



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

TERMICKÁ A MIKROSTRUKTURNÍ ANALÝZA BINÁRNÍHO EUTEKTICKÉHO SYSTÉMU

THERMAL AND MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF BINARY EUTECTIC SYSTEM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kateřina Bielková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ondřej Adam

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka:	Kateřina Bielková
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Ondřej Adam
Akademický rok:	2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Termická a mikrostrukturní analýza binárního eutektického systému

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Termická analýza slouží ke studování chování materiálu během tepelného zpracování. S využitím diferenciální skenovací kalorimetrie je možné určovat nejen charakteristické teploty, ale i energetickou bilanci pozorovaných termických jevů jako je například precipitace v tuhém stavu, tavení nebo krystalizace. V kombinaci s mikrostrukturní analýzou umožňuje charakterizovat změny probíhající v materiálu v závislosti na teplotě. Toho se využívá například pro konstrukci nebo ověřování fázových diagramů.

Tato bakalářská práce se zaměří na analýzu binárního eutektického systému. Bude navrženo vhodné chemické složení slitin, na kterých se provede DSC měření a následně bude vyhodnocena mikrostruktura daných slitin s využitím světelné a elektronové mikroskopie.

Cíle bakalářské práce:

Teoretický popis běžných fázových transformací, principů konstrukce a měření fázových diagramů a termodynamického základu.

Seznámení se s technikami DSC a metalografie.

Navržení vhodných slitin a provedení termické a mikrostrukturní analýzy.

Zhodnocení získaných výsledků a porovnání s dostupným fázovým diagramem.

Seznam doporučené literatury:

BROWN, M. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Elsevier Science, 1998. ISBN 9780080539591.

ŠTARHA, P. a Z. TRÁVNÍČEK. Termická analýza. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011.

PTÁČEK, L. Nauka o materiálu II. 2. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-720-4248-3.

DINSDALE, A. et al. Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering. COST 531 Lead-Free Solders, 2008.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá analýzou a ověřením binárního diagramu systému Sn-Bi. Teoretická část práce popisuje běžné fázové transformace a metody jejich zkoumání, především termickou analýzu. Experimentální část je zaměřena na analýzu šesti vzorků (čtyř slitin a dvou čistých kovů). Analýza byla provedena pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a rastrovacího elektronového mikroskopu. Naměřená data byla porovnána se zadaným binárním diagramem, s kterým poměrně dobře souvisí.

Abstract

This bachelor thesis deals with the analysis and verification of binary diagram of the Sn-Bi system. The theoretical segment of the thesis describes the common phase transformations and methods of their research, especially thermal analysis. The experimental part is focused on the analysis of six samples (four alloys and two pure metals). Analyses were performed by differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscope. The measured data were compared with the given binary diagram, with which it corresponds relatively well.

Klíčová slova

Fázový diagram, systém Sn-Bi, DSC, termická analýza

Keywords

Phase diagram, Sn-Bi system, DSC, thermal analysis

Bibliografická citace

BIELKOVÁ, Kateřina. *Termická a mikrostrukturní analýza binárního eutektického systému*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125147>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Ondřej Adam.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Termická a mikrostrukturní analýza binárního eutektického systému vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Brně dne 26. 6.2020

Podpis:

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu Ing. Ondřeji Adamovi za cenné rady, vedení a trpělivost při zpracování této bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala dalším pracovníkům ÚMVI za jejich rady a pomoc, především Mgr. Janu Čuperovi. Také děkuji své rodině a přátelům, kteří mi byli velkou oporou po celou dobu mého studia.

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Úvod do termodynamiky kovů a slitin.....	2
3	Fázové přeměny	3
3.1	Gibbsův zákon fází	3
3.2	Jednosložkové soustavy.....	4
3.3	Více složkové soustavy	4
3.3.1	Rovnovážné diagramy.....	4
3.3.2	Krystalizace jednofázového tuhého roztoku	5
3.3.3	Krystalizace eutektika	6
3.3.4	Krystalizace peritektika.....	7
3.3.5	Rozpad přesyceného tuhého roztok.....	7
3.3.6	Eutektoidní rozpad	8
4	Termická analýza	8
4.1	Klasická termická analýza (TA).....	9
4.2	Diferenciální termická analýza (DTA).....	9
4.3	Diferenciální skenovací kalorimetr (DSC).....	10
4.3.1	DSC s kompenzací příkonu.....	10
4.3.2	DSC s tepelným tokem.....	10
4.4	Vyhodnocování DTA a DSC křivek.....	10
5	Mikroskopie	11
5.1	Světelná mikroskopie	11
5.2	Elektronová mikroskopie.....	11
6	Experimentální část.....	12
6.1	Materiál pro experiment	12
6.1.1	Bismut (Bi).....	12
6.1.2	Cín (Sn)	12
6.2	Postup experimentu	13
6.2.1	Příprava vzorku	13
6.2.2	Termická analýza	14
6.2.3	Příprava metalografických vzorků	14
6.2.4	Strukturní analýza	15
6.3	Výsledky a diskuze.....	15
6.4	Čisté kovy.....	18
6.4.1	Slitina I.....	19
6.4.2	Slitina II.....	22
6.4.3	Slitina III	24

6.4.4	Slitina IV	26
6.4.5	Shrnutí	28
7	Závěr.....	31
8	Seznam obrázků	32
9	Seznam tabulek	32
10	Literatura	33

1 Úvod

Kovové soustavy mohou obsahovat několik fází. Jejich procentuální množství, ale i typ se může měnit v závislosti na vnějších podmínkách. Fyzikální a mechanické vlastností jednotlivých fází se mohou výrazně lišit. Proto je důležité znát jaké fáze se ve slitině vyskytují, i jejich vzájemné rozložení ve struktuře. [1]

Pro určení existence fází při rovnovážných podmínkách jsou používány rovnovážné diagramy. Ty je možné sestavit pomocí počítačových programů, například metodou CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams). Ta stejně jako většina používaných metod je semiempirická. K vytvoření modelu používá experimentální data. Kvalita výsledků je závislá na mnoha faktorech, například na množství a kvalitě dodaných experimentálních dat. Proto je vhodné počítačově modelované rovnovážné diagramy ověřovat. To se děje například pomocí termické analýzy. Ta sleduje změnu vlastností vzorku, která je spojena se změnou teploty. [2]

Jednou z nejmodernějších metod termické analýzy je diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Ta umožňuje zaznamenávat teploty určující začátky i konce fázových přeměn. Ale také dává informaci o energetické bilanci v jejím průběhu. [3]

2 Úvod do termodynamiky kovů a slitin

Vše kolem nás se musí řídit zákony termodynamiky. Termodynamická analýza dává informaci, zda daný děj za daných vnějších podmínek je schopen proběhnout, či nikoliv. [4]

Z termodynamického hlediska může soustava existovat ve dvou stavech: rovnovážném a nerovnovážném. Pokud je soustava v rovnovážném stavu, nemůže při daných vnějších podmínkách probíhat žádná reakce spojená s přeměnou energie nebo hmoty. Soustava zůstává po libovolnou dobu neměnná. U soustav v nerovnovážném stavu je situace opačná. Takové soustavy mají snahu přejít do stavu rovnováhy. Ten je stavem nejpřirozenějším a všechny děje směřují směrem k němu. Je tedy i stavem nejběžnějším. Na konkrétních příkladech se termodynamické stavy nejlépe vyjadřuje pomocí energetické bilance dané soustavy.[1] [4]

Vnitřní energie soustavy je dána součtem kinetické a potenciální energie elementárních částic. Výpočet absolutních hodnot vnitřní energie tímto způsobem je velmi náročné, proto je výpočet pomocí první věty termodynamiky redukován na výpočet změny vnitřní energie (ΔU) z rozdílu tepla přijatého soustavou z okolí (Q) a práce vykonané soustavou (A). [1]

$$\Delta U = Q - A$$

Tato rovnice je definována jen pro soustavy s konstantním objemem. To je ale v praxi složitě realizováno. Proto byla zavedené jiná veličina pro výpočet energetické bilance soustavy o stálém tlaku-entalpie soustavy (H). Změna entalpie soustavy při přechodu z jednoho stavu do druhého je dána teplem do soustavy izobaricky přivedeném při tomto přechodu:

$$H = U + p \cdot V$$

kde p je tlak a V je objem. [1]

I přesto, že vždy platí zákon zachování energie, není možné teplo libovolně přeměnit v jinou formu energie. Je definováno tepelným pohybem částic, který lze vyjádřit jako mikroskopická neuspořádaná forma energie. Z rozboru přeměny tepla v práci pomocí tepelného stroje vychází principiální odvození druhé věty termodynamiky. Tou je definována další veličina-entropie (S), která je definována následujícím vztahem:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

kde T je teplota. [1]

V uzavřeném systému entropie vždy roste, nebo zůstává stejná. Pokud má soustava nejvyšší možnou hodnotu entropie, další samovolné děje nejsou možné. Soustava je tedy ve stavu rovnováhy. [1]

Z hlediska možností soustavy nás zajímá ta část vnitřní energie, která je schopna se přeměnit v jinou formu energie, nebo práci. Při přechodu soustavy z jednoho stavu do druhého soustava vykonává práci. Tím ztrácí část své vnitřní energie. Energie, kterou je možno pro tento přechod použít za podmínky konstantního objemu a teploty se nazývá volná (Helmholtzova) energie (F). Jde o celkovou energii soustavy, ochuzenou o vázanou energii, která je spojená s pohybem elementárních částic.[1] [4]

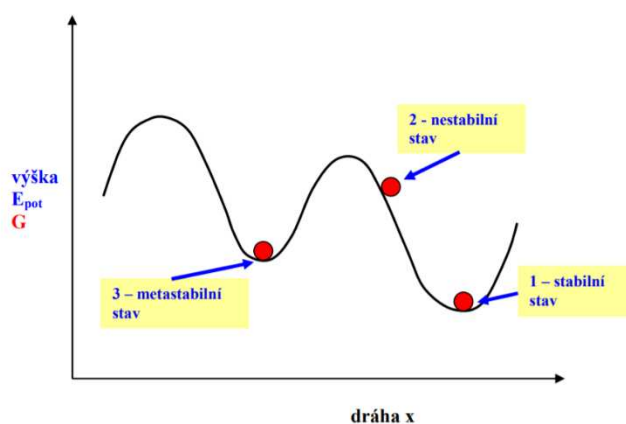
$$F = U - T \cdot S$$

Jak už bylo zmíněno výše, většina pochodů v kovech probíhá spíše za konstantního tlaku a teploty. Pro tyto vnější podmínky byla zavedena volná entalpie (Gibbsova energie) (G)

$$G = H - T \cdot S$$

Pomocí Gibbsovy energie můžeme klasifikovat stav soustavy na stav stabilní, metastabilní nebo nestabilní. Pokud je soustava ve stabilním stavu, dosahuje nejnižší hodnoty Gibbsovy energie. Soustava se už dále nemění. Metastabilní stav je lokálním minimem Gibbsovy energie. Soustava může samovolně přejít z metastabilního do stabilního stavu, ale musí překonat energetickou bariéru. K tomu, aby mohla energii zmenšit, musí ji dočasně zvýšit. To lze docílit vlivem fluktuace energie jednotlivých částic. Každá částice má svou vlastní aktuální hodnotu energie, kterou s časem mění. Tato hodnota může v určitou dobu překonat energetickou bariéru, a přejít do stabilního stavu. Částice tak prochází změnou postupně. Průběh této změny závisí na kinetických předpokladech soustavy. Může nastat v řádu sekund, ale také nemusí v reálném čase nastat vůbec. Pokud je soustava ve stavu nestabilním, nic jí nebrání v přeměně směrem k rovnovážnému stavu. V soustavě může nastat několik metastabilních stavu, ale jen jeden stav stabilní. Pro názorné vysvětlení jednotlivých stavů se používá mechanická analogie jako je na Obr. 1. Je zde znázorněná kulička v několika polohách s různou výškou, a tedy i různou potenciální energií. Ta v této analogii nahrazuje Gibbsovu energii. [1] [5]

Rozdíl mezi Gibbsovou energií konečného stavu a počátečního se nazývá hnací síla přeměny. Čím zápornější je tato hnací síla, tím snáze přeměna proběhne. Pokud je rozdíl Gibbsovy energie kladný, uvažovaná přeměna samovolně neproběhne. Naopak má tendenci proběhnout reakce opačná. V případě, že je tento rozdíl roven nule, soustava je termodynamicky stabilní. Nastává stav rovnováhy. Neexistuje žádná hnací síla, která by se mohla změnit v práci potřebnou k fázové přeměně. [4]



Obr. 1) Mechanická analogie stabilního, metastabilního a nestabilního stavu soustavy [5]

3 Fázové přeměny

Při fázové přeměně jsou po určitou dobu v rovnováze fáze nová s tou zanikající. Pro určení počtu fází, které mohou spolu existovat v rovnováze lze použít fázové pravidlo neboli Gibbsův zákon fází. [4]

3.1 Gibbsův zákon fází

Dává do souvislosti stupeň volnosti soustavy (v), počet složek (komponent) (k), počet fází (f) a počet vnějších proměnných činitelů (n).

$$v + f = k + n$$

Stupeň volnosti vyjadřuje počet nezávislých změn (např.: teplota, tlak, koncentrace), které může soustava podstoupit, aniž by se změnil druh a počet rovnovážně koexistujících fází. Nezávislé vnější proměnné činitele jsou teplota a tlak, tedy $n=2$. Pokud se ale bude jednat o podmínky isobarické ($p=\text{konst.}$), které u přeměn v kovových soustavách uvažujeme převážně, pak je jediným vnějším činitelem teplota ($n=1$). Gibbsův zákon fází má tedy tvar: [4] [1]

$$v + f = k + 1$$

3.2 Jednosložkové soustavy

Soustavy, v kterých je obsažena jediná složka (komponenta) jsou schopny existovat ve třech různých stavech: pevném, kapalném a plynném. Jednotlivé fáze se vzájemně přeměňují v závislosti na vnějších podmínkách. U kovových soustav nás nejvíce zajímá přeměna z kapalně fáze na pevnou za isobarických podmínek. Atomy se usazují v bodech krystalické mřížky, podle krystalografických pravidel a jejich pohyb je omezen na oscilaci kolem těchto uzlových bodů. K této změně fáze je zapotřebí snížení teploty. [1] [6]

Představitel takové jednosložkové soustavy je čistý kov. Při vysoké teplotě je tvořen jedinou fází-taveninou. Za předpokladu isobarických podmínek má tato soustava podle Gibbsova zákona fázi jeden stupeň volnosti. Soustava tedy může měnit svou teplotu beze změny fáze. Pokud teplota klesne na teplotu krystalizace, bude soustava tvořena dvěma fázemi najednou, taveninou a krystaly čistého kovu. V takovém případě pak soustava nemá žádný stupeň volnosti. Čistý kov tedy krystalizuje za konstantní teploty. [1] [4]

Při krystalizaci se uvolňuje skupenské teplo tuhnutí. Toto teplo je odváděno do okolí. Možnosti okolí odebrat teplo soustavě určují rychlost přeměny. Čím rychleji je teplo soustavě odebráno, tím rychleji probíhá krystalizace, a tím pádem je i větší intenzita uvolňování skupenského tepla tuhnutí. Teplota soustavy je tak udržovaná na teplotě tuhnutí až do konce přeměny. Poté se v soustavě nachází jen jedna fáze-tuhý čistý kov. Stupeň volnosti soustavy zase vzroste na jeden. Teplota znovu klesá v závislosti na odvádění tepla ze soustavy. [1]

U některých kovů, jako je např. železo, titan nebo cín dochází v tuhém stavu ke změně jejich krystalické mřížky. Tato změna se nazývá překrystalizace, nebo také alotropická přeměna. Během překrystalizace jsou v rovnováze dvě alotropické modifikace. Alotropická přeměna, stejně jako tuhnutí a tavení, probíhá u čistých kovů za konstantní teploty. Latentní teplo přeměny ale není tak velké, jako při krystalizaci. Proto i prodleva v ochlazování nebo ohřevu je menší. Změna charakteru meziatomových sil nebo typu vazby má za následek změnu některých fyzikálních vlastností. [1] [4] [6]

3.3 Více složkové soustavy

Pro technickou praxi mají větší význam slitiny kovů, nebo kovů a nekovů než čisté látky. Ty mají v porovnání s čistými kovy většinou lepší mechanické a technologické vlastnosti. Jejich strukturu v tuhém stavu může tvořit jediná fáze, nebo jich může být několik, každá s rozdílnou krystalickou strukturou. Struktura krystalu jednotlivých fází je ovlivněna velikostí atomů, vazebnými silami mezi atomy a elektronovou hustotou. Pokud převládá vliv jen jednoho z těchto faktorů, je výsledná krystalická struktura jednoduchá. Když se uplatňují všechny tři faktory má výsledná fáze velmi složitou strukturu. [1]

Jednotlivé fáze a struktury mají rozdílné vlastnosti. Studium rovnovážných stavů slitin je tedy velmi důležité. Dává vztah mezi mechanickými, fyzikálními případně jinými vlastnostmi a rovnovážnými strukturami soustav. Exaktní sledování vícesložkových soustav je složité. Proto se studium rovnovážných stavů většinou omezuje na dvou nebo tříložkové soustavy (binární a ternární) případně čtyřsložkové (kvaternární) soustavy. Uvažujeme tedy soustavu, kde kromě základního kovu je obsažen také kov, popř. kovy, které mají na vlastnosti a strukturu největší vliv, popřípadě je ho obsaženo největší množství. Pro znázornění rovnovážných stavů slitin se používají rovnovážné diagramy. [4]

3.3.1 Rovnovážné diagramy

V souřadnicích teploty a koncentrace jednotlivých složek vymezují oblasti, v kterých můžou fáze existovat v rovnováze. Aby všechny fáze byly v rovnováze, a zůstali v ní i v průběhu fázových přeměn, je potřeba velmi pomalého ochlazování, případně ohřevu. [4]

Podle rovnovážných diagramů můžeme například posoudit teploty začátku a konce fázových přeměn, rozsah mísitelnosti složek, sklon slitin k odměšování, nebo možnosti existence rovnováhy určitých fází za daných podmínek (teplota, tlak, koncentrace). Pro účely této práce se budeme zabývat pouze rovnovážnými diagramy popisující binární soustavy. [4] [1]

3.3.2 Krystalizace jednofázového tuhého roztoku

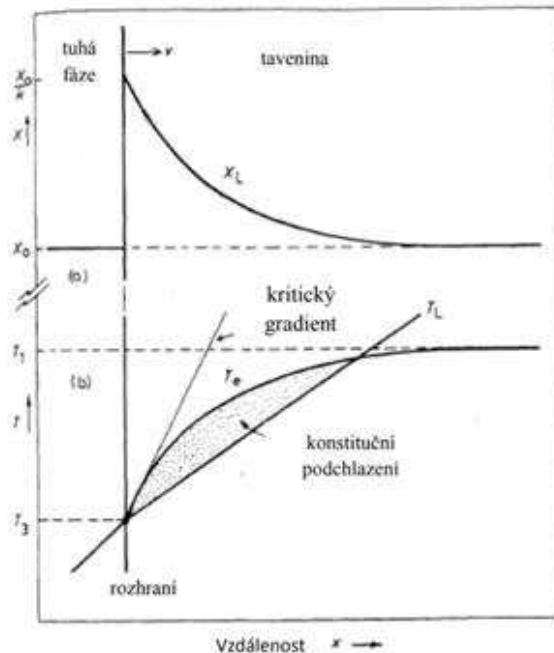
Při tuhnutí slitin je koncentrace jednotlivých složek ve vznikající tuhé fázi odlišná od celkové koncentrace slitiny. Tuto koncentraci lze určit z rovnovážného diagramu podle křivky solidu. Aktuální chemické složení taveniny při určité teplotě se určuje podle křivky likvidu. Toto platí jen pro rovnovážné podmínky, kdy vlivem difuze v tuhé fázi a difuze i míchání v tavenině dojde k homogenizaci chemického složení v celém objemu obou fází. Za reálných podmínek k tomuto zrovnoměření dochází jen částečně. [7]

Pro krystalizaci slitin je důležitým parametrem rovnovážný rozdělovací koeficient k_d . To je podíl rozpustností příměsi v tuhé a kapalně fázi. Při krystalizaci slitin s rovnovážným rozdělovacím koeficientem $k_d < 1$ dojde k vypuzení příměsi z tuhé fáze do okolní taveniny. Jak bylo popsáno výše, v reálném čase nemůže dojít k úplné homogenizaci chemického složení. Koncentrace příměsi v tavenině v blízkosti tuhnutí fronty je vyšší než ve vzdálenějších oblastech (Obr. 22 a). Mění-li se chemické složení taveniny mění se také její rovnovážná teplota tuhnutí (křivka T_e na Obr. 22 b). [7]

Ve většině technických procesech je teplo odváděno tuhou fází, takže teplota taveniny roste se vzdáleností od čela krystalizační fronty (přímka T_L na Obr. 2 b). V určité vzdálenosti od rozhraní solid/likvid může být aktuální teplota taveniny menší než rovnovážná teplota tuhnutí slitiny o dané koncentraci. Tavenina vyskytující se v této oblasti je podchlazená z důvodu konstituce. Mluvíme o konstitučním podchlazení. Pokud se na tuhnutí frontě vytvoří výčnělek, bude vlivem konstitučního podchlazení dále růst i přes kladný gradient teploty. [7] [8]

Pokud je přechlazení malé, tyto výčnělky vytvářejí buňky nepravidelného tvaru. Při vyšším stupni přechlazení získávají tyto buňky pravidelný hexagonální tvar. Při jejich růstu je příměs vytlačovaná příčně a hromadí se u sněh a v uzlových bodech buněk. Tyto části tuhnu až při nižších teplotách. [7] [8]

Další zvyšování konstitučního přechlazení má za následek vznik dendritů. Ty na rozdíl od buněk rostou přednostně v určitých krystalografických směrech. Také se kromě čelního růstu uplatňuje i růst boční. Na primárních ramenech vznikají sekundární, popřípadě terciální

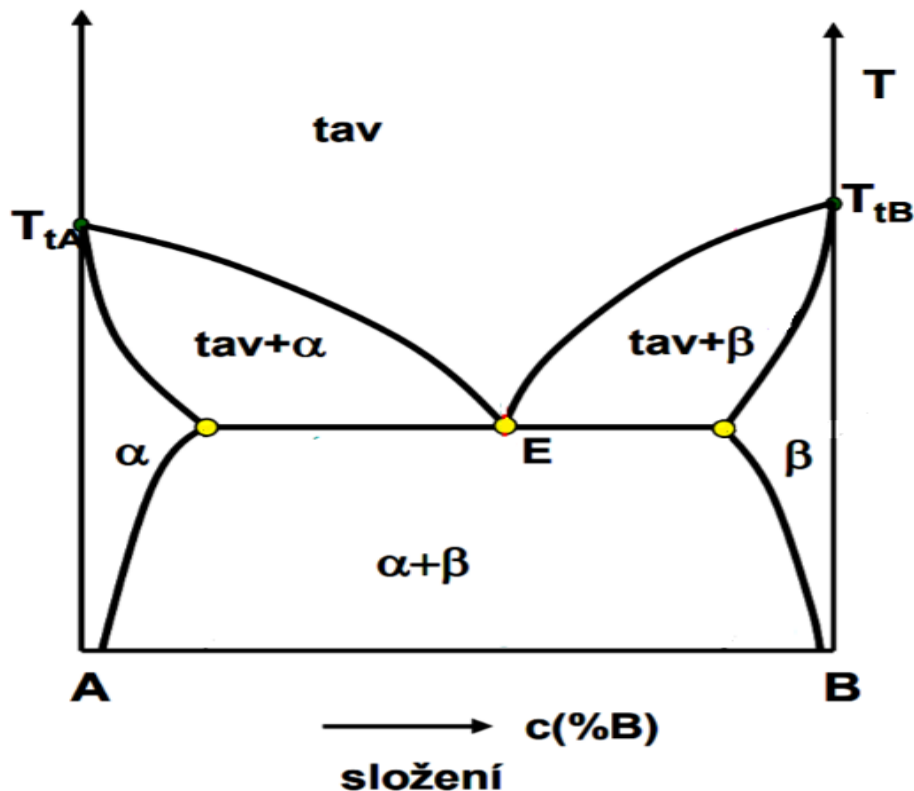


Obr. 2) Konstituční podchlazení před krystalizační frontou, a) profil chemického složení před S/L rozhraním, b) teplota taveniny před frontou tuhnutí odpovídá přímce T_L . Rovnovážná teplota likvidu pro taveninu v blízkosti S/L rozhraní odpovídá křivce T_e . Konstituční podchlazení vzniká, když přímka T_L leží pod kritickým gradientem. [7]

ramena. Vznik chemické nehomogenity vytlačáním příměsí do mezidendritických prostor je označovaná jako dendritická segregace. [7] [8]

3.3.3 Krystalizace eutektika

Eutektikum vzniká při tuhnutí slitiny kovů s úplnou nebo částečnou vzájemnou nerozpustností v tuhém stavu a s podobnou teplotou tání. Na Obr. 3 je rovnovážný binární diagram takového systému. Výraz eutektikum pochází z řeckých slov eu = dobře a tektikos = zpracovatelný. Slitiny s přibližně eutektickým složením se taví za nízkých teplot a v malém teplotním rozmezí. Proto mají dobré slévárenské vlastností, zejména zabíhavost. Při eutektické přeměně vzniká z taveniny směs dvou tuhých roztoků, popřípadě čistých kovů nebo intermetalických fází. Jsou tedy v rovnováze tři fáze. Z Gibbsova zákona pro binární systémy vyplývá, že takováto přeměna nemá stupeň volnosti a probíhá tedy za konstantní teploty. [1]

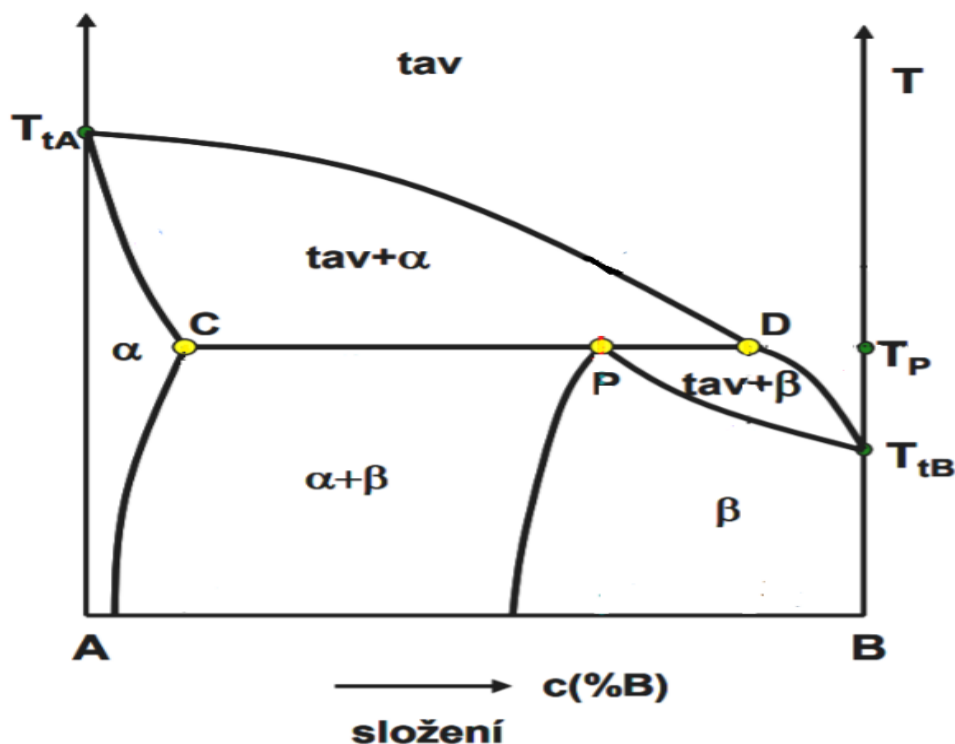


Obr. 3) Rovnovážný binární diagram s eutektickou přeměnou [5]

Při tvorbě eutektika si nejsou vznikající fáze rovny. Fáze, která vyžaduje menší přechlazení krystalizuje dříve a nazývá se fází vedoucí. Při krystalizaci této fáze je složka, která je v ní méně zastoupená, vypuzována do okolní taveniny. Tím jsou vytvořeny příznivé podmínky pro růst druhé fáze, která je naopak na tuto složku bohatá. Opakováním tohoto procesu vznikají eutektické kolonie s určitou krystalografickou orientací. Eutektika mohou mít různé uspořádání. Nejznámějším je lamelární eutektikum. Pokud druhá fáze netvoří lamely, ale tyčinky mluvíme o tyčinkovém eutektiku. Jedná-li se o anomální eutektika je rychlost růstu jedné fáze výrazně vyšší než druhé fáze. Může dojít k uzavření nesouvislých částic druhé fáze v objemu fáze vedoucí. [1] [4]

3.3.4 Krystalizace peritektika

Peritektická přeměna nastává u slitin kovů s vzájemnou částečnou rozpustností a s velmi rozdílnou teplotou tuhnutí. Při krystalizaci takové slitiny nejprve utuhnou krystaly tuhého roztoku tvořeného převážně složkou s vyšší teplotou tuhnutí. Při dosažení teploty peritektické přeměny, je soustava tvořena těmito krystaly a taveninou, ve které je obsaženo menší množství složky s vyšší teplotou tuhnutí, než je její mezní rozpustnost v druhém tuhém roztoku. Při vzniku krystalů s chemickým složením odpovídajícím mezní rozpustnosti prvků, dochází k reakci taveniny s již vzniklými krystaly. Takto vzniklá směs tuhých roztoků je na rozdíl od eutektika tvořená hrubými krystaly. To je způsobeno rozdílným mechanismem tuhnutí. Při peritektické přeměně krystalizuje jen jedná fáze, druhá naopak zmenšuje svůj objem. Zatímco při vzniku eutektika, obě fáze krystalizují společně, a navzájem svou tvorbu podporují. Příklad diagramu slitin s peritektickou přeměnou je na Obr. 4.[1]



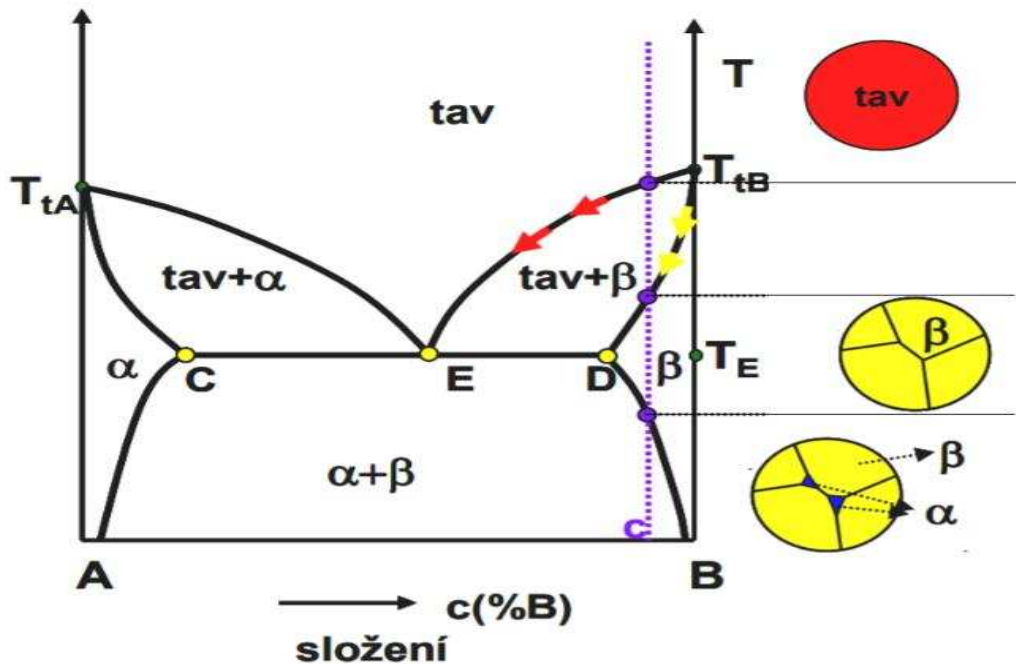
Obr. 4) Rovnovážný binární diagram s peritektickou přeměnou [5]

3.3.5 Rozpad přesyceného tuhého roztok

Ochlazením slitiny se změnou rozpustnosti, přesněji s klesající rozpustností, v tuhém stavu dojde k přesycení tuhého roztoku přísadovým prvkem. Přesycený tuhý roztok není termodynamicky stabilní, a proto je snaha o jeho rozpad. Mechanismus tohoto rozpadu se nazývá precipitace. Ta je dále rozdělována na kontinuální a diskontinuální podle způsobu vzniku precipitátů. [4] [9]

Kontinuální precipitace probíhá ve čtyřech fázích. Nejprve se tvoří koherentní částice nazývané Guinierovy-Prestovy zóny I. a II. druhu. Ty mají největší vliv na výslednou tvrdost materiálu. Při vyšších teplotách a delších časech se tvoří přechodové precipitáty, které jsou již jen částečně koherentní – semikoherentní. Ty se postupně přeměňují na stabilní nekoherentní precipitáty. Jejich vliv na mechanické a fyzikální vlastnosti již není tak velký. Materiály v této fázi se označují jako přestárnuté. Na Obr. 5 je rovnovážný diagram s vyznačenou slitinou, která podléhá precipitaci i s nákresem struktur při různých teplotách. [4] [9]

Diskontinuální precipitace není příliš častá. Probíhá ve slitinách s nízkou energií fázového rozhraní. Vyznačuje se rozpadem určité oblasti na rovnovážné fáze. [4]



Obr. 5) Rovnovážný binární diagram s eutektickou reakcí a se změnou rozpustnosti v tuhém stavu s nákresey struktury slitiny, která podléhá precipitaci [5]

3.3.6 Eutektoidní rozpad

K eutektoidnímu rozpadu dochází u slitin kovů, kdy alespoň jeden z nich prochází polymorfni přeměnou v tuhém stavu, spojenou se změnou rozpustnosti. Při vzniku eutektoidu vniká nejprve zárodek jedné fáze s rozdílným chemickým složením oproti fázi původní. To má za následek vypuzení, nebo naopak ochuzení okolí o přísadový prvek. Tím vznikají vhodné podmínky pro nukleaci a růst druhé fáze. Při opakování tohoto principu vznikají lamelární kolonie eutektoidu. Eutektoidní reakce je velmi podobná reakci eutektické. Rozdílné je skupenství fáze do reakce vstupující. [4] [9]

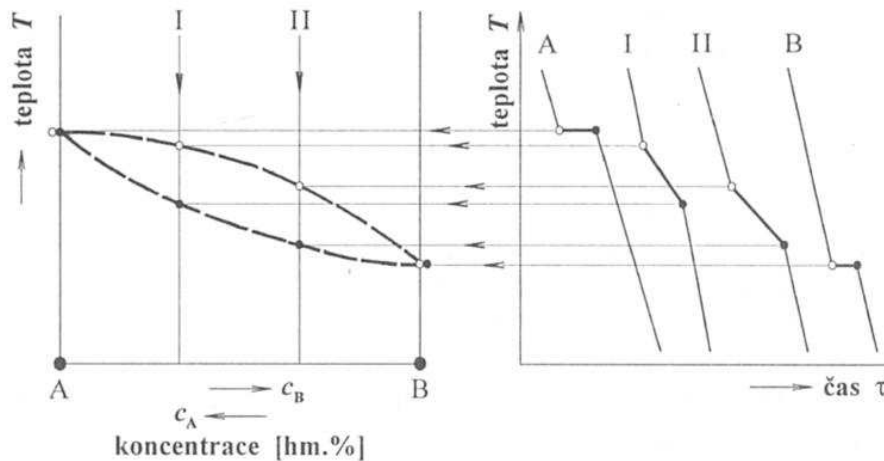
4 Termická analýza

Fázové přeměny materiálů jsou doprovázeny změnou jejich fyzikálních a mechanických vlastností. Toho je s výhodou využíváno při jejich studiu. Průběh přeměny je registrován pomocí přesného měření změn těchto veličin v závislosti na vnějších podmínkách (teplota nebo čas). Jsou tak získávány informace nejen o charakteristických teplotách přeměny a její kinetice, ale i hodnoty některých fyzikálních vlastností např. koeficient teplotní roztažnosti, Curieho bod apod. Metody studia fázových přeměn je možno rozdělit podle měřené fyzikální veličiny. Termická analýza se zabývá metodami spojenými se změnou teploty [1][4]

Při fázových přeměnách dochází ke změně vnitřní energie materiálu. Ta je uvolněna do okolí, nebo z něj naopak přijata, ve formě tepla. To se projeví změnou teploty vzorku. Existuje několik metod, jak toto zaznamenat. [4] [10]

4.1 Klasická termická analýza (TA)

Je založená na měření teploty vzorku při chladnutí. Tato hodnota se poté vynáší do grafu v závislosti na čase. Křivku závislosti $T=f(t)$ nazýváme křivkou chladnutí. Pokud ve vzorku probíhá fázová přeměna dojde ke změně směrnice této křivky. Z křivek chladnutí lze konstruovat a ověřovat rovnovážné diagramy. Charakteristické teploty jsou přeneseny v bodech na přímkou znázorňující slitinu o dané koncentraci. Spojnice těchto bodů vyznačují hranice existence určitých fází (Obr. 6). [4]



Obr. 6) Vztah mezi křivkami chladnutí a rovnovážnými diagramy [4]

Jak už bylo zmíněno výše, krystalizace čistých kovů nebo slitin o eutektickém složení probíhá za konstantní teploty. Na křivce chladnutí se toto projeví vodorovnou prodlevou. Toto platí jen pro ideální podmínky velmi pomalého ochlazování, kdy dojde k rovnováze mezi uvolňovaným skupenským teplem s teplem, které z materiálu přechází do okolí. Skutečné podmínky jsou charakterizovány vyšší intenzitou ochlazování, proto ke změně sklonu křivky dochází až při nižších teplotách. Je nutné určité přechlazení. Při ohřevu k tomuto jevu dochází také. Je potřeba přehřátí. Jeho hodnota je ale menší než u ochlazování. [1][4][10]

Přístroje pro klasickou termickou analýzu nejsou příliš přesné, proto se využívají zejména pro určení teplot začátku a konce tuhnutí a tání materiálů. Tyto teploty jsou doprovázeny většími změnami než přeměny v tuhém stavu. Pro jejich znázornění je možné použít derivační termickou analýzu. Při ní je znázorněna teplota vzorku v závislosti na aktuální rychlosti ochlazování ($T-dT/dt$). Tím je docíleno zřetelnějšího projevu přeměn. Přesnějších záznamů o charakteristických teplotách přeměn se změnou skupenství, ale i těch v tuhém stavu je docíleno pomocí DTA metody. [4][10]

4.2 Diferenciální termická analýza (DTA)

DTA metoda je založena na měření rozdílu teplot mezi studovaným a referenčním vzorkem (etalonem). Etalon nesmí nijak reagovat ve sledovaném teplotním rozmezí. Oba vzorky jsou vloženy do stejné pícky pro zajištění shodných experimentálních podmínek. Při ohřevu a ochlazování se teplota etalonu mění konstantně. Zkoumaný vzorek naopak vykazuje jisté anomálie v průběhu fázových přeměn. Rozdíl těchto teplot se měří pomocí diferenčního termočládku. Tato hodnota se udává buď v závislosti na teplotě etalonu, nebo na čase, pak je ale v záznamu zobrazována i teplota etalonu. DTA analýza dává informace o charakteristických teplotách reakcí. Je možné zjistit také latentní teplo přeměn, tato hodnota je ale silně závislá na experimentálních podmínkách a potřebuje důkladnou kalibraci. I přesto ale nejsou hodnoty příliš přesné. Pro získání přesných kvantitativních hodnot entalpií přeměn se používá DSC analýza. [4][10][11]

4.3 Diferenciální skenovací kalorimetr (DSC)

DSC analýza je založena na udržování stejné teploty etalonu a referenčního vzorku. Toho lze docílit pomocí dvou principů. [10][3]

4.3.1 DSC s kompenzací příkonu

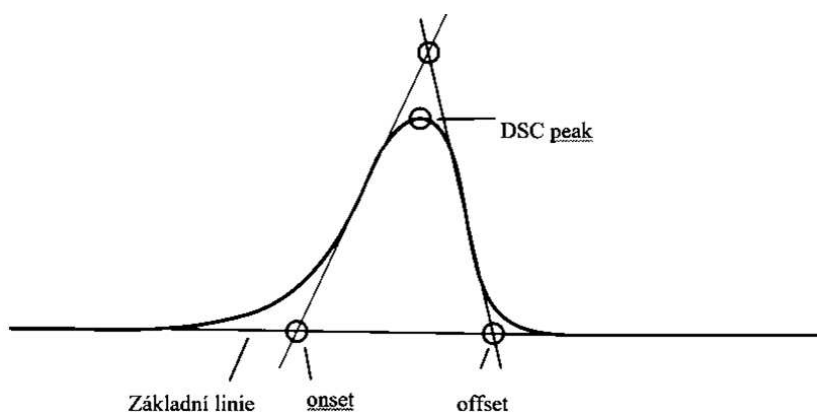
Vzorky jsou vloženy do oddělených pícek. Pomocí regulace příkonu pícek jsou udržovány teploty obou vzorků na stejné úrovni. DSC křivka je tvořena pomocí rozdílu příkonů pecí, který je poté přepočítáván na teplo. Záznam zobrazuje změnu dodaného tepla v závislosti na čase. [3] [10][11]

4.3.2 DSC s tepelným tokem

Vzorky jsou vloženy do stejné pícky a spojeny tepelným mostem. Jejich teplota je vyrovnávána přesunem tepla z jednoho vzorku na druhý v závislosti na reakci probíhající ve zkoumaném vzorku. Výstupem z této tepelné analýzy je graf závislosti tepelného toku na čase, popřípadě teplotě. Tepelný tok je získáván přepočtem pomocí rozdílů teplot vzorků, na kterém je přímo závislý. [3] [10]

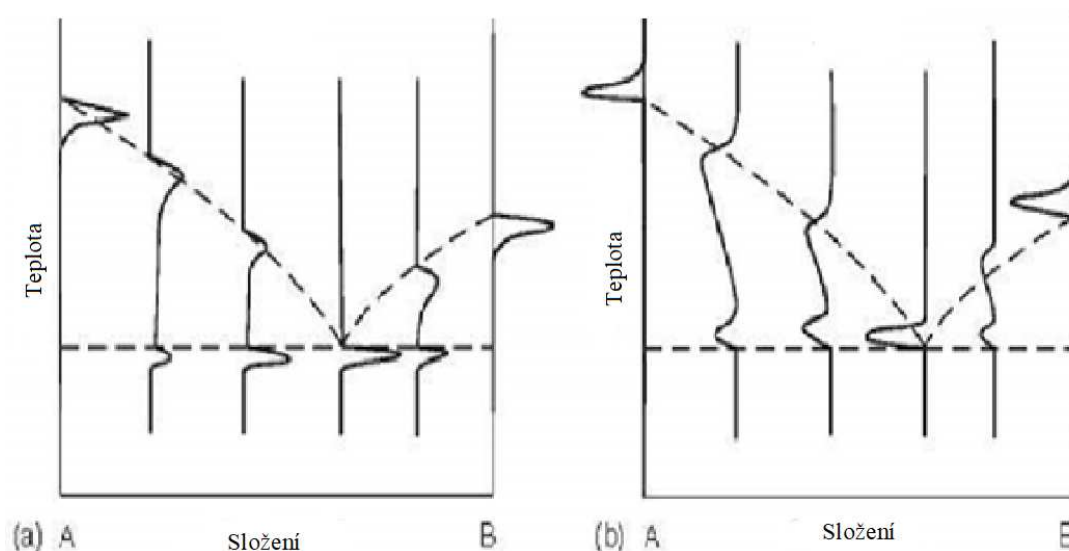
4.4 Vyhodnocování DTA a DSC křivek

Tvary DTA a DSC křivek pro stejný materiál při shodných experimentálních podmínkách si jsou vzájemně velmi podobné. Z toho vyplývá, že i data, které tyto dvě metody poskytují jsou obdobné, s rozdílem větší přesnosti u DSC analýzy. DTA se používá spíše jen pro kvalitativní analýzu. Křivky se pak skládají ze základní linie a peaků (Obr.7). Základní linie by po celou dobu měření měla mít konstantní hodnotu. K jejímu vychýlení může dojít vlivem různé tepelné kapacity zkoumaného vzorku a etalonu při rychlém ohřevu nebo ochlazování. Pokud v materiálu probíhá fyzikální nebo chemická reakce, projeví se na výsledné křivce v podobě peaku. Z polohy a tvaru peaku můžeme určit, zda je děj exotermní, nebo endotermní, teploty začátku a konce přeměny, případně integrací jeho plochy a přepočtem i entalpii přeměny. [3] [10]



Obr. 7) DSC peak s vyznačenými charakteristickým teplotami [3]

Příklad DSC křivky je na Obr. 7. Kromě základní linie a peaku jsou zde znázorněny také charakteristické teploty onset a offset (extrapolovaný začátek a konec peaku). Tyto teploty jsou detekovány na průniku prodloužené základní linie a tečny k peaku. Teplota onset je u čistých nepolymerních materiálů totožná s jejich teplotou tání. Extrapolované teploty dávají přesnější hodnoty než teploty začátku a konce přeměny. Souvislost termických křivek s teplotami přeměn jde dobře ukázat na rovnovážných diagramech, které lze pomocí těchto křivek i konstruovat, případně ověřovat. Příklad takového ověření rovnovážného binárního diagramu pomocí DSC křivek je na Obr.8. [3] [10]



Obr. 8) Souvislost DSC křivek s binárním rovnovážným diagramem a) tuhnutí b) tavení [11]

DTA a DSC analýza umožňuje studování nových systémů, konstrukci fázových diagramů, určení stability a reakční kinetiky, případně i zhodnocení čistoty látek. Pro správnou interpretaci výsledků termické analýzy je potřeba znát co nejvíce informací. Je tedy dobré závěry podpořit také výsledky jiných analytických metod jako jsou například mikroskopie nebo elementární analýza. [3] [10]

5 Mikroskopie

Při studiu struktury kovů a slitin získáváme informace o druhu a množství fází, jejich tvaru a způsobu vyloučení a také o vzájemném uspořádání. Z těchto informací je možno odhadovat vlastnosti soustav a posuzovat tak jejich vhodnost pro dané použití. Zpětně lze také posoudit technologii výroby a tepelného zpracování. [4]

Základním problémem studia struktur je identifikace fází. Metody identifikace fází můžeme rozdělit na přímé a nepřímé. Přímé metody jsou založeny na pozorování struktury pomocí světelných, případně elektronových mikroskopů. Nepřímé metody využívají fyzikálních dějů k určení chemického složení a krystalografických parametrů soustav. Z těchto parametrů je možné identifikovat danou fázi. [4]

Strukturu kovů a slitin definovanou jako komplex fází můžeme sledovat na upravené ploše ať už přímo vizuálně nebo pomocí optických přístrojů jako je lupa nebo světelný či elektronový mikroskop. [1]

5.1 Světelná mikroskopie

Při světelné mikroskopii se metalografické vzorky studují v odraženém viditelném světle o vlnové délce od 420 do 760 nanometrů. Ta společně s numerickou aperturou určuje rozlišovací schopnost mikroskopu. Tedy nejmenší vzdálenost dvou bodů, které od sebe ještě lze zřetelně rozlišit. Světelné mikroskopy mohou rozlišit objekty vzdálené 0,3 mikrometrů. [4]

5.2 Elektronová mikroskopie

Elektronové mikroskopy řeší problém omezené rozlišovací schopnosti a malé hloubky ostrosti, který nastává u světelných mikroskopů, kvůli jejich závislosti na vlnové délce. Díky použití elektronového záření je možné zobrazovat detaily s rozlišovací schopností několika nanometrů. Také umožňuje chemickou analýzu a analýzu fází. [1] [4]

Zdrojem elektronových paprsků je elektronové dělo (tryska) kde elektrony vystupují ze žhaveného vlákna na základě termoelektrického děje. Ty jsou dále urychlovány potenciálním spádem a pomocí cívek s magnetickým polem je jejich dráha vhodně tvarována. [4]

Při dopadu primárních elektronů na vzorek dojde k realizaci dějů vyvolaných jejich interakcí s materiálem. Pokud dojde k difrakci elektronů na krystalografických rovinách podle pravidel Braggova zákona a elektron změni směr pohybu jeho energie se zmenší jen minimálně. Jedná se o pružný rozptyl a takto rozptýlené elektrony jsou označovány jako zpětně odražené elektrony.[4]

Při nepružném rozptylu dojde k předání energie primárních elektronu elektronům obsaženým v materiálu. Ty jsou dvojího druhu. Buď volné (pak je tento děj nazýván plazmová excitace) nebo elektrony vázané v orbitalech (obalová excitace). Primární elektrony po této srážce nemůžou opustit krystalickou mřížku kovů kvůli energetické bariéře na povrchu. Jsou označovány jako absorbované elektrony a mohou dále uvolňovat elektrony z vnějších orbitalů mřížkových atomů. [4]

Při obalové excitaci dojde k vytržení vázaných elektronu ze svých orbitalů. Ty poté nesou kinetickou energii převzatou od primárních elektronů a můžou iniciovat další srážky. Na uvolněné místo v orbitalu přechází elektron z vyšší energetické hladiny. Tento přechod je doprovázen vyzářením fotonu charakteristického rentgenového záření. Každý prvek periodické tabulky má charakteristickou strukturu elektronových obalů. Proto i fotony, které vzniknou na základě přeskočení elektronu mezi energetickými hladinami atomu mají charakteristickou hodnotu energie. Tato energie je nepřímo úměrná vlnové délce rentgenového záření. Proto je problém identifikace atomu (elementární analýza) totožný s problémem identifikace energie nebo vlnové délky emitovaného rentgenového záření. [4]

Informace použitelné pro elementární analýzu nesou i Augerovy elektrony. Ty vznikají stejně jako charakteristické rentgenové záření při obalové excitaci. Energie přeskočení je zde ale použita k emisi elektronu z vnější elektronové vrstvy. [4]

6 Experimentální část

6.1 Materiál pro experiment

Pro experiment byly zvoleny dva nízkotavitelné kovy, bismut a cín. Tyto dva kovy spolu tvoří eutektikum. Tento jednoduchý systém je vhodný pro studium principů DSC analýzy a vyhodnocování signálů. Pro roztavení eutektické slitiny těchto kovů je zapotřebí teploty jen 139 °C, to je výhodné z hlediska časové náročnosti jednotlivých měření.

6.1.1 Bismut (Bi)

Bismut je narůžovělý lesklý a křehký kov. Má podobné vlastnosti jako olovo, ale výrazně nižší toxicitu. Proto se používá jako jeho náhražka. Krystalizuje v trigonální krystalografické soustavě. Teplota tání bismutu je 271 °C. Jeho přírodní izotom Bi_{209} má poločas rozpadu $T_{1/2} = 1,9 \cdot 10^{19}$ let. Při krystalizaci zvětšuje svůj objem. Je tedy přidáván do slitin s požadovanou malou smrštivostí s využitím například na přesné lití. [12] [13]

6.1.2 Cín (Sn)

Cín se vyskytuje ve dvou alotropických modifikacích. Nízkoteplotní modifikace α má podobu šedého prášku. Proces vzniku tohoto prášku je označován jako „cínový mor“. Při teplotách nad 13,2°C se vyskytuje v modifikaci β , která má podobu lesklého, bílého a měkkého kovu. Teplota tavení cínu je 232 °C. Je odolný proti korozi. Jeho korozní produkty navíc nejsou

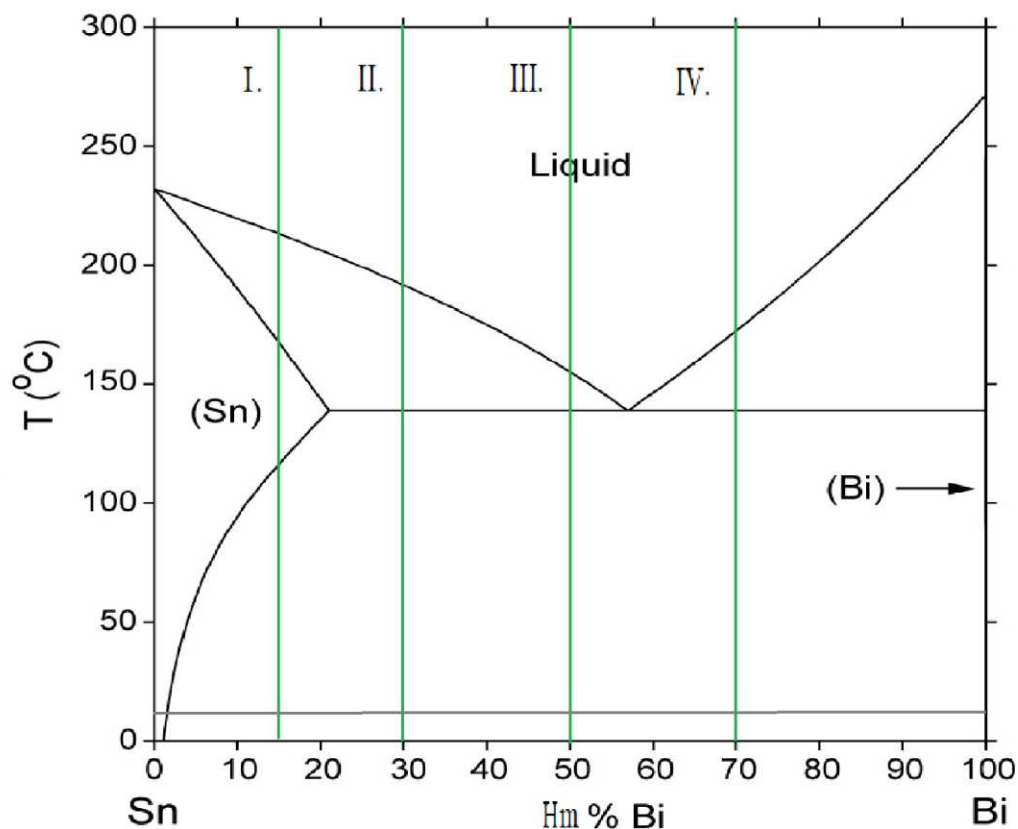
jedovaté, a proto je používán jako součást obalů na potraviny. Dále se používá k výrobě bronzů a slitin s nízkou teplotou tání. [12] [13]

6.2 Postup experimentu

Nejprve bylo zvoleno chemické složení vzorků. Po navážení byly vzorky podrobeny termické analýze na DSC. Poté byla provedena strukturní analýza vzorků a bylo měřeno jejich průměrné chemické složení a také chemické složení jednotlivých strukturních složek. Na závěr experimentu byly DSC křivky zaneseny do rovnovážného diagramu podle chemického složení určeného EDS analyzátozem. Získané výsledky byly porovnány s již známým binárním diagramem a byla zaznamenána energetická bilance fázových přeměn.

6.2.1 Příprava vzorku

Nejprve byly zvoleny 4 slitiny ze soustavy Sn-Bi, které nejlépe reprezentují rovnovážný diagram. Tyto slitiny jsou na Obr. 9 vyznačeny v rovnovážném diagramu a zapsány v Tabulce 1. Kromě nich byly k analýze přidány také oba čisté kovy. Vzorky byly naváženy na váze Sartorius research, která měří na stotisíciny miligramů. Hmotnost navážky byla limitována velikostí kelímku pro termickou analýzu a také faktem, že ve vzorku s vysokou hmotností dochází při ohřevu a ochlazování k výrazně nehomogenímu rozložení tepla. To má za následek, že efekty se zdají být rozmazané. U méně hmotných vzorků je teplotní gradient menší, a tento problém nenastává. Při vysoké hmotnosti vzorku se také jednotlivé efekty na DSC křivce mohou překrývat, pokud je více reakcí realizováno v malém teplotním intervalu. Na druhou stranu u malých vzorků je změna entalpie spojená s fyzikální transformací nízká. Efekty pak nejsou tak výrazné. Po zvážení všech informací bylo rozhodnuto limitovat hmotnost navážky na 100-150 mg. [3]



Obr. 9) Rovnovážný diagram Sn-Bi s vyznačeným chemickým složením jednotlivých vzorků [14]

Tabulka 1) *Chemické složení jednotlivých slitin*

	Slitina I	Slitina II	Slitina III	Slitina IV
Hm % Bi	15	30	50	70
Hm % Sn	85	70	50	30

6.2.2 Termická analýza

Pro termickou analýzu byl použit diferenciální skenovací kalorimetr s tepelným tokem. Základní princip jeho fungování byl popsán v kapitole 4.3.2. Jednalo se o přístroj francouzské značky Setaram Instrumentation, model Setsys Evolution.

Navážený vzorek byl vložen do kelímku z Al_2O_3 . Stejný kelímek, ale prázdný byl použit jako referenční vzorek. Po zapnutí pece byly oba kelímky umístěny na termočlánky a poté spuštěny do pece. Ta byla poté vakuována. Po dosažení tlaku o hodnotě řádově 10^{-2} mBar, byl do komory otevřen přívod argonu. Ten na rozdíl od vzduchu s kovem nereaguje a nehrozí tedy oxidace povrchu.

Proces termické analýzy byl naprogramován do tří cyklů, které jsou složené z několika etap. První etapa slouží k ustálení experimentálních podmínek a ohřevu pecního prostředí na výchozí teplotu 50°C. Následoval ohřev vzorku nad teplotu tavení obou kovů. Tento ohřev je důležitý pro homogenizaci chemického složení v celém objemu vzorku. Vlivem vysokých teplot ale může docházet k vypaření části vzorku a proto není žádoucí volit dlouhé výdrže a teploty vysoko nad teplotou tavení bismutu. Poté je vzorek ochlazován opět na výchozí teplotu 50°C. Data prvního cyklu nejsou vhodná pro hodnocení, protože na jeho počátku není vzorek kompaktní a jeho chemické složení je velice různorodé.

Po dosažení teploty 50°C a výdrži, která slouží k ustálení teplot pece a vzorku, začne druhý cyklus. Z něj již dostáváme relevantní informace. Ohřev i ochlazování probíhalo rychlostí 5 °C/min a mezi nimi byla naprogramována 20min výdrž. Maximální teplota je volena podle chemického složení jednotlivých slitin a rovnovážného diagramu soustavy. Homogení slitinu již nemusíme zahřívat nad teplotu tavení bismutu.

Třetí cyklus byl stejný jako cyklus druhý. Slouží k ověření výsledku a získání informace, zda reakce probíhající ve vzorku jsou vratné či nikoliv. Na konci tohoto cyklu byla pec ochlazená až na pokojovou teplotu a byl uzavřen přívod chladicí kapaliny a ochranného plynu. To mělo za následek vypnutí přístroje.

6.2.3 Příprava metalografických vzorků

Vzorky prošlé termickou analýzou bylo potřeba připravit pro pozorování na světelném i elektronovém mikroskopu. Vzorky jsou velmi malé, měří přibližně 2 mm v průměru. Pro snadnou manipulaci s nimi je potřeba je zalít do epoxidu. Kvůli nízké teplotě fázových přeměn jsme zvolili zalévání za studena pomocí epoxidu EpoFix Kit od firmy Struers. Ten je potřeba po smíchání tvrdidla s pryskyřicí a zalití vzorku nechat 24 hodin vytvrdit.

Po vytvrzení je možné vzorek vyndat z gumového kelímku a postupně zbrousit a dále vyleštit. Obojí bylo prováděno pomocí stroje Struers Pedemin Dap 7. Ten pracuje kruhovým pohybem kotouče, na němž je připevněn brusný papír, či leštící podložka s diamantovou pastou, a také pohybem přítlačné hlavy nesoucí vzorky. Při broušení jsou odtrhlé částice odplavovány vodou, která slouží také pro chlazení vzorku. Při leštění je voda nahrazována etanolem. Povrch je kontrolován na světelném mikroskopu. K broušení byly postupně použity brusné papíry o zrnitosti 800, 1000, 2000 a 4000. Leštění bylo provedeno pomocí diamantových past s velikostí diamantových částic 3 a 1 mikrometr.

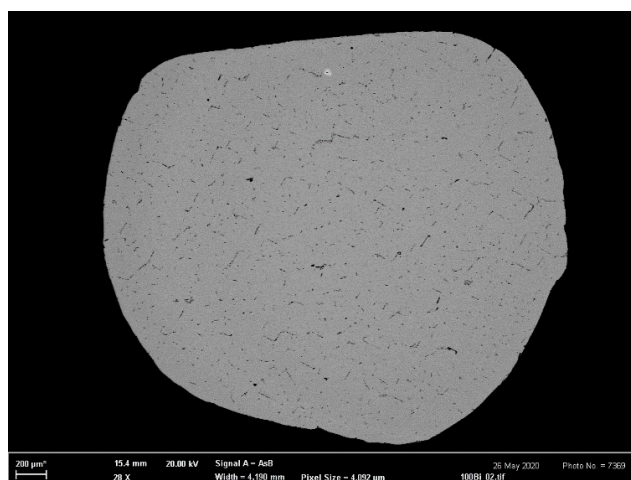
6.2.4 Strukturní analýza

Pro strukturní analýzu byl použit jak světelný, tak elektronový mikroskop. Princip jejich fungování byl popsán v kapitole 5. Pro světelnou mikroskopii by použit mikroskop typu GX51 od firmy Olympus. Tento mikroskop byl použit pro kontrolu jakosti povrchu.

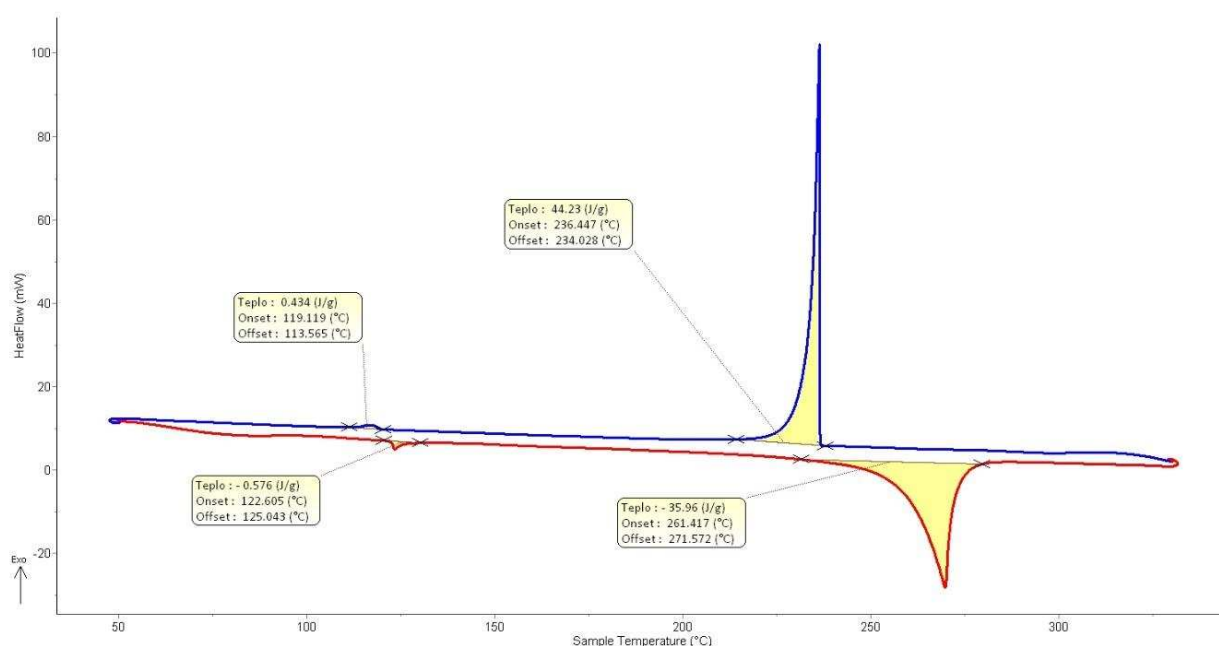
Pro pozorování pod elektronovým mikroskopem bylo potřeba vzorky nejprve nauhličit ve vakuovém nauhličovacím zařízení, aby se vzorky stali vodivé. Poté byly vloženy do rastrovacího elektronového mikroskopu Zeiss ULTRA PLUS. Struktura materiálu byla nasnímaná pomocí zpětně odražených elektron. Pomocí detektoru EDX X-max od společnosti Oxford Instruments bylo detekováno i charakteristické rentgenové záření vzniklé přeskokem elektronů v atomovém obalu. Tím byly získány informace o chemickém složení jak celého vzorku, tak i jeho strukturních částí.

6.3 Výsledky a diskuze

V průběhu experimentu nastalo několik neočekávaných problémů, které bylo potřeba před úspěšným dokončením analýzy vyřešit. První komplikace nastala při analýze čistého bismutu. DSC křivka se oproti typické křivce čistého kovu velmi lišila. Kromě výrazného peaku tavení byl detekován také nízký efekt při teplotě 122 °C, jak je vidět na Obr. 11. Analýza pomocí DSC přístroje se s výhodou používá také pro určování čistoty kovu. Pokud se projeví více efektu, jako v našem případě, kov čistý není. Jako vysvětlení se nabízela kontaminace vzorku například při manipulaci nebo nesprávně vyčištěný kelímeček. Po pečlivém prostudování výsledku z předchozích analýz byl ale tento peak objeven i v ostatních křivkách. Z důvodu jeho malé velikosti byl ale považován za artefakt vzniklý zaostáváním teploty vzorku za teplotou pece.

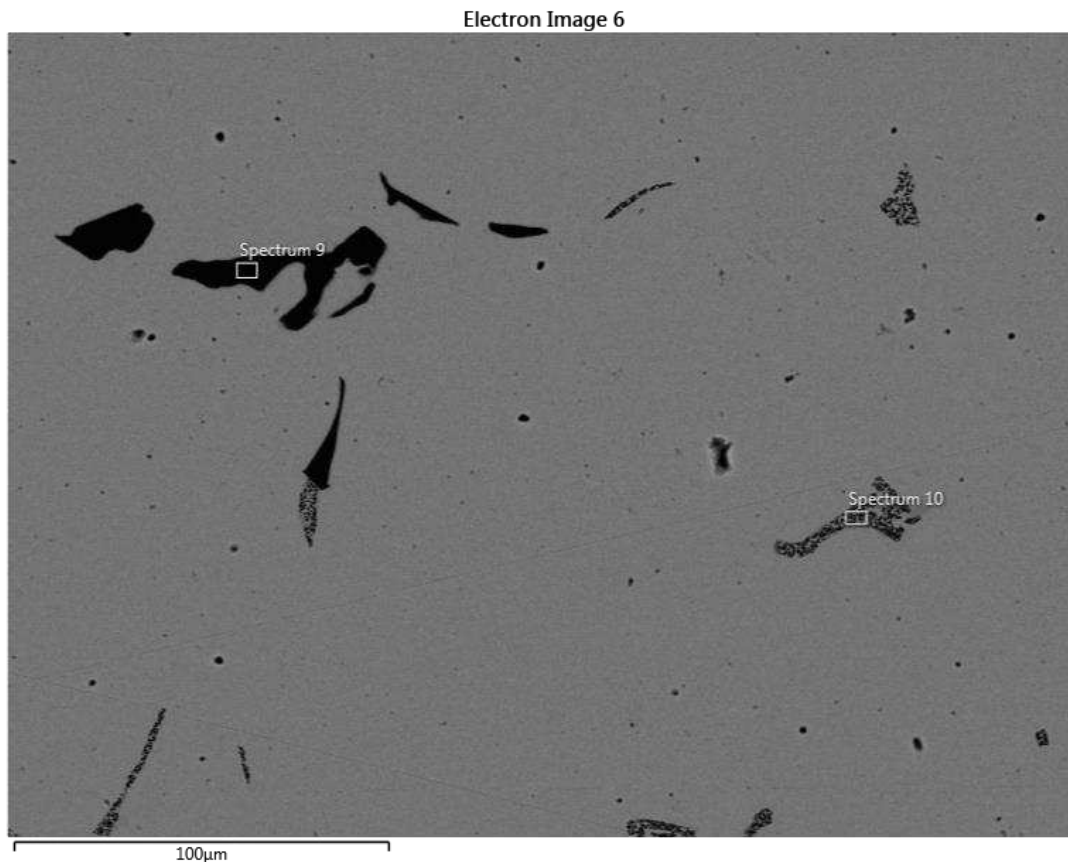


Obr. 11) Struktura kontaminovaného bismutu



Obr. 10) DSC křivka kontaminovaného bismutu

Vzorek byl podroben strukturní (Obr. 10) a poté i elementární analýze pro určení druhu nečistoty. Elementární analýzou bylo zjištěno, že prvek, kvůli kterému došlo ke kontaminaci je olovo a také stříbro (Obr.12). Výsledky ze spektrální analýzy jsou v Tabulce 2.



Obr. 12) Mikrostruktura kontaminovaného Bi

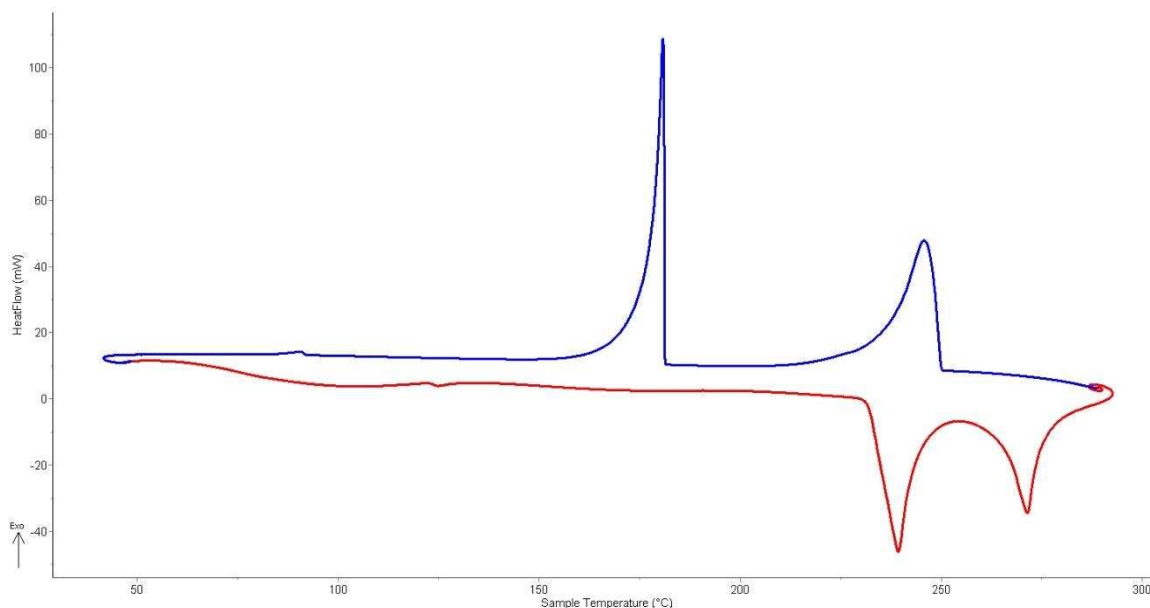
Tabulka 2) Výsledky spektrální analýzy kontaminovaného Bi

	Spektrum 9	Spektrum 10
Hm% Ag	3,22	97,91
Hm% Pb	48,43	-
Hm% Bi	48,35	2,09

Bismut může prodělavat beta plus přeměnu a měnit se právě na olovo. To ale platí jen pro umělé izotopy bismutu. Jediný přirozený izotop ^{209}Bi prochází alfa přeměnou za vzniku thallia. Navíc má tak velký poločas rozpadu, že ovlivnění výsledků by nenastalo. Chyba v chemickém složení tedy nemohla nastat radioaktivním rozpadem, ale nastala již ve výrobě. Byla vytvořená novou sérií vzorků s jiným, prokazatelně čistým bismutem.

Další problém nastal při termické analýze první slitiny. Jednalo se o slitinu s 50 hm % Bi a 50 hm % Sn. Na DSC křivce prvního cyklu se při ohřevu podle očekávání zobrazily dva peaky (Obr.13). První z nich znamená tavení čistého cínu, druhý pak tavení bismutu. Teplota pece dosáhla teploty $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a v keramickém kelímku byly oba kovy roztaveny. Při chladnutí se na termické křivce opět objevily peaky dva. Jak ukazuje Obr. 13 jsou tyto peaky posunuty k nižším teplotám oproti peakům tavení, jejich plocha je ale přibližně stejná. Následující dva

cykly byly naprogramovány na maximální teplotu 170 °C s ohledem na očekávanou teplotu tavení. Na DSC křivkách z těchto cyklů nebyl zaznamenán žádný efekt.



Obr. 13) DSC křivky ohřevu a ochlazování z prvního cyklu termické analýzy nepovedeného vzorku s 50 hm % Bi

Po dokončení termické analýzy byl vzorek vyndán z pece a kelímku. Místo kompaktního vzorku, který by kopíroval tvar kelímku, byly vzorky dva, a to ve tvaru kuliček. Tyto fakta naznačovaly, že kovy se při termické analýze nesmísily a nevytvořily slitinu.

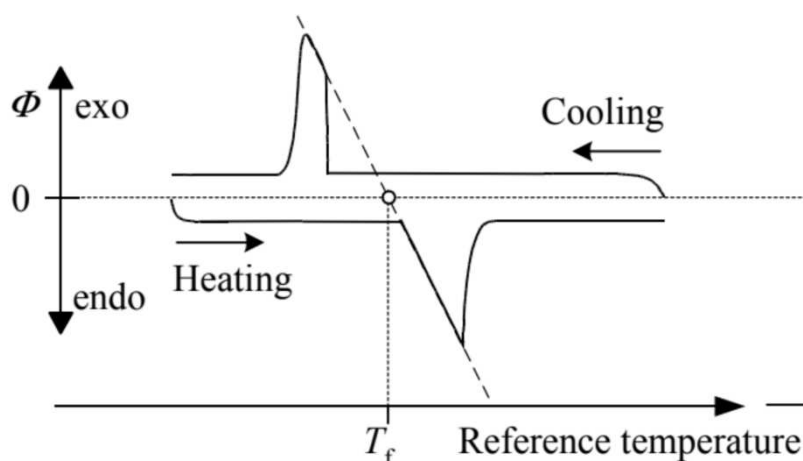
Vzorky prošlé termickou analýzou byly zkoumány pod elektronovým mikroskopem, a byla provedená i elementární analýza. V prvním vzorku byl detekován jen čistý cín. Druhý vzorek byl z nepovedené série bismutu, kontaminovaného olovem a stříbrem. Kromě těchto prvků byl ale ve vzorku detekován také cín.

Příčinou nespojení vzorků byla pravděpodobně vysoká reaktivita čistých kovů na vzduchu. Oxidy vzniklé na povrchu kovů mají mnohem vyšší teplotu tavení než samotné vzorky. Proto se při termické analýze nerozpustily a vytvořily pevnou schránku, která oddělovala oba kovy. Cín, který se nacházel v bismutu musel do vzorku difundovat přes obě oxidické vrstvy.

Pro řešení tohoto problému se ukázalo výhodné použít lis, který poruší vrstvu oxidů a jednotlivé části spojí do kompaktního celku. Tento lis je uzpůsobený pro lisování prášků před vložením do kelímku pro termickou analýzu, takže vzorky přesně vyplňovaly jeho dno. To je žádoucí pro dobrý kontakt s termočlánkem, čímž je získáno ostřejších efektů.

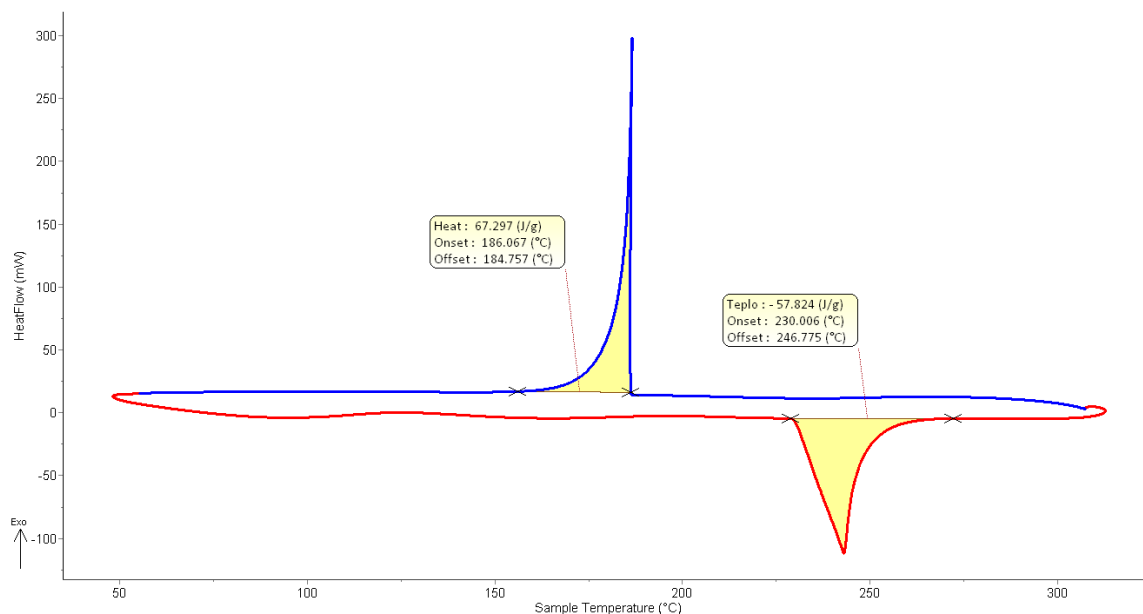
6.4 Čisté kovy

Čisté kovy byly analyzovány pro ověření okrajových podmínek a také pro kalibraci přístroje. Tepelný tok je měřen pomocí diferenčního termočlánu. Jedná se o dva termočlánu, které při stejné teplotě vzorků vykazují nulové termoelektrické napětí. Je-li teplota vzorků rozdílná, termoelektrické napětí se změní a na DSC křivce se objeví tepelný efekt. Pokud není provedena kalibrace je tepelný tok udáván v jednotkách μV . To je dostačující, pokud je cílem práce získat jen informace o teplotách přeměn. Pokud jde o práci zaměřenou na zkoumání energetické bilance materiálu je třeba jednotky převést na více používané mW. Latentní teplo přeměn získané integrací peaků je pak udáváno v jednotkách J/g, místo $\mu V \cdot s/mg$.



Obr. 14) Teoretický průběh tepelného toku čisté nepolymerní látky [3]

Kalibrace je prováděná pomocí termické analýzy čistých látek. Entalpie jednotlivých přeměn je přepočtená s využitím tabelovaných hodnot. Díky tohoto přepočtu systém vytvoří řadu koeficientů, které jsou použity pro přepočet jednotek u slitin těchto kovů.



Obr. 15) DSC křivky čistého cínu

Výstup z termické analýzy čistého cínu je vidět na Obr. 15. Počátky peaků tavení a krystalizace jsou vzájemně posunuty. Zatímco tavení nastalo při 230 °C, pro začátek krystalizace musela teplota klesnout až na 186 °C. Jak bylo popsáno výše, přeměna může proběhnout až pokud je rozdíl Gibbsovy energie počátečního a koncového stavů záporný, existuje-li hnací síla přeměny. Další kritérium je kinetické, tedy překonání aktivační energie přeměny. U čistých látek se často uplatňuje homogenní nukleace. To je proces, kdy vznikají

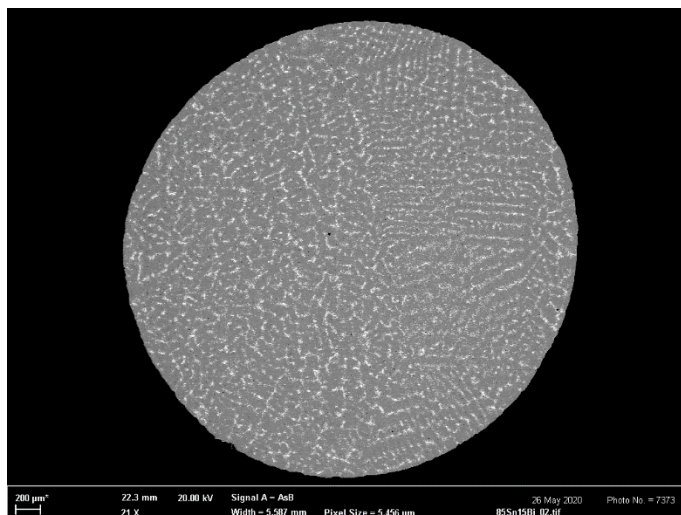
zárodky přímo v tavenině bez zásahu cizích těles jako například stěn formy nebo pevných částic v tavenině. Ty aktivační energii výrazně snižují. Pokud materiál krystalizuje homogenně může být rozdíl mezi teplotou tavení a tuhnutí výrazný.

Na teplotě je výrazně závislá i entalpie přeměny. Proto je rozdílná i plocha peaků. Podle stupně přechlazení vzorku může rozdíl entalpií dosáhnout až 20 %.

Velké přechlazení při krystalizaci má za následek i změnu tvaru DSC křivky oproti teoretickému průběhu, který je zaznamenán na Obr. 14. Fázová přeměna čistých látek probíhá za konstantní teploty, což se projevuje konstantním růstem tepelného toku při dosažení charakteristické teploty. To platí pro tavení, pro krystalizaci už méně. Fázová přeměna začíná při nižších teplotách. Poté co přeměna započne, tepelný tok rychle vzrůstá. Rychlost uvolňování latentního tepla přeměny je vyšší než rychlost odvádění tepla. Proto se zkoumaný vzorek zahřívá. A to až do dosažení rovnovážné teploty. Poté roste tepelný tok zase konstantní rychlostí. Na Obr. 14 je znázorněna společná tečna k úsekům DSC křivek s konstantní rychlostí růstu. Průsečík této tečny s osou souřadného systému znázorňující teplotu v okolí vzorku dává hodnotu teploty tavení. V tomto experimentu bohužel vlivem vysokého přechlazení a také malé hmotnosti vzorku nedošlo k nárůstu teploty vzorku až na tuto teplotu.

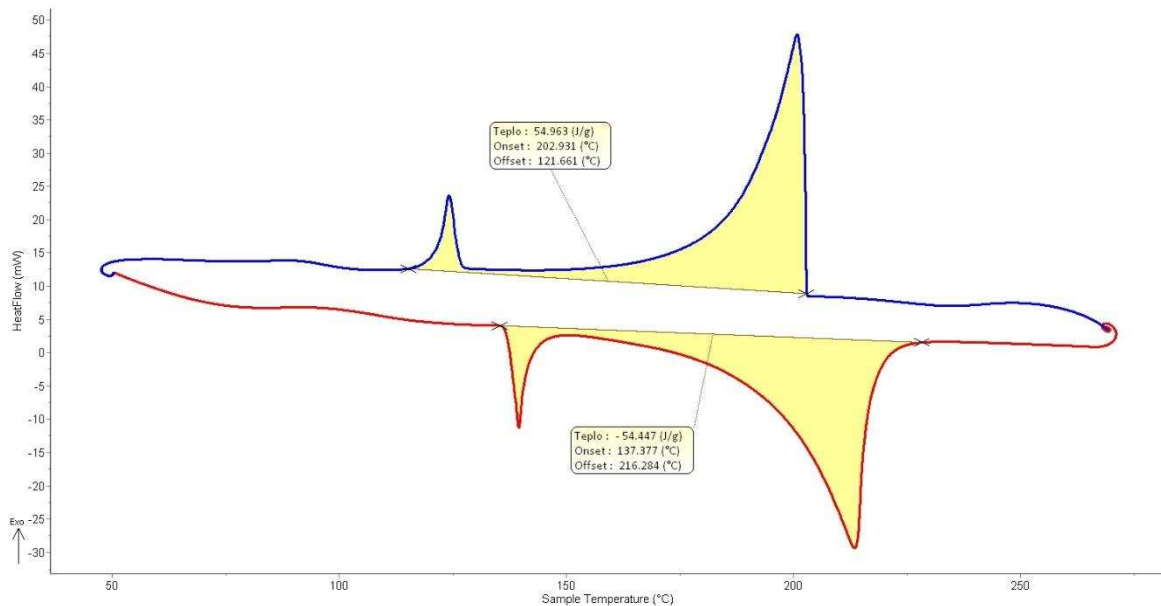
6.4.1 Slitina I

Tato slitina je podle elementární analýzy složená z 12,8 hm % bismutu a 87,2 hm % cínu. Podle výpočtového rovnovážného diagramu by tato slitina, jako jediná ze zkoumaných slitin, neměla podléhat eutektickému rozpadu. Tavenina by se při krystalizaci měla měnit na jednofázový tuhý roztok βSn . Rozpustnost bismutu v tomto roztoku se ale s klesající teplotou snižuje. Proto dochází k rozpadu tohoto roztoku a vzniku precipitátů bismutu. Struktura této slitiny je na Obr. 16.



Obr. 16) Struktura slitiny I

Na metalografickém výbrusu ale byly objeveny místa s eutektickou strukturou. Ten by podle rovnovážného diagramu měl probíhat až pokud je ve slitině přítomno alespoň 21 hm % bismutu. Eutektickou přeměnu potvrdila i termická analýza. Na Obr. 17 jsou vidět DSC křivky ohřevu a ochlazování této slitiny. Na obou jsou dva tepelné efekty. První peak tavení začíná na teplotě 137 °C, což přibližně odpovídá teplotě tavení eutektika, která je podle diagramu 139 °C. Následuje druhý, větší peak tavení tuhého roztoku, který končí na teplotě 216 °C. Peak na křivce ochlazování jsou opět posunuty k nižším teplotám. Rozdíl charakteristických teplot už ale není tak výrazný jako u čistých kovů. Tomu odpovídá i entalpie tání a tuhnutí, která je v absolutní hodnotě téměř stejná. Nukleace slitin proběhla s největší pravděpodobností heterogenním mechanismem, proto nebylo potřeba takové přechlazení.



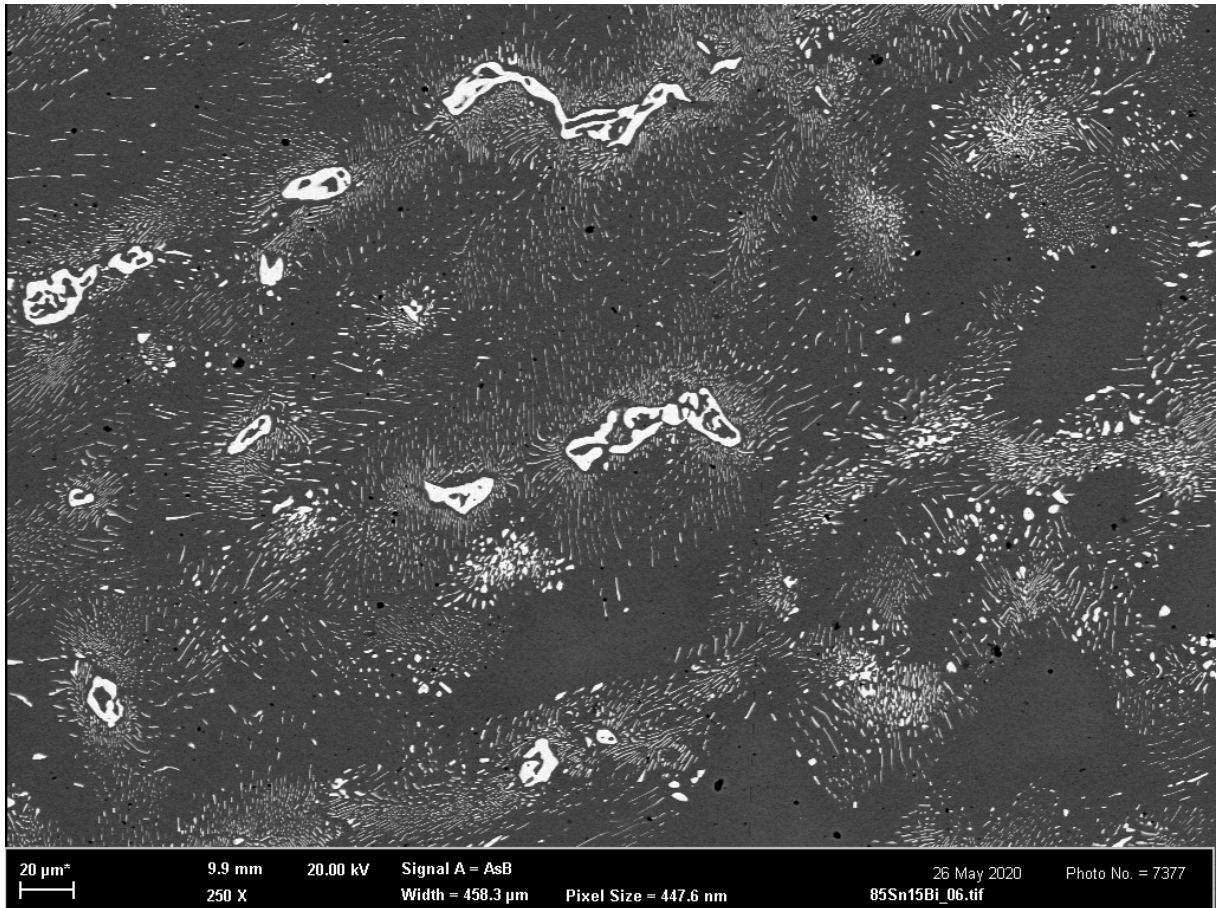
Obr. 17) DSC křivky slitiny I

Výskyt eutektika v této slitině lze zdůvodnit dendritickou segregací. Při krystalizaci nejprve utuhly dendrity s nízkým obsahem bismutu. Ten byl dále vypuzován do taveniny, až v mezidendritických prostorách vznikly místa s eutektickým složením. Další možností je chybně zakreslený původní fázový diagram.

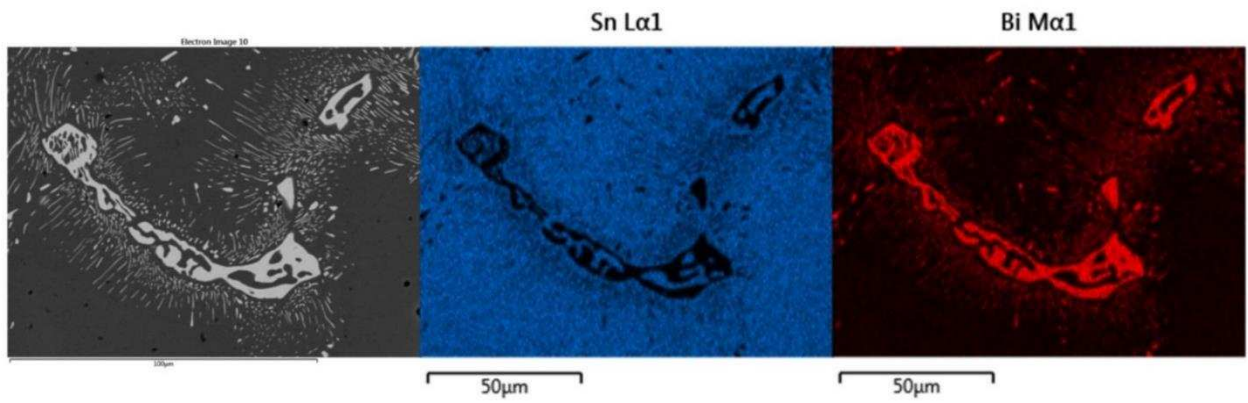
Tato slitina byla podrobena DSC analýze kvůli zkoumání rozpadu přesyceného tuhého roztoku. Bohužel energie precipitace je moc malá, aby jí přístroj zaznamenal. Nicméně k precipitačnímu rozpadu během měření došlo, jelikož na výbrusu byly precipitáty detekovány (Obr. 18). Precipitační rozpad v systému Sn-Bi probíhá diskontinuálním mechanismem. Bismut nejdříve difunduje k hranicím zrn, popřípadě, jako zde, k fázovému rozhraní tuhého roztoku s eutektikem, a vytváří tam vhodná místa pro začátek precipitace. Přesycený tuhý roztok se rozpadá na téměř čistý Bi a roztok βSn s nižší koncentrací Bi. Nově vzniklá fáze βSn má oproti původního tuhého roztoku jinou krystalografickou orientaci. Diskontinuální precipitace pokračuje vytvořením fronty transformace, která dále postupuje do objemu. Precipitáty se prodlužují ve směru pohybu, kolmo na migrující vysokoúhlou hranici. [15]

Diskontinuální precipitáty vytváří lamelární strukturu podobnou jemnému eutektiku. Na rozdíl od eutektika ale každý precipitát vzniká z vlastního zárodku. Proto je také různá krystalografická orientace. Zatímco eutektikum, které vzniká soudržným růstovým mechanismem má krystalografickou orientaci stejnou v celé eutektické kolonii. [15]

Na Obr. 19 je mapa chemického složení. Na základě zaznamenané energie charakteristického rentgenová záření bylo detekováno množství a typ atomů v jednotlivých strukturních složkách. Každému prvku byla přiřazena barva, pro Sn modrá, pro Bi červená. V tuhém roztoku βSn bylo detekováno 4,1 hm % bismutu. Částice eutektického Bi obsahují 0,4 % Sn.



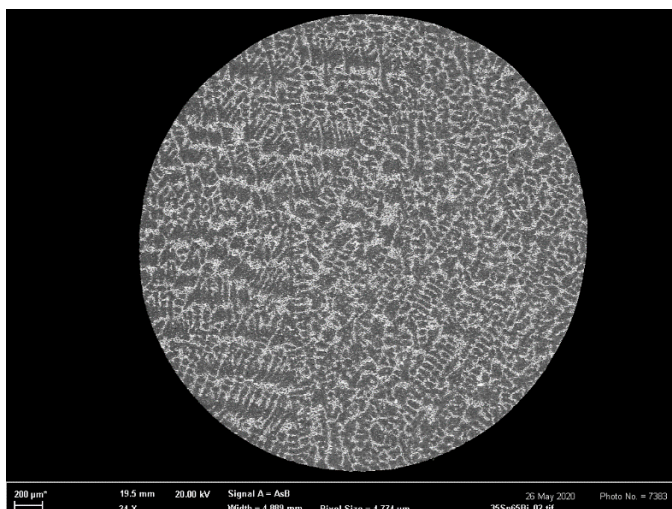
Obr. 18) Mikrostruktura slitiny I



Obr. 19) Mapa chemického složení slitiny I

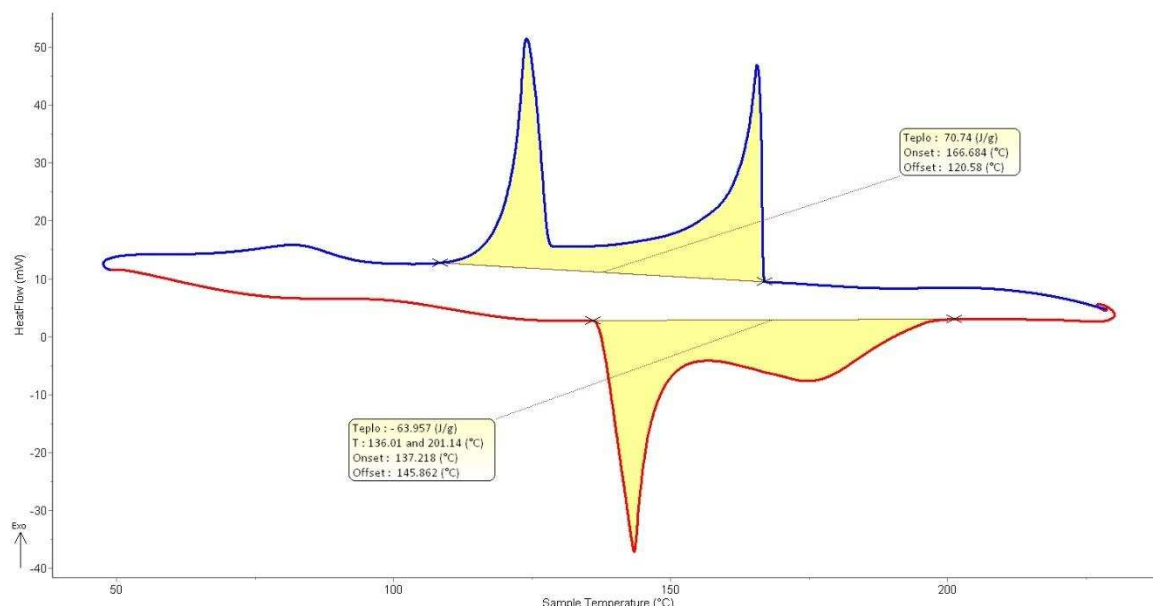
6.4.2 Slitina II

Detekované chemické složení této slitiny je 29,1 hm % Bi a 70,9 hm % Sn. Jedná se o podeutektickou slitinu. Při tuhnutí se nejprve tvoří krystaly tuhého roztoku βSn . Přebytný Bi je vylučován do taveniny, která nabývá eutektické chemické složení. Eutektikum při dosažení rovnovážné teploty tuhne v mezidendritických prostorech. Při dalším snižování teploty se tuhý roztok cínu stává přesycený a začínají se vytvářet precipitáty bismutu. Struktura této slitiny je na Obr. 20.



Obr. 20) Struktura slitiny II

Na Obr. 21 je DSC křivka ohřevu této slitiny. Jsou na ní patrné dva peaky. To koresponduje s fázovým diagramem. Peak tavení tuhého roztoku a eutektika se zde překrývají. Charakteristické teploty, které se používají pro tvorbu a ověřování rovnovážných diagramů jsou většinou brány z extrapolovaných teplot začátku a konce peaku, tedy onset a offset. Jak již bylo zmíněno v kapitole 4.4 jsou tyto teploty získávány proložením peaku dvěma tečnami. Tyto tečny jsou proloženy v nejstrmější části grafu. Jak je vidět na Obr. 21, v tomto případě se teplota offset netýká ukončení celého tavení, ale pouze ukončení tavení eutektika. Proto jsou zaznamenány také teploty začátku a konce efektu. Tavení začalo při teplotě 137 °C a končí při 201 °C.



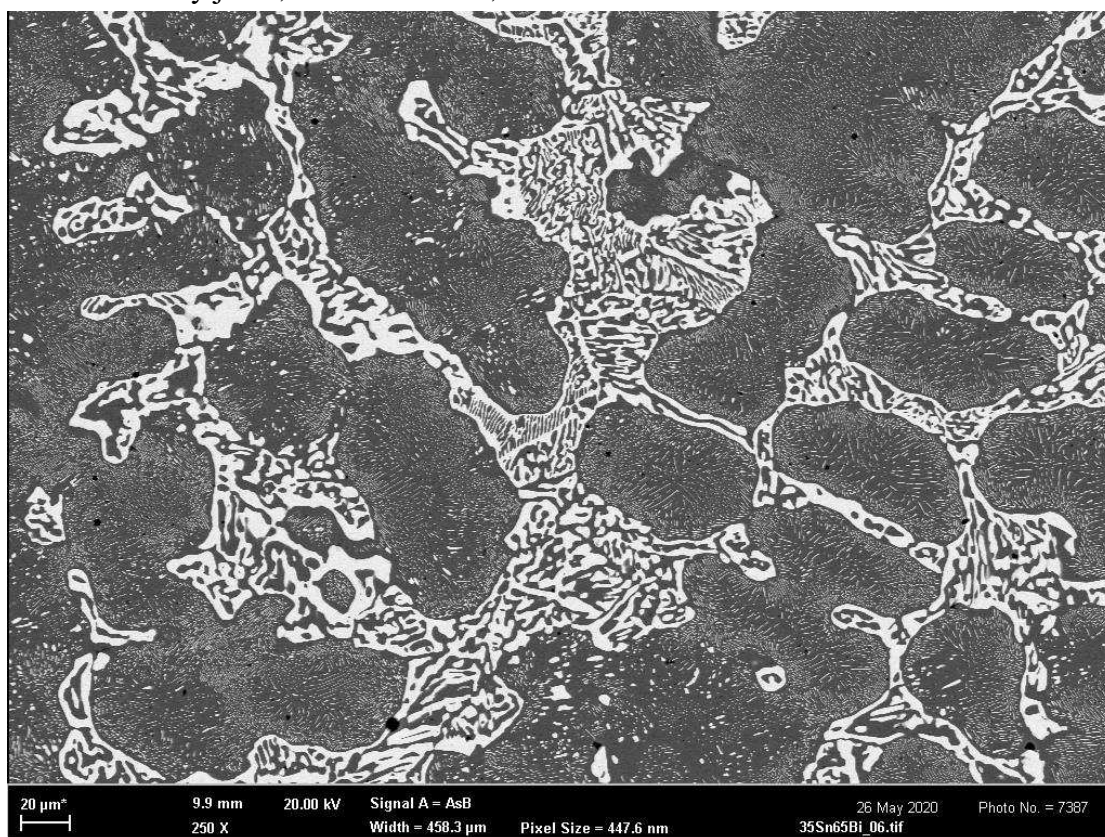
Obr. 21) DSC křivky slitiny II

Na Obr. 21 je kromě křivky tavení, také křivka ochlazování. Kromě vzájemného posunutí peaku je zde jasně patrná také změna tvaru peaku znázorňujícího přeměnu taveniny na primární krystaly a naopak. Peak tavení je poměrně nízký, ale za to široký. Peak znázorňující krystalizaci tuhého roztoku naopak vysoký a úzký. Při tavení je energie ve formě tepla dodávána do systému a může být snadno použita k překováním aktivací energie. Proto reakce probíhá už od rovnovážné teploty tavení eutektika. Poté pokračuje v celém rozsahu teplot, kde

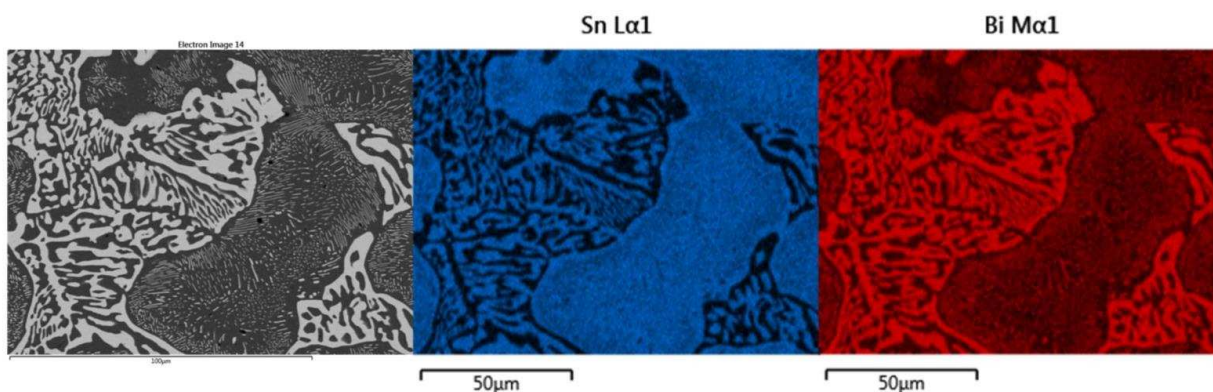
spolu existuje jak tavenina, tak tuhý roztok. Rychlost reakce vzrůstá postupně a není příliš vysoká.

Při tuhnutí systém nedostává energii potřebou k překonání aktivační energie zvenčí, ale musí jí sám vydat. To je náročnější, a proto je nutná větší hnací síla přeměny, a tedy i větší přechlazení. Po překonání aktivační energie rychlost přeměny výrazně vzroste, podíl taveniny a tuhé fáze musí dosáhnout své rovnovážné hodnoty. Na DSC křivce se objevil vysoký peak. I přes rozdílný tvar křivek je celková energetická bilance tavení a krystalizace podobná.

Na Obr. 22 je snímek mikrostruktury slitiny II. Jsou zde jasně patrné dendrity tuhého roztoku cínu a eutektická struktura nacházející se v mezidendritických prostorech. V dendritech jsou patrné precipitáty bismutu, vzniklé diskontinuálním mechanismem sekundární precipitace. Na Obr. 23 je mapa chemického složení této slitiny. Tuhý roztok βSn obsahuje 4,5 hm % Bi a 95,5 hm % Sn. Eutektický bismut obsahuje 6,7 hm % Sn a 93,6 hm % Bi. Chemické složení eutektické struktury je 52,2 hm % Sn a 47,8 hm % Bi.



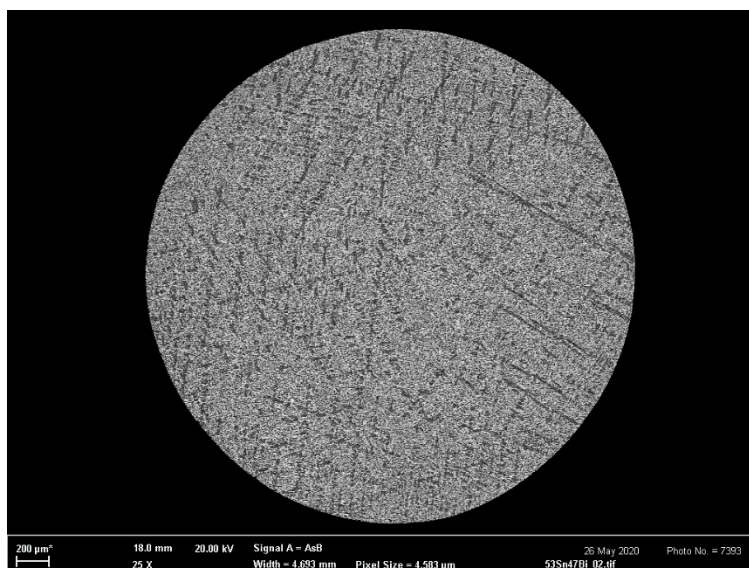
Obr. 22) Mikrostruktura slitiny II



Obr. 23) Mapa chemického složení slitiny II

6.4.3 Slitina III

Podle EDS se tento vzorek skládá z 47,9 hm % Bi a 52,1 hm % Sn. Struktura této slitiny je na Obr. 24. Jedná se také o podeutektickou slitinu. Rozdíl od eutektického složení je ale podstatně menší. Proto je i podíl tuhého roztoku βSn menší. Dendrity vzniklé při jeho krystalizaci jsou užší a delší. Při krystalizaci totiž narazí na odpor jiné ztuhlé fáze později. I v těchto dendritech byly detekovány precipitáty bismutu.

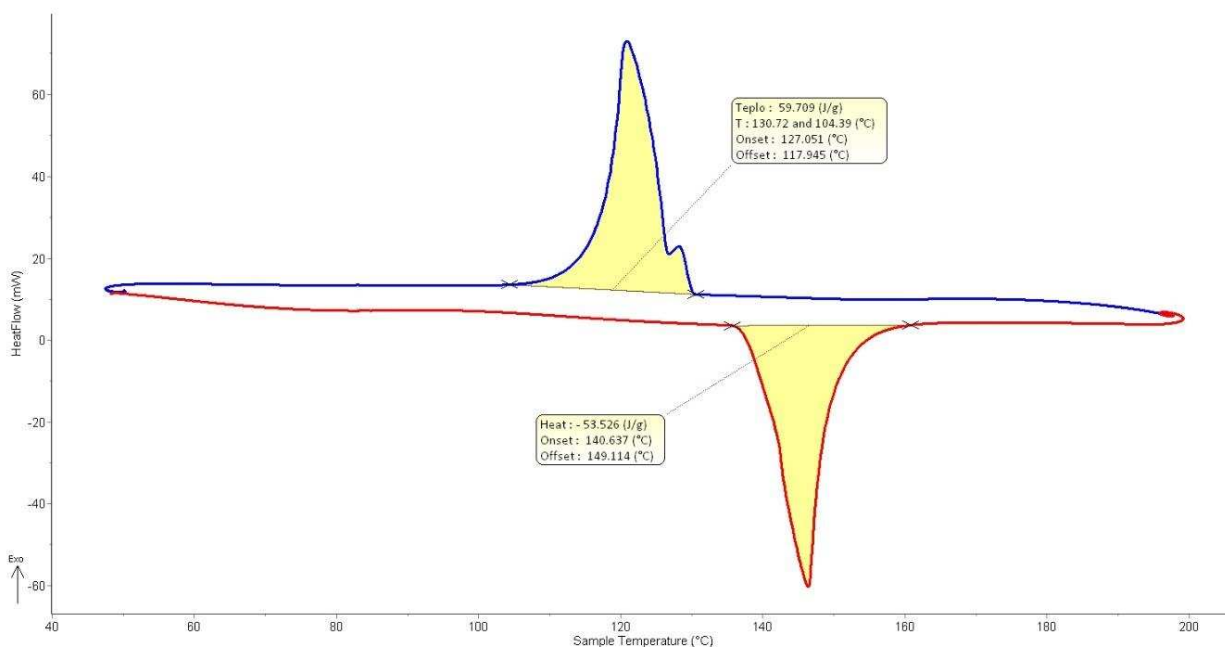


Obr. 24) Struktura slitiny III

Jak je vidět na Obr. 25 na termické křivce ohřevu se objevil jen jeden peak. Tvar tohoto peaku ale úplně neodpovídá samostatnému tavení eutektika.

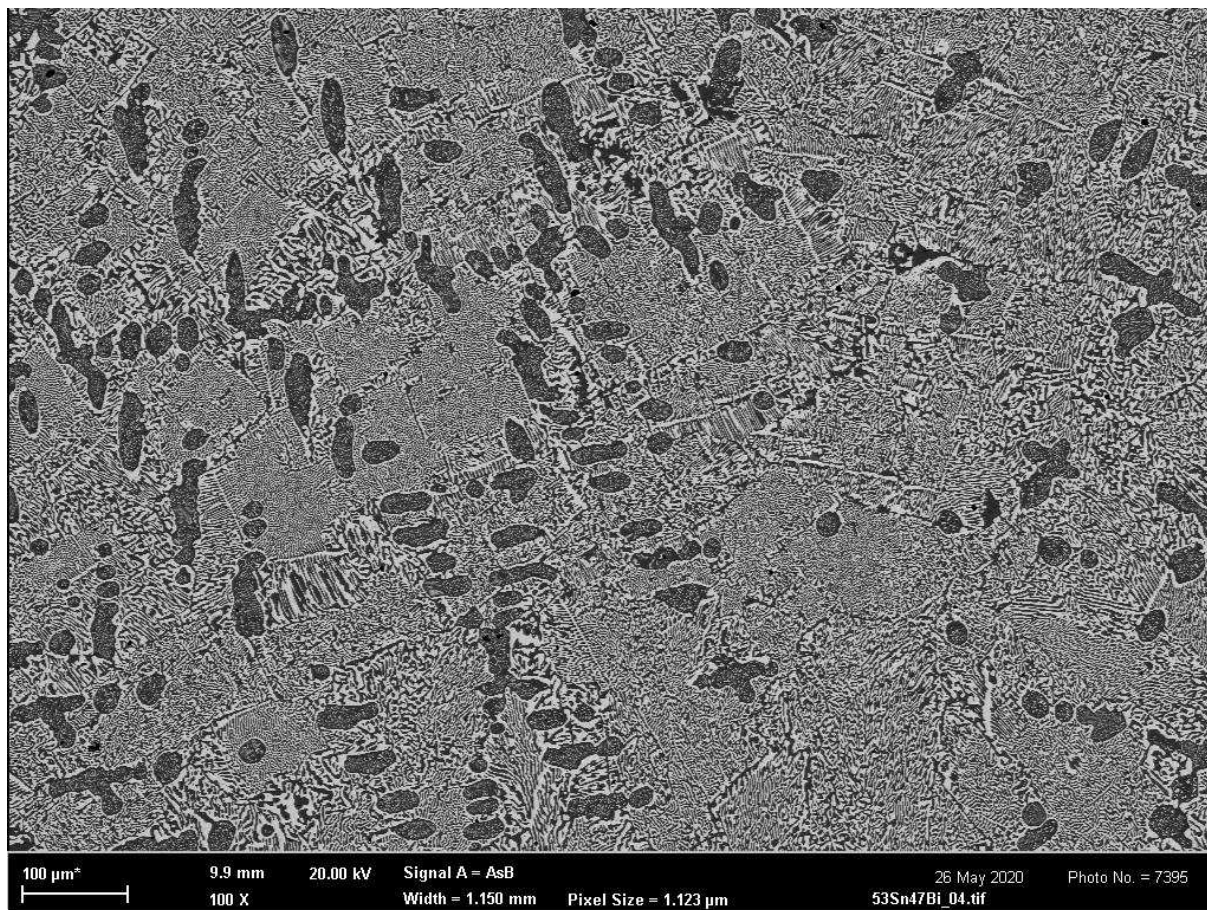
Na nízkoteplotní straně peaku je patrná změna směrnice přímky. Tepelný tok po této změně narůstal rychleji. To naznačuje, že v tu chvíli se začaly tavit krom eutektika i dendrity s precipitáty. Kvůli překryvu jednotlivých peaků jsou teploty začátku a konce součtového peaku dosti rozdílné od svých extrapolovaných protějšků. Teplota onset je stanovena na 141 °C, to ale spíše odpovídá začátku tavení tuhého roztoku než tavení eutektika.

Na křivce ochlazování jsou znatelné dva peaky. Peak krystalizace tuhého roztoku je velmi malý. To odpovídá malému množství této fáze ve vzorku.

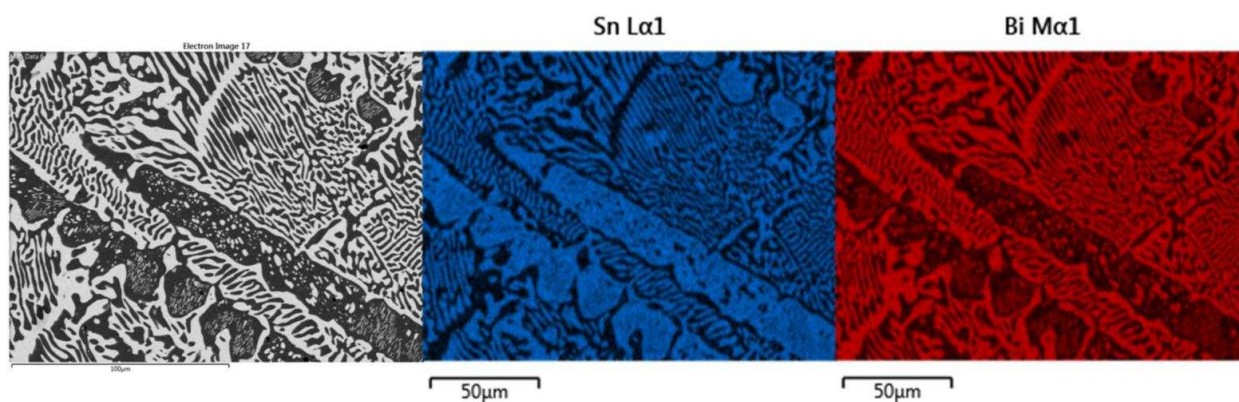


Obr. 25) DSC křivky slitiny III

Na Obr. 26 jsou stejně jako u předchozí slitiny dendrity tuhého roztoku cínu s precipitáty Bi a eutektikum. Množství eutektika je ale výrazně vyšší. Na Obr. 27 je mapa chemického složení. Spektrální analýzou bylo zjištěno, že bismut vzniklý jak eutektickou reakcí, tak precipitací v dendritech neobsahuje žádnou příměs. Eutektický cín v sobě obsahuje 3,9 hm % Bi, roztok cínu z dendritů pak 3,6 hm % Bi. Chemické složení eutektika je 49,3 hm % Sn a 50,7 hm % Bi.



Obr. 27) Mikrostruktura slitiny III



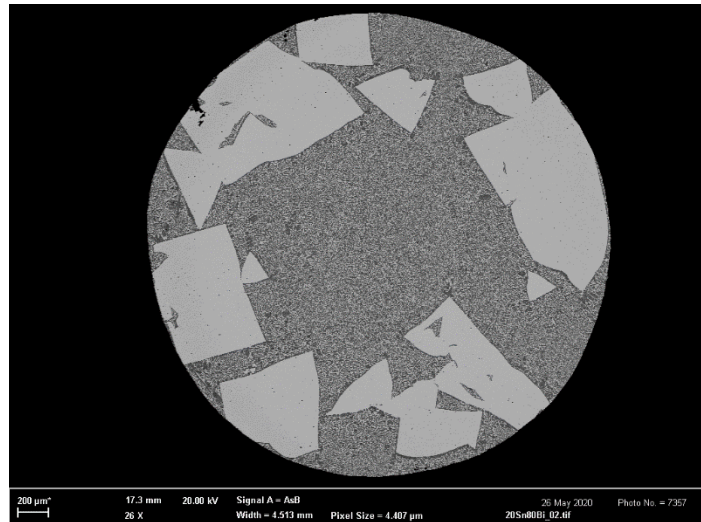
Obr. 26) Mapa chemického složení slitiny III

6.4.4 Slitina IV

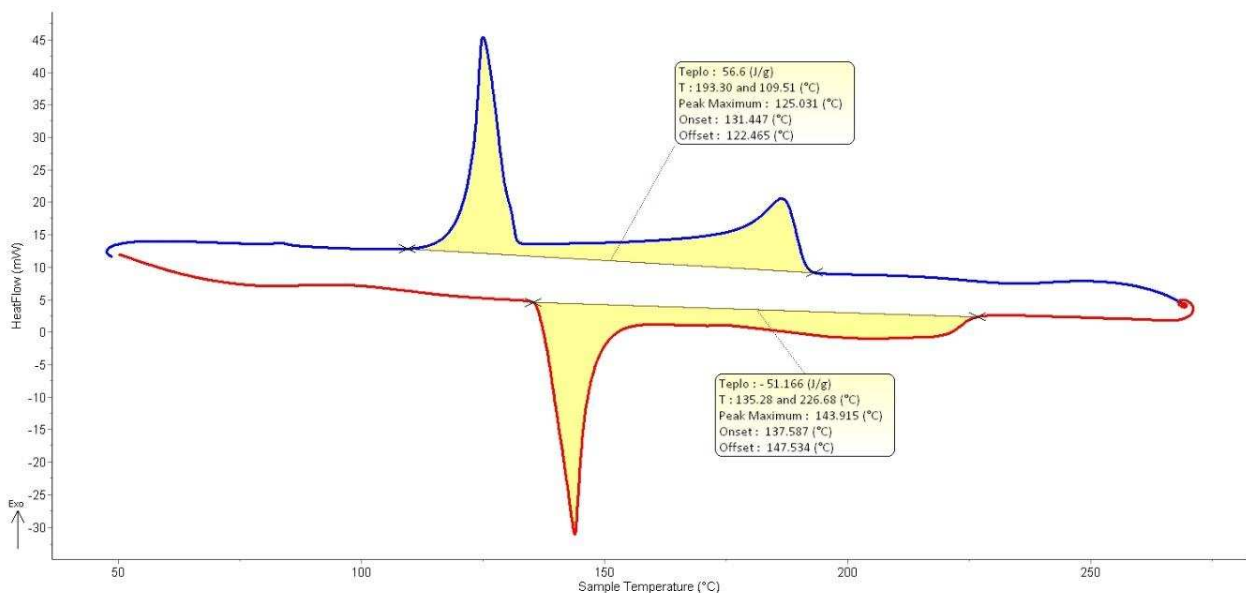
Tato slitina je podle strukturní analýzy složena z 68,2 hm % Bi a 31,8 hm % Sn. Jedná se tedy už o nadeutektickou slitinu. První fází, která se vylučuje z taveniny není tuhý roztok cínu, ale čistý bismut. Jak je vidět na Obr. 28 nastala změna i v charakteru jeho vylučování. Ve vzorku se nenachází ve formě dendritů ale v podobě polyedrických zrn.

Byl proveden experiment s vyšší rychlostí ochlazování za účelem změny charakteru tuhnutí slitiny. Vyšší rychlost ochlazování způsobuje omezení difúze. Výsledná struktura je nicméně téměř stejná jako u vzorku s nižší rychlostí ochlazování, liší se pouze ve velikosti vzniklých strukturních složek.

Termické křivky se skládají z vysokého peaku eutektické přeměny a nízkého, ale širokého peaku přeměny tuhého roztoku (Obr. 29). Tavení začalo při teplotě 137,5 °C a skončilo při 227 °C. Teplota konce přeměny této slitiny podle rovnovážného diagramu je jen 170 °C. Tvar peak tavení krystalů Bi je zdeformovaný. To naznačuje další reakci ve stejném teplotním intervalu.

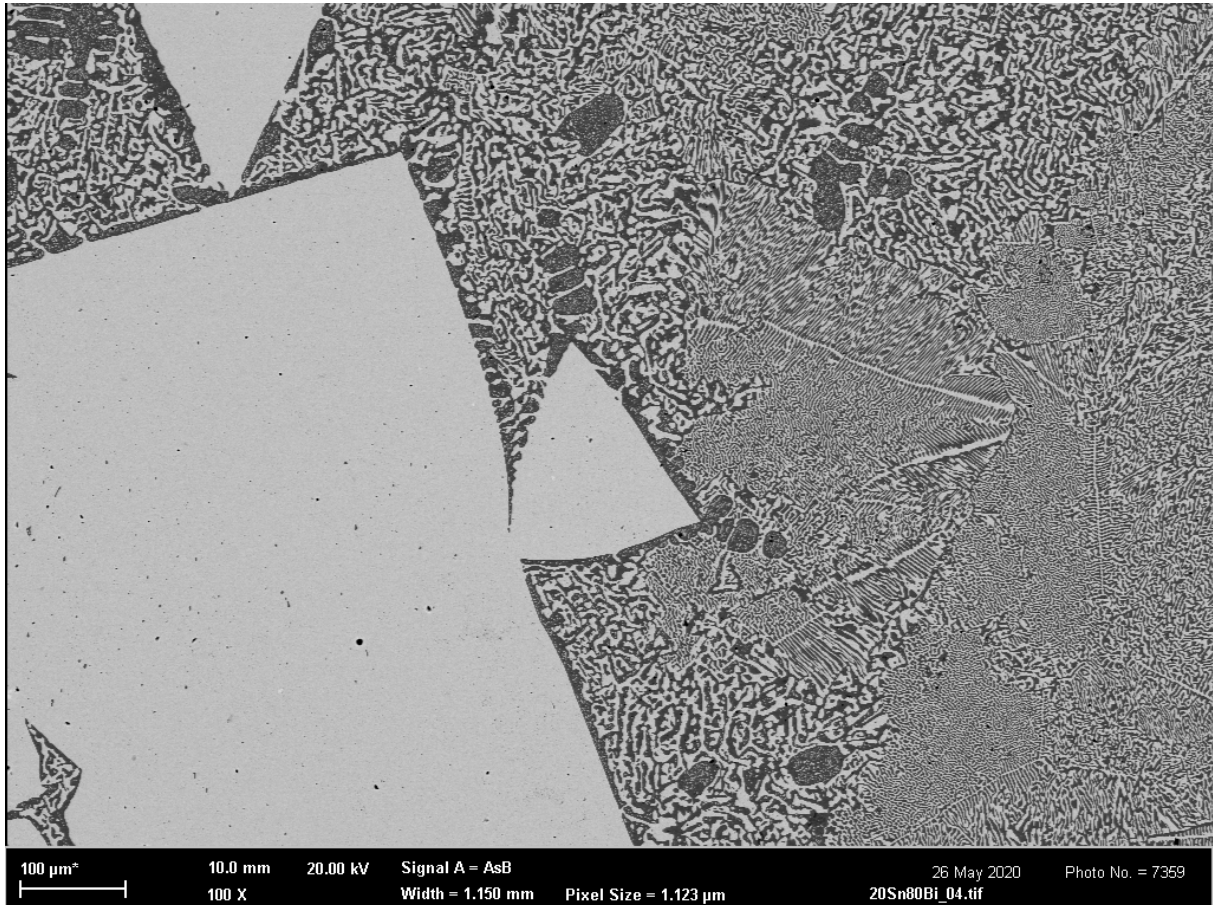


Obr. 28) Struktura slitiny IV

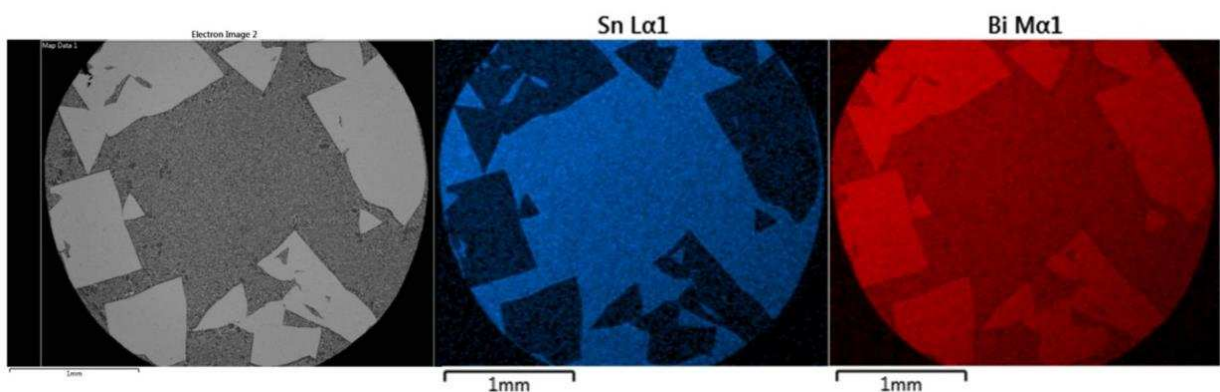


Obr. 29) DSC křivky slitiny IV

Na Obr. 30 jsou kromě krystalů bismutu a eutektika také dendrity cínu. Množství cínu vypuzeného do taveniny při krystalizaci Bi bylo větší než jeho eutektická koncentrace a přebytečný cín se vyloučil v podobě dendritů. Spektrální analýza v eutektické struktuře detekovala 50,1 hm % Sn a 49,9 hm % Bi. Analýza krystalů Bi potvrdila jejich 100 % čistotu. Eutektický bismut obsahuje 1,4 hm % Sn, tuhý roztok cínu pak rovné 4 hm % Bi.



Obr. 30) Mikrostruktura slitiny IV



Obr. 31) Mapa chemického složení slitiny IV

Strukturní i termická analýza tohoto vzorku nedopadla podle očekávání. Na základě dostupných dat bylo vytvořeno několik teorií pro anomální chování této slitny.

Nejprve byla snaha vysvětlit tvar primárních krystalů bismutu. Jak bylo popsáno v kapitole 3.3.2. k dendritickému růstu krystalů dochází vlivem konstitučního přechlazení. Difuzní vlastnosti cínu můžou být dostatečné k vyrovnání chemického složení taveniny, do té míry, aby teplotní gradient taveniny nepřekročil kritickou hodnotu. Konstituční přechlazení nenastane a způsob krystalizace se více přibližuje rovnováze.

Druhá teorie je spojená s podeutektickým složením taveniny. Předpokládáme, že na mezifázovém rozhraní byla koncentrace cínu vyšší, než je jeho eutektická hodnota, a s rostoucí vzdáleností od tohoto rozhraní klesala. Pak rovnovážná teplota tuhnutí, která je závislá na chemickém složení, také klesá se vzdáleností od rozhraní, a to až do dosažení chemického složení eutektika. Poté začíná růst, ale vlivem počátečního sestupu již nemůže dojít ke koncentračnímu podchlazení.

Obě teorie mají své mezery. Proti první teorii svědčí umístění dendritů cínu, ty jsou situovány blízko mezifázovému rozhraní. To naznačuje, že difuze nemohla být úplná. Difuzivita je ale výrazně závislá na teplotě, a proto je možné, že nehomogenita v chemickém složení taveniny nastala až při nižší teplotě. Nejbližší okolí krystalů bismutu je také ochuzeno o bismut. To ale nemusí být způsobeno nehomogenitou taveniny při tuhnutí, ale snadou eutektického Bi při tuhnutí využít energeticky méně náročnou pozici u primárního krystalu.

Nevýhodou druhé teorie je počáteční fáze krystalizace. Při ní tavenina pravděpodobně neměla podeutektické složení a bismut by tedy začal krystalizovat ve formě dendritů. Tavenina poté ale chemické složení změnila a výběžky dendritů se nacházely v přehřáté tavenině. Mohly se do ní zpětně rozpustit a byla tak vytvořena rovinná krystalizační fronta.

Další nesrovnalostí je teplota konce tavení, respektive začátku krystalizace, která byla vyšší, než se očekávalo. To může být způsobeno nepřesným zakreslením původního diagramu. Dalším možným vysvětlením je nerovnováha vzniklá přítomností nerovnovážných dendritů cínu. Pravděpodobnějším vysvětlením prodlouženého tavení je vliv velikosti primárních krystalů Bi. Velké kusy s malým povrchem mezifázového rozhraní zapříčinily pomalejší rozpouštění krystalů v tavenině.

Velikost krystalů mohla mít vliv i na následné tuhnutí. Místa, kde byly původně velké krystaly Bi se nemusely v tavenině dokonale homogenizovat. Místní koncentrace Bi byla vyšší, a tak i krystalizace začala dříve.

6.4.5 Shrnutí

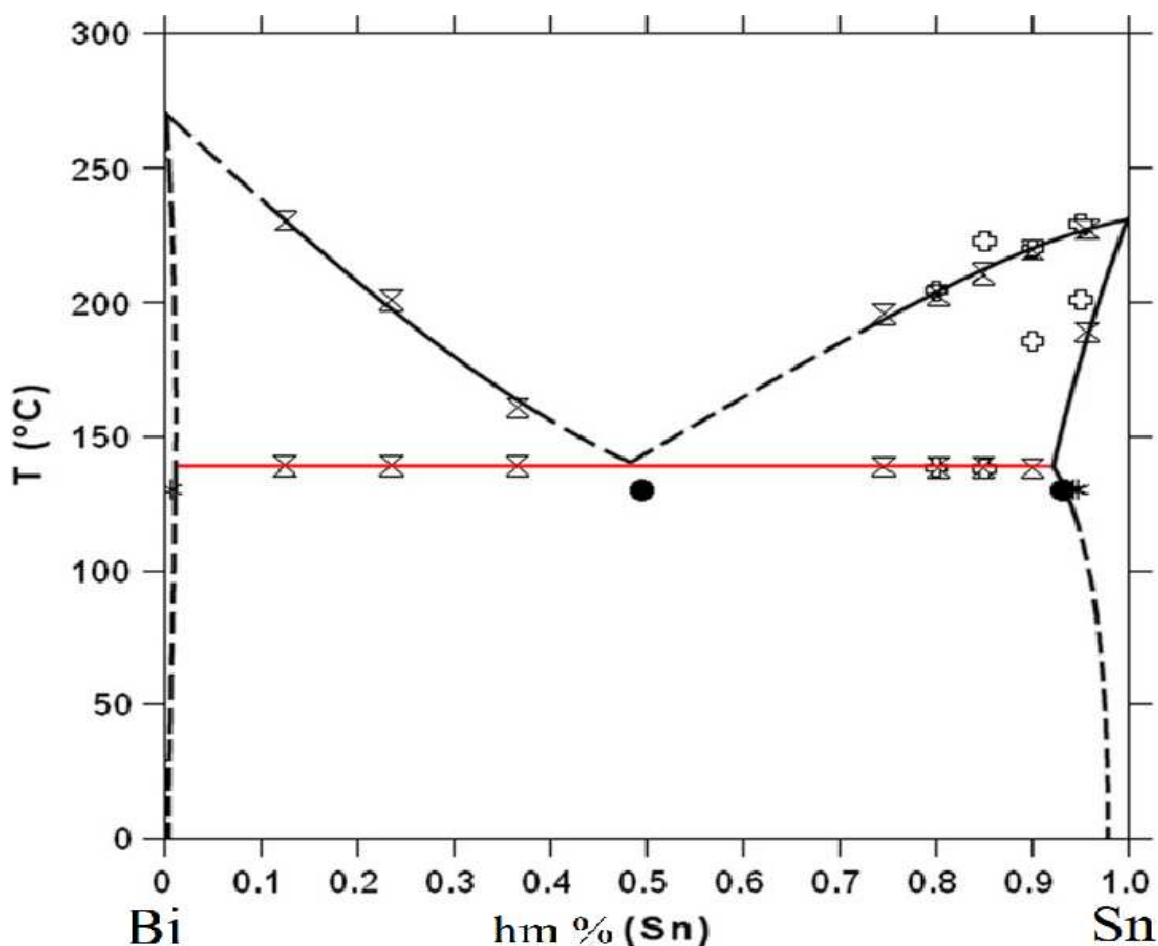
Porovnáním výsledků elementární analýzy jednotlivých vzorků bylo zjištěno, že tuhý roztok cínu βSn obsahuje $4,1 \pm 0,5$ hm % Bi. To koresponduje s rovnovážným diagramem a odchylka není nijak velká s ohledem na přesnost EDS.

Při spektrální analýze eutektického bismutu již byly rozdíly markantnější. Byla očekávána téměř nulová rozpustnost. To se zejména u slitiny II nepotvrdilo. Příčinou mohla být malá velikost částic. Při detekci chemického složení mohl přístroj analyzovat také blízké okolí částice a podpovrchovou vrstvu.

Odchylku od předpokládaného chemického složení vykazovala i eutektická struktura. Podle výpočtového diagramu by měla obsahovat 43 hm % Sn a 57 hm % Bi. Podle výsledků této práce obsahuje $50,5 \pm 2$ hm % Sn. Eutektikum se může tvořit i za jiné než přesně eutektické koncentrace. Nutnou podmínkou je ale určité přechlazení. Tomu musel předcházet určitý děj, který při tomto chemickém složení přerušil kinetiku přeměny. Další možností, jak vysvětlit odlišné chemické složení je nepřesné zakreslení původního diagramu. Byla nalezena studie [16], která se krom jiného zabývala také ověřováním binárního diagramu Bi-Sn. Pomocí

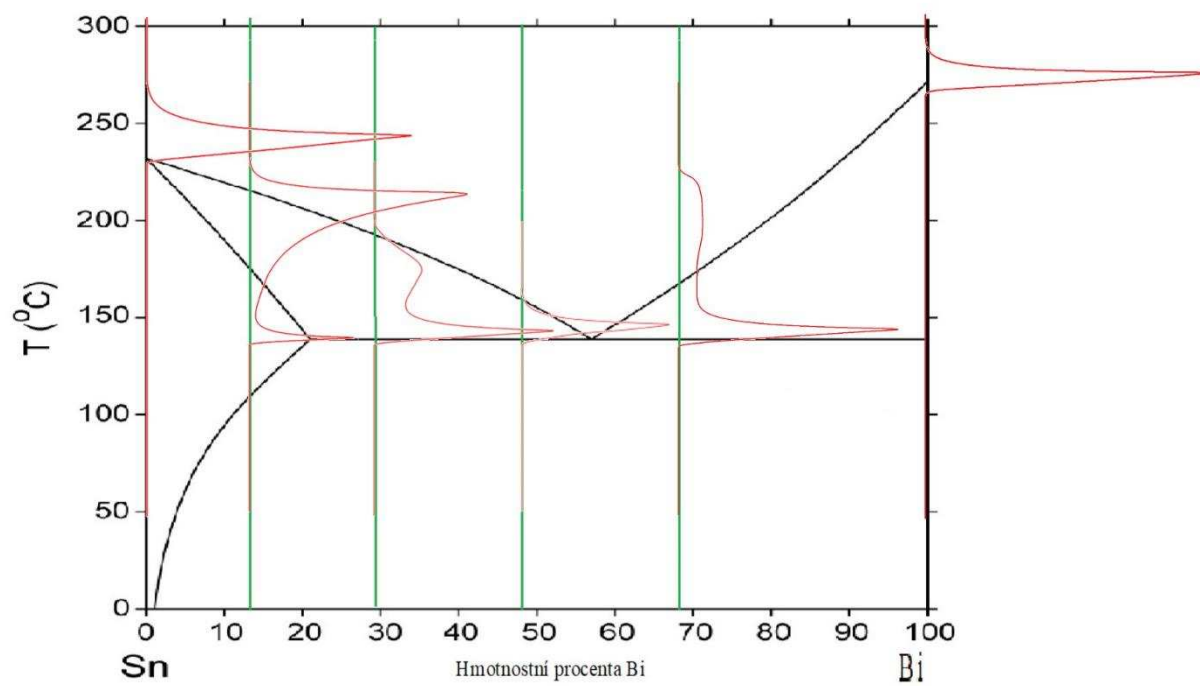
experimentálních hodnot sestrojili upravený rovnovážný diagram, který se liší od používaného diagramu. Tento diagram je na Obr. 32. Podle něj, eutektikum obsahuje 49 hm % Sn.

Tento diagram se liší i rozpustností Bi v βSn při eutektické teplotě. Je zde naznačena rozpustnost kolem 10 hm %. To by korespondovalo s analýzou slitiny I, která s 12,8 hm % Bi eutektickou proměnou prošla. Pro kontrolu tohoto výsledku byly pomocí EDS přístroje zkoumány dendrity cínu, spolu s precipitáty v nich obsaženými. Jejich chemické složení by mělo být stejné jako rozpustnost Bi v βSn při eutektické teplotě. U všech měřených vzorků přesáhla koncentrace Bi 20 hm %.



Obr. 32) Experimentální fázový diagram [16]

Termické křivky ohřevu slitin i čistých kovů byly zasazeny do původního binárního rovnovážného diagramu Sn-Bi. Tyto křivky s diagramem poměrně dobře souvisejí. Možné příčiny nesouladu slitin I a IV byly vysvětleny výše. Pro přesnější výsledky je nutné provést další experimenty.



Obr. 33) Fázový diagram s DSC křivkami tavení [14]

7 Závěr

Tato práce se zabývá studiem fázových transformací a energie, potřebné k jejich průběhu. K tomu používá jednu z metod termické analýzy-diferenční skenovací kalorimetrii (DSC). Fázové přeměny byly monitorovány na eutektickém systému Sn-Bi. Termickou analýzou prošly 4 slitiny a také oba čisté kovy. DSC křivky byly vyhodnoceny a ze vzorků byly vytvořeny metalografické výbrusy, aby na nich mohla proběhnout strukturní analýza. Bylo důležité provést elementární analýzu pomocí EDS analyzátoru pro detekci přesného složení slitin a zakreslení termických křivek do rovnovážného diagramu. Ty až na výjimky s diagramem souhlasily.

Odchylka nastala u slitiny I., která prodělala eutektickou přeměnu, což by podle rovnovážného diagramu neměla, kvůli dendritické segregaci. Další rozdíl je u slitiny IV. Přeměna pokračovala vysoko nad teplotami solidu. Toto mohlo nastat z důvodu velkých krystalů Bi, přítomností nerovnovážných dendritů cínu nebo možnému nepřesnému zakreslení původního diagramu.

8 Seznam obrázků

Obr. 1) Mechanická analogie stabilního, metastabilního a nestabilního stavu soustavy [5]	3
Obr. 2) Konstituční podchlazení před krystalizační frontou, a) profil chemického složení před	5
Obr. 3) Rovnovážný binární diagram s eutektickou přeměnou [5].....	6
Obr. 4) Rovnovážný binární diagram s peritektickou přeměnou [5]	7
Obr. 5) Rovnovážný binární diagram s eutektickou reakcí a se změnou rozpustnosti v tuhém stavu s nákresem struktury slitiny, která podléhá precipitaci [5].....	8
Obr. 6) Vztah mezi křivkami chladnutí a rovnovážnými diagramy [4]	9
Obr. 7) DSC peak s vyznačenými charakteristickými teplotami [3].....	10
Obr. 8) Souvislost DSC křivek s binárním rovnovážným diagramem a) tuhnutí b) tavení [11]	11
Obr. 9) Rovnovážný diagram Sn-Bi s vyznačeným chemickým složením jednotlivých vzorků [14]	13
Obr. 10) DSC křivka kontaminovaného bismutu.....	15
Obr. 11) Struktura kontaminovaného bismutu	15
Obr. 12) Mikrostruktura kontaminovaného Bi.....	16
Obr. 13) DSC křivky ohřevu a ochlazování z prvního cyklu termické analýzy nepovedeného vzorku s 50 hm % Bi	17
Obr. 14) Teoretický průběh tepelného toku čisté nepolymerní látky [3]	18
Obr. 15) DSC křivky čistého cínu	18
Obr. 16) Struktura slitiny I	19
Obr. 17) DSC křivky slitiny I.....	20
Obr. 18) Mikrostruktura slitiny I.....	21
Obr. 19) Mapa chemického složení slitiny I	21
Obr. 20) Struktura slitiny II.....	22
Obr. 21) DSC křivky slitiny II	22
Obr. 22) Mikrostruktura slitiny II	23
Obr. 23) Mapa chemického složení slitiny II	23
Obr. 24) Struktura slitiny III	24
Obr. 25) DSC křivky slitiny III	24
Obr. 26) Mapa chemického složení slitiny III.....	25
Obr. 27) Mikrostruktura slitiny III	25
Obr. 28) Struktura slitiny IV	26
Obr. 29) DSC křivky slitiny IV	26
Obr. 30) Mikrostruktura slitiny IV	27
Obr. 31) Mapa chemického složení slitiny IV	27
Obr. 32) Experimentální fázový diagram [16]	29
Obr. 33) Fázový diagram s DSC křivkami tavení [14]	30

9 Seznam tabulek

Tabulka 1) Chemické složení jednotlivých slitin	14
Tabulka 2) Výsledky spektrální analýzy kontaminovaného Bi	16

10 Literatura

- [1] DORAZIL, Eduard. *Nauka o materiálu I. část*. Praha: SNTL, 1973, 218 s
- [2] JEDLIČKOVÁ, Veronika. *Modelování fázových diagramů komplexních slitin* [online]. Brno, 2019
- [3] WAGNER, Matthias. *Thermal analysis in practice: fundamental aspects*. Cincinnati, Ohio: Hanser Publications, [2018]. ISBN 978-1569906439.
- [4] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu. I. 2. opr. a rozš. vyd.* Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003, xii, 516 s. : il. ISBN 8072042831.
- [5] SOJKA, Jaroslav. *Nauka o materiálu I.: studijní opora* [online]. 1. Ostava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2008 [cit. 2020-04-22]. Dostupné z: http://katedry.fmfi.vsb.cz/Opory_FMMI/636/636-Sojka-Nauka-o-materialu-I.pdf
- [6] SKÁLOVÁ, Jana, Jaroslav KOUTSKÝ, Vladislav MOTYČKA a Západočeská univerzita. *Nauka o materiálech*. V Plzni: Západočeská univerzita, 2010. s. [1a]. ISBN 978-80-7043-874-9. Dostupné také z: <https://kramerius5.nkp.cz/uuid/uuid:248ffcd0-5b8d-11e4-90c9-005056825209>
- [7] VODÁREK, Vlastimil. *Fázové přeměny*. 1. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3376-7.
- [8] KUCHAR, L., DRÁPALA, J. *Příspěvek k teorii segregáčních jevů při krystalizaci kovů a slitin*. METAL 2002. Hradec nad Moravicí, 2002, s.12.
- [9] CHOTĚBORSKÝ, Rostislav. *Nauka o materiálu*. V Praze: Česká zemědělská univerzita, 2011. ISBN 978-80-213-2236-3.
- [10] ŠTARHA, P. a Z. TRÁVNÍČEK. *Termická analýza*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011.
- [11] ZHAO, J.-C. *Methods for phase diagram determination*. Elsevier BV., 2007. ISBN 978-0-08-044629-5.
- [12] *Periodická tabulka* [online]. b.r. [cit. 2017-05-24]. Dostupné z: www.prvky.com
- [13] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II. 2. opr. a rozš. vyd.* Brno: CERM, 2002. ISBN 80-720-4248-3.
- [14] MATERIAL MEASUREMENT LABORATORY. NIST [online]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology [cit. 2020-06-05]. Dostupné z: <https://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/bisn.html>
- [15] GUSAKOVA, Olga V., Peter K. GALENKO, Vasiliy G. SHEPELEVICH, Dmitri V. ALEXANDROV a Markus RETTENMAYR. Diffusionless (chemically partitionless) crystallization and subsequent decomposition of supersaturated solid solutions in Sn–Bi eutectic alloy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2019, 377(2143). DOI: 10.1098/rsta.2018.0204. ISSN 1364-503X. Dostupné také z: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.2018.0204>
- [16] BRAGA, M.H., J. VIZDAL, A. KROUPA, J. FERREIRA, D. SOARES a L.F. MALHEIROS. The experimental study of the Bi–Sn, Bi–Zn and Bi–Sn–Zn systems. *Calphad*. 2007, 31(4), 468-478. DOI: 10.1016/j.calphad.2007.04.004. ISSN 03645916. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0364591607000429>