

## VŠEOBECNE O FÁZOVÝCH PREMENÁCH V KOVOCH

V. Girman

*Katedra fyziky kondenzovaných látok, UPJŠ, Košice  
vladimir.girman@upjs.sk*

### **Abstrakt**

Jedna z príčin širokého uplatnenia kovových materiálov spočíva v širokej škále mechanických vlastností, ktoré poskytujú. Tieto ich vlastnosti vieme ovládať rôznymi spôsobmi. Jeden zo spôsobov regulácie je cez riadenie podmienok fázových premen.

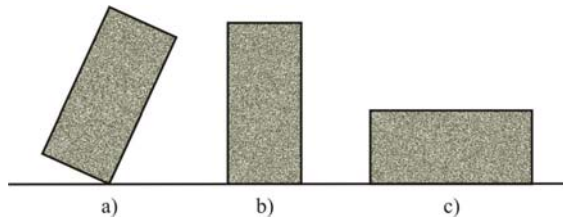
### **1. Úvod**

V materiálovom inžinierstve väčšinou uvažujeme o fázových premenách iba v tuhom stave. Menej už o skupenských premenách typu kvapalina – tuhá fáza, a zriedkavo o type plyn – tuhá fáza. Pre ujasnenie je užitočné na začiatku definovať dva základné pojmy, a to fáza a zložka sústavy. Pod pojmom fáza rozumieme homogénnu oblasť heterogénnej sústavy, ktorá je od ostatných oddelená rozhraním. Rozhraním fázy sa chápe miesto v sústave, na ktorom sa jej vlastnosti menia skokom. Homogénnosť fázy sa vzťahuje predovšetkým na jej chemické zloženie, mechanické vlastnosti, kryštalografiu a termodynamické potenciály, ako sú entalpia, Gibbsová voľná energia [1], Helmholtzová voľná energia a vnútorná energia. K popisu zložky sústavy môžeme použiť definíciu najmenšieho počtu chemických individuí, ktorý ešte dovoľuje jednoznačne vyjadriť zloženie každej fázy sústavy. Alebo ináč povedané, zložky sústavy sú tie chemické individuá, ktorých koncentrácie môžeme v rôznych fázach nezávisle meniť [2].

### **2. Čo je to fázová premena. Prečo a ako k nej dochádza**

Na jednotlivé fázy sa musíme pozerat' ako na samostatné termodynamické systémy. V tomto zmysle môže byť premena medzi nimi chápaná ako zmena jedného termodynamického stavu na druhý. Za základnú príčinu vyvolania takejto zmeny je považovaná snaha každej hmoty

dosiahnuť stav s čo najnižšou energiou. Ak vyvoláme v okolí nejakej sústavy termodynamickú zmenu, napr. znížime teplotu, bude energia nami pozorovanej sústavy vyššia v porovnaní s jej okolím. Jej snahou bude prebytočnú energiu odovzdať do svojho okolia takým spôsobom, aby maximálne znížila svoju energiu. Sústava takto môže zmeniť iba svoju teplotu, objem, či tlak. Môže však ale zmeniť aj napr. usporiadanie atómov, pretože po prispôbení sa novým podmienkam je dané usporiadanie atómov energiovo nevýhodné a dôjde tak k zmene kryštalografickej mriežky. Podobne je to aj so spustením difúzných procesov ďalekého dosahu alebo vytváraním rôznych mikroštruktúrnych útvarov v zliatinách. Pod podmienkou zníženia energie je ovplyvňovaná ako veľkosť takýchto útvarov, tak aj ich tvar. Sústava teda podľa vonkajších okolností mení svoj energiovy status. Prejde z nestabilného stavu do stabilného, alebo aspoň metastabilného. Schematicky je to naznačené na obr. 1. Kváder postavený na hrane (a) má minimálnu stabilitu. Stačí doň jemne postrčiť a prejde do metastabilného stavu (b), v ktorom ale môže a nemusí ostať dlho a prejde do stavu stabilného (c).



Obr. 1: Energoive stavy sústavy: a) nestabilný stav, b) metastabilný stav, c) stabilný stav.

Spomínaná energia hmoty alebo sústavy je vyjadrovaná pomocou veličiny, ktorú v roku 1873 [3] odvodil J. W. Gibbs, a je dnes označovaná ako Gibbsová voľná energia sústavy. Jej základný zápis je:

$$G = H - T.S \quad [\text{kJ}]$$

kde H je entalpia sústavy, T je teplota a S je entropia. Pre pripomenutie ešte dopĺňujúce vzťahy:

$$H = U + P.V \quad [\text{kJ}]$$

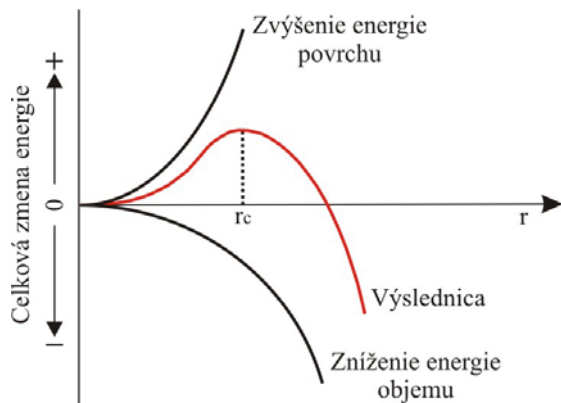
kde U je vnútorná energia potrebná na vytvorenie sústavy. Entalpia je potom energia potrebná na vytvorenie systému a priestoru preň. Samotná vnútorná energia U je daná energiou všetkých častíc, ktoré tvoria sústavu. Entropiu S môžeme definovať pomocou Helmholtzovej funkcie nasledovne:

$$F = U - T.S \quad [\text{kJ}]$$

Podľa toho by sa dalo zjednodušene povedať, že entropia, ktorá vystupuje vo vzťahu pre Gibbsovú voľnú energiu je pre sústavu nevyužitelná. Tieto vzťahy sú samozrejme úplne základné a pri podrobnom termodynamickom opise sústavy sú nesmierne zložité. Aj tak nie je možné presne vypočítať celkovú energiu sústavy, pretože nevieme stanoviť vnútornú energiu U. K tomu, aby sme to dokázali, by sme museli vypočítať celkovú

energiu každej jednej častice sústavy. To znamená vyrábať toľko Schrödingerových rovníc, koľko je v sústave častíc. A to dnes nezvládnu ani najvýkonnejšie počítače. Z toho vyplýva, že aktuálnu energiu sústavy vlastne nepoznáme. Vieme zmerať iba energiový rozdiel pri jej fázovom prechode, čo nazývame zmenou Gibbsovej voľnej energie a označujeme  $\Delta G$ .

Prvým krokom pri fázovej premene je vytvorenie zárodka novej fázy. K mechanizmom nukleácie rôznych fáz existuje množstvo rozličných teórií. Ich opis je však samostatnou kapitolou a nebudem ju na tomto mieste rozoberať. Stačí tu uviesť toľko, že táto nukleácia môže byť dvojaká. Buď homogénna, to znamená, že zárodok sa vytvára v oblastiach energiových fluktuácií (v prírode sa prakticky nevyskytuje a je ťažko dosiahnuteľná aj v laboratórnych podmienkach) alebo heterogénna, čiže na cudzích časticiach prítomných vo fáze (môže to byť inklúzia, precipitát, segregát), na hraniciach zrna, v oblastiach s vysokou napätosťou, alebo na stenách nádoby (v prípade taveniny). Ak je zárodok vytvorený, prechádzame do ďalšej etapy transformácie, a to k jeho rastu. Dalo by sa predpokladať, že vytvorenie zárodka vedie automaticky aj k rastu novej fázy, ale nie je tomu tak. Na to, aby zo zárodka vyrástol nejaký kryštalografický útvar, je potrebné, aby zárodok dosiahol nejakú kritickú veľkosť. Hovorí sa tomu tiež kritický polomer. Zrozumiteľne je to naznačené na obr. 2. Na vodorovnej osi je vynesenejší polomer zárodka a na zvislej osi je zmena energie. Tu je nutné povedať, že vznik a rast zárodka je ovplyvňovaný mnohými činiteľmi. Za najdôležitejšie sa považujú povrchová energia zárodka a energia jeho objemu. Ak si tieto dve veličiny nakreslíme do spomínaných súradníc, získame z nich nejakú výslednicu (červená čiara).



Obr. 2: Zmena polomeru zárodka v súvislosti s povrchovou energiou a energiou objemu.

Paradoxne sa dá z výslednice odčítať, že energia zárodka počas premeny najprv rastie. Je to spôsobené tým, že okolie zárodka naň spočiatku pôsobí ako energiová bariéra. Tá vzniká ako interakcia subatomárnych častíc zárodka a častíc starej fázy. Akonáhle zárodok dosiahne nejaký kritický polomer ( $r_c$ ), pri ktorom je jeho energia už väčšia, ako samotná energiová bariéra, môžeme počítať s tým, že zo zárodka vyrastie nejaký kryštalografický útvar. Ak zárodok túto energiovú bariéru neprekoná, počas fázovej premeny zaniká.

Každá fázová premena má teda svoje vlastnosti, ktoré ju opisujú. Má svoj mechanizmus, čiže spôsob akým sa realizuje (difúzia, strih, kondenzácia, ...), má svoju kinetiku, ktorá vypovedá o nukleácii a raste novej fázy, a čo je najdôležitejšie, má svoju termodynamickú bilanciu. Nemenej dôležitým činiteľom je aj povaha rozhrania medzi fázami. Ak chceme pochopiť fázové premeny, riadiť ich a predpovedať ich dôsledky musíme poznať práve tieto ich vlastnosti.

### 3. Rozdelenie fázových premien

Všeobecne je možné fázové premeny známe z oblasti materiálového inžinierstva rozdeliť podľa viacerých kritérií:

• Podľa mechanizmu priebehu na:

**Rekonštruktívne** – pri rekonštruktívnych premenách sa atómy východzej fázy preskupujú do novej fázy jednotlivo a zdanlivo nezávisle jeden od druhého. Takáto rekonštrukcia fázy sa môže realizovať buď mechanizmom difúzie, alebo reakciou na rozhraní. Reakcia rozhrania je charakterizovaná preskokmi atómov nachádzajúcich sa v blízkosti rozhrania, cez fázové rozhranie. Vo všeobecnosti dochádza počas rekonštruktívnych premien k objemovej difúzii aj difúzii na rozhraní. Jeden z týchto mechanizmov je však vždy dominantný a spotrebuje takmer všetok prebytok voľnej energie, ktorý sústava ponúka. Typickým príkladom čisto objemovej difúzie je spinodálny rozpad. Difúziu na rozhraní zase pozorujeme pri masívnej premene v zliatinách, alebo alotropických premenách čistých prvkov. K rekonštruktívnym premenám patria premeny feritického a perlitického typu, ďalej idiomorfne premeny, alebo už spomínaný spinodálny rozpad a masívna premena, a väčšinou aj rozpad fázy precipitáciou. J. W. Christian zaviedol pre rekonštruktívne premeny pomenovanie „civilné“ premeny, pretože presun atómov je nekolektívny a neusporiadaný.

**Displacívne** – pri displacívnych transformáciach nastáva kooperatívny presun veľkého počtu susediacich atómov spoločne. Jediný mechanizmus, ktorý to umožňuje je strih. Individuálne pohyby jednotlivých atómov sú zriedkavé. Charakteristické pre tieto premeny je, že medzi počiatočnou a výslednou fázou je vždy možné nájsť nejakú invariantnú rovinu a invariantný smer. Rovnako je príznačná aj tvorba povrchového reliéfu na

materiále. Rozhranie medzi starou a novou fázou je koherentné, prinajmenšom semikoherentné, čo naznačuje veľké vnútorné napätia. Vo svojej podstate sú zložitejšie ako rekonštruktívne premeny. Medzi produkty týchto transformácií patria alotriomorfne útvary, acikulárne, widmannstättenovské, bainitické, martenzitické, či kvázimartenzitické útvary. Pribeh difúzie počas displacívnych transformácií sa nevyklučuje (príkladom je bainitická premena). Ide len o to, do akej miery sa difúzia uplatní. Pri tvorbe martenzitu je už zanedbateľne malá, ale pri tvorbe alotriomorfnych útvarov už silne dominuje strihovému mechanizmu. Podobne ako pre rekonštruktívne premeny, navrhol J. W. Christian pre tieto transformácie názov „vojenské“ premeny, kvôli prísnej organizovanosti presunu skupín atómov.

• *Podľa spôsobu zmeny teploty na:*

**Izotermické** – ako samotný názov predpovedá, ide o premeny pri konštantnej teplote. Tieto premeny sú v kovových materiáloch ojedinelé. Prvý krát bola izotermická premena pozorovaná v 40 – tých rokoch minulého storočia počas premeny austenitu na martenzit.

**Atermálne** – tieto fázové premeny prebiehajú pri postupnom znižovaní teploty. Je to spôsobené tým, že potenciálne nukleačné miesta si vyžadujú rôznu stupeň podchladenia. Ak by sme napríklad počas martenzitickej premeny zastavili ochladzovanie tesne pod teplotou  $M_S$ , tak by sme v štruktúre našli iba malý podiel martenzitu zodpovedajúci malému počtu nukleačných miest v austenite, ktoré boli energiovo najmenej stabilné. Ostatné potenciálne nukleačné miesta sú stabilnejšie a neaktivujú sa, pokiaľ nezvýšime ich energiu voči sústave jej ďalším podchladením.

**Anizotermické** – tento typ premeny je najbežnejší. Je akosi kombináciou

izotermickej a atermálnej premeny. Väčšina premien v kovových sústavách začínajú izotermické, ale veľmi rýchlo zmenia svoj priebeh na atermálne.

• *Podľa spôsobu vyvolania na:*

**Termálne indukované** – nestabilita fázy sa dosiahne podchladením celej sústavy (napr. kalením) alebo naopak jej ohrevom (austenitizácia). Toto je najbežnejší spôsob vyvolania fázových transformácií.

**Mechanicky indukované** – mechanickú nukleáciu je možné vyvolať takmer výlučne iba u displacívnych premien. Výnimku z tohto pravidla tvorí snáď len napätovo indukovaná precipitácia. Dobrým príkladom mechanickej indukcie je TRIP efekt v oceliach. Mechanicky indukovaný martenzit tu vzniká z austenitu za pôsobenia mechanickeho napätia v nejakom teplotnom intervale  $M_S - M_S^\sigma - M_D$ . Premena je rozdelená na napätovo a deformačne indukovanú časť. V intervale  $M_S - M_S^\sigma$  prebieha v elastickej oblasti austenitu nukleácia martenzitu pôsobením mechanickeho napätia, a to na miestach, kde by pri podchladení nukleoal atermálny martenzit. Po prekročení teploty  $M_S^\sigma$ , ktorá vlastne vyjadruje medzu sklzu austenitu, dochádza k výraznému zvýšeniu počtu nukleačných zárodkov plasticou deformáciou austenitu. Tento martenzit preto nazývame už deformačne indukovaný [4].

**Iným spôsobom indukované** – sem spadajú ostatné možnosti ako elektrickým poľom indukované transformácie v keramických materiáloch, magnetickým poľom indukované premeny, napr. v materiáloch vykazujúcich magneticky pamäťový efekt.

• *Podľa zmeny chemického zloženia na:*

**Kongruentné** – premeny, pri ktorých nedochádza k zmene chemického zloženia pri prechode zo starej fázy na novú.

Typickým príkladom sú alotropické transformácie, napr. Fe $\gamma$  → Fe $\alpha$ .

**Inkongruentné** – sú opakom kongruentných premien, teda dochádza počas nich k zmene chemického zloženia. Do tejto skupiny patria takmer všetky premeny známe v tuhých látkach.

• *Podľa termodynamického kritéria na:*

**Fázové premeny prvého druhu** – známku týchto premien je, že prvé derivácie chemického potenciálu podľa teploty a tlaku sú nespojité [5], teda menia sa skokom. Tak isto sa mení skokom aj merná entropia a merný objem. Premeny tohto typu môžu byť preto exotermické, alebo endotermické.

**Fázové premeny druhého druhu** – pri týchto premenách je prechodové teplo nulové. Platí pre ne, že prvé derivácie chemického potenciálu podľa teploty a tlaku sú spojité a druhé derivácie nespojité.

• *Podľa prechodového tepla:*

**Exotermické** – doprevádzané uvoľňovaním tepla.

**Endotermické** – spojené s pohlcovaním tepla.

• *Podľa fyzikálneho kritéria na:*

**Premeny so zmenou skupenstva** – nová fáza mení svoje skupenstvo (sublimácia, kondenzácia, tavenie, tuhnutie).

**Premeny bez zmeny skupenstva** – skupenstvo novej fázy sa nemení (napr. premena austenitu na bainit, a pod.).

## Použitá literatúra

- [1] MACHLIN E. S.: *An introduction to aspects of thermodynamics and kinetics relevant to materials science*. 3. vydanie, Elsevier, Great Britain, 2007, ISBN 978-0-08-046615-6.
- [2] MOORE W. J.: *Fyzikální chemie*. 4. vydanie, SNTL Praha, 1979.
- [3] <http://en.wikipedia.org/>
- [4] ŠUŠKA J., GIRMAN V.: *Charakteristiky TRIP ocelí*. In *Proc. of SEMDOK 2006*, 26. – 27. januára 2006, Žilina – Súľov, pp. 107 – 110.
- [5] VEIS Š. et al.: *Všeobecná fyzika 1 – Mechanika a molekulová fyzika*. ALFA, Bratislava, 1978, ISBN 63-552-78.