

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 539

ISSN 1213-418X

Jiří Sopoušek

**FÁZOVÉ ROVNOVÁHY
KOMPAKTNÍCH SLITIN
A NANOSLITIN**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta chemická

doc. RNDr. Jiří Sopoušek, CSc.

**FÁZOVÉ ROVNOVÁHY
KOMPAKTNÍCH SLITIN A NANOSLITIN**

PHASE EQUILIBRIA
OF BULK ALLOYS AND NANOALLOYS

TEZE PŘEDNÁŠKY
K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ
V OBORU
CHEMIE, TECHNOLOGIE A VLASTNOSTI MATERIÁLŮ



BRNO 2016

KLÍČOVÁ SLOVA

fázové diagramy, fázové transformace, oceli, pájky, nanočástice, spinodální rozpad.

KEYWORDS

phase diagrams, phase transformations, steels, solders, alloy, nanoparticles, spinodal decomposition.

© Jiří Sopoušek, 2016

ISBN 978-80-214-5354-8

ISSN 1213-418X

OBSAH

1	PŘEDSTAVENÍ AUTORA	4
2	ÚVOD	6
3	FÁZOVÉ DIAGRAMY A METODA CALPHAD	8
3.1	Termodynamická optimalizace	10
3.2	Predikce fázových diagramů a cílený experiment	11
4	DIFÚZÍ ŘÍZENÉ FÁZOVÉ TRANSFORMACE	14
4.1	DICTRA	15
4.2	Simulace svarových spojů	17
5	TERMICKÁ ANALÝZA	20
6	FÁZOVÉ DIAGRAMY A TRANSFORMACE NANOSLITIN	22
6.1	Chemická syntéza Nanočástic	25
6.2	Charakterizace metalických nanočástic	27
6.3	Nízkoteplotní sintrace Nanočástic	30
6.4	Spinodální rozpad	32
7	ZÁVĚR	35
8	POUŽITÁ LITERATURA	37
9	ABSTRAKT	40

1 PŘEDSTAVENÍ AUTORA

DOC. RNDR. JIŘÍ SOPOUŠEK, CSc.



Osobní údaje

Datum a místo narození: 22. 8. 1963 v Brně
Národnost: česká **Stav:** ženatý
Zaměstnavatel: Přírodovědecká fakulta MU, Ústav chemie, Kotlářská 2, Brno
Kontaky: sopousek@mail.muni.cz , tel. 549497138

Vzdělání

2003	doc.	v oboru Fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta MU, Brno.
1993	CSc.	v oboru Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálů, Ústav fyziky materiálů AV ČR, Brno.
1987	RNDr.	Přírodovědecká fakulta MU, Brně.

Zaměstnání

2012 – dosud	výzkumný pracovník, CEITEC MU, Syntéza a analýza nanostruktur, Brno.
2007 – dosud	docent, Přírodovědecká fakulta MU, Ústav chemie, Brno.
2004 – 2007	docent, Katedra teoretické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta MU, Brno.
1993 – 2004	odborný asistent, Katedra teoretické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta MU, Brno.
1992 – 1993	vědecký pracovník, Ústav fyziky materiálů AV ČR, Brno.

Zahraniční pobyty a stáže

2012	zahraniční expert „Operačný program Vzdelávanie“, Ústav materiálového výskumu SAV, Košice (4 týdny).
2002	studijní pobyt, Pennsylvania State Univ., State College, USA (1 měsíc).
1994	studijní pobyt, Inst. für Festkörper- und Werkstofforschung, Dresden, SRN (1 měsíc).
1993	studijní pobyt, Inst. für Festkörper- und Werkstofforschung, Dresden, SRN (1 měsíc).

Odborné aktivity

Odborné zaměření

Materiály: nanočástice kovů a jejich slitin; alternativní materiály pro pájení bez olova; žáropevné oceli pro energetiku a speciální materiály pro nukleární zařízení; heterogenní svary ocelí; niklové slitiny.

Experimentální metody: syntéza, charakterizace a fázové diagramy nanomateriálů; metody termické analýzy (DTA, DSC); simultánní termická analýza; spektrální techniky.

Teoretické metody: výpočty a predikce fázových diagramů kompaktních materiálů a nanoslutin; simulace difúzí řízených fázových transformací; simulace termické analýzy.

Publikační činnost (autor a spoluautor):

- 42 publikací v odborných časopisech
- 8 publikací v jiných časopisech (A12)
- > 81 příspěvků a přednášek na zahraničních i domácích konferencích Celkem okolo 228/173/153 citací uveřejněných prací (k 17. 2. 2016), h-index: 9

Projekty:

2014 – 2016 GA14-12653S Stabilita a fázové rovnováhy binárních nanočástic kovů (řešitel)

2011 FRVS/561/2011 Modernizace a inovace laboratorních cvičení z fyzikální a materiálové chemie (řešitel)

2009 – 2011 GA106/09/0700 Termodynamika a mikrostruktura nanopráškových pájek šetrných k životnímu prostředí (řešitel, spolunositel UFM AVČR).

2003 – 2005 GACR 106/03/0636: Teoretické modelování a experimentální studium strukturní stability moderních žáropevných ocelí a jejich svarů (spoluřešitel, nositel FSI VUT)

2000 – 2002 GA106/00/0855 Kinetika precipitace karbidů v Cr-Mo ocelích (spoluřešitel, nositel FSI VUT).

Pedagogické aktivity

Garant magisterského a doktorského studijního oboru Materiálová chemie na Přírodovědecké fakultě MU

Garant a vyučující: Přednášky: C6335 Nanočástice, C6730 Fázové rovnováhy, C6320 Chemická kinetika, Laboratorní cvičení: C5160, C5760, C4860 Laboratorní cvičení z fyzikální chemie. Vyučující: C5060 Metody chemického výzkumu, C8870 Syntéza a analýza nových materiálů.

Pedagogické aktivity na VUT: školitel specialista diplomových a doktorských prací.

V Brně dne 17. 2. 2016

2 ÚVOD

Cílem předkládaných tezí je poskytnout čtenáři přehlednou formou vybrané výsledky odborné vědecké činnosti autora. Tato odborná činnost je zaměřena zejména na základní výzkum materiálů na bázi kovů a jejich slitin. Výstupy uvedeného základního výzkumu mají silnou vazbu k výzkumu aplikovanému a to zejména k zpracování a technologii nově vyvíjených materiálů. Nejaktuálnější činnost autora je pak zaměřena na výzkum nových nanostrukturovaných materiálů na bázi nanoslitin. Publikace je rozdělena do kapitol reflektujících profesní vědeckou dráhu autora, která probíhala v těsné vazbě na postupný vývoj v předmětné oblasti materiálového výzkumu. Práce autora korespondující k tomuto vývoji, jsou citovány v poznámkách pod čarou.

První část tezí se zabývá rovnovážnými stavy slitin. Prezentovány jsou především výpočty a predikce fázových diagramů. Touto tematikou se autor začal zabývat na počátku své vědecké dráhy při Ústavu fyziky materiálů (UFM) AV ČR v roce 1989 během svého doktorského studia. Tento ústav i před uvedeným datovým mezníkem poskytoval pracovní prostředí, které umožňovalo upřednostňovat odbornou práci před tehdy zavedenými společenskými aspekty. Na půdě UFM lze klást v 90-tých letech i vznik brněnské odborné skupiny materiálového výzkumu, která se soustředila na řešení problematiky experimentálního a teoretického studia fázových diagramů soustav na bázi kovů. V rámci této skupiny se autor podílel mimo jiného na vývoji software pro výpočty fázových diagramů metodou CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams). Posléze také toto prostředí umožnilo autoru získat zahraniční kontakty a realizovat pobyty na zahraničních pracovištích (např. Inst. für Festkörper- und Werkstofforschung, Dresden).

Výzkum v oblasti rovnovážných stavů materiálů, jehož důležitými výstupy jsou nejen fázové diagramy, pokračuje i dnes s důrazem na studium pokročilých a více komplexnějších materiálů. Dokladem úspěšnosti metody CALPHAD jsou výpočty a predikce fázových diagramů materiálů pro speciální aplikace jako jsou žárovečné oceli, niklové superslitiny, alternativy pájek či nukleární materiály. Publikací výběr výsledků autora lze nalézt v předkládaných tezích a je datován od let 90-tých až dodnes.

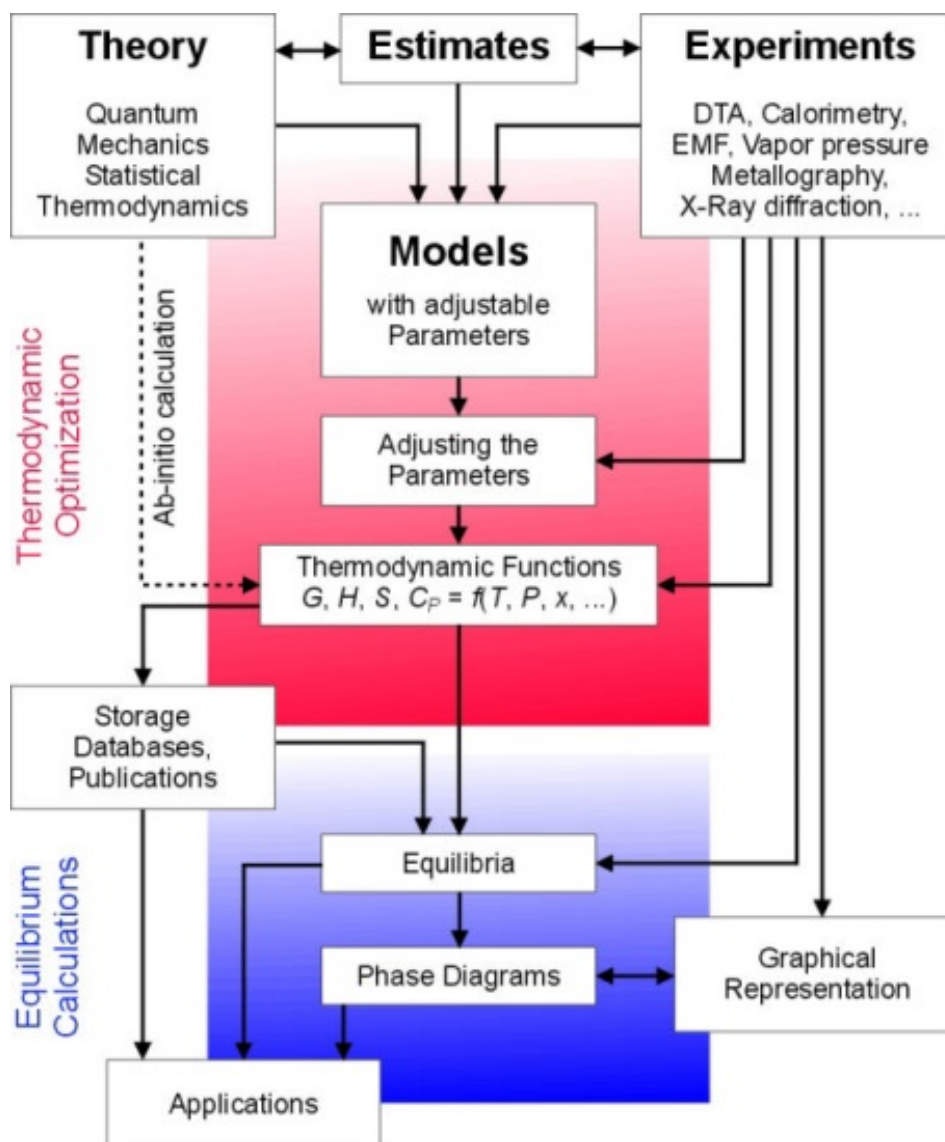
V polovině 90-tých let došlo ke změnám, které umožnili autoru nastoupit pedagogickou dráhu na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Nicméně kontakt s původním pracovištěm byl zachován. Nové pedagogické povinnosti se autoru podařilo sladit s původní vědeckou prací v materiálovém výzkumu. Spolupráce v materiálovém výzkumu pokračovala za podpory společných projektů Přírodovědecké fakulty a Ústavu fyziky materiálů (zejména projekty typu GA ČR a COST) a rozšiřoval se okruh zahraniční spolupráce.

Důležitou kapitolou v těchto tezích je rozšíření studia fázových rovnováh o studium difúzí řízených fázových transformací slitin. Tomuto tématu se autor začal věnovat okolo roku 2000. Zkušenosti v této oblasti autor získal autorem mimo jiného i uplatněním kontaktů s Pensylvánskou univerzitou v USA, kde ve skupině profesora Zi-Kui Liu absolvoval pracovní pobyt. Autoru tezí se také podařilo získat ve spolupráci s Ústavem materiálového inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně grantovou podporu pro výzkum a vývoj moderních žárovečných ocelí. Důležitým výstupem těchto projektů bylo mimo fázových diagramů i studium difúzně řízených fázových transformací jejich heterogenních svarů. Touto problematikou zaměřenou zejména na materiály pro energetiku se zabývá autor dosud a to ve spolupráci s komerční sférou (zejména Ústav jaderných paliv Praha). Současně je autor zván akademickými pracovišti k přednáškám v této oblasti.

Následující kapitola tezí i další profesní zaměření autora jsou věnovány termické analýze, která je důležitou metodou studia fázových transformací nízkotavných slitin bez olova. Akutní nutnost řešení této problematiky souvisela se směrnicí evropské legislativy z r. 2003 o zákazu používání pájecích materiálů na bázi slitiny Sn-Pb od r. 2006. V tomto a následném období byla vyvinuta iniciativa hledání alternativních slitin pro pájení bez použití olova. V rámci programů COST bylo hledání těchto alternativ podpořeno projekty, kterých se autor spoluúčastnil. Hlavním přínosem

autora bylo založení laboratoře termické analýzy při Ústavu chemie Přírodovědecké fakulty s moderní instrumentací pro studium rovnovážných diagramů a fázových transformací slitin. Toto pracoviště patří k předním laboratořím termické analýzy v národním i mezinárodním měřítku.

Poslední kapitola předkládaných tezí dokládá současné hlavní zaměření autora na nanočástice kovů a jejich slitin. Impulzem k této práci bylo hledání alternativ pájení bez olova za použití kovových nanočástic. Tato kategorie nanomateriálů vykazuje snížení bodu tání vůči obvyklým kompaktním materiálům. Syntéza, charakterizace a možnosti uplatnění nanoslutin jsou sledovány v rámci experimentálního a teoretického výzkumu řízeného autorem v laboratořích Ústavu chemie Přírodovědecké fakulty MU. Podpora pro tento výzkum je jak z projektů autora, tak i za přispění Středoevropského technologického institutu (Central European Institute of TEChnology, CEITEC) při Masarykově univerzitě (CEITEC MU). Důležité je i zapojení studentů, kteří se na výzkumu nanočástic podílí.



Obrázek 1. Schematické znázornění metody CALPHAD. Převzato ze zdroje <http://www.crct.polymtl.ca/sgte/index.php?how=1&calphad=1>

3 FÁZOVÉ DIAGRAMY A METODA CALPHAD

Chemické složení a fázová mikrostruktura jsou hlavními faktory, které ovlivňují užité vlastnosti materiálů. Mikrostruktura materiálů podléhá vývoji ve směru k rovnovážnému stavu. Rovnovážný stav termodynamické soustavy, tedy i konkrétního užitého materiálu, je úzce podmíněn rovnovážnou termodynamikou, která je základním nástrojem umožňujícím získat informace o koexistenci fází v materiálech za různých podmínek.

Obecně vzato je dosažení rovnovážného stavu podmíněno v sledovaném materiálu existencí látkových toků. Tyto mohou být blokovány či silně omezeny a tak se může reálný stav materiálu lišit od stavu za termodynamické rovnováhy. Nicméně předpoklad, že konečný stav materiálu je stavem rovnovážným s nejnižší energií, je důležitým termodynamickým axiomem, který umožňuje získat představu o cílové fázové mikrostrukturu. V tomto přístupu považujeme materiály (slitiny, keramiku, atd.) za termodynamické soustavy, které jsou v tepelné a tlakové rovnováze se svým okolím a tvoří je složky (například chemické prvky), které jsou základními stavebními jednotkami fází.

Návrhy technologického zpracování materiálů ani odhad vlastností materiálů nelze kvalifikovaně provést bez znalosti koexistence fází. Grafickým vyjádřením fázové koexistence je fázový diagram uzavřené soustavy o s složkách. Fázový diagram v širším slova smyslu je tedy $(s + 2)$ dimensionální objekt, jehož dimenze tvoří proměnné teplota, tlak a $(s - 1)$ údajů o chemickém složení soustavy. 2D řezy fázovým diagramem pak slouží jako nejčastější a velmi účinný nástroj pro materiálové inženýrství.

Z historického pohledu jsou pro výpočty fázových diagramů důležité následující události. První pokus o kvalifikovaný výpočet fázového diagramu reálné soustavy Ni-Cr-Cu provedl Meijering v roce 1957¹, který zavrhl používání geometrické aproximace z binárních slitin a použil odhad Gibbsovy energie směsné fáze s FCC (face centred cubic) mřížkou k získání fázového diagramu. Důležitý impuls přišel v r. 1961, kdy L. Kaufman a M. Hillert získali jak státní tak i komerční podporu ocelářského průmyslu pro studium termodynamiky slitin. Koncept metody pro výpočty fázových diagramů CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) byl pak zaveden okolo roku 1967². Rok 1975 je považován za počátek organizace pravidelných konferencí CALPHAD zabývajících se, jak název napovídá, výpočty fázových diagramů. Významný rozvoj metody byl spjat se zavedením výpočtové techniky v 80-tých letech. Do tohoto období spadá i počátek systematické práce na specializovaných termodynamických databázích pro metodu CALPHAD. První kvantově chemické výpočty byly zavedeny do metody okolo roku 1996³. Podrobnější historické detaily jsou v knize CALPHAD⁴. V současnosti je vývoj metody CALPHAD zaměřen především na tvorbu termodynamických databází parametrů fází a sofistikované aplikace použití metody CALPHAD pro materiálové inženýrství. Důležité jsou i metody propojení s kvantově chemickými výpočty. K získávání fázových diagramů soustav se dnes v oblasti slitin používá metoda CALPHAD⁴ běžně a je považována za nejlepší metodu predikce fázových diagramů pro materiálové inženýrství.

Tato metoda používá integrální podmínku termodynamiky pro fázovou rovnováhu. Podmínka popisuje celkovou molární Gibbsovu energii soustavy, ve které uvažujeme možnost koexistence f fází, výrazem:

$$G^C = \sum_{j=1}^f p^j G^j \quad (3.1),$$

kde G^j je molární Gibbsova energie fáze j a p^j je molární podíl této fáze.

Pro vyjádření závislosti molární Gibbsovy energie fáze G^j o s složkách na teplotě, tlaku a složení fáze používá metoda CALPHAD vícemřížkový model fáze zobecněný Sundmanem a Agrenem v roce 1981⁵, který obvykle zapisujeme ve formě:

$$G^J = \sum_I (G_I^0 P_I) + RT \sum_{k=1}^c \left(a_k \sum_{i=1}^s (y_i^k \ln(y_i^k)) \right) + \sum_{Z \geq 1} \sum_{ZI} P_{ZI} L_{IZ} + G^d \quad (3.2).$$

Zápis obsahuje součet čtyř základních členů. První člen vztahu reprezentuje referenční Gibbsovu energii fáze, druhý člen je entropickým příspěvkem míšení složek v podmřížkách fáze, třetí člen je dodatková Gibbsova energie termodynamické interakce pro neideální chování fáze. Poslední člen jsou dodatkové efekty.

Pro fázi popsanou modelem o s podmřížkách, ve kterých je koncentrace složek dána mřížkovým molárním zlomkem y_i^k , je význam symbolů ve vztahu (3.2) následující. Symbol G_I^0 je molární mřížková stabilita referenční struktury I tvořené složkami i . Symbol P_I je součinem mřížkových molárních zlomků y_i^k tvořících referenční strukturu I . Symbol R je univerzální plynová konstanta, T je teplota v Kelvinech. Symbol a_k je stechiometrický podmřížkový koeficient. ZI je označení binárních a vyšších termodynamických interakcí. P_{ZI} je součin mřížkových molárních zlomků složek přispívajících k termodynamické interakci ZI . Symbol L_{IZ} je termodynamický parametr interakce ZI , pro který se používá matematický typ Redlichův-Kisterův polynomu zavedený Redlichem a Kisterem⁶ postihujícím závislost parametru L_{IZ} na teplotě T a složení y_i^k .

K Gibbsově energii fáze mohou přispívat mimo interakce termodynamické i další dodatkové efekty G^d . Je nutné uvážit příspěvek tlakový pro plynou fázi a rozšířit jej i na fáze kondenzované, pokud je tlak velmi vysoký⁷. U magnetických fází uvažujeme také magnetický příspěvek⁸.

Některé příspěvky ke Gibbsově energii fáze obvykle zanedbáváme (energie poruch krystalové mříže, energie povrchu a interkrystalických hranic, atd.). Specifickým případem je příspěvek povrchové energie, který pro běžné kompaktní materiály (používaný anglický výraz „bulk materials“) zanedbáváme. Nicméně v případě nanočástic jej zanedbat nelze^{9, 1}.

Výhodou více mřížkového modelu termodynamického popisu fáze je jeho univerzálnost. Lze ho použít pro fáze s komplexní krystalovou strukturou i fáze s jednoduchou mřížkou. Rovněž je použitelný pro fáze stechiometrické i nestechiometrické a rovněž pro fáze, které jsou tvořeny složkami s nábojem (ionty). Při aplikaci modelu na kondenzované fáze s jednodušším chováním se model zjednodušuje na regulární model. Pro plynou fázi za nízkých tlaků vede zjednodušení až na termodynamický popis směsi ideálních plynů.

Používání metody CALPHAD v jejich počátcích bylo spojeno s významnými obtížemi při výpočtech. Později s nástupem počítačů bylo možné metodu rozšiřovat mezi poněkud širší (tj. úzce nespécializovanou) vědeckou komunitu. Prvním komerčně dostupným programem umožňující výpočty zautomatizovat na osobních počítačích byl program ThermoCalc stejnojmenné společnosti¹⁰. Nicméně nákupní cena programu a nutnost zaškolené obsluhy byla mimo možnosti většiny vědeckých pracovišť. Z tohoto důvodu autor této práce v době svého doktorského studia naprogramoval metodu CALPHAD v jazyce FORTRAN 77 a vytvořil základní moduly uživatelského software. Později byl tento základní „engine“ doplněn dalšími kolegy o uživatelské prostředí v jazyce C++ . Výsledky byly publikovány¹¹ a program pod zkratkou PD_Package se stal nástrojem pro výpočty fázových diagramů nejen brněnské skupiny ale i dalších pracovišť v ČR i zahraničí. V současnosti je dostupných několik komerčních relativně cenově dostupných programů s metodou CALPHAD s vysokým komfortem pro uživatele¹¹⁻¹³. Nejcenější součástí pro výpočty metodou CALPHAD se tak staly dnes termodynamické databáze s parametry fází.

¹ Sopoušek J., Zobač O., Buršík J., Roupčová P., Vykoukal V., Brož P., et al., Heat-Induced Spinodal Decomposition of Ag–Cu Nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2015), <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP00198F>

¹¹ Sopoušek J., Kroupa A., Dojiva R., Vřešťál J., The PD-Package for Multicomponent Isobaric Phase Equilibrium Calculations, *CALPHAD*, 17 (1993), 229–35. [http://dx.doi.org/10.1016/0364-5916\(93\)90002-S](http://dx.doi.org/10.1016/0364-5916(93)90002-S)

3.1 TERMODYNAMICKÁ OPTIMALIZACE

V každé termodynamické soustavě (slitiny, strusky, směsi anorganických či organických látek, horniny, atd.) se mohou vyskytovat fáze, jejichž stabilita závisí na celkovém chemickém složení soustavy i na teplotě a tlaku, kterým je soustava vystavena. Informaci o fázové koexistenci ve stavu termodynamické rovnováhy získáme nalezením minima celkové Gibbsovy energie soustavy, viz vztah (3.1). Nutným předpokladem této minimalizace jsou znalosti o Gibbsově energii fází v závislosti na jejich fázovém složení, teplotě a tlaku, viz vztah (3.2). Každá z uvažovaných fází musí být tedy popsána vhodným modelem, který obsahuje termodynamické parametry pro správný výpočet její Gibbsovy energie.

Zásadním vstupem pro výpočty nejen fázových diagramů metodou CALPHAD jsou termodynamické databáze, které obsahují termodynamické parametry fází. Tyto termodynamické parametry fází je praktické sdružovat podle skupin materiálů. Tímto způsobem vznikly termodynamické databáze pro různé typy materiálů (pro slitiny na bázi železa, pro nukleární databáze, pro pájky, směsi oxidů, atd.)¹⁰. Některé termodynamické parametry pro stabilní fázové struktury jsou experimentálně dostupné z termodynamických měření, jiné je třeba získat postupem, který respektuje fázová (složení koexistujících fází, fázové podíly, apod.) a termodynamická data (aktivity složek, hodnoty termodynamických funkcí, tepelné kapacity, chemické potenciály, apod.). V některých případech pomáhají kvantově chemické (ab-initio) výpočty. Získávání termodynamických parametrů fází je důležitým a dlouhodobým úkolem vědecké komunity pracující s metodou CALPHAD.

Postup, kterým získáváme nebo zpřesňujeme termodynamické parametry modelů fází, nazýváme termodynamickou optimalizací (anglickým výrazem „thermodynamic optimisation“, viz **Obrázek 1**, nebo také „assessment“). Termodynamickými parametry získanými prostřednictvím termodynamické optimalizace soustav se průběžně doplňují termodynamické databáze uživatelů¹⁴ ale i komerční^{10–13}. Databáze jsou významným duševním vlastnictvím. Doplňování termodynamických databází a jejich distribuce je důležitou komerční aktivitou softwarových společností. Prověřené (tzv. konzistentní) termodynamické databáze slouží nejen pro komunitu CALPHAD, ale jsou také využívány jinými uživateli v materiálovém inženýrství.

Termodynamické optimalizace fázových diagramů je nedílnou činností každého vědeckého pracovníka zabývajícího se metodou CALPHAD. Velmi jednoduchý příklad termodynamických parametrů binární interakce soustavy HgTl uvádí **Obrázek 2**. Výsledky autora této práce v předemné oblasti lze nalézt v poznámkách pod čarou ^{III}, ^{IV}, ^V. Autor se podílel na vzniku a pokračuje vývoji termodynamických databází: STEEL (slitiny na bázi Fe), ALLOY (neželezné slitiny), NIBASE (niklové slitiny), ZRBASE (slitiny zirkonia).

^{III} Gierlotka W, Sopoušek J., Fitzner K., Thermodynamic Assessment of the Hg–Tl System, *CALPHAD*, 30 (2006), 425–30, <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2006.07.006>

^{IV} Zobač O., Sopoušek J., Kroupa A., Calphad-Type Assessment of the Sb–Sn–Zn Ternary System, *CALPHAD*, 51 (2015), 51–56, <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2015.08.002>

^V Sopoušek J., Zemanová A., Vřešťál J., Brož P., Experimental Determination of Phase Equilibria and Reassessment of Ag–Pd System, *Journal of Alloys and Compounds*, 504 (2010), 431–34, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.141>

Table 4
Interaction parameters obtained during optimization procedure

Phase	Parameter
BCC_A2	${}^0L_{\text{Hg,Tl}}^{\text{BCC_A2}} = -12288.26 + 12.569T$
	${}^1L_{\text{Hg,Tl}}^{\text{BCC_A2}} = -11180.07 + 11.809T$
	${}^2L_{\text{Hg,Tl}}^{\text{BCC_A2}} = -3758.79$
HCP_A3	${}^0L_{\text{Hg,Tl}}^{\text{HCP_A3}} = -28565.35 - 6.343T$
Gamma	${}^0L_{\text{Hg,Tl}}^{\gamma} = 3029.091 - 6.003T$
	${}^1L_{\text{Hg,Tl}}^{\gamma} = -30822.289 + 53.760T$
Liquid	${}^0L_{\text{Hg,Tl}}^{\text{liquid}} = -5109.16 + 52.7488T - 6.635 \text{ TLN}(T)$
	${}^1L_{\text{Hg,Tl}}^{\text{liquid}} = -2724.48 + 6.2702T - 0.298 \text{ TLN}(T)$
	${}^2L_{\text{Hg,Tl}}^{\text{liquid}} = -504.65 - 0.7278T + 0.0199 \text{ TLN}(T)$

Obrázek 2. Binární termodynamické parametry pro neideální interakce vybraných fází soustavy Hg–Tl. Parametry byly získány termodynamickou optimalizací na fázová a termodynamická data. Unární parametry viz databáze čistých prvků¹⁵.

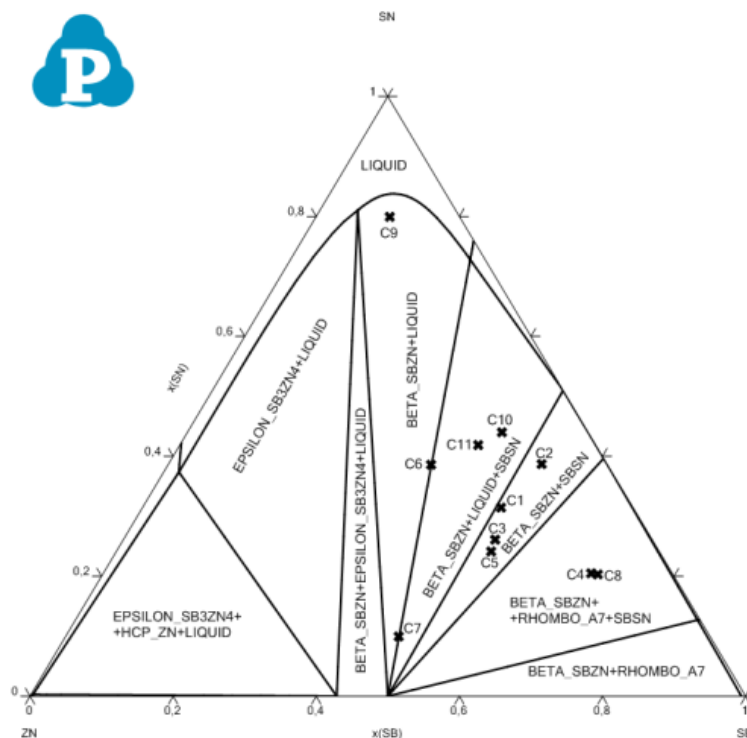
3.2 PREDIKCE FÁZOVÝCH DIAGRAMŮ A CÍLENÝ EXPERIMENT

Je-li dostupný úplný soubor parametrů modelu pro vyjádření Gibbsovy energie pro všechny fáze soustavy a popisuje-li model s těmito parametry termodynamické chování fází soustavy přesně a správně, můžeme získat tzv. výpočet fázového diagramu soustavy. Tento fázový diagram je s vysokou spolehlivostí ve shodě s experimentem. V případě, že je soubor termodynamických parametrů spolehlivý v určitém intervalu tlaku, teploty či chemického složení, ale použijeme-li tohoto souboru pro výpočet fázových dat mimo deklarovaný rozsah platnosti termodynamických parametrů, získáme extrapolaci fázového diagramu. Je-li znám přesný popis termodynamického chování fází pouze pro podsoustavy je výsledkem výpočtu predikovaný fázový diagram. Příklad řezu predikovaného fázového diagramu z parametrů binárních podsoustav uvádí **Obrázek 3**.

Rozhodnou metodou pro určení spolehlivosti predikovaného či extrapolovaného fázového diagramu je jeho porovnání s reálnými fázovými daty. K jejich získání je nejvhodnější tzv. cílený experiment, jehož podstatou je využití predikovaných či extrapolovaných fázových dat (resp. řezů fázovým diagramem) k návrhu ověřovacího experimentu. Tento způsob experimentální práce umožňuje snížit náklady i rozsah experimentu tím, že jeho výsledkem je provedení experimentu pouze za vybraných podmínek sledované soustavy (např. za teplot a tlaků významných pro fázové transformace) nebo při význačném chemickém složení soustavy. Nejvhodnější je vybrat takové podmínky, při kterých získáme co nejvíce fázových informací (např. experiment v oblasti fázových polí s maximálním počtem koexistujících fází). Z tohoto pohledu se získávání spolehlivých experimentálních dat^{VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI} vzájemně doplňuje s kvalifikovanými výpočty a predikcemi.

^{VI} Zobač O., Sousek J., Bursik J., Zemanova A., Roupčova P., Experimental Study of the Sb–Sn–Zn Alloy System, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45 (2014), 1181–88, <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-013-2104-1>

Srovnání experimentálních a teoretických výsledků soustav vyšších řádů slouží především k zpřesnění parametrů fází termodynamických modelů^{5, 10}. Cílem je získat úplnou sadu termodynamických parametrů fází vyskytujících se v sledované soustavě.



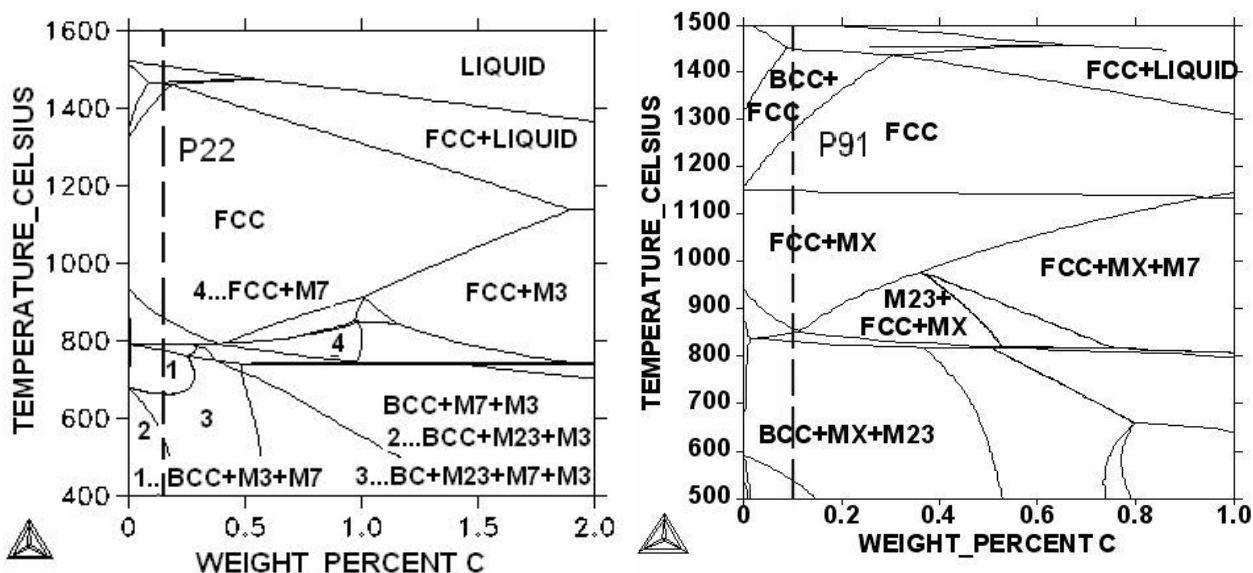
Obrázek 3. Binární predikce isotermického řezu fázovým diagramem soustavy Sn-Sb-Zn pro teplotu 623 K (350°C). Experimentální body reprezentují celkové složení vzorků slitin. Vypočteno pomocí SW Pandat.

- VII Sopoušek J., Vřešťál J., M23C6 Carbide Equilibria in the Fe-Cr-C System, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 27 (1996), 701–4, <http://dx.doi.org/10.1007/BF02915673>
- VIII Sopoušek J., Vřešťál J., Phase Equilibria in the Fe-Cr-Ni-C System, *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 85 (1994), 116–21.
- IX Sopoušek J., Vřešťál J., Brož P., Experimental and Predicted Phase Equilibria in Fe-Cr-Mn-Ni-N Alloys, *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 91 (2000), 607–12.
- X Sopoušek J., Vřešťál J., Kunze J., Experimental Study of Phase Equilibria in the Fe-Cr-Mn System in the Temperature Range 1073 to 1373 K, *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 88 (1997), 246–49.
- XI Sopoušek J., Kruml T., Sigma-Phase Equilibria and Nucleation in Fe-Cr-Ni Alloys at High Temperature, *Scripta Materialia*, 35 (1996), 689–93, [http://dx.doi.org/10.1016/1359-6462\(96\)00202-3](http://dx.doi.org/10.1016/1359-6462(96)00202-3)
- XII Sopoušek J., Komůrka J., Phase Analysis and Phase Composition Computation of the Fe-20Cr-0.4C Alloy in Equilibrium at 1073K, *Kovové Materiály -Metallic Materials*, 30 (1992), 412–18.
- XIII Sopoušek J., Vřešťál J., Phase Equilibria in the Fe-Cr-Ni and Fe-Cr-C Systems, *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 85 (1994), 111–15.
- XIV Kunze J., Brož P., Sopoušek J., Thermodynamic Investigation of the Austenite and the Delta Ferrite in the System Fe-Cr-Mn-N, *Steel Research*, 67 (1996), 26–33.
- XV Kunze J., Brož P., Sopoušek J., Nitride Phase Equilibria in the Fe-Cr-Mn-N System at 1273 and 1073 K, *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 89 (1998), 192–98.
- XVI Allam, A., Boulet P., Nunes C.A., Sopoušek J., Brož P., Record M.C., Phase Transformations in Higher Manganese Silicides, *Journal of Alloys and Compounds*, 551 (2013), 30–36, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.016>

Predikce ternárních fázových diagramů z úplných sad termodynamických parametrů binárních soustav jsou obvykle zatíženy chybou, která je způsobena existencí nových ternárních fází a změnami vzájemné rozpustnosti složek v směsných fázích (v taveninách, tuhých substitučních a interstičních roztocích a uspořádaných fázích). Tuto chybu lze napravit termodynamickou optimalizací parametrů ternárních interakcí v směsných fázích a získat tak úplnou sadu správných termodynamických parametrů fází pro danou ternární soustavu. Tato úplná informace umožňuje získat správné popisy Gibbsových energií i ternárních fází. Tím je i získávaný fázový diagram v mezích statistické a experimentální přesnosti správný.

Predikované fázové diagramy soustav čtyřsložkových (tj. quaternárních) a vyšších za použití úplné sady termodynamických parametrů fází soustav ternárních jsou velmi často v dobrém souhlasu s experimentem. Tuto velmi dobrou predikční schopnost metody CALPHAD lze použít pro získání fázových diagramů technických materiálů. Příklady pseudobinárních řezů fázovými diagramy ocelí P22 a P91 uvádí **Obrázek 4.** Jedná se o oceli s marginálním chemickým složením Fe-2,5%Cr-0,9%Mo-0,07%C (P22) a Fe-9%Cr-1%Mo-0,2%V-%C-0,05%N (P91).

Aplikace metody CALPHAD pro materiálové inženýrství jsou velmi aktuální a žádané. Predikované fázové diagramy lze použít například v pro tepelné zpracování materiálů a odhady vývoje jejich mikrostruktury při dlouhodobé tepelné expozici jako konstrukční materiály v technologických celcích zejména pro energetiku ^{xvii}, ^{xviii}, ^{xix}.



Obrázek 4. Isokoncentrační řez predikovaným fázovým diagramem nízkolegované oceli P22 (vlevo) a žáropevné feritické oceli P91 (vpravo). Svislá přerušovaná čára je nominální složení uhlíku v ocelích. Chemické složení ocelí je uvedeno v textu. Vypočteno pomocí SW ThermoCalc za použití databáze STEEL.

^{xvii} Sopoušek J., Svobodová M., Thermodynamic Prediction of Zr-Nb-O-H Phase Diagram Sections, *Solid State Phenomena*, 172-174 (2011), 487–92, <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.172-174.487>

^{xviii} Négyesi M., Burda J., Klouček V., Lorinčík J., Sopoušek J., Kabátová J., et al., Contribution to the Study of the Pseudobinary Zr1Nb–Oxygen Phase Diagram by Local Oxygen Measurements of Zr1Nb Fuel Cladding after High Temperature Oxidation, *Journal of Nuclear Materials*, 420 (2012), 314–19, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.022>

^{xix} Foret R., Krumpos R., Sopoušek J., Phase Analysis of Creep-Resistant Fe-C-Cr-Mo-V (W) Steels after Long-Term Service Exposure, *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 92 (2001), 307–10.

4 DIFÚZÍ ŘÍZENÉ FÁZOVÉ TRANSFORMACE

Metoda CALPHAD poskytuje řešení podmínky fázové rovnováhy, které odpovídá minimu Gibbsovy energie soustavy. Tento výsledek obsahuje nejen informaci o složení koexistujících fází a jejich fázovém podílu ve stavu rovnováhy ale i další důležité informace o termodynamických funkcích.

Důležitou součástí řešení termodynamické rovnováhy je chemický potenciál složek soustavy. Je-li soustava v termodynamické rovnováze, pak je hodnota chemického potenciálu složky ve všech místech soustavy stejná a je definována vztahy¹⁶:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G^C}{\partial n_i} \right)_{p,T, n_{l \neq i}} = \mu_i^j = \left(\frac{\partial G^j}{\partial n_i^j} \right)_{p,T, n_{l \neq i}^j} = \left(\frac{\partial G_m^j}{\partial x_i^j} \right)_{p,T, x_{l \neq i}^j} \quad (4.1),$$

kde G^C je celková Gibbsova energie soustavy obsahující n_i molů složek. Symbol n_i^j je počet molů složky ve fázi j .

Není-li soustava v termodynamické rovnováze, například z toho důvodu, že se chemické složení v jednotlivých místech soustavy liší, lze uplatit metodou CALPHAD také, platí-li předpoklad existence lokální fázové rovnováhy. Ze znalosti lokálního chemického složení lze pak vypočítat lokální chemický potenciál složek. Důsledkem nehomogenního chemického složení je ovšem existence gradientů chemického složení a tím i gradientů chemického potenciálu složek. Gradient chemického potenciálu je tzv. termodynamickým faktorem difúze. Existence gradientů chemického potenciálu v soustavě je nutným nikoliv však postačujícím předpokladem ke vzniku difúzních toků.

Existuje-li v soustavě mechanismus umožňující difúzi složek (například výměnný mechanismus mezi vakancí a sousedním atomem v krystalové mřížce pro slitiny) je transport hmoty umožněn. Tento mechanismus je obecně charakterizován překonáváním určité energetické bariery s určitou frekvencí a je náhodným dějem. Pokud se náhodný lokální transport děje v místech s lokálním gradientem chemického potenciálu dojde k preferenci lokálního transportu složky ve směru k místu s nižším chemickým potenciálem složky. Náhodný transport se tak změnil na makroskopický tok složky, který lze například pro vakanční mechanismus difúze popsat v souladu s teorií zavádějící mobility¹⁷⁻¹⁸ složek výrazem:

$$\vec{J}_i = -c_i c_{Va} \Omega_{iVa} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} \quad (4.2)$$

kde Ω_{iVa} je tzv. kinetický faktor difúze, který je funkcí mobility složky v soustavě. $\frac{\partial \mu_i}{\partial z}$ je gradient chemického potenciálu (tj. termodynamický faktor difúze). $c_i c_{Va}$ je součin lokální koncentrace složky i a koncentrace vakancí ve stejném místě.

Možnost stanovit difúzní toky výpočtem z termodynamických a kinetických dat umožňuje simulaci difúzí řízených dějů a fázových transformací. Důležitým výstupem je získání informací o časovém vývoji sledované soustavy, která je na počátku v globálně nerovnovázném stavu. Gradienty chemického potenciálu podněcují toky složek, které přenáší hmotu a vedou soustavu až ke globální termodynamické rovnováze.

Soustavy kovů a jejich slitin často vykazují časově se vyvíjející mikrostrukturu, ve které identifikujeme různé fáze^{XX, XXI}. Lze na ně pohlížet jako na dispersní soustavy tvořené maticí

^{XX} Svoboda M., Kroupa A., Sopoúšek, J., Phase Changes in Superaustenitic Steels after Long-Term Annealing, *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 95 (2012), 1025–30.

a jednou či více disperzními fázemi. Matrice je místem, v němž dochází k transportu hmoty difúzí nejvíce, zatímco dispergované fáze (karbidy, nitridy, atd.) jsou obvyklé fázemi s difúzí zanedbatelnou¹⁷. Transport hmoty drahami zvýšené difuzivity (hranice zrn, dislokace a další poruchy mřížky s výjimkou vakancí) lze obvykle zanedbat.

Časový vývoj mikrostruktury tvořené maticí se suspendovanou jednou či více různými fázemi je běžný jev provázející například vznik rovnovážných struktur precipitací částic při tuhnutí taveniny, ochlazování homogenních tuhých roztoků, homogenizační žhánání, dále nauhličovací a nadusičovací technologické procesy, vznik sekvence fázových oblastí ve svarových spojích, atd. Řešení těchto problémů, které by respektovalo skutečnou 3D geometrii mikrostruktury není v současnosti k dispozici. Simulace vývoje mikrostruktury je však možná po aproximaci na zjednodušenou geometrii problému například na lineární (1D), cylindrickou či kulovou symetrii¹⁰. Aproximace reálného vývoje soustavy těmito jednoduchými symetriemi jsou v řadě případů pro popis soustavy dostačující.

4.1 DICTRA

Metodou CALPHAD lze s použitím termodynamické databáze získat informaci o lokálním složení soustavy a lokálních hodnotách chemického potenciálu složek. Mobilitu složek lze získat z informací uložených v tzv. kinetických databázích mobilit složek. Kombinací výsledků metody CALPHAD a mobilit složek¹⁷ lze stanovit difúzní toky v soustavě a tak provádět výpočty simulující difúzi řízené děje a difúzi řízené fázové transformace v materiálech. Schéma simulací stručně uvádí **Obrázek 5**.

Podobně jako při vývoji metody CALPHAD byly simulace difúzi řízených dějů nejprve řešeny individuálně. Ustálení metodiky simulací vedlo k vzniku individuálního softwaru různé úrovně pro konkrétní potřeby vědeckých týmů^{XXII XXIII}. V současnosti je významným pomocníkem těchto simulací software, který je znám pod názvem DICTRA a nabízen firmou ThermoCalc^{10, 18}. Tento SW umožňuje simulace difúze a difúzi řízených transformací za použití uživatelských databází mobilit prvků^{XXIV}. Simulace difúzi řízených dějů jsou náročné mj. i na rychlost výpočetní techniky. Z tohoto důvodu SW DICTRA není schopno řešit obecné úlohy v 3D ale používá zjednodušené symetrie difúzních problémů. Základním modulem je řešení difúzních problémů, při kterých postačuje aproximace s jednou dimenzí (1D). Tuto aproximaci lze použít například pro řešení simulace difúzi řízených transformací pozorovaných ve svarech, návarech, pro povrchové úpravy a děje v tenkých vrstvách.

Reálné chování třírozměrných mikrostruktur tvořených maticí s náhodně rozptýlenou dispersní fází či fázemi lze aproximovat pomocí tzv. cel¹⁰. Při použití této představy předpokládáme, že kinetiku růstu resp. rozpouštění částic lze aproximovat celou s kulovou symetrií, v jejímž středu je umístěna kulovitá částice o experimentálně pozorovaném fázovém složení a o poloměru reprezentujícím průměrnou experimentální velikost dispergované fáze. Částice je obklopena maticí o experimentálně pozorovaném složení. Vnější poloměr matrice se volí tak, aby molární podíl matrice odpovídal pozorovanému fázovému podílu a aby bylo zachováno celkové chemické

^{XXI} Sopoušek J., Svoboda J., Thermodynamic Evaluation of Parameters of the Microsegregation Process, *Kovové Materiály -Metallic Materials*, 26 (1988), 572–80.

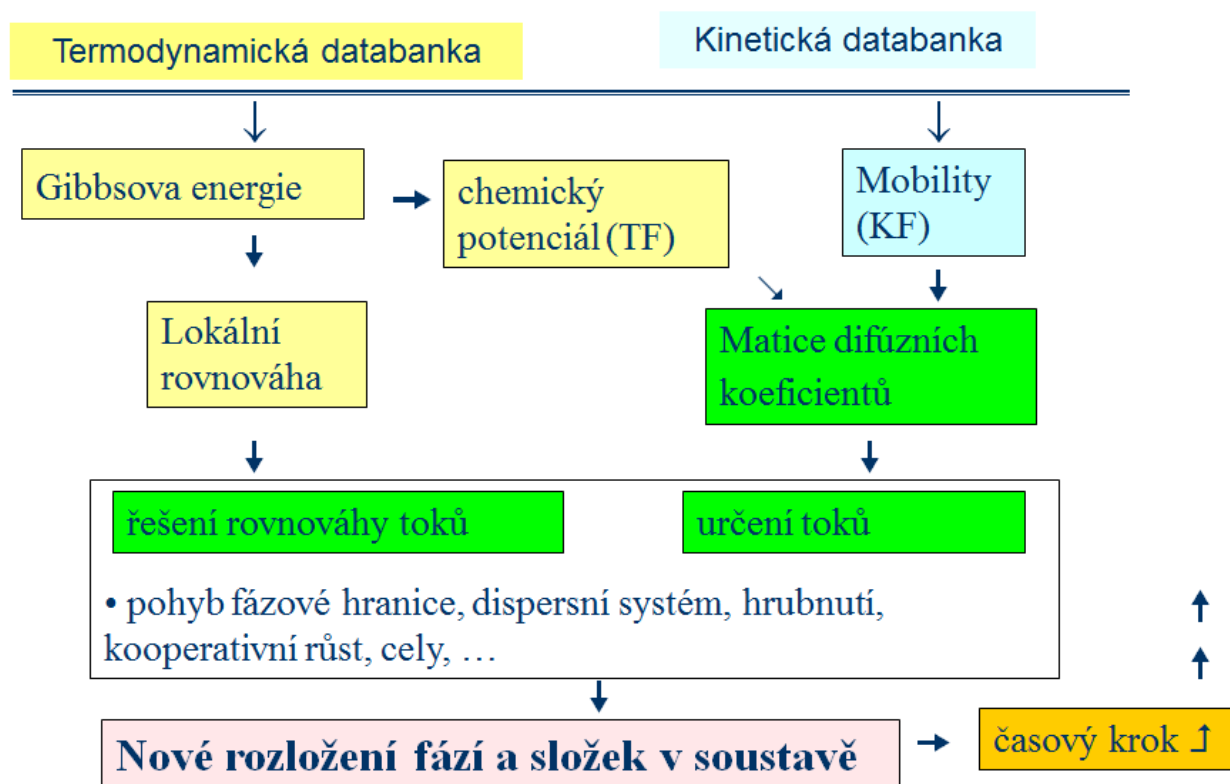
^{XXII} Svoboda J., Sopoušek J., In *Schriften des Forschungszentrum Julich, Reihe Energietechnik, High Temperature Materials Chemistry*, Simulation of Lamellar Pearlite Growth in Fe-C System, 15 (2000), 217–20.

^{XXIII} Sopoušek J., Zimčík P., Evaluation of Carbon Concentration in Iron by Means of WDX Analyser after Carburisation in H₂-CH₄(AR) Atmosphere', *Kovové Materiály -Metallic Materials*, 29 (1991), 477–83.

^{XXIV} Čermák, J., Sopoušek J., Stránský K., Relation between Carbon Tracer Diffusivity and Carbon Activity Coefficient in Austenitic Ni-Fe-Cr Alloys, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 29 (1993), 1581–85, [http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X\(93\)90281-V](http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X(93)90281-V)

složení sledované soustavy. Částice i matrice jsou odděleny fázovým rozhraním, jehož rychlost pohybu je podmíněna lokální rychlostí difúze.

Kinetiku soustavy s výrazným distribučním rozdělením velikosti částic lze simulovat spojením vhodného počtu cel vázaných podmínkou rovnosti chemických potenciálů složek na vnějším okraji každé cely. Pokud zahrneme do tohoto modelu tuto okrajovou podmínku i příspěvky energie mezifází matrice-částice, lze takto simulovat například i proces hrubnutí částic tvořících mikrostrukturu soustavy¹⁷. Rovněž je tento postup vhodný pro simulaci kinetiky soustav s kombinací stabilních a metastabilních fází, které můžeme simulovat tak, že každou fázi umístíme do vlastní cely a necháme je interagovat přes okrajové podmínky soustavy cel.



Obrázek 5. Schéma řešení difúzí řízených fázových transformací s uplatněním termodynamického faktoru (TF) získaného metodou CALPHAD a kinetického faktoru (KF) vypočteného s použitím mobilit difúzních složek.

4.2 SIMULACE SVAROVÝCH SPOJŮ

Typické svarové spoje jsou vytvořeny spojením dvou základních materiálů pomocí svarového materiálu. V těchto spojích lze nalézt dvě fúzní rozhraní. Každé fúzní rozhraní můžeme považovat za tzv. difúzní pár. Případem hodným pozornosti z hlediska stability jsou zejména difúzní páry heterogenní. Tj. svarové spoje materiálů s odlišným chemickým složením. U těchto svarových vzorků je pravidlem rozdílný chemický potenciál složek ve spojovaných materiálech.

Výchozí plocha styku materiálů se nazývá svarové rozhraní. Toto rozhraní je rovinou oddělující na počátku dvě rovnovážné soustavy. Matricí soustav bývají nejčastěji tuhé substituční nebo interstiční roztoky. Difúzním kontaktem materiálů vzniká difúzní pár s nehomogenitou chemického potenciálu na svarovém rozhraní. Tato nehomogenita vede k difúznímu toku složek a vzniklý tok vyvolává gradient chemického potenciálu i v ostatních částech difúzního páru. Proces difúze teoreticky může zasáhnout celý difúzní pár, který spěje do nového rovnovážného stavu s homogenním chemickým složením a stejnou fázovou strukturou. V případě, že lokální chemický potenciál dosáhne hodnoty umožňující precipitaci dalších fází, je nutné tuto fázovou transformaci zahrnout do modelu.

Nejvhodnější řešení simulace vývoje difúzního páru spočívá v představě lokální rovnováhy ve všech buňkách numerické sítě, kterou difúzní pár pokryjeme. Tj. ke každé buňce přistupujeme jako k samostatné soustavě o lokálním celkovém složení. V dimenzi buňky řešíme problém fázové rovnováhy (použijeme metodu CALPHAD, viz **Obrázek 5.**). Výsledkem je lokální řešení fázové rovnováhy. Výsledné složení fáze tvořící difúzní matici použijeme pro určení gradientu chemického potenciálu s pro simulaci difúze v následném časovém kroku. Fázové složení ostatních fází je složením dispergovaných fází. Molární podíl disperzních fází použijeme k výpočtu tzv. labyrintního faktoru. Opakováním tohoto přístupu v každém časovém kroku lze úspěšně simulovat kinetické procesy v difúzních párech^{XXV, 17} a také v reálných konstrukčních svarech^{XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV}, jak uvádí například **Obrázek 6.** a **Obrázek 7.**

^{XXV} Sopoušek J., Million B., Carbon Profile Analysis of Fe-Cr-C/Fe-Cr-Ni-C Diffusion Joints, *Kovové Materiály - Metallic Materials*, 41 (2003), 118–26.

^{XXVI} Svobodová M., Douda J., Čmakal J., Sopoušek J., Dubský J., Similar and Dissimilar Weld Joints of Creep-Resisting Steels, *18th International Conference on Metallurgy and Materials*, 2009, 136–42.

^{XXVII} Sopoušek, J., R. Foret, More Sophisticated Thermodynamic Designs of Welds between Dissimilar Steels, *Science and Technology of Welding and Joining*, 13 (2008), 17–24, <http://dx.doi.org/10.1179/174329307X213918>

^{XXVIII} Sopoušek, J., Foret R., Carbon and Nitrogen Redistribution in Weld Joint of Ion Nitrided 15CrMoV 2-5-3 and Advanced P91 Heat-Resistant Steels, *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, 27 (2006), 363–69, <http://dx.doi.org/10.1361/154770306X116298>

^{XXIX} Sopousek J., Foret R., Jan V., Simulation of Dissimilar Weld Joints of Steel P91, *Science and Technology of Welding and Joining*, 9 (2004), 59–64.

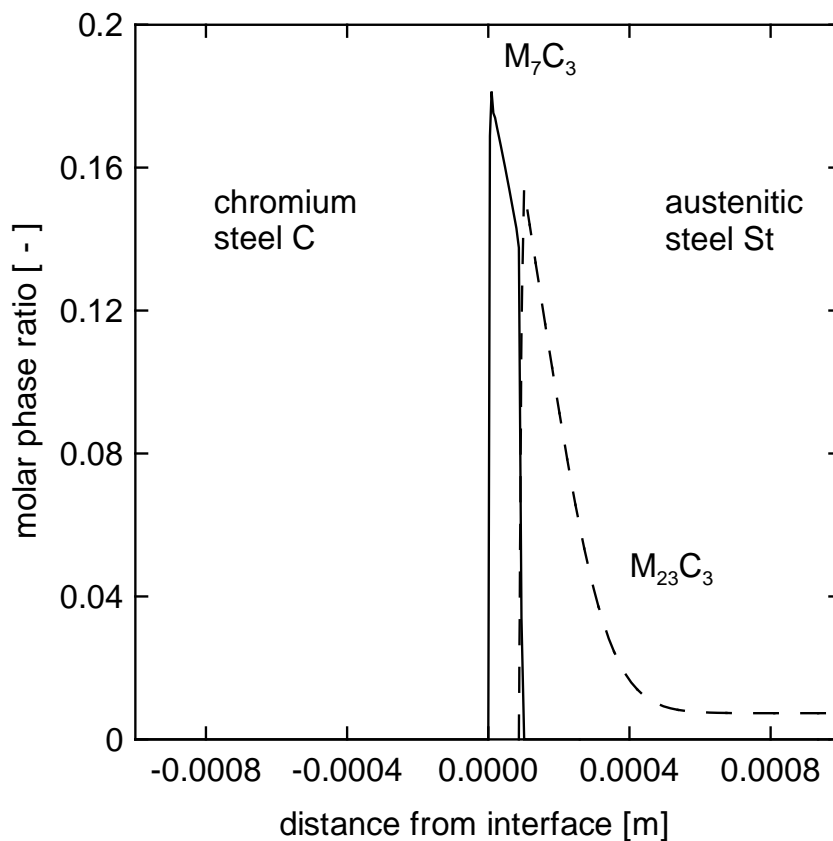
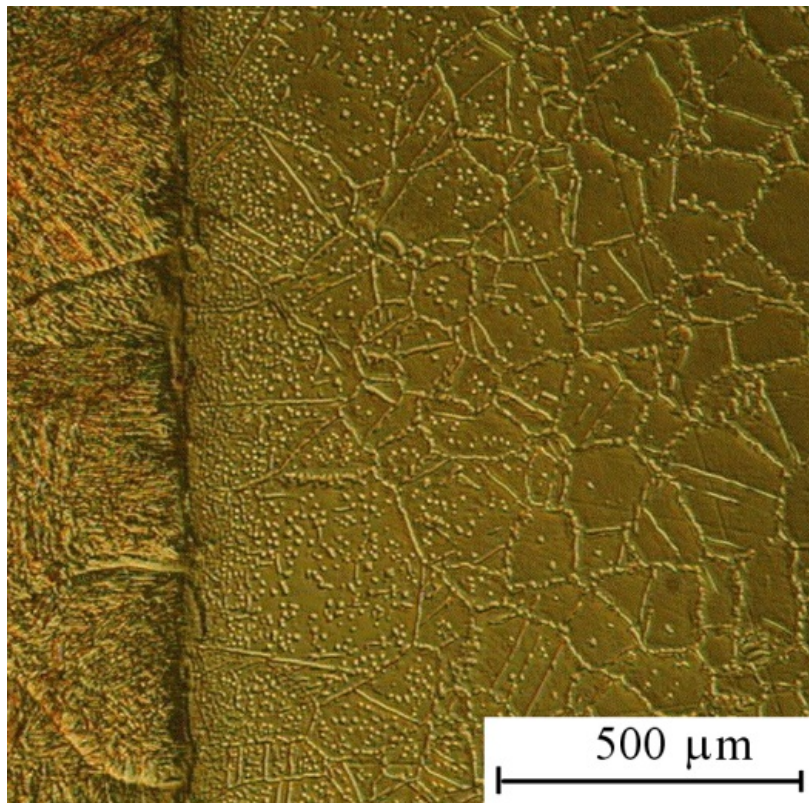
^{XXX} Sopoušek, J., Buršík J., Brož P., Experimental and Theoretical Study of Redistribution of Alloying Elements in Ni-Based Weld Joints at High Temperatures, *Intermetallics*, 13 (2005), 872–78, <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2005.01.011>

^{XXXI} Hodis, Z., Sopoušek J., Carbon and Nitrogen Activities of Materials of Weld Joints, *Defect and Diffusion Forum*, 263 (2007), 225–30, <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.263.225>

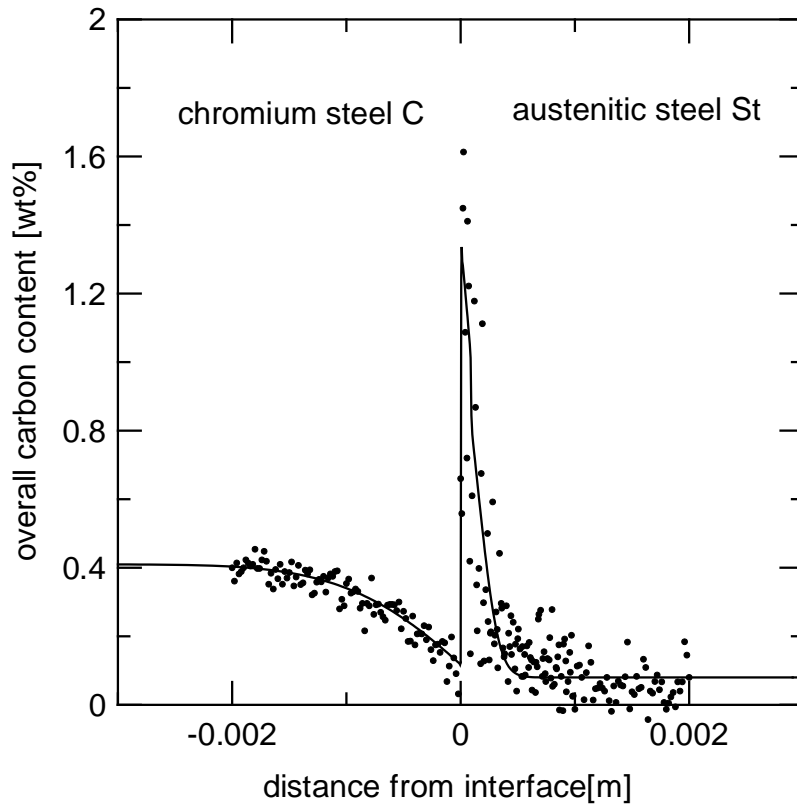
^{XXXII} Jan V., Sopoušek J., Foret R., Weld Joint Simulations of Heat-Resistant Steels, *Archives of Metallurgy and Materials*, 49 (2004), 469–80.

^{XXXIII} Foret R., Zlámál B., Sopoušek J., Structural Stability of Dissimilar Weld between Two Cr-Mo-V Steels, *Welding Journal*, 85 (2006), 211S – 217S.

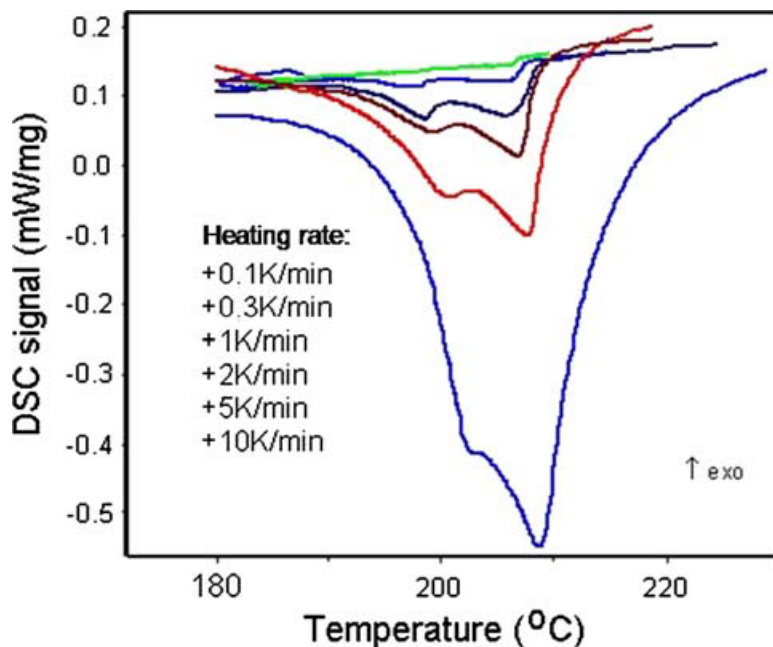
^{XXXIV} Foret R., Hodis Z., Sopoušek J., In *21st International Conference on Metallurgy and Materials*, Redistribution of Carbon and Nitrogen in Heterogeneous Weld Joints of Creep-Resistant Steels (P91/P22), 2012.



Obrázek 6. Mikrostruktura modelového difúzního páru C/St, jehož svarové rozhraní je tvořeno spojem nízkolegované oceli (materiál C, Fe-3,4wt%Cr-0,4%C) a vysokolegované oceli (materiál St, Fe-18wt%Cr-0,5%Mo-0,08%C). Vzorek byl vystaven tepelné expozici 16h při 900 °C. Mikrostruktura (nahore) je v souladu s predikcí fázových změn (dole) získaných simulací difúzí řízených dějů v difúzním páru.



Obrázek 7. Experimentální a simulovaný profil koncentrace uhlíku difúzního páru po 16 hodinách expozice při 900 °C.



Obrázek 8. Experimentální křivky ohřevu slitiny Sn-1.5%Ag-0.7%Cu za různých rychlostí ohřevu (nejvyšší rychlost dole modře, nejpomalejší ohřev nahoře zeleně). Termická analýza s pomocí STA409/QMS (použita technika DSC).

5 TERMICKÁ ANALÝZA

Termická analýza má při studium fázových transformací modelových slitin i technických materiálů na bázi kovů nezastupitelný význam. Přestože se jedná o dynamickou metodu (sledování signálu vzorku na postupné změně teploty), je tato metoda vhodná i pro sledování rovnovážných stavů slitin v případech, kdy dochází ke vzniku stavu blízkého termodynamické rovnováže dostatečně rychle. Mezi tyto děje patří samozřejmě tání ale i jiné fázové transformace zvláště ty probíhající při teplotách blízkých teplotě tání, kdy je nukleace a rychlost difúze dostatečně vysoká. Technika termické analýzy z pohledu studia fázových rovnováh vhodně doplňuje běžné techniky získání rovnovážných stavů, zejména techniku dlouhodobého žhání.

Důležitými metodami termické analýzy slitin jsou zejména diferenciální termická kalorimetrie (DSC) a diferenciální technická analýza (DTA). Rozsah použití pro studium dějů blízkých rovnováže je dán zejména citlivostí instrumentace při nízkých rychlostech ohřevu. Běžně používanou rychlostí termické analýzy je ohřev či chladnutí rychlostí 10K/min. Rychlosti nižší umožňují dosahovat stavy bližší rovnováže, za cenu nižší absolutní hodnoty signálu při měření (viz **Obrázek 8.**) Použití nízké rychlosti ohřevu umožňuje při dostatečné citlivosti také rozlišit teploty fázových transformací, které při běžné rychlosti splývají se fázovými transformacemi s teplotou blízkou. Citlivost přístroje při nízkých rychlostech ohřevu je proto rozhodujícím parametrem ukazujícím na kvalitu instrumentální techniky.

Velmi kvalitním přístrojem pro sledování fázových transformací slitin je přístroj pro simultánní termickou analýzu STA409/QMS firmy Netzsch, který je používán na pracovišti autora. Přístroj byl získán ve výběrovém řízení v roce 2007 v rámci vědeckého záměru a později převeden do majetku CEITEC MU. Zařízení umožňuje měření vzorků za použití metody DSC i DTA a je adaptován i pro další techniku za použití Knutsenovy cely s detekcí produktů tepelného rozkladu vzorku hmotnostní spektroskopí (KEMS, Knutsen Effusion Mass Spectroscopy). Techniku DTA i DSC lze použít v rozsahu (1 – 50)K/min s vyhodnotitelným signálem pro DSC i pro rychlosti do 0,1 K/min (viz **Obrázek 8.**).

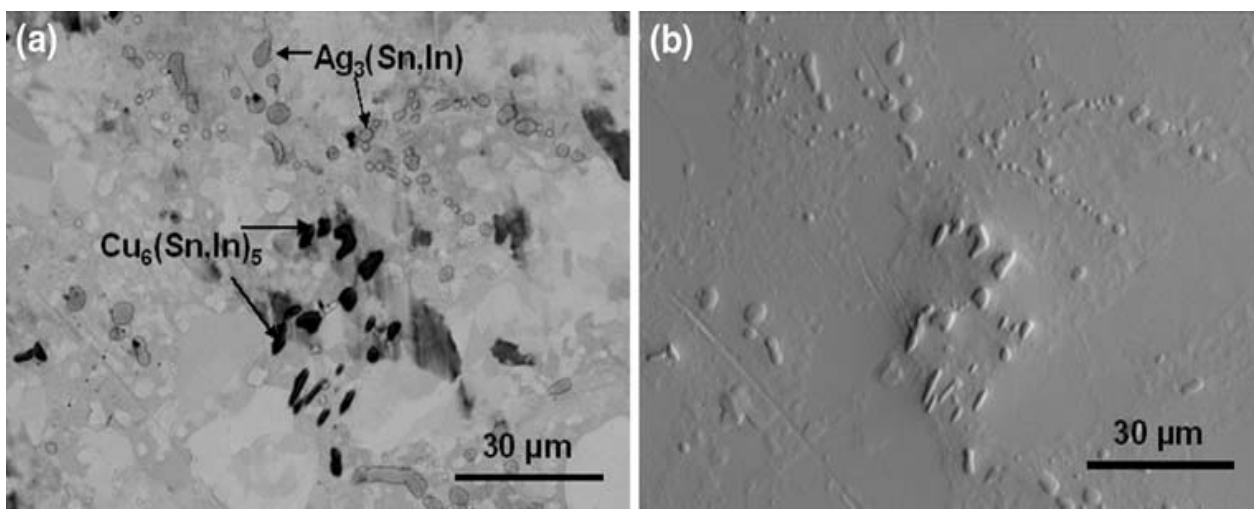
Obvyklou procedurou je tepelná expozice vzorku v kelímku z inertního materiálu při opakování obvykle tří tepelných cyklů, z nichž každý se skládá z ohřevu a chladnutí pod definovaným průtokem (obvykle 70 ml/min) plynu (Ar, N₂, syntetický vzduch, atd.). Měření KEMS za použití hmotnostního spektrometru se provádí pod vysokým vakuem.

Důležitý aspekt termické analýzy je způsob vyhodnocení získaného signálu. V případě slitin kovů sledovaných metodami DSC a DTA lze použít k vyhodnocení signálu i výstup termodynamických funkcí metody CALPHAD protože signály DSC či DTA korelují s první derivací entalpie sledovaného vzorku¹⁹. Tato termodynamická funkce je výstupem metody CALPHAD. Výpočet je možný, pokud je k dispozici termodynamická databáze stejná, jako je databáze užívána pro výpočty fázových diagramů (viz **kapitola 3**).

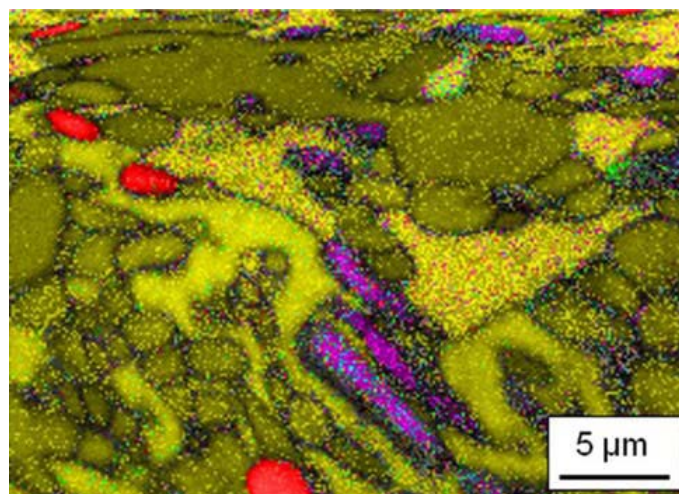
Technika termické analýzy ve skupině autora je velmi intenzivně využívána ve prospěch řešení projektů výzkumu materiálů. Od zavedení termické analýzy do technik pracoviště bylo sledováno mnoho různých typů materiálů (anorganické materiálu, termoelektrika, slitiny na bázi Ni, Fe, Zr, a další) ale zejména neželezných slitin s potenciálním využitím v elektrotechnice jako vysoko a nízkoteplotní pájky. Jedinečnou metodou je speciální adaptace termické analýzy v kombinaci s hmotnostním spektrometrem (KEMS)^{xxxv}. Tato technika je vysoce citlivá a umožňuje jedinečná měření tenze par kovů nad vzorky slitin v tuhém stavu. To umožňuje měřit aktivity kovů za teplot v rozsahu od asi teplot 0,5× teplota liquidu vzorku výše.

^{xxxv} Brož P., Sopoušek J., Vrestal J., Pinkas J., Combination of Thermal Analysis and Knudsen Effusion Mass Spectrometry for Study of Metal Materials on Macro- and Nano-Scale', *ECS Transactions*, 46 (2013), 69–76, <http://dx.doi.org/10.1149/04601.0069ecst>

V rámci mezinárodní spolupráce se pracoviště autora podílelo na výzkumu alternativních slitin pro pájení. V rámci spolupráce byla vyvinuta pro metodu CALPHAD termodynamická databáze COST 531. Tato práce byla podnícena nařízením Evropské unie o zákazu používání pájek obsahujících olovo. V rámci studia alternativ olovnatých pájek byla řešena problematika fázových diagramů velké skupiny slitin. Podporu v rámci projektu COST získalo široké spektrum experimentálních i teoretických metod včetně metody CALPHAD v kombinaci s termickou analýzou. Výsledky získané v rámci projektu mezinárodní spolupráce COST přispěly k úspěšnému zavedení pájek bez olova do elektrotechniky i studiu fázových diagramů dalších slitin barevných kovů ^{XXXVI}, ^{XXXVII}.



Obrázek 9. Mikrostruktura vzorků slitin Sn-0.7wt%Cu-1.5%Ag-9.5%In (SEM, TEM).



Obrázek 10. Mapa vícefázové struktury pájky Sn-Ag-Cu (Electron Backscatter Diffraction, EBSD).
Legenda zabarvení fází: Sn tetragonální mřížka (žlutá), Sn hexagonální mřížka (zelená), Cu_6Sn_5 (fialová), Ag_3Sn (červená).

^{XXXVI} Palčut M., Sopoušek J., Trnková L., Thermal Analysis of Selected Tin-Based Lead-Free Solder Alloys, *Kovové Materiály -Metallic Materials*, 47 (2009), 43–50.

^{XXXVII} Sopoušek J., Palcut M., Hodúlová E., Janovec J., Thermal Analysis of the Sn-Ag-Cu-In Solder Alloy, *Journal of Electronic Materials*, 39 (2010), 312–17, <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-009-1070-2>

6 FÁZOVÉ DIAGRAMY A TRANSFORMACE NANOSLITIN

V mnoha vědeckých oborech lze v současnosti pozorovat významnou pozornost věnovanou nanostrukturním materiálům (NSM). Obecně přijímanou definicí je, že nanostrukturní materiály jsou materiály s mikrostrukturou, která vykazuje (nejméně v jedné dimenzi) charakteristické rozměry v řádu desítek až jednotek nanometrů. Nanostrukturní materiály mohou být soustavami, které se nachází v lokálním minimu Gibbsovy energie (tj. daleko od termodynamické rovnováhy) a vykazují řadu unikátních vlastností, které mají velký aplikační potenciál. Spektrum nanostrukturních materiálů je velmi široké. Jednou z kategorií jsou nanočástice (NPs), které chápeme jako relativně samostatné objekty, jejichž individualita je dána existencí stabilizačního mechanismu, který zabraňuje vzájemné interakci těchto objektů směřující k termodynamické rovnováze.

Kovy a jejich slitiny také mohou vykazovat mikrostrukturu nanostrukturních materiálů. Často je dokonce přirozená (lamelární struktury eutektik, precipitační zpevnění, atd.), či důsledkem technologie zpracování (ochranné vrstvy, krystalinity, atd.), nebo uměle vyvolaná specifickou přípravou (nanočástice prášky, klastry, atd.).

Slitiny kovů lze také připravit speciálními metodami ve formě nanočástic (tedy velikosti cca (2 – 100) nm) a klastrů (pod cca 2 nm). Variabilita těchto nanočástic je široká (nanotyčinky, nanodisky, duté nanočástice, vrstevnaté nanočástice s vnitřní strukturou, atd.). Nejjednodušší formou jsou nanočástice jejichž jádro (angl. *core*) je tvořeno tuhým roztokem slitiny kovů a stabilita je zajištěna vlastnostmi ochranné povrchové vrstvy nanočástice (angl. *shell*). Slitiny ve formě prášků nanočástic (tzv. nanoslitiny, angl. *nanoalloys*) vykazují chování odlišné od chování slitin stejného chemického složení ve formě kompaktních materiálů (angl. *bulk*, tj. s rozměry nad cca 100nm).

Rozdíly v chování nanoslitin a kompaktních slitin (*bulk*) jsou zřetelné již ze sledování teplot fázových transformací. Teploty fázových transformací nanoslitin s teplotami transformací kompaktních materiálů stejného složení nesouhlasí²⁰. Nicméně lze sestavovat fázové diagramy nanoslitin pokud zahrneme třetí proměnnou – velikost nanočástic. Jako extra další proměnná může do těchto diagramů vstupovat i tvar nanočástic. Potenciální aplikační potenciál implikuje poptávku po experimentálních i teoretických studiích o fázových diagramech. Nedostatek těchto informací představuje výzvu pro experimentální i teoretickou práci v této oblasti materiálové chemie.

Již základní charakteristika nanoslitiny, kterou je vysoký poměr celkového povrchu souboru nanočástic k jejich celkovému objemu napovídá, že nelze zanedbat povrchovou energii těchto soustav. Příspěvek povrchu k celkové energii soustavy nanočástic významně mění Gibbsovu energii fází a nutně se projeví na fázové koexistenci.

Teoreticky bylo předpovězeno²¹, že například teploty tání nanočástic slitin jsou nižší než teplota tání jejich kompaktních protějšků se stejným chemickým složením. Tato deprese bodu tání byla pozorována experimentálně u nanočástic čistých kovů^{22–23} i nanoslitin: AuAg²⁴, AuSn²⁵, AgSn^{xxxviii, 26}. Deprese teploty tání (angl. *melting point depression (MPD)*) je pozorována u jak pro teplotu tání nanočástic čistých kovů, tak i pro křivky likvidu a solidu nanoslitin. Předpokládá se, že hranice fázových oblastí i fázová koexistence nanoslitin vykazují rovněž odchylky za teplot transformací tuhého stavu nanočástic.

^{xxxviii} Sopousek J., Vrestal J., Zemanova A., Bursik J., Phase Diagram Prediction and Particle Characterization of Sn-Ag Nano Alloy for Low Melting Point Lead-Free Solders, *Journal of Mining and Metallurgy B*, 48 (2012), 419–25, <http://dx.doi.org/10.2298/JMMB120121032S>

Metoda CALPHAD, která byla uvedena v **kapitole 3**, může být použita i pro výpočet fázových diagramů nanoslutin^{XXXIX, 21, 27–29}. Aby bylo možné metodu použít, je nutné přijmout několik zjednodušení a zahrnout do výpočtu Gibbsovy energie každé fáze dodatkový příspěvek povrchu.

Model výpočtu s použitím povrchové dodatkové Gibbsovy energie je založen na představě, že je možné použít pro výpočet povrchové energie nanočástice údajů z fyzikálního měření povrchového napětí na rozhraní tavenina-plyn (vzduch nebo inert). Tento přístup je v první aproximaci možný pouze pro nanočástice, které jsou individuálně rozptýleny v inertní plynné fázi nebo vakuu. Obvykle jsou však nanočástice sledovány v prostředí zcela jiném (ve formě koloidů a nanoprášek), kde je nutné tyto nanočástice stabilizovat povrchovými ligandy či jinými látkami (například oxidy), které brání agregaci nanočástic. Tím je výpočet používající povrchové napětí tavenina-plyn zatížen chybou. Také tvar nanočástic ovlivňuje teplotu fázové transformace. Zavádění tvarových faktorů do modelu je však problematické, proto jsou nanočástice aproximovány běžně tvarem koule. Uvedený model je použitelný pro nanoslutiny o rozměrech do velikosti asi (2 – 3) nm. Pro menší nanočástice (tzv. klastry) je nutno použít jiných metod³⁰ zejména těch založených na kvantové mechanice (ab-initio)³¹.

Při výpočtu Gibbsovy energie fáze, která nanočástici tvoří, je nutné zahrnout dodatkový příspěvek povrchu. Molární Gibbsova energie fáze je pak dána výrazem

$$G_{nano}^J = G_{bulk} + G^d \quad (6.1)$$

kde G_{bulk} je molární Gibbsova energie kompaktní fáze vyjadřovaná obvykle vícemřížkovým modelem fáze podle vztahu (3.2) v **kapitole 3**. Je-li tato fáze přítomna ve formě nanočástic o reprezentativní velikosti koule s poloměrem r , pak platí: $G^d = G_r^S$, kde G_r^S je dodatková Gibbsova energie 1 molu látkového množství nanočástic.

Pro výpočet dodatkové Gibbsovy energie povrchu kulovitých nanočástic je používán vztah zavedený autory Lee a Park⁹:

$$G_r^S = \frac{C \tau V_m}{r} \quad (6.2)$$

kde τ je povrchové napětí, V_m je molární objem fáze tvořící nanočástici. Symbol C je sterický a korekční faktor odpovídající efektům tvaru na nejistotu měření povrchového napětí. Podrobnosti postupu výpočtu lze nalézt v práci autorů Park and Lee⁹ a^{XL}. Postup umožňuje zahrnout do výpočtu jak hodnotu molárního objemu tak i povrchového napětí v závislosti na chemickém složení.

Zavedení dodatkové Gibbsovy energie povrchu nanočástic do metody CALPHAD pro nanočástice ve formě kapalné fáze i tuhé umožňuje získat fázový diagram nanočástic minimalizací Gibbsovy energie podobně jako u kompaktních slitin. Model výpočtu využívající takto doplněné metody CALPHAD, lze pak použít pro kvalifikovaný odhad chování nanočástic. Výsledky umožňují hlubší pochopení některých důležitých jevů v oblasti termodynamiky nanoslutin a porozumění významné odlišnosti fázových transformací nanočástic vůči jejich kompaktním protějškům.

Příklad difference mezi vypočtenými fázovými diagramy pro soustavu AgCu ve formě kompaktní slitiny a ve formě nanočástic o velikosti 20nm uvádí **Obrázek 11**.^{XLI}. Výpočet

^{XXXIX} Sopousek, Jiri, Jan Vrestal, Jiri Pinkas, Pavel Broz, Jiri Bursik, Ales Styskalik, and others, 'Cu–Ni Nanoalloy Phase Diagram – Prediction and Experiment', *Calphad*, 45 (2014), 33–39, <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2013.11.004>

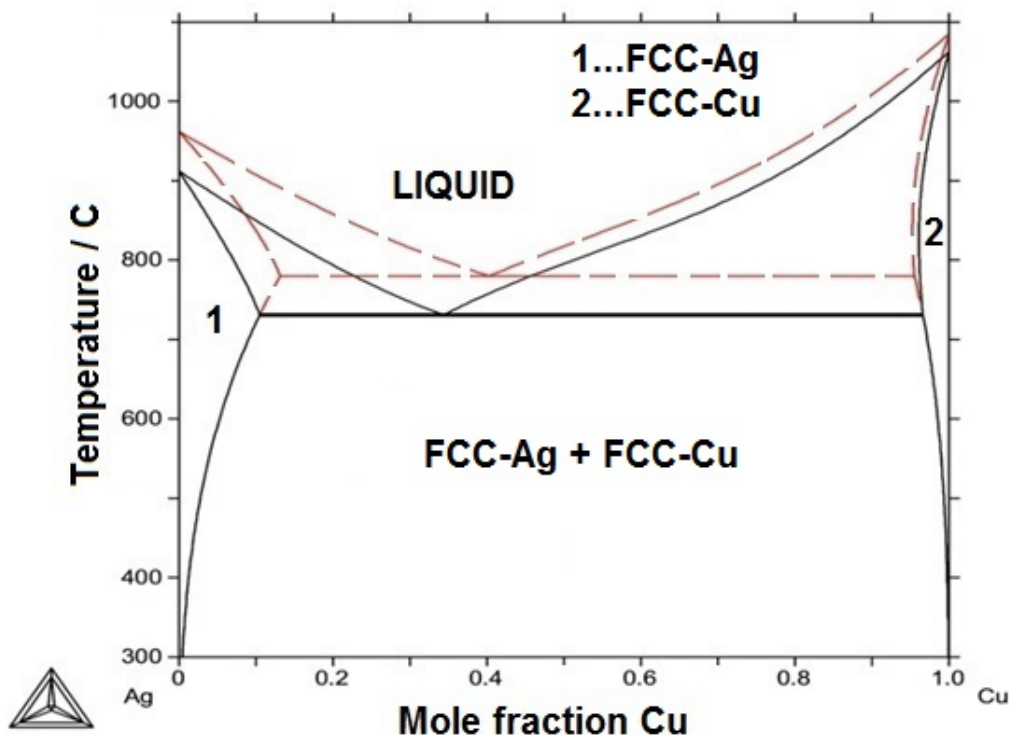
^{XL} Viz poznámka XXXIX.

^{XLI} Sopousek J., Pinkas J., Brož P., Buršík J., Vykoukal V., Škoda D., et al., Ag-Cu Colloid Synthesis: Bimetallic Nanoparticle Characterisation and Thermal Treatment, *Journal of Nanomaterials*, 2014 (2014), 638964, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/638964>

predikuje nejen depresi bodu tání čistého stříbra i mědi, ale i snížení teploty tání nanočástic eutektika a změnu polohy hranice liquidu i solidu nanoslity AgCu. Snížení bodu tání nanočástic čistých kovů bylo experimentálně pozorováno za podmínek, kdy nedošlo k spojování nanočástic do větších celků. Reálné chování nanoslity AgCu je však ovlivněno dalšími ději, zejména agregací, sintrací, oxidací a specifickými transformacemi jako je spinodální rozpad, které závisí na dalších podmínkách experimentu.

Při výpočtu fázového diagramů nanoslity AgCu, jak uvádí **Obrázek 11.**, bylo použito termodynamických parametrů databáze COST531¹⁴ pro kompaktní slitinu Ag-Cu. K vyjádření dodatkových členů kapalné fáze (taveniny) a fáze s FCC mřížkou bylo použito dat o molárních objemech a povrchovém napětí slitiny AgCu z literárních zdrojů²⁰. Další výsledky výpočtů fázových diagramů nanoslitin doplněné o další experimentální informace lze nalézt v pracích autora pro nanoslity AgSn^{XLII}, CuNi^{XLIII}.

Bimetalické nanočástice kovů jsou studovány také metodami kvantové výpočetní chemie (ab-initio metody) založených na metodice DFT (Density Functional Theory), například pro klastry nanoslity AgCu autorem K. Shin a jeho spolupracovníky v práci³¹. Experimentální ověření ab-initio výsledků je však velmi důležité zejména z důvodu omezené přesnosti kvantové chemie při teplotách nad 0 K.



Obrázek 11. Predikce fázového diagramu slitiny Ag-Cu ve formě kompaktního materiálu (přerušované hranice fázových oblastí) a ve formě izolovaných nanočástic (nepřerušované hranice) o velikosti $d = 20$ nm. Ve fázové oblasti 1 je možno nalézt fázi bohatou na stříbro, ve fázové oblasti 2 je přítomna fáze bohatá na měď. Jejich koexistence je v oblasti FCC_Ag+FCC_Cu^{XLIV}.

^{XLII} Viz poznámka XXXVIII.

^{XLIII} Viz poznámka XXXIX.

^{XLIV} Viz poznámka XLII.

Ukazuje se, že výsledky teoretických výpočtů jsou často v zásadním rozporu s experimentem, který je náročný na použitou techniku i praktické zkušenosti provádějících osob. Hlavní překážkou pro experimentální studia nanočástic kovů a jejich slitin, pokud je provádíme v běžných laboratorních podmínkách, představuje jejich reaktivita³². S výjimkou ušlechtilých kovů snadno dochází u nich k povrchové oxidaci. Zamezit oxidaci povrchu nanoslitin lze povrchovou ochrannou vrstvou (tzv. stabilizační funkcionalizací), která je také nezbytná pro zabránění vzájemnému kontaktu krystalové kovové mřížky individuálních nanočástic. Pokud k tomuto kontaktu dojde, dochází k agregaci až sintraci nanočástic. Stabilizační funkcionalizací zajišťujeme vytvořením vhodné ochranné vrstvy (protective shell) z látek anorganického či organického původu. Použití postupů, které vedou ke stabilizaci nanočástic, je důležité již při syntéze nanoslitin. Možnost kontrolovat stabilitu nanočástic vůči agregačním a sintračním dějům je důležitým aspektem při jejich aplikaci v technologiích stejně jako možnost připravovat strukturované vrstvy na površích nanočástic.

Jedním z významných důvodů studia nanoslitin jsou jejich potenciální katalytické vlastnosti. Z mnoha prací zabývajících se katalytickými účinky lze v souvislosti s bimetalickými nanoslitinami zmínit zejména slitiny na bázi Ni, Pt, Pd ale i zmíněnou nanoslitinu AgCu^{XLV, 33}, která je uvažována pro použití v palivových článcích.

Významnou oblastí použití kovových nanočástic je i tisk elektroniky za pomoci vodivých inkoustů. Tato technika tzv. „nanoprintu“ byla nedávno vyřešena za pomoci nanočástic Ag. Technika je založena na použití stabilizovaných nanočástic kovů, nanosených tiskařskou technikou a destabilizace nanočástic nejčastěji teplem. Za těchto podmínek dochází k agregaci, sintraci a vzniku vodivé vrstvy. Technika je použitelná pro výrobu elektrických spojů, ale i je uvažováno i o přípravě dalších elektronických prvků.

Nanočástice kovů a jejich slitin mohou být přínosem pro rozvoj technologií, ale také představovat riziko pro životní prostředí a lidské zdraví. Obecně jsou známy antibakteriální aktivity stříbra. Antibakteriální účinky mají i nanočástice mědi³⁴. Antibakteriální vlastnosti ale i toxicita byla pozorována pro vybrané bimetalické slitiny³⁵. Toxicita binární nanoslitin AgCu a vliv těchto nanočástic na karcinom buněk lidských vaječníků byly předmětem práce, na níž se spolupodílel i autor^{XLVI}.

6.1 CHEMICKÁ SYNTÉZA NANOČÁSTIC

Teoretická příprava nanočástic je možná mnoha technikami³⁶⁻³⁸. Pro přípravu nanoslitin je však vhodné jen málo z nich. Příprava nanoslitin kovů je specifická svým požadavkem získat nanočástice bez přítomnosti oxidů kovů. Vzhledem k tomu, že se všechny kovy (s výjimkou kovů ušlechtilých) v naší běžné atmosféře ihned pokrývají oxidy, je práce s těmito objekty experimentálně velmi náročná. Běžné metody přípravy jsou prakticky nepoužitelné a syntetické práce pod ochrannou atmosférou v syntetických boxech vyžadují nejen používání složitých technik pro manipulaci a uchovávání vzorků, ale jedná se o velmi finančně náročnou techniku na pořízení i provoz.

Zamezit oxidaci povrchu nanoslitin je důležitým požadavkem při vedení syntézy nanoslitin. Tuto ochrannou funkci mohou mít povrchové vrstvy nanočástic, které chrání vnitřní metalické jádro (povrchová stabilizační funkcionalizace). Dalším ochranným prvkem před oxidací je

^{XLV} Viz poznámka XXXV.

^{XLVI} Bernard V., Zobač O., Sopoušek J., Mornstein V., AgCu Bimetallic Nanoparticles under Effect of Low Intensity Ultrasound: The Cell Viability Study In Vitro, *Journal of Cancer Research*, 2014 (2014), 1–6, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/971769>

prostředí, v němž jsou nanočástice kovů a jejich slitin uchovávány. Práce za použití zejména rozpouštědel se zanedbatelnou rozpustností kyslíku pomáhá řešit citlivost těchto nanočástic na oxidaci. Stejný efekt má přítomnost redukčních látek při syntéze a použití speciálních povrchových ligandů.

Na pracovišti autora jsou používány především dva typy syntézy nanoslitin. První metodou je nízkoteplotní borhydridová syntéza³⁹. Druhou metodou je vysokoteplotní solvotermální syntéza v prostředí oleylaminu. Obě metody jsou používány i na jiných vědeckých pracovištích, nicméně pro potřeby syntézy nanoslitin sledovaných na pracovišti autora bylo nutné je pro každý případ nanoslitin vhodně adaptovat. Společným znakem obou metod je redukce kovů z vhodných prekursorů a presence látek vytvářejících ochrannou vrstvu se stabilizační funkcí.

V případě nízkoteplotní borhydridové syntézy je redukčním činidlem tetrahydrido boritan sodný (NaBH_4), který je rozpustný v polárních rozpouštědlech. Vhodným rozpouštědlem jsou nízkomolekulární alkoholy (např. metanol), které lze ochladit na nízké teploty. Jejich nevýhodou je rozpustnost kyslíku po odstranění NaBH_4 . Nicméně toto reakční prostředí je možné používat dokud působí redukční účinek NaBH_4 . Důležitou stabilizační funkci mají přídatné látky s tendencí vázat se na povrch vznikajících nanočástic (např. surfaktanty, organické látky, často PEG a další polymery). Vlastní příprava nanočástic slitin probíhá za nízkých teplot (pod -60°C) injekcí prekursorů kovů (např. kovů ve formě anorganických solí, acetátů kovů, atd.). Po vzniku nanočástic je vhodný tzv. fázový transfer do prostředí rozpouštědel se zanedbatelnou rozpustností kyslíku (např. kapalné alifatické uhlovodíky) s použitím fázových převaděčů (speciální povrchově aktivní látky). Pokud jsou vzniklé nanočástice slitin z roztoku separovány a vysušeny, je nutné uchovávat je pod inertními plyny a použitelnost vzorků je omezená. Tento postup je vhodný například pro přípravu nanoslitin kovů jejichž oxidy jsou velmi těžce propustné pro kyslík a tím jsou schopny přispívat k stabilizační funkcionalizaci (např. nanoslitiny Sn, aj.). Při aplikaci těchto metod vznikají často agregáty nanočástic s houbovitou mikrostrukturou.

Důležitou metodou přípravy nanoslitin a to v podobě koloidních roztoků je solvotermální syntéza. Rozpouštědlem je nejčastěji alifatický amin (oleylamin) ve směsi s vybranými organickými alifatickými látkami s vysokým bodem varu. Role oleylaminu je širší, je rozpouštědlem a také redukčním činidlem, obvykle i ligandem tvořícím stabilizační vrstvu na povrchu nanočástic. Metoda je citlivá na výběr prekursorů kovů (používají se např. acetáty kovů, komplexy kovů s organickými látkami, atp.). Směs těchto prekursorů je injektována do horkého prostředí rozpouštědla (okolo 230°C). Charakter vzniklých nanočástic je závislý na vlastnostech prekursorů. Při dobře vedené syntéze jsou získány nanočástice bez oxidů s jádrem, které je tvořeno směsí kovů. Stabilizační funkce oleylaminu umožňuje použití technik separace, které poskytují buď nanočástice slitiny ve formě koloidních roztoků v alifatických rozpouštědlech, nebo po odpaření rozpouštědla individuální metalické nanočástice s jádrem v organické matici. Výsledné chemické složení metalických nanočástic (nanoslitiny) je obvykle dáno poměrem mezi látkovým množstvím aplikovaných prekursorů kovů.

Bez ohledu na typ použité syntetické metody nastupuje bezprostředně po syntéze úkol uchování vzorků metalických nanočástic ve formě koloidních roztoků nebo nanoprášků. Zde je postup individuální^{XLVII} v závislostech na vlastnostech získaných nanočástic slitin kovů a na jejich citlivosti k vnějšímu prostředí³².

^{XLVII} Zobač O., Sopoušek J., Vykoukal V., Buršík J., Roupčová P., In NANOCON 2014, Chemical Wet Synthesis and Characterization of Copper-Silver Nanoparticles, 6 (2014), 152–57.

6.2 CHARAKTERIZACE METALICKÝCH NANOČÁSTIC

Pojmem charakterizace u metalických nanočástic rozumíme získání maxima všech důležitých informací o daném vzorku. Mezi základní informace patří: stanovení velikosti, povrchového náboje a morfologie (tvaru a struktury) nanočástic, chemické složení nanočástic, chemické složení stabilizační vrstvy, atd. V případě, že sledujeme fázové transformace nanočástic, je vhodné použití speciálních technik jakou je termická analýza, vysokoteplotní rentgenová difrakce (HT XRD), rezistometrie, popřípadě metody pro měření magnetických vlastností.

Při posuzování velikosti nanočástic je třeba uvážit jejich chování v koloidních roztocích. Rozlišujeme proto tzv. hydrodynamickou velikost nanočástic a velikost jejich jádra. Hydrodynamická velikost zahrnuje i tloušťku stabilizační vrstvy^{XLVIII}. Rozdíly dokládá **Obrázek 12**.

Vhodnou metodou pro rychlé určení hydrodynamické velikosti nanočástic a tím i rychlé posouzení úspěšnosti syntézy je dynamický rozptyl světla (DLS), ke kterému na nanočásticích dochází při průchodu laserového paprsku. Na pracovišti autora je používán přístroj na Zetasizer Nano ZS (Malvern UK), který současně umožňuje měřit povrchový náboj nanočástic. Základní parametry jsou: laser s červeným světlem, měření rozptylu v úhlu 173°, rozsah měření velikosti 10um až 2nm. Doplnující, ale náročnější metodou je měření malouhlového odrazu RTG záření na nanočásticích metodou SAXS (Small-angle X-ray scattering) přístrojem Rigaku BioSAXS-1000, tato metoda umožňuje získat i představu o preferovaném tvaru koloidních nanočástic. K vyhodnocení velikosti krystalů nanočástic je možné také použít metody sledující rozšíření XRD píků dle Debye-Scherrer rovnice⁴⁰.

Celkové chemické složení vzorků nanočástic je možné získat elementární analýzou. Na pracovišti autora je vypracována metodika analýzy kovů indukčně vázanou plazmovou atomovou emisní spektroskopií (ICP-OES). Důležitá je informace o povrchové vrstvě, kterou jsou metalické nanočástice stabilizovány. Používána je Ramanova a IR spektroskopie, hmotnostní spektroskopie s přímým vstupem do zahříváné cely (DIP-MS) a speciální úprava hmotnostní spektroskopie v kombinaci s termickou analýzou KEMS (Knudsen Effusion Mass Spectrometry)^{XLIX}. Uvedené metody umožňují získat důležité informace látkách stabilizujících nanočástice⁴¹. Úloha povrchově ukotvených molekul je rozhodující pro přípravu stabilních nanočástic, protože ovlivňují další procesy (agregaci, sintraci, spinodální rozklad, atp.). Povrchové molekuly také ovlivňují katalytickou aktivitu⁴², která je detekovatelná přítomností produktů katalytických dějů.

Jednou z hlavních charakterizačních technik pro metalické nanočástice je elektronová mikroskopie zajišťovaná v rámci spolupráce s UFM AVČR v Brně. Metoda umožňuje sledovat kovová jádra nanočástic a odlišit je od stabilizačních organických vrstev, protože detekovaný signál je podstatně méně citlivý k lehkým prvkům. K přípravě vzorků metalických nanočástic k analýze za pomoci transmisní elektronové mikroskopie (TEM) je používána technika odpaření kapky koloidního roztoku nanočástic na uhlíkové blance podložené měděnou sítkou. Velikost a tvar jádra metalických nanočástic jsou zkoumány vysokorozlišovacím transmisním mikroskopem STEM CM12 a zařízením JEOL 2100F JEM s rozlišením blízkým atomárnímu (viz **Obrázek 13**. a **Obrázek 15**.). Elektronová mikroskopie je vybavena detektory energeticky disperzní X-ray (EDX) analýzy pro analýzu kovů.

Důležitou charakterizační metodou je RTG prášková difrakce. Zejména pak varianta umožňující postupný ohřev nanočástic v přístroji. K dispozici je vysokoteplotní (HTXRD) technika, která je zajištěna přístrojem X'Pert PRO PANalytical (Nizozemí) s difraktometrem

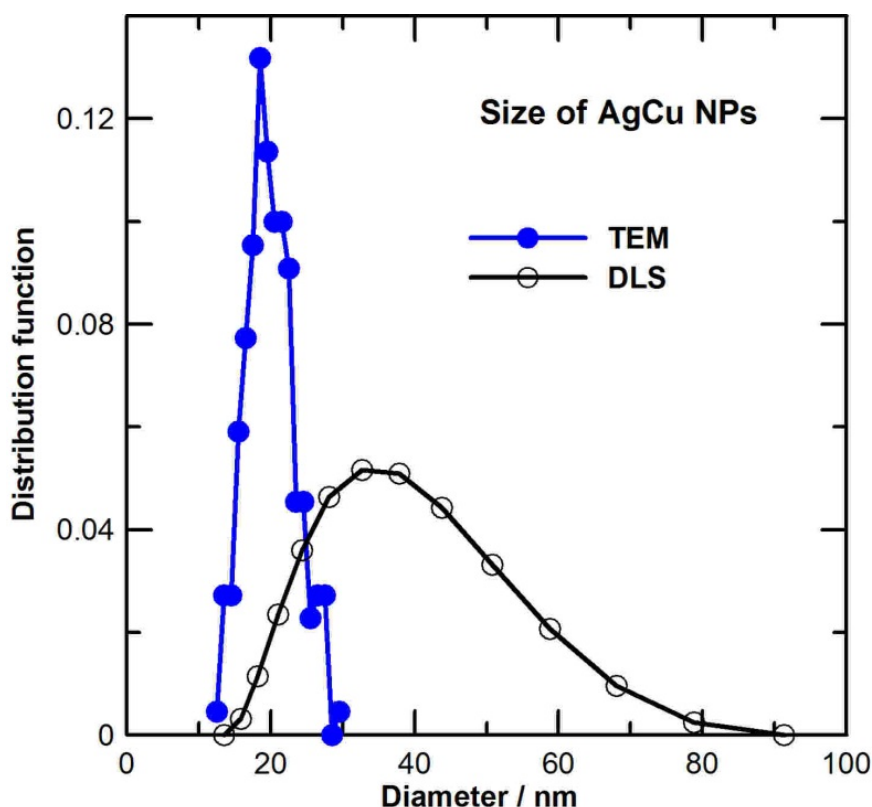
^{XLVIII} Sopoušek J., Zobač O., Vykoukal V., Buršík J., Roupčová P., Brož P., et al., Temperature Stability of AgCu Nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 17 (2015),478, <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-015-3288-7>

^{XLIX} Viz poznámka XXXV.

CoK α záření. Přístroj umožňuje ohřev vzorků nanočástic v komoře pod řízenou atmosférou HTK-16N Anton Paar. Obvyklou technikou studia metalických nanočástic je ohřev ve vakuu (10^{-4} mbar) a pod inertní atmosférou při rychlostech 5K/min.

Tepelné vlastnosti vzorku metalických nanočástic jsou sledovány diferenční skenovací kalorimetrií (DSC). Experimenty jsou prováděny pomocí simultánní termické analýzy přístrojem STA409 firmy Netzsch. Nanočástice jsou sledovány v proudu čistého argonu v rozsahu do 1200 °C s rychlosti zahřívání 10 K min $^{-1}$. Jsou používány speciální techniky přípravy kelímků a čištění argonu pomocí zirkonia.

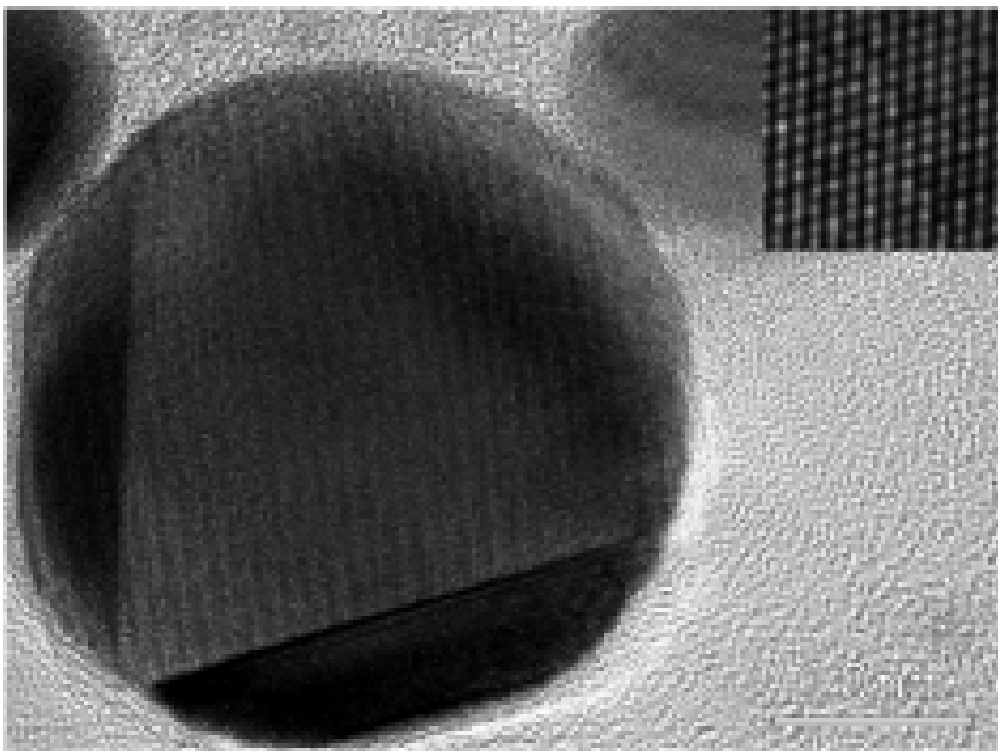
Morfologie a celkové složení vzorků metalických nanočástic po tepelném zpracování, obvykle vedoucím k agregaci a sintraci je pozorováno pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) přístrojem TESCAN LYRA 3XMU FEG s detektorem složení vzorků EDX (Oxford Instruments) ve spolupráci s UFM AVČR.



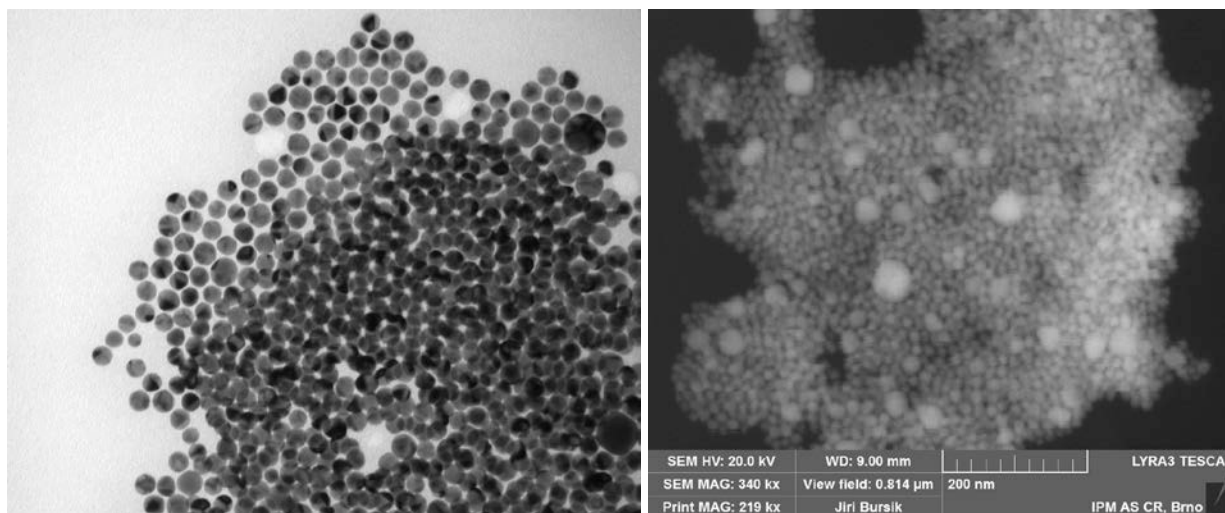
Obrázek 12. Hydrodynamická velikost metalické nanočástice (DLS) ve srovnání s velikostí metalického jádra (TEM) AgCu^L, ^{LI}.

^L Buršík J., Sopoušek J., Zálešák J., In *NANOCON 2010 International Conference*, Analytical Electron Microscopy of Lead-Free Nanopowder Solders, (2010), 336–39.

^{LI} Buršík J., Škoda D., Vykoukal V., Sopoušek J., *Electron Microscopy of Nanoparticles for Lead-Free Soldering Prepared by Wet Chemical Synthesis*, 2011, 393–96.

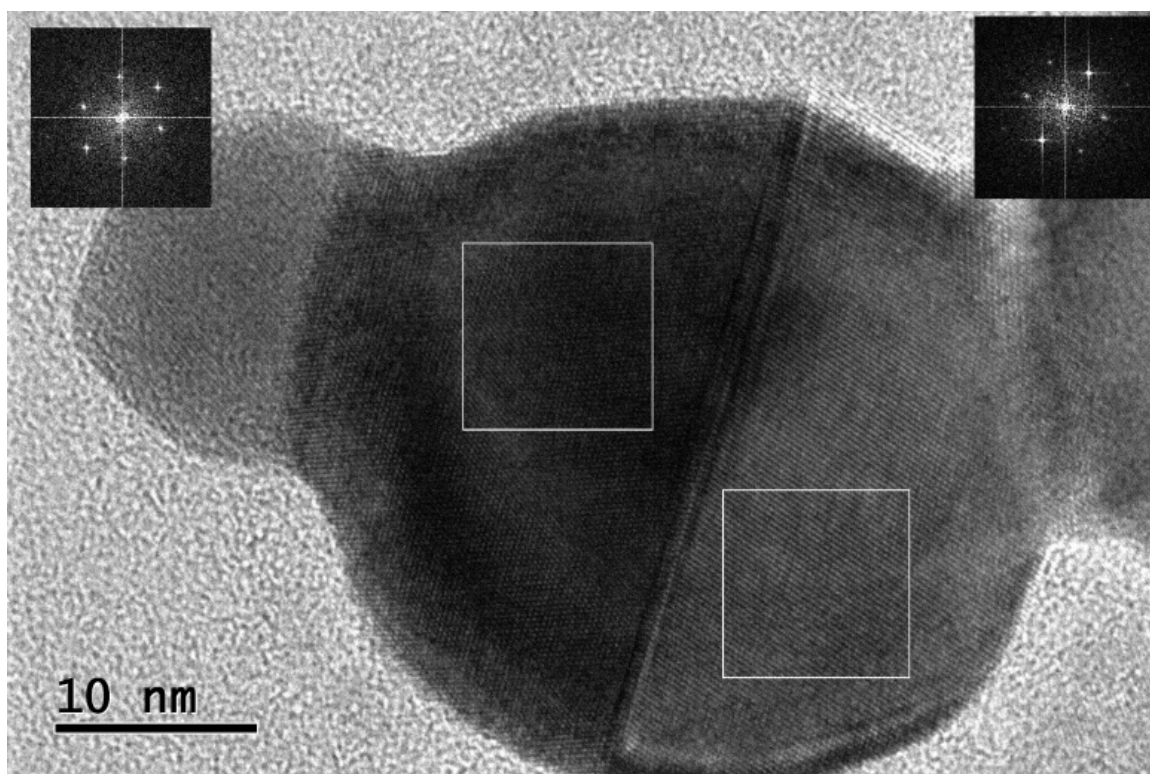


Obrázek 13. Metalická nanočástice nanoslutiny Ag–Cu (HRTEM) vykazující dvě hranice krystalických dvojčat mřížky FCC (osa pohledu na centrální část [110]). Atomární detail vpravo nahore^{LII}.



Obrázek 14. Nanočástice metalických nanočástic zlata (Au NPs). Shluk nanočástic z koloidního roztoku (vpravo, TEM). Morphologie nanoprášku po vyschnutí rozpouštědla (vlevo, vysokorozlišovací SEM).

^{LII} Zobač O., Sopoušek J., Vykoukal V., Buřík J., Roupová P., In NANOCON 2014, Chemical Wet Synthesis and Characterization of Copper-Silver Nanoparticles, (2014), 152–57.



Obrázek 15. Bimetalická nanočástice s XRD obrázky mřížky tmavé a světlé části (HTEM).

6.3 NÍZKOTEPLTNÍ SINTRACE NANOČÁSTIC

Snížení teploty tání nanočástic vůči kompaktním materiálům stejného složení může teoreticky dosáhnout až stovky °C. Experimentálně toto bylo prokázáno například pro nanočástice zlata²². Pro běžně připravované metalické nanoslitiny neúspěšných kovů je experimentálně pozorované snížení podstatně nižší⁴³. Efekt snížení bodu tání nanočástic je základem myšlenky využít tohoto efektu při hledání alternativ pro techniky pájení⁴⁴. Tato myšlenka získala podporu zejména po zákazu používání pájek s olovem v EU (viz. **kapitola 5**). Ukázalo se však, že ke stejnému efektu je možné použít i jiného děje pozorovaného u metalických nanočástic.

Tímto dějem je experimentální chování metalických nanočástic, které vykazují vzájemnou agregaci a sintraci. Tyto děje jsou vyvolány přímým kontaktem kovové mřížky nanočástic za situace, že dojde k destabilizaci povrchové ochranné vrstvy. Experimentálně je sintrační efekt pozorován zejména pro nanočástice stříbra^{23, 45}. V případě stříbra jsou nanočástice stabilizovány přirozenou povrchovou vrstvou oxidů a uhlíčitů, kterou je pokryto kovové jádro. Ochranná vrstvička se rozkládá za teploty nad 230°C⁴⁶. Předpokládá se, že tento efekt je možné vyvolat i u jiných metalických nanočástic, pokud ochráníme jejich metalickou mřížku vrstvou, jejíž odstranění je řízeně provedeno v příhodný okamžik.

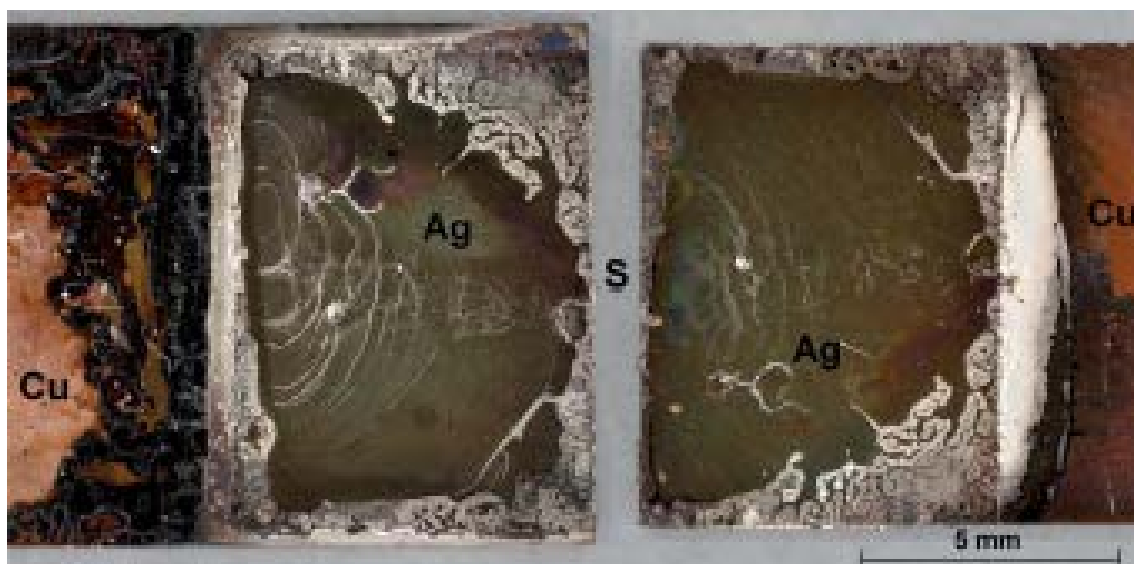
Dekompozice oxidů stříbra na povrchu nanočástic umožňuje získat vodivé spoje nanesením nanočástic tiskařskou technikou na substrát (například Cu) a po ohřevu na teplotu blízkou tání olovnaté pájky Sn-Pb získat spoj stabilní až do teplot tání stříbra (910°C)²³. Příklad vytvoření spoje a jeho testování smykovou zkouškou uvádí **Obrázek 16**. Problematice vzniku sintrační vrstvy z nanočástic Ag se věnoval autor této práce^{LIII, LIV, LV, LVI} i další autoři^{23, 45, 47}. Dnes je tato

^{LIII} Sopousek J., Bursík J., Zálesák J., Bursíková V., P. Broz, Interaction of Silver Nanopowder with Copper Substrate, *Science of Sintering*, 43 (2011), 33–38, <http://dx.doi.org/10.2298/SOS1101033S>

technologie ve vybraných případech již používána a je konfrontována s již dříve vypracovanými postupy využívající tzv. nízkotavné pasty⁴⁸, které však nepoužívají sintračního efektu nanočástic, ale jsou založeny na mikročásticích pájek na bázi cínu, které tají běžným způsobem.

Efekt nízkoteplotní sintrace je možné pozorovat i v bimetalických slitinách zejména na bázi Ag, ale předpokládá se, že existuje i v jiných případech. Použití takových bimetalických alternativ pro technologie založené na nízkoteplotní sintraci by bylo podstatně méně nákladné nežli dnes za použití nanočástic čistého stříbra. Nicméně se ve všech případech u bimetalických nanočástic jedná o systémy nanočástic, u kterých se sice může uplatnit dekompozice oxidů stříbra, ale je negativně kompenzována vznikem oxidů dalšího kovu. Pro tyto systémy je nutné vyvinout jinou stabilizaci nežli oxidickou a je tedy nutné vyvíjet jiné typy stabilizační funkcionalizace povrchu nanočástic s říditelným rozkladem za technologicky vhodných teplot. Navíc ochranná vrstva musí zcela zamezit průniku kyslíku k povrchu metalického jádra. Vznik oxidů⁴⁹ na metalickém jádru vede k absenci nízkoteplotního sintračního efektu. Tento efekt lze pozorovat u nanoslitin na bázi cínu, například SnAg^{LVI}.

Jedním z kandidátů na bimetalické nanočástice pro řízenou sintraci jsou bimetalické nanoslityny na bázi Cu a Ni. Těmto nanoslitinám je aktuálně věnována pozornost autora (nejaktuálněji AuNi).



Obrázek 16. Lomová plocha a její morfologie vzorku spoje Cu/Ag/Cu (připraveného řízenou sintrací nanočástic Ag po 30 min za teploty 220 °C) po mechanické zkoušce smykem. Obrázek ukazuje obě poloviny spoje po mechanickém porušení. Legenda: Cu = měděný pásek, Ag = pojící vrstva, S = střed symetrie.^{LVIII}

^{LIV} Sopoušek J., Bursík J., Zalesák J., Pešina Z., Silver Nanoparticles Sintering at Low Temperature on a Copper Substrate: In Situ Characterization under Inert Atmosphere and Air, *Journal of Mining and Metallurgy B*, 48 (2012), 63–71, <http://dx.doi.org/10.2298/JMMB110718007S>

^{LV} Buršík J., Sopoušek J., Buršíková V., Characterization of Sintered Ag Nanopowder Joints Using Nanoindentation Tests, *Chemické Listy*, 105 (2011), S777–78.

^{LVI} Buršík J., Buršíková V., Pešina Z., Sopoušek J., Mechanical Properties and Microstructure of Model Lead-Free Joints for Electronics Made with Use of Nanopowders, *Chemické Listy*, 106 (2012), S390–92.

^{LVII} Viz poznámka XXXVIII.

^{LVIII} Pešina Z., Vykoukal V., Palcut M., Sopoušek J., Shear Strength of Copper Joints Prepared by Low Temperature Sintering of Silver Nanoparticles, *Electronic Materials Letters*, 10 (2014), 293–98, <http://dx.doi.org/10.1007/s13391-013-3148-5>

6.4 SPINODÁLNÍ ROZPAD

Spinodálním rozpadem je fázová transformace pozorovaná v mnoha anorganických i organických směsích včetně kompaktních slitin. Na rovnovážném fázovém diagramu vykazují spinodální rozpad například slitiny FCC kovů (Au-Pt, Pt-Ru, Au-Ni), ale lze jej najít i u kovů s BCC mřížkou (Fe-Cr).

Spinodálním rozpadem vznikají z jedné primární fáze dvě fáze s krystalovou strukturou shodnou jako fáze primární. Rozdíl mezi vznikajícími fázemi je ve složení, pro které platí, že každá ze vzniklých fází je bohatá na jinou složku. Specifikem tohoto rozpadu je, že k jeho realizaci není třeba překonávat nukleační bariéru vzniku nové fáze. Vysvětlení této transformace pro kompaktní materiály je například ve zdrojích^{16, 50}. Spinodální rozpad se uplatňuje jak u kompaktních slitin tak i u nanočástic. Absence nukleační bariéry při spinodálním rozpadu je důvodem, proč je tato fázová transformace energeticky nenáročná a tím přípustná i v jádrech nanočástic.

Teoretickému studiu spinodálního rozpadu nanočástic je věnována relativně velká pozornost zejména za použití metod kvantové chemie a molekulární dynamiky. Vzhledem k náročnosti výpočtů se teoretické studie omezují na výpočty klastrů (do velikosti cca 2000 atomů). Spinodální rozpad matrice FCC nanočástic AgCu byl simulován teoreticky Atanasovem et al.⁵¹. Byly sledovány i další klastry bimetalických nanoslutin např. AuAg⁵², CuNi⁵³. Nicméně je nutno konstatovat zásadní absenci experimentálních výsledků. Z pohledu korelace teoretických výsledků k výsledkům experimentálním jsou proto kvalitní experimentální výsledky velmi cenné^{42, 54}.

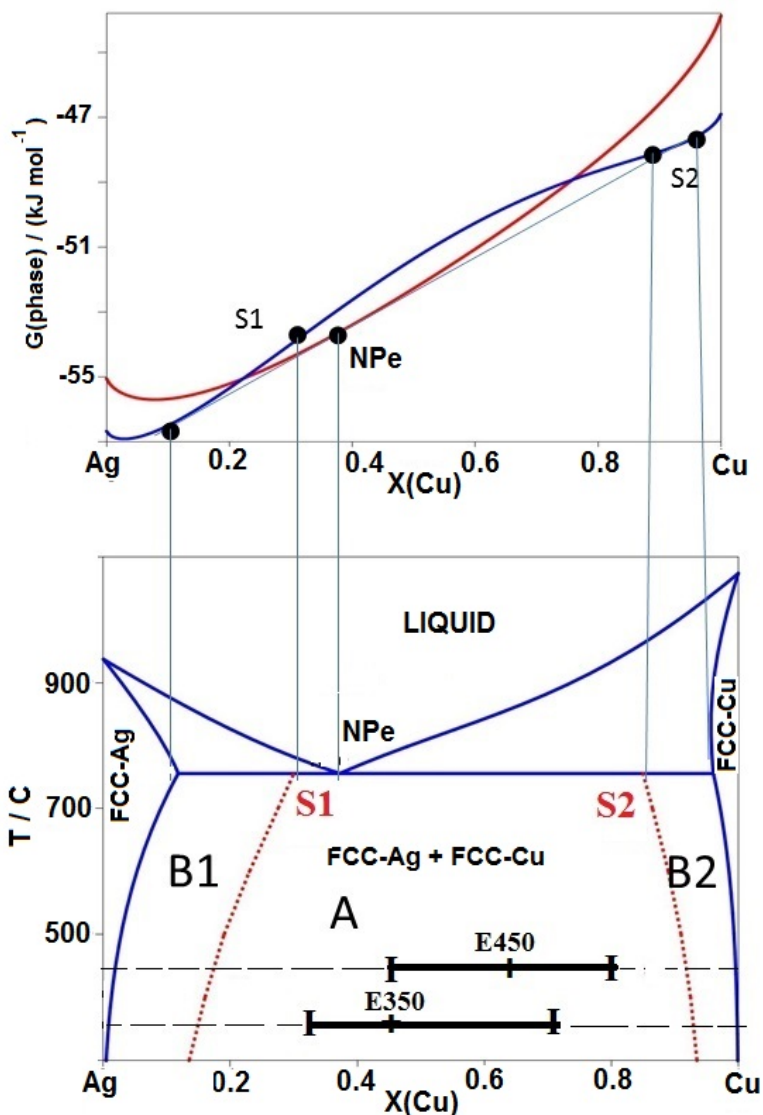
Příkladem nanoslutiny, v níž se uplatňuje spinodální rozpad je i soustava AgCu, kterou uvádí **Obrázek 17**. Na tomto obrázku je pro nanočástice o velikosti 20nm a teplotu 730°C znázorněna závislost molární Gibbsovy energie fáze FCC na složení této fáze. Závislost byla vypočtena metodou CALPHAD se zahrnutím dodatkové energie povrchu (viz. **kapitola 6**). Tato závislost vykazuje dva inflexní body S1 a S2. Tyto inflexní body lze nalézt na křivkách Gibbsovy energie fáze FCC platných také pro jiné rozměry nanočástic nežli 20nm a také na křivce platné pro kompaktní materiál (bulk slitiny AgCu). Závislost Gibbsovy energie fáze se dvěma inflexními body a tím i charakteristickým zvlněním je nutnou podmínkou pro spinodální rozpad fáze.

K spinodálnímu rozpadu dochází pro nanoslutinu AgCu (viz **Obrázek 17**.) tvořenou primární fází FCC, jejíž celkové chemické složení leží na křivce v oblasti mezi inflexními body S1 S2, velmi snadno náhodnou lokální fluktuací chemického složení primární fáze FCC. Tímto transformačním dějem vznikají v mikrostruktuře periodicky se střídající oblasti bohaté a chudé na zvolenou (Ag či Cu) složku. K dosažení rovnovážného stavu postačuje proto pouze difúze, která změní nerovnovážné složení střídajících se obohacených fázových oblastí na složení odpovídající termodynamické rovnováze dle hranic rozpustnosti ve fázovém diagramu. Výsledkem je koexistence fází (FCC_{Cu} + FCC_{Ag}), jejichž chemické složení je dáno body dotyku společně tečny s křivkou Gibbsovy energie fáze FCC.

Pro případ nanočástic AgCu velikosti 20nm (**Obrázek 17**.) se uplatní spinodální rozpad, pokud se reprezentativní bod chemického složení a teploty se nachází v oblasti „A“ tj. mezi dvěma spinodálními hranicemi. Pokud se reprezentativní bod nachází v oblastech „B1“ a „B2“ spinodální rozpad nemůže proběhnout, protože náhodná fluktuace nevede ke snížení, ale vede ke zvýšení celkové Gibbsovy energie.

Kompaktní slitiny (uvedený příklad AgCu nevyjímaje) mohou vykazovat nejen spinodální rozpad v oblasti mezi spinodálními hranicemi ale i nukleační mechanismus vzniku nové fáze¹⁶, který se uplatní v oblastech mezi spinodálními a bimodálními hranicemi (oblasti „B1“ a „B2“ viz. **Obrázek 11**.). Při transformaci nukleačním mechanismem je však nutné překonat nukleační bariéru zárodku nové fáze. K překonání této bariéry jsou vhodné podmínky u kompaktních materiálů nikoliv u nanočástic. Nukleační typ transformace se proto u nanočástic v oblastech mezi spinodálními a binodálními hranicemi („B1“ a „B2“ viz. **Obrázek 11**.) nemůže uplatnit a tak

nanočástice s chemickým složením a teplotou spadajícími do těchto dvou oblastí „B1“ a „B2“ nepodléhají fázové transformaci za vzniku fází FCC_Cu + FCC_Ag dle rovnovážného fázového diagramu.



Obrázek 17. Konstrukce fázového diagramu nanoslittiny AgCu o velikosti nanočástic 20nm^{LIX}.

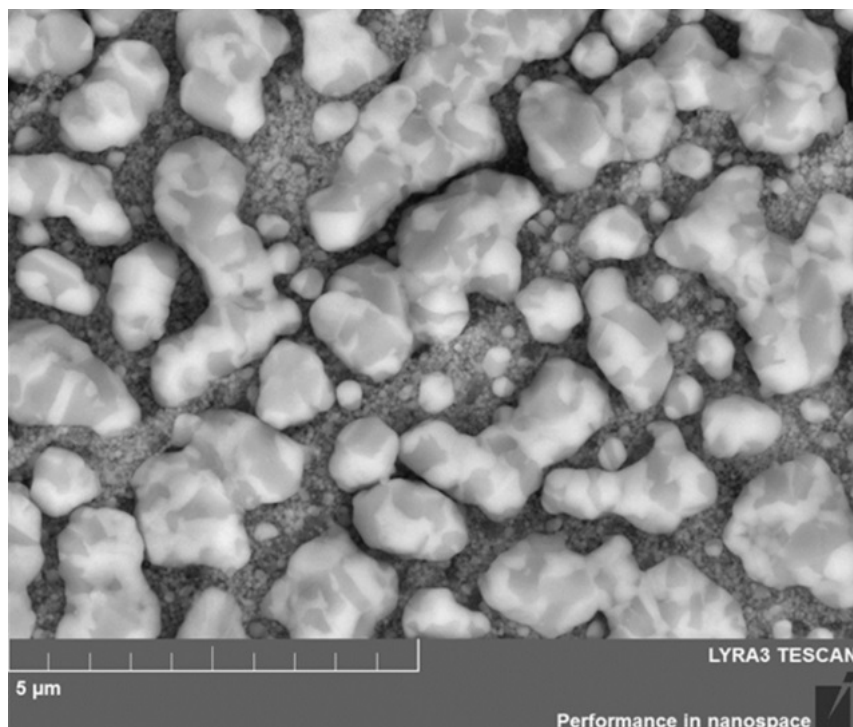
Horní obrázek: křivky molární Gibbsovy energie taveniny (červená) a tuhého FCC roztoku (modrá) nanočástic o velikosti 20nm za eutektické teploty 730°C a tlaku 1Atm. S1, S2 – inflekční body. NPe bod dotyku společné tečny reprezentující polohu eutektického bodu. Spojnice mezi horním a dolním obrázkem jsou pomocné linie ukazující na polohu reprezentativních bodů na spinodálních a binodálních hranicích. Dolní obrázek: fázový diagram nanoslittiny AgCu. Hranice fázových oblastí nanoslittiny AgCu včetně binodálních hranic (modré linie), hranice spinodálního rozpadu (červené tečkované linie). A – oblast spontánního spinodálního rozpadu, B1, B2 – nukleační oblast pro fázi FCC–Ag a FCC–Cu, E350, E450 – experimentální binodály pro nanočástice žiháne při 350 a 450 °C.

^{LIX} Sopoušek J., Zobač O., Buršík J., Roupcová P., Vykoukal V., Brož P., et al., Heat-Induced Spinodal Decomposition of Ag–Cu Nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17/42 (2015), 28277-28285, <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP00198F>

Reálné chování nanočástic při teplotní expozici je obvykle projevem více dějů. Platí to i v případě sledování teplotní stability nanočástic slitiny AgCu. Zde je výsledné chování při postupném ohřevu vzorku nanočástic na 350°C rychlostí 5K/min důsledkem spinodální transformace nanočástic, degradace organické ochranné vrstvy a sintrace. Ve struktuře po ohřevu, kterou uvádí **Obrázek 18**. lze identifikovat nanočástice AgCu, jako velmi malé objekty mezi objekty většími (1 – 2 μm). Malé objekty jsou nanočástice AgCu v nichž probíhá spinodální rozpad. Větší částice vznikly sintrací rozpadlých nanočástic. U větších částic jsou patrné tmavé a světlé oblasti odpovídající chemickému složení fáze FCC_Ag a FCC_Cu.

Nanočástice kovů a jejich binárních slitin s FCC strukturou podléhající spinodálnímu rozpadu jsou perspektivními materiály pro katalýzu^{42, 54, 49}. Zejména ty z nich, které jsou tvořeny katalytickými kovy (Ni, Pt, Pd, Cu, ...). Předpokládá se, že potenciální katalytický účinek FCC kovů a jejich slitin ve formě nanočástic a nanoslutin může být vyšší nežli u těchto materiálů ve formě kompaktní. Jedním z důvodů pro toto očekávání je možnost optimalizovat velikost parametru krystalové mřížky, který je funkcí jak chemického složení katalyzátoru, tak i velikosti nanočástic použitých pro katalýzu. Zde se otevírají nové možnosti, vzhledem k absenci nukleačního mechanismu transformace jádra nanočástic v oblastech („B1“ a „B2“ viz. **Obrázek 11**). Použitelná variabilita chemického složení katalyzátorů ve formě nanočástic je tak širší a parametr mřížky s ní související lze měnit ve větším rozmezí.

Spinodální rozpad je jednou ze základních fázových transformací v tuhém stavu, které podléhají nanočástice tvořené zejména FCC kovy. Autorem a jeho spolupracovníky byly v posledním období v rámci projektu GACR následující typy nanočástic: CuNi, AgCu, AuNi. Výsledky práce na těchto a dalších nanoslutinách (AgSn, AgSnCu) a poznatky z chování nanočástic čistých kovů uvedené soustavy tvořící umožňují získat hlubší porozumění o termodynamice fázových transformací v těchto materiálech. Získané poznatky byly publikovány nebo jsou k publikaci připravovány.



Obrázek 18. Mikročástice AgCu (1 – 2 μm) vznikající sintrací nanočástic AgCu (20nm) po jejich spinodálním rozpadu za teploty 350 °C.

7 ZÁVĚR

Předkládané teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení poskytují přehled vědecké odborné aktivity autora během jeho dlouholetého profesního působení v akademické sféře. Převážná většina výsledků vědecké práce byla materiálně zajištěna pracovištěm Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity a od r. 2011 i Středoevropským technologickým institutem v Brně (CEITEC MU). Nicméně získaných výsledků autora by nebylo možné dosáhnout bez spolupráce s Ústavem fyziky materiálů AVČR a Ústavem materiálových věd a inženýrství Fakulty strojní VUT v Brně.

Z obsahu jednotlivých kapitol je možné vyvozovat vědecký profil autora a jeho kompetence v předloženém oboru, který je zaměřen na chemii nových materiálů na bázi slitin kovů ve formě kompaktní i ve formě nanočástic. Výsledky práce spadají do vědeckého výzkumu vlastností materiálů a mají dopad i na technologii materiálů a jeho zpracování.

Za důležité etapy, které reflektují profesní dráhu autora a současně dokládají výsledky jeho pedagogické a vědecké odborné činnosti, je možné považovat následující klíčové body.

- **Výchova studentů**

Odborné a pedagogické vedení studentů na všech úrovních vysokoškolského studia včetně studia doktorského zejména v materiálové a fyzikální chemii a to nejen na Přírodovědecké fakultě MU ale i na VUT v Brně. Autor je garantem akreditovaného magisterského a doktorského programu oboru „Materiálová chemie“.

- **Kontinuální produkce nových vědeckých poznatků**

Zahrnuje studium rovnovážných stavů multikomponentních soustav, které jsou bází nově vyvíjených materiálů (žáropevné oceli, alternativy pájecích slitin, niklové slitiny, atd.). Práce autora postihuje i kinetiku difúzí řízených transformací (svary, návary, ochranné povlaky, atd.) a studium metalických nanočástic.

- **Vytvoření vědecké skupiny termické analýzy**

V rámci specifického výzkumu byl autor hlavním aktérem založení specializovaného pracoviště pro termickou analýzu a je odpovědným pracovníkem za tuto laboratoř. Jedná se o pracoviště vybavené přístrojovou technikou umožňující získávat výsledky na špičkové vědecké úrovni s jedinečnou technikou pro výzkum slitin a jejich nanočástic. V laboratoři je veden vlastní výzkum podpořený projekty autora a projekty spolupracovníků. Laboratoř také zajišťuje experimentální program spolupráce se zahraničními pracovišti.

- **Zavedení techniky syntézy nanočástic kovů a její vývoj**

Z podnětu autora a za podpory Ústavu chemie bylo zřízeno laboratorní pracoviště pro syntézu nanočástic kovů. Autor zajišťuje vzdělávání studentů a svými projekty zavádění nových metod syntézy nanočástic.

- **Aplikace výsledků do komerční sféry**

Předávání vědeckých informací (predikce a výpočty fázových diagramů a simulace difúzí řízených dějů) zájemcům z komerční sféry. Dlouholetá spolupráce s Ústavem jaderných paliv na výzkumu slitin zirkonia a žárovevých ocelí pro energetiku.

- **Zapojení do mezinárodního výzkumu**

Zejména v rámci projektů COST probíhala součinnost na vývoji nových materiálů, která přerostla ve spolupráci se zahraničními pracovišti (viz. spoluautorství publikací).

Tematická oblast výzkumu zaměřená na shora uvedené body a to na ty, které se dotýkají rovnovážných stavů materiálů a na kinetiku jejich fázových transformací je oblastí, která je v současnosti metodologicky relativně ustálena. Nové impulzy do této oblasti výzkumu jsou dány

především požadavky na nové konstrukční materiály kompaktního typu. Vědecká práce v této oblasti je zaměřena převážně na kvantitativní rozšiřování informací o těchto materiálech a tvorbu materiálově orientovaných databází vlastností.

Podstatně prudší vývoj je možné konstatovat a nadále očekávat pro materiálový výzkum spojený s nanotechnologiemi. Dosažené výsledky autora zejména v oblasti experimentálního studia fázových transformací nanočástic slitin jsou na mezinárodní úrovni a publikované výsledky jsou jedinečné. Podmínky na pracovišti autora, realizace získaného projektu a podpora ze strany CEITEC MU jsou dobrou zárukou dalšího výzkumu nanostrukturovaných materiálů. Základní výzkum v teoretické a zejména experimentální oblasti je současně výzvou pro autora tohoto dokumentu.

Poděkování

Podstatné části výsledků uvedených i naznačených v těchto tezích by nebylo dosaženo bez spolupráce autora s brněnskou termodynamickou skupinou, kterou neformálně tvoří pracovníci brněnských institucí zabývající teoretickým a experimentálním studiem fázových diagramů materiálů. Zejména se jedná o pracovníky Ústavu chemie Přírodovědecké fakulty MU, Ústavu fyziky materiálů AVČR a Ústavu materiálových věd a inženýrství FS VUT. Poděkování patří všem mým (zde pro obsáhlost nejmenovaným) kolegům, technikům a studentům jak z akademického i tak z neakademického prostředí.

8 CITOVANÁ LITERATURA

1. Meijering J.L., Calculation of the Nickel-Chromium-Copper Phase Diagram from Binary Data, *Acta Metallurgica*, 5 (1957), 257–264.
2. Kaufman, L., In Rudman, P.S. et al. eds. *Phase Stability in Metals and Alloys*, McGraw-Hill, New York (1967).
3. Oates W.A., Wenzl H., Mohri T., Putting More Physics into CALPHAD Solution Models, *CALPHAD*, 20/1 (1996), 37-45.
4. Sanunders N., Miodovnik A.P., *CALPHAD Calculation of Phase Diagrams, Comprehensive Guide*, Elsevier, 1998.
5. Sundman B., Ågren J., A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Applications, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 42 (1981), 297–301.
6. Redlich O., Kister A.T., Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry*, 40 (1948), 345–348.
7. Brosh E., Makov G., Shneck R.Z., Application of CALPHAD to High Pressures, *CALPHAD*, 31 (2007), 173–85.
8. Wei X., Chen Q., Korzhavyi P.A., Selleby M., An Improved Magnetic Model for Thermodynamic Modeling', *CALPHAD*, 39 (2012), 11–20.
9. Lee J, Park J, Tanaka T, Effects of interaction parameters and melting points of pure metals on the phase diagrams of the binary alloy nanoparticle systems: A classical approach based on the regular solution model, *CALPHAD*, 33/2 (2009), 377-381.
10. Thermo-Calc Software. *Thermo-Calc Software* [online]. 2016, poslední revize 19.4.2016 [cit. 2016-03-24]. Dostupné z: <http://www.thermocalc.com/>
11. CompuTherm LLC. *Pandat* [online]. 2016 [cit. 2016-03-24]. Dostupné z: <http://www.computherm.com/>
12. GTT Technologies. *FactSage* [online]. 2016 [cit. 2016-03-24]. Dostupné z: <http://gtt.mch.rwth-aachen.de/gtt-web/factsage>
13. National Physical Laboratory, UK. *MTDATA Software* [online]. 2016 [cit. 2016-03-24]. Dostupné z: <http://resource.npl.co.uk/mtdata/mtdatasoftware.htm>
14. Dinsdale A., Watson A., Kroupa A., Vrestal J., Zemanova A., Vizdal J., *Atlas of Phase Diagrams for Lead/Free Soldering*, COST 531, 1 (2009).
15. Dinsdale A.T., SGTE Data for Pure Elements, *CALPHAD*, 15 (1991), 317-425.
16. Porter D.A., Easterling K.E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, The Thetford Press Ltd., Englang (1986).
17. Engström A., Höglund L., Ågren J., Computer Simulation of Diffusion in Multiphase Systems, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25 (1994), 1127–34.
18. Andersson J.O, Helander T., Höglund L., Shi P., Sundman B., Thermo-Calc & DICTRA, Computational Tools for Materials Science, *CALPHAD*, 26 (2002), 273–312.
19. Boettinger J.W., Kattner U.R., Moon K.W., *DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*, NIST Recommended Practice Guide 960-15, 2006.
20. Hajra, J.P., and S. Acharya, Thermodynamics and Phase Equilibria Involving Nano Phases in the Cu-Ag System, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4 (2004), 899–906.
21. Kaptay G., Approximated equations for molar volumes of pure solid fcc metals and their liquids from zero Kelvin to above their melting points at standard pressure, *Journal of Materials Science*, 50/2 (2015), 678-687.

22. Buffat P., Borel J.P., Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles, *Physical Review*, A13 (1976), 2287–2298.
23. Bai J.G., Zhang Z.Z., Calata J.N., Lu G.Q., Low-Temperature Sintered Nanoscale Silver as a Novel Semiconductor Device-Metallized Substrate Interconnect Material, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 29 (2006), 589–93.
24. Sánchez-Ramírez J.F., Pal U., Nolasco-Hernández L., Mendoza-Álvarez J., Pescador-Rojas J.A., Synthesis and Optical Properties of Au-Ag Alloy Nanoclusters with Controlled Composition, *Journal of Nanomaterials*, 2008(2008), 1–9.
25. Tabatabaei S., Kumar A., Ardebili H., Loos P.J., Ajayan P.M., Synthesis of Au–Sn alloy nanoparticles for lead-free electronics with unique combination of low and high melting temperatures, *Microelectronics Reliability*, 52/11 (2012), 2685–2689.
26. Sim K., Lee J., Phase stability of Ag-Sn alloy nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 590 (2014), 140-146.
27. Park J., Lee J., Phase Diagram Reassessment of Ag–Au System Including Size Effect, *CALPHAD*, 32/1 (2008), 135–141.
28. Garzel G., Janczak-Rusch J., Zabdyr L., Reassessment of the Ag–Cu Phase Diagram for Nanosystems Including Particle Size and Shape Effect, *CALPHAD*, 36 (2012), 52–56.
29. Saurabh B., Haverty M.G., Arroyave R., Goddard W.A., Shankar S.G., Phase Stability in Nanoscale Material Systems: Extension from Bulk Phase Diagrams, *Nanoscale*, 7/21 (2015), 9868-9877.
30. Castro T., Reifengerger R., Choi E., Andres R.P., Size-dependent Melting Temperature of Individual Nanometer-sized Metallic Clusters, *Physical Review B.*, 42 (1990), 8548-8557.
31. Shin K, Kim D.H., Yeo S.C., Lee H.L., Structural Stability of AgCu Bimetallic Nanoparticles and their Application as a Catalyst: A DFT Study, *Catalysis Today*, 185/1 (2012), 94–98.
32. Chee S-S., Lee J-H., Preparation and oxidation behavior of Ag-coated Cu nanoparticles less than 20 nm in size, *Journal of Materials Chemistry C*, 2/27 (2014), 5372-5381.
33. Shin K, Kim D.H., Lee H.M., Catalytic Characteristics of AgCu Bimetallic Nanoparticles in the Oxygen Reduction Reaction, *ChemSusChem*, 6/6 (2013), 1044–1049.
34. Betancourt-Galindo, R., Reyes-Rodríguez P. Y., Puente-Urbina B. A., Avila-Orta C. A., Rodríguez-Fernández O. S., Cadenas-Pliego G., et al., Synthesis of Copper Nanoparticles by Thermal Decomposition and Their Antimicrobial Properties', *Journal of Nanomaterials*, 2014 (2014), 1–5.
35. Taner M., Sayar N., Yulug I.G., Suzer S., Synthesis, Characterization and Sntibacterial Investigation of Silver–Copper Nanoalloys, *Journal of Materials Chemistry*, 21/35 (2011), 13150, 2011.
36. Auten B.J., Hahn B.P., Vijayaraghavan G., Stevenson K.J., Chandler B.D., Preparation and Characterization of 3 Nm Magnetic NiAu Nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008), 5365–72.
37. Petrović S., Milovanović D., Salatić B., Peruško D., Kovač J., Dražić G., et al., Composition and Structure of NiAu Nanoparticles Formed by Laser Ablation of Ni Target in Au Colloidal Solution, *Materials Chemistry and Physics*, 166 (2015), 223–32.
38. Xiao Y., Sun G., Asakura H., Tanaka T., Chen X., Yuan Y., et al., Development of Palladium Surface-Enriched Heteronuclear Au-Pd Nanoparticle Dehalogenation Catalysts in an Ionic Liquid, *Chemistry – A European Journal*, 19 (2013), 1227–34.

39. Wang X., Sun S., Huang Z., Zhang H., Zhang S., Preparation and Catalytic Activity of PVP-Protected Au/Ni Bimetallic Nanoparticles for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Basic NaBH₄ Solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014), 905–16.
40. Scherrer P., Estimation of the Size and Internal Structure of Colloidal Particles by Means of Röntgen, *Nachrichten Ges. Wiss. Göttingen*, 2 (1918), 96–100.
41. Zelenka F., Brož P., In *Nanocon 2014*, Study of Surface Effects on Ag-Cu Nanoparticles by Knudsen Effusion Mass Spectrometry, Tangerang, 2014.
42. Shi D., Jing S., Fang D., Mingqing C., Bingxiao H., Temperature-tunable catalytic property of Pd–M (Ag, Cu) bimetallic nanoparticles stabilized by thermal-sensitive PDEAm-g-PAN/PSt polymeric microspheres, *Reactive and Functional Polymers*, 73/8 (2013), 1015–1021.
43. Jo Y. H., Jung, I., Choi C.S., Kim I., Lee H.M., Synthesis and Characterization of Low Temperature Sn Nanoparticles for the Fabrication of Highly Conductive Ink, *Nanotechnology*, 22 (2011), 225701.
44. Koppes J. P., Grossklaus K.A., Muza A.R., Revur R.R., Sengupta S., Rae A., et al., Utilizing the Thermodynamic Nanoparticle Size Effects for Low Temperature Pb-Free Solder, *Materials Science and Engineering B*, 177 (2012), 197–204,
45. Jiang H-J., Moon K-S., Lu J., Wong C.P., Conductivity Enhancement of Nano Silver-Filled Conductive Adhesives by Particle Surface Functionalization, *Journal of Electronic Materials*, 34 (2005), 1432–39.
46. Hoflund G., Hazos Z., Salaita G., Surface Characterization Study of Ag, AgO, and Ag₂O Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy, *Physical Review B*, 62 (2000), 11126–33.
47. Ide E., Angata S., Hirose A., Kobayashi K., Metal-metal Bonding Process Using Ag Metallo-Organic Nanoparticles, *Acta Materialia*, 53 (2005), 2385–93.
48. Jiang H., Moon K.S., Wong C.P., Tin/silver/copper Alloy Nanoparticle Pastes for Low Temperature Lead-Free Interconnect Applications, *IEEE* (2008), 1400–1404.
49. Schramm L., Behr G., Löser W., Wetzig K., Thermodynamic Reassessment of the Cu-O Phase Diagram, *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, 26/6 (2005), 605–612.
50. García-Ojalvo J., Lacasta A.M., Sancho J. M., Toral R., Phase Separation Driven by External Fluctuations, *Europhysics Letters*, 42 (1998), 125–130.
51. Atanasov I., Ferrando R., Johnston R.L., Structure and Solid Solution Properties of Cu–Ag Nanoalloys, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26/27 (2014), 275301.
52. Chul Y.S., Kim D.H., Shin K., Lee H.M., Phase Diagram and Structural Evolution of Ag–Au Bimetallic Nanoparticles: Molecular Dynamics Simulations, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012), 279-291.
53. Guisbiers G., Khanal S., Ruiz-Zepeda F., Puente J.R., Yacaman M.J., Cu–Ni Nano-Alloy: Mixed, Core–shell or Janus Nano-Particle?, *Nanoscale*, 6 (2014), 14630–35.
54. Wei H.H., Yen C.H., Lin H-W., Tan C-S., Synthesis of Bimetallic Pd–Ag Colloids in CO₂-Expanded Hexane and Their Application in Partial Hydrogenation of Phenylacetylene, *The Journal of Supercritical Fluids*, 81 (2013), 1–6.

9 ABSTRAKT

Předkládané teze shrnují výsledky autora v oblasti materiálové chemie zaměřené na kompaktní materiály a nanočástice slitin. Obsahem je stručné představení hlavních metodik teoretické a experimentální práce autora. V první části je stručně představena metoda CALPHAD používaná autorem pro výpočty a predikce fázových diagramů. Na tuto část navazuje stručný popis metody používané pro simulace difúzí řízených fázových transformací. Tyto metody jsou používány autorem k predikci experimentálního chování materiálů. Prezentovány jsou příklady aplikací pro moderní žárovečné oceli, svary a na materiály, které byly zkoumány v souvislosti s vývojem bezolovnatých pájek. Důležitá část tezí je věnována studiu nanočástic slitin. Z experimentálních metod je zmíněna termická analýza, která je autorem používána pro studium jak kompaktních materiálů tak i nanočástic kovů a jejich slitin. Jsou také představeny experimentální postupy pro syntézu a charakterizaci nanočástic. Důležitou součástí jsou příklady aplikací nanoslitin a představení termodynamiky spinodální fázové transformace nanoslitin.

ABSTRACT

The presented document summarizes the results of the author in the field of material chemistry focusing on bulk materials and nanoalloys. It contains a brief overview of main methods of theoretical and experimental work of the author. The first part introduces shortly the CALPHAD approach that is used for calculations and predictions of phase diagrams. This is followed by a brief description of the methods used for simulation of diffusion controlled phase transformations. These methods are used by the author to predict the experimental behaviour of materials. The methods are applied to modern heat resistant steels, welds, and other materials that have been investigated in relation with the development of lead-free solders. The important part of the work is devoted to the study of nanoalloys. The text includes also a chapter of thermal analysis used by the author for study of compact materials and nanoalloys. Main experimental procedures of synthesis and characterization of nanoalloys are also described. Important parts of the work are also applications of nanoalloys and thermodynamics analysis of nanoalloy spinodal phase transformation.