

Akademie věd České republiky

Teze doktorské disertační práce
k získání vědeckého titulu „doktor věd“
ve skupině věd technické vědy

Termodynamické modely mikrostrukturních změn a vysokoteplotního chování materiálů

Komise pro obhajoby doktorských disertací v oboru materiálové
vědy a inženýrství

RNDr. Jiří Svoboda, CSc.

Ústav fyziky materiálů AVČR, Žitkova 22, 616 62 Brno

Místo a datum.....

1. Úvod

Nové technologie vyžadují používání materiálů se stále lepšími uživatelskými vlastnostmi. Vlastnosti materiálu jsou určeny jeho strukturou počínaje atomární úrovní, přes bodové a čárové poruchy, nano- a mikročástice, mikro- a makro-trhliny a zrnovou strukturu, konče makro-defekty představované staženinami či magistralními trhlinami. Struktura materiálu je rozhodujícím způsobem ovlivněna technologií výroby materiálu a jeho exploatační historií (např. namáháním mechanickými, teplotními či chemickými vlivy). Základním předpokladem pro vývoj nových materiálů s lepšími uživatelskými vlastnostmi je co nejlepší porozumění vztahu mezi strukturou materiálu a jeho vlastnostmi. S tím velmi úzce souvisí vznik modelových představ o dějích probíhajících v materiálu při jeho výrobě a užívání. Na základě ověřených modelů pak lze provádět simulace technologických postupů při výrobě materiálu nebo průběhu degračních procesů v materiálu při jeho namáhání. Právě simulace technologických procesů jsou v poslední době významným nástrojem pro zdokonalování technologie výroby materiálů či finálních součástí. Simulace jsou též nezbytné pro kvalifikované odhady zbytkové životnosti součástí např. u energetických či dopravních zařízení.

Řada technologických postupů či degračních procesů v materiálech probíhá za zvýšených teplot. Mají-li být procesy popsány v dostatečně širí a komplexnosti, nelze se při popisu zabývat přílišnými detaily jako je např. pohyb jednotlivých atomů. Právě vhodným nástrojem pro popis uvažovaných procesů za zvýšených teplot je lineární termodynamika nevratných dějů, která dává do vztahu kinetické parametry procesů (např. difúzní toky či rychlosti pohybu rozhraní) a odpovídající hnací síly (např. Callen, 1960, Groot and Mazur, 1962 nebo Prigogine, 1967). Tento deterministický popis je oproštěn od fluktuací v čase i prostoru a v mnoha případech poskytuje právě takové informace, které jsou nejvíce žádány. Lze tedy již vlastní termodynamiku nevratných dějů považovat za účinný nástroj pro popis dějů v mnohačástečkových systémech.

Lineární termodynamika nevratných dějů poskytuje lineární relace (fenomenologické rovnice) mezi lokálními kinetickými parametry a příslušnými lokálními hnacími silami. Konstantami úměrnosti v těchto relacích jsou materiálové parametry (např. difúzní koeficienty nebo mobility rozhraní). Spolu se zákony zachování pak tyto rovnice většinou představují parciální diferenciální rovnice, které po doplnění o počáteční a okrajové podmínky umožní vypočítat vývoj systému. Řada pokročilých

konstrukčních materiálů má však obvykle velmi komplikovanou strukturu s množstvím často pohyblivých mezifázových rozhraní. Každému rozhraní je třeba připsat kontaktní podmínky a zajistit jejich dodržení. Řešení problému časového vývoje takto komplikovaného systému je pak většinou možné jen za zjednodušujících (zpravidla geometrických) podmínkách. Zjednodušení musí být často tak radikální, že mohou být potlačeny významné jevy a model pak popisuje chování materiálu neúplně.

V roce 1931 Onsager (1931) ukázal, že problém vedení tepla v anizotropní pevné látce lze alternativně popsat pomocí extrémálního principu, z něhož lze klasické rovnice pro vedení tepla odvodit. Onsager zavedl pojmy disipativní funkce a celková produkce entropie v systému a ukázal, že vývoj systému odpovídá vázanému maximu celkové produkce entropie v systému. Tento princip lze chápat jako zesílenou druhou větu termodynamickou: zatímco druhá věta termodynamiky připouští jakýkoli vývoj systému s pozitivní produkcí entropie, princip připouští jen jednu jedinou cestu vývoje systému odpovídající vázanému maximu produkce entropie. Pro jednoduché systémy tato cesta zároveň odpovídá klasickým fenomenologickým rovnicím. Z fyzikálního hlediska je formulace zákonů termodynamiky nevratných dějů pomocí extrémálního principu přinejmenším zajímavá. Je však zarážející, že takto zformulovaný princip pro obecné nerovnovážné stavy systému není uváděn v žádné klasické učebnici termodynamiky nevratných dějů (např. Callen, 1960, Groot and Mazur, 1962 nebo Prigogine, 1967). Místo toho je uváděn tzv. princip minimální produkce entropie, který popisuje stacionární stavy systému s předepsanými pevnými podmínkami na povrchu systému. Přitom již Onsager (1931) ukázal, že princip minimální produkce entropie je speciálním případem jeho principu pro ustálené stavy. V průběhu dalších 60 let byl princip rozvíjen jen sporadicky; na tomto místě je třeba uvést práce Zieglera a Bazarova (Ziegler, 1961, 1963, Bazarov et al., 1989).

Na první pohled se může zdát, že extrémální termodynamický princip nemůže v oblasti modelování přinést nic nového, protože pouze doplňuje známé fenomenologické rovnice. Princip opravdu nepřinese nic nového, je-li použit např. pro popis difúze intersticiálních komponent v jednofázových systémech či migrace rozhraní s jednoduchými kontaktními podmínkami. V takových případech prostě jen po jistém úsilí odvodíme z principu klasické rovnice pro difúzi či migraci rozhraní a ty pak stejně musíme řešit standardními způsoby. Řada úloh je však taková, že po provedení detailního řešení problému charakterizujeme vývoj systému pomocí jen několika parametrů a celé detailní řešení

nevyžijeme. Jinými slovy lze tedy říci, že takto vytvořený model zbytečně počítá vývoj nepotřebných parametrů a právě to může být příčinou, proč model nemůže být rozšířen o výpočet vývoje dalších potřebných parametrů. V ideálním případě bychom mohli postupovat při vytváření modelu následujícím způsobem:

1. Vytipujeme si množinu stavových parametrů systému, které nás zajímají a které současně vhodně charakterizují aktuální stav systému.
2. Přímou pro tyto parametry odvodíme vývojové rovnice, které integrujeme v čase a tak obdržíme požadovaný popis vývoje systému.
3. Spokojíme se s přesností řešení, která odpovídá přesnosti vstupních či materiálových parametrů modelu.

Právě použití termodynamického extrémálního principu, který aplikujeme na námi zvolenou množinu stavových parametrů systému, může být schůdnou cestou, jak se lze ideálnímu modelu přiblížit. Současně můžeme použitím termodynamického extrémálního principu poměrně jednoduše zohlednit řadu vazeb lokálního či globálního charakteru mezi stavovými nebo kinetickými parametry. Tyto vazby obvykle vyplývají ze zákonů zachování nebo z mechanismů procesů.

2. Cíle disertační práce

Cílem práce je shrnout dosavadní poznatky o termodynamickém extrémálním principu a ukázat použití lineární termodynamiky nevratných dějů a tohoto principu při návrhu původních modelů

- nukleace a růstu mezikrystalových kavit při vysokoteplotním creepu,
- slinování keramických práškových kompakťů,
- směrové koalescence precipitátů a creepu monokrystalů superslitin,
- difúzních fázových transformací a vývoje precipitační mikrostruktury,

které umožnily získat řadu nových poznatků o podstatě zkoumaných jevů.

Disertační práce představuje ucelené shrnutí vědeckých aktivit disertanta za posledních asi 15 let. Disertant se každému z výše uvedených témat věnoval 3-5 let. Disertační práci představuje soubor 23

uveřejněných vědeckých prací disertanta (většinou se spoluautory) doplněných tímto komentářem.

3. Modelování nukleace a růstu mezikrystalových kavit při vysokoteplotním creepu, formulace termodynamického extrémálního principu

Jedním z experimentálně jasně prokázaných lomových mechanismů při vysokoteplotním creepu je tzv. kavitační mezikrystalový lom. V průběhu creepu dochází k nukleaci, růstu a vzájemnému propojování mezikrystalových kavit (dutin). Tím se materiál postupně porušuje a vznikají v něm trhliny. V závěrečném stadiu creepu dojde k rozšíření magistralní trhliny přes celý průřez vzorku – k finálnímu lomu. Dodnes uznávaný difúzní mechanismus růstu mezikrystalových kavit byl poprvé publikován v roce 1959 Hullem a Rimmerem (Hull and Rimmer, 1959). Podle této představy jsou atomy sbírány na povrchu kavity, transportovány povrchovou difúzí ke styku povrchu kavity a hranice zrn a dále transportovány difúzí po hranici zrn, kde jsou rovnoměrně deponovány. Tento tok atomů můžeme formálně nahradit opačným tokem vakancí. Teorie nukleace kavit je uceleně shrnuta v monografii Riedla (Riedel, 1987). Teorie nukleace kavit vychází z klasické teorie heterogenní nukleace, kdy jsou kavitě o dané velikosti přiřazeny její Gibbsova energie, pravděpodobnost za časovou jednotku, s jakou může vakance vniknout do kavity, a pravděpodobnost za časovou jednotku, s jakou může vakance kavitu opustit. Obě pravděpodobnosti jsou vypočteny za předpokladu rovnovážné koncentrace vakancí v blízkosti kavity. Kinetika systému mnoha kavit je pak popsána Fokker-Planckovou rovnicí a její řešení umožňuje stanovit pro kavity nukleační rychlost.

Při bližší analýze Fokker-Planckovy rovnice dojdeme k závěru, že tato rovnice popisuje i deterministický růst nadkritických kavit. Jinými slovy, Fokker-Planckova rovnice popisuje flukтуаční i deterministickou složku vývoje kavity a v závislosti na velikosti kavity flukтуаční složka dominuje pro kavity v nukleačním stadiu a deterministická složka dominuje pro kavity ve stadiu růstu. Jestliže však srovnáme kinetiku růstu kavity z Hull-Rimmerovy teorie a z Fokker-Planckovy rovnice, dojdeme k řádovému rozdílu. Právě snaha objasnit

důvod tohoto rozdílu a sjednotit teorii nukleace kavit s teorií jejich růstu je základní motivací pro článek

(1) Unified Thermodynamic Treatment of Cavity Nucleation and Growth in High Temperature Creep autorů J. Svobody, I. Turka a V. Skleničky, *Acta Metall. Mater.* **38**, (1990), 573-580,

který je součástí disertační práce.

Nejprve je třeba předeslat, že v době, kdy tento článek a několik následujících článků vznikaly, neměli autoři ponětí o existenci Onsagerova článku (Onsager, 1931), neboť tento extrémální princip není uváděn v běžných učebnicích termodynamiky nerovnovážných dějů. Pro odvození jednotných vývojových rovnic pro systém kavit (ve stádiích nukleace i růstu) proto jsou v článku (1) využity Lagrangeovy rovnice užívané pro mechanické systémy s disipací. V případě systému kavit při konstantní teplotě a tlaku je nahrazena celková energie systému celkovou Gibbsovou energií a disipace způsobená difúzí po hranicích zrn je počítána podle standardních vztahů termodynamiky nerovnovážných dějů. Po vyjádření celkové disipace v systému představuje disipace pozitivně definitní kvadratickou formu časových derivací stavových parametrů (kinetických parametrů). Jelikož je u termodynamických systémů zanedbatelná setrvačnost, celková Gibbsova energie je funkcí jen stavových parametrů. Celková Gibbsova energie systému je potom dána jako součet Gibbsových energií jednotlivých kavit a navíc je připočten entropický člen stanovený na základě Boltzmannova vztahu, který přisuzuje vyšší entropii systému kavit ve stavech s širokým spektrem velikostí kavit oproti stavům systému s úzkým či diskretním spektrem velikostí kavit. Stav systému je popsán pomocí tzv. obsazovacích čísel vyjadřujících počty kavit dané velikosti v systému.

Lagrangeovy rovnice stejně jako Onsagerův extrémální princip popisují deterministický vývoj systémů provázený soustavným snižováním celkové Gibbsovy energie. Jsou-li všechna nukleační místa obsazena kavitami nulové velikosti, nabývá příspěvek k celkové Gibbsově energii od jednotlivých kavit lokálního minima a mohlo by se na první pohled zdát, že se systém nemůže vyvíjet (kavity nebudou nukleovat). Avšak díky entropickému členu celková Gibbsova energie není v minimu a systém se tedy vyvíjet může. Vývojové rovnice systému kavit jsou odvozeny použitím Lagrangeových rovnic. Ukazuje se, že každá vývojová rovnice pro počet kavit dané velikosti má strukturu shodnou s diskretizovanou Fokker-Planckovou rovnicí odvozenou z úvah

o stochastických procesech. Srovnáním příslušných kinetických koeficientů v obou rovnicích vycházejí vztahy pro výpočet hodnot pravděpodobnosti za časovou jednotku, s jakou může vakance skočit do kavity, a pravděpodobnosti za časovou jednotku, s jakou může vakance vyskočit z kavity. Při těchto hodnotách pravděpodobností kinetika kavit ve stadiu růstu právě odpovídá Hull-Rimmerově modelu a tudíž odvozené rovnice popisují správně růst kavit. Na druhé straně se může zdát, že rovnice nepopisují správně nukleaci kavit, neboť se liší od klasické teorie a vedou k řádově nižším rychlostem nukleace. Opak je však pravdou. Klasická teorie předpokládá neustále rovnovážnou koncentraci vakancí na styku povrchu kavity s hranicí zrna a výměny vakancí mezi kavitou a hranicí zrn jako zcela náhodné. Námí odvozený model předpokládá, že i ke kavitě v nukleačním stadiu musí být vakance dopravena z jisté vzdálenosti, která je jistě větší než jedna meziatomová vzdálenost. V závěru článku je odvozen stochasticko-deterministický model schopný popsat vývoj jedné kavity ve stadiu nukleace i růstu.

V článku (1) je ukázáno, že vývoj systému kavit v nukleačním i růstovém stadiu můžeme popsat Fokker-Planckovou rovnicí. Je proto legitimní otázkou, jak přesná jsou klasická analytická řešení této rovnice běžně užívaná v teorii nukleace. Rozbor dosavadních analytických řešení odvozených za zjednodušujících předpokladů a jejich srovnání s numerickými řešeními je hlavním cílem článku

(2) Numerical Study of Cavity Nucleation Kinetics autora J. Svobody, Acta Metall. Mater. **39**, (1991), 963-970,

který je součástí disertační práce.

Při odvození klasického řešení Fokker-Planckovy rovnice se předpokládá, že v systému kavit existuje tzv. ustálený stav charakterizovaný tokem v prostoru obsazovacích čísel nezávislým na velikosti kavit. Tento tok je považován za ustálenou nukleační rychlost v systému a je roven součinu Zeldovičova faktoru, pravděpodobnosti výměny vakance mezi kavitou a hranicí zrn pro kavitu kritické velikosti a počtu kritických kavit v systému v rovnovážném stavu. Taktéž existují vztahy pro výpočet tzv. inkubační doby, která představuje čas potřebný k ustálení rychlosti nukleace.

Srovnání v článku (2) odvozených a provedených numerických řešení s klasickými analytickými vztahy jasně ukazuje, že pro nízké nukleační bariéry je shoda klasického a numerického řešení dobrá, pro

vysoké nukleační bariéry je shoda horší. Klasické řešení dává hodnotu ustálené rychlosti nukleace asi o řád nižší. Shodu v inkubačních dobách lze považovat i v tomto případě za dobrou. Vzhledem k tomu, jak nepřesné parametry vstupují do teorie nukleace, lze konstatovat, že klasické řešení Fokker-Planckovy rovnice je vyhovující.

V člancích (1) a (2) je stav každé kavity popsán jediným parametrem – počtem vakancí v kavitě. Pro velikost nukleační bariéry při heterogenní nukleaci je však též velmi významný tzv. tvarový faktor vyjadřující koeficient proporcionality mezi objemem kavity a poloměrem křivosti jejího povrchu. V případě nukleace kavity na málo smáčivých inkluzích na hranicích zrn může tvarový faktor nabývat velmi nízkých hodnot a nukleační bariéra pro kavitu je pak velmi nízká. Právě výpočty tvarových faktorů kavit nukleujících na inkluzích se zabývá článek

(3) Thermal Cavity Nucleation at Intergranular Inclusions in High Temperature Creep autorů J. Svobody a V. Skleničky, Acta Metall. Mater. **38**, (1990), 1141-1149,

který je součástí disertační práce.

Článek uvažuje celkem čtyři možné varianty nukleace kavity na mezikrystalové inkluzi:

1. kavita nukleuje na styku inkluze s hranicí zrn, přičemž inkluze nemění svůj tvar,
2. kavita nukleuje na styku inkluze s hranicí zrn, přičemž inkluze může měnit svůj tvar a vždy tvoří s kavitou rovnovážný stav,
3. kavita nukleuje mimo styk inkluze s hranicí zrn, přičemž inkluze nemění svůj tvar,
4. kavita nukleuje mimo styk inkluze s hranicí zrn, přičemž inkluze může měnit svůj tvar a vždy tvoří s kavitou rovnovážný stav.

Pro všechny uvedené typy kavit jsou odvozeny vztahy pro výpočet tvarových faktorů. Navíc je uvažováno, že objem inkluze je konečný, což způsobuje, že tvarový faktor je závislý na objemu kavity. V práci je proto zaveden tzv. zobecněný tvarový faktor, který umožňuje používat nadále klasické rovnice pro nukleaci kavit. Výpočet zobecněného tvarového faktoru je podrobně odvozen.

Ve článku (3) je uvažováno několik typů zárodků kavit, které lze považovat za jisté extrémní stavy (inkluze nemění svůj tvar, je-li difuzivita materiálu inkluze po rozhraní inkluze/matrice zcela zanedbatelná oproti difuzivitě matrice po hranicích zrn, a inkluze je s kavitou vždy v rovnovážném stavu, je-li difuzivita materiálu inkluze po rozhraní inkluze/matrice významně vyšší oproti difuzivitě matrice po hranicích zrn). Ve skutečnosti není žádný z případů splněn a kavita si hledá při nukleaci cestu mezi uvedenými extrémními stavy. Tomuto problému je věnován článek

(4) Cooperation of Diffusive Processes at Cavity Nucleation in High Temperature Creep autora J. Svobody, Acta Metall. Mater. **41**, (1993), 3495-3503,

který je součástí disertační práce.

V případě, že v průběhu nukleace může kavita způsobovat i změnu tvaru inkluze, můžeme předpokládat, že kavita je složena ze dvou objemů - objemu vzniklého odstraněním atomů matrice a objemu vzniklého odstraněním atomů inkluze. V takovém případě lze systém kavit popsat pomocí obsazovacích čísel o dvou proměnných a vlastně lze zopakovat postup uvedený v článku (1) pro dvě dimenze.

Pro systém kavit jsou odvozeny vývojové rovnice použitím termodynamického extrémálního principu. V době vzniku článku nebyla výpočetní technika na takové úrovni, aby bylo možné řešit numericky dvojdimenzionální Fokker-Planckovu rovnici. Jsou proto stejně jako v článku (1) odvozeny vývojové rovnice pro jednu kavitu a jsou provedeny simulace vývoje jedné kavit (podobně jako v článku (2)). Výsledky simulací jasně dokumentují, že nukleační cesta kavit je výrazně závislá na poměru dříve zmíněných difuzivit.

Soubor článků (1-4) je zaměřen především na teorii nukleace mezikrystalových kavit při vysokoteplotním creepu. V odvození vývojových rovnic pro systém kavit je využit termodynamický extrémální princip. Ukazuje se, že struktura takto odvozených vývojových rovnic je totožná s klasickými rovnicemi odvozenými na základě úvah o stochastických procesech. Srovnáním rovnic lze přiřadit kinetickým koeficientům vystupujícím v klasických rovnicích výrazy obsahující termodynamické veličiny (difúzní koeficienty) a geometrické faktory.

Autoři článku (1) si uvědomili, že termodynamický extrémální princip se může stát významným nástrojem v modelování termodynamických procesů a proto je třeba napsat o principu fyzikálně pojatý článek, který princip popisuje co nejobecněji. Současně je třeba ukázat ekvivalenci principu s klasickými fenomenologickými relacemi lineární termodynamiky nevratných dějů a možnost aplikovat princip na systémy popsané souborem diskrétních parametrů. Tomuto problému je věnován článek

(5) On Diffusion Controlled Evolution of Closed Solid-State Thermodynamic Systems at Constant Temperature and Pressure
autorů J. Svobody a I. Turka, Philos. Mag. B, **64**, (1991), 746-756,

který je součástí disertační práce.

Je třeba zopakovat, že v té době nebyla známa práce Onsagera (Onsager, 1931) a proto je princip odvozen z Lagrangeových rovnic pro disipativní mechanické systémy s využitím analogie mezi mechanickým a termodynamickým systémem. Je ukázáno, že vývojové rovnice odvozené z Lagrangeových rovnic jsou shodné s rovnicemi odvozenými z tvrzení, že systém se vyvíjí tak, že disipace celkové Gibbsovy energie je maximální za podmínky rovnosti disipované celkové Gibbsovy energie a jejímu poklesu v systému.

Zformulovaný princip je použit pro odvození pohybových rovnic v systému popsaném souborem diskrétních stavových parametrů. Při odvození principu jsou použity přirozené předpoklady:

- celková Gibbsova energie systému je jednoznačnou funkcí diskrétních stavových parametrů,
- vývoj systému je dán zobecněnými toky a časové derivace diskrétních stavových parametrů lze vyjádřit jako lineární kombinaci zobecněných toků (tyto relace obvykle vyjadřují zákon zachování hmoty v systému pro jednotlivé komponenty),
- disipace celkové Gibbsovy energie systému je představována pozitivně definitní kvadratickou formou zobecněných toků.

Za těchto předpokladů je ukázáno, že použití principu vede obecně k soustavě lineárních rovnic pro časové derivace diskrétních stavových parametrů a řešením této soustavy získáme vývojové rovnice systému.

Soubor článků (1-5) z let 1990-1993 představuje období, kdy se disertant intenzivně věnoval kavitačnímu porušení při vysokoteplotním creepu kovových materiálů a formulaci termodynamického extrémálního

principu. Z článků je zřejmé, že termodynamický extrémální princip hraje při vývoji modelů svoji nezastupitelnou roli.

4. Modelování slinování keramických práškových kompakťů

V roce 1991 získal disertant Humboldtovo stipendium a strávil jednoroční stáž u Prof. H. Riedla v Institut für Werkstoffmechanik Fraunhoferovy společnosti ve Freiburgu v Německu. V té době se Prof. H. Riedel intenzivně zabýval modelováním slinování keramických práškových kompakťů a tak začala asi pětiletá velmi plodná spolupráce disertanta s Prof. H. Riedelem v této oblasti.

Díky svému vysokému bodu tání a chemické stabilitě mají keramické materiály své nezastupitelné postavení při použití za velmi vysokých teplot. Tzv. vysokovýkonové keramické materiály vykazují i výbornou creepovou odolnost. V takovém případě je nutností jejich bezdefektní struktura bez jakékoli porozity.

Keramické materiály nás obklopují téměř všude počínaje skálou, betonovým mostem či cihlovou budovou, přes umývadlo a hrnek na kávu až po keramickou destičku ve vodovodní pákové baterii. Na různé keramické materiály jsou kladeny diametrálně rozličné požadavky a výrobky z nich jsou zhotovovány nejrůznějšími technologiemi s kilogramovou cenou lišící se v rámci mnoha řádů. Keramické materiály však mají i řadu společných vlastností jako je značná tvrdost, vysoká křehkost či špatná obrobitelnost, což vede k požadavku vyrábět zvolenou technologií přímo hotový výrobek, který už se nemusí obrábět.

Vysokovýkonové keramické součásti se obvykle vyrábějí z jemných až velmi jemných prášků čistých keramických sloučenin. Z prášků se za studena vylisují práškové kompakty, které se následně slinují za velmi vysokých teplot. Řada keramických materiálů dobře slinuje v čistém stavu za teplot často i výrazně nižších než je bod tavení keramiky. Jako příklad lze uvést korund (kysličník hlinitý), který ve formě velmi jemného prášku dobře slinuje již při teplotě 1300°C, zatímco bod tavení korundu je 2050°C. Některé materiály, jako např. nitrid křemíku či karbid wolframu, vyžadují při slinování přítomnost dalších příměsí, které při slinovací teplotě vytvoří reakci se slinovanou fází kapalnou fází o jistém objemovém podílu, která slinování umožní. Po skončení slinování kapalná fáze zkrystalizuje, nebo zůstane v amorfním stavu. Právě přítomnost amorfní fáze může způsobovat v některých vysokoteplotních aplikacích problémy.

Typická porozita za studena vylišovaných keramických práškových kompaků je kolem 50%. To je podstatně více než u kovových kompaků, kdy je díky plasticitě kovových prášků dosahováno porozity jen kolem 10%. Při slinování keramických kompaků tedy dojde ke zmenšení objemu tělesa na asi polovinu. Při lisování složitějších součástí však často nelze docílit toho, aby byla porozita v celém kompaktu stejná a tudíž při slinování dojde nejen ke značnému snížení objemu součástí, ale může dojít i k významné změně jejího tvaru nebo k tvorbě trhlin. Pro simulaci slinovacího procesu součástí je tedy nutné znát nejen konstitutivní rovnice pro vývoj porozity při daném lokálním napěťovém stavu, jež úzce souvisejí s objemovými změnami, ale i rovnice pro creep materiálu. Při slinování keramik hrají rozhodující roli následující procesy:

- difúze po povrchu pórů umožňující depozici hmoty zrn na površích pórů,
- difúze po hranicích zrn jednak transportující hmotu z hranic zrn ke styku hranic zrn s povrchy pórů; tento druh difúze též umožňuje difúzní creep,
- migrace hranic zrn způsobující růst zrn a interakci mezi hranicemi zrn a póry,
- v případě existence kapalně fáze rozpouštění hmoty zrn v kapalně fázi, difúze hmoty zrn v kapalně fázi a precipitace hmoty zrn z kapalně fáze na jiném místě.

Hlavním cílem spolupráce s Prof. H. Riedlem bylo odvodit konstitutivní rovnice pro slinování a creep práškových keramických kompaků výše uvedenými procesy za předpokladu zjednodušené geometrie zrn. Odvozené rovnice jsou dodnes úspěšně používány spolupracovníky Prof. H. Riedla pro simulace slinovacího procesu keramických součástí pomocí metody konečných prvků v řadě zakázek od průmyslových podniků.

Růst zrn je významným procesem v jemnozrnných materiálech. Malá zrna s nízkým počtem sousedů díky migraci hranic zrn zmenšují svůj objem až posléze zcela zaniknou. O tento objem se zvětší okolní zrna. V případě, že část hranic zrn je obsazena póry, tyto póry mohou být migrujícími hranicemi zrn vlečeny a při zániku zrna nebo i dříve může dojít ke kontaktu pórů a k jejich spojení. Tak dochází k hrubnutí pórů s řadou negativních následků (kromě jiného se výrazně zvětší doba slinování potřebná k eliminaci pórů z materiálů). Dalším negativním důsledkem růstu zrn je možnost, že se pór od migrující hranice oddělí a

zůstane uvnitř zrna. Tím je pór odříznut od difúzního kanálu a jeho eliminace objemovou difúzí může být o několik řádů pomalejší. Dalším efektem interakce migrujících hranic zrn s póry je snížení či zvýšení rychlosti růstu zrn v závislosti na mobilitě pórů. Výše uvedeným problémům je věnován článek

(6) Pore-Boundary Interactions and Evolution Equations for the Grain Size During Sintering autorů J. Svobody a H. Riedla, Acta Metall. Mater. **40**, (1992), 2829-2840,

který je součástí disertační práce.

V první části článku je provedena numerická analýza interakce póru s migrující hranicí zrn. Dvojdímní pór aproximuje případ otevřené porozity v počátečních stádiích slinování, zatímco trojdímní pór s rotační symetrií reprezentuje uzavřený pór v závěrečných stádiích slinování. Výsledkem řešení jsou kromě rychlosti pohybu soustavy pór – hranice zrn též vývoj tvaru póru a hranice zrn, mobilita póru nebo podmínky pro odtržení póru od migrující hranice či roztržení póru na dvě části.

Použitím termodynamického extrémálního principu lze dojít k jednoduchému analytickému výrazu pro mobilitu póru. Srovnání numerických výsledků s analytickými řešeními vykazují velmi dobrou shodu, která je pro malé rychlosti vynikající.

V článku jsou též podrobně analyzovány podmínky odtržení póru od migrující hranice zrn a je odvozen analytický výraz pro kritickou rychlost, při níž k odtržení póru od hranice zrn dojde. Jelikož je střední rychlost migrace hranic zrn (při známé mobilitě hranic zrn) dána střední velikostí zrna, je možno sestavit na základě numerických simulací i odvozených analytických rovnic diagram s vyznačenou oblastí podmínek, kdy dochází k odtrhávání pórů od migrujících hranic zrn.

Slinovací proces prochází třemi kvalitativně odlišnými stádii:

1. vytváření krčků na styku zrn vedoucí ke vzniku labyrintu otevřených pórů,
 2. snižování plochy průřezu labyrintu otevřených pórů vedoucí k zaškrfování pórů vlivem Rayleighovy nestability a ke vzniku uzavřených pórů,
 3. zmenšování objemu uzavřených pórů a jejich postupná eliminace.
- Dá se očekávat, že porozita v různých stádiích slinování má rozdílný vliv na kinetiku růstu zrn. Proto je žádoucí provést detailnější analýzu tohoto

problému než jak to je provedeno ve článku (6). Tomuto tématu je věnován článek

(7) A Theoretical Study of Grain Growth in Porous Solids During Sintering autorů H. Riedla a J. Svobody, Acta Metall. Mater. **41**, (1993), 1929-1936,

který je součástí disertační práce.

Při kvantitativním popisu vlečení pórů při růstu zrn ve stádiích 2 a 3 slinovacího procesu jsou přijata následující zjednodušení:

- ve stadiu 2 – otevřená porozita jsou póry reprezentovány dvojdimenzionálními póry na styku tří zrn (2D3 póry),
- ve stadiu 3 – uzavřená porozita jsou póry reprezentovány trojdimenzionálními póry na styku dvou zrn (3D2 póry) nebo na styku čtyř zrn (3D4 póry).

Na základě bilance Gibbsovy energie jsou odvozeny rovnice pro růst zrn v systému s otevřenou porozitou (s 2D3 póry) a v systémech s uzavřenou porozitou s 3D2 póry a s 3D4 póry. V rovnicích pro růst zrn je zohledněna existence pórů na hranicích zrn materiálu a rovnice pro růst zrn se stanou klasickými pro nulovou porozitu.

Možnost separace póru od migrující hranice zrn je analyzována v závěru článku. Ukazuje se, že toto nebezpečí reálně existuje u 3D2 pórů vzniklých bezprostředně po uzavření porozity.

V článku (7) je otevřená porozita modelována pomocí 2D3 pórů situovaných na stycích tří zrn. Tyto póry jsou poměrně hrubým přiblížením reality a je proto žádoucí zabývat se tvarem otevřených pórů detailněji. Tomuto problému je věnován článek

(8) Equilibrium Pore Surfaces, Sintering Stress and Constitutive Equations for the Intermediate and Late Stages of Sintering – I. Computation of Equilibrium Surfaces autorů J. Svobody, H. Riedla a H. Zipseho, Acta Metall. Mater. **42**, (1994), 435-443,

který je součástí disertační práce.

Otevřené póry v reálných poréznicích systémech ve 2. stadiu slinování mohou tvořit značně komplikované labyrinty. Díky dostatečně rychlé povrchové difúzi lze předpokládat, že střední křivost povrchu bude ve všech bodech povrchu pórů stejná. Jelikož jde o otevřenou porozitu, hlavní křivosti povrchu mohou mít různou hodnotu (u povrchu

koule mají stejnou hodnotu). Dále na styku hranic zrn s povrchem póru lze předpokládat rovnovážnou hodnotu dihedrálního úhlu danou poměrem měrných energií povrchu póru a hranice zrn. Předpokládáme-li daný objemový podíl pórů a danou prostorovou periodickou strukturu, jde o jednoznačně zadanou úlohu, kterou lze numericky řešit.

Otevřená porozita je počítána pro tři základní prostorové periodické struktury – prostá kubická, kubická objemově centrovaná a kubická plošně centrovaná, u nichž jsou zrna představována Wigner – Seitzovými buňkami ve tvaru krychle, čtrnáctistěnu a dvanáctistěnu.

Kromě výpočtů přechodů otevřená – uzavřená porozita pro jednotlivé struktury poskytuje práce i výpočty závislosti střední křivosti povrchu pórů a plochy styků zrn v závislosti na dihedrálním úhlu a objemovém podílu pórů. Ze střední křivosti povrchu pórů lze lehce vypočítat tzv. sintrační napětí, které spolu s plochou styku zrn představují významné parametry modelů pro slinování.

Pro simulaci slinování konkrétních součástek např. metodou konečných prvků je nezbytné znát pro slinovaný materiál konstitutivní rovnice pro creep, objemové změny, vývoj porozity či jiných parametrů popisujících aktuální stav a vlastnosti systému. Odvození konstitutivních rovnic pro objemové změny a creep poréznic keramik je věnován článek

(9) Equilibrium Pore Surfaces, Sintering Stress and Constitutive Equations for the Intermediate and Late Stages of Sintering – II. Diffusional Densification and Creep autorů H. Riedla, H. Zipseho a J. Svobody, *Acta Metall. Mater.* **42**, (1994), 445-452,

který je součástí disertační práce, a který bezprostředně navazuje na článek (8) a využívá z něj získané základní poznatky.

Mechanické chování izotropního porézního keramického materiálu lze popsat vztahem pro lineárně viskózní stlačitelné materiály. Rovnice obsahuje tři materiálové parametry – sintrační napětí, smykovou viskozitu a objemovou viskozitu. Pro všechny tři materiálové parametry jsou v článku odvozeny příslušné rovnice.

V modelech uvedených v člancích (8) a (9) je předpokládáno, že ve všech stádiích (tedy i v závěrečném 3. stadiu slinování) lze difúzní zónu na hranicích zrn nahradit kruhem. To je poměrně dobře splněno v 2. stadiu slinování při otevřené porozitě, ve 3. stadiu slinování však nikoliv.

Odvození konstitutivních rovnic pro objemové změny a creep poréznic keramik v závěrečném stadiu slinování je věnován článek

(10) Densification and Creep in the Final Stage of Sintering autorů H. Riedla, V. Kozáka a J. Svobody, Acta Metall. Mater. **42**, (1994), 3093-3103,

který je součástí disertační práce.

V článku je předpokládána geometrie zrn tvořená čtrnáctistěny s 3D2 póry na čtvercových stěnách čtrnáctistěny. Zrna jsou považována za dokonale tuhá a za jediné procesy probíhající v systému jsou uvažovány difúze po hranicích zrn, pokluzy po hranicích zrn a povrchová difúze. Cílem článku je odvodit konstitutivní rovnice pro creep a objemové změny v takto definovaném systému s tím, že je provedeno přesné řešení rovnic pro difúzi po hranicích zrn a pokluzy po hranicích zrn a přibližné započtení difúze po povrchu pórů.

Podrobnější rozbor ukazuje, že viskózní vlastnosti uvažovaného systému s kubickou symetrií jsou značně orientačně závislé a vyznačující se velmi měkkými módy pro speciální druhy namáhání. Práškový kompak lze v dobrém přiblížení považovat za izotropní těleso a proto je třeba provést zprůměrování vlastností přes všechny orientace. V článku je zprůměrování přes orientace provedeno několika způsoby a výsledky jsou srovnány.

Pro započtení vlivu povrchové difúze na slinovací proces existují tři zásadní přístupy:

1. předpokládat, že difuzivita je na povrchu pórů nekonečná a póry mají tudíž vždy rovnovážný tvar s konstantní střední křivostí,
2. předpokládat, že difuzivita je na povrchu konečná a započítat vliv konečné difuzivity na kinetiku slinování přibližně s využitím předpokladu, že póry mají vždy rovnovážný tvar s konstantní střední křivostí,
3. předpokládat, že difuzivita je na povrchu konečná a započítat vliv konečné difuzivity na kinetiku slinování přesně pomocí numerického řešení rovnice pro povrchovou difúzi. Při řešení úlohy obdržíme současně i vývoj tvaru póru.

Je pochopitelné, že při praktických aplikacích (modelování slinování konkrétních součástí pomocí metody konečných prvků) nelze přístup 3. uplatnit. Je však velmi dobré vědět, za jakých podmínek lze uplatnit

přístup 2. a jaká je jeho přesnost. Tomuto problému je věnován článek

(11) Quasi-Equilibrium Sintering for Coupled Grain Boundary and Surface Diffusion autorů J. Svobody a H. Riedla, Acta Metall. Mater. **43**, (1995), 499-506,

který je součástí disertační práce.

Povrchová difúze a difúze po hranicích zrn jsou popsány diferenciálními rovnicemi, které lze řešit např. metodou konečných diferencí. Rovnice je třeba doplnit o okrajové podmínky na hranicích oblasti a o kontaktní podmínky na styku hranice zrn s povrchem póru dané spojitostí chemického potenciálu a velikostí dihedrálního úhlu.

Jako alternativa k numerickému řešení je vyvinut kvazirovnovážený model, který předpokládá neustále rovnovážný tvar póru a veškeré kinetické parametry – toky po hranici zrn, toky po povrchu póru či rychlost růstu styku zrn jsou vyjádřeny pomocí jediného parametru – rychlosti objemové změny systému. Pomocí rychlosti objemové změny systému je vyjádřena rychlost změny celkové Gibbsovy energie systému a celková disipace. Z celkové bilance Gibbsovy energie v systému je pak vypočtena hodnota kinetického parametru určujícího vývoj systému.

Stejný přístup k započtení vlivu povrchové difúze na kinetiku slinování je použit pro popis růstu styku třídimensionálních zrn v 1. stadiu slinování - vytváření krčků na styku zrn. Povrch póru je v tomto případě aproximován částí povrchu kuželu. Na základě těchto úvah je odvozen vztah pro objemovou viskozitu porézního materiálu v 1. stadiu slinování.

Aproximativní přístup pro kinetiku vytváření krčků na styku slinujících zrn je třeba analyzovat podrobněji než je to provedeno v článku (11). Studium tohoto stadia je prakticky potřebné např. při modelování slinování materiálů pro výrobu keramických filtrů, kdy je potřeba, aby měl materiál dostatečnou mechanickou pevnost a současně otevřenou porozitu. Tomuto problému je věnován článek

(12) New Solutions Describing the Formation of Interparticle Necks in Solid-State Sintering autorů J. Svobody a H. Riedla, Acta Metall. Mater. **43**, (1995), 1-10,

kteřý je součástí disertační práce.

V okamžiku, kdy jsou zrna v bodovém kontaktu, není splněna podmínka pro rovnovážný dihedrální úhel. Kontakt proto po zahřátí velmi rychle reaguje tím, že povrchová difúze transportuje na velmi krátkou vzdálenost hmotu ke krčku a tím vznikne v blízkosti krčku na povrchu zrn vybrání. V článku jsou předloženy tři způsoby řešení tohoto problému:

1. numerické řešení metodou konečných diferencí vycházející přímo z rovnic pro povrchovou difúzi a difúzi po hranicích zrn,
2. přibližné analytické řešení rovnic pro povrchovou difúzi a difúzi po hranicích zrn předpokládající zjednodušenou geometrii styku zrn,
3. přibližné řešení založené na využití termodynamického extrémálního principu popisující geometrii styku zrn pomocí dvou nezávislých parametrů.

Po srovnání všech způsobů řešení lze konstatovat následující.

- Za podmínek platnosti analytického řešení dávají všechna řešení velmi podobné výsledky.
- Pro všechny uvažované poměry difuzivit za podmínek bez vnějšího napětí jsou numerické výsledky prakticky shodné s výsledky získanými z rovnic odvozených z termodynamického extrémálního principu.
- Numerické výsledky a výsledky získané z rovnic odvozených z termodynamického extrémálního principu jsou si velmi blízké i pro časově proměnná aplikovaná napětí do velikosti sintračního napětí. Při vyšších tahových napětích jsou však již odchylky závažné.

Vzhledem k jednoduchosti rovnic odvozených z termodynamického extrémálního principu a velmi široké oblasti jejich platnosti lze konstatovat, že tyto rovnice jsou velice vhodné pro simulaci prvního stadia slinování při praktických výpočtech metodou konečných prvků.

Články (6-12) poskytují konstitutivní rovnice pro chování slinovaných prášků v tuhém stavu ve všech stádiích slinování. Existuje však řada systémů, které v pevném stavu neslinují, nebo slinují velmi špatně (nejjednodušším vysvětlením pro tuto skutečnost je nevhodný poměr hustot povrchové energie a energie hranic zrn, mohou však existovat další příčiny jako je reakce povrchu s atmosférou či velmi pomalá povrchová difuzivita). K takovým systémům je třeba přidat látku, která se při slinovací teplotě roztaví a může i rozpustit část objemu

slinovaného materiálu. Mechanismy a procesy probíhající při tomto druhu slinování jsou dosti odlišné od mechanismů a procesů probíhajících při slinování v pevném stavu. Tomuto problému je věnován článek

(13) A Model for Liquid Phase Sintering autorů J. Svobody, H. Riedla a R. Gaebela, *Acta Mater.* **44**, (1996), 3215-3226,

který je součástí disertační práce.

Před začátkem slinování obsahuje kompak více látek, z nichž alespoň jedna se při zahřátí na teplotu slinování roztaví. Model tedy jako základní stavové proměnné uvažuje objemové podíly pevných zrn, kapalně fáze a pórů, jejichž součet je jedna.

Při tavení látky klesá v systému objemový podíl pevné látky a roste objemový podíl kapalně fáze. Většinou je roztavená látka taková, že je úplně smáčivá a vytvoří límce kolem styků zrn. Navíc při roztavení látka rozpustí i část zrn (právě nejvíce v místech kontaktů) a tím se zrna uvolní k možné rotaci. Díky rotaci mohou najít zrna kompaktnější uspořádání s vyšší hustotou a vyšším počtem sousedů. Tento mechanismus (přeuspořádání zrn díky jejich rotaci) se uplatní hlavně v systémech s vysokou počáteční porozitou.

Po vytvoření veškeré kapalně fáze je další zhutňování materiálu možné jen změnou tvaru zrn vedoucím ke zvětšování kontaktů mezi zrny. Díky úplnému smáčení zrn kapalnou fází je na povrchu zrn i na jejich styku tenká vrstva kapalně fáze. Atomy zrn se do této vrstvy mohou rozpouštět, být v ní transportovány difúzí a z ní mohou znovu na jiném místě precipitovat. Kinetika transportu hmoty v systému je popsána pomocí příslušných reakčních a difúzních rovnic.

Detailní numerické řešení problému poskytuje dostatek podkladů pro zavedení vhodných analytických přiblížení umožňujících později používat model pro simulace slinování metodou konečných prvků.

Za účelem ověření modelu jsou simulace srovnány s experimenty na nitridu křemíku s příměsí spinelu. Řada parametrů modelu je převzata z literatury, některé nedostupné parametry slouží jako fitovací parametry (mající však rozumnou hodnotu). Uvedená experimentální data zahrnují různé teplotní průběhy, různá aplikovaná napětí a různé počáteční hustoty materiálů. Srovnání simulací a experimentů přináší velmi dobrou shodu.

Výsledkem pětileté velmi plodné spolupráce disertanta s Prof. H. Riedlem je série osmi článků (7-13) této disertace. Na jedné straně se články detailně zabývají mechanismy slinování v různých stadiích, což vede k pochopení jednotlivých dějů v průběhu slinovacího procesu a jejich vzájemné interakce. Na druhé straně články poskytují pro každé stadium slinování konstitutivní rovnice pro fenomenologický popis, které mohou být využity pro simulace slinování složitých keramických součástí metodou konečných prvků.

5. Modelování creepu monokrystalů niklových superslitin

Niklové superslitiny a zvláště pak jejich orientované monokrystalové představy špičkové žárupevné materiály, určené pro extrémní podmínky teplotního, mechanického a chemického namáhání komponent. Navíc, dnes existují technologie umožňující vyrobít z orientovaných monokrystalů prakticky bez obrábění relativně komplikované součásti jako jsou lopatky plynových turbin s chladicími kanály. S postupným zkvalitňováním a zlevňováním výroby nacházejí monokrystalové superslitiny stále širší uplatnění – zpočátku byly monokrystalové superslitiny v praxi používány výhradně v bojových letadlech a raketové technice, dnes existují první aplikace v motorech dopravních letadel a velmi brzy se uvažuje i o nasazení těchto materiálů v plynových turbinách vysoce účinných pozemních elektráren.

Má-li se charakterizovat mikrostruktura superslitin jediným slovem, asi nepřiléhavější její označení je chytrá. Niklová superslitina je tvořena γ maticí, která obsahuje až 70 objemových % koherentních γ' precipitátů. Tyto precipitáty jsou tvořeny uspořádanou fází, jsou s maticí koherentní s velmi malým misfitem a mají většinou tvar krychliček o hraně typicky $0,5\mu\text{m}$. Precipitáty jsou odděleny úzkými kanály γ matrice s běžnou tloušťkou $0,05\mu\text{m}$. Z přípravy superslitin jsou v γ kanálech přítomny dislokace o poměrně nízké hustotě tvořící většinou shluky. Tyto dislokace se mohou v γ kanálech šířit skluzem po překonání Orowanova napětí daným tloušťkou γ kanálu. Tím je zaručena dostatečná houževnatost materiálu i za laboratorní teploty. Za vysoké teploty přistupuje ke skluzu dislokací v γ kanálech ještě zotavovací proces způsobený šplhem dislokací podél γ/γ' rozhraní. Při velmi vysokých teplotách či velmi vysokých aplikovaných napětích pak přichází v úvahu i průchod dislokací γ' precipitáty.

Při velmi vysokých teplotách a poměrně nízkých aplikovaných napětích dochází k tzv. směrové koalescenci γ' precipitátů. Tento jev je experimentálně podrobně zmapován a dnes existuje řada různě úspěšných modelů k jeho vysvětlení. Ke směrové koalescenci dochází již při velmi malých deformacích vzorku, takže je vyloučeno, že koalescence je způsobena zúžením a vymizením γ kanálů jisté orientace díky transportu jejich hmoty např. difúzí do γ kanálů o jiné orientaci. Jediný známý mechanismus, který je schopen experimentální poznatky vysvětlit, je migrace γ/γ' rozhraní spojená s difúzí kompenzující rozdíly v chemickém složení γ a γ' fází. Tomuto problému je věnován článek

(14) Modelling of Kinetics of Directional Coarsening in Ni-Superalloys autorů J. Svobody a P. Lukáše, Acta Mater. **44**, (1996), 2557-2565,

který je součástí disertační práce.

Model pro kinetiku směrové koalescence γ' precipitátů při creepu monokrystalů niklových superslitin ve směru $\langle 100 \rangle$ za velmi vysokých teplot vychází ze známých experimentálních faktů.

- Ke směrové koalescenci γ' precipitátů dochází již při plastické deformaci vzorků výrazně nižší než 1%.
- V případě záporného misfitu dochází při tahovém napětí ke koalescenci γ' precipitátů ve směrech kolmých na směr aplikovaného napětí (tvorba desek) a při tlakovém napětí ve směru rovnoběžném s aplikovaným napětím (tvorba jehlic).
- V případě kladného misfitu dochází při tahovém napětí ke koalescenci γ' precipitátů ve směru rovnoběžném s aplikovaným napětím (tvorba jehlic) a při tlakovém napětí ve směrech kolmých na směr aplikovaného napětí (tvorba desek).

Model předpokládá, že misfit superslitiny je záporný a je aplikováno tahové napětí ve směru $\langle 100 \rangle$. Po aplikaci napětí dojde v materiálu k superpozici vnitřního napětí od misfitu a aplikovaného napětí, což má za následek, že podmínky pro dislokační skluz jsou v horizontálních (kolmých na působící napětí) γ kanálech výrazně lepší než ve vertikálních (rovnoběžných s působícím napětím) γ kanálech.

Celkovou energii systému (jednotkové buňky obsahující jeden γ' precipitát a odpovídající množství γ kanálů) lze spočítat jako součet elastické energie, energie dislokací a odpovídající části potenciální energie závaží vyvozujícího aplikované napětí. Dá se ukázat, že celková

energie systému je pak funkcí jediného parametru systému – velikosti zploštění γ' precipitátu. Hnací silou zplošťování γ' precipitátu je pak záporně vzatá derivace celkové energie podle tohoto parametru, která je stanovena numericky.

Při vývoji systému se předpokládá, že jediným disipativním procesem je difúze kompenzující rozdíly chemického složení γ a γ' fází, jestliže γ' precipitát mění svůj tvar migrací γ/γ' rozhraní. Pro stanovení kinetiky systému popsané parametrem zploštění γ' precipitátu je použit extrémální termodynamický princip. Z výsledků simulací jasně vyplývá, že k úplné směrové koalescenci dojde při velmi malých creepových deformacích kolem 0,2%, což je v plné shodě s experimentálními údaji.

V předchozím modelu (14) je ukázáno, že díky misfitu existují rozdílné podmínky pro dislokační skluz v horizontálních a vertikálních γ kanálech. Při dostatečně vysokém aplikovaném napětí však dojde k dislokačnímu skluzu v obou typech kanálů a současně dojde k depozici dislokací na γ/γ' rozhraních, které ovlivní napěťový stav tak, že brání skluzu dalších dislokací. Má-li tedy dojít ke creepu monokrystalu superslitiny, je nutné, aby docházelo k zotavovacímu procesu. Jednou z možností je kombinovaný pohyb dislokačních smyček skluzem a šplhem podél γ/γ' rozhraní vedoucí k postupnému zmenšování plochy dislokačních smyček až k jejich úplnému vymizení. Tomuto problému je věnován článek

(15) Modelling of Recovery Controlled Creep in Nickel-Base Superalloy Single Crystals autorů J. Svobody a P. Lukáše, Acta Mater. **45**, (1997), 125-135,

který je součástí disertační práce.

V modelu je předpokládáno, že creep superslitiny je způsoben kombinací konzervativního pohybu dislokací typu $\{111\}\langle 110 \rangle$ v oblasti γ kanálů a jejich nekonzervativního pohybu podél γ/γ' rozhraní. V modelu jsou γ' precipitáty považovány za neprostupné pro tyto dislokace a migrace γ/γ' rozhraní není uvažována. Skluz dislokací v γ kanálech je popsán fenomenologickou rovnicí mocninového typu obsahující Orowanovo napětí jako prahové napětí pro skluz. Zotavení dislokačních smyček generovaných skluzem v γ kanálech a ležících na γ/γ' rozhraních je provázáno difúzí atomů (či difúzí vakancí v opačném směru), kde jako zdroj vakancí (nor atomů) slouží stupně na dislokacích na horizontálních γ/γ' rozhraních a jako nor vakancí (zdroj atomů) slouží

stupně na dislokacích na vertikálních γ/γ' rozhraních. Kinetika zotavení je odvozena z termodynamického extrémálního principu.

Pro simulaci jsou zvoleny vhodné parametry, které jsou v drtivé většině představovány známými materiálovými konstantami. Jsou stanoveny obvyklé charakteristiky creepu jako jsou např. časové závislosti creepové deformace nebo napěťová závislost minimální rychlosti creepu. Dále jsou stanoveny hustoty dislokací na γ/γ' rozhraních a skluzová napětí v γ kanálech a v γ' precipitátech v závislosti na creepové deformaci. Některé výsledky simulací jsou srovnány s dostupnými experimenty a je konstatována dobrá shoda.

Články (14) a (15) popisují dva významné jevy při creepu superslitin – migraci γ/γ' rozhraní a zotavení (v obou případech doplněnou dislokačním skluzem v γ kanálech) jako dva oddělené procesy. Již z těchto článků vyplývá, že oba procesy se mohou vzájemně významně ovlivňovat a navíc se mohou připojit i interakce s dalšími procesy jako je dislokační skluz v γ kanálech i v γ' precipitátech, případně hrubnutí směrově zkoaleskované precipitační struktury. To je hlavní motivací k vytvoření komplexního modelu creepu monokrystalů superslitin ve směru $\langle 100 \rangle$ zahrnujícímu všechny podstatné jevy a jejich vzájemné interakce. Tomuto problému je věnován článek

(16) Model of Creep in $\langle 001 \rangle$ - Oriented Superalloy Single Crystals
autorů J. Svobody a P. Lukáše, Acta Mater. **46**, (1998), 3421-3431,

který je součástí disertační práce.

Model vyvinutý v tomto článku bere v úvahu všechny známé jevy, které mohou rozhodujícím způsobem přispívat ke creepové deformaci a ovlivňovat mikrostrukturu monokrystalů niklových superslitin. Jde o následující jevy:

- dislokační skluz v γ kanálech vedoucí k množení dislokací na γ/γ' rozhraních,
- dislokační skluz v γ' precipitátech snižující hustotu dislokací na γ/γ' rozhraních,
- dynamické zotavení dislokační struktury skluzo-šplhem dislokací podél γ/γ' rozhraní,
- morfologické změny γ' precipitátů migrací γ/γ' rozhraní,
- hrubnutí směrově zkoaleskované struktury γ' precipitátů.

Dislokační skluz v γ kanálech a v γ' precipitátech je popsán fenomenologickými rovnicemi zohledňujícími aktuální napět'ový stav v dané oblasti, prahové napětí a hustotu dislokací na γ/γ' rozhraních.

Dynamické zotavení a migrace γ/γ' rozhraní vedoucí k morfologickým změnám γ' precipitátů a jejich hrubnutí je modelováno za využití termodynamického extrémálního principu.

Výsledky simulací jsou srovnány s experimenty podle závislosti rychlosti creepu na deformaci, která nejlépe vystihuje detaily creepového chování materiálu. Ze srovnání je možno usoudit na výbornou kvalitativní shodu i velmi dobrou kvantitativní shodu výsledků simulací a experimentů. Taktéž je možné jednotlivým stadiím creepu přisoudit soubory dominantních mechanismů creepu. Pro teploty 1000°C jsou též výsledky simulací vývoje precipitační mikrostruktury v dobré shodě s přímým mikroskopickým pozorováním precipitační mikrostruktury creepově exponovaných vzorků.

V článku (16) je uveden model creepu monokrystalů superslitin ve směru $\langle 100 \rangle$. Ač jsou lopatky turbin z monokrystalů superslitin v podélném směru běžně orientovány právě takto, jsou tyto lopatky při provozu namáhány multiaxiálním napětím a je tedy pro simulace creepu třeba znát creepové chování monokrystalů superslitin za podmínek multiaxiálního namáhání. Taktéž je možné provádět experimenty na jednoosý tah i pro jiné orientace monokrystalů a tak model ověřit. Tomuto problému je věnován článek

(17) Creep Deformation Modelling of Superalloy Single Crystals
autorů J. Svobody a P. Lukáše, Acta Mater. **48**, (2000), 2519-2528,

který je součástí disertační práce.

Zatímco v modelu pro creep monokrystalů ve směru $\langle 100 \rangle$ (článek (16)) je možné s velkou výhodou využít symetrii systému vůči aplikovanému napětí, tato možnost při obecném aplikovaném napětí odpadá. Model se omezuje jen na příklady multiaxiálního namáhání při teplotách pod 900°C, kdy nedochází ke směrové koalescenci γ' precipitátů. Jak je ukázáno v článku (16), za těchto podmínek je možné omezit se při modelování na následující mechanismy:

- dislokační skluz v γ kanálech vedoucí k množení dislokací na γ/γ' rozhraních,
- dynamické zotavení dislokační struktury kombinovaným skluzem a šplhem dislokací podél γ/γ' rozhraní,

- morfologické změny γ' precipitátů migrací γ/γ' rozhraní.

Dislokační skluz v γ kanálech a jemu odpovídající generace dislokací na γ/γ' rozhraních jsou popsány stejnými fenomenologickými rovnicemi jako v článku (16), zotavení dislokační struktury a morfologické změny γ' precipitátů jsou opět popsány rovnicemi odvozenými z termodynamického extrémálního principu.

Při daném tenzoru aplikovaného napětí je možno rovnice pro vývoj mikrostrukturních parametrů (hustoty dislokací od jednotlivých skluzových systémů na jednotlivých γ/γ' rozhraních, tvar γ' precipitátů, tloušťky jednotlivých γ kanálů a velikosti pokluzů po γ/γ' rozhraních) integrovat v čase a vyjádřit z nich tenzor celkové deformace. V případě aplikace napětí odpovídajícímu tenzoru jednoosého napětí v libovolném směru je možné příslušnou transformací vypočítat z tenzoru deformace prodloužení vzorku ve směru aplikovaného napětí.

Model je testován srovnáním s creepovými experimenty na monokrystalech s orientacemi $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ a $\langle 111 \rangle$ při teplotě 750°C. Pro všechny tři orientace vykazují simulace velmi dobrou kvalitativní a dobrou kvantitativní shodu, která je srovnatelná s běžným rozptylem creepových vlastností tohoto materiálu. Na základě modelu je předpovězeno, že orientace vzorků $\langle 111 \rangle$ vykazuje nejvyšší creepovou pevnost, zatímco orientace $\langle 110 \rangle$ nejnižší. To je ve shodě s experimenty.

Články (14-17), které jsou součástí disertační práce, představují shrnutí asi tříleté úzké spolupráce disertanta s Doc. P. Lukášem z našeho ústavu v oblasti modelování creepu monokrystalů niklových superslitin. Dá se konstatovat, že v těchto pracích jsou v kvantitativních modelech zohledněny rozhodující mechanismy creepu a mikrostrukturního vývoje monokrystalů superslitin. Rovnice pro vývoj mikrostrukturních parametrů a creepové deformace mají tvar konstitutivních rovnic umožňujících jejich použití při simulacích creepového chování reálných součástí z monokrystalů superslitin metodou konečných prvků.

6. Modelování difúzních fázových transformací a vývoje mikrostruktury

Zušlechťování je způsob, jak lze v materiálu daného chemického složení jeho vhodným tepelným zpracováním vyvolat potřebnou mikrostrukturu, jíž odpovídají požadované mechanické vlastnosti materiálu. Jedním z rozhodujících mikrostrukturních prvků

materiálů je jeho precipitační mikrostruktura, vznikající precipitací částic z přesycené matrice. Jelikož je chemické složení precipitátů rozdílné od chemického složení přesycené matrice, musí docházet při precipitaci k redistribuci chemického složení materiálu pomocí difúze – jde tedy o difúzní fázovou transformaci.

Nezanedbatelnou úlohu v praxi mají též difúzní fázové transformace matrice. Je třeba zmínit fázovou transformaci $\gamma \rightarrow \alpha$ v nízkolegovaných ocelích, kdy transformuje γ austenit s vysokou rozpustností a malou difuzivitou intersticiálních příměsí na α ferit s nízkou rozpustností a velkou difuzivitou intersticiálních příměsí. Díky tomu lze ohřátím oceli nad austenitizační teplotu bezpečně rozpustit precipitační mikrostrukturu a jejím ochlazením pak vyvolat $\gamma \rightarrow \alpha$ transformaci po jejímž uskutečnění vznikne značná hnací síla pro precipitaci z přesyceného α feritu.

Precipitační mikrostruktura (zvláště pak velmi jemná mikrostruktura) není za zvýšených teplot stabilní a podléhá hrubnutí (Ostwaldovo hrubnutí) s následkem degradace mechanických vlastností. Při Ostwaldově hrubnutí je matrice prakticky v chemicky rovnovážném stavu s precipitáty a hnací silou hrubnutí je pokles celkové povrchové energie precipitátů. Pak se malé precipitáty rozpouští a velké rostou. Taktéž může při dlouhodobé teplotní expozici v systému docházet ke změnám chemického složení precipitátů, k rozpouštění precipitátů chemicky nestabilních fází a růstu precipitátů chemicky stabilních fází. Tyto procesy mohou mít opět velmi negativní vliv na mechanické vlastnosti materiálů.

Je zjevné, že difúzní fázové transformace hrají dominantní úlohu nejen při zušlechťování materiálů ale i při jejich degradaci za zvýšených teplot. Uvážíme-li celosvětové objemy výroby a provozování precipitačně zpevněných materiálů, jejich hodnota dosahuje astronomických rozměrů.

Jedním z poměrně komplikovaných problémů praxe, mající úzkou souvislost s difúzními fázovými transformacemi a strukturálními změnami, je napadání ocelových chemických reaktorových nádob vodíkem. Nádoby chemických reaktorů bývají běžně vystaveny teplotám kolem 500°C a zevnitř poměrně vysokému parciálnímu tlaku vodíku. Za těchto podmínek dochází k intenzivní kavitaci stěn reaktorů provázené dramatickým snižováním objemového podílu karbidů v matrici. Oba zmíněné jevy představují významnou degradaci materiálu, která může

způsobit havarijní stav. Tomuto problému je věnován článek

(18) Evolution of the Methane Pressure in a Standard 2.25Cr-1Mo Steel During Hydrogen Attack autorů S. M. Schlögelové, J. Svobody a E. van der Giessena, Acta Mater. **49**, (2001), 2227-2238,

který je součástí disertační práce.

Proces napadání konstrukčních ocelí vodíkem za zvýšených teplot je představován souhrou následujících dějů:

- difúze vodíku (v atomárním stavu) do objemu materiálu,
- reakce vodíku s uhlíkem rozpuštěným v matici za vzniku metanu o vysokém tlaku,
- rozpouštění karbidů rozptýlených v uhlíkem ochuzené matici,
- nukleace a růst kavit naplněných metanem o vysokém tlaku.

V kavitami porušeném a rozpouštěním karbidů oslabeném materiálu pak může nastat lom. Článek přináší kvantitativní model pro popis kinetiky jevů způsobených vodíkovým napadáním.

Model předpokládá, že vodíkové napadání je komplexním procesem při němž výše zmíněné děje probíhají sériově. Jestliže by byl jeden z těchto procesů účinně potlačen, vodíkové napadání materiálů by ustalo. Model je aplikován na standardní ocel pro výrobu chemických reaktorů a jsou použity podmínky (parciální tlak vodíku a teplota) používané v reaktorech. Je simulována kinetika rozpouštění karbidů a růstu kavit a též časový průběh tlaku metanu v kavitách pro různé precipitační struktury v ocelích. Ukazuje se, že vliv počáteční mikrostruktury na proces vodíkového napadání je značný. Model umožňuje simulace pro expoziční časy řádu desítek let a ukazuje se, že za zvolených podmínek je degradace materiálu značná.

V článku (18) je modelována difúzní fázová transformace v pevné látce – rozpouštění karbidů. Pro určení kinetiky rozpouštění je zvolena aproximace, která nebere v úvahu a tudíž ani nepočítá koncentrační profily jednotlivých komponent kolem rozpouštěného precipitátu. Je též předpokládáno, že mobilita rozhraní precipitát/matrice je nekonečně vysoká (pohyb rozhraní je spojen s nulovou disipací). Chceme-li stejnou úlohu řešit přesně, je třeba v precipitátu i v matici řešit difúzní rovnici a též je třeba uvažovat, že mobilita rozhraní není nekonečně vysoká. Pro řešení difúzní rovnice jsou však třeba na okraji oblasti zadat okrajové podmínky, které se na migrujícím rozhraní obou

fázi mění na kontaktní podmínky. Jsou-li vhodné okrajové a kontaktní podmínky známy, je možno úlohu difúzní fázové transformace řešit. Tomuto problému je věnován článek

(19) Kinetics of Interfaces During Diffusional Transformations

autorů J. Svobody, F. D. Fischera, P. Fratzla, E. Gamsjäger a N. K. Simhy, *Acta Mater.* **49**, (2001), 1249-1259,

který je součástí disertační práce.

Kinetika $\gamma \rightarrow \alpha$ difúzní fázové transformace v nízkolegovaných ocelích může do značné míry ovlivnit kvalitu oceli při kontinuálním lití. V prvním přiblížení lze nízkolegovanou ocel nahradit binárním systémem Fe-C. Právě pro tento systém je v článku detailně studována kinetika $\gamma \rightarrow \alpha$ difúzní fázové transformace.

Dosavadní modely i profesionální softwarové balíky (např. DICTRA) předpokládají, že mobilita rozhraní je nekonečně vysoká, a tudíž na pohybujícím se fázovém rozhraní jsou kontaktní podmínky (kromě podmínek zachování hmoty) dány spojitostí chemického potenciálu všech komponent systému. Též se většinou předpokládá (v případě difúzní transformace oprávněně), že mezifázové rozhraní lze nahradit plochou nulové tloušťky. V případě, že pohyblivost rozhraní není nekonečná, je třeba kontaktní podmínky nahradit jinými. Pro systém Fe-C, kdy při transformaci difunduje pouze intersticiální uhlík lze přijmout předpoklad spojitosti chemického potenciálu napříč rozhraním pro uhlík, zatímco nespojitost chemického potenciálu železa představuje chemickou hnací sílu migrace rozhraní.

Rovnice modelu s příslušnými okrajovými podmínkami pro nekonečně dlouhý jednodimensionální systém a konečnou mobilitou mezifázového rozhraní jsou řešeny analyticky. Pro systémy konečných rozměrů jsou rovnice řešeny numericky. Numerické řešení je provedeno pro rovinnou úlohu, úlohu s cylindrickou symetrií i úlohu se sférickou symetrií. Výsledky výpočtu jsou srovnány s klasickou teorií Johnson/Mehl/Avramiho, která obsahuje dva fitovací parametry. Shodu obou modelů lze považovat za dobrou, přesto existují odchylky, které jsou zřejmě způsobeny faktem, že Johnson/Mehl/Avramiho teorie je odvozena za předpokladu nekonečné mobility rozhraní.

Přiblížení tzv. „ostrého rozhraní“ nulové tloušťky je dobrou aproximací pro pomalu probíhající difúzní fázové transformace, kdy tloušťka difúzní zóny v transformující se fázi je mnohonásobně větší než

je tloušťka reálného mezifázového rozhraní (asi dvě meziatomové vzdálenosti). V případě rychlého pohybu rozhraní, jak je tomu v případě tzv. „masivní transformace“, při níž nedochází ke změně chemického složení transformované a transformující se fáze, dosahují tloušťky difúzní zóny v transformující se fázi rozměrů značně menších než je tloušťka reálného mezifázového rozhraní. Za těchto podmínek je nutno brát na zřetel i segreganční a difúzní efekty v rozhraní. Tomuto problému je věnován článek

(20) Influence of Solute Segregation and Drag on Properties of Migrating Interfaces autorů J. Svobody, F. D. Fischera, a E. Gamsjäger, Acta Mater. **50**, (2002), 967-977,

který je součástí disertační práce.

Problémem segregace a vlečení příměsí migrujícím fázovým rozhraním se zabývá řada klasických prací. V těchto pracech je předpokládáno, že mezifázové rozhraní se pohybuje ustálenou rychlostí a segregace příměsí v rozhraní je způsobena dodatečným potenciálem vynucujícím jiné termodynamické vlastnosti rozhraní, než mají přilehlé fáze. Řešení problému difúze v systému je hledáno pro ustálenou rychlost transformace s předepsanými okrajovými podmínkami v nekonečnu.

Článek přináší novou koncepci řešení problému v tom, že jsou hledána ustálená řešení problému difúze pouze v rozhraní, kterému jsou předepsány okrajové podmínky na styku s fázemi. Tato koncepce umožní nadále využívat modely pro ostré rozhraní, jemuž jsou však přiřazeny modifikované vlastnosti a modifikované kontaktní podmínky.

Ze stacionární rovnice pro difúzi v rozhraní lze jejím řešením stanovit koncentrační profil příměsí v závislosti na rychlosti rozhraní a odtud lze výpočtem příslušných integrálů stanovit i rychlost disipace difúzi příměsí v rozhraní a rozdíl chemických potenciálů příměsí na obou koncích rozhraní. Model je použit na migrující hranice γ/α fázové rozhraní ve Fe-C binárním systému.

Difúze spolu s migrací rozhraní jsou rozhodujícími mechanismy při fázových transformacích probíhajících za zvýšených a vysokých teplot. Fenomenologický popis difúze je klasickým problémem počínaje Fickovými zákony přes Onsagerovy difúzní zákony a Manningovu difúzní teorii (Manning 1971) až po nejnovější analýzy Moleka et al.

(1989). Při difúzi v tuhých roztocích je třeba rozlišovat dva druhy komponent:

- substitucionální – tvořící základní mřížku a difundující vakančním mechanismem (skákáním atomů do volných mřížkových pozic – vakancí)
- intersticiální – umístěné v meziatomových polohách substitucionálních atomů. Jelikož bývá molární zlomek těchto komponent velmi nízký (řádově procenta), každý intersticiální atom je obklopen prakticky jen prázdnými meziatomovými polohami a může se proto pohybovat difúzí bez jakýchkoli interakcí či korelací s jinými atomy.

Při difúzi substitucionálních komponent vakančním mechanismem je třeba mít na zřeteli ještě následující fakt. Vakance mohou vznikat a zanikat na zdrojích a norech a na aktivitě těchto zdrojů a norů záleží tvar zákona zachování hmoty. Ač tedy vlastní rovnice pro difúzi (vztah mezi difúzními toky a gradienty chemických potenciálů komponent) na aktivitě zdrojů a norů nezáleží, je tvar výsledných rovnic pro vývoj systému difúzí na aktivitě zdrojů a norů závislý. Tomuto problému je věnován článek

(21) Diffusion in Multi-Component Systems with no or Dense Sources and Sinks for Vacancies autorů J. Svobody, F. D. Fischera, P. Fratzla a A. Kroupy, *Acta Mater.* **50**, (2002), 1369-1381,

který je součástí disertační práce.

Difúze v mnohokomponentních systémech je v nejobecnějším tvaru popsána Onsagerovou relací obsahující symetrickou matici kinetických koeficientů. Na druhé straně existuje silná skupina experimentátorů, zabývajících se měřením difúzních koeficientů v různých systémech. V teoriích difúze je třeba vzít v úvahu fakt, že difúze substitucionálních komponent probíhá vakančním mechanismem, což vynucuje podmínku pro toky substitucionálních komponent včetně vakancí, že jejich součet je v každém místě systému nulový. To vede k dalším vazebným podmínkám mezi Onsagerovými koeficienty.

Rovnice pro difúzi (vztah mezi toky a gradienty chemických potenciálů) jsou odvozeny s použitím termodynamického extrémálního principu za předpokladu, že v systému existují ideální zdroje a nory vakancí, nebo že žádné zdroje v systému nejsou. Výsledné rovnice pro difúzi jsou v obou případech stejné. Evoluční rovnice systému pak obdržíme kombinací rovnic pro difúzi se zákony zachování. V závěru

článku je ukázáno, že vývoj systému difúzí je nutno chápat jako komplexní problém deformace tělesa a difúze. V drtivé většině případů nelze vyjít z běžně přijímaného předpokladu, že pole rychlostí posunutí je shodné se záporně vzatým polem objemových toků. V článku je ukázáno, že to platí jen za zvláštních předpokladů v jednodimenzionálním případě a v obecném třidimenzionálním případě zanášíme do řešení problému vážné chyby.

Vývoj mikrostruktury v materiálech je jedním z významných témat materiálového výzkumu. Hillertovu teorii růstu zrn či Lifšicovu-Slyozovovu-Wagnerovu teorii hrubnutí precipitátů lze dnes považovat za klasické teorie. Přesto je možné vytvořit na tyto teorie nový sjednocující pohled na základě využití termodynamického extrémálního principu. Tomuto problému je věnován článek

(22) A Thermodynamic Approach to Grain Growth and Coarsening
autorů F. D. Fischera, J. Svobody a P. Fratzla, *Philos. Mag.* **83**, (2003), 1075-1093,

který je součástí disertační práce.

V případě růstu zrn i hrubnutí precipitátů jde o systémy, které jsou z chemického hlediska v podstatě v rovnováze a hnací síla procesů vyplývá ze snižování celkové Gibbsovy energie hranic zrn (v případě růstu zrn) či mezifázových rozhraní (v případě hrubnutí precipitátů) obsažených v systému. Gibbsova energie je při růstu zrn disipována migrací hranic zrn a při hrubnutí precipitátů difúzí v matici a migrací mezifázových rozhraní.

Jednotný model pro růst zrn a hrubnutí precipitátů je odvozen z termodynamického extrémálního principu za předpokladu, že zrno či precipitát lze aproximovat koulí a stav systému je pak popsán množinou jejich poloměrů. Pak lze poměrně jednoduše vyjádřit celkovou Gibbsovu energii systému a celkovou disipaci Gibbsovy energie způsobenou migrací hranic zrn či mezifázových rozhraní a difúzí v matici.

Při růstu zrn i hrubnutí precipitátů je třeba předpokládat, že celkový objem zrn i precipitátů zůstává při vývoji systému konstantní. Tato podmínka musí být zohledněna při použití termodynamického extrémálního principu – je uplatněna pomocí metody Lagrangeových multiplikátorů. Z termodynamického extrémálního principu jsou odvozeny vývojové rovnice systému, které jsou ve shodě s klasickými rovnicemi případně jejich zobecněním.

Získané rovnice jsou numericky integrovány v čase. Ukazuje se, že normovaná velikostní rozdělení konvergují v čase k rozdělením předpovězeným klasickými teoriemi (k tzv. ustáleným řešením). V případě, že je proces hrubnutí precipitátů řízen současně migrací mezifázového rozhraní i difúzí v matici, ustálené řešení problému neexistuje.

Modelování difúzních fázových transformací v pevných látkách je jedním z klasických problémů materiálového výzkumu. I v nejjednodušším případě je třeba řešit kombinovaný problém pohybu mezifázového rozhraní a difúze v objemu přilehlých zrn. V případě difúzních transformací je zcela vyhovující model nekonečně tenkého (ostrého) mezifázového rozhraní s konečnou mobilitou. K řešení rovnic difúze v objemu zrn je třeba okrajových podmínek na hranici oblasti, kde difúze probíhá. Na styku zrn (mezifázovém rozhraní) tyto podmínky přecházejí do kontaktních podmínek na pohybujícím se rozhraní. Právě kontaktní podmínky a jejich vliv na stabilitu a vlastnosti řešení jsou největším úskalím modelování difúzních fázových transformací. Tomuto problému je věnován článek

(23) Application of the Thermodynamic Extremal Principle to the Diffusional Phase Transformations autorů J. Svobody, E. Gamsjäger, F. D. Fischera a P. Fratzla, *Acta Mater.* **52**, (2004), 959-967,

který je součástí disertační práce.

Uvažujeme-li systém s n komponentami v němž probíhá difúzní transformace, je třeba mít na okrajích oblastí kde probíhá difúze $n-1$ okrajových podmínek. Na rozhraní je tedy nutno znát $2n-2$ podmínek a další neznámou představuje rychlost migrujícího rozhraní. Na rozhraní tedy obecně máme $2n-1$ neznámých veličin, které je třeba v každém časovém okamžiku stanovit, aby bylo možno počítat vývoj systému difúzí a migrací rozhraní. Ze zákona zachování hmoty pro jednotlivé komponenty na migrujícím rozhraní vyplývá $n-1$ rovnic a jednu rovnici představuje pohybová rovnice pro migrující rozhraní. Zbývající rovnice pro kontaktní podmínky bývají stanoveny na základě fyzikálních úvah. V případě, že mobilita rozhraní je vysoká, lze ji s dobrým přiblížením považovat za nekonečnou (pohybová rovnice pro migrující rozhraní ztrácí smysl) a soustava rovnic je doplněna o podmínky lokální rovnováhy vyjádřené spojitostí chemických potenciálů všech komponent napříč rozhraním (orto-rovnovážné podmínky). Jsou-li v systému pomalu

difundující substitucionální komponenty i rychle difundující intersticiální komponenty, předpokládá se často, že chemický potenciál je spojitý napříč rozhraním jen pro intersticiální komponenty a pro substitucionální komponenty zůstanou spojitě poměry koncentrací. Tyto podmínky se nazývají para-rovnovážnými podmínkami.

Hlavním cílem článku (23) je ukázat, jak si s řešením problému difúzní fázové transformace v systému s pouze substitucionálními komponentami poradí termodynamický extrémální princip. Systém sestávající ze dvou fází a migrujícího rozhraní je zdiskretizován, je vypočtena celková Gibbsova energie systému a jsou vypočteny parciální derivace rychlosti změny Gibbsovy energie podle nezávislých kinetických parametrů. Dále je vypočtena celková disipace Gibbsovy energie a její parciální derivace podle nezávislých kinetických parametrů. Použitím termodynamického extrémálního principu jsou odvozeny vývojové rovnice systému. Tyto rovnice mají následující vlastnosti:

- reprodukuje standardní rovnice pro difúzi v objemu a migraci rozhraní,
- automaticky vynucují na migrujícím rozhraní kontaktní podmínky představované tím, že napříč rozhraním jsou rozdíly chemických potenciálů pro všechny komponenty stejné. Při časové integraci vývojových rovnic tedy není nutné řešit systém nelineárních rovnic pro kontaktní podmínky na migrujícím rozhraní.

Kinetika fázové $\gamma \rightarrow \alpha$ transformace pro různé teploty je simulována na základě modelu pro systém Fe-Cr-Ni.

Na příkladu tohoto modelu je možné demonstrovat schopnost termodynamického extrémálního principu přispět k novým poznatkům v modelování problémů materiálového výzkumu. Pohyb rozhraní je chápán jako jeden z procesů uvnitř systému, pro které lze standardním postupem odvodit pohybové rovnici a kontaktní podmínky na rozhraní není třeba vůbec předpokládat, natož je řešit. Do budoucna se jeví, že termodynamický extrémální princip může významně přispět k pochopení a řešení problémů jako jsou vlečení příměsí migrujícím mezifázovým rozhraním konečné tloušťky a konečné mobility v mnohokomponentních systémech či vliv zdrojů a norů vakancí na kinetiku difúzních fázových transformací.

Série článků (19-23) vznikla v úzké spolupráci s Prof. F. D. Fischerem (Montan Universität Leoben, Rakousko) a jeho

spolupracovníky. V současnosti tato spolupráce velmi intenzivně pokračuje a v nejbližší době by se tato pracovní skupina měla zabývat řešením problému precipitace a masivní transformace v mnohakomponentních systémech.

7. Závěr

Nerovnovážná lineární termodynamika sama o sobě představuje velmi efektivní nástroj pro vytváření fenomenologických modelů pro vývoj mikrostruktury materiálů za zvýšených a vysokých teplot. Vývoj chemického složení v jednofázových systémech je pak dán difúzními rovnicemi, které v kombinaci se zákony zachování hmoty představují vývojové rovnice systému. V případě vícefázových systémů je problém vývoje chemického složení jednotlivých fází a jejich mikrostruktury značně zkomplikován existencí pohyblivých rozhraní a rovnice jsou prakticky řešitelné jen pro velmi jednoduché případy.

Za hlavní přínos vědecké práce disertanta v uplynulých 15 letech lze považovat rozpracování metodiky pro užití termodynamického extrémálního principu v oblasti modelování vysokoteplotních procesů v materiálech. Užití termodynamického extrémálního principu při modelování vývoje složitých systémů ukazuje disertant ve své práci na řadě příkladů. Použití termodynamického extrémálního principu má oproti postupu založenému na užití klasických rovnic lineární termodynamiky tři zásadní výhody:

1. Problém lze charakterizovat pomocí omezeného počtu parametrů dobře vystihujících podstatu problému, pro které lze užitím termodynamického extrémálního principu odvodit standardním způsobem vývojové rovnice.
2. Do formulace problému lze poměrně jednoduše zavést nutné vazebné podmínky lokálního nebo globálního charakteru.
3. Na pohybujících se rozhraních není třeba předepisovat a řešit kontaktní podmínky.

Tyto výhody činí z termodynamického extrémálního principu velmi účinný nástroj pro vytváření modelů pro vývoj mikrostruktury materiálů. Užití termodynamického extrémálního principu umožňuje vytvořit celou škálu modelů počínaje velmi jednoduchými modely pro materiálové vlastnosti použitelné např. při simulacích pomocí metody konečných prvků a konče modely vývoje komplexních systémů zahrnující spolupůsobení a interakce řady procesů.

Disertační práce se zabývá čtyřmi okruhy problémů:

- nukleace a růst mezikrystalových kavit při vysokoteplotním creepu,
- slinování keramických práškových kompakťů,
- směrová koalescence precipitátů a creep monokrystalů superslitin,
- difúzní fázové transformace a vývoj mikrostruktury,

jejichž společným jmenovatelem je kromě příslušnosti k materiálovědní disciplíně užití lineární termodynamiky nevratných dějů a termodynamického extrémálního principu jako nástrojů k řešení problémů.

Disertační práci tvoří 23 publikací doplněných tímto komentářem. Ve dvou člancích je disertant jediným autorem a v 15 člancích je prvním autorem. Lze tedy považovat podíl disertanta na pracích za dominantní. Všechny články jsou publikovány v časopisech, které jsou v oblasti materiálového výzkumu považovány za jedny z nejprestižnějších.

Nukleaci a růstu mezikrystalových kavit při vysokoteplotním creepu je věnován soubor článků (1-4) z let 1990-1993.

Slinování keramických práškových kompakťů je věnován soubor článků (5-13) z let 1992-1996.

Směrové koalescenci precipitátů a creepu monokrystalů superslitin je věnován soubor článků (14-17) z let 1996-2000.

Difúzním fázovým transformacím a vývoji mikrostruktury je věnován soubor článků (18-23) z let 2001-2004.

8. Literatura k tezímu

- Bazarov, I. P., Gevorkyan, E. V. and Nikolaev, P. N., 1989, *Non-Equilibrium Thermodynamics and Physical Kinetics*, Moscow, Moscow University Press (in Russian).
- Callen, H. B., 1960, *Thermodynamics*, New York, Wiley.
- Groot, S. R. and Mazur, P., 1962, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Amsterdam, North-Holland.
- Hull, D. and Rimmer, D. E., 1959, *Phil. Mag.* **4**, 673.
- Onsager, L., 1931, *Phys. Rev.* **37**, 405.
- Prigogine, I., 1967, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, third edition, New York, Interscience.
- Manning, J. R., 1971, *Phys. Rev. B*, **4**, 1111.
- Moleko, L. K., Allnatt, A. R. and Allnatt, E. L., 1989, *Phil. Mag. A*, **59**, 141.
- Riedel, H., 1987, *Fracture at High Temperatures*, Berlin, Springer.
- Ziegler, H., 1961, *Ing.-Arch.* **30**, 410.
- Ziegler, H., 1963, in *Progress in Solid Mechanics*, Vol. **4** (eds. I.N. Sneddon and R. Hill) Amsterdam, North-Holland, 93.

9. Seznam článků tvořících součást disertační práce

- (1) J. Svoboda, I. Turek and V. Sklenička: **Unified Thermodynamic Treatment of Cavity Nucleation and Growth in High Temperature Creep**, *Acta Metall. Mater.* **38**, (1990), 573-580.
- (2) J. Svoboda: **Numerical Study of Cavity Nucleation Kinetics**, *Acta Metall. Mater.* **39**, (1991), 963-970.
- (3) J. Svoboda and V. Sklenička: **Thermal Cavity Nucleation at Intergranular Inclusions in High Temperature Creep**, *Acta Metall. Mater.* **38**, (1990), 1141-1149.
- (4) J. Svoboda: **Cooperation of Diffusive Processes at Cavity Nucleation in High Temperature Creep**, *Acta Metall. Mater.* **41**, (1993), 3495-3503.
- (5) J. Svoboda and I. Turek: **On Diffusion Controlled Evolution of Closed Solid-State Thermodynamic Systems at Constant Temperature and Pressure**, *Philos. Mag. B*, **64**, (1991), 746-756.
- (6) J. Svoboda and H. Riedel: **Pore-Boundary Interactions and Evolution Equations for the Grain Size During Sintering**, *Acta Metall. Mater.* **40**, (1992), 2829-2840.
- (7) H. Riedel and J. Svoboda: **A Theoretical Study of Grain Growth in Porous Solids During Sintering**, *Acta Metall. Mater.* **41**, (1993), 1929-1936.
- (8) J. Svoboda, H. Riedel and H. Zipse: **Equilibrium Pore Surfaces, Sintering Stress and Constitutive Equations for the Intermediate and Late Stages of Sintering – I. Computation of Equilibrium Surfaces**, *Acta Metall. Mater.* **42**, (1994), 435-443.
- (9) H. Riedel, H. Zipse and J. Svoboda: **Equilibrium Pore Surfaces, Sintering Stress and Constitutive Equations for the Intermediate and Late Stages of Sintering – II. Diffusional Densification and Creep**, *Acta Metall. Mater.* **42**, (1994), 445-452.
- (10) H. Riedel, V. Kozák and J. Svoboda: **Densification and Creep in the Final Stage of Sintering**, *Acta Metall. Mater.* **42**, (1994), 3093-3103.
- (11) J. Svoboda and H. Riedel: **Quasi-Equilibrium Sintering for Coupled Grain Boundary and Surface Diffusion**, *Acta Metall. Mater.* **43**, (1995), 499-506.

- (12) J. Svoboda and H. Riedel: **New Solutions Describing the Formation of Interparticle Necks in Solid-State Sintering**, *Acta Metall. Mater.* **43**, (1995), 1-10.
- (13) J. Svoboda, H. Riedel and R. Gaebel: **A Model for Liquid Phase Sintering**, *Acta Mater.* **44**, (1996), 3215-3226.
- (14) J. Svoboda and P. Lukáš: **Modelling of Kinetics of Directional Coarsening in Ni-Superalloys**, *Acta Mater.* **44**, (1996), 2557-2565.
- (15) J. Svoboda and P. Lukáš: **Modelling of Recovery Controlled Creep in Nickel-Base Superalloy Single Crystals**, *Acta Mater.* **45**, (1997), 125-135.
- (16) J. Svoboda and P. Lukáš: **Model of Creep in <001> - Oriented Superalloy Single Crystals**, *Acta Mater.* **46**, (1998), 3421-3431.
- (17) J. Svoboda and P. Lukáš: **Creep Deformation Modelling of Superalloy Single Crystals**, *Acta Mater.* **48**, (2000), 2519-2528.
- (18) S. M. Schlögel, J. Svoboda and E. van der Giessen: **Evolution of the Methane Pressure in a Standard 2.25Cr-1Mo Steel During Hydrogen Attack**, *Acta Mater.* **49**, (2001), 2227-2238.
- (19) J. Svoboda, F. D. Fischer, P. Fratzl, E. Gamsjäger and N. K. Simha: **Kinetics of Interfaces During Diffusional Transformations**, *Acta Mater.* **49**, (2001), 1249-1259.
- (20) J. Svoboda, F. D. Fischer, and E. Gamsjäger: **Influence of Solute Segregation and Drag on Properties of Migrating Interfaces**, *Acta Mater.* **50**, (2002), 967-977.
- (21) J. Svoboda, F. D. Fischer, P. Fratzl and A. Kroupa: **Diffusion in Multi-Component Systems with no or Dense Sources and Sinks for Vacancies**, *Acta Mater.* **50**, (2002), 1369-1381.
- (22) F. D. Fischer, J. Svoboda and P. Fratzl: **A Thermodynamic Approach to Grain Growth and Coarsening**, *Philos. Mag.* **83**, (2003), 1075-1093.
- (23) J. Svoboda, E. Gamsjäger, F. D. Fischer and P. Fratzl: **Application of the Thermodynamic Extremal Principle to the Diffusional Phase Transformations**, *Acta Mater.* **52**, (2004), 959-967.

10. Resume

The increasing demands of the industry on the material properties raises the necessity to develop more and more sophisticated materials with complex microstructure. Modelling represents an important tool in the material design and enables to simulate the material processing and properties. Large amount of processes occur in metallic, ceramic or composite materials at elevated temperatures. Under such conditions the non-equilibrium thermodynamics can be applied to the systems to describe the processes occurring in the materials during processing and/or exploitation.

From the thermodynamic point of view the material at an elevated temperature can be considered as a system the state of which is described by fields of intensive state parameters (see e.g. Callen, 1960, Groot and Mazur, 1962 or Prigogine, 1967). The thermodynamics of irreversible processes offers the local phenomenological equations e.g. for heat conduction or diffusion. The equations express the linear relation between the fluxes and the corresponding driving forces. If the equations are combined with the conservation laws the evolution equations in the form of partial differential equations are obtained.

Majority of structure materials exhibit rather complex microstructure. Thus the modelling of evolution of the microstructure during processing (heat treatment) or exploitation at elevated temperatures (degradation) is impossible without some reasonable simplifications still taking the complexity of the microstructure and all important phenomena into account. This is often impossible by application and solution of the standard local phenomenological equations of the thermodynamics of irreversible processes.

The thermodynamic extremal principle introduced firstly by Onsager (1931) seems to be a very handy tool in modelling of the above mentioned problems. Roughly speaking, the application of the thermodynamic extremal principle has two advantages.

1. You can choose the most suitable and representative state parameters of the system (may be totally different from the 3-dimensional fields of the intensive state parameters) and the evolution equations for the state parameters can be derived in a direct way by means of application of the thermodynamic extremal principle.
2. You do not need to take care about the additional contact conditions at the migrating interface (like continuity of temperature,

chemical potentials or chemical composition across the interface). The proper contact conditions are found by application of the thermodynamic extremal principle and the evolution equations ensure that they are kept automatically during the time integration of the evolution equations.

The thesis deal with the modelling of four problems of the material science:

- nucleation and growth of intergranular cavities during high temperature creep,
- sintering of ceramic powder compacts,
- directional coalescence of precipitates and creep in superalloy single crystals,
- diffusional phase transformations and precipitate microstructure evolution

The application of linear thermodynamics of irreversible processes and of the Onsager's thermodynamic extremal principle are the common features of the treatment of all the problems.

The thesis consist of 23 publications completed by the commentary. The applicant is in two publications the only author and in 15 publications the first author. Thus the contribution of the applicant to the works can be considered as dominant. All papers are published in the materials science journals being considered as top journals.

The papers (1-5) from the years 1990-1993 are devoted to nucleation and growth of intergranular cavities at high temperature creep and to the formulation of the thermodynamic extremal principle.

The papers (6-13) from the years 1992-1996 are devoted to sintering of ceramic powder compacts. The papers are the results of the cooperation with Prof. H. Riedel from Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg, Germany.

The papers (14-17) from the years 1996-2000 are devoted to directional coalescence of precipitates and to creep in superalloy single crystals. The papers are the results of the cooperation with Doc. P. Lukáš from our institute.

The papers (18-23) from the years 2001-2004 are devoted to diffusional phase transformations and to the evolution of the precipitate microstructure. The papers are the results of the cooperation with Prof. F. D. Fischer from Montanuniversität, Leoben, Austria.