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

ANALÝZA BINÁRNÍHO MATERIÁLU A URČENÍ BINÁRNÍHO DIAGRAMU

DETERMINATION OF BINARY PHASE DIAGRAM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — Pavel Dobeš
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2018

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	**Pavel Dobeš**
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního 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 bakalářské práce:

Analýza binárního materiálu a určení binárního diagramu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Pomocí kombinace skenovací kalorimetrie (DSC) a metalografie rekonstruujte binární diagram určeného materiálu.

Cíle bakalářské práce:

Obeznámení s technikami DSC a metalografie, porozumění DSC signálu a interpretace mikrostruktury měřených vzorků ze systému Sb–Zn. Učení binárního diagramu, zvládnutí interpretace a kombinace výsledků z rozdílných experimentálních technik.

Seznam doporučené literatury:

BROWN, M. E. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Elsevier B.V.,1998.

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

PTÁČEK, L. a kol. Nauka o materiálu II. 2. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2002. 384 s. ISBN 80-7204-248-3.

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

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc. ředitel ústavu	doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D. děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá analýzou a ověřením binárního diagramu systému Ag-Sb. Teoretická část práce popisuje dílčí prvky tohoto systému, funkci binárních diagramů a metody termické analýzy. Experimentální část se věnuje především interpretaci DSC signálu, rozboru mikrostruktur připravených vzorků určených slitin soustavy Ag-Sb a porovnání naměřených dat se zadaným binárním diagramem.

Abstract

This bachelor's thesis deals with the analysis and verification of binary diagram of the Ag-Sb system. The theoretical segment of the thesis describes the sub-elements of this system, the function of binary diagrams and the methods of thermal analysis. The experimental segment mainly deals with the interpretation of DSC signal, the analysis of the microstructures of specific Ag-Sb system samples and the comparison of the acquired data with the given binary diagram.

Klíčová slova

Binární diagram, slitina Ag-Sb, DSC, termální analýza

Keywords

Binary diagram, Ag-Sb alloy, DSC, thermal analysis

Bibliografická citace

DOBEŠ, P. *Analýza binárního materiálu a určení binárního diagramu.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 46 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Vít Jan, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Analýza binárního materiálu a určení binárního diagramu vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Brně dne 25. 5. 2018

……

Pavel Dobeš

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu této bakalářské práce doc. Ing. Vítu Janovi, PhD. za nesčetné rady, podnětné konzultace a v neposlední řádě skvělé vedení této práce. Dále děkuji všem učitelům a zaměstnancům ÚMVI za rady a pomoc při provádění experimentů. Děkuji rovněž své rodině a přátelům za neutuchající podporu po celou dobu mého studia.

Obsah

1 Úvod, cíle práce 3
2 Teoretická část 4
2.1 Binární diagramy 4
2.1.1 Binární rovnovážný diagram 4
2.1.2 Binární diagram Ag-Sb 5
2.2 Termická analýza 6
2.2.1 Křivky chladnutí 6
2.2.2 DSC 7
2.2.3 Další metody termické analýzy 8
2.3 Materiál pro experiment 8
2.3.1 Stříbro 9
2.3.2 Antimon 9
2.3.3 Ag-Sb ve slitinách 10
3 Experimentální část 11
3.1 Popis experimentu 11
3.2 Experimentální metody 11
3.2.1 Vážení komponent vzorků 11
3.2.2 DSC 12
3.2.3 Makrofotografie vzorků 12
3.2.4 Příprava metalografických vzorků 12
3.2.4.1 Vytvoření vzorků 12
3.2.4.2 Broušení, leštění 13
3.2.5 Světelná mikroskopie 13
3.2.6 Elektronová mikroskopie 14
3.3 Postup experimentu 14
3.3.1 Příprava experimentálního materiálu 14
3.3.2 Postup provedení termické analýzy 19
3.3.3 Vytvoření programu pro termickou analýzu 19
3.3.4 Výsledky termické analýzy 21
3.3.5 Demonstrace použití DSC křivek 21
3.3.6 Příprava metalografických vzorků 24
3.3.6.1 Broušení 25
3.3.6.2 Leštění 25

4 Výsledky 26
4.1 Chemické složení vzorků 26
4.2 Strukturní analýza vzorků 27
4.2.1 Makrofotografie vzorků po provedení termické analýzy 27
4.2.2 Mikrostruktura vzorků – světelný mikroskop 29
4.2.3 Mikrostruktura vzorků – elektronový mikroskop 30
4.3 Rozbor chemického složení mikrostruktur jednotlivých vzorků 32
4.3.1 Vzorek I 32
4.3.2 Vzorek II 34
4.3.3 Vzorek III 35
4.3.4 Vzorek IV 36
4.3.5 Vzorek V 37
4.4 Výsledky termické analýzy 38
5 Diskuze 39
6 Závěr 42
7 Seznam obrázků 43
8 Seznam tabulek 45
9 Zdroje 46

1 Úvod, cíle práce

Tato bakalářská práce se věnuje analýze a rekonstrukci binárního diagramu systému Ag-Sb. Jejím cílem je praktická aplikace výsledků DSC metody termické analýzy do existujícího binárního diagramu zmíněného systému.

Pro co nejpřesnější vyhodnocení získaných dat jsou vzorky použité pro termickou analýzu zkoumány v metalografické laboratoři a následně je určeno jejich chemické složení spektrální analýzou na elektronovém mikroskopu. Práce rovněž obsahuje četné množství snímků z různých etap experimentu. Soubor těchto dat a poznatků je v závěru práce aplikován na zadaný binární rovnovážný diagram spolu se zhodnocením jeho korelace s naměřenými výsledky.

2 Teoretická část

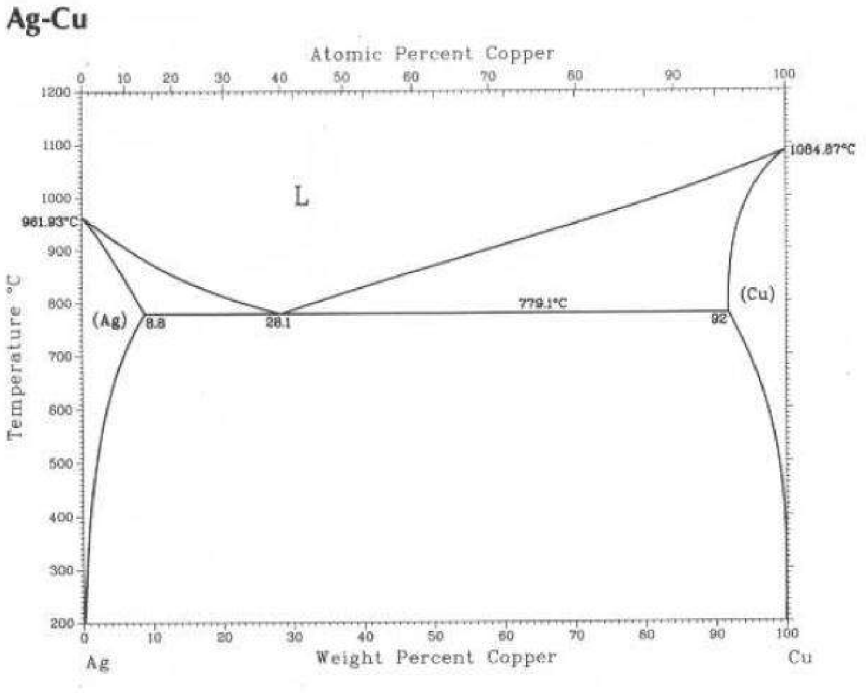
Teoretická část práce se věnuje materiálům použitých v průběhu experimentu, problematice binárních diagramů a základním metodám termické analýzy.

2.1 Binární diagramy

2.1.1 Binární rovnovážný diagram

Binární rovnovážné diagramy (dále jen BRD) představují důležitou pomůcku pro určování fází, struktur, teplot a chemických složení slitin sestávajících z dvou komponent. Uvažujeme izobarické soustavy - zůstává tedy zachován atmosférický tlak. [1]

Standardní BRD je charakterizován dvěma osami. Vodorovná osa značí podíl jednotlivých komponent slitiny, tedy její chemické složení. Zcela na začátku (respektive konci) této osy najdeme čistou komponentu A (respektive B). Úsek mezi těmito krajními body charakterizuje molární ($x_{(B)}$) nebo hmotností zlomek ($w_{(B)}$). Svislá osa udává teplotu slitiny. Většina BRD začíná při teplotě 0°C a končí nad teplotami tání čistých komponent A a B. Plocha diagramu ukazuje jednotlivé struktury či fáze existující ve slitině. Přechody jednotlivých oblastí rovnovážných diagramů odráží termodynamické pochody nastávající při změnách stavu slitiny. Ověření a stanovení podoby rovnovážných diagramů se věnuje obor termická analýza. Obzvlášť užitečné jsou znázornění eutektické, případně eutektoidní přeměny, existence intermediární fáze nebo oblastí s úplnou/částečnou/nulovou rozpustností komponenty A v B (respektive B v A). [1][2][9][11]

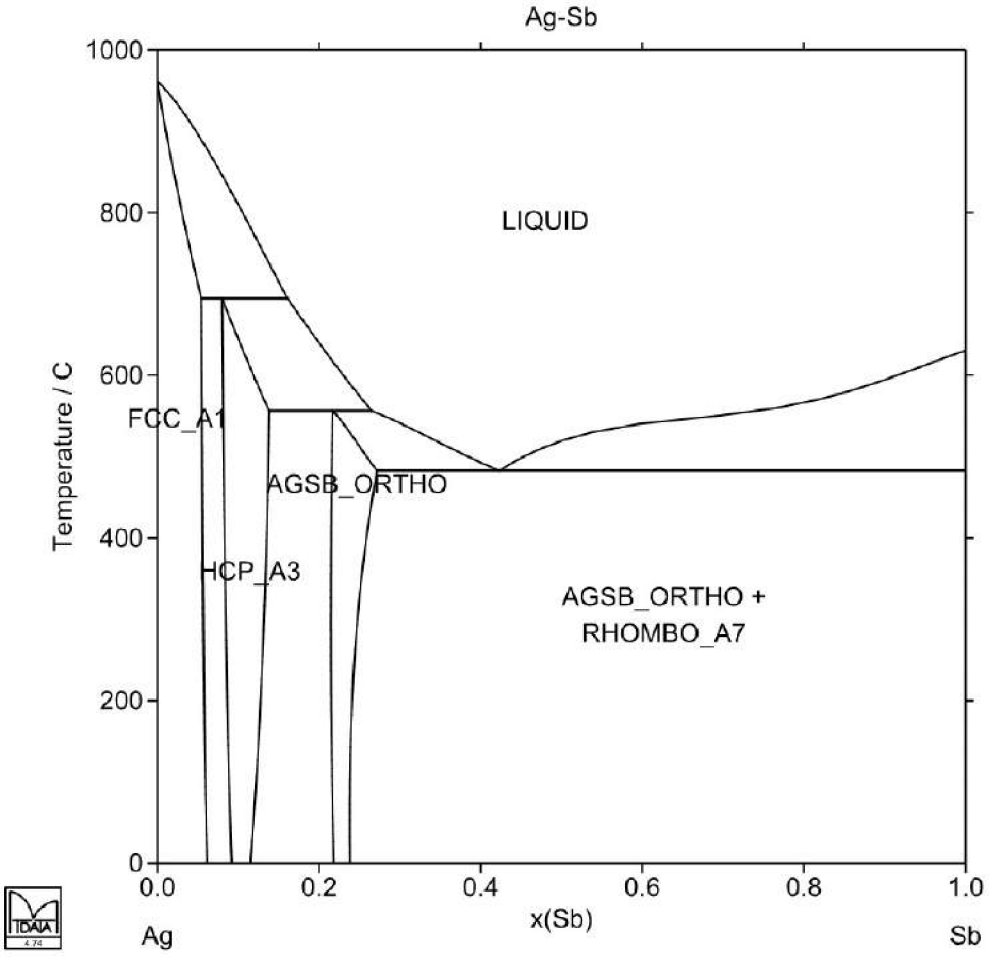


Obrázek 1) Binární diagram Ag-Cu [7]

2.1.2 Binární diagram Ag-Sb

BRD Ag-Sb charakterizuje systém slitiny tvořené stříbrem a antimonem. Teplota tavení čistého stříbra je 961,93°C, antimonu 630,74°C. V diagramu nalezneme dvě peritektické a jednu eutektickou reakci. První peritektické reakce probíhá při teplotě 694°C, druhá na 556°C. Eutektická přímka v diagramu protíná teplotu 482,67°C. Eutektikum nalezneme při $w_{(Sb)}$=0,44. [5][6][7]

Stříbro rozpouští Antimon v tuhém stavu s částečnou rozpustností, která se s teplotou mírně mění. Antimon Stříbro v tuhém stavu nerozpouští. V tavenině jsou oba prvky vzájemně zcela rozpustné. V diagramu se vyskytují dvě intermetalické fáze, obě mají původ v peritektické reakci. Obě tyto fáze jsou bohaté na stříbro a existují v poměrně úzkém rozsahu chemického složení. Fáze HCP obsahuje přibližně 15_{hm}% antimonu, ortorombická fáze zhruba 25_{hm}% antimonu. [1][13]



Obrázek 2) Binární diagram Ag-Sb [13]

2.2 Termická analýza

Termická analýza se zabývá změnami složení a vlastností látek a jejich směsí způsobenými změnou teploty nebo jejím působením v čase. Úzce souvisí s termodynamickými jevy a tepelnými pochody při změně stavu soustavy. Elementární metodou termické analýzy je analýza křivek chladnutí. Výstupem termické analýzy je v nejjednodušším případě závislost teploty zkoumaného vzorku na čase, tedy T=f(t). [1][3][4]

Začátky moderní termické analýzy můžeme datovat do konce 19. Století, kdy francouzský chemik Henri Louis Le Châtelier při výzkumu termického chování jílovitých hornin představil metodu, kterou dnes můžeme označit jako DTA - diferenční termickou analýzu. Princip této metody spočívá v porovnávání teplot zkoumaného a referenčního vzorku. V průběhu 20. Století zažila termická analýza největší rozkvět. Bylo vyvinuto a zdokonaleno mnoho metod posuzování vzorků a celé odvětví začalo směřovat k rozšíření možností těchto metod a jejich přesnosti. [3][4][14]

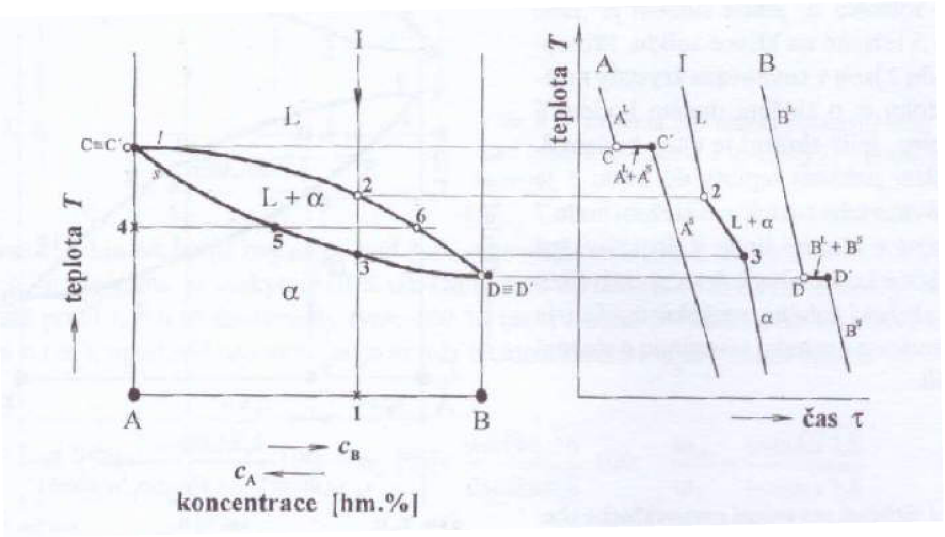
Obrázek 3) Henri Louis Le Châtelier [14]

2.2.1 Křivky chladnutí

Křivky chladnutí jsou základním nástrojem pro rekonstrukci a ověření rovnovážných diagramů. Jejich podstata spočívá v zaznamenávání teplot vzorku v průběhu jeho přirozeného ochlazování. Určují se experimentálně termickou analýzou nebo výpočtem. [1]

Postup rekonstrukce BRD z křivek chladnutí:

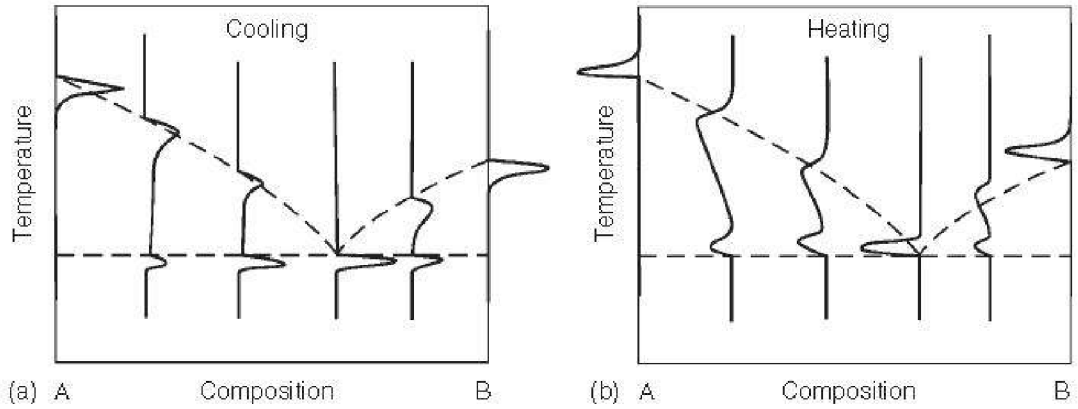
Ze zaznamenaných křivek chladnutí o různých chemických složeních náležících do BRD vyneseme do grafu T=f(w), respektive T= f(x) body, při kterých nastává změna rychlosti ochlazování. Matematicky můžeme tyto body popsat jako inflexní body dílčích části křivek, tedy místa, kde nastává změna směru křivky. [1]



Obrázek 4) Křivky chladnutí [1]

2.2.2 DSC

DSC neboli Diferenční skenovací kalorimetrie je jedna z nejrozšířenějších metod moderní termické analýzy. Princip této metody spočívá v udržování předem určeného teplotního profilu zkoumaného a referenčního vzorku dodáváním výkonu nebo tepelného toku uvnitř přístroje. V průběhu termické analýzy přístroj dodáváním energie udržuje shodnou teplotu zkoumaného vzorku jako referenčního. Výsledné křivky znázorňující změny dodání vnější energie pak charakterizují endotermické a exotermické reakce. Díky těmto specifickým křivkám, které označujeme jako DSC signál, můžeme rekonstruovat rovnovážný diagram podobným způsobem, jaký jsme si uvedli u křivek chladnutí. [3][4][10]



Obrázek 5) Souvislost DSC křivek s BRD [10]

2.2.3 Další metody termické analýzy

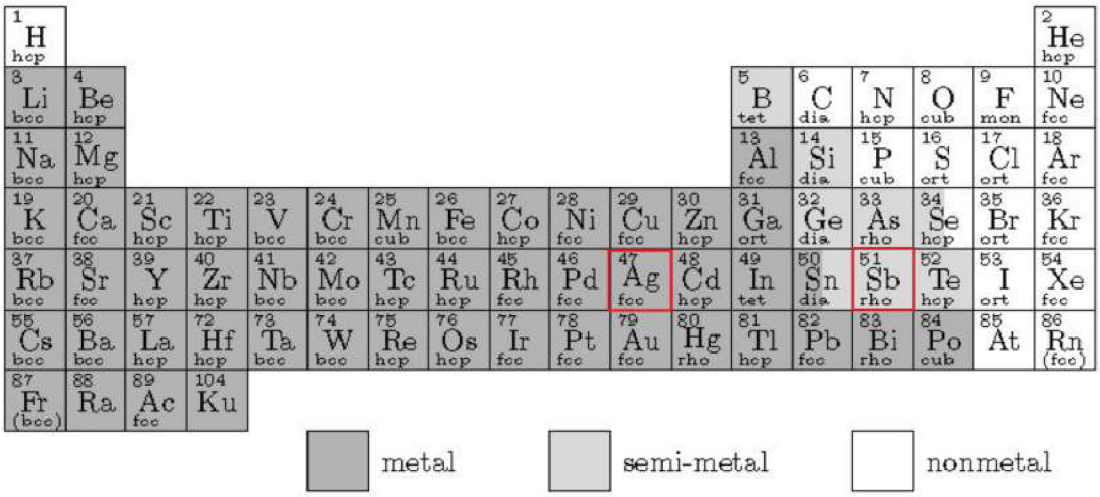
Kromě křivek chladnutí a DSC patří mezi nejčetněji používané metody termické analýzy především:

- Termogravimetrie (TG)
- Diferenční termická analýza (DTA)
- Termomechanická analýza (TMA)
- Termooptometrie (TOA)
- Termoelektrická analýza (TEA)

Tyto metody označujeme jako primární metody termické analýzy. V Praxi jsou často doprovázeny další analýzou, tedy sekundární. Tím dochází k zpřesnění a vyšší vypovídací schopnosti analýzy. Touto sekundární analýzou může být například TG/EGA (EGA=Evolved Gas Analysis). U moderních přístrojů také často najdeme možnost kombinovaného použití více primárních metod. Lze tedy provádět 2 metody současně. Například TG/DTA. [3][4]

2.3 Materiál pro experiment

Tato bakalářská práce se zabývá binárním systémem Ag-Sb. V následující kapitole jsou zmíněny základní vlastnosti jednotlivých prvků Ag a Sb, rovněž je zmíněno jejich využití ve slitinách.



Obrázek 6) Znázornění Ag a Sb v periodické soustavě prvků [12]

2.3.1 Stříbro

Stříbro – chemické označení Ag (latinsky Argentum, anglicky Silver) je měkký kov charakteristický především vynikající elektrickou a tepelnou vodivostí. Tvrdost dle Mohsovy stupnice je 2,5. Teplota tání Stříbra je 961,93°C, hustota 10,49g/cm^3. Stříbro má krystalickou mřížku FCC. [6]

Hlavní využití nachází v elektrotechnice, kde se používá například pro kontakty plošných spojů a konektorů, přesné obvody, vodiče nebo pájky. Stříbro má bílou barvu s charakteristickým výrazným leskem, díky kterému je velmi oblíbeným materiálem pro výrobu šperků, mincí či zrcadel. Mezi další zajímavé oblasti jeho použití patří audiovizuální technika, funkční oblečení, optická média CD/DVD/BlueRay, nanotechnologie, zdravotnictví a další. V přírodě se stříbro vyskytuje v ryzí formě nebo jako součást minerálů (např. Argentit, Embolit, Iodyrid). [6][9]

Mezi největší světové producenty stříbra patří Mexiko, Peru a Čína. Evropské produkci vévodí Polsko. V Česku jsou známa ložiska Stříbra například v Kutné Hoře nebo Horním Benešově. [6][9]

Obrázek 7) Embolit [15]

Obrázek 8) Stříbro

2.3.2 Antimon

Antimon – chemické označení Sb (latinsky Stibium, anglicky Antimony) je spíše měkký polokov stříbrně bílé barvy. Tvrdost dle Mohsovy stupnice odpovídá hodnotě 3. Teplota tání antimonu je 630,74°C, hustota 6,70g/cm^3. Antimon má trigonální krystalickou mřížku. [5][9]

Antimon se využívá především pro výrobu zpomalovačů hoření některých plastů (ABS, PET, PVC). Další využití nalezl tento prvek pro legování olova nebo jako součást slitin (například pájek). V přírodě se antimon vyskytuje nejčastěji ve formě rud olova, stříbra a mědi. [5][9]

Největším producentem antimonu je Čína, velmi úspěšně se také těží v Tádžikistánu. V Česku momentálně nejsou známá průmyslová naleziště antimonu. [5][9]

Obrázek 9) Antimon [16]

Obrázek 10) Antimon

2.3.3 Ag-Sb ve slitinách

Prvky Ag a Sb nalezneme pospolu například v některých minerálech: Allargentum, Argentit, Pyrargyrit, Freibergit, Stephanit. V technické praxi je nejčastěji používáme jako součást pájecích slitin. Příkladem je ternární slitina Ag-Sb-Sn. [5][6]

Obsah stříbra ve slitině zlepšuje elektrickou a tepelnou vodivost, zvyšuje pevnost, zlepšuje únavu a snižuje difuzi. Antimon zlepšuje smáčivost, zvyšuje pevnost a tím zpravidla i odolnost pájeného spoje. [17]

Obrázek 11) Allargentum [8]

3 Experimentální část

Experimenty provedené v této práci se zabývají určováním významných transformačních teplot u skupiny slitin v systému Ag-Sb.

3.1 Popis experimentu

V tomto experimentu bylo připraveno 5 slitin systému Ag-Sb, které reprezentují jejich BRD a liší se chemickým složením. Vzorky prodělaly termickou analýzu na zařízení s technologií DSC. Následně byly vybroušeny a vyleštěny v metalografické laboratoři, nasnímány světelným a později i elektronovým mikroskopem, který rovněž určil jejich chemické složení. Závěrem experimentu je zanesení DSC křivek charakterizovaných chemickým složením dle elektronového mikroskopu do binárního diagramu Ag-Sb a zhodnocení jejich korespondence s fázovými přeměnami ve zmíněném diagramu.

3.2 Experimentální metody

3.2.1 Vážení komponent vzorků

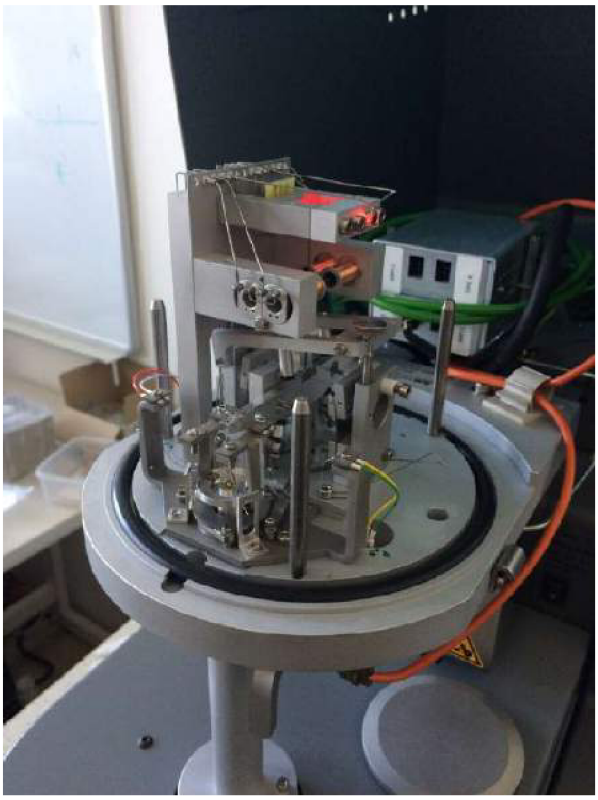
K Vážení dílčích vzorků Ag a Sb byla využita přesná váha Sartorius research. Bylo naváženo 12 vzorků jednotlivých komponent slitiny, celkem tedy 24. Tyto vzorky se posléze přepočítávaly k vytvoření dostatečně přesných navážek.

Obrázek 12) Laboratorní váha Sartorius Research

3.2.2 DSC

V tomto experimentu byl použit přístroj pro termickou analýzu využívající technologii DSC s kompenzací tepelného toku od francouzského výrobce Setaram Instrumentation, konkrétně se jednalo o model Setsys Evolution.

Obrázek 14) DSC



Obrázek 13) Vnitřní mechanismus DSC

3.2.3 Makrofotografie vzorků

Vzorky byly nasnímány na Stereo-lupě Zeiss Stemi 508.

3.2.4 Příprava metalografických vzorků

Pro detailnější rozbor vzorků za účelem použití metod světelné a elektronové mikroskopie je nutné vytvořit metalografické vzorky.

3.2.4.1 Vytvoření vzorků

Pro zalití vzorků byly použity speciální metalografické kelímky a epoxidová směs sestávající z přípravků EpoFix Resin a Epofix Hardener od výrobce Struers.

3.2.4.2 Broušení, leštění

Pro broušení i následné leštění byl použit přístroj Struers Pedemin Dap 7. Ten kruhovými pohyby kotouče, nesoucího brusný nebo leštící papír, i hlavy přitlačující vzorky prováděl plynulé broušení či leštění vzorků. Velkou výhodou přístroje je jednoduché nastavení přítlaku vzorků na brusný papír a jeho jednoduchá obsluha.

Obrázek 15) Přístroj pro broušení a leštění metalografických vzorků

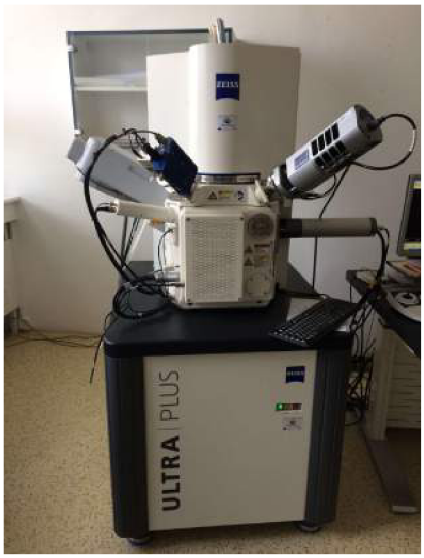
3.2.5 Světelná mikroskopie

Nasnímání mikrostruktury vzorků bylo provedeno na světelném mikroskopu Olympus GX51. Pro většinu pořízených snímků byl použit objektiv se stonásobným zvětšením. Snímky byly vytvořeny pomocí softwaru NIS Elements AR.

Obrázek 16) Světelný mikroskop

3.2.6 Elektronová mikroskopie

Mikrostruktura vzorků byla rovněž nasnímána elektronovým mikroskopem Zeiss Gemini Ultra Plus, který je znázorněn na obrázku 17). Tento mikroskop pracující s metodou EDS byl použit i pro měření chemického složení – viz kapitola *Chemické složení vzorků*. Před samotným snímáním je nutné vzorky nauhličit. Za tímto účelem bylo využito vakuového nauhličovacího zařízení.



Obrázek 17) Elektronový mikroskop

3.3 Postup experimentu

3.3.1 Příprava experimentálního materiálu

Pro rekonstrukci a analýzu diagramu bylo určeno 5 chemických složení náležících do diagramu Ag-SB. Tato složení lze charakterizovat následující tabulkou:

Tabulka 1) Zadané chemické složení vzorků

Vzorek	$x_{(Sb)}$
I	0,2
II	0,3
III	0,41
IV	0,5
V	0,7

Pro zjednodušení následujícího postupu je vhodné přepočíst $x_{(Sb)}$ na $w_{(Sb)}$, tedy na hmotnostní podíl. K přepočtu byl použit vztah:

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i} \quad (1)$$

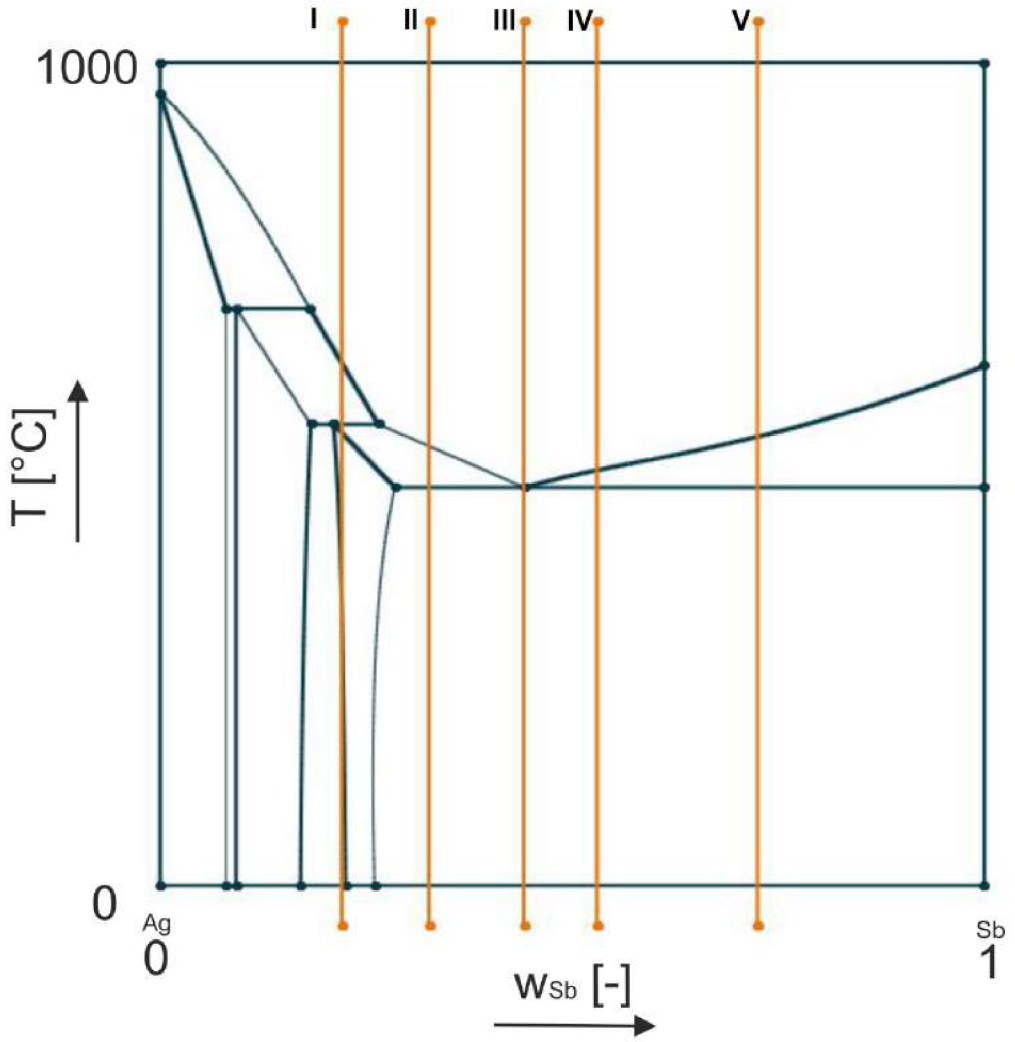
Kde w_i je hmotnostní zlomek, x_i molární zlomek a M_i atomová hmotnost prvku

Následující tabulka prezentuje přepočet $X_{(sb)}$ na $W_{(Sb)}$:

Tabulka 2) Přepočet molárního zlomku na hmotnostní

Vzorek	$X_{(Sb)}$	$W_{(Sb)}$
I	0,2	0,22008818
II	0,3	0,326038816
III	0,41	0,439590638
IV	0,5	0,530248463
V	0,7	0,724808376

Tato chemická složení byla zanesena do BRD systému Ag-Sb:



Obrázek 18) Zadaná chemická složení vzorků I, II, III, IV a V v BRD Ag-Sb

Po přepočtu následovala samotná fyzická příprava vzorků jednotlivých slitin. Čisté látky Ag a Sb byly dodány v chemické čistotě 99,99%. Dodavatelem materiálu byla společnost VŮK – Čisté kovy, s.r.o.

Ideální hmotnost vzorku pro DSC je zhruba 100mg. Proto je vhodné vynásobit 100x $w_{(Sb)}$ respektive $w_{(Ag)}$, abychom dostali ideální hmotnosti komponent v mg.

Tabulka 3) Ideální množství komponent vzorků

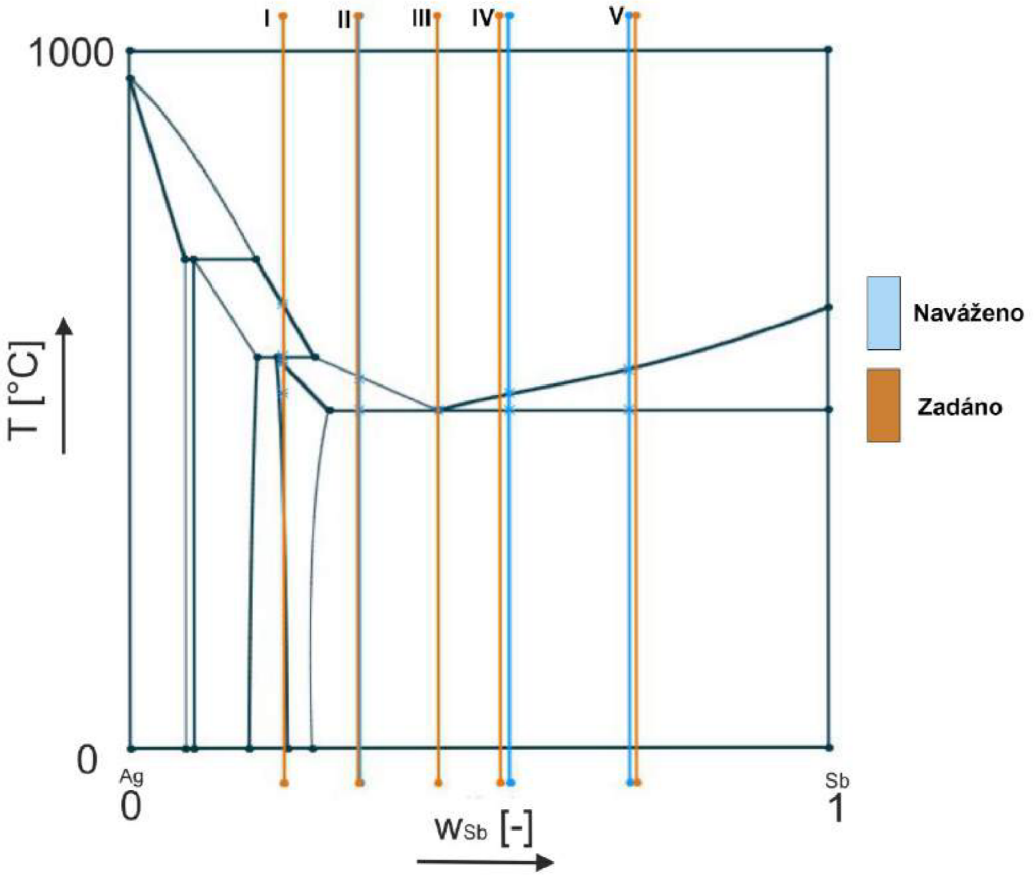
Ideální množství komponent (mg)	
Sb	**Ag**
22,00882	77,99118
32,60388	67,39612
53,02485	46,97515
72,48084	27,51916
43,95906	56,04094

Pro lepší orientaci byly vzorky Stříbra označeny čísly, vzorky Antimonu písmeny. Toto značení znázorňuje následující tabulka:

Tabulka 4) Označení vzorků a jejich hmotnost

Materiál	Označení vzorku	Hmotnost (mg)	Materiál	Označení vzorku	Hmotnost (mg)
Ag	1	29,6	**Sb**	A	80,6
	2	48,3		B	27,1
	3	32,1		C	23,5
	4	38,1		D	25,9
	5	62,2		E	16,1
	6	60,2		F	36,4
	7	44,1		G	5,7
	8	66		H	29,9
	9	38,9		CH	24,2
	10	36,8		I	46,6
	11	72,6		J	42,3
	12	46,4		K	5,8

Přepočítáním poměru $X_{(Sb)}$ k ideální hmotnosti vzorku pro DSC bylo sestaveno 5 chemických složení, které dostatečně reprezentují určenou oblast BRD. Smíšením vybraných komponent vzorků se získala navážka pro DSC. Spojením těchto navážek ohřevem nad teplotu likvidu, určenou dle BRD a chemického složení, a následným ochlazením vzniká požadovaná slitina.



Obrázek 19) Porovnání zadaných (oranžová) a navážených (modrá) slitin

Z obrázku 19) je patrné, že případné rozdíly složení vlivem nepřesnosti při sestavování vzorku nepřesahují primárně určené oblasti diagramu. Proto je jejich chemická přesnost pro tento experiment dostačující.

Navážená chemická složení slitin I, II, III, IV, V:

Slitina I byla vytvořena spojením vzorků C, 10 a 12.
Celková hmotnost navážky byla 106,7 mg.
Rozdíl, oproti zadanému hmotnostnímu zlomku byl 0,016%

Slitina II byla vytvořena spojením vzorků J, 2 a 4.
Celková hmotnost navážky byla 128,7 mg.
Rozdíl, oproti zadanému hmotnostnímu zlomku byl 0,263%

Slitina III byla vytvořena spojením vzorků H, CH, 1 a 9.
Celková hmotnost navážky byla 122,6 mg.
Rozdíl, oproti zadanému hmotnostnímu zlomku byl 0,168%

Slitina IV byla vytvořena spojením vzorků I, K a 7.
Celková hmotnost navážky byla 96,5 mg.
Rozdíl, oproti zadanému hmotnostnímu zlomku byl 0,625%

Slitina V byla vytvořena spojením vzorků A a 3.
Celková hmotnost navážky byla 112,7 mg.
Rozdíl, oproti zadanému hmotnostnímu zlomku byl 0,964%

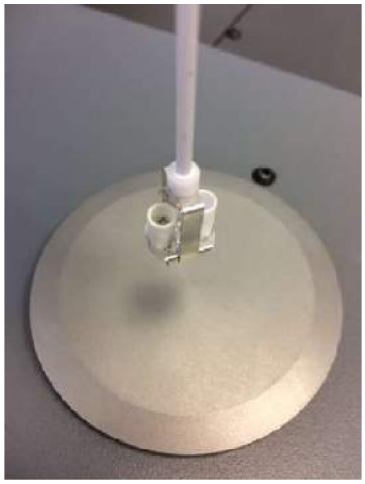
Údaje definující slitiny I, II, III, IV a V byly zaneseny do následující tabulky:

Tabulka 5) Popis komponent a vzorků pro DSC

	I		II		III		IV		V	
Komponenta	Sb	Ag	Sb	Ag	Sb	Ag	Sb	Ag	Sb	Ag
zadané složení w_i	0,220088	0,779912	0,326039	0,673961	0,439591	0,560409	0,530248	0,469752	0,724808	0,275192
ideální množství (mg)	22,00882	77,99118	32,60388	67,39612	43,95906	56,04094	53,02485	46,97515	72,48084	27,51916
Navážené množství (mg)	23,5	83,2	42,3	86,4	54,1	68,5	52,4	44,1	80,6	32,1
Vzorky	C	10+12	J	2+4	H+CH	1+9	I+K	7	A	3
složení navážky ($_{hm}$%)	22,02437	77,97563	32,86713	67,13287	44,12724	55,87276	54,30052	45,69948	71,5173	28,4827
Odchylka chemického složení ($_{hm}$%)	0,015549398		0,263251284		0,168179267		0,624846251		0,963535059	
celková hmotnost navážky (mg)	106,7		128,7		122,6		96,5		112,7	

Vzorky jsou v tuto chvíli připraveny pro termickou analýzu v DSC.

3.3.2 Postup provedení termické analýzy



Po zapnutí přístroje byla vložena navážka vzorku do kelímku z Al_2O_3. Jelikož kelímek spolu s měřící hlavou visí na velice tenkém platinovém drátku, je nutné dbát zvýšené opatrnosti a neuspěchat manipulaci při usazováním kelímku.

Po úspěšném provedení tohoto kroku následuje uzavření přístroje a spuštění PC softwaru Setsys Data Acquisition, kterým lze ovládat funkce přístroje či spouštět předpřipravené programy pro termickou analýzu.

Obrázek 20) Detail zkoumaného a referenčního kelímku měřící sondy DSC

Rovněž je zapotřebí otevřít přívod nosného plynu (Ar) a chladícího média (H_20). K následujícímu ovládání DSC použijeme výhradně prostředí zmíněného softwaru. Před spuštěním programů analýzy je zapotřebí vytvořit v přístroji vakuum a vzduch v peci nahradit ochrannou atmosférou argonu. Při čekání na vytvoření dostatečného vakua (řádově 10^{-2} mBar) je vhodné připravit program termické analýzy.

3.3.3 Vytvoření programu pro termickou analýzu

Programy charakterizující etapy termické analýzy na DSC byly vytvořeny v softwaru Setsys Data Acquisition. Skládají se z jednotlivých úseků, které lze jednoduše programovat v uživatelském prostředí zmíněného softwaru. Celkem bylo vytvořeno 5 programů, které byly navrženy pro jednotlivé vzorky dle teplot charakterizovaných BRD a chemickým složením slitin.

Každý z těchto programů obsahoval jednotlivé zóny procesu termické analýzy.

První zóna s názvem Start měla za úkol otevření ventilů nosného plynu a chlazení přístroje, následně ohřev vzorku na výchozí teplotu. Vlivem tvorby vakua v DSC klesá teplota, tudíž vzorky jsou většinou na teplotě nižší, než je teplota v laboratoři.

Následující zóna s pracovním názvem Mix má za cíl vytvoření slitiny z kousků vzorků obsažených v kelímku uvnitř DSC. Sestává z ohřevu a následného ochlazení. Tato zóna dosahuje nejvyšší teploty z celého procesu termické analýzy, jelikož je zapotřebí dostatečného působení v oblasti nad teplotou tání antimonu. Vzhledem k možnému odpaření částic slitiny a jejich následnému ulpění na měřící sondě DSC není vhodné teploty a doby výdrže v oblasti taveniny volit nadměrně veliké. Odpařením by také mohlo dojít k nežádoucí změně chemické složení budoucí slitiny.

Zóna Ohřev 1 je první zónou, která je vhodná pro vyhodnocení dat termické analýzy. Byla definována rychlostí ohřevu 10°C/min. Končí dosažením cílové teploty v oblasti taveniny.

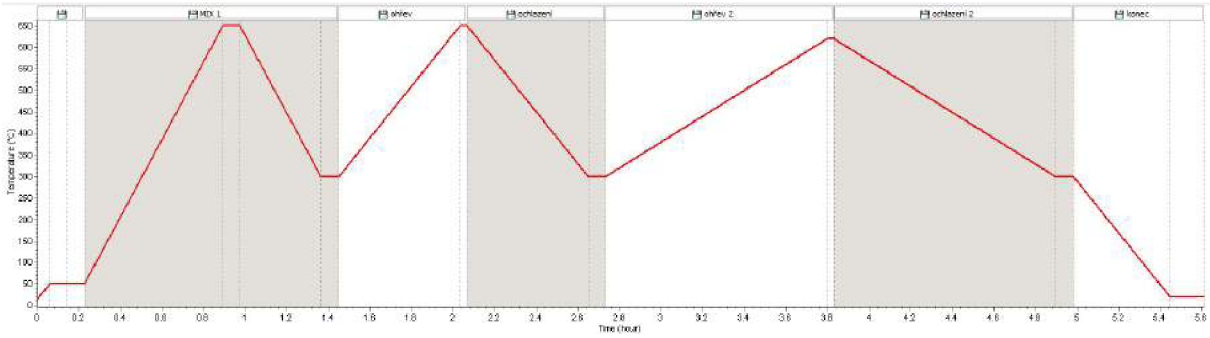
Zóna Ochlazování 1 navazuje na předchozí zónu ochlazováním rychlostí 10°C/min do oblasti poslední fázové přeměny. V našem případě tedy dosahovala oblastí tuhých fází pod eutektickou přímkou. Pro správné nastavení koncové teploty je nezbytné brát zřetel na velikost přechlazení nutného k utvoření dané fáze.

Zóna Ohřev 2 je analogií k předchozímu ohřevu. Liší se poloviční rychlostí ohřevu, tedy 5°C/min.

Zóna Ochlazování 2 navazuje na Ohřev 2 a rychlostí 5°C/min ochlazuje slitinu do oblasti poslední fázové přeměny se zohledněním nutného přechlazení.

Zóna Konec má za úkol ochlazení vzorku na pokojovou teplotu a uzavření všech ventilů stroje. Při dokončení poslední zóny programu dojde k ukončení termické analýzy.

Zmíněné části programu jsou znázorněny následujícím obrázkem:



Obrázek 21) Zóny programu pro termickou analýzu

Po sestavení programu následuje spuštění počítačem ovládaného přívodu nosného plynu (Ar) a tím vytvoření atmosféry vhodné pro DSC měření. V tento okamžik spouštíme předpřipravený program, který kromě samotné termické analýzy ovládá i ventily přívodu nosného plynu a chladícího média.

Po spuštění programu je činnost automatizována – software zaznamenává v průběhu trvání analýzy veškerá potřebná data a zpracovává je do grafů i tabulek.

V následující tabulce jsou zaznamenány základní údaje všech provedených termických analýz.

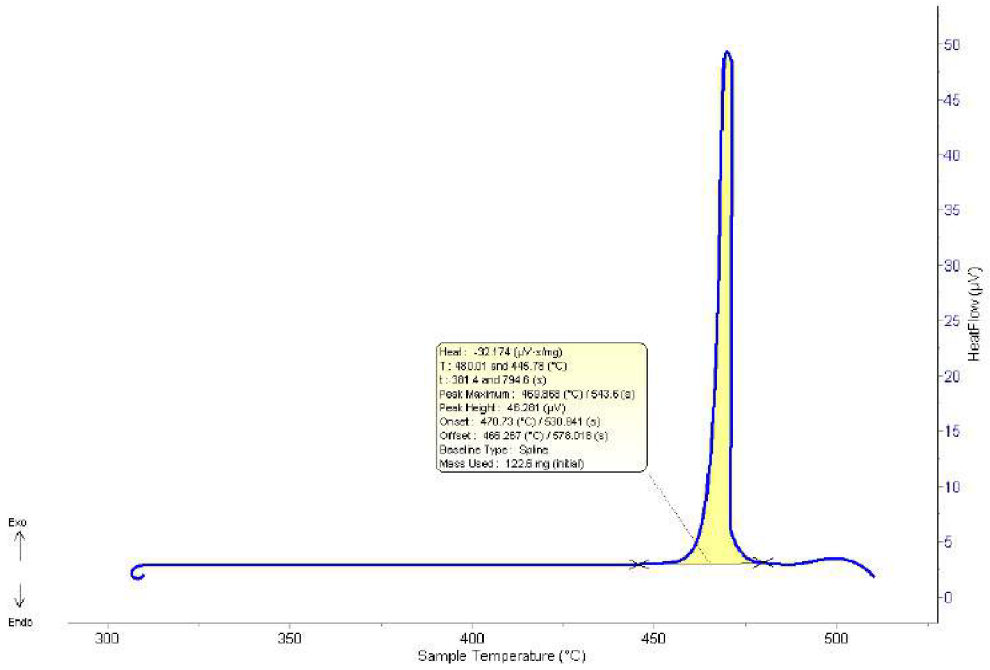
Tabulka 6) Základní údaje provedených termických analýz

Vzorek	Maximální teplota [°C]	Doba termické analýzy [h]
I	800	7
II	650	5,6
III	640	4
IV	670	5,8
V	690	5,8

3.3.4 Výsledky termické analýzy

Po ukončení programu termické analýzy můžeme její výsledky analyzovat a graficky editovat vzhled grafů v PC softwaru Setsys Procesing. Výsledky jsou exportovány do grafů a tabulek dle předpřipraveného programu. Z jednoho programu tedy můžeme mít několik dílčích grafů popisujících oblasti termické analýzy. Tato vlastnost byla využita při pořízení dvou DSC křivek pro ohřev i ochlazení, které se liší rychlostí ohřevu, respektive ochlazování.

Typický grafický výstup znázorňující DSC křivku nalezneme na následujícím obrázku:



Obrázek 22) DSC křivka (ochlazování vzorku III)

3.3.5 Demonstrace použití DSC křivek

Vodorovná osa grafu představuje teplotu vzorku, svislá tepelný tok. Z průběhu vzájemné závislosti těchto dvou veličin je sestrojena takzvaná DSC křivka (na obrázku 22) modře). Z průběhu křivky je patrná skoková změna její směrnice a následné navrácení k původní hodnotě. Tento náhlý extrém nazýváme „peak“, často počeštěný jako „pík“. V tomto místě očekáváme nejvyšší rychlost sledované reakce, například fázové přeměny.

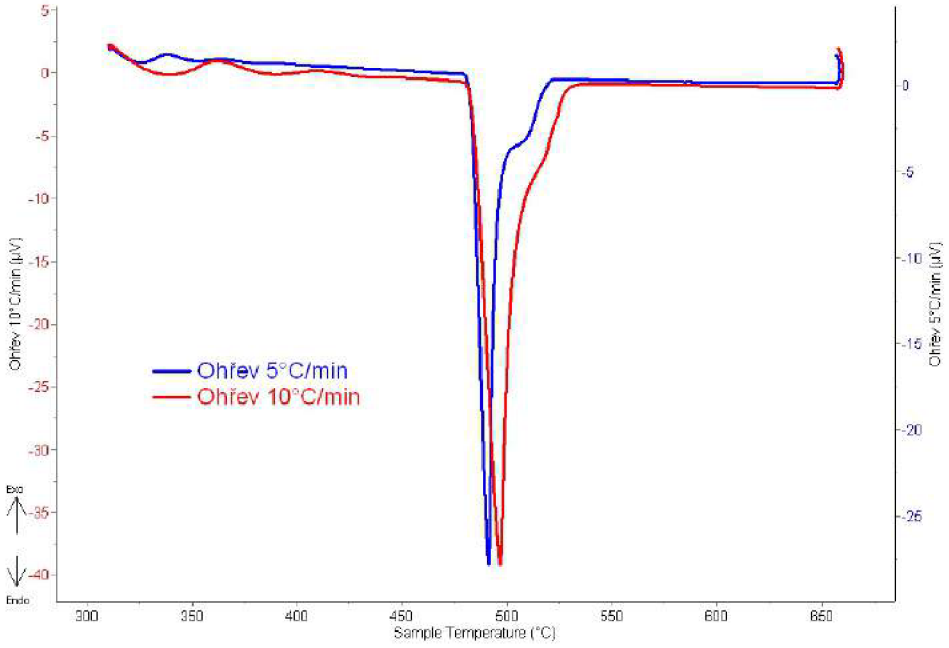
Tvar a sklon peaku výrazně ovlivňuje rychlost ohřevu respektive ochlazování při průběhu termické analýzy. Pro ucelený výsledek je vhodné provést nejprve měření s vyšší rychlostí, které v sobě nese riziko relativně velké nepřesnosti měřené teploty fázové reakce, ale projevuje se výrazným ostrým peakem. Na toto měření, je vhodné navázat druhým měřením s pomalejší rychlostí, které pravděpodobně

nebude vykazovat obdobně zřetelné peaky, ale zpřesní hodnoty teplot, jelikož už víme, v kterých oblastech změny očekávat díky předchozímu měření.

Tento krok s sebou ale nese negativní dopad na časovou náročnost experimentu a vzhledem k delšímu časovému úseku setrvání vzorku ve vysokých teplotách hrozí odpaření částic vzorku a tím i možné znečištění citlivých části DSC přístroje. Není tedy jednoznačné, jaká rychlost ochlazování či ohřevu je pro daný případ nejvhodnější. Správný postup nejlépe vyhodnotíme provedením více měření a aplikováním zkušeností z již známých výsledků.

Na obrázku 23) si můžeme demonstrovat vliv rychlosti ohřevu na DSC křivku. Z křivky znázorňující rychlost 5°C/min je lépe zřetelná přítomnost dvou peaků, tedy i dvou reakcí. Z druhé přítomné křivky charakterizující rychlost 10°C/ min není druhý peak takřka zřetelný.

Z toho důvodu jsou pro celkovou rekonstrukci BRD v této práci použity DSC křivky pořízené při rychlosti 5°C/min.



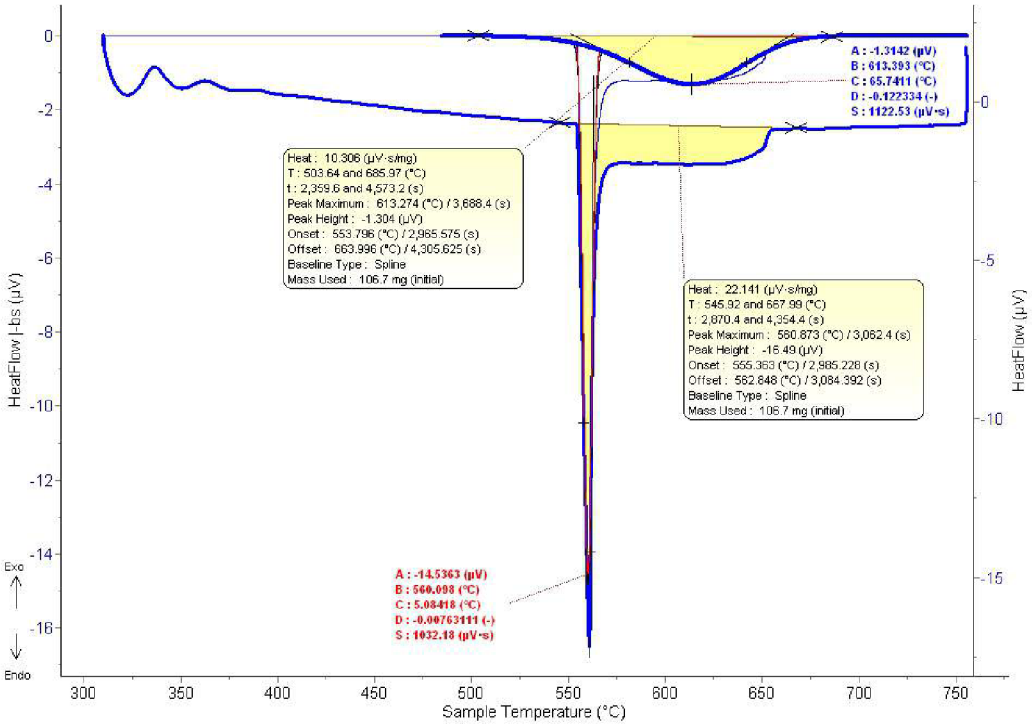
Obrázek 23) Vliv rychlosti ohřevu na tvar DSC křivky

Žlutě vybarvená oblast obrázku 22) představuje skutečnou energii dané reakce zkonstruovanou integrací křivky. Z vloženého popisku na obrázku je patrné, že software automaticky přiřazuje k označenému peaku základní termodynamické údaje. Může tedy odečíst teplotu začátku reakce – Onset, teplotu konce reakce – Offset, nebo výše zmíněnou hodnotu energie reakce.

O jaký druh reakce se jedná nelze přímo z měření určit. Měření nese pouze informaci o teplotách a o energetické bilanci, tedy zda se jedná o exotermní nebo endotermní reakci. Jaké změny ve vzorku probíhají je nutno rozhodnout na základě znalosti složení vzorku a zkušeností s analýzou DSC křivek.

Pro potřeby této bakalářské práce jsou směrodatné především teploty Onset a Offset. Jejich přesnost ale závisí na vhodné geometrické interpretaci peaků. Tuto skutečnost si můžeme názorně demonstrovat především u složitějších fázových změn, kde jedna reakce navazuje na druhou.

Navazující fázovou reakci znázorňuje následující obrázek:



Obrázek 24) DSC křivka navazující fázové reakce

Na tomto obrázku vidíme výrazný endotermický peak na který navazuje plošší endotermická oblast. Tato oblast druhé reakce je v softwaru výpočtově nahrazena Gaussovským peakem, Nevýhoda tohoto postupu je v nepřesnosti oddělení jednotlivých peaků a v obtížném určení přesných teplot Onset a Offset.

Z těchto důvodů bylo pro rekonstrukci a ověření binárního rovnovážného diagramu Ag-Sb použito přímo kompletních DSC křivek zakreslených do výsledného grafického znázornění rekonstrukce diagramu, nikoli pouze teploty Onset a Offset.

Pro rekonstrukci diagramu je vhodné výsledky termické analýzy porovnat s následně naměřeným chemickým složením vzorků. Z tohoto důvodu nalezneme DSC křivky a porovnání teplot fázových přeměn až v kapitole *Výsledky termické analýzy.*

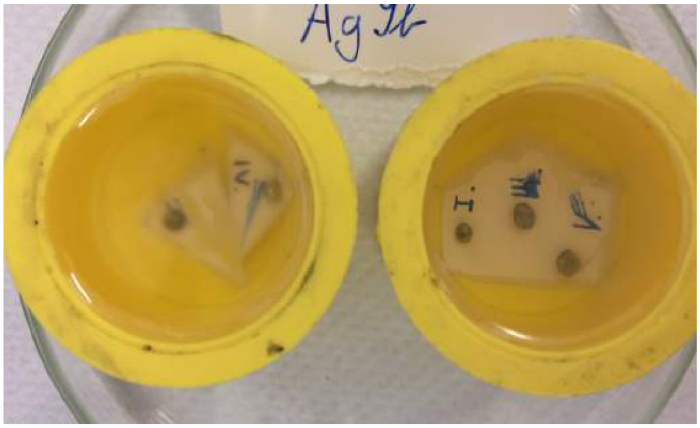
3.3.6 Příprava metalografických vzorků

Prvním krokem tohoto postupu je zalití vzorků epoxidem do metalografických kelímků. Z důvodu časové vytíženosti laboratoře bylo všech 5 vzorků rozděleno na 2 skupiny. Každá z těchto skupin se připravovala zároveň v 1 kelímku. Tento postup je sice rychlejší, nese v sobě ale riziko poškození více vzorků najednou. Proto je vhodné postupovat po menších krocích, především v případě broušení.

Rozdělení vzorků:

První kelímek: vzorky I, III, V
Druhý kelímek: vzorky II, IV

Stav vzorků po zalití epoxidem prezentuje následující obrázek:



Obrázek 25) Vzorky zalité epoxidem

Po vytvrdnutí epoxidu, které trvá 24 hodin, byly vzorky vyjmuty z kelímků. Po následném zapravení hran jsou připraveny k broušení.

3.3.6.1 Broušení

Při broušení byly použity brusné papíry s různým počtem zrn. Z počátku byl použit papír se zrnitostí 400, pro poslední chod broušení postačila zrnitost 4000. Mezi jednotlivými chody byly vzorky očištěny proudem vody (později Etanolem) a pozorovány na světelném mikroskopu. Chlazení a odvod abrazivně odebraného materiálu při broušení obstarával proud vody dopadající na brusný papír.

Obrázek 26) Povrch vzorků v průběhu broušení

3.3.6.2 Leštění

Po uspokojivém výsledku broušení navazovalo leštění vzorků pomocí leštících pláten a speciálních diamantových past. Byla použita plátna se zrnitostí 3μm a 1μm. Chlazení vzorku a zvlhčení pláten obstaral dodávaný Etanol. Jak již bylo zmíněno, celý proces leštění byl prováděn na stejném přístroji, jako broušení.

Po každém leštění byl vzorek pozorován na světelném mikroskopu. Po dosažení uspokojivé jakosti povrchu byly vzorky připraveny pro nasnímání jejich struktury.

4 Výsledky

4.1 Chemické složení vzorků

Při termické analýze se často dosažením vysokých teplot odpařuje část materiálu vzorku do prostředí pece DSC přístroje, případně se nanáší na její části. Tato skutečnost s sebou nese riziko změny chemického složení vzorku. V případě rekonstrukce binárního rovnovážného diagramu je tento jev zcela zásadním ovlivněním výsledků. Proto je vhodné provést chemickou analýzu metalografických vzorků pro korekci jejich chemického složení před zaznamenáním výsledků termické analýzy do rekonstruovaného diagramu.

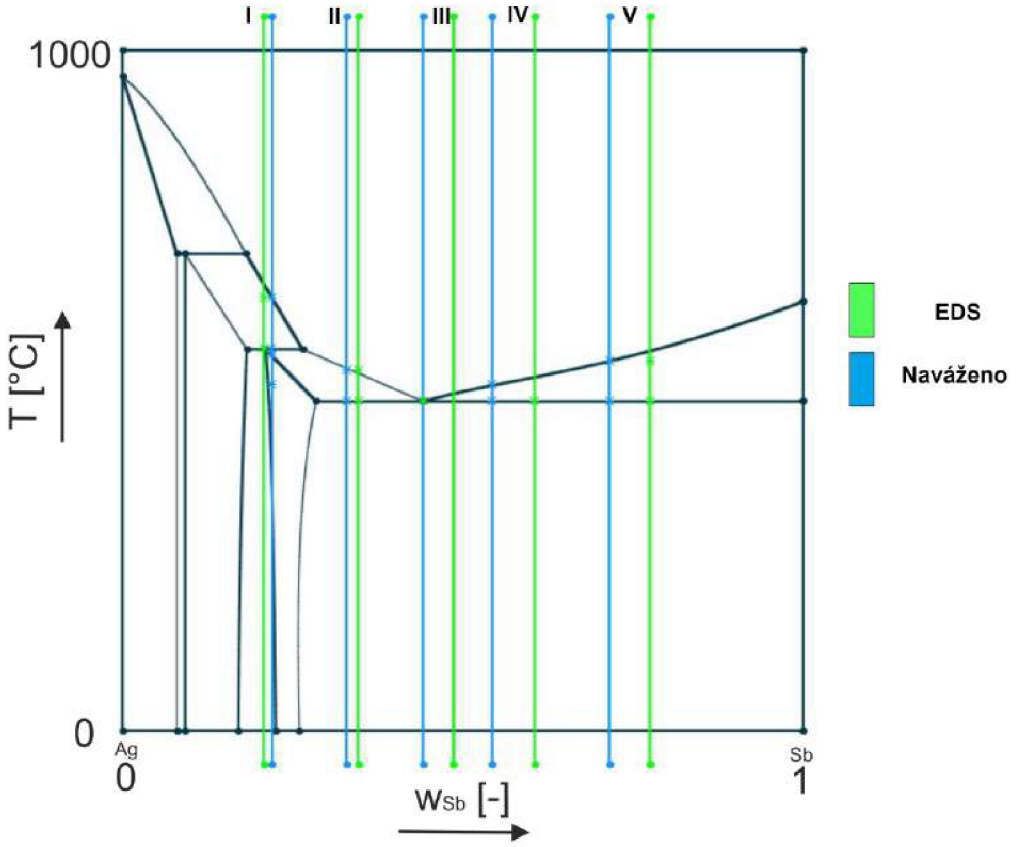
Chemické složení naměřené elektronovým mikroskopem u vzorků I, II, III, IV a V je zapsáno v tabulce 7:

Tabulka 7) Chemické složení dle elektronového mikroskopu

Vzorek	Naměřeno $_{hm}$%Sb	Naváženo $_{hm}$%Sb	Rozdíl $_{hm}$%Sb
I	20,7	22,02	-1,32
II	34,6	32,87	1,73
III	48,7	44,13	4,57
IV	60,6	54,30	6,30
V	77,5	71,52	5,98

V tabulce 7 si můžeme všimnout celkem výrazného rozdílu chemického složení oproti naváženému množství. Tato nesrovnalost může být zapříčiněna mnoha aspekty, například chybou při vážení, odpařením části vzorku při termické analýze, odlomením části vzorku při manipulaci mezi zvážením a vložením do DSC či nepřesností chemické analýzy.

Na následujícím obrázku jsou znázorněny rozdíly mezi naváženým a naměřeným chemickým složením jednotlivých slitin:



Obrázek 27) Porovnání naměřeného chemického složení s naváženým

4.2 Strukturní analýza vzorků

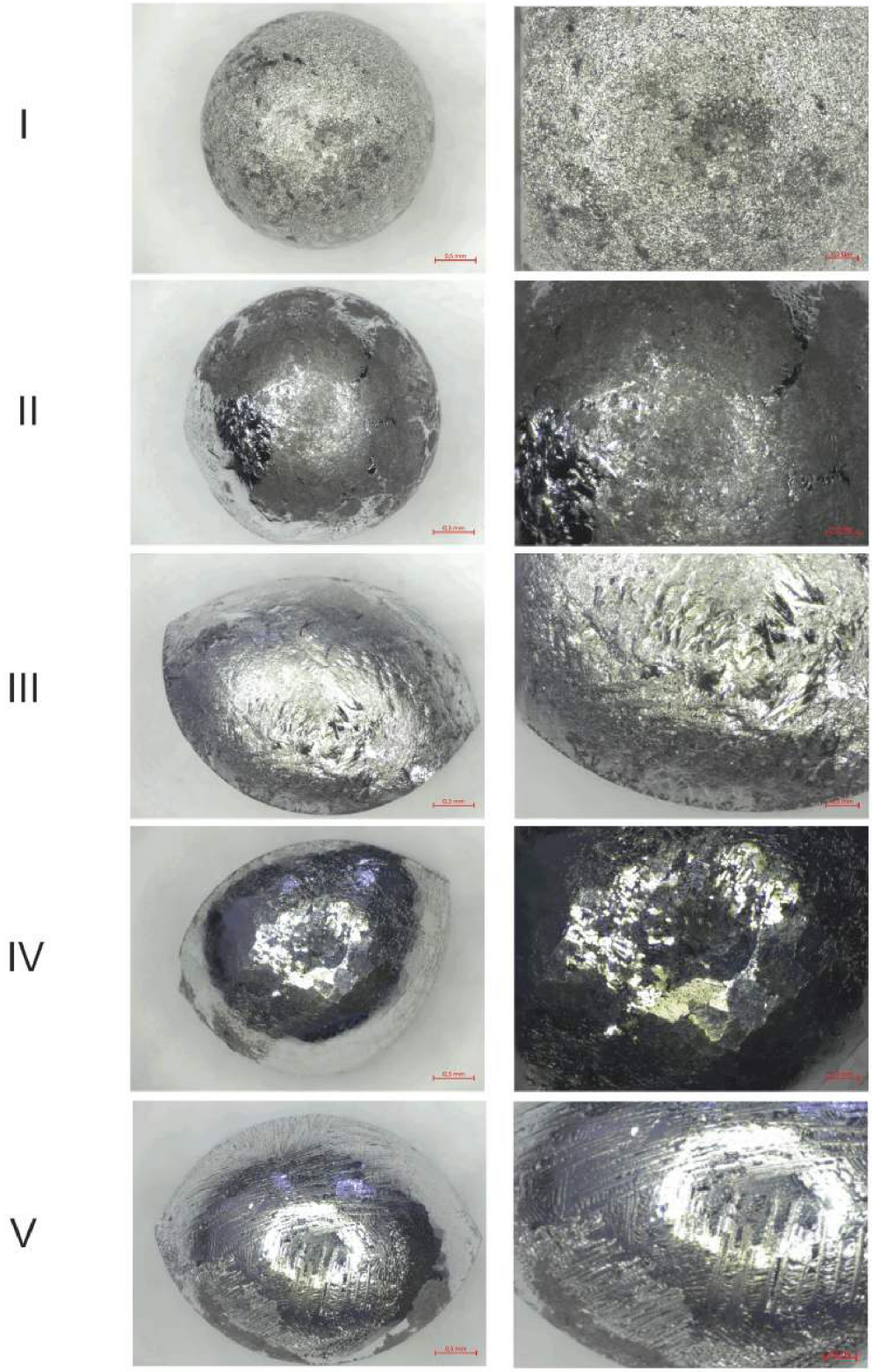
Důležitou částí této bakalářské práce je ověření BRD systému Ag-Sb. K tomuto účelu byly pořízeny snímky mikrostruktur vzorků ze světelného i elektronového mikroskopu a makrofotografie vzorků. Rovněž bylo změřeno chemické složení vzorků pro přesnější zanesení do rekonstruovaného BRD.

4.2.1 Makrofotografie vzorků po provedení termické analýzy

Na obrázku 28) je evidentní perfektní kulovitost vzorků I a II. Z výsledků termické analýzy je patrné, že při ochlazování těchto vzorků bylo pro utvoření tuhého roztoku nutné velké přechlazení (viz kapitolu výsledky). Toto přechlazení můžeme adaptovat jako energetickou bariéru při homogenní nukleaci pevné fáze, která je energeticky náročnější, než nukleace heterogenní.

V případě vzorků III, IV a V je evidentní projevená smáčivost a neideální kulovitosti vzorku. Tvar vzorku výrazně kopíruje vnitřní tvar kelímků pro DSC. V porovnání s výsledky termické analýzy je zde patrné menší přechlazení, než v případě vzorků I, II. Převažovala zde tedy heterogenní nukleace.

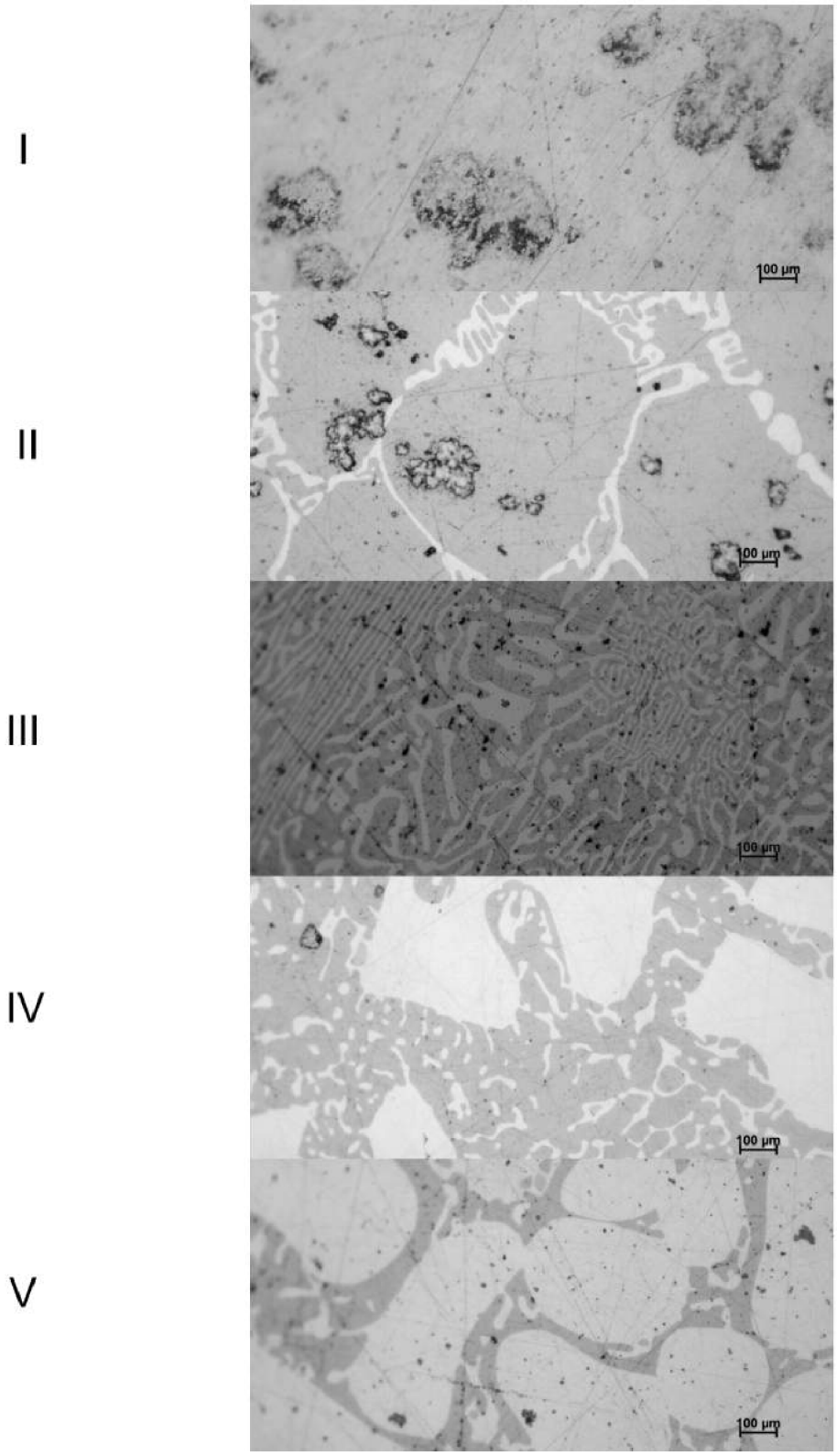
Vzorky byly nasnímány na Stereo-lupě Zeiss Stemi 508



Obrázek 28) Povrch vzorků po provedení termické analýzy

4.2.2 Mikrostruktura vzorků – světelný mikroskop

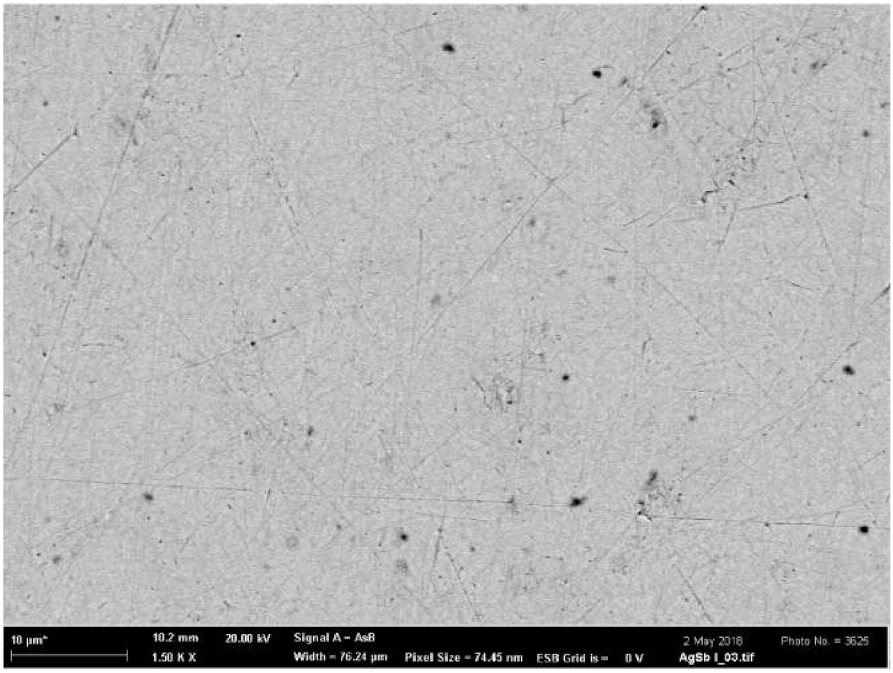
Barevné odlišnosti snímků jsou způsobeny odlišným nastavením obrazových filtrů mikroskopu.



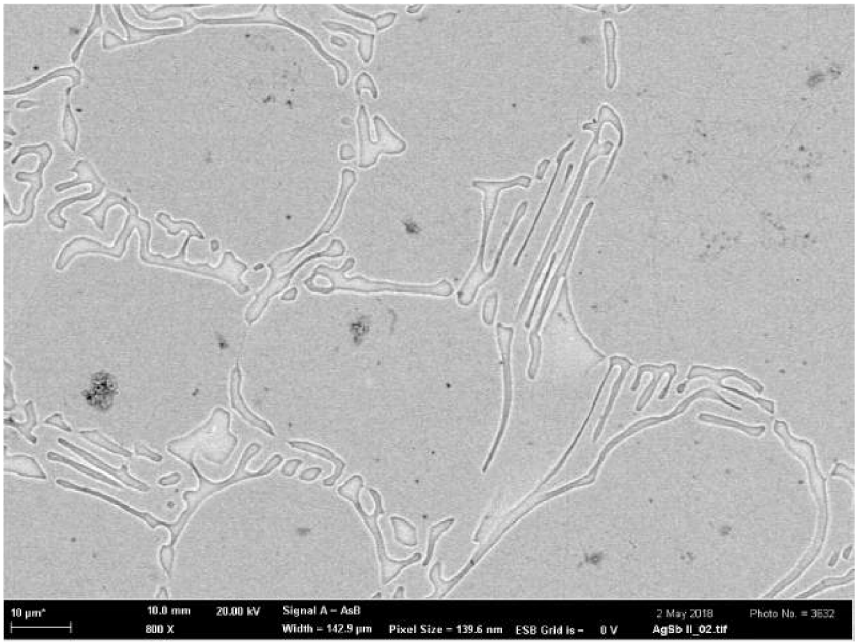
Obrázek 29) Mikrostruktury vzorků I, II, III, IV, V pořízené světelným mikroskopem

4.2.3 Mikrostruktura vzorků – elektronový mikroskop

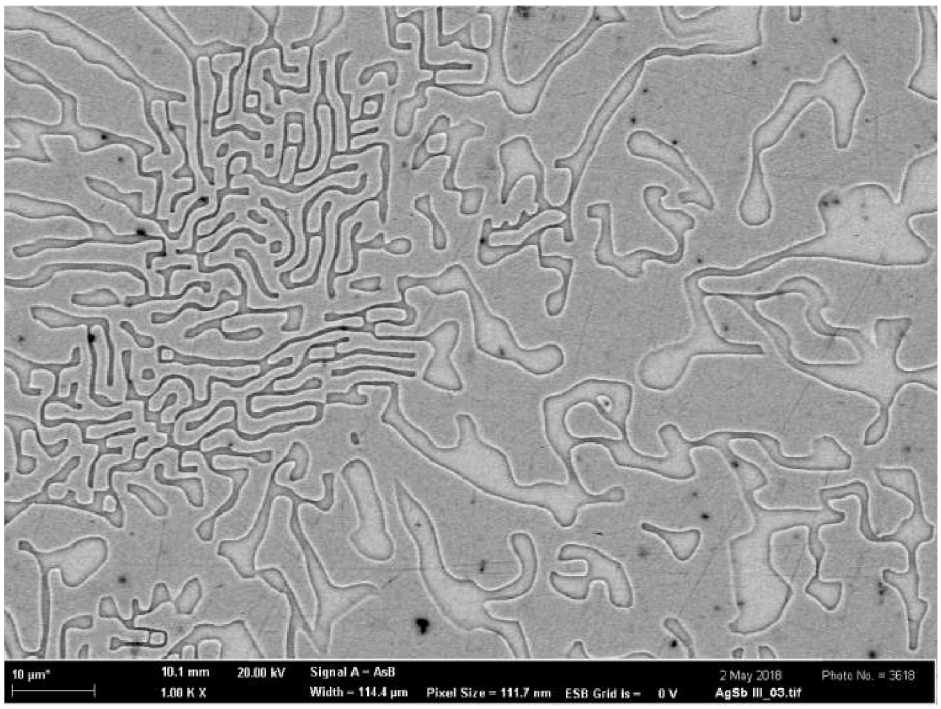
Snímky mikrostruktur pořízené elektronovým mikroskopem nalezneme na následujících obrázcích:



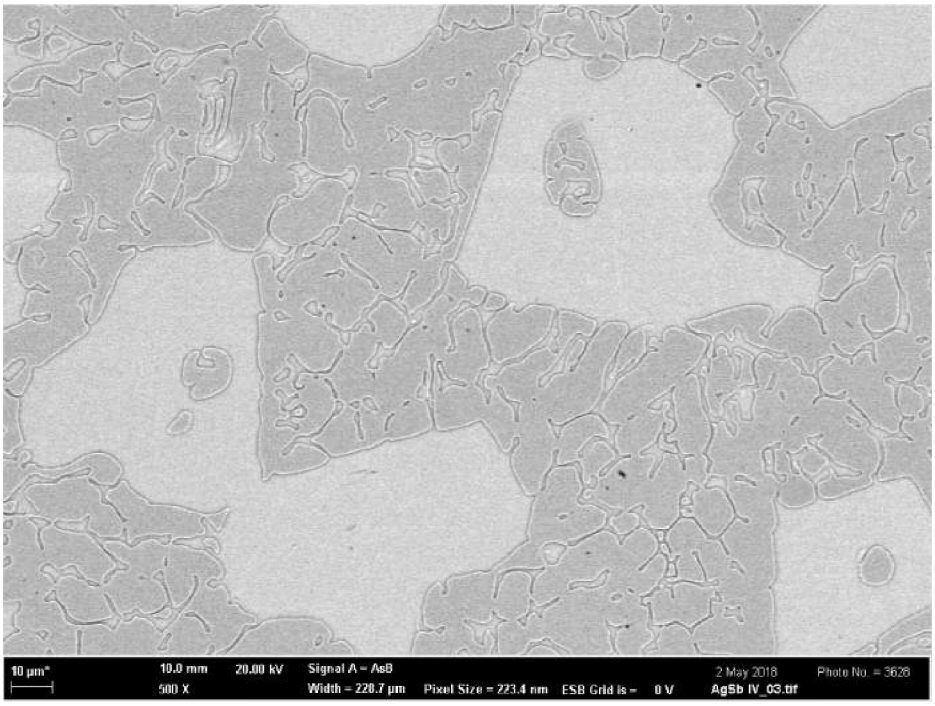
Obrázek 30) Snímek mikrostruktury vzorku I



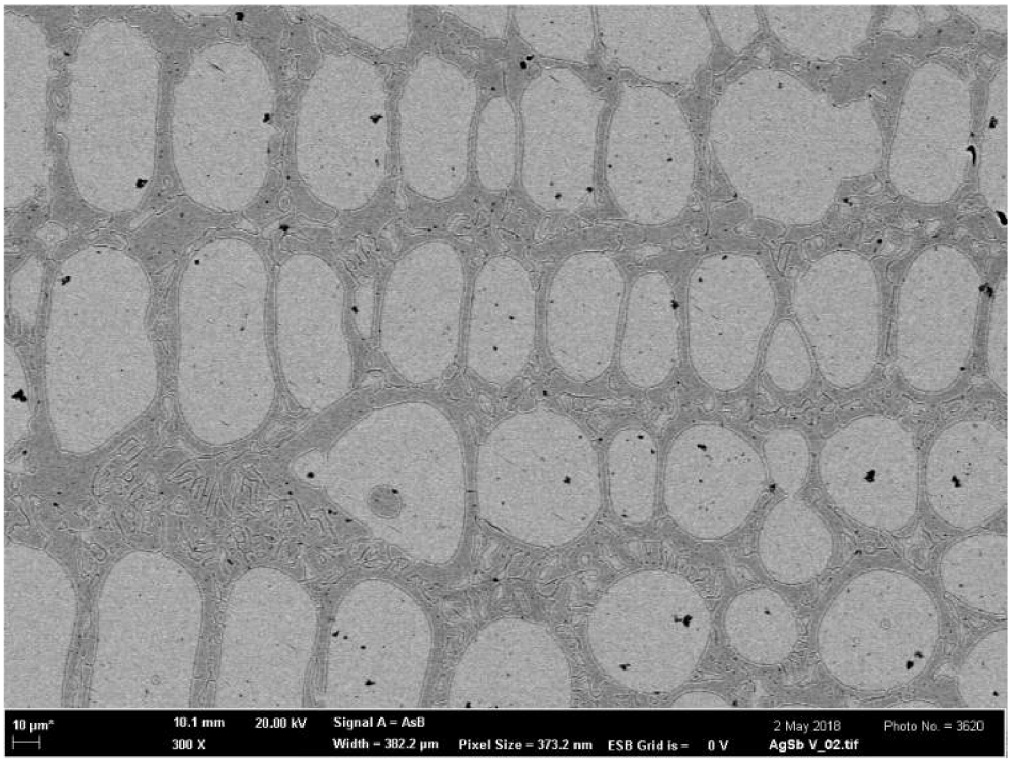
Obrázek 31) Snímek mikrostruktury vzorku II



Obrázek 32) Snímek mikrostruktury vzorku III



Obrázek 33) Snímek mikrostruktury vzorku IV



Obrázek 34) Snímek mikrostruktury vzorku V

Z Obrázků 30)-34) je patrná korespondence se snímky ze světelného mikroskopu. Použité zvětšení je však v každém případě různé.

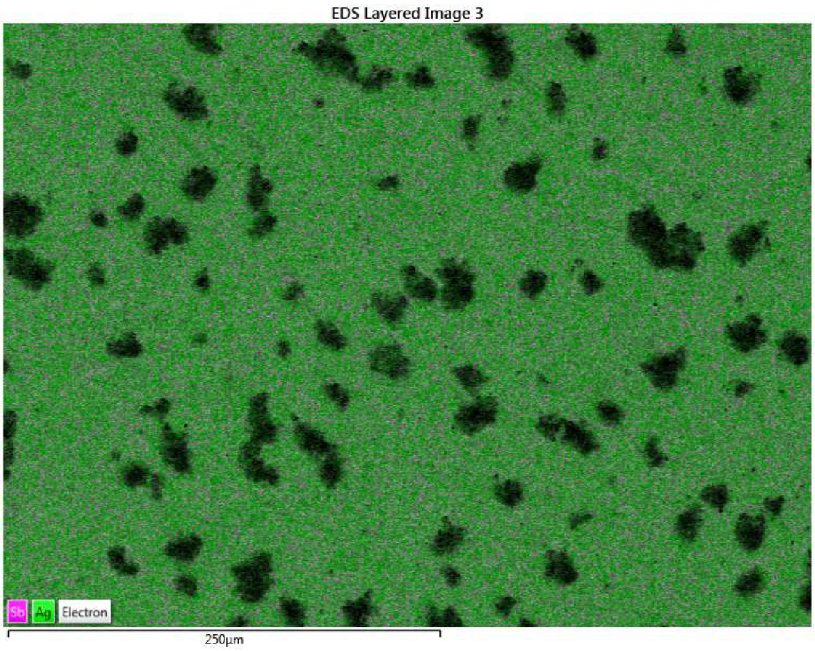
Rozboru snímaných struktur se věnuje následující kapitola této práce.

4.3 Rozbor chemického složení mikrostruktur jednotlivých vzorků

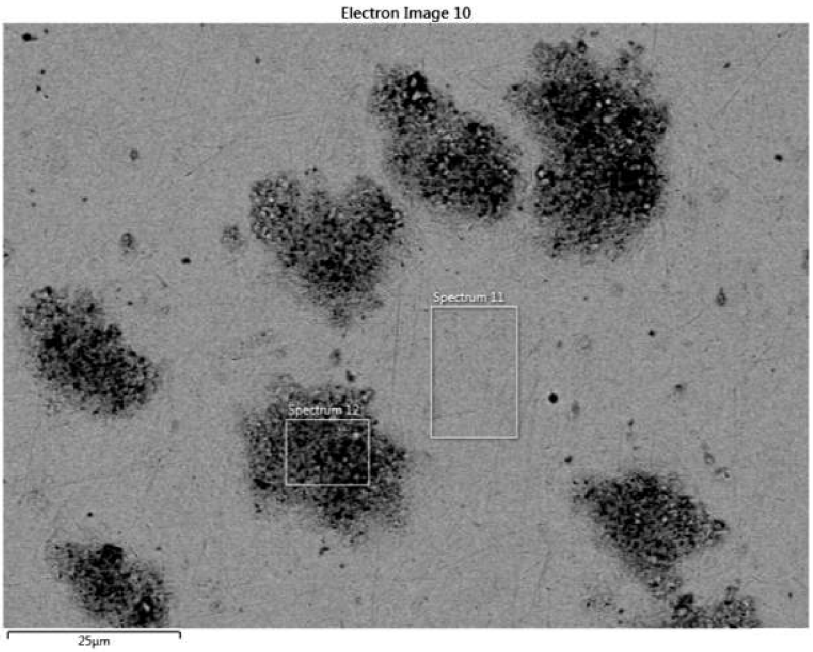
Pro všechny vzorky byla provedena spektrální chemická analýza v podobě chemického mappingu provedeného metodou EDS v elektronovém mikroskopu. Tento přístup umožnil lépe pochopit, jaké strukturní součásti se ve vzorcích vyskytují. Ty pak byly analyzovány a výsledky porovnány s oblastmi BRD Ag-Sb.

4.3.1 Vzorek I

Svým chemickým složením se jedná o slitinu prodělávající peritektickou reakci. V BRD jí odpovídá struktura tvořená fází Ortho s možným výskytem hexagonální fáze. Na obr 35) je fáze Ortho znázorněna zeleně, pravděpodobná místa hexagonální fáze jsou zobrazena tmavě.



Obrázek 35) Mapa chemického složení vzorku I



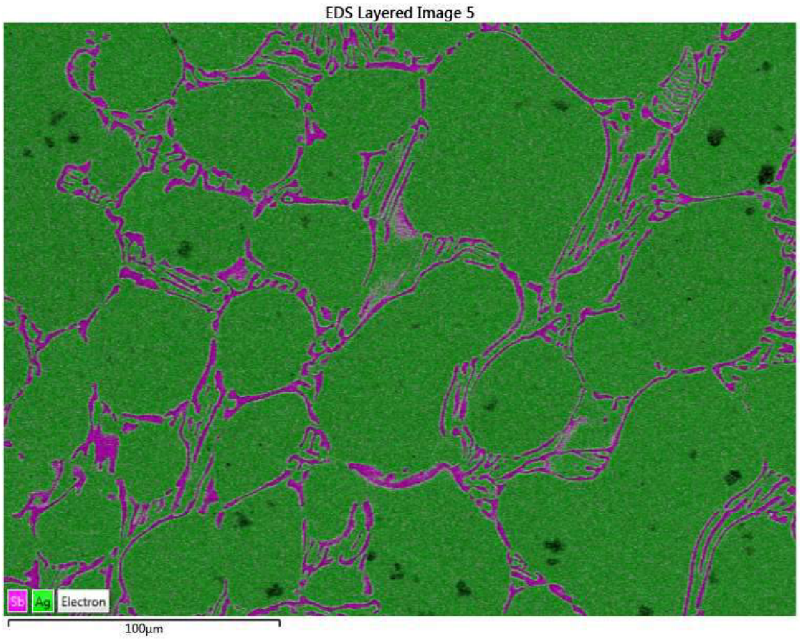
Obrázek 36) Analyzované oblasti - spektra 11 a 12 vzorku I

Chemické složení oblasti 11 je 20,5%Sb a odpovídá fázi Ortho, která vzniká při zhruba 24%Sb, nicméně vzhledem k velmi rychlé fázové přeměně patrné z DSC křivky vzorku I je uvažováno možné složení při teplotě fázové přeměny, tedy při odpovídajícím složení 21,2%Sb. Chemické složení oblasti 12 je 16,3%Sb. Odpovídající fáze HCP má maximální obsah Sb 17,3% při teplotě fázové přeměny dle DSC křivky pak 18%Sb.

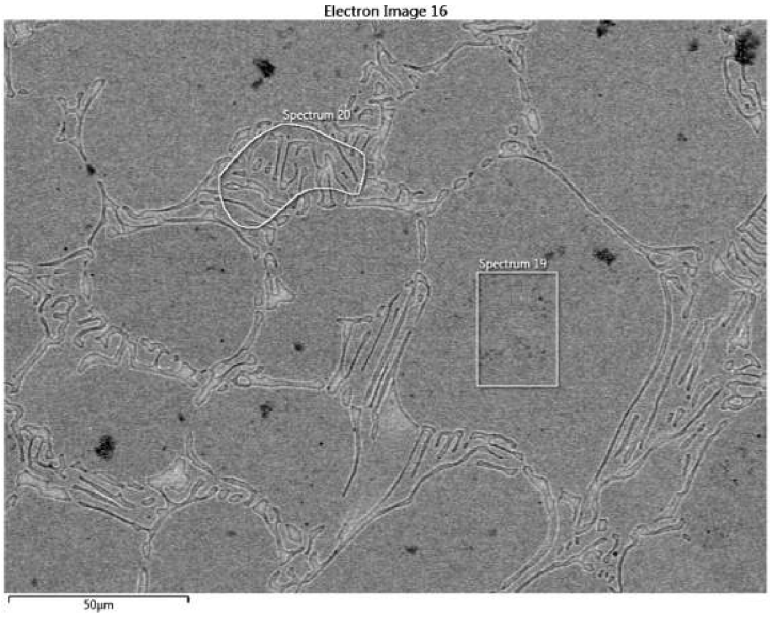
Fáze tedy odpovídají BRD s maximální nepřesností nepřesahující 2%.

4.3.2 Vzorek II

Svým složením se jedná o podeutektickou slitinu, její mikrostruktura se skládá z primárních krystalů fáze Ortho (Na obrázku 37) zelená fáze) a eutektika.



Obrázek 37) Mapa chemického složení vzorku II



Obrázek 38) Analyzované oblasti - spektra 19 a 20 vzorku II

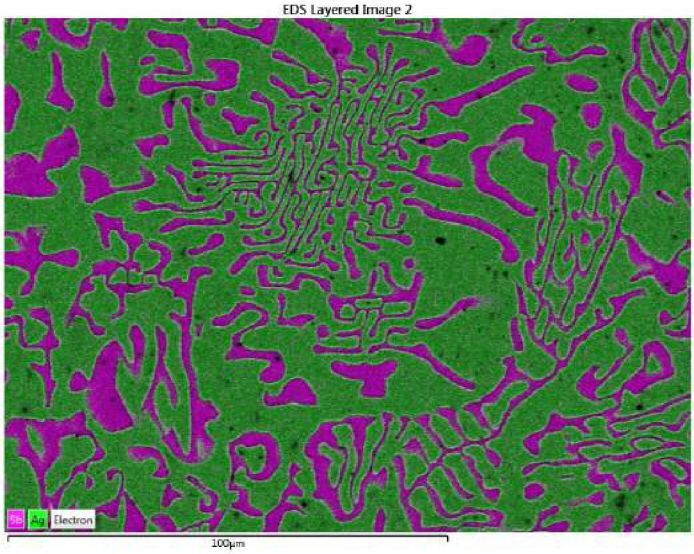
Chemické složení oblasti 19 je 26,4%Sb. Fáze Ortho vzniká při 28%Sb. Chemické složení v oblasti 20 je 47,7%Sb. Eutektikum v diagramu najdeme při 44%Sb.

Rozdíl chemického složení fází je v jednom případě 1,6%, v druhém 3,7%. Pro přesnější výsledek by bylo vhodné provést více měření v různých místech vzorku.

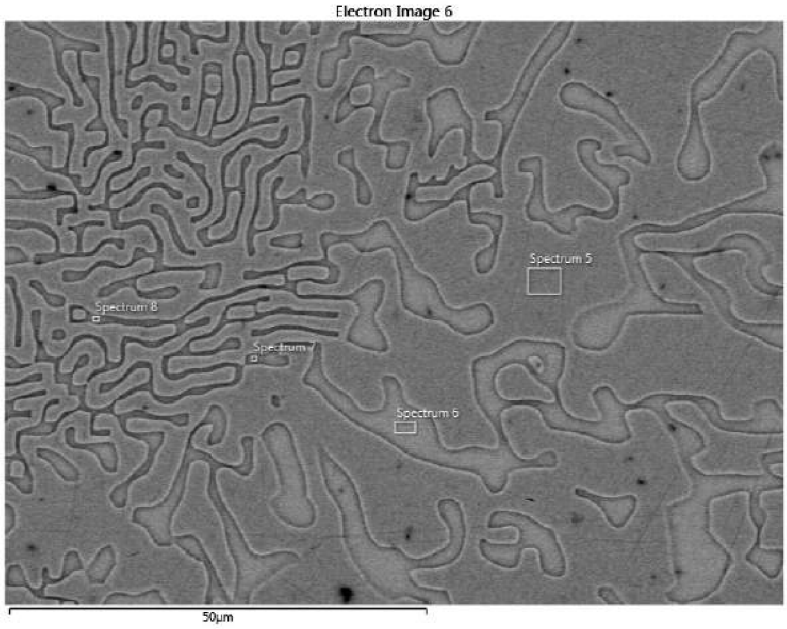
4.3.3 Vzorek III

Jedná se o mírně nadeutektickou slitinu. Dle fázového diagramu by měla být tvořena primárními krystaly antimonu a výrazně převažujícím podílem eutektika.

V mikrostruktuře jsou patrné větší oblasti fialové fáze reprezentující antimon, nicméně nevyskytuje se typická morfologie dendritických primárních útvarů. Mikrostruktura je spíše tvořena hrubší a jemnější eutektickou směsí.



Obrázek 40) Mapa chemického složení vzorku III



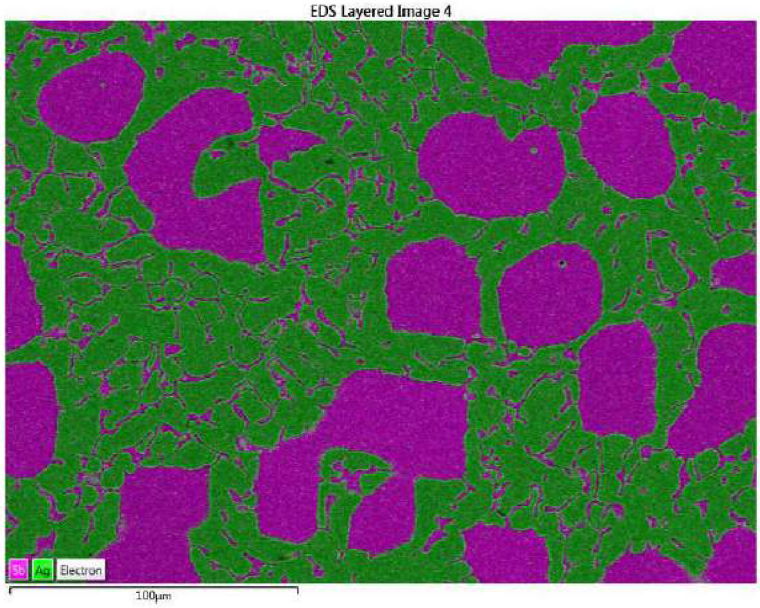
Obrázek 39) Analyzované oblasti - spektra 5, 6, 7 a 8 vzorku III

Oblast 5 má chemické složení 26,5%Sb, což nejblíže odpovídá fázi Ortho s 28%Sb. Oblast 6 má chemické složení 100%Sb.

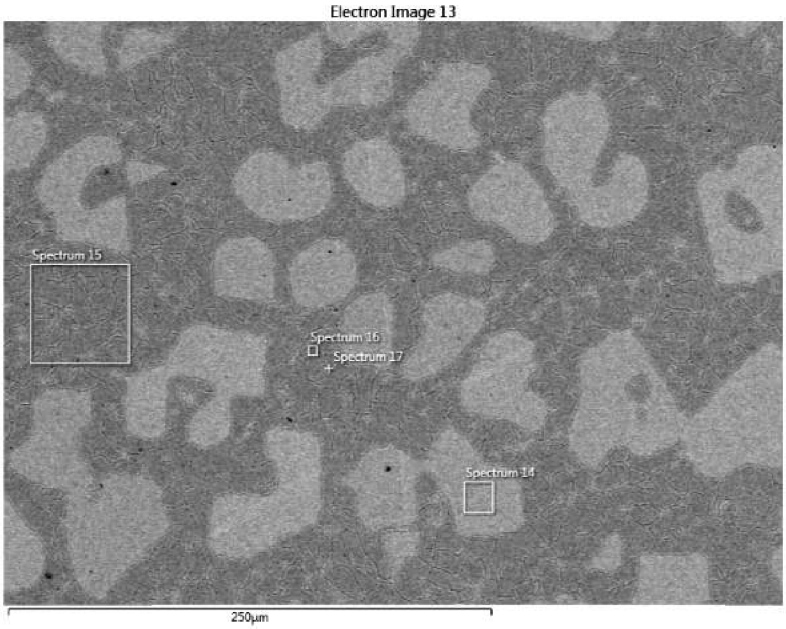
Rozdíl chemického složení je v případě fáze Ortho 1,5%. Antimon byl naměřen bez chyby v chemickém složení měřeného spektra.

4.3.4 Vzorek IV

Jedná se o slitinu více nadeutektickou, než je slitina III. Mikrostruktura je zde v souladu s fázovým diagramem tvořena primárními zrny antimonu a eutektikem.



Obrázek 41) Mapa chemického složení vzorku IV



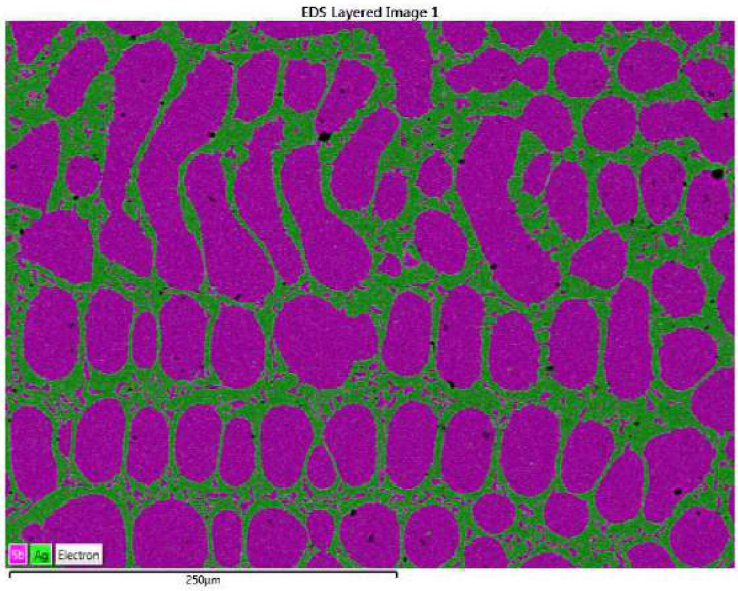
Obrázek 42) Analyzované oblasti - spektra 14, 15, 16 a 17 vzorku IV

Oblast 14 má chemické složení 100%Sb. Oblast 16 má chemické složení 25,9%Sb, což odpovídá fázi Ortho s 28%Sb.

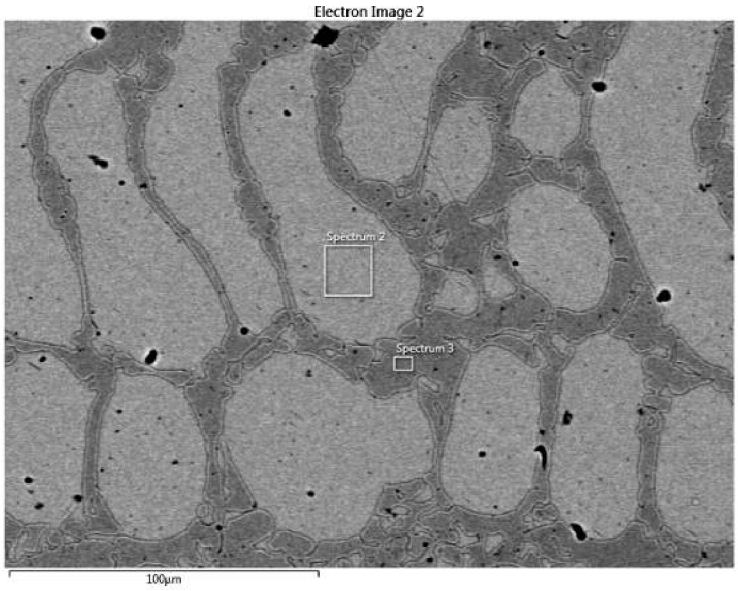
Antimon byl naměřen bez chyby v chemickém složení měřeného spektra, rozdíl chemického složení v případě fáze Ortho je zhruba 1,1%

4.3.5 Vzorek V

Jedná se o nejvíce nadeutektickou slitinu ze všech vzorků. Dle BRD by měla být tvořena primárními krystaly antimonu a malým podílem eutektika. To je v souladu s pozorováním. V mikrostruktuře jsou patrná primární zrna antimonu mající dendritický charakter a malý podíl eutektika.



Obrázek 43) Mapa chemického složení vzorku V



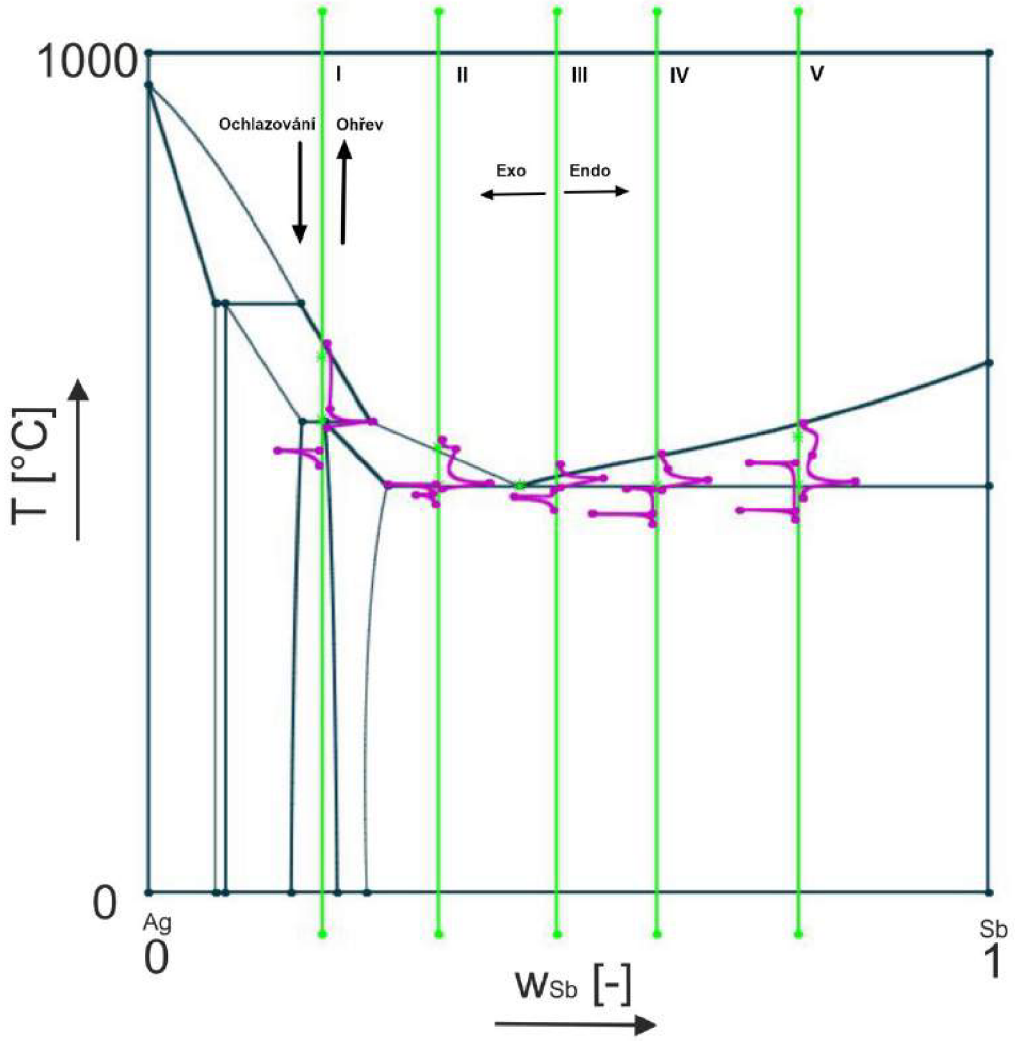
Obrázek 44) Analyzované oblasti - Spektra 2 a 3 vzorku V

Oblast 2 má chemické složení 100%Sb. Chemické složení oblasti 3 je 26,6%Sb, což odpovídá fázi Ortho s 28%.

Antimon byl naměřen bez chyby v chemickém složení měřeného spektra, fáze Ortho vykazuje rozdíl 1,4%.

4.4 Výsledky termické analýzy

Získané DSC křivky byly analýzou chemického složení přiřazeny ke konkrétním složením náležícím do BRD Ag-Sb. Vzniká tedy komplexní znázornění termodynamických dějů ovlivněných kinetickými parametry.

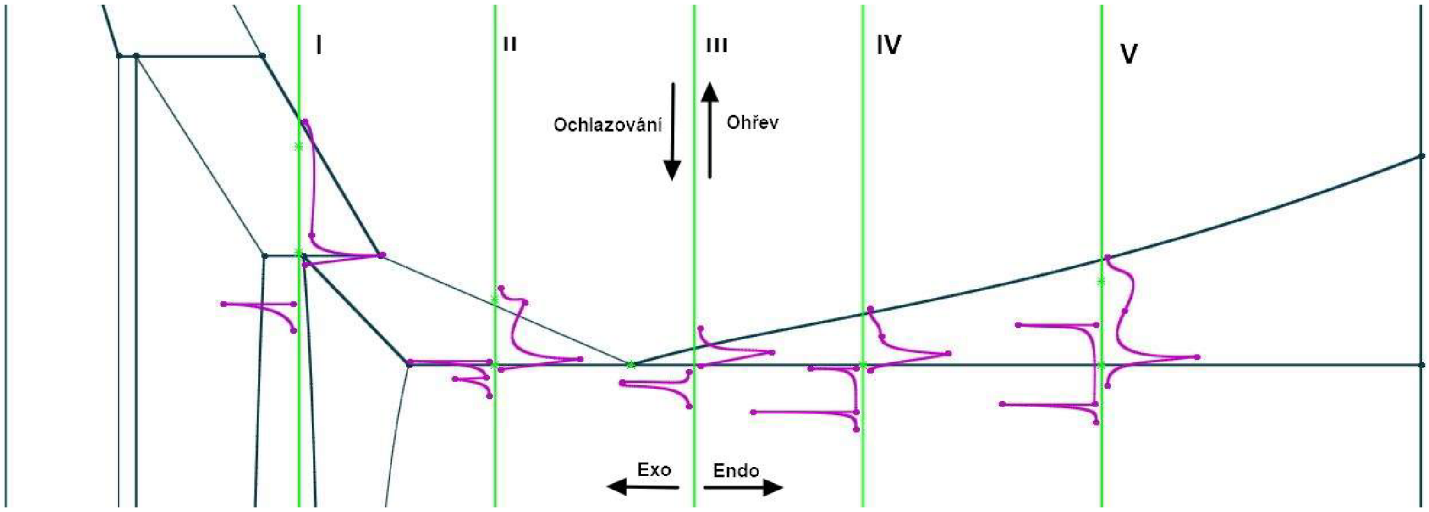


Obrázek 45) Znázornění DSC křivek v BRD Ag-Sb

Na obrázku 45) vidíme celkem 10 DSC křivek zanesených do BRD Ag-Sb. Tyto křivky vznikly při termické analýze s rychlostí ohřevu, respektive ochlazování, 5°C/min. Křivky najdeme vždy z obou stran svislé přímky, určující chemické složení daného vzorku. Napravo od této přímky je znázorněna DSC křivka pro ohřev, nalevo pro ochlazení.

Každý průnik přímky chemického složení s křivkou vymezující oblast diagramu by měl korespondovat s onset či offset teplotou, případně peakem na DSC křivkách. Tato skutečnost ale zjevně není dodržena v případě DSC křivek ochlazování.

5 Diskuze



Obrázek 46) Detail DSC křivek v diagramu Ag-Sb

Z průběhu DSC křivek je patrné, že křivky ohřevu mnohem lépe korelují s oblastmi BRD, než křivky ochlazování. Tato skutečnost souvisí s energetickou bilancí probíhajících termodynamických dějů při ohřevu, respektive ochlazování konečnou rychlostí.

Pro vysvětlení tohoto pozorování je možno udělat následující úvahu: při tavení komplexní heterogenní mikrostruktury je pro nukleaci vznikající tekuté fáze přítomno zřejmě velké množství vhodných míst pro nukleaci nové fáze. Aktivační energie tohoto procesu tak bude snadno dostupná z dodaného tepla. Tavení, jak je patrné z křivek ohřevu, začíná velmi přesně na teplotě eutektické, respektive peritektické reakce u vzorku I.

Naproti tomu při ochlazení je nukleace nové tuhé fáze v tavenině výrazně zpožděná, dochází k velmi výraznému přechlazení taveniny. Tento jev zřejmě ukazuje na významnou hodnotu aktivační energie procesu tuhnutí, eventuálně na malý rozdíl mezi Gibbsovou energií taveniny a tuhé fáze, a tedy malou hnací sílu reakce.

Vzhledem k pozorovanému tvaru vzorků po ukončení DSC analýzy, kdy nebylo pozorováno žádné smáčení keramického kelímku a vzhledem k tomu, že pro přípravu vzorků bylo použito čistých prvků, je možné se domnívat, že vznik tuhé fáze z velmi malého objemu zřejmě homogenní taveniny probíhal homogenní nukleací, u které je typickým projevem vysoké přechlazení taveniny. V případě slitiny I, kde je přechlazení enormní je tento předpoklad velmi pravděpodobný S tímto tvrzením koresponduje již zmíněný dokonale kulovitý tvar vzorku po vyjmutí z DSC.

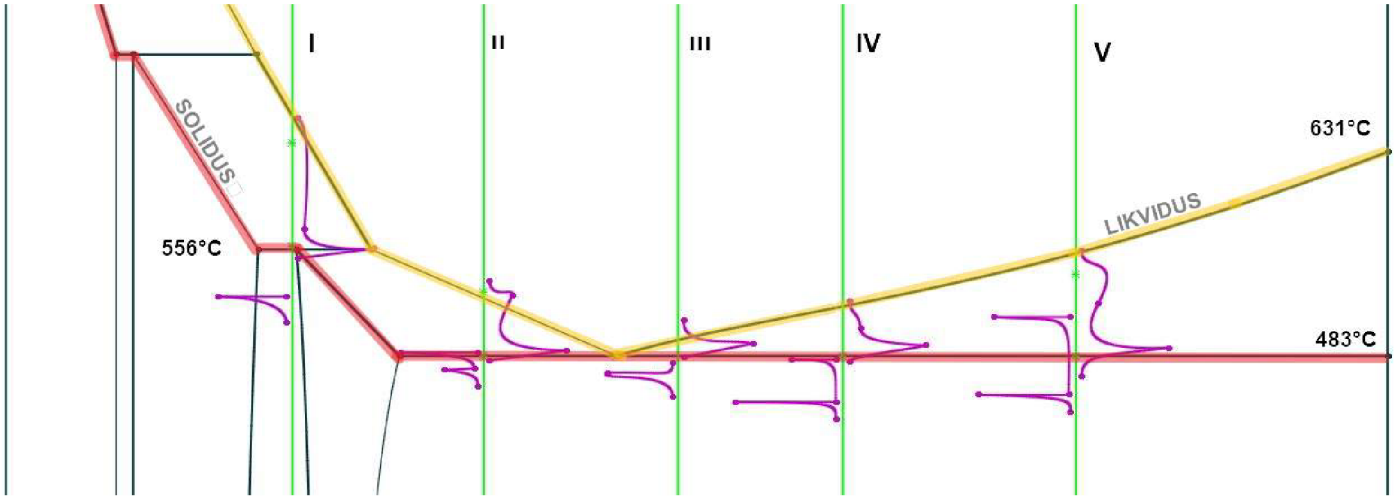
Odlišnost DSC křivek pro ochlazování také můžeme interpretovat jako příliš velikou rychlost ochlazování při termické analýze. Změnou této rychlosti k nižší numerické hodnotě pravděpodobně docílíme přiblížení DSC křivek k bodům digramu, ve kterých očekáváme fázovou přeměnu. Negativním dopadem tohoto kroku by ale mohlo být možné odpaření částic vzorku.

Naopak rychlost ohřevu je dle uspokojivého tvaru a polohy DSC křivek pro ohřev dostatečná. Jisté nepřesnosti si v tomto případě můžeme všimnout u vzorků II a III, kde DSC křivka přesahuje přes křivku likvidu. Tato nepřesnost ale může být kromě přílišné rychlosti ohřevu termické analýzy zapříčiněna i nepřesným zakreslením výchozího diagramu.

Z tabulek 9) a 10) je patrné, že pro určování charakteristických teplot jednotlivých slitin je vhodnější obecně použít měření při ohřevu vzorků, zejména pro teploty solidu jsou odchylky oproti diagramu velmi malé.

Zajímavým jevem patrným z obrázku 46) a 47) je také znázornění poměru jednotlivých částí DSC křivek ochlazování u vzorků II,III,IV a V. Čím blíže je daný vzorek k eutektickému složení, tím výraznější je v poměru k další případné přítomné reakci peak znázorňující eutektickou reakci.

Pro numerické vyčíslení naměřených dat je použito rozdělení diagramu na dvě oblasti. Zvlášť je hodnocen přechod křivek solidu a likvidu.



Obrázek 47) Znázornění likvidu a solidu v BRD Ag-Sb

V následujících tabulkách je použito barevné značení znázorněné níže:

Tabulka 8) Barevné znázornění rozdílu teplot

rozdíl teplot **[°C]**	0-5	6-10	11-20	21-30	31-40	40+
barva						

Porovnání DSC křivek vůči zadanému BRD v oblasti přechodu křivky solidu a likvidu znázorňují následující tabulky:

Tabulka 9) Porovnání teoretických a naměřených teplot – přechod solidu

SOLIDUS					
Vzorek	I	II	III	IV	V
Proces	Ohřev	Ohřev	Ohřev	Ohřev	Ohřev
Reakce	Peritektická	Eutektická	Eutektická	Eutektická	Eutektická
Teplota dle BRD [°C]	556	483	483	483	483
Teplota dle DSC [°C]	560	488	493	491	490
Rozdíl teplot [°C]	**4**	**5**	**10**	**8**	**7**
Vzorek	I	II	III	IV	V
Proces	Ochlazování	Ochlazování	Ochlazování	Ochlazování	Ochlazování
Reakce	Peritektická	Eutektická	Eutektická	Eutektická	Eutektická
Teplota dle BRD [°C]	556	483	483	483	483
Teplota dle DSC [°C]	527	473	470	451	456
Rozdíl teplot [°C]	**29**	**10**	**13**	**32**	**27**

Tabulka 10) Porovnání teoretických a naměřených hodnot – přechod likvidu

LIKVIDUS					
Vzorek	I	II	III	IV	V
Proces	Ohřev	Ohřev	Ohřev	Ohřev	Ohřev
Reakce	L+HCP→L	L+Ortho→L	L+Sb→L	L+Sb→L	L+Sb→L
Teplota dle BRD [°C]	657	536	496	519	558
Teplota dle DSC [°C]	655	550	509	523	560
Rozdíl teplot [°C]	**-2**	**14**	**13**	**4**	**2**
Vzorek	I	II	III	IV	V
Proces	Ochlazování	Ochlazování	Ochlazování	Ochlazování	Ochlazování
Reakce	L→L+HCP	L→L+Ortho	L→L+Sb	L→L+Sb	L→L+Sb
Teplota dle BRD [°C]	657	536	496	519	558
Teplota dle DSC [°C]	526	486	472	481	512
Rozdíl teplot [°C]	**131**	**50**	**24**	**38**	**46**

Ze získaných dat je patrné, že přesnějších výsledků dosáhneme v případě použití DSC křivek ohřevu. V případě křivek ohřevu je průměrná chyba naměřené teploty 6,8°C pro solidus a 6,2°C pro likvidus. Pro DSC křivky ochlazování platí chyba větší. Konkrétně pro solidus průměrně 22,2°C a pro likvidus dokonce 57,8°C.

6 Závěr

V práci byl proveden teoretický rozbor použití binárních diagramů a jejich měření, zejména s ohledem na využití termické analýzy. V experimentální části práce byla na pěti vzorcích systému Ag-Sb provedena DSC analýza a následná mikrostrukturní analýza. Dosažené výsledky byly aplikovány na BRD Ag-Sb a diskutovány zejména ve smyslu volby vhodných podmínek DSC měření, vzniku artefaktů chyb nebo nepřesností a platnosti jednotlivých měření.

Z diskuze vyplývá závěr, že rychlost ohřevu 5°C/min je vhodná pro určení teplot solidu i likvidu při ohřevu, naopak rychlost pro přesné určení teplot likvidu či solidu při ochlazování by měla být výrazně nižší.

7 Seznam obrázků

Obrázek 1) Binární diagram Ag-Cu [7] 4
Obrázek 2) Binární diagram Ag-Sb [13] 5
Obrázek 3) Henri Louis Le Châtelier [14] 6
Obrázek 4) Křivky chladnutí [1] 7
Obrázek 5) Souvislost DSC křivek s BRD [10] 7
Obrázek 6) Znázornění Ag a Sb v periodické soustavě prvků [12] 8
Obrázek 7) Embolit [15] 9
Obrázek 8) Stříbro 9
Obrázek 9) Antimon [16] 10
Obrázek 10) Antimon 10
Obrázek 11) Allargentum [8] 10
Obrázek 12) Laboratorní váha Sartorius Research 11
Obrázek 13) Vnitřní mechanismus DSC 12
Obrázek 14) DSC 12
Obrázek 15) Přístroj pro broušení a leštění metalografických vzorků 13
Obrázek 16) Světelný mikroskop 13
Obrázek 17) Elektronový mikroskop 14
Obrázek 18) Zadaná chemická složení vzorků I, II, III, IV a V v BRD Ag-Sb 15
Obrázek 19) Porovnání zadaných (oranžová) a navážených (modrá) slitin 17
Obrázek 20) Detail zkoumaného a referenčního kelímku měřící sondy DSC 19
Obrázek 21) Zóny programu pro termickou analýzu 20
Obrázek 22) DSC křivka (ochlazování vzorku III) 21
Obrázek 23) Vliv rychlosti ohřevu na tvar DSC křivky 22
Obrázek 24) DSC křivka navazující fázové reakce 23
Obrázek 25) Vzorky zalité epoxidem 24
Obrázek 26) Povrch vzorků v průběhu broušení 25
Obrázek 27) Porovnání naměřeného chemického složení s naváženým 27
Obrázek 28) Povrch vzorků po provedení termické analýzy 28
Obrázek 29) Mikrostruktury vzorků I, II, III, IV, V pořízené světelným mikroskopem 29
Obrázek 30) Snímek mikrostruktury vzorku I 30
Obrázek 31) Snímek mikrostruktury vzorku II 30
Obrázek 32) Snímek mikrostruktury vzorku III 31
Obrázek 33) Snímek mikrostruktury vzorku IV 31
Obrázek 34) Snímek mikrostruktury vzorku V 32
Obrázek 35) Mapa chemického složení vzorku I 33
Obrázek 36) Analyzované oblasti - spektra 11 a 12 vzorku I 33
Obrázek 37) Mapa chemického složení vzorku II 34
Obrázek 38) Analyzované oblasti - spektra 19 a 20 vzorku II 34
Obrázek 39) Analyzované oblasti - spektra 5, 6, 7 a 8 vzorku III 35
Obrázek 40) Mapa chemického složení vzorku III 35
Obrázek 41) Mapa chemického složení vzorku IV 36
Obrázek 42) Analyzované oblasti - spektra 14, 15, 16 a 17 vzorku IV 36

Obrázek 43) Mapa chemického složení vzorku V..... 37
Obrázek 44) Analyzované oblasti - Spektra 2 a 3 vzorku V..... 37
Obrázek 45) Znázornění DSC křivek v BRD Ag-Sb..... 38
Obrázek 46) Detail DSC křivek v diagramu Ag-Sb 39
Obrázek 47) Znázornění likvidu a solidu v BRD Ag-Sb 40

8 Seznam tabulek

Tabulka 1: *Zadané chemické složení vzorků* 14
Tabulka 2: *Přepočet molárního zlomku na hmotnostní* 15
Tabulka 3: *Ideální množství komponent vzorků* 16
Tabulka 4: *Označení vzorků a jejich hmotnost* 16
Tabulka 5: *Popis komponent a vzorků pro DSC* 18
Tabulka 6: Základní údaje provedených termických analýz 20
Tabulka 7: *Chemické složení dle elektronového mikroskopu* 26
Tabulka 8: *Barevné znázornění rozdílu teplot* 40
Tabulka 9: *Porovnání teoretických a naměřených teplot – přechod solidu* 41
Tabulka 10: *Porovnání teoretických a naměřených teplot – přechod likvidu* 41

9 Zdroje

[1] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003. ISBN 8072042831.

[2] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2007. ISBN 9788072042487.

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

[4] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza*. VŠCHT PRAHA, 2012.

[5] Antimon. *Periodická tabulka* [online]. [cit. 2018-05-25]. Dostupné z: http://www.prvky.com/51.html

[6] Stříbro. *Periodická tabulka* [online]. [cit. 2018-05-25]. Dostupné z: http://www.prvky.com/47.html

[7] BAKER, H a H OKAMOTO. *ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*. 1992. ISBN 0871703815.

[8] Allargentum. *Mindat.org* [online]. [cit. 2018-05-25]. Dostupné z: https://www.mindat.org/min-128.html

[9] Prvky. *Mineralogie* [online]. [cit. 2018-05-25]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_2_prvky/kap_7_2_prvky.htm#7.2.2.3.

[10] ZHAO, J.-C. *Methods for PHASE DIAGRAM DETERMINATION*. Elsevier BV., 2007. ISBN 978-0-08-044629-5.

[11] D. CALLISTER, JR., William a David G. RETHWISCH. *Materials Science and Engineering: An introduction*. Wiley, 2014. ISBN 978-1-118-32457-8.

[12] RÖSLER, Joachim, Harald HARDERS a Martin BÄKER. *Mechanical Behaviour of Engineering Materials: Metals, Ceramics, Polymers, and Composites*. Springer, 2006. ISBN 978-3-540-73446-8.

[13] *Calculated Ag-Sb phase diagram* [online]. In: . [cit. 2018-05-25]. Dostupné z: https://sites.google.com/site/atdinsdale/agsb.png

[14] *Changing Equilibrium: le Châtelier's Principle* [online]. In: . [cit. 2018-05-25]. Dostupné z: http://www.digipac.ca/chemical/mtom/contents/chapter3/chap3_7.htm

[15] Embolit. In: *Mineralienatlas* [online]. [cit. 2018-05-25]. Dostupné z: https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MediaDataShow?backlink=Bromch lorargyrit&mineralid=4624

[16] Antimon, ged. In: *Mineralienatlas* [online]. [cit. 2018-05-25]. Dostupné z: https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Antimon

[17] Láčný, Radek. *Elektrická vodivost pájeného spoje a vliv na spolehlivost.* Brno, 2010. Diplomová práce. VUT Brno. Vedoucí práce ING. JIŘÍ STARÝ, PH.D.