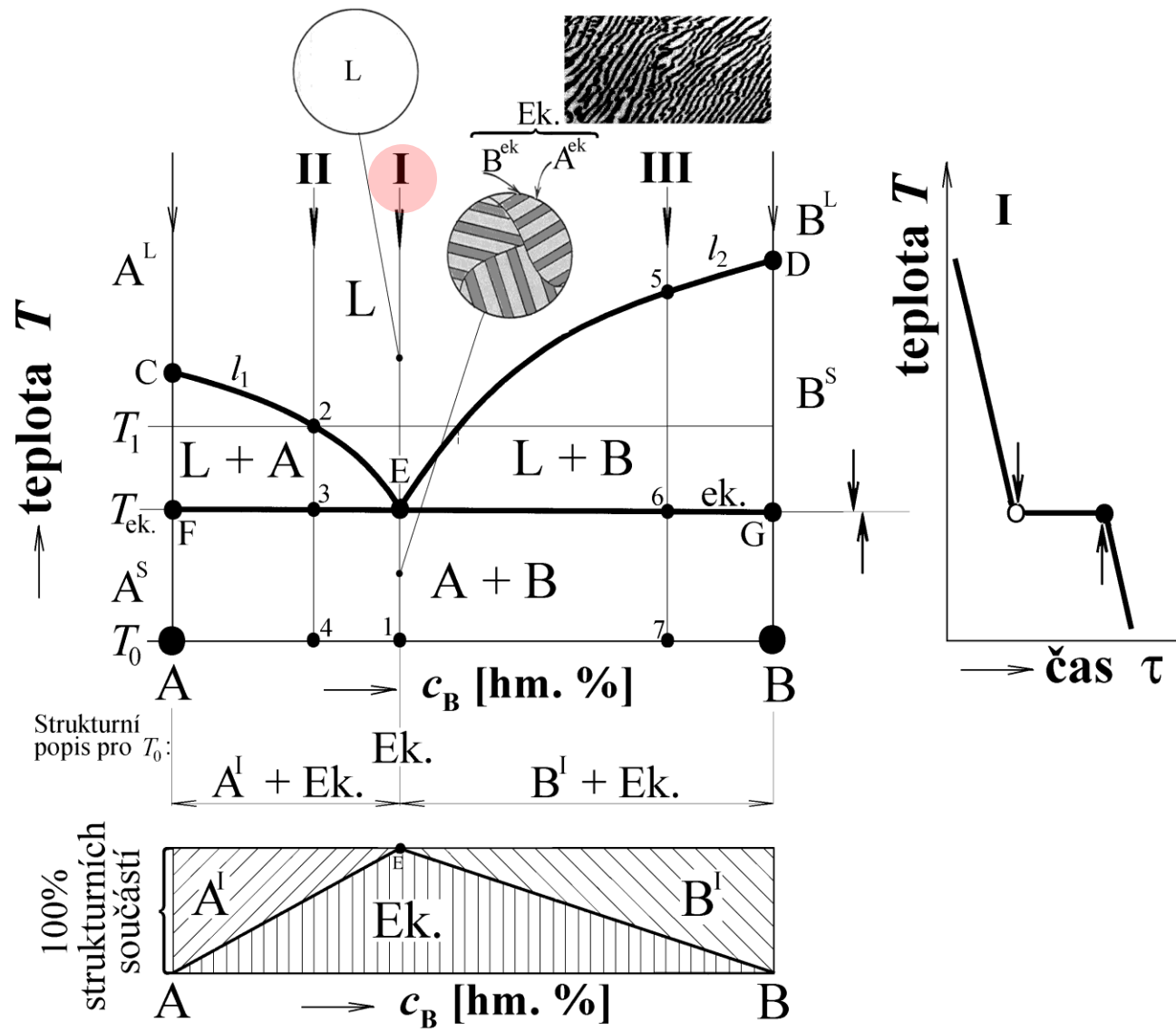
- Např.: Sn–Zn, Bi–Cd

Eutektická reakce

$v = 0$



(A + B) eutektikum



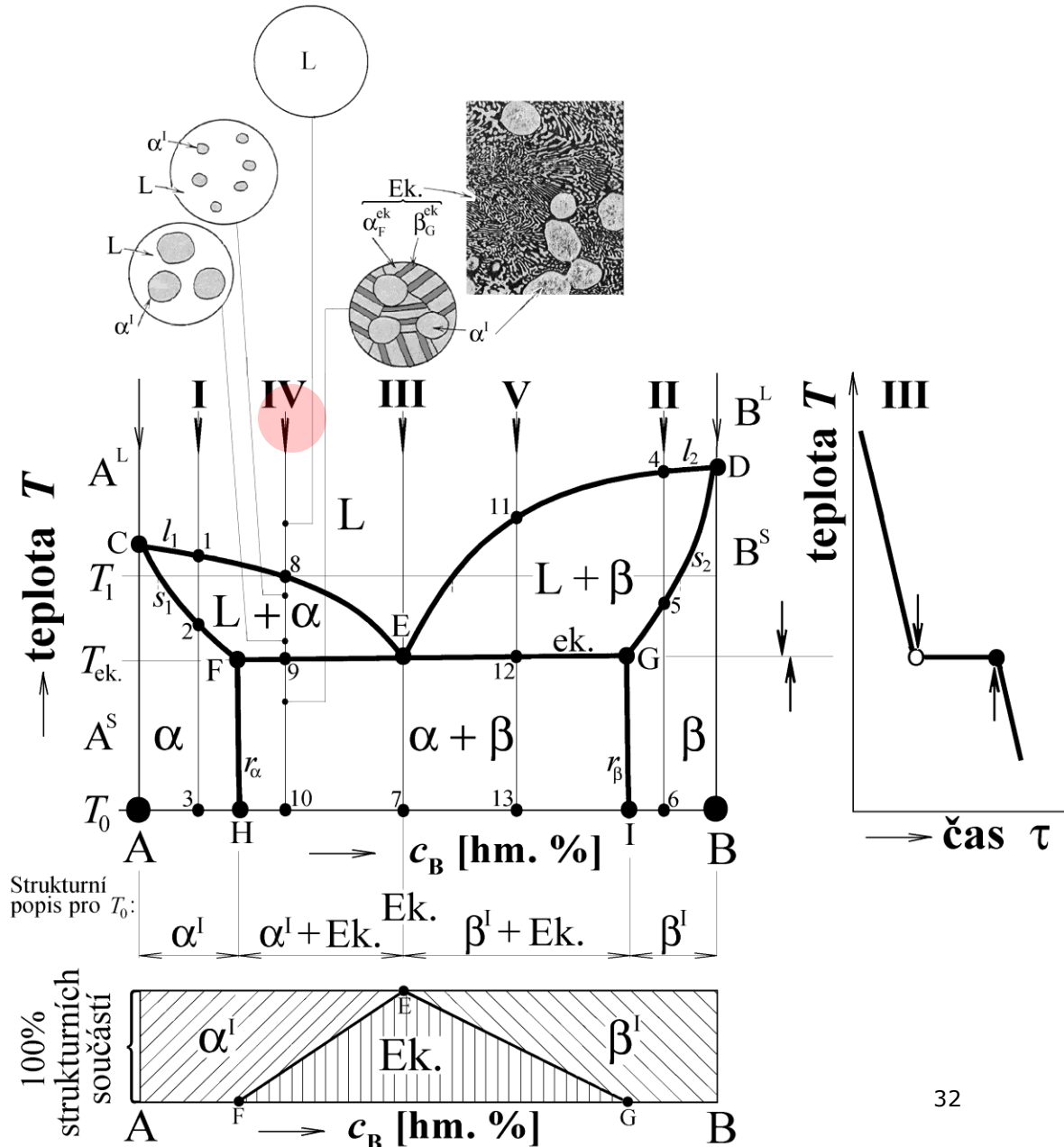
BRD s částečnou rozpustností a eutektickou reakcí

Eutektická reakce

$v = 0$

$L_E \rightarrow (\alpha_F + \beta_G)$

$(\alpha_F + \beta_G)$ eutektikum



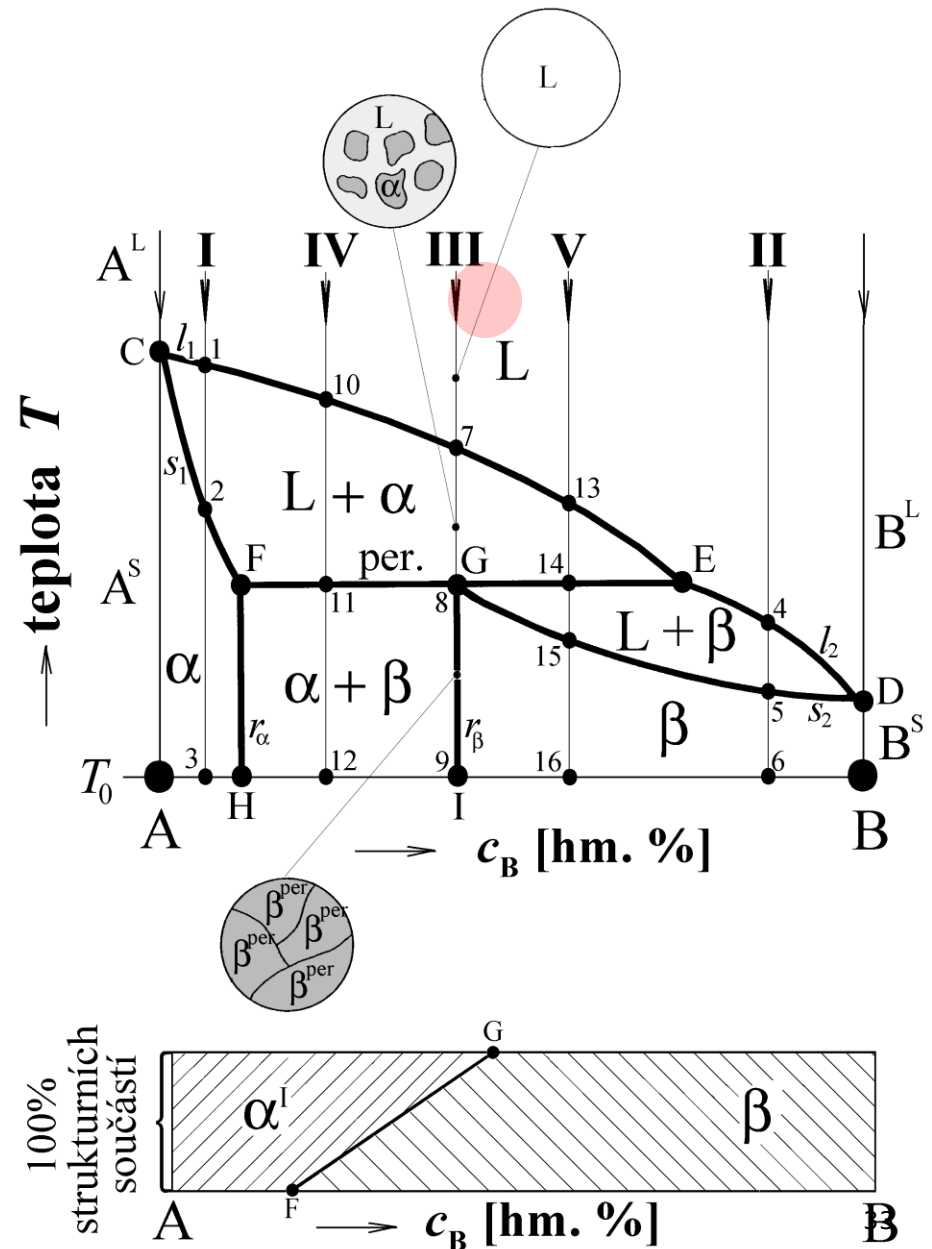
BRD s částečnou rozpustností a peritektickou reakcí

Peritektická reakce

$$v = 0$$



β_G peritektikum



Binární rovnovážné diagramy se změnou rozpustnosti v tuhém stavu

- složky jsou v tekutém stavu dokonale rozpustné
- složky neprodělávají překrystalizaci v tuhém stavu
- Varianty diagramů dle způsobu krystalizace a změny rozpustnosti:
 - s ***eutektickou reakcí*** s oboustrannou částečnou klesající nebo vzrůstající rozpustností v tuhém stavu
 - s ***peritektickou reakcí*** s oboustrannou částečnou klesající nebo vzrůstající rozpustností v tuhém stavu

BRD s eutektickou reakcí se změnou rozpustnosti v tuhém stavu s oboustrannou částečnou klesající rozpustností v tuhém stavu

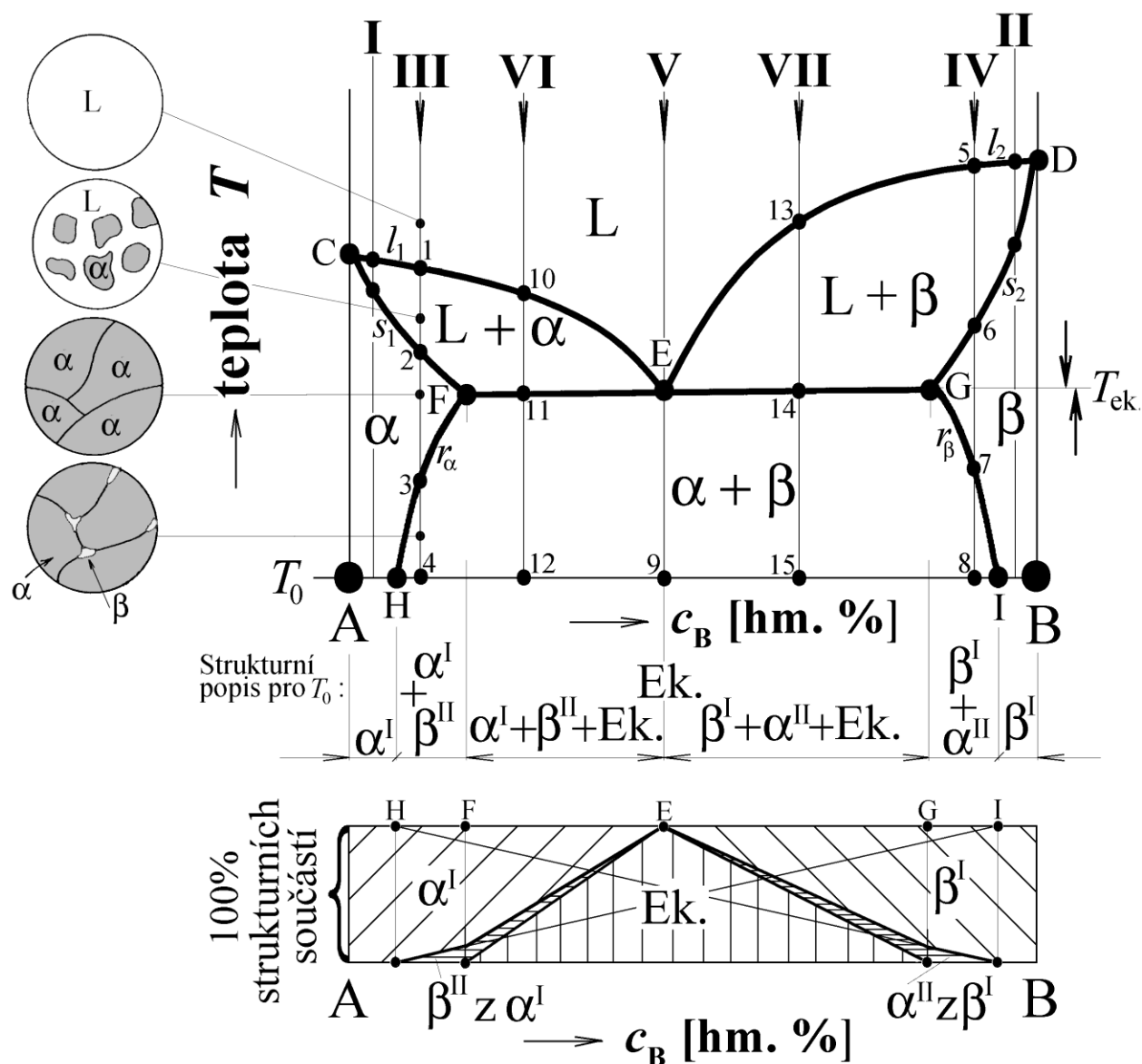
Např.: Pb – Sn, Al – Si,
Cu – Ag

Eutektická reakce

$v = 0$

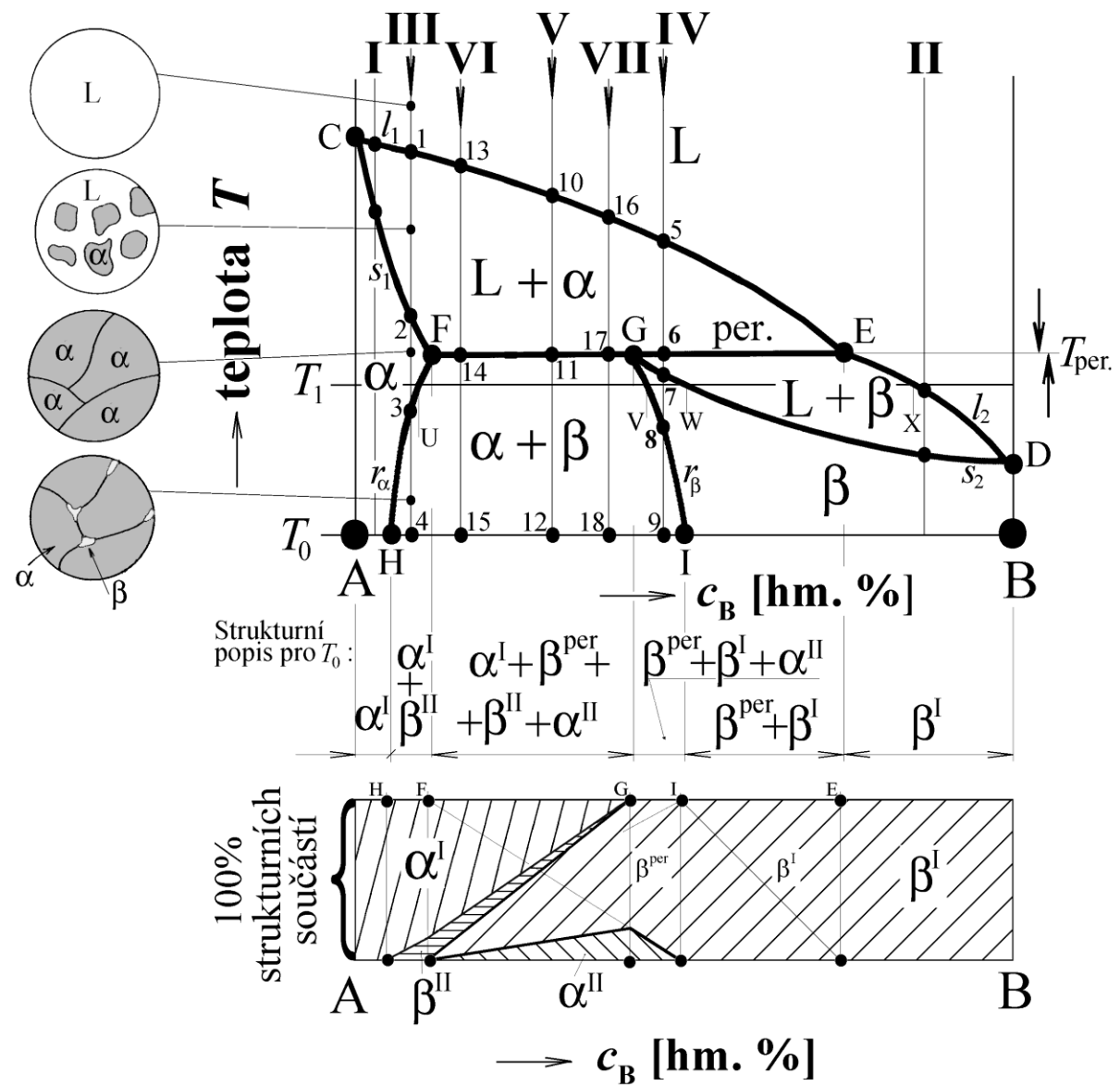
$L_E \rightarrow (\alpha_F + \beta_G)$

$(\alpha_F + \beta_G)$ eutektikum



BRD s *peritektickou reakcí* se změnou rozpustnosti v tuhém stavu *s oboustrannou částečnou klesající rozpustností v tuhém stavu*

Peritektická reakce
 $v = 0$
 $\alpha_F + L_E \rightarrow \beta_G$
 β_G peritektikum



Binární rovnovážné diagramy s intermediární fází

Předpoklady:

- ❖ složky jsou v tekutém stavu dokonale rozpustné
- ❖ složky jsou v tuhém stavu vzájemně nerozpustné
- ❖ při určité koncentraci složek se tvoří intermediární fáze

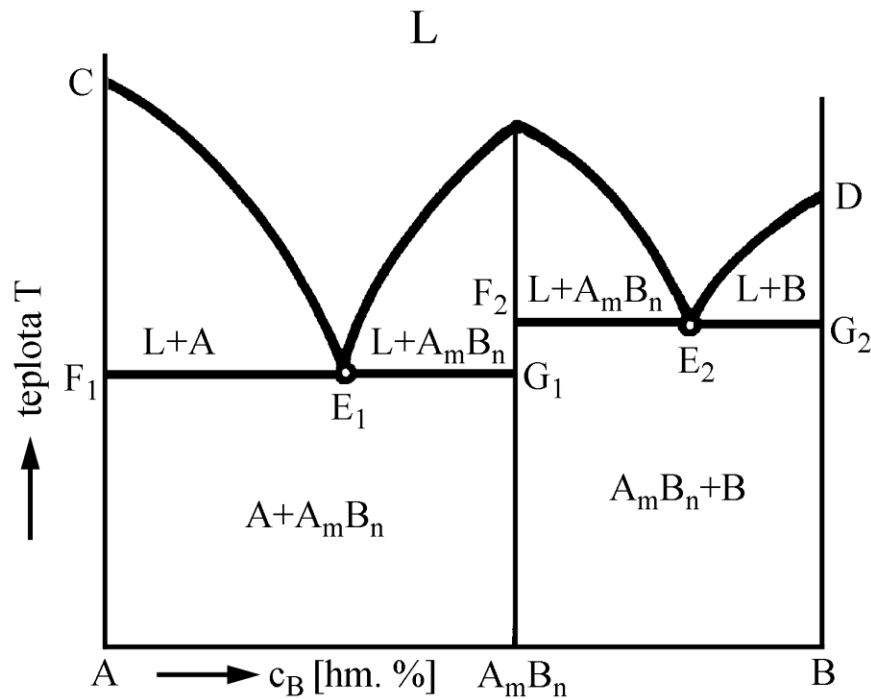
Rozdělení diagramů:

- ❖ *s intermediární fází o **neproměnném** složení*
- ❖ *s intermediární fází o **proměnném** složení*

Binární rovnovážné diagramy s intermediární fází

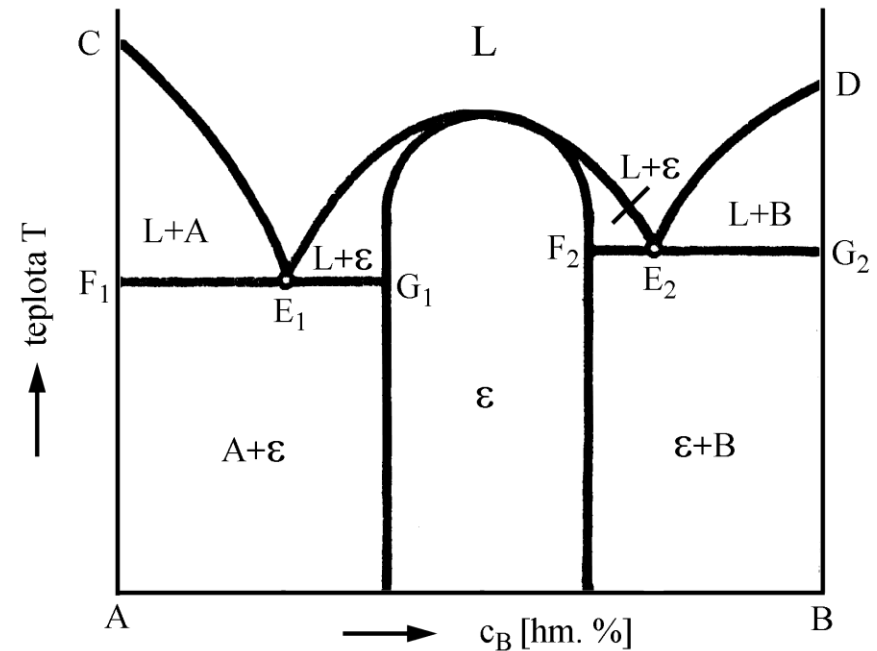
s intermediární fází o **neproměnném** složení

s intermediární fází o **proměnném** složení



$L_{E1} \rightarrow (A_{E1} + A_mB_{nG1})$ eutektikum E_1

$L_{E2} \rightarrow (A_mB_{nF2} + B_{G2})$ eutektikum E_2



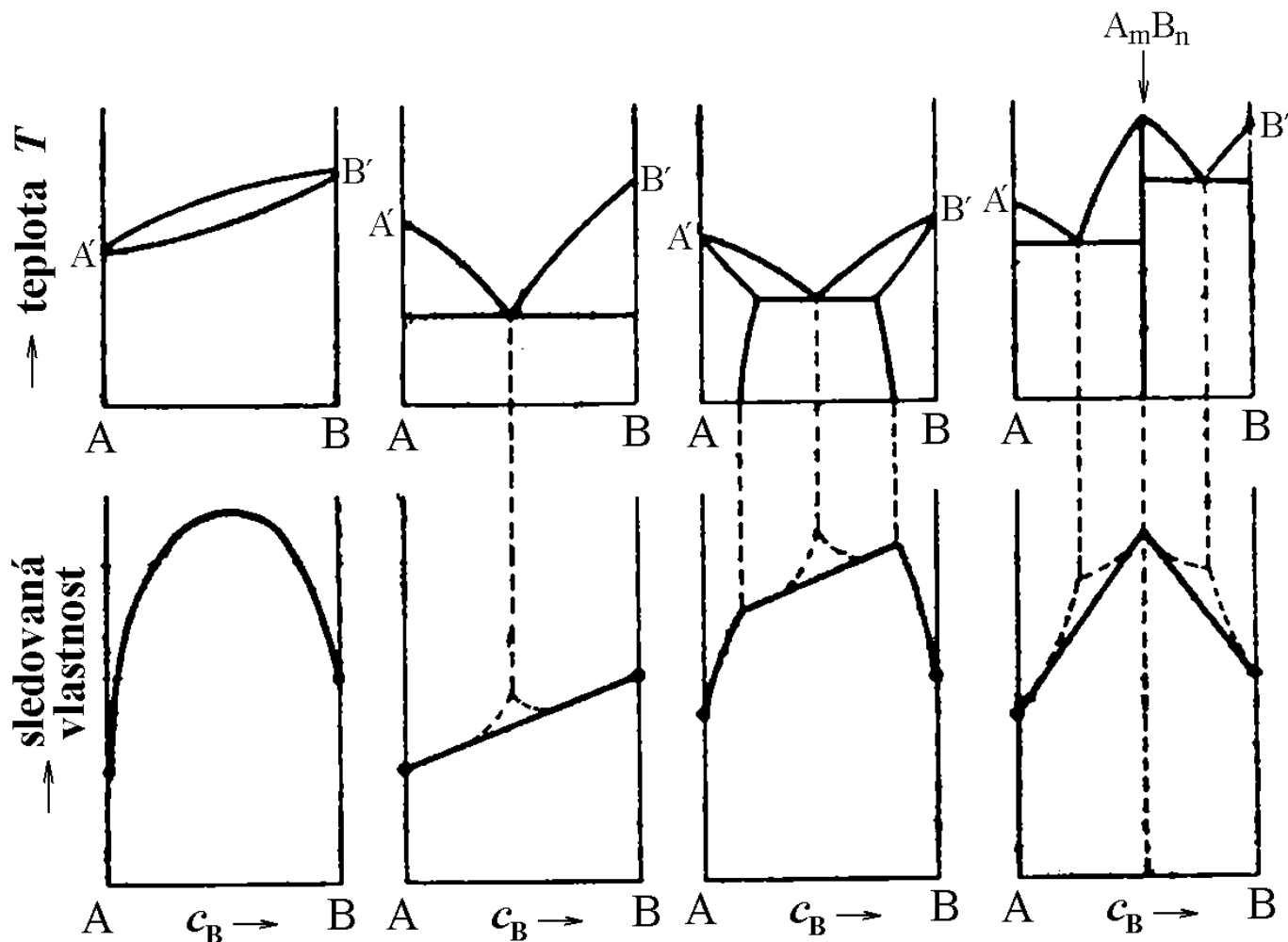
$L_{E1} \rightarrow (A_{E1} + \epsilon_{G1})$ eutektikum E_1

$L_{E2} \rightarrow (\epsilon_{F2} + B_{G2})$ eutektikum E_2

Informace, které nesou fázové diagramy

Mimo fázové složení a možnost odhadnout mikrostrukturu.

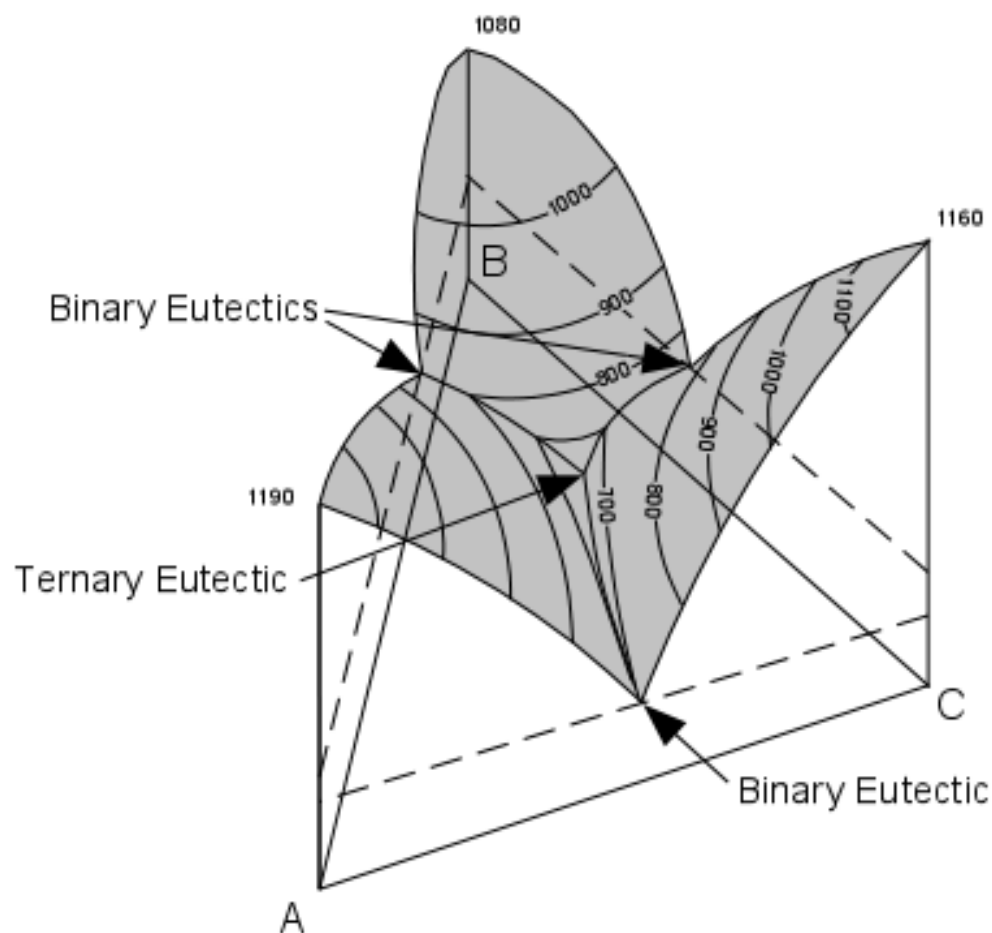
Diagramy udávají informativní průběhy některých vlastností (tvrdost, pevnost, elektrický odpor)



Vícesložkové soustavy

Ternární slitiny

- způsob zobrazování složení slitin v rovnostranném trojúhelníku
- rovnovážný diagram je prostorový, teplota se zobrazuje v prostoru



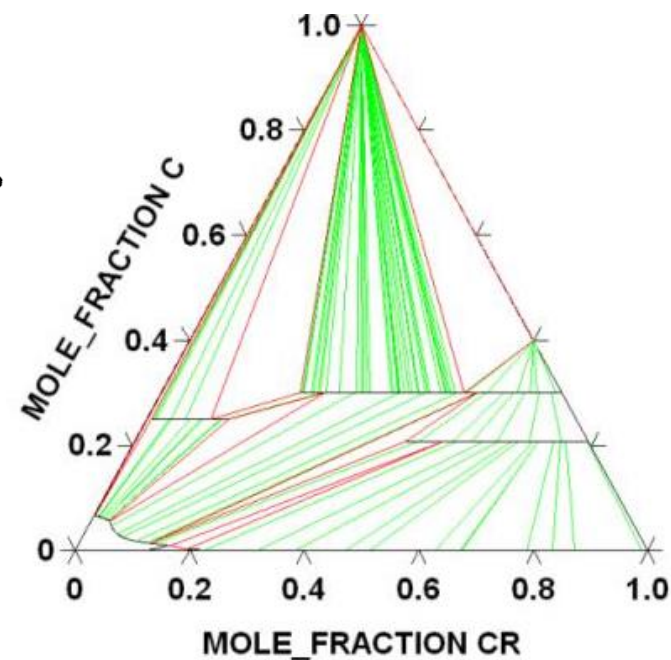
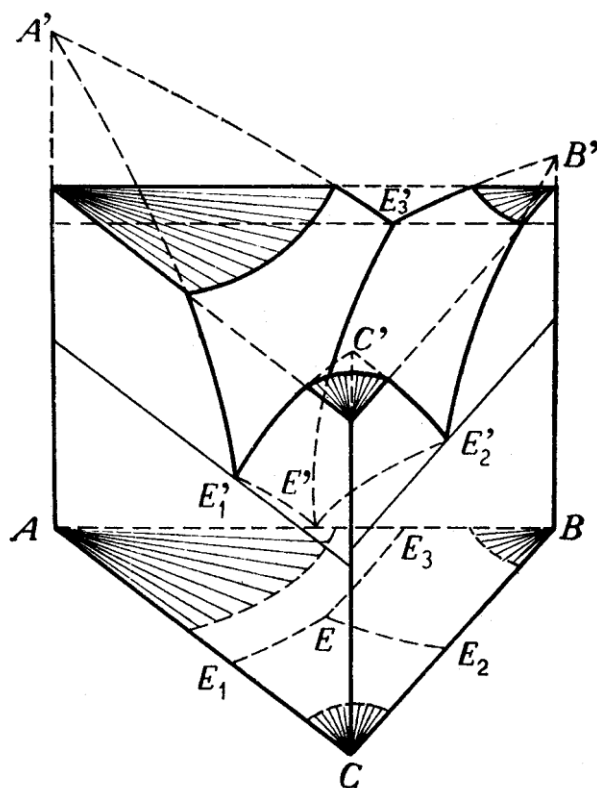
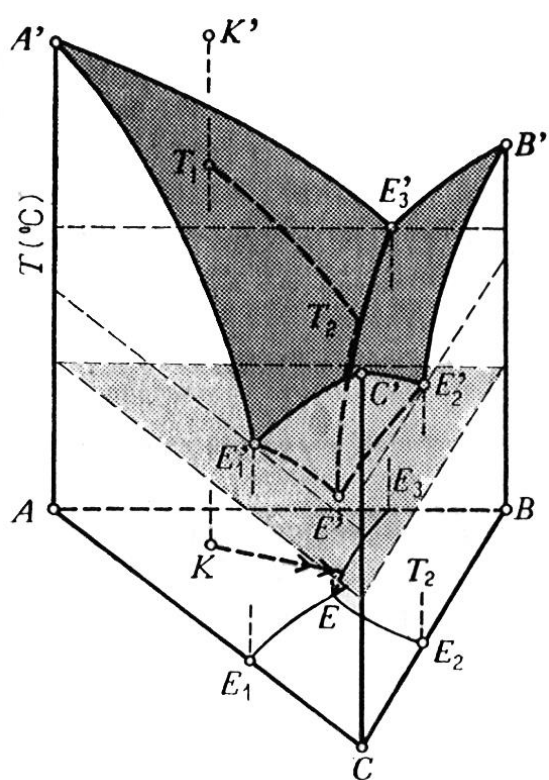
Vícesložkové soustavy

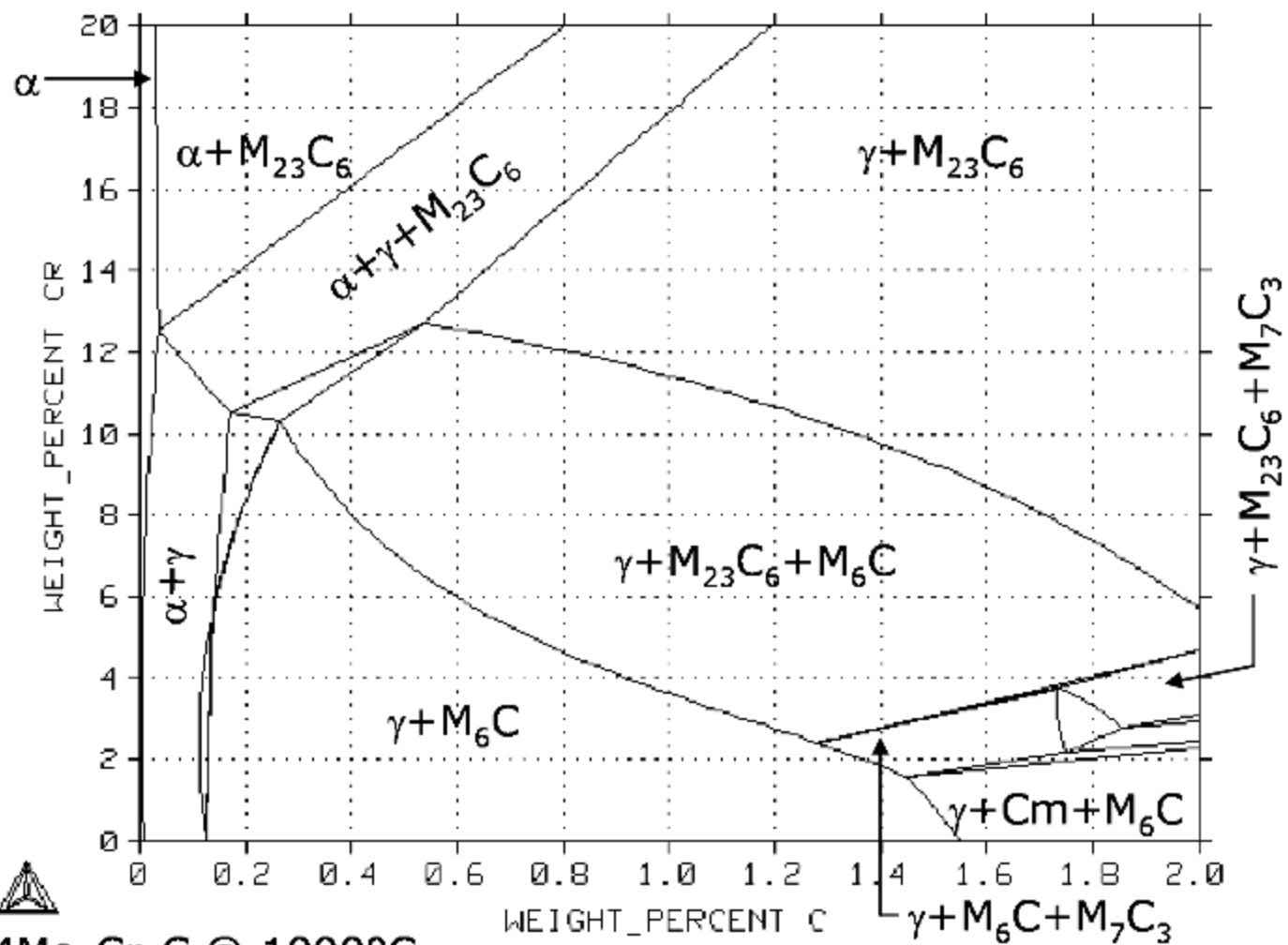
Ternární slitiny

řezy ternárními diagramy:

horizontální pro konstantní teplotu

vertikální pro daná složení (pseudobinární diagram)

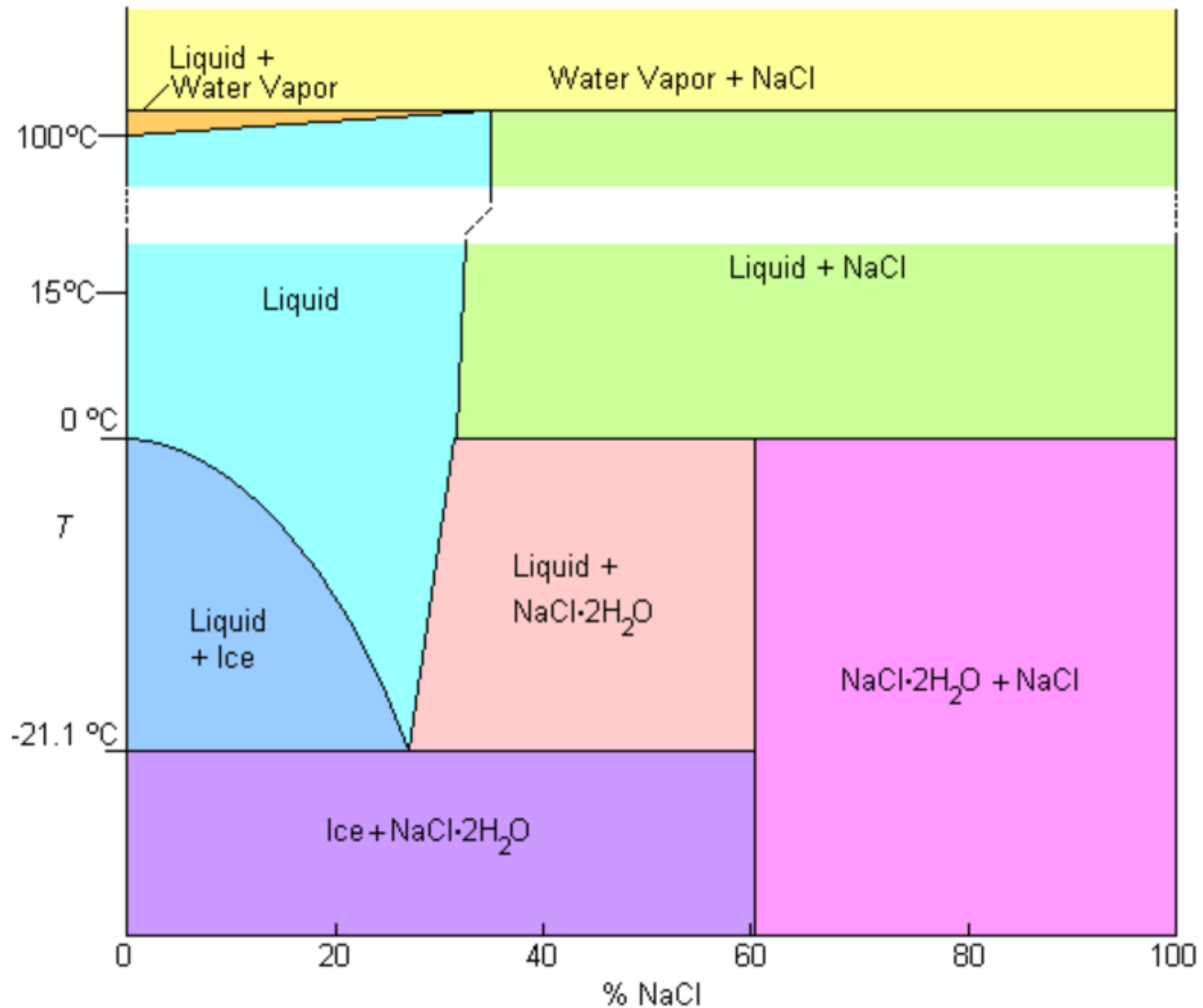




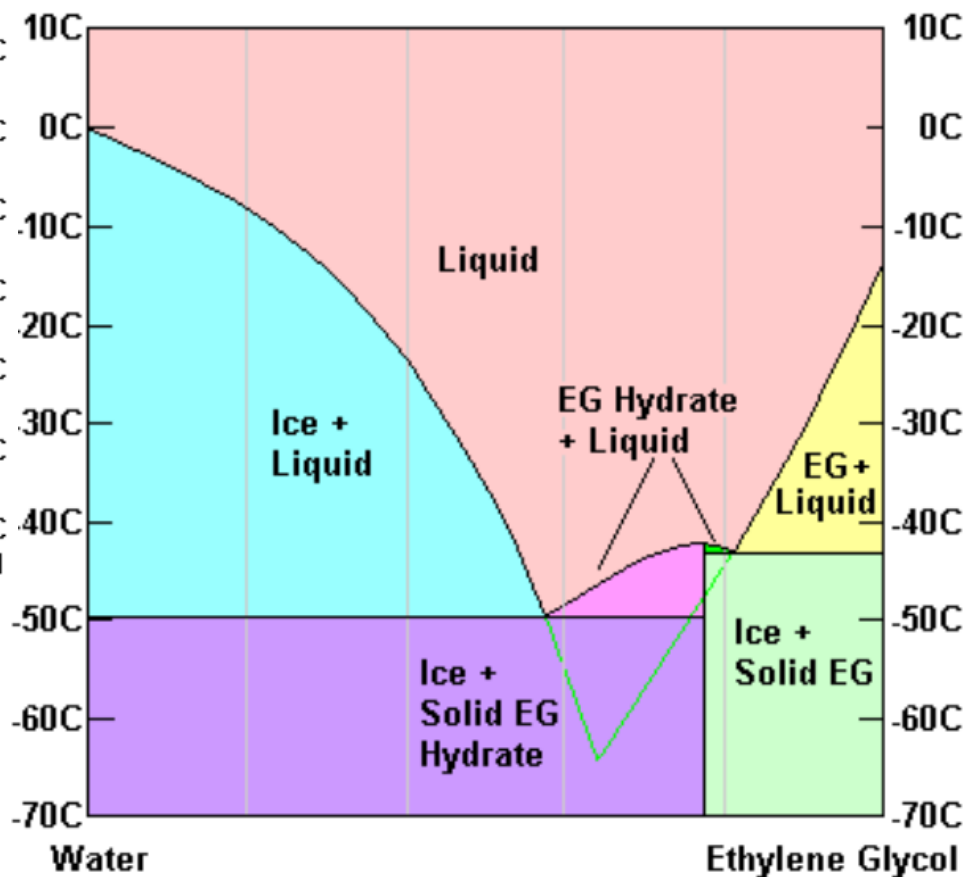
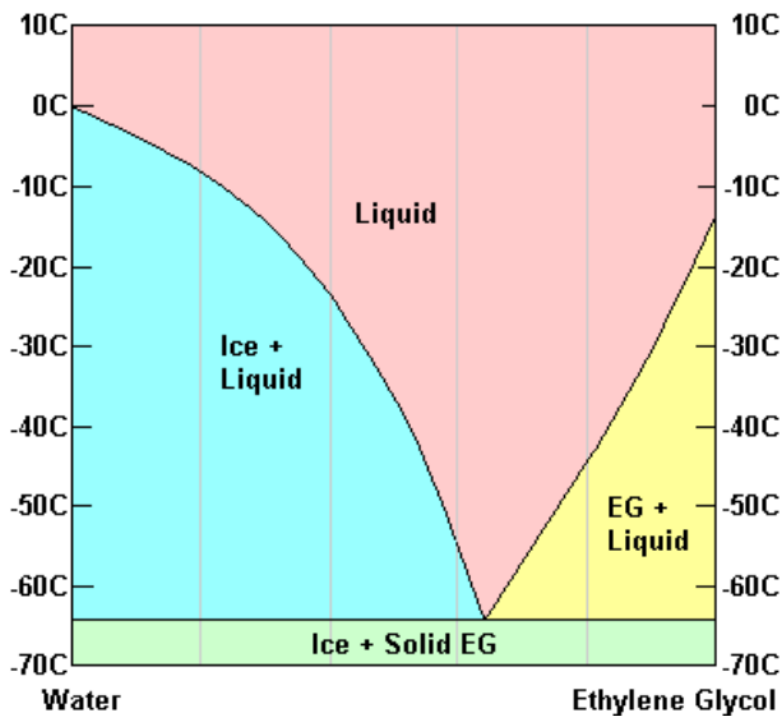
Fe-4Mo-Cr-C @ 1000°C

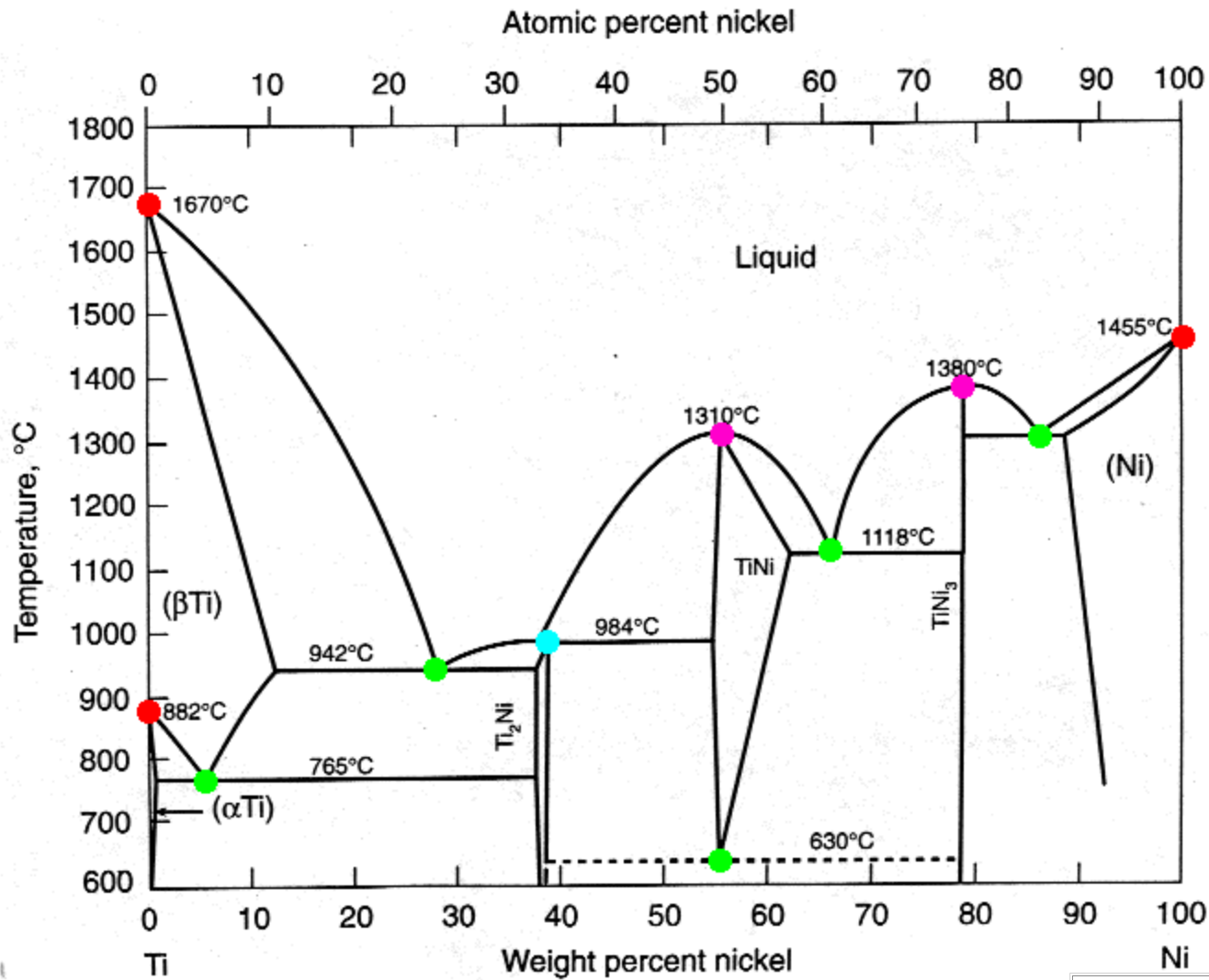
Voda - sůl

Salt and Water



Voda – glykol; metastabilní, tvoří hydrát





Type	Temperature	Composition
Pure Metal Melting Point (INVARIANT)	1670C	0wt%Ni
Pure Metal Crystal Structure Change (INVARIANT)	882C	0wt%Ni
Eutectoid	786C	5wt%Ni
Eutectic	942C	28wt%Ni
Peritectic	984C	38wt%Ni
Eutectoid	630C	55wt%Ni
Congruent Melting Point	1310C	55wt%Ni
Eutectic	1118C	67wt%Ni
Congruent Melting Point	1380C	78wt%Ni
Eutectic	1300C	85wt%Ni
Pure Metal Melting Point (INVARIANT)	1455C	100wt%Ni

Příští přednáška se bude zabývat fázovými diagramy
kde složky jsou polymorfní,
většinu přednášky věnujeme systému Fe-Fe₃C