

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DISERTAČNÍ PRÁCE

Veronika Kodetová

Precipitační procesy v lehkých vytvrditelných slitinách a možnosti začlenění termické analýzy do středoškolské výuky fyziky

Kabinet výuky obecné fyziky

Vedoucí disertační práce: doc. RNDr. Martin Vlach, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Didaktika fyziky a obecné otázky fyziky

Praha 2020

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autorky

Na tomto místě bych ráda poděkovala školiteli doktorského studia doc. RNDr. M. Vlachovi, Ph.D. za kvalitní metodické vedení, precizní konzultace, cenné rady při interpretaci výsledků, péči a ochotu, kterou mi v průběhu řešení celé práce a studia věnoval. Mgr. H. Kudrnové a Bc. L. Bajtošové děkuji za mikroskopické snímky, RNDr. P. Harcubovi, Ph.D. za pomoc s mikroskopickým pozorováním a Ing. J. Málkovi, Ph.D. za EBSD snímky studovaných slitin. Děkuji Bc. M. Leibnerovi za pomoc s přípravou vzorků. Konzultantům prof. Mgr. J. Čížkovi, Ph.D. patří dík za výsledky měření pozitronové anihilační spektroskopie a doc. RNDr. I. Stulíkové, CSc. za přečtení části předkládané práce. Poděkování patří také RNDr. T. Kekule, Ph.D. za přečtení části práce a podporu během studia. Za náměty a rady ohledně diferenční skenovací kalorimetrie děkuji RNDr. M. Kule a Ing. R. Mochalovi.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat rodině, zejména rodičům, sestře Lucii a přítelovi Honzovi za velkou podporu, trpělivost a důvěru během celého studia.

Název práce: Precipitační procesy v lehkých vytvrditelných slitinách a možnosti začlenění termické analýzy do středoškolské výuky fyziky

Autor: RNDr. Veronika Kodetová

Katedra: Kabinet výuky obecné fyziky

Vedoucí disertační práce: doc. RNDr. Martin Vlach, Ph.D.

Abstrakt: Předkládaná disertační práce je rozdělena do dvou částí – Termická analýza ve výuce SŠ fyziky a Materiálový výzkum slitin typu Al–Zn–Mg(–Cu–Sc–Zr). V rámci první části práce byly měřeny oblasti krystalizace, resp. tání vybraných povtravin pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Byl vytvořen návrh nevšedního SŠ praktika z termodynamiky, který byl autorkou otestován na třech pražských gymnáziích. Praktikum bylo doplněno sepsáním vhodného studijního textu zaměřeného zejména na metodu diferenční skenovací kalorimetrie a její využití. Druhá část disertační práce je detailní analýzou teplotního vývoje fázových transformací v hliníkových slitinách typu Al–Zn–Mg(–Cu) se společným přídatkem příměsí Sc a Zr. Byl studován vliv deformace slitin (za studena a za tepla) a příměsí Sc, Zr na rozpadové řady a rekrytalizační chování těchto slitin. Ve slitinách AlZnMg(Cu)ScZr byla po izochronním žhání do 360 °C prokázána přítomnost sekundárních částic Al₃(Sc,Zr), které měly v těchto slitinách výrazný vytvrzující účinek při teplotách nad 300 °C. Ve slitinách AlZnMgCu byla po izotermickém žhání na 350 °C/10 hodin pozorována částečná rekrytalizace, po žhání na 450 °C/10 hodin byla velikost zrn 50–200 μm (v závislosti na přípravě materiálu). Příměsí Sc a Zr stabilizovaly zrno, rekrytalizace slitin AlZnMgCuScZr nebyla v žádném kroku izotermického žhání na teplotách 350 °C a 450 °C pozorována.

Klíčová slova: Diferenční skenovací kalorimetrie, elektrická rezistometrie, (mikro)tvrdost, výukové experimenty, fyzikální vzdělávání, zábavná výuka

***Title:* Precipitation processes in light hardenable alloys and the possibilities for integrating thermal analysis into physics education on high school**

Author: RNDr. Veronika Kodetová

Department: Department of general physics education

Supervisor: doc. RNDr. Martin Vlach, Ph.D.

Abstract: : The doctoral thesis is divided into two parts – Thermal analysis in physics education on high school and Material research of Al–Zn–Mg(–Cu–Sc–Zr) alloys. Within the first part, the areas of crystallization and/or melting of selected foods were determined using differential scanning calorimetry. A practical lesson for high school physics has been created and tested. The study text focused mainly on differential scanning calorimetry and its use was made. In the second part of the doctoral thesis, there was analyzed thermal evolution of the phase transformation in the Al–Zn–Mg(–Cu) alloys with Sc and Zr addition. The effect of (cold and hot) deformation on the decomposition sequences was studied. The hardening effect after annealing above 300 °C in the Sc and Zr alloys is caused by the precipitation of the secondary $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ particles. These particles were observed by transmission electron microscopy after annealing up to 360 °C in all studied AlZnMg(Cu)ScZr alloys. In the AlZnMgCu alloy the partial recrystallization was observed after annealing at 350 °C/10 hours and after annealing at 450 °C/10 hours the grain size was 50–200 μm (depending on the treatment of the alloy). The addition of Sc, Zr in the AlZnMgCuScZr stabilizes grains and there is no recrystallization in the AlZnMgCuScZr alloy at temperature 450°C/10 hours.

Keywords: Differential scanning calorimetry, electrical resistometry, (micro)hardness, educational experiments, physics education, edutainment

Obsah

1	Úvod	1
I	TERMICKÁ ANALÝZA VE SŠ VÝUCE FYZIKY	3
2	Teoretické základy	4
2.1	Základní pojmy termodynamiky	4
2.2	Gibbsovo pravidlo fází	4
2.3	Změny skupenství	7
2.4	Fázové diagramy	9
2.4.1	Fázové diagramy jednosložkových systémů	9
2.4.2	Fázové diagramy dvousložkových systémů	10
2.4.3	Fázové diagramy vícesložkových systémů	12
2.4.4	Příklady rovinných fázových diagramů p - T	12
2.5	Fázové přechody	16
2.5.1	Entalpie	16
2.5.2	Stabilní, metastabilní a nestabilní stav	18
2.5.3	Klasifikace fázových přechodů	19
3	Experimenty z termodynamiky	22
3.1	Šíření tepla vedením	22
3.2	Šíření tepla prouděním	23
3.3	Šíření tepla zářením	23
3.4	Exotermická a endotermická reakce	24
3.5	Curieův bod	25
3.6	Kritický stav	26
3.7	Určení tepelné kapacity kalorimetru	27
4	Termická analýza	28
4.1	Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	28
4.1.1	Aplikace DSC	31
4.1.2	Vlastní experimentální měření	32

5	Návrh praktika z fyziky	46
6	Testování na školách	48
6.1	Výsledky testování	49
6.1.1	Gymnázium Budějovická	49
6.1.2	Gymnázium Jana Nerudy	51
6.1.3	Gymnázium Na Vítězné pláni	53
6.2	Zhodnocení	55
7	Závěr – Termická analýza ve SŠ výuce fyziky	57
 II MATERIÁLOVÝ VÝZKUM SLITIN TYPU Al–Zn–Mg(–Cu–Sc–Zr)		60
8	Teoretické základy	61
8.1	Krystalová mřížka a její poruchy	61
8.1.1	Krystalová mřížka	61
8.1.2	Bodové poruchy	62
8.1.3	Dislokace	63
8.1.4	Dislokace v kubické plošně centrované mříži	64
8.2	Rozpad přesyceného tuhého roztoku	68
8.3	Vytvrzovací procesy	73
8.3.1	Příměsové zpevnění	73
8.3.2	Zpevnění částicemi jiné fáze	73
8.4	Kinetika fázových přeměn	75
9	Současný stav problematiky	78
9.1	Vlastnosti hliníku	78
9.2	Vybrané systémy hliníku	80
9.2.1	Al–Sc, Al–Zr systémy	80
9.2.2	Al–Sc–Zr systém	81
9.2.3	Al–Zn–Mg(–Cu–Sc–Zr) systém	84
9.3	Deformace vybraných hliníkových slitin	85
10	Použité experimentální metody	87
10.1	Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	87
10.2	Měření mikrotvrdosti podle Vickerse (HV)	88
10.3	Elektrická rezistometrie	89
10.4	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)	92
10.5	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	93
10.6	Metoda zpětně odražených elektronů (EBSD)	94

10.7	Potenciodynamická polarizace	94
10.8	Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS)	96
10.9	Mikroskopie atomárních sil (AFM)	97
11	Studované materiály	98
11.1	Specifikace studovaných slitin	98
11.2	Tepelné zpracování vzorků	99
11.2.1	Izochronní žíhací režim	99
11.2.2	Izotermický žíhací režim	100
12	Výsledky a diskuze	101
12.1	Slitiny AlZnMg(ScZr) AC a CR21	101
12.1.1	Charakterizace výchozího stavu	101
12.1.2	Charakterizace pomocí neizotermického žíhání	103
12.2	Slitiny AlZnMgCu(ScZr) AC a CR10	110
12.2.1	Charakterizace výchozího stavu	110
12.2.2	Charakterizace pomocí neizotermického žíhání	113
12.2.3	Rekrytalizační chování	121
12.3	Slitiny AlZnMgCu(ScZr) HR10	122
12.3.1	Charakterizace výchozího stavu	122
12.3.2	Charakterizace pomocí neizotermického žíhání	129
12.3.3	Rekrytalizační chování	136
12.4	Porovnání studovaných slitin	138
13	Závěr – Materiálový výzkum slitin typu Al–Zn–Mg(–Cu–Sc–Zr)	141
A	Pracovní list	145
B	E-mail vyučujícím	147

Kapitola 1

Úvod

Předkládaná práce "*Precipitační procesy v lehkých vytvrditelných slitinách a možnosti začlenění termické analýzy do středoškolské výuky fyziky*" je multidisciplinární fyzikální disertací z oblasti didaktiky fyziky a materiálového výzkumu. Práce je rozdělena do dvou částí – Termická analýza ve SŠ výuce fyziky a Materiálový výzkum slitin typu Al–Zn–Mg(–Cu–Sc–Zr).

První část disertační práce je zaměřena na zavedení metody diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) do SŠ výuky fyziky, resp. na seznámení SŠ studentů s jejím principem a využitím. Pro tento účel byly v kalorimetru měřeny oblasti tání a krystalizace vybraných potravin (voda o různé koncentraci soli, oleje a čokolády) a výsledky byly využity pro sestavení návrhu SŠ praktika z termodynamiky. Motivací pro jeho sestavení bylo vytvořit nevšední a pro studenty lákavé praktikum z fyziky a seznámit je s metodou DSC. Jako vhodné doplnění praktika byl sepsán studijní text s podrobným popisem této metody, jejím využitím nejen v potravinářství a diskuzí naměřených výsledků. Navržené praktikum bylo otestováno na třech pražských gymnáziích a byl proveden rozbor výsledků testování.

Druhá část práce se věnuje velmi aktuální problematice lehkých vytvrditelných slitin na bázi Al–Zn–Mg(–Cu) se společným přídatkem Sc a Zr. Tato problematika byla na KVOF MFF UK řešena v rámci grantů "*Přímý a nepřímý vliv Sc a Zr na raná precipitační stádia v moderních lehkých konstrukčních Al slitinách*" v letech 2017–2019 za podpory Grantové agentury ČR (GAČR) (řešitel doc. RNDr. Martin Vlach, Ph.D.) a "*Precipitační procesy a rekrystalizace v lehkých komerčních slitinách série AA7xxx s přídatkem Sc a Zr válcovaných za tepla*" v letech 2018–2020 za podpory Grantové agentury Univerzity Karlovy (GAUK) (řešitelka RNDr. Veronika Kodetová). Experimentální výsledky druhé části disertační práce jsou souhrnem nejdůležitějších výsledků z těchto projektů, které byly (nejen) autorkou předkládané práce prezentovány na několika mezinárodních konferencích a publikovány v konferenčních sbornících nebo časopisech. Disertační práce je založena zejména na výsledcích prezentovaných v publikacích v časopisech s impakt faktorem:

- Kodetová V. a kol.: Effect of cold rolling on precipitation processes in Al–Zn–Mg(–Sc–Zr) Alloy, *Acta Phys Pol A*, 134 (2018) 3, s. 631–635. DOI:10.12693/APhysPolA.134.631
- Vlach M. a kol.: Characterization of phase development in commercial Al–Zn–Mg(–Mn,Fe) alloy with and without Sc,Zr-addition, *Kov Mater*, 56 (2018), s. 367–377. DOI:10.4149/km 2018 6 367
- Vlach M. a kol.: Annealing effects in cast commercial aluminium Al–Mg–Zn–Cu(–Sc–Zr) alloys, *Met Mater International*, 128 (2019). DOI:10.1007/s12540-019-00499-6
- Vlach M. a kol.: Phase transformations in novel hot-deformed Al–Zn–Mg–Cu–Si–Mn–Fe(–Sc–Zr) alloys, *Mater Des*, (2020). DOI:10.1016/j.matdes.2020.108821 – v tisku
- Kodetová V. a kol.: Phase transformations in commercial cold-rolled Al–Zn–Mg–Cu alloys with Sc and Zr addition, *J Thermal Anal Calorimetry*, (2020). DOI:10.1007/s10973-020-09862-x – v tisku
- Kodetová V. a kol.: Annealing effects in commercial hot rolled 7075(–Sc–Zr) alloys, *J Min Metall* – v recenzním řízení

Text první části práce, zaměřený na možnost začlenění termické analýzy do SŠ výuky fyziky, je rozdělen do šesti kapitol (Kapitoly 2–7). Kapitoly 2–4 předkládané práce jsou psané jako učebnice, resp. výklad pro středoškolské studenty. Na Kapitolu 2, týkající se teoretických základů, navazuje popis a vysvětlení několika experimentů z termodynamiky, které jsou doplněním a ilustrací vybraných fyzikálních zákonitostí z předchozí kapitoly. Kapitola 4 se věnuje termické analýze, zejména pak diferenční skenovací kalorimetrii a jejího využití. Jsou zde také prezentovány a diskutovány experimentální výsledky měření vybraných potravin v diferenčním skenovacím kalorimetru. Kapitoly 5 a 6 se věnují návrhu SŠ praktika z termodynamiky, resp. jeho testování na třech pražských gymnáziích. Výsledky první části disertační práce jsou shrnuty v závěru.

Část disertační práce, která se týká materiálového výzkumu, je rozdělena do šesti kapitol (Kapitoly 8–13). Kapitola 8 je shrnutím základních poznatků o poruchách krystalové mříže, rozpadu přesyceného tuhého roztoku a fázových přeměnách. Na Kapitolu 9 věnovanou současnému stavu studované problematiky navazuje popis použitých experimentálních metod a specifikace studovaných slitin. V druhé části disertační práce je stěžejní Kapitola 12, která popisuje výsledky měření a jejich diskuzi. Text práce končí závěrem, seznamem použité literatury a přílohami.

Část I

TERMICKÁ ANALÝZA VE SŠ VÝUCE FYZIKY

Kapitola 2

Teoretické základy

2.1 Základní pojmy termodynamiky

Termodynamická soustava (systém) je soubor částic vymezený daným objemem. Navzájem nezávislé, chemicky čisté látky obsažené v *termodynamické soustavě*, jsou označovány jako *složky*. Každá látka se může vyskytovat v různých *modifikacích*, jako příklad můžeme uvést pevný, kapalný, plynný stav látky a plazmu, popř. různé krystalografické stavy látky (např. kosočtverečná a jednoklonná síra). Jednotlivé modifikace jsou základní charakteristiky látek související s uspořádáním částic a závisí na vztahu mezi jejich kinetickou energií a energií vzájemného působení [1, 2]. Takovéto modifikace obecně označujeme jako tzv. *fáze*. Předpokládá se, že jednotlivé fáze, které tvoří soustavu, jsou navzájem odlišitelné a jsou spolu v kontaktu [1, 2].

Energie i látka mohou přecházet z jedné fáze do druhé [1]. Systém tvořený jednou fází nazýváme *homogenní systém*, systém tvořený více než jednou fází nazýváme *heterogenní systém* [1, 2]. Jednoduchým a názorným příkladem může být soustava voda–led, která se skládá ze dvou fází (voda jako kapalina a led) o jedné složce (H_2O), ale například roztok modré skalice je systém jedné fáze se dvěma složkami (H_2O , CuSO_4).

2.2 Gibbsovo pravidlo fází

Vystavíme-li systém působení vnějším neměnným podmínkám, po určité době dosáhnou vlastnosti systému stejných konstantních hodnot jako okolní prostředí. Takový stav nazýváme stavem *termodynamické rovnováhy* [1]. Jeho parametry se s časem nemění, a to ani v případě, kdybychom systém zcela izolovali od okolí tedy v systému neexistují žádné toky fyzikálních veličin. Abychom takového stavu dosáhli, je třeba, aby v systému nastaly všechny dílčí rovnováhy, např. tepelná (vyrovnání teplot), mechanická (vyrovnání sil s okolím), chemická (rovnováha v chemických reakcích) a fázová (ukončení změn ve složení fází a v hmotnosti) [1, 3].

Stav termodynamické soustavy popisujeme pomocí termodynamických veličin, které rozdělujeme na tzv. *extenzivní* (E) a *intenzivní* (I) [1, 2]. Představme si systém S_{12} , který se nachází v rovnovážném stavu, takový systém lze rozdělit na dvě části, kterým odpovídají stavy S_1 a S_2 . Pokud předpokládáme, že parametry $E(S)$ a $I(S)$ nabývají ve stavech S_1 , S_2 a S_{12} hodnot E_1 , E_2 , E_{12} a I_1 , I_2 , I_{12} , extenzivní (množstevní) parametr E zavádíme aditivně tak, že platí: $E_{12} = E_1 + E_2$. Příkladem aditivního parametru může být např. počet molů látky n , hmotnost m , či objem V . Pro intenzivní (stavový) parametr, který nezáleží na množství, v rovnováze platí: $I_{12} = I_1 = I_2$. Jako příklad intenzivního parametru můžeme uvést například termodynamickou teplotu T , tlak p , hustotu ρ apod. Mezi intenzivní parametry také patří všechny podíly dvou extenzivních veličin, kdy se vykrátí jejich úměrnost počtu molů n [1]. Pro větší názornost těchto pojmů je uveden Obr. 2.1.

<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 2px;">S1</td> <td style="padding: 2px;">$m_1 = 5 \text{ g}$</td> <td style="width: 50%; padding: 2px;">S2</td> <td style="padding: 2px;">$m_2 = 5 \text{ g}$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">$V_1 = 0,05 \text{ m}^3$</td> <td></td> <td style="padding: 2px;">$V_2 = 0,05 \text{ m}^3$</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">$n_1 = 5 \text{ mol}$</td> <td></td> <td style="padding: 2px;">$n_2 = 5 \text{ mol}$</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">$T_1 = 250 \text{ K}$</td> <td></td> <td style="padding: 2px;">$T_2 = 250 \text{ K}$</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">$p_1 = 100 \text{ kPa}$</td> <td></td> <td style="padding: 2px;">$p_2 = 100 \text{ kPa}$</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">$\rho_1 = 100 \text{ g/m}^3$</td> <td></td> <td style="padding: 2px;">$\rho_2 = 100 \text{ g/m}^3$</td> <td></td> </tr> </table>	S1	$m_1 = 5 \text{ g}$	S2	$m_2 = 5 \text{ g}$	$V_1 = 0,05 \text{ m}^3$		$V_2 = 0,05 \text{ m}^3$		$n_1 = 5 \text{ mol}$		$n_2 = 5 \text{ mol}$		$T_1 = 250 \text{ K}$		$T_2 = 250 \text{ K}$		$p_1 = 100 \text{ kPa}$		$p_2 = 100 \text{ kPa}$		$\rho_1 = 100 \text{ g/m}^3$		$\rho_2 = 100 \text{ g/m}^3$		→	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">S12</td> <td style="padding: 2px;">$m_{12} = m_1 + m_2 = 10 \text{ g}$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">$V_{12} = V_1 + V_2 = 0,1 \text{ m}^3$</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">$n_{12} = n_1 + n_2 = 10 \text{ mol}$</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">$T_{12} = T_1 = T_2 = 250 \text{ K}$</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">$p_{12} = p_1 = p_2 = 100 \text{ kPa}$</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">$\rho_{12} = \rho_1 = \rho_2 = 100 \text{ g/m}^3$</td> <td></td> </tr> </table>	S12	$m_{12} = m_1 + m_2 = 10 \text{ g}$	$V_{12} = V_1 + V_2 = 0,1 \text{ m}^3$		$n_{12} = n_1 + n_2 = 10 \text{ mol}$		$T_{12} = T_1 = T_2 = 250 \text{ K}$		$p_{12} = p_1 = p_2 = 100 \text{ kPa}$		$\rho_{12} = \rho_1 = \rho_2 = 100 \text{ g/m}^3$	
S1	$m_1 = 5 \text{ g}$	S2	$m_2 = 5 \text{ g}$																																			
$V_1 = 0,05 \text{ m}^3$		$V_2 = 0,05 \text{ m}^3$																																				
$n_1 = 5 \text{ mol}$		$n_2 = 5 \text{ mol}$																																				
$T_1 = 250 \text{ K}$		$T_2 = 250 \text{ K}$																																				
$p_1 = 100 \text{ kPa}$		$p_2 = 100 \text{ kPa}$																																				
$\rho_1 = 100 \text{ g/m}^3$		$\rho_2 = 100 \text{ g/m}^3$																																				
S12	$m_{12} = m_1 + m_2 = 10 \text{ g}$																																					
$V_{12} = V_1 + V_2 = 0,1 \text{ m}^3$																																						
$n_{12} = n_1 + n_2 = 10 \text{ mol}$																																						
$T_{12} = T_1 = T_2 = 250 \text{ K}$																																						
$p_{12} = p_1 = p_2 = 100 \text{ kPa}$																																						
$\rho_{12} = \rho_1 = \rho_2 = 100 \text{ g/m}^3$																																						

Obrázek 2.1: Extenzivní a intenzivní parametry systému

Uvažujeme nyní termodynamickou rovnováhu systému při daných hodnotách intenzivních parametrů. Stav termodynamické rovnováhy popisujeme pomocí r těchto parametrů (např. tlak, objem) a složením fází f . Z termodynamických úvah plyne tzv. *Gibbsovo fázové pravidlo* (*Gibbsův zákon fází*) [1–3], což je základní rovnice určující vztahy v rovnovážném stavu. Toto kritérium je pojmenováno podle Josiaha Gibbse (1839–1903), který jej poprvé formuloval v roce 1875 [4]. Gibbsovo fázové pravidlo určuje vztah mezi počtem fází, počtem termodynamických parametrů a počtem nezávislých složek. Toto pravidlo říká, že v rovnováze může být současně maximálně ϕ fází [1]:

$$\phi = s + r, \quad (2.1)$$

kde r je počet intenzivních parametrů, s počet složek.

Veličinu ν nazýváme počet stupňů volnosti a lze jí definovat vztahem [1]:

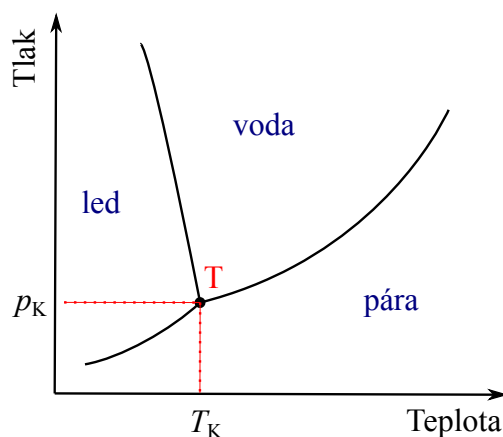
$$\nu = \phi - f (\geq 0). \quad (2.2)$$

Počet stupňů volnosti udává, kolik z nezávislých proměnných není podmínkou rovnováhy pevně určeno, kolik ν parametrů je možné měnit, aniž se změní počet fází f . Pro lepší pochopení lze předchozí pravidlo zjednodušit. Pokud je systém charakterizován tlakem p a teplotou T (máme tedy dva parametry), potom je maximální počet fází $s + 2$. Pro stupně volnosti pak můžeme psát [1]:

$$\nu = s - f + 2 \quad (2.3)$$

Gibbsovo fázové pravidlo nyní ilustrujeme na příkladu soustavy tvořené vodou v různých skupenstvích:

- Představme si uzavřenou nádobu, ve které je pouze voda v kapalném skupenství a led. Máme tedy jednu nezávislou složku chemicky čisté látky ($s = 1$). Voda se ale v dané soustavě vyskytuje v pevném a kapalném skupenství, tedy ve dvou fázích ($f = 2$). Počet stupňů volnosti dle vztahu 2.3 je jedna, tzn. jedné teplotě odpovídá jeden určitý tlak.
- V případě soustavy tvořené kapalnou vodou a její sytou párou postupujeme stejně jako v předchozím případě. Počet složek, fází a tedy i stupňů volnosti je stejný.
- Představme si soustavu, ve které je voda ve všech třech skupenstvích. Máme tedy jednosložkový systém o třech fázích ($s = 1, f = 3$). Po dosazení do vztahu dostáváme počet stupňů volnosti nula ($\nu = 0$). Tento výsledek nám říká, že voda v kapalném skupenství, její sytá pára a led mohou být ve stavu termodynamické rovnováhy pouze v jediném bodě, pro jedinou hodnotu teploty a tlaku. Tento bod je označován jako tzv. *trojný bod vody* a je experimentálně určen tlakem $p_K = 611 \text{ Pa}$ a teplotou $T_K = 273,16 \text{ K}$ (viz Obr. 2.2) [4, 5].

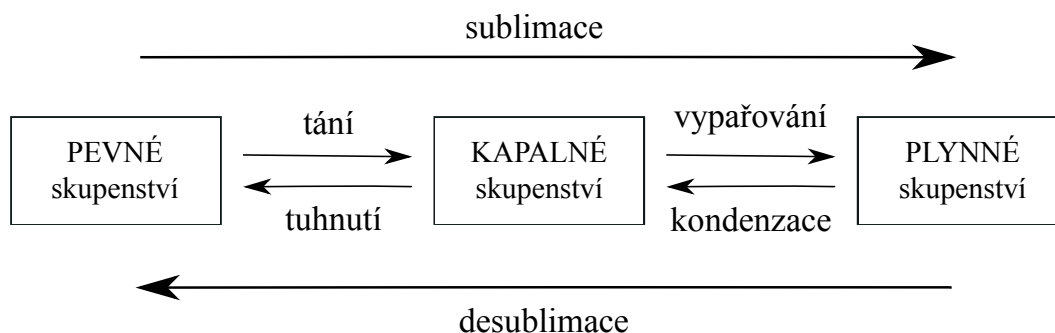


Obrázek 2.2: Schéma trojného bodu

Pokud má systém dvě složky je označován jako *binární*, pokud má 3 složky jedná se o systém *ternární*, systém o čtyřech složkách je *kvaternární*. Systém s vyšším počtem složek je označován jako *n-složkový* [1].

2.3 Změny skupenství

Látky se v přírodě mohou vyskytovat v pevném, kapalném, plynném skupenství či jako plazma. *Změna skupenství* je fyzikální děj, kdy daná látka přechází z jednoho skupenství do druhého. Je známo několik takových přechodů, jejich přehled je znázorněn na Obr. 2.3.



Obrázek 2.3: Přehled skupenských změn

Jednotlivá skupenství látek se od sebe liší zejména rozdílem v uspořádání molekul, vazebnými silami či vzdáleností mezi molekulami. Ke změnám skupenství dochází za specifických podmínek (teplota tání a tuhnutí, teplota varu, ...). Velmi důležitý poznatek je, že při změnách skupenství látka přijímá nebo odevzdává energii, skupenské teplo [3, 5].

Proces změny skupenství si ilustrujeme na jednoduchém příkladu:

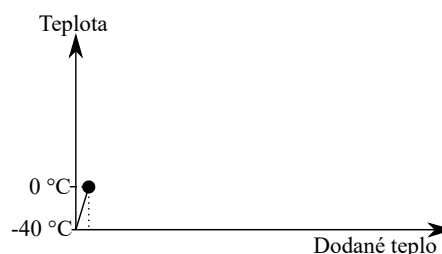
- Mějme led o teplotě $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, kterému postupně dodáváme teplo. Předpokládejme normální podmínky, kdy nedochází k výměně tepla ledu a okolí. Do grafu budeme postupně zakreslovat závislost teploty látky na dodaném teple.

Na počátku příkladu máme led o teplotě $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ledu postupně dodáváme teplo, jeho teplota se tedy přímo úměrně zvyšuje až do teploty $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (což je teplota tání). V tomto okamžiku je všechna látka v pevném skupenství (led) a její teplota je $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Teplo Q , které jsme ledu dodali, aby se jeho teplota ohřála z $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ lze vypočítat ze známého vztahu [5]:

$$Q = mc\Delta t, \quad (2.4)$$

kde m je hmotnost ledu, c je jeho měrná tepelná kapacita a Δt je rozdíl teplot (v našem případě $40\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Dalším dodáváním tepla látce (nyní již ledu o teplotě $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) nezvyšujeme její teplotu, ale měníme skupenství z pevného na kapalné. To se děje do té doby, dokud se všechna pevná látka nepřemění na kapalinu téže teploty. Dostali jsme tedy kapalinu o teplotě $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Teplu, které jsme látce dodali, bylo spotřebováno pouze na změnu skupenství. Nazýváme ho skupenské teplo tání L_t . Pokud m je hmotnost ledu a l_t je měrné skupenské teplo tání ledu, lze ho vypočítat ze vztahu [5]:

$$L_t = ml_t. \quad (2.5)$$

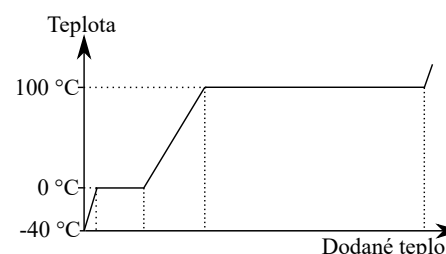
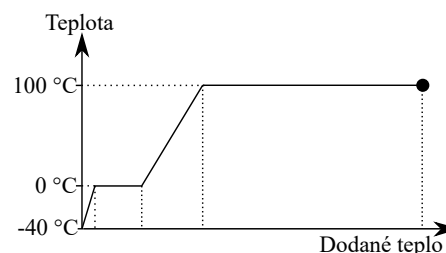
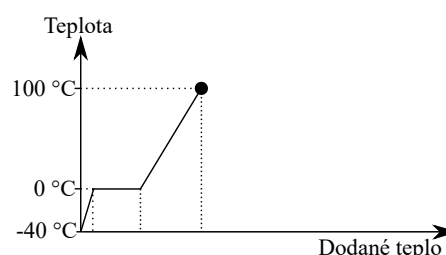
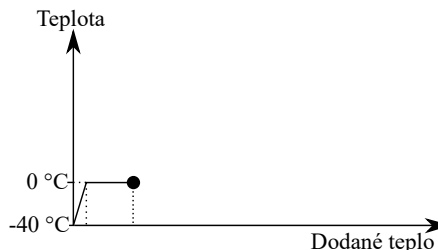
Dodáváme-li látce (nyní kapalině o teplotě $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) dále teplo, dochází opět k úměrnému zvyšování její teploty. Teplota kapaliny se dodáváním tepla zvyšuje až do okamžiku dosažení teploty varu (pro případ vody $100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Teplo Q , které jsme dodali látce, aby se její teplota zvýšila na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ lze vypočítat opět ze vztahu 2.4, kde m je hmotnost kapaliny, c je měrná tepelná kapacita vody a Δt je rozdíl teplot (v tomto případě $100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dodáním tohoto tepla látce jsme se dostali do bodu, kdy všechna látka je v kapalném skupenství a její teplota je $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Následným dodáváním tepla látce (nyní kapalině o teplotě $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) opět dochází pouze ke změně skupenství látky, nikoliv její teploty. Dodané teplo je spotřebováno na změnu z kapalného na plynné skupenství. Toto teplo nazýváme skupenské teplo vypařování L_v . Pokud m je hmotnost látky a l_v je měrné skupenské teplo vypařování vody, ho lze vypočítat ze vztahu [5]:

$$L_v = ml_v. \quad (2.6)$$

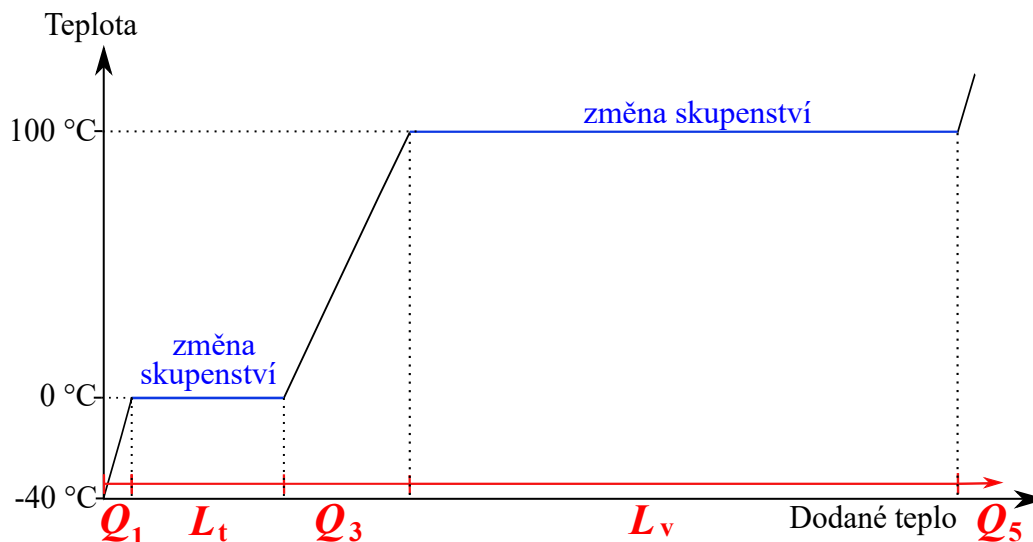
Dodáním skupenského tepla vypařování kapalně látce o teplotě $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ jsme získali látku v plynném skupenství (tedy páru) o teplotě $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pokud plynně látce o teplotě $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ dodáváme teplo, dochází opět k přímo úměrnému zvyšování její teploty. Velikost dodaného tepla Q lze vypočítat pomocí vztahu 2.4, kde m je hmotnost plynné látky, c je měrná tepelná kapacita páry a Δt je rozdíl teplot (konečná teplota–teplota varu).



Shrnutí příkladu:

Dodáváním tepla látce měníme buď její teplotu nebo měníme její skupenství. Při změně skupenství nedochází ke změně teploty do té doby, než všechna látka změní skupenství.

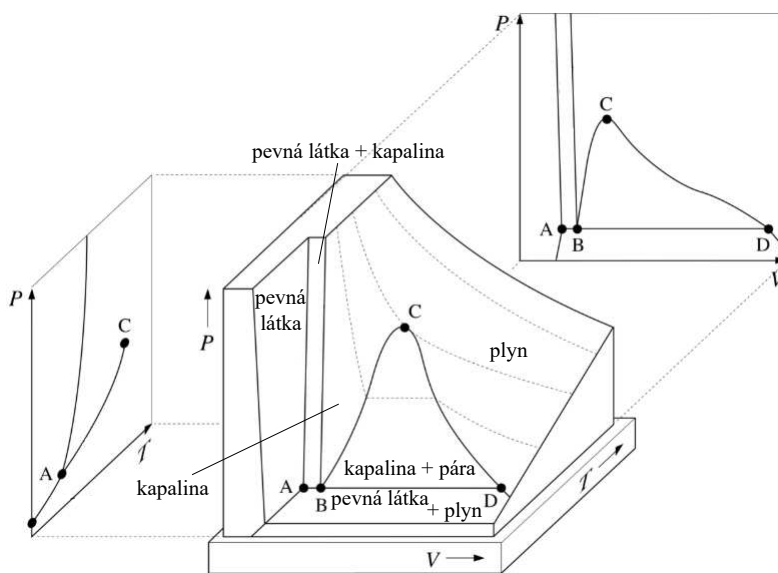


2.4 Fázové diagramy

Všechna tři skupenství, jejich rovnovážný stav a jednotlivé změny můžeme znázornit a popsat pomocí *fázového diagramu* dané látky. Diagram slouží k popisu systému v závislosti na vnějších podmínkách. Daný rovnovážný stav zobrazujeme bodem ve fázovém diagramu, např. již zmíněný trojný bod (viz Obr. 2.2).

2.4.1 Fázové diagramy jednosložkových systémů

Pro nejjednodušší systém – *jednosložkový*, který má maximálně dva stupně volnosti, se nejčastěji používají rovinné diagramy p – T (graf závislosti tlaku na teplotě) nebo p – V (graf závislosti tlaku na objemu). V diagramech jsou zobrazeny existenční oblasti jednotlivých fází oddělené tzv. *koexistenční křivkou* [1, 2]. Koexistenční křivky znázorňují hodnoty p , T , resp. p , V , při kterých existují současně obě fáze (např. křivka syté páry, křivka tání, křivka sublimace apod.). Názornější vzhled lze získat z plného prostorového pVT –diagramu (Obr. 2.4 [3, 6]). Podrobný popis a rozbor rovinného p – T i prostorového pVT –diagramu lze nalézt např. v [2, 3, 6].

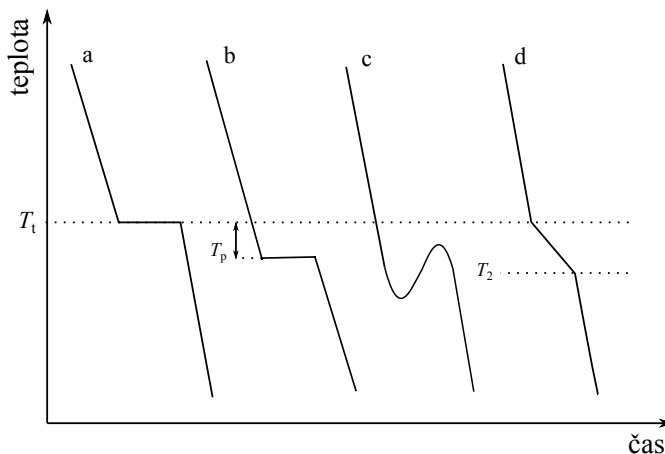
Obrázek 2.4: Prostorový fázový pVT -diagram [6]

2.4.2 Fázové diagramy dvousložkových systémů

Příkladem *dvousložkového systému* může být například plynná směs dusíku a kyslíku. Pokud je soustava tvořena pouze jednou fází, pak podle Gibbsova fázového pravidla může mít binární soustava nejvýše tři stupně volnosti. Chování soustavy můžeme znázornit pomocí trojrozměrného diagramu s proměnnými: tlak, teplota a složení. V praxi se pro určení podmínek rovnováhy nejčastěji používají plošné diagramy, kde je jedna z těchto veličin konstantní (např. diagram tlak – složení (izotermní diagram) nebo diagram teplota – složení (izobarický diagram)) [2].

K sestavení binárního fázového diagramu je nutné znát v závislosti na složení látky jednotlivé teploty, při kterých dochází k transformacím fází. Je tedy vhodné sestavit křivky závislosti teploty látky na čas, tzv. *křivky chladnutí a ohřevu*. Na Obr. 2.5 jsou znázorněny čtyři různé příklady takových křivek [7]. První případ, křivka *a*, znázorňuje ideální chladnutí čistého kovu, kdy k fázovému přechodu (obvykle krystalizaci) látky dochází při teplotě tuhnutí T_t . Případ *b* znázorňuje chladnutí skutečného čistého kovu, kdy ke krystalizaci dojde až po přechlazení T_p pod teplotu tuhnutí. Poslední případ, případ *c*, znázorňuje křivku chladnutí čistého kovu, kdy během krystalizace dojde k uvolnění skupenského tepla, což může vést k mírnému nárůstu teploty (nicméně již ne k překročení T_t). Poslední, křivka *d*, znázorňuje chladnutí slitiny, kdy ke krystalizaci nedochází při určité teplotě, ale probíhá v určitém teplotním intervalu (v tomto případě T_t až T_2) v závislosti na jejím složení [7].

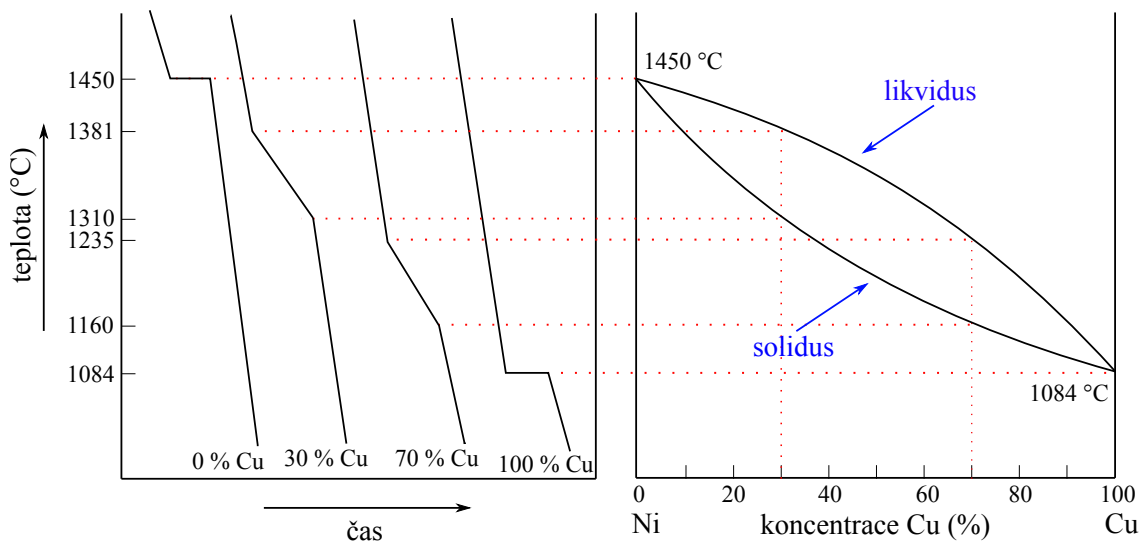
Uvolněné teplo v průběhu fázového přechodu mění rychlost chladnutí heterogenního systému, z čehož můžeme usuzovat, že dochází k vyloučení nové fáze v systému. Na využití tohoto efektu je založena metoda termické analýzy. Termická analýza spočívá ve sledování a vyhodnocení křivek, které vyjadřují závislost teploty dané látky na



Obrázek 2.5: Schématické křivky chladnutí a ohřevu [7]

čas. Metodou termické analýzy se budeme v tomto textu ještě podrobněji zabývat (viz Kapitola – 4 Termická analýza).

Nyní si uvedme konkrétní příklad fázového diagramu dvousložkového systému Cu–Ni a jeho konstrukci (viz Obr. 2.6) [7]. V levé části obrázku jsou uvedené křivky chladnutí pro dané koncentrace Cu, v pravé části pak odpovídající fázový diagram. Ten je křivkami likvidus a solidus rozdělen do tří oblastí lišících se fázovým složením. Oblast nad křivkou likvidus odpovídá výskytu kapalné fáze (tzv. *tavenina*), oblast pod křivkou solidus odpovídá výskytu pouze pevné fáze (tzv. *tuhý roztok*). Část grafu vymezená křivkami solidus a likvidus je oblast koexistence pevné a kapalné fáze (tavenina + tuhý roztok) [2,3].



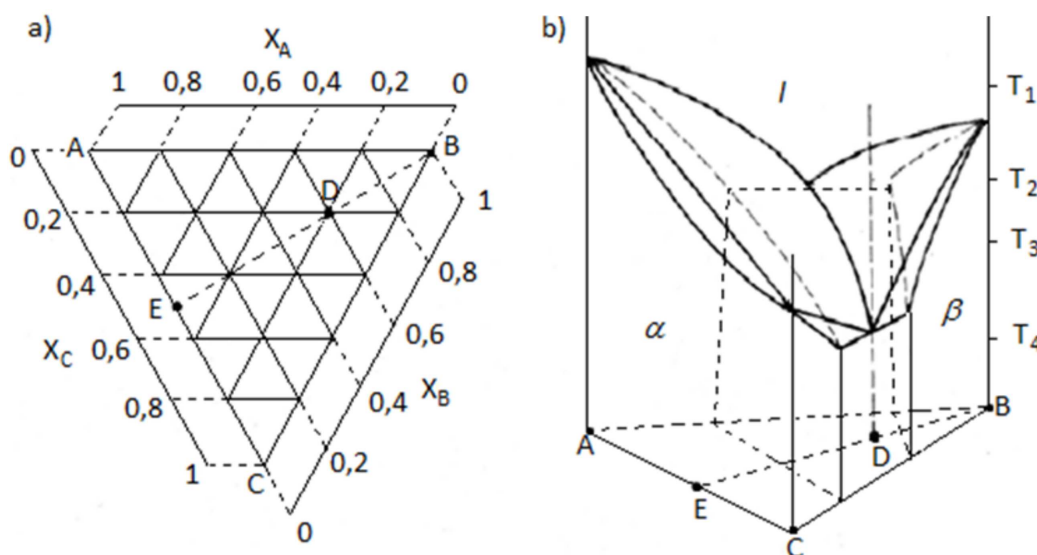
Obrázek 2.6: Schéma konstrukce binárního fázového diagramu Cu–Ni [2]

2.4.3 Fázové diagramy vícesložkových systémů

V *tříslložkovém systému* (složky A, B a C) s vnějšími parametry teplotou a tlakem je v rovnováze nejvýše pět fází a nejvyšší stupeň volnosti je čtyři. Systém musí splňovat podmínku pro *molární zlomky* jednotlivých složek [1,2]:

$$\chi_A + \chi_B + \chi_C = 1. \quad (2.7)$$

Polohu bodu v izobarickém fázovém diagramu poté určíme pomocí tří souřadnic – dvěma molárními zlomky a teplotou. Údaje o složení se znázorňují graficky v tzv. *koncentračním trojúhelníku*, kolmo k rovině koncentračního trojúhelníku ABC lze pak vztýčit osu teplot, viz Obr. 2.7. Uvnitř trojbokého hranolu znázorňujeme fázový stav systému. Podrobný popis grafů lze nalézt např. v [1,2].



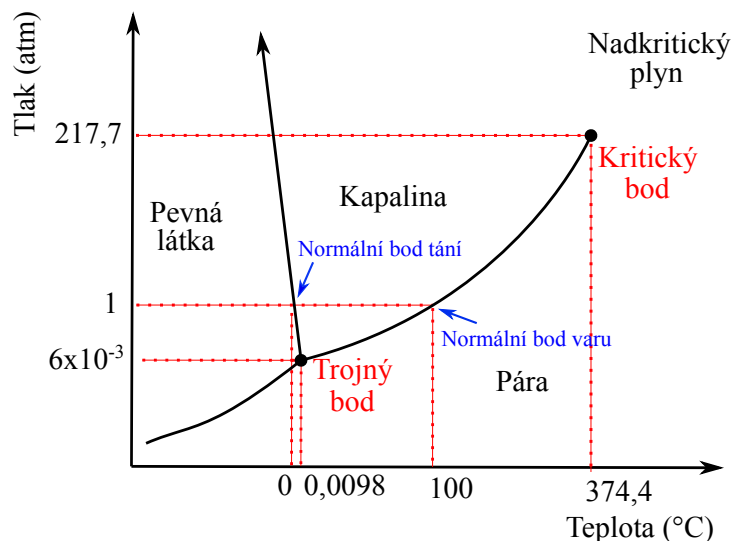
Obrázek 2.7: a) Koncentrační trojúhelník ternárního systému, b) příklad ternárního fázového diagramu [1]

2.4.4 Příklady rovinných fázových diagramů $p-T$

V následující části si uvedeme několik příkladů rovinných fázových diagramů. Fázový diagram vody a jeho rozšíření na hodnoty vysokých tlaků, fázový diagram směsi voda + NaCl a jako poslední si uvedeme fázový diagram CO_2 .

Fázový diagram vody

Fázový diagram vody je znázorněn na Obr. 2.8 [3]. Diagram je rozdělen na tři části podle skupenství. Tyto části jsou od sebe odděleny křivkami – křivkou tání, syté páry a sublimační. Křivka tání ukazuje pokles teploty tání za zvyšujícího se tlaku – strmý



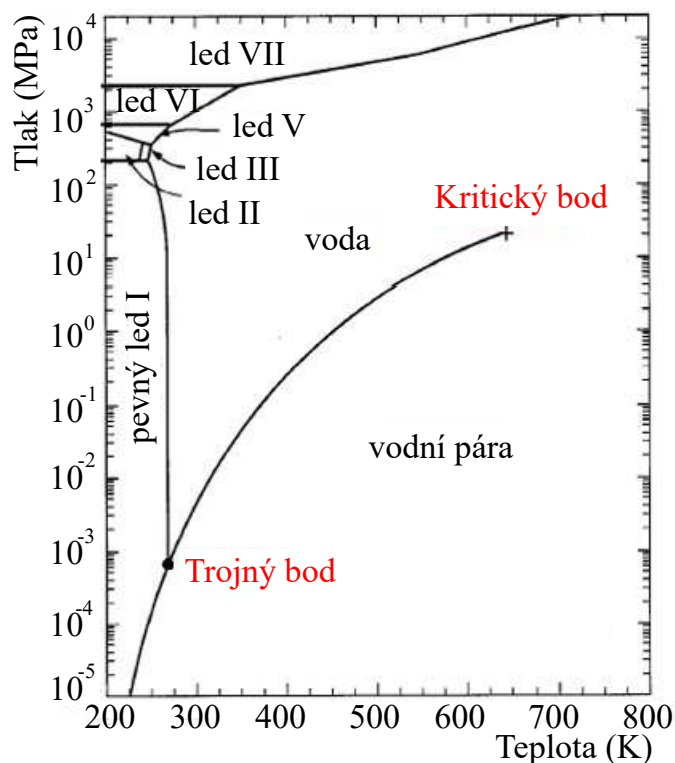
Obrázek 2.8: Fázový diagram vody

sklon naznačuje, že na malou změnu teploty je třeba vynaložit obrovský tlak. Křivka syté páry ukazuje závislost tlaku na teplotě – pokles bodu varu s klesajícím tlakem. Dále v diagramu najdeme dva významné body, již zmíněný trojný bod a kritický bod. Trojný bod ukazuje jedinou dvojici tlaku a teploty, kdy mohou být v rovnováze všechna tři skupenství. Kritický bod zakončuje křivku syté páry a je dán maximální teplotou, kdy může být ještě látka v kapalném stavu, tzv. *kritický stav* [3]. Při této teplotě mizí rozdíl (rozhraní) mezi kapalinou a její párou. Pokud se látka nachází v oblasti vyšší teploty a nebo tlaku než kritický bod, je označovaná jako *nadkritický plyn* [3].

Fázový diagram vody za vysokého tlaku

Na Obr. 2.9 je znázorněn fázový diagram vody za vysokého tlaku [8]. Na svislé ose je tlak v MPa v logaritmickém měřítku, které je v grafu použito proto, aby bylo možné dobře znázornit velký rozsah tlaků. Vodorovná osa – osa teploty, je uvedena v kelvinech (K).

Ve fázovém diagramu vody za vysokého tlaku je opět pomocí koexistenčních křivek vymezeno několik oblastí. Mimo vodní páru, vodu a pevnou látku (v obrázku označeno jako pevný led I) jsou zde ještě další fáze ledu a to led II, III, V, VI a VII. Jednotlivé fáze ledu se liší krystalovou strukturou, v běžných podmínkách se ale setkáváme pouze s hexagonální krystalovou modifikací ledu (pevný led I), ostatní modifikace ledu se vyskytují za teplot a tlaků pro život ne běžných. Za povšimnutí také zcela jistě stojí, že ve fázovém diagramu vody za vysokého tlaku je kromě známého trojného bodu mezi ledem, vodou a párou, ještě dalších pět trojných bodů [8].



Obrázek 2.9: Fázový diagram vody za vysokého tlaku [8]

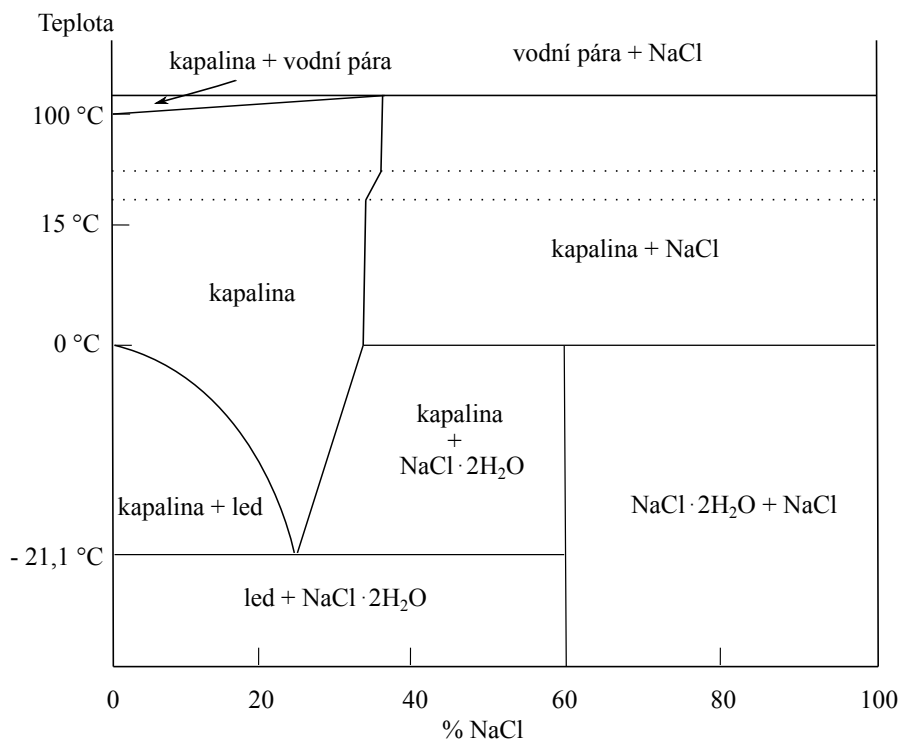
V současné době je známo 17 morfologicky různých krystalických a dvou amorfních fází ledu. K poznání různých modifikací dochází při experimentálních měřeních v laboratořích. Tyto modifikace se vyrábějí v malém množství působením vysokého tlaku v hydraulickém lisu nebo protlačováním. Více informací se můžete dočíst např. v [9].

Fázový diagram směsi $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

Na Obr. 2.10 je vyobrazen fázový diagram směsi vody s chloridem sodným (NaCl) [10]. Na svislé ose grafu je tentokrát znázorněná teplota a na vodorovné ose koncentrace soli. Pro každou dvojici teplota–koncentrace v diagramu najdeme stav, ve kterém se směs právě nachází.

Pokud si vezmeme například 5 % roztok NaCl při teplotě 15 °C, nacházíme se v oblasti kapalina, všechna sůl je rozpuštěná. Zvýšíme-li ale při stejné teplotě koncentraci roztoku na 40 %, voda už tolik soli pojmout nedokáže a nějaká sůl zůstane nerozpuštěná, nacházíme se v diagramu v části kapalina + NaCl . Velmi příznivým poznatkem je, že teplota tání s rostoucí koncentrací soli nejprve klesá (z 0 °C při 0 % koncentraci soli až do teploty -21,1 °C při přibližně 23 % koncentraci soli). Tohoto faktu se využívá v zimě při solení silnic chloridem sodným. Na silnici se vytvoří malá vrstva směsi (voda

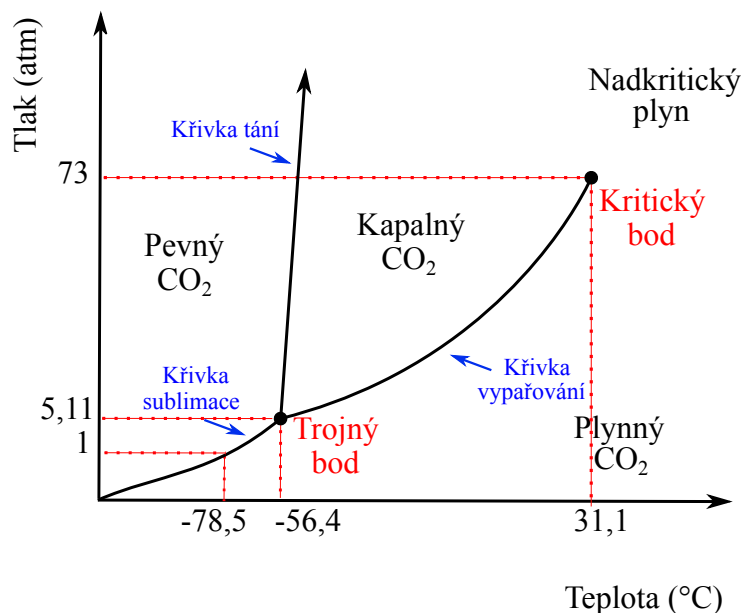
+ NaCl) o dané koncentraci, tím se sníží teplota tání/tuhnutí látky. V tomto případě samozřejmě záleží na množství soli, tedy na výsledné koncentraci směsi (voda + NaCl). Pokud by byla venkovní teplota například $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 % roztok NaCl vytvořený na silnici by při této teplotě byl ve stavu kapalina + led. Pokud teplota klesne výrazně pod $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, solení silnic je principiálně úplně zbytečné, ledu se nezbavíme, protože netaje (v diagramu se nacházíme v oblasti led + NaCl·2H₂O).



Obrázek 2.10: Fázový diagram směsi vody + NaCl [10]

Fázový diagram oxidu uhličitého

Na Obr. 2.11 je zobrazen fázový diagram oxidu uhličitého [11]. V diagramu jsou koexistenčními křivkami oddělené oblasti pevného, plynného a kapalného skupenství CO₂ a nachází se tu také, stejně jako v případě vody, oblast nadkritického plynu. Zásadní rozdíl oproti fázovému diagramu vody je křivka tání. Její sklon je charakteristický pro většinu látek a ukazuje, že teplota tání oxidu uhličitého roste se zvyšujícím se tlakem. Trojný bod oxidu uhličitého je vysoko nad hodnotou atmosférického tlaku, což znamená, že při tlaku 1 atm nemůže kapalný oxid uhličitý existovat při žádné teplotě. Pro zkapalnění CO₂ je nutné zvýšit tlak minimálně na hodnotu trojného bodu (5,11 atm). Proto oxid uhličitý na vzduchu v pevném stavu sublimuje, díky tomu se také tuhý oxid uhličitý nazývá suchý led.



Obrázek 2.11: Fázový diagram oxidu uhličitého [11]

2.5 Fázové přechody

Fázovým přechodem (též přeměnou či transformací) je nazývaný děj, při kterém dojde k narušení termodynamické rovnováhy soustavy a dojde ke změně fáze. Fázový přechod je samovolná přeměna jedné fáze v jinou a při daném tlaku probíhá vždy při určité charakteristické teplotě [3]. Z technologického hlediska jsou fázové přechody velmi žádoucí, jsou nástrojem, díky kterému můžeme řízeným procesem měnit strukturní charakteristiky materiálů a zároveň jejich užité vlastnosti.

Při studiu fázových transformací je důležité se zabývat podmínkami, kdy se jedna fáze mění na jinou (nebo na směs několika fází). Jedním z kritérií je rychlost transformace. Jak již bylo uvedeno výše, přechod může být samovolný, z toho důvodu velmi často probíhá tak pomalu, že ho prakticky nelze experimentálně nepozorovat. Důvodem fázových přeměn je skutečnost, že (nějaký) strukturní stav látky (materiálu) je *nestabilní* v porovnání se stavem novým (*stabilní stav*). V pevných látkách můžeme dosáhnout "zmrazení" nestability, tento stav potom nazýváme *metastabilní* [1, 3]. Jak ale stabilitu fází můžeme měřit? Odpověď na tuto otázku dává termodynamika.

2.5.1 Entalpie

Z mechaniky víme, že rovnovážnému stavu odpovídá minimum energie [5]. V termodynamice se pro hledání rovnováhy zavádí jeden termodynamický potenciál: *entalpie* (H), udávající tepelnou energii uloženou v systému. V praxi vyjadřujeme její změnu, ΔH , která závisí na počátečním a koncovém stavu daného děje. Změna entalpie vysti-

huje změnu tepla a rovnovážný stav odpovídá minimu entalpie. Entalpii lze definovat vztahem [1, 3]:

$$H = U + pV, \quad (2.8)$$

kde U je vnitřní energie, p tlak a V objem. Jednotkou entalpie je joule, J. Pro změnu entalpie můžeme psát [1, 3]:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p_2V_2 - p_1V_1. \quad (2.9)$$

Pokud budeme předpokládat, že systém vyměňuje s okolím pouze teplo a vratně objemovou práci a omezíme se na izobarický děj (kdy $\Delta p = 0$), bude změna entalpie systému rovna právě teplu dodanému do systému, tzv. *reakčnímu teplu* Q_m [1, 3]:

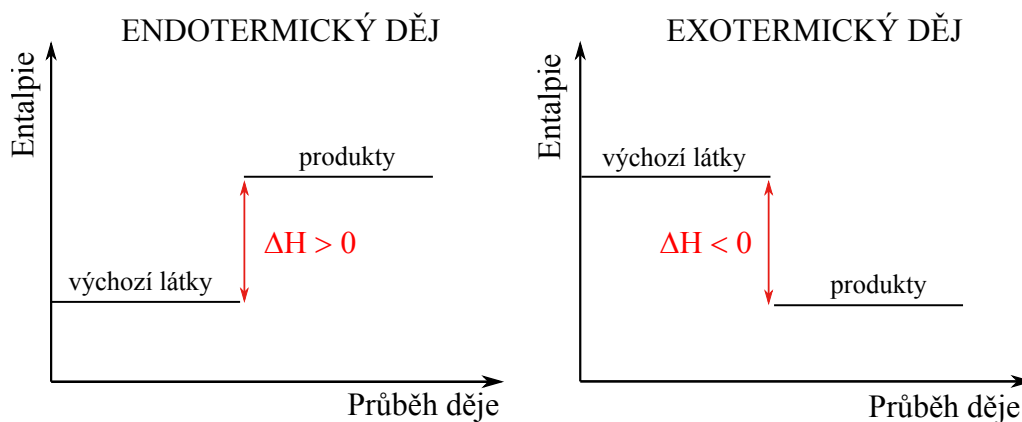
$$\Delta H = Q_m. \quad (2.10)$$

Podle toho, zda bude $\Delta H > 0$ nebo $\Delta H < 0$, můžeme děje (reakce), které probíhají v látce rozdělit na endotermické (teplo se spotřebovává) a exotermické (teplo se uvolňuje a je předáno do okolí), viz Obr. 2.12. Ze spojení 1. a 2. termodynamického zákona (které jsou podrobně rozebrány například v [3, 5]) plyne navíc důležitá podmínka [1, 3]:

$$\Delta H \leq 0, \quad (2.11)$$

která říká, že za uvedených podmínek mohou v systému probíhat samovolně pouze procesy, které vedou k poklesu entalpie H . Stavů rovnováhy odpovídá vždy dané minimum entalpie.

Skutečné změny entalpie při fázovém přechodu jsou známy experimentálně, získané například pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Touto metodou se budeme podrobněji zabírat dále v Kapitole 4 – Termická analýza.



Obrázek 2.12: Schéma endotermického a exotermického děje z hlediska entalpie

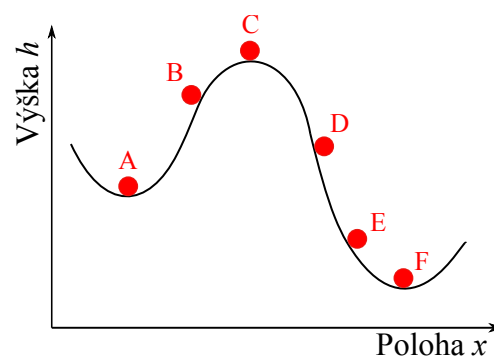
2.5.2 Stabilní, metastabilní a nestabilní stav

Nyní se vrátíme k podrobnějšímu vysvětlení pojmů stabilní, metastabilní a nestabilní stav termodynamického systému. Pokud systém není schopen samovolně změnit svůj stav, říkáme, že se nachází v rovnovážném stavu. Pokud se soustava nachází v nerovnovážném stavu, může tento stav samovolně opustit/změnit a tak přejít do jiného stavu [1, 11].

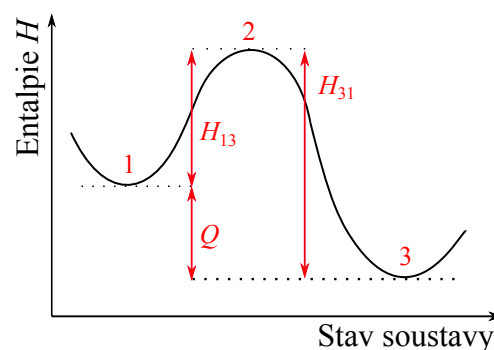
Na Obr. 2.13 je schématicky zobrazená analogie rovnovážného, metastabilního a nestabilního stavu systému pomocí pohybu kuličky (bez tření) v jamkách různého profilu [11]. Kuličku v různých polohách dráhy reprezentuje atom kmitající v krystalu. Na svislé ose je zobrazena výška h odpovídající energii, kterou je nutné dodat, aby se kulička přemístila z polohy A do polohy F. Výška h je úměrná polohové energii E_P , která v našem případě odpovídá termodynamické teplotě T .

Poloha kuličky v bodech B, D a E označuje nestabilní stav systému. Kulička má v těchto bodech snahu přejít (samovolně) do stavů stabilnějších s nižší energií. Bod A označuje stav metastabilní rovnováhy. Hodnota energie je v lokálním minimu. Pokud kuličce dodáme energii takovou, aby se vychýlila např. do stavu B (nestabilního), samovolně se vrátí do stavu metastabilní rovnováhy (A). Rovnovážný stav je na obrázku označen polohou kuličky F. Pro přechod do bodu F je třeba vynaložit největší energii. Hodnota energie v tomto bodě je na absolutním minimu a soustava nemá snahu ani možnost se samovolně dále měnit. Kulička v poloze C znázorňuje stav nestabilní rovnováhy, k opuštění této polohy stačí dodat kuličce minimální energii. energii, která je potřebná k uskutečnění přechodu z jednoho rovnovážného stavu do druhého, nazýváme *aktivační energie*.

Na Obr. 2.14 je znázorněn diagram entalpie–stav soustavy, kde jsou pomocí pozic 1, 2 a 3 znázorněny zmiňované rovnovážné stavy soustavy (viz Obr. 2.13), metastabilní, nestabilní a stabilní rovnováha [11]. Aby soustava mohla přejít z metastabilního stavu 1 do stabilního stavu 3, je jí třeba dodat aktivační energii o velikosti H_{13} . Přebytek energie, který se při přechodu ze stavu 1 do stavu 3 uvolňuje se nazývá latentní teplo Q . Aby soustava přešla ze stavu stabilního (3) do



Obrázek 2.13: Analogie různých stavů systému



Obrázek 2.14: Diagram entalpie–stav soustavy [11]

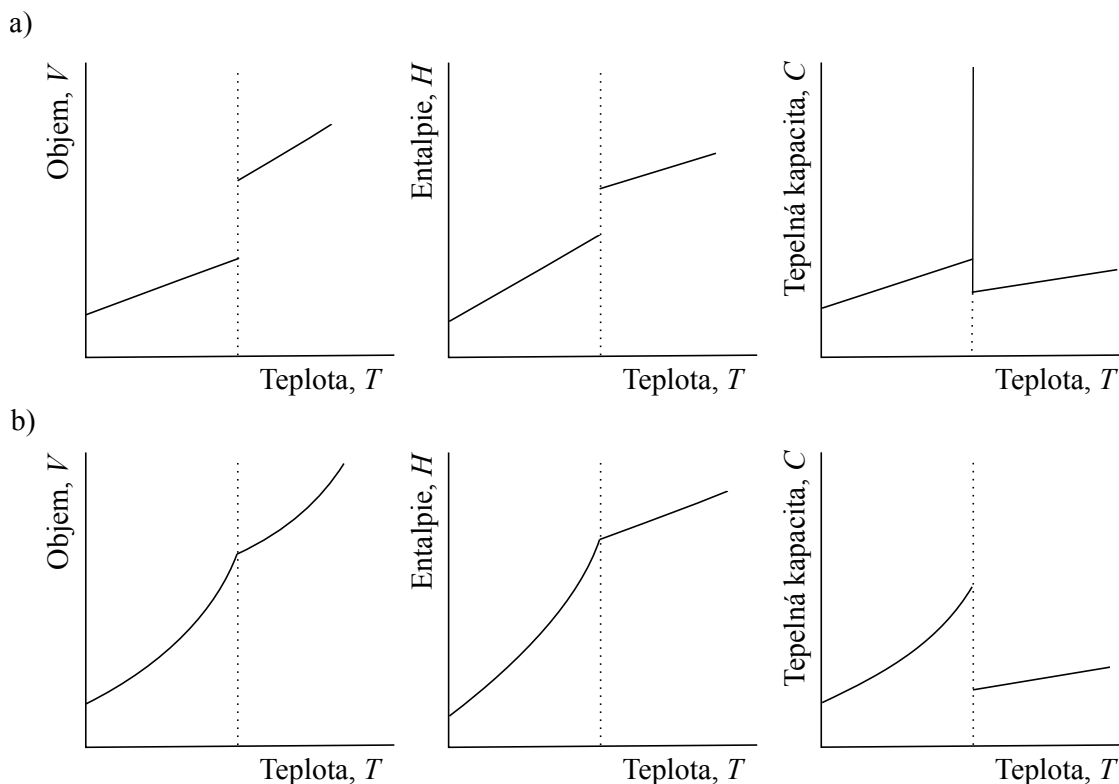
stavu metastabilního (1) je třeba aktivační energie H_{31} .

Pod pojmem rovnovážný stav obvykle rozumíme stav metastabilní nebo stabilní rovnováhy.

2.5.3 Klasifikace fázových přechodů

Při studiu fázových přeměn se zjišťuje, zda jsou všechny přeměny z fyzikálního hlediska stejné, nebo mezi nimi existují zásadnější rozdíly. Mnoho experimentálních i teoretických poznatků prokázalo, že mechanismus fázových přechodů může být velmi rozdílný. Z tohoto důvodu je nutné zavést určitou klasifikaci, která bude tyto rozdíly vystihovat.

Fázové přeměny jednosložkového systému tvořeného dvěma fázemi můžeme rozdělit pomocí výše zmíněných termodynamických vlastností na dvě skupiny, tzv. *přechody prvního a druhého druhu* [12]. Toto dělení navrhl původně rakouský fyzik Paul Ehrenfest v roce 1933, proto je známá jako tzv. Ehrenfestova klasifikace. Do této klasifikace se dnes přidává ještě skupina třetí – tzv. *lambda přechody* [13]. Porovnání změn termodynamických vlastností při těchto přechodech je znázorněno na Obr. 2.15.



Obrázek 2.15: Porovnání fázových transformací a) prvního druhu, b) druhého druhu [12]

Fázové přechody, které jsou spojené se změnou objemu V , nazýváme *přechody prvního druhu* (nebo prvního řádu). Vnitřní energie U a entalpie H se při změně teploty přechodu změní skokem o konečnou hodnotu. Při tomto přechodu dochází k pohlcení nebo vydání skupenského tepla [12]. Dá se také ukázat, že při fázovém přechodu prvního druhu je tepelná kapacita nekonečně velká [12]. Při zahřívání látky nedochází při dané teplotě k jejímu růstu, ale k fázové změně (viz podkapitola 2.3 Změny skupenství). Jako příklad uveďme vařící se vodu, která má stále stejnou teplotu bez ohledu na velikost dodávaného tepla. Ze známého vztahu:

$$Q = C(T_2 - T_1), \quad (2.12)$$

pak vyplývá nekonečná hodnota tepelné kapacity C .

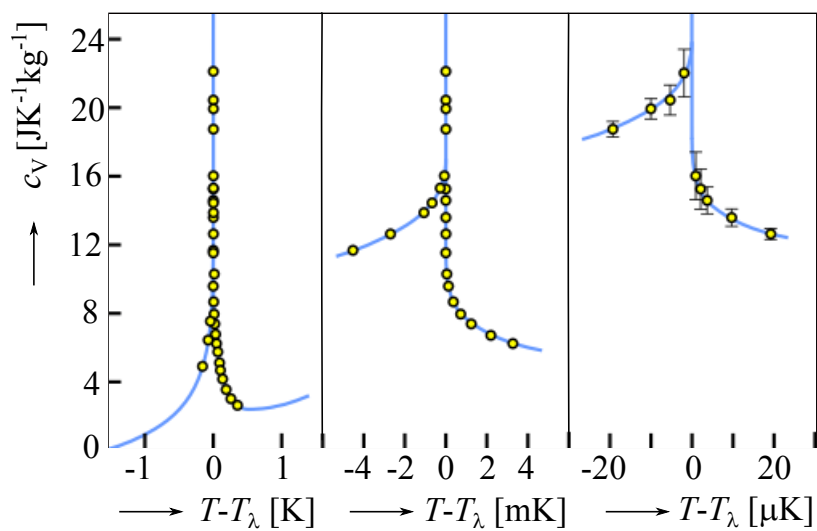
Příkladem fázového přechodu prvního druhu můžou být změny skupenství (var, tání, ...), ale i většina přechodů mezi krystalickými modifikacemi [12]. Při podmínkách pro fázový přechod prvního druhu bývá často dosaženo tzv. *metastabilního stavu*, kdy se systém nachází v první fázi, ačkoli je jeho rovnovážným stavem za daných podmínek fáze druhá. První fáze je tedy vzhledem k daným podmínkám nestabilní [2, 12].

Fázový přechod druhého druhu (nebo druhého řádu) je takový, kdy se objem V ani entalpie H nemění. Tepelná kapacita C se sice mění skokem, ale není při teplotě přechodu nekonečná (jako v případě fázového přechodu prvního druhu). Látka nepřijímá ani neodevzdává teplo fázové přeměny, tedy $\Delta Q = 0$. Při fázovém přechodu druhého druhu se mění skokem charakteristické veličiny dané látky, např. teplotní délková a objemová roztažnost nebo stlačitelnost [12].

Mezi fázové přechody druhého druhu řadíme například přechod od vodivosti k supravodivosti či změnu feromagnetismu v paramagnetismus při překročení Curieovy teploty. Přechod druhého druhu může být také spojen s transformací krystalové mříže v pevných látkách (kdy nedochází ke změně objemu látky) [2].

Lambda přechod se vztahuje k fázovému přechodu, který je velmi podobný přechodům prvního druhu (z tohoto důvodu můžeme v literatuře najít rozdělení fázových přeměn pouze na dvě skupiny). Tepelná kapacita lambda přechodu má nekonečnou hodnotu, ale vykazuje nárůst již před přechodem, po něm naopak mírný pokles [13]. Tvar křivky tepelné kapacity se podobá řeckému písmenu lambda – odtud tedy název. Na Obr. 2.16 je znázorněn experimentálně naměřený průběh měrné tepelné kapacity c_v v okolí teploty, která odpovídá fázovému přechodu mezi obyčejným a supratekutým héliem, za tlaku jeho syté páry [13].

V běžné praxi však narážíme na problém, že praktické experimentální měření nespojitostí je velmi náročné. Intenzivní experimentální i teoretické studium fázových přechodů v posledních desítkách let ukazuje, že pro popis mnohých reálně pozorovaných fázových přechodů je třeba mnohem složitější schéma rozdělení, jehož popis přesahuje smysl tohoto textu.



Obrázek 2.16: Průběh měrné tepelné kapacity v okolí teploty odpovídající fázovému přechodu mezi obyčejným a supratekutým héliem, za tlaku jeho syté páry [13]

Kapitola 3

Experimenty z termodynamiky

Pro doplnění a ilustraci vybraných fyzikálních zákonitostí z Kapitoly 2 je zde podrobně popsáno a vysvětleno několik experimentů z termodynamiky. Tyto experimenty byly provedeny v přípravně demonstračních experimentů Kabinetu výuky obecné fyziky (KVOF) na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy. Použité pomůcky pro experimenty jsou v evidenci KVOF.

3.1 Šíření tepla vedením

Pomůcky: Kříž s rameny z různých kovů (mosaz, ocel, hliník, měď) s ocelovými kuličkami přilepenými ke kříži voskem, kahan, miska, stojan, zápalky

Provedení: Do stojanu umístíte kříž tak, aby přilepené ocelové kuličky mířily směrem domů. Pomocí kahanu zahříváme střed kříže. Dbáme na to, aby byl kahan umístěný přesně uprostřed kříže a všechna ramena se tak zahřívala rovnoměrně. Pozorujeme, že kuličky z různých ramen kříže odpadávají za různou dobu.

Vysvětlení: Různé kovy mají různou tepelnou vodivost (schopnost vést teplo). Tepelná vodivost udává, jak rychle se teplo šíří ze zahřáté části látky do jiných částí s nižší teplotou. Čím větší je tepelná vodivost použitého kovu, tím rychleji se šíří teplo vzorkem a tím rychleji odpadne ocelová kulička z ramene kříže. Pořadí odpadávání kuliček z ramen kříže: měď, hliník, mosaz, železo.



Obrázek 3.1: Uspořádání experimentu

3.2 Šíření tepla prouděním

Pomůcky: Skleněná trubice ve tvaru obdélníku, kahan, stojan, voda, barvivo, zápalky

Provedení: Do stojanu umístíme skleněnou trubici. Trubicí zhruba do poloviny naplníme obarvenou vodou a zbytek trubice velmi opatrně dolijeme čistou vodou, aby nedošlo ke smíchání. Kahanem zahříváme jednu stranu obdélníka, pozorujeme proudění vody.

Vysvětlení: Voda v bezprostřední blízkosti kahanu se začne ohřívat, rozpíná se a její hustota klesá. Ohřátá voda má menší hustotu než voda studená, a proto teplejší voda stoupá směrem vzhůru. Na místo teplé vody se "tlačí" voda chladnější a tím dochází k cirkulaci vody. Vodu jsme obarvili pouze z důvodu zviditelnění cirkulace vody.

Poznámka: Šíření tepla prouděním se využívá například při cirkulaci vody v ústředním topení.



Obrázek 3.2: Uspořádání experimentu

3.3 Šíření tepla zářením

Pomůcky: Stolní lampička s vláknovou žárovkou, tepelný filtr (roztok modré skalice)

Provedení: Experiment provádíme ve dvou krocích. V prvním kroku přiložíme ruku do vzdálenosti asi 10 cm od žárovky. Nejprve necháme lampičku vypnutou a poté ji zapneme. Po chvíli ucítíme teplo vyzařované vláknem. Ve druhém kroku vložíme mezi rozsvícenou žárovku a naši ruku tepelný filtr. V tomto případě teplo vyzařované vláknem na ruce necítíme.

Vysvětlení: Přenos tepla zářením spočívá ve vysílání záření a jeho následném pohlcování. To vede ke zvýšení vnitřní energie v látce, která záření absorbuje (naše ruka). Záření vláknové žárovky se postupně přenáší prostorem baňky, projde chladným sklem, vzduchem a pohltí se až v naší ruce a zahřeje ji. Ve druhém případě



Obrázek 3.3: Uspořádání experimentu

dojde k pohlcení záření tepelným filtrem.

Poznámka: Šíření tepla zářením jistě na vlastní kůži již poznal každý z nás. Energie ze Slunce se k nám dostává také zářením. Pokud si lehnete venku na slunce a zavřete oči, i bez dívání poznáte, zda Slunce svítí přímo na vás, nebo je pod mrakem.



Obrázek 3.4: a) Uspořádání experimentu, b) tepelný filtr

3.4 Exotermická a endotermická reakce

Pomůcky: Dvě kádinky 150 ml, destilovaná voda, dva teploměry, etanol, sirnatan sodný, stojan

Provedení: Do kádinek nalijeme asi 50 ml destilované vody a do obou upevníme teploměry pomocí stojanu. Odečteme teploty na teploměrech. Do levé kádinky nalijeme asi 50 ml etanolu a do pravé zamícháme čajovou lžičku krystalků sirnatanu sodného. Po přibližně 1 minutě pozorujeme nárůst teploty v kádince voda + etanol, oproti tomu v kádince voda + sirnatan teplota poklesne.

Vysvětlení: Mísení ethanolu/sirnatanu s vodou je příkladem rozpouštění (ve vodě). Abychom látku rozpustili, je třeba dodat energii, kterou rozbijeme vazby v krystalové mřížci (tzv. *mřížková energie*). Při rozpouštění



Obrázek 3.5: Uspořádání experimentu

látky se také uvolňuje energie na hydrataci iontů či molekul (hydratační energie). O tom, zda se během rozpouštění energie celkově uvolní, nebo spotřebuje, rozhoduje rozdíl mezi mřížkovou a hydratační energií. V kádince voda + etanol došlo k exotermické reakci a tudíž v kádince vzrostla teplota, naopak v kádince voda + sirnatan proběhla endotermická reakce a teplota v kádince tedy poklesla.

3.5 Curieův bod

Pomůcky: Permanentní magnet, niklová destička se závěsem, kahan, stojan s háčkem, zápalky

Provedení: Pověsíme destičku nad magnet tak, aby se při násilném vychýlení do svislé polohy samovolně vrátila k magnetu. Kahanem zahříváme destičku, po určité době, kdy dosáhneme tzv. *Curieovy teploty* destička odpadne od magnetu. Po zchlazení se destička opět k magnetu přitáhne.

Vysvětlení: Niklová destička je za pokojové teploty feromagnetická a je přitahována magnetem. Při Curieově teplotě se výrazně porušuje uspořádání atomů v krystalické mřížce. Při zahřátí látky na teplotu vyšší, než je Curieova teplota, je pravidelné uspořádání narušeno a tím ztrácí látka své feromagnetické vlastnosti a stává se paramagnetikem. Při dosažení Curieovy teploty tedy dojde k odpadnutí destičky od magnetu. Ve feromagnetické látce jsou elementární dipóly uspořádány do tzv. *domén*, které svým uspořádáním tvoří vlastní magnetické pole. Pokud destičku přestaneme zahřívát začne postupně chladnout, dojde k přeuspořádání domén a při teplotě nižší, než je Curieova teplota se destička opět vychýlí k magnetu (stane se odmagnetovaným feromagnetikem).



Obrázek 3.6: Uspořádání experimentu

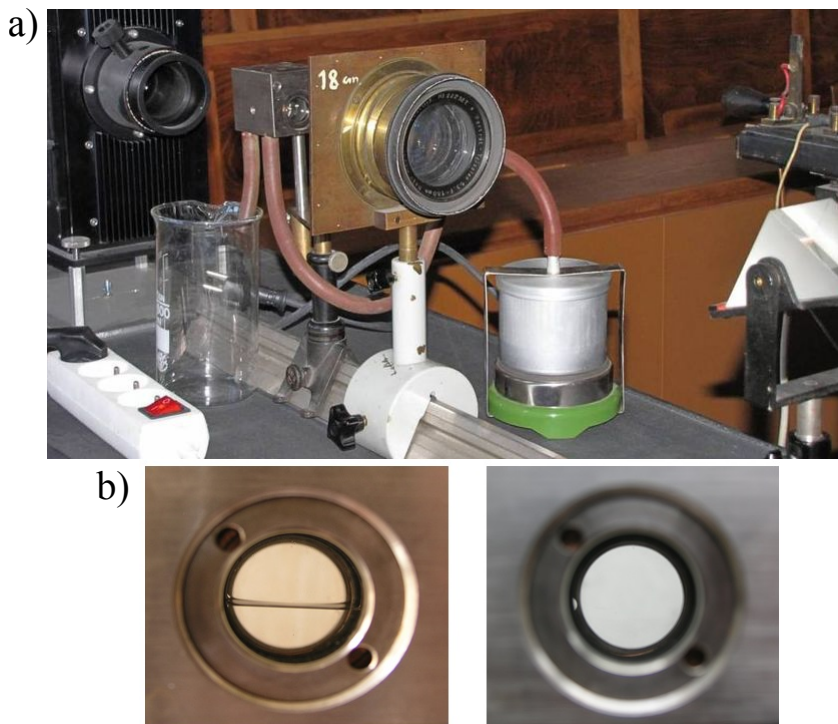
3.6 Kritický stav

Pomůcky: Optická lavice s lampou, spojná čočka 18 cm, cela s freonem, nádoba na vodu + vaříč s příslušenstvím, kádinka, obracecí hranol, držák

Provedení: Sestavíme podle Obr. 3.7. Do uzavřené nádoby nalijeme asi 2 cm vody. Na projekční stěně je zřetelně vidět rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází freonu. Zapnutím vaříče ohříváme vodu v nádobě, horká pára proudí do cely a ohřívá freon. Při dosažení kritického bodu ($T_C = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $p_C = 3,08\text{ MPa}$) zmizí

rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází. Vypneme vaříč. Po několika desítkách minut je rozhraní opět zřetelné. **Vysvětlení:** V cele je freon 115 pod kritickým tlakem. Freon uzavřený v cele postupně ohříváme a zvyšujeme teplotu až do dosažení kritické hodnoty. Látka se nachází v kritickém stavu, kdy není viditelné rozhraní mezi plynnou a kapalnou fází látky.

Poznámka: Cela s freonem je velmi unikátní experimentální pomůcka, z tohoto důvodu není pravděpodobné, že by se experiment realizoval ve výuce na SŠ "naživo". S experimentem na kritický stav se ale mohou žáci seznámit pomocí webové dostupných videí. Na Obr. 3.8 je znázorněn QR kód, pod kterým lze najít video zobrazující kritický stav oxidu uhličitého.



Obrázek 3.7: a) Uspořádání experimentu; b) detail cely s freonem před zahříváním a po dosažení kritických hodnot rozhraní mezi kapalnou [14]



Obrázek 3.8: QR kód kritický stav

3.7 Určení tepelné kapacity kalorimetru

Pomůcky: Kalorimetr–termoska, 100 ml vody o pokojové teplotě, 100 ml ohřáté vody, přesný teploměr

Provedení: Změříme teplotu vod a nalijeme je do termosky, zamícháme. Termosku zavřeme. Po ustálení teploty vody v kalorimetru (cca 5 minut) opět změříme její teplotu. Pomocí naměřených hodnot dosažených do kalorimetrické rovnice dopočítáme tepelnou kapacitu kalorimetru.

Vysvětlení: Kalorimetr je tepelně izolovaná kovová nádoba umožňující pokusně provádět tepelnou výměnu mezi tělesy a určovat potřebné tepelné veličiny. V tomto experimentu představuje kalorimetr termoska. Naměřené hodnoty byly pro vodu o pokojové teplotě: $t_1 = 20\text{ °C}$, $m_1 = 300\text{ g}$; pro ohřátou vodu $t_2 = 80,2\text{ °C}$, $m_2 = 500\text{ g}$. Výsledná teplota po uplynutí cca 10 minut $t = 57,5\text{ °C}$. Z kalorimetrické rovnice vyjádříme vztah pro výpočet tepelné kapacity kalorimetru:

$$K = \frac{m_2 c (t_2 - t)}{t - t_1} - m_1 c, \quad (3.1)$$

dosadíme naměřené hodnoty a dopočítáme tepelnou kapacitu termosky, $K = 38\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.



Obrázek 3.9: Použitá termoska

Kapitola 4

Termická analýza

Souhrnný název *termická analýza* je označení pro analytické metody ke sledování změn složení a vlastností studovaného systému při tepelném zatížení. V průběhu tepelného zatížení vzorku dochází např. k chemické reakci, rozkladu či fázové přeměně. Tyto jevy mohou být doprovázeny změnou hmotnosti, objemu, změnou entalpie, vodivosti atd. Podle vlastnosti, jejíž změna je sledována jako funkce teploty, se nazývá i příslušná analýza. V současné době existuje řada termoanalytických metod, mezi nejpoužívanější patří: *termogravimetrická analýza (TG)* – sledovaná charakteristika je hmotnost, *diferenční termická analýza (DTA)* – sledovaná charakteristika je teplota a *diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)* – sledovaná charakteristika je teplo a entalpie.

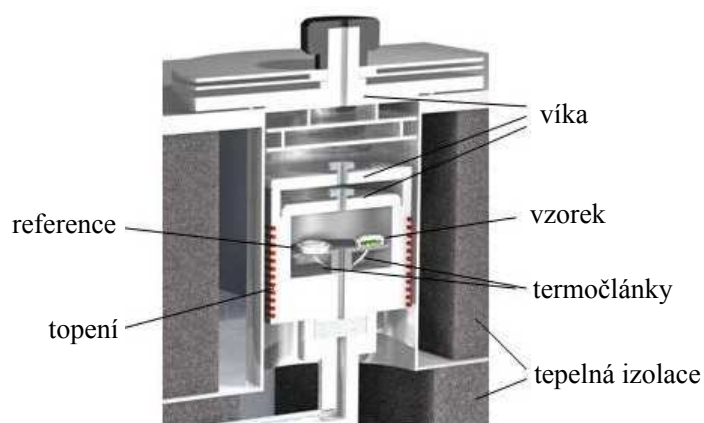
Velkou výhodou při měření pomocí metod termické analýzy je jejich poměrná jednoduchost, nenáročnost přípravy vzorků, možnost automatizace a rychlost termického rozboru, nevýhodou může naopak být značná složitost zařízení a jeho cena. V následující kapitole si detailněji přiblížíme metodu diferenční skenovací kalorimetrie.

4.1 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

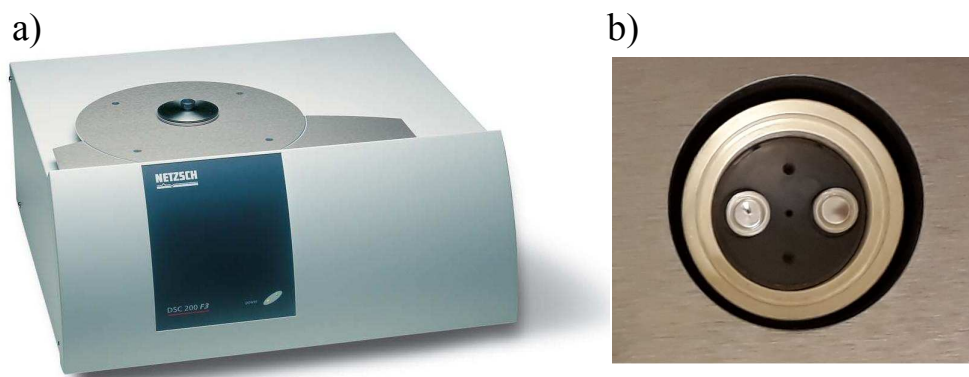
Diferenční skenovací kalorimetrie je experimentální metoda, pomocí níž lze studovat tepelné projevy fyzikálních dějů probíhajících v materiálu. Tyto tepelné procesy mohou být studovány v závislosti na teplotě nebo čase během definovaného teplotního průběhu. Podstatou metody je současný lineární ohřev nebo ochlazování měřeného vzorku a reference (porovnávací vzorek) ve speciálních kelímcích v pídce kalorimetru. Lze měřit rozdíl tepla, které je potřeba dodat vzorku vůči referenci, aby byl zachován stejný teplotní průběh při průchodu vzorku fázovým přechodem. V praxi toto zaznamenáváme jako rozdíl příkonu (v miliwattech). Jako reference je volen vzorek, který má v celém měřeném oboru teplot dobře definovanou tepelnou kapacitu (nejlépe neměnnou). Proto je výhodné používat jako referenční vzorek prázdný kelímek nebo materiál vysoké čistoty (bez příměsí) [16, 116].

Na Obr. 4.1 je schématicky znázorněn průřez komůrkou kalorimetru, na Obr. 4.2

je zobrazena DSC aparatura firmy Netzsch. Základem kalorimetru je temperovatelná deska, na které jsou umístěny dvě speciální uzavíratelné misky. Miska, ve které je umístěn vzorek a referenční miska (Obr. 4.2). Na temperovatelné desce jsou termočlánky, díky nimž je deska dle zvoleného teplotního programu buď ohřívána, nebo chlazena konstantní rychlostí. Během měření přístroj zaznamenává změnu tepelného toku mezi vzorkem a referencí. Z důvodu minimalizace výměny tepla s okolím, je temperovatelná deska ze stran a zespodu izolována vhodným materiálem a proudění tepla směrem nahoru je zabráněno několika víčky (viz Obr.4.1) [16, 116].



Obrázek 4.1: Řez komůrkou kalorimetru [16]

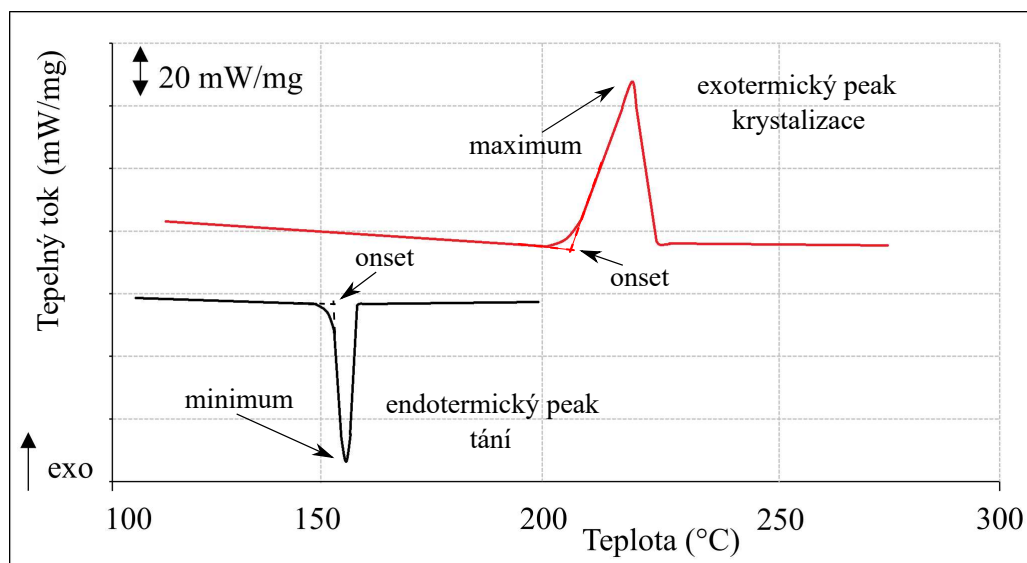


Obrázek 4.2: a) DSC aparatura Netzsch [16], b) detail umístění misek

Pokud měřený vzorek prochází fázovým přechodem, je třeba mu pro zachování stejného teplotního průběhu dodat méně (či více) tepla než referenčnímu vzorku. Jestli je vzorku třeba dodat méně nebo více tepla, závisí na tom, zda se jedná o proces endotermický (kdy se teplo spotřebovává) nebo exotermický (kdy se teplo uvolňuje).

Pokud bychom chtěli například sledovat tání pevného vzorku, je mu třeba dodat více tepla než referenčnímu vzorku, aby u obou byl zachován stejný teplotní průběh. Je to dáno absorpcí tepla ve vzorku, který prochází endotermickým fázovým přechodem z pevné látky na kapalinu ($\Delta H > 0$). Absorbované teplo odpovídá například skupenskému teplu tání. Pokud bychom sledovali vzorek, který prochází exotermickým fázovým přechodem, jako je např. krystalizace, je třeba vzorku na zachování stejného teplotního průběhu dodat méně tepla než referenčnímu vzorku ($\Delta H < 0$), aby byl zachován stejný teplotní průběh.

Výsledkem měření diferenční skenovací kalorimetrie je soubor dat, který tvoří křivky závislosti tepelného toku (y -ová osa) na době od počátku měření (x -ová osa). Jelikož je při měření definovaná rychlost ohřevu (chlazení), můžeme pak tuto dobu přepočítat na teplotu. V DSC křivkách jsou poté pozorovatelné exotermické, resp. endotermické procesy odpovídající fázovým přechodům. Na Obr. 4.3 jsou znázorněné typické příklady DSC křivek. Z těchto křivek můžeme vyhodnotit některé parametry, které fázové přechody popisují. U fázových přechodů prvního druhu můžeme určit teplotu přechodu (např. teplotu tání/tuhnutí, která je označovaná v křivkách jako "Onset" – směrnice počátek procesu), minimum či maximum (odpovídá u symetrického procesu 50 % přeměněného objemu dané fáze) a entalpii přechodu. U fázových přechodů druhého druhu je přechod charakterizován teplotou přechodu a změnou měrného tepla. Chyba určení teploty fázového přechodu je daná zejména přesností stanovení teplotního intervalu a výrazností pozorovaného procesu. Bývá zpravidla do 1 °C.



Obrázek 4.3: Příklady fázových přechodů na křivkách DSC

4.1.1 Aplikace DSC

Diferenční skenovací kalorimetrie nachází uplatnění v mnoha různorodých oblastech výzkumu. Velkou výhodou DSC je zejména potřeba malého množství studované látky, rychlost měření, vysoká citlivost, automatizace či možnost simulace podmínek měření (za zvýšeného tlaku, za použití různých pracovních atmosfér (plynů)) apod. Pro měření (na diferenčních skenovacích kalorimetrech použitých v této práci) se připravují vzorky o hmotnosti 10–20 mg. Pro snazší představu takové hmotnosti uvedme, že hmotnost malé kapičky vody je přibližně 20 mg. Díky neustálému vylepšování kalorimetrů, zpřesňování měření a v neposlední řadě díky možnosti nejenom kontrolovaného ohřevu vzorků, ale také chlazení do velmi nízkých teplot, je nyní možné studovat například materiály používané na injekční vstřikování a simulovat skutečné podmínky zpracování. Rychlost chlazení některých vybraných přístrojů je rovněž tak vysoká, že vzorek je možno zchladit za přesně stejných podmínek, jaké jsou ve výrobním procesu a tím získat velmi rychle potřebné charakteristiky [17].

DSC se hojně využívá například ve farmaceutickém průmyslu, kdy lze velmi dobře charakterizovat jednotlivé substance, které mohou při termických dějích podléhat různým procesům jako je tání, krystalizace, sublimace, dehydratace nebo desolvatace apod [116]. Zjištění, zda látka může přecházet do jiných krystalových modifikací je velice podstatné při formulaci stabilní lékové formy a následně i při registraci a patentové ochraně nově vyvinutých léčiv. Ve farmaceutickém procesu musejí být splněna přísná kritéria čistoty látek a produktů. Z toho důvodu bývají jednotlivé šarže různých složek i meziproductů hodnoceny pomocí termické analýzy, která dokáže stanovit čistotu daných látek a následně možné nežádoucí fyzikálně–chemické změny. Účinné látky mohou být také negativně ovlivněny vlhkostí, jejich vlastní nestabilitou, nebo nevhodným zacházením se vzorkem, např. skladováním za nevhodných teplot [116]. Všechny zmíněné faktory lze v DSC simulovat a zjistit tak možné nežádoucí vlivy. Pomocí DSC lze také velmi rychle měřit kompatibilitu, kterou je ve farmaceutickém průmyslu myšlena stabilita účinné látky ve směsi s jinou účinnou nebo pomocnou látkou.

Vysokotlaká diferenční skenovací kalorimetrie se využívá například v oblasti požární ochrany, kdy jsou studovány tepelné vlastnosti látek a materiálů za zvoleného tlaku [18]. Znalost chování hořlavých látek za technologických podmínek je předpokladem pro správné posouzení rizik požárů a stanovení opatření požární bezpečnosti. Z DSC charakteristik lze stanovit parametry tepelných dějů, kdy pro oblast požární ochrany je velmi důležitý oxidativní rozklad materiálů na vzduchu [18]. Lze získat informace nejen o teplotě, kdy děj začne probíhat, ale také vyhodnotit, jak velká energie se s dějem uvolní nebo spotřebuje, a jak rychle a intenzivně bude daný děj probíhat při atmosférickém nebo i zvýšeném tlaku [18].

Další konkrétní využití nachází DSC například v plastikářském průmyslu [19]. Pomocí naměřených analýz lze kontrolovat a získávat informace o kvalitě vstupních surovin, polotovarů a výrobků. Dále se využívají k identifikaci materiálového složení,

pro řešení a objasnění příčin reklamací, pro výzkum a vývoj, a případně pro analýzy a porovnání konkurenčních materiálů nebo k určení oxidační stability, která udává jak moc bude surovina náchylná k degradaci [19].

Diferenční skenovací kalorimetrie je také jednou z mnoha experimentálních metod, která se využívá pro identifikaci, charakterizaci a studium kovových materiálů. Pomocí DSC lze studovat tepelné projevy probíhajících fyzikálních dějů, z naměřených dat lze určit např. teploty tání, rozpouštění, tepelnou kapacitu nebo vypočítat hodnotu aktivační energie fázových transformací. Charakterizací lehkých vytvrditelných hliníkových slitin, nejen pomocí metody DSC, se také zabývá druhá část této práce.

Velmi zajímavou oblastí zkoumanou pomocí DSC je v neposlední řadě potravinářský průmysl. Metody termické analýzy pomáhají především technologům výroby potravin analyzovat změny, ke kterým v potravinách dochází při různých tepelných podmínkách [20–24]. Potraviny jsou během výroby, dopravy, skladování, přípravě i konzumaci vystaveny různým teplotním změnám. Následkem těchto změn dochází ke změnám ve fyzikálních i chemických vlastnostech jednotlivých složek potravin, které ve většině případů ovlivňují konečné vlastnosti hotového výrobku. Analýzou těchto změn lze optimalizovat podmínky při zpracování a výrobě potravin, a tím i zajistit lepší kvalitu výrobků. Metody diferenční skenovací kalorimetrie se využívá i při kontrole kvality a čistoty potravin, kdy tepelné vlastnosti potravin souvisí s chemickým složením analyzovaného materiálu a jakákoli změna ve složení dané potraviny ovlivňuje výsledky termické analýzy [20–24].

4.1.2 Vlastní experimentální měření

Pro experimentální měření v diferenčním skenovacím kalorimetru byly vybrány některé z běžně dostupných potravin. V první části byla měřena teplota tání vody o různé koncentraci soli, v druhé části byly studovány různé druhy olejů a diskutována oblast jejich krystalizace. Třetí část, poslední, se věnuje studiu čokolády (tání kakaového másla a hodnoty entalpie tání v závislosti na obsahu kakaové sušiny v čokoládě).

Určování teploty tání vody o různé koncentraci soli

Voda společně se vzduchem tvoří základní podmínky pro existenci života na planetě Zemi, je také základní stavební látkou živých těl. Většina organismů obsahuje zhruba 60 % vody, některé dokonce i 99 %. Až 97 % veškeré vody na Zemi představuje voda slaná, zbylá 3 % představují sladkou vodu (největší zásobárnou sladké vody jsou polární ledovce, dále pak podzemní voda, jezera, řeky a atmosféra) [4, 25].

Pro člověka je životně důležitá voda pitná. Zdroje pitné vody jsou na naší planetě rozmístěny velmi nerovnoměrně, kvůli tomu k ní v současnosti bohužel nemá přístup více než 1 miliarda lidí [4, 25].

Celková spotřeba vody (myšleno osobní i průmyslová a zemědělská) je v Indii a Číně zhruba milion litrů na osobu na rok, ale v USA je to přibližně 2,8 milionu litrů

za rok. Toto množství spotřeby vody si můžeme představit zhruba jako jednu malou plechovku například Coca Coly za jednu sekundu. Kdybychom brali v úvahu pouze spotřebu vody v domácnosti, bylo by to v Evropské unii "pouze" 41 tisíc litrů na osobu za jeden rok. Pokud se nad tímto množstvím zamyslíme, může se nám to zdát hodně, ale například k produkci 1 kg rýže je třeba 1000 až 3000 litrů vody, na 1 kg hovězího masa se spotřebuje 13 až 15 tisíc litrů vody a na výrobu 1 kg čokolády až 17 tisíc litrů. Výroba elektřiny ze zemního plynu spotřebuje 38 litrů na MWh, ale z uhlí 530 až 2000 litrů na MWh a z biopaliv dokonce statisíce litrů vody [4, 25].

Ani bez soli by náš život nebyl možný. Chlorid sodný (NaCl) se v přírodě vyskytuje jako minerál halit (sůl kamenná). NaCl je nezbytnou složkou naší potravy, je obsažen nejen v krvi ale také v celém těle. Chlorid sodný je také velmi důležitá surovina pro chemický průmysl [4].

Zásadní význam má chlorid sodný v zimní údržbě komunikací. V podstatě ve všech zemích Evropské unie je naprosto převažujícím posypovým materiálem. V České republice se používá z více než 95 % k údržbě komunikací právě NaCl. Jeden z důvodů masivního využívání NaCl pro údržbu komunikací je jeho cena. Druhá nejužívanější rozmrazovací látka je chlorid vápenatý (CaCl_2) a v nepatrném rozsahu se využívá také chlorid hořečnatý (MgCl_2) [4, 10].

Připomeňme (z podkapitoly 2.4 Fázové diagramy), že eutektický bod, tedy teplota, do které má sůl rozmrazovací účinek, je pro chlorid sodný ve vodném roztoku s ideální koncentrací cca 22 % asi $-21\text{ }^\circ\text{C}$. Dosáhnout rovnoměrně ideální koncentrace však v praxi prakticky není možné a navíc se ředí vodou z rozmrazeného povrchu, padajícím sněhem apod. Hranice skutečné účinnosti leží proto o něco výše. Pro běžné potřeby zimního ošetřování komunikací účinkuje kuchyňská sůl do teploty $-5\text{ }^\circ\text{C}$, maximálně $-7\text{ }^\circ\text{C}$. Ukazuje se, že již při teplotách pod $-11\text{ }^\circ\text{C}$ bývá posyp chloridem sodným zcela neúčinný. Při nižších teplotách se využívá již zmíněného chloridu vápenatého, který je účinný až do teploty $-35\text{ }^\circ\text{C}$ [10].

Pro experimentální část byly připraveny čtyři vzorky destilované vody s různou koncentrací chloridu sodného (0 % NaCl, 10 % NaCl, 20 % NaCl a 30 % NaCl). Pomocí diferenčního skenovacího kalorimetru byla určována teplota tání daného vzorku, měřící program tuto teplotu označuje jako "Onset" (směrnice určující počátek) zaznamenaného peaku. Zjištěné experimentální výsledky byly porovnávány s fázovým diagramem směsi voda + NaCl (viz Obr. 2.10). Na Obr. 4.4 je v příslušném měřítku zobrazen použitý kelímek s víčkem. Uvnitř kelímku je vzorek – kapka destilované vody.

Podmínky měření:

Kalorimetr Netzsch DSC200 F3 Maia

Měřicí program:

20 °C → -40 °C → 30 °C

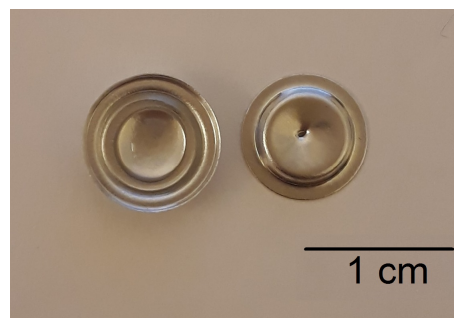
Rychlost ohřevu/chlazení: 5 °C/min

Hliníkové kelímky s propíchnutým víčkem

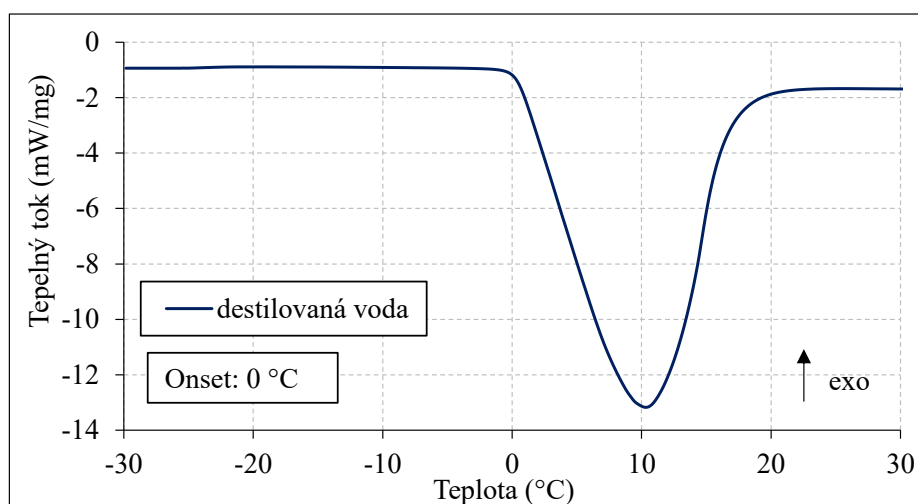
Ochranná atmosféra dusíku, průtok 40 ml/min

Hmotnost vzorku: 20–25 mg

Měřeno při normálním atmosférickém tlaku

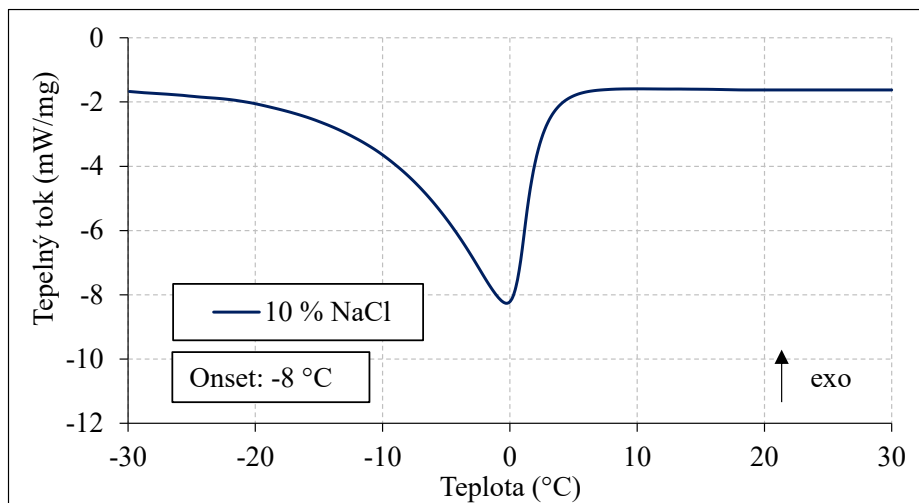
**Obrázek 4.4:** Použitý kelímek

Na Obr. 4.5 je znázorněna DSC křivka destilované vody v rozmezí teplot -30 °C až 30 °C. Na křivce je viditelný velmi výrazný endotermický peak, jehož onset byl vyhodnocen na 0 °C. Entalpie procesu byla určena přímo z velikosti plochy peaku jako $\Delta H = 338$ J/g. Pozorovaný proces odpovídá tání destilované vody, onset odpovídá teplotě tání destilované vody a entalpie procesu představuje měrné skupenské teplo tání vody. Naměřený výsledek je ve velmi dobré shodě se známou hodnotou teploty tání destilované vody (za normálního tlaku) 0 °C a měrného skupenského tepla tání vody 334 J/g [5].

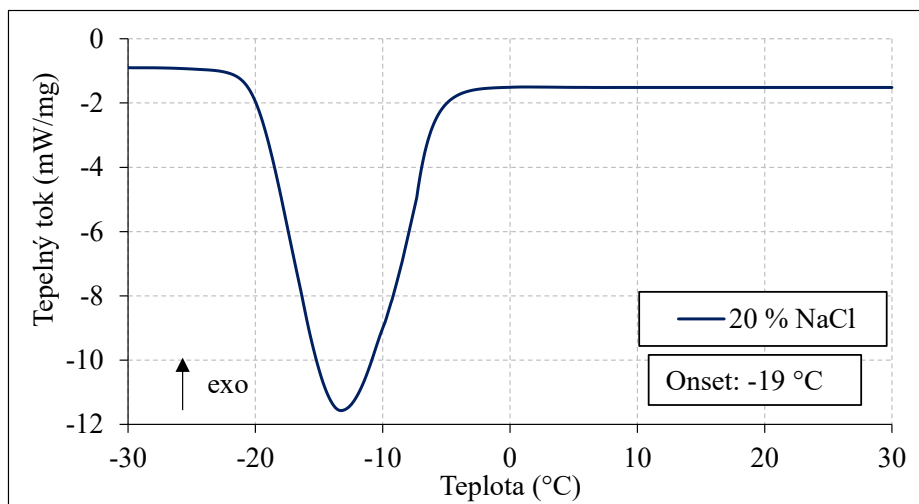
**Obrázek 4.5:** DSC záznam měření destilované vody

Na Obr. 4.6, 4.7 a 4.8 jsou zobrazeny DSC křivky 10 % NaCl roztoku, 20 % NaCl roztoku, resp. 30 % NaCl roztoku. Teploty tání (onsety) byly určeny na -8 °C pro 10 % NaCl roztok, -19 °C pro 20 % NaCl roztok a -19 °C pro 30 % NaCl roztok. Pokud se nyní vrátíme k fázovému diagramu směsi voda + NaCl (Obr. 2.10) vidíme, že teplota tání směsi až do roztoku koncentrace 23 % NaCl klesá z 0 °C až do teploty -21 °C, při koncentraci vyšší opět stoupá. Tento poznatek platí i pro námi naměřené křivky. Vyhodnocené teploty tání byly porovnávány s výsledky uvedenými v [10], kde

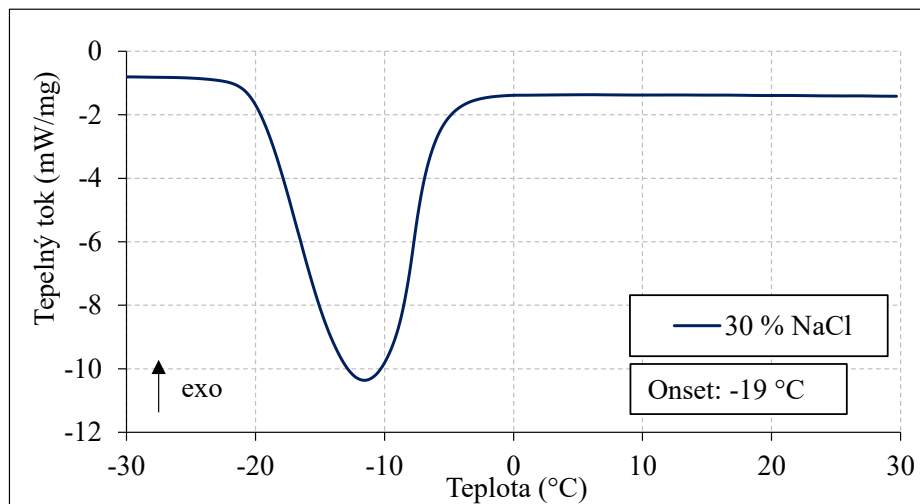
je uvedená závislost bodu tuhnutí roztoku NaCl na jeho koncentraci až do koncentrace 23 % NaCl. Námí určená hodnota teploty tání pro 10 % NaCl roztok je ve velmi dobré shodě s výsledky měření v literatuře [10], kde se uvádí teplota tání $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hodnota teploty tání pro 20 % NaCl roztok je $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ dle [10], ta se od námí naměřené liší o více než $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Odchyłka může být pravděpodobně způsobená citlivostí přístroje nebo přípravou roztoku (teplota tání pro 22 % NaCl roztok je $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ dle literatury [10]).



Obrázek 4.6: DSC záznam měření 10 % NaCl roztoku



Obrázek 4.7: DSC záznam měření 20 % NaCl roztoku



Obrázek 4.8: DSC záznam měření 30 % NaCl roztoku

Určování oblasti krystalizace olejů

Tuky patří mezi základní živiny, které by v našem každodenním jídelníčku neměly chybět. Bez jejich dostatečného přísunu by naše tělo nemohlo fungovat tak, jak má. Ideální je ve správném poměru kombinovat jak tuky živočišného, tak i rostlinného původu. Jako nejlepší se zdá dle [26,27] poměr 1:2 ve prospěch tuků rostlinných. Živočišné tuky jsou bohaté na nasycené mastné kyseliny, před kterými mnozí lékaři a jiní odborníci varují, protože jejich nadbytečné množství ve stravě je jedním z největších rizikových faktorů velmi rozšířených kardiovaskulárních onemocnění [4,26,27]. Živočišné tuky ale nelze zatracovat úplně, měli bychom si hlídat alespoň jejich minimální přísun. Tuky jsou z hlediska výživy důležité zejména kvůli možné rozpustnosti vitamínů, které by se v našem těle jinak těžko vyskytovaly, jedná se zejména o vitamíny A, D, E, a K [4,26,27]. Tyto vitamíny v našem těle fungují jako kofaktory enzymů a účastní se řady životně důležitých dějů [26]. Určité množství tuků ve stravě je také nezbytné pro správnou činnost některých hormonů, které významně ovlivňují náš celkový fyzický i psychický stav.

Jistě nejenom kuchaři vědí, že bez tuků se v kuchyni prakticky neobejdeme. Do většiny pokrmů se přidává určité množství oleje nebo jiného tuku, díky nim získává naše jídlo nezaměnitelnou a mnohem výraznější chuť, než jakou by mělo připravené jídlo bez použití tuků.

Při tepelné úpravě živočišných i rostlinných tuků bychom se měli řídit tzv. kouřovým bodem. Kouřový bod je dán teplotou, při které ze zahřátého oleje začíná stoupat kouř [4,26]. Pokud používaný olej nebo jiný tuk kouřového bodu dosáhne, začnou se díky chemickým změnám tvořit antinutriční látky, z nichž některým jsou dokonce přisuzovány prokarcinogenní a jinak škodlivé účinky [26]. Pro smažení nebo fritování by se tedy měly vybírat oleje a jiné tuky s kouřovým bodem nad 180 °C (v obchodě je můžeme najít pod názvem pokrmové tuky, fritovací oleje) [26,27].

Přírodní (přírozené) tuky a oleje jsou komplexní směsí různých triacylglycerolů [28]. U těchto tuků a olejů nenalezneme ostrý bod tání, přechod z tuhého do kapalného skupenství nenastává náhle, ale v intervalu několika stupňů [28]. Krystalizace tuků v tuhém stavu probíhá přes několik stádií – nejprve změknou, poté zkapalní a nakonec se úplně vyjasní. Stádium vyjasnění, které lze nejpřesněji zachytit, je poté pokládáno za bod tání [28]. Krystalizace tuků je výrazně ovlivněna poměrem obsažených nasycených a nenasycených kyselin [24, 28].

K běžně známým, dostupným a používaným olejům patří zejména olej slunečnicový, řepkový, olivový nebo kokosový. Všechny zmíněné oleje byly společně ještě s pistáciovým olejem a olejem z vlašských ořechů podrobeny měření v diferenčním skenovacím kalorimetru. Ve všech naměřených DSC křivkách byla pozorovaná oblast kombinace krystalizace a tání olejů, charakterizovaná teplotním intervalem pozorovaného procesu a jeho minimem.

Podmínky měření:

Kalorimetr Netzsch DSC200 F3 Maia

Měřicí program: 20 °C → -70 °C → 60 °C, resp. 20 °C → -90 °C → 40 °C

Rychlost ohřevu/chlazení: 10 °C/min

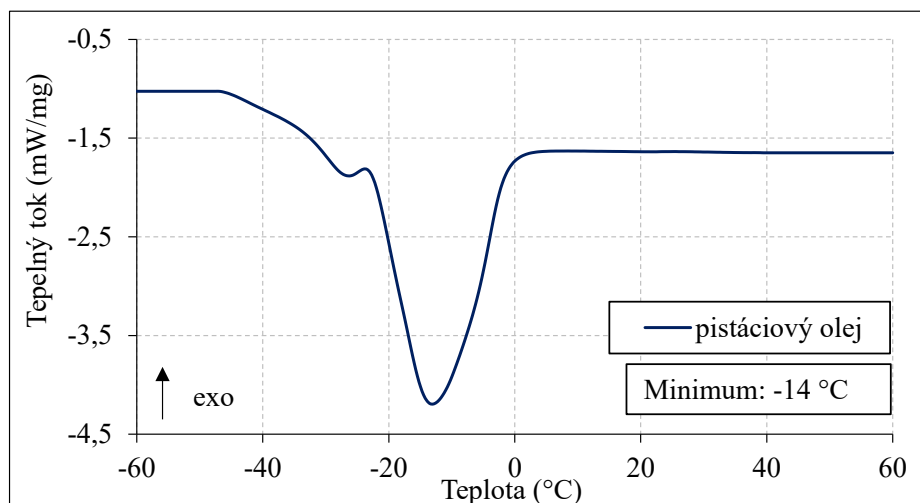
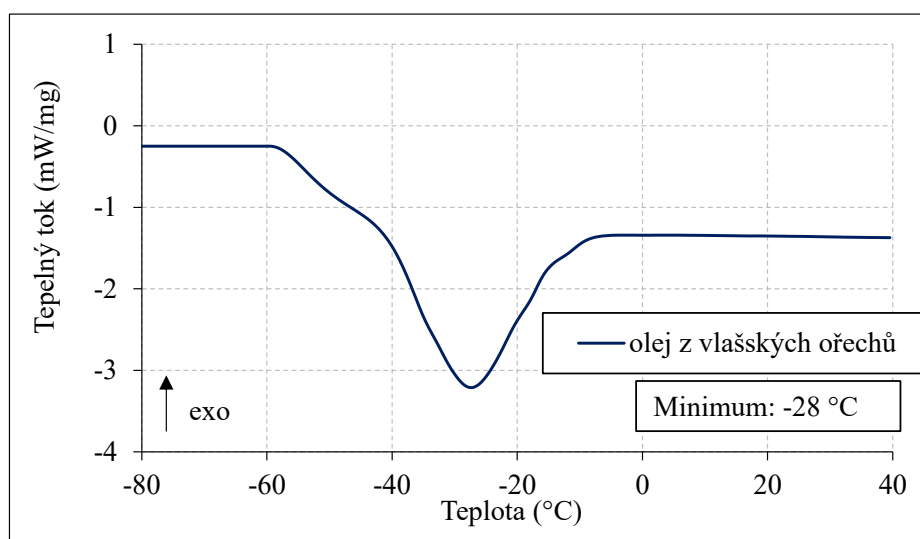
Hliníkové kelímky s propíchnutým víčkem

Ochranná atmosféra dusíku, průtok 40 ml/min

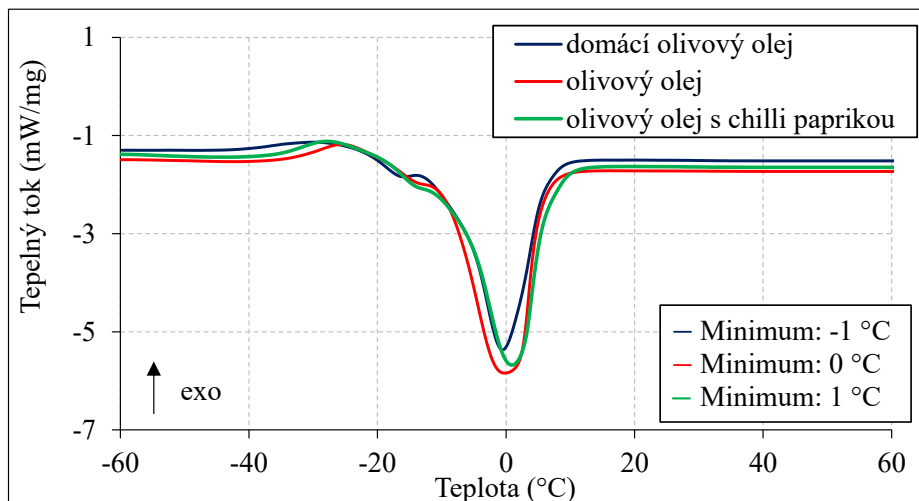
Hmotnost vzorku: 10–15 mg

Měřeno při normálním atmosférickém tlaku

Na Obr. 4.9 a Obr. 4.10 jsou znázorněny DSC křivky pistáciového oleje a oleje z vlašských ořechů v teplotním intervalu -60 °C až 60 °C, resp. -80 °C až 40 °C. Na DSC křivce z měření pistáciového oleje byl pozorovaný endotermický proces (odpovídající kombinaci krystalizace a tání) v teplotním intervalu -45 °C až 5 °C. Křivka má 2 minima: lokální na teplotě -27 °C a absolutní na teplotě -14 °C. Lokální minimum na teplotě -27 °C pravděpodobně (dle literatury [24, 28]) odpovídá tání a krystalizaci kyselin obsažených v oleji (zejména kyselině olejové a linolové). Na DSC záznamu měření oleje z vlašských ořechů byl pozorovaný endotermický proces odpovídající krystalizaci a tání v teplotním intervalu -60 °C až -10 °C s minimem na teplotě -28 °C.

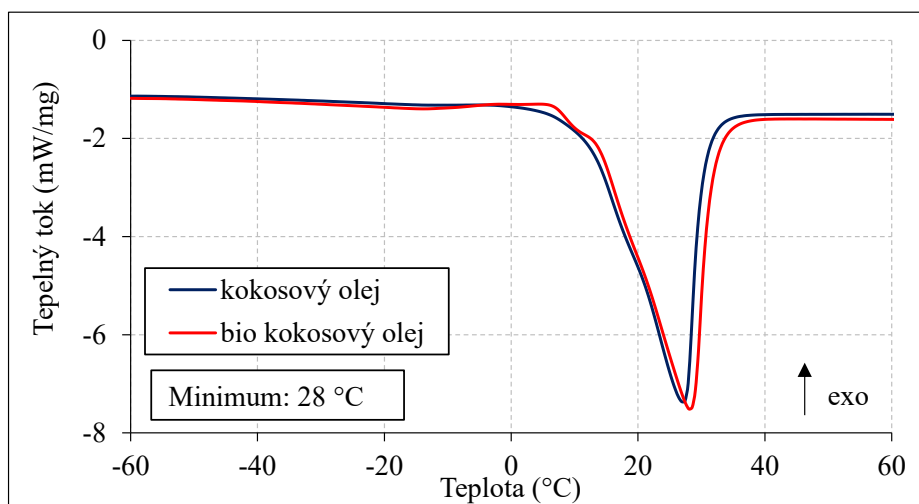
**Obrázek 4.9:** DSC záznam měření pistáciového oleje**Obrázek 4.10:** DSC záznam měření oleje z vlašských ořechů

Na Obr. 4.11 jsou znázorněny DSC záznamy měření třech různých olivových olejů v teplotním intervalu -60 °C až 60 °C . V teplotním intervalu -33 °C až -15 °C jsou v DSC křivkách olivových olejů pozorovatelné exotermické procesy (s maximy na teplotě cca -25 °C) následované velmi výraznými endotermickými procesy s minimy na teplotě cca 0 °C . Endotermické procesy odpovídají kombinaci krystalizace a tání oleje. Krystalizace je výrazně ovlivněna poměrem obsažených nasycených a nenasycených kyselin [24]. Výsledek měření je ve shodě s měřením v [24], kde byl pozorovaný endotermický proces s minimem na teplotě přibližně 0 °C . Teplota tání olivového oleje dle [26], je -6 °C . Teplota tání olivového oleje se může v závislosti na uskladňování, jednotlivých odrůdách a dokonce i v závislosti na počasí v daném roce sklizně měnit [26].



Obrázek 4.11: DSC záznam měření olivových olejů

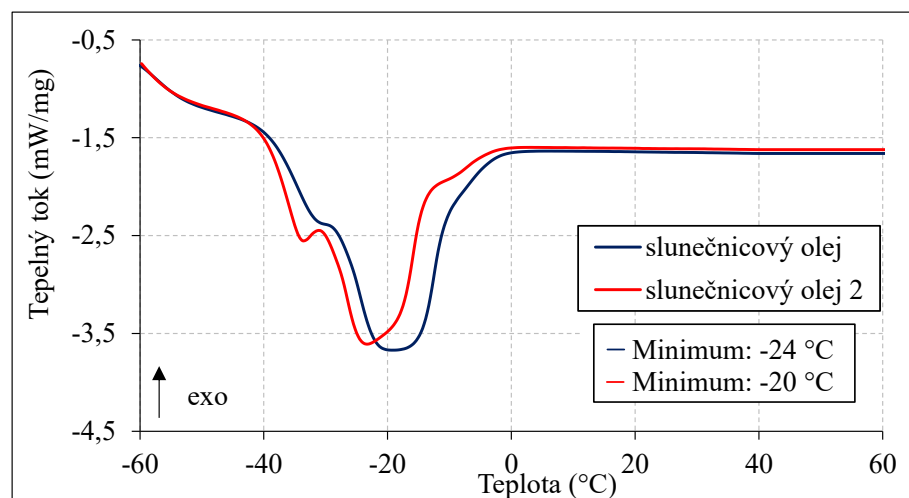
DSC křivky měření dvou kokosových olejů v teplotním intervalu -60 °C až 60 °C jsou znázorněny na Obr. 4.12. V teplotním intervalu 0 °C až 40 °C byl pozorovaný výrazný endotermický proces s minimem na teplotě 28 °C odpovídající kombinaci krystalizace a tání. Teplota tání kokosového oleje se nachází dle [26] v rozmezí teplot 22 °C až 26 °C , což je důvod toho, proč se s kokosovým olejem v obchodech setkáváme v tuhé formě. Opakované tání a tuhnutí na kvalitu kokosového oleje nemá žádný vliv [26].



Obrázek 4.12: DSC záznam měření kokosových olejů

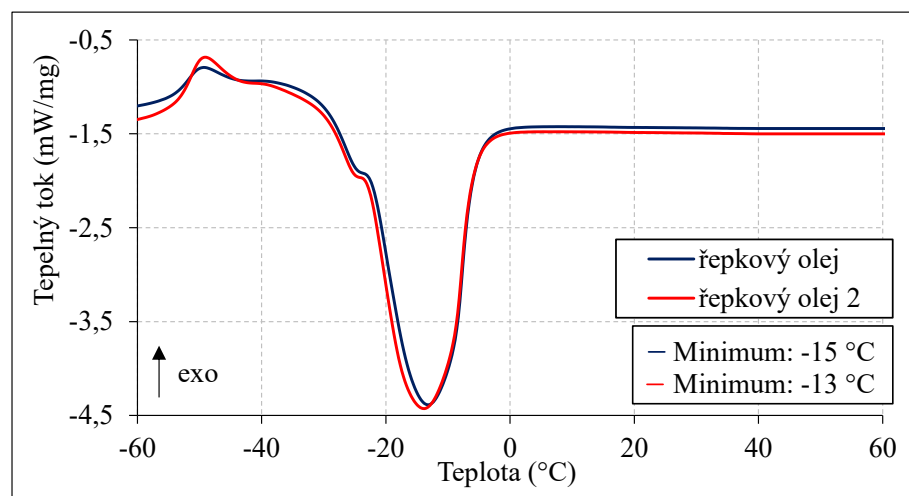
Na Obr. 4.13 je DSC záznam měření dvou slunečnicových olejů v teplotním intervalu -60 °C až 60 °C . V teplotním intervalu -45 °C až 0 °C byl pozorovaný endotermický proces s minimy na teplotách -33 °C a -24 °C , resp. -20 °C . Endotermický proces odpovídá kombinaci krystalizace a tání. Uvedené teploty minim jsou ve shodě s výsledky

měřeními v [24]: $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, resp. $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$. Krystalizace je výrazně ovlivněna poměrem nasycených a nenasycených kyselin. Lokální minimum pravděpodobně odpovídá tání a krystalizaci zejména kyselin olejové a linolové. Dle literatury [26] je teplota tání slunečnicového oleje v rozmezí teplot $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ v závislosti na obsahu kyseliny olejové. Teplota tání se může měnit také v závislosti na odrůdě oleje, počasí v daném roce a přípravě oleje (jak již bylo řečeno výše) [26].



Obrázek 4.13: DSC záznam měření slunečnicových olejů

Posledním měřeným vzorkem byl olej řepkový jehož DSC záznam je na Obr. 4.14, kde je patrný drobný exotermický proces na teplotě cca $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, následovaný velmi výrazným endotermickým procesem se dvěma minimy na teplotách $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, resp. $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$. Endotermický proces odpovídá kombinaci krystalizace a tání. Naměřené výsledky jsou ve shodě s [24], kde bylo minimum endotermického procesu pozorováno na teplotě $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dle [26] je teplota tání řepkového oleje $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obrázek 4.14: DSC záznam měření řepkových olejů

Určování teploty tání čokolády

Kdo by neznal čokoládu. Je velmi oblíbenou pochoutkou lidí po celém světě. První čokoládu vyráběli původní obyvatelé střední Ameriky již dávno před příchodem Evropanů. Z rozemletých kakaových bobů se vyráběly kakaové placky nebo připravovaly kakaové nápoje. Chuť čokolády byla hořká, proto se často kořenila vanilkou, chilli papričkou nebo dalšími přísadami. V počátcích její existence se tradovalo, že čokoláda má léčivé účinky a původně se prodávala pouze v lékárnách, kdy jí lékaři předepisovali při rekonvalescenci [21, 29].

Základní suroviny pro výrobu čokolády jsou kakaové boby, kakaové máslo, sušené mléko, cukr (sacharóza) a emulgátor [21, 29]. Kakaové máslo se získává rozemletím lisovaných a upražených kakaových bobů. Bod tání kakaového másla (32–36 °C) umožňuje optimální rozpouštění čokoládových výrobků v ústech [21, 22, 29]. Aby mohla být čokoláda označována stále jako čokoláda, maximálně 5 % obsahu kakaového másla může být nahrazeno rostlinnými tuky. Jakmile množství rostlinných tuků přesáhne tuto hranici, už se nejedná o čokoládu, výrobky bývají pak označovány jako "kakaová pochoutka" apod [21, 29].

Do pojmu čokoláda, lze zahrnout tři kategorie produktů, jedná se o hořkou čokoládu, mléčnou čokoládu a bílou čokoládu. Obsah kakaových součástí v hořké čokoládě je v rozmezí 35–99 %, kvalitní hořká čokoláda by jich měla obsahovat alespoň 50 % (pokud je to méně, čokoláda má sladkou chuť). U mléčné čokolády je obsah kakaových součástí 18–55 % a do výrobku je navíc přidáno sušené nebo kondenzované mléko. Kvalitní mléčná čokoláda by měla obsahovat nejméně 30 % kakaových součástí. Bílá čokoláda, na rozdíl od hořké a mléčné, neobsahuje kakaovou hmotu. V kvalitní bílé čokoládě by mělo být alespoň 25 % kakaového másla a 25 % mléčných součástí [21, 29]. Přesná množství a poměry surovin si ale většina čokoládoven pochopitelně kvůli konkurenčním firmám bedlivě střeží.

Pokud máte doma psy (nebo kočky) mazlíčky, s čokoládou buďte velmi opatrní. Pro psy a kočky je čokoláda životu nebezpečná, jejich tělo ji nedokáže strávit. V čokoládě se nachází některé alkaloidy (jako theofylin, theobromin a kofein), které psy a kočky organismus velmi obtížně zpracovává. Zejména theobromin působí na jejich organismus jako jed [4, 29]. Zatímco lidský organismus má enzym, který theobromin odbourává, psi ani kočky jej nemají. Theobromin má nesrovnatelně větší dopad na nervovou soustavu a srdce psů a koček než lidí. Při malé dávce se může projevit "pouhou" hyperaktivitou zvířete, při vyšší jej může dokonce i usmrtit [4]. U člověka má čokoláda díky obsahu flavonoidů pozitivní vliv na krevní tlak a kardiovaskulární systém. Čokoláda je také považována za afrodisiakum a povzbuzující prostředek. Obsažené flavonoidy kakaových bobů mají antioxidační účinek a chrání organismus před účinkem volných radikálů [21, 29]. Při konzumaci běžných čokoládových pamlsků však velmi často převažuje negativní efekt obsažených cukrů a tuků.

Kakaové máslo se řadí mezi tuky a oleje, k jeho tání dochází v intervalu teplot 32–36 °C [21, 24, 28–30]. Chemicky je kakaové máslo složeno hlavně z triglyceridů

z různých mastných kyselin, především kyseliny palmitové, kyseliny stearové, kyseliny olejové a kyseliny linolové [21]. V důsledku výrazného polymorfismu kakaového másla je známo, že má šest krystalových struktur, které tají při různých teplotách [21,31]. Pro výrobu čokolády je zvláště důležité, aby se během tuhnutí tekuté čokoládové hmoty tvořil V polymorf, tzv. *beta modifikace*. Toho je dosaženo speciálním tepelným zpracováním zvaným "*temperování*" [21,31]. Během temperování je čokoládová hmota podrobena definovanému ochlazení a potom je znovu zahřívána, aby se opět roztavily nežádoucí krystaly s nízkou teplotou tání. Pro vytvoření chutné čokolády je správné tání a tuhnutí kakaového másla velmi složitý proces a je třeba dodržovat přesná výrobní pravidla [21,31].

V diferenčním skenovacím kalorimetru byly studovány čokolády s různým obsahem kakaové sušiny v teplotním intervalu 0 °C až 55 °C. Byla určena oblast tání kakaového másla a vyhodnocen onset (směrnicový počátek procesu) a minimum tohoto procesu. Dle [22] onset označuje teplotu, při které začne tát odpovídající krystalická forma kakaového másla, teplota minima odpovídá teplotě, kdy dochází k maximu tání. Pro měření byly vybrány čokolády značky Lindt (70 %, 85 % a 90 % kaka), Orion (mléčná, na vaření, hořká a bílá) a ledová čokoláda.

Podmínky měření:

Kalorimetr Netzsch DSC200 F3 Maia

Měřicí program: 20 °C → 0 °C → 55 °C

Rychlost ohřevu/chlazení: 10 °C/min

Hliníkové kelímky s propíchnutým víčkem

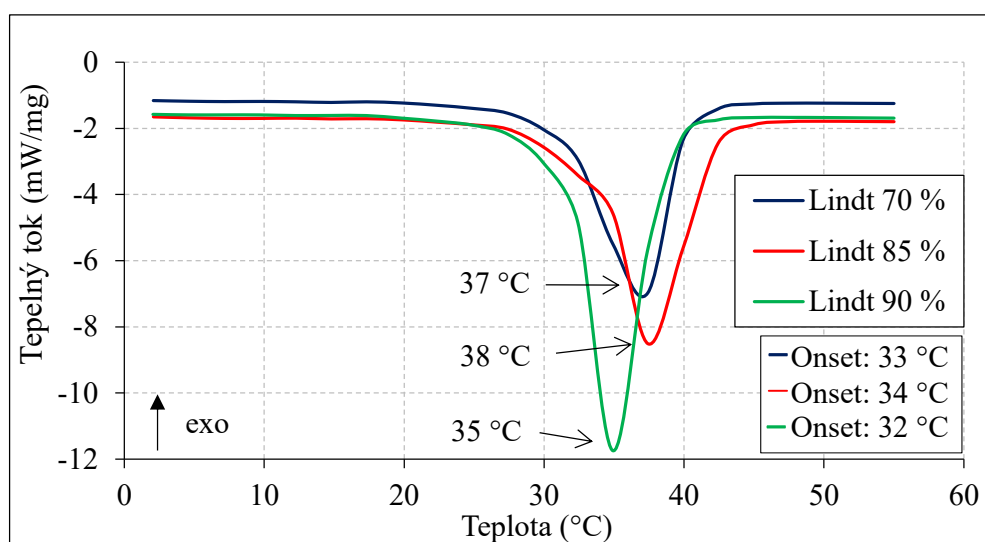
Ochranná atmosféra dusíku, průtok 40 ml/min

Hmotnost vzorku: 8–12 mg

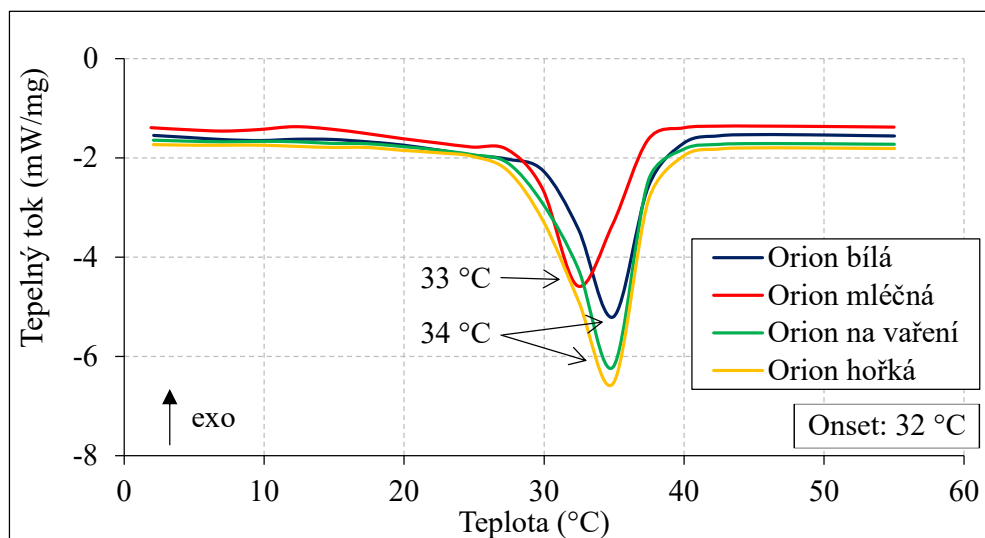
Měřeno při normálním atmosférickém tlaku

DSC záznamy měření čokolád značky Lindt jsou zobrazeny na Obr. 4.15, čokolád značky Orion na Obr. 4.16. Ve všech naměřených DSC křivkách čokolád Lindt a Orion byl pozorovaný velmi výrazný endotermický proces v teplotním intervalu cca 28 °C až 40 °C. Teplota tání kakaového másla (onset) byla pro čokolády Lindt vyhodnocena na teplotách 33 °C (70 %), 34 °C (85 %), resp. 32 °C (90 %), pro všechny čokolády Orion na teplotě 32 °C. Minima tohoto procesu byla pro čokolády značky Lindt vyhodnocena na teplotách 37 °C, 38 °C, resp. 35 °C, pro čokolády značky Orion na teplotách 33 °C, resp. 34 °C. Dle odborné literatury dochází k tání kakaového másla v rozmezí teplot 32 °C až 36 °C [21,29] (díky čemuž se čokoláda snadno rozpouští v ústech), tyto hodnoty jsou v dobré shodě s naměřenými výsledky pomocí kalorimetru. Přídavky tuků (zejména mléčného a palmového tuku nebo bambuckého másla) mohou teplotu tání výsledné čokolády do jisté míry ovlivnit a tím ovlivnit i kvalitu čokolády [21,29]. V námi studovaných čokoládách obsahuje (dle tabulky složení uváděné výrobcem) pouze jeden vzorek (Orion na vaření) přidané rostlinné tuky (palmový tuk a bambucké máslo)

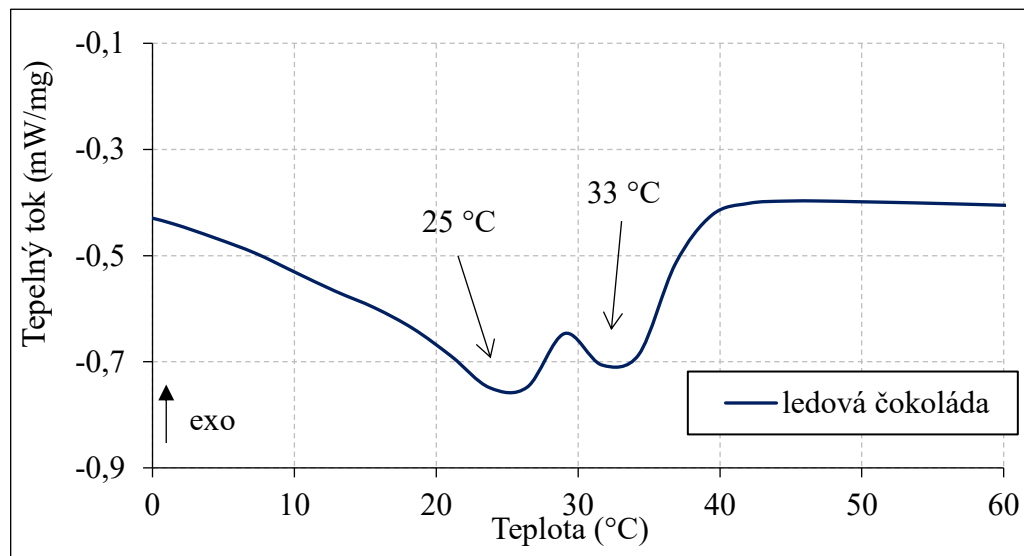
nicméně na hodnotu tání kakaového másla toto množství nemá zásadní vliv. Čokolády Lindt obsahují (dle tabulky složení uváděné výrobcem) kakaový prášek se sníženým obsahem tuku, což může být pravděpodobně příčinou posunutí teploty onsetu o 2 °C a posunutí minima endotermického procesu o 2 až 3 °C oproti čokoládám Orion. Pokud si vložíme do úst čokoládu Lindt 85 %, která má teplotu tání dle měření 34 °C a minimum endotermického procesu je na teplotě 38 °C (na této teplotě dochází k maximu tání), k samovolnému rozpuštění čokolády v ústech bude docházet velmi pomalu. Průměrná teplota v ústech se pohybuje kolem 35–37 °C. Pro rychlejší rozpuštění čokolády v ústech si proto často pomáháme obrušováním čokolády jazykem nebo rozkousáním čokolády.



Obrázek 4.15: DSC záznam měření čokolád značky Lindt



Obrázek 4.16: DSC záznam měření čokolád značky Orion

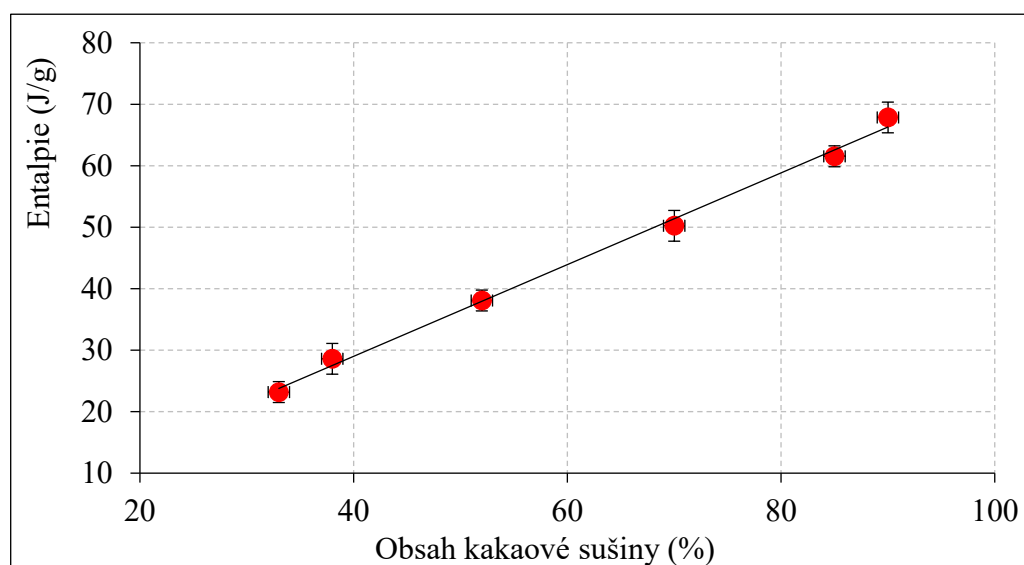


Obrázek 4.17: DSC záznam měření ledové čokolády

Pokud rozpustíme čokoládu, přimícháme do ní kokosový olej a takto připravenou směs necháme ztuhnout a vychladnout, dostaneme "čokoládu", která je označovaná jako ledová. Ledová čokoláda by správně měla mít v názvu místo slova čokoláda, cukrovinka nebo pochutina, protože obsahuje velmi malé (případně žádné) množství kakaové sušiny a kakaového másla [30]. Na Obr. 4.17 je DSC záznam měření ledové čokolády. Z grafu je patrný endotermický efekt v teplotním intervalu 0 °C až 40 °C složený ze dvou procesů. První endotermický proces s minimem na teplotě 25 °C odpovídá kombinaci krystalizace a tání kokosového oleje, který je hlavní součástí ledové čokolády (viz DSC měření kokosového oleje na Obr. 4.12), druhý endotermický proces s minimem na teplotě 33 °C odpovídá tání kakaového másla.

U DSC měření čokolád byla také vypočítána hodnota entalpie pozorovaného endotermického procesu. Hodnota entalpie byla určena přímo z velikosti plochy peaku daného procesu. Na Obr. 4.18 je znázorněna závislost hodnoty entalpie na obsahu kakaové sušiny v čokoládě (jak jí uvádí výrobce), je vidět, že vztah mezi nimi je lineární. Při vyšším obsahu kakaové sušiny v čokoládě se zvyšuje také množství krystalického kakaového másla, a proto se také zvyšuje množství energie potřebné k rozpuštění (tání). Pro mléčnou čokoládu Orion uvádí výrobce obsah kakaové sušiny nejméně 33 %, odpovídající hodnota entalpie byla vyhodnocena jako 23 J/g. Orion čokoláda na vaření obsahuje (dle výrobce) nejméně 38 % kakaové sušiny a Orion hořká čokoláda nejméně 52 % kakaové sušiny, hodnoty entalpie byly vypočítané jako 28 J/g, resp. 38 J/g. Pro čokolády Lindt 70 %, Lindt 85 % a Lindt 90 % kakaové sušiny byly hodnoty entalpie 50 J/g, 62 J/g, resp. 68 J/g. Bílá čokoláda Orion nebyla do tohoto měření zahrnuta z důvodu absence kakaové sušiny. Entalpii ledové čokolády do měření nelze zahrnout, protože pozorovaný endotermický proces neodpovídá pouze tání kakaového másla, ale také kombinaci krystalizace a tání kokosového oleje. Pokud se ale zaměříme na mě-

řítka svislé osy grafu na Obr. 4.17 je vidět, že obsah kakaové sušiny v ledové čokoládě bude velmi nízký. U čokolád Orion i Lindt se "výška" pozorovaného peaku pohybovala v řádech jednotek mW/mg, ale pro ledovou čokoládu jsou to pouze desetiny mW/mg. Z toho plyne, že hodnota entalpie by byla oproti čokoládám Lindt a Orion velmi nízká. Vypočítané hodnoty entalpií jsou ve velmi dobré shodě s literaturou [31].



Obrázek 4.18: Vztah mezi entalpií rozpouštění čokolády a obsahem kakaové sušiny pro různé druhy čokolád

Kapitola 5

Návrh praktika z fyziky

V rámci doktorské práce byl vytvořen návrh pracovního listu pro SŠ praktikum z fyziky (termodynamiky) a k němu studijní text. Motivací pro jeho sestavení bylo vytvořit nevšední, pro studenty lákavé, praktikum z fyziky a seznámit je s metodou diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a jejím využitím v mnoha odvětvích. Návrh praktika byl zaměřen zejména na změny skupenství potravin, se kterými se studenti běžně setkávají – voda, oleje, čokoláda. Praktikum bylo koncipováno tak, aby mohlo být do výuky zařazeno po výkladu základních termodynamických vztahů a po seznámení studentů se změnami skupenství látek.

Testování probíhalo na třech pražských gymnáziích v rámci fyzikálních praktik, semináře z fyziky, resp. běžné hodiny fyziky. Celkově bylo provedeno v sedmi skupinách, v počtu cca 10–15 studentů v jedné skupině. Praktikum se skládalo z několika částí: uvedení do dané problematiky, seznámení s metodou DSC a její konkrétní využití zejména v potravinářství, návaznost metody DSC na připravené úkoly, zpracování úkolů v pracovním listě (praktické, resp. teoretické části, viz Příloha A), diskuze výsledků a zhodnocení. Časová náročnost navrhovaného praktika ve třídě s cca 15 studenty odpovídala 2 vyučovacím hodinám (úvod 10 minut, praktická část 30 minut, teoretická 15–20 minut, vyhodnocení a diskuze výsledků praktické části 15–20 minut).

Na úvodní informace o metodě DSC a jejím využití navazovalo samotné testování pracovního listu. Pro praktickou část bylo připraveno (zmrazeno v mrazáku) pět dvojic vzorků potravin (označených jako vzorek č. 1–10). Dvojice vzorků měly vždy srovnatelnou hmotnost i měrnou tepelnou kapacitu, jejich seznam je uveden v Tab. 5.1. Úkolem studentů bylo porovnáním doby potřebné na rozpuštění vzorku v ústech určit, který ze dvojice má vyšší teplotu tání. Vzorky byly vybrány na základě předchozích DSC měření tak, aby rozdíl teplot tání byl dostatečný na to, aby se dal rozeznat při ohřívání v ústech. U prvních dvou dvojic vzorků č. 1–4 měli studenti ještě navíc určit, o které potraviny se jednalo. V případě použitých druhů olejů a čokolád měli studenti uvést jejich odhad hodnoty teploty tání.

Vzorky vody a olejů srovnatelné hmotnosti byly umístěny do plastových blistrů (viz Obr. 5.1) a vloženy do mrazáku, aby došlo k jejich ztuhnutí. Do doby testování

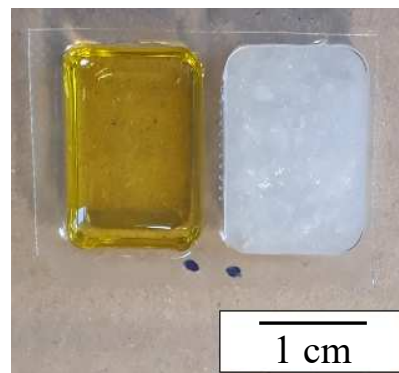
vzorek č. 1 – vzorek č. 2	voda – voda
vzorek č. 3 – vzorek č. 4	voda – slaná voda (10 % NaCl)
vzorek č. 5 – vzorek č. 6	olivový olej – kokosový olej
vzorek č. 7 – vzorek č. 8	řepkový olej – olivový olej
vzorek č. 9 – vzorek č. 10	čokoláda Lindt (85 % kakaa) – ledová čokoláda

Tabulka 5.1: Seznam použitých vzorků pro testování

na školách byly ponechány v mrazáku (řádově dny) a pro přenos a uchování během testování byly skladovány v termosce s ledem a parami tekutého dusíku (řádově hodiny). Zchlazení parami tekutého dusíku bylo nutné kvůli vzorku řepkového oleje, který v mrazáku sice změnil svůj stav na pevné skupenství, nicméně po vyndání dochází v řádech sekund k jeho tání. Čokolády byly nařezány na kousky velikosti cca 1 cm x 1 cm a ponechány při pokojové teplotě až do doby testování.

Příprava vzorků pro skupinu cca 15 studentů zabrala přibližně 1 hodinu. V teoretické části pracovního listu byly řešeny dva příklady (viz Příloha A), jeden na výpočet tepla potřebného ke změně skupenství dané látky a jeho využití, druhý na spotřebu energie získané konzumací čokolády. Cílem teoretické části nebylo ověřit, zda si studenti pamatují vzorce pro výpočet příkladu na změnu skupenství, ale schopnost jejich aplikace, z tohoto důvodu byly všechny potřebné vzorce a konstanty uvedené již v zadání.

Po zpracování pracovního listu následovala diskuze a vyhodnocení výsledků. V rámci prvních dvou dvojic vzorků byl kromě výsledků diskutován fázový diagram vody a fázový diagram směsi voda + NaCl. Byl kladen důraz na oblast koncentrací soli do cca 40 % a její propojení s využitím, např. při solení silnic. U vzorků olejů a čokolád byly rozebírány odhady teplot tání, zejména jakým způsobem se studenti rozhodovali a jaká vodítka je mohla k hodnotě nasměrovat. Po zhodnocení praktické části následovalo nastínění postupu řešení a kontrola výsledků příkladů v části teoretické. Nakonec studenti obdrželi Kapitoly 2–4 této práce sloužící jako studijní text pro dané praktikum. Jsou zde teoretické základy z termodynamiky (které jsou zároveň středoškolsky nadstavbové) a vybrané experimenty z termodynamiky. Dále detailnější popis i konkrétní využití kalorimetrie a v neposlední řadě shrnutý a diskutovaný naměřené výsledky potravin pomocí DSC (testovaných v praktické části i dalších potraviny).



Obrázek 5.1: Plastový blistr s dvojicí vzorků olivový olej – kokosový olej

Kapitola 6

Testování na školách

Pro testování návrhu pracovního listu praktika z fyziky byla vybrána tři gymnázia v Praze: Gymnázium Budějovická (GyBu), Gymnázium Jana Nerudy (GJN) a Gymnázium Na Vítězné pláni (GVP) (seřazena abecedně). Gymnázia byla zvolena z důvodu dobré časové dostupnosti z KVOF MFF UK s ohledem na uchování vzorků ve zmraženém stavu do doby testování. Vyučující byli kontaktováni e-mailem (viz Příloha B) s žádostí o pomoc a bližší specifikací průběhu hodiny. Za Gymnázium Budějovická byl osloven Mgr. Michal Roskot, za Gymnázium Jana Nerudy Mgr. Petr Kolář a za Gymnázium Na Vítězné pláni Mgr. Martin Vinkler. Vyučující na GyBu a GVP nabídli k dispozici dvouhodinové bloky praktika z fyziky, resp. semináře z fyziky, vyučující na GJN běžnou hodinu fyziky. Na GJN byl z časových důvodů (1 vyučovací hodina–VH) průběh praktika lehce pozměněn a byla provedena pouze praktická část pracovního listu.

Na březen 2020 bylo naplánované testování studentů Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v rámci volitelného předmětu Fyzika v Experimentech II, které mělo být vhodným doplněním a porovnáním výsledků získaných na testovaných gymnáziích. Z důvodu usnesení Ministra zdravotnictví [32] a následného vyjádření rektora Univerzity Karlovy [33] byla od 11.3.2020 zakázána přítomnost studentů na výuce a testování bylo proto zrušeno. Druhý termín testování byl plánován na květen 2020, nicméně se (v omezeném režimu fungování nejen Matematicko-fyzikální fakulty) nepodařilo získat dostatečný vzorek studentů pro testování, z tohoto důvodu nebylo provedeno.

Testování na Gymnáziu Budějovická probíhalo celkem ve třech skupinách studentů – 2x blok dvou VH praktika z fyziky, kdy byla třída rozdělena na poloviny (2. ročník) a 1x blok dvou VH semináře z fyziky (3. ročník). Na Gymnáziu Jana Nerudy byla k dispozici 2x běžná vyučovací hodina fyziky (3. ročník) a na Gymnáziu Na Vítězné pláni 2x blok dvou VH praktika z fyziky (2. ročník). V obou případech byly třídy rozděleny na poloviny. Počty respondentů pro jednotlivá gymnázia jsou uvedeny v Tab. 6.1.

	počet respondentů
Gymnázium Budějovická	33
Gymnázium Jana Nerudy	23
Gymnázium Na Vítězné pláni	23

Tabulka 6.1: Počet respondentů pro jednotlivá gymnázia

6.1 Výsledky testování

6.1.1 Gymnázium Budějovická

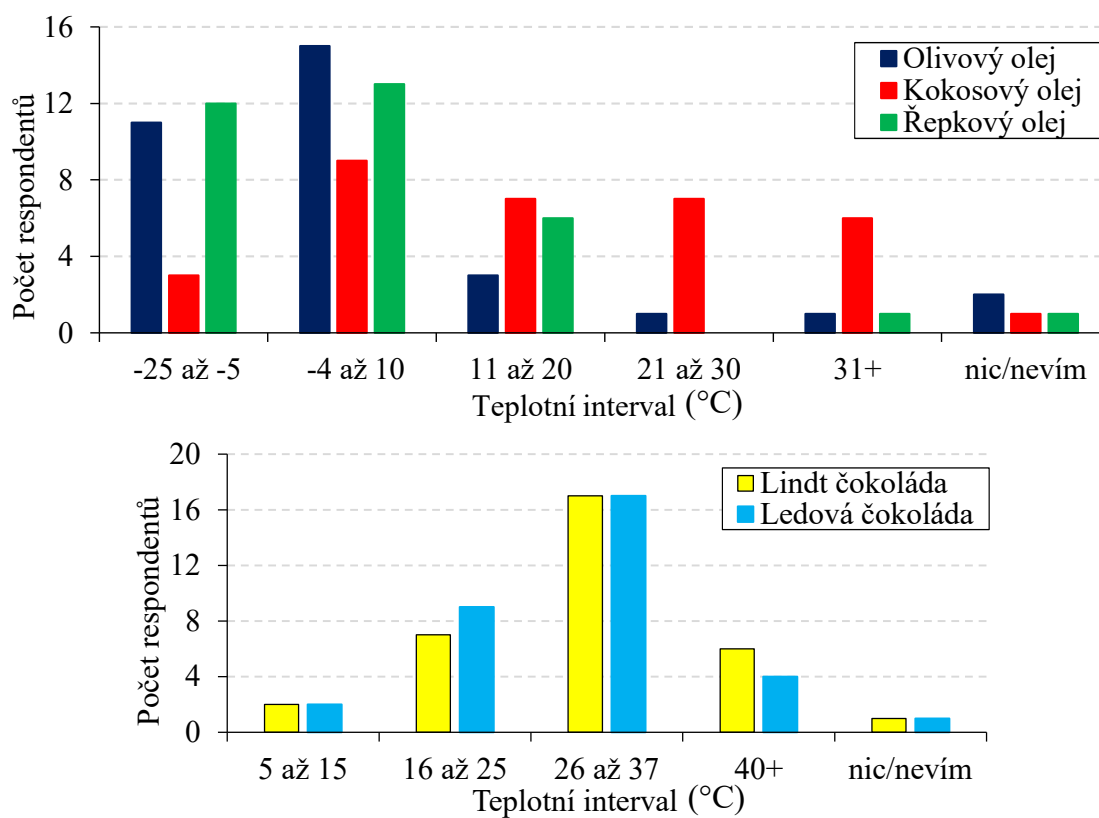
Pracovní list na Gymnáziu Budějovická (GyBu) byl zadáván třem skupinám s celkovým počtem studentů 32 ve věku 16–18 let, testování se účastnil také vyučující.

První dvojice vzorků (vzorek č. 1, vzorek č. 2) byla v obou případech voda. Teplota tání u obou vzorků je 0 °C, v ústech by se tedy vzorky srovnatelné hmotnosti měly rozpustit za stejný čas. Vzhledem k tomu, že do doby rozpuštění prvního vzorku v ústech studentů ležel vzorek druhý na pokojové teplotě a docházelo ke zvyšování jeho teploty (počáteční teplota vzorků tedy při vložení do úst nebyla zcela stejná) se mohlo zdát, že teplota tání vzorku č. 2 je nižší než teplota tání vzorku č. 1. Nicméně při rychlé manipulaci se vzorky, která byla studentům doporučena a připomínána, byl tento rozdíl minimální a většina studentů správně uvedla, že teplota tání obou vzorků je stejná. Že se jedná o vodu, v prvním případě rozpoznali téměř všichni studenti. Ve druhém případě se někteří snažili nalézt rozdíl ve vzorcích a vyskytly se i odpovědi voda+cukr, voda+pepř nebo perlivá voda. Vzorek č. 3 (vodu) a vzorek č. 4 (10 % NaCl roztok) poznali téměř všichni studenti, pouze v pěti případech studenti nevyplnili nic (případně byla odpověď nevíím). Voda o 10 % koncentraci NaCl má dle [10] teplotu tání -7 °C, dle výsledků naměřených pomocí DSC v rámci této práce -8 °C. V ústech se rozpustí podstatně dříve slaná voda, než čistá voda (o srovnatelných hmotnostech). K tomuto závěru dospěla i většina studentů, pouze 20 % z celkového počtu uvedla vyšší teplotu tání slané vody. V Tab. 6.2 jsou uvedené odpovědi respondentů týkající se vzorků č. 1–4.

U vzorků olejů a čokolád měli respondenti nejprve uvést odhad hodnoty teploty tání a poté opět porovnávali, který ze dvojice olejů, resp. čokolády se jim rozpustí v ústech dříve/později. Otázky na odhady teplot tání byly otevřené z důvodu testování didakticky problémové úlohy, odpovědi byly poté rozděleny do intervalů a zpracovány do grafu. Výsledné grafy pro jednotlivé potraviny jsou pro respondenty z GyBu zobrazeny na Obr. 6.1. Dle dostupné literatury [26,27] je teplota tání olivového oleje ~ 0 °C, kokosového ~ 25 °C a řepkového ~ -13 °C. Teplota tání čokolády Lindt (85 % kaka) je ~ 34 °C a ledové čokolády ~ 25 °C [21,30].

Vzorek	Odpověď	Počet respondentů
Vzorek č. 1 (voda)	voda	29
	nevím/nic	3
	voda+sůl	1
Vzorek č. 2 (voda)	voda	21
	voda+cukr	4
	perlivá voda	4
	nevím/nic	3
	voda+pepř	1
Vzorek č. 3 (voda)	voda	28
	nevím/nic	5
Vzorek č. 4 (voda+sůl)	voda+sůl	32
	nevím/nic	1

Tabulka 6.2: Odpovědi respondentů pro vzorky č. 1–4 na GyBu



Obrázek 6.1: Odhady teplot tání v teplotních intervalech pro jednotlivé potraviny na Gymnáziu Budějovická

Největší zastoupení odhadů teplot tání všech olejů byla v teplotním intervalu $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, pro olivový a řepkový olej byly také velmi často zastoupeny odhady teplot tání z intervalu $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro určení přibližné hodnoty teploty tání kokosového oleje mohl být vodítkem tuhý stav oleje v obchodech/v místnosti o pokojové teplotě. Toto vodítko také na GyBu při závěrečném zhodnocení pracovního listu od studentů zaznělo. Velká většina studentů odhadla teplotu tání čokolád v teplotním intervalu $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, vyskytly se ale také zcela nelogické odpovědi typu $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, což značí na to, že tito studenti se nad svými odpověďmi nezamýšleli z hlediska běžně dostupného tuhého stavu čokolády a svých zkušeností. Vyšší teplotu tání u vzorku č. 5 a č. 6 (olivový olej – kokosový olej srovnatelné hmotnosti) poznali kromě 3 všichni respondenti. U vzorků č. 7 a č. 8 (řepkový olej – olivový olej srovnatelné hmotnosti), navzdory téměř 15 stupňovému rozdílu hodnot teplot tání, pouze přibližně polovina respondentů uvedla dle vlastního vnímání vyšší teplotu tání olivového oleje. U vzorků čokolád uvedlo celkem 8 studentů vyšší teplotu tání ledové čokolády.

K výpočtu příkladů teoretické části měli respondenti k dispozici všechny potřebné vzorce i konstanty, přesto pouze 9 respondentů (z celkových 24) druhého ročníku a 3 studenti semináře z fyziky (z celkových 9) dokázalo vypočítat oba příklady správně. Problém nastal zejména při výpočtu tepla potřebného ke změně látky pevného skupenství o dané teplotě na kapalinu jiné teploty. Druhý příklad zaměřený na spotřebu energie vypočítali kromě 4 studentů všichni správně.

6.1.2 Gymnázium Jana Nerudy

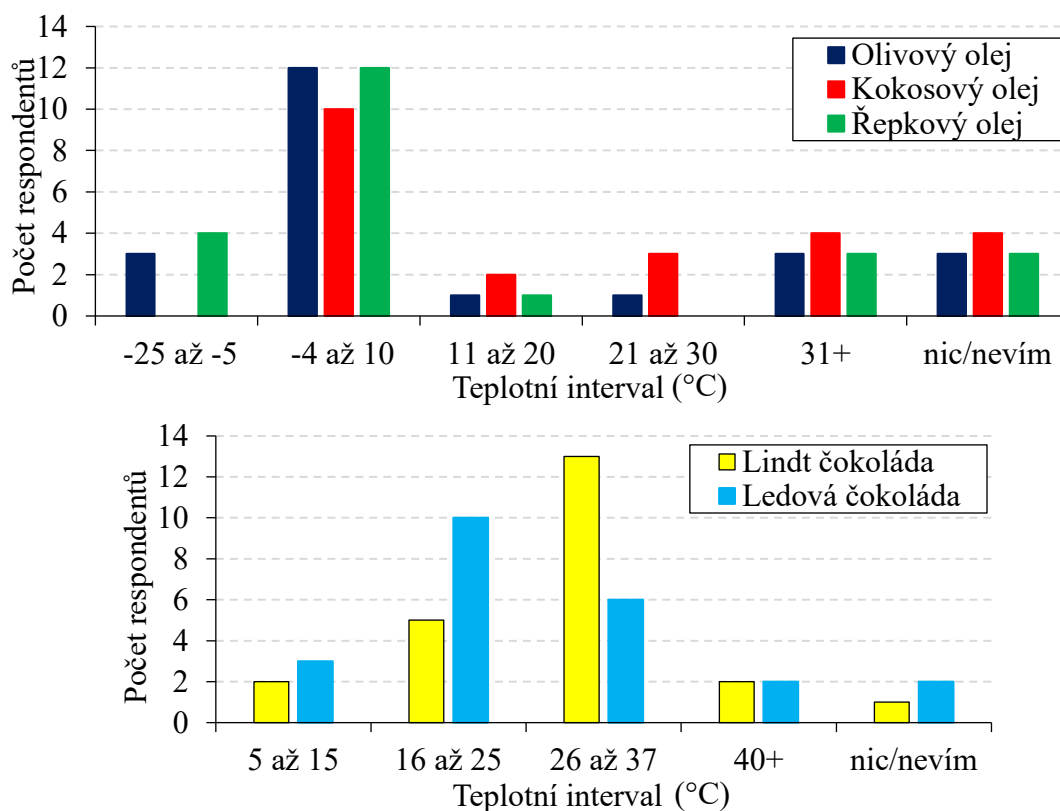
Praktická část pracovního listu byla na Gymnáziu Jana Nerudy (GJN) zadávána ve dvou skupinách celkovému počtu 22 studentů ve věku 17–18 let, testování se účastnil také vyučující. Jeden student z důvodu alergie netestoval vzorky čokolád.

Rozpoznání vody u vzorku č. 1 nebyl ani v případě testování na GJN problém. Stejně jako na GyBu, se u vzorku č. 2 (voda) mnoho respondentů snažilo najít nějaký rozdíl oproti vzorku č. 1. Varianty na vzorek vody č. 2 byly voda+sůl, voda+cukr, voda+něco a perlivá voda. V případě další dvojice vzorků (č. 3 a č. 4) voda – slaná voda, uvedli opět téměř všichni správně odpověď voda pro vzorek č. 3. Pouze dva studenti nerozeznali (neuvvedli nic) v případě vzorku č. 4 – slaná voda. Čtyři studenti vyhodnotili na základě jejich vnímání vyšší teplotu tání pro slanou vodu oproti vodě srovnatelné hmotnosti. V Tab. 6.3 jsou uvedené odpovědi respondentů týkající se vzorků č. 1–4.

Vzorek	Odpověď	Počet respondentů
Vzorek č. 1 (voda)	voda	22
	voda+cukr	1
Vzorek č. 2 (voda)	voda	14
	voda+sůl	3
	nevím/nic	2
	perlivá voda	2
	voda+něco	1
	voda+cukr	1
Vzorek č. 3 (voda)	voda	20
	nevím/nic	1
	voda+sůl	1
	mentolová příchuť	1
Vzorek č. 4 (voda+sůl)	voda+sůl	21
	nevím/nic	2

Tabulka 6.3: Odpovědi respondentů pro vzorky č. 1–4 na GJN

Odhady hodnot teplot tání olejů a čokolád byly opět pro přehlednost rozděleny do intervalů a zaznamenány do grafů – viz Obr. 6.2. Z grafu je patrné, že pro všechny druhy olejů respondenti nejčastěji uvedli teploty tání ve stejném teplotním intervalu - 4 °C až 10 °C, ostatní teplotní intervaly byly zastoupené v počtu maximálně 4 odpovědí. Při závěrečné diskusi pracovního listu a jeho zhodnocení bylo také minimum studentů, kteří by vnímali tuhý stav kokosového oleje při jeho zakoupení. Při porovnávání vzorků v ústech uvedli všichni respondenti vyšší teplotu tání kokosového oleje (vzorky č. 5 a č. 6) a kromě 4 studentů všichni vyšší teplotu tání olivového oleje (vzorky č. 7 a č. 8). Oproti GyBu se na GJN vyskytly různé odhady teplot tání pro každou čokoládu. Pro čokoládu Lindt bylo nejčastější zastoupení odhadů v teplotním intervalu 26 °C až 37 °C pro ledovou čokoládu v teplotním intervalu 16 °C až 25 °C. Tyto odhady odpovídají skutečnosti. Vyšší teplotu tání vzorku ledové čokolády dle roztání v ústech uvedli pouze 3 studenti. Teoretická část pracovního listu na GJN nebyla z časových důvodů provedena.



Obrázek 6.2: Odhady teplot tání v teplotních intervalech pro jednotlivé potraviny na Gymnáziu Jana Nerudy

6.1.3 Gymnázium Na Vítězné pláni

Testování na Gymnáziu Na Vítězné pláni (GVP) probíhalo ve dvou skupinách s celkovým počtem 23 studentů ve věku 16–18 let. Jeden student z důvodu alergie netestoval vzorky čokolád.

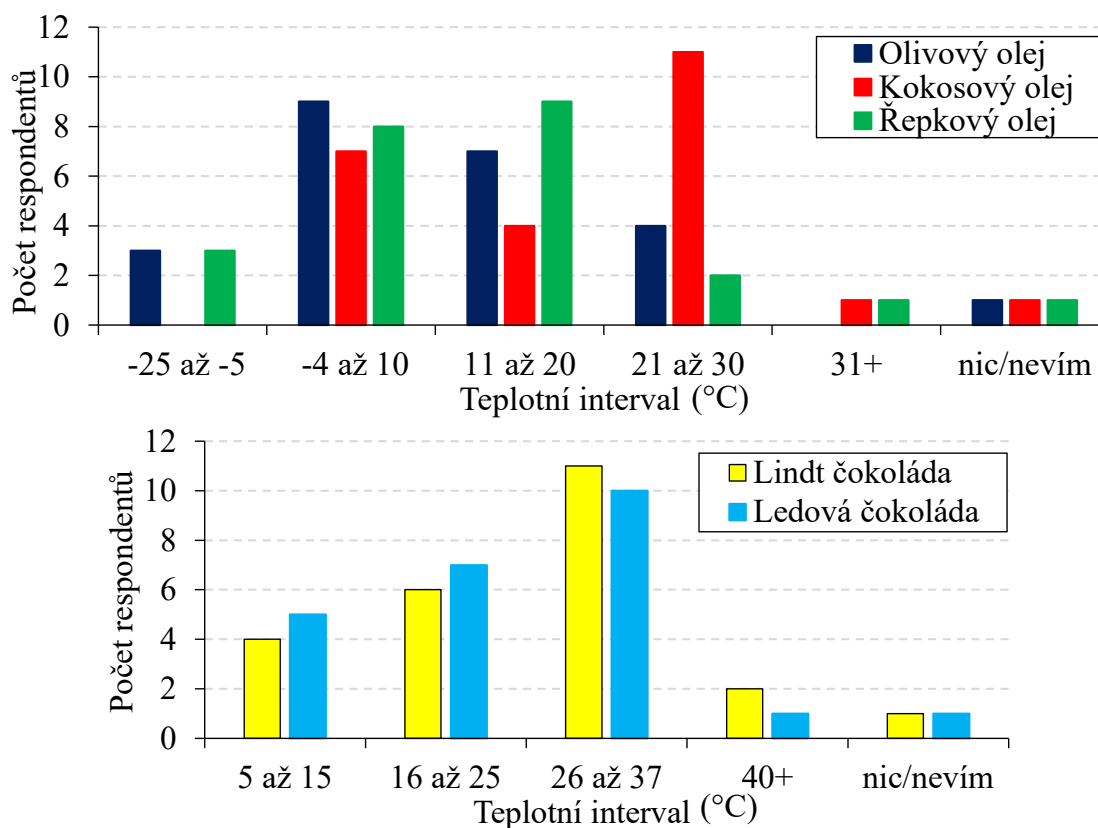
U rozpoznávání potravin obecně větší procento studentů na GVP (oproti GyBu i GJN) nevědělo o jaké potraviny se jedná, případně neměli vyplněné nic. Jako problematická se opět ukázala identifikace vzorku č. 2 (vody) v porovnání se vzorkem č. 1 (voda). Studenti se snažili najít rozdíl ve vzorcích a výsledkem je pouze 50 % odpovědí správných. U další dvojice vzorků (č. 3 voda a č. 4 slaná voda) vodu identifikovalo správně mnohem více studentů než v předchozí dvojici. Variantou odpovědi ke vzorku vody byly opět voda+sůl, voda+cukr nebo voda+pepř. V jednom případě student uvedl olej. S rozpoznáním slané vody opět nebyl žádný problém, pouze dvakrát se vyskytla odpověď nevím/nic. Třem studentům se jevila teplota tání slané vody vyšší (vzorek č. 4) než teplota tání vody (vzorek č. 3) srovnatelné hmotnosti. V Tab. 6.4 jsou uvedené odpovědi studentů týkající se vzorků č. 1–4.

Vzorek	Odpověď	Počet respondentů
Vzorek č. 1 (voda)	voda	18
	nevím/nic	3
	voda+sůl	1
	voda+pepř	1
Vzorek č. 2 (voda)	voda	12
	nevím/nic	6
	voda+sůl	2
	voda+pepř	1
	voda+cukr	1
	olej	1
Vzorek č. 3 (voda)	voda	17
	nevím/nic	3
	voda+sůl	2
	olej	1
Vzorek č. 4 (voda+sůl)	voda+sůl	21
	nevím/nic	2

Tabulka 6.4: Odpovědi respondentů pro vzorky č. 1–4 na GVP

Na Obr. 6.3 jsou znázorněny grafy odhadů teplot tání v teplotních intervalech pro jednotlivé potraviny u studentů GVP. Nejvíce zastoupený teplotní interval teplot tání pro olivový olej byl na GVP ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) a pro kokosový olej ($21\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$), což odpovídá skutečnosti. Pro řepkový olej to byl interval ($11\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Při porovnávání teplot tání vzorků č. 5 a č. 6 (olivový olej – kokosový olej srovnatelné hmotnosti) v ústech, kromě 4 studentů všichni ostatní rozpoznali vyšší teplotu tání kokosového oleje. U vzorků č. 7 a č. 8 (řepkový olej – olivový olej srovnatelné hmotnosti) byla opět přibližně poloviční úspěšnost rozpoznání vyšší teploty tání olivového oleje. Největší zastoupení odhadů teplot tání pro čokolády byla v teplotním intervalu $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $37\text{ }^{\circ}\text{C}$. I respondenti z GVP uvedli teploty tání čokolády značně odchýlené od reality, a to např. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při porovnávání teploty tání vzorků čokolád v ústech uvedli všichni správně vyšší teplotu tání u čokolády Lindt.

Příklady z teoretické části pracovního listu dokázal vypočítat zcela správně jen jeden student (z celkových 24). Tento výsledek mohl být ovlivněn tím, že studenti v hodinách probírali změny skupenství pouze 14 dní před testováním, a proto danou látku nemuseli mít dostatečně procvičenou a zažitou.



Obrázek 6.3: Odhady teplot tání v teplotních intervalech pro jednotlivé potraviny na Gymnáziu Na Vítězné pláni

6.2 Zhodnocení

Motivací pro navrhnutí praktika z fyziky bylo vytvoření nevšedního, a pro studenty lákavého, praktika a jejich seznámení s metodou diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), resp. s jejím uplatněním v mnoha odvětvích. Během výkladu základního principu a využití DSC byli studenti zvědaví zejména při použití kalorimetru v oblastech požární ochrany nebo při kontrolách kvality potravin.

Při testování praktické části pracovního listu navrženého praktika z fyziky se dva studenti částečně nemohli účastnit z důvodu alergie na čokoládu. Teoretická část nebyla na Gymnáziu Jana Nerudy z časových důvodů provedena. V rámci praktické části u prvních dvou dvojic vzorků (č. 1 – voda, č. 2 – voda; č. 3 – voda, č. 4 – slaná voda) měli studenti kromě rozpoznání, který ze dvojice srovnatelné hmotnosti se rozpustí v ústech dříve/později určit, o které potraviny se jednalo. Velká většina studentů se v případě první dvojice vzorků (voda – voda) snažila najít mezi vzorky rozdíl. V případě druhé, nové, dvojice vzorků (voda – slaná voda) uvedla většina studentů správně odpověď voda pro vzorek č. 3. V druhé polovině praktické části měli studenti navíc uvádět odhady teplot tání olejů a čokolád. Výsledky jejich odhadů ukazují na nepropojenost znalostí získaných z hodin fyziky se zkušenostmi. Olivový a řepkový olej jsou

běžně dostupné v tekuté podobě, při delším uchovávání olivového oleje v lednici nebo při delším pobytu v mrazivém počasí tuhne, řepkový olej nikoli. Naopak v dnešní době velmi populární kokosový olej je k dostání v tuhé podobě. V tuhém stavu zůstává v regálech obchodů i v domácnosti (kde je běžná pokojová teplota), pokud ale olej necháme vedle rozpálené trouby, kousek vložíme na dlaň nebo mezi prsty, začne velmi rychle tát. Čokoláda je běžně dostupná v obchodech i doma v tuhém stavu. Pokud ji držíme v ruce, může po nějaké době docházet k jejímu pomalému rozpouštění, naopak když ji necháme na slunném místě, roztaje velmi rychle. Toto všechno (a mnoho dalších) byla vodítka, která mohla studenty navést k vhodným (vhodnějším) tipům teplot tání. Během diskuze a zhodnocení praktické části pracovního listu všechno zaznělo, některé věci věděli studenti sami hned, vždy reagovali správně na otázky ohledně stavů potravin v konkrétních situacích. I přes to, že tyto praktické znalosti a zkušenosti studenti mají, velmi často v hodině fyziky nedošlo k jejich propojení.

Cílem teoretické části pracovního listu bylo ověřit schopnost aplikace znalostí a vzorců pro výpočty příkladů týkajících se změn skupenství. Z tohoto důvodu měli studenti všechny vzorce i konstanty uvedené v pracovním listu. Navzdory tomu první příklad dokázala vypočítat pouze menšina studentů, mnoho z nich si neuvědomilo nutnost rozdělení výpočtu tepla na 3 části (zvýšení teploty ledu, změna skupenství, zvýšení teploty vody), což značí neúplné pochopení studované problematiky a grafů, na kterých se látka často vysvětluje. S druhým (základním) příkladem na spotřebu energie nebyl problém. Tento příklad byl konstruován i k možnému zařazení do hodin fyziky na základní školu nebo nižší gymnázium. Velmi často se studenti ptali a zajímali, zda jsou uvedené informace o energetickém výdeji v úloze reálné hodnoty a jaké by byly pro jiné činnosti (např. běh, chůze, ...).

Po zhodnocení a diskuzi výsledků dostali studenti i vyučující studijní text (Kapitoly 2–4 této práce). Oslovení vyučující jej velmi ocenili, kdy např. na GyBu byla část tohoto textu využita v hodině fyziky při kontrole České školní inspekce se zaměřením na čtenářskou gramotnost fyzikálních textů. Vyučující na GVP uvítal středoškolsky nadstavbové informace z termodynamiky a jejich konkrétní využití. Při výběru vhodné učebnice fyziky postrádá v těch dostupných zejména srozumitelnost pro žáky, ucelenost informací a lehkou nadstavbu učiva např. s vhodnými odkazy na zajímavosti, propojení s praxí, videa, experimenty, applety apod.

Studenti hodnotili praktikum jako nevšední a zajímavé, zároveň si během něho ale uvědomili spoustu běžných příkladů ze života spojených se změnami skupenství. Vyučující ocenili originalitu porovnávání teplot tání v ústech a celé praktikum i jeho průběh hodnotili velmi pozitivně. Evidentní byl prý zájem studentů o dané téma a chuť spolupracovat při nevšedním testování. Možnost začlenění praktika do hodin nevyloučili a v této podobě by jej využili zejména při speciálních/tématických hodinách, jako jsou hodiny před vánočními či před koncem školního roku.

Kapitola 7

Závěr – Termická analýza ve SŠ výuce fyziky

Dosažené výsledky z první části předkládané disertační práce – Termická analýza ve SŠ výuce fyziky lze shrnout do následujících bodů:

- Experimentální část

– Pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) byly určeny teploty tání vody s různou koncentrací soli (destilovaná voda, 10 % NaCl, 20 % NaCl, 30 % NaCl) a výsledky byly porovnány s příslušným fázovým diagramem. Teplota tání destilované vody byla 0 °C, pro tento vzorek byla také vyhodnocená entalpie tepelného procesu (~ 338 J/g). Teplota tání vody o 10 % NaCl byla -8 °C, vody o 20 % NaCl -19 °C a vody o 30 % NaCl -19 °C. Dosažené výsledky jsou ve shodě s fázovým diagramem směsi voda + NaCl.

– Pro několik vybraných olejů (pistáciový, olej z vlašských ořechů, olivový, kokosový, slunečnicový a řepkový) byl pomocí DSC měření určen teplotní interval tepelného procesu, který odpovídá kombinaci krystalizace a tání daných olejů, resp. bylo určeno minimum tohoto procesu. Ve všech DSC křivkách studovaných olejů byl pozorovaný jeden výrazný endotermický proces. U olivového, kokosového, slunečnicového a řepkového oleje byly měřeny různé varianty vzorků (domácí, bio, různý výrobce). U slunečnicového oleje došlo k odchýlení hodnoty minima tepelného procesu o ~ 4 °C pro různé varianty výrobce oleje. U ostatních druhů testovaných olejů byly rozdíly do ~ 2 °C. Tyto drobné rozdíly byly pravděpodobně způsobeny různými odrůdami použitých surovin, počasím při zrání produktů pro výrobu oleje v daném roce nebo konkrétní přípravou oleje. Pro pistáciový olej bylo vyhodnoceno minimum tepelného procesu na teplotě -14 °C, pro olej z vlašských ořechů -28 °C, pro olivový olej -1 až 1 °C, pro kokosový olej 28 °C, pro slunečnicový olej -20 až -24 °C a pro řepkový olej -13 až -15 °C. Výsledky

pro všechny oleje byly srovnatelné s literaturou.

– U různých druhů čokolád byla pomocí DSC určovaná oblast tání kakaového másla, resp. určovaná jeho teplota tání. Pro čokolády Lindt (70 %, 85 % a 90 % kaka) a čokolády Orion (bílá, mléčná, na vaření a hořká) byl v křivkách pozorovaný výrazný endotermický proces odpovídající tání kakaového másla. Teplota tání kakaového másla byla pro čokolády Lindt a Orion 32–34 °C, v závislosti na obsahu kaka a přidaných tuků v čokoládách. Tento interval odpovídá intervalu teplot tání kakaového másla. V kalorimetru byla měřena také ledová čokoláda, v DSC křivce byl pozorovaný endotermický proces složený ze dvou procesů, které odpovídaly tání kakaového másla a kombinaci krystalizace a tání kokosového oleje, které ledová čokoláda obsahuje.

– Pro čokolády Lindt a Orion byla vypočítána hodnota entalpie pozorovaného endotermického procesu (přímo z velikosti plochy peaku). Závislost hodnoty entalpie na obsahu kakaové sušiny obsažené v čokoládě je lineární. Při vyšším obsahu kakaové sušiny v čokoládě se zvyšuje také množství krystalického kakaového másla, a proto se zvyšuje množství energie potřebné k rozpuštění (tavení).

- Návrh SŠ praktika z fyziky

– Byl vytvořen návrh SŠ praktika z fyziky (termodynamiky) s pracovním listem. Pracovní list se skládá ze dvou částí (praktické a teoretické). K praktiku byl sepsán studijní text. Motivací pro sestavení návrhu SŠ praktika bylo vytvořit nevědní a pro studenty lákavé praktikum z fyziky a seznámit je s metodou DSC a jejím využitím.

– V praktické části studenti porovnávali, který ze dvojice vzorků potravin (srovnatelné hmotnosti i tepelné kapacity) se jim rozpustí v ústech dříve, tím určili, který ze dvojice má nižší teplotu tání. Celkem bylo připraveno pět dvojic vzorků (voda–voda, voda–slaná voda, olivový olej–kokosový olej, řepkový olej–olivový olej, čokoláda Lindt–ledová čokoláda). U příkladů olejů a čokolád měli studenti odhadnout hodnotu teploty tání. Všechny vzorky byly autorkou měřeny v diferenčním skenovacím kalorimetru v rámci experimentální části práce.

– Teoretická část praktika obsahovala výpočet dvou příkladů zaměřených na změny skupenství a spotřebu energie, resp. aplikaci vzorců.

– Průběh praktika byl autorkou otestován na třech pražských gymnáziích.

– Pro doplnění a porovnání výsledků získaných na testovaných gymnáziích bylo plánováno testování studentů Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v rámci volitelného předmětu Fyzika v experimentech II (na březen 2020). Z důvodu usnesení Ministra zdravotnictví a následného vyjádření rektora Univerzity Karlovy byla od 11.3.2020 zakázána přítomnost studentů na výuce a testování bylo proto zrušeno.

- Výsledky testování návrhu praktika
 - Studenty odhadované hodnoty teplot tání olejů a čokolád ukazují z velké části na nepropojenost znalostí získaných během hodin fyziky se zkušenostmi.
 - Výsledky teoretického příkladu – zaměřeného na změnu skupenství ukazují na testovaných gymnáziích na neúplné pochopení studované problematiky a grafů, na kterých se látka vysvětluje. Druhý (základní) příklad na spotřebu energie získané z konzumace čokolády vypočítali téměř všichni studenti.
 - Studijní text byl oslovenými vyučujícími hodnocen velmi kladně, na jednom testovaném gymnáziu byl využit v hodině při kontrole České školní inspekce se zaměřením na čtenářskou gramotnost fyzikálních textů.
 - V předkládané podobě by oslovení vyučující na testovaných gymnáziích praktikum využili při tématických hodinách zejména před vánočními nebo před koncem školního roku.

Část II

MATERIÁLOVÝ VÝZKUM SLITIN TYPU Al–Zn–Mg(–Cu–Sc–Zr)

Kapitola 8

Teoretické základy

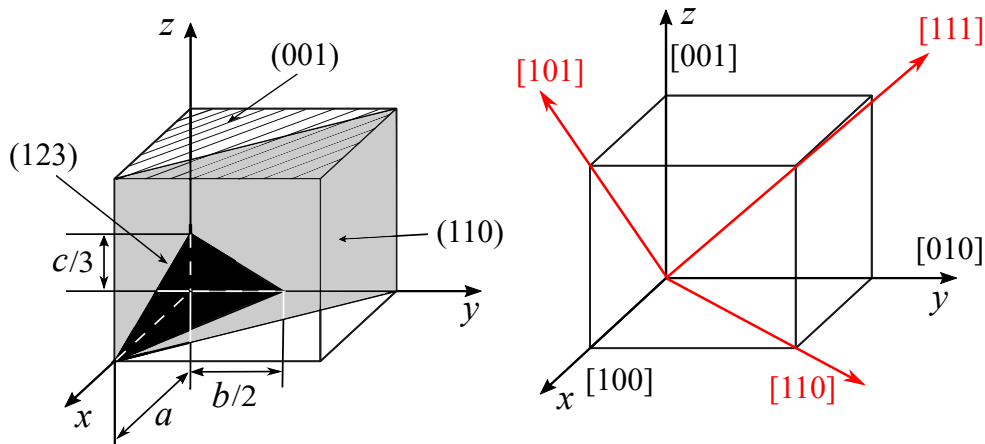
8.1 Krystalová mřížka a její poruchy

8.1.1 Krystalová mřížka

Pravidelné periodické uspořádání na dlouhou vzdálenost je *krystal* [34, 35]. Soustava pravidelně rozmístěných částic pevné látky je označována jako *ideální krystalová mřížka* [34, 35]. *Krystalová struktura* je definovaná pomocí mřížky a *báze* atomů (základní motiv) v každé její *elementární (základní) krystalové buňce* [34, 36]. Elementární krystalová buňka je charakterizovaná třemi elementárními translačními vektory. Podle délky úseků, které vytíná na souřadných osách a podle vzájemné polohy těchto os, rozlišujeme sedm základních krystalografických soustav [35]. Typ krystalové mřížky a její obsazenost atomy ovlivňuje i vlastnosti kovových materiálů, např. tvařitelnost za tepla i studena, teplotní roztažnost nebo elektrickou vodivost [35, 37].

Pro jednotný popis rovin a směrů v krystalových mřížkách se využívají tzv. *Millerovy indexy*. Základem popisu roviny jsou úseky, které rovina vymezuje v souřadných osách, Millerovými indexy roviny ($h k l$) jsou reciproké hodnoty těchto úseků, které jsou převedené na nejmenší nesoudělná celá čísla [34, 35]. Pro úseky v záporných částech os se uvádí znaménko mínus nad příslušným Millerovým indexem [34, 35]. Pokud je s příslušnou rovinou rovnoběžná některá z os souřadnic, index této roviny je roven 0. Pro popis směrů pomocí Millerových indexů $[u v w]$ se vede s daným směrem rovnoběžka počátkem [34, 35]. Millerovými indexy jsou poté souřadnice bodu na této rovnoběžce, které se opět převedou na nejmenší celá nesoudělná čísla [34, 35]. Některé příklady Millerových indexů rovin a směrů jsou uvedeny na Obr. 8.1 [35]. Všechny roviny stejného typu se označují $\{h k l\}$, směry stejného typu $\langle u v w \rangle$.

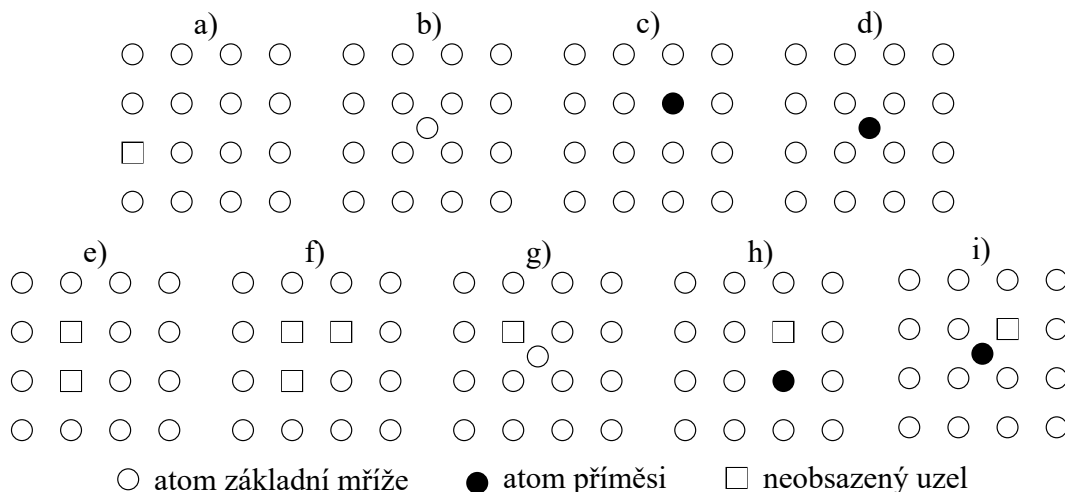
Veškeré krystalické látky (reálné krystalové mřížky) obsahují strukturální poruchy i odchylky od ideálního krystalického uspořádání, které mají výrazný a významný vliv na vlastnosti materiálů, zejména na jejich zpevnění [35, 37]. V kovových a keramických materiálech lze zavést geometrickou klasifikaci poruch na *bodové*, *čárové*, *plošné* a *objemové* [1, 35, 37].



Obrázek 8.1: Schématické znázornění vybraných příkladů Millerových indexů a) rovin, b) směrů [35]

8.1.2 Bodové poruchy

Základní jednoduché typy bodových poruch v prosté kubické krystalové mříži jsou uvedené na Obr. 8.2 [1]. Neobsazené místo v mříži se nazývá *vakance* nebo také *Schottkyho porucha*, atom základního prvku umístěný v "nesprávné", meziuzlové poloze *intersticiál* nebo *intersticiála* či *intersticiální atom*. Jako bodová porucha je také označován *substitučně*, resp. *intersticiálně umístěný cizí atom* [1, 35]. Složitější typy bodových poruch jsou jejich skupiny, mohou být tvořeny buď shlukem jednoho typu poruch nebo jejich kombinací. Dvojčlenný komplex vakance + intersticiál se nazývá *Frenkelův pár* [1].



Obrázek 8.2: Schéma bodových poruch krystalové mříže: a) vakance, b) intersticiál, c) substitučně umístěný atom příměsi, d) intersticiálně umístěný atom příměsi, e) divakance, f) trivakance, g) Frenkelův pár, h) komplex vakance + příměs i) příměs jako intersticiál + vakance [1]

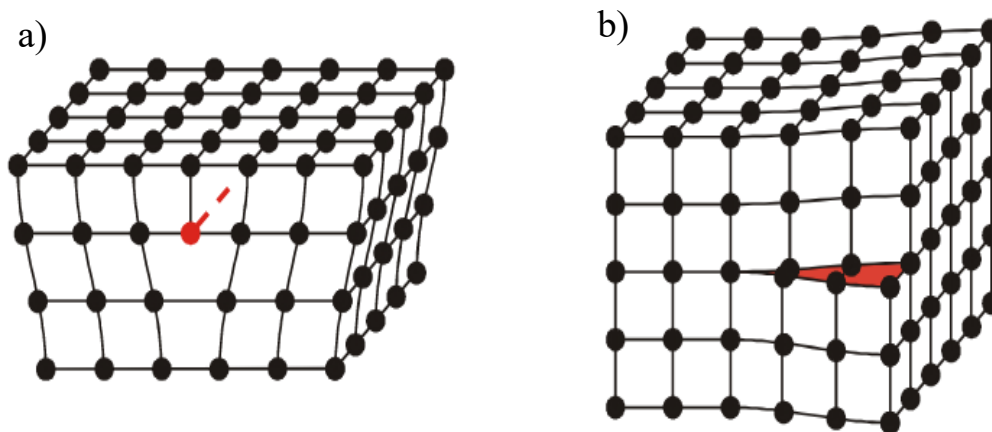
Přítomnost každé poruchy vyvolává v mříži napěťová pole, ve kterých dochází k posunutí středních poloh částic. Díky lokálním napěťovým polím mohou poté bodové poruchy interagovat s ostatními poruchami v materiálu [37]. Obvykle se předpokládá, že jednotlivé bodové poruchy spolu neinteragují (pokud je koncentrace bodových poruch 10^{-6} je jejich průměrná vzdálenost přibližně 100 atomových rovin [37]). Množství bodových poruch obsažených v krystalové mříži závisí na mnoha faktorech, např. zda jde o čistý kov nebo o slitinu (resp. o jaký kov či jakou slitinu), o jaký typ bodové poruchy se jedná, zda nás zajímá termodynamicky rovnovážný stav či nikoli atp.

8.1.3 Dislokace

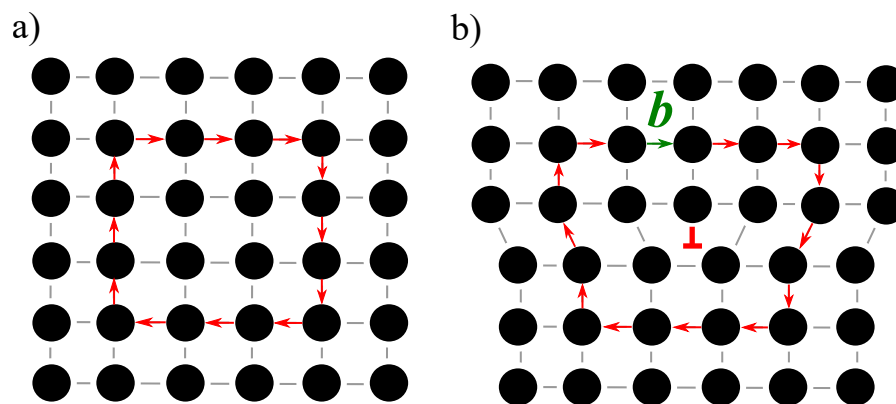
Poruchy pravidelnosti krystalové mříže podél určité čáry (čárová porucha) je nazývána *dislokací* [1, 35]. Příčný rozměr poruchy je obvykle několik meziatomových vzdáleností, její délka může být srovnatelná s rozměrem krystalu [1]. Působením dostatečně velkého vnějšího napětí dochází v krystalu k *plastické (nevratné) deformaci*. Dislokace (*dislokační čára*) tvoří rozhraní mezi částí krystalu, ve které již došlo k deformaci, a tou, ve které deformace ještě neproběhla (mezi posunutou a neposunutou částí krystalu) [1, 35]. Dislokace lze rozdělit na dva typy a to: *dislokace hranová* a *šroubová* – viz Obr. 8.3. Taková čárová porucha, která má vlastnosti obou, se nazývá *smíšená* [1, 35, 37]. Hranová dislokace tvoří okraj vsunuté atomové poloroviny. Nadbytek rovin nad rovinou skluzu je způsoben trvalou deformací mříže vlivem vnějšího napětí. Velikost a orientaci posunutí dvou částí krystalu vyjadřuje *Burgersův vektor*, který je definovaný pomocí *Burgersovy smyčky* – viz Obr. 8.4 [1, 35, 37]. Zvolíme-li oblast v mřížce a obejdeme ji po všech stranách shodným počtem kroků o délce mřížového parametru (vytvoříme uzavřenou smyčku), v ideální mříži dojdeme od počátku do stejného bodu. Pokud bude v mříži přítomná dislokace, je nutno přidat vektor \vec{b} , Burgersův vektor, díky kterému se dostaneme do počátečního bodu smyčky [37, 38]. Burgersův vektor nabývá v každém typu krystalové mříže jen určitých hodnot a je invariantní charakteristikou dislokace. Je stejný pro všechny úseky jedné dislokační čáry a při jejím pohybu je neměnný [1, 35].

Dislokace se v krystalové mříži může pohybovat buď *skluzovým pohybem* (pohyb po ploše (rovině), která obsahuje dislokaci i Burgersův vektor) nebo *šplháním* (pohyb mimo skluzovou rovinu) [1, 35]. Rovina s největší hustotou atomů je v typických kovových strukturách zpravidla označovaná jako *skluzová* [1, 35, 37]. Skluzové roviny procházejí dislokační čarou a jsou rovnoběžné s příslušným Burgersovým vektorem [35]. Při vyšších teplotách dochází ke šplhání dislokací, které je podmíněno difúzními ději jako je např. pohyb vakancí [1, 35, 37].

Míru (množství) dislokací v krystalu udává *hustota dislokací*, která říká jaká je celková délka dislokačních čar v jednotce objemu [1]. Její rozměr je m^{-2} a lze jí chápat jako počet průsečíků dislokačních čar s povrchem jednotkové plochy [1]. Po tepelném zpracování a přípravě jich v krystalech bývá kolem $10^{10} m^{-2}$ [1]. Při deformaci bylo pozorováno, že hustota velmi rychle vzroste na $(10^{14}–10^{15}) m^{-2}$ [1]. Tento náhlý vzrůst



Obrázek 8.3: Schéma dislokace a) hranové, b) šroubové [1]



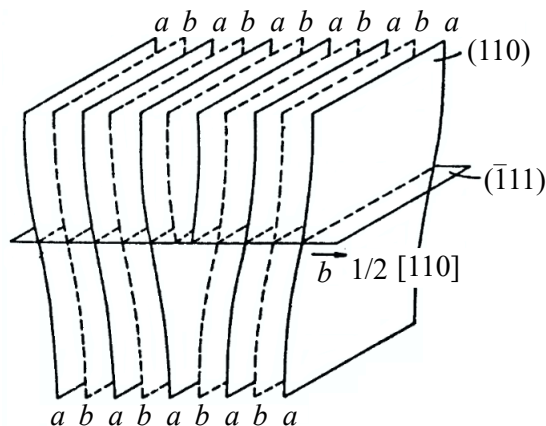
Obrázek 8.4: Schématicky znázorněn Burgersův vektor/Burgersova smyčka a) pro ideální mříž, b) mříž s dislokací [38]

počtu dislokací je spojen s existencí určitých zdrojů dislokací, tzv. multiplikačních mechanismů, které jsou schopny generovat v jedné skluzové rovině 10^2 – 10^3 dislokací za sebou [1]. Při takovémto množství již lze na povrchu vzorku pozorovat optickým mikroskopem *skluzové čáry*.

8.1.4 Dislokace v kubické plošně centrované mříži

Řada čistých kovů a technicky důležitých slitin jako je mosaz, bronz austenitická ocel, slitiny hliníku s hořčíkem a další mají kubickou plošně centrovanou strukturu. Chování těchto materiálů při deformaci velmi úzce souvisí s vlastnostmi a chováním dislokací [1]. Na Obr. 8.5 je znázorněná základní hranová dislokace v kubické plošně centrované mříži s Burgersovým vektorem $1/2 [110]$ [1]. Mezi roviny krystalu jsou vsunuty dvě poloroviny (110), které jsou uspořádány v pořadí *ababa*. Toto uspořádání musí být po skluzovém pohybu zachováno, ale obě poloroviny *ab* se mohou pohybovat od-

děleně [1]. Dojde tím k vytvoření dvou neúplných dislokací, jejichž Burgersovy vektory jsou menší než nejkratší mřížový vektor $1/2 [110]$.



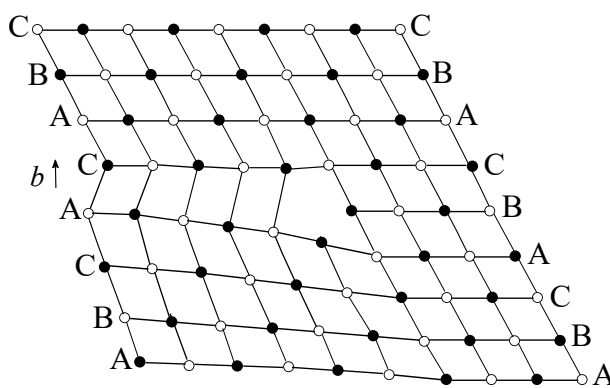
Obrázek 8.5: Hranová dislokace v kubickém plošně centrovaném krystalu [1]

V kubické plošně centrované struktuře se rozlišují dva typy neúplných dislokací – *Schockleyova neúplná skluzová deformace* a *Frankova neúplná zakotvená dislokace* – viz dále [1]. Schockleyova dislokace i její vektor leží v rovině skluzu a může se pohybovat skluzem v rovinách $\{111\}$ [1, 37, 39]. Burgersův vektor Frankovy dislokace ve skluzové rovině neleží, tyto dislokace se tedy skluzem pohybovat nemohou [1, 37, 39].

Na Obr. 8.6 je znázorněn vznik Schockleyovy neúplné dislokace v řezu $(\bar{1}01)$ prostou krychlovou mříží [1]. Roviny (111) jsou kolmé k nákresu. Na pravé straně spočívají roviny A na rovinách C , mříž je dokonalá. Levá strana je podél LM posunuta ve směru $\langle 121 \rangle$. Rovina s atomy v polohách A je posunutá do poloh B , čímž vzniká vrstevná chyba a neúplná dislokace. Burgersův vektor je $1/6 [121]$ a leží ve skluzové rovině [1]. Atomy B se přemisťují pohybem cik-cak a skluzu $\vec{b} = 1/2 [110]$ se dosáhne dvěma skluzu \vec{b}_{p1} a \vec{b}_{p2} . Krystalem se pohybují za sebou dvě neúplné dislokace (rozštěpená dislokace) – viz Obr. 8.7 [1]. Ve skluzové rovině se mezi neúplnými dislokacemi vytvoří pás vrstevné chyby. Vně bude např. vrstvení $ABCABCA$ a mezi neúplnými dislokacemi vrstvení $ABCACABC$.

Pro názorný popis možných dislokací a reakcí mezi nimi v kubické plošně centrované struktuře se využívá *Thompsonův referenční čtyřstěn* (viz Obr. 8.8). Roviny typu $\{111\}$ jsou čtyři a v každé z nich jsou tři směry $\langle 110 \rangle$. Stěny čtyřstěnu jsou roviny $\{111\}$ a jeho hrany mají směr typu $\langle 110 \rangle$. Označení vrcholů A, B, C, D a středů protilehlých stěn $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ je patrné z rozvinutého Thompsonova čtyřstěnu. Latinskou abecedou jsou v obrázku popsány úplné dislokace, řeckou abecedou neúplné dislokace. Schockleyova neúplná dislokace je tedy vždy symbolizovaná spojnicí roh-střed sousední stěny ($A\beta, A\gamma, \dots$) [1]. Rozštěpení úplné dislokace $1/2 [110]$ na dvě Schockleyovy dislokace lze zapsat jako $AB = A\delta + \delta B$ [1].

Vsunutím nebo vyjmutím jedné těsně uspořádané roviny atomů vznikne Frankova neúplná zakotvená dislokace (viz Obr. 8.9) [1, 37]. Burgersův vektor neúplné dislokace je kolmý na rovinu $\{111\}$, což je rovina vrstevné chyby a $\vec{b} = 1/3 \langle 111 \rangle$ [1]. Tato dislokace se nemůže pohybovat ve skluzové rovině, je zakotvená. Dislokace (dislokační smyčka) Frankova typu velmi často vzniká v důsledku smrštění destičky vakancí, kdy k nadbytečné koncentraci vakancí může dojít např. kalením [1]. Jiný způsob vzniku Frankovy dislokační smyčky je po precipitaci intersticiálů do destičky, ke které dojde např. po ozařování energetickými částicemi [1, 37]. Frankova dislokace může také reagovat (např. při deformaci) s vhodnou Schockleyovou dislokací a tím dojde ke vzniku úplné skluzové dislokace [1].



Obrázek 8.9: Vznik parciální Frankovy dislokace $1/3 [111]$ [1]

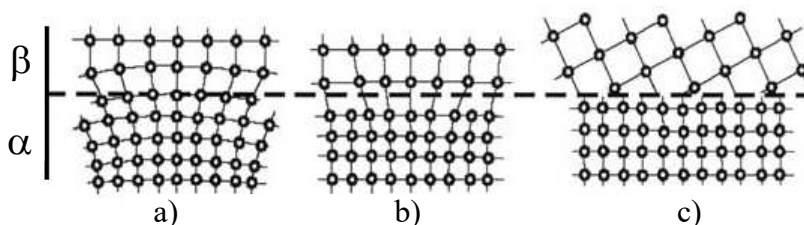
Deformační zpěvnění kovů je velmi často spojováno s odporem, který kladou překážky při volném pohybu dislokací. Příkladem takové překážky je *Lomerova–Cottrellova zakotvená dislokace*, kdy se dvě úplné dislokace v různých rovinách rovnoběžných s průsečnicí obou rovin rozštěpí a vytvoří se neúplné dislokace [1]. Pokud nastanou vhodné podmínky mohou obě neúplné dislokace spolu reagovat. Vzniklá dislokace podél průsečnic má čistě hranový charakter a je nazývána *koutová* [1].

Uspořádání v kubické plošně centrované struktuře, které obsahuje tři neúplné dislokace βA , $B\alpha$ a $\alpha\beta$, je nazýváno *Lomerova–Cottrellova bariéra* [1]. Koutová dislokace má šest možných orientací a jejich dislokační čáry jsou reprezentovány hranami v Thompsonově čtyřstěnu. Burgersovy vektory jsou spojnice středů stěn čtyřstěnu $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$, $\alpha\delta$, $\beta\gamma$, $\beta\delta$ a $\gamma\delta$ [1]. Pokud se rozštěpená dislokace ohne z jedné skluzové roviny do druhé, nebo pokud interaguje s dislokací na jiné skluzové rovině vzniká koutová neúplná dislokace [1].

8.2 Rozpad přesyceného tuhého roztoku

Jako *precipitace* se označuje fázová transformace, kdy dochází ke vzniku oddělených částic nové fáze (tzv. *precipitátů*) ve fázi původní. Pro tuto transformaci je charakteristickým znakem rozdíl chemického složení tuhého roztoku a precipitující fáze [1]. Opačný procesem k precipitaci bývá obvykle chápáno *homogenizační (rozpouštěcí) žíhání*, kdy dochází k rozpouštění precipitujících částic v matečné fázi. Většina fázových přeměn v kovech bývá realizována postupným přemísťováním atomů z původní fáze do nové a odtud se dále fáze rozšiřuje. Místa vzniku nové fáze jsou *nukleační centra* nebo *zárodky* [1, 40].

V nejjednodušší podobě jsou teorie precipitace vybudované na základě podobnosti s tuhnutím čistého kovu. Vychází se z předpokladu, že nová fáze vzniká ve výchozí fázi nukleací a růstem zárodku [41]. Při daném tlaku existuje jediná hodnota teploty, tzv. *teplota tuhnutí* T_t , při které jsou obě fáze v rovnováze. Tyto dvě fáze jsou oddělené rozhraním, které představuje ideální geometrickou plochu styku dvou fází. Rozhraní lze rozdělit na *koherentní*, *semikoherentní* a *nekoherentní*, viz Obr. 8.10 – podle toho, jak na sebe krystalové mřížky navazují [1, 40].



Obrázek 8.10: Schématické znázornění rozhraní a) koherentní, b) semikoherentní, c) nekoherentní [1]

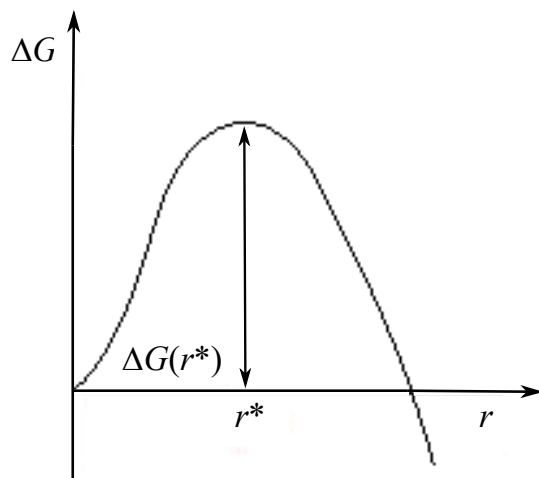
Pokud snižujeme teplotu na hodnotu teploty tuhnutí, začne poté ve výchozí fázi α vznikat oblast fáze β , která má objem V_2 , povrch S_2 a měrnou volnou entalpii g_2 [1, 40]. Změna volné entalpie systému ΔG , která je spojená se vznikem zárodku, je poté dána jako součet objemové složky ΔG_V a povrchové složky ΔG_S [1, 40]. Povrchová složka vyjadřuje skutečnost, že povrchová vrstva zárodku má jiné fyzikální vlastnosti než materiál jejího objemu. Pro změnu volné entalpie systému lze psát [1, 40]:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = (g_2 - g_1)V_2 + \gamma_{21}S_2, \quad (8.1)$$

kde g_1 je měrná volná entalpie výchozí fáze. Měrná volná entalpie rozhraní mezi fázemi je v rovnici označena γ_{21} , platí $\gamma_{21} > 0$ a má význam povrchového napětí [1, 40]. Hodnota ΔG závisí na velikosti zárodku, pokud bude mít zárodek např. kulový tvar s poloměrem r , můžeme vztah 8.1 upravit na tvar [1, 40]:

$$\Delta G(r) = (g_2 - g_1)\frac{4}{3}\pi r^3 + \gamma_{21}4\pi r^2. \quad (8.2)$$

Průběh závislosti $\Delta G(r)$ závisí na teplotě, pokud dosáhneme teploty tání, bude mít molární volná entalpie obou fází stejnou hodnotu a molární objemy obou fází jsou přibližně stejné, rozdíl $g_2 - g_1 \approx 0$ [40]. První člen na pravé straně v rovnici 8.2 můžeme zanedbat vůči druhému. Je také vidět, že $\Delta G(r)$ je rostoucí funkcí r , se vznikem zárodku je tedy spojen vzrůst volné entalpie systému [1, 40]. Pro teploty $T < T_t$ nabývá první člen rovnice 8.2 záporných hodnot a tím se změní závislost $\Delta G(r)$ – viz Obr. 8.11 [1]. Závislost ΔG na r nabývá maxima při vzniku zárodku o poloměru r^* .



Obrázek 8.11: Závislost hodnoty ΔG z rovnice 8.2 na poloměru zárodku r [1]

Mezi vlastnostmi povrchové vrstvy nové fáze (resp. fázovým rozhraním mezi dvěma fázemi), existencí energetické bariéry mezi původním a konečným stavem látky a možností existence látky v *metastabilním stavu* (resp. ve stavu podchlazené kapaliny) existuje souvislost [1]. Experimentálně dosažitelné hodnoty podchlazení představují až desítky procent z hodnoty teploty tání, jejich dosažení je ale vázáno na zachování speciálních podmínek. Tuto skutečnost objasňuje teorie heterogenní nukleace [1], která vychází z představy, že nukleace zárodků může být urychlena v případě, kdy zárodek nevzniká v objemu původní fáze, ale na rozhraní mezi původní fází a cizím objektem – tzv. *nukleačním centrem* [1, 42]. Nukleačními centry pro růst zárodků často bývají poruchy krystalové mříže, náhodné shluky příměsových atomů či dislokace [42].

Fázové přeměny rozdělujeme na *homogenní* a *heterogenní*. Homogenní přeměna je charakterizována malými změnami v uspořádání atomů v rámci velkých objemů. Stabilita zárodků je podmíněna poklesem volné entalpie systému při jejich růstu [1, 40, 42]. K poklesu entalpie systému při růstu zárodku však dochází až od určité velikosti [1]. Heterogenní přeměna je charakterizována výraznými změnami v uspořádání atomů v malých objemech. Tyto přeměny jsou spojeny nejdříve s růstem volné entalpie při konstantním tlaku a teplotě, dokud nedojde k překonání energetické bariéry mezi výchozím a koncovým stavem [1, 40]. Heterogenní fázové přeměny lze dále dělit podle průběhu jejich růstového stádia do tří skupin [1, 43]:

- *Atermický růst* – rychlost fázového rozhraní nezávisí na teplotě. Existuje zde určitá podobnost s plastickou deformací, kdy při pohybu rozhraní dochází k výrazným tvarovým změnám vzorku, např. dvojčatění nebo martenzitická transformace [1, 43].
- *Tepelně aktivovaný růst* – přeměny, kdy se pohyb rozhraní uskutečňuje opakovaným překonáváním energetických bariér, oblasti nové fáze se zvětšují [1, 43]. Rychlost pohybu rozhraní velmi výrazně závisí na teplotě, při nízkých teplotách tento pohyb ustává. Pokud dosáhneme určité konstantní teploty dojde postupně k úplné přeměně výchozí fáze na fázi konečnou, která není doprovázená výraznějšími tvarovými změnami vzorku.
- *Růst řízený tepelným tokem* – rychlost pohybu rozhraní závisí na intenzitě přívodu/odvodu tepla v oblasti mezifázového rozhraní [43]. Příkladem jsou skupenské přeměny jako tání, tuhnutí apod.

Pro případ homogenní transformace probíhající za konstantní teploty je pravděpodobnost, že za jednotku času dojde k přeměně jistého objemu systému v celém netransformovaném objemu, stejná [1, 40]. Velikost objemu, ve kterém za jednotku času proběhne transformace, bude úměrná velikosti objemu netransformované části systému. Označíme-li celkový objem systému V , objem netransformované části V_a , objem transformované části V_z , můžeme dle [1, 40] psát:

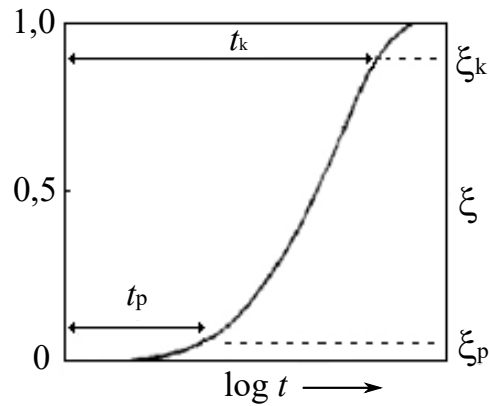
$$\frac{dV_z}{dt} = KV_a = K(V - V_z), \quad (8.3)$$

tedy:

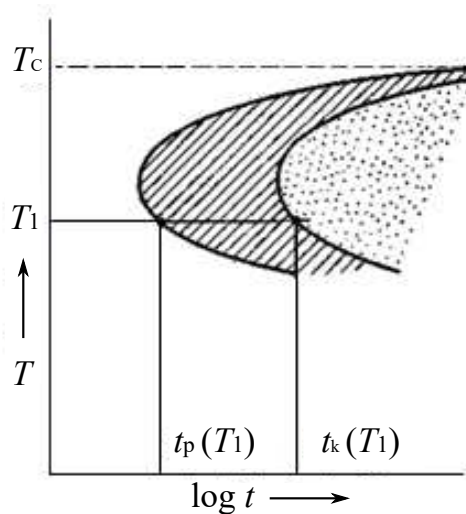
$$\xi \equiv \frac{V_z}{V} = 1 - \exp(-Kt), \quad (8.4)$$

kde K je konstanta. Rychlost transformace $\frac{dV_z}{dt}$ s rostoucím časem plynule klesá, transformovaná objemová frakce ξ roste podle Obr. 8.12 [40]. Kinetické křivky závislosti objemového množství vzniklé fáze na čase při heterogenní transformaci nazýváme podle jejich charakteristického tvaru jako tzv. *S-křivky* [40].

Pro informace o kinetice fázových transformací v závislosti na čase při konstantní teplotě se využívá v tzv. *transformační diagram* (*TTT-diagram*; Time Temperature Transformation diagram) [1], který lze sestavit z křivek izotermického rozpadu získaných při různých teplotách – viz Obr. 8.13 [1]. *TTT*-diagram představuje mapu, ve které křivky t_p a t_k ohraničují neoznačenou oblast výchozí fáze, šrafovanou oblast probíhající přeměny a tečkovanou oblast vzniklé fáze. Tvar diagramu závisí nejen na složení výchozí fáze ale i na dalších charakteristikách, obecně je pro různé materiály různý [1]. Protože se jednotlivé fáze liší svými fyzikálními vlastnostmi, je *TTT*-diagram zároveň mapou časové a teplotní závislosti fyzikálních vlastností systému. Toho se využívá



Obrázek 8.12: Křivka izotermického rozpadu [40]

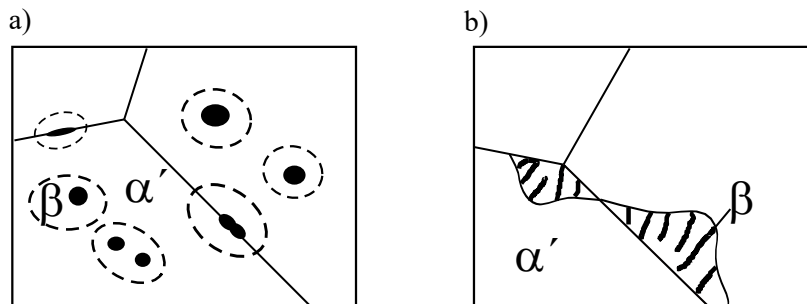


Obrázek 8.13: Izotermický transformační diagram [1]

v praxi, kdy z diagramu můžeme vyčíst, jaký průběh teploty vzorku na čase musíme zvolit k tomu, aby materiál daného výchozího složení dosáhl žádaných vlastností [1].

Podle tvorby rozpadové struktury můžeme rozdělit precipitaci na *kontinuální* a *diskontinuální* – viz Obr. 8.14 [44]. Kontinuální precipitace probíhá současně v celém objemu krystalu matečné fáze. Existuje zde příslušný orientační vztah částic k matečné fázi, jejíž složení se v průběhu přeměny mění [45]. Ke vzniku precipitátů přednostně dochází na mřížkových poruchách, zejména na dislokacích a vrstevných chybách [44]. Tvorba částic při kontinuální precipitaci je omezena rychlostí difúze legujícího prvku [45]. Diskontinuální precipitace nastává převážně ve značně přesycených tuhých roztocích a přes ostré rozhraní se postupně rozšiřuje do matečné fáze [44, 45]. Struktura původního přesyceného roztoku i vznikajícího rovnovážného je shodná, ale obecně mezi nimi neexistuje orientační vztah [45].

Rozpad přesyceného tuhého roztoku (SSS) Al slitin probíhá obvykle přes více



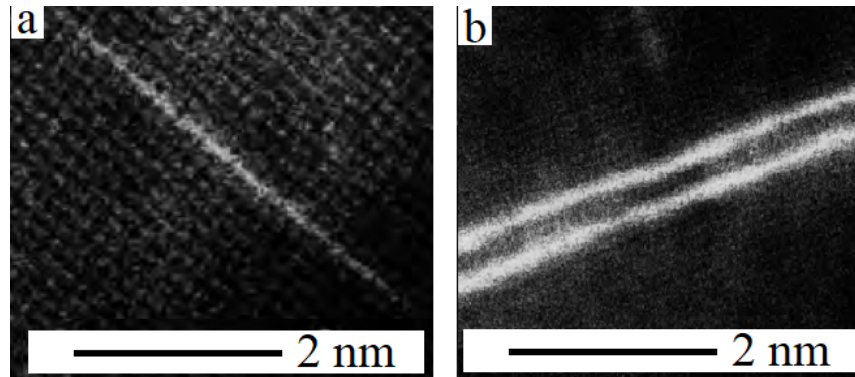
Obrázek 8.14: Schématické zobrazení precipitace a) kontinuální, b) diskontinuální [44]

stádií přes metastabilní fáze (přechodové) k rovnovážnému precipitátu podle následujícího schématu [44, 45]: SSS \rightarrow předprecipitační procesy (shluky/Guiner–Prestonovy zóny (GP)) \rightarrow metastabilní fáze \rightarrow rovnovážný precipitát. Často také bývá rozpadová sekvence přechodem od dokonale koherentních útvarů, přes semikoherentní až k nekoherentním částicím s matečnou fází. Se změnou mikrostruktury v průběhu rozpadové řady materiálu často souvisí také změny mechanických vlastností dané látky.

Tvar rozpadové řady dané slitiny bývá ale mnohdy mnohem komplikovanější, závisí např. na příměsích v materiálu (i na jejich vzájemném poměru) či na (tepelném) zpracování a přípravě slitiny.

V prvních fázích rozpadu přesyceného tuhého roztoku dochází k tvorbě shluků/GP zón, ve kterých se koncentruje převážná část nadbytečných atomů příměsového prvku [44]. Rychlost jejich tvorby v podstatě nezávisí na koncentraci příměsového prvku v materiálu [44] a s narůstáním zóny postupně klesá [45]. V počátečních stádiích mají zóny řádově ≈ 100 atomů, jejich velikost nepřesahuje 1 nm a hustota bývá až 10^{18} cm^{-3} [44, 45]. Tvar zón bývá kulový, diskový či jehlicovitý a tvoří se uvnitř zrn [44]. Během procesu se mění jejich velikost i počet, ale téměř nedochází ke změnám v jejich chemickém složení [45]. GP zóny jsou koherentní se základní mřížkou, odchylky se projevují odchylkami v hodnotách mřížového parametru a mají výrazný vliv na některé mechanické a fyzikální vlastnosti [44–47]. Jejich tvorba je např. doprovázená spojitou změnou rezistivity (velmi často dochází k jejímu růstu) [46].

K tvorbě GP zón obvykle dochází při stárnutí materiálu na pokojové teplotě nebo během tuhnutí materiálu po odlití. Typickým příkladem tvorby zón je rozpad přesyceného tuhého roztoku Cu v Al. V tomto typu systému vznikají dva typy zón – GPI a GPII – viz Obr. 8.15. Zóny označované jako typ GPI jsou tvořené monoatomárními vrstvami atomů Cu, které mají stejnou strukturu jako Al matrice [44, 47]. Druhý typ zón, GPII, je tvořený dvěma jednoduchými vrstvami, které jsou oddělené třemi vrstvami Al matrice [47]. Jedná se o periodické uspořádání atomových vrstev příměsového prvku, které mají ve směru osy c menší vzdálenost (asi o 5 %) než je parametr základní mřížky, i přes to ale zůstávají trvale koherentní [44]. Mají výrazný vliv na zvýšení pevnosti a tvrdosti materiálu [44].



Obrázek 8.15: Snímek zón v Al–Cu typu a) GPI, b) GPII [47]

8.3 Vytvrzovací procesy

Hustota dislokací a jejich pohyblivost mají výrazný vliv na mechanické vlastnosti materiálů [1]. Obecně lze říci, že pokud je pohyblivost dislokací nízká, materiál je pevnější a tvrdší. Z tohoto důvodu je vhodné, aby v materiálu byly překážky, které by bránily snadnému pohybu dislokací – jsou to zejména hranice zrn, příměsové atomy, jiné dislokace, precipitáty atd. [1]. Pro porovnávání mechanických vlastností se používá např. kritické skluzové napětí σ_0 nebo smluvní mez kluzu $\sigma_{0,2}$ (detailnější informace např. v [1]).

8.3.1 Příměsové zpevnění

Některé z fyzikálních a mechanických vlastností se mění přítomností cizích atomů v mříži. Atom příměsi může obsadit buď mřížovou polohu základní matrice nebo být v intersticiální poloze. Hodnota skluzového napětí roste s rostoucí koncentrací příměsových atomů a klesá s rostoucí teplotou, dále také závisí na typu příměsi i rychlosti deformace [1, 48].

Pokud se krystalem pohybuje dislokace o délce l a musí při svém pohybu překonávat překážku, která na ni působí silou F_m , potom můžeme skluzové napětí vyjádřit jako [48]:

$$\sigma_0 = \frac{F_m}{bl}, \quad (8.5)$$

kde b je Burgersův vektor.

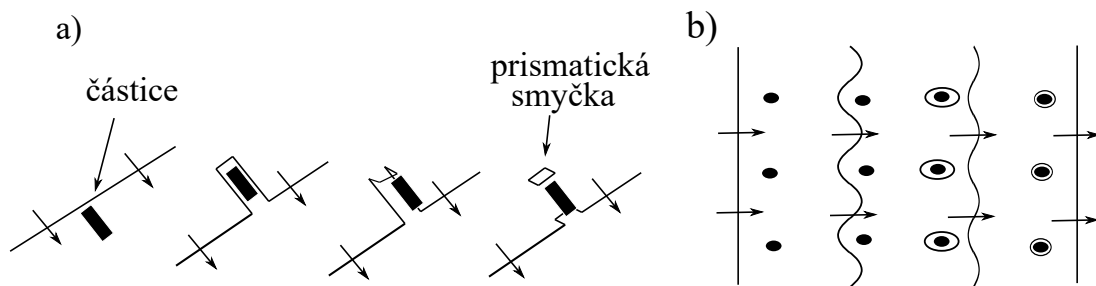
8.3.2 Zpevnění částicemi jiné fáze

Jestliže jsou ve slitině obsaženy precipitáty, musí je (v závislosti na povaze částic) dislokace při pohybu mříží protnout nebo obejít. Pokud je precipitát s maticí koherentní či semikoherentní, bývá z energetického hlediska výhodnější protnutí [1].

Příspěvek ke skluzovému napětí $\Delta\sigma_0$, které je potřebné k překonání překážek je poté dle [48]:

$$\Delta\sigma_0 = \frac{2Gb}{l}, \quad (8.6)$$

kde l označuje vzdálenost mezi částicemi, G modul pružnosti ve smyku a b Burgersův vektor. Naopak pokud jsou precipitáty nekoherentní bývají dislokacemi obcházeny [1]. Experimentálně bylo zjištěno, že k obcházení dochází dvěma mechanismy: příčným skluzem a *Orowanovým mechanismem* – viz Obr. 8.16, kdy se kolem precipitátů vytvoří *dislokační smyčky* [1].



Obrázek 8.16: Průchod dislokace okolo nekoherentního precipitátu pomocí a) příčného skluzu, b) Orowanovým mechanismem [1]

Příspěvek pro kulové částice ke skluzovému napětí $\Delta\sigma_0$ lze definovat pomocí Orowanova vztahu [49] jako:

$$\Delta\sigma_0 = \frac{2Gb}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{\pi d}{4r_0}\right), \quad (8.7)$$

kde G je modul pružnosti ve smyku, b Burgersův vektor, λ efektivní vzdálenost precipitátů (závislá na tvaru, orientaci a rozložení částic), d jejich poloměr, r_0 poloměr dislokačního jádra a ν Poissonova konstanta. Příspěvky ke skluzovému napětí při obcházení precipitátu dislokacemi Orowanovým mechanismem v závislosti na tvaru precipitátu jsou pro hliníkové slitiny uvedeny např. v [49].

8.4 Kinetika fázových přeměn

Modelování tepelně aktivovaných reakcí, které můžeme měřit izotermicky a neizotermicky, je velmi komplikované. Daná reakce by mohla postupovat prostřednictvím řady mechanismů a mezistupňů, z nichž by mohl mít každý různou závislost na teplotě [50]. Tento problém lze zjednodušit pomocí předpokladu, který se opírá o matematický model výpočtu *aktivační energie* (minimální energie potřebné pro uskutečnění dané transformace). Předpoklad spočívá v separaci závislosti transformační rychlosti precipitace $\frac{d\alpha}{dT}$ na teplotě T a na množství transformované frakce α (viz [50]), tedy:

$$\frac{d\alpha}{dT} = f(\alpha)k(T), \quad (8.8)$$

kde funkci k , závislou na teplotě, předpokládáme v *Arrheniově tvaru* [50]:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (8.9)$$

kde Q odpovídá molární aktivační energii přeměny a R je molární plynová konstanta. Pro neměnnou rychlost ohřevu ϕ existuje mnoho metod výpočtu aktivační energie z pozorování reakce v experimentálním teplotním intervalu.

Pokud je ϕ lineární funkcí času, teplotu žhání T_i můžeme v čase t psát:

$$T_i = T_0 + \phi t, \quad (8.10)$$

kde T_0 je počáteční teplota. Předchozí rovnice poté vedou na vztah [50]:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\phi} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dT. \quad (8.11)$$

Integrací rovnice 8.11 dostaneme tzv. *teplotní integrál* [50]:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{T_f} \frac{k_0}{\phi} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dT. \quad (8.12)$$

Zavedeme vhodnou substituci $y = \frac{Q}{RT}$, $y_t = \frac{Q}{RT_t}$ [50] a rovnice 8.12 vede na tvar:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0 Q}{\phi R} \int_{y_f}^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy = p(y_f). \quad (8.13)$$

V rovnici 8.13 lze teplotní integrál označit jako $p(y_f)$. Pro velkou většinu pevných látek lze předpokládat $y_f \gg 1$ [50]. Logaritmováním rovnice 8.12 a použitím 8.13 dostaneme [50]:

$$\ln \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln\left(\frac{k_0 Q}{R}\right) + \ln\left(\frac{1}{\phi y_f^2}\right) - y_f. \quad (8.14)$$

Pro konstantní objem transformace α , pak rovnice 8.14 vede na tvar [50]:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_f^2}\right) = -\frac{Q}{RT_f} + C, \quad (8.15)$$

kde C je konstanta nezávislá na termodynamické teplotě T ani na rychlosti ohřevu ϕ [50]. Po zvolení os v souřadné soustavě $\ln(\frac{\phi}{T_f^2})$ a $\frac{1}{T_f}$ zobrazení experimentálních bodů vede na lineární závislost, sklon (směrnice) této závislosti bude roven $-\frac{Q}{R}$. Z několika měření tedy můžeme směrnici lineární aproximace experimentálních bodů považovat za odhad aktivační energie dané transformace. Toto zobrazení se často označuje jako tzv. *Kissingerova metoda výpočtu aktivační energie* [50].

Existuje celá řada metod výpočtu aktivační energie, mnohé z nich lze obecně popsat pomocí rovnice [50, 51]:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_f^\kappa}\right) = -A\frac{Q}{RT_f} + C, \quad (8.16)$$

kde T_f je maximální termodynamická teplota probíhající reakce, A je konstanta blízká 1, C konstanta závislá na reakci a κ koeficient, pro který platí $0 < \kappa < 2$.

Úprava rovnice 8.16 *Doylovou aproximací* vede na tvar [50]:

$$\ln \phi = -1,0518\frac{Q}{RT_f} + C_1, \quad (8.17)$$

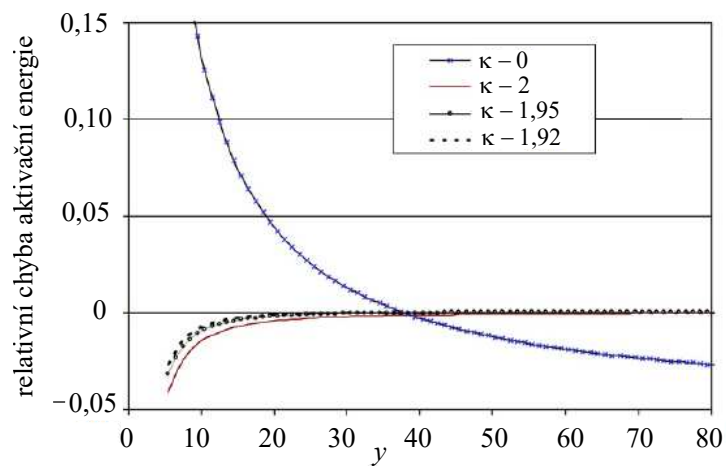
úprava dle *Flynn–Wall–Ozawy* na tvar [50]:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_f^{1,95}}\right) = -\frac{Q}{RT_f} + C_2, \quad (8.18)$$

či dle *Starinka* na tvar [50, 51]:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_f^{1,92}}\right) = -1,0008\frac{Q}{RT_f} + C_3. \quad (8.19)$$

Z výše uvedených aproximací je zřejmé, že lze odvodit širokou škálu izokonverzních metod výpočtu aktivační energie daného procesu. Při volbě vhodné aproximace je třeba brát v úvahu zejména přesnost, citlivost a transparentnost dané metody s ohledem na možné nepřesnosti měření/určení T_f . Analýzy přesností aproximací $p(y)$ ukazují, že nejlepších výsledků je dosaženo při použití *Starinkovy metody* s koeficientem $\kappa = 1,92$ [50, 51]. Metody výpočtů však mohou být zpřesněny po zavedení korekcí a oprav, viz [50, 51]. Rozdíly v přesnosti uvedených metod dle [51] jsou znázorněny na Obr. 8.17.



Obrázek 8.17: Chyba výpočtu aktivační energie při použití různých aproximací teplotního integrálu; $y = \frac{Q}{RT}$ [51].

Kapitola 9

Současný stav problematiky

9.1 Vlastnosti hliníku

Hliník (Al, aluminium) je nepolymorfní měkký kov na čerstvém řezu stříbřitě bílý, lesklý. Jednou z jeho velmi zajímavých vlastností je nízká hustota $2700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ při teplotě $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (mezi konstrukčními materiály se jedná po hořčíku o druhý nejlehčí) [52]. Krystalizuje v kubické plošně centrované soustavě (fcc) s parametrem $a = 0,4049 \text{ nm}$ [52] a má výbornou elektrickou a tepelnou vodivost, tažnost či odolnost vůči korozi. Na vzduchu se poměrně rychle pokrývá tenkou a souvislou vrstvou oxidu Al_2O_3 , která chrání kov před další oxidací [53, 54]. Vybrané vlastnosti hliníku jsou uvedeny v Tab. 9.1 [52–54].

Hliník tvoří s kyselinami hlinité soli Al^{3+} , se silnými zásadami reaguje za vzniku tetrahydroxohlinitanů $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ [53, 54]. Reakce s kyselinou dusičnou v závislosti na její koncentraci probíhají bez vývoje vodíku či vzniká oxid dusný, resp. dusičnan amonný [53, 54]. Ve sloučeninách se hliník nejčastěji vyskytuje v oxidačním stavu III, sloučeniny jednomocného a dvoumocného hliníku jsou méně obvyklé. Nestabilní chlorid hlinný AlCl je nejdůležitější sloučeninou jednomocného hliníku, který je meziproduktem při chemické rafinaci hliníku [53, 54]. Hliník vytěsňuje některé kovy z jejich oxidů díky značné afinitě ke kyslíku. V přírodě se hliník v ryzí formě nevyskytuje, jeho sloučeniny jsou rozptýlené v zemské kůře (obsah hliníku zde tvoří $\sim 7,47 \text{ hm}\%$) [53, 54]. Mezi nejdůležitější suroviny pro výrobu hliníku se řadí hornina zvaná bauxit, obsahující kolem 60 % Al nebo např. kryolit [53, 54].

Vlastnosti hliníku, resp. hliníkových slitin lze vylepšit přidáním příměsí (tzv. *legování*), přípravou materiálu nebo kombinací obojího. V Tab. 9.2 jsou uvedené některé používané příměsi hliníku a jejich vliv na vlastnosti výsledné slitiny. Mezi nejdůležitější slitiny hliníku se řadí např. *magnalium* (10–35 % Mg), *duraluminium* (Cu, Mg, Mn, Si), *silumin* (13–25 % Si) nebo *pental* (Mg, Si) [53, 54].

protonové číslo	13
relativní atomová hmotnost	26,982 ± 0,001
oxidační číslo	3
atomová konfigurace	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ¹
elektronegativita	1,61
atomový poloměr	143 pm
hustota ¹	2702 kg·m ⁻³
hustota při teplotě tání	2375 kg·m ⁻³
teplota tání ²	922,47 K
teplota varu ²	2740 K
skupenské teplo tání	293 kJ·mol ⁻¹
součinitel teplotní roztažnosti ¹	0,024·10 ⁻³ K ⁻¹
měrná tepelná kapacita ¹	0,896 kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
měrná tepelná vodivost ¹	237 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
rezistivita ¹	26,5 nΩ ·m
rezistivita ³	2,24 nΩ ·m
teplotní součinitel odporu	4,4·10 ⁻³ K ⁻¹
modul pružnosti ve smyku	26 GPa
modul pružnosti v tahu	70 GPa
bod supravodivosti	1,175 K
stabilní nuklidy	27

Tabulka 9.1: Vybrané vlastnosti hliníku [52–54]

zvýšení pevnosti	Zn, Mg, Ti, Cr, Cu, Sc, Zr
zvýšení pevnosti a plastických vlastností	Li, Co
zvýšení pevnosti za vysokých teplot	Ni
zjemnění struktury	Zr, Mo
zlepšení svařitelnosti	Sc
zlepšení mechanické obrobiteľnosti	Pb, Bi
zvýšení odolnosti proti korozi	Sb
zlepšení elektrické vodivosti	B
zvýšení pevnosti a slévárenských vlastností	Si, Mg, Sc

Tabulka 9.2: Vliv daných příměsí na výsledné vlastnosti hliníkových slitiny [52–54]

¹Při teplotě 0 °C

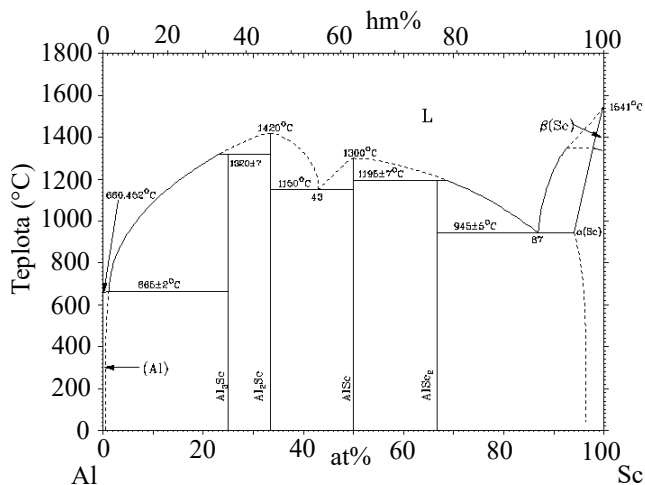
²Při tlaku 101,3 kPa

³Při teplotě 77 K

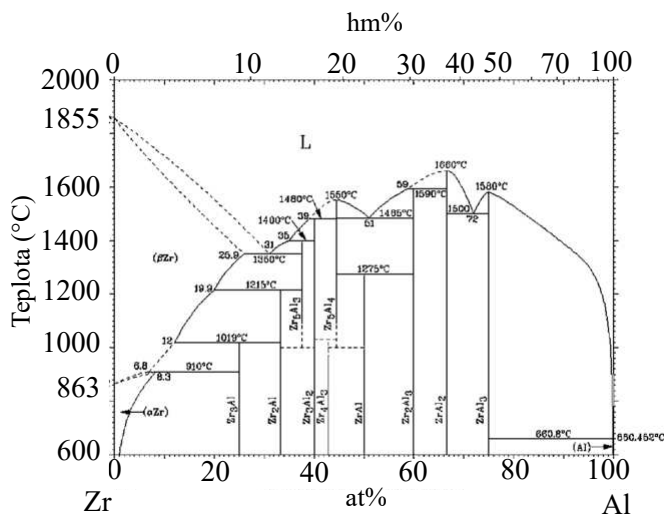
9.2 Vybrané systémy hliníku

9.2.1 Al–Sc, Al–Zr systémy

Na Obr. 9.1, resp. 9.2 jsou znázorněné binární fázové diagramy systémů Al–Sc a Al–Zr.



Obrázek 9.1: Binární fázový diagram systému Al–Sc [55]



Obrázek 9.2: Binární fázový diagram systému Al–Zr [55]

Skandium (Sc) se používá k legování hliníkových slitin zejména kvůli výraznému antirekrytalizačnímu efektu, zjemnění zrna a vysokému zpevnění materiálů [52]. Al a Sc jsou dokonale mísitelné v kapalném stavu v celém oboru koncentrací [52, 55]. V systému Al–Sc mohou vznikat intermetalické fáze kubické struktury Al_3Sc , Al_2Sc , AlSc a fáze AlSc_2 hexagonální struktury. V okolí teploty 655 °C při $0,36\text{ at\% Al}_3\text{Sc}$ tvoří eutektický bod s Al [55]. Rozpustnost Sc v Al je při pokojové teplotě menší než

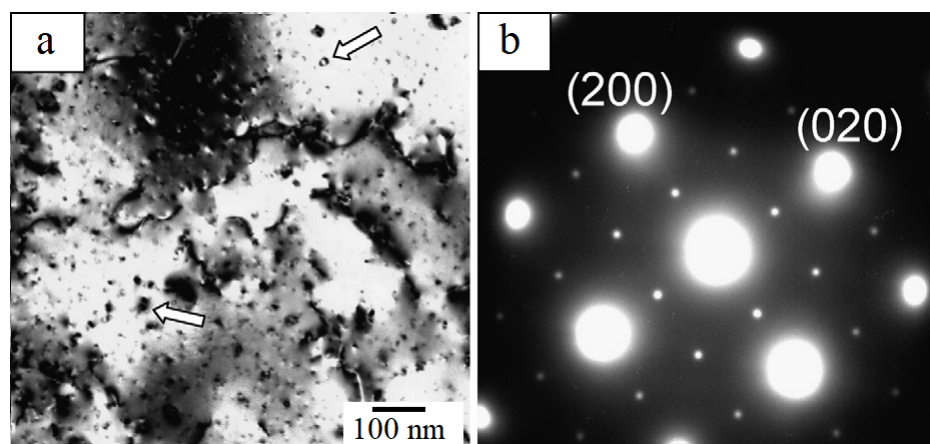
0,2 at% [52]. Při teplotách vyšších než 200 °C dochází k rozpadu přesyceného tuhého roztoku obsahujícího Sc a díky přítomnosti koherentních precipitátů Al_3Sc dochází v intervalu teplot 250 °C až 400 °C k vytvrzení [52]. Fáze Al_3Sc je typu fcc, mřížový parametr a je velmi blízký mřížovému parametru hliníku, relativní rozdíl těchto hodnot je $\approx 1\%$ [52]. Vzhledem k vysokému stupni shody ve strukturních parametrech fáze Al_3Sc a vlastní maticí dochází k homogenní nukleaci a pomalému růstu těchto velmi drobných koherentních precipitátů [52]. Precipitáty fáze Al_3Sc mohou v hliníkových slitinách vznikat dvojího druhu: primární a sekundární [56, 57]. Primární fáze se formuje během procesu tuhnutí taveniny a vede ke zjemňování zrna [56, 57]. Precipitáty sekundární fáze Al_3Sc se formují postupně při tepelném zpracování materiálu a dosahují velikosti 2–100 nm [58, 59]. Z důvodu snížení ceny výsledné slitiny bývá Sc částečně nahrazováno zirkoniem (Zr). Zr v materiálech zaručuje precipitaci částic Al_3Zr a má podobné účinky na vlastnosti slitin jako Sc [52].

9.2.2 Al–Sc–Zr systém

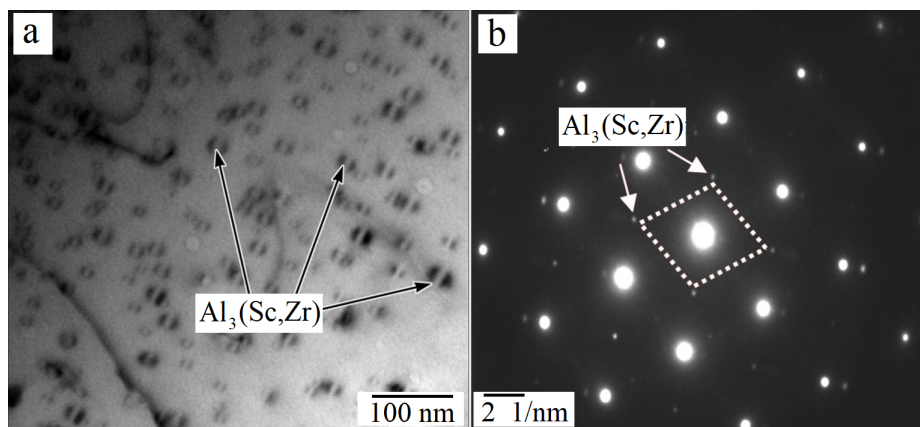
Studium systému Al–Sc–Zr je založeno na chování prvků Sc a Zr v binárních systémech. Současným legováním Sc a Zr dochází v ternárních materiálech k rozpouštění Sc do Al_3Zr , resp. Zr do Al_3Sc , čímž vzniká fáze $\text{Al}_3(\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x)$, resp. $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$, kde x je proměnná závislá na obsahu Zr a Sc ve slitině. Bylo zjištěno, že Zr vykazuje několikanásobně vyšší rozpustnost (≈ 35 hm%) ve fázi Al_3Sc než Sc (≈ 5 hm%) ve fázi Al_3Zr [60].

Antirekrytalizační účinky kombinace Sc a Zr přispívají jak ke zvýšení úrovně mechanických vlastností, tak mohou výrazně potlačit vznik nehomogenních struktur při tváření za tepla nebo při tepelném zpracování (hrubozrnné rekrytalizované vrstvy) [61]. Pozitivní vliv na např. rekrytalizační teplotu, tvrdost, odolnost proti korozi či svařitelnost bývá způsoben formováním jemných homogenně rozložených koherentních precipitátů sekundární fáze $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ struktury L_{12} [62–65]. Ternární fáze jsou stabilní do vyšších teplot než binární fáze Al_3Sc a Al_3Zr z tohoto důvodu mají slitiny obsahující Sc a Zr výborný potenciál při využití za zvýšených teplot [52, 64]. Pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) bylo zjištěno, že pozitivní vliv na hodnoty elektrické konduktivity slitin $\text{Al}-0,2\text{hm}\%\text{Sc}-0,004\text{hm}\%\text{Zr}$ po válcování za studena s redukcí 88 % a následném stárnutí na 330 °C/60 minut je spojen s formováním těchto jemných precipitátů [64]. Ukazuje se, že jádro částic sekundární fáze $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ je bohaté na Sc [63] a při vhodném tepelném zpracování bývá precipitát bohatý na Sc postupně obalován zirkoniem, čímž dojde k jeho mírnému zvětšení [62]. Optimální teploty pro využití výborného vytvrzujícího účinku sekundární fáze $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ ($\Delta H_V \approx 25\text{--}40$) se pohybují u litých materiálů kolem 240–350 °C [61, 66, 67], u extrudovaných materiálů kolem 300–350 °C [67, 68]. Vyšší teplota vede často ke zhrubnutí částic a ke zmenšení vytvrzujícího účinku [61, 66, 67]. Na Obr. 9.3 je snímek z TEM slitiny $\text{Al}-0,09\text{at}\%\text{Sc}-0,025\text{at}\%\text{Zr}$ žíhaný na 475 °C zobrazující sekundární částice fáze $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$

s příslušným difraktogramem struktury $L1_2$ [62]. Na Obr. 9.4 je snímek TEM slitiny AlZnMgScZr homogenizované na teplotě 470 °C/24 hodin zobrazující částice sekundární fáze $Al_3(Sc,Zr)$ s příslušným difraktogramem v $[001]_{Al}$ projekci [69].



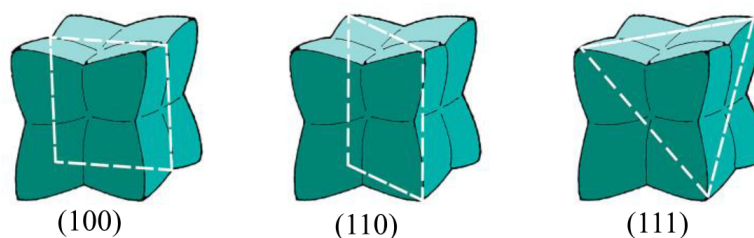
Obrázek 9.3: Snímek z TEM slitiny Al-0,09at%Sc-0,025at%Zr žíhaný na 475 °C zobrazující a) sekundární částice fáze $Al_3(Sc,Zr)$ – označené šipkou, b) příslušný difraktogram struktury $L1_2$ [62]



Obrázek 9.4: Snímek z TEM slitiny AlZnMgScZr homogenizované na teplotě 470 °C/24 hodin zobrazující a) částice sekundární fáze $Al_3(Sc,Zr)$, b) příslušný difraktogram v $[001]$ projekci [69]

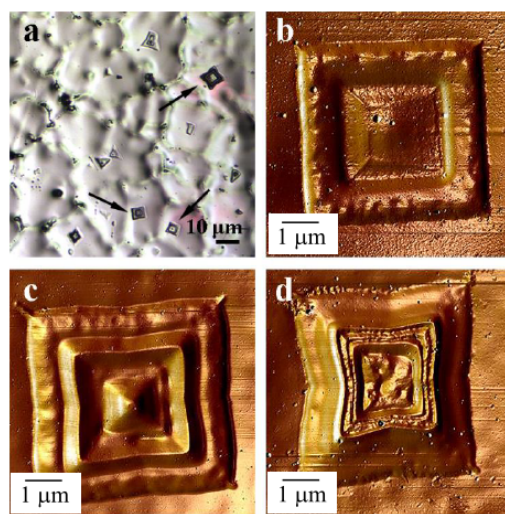
V materiálech s přidavkem Sc a/nebo Zr mohou také vznikat primární intermetalické částice fáze Al_3Sc a/nebo Al_3Zr a/nebo $Al_3(Sc,Zr)$. Primární částice byly studovány v mnoha pracích, např. [56, 70–82]. Tyto částice vykazují deformovanou kubickou strukturu, v některých případech také kvazi-krychlové morfologické rysy, jsou dle [73, 76, 80] náhodně orientované i rozložené v matici. Pomocí mikroskopických měření byly pozorované primární částice ve 2D rozměru, a to v trojúhelníkových a/nebo

čtvercových či n-úhelníkových tvarech velikosti přibližně 2–5 μm , vyskytující se obvykle uvnitř (v centru) zrn, v některých případech také na hranicích zrn [76, 77, 80]. Tyto 2D tvary představují řezy (kvazi)krychlí primárních $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ částic [76, 77, 80]. Na Obr. 9.5 je zobrazen schématický 3D náčrtek řezů danými rovinami primárních $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ pozorovaných ve slitinách s přídavkem 0.57 hm% Sc [77].



Obrázek 9.5: Schématický 3D náčrtek vybraných řezů danými rovinami primárních částic Al_3Sc pozorovaných ve slitinách s přídavkem 0.57hm%Sc [77]

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a mikroskopie atomárních sil (AFM) bylo ve slitině $\text{Al}-0.57\text{hm}\%\text{Sc}$ zjištěno, že rozměry částic jsou blízké 5 μm a částice mají multivrstvou strukturu bohatou na Sc a/nebo Zr [71, 76, 77]. Na Obr. 9.6 jsou snímky primárních částic z AFM mikroskopu pozorovaných v této slitině s viditelnou multivrstvou strukturou sestávající z vrstev $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr}) + \alpha\text{-Al} + \text{Al}_3(\text{Sc,Zr}) + \alpha\text{-Al} + \dots$ [77]. Ve středu částic byly v závislosti na způsobu leštění a broušení pozorované díry velikosti cca 0,4 μm , které slouží jako nukleační jádra během tuhnutí [77]. Měření metodou zpětně odražených elektronů (EBSD) prokázalo identickou orientaci a stejnou krystalovou strukturu primárních částic jako má $\alpha\text{-Al}$ matrice, s mřížovým parametrem 0,4050, resp. 0,4105 nm [70, 71, 77].



Obrázek 9.6: Snímky z AFM pozorovaných primárních částic [77]

Primární částice $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ pravděpodobně vznikají na oxidech uvnitř taveniny [73], dle [56,78] přítomnost příměsí Fe, Si, Cu, Mg, Ti a nečistot výrazně zvyšují výskyt těchto částic a mohou ovlivnit i způsob jejich růstu. Částice často bývají v důsledku blízké orientace s maticí heterogenními nukleačními centry pro hliníková zrna, což má za následek výrazné zjemnění zrna [73,76]. Tyto částice způsobují malé vytvrzení, které ale vede ke ztrátě tažnosti [76].

9.2.3 Al–Zn–Mg(–Cu–Sc–Zr) systém

V leteckém a automobilovém průmyslu, při stavbě vysokorychlostních vlaků, nebo lodí jsou zejména díky vysoké pevnosti široce využívány komerční slitiny Al–Zn–Mg(–Cu) (AA7xxx série) [83,84]. Přídavek mědi (Cu) (obvykle 1,2–3,0 hm%) vede k navýšení pevnosti materiálu, odolnosti proti korozi a odolnosti proti únavě materiálu [85–87]. Slitiny Al–Zn–Mg–Cu vykazují silný zpevňující efekt při žíhání na 120 °C/24 hodin a při pokojové teplotě dosahuje mez pevnosti až 500 MPa současně s vyšší houževnatostí, než mají jiné hliníkové slitiny [88]. Většinu z těchto vlastností můžeme kontrolovatelně upravovat pomocí vhodného legování, zpracováním výsledné slitiny nebo kombinací obojího.

Ačkoli existují ve výzkumech Al slitin spory o nejednoznačnosti struktur a druhů vytvrzovacích precipitátů, dosud byly zveřejněné dvě různé sekvence rozpadových řad slitin na bázi Al–Zn–Mg(–Cu) [89–96]: a) SSS → shluky/GP zóny → metastabilní η' fáze (hexagonální struktura) → η fáze (MgZn_2 , hexagonální struktura), kde GP zóny jsou Guinier–Prestonovy zóny, metastabilní η' fáze je hlavní vytvrzující fáze Al–Zn–Mg(–Cu) slitin a transformuje se na stabilní η fázi; b) SSS → shluky/GP zóny → T' fáze ($\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$, hexagonální struktura) → T fáze ($\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$, kubická struktura).

Dva typy GP zón (GPI a GPII) odlišných struktur byly popsány ve slitinách typu Al–Zn–Mg [97]. Dle [96,98,99] se GPI zóny tvoří v teplotním intervalu od pokojové teploty (RT) až do 150 °C. Jsou tvořené uspořádanými vrstvami Zn a Mg/Al v {100} Al rovině a vykazují sférickou morfologii. Zóny GPII vznikají po zchlazení/zakalení z teplot vyšších než 450 °C a/nebo při stárnutí materiálů [96,98,99] z klastrů v {111} Al rovinách ve tvaru destiček.

Tvar rozpadové řady slitin typu Al–Zn–Mg(–Cu) závisí zejména na poměru příměsí Zn a Mg [90,96]. Pokud je obsah Mg vyšší než obsah Zn, hlavní vytvrzující fáze je dle [90,96] T' fáze. Pokud je obsah Cu vyšší než 1 hm%, dochází také k formování částic S fáze (Al_2CuMg) obvykle po žíhání na teplotě vyšší než 175 °C [100,101]. V případě mnohem vyšší koncentrace Cu v materiálu mohou částice S fáze vznikat již při tuhnutí materiálu [100,101]. V současné době je ve většině aktuálně zkoumaných slitin AA7xxx série obsah Zn vyšší než obsah Mg a rozpadová řada slitin je tedy tvaru a), kde jsou hlavní fáze shluky/GP zóny, η' a η fáze. Nicméně pro ucelené charakteristiky slitin série AA7xxx během teplotního žíhání a tvaru jejich rozpadové řady/rozpadových řad je třeba ještě další detailnější výzkum.

9.3 Deformace vybraných hliníkových slitin

Tvářením dochází v materiálu k protahování jednotlivých zrn ve směru hlavní deformace, mění se tedy jejich tvar, nikoli však objem [102]. V tvářených materiálech lze pozorovat rekrytalizaci, při které na energeticky nejvýhodnějších místech vznikají zárodky nových zrn, která následně rostou na úkor deformovaného okolí. Deformací vznikají v materiálu také dislokace, díky kterým je materiál pevnější a odolnější.

Klasická teorie říká, že u čistých kovů deformovaných za tepla může deformace probíhat při teplotě vyšší, než je teplota rekrytalizace [102]. Materiály po odlití mají převážně nehomogenní počáteční strukturu zrn, tvořenou zejména velkými sloupcovými zrny se slabými hranicemi rostoucími ve směru tuhnutí. Toto uspořádání je obvykle křehké a porézní, může obsahovat dutiny. Válcování (deformace) za tepla porušuje strukturu zrn a ničí hranice, což vede ke vzniku nových konstrukcí se silnějšími hranicemi a jednotnými strukturami zrn [102]. Válcováním za tepla můžeme docílit zlepšení vlastností materiálů jako je zvýšení pevnosti, kujnosti, odolnosti proti vibracím a otřesům či docílit lepší svařitelnosti materiálů [102].

Během deformace (za tepla) lze pozorovat v hliníku a hliníkových slitinách dynamickou rekrytalizaci (DRX), která může být postupná – souvislá (CDRX) nebo nesouvislá (DDRX) [103, 104]. DDRX bývá pozorována u hliníkových slitin vzácně z důvodu vysoké tendence materiálu k zotavení [105, 106], nicméně některé výzkumy ukázaly, že DDRX může vznikat ve slitinách Al–Mg, Al–Cu–Li nebo Al–Zn–Mg–Cu [107–109]. Rekrytalizace má velký vliv na vlastnosti hliníkových slitin, dochází ke snižování pevnosti, houževnatosti, tvrdosti materiálu, ke zhoršení odolnosti proti korozi a zvýšení tažnosti [110]. Proto může být tento proces užit buď jako záměrný krok ke zpracování kovu nebo může být naopak nežádoucím vedlejším produktem jiného kroku zpracování materiálu [110]. Snahou rekrytalizačního žíhání slitin tvářených za studena je získat co nejjemnější zrno materiálu. Nevytvrzená, za studena tvářená slitina, je po krátkou dobu rekrytalizačně žíhaná na vyšší teplotě, než je obvyklá rekrytalizační teplota dané slitiny [110]. Pokud je struktura materiálu heterogenní, nadále i zůstane, protože rekrytalizační pochody jsou rychlejší než difúzní změny [110]. Teplota a doba žíhání se řídí podle slitiny a jejího stavu [52, 110].

Pro zlepšení rekrytalizační odolnosti slitin AA7xxx série se často přidávají příměsi Zr, Mn nebo Cr [111–113]. Nicméně rekrytalizace těchto slitin nemůže být těmito příměsemi zcela inhibována, ačkoli je Zr příměs nejúčinnější a široce používaná [111–113]. Dle [112, 113] příměsi Yb, Cr a Zr zvyšují odolnost proti rekrytalizaci a stabilizují mikrostrukturu deformačního zotavení s malým úhlem mezi subzrny a zrny.

U práškovaných slitin Al–0,2hm%Sc–0,1hm%Zr, které byly ještě upravené pomocí extruze na teplotě 350 °C s redukcí 70:18 a válcováním za studena s redukcí 66 % byla naměřena vyšší počáteční hodnota mikrotvrdosti v důsledku výrazného deformačního zpevnění. Zotavení dislokační struktury vnesené válcováním za studena (s redukcí 66 %) probíhalo do teploty 250 °C [67]. Dodatečná precipitace částic Al₃Sc a/nebo Al₃(Sc,Zr)

a/nebo hrubnutí těchto částic bylo v materiálech AlMnScZr usnadněno válcováním za studena s celkovou redukcí 66 % [67]. Hodnoty aktivačních energií precipitace částic fáze Al_3Sc a Al_6Mn nebyly válcováním za studena ovlivněny [67].

První náznaky rekrytalizace v silně deformovaných slitinách typu Al–Mn s celkovou redukcí 90 % (bez přídavku Sc a Zr) byly zaznamenány během žíhání na teplotě 399 °C již po 1 hodině [114]. U silně deformovaných slitin Al–Mn–Zr (homogenizační a precipitační žíhání bylo následované deformací s celkovou redukcí 90 %) se první známky rekrytalizace objevily po žíhání na teplotě ~ 400 °C/150 minut [115]. Plně rekrytalizovaná struktura byla u práškových slitin Al–0,2hm%Sc–0,1hm%Zr (extrudovaných na teplotě 350 °C s redukcí 70:18 s následným válcováním za studena s redukcí 66 %) prokázána po izotermickém žíhání na teplotě 550 °C po dobu 16 hodin [67]. Částice fáze Al_3Sc a/nebo $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ mají v práškových slitinách Al–Mn–Sc–Zr výrazný antirekrytalizační efekt minimálně do teploty 420 °C [67]. Kombinace příměsí Mn, Sc a Zr a přítomnost částic (velikosti ~ 1 μm) obsahujících Mn má evidentní vliv na rekrytalizační odolnost těchto slitin, kdy rekrytalizace nebyla pozorována až do izotermického žíhání na teplotě 550 °C po dobu 32 hodin [67].

Kapitola 10

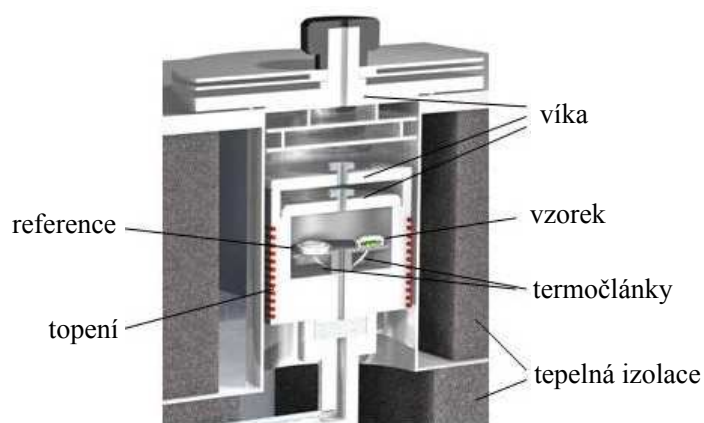
Použité experimentální metody

10.1 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Tepelné procesy probíhající ve zkoumaných materiálech mohou být studovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie v závislosti na teplotě nebo čase od počátku měření během definovaného teplotního průběhu. Během měření se současně lineárně ohřívá nebo ochlazuje měřený vzorek a reference (porovnávací vzorek) ve speciálních kelímcích v píce kalorimetru. Lze měřit rozdíl tepla, které je potřeba dodat vzorku vůči referenci, aby byl zachován stejný teplotní průběh při průchodu vzorku fázovým přechodem. Jestli je vzorku třeba dodat méně nebo více tepla, závisí na tom, zda se jedná o proces endotermický (kdy se teplo spotřebovává) nebo exotermický (kdy se teplo uvolňuje). Pokud bychom chtěli například sledovat tání pevného vzorku, je mu třeba dodat více tepla než referenčnímu vzorku, aby u obou byl zachován stejný teplotní průběh. V praxi toto zaznamenáváme jako rozdíl příkonu (v miliwattech). Jako reference je volen vzorek, který má v celém měřeném oboru teplot dobře definovanou tepelnou kapacitu (nejlépe neměnnou). Proto je výhodné používat jako referenční vzorek prázdný kelímek nebo čistý materiál [16, 116]. Na Obr. 10.1 je schématicky znázorněn průřez komůrkou kalorimetru [16].

Výsledkem měření diferenční skenovací kalorimetrie je soubor dat, který tvoří křivky závislosti tepelného toku (y -ová osa) na relativním čase od počátku měření (x -ová osa). Jelikož je při měření definovaná rychlost ohřevu (chlazení), můžeme pak tento čas přepočítat na teplotu. Na výsledných DSC křivkách jsou poté pozorovatelné exotermické, resp. endotermické procesy odpovídající fázovým změnám. U fázových přechodů druhého druhu je přechod charakterizován teplotou přechodu a změnou měrného tepla.

Pro experimentální studium slitin vybraných pro tuto práci byly použity diferenční skenovací kalorimetry Netzsch DSC 200 F3 Maia a Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Oba přístroje umožňují, díky připojenému chlazení, měření za nižších teplot než je pokojová teplota.

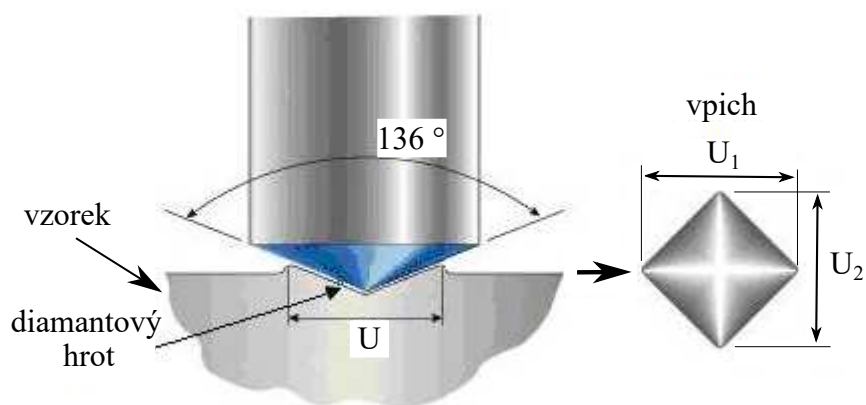


Obrázek 10.1: Řez komůrkou kalorimetru

10.2 Měření mikrotvrlosti podle Vickerse (HV)

Principem měření mikrotvrlosti podle Vickerse je vtlačování pravidelného čtyřbokého diamantového jehlanu s vrcholovým úhlem $136^\circ \pm 0,5^\circ$ do zkoumaného materiálu. Tento úhel je vybrán z důvodu nejmenšího tření při měření, a tím tedy dochází i k nejmenšímu ovlivnění výsledků měření [117]. Schematické znázornění měření mikrotvrlosti podle Vickerse je zobrazeno na Obr. 10.2. Výsledná mikrotvrdot HV se vypočítá jako podíl zatížení F a plochy vtisku S , kde d je střední délka úhlopříček U_1 a U_2 vrypu, zjišťovaná projekcí přes kameru [117]:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{F}{\frac{d^2}{2\sin(\frac{136^\circ}{2})}} \approx 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (10.1)$$



Obrázek 10.2: Schématické znázornění měření mikrotvrlosti podle Vickerse [117]

Mikrotvrdomost slitin vybraných pro tuto práci byla měřena pomocí tvrdoměru Wolpert Micro Vickers 401 – MDV. Tvrdoměr se ovládá přes software, který dodává výrobce. Na tvrdoměru lze manuálně nastavit stupeň zatížení, tedy konstantní velikost síly, kterou je hrot vtlačován o materiál. Pro uspořádání označované jako HV0.5 je velikost síly $F = 4,903 \text{ N}$ a doba působení $t = 10 \text{ s}$.

Vzorky pro měření mikrotvrdomosti byly pomocí pomaloběžné kotoučové pily s chladičím médiem nařezány na kvádry o velikosti hran přibližně $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$. Takto připravené vzorky byly následně vyleštěny brusnými papíry různé hrubosti, v posledním kroku diamantovou pastou a zbaveny nečistot ultrazvukovou čističkou v acetonové lázni. V každém stavu materiálu byla mikrotvrdomost měřena na 8 různých místech celého povrchu vzorku a každému vpichu byly měřeny délky obou úhlopříček U_1 , U_2 . Pomocí softwaru byly vypočítány hodnoty mikrotvrdomosti pro každou naměřenou dvojici délek úhlopříček. Takto bylo dosaženo celkem 8 hodnot mikrotvrdomosti, ze kterých pak byla vypočtena průměrná hodnota pro daný stav materiálu a směrodatná odchylka měření, resp. mezní chyba měření.

10.3 Elektrická rezistometrie

Rezistivita (měrný elektrický odpor) ρ je materiálová konstanta charakterizující vodivostní či odporové vlastnosti látek vedoucích elektrický proud (pro danou teplotu měření). Měření rezistivity můžeme relativně rychle nedestruktivním způsobem získat nepřímé informace o mikrostruktúře studovaných materiálů a jejich změnách [118].

Pohyblivost nositelů elektrického náboje v krystalu (jak jsou elektrony brzděny rozptylovými procesy) je rozhodující pro hodnotu rezistivity v kovech. Ke zvyšování rezistivity dochází např. přítomností geometrických poruch mříže, jako jsou vakance, intersticiály apod. Mezi elektrickým odporem R a rezistivitou ρ platí vztah [118]:

$$R = \rho\phi, \quad (10.2)$$

kde ϕ je tzv. *tvarový faktor*, který je dán geometrií vzorku a lze ho vypočítat jako podíl aktivní délky vzorku l a plochy příčného řezu vzorku S .

Pomocí *Bolzannovy transportní rovnice* mohou být popsány časové změny rozptylu, resp. *rozdělovací funkce* elektronů v krystalu [118]. Řešením této rovnice v aproximaci relaxační doby (jak rychle se systém vrací zpět do rovnovážného stavu) můžeme dojít ke vztahu pro rezistivitu ρ . V nejjednodušším případě dostáváme [118]:

$$\rho = \frac{m_e}{ne^2} \cdot \frac{1}{\tau}, \quad (10.3)$$

kde n je koncentrace vodivostních elektronů, m_e hmotnost elektronu, e elementární náboj a τ relaxační doba. Relaxační dobu τ můžeme za předpokladu, že neuvažujeme efekt elektron–fononové interakce, vyjádřit jako [118]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_p}, \quad (10.4)$$

kde τ_m (resp. τ_p) je relaxační doba způsobená rozptylem elektronů na fononech (resp. na geometrických poruchách mříže).

Rezistivita kovů je při pokojové teplotě určena především interakcí vodivostních elektronů s kmity mříže. Za předpokladu aktivity rozptylových mechanismů ji můžeme zapsat jako součet dvou nezávislých členů uváděný jako *Matthiessenovo pravidlo* [118–120]:

$$\rho(T) = \rho_m(T) + \rho_p, \quad (10.5)$$

kde $\rho_m(T)$ je teplotně závislá složka rezistivity daná elektron–fononovou interakcí, ρ_p je teplotně nezávislá složka rezistivity, jejíž velikost je dána typem, množstvím a uspořádáním geometrických poruch mříže. Složku ρ_p tedy můžeme vyjádřit jako součet členů, které přísluší jednotlivých typům poruch k (složku označme ρ_k) a lze říci, že příspěvky ρ_k jsou navzájem nezávislé:

$$\rho_p = \sum_k \rho_k. \quad (10.6)$$

Pro nízké koncentrace c_k poruch typu k lze předpokládat závislost [120]:

$$\rho_k = \beta_k \cdot c_k. \quad (10.7)$$

Pro zbytkovou rezistivitu tedy platí:

$$\rho_p = \sum_k \beta_k \cdot c_k, \quad (10.8)$$

kde konstanta úměrnosti $\beta_k \geq 0$ je teplotně a koncentračně nezávislá [118, 120].

Pokud provádíme měření rezistivity vždy při téže teplotě T_m , celková změna rezistivity $\Delta\rho$ je pak dána pouze změnou složky ρ_p [118]:

$$\Delta\rho(T) = \Delta\rho_p, \quad (10.9)$$

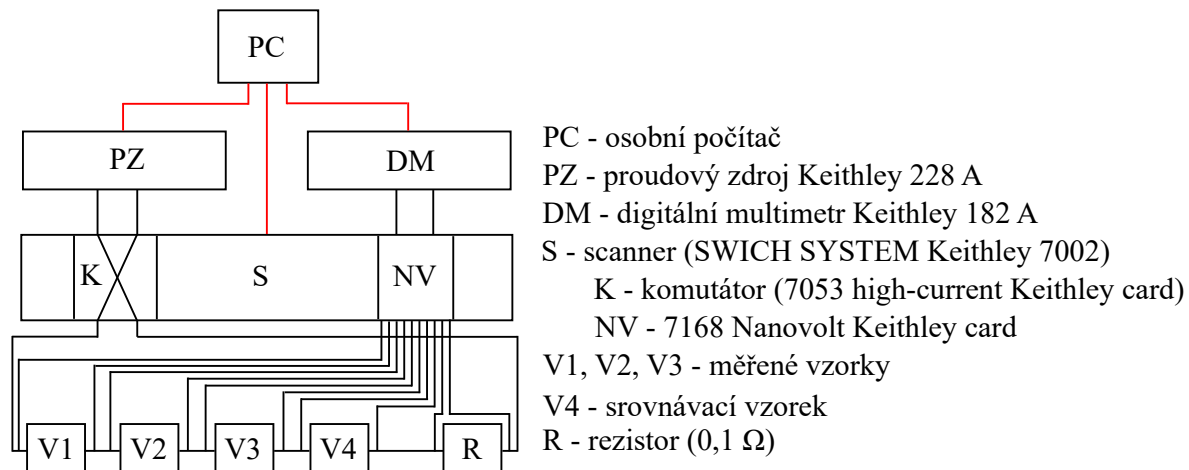
pro relativní změny ρ platí [118]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho T_m} = \frac{\Delta\rho_p}{\rho T_m + \rho_p}, T_m = konst. \quad (10.10)$$

Ze vztahu 10.10 je zřejmé, že relativní změna rezistivity s klesající teplotou měření roste, a je tedy výhodné provádět měření při nízkých teplotách, např. v lázni kapalného dusíku (-196°C) nebo helia (-269°C).

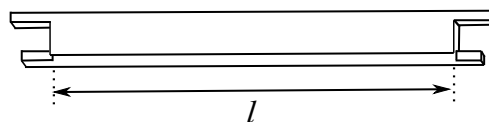
Rezistivita studovaných materiálů byla měřena tzv. *stejnoseměrnou přímou čtyřbodovou metodou* v lázni kapalného dusíku a ethanolu (pokojové teploty). Tato metoda je založená na současném měření proudu I procházejícího vzorkem a napětí U na

vzorku. Schéma rezistometrické aparatury je uvedeno na Obr. 10.3. Při tomto uspořádání experimentu byly relativní změny rezistivity určovány až s řádovou přesností 10^{-4} . Sestavení aparatury umožňuje měřit zároveň až tři vzorky, ke kterým je sériově připojen kontrolní (srovnávací) vzorek s podobným odporem. Srovnávací vzorek slouží ke korekcím nestability teplot lázni použitých při měření.



Obrázek 10.3: Schéma měřící aparatury pro rezistometrické měření [121]

Vzorky pro měření rezistivity byly upraveny do tvaru tzv. *H-hranolů* (viz Obr. 10.4), kde l představuje jejich aktivní délku. Vliv parametrů vzorku (šířky, aktivní délky a velikosti kontaktů) na chybu měření rezistivity byl určován v [122]. Ukazuje se, že pokud je aktivní délka vzorku > 6 cm a jeho šířka < 6 mm, je chyba měření elektrické rezistivity (při šířce kontaktů 1 mm) < 10 % [122]. Pro aktivní délku vzorku ~ 10 cm a šířku ~ 6 mm, je chyba měření ~ 5 %, naopak např. pro aktivní délku vzorku ~ 4 cm a šířku ~ 6 mm, je chyba měření ~ 20 % [122]. Různá velikost kontaktů při aktivní délce vzorku ~ 6 cm a větší, nemá na chybu měření téměř žádný vliv [122]. Z měření [122] plyne, že úzký vzorek se širokými kontakty zajistí více homogenní elektrické pole.



Obrázek 10.4: Schématický náčrt vzorku

Výpočet hodnoty odporu se při daném směru proudu získává z deseti dvojic hodnot proudu a napětí změřených automaticky bezprostředně po sobě a uložených do paměti počítače. Tímto způsobem je odpor měřen pětkrát pro oba směry proudu. Odpor všech vzorků byl měřen také v lázni etanolu pokojové teploty (~ 25 $^{\circ}\text{C}$). Pomocí takto získaných hodnot lze vypočítat tzv. *RRR parametr*, který vypovídá o efektivní čistotě materiálu a je definovaný vztahem [118]:

$$RRR = \frac{R(25^{\circ}\text{C})}{R(-196^{\circ}\text{C})} \quad (10.11)$$

Z hodnot odporu měřeného vzorku R_m a srovnávacího vzorku R_s se určuje poměr P , pro který platí [118]:

$$P = \frac{R_m}{R_s} = \frac{\rho_m \phi_m}{\rho_s \phi_s}, \quad (10.12)$$

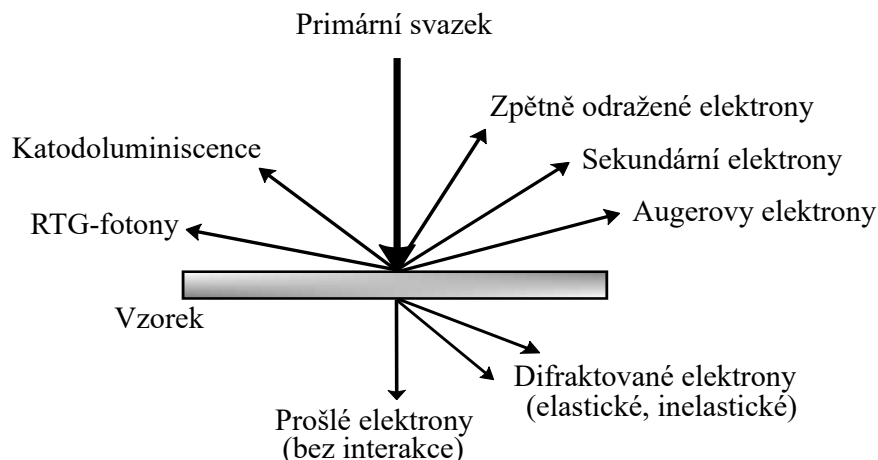
kde ρ_m , ρ_s jsou rezistivity měřeného a srovnávacího vzorku a ϕ_m , ϕ_s jsou jejich tvarové faktory. Vzorky pro rezistometrická měření byly nařezány pomaloběžnou kotoučovou pilou s chlazením a následně dopilovány pilníkem do tvaru H-hranolů. Aktivní délka vzorků byla cca 7 cm.

10.4 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Díky transmisní elektronové mikroskopii (TEM) můžeme při analýze tenkých vzorků získat důležité informace o stavu mikrostruktury. Elektronový mikroskop je obdobou optického mikroskopu, kde je světlo nahrazeno elektronovým svazkem a optické čočky elektromagnetickými čočkami. Vlnové délky urychlovaných elektronů ($\approx 10^{-3}$ nm pro urychlovací napětí 200 kV [123]) jsou o mnoho řádů menší, než má viditelné světlo, proto má také elektronový mikroskop mnohem vyšší rozlišovací schopnost a může dosáhnout zvětšení až 1000000x. Elektrony musí vzorkem procházet (jejich energie je řádu 10^5 eV [123]) a vytvářet mikroskopický obraz. Emisi elektronů zajišťuje nejčastěji katoda z tenkého wolframového drátku průměru 0,1 mm ve tvaru písmene V, která je rozžhavená na teplotu ~ 2800 K [123].

Elektrony uvnitř vzorku podstupují pružné (se zanedbatelnou výměnou kinetické energie) a nepružné interakce (elektronové excitace) [124, 125]. Po dopadu primárního svazku na vzorek vznikají v transmisním elektronovém mikroskopu různé signály, které jsou znázorněny na Obr. 10.5. Pokud je zkoumaný materiál krystalický, dochází na příhodně orientovaných krystalových rovinách k difrakci elektronů. Dopadají-li elektronové paprsky na vzorek rovnoběžně, svazky elektronů difraktovaných na různých systémech krystalových rovin jsou také rovnoběžné a objektivovou čočkou jsou fokusovány do bodů v zadní ohniskové rovině, kde vytvářejí Fraunhoferův difrakční obraz [124].

Pro mikroskopické studie studovaných materiálů byl použit transmisní elektronový mikroskop a elektronová difrakce (ED) JEOL JEM 2000 FX. Vzorky byly vyžihány do požadovaného stavu a poté upraveny elektrickou jiskrou do tvaru terčků o průměru 3 mm a ručně zbroušeny na tloušťku 0,15 mm. Aby bylo možné vzorky prosvítit proudem elektronů, byly ještě doleštěny zařízením TenuPol pro automatické ztenčování vzorků pro transmisní elektronovou mikroskopii. Vzorky byly současně leštěny na obou stranách, aby byla získána tenká folie s co nejmenším otvorem ve středu vzorku.



Obrázek 10.5: Signály vznikající v transmisním elektronovém mikroskopu [124]

10.5 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Povrch vzorků při velkém zvětšení byl studován pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). K zobrazení tvaru povrchu vzorku jsou využívány *sekundární elektrony*, které jsou důsledkem interakcí primárních elektronů (elektrony uvolněné elektronovou tryskou, procházející tubusem mikroskopu a dopadající na vzorek) s atomy vzorku. Energie sekundárních elektronů je velmi nízká oproti energii primárních elektronů. Interakcí primárních elektronů s atomy vzorku vznikají zpětně odražené elektrony, které se používají k získávání informací o prvkovém složení vzorku. Energie zpětně odražených elektronů je srovnatelná s energií primárních elektronů [126].

Zvětšení skenovacího elektronového mikroskopu je díky absenci zvětšovací čočky dáno poměrem skenované plochy na povrchu preparátu k velikosti monitoru. Čím menší oblast tedy dokáže elektronový svazek na povrchu vzorku „vyraštovat“, tím většího zvětšení je možné dosáhnout.

Pro experimentální studium slitin vybraných pro tuto práci byly použity skenovací elektronové mikroskopy TESCAN MIRA I LMH, resp. FEI Quanta 200FEG a MIRA I Schottky FE–SEMH. Vzorky byly nařezány pomaloběžnou kotoučovou pilou s chlazením na kvádry o velikosti hran ~ 2 cm. Jejich povrch byl poté vyleštěn brusnými papíry s různou hrubostí a v posledním kroku diamantovou pastou na sametovém kotouči. Vzorky byly nakonec opláchnuty v destilované vodě a důkladně osušeny. Takto připravené vzorky byly příslušným žihacím režimem vyžihány do požadovaného stavu, zakaleny v dusíkové lázni, resp. ve vodě o pokojové teplotě a do doby experimentálního měření uskladněny v kapalném dusíku.

10.6 Metoda zpětně odražených elektronů (EBSĐ)

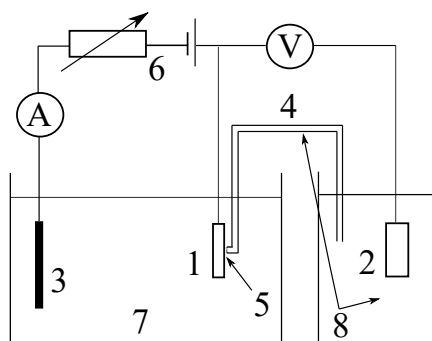
Velikost zrn a jejich orientace, resp. rekrystalizační chování bylo studováno pomocí metody zpětně odražených elektronů (EBSĐ). Pro EBSĐ jsou nejdůležitějším signálem vzniklým interakcí primárních elektronů se vzorkem zpětně odražené elektrony s nízkou ztrátou energie. Je třeba, aby energie byla rovna nebo větší než 90 % energie primárních elektronů [127]. Ztráta kinetické energie zpětně odražených elektronů je závislá na počtu podstoupených kolizí s elektronovým obalem atomů vzorku nebo s mrakem volných elektronů [127].

Na stínítku poté vznikají *Kikuchiho linie* (mechanismus jejich vzniku je detailně popsán např. v [127]), které jsou následně indexované použitím *Houghovy transformace* [127]. Samotná indexace bývá plně automatizovaná.

Měření metodou zpětně odražených elektronů bylo provedeno pomocí JEOL JSM 7600F skenovacího mikroskopu vybaveného Nordly EBSĐ detektorem. Vzorky byly vyleštěny a připraveny stejným způsobem jako pro pozorování pomocí SEM, v posledním kroku byly navíc vyleštěny pomocí elektrolytického leštiče ELYANA 230 použitím 5 obj% HClO_4 a 1,5 obj% roztoku HNO_3 v $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Měření probíhala ve spolupráci se Strojní fakultou Českého vysokého učení technického v Praze.

10.7 Potenciodynamická polarizace

Korozní charakteristiky byly měřeny elektrochemickou metodou – *potenciodynamické polarizace*. Touto metodou lze charakterizovat kovový vzorek na základě závislosti proudové hustoty na potenciálu vzorku vůči referenční elektrodě. Potenciál vzorku E se postupně posouvá anodickým (nebo katodickým) směrem. Měřený vzorek se tedy chová jako anoda, přičemž koroduje nebo vytváří oxidickou vrstvu [128]. Schéma měřící aparatury je zobrazeno na Obr. 10.6.

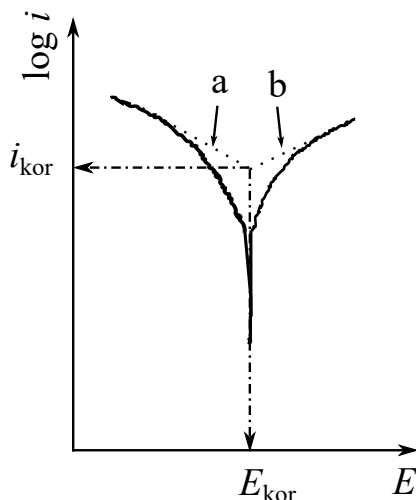


- 1 - vzorek 2 - referenční elektroda 3 - pracovní elektroda
 4 - solný můstek 5 - polopropustná membrána 6 - regulační prvek
 7 - elektrolyt 8 - roztok vlastních iontů referenční elektrody

Obrázek 10.6: Schéma měřící aparatury [128]

Ponoříme-li kovový vzorek do kapaliny (elektrolytu) dojde vůči referenční elektrodě k ustálení jeho potenciálu na určité hodnotě (OCP – Open Circuit Potential), která se rovná hodnotě korozního potenciálu E_{kor} . Při E_{kor} se na povrchu vzorku vytváří anodické a katodické proudy stejné velikosti, vzorek je v rovnováze s prostředím. Potenciál E_{kor} je definován jako potenciál, při kterém se rovnají oxidační a redukční rychlost. Je-li vzorek mírně polarizován v kladném směru, bude pracovat více jako anoda, tj. zvýší se anodický proud na úkor katodického [128]. K polarizaci vzorku dojde použitím regulovatelného vnějšího zdroje napětí, kdy je vzorek donucen posunout se na jiný potenciál než E_{kor} . Pokračováním polarizace vzorku v kladném směru se katodická složka stane zanedbatelná vůči anodické složce [128]. Probíhá-li polarizace v opačném (záporném) směru, zanedbatelnou se stane anodická složka vůči katodické složce [128].

Z naměřených hodnot byly sestrojeny závislosti absolutní hodnoty proudové hustoty (v logaritmickém měřítku) na potenciálu vzorku vůči referenční elektrodě. Korozní potenciál E_{kor} a korozní proudová hustota i_{kor} byly určovány tzv. *Tafelovou metodou* [128], kdy se vyhodnotí sklon anodické a katodické části potenciodynamické křivky (viz Obr. 10.7). Průsečík obou tečen určuje korozní charakteristiku materiálu v daném prostředí. Korozní potenciál udává odolnost kovu vůči korozi a korozní proudová hustota určuje rychlost korozního procesu [128].



Obrázek 10.7: Stanovení charakteristických veličin Tafelovou metodou; a) anodická část, b) katodická část [128]

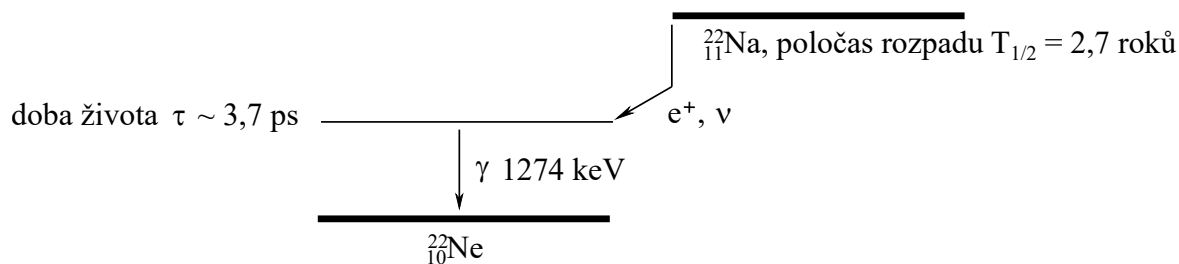
Měření korozní odolnosti vzorků probíhalo v rámci praktické stáže programu Erasmus+ v Německu na Institut für Materialprüfung und Werkstofftechnik Dr. Neubert GmbH, Clausthal-Zellerfeld. Pro měření byla použita tříelektrodová aparatura připojená k Wenking M Lab potenciometru kontrolovaného počítačem. Jako elektrolyt byl použit roztok 0,1M NaCl pokojové teploty. OCP byl měřen po dobu 15 minut v elektrolytu bez průchodu proudem vzorkem. Referenční elektrodou byla saturovaná kalomelová

elektroda (SCE). Vzorčky byly pomaloběžnou kotoučovou pilou s chlazením nařezány na kvádry velikosti 1 cm x 1 cm x 2 cm a zality do pryskyřice. Povrch vzorku o velikosti 1 cm² byl poté vyleštěn brusnými papíry zrnitosti 50 až 2400 a opláchnut v destilované vodě. Polarizační křivky byly měřeny v rozmezí -400 mV do -1800 mV rychlostí 20 mV/min.

10.8 Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS)

Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS) využívá jako sondu ke studiu struktury materiálů pozitron. Pozitrony jsou v pevných látkách anihilovány elektrony a emitované anihilační záření nese informaci o parametrech anihilačního procesu [129]. Hlavní charakteristikou je *doba života pozitronu* a *Dopplerův posuv* energie anihilačních fotonů. Pozitron implantovaný do dokonalého krystalu je delokalizovaný v krystalové mříži a pozitronová hustota má poté formu modulované rovinné vlny [129]. Defekty krystalické mříže spojené s volným objemem, jako jsou vakance, dislokace či hranice zrn, představují pro pozitron potenciálové jámy a mohou vést k jeho záchytu. Může tedy dojít ke vzniku vázaného stavu pozitronu v defektu a takto zachycené pozitrony mají delší dobu života než ty delokalizované v krystalické mříži [129]. Lokální elektronová hustota v místě defektu určuje dobu života pozitronu. Do spektra dob života pozitronů v daném materiálu přispívá každý stav pozitronu exponenciální komponentou [129]. Pokud změříme doby života těchto exponenciálních komponent, jsme schopni poté identifikovat různé typy defektů ve studovaném materiálu a jejich koncentrace [129].

Jako zdroj pozitronů slouží radioizotopy, které se rozpadají $\beta+$ rozpadem, nejšastěji $^{22}_{11}\text{Na}$, jehož střední hodnota kinetické energie emitovaných pozitronů je ~ 270 keV a maximální energie $E_{max} = 0,54$ MeV [129]. Rozpad jádra je znázorněn na Obr. 10.8. Pozitronová anihilační spektroskopie byla provedena ve spolupráci s Katedrou fyziky nízkých teplot MFF UK.

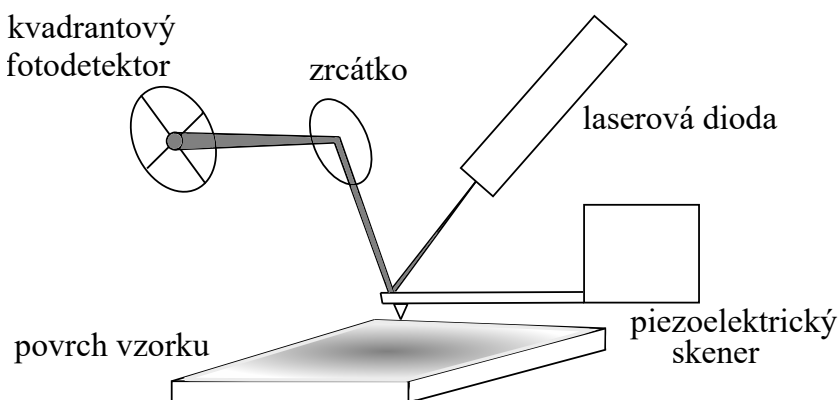


Obrázek 10.8: Rozpadové schéma jádra $^{22}_{11}\text{Na}$ [129]

10.9 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (AFM) byla použita pro mapování rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. Tyto síly jsou vyvolány těsným přiblížením hrotu k povrchu vzorku, čímž vzniká přitažlivá nebo odpudivá síla způsobující ohyb raménka s hrotem [130]. Ohnutí je následně snímáno citlivým detekčním zařízením, zpravidla laserovou diodou a fotodetektozem. Laserová dioda vytváří skvrnu konečné velikosti dopadající na špičku raménka a odražené světlo dopadá na citlivý fotodetektor, který je rozdělen na čtyři části [130]. Díky posunu odražené stopy způsobeného ohybem raménka energie v jednotlivých kvadrantech nebudou stejné. Z jejich velikostí je pak možno určit vychýlení [130]. Můžeme detekovat pohyb skvrny také v horizontálním směru – tedy zkrut. Princip detekce je schématicky uveden na Obr. 10.9. Na hrot, který je v těsné blízkosti povrchu vzorku působí především krátkodosahové odpudivé síly elektrostatického původu a dlouhodosahové, přitažlivé van der Waalsovy síly (síly dipól–dipólové interakce) [130].

Mikroskopie atomárních sil byla provedena ve spolupráci s Fakultou chemicko-technologickou Univerzity Pardubice.



Obrázek 10.9: Princip detekce AFM [130]

Kapitola 11

Studované materiály

11.1 Specifikace studovaných slitin

Předmětem studia byly lehké vytvrditelné hliníkové slitiny typu Al–Zn–Mg(–Cu), kdy byl studován vliv příměsí skandia (Sc) a zirkonia (Zr) na fázové transformace. Materiály byly připraveny ve SVÚM a.s., Čelákovice, litím do kokily a následným pozvolných chladnutím při pokojové teplotě (RT). Tímto procesem byly odlity bloky o velikosti hran $\sim 15 \times 10 \times 2$ cm jejichž chemické složení v hm% je uvedeno v Tab. 11.1.

Fázové transformace probíhající ve slitinách mohou být ovlivněny tepelnou či mechanickou přípravou materiálů. Z tohoto důvodu byly vzorky studované nejen ve stavu po odlití (tzv. as-prepared či as-cast stav), ale i po různých tepelných či mechanických úpravách. Bližší specifikace těchto úprav i se zavedeným označením používaným v práci jsou uvedeny v Tab. 11.2.

	Al	Zn	Mg	Cu	Sc	Zr	Fe, Si	Mn
AlZnMg	bal.	5,34	3,18	-	-	-	0,03	0,05
AlZnMgScZr	bal.	5,30	3,20	-	0,20	0,10	0,04	0,06
AlZnMgCu	bal.	6,60	3,00	1,90	-	-	0,20	-
AlZnMgCuScZr	bal.	6,20	2,90	1,80	0,23	0,19	0,20	-

Tabulka 11.1: Chemické složení studovaných slitin v hm%

Deformace (válcování) materiálů za studena bylo provedeno pomocí elektrického válcovacího stroje MDM LS120 s jedním pohyblivým válcem. Stupeň deformace lze manuálně nastavit s maximální přesností 0,1 mm, rychlost válcování stroje je konstantní, $4 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Válcování za tepla sestávalo ze zahřívání materiálu na dané teplotě (po určitou dobu) pomocí vysokoteplotní temperovatelné desky PZ38–3T, následném zválcování a zakalením materiálu do vody o pokojové teplotě. Celý proces deformace netrval déle než 5 sekund. Homogenizace (rozpuštěcí žíhání) materiálů probíhalo ve vysokoteplotní elektricky řízené odporové muflové peci s ochrannou atmosférou argonu.

Žihání vzorků bylo zakončeno kalením do vody o pokojové teplotě.

V práci byl také studován vliv přirozeného stárnutí na probíhající fázové transformace v materiálech, po žihání byly proto vždy vyhotoveny dva kusy vzorků. Jeden, který byl vystaven procesu přirozeného stárnutí na pokojové teplotě a druhý, ve kterém bylo tomuto procesu zabráněno uchováváním do doby experimentálního měření v kapalném dusíku.

Označení	Popis procedury
AC	as-cast stav, materiál po odlití
CR	materiál válcovaný za studena s celkovou redukcí 10, resp. 21 % (CR10, resp. CR21)
HR10	materiál válcovaný za tepla (300 °C/60 min) s celkovou redukcí 10 %
NA	tepelně upravený materiál vystavený přirozenému stárnutí na pokojové teplotě (RT)

Tabulka 11.2: Specifikace tepelných a mechanických úprav studovaných materiálů

11.2 Tepelné zpracování vzorků

Různé stavy vzorků studovaných materiálů, jichž bylo docíleno žiháním, byly připraveny pro zkoumání fázových transformací v teplotním intervalu RT až 500 °C. Jednotlivé stavy materiálů se liší teplotou žihání a dobou, po kterou jsou této teplotě vystaveny. Materiály byly měřeny ve dvou režimech v tzv. *izochronním* a *izotermickém*.

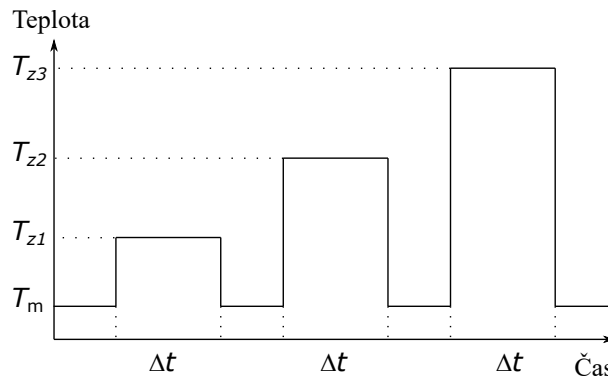
11.2.1 Izochronní žihací režim

Izochronní žihací režim spočívá v konstantním nárůstu teploty žihání, které jsou vzorky vystaveny po dobu neměnných časových úseků, jak je schematicky naznačeno na Obr. 11.1. T_z značí teplotu žihání, T_m značí teplotu měření, Δt značí dobu žihání.

Izochronní žihání probíhalo v teplotním intervalu 20–480 °C, což vyžadovalo použití dvou různých žihacích zařízení, lázně silikonového oleje s regulátorem teploty a odchylkou $\pm 0,5$ °C a laboratorní odporové muflové pece s ochrannou Ar atmosférou. Žihání bylo vždy zakončeno kalením do tekutého dusíku, pro případ lázně silikonového oleje, resp. do vody o pokojové teplotě pro žihání v laboratorní muflové peci. Časová prodleva mezi žiháním a kalením nepřesahovala 3 s. Takto připravený materiál byl do doby experimentálního měření uskladněn při teplotě kapalného dusíku.

Pro experimentální měření rezistivity a mikrotvrlosti slitin vybraných pro tuto práci byly použity izochronní žihací režimy 20 °C/20 min, resp. 30 °C/30 min (efektivní rychlosti 1 °C/min). Měření rezistivity i mikrotvrlosti bylo nejprve provedeno při

pokožové teplotě, poté byly vzorky izochronně žíhány. Počáteční teplota žíhání byla $T_P = 80\text{ °C}$, resp. $T_P = 90\text{ °C}$, žíhání probíhalo po dobu 20, resp. 30 min, teplota žíhání byla navyšována o 20 °C , resp. 30 °C . Po uplynutí této doby byly vzorky rychle zakaleny v dusíkové lázni a následně bylo provedeno měření elektrické rezistivity, resp. mikrotvrdomosti. Dalším krokem bylo zvýšení teploty žíhání o 20 °C , resp. 30 °C . Doba žíhání vzorků byla opět 20 min, resp. 30 min, poté následovalo zakalení vzorků v lázni kapalného dusíku a měření elektrické rezistivity, resp. mikrotvrdomosti materiálů. Tento postup byl opakován až do konečné teploty žíhání.

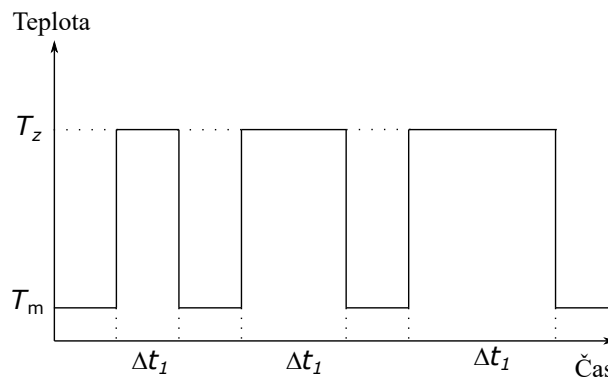


Obrázek 11.1: Schéma izochronního žíhacího režimu

11.2.2 Izotermický žíhací režim

Principem izotermického žíhacího režimu je dlouhodobé žíhání vzorků na jedné konkrétní teplotě. Schéma izotermického žíhacího režimu je znázorněno na Obr. 11.2, kde T_Z značí teplotu žíhání, T_m značí teplotu měření, Δt značí dobu žíhání.

Izotermické žíhání probíhalo v laboratorní muflové elektrické odporové peci s ochrannou argonovou atmosférou. Zkoumané materiály byly ihned po žíhání zakaleny do vody o pokojové teplotě. Takto upravený materiál byl do doby experimentálního měření skladován v kapalném dusíku.



Obrázek 11.2: Schéma izotermického žíhacího režimu

Kapitola 12

Výsledky a diskuze

12.1 Slitiny AlZnMg(ScZr) AC a CR21

Vliv společného přídavku skandia (Sc) a zirkonia (Zr) a vliv přípravy materiálu na precipitační procesy slitin AlZnMg(ScZr) byl studován v litém stavu (as-cast, AC) a po válcování za studena s celkovou redukcí 21 % (CR21). Vzorčky slitin byly pro měření mikrotvrlosti a rezistometrická měření žhánány v izochronním režimu 20 °C/20 min, resp. 30 °C/30 min v intervalu teplot 25–460 °C (resp. 450 °C).

12.1.1 Charakterizace výchozího stavu

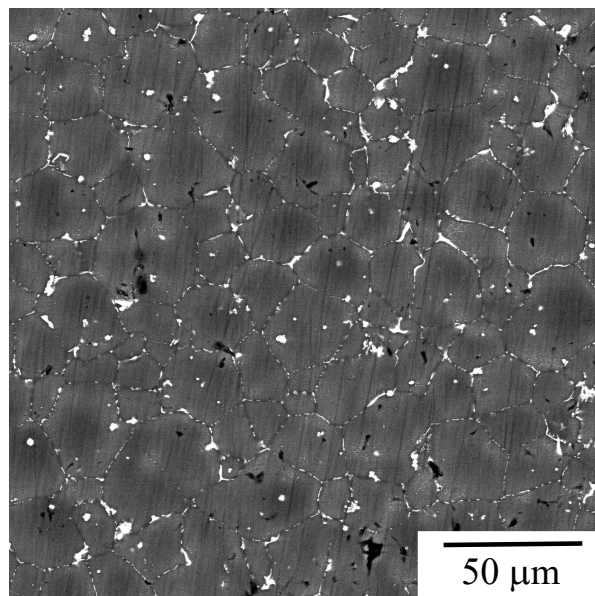
Výchozí hodnoty mikrotvrlosti a rezistivity slitin AlZnMg(ScZr) AC a CR21 jsou uvedené v Tab. 12.1 [131]. Válcování za studena má pozitivní vliv na výchozí hodnoty mikrotvrlosti obou studovaných slitin, naopak vliv příměsí Sc, Zr zde patrný není. Vyšší hodnoty rezistivity u slitiny AlZnMgScZr oproti AlZnMg jsou pravděpodobně způsobeny přítomností příměsí Sc, Zr a také vyšším obsahem Mn a Fe (jak bylo zjištěno pomocí EDS).

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie v obou studovaných slitinách AC byla na hranicích (sub)zrn pozorovaná eutektická fáze bohatá na Zn a Mg [131, 132]. Na Obr. 12.1 je snímek ze SEM slitiny AlZnMgScZr ve výchozím stavu zobrazující eutektickou fázi v příslušném měřítku. Pomocí transmisní elektronové mikroskopie bylo ve slitině AlZnMgScZr AC zjištěno, že příměsí Sc, Zr nejsou homogenně rozloženy, ale

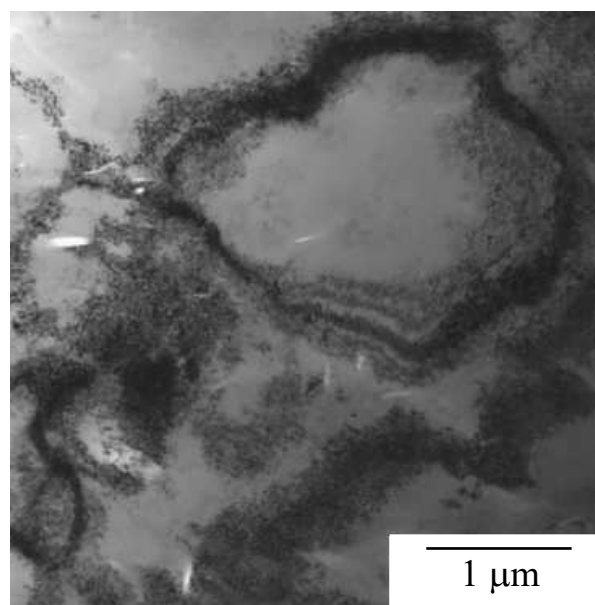
	AlZnMg		AlZnMgScZr	
	HV0.5	RESI	HV0.5	RESI
AC	135 ± 4	(27,2 ± 0,2) nΩ·m	132 ± 2	(29,8 ± 0,2) nΩ·m
CR21	158 ± 2	(28,7 ± 0,2) nΩ·m	155 ± 2	(31,3 ± 0,2) nΩ·m

Tabulka 12.1: Výchozí hodnoty mikrotvrlosti (HV0.5) a rezistivity (RESI) slitin AlZnMg(ScZr) AC a CR21

koncentrované v náhodně rozmístěných oblastech a společně se Zn a Mg se také vyskytují v částicích na hranicích zrn [131]. Tyto částice mají složení blízké eutektické fázi bohaté na Zn a Mg, která byla pozorovaná v těchto slitinách pomocí SEM [131]. Ve slitinách AC bylo pomocí TEM pozorované pouze malé množství dislokací, po válcování za studena hustota dislokací rapidně vzrostla a vyskytovaly se zejména na/okolo hranic zrn (viz Obr. 12.2) [131]. Kromě zmíněné eutektické fáze nebyly ve výchozích stavech slitin AlZnMg(ScZr) AC a CR21 pozorované žádné další fáze a/nebo částice.



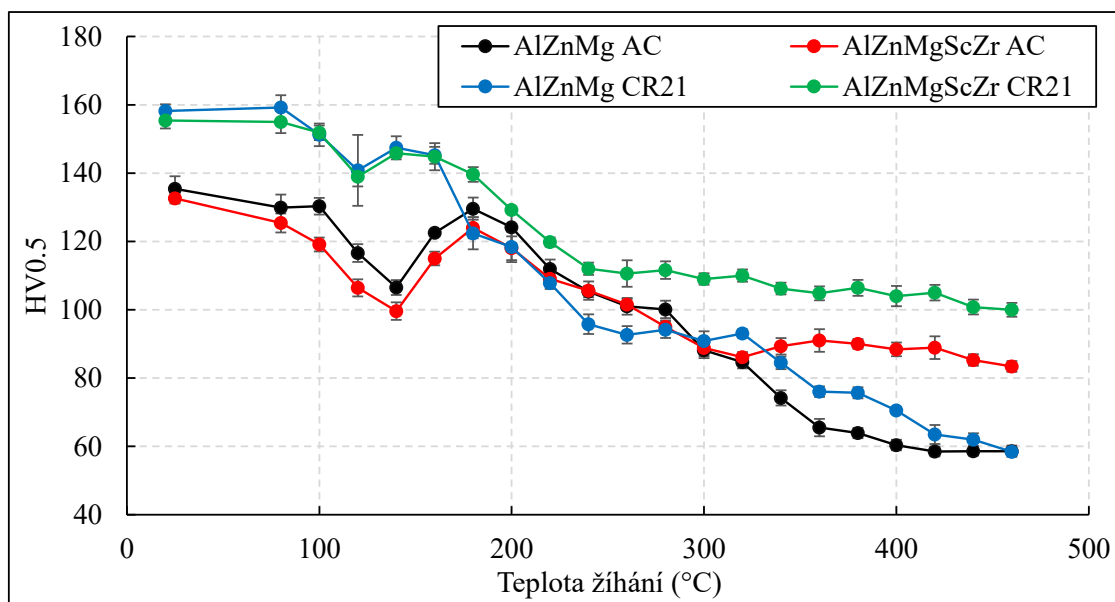
Obrázek 12.1: Snímek ze SEM výchozího stavu slitiny AlZnMgScZr AC [132]



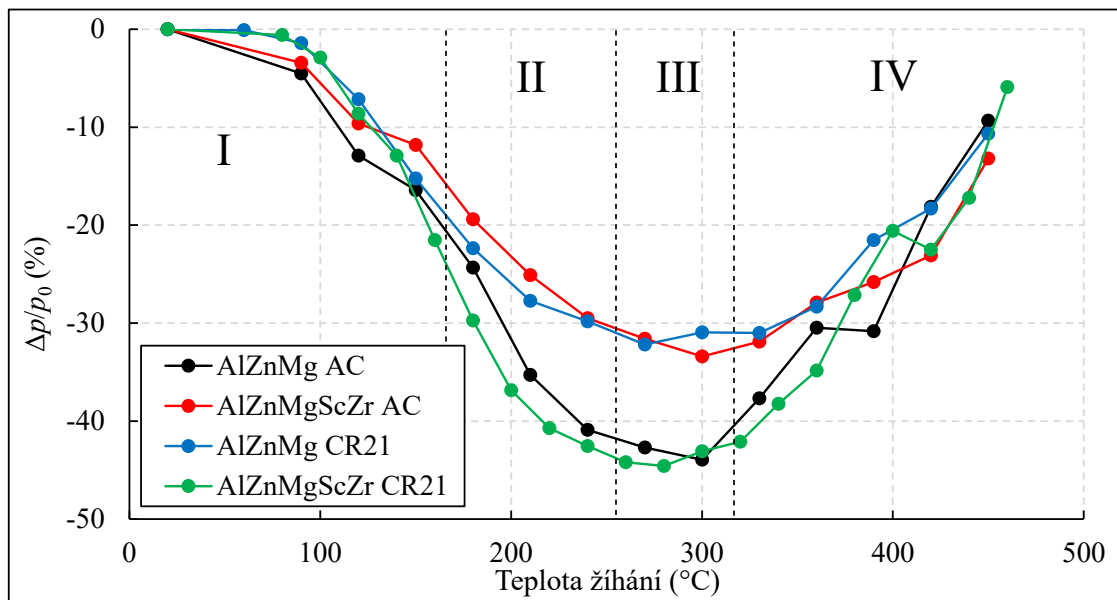
Obrázek 12.2: Snímek z TEM výchozího stavu slitiny AlZnMgScZr CR21 [131]

12.1.2 Charakterizace pomocí neizotermického žíhání

Izochronní žíhací křivky mikrotvrdomosti HV0.5 a relativní změny rezistivity slitin AlZnMg(ScZr) AC a CR21 jsou zobrazeny na Obr. 12.3 a 12.4 [131]. Hodnoty mikrotvrdomosti studovaných slitin pozvolna klesají až do lokálního minima na teplotě $\sim 120\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$. Dalším izochronním žíháním hodnoty mikrotvrdomosti slitin rostou až do maxima na teplotě $\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$. Lokální minimum a lokální maximum hodnot HV0.5 je u obou studovaných slitin posunuto směrem k nižším teplotám ($\sim 20\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$) vlivem válcování za studena. Při žíhání do $\sim 260\text{ }^\circ\text{C}$ není pozorovaný téměř žádný vliv příměsí Sc, Zr na hodnoty mikrotvrdomosti. Ve slitině AlZnMg při vyšších teplotách žíhání (než $260\text{ }^\circ\text{C}$) hodnoty mikrotvrdomosti postupně klesají až do teploty žíhání $460\text{ }^\circ\text{C}$ na rozdíl od slitiny AlZnMgScZr, kde zůstávají téměř konstantní. Rozdíl mezi hodnotami mikrotvrdomosti slitin AlZnMg a AlZnMgScZr je po žíhání do $460\text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta\text{HV}0.5 \approx 22$ ve stavu AC a $\Delta\text{HV}0.5 \approx 40$ ve stavu CR21. U slitiny AlZnMgScZr je během celého izochronního žíhání patrný vliv válcování za studena, u slitiny AlZnMg vliv válcování za studena při teplotách žíhání nad $180\text{ }^\circ\text{C}$ mizí. Křivku relativních změn rezistivity lze rozdělit na čtyři stádia (I–IV) – viz Obr. 12.4 [131]. Výrazný pokles relativních změn rezistivity směrem k minimu na teplotě $\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ je složen ze tří stádií (I–stádium do $\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$, II–stádium do $\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$, III–stádium do $\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$). Poté hodnoty prudce rostou (IV–stádium). Relativní změny rezistivity jsou více výrazné pro slitinu AlZnMg. Největší pokles relativních změn rezistivity odpovídá teplotnímu intervalu vytvrzovacího procesu pozorovanému v izochronních žíhacích křivkách mikrotvrdomosti na teplotě $\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ [131].



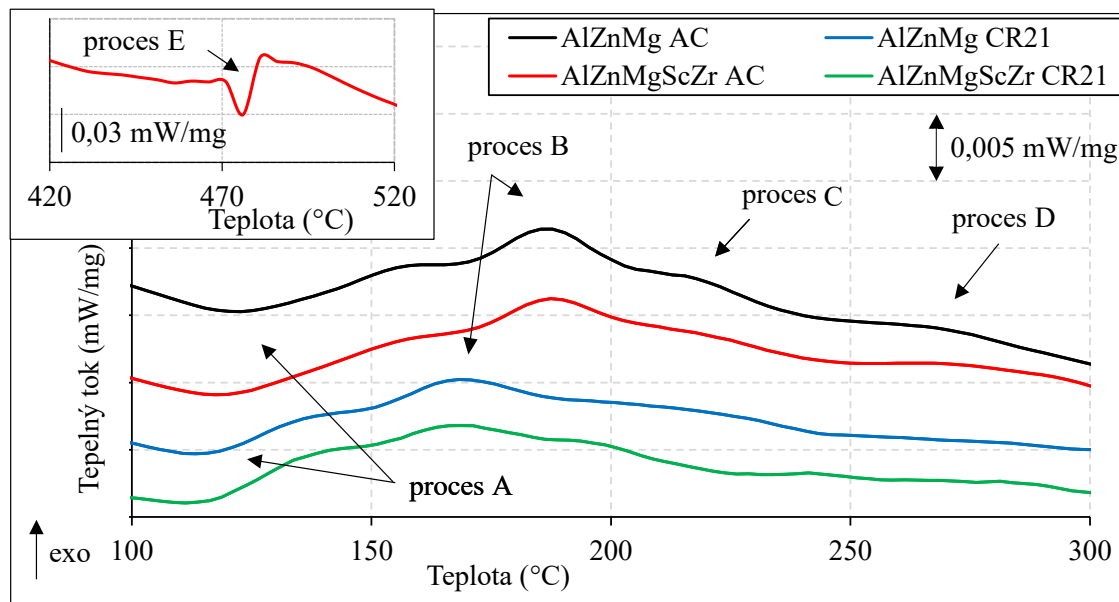
Obrázek 12.3: Izochronní žíhací křivky mikrotvrdomosti HV0.5 slitin AlZnMg(ScZr) AC a CR21 [131]



Obrázek 12.4: Graf relativních změn rezistivity slitin AlZnMg(ScZr) AC a CR21 [131]

Na Obr. 12.5 jsou znázorněny DSC křivky studovaných slitin AC a CR21 do teploty 300 °C v rychlosti ohřevu 1 °C/min. V křivkách jsou zřejmé čtyři tepelné procesy. Endotermický proces (proces A) je následovaný výrazným exotermickým procesem (proces B). Při teplotách vyšších než ~ 200 °C jsou v AC křivkách zřejmé ještě dva menší exotermické procesy (proces C a proces D). Žádné další tepelné efekty nebyly v DSC křivkách v rychlostech ohřevu 1, 2, 5, 10, 20 a 30 °C/min do teploty 450 °C pozorované. Výřez Obr. 12.5 ukazuje část DSC křivky slitiny AlZnMgScZr kolem teploty ~ 470 °C v rychlosti ohřevu 20 °C/min, kde je zřejmý endotermický proces (proces E). Charakter průběhu DSC křivek velmi dobře odpovídá výsledkům pozorovaným v [133–136]. Minima, resp. maxima pozorovaných procesů A, B se vlivem válcování za studena posouvají směrem k nižším teplotám.

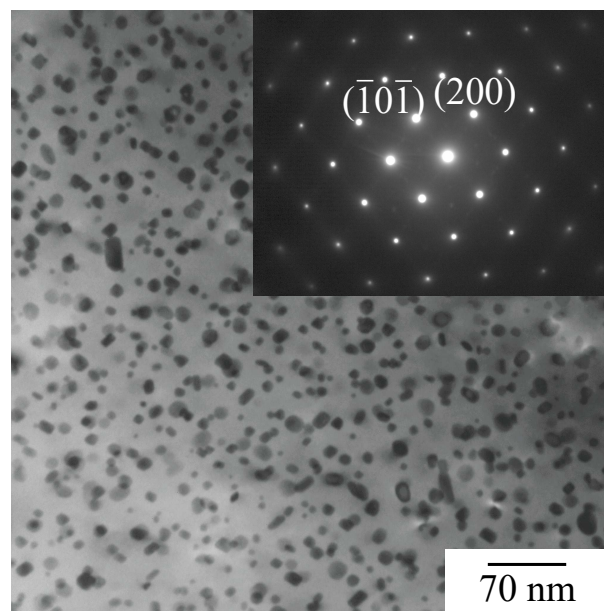
Je obecně známo, že klastry a/nebo GP zóny vznikají v Al slitinách během raných stádií rozpadu přesyceného tuhého roztoku. Jejich formování obvykle ovlivňuje relativní změny rezistivity, hodnoty (mikro)tvrdosti a tepelný tok [50,133,134,137,138]. Pozitronová anihilační spektroskopie slitiny AlZnMg AC ukázala, že pozitrony anihilují na klastrech a/nebo GP zónách s charakteristickou dobou života 0,213 ns [131]. Tato naměřená hodnota je ve velmi dobré shodě s výsledky zjištěnými pro záchyt pozitronů na GP zónách v [139]. Ke vzniku GP zón ve slitinách AlZnMg(ScZr) pravděpodobně došlo během chlazení materiálu po odlití. Z porovnání izochronních žhacích křivek mikrotvrdosti a relativních změn rezistivity slitin AC do teploty ~ 150 °C (viz Obr. 12.3 a 12.4) lze předpokládat, že v prvních stádiích dochází k rozpouštění klastrů (bohatých na Zn a Mg) a/nebo GP zón. Toto rozpouštění je spojeno s I–stádiem relativních změn rezistivity a poklesem hodnot mikrotvrdosti. První výrazný endotermický proces v DSC křivkách (proces A, viz Obr. 12.5) s minimem ve slitinách AC na teplotě ~ 120 °C



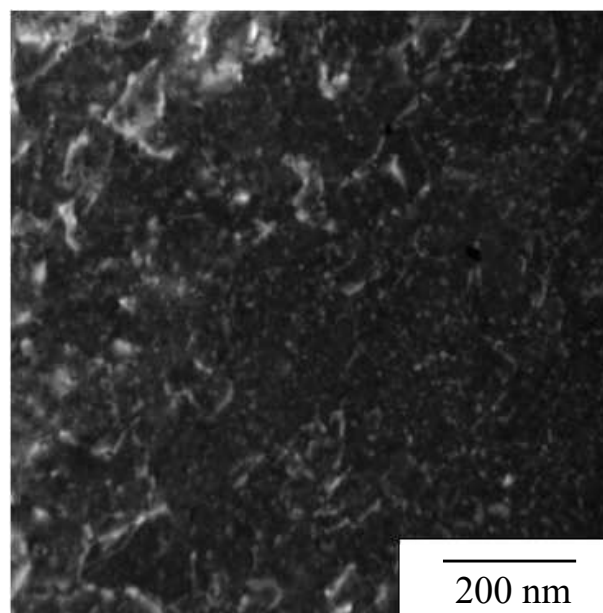
Obrázek 12.5: DSC křivky slitin AlZnMg(ScZr) AC a CR21 v rychlosti ohřevu $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do teploty $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, výřez znázorňuje detail DSC křivky slitiny AlZnMgScZr AC v rychlosti ohřevu $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ v okolí teploty $470\text{ }^{\circ}\text{C}$

(v rychlosti ohřevu $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) pravděpodobně odpovídá rozpouštění klastrů a/nebo GP zón. Tyto výsledky jsou ve shodě s DSC měřením slitin AA7012 (AlZnMgCu), kde byl v teplotním intervalu $90\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ pozorovaný endotermický proces (v závislosti na rychlosti ohřevu) a tomuto procesu je zde přiřazeno rozpouštění před-precipitačních fází (klastrů a/nebo GP zón), které vznikly během přirozeného stárnutí [139]. Efekt, který by odpovídal formování klastrů a/nebo GP zón nebyl během izochronního žhání v křivkách pozorován. Příměsi Sc a Zr nemají výrazný vliv na formování a/nebo rozpouštění klastrů bohatých na Zn a Mg a/nebo GP zón pravděpodobně v důsledku malé koncentrace těchto příměsí rozpuštěných v matici (velké množství příměsí je rozpuštěno v částicích bohatých na Zn, Mg, které byly pozorované na hranicích (sub)zrn) [131]. Vlivem válcování za studena došlo k posunu minima endotermického procesu (proces A) v DSC křivkách, stejně tak i posunu lokálního minima mikrotvrdoti v izochronních žhacích křivkách, směrem k nižším teplotám a tím tedy pravděpodobně k rozpouštění klastrů a/nebo GP zón dříve než ve slitinách AC.

Na Obr. 12.6 je snímek z TEM slitiny AlZnMg AC po izochronním žhání do teploty $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, který ukazuje částice metastabilní fáze η' s odpovídajícím difraktoqramem [132]. II–stádium relativních změn rezistivity, vzrůst hodnot mikrotvrdoti v teplotním intervalu $150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a výrazný exotermický proces B v DSC křivkách jsou pravděpodobně spojeny s precipitací těchto částic. Ve slitinách typu AlZnMg(Cu) bývá metastabilní fáze η' hlavní vytvrzující fází [133, 137, 140]. Pomocí TEM bylo zjištěno, že příměsi Sc a Zr nemají prakticky žádný vliv na precipitaci částic metastabilní fáze η' ve studovaných slitinách [131, 132]. Na Obr. 12.7 je snímek z TEM slitiny



Obrázek 12.6: Snímek TEM a ED slitiny AlZnMg AC izochronně vyžíhané do 210 °C zobrazující částice fáze η' [132]

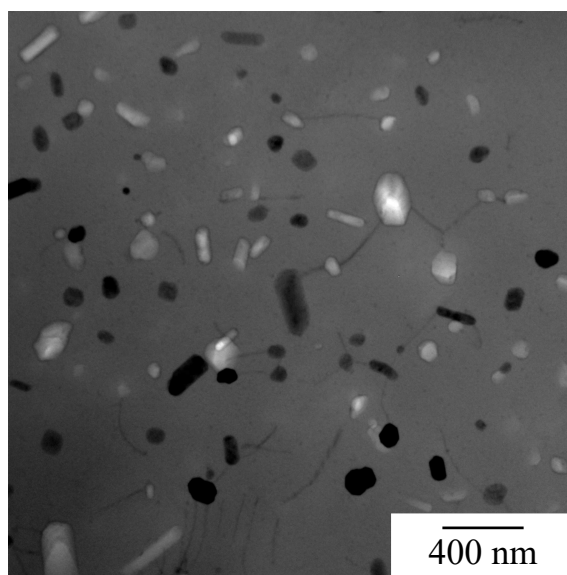


Obrázek 12.7: Snímek TEM slitiny AlZnMgScZr CR21 izochronně vyžíhané do 180 °C zobrazující částice fáze η' [131]

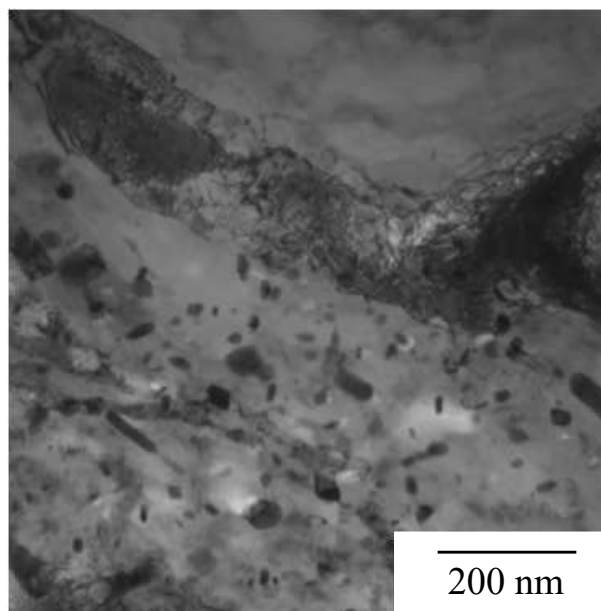
AlZnMgScZr CR21 izochronně vyžíhaný do teploty 180 °C, kde jsou opět viditelné částice metastabilní fáze η' [131]. Z porovnání izochronních žíhacích křivek mikrotvrdosti, relativních změn rezistivity a DSC křivek je patrný posun lokálního vytvrzení, II–stadia a maxima procesu B směrem k nižším teplotám. Lze tedy předpokládat, že k precipitaci částic metastabilní fáze η' došlo u slitin CR21 vlivem válcování za studena

již při nižších teplotách než u slitin AC. Tento posun u CR21 slitin je pravděpodobně opět způsoben snazší difúzí atomů Zn a Mg podél dislokací.

Mikroskopická pozorování slitin AC po žíhání do 360 °C prokázala přítomnost jehlicovitých částic obsahujících Mn, Fe (pouze u slitiny AlZnMgScZr), jehlicovité částice stabilní η fáze a větší oválné částice pravděpodobně T fáze ($\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$) – viz Obr. 12.8 [131, 132]. Přítomnost částic obsahujících Mn a Fe u slitiny AlZnMgScZr je pravděpodobně spojena s vyšším obsahem těchto příměsí v materiálu než u slitiny AlZnMg. Precipitace částic obsahujících Mn, Fe a T fáze nemají vliv na hodnoty (mikro)tvrdosti slitin [90, 133, 137, 141, 142]. Formování částic T a η fáze bylo po izochronním žíhání do teploty 360 °C pozorováno také ve slitinách válcovaných za studena – viz Obr. 12.9 [131]. Při teplotách žíhání nad ~ 280 °C vykazuje slitina AlZnMgScZr AC vyšší hodnoty HV0.5 na rozdíl od slitiny AlZnMg AC (viz Obr. 12.3) [131]. Tento výsledek je pravděpodobně spojen s přidáním Sc, Zr do slitiny. Vytvrzující efekt pozorovaný kolem tohoto teplotního intervalu je typický pro slitiny typu AlScZr [52, 68, 143–145]. Nicméně přítomnost sekundárních částic $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ nebyla ve slitině AlZnMgScZr po odlití ani po žíhání do 360 °C pomocí TEM přímo pozorovaná [131], což může být důsledkem malého množství těchto příměsí v matici a/nebo jejich náhodného nehomogenního rozložení v oblastech bohatých na Sc,Zr. Kombinace obojího je pravděpodobně důvod relativně malého vytvrzení po žíhání do 280 °C ($\Delta\text{HV} \approx 15$) v porovnání s typickým vytvrzujícím efektem ($\Delta\text{HV} \sim 25\text{--}40$) ve slitinách typu AlScZr [68, 145, 146]. K precipitaci částic $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ pravděpodobně došlo u studovaných slitin při teplotách nad ~ 300 °C, kdy dochází v obou stavech slitin AlZnMgScZr oproti AlZnMg k vytvrzujícímu efektu, kdy $\Delta\text{HV} \approx 25$ [131].



Obrázek 12.8: Snímek TEM slitiny AlZnMgScZr AC izochronně vyžíhané do 360 °C zobrazující jehlicovité částice bohaté na Mn, Fe (tmavé stopy), jehlicovité částice fáze η (světlé stopy) a oválné částice T fáze (světlé stopy) [132]

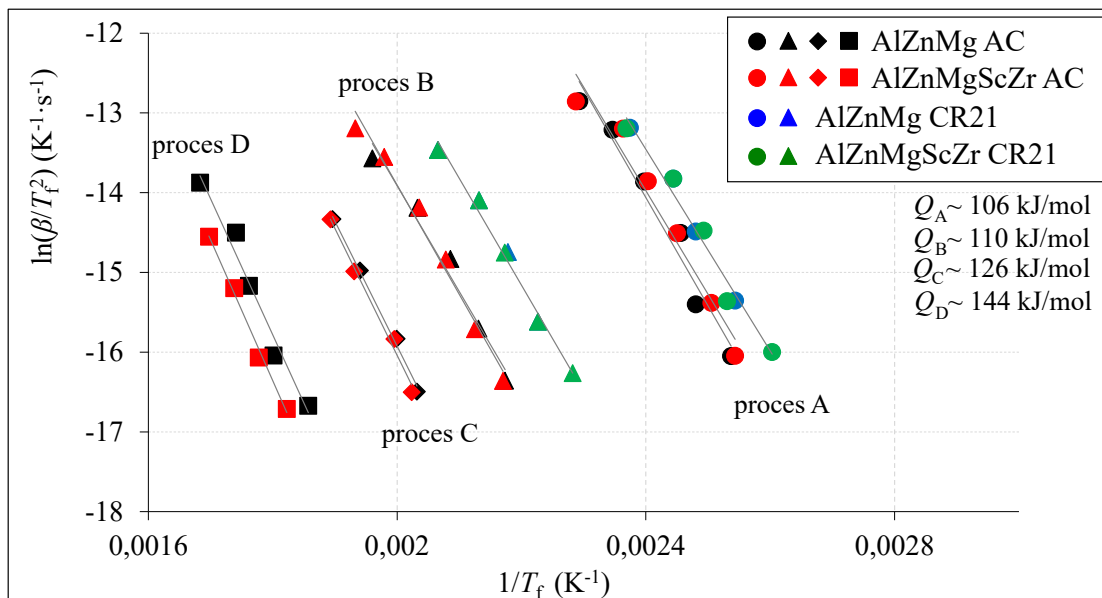


Obrázek 12.9: Snímek TEM slitiny AlZnMgScZr CR21 izochronně vyžíhané do 360 °C zobrazující částice fáze η (jehlice) a T fáze (oválné částice) [131]

Drobné tepelné procesy pozorované v DSC křivkách (proces C a proces D) pravděpodobně odpovídají precipitaci částic stabilní η a T fáze. Teplotní interval těchto procesů velmi dobře souhlasí s teplotními oblastmi precipitace těchto fází pozorovaných v DSC křivkách ve slitinách AlZnMg [142, 146]. Drobné zvlnění v žíhacích křivkách relativních změn rezistivity kolem teploty ~ 330 °C pravděpodobně odpovídá precipitaci částic bohatých na příměsi Mn a Fe.

Při žíhání nad teploty 390 °C dochází k rozpouštění částic systému AlZnMg, stejně tak k částečnému rozpuštění eutektické fáze obsahující Zn a Mg [131]. Tyto efekty mohou být příčinou vzrůstu relativních změn rezistivity při teplotách žíhání nad ~ 360 °C ve všech studovaných slitinách [131]. Proces E v DSC křivkách pozorovaný na teplotě ~ 475 °C v rychlosti ohřevu 20 °C/min pravděpodobně odpovídá rozpouštění eutektické fáze.

Pro úplnější porozumění kinetice fázových transformací studovaných slitin AC a CR21 byly pomocí výsledků získaných měřením DSC křivek v různých rychlostech ohřevu vypočítané hodnoty aktivačních energií probíhajících procesů (proces A–proces D). Na Obr. 12.10 je znázorněn Kissingerův graf pro výpočet aktivačních energií probíhajících tepelných procesů ve slitinách AlZnMg(ScZr) AC a CR21, hodnoty aktivačních energií jsou uvedené v Tab. 12.2. Průměrná hodnota aktivační energie rozpouštění GP zón a/nebo klastrů (proces A) ve stavu AC a CR21 bez ohledu na příměsi Sc, Zr v materiálu je ~ 106 kJ/mol. Dle literatury [147] je hodnota aktivační energie tvorby GP zón pro slitiny typu AlZnMg ~ 60 kJ/mol. Hodnoty aktivačních energií rozpouštění GP zón se v literatuře pohybují v intervalu 65–120 kJ/mol [134, 138, 147]. Důvod velkého rozptylu hodnot aktivační energie tohoto procesu může být způsoben



Obrázek 12.10: Kissingerův graf pro výpočet aktivační energie tepelných procesů pozorovaných ve slitinách AlZnMg(ScZr) AC a CR21. T_f – teplota maxima/minima tepelného procesu a β – rychlost ohřevu

Vzorek	Proces	Aktivační energie Q (kJ/mol)
AlZnMg AC	A (rozpuštění GP zón)	112 ± 15
	B (precipitace částic fáze η')	111 ± 8
	C (precipitace částic fáze η)	130 ± 8
	D (precipitace částic T fáze)	142 ± 14
AlZnMgScZr AC	A (rozpuštění GP zón)	106 ± 10
	B (precipitace částic fáze η')	114 ± 10
	C (precipitace částic fáze η)	132 ± 10
	D (precipitace částic T fáze)	148 ± 20
AlZnMg CR21	A (rozpuštění GP zón)	106 ± 15
	B (precipitace částic fáze η')	110 ± 10
AlZnMgScZr CR21	A (rozpuštění GP zón)	106 ± 15
	B (precipitace částic fáze η')	110 ± 10

Tabulka 12.2: Hodnoty aktivačních energií Q slitin AlZnMg(ScZr) AC a CR21 procesů A–D pozorovaných v DSC křivkách počítané Kissingerovou metodou [131, 132]

možným překrytím tepelných procesů odpovídajícím tvorbě a rozpouštění GP zón v DSC křivkách a tím může dojít k nejednoznačnému vyhodnocení maxima tepelného procesu potřebného pro výpočet. Tvorba GP zón a/nebo klastrů byla v [86, 133] pozorovaná u slitin typu AlZnMg v teplotním intervalu 30–110 °C, jejich rozpouštění do teploty 150 °C [86, 133, 148]. Hodnota aktivační energie (~ 106 kJ/mol) i teplotní interval

endotermického procesu A (minimum na teplotě ~ 120 °C v rychlosti ohřevu 1 °C/min) pozorovaného ve slitinách AlZnMg(ScZr) studovaných v této práci, který odpovídá rozpouštění GP zón a/nebo klastrů, je ve shodě s literaturou [90, 133, 134, 138, 147, 148].

Aktivační energie precipitace částic fáze η' (proces B) byla pro všechny studované slitiny vypočítaná jako ~ 110 kJ/mol. Tato hodnota je srovnatelná s hodnotami aktivační energie precipitace částic fáze η' (80–120 kJ/mol) ve slitinách typu AlZnMg po stárnutí na různých teplotách [133, 137–139, 147]. Získaná hodnota je srovnatelná s hodnotou difuzní aktivační energie pro Zn i Mg v Al a to ~ 120 kJ/mol [147]. Z Obr. 12.10 je také zřejmé, že vlivem válcování za studena dochází k posunu minim, resp. maxim pozorovaných procesů A a B (rozpuštění GP zón a/nebo klastrů i precipitaci částic fáze η') směrem k nižším teplotám.

Hodnota aktivační energie precipitace částic fáze η (proces C) byla vypočítaná jako ~ 126 kJ/mol. Tato hodnota je ve shodě s hodnotami uvedenými v [138, 147] a to 115–160 kJ/mol nicméně je zatížena větší chybou z důvodu malého počtu experimentálních bodů z důvodu slabé viditelnosti procesu v křivkách.

Slabá tepelná odezva (proces D), které byla přiřazena tvorba částic T fáze, byla pozorovaná v DSC křivkách také pouze v některých rychlostech ohřevu a výpočet hodnoty energie je zatížen větší nejistotou. Hodnota aktivační energie byla vypočítaná jako ~ 144 kJ/mol. Aktivační energie precipitace částic fáze T není v literatuře dostupná. Z porovnání hodnot energií pro precipitaci částic fáze η a T plyne, že tvorba částic fáze T je energeticky více náročná.

12.2 Slitiny AlZnMgCu(ScZr) AC a CR10

Ve slitinách typu AlZnMgCu s přidavkem Sc a Zr byl studován vliv válcování za studena s celkovou redukcí 10 % (CR10) a společný vliv příměsí Sc a Zr na probíhající fázové transformace. Vzorky slitin byly pro měření mikrotvrlosti a rezistometrická měření žíhány v izochronním režimu 30 °C/30 min v intervalu teplot 25 – 450 °C. Rekrystalizační chování bylo studováno izotermickým režimem žíhání na dvou teplotách 350 °C a 450 °C po dobu 10 hodin.

12.2.1 Charakterizace výchozího stavu

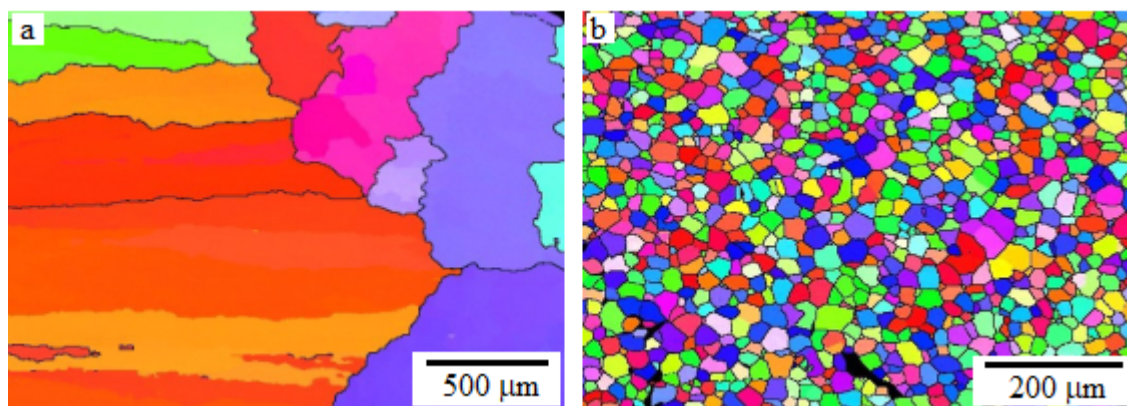
V Tab. 12.3 jsou uvedeny výchozí hodnoty mikrotvrlosti a rezistivity slitin AlZnMgCu(ScZr) AC a slitiny AlZnMgCuScZr CR10. Vzorek na měření rezistivity (resp. izochronní žíhací křivky relativních změn rezistivity) slitiny AlZnMgCu CR10 se z důvodu občasných prasklin materiálu po válcování za studena nepodařilo ani na několikátý pokus připravit. Válcování za studena má pozitivní vliv na výchozí hodnoty mikrotvrlosti obou studovaných slitin, kdy došlo ke zvýšení mikrotvrlosti o 25 % u slitiny AlZnMgCu, resp. 15 % u AlZnMgCuScZr. Vliv příměsí Sc, Zr na hodnoty mikrotvrlosti po válcování za studena patrný není. Vyšší výchozí hodnota rezistivity

	AlZnMgCu		AlZnMgCuScZr	
	HV0.5	RESI	HV0.5	RESI
AC	117 ± 6	(32,1 ± 0,3) nΩ·m	128 ± 4	(35,6 ± 0,3) nΩ·m
CR10	149 ± 7	–	147 ± 5	(38,0 ± 0,3) nΩ·m

Tabulka 12.3: Výchozí hodnoty mikrotvrdosti (HV0.5) a rezistivity (RESI) slitin AlZnMgCu(ScZr) AC, CR10

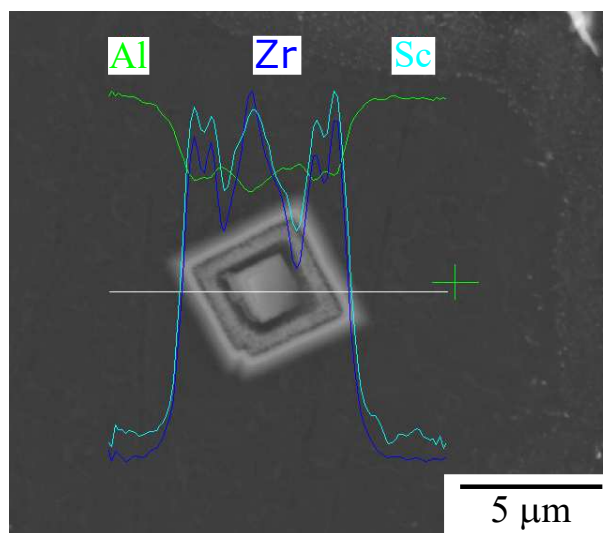
u slitiny AlZnMgCuScZr AC je pravděpodobně způsobena příměsí Sc a Zr, vlivem válcování za studena došlo také ke zvýšení výchozí hodnoty rezistivity této slitiny.

Pomocí EBSD bylo zjištěno, že příměsí Sc a Zr velmi výrazně zjemňují zrno (viz Obr. 12.11), vliv válcování za studena na velikost zrna pozorovaný nebyl [149]. Slitina AlZnMgCu má typickou strukturu s protáhlými zrny delšími než 1000 μm a průřezem minimálně ~ 100 μm [149, 150]. Velikost zrna u slitin AlZnMgCuScZr byla ~ 20 μm [149, 150]. Na hranicích (sub)zrn byla v obou slitinách AC i CR10 pozorovaná eutektická fáze, jejíž objemový podíl byl pro obě slitiny velmi podobný (bez ohledu na příměsí Sc a Zr i na válcování za studena). Hraniční eutektická fáze ve slitině AlZnMgCuScZr AC je dle pozorování TEM kubické struktury s mřížovým parametrem $a = 1.41(1)$ nm, pravděpodobně se jedná o strukturní typ T fáze ($Mg_{32}(Al,Cu,Zn)_{49}$) [150]. Tato fáze byla také dle [151] ve slitinách systému Mg–Al–Zn přibližně charakterizovaná jako $Mg_{32}Al_{12}Zn_{37}$ kvazikrystalické struktury. Provedená rentgenová difrakce slitiny AlZnMgCuScZr AC přítomnost kvazikrystalické struktury nevyvrátila [149, 150]. Složení eutektické hraniční fáze zjištěné pomocí EDS je ve shodě s fází $Mg_{32}(Al,Cu,Zn)_{49}$ [149, 150]. Na rozdíl od AlZnMgCuScZr AC, bylo ve slitině AlZnMgCu AC prokázáno, že eutektická fáze je složena z kombinace dvou fází – $MgZn_2$ a minoritně z kubické a/nebo kvazikrystalické T fáze [149, 150].

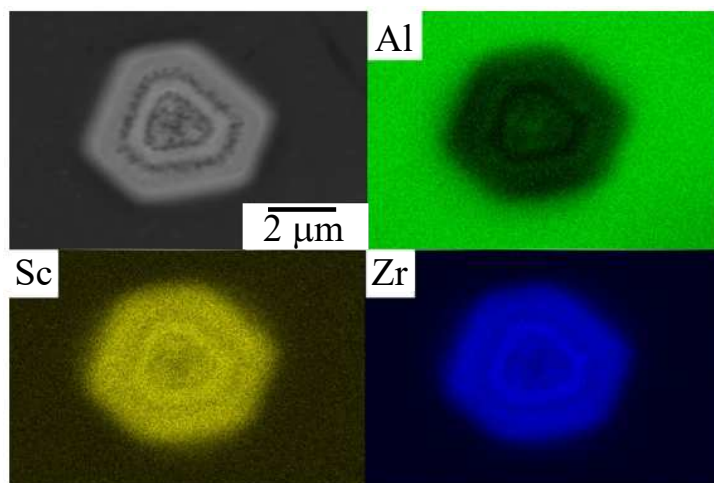


Obrázek 12.11: Snímek z EBSD výchozího stavu slitiny a) AlZnMgCu AC, b) AlZnMgCuScZr AC [149, 150]

Během lití a následného chladnutí slitin vznikly ve slitině AlZnMgCuScZr primární částice $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ – viz Obr. 12.12 a 12.13. Částice byly náhodně rozmístěné uvnitř či na hranicích zrn. Bylo zjištěno, že se skládají z vrstev bohatých na obě příměsi Sc i Zr (na rozdíl od např. [72, 74, 76, 152], kde se střídaly vrstvy bohaté na Sc a na Zr) a jejich strukturu lze zapsat jako: $\text{Al}_3(\text{Sc+Zr}) + \alpha\text{-Al} + \text{Al}_3(\text{Sc+Zr}) + \alpha\text{-Al} + \text{Al}_3(\text{Sc+Zr}) + \dots$. Na rozdíl od výzkumu primárních $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ částic [73], kde uprostřed byly pozorované díry a/nebo oxidy, ve slitinách AlZnMgCuScZr AC a CR10 studovaných v této práci uvnitř/uprostřed částic žádné oxidy pozorované nebyly.

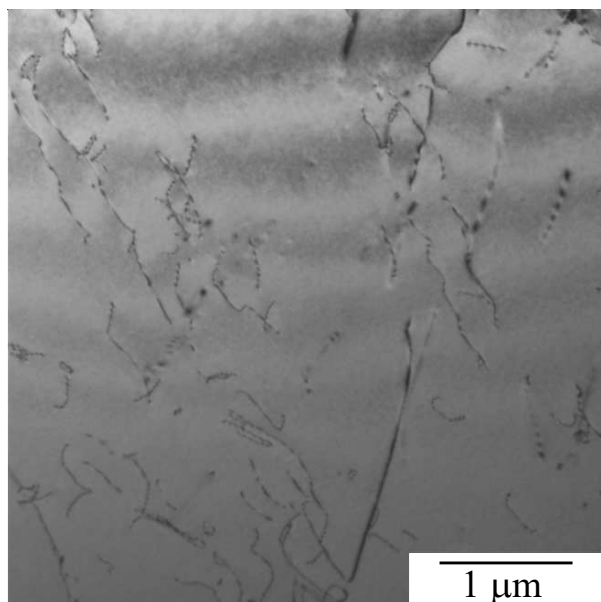


Obrázek 12.12: Snímek ze SEM primární částice $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ pozorované ve slitině AlZnMgCuScZr CR10 a její prvková analýza pomocí čárového profilu



Obrázek 12.13: Mapa rozložení prvků primární částice $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ pozorované pomocí SEM ve slitině AlZnMgCuScZr AC

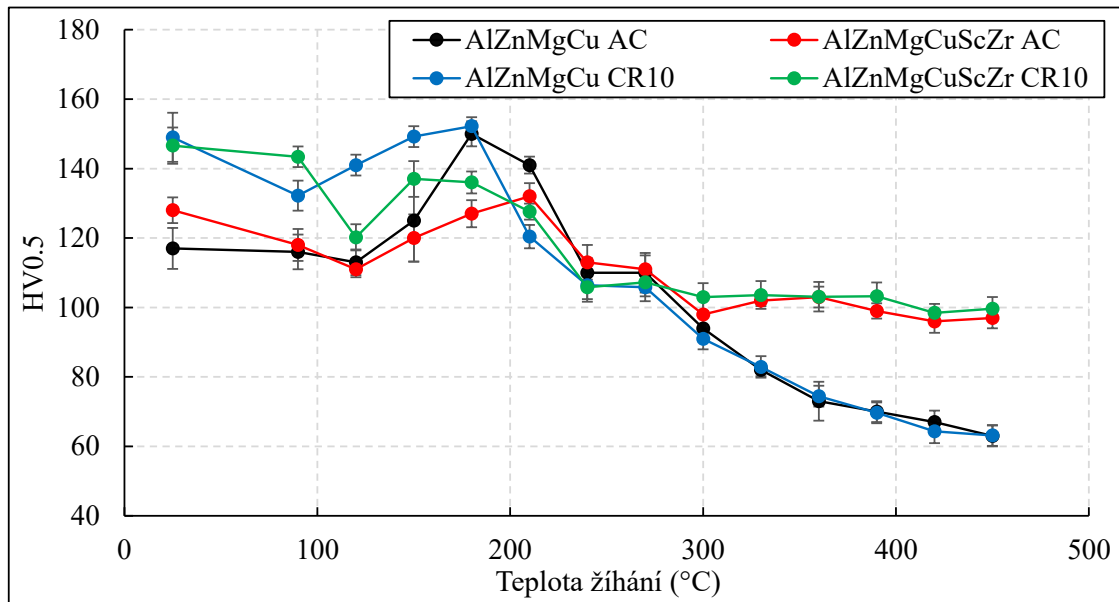
Pouze malé množství dislokací bylo pozorováno pomocí TEM v litých slitinách (viz Obr. 12.14) [149]. Po válcování za studena došlo k rapidnímu zvýšení hustoty dislokací, jejich orientace byla náhodná a dekorovaly zejména hranice zrn. Ve výchozím stavu slitin AC a CR10 nebyly pozorované žádné další fáze ani částice (kromě zmíněné eutektické fáze a primárních částic).



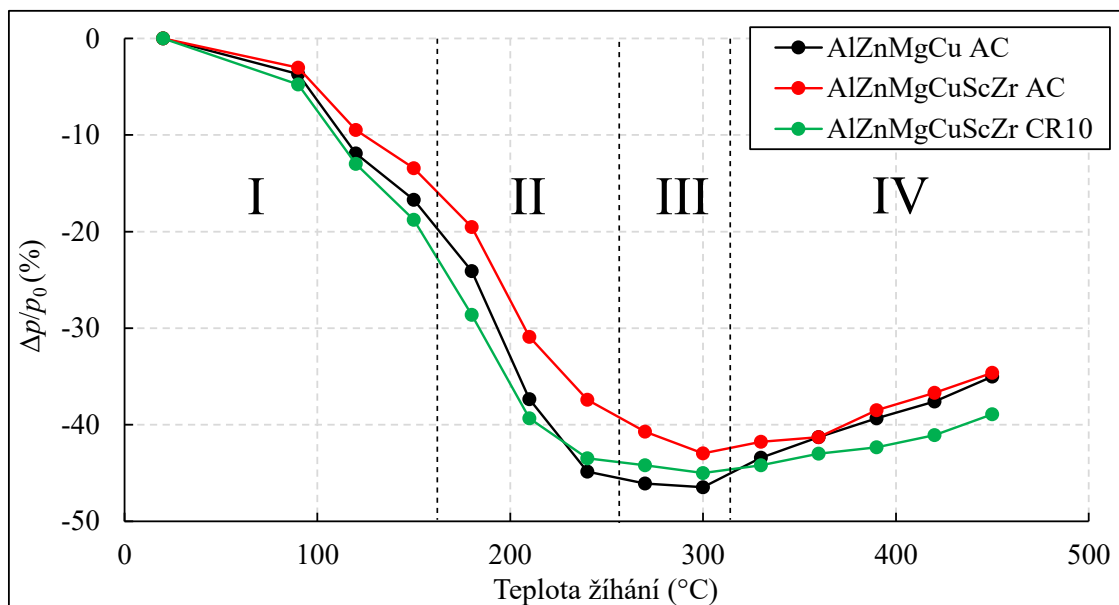
Obrázek 12.14: Snímek z TEM slitiny AlZnMgCu AC zobrazující dislokace [149]

12.2.2 Charakterizace pomocí neizotermického žíhání

Izochronní žíhací křivky mikrotvrlosti (HV0.5) a relativní změny rezistivity jsou zobrazeny na Obr. 12.15 a Obr. 12.16. Hodnoty mikrotvrlosti všech studovaných materiálů postupně klesají do lokálního minima na teplotě ~ 120 °C. Maximální vytvrzení nastává u slitiny AlZnMgCu AC po žíhání do 180 °C a pro slitinu AlZnMgCuScZr AC po izochronním žíhání do 210 °C. Lokální maximum pro obě studované slitiny válcované za studena nastává po žíhání do ~ 180 °C. Vliv válcování za studena je patrný až do měření po izochronním žíhání na teplotě 240 °C, po dosažení této teploty hodnoty mikrotvrlosti slitin CR10 prakticky kopírují hodnoty slitin AC. Vliv Sc a Zr je patrný až po žíhání nad teplotu 300 °C, kdy jsou hodnoty mikrotvrlosti slitiny AlZnMgCuScZr v rámci chyby konstantní až do konce žíhání, na rozdíl od slitiny AlZnMgCu, kde dochází k pozvolnému poklesu hodnot mikrotvrlosti. Po posledním kroku izochronního žíhání je rozdíl hodnot slitin AlZnMgCu a AlZnMgCuScZr $\Delta HV_{0.5} \approx 40$ pro oba stavy slitin (viz Obr. 12.15).

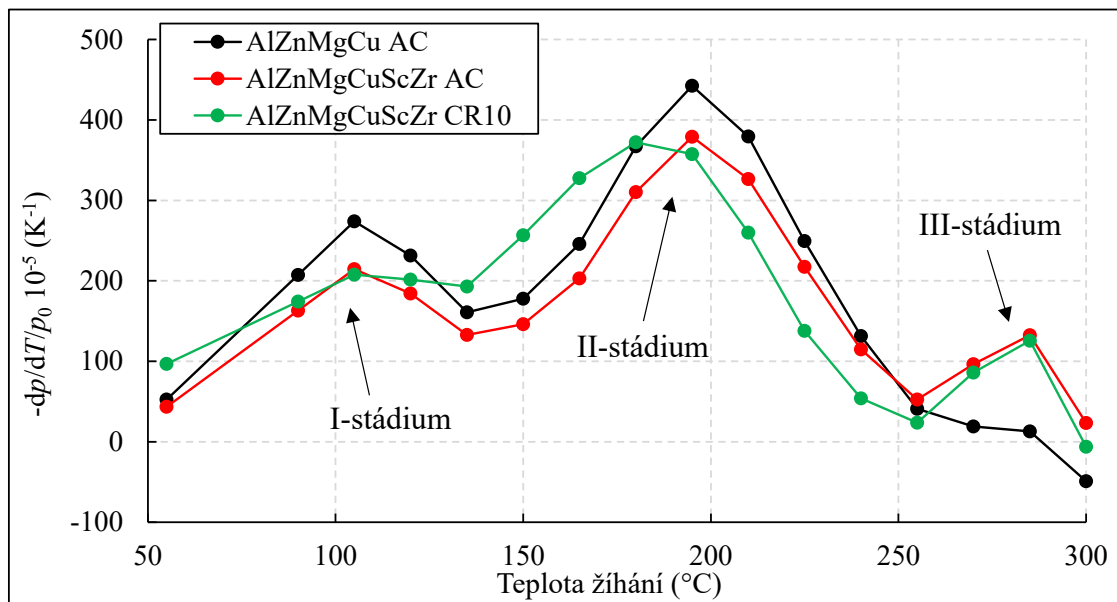


Obrázek 12.15: Izochronní žíhací křivky mikrotvrlosti HV0.5 slitin AlZnMgCu(SCzr) AC a CR10



Obrázek 12.16: Graf relativních změn rezistivity slitin AlZnMgCu(SCzr) AC a CR10 [149]

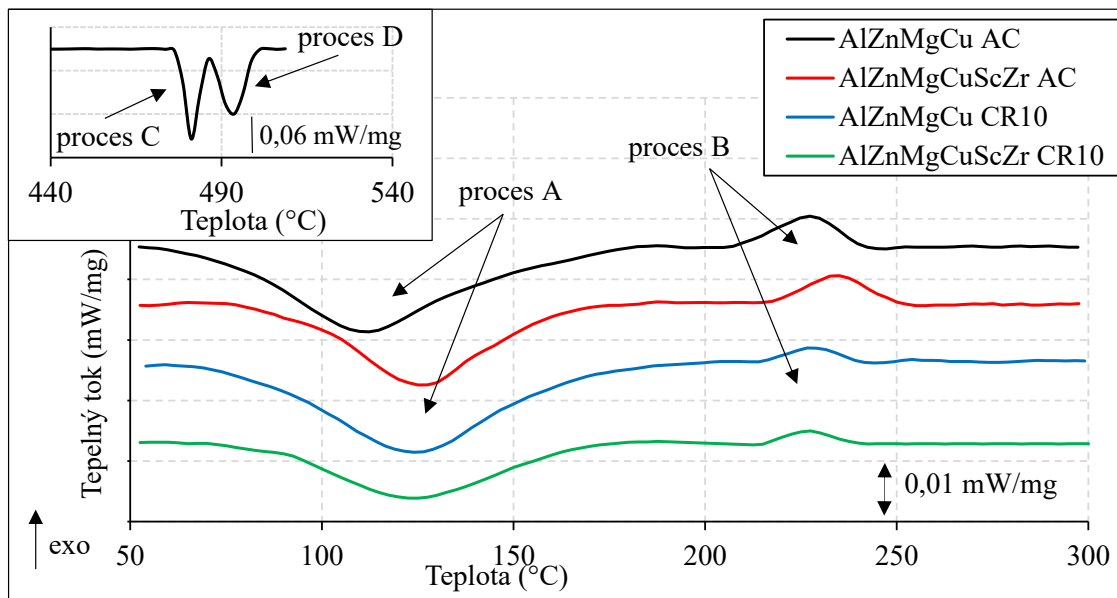
Výrazný pokles relativních změn rezistivity do teploty 300 °C lze rozdělit na tři stádia (I–III) a je následován pozvolným nárůstem hodnot (IV–stádium) – viz Obr. 12.16. Pro snazší vzhled jsou na Obr. 12.17 zobrazena spektra relativních změn rezistivity (záporně vzaté derivace relativních změn rezistivity) do teploty 300 °C. Ze spekter jsou patrné tři pozitivní stádia (I–III) s maximy na teplotách ~ 105 °C, ~ 195 °C a ~ 280 °C. II–stádium se posouvá směrem k nižším teplotám pro slitinu AlZnMgCuScZr válcovanou za studena.



Obrázek 12.17: Žihací spektrum relativních změn rezistivity slitin AlZnMgCu(ScZr) AC a CR10

Na Obr. 12.18 jsou znázorněny DSC křivky slitin AlZnMgCu(ScZr) AC a CR10 v rychlosti ohřevu 5 °C/min do 300 °C, ve výřezu je potom znázorněn detail DSC křivky slitiny AlZnMgCu CR10 v rychlosti ohřevu 10 °C/min v okolí teploty 500 °C. Ze všech DSC křivek je patrný výrazný endotermický proces (proces A) v teplotním intervalu ~ 50–150 °C a exotermický proces (proces B) v teplotním intervalu ~ 210–240 °C. Ve výřezu DSC křivky slitiny AlZnMgCu CR10 jsou v okolí teploty 490 °C znatelné dva procesy (proces C a D) s minimy na teplotách ~ 481 °C a 493 °C. Ve slitině s příměsí Sc a Zr byl v okolí teploty 490 °C v DSC křivce pozorovaný pouze jeden endotermický proces s minimem na teplotě ~ 494 °C. V DSC křivkách studovaných slitin nebyly pozorované žádné další tepelné procesy do teploty 510 °C.

V raných fázích rozpadu přesyceného tuhého roztoku ve slitinách typu Al–Zn–Mg dochází k tvorbě klastrů a/nebo GP zón (na teplotách ~ 20–120 °C), což lze pozorovat jako změnu rezistivity, mikrotvrlosti i tepelného toku slitin [52, 66, 68, 133, 137, 153]. Teplotní interval prvního pozitivního stádia (I-stádium) ve spektru relativních změn rezistivity s maximem na ~ 105 °C, endotermický proces v DSC křivkách v teplotním intervalu ~ 50–150 °C a drobný pokles hodnot mikrotvrlosti do teploty žihání 150 °C jsou pravděpodobně způsobeny rozpouštěním klastrů a/nebo GP zón. Pravděpodobně vlivem válcování za studena dochází k posunu minima endotermického procesu směrem k vyšším teplotám, vliv odlišného chemického složení eutektické fáze a/nebo přidání příměsí Sc a Zr na pozici minima nelze také zcela vyloučit (viz Obr. 12.18). Tyto výsledky jsou ve shodě s DSC měřením slitin AA7012 (AlZnMgCuZr) a AA7020 (AlZnMg), kde byl endotermický proces pozorovaný v teplotním intervalu ~ 90–140 °C, resp. ~ 50–150 °C v závislosti na rychlosti ohřevu a bylo



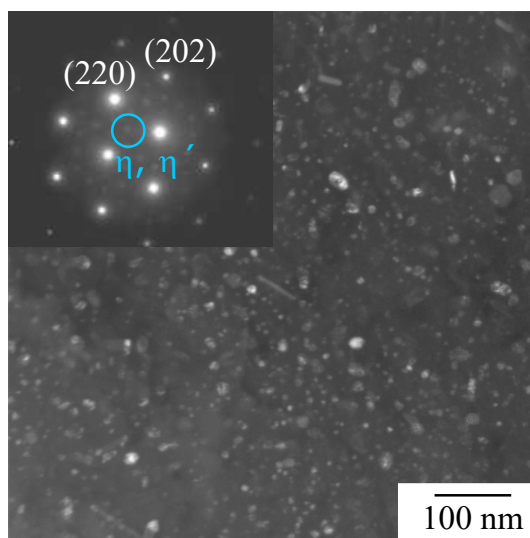
Obrázek 12.18: DSC křivky slitin AlZnMgCu(ScZr) AC a CR10 v rychlosti ohřevu 5 °C/min do teploty 300 °C, výřez znázorňuje DSC křivku slitiny AlZnMgCu AC v rychlosti ohřevu 10 °C/min v okolí teploty 490 °C

mu přiřazeno rozpouštění klastrů a/nebo GP zón vzniklých při lití a/nebo následném chladnutí materiálu [50, 134, 138, 150, 154]. Pozice I–stádia ve spektru relativních změn rezistivity není ovlivněna ani válcováním za studena ani příměsí Sc a Zr (viz Obr. 12.17).

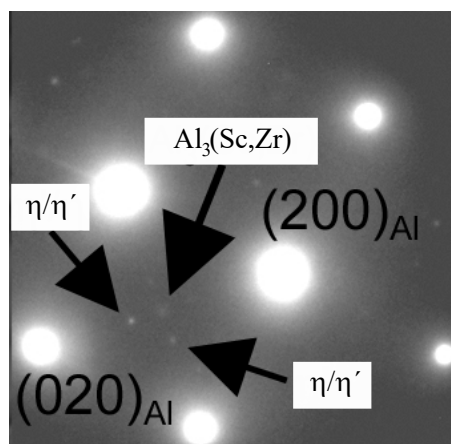
Dva typy částic – malé oválné a tyčky byly pozorované pomocí TEM ve slitině AlZnMgCuScZr CR10 po izochronním žhání do 210 °C (viz Obr. 12.19) [149]. Pomocí EDS a analýzou difrakčních stop z částic (viz výřez příslušného snímku) bylo zjištěno, že se jedná o částice metastabilní fáze η' a/nebo stabilní fáze η [149]. Hlavní pokles relativních změn rezistivity do teploty žhání ~ 240 °C, odpovídající II–stádium ve spektru relativních změn rezistivity s maximem na teplotě ~ 195 °C, největší vytvrzení v teplotním intervalu ~ 120 – 250 °C a exotermický proces (proces B) pozorovaný v DSC křivkách je pravděpodobně spojen s precipitací těchto částic. Maxima exotermického procesu B v DSC křivkách, resp. II–stádia ve spektru relativních změn rezistivity nejsou ovlivněna přidáním příměsí Sc, Zr do materiálu, ale vlivem válcování za studena dochází k jejich posunu směrem k nižším teplotám. Tento posun je pravděpodobně způsoben snazší difúzí atomů (zejména Zn, Mg a Cu) podél dislokací.

Z porovnání izochronních žhacích křivek mikrotvrlosti slitin AlZnMgCu a AlZnMgCuScZr (viz Obr. 12.15) je patrné, že příměsí Sc a Zr mají výrazný vytvrzující efekt při teplotách žhání nad 300 °C. Na Obr. 12.20 je zobrazen difraktogram slitiny AlZnMgCuScZr AC izochronně vyžháné do teploty 360 °C [149]. Na snímku jsou označené stopy od sekundárních částic $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ a částic fáze η' a/nebo η [149]. Vytvrzující efekt pozorovaný u slitin AlZnMgCuScZr při teplotách vyšších než 300 °C

je pravděpodobně způsoben precipitací těchto sekundárních částic. Hodnoty mikrotvrdosti slitin AlZnMgCu postupně klesají až do měření po žíhání do 450 °C. Po posledním kroku izochronního žíhání (do 450 °C) je $\Delta HV \approx 40$ pro slitiny AC i CR10. Pozitivní III–stádium pozorované ve spektru relativních změn rezistivity s maximem na teplotě ~ 280 °C je pravděpodobně způsobeno precipitací sekundárních částic $Al_3(Sc,Zr)$ a nedochází k teplotnímu posunu jeho maxima vlivem válcování za studena. Ve slitině AlZnMgCu III–stádium ve spektru relativních změn rezistivity pozorované nebylo. V DSC křivkách nebyly v teplotním intervalu ~ 300 – 400 °C pozorované žádné další tepelné odezvy, které by mohly odpovídat precipitaci sekundárních částic.

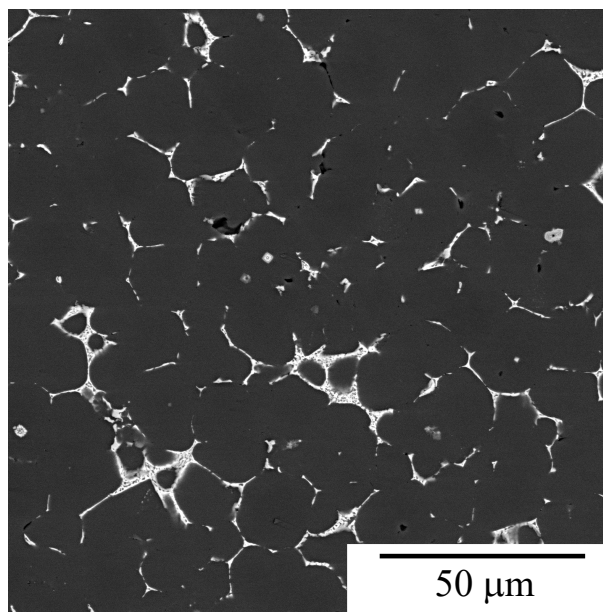


Obrázek 12.19: Snímek z TEM slitiny AlZnMgCuScZr CR10 izochronně vyžíhané do 210 °C zobrazující částice fáze η' a/nebo η s odpovídajícím difraktogramem [149]



Obrázek 12.20: Difraktogram slitiny AlZnMgCuScZr AC izochronně vyžíhané do 360 °C zobrazující stopy od částic fáze η' a/nebo η a sekundárních částic $Al_3(Sc,Zr)$ [150]

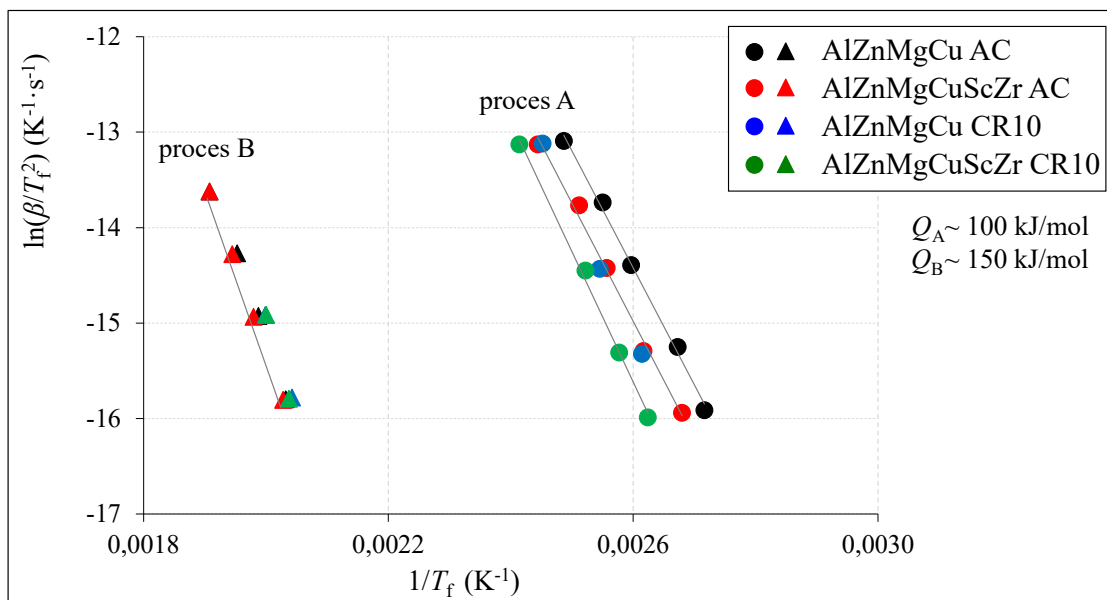
Vzrůst relativních změn rezistivity při teplotách žhání nad ~ 330 °C (IV–stádium) je pravděpodobně spojen s rozpouštěním částic systému Al–Zn–Mg–Cu, navíc také dochází k částečnému rozpouštění eutektické fáze (viz Obr. 12.21, kde je snímek ze SEM slitiny AlZnMgCuScZr AC izochronně vyžháné do 450 °C). Ve slitinách AA7075 (AlZnMgCu) bylo zjištěno, že k rozpouštění eutektické fáze dochází (dle DSC měření) na teplotách ~ 480 °C. Endotermické procesy (proces C a D) pozorované v DSC křivkách slitiny AlZnMgCu studované v této práci v okolí teploty ~ 500 °C pravděpodobně odpovídají rozpouštění eutektické fáze složené z kombinace fází $MgZn_2$ a T fáze, pozorované pomocí SEM a identifikované pomocí EDS. Eutektická fáze slitiny AlZnMgCuScZr studované v této práci je pravděpodobně složena pouze z T fáze a k jejímu rozpouštění dochází pravděpodobně dle výsledků DSC na teplotě ~ 494 °C, kde byl pozorovaný pouze jeden endotermický proces. Na základě EDS, XRD měření a literatury lze předpokládat, že rozpouštění eutektické fáze $MgZn_2$ odpovídá endotermický proces C a rozpouštění eutektické T fáze proces D v DSC křivkách.



Obrázek 12.21: Snímek ze SEM slitiny AlZnMgCuScZr AC izochronně vyžháné do 450 °C zobrazující hraniční eutektickou fází

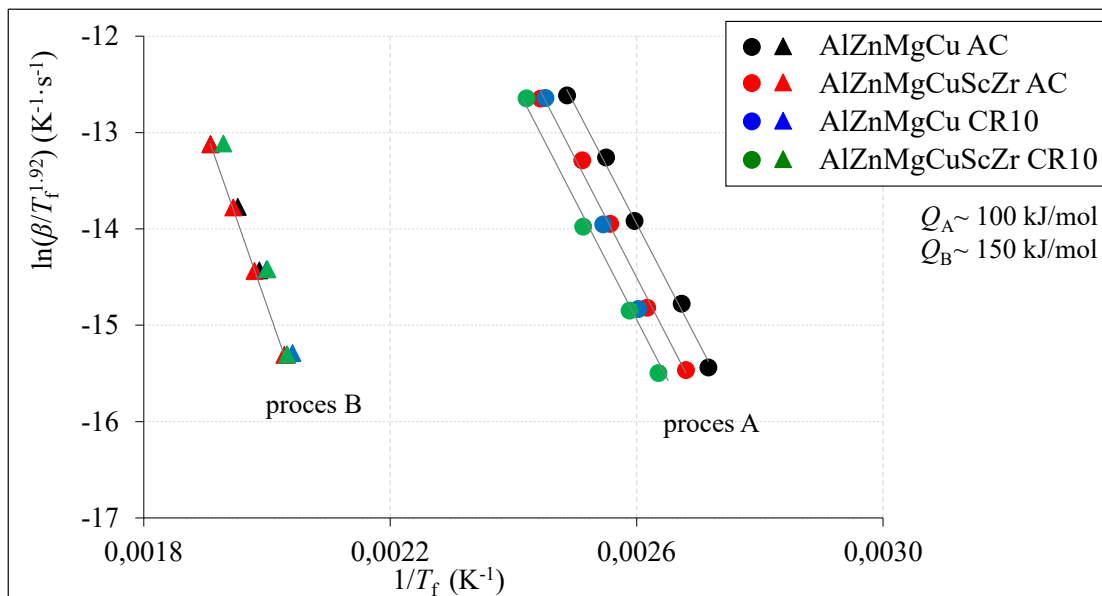
Pro získání ucelených informací o kinetice fázových transformací byly všechny studované slitiny měřeny pomocí DSC v několika rychlostech ohřevu (1, 2, 5, 10 a 20 °C/min). Ve všech křivkách byly určeny charakteristické teploty maxim/minim tepelných procesů a pomocí Kissingerovy metody byly dopočítané hodnoty aktivačních energií jako $Q_A \approx 100$ kJ/mol a $Q_B \approx 150$ kJ/mol pro proces A, resp. proces B. Válcování za studena ani přidání příměsí Sc a Zr nemělo na tyto hodnoty v rámci chyby výpočtu téměř žádný vliv. Vlivem válcování i příměsí Sc, Zr došlo k posunu minim endotermického procesu A směrem k vyšším teplotám. Nicméně tento posun neměl vliv (v rámci chyb výpočtu) na hodnoty aktivačních energií procesu A.

Na Obr. 12.22 je znázorněn Kissingerův graf pro výpočet hodnot aktivačních energií probíhajících tepelných procesů. Aktivační energie tepelných procesů probíhajících v obou slitinách AlZnMgCu(ScZr) AC i CR10 byla počítána také pomocí Starinkovy metody [51]. V této metodě je koeficient κ , který je exponentem u hodnoty T_f typu B, jehož hodnota je 1,92 (u Kissingerovy metody je tato hodnota 2). Starinkova metoda typu B-1,92 je dle [51] více přesná než Kissingerova metoda. Na Obr. 12.23 je znázorněn Starinkův graf pro výpočet aktivačních energií slitin AlZnMgCu(ScZr) AC a CR10. Hodnoty aktivačních energií tepelných procesů pozorovaných v DSC křivkách odpovídající rozpouštění klastrů a/nebo GP zón (proces A) a precipitaci částic fáze η' a η (proces B) jsou pro všechny studované slitiny uvedeny v Tab. 12.4. Hodnoty aktivačních energií tepelných procesů A a B (včetně jejich chyb) jsou shodné pro obě metody (Kissingerovu i Starinkovu). Lze tedy konstatovat, že výpočet aktivačních energií Kissingerovou metodou je vzhledem k přesnosti určení a počtu DSC měření pro slitiny AlZnMgCu(ScZr) dostačující.



Obrázek 12.22: Kissingerův graf pro výpočet aktivační energie tepelných procesů pozorovaných ve slitinách AlZnMgCu(ScZr) AC a CR10. T_f – teplota maxima/minima tepelného procesu a β – rychlost ohřevu

Hodnota aktivační energie pro rozpouštění klastrů a/nebo GP zón (proces A v DSC křivkách) je ve velmi dobré shodě s výsledky publikovanými v [131, 132, 150] a v rámci chyby měření nedochází k její změně ani přidáním příměsí Sc a Zr do materiálu ani po válcování za studena. Proces B v DSC křivkách je pravděpodobně spojen s precipitací pozorovaných částic metastabilní fáze η' a stabilní fáze η . Interval hodnoty aktivační energie pro precipitaci částic fáze η' je (80–110) kJ/mol ve slitinách AlZnMgCu po stárnutí na různých teplotách [131, 136, 147] a pro precipitaci částic fáze η ve slitinách AlZnMgCuZr (115–160) kJ/mol [131, 136, 147]. Vzhledem k tomu,



Obrázek 12.23: Starinkův graf pro výpočet aktivační energie tepelných procesů pozorovaných ve slitinách AlZnMgCu(ScZr) AC a CR10. T_f – teplota maxima/minima tepelného procesu a β – rychlost ohřevu

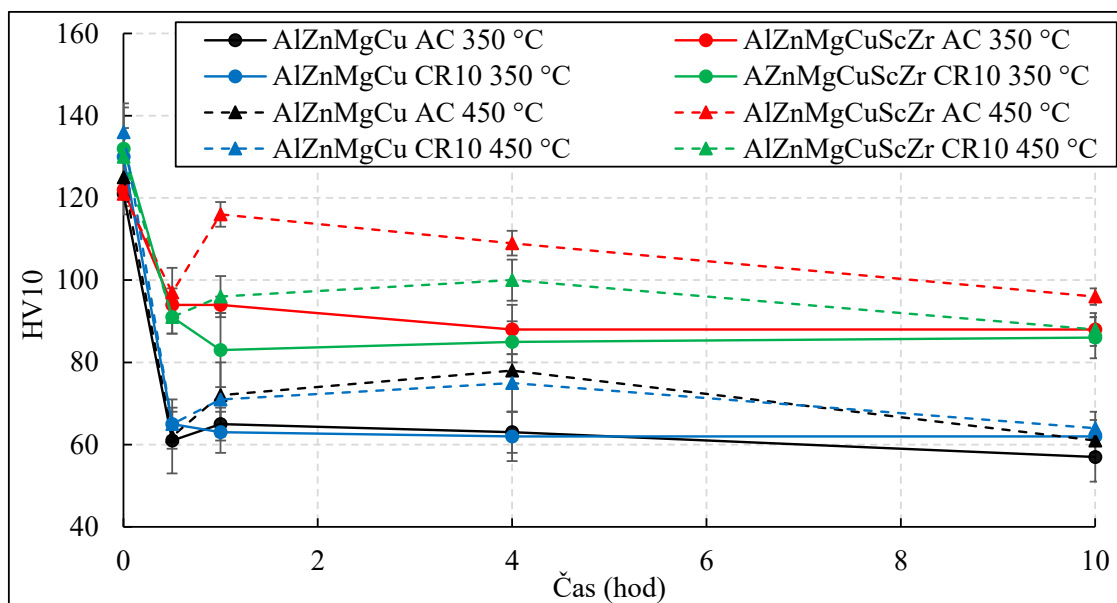
Vzorek	Proces	Q (kJ/mol)
AlZnMgCu AC	A (rozpuštění GP zón)	102 ± 1
	B (precipitace částic fáze η' a η)	155 ± 5
AlZnMgCuScZr AC	A (rozpuštění GP zón)	103 ± 5
	B (precipitace částic fáze η' a η)	152 ± 1
AlZnMgCu CR10	A (rozpuštění GP zón)	103 ± 2
	B (precipitace částic fáze η' a η)	150 ± 6
AlZnMgCuScZr CR10	A (rozpuštění GP zón)	106 ± 16
	B (precipitace částic fáze η' a η)	162 ± 12

Tabulka 12.4: Hodnoty aktivačních energií Q slitin AlZnMgCu(ScZr) AC a CR10 procesů A, B pozorovaných v DSC křivkách. Výpočet energií (včetně chyb měření) je shodný pro Kissingerovu i Starinkovu metodu.

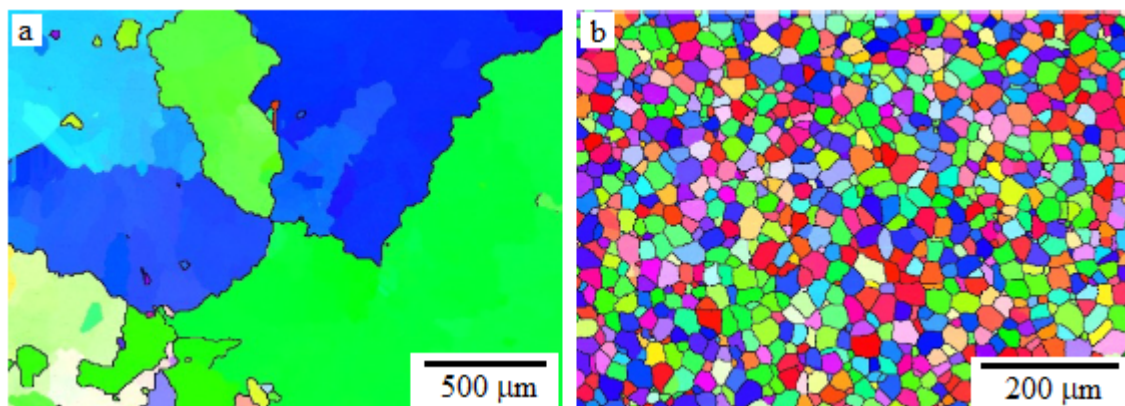
že v DSC křivkách byl pozorovaný pouze jeden exotermický proces, kterému byla přiřazena precipitace částic metastabilní η' i stabilní fáze η nelze přesně určit pozici počátku a konce formování jednotlivých fází. Z tohoto důvodu se hodnota aktivační energie procesu B stává více nejistou a pravděpodobně odpovídá precipitaci kombinace fází η' a η .

12.2.3 Rekrystalizační chování

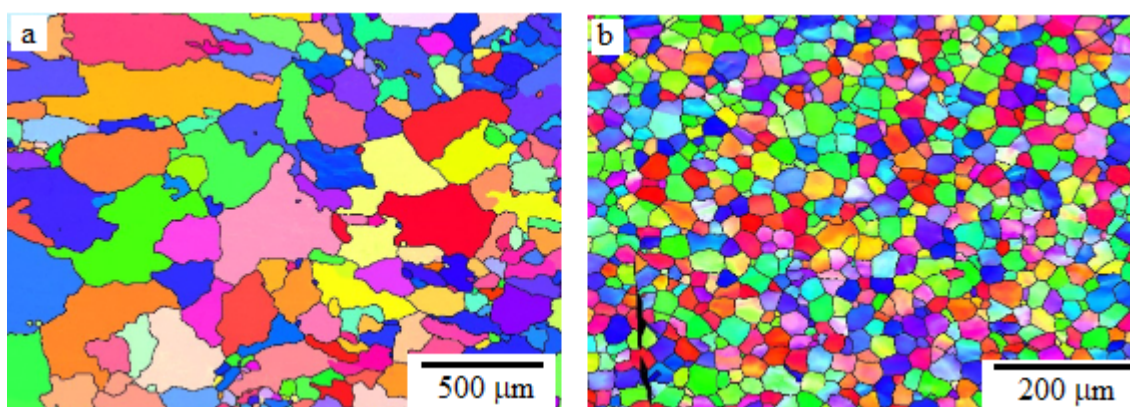
Rekrystalizační chování slitin AlZnMgCu(ScZr) AC a CR10 bylo studováno během izotermického žíhání na teplotách 350 °C a 450 °C po dobu 10 hodin. Na Obr. 12.24 jsou zobrazeny hodnoty mikrotvrdoosti v závislosti na době žíhání (resp. teplotě) [149]. Z grafu je patrný vliv válcování za studena a/nebo velikosti zrna na výchozí hodnoty mikrotvrdoosti. Po 0,5 hod žíhání vliv válcování za studena vymizel, ale efekt příměsí Sc, Zr a/nebo velikosti zrna je stále patrný. Pokles hodnot mikrotvrdoosti ($\Delta HV \approx 60$) po 0,5 hod žíhání na teplotách 350 °C a 450 °C u slitin AlZnMgCu AC a CR10 pravděpodobně indikuje prvotní výskyt rekrystalizace, což bylo potvrzeno také EBSD pozorováním. Pokles hodnot mikrotvrdoosti ($\Delta HV \approx 25$) po izotermickém žíhání na 350 °C a 450 °C po 0,5 hod u slitin AlZnMgCuScZr AC a CR10 pravděpodobně ukazuje na čištění materiálu od dislokací. Ve slitině AlZnMgCu bylo pomocí EBSD pozorováno několik částečně zrekrystalizovaných zrn po izotermickém žíhání na teplotě 350 °C po dobu 10 hodin, ve slitině AlZnMgCuScZr nedošlo k žádné změně ve velikosti zrn (viz Obr. 12.25) [149]. Po izotermickém žíhání na teplotě 450 °C docházelo u slitiny AlZnMgCu k prvním náznakům rekrystalizace již po 0,5 hodině žíhání a po 10 hodinách žíhání byla velikost zrn 100–200 μm , velikost zrn slitiny AlZnMgCuScZr se ani po izotermickém žíhání na teplotě 450 °C prakticky nezměnila (viz Obr. 12.26) [149]. Z výsledků získaných pomocí EBSD je zřejmé, že příměsí Sc a Zr stabilizují zrna a ve slitině AlZnMgCuScZr není patrná žádná rekrystalizace po izotermickém žíhání na teplotě 350 °C, resp. 450 °C po dobu 10 hodin.



Obrázek 12.24: Graf hodnot mikrotvrdoosti HV10 slitin AlZnMgCu(ScZr) AC a CR10 izotermicky žíhaných na teplotách 350 °C a 450 °C [149]



Obrázek 12.25: Snímek z EBSD slitiny a) AlZnMgCu AC, b) AlZnMgCuScZr AC izotermicky žíhaných na teplotě 350 °C/10 hodin [149]



Obrázek 12.26: Snímek z EBSD slitiny a) AlZnMgCu CR10, b) AlZnMgCuScZr CR10 izotermicky žíhaných na teplotě 450 °C/10 hodin [149]

12.3 Slitiny AlZnMgCu(ScZr) HR10

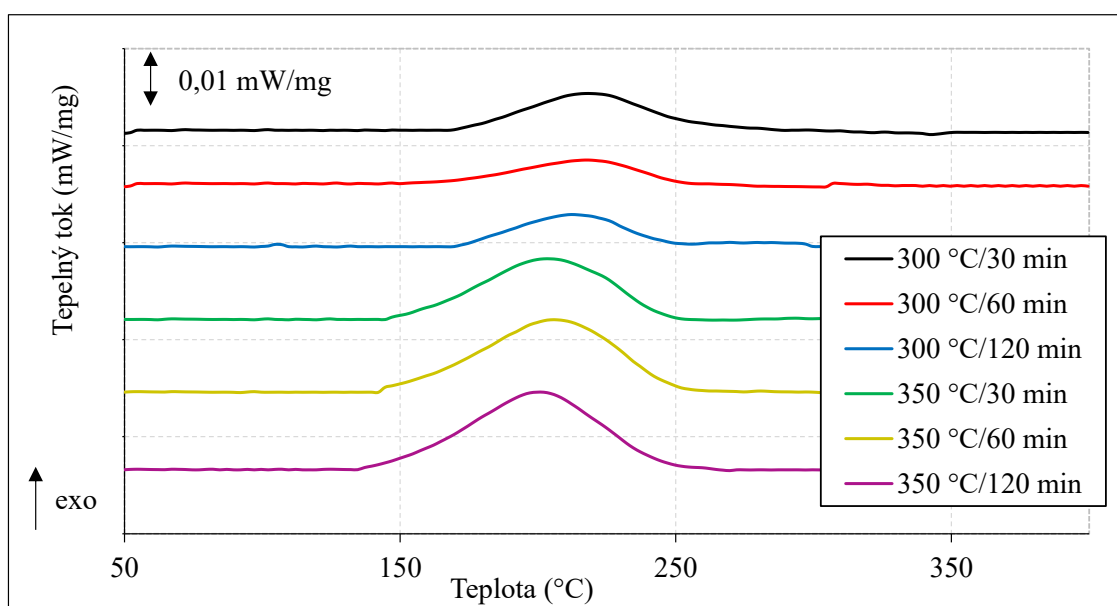
Nejprve bylo třeba nalézt vhodný postup deformace za tepla a poté byla provedena charakterizace precipitačních procesů slitin AlZnMgCu s přidáním a bez přidání Sc a Zr válcovaných za tepla s celkovou redukcí 10 %. Rekrystalizační chování slitin válcovaných za tepla bylo studováno v izotermickém žíhacím režimu na dvou teplotách 350 °C a 450 °C po dobu 10 hodin.

12.3.1 Charakterizace výchozího stavu

Pro nalezení vhodného postupu deformace za tepla bylo připraveno několik vzorků slitin. Na základě předchozích výzkumů Al slitin s příměsemi Sc a Zr [68, 132] byly pro deformaci za tepla vybrány dvě teploty, a to 300 °C a 350 °C. Ve slitinách AlZnMg(ScZr) [66] izotermicky žíhaných na teplotě 300 °C/60 minut a následně na teplotě 460 °C/45 minut byly pozorované oblasti bohaté na Sc a také částice systému Al–Zn–Mg. Teploty

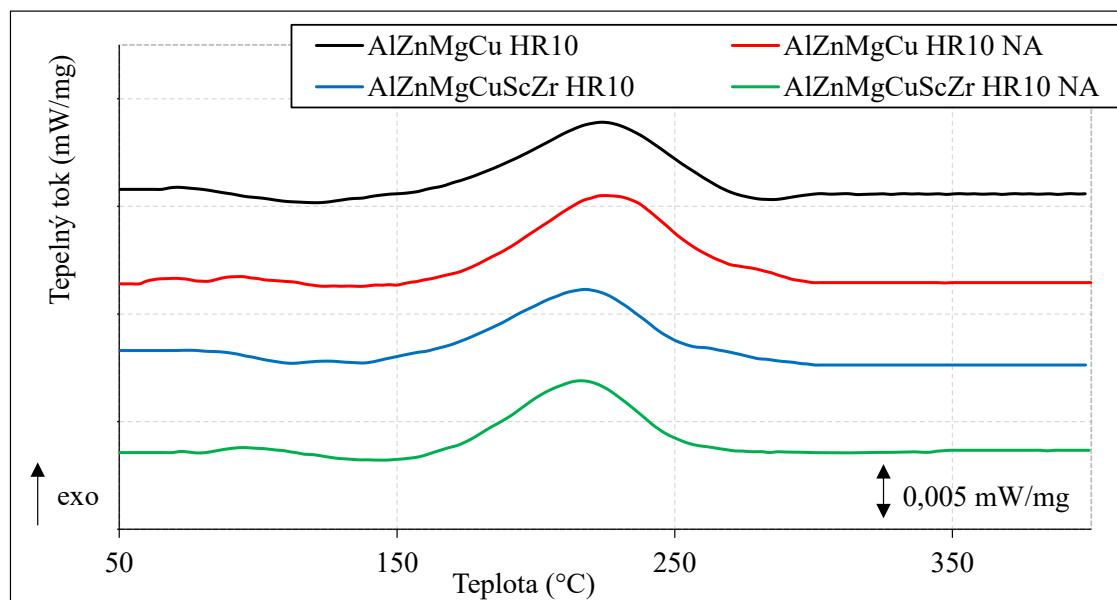
válcování 300 °C a/nebo 350 °C byly u studovaných slitin AlZnMgCu(ScZr) vybrány z důvodu předpokládané precipitace částic systému Al–Zn–Mg(–Cu), podobně jako ve slitinách AlZnMg(ScZr), kde docházelo po žíhání na 300 °C a následně na 460 °C k precipitaci částic systému Al–Zn–Mg [66]. Obě slitiny AlZnMgCu(ScZr) studované v této práci byly izotermicky žíhané na teplotách 300 °C a 350 °C po dobu 30, 60 a 120 minut, ihned poté byly válcované za tepla s celkovou redukcí 10 % a zakaleny do vody o pokojové teplotě. Celý proces od vyjmutí vzorku z pece až po zakalení trval méně než 5 sekund.

Všechny připravené vzorky zválcované za tepla (při různých podmínkách či odlišném postupu přípravy) byly změřeny v diferenčním skenovacím kalorimetru v rychlosti ohřevu 5 °C/min od pokojové teploty do teploty 400 °C. Na Obr. 12.27 jsou znázorněny DSC křivky slitiny AlZnMgCuScZr různé tepelné přípravy a následného válcování. Ve všech naměřených DSC křivkách byl pozorovaný pouze jeden exotermický proces v teplotním intervalu ~ 150–250 °C. Z křivek je patrné, že doba ani teplota žíhání nemá zásadní vliv na probíhající tepelné procesy ve slitinách. Z tohoto důvodu byl na základě DSC měření tedy jako nejvhodnější postup zvolen: izotermické žíhání vzorků na teplotě 300 °C/60 min následovaný deformací za tepla s celkovou redukcí 10 % zakončenou kalením do vody o pokojové teplotě. Tato procedura postupu válcování za tepla bude v této práci označovaná jako HR10. Z důvodu možného přirozeného stárnutí (NA), které bylo na slitinách typu AlZnMgCu již dříve pozorováno [109] byly procedurou HR10 připraveny vždy dva vzorky. Jeden byl změřen v DSC ihned po válcování za tepla (a následném zakalení do vody o pokojové teplotě), druhý vzorek byl ponechán na pokojové teplotě po dobu 1 měsíce a až poté změřen v kalorimetru. Na Obr. 12.28



Obrázek 12.27: DSC křivky slitiny AlZnMgCuScZr v rychlosti ohřevu 5 °C/min izotermicky žíhané na teplotách 300 °C a 350 °C a válcované za tepla

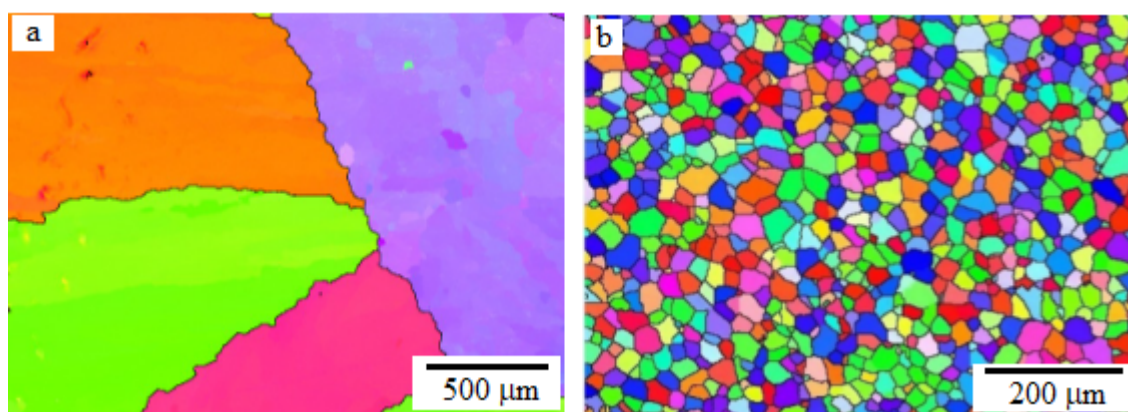
jsou znázorněné DSC křivky v rychlosti ohřevu $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ studovaných slitin měřených ihned po válcování za tepla (HR10) a po 1 měsíci přirozeného stárnutí na pokojové teplotě (NA). Ve všech naměřených křivkách materiálů HR10 i HR10 NA je v teplotním intervalu zřetelný výrazný exotermický proces, jehož poloha se vlivem přirozeného stárnutí nijak nemění (viz Obr. 12.28). Z porovnání DSC křivek je tedy zřejmé, že není nutné vzorky do doby experimentálního měření chránit před přirozeným stárnutím uskladněním v tekutém dusíku.



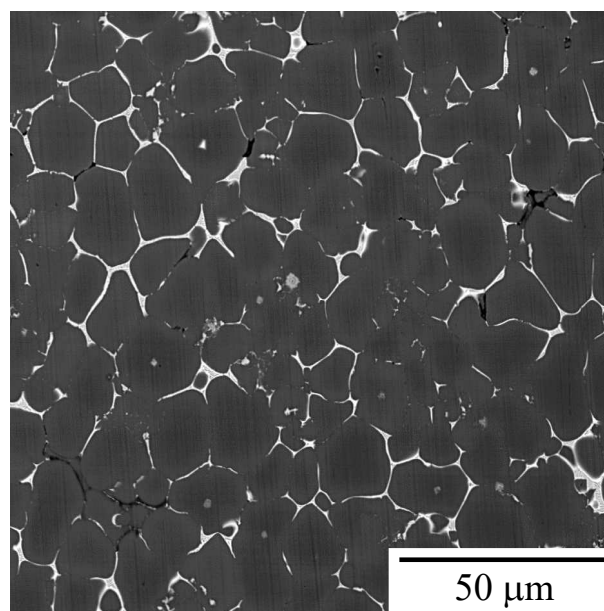
Obrázek 12.28: DSC křivky slitin AlZnMgCu(ScZr) HR10 a po přirozeném stárnutí (NA) po dobu 1 měsíce v rychlosti ohřevu $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Pomocí EBSD měření byla ve výchozích stavech slitin určena velikost zrna $\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ pro AlZnMgCu HR10 a $\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ pro AlZnMgCuScZr HR10 (viz Obr. 12.29) [155]. Příměsi Sc a Zr zjemňují zrno, naopak válcování za tepla nemá na velikost zrna zásadní vliv (v porovnání s velikostí zrna materiálů litých a válcovaných za studena). Na hranicích (sub)zrn byla pomocí SEM pozorovaná eutektická fáze, její objemový podíl byl pro obě slitiny HR10 velmi podobný. Uvnitř (na hranicích) zrn byly ve slitině AlZnMgCuScZr HR10 pozorované primární $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ částice (viz Obr. 12.30, kde je zobrazen snímek ze SEM a v příslušném měřítku je zde vidět eutektická fáze na hranicích zrn a uvnitř primární částice). Řezy náhodně orientovaných multivrstvých primárních částic tvaru trojúhelníků, čtverců, obdélníků, n-úhelníků byly zkoumány pomocí SEM, EDS a AFM. Bylo zjištěno, že jejich průměrná velikost je $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ a strukturu vrstev lze zapsat (stejně jako u primárních částic pozorovaných u AlZnMgCuScZr AC a CR10) sekvencí: $\text{Al}_3(\text{Sc+Zr}) + \alpha\text{-Al} + \text{Al}_3(\text{Sc+Zr}) + \alpha\text{-Al} + \text{Al}_3(\text{Sc+Zr}) + \dots$ (viz Obr. 12.31). Zjištění, že koncentrace obou příměsí Sc i Zr je ve všech vrstvách primární částice stejná, je ve shodě s [149, 150], ale v rozporu např. s [156, 157], kde se vrstvy bohaté na Sc a Zr střídaly. Na Obr. 12.32 jsou zobrazeny snímky primární částice z AFM

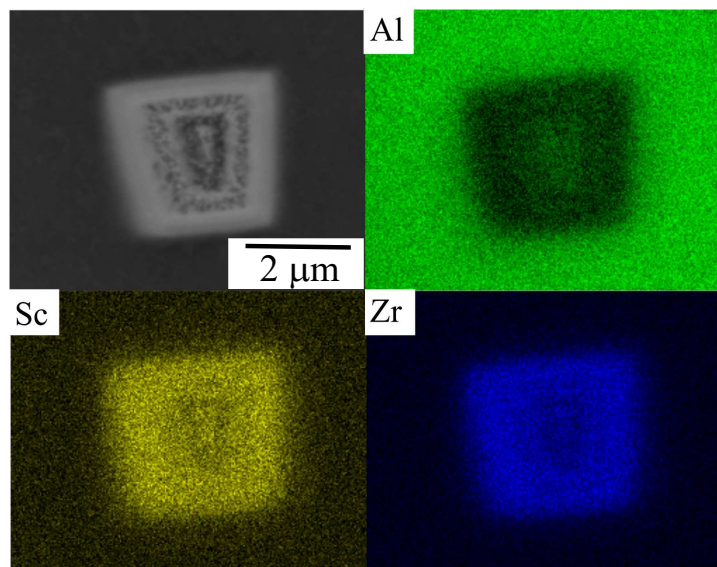
(3D topografie a mapa fázového rozdílu) [158]. Na rozdíl od snímků z AFM primárních částic pozorovaných v [74, 76, 159], kde byla uprostřed částic pozorovaná hluboká díra obklopená několika vrstvami s různou tloušťkou, z pozorování primárních částic ve slitině AlZnMgCuScZr HR10 pomocí AFM plyne, že výška částic (studované částice) je v intervalu 200–300 nm. Uprostřed primárních částic ve slitině AlZnMgCuScZr nebyly pozorované žádné díry ani oxidy.



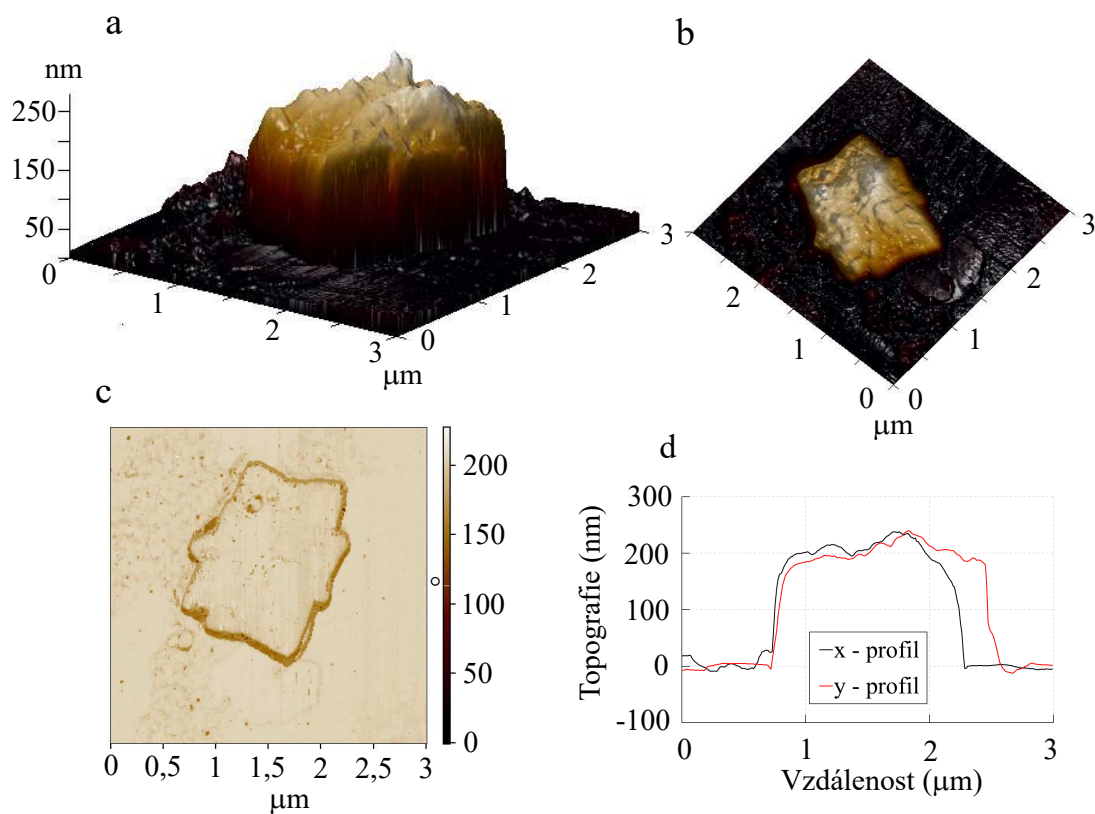
Obrázek 12.29: Snímek z EBSD výchozího stavu slitiny a) AlZnMgCu HR10, b) AlZnMgCuScZr HR10 [155]



Obrázek 12.30: Snímek ze SEM slitiny AlZnMgCuScZr HR10 zobrazující eutektickou fázi na hranicích zrn a uvnitř primární částice $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$

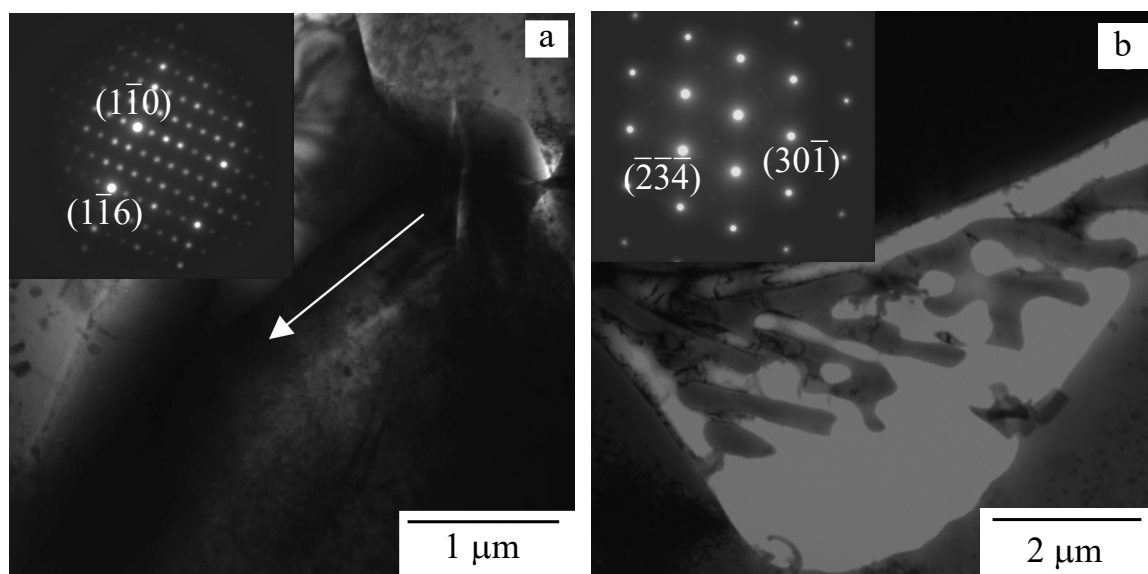


Obrázek 12.31: Mapa rozložení prvků primární částice $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ pozorované pomocí SEM ve výchozím stavu slitiny AlZnMgCuScZr HR10

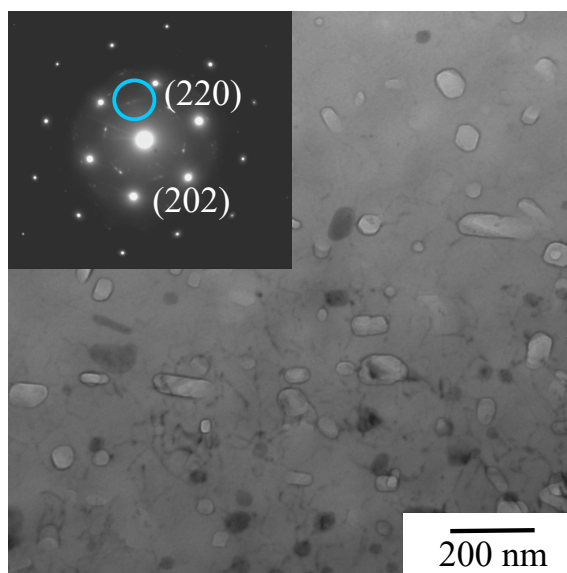


Obrázek 12.32: Snímky z AFM zobrazující primární částici $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ a) 3D topografie, b) 3D topografie, c) mapa fázového rozdílu, d) výškový profil částice ve 2 směrech [158]

Ve výchozím stavu studovaných slitin bylo pomocí TEM, ED a ESD zjištěno, že eutektická fáze je kombinací dvou typů hraničních fází – hlavní podíl T fáze kubické struktury a minoritní podíl fáze kubické struktury bohaté na prvky Mn, Fe, Si (viz Obr. 12.33) [160]. Ve slitině AlZnMgCu HR10 byly pozorované také částice S fáze (Al_2CuMg) velikosti ~ 100 nm (viz Obr. 12.34) a v obou slitinách pouze malé množství dislokací [155,160].



Obrázek 12.33: Snímek z TEM výchozího stavu slitiny a) AlZnMgCuScZr HR10 zobrazující hraniční eutektickou T fázi (označena šipkou), b) AlZnMgCu HR10 zobrazující hraniční eutektickou fázi bohatou na Mn, Fe a Si s příslušnými difraktogramy [160]



Obrázek 12.34: Snímek z TEM slitiny AlZnMgCu HR10 ve výchozím stavu zobrazující částice S fáze s příslušným difraktogramem [160]

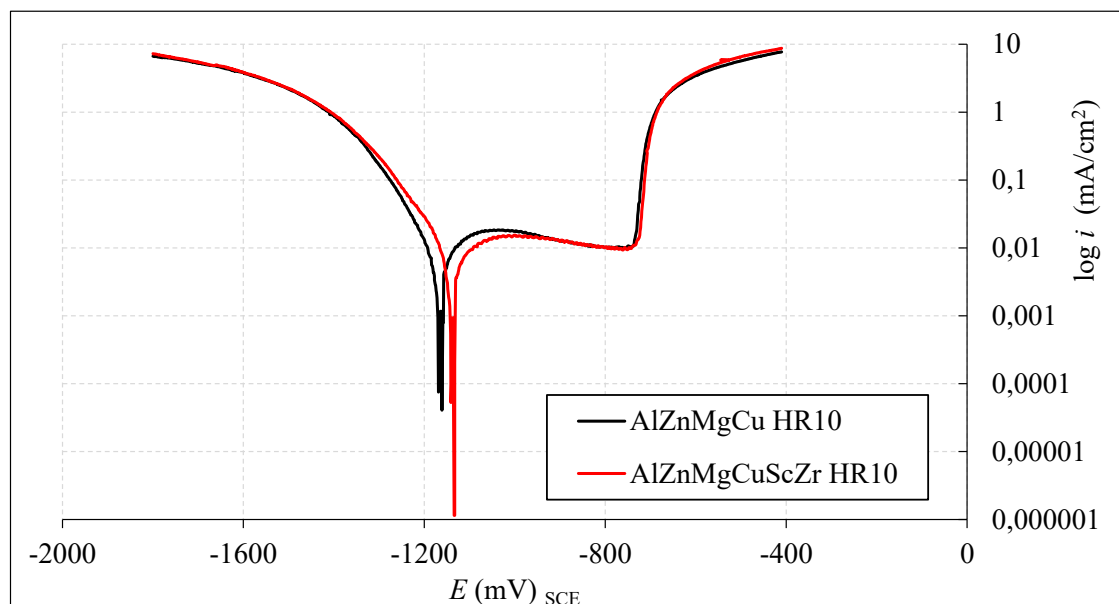
Nízká hustota dislokací byly potvrzena také pomocí PAS. Doba života pozitronů měřená v materiálech válcovaných za tepla byla ~ 218 ps [160], což je hodnota menší než charakteristická doba života pozitronů pro dislokace v Al slitinách ~ 243 ps [161]. Vzhledem k válcování za tepla za zvýšené teploty (300 °C) pravděpodobně dochází k dynamickému zotavení dislokací a tím je tedy výsledná hustota dislokací v HR10 materiálech menší. Detailní TEM a ED analýza objevila ve výchozích stavech obou HR10 slitin slabé difrakční stopy od GP zón, což značí na jejich velké množství/objemový podíl ve výchozích stavech [155, 160]. V přímém obraze klasické TEM nicméně pozorované nebyly [155, 160]. Dle [162] jsou klastry a/nebo GP zóny (vzniklé během chlazení materiálu po odlití nebo jeho stárnutí na pokojové teplotě) příliš malé na to, aby byly v přímém obraze klasické TEM viditelné. Vývoj GP zón byl pravděpodobně ukončen během válcování za tepla a/nebo během velmi krátké doby po válcování. Předpoklad, že po válcování za tepla již nedochází k jejich vývoji, potvrzují také DSC křivky AlZnMgCu(ScZr) HR10 (NA) slitin (viz Obr. 12.28, kde do teploty ~ 150 °C nebyly pozorované žádné změny tepelného toku).

Korozní charakteristiky výchozího stavu slitin AlZnMgCu(ScZr) HR10 získané pomocí elektrochemické polarizace jsou uvedeny v Tab. 12.5 a na Obr. 12.35. Pro získání korozní rychlosti (CR) a dalších charakteristik byla užita tzv. Tafelova extrapolace polarizačních křivek.

Vzorek	I_{corr} (mA/cm ²)	WL (g/m ² d)	CR (mm/r)	E_{OCP} (mV)
AlZnMgCu HR10	6,18	0,497	0,0672	-1171
AlZnMgCuScZr HR10	6,56	0,528	0,0714	-1144

Tabulka 12.5: Korozní charakteristiky slitin AlZnMgCu(ScZr) HR10 měřené v 0,1 M NaCl roztoku na pokojové teplotě s použitím referenční kalomelové elektrody – korozní proud (I_{corr}), úbytek hmotnosti (WL), korozní rychlost (CR) a elektrochemický potenciál (E_{OCP})

Vyšší korozní potenciál byl naměřen pro slitinu AlZnMgCuScZr HR10 (-1144 mV) než pro slitinu AlZnMgCu HR10 (-1171 mV), pravděpodobně v důsledku přítomnosti Sc a Zr v materiálu. V polarizačních křivkách obou studovaných slitin je také zřetelná pasivační oblast, kdy téměř nedochází ke zvyšování hodnoty korozního proudu (viz Obr. 12.35). Elektrochemický potenciál slitiny Al-5,39hm%Zn-1,96hm%Mg měřený ve slané vedě je dle [163] -1096 mV, pasivační oblast se s vyšší koncentrací Sn stává méně výraznou [163]. Hodnoty potenciálů slitin AlZnMg v závislosti na přídavku Sc a Zr nejsou v literatuře dostupné. Elektrochemický potenciál žíhaných a tepelně vytvrzených slitin AlZnMgCuZr [164], měřený v roztoku 3,5 hm% NaCl, byl v intervalu -1035 mV až -1105 mV (v závislosti na žíhání), ale k ovlivnění pasivačního regionu nedošlo [164]. Ve slitinách AlZnMgCu tepelně upravených pro využití v leteckých aplikacích byl změřen elektrochemický potenciál v intervalu -649 mV až -785 mV v závislosti na koncentraci NaCl v roztoku [165].



Obrázek 12.35: Polarizační křivky slitin AlZnMgCu(ScZr) HR10 měřené v roztoku 0,1 M NaCl pokojové teploty s použitím referenční kalomelové elektrody

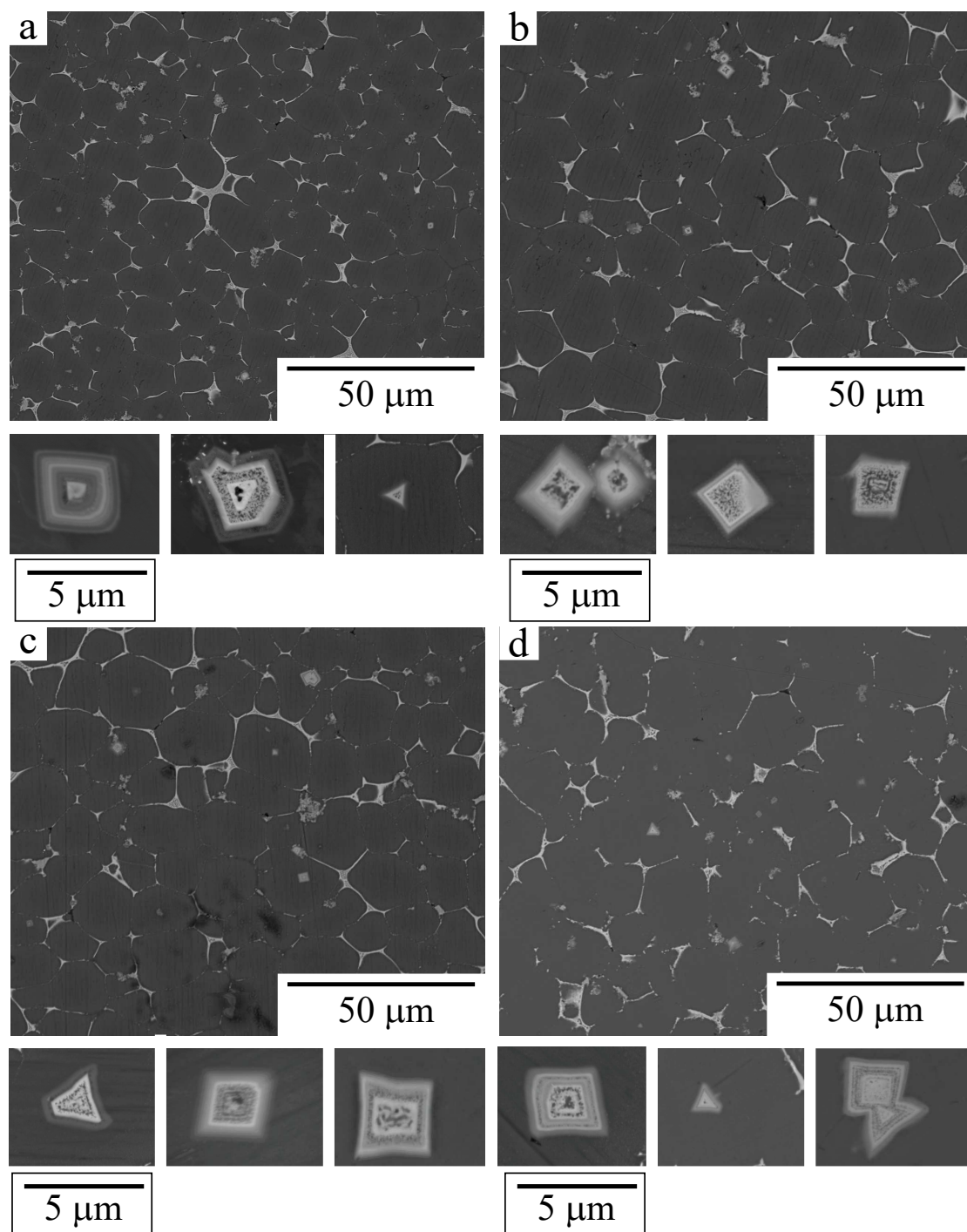
12.3.2 Charakterizace pomocí neizotermického žíhání

Výchozí hodnoty mikrotvrdosti a rezistivity slitin AlZnMgCu(ScZr) HR10 jsou uvedené v Tab. 12.6. Vyšší hodnoty mikrotvrdosti ve slitině AlZnMgCuScZr jsou pravděpodobně způsobené přítomností částic obsahujících Sc,Zr ($\Delta HV \approx 20$). Mírně vyšší hodnota rezistivity u slitiny AlZnMgCuScZr oproti AlZnMgCu je pravděpodobně také způsobena přítomností příměsí Sc a Zr.

	HV0.5	RESI
AlZnMgCu	78 ± 2	$(21,5 \pm 0,1) \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$
AlZnMgCuScZr	103 ± 3	$(22,9 \pm 0,1) \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$

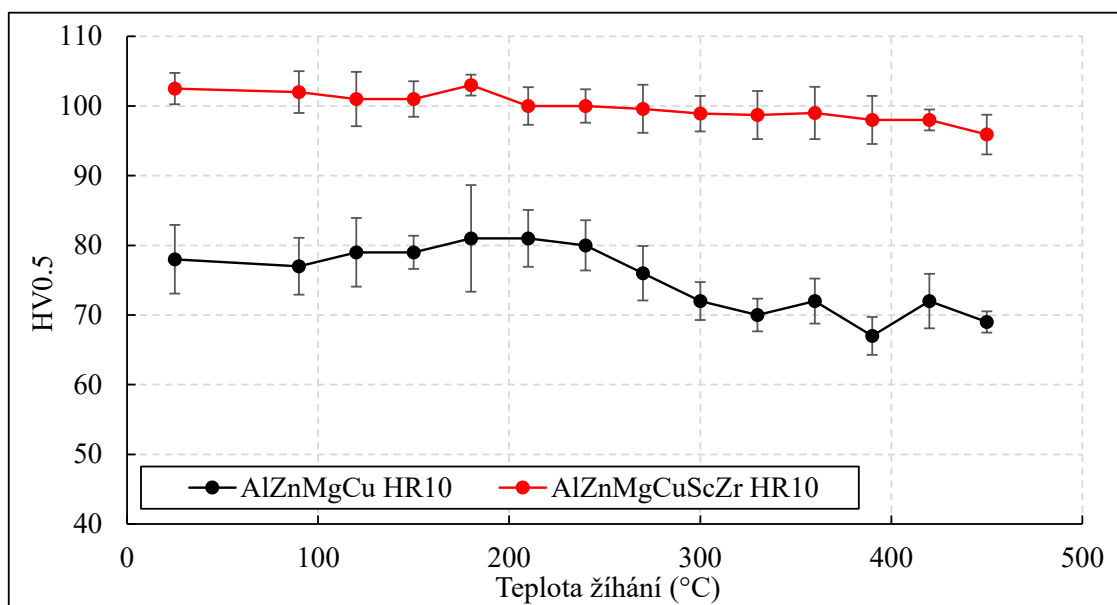
Tabulka 12.6: Výchozí hodnoty mikrotvrdosti (HV0.5) a rezistivity (RESI) slitin AlZnMgCu(ScZr) HR10

Pomocí SEM a EDS byl ve slitině AlZnMgCuScZr HR10 studován vývoj primárních částic $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ během izochronního žíhání. Byly připraveny vzorky ve čtyřech různých stavech: výchozí stav, po izochronním žíhání do 210 °C, 360 °C a 450 °C. Bylo zjištěno, že během izochronního žíhání nedošlo k výrazné změně velikosti, tvaru, množství částic ani chemického složení vrstev pozorovaných částic. Na Obr. 12.36 jsou snímky ze SEM pro všechny čtyři stavy materiálu AlZnMgCuScZr HR10. Ze snímků je také patrné, že po izochronním žíhání do 450 °C došlo k částečnému rozpuštění hraniční eutektické fáze.



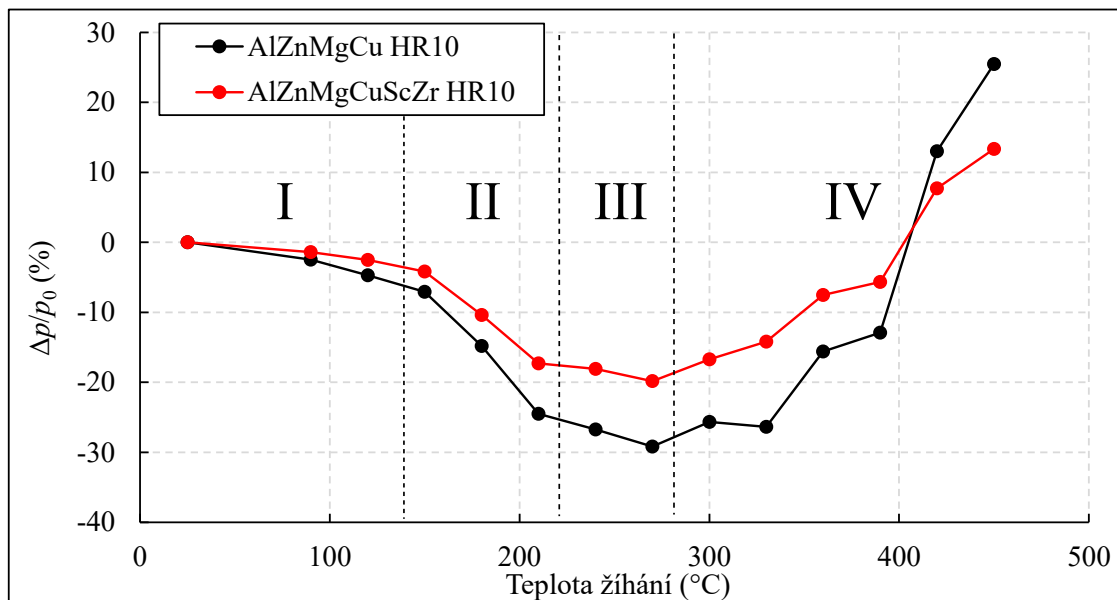
Obrázek 12.36: Snímky ze SEM slitiny AlZnMgCuScZr HR zobrazující eutektickou fází na hranicích zrn a detaily primárních částic $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ a) ve výchozím stavu, b) po izochronním žhání do 210 °C, c) do 360 °C, d) do 450 °C

Na Obr. 12.37 jsou znázorněny izochronní žíhací křivky mikrotvrdosti slitin AlZnMgCu(ScZr) válcovaných za tepla. V rámci chyby měření prakticky nedochází ke změnám hodnot v celém intervalu izochronního žíhání (od RT do 450 °C). Přestože mikroskopická pozorování přímo nepotvrdila výskyt sekundárních částic Al₃(Sc,Zr) ve výchozím stavu slitiny AlZnMgCuScZr HR10 (pouze částice primární), je pravděpodobné, že jsou ve výchozím stavu slitin přítomny. Výzkumy slitin typu Al–Sc–Zr ukazují, že typický vytvrzující efekt způsobený přítomností sekundárních částic Al₃(Sc,Zr) je $\Delta HV \approx 25\text{--}40$ [68, 149, 150, 160]. Vzhledem k těmto výsledkům předpokládáme přítomnost sekundárních částic ve slitině s Sc,Zr, kde bylo pozorované vytvrzení oproti slitině AlZnMgCu $\Delta HV \approx 20$. Předchozí výzkumy slitin AlZnMg(Cu)ScZr ukazují stejný vytvrzující efekt způsobený precipitací sekundárních Al₃(Sc,Zr) částic po žíhání nad teploty 300 °C (což je zde teplota válcování za tepla).

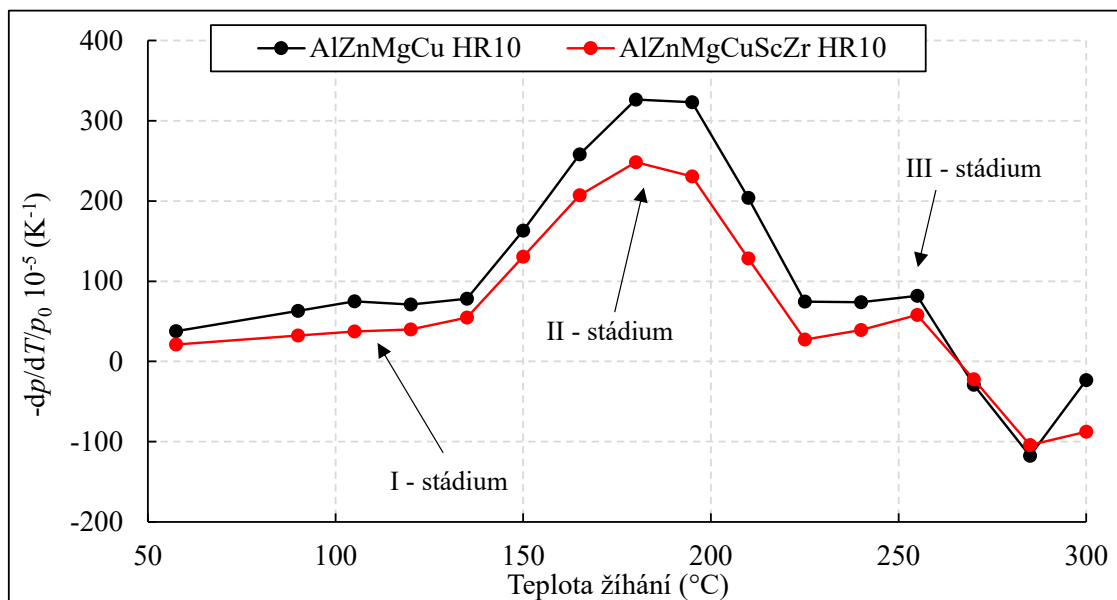


Obrázek 12.37: Isochronní žíhací křivka mikrotvrdosti slitin AlZnMgCu(ScZr) HR10

Na Obr. 12.38, resp. 12.39 jsou znázorněny relativní změny rezistivity, resp. žíhací spektrum rezistivity do teploty 300 °C slitin AlZnMgCu(ScZr) válcovaných za tepla. Z grafu je patrný výrazný pokles relativních změn rezistivity do teploty ~ 280 °C ve třech stádiích (I–III), poté hodnoty rostou (IV–stádium). Při teplotách žíhání vyšších než 280 °C dochází k postupnému růstu hodnot až do teploty žíhání 450 °C u obou studovaných slitin. V žíhacích spektrech rezistivity jsou do teploty 300 °C patrná tři stádia (I–III). Drobné, první, s maximem na teplotě ~ 110 °C je následované výrazným II–stádiem s maximem na teplotě 180–190 °C. III–stádium má maximum na teplotě ~ 250 °C pro obě studované slitiny. Posun maxima vlivem příměsí Sc a Zr o ~ 10 °C je pozorovatelný pouze u II–stádia.

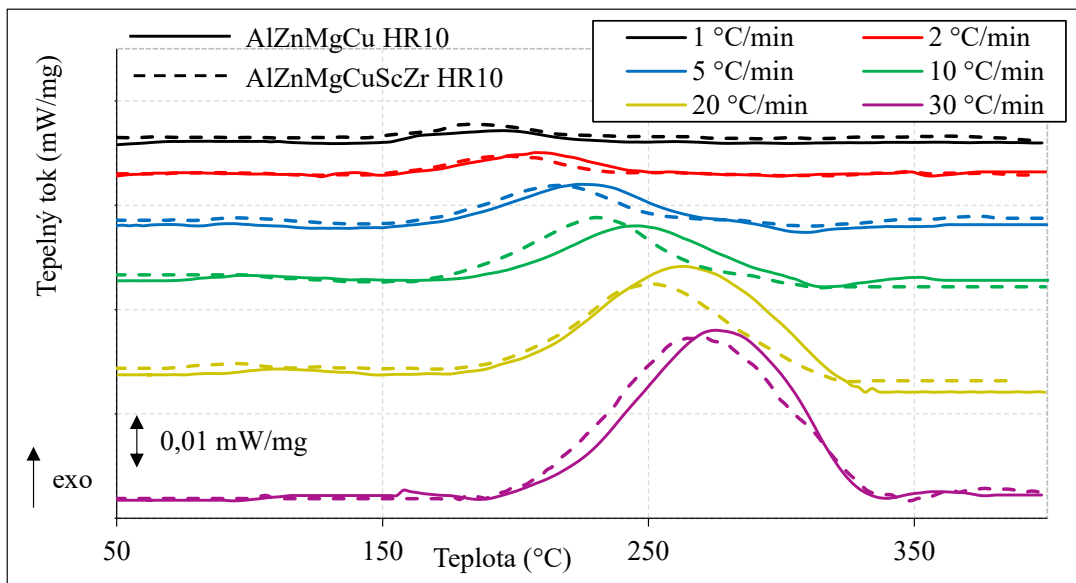


Obrázek 12.38: Graf relativních změn rezistivity slitin AlZnMgCu(SCzr) HR10



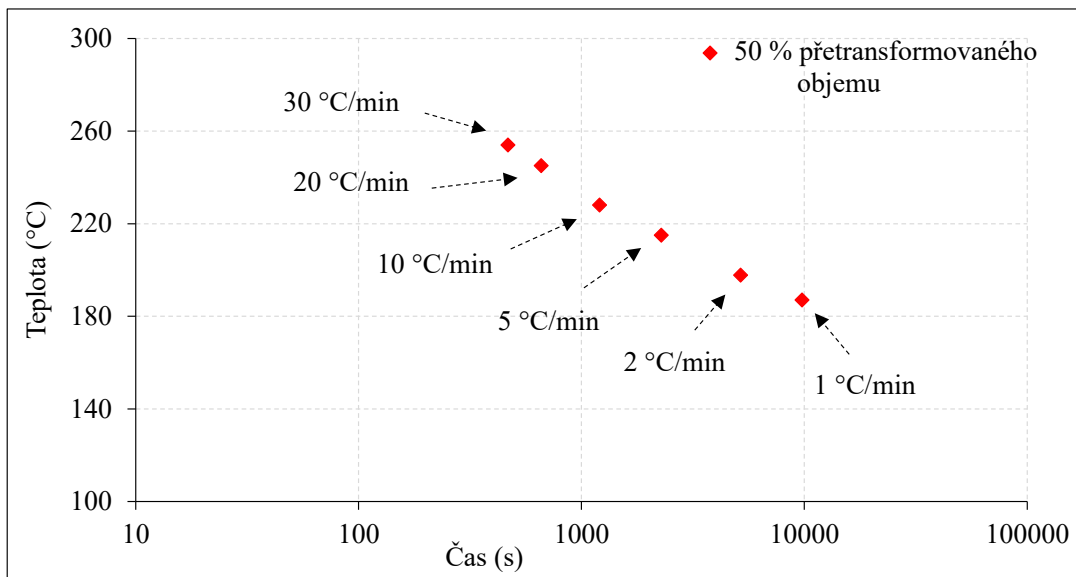
Obrázek 12.39: Žhací spektrum relativních změn rezistivity slitin AlZnMgCu(SCzr) HR10

DSC křivky slitin AlZnMgCu(SCzr) HR10 do teploty 400 °C v různých rychlostech ohřevu jsou uvedené na Obr. 12.40. V křivkách byl ve všech rychlostech ohřevu pozorovaný pouze jeden exotermický proces (s maximem na teplotě ~ 195 °C v rychlosti ohřevu 1 °C/min). Maxima procesu se vlivem příměsí Sc a Zr v materiálu drobně posouvají směrem k nižším teplotám. Z křivek je patrný posun maxima procesu směrem k vyšším teplotám se zvyšující se rychlostí ohřevu.

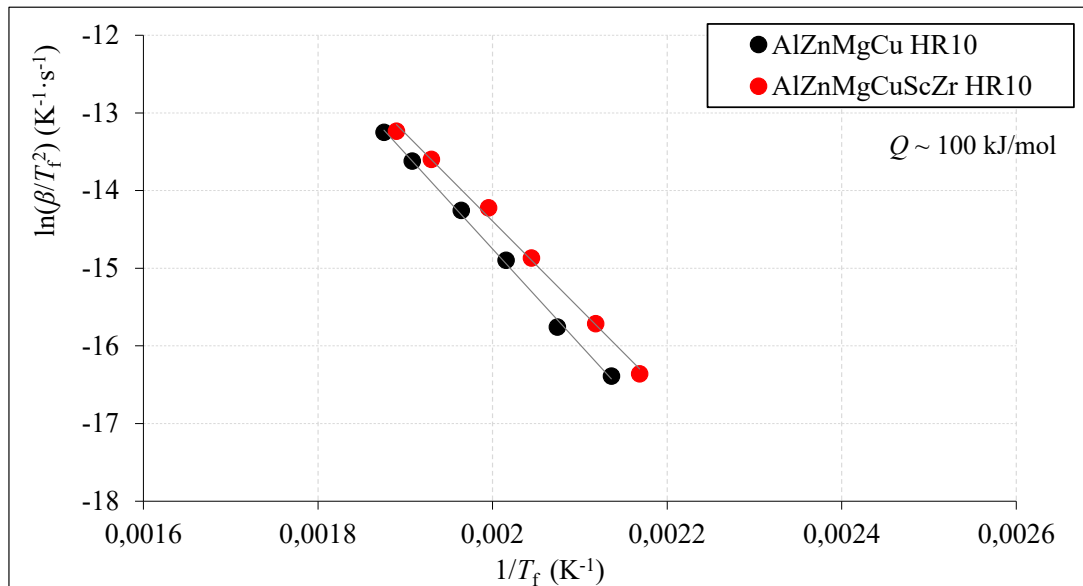


Obrázek 12.40: DSC křivky slitin AlZnMgCu (plné) a AlZnMgCuScZr (čárkované) v různých rychlostech ohřevu měřených do teploty 400 °C

Na základě vyhodnocených teplot maxim exotermického procesu pro všechny rychlosti ohřevu byl sestaven jeho schématický *TTT*-diagram (viz Obr. 12.41). Jednotlivé body v diagramu odpovídají 50 % přetransformovaného objemu. Pomocí Kissingerovy metody byla dále vypočítaná hodnota aktivační energie jako $Q \approx 100$ kJ/mol. Na Obr. 12.42 je zobrazen Kissingerův graf pro výpočet aktivační energie pozorovaného tepelného procesu v DSC křivkách.



Obrázek 12.41: Schématický *TTT*-diagram zobrazující body odpovídající 50 % přetransformovaného objemu exotermického procesu

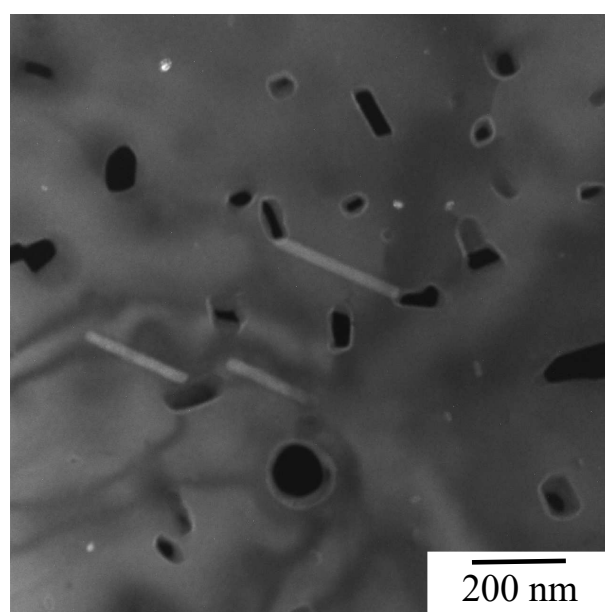


Obrázek 12.42: Kissingerův graf pro výpočet aktivační energie tepelného procesu pozorovaného ve slitinách AlZnMgCu(ScZr) HR10, T_f je zde teplota maxima tepelného procesu a β rychlost ohřevu

První pokles relativních změn rezistivity, kterému odpovídá drobné I–stádium v žíhacím spektru pravděpodobně souvisí s rozpouštěním GP zón a/nebo klastrů, které na těchto teplotách dle [52, 66, 68, 133, 137, 153] u slitin typu Al–Zn–Mg(–Cu) probíhá. V DSC křivkách po válcování za tepla nebyl do teploty 150 °C pozorovaný žádný tepelný proces, který by odpovídal tomuto rozpouštění, na rozdíl od slitin AC, CR10 studovaných v této práci a [52, 66, 68, 133, 137, 153]. Lze tedy předpokládat, že vzhledem k malé výraznosti I–stádia v žíhacím spektru rezistivity (oproti stavům AC a CR10) a absenci tepelného procesu v DSC křivkách je množství rozpuštěných GP zón a nebo klastrů velmi malé.

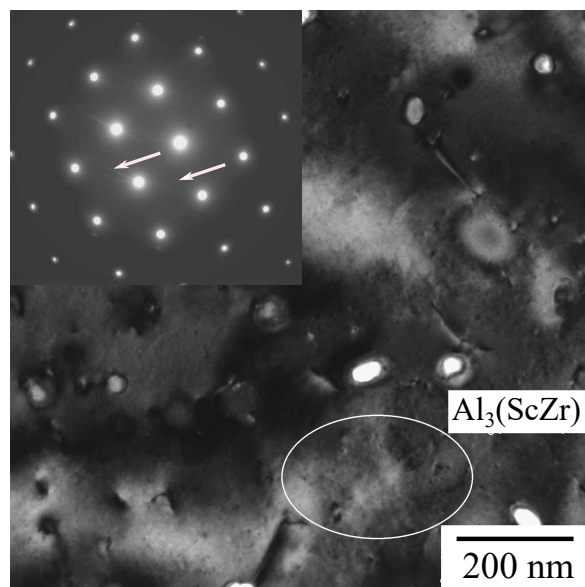
Po izochronním žíhání do 240 °C byla provedena TEM a ED analýza obou slitin AlZnMgCu(ScZr) HR10. Mikroskopická pozorování na této teplotě potvrdila přítomnost částic dvojího typu – podélné částice S fáze (Al_2CuMg) a kulaté částice (neutecktické) T fáze ($\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$) – viz Obr. 12.43 [160]. Hodnoty mikrotvrdosti v teplotním intervalu RT–240 °C nevykazují v rámci chyby měření žádné změny (viz Obr. 12.37), což vede k závěru, že precipitace S fáze ani T fáze nevede k vytvrzení. Tyto výsledky jsou ve shodě s [133, 137, 138, 140, 147]. V DSC křivkách a relativních změnách rezistivity (resp. žíhacím spektru) je situace odlišná, v teplotním intervalu ~ 150 –220 °C byl pozorovaný exotermický proces a největší pokles hodnot relativních změn rezistivity, resp. II–stádium v kombinaci s drobným III–stádiem v žíhacím spektru. Teplotní interval exotermického procesu velmi dobře souhlasí s exotermickým procesem v DSC křivkách slitin typu AlZnMgCu AC a CR (kterému byla na základě dalších výsledků přiřazena precipitace částic fáze η a/nebo η' s aktivační energií ~ 150 kJ/mol). Aktivační energie

tvorby částic S fáze byla v závislosti na tepelné přípravě slitin typu AlZnMgCu vypočítaná jako $\sim 60\text{--}110$ kJ/mol [166], aktivační energie precipitace částic T fáze byla pro slitiny AlZnMg(ScZr) vypočítaná jako ~ 140 kJ/mol (viz slitiny AlZnMg(ScZr) AC a CR21 výše). Na základě mikroskopického pozorování studovaných slitin válcovaných za tepla a hodnotě aktivační energie pozorovaného procesu (~ 100 kJ/mol) předpokládáme, že exotermický proces pozorovaný v DSC křivkách, největší pokles relativních změn rezistivity a II–stádium společně s III–stádiem v žíhacím spektru je pravděpodobně kombinací precipitace T fáze a/nebo precipitace a/nebo hrubnutí částic S fáze. Hodnota aktivační energie tedy pravděpodobně odpovídá kombinaci precipitace částic fáze T a/nebo precipitace a/nebo hrubnutí částic fáze S .



Obrázek 12.43: Snímek z TEM slitiny AlZnMgCu HR10 izochronně vyžíhané do 240 °C zobrazující částice S fáze (dlouhé stopy) a T fáze (kulaté stopy) [160]

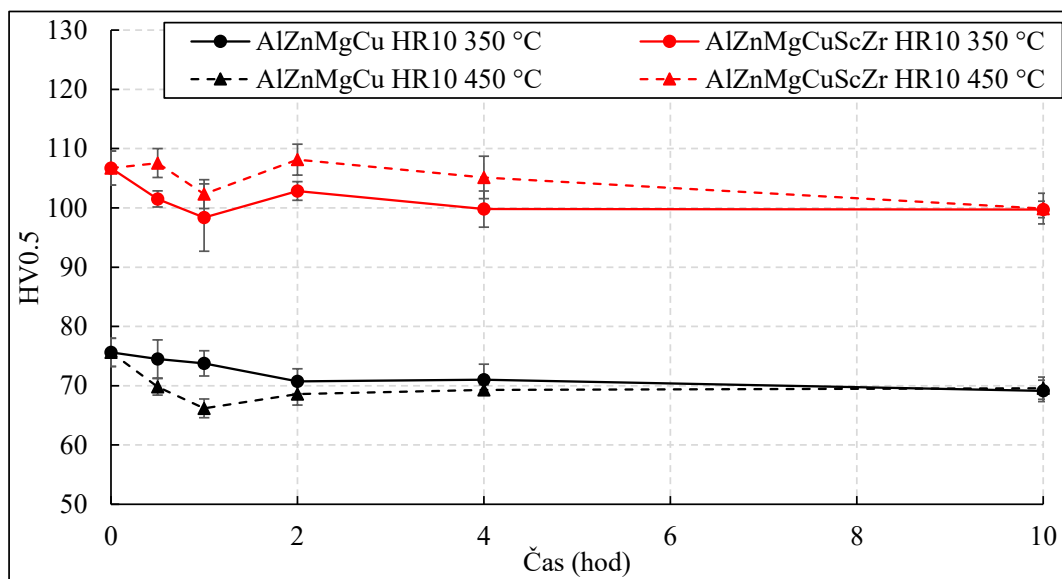
Na Obr. 12.44 je snímek z TEM slitiny AlZnMgCu(ScZr) HR10 izochronně žíhané do teploty 360 °C [155]. Pomocí TEM a ED byla na této teplotě prokázána přítomnost sekundárních částic $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ [155]. Přestože sekundární částice $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ nebyly ve výchozím stavu slitiny AlZnMgCuScZr HR10 přímo pozorované, na základě téměř konstantních hodnot mikrotvrdosti v celém studované oboru teplot však jejich přítomnost nelze zcela vyloučit. Po žíhání do 360 °C pravděpodobně dochází k jejich dodatečné precipitaci a/nebo hrubnutí, a proto byly pomocí TEM a ED na této teplotě jednoznačně prokázané [155].



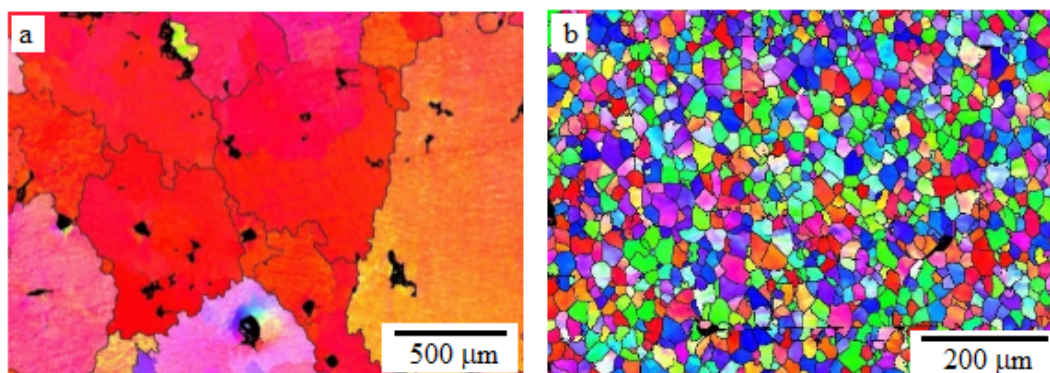
Obrázek 12.44: Snímek z TEM slitiny AlZnMgCuScZr HR10 izochornně vyžíhané do 360 °C zobrazující sekundární částice $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ a odpovídající difraktogram (šipky označují stopy od sekundárních částic) [155]

12.3.3 Rekrystalizační chování

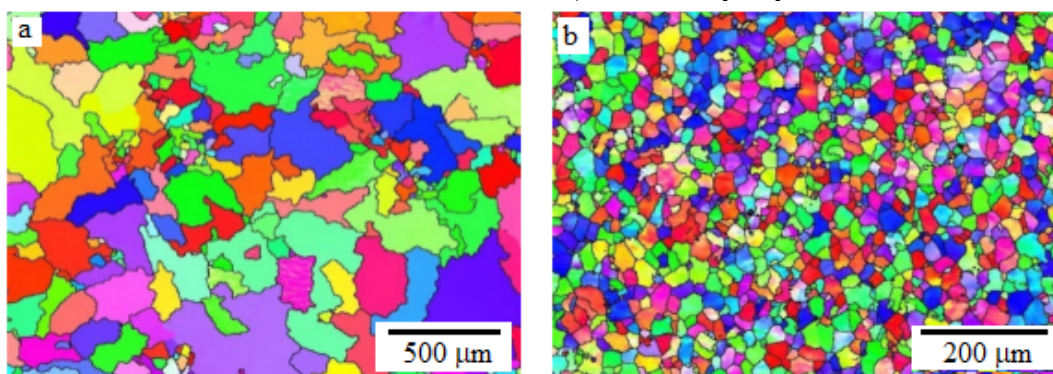
Rekrystalizační chování slitin AlZnMgCu(ScZr) po válcování za tepla bylo studováno na dvou teplotách, a to 350 °C a 450 °C. Slitiny byly na těchto teplotách izotermicky žíhané po dobu 10 hodin. Na Obr. 12.45 jsou zobrazeny hodnoty mikrotvrdomosti studovaných slitin během izotermického žíhání [155]. Z grafu nejsou patrné téměř žádné změny mikrotvrdomosti (v rámci chyby měření) v závislosti na teplotě žíhání slitin, naopak vliv příměsí Sc, Zr je výrazný během celé doby žíhání. Z tohoto důvodu předpokládáme, že sekundární částice $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ jsou přítomny již ve výchozím stavu slitiny AlZnMgCuScZr HR10 a během izotermického žíhání na teplotě 350 °C a 450 °C po dobu 10 hodin pravděpodobně dochází pouze k jejich hrubnutí a/nebo dodatečné precipitaci, která nemá zásadní vliv na hodnoty mikrotvrdomosti. Drobný pokles hodnot mikrotvrdomosti po 1 hodině žíhání na obou teplotách u obou slitin je pravděpodobně způsoben prvotní rekrystalizací a/nebo čištěním matrice od dislokací. Ve slitině AlZnMgCuScZr HR10 nebyly pomocí EBSD pozorované žádné výrazné změny ve velikosti zrn po izotermickém žíhání na teplotách 350 °C a 450 °C po dobu 10 hodin. Naopak ve slitině AlZnMgCu HR10 dochází dle EBSD k částečné rekrystalizaci po izotermickém žíhání na teplotě 350 °C/10 hodin a po izotermickém žíhání na teplotě 450 °C/10 hodin je velikost zrn lokálně $\sim 50 \mu\text{m}$. Na Obr. 12.46 a 12.47 jsou snímky z EBSD slitin AlZnMgCu(ScZr) HR10 po žíhání na teplotě 350 °C/10 hodin, resp. 450 °C/10 hodin [155]. Z EBSD pozorování plyne, že příměsí Sc a Zr ve slitinách AlZnMgCu stabilizují zrno a nedochází ke změně jeho velikosti při izotermickém žíhání na teplotě 350 °C, resp. 450 °C po dobu 10 hodin [155].



Obrázek 12.45: Hodnoty mikrotvrlosti HV0.5 slitin AlZnMgCu(ScZr) HR10 izotermicky žíhaných na teplotách 350 °C a 450 °C [155]



Obrázek 12.46: Snímek z EBSD slitiny a) AlZnMgCu HR10, b) AlZnMgCuScZr HR10 izotermicky žíhaných na teplotě 350 °C/10 hodin [155]



Obrázek 12.47: Snímek z EBSD slitiny a) AlZnMgCu HR10, b) AlZnMgCuScZr HR10 izotermicky žíhaných na teplotě 450 °C/10 hodin [155]

12.4 Porovnání studovaných slitin

Válcování za studena mělo pozitivní vliv na výchozí hodnoty mikrotvrlosti všech studovaných slitin. U slitin AlZnMg, AlZnMgScZr a AlZnMgCuScZr došlo k jejich zvýšení o $\sim 15\%$, u slitiny AlZnMgCu bylo zvýšení téměř 30% , pravděpodobně vlivem různého obsahu příměsí (Cu, Sc a Zr) v materiálech. Naopak vlivem válcování za tepla došlo k výraznému snížení výchozích hodnot mikrotvrlosti o $\sim 35\%$ u slitiny AlZnMgCu a o $\sim 20\%$ u slitiny AlZnMgCuScZr. Tento pokles je pravděpodobně způsoben možným odžiháním dislokací během tepelné přípravy materiálu na $300\text{ }^\circ\text{C}$ před válcováním.

Velikost zrna ve výchozím stavu slitin AlZnMgCu ($\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$) a AlZnMgCuScZr ($\sim 20\text{ }\mu\text{m}$) určená pomocí EBSD nebyla ovlivněna válcováním za studena ani válcováním za tepla [149, 150, 155]. Přestože velikost zrn ve slitinách AlZnMg(ScZr) nebyla pomocí metody EBSD určovaná, ze snímků SEM je pravděpodobné, že ani přidání Cu do materiálů nemá na velikost zrn ve výchozích stavech výrazný vliv [131, 132]. Na hranicích (sub)zrn byla ve všech studovaných slitinách pozorovaná eutektická fáze, jejíž objemový podíl byl ve všech slitinách (bez ohledu na příměsí i přípravu materiálu) přibližně stejný [131, 132, 149, 150, 155]. Detailní výzkum pomocí TEM ukázal na odlišné chemické složení eutektické fáze pro různé varianty slitin (válcování za studena chemické složení této fáze nijak neovlivnilo). Ve slitinách AlZnMg(ScZr) bylo zjištěno, že eutektická fáze je bohatá na příměsí Zn a Mg [131, 132]. Ve slitině AlZnMgCuScZr (AC a CR10) byla eutektická fáze identifikovaná jako T fáze ($\text{Mg}_{32}(\text{Al,Cu,Zn})_{49}$), ve slitině AlZnMgCu (AC a CR10) jako kombinace fáze MgZn_2 a T fáze [149, 150]. Ve slitinách válcovaných za tepla byla eutektická fáze složena z T fáze a fáze bohaté na Mn, Fe a Si, ve slitině AlZnMgCu byla pozorovaná ještě navíc S fáze (Al_2CuMg) [155, 160]. K rozpouštění eutektické fáze došlo dle DSC měření ve slitinách pravděpodobně na teplotách $\sim 475\text{ }^\circ\text{C}$ (AlZnMg(ScZr)), $481\text{ }^\circ\text{C}$ a $493\text{ }^\circ\text{C}$ (AlZnMgCu) a $\sim 494\text{ }^\circ\text{C}$ (AlZnMgCuScZr). Rozdílné teploty rozpouštění jsou pravděpodobně důsledkem různých chemických složení pozorovaných fází. Ve výchozím stavu slitiny AlZnMgCuScZr (AC, CR10 i HR10) byly dále pozorované multivrstvé primární částice $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$, jejichž velikost, tvar, chemické složení, složení vrstev ani množství se vlivem přípravy prakticky neměnily, žiháním (do teploty $450\text{ }^\circ\text{C}$) nedošlo ani k jejich rozpuštění. Ve slitinách AlZnMgScZr (AC a CR21) primární částice nebyly (vzhledem k omezenému rozlišení použitého mikroskopu) pozorované.

Pokles hodnot mikrotvrlosti a relativních změn rezistivity, společně s výrazným endotermickým procesem (aktivační energie $\sim 100\text{ kJ/mol}$) v DSC křivkách do teploty $\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$, je pravděpodobně způsoben rozpouštěním GP zón a/nebo klastrů ve všech slitinách AC a CR. Pravděpodobně v důsledku snazší difúze atomů Mg a Zn podél dislokací se tento proces posouval u slitin válcovaných za studena směrem k nižším teplotám, Sc a Zr vliv na posun neměly. Vývoj GP zón a/nebo klastrů byl pravděpodobně během válcování za tepla a/nebo v krátké době po válcování ukončen (nebyly

pozorované žádné změny v mikrotvrdomosti, relativních změnách rezistivity ani v DSC křivkách, které by nasvědčovaly jejich vývoji nebo rozpouštění).

Dalším žiháním slitin AlZnMg(ScZr) do teploty 360 °C docházelo k formování částic metastabilní fáze η' , stabilní fáze η a částic T fáze ($\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$) [131, 132]. Ve slitinách AlZnMgCu(ScZr) byly do teplot žihání 360 °C pozorované pouze částice fáze η' a η [149, 150, 155]. Přítomnost T fáze u slitin AlZnMg(ScZr) je pravděpodobně způsobena jiným poměrem příměsí Mg a Zn v materiálu než mají slitiny AlZnMgCu(ScZr). Poměr příměsí Mg a Zn je zásadní pro tvar rozpadové řady slitin na bázi AlZnMg(Cu). U slitin AlZnMg(ScZr) je poměr Mg a Zn pravděpodobně hraniční a dochází zde tedy ke kombinaci dvou typů rozpadových řad (s fází η a T). Precipitace částic (fáze η') do teploty 200 °C vedla ke zvýšení hodnot mikrotvrdomosti, precipitace částic fází η a T k vytvrzení nevedla. K formování částic těchto fází došlo ve všech slitinách AlZnMg(CuScZr) vlivem válcování za studena na nižších teplotách než ve stavech po odlití [131, 132, 149, 150, 155, 160], pravděpodobně opět v důsledku snazší difúze atomů Zn a Mg podél dislokací. Rozpad slitin válcovaných za tepla probíhá, pravděpodobně v důsledku teplotního žihání na 300 °C, podle jiné rozpadové řady/jiných rozpadových řad než bylo pozorováno u slitin AC a CR. Pomocí TEM byla ve slitinách válcovaných za tepla prokázána do teploty 210 °C precipitace částic fáze S a T [155, 160], jejich formování také nemělo vliv na hodnoty mikrotvrdomosti.

Při teplotách vyšších než 300 °C dochází ve slitinách AlZnMg(Cu)ScZr AC i CR k výraznému vytvrzujícímu efektu, kdy rozdíl v hodnotách mikrotvrdomosti slitin AlZnMg(Cu) a AlZnMg(Cu)ScZr je $\Delta\text{HV}_{0.5} \sim 25\text{--}40$ [131, 132, 149]. Tento typický vytvrzující efekt, při teplotách vyšších než 300 °C, je u slitin na bázi AlZnMg(CuScZr) způsoben precipitací sekundárních částic $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$. Ve slitinách AlZnMgScZr AC ani CR21 nebyly sekundární částice pomocí TEM přímo pozorované [131, 132], nicméně jejich přítomnost je (na základě výsledků měření mikrotvrdomosti) velmi pravděpodobná, u slitin AlZnMgCuScZr AC i CR10 byla jejich precipitace pomocí TEM potvrzena [149, 150]. Teplota válcování za tepla slitin AlZnMgCu(ScZr) byla zvolena 300 °C z důvodu předpokládané precipitace částic systému AlZnMgCu. Přestože ve výchozím stavu slitin AlZnMgCuScZr HR10 nebyly sekundární částice $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ přímo pozorované [155, 160] předpokládáme, že k jejich precipitaci pravděpodobně došlo právě během přípravy materiálu na teplotě 300 °C. Po žihání do 360 °C došlo k jejich dodatečné precipitaci a/nebo hrubnutí, což bylo pomocí TEM prokázáno [155, 160]. Konstantní hodnoty mikrotvrdomosti (v rámci chyby měření) slitin HR10 během celého intervalu izochronního žihání až do teploty 450 °C také naznačují přítomnost sekundárních částic $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ v celém studovaném oboru teplot. Rozdíl hodnot mikrotvrdomosti slitin AlZnMgCu a AlZnMgCuScZr HR10 je $\Delta\text{HV}_{0.5} \approx 20$.

Rekrystalizační chování při izotermickém žihání na teplotách 350 °C a 450 °C po dobu 10 hodin bylo studováno ve slitinách AlZnMgCu(ScZr) AC, CR10 a HR10 [149, 155]. Prvotní rekrystalizace je pravděpodobně spojena s poklesem hodnot mikrotvrdomosti po 0,5 hodině žihání na obou teplotách ve všech studovaných AlZnMgCu

slitinách [149, 155]. Pokles hodnot mikrotvrlosti po izotermickém žíhání na obou teplotách po 0,5 hodině je ve slitinách AlZnMgCuScZr pravděpodobně spojen s čištěním matrice od dislokací. Pomocí EBSD bylo zjištěno, že k částečné lokální rekrytalizaci slitin AlZnMgCu AC, CR10 i HR10 dochází po izotermickém žíhání na teplotě 350 °C/10 hodin [149, 155]. Po izotermickém žíhání na teplotě 450 °C/10 hodin byla rekrytalizace výrazná; u slitin AlZnMgCu AC a CR10 byla velikost zrn 100–200 μm , u slitiny AlZnMgCu HR10 $\sim 50 \mu\text{m}$ [149, 155]. Příměsi Sc a Zr ve slitinách AlZnMgCu stabilizují zrno a nedochází k jeho změně velikosti ani po izotermickém žíhání na teplotě 350 °C/10 hodin ani na teplotě 450 °C/10 hodin [149, 155]. Rekrytalizace slitin AlZnMgCuScZr nebyla v žádném kroku izotermického žíhání na teplotách 350 °C a 450 °C pomocí EBSD pozorovaná.

Kapitola 13

Závěr – Materiálový výzkum slitin typu Al–Zn–Mg(–Cu–Sc–Zr)

V druhé části předkládané disertační práce byly studovány fázové transformace ve slitinách AlZnMg, resp. AlZnMgCu se společným přídatkem Sc a Zr. Slitiny AlZnMg(ScZr) byly studované ve stavu po odlití a po válcování za studena s celkovou redukcí 21 %, slitiny AlZnMgCu(ScZr) ve stavu po odlití, po válcování za studena a po válcování za tepla, v obou případech s celkovou redukcí 10 %. Výsledky získané měření pomocí diferenční skenovací kalorimetrie, měření mikrotvrlosti, relativních změn rezistivity a korozních charakteristik byly doplněny o paralelní výzkum mikrostruktury pomocí transmisní a skenovací elektronové mikroskopie, mikroskopie atomárních sil a metody zpětně odražených elektronů. Pro upřesnění některých výsledků byla dále využita pozitronová anihilační spektroskopie a rentgenová difrakce. Dosažené výsledky na studovaných slitinách lze shrnout do následujících bodů:

- Společný přídatek příměsí Sc a Zr v materiálech zjemňuje zrno. Válcování za studena ani za tepla nemělo na velikost zrna ve výchozím stavu slitin vliv. Metodou zpětně odražených elektronů byla určena velikost zrn ve výchozích stavech všech studovaných AlZnMgCu slitin $\sim 1000 \mu\text{m}$, pro všechny AlZnMgCuScZr slitiny $\sim 20 \mu\text{m}$. Velikost zrna pro slitiny AlZnMg(ScZr) nebyla stanovena.
- Válcování za studena mělo pozitivní vliv na výchozí hodnoty mikrotvrlosti všech studovaných slitin, naopak vliv společného přídatku Sc a Zr na tyto hodnoty prakticky pozorovaný nebyl. U materiálů válcovaných za tepla byly naměřeny vyšší výchozí hodnoty mikrotvrlosti slitiny AlZnMgCuScZr, pravděpodobně v důsledku precipitace částic obsahujících Sc, Zr. K formování těchto částic došlo pravděpodobně během tepelné přípravy materiálu na $300 \text{ }^\circ\text{C}/60 \text{ min}$.
- Vyšší korozní potenciál u slitin válcovaných za tepla byl naměřen pro slitinu

AlZnMgCuScZr (-1144 mV) než pro slitinu AlZnMgCu (-1171 mV) pravděpodobně v důsledku příměsí Sc a Zr v materiálu.

- Na hranicích (sub)zrn byla ve všech studovaných slitinách pozorovaná eutektická fáze. Její objemový podíl byl bez ohledu na příměsí i přípravu/úpravu slitin ve všech studovaných slitinách přibližně stejný, naopak bylo prokázáno odlišné chemické složení pro různé varianty slitin. Ve slitinách AlZnMg(ScZr) byla eutektická fáze bohatá na příměsí Zn a Mg. Ve slitinách AlZnMgCuScZr (po odlití a po válcování za studena) byla eutektická fáze identifikovaná jako T fáze ($\text{Mg}_{32}(\text{Al,Cu,Zn})_{49}$), ve slitinách AlZnMgCu (po odlití a po válcování za studena) jako kombinace fází MgZn_2 a T . Ve slitinách válcovaných za tepla byla eutektická fáze kombinací T fáze a fáze bohaté na Mn, Fe, Si.
- Uvnitř/na hranicích zrn slitin AlZnMgCuScZr byly pozorované primární multi-vrstvé částice $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$. Řezy náhodně orientovaných částic měly tvary trojúhelníků, čtverců, obdélníků, n-úhelníků, jejich velikost byla 2–5 μm . Struktura vrstev primárních částic byla popsána sekvencí: $\text{Al}_3(\text{Sc+Zr}) + \alpha\text{-Al} + \text{Al}_3(\text{Sc+Zr}) + \alpha\text{-Al} + \dots$. Během izochronního žhání do teploty 450 °C nedošlo k výrazné změně velikosti, tvaru, množství, ani chemického složení primárních částic $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$.
- Ve výchozích stavech všech studovaných slitin ve stavu po odlití bylo pozorované pouze malé množství dislokací, po válcování za studena hustota dislokací rapidně vzrostla a vyskytovaly se zejména na/okolo hranic zrn.
- Pokles hodnot mikrotvrlosti a relativních změn rezistivity, společně s výrazným endotermickým procesem (aktivační energie ~ 100 kJ/mol) v DSC křivkách do teploty ~ 150 °C, byl způsoben rozpouštěním GP zón a/nebo klastrů ve všech slitinách ve stavu po odlití a po válcování za studena. Pravděpodobně v důsledku snazší difúze atomů Mg a Zn podél dislokací se tento proces posouval u slitin válcovaných za studena směrem k nižším teplotám. Společný přídavek Sc a Zr měl vliv na posun procesu směrem k nižším teplotám pouze u slitin AlZnMgCu(ScZr). Vývoj GP zón a/nebo klastrů byl pravděpodobně během válcování za tepla a/nebo v krátké době po válcování ukončen. Ve slitinách válcovaných za tepla nebyly pozorované žádné změny v mikrotvrlosti, relativních změnách rezistivity ani v DSC křivkách, které by nasvědčovaly jejich vývoji nebo rozpouštění.
- Izochronním žháním slitin AlZnMg(ScZr) do teploty 360 °C docházelo k formování částic metastabilní fáze η' , stabilní fáze η a částic T fáze ($\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$). Ve slitinách AlZnMgCu(ScZr) byly do teplot žhání 360 °C pozorované pouze částice fáze η' a η . Přítomnost T fáze u slitin AlZnMg(ScZr) byla pravděpodobně způsobena jiným poměrem příměsí Mg a Zn v materiálu než mají slitiny AlZnMgCu(ScZr). U slitin AlZnMg(ScZr) dochází pravděpodobně ke kombinaci dvou

typů rozpadových řad (s fází η a T). Rozpad slitin válcovaných za tepla probíhal, pravděpodobně v důsledku teplotního žíhání na 300 °C, podle jiné rozpadové řady/jiných rozpadových řad než u slitin ve stavu po odlití a po válcování za studena. Ve slitinách válcovaných za tepla byla prokázána precipitace částic fází S (Al_2CuMg) a T ($\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$).

- Byly vypočteny hodnoty aktivačních energií probíhajících fázových transformací. Ve slitinách AlZnMg(ScZr) pro formování částic fáze η' byla tato hodnota ~ 110 kJ/mol, pro formování částic fáze $\eta \sim 126$ kJ/mol a pro formování částic T fáze ~ 144 kJ/mol. Ve slitinách AlZnMgCu(ScZr) ve stavu po odlití a po válcování za studena byla hodnota aktivační energie pro společné formování částic fází η' a/nebo $\eta \sim 150$ kJ/mol. Ve slitinách válcovaných za tepla byla hodnota aktivační energie precipitace částic fáze T a/nebo precipitace částic fáze S a/nebo její hrubnutí ~ 100 kJ/mol.
- Precipitace částic (fáze η') do teploty 200 °C vedla ke zvýšení hodnot mikrotvrdosti, precipitace částic fází η a T k vytvrzení ve studovaných slitinách nevedla. K formování částic těchto fází došlo ve všech slitinách AlZnMg(CuScZr) vlivem válcování za studena na nižších teplotách než ve stavech po odlití, pravděpodobně v důsledku snazší difúze atomů Zn a Mg podél dislokací. Precipitace částic fází S a T ve slitinách válcovaných za tepla nevedla k vytvrzení.
- Po žíhání nad teploty 360 °C byla ve slitinách AlZnMgCuScZr ve všech stavech prokázána přítomnost sekundárních částic $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$, ve slitinách AlZnMgScZr tyto částice nebyly pozorované přímo.
- Částice sekundární fáze $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ měly výrazný vytvrzující efekt při teplotách žíhání nad ~ 300 °C, kdy rozdíl hodnot mikrotvrdostí všech studovaných stavů slitin AlZnMg(Cu)ScZr oproti AlZnMg(Cu) byl $\Delta\text{HV} \approx 20\text{--}40$. Ve slitině AlZnMgCuScZr válcované za tepla došlo k precipitaci sekundárních částic $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ pravděpodobně již při tepelné přípravě materiálu na 300 °C/60 min. Rozdíl hodnot mikrotvrdosti slitin AlZnMgCuScZr a AlZnMgCu byl v celém studovaném teplotním intervalu $\Delta\text{HV} \approx 20\text{--}30$.
- Pozitivní vliv válcování za studena na hodnoty mikrotvrdosti slitin AlZnMg, AlZnMgCu a AlZnMgCuScZr byl pozorovaný do teploty žíhání 180 °C, ve slitině AlZnMgScZr byl pozitivní vliv válcování patrný v celém studovaném teplotním intervalu (do teploty žíhání 460 °C). Hodnoty mikrotvrdosti slitin válcovaných za tepla byly v celém studovaném teplotním intervalu v rámci chyby měření téměř konstantní.
- Žíhání slitin nad teplotu 390 °C vedlo k rozpouštění částic systému Al–Zn–Mg(–Cu). K rozpouštění eutektické fáze bohaté na příměsi Zn a Mg došlo

ve slitinách AlZnMg(ScZr) na teplotě ~ 475 °C. Ve slitinách AlZnMgCu došlo k rozpuštění eutektické fáze MgZn_2 na teplotě ~ 481 °C, a k rozpuštění eutektické T fáze $(\text{Mg}_{32}(\text{Al,Cu,Zn})_{49})$ na teplotě ~ 493 °C, resp. ~ 494 °C ve slitinách AlZnMgCuScZr.

- Po izotermickém žíhání na teplotě 350 °C/10 hodin byla ve slitinách AlZnMgCu ve stavu po odlití a po válcování za studena pozorována částečná rekrytalizace. Po izotermickém žíhání na teplotě 450 °C/10 hodin byla velikost zrn ve slitinách po odlití a po válcování za studena 100–200 μm , po válcování za tepla ~ 50 μm . Příměsi Sc, Zr ve slitině AlZnMgCuScZr po odlití, po válcování za studena i za tepla stabilizovaly zrno, kdy nebyla patrná žádná rekrytalizace po žíhání na teplotě 350 °C/10 hod, ani po žíhání na teplotě 450 °C/10 hod.

Příloha A

Pracovní list

Slovo úvodem:

V ruce držíte pracovní list, jehož vyplněním napomůžete autorce při řešení disertační práce na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy.

Pracovní list má dvě části: praktickou a teoretickou. V praktické části budete experimentálně porovnávat teploty tání dvou různých vzorků potravin, v teoretické budete poté řešit dva početní příklady.

Děkuji za čas strávený při vyplňování pracovního listu a za vaši ochotu.
RNDr. Veronika Kodetová (Kabinet výuky obecné fyziky, MFF UK)

Praktická část:**Obecné informace:**

Pohlaví

Věk

Název školy

VZOREK 1	VZOREK 2	VZOREK 3	VZOREK 4
Který ze dvou vzorků má dle vašeho pocitu vyšší teplotu tání?	Který ze dvou vzorků má dle vašeho pocitu vyšší teplotu tání?	Který ze dvou vzorků má dle vašeho pocitu vyšší teplotu tání?	Který ze dvou vzorků má dle vašeho pocitu vyšší teplotu tání?
Poznáte, o jaké konkrétní vzorky se jednalo?	Poznáte, o jaké konkrétní vzorky se jednalo?	Poznáte, o jaké konkrétní vzorky se jednalo?	Poznáte, o jaké konkrétní vzorky se jednalo?
VZOREK 5 (olivový olej)	VZOREK 6 (kokosový olej)	VZOREK 7 (řepkový olej)	VZOREK 8 (olivový olej)
Nejprve uveďte váš tip, jakou teplotu tání má olivový olej a jakou kokosový olej.	Nejprve uveďte váš tip, jakou teplotu tání má olivový olej a jakou kokosový olej.	Nejprve uveďte váš tip, jakou teplotu tání má řepkový olej.	Nejprve uveďte váš tip, jakou teplotu tání má řepkový olej.
Který ze dvou vzorků má dle vašeho pocitu vyšší teplotu tání?	Který ze dvou vzorků má dle vašeho pocitu vyšší teplotu tání?	Který ze dvou vzorků má dle vašeho pocitu vyšší teplotu tání?	Který ze dvou vzorků má dle vašeho pocitu vyšší teplotu tání?
VZOREK 9 (čokoláda Lindt)	VZOREK 10 (ledová čokoláda)		
<p><i>Poznámka: Teplota v ústech je přibližně 35 – 37 °C.</i></p> <p>Nejprve uveďte váš tip, jakou teplotu tání má čokoláda.</p> <p>Který ze dvou vzorků má dle vašeho pocitu vyšší teplotu tání?</p>			



Příloha B

E-mail vyučujícím

Vážení vyučující fyziky na

Dovolte mi, abych se představila – jmenuji se Veronika Kodetová a jsem studentkou 4. ročníku doktorského studia na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy, Kabinet výuky obecné fyziky. V rámci své didaktické části disertační práce se zabývám studiem tepelných charakteristik potravin měřených pomocí metody diferenční skenovací kalorimetrie a možnostmi začlenění této metody do středoškolské výuky fyziky. Ráda bych Vás poprosila o pomoc při mém výzkumu.

V rámci své práce jsem připravila studijní text a pracovní list zaměřený na tuto problematiku. Ve studijním textu jsou shrnuty základní poznatky z termodynamiky vhodné pro studium tepelných charakteristik, následně je zde detailně popsána metoda diferenční skenovací kalorimetrie a diskutované výsledky měření potravin (teploty tání vody, vody o různé koncentraci soli, olejů či čokolád). Pracovní list obsahuje praktickou a teoretickou část; v praktické části budou studenti porovnávat teploty tání dvojice vzorků vody o různé koncentrace soli, čokolád a olejů na základě pocitových vjemů. Teoretická část obsahuje dva početní příklady zaměřené na energii a její využití. Po vyplnění pracovního listu dostanou studenti k dispozici studijní text, kde budou mít možnost porovnat své subjektivní výsledky s naměřenými a dozvědět se o metodě diferenční skenovací kalorimetrie detailnější informace.

Mým cílem je seznámit studenty s metodou diferenční skenovací kalorimetrie přes praktické, a doufám, pro ně zajímavé experimentování. Praktický list by po vyzkoušení a zahrnutí případných oprav mohl sloužit jako součást přípravy na praktikum z fyziky pro středoškoláky zaměřené na termodynamiku.

Z webových stránek Vaší školy jsem zjistila, že ŠVP je vhodné pro můj výzkumný záměr, a coby vyučující fyziky, jejichž kontakt je na webových stránkách uveden, si Vás dovoluji poprosit o možnost zadat výše zmíněný pracovní list Vaším SŠ studentům. Pracovní listy (a poté i studijní text) bych studentům zadávala osobně, i s vysvětlením podrobností a cílů, Vás prosím o vyučovací hodinu (kdy již studenti vědí co je teplo, teplota, změna skupenství a jsou schopni spočítat základní úlohy na skupenské přeměny), ve které byste mi na můj výzkumný záměr dali prostor. Chápu, že Vaše tematické plány jsou jistě velmi plné, o to více si budu vážit Vaší ochoty pro spolupráci.

Dejte mi prosím vědět, zda jste ochotní mé prosbě vyhovět.

S pozdravem

RNDr. Veronika Kodetová

Kabinet výuky obecné fyziky MFF UK

Literatura

- [1] Obdržálek J., Vaněk A.: Termodynamika a molekulová fyzika, Pedagogická fakulta UJEP Ústí n. L., 1996.
- [2] Kratochvíl P., Lukáč P., Sprušil B.: Úvod do fyziky kovů I, SNTL, Praha, 1982.
- [3] Mechlová E., Košťál K., za kol.: Výkladový slovník fyziky pro základní vysokoškolský kurz, Prometheus, 1999.
- [4] Wikipedie, otevřená encyklopedie. Dostupné z: <www.wikipedia.org>. Cit. [11-04-2019]
- [5] Halliday D., Resnick R., Walker J.: Fyzika část 2, Mechanika – Termodynamika, Prometheus, 2003.
- [6] PHYS 7.4: Specific heat, latent heat and entropy, The Open University, PPLATO. Dostupné z: <http://www.met.reading.ac.uk/pplato2/h-flap/phys7_4.html>. Cit. [11-04-2019]
- [7] Šebestová H., Schovánek P.: Fáze ve slitinách, binární rovnovážné diagramy, Univerzita Palackého a Akademie věd české republiky. Dostupné z: <<https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/znm1-p-1.pdf>>. Cit. [11-04-2019]
- [8] Fázový diagram vody za vysokého tlaku. Dostupné z: <https://thinkingchemistry.files.wordpress.com/2012/12/phase_diagram2.jpg>. Cit. [11-04-2019]
- [9] Stulíková I.: Není led jako led, článek na matfyz z 11.2.2019. Dostupné z: <<https://www.matfyz.cz/clanky/1283-neni-led-jako-led>>. Cit. [11-04-2019]
- [10] Solsan: Závislost bodu tuhnutí roztoku chloridu na jeho koncentraci. Dostupné z: <<https://www.solsan.cz/posypova-sul/zavislost-bodu-tuhnuti-roztoku-chloridu-na-jeho-koncentraci.html>>. Cit. [11-04-2019]
- [11] Vlach M., Žaludová N.: Teorie a experimenty pro výuku fázových transformací, Praha, 2009, součást doktorských a disertačních prací.

- [12] Atkins P.W.: Fyzikální chemia, Oxford University Press, Slovenská technická univerzita, Bratislava, 1999.
- [13] Žáček M.: Supravodivost a supratekutost, Aldebaran Bulletin, č. 4, r. 2, 2004, AGA a Štefánikova hvězdárna v Praze. Dostupné z: <https://www.aldebaran.cz/bulletin/2004_04_sup.php>. Cit. [11-04-2019]
- [14] Katalog demonstračních experimentů, Kabinet výuky obecné fyziky MFF UK. Dostupné z: <<http://arara.karlov.mff.cuni.cz>>. Cit. [11-01-2020]
- [15] Seilerová L., Brusová H., Kratochvíl B., Krejčík L.: Využití metod termické analýzy ve výzkumu a vývoji léčiv, Chem Listy, 106 (2012), s. 890–895.
- [16] Přístroje firmy Netzsch. Dostupné z: <www.netzsch-thermal-analysis.com> [cit. 2016-01-15]
- [17] Mettler Toledo: Flash DSC 1 – rychlý diferenční skenovací kalorimetr od společnosti METTLER TOLEDO. Dostupné z: <https://www.mt.com/cz/cs/home/library/videos/lab-analytical-instruments/flash_dsc1.html>. Cit. [11-04-2019]
- [18] Bursíková P., Friedrichová R.: Využití vysokotlaké diferenční snímací kalorimetrie v oblasti požární ochrany, 39. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář, sborník příspěvků, Univerzita Pardubice, 2017, s. 135-138. ISBN 978-80-7560-060-8.
- [19] Císař J., Gašpaříková J., Marušincová H., Zapletal B.: Termická analýza - DSC a TGA v praxi - příklady využití v laboratořích FATRA, a.s., 40. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář, sborník příspěvků, Univerzita Pardubice, 2018, s. 43-47. ISBN 978-80-7560-142-1.
- [20] Jonášová M.: Možnosti sledování změn kvality potravin metodami termické analýzy, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, diplomová práce, 2014. Dostupné z: <https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/28446/jonášová_2014_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Cit. [11-04-2019]
- [21] Olšanský M.: Charakteristika, vlastnosti a výroba různých druhů čokolád, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, bakalářská práce, 2010. Dostupné z: <https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/12057/olšanský_2010_bp.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Cit. [12-05-2019]
- [22] Biswas N., Cheow Y. L., Tan Ch. P., Siow L. F.: Physical, rheological and sensorial properties, and bloom formation of dark chocolate made with cocoa butter substitute (CBS), LWT–Food Sci Technol, 82 (2017), s. 420–428. DOI:10.1016/j.lwt.2017.04.039.

- [23] Řiháčková L.: Využití termické analýzy v potravinářství, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, bakalářská práce, 2013.
- [24] Hrubá K.: Termická analýza a její využití v potravinářství, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, diplomová práce, 2018. Dostupné z: <https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/42099/hruba_2018_dp.pdf?sequence=1>. Cit. [12-05-2019]
- [25] Envic: Voda - základ života. Dostupné z: <<http://www.envic.cz/voda-zaklad-zivota.htm>>. Cit. [11-04-2019]
- [26] Brát J.: Tučná fakta o tucích aneb máme se bát tuků?, Publikace Platformy pro reformulace, Praha, 2017, 1. vydání. ISBN 978-80-88019-30-5. Dostupné z: <<http://www.reformulace.cz/images/tucna-fakta-web1.pdf>>. Cit. [12-05-2019].
- [27] Svačinová M.: Druhy olejů na vaření - který je nevhodnější?, Slimming.cz Naučte se zdravě žít. Dostupné z: <<https://www.slimming.cz/druhy-oleju-na-vareni-ktery-je-nevhodnejsi/>>. Cit. [12-05-2019]
- [28] Jančík V.: Rukověť tukového průmyslu. 1. vyd. Praha: Průmyslové vydavatelství, 1952. SYSNO 000788017.
- [29] Muzeum čokolády a marcipánu Tábor, Zajímavosti o čokoládě. Dostupné z: <<https://www.cokomuzeum.cz/cz/muzeum/historie/zajimavosti-o-cokolade>>. Cit. [12-05-2019]
- [30] Čepelíková K.: Do ledové čokolády se nikdy nekouše. Vitalia.cz, článek z 17.4.2014. Dostupné z: <<https://www.vitalia.cz/clanky/do-ledove-cokolady-se-nikdy-nekouse/>>. Cit. [12-07-2019].
- [31] Netzsch: The Chocolate Side of Thermal Analysis. Dostupné z: <<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/landing-pages/nl-3-article-chocolate/>>. Cit. [12-05-2019]
- [32] Ministerstvo zdravotnictví České republiky: Mimořádná opatření Ministerstva zdravotnictví zakazují konání hromadných akcí nad 100 osob i výuku na školách. Dostupné z: <https://www.mzcr.cz/dokumenty/mimoradna-opatreni-ministerstva-zdravotnictvi-zakazuji-konani-hromadnych-akci-na_18698_1.html>. Cit. [17-05-2020]
- [33] Opatření ohledně koronaviru SARS-CoV-2 a nemoci COVID-19: Rozhodnutí rektora UK k současné situaci, článek ze dne 10.3.2020, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova. Dostupné z: <<https://www.mff.cuni.cz/cs/vnitрни-zalezitosti/>>

- opatreni-ohledne-koronaviru-sars-cov-2-a-nemoci-covid-19>.
Cit. [17-05-2020]
- [34] Soubusta J.: Fyzika pevných látek, Olomouc, 2012. ISBN 978-80-244-3095-9
- [35] Teoretické základy nauky o materiálu, materiály k přednášce na ČVUT v Praze. Dostupné z: <https://umi.fs.cvut.cz/wp-content/uploads/2014/08/2_teoreticke-zaklady-nauky-o-materialu.pdf> Cit. [12-02-2020]
- [36] Sedmidubský D., Knížek K.: Krystalochemie, materiál k přednášce na FZU. Dostupné z : <<https://www.fzu.cz/~knizek/prednaska/Symmetry.pdf> > Cit. [12-02-2020]
- [37] Šmilauerová J.: Bodové poruchy, studijní materiál k přednášce Úvod do fyziky materiálů I na MFF UK v Praze.
- [38] Doktor T.: Poruchy krystalové struktury, materiály k přednášce Materiály 1 na ČVUT v Praze. Dostupné z: <http://www.mech.fd.cvut.cz/members/doktor/k618mty/prednaskove-prezentace/k618mri1_lecture03.pdf> Cit. [12-02-2020]
- [39] Vodárek V.: Struktura a vlastnosti pevných látek, materiály k přednášce, Vysoká škola Báňská. Dostupné z: <http://katedry.fmmi.vsb.cz/Opory_FMMI/636/636-Vodarek-Struktura-a-vlastnosti-pevnych-latek.pdf> Cit. [12-02-2020]
- [40] Sprušil B.: Termodynamika pevných látek, SPN, Praha 1982
- [41] Vlach M.: Precipitační procesy v lehkých konstrukčních materiálech. Univerzita Karlova, matematicko-fyzikální fakulta, doktorská disertační práce, 2009.
- [42] Kožíšek Z.: Kinetika vzniku zárodků krystalické fáze, Československá společnost pro růst krystalů, ČVUT FEL Praha, 2006. Dostupné z: <<https://www.fzu.cz/~kozisek/lectures/cacg06.pdf>> Cit. [12-02-2020]
- [43] Vodárek V.: Fázové přeměny–učební text, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3376-7. Dostupné z: <https://www.fmmi.vsb.cz/export/sites/fmmi/modin/cs/studijni-opory/resitelsky-tym-3-materialove-izenyrstvi/fazove-premeny/Vodarek_Fazove-premeny.pdf> Cit. [12-02-2020]
- [44] Ptáček L. a kolektiv: Nauka o materiálu I., Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2003
- [45] Sedláček V., Králík F., Šejnoha R.: Difusní a precipitační procesy v kovových soustavách, Academia, Praha 1968

- [46] Buršík J.: Vliv příměsí na žíhací spektrum deformovaného hliníku. Univerzita Karlova, matematicko-fyzikální fakulta, kandidátská disertační práce, 1992.
- [47] Konno T. J., Kawasaki M., Hiraga K.: Characterization of Guinier-Preston zones by high-angle annular detector dark-field scanning transmission electron microscopy, *Jeol news*, 36E (2001) 1.
- [48] Lukáč P.: *Plastická deformace kovů a slitin*, SPN, Praha 1970.
- [49] Nie J., Muddle B. C.: Microstructural design of high-strength aluminum alloys, *J Phase Equil*, 19 (1998) 6. DOI:10.1361/105497198770341734.
- [50] Starink M.J.: The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochim Acta*, 404 (2003), s. 163-176. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00144-8.
- [51] Starink M.J.: Comments on “Precipitation kinetics of Al–1.12Mg2Si–0.35Si and Al–1.07Mg2Si–0.33Cu alloys”, *J Alloy Compd*, 433 (2007) L4-L6. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.06.069.
- [52] Toropova L. S., Eskin D. G., Kharakterova M. L., Dobatkina T. V.: *Advanced aluminium alloys containing scandium – Structure and properties*, The Netherlands, Gordon and Breach Science Publisher, 1998.
- [53] *Handbook of Aluminum: Vol. 1: Physical Metallurgy and Processes*.
- [54] Periodická tabulka, chemické prvky. Dostupné z: <www.prvky.com> Cit. [22-01-2020]
- [55] Massalski Th. B. (Ed.): *Binary alloy phase diagrams*, ASM, Metals Park, OH 1993.
- [56] Li J.H., Wiessner M., Albu M., Wurster S., Sartory B., Hofer F., Schumacher P.: Correlative characterization of primary Al₃(Sc,Zr) phase in an Al–Zn–Mg based alloy, *Mater Charact*, 102 (2015), s. 62–70. ISSN: 1044-5803. DOI:10.1016/j.matchar.2015.01.018.
- [57] Li J.H., Oberdorfer B., Wurster S., Schumacher P.: Impurity effects on the nucleation and growth of primary Al₃(Sc,Zr) phase in Al alloys, *J Mater Sci*, 49 (2014), s. 5961–5977. DOI: 10.1007/s10853-014-8315-z.
- [58] Morrison C.B., Seidman D.N., Dunand D.C.: Coarsening resistance at 400 °C of precipitation-strengthened Al–Zr–Sc–Er alloys, *Acta Mater*, 59 (2011), s. 7029–7042, DOI: 10.1016/j.actamat.2011.07.057.

- [59] Deng Y., Xu G.F., Yin Z.M., Lei X.F., Huang J.W.: Effects of Sc and Zr microalloying additions on the recrystallization texture and mechanism of Al–Zn–Mg alloys [J], *J Alloys Compd*, 580 (2013), s. 412–426. DOI:10.1016/j.jallcom.2013.06.020.
- [60] Royset J., Ryum R.: Scandium in aluminium alloys, *Int Mater Rev*, 50 (2005), s. 19–44, DOI: 10.1179/174328005X14311.
- [61] Michna Š., Lukáč I., Očenášek V., Kořený R., Drápala J., Schneider H., Miškuřová A. a kol.: *Encyklopedie hliníku*, Adin Prešov 2005.
- [62] Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Marthinsen K.: Precipitation kinetic of Al₃(Sc,Zr) dispersoids in aluminium, *J Alloys Compd*, 470 (2009), s. 107–110. DOI:10.1016/j.jallcom.2008.02.043.
- [63] De Luca A., Dunand D. C., Seidman D. N., Mechanical properties and optimization of the aging of a dilute Al–Sc–Er–Zr–Si alloy with a high Zr/Sc ratio, *Acta Mater*, 119 (2016), s. 35–42. DOI:10.1016/j.actamat.2016.08.018.
- [64] Zhou W. W., Cai B., Li W. J., Liu Z. X., Yang S., Heat-resistant Al–0.2Sc–0.04Zr electrical conductor, *Mater Sci Eng A*, 552 (2012), s. 353–358. DOI:10.1016/j.msea.2012.05.051.
- [65] Neubert V., Smola B., Stulíková I., Bakkar A., Reuter J.: Microstructure, mechanical properties and corrosion behaviour of dilute Al–Sc–Zr alloy prepared by powder metallurgy, *Mater Sci Eng A*, 464 (2007), s. 358–364. DOI:10.1016/j.msea.2007.03.070.
- [66] Vlach M., Čížek J., Smola B., Melikhova O., Vlček M., Kodetová V., Kudrnová H., Hruška P.: Heat treatment and age hardening of Al–Si–Mg–Mn commercial alloy with addition of Sc and Zr, *Mater Charact*, 129 (2017), s. 1–8. DOI:10.1016/j.matchar.2017.04.017.
- [67] Vlach M., Stulíková I., Smola B., Kekule T., Kudrnová H., Daniš S., Gemma R., Očenášek V., Málek J., Tanprayoon D., Neubert V.: Precipitation in cold-rolled Al–Sc–Zr and Al–Mn–Sc–Zr alloys prepared by powder metallurgy, *Mater Charact*, 86 (2013), s. 59–68. DOI:10.1016/j.matchar.2013.09.010.
- [68] Vlach M., Stulíková I., Smola B., Kekule T., Kudrnová H., Kodetová V., Očenášek V., Málek J., Neubert V.: Annealing effects in hot-deformed Al–Mn–Sc–Zr alloys, *Kov Mater*, 53 (2015), s. 295–304. DOI:10.4149/km-2015-5-295.
- [69] Bo Li B., Pan Q., Chen C. P., Yin Z. M.: Effect of aging time on precipitation behavior, mechanical and corrosion properties of a novel Al–Zn–Mg–Sc–Zr alloy, *Trans Nonferrous Met Soc China*, 26 (2016), s. 2263–2275. DOI:10.1016/S1003-6326(16)64347-9.

- [70] Senkov O.N., Senkova S.V., Shagiev M.R.: Effect of Sc on aging kinetics in a direct chill cast Al–Zn–Mg–Cu alloy, *Metall Mater Trans A*, 39 (2008), s. 1034–1053. DOI:10.1007/s11661-008-9485-6.
- [71] Croteau J. R., Griffiths S., Rossell M. D., Leinenbach Ch., Kenel Ch., Jansen V., Seiman D. N., Dunand D. C., Vo N. Q.: Microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Zr alloys processed by selective laser melting, *Acta Mater*, 153 (2018), s. 35-44. DOI:10.1016/j.actamat.2018.04.053.
- [72] Wang F., Eskin D., Connolley T, Mi J.: Influence of ultrasonic treatment on formation of primary Al_3Zr in Al–0,4Zr alloy, *Trans Nonferrous Met Soc China*, 27 (2017), s. 977–985. DOI:10.1016/S1003-6326(17)60115-8.
- [73] Hyde K.B., Norman A.F., Pragnell P.B.: The effect of cooling rate on the morphology of primary Al_3Sc intermetallic particles in Al–Sc alloy, *Acta Mater*, 49 (2001), s. 1327–1337. DOI:10.1016/S1359-6454(01)00050-7.
- [74] Zhou S., Zhang Z., Li M., Pan D., Su H., Du X., Li P., Wu Y.: Effect of Sc on microstructure and mechanical properties of as-cast Al–Mg alloys, *Mater Des*, 90 (2016), s. 1077–1084. DOI:10.1016/j.matdes.2015.10.132.
- [75] Li G., Zhao N., Liu T., He Ch., Shi Ch., Liu E., Sha J.: Effect of Sc Zr ratio on the microstructure and mechanical properties of new type of Al–Zn–Mg–Sc–Zr alloys, *Mater Sci Eng A*, 617 (2014), s. 21–227. DOI:10.1016/j.msea.2014.08.041.
- [76] Zhou S., Zhang Z., Li M., Pan D., Su H., Du X., Li P., Wu Y.: Correlative characterization of primary particles formed in as-cast Al–Mg alloy containing a high level of Sc, *Mater Charact*, 11 (2016), s. 85–91. DOI:10.1016/j.matchar.2016.05.011.
- [77] Li Y., Du X., Fu J., Zhang Y., Zhang Z., Zhou S., Wu Y.: Modification mechanism and growth process of $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ particles in As-cast Al–Si–Mg–Cu–Zr–Sc alloy, *Arch Foundry Eng*, 18 (2018), s. 51-56. DOI:10.24425/122502.
- [78] Li J.H., Schumacher P.: Impurity effects on the solidification of primary $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ phase in Al alloys, *Mater Sci Eng*, 117 (2016). DOI:10.1088/1757-899X/117/1/012020.
- [79] Guan T., Zhang Z., Bai Y., He M., Zheng H., Zhao H., Li X., Wang P.: The influence of inter-cooling and electromagnetic stirring above liquidus on the formation of primary Al_3Zr and grain refinement in an Al–0.2%Zr alloy, *Mater*, 12 (2019). DOI:10.3390/ma12010022.
- [80] Smolej A., Markoli B., Nagode A., Klobčar D.: Influence of minor scandium and zirconium additions on the microstructure of Al and Al–5Mg alloy, *RZM-M&G*, 62 (2015), s. 73-80.

- [81] Hou S., Liu P., Zhang D., Zhang J., Zhuang L.: Precipitation hardening behavior and microstructure evolution of Al-5.1Mg-0.15Cu alloy with 3.0Zn (wt%) addition, *J Mater Sci*, 53 (2018), s. 3846-3861. DOI:10.1007/s10853-017-1811-1.
- [82] Eskin D.G., Tzanakis I., Wang F., Lebon G. S. B., Subroto T., Pericleous K., Mi J.: Fundamental studies of ultrasonic melt processing, *Ultrason Sonochem*, 52 (2019), s. 455-467. DOI:10.1016/j.ultsonch.2018.12.028.
- [83] Dursun T., Soutis C.: Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys, *Mater Des*, 56 (2014), s. 862-871. DOI:10.1016/j.matdes.2013.12.002.
- [84] Vakhromov R. O. , Antipov V. V. , Tkachenko E. A.: ICAA13: 13th International Conference on Aluminum Alloys, Wiley Online Library (2012), s. 1514-1520.
- [85] Li X., Yu J. J.: Modeling the effects of Cu variations on the precipitated phases and properties of Al-Zn-Mg-Cu alloys, *J Mater Eng Perf*, 22 (2013), s. 2970-2981. DOI:10.1007/s11665-013-0588-x.
- [86] Chinh N. Q., Lendvai J., Ping D. H., Hono K.: The effect of Cu on mechanical and precipitation properties of Al-Zn-Mg alloys, *J Alloys Compd*, 378 (2004), s. 52-60. DOI:10.1016/j.jallcom.2003.11.175.
- [87] Fridlyander I. N., Senatorova O. G.: *Mater Sci Forum*, 18 (1996), s. 13-18.
- [88] Rometsch P. A., Zhang Y., Knight S.: Heat treatment of 7xxx series aluminium alloys—Some recent developments, *Trans Nonf Met Soc China*, 24 (2014) 7, s. 2003–2017. DOI:10.1016/S1003-6326(14)63306-9.
- [89] Peng X., Guo Q., Liang X., Deng Y., Gu Y., Xu G., Yin Z.: Mechanical properties, corrosion behavior and microstructures of a non-isothermal ageing treated Al-Zn-Mg-Cu alloy, *Mater Sci Eng A*, 688 (2017), s. 146–154. DOI:10.1016/j.msea.2017.01.086
- [90] Yang X. B., Chen J. H., Liu J. Z., Qin F., Xie J., Wu C. L.: A high-strength AlZnMg alloy hardened by the *T*-phase precipitates, *J Alloys Compd*, 640 (2014), s. 69–73. DOI:10.1016/j.jallcom.2014.04.185.
- [91] Fan X. G., Jiang D. M., Meng Q. Ch., Lai Z. H., Zhang X. M.: Characterization of precipitation microstructure and properties of 7150 aluminium alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 427 (2006), s. 130–135. DOI:10.1016/j.msea.2006.04.043.
- [92] Wu X. Z., Xiao D. H., Zhu Z. M., Li X. X., Chen K. H.: Effects of Cu/Mg ratio on microstructure and properties of AA7085 alloys [J], *Trans Nonf Met Soc China*, 24 (2014) 7, s. 2054–2060. DOI:10.1016/S1003-6326(14)63311-2.

- [93] Zang J. X., Zhang K., Dai S. L.: Precipitation behavior and properties of a new high strength Al–Zn–Mg–Cu alloy, *Trans Nonf Met Soc China*, 22 (2012) 11, s. 2638–2644. DOI:10.1016/S1003-6326(11)61511-2.
- [94] Zhang M., Liu T., He C. H., Ding J., Liu E., Shi C. H., Li J., Zhao N.: Evolution of microstructure and properties of Al–Zn–Mg–Cu–Sc–Zr alloy during aging treatment, *J Alloy Compd*, 658 (2016). s. 946–951. DOI:/10.1016/j.jallcom.2015.10.296.
- [95] Feng C. H., Shou W., Liu H., Yi D., Feng Y.: Microstructure and mechanical properties of high strength Al–Zn–Mg–Cu alloys used for oil drill pipes. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 25 (2015) 11, s. 3515–3522. DOI:10.1016/S1003-6326(15)63994-2.
- [96] Sha G., Cerezo A.: Early-stage precipitation in Al–Zn–Mg–Cu alloy (7050), *Acta Mater*, 52 (2004) 15, s. 4503–4516. DOI:10.1016/j.actamat.2004.06.025.
- [97] Berg L. K., Gjønnes J., Hansen V., Li X. Z., Knutson-Wedel M., Waterloo G., Schryvers D., Wallenberg R.: GP-zones in Al–Zn–Mg alloys and their role in artificial aging, *Acta Mater*, 49 (2001) 17, s. 3443–3451. DOI:10.1016/S1359-6454(01)00251-8.
- [98] Queuedet H., Lemonnier S., Barraud E., Ghanbaja J., Allain N., Gaffet E.: Effect of heat treatments on the microstructure of an ultrafine-grained Al–Zn–Mg alloy produced by powder metallurgy, *Mater Sci Eng A*, 685 (2017), s. 71–78. DOI:10.1016/j.msea.2016.12.109.
- [99] Li M., Yang Y., Feng Z., Huang B., Luo X., Lou J., Ru J.: Precipitation sequence of eta phase along low-angle grain boundaries in Al–Zn–Mg–Cu alloy during artificial aging, *Trans Nonferrous Met Soc China*, 24 (2014) 7, s. 2061–2066. DOI:10.1016/S1003-6326(14)63312-4.
- [100] Mondolfo L.: *Aluminium Alloys: Structure and properties*. London : Butterworth, 1999.
- [101] Marlaud T., Deschamps A., Bley F., Lefebvre W., Baroux B.: Influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al–Zn–Mg–Cu alloys, *Acta Mater*, 58 (2010) 1, s. 248–260. DOI:10.1016/j.actamat.2009.09.003.
- [102] Hot rolling. Dostupné z: <<https://www.corrosionpedia.com/definition/637/hot-rolling>> Cit. [12-10-2017].
- [103] Mc Queen H. J.: Development of dynamic recrystallization theory, *Mater Sci Eng A*, 387 (2004), p. 203–208. DOI:10.1016/j.msea.2004.01.064.

- [104] Quan G. Z., Liu K. W., Zhou J., Chen B.: Dynamic softening behaviors of 7075 aluminum alloy, *Trans Nonferrous Met Soc China*, 19 (2009) S3, s. 537–541. DOI:10.1016/S1003-6326(10)60104-5.
- [105] Gourdet S., Montheillet F.: A model of continuous dynamic recrystallization. *Acta Mater*, 50 (2002), s. 2801–2812. DOI:10.1016/S1359-6454(03)00078-8.
- [106] Rokni M. R., Zarei-Hanzaki A., Roostaei A. A.: An investigation into the hot deformation characteristics of 7075 aluminum alloy, *Mater Design*, 32 (2011), s. 2339–2344. DOI:10.1016/j.matdes.2010.12.047.
- [107] Shi C. J., Lai J., Chen X. G.: Microstructural evolution and dynamic softening mechanisms of Al–Zn–Mg–Cu alloy during hot compressive deformation, *Mater Sci Eng A*, 7 (2014), s. 244–264. DOI: 10.3390/ma7010244
- [108] Tsivoulas D., Prangnell P. B.: The effect of Mn and Zr dispersoid-forming additions on recrystallization resistance in Al–Cu–Li AA2198 sheet, *Acta Mater*, 77 (2014), s. 1–16. DOI:10.1016/j.actamat.2014.05.028.
- [109] Lin Y. J., Liu W. C., Wang L. M.: Ultra-fine grained structure in Al–Mg induced by discontinuous dynamic recrystallization under moderate straining, *Mater Sci Eng A*, 573 (2013), s. 197–204. DOI:10.1016/j.msea.2013.02.061.
- [110] Li G. F., Zhang D. Z., Liu S. D., Shan Z. J., Zhang X. M., Wang Q., Han S. Q.: Dynamic recrystallization behavior of 7085 aluminum alloy during hot deformation, *Trans Nonferrous Met Soc China*, 26 (2016), s. 1491–1497. DOI:10.1016/S1003-6326(16)64254-1.
- [111] Robson J. D., Prangnell P. B.: Predicting recrystallised volume fraction in aluminium alloy 7050 hot rolled plate, *Mater Sci Technology*, 18 (2002) 6, s. 607–614. DOI:10.1179/026708302225003622.
- [112] Robson J. D., Prangnell P. B.: Modelling Al₃Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminium alloys, *Acta Mater*, 49 (2001) 4, s. 599–613. DOI:10.1016/S0921-5093(02)00894-8.
- [113] Fang H. C., Chao H., Chen K. H.: Effect of recrystallization on intergranular fracture and corrosion of Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloy, *J Alloys Compd*, 622 (2015), s. 166–173. DOI:10.1016/j.jallcom.2014.10.044.
- [114] Liu W. C., Radhakrishnan B.: Recrystallization behavior of a supersaturated Al–Mn alloy, *Mater Lett*, 64 (2010), s.1829–32. DOI:10.1016/j.matlet.2010.05.046.
- [115] Jia Z., Hu G., Forbord B., Solberg J. K.: Effect of homogenization and alloying elements on recrystallization resistance of Al–Zr–Mn alloys, *Mater Sci Eng A*, 444 (2007), s. 284–90. DOI:10.1016/j.msea.2006.08.097.

- [116] Seilerová L., Brusová H., Kratochvíl B., Krejčík L.: Využití metod termické analýzy ve výzkumu a vývoji léčiv, *Chem. Listy*, 106 (2012), s. 890-895.
- [117] Hardness testing – part 1, Job knowledge, The Welging Institute, United Kingdom. Dostupné z: <<http://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/hardness-testing-part-1-074/>> Cit. [31-3-2016].
- [118] Pelcová J., Hájek M.: Použití elektrické rezistometrie při studiu fázových transformací v lehkých konstrukčních slitinách, *Pokroky matematiky, fyziky, astronomie*, 47 (2002) 2, s. 125-139. Dostupné z: <<http://dml.cz/dmlcz/141122>>. Cit. [15-1-2016].
- [119] Kittel Ch.: Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha, 1985.
- [120] Vostrý P.: Zotavovací spektrum deformovaného hliníku, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, kandidátská disertační práce, Praha, 1976.
- [121] Kodetová V.: Fázové transformace v hořčikovými slitinách typu MgZnAl, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, diplomová práce, Praha, 2016.
- [122] Hájek M., Veselý J., Cieslar M.: Precision of electrical resistivity measurements, *Mater Sci Eng A*, 462 (2007), s. 339–342. DOI:10.1016/j.msea.2006.01.175.
- [123] Smola B.: Transmisní elektronová mikroskopie ve fyzice pevných látek, MFF UK, Skripta, Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1983.
- [124] Knoll M., Ruska E.: Das Elektronenmikroskop, *Z Phys*, 78 (1932), s. 318-339.
- [125] Karlík M.: Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů, *Československý časopis pro fyziku*, 55 (2005), s. 475-464.
- [126] Juračka P. J., Nebesářová J.: Skenovací elektronový mikroskop (SEM) ve službách biologie, Přírodovědecká fakulta Ostravská Univerzita, Skripta, 2010.
- [127] Vodárek V.: Metoda EBSD v řádkovací elektronové mikroskopii, Škola růstu krystalů, VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2010.
- [128] Neubert V.: Introduction into the theory of corrosion and practical applications of corrosion prevention methods, TU Clausthal, Germany, skripta k přednášce.
- [129] Čížek J.: Měření doby života pozitronů a jeho využití při studiu kovových materiálů, *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, 44 (1999).
- [130] Kubínek R., Vůjtek M., Holubová R.: Mikroskopie atomárních sil, Univerzita Palackého v Olomouci, Katedra experimentální fyziky přírodovědecké fakulty. <<http://atmilab.upol.cz/texty/mfi.pdf>>. Cit. [12-06-2019]

- [131] Kodetová V., Vlach M., Smola B., Kekule T., Daniš S., Kudrnová H., Málek J.: Effect of cold rolling on precipitation processes in Al–Zn–Mg(–Sc–Zr) alloy, *Acta Phys Pol A*, 134 (2018) 3. DOI:10.12693/APhysPolA.134.631, 631–635.
- [132] Vlach M., Kodetová V., Smola B., Čížek J., Kekule T., Cieslar M., Kudrnová H., Bajtošová L., Leibner M., Procházka I.: Characterization of phase development in commercial Al–Zn–Mg(–Mn,Fe) alloy with and without Sc,Zr-addition, *Kov Mater*, 56 (2018), s. 367–377. DOI:10.4149/km 2018 6 367.
- [133] Ghosh K.S., Gao N., Starink M.J.: Characterisation of high pressure torsion processed 7150 Al–Zn–Mg–Cu alloy, *Mater Sci Eng A*, 552 (2012) 164, s. 164–171. DOI:10.1016/j.msea.2012.05.026.
- [134] Abis S., Riontino G.: A resistivity study of 7012 Al–Zn–Mg alloy commercial tempers, *Mater Letters*, 5 (1987), s. 442. DOI:10.1016/0167-577X(87)90060-7.
- [135] Gang S., Cerezo A.: Early-stage precipitation in Al–Zn–Mg–Cu alloy (7050), *Acta Mater*, 52 (2004), s. 4503-4516. DOI:10.1016/j.actamat.2004.06.025.
- [136] Kodetová V., Vlach M., Smola B., Málek J., Kekule T., Kudrnová H.: Response of as-cast Al–Zn–Mg alloy with and without Sc, Zr addition to annealing with constant rating rate, *Tanger Ltd. Ostrava* (2017), s. 1769–1774. ISBN 978-80-87294-79-6
- [137] Ghosh K.S., Gao N.: Determination of kinetic parameters from calorimetric study of solid state reactions in 7150 Al–Zn–Mg alloy, *Trans Nonferrous Met Soc China*, 21 (2011), s. 1199–1209. DOI:10.1016/S1003-6326(11)60843-1.
- [138] Antonione C., Marino F., Riontino G., Abis S., Russo E.: An evaluation of AA 7012 microstructure by differential scanning calorimetry, *Mater Chem Phys*, 20 (1988), s. 13–25. DOI:10.1016/0254-0584(88)90055-7.
- [139] Dlubek G., Krause R., Brommer O.: Study of formation and reversion of Guinier-Preston zones in Al–4.5at%Zn–xat%Mg alloys by positrons, *J Mater Sci*, 21 (1986), s. 853. DOI:10.1007/BF01117364.
- [140] Prasanta K. R., Ghosh M.M., Ghosh K. S.: Microstructural, mechanical and electrochemical behaviour of a 7017 Al–Zn–Mg alloy of different tempers, *Mater Charact*, 104 (2015). s. 49. DOI:10.1016/j.matchar.2015.03.025.
- [141] Starink M. J., Wang S. C.: A model for the yield strength of overaged Al–Zn–Mg–Cu alloys, *Acta Mater*, 51 (2003), s. 5131. DOI:10.1016/S1359-6454(03)00363-X.
- [142] Tang J., Chen H., Zhang X., Liu X., Liu W., Ouyang H., Li H.: Influence of quench-induced precipitation on aging behavior of Al–Zn–Mg–Cu alloy,

- Trans Nonferrous Met Soc China, 22 (2012), s. 1255. DOI:10.1016/S1003-6326(11)61313-7.
- [143] Vo N. Q., Dunand D. C., Seidman D. N.: Role of silicon in the precipitation kinetics of dilute Al–Sc–Er–Zr alloys, *Mater Sci Eng A*, 677 (2016), s. 485. DOI:10.1016/j.msea.2016.09.065.
- [144] Kolář M., Očenášek V., Uhlíř J., Stulíková I., Smola B., Vlach M., Neubert V., Sperlink K.: Effect of Sc and Zr additions on microstructure and mechanical properties of conventional cast and P/M Aluminium *Mater Sci Forum*, (2008), s. 357. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.567-568.357.
- [145] Vlach M., Čížek J., Melikhova O., Stulíková I., Smola B., Kekule T., Kudrnová H., Gemma R., Neubert V.: Early stages of precipitation process in Al-(Mn-)Sc-Zr alloy characterized by positron annihilation, *Metal Mater Trans A*, 46 (2015), s. 1556. DOI:10.1007/s11661-015-2767-x.
- [146] Lang P., Wojcik T., Povoden-Karadeniz E., Falaha A., Kozeschnik E.: Thermo-kinetic prediction of metastable and stable phase precipitation in Al–Zn–Mg series aluminium alloys during non-isothermal DSC analysis, *J Alloys Compd*, 609 (2014), s. 129. DOI:10.1016/j.jallcom.2014.04.119.
- [147] Afify N., Gaber A. F., Abbady G.: Fine scale precipitates in Al–Mg–Zn alloys after various aging temperatures, *Mater Sci Applications*, 2 (2011), s. 427. DOI:10.4236/msa.2011.25056.
- [148] Buha J., Lumley R.N., Crosky A. G.: Secondary ageing in an aluminium alloy 7050, *Mater Sci Eng A*, 492 (2008), s. 1. DOI:10.1016/j.msea.2008.02.039.
- [149] Kodetová V., Vlach M., Kudrnová H., Málek J., Cieslar M., Bajtošová L., Kekule T., Harcuba P., Lukáč F., Leibner M., Phase transformations in commercial cold-rolled Al–Zn–Mg–Cu alloys with Sc and Zr addition, *J Thermal Anal Calorimetry*, 2020. DOI:10.1007/s10973-020-09862-x.
- [150] Vlach M., Čížek J., Kodetová V., Kekule T., Lukáč F., Cieslar M., Kudrnová H., Bajtošová L., Leibner M., Harcuba P., Málek J., Neubert V.: Annealing effects in cast commercial Aluminium Al–Mg–Zn–Cu(–Sc–Zr) alloys, *Met Mater International*, 2019. DOI:10.1007/s12540-019-00499-6.
- [151] Montagné P., Tillard M.: On the adaptability of 1/1 cubic approximant structure in the Mg–Al–Zn system with the particular example of $Mg_32Al_12Zn_37$, *J Alloys Compd*, 656 (2016), s. 159–165. DOI:10.1016/j.jallcom.2015.09.201.
- [152] Li J.H., Wiessner M., Albu M., Wurster S., Sartory B., Hofer F., Schumacher P.: Correlative characterization of primary $Al_3(Sc,Zr)$ phase in an Al–Zn–Mg based alloy. *Mater Charact*, 102 (2015), s. 62–70. DOI:10.1016/j.matchar.2015.01.018.

- [153] Olafsson P., Sandstrom R., Karlsson A.J.: Comparison of experimental, calculated and observed values for electrical and thermal conductivity of aluminium alloys. *J Mater Sci*, 32 (1997), s. 4383–4390. DOI:10.1023/A:1018680024876.
- [154] Chemingui M., Ameer R., Optasanu V., Khitouni M.: DSC analysis of phase transformations during precipitation hardening in Al–Zn–Mg alloy (7072). *J Thermal Anal Calorim*, 136 (2019), s.1887–1894. DOI:10.1007/s10973-018- 7856-9.
- [155] Kodetová V., Vlach M., Kudrová H., Leibner M., Málek J., Cieslar M., Bajtošová L., Harcuba P., Neubert V.: Annealing effects in commercial hot rolled 7075(–Sc–Zr) alloys, *J Min Metall – v recenzním řízení*
- [156] Shi Y., Pan Q., Li M., Huang X., Li B.: Effect of Sc and Zr additions on corrosion behaviour of Al–Zn–Mg–Cu alloys, *J Mater Sci Technol*, 33 (2014), s. 1015–1022. DOI:10.1016/j.jmst.2016.12.003.
- [157] Yin Z.M., Pan Q.L., Zhang Y.H., Jiang F.: Effect of minor Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al–Mg based alloys, *Mater Sci Eng A*, 280 (2000), s. 151–155. DOI:10.1016/S0921-5093(99)00682-6.
- [158] Kutálek P. – nepublikované výsledky
- [159] Zhou S. , Zhang Z., Li M., Pan D., Su H., Du X., Li P., Wu Y.: Formation of the eutecticum with multilayer structure during solidification in as-cast Al–Mg alloy containing a high level of Sc, *Mater Lett*, 164 (2016), s. 19–22. DOI:10.1016/j.matlet.2015.10.072.
- [160] Vlach M., Čížek J., Kodetová V., Leibner M., Cieslar M., Harcuba P., Bajtošová L., Kudrnová H., Vlasák T., Neubert V., Černošková E., Kutálek P.: Phase transformations in novel hot-deformed Al–Zn–Mg–Cu–Si–Mn–Fe(–Sc–Zr) alloys, *Mater Des*, 2020. DOI:10.1016/j.matdes.2020.108821
- [161] West R. N.: Positron studies of condensed matter, *Adv Phys*, 22 (1973), s. 263–383. DOI:10.1080/00018737300101299.
- [162] Blöchl P.E.: Projector augmented-wave method, *Phys Rev B*, 50 (1994), s. 17953–17979. DOI:10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [163] Yati M. S. D, Derman M. N., Isa Ch., Mohammad M.M., Main H.: Electrochemical characterization of hybrid activators for aluminium sacrificial anodes in natural sea water, *Defence S&T Tech Bull*, 6 (2013).
- [164] Li H., Liu X. T., Wang J. Y.: Influence of presaging treatment on bake-hardening response and electrochemical corrosion behavior of high strength AlZnMgCuZr alloy, *Metals*, 9 (2019), s. 895. DOI:10.3390/met9080895.

-
- [165] Lourenco J. C., Robin A. L. M, Faria M. I. S. T, Prisco L. P. , Puccini M. C., de Oliveira L. D.: Corrosion behavior of AA7075-T73 aluminum alloy during machining of aeronautical components, *Mat Research*, 22 (2019). DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2018-0218.
- [166] Luigi N.J., Valera M.: Kinetic study of an AA7075 alloy under RRR heat treatment. *J Therm Anal Calorim*, 130 (2017), s. 1885–1902. DOI:10.1007/s10973-017-6683-8.