

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**2017**

**Martin Matula**

**Univerzita Pardubice**

**Fakulta chemicko-technologická**

**Simulace krystalizačního chování amorfních látek**

**Martin Matula**

**Bakalářská práce**

**2017**

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin Matula**  
Osobní číslo: **C11380**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **Simulace krystalizačního chování amorfních materiálů**  
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši pro zadané téma.
2. Proveďte simulaci průběhu krystalizace pro zadané podmínky krystalového růstu a různou velikost amorfních vzorků.
3. Vyhodnoťte simulovaná data z pohledu běžně používaných metod kinetické analýzy.
4. Výsledky diskutujte a zpracujte ve formě bakalářské práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE  
PROJEKT ÚMĚRNĚHO DÍLČÍHO VÝKONU

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Jana Shánělová, Ph.D.**

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce:

**29. února 2016**

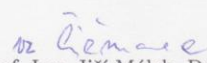
Termín odevzdání bakalářské práce:

**3. července 2016**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.

  
prof. Ing. Jiří Málek, DrSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2016

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 12.04. 2017

Matula Martin

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Janě Shánělové za její vedení, podporu a rady, které mi pomohly během celého průběhu vypracovávání mé bakalářské práce. Poděkovat bych chtěl i své rodině, která mi byla velkou oporou při studiu a poskytovala mi zázemí a podmínky pro jeho dokončení.

## **Anotace**

Tato bakalářská práce je zaměřena na krystalizační chování amorfních materiálů. Popisuje základní principy a děje ovlivňující krystalizaci. Krystalizace  $\text{As}_2\text{Se}_3$  jako čisté sloučeniny je simulována pro případ povrchového nebo objemového růstu krystalů a odlišných rozměrů vzorků. Simulovaná data jsou zpracována z pohledu kinetické analýzy.

## **Klíčová slova**

Krystalizace, amorfní materiály, nukleace, růst krystalů, kinetická analýza.

## **Title**

Simulation of crystallization behaviour of amorphous materials.

## **Annotation**

This bachelor thesis is focused on the topic of crystallization behavior of amorphous materials. It describes basic principles and processes influencing crystallization. The crystallization of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  as pure compound is simulated for surface or volume crystal growth and different ways in different sample sizes. Kinetic analysis of obtained simulated data is performed.

## **Key words**

Crystallization, crystallization behaviour of amorphous materials, nucleation.

## Obsah

1.	Teoretická část .....	13
1.1	Sklo .....	13
1.2	Základy krystalizace.....	15
1.3	Nukleace.....	16
1.4	Růst krystalů.....	17
1.4.1	Děje ovlivňující rychlost růstu krystalů .....	17
1.5	Kinetická analýza .....	21
1.5.1	Výpočet aktivační energie .....	25
2.	Experimentální část.....	27
3.	Výsledky a diskuze .....	29
4.	Závěr .....	37
5.	Použitá literatura .....	38



## Seznam ilustrací

Obrázek 1: Závislost objemu na teplotě u sklotvorného materiálu v oblasti skelné transformace.....	14
Obrázek 2: Atomárně nerovné rozhraní krystal-kapalina.....	18
Obrázek 3: Atomárně rovné rozhraní krystal kapalina. ....	19
Obrázek 4: a) Schéma šroubovicově dislokačního růstu; b) příklad šroubovicově dislokačního růstu .....	19
Obrázek 5: Experimentální DSC křivka a teplotní závislost stupně přeměny.....	22
Obrázek 6: Různé typy dimenzionality krystalů dle JMA modelu.....	24
Obrázek 7: Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) a optimalizované JMA modely (čáry) pro 3 varianty růstu krystalů ve vzorku o rozměrech 1x1x1 mm. ....	30
Obrázek 8: Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) a optimalizované JMA modely (čáry) pro 3 varianty růstu krystalů ve vzorku o rozměrech 1x1x0,5 mm. ....	31
Obrázek 9: Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) a optimalizované JMA modely (čáry) pro 3 varianty růstu krystalů ve vzorku o rozměrech 1x1x0,1 mm. ....	32
Obrázek 10: Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) a optimalizované JMA modely (čáry) pro 3 varianty růstu krystalů ve vzorku o rozměrech 1x1x0,001 mm. ....	33
Obrázek 11: Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) pro růst nukleí v objemu (1. varianta) u všech velikostí simulovaných vzorků. ....	34
Obrázek 12 Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) pro růst nukleí z povrchu (2. varianta) u všech velikostí simulovaných vzorků.....	35
Obrázek 13: Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) pro růst nukleí v objemu a z povrchu současně (3. varianta) u všech velikostí simulovaných vzorků. ....	36

## Seznam tabulek

Tabulka 1 Porovnání $m$ Avramiho exponentu .....	29
--	----

## Seznam rovnic

(1.1) .....	17
(1.2) .....	21
(1.3) .....	21
(1.4) .....	22
(1.5) .....	22
(1.6) .....	23
(1.7) .....	24
(1.8) .....	24
(1.9) .....	25
(1.10) .....	25
(1.11) .....	25
(2.1) .....	27
(2.1) .....	27

## Seznam zkratek a symbolů

A	stupeň přeměny
$\phi$	tepelný tok
A	předexponenciální faktor
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
$D_u$	difúzní koeficient
$E_A$	aktivační energie
H	entalpie
JMA	Johnson-Mehl-Avrami model
K	konstanta
M	Avramiho exponent
N	dimenzionalita růstu krystalů
Q	rychlost chlazení
R	univerzální plynová konstanta
RO	model reakčního řádu
SB	autokatalický model Šesták-Bergrenn
T	teplota
T	čas
$T_g$	teplota skelné transformace
$T_m$	teplota tání
$T_p$	teplota píku
U	rychlost růstu krystalů

## Úvod

Jedním z procesů, který významně ovlivňuje vlastnosti amorfních materiálů je krystalizace. Znalost kinetiky krystalizace daného amorfního systému umožňuje řídit podmínky technologie přípravy či použití skel tak, aby ke krystalizaci nedošlo nebo naopak ovlivňovat potřebný podíl krystalické fáze ve skelně-krystalickém materiálu.

V této práci bude popsána simulace teplotní závislosti rychlosti růstu krystalů  $\text{As}_2\text{Se}_3$  v podchlazené tavenině. Práce bude zaměřená na objemovou a povrchovou krystalizaci a jejich současný průběh. Simulace je provedena na více rozměrech vzorků a poté určen nejlepší kinetický model popisující krystalizaci.

# 1. Teoretická část

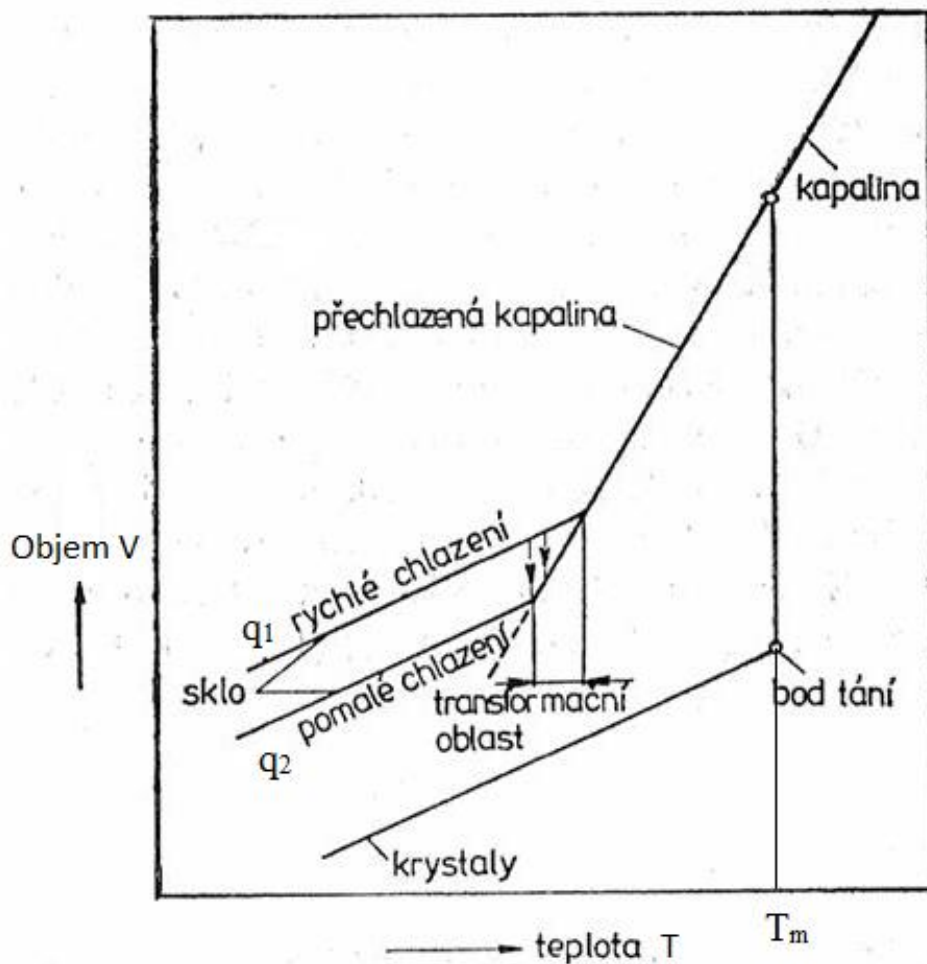
## 1.1 Sklo

Sklo patří mezi jeden z nejstarších materiálů, které lidstvo používá a vyrábí. Lidstvo vidávalo sklo poprvé jako rourovité útvary v písečných pouštích tzv. fulgurity po bouřkách kdy blesky zasahovaly do písku. Písek –  $\text{SiO}_2$  je základní surovina většiny skel. Také ztuhnutím žhavé sopečné lávy vzniká přírodní sklo – tzv. obsidián. Už od pravěku lidé používali skleněné nástroje a ozdoby. Samostatné sklo vzniká také jako vedlejší produkt výroby keramiky. Počátky výroby skla se dají připisovat Feničanům, Číňanům a Indům. Egypťští skláři vyráběli vázy z omotávání skleněných rozžhavených tyčinek kolem duté formy. Dále byly zdobeny barevným sklem či malováním. (1)

Skla jsou amorfní pevné, zpravidla anorganické látky, vzniklé ztuhnutím taveniny bez krystalizace. Při zahřívání tento materiál vykazuje charakteristický fázový přechod známý jako „skelná transformace“. (2)

Obrázek (1) nám ukazuje změnu objemu sklotvorného materiálu v závislosti na teplotě. Během chlazení taveniny z teploty  $T$ , kdy se chladí relativně pomalu se v okolí teploty tání  $T_m$  začínají přeuspořádat atomy do pravidelné krystalové mřížky. Tento jev je vidět jako skoková změna objemu. Pokud je rychlost chlazení  $q$  dostatečně vysoká, nedochází při teplotě  $T_m$  k přeuspořádání atomů do pravidelných struktur. V tomto případě zůstává struktura podobná tavenině. Tavenina se nachází v metastabilním stavu, kterému říkáme „stav podchlazené taveniny“. Dalším chlazením se zvyšuje viskozita a snižuje se pohyblivost atomů až do úplného „zamrznutí“. Tento jev se projeví jako změna směrnice křivky závislosti objemu na teplotě (obrázek 1) a nazýváme ho „skelná transformace“. Je charakterizována teplotou skelného přechodu  $T_g$ . (3)

Skelná transformace je proces, kdy materiál přechází z metastabilního rovnovážného stavu podchlazené taveniny do termodynamicky nerovnovážného stavu skla. Teplota skelné transformace je závislá na rychlosti chlazení  $q$ . Nemluvíme tedy o materiálové konstantě nýbrž o parametru, který charakterizuje konkrétní stav materiálu. S rostoucí rychlostí chlazení  $q$  nastává dřívější odchylení od metastabilního rovnovážného stavu a tím ke zvýšení teploty skelného přechodu. (3)



Obrázek 1: Závislost objemu na teplotě u sklotvorného materiálu v oblasti skelné transformace

## 1.2 Základy krystalizace

Krystalizace je složitý fyzikálně-chemický proces probíhající na rozhraní dvou fází. Dochází k uspořádání jednotlivých atomů či molekul do pravidelné krystalické mřížky. Tento děj je pro systém výhodný, poněvadž při něm dochází ke snižování energie systému. Z hlediska výhodnosti je tento děj samovolný i v přírodě. K vylučování pevné látky s pravidelnou strukturou může docházet z plynné, kapalně i pevné fáze. Tato práce se však zaměřuje hlavně na krystalizaci z kapalně fáze.

Proces krystalizace je hojně využíván v technologických odvětvích. Jako separační či čistící metody je používána krystalizace v chemickém průmyslu. Při krystalizaci jsou částice uspořádávány do pravidelných struktur, ale shluky těchto malých struktur do větších celků již nemusí být pravidelné. (4)

Krystalizaci můžeme dělit do tří částí:

- Nukleace
- Růst
- Vyzrání

Než započne samotná krystalizace, musí být překonána nukleační bariéra (= nukleace). Pokud je nukleační bariéra překonána může vzniknout krystalizační zárodek, který dále roste (= růst). V krystalické fázi by měla pořád existovat možnost přeuspořádání / zdokonalení nějaké nedokonalé struktury (= dozrání). (5)

### 1.3 Nukleace

Nukleace je první fází a hlavní podmínkou celého procesu krystalizace. Jde o vznik krystalizačních zárodků tuhé fáze v kapalně směsi. Vznik krystalů v roztoku je buďto spontánní (primární nukleace) nebo je uměle vyvolán tzv. očkováním (sekundární nukleace).  
(6)

Nukleace může probíhat v amorfních materiálech dvěma způsoby:

#### **Homogenní nukleace**

Vznikající nuklea jsou obsažena náhodně v celém obsahu vzorku a zároveň mají stejné chemické složení jako vznikající krystalická fáze. Množství těchto zárodků roste s časem.

#### **Heterogenní nukleace**

Nuklea začínají narůstat na již existujících zárodcích. Tyto již existující nuklea mohou být nerozpuštěné krystalky z taveniny. Heterogenní nukleaci lze také započít na cizorodých pevných částicích sloužících jako nuklea. U tohoto typu nukleace se počítá s konstantním počtem vznikajících krystalů.



## 1.4 Růst krystalů

Růst krystalů je druhým krokem procesu krystalizace. Tento děj je založený na přirůstání částic na již vzniklých zárodcích dle určitých pravidel a zákonitostí. Postupně vzniká pravidelná krystalická mřížka. Výsledkem celého procesu je krystal, který je trojrozměrný a složený z několika pravidelně uspořádaných atomů.

### 1.4.1 Děje ovlivňující rychlost růstu krystalů

Celý růst krystalů je založen na třech dějích, které umožňují vznik krystalu. Jedná se o tyto děje (7):

- transport atomů k povrchu krystalu,
- navázání těchto atomů na povrch krystalu,
- transport krystalizačního tepla z povrchu krystalu (tepelná konvekce).

V případě ovlivnění rychlosti růstu krystalů difuzí na dlouhou vzdálenost lze rychlost růstu krystalů uvést takto:

$$u = k \left( \frac{D_u}{t} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

Kde  $u$  je rychlost růstu krystalů,  $D_u$  je difúzní koeficient částic v tavenině,  $t$  je čas a  $k$  je konstanta zahrnující koncentrační závislosti. Z rovnice (1.1) vyplývá, že závislost velikosti krystalů na druhé odmocnině času, po který byl zahříván, je lineární.

V případě, kdy je řídicím dějem růstu krystalů odvod latentního tepla z rozhraní krystal-kapalina, má toto rozhraní periodickou strukturu. V tomto případě je rychlost růstu krystalů nezávislá na čase.

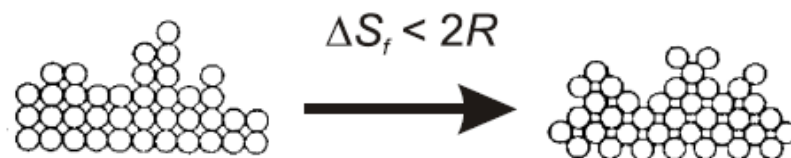
K popisu růstu krystalů řízeného kinetikou fázového rozhraní slouží tři základní růstové modely:

- kolmý růst,
- šroubovicově dislokační růst,
- 2D povrchově nukleační růst.

Všechny tyto modely byly odvozeny na základě povahy místa fázového rozhraní, kde dochází k zabudovávání nebo eliminaci atomárních vrstev v nově vznikajícím krystalu (8).

#### 1.4.1.1 Kolmý růst

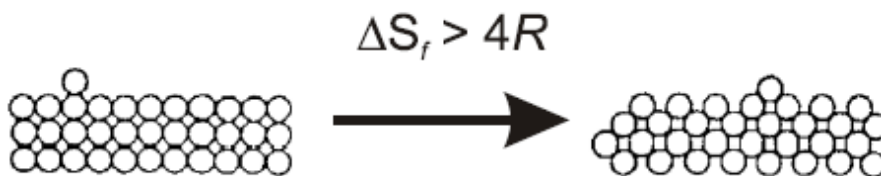
Model kolmého růstu vychází z představy atomárně nerovného rozhraní krystal–kapalina (obrázek 2). Na takovémto rozhraní je anizotropní růst malý a defekty nemají velký vliv na procesy týkající se růstu krystalů. Model dále předpokládá, že se na fázovém rozhraní nachází velké množství aktivních center, na kterých mohou být atomy/molekuly přednostně zabudovávány do struktury vznikajícího krystalu, nebo naopak eliminovány (8).



Obrázek 2: Atomárně nerovné rozhraní krystal-kapalina

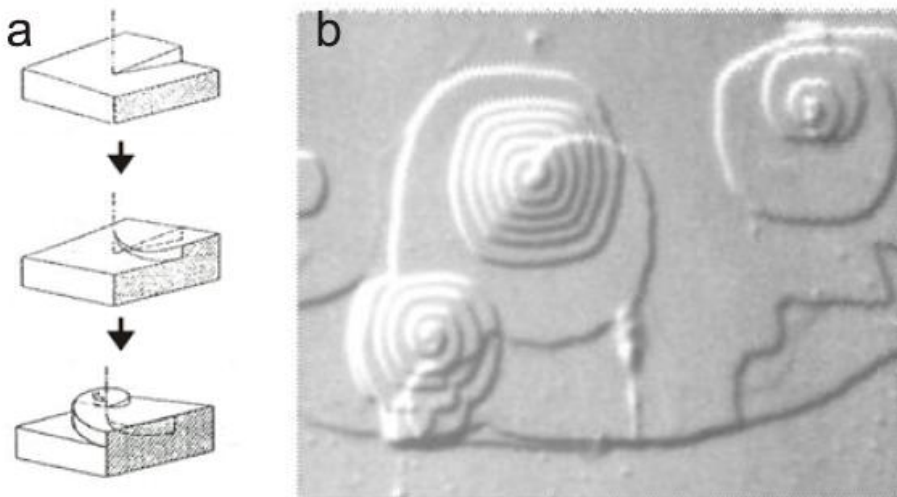
### 1.4.1.2 Šroubovicově dislokační růst

U šroubovicově dislokačního růstového modelu (obrázek 4) předpokládáme růst probíhající na atomárně rovném rozhraní krystal–kapalina, které se vyznačuje hodnotou změny entropie tání  $\Delta S_f$  vyšší než  $4R$  (obrázek 3). V těchto případech mají defekty velký vliv na růst krystalů a nelze aplikovat kolmý růstový model (8).



Obrázek 3: Atomárně rovné rozhraní krystal kapalina.

Dislokační poruchy jsou zdrojem aktivních míst růstu krystalů. Atomy/molekuly se zabudovávají na aktivních místech povrchu a šíří dislokaci dále.



Obrázek 4: a) Schéma šroubovicově dislokačního růstu; b) příklad šroubovicově dislokačního růstu

### **1.4.1.3 2D povrchově nukleační růst**

Model popisující 2D povrchově nukleační růst krystalů je velmi podobný jako u šroubovicově dislokačního modelu růstu krystalů na atomárně rovném rozhraní krystal–kapalina (obrázek 3). K růstu dochází na aktivních centrech, která jsou tvořena dvoudimenzionálními nuklei na fázovém rozhraní. Počet nukleí a jejich vliv na růstovou rychlost závisí značně na rozmístění klastrů na rozhraní krystal–kapalina a na frekvenci, s níž jsou nuklea na rozhraní tvořena. (8)

V závislosti na podchlazení by se rychlost růstu krystalů vypočtená dle povrchově nukleačního modelu měla měnit exponenciálně a pro malá podchlazení by měla nabývat téměř nulových hodnot.

## 1.5 Kinetická analýza

Procesy nukleace a růstu krystalů v nekystalických materiálech jsou převážně studovány pomocí mikroskopických metod (optická a elektronová mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, atd.). Vedle mikroskopických technik existuje také celá řada dalších experimentálních technik, které lze využít při studiu kinetiky krystalizace v nekystalických materiálech. Tyto metody využívají sledování některé z makroskopických veličin, které se mění v průběhu krystalizačního procesu. Mezi nejčastěji používanou metodu patří diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), která zaznamenává uvolněné teplo během krystalizačního procesu. Uvolněné teplo je pak přímo úměrné množství zakrytalizovaného vzorku (obrázek 5).

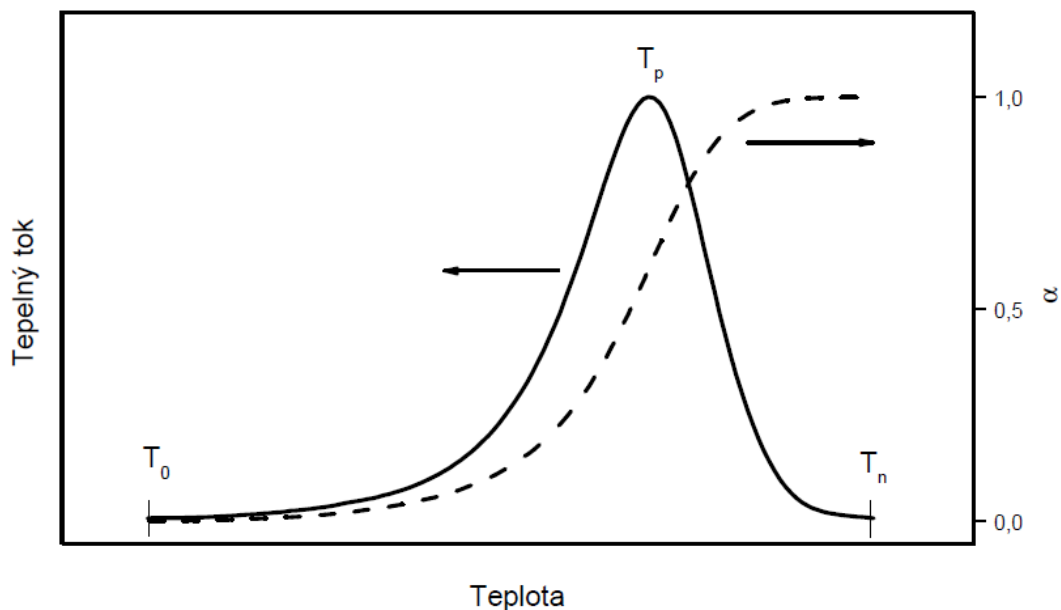
Z hlediska způsobu detekce kalorimetrického signálu rozlišujeme tzv. tepelně vodivostní a kompenzační DSC přístroje. U tepelně vodivostního DSC kalorimetru je hlavní měřenou veličinou teplotní rozdíl vzorku a referenčního materiálu  $\Delta T$ , stanovený na několika místech zároveň a registrovaný v závislosti na času nebo teplotě vzorku. Tento signál je následně konvertován a registrován jako tepelný tok:

$$\phi = dH/dt \quad (1.2)$$

V případě kompenzačních DSC kalorimetrů je každá změna teploty mezi vzorkem a referenčním materiálem kompenzována elektrickým mikropříhřevem. Výstupním signálem je potom přímo tepelný tok nutný ke kompenzaci teploty registrovaný jako funkce teploty nebo času.

Měřený tepelný tok je přímo úměrný skutečné rychlosti procesu  $da/dt$  a pro kalibrovaný přístroj je konstantou úměrnosti celková entalpická změna  $\Delta H$  (9):

$$\phi = \Delta H \left( \frac{da}{dt} \right) \quad (1.3)$$



Obrázek 5: Experimentální DSC křivka a teplotní závislost stupně přeměny.

Z naměřených dat lze určit množství zakrytované fáze (stupeň přeměny)  $\alpha$  v průběhu krystalizace. Rychlost krystalizace je pak dána jako součin rychlostní konstanty  $k(T)$  a teplotně nezávislé funkce stupně přeměny  $f(\alpha)$  (10):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1.4)$$

Teplotní závislost rychlostní konstanty se nejčastěji vyjadřuje Arrheniovou rovnicí:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (1.5)$$

kde  $A$  je předexponenciální faktor a  $E_A$  je aktivační energie krystalizačního procesu.

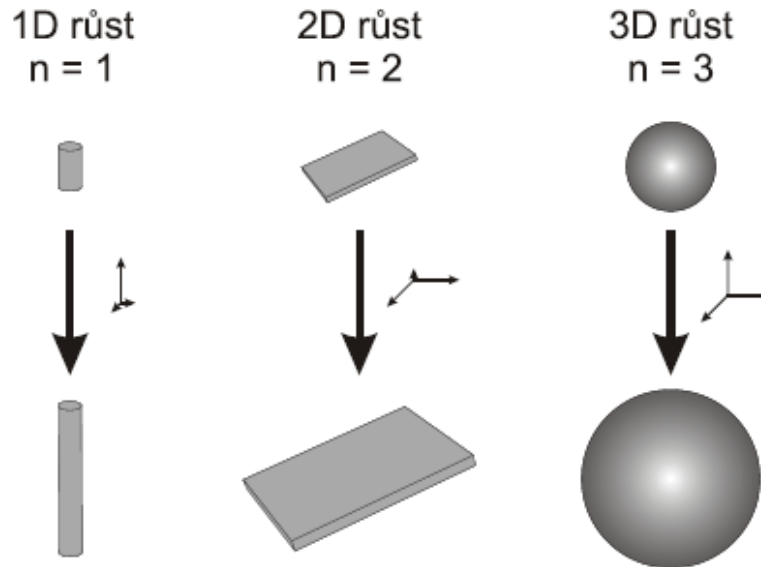
Funkce  $f(\alpha)$  z rovnice (1.4) je dána kinetickým modelem, který může nabývat rozdílných podob. Nejčastěji používanými modely pro popis kinetiky krystalizace v amorfních materiálech patří (10):

- Johnson-Mehl-Avrami (JMA) model,
- model reakčního řádu,
- autokatalytický model.

Johnson-Mehl-Avrami (JMA) model nebo-li nukleačně růstový model, patří mezi nejčastěji používané modely pro popis kinetiky krystalizace v nekystalických materiálech. Funkci stupně přeměny  $f(\alpha)$  lze dle JMA modelu vyjádřit jako (11):

$$f(\alpha) = m(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/m} \quad (1.6)$$

Kde  $m$  je Avramiho exponent, který může nabývat hodnot 1 – 4. Avramiho exponent  $m$  je určen dimenzionalitou růstu krystalů  $n$  a typem nukleačního procesu v materiálu. V případě skla připraveného dostatečně rychlým chlazením, aby bylo zabráněno vzniku zárodků, lze vyjádřit Avramiho exponent rovnicí  $m = n + 1$ . U skel, která obsahují velký počet nukleí již na počátku měření, lze Avramiho exponent vyjádřit jako  $m = n$ . Parametr  $n$  vyjadřující dimenzionalitu růstu krystalů nabývá hodnot od 1 do 3 (obrázek 6).



Obrázek 6: Různé typy dimenzionality krystalů dle JMA modelu

Model reakčního řádu (RO) je dalším z možných modelů pro popis kinetiky krystalizace. Tento model se využívá v případě, že volná energie tvorby nuklea je srovnatelná s volnou energií růstu krystalů. Funkci stupně přeměny pak lze vyjádřit (10):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^k \quad (1.7)$$

Autokatalytický model Šesták-Berggren (SB) patří mezi nejpoužívanější empirické modely popisující kinetiku krystalizace. Tento model má dva parametry a to  $M$  a  $N$ . I když tyto parametry nemají fyzikální smysl, je autokatalytický model široce využíván pro svou flexibilitu. Funkce stupně přeměny  $f(\alpha)$  je dána (10):

$$f(\alpha) = \alpha^M(1 - \alpha)^N \quad (1.8)$$



### 1.5.1 Výpočet aktivační energie

Při analýze DSC dat obvykle bývá prvním krokem kinetické analýzy určení aktivační energie  $E_A$ , protože ji lze určit bez znalosti kinetického modelu. V této kapitole budou ukázány tři pravděpodobně nejvíce používané metody určení aktivační energie krystalizace z makroskopických dat. Těmito metodami jsou:

- Kissingerova metoda,
- Ozawova metoda,
- Friedmanova metoda.

Kissingerova metoda je jedna z nejpoužívanějších metod stanovení aktivační energie (12). Z posunu teploty maxima DSC píku  $T_p$  při různých rychlostech ohřevu  $q$  je možno určit aktivační energii pomocí následujícího vztahu:

$$\ln \frac{q}{T_p^2} = \frac{E_A}{RT_p} + konst. \quad (1.9)$$

Podobnou metodou určení aktivační energie krystalizace z posunu teploty maxima krystalizačního píku s rychlostí ohřevu je metoda Ozawova:

$$\ln q = -1,052 \frac{E_A}{RT_p} + konst. \quad (1.10)$$

Hodnotu aktivační energie  $E_A$  lze také vypočítat Friedmanovou metodou izokonverzních řezů. Friedmanovu metodu lze vyjádřit pomocí rovnice:

$$\ln \phi_\alpha = -\frac{E_A}{RT_\alpha} + \ln[\Delta H \cdot K_0 \cdot f(\alpha)] \quad (1.11)$$

Kde  $\phi_\alpha$  je tepelný tok a  $T_\alpha$  je teplota při zvoleném stupni konverze  $\alpha$ . Výpočet aktivační energie krystalizace při různých stupních konverze pak slouží k ověření konstantní hodnoty aktivační energie krystalizace v závislosti na stupni konverze (12).

## 2. Experimentální část

Experimentální část práce se zabývá simulací růstu krystalů v programu Simucryst 3D a následnou kinetickou analýzou získaných závislostí stupně krystalinity na teplotě. Simulace byly prováděny na základě teplotní závislosti rychlosti růstu krystalů  $\text{As}_2\text{Se}_3$  v podchlazené tavenině stejného složení stanovené v předchozím výzkumu (13). Tato teplotní závislost byla vyjádřena 2D povrchově nukleačním modelem růstu:

$$u(T) = \frac{A}{\eta(T)} \exp\left(-\frac{C}{T \cdot \Delta T}\right) \quad (2.1)$$
$$= \frac{4,4234 \cdot 10^{-2}}{\eta(T)} \exp\left(-\frac{1,25795 \cdot 10^5}{T \cdot (T - 656.15)}\right)$$

K výpočtu byla využita teplotní závislost viskozity (13):

$$\log \eta = -6.79 + \frac{3569.2}{T - 252.6} \quad (2.2)$$

Aby simulace lépe odpovídala skutečným experimentům, byl nastaven rozptyl rychlostí růstu jednotlivých nukleí +/- 15 %. Počet nukleí byl nastaven na základě předchozích experimentálních výsledků (13) tak, aby průměrná vzdálenost mezi nukleí byla 65 +/- 5  $\mu\text{m}$ .

Všechna nuklea vznikla ještě před počátkem ohřevu v simulaci. Krystaly během simulace rostou ve tvaru koulí a rychlost růstu odpovídá růstu jejich průměru. Simulace byly provedeny pro jedinou rychlost ohřevu 2 K/min v teplotním rozmezí od  $T_{min} = 523,15$  K do  $T_{max} = 655$  K, což je teplota těsně pod bodem tání. Simulace byly zpracovány pro 3 typy nukleí, a to:

- Nuklea vytvořená v objemu vzorku. (varianta 1)
- Nuklea vytvořená pouze na povrchu vzorku. (varianta 2)
- Nuklea vytvořená v objemu i na povrchu vzorku zároveň. (varianta 3)

Tyto varianty nukleace simulovali objemový růst, povrchový růst a jejich kombinaci. Simulace všech tří variant růstu krystalů byly provedeny na těchto rozměrech vzorků (mm):

- 1x1x1 (krychle)
- 1x1x0,5 (kvádr)
- 1x1x0,1 (plochý vzorek)
- 1x1x0,001 (tenký film)

Program Simucryst 3D umožňuje simulovat postupný růst krystalů včetně zobrazení aktuálního rozmístění a jejich velikostí. Dále vypočítá stupeň krystalinity v daném bodě na základě testování náhodných 5 – 10 tisíc bodů v prostoru vzorku. Stupeň krystalinity je pak vypočten jako poměr počtu bodů vyplněných krystalami a celkového počtu testovaných bodů.

Protože simulovaná data jsou integrálního typu  $\alpha = f(T)$ , zatímco standardní DSC křivky jsou data diferenciální, byl proveden pokus data derivací převést na diferenciální. Taková data však vykazují velké fluktuace a obtížně se vyhodnocují. Proto byla data vyhodnocována v integrální formě na základě nelineární regrese, která vedla k získání optimálních parametrů Johnson-Mehl-Avrami (JMA) modelu popisujících simulované křivky  $\alpha = f(T)$ . Protože byla data simulována pouze pro jedinou rychlost ohřevu, nebylo možné stanovit odpovídající hodnotu aktivační energie ze simulovaných dat. Během fitování nebylo možné stanovit zároveň předexponenciální parametr Arrheniovy rovnice (1.5) a aktivační energii, proto byla aktivační energie nastavena na hodnotu 170 kJ/mol, která odpovídá předchozím zjištěním (13).

### 3. Výsledky a diskuze

V programu Simucryst 3D byly nasimulovány křivky závislosti stupně krystalinity na teplotě (při ohřevu 2 K/min) pro čtyři různé rozměry vzorků. U jednotlivých velikostí vzorků, pak byly simulovány tři varianty růstu krystalů (v objemu, na povrchu, v objemu i na povrchu současně). Všechny nasimulované křivky byly podrobeny kinetické analýze s cílem nalézt nevhodnější kinetický model pro jejich popis. Ve všech případech bylo zjištěno, že je křivky možné popsat s dostatečnou přesností nukleačně růstovým modelem JMA a není třeba používat empirický model Šesták-Berggren. Během optimalizace parametrů modelu byla nastavena aktivační energie na 170 kJ/mol, optimalizovány byly parametry: předexponenciální faktor  $A$  a Avramiho exponent  $m$ . Avramiho exponent je nejdůležitějším parametrem, který měl být v práci stanoven. Jeho hodnoty jsou uvedeny níže v tabulce 1 pro všechny typy vzorků a varianty růstu krystalů. Parametr  $m$  by měl být určen dimenzionalitou rostoucích krystalů, jelikož ve vzorcích již byly obsaženy nadefinovaná nuklea a docházelo pouze k jejich růstu. Pro všechny simulované křivky nabýval Avramiho exponent hodnot v rozmezí 1,4 – 3,0.

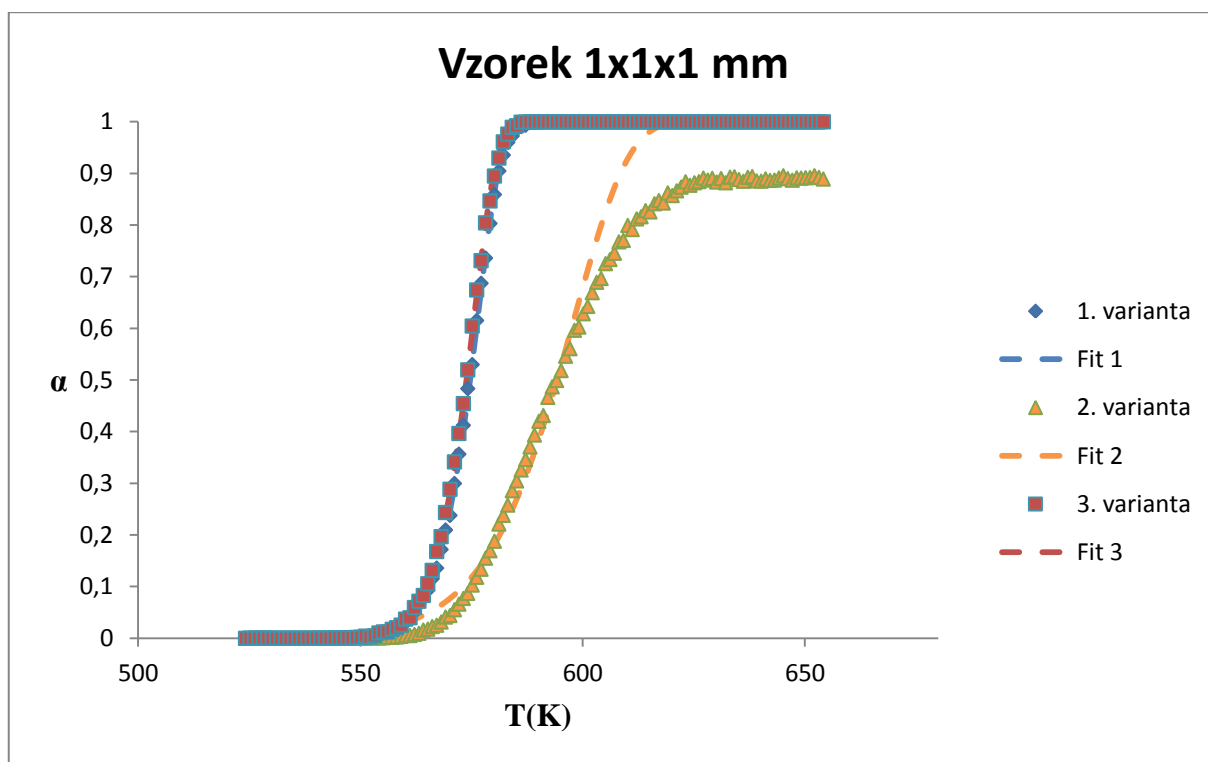
Tabulka porovnání parametru $m$ (Avramiho exponent)				
	1x1x1	1x1x0,5	1x1x0,1	1x1x0,001
1. varianta	2.97	2.92	2.73	-
2. varianta	1.40	1.38	2.50	1.61
3. varianta	3.00	2.98	2.86	1.89

**Tabulka 1: Porovnání  $m$  Avramiho exponentu**

Tvary závislosti stupně krystalinity  $\alpha$  na teplotě  $T(K)$  jsou zobrazeny v následujících grafech (obrázky 7-13) pro všechny studované rozměry vzorků. V legendě těchto grafů jsou uvedeny jednotlivé varianty růstu krystalů, kde platí:

- 1. varianta = růst krystalů v objemu vzorku,
- 2. varianta = růst krystalů pouze z povrchu vzorku,
- 3. varianta = růst krystalů v objemu i z povrchu vzorku.

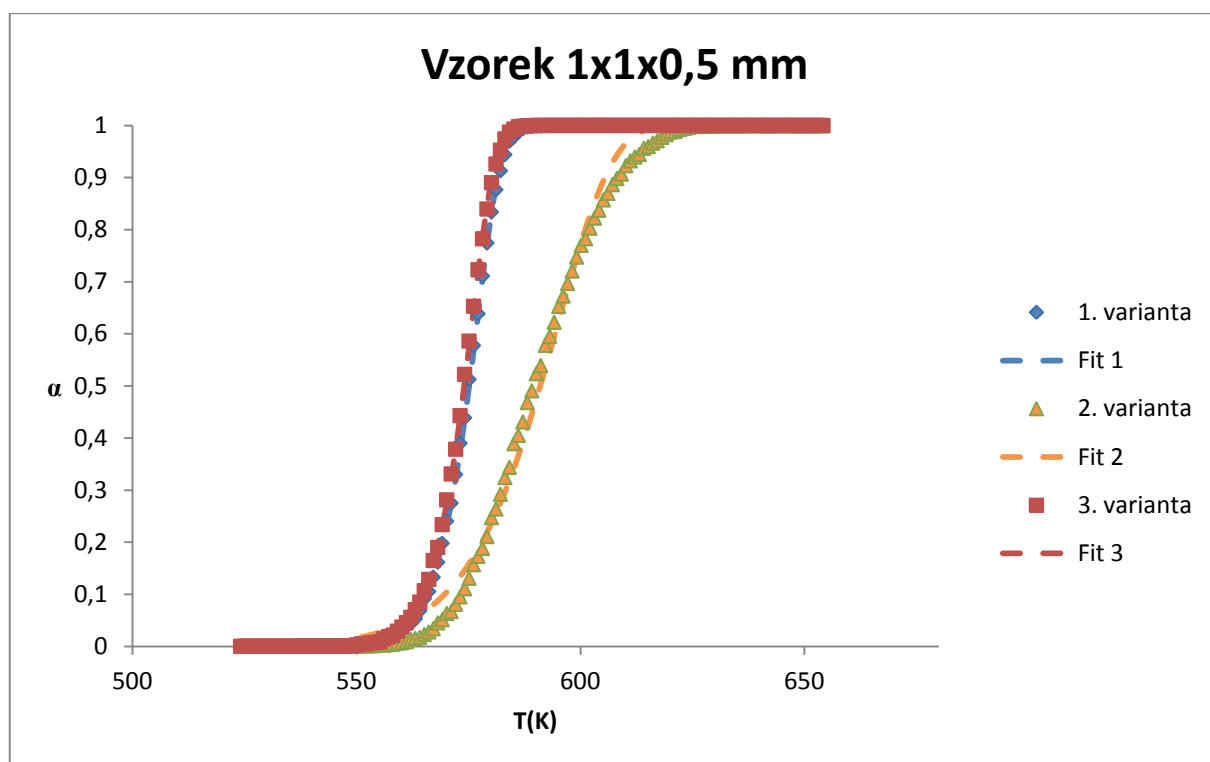
Body (1. – 3. Varianta) v grafech zobrazují simulovaná data, zatímco čáry představují optimalizované JMA modely (fit 1 – 3) pro daná data. Takto nadefinované varianty budou platit i u následujících grafů.



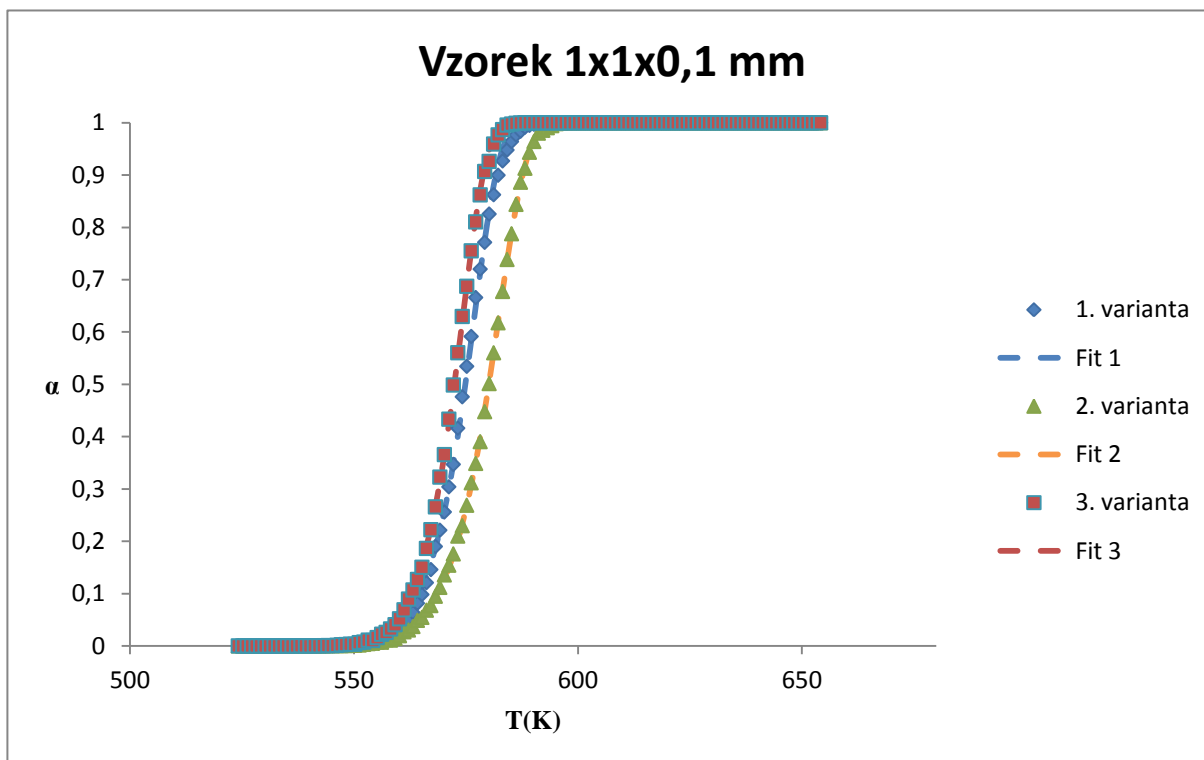
Obrázek 7: Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) a optimalizované JMA modely (čáry) pro 3 varianty růstu krystalů ve vzorku o rozměrech 1x1x1 mm.

V obrázku 7 jsou zakresleny závislosti krystalinity na teplotě pro všechny varianty růstu krystalů ve vzorku velikosti 1x1x1 mm. Z grafu je patrné, že růst nukleí v objemu je mnohem rychlejší než z povrchu. Toto je dáno velkým objemem vzorku a relativně nízkou rychlostí růstu. Růst nukleí z povrchu díky tomu nedosáhne 100% konverze, protože je mnohem pomalejší. Třetí varianta, tedy růst nukleí z povrchu i v objemu je téměř totožná s 1. variantou pro růst krystalů v objemu, což je opět způsobeno velmi pomalým růstem krystalů z povrchu vzorku. V tabulce 1 jsou uvedeny optimalizované hodnoty Avramiho exponentu  $m$ . V případě vzorku 1x1x1 mm se parametr  $m$  blíží hodnotě 3 u růstu krystalů v objemu stejně jako v případě kombinace povrchového a objemového růstu. Tato hodnota odpovídá teoretické hodnotě parametru JMA modelu v případě kulových krystalů. Naopak povrchový růst (2. varianta) lze sice popsat také modelem JMA, avšak hodnota parametru klesá na 1,4 a neodpovídá dimenzionalitě krystalů.

Dále jsou v obrázku 8 uvedeny křivky pro průběh krystalizace u vzorku s poloviční výškou 1x1x0,5mm. U této velikosti je patrné, že růst krystalů z povrchu (2. varianta) není tak rychlý jako růst v objemu vzorku. Pomalejší stupeň přeměny u povrchového růstu je dán pomalejší rychlostí růstu krystalů a jejich stále velkou vzdáleností. Nicméně vlivem nižšího vzorku dosáhne konverze 100 %, avšak je o tolik pomalejší než růst krystalů v objemu, že nemá téměř vliv na křivku s růstem v objemu i na povrchu. Křivky pro 1. a 3. variantu jsou prakticky shodné a optimalizovaný parametr JMA modelu  $m$  se blíží teoretické hodnotě 3. Použití kinetického JMA modelu pro povrchový růst není optimální, což je patrné na větší odchylce křivky (fit 2) od simulovaných bodů (2. Varianta) i na skutečnosti, že parametr  $m$  má hodnotu 1,38 a neodpovídá dimenzionalitě krystalů.



**Obrázek 8:** Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) a optimalizované JMA modely (čáry) pro 3 varianty růstu krystalů ve vzorku o rozměrech 1x1x0,5 mm.

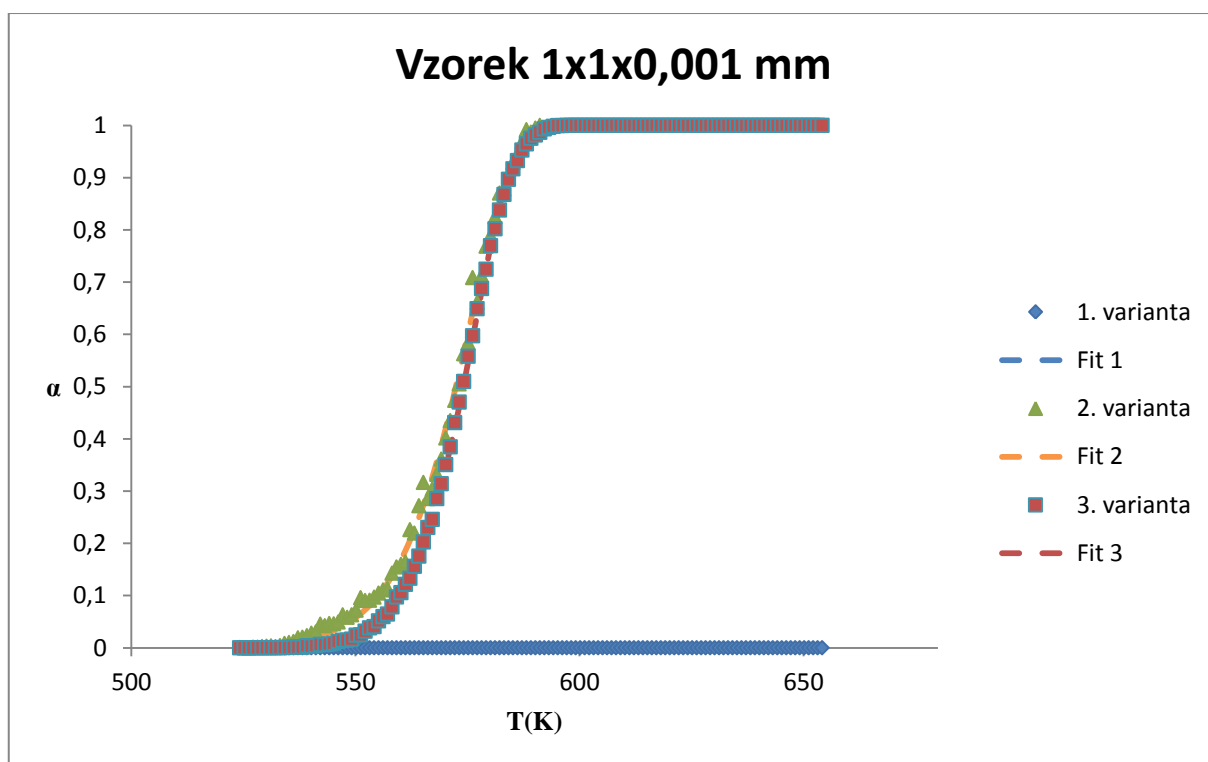


**Obrázek 9: Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) a optimalizované JMA modely (čáry) pro 3 varianty růstu krystalů ve vzorku o rozměrech 1x1x0,1 mm.**

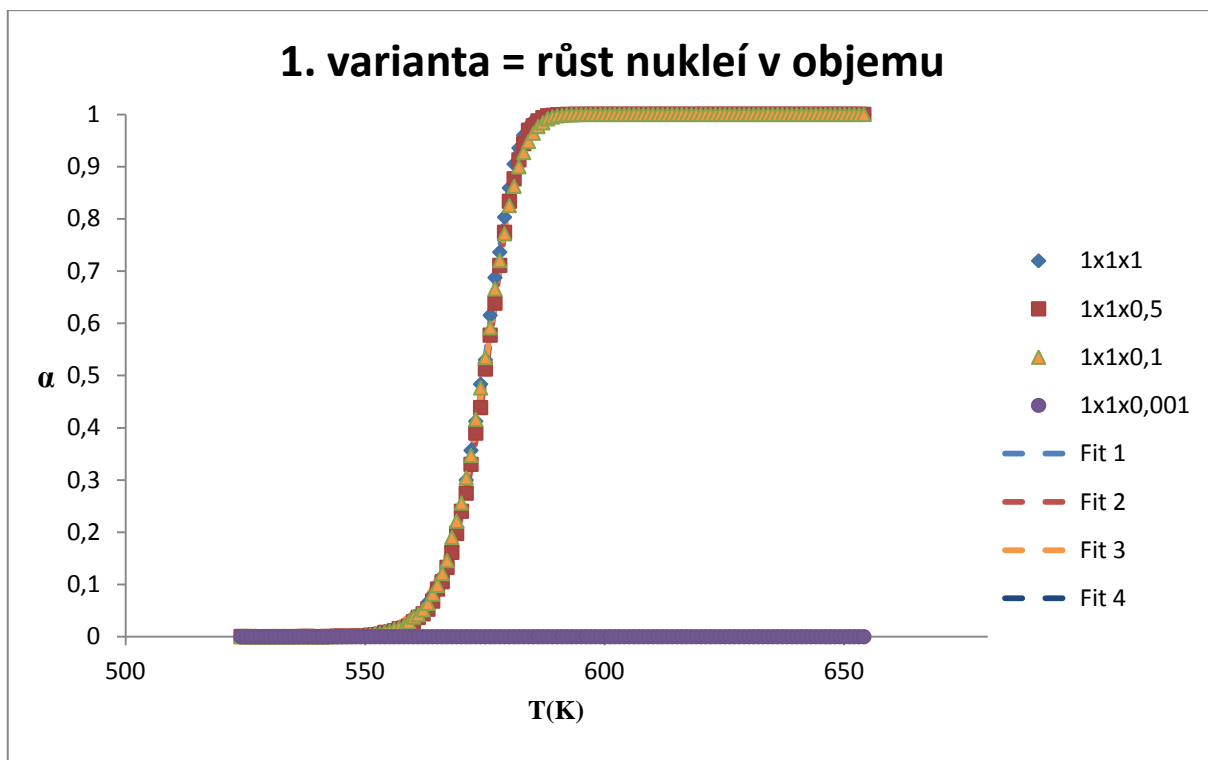
Vzorek o rozměrech 1x1x0,1mm představuje případ plochých vzorků, které jsou využívány při měření metodou DSC, protože kopírují tvar DSC kelímků a mají dobrý styk se senzorem. Simulované křivky (body) včetně optimalizovaných modelů JMA (linie) pro tento nízký vzorek jsou zobrazeny v obrázku 9. Všechny varianty růstu krystalů dosahují 100% konverze a jednotlivé křivky jsou si velmi blízké. Díky vysokému poměru povrch/objem je růst z povrchu mnohem rychlejší než u předešlých vzorků. Přibližuje se rychlostí stupně přeměny k první variantě (růst v objemu). Třetí varianta růstu nukleí a to v objemu i z povrchu je nejrychlejší a je patrné, že povrchová krystalizace výrazněji přispívá k procesu krystalizace. Přesto je stále celkový objem vzorku relativně vysoký a výška vzorku natolik velká, že stále dominuje růst krystalů v objemu, který rychleji dosáhne úplné krystalinity. Co se týče stanoveného kinetického modelu, tak v tomto případě parametr  $m$  JMA modelu se ve všech případech odchyluje od teoretické hodnoty 3 k nižším hodnotám. To může být dáno u objemového růstu ( $m = 2,73$ ) skutečností, že v případě plochého vzorku se řada vzniklých krystalů nalézá blízko povrchu vzorku a jejich růst je jeho povrchem omezen a nepřispívá tedy plnou mírou ke krystalizaci. Tomu odpovídá i skutečnost, že parametr  $m$  nabývá podobné hodnoty 2,5 v případě povrchové krystalizace. Kombinace obou mechanismů růstu krystalů proces urychluje a parametr  $m$  mírně zvyšuje na hodnotu 2,86.



Posledním simulovaným typem vzorku byla tenká souvislá vrstva o tloušťce 1  $\mu\text{m}$ . V obrázku 10 jsou uvedeny křivky pro průběh krystalizace u tohoto typu. Jelikož vzorek ve formě tenkého filmu má velmi malý objem, objemová nuklea v něm vzhledem k použité hustotě nukleí v objemu prakticky nevznikají a konverze odpovídající růstu objemových krystalů je tedy nulová. Významný je pouze růst povrchových nukleí, který dosahuje 100% konverze. Díky tomu jsou křivky pro 2. a 3. variantu prakticky shodné, i když se optimalizovaný parametr pro obě varianty mírně liší (1,61 a 1,89). Tento rozdíl je pravděpodobně dán náhodným rozmístěním krystalů na povrchu vzorku, které je v každé provedené simulaci jiné a v některých případech může být výrazně nehomogenní. Skutečnost, že se optimalizovaný parametr JMA modelu  $m$  blíží hodnotě 2, by mohla odpovídat teoretickému růstu dvoudimenzionálních (plochých) krystalů, jelikož jsou krystaly omezeny ve třetím rozměru nepatrnou výškou vzorku. Dále je, zde patrné, že model JMA odvozený pro objemový růst krystalů velmi dobře popisuje tento typ dat, přestože se jedná o čistě povrchový růst. Zde je třeba vzít v úvahu, že je možné tento systém představit v čistě dvou dimenzích, kdy se krystaly vytvářejí jako kruhy v ploše, jsou homogenně rozmístěné a postupně zaplňují plochu vzorku. Takováto představa je blízká teoretickému základu modelu.



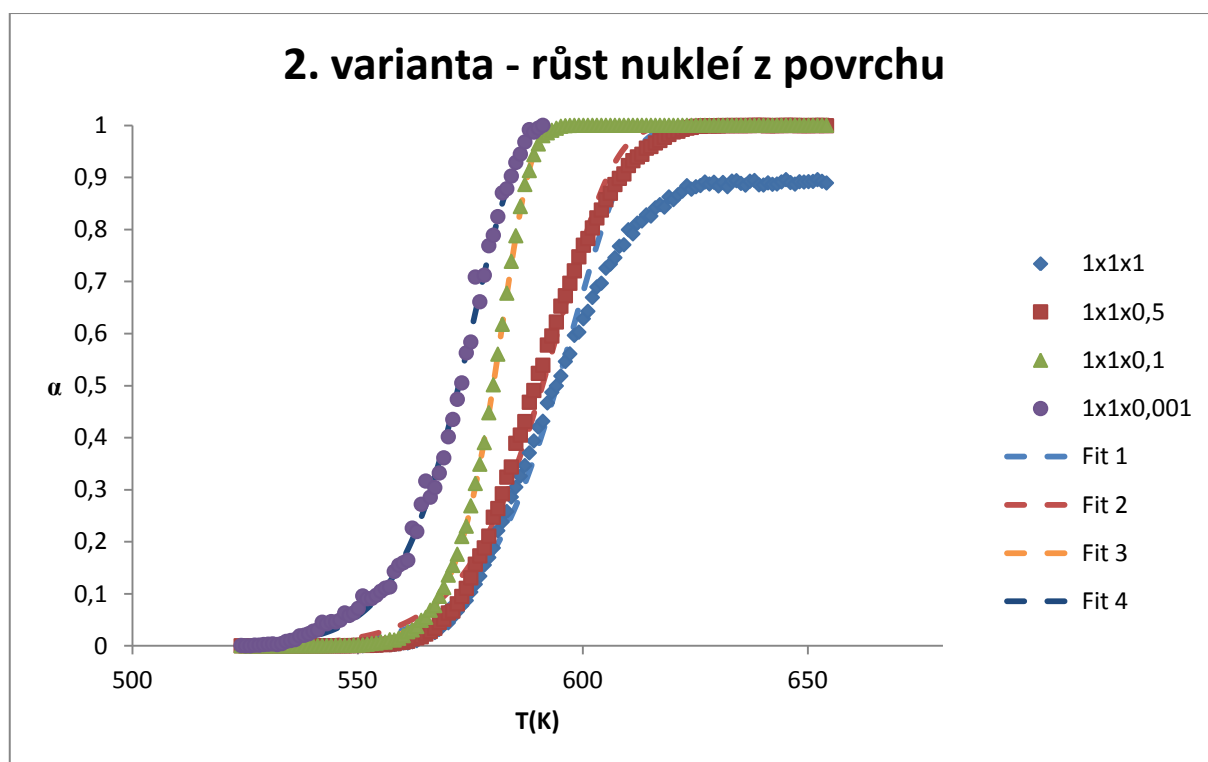
**Obrázek 10:** Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) a optimalizované JMA modely (čáry) pro 3 varianty růstu krystalů ve vzorku o rozměrech 1x1x0,001 mm.



**Obrázek 11: Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) pro růst nukleí v objemu (1. varianta) u všech velikostí simulovaných vzorků.**

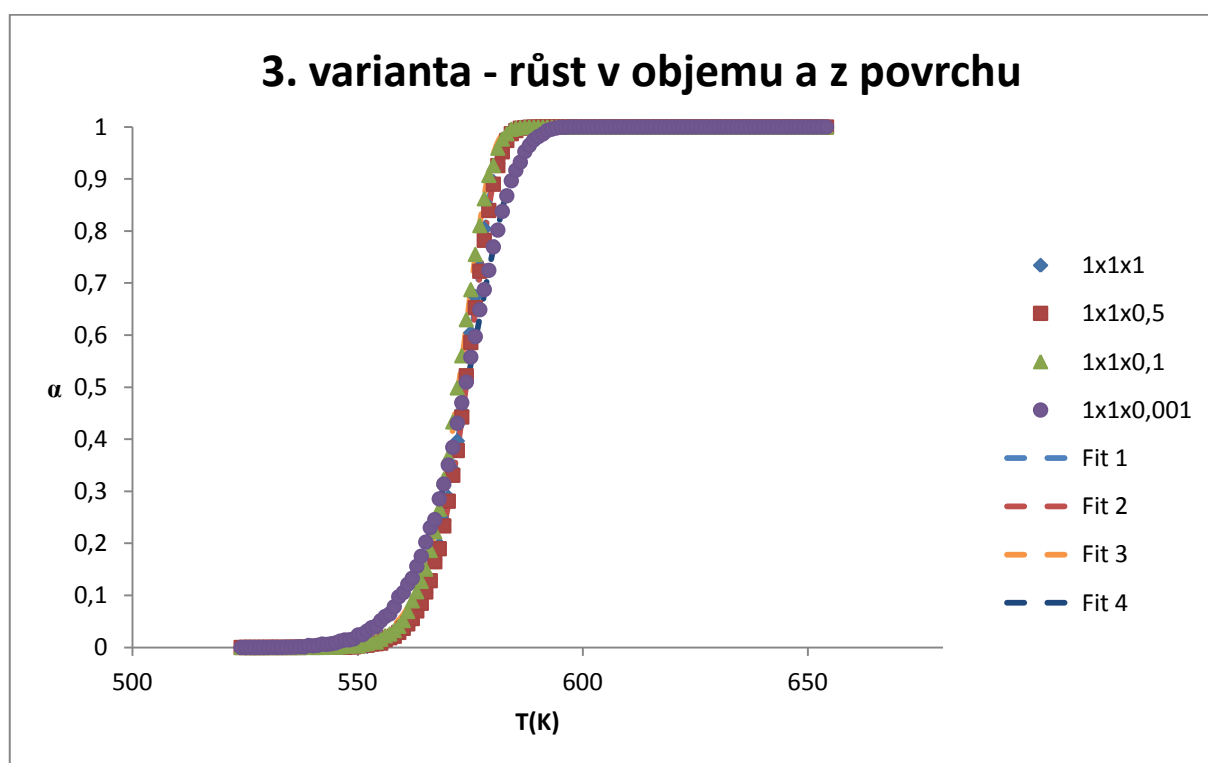
Na předešlých stranách této práce byly ukázány a popsány teplotní závislosti rychlosti růstu krystalů  $\text{As}_2\text{Se}_3$  v podchlazené tavenině pro jednotlivé velikosti vzorků. Nyní si ukážeme a popíšeme jednotlivé způsoby krystalizace pro všechny rozměry vzorků. Obrázek 11 nám ukazuje teplotní závislosti stupně přeměny všech simulovaných rozměrů vzorků pro růst nukleí v objemu (1 varianta). První tři rozměry vzorků a tedy krychle, kvádr a plochý vzorek jsou téměř totožné z důvodu skoro stejného počtu nukleí na jednotku objemu. Taktéž Avramiho exponent  $m$  uvedený v tabulce 1 se pro první tři velikosti vzorků blíží hodnotě 3, která odpovídá teoretické hodnotě předpovídané modelem JMA v případě růstu objemových krystalů ve formě třídimenzionálních koulí. Vzorek o rozměrech  $1 \times 1 \times 0,001 \text{ mm}$  (tenký film), nemá téměř žádný objem kde by nuklea mohla vznikat a to odpovídá nulové konverzi.

Na obrázku 12 je patrné, že krystalizace z povrchu vzorku je nejrychlejší u nejnižších vzorků a se vzrůstající výškou vzorku se zpomaluje, až za určitých okolností nemusí být dosaženo do teploty tání úplné krystalinity vzorku. V případě povrchové krystalizace tedy tvar a rozměr vzorku výrazně ovlivňuje sledovanou kinetiku krystalizace a je třeba toto brát v úvahu. V případě vyšších vzorků pak model JMA popisuje tento typ krystalizace hůře a získaný parametr  $m$  má hodnotu kolem 1,4. V případě znalosti mechanismu růstu, je možné vydedukovat, že tato hodnota parametru JMA modelu odpovídá skutečnosti, kdy krystaly vznikají ve tvaru polokoulí na povrchu vzorku, následně se vzájemně prorůstají a omezují v růstu, který může v konečném stádiu krystalizace pokračovat pouze směrem do středu vzorku. Dimenzionalita růstu krystalů se tak z třídimeznionální postupně proměňuje v téměř jednodimeznionální. Postupným klesáním výšky vzorku se pak parametr  $m$  zvyšuje na 2,5, když krystaly téměř celou dobu růstu mohou udržovat polokulovitý tvar. Zcela odlišným případem je růst povrchových krystalů v tenké vrstvě, kdy je růst naopak omezen v jednom směru a krystaly rostou jako ploché do dvou zbývajících směrů. Parametr  $m$  zde vypočtený byl 1,61 v důsledku lokální nehomogenity v tvorbě nukleí, avšak měl by se blížit teoretické hodnotě 2.



**Obrázek 12** Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) pro růst nukleí z povrchu (2. varianta) u všech velikostí simulovaných vzorků.

Dále je uveden obrázek 13 ukazující kombinaci růstu krystalů z povrchu a v objemu současně. Tyto křivky jsou v grafu téměř překryté, protože v našem případě dominovala objemová krystalizace ve všech vzorcích kromě tenkého filmu, a přidaná povrchová krystalizace jen mírně přispěla k posunu u křivky odpovídající plochému vzorku o výšce 0.01 mm. Díky dominanci objemového růstu bylo dosaženo 100% konverze u všech typů vzorků. Optimalizací pomocí Johnson-Mehl-Avramiho modelu dosáhneme parametru  $m$  blížícímu se k teoretické hodnotě 3 u vzorků typu krychle, kvádr a plochý vzorek. V případě tenkého filmu (vzorek 1x1x0,001mm) je situace mírně odlišná vlivem skutečnosti, že zcela dominuje povrchový růst a rozměr vzorku omezuje růst krystalů na pouhé dvě dimenze. Krystalizace v tomto případě začíná o něco dříve, avšak její rychlost je celkově nižší. Tomu odpovídá i Avramiho exponent  $m$  blížící se hodnotě 2.



Obrázek 13: Simulované závislosti stupně krystalinity na teplotě pro 2 K/min (body) pro růst nukleí v objemu a z povrchu současně (3. varianta) u všech velikostí simulovaných vzorků.

## 4. Závěr

V této práci je popsána simulace průběhu krystalizace v podchlazené tavenině  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Simulace byla provedena v programu SimuCryst 3D. Pro tuto simulaci byly definovány čtyři velikosti vzorků:

- 1x1x1mm krychle,
- 1x1x0,5mm kvádr,
- 1x1x0,1mm plochý vzorek,
- 1x1x0,001mm tenký film.

Simulace byly provedeny pro různé varianty růstu krystalů:

- růst krystalů v objemu vzorku,
- růst krystalů z povrchu vzorku,
- růst krystalů v objemu a z povrchu vzorku současně.

Kinetickou analýzou simulovaných dat bylo zjištěno, že často používaný Johnson-Mehl-Avramiho model dobře popisuje objemovou krystalizaci ve vzorcích dostatečných rozměrů, kde není růst krystalů výrazně omezen rozměry vzorku. V takových případech se Avramiho exponent  $m$ , blížil teoretické hodnotě 3 odpovídající růstu krystalů ve formě třírozměrných koulí z již existujících nukleí v objemu vzorku.

Naopak povrchová krystalizace je obtížně popsitelná modelem JMA. V některých případech je sice možné křivku úspěšně optimalizovat, avšak získaný parametr  $m$  nabývá hodnot mezi 1,4 až 2,5 a je obtížně jej spojit se skutečnou dimenzionalitou krystalů.

V případě velmi tenkých vrstev je možná pouze povrchová krystalizace, kterou je možné popsat modelem JMA s parametrem  $m =$  blízkým 2, což odpovídá růstu plochých krystalů a je opět v souladu s teorií.

Ve vzorcích, kde vystupuje objemová i povrchová krystalizace zároveň záleží na míře, v jaké se jednotlivé procesy uplatňují. Objemová krystalizace dominuje ve velkých vzorcích s malým povrchem. Naopak v tenkých vzorcích dominuje povrchová krystalizace. Popis modelem JMA je možný pouze při dominanci růstu krystalů v objemu vzorku.

Na základě simulací a jejich kinetické analýzy bylo zjištěno, že je možné krystalizaci ve všech případech popsat modelem JMA, získaný parametr  $m$  je však třeba podrobněji analyzovat na základě znalosti rozměrů vzorku a typu krystalizace.

## 5. Použitá literatura

1. **Mráz, Bohumír.** *Dějiny výtvarné kultury*. Praha: Idea servis, 1997. ISBN 80-85970-13-9.
2. **Menčík, Jaroslav.** *Pevnost a lom skla a keramiky*. Praha : Nakladatelství technické literatury, 1990.
3. **G.O., Jones.** *Glass*. London: Methuen, 1956.
4. **Frumar M.,** *Chemie pevných látek*. Pardubice : Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, Katedra obecné a anorganické chemie, 1992.
5. **WUNDERLICH, Bernhard.** Thermal analysis of polymeric materials. Berlin: Springer, c2005. ISBN 3540236295.
6. **Kratochvíl B.,** Krystalizace farmaceutických substancí. *Chemické listy 101, 3-12*, 2007.
7. **Saito, Y.** Statistical physics of crystal growth, Singapore: World Scientific Publishing. 1996.
8. **Burgner L.L., Weinberg M.C.** Crystal growth mechanisms in inorganic glasses. Physics and Chemistry of Glasses. 2001.
9. **J., Málek.** Habilitační práce. 1996.
10. **J., Šesták.** Thermal analysis: Thermophysical properties of solids: their measurements and theoretical thermal analysis. 1984.
11. **D.W., Henderson.** Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids. Journal of Non-Crystalline Solids. 1979.
12. **E., Kissinger H.** Anal. Chem. 29. 1957.
13. **Shánělová, J., Pilný, P. a Málek, J.** Simulation of crystal growth in supercooled melt of As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Osaka, Japonsko. Konference: 15th ICTAC 2012, 20.-24.8.2012.