



## **NÍZKOTEPLTNÍ RELAXACE** *ROOM-TEMPERATURE RELAXATION*

**J.Fiala<sup>1</sup>, L.Ptáček<sup>2</sup>, M.Hložek<sup>3</sup>, M.Kolega<sup>1</sup>**

Západočeská universita v Plzni<sup>1</sup>, Vysoké učení technické v Brně<sup>2</sup>,  
Masarykova universita v Brně<sup>2</sup>

### **ABSTRACT**

Relaxation as defined in thermodynamics is a spontaneous process initiated in the system under consideration by setting-up external conditions. So, e.g., loading a construction element by an external force starts its relaxation, i.e. it starts a process in which the originally reversible elastic strain brought about by the external force gradually changes into a plastic, nonreversible strain. But the relaxation may be caused also by a change of the atomic configuration of a solid on its surface as a consequence of the removing of atoms from the half-space marked off by this surface as an external vicinity of the solid. The driving force of the relaxation is the difference of the values of the corresponding thermodynamic potential of the system under consideration in its actual state and in the equilibrium state to which the system converges by way of the relaxation process. Technically (commercially) interesting states of the material (e.g. work-hardened states or states hardened by heat-treatment) are frequently non-equilibrium states, far distant from the equilibrium state. Which is exactly why the properties of the material are desirable. As a rule, the more distant is the actual state of the material from its equilibrium state, the more noteworthy are its properties, and, at the same time, the more endangered is its stability and the greater is the driving force of the relaxation processes, which try to lead the material out from this actual state. One of the most useful know-how of the materials engineering consists in knowing how to prevent the relaxation. One of the most useful know-how of the NDT consists in knowing how to monitor the relaxation. The relaxation process depends on a number of factors and its mechanism is peculiar to the materials structure. It depends also on temperature. But the dependence on temperature is in no way simple. According to the van't Hoff's law, the relaxation would increase its speed two or three times whenever the temperature raises by ten centigrade degrees. But this holds only in case that the relaxation mechanism does not change. However, the mechanism of the relaxation may change with temperature which in its turn can alter the temperature dependence of the relaxation. So, e.g., at low temperature the vacancies arrange into chains along which the diffusion – and therefore also the relaxation which is brought about by diffusion, i.e. by moving atoms – proceeds by several degrees of magnitude faster than through the matrix. But, at higher temperature the channels of anomalously quick diffusion formed by the strings of vacancies become unacceptable from the point of view of their low configurational entropy and the relaxation proceeds by the lattice diffusion, i.e. by

diffusion through matrix. Direct measurement of the low-temperature relaxation is difficult, as it is slow. Therefore, the relaxation is usually measured at high *temperature and its room-temperature velocity* is determined by extrapolation from high-temperature data. Unfortunately, for reasons discussed above, such an extrapolation may produce incorrect, namely too low estimates of the room-temperature relaxation velocity. But it is especially the knowledge of the real value of this quantity which would be very useful for mechanical engineers, as the majority of the machine components and structures operate just at the room temperature. That is why we decided to examine the relaxation for a very long time period in order to be clearly measurable although it ran at the room temperature. We investigated the relaxation that proceeds in iron hundreds and thousands of years. For that purpose, we made use of the fact that people did not succeed in melting-down iron till the 16<sup>th</sup> century, and therefore, they manufactured iron by direct reduction of the iron ore in solid state. The spongy iron made in this way had to be afterwards consolidated and cleaned of the remnants of the unreacted ore and charcoal by intense forging. As a consequence of such a treatment, the iron produced in this way had to be very fine-grained. But our investigation of archeological findings of iron objects hundreds and thousands years old by x-ray diffraction proves that their structure is very coarse-grained. It means that iron relaxes even at room-temperature, which may significantly influence the degradation of steel components and constructions as well as their service life at room temperature.

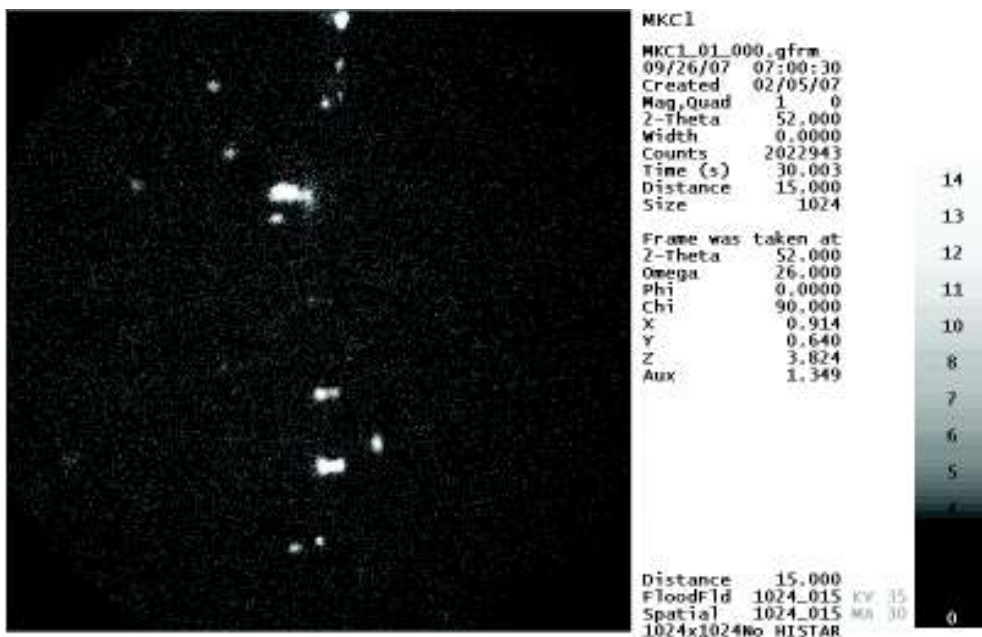
**Keywords** : recrystallization, x-ray diffraction, diffusion

## 1. ÚVOD

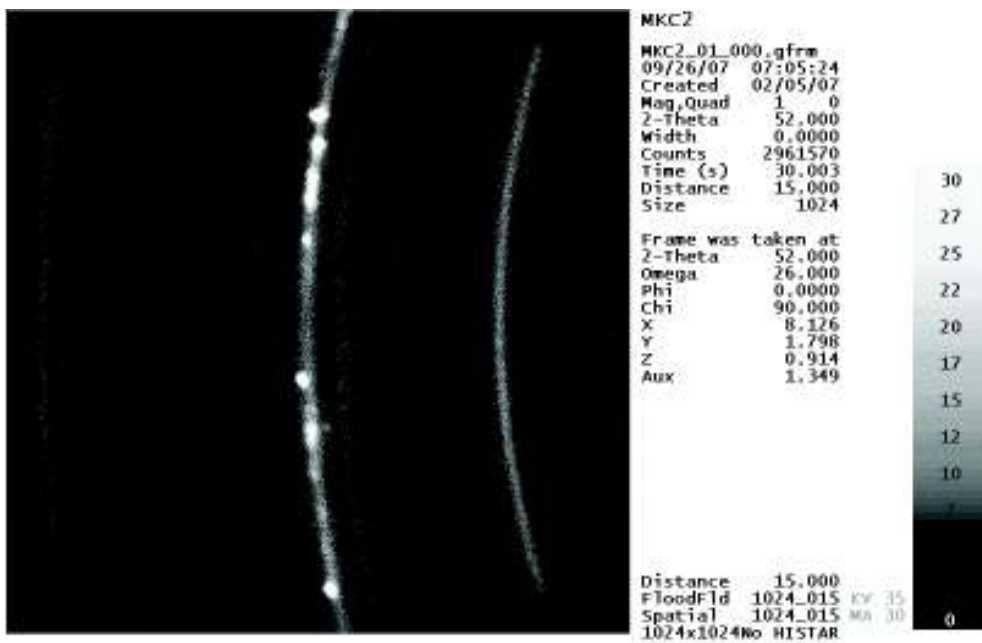
Již v 70. letech minulého století bylo opakovaně zjišťováno, že ocelové dílce, zpevněné plastickou deformací za studena, odpevňují (relaxují) za pokojové teploty během několika málo let. Dodnes se však toto zjištění přijímá s rozpaky, protože difuze, již relaxace (rekrytalizace [1]) musí proběhnout, je za pokojové teploty (soudě z extrapolace výsledků měření difuze za vysokých teplot) tak pomalá, že by k nízkoteplotní relaxaci oceli nemělo dojít ani za celou dobu existence lidstva na této planetě. To je ovšem závažné, protože nízkoteplotní relaxace oceli - pokud k ní dojde - se může stát (a opravdu se leckdy stává) příčinou nečekaných poruch a havárií součástí a konstrukčních celků.

Ve skutečnosti může probíhat za pokojové teploty difuze o několik dekadických řádů rychleji než vychází z extrapolace vysokoteplotních dat. Je tomu tak tehdy, když materiál obsahuje hodně dislokací, podél nichž atomy difundují mnohem rychleji než maticí („mřížkou“) [2]. Difusivita ovšem obecně roste exponenciálně s teplotou a proto je její měření při pokojové teplotě obtížné. Hodnoty koeficientu difuze za nízkých teplot se proto určují extrapolací z vysokoteplotních měření. To se však může stát zdrojem závažných nedorozumění. Kanály anomálně rychlé difuze, fungující za nízkých teplot, se totiž za vysokých teplot rozpadají, protože jsou entropicky neúnosné (jsou spojeny s nízkou konfigurační entropií uspořádané dislokační sítě ve struktuře). Existují-li tedy za pokojové teploty v materiálu takové kanály, za vysokých teplot zmizí a difuze pak probíhá maticí, tedy mnohem pomaleji než kdyby probíhala skrze jádra dislokací.

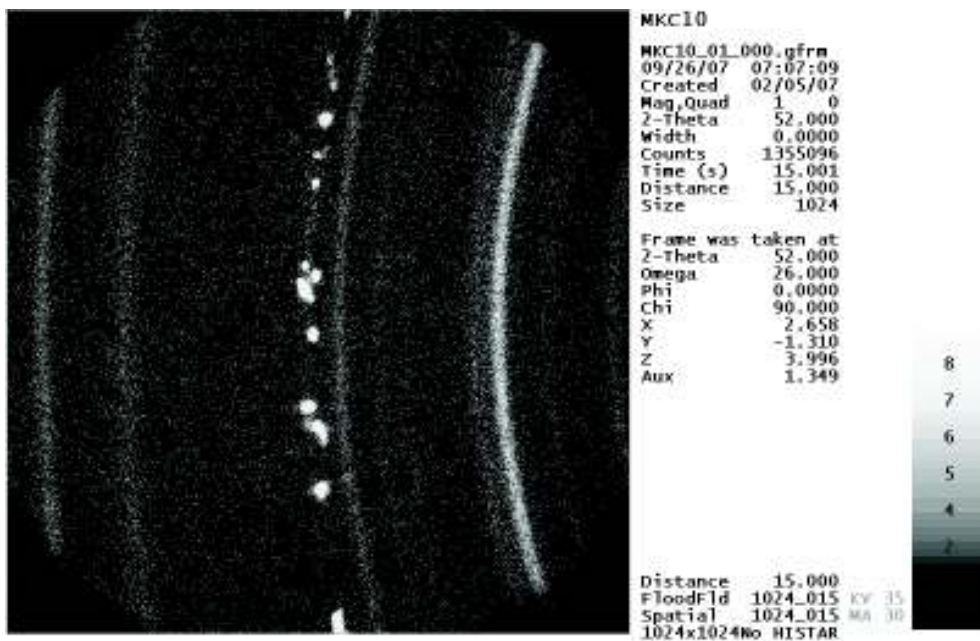
V první části předkládaného příspěvku dokazujeme výpočtem, že rychlá nízkoteplotní relaxace je dobře teoreticky možná, totiž kompatibilní se známými údaji o aktivační energii



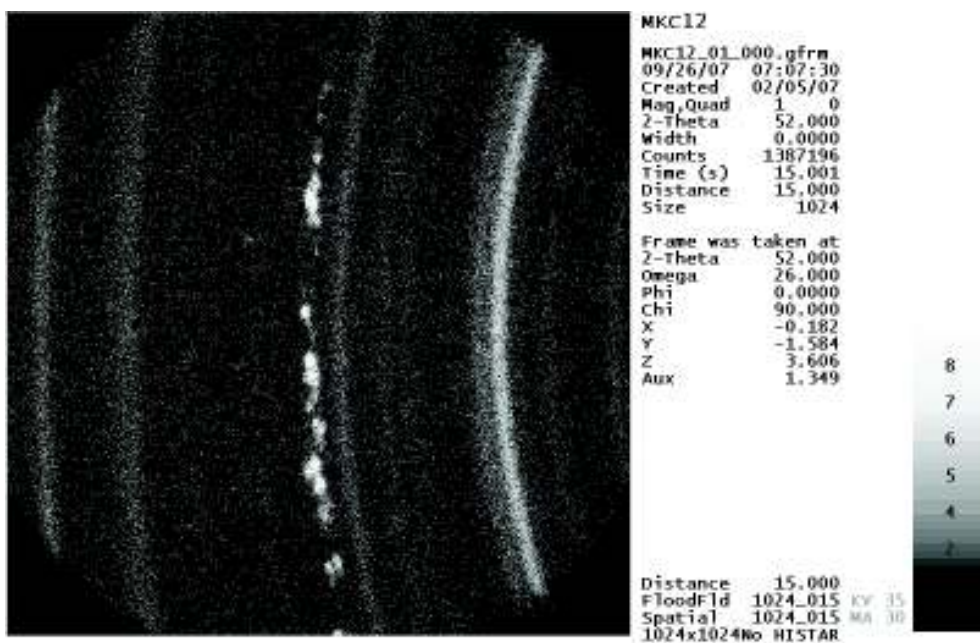
Obr.1. Difraktogram velkomoravské útočné sekery



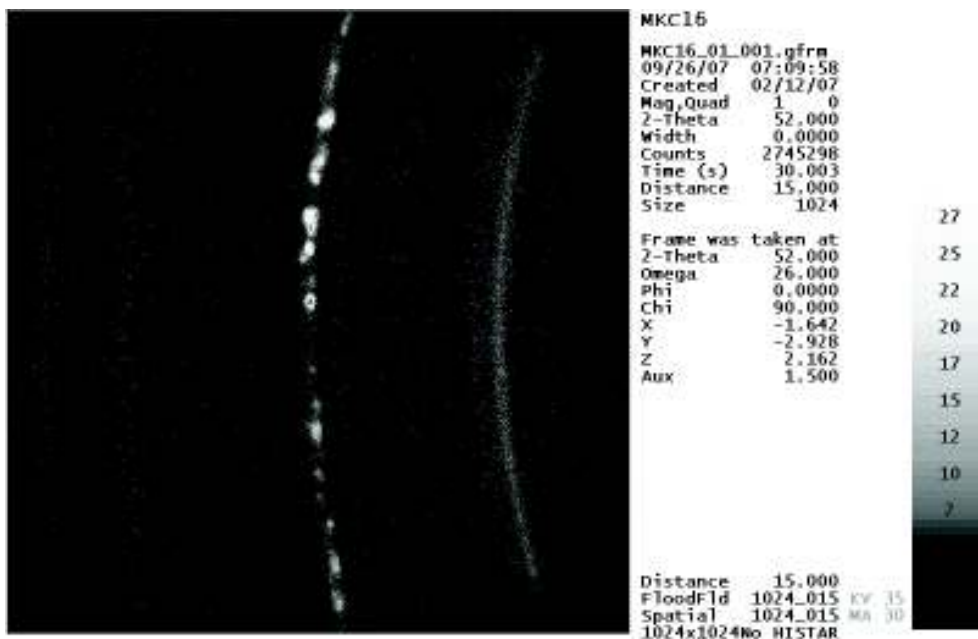
Obr.2. Difraktogram srpu, Velká Morava, 10.století



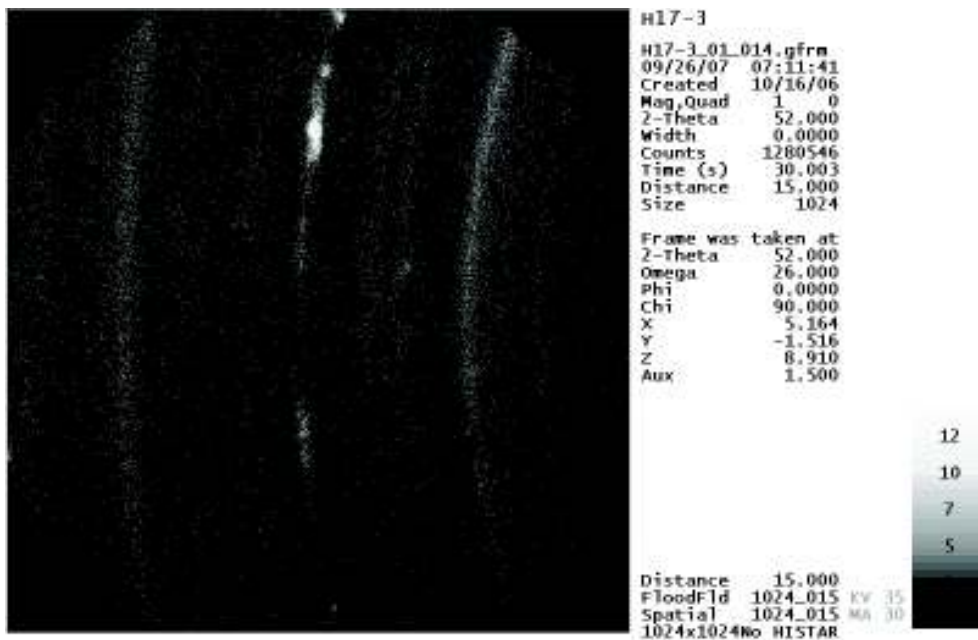
Obr.3. Difraktogram srpu, Velká Morava, 10.století



Obr.4. Difraktogram srpu, Velká Morava, 10.století



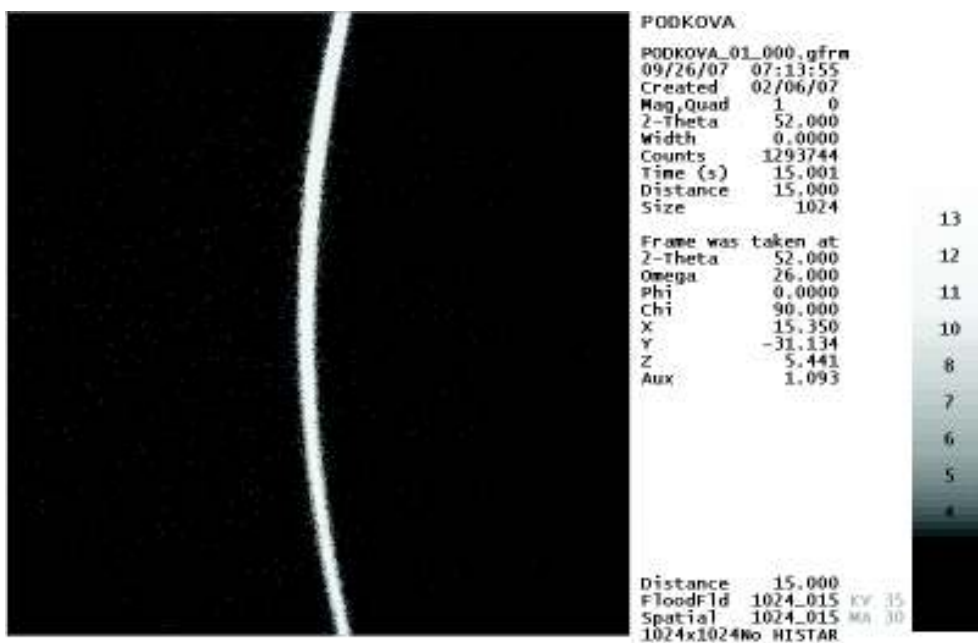
Obr.5. Difraktogram srpku, Velká Morava, 10.století



Obr.6.Difraktogram nožíku, Opava, 15.století



Obr.7.Difraktogram nálezu z lokality Mušlov-Burgstall, římského původu, 3.století



Obr.8.Difraktogram koňské podkovy vyrobené před několika málo lety (O.André)

difuze a její závislosti na reálné struktuře materiálu. V druhé části příspěvku pak dokládáme výsledky vlastních měření jak rychlá může být difuze za nízkých teplot na základě změn, ke kterým ve struktuře materiálu dojde (difusí!) v průběhu staletí. Tedy za dobu, která je dostatečně dlouhá na to, aby se difuze, jež se za pokojové teploty krátkodobým experimentem těžko určuje, zcela zřetelně projevila.

## 2. TEORIE

Realističnost myšlenky, že intenzivní plastickou deformací za studena lze podstatně zrychlit nízkoteplotní relaxaci pnutí, do materiálu plastickou deformací vnesených, je možno ověřit výpočtem změny aktivační energie difuze, kterou by taková plastická deformace vyvolala. Vyjdeme z předpokladu, že velikost mosaikových bloků oceli po konvenčním kování není menší než 100 nm. Aby relaxací došlo ke zvětšení mosaikových bloků na velikost 50  $\mu\text{m}$ , kterou nalézáme v archeologických nálezích ze svárkového železa (tedy železa staršího než 500 let, které při své výrobě prodělalo intenzivní plastickou deformaci kování), musela by se náležitě zvýšit difusivita (difusní koeficient)  $D$ . Řešení rovnice difuze je funkcí argumentu  $z = \frac{1}{2} \cdot x \cdot (D \cdot t)^{-1/2}$ , kde  $x$  je poloha a  $t$  je čas. Tak například distribuce

$$c(x,0) = 2 \text{ pro } x < 0 ; c(x,0) = 0 \text{ pro } x \geq 0$$

se za čas  $t$  změní difusí na distribuci

$$c(x,t) = \text{erfc}(\frac{1}{2} \cdot x \cdot [D \cdot t]^{-1/2}) = \text{erfc}(z).$$

Měl-li by tedy relaxací zdeformované struktury mosaikový blok vyrůst za určitou dobu  $t$  nikoli na velikost  $x_1 = 100 \text{ nm}$ , ale na velikost  $x_2 = 50 \mu\text{m}$ , musilo by být

$$x_2/x_1 = 50 \mu\text{m}/100 \text{ nm} = 500 = (D_2/D_1)^{1/2},$$

jinými slovy, koeficient difuze by se musil zvětšit 250 000-krát. Difusní koeficient je exponenciální funkcí aktivační energie difuze  $E$  :

$$D = D_0 \cdot \exp(-E/RT),$$

kde  $T$  je teplota,  $R$  je plynová konstanta a  $D_0$  předexponenciální faktor. Změna aktivační energie  $\Delta E$  je tedy

$$\Delta E[\text{kJ/mol}] = 2,5 \cdot [\ln(D_2/D_1) - \ln(D_{20}/D_{10})].$$

V našem případě

$$\Delta E[\text{kJ/mol}] = 2,5 \cdot [12,4 - \ln(D_{20}/D_{10})].$$

Hodnota předexponenciálního faktoru  $D_0$  koeficientu anomálně rychlé difuze jádry dislokací je menší než hodnota  $D_0$  pro mřížkovou difuzi o faktor, který se zhruba rovná podílu příčného průřezu strukturou, jež zaujímají jádra dislokací. V případě extrémní hustoty dislokací  $10^{16} \text{ m}^{-2}$  to představuje 1‰ až 1%. Konservativním odhadem hodnoty  $D_{20}/D_{10}$  je tedy 0,001. Celkem tudíž dostáváme

$$\Delta E[\text{kJ/mol}] = 2,5 \cdot [12,4 + 6,9] \approx 50 \text{ kJ/mol}.$$

Takováto hodnota rozdílu aktivační energie difuze mřížkou železa a jádry dislokací je realistická (pro aktivační energii mřížkové difuze v Fe- $\alpha$  při teplotách nad 700°C se uvádí hodnota 250 kJ/mol).

## 3. EXPERIMENT

Abychom se o tom přesvědčili, určovali jsme velikost mosaikových bloků svárkového železa vyrobeného před mnoha staletími. Takové železo bylo při výrobě (vykováváním ze železné houby) intenzivně tvářeno, takže by mělo být jemnozrnnější než železo v ocelových konstrukčních dílcích, které se dnes vyrábějí z taveniny, jejímž ztuhnutím vzniknou zpravidla mnohem větší krystalky. Velikost mosaikových bloků jsme určovali analýzou azimutálního

profilu difrakčních linií [3,4]. Tato metoda je mnohem spolehlivější než světelná mikroskopie, neboť nezáleží na vnějším vzhledu krystalků, ale jenom na jejich vnitřní struktuře, totiž na její koherenci vůči použitému rentgenovému záření, jehož vlnová délka je kolem 1 Å. Azimutální profil rtg difrakčních linií je tvořen superposicí difrakčních stop jednotlivých mosaikových bloků. Jsou-li tyto bloky malé, je jich v difraktujícím objemu mnoho, jejich reflexe (difrakční stopy) se překrývají a difrakční linie je spojitá. Jsou-li však mosaikové bloky větší než asi 10 μm, je jich v difraktujícím objemu tak málo, že se jejich difrakce nepřekrývají a tvoří oddělené reflexe.

Z presentovaných difraktogramů na obr.1-7 (nespojité difrakční čára uprostřed difraktogramu jest difrakční linie (110) železa alfa; další difrakční čáry, nalézající se na některých difraktogramech, jsou spojitě a pocházejí od oxidů železa; difraktogramy byly pořízeny zářením CoK<sub>α</sub> pomocí plynového proporcionálního plošného posičně citlivého detektoru GADDS v konfiguraci difraktometru D8 firmy AXS Bruker) je patrné, že svářkové železo je mnohem hrubozrnnější (má mnohem větší mosaikové bloky) než současné ocelové výrobky (viz difraktogram nedávno vyrobené koňské podkovy, laskavě poskytnuté panem Otakarem André, na obr.8). To dokazuje, že velká deformační energie, vnesená do struktury železa při jeho vykovávání ze železné houby, odrelaxovala při „pokojobové“ teplotě. Protože mechanismem relaxace je difuze, znamená to, že plastická deformace vytvořila pro relaxační proces nejen nezbytné termodynamické předpoklady (tím, že do struktury vnesla velkou energii), ale také nezbytné předpoklady kinetické (tím, že ve struktuře vytvořila pro difuzi dislokační kanály a tím snížila aktivační energii difuze). Nutným předpokladem je ovšem zachování „nízké“ pokojové teploty, při níž je nízkentropická konfigurace difusních kanálů tvořených dislokačním síťovím ještě stabilní.

#### 4. ZÁVĚR

Anomální (anomálně rychlá) difuze nízkodimensionálními kanály může způsobit rychlou relaxaci a následný lom přetížením takto degradovaného materiálu ocelových dílců zpevněných při výrobě deformací za studena. Popsaná rentgenografická technika je účinnou metodou nedestruktivní diagnostiky takovýchto mezních stavů materiálu a prognostiky jeho zbytkové životnosti.

#### Poděkování

Autoři děkují Grantové agentuře ČR za podporu při práci, jež vedla k této publikaci, v rámci projektu GAČR 404/05/2355.

#### Literatura

- [1] T.Sakai, H.G.Suzuki (eds): Recrystallization and Related Phenomena, The Japan Institute of Metals, Tokyo 1999.
- [2] J.Fiala, V.Mentl, P.Šutta: Struktura a vlastnosti materiálů, Academia, Praha 2003.
- [3] J.Fiala, I.Schindler, R.Foret, S.Němeček: Sledování struktury konstrukčních materiálů a její degradace rtg difrakcí, Strojnícky časopis **53** (2002), 1-23.
- [4] R.L.Snyder, J.Fiala, H.J.Bunge (eds): Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, Oxford University Press, New York 1999.