



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

VYUŽITÍ NEMÍSITELNÝCH SLITIN PRO SERS SUBSTRÁTY

UTILIZATION OF IMMISCIBLE ALLOYS FOR THE SERS SUBSTRATES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Zuzana Klimšová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ondřej Adam, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka: **Zuzana Klimšová**
Studijní program: Základy strojního inženýrství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Ondřej Adam, Ph.D.**
Akademický rok: 2023/24

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:

Využití nemísitelných slitin pro SERS substráty

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) je často využívaná metoda při analýze biologických vzorků ve fyziologickém stavu, kdy koncentrace měřených látek jsou pod detekčními limity Ramanovy spektroskopie. Současné substráty nejsou výrazně mechanicky odolné a neposkytují žádnou tvarovou variabilitu.

Bakalářská práce se zaměří na přípravu a charakterizaci binárních nemísitelných slitin s ohledem na jejich použití jako SERS substrátů. Slitiny založené na systému Cu–Ag budou připraveny odléváním a metodami práškové metalurgie. Pro charakterizaci připravených materiálů bude využito různých metod strukturní a fázové analýzy.

Cíle bakalářské práce:

- prakticky se seznámit s postupy metalografie a vybranými metodami strukturní a fázové analýzy
- charakterizovat připravené materiály z hlediska mikrostruktury a fázového složení
- porovnat vhodnost použitých metod výroby pro přípravu SERS substrátů
- na základě získaných výsledků navrhnout další experimentální postup

Seznam doporučené literatury:

QIU, Huajun, et al. Dealloying Ag–Al alloy to prepare nanoporous silver as a substrate for surface-enhanced raman scattering: effects of structural evolution and surface modification. *ChemPhysChem*, 2011, 12(11), s. 2118-2123.

MA, E. Alloys created between immiscible elements. *Progress in Materials Science*. 2005, 50(4), 413-509. ISSN 00796425.

PORTER, David A.; EASTERLING, Kenneth E. Phase transformations in metals and alloys. CRC press, 2009.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie (SERS) je analytická metoda, která umožňuje citlivou detekci biologických molekul díky zesílení Ramanova signálu na nanoporézních kovových substrátech. Tato bakalářská práce se zabývá přípravou nemísitelných slitin, konkrétně $\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$, metodou práškové metalurgie a jejím využitím pro SERS. Cílem je vyvinout jemnozrnnou dvoufázovou mikrostrukturu vhodnou pro SERS analýzu. Proces přípravy vzorků zahrnuje mechanické legování a izostatické lisování, následované tepelným zpracováním za účelem dosažení optimální mikrostruktury. Výsledky ukazují, že mechanické legování a následné tepelné zpracování umožňuje vytvořit jemnou dvoufázovou mikrostrukturu, která je vhodná k dalšímu výzkumu pro SERS substráty. Práce také zkoumá možnost přípravy SERS substrátu odléváním a popisuje strukturu takto připravených vzorků. Odlévání je prováděno ve vakuové indukční peci, což zajišťuje vysokou čistotu materiálu. Je provedeno porovnání mezi vzorky připravenými odléváním a práškovou metalurgií, které ukazuje rozdíly ve výsledných mikrostrukturách. Výsledky naznačují, že prášková metalurgie poskytuje jemnější struktury vhodné pro SERS aplikace, zatímco odlévané vzorky vykazují hrubší mikrostrukturu. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je použita k analýze tepelných vlastností vzorků, což přispívá k lepšímu pochopení kinetiky fázových přeměn. Tato práce poskytuje komplexní pohled na různé metody přípravy SERS substrátů a jejich vliv na výsledné mikrostruktury.

Abstract

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is an analytical method that enables the sensitive detection of biological molecules by enhancing the Raman signal on nanoporous metal substrates. This bachelor's thesis focuses on the preparation of immiscible alloys, specifically $\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$, using powder metallurgy and its application for SERS. The aim was to develop a fine-grained, two-phase microstructure suitable for SERS analysis. The process included mechanical alloying and isostatic pressing, followed by heat treatment to achieve the optimal microstructure. The results show that mechanical alloying and subsequent heat treatment create a fine two-phase microstructure suitable for further research as SERS substrates. The thesis also explores the possibility of preparing SERS substrates by casting and describes the structure of such prepared samples. The casting was conducted in a vacuum induction furnace, ensuring high material purity. Comparative studies between samples prepared by casting and powder metallurgy revealed differences in the resulting microstructures. The results indicate that powder metallurgy provides finer structures suitable for SERS applications, while cast samples exhibit coarser microstructures. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to analyze the thermal properties of the samples, contributing to a better understanding of the kinetics of phase transformations. This thesis provides a comprehensive view of various methods for preparing SERS substrates and their impact on the resulting microstructures.

Klíčová slova

Prášková metalurgie; mechanické legování; slitina CuAg; nemísitelné slitiny; povrchově zesílená Ramanova spektroskopie (SERS); SERS substráty

Keywords

Powder metalurgy; mechanical alloying; CuAg alloy; immiscible alloys; Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS); SERS substrates

Bibliografická citace

KLIMŠOVÁ, Zuzana. *Využití nemísitelných slitin pro SERS substráty*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156780>. 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 *Využití nemísitelných slitin pro SERS substráty* vypracovala samostatně, s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího práce.

V Brně dne

.....

Zuzana Klimšová

Poděkování

Ráda bych vyjádřila své poděkování všem, kteří mi během přípravy této bakalářské práce poskytli podporu a pomoc.

Velké poděkování patří mému vedoucímu práce, Ing. Ondřeji Adamovi, PhD. za jeho odborné vedení a cenné rady. Jeho znalosti a zkušenosti mi velmi pomohly při zpracování této práce. Děkuji také za naučení obsluhy přístroje na DSC, což bylo klíčové pro experimentální část mé práce.

Děkuji také Mgr. Janu Čuperovi, PhD., který mi poskytl pomoc s pořízením snímků na SEM a s EDS analýzami, Ing. Tomáši Spustovi, Ph.D. za asistenci při lisování vzorků a Ing. Peterovi Müllerovi za pomoc při odlévání vzorků.

Dále bych chtěla poděkovat své rodině za jejich neustálou podporu a pochopení. Jejich povzbuzení a důvěra byly zdrojem mé motivace a energie během celého studia.

Děkuji všem, kteří přispěli k úspěšnému dokončení této práce, ať už odbornými radami, technickou pomocí nebo morální podporou.

Obsah

Úvod	11
1 Molekulová spektroskopie	12
1.1 Ramanova spektroskopie	12
1.2 Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie (SERS).....	13
1.2.1 SERS substráty	13
2 Termodynamika binárních systémů.....	15
2.1 Rozpustnost složek v binárním roztoku	16
2.2 Binární systém Cu-Ag	18
3 Vybrané výrobní metody nemísitelných slitin.....	20
3.1 Slévárenství.....	20
3.1.1 Tavení kovu.....	20
3.1.2 Plnění forem a tuhnutí odlitku.....	21
3.1.3 Odlévání nemísitelných roztoků	21
3.2 Prášková metalurgie.....	21
3.2.1 Mechanické legování	22
3.2.2 Vlastnosti prášků.....	23
3.2.3 Tvarování a slinování prášku	23
4 Experimentální část.....	25
4.1 Volba materiálu	25
4.2 Příprava vzorků práškovou metalurgií	25
4.2.1 Mechanické legování	25
4.2.2 Konsolidace.....	26
4.2.3 DSC analýza a žíhání	26
4.3 Příprava vzorků odléváním.....	27
4.4 Příprava metalografických výbrusů	28
4.5 Výsledky z práškových vzorků.....	28
4.5.1 Prášek po 15 hodinách mletí.....	28
4.5.2 Prášek po 20 hodinách mletí.....	30
4.5.3 Prášek po 30 hodinách mletí.....	31
4.5.4 Prášek po 40 hodinách mletí.....	32
4.5.5 Prášek po 60 hodinách mletí.....	33
4.5.6 Izostaticky lisovaný prášek.....	35

4.5.7	Žíhaný izostaticky lisovaný vzorek	40
4.6	Výsledky z litých vzorků	41
5	Shrnutí a diskuse.....	44
	Závěr	47
	Seznam literatury.....	48

Úvod

Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie (SERS) se stala v posledních letech zájmem mnoha výzkumů díky svému potenciálu při citlivé detekci biologických molekul. Její možné využití je zejména v lékařství a potravinářství. Důležitou roli při Ramanově spektroskopii hraje substrát, na kterém je detekovaná látka adsorbována. Jedná se o nanoporézní kovové substráty, díky kterým dochází k mnohonásobnému zvýšení Ramanova signálu. Vhodnými kovy, jejichž použití zesiluje Ramanův signál jsou díky svým optickým vlastnostem a ušlechtilosti především stříbro a zlato. Doposud používané substráty ovšem nedisponují dostatečnou mechanickou odolností, jelikož se jedná především o koloidní roztoky, řetězce kovových nanočástic na rovinném substrátu, například skle a elektrochemicky modifikované elektrody. Příprava těchto substrátů je poměrně náročná a manipulace s nimi je složitá.

Jedním ze způsobů výroby objemového mechanicky odolného substrátu je odlévání. Při tomto postupu výroby SERS substrátu je důležitá snaha o co nejjemnější mikrostrukturu. Velikost mikrostruktury může být v tomto případě ovlivněna rychlostí ochlazování taveniny, kdy s rostoucí rychlostí ochlazování klesají rozměry separovaných fází.

Dalším možným způsobem, jak připravit objemový substrát pro SERS, který by disponoval dostatečnými mechanickými vlastnostmi je metoda práškové metalurgie. Lze při ní využít vlastností nemísitelných slitin, které za pokojové teploty vykazují mezeru ve vzájemné rozpustnosti. Mechanickým legováním kovových prášků lze vytvořit metastabilní tuhý roztok chemického složení, které se nachází pávě v mezeře rozpustnosti. Při vhodné volbě kovů a dodání hnací energie do takového systému v podobě tepla dochází k přechodu metastabilního systému na stabilní, a tedy k rozpadu homogenního tuhého roztoku na dvě fáze. Při tomto postupu lze dosáhnout mikrostruktury, která je výrazně jemnější než při klasickém odlévání.

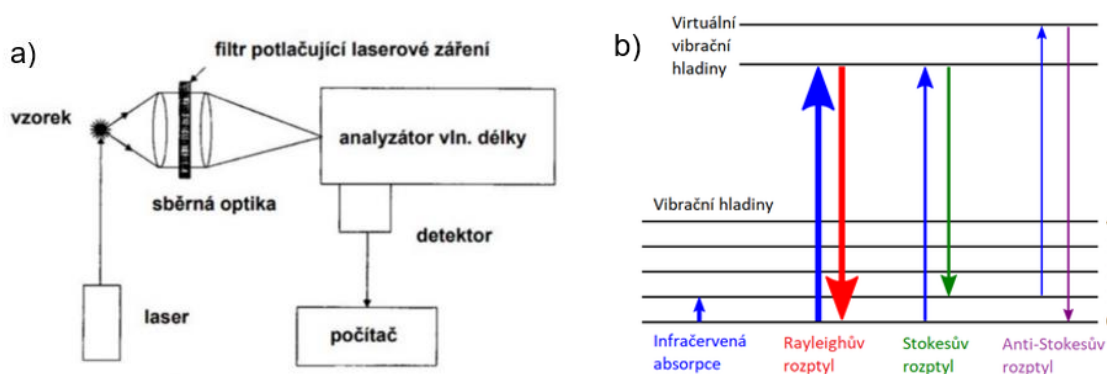
1 Molekulová spektroskopie

Molekulová spektroskopie je analytická metoda využívaná v biologii, chemii a v dalších odvětvích při detekci molekul ve vzorku. Spočívá v interakci identifikované molekuly s dopadajícím fotonem, kdy se rozlišují dva druhy spektroskopie podle typu interakce. Jestliže molekula foton odrazí, nebo jeho energii pohltí a excituje se na vyšší energetickou úroveň, jedná se o absorpční spektroskopii. Jestliže molekula část své energie předá fotonu a přesune se na nižší energetickou úroveň, pak se jedná o emisní spektroskopii. V závislosti na této interakci lze pozorovat jednotlivé spektrální linie v molekulových spektrech a získat tak kvalitativní i kvantitativní informace o zkoumané molekule, jako jsou například hodnoty vazebných sil, délek a úhlů. [1]

1.1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie byla objevena v roce 1928 indickým fyzikem C. V. Ramenem [2]. Tento způsob spektroskopie zkoumá pomocí spektrometru (**obrázek 1a**) frekvence v záření rozptýleném molekulami a studuje tak změny energetického stavu molekul. V Ramanově spektroskopii popisujeme tři druhy rozptylu (**obrázek 1b**). A to Stokesův rozptyl, anti-Stokesův rozptyl a Rayleighův rozptyl. Při Stokesově rozptylu dopadající foton předá část své energie molekule a nachází se poté na nižší energetické úrovni. Při anti-Stokesově rozptylu nastává opačný jev, kdy molekula emituje přebytečnou energii ve formě fotonu, který se poté nachází na vyšší energetické úrovni. Rayleighův rozptyl nastává, když foton interaguje s molekulou beze změny energetické hladiny. [1]

V dnešní době má použití Ramanovy spektroskopie veliký význam v environmentálních vědách, při klinických diagnózách, detekci virů a při zkoumání zavadlosti potravin. Budoucnost jejího použití může být díky neinvazivnosti také u biologické analýzy, například při analýze pesticidových reziduí, identifikaci nádorové tkáně nebo biovizualizaci. [3]



Obrázek 1: a) Schéma kompaktního Ramanova spektroskopu, b) Grafické zobrazení Ramanova spektra [5]

1.2 Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie (SERS)

Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie, anglicky Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, zkráceně označována jako SERS na rozdíl od běžné Ramanovy spektroskopie umožňuje díky silnějšímu signálu měření při nízké koncentraci molekul, nízké laserové intenzitě a v krátkém čase [4]. Ke zvýšení signálu dochází díky elektromagnetické interakci mezi dopadajícím světlem a kovovým substrátem [5]. Díky kovovému substrátu dochází k zesílení elektromagnetického pole v důsledku vzniku excitací nazývaných plasmonová rezonance [5]. Aby k těmto rezonancím došlo, je zapotřebí aby se molekuly vyskytovaly v blízkosti kovového substrátu (maximálně 10 nm od substrátu) [5].

Nejdůležitějšími aspekty SERS, jsou typ detekované molekuly a substrát, na kterém jsou molekuly adsorbovány. I když jsou tyto dva aspekty nezávislé, je do jisté míry požadována určitá kompatibilita [5].

1.2.1 SERS substráty

Citlivost detekce molekuly převážně závisí právě na substrátu, kde nejdůležitější roli hraje velikost, morfologie a uspořádání kovových nanočástic [6].

U substrátu pro SERS je třeba dosáhnout velkoplošného porézního povrchu, aby bylo vytvořeno co nejvíce prostoru, kde mohou být molekuly v dostatečném kontaktu s kovovým substrátem a produkovat tak SERS signál [5]. Při použití vhodného substrátu dochází ke koncentraci náboje v pórech a u ostrých hran výběžků substrátu [2]. Díky poréznímu povrchu lze dosáhnout průměrného zvýšení Ramanova signálu až 10^9 krát [7].

Schopnost vytvořit nanostrukturu s kontrolovanou velikostí částic a mezičásticového prostoru (nejvhodnější velikost je 1 μm [5]) by umožnilo snadnější kontrolu rezonanční frekvence na povrchu substrátu a možnost sladit ji s vlnovou délkou dopadajícího světla, díky čemuž by došlo k požadovanému zesílení Ramanova signálu [6].

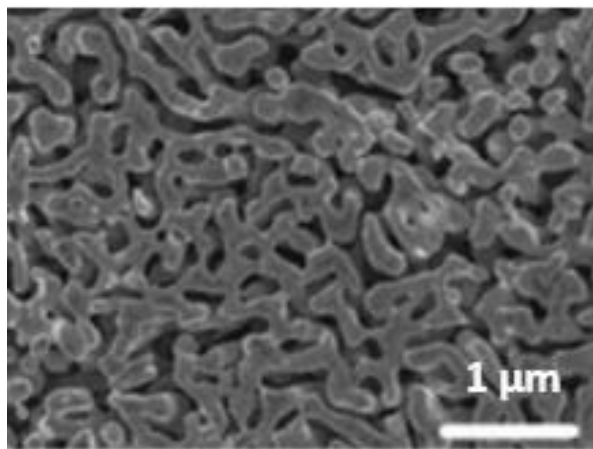
Nejpoužívanějšími kovy pro výrobu SERS substrátů jsou díky své ušlechtilosti a vhodným optickým vlastnostem zlato (Au) a stříbro (Ag) [5]. Z těchto dvou prvků je kvůli nižší ceně vhodné používání stříbra [6]. Právě porézní stříbrná elektroda byla použita při prvním pozorování SERS [7]. Jako substrát byly již použity také další kovy jako například měď (Cu) nebo platina (Pt). Ty ale na rozdíl od Au a Ag dosahují menšího zesílení Ramanova signálu [5]. Bylo také prokázáno, že navýšení elektromagnetického pole u povrchu substrátu je vyšší při použití například kubických nanočástic s ostrými rohy než u sférických nanočástic. [2]

Hlavní typy substrátů pro SERS jsou kovové nanočástice v koloidním roztoku, rovinné kovové struktury (řetězce kovových nanočástic na rovinném substrátu jako například sklo nebo silikon) a kovové elektrody [5]. Výroba těchto substrátů je však poměrně náročná a manipulace s nimi, díky nízké schopnosti zachovat si mechanické vlastnosti, je obtížná. Dochází tak ke snaze vyvinout monolitický objemový substrát, který by si do jisté míry zachovával své mechanické vlastnosti. Možností je použití nemísitelných slitin, u kterých dochází k separaci fází. Výsledkem je tak jemná

mikrostruktura, která po chemickém odleptání jedné z fází vytvoří nanoporézní substrát (**obrázek 2**). [6]

Možným způsobem přípravy takovéto slitiny je mechanické legování, díky kterému je možné vytvořit jemnější mikrostrukturu než při odlévání. Právě při naleptání této jemné mikrostruktury a vytvoření nanomezer v mezičásticovém prostoru vede k efektivnímu navýšení Ramanova signálu. [2]

Mezi další struktury SERS substrátu patří hybridní struktury složené alespoň ze dvou materiálů, z nichž jeden je aktivní a druhý stabilizující. Tyto substráty jsou většinou vytvořeny z Au částic, kde stabilizujícím prvkem může být SiO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 nebo ZnO . Vhodná je také výroba polovodivých substrátů jako kovové oxidy, sulfidy, nebo substrát s grafénovou vrstvou. [2]



Obrázek 2: Nanoporézní stříbrný substrát připravený leptáním AgAl slitiny [8]

2 Termodynamika binárních systémů

Pro tvorbu roztoků je velmi důležitý jejich termodynamický popis. Ten udává, za jakých podmínek je sledovaná soustava v rovnováze. Je-li soustava v rovnováze, pak existuje stabilně a bez vnějšího zásahu a dodání energie se nemůže změnit. [8]

Nejdůležitějšími veličinami v termodynamice roztoků jsou termodynamická teplota T , entropie S , entalpie H a Gibbsova energie G .

Entropie vyjadřuje míru neuspořádanosti systému a udává směr samovolných přeměn. Látka dosáhne rovnovážného stavu v momentě, kdy je její entropie maximální. Definiční vztah její změny je z druhého termodynamického zákona odvozen jako

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (1)$$

Pro entropii také platí, že

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (2)$$

To znamená, že při dosáhnutí teploty absolutní nuly je entropie nulová. Směr samovolné přeměny se určuje podle změny entropie tak, že v případě, když v systému o konstantním objemu a konstantní vnitřní energii je $dS \geq 0$, pak se jedná o děj samovolný. V opačném případě se jedná o děj nucený a k jeho uskutečnění je třeba dodat energii z vnějšku soustavy. [8]

Entalpie je funkcí stavu soustavy a je definována prvním termodynamickým zákonem jako

$$dQ = dH - V \cdot dp. \quad (3)$$

Při izobaricko-izochorickém ději lze z tohoto zákona získat vztah

$$\Delta H = \Delta Q. \quad (4)$$

Tento vztah nám říká, že změna entalpie soustavy ΔH mezi dvěma stavy je rovna izobaricky přivedenému teplu při přechodu soustavy z jednoho stavu do druhého. Entalpie je funkcí tlaku p a teploty T . [8]

Gibbsova energie, též označována jako volná entalpie, je energie, která se může ze soustavy uvolnit a přispět prací k termodynamickému ději. Lze díky ní vhodně popsat rovnovážný stav soustavy a energii fázových přeměn. Platí, že je-li přeměna v izotermicko-izobarické soustavě samovolná, pak je doprovázena poklesem Gibbsovy energie. Při dosáhnutí termodynamické rovnováhy dosahuje hodnota Gibbsovy energie svého minima. [8]

Mezi těmito základními termodynamickými veličinami existuje vztah definovaný jako

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (5)$$

a jedná se o základní vztah termodynamiky roztoků. Výše uvedené vztahy platí za podmínky konstantního tlaku p . [8]

Gibbsova energie je hnací silou fázové přeměny. Aby k této přeměně došlo, je zapotřebí, aby změna Gibbsovy energie $\Delta G < 0$. Tento stav nastane, když se soustava dostane do nerovnovážného stavu buďto přehřátím nebo přechlazením. Tato podmínka je však pro fázovou přeměnu podmínkou nutnou, nikoliv postačující. Dalšími zásadními parametry přeměny jsou podmínky kinetické. [8]

2.1 Rozpustnost složek v binárním roztoku

O vzájemné rozpustnosti dvou složek v binárním roztoku rozhoduje rozdíl Gibbsovy směšovací energie ΔG^R . Při záporném rozdílu Gibbsovy směšovací energie ΔG^R spěje systém k termodynamické rovnováze a dochází tak k mísitelnosti prvků za dané teploty a tlaku. Mikrostruktura je v tomto případě tvořena tuhým roztokem jednotlivých složek. Jestliže je rozdíl ΔG^R kladný, není splněna nutná podmínka pro fázovou přeměnu a komponenty za daných podmínek mísitelné nejsou. V tomto případě je mikrostruktura tvořena separovanými fázemi jednotlivých komponent. O tom, zda je rozdíl ΔG^R kladný, záporný nebo roven nule rozhodují vazebné energie mezi dvojicemi atomů v roztoku. Tato situace je popsána rovnicemi

$$\Delta H^R = K \cdot [E_{12} - \frac{1}{2}(E_{11} + E_{22})], \quad (6)$$

$$\Delta G^R = \Delta H^R - T \cdot \Delta S^R, \quad (7)$$

kde K je konstanta zahrnující počet elektronových párů, E_{11} a E_{22} jsou vazebné energie mezi dvojicemi atomů stejného druhu a E_{12} je vazebná energie mezi atomy různého druhu. Všechny tyto členy vyskytující se na pravé straně rovnice jsou kladné a jejich velikost ovlivňuje změnu rozpouštěcí entalpie roztoku ΔH^R , která ovlivňuje právě změnu Gibbsovy směšovací energie ΔG^R . [9]

Jsou-li meziatomární síly mezi atomy různého druhu větší než síly mezi atomy druhu stejného (tj. ΔH^R je záporná), tak se rozdílné atomy přitahují a vytvářejí tak tuhé roztoky a intermediální fáze. Stabilita těchto roztoků závisí na termodynamických vlastnostech zúčastněných fází a je funkcí jejich chemického složení a kinetických parametrů vstupujících do procesu výroby [10]. V opačném případě, když jsou meziatomární síly mezi prvky jednoho druhu větší než meziatomární síly mezi atomy různých druhů (tj. ΔH^R je kladná), se atom obklopuje atomy stejného druhu. V tomto případě je podporován vznik fázové separace, ovšem na to, zda k separaci dojde, záleží také na hodnotě entropického členu. [11]

Jestliže dochází k tvorbě tuhého roztoku, pak nejdříve probíhá mísení dvou čistých látek a vzniká tak mechanická směs makroskopických množství. Po tomto mísení je Gibbsova energie soustavy vyjádřena jako

$$G^M = x_A G_A + x_B G_B, \quad (8)$$

kde G^M je molární Gibbsova energie mechanické směsi látek a G_A a G_B jsou molární Gibbsovy energie čistých látek. Vztah platí pro konstantní tlak a teplotu.

Při smísení atomů prvků A a B následně vznikne homogenní tuhý roztok. V tomto případě dochází ke změně Gibbsovy energie z hodnoty G^M na hodnotu G^{mix} , popsanou vztahem

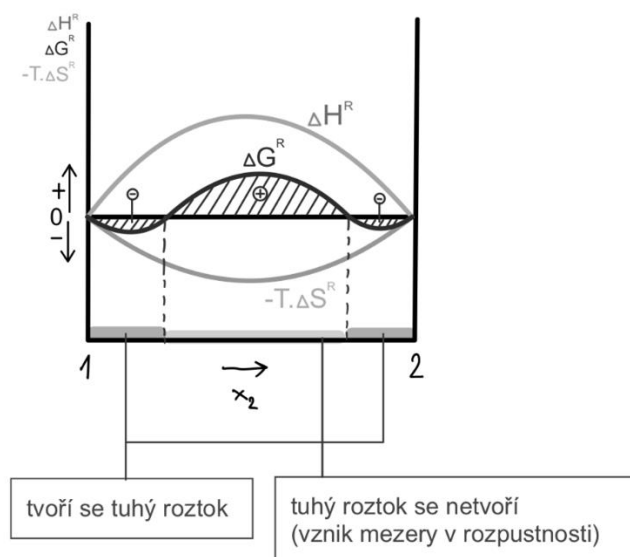
$$G^{mix} = G^M + \Delta G^R, \quad (9)$$

kde G^{mix} značí Gibbsovu energii roztoku a ΔG^R značí směšovací Gibbsovu energii. Směšovací Gibbsova energie udává změnu Gibbsovy energie soustavy, ke které dojde při smísení atomů A a B. Při samovolném vzniku tuhého roztoku musí platit, že $G^{mix} < G^M$. [8]

Binární systémy, u kterých nedochází k mísení atomů různého druhu, se nazývají nemísitelné systémy nebo systémy s omezenou rozpustností a za pokojové teploty při daném tlaku netvoří jednofázové slitiny. Mezi systémy s omezenou nebo neexistující rozpustností patří například systém Ag-Fe, Ag-Ni, Fe-Cu nebo Ag-Cu. [10]

V případě roztoků s částečnou rozpustností (**obrázek 3**) je velikost $\Delta H^R > 0$, což vede k tomu, že ΔG^R je v části koncentračního rozpětí kladná a dochází tak ke vzniku mezery v rozpustnosti, v jejímž rozpětí dochází k segregaci fází a vzniká heterogenní směs dvou fází [9]. V případě, kdy složky systému tvoří dva kovy, je výsledná heterogenní směs označována jako nemísitelná slitina. Tyto systémy v současné době upoutávají značný technologický zájem a to zejména díky možnosti ovlivňování jejich vlastností, jako je například magnetismus, elektrická vodivost a mechanické vlastnosti. [10]

Veliký potenciál mají nemísitelné slitiny zejména v pokročilých ložiskových systémech, elektrických kontaktech a vodičích. Jejich výroba odléváním je však náročná a požadovaná mikrostruktura je jen těžko dosažitelná. [12]



Obrázek 3: Grafické znázornění rozpustnosti složek v závislosti na termodynamických veličinách [11]

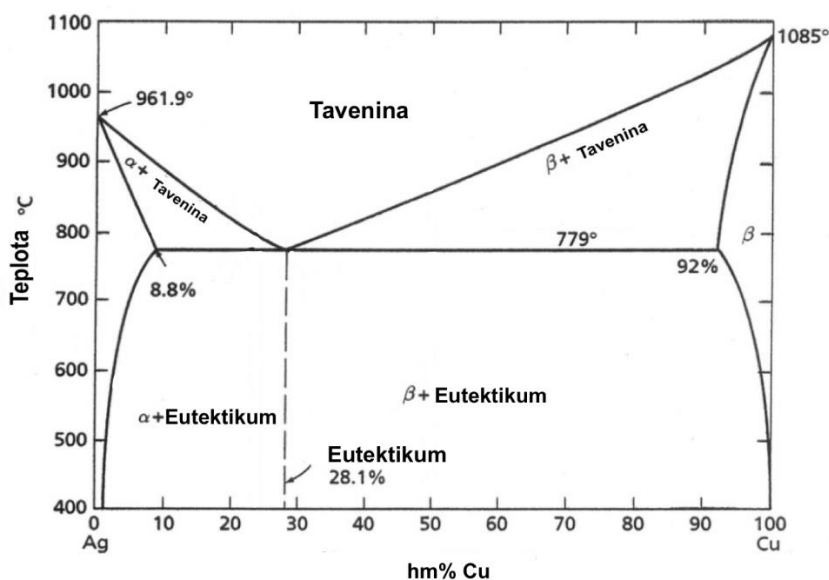
V případě přípravy substrátu pro SERS je žádoucí co nejjemnější struktura pro vytvoření co největšího porézního povrchu, který zvyšuje Ramanův signál [5]. Této jemné mikrostruktury lze dosáhnout právě v oblasti mezery rozpustnosti, kde prvky netvoří homogenní tuhý roztok.

V případě výroby substrátu metodou práškové metalurgie lze dosáhnout metastabilní homogenní mikrostruktury, která se při tepelném zpracování rozpadá na heterogenní strukturu dvou fází, jemnější než při odlévání slitiny o daném složení. Tato metastabilní homogenní struktura je nerovnovážná, má pozitivní změnu entalpie ΔH a v určitém koncentračním rozmezí tedy vykazuje pozitivní změnu Gibbsovy energie ΔG . Musí tedy odolat termodynamické hnací síle, která působí ve prospěch jejich rozpadu. [13]

2.2 Binární systém Cu-Ag

Jedná se o binární systém, který za pokojové teploty nevykazuje vzájemnou rozpustnost složek, jak lze vyčíst z binárního rovnovážného diagramu (**obrázek 4**). Platí, že Gibbsova směšovací energie těchto prvků je za nízkých teplot kladná v celém koncentračním rozpětí a prvky tedy netvoří homogenní tuhý roztok. Dle diagramu lze vyzorovat, že se jedná o eutektický systém s eutektickým složením 28,1 hm% Cu a oboustrannou klesající rozpustností. Maximální rozpustnost Cu v Ag je 8,8 hm% Cu a maximální rozpustnost Ag v Cu je 8% Ag, oboje při eutektické teplotě 779°C. [10]

Diagram obsahuje tři oblasti, kde je termodynamicky stabilní jedna fáze. Jedná se o oblast taveniny, oblast tuhého roztoku α , což je tuhý roztok mědi ve stříbře, jehož struktura je kubická plošně centrovaná (FCC) a oblast tuhého roztoku β , což je tuhý roztok stříbra v mědi, také s FCC strukturou. Dále se v diagramu vyskytují dvě oblasti koexistence taveniny a tuhého roztoku a oblast omezené mísitelnosti v pevném stavu kde koexistují fáze α a β , které se liší chemickým složením. [11]



Obrázek 4: Binární rovnovážný diagram Ag-Cu [16]

Stříbro patří do skupiny ušlechtilých kovů a jeho teplota tání se pohybuje okolo 962 °C. Měrná hmotnost stříbra je 10 490 $kg.m^{-3}$. [14]

Měď je kov se střední teplotou tání, která se pohybuje okolo 1085 °C a její měrná hmotnost je 8 940 $kg.m^{-3}$. [14]

Tavení slitin mědi probíhá v kelímkových pecích. Ty mohou být odporové, plynové i indukční. Odlévání je prováděno do pískových i kovových forem. Při tavení slitin mědi většinou dochází k oxidaci a naplynění vodíkem způsobenému vlhkostí. [15]

3 Vybrané výrobní metody nemísitelných slitin

3.1 Slévárenství

Slévárenství je poměrně stará technologie výroby kovových výrobků (první záznamy pochází již z dob Starověkého Egypta). Podstatou je odlévání roztaveného kovu do forem za vzniku odlitku. Odlitek může být velice různorodý jak tvarově, tak velikostně. Výroba součástí odléváním má několik výhod, mezi které patří kromě různorodosti tvaru a velikosti také možnost dosažení vysoké tuhosti odlitku, možnost zpracování většiny kovů, vysoké využití materiálu, nízká cena a možnost ovládnutí struktury odlitku pomocí řízeného tuhnutí a tepelného zpracování. Dle způsobu odlévání rozlišujeme gravitační lití a lití za zvýšených sil. Lití za zvýšených sil lze rozdělit na nízkotlaké, vysokotlaké a odstředivé. [16]

Prvním krokem pro zhotovení odlitku je tvorba formy pro odlévání. Pomocí modelu odlitku je zhotovena buďto trvalá nebo netrvalá forma. Trvalou formu lze po vytvoření odlitku znova použít. [16]

Tavení neželezných kovů a slitin probíhá buďto v elektrických nebo plynových pecích. V případě elektrických pecí se jedná o pece odporové a indukční. V elektrické indukční peci dochází k tavení vsázky indukčním účinkem střídavého proudu. Většinu slévárenské výroby tvoří výroba oceli. Zbytek výroby se zaměřuje na výrobu litin a výrobu neželezných kovů, mezi které patří hlavně slitiny hliníku, zinku, mědi a hořčíku. [17]

3.1.1 Tavení kovu

Při tavení přechází kovy do kapalného skupenství a vytvářejí tak homogenní taveninu, která má požadované složení a čistotu. Při tavení je třeba věnovat pozor nejen vzájemné rozpustnosti složek slitiny, ale také atmosféře a pecní vyzdívce, se kterými mohou jednotlivé roztavené složky snadno reagovat. [15]

Kovy při tavení bývají často reaktivní vůči prostředí, zejména pak vůči kyslíku. Míru takové reakce popisuje veličina s názvem chemická afinita. Afinitu lze definovat jako zápornou změnu volné entalpie během izobarického děje. Afinita vyjadřuje hnací sílu reakce neboli práci potřebnou pro rozklad vzniklé sloučeniny. Platí tedy vztah

$$(afinita)_{p,T} = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S, \quad (10)$$

který říká, že velikost afinity je rovna záporné změně Gibbsovy energie. [15]

3.1.2 Plnění forem a tuhnutí odlitku

Plnění forem je nejkritičtější část výroby odlitku. V tomto kroku hrozí znehodnocení odlitku zejména kvůli nedostatečné zabíhavosti taveniny, znehodnocení formy či vzniku nevhodného teplotního pole v odlitku. Způsob plnění forem lze ovlivnit především vhodnou konstrukcí vtokových soustav, které musí zajistit zaběhnutí taveniny do všech částí odlitku před ztuhnutím. [15]

Jelikož je struktura kovů krystalická, je proces tuhnutí nazýván krystalizace. Průběh krystalizace je při slévárenském procesu velmi významný, jelikož značně ovlivňuje výsledné vlastnosti a strukturu odlitku. Vítaným procesem je možnost ovládnutí struktury odlitku pomocí odvodu tepla během krystalizace, a tedy zlepšení kvality litých výrobků. [15]

3.1.3 Odlévání nemísitelných roztoků

Ačkoliv nemísitelné roztoky nabízejí mnoho nových způsobů využití a příležitostí k výzkumu, jejich výroba je stále poměrně složitá. Jestliže se u roztoku jedná o nemísitelnost složek v tekutém stavu (například kvůli vysokému rozdílu jejich hustot), dochází k separaci fází a vzniku velkých oblastí tvořených jednou fází, čímž klesají požadované vlastnosti slitin. V případě, kdy u nemísitelného roztoku nedojde k separaci fází v tekutém stavu, dochází při tuhnutí taveniny ke krystalizaci a vzniká tak dvoufázová struktura, která je jemnější a její mechanické vlastnosti jsou příznivé. Příčinou vzniku této dvoufázové struktury je termodynamická hnací síla, působící proti mísení složek a tvorbě tuhého roztoku. V případě odlévání nemísitelných roztoků je složité tuto krystalizaci jednotlivých fází potlačit a dosáhnout struktury, která by byla homogenní. [13]

Čím déle proces tuhnutí probíhá, tím více dochází k separaci fází. Výslednou mikrostrukturu lze tedy ovlivnit rychlostí ochlazování, kde platí, že čím je rychlost ochlazování vyšší, tím jemnější mikrostruktura vzniká. [12]

Často je tedy vhodnější využít pro tvorbu slitin nemísitelných složek právě mechanické legování, které neobsahuje proces tuhnutí, při kterém dochází k největší separaci. [13]

3.2 Prášková metalurgie

Prášková metalurgie je vědní obor, který se zabývá výrobou kovových a nekovových prášků, které se následně zpracovávají do určitých tvarů a vlastností. I když se jedná o způsob výroby, který byl používán již v dávných dobách, největšího rozvoje se v práškové metalurgii dosáhlo v posledních letech. Nové typy prášků umožňují výrobu materiálů s požadovanými mechanickými vlastnostmi, mnohofázové kompozitní materiály i nerovnovážné amorfni struktury. Díky práškové metalurgii jsme schopni využít široké spektrum slitinových systémů a vytvořit materiály s řízenou pórovitostí. [18]

3.2.1 Mechanické legování

Mechanické legování je způsob zpracování prášku zahrnující opětovné spojování a fragmentaci částic prášku ve vysokoenergetickém kuličkovém mlýnu za vzniku homogenní struktury [19]. Podstatou je výroba kompozitu s rovnoměrným rozprostřením kovových fází [18]. Díky této technice jsme schopni vytvořit řadu rovnovážných a nerovnovážných fází, jako například přesycené tuhé roztoky, krystalické a quazikrystalické intermediární fáze a amorfní slitiny [19]. Během mletí je uplatňován princip sváření zastudena a následná fragmentace částic [19].

Při mechanickém legování tedy může dojít k promísení i těch složek, které by za normálních podmínek mísit nešly. Lze tedy vytvořit metastabilní tuhý roztok, který se při dodání aktivační energie rozpadne na mikrostrukturu tvořenou separovanými fázemi. Taková mikrostruktura je jemnější než při vzniku fází vzniklé při odlévání. [13]

Proces mechanického legování spočívá ve smíchání prášků ve správném poměru a připravení do mlecí misky společně s mlecím médiem (nejčastěji to jsou ocelové kuličky) [19]. Tato miska je dále vložena do mlýnu na určitý čas, dokud není dosaženo požadované struktury, kdy je chemické složení každé částice stejné jako průměrné složení původní směsi prášku [19]. Při mechanickém legování většinou dochází ke zmenšení zrn, to ale neplatí pro vysoce tvárné materiály [20]. V mlýnu dochází k interakci mezi kuličkami a práškem, který podstupuje nepřetržitý cyklus plastické deformace, lomu a opětového spojení [18]. Následně je potřeba z prášku vytvořit požadované těleso určitého tvaru a mechanických vlastností. To lze provést lisováním a slinováním, které většinou probíhá za zvýšených teplot [18].

Tvarování lze provést několika způsoby. Nejrozšířenějším je lisování prášku v záпустce nebo lisování za tepla neboli Hot Pressing, které probíhá za zvýšených teplot. Dále izostatické lisování, které může probíhat buď za tepla nebo za studena. Dalšími možnostmi jsou válcování, kování a protlačování. Lze použít i metody bez zvýšeného tlaku. Těmi jsou například volné spékání práškové hmoty ve formě, keramické lití a injekční vstřikování. [18]

Vytvarovaný prášek lze podrobit tepelnému zpracování. Nejčastěji se používá žihání, které je důležité pro relaxaci mechanicky indukovaného napětí [20]

Hlavním problémem mechanického legování je vysoký počet parametrů, které je třeba kontrolovat, jako jsou materiál mlecích misek a mlecího média, atmosféra uvnitř misky, mlecí čas a rychlost mletí, poměr hmotnosti mlecího média ku hmotnosti prášku, počet a rozměr mlecího média, frekvence kolize mezi mlecím médiem a mnoho dalších [20]. Dalším problémem je kontaminace mlecím vybavením a atmosférou [20].

3.2.2 Vlastnosti prášků

Chemické vlastnosti prášků jsou dány jejich chemickým složením. To je často ovlivněno způsobem výroby a zpracováním prášku. Při skladování a manipulaci kovové prášky vstřebávají značné množství plynů a vlhkosti z atmosféry, což vede k tvorbě povrchových oxidů, které ovlivňují lisování a spékání prášku. Množství kontaminace oxidy vzrůstá s klesající velikostí částic a s rostoucí aktivitou povrchu kovového prášku. [18]

Mezi fyzikální vlastnosti prášků patří tvar částic, jejich velikost, měrný povrch, měrná hmotnost a mikrotvrdoost. Z nich nejdůležitější je právě tvar částic, který ovlivňuje technologické vlastnosti prášku. V případě mletí prášků v kulových mlýnech vzniká úlomkovitý tvar prášku. [18]

3.2.3 Tvarování a slinování prášku

Z práškového materiálu je potřeba vyrobit kompaktní těleso určitého tvaru. Toho dosáhneme pomocí tvarování a slinování prášku. Tvarování prášku je důležité pro získání potřebných rozměrů, ovlivňuje výslednou pórovitost a díky nárůstu pevnosti usnadňuje manipulovatelnost. Nejčastější metody tvarování jsou metody s použitím tlaku, jako například lisování, válcování, protlačování, kování, a tvarování injekčním vstřikováním. Mezi metody bez použití tlaku patří volné spékání práškové směsi ve formě a keramické lití. [18]

Jelikož pevnost tělesa kompaktního prášku většinou nebývá dostatečná, je třeba dosáhnout vyhovující pevnosti slinováním. Jedná se o tepelné zpracování při teplotě nižší, než je teplota tavení. Při slinování dochází k zhušťování prášku a objemovým a geometrickým změnám. Vzniká tak tuhé pórovité těleso. [18]

Je-li u výrobku pórovitost přípustná, nebo dokonce žádaná, dochází ke slinování pouze jednou. Při požadovaném snížení pórovitosti se slinování provádí vícekrát, nejčastěji dvakrát. [21]

Jelikož se proces slinování uskutečňuje difúzní cestou, jsou nejdůležitějšími parametry teplota a čas [21]. Teploty slinování se běžně pohybují v rozsahu 0,65 až 0,8 teploty tavení složky s nejvyšší teplotou tavení. Jestliže tato teplota převyšuje teplotu tavení jiné složky soustavy, pak se jedná o slinování za vzniku kapalné fáze. [18]

Existuje několik metod slinování prášku. Patří mezi ně například lisování za tepla (HP), izostatické lisování za tepla (HIP), izostatické lisování za studena (CIP) nebo metoda Spark Plasma Sintering (SPS). [18]

Při metodě HIP dochází k současnému lisování a slinování vzorku, následné tepelné zpracování tedy není nutně potřeba. HIP probíhá za teplot v rozmezí 800 až 1500 °C. V extrémních případech lze dosáhnout teploty až 2000 °C. Lisovacím médiem je nejčastěji argon. [18]

Probíhá-li konsolidace metodou SPS, pak dochází k průchodu pulzujícího elektrického proudu tělesem. Ke spékání dochází ve třech fázích za působení různých mechanismů, kterými jsou působení plazmového tepla (přenos tepla pomocí

ionizovaných plynů, vznik krčků mezi částicemi), Jouleova tepla (zvýšení difuze v krčcích a rozšíření krčků) a vznik plastické deformace (změna do požadovaného tvaru). [22]

3.2.3.1 Lisování prášku v zápustce

Jedná se o nejrozšířenější metodu tvarování prášku. Na začátku je prášek volně nasypán do zápustky. V důsledku tlaku, který je na prášek vyvíjen dochází k přemísťování a rotaci částic. Když je možnost přemísťování částic vyčerpána, dojde ke vzniku plastické deformace v oblastech styku částic, kde se bodové styky mění na plošné. Nadále se plastická deformace realizuje i v objemu částic. Vzniká tak výlisek s určitou soudržností, hustotou a pevností. Hodnoty těchto vlastností rostou spolu s působícím tlakem.

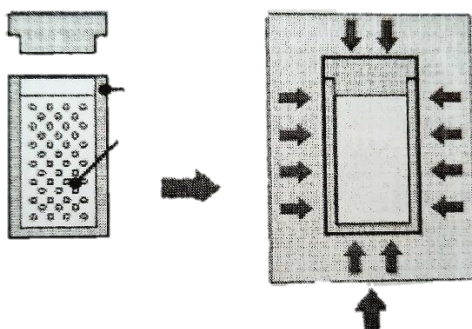
Výsledná hustota a vlastnosti výlisku nejsou kvůli vznikajícímu tření mezi jednotlivými částicemi a mezi práškem a stěnami zápustky rozloženy rovnoměrně, jelikož toto tření zabraňuje rovnoměrnému přenosu tlaku.

Lisování může také probíhat při zvýšené teplotě. Takto funguje například lisování za tepla (Hot Pressing - HP). Zde je lisovací nástroj vyroben z žárupevného materiálu a je využíván buď indukční ohřev nebo pec s odporovým ohřevem v závislosti na vodivosti materiálu. [18]

3.2.3.2 Izostatické lisování za studena (CIP)

Izostatické lisování za studena neboli CIP (Cold Isostatic Pressing) je metoda lisování prášku za působení rovnoměrného tlaku. Rovnoměrný tlak působí na výlisek, který je uložen v gumovém ochranném obalu, ze všech stran (**obrázek 5**). Tlak je přenášen médiem, kterým je kapalina (nejčastěji voda nebo olej), do které je výlisek ponořen. Lze dosáhnout lisovacích tlaků až 1400 MPa, běžné jsou však tlaky okolo 350 MPa. [18]

Výhodami jsou rovnoměrná hustota výlisku, vysoká pevnost, nižší vnitřní napětí a tvarová variabilita. [18]



Obrázek 5: Schéma izostatického lisování za studena [21]

4 Experimentální část

4.1 Volba materiálu

Pro přípravu vzorků byl zvolen materiál o chemickém složení $\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$. Toto složení bylo vybráno z důvodu požadované mikrostruktury, kde je vhodný obsah stříbra mezi 25 a 30 atomovými procenty. Při tomto obsahu vzniká vhodná struktura, kterou lze leptat, aniž by došlo ke vzniku příliš velikých prasklin ve vzorku. [6]

Cílem je získat jemnozrnnou dvoufázovou mikrostrukturu, ze které se následně odleptá měděná fáze, a získat tak stříbrný substrát vhodný pro SERS. Slitina o daném složení je blízká eutektiku a nachází se v oblasti mezery rozpustnosti, kde měď a stříbro spolu nevytváří homogenní tuhý roztok. Nabízí se tedy použít metodu práškové metalurgie, kdy vznikne nerovnovážený homogenní tuhý roztok těchto dvou složek. Po následném tepelném zpracování se tento tuhý roztok rozpadá na dvě rozdílné fáze a vytváří tak velice jemnou mikrostrukturu.

Pro porovnání různých metod výroby substrátu byly vytvořeny dva druhy vzorků. Jeden druh byl vyroben pomocí metody práškové metalurgie a druhý odléváním. Na výsledných vzorcích lze pozorovat rozdíl mezi vzniklými mikrostrukturami a lze zhodnotit vhodnost jejich dalšího zpracování pro SERS substrát.

4.2 Příprava vzorků práškovou metalurgií

Příprava vzorků vyrobených práškovou metalurgií probíhala v ochranné argonové atmosféře, aby se v co největší míře zabránilo kontaminaci a oxidaci prášků. Použité prášky byly stříbro o čistotě 99,9% s velikostí částic 5-8 μm a měď o čistotě 99,7% s velikostí částic <45 μm .

4.2.1 Mechanické legování

Prášky byly namíchány pod ochrannou atmosférou v daném poměru tak, aby bylo zachováno zvolené složení $\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$. Celková hmotnost namíchaného prášku byla 30 g. Následně byly vloženy do mlecí misky spolu s mlecím médiem, kterým byly tvrzené ocelové kuličky o průměru 10 a 15 mm. Poměr kovového prášku a mlecích kuliček byl 1:10. Mletí probíhalo v planetovém kulovém mlýnku Fritsch pulverisette 6 při rychlosti 240 ot./min. Doba mletí byla nastavena v cyklech po 30 minutách kontinuálního mletí a 30 minutách přestávky.

Vzorky prášků byly v průběhu mletí postupně odebírány a zkoumány. Proces mletí byl zastaven v okamžiku dosažení vhodné mikrostruktury takto mechanicky legovaného prášku, tj. homogenní mikrostruktura a chemické složení jednotlivých částic prášku. Vzorky prášků byly odebrány po časových úsecích 15, 20, 30, 40 a 60 hodin mletí.

4.2.2 Konsolidace

Jelikož bylo nežádoucí ovlivnění vzorku zvýšenou teplotou, byla pro konsolidaci zvolena metoda CIP. Při konsolidaci byl prášek nejdříve jednostranným lisováním v zápustce vytvarován do požadovaného tvaru, kterým byl válec o průměru 8 mm a výšce 4 mm. Toto tvarování bylo zvoleno pro snazší manipulaci se vzorkem při jeho dalším zpracování. Maximální dosažený tlak při tomto lisování byl 20 MPa a výdrž na tomto tlaku byla 120 sekund.

Nadále došlo k izostatickému lisování za studena (metoda CIP). Pro lisování metodou CIP byly vzorky vloženy do tří vrstev ochranného obalu a následně vloženy do lisovací komory naplněné olejem. V komoře o průměru 60 mm byla trnem vyvinuta síla působící na hladinu kapaliny 1989 kN vytvářející tlak o hodnotě 700 MPa. Výdrž na tomto tlaku byla 5 minut.

4.2.3 DSC analýza a žihání

Následně byla na konsolidovaném vzorku provedena analýza tepelných pochodů pomocí metody diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Při analýze byla část konsolidovaného prášku metodou CIP vložena do korundového kelímku s víčkem. Jako reference byl použit identický prázdný korundový kelímek. Měření probíhalo v ochranné heliové atmosféře.

Při analýze byl měřen rozdíl teplot vzorku a referenčního kelímku pomocí termočlánku, se kterým byl kelímek v kontaktu. Toto měření probíhalo ve dvou po sobě následujících tepelných cyklech. Získanými daty z tohoto měření byla závislost tepelného toku mezi zkoumaným a referenčním vzorkem na teplotě. Při prvním měření dochází k přechodu vzorku do stabilního stavu. Druhý ohřev je referenční a poskytuje informaci o rovnovážném chování materiálu. Analýza probíhala v pěti měřeních, s různými rychlostmi ohřevu. Jednalo se o rychlosti 3, 4, 5, 7 a 8 K/min. Byla nashromážděna data, díky kterým lze analyzovat přeměny, v závislosti na teplotě, které ve vzorku probíhají. Navíc byla tato data použita pro stanovení kinetických parametrů rozpadu mikrostruktury pomocí Friedmanovy metody, díky kterým byly stanoveny závislosti teploty žihání na čase.

Data z DSC měření byla následně zpracována. Jako první došlo k odečtu tepelných toků při prvním a druhém ohřevu. Byla tak získána grafická závislost, na které je vyobrazen pík tepelného toku proběhlé reakce. Tato data byla vložena do softwaru, ve kterém byla data zpracována a byly vykresleny s-křivky a graf znázorňující závislost teploty přeměny na čase pro jednotlivé podíly nové fáze (koeficienty přeměny). Dle vykreslených závislostí byla určena teplota žihání 250°C při výdrži 3 hodiny.

Na základě parametrů stanovených po DSC analýze byl konsolidovaný vzorek žihán v elektrické peci na vzduchu. Po tomto tepelném zpracování by mělo dojít k rozpadu vzorku na heterogenní směs dvou fází. Po žihání proběhlo chlazení vzorku ve vodě.

4.3 Příprava vzorků odléváním

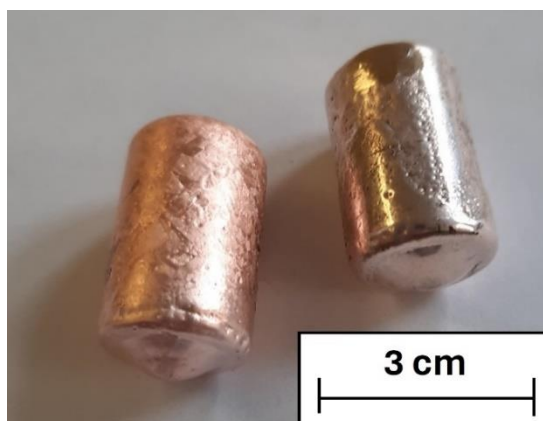
Pro odlití vzorků byla navážena vsázka o objemu 7,3 ml v tekutém stavu o složení 23,9 g Ag a 44,4 g Cu, což tvoří stejné atomární složení jako u vzorku připravovaném práškovou metalurgií ($\text{Ag}_{25}\text{Cu}_{75}$).

Vsázka byla tavena ve vakuové indukční peci INDUTHERM MC 15 (**obrázek 6**) pod ochrannou argonovou atmosférou, aby se zabránilo nežádoucí oxidaci při tavení. Vsázka byla připravena a následně tavena v keramickém SiO_2 kelímku s grafitovou vložkou.

Nejdříve byly odlity dva ingoty (**obrázek 7**) pro zkompaktnění vsázky, aby bylo možné všechny materiál roztavit a následně odlít najednou. Odlévání bylo provedeno do měděné kokily s Al_2O_3 povlakem. Měděná kokila byla použita pro vyšší rychlost ochlazení taveniny. Povlak byl použit pro snazší vyjmutí měděné slitiny z měděné kokily.

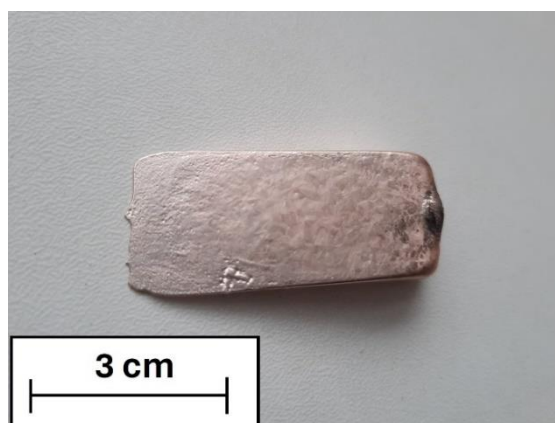


Obrázek 6: Vakuová indukční pec INDUTHERM MC 15



Obrázek 7: Ingoty připravené pro odlévání vzorku

Pro finální odlití byla použita měděná kokila klínového tvaru, díky které bylo následně možné pozorovat struktury vzniklé při různých rychlostech tuhnutí. Ze vzniklého odlitku (**obrázek 8**) byly nadále vytvořeny metalografické výbrusy stejným postupem jako v případě vzorků připravovaných práškovou metalurgií. Byly rovněž pořízeny snímky a mapy chemického složení vzorku na skenovacím elektronovém mikroskopu.



Obrázek 8: Klínový odlitek Cu75Ag25

4.4 Příprava metalografických výbrusů

Ze všech výše zmíněných vzorků (tj. prášek po 15, 20, 30, 40 a 60 hodinách mletí, prášek podrobený DSC analýze, prášek konsolidovaný metodou CIP, konsolidovaný prášek po tepelném zpracování a odlévaný vzorek) byly vytvořeny metalografické výbrusy.

Vzorky byly zality do vodivé epoxidové pryskyřice, aby byla možná jejich další analýza na skenovacím elektronovém mikroskopu. Po zalití do pryskyřice byly vzorky postupně broušeny brusnými papíry obsahujícími SiC zrna s hrubostí 800, 1200, 2400 a 4000 zrn/cm². Chladicím médiem při broušení byla voda. Následně byly vzorky leštěny pomocí 3 μm a 1 μm diamantové pasty, kde byl jako chladící médium použit ethanol. Stav výbrusů byl postupně kontrolován pomocí světelného mikroskopu. Pro lepší kvalitu povrchu bylo následně použito mechano-chemické leštění pomocí OP-U, což je suspenze koloidního křemíku používaná pro finální leštění.

Následně byly pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) pořízeny snímky všech vzorků. Také byla provedena energiově-disperzní spektroskopie (EDS), na základě které byly vytvořeny mapy zobrazující chemické složení sledovaných oblastí.

4.5 Výsledky z práškových vzorků

4.5.1 Prášek po 15 hodinách mletí

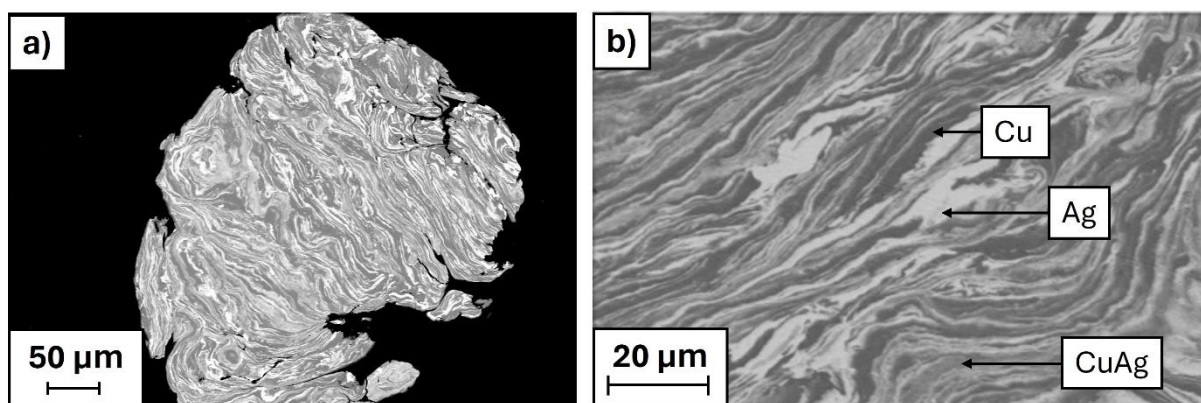
Jako první byl v procesu mletí odebrán a zkoumán prášek po 15 hodinách mletí. Vzorek byl podroben rentgenové strukturní analýze, zkráceně XRD (X-ray diffraction). Při této analýze bylo zjištěno fázové složení prášku, které potvrdilo výskyt tří fází. Naměřené hodnoty jsou zapsány v **tabulce 1**.

Tabulka 1: Podíl fází ve struktuře po 15 hodinách mletí

Fáze	Procento výskytu ve struktuře	Mřížkový parametr [Å]
Cu	61,1%	3,62
Ag	27,4%	4,09
CuAg	11,5%	3,75

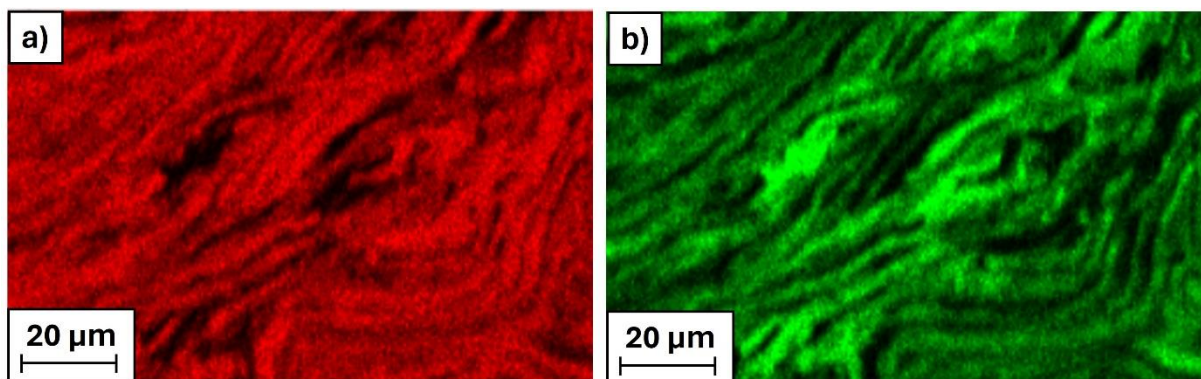
Pro porovnání mřížkových parametrů byly vyhledány mřížkové parametry čistého stříbra a čisté mědi. U mědi se jedná o 3,615 Å a u stříbra je mřížkový parametr roven 4,0862 Å [23]. Z výsledků je tedy patrné, že v průběhu zpracování vzorku nedošlo ke změně mřížkového parametru mechanicky legovaných kovů.

Pomocí SEM byly pořízeny snímky mikrostruktury (**obrázek 9**), které lze pozorovat níže. Ze snímků je patrné, že nedošlo k dostatečnému promísení složek prášku. Na fotografiích lze pozorovat 3 fáze, a to fázi stříbrnou (oblasti světlé barvy), fázi měděnou (oblasti tmavě šedé barvy) a fázi, kde již došlo k promísení prvků a vzniku metastabilního tuhého roztoku (oblasti světle šedé barvy). Bylo naměřeno, že průměrné složení jednotlivých částic prášku přibližně odpovídá zvolenému chemickému složení, avšak u jednotlivých zrn se mírně liší. U vybraných částic bylo provedeno měření a obsah stříbra jedné částice prášku se pohyboval mezi 23 a 27 at%.



Obrázek 9: a) Mechanicky legovaný prášek po 15 hodinách mletí, b) Mikrostruktura po 15 hodinách mletí

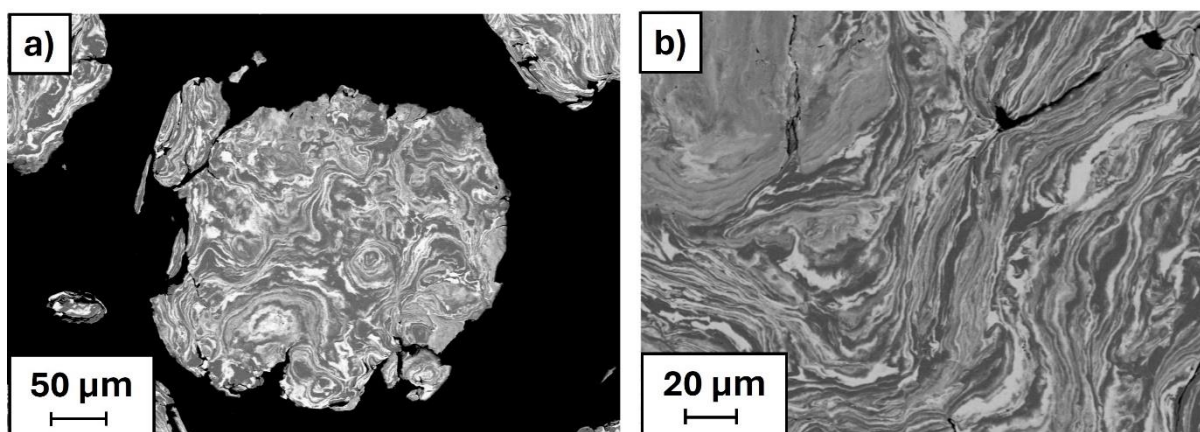
Na vzorku prášku po 15 hodinách mletí byla provedena EDS a byly tak vytvořeny mapy zobrazující výskyt jednotlivých prvků (**obrázek 10**). Na vyobrazených mapách je výskyt stříbra znázorněn zelenou barvou a výskyt mědi červenou barvou. Při porovnání se snímky na **obrázku 9** lze potvrdit, že světlé oblasti jsou tvořeny stříbrem a tmavé oblasti jsou tvořeny atomy mědi.



Obrázek 10: EDS mapy po 15 hodinách mletí – a) Cu mapa, b) Ag mapa

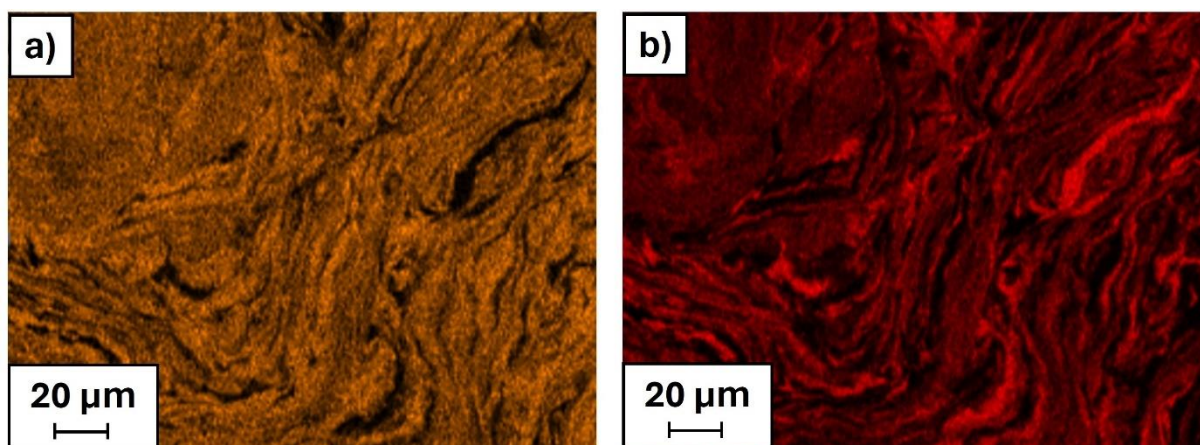
4.5.2 Prášek po 20 hodinách mletí

Dalším zkoumaným vzorkem je prášek, jehož mletí trvalo 20 hodin. Ze snímků pořízených pomocí SEM (**obrázek 11**) lze poznat, že stále nedošlo k požadovanému promíchání prvků do celistvé homogenní struktury. Lze však oproti vzorku po 15ti hodinách mletí pozorovat více oblastí, kde již k mísení dochází (světle šedé oblasti). Průměrné složení těchto oblastí se blíží námi zvolenému složení slitiny, a to 25 at.% stříbra a 75 at.% mědi. I v těchto oblastech lze ale stále pozorovat tmavší a světlejší místa lišící se chemickým složením. Bylo také naměřeno, že oblasti bohaté na stříbro obsahují malé množství mědi (okolo 7 at.%), ovšem měděné oblasti jsou téměř ze sta procent tvořeny mědí. Lze tedy předpokládat, že k mísení dochází postupným průchodem atomů mědi mezi atomy stříbrné fáze.



Obrázek 11: a) Mechanicky legovaný prášek po 20 hodinách mletí, b) Mikrostruktura po 20 hodinách mletí

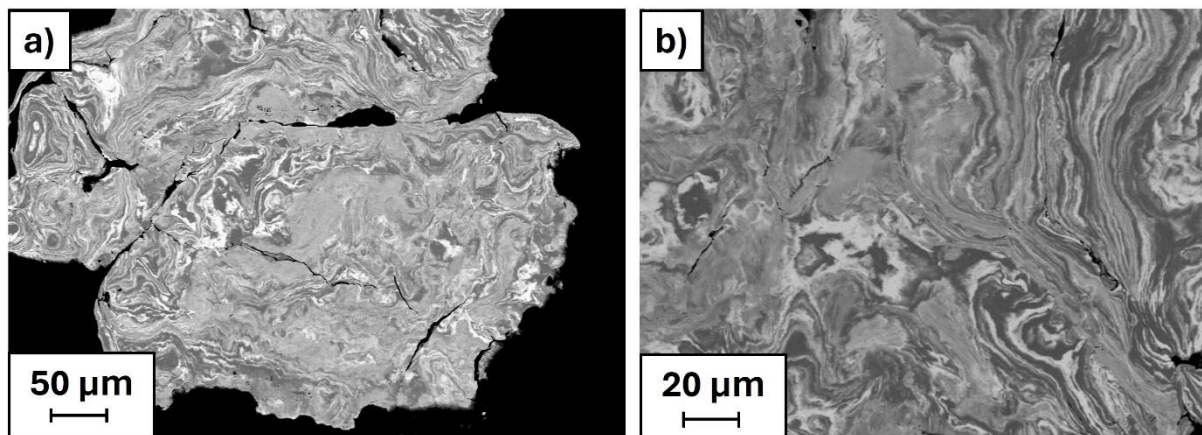
Dle map chemického složení vytvořených pomocí EDS (**obrázek 12**) lze říci, že atomy mědi jsou rozprostřeny více než atomy stříbra. To potvrzuje tvrzení, že mísení probíhá postupem mědi mezi atomy stříbra.



Obrázek 12: EDS mapy po 20 hodinách mletí – a) Cu mapa, b) Ag mapa

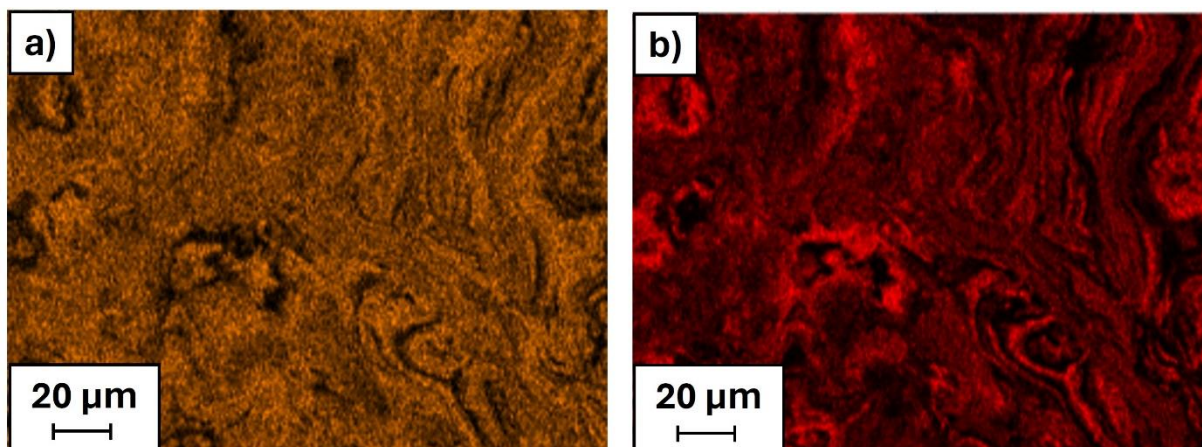
4.5.3 Prášek po 30 hodinách mletí

Následně byly z mlecího mlýnu odebrány vzorky po 30 hodinách mletí (**obrázek 13**). Na těchto snímcích pořízených pomocí SEM jsou rozsáhlé oblasti, ve kterých už došlo v určité míře k promísení stříbrné a měděné fáze. Průměrné složení jednotlivých zrn se stále mírně liší, ovšem u měřených vzorků se již pohybuje obsah stříbra pouze v rozmezí mezi 24 a 26 at.%.



Obrázek 13: a) Mechanicky legovaný prášek po 30 hodinách mletí, b) Mikrostruktura po 30 hodinách mletí

Dle map vytvořených pomocí EDS (**obrázek 14**) lze potvrdit, že nedošlo k rovnoměrnému promísení atomů a stále je možné pozorovat oblasti s převážujícím výskytem stříbra nebo mědi.



Obrázek 14: EDS mapy po 30 hodinách mletí – a) Cu mapa, b) Ag mapa

4.5.4 Prášek po 40 hodinách mletí

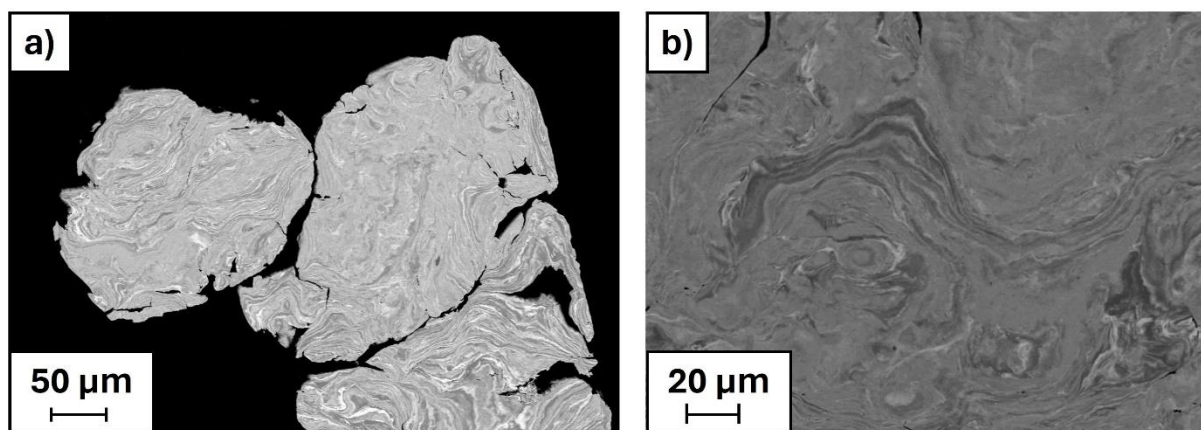
Dalším zkoumaným vzorkem je prášek po 40 hodinách mletí. Vzorek byl opět podroben XRD, jejíž výsledky jsou zapsány v tabulce níže (**tabulka 2**).

Tabulka 2: Podíl fází ve struktuře po 40 hodinách mletí

Fáze	Procento výskytu ve struktuře	Mřížkový parametr [Å]
Cu	48,9%	3,62
Ag	18,6%	4,09
CuAg	32,4%	3,75

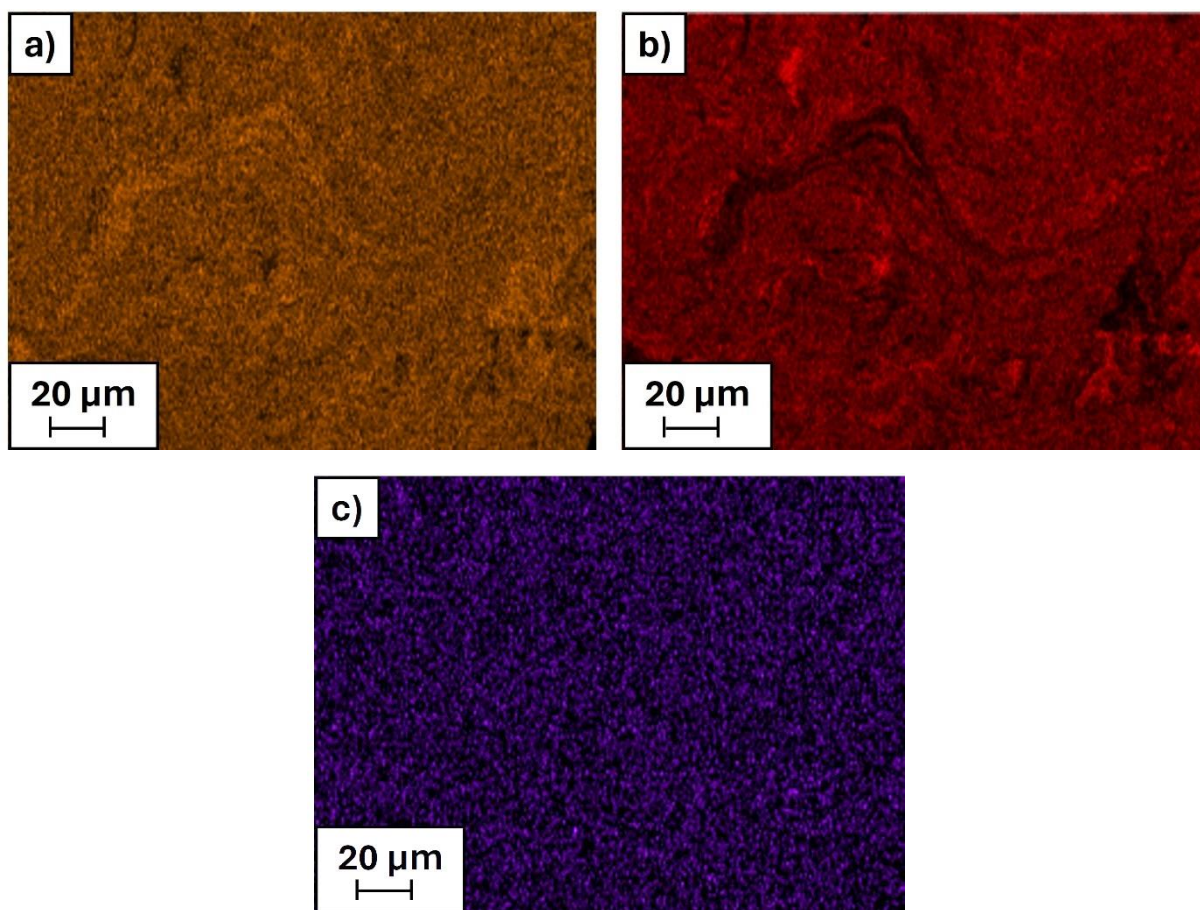
V návaznosti na data uvedená v tabulce lze říci, že narůstá procento výskytu fáze tvořené směsí mědi a stříbra a mřížkový parametr zůstává stále stejný. Dochází tedy stále k postupnému mísení Cu a Ag.

Pomocí SEM byly pořízeny snímky (**obrázek 15**), podle kterých lze určit, že oproti vzorku po 30ti hodinách mletí došlo k výraznému pokroku v promísení komponent prášku. Průměrné složení jednotlivých zrn se pohybuje mezi 25 a 26 at.%, což téměř odpovídá zvolenému chemickému složení. Z obrázků lze pozorovat, že vzniklá lamelární struktura se postupně s narůstajícím časem mletí zmenšuje.



Obrázek 15: a) Mechanicky legovaný prášek po 40i hodinách mletí, b) Mikrostruktura po 40 hodinách mletí

U vzorku byly pořízeny EDS mapy (**obrázek 16**). Lze na nich pozorovat téměř rovnoměrné rozprostření atomů mědi. Také je ovšem možné stále pozorovat oblasti s nízkým výskytem stříbra. Při EDS u tohoto vzorku byl také zjištěn výskyt atomů železa, které se do struktury dostaly pravděpodobně při procesu mletí a jedná se tedy o atomy pocházející z mlecího média a mlecí misky. Bylo naměřeno, že obsah železa v tomto vzorku se pohybuje okolo 0,1 at.%.



Obrázek 16: EDS mapy po 40 hodinách mletí – a) Cu mapa, b) Ag mapa, c) Fe mapa

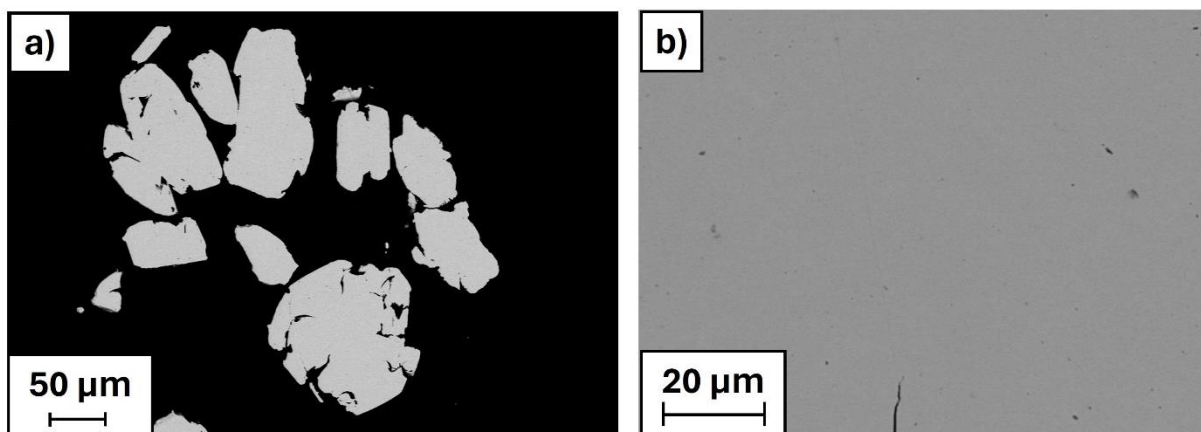
4.5.5 Prášek po 60 hodinách mletí

Vzorek prášku po 60 hodinách mletí byl opět podroben XRD analýze, kde byl zjištěn výskyt pouze jedné fáze. Výsledek z XRD tedy potvrdil, že vzniklá mikrostruktura je homogenní. Výsledek XRD je zobrazen v tabulce níže (**tabulka 3**).

Tabulka 3: Podíl fází ve struktuře po 60 hodinách mletí

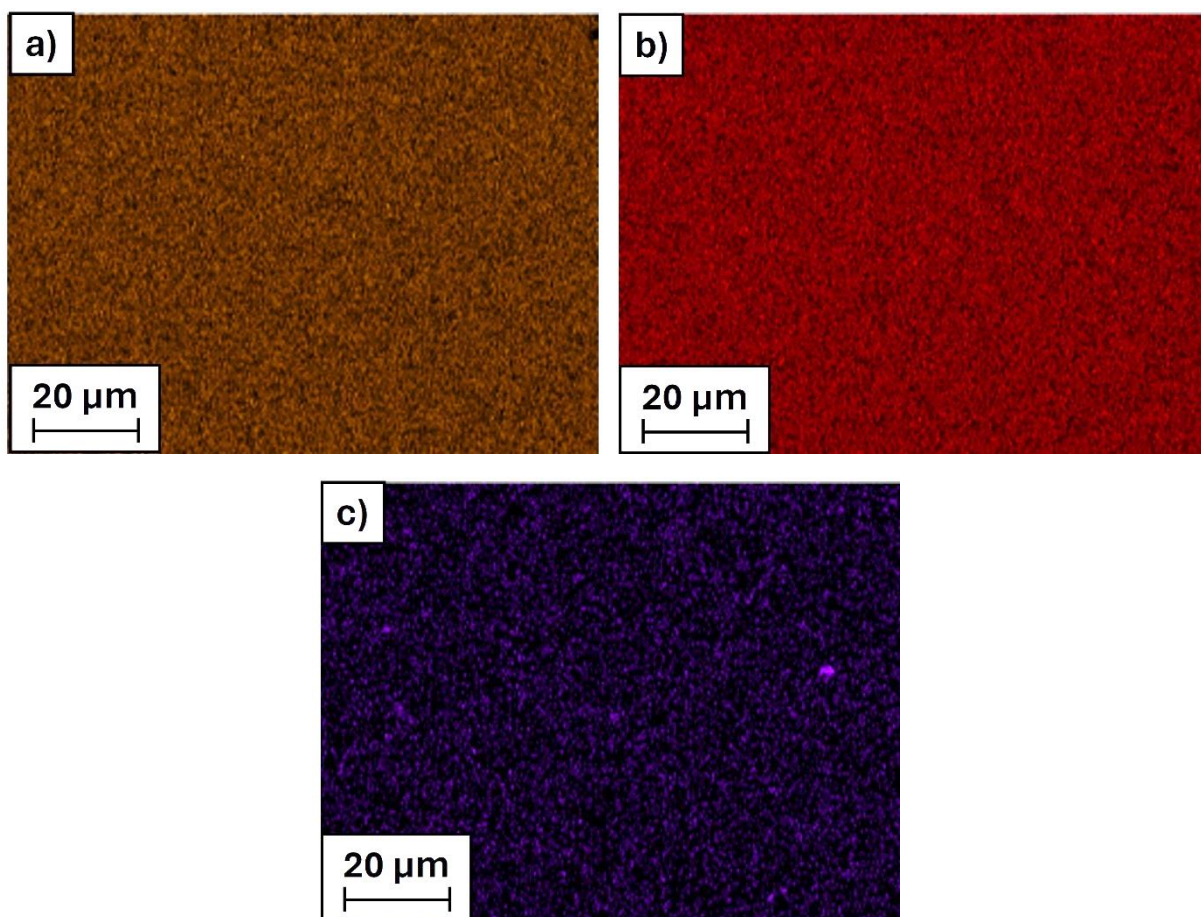
Fáze	Procento výskytu ve struktuře	Mřížkový parametr [Å]
Cu	-	-
Ag	-	-
CuAg	100%	3,75

Kovový prášek byl opět pozorován pomocí skenovacího elektronového mikroskopu a byly pořízeny snímky (**obrázek 17**). V tomto okamžiku byl proces mechanického legování v planetových mlýnech ukončen, jelikož, jak lze pozorovat na fotografiích, se mikrostruktura jeví jako homogenní. Částice prášku jsou tvořeny metastabilním tuhým roztokem stříbra a mědi. Obsah stříbra v jednotlivých oblastech, které byly podrobeny měření, je blízký 25 at.% (odchyka se pohybuje do 0,7 at.%). Je tedy dosaženo úplného promíchání jednotlivých složek.



Obrázek 17: a) Mechanicky legovaný prášek po 60 hodinách mletí, b) Mikrostruktura po 60 hodinách mletí

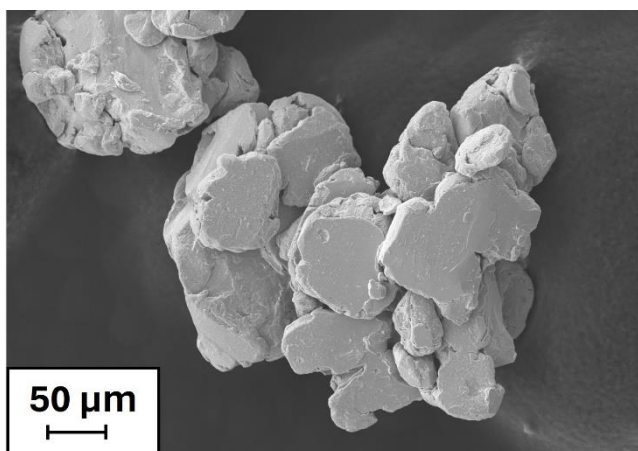
Úplné promísení složek také potvrzují EDS mapy (**obrázek 18**). Lze na nich pozorovat, že došlo k rovnoměrnému rozprostření jednotlivých atomů mědi a stříbra. Obsah železa, které se do vzorku dostalo v průběhu mletí, byl stanoven na 0,3 at.%, došlo tedy k jeho navýšení.



Obrázek 18: EDS mapy po 60 hodinách mletí – a) Cu mapa, b) Ag mapa, c) Fe mapa

Byly také pořízeny snímky volného prášku po 60 hodinách mletí (**obrázek 19**). Lze pozorovat, že jednotlivé částice, které jsou vidět na metalografickém výbrusu (**obrázek 17**), jsou tvořeny shlukem několika menších částic. Bylo provedeno měření, při kterém bylo zjištěno, že velikosti těchto menších částic se pohybují v rozmezí

50 až 130 μm . Velikost shluků tvořených těmito částicemi se pohybuje přibližně v rozmezí 180 až 400 μm . Na částicích lze pozorovat také větší počet relativně hladkých ploch. Ty pravděpodobně vznikly v důsledku vzájemných vysokoenergetických nárazů částic, kdy došlo k jejich deformaci.



Obrázek 19: Částice volného prášku po 60 hodinách mletí

4.5.6 Izostaticky lisovaný prášek

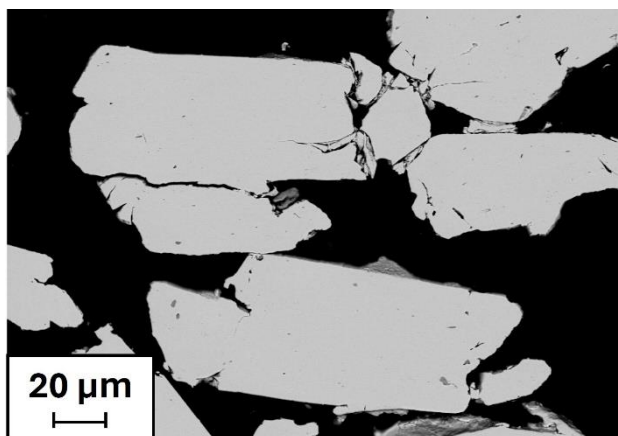
Dalším zkoumaným vzorkem, byl prášek po 60 hodinách mletí a následném lisování pomocí metody CIP. Výsledky XRD potvrdily výskyt pouze jedné homogenní fáze, stejné jako u částic prášku po 60ti hodinách mletí. Během konsolidace tedy nedošlo k rozpadu vytvořené metastabilní mikrostruktury. Výsledky XRD analýzy jsou zobrazeny v tabulce níže (**tabulka 4**).

Tabulka 4: Podíl fází ve struktuře po izostatickém lisování

Fáze	Procento výskytu ve struktuře	Mřížkový parametr [Å]
Cu	-	-
Ag	-	-
CuAg	100%	3,75

Na **obrázku 20** jsou zachyceny částice legovaného prášku po izostatickém lisování za studena (CIP). Částice byly lisovány do tvaru malého válce. Bez tepelného zpracování je však soudržnost tohoto objemového vzorku velice malá a při manipulaci se lisovaný vzorek rozpadá.

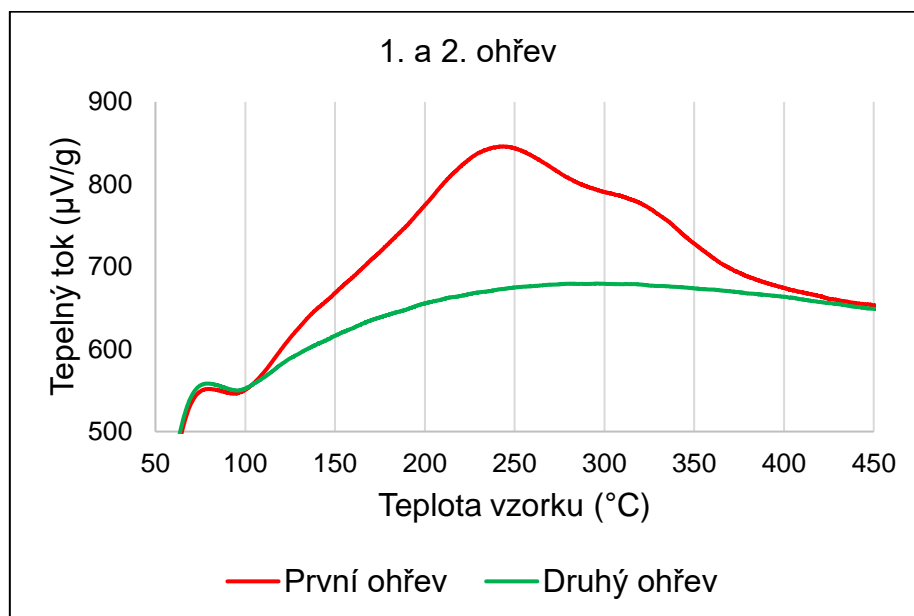
Na snímku lze také pozorovat, že mikrostruktura částic zůstala po lisování zachována a je tedy stejná jako mikrostruktura částic prášku před lisováním (**obrázek 17**). Mikrostruktura částic po lisování je tedy homogenní a jedná se o metastabilní tuhý roztok mědi a stříbra. Izostatické lisování nemá tedy na zkoumanou mikrostrukturu vliv, což je vhodné pro přípravu substrátů z nemísitelných slitin.



Obrázek 20: Mechanicky legovaný prášek po 60 hodinách mletí a izostatickém lisování

Prášek po 60 hodinách mletí a izostatickém lisování byl podroben DSC analýze, aby bylo možné určit teplotu a trvání tepelného zpracování pro vznik požadované mikrostruktury. Cílem je získání co nejjemnější struktury, a tedy zabránění hrubnutí zrn v důsledku dlouhé výdrže na žíhací teplotě. Je třeba také zajistit, aby k reakci, tedy rozpadu struktury, došlo v dostatečné míře. Tyto potřebná data byla získána právě pomocí diferenční skenovací kalorimetrie.

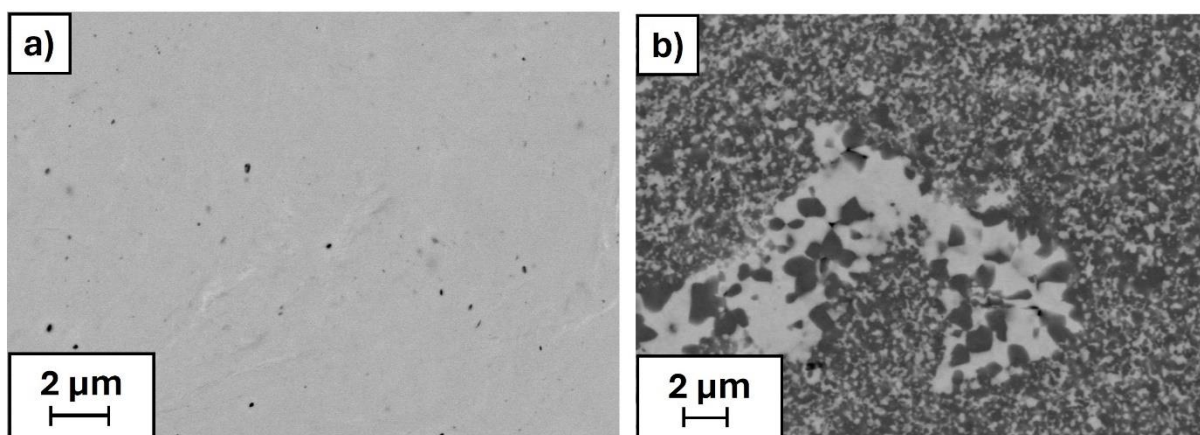
Při DSC měření byly provedeny 2 ohřevy vzorku, z nichž při prvním ohřevu došlo k rozpadu mikrostruktury na stav stabilní. Při druhém ohřevu byl již vzorek ve stabilním stavu a ke změně mikrostruktury tedy nedocházelo. Tento ohřev představoval baseline při nadcházejících výpočtech. Z těchto ohřevů byly získány grafické závislosti tepelných toků na teplotě, pro každou rychlost ohřevu zvlášť (**obrázek 21**).



Obrázek 21: Závislost tepelného toku na teplotě při rychlosti ohřevu 7K/min

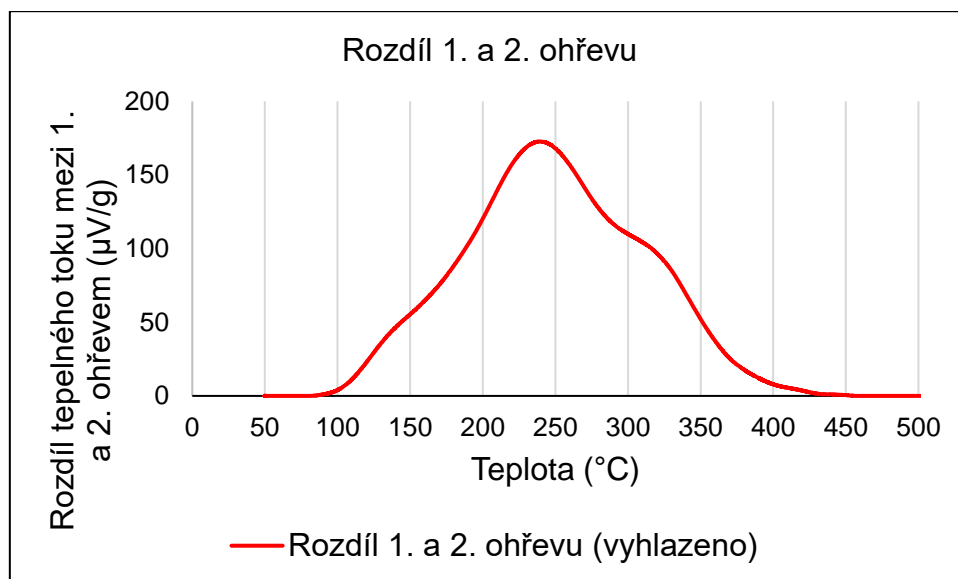
Na obrázku lze pozorovat dvě křivky. Zelená křivka znázorňuje druhý stabilní ohřev (referenční) a červená křivka znázorňuje první ohřev, při kterém došlo k rozpadu mikrostruktury. S rozpadem mikrostruktury souvisí exotermický pík, který lze na obrázku pozorovat v teplotním rozmezí přibližně 120°C až 400°C. Tento pík vznikl v důsledku toho, že při přechodu vzorku z metastabilního do stabilního stavu byla uvolněna přebytečná energie. Po proběhnutí reakce došlo opět k vyrovnání tepelných toků s referenčním ohřevem.

Vzorek, na kterém bylo provedeno DSC byl pozorován pomocí SEM. Jedná se tedy o vzorek, u kterého došlo v důsledku zvýšených teplot k reakci, která je na **obrázku 21** znázorněna píkem. Dle pořízených snímků je patrné, že se jedná o reakci, při které došlo k rozpadu homogenní mikrostruktury na dvoufázovou. K tomuto rozpadu došlo, jelikož homogenní struktura vzniklá po 60 hodinách mletí byla v metastabilním stavu. Ohřevem vzorku byla dodána aktivační energie v podobě tepla potřebná pro rozpad do rovnovážného stavu, tedy stavu, ve kterém stříbro a měď netvoří homogenní tuhý roztok. Struktura před rozpadem a po rozpadu je zobrazena na fotografiích níže (**obrázek 22**). Na základě fotografií lze potvrdit, že během tepelného cyklu došlo k rozpadu na jemnou strukturu tvořenou dvěma fázemi.



Obrázek 22: a) Mikrostruktura mechanicky legovaného prášku před DSC; b) Mikrostruktura mechanicky legovaného prášku po DSC

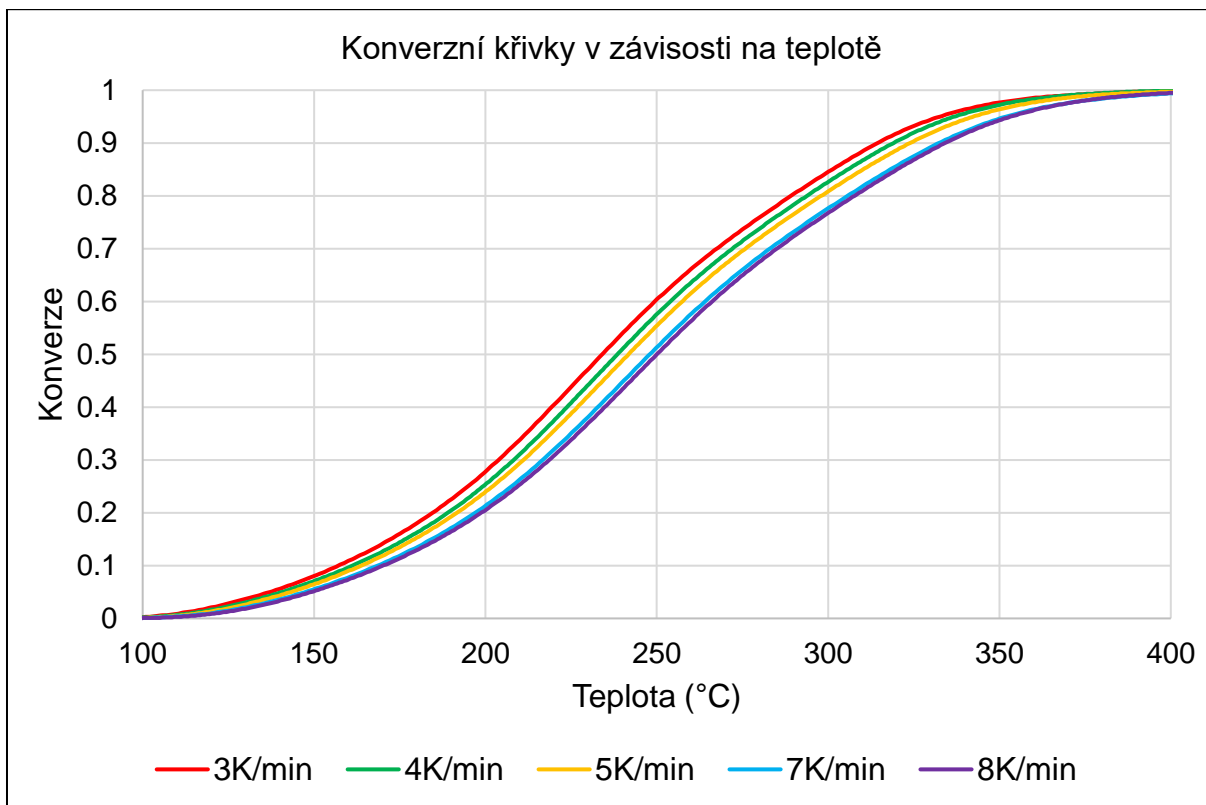
Následně byla DSC analýza opakována s různými rychlostmi ohřevu pro získání dostatečného vzorku dat pro následné zpracování. Zvolené rychlosti ohřevu byly 3, 4, 5, 7 a 8 K/min. Při následném zpracování dat byly tyto dva ohřevy od sebe odečteny a byla tak získána grafická závislost tepelného toku reakce rozpadu struktury na teplotě. Okrajové oblasti závislosti byly následně vyhlazeny, čímž byla eliminována chyba měření v těchto oblastech (**obrázek 23**).



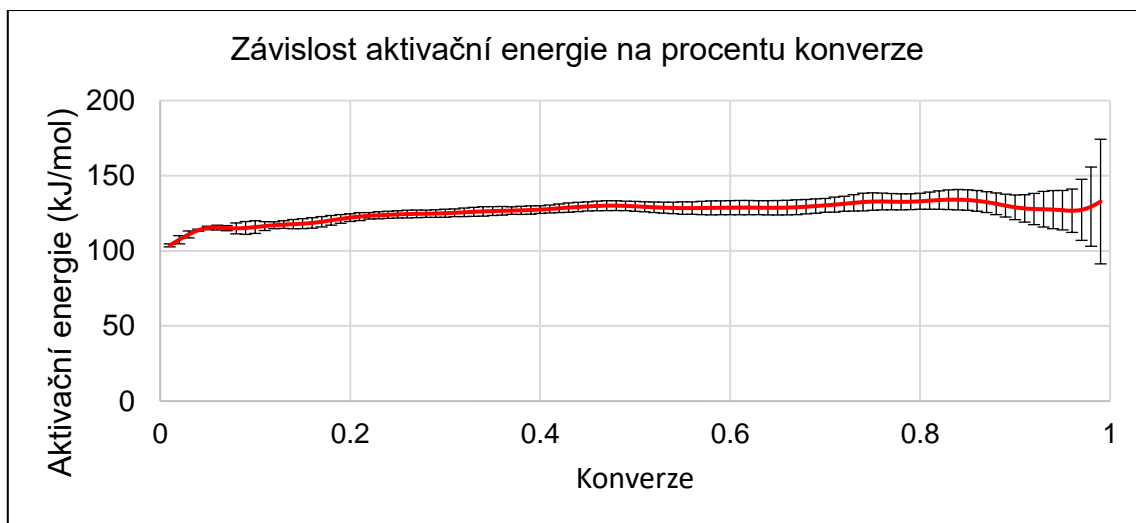
Obrázek 23: Rozdíl tepelných toků 1. a 2. ohřevu (7K/min)

Na tomto obrázku lze pozorovat hlavní pík (s maximem při teplotě cca 240 °C). Ten značí průběh hlavní reakce, tedy rozpadu na dvoufázovou strukturu. Dále lze pozorovat další dva menší píky (teplota cca 130 a 320 °C). Celkem se tedy jedná o tři píky a reakce zobrazená na **obrázku 23** je tedy složená ze tří reakcí.

Pomocí softwaru Netzsch KineticNeo lze z těchto dat získat konverzní křivky neboli S-křivky. Ty znázorňují procento konverze vzorku v závislosti na teplotě nebo čase (**obrázek 24**). Díky konverzním křivkám lze získat hodnotu aktivační energie, která je potřebná pro zahájení a průběh reakce. Velikost této aktivační energie v závislosti na procentu přeměny je zobrazena na obrázku níže (**obrázek 25**).

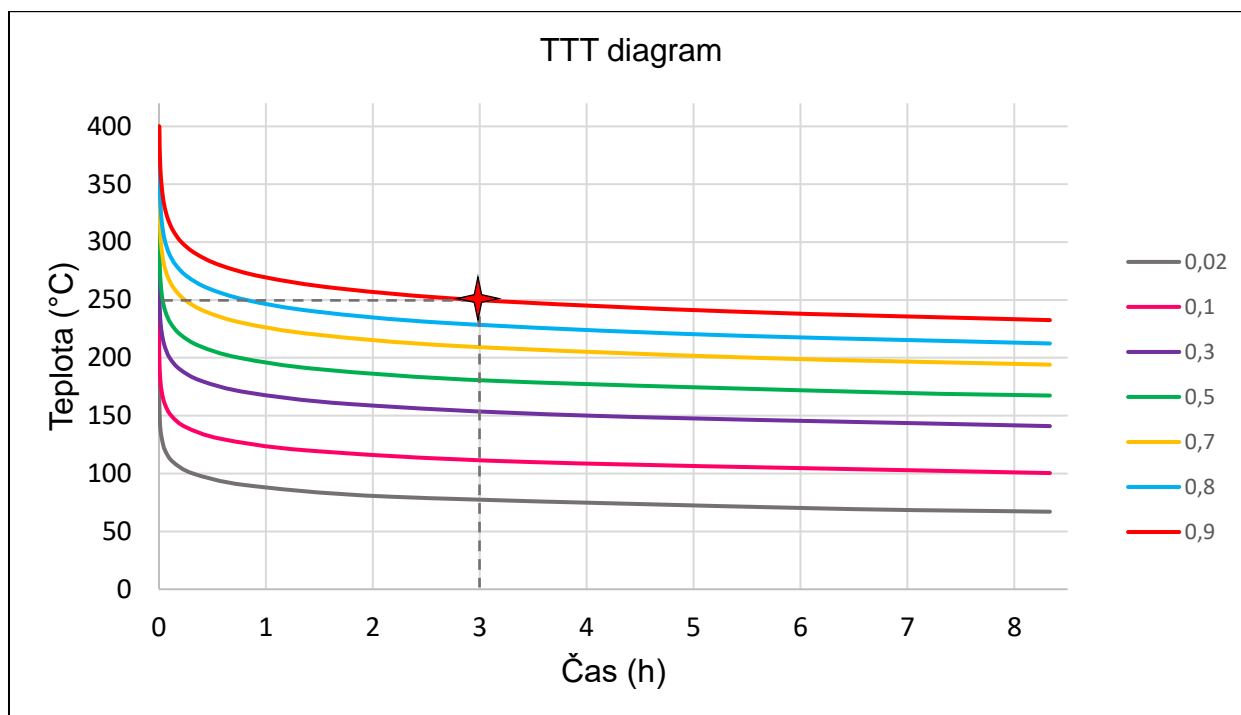


Obrázek 24: Konverzní křivka v závislosti na teplotě



Obrázek 25: Závislost aktivační energie na konverzi

Pomocí získaných kinetických parametrů lze získat grafickou závislost teploty tepelného zpracování na čase pro jednotlivé procenta konverze, takzvaný TTT diagram (Time-Temperature-Transformation diagram). Obrázek níže znázorňuje tuto závislost pro zkoumaný vzorek (**obrázek 26**). Na obrázku jsou červenou hvězdičkou znázorněny podmínky, při kterých byl zkoumaný vzorek žihán.



Obrázek 26: TTT diagram

4.5.7 Žíhaný izostaticky lisovaný vzorek

Izostaticky lisovaný vzorek byl podroben žíhání při teplotě 250°C po dobu 3 hodin. Rentgenová strukturní analýza potvrdila rozpad homogenní struktury na 2 fáze. Výskyt těchto fází zachycuje následující tabulka (**tabulka 5**).

Tabulka 5: Podíl fází ve struktuře po žíhání

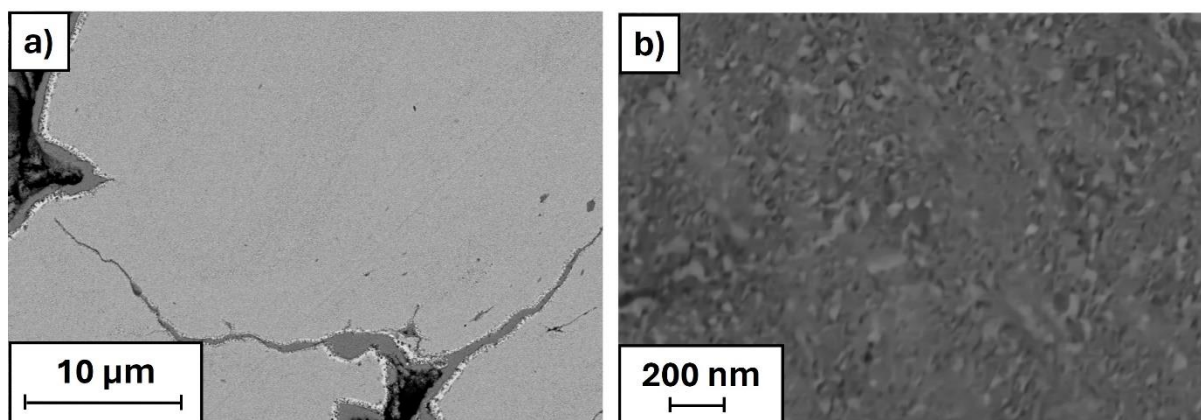
Fáze	Procento výskytu ve struktuře	Mřížkový parametr [Å]
Cu	72,7%	3,63
Ag	27,3%	4,09
CuAg	-	-

Dle naměřených hodnot lze říci, že fázové složení přibližně odpovídá původnímu chemickému složení před mechanickým legováním prášku. Mřížkový parametr také odpovídá mřížkovému parametru čistého stříbra a mědi.

Byly pořízeny snímky pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (**obrázek 27**). Ze snímků je patrné, že došlo k oxidaci na původní hranici jednotlivých částic. K této oxidaci došlo v důsledku žíhání za přítomnosti vzduchu. Dále lze pozorovat, že došlo k rozpadu na vícefázovou strukturu, což bylo také potvrzeno pomocí XRD. Podle snímků lze říci, že velikost fází vzniklé struktury se pohybuje v desítkách nanometrů.

V oblasti původních hranic zrn bylo provedeno měření chemického složení pomocí EDS, kde byl zjištěn zvýšený výskyt kyslíku a mědi. Lze tedy usoudit, že v této oblasti vznikly oxidy mědi. Oblasti původních hranic zrn s vysokým obsahem mědi jsou lemovány oblastmi světlé barvy, což jsou oblasti o měď ochuzené. Měď odvedená z těchto oblastí se podílela právě na vzniku oxidů na původních hranicích zrn. Světlé oblasti jsou tedy tvořeny převážně stříbrem.

Na snímku mikrostruktury (**obrázek 27 b**) jsou patrné světlejší oblasti, patrně se jedná o fáze tvořené stříbrem. Je také možné pozorovat tmavé částice. Ty mohou být tvořeny fází železa, které se dostalo do vzorku v průběhu procesu mletí. Může se také jednat o oxidy vzniklé v průběhu tepelného zpracování.



Obrázek 27: a) Detail původní hranice částic po tepelném zpracování, b) Mikrostruktura po tepelném zpracování

4.6 Výsledky z litých vzorků

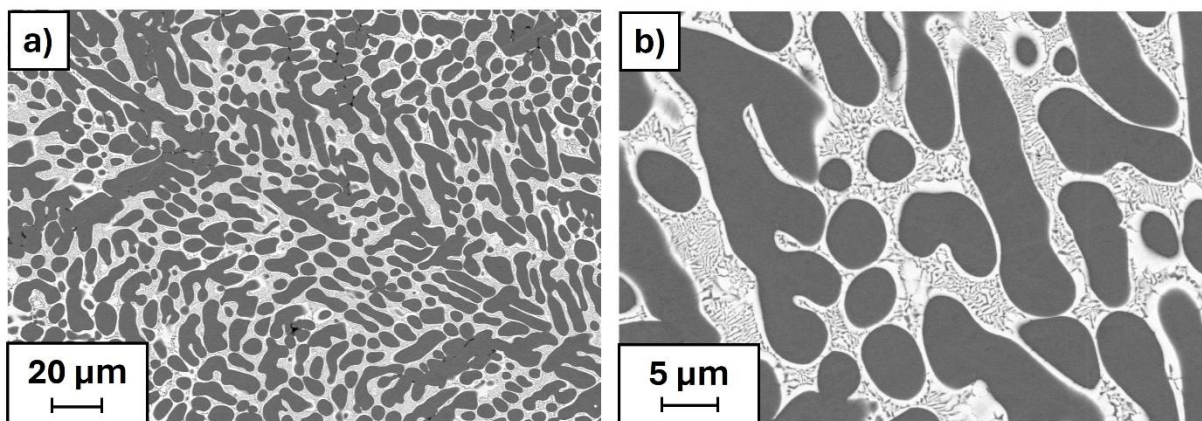
Připravené vzorky po odlévání byly podrobeny XRD analýze, která potvrdila výskyt dvou fází. Výsledky jsou zobrazeny v tabulce níže (**tabulka 6**). Mřížkový parametr se příliš neliší od mřížkového parametru čisté mědi a stříbra.

Tabulka 6: Podíl fází ve struktuře po odlévání

Fáze	Procento výskytu ve struktuře	Mřížkový parametr [Å]
Cu	70,7%	3,65
Ag	29,3%	4,067
CuAg	-	-

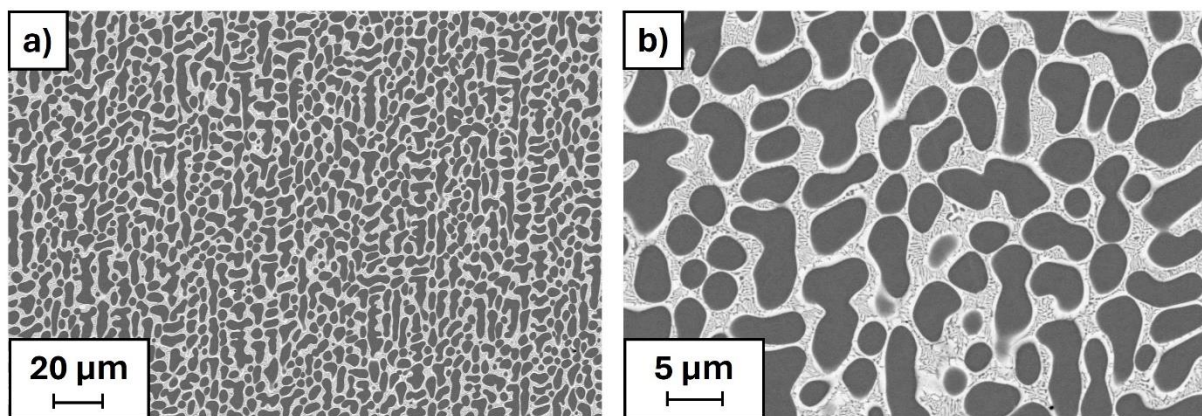
Struktura vzniklá odléváním byla podrobena SEM analýze. Pozorování probíhalo ve třech oblastech klínového vzorku, které se lišily průřezem, a tedy rychlostí ochlazování.

Na **obrázku 28** je zobrazena struktura odlitku v nejširším průřezu, jedná se tedy o část odlitého vzorku, ve které byl v průběhu tuhnutí nejnižší teplotní gradient. Na těchto snímcích lze pozorovat dendritickou strukturu, která vznikla během procesu krystalizace fází. Při EDS analýze bylo naměřeno, že tmavé dendritické oblasti jsou tvořeny z 94 at.% mědi a z 6 at.% stříbrem. Eutektikum v mezidendritickém prostoru je tvořeno z 35,5 at.% (24,5 hm.%) mědi a z 64,5 at.% (75,5 hm.%) stříbrem. Jedná se tedy o chemické složení, které je blízké rovnovážnému složení eutektika (**obrázek 4**). Mikrostruktura je tedy tvořena dendrity mědi a eutektikem mědi a stříbra.



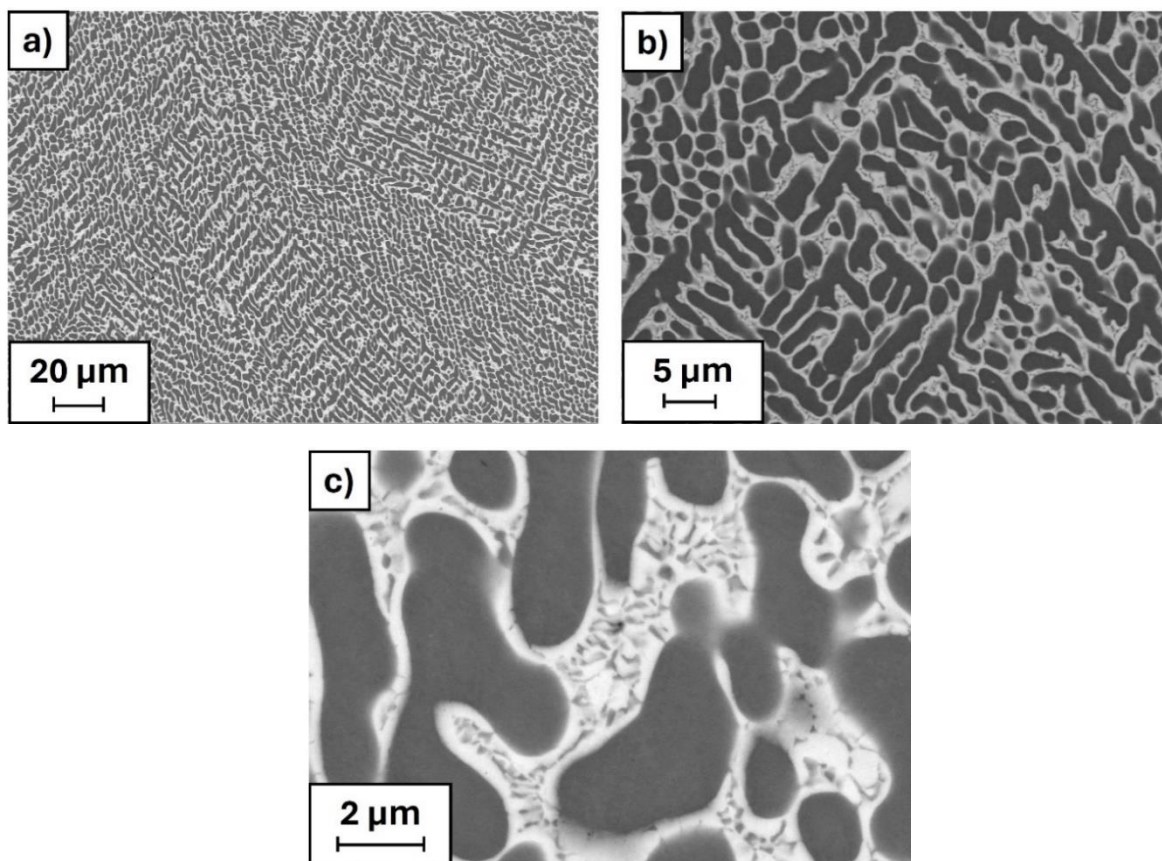
Obrázek 28: a) Odlévaný vzorek v nejširším průřezu, b) Detail struktury odlévaného vzorku v nejširším průřezu

Dále byla zkoumána struktura nacházející se ve středním průřezu klínového odlitku. Ta je zobrazena na **obrázku 29**. Na snímcích jsou patrné dendrity tvořené mědí a eutektikum. Dále lze pozorovat, že fázová struktura je jemnější než v nejširším průřezu odlitku (**obrázek 28**).



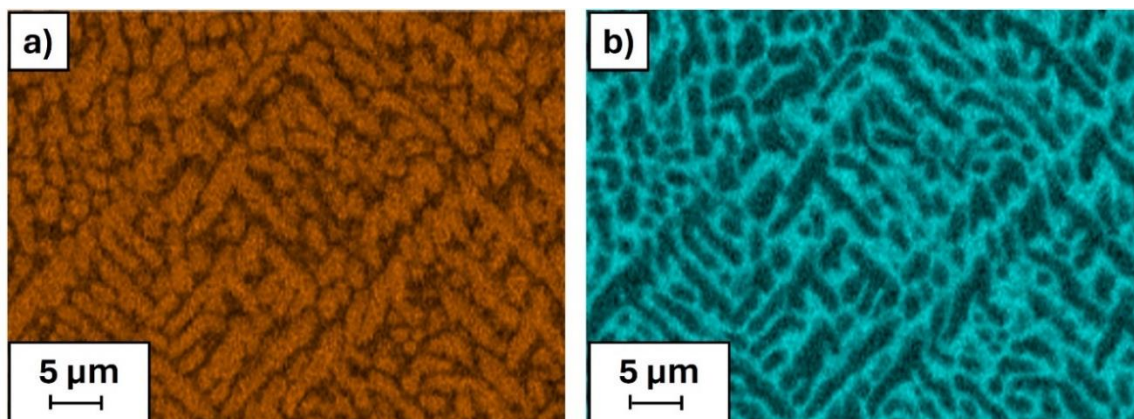
Obrázek 29: a) Odlévaný vzorek ve středním průřezu, b) Detail struktury odlévaného vzorku ve středním průřezu

Třetí zkoumanou oblastí litého vzorku byla špička klínu, ve které probíhal proces tuhnutí nejrychleji. Díky vyšší rychlosti ochlazování vznikla v této oblasti nejjemnější mikrostruktura. Ta je zobrazena na **obrázku 30**. Struktura je tvořena měděnou fází (94 at.% mědi a 6 at.% stříbra) a eutektikem (35,5 at.% mědi a 64,5 at.% stříbra).



Obrázek 30: a) Odlévaný vzorek v nejužším průřezu; b) Detail struktury odlévaného vzorku ve středním průřezu; c) Detail fází odlévaného vzorku ve středním průřezu

V oblasti nejmenšího průřezu odlitku byla provedena EDS, díky které byly vytvořeny mapy zobrazující chemické složení vzorku (**obrázek 31**). Na těchto mapách je možné pozorovat oblasti, které jsou tvořeny převážně mědí (oblasti sytě oranžové barvy). Tyto oblasti znázorňují měděné dendrity. Lze také pozorovat, že atomy mědi se nacházejí také mimo tyto dendrity a jsou tedy součástí eutektika, které měděné dendrity obklopuje. Z chemické mapy zobrazující výskyt atomů stříbra je patrné, že většina stříbrných atomů se nachází mimo dendrity, tedy v eutektiku. V oblasti dendritů se vyskytuje pouze malá část atomů stříbra, což bylo také potvrzeno měřením, při kterém bylo naměřeno chemické složení dendritů (94 at.% mědi a 6 at.% stříbra) a eutektika (35,5 at.% mědi a 64,5 at.% stříbra).

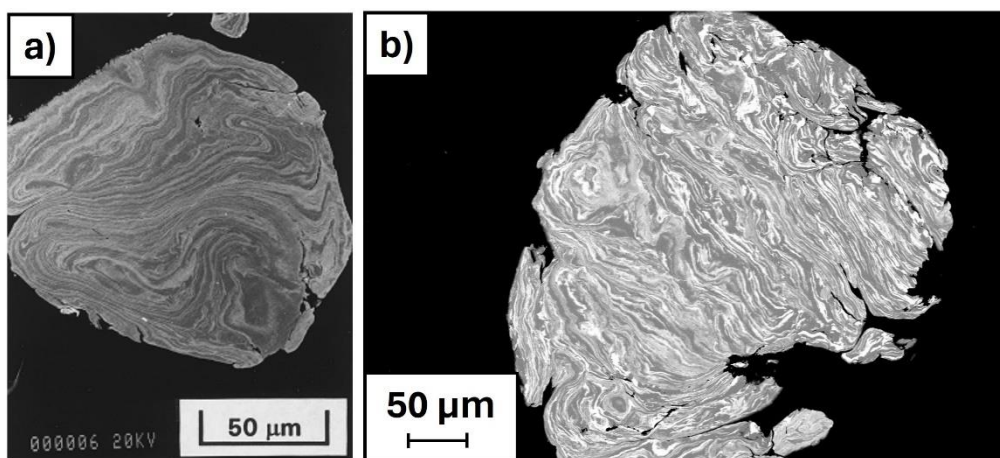


Obrázek 31: EDS mapy odlévaného vzorku – a) Cu mapa, b) Ag mapa

5 Diskuse

Vzorky připravené mechanickým legováním

Mechanické legování začíná jako směs prášků mědi a stříbra a během procesu mletí dochází k postupnému promíchávání stříbrné a měděné fáze. V počátcích mechanického legování jsou fáze jednotlivých prvků značně rozlišitelné a fáze homogenního tuhého roztoku se vyskytuje pouze zřídka. V procesu mechanického legování dochází ke vzniku lamelární struktury, což je dle práce C. Suryanarayana [19] typickým znakem pro mechanické legování dvou tvárných kovů. Porovnání lamelární struktury vzniklé během mechanického legování v práci C. Suryanarayana a v této práci je zobrazeno na **obrázku 32**. Na obou snímcích lze pozorovat lamelární strukturu vzniklou mechanickým legováním mědi a stříbra, tedy dvou tvárných kovů.



Obrázek 32: a) Lamelární struktura vzniklá při mechanickém legování dvou tvárných kovů [19]; b) lamelární struktura zkoumaného vzorku CuAg po 15 hodinách mletí

Cílem mechanického legování v této práci je homogenizace struktury a vznik metastabilního tuhého roztoku pro další zpracování. Toho bylo dosaženo v pokročilé fázi legování (60 hodin mletí v planetovém mlýnu) a došlo tedy k homogenizaci směsi a vytvoření metastabilní struktury slitiny $\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$. Výsledky mechanického legování souhlasí s prací C. Suryanarayana [19], kde je zmíněna možnost dosažení úplné rozpustnosti jednotlivých komponent binárního systému Cu-Ag pomocí mechanického legování. Vytvoření homogenní struktury je klíčové pro následné vytvoření jemné mikrostruktury, která je požadována pro SERS substrát.

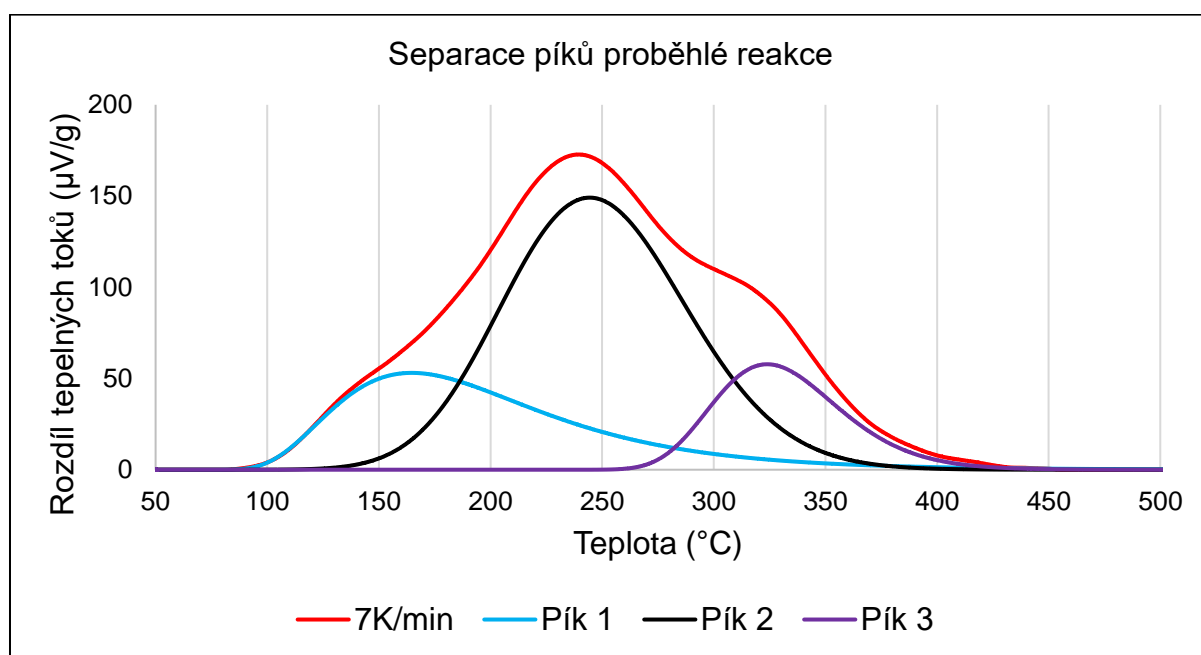
Následné izostatické lisování za studena neovlivnilo strukturu 60 hodin mechanicky legovaného prášku a je tedy vhodnou metodou pro zkompaktnění vzorku, který bude následně tepelně zpracováván.

Tepelné zpracování

Po izostatickém lisování následovalo tepelné zpracování, které má za následek vznik dvoufázové mikrostruktury tvořené stříbrem a mědí. Vzniklá struktura je velice jemná, jedná se o velikosti jednotlivých fází v desítkách nanometrů. Vznik takovéto mikrostruktury je klíčový pro použití vzorku jako substrátu pro SERS, jelikož dle článku E. Le Ru et al. [5] se vhodná velikost zesilujících fází SERS substrátu pohybuje

okolo 1 μm . U větších fází nedochází k dostatečnému zesílení Ramanova signálu. Jelikož velikost vzniklé struktury se pohybuje v nižších řádech, nelze její vhodnost pro SERS vyloučit. Dosažení mikrometrové struktury by bylo možné pomocí upravení parametrů tepelného zpracování.

Pro získání parametrů tepelného zpracování byla provedena DSC analýza a analýza kinetických parametrů (**obrázek 21**), při které bylo zjištěno, že reakce rozpadu nerovnovážné homogenní struktury na dvoufázovou rovnovážnou strukturu je složena ze tří dílčích reakcí (**obrázek 33**). Jednotlivé dílčí píky nebyly dále v této práci zkoumány, nicméně podle práce O. Adama [24] první dva dílčí píky souvisí se spinodálním rozpadem krystalického přesyceného tuhého roztoku a následným růstem fází. Třetí dílčí pík souvisí s procesem krystalizace amorfni fáze vytvořené během mechanického legování.



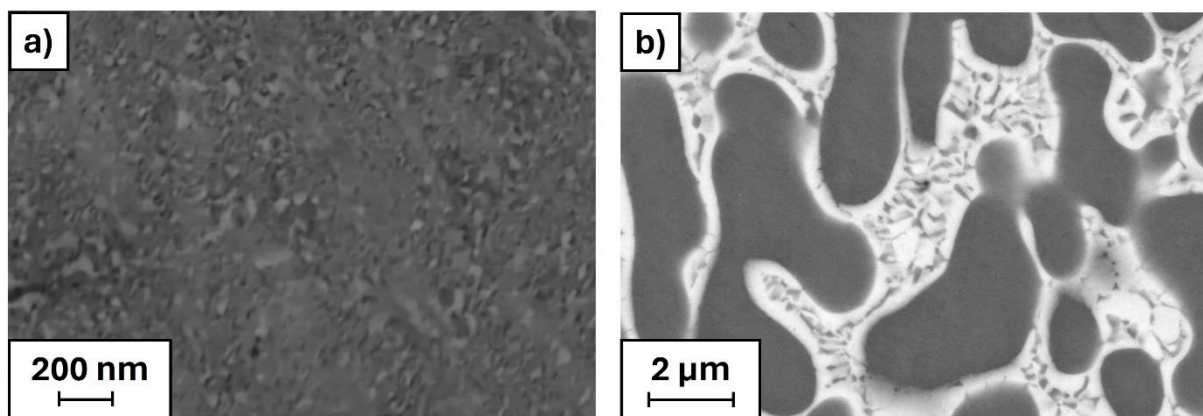
Obrázek 33: Dekonvoluce píků reakce rozpadu mikrostruktury

Porovnání práškových a odlévaných vzorků

U odlévaných vzorků se vyskytuje různě hrubá mikrostruktura v závislosti na rychlosti ochlazování. Pomalejší ochlazování vede k hrubším fázím, zatímco v místech, která byla ochlazovaná rychleji vzniká jemnější struktura.

I přes poměrně rychlé ochlazování v nejužších místech odlévaného klínového vzorku je výsledná mikrostruktura hrubší než mikrostruktura u vzorků vytvořených mechanickým legováním. Dle článku Le Ru et al. [5] má vhodná mikrostruktura pro SERS velikost fází přibližně 1 μm . Mikrostruktura vzniklá v této práci odléváním se je hrubší a není tedy pro SERS aplikace vhodná, jelikož poskytuje menší funkční plochu, a tedy menší zesílení Ramanova signálu. Při vzniku struktury odléváním rovněž došlo ke vzniku eutektika a nedošlo tak k vyloučení Ag částic, které jsou klíčové pro zesílení Ramanova signálu. Vhodnější struktury pro SERS aplikace bylo tedy dosaženo metodou práškové metalurgie kdy velikost zesilující fáze byla v desítkách nanometrů.

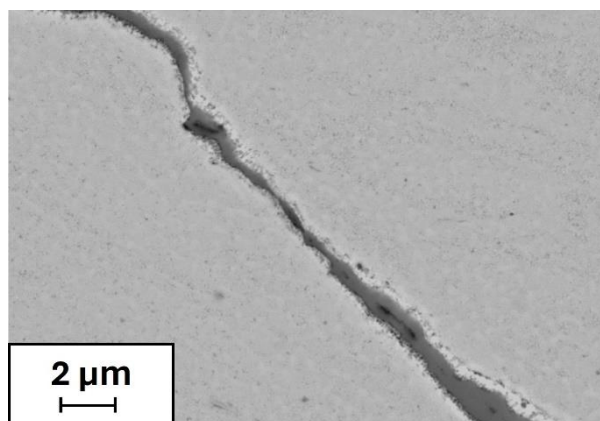
Struktury vzniklé metodou práškové metalurgie a odléváním je možné pozorovat na **obrázku 34**.



Obrázek 34: a) výsledná struktura vzniklá metodou práškové metalurgie, b) výsledná struktura vzniklá odléváním

Pro dosažení jemnější struktury u odlévaných vzorků by mohly být nadále použity operace jako válcování a další tepelné zpracování.

Při tepelném zpracování izostaticky lisovaných vzorků došlo k oxidaci v místech původních hranic mezi jednotlivými částicemi (**obrázek 35**), což může komplikovat následné zpracování vzorku jako substrátu pro SERS. Dle článku Michieli, Pilot et al. [25] vede oxidace částic k výraznému snížení efektu zesílení Ramanova signálu. Pro snížení míry oxidace by bylo vhodné provádět žíhání v ochranné atmosféře. Snížení míry oxidace lze také dosáhnout úpravou parametrů izostatického lisování, kdy například při použití většího tlaku je možné docílit větší míry slinutí jednotlivých částic, což vede k menší oxidaci při tepelném zpracování. Vzorek připravený odléváním v ochranné atmosféře nevykazuje výraznou oxidaci.



Obrázek 35: Oxidace původních hranic mezi částicemi

Výsledky práce potvrzují, že mechanické legování a následné tepelné zpracování materiálu $\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$ zapříčiňující vznik jemné dvoufázové mikrostruktury je možnou metodou pro přípravu vhodných SERS substrátů. Odléváním nebylo dosaženo vhodné struktury pro SERS substrát. Není ovšem vyloučeno, že po provedení vhodných optimalizací je dosažení jemné mikrostruktury, která by byla pro SERS vhodná, možné. Budoucí práce by se měla zaměřit především na optimalizaci parametrů tepelného zpracování slitin připravených práškovou metalurgií.

Závěr

Předmětem výzkumu této bakalářské práce je možnost přípravy nemísitelných slitin s ohledem na použití pro SERS substrát metodou práškové metalurgie. Byl zkoumán postup výroby objemového substrátu disponujícího jemnou mikrostrukturou, pro jehož přípravu byl použit materiál o složení $\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$. Cílem práce bylo charakterizovat připravené materiály z hlediska mikrostruktury a fázového složení. Dalšími cíli bylo porovnat vhodnost použitých metod výroby pro přípravu SERS substrátů a na základě získaných výsledků navrhnout další experimentální postup. Hlavní závěry této bakalářské práce jsou:

- Při přípravě slitiny $\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$ pomocí mechanického legování lze dosáhnout metastabilní homogenní mikrostruktury.
- Při metodě izostatického lisování za studena nedojde k ovlivnění mikrostruktury vzniklé při mechanickém legování.
- Při tepelném zpracování metastabilní slitiny $\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$ lze dosáhnout velice jemné dvoufázové mikrostruktury tvořené stříbrem a mědí, která je vhodná k dalšímu zkoumání pro vývoj SERS substrátů.
- Při přípravě slitiny $\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$ odléváním do měděné kokily je vzniklá struktura tvořena měděnými dendrity a eutektikem příliš hrubá pro použití jako SERS substrát.
- Při dalším experimentálním postupu je vhodné se zaměřit na optimalizaci tepelného zpracování práškových materiálů a jeho parametrů jako je teplota a doba žíhání, aby byl zajištěn vznik co nejvhodnější mikrostruktury pro SERS použití. Dále je třeba vzhledem k vzniklé oxidaci částic uvážit možnost tepelného zpracování v ochranné atmosféře pro vylepšení kvality SERS substrátů. Nabízí se také možnost zaměřit se na parametry mlecího procesu jako je rychlost a doba mletí pro co nejefektivnější proces mechanického legování.

Seznam literatury

- [1] ATKINS, Peter a Julio DE PAULA. *Fyzikální chemie*. Czech edition. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, c2013. ISBN 978-80-7080-830-6.
- [2] MENG, Xiangyu, Lin QIU, Guangcheng XI, Xiaotian WANG a Lin GUO. Smart design of high-performance surface-enhanced Raman scattering substrates. *SmartMat*. 2021, 23.
- [3] LIN, Chenglong, Yanyan LI, Yusi PENG, et al. Recent development of surface-enhanced Raman scattering for biosensing. *Journal of Nanobiotechnology*. 2023, 38.
- [4] ZHANG, Jin Zhong. *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*. World Scientific, c2009. ISBN 978-981-283-664-9.
- [5] LE RU, Eric C. a Pablo G. ETCHEGOIN. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*. Elsevier, 2009. ISBN 978-0-444-52779-0.
- [6] ZHONGHUA, Zhang, Huajun QIU, Xirong HUANG a Yinbo QU. Dealloying Ag-Al Alloy to Prepare Nanoporous Silver as a Substrate for Surface-Enhanced Raman Scattering: Effects of structural. *ChemPhysChem*. 2011, (12).
- [7] SHALAEV, V. M. a S. KAWATA. *Nanophotonics with surface plasmons*. Elsevier, c2007. ISBN 978-0-444-52838-4.
- [8] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu*. I. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003, xii, 516 s. : il. ISBN 80-7204-283-1.
- [9] PORTER, David A., Kenneth E. EASTERLING a Mohamed Y. SHERIF. *Phase transformations in metals and alloys* [PDF]. 3rd ed. CRC Press, 2009. ISBN 978-1-4398-8357-0.
- [10] MA, E. Alloys created between immiscible elements. *Progress in Materials Science*. 2005, (50), 97.
- [11] LEITNER, Jindřich, David SEDMIDUBSKÝ a Petr VOŇKA. *Termodynamika materiálů*. 2. upravené a rozšířené vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019. ISBN 978-807-5920-454.
- [12] FAN, Z., S. JI a J. ZHANG. Processing of immiscible metallic alloys by rheomixing process. *Materials science and technology* [online]. London, England: Taylor & Francis, 2001, 17(7), 837-842 [cit. 2024-03-16]. ISSN 0267-0836. Dostupné z: doi:10.1179/026708301101510618

- [13] SHUAI, Cijun, Chongxian HE, Shuping PENG, Fangwei QI, Guoyong WANG, Anjie MIN, Wenjing YANG a Weiguo WANG. Mechanical Alloying of Immiscible Metallic Systems: Process, Microstructure, and Mechanism. *Advanced engineering materials* [online]. Wiley, 2021, **23**(4), 2001098-n/a [cit. 2024-03-16]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.202001098
- [14] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, c1999. ISBN 80-720-4130-4.
- [15] NĚMEC, Milan, Bohumír BEDNÁŘ a Barbora BRYKSÍ STUNOVÁ. *Teorie slévání*. 2. vydání. V Praze: České vysoké učení technické, 2016. ISBN 978-800-1060-261.
- [16] ZÁDĚRA, Antonín. *Výrobní technologie (2VT), Přednáška č. 1: Technologie slévání* [PDF prezentace].
- [17] ZÁDĚRA, Antonín. *Výrobní technologie (2VT), Přednáška č. 3: Technologie slévání* [PDF prezentace].
- [18] IŽDINSKÁ, Zita a Pavol ŠVEC. *Prášková Metalurgia*. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2013. ISBN 978-80-227-3875-0.
- [19] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. 2001, (46), 184.
- [20] SUÑOL, Joan-Josep. Mechanical Alloying: Processing and Materials. *Metals*. 2021, (11), 3.
- [21] KRAUS, Václav. *Tepelné zpracování a slinování*. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2013. ISBN 978-80-261-0260-1.
- [22] OLIVER, Ujah Chika, Aigbodion Victor SUNDAY, Ezema Ike-Eze Ikechukwu CHRISTAIN a Makhatha Mamookho ELIZABETH. Spark plasma sintering of aluminium composites—a review. *International journal of advanced manufacturing technology*. London: Springer London, 2021, **112**(7-8), 1819-1839. ISSN 0268-3768. Dostupné z: doi:10.1007/s00170-020-06480-7
- [23] VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS. ÚSTAV GEOLOGICKÝCH VĚD, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA MASARYKOVA UNIVERZITA, BRNO. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. 2006, 2013 [cit. 2024-05-05]. Dostupné z: https://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_2_prvky/kap_7_2_prvky.htm
- [24] ADAM, Ondřej. *Polykomponentní slitiny založené na systémech bez významné rozpustnosti připravené metodami práškové metalurgie* [online]. Brno, 2023 [cit. 2024-05-20]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/146573>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Vít Jan.

[25] MICIELI, Niccolò, Roberto PILOT, Valentina RUSSO, et al. Oxidation effects on the SERS response of silver nanoprism arrays. *RSC Advances* [online]. 2017, 7(1), 369-378 [cit. 2024-05-20]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA26307K