



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

**URČENÍ KINETICKÝCH PARAMETRŮ REAKCÍ POMOCÍ
DSC MĚŘENÍ**

DETERMINATION OF KINETIC PARAMETER OF REACTIONS USING DSC

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Kopecký

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Bc. Jan Kopecký**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

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 diplomové práce:

Určení kinetických parametrů reakcí pomocí DSC měření

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Téma je zaměřeno na porozumění a zvládnutí techniky DSC, která umožňuje studovat změny v materiálu v závislosti na změně teploty. Když uděláme větší množství stejných experimentů lišících se pouze rychlostí ohřevu, je možné odvodit velikost aktivační energie reakce pomocí tzv. Kissinger plot. Těžištěm tématu je vlastní technika DSC, provedení měření na modelových materiálech a interpretace naměřených výsledků.

Cíle diplomové práce:

- příprava vzorků z modelových materiálů,
- kalibrace DSC senzoru,
- provedení série DSC experimentů,
- interpretace naměřených hodnot z hlediska určení aktivační energie děje.

Seznam doporučené literatury:

TIWARI, A. and B. RAJ. Reactions and Mechanisms in Thermal Analysis of Advanced Materials. John Wiley & Sons, 2015.

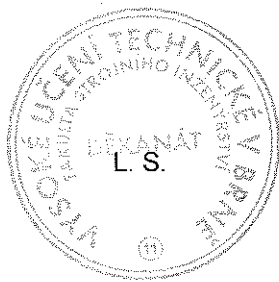
ŠESTÁK, J. and P. SIMON. Thermal analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials: Transformation, Crystallization, Kinetics and Thermodynamics. Springer Science & Business Media, 2012.

STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. Thermochemica Acta, roč. 404, č. 1, s. 163–176, zář. 2003.

Reviewing and Comparing of DSC Kinetics Methods. AZoM.com, 05-čer-2015. [Online]. Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12105>. [Viděno: 20-říj-2017].

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18.

V Brně, dne 20. 10. 2017



prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá DSC měřením a výpočtem kinetických parametrů. V teoretické části je nejprve stručně popsána alotropie železa a poté popis samotné DSC analýzy. Práce také obsahuje rozdělení a odvození isokonverzních metod pro výpočet aktivační energie. V experimentální části je provedena série měření čistého železa připraveného metodou Cold Spray. V práci je zkoumán vliv deformace na Curieho teplotu magnetické přeměny v α -Fe a transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ v Fe. Pro transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ je vypočtena aktivační energie pro různé stupně deformace. Stupeň deformace je sledován kanálovacím kontrastem.

Summary

The master thesis deals with DSC measurements and calculation of kinetic parameters. In the theoretical part, iron allotropy is briefly described, followed by a description of the DSC analysis itself. The thesis also includes division and derivation of isoconversional methods for calculating the activation energy. In the experimental part, a series of measurements is performed on pure iron prepared by Cold Spray method. In the paper the influence of deformation on the Curie temperature of the magnetic transformation in α -Fe and transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ is investigated. The activation energy is calculated for transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ for different degrees of deformation. The degree of deformation is monitored by channeling contrast.

Klíčová slova

Allotropy, Fe, DSC, Kissingerova metoda, aktivační energie

Keywords

Allotropy, Fe, DSC, Kissinger method, activation energy

KOPECKÝ, J. *Určení kinetických parametrů reakcí pomocí DSC měření*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 77 s. Vedoucí doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Určení kinetických parametrů reakcí pomocí DSC měření vypracoval samostatně, pod vedením doc. Ing. Víta Jana, Ph.D. a s použitím uvedené literatury.

V Brně, dne: 23. 5. 2018.

.....

Jan Kopecký

Poděkování

Rád bych poděkovat doc. Ing. Vítu Janovi, Ph.D. za vedení a pomoc při řešení této diplomové práce a Mgr. Janu Čuperovi za vytvoření obrazů kanálovacího kontrastu na elektronovém mikroskopu.

Jan Kopecký

Obsah

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Úvod | 13 |
| 2 | Cíle práce | 15 |
| 3 | Alotropie | 17 |
| 3.1 | Tepelná kapacita C_P | 18 |
| 3.2 | Klasifikace transformací | 19 |
| 3.3 | Alotropie železa | 20 |
| 3.3.1 | Magnetická transformace v α -Fe | 21 |
| 3.3.2 | $\alpha \rightarrow \gamma$ transformace | 22 |
| 4 | Diferenční skenovací kalorimetrie | 23 |
| 4.1 | Termická analýza | 23 |
| 4.2 | Princip DSC | 24 |
| 4.3 | Typy DSC | 24 |
| 4.3.1 | DSC s tepelným tokem | 24 |
| 4.3.2 | DSC s kompenzací příkonu | 26 |
| 4.4 | Další metody DSC | 27 |
| 4.5 | DSC křivka | 28 |
| 4.6 | Vliv prostředí na měření | 30 |
| 4.7 | Aplikace DSC | 31 |
| 5 | Izokonverzní metody pro výpočet aktivační energie | 33 |
| 5.1 | Metody A: Rate-izokonverzní metody | 34 |
| 5.2 | Metody B: p(y)-izokonverzní metody | 34 |
| 5.3 | Metody maximální rychlosti (pík metody) | 35 |
| 5.4 | Přesnost metod | 35 |
| 6 | Metody měření a návrh experimentu | 37 |
| 6.1 | Návrh experimentu | 37 |
| 6.1.1 | Parametry DSC | 38 |
| 6.1.2 | Sledování mikrostruktury | 39 |
| 7 | Experimentální část | 43 |
| 7.1 | Příprava vzorků | 43 |
| 7.2 | Analýza použitého materiálu | 44 |
| 7.2.1 | Chemická analýza | 44 |
| 7.2.2 | Kanálovací kontrast | 44 |
| 7.3 | DSC měření | 46 |
| 7.3.1 | Typické výsledky z DSC | 46 |
| 7.3.2 | Magnetická transformace v α -Fe | 46 |
| 7.3.3 | Transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ | 48 |
| 7.4 | Diskuze | 59 |
| 8 | Závěr | 65 |

OBSAH

| | |
|--|-----------|
| Literatura | 67 |
| Seznam použitých zkratk a symbolů | 71 |
| Seznam obrázků | 76 |
| Seznam tabulek | 77 |

1 Úvod

Železo, které tvoří základní složku oceli, nejčastěji používaného strojního materiálu, umožňuje dosahovat velmi rozdílných vlastností u jednotlivých ocelí. To je umožněno změnou jeho krystalové struktury v závislosti na teplotě a tlaku. Z těchto přeměn hraje nejdůležitější roli transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ při 910 °C, kde dochází ke změně z BCC mřížky na FCC a která je klíčová pro některé druhy tepelného zpracování. Tyto přeměny jsou obecně popsány v základní literatuře a jako všeobecně známým faktům jim není věnována větší pozornost. K výzkumu dochází pouze v případě, jsou-li studovány konkrétní teploty u konkrétních materiálů pro určování parametrů tepelné zpracování.

Tato práce se zaměřuje na studium magnetické transformace v α -Fe a $\alpha \rightarrow \beta$ přeměny na čistém železe, a klade si za cíl popsat vliv deformace mřížky alfa na průběh těchto transformací. Experimentálně jsou použity vzorky z čistého železa s vysokou mírou deformace, jež jsou vyrobeny metodou kinetického naprašování (Cold Spray). Míra deformace je porovnávána pouze kvalitativně s využitím kanálovacího kontrastu. Vzorky jsou podrobeny sérii měření na DSC, které ale neumožňuje přímé zjištění aktivačních energií, tedy kinetických parametrů. Ty jsou v práci určeny výpočtovou metodou a výsledky jsou dále diskutovány.

2 Cíle práce

Cílem práce je příprava vzorků z modelových materiálů a provedení série DSC experimentů. Dále je cílem interpretace naměřených hodnot z hlediska určení aktivační energie děje.

3 Alotropie

Některé chemické sloučeniny mohou mít více než jednu krystalovou strukturu. Tento jev se nazývá polymorfie. V případě výskytu u elementárních prvků je použito označení alotropie. Jednotlivé struktury se poté nazývají alotropické modifikace. Alotropické chování vykazují například uhlík, síra, železo, kobalt a další kovové či nekovové prvky. Jednotlivé alotropické modifikace jsou stabilní v určitém teplotním rozmezí a jsou označovány řeckými písmeny (α, β) nebo římskými písmeny (I, II) [1, 2].

O stabilitě možných stavů rozhoduje převážně Gibbsova energie G , která udává množství energie uložené ve struktuře, jež může být použito při reakci. Při daných podmínkách (teplota, tlak) je stabilní právě ta fáze s nejnižší Gibbsovou energií

$$G = H - TS. \quad (3.1)$$

Při vyžití vztahů pro výpočet entalpie H a entropie S

$$H = \int_0^T c_p dT \quad S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

lze, při předpokladu $P = 100$ kPa, napsat vztah 3.1 ve tvaru

$$G = H - TS = H_0 + \int_0^T c_p dT - T \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \quad (3.2)$$

$$G = H_0 - \int_0^T \left[T \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \right] dT,$$

kde T je teplota v kelvinech, H_0 je entalpie fáze při $T = 0$ K a c_p je specifická tepelná kapacita za konstantního tlaku. Ze vztahu 3.1 je evidentní, že tepelná kapacita hraje důležitou roli při určování Gibbsovy energie fáze a tím pádem i při určování stability jednotlivých fází [3].

Každá transformace s sebou nese změnu Gibbsovy energie, která může být získána z odpovídajících změn H a S

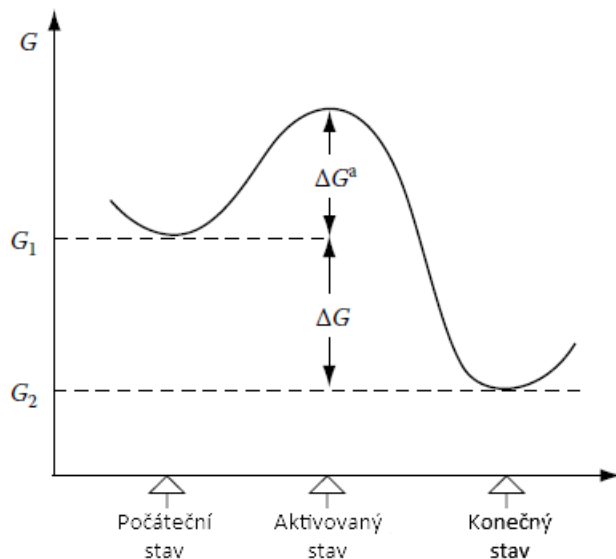
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

kde ΔH je změna entalpie nebo také latentní teplo transformace definované jako množství uvolněného nebo přijatého tepla na jednotku objemu, což je jeden z termodynamických parametrů reakce [4, 5].

K přeměně dojde tehdy, je-li rozdíl Gibbsových energií nové a původní fáze menší než nula ($\Delta G < 0$). Daný rozdíl Gibbsových energií se označuje jako hnací síla přeměny. Na obrázku 3.1 je naznačena volná energie jednoho atomu při fázové transformaci z počátečního metastabilního stavu do konečného stavu s nižší Gibbsovou energií. Hnací síla v tomto případě bude $\Delta G = G_2 - G_1$. Než se atom dostane do konečného stavu musí překonat aktivovaný stav s volnou energií $G_1 + \Delta G^a$, kde ΔG^a se nazývá jako aktivační bariéra. Energie na obrázku 3.1 jsou poté průměrnými energiemi spojenými s velkou skupinou atomů. ΔG^a lze vynést také jako E_a , což je aktivační energie transformace. Ta

3.1 TEPELNÁ KAPACITA C_P

je většinou dosažena náhodnými přeskoky při tepelném pohybu atomů, jejichž pravděpodobnost se zvyšuje s rostoucí teplotou. Tento proces se označuje jako tepelná aktivace [6].



Obrázek 3.1: Průběh Gibbsovy energie při transformaci počátečního do konečného stavu [6].

Mezi možnosti studování polymorfie a alotropie patří například DSC, termooptická analýza, dilatometrické metody nebo rentgenová difrakce. Pro materiály vykazující změnu magnetických vlastností (železo, nikl) je možno použít některou z magnetických metod [2, 7].

3.1 Tepelná kapacita C_P

U tepelné kapacity tuhé fáze C_P může být uvažováno, že je složená ze tří částí

$$C_P = C_P^L + C_P^e + C_P^m. \quad (3.3)$$

Obecně nazývaná tepelná kapacita mřížky C_P^L odpovídá tepelným vibracím atomů nebo iontů kolem jejich rovnovážných pozic. Tato složka tepelné kapacity je popsána pomocí Debayovy teorie. Elektrická tepelná kapacita C_P^e vzniká z tepelné excitace volných nebo vodivých elektronů okolí Fermiho hladiny kovové tuhé látky. Elektrický příspěvek k tepelné kapacitě je předpovězen z kvantové teorie tuhých látek a je závislý na hustotě stavů poblíž Fermiho hladiny a roste se vzrůstající teplotou. Elektrický příspěvek by měl být důležitý pouze při velmi nízkých a velmi vysokých teplotách. C_P^m je magnetický příspěvek spojený s neuspořádáním nebo oddělováním elektronových spinů v feromagnetických nebo antiferomagnetických tuhých látkách. V paramagnetických kovech je magnetický příspěvek k tepelné kapacitě zanedbatelný ($C_P^m = 0$) [3, 7].

3.2 Klasifikace transformací

Transformace lze rozdělit dle několika kritérií. Jedno z nejjednodušších rozdělení je na reakce endotermické a reakce exotermické. Endotermické přeměny vyžadují dodávání tepla v průběhu přeměny, zatímco exotermické teplo uvolňují.

Dalším z možných rozdělení je podle chování určitých termodynamických proměnných v okolí změny fází nebo-li podle řádu přeměny. Řád transformace se určuje podle nejnižší derivace určitého termodynamického potenciálu (Gibbsova volná energie), jenž je nespojitý [6].

Transformace prvního řádu se tedy vyznačují diskontinuitou prvních derivací Gibbsovy energie. Jelikož

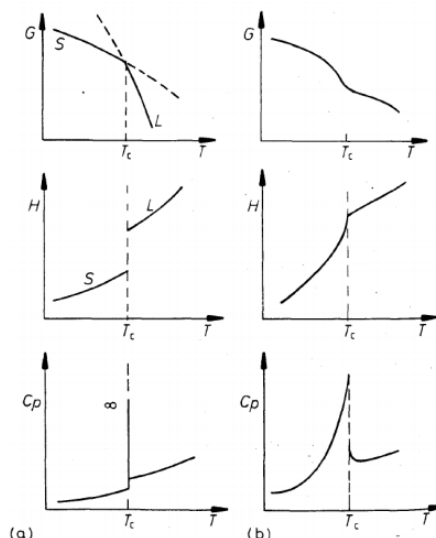
$$\left(\frac{\Delta G}{\Delta T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\Delta G}{\Delta p}\right)_T = V \quad \left(\frac{\Delta G}{\Delta \frac{1}{T}}\right)_P = H,$$

tak při transformacích prvního řádu dochází ke skokové změně objemu a entropie. Enthalpie také vykazuje diskontinuální chování na transformační teplotě, což zapříčiní vývoj latentního tepla transformace ΔH . Izobarická měrná tepelná kapacita c_p dosahuje nekonečných hodnot. Většina fázových transformací jsou právě transformace prvního řádu. Do transformací prvního řádu patří například přeměna $\alpha \rightarrow \gamma$ v Fe.

U transformací druhého řádu jsou diskontinuální druhé derivace Gibbsovy energie

$$\left(\frac{\Delta G^2}{\Delta T^2}\right)_P = -\frac{C_p}{T} \quad \left(\frac{\Delta G^2}{\Delta p^2}\right)_T = -\beta_v V \quad \frac{\Delta H}{\Delta T}_P = C_p,$$

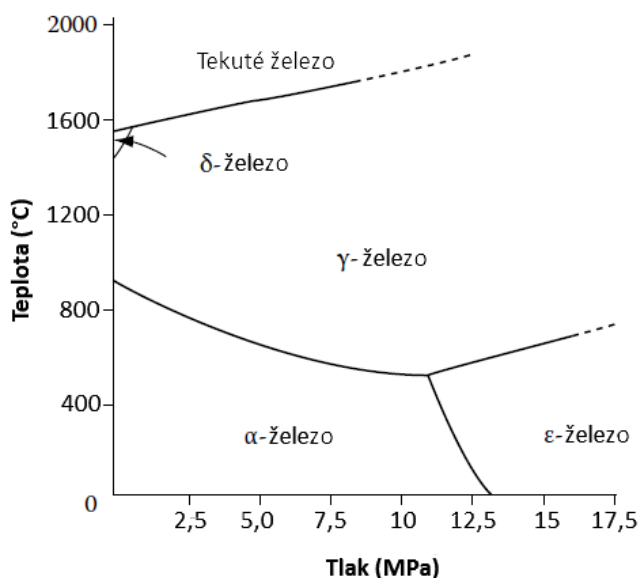
kde $-\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta^2 G}{\Delta p^2}\right)_T = \beta_v$ je stlačitelnost. První derivace naopak vykazují kontinuální změnu a nedochází tudíž k vývoji latentního tepla. Transformace druhého řádu jsou vzácné. Příkladem transformace může být například magnetická transformace v α -Fe. Porovnání transformací prvního a druhého řádu je na obrázku 3.2 [8, 3]



Obrázek 3.2: Klasifikace fázových transformací [8]: (a) transformace prvního řádu, (b) transformace druhého řádu.

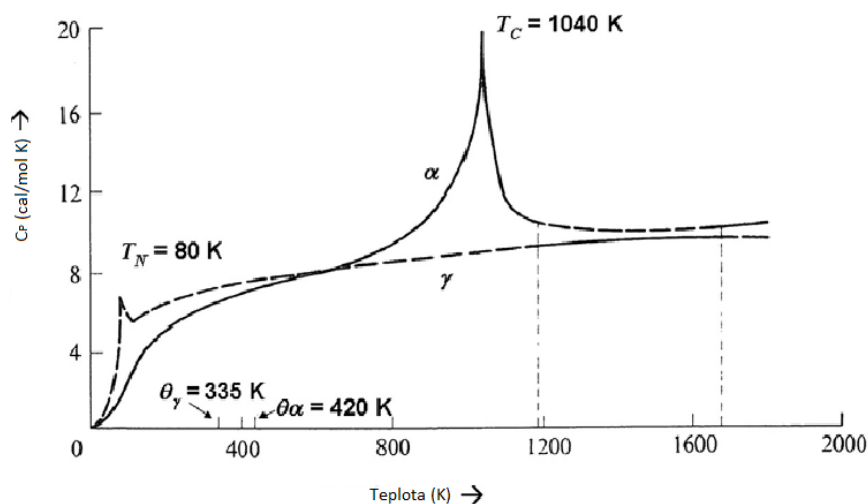
3.3 Alotropie železa

Alotropické chování železa má mimořádný význam nejen z důvodu technologického, ale také proto, že představuje důležitý příklad toho, jak hluboký vliv mohou mít magnetické příspěvky Gibbsové energii na stabilitu jednotlivých fází. Železo má celkem tři alotropické modifikace. Při atmosferickém tlaku je železo stabilní v prostorově středěné kubické (BCC) struktuře od 0 do 910 °C a označuje se jako α -Fe. Při této teplotě transformuje na γ -Fe, které má plošně středěnou kubickou strukturu (FCC). Tato alotropická modifikace je stabilní až do teploty přibližně 1400 °C, kde transformuje zpět do stabilní BCC struktury (δ -Fe). Třetí modifikací je ϵ -Fe, která má těsně uspořádanou šesterečnou mřížku (HCP). Do této modifikace železo transformuje za působení tlaku 13 GPa. Stabilita jednotlivých fází v závislosti na podmínkách je na obrázku 3.3. Při Curieho teplotě dochází v α -Fe ke ztrátě feromagnetismu a železo se stává paramagnetické. Pro tuto fázi se dříve používalo označení β -Fe, ale nyní se mluví o magnetickém a nemagnetickém α -Fe [3, 7, 9].

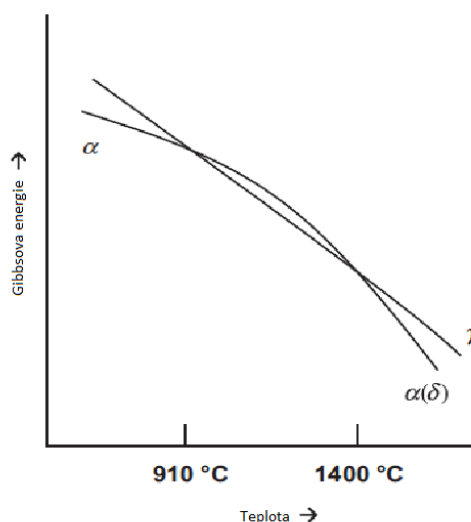


Obrázek 3.3: Vliv teploty a tlaku na stabilitu fází v Fe [6].

Magnetický příspěvek k C_P^m k C_P má zásadní vliv na stabilitu jednotlivých alotropických modifikací. Obrázek 3.4 ukazuje tepelné kapacity fází v Fe při tlaku $P = 100$ kPa. Při nízkých teplotách, kde je účinek entropie méně významný, má feromagnetická fáze α nejnižší vnitřní energii. Magnetickému uspořádání snižuje její energii o $\approx RT_C$, kde T_C je Curieho teplota. Mezi teplotami -223 °C až -193 °C dojde ve fázi γ k magnetickému přechodu z antiferomagnetického do paramagnetického stavu (Néelova teplota T_N). Tento magnetický efekt udělí fázi γ významnou entropii (složka $-TS$ v Gibbsové energii) a stabilizuje ji vzhledem k magneticky uspořádané feromagnetické BCC fázi nad teplotou 910 °C. Nicméně mezi teplotami 502 a 768 °C vede neuspořádanost spinů ve feromagnetickém stavu k feromagnetickému \rightarrow paramagnetickému přechodu v α -Fe a tato zvýšená magnetická entropie, navíc znásobená neustále rostoucí teplotou, α stabilizuje fázi vzhledem ke γ fázi při zvýšených teplotách, až do teploty tavení. Na obrázku 3.5 je srovnání Gibbsových energie fází α a γ . Rozsah stability γ -Fe je určen jemnou rovnovahou všech příspěvků termodynamiky fází, jelikož maximální rozdíl $G^\alpha - G^\gamma$ je zhruba 15 cal mol^{-1} . Není tedy překvapivé, že některé legující prvky mohou stabilizovat α popřípadě γ fázi [3, 7].



Obrázek 3.4: Schématická závislost tepelných kapacit fází α a γ na teplotě při tlaku $P = 100 \text{ kPa}$ [3]. T_N - Néelova teplota T_C - Curieho teplota.



Obrázek 3.5: Schématická závislost Gibbsovy energie fází α a γ na teplotě [3].

3.3.1 Magnetická transformace v α -Fe

Magnetická transformace v α -Fe je jedním z mála příkladů transformace druhého řádu. Při přeměně nedochází ke změně krystalické struktury a mění se pouze magnetické vlastnosti železa. Z feromagnetického stavu přechází do paramagnetického stavu. Teplota, při které k tomu dochází, se nazývá Curieho teplota a pro železo má hodnotu 768 °C .

Pod Curieho teplotou je objem monokrystalických a polycrystalických látek rozdělen do jistého počtu oblastí, tzv. Weissových domén. V těchto oblastech mají atomy stejnou orientaci magnetických momentů. Toto pravidelné uspořádání je výsledkem nevykompenzovanosti spinových magnetických momentů a dostatečně velkých výměnných sil mezi elektrony z částečně zaplněných podhladin.

S rostoucí teplotou tepelné pohyby elektronů postupně překonávají výměnné síly a vznikne chaotický stav typický pro paramagnetické látky.

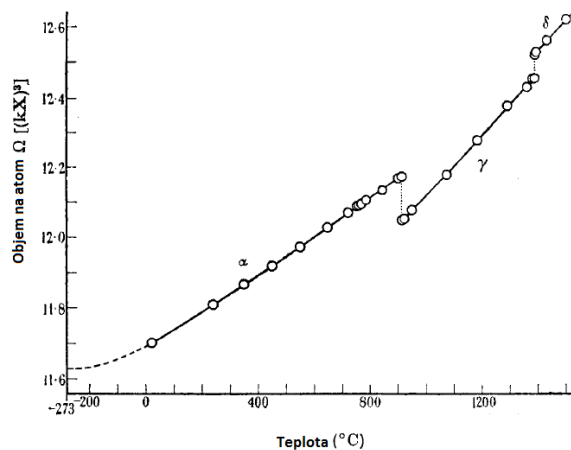
3.3 ALOTROPIE ŽELEZA

Magnetická transformace nemá přesný začátek, jelikož od teploty 500 °C dochází nárůstu magnetické neuspořádanosti elektronů. Postupná ztráta magnetické uspořádanosti je doprovázena nárůstem tepelné kapacity fáze α až do Curieho teploty viz obrázek 3.4 [3, 10].

3.3.2 $\alpha \rightarrow \gamma$ transformace

$\alpha \rightarrow \gamma$ je důležitá přeměna hlavně z technologická hlediska, jelikož se jedná o významnou součást procesu tepelného zpracování ocelí. Začátek transformace je okolo teploty 910 °C a při teplotě 1400 °C se železo vrací zpět do BCC struktury, označované jako δ -Fe [3].

Jedná se transformaci prvního řádu, kde dochází ke skokové změně entalpie a entropie. Rozdíl objemů α a γ fáze je znázorněna na obrázku 3.6. Po dodání dostatečné energie (dosažení určité teploty) se atomy, jeden po druhém, uvolní z fáze α a přeskupí se do nových rovnovážných poloh, odpovídající fázi γ . Mezi fázemi se obecně tvoří nekoherentní rozhraní. Tento typ přeměny se nazývá rekonstruktivní transformace. Při přeměně $\alpha \rightarrow \gamma$ nedochází ke vzniku vnitřních pnutí ani změně tvaru, pouze se změní daný objem [3, 8, 11].



Obrázek 3.6: Vliv teploty na objem na atom v krystalech železa [7].

4 Diferenční skenovací kalorimetrie

4.1 Termická analýza

Pojem termická analýza označuje různé metody měření, které zahrnují změnu teploty vzorku, jenž je zkoumán.

Podle definice uváděné Mezinárodní konfederací pro termickou analýzu a kalorimetrii (ICTAC) je termická analýza skupina technik, ve kterých je vlastnost vzorku sledována vůči času nebo teplotě, zatímco je teplota vzorku, v určené atmosféře, naprogramována.

Podle Hemmingera a Sarge však termická analýza vyjadřuje analýzu změny vlastnosti vzorku, která souvisí s definovanou změnou teploty [12].

Podle Hemmingera a Sarge je užití druhé definice vhodnější z několika důvodů [12]:

- Analýza je komplexnější než pouhé sledování.
- Ve většině experimentů je sledována právě změna než vlastnost samotná.
- Programována je teplota pece, ve které je vzorek umístěn, spíše než teplota vzorku.

Zmiňovaná změna teploty může zahrnovat [13]:

- Skokovou změnu z jedné konstantní teploty na jinou.
- Lineární změnu teploty
- Modulování konstantní nebo lineárně se měnící teploty.
- Volný (nekontrolovaný) ohřev či chlazení.

Výše uvedené režimy provozu lze různě kombinovat v závislosti na metodě měření a studované vlastnosti.

Vlastností vzorku jsou myšleny termodynamické vlastnosti (teplota, teplo, entalpie, hmotnost, objem), materiálové vlastnosti (tvrdost, Youngův modul), chemické složení nebo struktura. Názvy jednotlivých analýz jsou často odvozeny od vlastností, jež jsou danou metodou sledovány. Mezi základní metody termické analýzy patří například [14]:

- Termogravimetrická analýza (TG) - měření závislosti vzorku na teplotě
- Diferenční termická analýza (DTA) - měření rozdílu teplot mezi vzorkem referenčním materiálem.
- Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) - měření tepelného toku mezi vzorkem a referenčním materiálem, vyrovnávající rozdíl teplot. Této metodě se budeme věnovat podrobněji.
- Termomechanická analýza (TMA) - měří se deformace vzorku při zatížení v závislosti na teplotě.
- Termooptometrie (TOA) - měření optických vlastností vzorku.

Moderní přístroje navíc umožňují současné měření více vlastností během jednoho experimentu. Tyto metody se označují jako simultánní termická analýza (STA), například TG/DSC [14].

4.2 Princip DSC

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je jedna z metod termické analýzy spadající do kalorimetrických metod. Je to rychlá a spolehlivá metoda s širokým polem aplikací.

Kalorimetrie obecně slouží ke zkoumání chemických reakcí a fyzikálních přeměn, které jsou spojeny se vznikem nebo pohlcováním tepla. Dané reakce a přeměny probíhají v kalorimetrech, které jsou schopné měřit celkové množství tepla přijatého nebo vydaného vzorkem a změnu teploty [12].

Diferenční skenovací kalorimetrie se od obecné kalorimetrie liší ve schopnosti měřit navíc také tepelný průtok ϕ (jednotka W) a přesnou teplotu reakce nebo přeměny. Určení částečného tepla v určitém časovém intervalu je důležité například pro kinetické rovnice, určení krystalinity a čistoty materiálu [15].

Schopnosti měřit rychlost tepelného toku je dosaženo porovnáváním vzorku s referenčním materiálem, procházejícím stejným procesem a za stejných podmínek jako daný vzorek.

Podle jedné z definic [15] spočívá diferenční skenující kalorimetrie v měření změny rozdílu v tepelném toku do vzorku a referenčního materiálu, zatímco jsou podrobeny stejnému teplotnímu programu.

Pokud tedy mají vzorek a referenční materiál stejnou teplotu, nedochází mezi nimi k přenosu tepla, což se ukáže jako nulový signál. Jakákoli změna tepelného toku poté značí reakci ve vzorku spojenou se spotřebou nebo vývinem tepla [15].

4.3 Typy DSC

Charakteristickým rysem všech DSC systémů je dvojitý design a přímé spojení mezi dvěma měřicími systémy stejného druhu. Jakékoli narušení prostředí (kolísání teploty) proto působí na oba systémy stejně a je kompenzováno, jakmile se objeví rozdíl mezi jednotlivými signály [15].

Všechny typy používají podobné metody měření a výsledný signál je úměrný tepelnému průtoku ϕ a ne teplu, jako u klasických kalorimetrů. To umožňuje, aby časové závislosti přeměny byly pozorovány na základě $\phi(t)$ křivky. Přímě měřený tepelný průtok umožňuje všem typům DSC řešit problémy v mnoha oblastech použití [15].

Podle designu přístroje a principu měření tepelného toku může být diferenční skenující kalorimetrie rozdělena na dva základní typy [15]

- DSC s tepelým tokem.
- DSC s kompenzováním příkonu.

4.3.1 DSC s tepelným tokem

V diferenční skenovací kalorimetrii s tepelným tokem jsou vzorek a referenční materiál umístěny v jedné cele a existuje mezi nimi spojení (tepelný most) s vysokou tepelnou vodivostí a daným tepelným odporem. Oba materiály jsou zahřívány jednou tepelnou jednotkou a mají vlastní teplotní senzory. Při reakci nebo přeměně ve vzorku dojde k odchylce od tepelného programu (rozdíl teplot mezi vzorkem a referenčním materiálem)

a nastane výměna tepla mezi materiály. Intenzita výměny je určována rozdílem teplot a výsledný tepelný průtok je úměrný rozdílu teplot [15].

V komerčně prodávaných DSC s tepelným tokem je měřicí systém realizován různými způsoby. Mezi nejdůležitější typy patří diskový typ, věžový typ a válcový typ [15].

Diskový typ měřicího systému

U tohoto typu jsou kelímky se vzorkem a referenčním materiálem umístěny na kruhovém disku symetricky k jeho středu (obr. 4.1 (a)). Disk je většinou vyroben z kovu, křemenného skla, nebo keramiky a má v sobě zabudované teplotní senzory (termočlánky, odporové termometry). Když je pec zahřátá, teplo proudí symetricky skrz disk ke vzorkům. Jakmile dojde ve vzorku k reakci nebo přeměně, nastane porušení rovnováhy, což se projeví vznikem signálu přímo úměrného rozdílu tepelného průtoku do vzorku a referenčního materiálu

$$\phi_V - \phi_R \approx \Delta T,$$

kde $\Delta T = T_V - T_R$. Měřicí systém diskového typu je jednoduchý a snadno realizovatelný design s vysokou citlivostí. Tento typ umožňuje jenom měření vzorků s malým objemem, což zapříčiňuje omezenou výměnu tepla mezi pecí a vzorkem a umožňuje pouze střední míry ohřevu a chlazení [15].

Věžový typ měřicího systému

Věžový měřicí systém je moderní sofistikovaný systém, kde teplo proudí ze spodku pece, přes plášť dvou tenkostěnných válců na vrchol, kde jsou umístěny vzorky (obr. 4.1 (b)). Válců tedy slouží jako tepelný most a také jako opora vzorků. Oproti diskovému typu se vyznačují malou velikostí měřicího systému, krátkou dráhou vedení tepla a přímým spojením vzorku a referenčního materiálu s pecí. To vede k menším rozměrům pece a ke kratší tepelné odezvě, což umožňuje vyšší rychlosti ohřevu a chlazení. Systém se vyznačuje především vysokou citlivostí a rychlou tepelnou odezvou [15].

Válcový typ měřicího systému

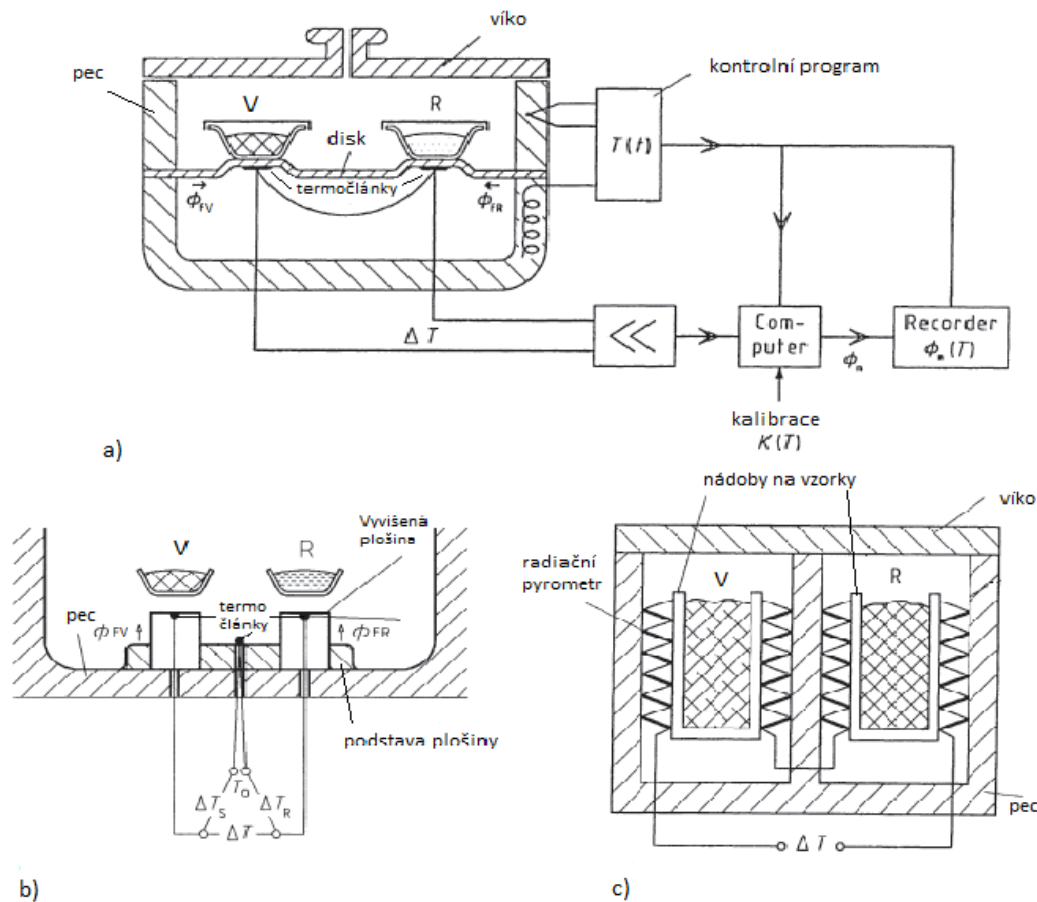
Válcový typ měřicího systému je tvořen blokovým typem pece se dvěma válcovými dutinami, z nichž každá obsahuje napevno přichycený držák vzorku. Ten je spojen s pecí nebo přímo s druhou dutinou. Spojení je realizováno pomocí několika termočlánků či radiačních pyrometrů (obr. 4.1 (c)). Ty jsou umístěny mezi dutými válci a pecí a jejich diferenciální spojení zajišťuje teplotní rozdíl mezi dutými válci, který je registrován jako teplotní rozdíl ΔT mezi vzorkem a referenčním materiálem [12, 15].

Měřicí systém se vyznačuje vysokou citlivostí na jednotku objemu a díky nízké tepelné vodivosti mezi dutinami také vysokou časovou konstantou, která umožňuje pouze nízké rychlosti ohřevu. Na rozdíl od diskového a věžového typu je možno použít vzorky s mnohem větším objemem [15].

DSC s tepelným tokem umožňuje, díky jednodušší konstrukci, mnohem větší rozpětí provozních teplot. To ve velké míře závisí na materiálu použitém pro vinutí pece a pro termočlánky. Tento typ DSC je běžně vyráběn pro teploty nad 1000 °C a je možno dosahovat

4.3 TYPY DSC

až teplot kolem 1500 °C. Diferenční kalorimetrie s tepelným tokem je tedy vhodná pro studium kovových materiálů. Další výhodou je menší závislost na termických vlastnostech vzorku [16, 17].

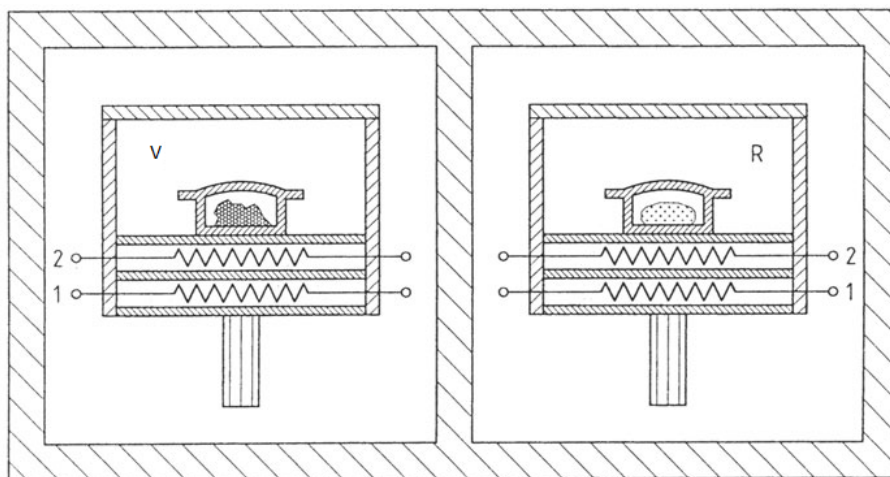


Obrázek 4.1: Typy měřících systému DSC s tepelným tokem [15]: (a) diskový typ měřícího systému, (b) věžový typ měřícího systému, (c) válcový typ měřícího systému. V vzorek, R referenční materiál, ϕ_{FV} tepelný tok z pece k vzorku, ϕ_{FR} tepelný tok z pece k referenčnímu materiálu, ϕ_m měřený tepelný průtok, ΔT rozdíl teplot mezi kelímky.

4.3.2 DSC s kompenzací příkonu

V diferenční skenovací kalorimetrii s kompenzací výkonu je cílem udržovat vzorek a referenční materiál na stejné teplotě ($\Delta T = T_V - T_R \approx 0$) skrz kontrolu teplotního programu. Jakýkoli rozdíl mezi nezávislými zdroji energie vzorku a referenčního materiálu je zaznamenáván proti původnímu teplotnímu programu [13].

Vzorek a referenční materiál jsou umístěny ve dvou oddělených identických malých pecích (obr. 4.2). Každá z pecí obsahuje vlastní topnou jednotku a teplotní senzor [15].



Obrázek 4.2: Vnitřní uspořádání DSC s kompenzací výkonu (Perkin-Elmer Instruments) [15]. V - měřicí systém vzorku, R - měřicí systém referenčního materiálu, 1 - topný drát, 2 - odporový termometr [15].

V periodě ohřevu je stejné množství tepelné energie dodáváno do obou pecí skrz řídicí smyčku tak, aby došlo ke změně teploty ve shodě s tepelným programem. V případě dokonalé tepelné symetrie je teplota vzorku i referenčního materiálu stejná. Pokud ve vzorku dojde k reakci či přeměně, projeví se to jako teplotní asymetrie a vznikne rozdíl v teplotě vzorku a referenčního materiálu. Řídicí systém kompenzuje teplo reakce zvýšením nebo snížením množství tepelné energie dodávané do vzorku. Toto množství tepelné energie ΔP je úměrné rozdílu teplot ΔT . Tepelný průtok ϕ je následně přiřazen měřenému ΔT na základě kalibrace [15].

DSC s kompenzací příkonu má oproti DSC s tepelným tokem menší rozpětí provozních teplot. U některých komerčních zařízení je maximální teplota 725 °C (Perkin-Elmer Instruments). Tento typ má ale také několik výhod [13]

- Krátká dráha vedení tepla umožňuje téměř okamžitou odezvu na reakci vzorku.
- Reakční tepelný průtok je rychle a ve značné míře kompenzován elektrickým topným výkonem. To má za následek pouze malý rozdíl teplot ΔT mezi vzorkem a referenčním materiálem. Kalibrační faktor K_ϕ je tak nezávislý na intenzitě a kinetice reakce ve vzorku.
- Celková kompenzovaná energie ($\int \Delta P dt$) je rovna reakčnímu teplu.

4.4 Další metody DSC

DSC s tepelným tokem a DSC s kompenzací příkonu jsou základní metody, kdy jsou reakce či přeměny ve vzorku vyvolány pouze jejich zahříváním (nejčastěji lineární ohřev). DSC systémy lze ovšem různě modifikovat a měřit děje ve vzorcích za různých podmínek, čímž dosáhneme větší variability a možností studovat větší množství reakcí [12].

4.5 DSC KŘIVKA

DSC s modulovanou teplotou (MTDSC)

Diferenční skenovací kalorimetrie s modulovanou teplotou je technika, ve které je konvekční ohřev regulován určitou formou odchylky. Nejjednodušším příkladem je překrytí lineárního ohřevu sinusovou nebo jinou periodickou vlnou s nízkou amplitudou. Část každého cyklu je tedy tvořena ohřevem a zbytek cyklu zahrnuje chlazení. Celkový trend si ovšem zachovává lineární změnu průměrné teploty za čas [13, 12]. Modulovaný teplotní program může například vypadat následovně:

$$T = T_0 + \beta t + B \sin(\omega t),$$

kde T_0 je počáteční teplota, βt je rychlost ohřevu, B je velikost amplitudy a ω je úhlová frekvence.

Výsledný signál je poté analyzován vhodnými matematickými postupy a je oddělena odezva na odchylku od odezvy na základní teplotní program.

Použití MTDSC umožňuje, při vhodné frekvenci a amplitudě, oddělit od sebe vratné a nevratné procesy. Zakřivení základní čáry (viz níže) cyklického signálu je obecně velmi nízké, což usnadňuje odlišení efektů základní křivky a reálné přeměny. Základní rychlost ohřevu může být navíc velmi nízká, což zvyšuje rozlišení MTDSC [13].

Vysokotlaké DSC (HPDSC)

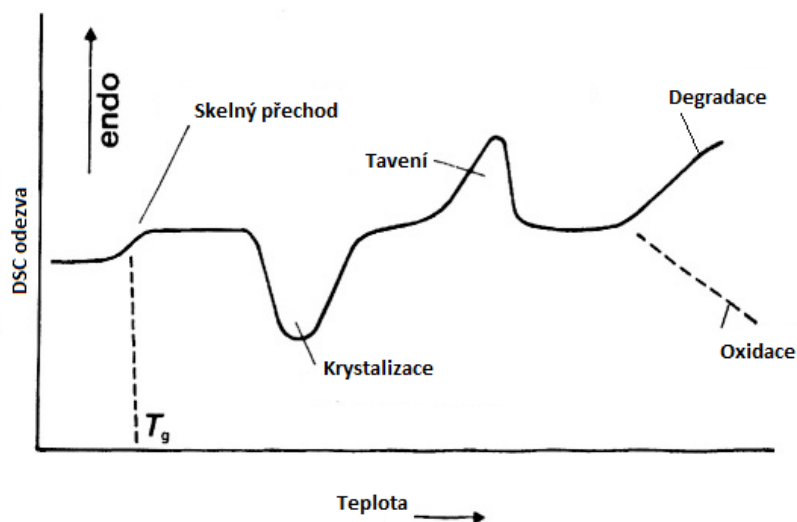
Standardní DSC probíhají za atmosférického tlaku. Pokud studium určitého děje vyžaduje zvýšeného tlaku, existují dvě různé techniky, které lze použít. Buď je vzorek umístěn do uzavřeného kelímku, nebo může být celý systém modifikován, aby odolal zvýšenému tlaku. Zvýšený tlak zvyšuje teplotu vypařování a umožňuje vyšší rychlosti ohřevu [12].

Foto-DSC

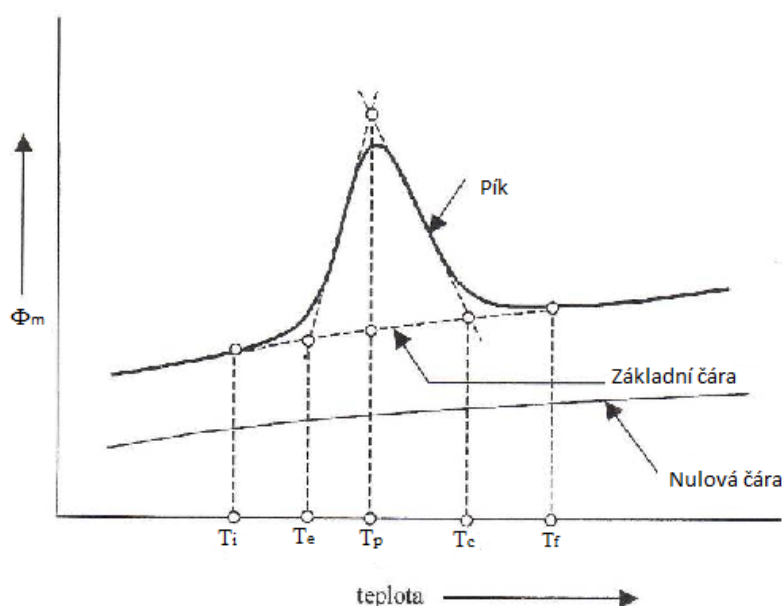
Další modifikací lze studovat reakce vyvolané zářením. DSC zařízení je upraveno tak, že umožňuje osvětlení vzorku zářením s předem danou vlnovou délkou a intenzitou. Vzorek a referenční materiál jsou umístěny v kalorimetru a udržovány při konstantní teplotě. Kelímeček se vzorkem je buď otevřený, nebo překrytý diskem z křemenného skla. Záření je poskytováno rtuťovou nebo xenonovou výbojkou, jehož intenzita je udržována na konstantní hodnotě pomocí zpětné vazby. Vlnová délka záření je volena filtrem nebo monochromátorem. Před dopadem na vzorek prochází dalším filtrem, který pohltí nežádoucí infračervenou část spektra [13, 12].

4.5 DSC křivka

Ve všech typech a provedeních DSC je původním měřeným signálem rozdíl teplot, který je dán jako napětí mezi termočlánky. Tepelný průtok ϕ je následně přiřazen určitému ΔT . Výsledkem měření je tedy závislost tepelného přítoku nebo napětí, v případě nekalibrovaného signálu, na teplotě nebo čase. Tato závislost se nazývá DSC křivka (obr. 4.3). Píky na DSC křivce odpovídají jednotlivým reakcím a přeměnám ve vzorku. Detail píku, společně s několika charakteristickými teplotami a čarami, je na obrázku 4.4 [15].



Obrázek 4.3: DSC křivka pro typický organický polymer [13]



Obrázek 4.4: Detail píku s jeho charakteristickými teplotami [13]

Nulová čára je křivka měřená s prázdným zařízením, to znamená bez vzorku, referenčního materiálu a bez kelímků a nebo s prázdnými kelímkami.

Základní čára je interpolovaná křivka vytvořená tak, aby spojovala měřenou křivku na začátku a na konci píku, jako by žádný pík nebyl.

Charakteristické teploty jsou definovány následovně [13]:

- *Počáteční teplota píku T_i* : Teplota, kde se křivka začíná odchylovat od základní čáry.
- *Extrapolovaná počáteční teplota píku T_e* : Teplota, kde čára přes téměř lineární část píku protíná základní čáru.
- *Maximální teplota píku T_p* : Teplota, kde je maximální rozdíl mezi DSC křivkou a základní čarou.

4.6 VLIV PROSTŘEDÍ NA MĚŘENÍ

- *Extrapolovaná koncová teplota píku T_c* : Teplota, kde čára přes téměř lineární část píku protíná základní čáru.
- *Koncová teplota píku T_k* : Teplota, kde se křivka vrací k základní čáře.

Plocha píku A je určená numerickou integrací. U naměřené oblasti A se předpokládá, že je úměrná změně entalpie ΔH . Ta je pro tepelné děje v DSC prezentována jako

$$\Delta H = A \times K_\phi / m,$$

kde m je hmotnost vzorku a K_ϕ je kalibrační faktor. Tento faktor musí být určen přiřazením známé změně entalpie (tavením čistého prvku) naměřenému píku. Pokud se křivka na konci píku nevrátí na stejnou hodnotu, došlo během reakce nebo přeměny ke změně tepelné kapacity C_p , která je tomuto rozdílu úměrná. Stejný efekt má také „schod“ na DSC křivce představující skelný přechod [13].

Výška píku je závislá na rychlosti ohřevu. Se zvyšující se rychlostí výška píku roste a zároveň posouvá k vyšším teplotám. S rostoucí rychlostí ohřevu se také zhoršuje detekce blízkých jevů. Zjednodušeně se dá říct, že při rostoucí rychlosti ohřevu roste citlivost a klesá rozlišení.

Orientace píku vzhledem k výchozí křivce závisí na typu DSC a na povaze termodynamického děje ve vzorku, nebo jestli je nutné více energie do vzorku dodat (endotermický děj) nebo naopak odebrat (exotermický děj).

U diferenční skenovací kalorimetrie s tepelným tokem endotermické děje směřují do negativních hodnot vzhledem k výchozí křivce (pod základní čáru), jelikož se teplota vzorku zpožďuje za teplotou referenčního materiálu. Naopak exotermické děje se projeví jako pík nad základní čáru (teplota vzorku předbíhá teplotu referenčního materiálu).

U diferenční skenovací kalorimetrie s kompenzací výkonu je to přesně obráceně. Endotermické děje jsou představovány pozitivní změnou odpovídající zvýšenému přenosu tepla do vzorku v porovnání s referenčním materiálem. Exotermické děje, projevující se sníženým přenosem tepla, směřují pod základní čáru [12, 13, 14].

4.6 Vliv prostředí na měření

Tvar a velikost křivky, stejně jako průběh měření, jsou určeny jak mechanismem řídicím reakci, tak prostředím ve kterém se vzorek a referenční materiál nacházejí. Na výsledek měření má také vliv teplotní program a vlastnosti studovaného materiálu [12].

Významnou roli při tvorbě DSC křivky hraje atmosféra obklopující vzorek a referenční materiál. Během měření je nutné zamezit reakcím vzorku s atmosférou, které by mohli ovlivnit měření. Proto se nejčastěji používá některý z inertních plynů (N, He, Ar). Další zkreslení měření může nastat jestliže vzorek emituje plyn. Pokud není tento plyn odstraněn, může způsobit zpětný tlak na vzorek a v některých případech změnit průběh reakce (teplo reakce). Ať je ale plyn přítomný nebo ne, je moudré nechat plyn proudit komorou, kvůli zajištění stejného prostředí pro všechny experimenty [12, 17].

Další věcí, kterou je nutno zvážit před začátkem měření je materiál kelímku (pánve), ve kterém je umístěn vzorek. Při teplotách pod 500 °C jsou vzorky obvykle v hliníkových pánvích. Při teplotách nad 500 °C hliníková pánev způsobí zničení držáku vzorku, proto je nutné se ujistit, že hardware nebo software přístroje mají limit na maximální teplotě,

kteřou může operátor použít. Pro teploty nad 500 °C nebo pro vzorky reagující s hliníkovou pánví je nejjednodušší použít inertní materiály s vysokou teplotou tavení (Al_2O_3 , ZrO_2 , platina, zlato, grafit). V případech, kdy například očekáváme vypařování vzorku, tvorbu plynu během měření nebo potřebujeme zvýšený tlak nad vzorkem (High pressure DSC), je možné použít uzavřený (zapečetěný) kelímek. V těchto případech je nejčastěji použit opět hliník nebo v případě vysokého tlaku i korozivzdorná ocel [12, 13, 17].

Klíčovým parametrem všech typů DSC je referenční materiál. Zatímco jako vzorek může být použito téměř cokoliv (minerály, polymery, biologické materiály, kovy), tak referenční materiál by měl být inertní přes studované teplotní rozmezí, neměl by reagovat s kelímkem a měl by mít podobné tepelné vlastnosti jako studovaný materiál. Pro minerály a anorganické materiály obecně se používá nejčastěji α – Al_2O_3 , TiO_2 nebo SiC . Pro organické materiály, které mají nižší tepelnou vodivost, je možné použít silikonový olej nebo dioktylfthalát ($\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$). Jelikož DSC signál by měl být nezávislý na tepelných vlastnostech vzorku (malý objem), je možné použít jako referenční materiál jednoduše prázdný kelímek, čehož je také často využíváno [12] [13].

Další z věcí, na kterou je dobré brát zřetel, je velikost vzorku. Ty musejí být jednak dostatečně malé, aby se vešli do přístroje a zároveň je nutné vzít v úvahu vliv velikosti na DSC křivku. S rostoucí velikostí vzorku roste také velikost píku a prodlužuje se doba, za kterou se signál vrátí k základní křivce. To ztěžuje detekci jevů odehrávajících se těsně za sebou. Výjimkou je např. bulkový materiál s různou velikostí zrna. V tomto případě totiž není snadné získat dostatečně reprezentativní malý vzorek. Obvyklé hmotností vzorků pro DSC se pohybují v řádu miligramů. Pro co nejpřesnější výsledky je také vhodné, aby se vzorek co největší plochou dotýkal dna kelímku [13, 15, 14].

DSC křivku ovlivňuje velké množství parametrů, které je nutné vzít v úvahu před začátkem měření a které je případně nutné uvést společně s výsledky [12].

4.7 Aplikace DSC

Neustálý vývoj moderních metod diferenční skenovací kalorimetrie a její zvyšující se automatizace otevírá stále nové oblasti použití. To je také umožněno schopností DSC rychle změřit reakční teplo, teplo přeměny, tepelný průtok a jeho změny na vzorcích malých objemů v širokém teplotním rozmezí a s přesností, která je dostatečná pro různé účely.

Diferenční skenovací kalorimetrie je stále častěji používána v oblasti zajištění kvality, ať už při kontrole surových materiálů nebo již hotových výrobků. Do této oblasti patří například určování čistoty materiálů. Ta je totiž nejčastěji určována přechodem vzorku přes teplotu tavení a následnou analýzou naměřené teploty tavení a tvaru příslušného píku.

DSC křivka je charakteristická pro každý materiál. Porovnáním DSC křivky vzorku s již naměřeno křivkou lze určit, jestli má vzorek požadované složení nebo o jaký materiál se jedná [13].

Jednou z prvních aplikací bylo určování fázových diagramů. Pokud je změřeno dostatečné množství vzorků s různým složením a jsou určeny teploty jednotlivých přeměn systému (eutektická přeměna, polymorfie, tavení), je možné proložit jednotlivými teplotami křivku a získat tak fázový diagram. Pro dosažení co největší přesnosti je vhodné používat malé vzorky a malé rychlosti ohřevu ($< 2 \text{ K/min}$), aby byla zajištěna termodynamická rovnováha [15].

4.7 APLIKACE DSC

Jednou ze schopností DSC je měřit nejen celkovou energii reakce nebo přeměny, ale také tepelný průtok v každém okamžiku reakce. Je tedy možné přiřadit časově závislý tepelný průtok předem definované reakci, neboli okamžitě získat rychlosti reakce jako funkci rozsahu reakce ξ v závislosti na času a teplotě. Tímto způsobem lze získat kinetická data a studovat kinetiku daného děje. DSC systémy jsou široce používány k řešení kinetických problémů a k určování kinetických parametrů (izokonverzní výpočetní metody) především díky jednoduché a rychlé přípravě vzorků a širokému rozsahu experimentálních podmínek [15]. DSC má opravdu širokou oblast použití. Mezi další aplikace patří například charakterizace polymerů (stupeň krystalinity, teplota skelného přechodu), určování stability látek, měření porozity nebo různá použití v medicíně [15].

5 Izokonverzní metody pro výpočet aktivační energie

Obecným cílem modelování tepelně aktivovaných dějů je odvození kompletního popisu průběhu reakce, který platí pro jakékoli tepelné zpracování, ať už je izotermické, s lineárním ohřevem nebo jiné neizotermické zpracování. To může být problém, jelikož jednotlivé reakce, zvláště v tuhém stavu, mohou probíhat různými mechanismy a s různou teplotní závislostí. Pro zjednodušení tohoto problému bylo vytvořeno několik předpokladů. Jedním z nich je, že rychlost transformace během reakce je součinem dvou funkcí, z nichž jedna závisí pouze na teplotě T a druhá závisí pouze na stupni konverze ξ

$$\frac{d\xi}{dt} = f(\xi)k(T). \quad (5.1)$$

U teplotní závislosti se obecně předpokládá, že odpovídá Arrheniově typu závislosti pro výpočet rychlosti reakce

$$k = k_0 \exp - \left(\frac{E_a}{RT} \right). \quad (5.2)$$

Konverzní funkce $f(\xi)$ je obecně neznámá na začátku experimentu. Byla ale navržena řada standardních funkcí reprezentující modely průběhu reakce [12, 18].

Při neizotermických experimentech závisí rychlost reakce na $f(\xi)$ i $k(T)$ a pro popsání průběhu reakce při všech teplotách je nutné určit funkci $f(\xi)$, konstantu k_0 a aktivační energii E_a . Určit všechny tři parametry může představovat problém, jelikož odchylka v určení jakéhokoli ze tří parametrů způsobí odchylku zbylých dvou parametrů. Proto je důležité začít analýzu neizotermického experimentu určením jednoho elementu s vysokou přesností. Při určování parametrů lze buď vzít některou ze standardizovaných funkcí $f(\xi)$ a z ní určit k_0 a E_a , nebo určit přímo aktivační energii pomocí izokonverzních metod (metody nevyžadující model) [18, 19].

Pro transformační studie prováděné za konstantní rychlosti ohřevu byla odvozena široká škála izokonverzních metod k určení aktivační energie. Všechny spolehlivé metody analýzy aktivační energie potřebují určení teploty $T_f(\beta)$, což je teplota ekvivalentního stavu reakce, pro různé rychlosti ohřevu. Je to teplota, při které stupeň konverze dosahuje předem dané hodnoty [18].

Izokonverzní metody mohou být rozděleny do dvou hlavních skupin. První skupina metod závisí na aproximaci takzvaného teplotního integrálu a je nutné určit $T_f(\beta)$. Tyto metody jsou v [18] označovány jako metody typu B nebo také p(y)-izokonverzní metody. Druhá skupina nepoužívá matematické aproximace, ale využívá určení rychlosti reakce při ekvivalentních stavech reakce, pro různé rychlosti ohřevu. Tyto skupiny jsou označeny jako rate-izokonverzní metody nebo metody typu B [18].

5.1 Metody A: Rate-izokonverzní metody

U metod typu A nejsou prováděny žádné matematické aproximace, ale je nutné změřit rychlost transformace při $T_f(\beta)$. Tyto metody jsou občas nazývány transformační rate-izokonverzní metody nebo také Friedmanovy metody. Tato metoda byla odvozena dosazením rovnice 5.2 do rovnice 5.1 a následným zlogaritmováním dostaneme tvar

$$\ln \left(\frac{d\xi}{dT} \right) = -\frac{E_a}{RT_f} - \ln f(\xi). \quad (5.3)$$

Základem je provedení řady experimentů s lineárním ohřevem při různých rychlostech β a určení času, kdy je dosaženo ekvivalentního stavu reakce. Za těchto podmínek bude $f(\xi)$ konstantní. Změřením T_f a transformační rychlosti $\frac{d\xi}{dt}$ při ekvivalentních stavech přeměny pro každý experiment, lze ze směrnice grafu závislosti $\ln \left(\frac{d\xi}{dt} \right)$ na $\frac{1}{T_f}$ získat E_a [18]. Určení $\frac{d\xi}{dt}$ ale může být obtížné, zatímco měření rychlosti ohřevu je o dost jednodušší. Proto je rovnice 5.3 někdy psána ve tvaru

$$\ln \left(\frac{d\xi}{dT} \beta \right) = -\frac{E_a}{RT_f} - \ln f(\xi).$$

E_a je nyní určena ze směrnice grafu $\ln \left(\beta \frac{d\xi}{dt} \right)$ na $\frac{1}{T_f}$. Metoda tedy nevyžaduje žádný odhad na $f(\xi)$ (metoda bez modelu). Metody typu A sice neobsahují matematické aproximace, ale zato vykazují určité nejistoty měření, jako je měření rychlosti přeměny $\frac{d\xi}{dt}$, citlivost na určení základní čáry a kalibraci zařízení pro termickou analýzu [18, 20].

5.2 Metody B: p(y)-izokonverzní metody

Jednou z nejznámějších p(y)-izokonverzních metod je Kissinger-Akahira-Sunose metoda (někdy nazývána obecná Kissingerova metoda). Kissingerova metoda je odvozena dosazením rovnice 5.2 do rovnice 5.1 a výsledný vztah je integrován separováním proměnných

$$\begin{aligned} \int_0^1 \frac{1}{f(\xi)} d\xi &= \frac{k_0}{\beta} \int_0^{T_f} \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) dT \\ &= \frac{k_0 E}{\beta R} \int_{y_f}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy, \end{aligned} \quad (5.4)$$

kde $y = E_a/RT$, $y_f = R/RT_f$, T_f je teplota ekvivalentního stavu přeměny a β je rychlost ohřevu. Integrál na pravé straně je obecně nazýván teplotní integrál $p(y)$ (někdy také nazýván Arrheniův integrál).

$$\int_{y_f}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy = p(y_f)$$

Integrovaním po částech a zkrácením výrazu, za předpokladu $y_f \gg 1$, dostáváme následující aproximaci pro $p(y)$

$$p(y) \cong p_k(y) = \frac{\exp(-y)}{y^2}. \quad (5.5)$$

Předpoklad $y_f \gg 1$ je opodstatněný, jelikož pro velkou část reakcí v pevném stavu platí $15 < y_f < 60$. Zlogaritmováním rovnice 5.4 a použitím rovnice 5.5 vznikne

$$\ln \int_0^\xi \frac{d\xi}{f(\xi)} = \ln \left(\frac{k_0 E_a}{R} \right) + \ln \left(\frac{1}{\beta y_f^2} \right) - y_f.$$

Ta při konstantním stupni konverze ξ vede na

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_f^2} \right) = -\frac{E_a}{RT_f} + C_2, \quad (5.6)$$

kde C_2 je parametr nezávislý na T a β . Graf závislosti $\ln(T_f^2/\beta)$ na $1/T_f$ by měl mít tvar přímky, jejíž směrnice se rovná E_a/R .

Všechny p(y)-izokonverzní metody zahrnují vykreslování $1/T_f$ a logaritmické funkce závislé na rychlosti ohřevu a často také na teplotě. V čem se liší, je matematická aproximace teplotního integrálu, která se projeví na tvaru logaritmické funkce vynášené na osu x. Nové metody typu B jsou proto odvozovány vytvářením nových aproximací p(y) [18, 21].

Kissingerova metoda má ale také několik omezení a předpokladů, které limitují její použití. Základním předpokladem, při určování aktivační energie, je stejný reakční mechanismus po celou dobu reakce. Navíc aktivační energie, určená v jednom bodě při maximální teplotě píku, nemusí být stejná jako na začátku nebo konci reakce. Kissingerova metoda nicméně dává, při středních stupních konverze, solidní aktivační parametry a je tedy praktická pro většinu aplikací. Dalším praktickým omezením je poté nevhodnost této metody pro experimenty zahrnující ochlazování, jelikož Kissingerova rovnice (viz rovnice 5.6) je odvozena pouze pro ohřev [22].

5.3 Metody maximální rychlosti (pík metody)

Ve výše zmíněných metodách se jako ekvivalentní stav bere ten, kdy je dosaženo předem daného stupně konverze. Alternativou může být aproximace ekvivalentního stavu reakce stavem, při kterém je dosaženo nejvyšší rychlosti transformace. Platnost této aproximace byla ověřována různými matematickými výrazy pro reakční funkci $f(\xi)$. Bylo zjištěno, že maximální rychlost přeměny skutečně nastává při přibližně stejném množství přeměněného podílu vzorku. Pro všechny uvažované reakční funkce $f(\xi)$ se nicméně vyskytuje jistá odchylka. Proto, ačkoli je možné použít maximální rychlost přeměny pro izokonverzní metody, je nutné počítat s malou chybou [18].

V principu lze maximální rychlost přeměny použít pro metody typu A i B, ale díky popularitě Kissingerovy metody, jsou metody typu B dominantní mezi metodami maximální rychlosti. Kissingerova metoda s použitím maximální rychlosti transformace se označuje jako B-2-pík metoda [18].

5.4 Přesnost metod

Přesnosti jednotlivých metod jsou určeny šesti faktory [18]:

5.4 PŘESNOST METOD

- Izokonverzní metody typu B používají aproximaci teplotního integrálu. Tyto aproximace způsobují nepřesnosti, které závisejí na typu zvolené aproximace stejně jako na T a E_a .
- U všech metod musí být teplota konstantního transformovaného podílu vzorku získána z naměřených dat. To je náchylné k lehkým nepřesnostem, kvůli limitující přesnosti určování pomocí základní křivky a odchylkám při měření teploty vzorku. Tato chyba bude malá pro metody maximální rychlosti.
- Metody typu A vyžadují experimentální data rychlosti reakce při konstantním transformovaném podílu vzorku. Tato data jsou náchylná k lehkým nepřesnostem, kvůli limitující přesnosti určování pomocí základní křivky a měření teploty konstantního transformovaného podílu.
- Malé fluktuace v předpokládané konstantní rychlosti ohřevu mohou způsobit chyby při určování rychlosti ohřevu.
- U metod využívajících maximální rychlosti reakce teplota ekvivalentního stavu neodpovídá vždy stejnému stupni reakce.
- Všechny metody předpokládají, že rovnovážný stav je stálý. V některých případech tento předpoklad neobstojí, což způsobí chyby.

Přesnost metod typu B je různá a jsou k dispozici velmi přesné varianty. Jejich přesnost je odvislá od přesnosti aproximace teplotního integrálu, ale při aplikaci na reálná data nemá aproximace téměř žádný vliv na celkovou přesnost metody. Přesnost Kissingerovy a obecné Kissingerovy metody se pohybuje kolem 1 %.

Určování dat ze základní čáry tepelné analýzy není perfektní, což limituje přesnost určení rychlosti transformace. Za těchto okolností jsou tedy B metody přesnější než A metody [18].

6 Metody měření a návrh experimentu

6.1 Návrh experimentu

Pomocí DSC lze studovat vliv vnějších podmínek na průběh a energetickou náročnost transformací či reakcí. Jedním z možných parametrů, mající vliv na transformaci, je výchozí stav vzorku, zvláště poté stupeň deformace. Vliv deformace se může projevit buď na počáteční teplotě reakce nebo na její aktivační energii E_a .

Pro studium vlivu deformace na průběh transformace bylo zvoleno, jako modelový materiál, čisté železo, připravené metodou Cold Spray. Takto připravený materiál je silně zdeformovaný, což je výhodné pro náš experiment. Pro určení míry deformace bude na vzorcích proveden kanálovací kontrast. Mezi studovanými přeměnami budou magnetická transformace v α -Fe a přeměna α -Fe \rightarrow β -Fe.

Aktivační energie bude spočítána pomocí Kissingerovy metody. Tato metoda patří do tzv. p(y)-izokonverzních metod, které vyžadují provedení několika měření, při různých rychlostech ohřevu. Měření bude probíhat při rychlostech 5, 7.5, 10, 15, 20 a 30 K/min. Každý vzorek projde dvěma cykly ohřevu. Při prvním ohřevu dojde k překrytalizaci a zotavení části deformace v materiálu. Po ochlazení na 500 °C dostáváme tedy stejný materiál jako na počátku, pouze s nižším stupněm deformace. Dále bude měřeno elektrolytické železo, které poslouží pro porovnání se studovaným materiálem. Pro elektrolytické železo ale nebude počítána aktivační energie a bude se tedy porovnávat pouze tvar DSC křivek (průběh transformace).

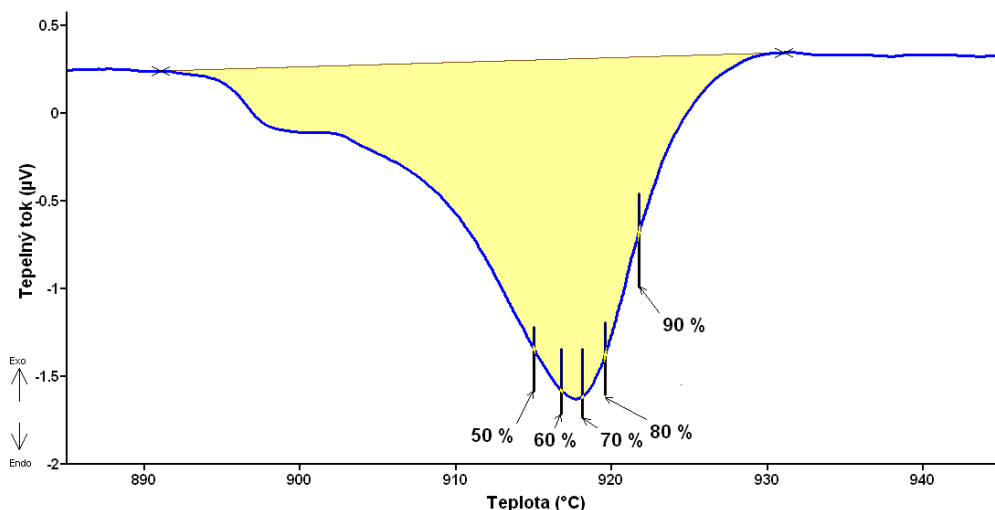
V rámci experimentu bude u přeměny $\alpha \rightarrow \beta$ zkoumána entalpie transformace a vliv deformace na aktivační energii při stupních konverze $\xi = 50, 60, 70, 80, 90$ %. Entalpie bude počítána ze vzorce

$$\Delta H = A \times K_\phi / m,$$

kde A je plocha píku, m je hmotnost vzorku a k_ϕ je kalibrační faktor. Naměřené hodnoty ovšem budou uvedeny bez kalibračního faktoru. Nedostaneme tedy absolutní hodnoty entalpie, ale naměřený signál je entalpií úměrný a lze jej tedy porovnávat mezi sebou. Stupně konverze budou určeny s pomocí křivky konverze, která se dostane jako druhá integrace DSC křivky. Na obrázku 6.1 je žlutě zvýrazněna plocha píku A a stupeň konverze.

U magnetické přeměny v α -Fe bude zkoumán pouze vliv deformace a rychlosti ohřevu na Curieho teplotu.

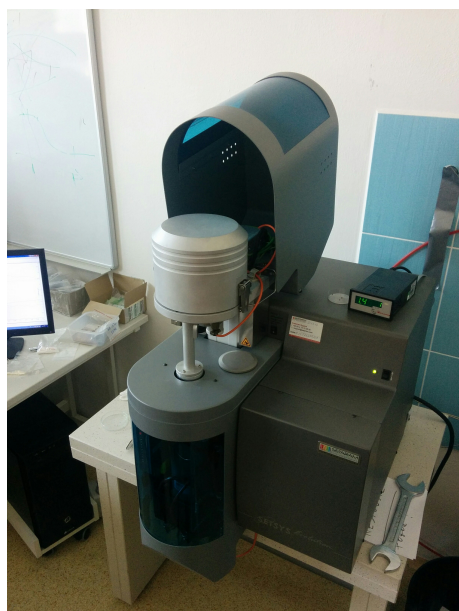
6.1 NÁVRH EXPERIMENTU



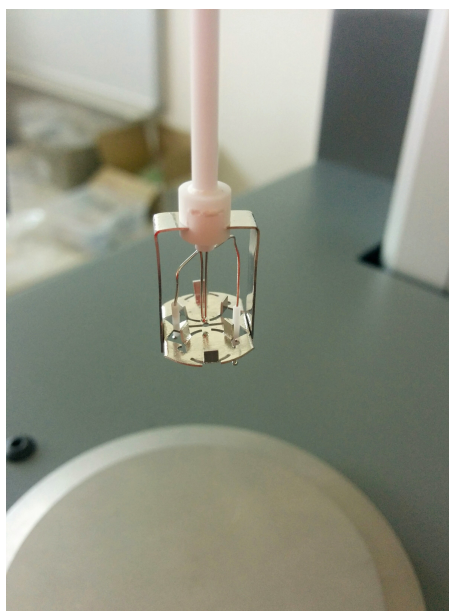
Obrázek 6.1: Vyznačené stupně konverze ξ a celková entalpie přeměny.

6.1.1 Parametry DSC

Pro experiment bude použito DSC zařízení Setsys - 1750 CS Evolution (obrázek 6.2) od společnosti SETARAM Instrumentation se sondou TG-DSC 1500 °C. Vzorek i referenční materiál jsou umístěny v jedné cele a jsou spojeny tepelným mostem. Jedná se tedy o SC s tepelným tokem (viz kapitola DSC). Termočlánky zaznamenávají teplotu vzorku a referenčního materiálu (pece) jsou umístěny na spodní straně držáků kelímků. Chyba přístroje při záznamu teploty činí 0,4 °C.



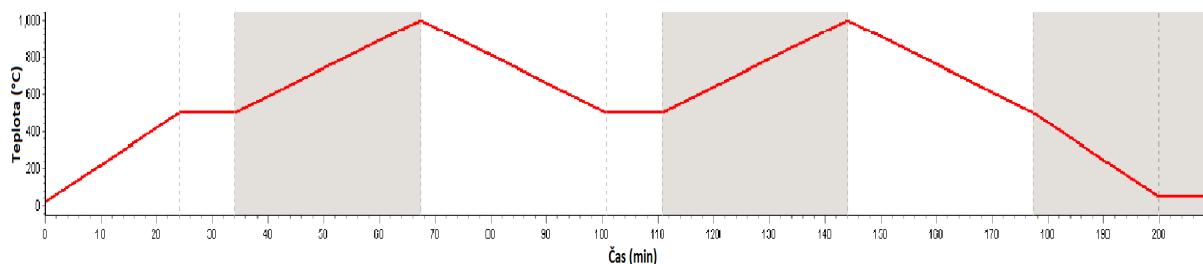
(a)



(b)

Obrázek 6.2: SETSYS-1750 CS Evol.: (a) DSC přístroj, (b) měřicí část s termočlánky

Všechna měření budou probíhat za stejných vnějších podmínek a vzorky budou procházet obdobným teplotním programem. Jediné co se tedy liší je rychlost ohřevu z 500 °C na 1000 °C. Ukázkový teplotní program, pro rychlost ohřevu 15 K/min, je na obrázku 6.3.



Obrázek 6.3: Ukázkový teplotní program pro rychlost ohřevu 15 K/min

Ochranná atmosféra je tvořena argonem a pro zajištění stejného prostředí pro všechny vzorky plyn proudí komorou rychlostí 20 ml/min.

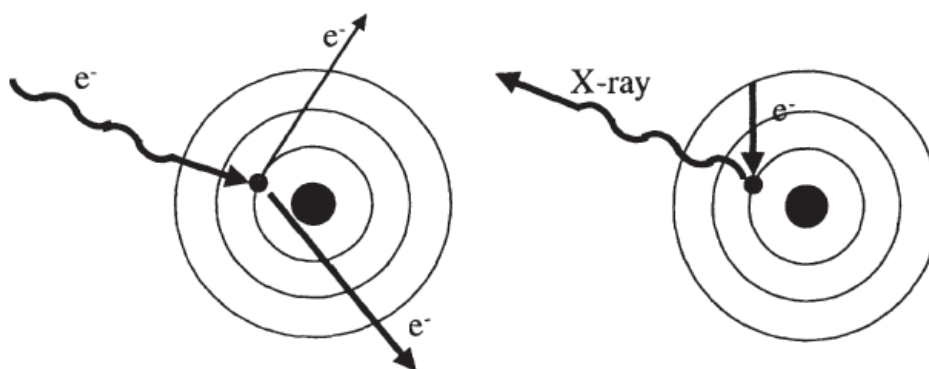
Jelikož se maximální teploty měření pohybují na hranici 1000 °C jsou použity kelímky z čistého Al_2O_3 a jako referenční materiál prázdný kelímeček ze stejného materiálu.

Před každým měřením bude nejprve provedeno měření prázdného kelímku, čímž bude zjištěná nulová čára (viz obr. 4.4), která se od DSC signálu odečte.

6.1.2 Sledování mikrostruktury

EDS analýza

Energiově disperzní analýza neboli EDS je přírůdek ke skenovací elektronové mikroskopii (SEM) a používá se pro chemickou analýzu. EDS analýza využívá charakteristické rentgenové záření (X-ray) vzniklé při interakci elektronového svazku s hmotou vzorku (viz obr. 6.4) [23].

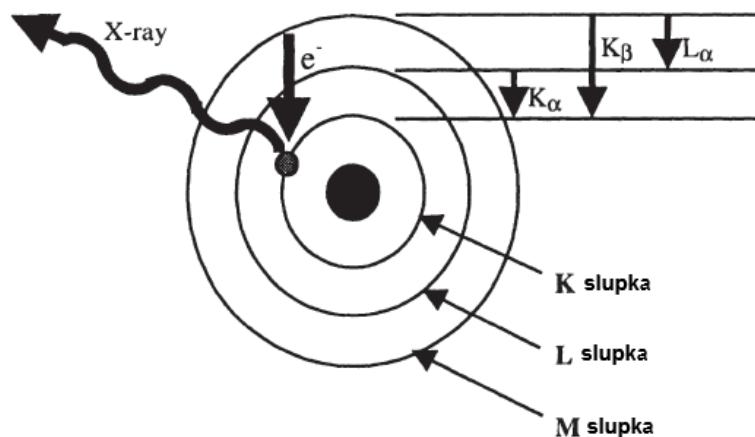


Obrázek 6.4: Zdroj charakteristického rentgenového záření [23]

Dopadající elektron ze svazku reaguje s elektronem z vnitřní slupky elektronového obalu jádra (nepružná interakce). Elektron je vyražen ze svého místa a vzniká vakance. Tato vakance je následně zaplněna elektronem z horní slupky. Elektron z horní slupky má větší energii než vypuzený elektron a při přeskoku na nižší hladinu je emitováno rentgenové záření s energií úměrné danému rozdílu. Jednotlivé slupky jsou označovány písmeny K, L, M a N a řecká písmena α , β , γ , δ , se používají pro určení počtu slupek nad slupkou

6.1 NÁVRH EXPERIMENTU

s vakancí. Označení jednotlivých spektrálních čar je kombinací označení slupky, ze které byl vyražen elektron a blízkostí slupky ze které byl nahrazen. (viz obr. 6.5) [23].



Obrázek 6.5: Označení charakteristického rentgenového záření [23]

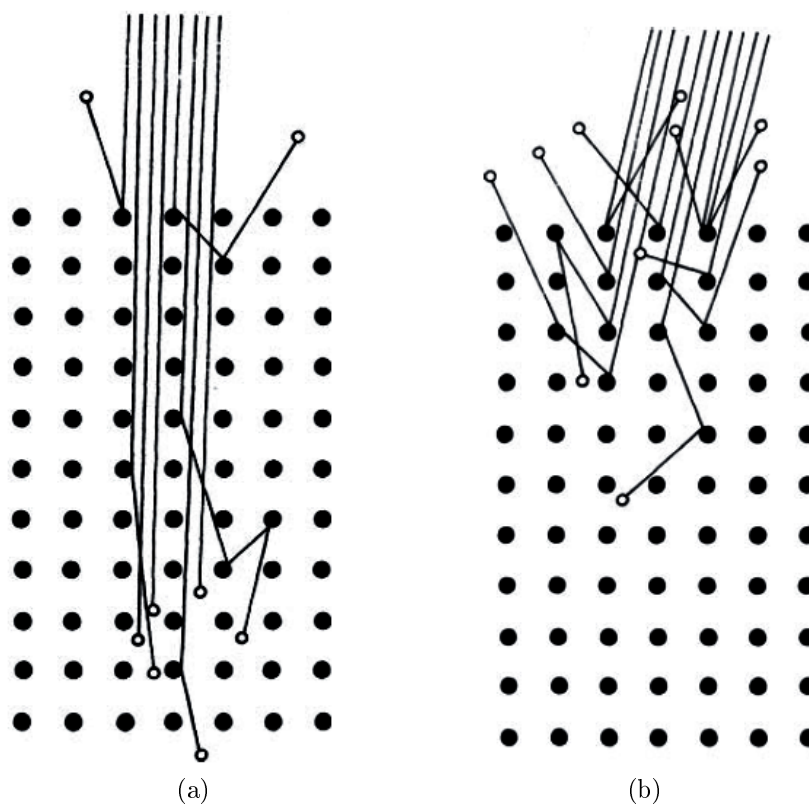
Rentgenové paprsky jsou detekovány s použitím polovodičového detektoru. Používají se převážně Si detektory dopované Li nebo také germániové detektory. S využitím rentgenových paprsků je v detektoru vytvořen elektronový impuls, kde výška pulzu a počet nosičů je úměrné energii záření [23].

EDS je často používáno pro kvalitativní nebo semi-quantitativní analýzu jejíž výhodou je rychlost a snadná interpretace. Moderní detektory jsou schopny detekovat prvky s atomovým číslem vyšším než 3 (Be). EDS umožňuje provádění bodové, liniové analýzy nebo plošné analýzy (tzv. mapping) [23].

Kanálovací kontrast

Kanálování elektronů je efekt interakce elektronů s krystalickým materiálem, který lze použít ke zjištění krystalografických vlastností ze snímku ze skenující elektronové mikroskopie. S vhodným vzorkem a se správným vybavením na detekci kontrastu je možné v jakémkoli SEM získat snímky krystalografické struktury vzorku a také vzorce kanálování elektronů, které poskytují informaci o orientaci vzhledem k dopadajícímu paprsku. Krystalografická informace obsažená ve vzorcích kanálového kontrastu je analogická k informaci získané z rentgenovou difrakcí [24].

Princip kanálovacího kontrastu je založen na kanálování elektronů (viz obr. 6.6). Z obrázku je zřejmé, že hustota atomů se mění v závislosti na směru dopadajícího svazku elektronů. Mezery (kanály) mezi atomovými jádry (viz obr. 6.6 (a)) poskytují dráhu pro paprsek, aby před rozptýlením pronikl do větší hloubky. Tyto elektrony se poté, kvůli hloubce průniku, nedostanou do detektoru a dané místo se bude na obraze jevit tmavší. Při dopadu svazku v jiném směru narazí elektrony na roviny s vyšší hustotou atomů a elektrony se rozptýlí těsně pod povrchem a dopadnou do detektoru (viz obr. 6.6 (b)). Dané místo se tedy bude jevit světlejší. Kanálovací kontrast je tedy tvořen zpětně rozptýlenými elektrony (BSE) dopadající na detektor v intenzitě závislé na hloubce průniku [24, 25].



Obrázek 6.6: Dopad svazku elektronů na povrch vzorku [24]: (a) kanálový efekt (b) rozptýlení elektronů u povrchu

Efekt kanálování elektronů je ale poměrně slabý efekt. Rozdíl mezi maximálním a minimálním směrem je pouze 3–5 %. Pro získání dobrých výsledku je tedy nutné věnovat zvýšenou pozornost přípravě vzorku a tvorbě obrazu [24].

7 Experimentální část

7.1 Příprava vzorků

Jako výchozí materiál byl použit plíšek z čistého železa připravený metodou Cold Spray. Dále označovaný jako CS materiál. Připravený materiál byl následně nařezán na velmi malé kousky (viz obr. 7.1), jejichž hmotnosti se pohybovaly od 70 mg do 110 mg. Čistota materiálu byla zpětně ověřena pomocí plošné EDS analýzy.



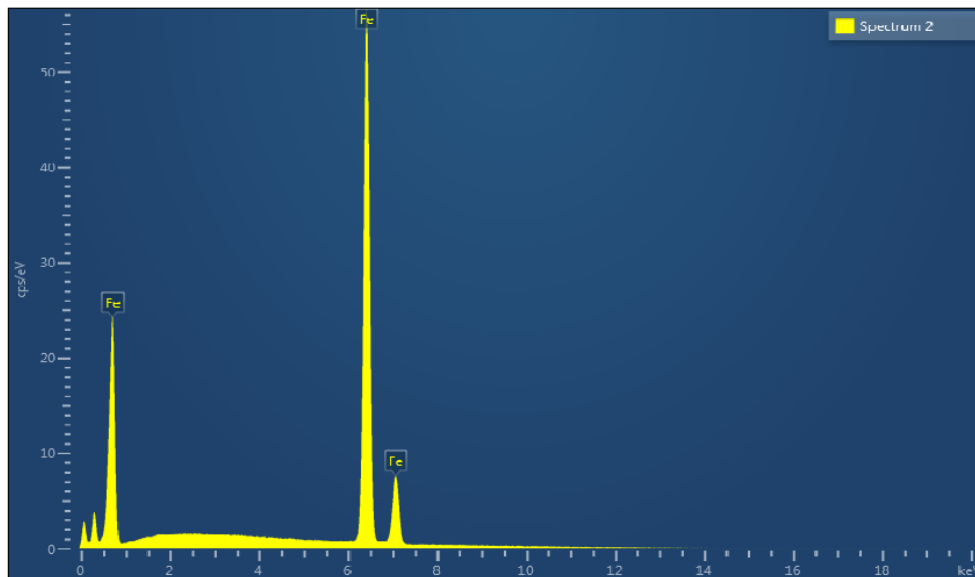
Obrázek 7.1: Vzorky pro DSC měření

Po provedení měření na DSC byly vzorky připraveny pro pozorování v SEM s použitím kanálovacího kontrastu, kvůli vyhodnocení stupně deformace. Vzorky byly zality za studena epoxidovou pryskyřicí. Po ztuhnutí pryskyřice následovalo broušení, mechanické a chemické leštění. K broušení byl použit přístroj Struers Pedemin-2. Postupně byly použity brusné papíry s brusivem SiC o velikosti zrnitosti 300 až 4000. Mechanické leštění probíhalo na témže stroji s leštícími plátny Struers a diamantovými pastami o velikosti částic $3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ a $0,7\mu\text{m}$. Po mechanickém leštění následovalo chemické leštění metodou OP-CHEM s leštidlem OP-S a lihovým smáčedlem.

7.2 Analýza použitého materiálu

7.2.1 Chemická analýza

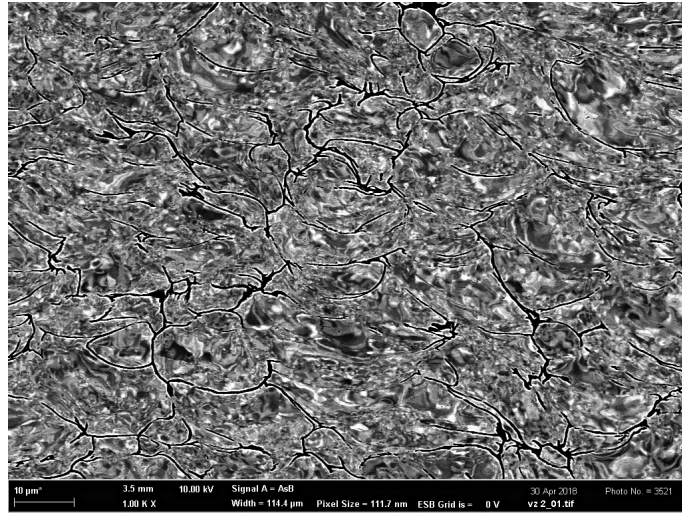
Chemická analýza byla provedena pomocí EDS analýzy. Na obrázku 7.2 jsou vidět výsledky plošné analýzy. Píky představují jednotlivé spektrální čáry, odpovídající energii charakteristického rentgenového záření. Ve spektru (obr. 7.2) se vyskytují pouze spektrální čáry odpovídající železu. CS materiál je tedy tvořen čistým železem.



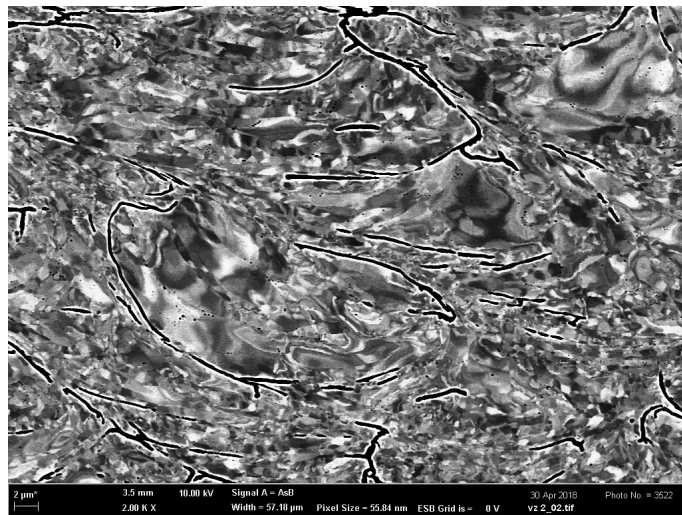
Obrázek 7.2: EDS spektrum CS materiálu.

7.2.2 Kanálovací kontrast

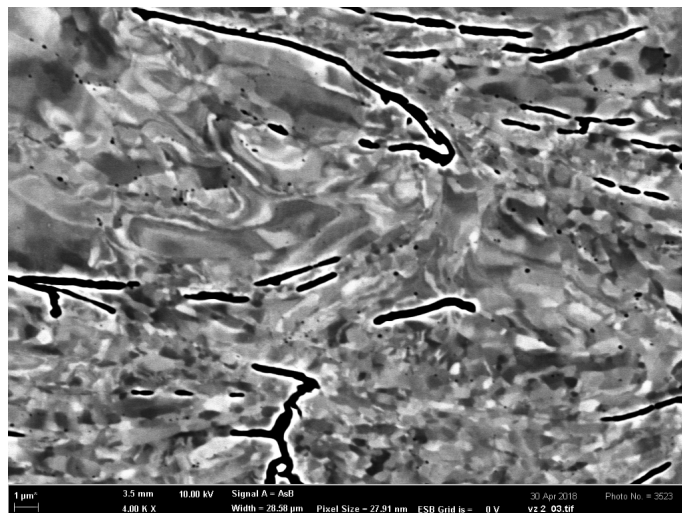
Původní struktura CS materiálu je vidět na obrázku 7.3. Z obrázků je zřejmé, že materiál je silně zdeformovaný, jelikož každý odstín odpovídá jinému natočení krystalografické mřížky. I při zvětšení $4000\times$ (viz obr. 7.3 (c)) je vidět velké množství odstínů velikost jednotlivých deformovaných oblastí je v řádech desetin μm . Na obrázku 7.3 (a) je dobře patrné velké množství dlouhých černých linií představující hranice jednotlivých částic prášku.



(a)



(b)



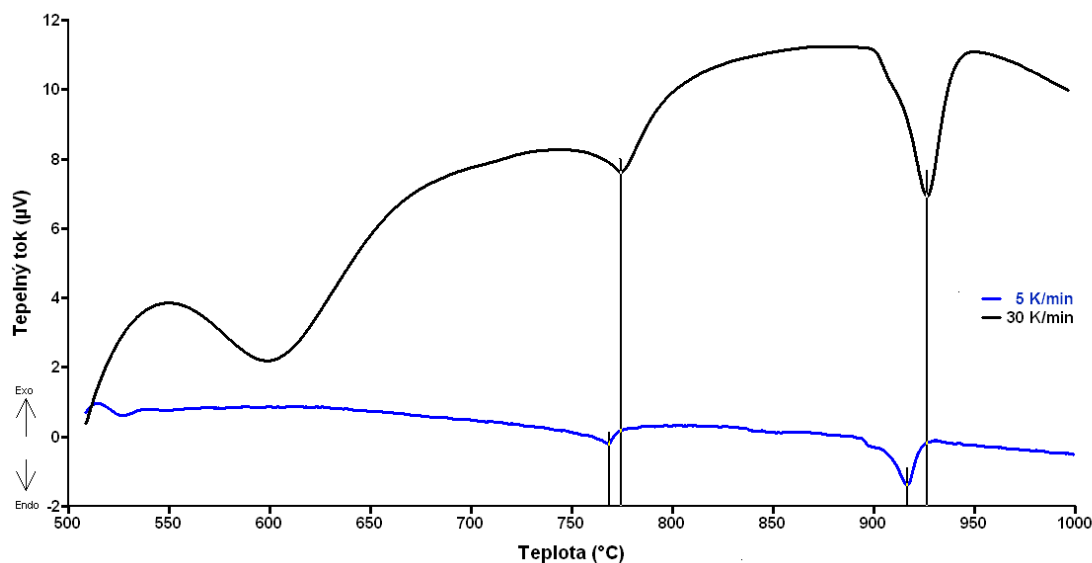
(c)

Obrázek 7.3: Kanálovací kontrast původního deformovaného materiálu: (a) zvětšení 1000 \times , (b) zvětšení 2000 \times , (c) zvětšení 4000 \times

7.3 DSC měření

7.3.1 Typické výsledky z DSC

Během experimentu byly získány křivky ohřevu pro 6 různých rychlostí ohřevu a pro dva různé stupně deformace. Na obrázku 7.17 jsou vidět dvě ukázkové DSC křivky pro rychlosti ohřevu 5 a 30 K/min. Na obou DSC křivkách jsou patrné dva endotermické píky odpovídající magnetické přeměně (≈ 768 °C až 774 °C) a transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ (≈ 916 °C až 926 °C). Maximální teploty T_p (viz kapitola 4.5) jednotlivých přeměn jsou pro rychlost ohřevu 30 K/min vyšší než u rychlosti 5 K/min. Z obrázku 7.17 je také patrný velký rozdíl ve tvaru a absolutních hodnotách signálu mezi oběma křivkami.



Obrázek 7.4: DSC křivky ohřevu z 500 °C na 1000 °C pro rychlosti ohřevu 5 a 30 K/min

Křivka pro 5 K/min je povětšinou konstantní a blíží se nulovému signálu (nulový rozdíl mezi teplotou referenčního vzorku a teplotou měřeného vzorku). Křivka sice reaguje na téměř všechny změny v tepelném toku mezi vzorkem a referenčním materiálem, ale obě sledované přeměny jsou v tomto případě méně výrazné než u rychlosti ohřevu 30 K/min. Křivka pro rychlost ohřevu 30 K/min je výrazně hladší než u pomalého ohřevu, ale zároveň se výrazně oddaluje od nulové hodnoty signálu, což značí rozdíl mezi teplotami vzorků. Ten ovšem nebrání použití naměřených hodnot, jelikož teploty i přijatá energie se určuje nezávisle na absolutní hodnotě signálu.

Společně s DSC měřením běžela také TG analýza, na určení případných hmotnostních změn vzorku, které by ovlivnily měření. Během měření však k žádným hmotnostním změnám podle očekávání nedošlo.

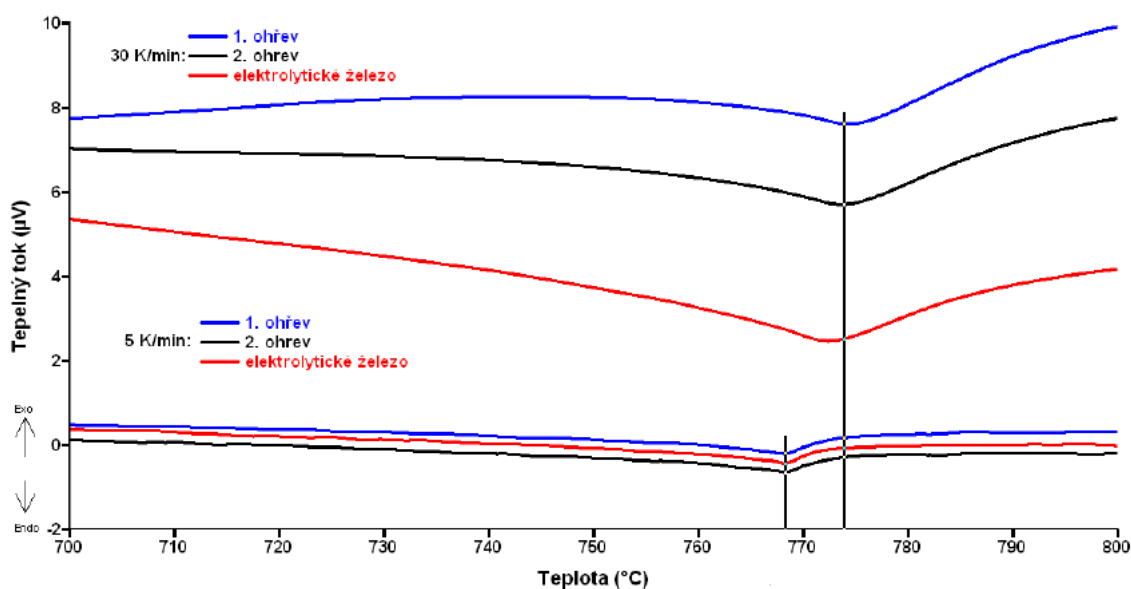
7.3.2 Magnetická transformace v α -Fe

Magnetická transformace je transformace druhého řádu, při které dochází pouze k natočení atomů a nikoliv k jejich přemístění. To bude mít vliv na průběh transformace.

Detail transformace ferromagnetického železa na paramagnetické je na obrázku 7.5, kde jsou zobrazeny křivky pro první a druhý ohřev a pro elektrolytické železo při rychlosti

ohřevu 5 a 30 K/min. Z nich je zřejmé, že přeměna nemá ostrý začátek ani konec a proto je obtížné přesně určit počáteční a koncovou teplotu, stejně jako její entalpii. Při rychlosti ohřevu 5 K/min křivka vytrvale klesá až do Curieho teploty, kde je její minimum a kde probíhá přeměna nejrychleji. Pík magnetické přeměny směřuje pod základní čáru, což značí, že se jedná o endotermický děj.

Z DSC křivek (obr. 7.5) a z tabulky 7.1, ve které jsou uvedeny naměřené hodnoty pro Curieho teplotu pro všechny rychlosti a oba ohřevy, je patrné, že mezi Curieho teplotou při prvním a druhém ohřevu a u elektrolytického železa není významný rozdíl. Křivky při rychlostech 5 a 30 K/min se nicméně liší Curieho teplotou T_C . Při rychlosti ohřevu 5 K/min se T_C rovná 768,2 °C pro první, respektive 768,2 °C pro druhý ohřev. Při rychlosti 30 K/min dosahuje Curieho teplota o něco vyšších teplot. Pro první ohřev je Curieho teplota 775,0 °C a pro druhý ohřev 774,0 °C. Rychlost ohřevu má tedy vliv na magnetickou transformaci v α -Fe. Všechny tři křivky příslušné rychlosti ohřevu mají nicméně stejný tvar a při 5 K/min se téměř překrývají, což značí minimální vliv deformace.



Obrázek 7.5: Porovnání magnetických přeměn v α -Fe pro rychlosti ohřevu 5 a 30 K/min

Tabulka 7.1: Transformace Magnetická transformace v α -Fe při rychlosti ohřevu 7,5 K/min

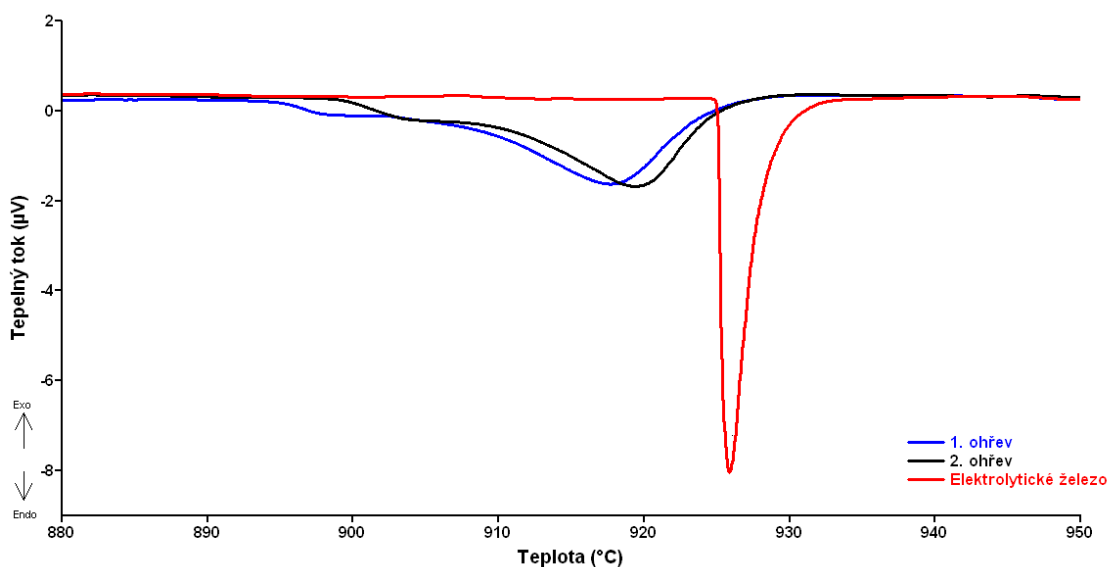
| | Naměřené hodnoty Curieho teploty T_C [°C] | | | | | |
|----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Rychlosti ohřevu β [K/min] | | | | | |
| | 5 | 7,5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
| 1. ohřev | 768,2 | 768,9 | 769,4 | 771,6 | 771,6 | 775,0 |
| 2. ohřev | 768,2 | 768,5 | 768,7 | 770,0 | 771,4 | 774,0 |
| rozdíl | 0 | 0,4 | 0,7 | 1,6 | 0,2 | 1,0 |

7.3.3 Transformace $\alpha \rightarrow \gamma$

Přeměna $\alpha \rightarrow \gamma$ je transformací prvního řádu a probíhá rekonstrukčním mechanismem. Oproti magnetické transformaci tedy dochází k uvolnění atomů z původní fáze a uspořádání do nové. Přemisťování atomů probíhá pomocí difuze a lze tedy očekávat výraznější změnu průběhu transformace mezi ohřevy než u magnetické přeměny.

Srovnání CS materiálu a elektrolytického železa

Stejně jako u magnetické transformace bylo nejprve provedeno porovnání CS materiálu s elektrolytickým železem (viz obr. 7.6). Na obrázku jsou ukázkové křivky pro rychlost 7,5 K/min. Z nich je patrné, že tentokrát se píky pro CS materiál výrazně liší od elektrolytického železa. Za prvé mají mnohem širší rozpětí teplot mezi začátkem a koncem přeměny a za druhé jsou mnohem mělkší. Maximální rychlost reakce u CS materiálu byla tedy nižší než u elektrolytického železa. Hlavní rozdíl ale spočívá ve tvaru DSC křivek na počátku transformace. U elektrolytického železa je vidět ostrý začátek přeměny a pouze jeden pík jehož maximum je těsně nad teplotou 925 °C. U CS materiálu se ale před píkem transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ objevuje další endotermický pík, jenž dosahuje maxima přibližně při teplotě 903 °C pro první ohřev a při teplotě 905 °C pro druhý ohřev. První pík poté plynule přechází v pík přeměny $\alpha \rightarrow \gamma$, jehož maximum je při teplotě 917,7 °C při prvním ohřevu a 919,4 při druhém ohřevu. Možná podstata tohoto děje bude diskutována později.

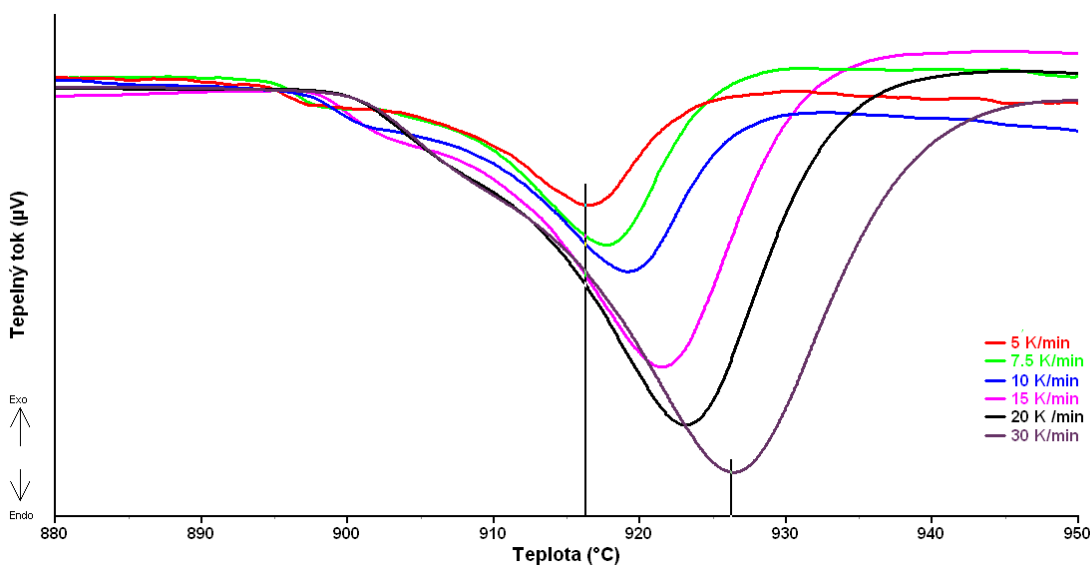


Obrázek 7.6: Detail transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ při rychlosti ohřevu 7,5 K/min

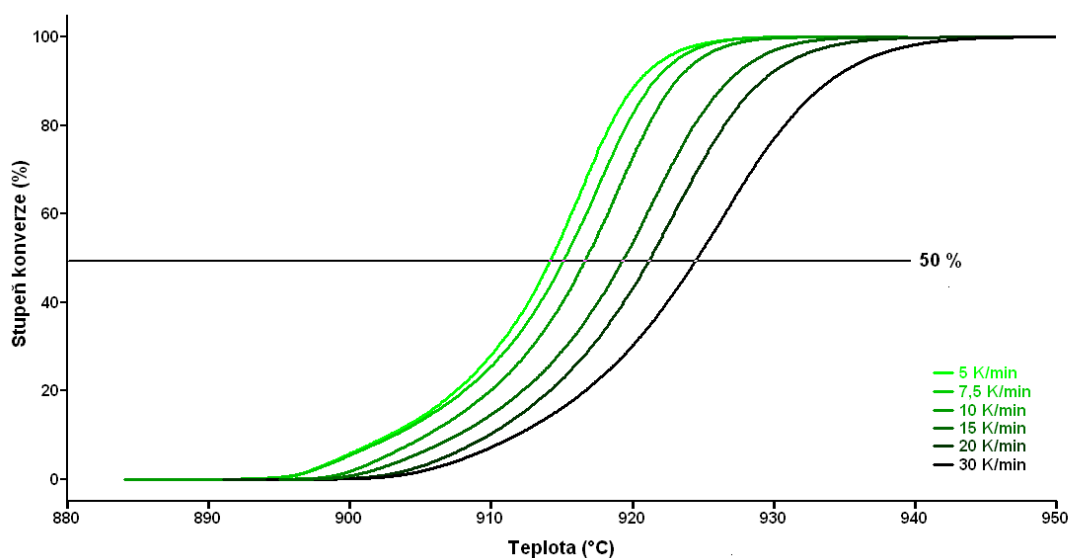
Z hlediska samotného měření je důležité, že k výraznému ovlivnění přeměny dochází pouze na začátku transformace. Hodnoty T_f pro stupně konverze $\xi > 50\%$ by tedy měli záviset pouze, nebo z velké části, na průběhu přeměny $\alpha \rightarrow \gamma$. První pík tedy brání přímému porovnání naměřených hodnot s elektrolytickým železem, ale stále je možné porovnat jednotlivé ohřevy mezi sebou.

První ohřev

Na obrázku 7.7 jsou schématicky znázorněny DSC křivky při prvním ohřevu pro všechny rychlosti. Z něj je patrné, že s rostoucí rychlostí ohřevu se maximum píku představující transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ posouvá směrem k vyšším teplotám. Při rychlosti 5 K/min dosahuje maxima při teplotě 916,4 °C a při rychlosti 30 K/min je to už 926,5 °C. Podobný trend je také u prvního píku, který se pohybuje v rozmezí přibližně od 900 °C do 910 °C. Tento trend je také dobře vidět na obrázku 7.8, kde se jednotlivé křivky konverze posouvají doprava s rostoucí rychlostí ohřevu. S rostoucí rychlostí ohřevu se také zvyšuje výška (hloubka) píku a při vyšších rychlostech jsou píky obecně výraznější. Ve všech případech směřuje pík přeměny $\alpha \rightarrow \gamma$ pod základní čáru, což značí endotermický děj.



Obrázek 7.7: Schématická DSC křivka pro transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ při prvním ohřevu pro všechny rychlosti ohřevu.



Obrázek 7.8: Křivky konverze pro první ohřev pro všechny rychlosti

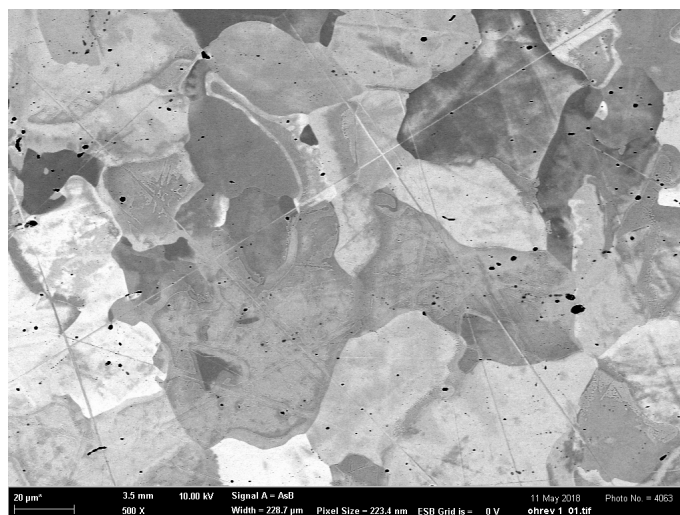
7.3 DSC MĚŘENÍ

Z křivek konverze byly posléze určeny ekvivalentní teploty T_f pro různé stupně konverze při všech rychlostech ohřevu. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7.2.

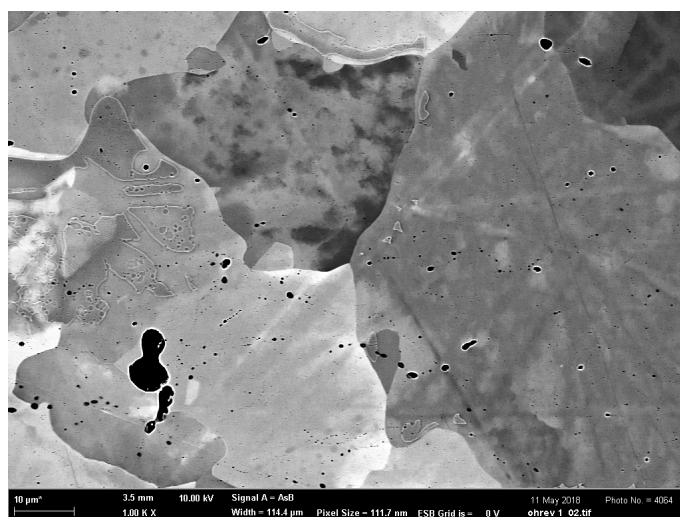
Tabulka 7.2: Naměřené teploty T_f transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ při prvním ohřevu

| Stupeň konverze ξ [%] | Naměřené hodnoty T_f [°C] pro první ohřev | | | | | |
|---------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Rychlosti ohřevu β [K/min] | | | | | |
| | 5 | 7,5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
| 50 | 914,3 | 915,2 | 916,7 | 919,4 | 921,3 | 924,6 |
| 60 | 915,7 | 916,8 | 918,4 | 921,0 | 922,9 | 926,6 |
| 70 | 917,0 | 918,1 | 919,6 | 922,6 | 924,6 | 928,5 |
| 80 | 918,5 | 919,6 | 921,1 | 924,4 | 926,6 | 930,8 |
| 90 | 920,5 | 921,6 | 923,1 | 926,8 | 929,2 | 933,9 |

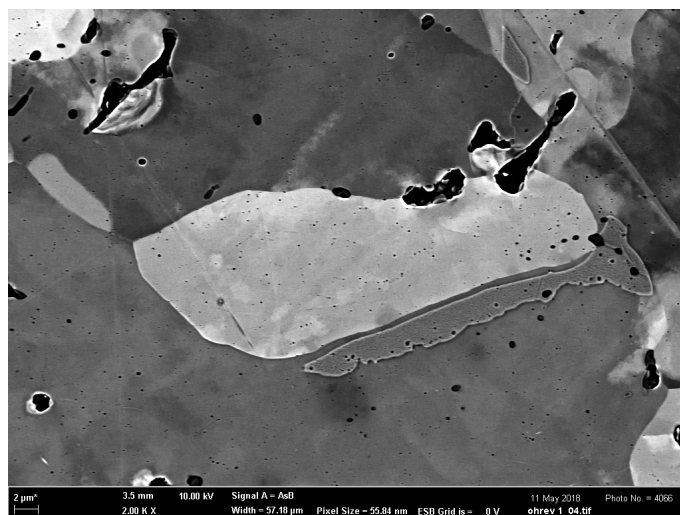
Během prvního ohřevu došlo také ke změně struktury a k zotavení části deformace. Analýza mikrostruktury kanálovacím kontrastem po prvním ohřevu je na obrázku 7.9. Z něj je ihned patrné, že po prvním ohřevu dostáváme strukturu tvořenou polyedrickými zrny s velikostí zrn v řádech desítek μm . Vnitřek zrn ovšem stále zůstává částečně zdeformovaný. To je dobře patrné při zvětšení $2000\times$ na obrázku 7.9 (b), kde je vidět zřetelné ohraničené zrno s velikostí 40μ , jež je ale uvnitř značně zdeformované.



(a)



(b)



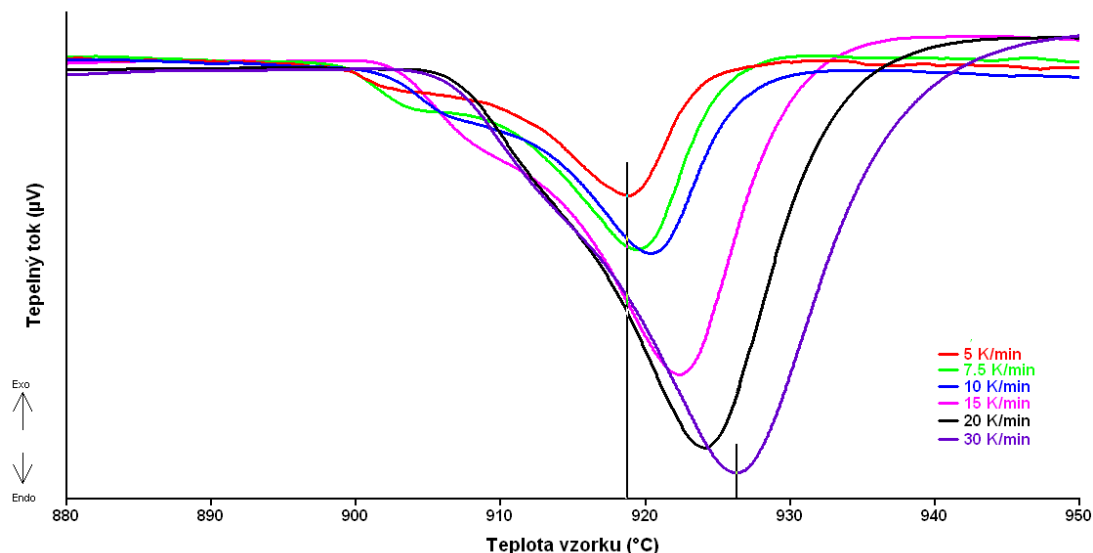
(c)

Obrázek 7.9: Kanálovací kontrast vzorku po jednom ohřevu při rychlosti ohřevu 15 K/min: (a) zvětšení 500×, (b) zvětšení 1000×, (c) zvětšení 2000×

7.3 DSC MĚŘENÍ

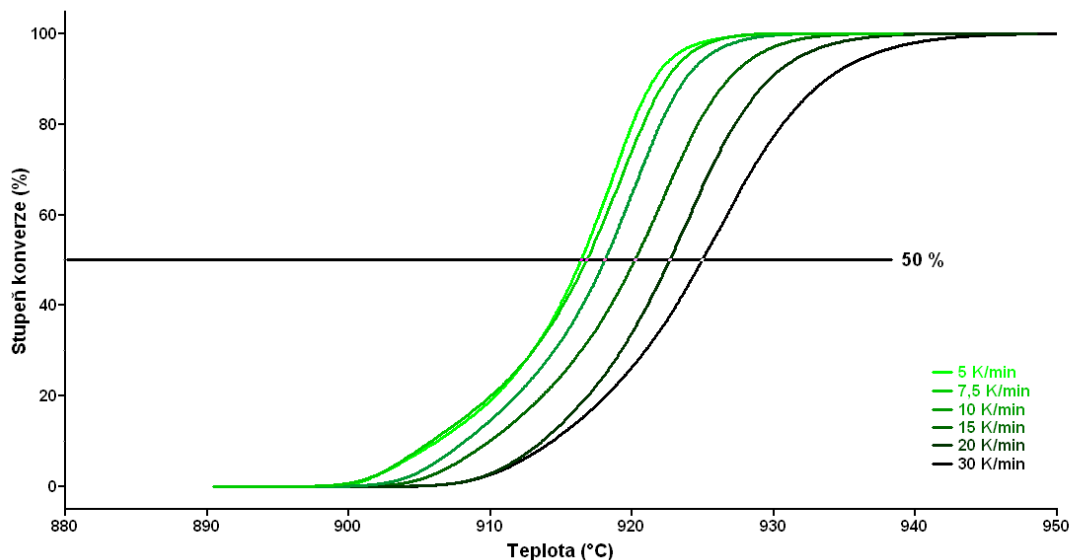
Druhý ohřev

U druhého ohřevu je průběh křivek velice podobný jako u prvního ohřevu, jsou ale posunuty k vyšším teplotám. Při rychlosti ohřevu 5 K/min dosahuje transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ svého maxima při teplotě 918,9 °C. Při rychlosti ohřevu 30 K/min je to 926,3 °C. Teploty maxima prvního píku se pohybují v rozmezí přibližně od 905 °C do 915 °C. První pík je téměř stejný jako u prvního ohřevu a opět plynule přechází v pík transformace $\alpha \rightarrow \gamma$.



Obrázek 7.10: Schématická DSC křivka pro transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ při druhém ohřevu pro všechny rychlosti ohřevu.

Na křivkách konverze je dobře vidět ovlivnění začátku přeměny prvním píkem. Při nízkých stupních konverze se některé křivky protínají (5 a 7,5 K/min) nebo překrývají (20 a 30 K/min). Nad $\xi = 50 \%$ ale vliv prvního píku postupně mizí a křivky se ustalují do podobného trendu jako u prvního ohřevu. Při vyšších stupních konverze tedy lze oba ohřevy porovnávat.



Obrázek 7.11: Křivky konverze pro druhý ohřev pro všechny rychlosti

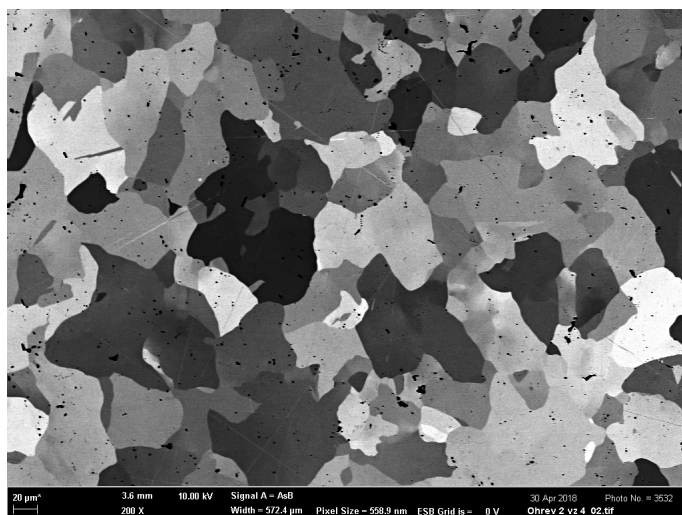
Z křivek konverze byly opět určeny příslušné ekvivalentní teploty T_f a jsou uvedeny v tabulce 7.3.

Tabulka 7.3: Naměřené teploty T_f transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ při druhém ohřevu

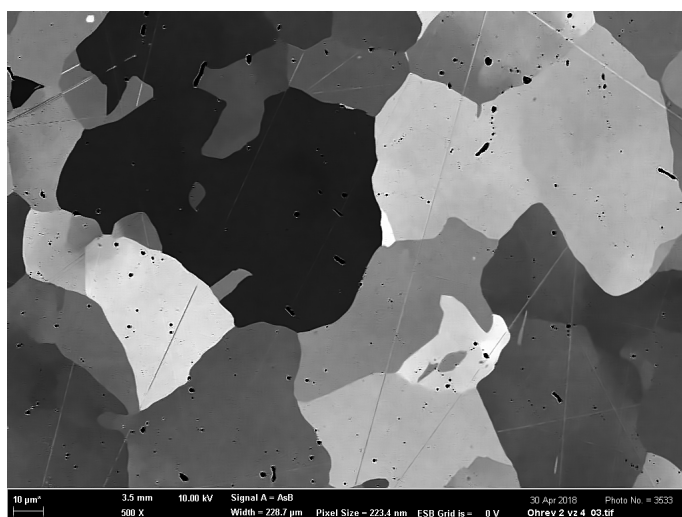
| Stupeň konverze ξ [%] | Naměřené hodnoty T_f [°C] pro druhý ohřev | | | | | |
|---------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Rychlosti ohřevu β [K/min] | | | | | |
| | 5 | 7,5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
| 50 | 916,4 | 916,8 | 918,1 | 920,2 | 922,7 | 924,9 |
| 60 | 917,7 | 918,2 | 919,4 | 921,7 | 924,1 | 926,8 |
| 70 | 918,9 | 919,4 | 920,7 | 923,1 | 925,6 | 928,5 |
| 80 | 920,0 | 920,8 | 922,0 | 924,6 | 927,3 | 930,7 |
| 90 | 921,6 | 922,5 | 923,8 | 926,9 | 929,8 | 933,8 |

Kanálovací kontrast pro druhý ohřev byl udělán na všech vzorcích, které byly měřeny v DSC. Vzorky nevykazovaly, v závislosti na rychlosti (době) ohřevu, významný rozdíl ve stupni deformace. Na obrázku 7.12 je ukázán vzorek, který byl ohříván střední rychlostí 15 K/min. Po dvou ohřevech (viz obr. 7.12) je struktura, stejně jako po prvním ohřevu, tvořena polyedrickým zrny. Během druhého ohřevu ale došlo ke zhrubnutí struktury a k zotavení téměř veškeré deformace uvnitř zrn. Ta nyní mají pouze jeden odstín a jsou tedy tvořeny jednou orientací krystalické mřížky. Dobře je to patrné na obrázku 7.12 (b) při zvětšení $500\times$.

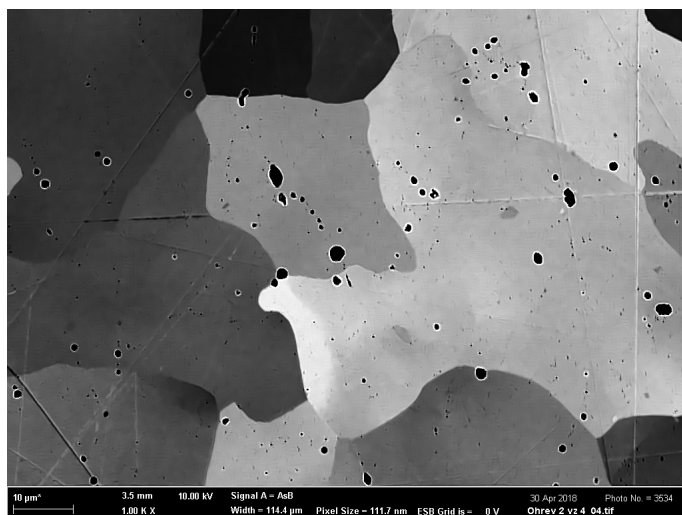
7.3 DSC MĚŘENÍ



(a)



(b)



(c)

Obrázek 7.12: Kanálovací kontrast vzorku po dvou ohřevech při rychlosti ohřevu 15 K/min: (a) zvětšení 200×, (b) zvětšení 500×, (c) zvětšení 1000×

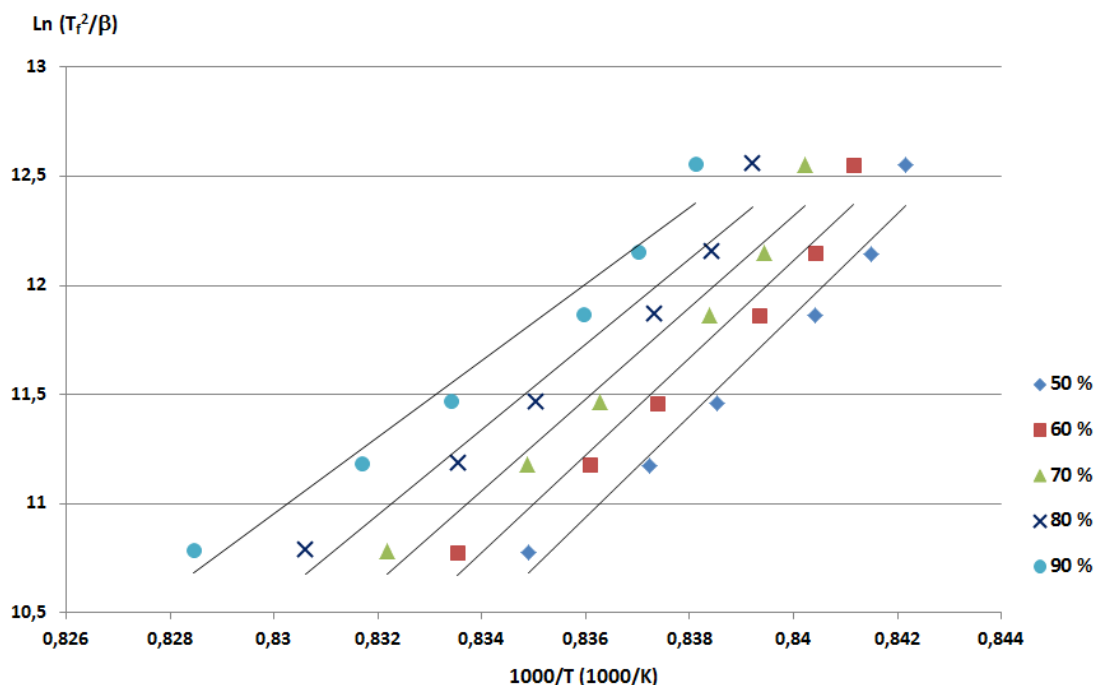
Výpočet aktivační energie

Pro výpočet byly použity ekvivalentní teploty pro různé stupně konverze při všech rychlostech ohřevu uvedené v tabulkách 7.2 a 7.3. Data byla následně zpracována dle Kissingerovy metody (viz kapitola p(y)-izokonverzní metody).

Teploty a rychlosti ohřevu byly dosazeny do $\ln(T_f^2/\beta)$ a $1/T_f$. Následně byly tyto parametry vyneseny na osu x, respektive y a proloženy lineární regresí (viz obr .7.13 a 7.14). Tato regrese odpovídá rovnici 5.6

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_f^2}\right) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_f} + C_2.$$

Parametry rovnice 5.6 jsou uvedeny v tabulkách 7.4 a 7.5 společně s mírami spolehlivosti R_s^2 pro jednotlivé regrese.

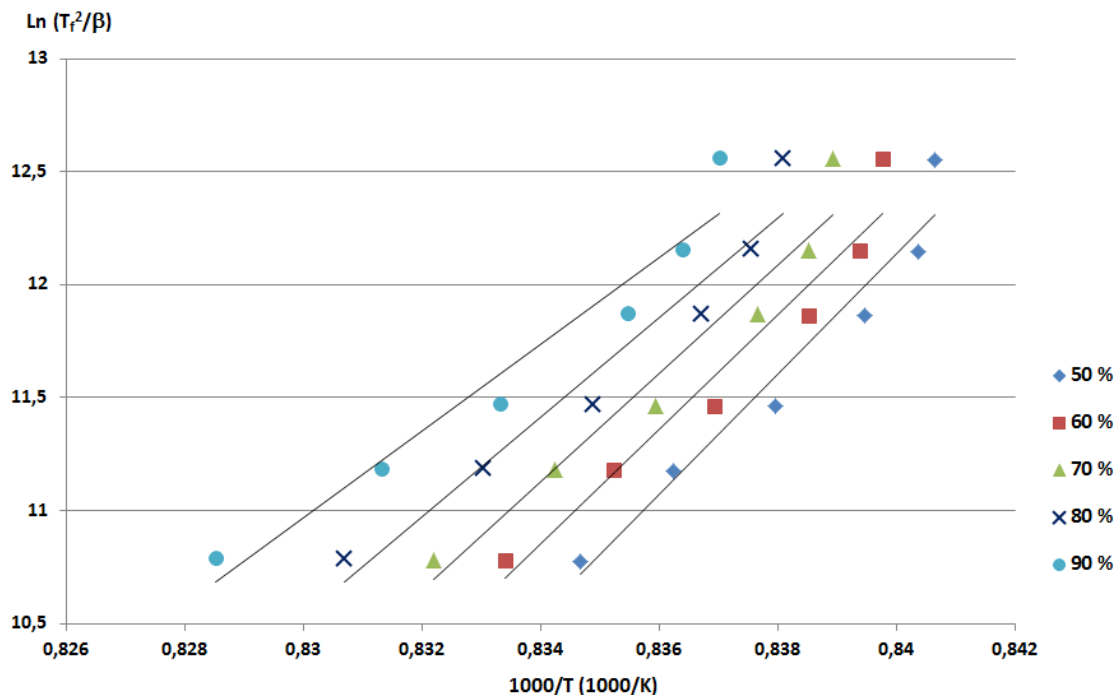


Obrázek 7.13: Výpočet aktivační energie pro první ohřev

Tabulka 7.4: Parametry rovnic fitujících přímek pro první ohřev

| Parametry a míra spolehlivosti přímek | | | |
|---------------------------------------|--------------------------|-----------|-------------|
| Stupeň konverze ξ [%] | $\frac{E_a}{R}$ [1000 K] | C_2 [-] | R_s^2 [-] |
| 50 | 231,9 | -182,9 | 0,97 |
| 60 | 222,2 | -174,5 | 0,97 |
| 70 | 209,7 | -163,8 | 0,93 |
| 80 | 195,5 | -151,7 | 0,96 |
| 90 | 175,6 | -134,6 | 0,97 |

7.3 DSC MĚŘENÍ



Obrázek 7.14: Výpočet aktivační energie pro druhý ohřev

Tabulka 7.5: Parametry rovnic fitujících přímek pro druhý ohřev

| Parametry a míra spolehlivosti přímek | | | |
|---------------------------------------|--------------------------|-----------|-------------|
| Stupeň konverze ξ [%] | $\frac{E_a}{R}$ [1000 K] | C_2 [-] | R_s^2 [-] |
| 50 | 265,4 | -210,8 | 0,95 |
| 60 | 253,8 | -200,8 | 0,95 |
| 70 | 241,4 | 189,4 | 0,95 |
| 80 | 220,9 | -172,8 | 0,95 |
| 90 | 175,6 | -192,7 | 0,95 |

Míra spolehlivosti regrese pro první ohřev se pohybuje těsně pod 0,97 a kolem 0,95 pro druhý ohřev. Obě hodnoty jsou blízké jedné, což značí dobrou míru regrese.

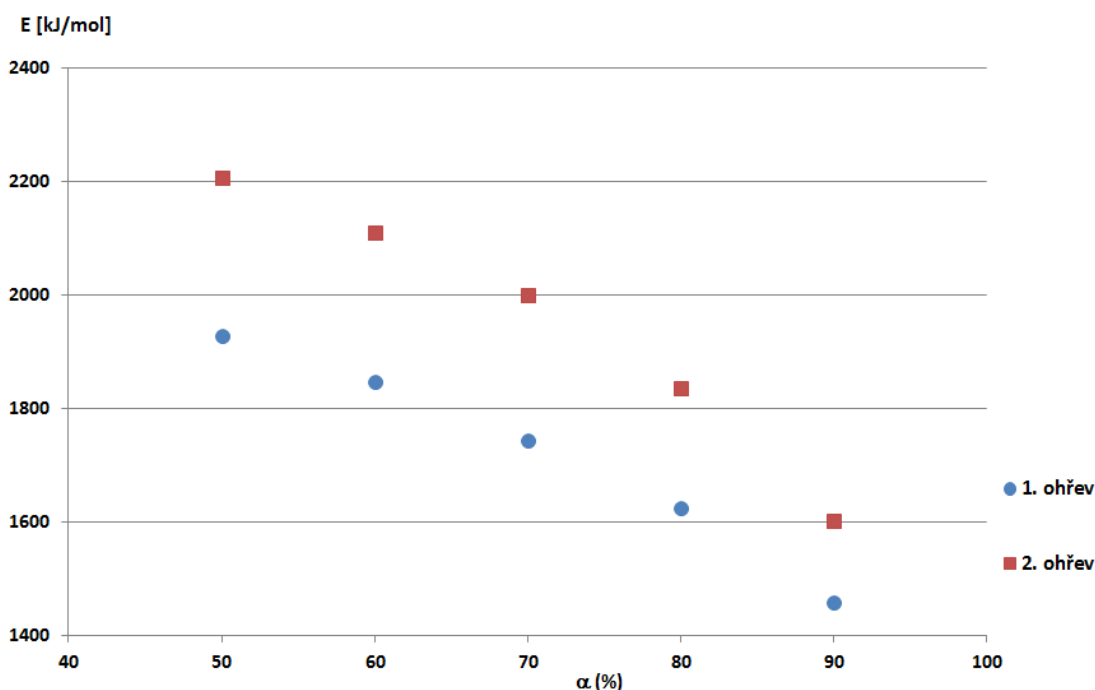
Po vynásobení směrnice ($\frac{E_a}{R}$) přímky molární plynovou konstantou ($R = 8,314\text{J/K mol}$) dostáváme aktivační energii transformace pro různé stupně konverze. Aktivační energie pro první i druhý ohřev jsou uvedeny v tabulce 7.6 a dále vyneseny do grafu v závislosti na stupni konverze (viz obr. 7.15). Z obrázku 7.15 je patrné, že aktivační energie při druhém ohřevu je nižší než při druhém ohřevu. Při druhé ohřevu tedy transformace probíhá obtížněji. Aktivační energie ale není v průběhu transformace konstantní a s rostoucím objemem nové fáze klesá u obou ohřevů.

Při stupni konverze $\xi = 50\%$ je pro první ohřev aktivační energie 1929 kJ/mol a 2207 kJ/mol pro druhý ohřev. Při druhém ohřevu je tedy aktivační energie nižší o 12,6%. S rostoucím ξ dochází k poklesu aktivační energie až na 1602 kJ/mol respektive 1458 kJ/mol při stupni konverze $\xi = 90\%$. V tomto případě už je rozdíl mezi oběma hodnotami

pouze 8,9 %. S klesajícím podílem původní deformované fáze tedy dochází k poklesu jak absolutních hodnot aktivační energie, tak i rozdílu mezi nimi.

Tabulka 7.6: Vypočítané hodnoty aktivační energie transformace $\alpha \rightarrow \gamma$

| | Vypočítané hodnoty aktivačních energií E_a [kJ/mol] | | | | |
|----------|---|------|------|------|------|
| | Stupně konverze ξ [%] | | | | |
| | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| 1. ohřev | 1929 | 1847 | 1743 | 1626 | 1458 |
| 2. ohřev | 2207 | 2110 | 1999 | 1836 | 1602 |
| rozdíl | 278 | 263 | 256 | 211 | 143 |



Obrázek 7.15: Závislost aktivační energie na stupni konverze pro oba ohřevy

Entalpie

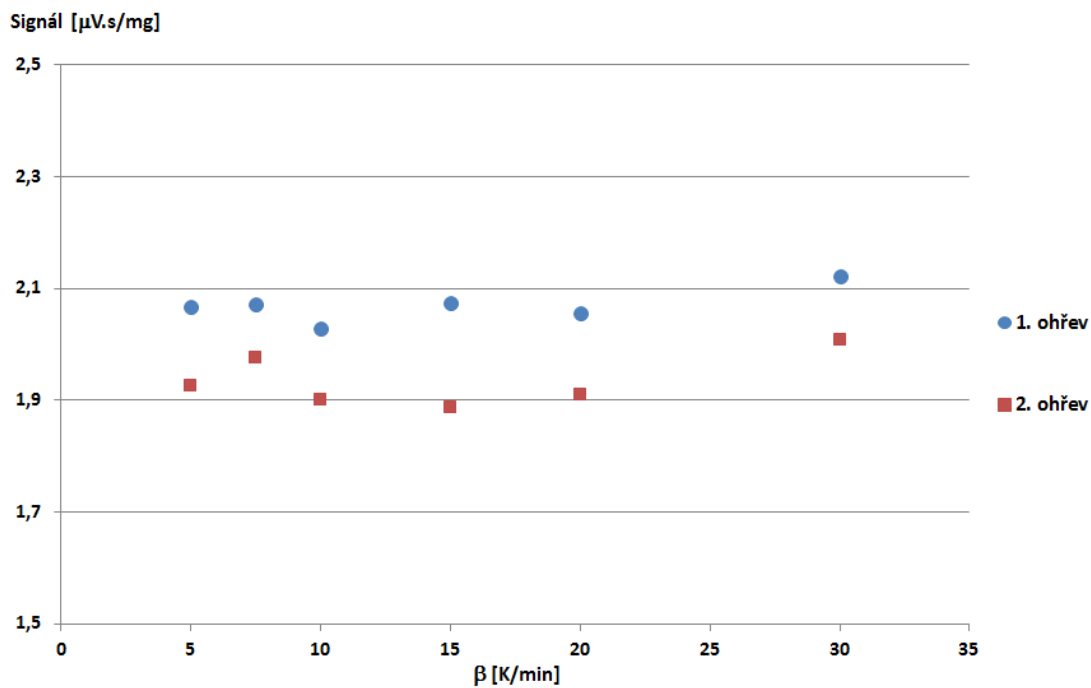
Dalším sledovaným parametrem byl signál (entalpie) přeměny. Hodnoty signálu jsou uvedeny v tabulce 7.7 a na obrázku 7.16. Hodnoty signálu při prvním ohřevu jsou viditelně vyšší než při druhém ohřevu. To znamená, že při prvním ohřevu přijal materiál během transformace více energie než při druhém.

Hodnoty signálu, na rozdíl od hodnot aktivační energie, nevykazují žádný převládající trend v závislosti na rychlosti ohřevu a pohybují se kolem určité střední hodnoty.

7.3 DSC MĚŘENÍ

Tabulka 7.7: Naměřené hodnoty signálu transformace $\alpha \rightarrow \gamma$

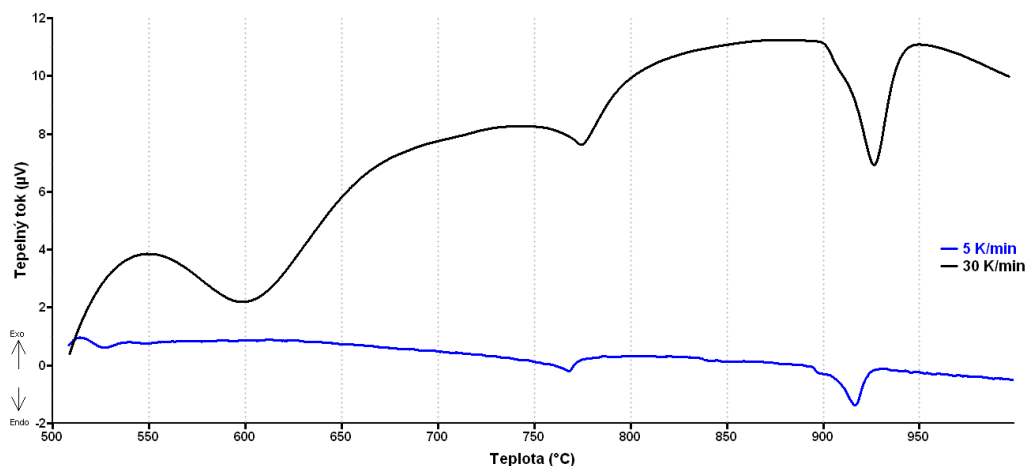
| | Naměřené hodnoty signálu [$\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$] | | | | | |
|----------|---|------|------|------|------|------|
| | Rychlosti ohřevu β [K/min] | | | | | |
| | 5 | 7,5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
| 1. ohřev | 2,07 | 2,07 | 2,03 | 2,07 | 2,05 | 2,12 |
| 2. ohřev | 1,93 | 1,98 | 1,90 | 1,89 | 1,91 | 2,01 |



Obrázek 7.16: Závislost signálu na stupni konverze pro oba ohřevy

7.4 Diskuze

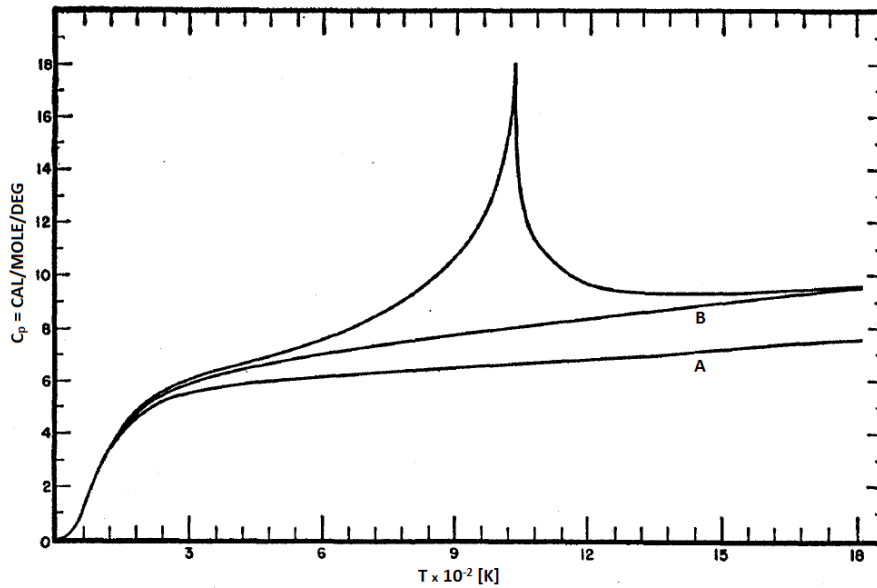
Při porovnání DSC křivek pro 5 a 30 K/min (viz obr. 7.17) je patrné, že se obě křivky, i přes měření stejného materiálu, výrazně liší. Rozdílné jsou nejen píky sledovaných dějů, ale také celkový tvar a poloha křivky na ose tepelného toku. Z obrázku 7.17 je vidět, že rychlost 5 K/min je vhodnější pro vzorky, u kterých se reakce či přeměny prodělávají blízko sebe, ale zároveň jsou samy o sobě hodně výrazné. Rychlost 30 K/min je vhodná pro vzorky, které prochází méně nápadnými ději. Ty jsou poté vysokou rychlostí ohřevu zvýrazněny. To je v souladu chováním zmíněným v [[12, 14]], kde je uvedeno, že s rostoucí rychlostí ohřevu roste citlivost a klesá rozlišení.



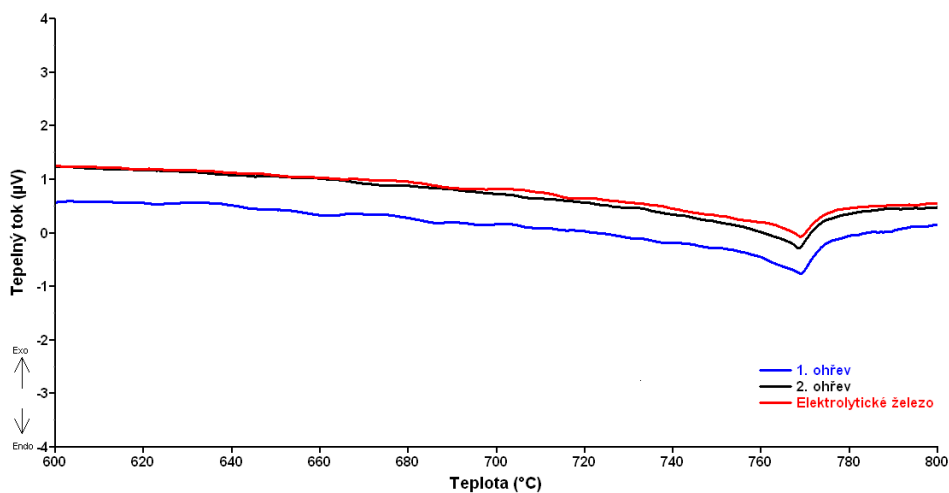
Obrázek 7.17: Porovnání DSC křivek ohřevu z 500 °C na 1000 °C pro rychlosti ohřevu 5 a 30 K/min

Tvar křivky při přeměně z ferromagnetického železa na paramagnetické bude pravděpodobně souviset s magnetickým příspěvkem k celkové tepelné kapacitě (viz obr. 7.18). Přírůstek C_P^m postupně roste až do maxima v Curieho teplotě, což tvarem odpovídá naměřené křivce 7.19. Naměřená křivka totiž dosahuje svého lokálního maxima přibližně při 600 °C a poté klesá až do Curieho teploty, kde je její minimum. Navíc zvyšující se hodnota C_P se, v diferenční skenovací kalorimetrii s tepelným tokem, projevuje jako endotermický děj, což opět odpovídá naměřené křivce. Curieho teplota zůstává přibližně stejná pro objemový i CS materiál, a lze tedy říci, že magnetická transformace je ve studovaných případech nezávislá na stavu struktury. Zvyšující se Curieho teplota s rostoucí rychlostí ohřevu, je poté způsobena běžným chováním termodynamiky.

7.4 DISKUZE



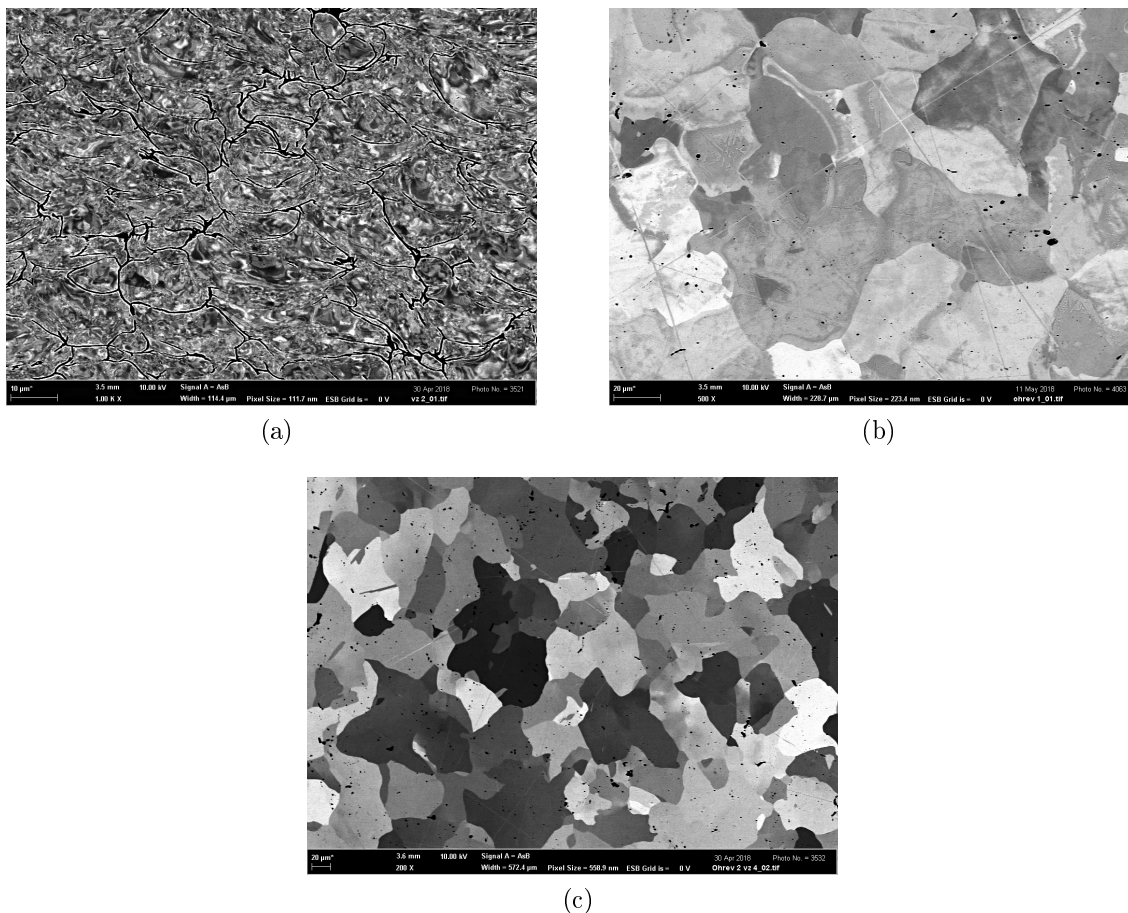
Obrázek 7.18: Tepelná kapacita α -Fe [30]. Křivka A představuje vypočítanou tepelnou kapacitu mřížky. Křivka B přidává ke křivce A také elektrickou tepelnou kapacitu.



Obrázek 7.19: Detail magnetické přeměny v α -Fe při rychlosti ohřevu 7,5 K/min

V materiálu připraveném metodou Cold Spray probíhají kromě magnetické transformace dva další endotermické děje. Pozdější a výraznější pík odpovídá transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$. Dřívější pík by mohl souviset se změnami z CS materiálu na objemový. CS materiál je tvořen částicemi prášku s jasně viditelnými hranicemi (viz obr. 7.20 (a)). Po dvou ohřevích už jsou ve struktuře pouze drobné izolované póry, stejně jako po prvním ohřevu (viz obr. 7.20 (b) a (c)). Během měření tedy pravděpodobně došlo ke slinování a rekrystalizaci CS materiálu. Proti této hypotéze ovšem hovoří fakt, že pík se vyskytuje i v případě druhého ohřevu (viz obr. 7.6). Jako další příčinu tohoto píku by bylo možné diskutovat zotavení deformované mříže, jelikož i po prvním ohřevu je patrná přetrvávající mírná deformace v zrnech materiálu (viz obr. 7.20 (b)).

S rostoucí rychlostí ohřevu dochází k částečnému vyhlazení prvního píku (viz obr. 7.17), jelikož druhý pík následuje v malém časovém intervalu po prvním. To je způsobenou charakteristickým chováním DSC analýzy, kdy s rostoucí rychlosti klesá rozlišení.



Obrázek 7.20: Kanálovací kontrast: (a) Práškový materiál, (b) Objemový materiál

Jak je ukázáno v tabulce 7.6 a na obrázku 7.15, aktivační energie přeměny $\alpha \rightarrow \gamma$ se v průběhu transformace mění, což odpovídá jednomu z předpokladů Kissingerovy metody uvedených v [22]. Pro první ohřev aktivační energie klesá od 1929 kJ při $\xi = 50\%$ až na hodnotu 1458 kJ/mol při $\xi = 90\%$. Při druhém ohřevu je trend aktivační energie podobný jako při prvním. Hodnoty klesají od 2207 kJ/mol do 1602 kJ/mol. Vývoj aktivační energie pro stupně konverze menší než 50% nelze z experimentu vyčíst, jelikož začátek transformace je ovlivněn jiným dějem. I přes tento jev mají DSC křivky pro první i druhý ohřev stejný tvar a liší se pouze teplotami. Z toho lze usuzovat, že hlavní příčinou je, dle předpokladu, rozdílný stav deformace během prvního a druhého ohřevu. Entalpie je naopak u prvního ohřevu vyšší než u druhého ohřevu. Pro první ohřev se entalpie pohybuje v rozmezí 2,03 až 2,12 $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$ a pro druhý ohřev od 1,89 do 2,01 $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$.

Při prvním ohřevu CS materiálu je aktivační energie menší, jelikož krystaly fáze α jsou silně deformované a z hlediska rekonstrukční transformace, kdy atomy musí zaujmout nové polohy, je energie nutná pro započítání reakce nižší, než při transformaci nedeformovaného materiálu. Je možno předpokládat, že na celkové aktivační energii se částečně podílí ener-

7.4 DISKUZE

gie uložená v deformaci mřížky fáze α . Entalpie reakce je ale vyšší, protože je energeticky náročnější poskládat krystaly FCC struktury z deformované BCC mřížky.

Při druhém ohřevu jsou krystaly fáze α a aktivační energie pro začátek reakce je tedy vyšší, jelikož je náročnější přinutit první atomy aby změnilu polohu. Celá reakce ale vyžaduje menší entalpii, protože přeskádat organizovanou fázi α do organizované fáze γ je méně energeticky náročné.

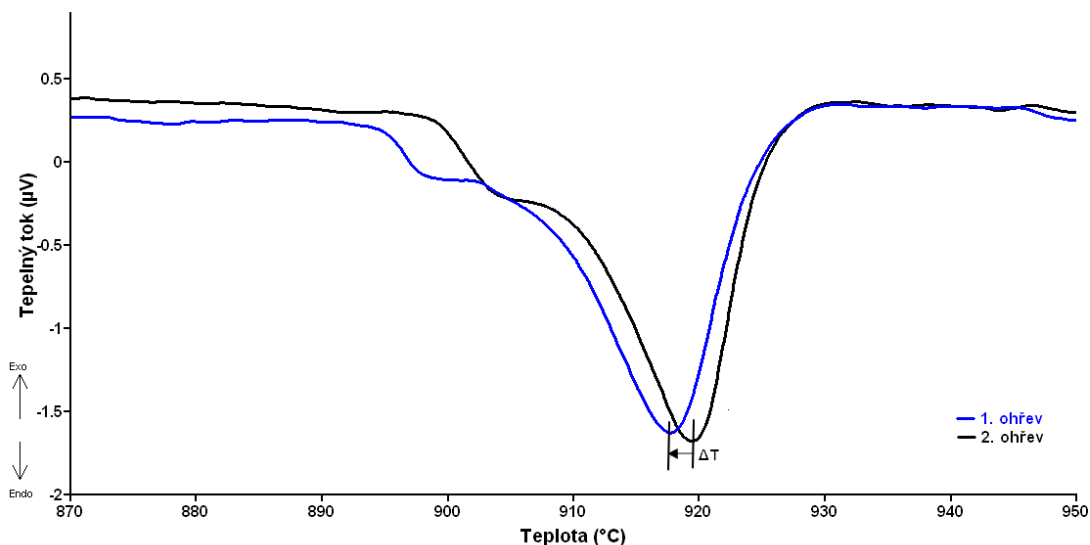
S rostoucí stupněm konverze klesající hodnoty aktivační energie, budou pravděpodobně souviset s klesajícím objemem netransformované fáze α . S rostoucím objemem fáze γ tedy klesá energetická náročnost přeměny zbývající fáze α na fázi γ .

S rostoucím stupněm konverze se také snižuje rozdíl aktivačních energií při prvním a druhém ohřevu. Při stupni konverze $\xi = 50 \%$ je rozdíl mezi aktivačními energiemi přibližně 12,6 %. Při $\xi = 90 \%$ je to už pouze 8,9 %. To bude pravděpodobně spojeno se snižujícím se objemem fáze α . Na počátku transformace je celý objem vzorku silně zdeformován a je v něm nahromaděno velké množství energie. S postupující transformací objem fáze α klesá a s tím také množství nahromaděné energie. Vliv deformace tedy s rostoucím stupněm transformace klesá.

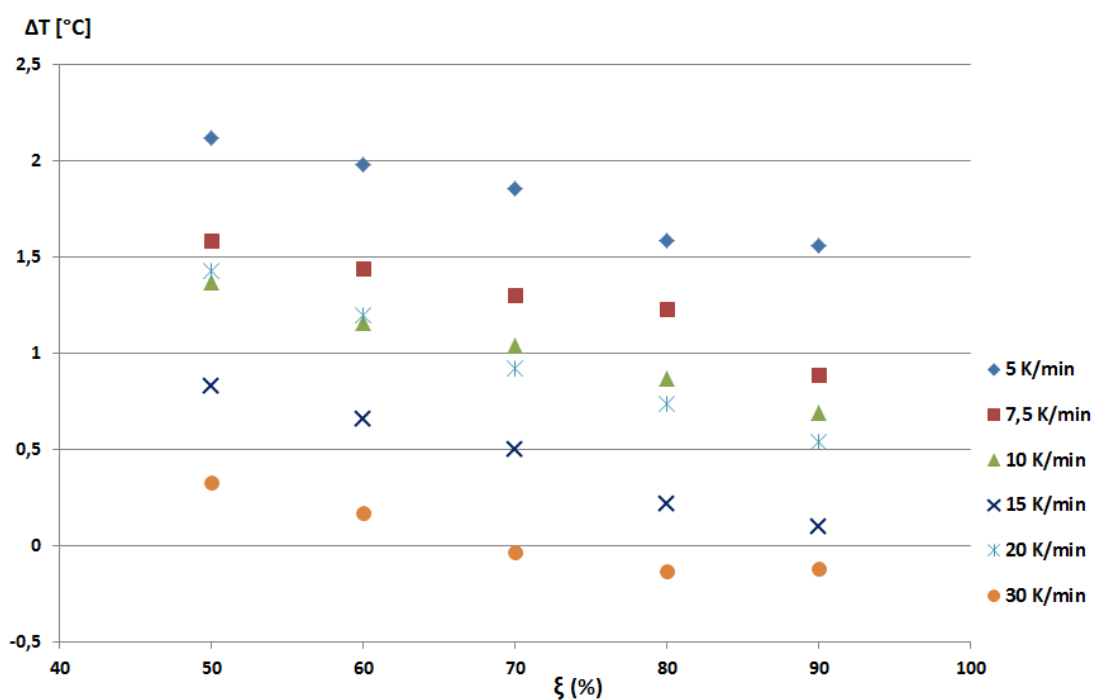
Absolutní naměřené hodnoty aktivační energie přeměny $\alpha \rightarrow \gamma$ lze porovnat s hodnotami naměřenými v [26], kde dostali hodnoty aktivační energie od 1760 kJ/mol do 2670 kJ/mol. Tyto hodnoty byly počítány Friedmanovou metodou (viz kapitola 5.1) a zkoumaným materiálem byla feriticko-perlitická nízkolegovaná ocel. Vypočítaná aktivační energie byla ovšem označována jako „vysoká efektivní aktivační energie“. Aktivační energie označovaná jako „reálná efektivní aktivační energie“ dosahuje hodnot 229 kJ/mol až 480 kJ/mol, což je v literatuře [27, 28] běžně používaná hodnota aktivační energie pro austenitizaci u ocelí. Další možností je porovnání s [29], kde uvádějí pro transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ ve slitině Fe-8% Cr hodnotu přibližně 1500 kJ/mol, počítanou z izotermické transformace.

V této práci vypočítané hodnoty aktivační energie odpovídají hodnotám naměřeným v [26] a jsou mírně vyšší než v [29]. Podmínky srovnávaných experimentů se nicméně liší v několika aspektech. Jedním z nich je chemické složení, jelikož námi měřený materiál neobsahoval žádné příměsi. V [26, 29] se navíc jedná o objemový materiál ve vyžíhaném stavu, zatímco v této práci dochází k měření silně deformovaného CS materiálu. Rozdíl mezi měřením objemového a CS materiálu je zřejmý z obrázku 7.6. Vliv bude také mít výpočetní metoda a zařízení, na kterém bylo prováděno měření.

Jedním z ukazatelů vlivu deformace na průběh transformace je rozdíl příslušných teplot mezi prvním a druhým ohřevem (viz obr. 7.21 a 7.22). Největší rozdíl teplot je při rychlosti 5 K/min a stupni konverze 50 %. Daný rozdíl poté klesá jak s rostoucí rychlostí ohřevu, tak se stupněm konverze. Pro nastartování přeměny je nutné nejprve překonat aktivační bariéru transformace rovnající se aktivační energii. V CS materiálu je tato energie snížena díky přítomnosti deformace. Čím více je materiál zdeformován tím menší bude aktivační energie a tím nižší teplota bude potřeba pro začátek přeměny (viz obr. 7.21). S klesajícím množstvím původního deformovaného materiálu bude také klesat vliv deformace, což se projeví klesajícím rozdílem teplot.



Obrázek 7.21: DSC křivky prvního a druhého ohřevu pro rychlost ohřevu 7,5 K/min s vyznačeným ΔT



Obrázek 7.22: Rozdíl teplot mezi prvním a druhým ohřevem pro různé stupně konverze a rychlosti ohřevu

Rozdíl teplot mezi prvním a druhým ohřevem klesá také s rychlostí ohřevu. Snížením potřebné aktivační energie se snižuje teplota potřebná pro začátek přeměny. Vyšší potřebná aktivační energie pro druhý ohřev se projeví vyšší potřebnou teplotou. Při pomalém ohřevu je doba mezi těmito teplotami dostatečně velká aby se rozdíl projevil. Při vysokých rychlostech je naopak velmi rychle dosaženo potřebné teploty a rozdíl je méně patrný. V obou případech je teplo potřebné pro aktivaci reakce přijato z okolí.

8 Závěr

Tato práce obsahuje teoretický úvod do termické analýzy, se zvláštním zaměřením na DSC analýzu. Dále obsahuje rozdělení, popis a porovnání izokonverzních výpočtových metod pro určení kinetických parametrů (aktivační energie) na základě DSC měření.

V experimentální části práce je provedena sada měření na vysoce deformovaných vzorcích čistého železa vytvořených metodou kinetického naprašování (Cold spray). Experimentem byl pozorován vliv míry deformace a rychlosti ohřevu na kinetické i termodynamické parametry transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ v Fe a na Curieho teplotu.

V případě transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ se konkrétně jednalo o aktivační energii a entalpii. Aktivační energie byla určena Kissingerovou metodou pro pět rostoucích stupňů konverze.

Rozdílná míra deformace byla zajištěna provedením dvou ohřevů každého vzorku a vyhodnocení zpracování výsledků po každém z nich. Míra deformace vzorku byla poté určena kvalitativně pozorováním mikrostruktury vzorků metodou kanálovacího kontrastu.

Výsledné hodnoty získaných aktivačních energií ukazují na významný vliv přítomnosti deformace v materiálu, kdy dochází ke snížení potřebné aktivační energie v případě deformovaného krystalu. Entalpie je ale pro deformovaný materiál vyšší než pro méně deformovaný.

Absolutní hodnoty získaných aktivačních energií byly srovnány s publikovanými výsledky jiných autorů. V zásadě je možné konstatovat, že výsledky prezentované v této práci jsou v souladu s některými výsledky jiných autorů. Rozdíly jsou způsobeny zejména jiným chemickým složením a případně i odlišnými experimentálními metodami.

Literatura

- [1] CALLISTER, William D. a David G. RETHWISCH. *Materials science and engineering: an introduction*. 9th edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2014. ISBN 978-1-118-32457-8.
- [2] WAGNER, Matthias. *Thermal analysis in practice: fundamental aspects*. Cincinnati, Ohio: Hanser Publications, 2018. ISBN 978-1-56990-643-9.
- [3] LAUGHLIN, David E. a Kazuhiro HONO, ed. *Physical metallurgy*. 5th ed. Amsterdam: Elsevier, c2014. ISBN 978-0-444-59598-0.
- [4] GASKEL, D.R. Allotropy and Polymorphism. *Encyclopedia of condensed matter physics [online]*. Boston: Elsevier, 2005, s. 8-17. ISBN 0122276167.
- [5] HERNANDEZ, Maria Jose Quintana. *Solidification and solid-state transformations of metals and alloys*. Cambridge, MA: Elsevier, 2017. ISBN 978-012-8126-073.
- [6] PORTER, David A., K. E. EASTERLING a Mohamed Y. SHERIF. *Phase transformations in metals and alloys*. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, c2009. ISBN 978-142-0062-106.
- [7] HUME-ROTHERY, W. *The structures of alloys of iron: an elementary introduction*. Reprinted. Oxford [u.a.]: Pergamon Press, 1969. ISBN 978-0-08-011249-7.
- [8] VODÁREK, Vlastimil. *FÁZOVÉ PŘEMĚNY: studijní opora*. 1. Ostrava, 2013, 123 s. ISBN 978-80-248-3376-7.
- [9] MATHON, O, F BAUDELET, J P ITIÉ, A POLIAN, M D'ASTUTO, J C CHERVIN a S PASCARELLI. Dynamics of the magnetic and structural alpha-epsilon phase transition in iron. *Physical review letters [online]*. 2004, 93(25), 255503 DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.255503. ISSN 0031-9007.
- [10] KRAUS, Ivo a Jaroslav FIALA. *Elementární fyzika pevných látek*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011. ISBN ISBN 978-80-01-04931-0.
- [11] BHADESHIA, H. K. D. H. a R. W. K. HONEYCOMBE. *Steels: microstructure and properties*. 3rd ed. Boston: Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2006. ISBN 978-0-7506-8084-4.
- [12] EDITED BY MICHAEL E. BROWN. *Handbook of thermal analysis and calorimetry, Volume 1: Principles and Practice*. 1th Edition. Elsevier, 1998. ISBN 978-044-4820-853.
- [13] EDITED BY MICHAEL E. BROWN. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. 2nd ed. Dodrecht: Kluwer Academic Publishers 2004. ISBN 978-0-306-48404-9.
- [14] KLOUŽKOVÁ, A., et al. *Termická analýza*. Grantový projekt. Praha, 2012.

LITERATURA

- [15] HÖHNE, G.W.H., W.F. HEMMINGER a H.-J. FLAMMERSHEIM. *Differential Scanning Calorimetry*. 2nd rev. and enlarged edition. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. ISBN 978-3-540-00467-7.
- [16] ŠTARHA, Pavel, TRÁVNÍČEK, Zdeněk. *Termická analýza*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011.
- [17] BOETTINGER, William J., et al. Recommended Practice Guide: DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing. 2006.
- [18] STARIK, M.J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta [online]*. Elsevier B.V, 2003, 404(1), 163-176. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00144-8. ISSN 0040-6031.
- [19] SEWRY, Joyce D. a Michael E. BROWN. "Model-free" kinetic analysis?. *Thermochimica Acta [online]*. Elsevier B.V, 2002, 390(1), 217-225. DOI: 10.1016/S0040-6031(02)00083-7. ISSN 0040-6031.
- [20] FRIEDMAN, Henry L. New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters [online]*. 1969, 7(1), 41-46. DOI: 10.1002/pol.1969.110070109. ISSN 04492986.
- [21] KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem. [online]* 1957, 29(11), 1702-1706. DOI: 10.1021/ac60131a045. ISSN 0003-2700.
- [22] BLAINE, Roger L. a Homer E. KISSINGER. Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochimica Acta [online]* Elsevier B.V, 2012, 540, 1-6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.008>.
- [23] EDITED BY LAWRENCE C. WAGNER. *Failure Analysis of Integrated Circuits Tools and Techniques*. Boston, MA: Springer Verlag, 2013. ISBN 978-146-1372-318.
- [24] NEWBURY, Dale E., David C. JOY, Patrick ECHLIN, Charles E. FIORI a Joseph I. GOLDSTEIN. *Advanced scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. S.l.: Springer-Verlag New York, 2013. ISBN 978-147-5790-290.
- [25] MIKMEKOVÁ, Šárka. *Přímé zobrazení vnitřního napětí v krystalu pomocí pomalých elektronů*. 2012. PhD Thesis. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta.
- [26] LUO, Xiaomeng, Lizhan HAN a Jianfeng GU. Study on Austenitization Kinetics of SA508 Gr.3 Steel Based on Isoconversional Method. *Metals [online]*. 2016, 6(1), 8. DOI: 10.3390/met6010008. ISSN 2075-4701.
- [27] MOLINDER, Göran. A quantitative study of the formation of austenite and the solution of cementite at different austenitizing temperatures for a 1.27 % carbon steel. *Acta Metallurgica [online]* 1956, 4(6), 565-571. DOI: 10.1016/0001-6160(56)90157-2. ISSN 00016160.
- [28] DIRNFELD, S. F., B. M. KOREVAAR a F. VAN'T SPIJKE. The transformation to austenite in a fine grained tool steel. *Metallurgical Transactions [online]*. 1974, 5(6), 1437-1444. DOI: doi.org/10.1007/BF02646630. ISSN 0360-2133.

- [29] CHIBA, Akira. Isothermal transformation kinetics from ferrite to austenite in an Fe-8% Cr alloy. *Transactions of the Japan Institute of Metals [online]*. 1984, 25.8: 523-530. DOI: 10.2320/matertrans1960.25.523.
- [30] WEISS, R. J. a K. J. TAUER. Components of the Thermodynamic Functions of Iron. *Phys. Rev [online]*. American Physical Society, 1956, 102(6), 1490-1495 [cit. 2018-05-17]. DOI: 10.1103/PhysRev.102.1490.

Seznam použitých zkratek a symbolů

| | | |
|------------|-----------|------------------------------------|
| A | - | Plocha píku |
| B | - | Velikost amplitudy |
| C_2 | - | Parametr v Kissingerově rovnici |
| C_p | [J/K] | Tepelná kapacita |
| C_p^L | [J/K] | Tepelná kapacita mřížky |
| C_p^e | [J/K] | Elektrická tepelná kapacita |
| C_p^m | [J/K] | Magnetická tepelná kapacita |
| E_a | [J] | Aktivační energie |
| G | [J] | Gibbsova energie |
| G_1 | [J] | Gibbsova energie počáteční fáze |
| G_2 | [J] | Gibbsova energie konečné fáze |
| G^α | [J] | Gibbsova energie fáze α |
| G^γ | [J] | Gibbsova energie fáze β |
| ΔG | [J] | Změna Gibbsovy energie |
| H | [J] | Změna entalpie |
| ΔH | [J] | Entalpie |
| K_ϕ | - | Kalibrační faktor |
| ΔP | [Pa] | Změna tlaku |
| R | [J/K mol] | Molární plynová konstanta |
| R_s | - | Míra spolehlivost |
| S | [J/K] | Entropie |
| ΔS | [J/K] | Změna entropie |
| T | [K] | Teplota |
| ΔT | [K] | Změna teploty |
| T_0 | [K] | Počáteční teplota |
| T_c | [K] | Extrapolovaná koncová teplota píku |

LITERATURA

| | | |
|------------|-------------------|---|
| T_C | [K] | Curieho teplota |
| T_e | [K] | Extrapolovaná počáteční teplota píku |
| T_f | [K] | Teplota ekvivalentního stavu reakce |
| T_i | [K] | Počáteční teplota píku |
| T_k | [K] | Koncová teplota píku |
| T_N | [K] | Néelova teplota |
| T_p | [K] | Maximální teplota píku |
| T_R | [K] | Teplota referenčního materiálu |
| T_V | [K] | Teplota vzorku |
| V | [m ³] | Objem |
| c_p | [J/Kg K] | Specifická tepelná kapacita |
| k_0 | - | Konstanta |
| m | [Kg] | Hmotnost |
| t | [s] | Čas |
| α | - | Fáze v Fe mezi teplotami 0 až 910 °C |
| β | - | Rychlost ohřevu |
| β_v | - | Stlačitelnost |
| γ | - | Fáze v Fe mezi teplotami 910 až 1400 °C |
| δ | - | Fáze v Fe mezi teplotami 1400 až 1539 °C |
| ϵ | - | Fáze v Fe s HCP strukturou při tlaku 13 GPa |
| ξ | - | Stupeň konverze |
| ϕ | [W] | Tepelný průtok |
| ϕ_V | [W] | Tepelný průtok do vzorku |
| ϕ_R | [W] | Tepelný průtok do referenčního materiálu |
| ω | [rad/s] | Úhlová frekvence |

| | |
|-----|---|
| BCC | Kubická prostorově středěná mřížka |
| DSC | Diferenciální skenovací kalorimetrie |
| DTA | Diferenční Termická Analýza |
| EDS | Energiově Disperzní Analýza |
| FCC | Kubická plošně středěná krystalová mřížka |
| HCP | Šesterečná těsně uspořádaná mřížka |
| TG | Termogravimetrická analýza |
| TMA | Termomechanická analýza |
| TOA | Termooptometrie |

Seznam obrázků

| | | |
|------|---|----|
| 3.1 | Průběh Gibbsovy energie při transformaci počátečního do koncového stavu [6]. | 18 |
| 3.2 | Klasifikace fázových transformací [8]: (a) transformace prvního řádu, (b) transformace druhého řádu. | 19 |
| 3.3 | Vliv teploty a tlaku na stabilitu fází v Fe [6]. | 20 |
| 3.4 | Schématická závislost tepelných kapacit fází α a γ na teplotě při tlaku $P = 100$ kPa [3]. T_N - Néelova teplota T_C - Curieho teplota. | 21 |
| 3.5 | Schématická závislost Gibbsovy energie fází α a γ na teplotě [3]. | 21 |
| 3.6 | Vliv teploty na objem na atom v krystalech železa [7]. | 22 |
| 4.1 | Typy měřících systému DSC s tepelným tokem [15]: (a) diskový typ měřícího systému, (b) věžový typ měřícího systému, (c) válcový typ měřícího systému. V vzorek, R referenční materiál, ϕ_{FV} tepelný tok z pece k vzorku, ϕ_{FR} tepelný tok z pece k referenčnímu materiálu, ϕ_m měřený tepelný průtok, ΔT rozdíl teplot mezi kelímkami. | 26 |
| 4.2 | Vnitřní uspořádání DSC s kompenzací výkonu (Perkin-Elmer Instruments) [15]. V - měřící systém vzorku, R - měřící systém referenčního materiálu, 1 - topný drát, 2 - odporový termometr [15]. | 27 |
| 4.3 | DSC křivka pro typický organický polymer [13] | 29 |
| 4.4 | Detail píku s jeho charakteristickými teplotami [13] | 29 |
| 6.1 | Vyznačené stupně konverze ξ a celková entalpie přeměny. | 38 |
| 6.2 | SETSYS-1750 CS Evol.: (a) DSC přístroj, (b) měřící část s termočlánky | 38 |
| 6.3 | Ukázkový teplotní program pro rychlost ohřevu 15 K/min | 39 |
| 6.4 | Zdroj charakteristického rentgenového záření [23] | 39 |
| 6.5 | Označení charakteristického rentgenového záření [23] | 40 |
| 6.6 | Dopad svazku elektronů na povrch vzorku [24]: (a) kanálový efekt (b) rozptýlení elektronů u povrchu | 41 |
| 7.1 | Vzorky pro DSC měření | 43 |
| 7.2 | EDS spektrum CS materiálu. | 44 |
| 7.3 | Kanálovací kontrast původního deformovaného materiálu: (a) zvětšení 1000 \times , (b) zvětšení 2000 \times , (c) zvětšení 4000 \times | 45 |
| 7.4 | DSC křivky ohřevu z 500 °C na 1000 °C pro rychlosti ohřevu 5 a 30 K/min | 46 |
| 7.5 | Porovnání magnetických přeměn v α -Fe pro rychlosti ohřevu 5 a 30 K/min | 47 |
| 7.6 | Detail transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ při rychlosti ohřevu 7,5 K/min | 48 |
| 7.7 | Schématická DSC křivka pro transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ při prvním ohřevu pro všechny rychlosti ohřevu. | 49 |
| 7.8 | Křivky konverze pro první ohřev pro všechny rychlosti | 49 |
| 7.9 | Kanálovací kontrast vzorku po jednom ohřevu při rychlosti ohřevu 15 K/min: (a) zvětšení 500 \times , (b) zvětšení 1000 \times , (c) zvětšení 2000 \times | 51 |
| 7.10 | Schématická DSC křivka pro transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ při druhém ohřevu pro všechny rychlosti ohřevu. | 52 |
| 7.11 | Křivky konverze pro druhý ohřev pro všechny rychlosti | 53 |
| 7.12 | Kanálovací kontrast vzorku po dvou ohřevech při rychlosti ohřevu 15 K/min: (a) zvětšení 200 \times , (b) zvětšení 500 \times , (c) zvětšení 1000 \times | 54 |
| 7.13 | Výpočet aktivační energie pro první ohřev | 55 |
| 7.14 | Výpočet aktivační energie pro druhý ohřev | 56 |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | | |
|------|---|----|
| 7.15 | Závislost aktivační energie na stupni konverze pro oba ohřevy | 57 |
| 7.16 | Závislost signálu na stupni konverze pro oba ohřevy | 58 |
| 7.17 | Porovnání DSC křivek ohřevu z 500 °C na 1000 °C pro rychlosti ohřevu 5 a 30 K/min | 59 |
| 7.18 | Tepelná kapacita α -Fe [30]. Křivka A představuje vypočítanou tepelnou kapacitu mřížky. Křivka B přidává ke křivce A také elektrickou tepelnou kapacitu. | 60 |
| 7.19 | Detail magnetické přeměny v α -Fe při rychlosti ohřevu 7,5 K/min | 60 |
| 7.20 | Kanálovací kontrast: (a) Práškový materiál, (b) Objemový materiál | 61 |
| 7.21 | DSC křivky prvního a druhého ohřevu pro rychlost ohřevu 7,5 K/min s vyznačeným ΔT | 63 |
| 7.22 | Rozdíl teplot mezi prvním a druhým ohřevem pro různé stupně konverze a rychlosti ohřevu | 63 |

Seznam tabulek

| | | |
|-----|---|----|
| 7.1 | Transformace Magnetická transformace v α -Fe při rychlosti ohřevu 7,5 K/min | 47 |
| 7.2 | Naměřené teploty T_f transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ při prvním ohřevu | 50 |
| 7.3 | Naměřené teploty T_f transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ při druhém ohřevu | 53 |
| 7.4 | Parametry rovnic fitujících přímek pro první ohřev | 55 |
| 7.5 | Parametry rovnic fitujících přímek pro druhý ohřev | 56 |
| 7.6 | Vypočítané hodnoty aktivační energie transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ | 57 |
| 7.7 | Naměřené hodnoty signálu transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ | 58 |