

5. Kovy

Na poměrně jednoduchou otázku „*Co je kov?*“ je složité dát jednoznačnou odpověď. Charakteristická je kovová vazba, realizovaná sdílením valenčních elektronů. Mezi primárními (silnými) vazbami má vazba kovová zvláštní postavení, protože může být velmi slabá, jako je tomu u rtuti anebo naopak silná, jako je tomu u wolframu. Celkový počet elektronů je dán protonovým číslem. Při přiblížení valenčních elektronů na dostatečně malou vzdálenost dojde k překrytí orbitalů sousedních atomů za vzniku kovové vazby, vytvoří se kladné ionty atomů (kationty), které jsou obklopeny společně sdíleným prostředím záporných valenčních elektronů – „plynem“ volných elektronů. Jinak řečeno kovová vazba vzniká elektrostatickým působením kationtů a volných elektronů (kladně nabitá jádra jsou vázána k prostředí záporně nabitých elektronů). Nedojde ke vzniku lokalizované vazby, neboť volných elektronů je mnoho a nejsou vzhledem k atomům stabilizované v určité poloze. V kovové vazbě jsou stabilizované kationty, obsazují uzlové body mřížky. Kovy mají nejvýše 3 valenční elektrony. Valenční elektrony se mohou pohybovat strukturou. To dobře vysvětluje obvykle vynikající tepelnou a elektrickou vodivost kovů, a také některé další vlastnosti. Čím menší je počet elektronů ve valenční sféře, tím slabší je vazebná síla. Z toho plyne, že nejlepšími vodiči elektrického proudu a tepla jsou například sodík nebo zlato, protože mají ve valenční sféře právě jeden elektron. Pro pohyb volných elektronů platí kvantová pravidla. V materiálech schopných vést elektrický proud se valenční pás s elektrony překrývá s vodivostním pásem nebo je valenční pás obsazen jen částečně, obě situace umožňují pohyb elektronů ve struktuře.

V látce obecně jsou elektrony rozděleny do energetických pásem a pouze některé z nich mají energii, která umožňuje jejich volný pohyb. *Dovolené* pásy (valenční a vodivostní) mohou být vzájemně odděleny *zakázanými* pásy různé šířky, ve kterých se nenacházejí žádné částice. Tak je tomu v polovodičích a izolantech. Jak již bylo řečeno, v kovech se valenční a vodivostní pás buď překrývají, anebo je šířka zakázaného pásu velice malá. Toto je princip, podle kterého se rozlišují vodiče, polovodiče a materiály nevodivé. Elektrony ve vodivostním pásu mají větší energii než elektrony z pásu valenčního. Rozdíl je dán energií dodanou k uvolnění elektronu z valenčního pásu. Malá šířka zakázaných pásem nebo jejich neexistence u kovů dává kovům řadu jejich specifických vlastností (vodivost, kujnost, ...) Od ostatních prvků lze odlišit kovy na základě schopnosti tvořit kationty.

Kovy jsou obvykle houževnaté, dobře tvářitelné a je možné je svařovat. Na povrchu jsou lesklé, zpravidla náchylné ke korozi. Většina kovů se za normálních podmínek vyskytuje v tuhém skupenství. Většina kovů jsou kondenzované látky v krystalické formě. Z chemického hlediska jsou kovové materiály zásaditého charakteru (elektropozitivní). V zemské kůře je kovů poměrně málo, ale téměř ¾ prvků z periodické tabulky prvků jsou kovy. V periodické tabulce prvků najdeme kovy v několika skupinách: alkalické kovy (prvky skupiny 1: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), kovy alkalických zemin (Ca, Sr, Ba, Ra), přechodové kovy (prvky skupiny 3 až 10: Fe, Cu, Au, Ag, Ni, Ti, V, Nb, Cr, Mo, W, Pt, Hg aj.), lanthanoidy (Ce, Nd, Yb, Er, Eu aj.), aktinoidy (Ac, Th, Am, U aj.) a kovy (Be, Mg, Al, Sn, In, Pb aj.).

Pro astronomy je kov všechno, co je v periodické tabulce prvků za heliem. Důvodem pro toto jistě zvláštní třídění je relativní vzácnost výskytu kovů ve vesmíru. Z hlediska elektronové konfigurace se mezi kovy řadí všechny *s*-prvky s výjimkou vodíku a helia, všechny *d*- a *f*-prvky a třetina *p*-prvků.

5.1 Krystalová stavba kovů

5.1.1 Uspořádání hmoty v prostoru

Hmota se v přírodě obvykle vyskytuje ve třech základních skupenstvích. **Pevné skupenství** je charakteristické tvarovou pružností a určitou mírou schopnosti vracet se po odlehčení zatížení do původního stavu. **Kapaliny** nezachovávají tvar, ale zachovávají objem. **Plyny** nezachovávají tvar ani objem, tj. jsou stlačitelné.

Různé objemy volných prostorů v okolí částic hmoty v různých skupenských uspořádáních ovlivňují možnost volného přemísťování částic a obecně jejich pohyblivost (translaci, rotaci i vibrace okolo neutrálních poloh). Malé volné prostory, kdy jsou molekuly a atomy v menších vzdálenostech, než je dvojnásobek jejich poloměrů, jsou

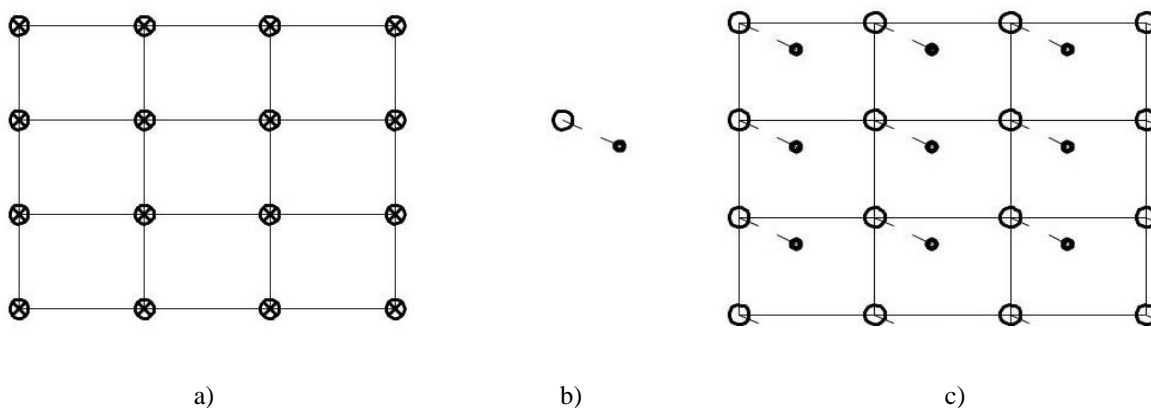
typické pro kondenzované látky a jsou důvodem pro vysoký stupeň vzájemného silového ovlivňování částic a koordinaci jejich pohybů. Kondenzované látky, do kterých řadíme i kovy, se vyznačují vysokým stupněm vzájemné koordinace a uspořádanosti částic.

Obecně rozeznáváme základní tři stupně uspořádání látky. Soubory *neuspořádané*, *uspořádané na krátkou vzdálenost* a soubory *uspořádané na velkou vzdálenost*. Příkladem neuspořádané látky je inertní plyn v uzavřeném objemu. Volná vodní pára je příkladem látky uspořádané na krátkou vzdálenost, kdy jsou atomy uspořádány v přesných polohách jen v nejtěsnějším okolí náhodně vybraného atomu. Soustava uspořádaná na velkou vzdálenost, u níž je zachována prostorová symetrie i v makroskopickém měřítku, je reprezentována krystalem. Krystaly existují díky prostorově orientovaným silám navzájem přitahujících jednotlivé částice, které se nacházejí v periodicky rozmístěných uzlových bodech.

5.1.2 Krystalová mřížka

Při výkladu problematiky krystalografie na naší úrovni studia se budeme věnovat struktuře materiálu s nižším rozlišením než na úrovni elektronů. Budeme se pohybovat v prostoru vyplněném atomy a molekulami, u kovů pak nejčastěji uspořádanými v krystalech. Pro materiály v krystalovém uspořádání je typické pravidelné opakování základní strukturální jednotky – *elementární buňky*. Hlavní zásadou při uspořádávání stavebních částic (atomy, ionty nebo molekuly) v krystalu je snaha, co nejhospodárněji vyplnit prostor a současně docílit co nejpravidelnější struktury.

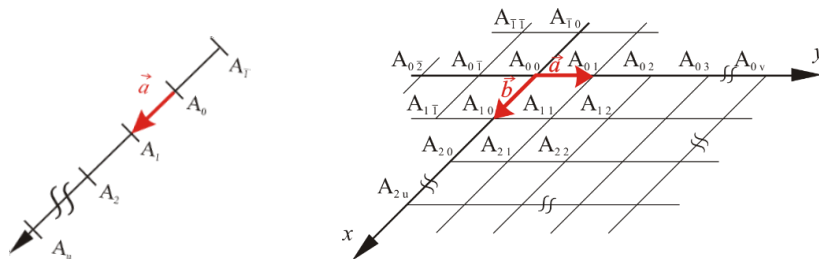
Krystal je pevná látka vytvářející bodovou difrakci. Do roku 1992 (objev *neperiodických krystalů*) byl krystal definován jako *pevná látka s periodickou strukturou*. Z této původní definice lze odvodit, že krystal lze vytvořit periodickým opakováním nějakého motivu. Stavba krystalu je určena *mřížkou a bází* (obr.27). Krystalová mřížka je pouze geometrická struktura – matematická abstrakce. V reálném krystalu, nacházejícím se v rovnovážném stavu, kmitají atomy nebo ionty (molekuly) okolo rovnovážných poloh, které se nacházejí v uzlových bodech krystalové mřížky. Báze krystalu je skupina atomů nebo iontů navázaná stejným způsobem na každý atom v uzlovém bodě. Báze může obsahovat jediný atom (např. u kovů), ale i jejich větší počet a to i různých. Poloha všech prvků v mřížce krystalu je určena stejnou operací translace.



Obr. 27: a) Znárodnění geometrické struktury rovinné mřížky, b) báze krystalu, c) schéma reálné struktury plošného krystalu s uzlovými body

5.1.2.1 Konstrukce krystalové mřížky

Lineární mřížku (mřížkovou přímku) lze sestavit následovně. Libovolný bod A_0 je možné podrobit z prostorové geometrie známé transformaci – *translaci*, tedy posunutí v přímce o úsek a . Dostaneme tak bod A_1 , který je s bodem A_0 *translačně identický*. Operace translace je jednoznačně určena směrem translace (označme tento směr jako směr osy x), smyslem posunutí vůči počátečnímu bodu (do kladných nebo záporných hodnot) a velikostí posunutí a , které definují *vektor translace* \vec{a} . Postupným opakováním translace dané vektorem \vec{a} , a také vektorem $-\vec{a}$, získáme množinu translačně identických bodů $A_{-1}, \dots, A_{-1}, A_0, A_1, \dots, A_n$, kde pruh nad číslem značí záporné číslo. Všechny tyto body leží na jedné přímce, kterou označujeme jako mřížková (uzlová) přímka (obr. 28a).



Obr. 28: Lineární (a) a rovinná (b) mřížka.

Rovinnou mřížku (obr.28b) získáme translací lineární mřížky ve směru osy y odlišném od směru osy x o obecně jiný úsek b v kladném i záporném směru. tj. s translačním vektorem \vec{b} a $-\vec{b}$. Získáme tak uzlové body s obecným označením A_{xy} . Translaci lze opakovat bez omezení. Vektory a a úhel, který svírají, definují základní buňku rovinné mřížky.

Vidíme, že mřížka v rovině je vždy určena dvěma nekolineárními vektory a úhlem, který svírají. Tyto tři parametry mohou mít libovolnou velikost a orientaci, zároveň jsou ale vždy jednoznačným určením konkrétního trojúhelníku.

Obecně rozlišujeme 5 základních tvarů trojúhelníků:

- obecný
- pravoúhlý
- pravoúhlý rovnoramenný
- rovnoramenný
- rovnostanný

Na základě odlišnosti trojúhelníků můžeme také rozlišit pět tvarů rovinných mřížek. Názvy mřížek jsou odvozeny od základní buňky - rovinného útvaru, který dostaneme překlopením trojúhelníku podle osy symetrie.

Add a) Obecná rovinná mřížka (kosoúhlá) – základem je obecný trojúhelník

$$\text{platí } a_0 \neq b_0 ; \gamma \neq 90^\circ$$

Add b) Pravoúhlá rovinná mřížka – základem pravoúhlý trojúhelník

$$\text{platí } a_0 \neq b_0 ; \gamma = 90^\circ$$

Add c) Tetragonální rovnoramenná mřížka – základem je pravoúhlý rovnoramenný trojúhelník

$$\text{platí } a_0 = b_0 ; \gamma = 90^\circ$$

Add d) Romboedrická rovinná mřížka – základem je rovnoramenný trojúhelník

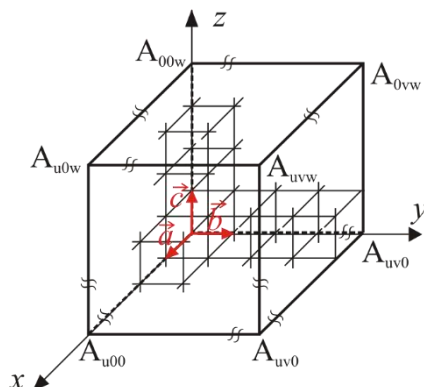
$$\text{platí } a_0 \neq b_0 ; \gamma \neq 90^\circ, 60^\circ \text{ ani } 120^\circ$$

Add e) Hexagonální rovinná mřížka – základem je rovnostanný trojúhelník

$$\text{platí } a_0 = b_0 ; \gamma = 120^\circ$$

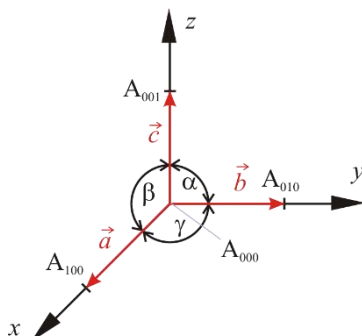
Z 5 typů plošných mřížek lze vytvořit právě 14 typů mřížek prostorových.

Základní **prostorovou mřížku** (obr.29) získáme opakováním translací mřížky rovinné v kladném i záporném směru osy z , odlišném od směrů os x a y . Velikost posunutí je dána translačním vektorem \vec{c} o velikosti c . Uzlové body takto získané mřížky označené A_{xyz} jsou translačně identické s výchozím bodem A_{000} .



Obr. 29: Prostorová mřížka.

Vektory \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} spolu s úhly α , β a γ , které svírají, definují *základní (elementární) buňku* prostorové mřížky (obr. 30). Je to tedy rovnoběžnostěn, jehož hrany mají délky a , b a c a svírají úhly α , β a γ . Délky hran a , b , c označujeme jako *mřížkové konstanty (parametry)* ve směrech os x , y , z . Vyjadřují vzdálenost středů sousedních atomů a obecně mohou být různé v závislosti na typu mřížky. Vektorové součty elementárních posunutí nebo jejich celočíselných (u , v , w) násobků $R_{abc} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ nazýváme *periody identity*.



Obr. 30: Základní parametry definující elementární buňku.

5.1.2.2 Typy krystalových mřížek

Soustava	Parametry	Prostá (primitivní)	Bazálně centrovaná	Plošně centrovaná	Prostorově centrovaná
Krychlová (kubická)	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		-		
Šesterečná (hexagonální)	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$		-	-	-
Čtverečná (tetragonální)	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		-	-	
Kosočtverečná (ortorombická)	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Klencová (romboedrická, trigonální)	$a = b = c$, $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$		-	-	-
Jednoklonná (monoklinická)	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $B > 90^\circ$			-	-
Trojklonná (triklinická)	$a \neq b \neq c$, $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$		-	-	-

Obr. 31: Přehled typů krystalografických soustav.

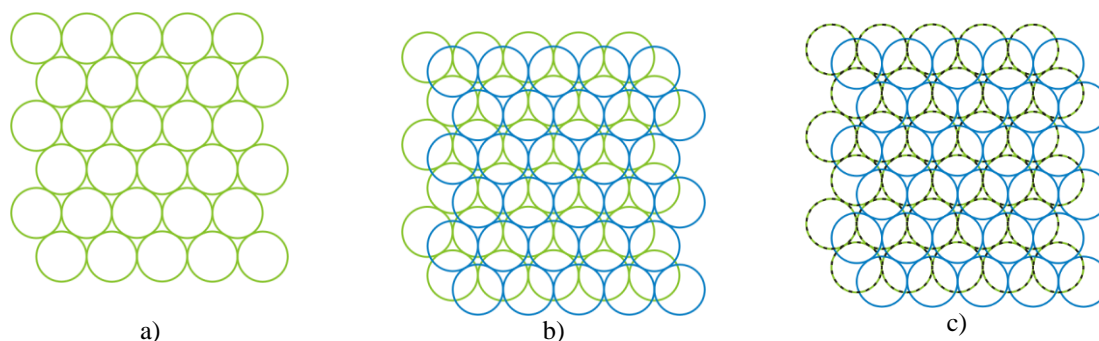
Obrázek 31 podává přehled krystalografických soustav s udáním jejich parametrů a ukázkou příslušných elementárních buněk. Uvedených čtrnáct typů elementárních buněk určil v roce 1850 Francouz A. Bravais.

5.1.2.3 Krystalové mřížky kovů, kulový model

Pro vytvoření představy o vnitřním uspořádání zavádíme modelování pomocí koulí, reprezentujících jednotlivé stavební prvky. Tento model navrhl Dán Niels Bohr roku 1913. Jde o poslední představu o atomu, která je realizovatelná s použitím geometrických těles, jednoduché geometrie a klasické fyziky. Současná fyzika používá kvantově-mechanický model atomu, kde částice nelze prezentovat jako koule a jejich poloha je určena pouze statisticky. Bohrov model je tedy značně zjednodušený a nepřesný, ale pro náš účel je dostatečný.

Krystalové mřížky jsou vytvořeny prostorovým opakováním elementárních buněk. Vzhledem k tomu, že některé elementární buňky jsou vzájemně podobné, krystalicity obecně dělíme do menšího počtu sedmi typů krystalografických soustav (obr. 30). Většina technických kovů krystalizuje v kubické nebo hexagonální soustavě. V případě kubické soustavy je elementární buňka plošně nebo prostorově centrovaná. Prostá kubická soustava se v přírodě nevyskytuje. Kovy krystalizující v hexagonální soustavě mají obvykle nejtěsnější uspořádání. Dále si podrobněji budeme všimnat uvedených soustav.

V rovině lze stejně velké koule nejtěsněji srovnat pouze jediným způsobem. Vytvoříme těsnou řadu koulí, každou další řadu posuneme o polovinu průměru koule ve směru předcházející řady a novou řadu necháme zapadnout do volných prostor s nejužším místem v bodě dotyku sousedních koulí řady původní (obr. 31a).



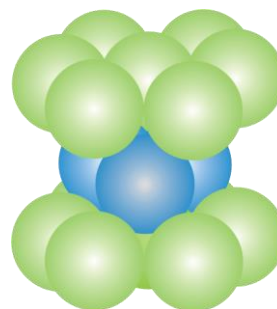
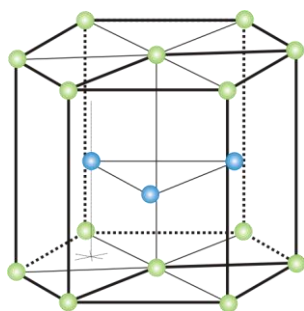
Obr. 31: Nejtěsnější uspořádání koulí a) v rovině, b) dvě vrstvy, c) tři vrstvy v prostoru (konstrukce hexagonální těsně uspořádané mřížky).

Podívejme se, jak lze vytvořit další vrstvu s co nejtěsnějším uspořádáním. Vezmeme-li jednu kouli a umístíme ji mezi první a druhou řadou koulí na základní vrstvě, zapadne do vzniklé prohlubně. Mezi první a druhou řadou koulí jsou prohlubně rozloženy „cik – cak“ na dvou osách paralelních se směrem řad koulí v základní vrstvě. Vytvoříme-li na první vrstvě další těsně uspořádanou vrstvu, všechny koule zapadnou do důlků v první vrstvě (obr. 31b) a zaplní polovinu z nich. Výběr zaplněných mezer na jedné z os, do kterých koule zapadnou, je náhodný a obě možné struktury jsou rovnocenné.

Je-li třetí vrstva koulí rozložena symetricky s první (obr. 31c), tj. řazení vrstev je ABABA..., vytvořili jsme *hexagonální (šesterečnou) těsně uspořádanou (HTU) mřížku* (označovanou také HCP z anglického *hexagonal close packed*). Každá koule má šest sousedů ve vrstvě a dvanáct v prostoru¹, koeficient zaplnění $k = 74\%$ ². V HTU mřížce krystalizují beryllium, hořčík, zinek, kadmium, α titan, α zirkonium, α kobalt a většina kovů vzácných zemin. Model této mřížky s vyznačenou elementární buňkou prezentuje obr. 32. Jde o případ hexagonální mřížky s nejtěsnějším prostorovým uspořádáním. Tento typ není v přehledu na obr. 30 uveden, protože do něj formálně nezapadá.

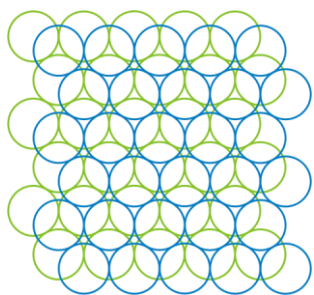
¹ Počet nejbližších sousedů se označuje jako koordinační číslo.

² Koeficient zaplnění je poměr celkového objemu atomů ku objemu buňky

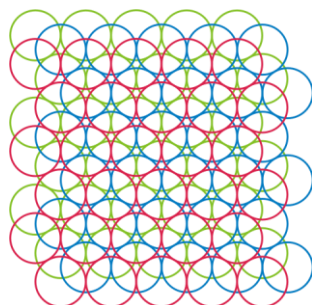


Obr. 32: Model hexagonální těsně uspořádané mřížky.

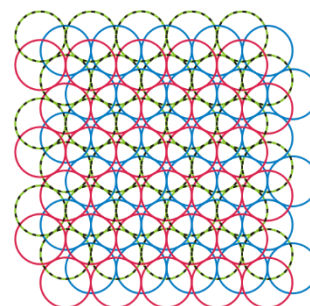
Jestliže budou první dvě vrstvy uspořádány stejným způsobem, ale třetí vrstva bude vůči první posunuta tak, že budou zaplněny mezery na druhé paralelní ose, které nebyly v případě HTU struktury využity, bude teprve až čtvrtá vrstva shodná s první (obr. 33), tj. řazení vrstev je ABCABCA...



a)



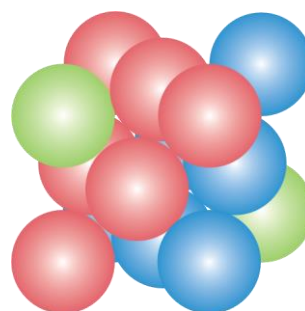
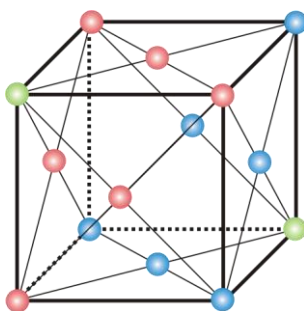
b)



c)

Obr. 33: Těsné uspořádání a) dvě, b) tři, c) čtyři vrstvy v prostoru (konstrukce kubické plošně centrované mřížky).

V tomto rozložení je vytvořena *kubická (krychlová) plošně centrovaná (středěná)*, neboli *kubická planicentrická (KPC) mřížka* (označovaná také FCC z anglického *face centered cubic*). Model elementární buňky této mřížky prezentuje obr. 34. Objem KPC mřížky je zaplněn ze 74 % a její koordinační číslo je dvanáct stejně jako u HTU. Stejný koeficient zaplnění mřížky a koordinační číslo souvisí se společným nejtěsnějším uspořádáním atomů. V KPC mřížce krystalizují γ železo, cín, cer, hliník, β kobalt, rhodium, iridium, nikl, palladium, platina, měď, stříbro, zlato, olovo, α vápník. Tyto kovy se navenek jeví jako velmi tvárné³.



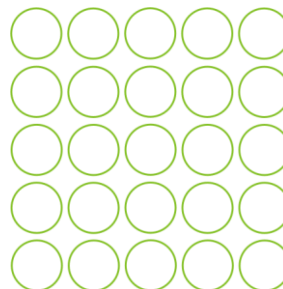
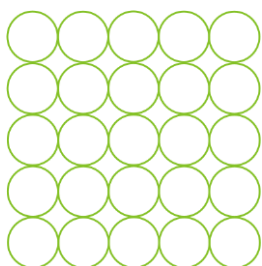
Obr. 34: Model elementární buňky kubické plošně centrované mřížky⁴.

Čtverečné upořádání koulí v rovině, znázorněné na obr. 35 je základem další varianty krychlové mřížky. Druhá vrstva zapadne do přirozených mezer (důlků) v základní vrstvě a má opět čtverečné uspořádání (obr. 36a).

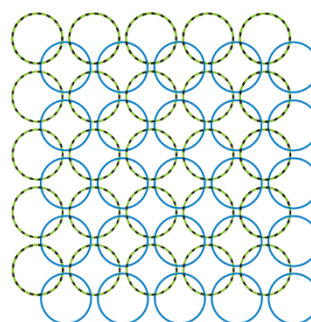
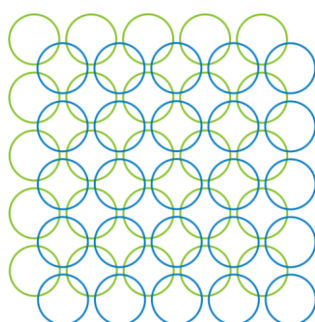
³ Vysoká tvárnost (plasticita) těchto kovů je dána velkým počtem skluzových rovin v KPC mřížce a nízkým kritickým skluzovým napětím.

⁴ Normála konstruovaných rovin je tělesovou úhlopříčkou elementární buňky KPC mřížky.

Třetí vrstva zapadne do mezer druhé vrstvy a je rozložena stejně jako vrstva první (Obr. 36b). Mluvíme o *kubické (krychlové) prostorově centrované (středěné)*, neboli *kubické stereocentrické (KSC) mřížce* (označované také BCC z anglického *body centered cubic*) s řazením rovin ABABA...

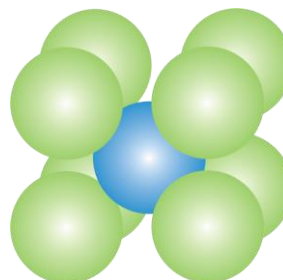
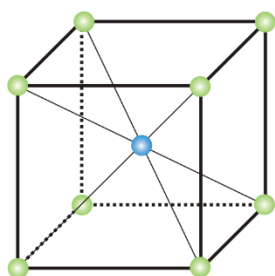


Obr. 35: Další možná uspořádání koulí v rovině, základ kubické prostorově centrované.



Obr. 36: Vrstvení rovin v kubické prostorově centrované mřížce, a) dvě vrstvy, b) tři vrstvy.

Model elementární buňky této mřížky prezentuje (obr. 37). V KSC mřížce se každá koule v prostoru dotýká osmi sousedních koulí a její objem je vyplněn ze 68 %. Krystalizuje v ní železo v modifikacích α a δ a všechny alkalické kovy⁵ (lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium), některé přechodové kovy⁶ (vanad, niob, tantal, chrom, molybden, wolfram a Zr β). Tyto kovy se navenek jeví jako pevné, málo plastické⁷.



Obr. 37: Model elementární buňky kubické prostorově centrované mřížky.

Mezery mezi jednotlivými atomy nazýváme *intersticiálními polohami*. V těchto mezerách je prostor pro umístění atomů jiného prvku, a mají tak značný význam při tvorbě slitin. Přestože je volný objem v KPC mřížce celkově menší než v KSC mřížce, vejdu se do intersticiálních prostor v KPC mřížce větší atomy než v případě KSC mřížky.

Pravidelné uspořádání vnitřní struktury krystalického materiálu se může projevit i z makroskopického hlediska, a to pravidelností vnějších tvarů. Pokud může krystal růst bez omezení volně v prostoru, což je velmi vzácná situace, vytvoří *idiomorfní* (pravidelný) krystal. Z vnějšku tvarově nedokonalé krystalické materiály, nicméně respektující zákonitosti vnitřního uspořádání, se nazývají *alotriomorfní* (nepravidelné, krystality).

⁵ Alkalické kovy mají jeden elektron ve valenční sféře.

⁶ Přechodové kovy jsou většinou těžké, tvrdé a mají vysokou teplotu tání.

⁷ Obsahují velký počet skluzových rovin, ale kritické skluzové napětí je řádově stokrát vyšší než u KPC mřížky.

5.1.3 Značení krystalografických rovin a směrů

Pro orientaci v prostorovém uspořádání krystalů se v praxi používají *Millerovy indexy*. Potřeba označování krystalografických rovin a směrů vyplývá z anizotropie (směrové závislosti) řady vlastností kovových monokrystalů. Všechny mechanické vlastnosti jsou anizotropní. Tato anizotropie souvisí s druhy vazeb mezi atomy a těsností jejich uspořádání v prostoru. Některé krystalografické směry a roviny jsou hustěji obsazeny než jiné, a proto zde budou i vlastnosti kovu odlišné.

Obecně vychází Millerovy indexy rovin a směrů z elementární buňky, kterou jsme již dříve definovali. Ke značení krystalografických rovin se obvykle používají Millerovy indexy ve tvaru $(h\ k\ l)$, které jednoznačně popisují orientaci krystalografické roviny vůči krystalografickým osám x , y , z . Indexy h , k , l jsou celá nesoudělná čísla, jejichž převrácené hodnoty odpovídají poměrným úsekům, které vytíná příslušná rovina na krystalografických osách. Záporné Millerovy indexy se neoznačují znaménkem „minus“, ale pruhem nad číslicí. Millerovy indexy roviny určíme následovně:

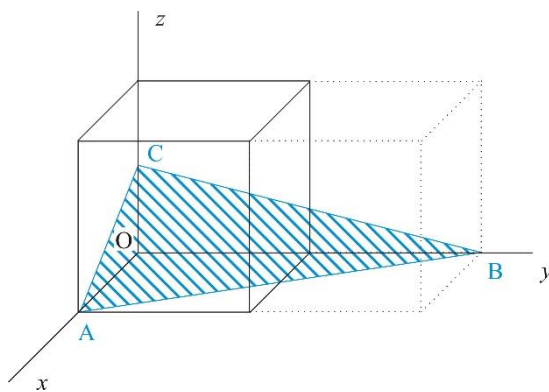
V případě potřeby rovinu transformujeme (posuneme) tak, aby neobsahovala počátek souřadného systému. Určíme poměrné délky úseků vyřazených rovinou na krystalografických osách. Rovina rovnoběžná s některou z os se s ní protíná v nekonečnu.

Stanovíme inverzní hodnoty získaných délek.

Výsledné hodnoty převedeme na celá nesoudělná čísla.

Jejich zapsáním do kulatých závorek bez oddělovacích znaků a případným nahrazením znaménka „minus“ pruhem nad odpovídající číslicí získáme Millerovy indexy dané roviny.

Dále jsou uvedeny konkrétní příklady stanovení Millerových indexů vybraných rovin (obr. 38 až obr. 39).



a) Určení délek úseků OA, OB a OC na osách x , y a z vzhledem k parametrům základní buňky

$$1\ 2\ \frac{1}{2}$$

b) Převrácené hodnoty

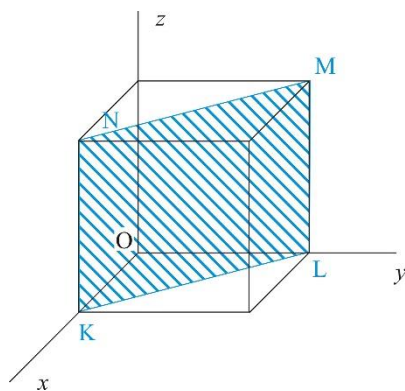
$$1\ \frac{1}{2}\ 2$$

c) Úprava na celá nesoudělná čísla

$$2\ 1\ 4$$

d) Millerovy indexy $(2\ 1\ 4)$

Obr. 38: Stanovení Millerových indexů roviny ABC.



a) Určení délek úseků OK, OL na osách x a y vzhledem k parametrům základní buňky; rovina rovnoběžná s osou z má třetí úsek roven nekonečnu

$$1\ 1\ \infty$$

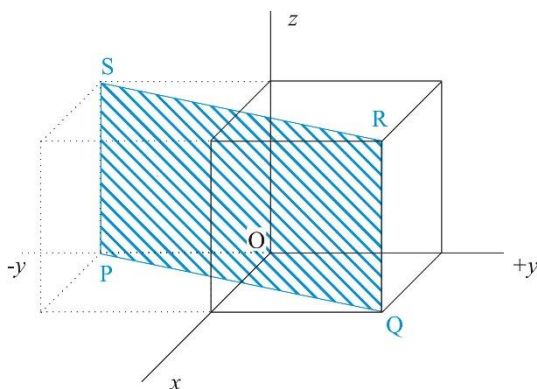
b) Převrácené hodnoty

$$1\ 1\ 0$$

c) Úprava na celá nesoudělná čísla není nutná

d) Millerovy indexy $(1\ 1\ 0)$

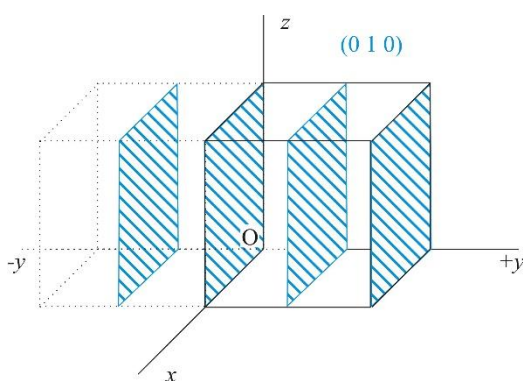
Obr. 39: Stanovení Millerových indexů roviny KLMN.



Obr. 40: Stanovení Millerových indexů roviny PQRS.

- Určení délek úseků OT a OP na osách x a y vzhledem k parametrům základní buňky $\frac{1}{2} \ -1 \ \infty$
- Převrácené hodnoty $2 \ -1 \ 0$
- Úprava na celá nesoudělná čísla není nutná
- Millerovy indexy $(2 \ \bar{1} \ 0)$

Z podstaty určování indexů plyne, že všechny rovnoběžné roviny v téže mřížce mají stejné Millerovy indexy (41).



Obr. 41: Rovnoběžné roviny mají stejné označení.

Rovina vyznačená nejvíce vpravo má Millerovy indexy $(0 \ 1 \ 0)$.

U roviny vyznačené nejvíce vlevo jsou převrácené hodnoty úseků $(0 \ -2 \ 0)$. Úpravou na celá nesoudělná čísla (v tomto případě vydělením (-2)) získáme opět Millerovy indexy $(0 \ 1 \ 0)$.

K popisu kteréhokoliv systému paralelních rovin pak stačí určit Millerovy indexy jediné z těchto rovin, která neprochází počátkem systému krystalografických os. Podobně pokud máme určit Millerovy indexy roviny, která prochází počátkem systému, můžeme použít Millerovy indexy libovolné roviny, která je s ní rovnoběžná a počátkem neprochází.

Skupina symetricky ekvivalentních krystalografických rovin se nazývá *forma* a značí se symbolem $\{h \ k \ l\}$. V krychli jsou symetricky ekvivalentní všechny její stěny. Z pohledu symetrie je nerozeznáme. Proto v krychlové krystalové mřížce jsou symetricky ekvivalentní všechny roviny s Millerovými indexy $(0 \ 0 \ 1)$, $(0 \ 1 \ 0)$, $(1 \ 0 \ 0)$, $(0 \ 0 \ \bar{1})$, $(0 \ \bar{1} \ 0)$ a $(\bar{1} \ 0 \ 0)$ a souhrnně se označují $\{1 \ 0 \ 0\}$.

Krystalografické směry se popisují symbolem $[u \ v \ w]$, kde u , v , w jsou celá nesoudělná čísla, která odpovídají složkám vektoru vedeného z počátku systému krystalografických os do nejbližšího mřížkového bodu, který leží ve směru, který popisujeme. Směr je definován vektorem vycházejícím z počátečního bodu a končícím v bodě A_{uvw} . Millerovy indexy směru určíme následovně:

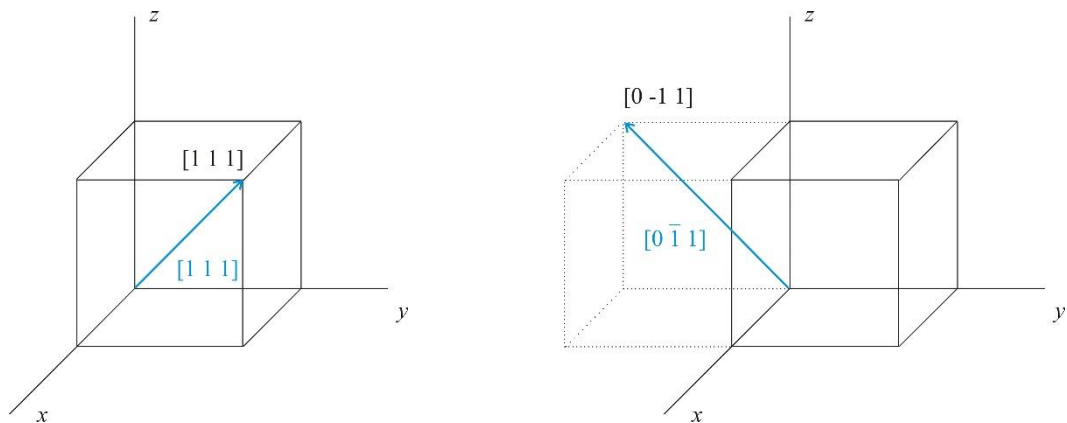
Nalezneme vektor příslušného směru, případně jej posuneme do počátku souřadného systému.

Stanovíme souřadnice koncového bodu vektoru. Pokud se koncový bod vektoru neshoduje uzlovým bodem mřížky, prodloužíme vektor do nejbližšího mřížkového bodu.

Souřadnice převedeme na celá nesoudělná čísla.

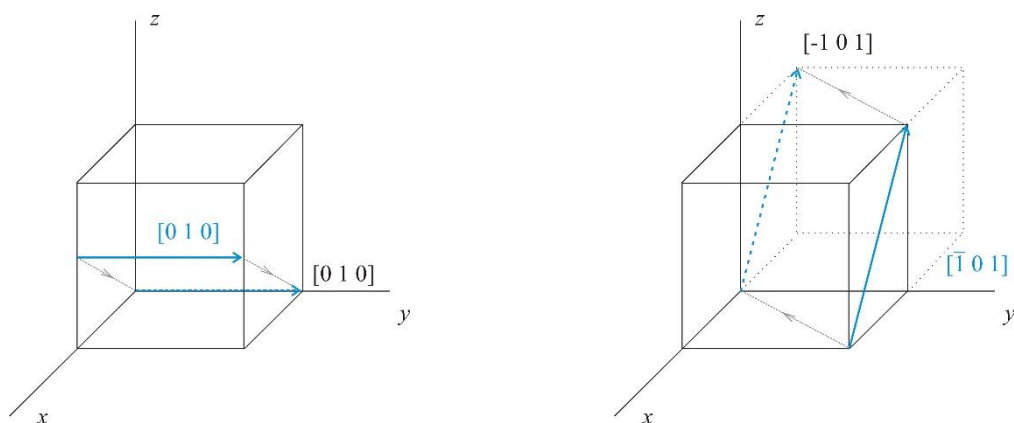
Jejich přepsáním do hranatých závorek bez oddělovacích čárek s vyznačením záporných hodnot pruhem nad číslicí získáme Millerovy indexy daného směru.

Má-li počátek systému v krychlové mřížce souřadnice $[0 \ 0 \ 0]$, jsou Millerovy indexy libovolného směru, který reprezentuje vektor vedený z počátku systému, číselně rovny souřadnicím koncového mřížkového bodu tohoto vektoru (obr. 42).

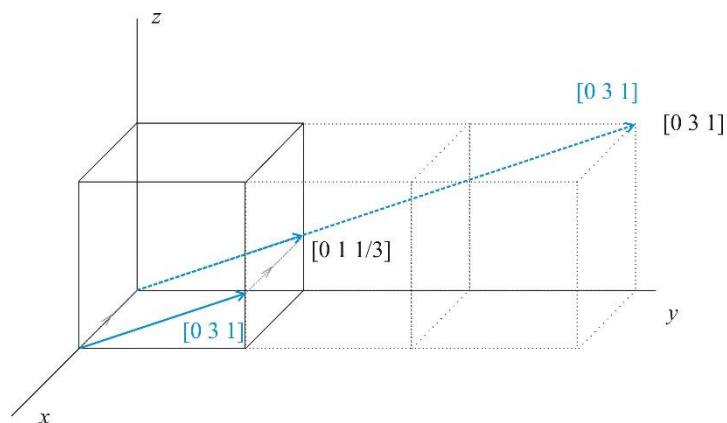


Obr. 42: Millerovy indexy směrů popsaných vektory s počátečním bodem ve středu souřadného systému.

Vycházíme-li z vektoru, který nemá počátek v počátku systému, je možné tento vektor rovnoběžně posunout ekvivalentním směrem tak, aby z počátku vycházel. Tato translace je přípustná, neboť posunutý vektor reprezentuje tentýž směr. Millerovy indexy pak odpovídají souřadnicím koncového bodu posunutého vektoru (obr. 43). Není-li koncový bod mřížkovým bodem, prodlouží se navíc vektorová úsečka do nejbližšího mřížkového bodu (obr. 44).



Obr. 43: Určení Millerových indexů směrů pomocí translace směrového vektoru.

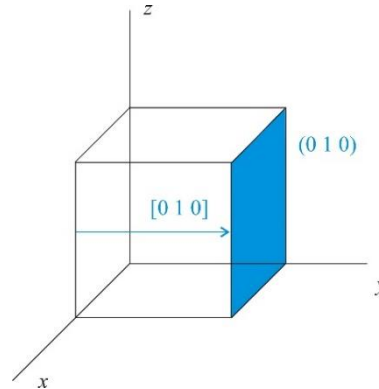


Obr. 44: Určení Millerových indexů směrů pomocí translace směrového vektoru.

Podobně jako v případě rovin lze nalézt skupinu symetricky ekvivalentních směrů, která se značí $\langle u \ v \ w \rangle$. Například tělesové úhlopříčky základní buňky mají indexy $[1 \ 1 \ 1]$, $[\bar{1} \ 1 \ 1]$, $[1 \ \bar{1} \ 1]$ a $[1 \ 1 \ \bar{1}]$. V kubické mříži

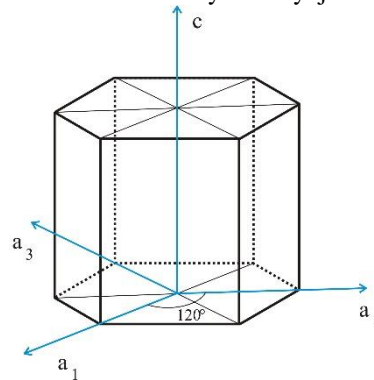
vytvářejí tyto směry spolu se směry antiparalelními $[\bar{1} \bar{1} \bar{1}]$, $[1 \bar{1} \bar{1}]$, $[\bar{1} 1 \bar{1}]$ a $[\bar{1} \bar{1} 1]$ skupinu symetricky ekvivalentních směrů $\langle 1 1 1 \rangle$.

U ortogonálních mřížek jsou všechny směry, které jsou označeny stejnými Millerovými indexy, k těmto rovinám kolmé. Millerovy indexy roviny tedy odpovídají souřadnicím normálového vektoru této roviny. Například směr $[0 1 0]$ je kolmý k rovině $(0 1 0)$, jak uvádí obr. 45



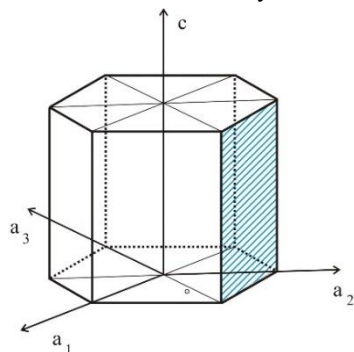
Obr. 45: Určení Millerových indexů směrů pomocí translace směrového vektoru.

V hexagonální mřížce by při tomto způsobu značení neměly krystalograficky rovnocenné roviny⁸ obdobné indexy, proto se používají celkem čtyři indexy $(h k i l)$, kde $i = -(h+k)$, označované jako *Miller-Bravaisovy indexy*. Indexy h, k, i se určují z úseků vyřatých na třech osách a_1, a_2 a a_3 v rovině základny šestiboké buňky, které svírají úhel 120° , index l z úseku na ose c (obr. 46). Indexy h, k, l jsou stejné jako Millerovy indexy. Například mají-li roviny Millerovy indexy $(1 1 0)$ a $(2 \bar{1} 1)$, pak jejich Miller-Bravaisovy indexy jsou $(1 1 \bar{2} 0)$ a $(2 \bar{1} \bar{1} 1)$.



Obr. 46: Krystalografické osy hexagonální mřížky.

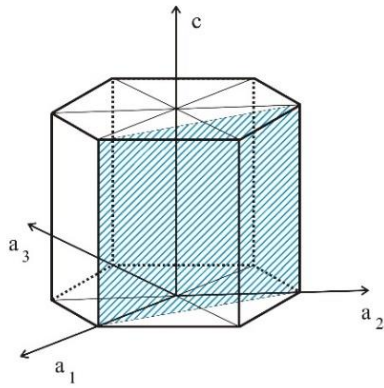
Příklady určování Miller-Bravaisových indexů rovin uvádí obr.47 a obr. 48



- Určení délek úseků, které rovina vytíná na jednotlivých osách
 $\infty \ 1 \ -1 \ \infty$
- Převrácené hodnoty
 $0 \ 1 \ -1 \ 0$
- Úprava na celá nesoudělná čísla není nutná
- Miller-Bravaisovy indexy
 $(0 \ 1 \ \bar{1} \ 0)$

Obr. 47: Stanovení Miller-Bravaisovy indexů zvýrazněné roviny

⁸ Například roviny pláště základní šestiboké buňky.



a) Určení délek úseků, které rovina vytíná na jednotlivých osách

$$1 \quad 1 \quad -1/2 \quad \infty$$

b) Převrácené hodnoty

$$1 \quad 1 \quad -2 \quad 0$$

c) Úprava na celá nesoudělná čísla není nutná

d) Miller-Bravaisovy indexy

$$(1 \quad 1 \quad \bar{2} \quad 0)$$

Obr. 48: Stanovení Miller-Bravaisových indexů zvýrazněné roviny.

Souvislost mezi Miller-Bravaisovými indexy směrů $[U \ V \ T \ W]$ a Millerovými indexy směrů $[u \ v \ w]$ plyne z geometrie a matematického vyjádření vektoru pomocí jeho souřadnic a jednotkových vektorů ve směrech krystalografických os. Platí následující převodní vztahy

$$u = U - T, \quad v = V - T, \quad w = W$$

a naopak

$$U = \frac{2u - v}{3}, \quad V = \frac{2v - u}{3}, \quad T = -(u + v), \quad W = w.$$

Nejsou-li vypočtené hodnoty celými nesoudělnými čísly, převedeme je na ně. Například směry s Millerovými indexy $[1 \ 0 \ 0]$ a $[1 \ \bar{1} \ 2]$ mají Miller-Bravaisovy indexy $[2 \ \bar{1} \ \bar{1} \ 0]$ a $[1 \ \bar{1} \ 0 \ 2]$.

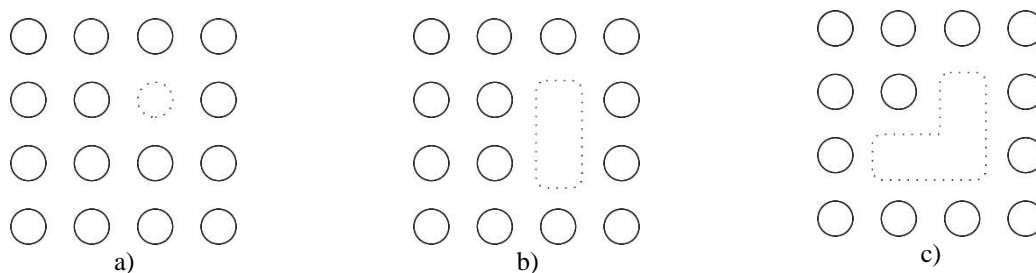
5.1.4 Reálný krystal, nedokonalosti krystalových mřížek

V reálných krystalech (krystalech skutečného kovu) není nikdy krystalová mřížka dokonalá. Během krystalizace kovu i v průběhu jeho technologického zpracování vzniká v pravidelném uspořádání atomů řada nedokonalostí, které jsou souhrnně označovány jako mřížkové vady (poruchy). Každá porucha představuje určité charakteristické množství energie, které odpovídá práci, kterou by bylo nutné vykonat na porušení pravidelnosti mřížky a vytvoření vady. Reálný krystal s mřížkovými vadami má proto vždy vyšší vnitřní energii než krystal ideální. Nejobvykleji jsou mřížkové poruchy členěny podle geometrického tvaru na bodové, čárové, plošné a objemové.

5.1.4.1 Bodové poruchy krystalových mřížek

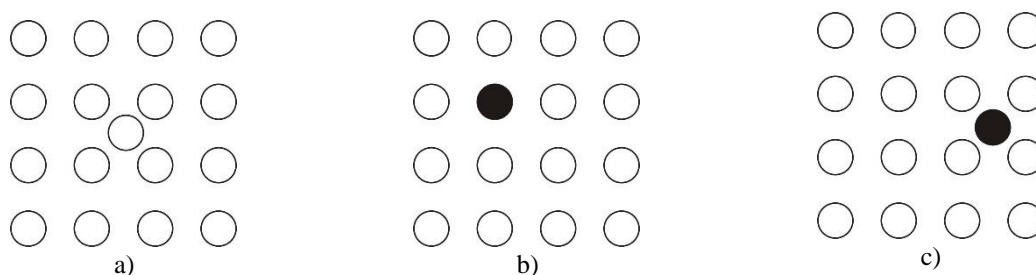
Základními bodovými poruchami jsou neobsazené uzlové body – *vakance*. Vakance se mohou vyskytovat samostatně, ve dvojicích (divakance), trojicích (trivakance) nebo i ve vyšším počtu (obr. 49). Migrací vnitřního atomu do uzlového bodu na povrchu krystalu, kdy v jeho původní poloze zůstává vakance, vzniká Schottkyho porucha.

Je nutné upozornit, že všechny následující obrázky, které znázorňují poruchy mřížek, jsou pouze schematické, neboť nezahrnují vychýlení atomů z jejich ideálních mřížkových poloh způsobené přítomností poruchy.



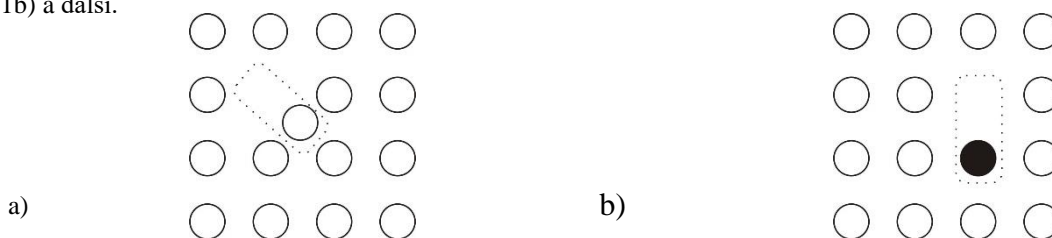
Obr. 49: Bodová porucha a) vakance, b) divakance, c) trivakance.

Mezi základní bodové poruchy dále patří atomy mřížky, které jsou umístěny v mezimřížkových polohách – *interstice*, *intersticiály* (obr. 50a). Bodovou poruchou jsou také *cizí atomy* (atomy přísadových prvků nebo atomy nečistot) obsažené v mřížce základního kovu. Tyto atomy v závislosti na své velikosti a dalších vlastnostech mohou nahradit základní atomy v uzlových bodech mřížky – *substituční atomy*, *substituce* (obr. 50b), anebo se umístí v mezimřížkových polohách – *intersticiální atomy* příměsi (obr. 50c).



Obr. 50: Bodová porucha a) intersticiál, b) substitučně umístěný atom příměsi, c) intersticiálně umístěný atom příměsi.

Výše uvedené poruchy se mohou objevovat jednotlivě nebo se mohou vytvářet kombinace poruch, mezi něž patří Frenkelova porucha (komplex vakance a intersticiálního atomu, obr. 51a), komplex vakance a příměsi (obr. 51b) a další.



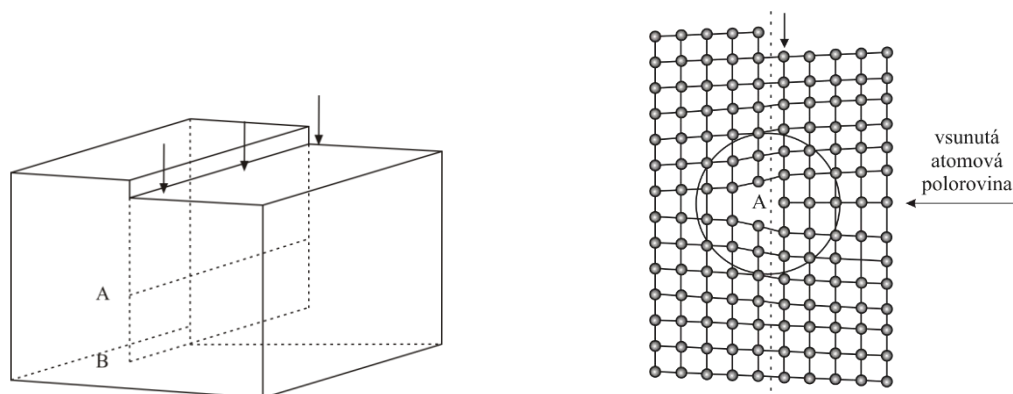
Obr. 51: Kombinace bodových poruch a) Frenkelova porucha, b) komplex vakance a substitučně umístěné příměsi.

Vady krystalových mřížek jsou příčinami některých charakteristických vlastností kovů. Bodové vady umožňují migraci atomů mřížky (difúzi) a mají významnou roli při krystalizaci kovů a fázových přeměnách v tuhém stavu.

5.1.4.2 Čárové poruchy krystalových mřížek – dislokace

Dislokace je porušení krystalové struktury podél určité čáry, a proto se označuje jako čárová porucha. Délka dislokace může dosahovat až rozměru krystalu. Čárové poruchy vznikají částečným posunutím jedné části krystalu proti druhé. Jejich příčinou je implementace atomů do sousedních intersticiálních poloh v krystalu nebo propojení několika vakancí. Rozlišujeme dislokace hranové a šroubové.

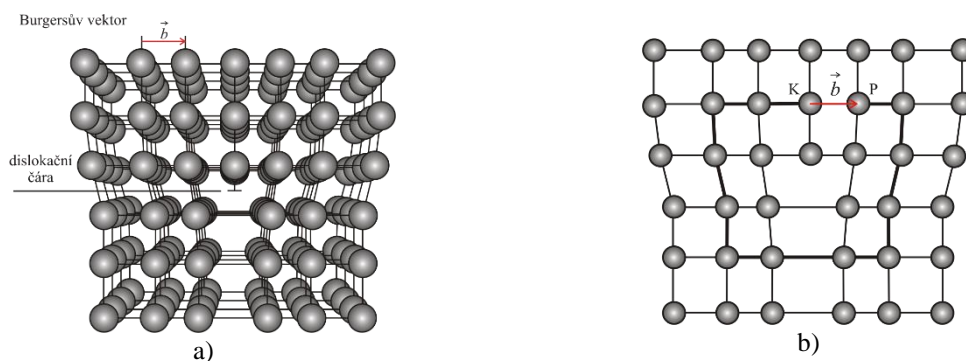
Hranová dislokace je znázorněna na obr. 52. Její vznik si lze představit stlačením části krystalu podél jedné krystalografické roviny o jednu mřížkovou vzdálenost nebo vložení neúplné vrstvy (poloroviny) atomů do krystalu, která končí uvnitř krystalu. Hrana vložené poloroviny tvoří **dislokační čáru**.



Obr. 52: Schéma hranové dislokace.

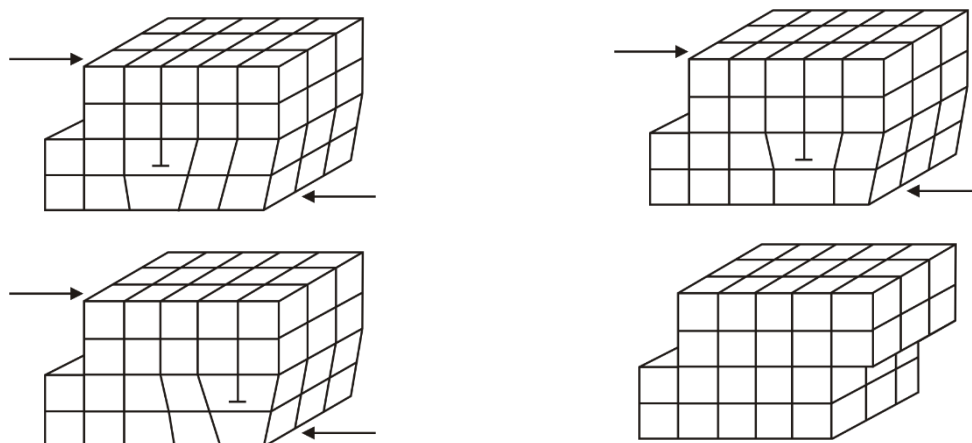
Na obr. 53a je znázorněna hranová dislokace a zakreslen **Burgersův vektor** \vec{b} . Burgersův vektor určuje druh a velikost dislokace. Je to translační vektor krystalové mřížky, který reprezentuje posunutí nutné k vytvoření dislokace. Zkonstruujeme jej tak, že kolem dislokace vytvoříme **Burgersovu smyčku**. V krystalové mřížce pomocí kroků o velikosti mřížkového parametru vedeme uzavřený okruh (smyčku) kolem oblasti bez dislokace. Kolem dislokace vedeme smyčku tvořenou stejným počtem kroků, stejným směrem. Smyčka vedená kolem dislokace se neuzavře (obr. 53b). Vektor nutný k jejímu uzavření je Burgersův vektor.

V případě hranové dislokace je Burgersův vektor kolmý na dislokační čáru (na obr. 53 kolmá k nákrešně) a spolu s ní vytváří **skluzovou rovinu** (rovina skluzu), ve které se hranová dislokace pohybuje při překročení určité kritické hodnoty napětí v této rovině. Energie dislokace je úměrná hodnotě b^2 . Rychlost pohybu dislokace závisí na velikosti působícího napětí a dosahuje řádově až rychlosti zvuku v kovu⁹. Proběhnutím dislokace celým objemem krystalu se vlastně vůči sobě v rovině skluzu posunou dvě části krystalu o vzdálenost rovnu velikosti Burgersova vektoru, na povrchu krystalu vznikne stejně velký schod (obr. 54).



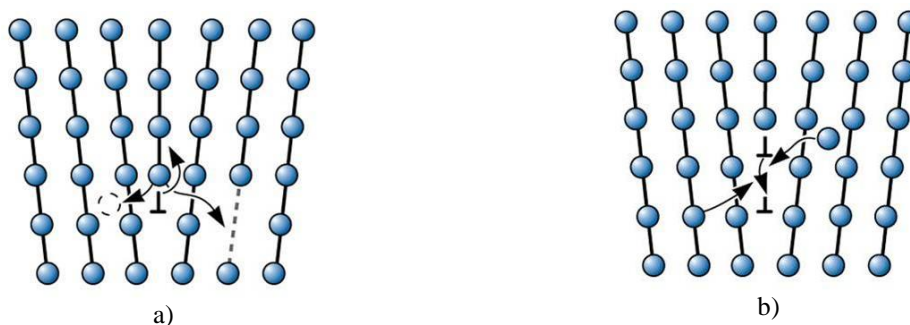
Obr. 53: Prostorový model hranové dislokace (a), Burgersova smyčka (b).

⁹ V kovech se zvuk šíří rychlostí řádově 10^3 m.s⁻¹.



Obr. 54: Schéma skluzu hranové dislokace mřížkou.

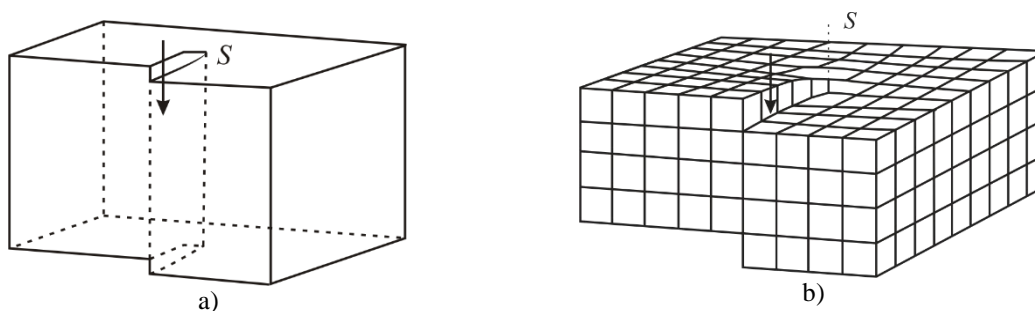
Hranová dislokace se může pohybovat nejen v rovině skluzu, ale za vyšších teplot, které umožňují difúzi, také kolmo k této rovině. Pohyb je velmi pomalý a označuje se jako *šplhání dislokace*. Tento tepelně aktivovaný pohyb o meziorovinovou vzdálenost proběhne v případě, že se postupně k vrstvě atomů, která končí dislokační čarou, přiřadí další řada atomů nebo se naopak nahradí vakancemi. Prodlužuje se tak, nebo naopak zkracuje, vsunutá polorovina (55). Tento proces je spojen s přenosem hmoty.



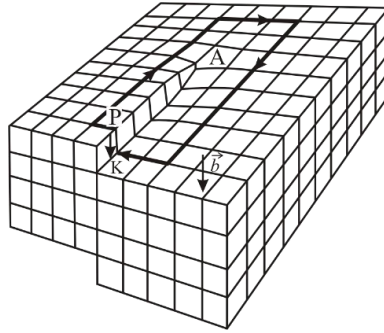
Obr. 55: Šplhání hranové dislokace mřížkou, a) zkracování, b) prodlužování vsunuté poloroviny.

Vznik *šroubové dislokace* si můžeme představit tak, že rozříznutý krystal podrobíme stříhové deformaci. Schéma šroubové dislokace uvádí obr. 56. K popisu slouží opět Burgersův vektor (obr. 57).

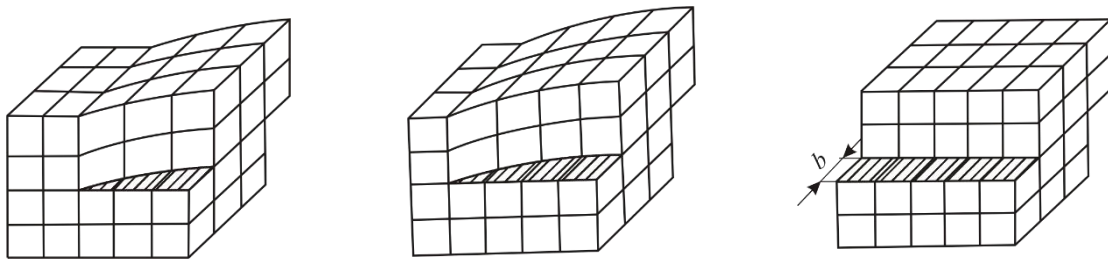
Šroubová dislokace se působením dostatečně velkého smykového napětí může pohybovat v rovině, která prochází dislokační čarou a je rovnoběžná s Burgersovým vektorem. Schéma pohybu uvádí obr. 58. Burgersův vektor šroubové dislokace je však rovnoběžný s dislokační čarou, a proto existuje velký počet skluzových rovin, ve kterých se může dislokace pohybovat. Dislokační čára je osou svazku těchto rovin (obr. 59).



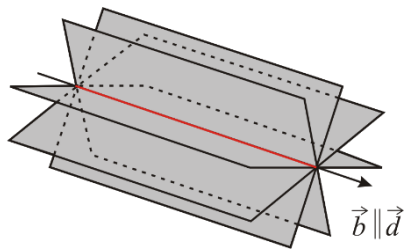
Obr. 56: Schéma šroubové dislokace.



Obr. 57: Schéma šroubové dislokace se znázorněním Burgersovy smyčky a Burgersova vektoru.

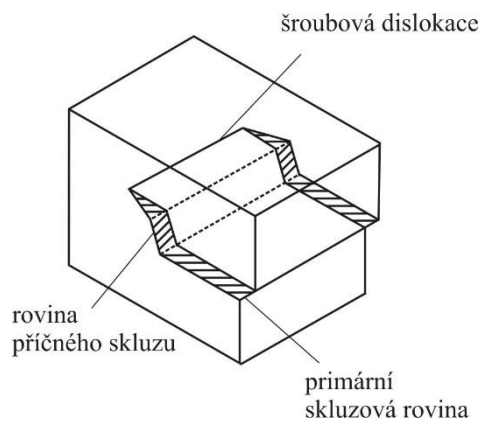


Obr. 58: Schéma podélného skluzu šroubové dislokace mřížkou.

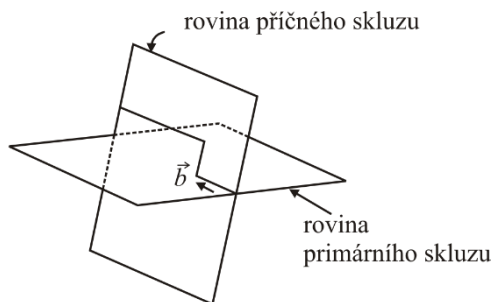


Obr. 59: Skluzové roviny šroubové dislokace.

K příčnému skluzu (obr. 60) dochází, jestliže šroubová dislokace mění rovinu skluzu a přejde z původní roviny do roviny s ní rovnoběžné. Rovina příčného skluzu šroubové dislokace je obvykle těsně uspořádaná. Tímto způsobem se vytváří stupně (obr. 61), které mají výšku několika atomových rovin.



Obr. 60: Příčný skluz šroubové dislokace.

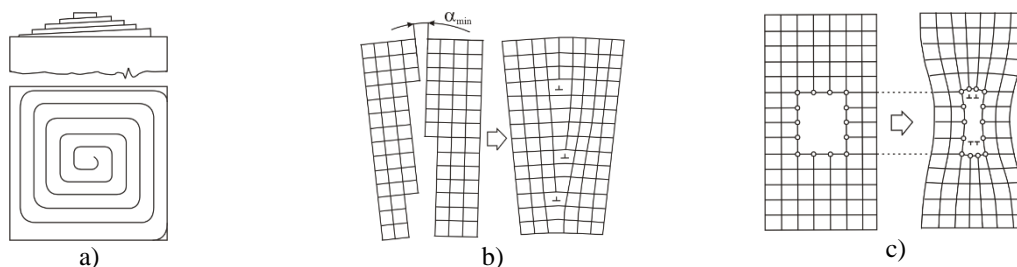


Obr.61: Vznik stupňů při příčném skluzu šroubové dislokace.

Kromě hranových a šroubových dislokací, jejichž dislokační čáry jsou přímkové, se vyskytují i jejich smíšené varianty se zakřivenou dislokační čarou – **kombinované** dislokace a mohou se vyskytovat i uzavřené dislokační smyčky.

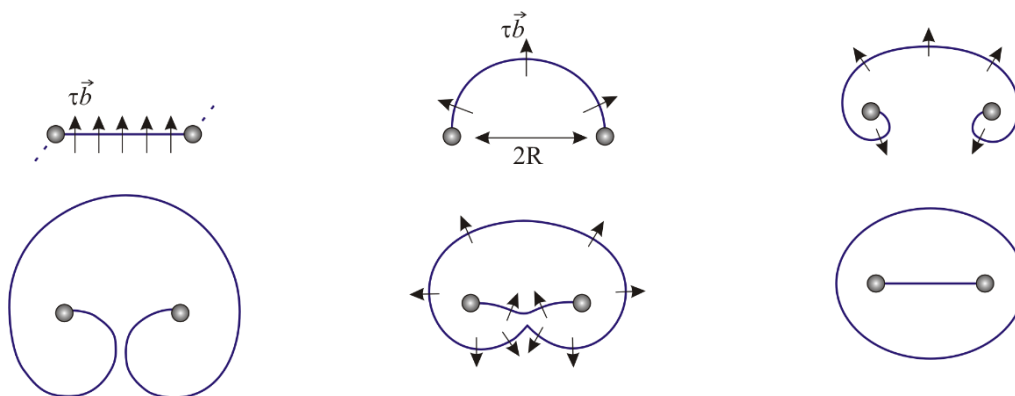
Jak bylo uvedeno výše, dislokace se mohou pohybovat. Rychlost pohybu závisí na typu krystalové mřížky, a na množství jejích poruch, protože kritické skluzové napětí, tedy napětí potřebné k vyvolání pohybu dislokace roste s počtem poruch, které brání pohybu. Nepřekonatelnou překážkou pro pohyb dislokací jsou hranice zrn.

Dislokace mohou vznikat už při krystalizaci kovu (například vlivem teplotních gradientů) nebo během jeho tváření a obrábění, a to různými procesy. Například krystalizací kovů, kdy vzniká růstová spirála a vznikají šroubové dislokace, změnou shluku vakancí na dislokace nebo spojováním subzrn do bloků (obr. 62).



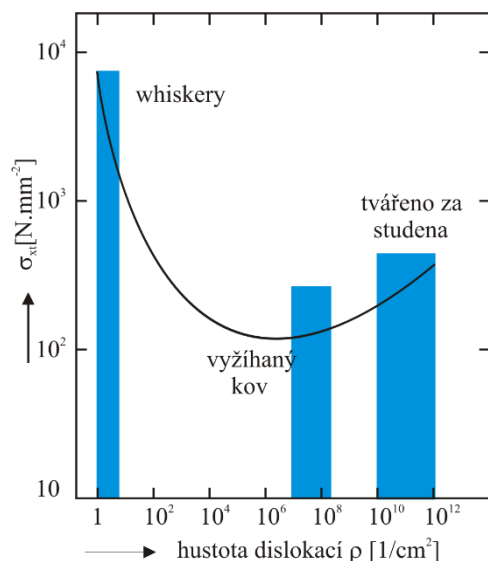
Obr. 62: Mechanismy vzniku dislokací, a) růstová spirála, b) spojování subzrn na nízkoúhlových hranicích, c) přeměna shluku vakancí.

Významným zdrojem je **Frank-Readův zdroj dislokací** (obr. 63), kdy za působení smykového namáhání dochází k rozdělení dislokační čáry na dvě dislokace (**multiplikace dislokací**). Dislokace zachycená na překážkách se napětím prohýbá, postupně se smyčka uzavře a oddělí a děj se opakuje. Napětí nutné k funkci tohoto zdroje musí být takové, aby došlo k dalšímu pronutí dislokace v okamžiku, kdy je její poloměr křivosti minimální, roven polovině vzdálenosti mezi pevnými okraji dislokace (obr. 63 – první řada uprostřed).



Obr. 63: Frank-Readův zdroj dislokací.

Hustotou dislokací nazýváme celkovou délku dislokačních čar obsažených v jednotce objemu. Hustota dislokací ovlivňuje pevnost kovu. Tvářením se počet dislokací zvyšuje (obr. 64). Roste tím i odpor proti deformaci, čímž dochází ke zpevnění materiálu.



Obr. 64: Závislost meze kluzu¹⁰ na hustotě dislokací v materiálu.

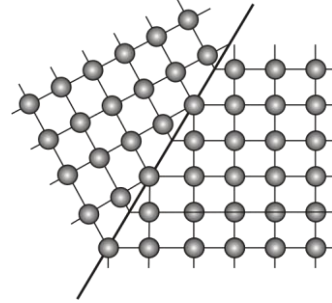
Čárové vady umožňují vysvětlit podstatu plastické deformace a deformačního zpevnění kovů a rozhodují o jejich mechanických vlastnostech.

5.1.4.3 Plošné poruchy krystalových mřížek

Nejvýznamnější plošnou vadou je **vrstevná chyba**, tedy narušení pravidelnosti vrstvení atomových rovin během krystalizace. Vyskytuje se v řadě krystalových struktur, ale nejobvykleji v těsně uspořádaných strukturách. Kubická plošně centrovaná mřížka (KPC) a hexagonální těsně uspořádaná mřížka (HTU) vychází z těsně uspořádaných rovin a obě vykazují s šestinásobnou symetrií, kde atomy tvoří vrcholy rovnostranného trojúhelníka. První dvě vrstvy atomů (ozn. A a B) jsou pro oba typy identické. Atomy třetí vrstvy leží u HTU mřížky přesně nad atomy vrstvy první a základní vrstvení rovin je tedy ABA a pokračuje ABABAB. V případě KPC mřížky je třetí rovina (ozn. C) vůči první posunuta a teprve čtvrtá odpovídá první. Základní vrstvení je ABCA a pokračuje ABCABCAB. Vrstevná chyba vznikne narušením tohoto uspořádání a například u struktur s KPC mřížkou bylo zjištěno pořadí ABCABABC. V porušené oblasti vznikla vrstva s těsně uspořádanou strukturou, která odpovídá symetrii HTU mřížky.

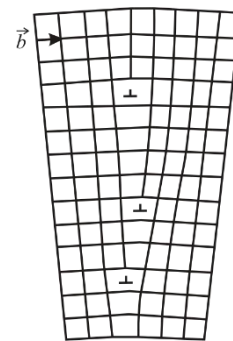
¹⁰ Mez kluzu je napětí, po jehož překročení nastávají v materiálu plastické změny.

Nejběžnějším typem plošných poruch jsou **hranice zrn** vznikající při růstu jednotlivých částí krystalu. V obecné případě, když se setkají dvě zrna rostoucí z různých zárodků, vznikají **vysokoúhlové hranice**. Název plyne ze vzájemné orientace mřížek sousedních zrn, které svírají obecně velké úhly. Speciálním případem vysokoúhlových hranic je rozhraní mezi zrcadlovými protějšky u dvojčat¹¹ (obr. 65).



Obr. 65: Vysokoúhlová hranice dvojčat.

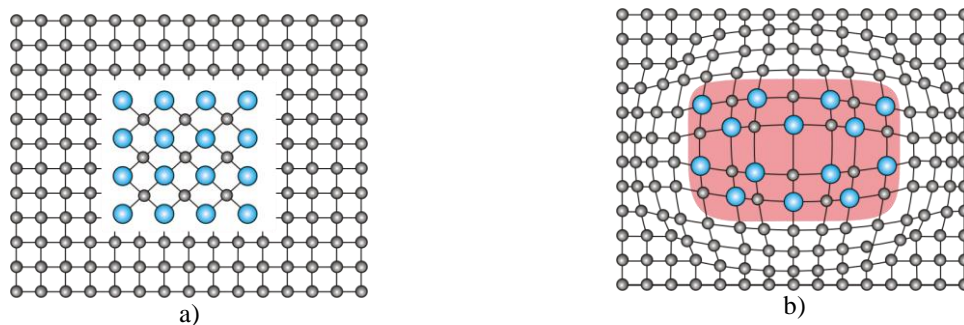
Nízkoúhlové (maloúhlové) hranice se mohou vyskytovat i v poměrně dokonalých krystalech. Jsou tvořeny dislokacemi uspořádanými podél určitých rovin (obr. 66). Odchylka mezi sousedními, relativně dokonalými oblastmi krystalu (úhlová separace) je řádově rovna úhlovým minutám.



Obr. 66: Nízkoúhlová symetrická hranice zrn.

5.1.4.4 Objemové poruchy krystalových mřížek

Objemovou vadou může být například částice jiné fáze, která je obklopena mřížkou základní fáze (například částice cementitu ve feritu), precipitáty (obr. 67), nebo naopak prázdné oblasti vzniklé nahromaděním vakancí.



Obr. 67: Koherentní (a) a nekoherentní (b) precipitát¹².

¹¹ Dvojče je struktura, která vznikne posuvem části krystalové mřížky (obvykle řady rovnoběžných rovin) takovým, že vytvoří zrcadlový obraz neposunutě části mřížky. Tento deformační proces se nazývá dvojčatění a jde o zvláštní případ koordinovaného skluzu, kdy se atomy přemísťují pouze o zlomky meziatomové vzdálenosti. Je podporován nízkou teplotou a vysokou rychlostí deformace.

¹² Koherentní precipitáty na rozdíl od nekoherentních nedeformují krystalovou mřížku základní fáze.

5.2 Difúze v kovových soustavách

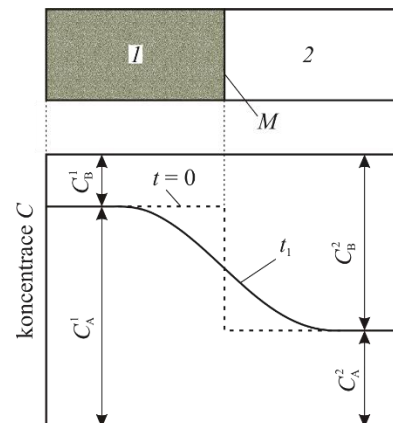
Většina strukturních změn, ke kterým dochází vlivem tepelného zpracování za účelem dosažení co nejlepších vlastností materiálu, souvisí s difúzí. Proto je nutné se seznámit se základními zákony difúze a jejími mechanismy.

Difúze je jedním ze způsobů přenosu hmoty, při kterém se její částice i vakance pohybují vzhledem k sousedním částicím. Podstatou difúze je tepelný pohyb částic, a proto je silně závislá na teplotě (při vyšší teplotě je difúzní pohyb atomů snazší). K difúzi dochází v každém skupenství, v tuhém prostředí je však jediným způsobem přenosu hmoty.

Difúzi se zpravidla zmenšují koncentrační rozdíly, neboť hmota je přenášena z místa o vyšší koncentraci na místo o koncentraci nižší; v opačném případě se jedná o tzv. obrácenou difúzi. Difúze v jednosložkové soustavě nebo fázi se nazývá autodifúze (samodifúze). Dochází k ní i bez koncentračního rozdílu a je možné ji pozorovat pouze pomocí radioaktivních izotopů daného prvku.

5.2.1 Základní zákony difúze

Základní zákony difúze matematicky formuloval Adolf Fick v roce 1855. K jejich objasnění uveďme následující příklad (obr. 68).



Obr. 68: Průběh koncentrací prvků A a B po délce vzorku při difúzi.

Uvažujme dva vzorky slitiny AB . Označme koncentraci prvku A v prvním vzorku (vzorek 1) C_A^1 , ve druhém (vzorek 2) C_A^2 . Předpokládejme $C_A^2 < C_A^1$. Vzorky uvedeme do dokonalého kovového styku a žijáme při teplotě T . Po určité době t dojde v okolí styku vzorků ke změnám koncentrace vlivem difúze atomů prvku A ze vzorku 1 do vzorku 2. Difúzní tok J_A atomů prvku A za jednotku času jednotkou plochy průřezu vzorku kolmé ke směru difúze v místě, kde má koncentrační gradient (změna koncentrace na velmi malém úseku) hodnotu $\frac{\partial C_A}{\partial x}$, vyjadřuje *I. Fickův zákon*

$$J_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial x},$$

kde D je difúzní součinitel (difuzivita), který vyjadřuje množství prvku A tekoucí jednotkou plochy průřezu za jednotku času při jednotkovém gradientu. Jednotkou difúzního součinitele je tedy $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, jednotkou difúzního toku $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Znaménko minus vyjadřuje předpoklad přenosu látky z míst o vyšší koncentraci do míst o koncentraci nižší, tedy že děj vede k vyrovnání koncentračních rozdílů. Pro difúzní součinitel platí vztah

$$D = D_0 e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

kde D_0 je frekvenční faktor závislý na frekvenci tepelných kmitů atomů, nezávislý na teplotě. E_A je aktivační energie difúze, která také nezávisí na teplotě, ale je obecně závislá na koncentraci difundujícího prvku a na struktuře. R je molární plynová konstanta $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a T je absolutní teplota. Z uvedeného vztahu vyplývá, že čím vyšší bude teplota, tím snadněji bude probíhat difúze.

První Fickův zákon platí pouze v případě, že se koncentrace prvku A v daném bodě nemění s časem. V opačném případě je nutné použít obecnější rovnici – II. Fickův zákon

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_A}{\partial x} \right).$$

Jestliže je difúzní součinitel po celé délce vzorku konstantní, tedy nezávislý na koncentraci, je možné rovnici upravit na tvar

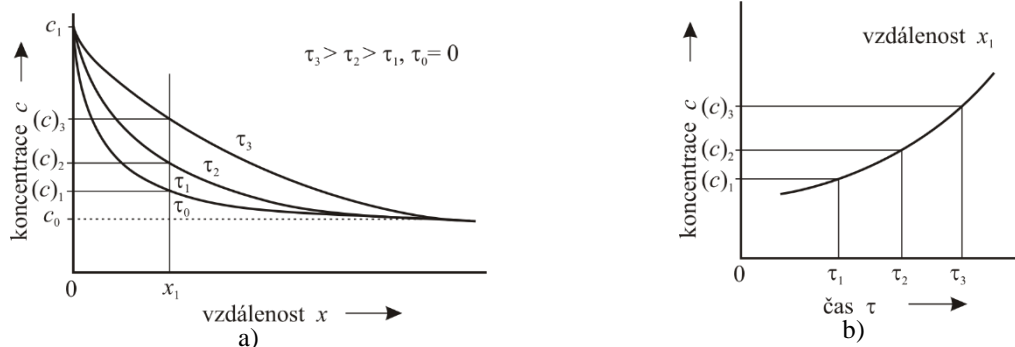
$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}.$$

Výše uvedené úvahy se omezovaly na jednorozměrný prostor, tedy uskutečňování difúze pouze ve směru osy x . Obecně k ní může docházet ve směrech všech tří os, přičemž součinitel difúze může být směrově závislý. II. Fickův zákon má v obecném případě tvar

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) = \text{div } D \text{ grad } c,$$

kde D_x , D_y a D_z jsou difúzní součinitelé ve směrech os x , y a z , c je koncentrace sledovaného prvku.

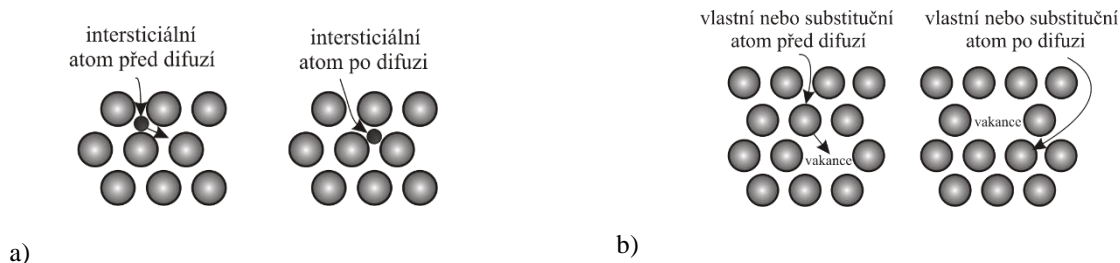
Význam členu $\frac{\partial c}{\partial t}$ plyne z obr. 69a, kde jsou zobrazeny koncentrační profily c_i ($i = 0, 1, 2, 3$) difundující látky odpovídající časům $t_0 = 0$, $t_1 < t_2 < t_3$. Je zřejmé, že koncentrace ve zvoleném bodě x_1 roste s rostoucí dobou difúze. Závislost změny koncentrace na době difúze, tedy průběh $\frac{\partial c}{\partial t}$ udává obr. 69b.



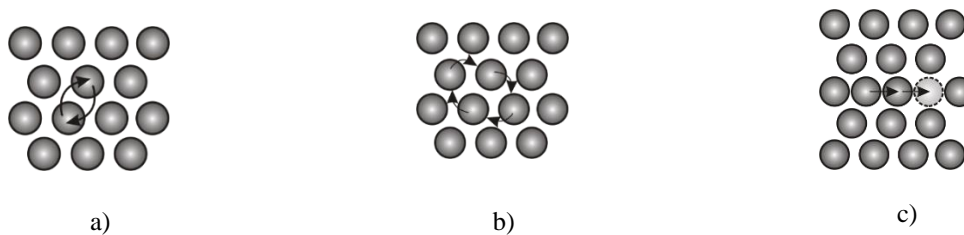
Obr. 69: Význam výrazu $\frac{\partial c}{\partial t}$ v II. Fickově zákoně, a) koncentrační profily pro čtyři různé doby difúze, b) závislost koncentrace v místě x_1 na době difúze.

5.2.2 Mechanismy difúze

Migrace (difúzní pohyb) atomů v krystalové mřížce se může teoreticky uskutečňovat několika mechanismy (obr. 70, obr.71). Základní rozdělení je na mechanismy individuální a skupinové.



Obr. 70: Individuální mechanismy difúze, a) intersticiální, b) vakanční.



Obr. 71: Skupinové mechanismy difúze, a) výměnný, b) kruhový, c) nepřímý intersticiální.

Individuální mechanismy

- Intersticiální (obr. 70a) - Nezávisle na ostatních se jeden intersticiální atom pohybuje z jedné intersticiální polohy do druhé. Musí přitom splňovat podmínku pro vznik intersticiálního tuhého roztoku (musí být dostatečně malý).
- Vakanční (obr. 70b) - Substituční atomy využívají ke svému přemístění blízké vakance.

Skupinové mechanismy (organizované pohyby více částic)

- Výměnný (obr. 71a) - Dochází při něm k výměně místa mezi dvěma sousedními stejně velkými atomy. Zdá se být nejjednodušší, ale při průchodu atomů přes polovinu mezirovinové vzdálenosti dochází k velké distorzi mřížky. Teoretické výpočty aktivační energie ukázaly, že pro uskutečnění výměnného mechanismu je potřeba několikanásobně vyšší energie než pro přeskok atomu do vakance. Proto je pravděpodobnost výskytu výměnného mechanismu malá.
- Kruhový (obr.71b) - Jedná se o výměnu místa mezi několika sousedními stejně velkými atomy. Energetická náročnost tohoto mechanismu je ve srovnání s energií potřebnou pro přeskok atomu do vakance vyšší jen asi o třetinu.
- Nepřímý intersticiální (obr 71b) - Představuje postupný přesun atomu z jedné uzlové polohy do polohy intersticiální a do další uzlové polohy.

Obecně vyžaduje vakanční mechanismus nejnižší aktivační energii, a je tedy nejvíce pravděpodobný.