



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Stanislav Drábek

Precipitační procesy ve slitině Mg-Nd

Katedra fyziky nízkých teplot

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2021

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

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

V dne

Podpis autora

Děkuji prof. Mgr. Jakobovi Čížkovi, Ph.D. za vedení mé bakalářské práce, za veškerou pomoc, kterou poskytl během laboratorních měření i psaní této práce a za jeho inspirující nadšení pro věc, se kterým se mi vždy věnoval během konzultací.

Název práce: Precipitační procesy ve slitině Mg-Nd

Autor: Stanislav Drábek

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

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

Abstrakt: Cílem této bakalářské práce bylo zjistit, zda dochází k precipitačním procesům v systému Mg-Nd s 3% hmotnostním zastoupením atomů příměsi Nd a proměřit, jaká je kinetika tohoto procesu a jaký má vliv na následné vytvrzení slitiny při zvýšených teplotách. Vývoj mechanických vlastností slitiny byl sledován Vickersovou metodou měření tvrdosti. Současně byla provedena charakterizace poruch krystalické mřížky vzorků zakalených slitin pomocí pozitronové anihilační spektroskopie. Bylo změřeno, že při zvýšených teplotách dochází ve zkoumaném systému k výraznému vytvrzování způsobenému tvorbou precipitátů GP zón a β' fáze atomy Nd a Mg.

Klíčová slova: hořčíkové slitiny, vakance, anihilace pozitronů

Title: Precipitation processes in Mg-Nd alloy

Author: Stanislav Drábek

Department: Department of Low-Temperature Physics

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

Abstract: The objective of this bachelor thesis was to determine, whether precipitation processes occur in the Mg-Nd with 3% by weight of Nd admixture and to measure the kinetics of this process and what effect it has on subsequent hardening of the alloy at higher temperatures. The progression of the mechanical properties of the alloy was monitored by the Vickers hardness measurement method. Concurrently, the characterization of the crystal lattice defects of turbid alloy samples was performed using positron annihilation spectroscopy. It was measured that at elevated temperature, significant hardening occurs in the examined system due to the formation of precipitates of GP zones and β' phase by Nd and Mg atoms.

Keywords: magnesium alloys, vacancies, positron annihilation

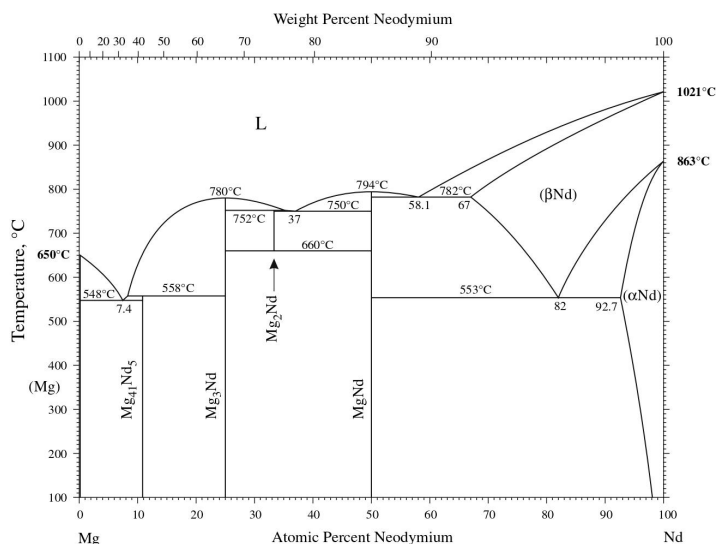
Obsah

1	Teoretický úvod	2
1.1	Hořčíkové slitiny	2
1.2	Krystalové poruchy	4
1.2.1	Bodové poruchy	4
1.2.2	Dislokace mřížky	6
1.2.3	Objemové poruchy	7
2	Metody měření	8
2.1	Vickersova metoda měření tvrdosti	8
2.1.1	Princip měření	8
2.1.2	Měřicí aparatura	8
2.2	Pozitronová anihilační spektroskopie	9
2.2.1	Zdroj pozitronů	9
2.2.2	Anihilace pozitronu	10
2.2.3	Spektroskopie dob života pozitronů	10
2.2.4	Měřicí aparatura	12
3	Výsledky měření	13
3.1	Rozpouštěcí žíhání	13
3.2	Přirozené stárnutí	14
3.3	Umělé stárnutí	15
3.4	Izochronní žíhání	16
3.5	Izochronní žíhání po umělém stárnutí	18
3.6	Izotermické žíhání	18
4	Diskuze	21
5	Závěr	24
	Seznam použité literatury	25
	Seznam obrázků	27

1. Teoretický úvod

1.1 Hořčikové slitiny

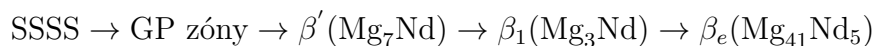
Vytvrditelné hořčikové slitiny jsou dostupné a atraktivní materiály pro aplikace, kde je kromě dostatečné pevnosti důležitým faktorem také nízká hmotnost. Typickým příkladem jsou automobilový a letecký průmysl [1] nebo ortopedické implantáty [2]. Mechanické vlastnosti Mg slitin se však rapidně zhoršují při zvýšených teplotách. Tento problém je možné vyřešit přidáním prvků vzácných zemin, čímž je možné zlepšit mechanické vlastnosti slitiny za zvýšených teplot a odolnost vůči tečení [3; 4]. Jednou z takových perspektivních příměsí je Nd. Rovnovážený fázový diagram slitiny Mg-Nd [5] je k nahlédnutí na Obrázku 1.1. V této bakalářské práci se zabýváme Mg slitinou obsahující 3 hmotnostní procenta (wt. %) Nd. To odpovídá přibližně 0.5 atomovým procentům (at. %) Nd. Jedná se tedy o slitinu s velmi nízkým obsahem Nd, jejíž složení se nachází v levé části fázového diagramu blízko počátku.



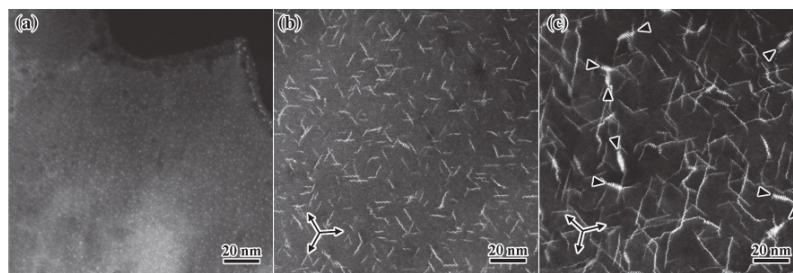
Obrázek 1.1: Rovnovážený fázový diagram systému Mg-Nd [5]

Před zkoumáním precipitačních procesů ve slitině Mg-Nd je třeba homogenizovat vzorky zkoumané slitiny, rozpustit případné precipitáty (tj. částice fází) vzniklé při přípravě slitiny, lití do ingotů nebo při skladování. Rozpouštěcím zřídáním a následným rychlým ochlazením, zakalením do vody o pokojové teplotě, lze docílit vzniku přesyceného tuhého roztoku Nd v Mg matici. Jak je vidět na Obrázku 1.1, rozpustnost Nd v Mg matici s hexagonálním nejtěsnějším uspořádáním (hcp) je velmi nízká. Maximální rozpustnost Nd v Mg matici není přesně známa, ale pohybuje se v rozmezí 0.3 – 0.6 at.% [6] a výrazně klesá s teplotou, proto je na pokojové teplotě tuhý roztok v termodynamicky metastabilním stavu. Rozpuštěné atomy Nd v Mg matici mají tendenci se shlukovat a vytvořit termodynamicky rovnovážnou precipitační fázi β_e se složením $Mg_{41}Nd_5$ a kubickou strukturou [7]. Shlukování atomů Nd je podmíněno přítomností vakancí, které

umožňují jejich difúzi Mg maticí. Množství vakancí umožňující difúzi atomů příměsi roste s teplotou, proto je vznik rovnovážné fáze β_e vyžadující difúzi atomů příměsi na velké vzdálenosti tepelně aktivovaným procesem. Při zahřívání přesyceného tuhého roztoku nevzniká rovnovážná fáze β_e přímo, ale v sekvenci několika metastabilních fází, které jsou také tepelně aktivovanými procesy a jejichž vznik je snazší a může k němu proto dojít za nižších teplot. Rozpad přesyceného tuhého roztoku (SSSS) Nd v Mg matici s rostoucí teplotou probíhá sekvencí fází

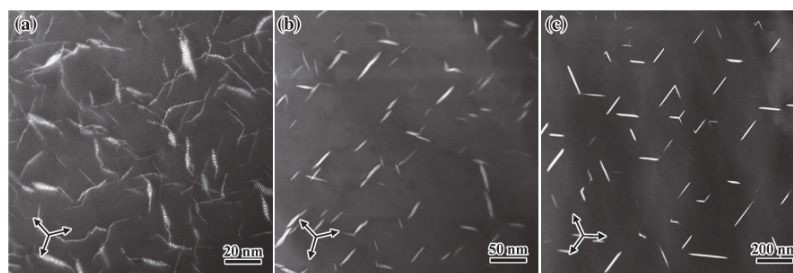


Sekvence těchto fází vychází z výsledků měření K. Saita a K. Hiraga [8], kteří studovali precipitační procesy v systému Mg-0.5at.%Nd metodou HAADF-STEM (high-angle annular detector dark-field scanning transmission electron microscopy). Metoda umožňuje rozlišit atomy těžkých prvků a jimi obohacené regiony jako světlý kontrast na tmavém pozadí Mg matrice. Vzorky slitin po rozpouštění žíhání následně izotermicky žíhali při teplotách 170°C, 200°C a 250°C. HAADF-STEM snímky po žíhání jsou na Obrázcích 1.2 a 1.3.



Obrázek 1.2: HAADF-STEM snímky slitiny Mg-0.5at.%Nd. Svazek elektronů dopadal na vzorek ve směru normály k Mg (hcp) krystalové rovině (0001). Na obrázcích jsou stavy slitiny po žíhání (a) 30 min při 170°C (b) 2 h při 170°C (c) 100 h při 170°C [8]

Obrázek 1.2(a) zobrazuje počáteční shlukování atomů Nd do drobných klastrů náhodně rozmístěných v Mg matici. Obrázek 1.3(b) zobrazuje drobné precipitáty ve tvaru jehlic délek v řádu desítek nm a tloušťky jednotek nm. Tyto precipitáty představují jisté uspořádání Nd atomů v Mg matici. Nejedná se ale o rozsáhlé periodické uspořádání, proto jsou tyto precipitáty považovány za jistý typ uspořádání Guinier-Prestonových zón (GP zón) [9], které jsou protáhlé podél tří ekvivalentních $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ směrů Mg matrice. Obrázek 1.3(c) zobrazuje stav, kdy se GP zóny postupně zvětšovaly a spojovaly do dlouhých jehlic podél tří hlavních $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ směrů. Navíc ve vzorku začaly vznikat precipitáty nové metastabilní β' (Mg₇Nd) fáze s kosočtvercovým uspořádáním ($a = 0.64$ nm, $b = 1.1$ nm, $c = 0.52$ nm). Precipitáty této fáze jsou pozorovatelné jako krátké, výrazné jehlice. To nasvědčuje, že jsou dané precipitáty ovály orientované v Mg matici ve směrech $\langle 21\bar{3}0 \rangle$. Jedná se o tzv. stav maximálního precipitačního vytvrzení (top-aging) slitiny, kdy při dalším žíhání při dané teplotě nevznikají další precipitáty a nemění se tak ani mechanické vlastnosti slitiny.



Obrázek 1.3: HAADF-STEM snímky slitiny Mg-0.5at.%Nd. Svazek elektronů dopadal na vzorek ve směru normály k Mg (hcp) krystalové rovině (0001). Na obrázcích jsou stavy slitiny po žíhání (a) 10 h při 200°C (b) 2 h při 250°C (c) 9 h při 250°C [8]

Obrázek 1.3(a) představuje podobný stav jako na Obrázku 1.2(c). Na snímku jsou vidět jak GP zóny, tak výraznější precipitáty β' fáze, ovšem GP zón při této teplotě začíná ubývat. Na Obrázku 1.3(b) dojde k rozpuštění zbylých GP zón a β' se stává dominantní fází. Ve finálním stavu na Obrázku 1.3(c) pozorujeme dlouhé, mnohem hruběji rozmístěné jehlice. Precipitáty β' nahradí precipitáty nové metastabilní β_1 (Mg_3Nd) fáze s kubickým (fcc) uspořádáním, které se dále protahují podél tří ekvivalentních $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ směrů a jsou orientované ve směrech $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ Mg matrice. Při dalším zvýšení teploty by pak precipitáty této metastabilní β_1 fáze byly nahrazeny novou stabilní β_e $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ fází také s kubickým uspořádáním [7] a pozorovali bychom další protažení linií s vyšší střední vzdáleností mezi nimi.

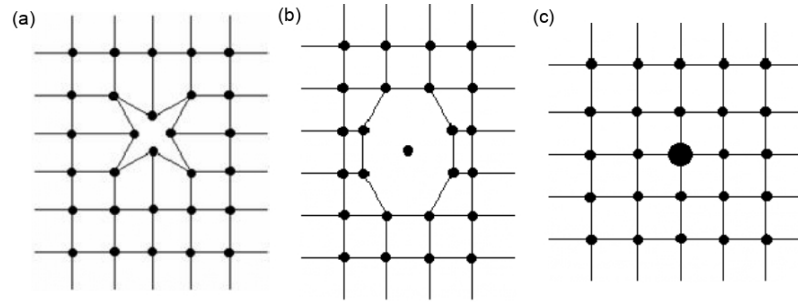
Precipitáty vzniklých fází pak představují překážky pro pohyb dislokací vzorkem, což se může makroskopicky projevit žádoucím zvýšením tvrdosti slitiny. Rozpad přesyceného tuhého roztoku může začít již na pokojové teplotě aglomerací atomů Nd do drobných shluků. Takový proces se nazývá přirozené stárnutí a může vést také k vytvrzení slitiny. Ve většině Mg slitin nebylo přirozené stárnutí pozorováno, protože difuzivita příměsí v Mg matrici je za pokojové teploty velmi nízká. Výjimku tvoří Mg slitiny s prvky vzácných zemin, např. Mg-Tb a Mg-Gd, kde bylo pozorováno přirozené stárnutí při pokojové teplotě v časové škále dnů až týdnů [10].

1.2 Krystalové poruchy

V reálném krystalu existuje celá řada odchylek od pravidelného rozložení, tzv. ideální krystalové mřížky. V místě poruchy dochází k termodynamické nerovnováze, v důsledku čehož dochází v okolí poruchy k deformaci krystalové mřížky a následné změně fyzikálních vlastností materiálu.

1.2.1 Bodové poruchy

Bodová porucha je narušení kontinuity mřížky v jednom bodě nebo jeho blízkém okolí vlivem defektu. Schématické zobrazení bodových poruch krystalové mřížky je na Obrázku 1.4.



Obrázek 1.4: Schématické zobrazení bodových poruch mřížky (a) vakance (b) intersticiální porucha (c) substituce atomu v mřížce [11]

Vakance

Porucha vzniká neobsazením rovnovážné polohy částice v krystalové mřížce. Příčinou může být např. tepelný pohyb, který způsobí uvolnění atomu z mřížky. Další možností vzniku je ozáření krystalu elektrony, ionty nebo neutrony, které svým dopadem mohou dodat částici v krystalové mřížce dostatečnou energii pro její uvolnění. Vzniklá vakance pak představuje potenciálovou jámu pro kladně nabitě částice, např. pozitron. Specifická záchytová rychlost pozitronů ve vakancích se pro kovy pohybuje v intervalu $10^{14} - 10^{15} \text{ s}^{-1}$ [12].

Přítomnost vakancí ve slitinách umožňuje difúzi atomů příměsi mřížkou, důsledkem čehož se mohou tvořit precipitáty různých fází a zlepšit tak fyzikální vlastnosti dané slitiny. Podél těchto klastrů precipitátů pak může vzniknout další typ vakance, pokud je struktura precipitátu nekoherentní se strukturou matrice, tj. struktury nejsou slučitelné. Místa nekoherence, tzv. misfit defekty, pak představují potenciálové jámy a může v nich docházet k záchytu pozitronů [12].

Frenkelova porucha

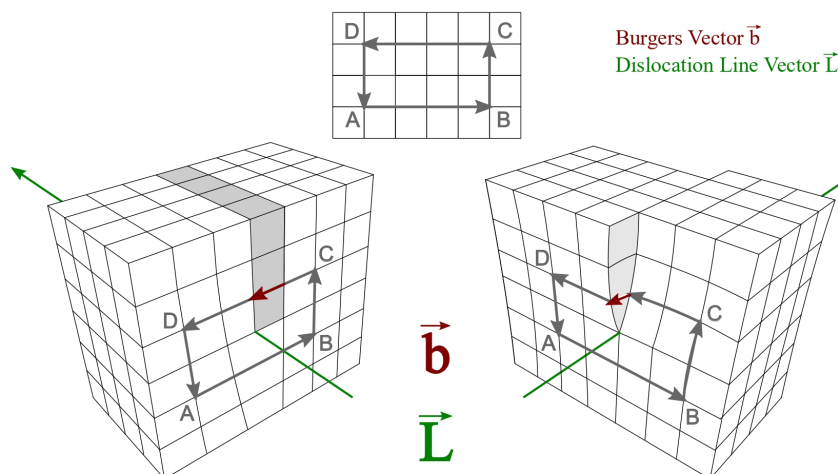
Částice se nachází v místě mimo pravidelný bod krystalové mřížky a její místo v mřížce je neobsazeno. Jde tedy o vakanci a intersticiál. Zpravidla se jedná o částici uvolněnou ze své rovnovážné polohy v mřížce, proto úzce souvisí s vakancemi. Takto uvolněná částice se může buď přesunout na povrch krystalu nebo zůstat v intersticiální poloze.

Příměsi a nečistoty

Jedná se o cizí částice v krystalu. Taková částice může být buď v intersticiální poloze nebo přímo nahradit vlastní částici mřížky (substituce). Příklad atomů nečistot v intersticiální poloze je např. absorpce atomů kyslíku v kovech (oxidace). Přímé nahrazení atomů mřížky atomy příměsi se využívá při výrobě polovodičů, kdy se vpravují atomy boru a fosforu do čistého krystalu křemíku nebo germania. [13]

1.2.2 Dislokace mřížky

Čárová porucha, tzv. dislokace, se netýká jednoho bodu mřížky, ale celé linie částic. Dislokace lze rozdělit na nepohyblivé (sessile dislocation) a pohyblivé (glissile dislocation) [14]. Dva hlavní typy pohyblivých dislokací jsou hranová a šroubová dislokace. Oba typy jsou vidět na Obrázku 1.5.



Obrázek 1.5: Hranová dislokace (vlevo) a šroubová dislokace (vpravo) [15]

Hranová dislokace je typ poruchy, kdy chybí souvislá část atomů v rovině v krystalu. V takovém případě dochází k ohnutí přilehlých rovin okolo hrany narušené roviny a posunu okolních atomů směrem do mezery. Šroubová dislokace představuje deformaci části mřížky, která se projeví hromadným posunem větší skupiny částic oproti jejich poloze v dokonalém krystalu a výsledná mřížka má pak tvar šroubovice. Přítomnost dislokací v mřížce způsobuje lokální elastické napětí. Směr a velikost následného zkřivení mřížky lze charakterizovat tzv. Burgersovým vektorem [16], který je vyznačený na Obrázku 1.5. Přítomnost dislokací a jejich schopnost se pohybovat pod vlivem napětí vyvolaným vnějším zatížením pak určuje mechanickou tvrdost materiálu, kdy pohybu mohou bránit např. vzniklé precipitáty fází v materiálu.

V rámci pozitronové anihilační spektroskopie představují dislokace pro pozitrony velmi mělké potenciálové jámy s vazebnou energií ne větší než ≈ 0.1 eV [12]. Při tak malé energii se pozitron může z potenciálové jámy lehce uvolnit a následně anihilovat jako volný pozitron. Důsledkem toho bychom měřili v podstatě nerozlišitelné doby života pozitronů zachycených v těchto dislokacích od čistě volných pozitronů. V reálných materiálech jsou ale dislokace vždy doprovázené vakancemi, které jsou zachycené v kompresním elastickém poli dislokace. Tyto vakance podél linie dislokace však představují menší potenciálovou jámu, než čistá vakance v důsledku deformace od kompresního elastického napětí, které dislokace v mřížce vyvolává. V dnešní době je obecně přijatý fakt, že pozitrony jsou v dislokacích zachytávány v sekvenci dvou procesů. Pozitron je nejprve zachycen v mělké potenciálové jámě v jádru dislokace. Tyto slabě lokalizované pozitrony následně difundují podél linie dislokace, dokud nenarazí na vakanci chycenou v elastickém poli dislokace, v níž se zachytí. [12]

1.2.3 Objemové poruchy

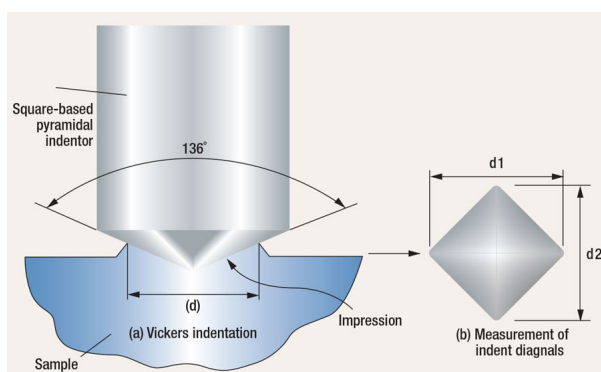
Jedná se o defekty mřížky, které mohou dosahovat až makroskopických rozměrů. Příkladem je tzv. klastř vakancí, kdy chybí dva a více sousedních atomů z rovnovážných poloh krystalové mřížky. S rostoucím počtem vakancí tvořící klastř vakancí však klesá mobilita klastřu mřížkou a tím klesá i mobilita atomů příměsí u příměsových slitin. Pro malé klastře vakancí ($N \leq 10$) je doba života pozitronů v klastřu přímo úměrná počtu vakancí. Pro větší klastře vakancí ($N > 10$) dochází k postupné saturaci doby života pozitronů [12]. Za objemové poruchy se dále považují póry, praskliny nebo částice jiné fáze, tj. precipitáty.

2. Metody měření

2.1 Vickersova metoda měření tvrdosti

2.1.1 Princip měření

Zkouška tvrdosti podle Vickerse je jedna z nejrozšířenějších a zároveň nejstarších metod měření tvrdosti materiálů. Vickersova metoda spočívá v měření velikosti vpichu ve vzorku od diamantového pyramidálního indentoru. Princip této metody je vyobrazený na Obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Vickersova metoda měření tvrdosti [17]

V pravé části Obrázku 2.1 je vyobrazen samotný vpich na povrchu vzorku. Hodnota Vickersovy tvrdosti vzorku HV se spočte pomocí výrazu [18]

$$HV = k \frac{P}{d^2} \quad (2.1)$$

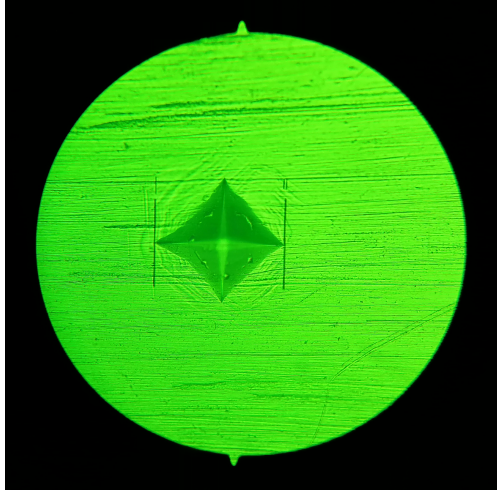
kde k je konstanta určená geometrií indentoru, P je hmotnost použitého závaží (v jednotkách Newton) a d je průměr dvou diagonálních vzdáleností vpichu měřených pod mikroskopem, neboť se tyto vzdálenosti pohybují typicky v řádech desítek až stovek μm . Díky tomu lze měřit tvrdost i na opravdu malých vzorcích.

2.1.2 Měřicí aparatura

V rámci této práce byl pro měření tvrdosti použit tvrdoměr Struers Duramin 2 s vrcholovým úhlem diamantového pyramidálního indentoru 136° . Hodnotu konstanty k z rovnice 2.1 lze spočítat vztahem

$$k = 2 \sin \frac{\alpha}{2} \cong 1.8544 \quad (2.2)$$

Ve všech měřeních bylo použito závaží o hmotnosti 0.5 kg s dobou indentace 10 s. Pro určení tvrdosti bylo provedeno vždy 10 měření napříč vzorkem a výsledná tvrdost byla spočtena jako průměr naměřených hodnot s nejistotou určenou jako standardní odchylka aritmetického průměru. Pro co nejpřesnější měření tvrdosti byly vzorky nejprve leštěny na leštičce Struers LaboPol-1 postupně s použitím diamantových suspenzí s velikostí zrn 6, 3 a 1 μm . Ukázka měření diagonální vzdálenosti vpichu vyleštěného vzorku je vidět na Obrázku 2.2.



Obrázek 2.2: Měření tvrdosti vzorku na tvrdoměru Struers Duramin 2

2.2 Pozitronová anihilační spektroskopie

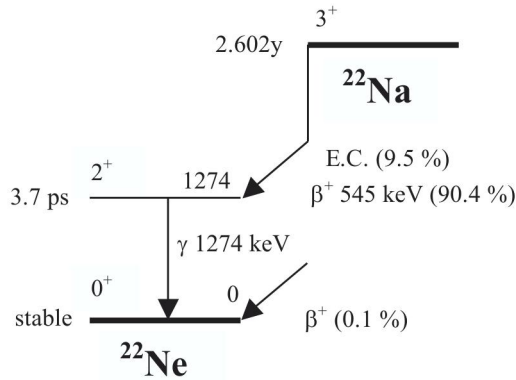
Vickersovou metodou měření tvrdosti lze sledovat vývoj makroskopických mechanických vlastností, ovšem nedá nám žádnou informaci o mikrostruktuře studované látky. V této práci byla pro charakterizaci defektů krystalové mřížky spojených s precipitačními procesy použita nedestruktivní metoda pozitronové anihilační spektroskopie (PAS) [19; 20]. Spektroskopie dob života pozitronů umožňuje identifikaci typu poruch krystalické mřížky a zjištění jejich koncentrace ve vzorku.

2.2.1 Zdroj pozitronů

Jako zdroje pozitronů jsou v PAS měřeních nejčastěji používány β^+ radioizotopy. Rozpad takových radionuklidů lze schématicky vyjádřit jako



kde dochází v jádře k rozpadu protonu na neutron za vyzáření pozitronu a elektronového neutrina. V této práci byl jako zdroj pozitronů použit jeden z nejběžnějších β^+ radioizotopů ^{22}Na . Schéma rozpadu tohoto jádra je vidět na Obrázku 2.3. Dceřiné jádro ^{22}Ne je po rozpadu v excitovaném stavu a deexcituje se v rámci jednotek ps do základního stavu vyzářením γ -kvanta o charakteristické energii 1274 keV [20]. V rámci rozlišení měřicí aparatury dochází k vyzáření fotonu současně s rozpadem ^{22}Na a proto lze detekci tohoto fotonu o charakteristické energii 1274 keV ztotožnit s momentem vyzáření pozitronu (start signál pro měření doby života pozitronu). Jádro ^{22}Na se ve vyjíměčných případech může rozpadnout na ^{22}Ne , které je rovnou v základním stavu nebo může dojít k absorpci fotonu v elektronovém obalu. V takových případech nemáme informaci o vyzáření pozitronu, jedná se však o pouhý zlomek ze všech rozpadů.



Obrázek 2.3: Schéma rozpadu radioizotopu ^{22}Na [20]

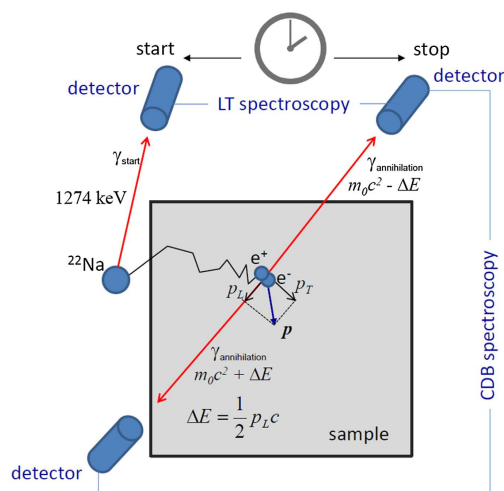
V našem případě byla jako zdroj pozitronů použita odpařená kapička roztoku $^{22}\text{NaCl}$ uzavřená mezi dvě tenké polymerové fólie, aby samotný materiál zdroje pozitronů nebo fólie co nejméně ovlivnili následná měřená spektra dob života pozitronů. Měření je ale stále do jisté míry ovlivněno touto tzv. zdrojovou komponentou, kterou je následně třeba započítat. Zdrojovou komponentu je třeba zjistit měřením s tzv. referenčními vzorky, u kterých je dobře známo spektrum dob života pozitronů a kde všechny pozitrony anihilují jako volné pozitrony (vzorky bez anihilačních komponent od defektů) [12].

2.2.2 Anihilace pozitronu

Zdroj pozitronů byl pak umístěn těsně mezi dva vzorky studovaného materiálu, abychom pokryli ideálně celý prostorový úhel kolem zdroje a všechny emitované pozitrony interagovaly s měřenými vzorky. Pozitron ve zkoumaném materiálu se nejdříve termalizuje, tj. postupně ztrácí kinetickou energii ionizací, excitací nebo Coulombickou interakcí s částicemi vzorku a jakožto termální pozitron s kinetickou energií (≤ 0.1 eV) setrvává jistou dobu v této termální rovnováze, než anihiluje s elektronem za vyzáření dvou fotonů o energiích blízkých klidové energii elektronu a pozitronu, tj. 511 keV. Detekce těchto fotonů pak slouží jako stop signál při měření doby života pozitronu ve vzorku. Pro kovy dojde k termalizaci pozitronu v řádu 100 μm tloušťky materiálu a celý proces trvá jen několik ps, stačí tedy opravdu tenké vzorky pro měření PAS [20].

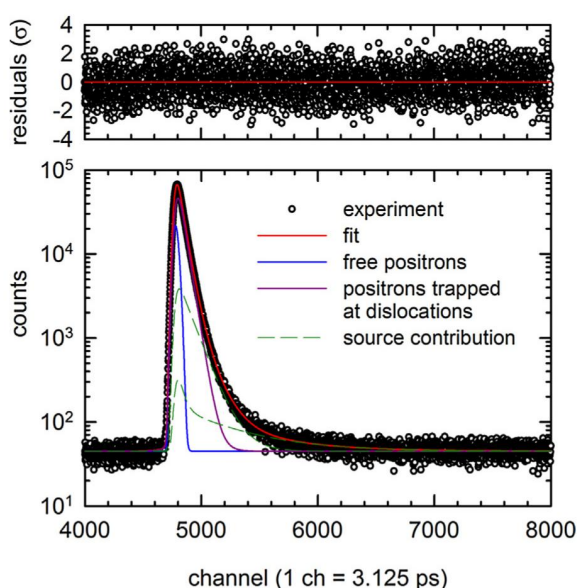
2.2.3 Spektroskopie dob života pozitronů

Při rozpadu izotopu ^{22}Na je tedy vyzářen foton o energii 1274 keV, jehož detekci bereme jako signál pro začátek měření a detekci fotonů o energiích 511 keV jako signál pro konec měření. Časový interval mezi těmito signály je pak označen jako doba života pozitronu (LT) v materiálu. Ze znalosti těchto dob života a jejich statistického zastoupení je pak možné charakterizovat typy defektů a jejich relativní zastoupení. Princip měření doby života pozitronů je vyobrazen na Obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Schéma měření doby života pozitronu (LT spectroscopy) a koincidenčního Dopplerovského rozšíření (CDB spectroscopy) [12]

Naměřené spektrum dob života pozitronů je pak histogram pozitronových anihilačních událostí, ke kterým dojde v daném časovém intervalu. Ukázka experimentálního LT spektra plasticky deformované oceli je vidět na Obrázku 2.5. Černé tečky představují naměřené hodnoty pro jednotlivé kanály (počet anihilací s danou dobou života). Fit naměřených dat spektra je znázorněn plnou červenou čarou. Spektrum je složeno z komponenty od anihilace volných pozitronů s dobou života $\tau_1 = (15 \pm 2)$ ps znázorněné plnou modrou čarou a komponenty od pozitronů zachycených v dislokacích $\tau_2 = (154 \pm 1)$ ps znázorněné plnou fialovou čarou. Zdrojová komponenta je znázorněna zelenou přerušovanou čarou složenou ze dvou podkomponent, kdy pozitrony anihilují buď v materiálu samotné soli $^{22}\text{NaCl}$ nebo v polymerní fólii. Nad spektrem jsou pak vynesena residua, tj. rozdíl experimentálního spektra a modelové funkce (rovnice 2.5) vyjádřených v jednotkách jedné standardní odchylky σ . [12]



Obrázek 2.5: Ukázka LT spektra měřeného na plasticky deformované oceli [12]

Naměřené LT spektrum je možné popsat jako součet exponent od všech komponent (typů anihilačních událostí např. od defektu) s relativními intenzitami I a dobami života τ vztahem [12]

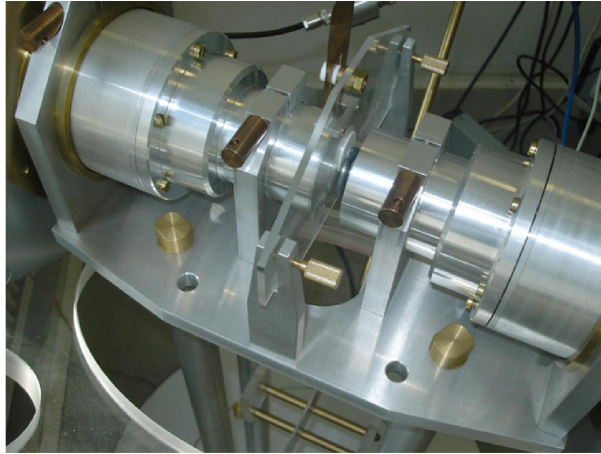
$$S_{theor} = \sum_i \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.4)$$

Předchozí rovnice by platila, kdybychom měřili ideálním spektrometrem a měřená data nebyla zatížena žádnou nejistotou. Reálné LT spektrum získáme jeho konvolucí s rozlišovací funkcí spektrometru $R(t)$ a započítáním experimentálního pozadí B způsobeného náhodnými koincidenčními událostmi v okolí měřící aparatury [12]

$$S_{real} = \left[\sum_i \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] \otimes R(t) + B \quad (2.5)$$

2.2.4 Měřící aparatura

Naměřená LT spektra je nakonec třeba analyzovat a rozložit na jednotlivé komponenty dob života. K tomu byl použit program PLRF [22] vyvinutý na Katedře fyziky nízkých teplot Karlovy Univerzity v Praze, který využívá k fitu spektra metody nejmenších čtverců [23]. Měření dob života pozitronů byla prováděna na digitálním spektrometru s časovým rozlišením 145 ps a koincidenční četností 100 s^{-1} pozitronů [24; 25; 26]. Detektorová část digitálního spektrometru dob života pozitronů je vidět na Obrázku 2.6.



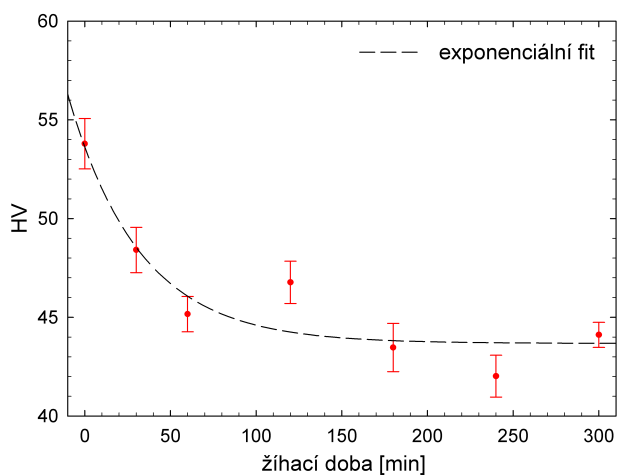
Obrázek 2.6: Detektorová část digitálního spektrometru dob života pozitronů. Pro detekci fotonů je vybaven BaF_2 scintilátory s fotonásobiči Hamamatsu H3378 [26]

3. Výsledky měření

Pro výzkum byla zvolena hořčíková slitina Mg-3wt.%Nd, jejíž vzorky byly připraveny metodou tlakového lití [27]. Toto složení odpovídá atomové koncentraci Nd 0.5 at. %, která je blízká maximální rozpustnosti Nd v Mg matici a která odpovídá stejnému systému měřenému K. Saitem a K. Hiragem [8] (více v kapitole 1.1). Vzorky bylo před měřením nejprve nutné homogenizovat, podrobit rozpouštěcímu žihání za účelem rozpuštění atomů Nd v Mg matici. Rozpouštěcí žihání bylo zakončeno zakalením do vody o pokojové teplotě, čímž dojde k vytvoření přesyceného tuhého roztoku. Vývoj mechanických vlastností, vytvrzení vlivem tvorby precipitátů příměsí, byl pak sledován měřením mikrotvrdosti vzorku Vickersovou metodou. Charakterizace poruch krystalické mřížky zakalených slitin byla provedena metodou pozitronové anihilační spektroskopie. V případě námi zkoumané slitiny byly měřená spektra dob života pozitronů třeba fitovat nanejvýš třemi komponentami, a to komponentou od anihilace volných pozitronů, komponentou záchytu pozitronů v misfit defektech a komponentou záchytu ve vakancích. Jelikož mají komponenty velmi podobné doby života ve zkoumané slitině, tj. 260 ps pro vakance a 240 ps pro misfit defekty [28; 29], bylo nutné je v celé práci fixovat, protože jinak docházelo během fitování složek programem PLRF k jejich slítí. Vzhledem k tomu, že doby života pro misfit defekty a vakance byly fixované na 240 a 260 ps, nebudou pro ně uváděny chybové úsečky.

3.1 Rozpouštěcí žihání

Nejprve je třeba dosáhnout dokonalého rozpuštění atomů Nd v Mg matici, aby bylo možné zkoumat následné precipitační procesy a vytvrzování studované slitiny. Vzorek byl žihán při zvolené teplotě 520°C, která je blízká teplotě, kdy je rozpustnost Nd v Mg matici zkoumané slitiny maximální, tj. 548°C dle Obrázku 1.1, po hodinových intervalech a byla měřena jeho tvrdost. Naměřená data závislosti tvrdosti vzorku HV na době žihání jsou vidět na Obrázku 3.1.

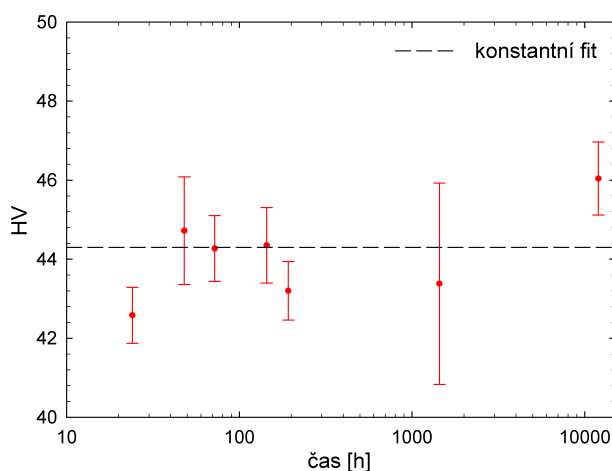


Obrázek 3.1: Závislost tvrdosti vzorku HV na době rozpouštěcího žihání

Rozpuštění precipitátů vede k poklesu tvrdosti, která se nakonec saturuje na přibližně konstantní hodnotě 44 HV odpovídající stavu, kdy atomy Nd jsou rozpuštěné v Mg matici v koncentraci odpovídající maximální rozpustnosti za dané teploty. Z Obrázku 3.1 plyne, že pro úplné rozpuštění precipitátů příměsi Nd v Mg matici stačí žíhat vzorky při teplotě 520°C po dobu 5 hodin. Tuto teplotu bylo třeba volit tak, aby při ní jednak došlo k úplnému rozpuštění precipitátů příměsi a zároveň, aby se teplota rozpouštěcího žíhání příliš neblížila k teplotě tání vzorku 548°C a nedocházelo k jeho natavování. Cílem bylo najít minimální dobu žíhání při této teplotě, abychom minimalizovali znehodnocení vzorku dané oxidací během žíhání. Pro další potlačení oxidace byly vzorky také během žíhání těsně zabaleny do ocelové fólie.

3.2 Přirozené stárnutí

Jelikož jsou precipitační procesy ve studované slitině tepelně aktivované, po rozpouštěcím žíhání byl měřen vývoj mechanických vlastností při přirozeném stárnutí na pokojové teplotě s cílem zjistit, zda při pokojové teplotě dochází ve vzorku k nějakým precipitačním procesům, jejichž vlivem dojde k vytvrzení slitiny. Naměřená data závislosti tvrdosti vzorku HV na čase při pokojové teplotě okolo 20°C jsou vidět na Obrázku 3.2.

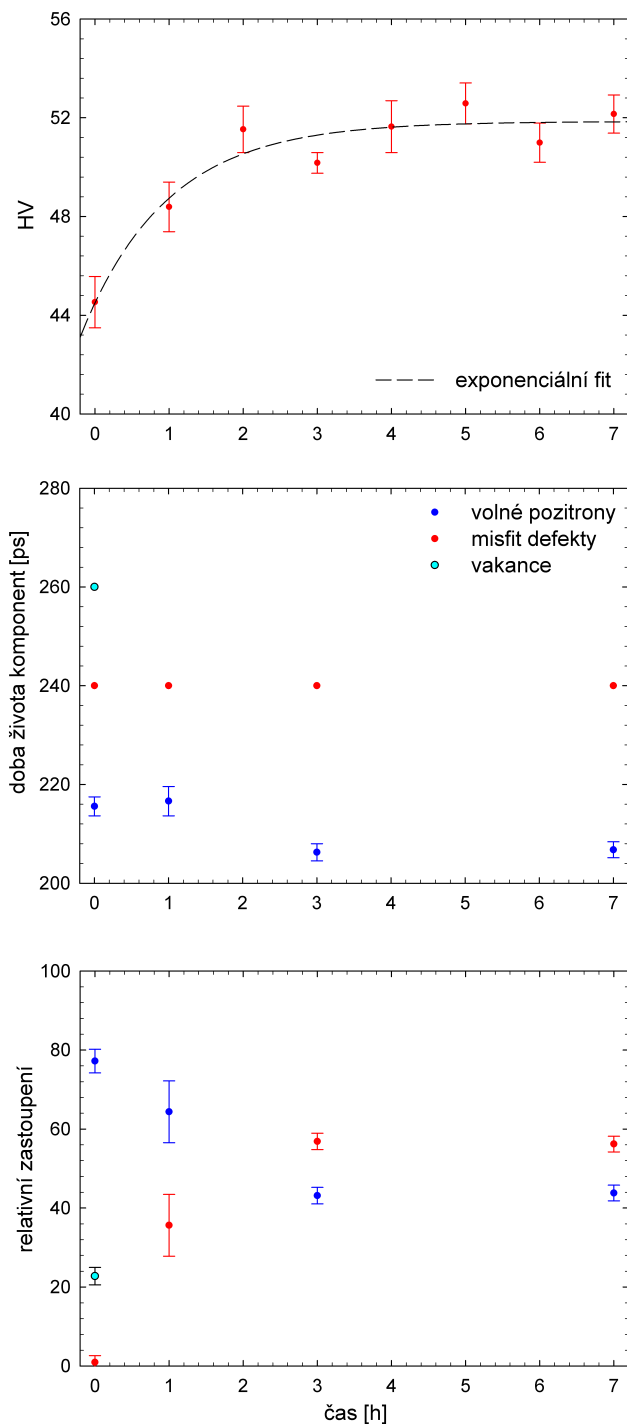


Obrázek 3.2: Závislosti tvrdosti vzorku HV na čase při přirozeném stárnutí na pokojové teplotě

Na Obrázku 3.2 vidíme, že u zkoumané slitiny dochází po několika měsících stárnutí na pokojové teplotě k velmi mírnému vytvrzení spojenému se shlukováním rozpuštěných atomů Nd drobných klastrů, které jsou zárodky pozdějších GP zón [8]. Jedná se však o logaritmickou škálu času, difuzivita příměsi Nd v Mg matici zkoumané slitiny při pokojové teplotě je tedy podobně, jako u většiny dalších Mg slitin velmi nízká a proto není nutné vzorky mezi dalšími měřeními chladit kapalným dusíkem na teplotu -196°C pro potlačení tohoto stárnutí, neboť v rámci dní až týdnů je v rámci odchylky zcela zanedbatelné.

3.3 Umělé stárnutí

Podobně bylo sledováno umělé stárnutí vzorku při zvýšené žíhací teplotě 100°C. Byla měřena závislost tvrdosti vzorku současně se spektrem dob života pozitronů vzorku v závislosti na čase žíhání. Naměřená data jsou vidět na Obrázku 3.3.



Obrázek 3.3: Postupně (a) Závislosti tvrdosti vzorku na žíhacím čase při teplotě 100°C (b) Závislost dob života komponent pozitronů na žíhacím čase (c) Závislost relativních zastoupení pozitronových komponent na žíhacím čase

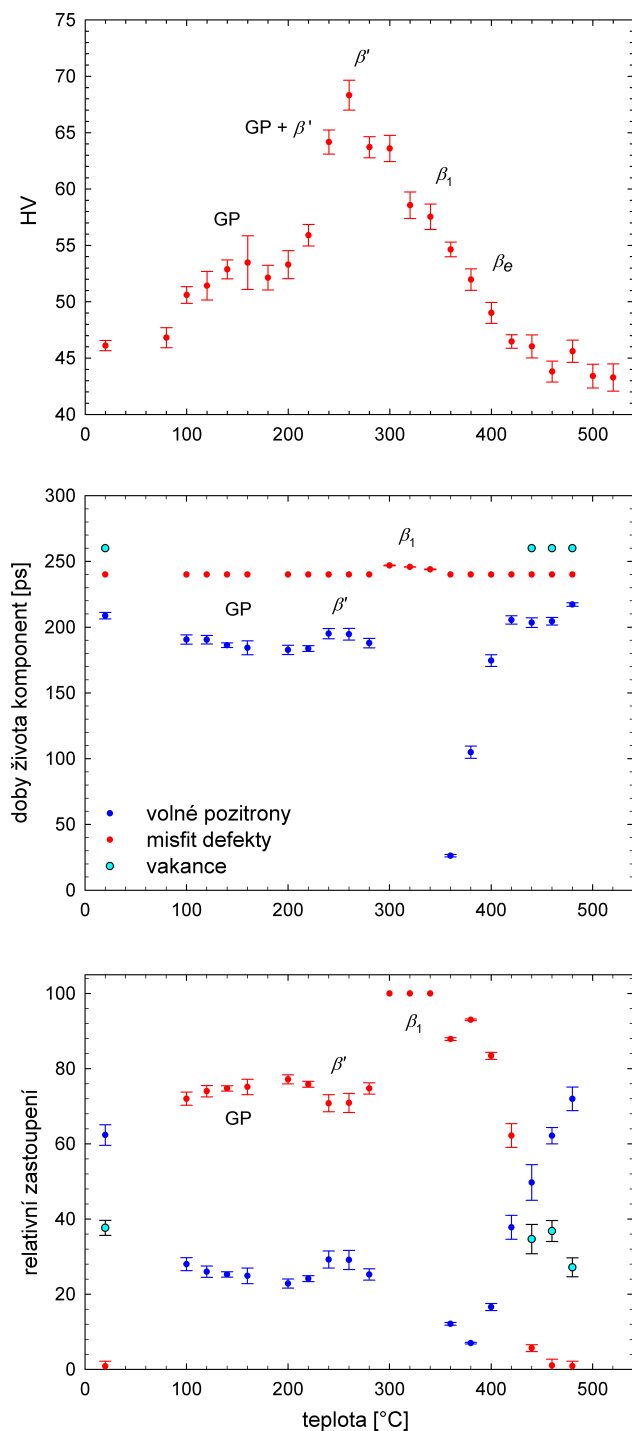
Na Obrázku 3.3(a) vidíme, že při žhání vzorku při 100°C dochází k významnému precipitačnímu vytvrzení. V rámci nejistoty měření je maximálního vytvrzení dosaženo přibližně po 2 až 3 hodinách žhání na hodnotu 52 HV. Toto postupné vytvrzování s charakteristickou saturací je způsobené postupnou tvorbou GP zón, tj. jejich uspořádáním a růstem ve tvaru jehlic [8]. V souvislosti s jejich tvorbou pozorujeme na Obrázku 3.3(c) nárůst intenzity komponenty anihilace pozitronů v misfit defektech, které se tvoří podél nekoherentního napojení GP zón atomů Nd na Mg matici. Intenzita odpovídající komponentě pozitronů zachycených v misfit defektech se saturuje podobně jako v případě tvrdosti. Komponenta od anihilace pozitronů ve vakancích je přítomna pouze po zakalení po rozpouštěcím žhání, kdy zakalíme vakance přidružené k atomům Nd, které umožňují jejich následnou difúzi maticí. Tato komponenta je při umělém stárnutí zcela převážena komponentou od misfit defektů, kdy shlukováním atomů Nd důsledkem zahřívání a tvořením fází těchto volných vakancí ubývá. S rostoucími GP zónami a rostoucí komponentou od misfit defektů pak očekávaně pozorujeme pokles doby života i intenzity komponenty od volných pozitronů.

3.4 Izochronní žhání

V dalším měření byl homogenizovaný vzorek po rozpouštěcím žhání podroben izochronnímu žhání, tj. žhání po 20-ti minutových intervalech s 20°C kroky žhací teploty a průběžným měřením tvrdosti. Cílem měření je nalézt hodnoty teplot, při kterých vznikají precipitační fáze, tedy dochází k vytvrzování vzorku, a identifikovat je pomocí PAS. Byla měřena závislost tvrdosti vzorku podrobeného izochronnímu žhání současně se spektrem dob života pozitronů ve vzorku v závislosti na čase žhání. Naměřená data vidět na Obrázku 3.4.

Na Obrázku 3.4(a) vidíme postupně precipitační procesy, ke kterým dochází ve zkoumané slitině v závislosti na teplotě. V prvotních fázích stárnutí při teplotě okolo 100°C se začnou tvořit GP zóny, které se následně při vyšších teplotách upořádávají do složitějších struktur. V důsledku jejich vzniku pozorujeme lokální maximum v tvrdosti 53 HV na teplotě 160°C, které se v rámci chyby shoduje s tvrdostí dosaženou dlouhodobým vystárnutím na 100°C (viz Obrázek 3.3(a)) a pozorujeme zároveň lokální maximum intenzity komponenty od misfit defektů, které podél těchto GP zón vznikají. Při dalším zvyšování žhací teploty nad 200°C začíná vznikat β' fáze, která zpočátku koexistuje s GP zónami. Následný rozpad GP zón a vývoj β' fáze vede ke globálnímu maximu tvrdosti vzorku 68 HV na teplotě 260°C. Při dalším zvyšování žhací teploty se precipitáty β' postupně zvětšují a přechází v metastabilní β_1 a stabilní β_e fáze. Při vzniku β_1 okolo 300°C je pozorováno globální maximum intenzity komponenty misfit defektů na Obrázku 3.4(c) v důsledku nekoherence struktury precipitátů této fáze se strukturou Mg matrice, kdy jsou v podstatě všechny pozitrony zachyceny v misfit defektech. Při růstu precipitátů této fáze ale pozorujeme také pokles v tvrdosti oproti vytvrzení v důsledku β' fáze. To je způsobené rostoucí střední vzdáleností mezi precipitáty, které pak méně efektivně brání pohybu dislokací vzorkem. Pro úplnost je označena i oblast existence stabilní β_e fáze, která vzniká při dalším zvyšování teploty. Okolo teploty 400°C je již rozpustnost Nd v Mg natolik vysoká, že dochází k postupnému rozpouštění všech precipitátů a rapidnímu poklesu tvrdosti. Při teplotách

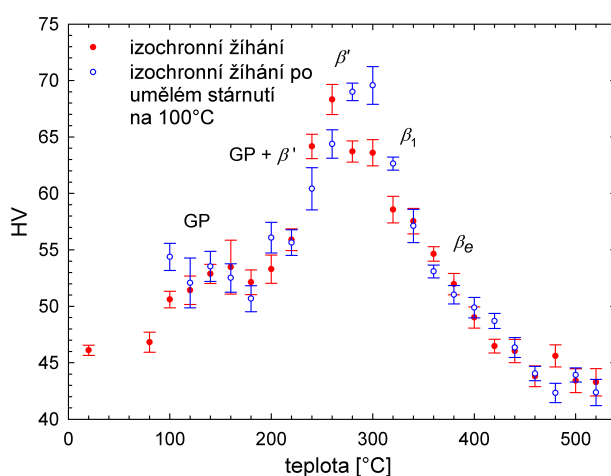
blízkých teplotě rozpouštěcího žíhání 520°C dochází pak ke kompletnímu rozpuštění Nd v Mg matric a opět se projeví komponenta od záchytu ve vakancích, které se drží volných atomů Nd. Tento fázový vývoj slitiny se shoduje se závěry K. Saita a K. Hiraga [8] (více v kapitole 1.1).



Obrázek 3.4: Postupně (a) Závislosti tvrdosti vzorku na teplotě při izochronním žíhání (b) Závislost dob života komponent pozitronů na žíhací teplotě (c) Závislost relativních zastoupení pozitronových komponent na žíhací teplotě

3.5 Izochronní žíhání po umělém stárnutí

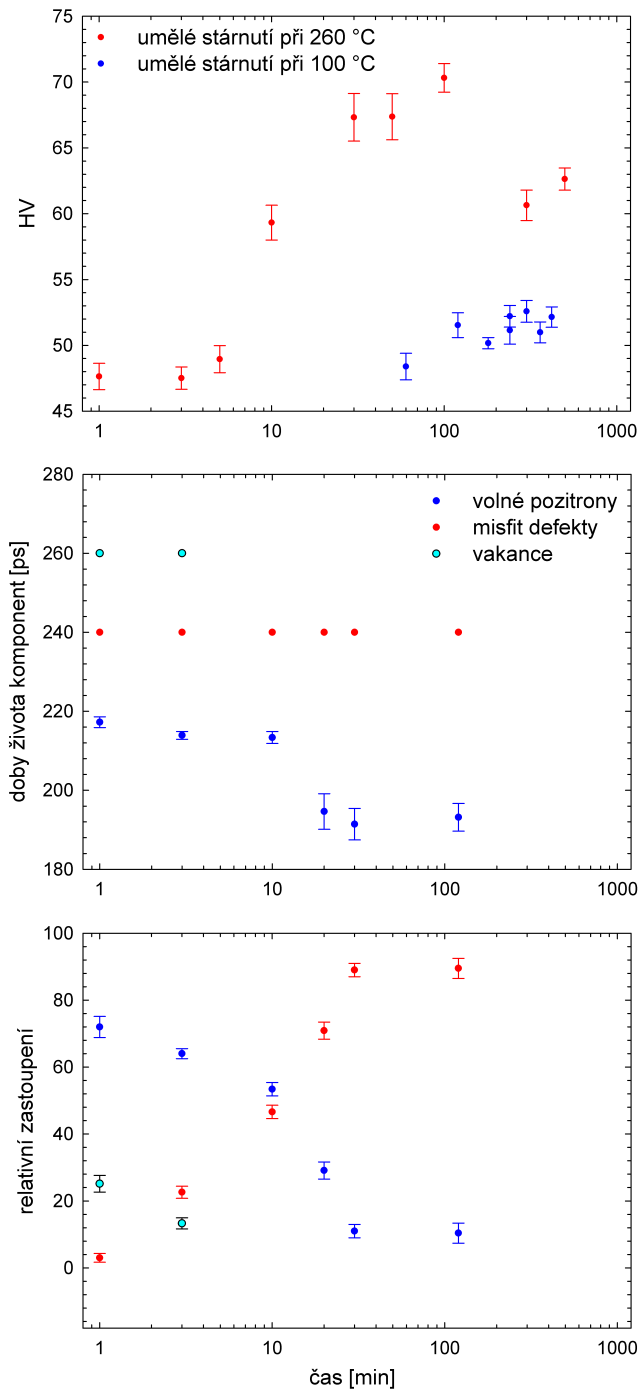
Při izochronním žíhání po 20-ti minutových intervalech je možné určit oblasti teplot, při kterých mají atomy příměsi dostatečnou mobilitu ke tvorbě určitých fází, ovšem vzhledem k relativně krátkým žíhacím časovým intervalům se tyto fáze během izochronních žíhacích kroků trvajících 20 min nemusí dostatečně vyvinout pro dosažení největšího možného vytvrzení. V dalším měření byl proto podroben obdobnému izochronnímu žíhání vzorek, který byl nejprve uměle vystárnutý při teplotě 100°C po dobu 7 hodin, viz. Obrázek 3.3. V tomto vzorku tedy již došlo k vytvoření GP zón během umělého stárnutí. Naměřená data na Obrázku 3.5 ukazují, že proces vzniku fází je stejný jako na Obrázku 3.4. Tedy, že umělé vystárnutí na teplotě 100°C nemá žádný vliv na následnou precipitaci β' fáze za vyšších teplot vedoucí ke globálnímu maximu tvrdosti na teplotě 260°C.



Obrázek 3.5: Závislost tvrdosti vzorku na čase při izochronním žíhání. Na grafu je porovnán vývoj tvrdosti vzorku podrobeného izochronnímu žíhání hned po rozpouštěcím žíhání z Obrázku 3.4(a) (červeně) a vzorku izochronně žíhaném po umělém vytvrzení na 100°C (modře)

3.6 Izotermické žíhání

Maximálního vytvrzení, jak je vidět na Obrázku 3.4(a), je dosaženo precipitáty metastabilní β' fáze na teplotě 260°C. Vznik metastabilní β_1 a stabilní β_e fáze při vyšších teplotách již vede k poklesu tvrdosti. Zůstává ještě otázkou, jak se projeví vytvrzení precipitátů β' fáze na tvrdosti vzorku, budou-li mít atomy Nd dostatečný čas pro jejich tvorbu. V dalším měření byl žíhán homogenizovaný vzorek při stálé teplotě 260°C, při které dochází k intenzivní precipitaci β' fáze a postupně byla měřena jeho tvrdost v závislosti na době žíhání při 260°C a současně byly měřena spektra dob života pozitronů. Naměřená závislost je vidět Obrázku 3.6.



Obrázek 3.6: Postupně (a) Závislosti tvrdosti vzorku na žíhacím čase při teplotě 100°C (modře) a 260°C (červeně) (b) Závislost dob života komponent pozitronů na žíhacím čase (c) Závislost relativních zastoupení pozitronových komponent na žíhacím čase

Na Obrázku 3.6(a) je pro porovnání také závislost tvrdosti vzorku žíhaného při teplotě 100°C z Obrázku 3.3(a). Čas je zde vyneseno v logaritmické škále. Z Obrázku 3.6(a) je vidět, že při žíhací teplotě 260°C dosáhne tvrdost vzorku maximální hodnoty 70 HV přibližně po 100 minutách, kdy dojde k úplnému a zároveň maximálnímu vytvrzení spojenému s tvorbou metastabilní β' fáze. Na Obrázku 3.6(c) je pozorován totožný průběh pro intenzitu od misfit defektů, které se tvoří podél nekoherentního rozhraní těchto precipitátů na Mg matici. Komponenta od anihilace pozitronů ve vakancích je i zde přítomna pouze po zakalení po rozpouštěcím žíhání a je způsobena přítomností zakalených vakancí navázaných k rozpuštěným atomům Nd v Mg matici. Se vznikající β' fází pak těchto vakancí ubývá na úkor vzniku misfit defektů na rozhraní precipitátů této fáze a matrice. S rostoucími precipitáty β' fáze a rostoucí komponentou od misfit defektů pak očekávaně pozorujeme pokles doby života i intenzity komponenty od volných pozitronů. Při žíhací teplotě 100°C dojde k vytvrzení spojenému s tvorbou GP zón po přibližně stejné době, ovšem míra vytvrzení je mnohem nižší. Je také vidět jistý pokles v tvrdosti vzorku po přibližně 2 až 3 hodinách žíhání při žíhací teplotě 260°C. Jedná se o tzv. přestárnutí (overaging) vzorku, kdy atomy příměsi mají při dané teplotě značnou mobilitu v Mg matici, dochází ke zvětšování precipitátů fáze β' a poklesu jejich počtu, tj. zvýšení střední vzdálenosti mezi nimi, důsledkem čehož je měřen pokles tvrdosti.

4. Diskuze

Během měření tvrdostí Vickersovou metodou bylo provedeno 10 měření na-
příč vzorkem a naměřené hodnoty byly zprůměrovány. Měřené hodnoty se ovšem
v krajních případech lišili i o 20% od střední hodnoty. To je způsobené Mg (hcp)
strukturou, kdy měřená tvrdost závisí na směru natočení krystalové roviny zrna
vůči vpichu. Pro přesnější měření by bylo třeba zvýšit statistiku a dělat více
měření, ovšem pro naše účely, kdy kvalitativně zkoumáme mechanické vlastnosti
a jejich vývoj daný precipitací jednotlivých fází postačí 10 měření pro určení
tvrdosti. Změny tvrdosti způsobené precipitačními jevy jsou podstatně větší než
nejistota hodnot získaných z 10 měření.

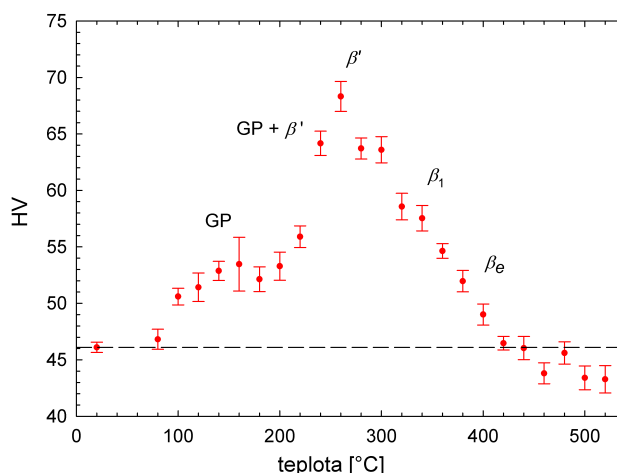
Pro charakteristiku poruch krystalické mřížky byla měřena spektra dob života
pozitronů, která byla analyzována programem PLRF [22]. Programu bylo třeba
zadat data zdrojové komponenty, pozadí a počet komponent se startovními hod-
notami, kterými spektrum pak fitoval. Výsledky fitů jsou silně závislé na počá-
tečních hodnotách a ne vždy program dokonvergoval ke správným hodnotám,
tj. globálnímu minimu. Zároveň interpretace výsledků není zcela exaktní, proto
pro správnou analýzu musí experimentátor vědět, co hledá a vybrat správné data.

Jistou odchylku do celého měření vnáší také fakt, že odlitý ingot, ze kterého
byly odřezávány vzorky není sám o sobě zcela homogenní. Ne všechny vzorky tedy
měly stejnou koncentraci Nd a v některých případech se jednalo po homogenizaci
i o 10% rozdíly v tvrdosti. Tomu by se dalo předejít podrobením celého ingotu
rozpouštěcímu žihání, ovšem jak je dále diskutováno na Obrázcích 4.1 a 4.2,
takový postup by vedl k znehodnocení celého ingotu. Proto bylo vždy odřezáno
více vzorků, které byly podrobeny minimální době rozpouštěcího žihání a z nich
byly vybrány ty vzorky, které měly správnou hodnotu zastoupení atomů Nd,
tj. $HV \approx 44$ v homogennizovaném stavu.

Na Obrázcích 3.3, 3.4 a 3.6 je vidět, jak vytvrzování slitiny přímo koreluje
s tvorbou precipitátů fází, které pak brání pohybu dislokací mřížkou a my měříme
vyšší tvrdost slitiny. Charakterizaci fází bylo možné provést z dat měření tvrdosti
a spekter dob života pozitronů, které vychází v souladu s měřením K. Saita a
K. Hiraga [8], kteří měřili podobný systém Mg-Nd metodou HAADF-STEM, kdy
elektronovým mikroskopem sledovali vývoj fází ve slitině vzorku za zvýšených
teplot. Na Obrázku 3.4(a), resp. 3.5 jsou pak vyznačené oblasti teplot, za kterých
precipitáty jednotlivých fází existují ve vzorku. Pozitivně se na vytvrzení slitiny
projeví tvorba GP zón a precipitátů β' fáze, která je zároveň fází, při které dochází
k maximálnímu vytvrzení slitiny. Jedná se ale o delikátní proces, kdy může dojít
k přestárnutí slitiny během žihání, čímž dojde k nežádoucímu poklesu tvrdosti
(Obrázek 3.6(a)).

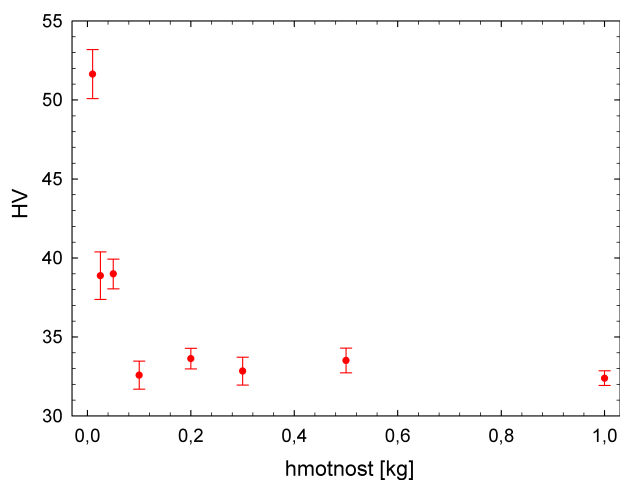
Pokles tvrdosti je vidět také na Obrázku 3.4(a), resp. 4.1 (izochronní žihání
po 20-ti minutových intervalech s 20°C kroky žihací teploty), došlo k němu ale
z jiného důvodu. Na Obrázku 4.1 došlo k určitému poklesu tvrdosti vzorku mě-
řeného v momentě hned po rozpouštěcím žihání ještě před izochronním žihání

a vzorku měřeného po izochronním žíhání (poslední bod izochronní žíhací křivky na teplotě 520°C) ačkoliv by se mělo jednat o podobný homogenizovaný stav.



Obrázek 4.1: Závislost měření tvrdosti vzorku na teplotě při izochronním žíhání

Tento pokles je způsoben úbytkem koncentrace atomů Nd ve vzorku. Po žíhání při vyšších teplotách docházelo k silné oxidaci na povrchu vzorku, ačkoliv byl zabalen do ocelové fólie, a zoxidovanou vrstvu bylo nutné odleštit před měřením tvrdosti na tvrdoměru. Tato oxidační vrstva obsahuje jednak zoxidované atomy Mg, ale hlavně také atomy Nd, které oxidují snadněji než Mg a při zahřívání difundují vzorkem na povrch, kde reagují s kyslíkem za vzniku oxidu Nd_2O_3 . Kvůli difúzi atomů Nd na povrch, vytváření vrstvy oxidu na povrchu a následnému leštění vzorku dochází postupně k poklesu koncentrace Nd ve vrstvě vzorku pod povrchem. Otázka je, jak moc široká je tato vrstva ochuzená o Nd. Na zkoušku byl žíhán vzorek při žíhací teplotě 520°C po dobu 15 h, kdy mají atomy Nd maximální mobilitu v Mg mřížce a tento efekt oxidace na povrchu je nejvýraznější. Po tomto žíhání byla měřena závislost tvrdosti vzorku v závislosti na hmotnosti závaží pro indentaci, tj. měření tvrdosti v závislosti na hloubce vpichu. Naměřená závislost je vidět na Obrázku 4.2.



Obrázek 4.2: Závislost měření tvrdosti vzorku na hmotnosti použitého závaží pro indentaci

Pro nízké hmotnosti závaží pod 0.1 kg měříme očekávaně vyšší tvrdosti, protože provádíme vpich pouze do jediného zrna a deformace monokrystalu je obtížnější než polykrystalu. Pro závaží nad 0.1 kg pak měříme stálou tvrdost okolo 33 HV, což je v podstatě hodnota tvrdosti čistého hořčíku, tedy v této oblasti pod povrchem je koncentrace Nd velmi nízká. Pro nejvyšší použitou zátěž 1 kg je hloubka vpichu $\approx 50 \mu\text{m}$. Minimální tloušťka podpovrchové vrstvy ochuzené o Nd je tedy $50 \mu\text{m}$. Vzorky podrobené izochronnímu žíhání tedy nebylo možné použít pro další měření v důsledku zmenšení zastoupení atomů Nd. Zároveň to potvrzuje, jak důležité bylo najít minimální dobu rozpouštěcího žíhání pro homogenizaci vzorků (viz Obrázek 3.1).

Zkoumaná slitina Mg-3wt.%Nd vykazuje mechanicky velmi atraktivní vlastnosti, kdy po rozpouštěcím žíhání se jedná o snadno opracovatelnou slitinu s nízkou tvrdostí 44 HV. Zároveň u ní v podstatě nedochází k přirozenému stárnutí při pokojové teplotě v časové škále měsíců (viz Obrázek 3.2). Atomy Nd za pokojové teploty totiž nemají dostatečnou mobilitu pro difúzi Mg mřížkou, takže nehrozí, že by došlo k nevyžádanému vytvrzení danému shlukováním atomů Nd. Při relativně nízké teplotě 260°C pak dochází k význačnému a rychlému vytvrzení slitiny během 100 minut důsledkem tvorby precipitátů β' fáze až na hodnotu 70 HV. Složení dané slitiny odpovídá atomové koncentraci Nd 0.5 at. %, což je hodnota blízká maximální rozpustnosti atomů Nd v Mg matici a z důvodu obsahu prvku vzácných zemin Nd se tak nejedná o nejlevnější slitinu na výrobu. Jak je ale u příměsových slitin časté, snížení obsahu Nd o malou část může mít za následek jen nepatrné změny v precipitačních procesech. Tyto slitiny s menší koncentrací atomů Nd by pak představovaly cenově dostupnější materiály s možným využitím v praktických aplikacích, kdy je kritickým parametrem nízká hmotnost (automobilový a letecký průmysl, sportovní náčiní atd.).

5. Závěr

Byly proměřeny precipitační procesy systému Mg-3wt.%Nd, ke kterým docházelo v důsledku tvorby precipitátů fází obsahujících atomy Nd a Mg při zvýšených teplotách a metodou pozitronové anihilační spektroskopie byly charakterizovány poruchy krystalické mřížky, které při precipitaci jednotlivých fází na daných zvýšených teplotách vznikají. Vznik některých fází příměsí se pak projevil makroskopicky žádoucím precipitačním vytvrzením, tj. zvýšením tvrdosti, která byla měřena Vickersovou metodou měření tvrdosti. Experimentální závěry lze shrnout do následujících bodů:

1. Pro přípravu vzorků pro měření, tj. rozpuštění atomů Nd v Mg matici, je třeba zkoumanou slitinu Mg-3wt.%Nd podrobit rozpouštěcímu žíhání při teplotě 520°C po dobu 5 hodin. Takto homogenizovaný vzorek má tvrdost přibližně 44 HV.
2. Ve vyžíhané slitině je při přirozeném stárnutí na pokojové teplotě pozorováno jen velmi mírné vytvrzení ve škále několika měsíců.
3. U vzorku podrobenému umělému stárnutí při teplotě 100°C dochází ke značnému vytvrzení spojenému s tvorbou tzv. GP zón. Tvrdost se saturuje na hodnotě 52 HV přibližně po 2 až 3 hodinách umělého stárnutí na teplotě 100°C.
4. U vzorku podrobenému izochronnímu žíhání, tj. žíhání po 20 minutových intervalech s 20°C kroky žíhací teploty, bylo pozorováno lokální maximum tvrdosti na hodnotě 53 HV okolo teploty 160°C, které je způsobené tvorbou GP zón. Ty v oboru hodnot těchto teplot postupně rostou do větších útvarů a způsobují vytvrzení slitiny. Dále pak bylo naměřeno globální maximum tvrdosti na hodnotě 68 HV, které je důsledkem tvorby precipitátů metastabilní β' . Vznik dalších fází, tj. metastabilní β_1 a stabilní β_e , vede již ke snížení tvrdosti slitiny.
5. Během izochronního žíhání se nemusí fáze stihnout dostatečně vyvinout. Proto byl izochronnímu žíhání podroben vzorek prvotně uměle vystárnutý na teplotě 100°C po dobu 7 hodin pro maximální vyvinutí GP zón (lokální maximum tvrdosti). Měření ale ukázalo, že tvorba těchto GP zón nemá vliv na tvorbu precipitátů dalších fází.
6. Nakonec byl vzorek podroben izotermickému žíhání při teplotě 260°C, kdy dochází k intenzivní precipitaci metastabilní β' fáze, která zapříčinila globální maximum tvrdosti při izochronním žíhání. Maximální možné tvrdosti slitiny bylo dosaženo při žíhání na teplotě 260°C po dobu 100 minut, kdy dosáhla hodnoty až 70 HV. Delší žíhání vede k přestárnutí vzorku, tj. snížení tvrdosti z důvodu dalšího růstu precipitátů β' , a zvyšování střední vzdálenosti mezi nimi.

Seznam použité literatury

- [1] National Research Council. *Trends in Usage of Magnesium*. The National Academies Press, Washington, DC (1975).
- [2] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, *Biomaterials* 27 (2006) 1728.
- [3] B.L. Mordike, *Mat. Sci. Eng. A* 324 (2002) 103.
- [4] ASM International staff. *Engineering Properties of Magnesium Alloys*. ASM International, Ohio (2017). ISBN 978-1-62708-143-6.
- [5] H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 28 No. 4 (2007) 405.
- [6] Zhang X, Yuan G, Mao L, Niu J, Fu P and Ding W. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 7 (2012) 77-86
- [7] A.R. Natarajan, E.L.S. Solomon, B. Puchala, E.A. Marquis, A. Van der Ven, *Acta Materialia*. Journal Article (2016) 367.
- [8] K. Saito, K. Hiraga, *Materials Transactions*, Vol. 52, No. 10 (2011) pp. 1860 to 1867.
- [9] A. P. Mouritz, *Strengthening of metal alloys, Introduction to Aerospace Materials* (2012) 57-90.
- [10] J. Čížek, B. Smola, I. Stulíková, P. Hruška, M. Vlach, M. Vlček, O. Melikhova, I. Procházka, *Phys. Stat. Sol. A* 209 (2012) 2135.
- [11] J. Reichl, *Bodové poruchy*. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/626-bodove-poruchy>.
- [12] J. Čížek, *Characterization of lattice defects in metallic materials by positron annihilation spectroscopy*, *Journal of Materials Science & Technology* 34 (2018) 577-598.
- [13] R. Nave, *The Doping of Semiconductors*. Dostupné z: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/dope.html>.
- [14] O. Radwan, *Dislocations in FCC materials*. Dostupné z: <https://www.slideshare.net/omaratefradwan/mse501-ch5-radwan>.
- [15] M. Fleck, *Dislocation*. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Dislocation#cite_note-radwan-3.
- [16] D. Hull, D. J. Bacon, *Dislocations in Other Crystal Structures, Introduction to Dislocations (Fifth Edition)* (2011) 109-136.
- [17] M. Verma, *Vickers hardness tester*. Dostupné z: <https://eprnews.com/whats-vickers-hardness-tester-492801/>.

- [18] P. Moore, G. Booth, Mechanical testing of welds, *The Welding Engineer's Guide to Fracture and Fatigue*, (2015) 113-141.
- [19] J. Čížek, *Mater. Sci. Technology* 34 (2018) 577.
- [20] I. Procházka, *Positron annihilation spectroscopy*. Dostupné z: <http://www.xray.cz/ms/bul2001-2/prochazka.pdf>.
- [21] P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, A. C. Kruseman, B. Nielsen, K. G. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 2097.
- [22] J. Čížek, PLRF code for decomposition of positron lifetime spectra, *Acta Physica Polonica A* 137 (2020) 177-187
- [23] E.W. Weisstein, *Least Squares Fitting*. Dostupné z: <https://mathworld.wolfram.com/LeastSquaresFitting.html>.
- [24] F. Bečvář, J. Čížek, I. Procházka, J. Janotová, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 539 (2005) 372.
- [25] J. Čížek, M. Vlček, I. Procházka, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A* 623 (2010) 982.
- [26] Skupina pozitronové anihilace KFNT MFF UK, *Digitální spektrometr dob života pozitronů*. Dostupné z: https://physics.mff.cuni.cz/kfnt/pas/?page=dpl_spectr.
- [27] F. Ming-Wang, Z. Jun-Yuan, *Die Casting*. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/die-casting>
- [28] J. Čížek et al., Microstructure development of ultra fine grained Mg-22 wt%Gd alloy prepared by high pressure torsion, *Materials Science & Engineering A* 704 (2017) 181-191.
- [29] J. Čížek et al., Microstructure development and precipitation effects in ultra fine grained Mg-3Tb-2Nd alloy prepared by high pressure torsion, *Materials Science Forum Vols. 584-586* (2008) 591-596.

Seznam obrázků

1.1	Rovnovázný fázový diagram systému Mg-Nd [5]	2
1.2	HAADF-STEM snímky slitiny Mg-0.5at.%Nd. Svazek elektronů dopadal na vzorek ve směru normály k Mg (hcp) krystalové rovině (0001). Na obrázcích jsou stavy slitiny po žíhání (a) 30 min při 170°C (b) 2 h při 170°C (c) 100 h při 170°C [8]	3
1.3	HAADF-STEM snímky slitiny Mg-0.5at.%Nd. Svazek elektronů dopadal na vzorek ve směru normály k Mg (hcp) krystalové rovině (0001). Na obrázcích jsou stavy slitiny po žíhání (a) 10 h při 200°C (b) 2 h při 250°C (c) 9 h při 250°C [8]	4
1.4	Schématické zobrazení bodových poruch mřížky (a) vakance (b) intersticiální porucha (c) substituce atomu v mřížce [11]	5
1.5	Hranová dislokace (vlevo) a šroubová dislokace (vpravo) [15]	6
2.1	Vickersova metoda měření tvrdosti [17]	8
2.2	Měření tvrdosti vzorku na tvrdoměru Struers Duramin 2	9
2.3	Schéma rozpadu radioizotopu ²² Na [20]	10
2.4	Schéma měření doby života pozitronu (LT spectroscopy) a koincidenčního Dopplerovského rozšíření (CDB spectroscopy) [12]	11
2.5	Ukázka LT spektra měřeného na plasticky deformované oceli [12]	11
2.6	Detektorová část digitálního spektrometru dob života pozitronů. Pro detekci fotonů je vybaven BaF ₂ scintilátory s fotonásobiči Hamamatsu H3378 [26]	12
3.1	Závislost tvrdosti vzorku HV na době rozpouštěcího žíhání	13
3.2	Závislosti tvrdosti vzorku HV na čase při přirozeném stárnutí na pokojové teplotě	14
3.3	Postupně (a) Závislosti tvrdosti vzorku na žíhacím čase při teplotě 100°C (b) Závislost dob života komponent pozitronů na žíhacím čase (c) Závislost relativních zastoupení pozitronových komponent na žíhacím čase	15
3.4	Postupně (a) Závislosti tvrdosti vzorku na teplotě při izochronním žíhání (b) Závislost dob života komponent pozitronů na žíhací teplotě (c) Závislost relativních zastoupení pozitronových komponent na žíhací teplotě	17
3.5	Závislost tvrdosti vzorku na čase při izochronním žíhání. Na grafu je porovnán vývoj tvrdosti vzorku podrobeného izochronnímu žíhání hned po rozpouštěcím žíhání z Obrázku 3.4(a) (červeně) a vzorku izochronně žíhaném po umělém vytvrzení na 100°C (modře)	18
3.6	Postupně (a) Závislosti tvrdosti vzorku na žíhacím čase při teplotě 100°C (modře) a 260°C (červeně) (b) Závislost dob života komponent pozitronů na žíhacím čase (c) Závislost relativních zastoupení pozitronových komponent na žíhacím čase	19
4.1	Závislost měření tvrdosti vzorku na teplotě při izochronním žíhání	22
4.2	Závislost měření tvrdosti vzorku na hmotnosti použitého závaží pro indentaci	22