

VYUŽITÍ DSC PŘI STANOVENÍ FÁZOVÝCH DIAGRAMŮ SLITIN

Jiří Sopoušek, Pavel Brož

Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav chemie, Kotlářská 2, 61137, Brno
E-mail: sopousek@chemi.muni.cz, broz@chemi.muni.cz

Příspěvek stručně uvádí některá experimentální specifika získávání DSC signálu slitin kovů, jsou-li tyto výstupy po vyhodnocení určeny pro konstrukci rovnovážného fázového diagramu. Příspěvek předkládá čtenáři dále možnost použít metodu CALPHAD, k predikci závislosti entalpie sledovaného vzorku na teplotě a jak tuto predikci použít k jednoduché simulaci signálu DSC.

1. ÚVOD

Metoda diferenciální skenování kalorimetrie (DSC) je používána v mnoha oborech základního i aplikovaného výzkumu pro sledování tepelných projevů širokého spektra materiálů. V současnosti je tato technika velmi dobře instrumentálně zvládnuta a je možné používat přístroje s vysokou přesností a citlivostí. Komerčně jsou vyráběny nejen přístroje, ale k nim jsou také dodávány specializované programy k jejich ovládání a zpracování získaných experimentálních dat. Takto získané výsledky jsou důležité pro získávání dat pro konstrukci fázových diagramů slitin.

Zmíněná DSC instrumentace je velmi dobrým nástrojem pro sledování fázových transformací slitin kovů zejména za teplot předcházejících jejich tání. Experimentální data o poloze hranic v těchto fázových oblastech získaná metodikou DSC velmi dobře doplňují fázová data získaná jinými technikami (např. mikroanalýzou koexistujících fází po dlouhodobých izotermních žháních). Všechny tyto dat lze dobře použít pro sestavení fázových diagramů.

Paralelně s experimentálními metodikami lze získávat fázové diagramy slitin také výpočtem s použitím metody CALPHAD /1/. Výstupem této metody jsou nejen fázové diagramy ale i jejich predikce včetně predikcí termodynamických funkcí. Pro DSC analýzu je pak důležitá i možnost predikce entalpie sledovaného vzorku.

2. POUŽITÁ INSTRUMENTACE

Všechny experimentální výsledky, které jsou uváděny tímto příspěvkem, byly získány přístrojem firmy Netzsch STA 409 CD/3/403/5/G, viz. /2/, kterým je vybavena Laboratoř termické analýzy (TA) na Ústavu chemie PŘ.F MU, viz. /3/. Přístroj umožňuje mimo jiného provádět DSC experiment typu „heat flux“. Konstrukce pece použitého kalorimetru je z Al_2O_3 s teplotním rozsahem 25-1450°C. Rychlost ohřevu: 0,1-40 K/min, rychlost chlazení z 1450 na 800°C 0,1-20K/min.

3. EXPERIMENTÁLNÍ SPECIFIKA

Sledování slitin kovů metodou DSC klade specifické nároky na používané laboratorní postupy. Jedním z důležitých faktorů je obvykle snadná oxidace těchto vzorků zvláště za vysokých teplot a jejich reaktivita s běžně používanými kelímky. Je proto vhodné používat inertní plyn např. Ar 6N (v některých případech je nutno vyloučit dusík). Často je nutno zvyšovat čistotu plynu zejména eliminací kyslíku deoxidačními trapy. Při volbě materiálu kelímku je třeba dbát zvýšené opatrnosti, zejména pro nové typy vzorků za vyšších teplot (nad 500°C) ale i nižších pokud je vzorek v kapalném stavu. Dobrou kombinací je běžný kelímek z Al_2O_3 keramiky ale opatřený ochranou vrstvou oxidu yttria.

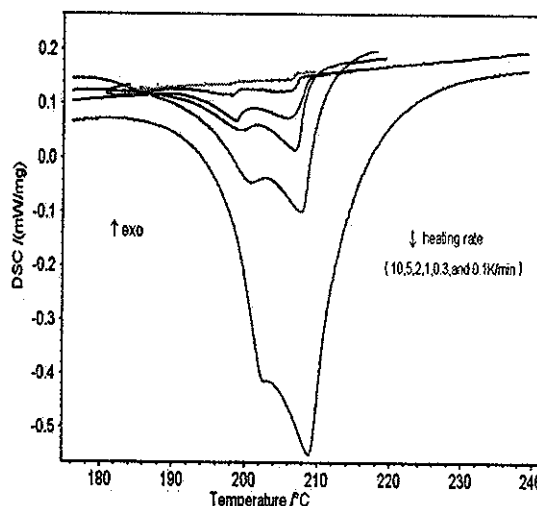
Fázový diagram je grafickou reprezentací soustavy nacházející se v termodynamické rovnováze. Z pohledu rovnováhy je proto nutné si uvědomit, že ohřev i chlazení vzorku

při DSC měření je dynamickým dějem spojeným s přestupem tepla a principiálně není dosažitelný rovnovážný stav.

Možností, jak se rovnovážnému stavu alespoň přiblížit, je snižování rychlosti ohřevu (viz Obr. 1). Přičemž není vhodné mezi jednotlivými experimenty s různou rychlostí ohřevu vzorek nechat zchladnout na teplotu pod sledovaný experimentální teplotní interval. Také chladnoucí sekvence je třeba realizovat s nízkou rychlostí chladnutí. Snižováním rychlosti ohřevu dochází k negativnímu poklesu DSC signálu a nakonec jeho zániku v teplotním šumu pozadí. Tento limit je základní charakteristikou kvality používaného přístroje. Podmínkou pro dobré měření je také celistvý vzorek slitiny.

Nezanedbatelnou výhodou měření za snižování rychlostí ohřevu je, že dochází k separaci a lepšímu rozlišení píků signálu slitin. Můžeme tak pozorovat separovaně tepelné efekty, které při vyšších rychlostech často splývají v pík jediný. Spolehlivé měření za teplot blízkých liquidu je možné v případě, že dochází k výrazné změně fázového složení a sledované fáze se liší dostatečně tepelnou kapacitou. Tyto nutné podmínky pro zachycení dobrého DSC signálu jsou v oblastech výrazně pod teplotou solidu zpravidla ztíženy obvykle pomalou kinetikou fázových přeměn.

Používání nízkých rychlostí skýtá několik technických úskalí (daných nutností kalibrace na teplotu a citlivost) nicméně je dobrou metodou pro přesné stanovení fázových hranic vícesložkových slitin s komplikovaným signálem při teplotě v blízkosti solidu a liquidu. Časově náročné kalibrace lze v příznivých případech eliminovat použitím vnitřního standardu čistého kovu v kelímku se vzorkem, nebo je také možná extrapolace na spolehlivě kalibrovanou rychlost ohřevu.

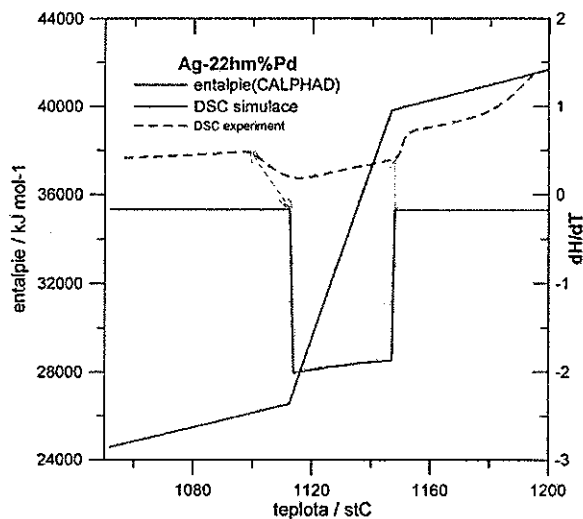


Obr. 1.: Závislost signálu DSC na rychlosti ohřevu (slitina Sn-1,5hm%Ag-0,7%Cu-9,5%In).

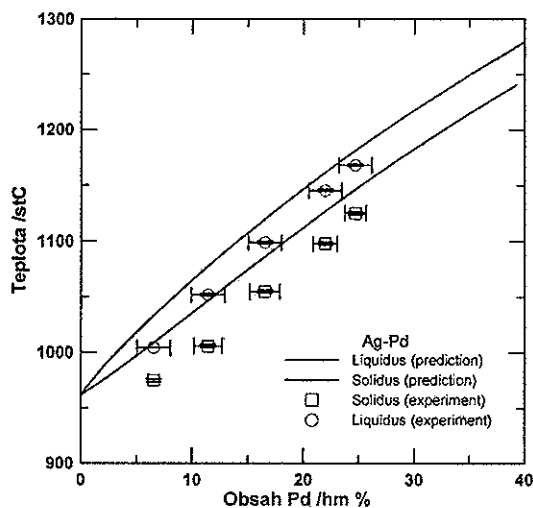
4. METODA CALPHAD A JEJÍ VÝSTUPY

Termodynamické vlastnosti slitin kovů včetně jejich fázových diagramů je možné získat pomocí běžně používané metody CALPHAD [1]. Tato metoda je založena na hledání minima celkové Gibbsovy energie soustavy. Důležitým nutným vstupem je databáze termodynamických parametrů fází vyskytujících se v soustavě. Získané řešení obsahuje také predikovanou hodnotu molární entalpie soustavy (viz Obr. 2). Derivace entalpie dle teploty je pro techniku DSC důležitou veličinou, neboť je proporcionální DSC signálu a využívá se k simulaci křivek DSC [4]. Zjednodušený způsob, jak využít metody CALPHAD pro predikci experimentálního DSC signálu je uveden na Obr. 2 a Obr. 3. Spočívá v predikci teplotní závislosti entalpie z níž je numericky vypočtena derivace entalpie. V případě, že je predikce kvalitativně správná (tj. souhlasí typ fázové přeměny), lze přiřadit k sobě odpovídající predikované a experimentální hodnoty solidu a liquidu. Následně můžeme porovnat hranice fázových polí ve fázovém diagramu (viz Obr. 3). Pozorování rozdílů mezi predikcí a experimentem je při použití metody CALPHAD běžné. V případě, že je tento rozdíl významný, je použit provedený experiment k zpětnému upřesnění termodynamických parametrů fází použitých metodou CALPHAD (tzv. „assessment“).

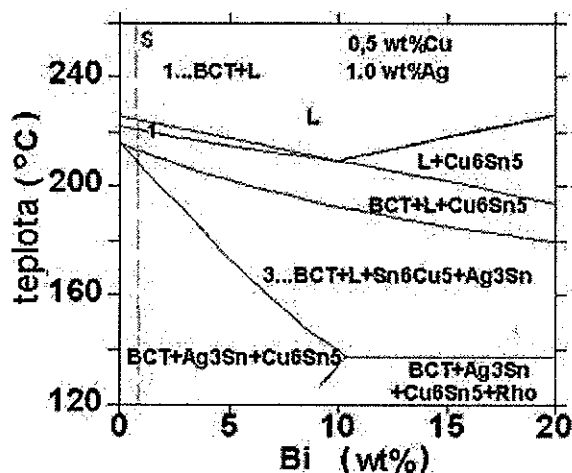
Na Obr. 3 je uvedena experimentální přesnost stanovení solidu a liquidu. Experiment se od predikce liší, ale typ fázové přeměny souhlasí. Experimentální body jsou doplněny i o intervaly spolehlivosti. Je zřejmé, že přesnost stanovení teploty metodou DSC je při dobré teplotní kalibraci výrazně vyšší nežli přesnost stanovení složení vzorku. Tato skutečnost je dána technikou stanovení chemického složení. V tomto případě byla použita EDX analýza, která je pro sledování slitin kovů používána velmi často.



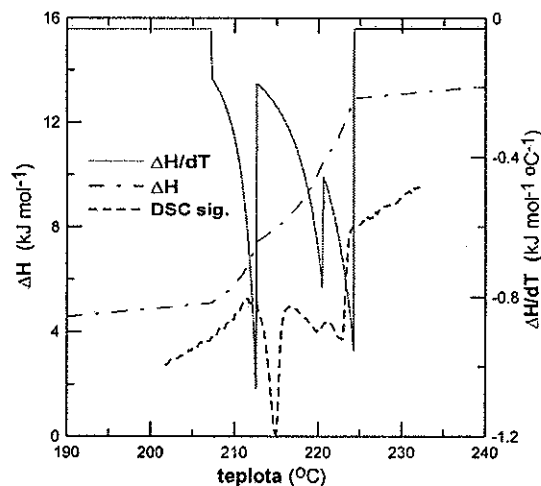
Obr. 2.: Metodika přiřazení a odečtu teploty solidu a liquidu pro slitinu Ag-22hm%Pd.



Obr. 3.: Predikovaná křivka liquidu a solidu slitiny Ag-Pd v porovnání s experimentálně naměřenými hodnotami.



Obr. 4.: Predikovaný fázový diagram soustavy Sn-3,5hm%Ag-0,3%Cu-1%B. vypočtený metodou CALPHAD. Ohřev této slitiny sledované technikou DSC je znázorněna přerušovanou čarou.



Obr. 5.: Predikovaná teplotní závislost molární entalpie vzorku a její numerická derivace dle teploty doplněná o DSC experiment (ohřev 0,3K/min). Slitina Sn-3,5hm%Ag-0,3%Cu-1%B.

Aplikace metody CALPHAD pro získání simulovaného DSC signálu je pro binární slitiny Ag-Pd triviální. Vícesložkové slitiny (viz Obr. 4 a Obr. 5, zde pájka typu SAC s příměsí

bismutu, tj. čtyřsložková soustava) obvykle poskytují komplexní DSC signál a v tomto případě je predikce DSC signálu metodou CALPHAD velmi užitečná. Na Obr. 4 je vidět, že dle predikce fázového diagramu lze očekávat v oblasti blízké liquidu a solidu čtyři fázové transformace. Obr. 5, pak poskytuje pro tento případ predikci derivace entalpie a její teplotní derivaci. Za rychlosti ohřevu 0.3K/min dochází k rozlišení původně komplexního píku na signál s třemi minimy. Z porovnání predikovaného a experimentálního DSC signálu lze zjistit, kterým extrémům odpovídají hranice fázových oblastí na Obr. 4. Tímto způsobem experimentálně stanovíme 4 význačné transformační teploty z jednoho experimentu.

5. ZÁVĚR

Termická analýza a to především metoda DSC patří ke standardním nástrojům pro získávání experimentálních dat vhodných ke konstrukci fázových diagramů. Ke studiu vícesložkových slitin je k získání kvalitních experimentálních údajů vhodný přesně teplotně kalibrovaný přístroj s vysokou citlivostí. Získávaný DSC signál reálných slitin je zpravidla složen z více tepelných efektů, které se mohou při běžných rychlostech ohřevu překrývat. Mimo to je tento signál deformován dynamickým vedením tepla mezi vzorkem a termočlánkem. Tyto experimentálně pozorované obtíže může za vhodných podmínek eliminovat dobře vedený experiment při nízkých rychlostech ohřevu. Důležitým aspektem vedoucím k porozumění pozorovaného signálu je jeho porovnání se signálem simulovaným, který může poskytnout metoda CALPHAD. Existence vzájemné konzistence mezi experimentálními DSC křivkami a fázovými diagramy získanými metodou CALPHAD nejen pomáhá v termické analýze ale současně potvrzuje správnost termodynamických parametrů uložených v databázích pro tuto metodu.

Poděkování

Přístroj STA409 byl získán v rámci výzkumného záměru „Fyzikální a chemické vlastnosti pokročilých materiálů a struktur“ (MŠMT0021622410) a OC09010 (COST MP0602), práce je podpořena i projektem GA ČR 106/09/0700.

LITERATURA

- 1/ N. Saunders and A.P. Miodovnik, 'CALPHAD (calculation of phase diagram) – A Comprehensive Guide'; 1998, Amsterdam, Elsevier Science.
- 2/ E. Kaisersberger, E. Post, *Thermochim. Acta* 324 (1998) 197.
- 3/ WWW stránky Laboratoře TA: <http://www.sci.muni.cz/~sopousek/index.html>
- 4/ W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon and J. H. Perepezko, "DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing", 2006, Washington, National Institute of Standards and Technology.

Abstract

USE OF DSC FOR PHASE DIAGRAM CONSTRUCTION

Jiří Sopoušek, Pavel Brož

Masaryk University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Kotlářská 2, 61137, Brno

The contribution deals with technique of the phase diagram construction of alloys by means of DSC technique. The introduction of CALPHAD approach is given and used for prediction both phase diagram and enthalpy of samples. A simple way how to deal with temperature dependence of enthalpy of a sample for obtaining the simulated DSC signal is present.

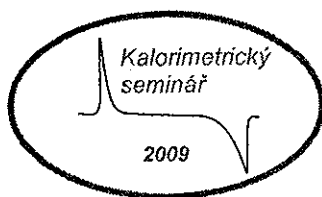
Keywords: thermal analysis, signal prediction, CALPHAD, equilibrium.

UNIVERZITA PARDUBICE

Odborná skupina chemické termodynamiky České společnosti chemické

Společná laboratoř chemie pevných látek Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd
České republiky a Univerzity Pardubice

Katedra obecné a anorganické chemie
Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice



31. Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický seminář

Sborník příspěvků

Petr	Michálek	, Ing.	NEOTEC s.r.o.	Jinonická 804/801	Praha 5	michalek@neotec.cz
Kateřina	Moričová	, Ing., Ph.D.	Fakulta priemyselných technológií, TrnU AD, I.Krasku 491/30,020 01 Púchov, Slovensko	I.Krasku 491/30	Púchov	moricova@fp.tuni.sk
Petr	Mošner	, doc. Ing., Dr.	Univerzita Pardubice, FCHT, kat. obecné a anorganické chemie	nám. Legii 565	Pardubice	petr.mosner@upce.cz
Martin	Palou	, doc. Ing., Dr.	STU, fakulta chem. a potravin. technol., ústav anorg. chem., technol. a materiálův	Radlinského 9	Bratislava	martin.palou@stuba.sk
Milena	Pianetová	, Ing.	Přízeňská teplárenská, a.s.	Dobruvecká 1	Přízeň	pmi@pttep.cz
Veronika	Poczemná	, Ing.	Univerzita Pardubice, FCHT, kat. anorganické technologie	nám. Legii 565	Pardubice	veronika.poczemna@student.upce.cz
Radek	Połanski	, doc. Ing., Ph.D.	Západočeská univerzita v Plzni, FE, kat. technologií a měření	Univerzitní 26	Plzeň	podlansk@ket.zcu.cz
Jana	Polierová Věpravová	, RNDr., Ph.D.	Univerzita Karlova v Praze, MFF, Katedra fyziky kondenzovaných látek	Ke Karlovu 5	Praha 2	jana@mag.mff.cuni.cz
Jan	Prokšeska	, RNDr., Ph.D.	Univerzita Karlova v Praze, MFF, Katedra fyziky kondenzovaných látek	Ke Karlovu 5	Praha 2	prokxes@mag.mff.cuni.cz
Pavla	Rovnaníková	, prof. RNDr., CSc.	Ústav chemie, Fakulta stavební VUT v Brně	Žitkova 17	Brno	rovnanikova@foa.vutbr.cz
Jarmila	Šenauerová	, Ing.	OKD, OJK, a.s.	Kokosární 1112	Ostrava Přívoz	renata.senauerova@okd.cz
Pavel	Šiler	, Ing.	VUT v Brně, Fakulta chemická	Purkyňova 118	Brno	siler@fch.vutbr.cz
Bedřich	Smelana	, Ing., Ph.D.	VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fak. metalurgie a materiálového inženýrství	17. listopadu 15/2172	Ostrava-Poruba	bedrich.smelana@vsb.cz
Jan	Šmolík	, Ing.	ČZU, fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, kat. botaniky a fyziologie rostlin	Kamýčká 129	Praha 6	smolikk@af.czu.cz
Jiří	Sopoušek	, doc. RNDr., CSc.	Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav chemie	Kotlářská 2	Brno	sopousek@chemi.muni.cz
Zdeněk	Štastrý	, Ing., CSc.	NEOTEC s.r.o.	Dřmovská 507	Praha 6	strasi@vuvv.cz
Pavel	Svoboda	, doc. RNDr., CSc.	Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i.	Ke Karlovu 5	Praha 2	svoboda@mag.mff.cuni.cz
Hana	Svobodová	, Ing.	Univerzita Karlova, MFF, Katedra fyziky kondenzovaných látek	Rybitví 296	Rybitví	hana.svobodova@vuvos.cz
Boleslav	Taraba	, prof. Ing., CSc.	CETA - OSA, VÚOS a.s.	ul. 30. dubna 22	Ostrava 1	boleslav.taraba@osu.cz
Peter	Toma	, Ing.	Ostravská univerzita, PŘF, kat. chemie	Zemianské Kostolany Toma, Peter@eno.szas.sk	Zemianské Kostolany	
Jan	Toman	, prof., Mgr., DrSc.	Slovenské elektrárne, a.s., Elektrárne Nováky	Thákurova 7	Praha 6	toman@sv.cvut.cz
Vraislav	Tydlitát	, RNDr., CSc.	ČVUT Praha, Stavební fakulta, kat. fyziky	Thákurova 7	Praha 6	tydlital@sv.cvut.cz
František	Vacek	, Ing.	ČVUT Praha, Stavební fakulta, kat. stavební mechaniky	V Řezáče 315	Most	f.vacek@mus.cz
Alena	Vacková	, Ing.	MUS, a.s.	V. Řezáče 315	Most	a.vackova@cechool.cz
David	Veselý	, Ing., Ph.D.	Czech Coal a.s., ONPU – preferát jakosti, V. Řezáče 315, 434 67, Most	nám. Legii 565	Pardubice	david.vesely@upce.cz
Blanka	Voláriková	, Ing.	Univerzita Pardubice, FCHT, Ústav polym. materiálů, ONHOP	Technická 5	Dělmorovice	marie.walachova@ceez.cz
Petr	Voňka	, prof. RNDr., CSc.	ČEZ a.s., Elektrárna Dělmorovice 1202	nám. Legii 565	Praha 6	petr.vonika@vscht.cz
Kateřina	Vosejková	, Ing.	VŠCHT Praha, Ústav fyzikální chemie	Maticce slovenskej 10	Pardubice	katerina.vosejkova@seznam.cz
Eva	Vrabcová	, Ing.	Univerzita Pardubice, FCHT, kat. obecné a anorganické chemie	17. listopadu 15/2172	Ostrava-Poruba	evrabcov@hbp.sk
Simona	Zlá	, Ing.	HBP, a.s., Baňa Nováky, o.z. Nováky, Skúšobné labororium uhlia			
			VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fak. metalurgie a materiálového inženýrství			