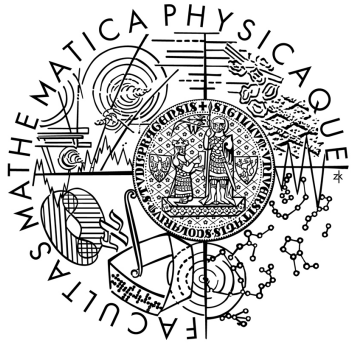
Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Tomáš Vlasák

Studium teplotní stability Mg-slitin zpevněných kvazikrystalickou fází

Katedra fyziky nízkých teplot

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2015

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval 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 20. 5. 2015

Tímto bych chtěl poděkovat doc. Mgr. Jakubovi Čížkovi, Ph.D. za vedení mé bakalářské práce, pomoc při řešení problémů, trpělivý přístup, za pomoc při měření, zpracování a interpretaci dat a poskytnutí cenných rad.
Dále patří mé poděkování mým nejbližším za podporu nejen ve studiu.

Název práce: Studium teplotní stability Mg-slitin zpevněných kvazikrystalickou fází

Autor: Tomáš Vlasák

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D., Katedra fyziky nízkých teplot

Abstrakt: Tato bakalářská práce se zabývá teplotní stabilitou ikosahedrální fáze v slitinách Mg-Zn-Y. Ke studiu tohoto jevu byly připraveny vzorky slitiny Mg-3.5Y-35Zn, které byly poté deformovány za dvou různých teplot zpracovány za zvýšených teplot metodou ECAP.
Fáze ve studovaných vzorcích byly charakterizovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie a spektroskopie charakteristického Rentgenova záření (metody EDX). Zpevňující účinky ikosahedrální fáze byly zkoumány měřením Vickersovy tvrdosti vzorků. Teploty, při kterých dochází k precipitaci a rozpouštění fází, byly studovány diferenční skenovací kalorimetrií. Nakonec bylo prozkoumáno zotavování defektů s rostoucí teplotou měřením dob života pozitronů. Aby mohly být identifikovány chemické prvky obklopující dislokace, byla provedena koincidenční měření Dopplerovského rozšíření anihilačního píku.
Získané výsledky jsou následující. Lamely ikosahedrální fáze jsou ve slitině Mg-3.5Y-35Zn stabilní až k teplotám 350 °C, za vyšších teplot se rozpouští v matrici. Zotavování dislokací v teplotním intervalu 140°C až 260°C vede k poklesu tvrdosti slitiny zpracované metodou ECAP. Koncentrace zinku a yttria nejsou zvýšené v blízkosti dislokací a hustota dislokací ve slitině vyžíhané na 300 °C poklesne pod $0,5 \cdot 10^{13}$ m^{-2}.

Klíčová slova: hořčíkové slitiny, kvazikrystaly, ikosahedrální fáze, pozitronová anihilace

Title: Study of thermal stability of Mg-alloys strengthened by quasicrystalline phase

Author: Tomáš Vlasák

Department: Department of Low Temperature Physics

Supervisor: doc. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D., Department of Low Temperature Physics

Abstract: This bachelor thesis deals with thermal stability of icosahedral phase in Mg-Zn-Y alloys. To study this phenomenon, samples of Mg-3.5Y-35Zn alloy were prepared and equal channel angular pressing method (ECAP) performed at two different temperatures was used to refine their microstructure.
Phases in the samples were characterised by scanning electron microscopy and

energy-dispersive X-ray spectroscopy. Strengthening effect of icosahedral phase (I-phase) with quasicrystalline structure was examined by measuring Vickers hardness of the samples. Temperatures at which precipitation and dissolution of various phases occur were studied by differential scanning calorimetry. Finally, defect recovery with increasing temperature was investigated by means of positron annihilation lifetime measurement. To identify chemical elements surrounding dislocations coincidence measurements of Doppler broadening of annihilation peak were conducted.
Obtained results are as follows. Icosahedral dendritic structures are stable in Mg-3.5Y-35Zn alloy at temperatures up to 350 °C, at higher temperatures they are dissolved in the matrix. Recovery of dislocations takes place in the temperature range from 140 °C to 260 °C and leads to decrease in strength of the alloy processed by ECAP. Concentrations of zinc and yttrium are not enhanced in the vicinity of dislocations and dislocation density in the alloy annealed at 300 °C fell below $0,5 \cdot 10^{13}\ \mathrm{m}^{-2}$.

Keywords: magnesium alloys, quasicrystals, icosahedral phase, positron annihilation

Obsah

Úvod **2**

1 Hořčíkové slitiny a kvazikrystaly **3**
1.1 Hořčíkové slitiny . . . 3
1.2 Kvazikrystaly . . . 3
1.3 Mg-Zn-Y slitiny . . . 6
1.4 Ikosahedrální fáze . . . 9
1.5 Měření Vickersovy tvrdosti . . . 10
1.6 Zpracování metodou ECAP . . . 11
1.7 Rastrovací elektronová mikroskopie . . . 12
1.8 Diferenční skenovací kalorimetrie . . . 13

2 Pozitronová anihilační spektroskopie **14**
2.1 Pozitron . . . 14
2.2 Zdroje pozitronů . . . 14
2.3 Interakce pozitronu s látkou . . . 15
2.4 Anihilace delokalizovaného pozitronu . . . 16
2.5 Použití pozitronové anihilace . . . 18
2.6 Záchyt pozitronu . . . 18
2.7 Experimentální uspořádání . . . 19
2.8 Záchytový model . . . 20
2.9 Spektrum doby života pozitronů . . . 21
2.10 Měření Dopplerovského rozšíření . . . 22

3 Experimentální část **23**
3.1 Experimentální metody . . . 23
3.2 Charakterizace vzorků . . . 23
3.3 Teplotní stabilita fáze I . . . 24
3.4 Měření Vickersovy tvrdosti . . . 32
3.5 Zotavení defektů . . . 36
3.6 Chemické okolí defektů . . . 40

Závěr **44**

Seznam použité literatury **45**

Úvod

Předkládaná bakalářská práce se věnuje studiu teplotní stability slitin Mg-Zn-Y zpevněných kvazikrystalickou fází. Motivace pro studium takových materiálů je následující. Samotné kvazikrystaly jsou sice příliš křehké, ovšem pokud vzniknou kvazikrystalické částice ve slitině, značně zvyšují její tvrdost. Hořčíkové slitiny mají navíc tu výhodu, že jsou velmi lehké. Používají se proto v současné době hojně v automobilovém a leteckém průmyslu.

První dvě kapitoly bakalářské práce mají rešeršní charakter. Úvodní kapitola seznamuje čtenáře nejprve obecně s hořčíkovými slitinami a poté s objevem a studiem v oblasti kvazikrystalů. Dále je v ní věnována pozornost konkrétní diskuzi kvazikrystalické fáze ve slitinách Mg-Zn-Y. Citovány jsou nejvýznamnější zjištění v této oblasti ze současné vědecké literatury. Kapitola je doplněna základními informacemi o metodě ECAP, kterou byly vzorky slitiny zpracovány a některých metodách použitých v experimentální části práce.

Druhá kapitola se zabývá pozitronovou anihilační spektroskopií jako významnou experimentální technikou používanou pro studium defektů v pevných látkách. Kromě teoretických základů a principů měření doby života pozitronů je vyloženo i experimentální uspořádání a nastíněny principy metody koincidenčního měření Dopplerovského rozšíření anihilačního píku.

Poslední kapitola je věnována shrnutí a diskuzi naměřených dat. Úvod kapitoly obsahuje informace o způsobu přípravy použitých vzorků a konkrétních parametrech měření. Nejprve je provedena charakterizace zkoumaných slitin za použití dat získaných z rastrovací elektronové mikroskopie, rentgenové spektroskopie a rentgenové fluorescenční spektroskopie. Poté jsou uvedeny výsledky zkoumání teplotní stability slitiny diferenční skenovací kalorimetrií. Dále je zkoumána mikrotvrdost slitin zpracovaných metodou ECAP. Na závěr jsou zkoumány defekty v materiálu vzniklé ECAP deformací a jejich zotavení metodami pozitronové anihilace.

Kapitola 1

Hořčíkové slitiny a kvazikrystaly

1.1 Hořčíkové slitiny

Hořčík krystaluje v hexagonální mřížce. Jde o nejlehčí z konstrukčních kovů (hustota $\rho = 1,738\mathrm{g} \cdot \mathrm{cm}^{-3}$), který je navíc velmi dobře dostupný. Mezi jeho nevýhody patří to, že je špatně tvárný za nízkých teplot, při vyšších teplotách je vysoce reaktivní (jeho styk s vodní párou vede k explozi), tudíž je jeho zpracování obtížné a náročné pro plnění bezpečnostních a ekologických požadavků.

Pro praktické účely mají tedy význam hlavně hořčíkové slitiny, které díky svým příznivým vlastnostem, jako je například nízká hustota, našly uplatnění zejména v leteckém průmyslu. K výrobě hořčíkových slitin se využívá více než třetina surového hořčíku. Přehled některých duálních slitin hořčíku s jejich vlastnostmi je uveden v tabulce 1.1. Obecně mají tyto slitiny nízkou hustotu, vykazují menší pokles pevnosti s růstem teploty než hliníkové slitiny, jsou schopny velmi dobře tlumit vibrace, mají relativně velmi vysokou měrnou tepelnou kapacitu a elektrickou vodivost. Z hlediska technických aplikací může být důležitá skutečnost, že mají vysokou měrnou tuhost v ohybu. To zvyšuje jejich odolnost proti vybočení při namáhání na vzpěr. [23], [6]

1.2 Kvazikrystaly

Kvazikrystaly byly objeveny v osmdesátých letech minulého století Danem Shechtmanem. V roce 2011 byla Danovi Shechtmanovi za tento objev udělena Nobelova cena za chemii. Kvazikrystaly jsou struktury s dalekodosahovým uspořádáním tvořené z dvou nebo více stavebních jednotek s pětičetnou, sedmičetnou, desetičetnou atd. osou symetrie. Nemají tedy na rozdíl od krystalů plnou translační symetrii. Přesto jsou body na jejich difrakčních snímcích stejně jasné jako body na difrakčních snímcích krystalů a mohou při správné orientaci kvazikrystalu vůči proudu elektronů vykazovat například desetičetnou osu symetrie. [3]

Shechtman pozoroval kvazikrystalickou fázi u zrnek o velikosti až $2\,\mu$m rychle zchlazených slitin hliníku s manganem, železem a chromem s ikosahedrální bodovou grupou symetrie $m\overline{3}\overline{5}$. Difrakcí na mnoha různých objemových částech těchto zrn zjistil, že celá tato zrna vykazují dalekodosahové orientační uspořádání. Základní krystalografie přitom říkala, že pětičetné osy symetrie jsou nekonzistentní s translačním uspořádáním a žádné krystaly s pětičetnou osou symetrie by tedy existovat neměly. [2]

Tabulka 1.1: Vlastnosti hořčíkových slitin s různými příměsovými prvky. [6], [11]

příměsový prvek	**vlastnosti slitiny**
Al	zvýšení tvrdosti, pevnosti a kujnosti za pouze mírného zvýšení hustoty
Ca	zlepšení mechanických a tepelných vlastností, snížení povrchového napětí, podpora růstu a zotavení zrn a odporu proti tečení
Ce	zlepšení korozních vlastností, zvýšení schopnosti plastické deformace, ale snížení meze kluzu
Cu	zvýšení pevnosti jak za pokojové teploty, tak za vyšších teplot, ale zhoršení tažnosti a odolnosti vůči korozi
Mn	zvýšení odolnosti vůči korozi ve slané vodě ve slitinách obsahujících hliník
Ni	za pokojové teploty zvýšení meze pevnosti v tahu a meze kluzu, ale zhoršení tažnosti a korozních vlastností
Nd	zlepšení pevnosti
Sr	zlepšení tažnosti ve slitinách s hliníkem a snížení rizika prasknutí při zpracovávání
Sn	zlepšení tažnosti a snížení tendence k prasknutí při zpracování za použití s hliníkem
Y	zlepšení pevnosti a tečení za vyšších teplot při kombinaci s jinými kovy vzácných zemin
Zn	zlepšení korozních vlastností při přidání do hořčíkových slitin s nečistotami železa a niklu

Shechtman dále vyloučil, že je pětičetná osa symetrie na difrakčním diagramu způsobena shlukem pěti „dvojčat“, což bylo pozorováno již dříve. Potvrdil tak, že kvazikrystaly jako uspořádané struktury bez translační symetrie existují. Jeho články na dané téma ale byly editory vědeckých časopisů okamžitě zamítány. Po konzultacích s I. Blechem, D. Gratiasem a J. W. Cahnem sepsali společně článek, který byl nakonec v roce 1984 přijat do časopisu *Physical Review Letters*.

Jejich práce ani poté nebyla vědeckou komunitou okamžitě přijata a byla mnohými nejenom odmítnuta, ale navíc otevřeně zesměšňována. Mezi hlavní odpůrce kvazikrystalů patřil zejména americký chemik a biochemik Linus Pauling, který vedl proti této myšlence ostrou kampaň a s nímž vedl na dané téma Shechtman až do Paulingovy smrti spory. [9]

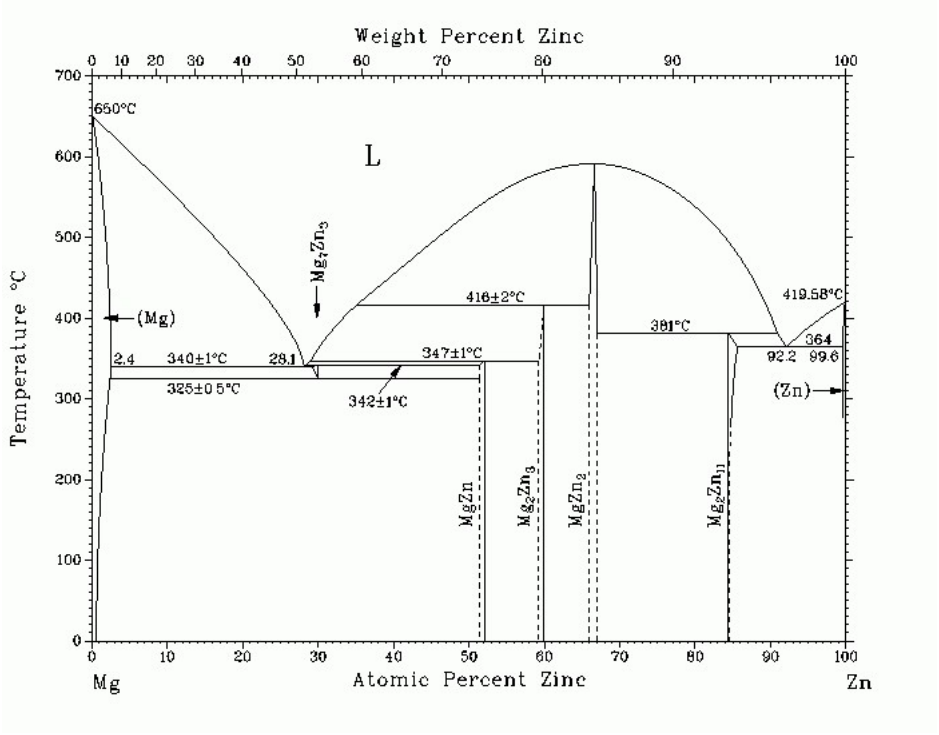
Na základě práce Shechtmana a jeho týmu byli ale brzy schopni další vědci připravit podobné kvazikrystaly, nejprve rovněž s ikosahedrální symetrií. Ke slitině $Al_{86}Mn_{14}$ tedy přibyly další, mezi něž patří například $Al_{86}Fe_{14}$, $Al_{85}Cr_{15}$ a $Al_{65}Cu_{20}X_{15}$, kde X může představovat Mn, Fe, Cr, V, Ru a Os. Kromě ikosahedrální symetrie byly nalezeny v kvazikrystalických strukturách další typy symetrií neslučitelné s klasickou krystalografií, jako je například osmičetná, desetičetná nebo dvanáctičetná symetrie ve slitinách $Mn_{82}Si_{15}Al_3$, $Al_{65}Cu_{20}Mn_{15}$ a $V_{15}Ni_{10}Si$. Některé kvazikrystaly byly pozorovány již dříve, ovšem díky zažitým základním pravidlům krystalografie měli jejich pozorovatelé za to, že jde o chybu nebo o efekt způsobený krystalickými dvojčaty. [3] [9]

Do dnešního dne byly po celém světě připraveny stovky uměle vytvořených kvazikrystalů. Bylo zjištěno, že kvazikrystaly mají obvykle velkou strukturální stabilitu a jsou odolné vůči korozi, ale jsou křehké a mají malou tepelnou a elektrickou vodivost. Vodivost je v běžném materiálu zajištěna fonony a blochovskými vlnami, které vyplývají z periodicity, jenž kvazikrystalům chybí. Odolnost vůči korozi a nízký koeficient tření lze zase vysvětlit nízkou povrchovou energií. [10]

Ocel zpevněná kvazikrystalickou fází se v současné době využívá pro výrobu tenkých jehel pro speciální operace oka. Díky malé tepelné vodivosti se zkoumá jejich využití jako termoelektrických materiálů, tedy materiálů převádějících teplo v elektřinu. Experimentuje se s jejich využitím pro tepelnou izolaci motorů, výrobu LED diod nebo povrchů pánví. V roce 1992 Mezinárodní krystalografická unie dokonce změnila definice krystalu tak, aby jí odpovídaly i kvazikrystaly. Podle nové definice je krystal jakákoli pevná látka, jejíž difrakční diagram je bodový. [9]

V roce 2009 byl oznámen objev prvního přírodně se vyskytujícího kvazikrystalu. Šlo o nový minerál pojmenovaný ikosahedrit ($Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$) složený z hliníku, mědi a železa, který byl nalezen při zkoumání vzorku uloženém v muzeu *Museo di Storia Naturale* univerzity *Universita degli Studi di Firenze* ve Florencii. Tento vzorek pocházel z meteoritu nalezeném v řece Khatyrka na Čukotce. Po tomto zjištění byla v roce 2011 vyslána expedice, která na Čukotce sesbírala další části khatyrkovského meteoritu, ve kterých byla kvazikrystalická fáze prokázána také. Hypotézou je, že kvazikrystalická fáze v tomto meteoritu vznikla během rychlého zchlazení po zahřátí na teplotu $(1100 - 1500)\,\mathrm{K}$ v důsledku kolize s jiným tělesem ve volném vesmíru před $4,5$ miliony let (tedy v době formování sluneční soustavy).

Teprve v tomto kalendářním roce byl oznámen objev druhého přírodního kvazikrystalu $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ s dekagonální symetrií v tom samém meteoritu. Měření



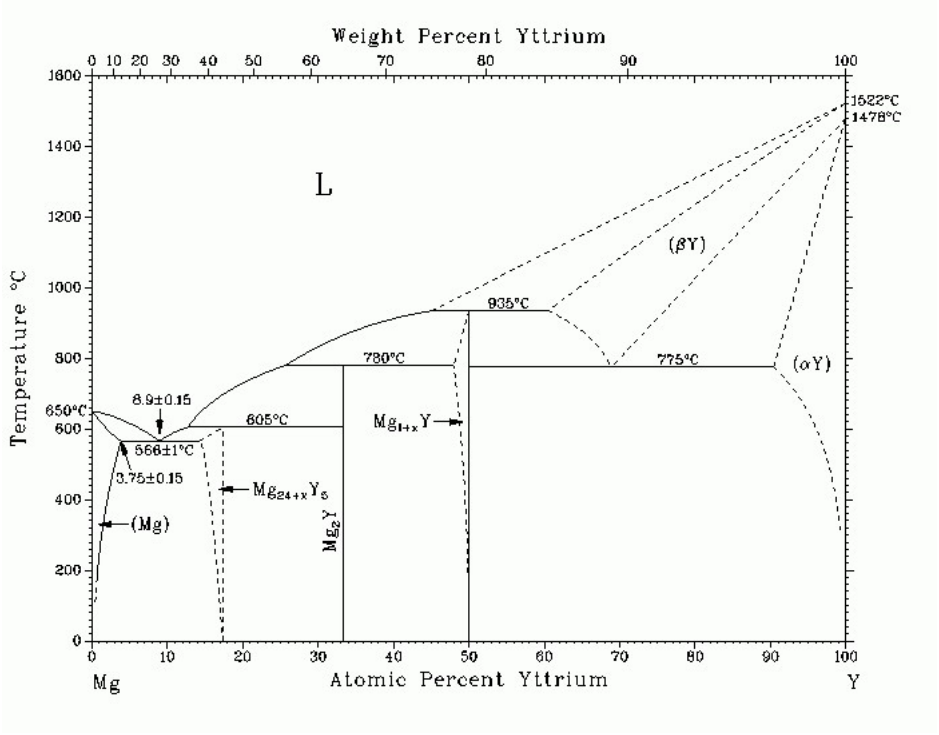
Obrázek 1.1: Fázový diagram systému Mg-Zn. Převzato z [32].

potvrdila, že tato dodekagonální kvazikrystalická struktura je stabilní v rozmezí teplot $(1120 - 1200)$ K (za standardního tlaku), což dle studie odpovídá teorii vzniku kvazikrystalů v meteoritu rychlým zchlazením po srážce s jiným vesmírným tělesem. Ikosahedrální kvazikrystalická struktura je oproti tomu stabilní i za standardních podmínek. Z dalšího zkoumání vzorku vyplynulo, že náraz tělesa do meteoritu způsobil v některých jeho částech tlak až $(5-10)$ GPa. Tyto skutečnosti by po bližším prozkoumání mohly vést dle autorů k významným výsledkům při studiu kvazikrystalů. [21]

1.3 Mg-Zn-Y slitiny

Nerovnovážné procesy multikomponentních kovových slitin mohou stát za vznikem nejrůznějších krystalových struktur, které těmto slitinám dávají jedinečné mechanické a tepelné vlastnosti. Hořčíkové slitiny jsou v tomto ohledu zejména zajímavé, neboť v závislosti na podmínkách při tomto způsobu zpracování vytvářejí velké množství krystalických, kvazikrystalických, nanokrystalických a amorfních fází. Kvazikrystalická fáze může být v určitých systémech připravena metodami využívajícími rychlé tuhnutí. Zatímco binární slitiny s hořčíkem jsou dobře prozkoumané a používané, ternární hořčíkové slitiny s těmito fázemi byly poprvé připraveny a studovány teprve relativně nedávno. Fázové diagramy pro duální slitiny Mg-Zn a Mg-Y jsou na obrázcích 1.1 a 1.2.

Po objevu kvazikrystalů byla kvazikrystalická ikosahedrální fáze nalezena ve slitinách hořčíku Mg-Zn-Al a Mg-Cu-Al. První slitina Mg-Zn-Y ($76,2$ at%Mg, $16,7$ at%Y a $7,1$ at%Zn) s ikosahedrální fází byla připravena v roce 1993 [12]. Bylo zjištěno, že se tato fáze tvoří v slitinách typu Mg-Zn-MM, kde MM může



Obrázek 1.2: Fázový diagram systému Mg-Y. Převzato z [32].

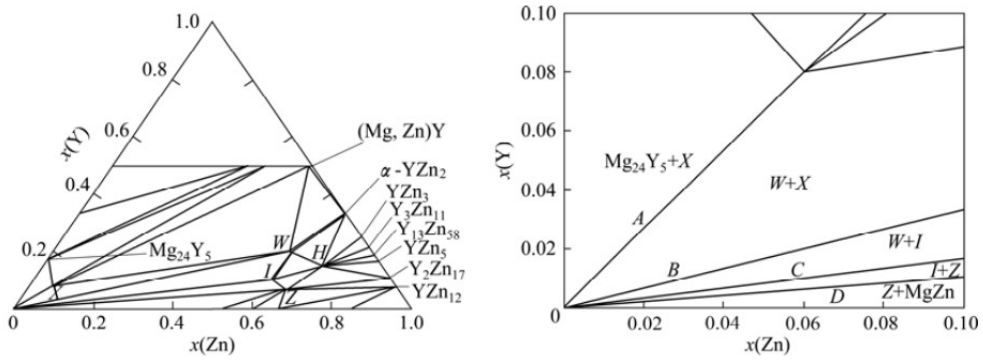
představovat yttrium, neodym, gadolinium, dysprosium, lanthan, praseodym, terbium a cer.

V slitinách Mg-Zn-Y jsou pozorovány kvazikrystalické fáze s ikosahedrální a dekagonální symetrií, nanokrystalické fáze a bcc (prostorově centrované) a fcc (plošně centrované) fáze. Z výsledků různých autorů (např. [16], [17], [18]) vyplývá, že formování fází značně závisí zejména na poměru zinku a yttria ve slitině. Obecně se dá taktéž říci, že zirkonium nemá příliš velký vliv na fáze ve slitině, takže slitiny Mg-Zn-Y-Zr mají stejné rovnovážné fáze jako Mg-Zn-Y.

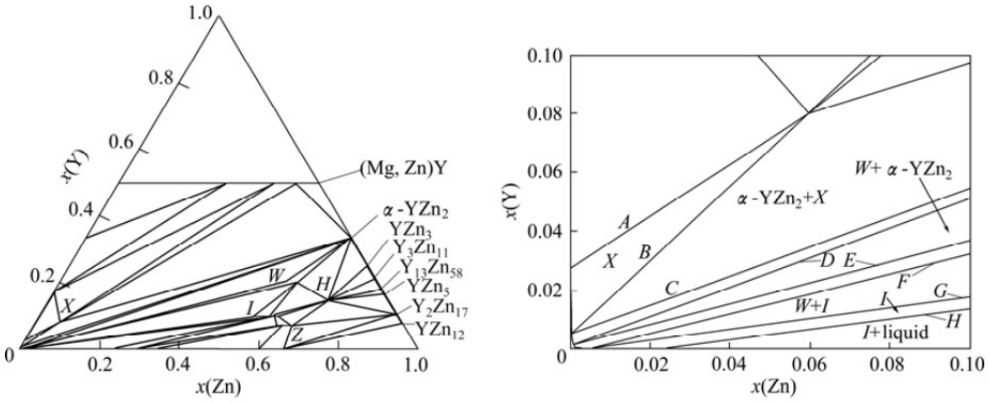
Konkrétně ve složení s vyšším podílem zinku ve slitinách Mg-Zn-Y byly zkoumány ternární fáze: fáze X[1] ($Mg_{12}YZn$), kubická fáze W ($Mg_3Y_2Zn_3$) a ikosahedrální kvazikrystalická fáze I (Mg_3YZn_6). Fáze X byla pozorována ve slitinách s malým poměrem Zn/Y, zatímco fáze W byla častější ve slitinách, ve kterých hmotnostní poměr Zn/Y narostl nad $0,85$. Pokud je poměr Zn/Y vyšší než $4,38$ (za uvážení, že část zinku byla rozpuštěna v hořčíkové matici), hlavní fází je fáze ikosahedrální. Ikosahedrální fáze se společně s fází W tvoří již při poměru Zn/Y mezi $1,10$ až $4,38$.

Podrobnější diagramy zachycující pozorované fáze ve slitinách Mg-Zn-Y v závislosti na molárním poměru zinku a yttria byly sestaveny v práci [18]. Izotermální sekce systému Mg-Zn-Y pro teploty 25 °C a 420 °C jsou na obrázcích 1.3, respektive 1.4.

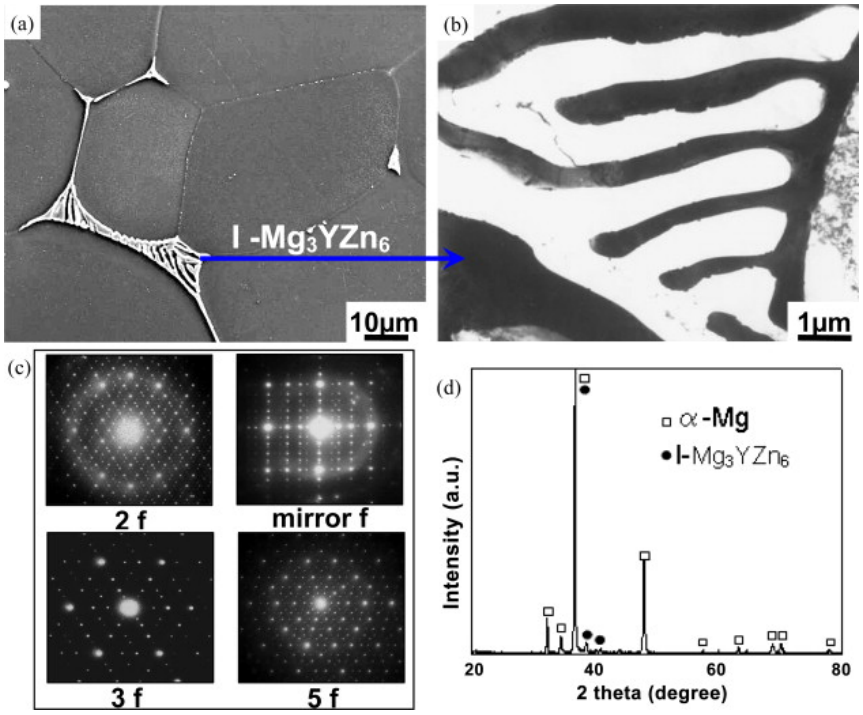
[1]Fáze X je někdy označovaná v literatuře jako fáze Z, přestože v jiných pracích se jako fáze Z označuje fáze $Mg_{28}Y_7Zn_{65}$.



Obrázek 1.3: Ternární diagram systému Mg-Zn-Y pro teplotu 25 °C. Převzato z [18].



Obrázek 1.4: Ternární diagram systému Mg-Zn-Y pro teplotu 420 °C. Převzato z [18].



Obrázek 1.5: Mikrostruktura slitiny Mg–5, 00 Zn–0, 92 Y–0, 16 Zr (wt%) pozorovaná skenovacím elektronovým mikroskopem. Převzato z [13].

1.4 Ikosahedrální fáze

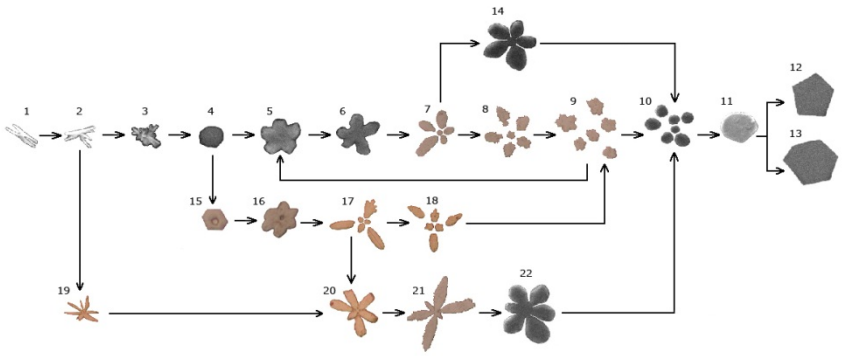
Ikosahedrální kvazikrystalická fáze má v slitinách hliníku vynikající zpevňující účinky. Mimo to mají slitiny zpevněné ikosahedrální fází dobrou tepelnou stabilitu, velký odpor vůči korozi, malý koeficient tření a nízkou povrchovou energii. Za pokojových teplot se jejich mez kluzu pohybuje okolo $(150-450)\,\mathrm{MPa}$ v závislosti na objemovém zlomku ikosahedrální fáze ve slitině. [14]

Ikosahedrální fázi lze pozorovat na snímcích z elektronového mikroskopu ve formě světlejších eutektických dendritických nitek prorůstajících oblasti hořčíkové matrice $\alpha-\mathrm{Mg}$. Příklad takovéhoto snímku pro slitinu Mg–5, 00Zn–0, 92Y–0, 16Zr (wt%) je na obrázcích 1.5 a), b). Na obrázku 1.5 c) je difrakční obrazec s dvojčetnou, trojčetnou a pětičetnou osou symetrie ukazující přítomnost ikosahedrální fáze, obrázek 1.5 d) poté ukazuje difraktogram z oblasti nitek ikosahedrální fáze v matrici $\alpha-\mathrm{Mg}$. [13]

Pozorovat lze i primární částice ikosahedrální fáze s nitkovitými, kruhovými, motýlkovými, mnohoúhelníkovými nebo kytičkovými tvary, v knize [23] bylo popsáno celkem dvacet dva různých tvarů, které jsou načrtnuty na obrázku 1.6. Tvar těchto částic závisí na rychlosti zchlazení při přípravě slitiny. Velikost kvazikrystalů v systémech Mg-Zn-Y narůstá se snižující se rychlostí zchlazení. Mikrotvrdost je přitom vyšší pro slitiny s kvazikrystaly s menšími rozměry.

Při přípravě slitiny je třeba kontrolovat rychlost zchlazení. Při pomalém zchlazení se může tvořit spíše krystalická fáze a při příliš rychlém může být potlačena nukleace a růst kvazikrystalické fáze a může být formována naopak fáze amorfní. V případě hořčíkových slitin jsou ale podmínky pro vznik ikosahedrální fáze splněny při běžném způsobu odlévání. [23]

Ve práci [25] bylo zjištěno, že eutektická reakce nastává při ochlazování tave-



Obrázek 1.6: Morfologie ikosahedrálních kvazikrystalických částic. Převzato z [23].

niny prvně při poklesu teploty na 550 °C. Dochází přitom k ději

$$\mathrm{L} \longrightarrow \alpha\mathrm{-Mg} + \mathrm{Mg_3Zn_3Y_2}, \tag{1.1}$$

kde $\mathrm{Mg_3Zn_3Y_2}$ je W fáze. Eutektické kapsy I fáze/α−Mg se vytvoří při dalším poklesu teploty na 448 °C:

$$\mathrm{L} + \mathrm{W} \longrightarrow \alpha\mathrm{-Mg} + \mathrm{I}. \tag{1.2}$$

Pokud je obsah yttria v tavenině nízký, eutektické kapsy I fáze/α−Mg se mohou tvořit i přímo z taveniny eutektickou reakcí při 400 °C:

$$\mathrm{L} \longrightarrow \alpha\mathrm{-Mg} + \mathrm{I}. \tag{1.3}$$

Při 340 °C se v tavenině vytvoří eutektickou reakcí fáze $\mathrm{Mg_7Zn_3}$:

$$\mathrm{L} \longrightarrow \alpha\mathrm{-Mg} + \mathrm{Mg_7Zn_3}. \tag{1.4}$$

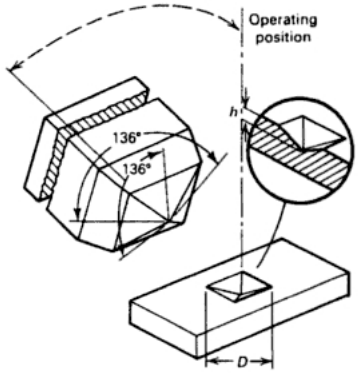
Pokud je obsah yttria v tavenině dostatečně vysoký, nakonec se vytvoří MgZn fáze eutektoidní reakcí při 330 °C:

$$\mathrm{Mg_7Zn_3} \longrightarrow \alpha\mathrm{-Mg} + \mathrm{MgZn}. \tag{1.5}$$

Růst kvazikrystalických částic a jejich vývoj v složitější tvary může být podpořena přítomností částic dalších komponent slitiny. Práce [24] například zkoumá vliv přítomnosti ceru ve slitinách Mg-Zn-Y na velikost a morfologii kvazikrystalických částic. Zatímco malé množství ceru (0, 2 at.%) nemělo vliv, při přidání většího množství (0, 8 at.%) počet ikosahedrálních částic narostl, ale jednotlivé částice se zmenšily. Při obsahu ceru 1, 0 at.% se velikost kvazikrystalických částic zdvojnásobila a tyto částice nabyly kytičkovitého tvaru s pěti nebo šesti lístky. Z měření mikrotvrdosti navíc vyplynulo, že se vzrůstajícím množstvím kvazikrystalických částic roste tvrdost slitiny.

1.5 Měření Vickersovy tvrdosti

Existuje několik typů zkoušek na tvrdost poskytující informaci o odporu materiálu proti deformaci. Tyto zkoušky dávají různé hodnoty tvrdosti a tyto hodnoty



Obrázek 1.7: Schéma měření tvrdosti podle Vickerse. Převzato z [19].

mezi sebou nelze nijak přepočítat. Nejpoužívanější zkouškou v laboratořích a pro vědecké účely je tzv. Vickersova zkouška někdy též nazývaná zkouška mikrotvrdosti.

Tato zkouška je založena na vtlačení čtyřbokého diamantového jehlanu s vrcholovým úhlem mezi stěnami 136° do vzorku po dobu deseti sekund s rovnoměrně se zvyšujícím zatížením a interpretaci vtisku. Schéma přístroje pro měření je na obrázku 1.7. Pro správný průběh měření je přitom třeba, aby byl povrch vzorku předem vyleštěn a aby vtisky do materiálu byly vzdáleny alespoň o trojnásobek úhlopříčky vtisku.

Po uvolnění hrotu můžeme určit délku obou úhlopříček vtisku a z jejich průměru D určit plochu vtisku S podle vztahu

$$S = \frac{D^2}{2\sin\left(\frac{136°}{2}\right)} \approx \frac{D^2}{1,8544}. \tag{1.6}$$

Hodnota tvrdosti HV je rovna podílu zatěžovací síly F a povrchu vtisku

$$HV = \frac{F}{S} \approx \frac{1,8544F}{D^2} \tag{1.7}$$

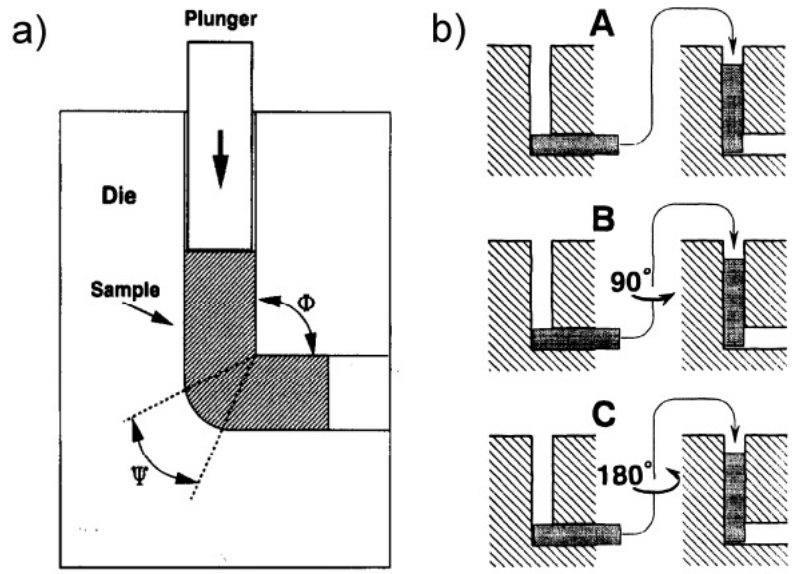
a udává se obvykle v jednotkách $\mathrm{kg \cdot mm^{-2}}$. Měření se označuje různými symboly dle zvoleného zatěžovací síly, jak udává tabulka 1.2.

Tabulka 1.2: Označení měření podle Vickerse dle zvolené zatěžovací síly. [20]

označení	F (N)	označení	F (N)	označení	F (N)
HV 5	49,03	HV 0,2	1,961	HV 0,01	0,09807
HV 10	98,07	HV 0,3	2,942	HV 0,015	0,147
HV 20	196,1	HV 0,5	4,903	HV 0,02	0,1961
HV 30	294,2	HV 1	9,807	HV 0,025	0,2452
HV 50	490,3	HV 2	19,61	HV 0,05	0,49
HV 100	980,7	HV 3	29,42	HV 0,1	0,987

1.6 Zpracování metodou ECAP

Metoda ECAP (z anglického *equal channel angular pressing*, někdy také nazývána ECAE – *equal channel angular extrusion*) je vytlačovací technika vyvinutá v



Obrázek 1.8: Na obrázku a) je schéma formy pro zpracování vzorků metodou ECAP, na obrázku b) je schéma cest A, B, C opakovaného vtlačování do formy. Převzato z [26] a [28].

sedmdesátých a osmdesátých letech, jejíž principem je působení velké smykové plastické deformace vzorku, aniž by se měnil jeho příčný průřez. V devadesátých letech byla dále zdokonalena pro zpracování vzorků se zrny o velikosti řádově nanometr. Hlavním účinkem zpracování touto metodou je mikroskopické zjemnění materiálu.

Vzorky s kruhovým nebo čtvercovým příčným průřezem se pro zpracování metodou ECAP odříznou z kovové tyče. Obvykle mívají délku $(70 - 100)$ mm a jejich průměr nepřesahuje 20 mm. Poté je tento vzorek vtlačen do formy, která je tvořena dvěma kanály většinou skloněnými vůči sobě o úhel Φ (obvykle 90°) s kloubem o poloměru křivosti Ψ (viz. obrázek 1.8 a). Po vytlačení může být celý proces podle potřeby několikrát zopakován, přičemž vzorek může být do formy vtlačen pootočen oproti natočení při předchozím vtlačování.

Běžně používané možnosti natočení vzorku při zpracování metodou ECAP jsou znázorněny na obrázku 1.8 b). Při cestě A se natočení vzorku při novém vtlačování nemění, při cestě B je vzorek před každým dalším protlačením otočen podél své podélné osy o úhel 90° a při cestě C je vzorek před každým dalším protlačením otočen podél své podélné osy o úhel 180°.

Zpracování všemi těmito způsoby vede ke zjemnění velikosti zrn a ke zvýšení pevnosti materiálu. Po několika postupných aplikacích dojde k saturaci a pevnost se již nezvyšuje. V případě potřeby je zpracování metodou ECAP prováděno za zvýšené teploty, a to zvláště v případě zpracování obtížně deformovatelných materiálů. [26], [28]

1.7 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronový mikroskop je přístroj, který k zobrazování vzorku využívá pohyblivý po řádcích se pohybující fokusovaný svazek elektronů. Tyto elektrony

interagují s atomy vzorku a produkují signál, který je mikroskopem detekován. Rastrovací elektronový mikroskop může podle v závislosti na použitém zdroji a průměru fokusovaného svazku primárních elektronů dosáhnout rozlišení řádově okolo jednotek nanometrů.

K zobrazovacím účelům se používají sekundární elektrony emitované atomy vzorku a zpětně odražené elektrony. Intenzita zpětně odražených elektronů totiž závisí na atomovém čísle (tzv. Z-kontrast). Na snímku z rastrovacího elektronového mikroskopu se budou jako světlé jevit oblasti s vyšším středním atomovým číslem, tedy ty tvořené těžšími prvky. Oblasti tvořené lehkými prvky se budou jevit jako tmavé.

Pro přesnou identifikaci složení vzorku se používá charakteristické rentgenové záření emitované vzorkem po interakci s elektronovým svazkem. Elektronový svazek může vyrazit elektron z vnitřní slupky. Nahradí ho poté elektron ze slupky s větší energií. Uvolněná energie se vyzáří v podobě rentgenového záření. Každý prvek má tudíž svoje charakteristické rentgenové spektrum s charakteristickými píky.

1.8 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie je analytická metoda, jejíž podstatou je měření množství tepla potřebného k ohřátí studovaného a referenčního vzorku v závislosti na teplotě, pokud jsou oba vzorky zahřívány konstantní rychlostí. Vzorky musí mít pokud možno konstantní tepelnou kapacitu pro široký obor teplot. Tato metoda je velmi vhodná pro studium fázových přechodů, neboť při precipitaci nebo rozpuštění fází dochází k uvolnění nebo absorpci tepla.

Kapitola 2

Pozitronová anihilační spektroskopie

Principem pozitronové anihilační spektroskopie je interakce termalizovaných pozitronů s látkou. Pozitronovou anihilační spektroskopii je možné použít pro studium defektů v materiálu, jejichž velikost je pod rozlišovací schopností elektronové mikroskopie. Umožňuje identifikaci různých druhů defektů přítomných ve zkoumaném materiálu a určení jejich hustoty. Počátek využití pozitronové anihilační spektroskopie pro materiálový výzkum datujeme do padesátých let minulého století a od té doby zaznamenala tato metoda značný rozmach. Mezi hlavní výhody této metody a důvody její oblíbenosti patří zejména to, že jde o metodu nedestruktivní. Navíc vzorek není třeba pro měření připravovat žádným speciálním způsobem. Svůj podíl hraje také to, že pro pozitronovou anihilační spektroskopii potřebné experimentální vybavení je relativně nenákladné a v současné době komerčně dostupné. [1]

2.1 Pozitron

Pozitron je antičástice k elektronu. Je to elementární částice o hmotnosti $m_0 = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg, nábojem $q = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C a spinem $\frac{1}{2}$. Existence pozitronu byla předpovězena v roce 1928 britských teoretickým fyzikem Paulem Diracem při budování relativistické kvantové teorie elektronu. Tato předpověď byla experimentálně potvrzena roku 1932 amerických experimentálním fyzikem Carlem Andersonem při pozorování průchodu kosmického záření bublinovou komorou. Aby vyloučil, že namísto pozitronu zachytil stopu opačným směrem nalétávajícího elektronu, vložil pozitronu do cesty šest milimetrů tlustý ocelový plát, který dráhu částice zakřivil, z čehož bylo možné jednoznačně určit směr příletu částice.

2.2 Zdroje pozitronů

Jako zdroj pozitronů mohou sloužit radioizotopy, jejichž jádra se rozpadají β^+ rozpadem podle následující rovnice:

$$^{\mathrm{A}}_{\mathrm{Z}}\mathrm{X} \longrightarrow {}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{Z}-1}\mathrm{Y} + e^+ + \nu_e, \tag{2.1}$$

ve které e^+ značí pozitron a ν_e elektronové neutrino. Spektrum kinetických energií takto vzniklých pozitronů je spojité.

Pro potřeby pozitronové anihilační spektroskopie se jako zdroj pozitronů nejčastěji využívá radioizotop $^{22}_{11}$Na. Tento izotop má poločas rozpadu $2,6$ roku, může být použit jako zdroj pozitronů zhruba těchto $2,6$ let, dokud jeho aktivita nepoklesne na polovinu. Sodík 22 se ve formě roztoku soli ^{22}NaCl nanese na tenkou folii (tloušťka několik μm), nechá odpařit a překryje druhou folií. Vzorek se ve dvou exemplářích umístí na obě strany, přičemž je třeba vhodně zvolit jeho tvar a tloušťku tak, aby pozitrony anihilovaly převážně ve vzorku a neunikly mimo.

Při rozpadu sodíku ^{22}Na dojde k vyzáření tzv. startovního fotonu. Toto proběhne v řádech pikosekund po emisi pozitronu. Foton lze identifikovat na základě toho, že má energii 1274 keV.

Ve větších výzkumných zařízeních lze vytvořit paprsky o větší intenzitě, až 10^{12} pozitronů za sekundu. Děje se tak na principu generování pozitron-elektronových párů za použití vysokoenergetických gamma paprsků vytvořených jadernými reaktory, urychlovači částic nebo elektronovými lasery.

V obou případech je spektrum kinetických energií pozitronů spojité a jejich energie se pohybuje v řádech stovek keV. Aktivita zářiče v laboratoři na Katedře fyziky nízkých teplot je v řádu jednotek MBq a střední energie produkovaných pozitronů se pohybuje okolo 270 keV. [8]

2.3 Interakce pozitronu s látkou

Když energetické pozitrony vyzářené radioaktivním zářičem vstoupí do pevné látky, nejprve se zpomalí na termální energii, tedy při pokojové teplotě zhruba $0,039$ eV. Čas potřebný k tomuto zpomalení se pohybuje v řádu pikosekund. Mechanismus, jakým pozitron ztrácí energii, závisí na jeho počáteční energii, ve všech případech ale platí, že čas potřebný k termalizaci je mnohem menší než doba života pozitronu v materiálu. Procesy ztráty energie jsou následující:

- pozitron při srážkách excituje vnitřní elektrony materiálu, tento proces dominuje při energiích pozitronu nad 100 keV,
- pozitron excituje vodivostní nebo valenční elektrony, tento proces nastává při energiích pozitronu nad 1 eV,
- pozitron se rozptyluje na fononech, tento proces nastává při energiích pozitronu v řádech zlomků elektronvoltu.

Hustota pravděpodobnosti, že pozitron vyzářený zářičem se spojitým spektrem energií a střední hodnotou energie v řádu stovek keV během termalizačního procesu doputuje do vzdálenosti x od povrchu, má exponenciální průběh v závislosti na x:

$$P(x) = \alpha \mathrm{e}^{-\alpha x}. \tag{2.2}$$

Konstantu α lze určit pomocí empirického vztahu pro střední hloubku průniku $\frac{1}{\alpha}$ v závislosti na hustotě materiálu ρ a maximální kinetickou energii pozitronů emitovaných zářičem E_{max}, který lze vyjádřit vzorcem

$$\frac{1}{\alpha}\,[\mathrm{cm}] \simeq \frac{E_{max}^{1,4}\,[\mathrm{MeV}]}{16\rho\,[\mathrm{g}\cdot\mathrm{cm}^{-3}]}. \tag{2.3}$$

Po dosazení různých hodnot pro hustotu do vztahu (2.3) za uvážení, že maximální energie spektra ^{22}Na je $0,54\,\mathrm{MeV}$, lze určit, že v kovech střední hloubka průniku pozitronů dosahuje řádově až stovek mikrometrů, pozitronová anihilační spektroskopie je tedy metoda vhodná pro objemové studium materiálů (využitím svazků pomalých pozitronů lze však zkoumat též tenké vrstvy a povrchy).

Po termalizaci vykonává pozitron v materiálu přibližně izotropní náhodný difúzní pohyb. Střední dráhu, za kterou se pozitron dostane difúzním pohybem od místa termalizace udává veličina střední difúzní délka L_+, která je dána vztahem

$$L_+ = \sqrt{D_+ \tau_I}, \tag{2.4}$$

ve kterém je τ_I efektivní doba života delokalizovaného pozitronu a D_+ difúzní koeficient, který je nepřímo úměrný odmocnině z teploty a pro pevné látky se jeho velikost pohybuje v rozmezí $(0,1 - 2,0)\,\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$. Pro kovy bez defektů se střední difúzní délka pohybuje v řádech stovek nanometrů, s rostoucí koncentrací defektů v krystalové mříži klesá. [5]

Po nějaké době života v tepelné rovnováze pozitron anihiluje s okolním elektronem nejčastěji v dvě antikolineárně vyzářená gamma kvanta o energii $511\,\mathrm{keV}$, což odpovídá klidové hmotnosti elektronu a pozitronu, méně častěji v tři nebo více. Účinný průřez pro třífotonovou anihilaci je $0,27\,\%$ účinného průřezu pro dvoufotonvou anihilaci. Z kvantové teorie lze určit, že pravděpodobnost vyzáření každého dalšího fotonu od dvou výše se snižuje faktorem $\alpha \approx \frac{1}{137}$. Veličina α je tzv. konstanta jemné struktury definovaná jako $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}$, kde e je elementární náboj, ε_0 permitivita vakua, $\hbar$ redukovaná Planckova konstanta (Diracova konstanta) a c je rychlost světla ve vakuu. Dvoufotonová anihilace tedy převládá. [4]

Čas, za který k této anihilaci dojde, závisí na vlastnostech materiálu, a proto je jedním z měřených veličin. Pohybuje se na škále 100 až 500 pikosekund. Přehled dob života volných pozitronů v některých kovech neobsahujících defekty je shrnut v tabulce 2.1. Dobu života pozitronu můžeme v daném materiálu stanovit měřením času mezi detekcí startovního fotonu z rozpadu sodíku ^{22}Na a fotonu z anihilace. [5]

Tabulka 2.1: Experimentálně určené anihilační rychlosti λ a doby života pozitronů τ ve vybraných kovech, které byly dobře vyžíhány, takže koncentrace defektů v nich je velmi nízká. Data převzata ze zdroje [4]. Chyba měření by neměla přesáhnout $5\,\%$.

	Mg	Al	Cu	Zn	In	Sn	Pb	Bi
$\lambda\,(\mathrm{ns}^{-1})$	4,44	6,13	8,80	6,76	5,08	4,98	5,15	4,27
$\tau\,(\mathrm{ps})$	225	163	114	148	197	201	194	234

2.4 Anihilace delokalizovaného pozitronu

Pro kovový materiál je možné vyjádřit anihilační rychlost delokalizovaného pozitronu λ_B jako

$$\lambda_B = \pi r_e^2 c \widehat{n}_-, \tag{2.5}$$

kde r_e je tzv. klasický Thomsonův poloměr elektronu daný vztahem

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2} \tag{2.6}$$

a efektivní hustota elektronů, kterou pociťuje pozitron $\widehat{n}_-$ je definována jako

$$\widehat{n}_- = \int n_+(\overrightarrow{r}_+) n_-(\overrightarrow{r}_+) \gamma(\overrightarrow{r}) \, \mathrm{d}^3\overrightarrow{r}, \tag{2.7}$$

kde $n_+(\overrightarrow{r}_+)$ je hustota pozitronu, $n_-(\overrightarrow{r}_+)$ je hustota elektronů a zvýšení hustoty elektronů v místě pozitronu díky coulombické interakci vyjadřuje faktor γ.

Doba života delokalizovaného pozitronu λ_B je poté převrácená hodnota anihilační rychlosti:

$$\tau_B = \frac{1}{\lambda_B}. \tag{2.8}$$

Uvažujme nyní, že zkoumáme čistý polykrystalický kovový materiál metodou pozitronové anihilační spektroskopie. Koncentrace defektů bude v tomto materiálu zanedbatelná, takže všechny pozitrony budou anihilovat jako delokalizované se stejnou anihilační rychlostí λ_B. Zvolme jako počátek $t = 0$ okamžik vniknutí pozitronu do materiálu a pravděpodobnost, že v čase t ještě nenastala anihilace jako $n(t)$. Vývoj $n(t)$ v čase se bude řídit diferenciální rovnicí

$$\frac{\mathrm{d}n(t)}{\mathrm{d}t} = -\lambda_B n(t), \tag{2.9}$$

s počáteční podmínkou

$$n(0) = 1, \tag{2.10}$$

jejíž řešení je exponenciální pokles podle vztahu

$$n(t) = \mathrm{e}^{-\lambda_B t}. \tag{2.11}$$

Měříme dobu, za jakou pozitron od svého vniknutí do materiálu zanihiloval. Naměřené ideální spektrum měří pravděpodobnost, že pozitron zanihiloval v časovém intervalu $(t, t + dt)$, čili jeho tvar získáme záporně vzatou časovou derivací $n(t)$. Ideální spektrum by mělo mít tedy dle předchozího odvození tvar

$$\mathcal{S}_{id} = -\frac{\mathrm{d}n(t)}{\mathrm{d}t} = \lambda_B \mathrm{e}^{-\lambda_B t}, \tag{2.12}$$

dobu života pozitronu bychom potom určili jako střední hodnotu tohoto rozdělení. Reálné spektrum, které naměříme při reálném experimentu, ale získáme konvolucí tohoto ideálního rozdělení $\mathcal{S}_{id}(t)$ s rozlišovací funkcí spektrometru $R(t)$ podle vztahu

$$\mathcal{S}(t) = \mathcal{S}_{id} * R(t) + B, \tag{2.13}$$

ve kterém B znační příspěvek ke spektru od náhodných koincidencí, přičemž rozlišovací funkci spektrometru lze často vyjádřit jako sumu dvou až tří funkcí gaussovského typu.

Pro zpracování měření je tedy třeba z experimentálně určeného spektra dekonvolucí výrazu (2.13) získat spektrum ideální $\mathcal{S}_{id}$, které obvykle představuje suma exponenciálních komponent a rozlišovací funkci spektrometru. Statistické zpracování obvykle komplikuje skutečnost, že počet komponent, ze kterých se $\mathcal{S}_{id}$ skládá, není předem znám. Tento počet je omezen nejednoznačností rozkladu a statistikou měření. [5]

2.5 Použití pozitronové anihilace

Pozitronová anihilační spektroskopie již byla použita pro studium široké škály materiálů, jako například kovů, slitin, iontových krystalů, základních polovodičů a polymerů. V poslední době se začaly zkoumat také možnosti využití metod pozitronové anihilační spektroskopie pro studium vlastností povrchů a tekutin. K těmto účelům musí mít ale pozitrony nízkou energii a musí být pokud možno monochromatizovány. Na konci 60. let minulého století bylo zjištěno, že je tato metoda velmi vhodná pro studium elektronové struktury a určování struktury, povahy a koncentrace krystalových defektů. Tyto defekty mají vliv například na mechanické vlastnosti, elektrickou a tepelnou vodivost. Metody pro studium defektů pomocí pozitronové anihilace byly později podrobněji rozpracovány v 70. a 80. letech minulého století. Právě záchytem pozitronu v defektu a jeho vlivem na naměřené spektrum se zabývají další kapitoly. [8], [4]

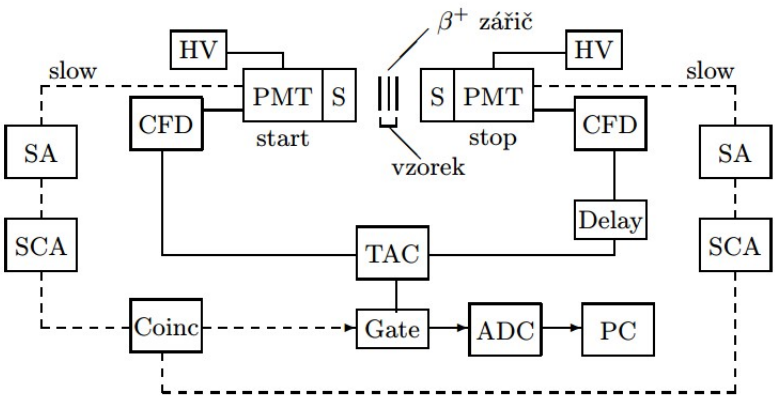
2.6 Záchyt pozitronu

Potenciál pociťovaný pozitronem v materiálu je nižší v defektech představujících volný objem, jako jsou například vakance. Proces, při kterém delokalizovaný pozitron přechází do stavu lokalizovaného v defektu (který může mít nižší vlastní hodnoty energie než delokalizovaný stav), se nazývá záchyt pozitronu v defektu. Záchyt pozitronu je v případě kovů možný ve vakancích, klastrech vakancí, dislokacích, na hranicích zrn a někdy také v precipitátech.

Záchytová centra jsou obvykle tak hluboká, že přechod zpět z lokalizovaného do nelokalizovaného stavu prakticky nenastává a pozitron anihiluje v defektu. Doby života zachycených pozitronů jsou delší než τ_B z důvodu snížené elektronové hustoty v defektu a menšího překryvu hustoty pozitronů s orbitaly vnitřních elektronů. Například pro monovakance (vazebná energie dislokační čáry je v řádech elektronvoltů), menší klastry vakancí a dislokace (vazebná energie v řádu desetin elektronvoltu) se pohybuje okolo $(150 - 300)$ ps a pro dutiny s poloměrem větším než 1 nm je to okolo $(400 - 500)$ ps. Příklad růstu doby života pozitronu se zvyšujícím se počtem klastrů vakancí vypočtený z teoretických modelů udává tabulka (2.2). Anihilace pozitronu ve vakanci se také projeví na naměřeném rozložení hybností při měření Dopplerovského rozšíření, díky nižšímu podílu anihilací s vnitřními elektrony je anihilační fotopík užší. [5], [8]

Tabulka 2.2: Doby života pozitronu zachyceného v klastrech vakancí v křemíku. Veličina $\frac{\lambda_c}{\lambda}$ je poměr anihilační rychlosti pro vnitřní elektrony a celkové anihilační rychlosti. Převzato z práce [7].

systém	τ (ps)	λ_c/λ (%)
bulk	221	2,19
V_1	254	1,48
V_2	299	0,97
V_3	321	0,79
V_4	330	0,72
V_5	355	0,57



Obrázek 2.1: Spektrometr pro měření doby života pozitronů. Převzato z [5].

2.7 Experimentální uspořádání

Schéma spektrometru pro měření doby života pozitronu je na obrázku 2.1. Startovní foton o energii 1274 keV z rozpadu sodíku ^{22}Na je detekován startovním detektorem a stopovací foton 511 keV stopovacím detektorem. Samotný detektor je složen ze scintilátoru (S), který přeměňuje gamma záření na fotony viditelného nebo ultrafialového záření, a optického fotonásobiče (PMT). V scintilátoru gamma záření ztrácí energii fotoelektrickým a Comptonovým jevem, tímto způsobem uvolněné elektrony poté excitují atomy scintilátoru, které při pádu na nižší energetické hladiny vyzařují viditelné nebo ultrafialové záření. Ty se v katodě fotonásobiče přeměňují pomocí vnějšího fotoelektrického jevu na elektrony, které se poté urychlují, dopadají na systém dynod, na kterých se svazek zesílí.

Signál z fotonásobiče se přenáší na diskriminátor konstantní frakce (CFD). V okamžiku, kdy vstupní puls dosáhne určitého zlomku své amplitudy, produkuje diskriminátor konstantní frakce logický časový signál. Diskriminátor konstantní frakce lze nastavit tak, aby pracoval s daným pulsem pouze tehdy, pokud jeho amplituda leží v nastaveném intervalu. Jeden z diskriminátorů je nastaven na energii startovního fotonu 1274keV, druhý na energii anihilačního fotonu 511keV. Časový signál odpovídající anihilačnímu fotonu je zpožděn oproti startovacímu signálu. Konvertor čas/amplituda (TAC) produkuje výstupní signál, který je tomuto zpoždění úměrný a který je po zpracování A/D převodníkem (ADC) uložen v počítači.

Tento systém pracuje s pulzy o šířce několika nanosekund a nazývá se fast-fast. Pro práci se signálem s šířkou řádově stovky nanosekund pracuje pomalá větev v uspořádání fast-slow, která je na obrázku 2.1 vyznačena čerchovanou čárou. Signál z detektoru je v uspořádání fast-slow veden přes integrační obvod s časovou konstantou $\sim 50\ \mu$s na spektroskopický zesilovač (SA) a dále na jednokanálový analyzátor (SCA). Ten provádí přesný energetický výběr pro startovací a stopovací signál. Signál vystoupivší z konvertoru čas-amplituda je poté přijat jen tehdy, pokud mu odpovídá správná energie startovního a stopovacího signálu v pomalé větvi. [5]

2.8 Záchytový model

Uvažujme, že pomocí pozitronové anihilační spektroskopie zkoumáme materiál s náhodně, ale homogenně rozloženými defekty. Předpokládejme přitom, že k záchytu na těchto defektech dochází pouze v případě termalizovaných pozitronů, již zachycené pozitrony se neuvolňují do delokalizovaného stavu a záchyt pozitronu v defektu je limitován účinným průřezem kvantového přechodu.

Označme si pravděpodobnost, že je pozitron v čase t volný jako $n_f(t)$ a pravděpodobnost, že je pozitron v čase t zachycený v defektu jako $n_{1v}(t)$. Pozitron může anihilovat buď jako volný s anihilační rychlostí λ_B nebo zachycený v defektu s anihilační rychlostí λ_{1v}. Pravděpodobnost zachycení volného pozitronu v defektu je dána záchytovou rychlostí K_{1v}.

V rámci konvenčního záchytového modelu pro anihilaci v defektech můžeme tedy řešit následující soustavu diferenciálních rovnic:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}n_f(t)}{\mathrm{d}t} &= -\lambda_B n_f(t) - K_{1v}(t) n_f(t), \\ \frac{\mathrm{d}n_{1v}(t)}{\mathrm{d}t} &= -\lambda_{1v} n_{1v}(t) + K_{1v}(t) n_f(t) \end{aligned} \tag{2.14}$$

s počátečními podmínkami

$$n_{1v}(0) = 0, \qquad n_f(0) = 1. \tag{2.15}$$

Řešením soustavy těchto rovnic (2.14) získáme

$$\begin{aligned} n_f(t) &= e^{-(\lambda_B + K_{1v})t}, \\ n_{1v}(t) &= \frac{K_{1v}}{\lambda_B + K_{1v} - \lambda_{1v}} \left(e^{-\lambda_{1v} t} - e^{-(\lambda_B + K_{1v})t} \right). \end{aligned} \tag{2.16}$$

Toto řešení (2.16) lze porovnat s tvarem ideálního spektra ve tvaru

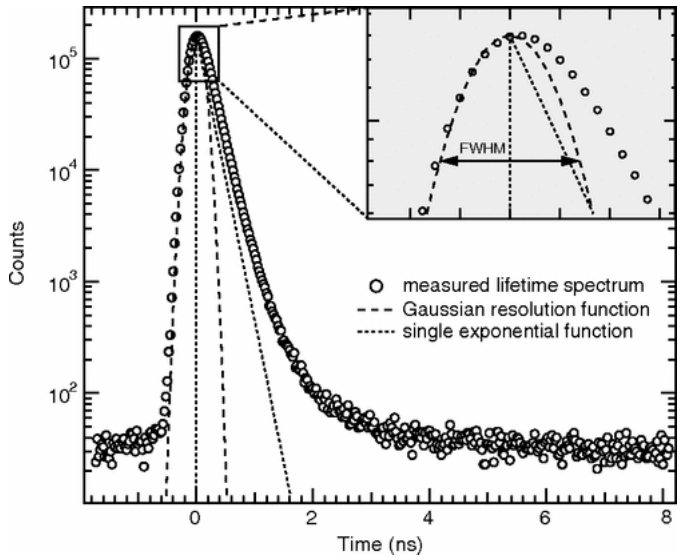
$$\mathcal{S}_{id} = \lambda_1 I_1 e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 I_2 e^{-\lambda_2 t} \tag{2.17}$$

a získat tak vztahy pro dobu života komponenty od volných pozitronů τ_1, pro dobu života pozitronů zachycených v defektu τ_2 a pro intenzity jednotlivých komponent I_1 a I_2:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_B + K_{1v}}, \\ \tau_2 &= \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_{1v}}, \\ I_1 &= \frac{\lambda_B - \lambda_{1v}}{\lambda_B + K_{1v} - \lambda_{1v}}, \\ I_2 &= \frac{K_{1v}}{\lambda_B + K_{1v} - \lambda_{1v}}. \end{aligned} \tag{2.18}$$

Záchytová rychlost K_{1v} je přímo úměrná koncentraci defektů c_{1v}:

$$K_{1v} = \nu_{1v} c_{1v}, \tag{2.19}$$



Obrázek 2.2: Typické spektrum doby života pozitronů. Kroužky představují naměřená data, čerchovaná čára představuje rozlišovací funkci spektrometru gaussovského typu. Převzato z [8].

kde veličina ν_{1v} je specifická záchytová rychlost pozitronu na defektu. Záchytovou rychlost K_{1v} lze navíc určit pomocí výše uvedených veličin jako

$$K_{1v} = I_2 \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right). \tag{2.20}$$

Jako zpětný test splnění předpokladů záchytového modelu slouží veličina τ_t definovaná vztahem

$$\tau_t = \frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2}. \tag{2.21}$$

Předpoklady záchytového modelu jsou splněny, pokud se převrácená hodnota τ_t rovná hodnotě doby života pozitronu v materiálu bez defektů. [5]

2.9 Spektrum doby života pozitronů

Typické naměřené spektrum doby života pozitronů je na obrázku 2.2. Průměrná vzdálenost mezi emisemi pozitronů je mikrosekunda, což je zhruba desettistíckrát víc, než doba života pozitronu. Pozadí, které je na tomto obrázku jasně patrné, je způsobeno náhodnými koincidencemi s kosmickým zářením, případně gamma kvanty přirozeného pozadí (například od ^{40}K).

Anihilace v samotném zdroji pozitronů tvoří příspěvek do spektra dob života pozitronů, který musí být vzat v úvahu. V případě zdroje ^{22}Na můžeme tento příspěvek aproximovat jednou exponenciální komponentou s dobou života ~ 368 ps. Intenzita této zdrojové komponenty závisí na protonovém čísle vzorku a pohybuje se typicky v rozmezí $(5-10)\,\%$. Dále můžeme identifikovat další komponentu o 1500 ps, která vzniká na základě formování pozitronia ve folii, do níž je obalen zářič. Pro dobře připravený pozitronový zářič na Mylarové folii má tato pozitroniová komponenta velmi nízkou intenzitu ($\sim 1\,\%$), ale stejně je významná z důvodu své dlouhé doby. [8]

2.10 Měření Dopplerovského rozšíření

Pokud měl pozitron a elektron před anihilací nějakou hybnost, projeví se to v malé odchylce od antikolinearity vyzářených gamma kvant a v Dopplerova posuvu v energii anihilačních fotonů měřené v laboratorní soustavě. Hybnost termalizovaných pozitronů v látce je ale téměř nulová, proto úhlové korelační křivky udávají rozložení hybností anihilujících elektronů. V důsledku této nenulové hybnosti anihilujících elektronů dojde k Dopplerovu posuvu frekvence a energie anihilačních fotonů $\Delta\nu$, respektive ΔE, které lze navzájem přepočítat podle vztahu

$$\Delta E = 2\pi\hbar\Delta\nu. \tag{2.22}$$

Pokud si označíme energie anihilačních fotonů E_1 a E_2, pak jejich celková energie je

$$E_1 + E_2 = \sqrt{m_0^2c^4 + p_+^2c^2} + \sqrt{m_0^2c^4 + p_-^2c^2} - E_B, \tag{2.23}$$

kde m_0c^2 je klidová energie elektronu, E_B je vazebná energie elektronu a p_- a p_+ jsou hybnosti elektronu a pozitronu. Za předpokladu, že $p_-c \ll m_0c^2$ a $p_+c \ll m_0c^2$ je energie jednoho anihilačního fotonu

$$E_1 = m_0c^2 - \frac{E_B}{2} + \Delta E \tag{2.24}$$

a druhého

$$E_2 = m_0c^2 - \frac{E_B}{2} - \Delta E \tag{2.25}$$

Dopplerovský posuv energie ΔE je přímo úměrný podélné složce hybnosti elektronu p_L podél směru emise fotonu:

$$\Delta E = \frac{p_Lc}{2}. \tag{2.26}$$

Tohoto je využito při takzvaném koincidenčním měření Dopplerovského rozšíření anihilačního píku (CDB). Je založeno na současném přesném změření energie obou anihilačních fotonů. Jejím hlavním účelem je určení chemického složení okolí míst, kde pozitrony anihilují. Vliv pozadí je při této technice odstraněn tím, že je možné měřit pouze ty fotony, které byly vyzářeny při stejné anihilaci. Eliminace vlivu pozadí až o tři řády umožňuje změřit vysokohybnostní oblast anihilačního píku, který vzniká anihilací pozitronů s vnitřními elektrony, a tím pádem určit chemické prvky v okolí místa anihilace. [27]

Kapitola 3

Experimentální část

V experimentální části jsme zkoumali vlastnosti ternární slitiny s nominálním složením (v hmotnostních procentech) Mg-3.5Y-35Zn.

Ingot slitiny Mg-3.5Y-35Zn byl připraven pomocí tlakového lití v ochranné atmosféře Ar + 1% SF_6. Z ingotu byly následně vyřezány vzorky pro ECAP deformaci (trámečky o rozměrech $10 \times 10 \times 100\,\mathrm{mm}^3$) a vzorky pro pozitronovou anihilační spektroskopii a mikroskopii (disky o rozměrech $10 \times 10 \times 1\,\mathrm{mm}^3$).

3.1 Experimentální metody

Studium mikrostruktury bylo prováděno na rastrovacím elektronovém mikroskopu Tescan SEM MIRA I s urychlovacím napětím 30 kV a vybaveným detektorem sekundárních elektronů, detektorem zpětně odražených elektronů a EDX detektorem.

Pro měření anihilace pozitronů byl použit ^{22}Na pozitronový zářič deponovaný na 2 mikrony tenké mylarové folii. Měření doby života pozitronů byla prováděna folii na digitálním spektrometru s časovým rozlišením 145 ps (FWHM ^{22}Na). Koincidenční měření Dopplerovského rozšíření byla prováděna na spektrometru vybaveném dvěma HPGe detektory. Energetické rozlišení spektrometru na anihilačním foto-píku bylo $1,05$ keV.

Na DSC měření byla použita aparatura Netzsch DSC 200 F3. Měření byla prováděna rychlostí $5\,\mathrm{K} \cdot \mathrm{min}^{-1}$ v ochrané atmosféře N_2. Mikrotvrdost byla měřena na tvrdoměru Struers Duramin-2 Vickersovou metodou se zátěží $0,5$ kg aplikovanou po dobu 10 s. Mechanické leštění vzorků bylo prováděno diamantovou pastou s velikostí zrn devět, tři a jeden mikron na zařízení Struers Labopol-5.

3.2 Charakterizace vzorků

Pro charakterizaci slitiny Mg-3.5Y-35Zn byl použit vzorek deformovaný kompresí za zvýšené teploty 100 °C a dále byl jeho povrch vyleštěn a pozorován pod rastrovacím elektronovým mikroskopem. Snímek z mikroskopu je na obrázku číslo 3.1. Protože byly k zobrazení použity zpětně odražené elektrony, jsou na tomto snímku oblasti tvořené prvkem s větším protonovým číslem zobrazeny světleji. Zvětšený výřez z pořízeného snímku s vyznačením jednotlivých fází přítomných ve slitině je na obrázku číslo 3.2.

Relativní zastoupení prvků v jednotlivých oblastech A–F znázorněných na obrázcích 3.3 bylo získáno rastrovacím elektronovým mikroskopem pomocí detekce charakteristického rentgenového záření (EDX – *energy dispersive X-ray spectroscopy*). Na základě toho byly identifikovány oblasti tvořené jednotlivými fázemi. Získaná spektra charakteristického rentgenového záření jsou na obrázcích 3.4 až 3.9. Výsledná data z EDX jsou shrnuta v tabulce 3.1.

Z dat vyplývá, že v černých oblastech odpovídajících hořčíkové matrici (oblast F) je $3,49$ at.% zinku a žádné yttrium (v rámci rozlišovací schopnosti metody). Maximální rozpustnost zinku v hořčíku je přitom pouze $2,4$ at.% (viz. fázový diagram na obrázku 1.1). To může být vysvětleno tím, že v hořčíkové matrici část zinku není rozpuštěna a vyskytuje se v ní v podobě drobných precipitátů, které lze na snímcích z elektronového mikroskopu pozorovat jako drobné šedé tečky. Mohlo by jít o fázi MgZn, Mg_2Zn_3 nebo $MgZn_3$.

Spojité šedé oblasti (viz výřez B) neobsahují yttrium a jejich složení odpovídá velmi dobře složení kubické binární fáze Mg_7Zn_3. Poměr obsahu zinku k obsahu yttria v ikosahedrální fázi je 6. Z naměřených dat vychází v oblasti obsahující lamely ikosahedrální fáze C vychází $\approx 7,1$, což v rámci chyby měření a uvážení, že je ve výřezu C obsažena i hořčíková matrice, odpovídá. Když byly elektrony zaměřeny přímo na místo v jedné nitce (výřez D), vyšel poměr naopak menší, okolo $\approx 5,3$. To se dá zase vysvětlit tím, že elektrony nelze úplně přesně zaměřit do jednoho místa. Dále bylo zjištěno, že matrice mezi lamelami fáze I v oblasti E obsahuje jen velmi malé množství yttria.

Kvůli přesnější charakterizaci byla ještě slitina studována metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie z které získáme integrální informaci o chemickém složení v celém vzorku. Obsah hořčíku byl stanoven na $86,22$ wt.%, obsah zinku byl větší než 26 wt.% a obsah yttria byl $4,78$ wt.%. Relativní chyba se pohybuje okolo 1%. Slitina má tedy nižší obsah zinku než nominální složení a naopak trochu vyšší obsah yttria. Mikroanalýza pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie odhalila, že rozložení yttria v odlitém ingotu nebylo zcela homogenní.

3.3 Teplotní stabilita fáze I

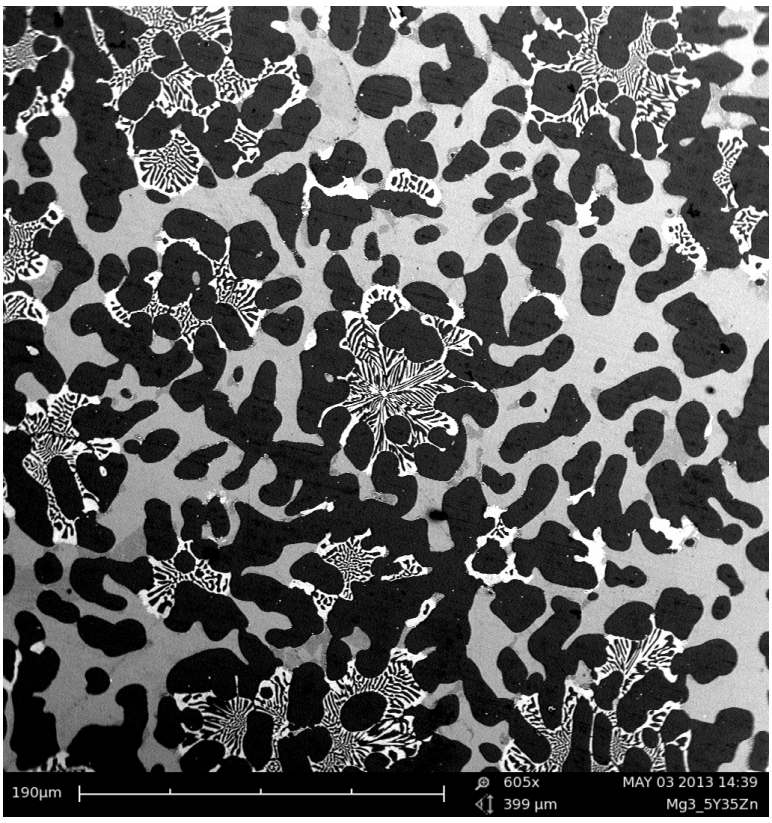
Pro výzkum změny fázové struktury po deformaci za zvýšené teploty byl vzorek slitiny zpracován metodou ECAP (4 cykly cestou B) za zvýšené teploty 140 °C. Mikrostruktura slitiny zkoumaná rastrovacím elektronovým mikroskopem je na obrázku 3.10. Složení vzorku bylo opět zkoumáno metodou EDX. Naměřená data jsou shrnuta v tabulce 3.2, jednotlivé oblasti, ze kterých byla data získána, jsou zobrazeny na obrázku 3.10. Z naměřených dat vyplývá, že fázová struktura slitiny se během ECAP deformace při 140 °C nezměnila.

Detail zlámaných lamel ikosahedrální fáze je na obrázku 3.11. Fáze I je tak tvrdá, že se na rozdíl od tvárné fáze Mg_7Zn_3 nemůže deformovat, a proto praská. Oba jevy jsou ještě více zřejmé při studiu vzorku slitiny zpracované metodou ECAP stejně jako předtím, ale při teplotě 200 °C. Obrázek z elektronového mikroskopu takto upravené slitiny s deformovanou fází Mg_7Zn_3 je na obrázku 3.13, detail rozlámané ikosahedrální fáze poté na obrázku 3.14. Na obrázku 3.14 je patrné, že při ECAP deformaci při teplotě 200 °C vzniklo v hořčíkové matrici velké množství drobných precipitátů binární Mg-Zn fáze.

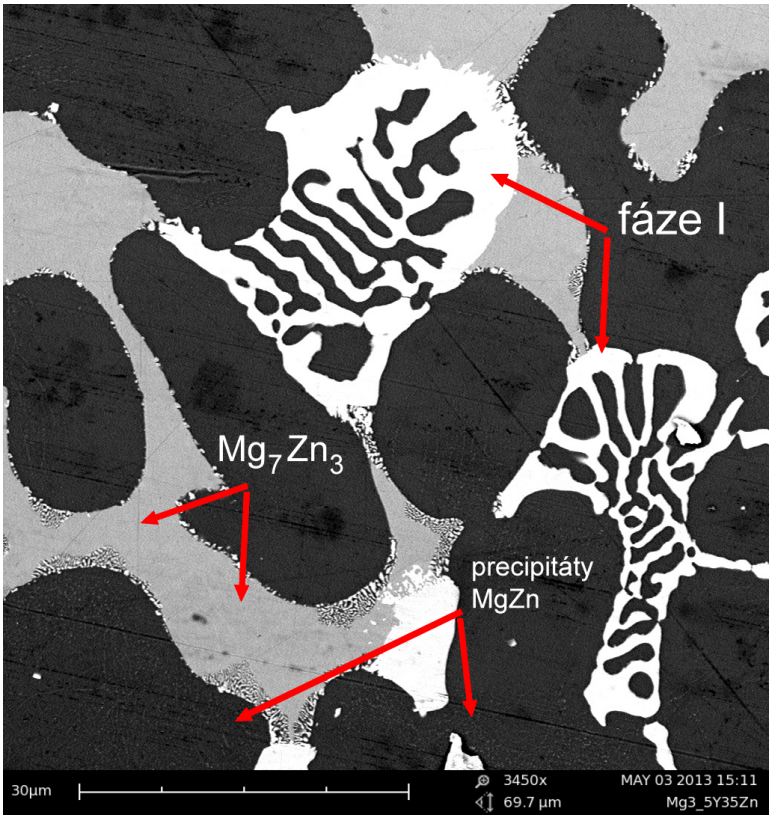
Fázové přeměny ve zkoumané slitině byly dále zkoumány pomocí diferenční

Tabulka 3.1: Zastoupení prvků v jednotlivých oblastech vyznačených na obrázku 3.3 určené pomocí EDX.

oblast	prvek	Z	série	koncentrace [wt.%]	koncentrace [at.%]	rel. chyba [%]
A	Mg	12	K	74,19	88,84	5,2
	Zn	30	K	23,00	10,24	0,9
	Y	39	L	2,80	0,92	0,2
B	Mg	12	K	51,40	74,00	3,0
	Zn	30	K	48,60	26,00	1,5
C	Mg	12	K	56,96	78,81	3,7
	Zn	30	K	36,14	18,58	1,3
	Y	39	L	6,90	2,61	0,4
D	Mg	12	K	27,16	51,46	1,8
	Zn	30	K	58,06	40,89	1,9
	Y	39	L	14,79	7,66	0,7
E	Mg	12	K	82,31	92,78	4,2
	Zn	30	K	15,94	6,68	0,5
	Y	39	L	1,75	0,54	0,1
F	Mg	12	K	91,13	96,51	5,5
	Zn	30	K	8,87	3,49	0,4



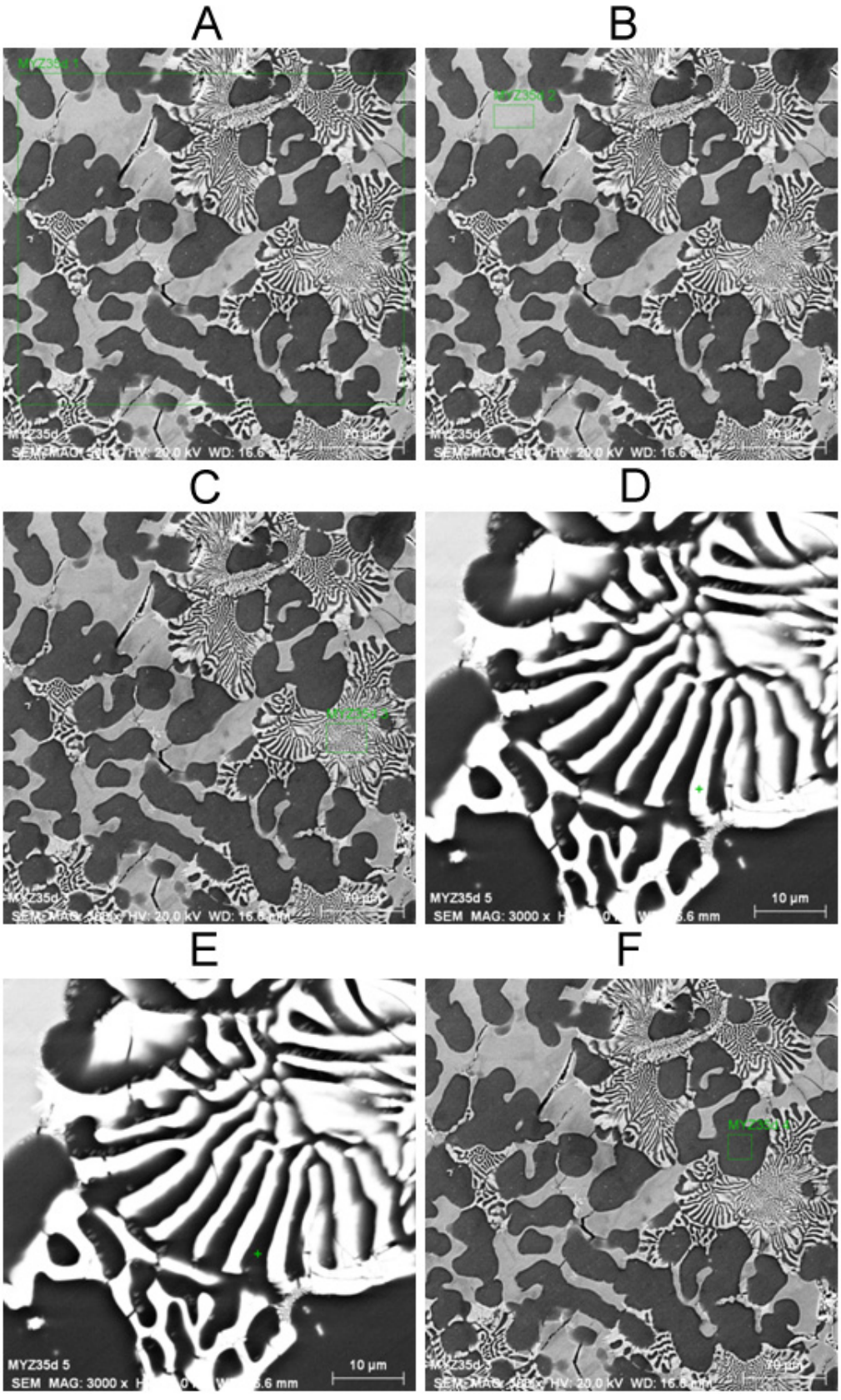
Obrázek 3.1: Mikrostruktura zkoumané slitiny pozorovaná pod rastrovacím elektronovým mikroskopem (Z-kontrast).



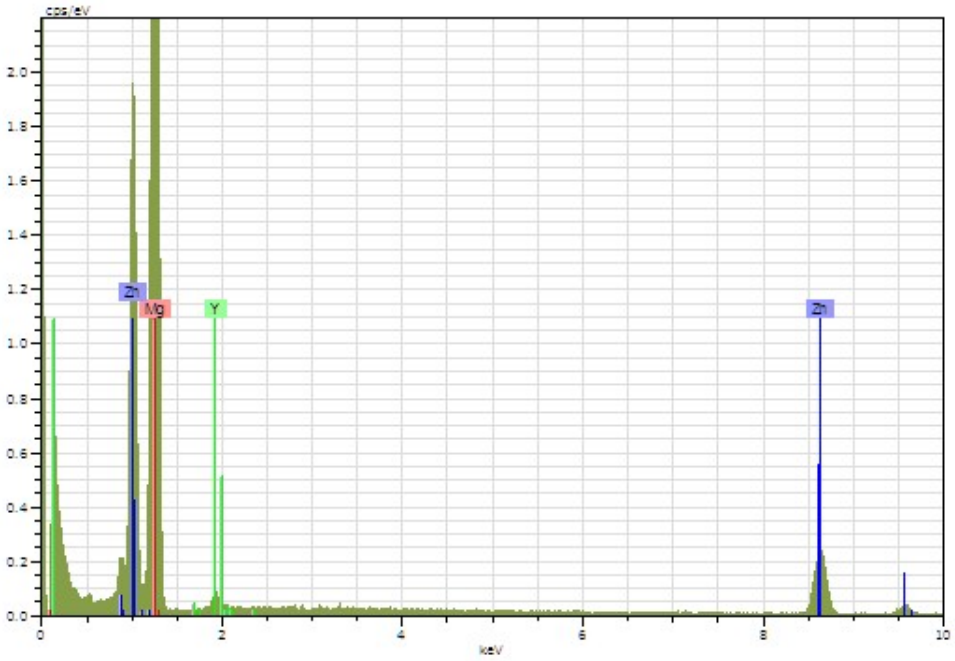
Obrázek 3.2: Detail snímku 3.1 s vyznačením jednotlivých fází. Černě je zobrazena matrice α-Mg, šedě fáze Mg_7Zn_3, bílé lamely jsou tvořeny ikosahedrální fází I.

Tabulka 3.2: Relativní zastoupení prvků v jednotlivých oblastech vyznačených na obrázku za zvýšené teploty 140 °C určené pomocí metody EDX.

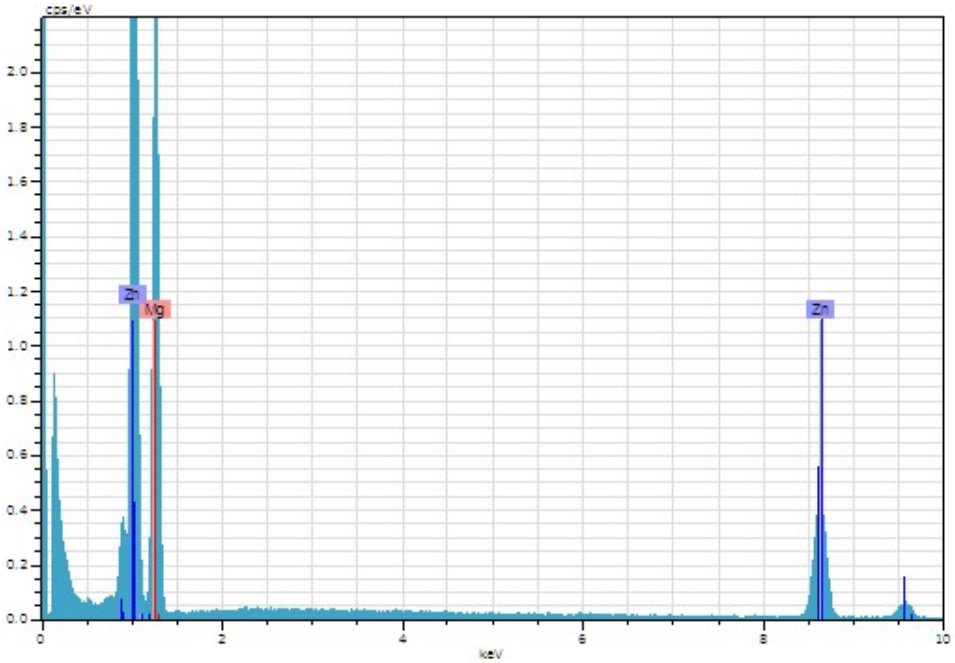
oblast	prvek	Z	série	koncentrace [wt.%]	koncentrace [at.%]	rel. chyba [%]
a	Mg	12	K	75,05	89,20	5,1
	Zn	30	K	23,08	10,20	0,9
	Y	39	L	1,87	0,61	0,2
b	Mg	12	K	50,87	73,59	2,9
	Zn	30	K	49,13	26,41	1,5
c	Mg	12	K	92,87	97,22	6,1
	Zn	30	K	7,13	2,78	0,3



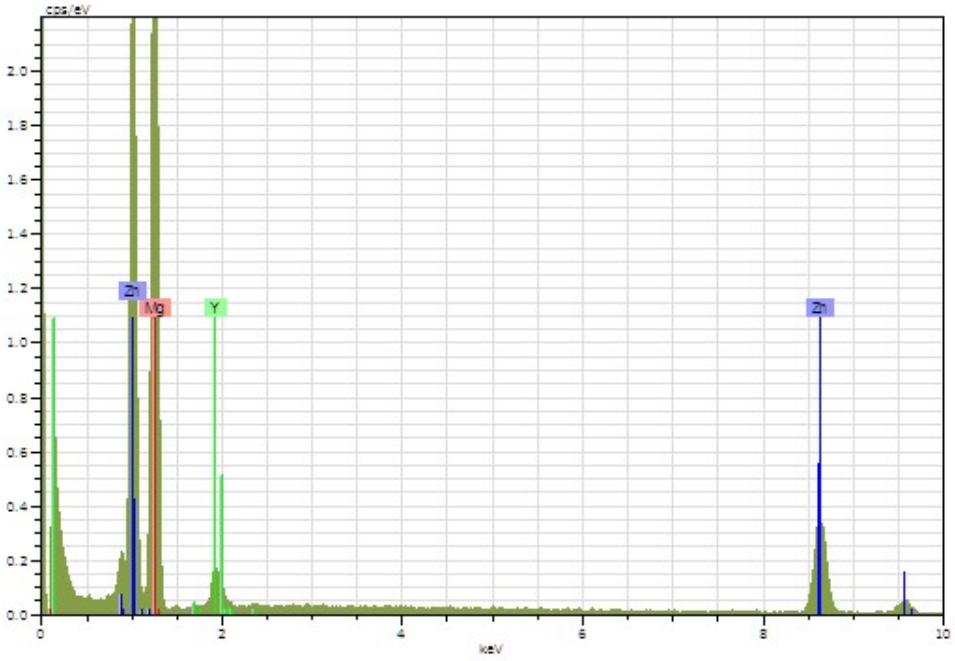
Obrázek 3.3: Jednotlivé oblasti, jejichž složení bylo zkoumáno za pomoci EDX.



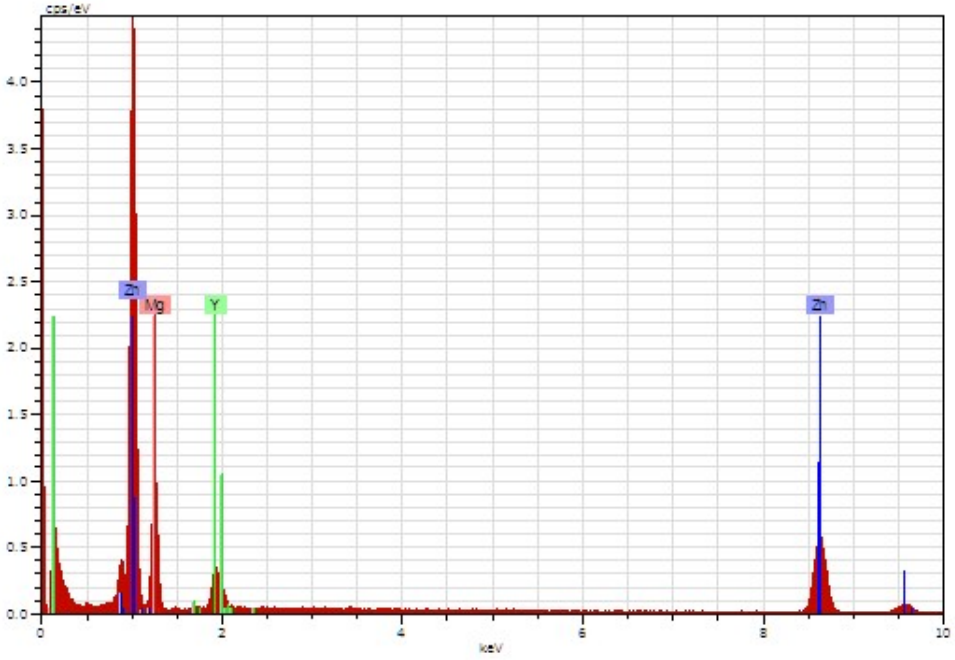
Obrázek 3.4: EDX spektrum získané z oblasti A.



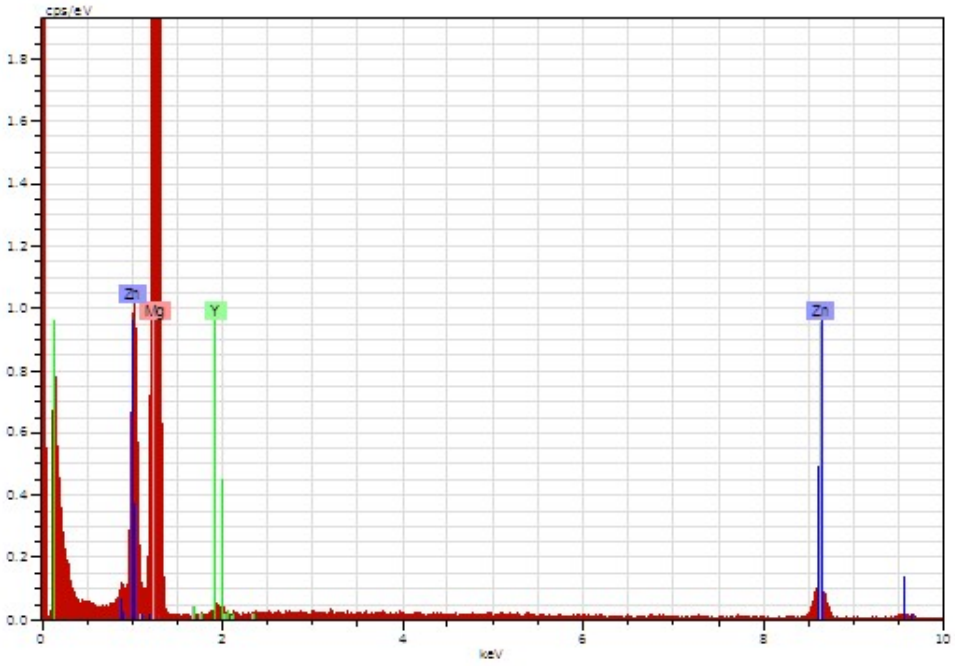
Obrázek 3.5: EDX spektrum získané z oblasti B.



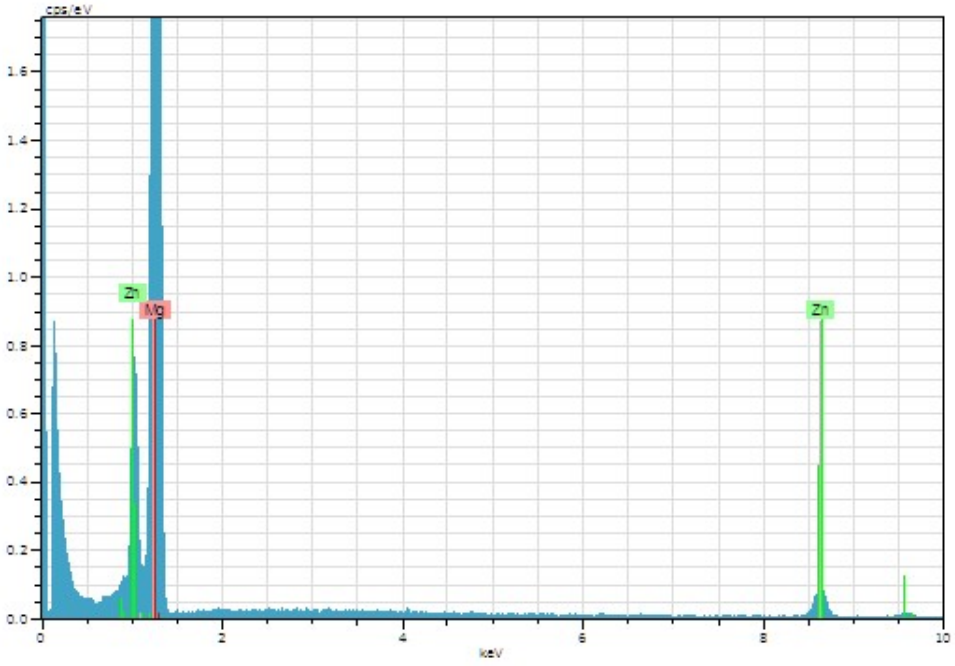
Obrázek 3.6: EDX spektrum získané z oblasti C.



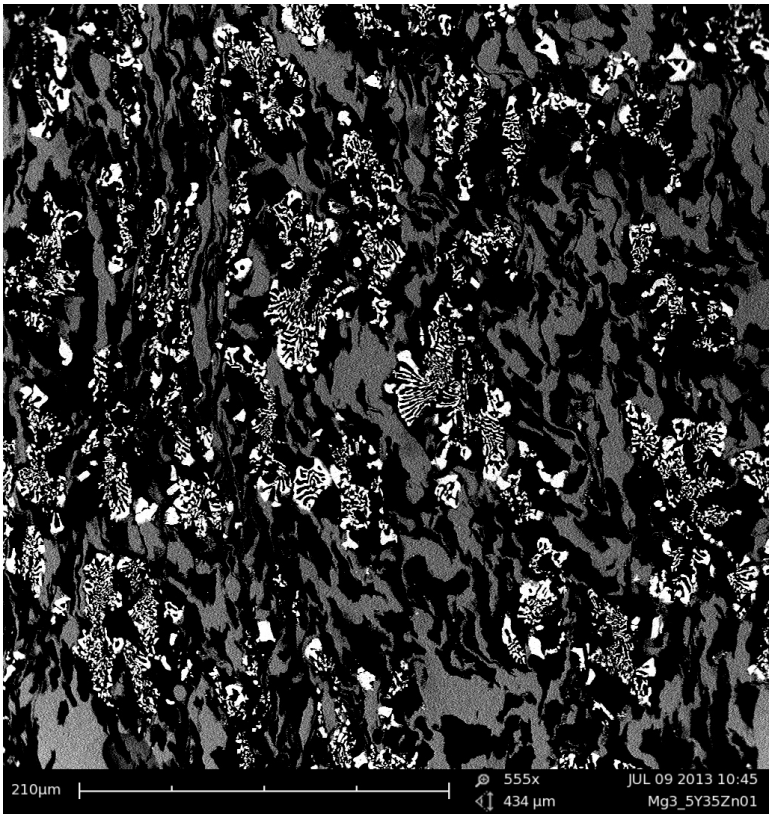
Obrázek 3.7: EDX spektrum získané z oblasti D.



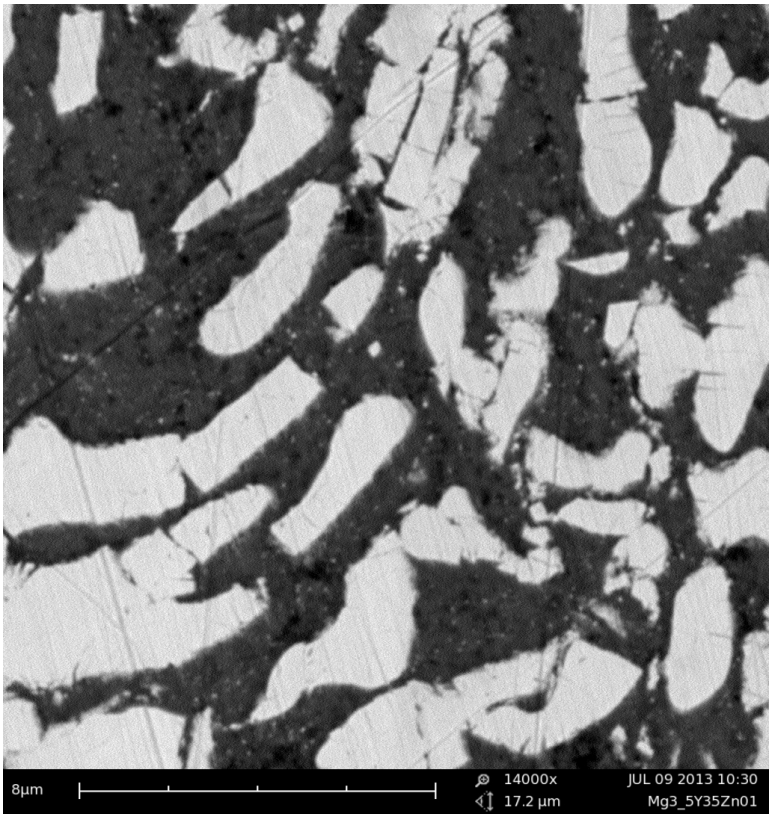
Obrázek 3.8: EDX spektrum získané z oblasti E.



Obrázek 3.9: EDX spektrum získané z oblasti F.



Obrázek 3.10: Mikrostruktura zkoumané slitiny po zpracování metodou ECAP za zvýšené teploty 140 °C pozorovaná rastrovacím elektronovým mikroskopem (Z-kontrast).



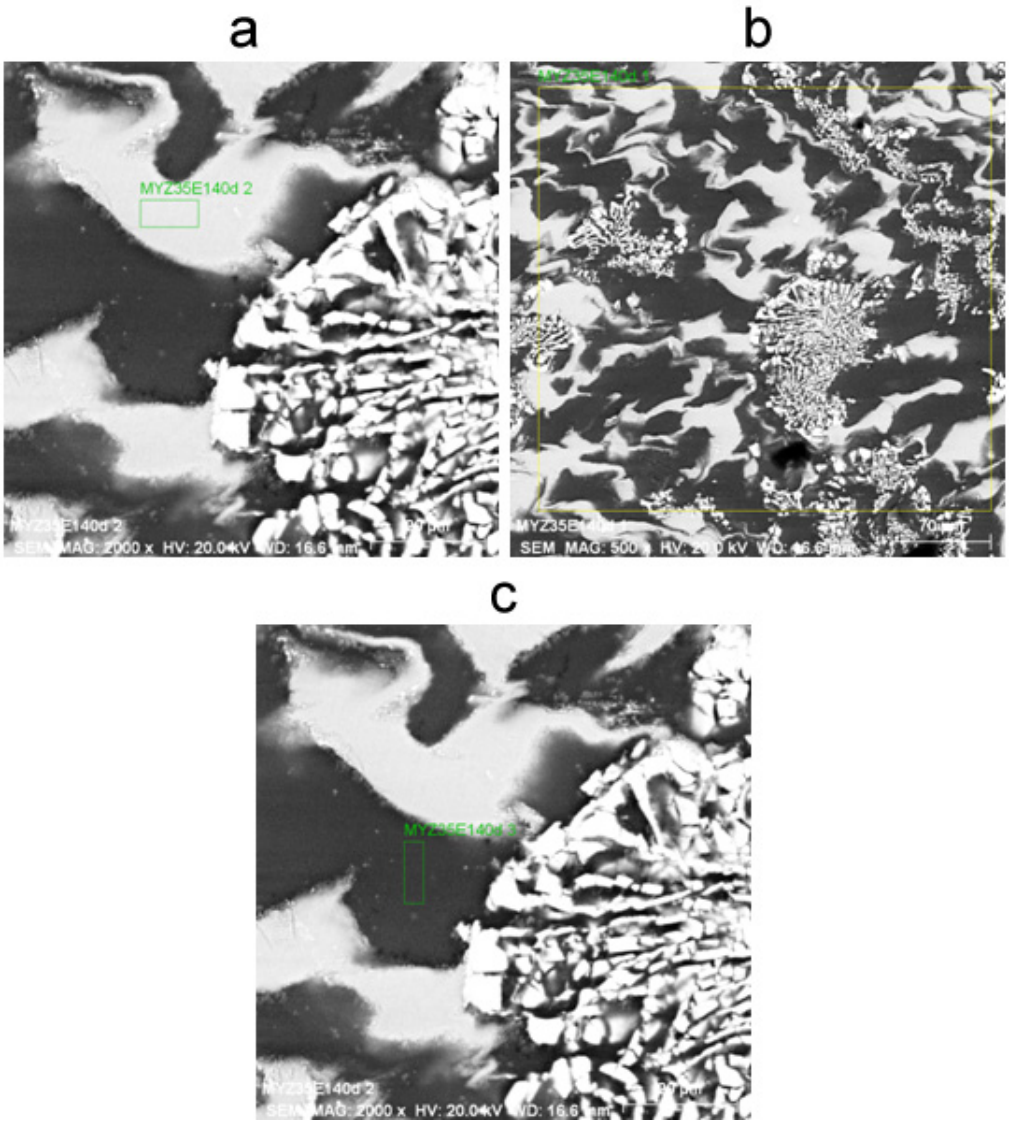
Obrázek 3.11: Detail zlámaných lamel ikosahedrální fáze po zpracování metodou ECAP za zvýšené teploty 140 °C (Z-kontrast).

skenovací kalorimetrie. Naměřená DSC křivka je na obrázku 3.15. První exotermický pík odpovídá precipitaci binární fáze Mg-Zn (jde opět o jednu z fází MgZn, Mg_2Zn_3 nebo $MgZn_2$), druhý endotermický pík při teplotě ≈ 350°C odpovídá rozpuštění dendritických lamel fáze I a třetí endotermický pík odpovídá rozpuštění fáze Mg_7Zn_3.

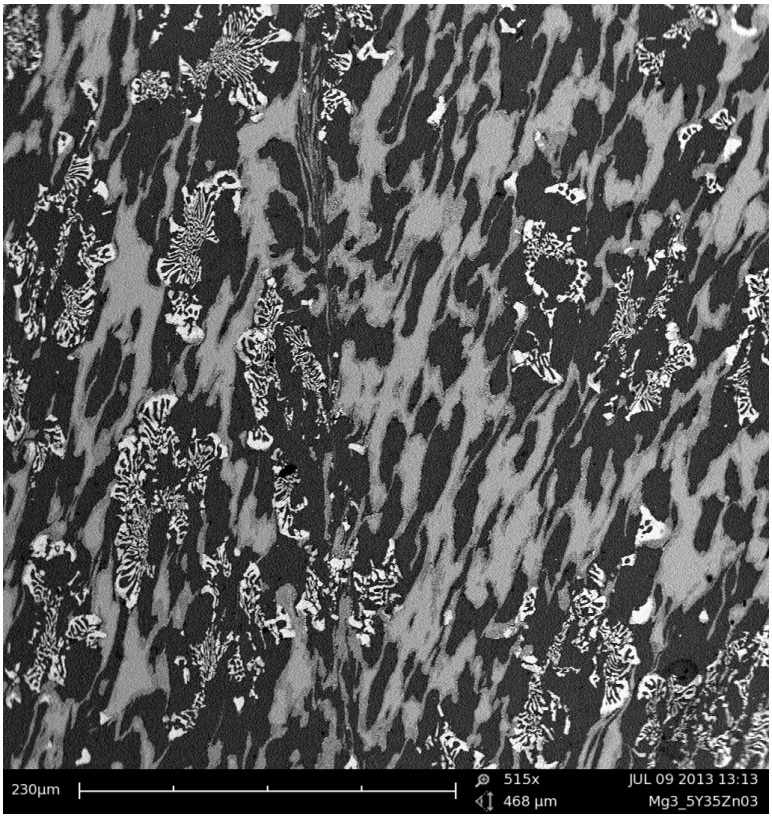
Precipitační pík binárních Mg-Zn fází je poměrně široký a nachází se v teplotním intervalu $250 - 290$ °C. Vezmeme-li úvahu, že při DSC měření je precipitace binárních Mg-Zn fází posunuta do vyšších teplot kvůli velké rychlosti ohřevu ($5\,\mathrm{K} \cdot \mathrm{min}^{-1}$) je pravděpodobné, že k precipitaci Mg-Zn částic bude docházet při delším ohřevu již na 200 °C. Během ECAP tváření byl vzorek držen na teplotě 200 °C zhruba po dobu 1 hod. Lze tedy oprávněně očekávat, že během tohoto ohřevu došlo k precipitaci částic Mg-Zn fáze, která je navíc usnadněná nukleací zárodků na dislokacích vytvořených plastickou deformací při ECAP tváření.

3.4 Měření Vickersovy tvrdosti

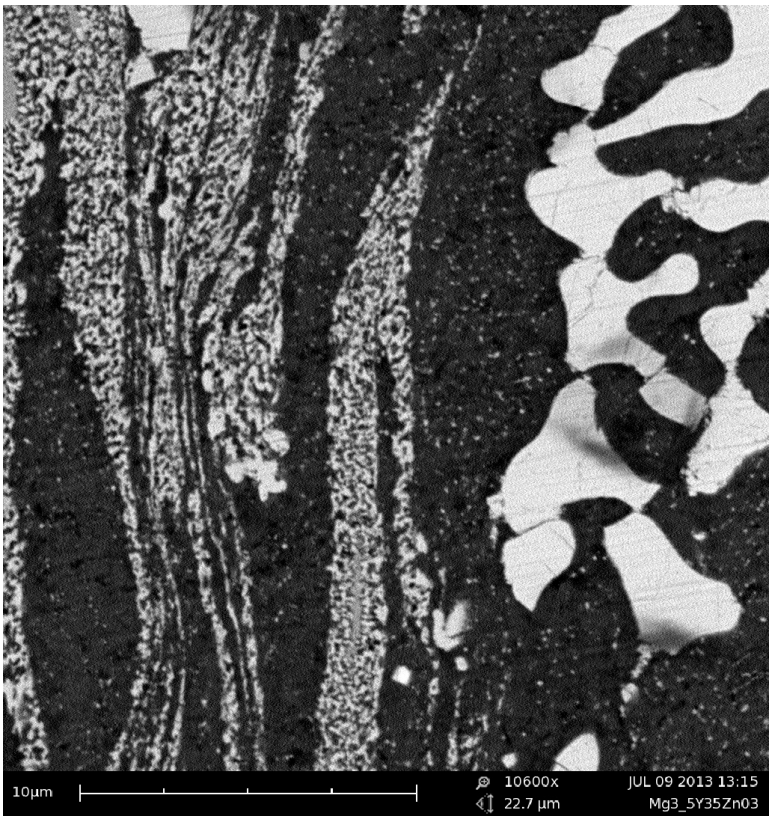
Pro měření Vickersovy tvrdosti byly připraveny tři vzorky. Jeden ve výchozím stavu po odlití, druhý zpracovaný metodou ECAP při teplotě 140 °C a třetí zpracovaný metodou ECAP při teplotě 200 °C. Všechny vzorky byly postupně izochronně žíhány v peci s krokem 20 °C/20 min. Po každém žíhacím kroku byly vzorky zakaleny, vyleštěny a poté byla změřena jejich Vickersova tvrdost. Výsledný graf závislosti mikrotvrdosti na teplotě vyžíhání je na obrázku 3.16.



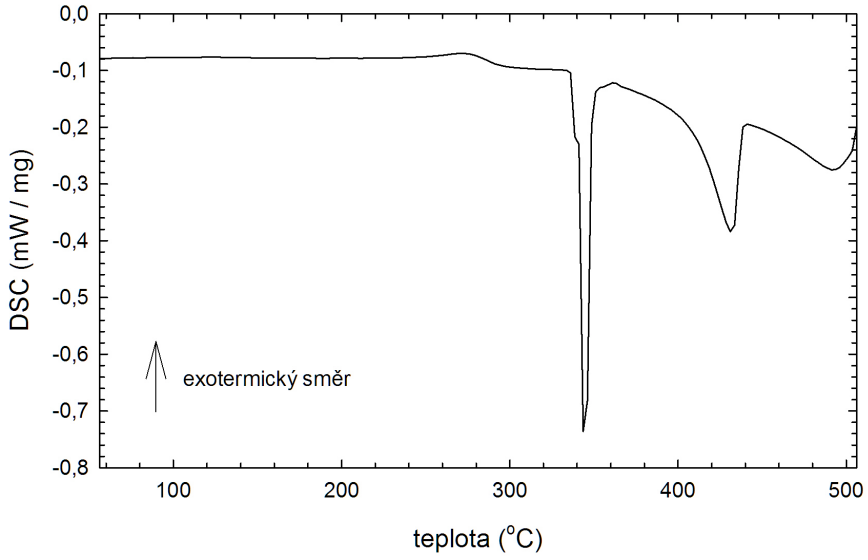
Obrázek 3.12: Jednotlivé oblasti, jejichž složení bylo zkoumáno za pomoci EDX po zpracování metodou ECAP za zvýšené teploty 140 °C.



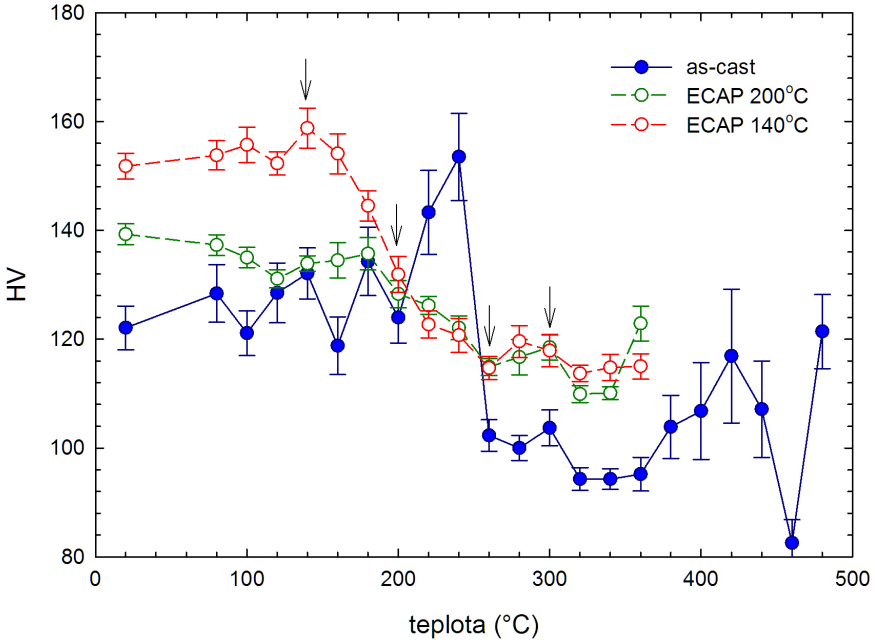
Obrázek 3.13: Mikrostruktura zkoumané slitiny po zpracování metodou ECAP za zvýšené teploty 200 °C pozorovaná rastrovacím elektronovým mikroskopem (Z-kontrast).



Obrázek 3.14: Detail zlámaných lamel ikosahedrální fáze po zpracování metodou ECAP za zvýšené teploty 200 °C (Z-kontrast).



Obrázek 3.15: DSC křivka pro slitinu Mg-3.5Y-35Zn, rychlost ohřevu $5\,\mathrm{K} \cdot \mathrm{min}^{-1}$.



Obrázek 3.16: Mikrotvrdost vzorků as-cast slitiny a slitiny ošetřené metodou ECAP při teplotách 140 °C a 200 °C v závislosti na teplotě vyžíhání.

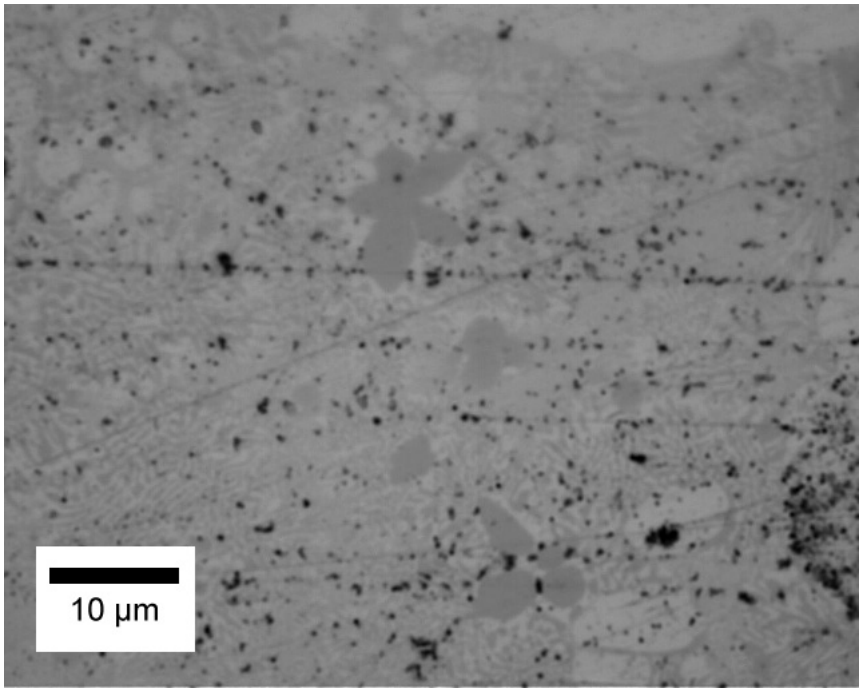
Slitina v odlitém stavu má tvrdost HV $\sim$ 120 a ECAP deformace vede k nárůstu tvrdosti způsobeném zpevněním dislokacemi. Vzorek deformovaný za nižší teploty 140 °C vykazuje vyšší tvrdost než vzorek deformovaný při teplotě 200 °C. To ukazuje na dynamické zotavování dislokací během ECAP deformace.

Jak je vidět na obrázku 3.16, tvrdost ve vzorku deformovaném ECAP na 140 °C klesá v intervalu (140 – 260) °C. V tomto teplotním intervalu tedy dochází k odpevnění způsobenému zotavením dislokací. Teplota 200 °C, při které byl deformován druhý vzorek, je již v oblasti, kdy dochází k zotavovaní dislokací, a proto část dislokací vnesených do vzorku plastickou deformací je odžíhána již během ECAP tváření. To vede k nižší hodnotě tvrdosti pro vzorek tvářený na 200 °C. Jak je vidět na obrázku 3.16, pokles tvrdosti v tomto vzorku nastává od teploty 200 °C (tj. od teploty ECAP deformace) do 260 °C. Při teplotách nad 200 °C se již oba vzorky deformované metodou ECAP chovají velmi podobně.

Během zvyšování teploty nad 300 °C a rozpuštění lamel ikosahedrální fáze tvrdost slitiny dále klesá. Ke zpevnění poté začne docházet při teplotách nad 400 °C, kdy začnou precipitovat částice ikosahedrální fáze ve tvaru kytiček a motýlků. Tyto částice byly pozorovány optickým mikroskopem, pořízený snímek je na obrázku 3.17.

3.5 Zotavení defektů

Zotavení defektů vnesených do vzorku plastickou deformací materiálu metodou ECAP bylo studováno pomocí měření doby života pozitronů. Pro studium tohoto jevu byly použité vybrané stavy vzorků deformovaných ECAP a podrobených izochronnímu žíhání ve stejném režimu jako při měření Vickersovy tvrdosti. Na obrázku 3.18 je příklad jednoho naměřeného spektra doby života pozitronů a jeho



Obrázek 3.17: Snímek z optického mikroskopu slitiny Mg-3.5Y-35Zn vyžíhané na teplotu 440 °C.

fitu modelovou funkcí obsahující příspěvek od pozitronů anihilujících ve vzorku v delokalizovaném stavu a v lokalizovaném stavu v dislokacích a dále pozitronů anihilujících v samotném zdroji pozitronů a krycí folii. Spektrum na obrázku 3.18 bylo naměřeno na vzorku ve stavu po ECAP deformaci na 200 °C.

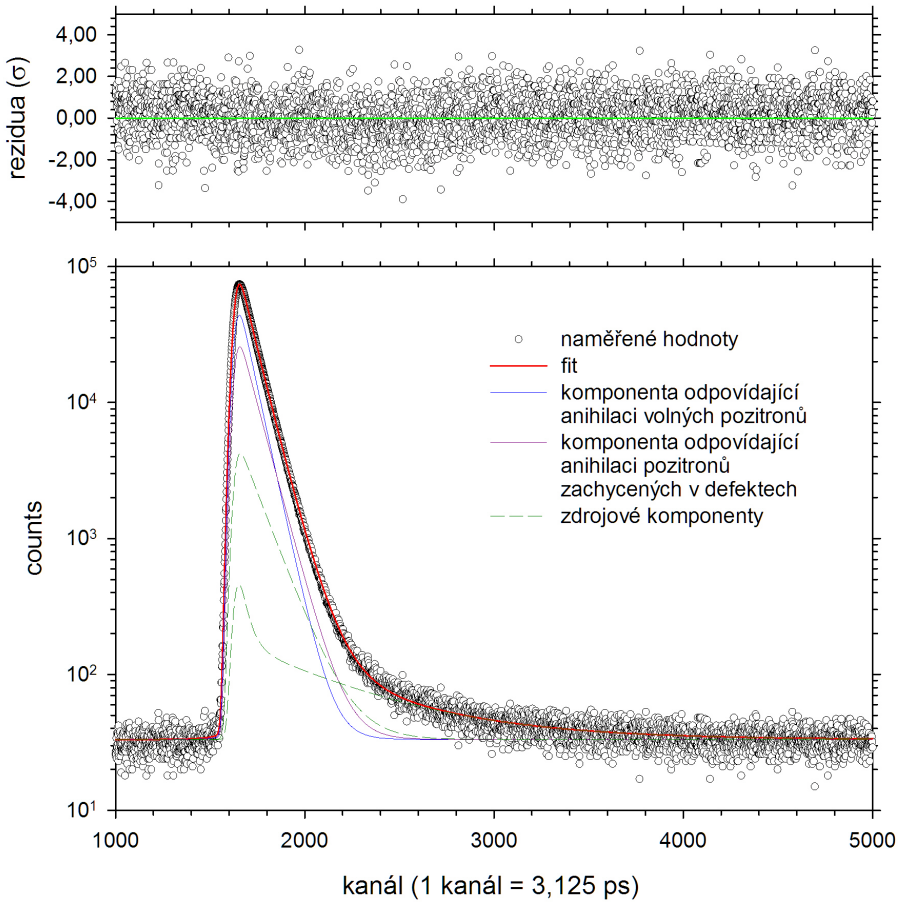
Výsledky rozkladů spekter na jednotlivé komponenty jsou uvedeny v tabulce 3.3. V tabulce jsou uvedeny doba života a intenzita komponenty odpovídající anihilaci pozitronů ve volném objemu τ_1 a I_1 i doba života a intenzita komponenty odpovídající anihilaci pozitronů v defektech τ_2 a I_2.

Vzorek ve stavu po odlití vykazuje komponentu s dobou života $\tau_2 \sim 300$ ps, která odpovídá vypočtené době života pozitronů zachycených v monovakanci v hořčíku. [29] Tato komponenta pochází od pozitronů zachycených v defektech na rozhraní částic kvazikrystalické fáze I a hořčíkové matrice. [30]

Po vyžíhání na 500 °C se hořčíková matrice vyčistí od fáze I, která vytvoří hrubé částice na hranicích zrn, a komponenta odpovídající pozitronům zachyceným v defektech vymizí. Ve vzorku vyžíhaném na 500 °C tedy prakticky všechny pozitrony annihilují v delokalizovaném stavu a doba života $\tau_1 = 225,7$ ps dobře souhlasí s dobou života volných pozitronů v perfektní mříži hořčíku. [29]

Vzorky deformované metodou ECAP vykazují defektovou komponentu s dobou života $\tau_2 \sim 260$ ps. Tato doba života odpovídá pozitronům zachyceným v dislokacích v hořčíku. [29] Po vyžíhání nad 140 °C dochází k zotavení dislokací a intenzita I_2 pozitronů zachycených v dislokacích postupně klesá. Při teplotách okolo 300°C je již intenzita I_2 nulová a tedy hustota dislokací je již pod rozlišovací schopností pozitronové anihilační spektroskopie ($< 5 \cdot 10^{12}$ m^{-2}).

V tabulce 3.3 je uveden je i koeficient τ_f, který pro každé měření v rámci experimentální neurčitosti odpovídá době života pozitronů v bezdefektním materiálu (~ 226 ps) potvrzuje oprávněnost použití záchytového modelu. V posledním



Obrázek 3.18: Příklad jednoho z naměřených spekter doby života pozitronů.

sloupci tabulky je uvedena hustota dislokací ρ_D vypočtená pomocí jednoduchého záchytového modelu s použitím specifické záchytové rychlosti $10^{-5}\,\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$. [31]

Tabulka 3.3: Doba života a intenzita komponenty odpovídající anihilaci volných pozitronů τ_1 a I_1 a doba života a intenzita komponenty odpovídající anihilaci pozitronů zachycených v defektech τ_2 a I_2 pro různé vzorky slitiny Mg-3.5Y-35Zn.

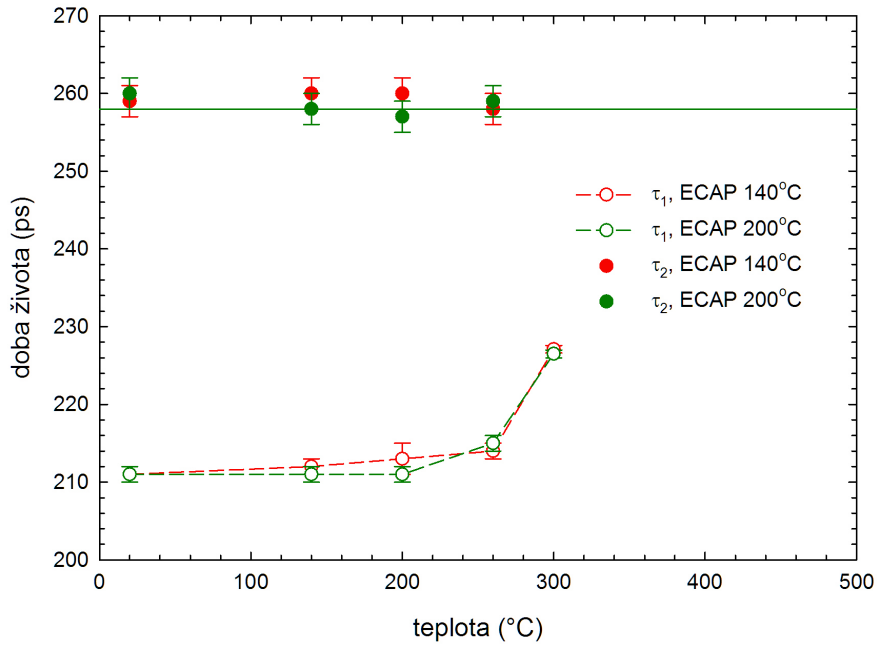
vzorek	τ_1 (ps)	I_1 (%)	τ_2 (ps)	I_2 (%)	τ_s (ps)	τ_f (ps)	ρ_D ($10^{13} \cdot \mathrm{m}^{-2}$)
as-cast	212,9(5)	91,7(4)	298(2)	8,3(5)	220,1(5)	218(2)	-
as-cast, 500 °C/1 h, pomalé zchladnutí	225,7(5)	100	–	–	–	–	–
ECAP 200 °C, vyžíháno 140 °C/20 min	211(1)	60(1)	258(2)	40(1)	229,8(5)	228(2)	3,45(8)
ECAP 140 °C, vyžíháno 140 °C/20 min	213(1)	58(1)	260(2)	42(1)	232,7(5)	231(2)	3,56(8)
ECAP 200 °C, vyžíháno 200 °C/20 min	211(1)	62(1)	257(2)	38(1)	228,5(5)	226(2)	3,22(5)
ECAP 140 °C, vyžíháno 200 °C/20 min	213(2)	62(2)	260(2)	38(1)	230,9(5)	229(2)	3,22(5)
ECAP 200 °C, vyžíháno 260 °C/20 min	215(1)	69(2)	259(2)	31(2)	228,6(5)	227(2)	2,45(5)
ECAP 140 °C, vyžíháno 260 °C/20 min	214(1)	73(2)	258(2)	27(1)	225,9(5)	224(2)	2,15(5)
ECAP 200 °C, vyžíháno 300 °C/20 min	226,5(5)	100	–	–	226,5(5)	226,5(5)	$< 0{,}5$
ECAP 140 °C, vyžíháno 300 °C/20 min	227,1(5)	100	–	–	227,1(5)	227,1(5)	$< 0{,}5$

3.6 Chemické okolí defektů

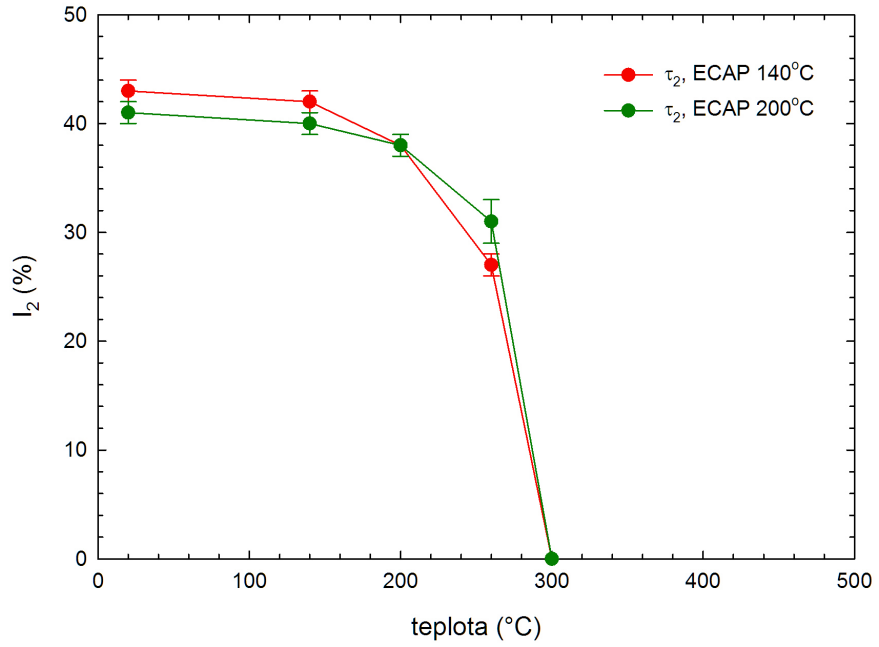
K určení chemického složení okolí míst v krystalické mříži, ve kterých pozitrony anihilují, slouží koincidenční měření Dopplerovského rozšíření anihilačního píku. Výsledné naměřené píky jsou na obrázku 3.22 zobrazeny v poměru k Dopplerovskému profilu čistého hořčíku. Rozdělení hybností na obrázku 3.22 vykazuje pík na $7,5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m_0c}$ následovaný širokým píkem na $18 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m_0c}$. Tyto píky pocházejí od anihilací pozitronů s elektrony příslušejícími jiným prvkům než Mg, tj. v daném případě příměsových prvků Y a Zn.

Aby bylo možné identifikovat příspěvek pozitronů anihilujících v blízkosti Y a Zn, bylo změřeno rozdělení hybností pro referenční vzorek čistého Y a Zn. Tyto křivky jsou vyneseny na obrázku 3.23 dohromady s křivkami pro slitinu Mg-3.5Y-35Zn. Z obrázku 3.23 je patrné, že první pík na $7,5 \cdot 10^{-3}\mathrm{m_0c}$ pochází od pozitronů anihilujících s elektrony yttria zatímco pík na $18 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m_0c}$ je příspěvek pozitronů anihilujících s elektrony zinku.

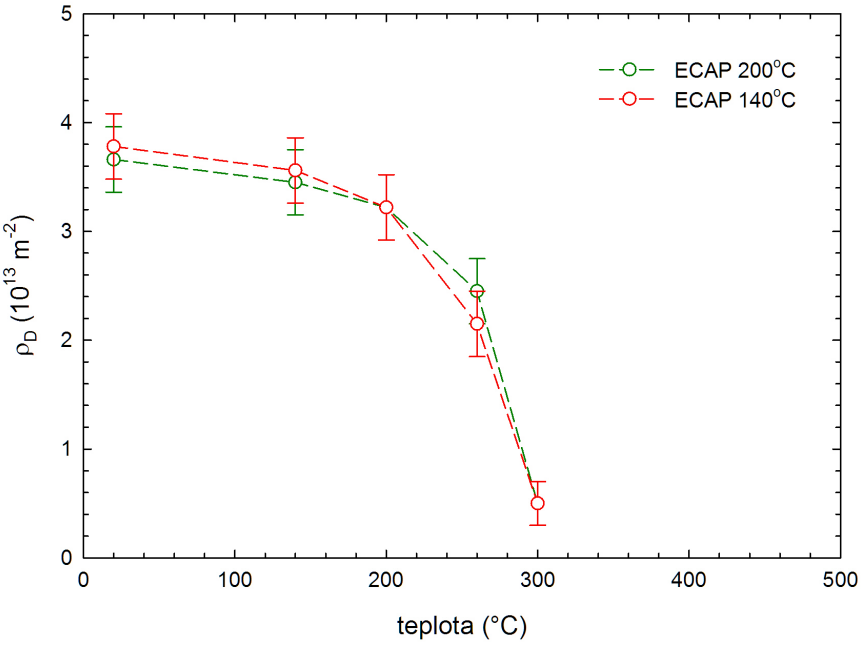
Z obrázku 3.22 je vidět, že vzorek výchozí slitiny vyžíhaný na 500 °C vykazuje prakticky stejný příspěvek od pozitronů anihilujících v blízkosti Y a Zn jako vzorky podrobené ECAP deformaci. Vyžíhaný vzorek představuje prakticky bezdefektní metariál, zatímco vzorky po ECAP tváření obsahují dislokace. Přesto jsou CDB křivky velmi podobné. Z toho je zřejmé, že nedochází k segregaci Y ani Zn atomů na dislokacích a pozitron zachycený v dislokaci má stejnou pravděpodobnost být anihilován v blízkosti Y nebo Zn jako volný pozitron delokalizovaný v matrici slitiny. Koncentrace zinku a yttria v blízkosti dislokací je stejná jako v jiných částech slitiny.



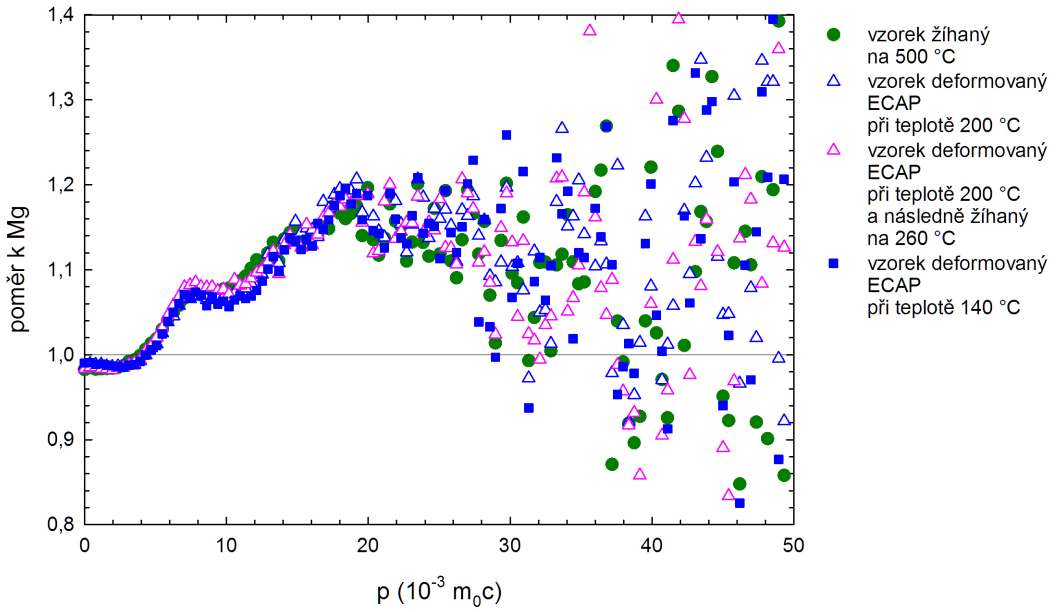
Obrázek 3.19: Doba života pozitronů ve vzorcích zpracovaných metodou ECAP při teplotách 140 °C a 200 °C v závislosti na teplotě, na kterou byly postupně vyžíhány.



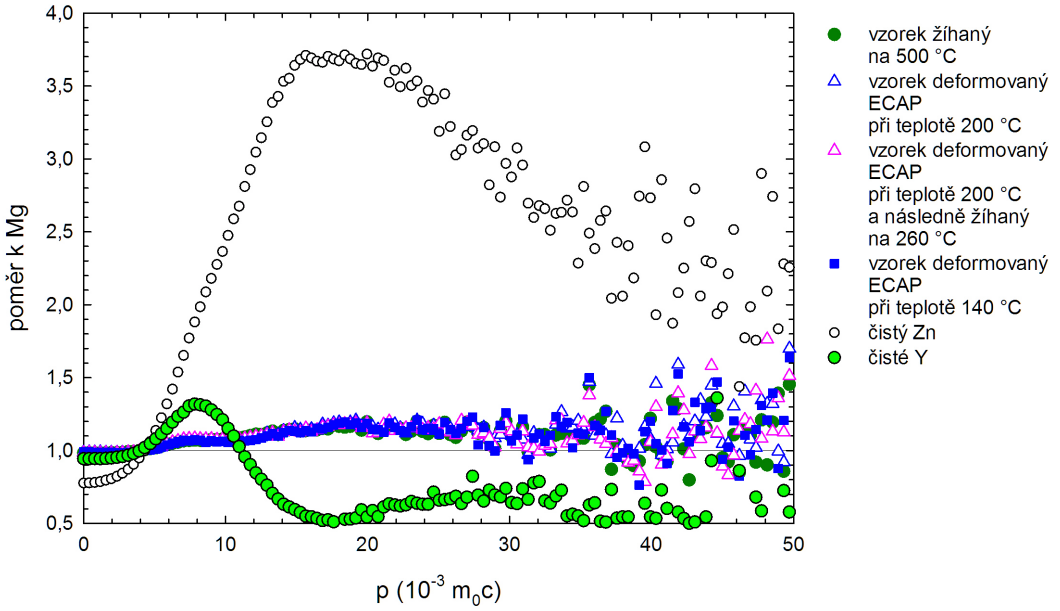
Obrázek 3.20: Intenzita druhé komponenty odpovídající pozitronům zanihilovaných v defektech ve vzorcích zpracovaných metodou ECAP při teplotách 140 °C a 200 °C v závislosti na teplotě, na kterou byly postupně vyžíhány.



Obrázek 3.21: Hustota defektů ve vzorcích zpracovaných metodou ECAP při teplotách 140 °C a 200 °C v závislosti na teplotě, na kterou byly postupně vyžíhány.



Obrázek 3.22: Výsledky koincidenčního měření Dopplerovského rozšíření anihilačního píku pro různé stavy slitiny Mg-3.5Y-35Zn.



Obrázek 3.23: Výsledky koincidenčního měření Dopplerovského rozšíření anihilačního píku s píky odpovídající čistému zinku a yttriu.

Závěr

V práci byla zkoumána slitina Mg-3.5Y-35Zn jak ve stavu po odlití, tak tvářená metodou ECAP za zvýšených teplot. Bylo dosaženo následujících závěrů.

Deformace vyvinutá metodou ECAP nebyla dostatečná na to, aby byly zlámané dendritické lamely zpevňující materiál rovnoměrně rozprostřeny v hořčíkové matrici. K tomu by byla zapotřebí mnohem silnější deformace.

Bylo zjištěno, že ECAP deformací vznikají ve slitině dislokace, které se při ohřevu slitiny zotavují v teplotním intervalu od 140 °C do 260 °C, což vede k poklesu tvrdosti. V případě provádění ECAP deformace na 200 °C dochází k dynamickému zotavování dislokací již během deformace.

Dendritické lamely ikosahedrální fáze jsou teplotně stabilní až do 350 °C, poté se rozpouští. Pevnost slitiny přitom klesá, jak bylo ověřeno metodou měření mikrotvrdosti. Ke zpevnění poté začne docházet při teplotách nad 400°C, kdy začnou precipitovat částice ikosahedrální fáze ve tvaru kytiček a motýlků. Tyto částice byly pozorovány optickým mikroskopem.

Metodou koincidenčního měření dopplerovského rozšíření anihilačního píku bylo zjištěno, že koncentrace zinku a yttria v blízkosti dislokací se neliší od koncentrace v ostatních částech slitiny. Nedochází tedy k segregaci zinku nebo yttria na dislokacích.

Seznam použité literatury

[1] Hautojärvi, Pekka: *Positrons in Solids*. 1. vydání. Berlin: Springer-Verlag, 1979. ISBN 978-3-642-81318-4.

[2] Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W.: *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*. Phys. Rev. **53** (1984), 1951–1953.

[3] Piróth A., Sólyom J.: *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume 1: Structure and Dynamics*. 1. vydání. Berlin: Springer Science & Business Media, 2007. ISBN 9783540726005.

[4] Prokop'ev E.P., Grafutin V.I.: *Positron annihilation spectroscopy in materials structure studies*. Uspekhi Fizicheskikh Nauk **45**(1) (2002), 59–74.

[5] Čížek J.: *Měření doby života pozitronů a jeho využití při studiu kovových materiálů*. Pokroky matematiky, fyziky a astronomie **44**(3) (1999), 201–217.

[6] Mezbahul-Islam M., Mostafa A.O., Medraj M.: *Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data*. Journal of Materials vol. 2014

[7] Hakala M., Puska M. J., Nieminen R. M.: *Momentum distributions of electron-positron pairs annihilating at vacancy clusters in Si*. Phys. Rev. B **57** (1998), 7621.

[8] Tuomisto F., Makkonen I.: *Defect identification in semiconductors with positron annihilation: Experiment and theory*. Reviews of Modern Physics **85** (2013), 1583.

[9] The Nobel Prize in Chemistry 2011 - Popular Information. *Nobelprize.org* [online]. Nobel Media AB, 2014 [cit. 2015-04-20]. Dostupné z: `http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/popular.html`

[10] The Nobel Prize in Chemistry 2011 - Advanced Information. *Nobelprize.org* [online]. Nobel Media AB, 2014 [cit. 2015-04-20]. Dostupné z: `http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/advanced.html`

[11] Magnesium Alloys Overview. *International Magnesium Association* [online]. 2015 [cit. 2015-04-20]. Dostupné z: `http://www.intlmag.org/magnesiumresources/alloys.cfm`

[12] Luo Z., Zhang S., Tang Y., Zhao D.: *Quasicrystals in as-cast Mg-Zn-RE alloys.* Scripta Metallurgica et Materialia **28**(12) (1993), 1513-–1518.

[13] Xu S. W., Zheng M. Y., Kamado S., Wu K., Wang G. J., Lv X. Y.: *Dynamic microstructural changes during hot extrusion and mechanical properties of a* Mg–5.00 Zn–0.92 Y–0.16 Zr (wt.%) *alloy.* Materials Science and Engineering: A **528**(12) (2011), 4055—4067.

[14] Xu D. K., Han E. H.: *Effects of icosahedral phase formation on the microstructure and mechanical improvemen of Mg alloys: A review.* Progress in Natural Science: Materials International **22**(5) (2012), 364-–385.

[15] Bae D. H., Kim S. H., Kim D. H., Kim W. T.: *Deformation behavior of Mg–Zn–Y alloys reinforced by icosahedral quasicrystalline particles.* Acta Materialia **50** (2002), 2343—2356.

[16] Lee J. Y., Kim D. H., Lim H. K., Kim D. H.: *Effects of Zn /Y ratio on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys.* Materials Letters **59** (2005), 3801—3805.

[17] Xu D. K., Tang W. N., Liu L., Xu Y. B., Han E. H.: *Effect of Y concentration on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg–Zn–Y–Zr alloys.* Journal of Alloys and Compounds **432** (2007), 129—134.

[18] Luo Su-qin, Tang Ai-tao, Pan Fu-sheng, Song Kai, Wang Wei-qing: *Effect of mole ratio of Y to Zn on phase constituent of Mg-Zn-Zr-Y alloys.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China **21**(4) (2011), 795—800.

[19] Chandler, Harry: *Hardness Testing.* 2. vydání. ASM International, 1999. ISBN 9781615032211.

[20] Herrmann, Konrad: *Hardness Testing: Principles and Applications.* 1. vydání. ASM International, 2011. ISBN 9781615038473.

[21] Bindi L., Yao N., Lin Ch., Hollister L. S., Andronicos Ch. L., Distler V. V., Eddy M. P., Kostin A., Kryachko V., MacPherson G. J., Steinhardt W. M., Yudovskaya M., Steinhardt P. J.: *Natural quasicrystal with decagonal symmetry.* Scientific reports **5** (2015).

[22] Zhang Y., Yu S., Zhu X., Luo Y.: *Study on as-cast microstructures and solidification process of Mg–Zn–Y Alloys.* Journal of Non-Crystalline Solids **354**(14) (2008), 1564—1568.

[23] Monteiro, Waldemar Alfredo: *New Features on Magnesium Alloys.* 1. vydání. InTech, 2012. ISBN 978-953-51-0668-5.

[24] Wang Z. F., Zhao W. M., Hur B. Y.: *Effects of the Fourth Component and Undercooling on Morphology of Primary Mg-Zn-Y Icosahedral Quasicrystal Phase under Normal Casting Conditions.* China Foundry **6** (2009), 293–299.

[25] Ok J. B., Kim I. J., Yi S., Kim T. W., Kim D. H.: *Solidification microstructure of as-cast Mg–Zn–Y alloys.* Philosophical Magazine A **83** (2003), 2359—2369.

[26] Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V.: *Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation.* Progress in Materials Science **45** (2000), 103–189.

[27] 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 Section A **623**(3) (2010), 982—994.

[28] Iwahashi Y., Horita Z., Nemoto M., Langdon T.G.: *An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing.* Acta Materialia **45**(11) (1997), 4733—4741.

[29] Čížek J., Procházka I., Smola B., Stulíková I., Kužel R., Matěj Z., Cherkaska V.: *Thermal development of microstructure and precipitation effects in Mg–10wt%Gd alloy.* Phys. Status Solidi A **203**(3) (2006), 466—477.

[30] Čížek J., Vlček M., Smola B., Stulíková I., Procházka I., Kužel R., Jäger A., Lejček P.: *Vacancy-like defects associated with icosahedral phase in Mg–Y–Nd–Zr alloys modified by the addition of Zn.* Scripta Materialia **66**(9) (2012), 630—633.

[31] Janeček M., Čížek J., Gubicza J., Vrátná J.: *Microstructure and dislocation density evolutions in MgAlZn alloy processed by severe plastic deformation.* Journal of Materials Science **47**(22) (2012), 7860–7869.

[32] Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R., Kacprzak, L.: *Binary Alloy Phase Diagrams.* 2. vydání. ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1990. ISBN 978-0871704030.

Seznam tabulek

1.1 Vlastnosti hořčíkových slitin s různými příměsovými prvky. [6], [11] 4
1.2 Označení měření podle Vickerse dle zvolené zatěžovací síly. [20] . . 11

2.1 Experimentálně určené anihilační rychlosti λ a doby života pozitronů τ ve vybraných kovech, které byly dobře vyžíhány, takže koncentrace defektů v nich je velmi nízká. Data převzata ze zdroje [4]. Chyba měření by neměla přesáhnout 5 %. 16
2.2 Doby života pozitronu zachyceného v klastrech vakancí v křemíku. Veličina $\frac{\lambda_c}{\lambda}$ je poměr anihilační rychlosti pro vnitřní elektrony a celkové anihilační rychlosti. Převzato z práce [7]. 18

3.1 Zastoupení prvků v jednotlivých oblastech vyznačených na obrázku 3.3 určené pomocí EDX. 25
3.2 Relativní zastoupení prvků v jednotlivých oblastech vyznačených na obrázku za zvýšené teploty 140 °C určené pomocí metody EDX. 26
3.3 Doba života a intenzita komponenty odpovídající anihilaci volných pozitronů τ_1 a I_1 a doba života a intenzita komponenty odpovídající anihilaci pozitronů zachycených v defektech τ_2 a I_2 pro různé vzorky slitiny Mg-3.5Y-35Zn. 39