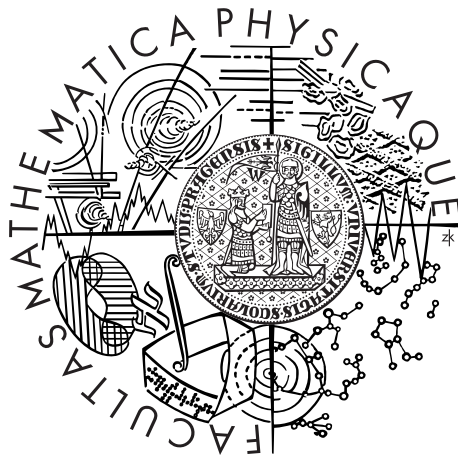


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Petr Hruška

Výzkum precipitačních jevů v systému Mg-Tb pomocí anihilace pozitronů

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D.

Konzultanti: RNDr. Ivan Procházka, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika (FOF)

Praha 2012

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce doc. Mgr. Jakubu Čížkovi, Ph.D. za jeho pomoc při vypracování této práce, za vstřícný trpělivý přístup a cennou diskuzi nad interpretací získaných výsledků. Děkuji také RNDr. Martinu Vlachovi Ph.D. za poskytnutí dat, jež byla v této práci použita. Poděkování si ale zaslouží i všichni ti ostatní, jež mě odjakživa podporovali na cestě, kterou jsem si zvolil.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

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 v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 23. 5. 2012

Podpis autora

Název práce: Výzkum precipitačních jevů v systému Mg-Tb pomocí anihilace pozitronů

Autor: Petr Hruška

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D., Katedra fyziky nízkých teplot, Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta

Abstrakt: Hořčíkové slitiny mají jako moderní materiál v současné době široké uplatnění v průmyslu. Velmi slibné mechanické vlastnosti vykazují slitiny Mg s prvky vzácných zemin. Předmětem předkládané práce je studium vývoje mikrostruktury a precipitačních jevů v průběhu izochronního žíhání slitiny Mg13Tb (obsahující 13 hm. % terbia) pomocí pozitronové anihilační spektroskopie, měření mikrotvrdomosti a diferenční skenovací kalorimetrie. Na základě výsledků měření je ve zkoumané slitině pozorován vznik precipitátů fází β'' , β' a β a pomocí Kissingerovy metody je vypočtena aktivační energie vzniku těchto precipitátů. Měřením mikrotvrdomosti je rovněž pozorováno a popsáno přirozené stárnutí slitiny Mg13Tb při pokojové teplotě.

Klíčová slova: precipitace, hořčíkové slitiny, pozitronová anihilační spektroskopie, mikrotvrdomost

Title: Investigation of precipitation effects in Mg-Tb system by annihilation of positrons

Author: Petr Hruška

Department: Department of Low-Temperature Physics

Supervisor: doc. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D., Department of Low-Temperature Physics, Charles University in Prague, Faculty of Mathematics and Physics

Abstract: Magnesium alloys are currently widely used in industry as a modern material. Magnesium based alloys with rare earth elements shows very promising mechanical properties. In the present work the precipitation effects and the development of microstructure of the Mg13Tb alloy (containing 13 wt.% of terbium) during isochronal annealing were studied by positron annihilation spectroscopy, microhardness measurement and differential scanning calorimetry. According to the results the creation of the precipitates β'' , β' and β in the studied alloy was observed and activation energies of these precipitates were determined by the Kissinger method. By microhardness measurement the natural ageing at room temperature of the Mg13Tb alloy was observed and described.

Keywords: precipitation, magnesium alloys, positron annihilation spectroscopy, microhardness

Obsah

Úvod	3
1 Teoretické základy z termodynamiky	4
1.1 Základní pojmy z termodynamiky	4
1.2 Termodynamické potenciály	5
1.2.1 Princip minimální energie, princip maximální entropie . . .	5
1.2.2 Volná energie, Gibbsův potenciál	6
1.3 Fázové přechody	6
1.3.1 Podmínky rovnováhy	6
1.3.2 Gibbsovo fázové pravidlo	7
1.3.3 Fázové diagramy	7
1.3.4 Klasifikace fázových přechodů	11
1.4 Kinetika fázových přeměn	13
2 Precipitační jevy	15
2.1 Tuhé roztoky	15
2.2 Fázové přeměny v pevné fázi	16
2.2.1 Nukleace v pevné fázi	16
2.2.2 Izotermický rozpad přesyceného tuhého roztoku	18
2.2.3 Přirozené stárnutí materiálu	20
2.3 Deformace slitin, precipitační vytvrzování	21
3 Hořčíkové slitiny	23
3.1 Použití hořčíku	23
3.2 Vlastnosti hořčíku	24
3.3 Vybrané hořčíkové slitiny a jejich vlastnosti	25
3.4 Binární systém Mg-Tb	26
4 Použité měřicí metody	29
4.1 Měření doby života pozitronů	29
4.1.1 Interakce pozitronů s pevnými látkami	29
4.1.2 Delokalizované pozitrony	30
4.1.3 Záchyt pozitronu	31
4.1.4 Princip měření doby života pozitronů	31
4.1.5 Záchyt pozitronů v precipitátech	36
4.2 Měření dopplerovského rozšíření	36
4.3 Měření tvrdosti podle Vickerse	38
4.4 Diferenční skenovací kalorimetrie	39

5	Zpracování a interpretace naměřených dat	41
5.1	Měřený vzorek a jeho příprava	41
5.2	Studium precipitačních jevů	42
5.2.1	Výsledky měření mikrotvrlosti	43
5.2.2	Výsledky měření DSC křivek	46
5.2.3	Výsledky měření dob života pozitronů	47
5.2.4	Výsledky měření dopplerovského rozšíření	51
5.2.5	Kissingerův graf a určení aktivačních energií precipitátů	54
5.3	Studium přirozeného stárnutí materiálu	56
5.3.1	Fenomenologický popis	56
5.3.2	Porovnání s teoretickými modely	59
5.4	Chybné výsledky měření zaviněné nesprávnou úpravou vzorku	61
	Závěr	64
	Seznam použité literatury	66
	Seznam použitých zkratk	68

Úvod

Ultra lehké hořčíkové slitiny jsou moderním a velmi atraktivním materiálem, nacházejícím v současnosti široké uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích, především v průmyslu transportním. Jejich výhodou je nízká hmotnost, mechanická odolnost (tvrdost, creepová odolnost a pevnost) a teplotní odolnost. Vlastnosti hořčíkových slitin lze ovlivnit vhodnou volbou legujícího prvku, výborných mechanických vlastností dosahují slitiny Mg s prvky vzácných zemin.

Předmětem studia této práce je slitina Mg₁₃Tb obsahující 13 hmotnostních % terbia. Rozpustnost atomů Tb v Mg matici roste se zvyšující se teplotou (která je ale nižší než teplota tání Mg). Je-li slitina Mg₁₃Tb žhána dostatečně dlouhou dobu (6 h) při dostatečně vysoké teplotě (530°C), dojde k úplnému rozpuštění atomů Tb v Mg matici. Zakalením takto homogenizované slitiny dostaneme přesycený tuhý roztok Tb v Mg.

Následným izochronním žháním takto zpracované slitiny dochází k rozpadu přesyceného tuhého roztoku a k tvorbě precipitátů, které mají výrazný zpevňující a vytvrzující efekt. Je-li homogenizovaný vzorek slitiny Mg₁₃Tb ponechán při pokojové teplotě, dochází k jeho přirozenému stárnutí, způsobeného shlukováním atomů Tb v rámci slitiny. Toto shlukování je podporováno vakancemi navázanými k těmto atomům.

Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS) představuje nedestruktivní metodu studia pevných látek, která umožňuje identifikaci jednotlivých typů defektů v materiálu jako záchyťových center pro pozitrony. Velikost těchto záchyťových center může být často pod rozlišovací schopností ostatních měřicích metod. Pomocí PAS lze také zjistit hustotu příslušných defektů v materiálu. K charakterizaci vývoje mikrostruktury slitiny Mg₁₃Tb je použito měření doby života pozitronů, měření mikrotvrlosti, měření dopplerovského rozšíření anihilačního peaku a diferenční skenovací kalorimetrie. Pomocí těchto metod lze popsat precipitační děje v průběhu izochronního žhání vzorku Mg₁₃Tb, identifikovat precipitáty, jež během žhání vznikají a pomocí Kissingerovy metody určit velikosti aktivačních energií tvorby těchto precipitátů.

Měření mikrotvrlosti lze popsat přirozené stárnutí slitiny Mg₁₃Tb při pokojové teplotě.

Text této práce je rozčleněn do 5 kapitol. V první kapitole jsou uvedeny základní teoretické poznatky z termodynamiky, potřebné k popisu fázových přeměn v pevné fázi ve druhé kapitole. Třetí kapitola obsahuje stručné shrnutí vlastností Mg a jeho slitin. Ve čtvrté kapitole jsou popsány použité měřicí metody, především měření doby života pozitronů jako hlavní měřicí metody v této práci. Poslední kapitola je věnována výsledkům studia precipitačních jevů a přirozeného stárnutí při pokojové teplotě a jejich diskuzi.

Kapitola 1

Teoretické základy z termodynamiky

1.1 Základní pojmy z termodynamiky

Předmětem, který zkoumá termodynamika, je *termodynamický systém* neboli *termodynamická soustava*. Předpokládáme, že ho lze stejně jako jeho části popsat makroskopicky a že je jasně vymezen od okolí (např. svým objemem). Dále se předpokládá jak vzájemná interakce jeho jednotlivých částí, tak interakce systému s okolím.

Jedním z cílů termodynamiky je efektivní popis *rovnovážného stavu* systému co nejmenším počtem makroskopických veličin. Tyto veličiny se nazývají *stavové veličiny* (*stavové parametry*) a můžeme je rozlišit na parametry *extenzivní* a *intenzivní*.

Za rovnovážný stav pokládáme takový stav systému, v němž všechny jeho parametry zůstávají s časem neproměnné (míněno z makroskopického pohledu - viz. [1]) a neexistují žádné toky. K jeho realizaci je zapotřebí ustanovení dílčích rovnováh jako jsou rovnováhy mechanické (vyrovnání sil a tlaků), tepelné (vyrovnání teplot), fázové (ukončení fázové přeměny), chemické atd. Libovolný systém s konstantními vnějšími parametry, který si s okolím nevyměňuje ani energii ani částice, po uplynutí určité relaxační doby dospěje do rovnovážného stavu a samovolně z něj již nevyjde [2].

Uvažujme systém \mathbf{S} v rovnovážném stavu \mathcal{S} . Rozdělme ho na části $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ až \mathbf{S}_N . Nechť parametry $E(\mathcal{S})$ a $I(\mathcal{S})$ nabývají pro stavy $\mathcal{S}, \mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$ až \mathcal{S}_N hodnot E, E_1, E_2 až E_N resp. I, I_1, I_2 až I_N .

Řekneme, že parametr E je extenzivní (popř. aditivní), platí-li

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N. \quad (1.1)$$

Příkladem extenzivního parametru je objem V , látkové množství n , vnitřní energie U nebo elektrický náboj Q .

Řekneme, že parametr I je intenzivní, platí-li

$$I = I_1 = I_2 = \dots = I_N. \quad (1.2)$$

Příkladem intenzivního parametru je termodynamická teplota T , tlak p , ale i podíl dvou extenzivních parametrů (hustota ρ) nebo funkce závisející pouze na intenzivních parametrech [2].

Fáze je název pro homogenní, tj. jednotnou po stránce chemické i fyzikální, část systému, definovanou svými intenzivními parametry. Předpokládá se, že jednotlivé fáze tvořící systém jsou navzájem odlišitelné a jsou spolu v kontaktu, takže si mohou vyměňovat jak energii tak i částice [2]. Příkladem fáze jsou různá skupenství vody (led, voda, pára), ale i různé krystalické modifikace uhlíku (grafit, diamant, grafén). Systém tvořený jedinou fází se nazývá *homogenní*, systém tvořený více fázemi *heterogenní*.

Složka (komponenta) systému je chemické individuum vyskytující se v systému a zpravidla se účastní *chemických reakcí*, tj. reakcí, při nichž se mění jedna složka ve druhou ¹.

1.2 Termodynamické potenciály

1.2.1 Princip minimální energie, princip maximální entropie

Podobně jako v ostatních fyzikálních teoriích lze i v termodynamice předpokládat, že rovnovážnému stavu systému odpovídá extrém nějaké funkce stavových veličin. Těmito funkcemi jsou *vnitřní energie* U systému a *entropie* S systému. Dle [1] lze postulovat podmínky rovnováhy pomocí principu minimální energie resp. maximální entropie: v rovnovážném stavu je hodnota všech volných stavových parametrů soustavy taková, že při pevné hodnotě entropie je hodnota vnitřní energie minimální resp. při pevné hodnotě vnitřní energie je hodnota entropie maximální. Matematicky lze zapsat tyto podmínky pomocí totálního diferenciálu

$$dU = TdS - pdV + \sum_{s=1}^K \mu_s dn_s = 0, \quad (1.3)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_{s=1}^K \frac{\mu_s}{T}dn_s = 0, \quad (1.4)$$

kde veličiny T , p , V , μ a n jsou po řadě termodynamická teplota, tlak, objem, chemický potenciál a látkové množství. K značí počet složek (komponent) systému.

Vyjádření (1.3) pro dU je v podstatě 1. termodynamickým zákonem v diferenciálním tvaru, kde 1. člen odpovídá teplu $dQ = TdS$, 2. člen práci $dW = -pdV$ a 3. člen chemické práci $dW_{ch} = \sum_{s=1}^K \mu_s dn_s$.

Spojením 1. a 2. termodynamického zákona ($dQ \leq TdS$) [2] dostáváme

$$dU \leq TdS - pdV + \sum_{s=1}^K \mu_s dn_s, \quad (1.5)$$

přičemž rovnost platí pouze při vratných dějích.

¹V termodynamice považujeme za chemickou reakci vedle vlastních chemických reakcí (spalování uhlíku) např. i ionizaci $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$, při níž se 1 mol atomů mědi přemění na 1 mol iontů mědi a na 2 moly elektronů [2].

1.2.2 Volná energie, Gibbsův potenciál

Ve vztazích (1.3) a (1.4) jsme implicitně předpokládali závislost vnitřní energie resp. entropie na svých „přirozených proměnných“, extenzivních parametrech S resp. U , V a n_s . Tento popis je vhodný, pokud některý z těchto parametrů zůstává konstantní. Pokud ovšem držíme konstantní intenzivní veličiny, např. tlak nebo teplotu, je výhodnější zavést místo vnitřní energie tzv. *termodynamické potenciály*.

Od vnitřní energie $U(S, V, n_s)$ lze přejít tzv. *Legendreovou transformací* k termodynamickým potenciálům, vyjádřeným obecně v jiných přirozených proměnných. V dalším výkladu nás budou zajímat *volná energie* $F(T, V, n_s)$ (též Helmholtzova funkce) a především *Gibbsův potenciál* (též volná entalpie) $G(T, p, n_s)$, které jsou definovány vztahy

$$F(T, V, n_s) = U - TS, \quad (1.6)$$

$$G(T, p, n_s) = U - TS + pV. \quad (1.7)$$

Totální diferenciály těchto termodynamických potenciálů pak mají tvar

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{s=1}^K \mu_s dn_s, \quad (1.8)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{s=1}^K \mu_s dn_s. \quad (1.9)$$

Z podmínky (1.5) plynou tedy pro diferenciál volné energie resp. Gibbsova potenciálu podmínky

$$dF \leq -SdT - pdV + \sum_{s=1}^K \mu_s dn_s, \quad (1.10)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \sum_{s=1}^K \mu_s dn_s. \quad (1.11)$$

Při konstantních hodnotách T , V a n_s resp. T , p a n_s je nulová pravá strana vztahu (1.10) resp. (1.11). Tudíž za daných podmínek mohou probíhat pouze procesy, při nichž klesá hodnota volné energie resp. Gibbsova potenciálu, přičemž rovnovážný stav odpovídá jejich minimu.

1.3 Fázové přechody

1.3.1 Podmínky rovnováhy

Mějme systém o K komponentách a F fázích. Přepišme vztah (1.4) pro F fází

$$dS = \sum_{f=1}^F \frac{1}{T^f} dU^f + \sum_{f=1}^F \frac{p^f}{T^f} dV^f - \sum_{f=1}^F \sum_{s=1}^K \frac{\mu_s^f}{T^f} dn_s^f = 0 \quad (1.12)$$

a uvažujme izolovaný systém s konstantním celkovým objemem, tj. podmínky

$$\sum_{f=1}^F U^f = \text{konst.} \Rightarrow \sum_{f=1}^F dU^f = 0, \quad (1.13)$$

$$\sum_{f=1}^F V^f = konst. \Rightarrow \sum_{f=1}^F dV^f = 0, \quad (1.14)$$

$$\sum_{f=1}^F n_s^f = konst. \Rightarrow \sum_{f=1}^F dn_s^f = 0. \quad (1.15)$$

Ze vztahů (1.13), (1.14) a (1.15) si můžeme vyjádřit diferenciály např. pro 1. fázi, dosadit je do rovnice (1.12) a dostat výraz

$$\begin{aligned} dS &= \sum_{f=2}^F \left(\frac{1}{T^f} - \frac{1}{T^1} \right) dU^f + \\ &+ \sum_{f=2}^F \left(\frac{p^f}{T^f} - \frac{p^1}{T^1} \right) dV^f - \\ &- \sum_{f=2}^F \sum_{s=1}^K \left(\frac{\mu_s^f}{T^f} - \frac{\mu_s^1}{T^1} \right) dn_s^f = 0, \end{aligned} \quad (1.16)$$

kde všechny diferenciály na pravé straně rovnice jsou již na sobě navzájem nezávislé. Odtud již plynou podmínky rovnováhy

$$\begin{aligned} T^1 &= T^2 = \dots = T^F &= T, \\ p^1 &= p^2 = \dots = p^F &= p, \\ \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^F &= \mu_1, \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_2^F &= \mu_2, \\ &\vdots &\vdots \\ \mu_K^1 &= \mu_K^2 = \dots = \mu_K^F &= \mu_K. \end{aligned} \quad (1.17)$$

V rovnovážném stavu systému jsou teplota, tlak a chemický potenciál každé složky stejné pro všechny fáze.

1.3.2 Gibbsovo fázové pravidlo

Systém, se kterým pracujeme výše, je popsán $P = (K + 2) \cdot F$ parametry (T^f , p^f a n_s^f). Rovnovážný stav systému však závisí pouze na intenzivních parametrech, pro látková množství n_s^f tedy platí dodatečné rovnice (1.15).

P parametrů soustavy je svázáno rovnicemi (1.17) a (1.15), tj. celkem $R = (F - 1) \cdot (K + 2) + F$ podmínkami. Počet stupňů volnosti systému je tedy

$$\begin{aligned} V &= P - R \\ V &= K + 2 - F, \end{aligned} \quad (1.18)$$

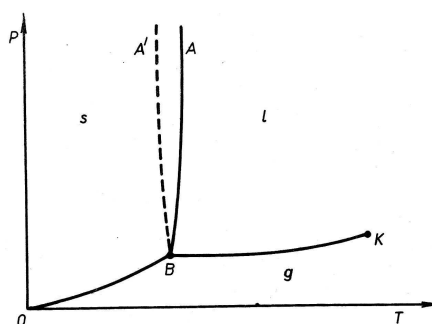
což je *Gibbsovo fázové pravidlo* [2]. Soustavu s nulovým počtem stupňů volnosti nazýváme invariantní, soustavu s jedním stupněm volnosti monovariantní, soustavu se dvěma stupni volnosti bivariantní atd.

1.3.3 Fázové diagramy

Fázové diagramy jsou jednoduchým znázorněním rovnovážných stavů koexistujících fází systému. Každému bodu fázového diagramu odpovídá jeden konkrétní rovnovážný stav. Křivka resp. nadplocha ve fázovém diagramu odpovídá koexistenci dvou fází, jež zároveň odděluje.

Jednosložkové systémy

Pro jednosložkové systémy typicky kreslíme fázové diagramy v souřadnicích p a T (tzv. pT diagram), někdy v souřadnicích p a V (tzv. pV diagram). Typickými body jsou zde kritický bod K a trojný bod B . Pevná (s), kapalná (l) a plynná fáze (g) jsou odděleny křivkami tání, vypařování a sublimace, jejichž tvar je popsán Clapeyronovou rovnicí (např. v [2]). Názornější pohled včetně detailnějšího popisu lze získat z plného trojrozměrného pVT diagramu viz. [2].



Obrázek 1.1: Fázový pT diagram pro jednosložkový systém (převzato z [3])

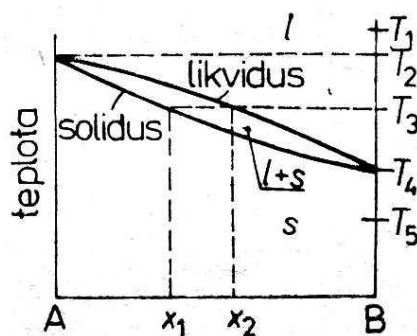
Dvousložkové systémy

Dvousložkové systémy se nejčastěji popisují pomocí binárních izobarických fázových diagramů ($p = konst.$). Umíme-li spočítat hodnoty Gibbsova potenciálu pro dané stavy, můžeme např. na základě modelu párových vazeb [3] rozhodnout, zda v daném stavu bude systém sestávat z jedné či více fází. V následujícím výkladu jsou uvedeny základní 3 typy binárních izobarických fázových diagramů.

Uvažujme, že se systém skládá ze složek A a B . Jejich koncentraci vyjádříme zavedením molárních zlomků.

$$\begin{aligned} x_A &= \frac{n_A}{n_A + n_B} \\ x_B &= \frac{n_B}{n_A + n_B} \end{aligned} \quad (1.19)$$

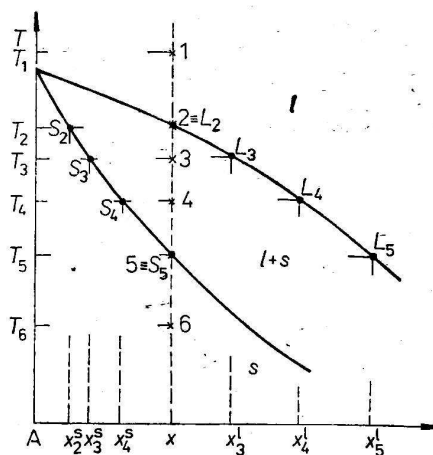
$$x_A + x_B = 1 \quad (1.20)$$



Obrázek 1.2: Binární fázový diagram pro případ, kdy jsou složky A a B v sobě dokonale rozpustné (převzato z [4])

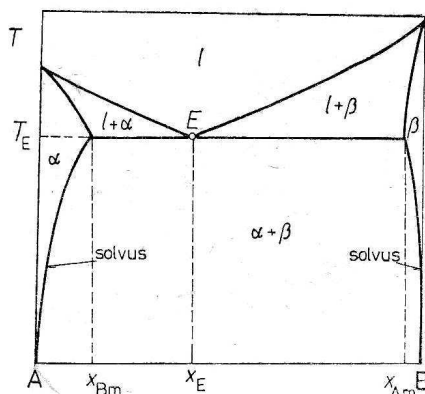
V případě, že jsou v kapalně i pevně fázi obě složky v sobě navzájem dokonale rozpustné (ideální roztok), popisuje systém fázový diagram na obr. 1.2. x -ová osa odpovídá molárnímu zlomku složky B , molární zlomek složky A lze dopočítat ze vztahu (1.20). Např. v bodě A je tedy celý systém tvořen pouze složkou A .

V systému s fázovým diagramem na obr. 1.2 se vyskytují 3 rovnovážné fáze - kapalná (l), pevná (s) a směs kapalně a pevné ($l + s$), oddělené křivkami *likvidus* a *solidus*. Mějme systém s fázovým diagramem na obr. 1.3 o složení x . Např. teplotě T_3 odpovídají body S_3 a L_3 na křivkách *solidus* a *likvidus*, jimž odpovídá složení x_3^s a x_3^l pevné a kapalně fáze. Podrobný popis rovnovážného tuhnutí znázorněného na obr. 1.3 je v [4].



Obrázek 1.3: Teplotní závislost složení kapalně a pevně fáze při rovnovážném tuhnutí systému s fázovým diagramem daným obr. 1.2 (převzato z [4])

Druhým typem binárního izobarického fázového diagramu je *eutektický fázový diagram* (obr. 1.4). Systém popisuje eutektický fázový diagram, pokud jsou složky A a B v kapalně fázi navzájem dokonale rozpustné (ideální roztok), kdežto v pevně fázi jsou rozpustné jen částečně (regulární roztok), zároveň teploty tání obou čistých složek jsou si poměrně blízké.

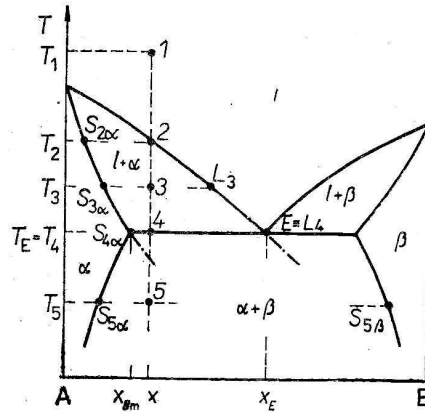


Obrázek 1.4: Eutektický fázový diagram (převzato z [4])

Vzhledem k pouze částečné rozpustnosti A a B v pevně fázi, obsahuje diagram kromě křivek *likvidus* a *solidus* ještě křivky *solvus*. Pro tento diagram je charakteristický *eutektický bod E*, při němž existují v rovnováze 3 fáze:

- kapalný roztok l A a B o eutektickém složení x_E
- tuhý roztok β A v B o složení x_{Am}
- tuhý roztok α B v A o složení x_{Bm}

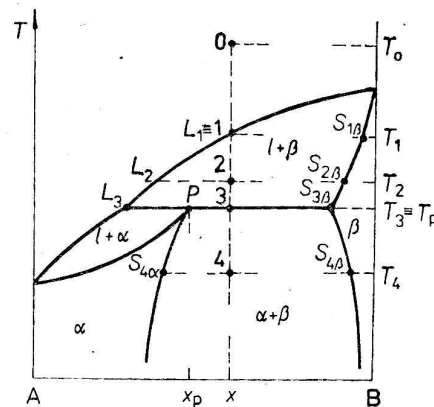
Při eutektickém složení systém tuhne i taje při téže eutektické teplotě, chová se tedy podobně jako čistá látka, při jeho tuhnutí vzniká z kapalné fáze l přímo směs pevných fází α a β . V oblastech A až x_{Bm} a B až x_{Am} probíhá tuhnutí podobně jako u prvního typu binárního fázového diagramu.



Obrázek 1.5: Rovnovážné tuhnutí za vzniku eutektika (převzato z [4])

Na obr. 1.5 je znázorněno rovnovážné tuhnutí eutektického systému o složení x . V bodě 1 je systém tvořený kapalným roztokem l o složení x . Při teplotě T_2 začínají tuhnout částice α . V bodech 3 resp. 4 je systém směsí kapalného roztoku l a tuhého roztoku α , přičemž složení α je dáno bodem $S_{3\alpha}$ resp. $S_{4\alpha}$, složení l je dáno bodem L_3 resp. L_4 . Při teplotě T_5 je systém tvořen směsí zrn α a β .

Třetím typem binárního izobarického fázového diagramu je *peritektický fázový diagram*. Stejně jako u eutektického diagramu jsou složky A a B v kapalné fázi v sobě navzájem dokonale rozpustné a v pevné fázi jsou navzájem rozpustné jen částečně. Rozdílem ale je, že teploty tání obou složek se značně liší.



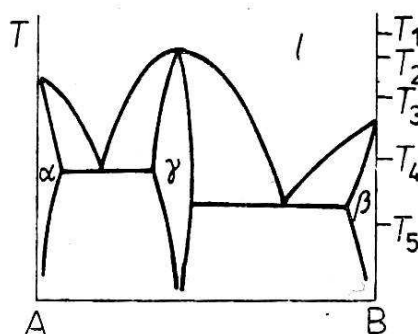
Obrázek 1.6: Peritektický fázový diagram (převzato z [4])

Na obr. 1.6 je znázorněný příklad peritektického fázového diagramu s charakteristickým *peritektickým bodem* P (s peritektickým složením x_P a peritektickou

teplotou T_P), při němž existují v rovnováze stejné 3 fáze jako u eutektického diagramu. Při tuhnutí systému o peritektickém složení vzniká ze směsi kapalné fáze l a tuhé fáze β fáze α . V oblastech o složení $x > x_P$ probíhá tuhnutí stejně jako u eutektického diagramu. Tuhnutí systému o složení $x < x_P$ lze posadit podobně jako u obr. 1.3 a 1.5 (viz. [4]).

Podobný průběh křivek, znázorňujících rovnováhu fází, jako má eutektický a peritektický diagram má i případ, kdy je systém v celém uvažovaném rozmezí teplot v pevném skupenství, tedy fáze označená písmenem l je ve skutečnosti pevná. V takovém případě nazýváme příslušný roztok *eutektoidní* resp. *peritektoidní* [4].

Složitější tvary fázových diagramů vzniknou, tvoří-li složky A a B tzv. *intermediální fáze* [3] (např. sloučeniny, uspořádané fáze). Složení této fáze lze charakterizovat stechiometrickými koeficienty, chemickým vzorcem. Složení sice neodpovídá stechiometrickému poměru přesně, ale velmi dobře se mu blíží. Na obr. 1.7 intermediální fáze γ rozděluje fázový diagram na dva eutektické diagramy.



Obrázek 1.7: Binární fázový diagram s intermediální fází γ (převzato z [4])

1.3.4 Klasifikace fázových přechodů

Gibbsův potenciál G závisí na intenzivních proměnných p a T a na extenzivních proměnných n_s . Ze vztahu (1.9) okamžitě plyne

$$\mu_s = g_s = \left(\frac{\partial G}{\partial n_s} \right)_{p, V, n_i \neq n_s}, \quad (1.21)$$

tedy molární Gibbsův potenciál g_s s -té složky je roven chemickému potenciálu s -té složky.

Podmínky rovnováhy (1.17) zajišťují pro každou složku rovnost chemických potenciálů (tedy i molárních Gibbsových potenciálů) různých fází. Molární Gibbsův potenciál je tedy spojitý, obecně ale pro různé fáze A a B na sebe nemusí navazovat hladce.

Rozdělme nejprve fázové přechody z termodynamického hlediska. Při *fázovém přechodu 1. druhu* jsou první derivace g nespojité, tj. nastává skok v entropii a objemu. Pro tento typ fázového přechodu je charakteristická výměna nenulového latentního tepla s okolím. Často lze také dosáhnout tzv. metastabilního stavu, kdy se systém nachází ve fázi první, ačkoli jeho rovnovážnému stavu odpovídá fáze druhá (např. podchlazená kapalina). Příkladem jsou skupenské přechody,

přechody mezi různými krystalovými modifikacemi nebo přechod mezi vodivým a supravodivým stavem.

$$g^A = g^B \quad (1.22)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g^A}{\partial T}\right)_{p,n_s} &\neq \left(\frac{\partial g^B}{\partial T}\right)_{p,n_s} \\ &\text{nebo} \\ \left(\frac{\partial g^A}{\partial p}\right)_{T,n_s} &\neq \left(\frac{\partial g^B}{\partial p}\right)_{T,n_s} \end{aligned} \quad (1.23)$$

Při *fázovém přechodu 2. druhu* jsou první derivace g spojité, ale druhé derivace jsou nespojitě, tj. nastává skok v tzv. funkcích odezvy [1] jako jsou molární tepelná kapacita, koeficient teplotní roztažnosti, koeficient izotermické stlačitelnosti aj. Příkladem je přechod feromagnetika v paramagnetikum v okolí Curieova bodu a některé přechody v binárních slitinách spojené se změnou symetrie.

$$g^A = g^B \quad (1.24)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g^A}{\partial T}\right)_{p,n_s} &= \left(\frac{\partial g^B}{\partial T}\right)_{p,n_s} \\ \left(\frac{\partial g^A}{\partial p}\right)_{T,n_s} &= \left(\frac{\partial g^B}{\partial p}\right)_{T,n_s} \end{aligned} \quad (1.25)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 g^A}{\partial p^2}\right)_{T,n_s} &\neq \left(\frac{\partial^2 g^B}{\partial p^2}\right)_{T,n_s} \\ &\text{nebo} \\ \left(\frac{\partial^2 g^A}{\partial p \partial T}\right)_{n_s} &\neq \left(\frac{\partial^2 g^B}{\partial p \partial T}\right)_{n_s} \\ &\text{nebo} \\ \left(\frac{\partial^2 g^A}{\partial T^2}\right)_{p,n_s} &\neq \left(\frac{\partial^2 g^B}{\partial T^2}\right)_{p,n_s} \end{aligned} \quad (1.26)$$

Fázové přechody lze ovšem rozdělit i podle toho, zda je výchozí fáze při změně vnějších podmínek metastabilní nebo nestabilní vůči fluktuacím. V prvním případě hovoříme o *homogenních*, ve druhém případě o *heterogenních* přechodech. U heterogenního přechodu dochází k fluktuacím způsobujícím výrazné změny v uspořádání atomů ve velmi malých objemech. Transformace probíhá v určitých centrech, zárodcích pochodem zvaným *nukleace*, tato centra postupně rostou až do konečného stavu. Homogenní přechody jsou spojeny s fluktuacemi, při kterých dochází k malým změnám v uspořádání atomů ve velkých objemech.

Heterogenní přechody (podrobněji viz [4]) lze dále rozdělit podle růstu nové fáze (rychlosti pohybu fázového rozhraní) na:

1. Atermický růst - rychlost pohybu fázového rozhraní nezávisí na teplotě
2. Růst řízený tepelným tokem - rychlost pohybu fázového rozhraní závisí na toku tepla v místě přeměny. Příkladem je tání a tuhnutí.
3. Tepelně aktivovaný růst - rychlost pohybu fázového rozhraní výrazně závisí na teplotě a při nízkých teplotách tento pohyb ustává. Tento typ dále rozlišujeme podle složení počáteční a výsledné fáze na:
 - (a) migraci na krátkou vzdálenost - složení původní a výsledné fáze se neliší. Příkladem je rekrytalizace nebo přechod mezi uspořádaným a neuspořádaným stavem.
 - (b) migraci na dlouhou vzdálenost - výsledná fáze se liší svým složením od fáze původní. Příkladem je precipitace a rozpouštění.

1.4 Kinetika fázových přeměn

Z naměřené závislosti určité fyzikální veličiny na teplotě (a skrze ni i na čase) lze určit velikost aktivační energie příslušného tepelně aktivovaného procesu. Např. ze závislosti tvrdosti vzorku na teplotě, na kterou je vyžhán, lze určit velikost aktivační energie procesu, který způsobuje vytvrzení vzorku.

Většina reakcí, kdy při zahřívání vzorku dochází k fázové přeměně, má tvar

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.27)$$

kde x je molární zlomek vznikající fáze. A a n jsou empiricky zjištěné hodnoty, u kterých předpokládáme, že během celé reakce zůstávají konstantní. n je většinou zlomek v řádu jednotek. E je molární aktivační energie přeměny a R univerzální plynová konstanta.

Nechť je teplota lineární funkcí času.

$$T(t) = T_0 + \beta t, \quad (1.28)$$

kde β je rychlost žhání vzorku a T_0 je počáteční teplota vzorku. Předpokládejme, že maximální rychlosti reakce $\left(\frac{dx}{dt}\right)_m$ odpovídá maximum (případně minimum) měřené fyzikální veličiny při teplotě T_m . Derivace vztahu (1.27) musí být tedy při teplotě T_m nulová.

$$0 = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right)_m = \left(\frac{dx}{dt} \right)_m \left(\frac{E\beta}{RT_m^2} - An(1-x_m)^{n-1} e^{-\frac{E}{RT_m}} \right) \quad (1.29)$$

Pro teplotu T_m tedy platí

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = An(1-x_m)^{n-1} e^{-\frac{E}{RT_m}} \quad (1.30)$$

Nyní ještě potřebujeme vyjádřit člen $(1-x_m)^{n-1}$. Získáme ho integrováním rovnice (1.27).

$$\int_0^{x_m} \frac{1}{(1-x)^n} dx = \int_{-\infty}^{t_m} A e^{-\frac{E}{RT}} dt \quad (1.31)$$

Předpokládejme, že $n \neq 0, 1$. Levou stranu rovnice (1.31) lze snadno zintegrovat.

$$\begin{aligned} \int_0^{x_m} \frac{1}{(1-x)^n} dx &= \int_{1-x_m}^1 \frac{1}{y^n} dy = \left[\frac{1}{1-n} y^{1-n} \right]_{1-x_m}^1 \\ &= \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-x_m)^{n-1}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (1.32)$$

Pravou stranu rovnice (1.31) lze přepsat a vyjádřit jako součet nekonečné řady.

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{t_m} A e^{-\frac{E}{RT}} dt &= \int_0^{T_m} \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} dT = \int_0^{\frac{RT_m}{E}} \frac{AE}{\beta R} e^{-\frac{1}{\theta}} d\theta \\ &= \frac{AE}{\beta R} \left[\theta^2 e^{-\frac{1}{\theta}} \sum_{i=0}^{\infty} a_n \theta^n \right]_0^{\frac{RT_m}{E}} \end{aligned} \quad (1.33)$$

Derivací výsledku získáme podmínky pro koeficienty a_n .

$$a_0 = 1 \quad (1.34)$$

$$a_n + (n + 1)a_{n-1} = 0 \quad (1.35)$$

Dosazením dolní meze do vztahu (1.33) dostaneme 0. Uvážíme-li, že velikost aktivační energie je typicky řádově 100 kJ mol^{-1} , $R = 8.31 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a teplota T_m je několik stovek K, pak lze s dobrou přesností zanedbat v sumě členy s druhou a vyšší mocninou θ .

Pro teplotu T_m a složení x_m tedy platí

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-x_m)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{ART_m^2}{\beta E} e^{-\frac{RT_m}{E}} \left(1 - 2\frac{RT_m}{E} \right). \quad (1.36)$$

Nyní dosadíme z rovnice (1.30).

$$\begin{aligned} \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-x_m)^{n-1}} - 1 \right) &= \frac{1}{n} \frac{1}{(1-x_m)^{n-1}} \left(1 - 2\frac{RT_m}{E} \right) \\ n(1-x_m)^{n-1} &= 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E}. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Konečně člen $(1-x_m)^{n-1}$ vyjádřený rovnicí (1.37) dosadíme zpátky do vztahu pro teplotu T_m (1.30) a celou rovnici diferencujeme.

$$\begin{aligned} \frac{E\beta}{RT_m^2} &= A \left(1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \right) e^{-\frac{RT_m}{E}} \\ \ln \frac{E}{R} + \ln \frac{\beta}{T_m^2} &= \ln A - \frac{E}{RT_m} + \ln \left(1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \right) \\ d \left(\ln \frac{\beta}{T_m^2} \right) &= -\frac{E}{R} d \left(\frac{1}{T_m} \right) + \frac{(n-1) \frac{2RT_m}{E}}{1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E}} dT_m \end{aligned} \quad (1.38)$$

Poslední člen lze opět co do velikosti zanedbat, takže dostáváme konečný slavný Kissingerův vztah [5].

$$\frac{d \left(\ln \frac{\beta}{T_m^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_m} \right)} = -\frac{E}{R} \quad (1.39)$$

Vyneseme/li si změřené hodnoty teplot T_m , příslušející různým rychlostem žhání β , do grafu se souřadnými osami $\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right)$ a $\frac{1}{T_m}$, pak lze lineární regresí těchto naměřených bodů získat odhad velikosti molární aktivační energie E dané transformace. Toto zobrazení bývá označováno jako *Kissingerova metoda výpočtu aktivační energie*.

Kapitola 2

Precipitační jevy

2.1 Tuhé roztoky

Binární slitiny, tj. slitiny obsahující dva druhy atomů, lze podle jejich struktury rozdělit na *tuhé roztoky* a *intermediální fáze* (též sekundární tuhé roztoky, viz [3], [4]). Binární tuhé roztoky tvořené atomy A a B lze rozdělit do dvou skupin:

1. *Substituční roztoky* - atomy B nahrazují v některých mřížkových polohách atomy A .
2. *Intersticiální roztoky* - atomy B jsou umístěny mezi atomy A v tzv. *mezimřížkových*, (*intersticiálních*) polohách. K tomuto případu dochází pro atomy B s malými atomovými poloměry a pro atomy A , které tvoří kubickou plošně (fcc) nebo prostorově centrovanou (bcc) mříž nebo hexagonální mříž s těsným uspořádáním (hcp).

V obou případech je množství atomů B , které je schopna mříž pojmout, omezené. Označujeme ho jako *mez rozpustnosti*, ve fázových diagramech je znázorněná jeho závislost na teplotě křivkou solvus. V některých případech tvoří 2 kovy substituční tuhý roztok v celém oboru koncentrací, jsou navzájem dokonale rozpustné (např. slitina zlata a stříbra). Pro rozpustnost tuhých roztoků platí 3 tzv. *Hume-Rotheryho pravidla* [4]:

1. Rozpustnost závisí na rozdílu atomových poloměrů Δr obou složek. Atomovým poloměrem je polovina vzdálenosti nejbližších sousedů v krystalové mříži. Pokud je $|\Delta r/r_A| > 0.15$, je vznik substitučního tuhého roztoku nevýhodný.
2. Čím je větší absolutní hodnota rozdílu elektronegativit prvků A a B , tím je větší tendence ke vzniku chemických sloučenin.
3. Prvky s vyšší valencí se rozpouštějí v prvcích s nižší valencí lépe než naopak.

Při nesplnění těchto pravidel se tvoří intermediální fáze. Její konkrétní typ je dán pravidlem, které nesplňuje.

2.2 Fázové přeměny v pevné fázi

Fázová přeměna, při které ve staré pevné fázi vznikají částice nové pevné fáze (*precipitáty*), se nazývá *precipitace* a je charakteristická jiným složením než původní tuhý roztok. Její opak, tj. rozpouštění precipitátů žíháním, označujeme jako *homogenizaci*. V hořčkových slitinách lze celý průběh precipitace dle [6] shrnout do schématu.

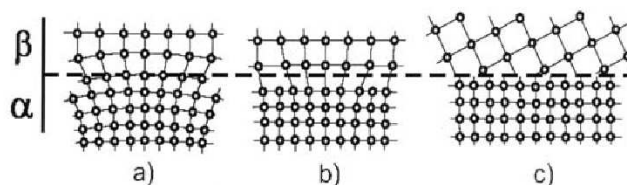
presycený tuhý roztok → předprecipitační procesy (shluky, Gunier-Prestonovy zóny) → precipitáty metastabilní fáze → precipitáty rovnovážné fáze

Tato posloupnost rozpadu je přechodem od útvarů dokonale koherentních přes částečně koherentní až k nekoherentním s původní fází.

2.2.1 Nukleace v pevné fázi

Zabývejme se nyní fázovými přeměnami vyvolanými snížením teploty systému, což vede k transformaci jediné počáteční pevné fáze ve fázi konečnou. Ukazuje se, že k takovým přeměnám dochází dvěma způsoby: spinodáním rozpadem a *nukleací a růstem zárodku*. Model spinodálního rozpadu vychází z fluktuací složení systému a je schopen dát odpověď na otázku, jakým způsobem dochází ke vzniku nukleačních center, v tomto výkladu se však jím podrobněji zabývat nebudeme (více viz např. [4], [6]).

Při fázové přeměně probíhající nukleací a růstem vzniká nová fáze ve fázi staré tvorbou a růstem zárodků (precipitátů), jejichž struktura odpovídá konečnému rovnovážnému stavu. Přičemž se neptáme, jakým způsobem zárodky vznikají. Nukleačními centry (místy vzniku zárodků) mohou být defekty krystalové mříže nebo cizí objekty (nečistoty). *Fázové rozhraní* (hranice mezi původní fází α a vznikající fází β) si lze představit buď jako geometrickou plochu nebo jako velmi tenkou vrstvu lišící se svým složením od fáze původní i konečné. Toto fázové rozhraní je místem styku dvou různých krystalových mříží, které se mohou lišit svou orientací, parametry elementární buňky, složením nebo mírou uspořádání.



Obrázek 2.1: Rozhraní mezi původní a vznikající fází: a) koherentní, b) semikoherentní, c) nekoherentní (převzato z [7])

Podle toho, jak na sebe mříže navazují, dělíme rozhraní na *koherentní*, *semikoherentní* a *nekoherentní* (viz obr. 2.1). Kvantitativně lze míru návaznosti vyjádřit relativním rozdílem.

$$\delta_{\alpha\beta} = \frac{d_{\alpha} - d_{\beta}}{d_{\beta}}, \quad (2.1)$$

kde d_α resp. d_β jsou mezirovinné vzdálenosti rovin rovnoběžných s fázovým rozhraním pro fázi α resp. β ¹. Pro $\delta_{\alpha\beta} \leq 0.1$ hovoříme o koherentním rozhraní, pro $\delta_{\alpha\beta}$ příliš nepřesahující hodnotu 0.1 o semikoherentním rozhraní a při vysokých hodnotách $\delta_{\alpha\beta}$ o nekoherentním rozhraní [4].

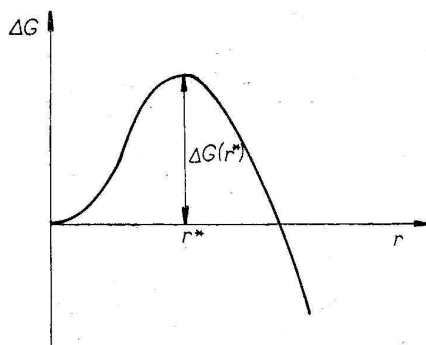
Z existence fázového rozhraní lze odvodit existenci energetické bariéry pro růst zárodků. Mějme zárodek o objemu V_β a povrchu S_β . Označme Gibbsův potenciál vztahovaný na jednotkový objem pro jednotlivé fáze jako g_α a g_β a Gibbsův potenciál rozhraní vztahovaný na jednotkovou plochu $\gamma_{\alpha\beta}$. Pak změna Gibbsova potenciálu daná vznikem zárodku je rovna součtu objemové a povrchové složky.

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = (g_\beta - g_\alpha) V_\beta + \gamma_{\alpha\beta} S_\beta \quad (2.2)$$

Uvažujeme-li kulový tvar zárodku, je změna Gibbsova potenciálu daná jeho poloměrem r .

$$\Delta G = (g_\beta - g_\alpha) \frac{4}{3}\pi r^3 + \gamma_{\alpha\beta} 4\pi r^2 \quad (2.3)$$

Z rovnice (1.11) vyplývá, že samovolně mohou probíhat pouze ty procesy, při nichž se minimalizuje $\Delta G(r)$. Pro teploty vyšší nebo rovny teplotě tání obou fází, je člen $g_\beta - g_\alpha \geq 0$. Minimum $\Delta G(r)$ nastává pouze pro nulový poloměr, precipitát tedy samovolně zaniká. Pro teploty nižší než teplota tání obou fází je však $g_\beta - g_\alpha < 0$ a závislost $\Delta G(r)$ má tvar znázorněný na obr. 2.2. Po překročení



Obrázek 2.2: Závislost $\Delta G(r)$ na poloměru kulového zárodku daná rovnicí (2.3) (převzato z [4])

jisté kritické velikosti r^* je další růst zárodku spojen s poklesem ΔG a probíhá tedy dle (1.11) samovolně. Pro kulový zárodek lze hodnoty r^* a $\Delta G(r^*)$ spočítat exaktně.

$$r^* = -\frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{g_\beta - g_\alpha} \quad (2.4)$$

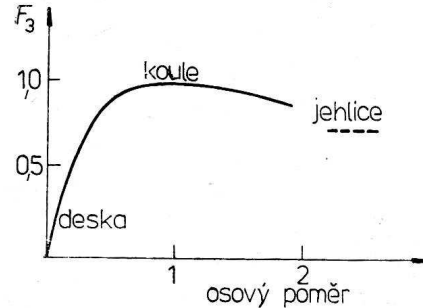
$$\Delta G(r^*) = \frac{\gamma_{\alpha\beta}^3}{(g_\beta - g_\alpha)^2} \frac{16\pi}{3} \quad (2.5)$$

Lze ukázat, že pokud se počet zárodků různých velikostí nemění s časem, platí pro počet zárodků n^* kritické velikosti vztah [4]

$$n^* \sim \exp\left(-\frac{\Delta G(r^*)}{k_B T}\right). \quad (2.6)$$

¹Jde vlastně o vzdálenost atomů fáze α (resp. β) v rovině fázového rozhraní. Např. tvoří-li fáze α kubickou mříž o mřížovém parametru a a je-li fázové rozhraní rovnoběžné s rovinou (110), pak je $d_\alpha = \sqrt{2}a$, je-li fázové rozhraní rovnoběžné s rovinou (111), pak je $d_\alpha = \sqrt{3}a$ atd.

Pro teploty blízké teplotě tání je $g_\beta \approx g_\alpha$, tedy dle (2.5) bariéra $\Delta G(r^*)$ je příliš vysoká, a tudíž hodnota n^* je malá. Naopak s rostoucím podchlazením roste absolutní hodnota rozdílu $g_\beta - g_\alpha$, výška energetické bariéry klesá a hodnota n^* nabývá lokálního maxima. Při silném podchlazení n^* opět klesá.



Obrázek 2.3: Závislost faktoru F_3 na osovém poměru elipsoidálního precipitátu (převzato z [4])

Pro precipitaci v pevné fázi je třeba do vztahu (2.2) přidat člen ΔG_{EV} charakterizující změnu Gibbsova potenciálu spojenou se stykem dvou krystalových mříží na fázovém rozhraní.

$$\Delta G_{EV} \approx \delta_{\alpha\beta}^2 (x_\alpha - x_\beta)^2 F_3, \quad (2.7)$$

kde x_α a x_β jsou molární zlomky fází α a β . Hodnota faktoru F_3 závisí na tvaru precipitátu (viz obr. 2.3). Opět se realizuje takový stav systému vedoucí k poklesu ΔG , který závisí nejen na tvaru precipitátu, ale i na mřížových parametrech fází α a β . To vede ke zvýhodnění heterogenní nukleace před nukleací homogenní² a někdy i k upřednostnění mříže s větší koherencí před mříží odpovídající rovnovážnému stavu [4].

2.2.2 Izotermický rozpad přesyceného tuhého roztoku

Při homogenní transformaci je pravděpodobnost, že za jednotku času dojde k přeměně určitého malého objemu, pro všechny části tohoto objemu stejná. Proto je velikost objemu, v němž za jednotku času proběhne přeměna, úměrná objemu netransformované části V_a .

$$\frac{dV_z}{dt} = KV_a = K(V - V_z) \quad (2.8)$$

$$\xi = \frac{V_z}{V} = 1 - \exp(-Kt), \quad (2.9)$$

kde V je objem systému, V_z objem nové fáze a K je kladná konstanta.

Při transformaci nukleací je zapotřebí vzít v úvahu dobu τ potřebnou ke vzniku zárodku. Je-li v čase $t = \tau$ velikost netransformovaného objemu V_a , pak

²Při homogenní nukleaci dochází k tvorbě precipitátů rovnoměrně rozdělených v celém objemu vzorku. Tento proces provází narozdíl od heterogenní nukleace popsané výše plynulý pokles Gibbsova potenciálu, tj. nedochází k překonávání žádné energetické bariéry.

při rychlosti nukleace v_N za element času $d\tau$ vznikne $v_N V_a d\tau$ zárodků. Předpokládejme, že tvar zárodku je kulový a jeho poloměr závisí na čase podle vztahu

$$r = v_r f(t - \tau), \quad (2.10)$$

kde f je funkcí času a v_r je konstanta. Změna objemu nové fáze za čas $d\tau$ je rovna součinu počtu zárodků a jejich objemu.

$$dV_z = \frac{4\pi}{3} r^3 v_N V_a d\tau \quad (2.11)$$

$$d\xi = \frac{4\pi}{3} v_r^3 (f(t - \tau))^3 v_N (1 - \xi) d\tau \quad (2.12)$$

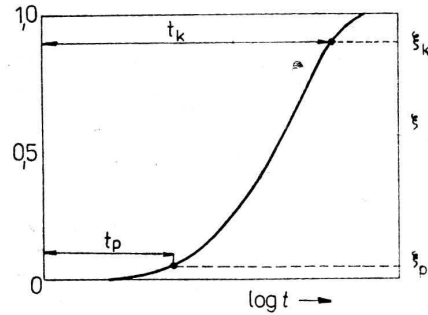
Je-li f lineární funkcí času: $f = t - \tau$ (např. při tuhnutí jednosložkové kapaliny), můžeme integrovat vztah (2.12) a dostaneme pro objemovou frakci nové fáze ξ

$$\xi = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} v_r^3 v_N t^4\right). \quad (2.13)$$

Obecnější model rozpadu nukleací a růstem vede k závislosti [4]

$$\xi = 1 - \exp(-\kappa t^n), \quad (2.14)$$

kde konstanty κ a n závisí na zvoleném mikroskopickém pohledu.

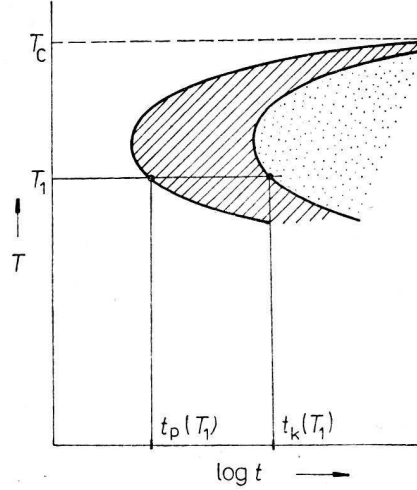


Obrázek 2.4: Křivka izotermického rozpadu (převzato z [4])

Závislost ξ na čase je znázorněná na obr. 2.4 a je pro svůj charakteristický tvar nazývána S-křivka. Podle rovnice (2.14) probíhá transformace nekonečně dlouho, proto pro praktické účely zavádíme čas počátku t_p a konce přeměny t_k , při nichž má velikost ξ předem dohodnutou hodnotu. Nechť je T_c teplota rovnováhy počáteční a výsledné fáze. Pak lze závislost časů t_p a t_k na teplotě rozdělit do tří případů:

- Pro teploty $T \geq T_c$ nová fáze nevzniká, časy t_p a t_k jsou nekonečně velké.
- Pro teploty $T < T_c$ nejprve roste rychlost nukleace, hodnoty t_p a t_k se zmenšují.
- Při vyšším podchlazení $T \ll T_c$ energie částic tvořících novou fázi klesá, rychlost nukleace se zpomaluje až se nakonec zastaví. Časy t_p a t_k rostou.

Takto popsany proces zachycuje izotermický transformační diagram (obr. 2.5), kde křivky t_p a t_k vymezují nešrafovanou oblast počáteční fáze, šrafovanou oblast probíhající přeměny a tečkovanou oblast konečné fáze. V transformačním diagramu může být zachyceno více fází (včetně nerovnovážných) a je zároveň jakousi mapou časové a teplotní závislosti vlastností systému.



Obrázek 2.5: Izotermický transformační diagram (převzato z [4])

2.2.3 Přirozené stárnutí materiálu

V 5. kapitole jsou zaneseny výsledky studia přirozeného stárnutí slitiny Mg13Tb pomocí měření mikrotvrdomosti H_V . Toto stárnutí je způsobeno rozpadem přesyčeného tuhého roztoku, kdy dochází ke shlukování atomů Tb usnadněnému výskytem vakancí. Popišme si procesy tohoto stárnutí kvantitativně.

Tvrdomost materiálu v závislosti na čase lze zapsat jako

$$H_V(t) = H_{V0} + \Delta H_V(t), \quad (2.15)$$

tj. jako součet tvrdosti čistého Mg a tvrdosti $\Delta H_V(t)$ způsobené přirozeným stárnutím, kterou lze vyjádřit jako Pythagorejskou superpozici³ tvrdosti tuhého roztoku H_{Vss} a shluků H_{Vcl} .

$$\Delta H_V(t) = (H_{Vss}^2 + H_{Vcl}^2)^{1/2} \quad (2.16)$$

Obě tvrdosti H_{Vss} a H_{Vcl} závisejí na objemové koncentraci atomů Tb rozpuštěných v Mg matici a relativní objemové frakci shluků ξ , dané vztahem

$$\xi = \frac{N_{cl}c_{cl}}{c_{ss} + N_{cl}c_{cl}}, \quad (2.17)$$

kde N_{cl} je průměrný počet atomů Tb v jednom shluku, c_{cl} resp. c_{ss} je objemová koncentrace shluků resp. objemová koncentrace atomů Tb v tuhém roztoku. Vytvrzení způsobené shluky rozpuštěných atomů je úměrné $\xi^{1/2}$. Vytvrzení způsobené atomy rozpuštěnými v tuhém roztoku je úměrné $(1 - \xi)^{2/3}$ [8]. Výsledná závislost tvrdosti na čase pak má tvar

$$H_V(t) = H_{V0} + \left[\left(h_{ss} c^{2/3} (1 - \xi)^{2/3} \right)^2 + \left(h_{cl} \left(\frac{c}{N_2} \right)^{1/2} \xi^{1/2} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (2.18)$$

kde h_{ss} a h_{cl} jsou koeficienty, vyjadřující velikost vytvrzení pro tuhý roztok a pro shluky, c je celková objemová koncentrace atomů Tb v Mg matici.

³Vyjádření výsledné tvrdosti jako odmocnina ze součtu čtverců je pro lehčí částice lepší aproximací než obyčejný lineární součet $\Delta H_V(t) = H_{Vss} + H_{Vcl}$ [8].

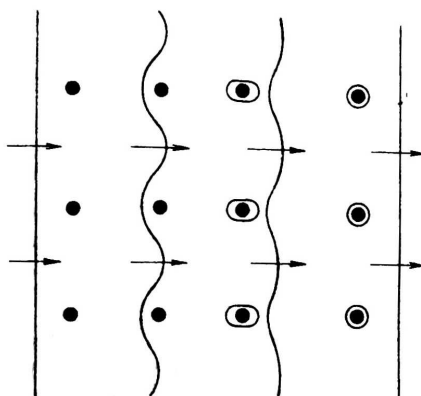
Předpokládáme, že stárnutí materiálu probíhá nukleací a růstem zárodků, jak je popsáno výše a tedy závislost objemové frakce ξ na čase je popsána rovnicí 2.14.

2.3 Deformace slitin, precipitační vytvrzování

Přidáním atomů jiného prvku do materiálu se obvykle podstatně změní jeho mechanické vlastnosti, zejména jeho pevnost a tvrdost. Cizí (legující) atom se může od atomů původních lišit jiným atomovým poloměrem, případně se mohou lišit elastické vlastnosti obou čistých materiálů. Obecně lze říct, že čím je nižší pohyblivost dislokací spojených např. s přítomností cizích atomů v materiálu, tím větší je jeho mez $R_p0.2$ (smluvní mez v tahu, způsobující deformaci 0.2%) [7].

Koherentními precipitáty prochází dislokace po stejné skluzové rovině, jako v matici. Smykové napětí, potřebné pro pohyb dislokace, závisí na množství překážek a na jejich velikosti.

Nekoherentní precipitáty a koherentní precipitáty s určitou nadkritickou velikostí nemohou být dislokací protnuty. Dislokace ale mohou precipitáty překonat tzv. *Orowanovým mechanismem* znázorněným na obr. 2.6. Dislokace se působením



Obrázek 2.6: Průběh interakce precipitátu s dislokací (převzato z [6])

ním vnějšího napětí ohýbá na precipitátu a po jeho překonání zůstávají kolem něj dislokační smyčky. Podle maximálního zakřivení dislokace lze rozlišovat mezi překážkami pevnými, středně pevnými a měkkými. Čím větší je toto zakřivení, tím větší musí být smykové napětí τ_{OR} , potřebné pro pohyb dislokace. τ_{OR} rovněž roste se snižující se vzájemnou vzdáleností L a s rostoucí velikostí D precipitátů. Zjednodušeně se pro vyjádření τ_{OR} používá vztah

$$\tau_{OR} = \frac{2E}{b(L - D)}, \quad (2.19)$$

kde E je interakční energie a b je Burgersův vektor, charakterizující velikost dislokace (řádově roven velikosti mřížové konstanty) [4].

Při zihání přesyceného tuhého roztoku se očekává nejprve tvorba a růst precipitátů, které způsobují zpevnění materiálu. S rostoucí teplotou se ve vzorku vytváří stále větší množství zárodků, vzdálenost L klesá a tvrdost materiálu, hodnota meze $R_p0.2$ roste. Při určité teplotě se přestávají tvořit nové zárodky

a precipitáty nadále pouze rostou, přičemž jejich vzdálenost L nadále roste. Po překročení optimální velikosti precipitátů, převáží význam jejich vzdálenosti nad velikostí a tvrdost materiálu bude postupně klesat.

Kapitola 3

Hořčíkové slitiny

Zemská kůra obsahuje zhruba 1.9 až 2.5 % hořčíku v podobě uhličitanu hořečnatého MgCO_3 a uhličitanu vápenato - hořečnatého $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - dolomitu. Další průmyslově využitelné množství obsahuje i mořská voda ¹.

V současnosti je v průmyslu jednou z priorit vývoj a použití lehkých konstrukčních materiálů s dobrými mechanickými vlastnostmi. Největší poptávka po takových materiálech je především v transportním průmyslu. Jako velmi vhodný se z tohoto hlediska jeví právě hořčík, zejména jeho slitiny s dalšími prvky, jehož hustota je o více než polovinu nižší než hustota v této oblasti velmi rozšířeného hliníku ². Jeho další ekologickou a ekonomickou výhodou je to, že recyklační náklady tvoří pouhých 5 % výrobních nákladů [9].

3.1 Použití hořčíku

Navzdory své nízké hustotě není čistý Mg vhodný ke konstrukčním účelům. Především kvůli své nízké pevnosti, špatné tvárnosti za studena a anizotropním vlastnostem. Dále kvůli vysoké elektronegativitě je silně náchylný k oxidaci, tedy málo odolný vůči korozi.

Vlastnosti Mg lze však podstatně vylepšit přidáním dalších prvků. Většina z těchto prvků má omezenou rozpustnost v Mg v pevném stavu. Proto se provádí vhodné tepelné zpracování (žíhání při určité teplotě) slitiny, během kterého se legující prvek rozpustí v Mg matici. Následným zakalením takto homogenizované slitiny vznikne silně přesycený tuhý roztok, u něž při dalším izochronním žíhání dochází ke změně mikrostruktury, k precipitaci a následnému vytvrzení materiálu. Takto upravené slitiny již mají široké využití v průmyslu, především v průmyslu transportním (automobilový a tetecký průmysl). Limitujícím faktorem k širšímu využití hořčíkových slitin je cena legujících prvků.

Výroba Mg získávaného z rud je situována v zemích s dostatečnou energetickou a průmyslovou základnou. Předními producenty Mg jsou USA, Rusko a Čína, přičemž se vyrábí především elektrolyticky a termicky.

Současná kapacita výroby Mg na světě se odhaduje na 300000 t za rok, ke konstrukčním účelům je použito asi 45000 t za rok. První použití Mg sloužilo jako pyrotechnická směs a později jako zdroj oslnivého světla při fotografování.

¹zhruba 1 g Mg na 1 litr mořské vody, pro srovnání Na je v mořské vodě cca 10krát více [10]; Na a Mg jsou nejčastěji se vyskytující kationty v mořské vodě

² $\rho_{\text{Mg}} = 1738 \text{ kg m}^{-3}$, $\rho_{\text{Al}} = 2699 \text{ kg m}^{-3}$ [10]

Počátek používání hořčkových slitin v automobilovém průmyslu započal v meziválečném období u firmy Volkswagen, kde byla největší aplikací kliková a převodovková skříň u modelu VW Beatle, na němž se spotřebovalo přes 20 kg Mg na jedno vozidlo a kterého se vyrobilo do roku 1981 více než 20 milionů kusů. Dnes jsou v použití Mg v automobilovém průmyslu v čele USA (General Motors), za nimiž s odstupem následuje Evropa. Odlitky z Mg představují asi 1 % hmotnosti vozidla [11].

Slitiny Mg mají v současnosti široké využití i mimo oblast transportního průmyslu. Uveďme např. využití v oblasti astronautiky, vojenské technologie, elektroniky, náradí, medicíny aj. [9].

3.2 Vlastnosti hořčíku

Mg je nepolymorfní kov stříbrné barvy. Je to silně elektronegativní prvek, na vzduchu se pokrývá vrstvou oxidu, která jej částečně chrání před další oxidací, ale není tak kompaktní jako např. u hliníku, takže nezabraňuje pronikání koroze dovnitř materiálu. Mg krystalizuje v hexagonální soustavě, proto má pouze jeden hlavní skluzový systém aktivní při pokojové teplotě, což způsobuje jeho anizotropní vlastnosti [7]. Tvárným se stává až od teplot 225°C, kdy se aktivují vedlejší skluzové systémy. Přejít mezi křehkým a tvárným stavem je však velice ostrý (při 200°C je Mg stále křehký) [7]. Důležitou vlastností Mg je jeho nízká hustota, jeho širšímu uplatnění ale brání silná náchylnost ke korozi a špatná tvárnost za studena. Mg a jeho slitiny dále výborně tlumí vibrace. Tato vlastnost ovšem závisí na konkrétní mikrostruktuře materiálu.

rok objevení	1775
relativní atomová hmotnost	24.305
elektronová konfigurace	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
oxidační číslo	+2
typ krystalové mřížky	hexagonální mříž s nejtěsnějším uspořádáním (cph)
mřížové parametry	$a = 0.32 \text{ nm}$ $c = 0.52 \text{ nm}$
atomový poloměr	0.160 nm
hustota *	1738 kg m^{-3}
teplota tání **	648.8°C
teplota varu **	1090°C
koeficient tepelné vodivosti	$26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
měrná tepelná kapacita	$1017 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
molární tepelná kapacita	$24.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
měrná tepelná vodivost	$170 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
měrný elektrický odpor ***	$3.94 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$
magnetická susceptibilita	$5.46 \cdot 10^{-6}$

Tabulka 3.1: Vybrané vlastnosti Mg [10], * hodnota při teplotě 20°C, ** hodnota při tlaku 101.3 kPa, *** hodnota při teplotě 0°C

V tabulce 3.1 jsou uvedeny některé ze základních vlastností Mg³. V tabulce 3.2 jsou uvedeny hodnoty mechanických vlastností Mg ve srovnání s jinými známými kovy⁴.

prvek	Mg	Al	Cu	Pb	Co
modul pružnosti v tahu [GPa]	45	70.1	123	16	205
modul pružnosti ve smyku [GPa]	17.5	26.4	45.5	5.6	78
mez pevnosti v tahu [MPa]	200	35 - 180	220 - 450	14	160
mikrotvrdość [kg mm ⁻²]	36	13 - 41	45 - 122	3	80

Tabulka 3.2: Srovnání mechanických vlastností Mg a některých kovů [10]

Mg se v přírodě vyskytuje v podobě 3 stabilních izotopů. Jejich relativní atomové hmotnosti a procentuální zastoupení v přírodě jsou uvedeny v tabulce 3.3⁵.

izotop	A_r	zastoupení
²⁴ ₁₂ Mg	23.985	78.99 %
²⁵ ₁₂ Mg	24.986	10.00 %
²⁶ ₁₂ Mg	25.983	11.01 %

Tabulka 3.3: V přírodě se vyskytující izotopy Mg [12]

3.3 Vybrané hořčikové slitiny a jejich vlastnosti

Podle Hume-Rotheryho pravidel (sekce 2.1) závisí rozpustnost příměsí na rozdílu atomových poloměrů (neměl by přesáhnout 15%), rozdílu elektronegativit a na valenci. Z tohoto pohledu se nabízí asi desítka prvků vhodných k legování Mg. Patří k nim hliník, vápník, lithium, mangan, skupina vzácných zemin (RE), křemík, stříbro, thorium, ytrium a zirkon [9]. Pokud rozpustnost legujícího prvku prudce klesá s teplotou, je možné homogenizací a zakalením dosáhnout vysokého přesycení materiálu. Následným vhodným tepelným zpracováním v matici vznikají precipitáty, které tvoří významnou objemovou frakci, zpevňují materiál a jsou teplotně stabilní. Příměsí by měly mít v Mg nízkou difuzivitu, aby se předešlo přestárnutí materiálu.

Volba vhodného legujícího prvku v Mg slitinách se odvíjí od požadovaných vlastností slitiny, jako jsou zvýšená pevnost (Al, Mn, skupina vzácných zemin RE, Zr), tvrdost (Ag+RE, Ag+Th, Zn), creepová odolnost (Al, Ca, RE, Th, Y+RE), odolnost vůči korozi (Al, RE, Zn) nebo snadnější tvárnost za studena (Ca, Li) [9].

V současnosti se výzkum a vývoj soustředí na Mg-RE. Tyto slitiny se vyznačují dobrou pevností a tvrdostí, creepovou odolností a odolností vůči korozi.

³Atomový poloměr je hodnota poloměru atomu určená z mřížových parametrů krystalu daného prvku na základě modelu dotýkajících se koulí.

⁴V tabulkách [10] je uvedena hodnota tvrdosti podle Brinella. Dle [14] je ale tvrdost podle Vickerse (neboli mikrotvrdość) pro hodnoty menší než 300 stejná jako tvrdost podle Brinella.

⁵Hodnota $A_r = 24.305$ uvedená v tabulce 3.1 je váženým průměrem hodnot A_r pro různé izotopy.

Jako prvek nejvhodnější k legování Mg se jeví Th (výborná creepová odolnost za vyšších teplot, dobrá odlévatelnost a svařitelnost a v kombinaci s Ag vytvrzení). Bohužel kvůli jeho slabé radioaktivitě nebylo vhodné jeho praktické využití.

Mezi vzácné zeminy počítáme prvky III.b skupiny a všechny lanthanoidy ⁶. Podle typu rozpadové řady lze slitiny Mg-RE rozdělit do tří skupin [13]:

- Mg-Gd typ (Gd):
 α' (cph) $\rightarrow \beta''$ (D0₁₉) $\rightarrow \beta'$ (cbco) $\rightarrow \beta$ (Mg₅Gd, fcc)
- Mg-Y typ (Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu):
 α' (cph) $\rightarrow \beta''$ (D0₁₉) $\rightarrow \beta'$ (cbco) $\rightarrow \beta$ (Mg₂₄Y₅, bcc)
- Mg-Nd typ (Ce, Nd):
 α' (cph) \rightarrow G-P zóny $\rightarrow \beta''$ (D0₁₉) $\rightarrow \beta'$ (fcc) $\rightarrow \beta$ (Mg₄₁Nd₅, bct)

cph značí hexagonální mříž s nejtěsnějším uspořádáním

cbco značí mříž ortorombickou bazálně centrovanou proti straně c s parametry $a = 0.641 \text{ nm} = 2a_{Mg}$, $b = 2.223 \text{ nm} \cong 8d_{(10\bar{1}0)_{Mg}}$, $c = 0.521 \text{ nm} = c_{Mg}$ a je semikoherentní s α -Mg

fcc značí kubickou plošně centrovanou mříž

bct značí tetragonální prostorově centrovanou mříž

fáze D0₁₉ má hexagonální strukturu s parametry $a = 0.641 \text{ nm} = 2a_{Mg}$, $c = 0.521 \text{ nm} = c_{Mg}$ a je koherentní s α -Mg [15].

Rozpadové řady nejčastěji používaných slitin Mg jsou uvedeny na obr. 3.1. Precipitaci stabilní fáze předchází precipitace několika metastabilních fází. Pro různé příměsové prvky mají stabilní a metastabilní fáze různou krystalografickou strukturu, tvar (destičky, tyčinky nebo kulové částice) a většinou i konkrétní orientaci vůči některé krystalové rovině Mg matrice. Často se jako rané precipitační stádium vyskytuje metastabilní fáze D0₁₉ (slitiny Mg-Re a Mg-Th). U některých slitin (Mg-Nd) její tvorbě předchází tvorba G-P zón.

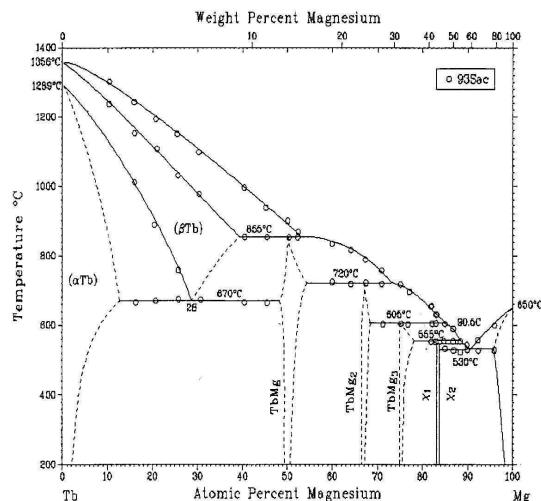
3.4 Binární systém Mg-Tb

V rovnovážném fázovém diagramu slitiny Mg-Tb, znázorněném na obr. 3.2, lze nalézt pět rovnovážných binárních sloučenin Mg₂₄Tb₅ (χ_2), Mg₅Tb (χ_1), Mg₃Tb, Mg₂Tb a MgTb. Peritektická teplota sloučeniny χ_1 je 555°C, u sloučeniny χ_2 není stanovena. Hranice slitin Mg₃Tb, Mg₂Tb a MgTb nejsou přesně dané, proto jsou ve fázovém diagramu naznačeny čárkovaně [15].

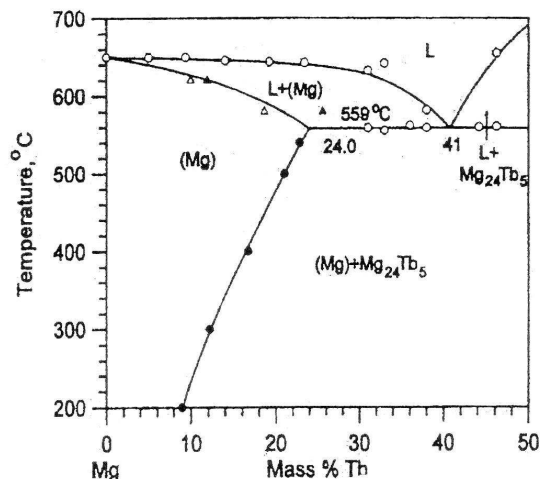
Na obr. 3.3 je naznačena část fázového diagramu Mg-Tb pro vysoké frakce Mg. Křivka likvidus (odděluje fáze L a $L+Mg$) a eutektická horizontální křivka byly určeny na základě tepelné analýzy při chlazení. Křivka solidus (odděluje fáze $L+Mg$ a Mg) byla určena pomocí mikroskopického pozorování rozpouštění při žhání na různých teplotách. Eutektická teplota je 559°C a eutektické složení 41 hm.% [15].

Charakteristiky binárních sloučenin systému Mg-Tb jsou shrnuty v tabulce 3.4.

⁶Tj. prvky Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu



Obrázek 3.2: Fázový diagram MgTb (převzato z [15])



Obrázek 3.3: Fázový diagram MgTb ze strany Mg (převzato z [15])

Fáze	Složení [at % Mg]	Teplota [°C]	Mřížové parametry [nm]
β Tb	0	> 1289	$a = 0.402$
α Tb	0	< 53	$a = 0.3606$ $c = 0.5697$
MgTb	~ 46 - 52	< 855	$a = 0.3775 - 0.3798$
Mg ₂ Tb	~ 66.5 - 68	< 720	$a = 0.6042 - 0.6042$ $c = 0.9776 - 0.9810$
Mg ₃ Tb	~ 75 - 78	< 605	$a = 0.7296 - 0.7312$
Mg ₅ Tb	~ 83	< 559	$a = 2.232$
Mg ₂₄ Tb ₅	~ 83	< 559	$a = 1.1260 - 1.1283$
Mg	100		$a = 0.321$ $c = 0.521$

Tabulka 3.4: Vlastnosti binárních sloučenin systému Mg-Tb [7], [15]

Kapitola 4

Použité měřicí metody

4.1 Měření doby života pozitronů

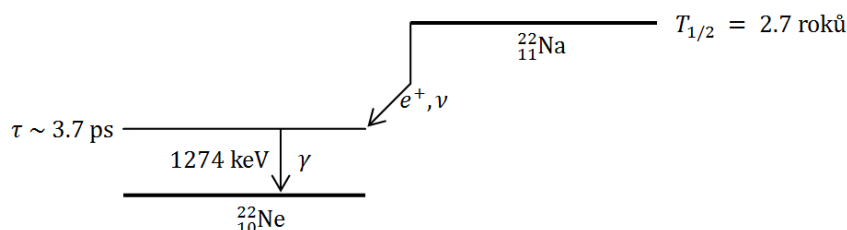
Měření doby života pozitronů (PLS = Positron Lifetime Spectroscopy) představuje nedestruktivní metodu umožňující především studium volných objemů a defektů v materiálech, jejichž velikost je často pod rozlišovací schopností transmisní elektronové mikroskopie (TEM). PLS je založeno na studiu interakce nízkoenergetických pozitronů s materiálem, poskytuje nám informace o elektronové struktuře oblasti defektu, umožňuje velmi snadnou identifikaci jednotlivých typů defektů a také určení jejich hustoty v materiálu.

4.1.1 Interakce pozitronů s pevnými látkami

Jako zdroj pozitronů nejčastěji slouží radioizotopy, jejichž jádra se rozpadají β^+ rozpadem za emise pozitronu e^+ a elektronového neutrina ν_e .



Spektrum kinetických energií emitovaných pozitronů z β^+ rozpadu je spojité. Pro nejčastěji používaný zdroj pozitronů, izotop ${}^{22}_{11}\text{Na}$, je střední hodnota kinetické energie pozitronů 270 keV [17]. Jeho rozpad je znázorněn na obr. 4.1.



Obrázek 4.1: Schéma rozpadu jádra ${}^{22}_{11}\text{Na}$

Poté, co pozitron vnikne do materiálu, velmi rychle ztrácí svou kinetickou energii až na hodnotu řádově $\frac{3}{2}k_B T$, tj. 0.039 eV při pokojové teplotě. Tento proces ztráty energie nazýváme *termalizace* a v závislosti na energii pozitronu probíhá několika způsoby [17]:

- Při vysokých energiích (nad 100 eV) dominují ztráty excitací vnitřních elektronů při srážce pozitronů s atomy materiálu. Tento proces trvá velmi krátkou dobu.
- Při energiích ~ 0.1 eV je pro kovové materiály dominantní excitace vodivostních elektronů.
- V poslední fázi při nejnižších energiích se pozitrony převážně rozptylují na fononech. Tato fáze probíhá nejdéle ze všech (přes 50% celkové doby termalizace).

Obecně ale platí, že celková doba termalizace (~ 1 ps) je zanedbatelná oproti době života pozitronu (~ 100 ps).

Rychlost termalizovaného pozitronu se řídí Maxwellovým–Boltzmannovým rozdělením.

$$v_+ = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}}, \quad (4.2)$$

kde m^* je efektivní hmotnost pozitronu obsahující příspěvek od fononů, pozitronové pásové struktury a elektron-pozitronové interakce. Typicky je $m^* = 1.5m$ (m je klidová hmotnost pozitronu).

Pravděpodobnost, že pozitron po termalizaci pronikne v materiálu do hloubky x je dána empirickým vztahem [17]

$$P(x) = \alpha_+ e^{-\alpha_+ x}, \quad (4.3)$$

kde $1/\alpha_+$ je střední hloubka průniku a závisí na hustotě materiálu a energii pozitronů. Pro zářič $^{22}_{11}\text{Na}$ je v řádu desítek až stovek μm , např. pro Mg je $1/\alpha_+ = 150\mu\text{m}$.

V klasickém přiblížení vykonává po termalizaci pozitron náhodný izotropní difúzní pohyb. Střední difúzní délka L_+ pozitronu, tj. střední vzdálenost mezi místem termalizace pozitronu a místem, kam se pozitron dostane difúzním pohybem během své efektivní doby života τ_+ , je pro kovy řádově stovky nm.

$$L_+ = \sqrt{D_+ \tau_+}, \quad (4.4)$$

kde D_+ je difúzní koeficient pozitronu v daném materiálu.

4.1.2 Delokalizované pozitrony

Vlnová délka pozitronu je

$$\lambda_+ = \frac{2\pi\hbar}{m^* v_+}. \quad (4.5)$$

Pozitron tedy „prozkoumá“ objem $\lambda_+^2 L_+$, tj. oblast se zhruba 10^7 atomy. Vlnová délka pozitronu je vždy větší než vzdálenost atomů v materiálu, termalizovaný pozitron se chová jako vlna, hovoříme tedy o *delokalizovaných pozitronech*.

Anihilační rychlost λ_B a dobu života τ_B delokalizovaného pozitronu definujeme vztahem

$$\lambda_B = \frac{1}{\tau_B} = \pi r_e^2 c \int \rho_+(\mathbf{r}) \rho_-(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (4.6)$$

kde $r_e = e^2 / (4\pi\epsilon_0 mc^2)$ je Thomsonův poloměr elektronu, ρ_+ resp. ρ_- je hustota pozitronů resp. elektronů. Korelační faktor γ vyjadřuje zvýšení hustoty elektronů v místě výskytu pozitronu, způsobené přitažlivou Coulombickou interakcí. V důsledku tohoto lokálního zvýšení hustoty elektronů (resp. přítomnosti faktoru γ ve vztahu (4.6)) se podstatně snižuje doba života pozitronu.

4.1.3 Záchyt pozitronu

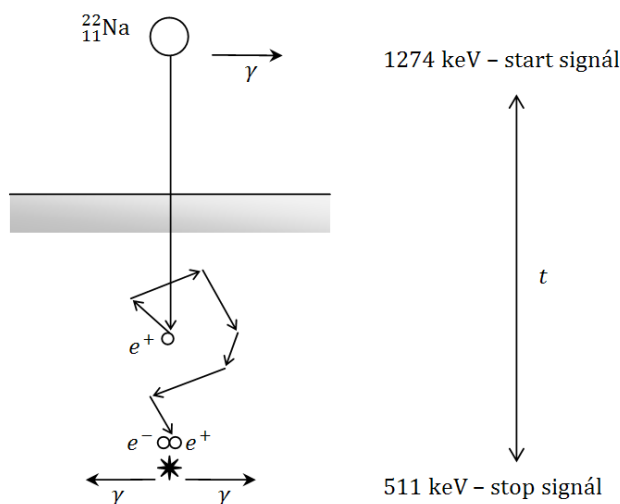
Efektivní potenciál, který v materiálu působí na pozitron, je nižší v místech, které představují tzv. volný objem (vakance, hranice zrn nebo oblasti v blízkosti precipitátů). V nich je hustota kladných iontů mříže nižší, tudíž je zde nižší i odpudivá interakce mezi nimi a pozitronem. V takovém defektu má pozitron nižší vlastní energii než v delokalizovaném stavu. Dochází k přechodu z delokalizovaného do lokalizovaného stavu, k *záchytu pozitronu* v defektu.

Rozdíl energií delokalizovaného a lokalizovaného stavu pozitronu určuje vazebnou energii E_B pozitronu v defektu. Předpokládáme, že její velikost je dost vysoká, takže lokalizovaný pozitron neuniká zpět do delokalizovaného stavu a anihiluje zachycený v defektu. Anihilační charakteristiky (doba života) zachyceného pozitronu se značně liší jak od delokalizovaného stavu, tak od jednotlivých typů defektů navzájem. Důvodem je rozdílná elektronová struktura okolí, v němž elektron anihiluje. PLS tedy umožňuje identifikaci jednotlivých defektů v materiálu.

V defektu je nižší hustota kladných iontů mříže, zřejmě je zde tedy nižší i hustota elektronů. Doba života pozitronu v defektech je tedy delší než τ_B .

4.1.4 Princip měření doby života pozitronů

Způsob, jakým se měří doby života pozitronů v materiálu, je znázorněn na obr. 4.2.



Obrázek 4.2: Princip měření doby života pozitronů

Při emisi pozitronu je během několika ps vyzářen foton o energii 1274 keV (viz obr. 4.1). Tento foton je detekován a slouží jako startovní signál pro měření času. Pozitron proniká do materiálu, kde se termalizuje a poté anihiluje za vyzáření

dvou fotonů o energii 511 keV (odpovídající klidové hmotnosti elektronu/pozitronu). Jeden z těchto fotonů je opět detekován a slouží jako stop signál. Délka časového intervalu mezi detekcí startovacího a stopovacího fotonu je potom rovna době života pozitronu v materiálu. Měření dob života je tedy vlastně měřením zpožděných koincidenčí.

Zdroj pozitronů je obvykle připraven nanesením roztoku $^{22}\text{NaCl}$ na tenkou fólii ($\sim \mu\text{m}$), jeho odpařením a poté překrytím stejnou fólií. Aktivita zářičů pro PLS je v řádu MBq [17]. Zářič poté umístíme mezi 2 identické vzorky studovaného materiálu o dostatečné tloušťce (v porovnání s hloubkou průniku), aby se v něm absorbovaly všechny pozitrony.

Neporušený materiál

Uvažujme nyní nejjednodušší příklad, kdy máme materiál, jehož koncentrace defektů je pod rozlišovací schopností PLS. Všechny pozitrony anihilují se stejnou anihilační rychlostí λ_B . Označme $n(t)$ pravděpodobnost, že pozitron v čase t dosud neanihoval, a čas $t = 0$ zvolme za okamžik vniknutí pozitronu do materiálu. Potom platí $n(t = 0) = 1$ a s rostoucím časem bude $n(t)$ klesat podle vztahu

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\lambda_B n(t), \quad (4.7)$$

$$n(t) = e^{-\lambda_B t}. \quad (4.8)$$

Při měření doby života pozitronu měříme rozdělení náhodné proměnné, okamžiku, kdy pozitron anihiluje. Ideální spektrum S_{id} , tj. počet anihilací za jednotku času má tvar

$$S_{id}(t) = \frac{d}{dt} (1 - n(t)) = \lambda_B e^{-\lambda_B t}. \quad (4.9)$$

a doba života pozitronu τ_B je střední hodnotou tohoto rozdělení. Reálné spektrum S je konvolucí ideálního spektra s rozlišovací funkcí spektrometru $R(t)$. Příspěvek od náhodných koincidenčí ještě přidává pozadí B .

$$S(t) = S_{id} * R(t) + B \quad (4.10)$$

Rozlišovací funkci spektrometru lze obvykle vyjádřit jako sumu 2 až 3 gausiánů, její pološířka (FWHM) určuje rozlišení spektrometru. Obvykle se u kvalitních spektrometrů dosahuje rozlišení okolo 200 ps. Na katedře fyziky nízkých teplot se podařilo dosáhnout vynikajícího rozlišení 140 ps [17].

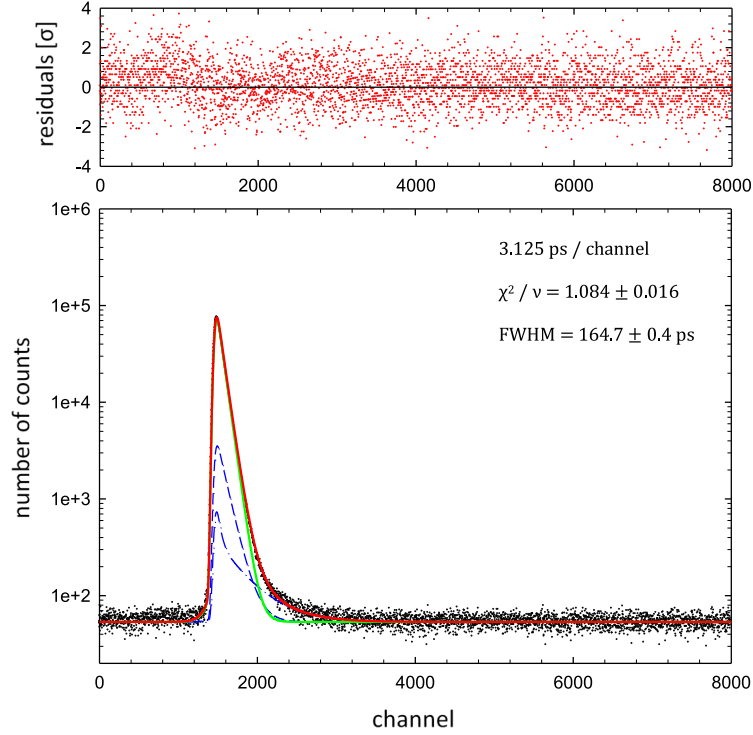
Při zpracování naměřeného spektra je tedy nutné provést dekonvoluci výrazu (4.10) pro získání ideálního spektra S_{id} a rozlišovací funkce spektrometru $R(t)$. Přitom počet komponent, ze kterých se skládá S_{id} není předem znám.

Na obr. 4.3 je znázorněno naměřené spektrum společně se 3 komponentami, na které je rozloženo. V homogenizovaném vzorku Mg13Tb je koncentrace všech možných typů defektů pod rozlišovací schopností PLS. Ideální spektrum je tedy jednokomponentní (zelená křivka), popsané vztahem (4.9). Dvě další slabé komponenty odpovídají anihilaci pozitronů v samotném zářiči ($\sim 8\%$, modrá čárkovaná křivka) a ve fóliích, ve kterých je zářič uzavřen ($\sim 1\%$, modrá čerchovaná křivka).

Kvalitu fitu lze určit jednak z hodnoty χ^2 vztažené na počet stupňů volnosti ν , která by měla nabývat hodnoty blízké 1, jednak z chování reziduí (rozdílu

nařítované funkce a experimentálních hodnot, vztaženého na jednu standardní odchylku), zobrazených v horní části obr. 4.3.

Fyzikální údaj, který jsme rozborem tohoto spektra získali, je doba života pozitronů ve vzorku Mg13Tb: $\tau_B = (223.1 \pm 0.5)$ ps, což dobře souhlasí s dobou života pozitronu ve velmi čistém Mg: $\tau_B = 225$ ps [18].



Obrázek 4.3: Spektrum dob života pozitronů vzorku Mg13Tb žíhaného při teplotě 530°C po dobu 6 hod, poté zakaleného a stárnutého při pokojové teplotě po dobu 2 měsíců.

Materiál s jedním typem defektů

Uvažujme nyní složitější případ materiálu s jedním typem defektů, na nichž dochází k záchytu pozitronů. Označme $n_B(t)$ pravděpodobnost, že je v čase t pozitron volný, $n_D(t)$ pravděpodobnost, že v čase t je pozitron zachycený v defektu. Platí tedy

$$n(t) = n_B(t) + n_D(t). \quad (4.11)$$

Ideální spektrum má v tomto případě tvar

$$\begin{aligned} S_{id}(t) &= \frac{d}{dt} (1 - n(t)) = -\frac{d}{dt} (n_B(t) + n_D(t)) = \\ &= \lambda_1 I_1 e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 I_2 e^{-\lambda_2 t}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Pozitron může anihilovat jako volný s anihilační rychlostí λ_B nebo jako zachycený v defektu s anihilační rychlostí λ_D , přičemž pravděpodobnost záchytu volného pozitronu v defektu je dána záchytovou rychlostí K_D . Existují dva limitní procesy, podle nichž může pozitron anihilovat a které určují K_D :

- *Difúzi řízený proces* - doba potřebná k přechodu z volného do zachyceného stavu je zanedbatelná oproti době potřebné k difúzi pozitronu do blízkosti defektu. Tento případ nastává, je-li střední vzdálenost defektů mnohem větší než střední difúzní délka L_+ termalizovaného pozitronu. Typickým případem je záchyt pozitronů ve větších precipitátech a na hranicích zrn.
- *Záchytem řízený proces* - doba potřebná k difúzi pozitronu do blízkosti defektu je zanedbatelná oproti době potřebné k přechodu do zachyceného stavu. Střední vzdálenost defektů je mnohem menší než střední difúzní délka L_+ . Typickým příkladem je materiál s dostatečně velkou koncentrací monovakancí.

Chování pozitronu v materiálu lze popsat pomocí *konvenčního záchytového modelu* s těmito předpoklady [17]:

1. Zachycené mohou být jen termalizované pozitrony.
2. Zachycený pozitron neuniká zpět do delokalizovaného stavu.
3. Defekty jsou rozmístěny náhodně.

Řešíme tedy soustavu diferenciálních rovnic

$$\begin{aligned}\frac{dn_B(t)}{dt} &= -(\lambda_B + K_D)n_B(t) \\ \frac{dn_D(t)}{dt} &= -\lambda_D n_D(t) + K_D n_B(t)\end{aligned}\quad (4.13)$$

s počátečními podmínkami

$$n_B(t=0) = 1, \quad n_D(t=0) = 0. \quad (4.14)$$

Řešení soustavy (4.13)

$$\begin{aligned}n_B(t) &= e^{-(\lambda_B + K_D)t} \\ n_D(t) &= \frac{K_D}{\lambda_B + K_D - \lambda_D} \left(e^{-\lambda_D t} - e^{-(\lambda_B + K_D)t} \right)\end{aligned}\quad (4.15)$$

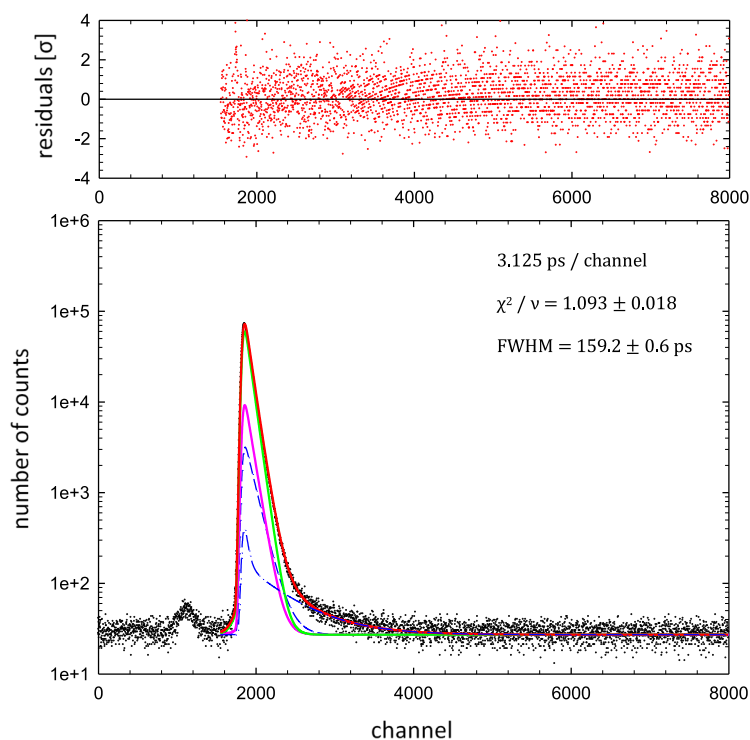
porovnáme s tvarem ideálního spektra (4.12) a dostaneme dobu života τ_1 volných pozitronů a τ_2 pozitronů zachycených v defektu, stejně jako relativní intenzity I_1 a I_2 jednotlivých komponent.

$$\begin{aligned}\tau_1 &= \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_B + K_D} & I_1 &= 1 - I_2 \\ \tau_2 &= \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_D} & I_2 &= \frac{K_D}{\lambda_1 - \lambda_D}\end{aligned}\quad (4.16)$$

K ověření platnosti předpokladů konvenčního záchytového modelu se často používá vztahu

$$\tau_B = \left(\frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2} \right)^{-1} \quad (4.17)$$

Na obr. 4.4 je znázorněno spektrum vzorku Mg13Tb jako na obr. 4.3 vyžítaného na teplotu 200 °C. Ideální spektrum je nyní dvoukomponentní (zelená



Obrázek 4.4: Spektrum dob života pozitronů vzorku Mg13Tb vyžíhaného na teplotu 200°C rychlostí 1°C/min

křivka odpovídá anihilaci volných pozitronů, růžová křivka anihilaci pozitronů zachycených v precipitátech). Spektrum obsahuje stejně jako u obr. 4.3 slabé komponenty odpovídající anihilaci pozitronů v zářiči ($\sim 6\%$) a ve fóliích ($\sim 1\%$).

Rozklad spektra z obr. 4.4 na dvě komponenty dává:

$$\begin{aligned}
 \tau_1 &= (216 \pm 2) \text{ ps} & I_1 &= (85 \pm 3)\% \\
 \tau_2 &= (256 \pm 1) \text{ ps} & I_2 &= (15 \pm 3)\%
 \end{aligned}
 \tag{4.18}$$

První komponenta odpovídá volným pozitronům, druhá komponenta pozitronům zachyceným v dislokacích spojených s výskytem precipitátů. Z literatury známá doba života pozitronů v Mg-dislokaci je 256 ps [18] a souhlasí tedy se získanou hodnotou ¹. PLS nám rovněž dává informaci o hustotě defektů v látce, v tomto případě *misfit-defektů*, tj. defektů na fázovém rozhraní, spojených s nedokonalou návazností krystalové struktury precipitátu a počáteční fáze. Vztah (4.17) nám dává hodnotu $\tau_B = 221 \pm 9$ ps.

¹Nutno dodat, že fitování dvoukomponentního spektra je složitější oproti spektru jednokomponentnímu. Problémem jsou blízké hodnoty 225 ps a 256 ps odpovídající anihilaci volných pozitronů a pozitronů zachycených v dislokaci. Při fitování takového spektra je tedy nutné zafixovat jednu dobu života, druhou ponechat jako volný parametr a poté zpětně vyhodnotit kvalitu fitu pomocí hodnoty χ^2 . Nafitované hodnoty dob života tedy nemusí odpovídat přesně hodnotám teoretickým. Důležitějším údajem jsou ale intenzity obou komponent, které v rámci chyby dobře odpovídají skutečnosti

4.1.5 Záchyt pozitronů v precipitátech

Pozitrony se mohou zachytávat v několika typech defektů: monovakance, klastry vakancí, dutiny, dislokace a vakance vázané na dislokaci, hranice zrn a precipitáty. Ve studovaném materiálu Mg13Tb jsou dominantním defektem precipitáty.

Každému materiálu lze přiřadit afinitu pozitronu A_+ , míru „atraktivitu“ materiálu pro pozitron. Rozdíl energií pozitronu v různých materiálech v kontaktu (matrice a precipitát) je roven rozdílu afinit pozitronu k těmto materiálům [17]. Pozitron se vždy snaží obsadit nejnižší energetickou hladinu, k záchytu pozitronu tedy dochází, je-li rozdíl afinity pozitronu k matici a k precipitátu kladný. Typicky ještě musí být poloměr precipitátu 5 až 10 atomů.

V případě semikoherentních a nekoherentních precipitátů je možný záchyt pozitronů v defektech na fázovém rozhraní.

4.2 Měření dopplerovského rozšíření

Jelikož má termalizovaný pozitron v materiálu hybnost zanedbatelnou vůči hybnosti okolních elektronů, výsledná hybnost anihilujícího páru je dána pouze hybností elektronu, s nímž pozitron anihiloval.

V těžišťové vztažné soustavě je hybnost anihilujícího páru nulová, takže ze zákona zachování hybnosti plyne, že směry vylétávajících anihilačních fotonů jsou přesně opačné (svírají úhel 180°) a jejich energie se přesně rovnají 511 keV (klidová energie elektronu resp. pozitronu).

V laboratorní vztažné soustavě je však hybnost anihilujícího páru nenulová. Pro měření dopplerovského rozšíření (DB) je podstatné, že nastává frekvenční ($\Delta\nu$) resp. energetický (ΔE) dopplerovský posuv v důsledku této nenulové hybnosti.

$$\Delta E = 2\pi\hbar\Delta\nu \quad (4.19)$$

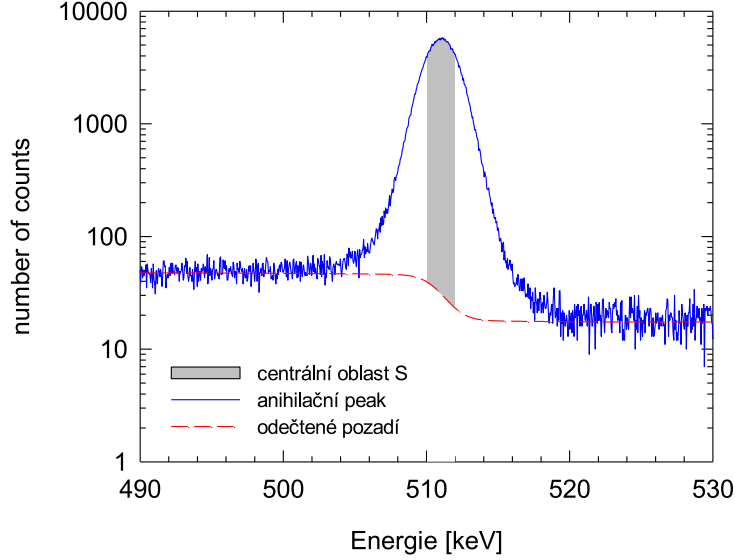
$$E = E_0 + \Delta E = 511\text{keV} + \Delta E \quad (4.20)$$

Uspořádání experimentu pro měření DB je velice jednoduché. Pozitronový zářič (připravený stejným způsobem jako pro potřeby PLS) je vložen mezi 2 identické vzorky studovaného materiálu. Anihilační fotony jsou detekovány germaniovým detektorem, který umožňuje přesné změření energie anihilačního fotonu.

Na obr. 4.5 je znázorněný typický histogram naměřených energií anihilačních fotonů. Po odečtení příspěvku pozadí, který je vzhledem k jednoduchému uspořádání experimentu poměrně velký, dostáváme anihilační peak charakteristický pro měřený materiál.

Jeho pološířka je dána jednak rozlišovací funkcí detektoru a jednak vlastnostmi měřeného materiálu, přesněji řečeno oblastmi v materiálu, v nichž pozitrony anihilují. Abychom dostali výsledek nezávislý na rozlišovací funkci detektoru ², odečteme z naměřeného histogramu hodnotu tzv. S parametru. Nejprve proměříme spektrum energií pro referenční materiál bez defektů (např. homogenní vzorek slitiny Mg) a určíme referenční šířku δ_0 intervalu energií (se středem v maximu 511 keV) tak, aby plocha pod anihilačním peakem (s odečteným pozadím) vymezená tímto intervalem (centrální oblast) byla rovna určité hodnotě

²Což je výhodné nejen při měření s různými detektory, ale i s jedním konkrétním detektorem. Rozlišovací funkce detektoru totiž s časem může mírně fluktuovat.



Obrázek 4.5: Histogram naměřených hodnot energií anihilačních fotonů

S_0 ³ (viz obr. 4.5). Nyní naměříme spektrum pro materiál obsahující defekty, vymezíme interval energií o referenční šířce δ_0 a spočítáme plochu centrální oblasti S . Poměr hodnot S/S_0 je již nezávislý na použitém detektoru a závisí pouze na výskytu defektů v materiálu.

Mějme materiál s jedním typem defektů (popř. materiál obsahující původní fázi a precipitáty). Hodnotu S lze vyjádřit jako vážený průměr příspěvku od čistého materiálu a příspěvku od defektů.

$$S = S_0(1 - F_{def}) + S_{def}F_{def}, \quad (4.21)$$

kde F_{def} je frakce pozitronů zachycených v defektech. Poměr S/S_0 je tedy úměrný hustotě defektů nebo jiných záchytových center ve studovaném materiálu a je analogií intenzity I_2 při měření PLS.

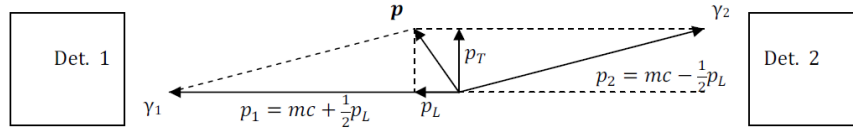
Je-li poměr $S/S_0 = 1$, pak se v měřeném vzorku nevyskytují žádné defekty ani jiné fáze, v nichž by pozitrony mohly anihilovat. Naopak pro materiál, ve kterém se defekty popř. jiné fáze vyskytují, je poměr $S/S_0 > 1$, přičemž maximum S/S_0 odpovídá maximální hustotě defektů v materiálu.

Pro účinnější potlačení pozadí a přesnější měření energií anihilačních fotonů se používá metoda *koincidenčního měření dopplerovského rozšíření anihilačního peaku* (CDB). Tato metoda je vhodná, pro určení chemického prostředí defektů (jaké prvky se vyskytují v blízkosti defektu a v jakých poměrech), protože tvar CDB spektra je pro každý chemický prvek jedinečný.

Uspořádání CDB experimentu znázorněné na obrázku 4.6 umožňuje měřit pouze energie anihilačních fotonů, které byly emitovány při stejné anihilaci, čímž je velice efektivně potlačen vliv pozadí. Pro dopplerovský posuv energií platí [19]

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \nu}{\nu} \approx \frac{v_L}{c} = \frac{p_L}{2mc}. \quad (4.22)$$

³Obvykle se jako velikost referenční centrální oblasti volí pro normovaný anihilační peak $S_0 = 1/2$.



Obrázek 4.6: Uspořádání CDB experimentu. Dva detektory umístěné naproti sobě zaznamenávají energii pouze těch pozitronů, které byly emitovány při stejné anihilaci.

$$\Delta E = \frac{p_L}{2mc} E = \frac{p_L}{2} c. \quad (4.23)$$

Rozdíl a součet naměřených energií obou fotonů je (viz obr. 4.6)

$$E_1 - E_2 = cp_L = 2\Delta E. \quad (4.24)$$

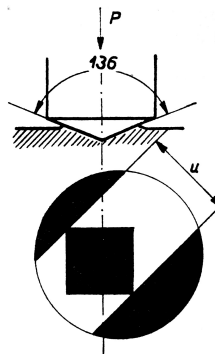
$$E_1 + E_2 = 2mc^2, \quad (4.25)$$

kde m je hmotnost elektronu resp. pozitronu.

Výhodou koincidenčního měření je větší přesnost a možnost získat podrobnější přehled o vnitřní struktuře měřeného materiálu. Nevýhodou je, že koincidenční měření je značně selektivní pro detekci fotonů, zároveň je ale zapotřebí poměrně vysoké množství naměřených hodnot. Jeden experiment tak může trvat několik dní. Oproti tomu měření DB zabere méně než hodinu. Podrobnosti o metodě CDB jsou např. v práci [20].

4.3 Měření tvrdosti podle Vickerse

Zkoušky tvrdosti poskytují informace o odporu materiálu proti deformaci na velmi malých objemech. Problémem je, že získaná tvrdost materiálu není fyzikální veličinou v pravém slova smyslu. Existuje totiž několik typů zkoušek tvrdosti dávajících odlišné hodnoty tvrdosti, mezi kterými neexistuje žádný exaktní vztah. Nejpřesnější a v laboratorních podmínkách nejpoužívanější z nich je zkouška tvrdosti podle Vickerse, též zkráceně měření mikrotvrdosti.



Obrázek 4.7: Schéma zkoušky tvrdosti podle Vickerse (převzato z [14])

Do zkoušeného materiálu se vtlačuje čtyřboký diamantový jehlan o vrcholovém úhlu mezi stěnami 136° (viz obr. 4.7). Pro dosažení správných hodnot je třeba, aby zatížení jehlanu rostlo rovnoměrně po dobu 10 vteřin na předem

určenou hodnotu. Aby se vyloučilo zvýšení tvrdosti (způsobené deformací) v oblasti vtisku, je nutné, aby minimální vzdálenost jednotlivých vtisků byla větší než trojnásobek délky úhlopříčky vtisku u .

V praxi se měří s velkou přesností hodnoty délky obou úhlopříček a dále se počítá s jejich průměrem, ze kterého lze spočítat povrch vtisku S .

$$S = \frac{u^2}{2 \sin(136^\circ/2)} = \frac{u^2}{1.8544} \quad (4.26)$$

Hodnota tvrdosti H_V se obvykle v kg/mm^2 a je rovna podílu zatížení P a povrchu vtisku.

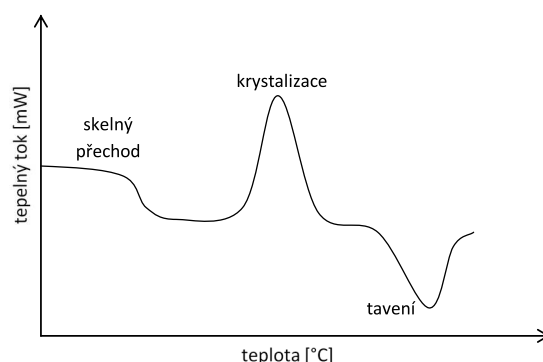
$$H_V = \frac{1.8544 P}{u^2} \quad (4.27)$$

Velkou výhodou Vickersovy metody je, že hodnota H_V nezávisí na velikosti zatížení. Nevýhodou je, že vyžaduje před samotným měřením úpravu (vyleštění) povrchu vzorku, aby byl následný vtisk dobře pozorovatelný pod mikroskopem.

4.4 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je termoanalytická měřicí metoda, která sleduje chování studovaného vzorku vůči chování referenčního vzorku během jejich společného žhání nebo ochlazování. Oba vzorky jsou umístěny v kalorimetru a žhány konstantní rychlostí (teplota je lineární funkcí času). Přičemž se měří v závislosti na teplotě rozdíl $\Delta Q(T)$ množství tepla potřebného pro ohřev studovaného vzorku a referenčního vzorku na danou teplotu. Tento rozdíl se praxi měří jako rozdíl příkonů. Pro tento experiment je nutné, aby oba vzorky měly dobře definovanou tepelnou kapacitu (nejlépe konstantní pro široký obor teplot).

Výhodou DSC je, že jde o metodu citlivou na detekci fázových přechodů (teploty fázového přechodu). V této práci zkoumáme precipitační děje ve slitině Mg13Tb. Je proto vhodné vzít jako studovaný vzorek právě slitinu Mg13Tb a jako referenční vzorek čistý Mg. Při žhání obou vzorků (na teploty nižší než je teplota tání Mg) pak budou fázové přechody probíhat pouze ve slitině Mg13Tb, zatímco čistý Mg se bude pouze zahřívat.



Obrázek 4.8: Příklad DSC křivky

Při exotermním fázovém přechodu (např. krystalizace, precipitace) je potřeba dodat méně tepla studovanému vzorku pro ohřev na danou teplotu T , rozdíl

$\Delta Q(T)$ je tedy záporný. Naopak při endotermním fázovém přechodu (např. tavení, rozpouštění precipitátu) je potřeba dodat studovanému vzorku tepla více, aby se ohřál na teplotu T , rozdíl $\Delta Q(T)$ je kladný. Naměřený rozdíl $\Delta Q(T)$ je tedy roven množství tepla, které se uvolní resp. dodá při fázovém přechodu.

Výsledkem měření DSC jsou křivky závislosti $\Delta Q(T)$ na teplotě nebo na čase. Budeme používat konvenci, kde exotermické reakci odpovídá konkávní část naměřené křivky (peak) a endotermické reakci odpovídá konvexní část křivky. U druhé konvence by tomu bylo naopak. Na obr. 4.8 je pro ilustraci uvedený příklad DSC křivky. Na ní jsou uvedeny příklady 3 fázových přechodů. Skelný přechod je zobrazen jako skok bez návratu na původní hodnotu, krystalizaci odpovídá maximum DSC křivky, tedy výdej tepla, tavení vzorku odpovídá část křivky s minimem, tedy příjem tepla [9].

Kapitola 5

Zpracování a interpretace naměřených dat

5.1 Měření vzorek a jeho příprava

Předmětem studia v této práci je binární slitina Mg-Tb s koncentrací zhruba 13 hmotnostních % Tb (označme dále Mg13Tb). Přesné koncentrace Tb a jiných prvků ve studované slitině Mg13Tb byly zjištěny pomocí atomové absorpční spektroskopie a jsou uvedeny v tabulce 5.1.

	Gd	Tb	Y	Dy	Mn	Fe	Al	Cu
Mg13Tb	0.05	13.39	0.10	0.10	0.02	0.03	0.01	0.01

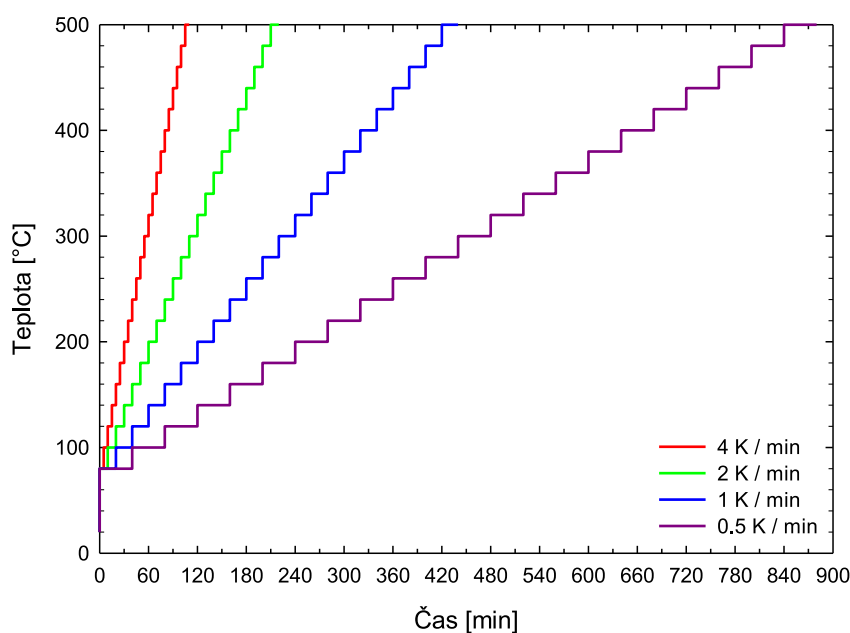
Tabulka 5.1: Koncentrace (v hm.%) příměsových prvků vyskytujících se ve slitině Mg13Tb

Vzorky Mg13Tb byly připraveny metodou tlakového lití (squeeze casting) pod ochranou atmosférou (Ar + 1% SF₆). Následně byly homogenizovány žíháním na teplotu 530°C po dobu 6 hodin, díky čemuž se rozpustily všechny atomy Tb v Mg matici a vytvořily tak homogenní tuhý roztok. Po vyžhání byly vzorky okamžitě zakaleny do vody o pokojové teplotě a vzorky, na nichž se mělo dále zkoumat přirozené stárnutí materiálu, se ihned po zakalení umístily do kapalného dusíku.

K analýze slitiny Mg13Tb byly jako primární měřicí metody použity měření doby života pozitronů (PLS) a měření mikrotvrdosti (HV). Dále byla provedena měření DB doc. Mgr. Jakubem Čížkem, Ph.D. z katedry fyziky nízkých teplot a měření DSC křivek RNDr. Martinem Vlachem, Ph.D. z katedry výuky obecné fyziky.

Vzorky, u kterých byly zkoumány precipitační jevy, byly následně izochronně žháný (tj. konstantní rychlostí), přičemž se pro ně měřily veličiny, jejichž změna souvisela tvorbou a růstem nových fází. Pro účely měření HV, PLS a DB byl vzorek Mg13Tb žhán dle schématu znázorněného na obr. 5.1, závislost teploty žhání na čase má tvar skokové funkce.¹ Při měření DSC křivek byl vzorek žhán

¹Např. pro rychlost žhání 1 K/min bylo nejprve provedeno měření na homogenizovaném a zakaleném vzorku (teplota 20°C). Potom byl vzorek vyžhán na teplotu 80°C po dobu 20 min a bylo na něm provedeno příslušné měření. Následovalo žhání vzorku na teplotu o 20°C vyšší opět po dobu 20 min atd.



Obrázek 5.1: Režim izochronního žíhání vzorku pro účely měření HV, PLS a DB pro 4 různé rychlosti žíhání

již v průběhu měření, závislost teploty na čase má tedy tvar přímky.

Před měřením tvrdosti bylo potřeba po vyžhání vzorek zbrousit resp. vyleštit, aby byl následný vtisk, z jehož velikosti se odečítá hodnota H_V , pod mikroskopem dobře patrný. Zároveň se však musel dát pozor, aby při broušení vzorku nedošlo k nežádoucímu vytvrzení souvisejícímu s deformací vzorku, ne s tvorbou precipitátů. Před měřením PLS a DB bylo nutné (převážně pro žíhání při vysokých teplotách) zbavit povrch vzorku vrstvy oxidu leptáním pomocí 4% roztoku kyseliny dusičné (HNO_3), aby měření PLS a DB nebylo ovlivněno anihilací pozitronů v okolí oxidu. Opět ale byla nutná jistá opatrnost, aby se leptáním tloušťka vzorku nesnížila natolik, že by uvnitř neanihovaly všechny pozitrony ².

5.2 Studium precipitačních jevů

V této sekci jsou uvedeny výsledky měření (hodnoty mikrotvrdosti, DSC křivky, PLS a DB spektra) vlastností vzorku Mg13Tb v závislosti na teplotě žíhání. Cílem je popsat tyto závislosti jak kvalitativně, tak kvantitativně. Tedy prvně popsat a interpretovat tvary naměřených závislostí a následně nalézt teploty, při nichž je rychlost reakce - vzniku nové fáze - maximální. Z těchto teplot lze následně zkonstruovat Kissingerův graf a určit velikosti aktivačních energií studovaných procesů (kvantitativní popis studovaných precipitačních jevů.).

²O nežádoucích efektech způsobených jak přílišným broušením vzorku, tak jeho leptáním, bude ještě řeč později.

5.2.1 Výsledky měření mikrotvrlosti

Mikrotvrlost (dále jen tvrdost) vzorku Mg13Tb byla měřena pomocí STRUERS Duramin 300 hardness testeru při zatížení 100 g po dobu 10 s. Délky úhlopříček vtisku u byly změřeny optickým mikroskopem s objektivem schopným odečítání hodnot u .

Pro každou teplotu a rychlost žíhání bylo provedeno 10-15 měření H_V , z nichž se vypočítala střední hodnota jako aritmetický průměr a standardní odchylka σ_x podle vztahu

$$\sigma_x^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}, \quad (5.1)$$

kde x_i jsou naměřené hodnoty, \bar{x} jejich aritmetický průměr a N počet naměřených hodnot.

Měření probíhalo v rozsahu teplot 20°C až 500°C a při rychlostech žíhání 4 K/min, 2 K/min, 1 K/min a 0.5 K/min. Naměřené závislosti tvrdosti na teplotě žíhání jsou vyneseny na obr. 5.2. Barevně jsou vyznačeny hodnoty tvrdosti, získané jako aritmetický průměr naměřených hodnot, spolu se standardní odchylkou. Pro srovnání jsou v grafech vyneseny i černé hodnoty mediánu, který není tolik citlivý na velké odchylky od střední hodnoty, a tudíž je dobrým odhadem pro hodnoty s velkou odchylkou.

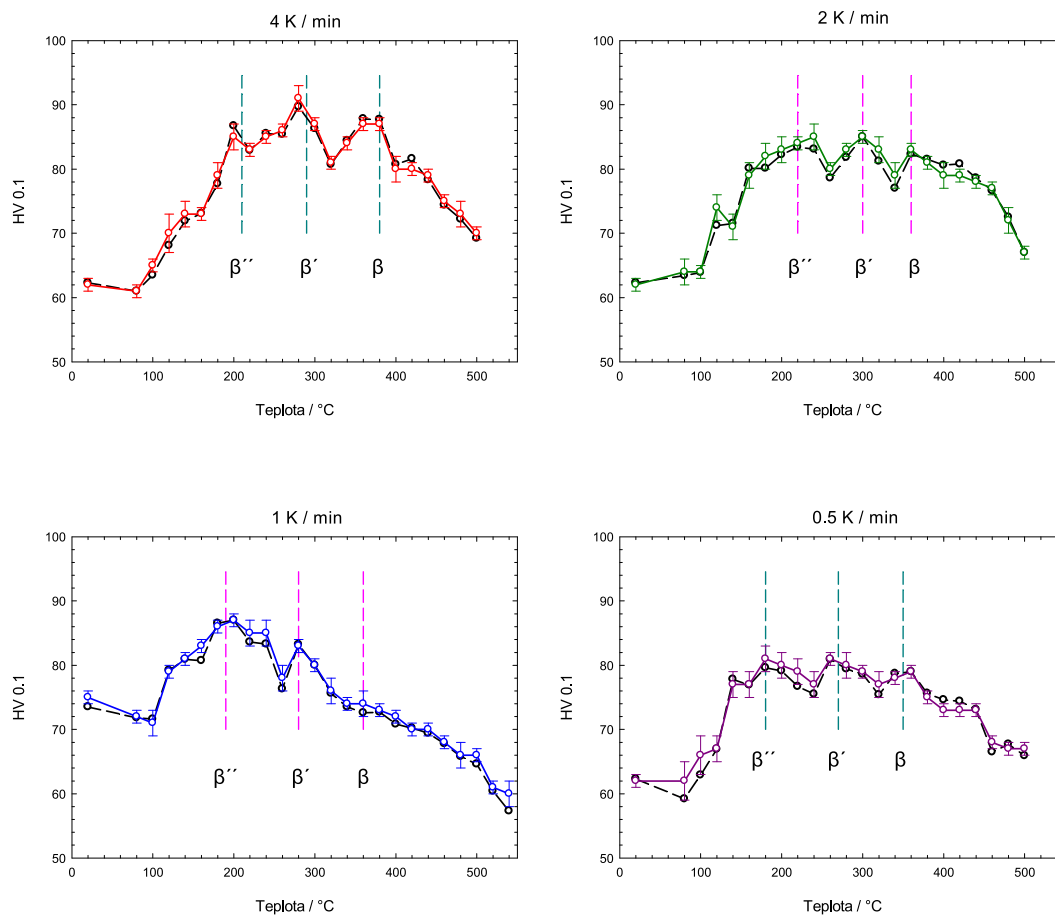
Pro všechny 4 rychlosti žíhání jsou na obr. 5.2 vyznačeny polohy maxim, oblastí maximálního vytvrzení. U poloviny všech maxim nebylo možné určit jejich polohu jednoznačně, většinou kvůli 2 sousedním velmi blízkým hodnotám tvrdosti, v rámci standardní odchylky nerozlišitelným (např. pro rychlost žíhání 0.5 K/min hodnoty tvrdosti při teplotě 340°C a 360°C)³. Jako teplotu, při níž tato maxima nastávají bereme aritmetický průměr sousedních teplot, odpovídajících těmto nějednoznačným maximům. Implicitně tedy předpokládáme, že kdybychom měli spojitou závislost, pak by pravé maximum leželo mezi těmito dvěma naměřenými body (hodnota pro 340°C by ležela nalevo od maxima, hodnota 360°C napravo od něj). Aritmetický průměr teplot příslušejících těmto naměřeným bodům se tedy jeví jako rozumný odhad.

Zároveň byla pro každou rychlost žíhání přiřazena každému maximu fáze, která pravděpodobně způsobuje pozorované vytvrzení. Vychází se přitom ze znalosti rozpadových řad slitin Mg-RE, popsanych v sekci 3.3. Pro všechny rychlosti žíhání pomocí měření mikrotvrlosti jsou detekovány 3 vznikající fáze v pořadí:

1. Fáze β'' (D0₁₉) s hexagonální strukturou koherentní s hexagonální strukturou Mg matrice. Růst této fáze je zpočátku izotropní (kulový tvar precipitátu), v dalším růstu vznikají precipitáty ve tvaru disků.
2. Fáze β' (cbco) semikoherentní se strukturou čistého Mg.
3. Fáze β (bcc) nekoherentní se strukturou čistého Mg.

Pro fázi β'' je při měření tvrdosti problém s přesnou detekcí maxima vytvrzení. Při žíhání homogenizovaného vzorku Mg13Tb se vytvářejí zárodky fáze β'' ,

³Pro rychlost žíhání 1 K/min za maximum označené jako β byl zvolen bod, který má největší rozdíl mezi aritmetickým průměrem a mediánem a také největší standardní odchylku. To je právě způsobeno hodnotami tvrdosti vyššími než je průměr resp. medián, které se u měření při teplotě nižší resp. vyšší o 20°C nevyskytují.



Obrázek 5.2: Naměřené závislosti tvrdosti na teplotě žhání pro rychlosti žhání 4 K/min, 2 K/min, 1 K/min a 0.5 K/min s vyznačenými polohami maxim, odpovídajícím vytvrzující fázi

kteří rostou izotropně, ve všech směrech se stejnou pravděpodobností. Vzorek Mg13Tb tedy obsahuje vysokou hustotu malých precipitátů fáze β'' . Zde nastává první maximum vytvrzení. Při dalším vzrůstu teploty se precipitáty zvětšují, jejich hustota se snižuje a tvrdost vzorku klesá. Při dalším průběhu žhání nadále roste velikost precipitátů β'' , ale při určité jejich kritické velikosti přestanou růst izotropně, převáží určitý směr a vznikají precipitáty ve tvaru disků, které jsou ovšem náhodně orientovány vůči sobě. V tuto chvíli nastává druhé maximum tvrdosti.

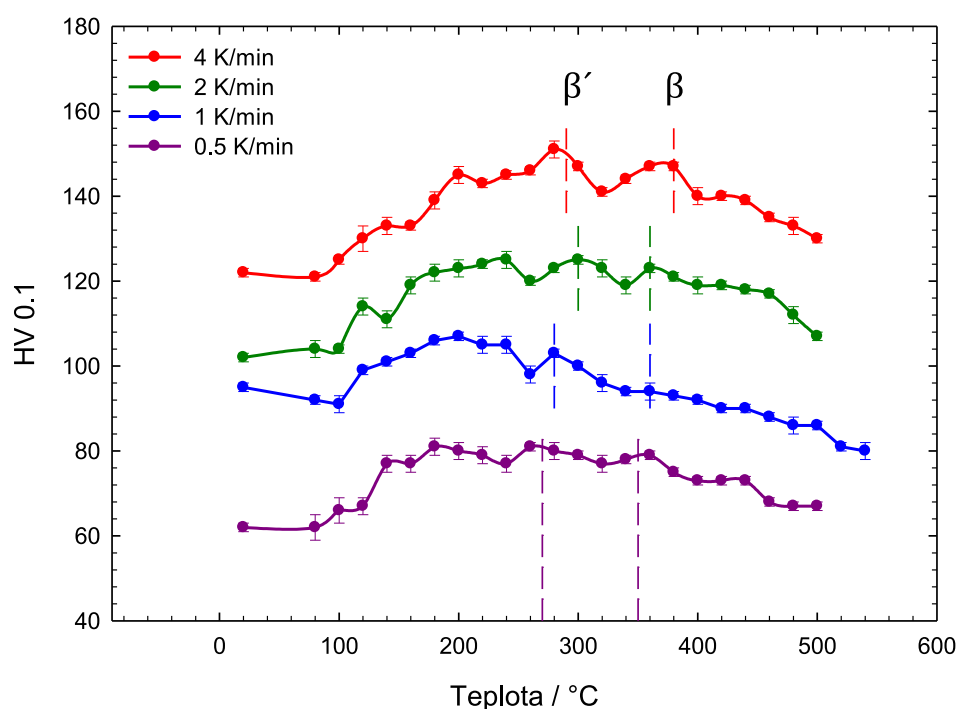
Poněvadž byla tvrdost v závislosti na teplotě žhání měřena s rozlišením 20 °C, je více než pravděpodobné, že v naměřené závislosti se nebudou vyskytovat 2 maxima odpovídající různé struktury fáze β'' , ale pouze jedno maximum, které je jejich superpozicí. To odpovídá výsledkům měření znázorněným na obr. 5.2. Je možné, že při detailnějším teplotním rozlišení (jednotky °C) a zároveň vyšší rychlosti žhání (tj. vzorek by byl při dané teplotě žhán minutu a méně) by byly obě maxima navzájem odlišitelná. Dalším problémem je vysoká standardní odchylka měření tvrdosti (v jednotkách %), což zvyšuje případný požadavek na rozlišení a rychlost žhání. Čili provedení měření tvrdosti, které by potvrdilo dvě stádia vytvrzení precipitáty β'' , by trvalo velmi dlouhou dobu ⁴.

⁴Měření jednoho bodu v závislosti 5.2 sestávalo z vyžhání vzorku, jeho vyleštění a ze sa-

Pro fázi β'' tudíž nemá smysl určovat teplotu maximálního vytvrzení. Můžeme pouze konstatovat, že při žíhání rychlostmi 0.5 K/min až 4 K/min, fáze β'' vzniká, a to v oblasti teplot kolem 200°C.

Dalším argumentem pro tuto interpretaci dvou stádií vytvrzení způsobeného fází β'' je, že pokud si vyneseme teploty vyznačené na obr. 5.2 do Kissingerova grafu a spočítáme velikost aktivační energie, vyjde nám hodnota zhruba 70 ± 30 kJ mol⁻¹. Typické hodnoty aktivačních energií jsou však 100 a více kJ mol⁻¹ (viz např. [13], [9]).

Narozdíl od β'' pro fáze β' a β lze pomocí měření tvrdosti celkem jednoznačně určit teplotu maximálního vytvrzení. Abychom se přesvědčili, že tato maxima odpovídají stejnému procesu, vyneseme tyto závislosti do jednoho grafu 5.3.



Obrázek 5.3: Naměřené závislosti tvrdosti na teplotě žíhání. Pro rychlost 0.5 K/min odpovídají hodnoty tvrdosti hodnotám naměřeným. Pro rychlosti 1 K/min resp. 2 K/min resp. 4 K/min, jsou hodnoty tvrdosti pro přehlednost posunuty o konstantní hodnotu 20 resp. 40 resp. 60. V grafu jsou rovněž znázorněny teploty odpovídající maximálnímu vytvrzení způsobenému precipitáty β' a β .

Z měření tvrdosti vzorku Mg₁₃Tb lze tedy obecně vyčíst toto: Žíháme-li homogenizovaný vzorek Mg₁₃Tb, jeho tvrdost pozvolna roste a při teplotách 180 až 240°C vzniká fáze β'' , způsobující lokální maximum tvrdosti. Při dalším růstu teploty vzniká v okolí 260 až 320°C fáze β' a při teplotách 340 až 400°C fáze β , opět obě charakterizované lokální maximem závislosti tvrdosti na teplotě. Zároveň

motného měření tvrdosti. Takže změření jednoho bodu zabralo v závislosti na rychlosti žíhání cca 0.5 a 1 hod. Pro každou rychlost žíhání bylo naměřeno přes 20 bodů. Odhadem tedy trval celý experiment více než 60 hod. Experiment s vyšší rychlostí žíhání a s lepším teplotním rozlišením by tedy trval odhadem několik stovek hod.

při nejpomalejší rychlosti žíhání 0.5 K/min (tj. vzorek je žíhán pro každou teplotu nejdélejší dobu) nastává maximální vytvrzení (s uvážením přesnosti měření tvrdosti a teplotního rozlišení 20°C) pro nejnižší teploty, naopak při nejrychlejší rychlosti žíhání 4 K/min (tj. vzorek je žíhán pro každou teplotu nejkratší dobu) nastává maximální vytvrzení pro nejvyšší teploty.

Z hodnot teplot, znázorněných na obr. 5.3, odpovídajících maximálnímu vytvrzení způsobenému precipitáty β' a β , lze zkonstruovat Kissingerův graf a spočítat velikosti aktivačních energií. Výpočet aktivačních energií spolu s konstrukcí Kissingerova grafu je uveden v sekci 5.2.5 jak pro výsledky měření tvrdosti, tak pro měření DSC, PLS a DB.

5.2.2 Výsledky měření DSC křivek

Vzorky Mg13Tb byly studovány také pomocí metody DSC. Měření bylo provedeno na diferenčním skenovacím kalorimetru Netzsch DSC 200 F3 Maia. Kalorimetr se skládá z tepelně vodivé podložky skrz kterou se zahřívají (případně chladí) vzorky. Na tuto podložku se pokládají speciální nádobky na měřený a referenční vzorek. Pod těmito nádobkami jsou umístěny termočlánky pro měření teploty v průběhu žíhání (popř. chlazení) vzorků. Celý měřicí přístroj se ovládá programem dodaným výrobcem. Důležitou věcí je, aby se zabránilo veškerým tepelným tokům nesouvisejícím s měřením, které by experiment mohly poznamenat nezanedbatelnými chybami, proto je píčka kalorimetru uzavřena třemi víčky. Kalorimetr je dále vybaven přívodem chladicího média a ochranné atmosféry. Některé z parametrů kalorimetru Netzsch jsou zobrazeny v tabulce 5.2.

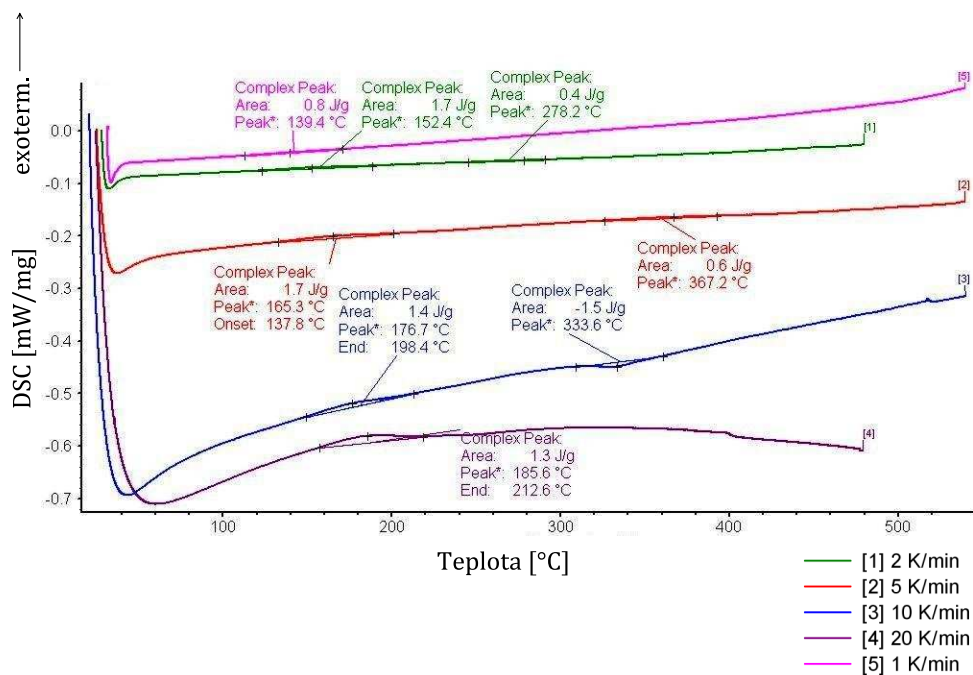
teplotní rozsah	-170 až 600°C
rychlost ohřevu (chlazení)	0.001 až 100 K/min
rozsah měření	0 až ± 600 mW
přesnost měření teploty	0.1 K
přesnost měření energie	< 1%

Tabulka 5.2: Některé vlastnosti kalorimetru Netzsch DSC 200 F3 Maia [9]

Na obr. 5.4 jsou naměřené DSC křivky pro vzorek Mg13Tb žíhaný rychlostí 1 K/min, 2 K/min, 5 K/min, 10 K/min a 20 K/min, které byly naměřeny a zpracovány RNDr. Martinem Vlachem, Ph.D. z katedry výuky obecné fyziky. Teplota byla měřena s krokem 2.5°C. Na grafu jsou rovněž vyznačené polohy peaků, odpovídající vzniku nové fáze. Jediná fáze, která je jednoznačně detekovaná pro všech 5 rychlostí žíhání je fáze β'' . Pro rychlosti žíhání 2 K/min a 10 K/min je detekována zřejmě i fáze β' a pro rychlost žíhání 5 K/min fáze β . Protože ale fáze β' a β nejsou detekovány pro všechny použité rychlosti žíhání, budeme nadále uvažovat, že jejich objemové frakce jsou příliš malé, aby mohly být detekovány metodou DSC.

Všimneme-li si opět teplot, které přísluší lokálním maximům DSC křivek (tzn. exotermické reakci - precipitaci), vidíme, že se zvyšující se rychlostí žíhání se zvyšuje i teplota odpovídající lokálním maximům. Pozorujeme tedy stejné chování jako u závislostí tvrdosti.

Rozdíl mezi oběma závislostmi je ten, že teploty příslušející maximům u DSC křivek jsou nižší než teploty příslušející maximálnímu vytvrzení pro fázi β'' . To lze



Obrázek 5.4: Naměřené DSC křivky spolu s vyznačenými polohami peaků

ovšem jednoduše vysvětlit. Jednak tím, že, jak již bylo uvedeno výše, nelze s dostatečnou přesností určit teplotu, při níž dochází ke *skutečnému* maximálnímu vytvrzení. Jednak tím, že obecně teplota, při níž dochází k maximálnímu vytvrzení nemusí být shodná s teplotou, při níž se uvolňuje nejvíce energie při precipitaci. K maximálnímu vytvrzení dochází, dosáhnou-li precipitáty určité velikosti, která je dost velká, aby měla vytvrzující účinek, a zároveň dost malá, aby byla hustota precipitátů dostatečně vysoká. Naopak z energetického hlediska je nejvíce tepla uvolněno při vzniku fáze a počátku jejího růstu. Teoreticky by tedy měl maximální energetický výdej předcházet maximální vytvrzení, což je právě pozorováno. Dalším argumentem pro tuto interpretaci je skutečnost, že konce peaků (tj. teploty, pro něž lze ještě označit část DSC křivky za konkávní) již, s uvážením teplotního rozlišení měření tvrdosti, leží v oblasti, ve které bylo pozorováno maximální vytvrzení.

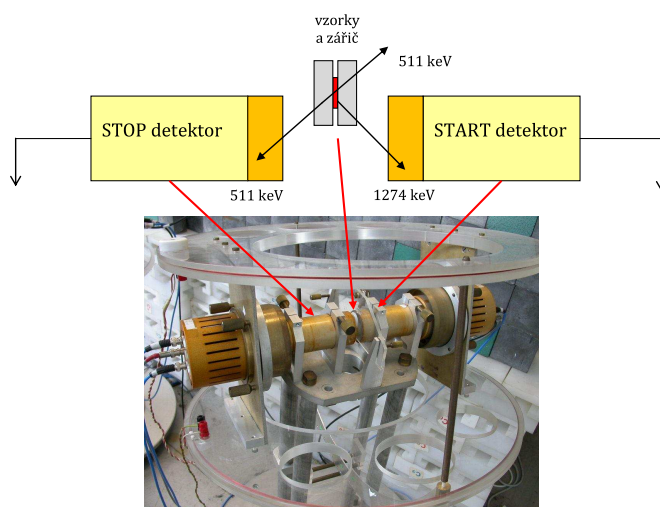
Teploty, při nichž se uvolňuje nejvíce energie při tvorbě fáze β'' , budou opět zaneseny do Kissingerova grafu a posléze z nich bude spočtena velikost aktivační energie vzniku β'' .

5.2.3 Výsledky měření dob života pozitronů

K měření doby života pozitronů byl použit digitální spektrometr (na katedře fyziky nízkých teplot) s vynikajícím rozlišením 145 ps. Zdroj pozitronů byl připraven nanesením roztoku $^{22}\text{NaCl}$ na tenkou (2 μm) fólii, jeho následným odpařením a překrytím vrstvou stejné fólie. Takto připravený zářič měl aktivitu 1.5 MBq.

Zjednodušené schéma uspořádání experimentu je na obr. 5.5. Zářič je vložený mezi dva vzorky měřeného materiálu a společně jsou umístěny mezi dva scintilační detektory, tvořené fotonásobičem a BaF_2 scintilátorem. Naměřená doba života pozitronu je rovna časovému intervalu mezi detekcí fotonu o energii 1274 keV (foton vyzářený při emisi pozitronu zářičem) START detektorem a detekcí fotonu

511 keV (jeden ze dvou anihilačních pozitronů) STOP detektorem.



Obrázek 5.5: Schéma uspořádání měření dob života pozitronů

Naměřené spektrum dob života pozitronů ve vzorku Mg13Tb bylo fitováno jako konvoluce ideálního spektra, rozlišovací funkce spektrometru (součet 3 gausiánů) plus příspěvek pozadí. Ideální spektrum se skládalo obecně ze 4 komponent. První komponenta příslušela anihilaci pozitronů v čistém Mg ($\tau \leq 225$ ps), druhá anihilaci v okolí precipitátů ($\tau = 256$ ps), třetí anihilaci v samotném zářiči ($\tau = 368$ ps) a poslední komponenta příslušela anihilaci pozitronů v tenké fólii, v níž byl zářič uzavřen ($\tau \approx 1$ až 1.5 ns). Rozložením ideálního spektra na tyto čtyři komponenty dostáváme hodnoty intenzit, které těmto komponentám přísluší a jsou úměrné hustotě oblastí, v nichž pozitrony anihilují.

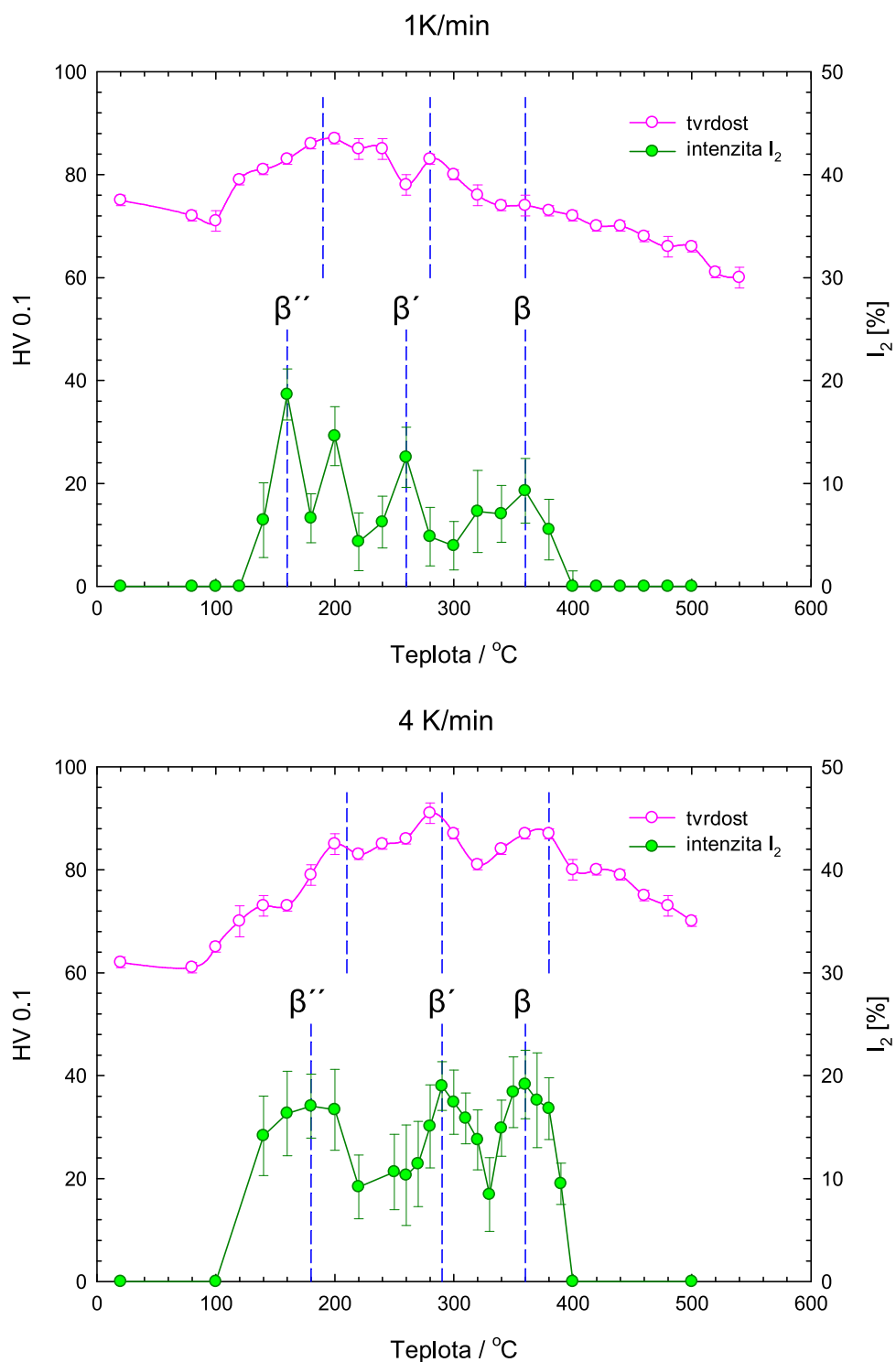
Veličina, která nás tedy nejvíce zajímá je hodnota intenzity I_2 komponenty ⁵, která přísluší anihilaci pozitronů v okolí precipitátů. Při teplotách, při nichž tato intenzita nabývá maxima, je hustota precipitátů (myšleno množství precipitátů v jednotkovém objemu) nejvyšší. Při teplotách, při nichž je intenzita I_2 nulová nebo v rámci chyby velmi malá, se precipitáty v materiálu nevyskytují resp. vyskytují se pouze precipitáty, jejichž velikost je pod rozlišovací schopností PLS ⁶.

Pro účely PLS byl vzorek Mg13Tb izochronně žíhán rychlostmi 1 K/min a 4 K/min podle schématu na obr. 5.1. Přitom pro dosažení lepšího teplotního rozlišení byl v oblasti teplot 250°C až 400°C vzorek žíhán rychlostí 4 K/min žíhán s teplotním krokem 10°C (nikoli 20°C). Závislosti intenzity I_2 na teplotě jsou pro obě rychlosti žíhání znázorněny na obr. 5.6. Rovněž jsou zde zaneseny hodnoty tvrdosti pro odpovídající rychlosti žíhání spolu s vyznačenými maximy.

Důležitým faktem je, že měření doby života bylo provedeno pro vzorky, které byly vystárnuté při pokojové teplotě, tudíž se v nich nevyskytovaly vakance vzniklé po zakalení homogenizovaného vzorku. Tyto vakance by totiž sloužily jako záchitová centra pro pozitrony, což je nežádoucí efekt.

⁵Pro upřesnění. Používáme notaci $I_1 + I_2 = 100\%$. Hodnota I_2 pak odpovídá hustotě precipitátů v samotném měřeném vzorku, nikoli hustotě v soustavě vzorek plus zářič.

⁶PLS představuje v současnosti nejdokonalejší metodu co do rozlišovací schopnosti ohledně velikosti jiné fáze vyskytující se v materiálu. Je tedy citlivější než např. transmisní elektronová mikroskopie nebo rentgenová difrakce.



Obrázek 5.6: Naměřené hodnoty intenzity druhé komponenty spektra dob života pozitronů pro rychlost žhání 1 K/min a 4 K/min v závislosti na teplotě. V grafu jsou rovněž vyznačena maxima odpovídající maximální hustotě precipitátů. Pro srovnání s předchozími měřeními jsou zde také vyneseny i hodnoty tvrdosti opět spolu s vyznačenými maximy.

Rozborem teplotní závislosti intenzity I_2 lze opět dojít k závěru, že v průběhu žíhání vznikají postupně v materiálu 3 fáze - β'' , β' a β .

Nyní se zaměříme na rozbor polohy maxim v grafech na obr. 5.6.

Pro obě rychlosti žíhání nastává maximální vytvrzení fází β'' při teplotě vyšší než je teplota, odpovídající maximální hustotě precipitátů. Je nutné si ale uvědomit, že teplota odpovídající maximálnímu vytvrzení fází β'' je spíše orientační, jak již bylo rozebráno výše. Oproti tomu metoda PLS má tu výhodu, že je citlivá pouze na hustotu resp. koncentraci defektů jako záchyťových center pro pozitrony. I když tedy β'' precipitáty nejprve rostou izotropně v kulovém tvaru a teprve později anizotropně ve tvaru disků, což způsobuje problémy při určování teploty maximálního vytvrzení, z hlediska PLS pozorujeme pouze růst precipitátů doprovázený jejich snižující se hustotou. Jinými slovy teploty, při nichž je maximální hodnota I_2 jsou mnohem věrohodnější než je tomu pomocí měření tvrdosti.

K posunu maxim tvrdosti příslušejícím β'' precipitátům může přispět i jiný efekt. Maximální vytvrzení vzorku je totiž určováno především hustotou precipitátů vytvrzující fáze, ale i velikostí jednotlivých precipitátů. Pro fázi β'' koherentní s Mg matricí musejí zřejmě precipitáty dosáhnout jisté velikosti, aby došlo k největšímu vytvrzení. Tento efekt převáží i snižující se hustotu precipitátů v důsledku jejich růstu. I když tedy hustota β'' precipitátů klesá, tvrdost vzorku je maximální.

Tento efekt může způsobit drobný posuv mezi maximem tvrdosti a maximem I_2 . Daleko prevděpodobnější se jeví vysvětlení výše, totiž, že srovnáváme hodnoty teplot maxim, které sice odpovídají stejným jevům, ale jsou určeny s výrazně odlišnou přesností.

Povšimněme si hodnoty I_2 pro rychlost žíhání 1 K/min a teplotu 180°C. V tomto bodě nastává lokální minimum intenzity I_2 a po něm pro teplotu 200°C následuje opět maximum I_2 . Tomuto lokálnímu minimu a maximu ovšem neodpovídá žádné maximum tvrdosti, peak DSC křivky ani později maximum poměru S/S_0 při měření DB. Toto chování neregistrujeme ani u závislosti I_2 pro rychlost žíhání 4 K/min, která je citlivější na případné menší změny I_2 ⁷, a tudíž by měl tento efekt být v této závislosti patrnější. Lokální minimum pro teplotu 180°C a rychlost 1 K/min tedy ve všech provedených experimentech nemá analogii a tak je s vysokou pravděpodobností pouze chybou způsobenou nějakou neznámou fluktuací (ve vzorku, v zářiči, v měřicím přístroji nebo v průběhu experimentu).

Maxima příslušná fázím β' a β si odpovídají již lépe. Pro fázi β' a rychlost 4 K/min teplota maximální tvrdosti a maximální intenzity I_2 jsou totožné. Všimněme si tvaru závislosti I_2 na teplotě v okolí maxima fáze β' . Intenzita I_2 nejprve poměrně rychle roste, což odpovídá nukleaci a tvorbě zárodků, dosahuje maxima a nakonec mírně klesá. Během tohoto poklesu již nedochází k tvorbě nových zárodků a pouze rostou již vzniklé precipitáty, klesá tedy jejich koncentrace a tedy i velikost I_2 . Pro rychlost 1 K/min se teplota maximálního vytvrzení a maximální intenzity I_2 liší o 20°C. Přihlédneme-li k výše popsanému chování závislosti pro rychlost 4 K/min, která byla měřena s lepším teplotním rozlišením (nehledě na to, že samotná vyšší rychlost žíhání poskytuje lepší rozlišení), je možné, že kdyby byla závislost I_2 spojitou křivkou, maximální intenzita by nastá-

⁷Pro rychlost žíhání 4 K/min nastávají maxima později než pro rychlost 1 K/min. Také vzdálenost těchto maxim je větší.

la pro teplotu vyšší než 260°C⁸. Pak by byl rozdíl teplot maximálního vytvrzení a maximální intenzity I_2 pro fázi β' a rychlost 1 K/min menší než 20°C, tedy menší než rozlišení, s nímž teplotu měříme.

S přihlédnutím k úvahám provedeným výše si polohy maxim tvrdosti a intenzity I_2 fáze β' si tedy dobře odpovídají.

Pro fázi β maximum tvrdosti a intenzity přísluší pro rychlost žíhání 1 K/min stejné teplotě. Pro rychlost žíhání 4 K/min je mezi nimi rozdíl 20°C. Když se ale pozorněji podíváme na závislost tvrdosti, vidíme, že pro teplotu 360°C (tj. teplotu maximální intenzity) je naměřená hodnota tvrdosti stejná jako pro teplotu 380°C (tj. teplotu maximální tvrdosti). Polohy maxim tvrdosti a intenzity I_2 pro fázi β si tedy opět dobře odpovídají.

Pomocí rozboru PLS spekter jsme dostali přesnější informace o procesech, které v měřeném vzorku v průběhu žíhání probíhají. Po homogenizaci vzorku se všechny atomy Tb rozpustí v Mg matici (při teplotě 20°C je I_2 nulová). Při zahřívání vzorku se tvoří fáze β'' , charakterizovaná 1 maximem v teplotní závislosti I_2 , odpovídajícím maximální koncentraci precipitátů. Při vyšších teplotách se fáze β'' rozpouští a dochází k nukleaci a růstu zárodků β' . Po dosažení maximální hustoty se β' precipitáty rozpouštějí a dochází k tvorbě precipitátů fáze β . Po dosažení teploty zhruba 400°C jsou všechny precipitáty v měřeném vzorku již rozpuštěny, velikost I_2 je opět nulová.

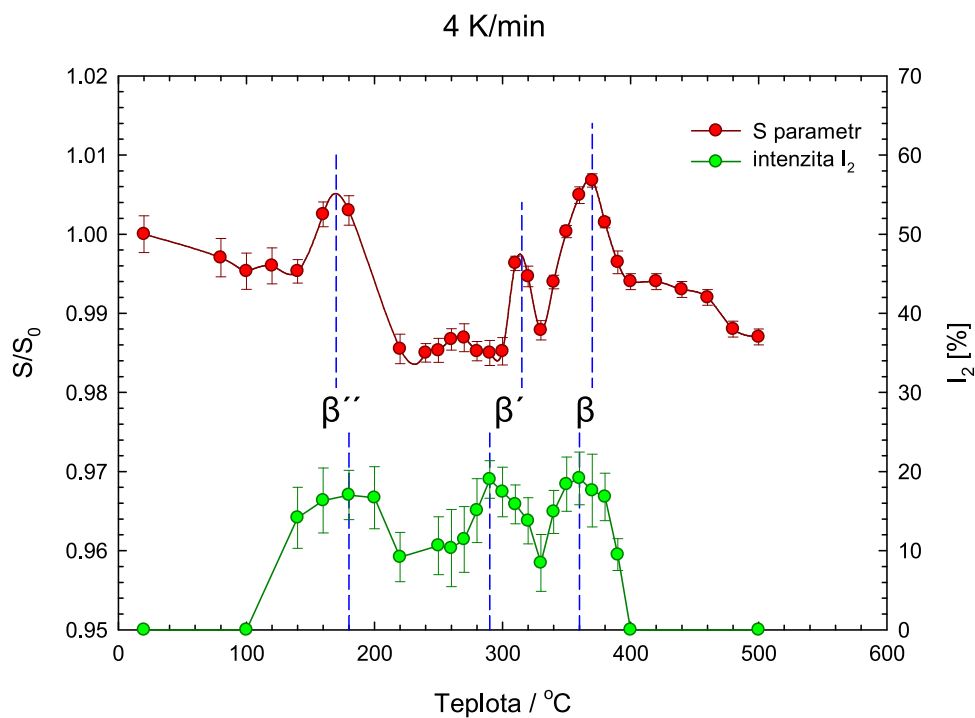
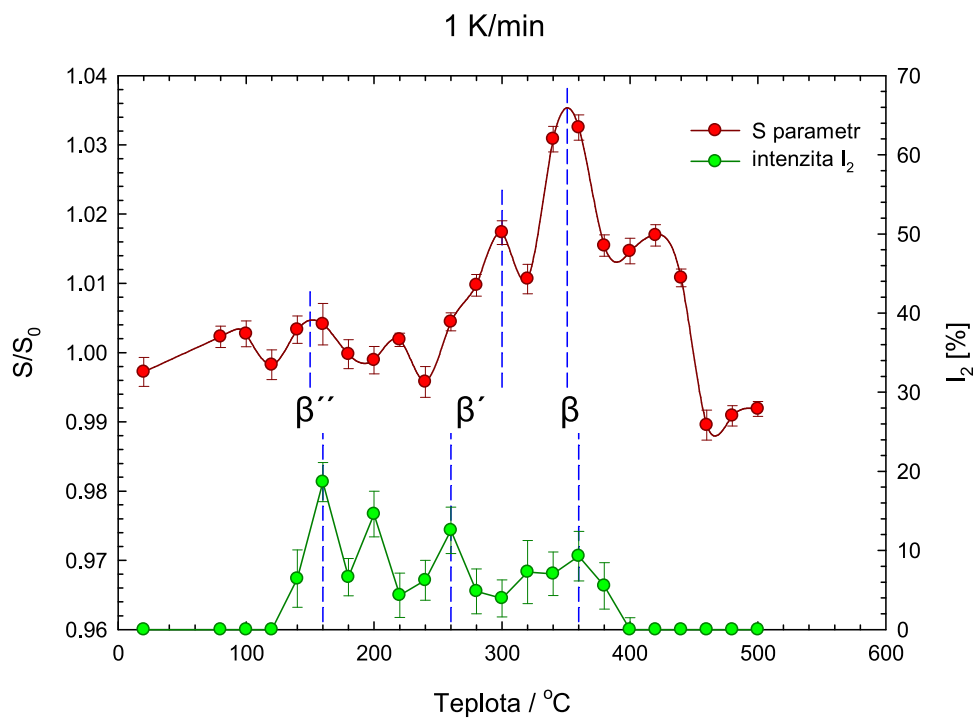
5.2.4 Výsledky měření dopplerovského rozšíření

Měření dopplerovského rozšíření probíhalo v nekoincidenčním uspořádání. Na osu měřeného vzorku a zářiče (připraveného stejně jako u PLS) byl umístěn jeden Ge detektor, měřící energii anihilačních fotonů. Naměřené dopplerovské křivky pro rychlosti žíhání 4 K/min, 2 K/min 1 K/min a 0.5 K/min byly zpracovány doc. Mgr. Jakubem Čížkem, Ph.D. z katedry fyziky nízkých teplot. Opět je zde nutné zdůraznit, že měření DB spekter bylo provedeno pro vystárnuté vzorky. Důvod byl stejný jako u PLS spekter, totiž zabránění nežádoucímu výskytu vakancí těsně po zakalení homogenizovaného vzorku.

Hodnoty S/S_0 byly naměřeny s relativně nízkou chybou, závislosti S/S_0 na teplotě byly proto proloženy spojitou křivkou, ze které se odečetly polohy maxim. Na obr. 5.7 jsou znázorněny teplotní závislosti S/S_0 pro rychlosti žíhání 1 K/min a 4 K/min. Pro srovnání jsou zde vyneseny i závislosti intenzity I_2 (přesnější než závislosti tvrdosti) pro dané rychlosti. V grafech jsou rovněž vyznačeny polohy maxim odpovídající maximální koncentraci precipitátů.

Pro rychlost žíhání 1 K/min jsou pro teploty 100 až 240°C, tj. v oblasti teplot, kde by měla vznikat fáze β'' , patrná 3 lokální maxima. V závislosti S/S_0 pro rychlost žíhání 4 K/min jsou tato 3 maxima také patrná, ale jednoznačně nejvyšší hodnoty S/S_0 dosahuje maximum druhé. Proto lze s jistotou označit pro rychlost žíhání 1 K/min polohu maxima odpovídající fázi β'' tak, jak je znázorněno na obr. 5.7. Porovnáním závislosti S/S_0 se závislostí I_2 dostáváme rozdíl teplot maxima β'' rovný 10°C, tj. menší než je rozlišení, s jakým teplotu měříme. Velikost teploty

⁸Představa spojitě závislosti je pouze jakési názorné přiblížení, kterého ve skutečnosti nelze dosáhnout. Při rychlosti 1 K/min byl vzorek žíhán pro danou teplotu po dobu 20 min. Kdežto samotné měření PLS spektra trvalo vzhledem k potřebě dostatečného množství dat den až 2 dny!

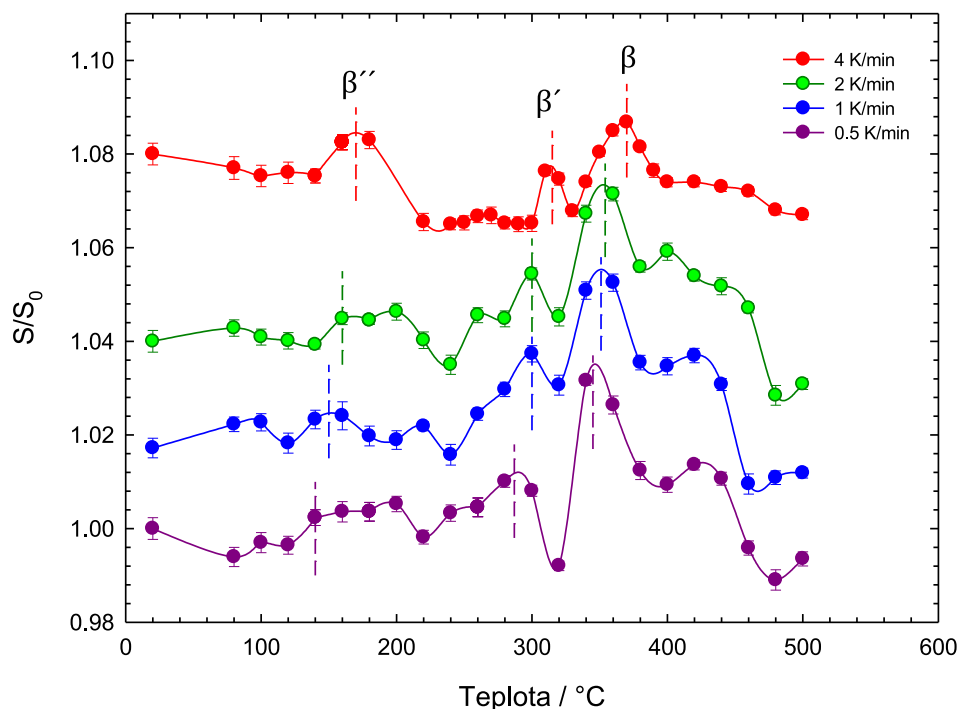


Obrázek 5.7: Naměřené hodnoty S/S_0 pro rychlost žhání 1 K/min a 4 K/min v závislosti na teplotě. Pro srovnání s předchozími měřeními jsou zde také vyneseny i hodnoty intenzity I_2 . Pro obě závislosti jsou vyznačeny maxima odpovídající maximální koncentraci precipitátů.

odpovídající maximální koncentraci β'' precipitátů je v rámci přesnosti určování teploty stejná pro metody PLS a DB.

Pro fázi β' si maxima S/S_0 a I_2 neodpovídají. Teplota příslušející maximu závislosti S/S_0 je pro obě teploty znatelně vyšší než teplota maxima I_2 . Pro fázi β' tedy teplota, při níž se nejvíce pozitronů zachytává v oblasti precipitátů, je tedy různá od teploty, při níž dochází k největšímu rozšíření anihilačního peaku (tj. hodnota S/S_0 je maximální). Nicméně vyneseme-li pro všechny 4 rychlosti žíhání teploty maxim odpovídajícím fázi β' (obr. 5.8) do Kissingerova grafu (sekce 5.2.5), dostaneme hodnotu aktivační energie v rámci chyby shodnou s hodnotami aktivační energie získanými měřením tvrdosti a intenzity I_2 (pro než je teplota maxima příslušného fázi β' určena s dostatečnou přesností). Maximum vyznačeným na obr. 5.7 lze tedy přiřadit fázi β' .

Pro fázi β je (stejně jako pro β'') rozdíl teplot odpovídající maximům závislosti S/S_0 a I_2 roven 10°C , což je opět v rámci přesnosti určování teploty dobrá shoda.



Obrázek 5.8: Naměřené závislosti S/S_0 na teplotě žíhání pro rychlosti žíhání 4 K/min, 2 K/min, 1 K/min a 0.5 K/min. Pro rychlost 0.5 K/min odpovídají hodnoty S/S_0 hodnotám naměřeným Pro rychlosti 1 K/min resp. 2 K/min resp. 4 K/min, jsou hodnoty S/S_0 pro přehlednost posunuty o konstantní hodnotu 0.02 resp. 0.04 resp. 0.06. V grafu jsou rovněž znázorněny teploty odpovídající maximální hustotě precipitátů β'' , β' a β .

Pro rychlosti 1 K/min a 4 K/min jsme tedy srovnáním s předchozími naměřenými závislostmi určili polohy maxim odpovídající fázím β'' , β' a β . S touto znalostí můžeme nyní identifikovat maxima v závislostech S/S_0 i pro rychlosti žíhání 2 K/min a 0.5 K/min. Naměřené závislosti S/S_0 pro všechny 4 rychlosti

žihání jsou vyneseny do jednoho grafu na obr. 5.8 spolu s vyznačenými maximy. Je zde dobře vidět, že maximální hustota precipitátů nastává jako první pro nejpomalejší rychlost žihání, při níž je vzorek při dané teplotě žihán nejdéle, a jako poslední pro nejvyšší rychlost žihání, při níž je na dané teplotě vzorek naopak žihán nejkratší dobu.

Měření DB jsme tedy opět došli k závěru, že v průběhu žihání dochází ve vzorku postupně k tvorbě fází - β'' , β' a β . Teploty odpovídající maximům naměřených závislostí budou vyneseny do Kissingerova grafu a budou z nich následně spočteny velikosti aktivační energií precipitátů (viz sekce 5.2.5).

5.2.5 Kissingerův graf a určení aktivačních energií precipitátů

Doposud byly precipitační jevy v průběhu žihání vzorku studovány pouze kvalitativně. Pomocí Kissingerovy metody výpočtu aktivační energie je ovšem možné z naměřených závislostí určit hodnotu aktivačních energií precipitátů β'' , β' a β .

K určení teploty T_m , při nichž je maximální rychlost reakce, tj. dochází k maximálnímu vytvrzení, maximálnímu tepelnému výdeji nebo k maximální hustotě nové fáze v měřeném vzorku, jsme použili metody měření mikrotvrdotivrdosti (HV), diferenční skenovací kalorimetrii (DSC), měření doby života pozitronů (PLS) a (nekoincidenčního) měření dopplerovského rozšíření anihilačního peaku (DB). Pomocí tvrdosti HV jsme určili teploty příslušející fázím β' a β , pomocí DSC teploty příslušející fázi β'' , pomocí PLS a DB teploty příslušející všem 3 fázím β'' , β' a β .

Dle Kissingerova vztahu 1.39 platí pro velikost aktivační energie precipitátu

$$\frac{d\left(\ln \frac{\beta}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E}{R}, \quad (5.2)$$

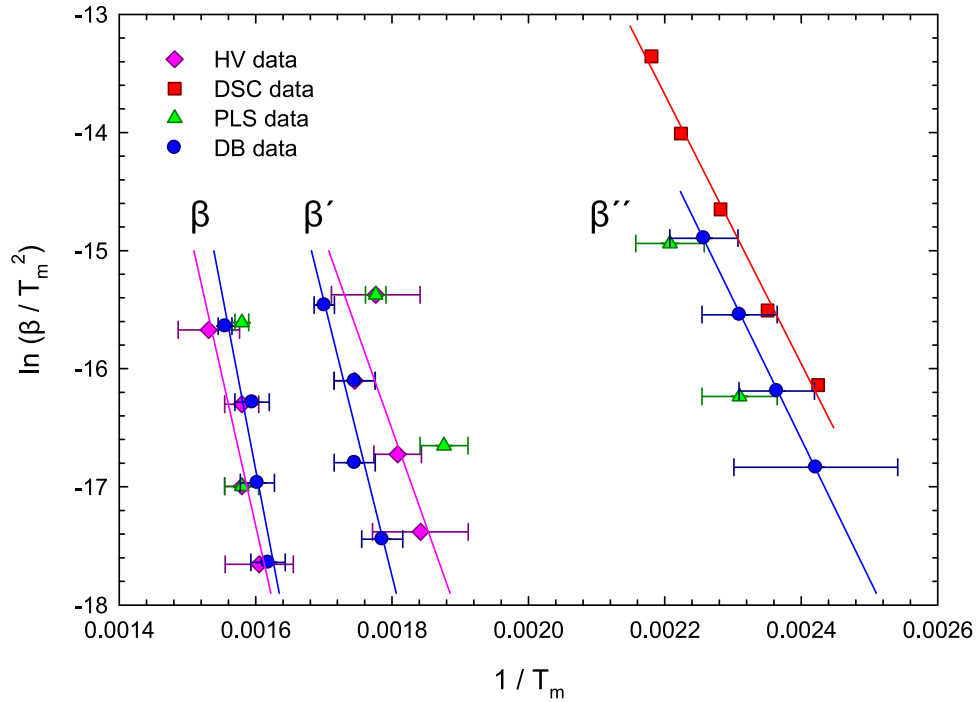
kde β značí rychlost žihání vzorku. Vyneseme-li tedy naměřené teploty do grafu s $1/T_m$ na x -ové ose a $\ln(\beta/T_m^2)$ na y -ové ose, pak směrnice této závislosti nám udává velikost aktivační energie E . Takto vynesené hodnoty teplot T_m jsou znázorněny na obr. 5.9. Pro přehlednost jsou vypočítané hodnoty aktivační energie uvedeny v tabulce 5.3.

fáze	měřicí metoda	E [kJ/mol]	relativní chyba E
β''	DSC	95 ± 5	5.3%
β''	DB	98 ± 2	2.0%
β'	HV	135 ± 75	55.6%
β'	DB	193 ± 48	24.9%
β	HV	213 ± 64	30.0%
β	DB	252 ± 63	25.0%

Tabulka 5.3: Hodnoty aktivačních energií precipitátů zjištěné Kissingerovou metodou výpočtu

Chyby, vyznačené pro jednotlivé body na obr. 5.9 jsou počítány metodou přenosu chyb podle vztahu

$$\sigma_{f(x)}^2 = \left(\frac{df(x)}{dx} \sigma_x \right)^2, \quad (5.3)$$



Obrázek 5.9: Kissingerův graf naměřených hodnot teplot příslušejícím maximální rychlosti reakce. Na grafu jsou rovněž vyznačeny fáze β'' , β' a β , jimž vynesené body přísluší.

kde $f(x)$ je funkce proměnné x se standardní chybou σ_x . Podle tohoto vzorce je pak chyba $x = 1/T_m$ resp. $y = \ln(\beta/T_m^2)$ rovna

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \frac{1}{T_m} \cdot \frac{\sigma_{T_m}}{T_m} = \frac{1}{T_m} \eta_{T_m} \\ \sigma_x &= \frac{2}{T_m} \cdot \frac{\sigma_{T_m}}{T_m} = \frac{2}{T_m} \eta_{T_m},\end{aligned}\quad (5.4)$$

kde σ_{T_m} je absolutní chyba určení teploty T_m , η_{T_m} je chybou relativní. Chyba σ_{T_m} sice není známa, lze ji ale odhadnout na základě teplotního rozlišení při daném experimentu a dále podle šířky maxima, kterému teplota T_m odpovídá⁹.

Pro každou fázi byly určeny 2 hodnoty aktivační energie odpovídající různým měřicím metodám, které se v rámci chyby lineární regrese dobře shodují. Pro fázi β'' byla aktivační energie spočtena s největší přesností (2% resp. 5%), především díky tomu, že metody DSC a DB umožnily nejpřesnější určení teploty T_m (u DSC byla teplota měřena v průběhu žíhání s krokem 2.5°C; naměřené DB závislosti byly proloženy křivkou, ze které byly odečteny hodnoty T_m). Pro fáze β' a β jsou hodnoty aktivační energie spočteny se značnou relativní chybou 25% až 50%. To je způsobeno tím, že hodnota aktivační energie byla měřena lineární regresí pouhých 4 bodů, které byly samy určeny s poměrně vysokou chybou.

Hodnoty teplot příslušející maximálnímu vytvrzení fází β'' do grafu nebyly zaneseny kvůli jejich nejednoznačnému určení. Hodnoty teplot (2 pro každou fázi)

⁹Tento odhad je sice silně subjektivní, ale pro porovnání, které body na grafu 5.9 jsou určeny s vyšší nebo nižší chybou, je zcela dostačující. Pro úplnost dodejme, že pro metody HV, PLS a DB byly pro chyby σ_{T_m} zvoleny hodnoty 5 K, 10 K a 20 K.

příslušející maximální intenzitě I_2 získané analýzou PLS spekter jsou do grafu vyneseny, ale z pochopitelných důvodů z nich nemělo smysl počítat velikost aktivační energie, neboť každými dvěma body lze vždy vést přímkou. Dostali bychom tedy hodnotu aktivační energie s relativní chybou 0%.

Podíváme-li se v Kissingerově grafu na obr. 5.9 zvlášť na jednotlivé fáze a jim příslušné vynesené body, vidíme, že se (co do sklonu) vyskytují relativně rovnoměrně podél vnesených regresních přímk a zároveň ve stejné oblasti teplot. To je jen důsledkem faktu, že tyto naměřené body odpovídají identifikaci jednotlivých precipitátů v jasně vymezeném intervalu teplot a se stejnou hodnotou aktivační energie.

Ačkoli byly aktivační energie β' a β precipitátů spočteny s vysokou relativní chybou, jejich hodnoty v mnohém naznačují, že identifikace fází β'' , β' a β je správná. Porovnejme totiž hodnoty aktivačních energií, získané v této práci s hodnotami aktivačních energií v získaných v práci [13], která se zabývá studiem slitiny Mg₄Tb₂Nd(4 hm.% Tb, 2 hm.%Nd), tj. slitinou, jež by měla mít podobné fyzikální vlastnosti jako Mg-Tb. Ke studiu mikrostruktury slitiny Mg₄Tb₂Nd byly použity metody DSC, PAS, HV a měření rezistivity, hodnoty aktivačních energií fází vznikajících ve vzorku Mg₄Tb₂Nd¹⁰ jsou uvedeny v tabulce 5.4.

fáze	E [kJ/mol]
β'' (shluky)	92 ± 7
β'' (disky)	93 ± 39
β'	139 ± 29
β_1	197 ± 10
β (fcc)	139 ± 20
β (bct)	173

Tabulka 5.4: Hodnoty aktivačních energií precipitátů zjištěné Kissingerovou metodou výpočtu pro slitinu Mg₄Tb₂Nd [13]

Hodnoty aktivační energií slitin Mg₁₃Tb a Mg₄Tb₂Nd se pro fáze β'' a β' výborně shodují. Pro fázi β se však značně liší. Na druhou stranu hodnota aktivační energie fáze β , která vzniká jako poslední by měla být vyšší než pro fáze β'' a β' . Je tedy velmi pravděpodobné, že hodnota aktivační energie β precipitátů zjištěná v této práci je správná, kdežto hodnota uvedená v práci [13] je chybná.

5.3 Studium přirozeného stárnutí materiálu

5.3.1 Fenomenologický popis

Na obr. 5.2 pro rychlost žíhání 1 K/min je pro nízké teploty (zhruba do 200°C) patrné jiné chování tvrdosti v závislosti na teplotě než pro ostatní rychlosti žíhání. Důvodem je přirozené stárnutí materiálu při pokojové teplotě. Vzorek, který byl žíhán rychlostí 1 K/min byl totiž po homogenizaci a zakalení ponechán při pokojové teplotě a zhruba o 2 měsíce později na něm byla proměřena závislost tvrdosti

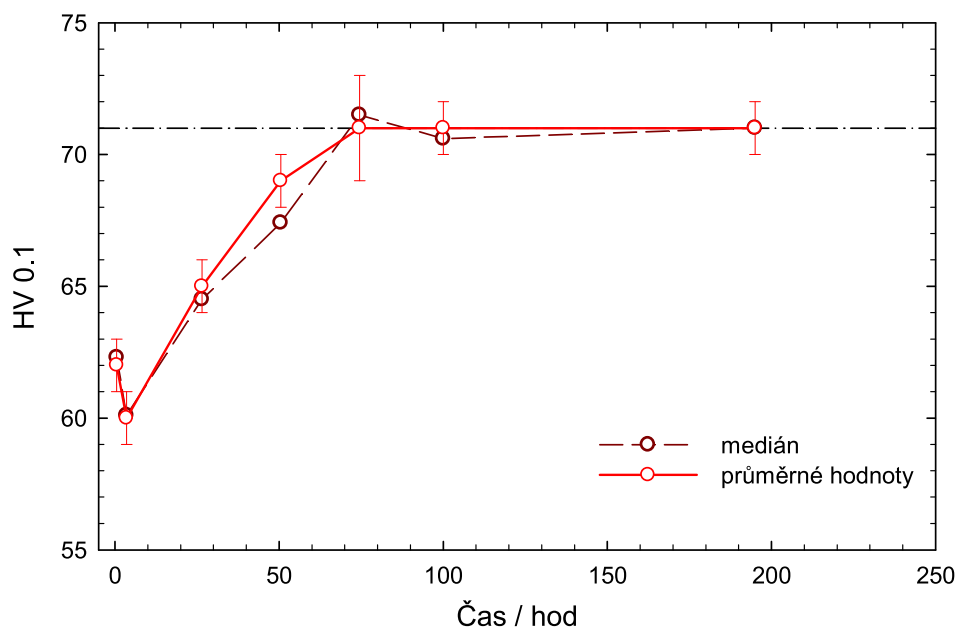
¹⁰Slitiny Mg a Nd obsahují v rozpadové řadě také fázi β_1 , která se v systému Mg-Tb nevyskytuje. Hodnota aktivační energie β_1 precipitátů je zde uvedena spíše pro úplnost.

na teplotě žhání. Později jsme doplnili experiment o další 3 rychlosti žhání. Vzorky, na nichž ale byla tvrdost měřena, však byly ihned po homogenizaci a zakalení uloženy do kapalného dusíku.

Hodnoty tvrdosti těchto nových vzorků jsou nižší zhruba o 10, a to až do teploty 120°C, kdy by ještě neměly probíhat vytvrzující precipitační procesy, resp. probíhající procesy by měly mít stejný účinek na všechny 4 vzorky.

Nabízejí se tedy 2 otázky. Jak se mění s časem tvrdost homogenizovaného a zakaleného vzorku ponechaného při pokojové teplotě? Ovlivní případné stárnutí vzorku závislost tvrdosti na teplotě žhání, spec. hodnotu teplot, při nichž nastává maximální vytvrzení?

Zabýváme se nejprve první otázkou. U nového vzorku po homogenizaci, zakalení a nezbytné úpravě pro potřeby měření tvrdosti byla pro časy 0.5 hod, 3.5 hod, 26.5 hod, 50.5 hod, 74.5 hod, 100 hod a 195 hod změřena tvrdost vzorku. Tato závislost je znázorněna na obr. 5.10.



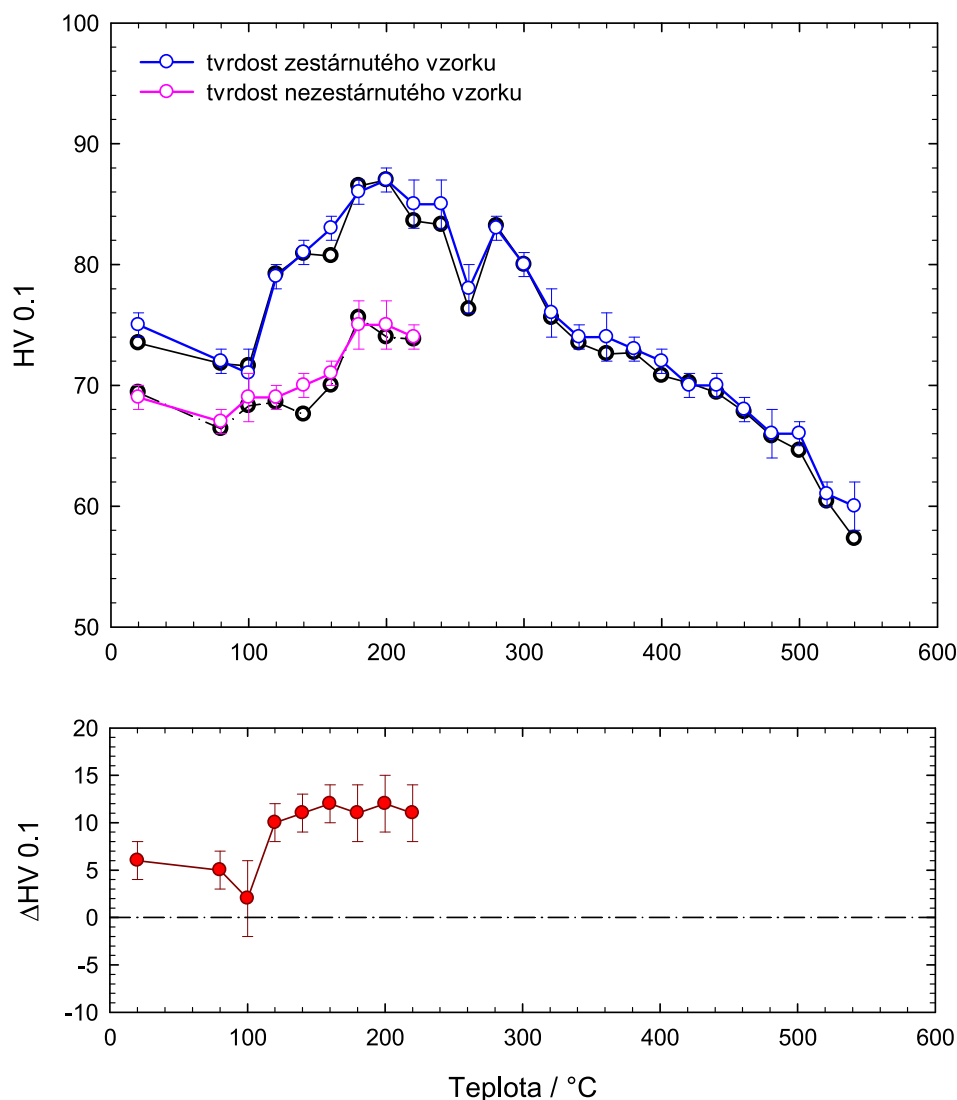
Obrázek 5.10: Hodnoty tvrdosti v závislosti na čase pro materiál stárnoucí při pokojové teplotě. Vynesené hodnoty jsou průměrem resp. mediánem 12 hodnot naměřených během 10 min.

Na něm je dobře patrné, že tvrdost vzorku s časem roste od hodnoty 62 ± 1 ¹¹, která odpovídá naměřené tvrdosti vzorků, jenž byly po zakalení ihned vloženy do kapalného dusíku (na obr. 5.2 pro rychlosti žhání 4 K/min, 2 K/min a 0.5 K/min), až k hodnotě 71 ± 1 . Tato hodnota v rámci 3 chyb měření odpovídá tvrdosti 75 ± 1 vzorku ponechaného několik dní při pokojové teplotě (na obr. 5.2 pro rychlost žhání 1 K/min). Tvrdost homogenizovaného vzorku tedy narůstá od

¹¹Na začátku měření tvrdosti nezestránutých vzorků jsme měli k dispozici 4 identické vzorky (3 pro měření tvrdosti v závislosti na teplotě žhání a 1 pro měření stárnutí). Vzhledem k relativně vysoké chybě měření tvrdosti nemělo smysl měřit tvrdost každého vzorku zvlášť. Byla změřena tvrdost pouze jednoho vzorku a prohlášilo se, že tvrdost ostatních vzorků je stejná.

počáteční nižší hodnoty a za dobu zhruba 100 hod se saturuje na vyšší hodnotě, která se již dále s časem nemění.

Nyní se vraťme ještě ke druhé otázce, tedy zda přirozené stárnutí vzorku má či nemá vliv na polohu maxim závislosti tvrdosti na teplotě. K zodpovězení této otázky byla pro rychlost žíhání 1 K/min tentokrát proměřena tvrdost nezestárnutého vzorku (který byl ihned po zakalení vložen do kapalného dusíku) a tyto nové hodnoty tvrdosti byly porovnány s hodnotami odpovídajícími vzorku vystárnutému při pokojové teplotě. Obě naměřené závislosti jsou zobrazeny na obr. 5.11.



Obrázek 5.11: Hodnoty tvrdosti v závislosti na teplotě pro rychlost žíhání 1 K/min pro vystárnutý a nevystárnutý vzorek a rozdíl jejich tvrdostí v závislosti na teplotě.

Ihned po zakalení je tvrdost vzorku 69 ± 2 , což v rámci tří chyb měření odpovídá tvrdosti nezestárnutých vzorků 62 ± 1 . Pro nízké teploty žíhání je tvrdost přibližně konstantní a teprve poté roste, tj. závislost se chová stejně jako pro ostatní rychlosti žíhání.

Pro vystárnutý vzorek nastává první maximum tvrdosti, odpovídající fázi β'' , při teplotách 180°C a 200°C (viz diskuze v sekci 5.2.1) a jeho hodnota je rovna 86 ± 1 resp. 87 ± 1 . První maximum pro nezestárnutý vzorek nastává při stejných teplotách 180°C a 200°C, ale jeho hodnota je nižší, 75 ± 2 pro obě teploty.

Maximální vytvrzení v důsledku tvorby fáze β'' tedy nastává pro stejné teploty pro vystárnutý i nevystárnutý vzorek. Tvorba shluků Tb v Mg matrici tedy nemá vliv na polohu prvního maxima. Lze tedy dost dobře předpokládat, že ani poloha maxim příslušejících fázím β' a β není ovlivněná historií vzorku, tj. tím, zda byla tvrdost měřena pro vystárnutý nebo nevystárnutý vzorek.

Velmi dobrým parametrem pro indikaci případného rozdílu mezi oběma vzorky je rozdíl ΔH_V jejich tvrdostí pro příslušnou teplotu, znázorněný na obr. 5.11. Na něm je patrné, že pro teploty nižší než 100°C ΔH_V není konstantní, zjevně zde probíhají odlišné procesy. Pro zestárly vzorek je to zřejmě počínající tvorba β'' precipitátů, pro nezestárly vzorek naopak tvorba shluků Tb. Při vyšších teplotách je však rozdíl tvrdostí už konstantní, tzn. uvnitř obou vzorků probíhají stejné vytvrzující precipitační procesy.

Zajímavostí je, že pro většinu slitin, především slitin Al, pro které bylo přirozené stárnutí pečlivě studováno, nastává efekt opačný. Tj. ve vystárnutém materiálu jsou vytvořeny shluky rozpuštěných atomů a tedy při následné precipitaci rostou větší zárodky, ale jejich hustota je nižší. Ve výsledku je tedy tvrdost žíhaného vystárnutého vzorku nižší než tvrdost nevystárnutého vzorku. Pro slitinu Mg13Tb je však pozorován opačný jev, tj. vyšší tvrdost vystárnutého vzorku než je tvrdost vzorku nevystárnutého. Shluky atomů Tb, které se vytvořily v průběhu stárnutí na pokojové teplotě, tedy pravděpodobně usnadňují nukleaci precipitátů fáze β'' , což vede k vyšší hustotě těchto precipitátů a tudíž i k vyššímu vytvrzení.

Tento pozorovaný jev by bylo vhodné ověřit i pro další rychlosti žíhání, případně pro širší rozmezí teplot, aby byla jistota, že naměřený rozdíl na obr. 5.11 není jen důsledkem nepřesnosti měření tvrdosti popř. jiné fluktuace. Další možností ověření této teze může být např. pozorování pomocí TEM nebo podobných zobrazovacích metod. Vhodná naopak není rentgenová difrakce, neboť se předpokládá, že shluky Tb nemají dobře definovanou krystalickou strukturu, atomy Tb jsou v rámci jednoho shluku vůči sobě rozmístěny víceméně náhodně.

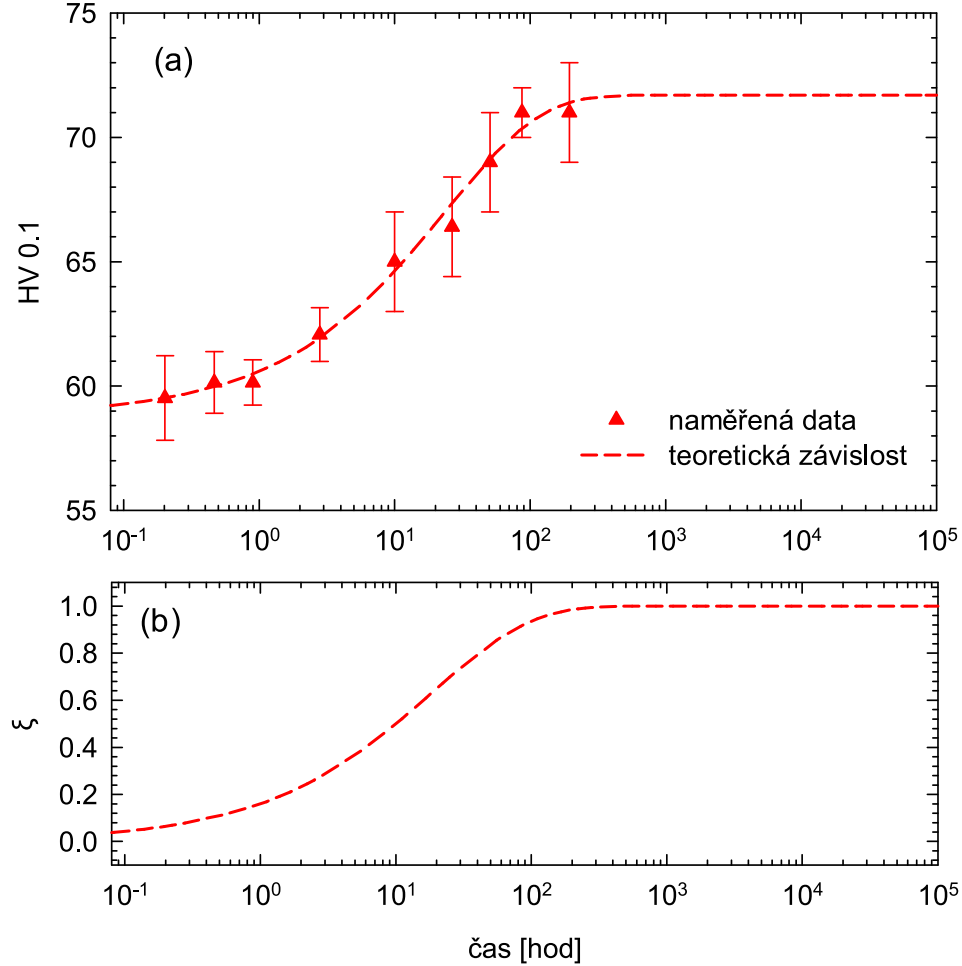
5.3.2 Porovnání s teoretickými modely

Podívejme se nyní podrobněji na procesy, které stárnutí měřeného vzorku způsobují. Velmi pravděpodobnou příčinou tohoto stárnutí je shlukování rozpuštěných atomů Tb, které je podporováno vakancemi navázanými k těmto atomům. Rozpustnost Tb v Mg prudce klesá se snižující se teplotou, tudíž zakalením homogenizovaného vzorku dostaneme silně přesycený tuhý roztok.

Na obr. 5.12 je znázorněn růst tvrdosti s časem v důsledku přirozeného stárnutí vzorků Mg15Gd a Mg13Tb. Obr. 5.12 obsahuje jak naměřená data znázorněná na obr. 5.10, tak nová data naměřená na dalším vzorku Mg13Tb podrobenému rozpouštěcímu žíhání a následnému stárnutí na pokojové teplotě s cílem ověřit reprodukovatelnost přirozeného stárnutí v této slitině [8]. Přičemž každý bod je aritmetickým průměrem z deseti hodnot tvrdosti určených během 10 min¹². Hod-

¹²Přesněji řečeno pro jeden čas bylo změřeno 10 hodnot tvrdosti, které jsou aritmetickým průměrem 10 výsledků měření tvrdosti. A teprve z těchto průměrných hodnot tvrdostí se vy-

noty tvrdosti byly takto naměřeny pro takové časy, aby při vynesení naměřených hodnot v závislosti na logaritmu času byly jejich vzdálenosti přibližně stejné.



Obrázek 5.12: a) Růst tvrdosti slitiny Mg13Tb v důsledku přirozeného stárnutí, b) Objemová frakce shluků Tb v závislosti na čase, převzato z [8]

Závislosti na obr. 5.12 mají typický tvar S-křivky odpovídající rozpadu přesyčeného tuhého roztoku¹³ (obr. 2.4) a odpovídají modelu danému rovnicemi (2.18) a (2.14).

$$H_V(t) = H_{V0} + \left[\left(h_{ss} c^{2/3} (1 - \xi)^{2/3} \right)^2 + \left(h_{cl} \left(\frac{c}{N_{cl}} \right)^{1/2} \xi^{1/2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (5.5)$$

$$\xi = 1 - \exp(-\kappa t^n) \quad (5.6)$$

Nafitováním tohoto modelu můžeme získat velikosti parametrů κ , n , h_{ss} a $h_{cl}/(N_{cl})^{1/2}$, které jsou uvedeny v tabulce 5.5.

počítal vážený průměr, který je zanesený v grafu na obr. 5.12.

¹³Je potřeba zdůraznit, že v izotermickém transformačním diagramu samozřejmě následují po zestárnutém materiálu i fáze, kterými jsme se zabývali v sekci 5.2, dochází k tzv. přestárnutí materiálu. Při pokojové teplotě jsou však tyto fáze mimo časovou škálu, na které se pohybujeme, tj. desítky až stovky hodin.

	h_{ss}	$h_{cl}/(N_{cl})^{1/2}$	κ [s ⁻¹]	n
Mg13Tb	360 ± 10	274 ± 6	$1.5 \pm 0.4 \cdot 10^{-5}$	0.6 ± 0.1

Tabulka 5.5: Nafitované hodnoty parametrů S křivky a časové závislosti tvrdosti (převzato z [8])

Hodnota parametru κ je v podstatě rychlostí tvorby shluků a tedy rychlostí stárnutí materiálu. Stárnutí materiálu můžeme považovat za skončené, pokud objemová frakce shluků dosáhne velikosti $\xi = 0.99$ (tj. 99% Tb se nachází ve shlucích), což pro Mg13Tb odpovídá času ≈ 250 hod, tedy době, která je mnohem kratší než pomalu stárnoucí slitiny Mg-Zn (~ 6000 hod) [8].

Pomocí PLS bylo zjištěno, že ihned po zakalení jsou ve vzorku Mg13Tb přítomny vakance (komponenta s intenzitou $15.7 \pm 7\%$ a dobou života 280 ± 15 ps), kdežto pro vzorek vystárnutý při pokojové teplotě je PLS spektrum pouze jednokomponentní s dobou života 225.5 ± 2 ps, odpovídající anihilaci pozitronů v čistém Mg [8].

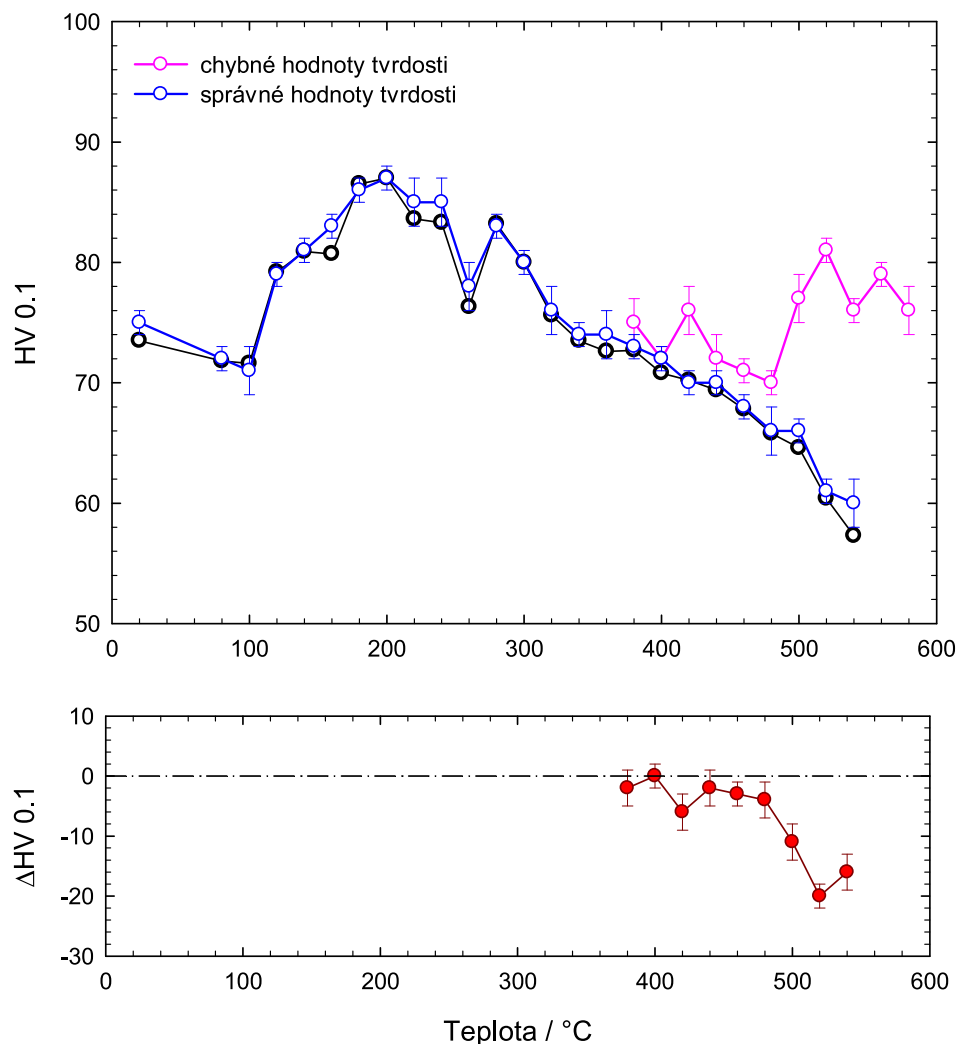
5.4 Chybné výsledky měření zaviněné nesprávnou úpravou vzorku

Jak již bylo uvedeno výše, vzorek pro měření tvrdosti bylo nutné po každém žíhání vyleštit, aby byl vtisk při Vickersově zkoušce tvrdosti snadno k odečtení. Po homogenizaci byla ze vzorku nejprve hrubým broušením odstraněna vrstva oxidu, poté byl vzorek vyleštěn pomocí jemného kotouče, na nějž byla nanášena suspenze s diamantovými zrny o velikosti $2 \mu\text{m}$. Až do teploty 360°C byla vrstva oxidu, která na povrchu vzorku vytvořila v průběhu žíhání, dostatečně tenká, aby mohla být odstraněna pouze použitím kotouče s diamantovou suspenzí. Pro vyšší teploty však k odstranění oxidu bylo nutné použít hrubější kotouč a teprve potom byl vzorek vyleštěn jako dříve.

Tato změna postupu úpravy však způsobila umělé vytvrzení vzorku, na obr. 5.13 znázorněné růžovou závislostí. K této chybě se přišlo až posléze pomocí měření ostatními metodami, kde výskyt žádné fáze s vytvrzujícími účinky pro teploty vyšší než 400°C nebyl pozorován. Proto byla změřena tvrdost nového vzorku. Ten byl vyžíhán stejným způsobem jako vzorek uměle vytvrzený (rychlost 1 K/min) a pro teploty 380°C a vyšší pro něj byla změřena závislost tvrdosti na teplotě. U tohoto nového vzorku již byla vrstva oxidu ostraňována pouze leštěním na nejjemnějším kotouči, aby bylo vyloučeno umělé vytvrzení. Tato nově naměřená závislost má již očekávaný monotónní průběh, který je v souladu s ostatními měřeními.

O tom, že efekt umělého vytvrzení není spojený se změnou vnitřní struktury v průběhu žíhání, ale pouze nesprávnou manipulací zvnějšku, se lze přesvědčit i odečtením hodnot chybné a správné tvrdosti (obr. 5.13). Narozdíl od rozdílu nezestárnutého a zestárnutého materiálu jsou zde hodnoty rozdílu obou tvrdostí víceméně náhodné.

Po zjištění, že během broušení vzorku na hrubších kotoučích může dojít k umělému vytvrzení, byly všechny ostatní vzorky pro účely měření tvrdosti upravovány výhradně leštěním na nejjemnějším kotouči.



Obrázek 5.13: Porovnání správných a chybných hodnot tvrdosti pro rychlost žíhání 1 K/min.

Pro účely měření PLS a DB spekter bylo třeba po vyžíhání vrstvu oxidu ze vzorku odstranit leptáním pomocí kyseliny dusičné (HNO_3). Pro teploty nižší než 400°C byla opět tato vrstva dostatečně tenká a nebyl problém s jejím odstraněním. Pro vyšší teploty však leptáním vyžíhaného vzorku byla jeho tloušťka snížena natolik, že část pozitronů neanihovala v materiálu a unikla pryč. Připomeňme, že pravděpodobnost anihilace pozitronu v hloubce x je dána vztahem

$$P(x) = \alpha_+ e^{-\alpha_+ x}, \quad (5.7)$$

kde $1/\alpha_+$ je hloubka vniku a pro Mg je rovna $150 \mu\text{m}$ ¹⁴.

Skutečnost, že ne všechny pozitrony anihilovali ve zdroji (zářič + fólie) nebo ve vzorku měla zásadní vliv na naměřená PLS spektra. Aby při fitování naměřeného spektra nebylo příliš mnoho parametrů volných, obvykle bereme jako neměnné ty parametry, které známe s dostatečnou přesností z jiných měření. Jsou to např.

¹⁴Tj. ve vzorku tlustém 2 mm neanihojuje 1 pozitronu z milionu. Ve vzorku tlustém 1 mm je to však už 1 pozitron z tisíce.

doba života pozitronu v zářiči, doba života pozitronu v defektu, hlavně je to ale intenzita komponenty příslušející anihilaci pozitronů ve zdroji (popř. přímo v zářiči).

Poněvadž všechny pozitrony nejprve interagují s materiálem zdroje a teprve poté vlétají do vzorku, ve kterém prakticky všechny anihilují, intenzita příslušející anihilaci ve zdroji je neměnná, nezávisí na konkrétní struktuře měřeného vzorku. Pokud ovšem část pozitronů projde měřeným vzorkem, aniž by anihilovala, intenzita zdroje již není neměnná a je závislá na tloušťce i struktuře vzorku (parametry které ovlivňují, hloubku vniku $1/\alpha_+$). Taková PLS spektra, u nichž nevíme, kolik by měla být intenzita zdrojové komponenty, není možné rozumně analyzovat a určit z nich případné koncentrace precipitátů ve vzorku ¹⁵.

Přiložíme-li ke ztenčenému vzorku další vzorek homogenizovaného Mg₁₃Tb (tj. vzorek, který má jednokomponentní spektrum), dostáváme již správné hodnoty intenzity zdrojové komponenty. Ovšem výsledná intenzita komponenty od precipitátů charakterizuje výslednou hustotu precipitátů v systému žíhaný vzorek + homogenizovaný vzorek, a proto nemůže být brána jako srovnání k ostatním hodnotám.

Chyba způsobená přílišným ztenčením měřeného vzorku nastala při měření PLS spekter pro rychlost žíhání 1 K/min a teploty 420°C a vyšší. Z ostatních měření nebyl pro tuto rychlost žíhání zjištěn výskyt žádné fáze v této teplotní oblasti. Tato chyba tedy neměla vliv na uvedené výsledky měření.

¹⁵Ponecháme-li při fitování PLS spektra intenzitu zdrojové komponenty stejně jako neznámou intenzitu komponenty příslušející precipitátům jako volné parametry, dojde vzhledem k blízké hodnotě doby života pozitronů pro obě komponenty k jejich „smíšení“, tj. např. dostaneme pro minimum χ^2 intenzitu zdroje 2% a intenzitu precipitátů 40%, což je zjevně chybný údaj.

Závěr

Výsledky studia precipitačních jevů a přirozeného stárnutí slitiny Mg13Tb při pokojové teplotě lze shrnout do následujících bodů:

1. Izochronním žháním homogenizovaného vzorku Mg13Tb vznikají, v pořadí od nejnižší teploty žhání k nejvyšší teplotě žhání, precipitáty fáze β'' (struktura $D0_{19}$), β' (struktura cbco) a β (struktura bcc), což je v souladu se znalostí rozpadové řady slitin Mg-Tb [13].
2. Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS), tj. měření doby života pozitronů (PLS) a měření dopplerovského rozšíření anihilačního peaku (DB), umožňuje přesnější určení teploty žhání, při níž je maximální hustota precipitátů v měřeném vzorku, než měření mikrotvrdosti (HV). Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) umožňuje poměrně přesné určení teploty, při níž se při tvorbě β'' precipitátů uvolňuje nejvíce energie, pomocí této metody však nejsou detekovány precipitáty fáze β' a β , jejichž objemové frakce jsou zřejmě příliš malé, aby mohly být detekovány metodou DSC.
3. Měření tvrdosti podle Vickerse podporuje model růstu fáze β'' , který lze rozdělit na stádium izotropního růstu a stádium anizotropního růstu.
4. Pomocí Kissingerovy metody byly spočteny aktivační energie precipitátů fází β'' , β' a β :
 - Pro fázi β'' :
 - $E = (95 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$ pomocí metody DSC
 - $E = (98 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ pomocí měření DB
 - Pro fázi β' :
 - $E = (135 \pm 75) \text{ kJ mol}^{-1}$ pomocí měření HV
 - $E = (193 \pm 48) \text{ kJ mol}^{-1}$ pomocí měření DB
 - Pro fázi β :
 - $E = (213 \pm 64) \text{ kJ mol}^{-1}$ pomocí měření HV
 - $E = (252 \pm 63) \text{ kJ mol}^{-1}$ pomocí měření DB

Tyto hodnoty jsou v velmi blízké hodnotám aktivačních energií precipitátů vznikajících ve slitině Mg4Tb2Nd [13].

5. Pomocí měření tvrdosti podle Vickerse bylo zkoumáno přirozené stárnutí homogenizovaného vzorku Mg13Tb, které lze vysvětlit shlukováním atomů

Tb, usnadňovaném vakancemi, vázanými k těmto atomům. Popis přirozeného stárnutí vzorku Mg₁₃Tb je v souladu s modelem izotermického rozpadu přesyceného tuhého roztoku. Přítomnost vakancí v zakaleném vzorku byla prokázána pomocí PLS.

6. Přirozené stárnutí vzorku Mg₁₃Tb při pokojové teplotě nemá vliv na teploty maximální hustoty vytvořených precipitátů. Vytvrzení žíhaného vzorku, který byl vystárnutý při pokojové teplotě, fázi β'' je vyšší než vytvrzení stejnou fází u vzorku nevystárnutého. To je zřejmě způsobeno tím, že shluky Tb vzniklé při vystárnutí usnadňují nukleaci precipitátů fáze β'' .
7. Stárnutí vzorku Mg₁₃Tb lze považovat za skončené zhruba po 250 hod, což je mnohem kratší doba než pro pomalu stárnoucí slitiny Mg-Zn (\sim 6000 hod).

Seznam použité literatury

- [1] CALLEN Herbert B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2. vydání. New York: John Wiley & Sons, ©1985. ISBN [0-471-86256-8].
- [2] OBDRŽÁLEK, Jan, VANĚK, Alois. *Termodynamika a molekulová fyzika*. 1. vydání. Ústí nad Labem: Pedagogická fakulta UJEP, 1996. ISBN 80-7044-134-8.
- [3] SPRUŠIL Boris. *Termodynamika pevných látek*. 1. vydání. Praha: SPN, 1971.
- [4] KRATOCHVÍL, Petr, LUKÁČ, Pavel, SPRUŠIL, Boris. *Úvod do fyziky kovů I*. 1. vydání. Praha: SNTL, 1984.
- [5] KISSINGER, Homer E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*. 1957, **29**(11).
- [6] SEDLÁČEK, Vladimír, KRÁLÍK, František, ŠEJNOHA, Roman. *Difusní a precipitační procesy v kovových soustavách*. 1. vydání. Praha: Academia, 1968.
- [7] VLACH, Martin. *Studium precipitačních dějů ve slitinách na bázi Mg resp. Al*. Praha, 2004. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra didaktiky fyziky.
- [8] ČÍŽEK, J., SMOLA, B., STULÍKOVÁ, I., HRUŠKA, P., VLACH M., VLČEK, M., MELIKHOVA, O. a PROCHÁZKA, I., Natural aging of Mg-Gd and Mg-Tb alloys. *Physica status solidi*. duben 2012 odesláno k připomínkování.
- [9] STÍBAL, Adam. *Fázové transformace ve slitinách Mg-Gd*. Praha, 2011. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Kabinet výuky obecné fyziky.
- [10] BROŽ, Jaromír, ROSKOVEC, Vladimír, VALOUCH, Miroslav. *Fyzikální a matematické tabulky*. 1. vydání. Praha: SNTL, 1980.
- [11] BOUCNÍK, Pavel, ČECH, Jaroslav a Ivo JUŘIČKA. Použití hořčkových slitin ve slévárenství. 5. *Medzinárodná konferencia CO-MAT-TECH., Trnava, 14.10. - 15.10. 1997*. Dostupné z:
www.explat.cz/files/pouziti_mg_slitin_ve_slevarenstvi.pdf
- [12] *Wikipedia: the free encyclopedia* [23. 5. 2012]. Dostupné z:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium>
- [13] SMOLA, B., STULÍKOVÁ, I., ČERNÁ, J., ČÍŽEK, J. a M. VLACH. Phase transformations in MgTbNd alloy. *Physica status solidi (A)*. 2011, **208**(12). DOI 10.1002/pssa.201127296

- [14] PÍŠEK, František. *Nauka o materiálu II: 1. svazek*. 1. vydání. Praha: NČAV, 1959.
- [15] ŽALUDOVÁ, Naďa. *Studium precipitačních dějů ve slitinách na bázi Mg resp. Al*. Praha, 2004. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra didaktiky fyziky.
- [16] MORDIKE, B. L. Creep-resistant Magnesium Alloys. *Materials Science and Engineering*. 2002, **A324**.
- [17] ČÍŽEK, Jakub. Měření doby života pozitronů a jeho využití při studiu kovových materiálů. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. 1999, **44**(3).
- [18] ČÍŽEK, J., PROCHÁZKA, I., SMOLA B., STULÍKOVÁ I., KUŽEL R., MATĚJ Z. a V. CHERKASKA. Thermal development of microstructure and precipitation effects in Mg–10wt%Gd alloy. *Physica status solidi (A)*. 2006, **203**(3). DOI 10.1002/pssa.200521483
- [19] LUKÁČ, František. *Investigation of defects in Fe₃Al - based alloys by positron annihilation spectroscopy*. Praha, 2011. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky nízkých teplot.
- [20] ČÍŽEK, J., VLČEK, M., PROCHÁZKA I. Digital spectrometer for coincidence measurement of Doppler broadening of positron annihilation radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2010, **A 623**, str 982-994.

Seznam použitých zkratek

- bcc - prostorově centrovaná kubická mřížka, body-centered cubic lattice
CDB - koincidenční měření dopplerovského rozšíření, Coincidence Doppler Broadening
cph - hexagonální (šesterečná) mřížka s nejtěsnějším uspořádáním, close-packed hexagonal lattice
DB - měření dopplerovského rozšíření, Doppler Broadening
DSC - diferenční skenovací kalorimetrie, Differential Scanning Calorimetry
fcc - plošně centrovaná kubická mřížka, face-centered cubic lattice
FWHM - pološířka rozdělovací funkce, Full width at half maximum
G-P zóny - Gunier-Prestonovy zóny
HV - tvrdost podle Vickerse, též mikrotvrdost, měření tvrdosti podle Vickerse (mikrotvrdosti)
PLS - měření dob života pozitronů, Positron Lifetime Spectroscopy
PAS - pozitronová anihilační spektroskopie, Positron Annihilation Spectroscopy
RE - vzácné zeminy, Rare Earths