



PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI



Katedra  
experimentální  
fyziky

# Diplomová práce

Studium povrchu nerezové oceli  
po žíhání v oxidační atmosféře

Autor	Bc. Anna Sedláčková
Vedoucí práce	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Studijní obor	Nanotechnologie
Forma studia	Prezenční
Rok	2023

Jméno a příjmení autora	Bc. Anna Sedláčková
Název práce	Studium povrchu nerezové oceli po žíhání v oxidační atmosféře
Typ práce	diplomová
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Rok obhajoby práce	2023
Počet stran	116
Počet příloh	4
Jazyk	český
Abstrakt	Diplomová práce se zabývá studiem povrchu žíhané nerezové oceli. Předmětem výzkumu jsou nerezové díly vyrobené metodou selektivního laserového tavení z práškové oceli CL20ES. Cílem práce je charakterizovat povrch těchto dílů žíhaných v oxidační atmosféře při teplotách 550–1000 °C po různou dobu. Součástí charakterizace je studium morfologie povrchu vzorků pomocí skenovací elektronové mikroskopie a výzkum chemického a fázového složení metodami energiově disperzní spektroskopie, Mössbauerovy spektroskopie konverzních elektronů, Mössbauerovy spektroskopie konverzního rentgenového záření a rentgenové práškové difrakce. Dalším cílem je studium defektů v povrchové struktuře pomocí pozitronové anihilační spektroskopie. První část práce se zabývá rozborem oxidů železa, práškové oceli CL20ES, aditivních technik výroby součástí, tepelným zpracováním kovů a metodami studia materiálu. Druhá část práce obsahuje metodiku experimentů a výsledky výzkumu povrchů pro jednotlivé teploty žíhání. Výsledkem diplomové práce je popis povrchu vzorků z hlediska morfologie, chemického a fázového složení. V rámci diskuze je porovnáván vliv teploty a doby žíhání na povrch výsledného produktu.
Klíčová slova	prášková ocel CL20ES, žíhání, selektivní laserové tavení, studium povrchu

Author's first name and surname	Bc. Anna Sedláčková
Title	Stainless Steel Surface Analysis after Annealing in an Oxidising Atmosphere
Type of thesis	master
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Year of presentation	2023
Number of pages	116
Number of appendices	4
Language	czech
Abstract	<p>The thesis deals with the surface analysis of annealed stainless steel. The research is focused on stainless steel parts made by the method of selective laser melting from CL20ES steel powder. The aim of the thesis is to characterise the surface of these parts annealed in an oxidising atmosphere at temperatures of 550–1000 °C for different periods of time. The characterisation includes the study of the surface morphology of the samples by scanning electron microscopy and the study of the chemical and phase composition using energy dispersive spectroscopy, conversion electron Mössbauer spectroscopy, conversion X-ray Mössbauer spectroscopy and X-ray powder diffraction. Another aim is to study defects in the surface structure using positron annihilation spectroscopy. The first part of the thesis focuses on the analysis of iron oxides, CL20ES steel powder, additive techniques of component production, heat treatment of metals and methods of material study. The second part of the thesis contains the methodology of experiments and results of the surface analysis for individual annealing temperatures. The result of the thesis is a description of the surface of the samples in terms of morphology, chemical and phase composition. The influence of temperature and annealing time on the surface of the final product is compared within the discussion.</p>
Keywords	steel powder CL20ES, annealing, selective laser melting, surface study

*Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením prof. RNDr. Miroslava Mašláně, Csc., a že jsem použila zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.*

V Olomouci dne .....

.....  
podpis

Tímto bych ráda poděkovala prof. RNDr. Miroslavu Mašláňovi, CSc., za jeho vedení, přínosné rady, za provedení mössbauerovských měření a za měření pozitronové anihilace. Také bych chtěla poděkovat Mgr. Tomáši Ingrovi za jeho práci s elektronovým mikroskopem. Chci poděkovat rovněž Mgr. Vítězslavovi Hegerovi a Mgr. Josefu Koppovi, Ph. D., za pomoc a zaučení při práci s elektronovým mikroskopem. Poděkování si také zaslouží MSc. Tatiana Ivanova za provedení rentgenové práškové difrakce. Pak bych ještě ráda poděkovala Mgr. Haně Dolákové, že vyrobila ocelové destičky metodou selektivního laserového tavení včetně následného opískování. Děkuji také IGA projektům vedených na Univerzitě Palackého v Olomouci (IGA\_PrF\_2022\_003, IGA\_PrF\_2023\_003) za finanční podporu mé práce.

# Obsah

Úvod	8
<b>1. Teoretická část</b>	<b>9</b>
1.1. Železo	9
1.1.1. Struktury železa	9
1.1.2. Oxidy železa	10
1.2. Prášková ocel CL20ES	12
1.3. Aditivní výroba z kovů	13
1.3.1. Selektivní laserové spékání	13
1.3.2. Selektivní laserové tavení práškových kovů	13
1.4. Tepelné zpracování kovů	14
1.4.1. Kalení	14
1.4.2. Žíhání	14
1.4.3. Kalení vs žíhání	14
1.5. Metody studia ocelových dílů	14
1.5.1. Rentgenová prášková difrakce	14
1.5.2. Mössbauerova spektroskopie	15
1.5.3. Skenovací elektronová mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie	17
1.5.4. Pozitronová anihilační spektroskopie	19
<b>2. Experimentální část</b>	<b>21</b>
2.1. Výroba ocelových destiček metodou SLM	21
2.2. Žíhání ocelových destiček v peci	21
2.3. Charakterizace výsledného produktu	21
2.3.1. Rentgenová prášková difrakce	21
2.3.2. Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů a konverzního rentgenového záření	21
2.3.3. Skenovací elektronová mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie	21
2.3.4. Pozitronová anihilační spektroskopie	22
<b>3. Výsledky a diskuze</b>	<b>23</b>
3.1. Studium vzorků pomocí SEM, EDS, CEMS, CXMS a XRD	23
3.1.1. Povrch vzorků žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu	23
3.1.2. Povrch vzorků žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu	33
3.1.3. Povrch vzorků žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu	42
3.1.4. Povrch vzorků žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu	51
3.1.5. Povrch vzorků žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu	60
3.2. Studium odchylek od ideální struktury pomocí PAS	69
<b>Závěr</b>	<b>71</b>
<b>Seznam použitých zdrojů</b>	<b>73</b>
<b>Seznam použitých symbolů a zkratk</b>	<b>77</b>
<b>Seznam obrázků</b>	<b>78</b>
<b>Seznam tabulek</b>	<b>80</b>
<b>Příloha 1. Článek – Mössbauer Spectroscopy for Additive Manufacturing by Selective Laser Melting</b>	<b>81</b>
<b>Příloha 2. Článek – Phase Changes in the Surface Layer of Stainless Steel Annealed at a Temperature of 550 °C</b>	<b>97</b>
<b>Příloha 3. Ústní přednes na konferenci ISIAME 2022 – Study of Stainless Steel Surface after Annealing in the Temperature Range 550–1000 °C</b>	<b>112</b>



## Úvod

Železo je jedním z nejdůležitějších kovů. Existuje v několika alotropických modifikacích. Spolu s kyslíkem tvoří různé oxidy jako např. oxid železnatý (wüstit), oxid železitý (dvě modifikace – hematit, magnetit) a oxid železnato-železitý (magnetit).

Železo je hlavní složkou ocelí, což jsou slitiny železa a uhlíku spolu s dalšími legujícími prvky sloužícími k úpravě vlastností oceli. Obsah uhlíku v ocelích činí maximálně 2,14 %.

Oceli lze dělit podle několika hledisek, například podle způsobu použití, účelu použití, stupně legování či způsobu výroby. Mezi známé oceli patří tzv. nerezová (korozivzdorná, nerezavějící) ocel, která vykazuje zvýšenou odolnost proti korozi.

Nerezové oceli (*stainless steels*) se řadí mezi vysoce legované oceli (*high-alloy steels*). Ocel je považována za nerezovou, pokud obsahuje alespoň 10,5 wt% chromu. Takové množství chromu je dostatečné k tvorbě pasivní vrstvy bránící oxidaci a korozi kovu. Ve skutečnosti mohou korozi podlehnout i nerezové oceli, kdy je část atomů chromu vázána ve formě karbidů, zanechávající menší část atomů chromu schopných vytvořit spojitou ochrannou vrstvu. [1]<sup>1</sup>

Nerezové oceli navíc vykazují dobrou odolnost vůči oxidaci i při vyšších teplotách. Takové oceli jsou pak označovány jako vysokoteplotní oceli (*heat-resisting steels*). Důvodem odolnosti vůči oxidaci je zvýšený obsah chromu. Nerezové oceli s obsahem chromu 25 až 30 wt% lze používat i při teplotě 1000 °C. [1]

Nerezové oceli mohou být také odolné proti karburizaci, a to v případě nižšího obsahu chromu (kolem 16 wt%), avšak zvýšeného obsahu niklu (kolem 35 wt%) [1].

Nerezové oceli naleznou využití ve velké škále oborů. Využívají se v turbínách a čerpadlech, v chemickém a papírenském průmyslu i v komerčních produktech. Své využití mají také v čistých a zdravotnických aplikacích, např. ve farmaceutickém či potravinářském průmyslu. [1]

Pro úpravu vlastností ocelí dochází k jejich tepelnému zpracování, a to žíháním a kalením. Žíhání zajišťuje změnu charakteristických vlastností, kalení zachovává vlastnosti zahřáté oceli.

Technologie výroby ocelových dílů již pokročila od klasických metod k novým metodám aditivní výroby (3D tisku). Hlavní výhodou nové technologie je postupné nanášení materiálu po vrstvách umožňující výrobu složitých dílů a součástí na rozdíl od klasických konvenčních metod využívajících obrábění polotovarů. [2]

Aditivní výroba odstraňuje omezení klasických výrobních postupů a umožňuje tak výrobu složitějších dílů, výrazně snižuje čas výroby součástí, recykluje nepoužitý prášek pro další díly. 3D tisk kovů se již dostal do průmyslové výroby, kde je tato technologie využívána pro výrobu reálných sériových součástek. [2]

Mezi metody aditivní výroby patří např. selektivní laserové spékání, selektivní laserové tavení práškových kovů, přímé laserové slinování kovů, tavení elektronovým paprskem, přímé energetické nanášení nebo tryskání pojiva. [2]

Pro výzkum morfologie, struktury, defektů ve struktuře, chemického či fázového složení slouží různé mikroskopické, spektroskopické a difrakční metody. Studium morfologie povrchu vzorků umožňuje skenovací elektronová mikroskopie, která dosahuje většího zvětšení než optická mikroskopie. Pomocí energiově disperzní spektroskopie, jež bývá součástí elektronového mikroskopu, lze určit prvkové složení vzorků. Mössbauerova spektroskopie slouží ke studiu fázového složení vzorků. Komplementární metodou je rentgenová prášková difrakce umožňující charakterizaci fází a struktur. Při studiu strukturních defektů se využívá pozitronová anihilační spektroskopie.

Cílem této práce je charakterizace povrchu nerezových dílů, které byly připraveny metodou selektivního laserového tavení z práškové oceli CL20ES, po žíhání v oxidační atmosféře, tedy na vzduchu, při teplotách 550–1000 °C po různou dobu a zjistit tak vliv teploty a doby žíhání na výslednou morfologii a chemické a fázové složení povrchu pomocí skenovací elektronové mikroskopie, energiově disperzní spektroskopie, rentgenové práškové difrakce, Mössbauerovy spektroskopie konverzních elektronů a Mössbauerovy spektroskopie konverzního rentgenového záření. Vedlejším cílem je určení defektů ve struktuře povrchu oceli metodou pozitronové anihilační spektroskopie.

---

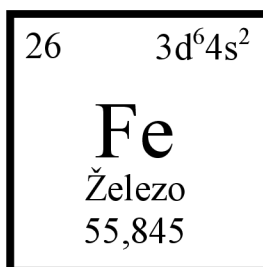
<sup>1</sup>Odkaz na literaturu za tečkou značí odkaz pro celý odstavec. Toto platí pro všechny následující případy.



# 1. Teoretická část

## 1.1. Železo

Železo je nejrozšířenější těžký kov na Zemi, nachází se v zemské kůře, kde jej však nalezneme pouze ve formě sloučenin [3].

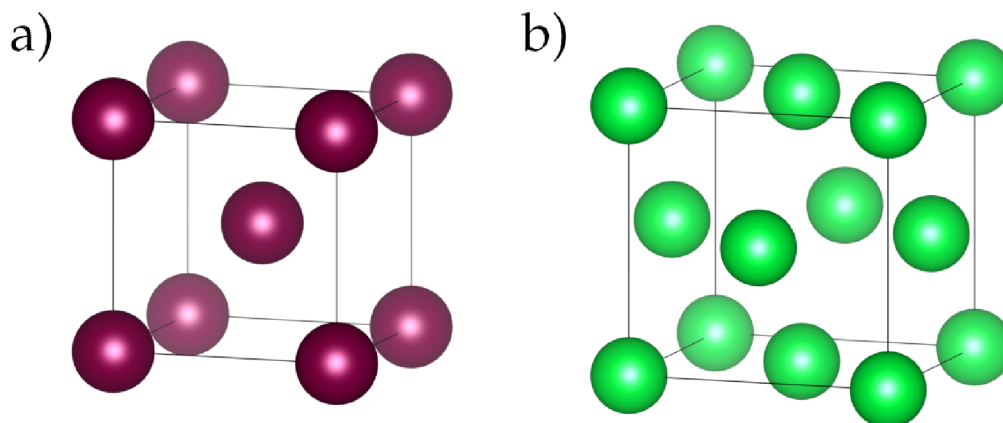


**Obrázek 1** | Železo: chemická značka, protonové číslo, relativní atomová hmotnost a elektronová konfigurace

### 1.1.1. Struktury železa

Chemicky čisté železo se jeví jako bílý lesklý kov, mezi jehož vlastnosti řadíme relativně velkou měkkost, tažnost a kujnost [3]. Železo také vykazuje alotropii, což znamená, že existuje v různých krystalických formách, o nichž pojednává Pepperhoff a Acet[4].

Za atmosférického tlaku se může železo vyskytovat ve dvou krystalických strukturách, a to kubické prostorově středěné (BCC - *body centered cubic*, viz obrázek 2a) a kubické plošně středěné (FCC - *face centered cubic*, viz obrázek 2b). Do teploty 1184 K je stabilní fáze  $\alpha$  mající BCC strukturu. Nad touto teplotou dochází k přeměně na železo  $\gamma$ , které už má však strukturu FCC. Tato fáze je stabilní až do teploty 1665 K. Při zvýšení teploty dojde k opětovné transformaci na BCC strukturu, která je nad touto teplotou označována jako  $\delta$  fáze, jež je stabilní do teploty 1809 K. Fáze  $\alpha$  a  $\delta$  se běžně nerozlišují, jelikož jsou tyto fáze izomorfní co se týče BCC struktury. Oceli se označují podle typu struktury železa jako austenitické (FCC) nebo feritické (BCC). [4]



**Obrázek 2** | Struktura železa: a) BCC, b) FCC (vytvořeno v programu VESTA, data převzata z [5, 6])

V minulosti se mezi modifikace železa řadila také fáze  $\beta$ , která se však dnes už neodlišuje od fáze  $\alpha$ . Fáze  $\alpha$  je feromagnetická, a to až do Curieho teploty 1041 K. Železo  $\gamma$  se pak v jeho stabilním rozsahu považuje za paramagnetické. [4]

### 1.1.2. Oxidy železa

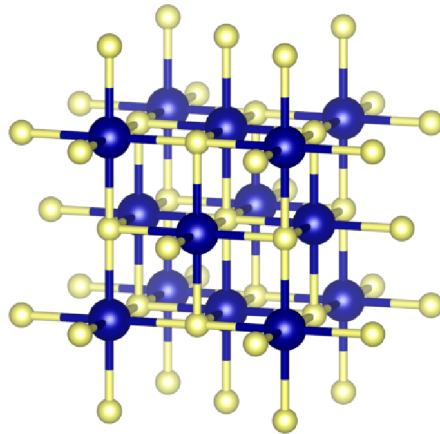
Železo vykazuje velkou afinitu ke kyslíku [3]. To znamená, že z hlediska povrchové vrstvy žíhané oceli studované v této práci jsou nejdůležitějšími sloučeninami železa právě oxidy železa. Těch však existuje velké množství, a proto jsou v následující kapitole podrobněji rozebrány ty nejdůležitější z nich.

Na vlhkém vzduchu dochází ke korozi, což způsobuje vznik hydratovaných oxidů na povrchu, na suchém vzduchu železo reaguje až při teplotě vyšší než 50 °C [3].

Všechny oxidy železa mají podobné struktury, které jsou založené na těsném uspořádání kyslíkových aniontů  $O^{2-}$  do mřížky, ve které kationty železa zaplňují oktaedrická a tetraedrická intersticiální místa [7].

#### FeO

Oxid železnatý (FeO) vypadá jako černý pyroforický prášek, který krystalizuje podle vzoru NaCl (viz obrázek 3). FeO (wüstit) se získává zahříváním železa v kyslíkové atmosféře při nízkém parciálním tlaku, případně lze využít také zahřívání šfavelanu železitého. Tento oxid je stálý jen při vysokých teplotách. Při teplotách nižších než 576 °C se rozkládá na Fe a  $Fe_3O_4$ . [3]



**Obrázek 3** | Struktura wüstitu FeO: modře Fe, žluté O (vytvořeno v programu VESTA, data převzata z [8])

V [7] je blíže popsána struktura FeO. Základem je FCC mřížka kyslíkových iontů  $O^{2-}$ . Oktaedrická místa ve struktuře podobné kamenné soli NaCl obsazují kationty  $Fe^{2+}$ . Ve směru (111) se pak střídají roviny FCC kyslíkových aniontů a železných kationtů. Autor tvrdí, že se v praxi nelze setkat s čistým FeO bez defektů, a proto jej označuje jako  $Fe_{(1-x)}O$ , přičemž se hodnoty  $(1 - x)$  pohybují v rozmezí 0,83–0,95.

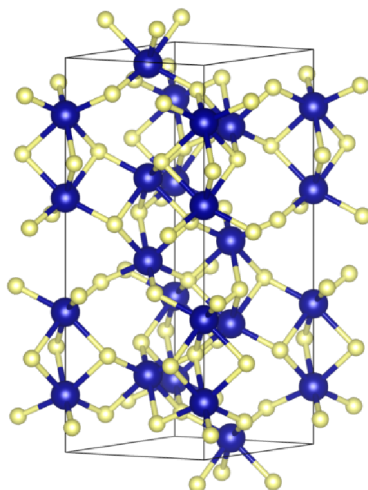
#### Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

U oxidu železitého rozlišujeme dvě formy, a to jednak  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit), jednak  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemit). V přírodě můžeme nalézt oxid železitý ve formě nerostu – hematitu, který je hlavní surovinou pro výrobu železa. Oxid železitý má červenohnědou barvu. Jeho prudké žíhání způsobí nerozpustnost v kyselinách. Tavením pak spolu s jinými oxidy vytváří podvojně oxidy. Oxid železitý lze připravit laboratorně, a to žíháním uhlíčitanu železnatého, případně tris(oxaláto)železitanu draselného. Oxid železitý se využívá v mnoha oblastech lidské činnosti, např. jako pigment v gumárenském průmyslu, při výrobě nátěrových hmot, papíru, linolea a dalších. Navíc se také používá jako leštadlo skla, diamantů a kovů. Své uplatnění však nalézá i v elektronice, kde se využívá k výrobě rezistorů, polovodičů a dalších součástek. [3]

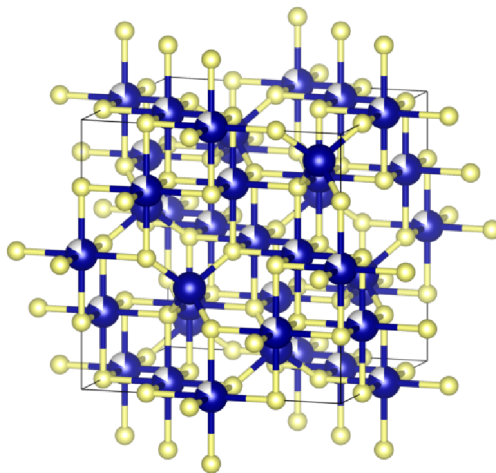
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  má korundovou ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) strukturu s hexagonální těsně uspořádanou (HCP) elementární buňkou. Oktaedrická místa jsou obsazena kationty  $\text{Fe}^{3+}$ .  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zaujímá strukturu podobnou spinelu ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Oktaedrická i tetraedrální místa jsou obsazena kationty  $\text{Fe}^{3+}$ , avšak kvůli nábojové neutralitě se ve struktuře nachází vakance v oktaedrických místech atomů železa. [7]

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je metastabilní a přechází do formy  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , přesto je možné tuto fázi identifikovat při pokojové teplotě díky skutečnosti, že pro transformaci spinelové struktury na strukturu korundu je nutná přeměna typu mřížky kyslíkových aniontů z FCC na HCP [7].

Následující obrázky 4 a 5 znázorňují strukturální rozdíl dvou forem oxidu železitého, a to rozdíl mezi hematitem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a maghemitem  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Bílé části atomů železa v případě maghemitu znázorňují obsazenost atomu, která není 100% z důvodu vakancí atomů železa v oktaedrických pozicích.



**Obrázek 4** | Struktura hematitu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : modře Fe, žlutě O (vytvořeno v programu VESTA, data převzata z [9])

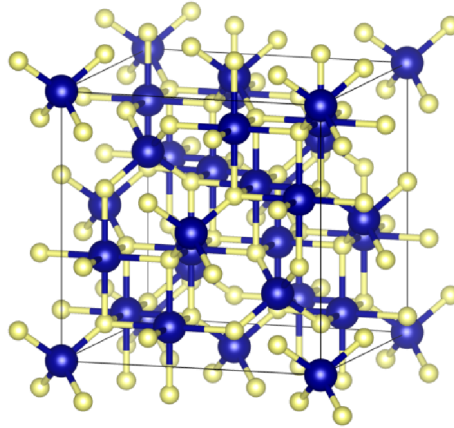


**Obrázek 5** | Struktura maghemitu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : modře Fe, žlutě O; poměr modré a bílé části atomu určuje hodnotu obsazenosti atomu (vytvořeno v programu VESTA, data převzata z [10])

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Oxid železnato-železitý (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) je ferrimagnetický šedý či černý prášek, který lze nalézt ve vyvěřelých metamorfovaných a sedimentálních horninách. Je nerozpustný ve vodě. Největší význam má magnetit při výrobě oceli, jelikož se jedná o velice důležitou železnou rudu. Dále se používá například jako pigment pro barvy a keramiku. Využívají se také jeho mikro- a nanočástice. [11]

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> má inverzní spinelovou strukturu, která se skládá z FCC mřížky aniontů O<sup>2-</sup>, kde je železem obsazeno pouze  $\frac{1}{8}$  tetraedrálních míst (kationty Fe<sup>3+</sup>) a  $\frac{1}{2}$  oktaedrálních intersticiálních míst (50:50 kationty Fe<sup>2+</sup> a kationty Fe<sup>3+</sup>) [7].



**Obrázek 6** | Struktura magnetitu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: modře Fe, žlutě O (vytvořeno v programu VESTA, data převzata z [12])

## 1.2. Prášková ocel CL20ES

Prášková ocel se značením CL20ES dle výrobce [13] odpovídá složením nerezové oceli značené jako 1.4404 či 316L. Tato ocel slouží pro aditivní výrobu ocelových dílů. V tabulce 1 je uvedeno chemické složení této práškové oceli.

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	C	S	Fe
%	16,5–18,5	10,0–13,0	2,0–2,5	0–2,0	0–1,0	0–0,045	0–0,030	0–0,030	zbytek

**Tabulka 1** | Chemické složení práškové oceli CL20ES od výrobce (upraveno z [13])

Podle [14] patří nerezová ocel 1.4404 do třídy 316L označující austenitickou ocel. V ocelích třídy 316 je přidán molybden, jenž zvyšuje odolnost oceli vůči korozi. Třída 316L je „podtřídou“ třídy 316, která má snížený obsah uhlíku. Tato třída je také odolná proti precipitaci karbidů na hranicích zrn (senzibilaci).

V [15] zkoumali autoři práškovou ocel CL20ES pomocí skenovacího elektronového mikroskopu a došli k závěru, že prášek je tvořen polykrystalickými částicemi s průměrným průměrem 30 μm. Pomocí rentgenové mikrochemické analýzy se jim také podařilo dokázat, že složení práškové oceli skutečně odpovídá hodnotám deklarovaným výrobcem. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2.

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
%	18,53 ± 0,19	12,17 ± 0,30	2,30 ± 0,88	1,65 ± 0,12	0,68 ± 0,12

**Tabulka 2** | Chemické složení práškové oceli CL20ES určené rentgenovou mikrochemickou analýzou (upraveno z [15])

### 1.3. Aditivní výroba z kovů

Výhodou metod aditivní výroby je postupné nanášení materiálů, a to po vrstvách, které vede k výstavbě dílu. Běžné výrobní procesy nemusí být schopny vyrobit složité součásti a díly, které však technika 3D tisku zvládne. Tato technika navíc velkou mírou snižuje čas výroby a minimalizuje ztráty materiálu, jelikož nepoužitý prášek lze znovu využít. Metoda 3D tisku umožňuje také měnit hmotnost vyráběných součástek. Metoda využívá připraveného 3D modelu v daném programu, což dovoluje úpravy i během výrobního procesu. [2]

Mezi výrobní procesy patřící do aditivní výroby řadíme:

- Selektivní laserové spékání (SLS - *Selective laser sintering*),
- Selektivní laserové tavení práškových kovů (SLM - *Selective laser melting*),
- Přímé laserové slinování kovů (DMLS - *Direct metal laser sintering*),
- Tavení elektronovým paprskem (EBM - *Electron beam melting*),
- Přímé energetické nanášení (DED - *Directed energy deposition*),
- Tryskání pojiva (BJ - *Binder jetting*).

V následujících podkapitolách jsou podle Schastlivtsevy[2] podrobněji popsány dvě nejrozšířenější metody, které jsou vzájemně příbuzné a z nichž jedna (SLM) je použita k výrobě vzorků pro diplomovou práci.

#### 1.3.1. Selektivní laserové spékání

Selektivní laserové spékání patří k nejstarším, ale přesto často používaným metodám výroby prototypů, a to i přes její náročnost. Tuto metodu vymyslel spolu se svými studenty Dr. Carl Deckard na univerzitě v Austinu v Texasu.

Při SLS se využívají 3D modely (formát STL). Tento model je následně pomocí digitálního zpracování virtuálně rozdělen na tenké vrstvy o tloušťce, kterou je zařízení schopno vytisknout. Model pak zůstává ve formátu STL a využije se při tisku.

Samotný technologický proces je rozdělen do dvou kroků. V prvním kroku se rovnoměrně nanáší tenká vrstva prášku, který je tvořen částicemi o velikosti 50–100  $\mu\text{m}$ . Nanášení je možné provádět pomocí válečku či nastříkáváním prášku na povrch. Druhým krokem je zapnutí laseru a spékání oblasti, již bude tvořit řez výsledného objektu. Tento proces je opakován za postupného snižování pracovního stolu s krokem odpovídajícím tloušťce vrstvy dokud nebudou všechny vrstvy vytisknuty.

Při slinování se v komoře používá teplota těsně pod bodem tání materiálu, a to kvůli snížení potřebné energie. Jelikož by mohlo při tomto procesu také docházet k oxidaci, využívá se bezkyslíková atmosféra.

U tiskáren pracujících na principu SLS lze nastavit parametry jako je teplota, hloubka a doba působení. Na rozdíl od ostatních aditivních technologií je SLS použitelné pro velkou škálu materiálů, a to polymery, kovy i slitiny. Tato technika také umožňuje vytvářet složité geometrie výsledných výrobků díky tomu, že není zapotřebí nosné konstrukce.

Na druhou stranu je tato aditivní metoda energeticky náročná, drahá a neumožňuje tisk uzavřených dutin. Výsledné výrobky jsou pórovité, což není vždy žádoucí. Metoda SLS také zcela neprotaví daný materiál, a tak je hustota výsledného dílu nižší.

#### 1.3.2. Selektivní laserové tavení práškových kovů

Metoda selektivního laserového tavení práškových kovů je podobná předchozí metodě, tedy selektivnímu laserovému spékání. Mezi těmito technikami však nalezneme také zásadní rozdíly. Jedním z nich je skutečnost, že u metody SLM jsou kovové částice roztaveny a svařeny dohromady, naopak u metody SLS dochází k pouhému spékání původních částic. Dalším podstatným rozdílem je dosažení plného protavení materiálu v případě metody SLM (téměř 100% hustota), kdežto u SLS, jak bylo již zmíněno výše, se materiál neprotaví úplně (hustota 70%). Metoda SLM byla vyvinuta ve Fraunhoferově institutu laserových technologií v Německu (Fraunhofer-Institut für Lasertechnik).

Proces aditivní výroby technikou SLM spočívá v nanášení tenké vrstvy prášku na pracovní plochu. Při výrobě se používá pracovní komora s inertní atmosférou (většinou dusíkovou), aby byla zajištěna čistota materiálu (neprobíhá oxidace). Výrobní cyklus se skládá z tavení jednotlivých vrstev modelu tak, jak jsou vytvořeny v digitálním modelu. SLM využívá vysokovýkonného laseru schopného pracovat ve směrech X a Y. Zbylý prášek je možné znovu využít.

Technika SLM umožňuje navíc vyrábět i duté kovové modely. Tvar výsledných dílů může mít velice složitý tvar. SLM se nejčastěji využívá pro výrobu dílů z práškových kovů a slitin.

## 1.4. Tepelné zpracování kovů

Kapitola tepelného zpracování kovů se zabývá dvěma procesy, a to kalením a žíháním. Následující informace jsou čerpány z [16].

### 1.4.1. Kalení

Kalení je jeden z možných procesů úpravy kovů. Při kalení se zachovávají požadované vlastnosti kovových slitin a nedochází ke strukturním změnám, což při pomalém chladnutí kovů neplatí. Proces kalení spočívá v rychlém ochlazení v důsledku ponoření zahřátého kovu do oleje, vody či solanky. Kalený kov pak vykazuje mnohem větší tvrdost a křehkost než pomalu chlazený kov. Vysoké křehkosti kovu se dá následně zbavit další úpravou.

### 1.4.2. Žíhání

Mezi procesy tepelného zpracování patří také proces žíhání, během kterého se kov zahřívá za účelem změny charakteristických vlastností kovu po kalení. Největší význam tohoto zpracování spočívá v odstranění tvrdosti kovových slitin a také ve zvýšení jejich tažnosti (kalení způsobilo křehkost kovu). Žíhání tak zajišťuje co nejvyšší pevnost a odolnost kovových slitin, odstraňuje zbytková napětí, zlepšuje obrobitelnost. Kov je díky žíhání také posléze lépe tvarovatelný.

### 1.4.3. Kalení vs žíhání

Kalení a žíhání jsou dva velice odlišné procesy, které se však doplňují při tvorbě pevných, odolných a tvarovatelných kovových dílů. Oba tyto procesy se využívají pro mnoho kovových slitin (např. ocel, litinu, měď, hliník i mosaz).

## 1.5. Metody studia ocelových dílů

Tato kapitola se zabývá různými technikami pro studium a charakterizaci ocelových dílů. Techniky byly vybrány na základě reálně použitých metod v této práci.

### 1.5.1. Rentgenová prášková difrakce

Rentgenová prášková difrakce je významnou metodou pro studium materiálů, a to pro jejich charakterizaci a kontrolu kvality. Tato technika je jednak využívána v průmyslovém výzkumu, jednak v akademickém výzkumu, čímž přispívá k rozvoji vědy a techniky. [17]

K difrakci dochází pokud vlny interagují s periodickou strukturou krystalu, kdy však musí být splněna podmínka, že vlnová délka dopadajících vln musí mít velikost srovnatelnou s meziatomovými vzdálenostmi v krystalu. K tomuto účelu se nejčastěji používá rentgenové záření. Periodická struktura krystalů se označuje jako daleko-dosahová, což umožňuje rozlišit krystalické materiály od amorfních, které vykazují krátko-dosahovou krystalinitu. Difrakční efekty silně závisí na ideální struktuře krystalu, a proto je možné v difraktogramech pozorovat odchylky. Mezi pozorované odchylky řadíme malé velikosti krystalitů, substituce atomů, výchylky z pozic atomů. [18]

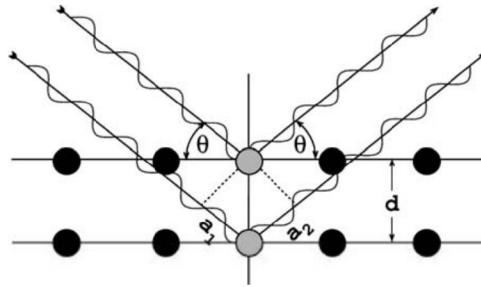
Konstruktivní interferenci vln odražených od různých rovin můžeme pozorovat pouze tehdy, je-li splněna podmínka Braggova zákona:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (1)$$

kde  $n$  je řád difrakčního maxima,  $\lambda$  značí vlnovou délku rentgenového záření,  $\theta$  znamená úhel vychýlení,  $d_{hkl}$  je vzdálenost rovin s Millerovými indexy  $hkl$ .

Na obrázku 7 je vidět grafické znázornění Braggova zákona. Při dopadu záření na krystal, jsou vlny rozptýleny mřížkovými rovinami. Jejich vzdálenost je dána typem těchto rovin, který je

vyjádřen pomocí Millerových indexů. Ke konstruktivní interferenci dochází, pokud jsou obě vlny ve fázi, tedy rozdíl jejich drah je dán celočíselným násobkem vlnové délky.



**Obrázek 7** | Geometrické znázornění Braggova zákona difrakce: vzdálenosti  $a_1$  a  $a_2$  jsou rovný  $d_{hkl} \sin \theta$  z rovnice 1 (převzato z [18])

Výsledkem difrakčních měření jsou difraktogramy, tedy grafy závislosti intenzity odraženého záření na úhlu  $2\theta$ . Pozice difrakčních čar charakterizujících konstruktivní interferenci je ovlivněna použitou vlnovou délkou rentgenového záření. Stejně tak absolutní hodnota intenzity difrakčních čar závisí na experimentálních parametrech. [17]

Prášková XRD se výhodně využívá v případech, kdy nejsou k dispozici jednotlivé krystaly. Na rozdíl od měření monokrystalů, kdy výsledný difrakční obrazec je složen z jednotlivých bodů, v případě měření prášku je získán obrazec se soustřednými kružnicemi. Pro práškovou rentgenovou difrakci je možné využít několika geometrií, mezi ty nejznámější patří Braggova-Brentanova a Debyeova-Scherrerova.

Rentgenová prášková difrakce je nedestruktivní metodou charakterizace materiálu. Mezi další její výhody patří například vysoká citlivost, spolehlivost, možnost hloubkové analýzy či jednoduchá příprava vzorku na měření. Výsledky měření je pak možné použít jak pro kvalitativní analýzu, tak i pro kvantitativní analýzu. Prášková XRD se využívá k identifikaci krystalické struktury (rovin, mřížka, preferenční směr růstu), ke studiu fází a chemického složení. Pro vyhodnocení výsledků měření se používá srovnání difraktogramů s databází obsahující data z různých materiálů. [17]

### 1.5.2. Mössbauerova spektroskopie

Základem Mössbauerovy spektroskopie je Mössbauerův jev definovaný jako bezodrazová absorpce záření. Absorpce a emise fotonu musí podléhat dvěma zákonům zachování, a to zákonu zachování hybnosti a zákonu zachování energie. Při bezodrazové absorpci záření se uvažuje systém foton–krystal. Na atomy krystalu při emisi i absorpci fotonu působí zpětné rázy. Atomy jsou však součástí krystalické mřížky krystalu, a proto musí zpětné rázy odpovídat možným kmitům mřížky, které jsou dány fononovým spektrem. Zákon zachování hybnosti má za následek převzetí zpětného rázu celým krystalem. Energie zpětného rázu pak odpovídá kinetické energii krystalu (dosazuje se hmotnost krystalu a rychlost zpětného rázu). V důsledku velké hmotnosti krystalu vůči hmotnosti jediného atomu vykazuje zpětný ráz velmi malou rychlost umožňující zanedbat posunutou dopplerovsky rozšířenou komponentu absorpčního a emisního spektra krystalu. Díky tomu bude energie emitovaného fotonu odpovídat energii přechodu z excitovaného do základního stavu stejného atomu. [19]

Největší výhodou Mössbauerova jevu je možnost měření hyperjemných interakcí. Jestliže nejsou jaderné hladiny ovlivněny těmito interakcemi, pak je Mössbauerovo spektrum složené jenom z jedné čáry. V případě působení hyperjemných interakcí dochází k malým posunům či k štěpení této čáry. Původ hyperjemných interakcí tkví v působení mezi jádrem a okolním prostředím. [20]

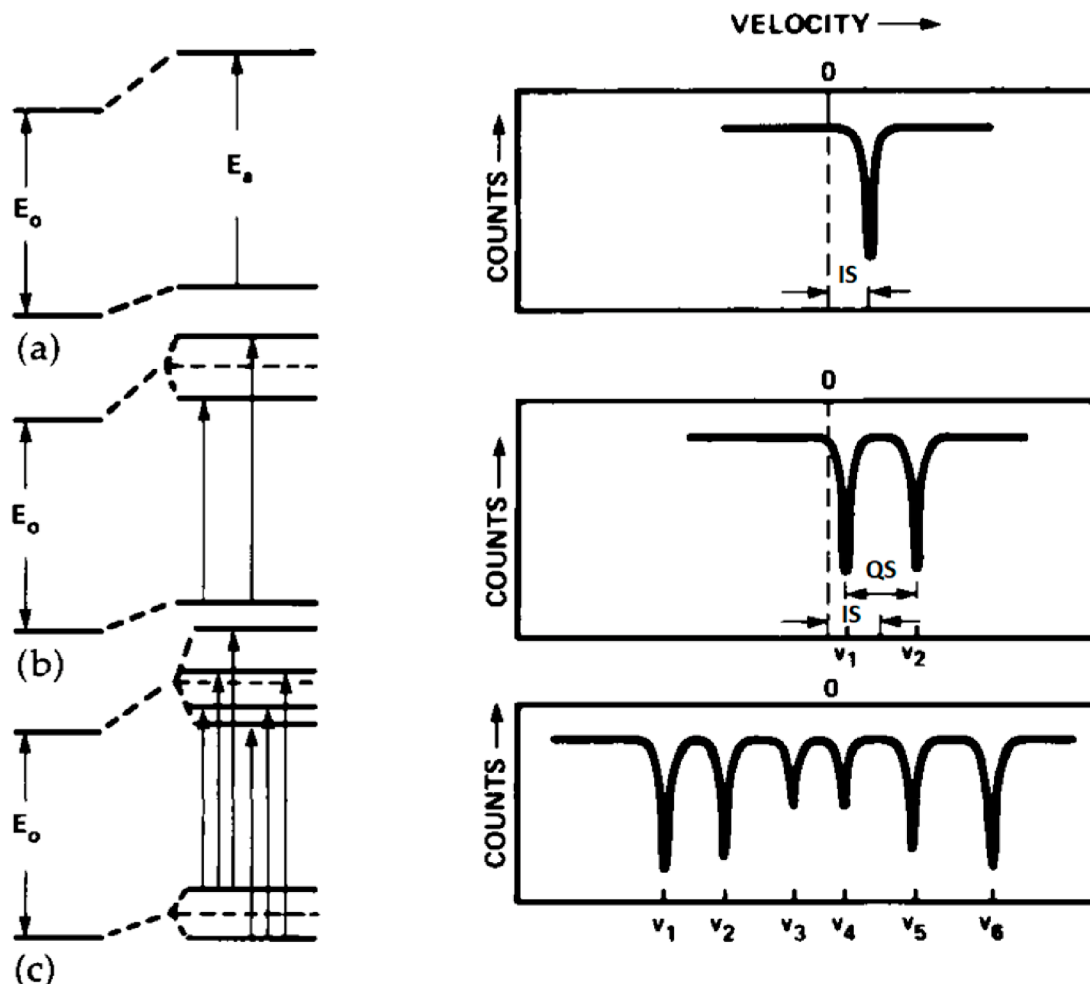
Mezi hlavní hyperjemné interakce patří (hyperjemné parametry charakterizující dané interakce jsou uvedeny v závorkách, obrázek 8):

- elektrická monopólní interakce (izomerní posun),
- elektrická kvadrupólová interakce (elektrické kvadrupólové štěpení),
- magnetická dipólová interakce (magnetické hyperjemné štěpení, magnetické hyperjemné pole).

Izomerní posun je důsledkem elektrické monopolní či coulombovské interakce mezi jádrem a okolními elektrony. Izomerní posun je tak přímo úměrný hustotě s-elektronů a ukazuje na nenulový objem jádra. Interakce jádra s elektrony je ovlivněna více parametry. Prvním z nich je rozdíl v hustotách s-elektronů mezi emitujícím a absorbujícím jádrem. Druhým je rozdílná velikost (poloměr) jader v základním a excitovaném stavu. Výsledkem této interakce je pak pouze posun energetické hladiny, což se ve spektru projeví posunem čáry od nulové rychlosti k rychlosti, která odpovídá použité dopplerovské rychlosti vyrovnávající energetický rozdíl mezi  $\gamma$  fotony emitovanými zdrojem a absorbovanými vzorkem. [21]

Elektrické kvadrupólové štěpení je důsledkem přítomnosti elektrického kvadrupólového momentu, který je výsledkem nesférického rozložení náboje v jádře. Tento moment může interagovat s gradientem elektrického pole v jádře. Gradient elektrického pole pochází od okolních elektronů a skládá se ze dvou složek způsobených asymetrií elektronového náboje a asymetrií distribuce mřížkového náboje. Tato interakce vede ke štěpení energetických hladin, avšak pouze částečně sejme jejich degeneraci. [21]

Magnetické hyperjemné štěpení vzniká kvůli interakci magnetických momentů, a to jak základního, tak i excitovaného stavu jádra, s magnetickým polem. Na rozdíl od elektrické kvadrupólové interakce je v tomto případě docíleno úplného sejmutí degenerace energetických hladin. Každá nová energetická hladina odpovídá jiné orientaci spinu (spinové kvantové číslo  $I$ ), dochází tedy ke štěpení na  $2I + 1$  nedegerovaných hladin. Tyto hladiny se odlišují magnetickým kvantovým číslem  $M$ , které nabývá hodnot od  $-I$  do  $+I$ . Přechod mezi těmito hladinami je však možný pouze takovými způsoby, jež udává výběrové pravidlo, které říká, že hodnota  $M$  při přechodu mezi hladinami musí zůstat stejná nebo se lišit pouze o hodnotu  $\pm 1$ . [21]



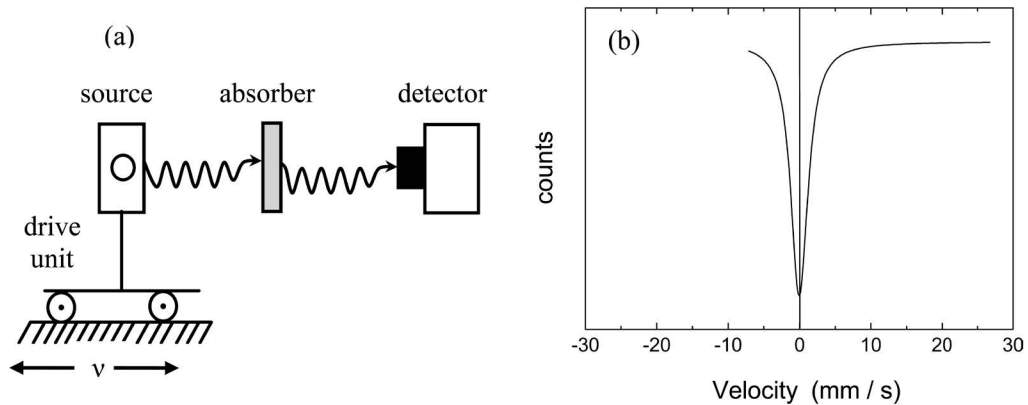
Obrázek 8 | Hyperjemné interakce a jejich vliv na výsledné spektrum (převzato z [20])



## Transmisní Mössbauerova spektroskopie

Transmisní Mössbauerova spektroskopie je nejčastější geometrií. Experimentální sestava znázorněná na obrázku 9(a) obsahuje zdroj (zářič), modulátor energie (*transducer*), vzorek (absorbér) a nakonec detektor. Zdroj emituje záření a je připevněn k modulátoru, který svou rychlostí určuje energii fotonu vůči nehybnému vzorku na základě Dopplerova jevu. Záření poté směřuje ke vzorku, kde se částečně absorbuje a částečně prochází. K absorpci dochází tehdy, kdy energie emitovaného záření odpovídá energii přechodu jádra ze základního do excitovaného stavu. Tuto absorpci následuje zpětné vyzáření fotonů do všech směrů. Ve spektru (obrázek 9(b)) je pak možné sledovat absorpční čáry odpovídající snížení intenzity záření. [19]

Metoda transmisní Mössbauerovy spektroskopie slouží ke studiu fázového složení vzorků, ke studiu hyperjemných interakcí a zjištění oxidačních stavů [19].



**Obrázek 9** | Transmisní Mössbauerova spektroskopie: (a) experimentální sestava, (b) absorpční spektrum (převzato z [21])

## Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů a Mössbauerova spektroskopie konverzního rentgenového záření

V případě, že je vyžadováno měření nepropustného materiálu (příliš velká tloušťka) nebo měření povrchové vrstvy nedestruktivní metodou, využívá se zpětného rozptylu. Metody založené na principu zpětného rozptylu využívají skutečnosti, že po absorpci fotonu může dojít k emisi elektronu či rentgenového záření díky vnitřní konverzi. [20]

Vnitřní konverze značí předání energie, získané z přechodu jádra z excitované hladiny na základní, elektronu v elektronovém obalu atomu. Elektron tak získá dostatečnou energii k opuštění atomu. Co se týče rentgenového záření, to pochází z přechodu elektronu z vyšší hladiny na nižší, kde zůstalo prázdné místo po elektronu, který opustil atom. Energie, kterou elektron ztratil tímto přechodem, se vyzáří ve formě rentgenového záření.

Tím, že jsou zaznamenávány emitované elektrony či rentgenové záření, bude pořízené spektrum opačné vůči spektru z transmisní Mössbauerovy spektroskopie. Absorpční čáry budou nahrazeny čarami emitovaných částic, respektive záření. [20]

Signály z metod CEMS a CXMS pochází z různých hloubek. Autor článku [20] uvádí, že pokud se měří železné vzorky, tak při měření pomocí CXMS je informace získána z hloubky 25  $\mu\text{m}$ , a při měření metodou CEMS se výsledná informace týká hloubky 0,3  $\mu\text{m}$ .

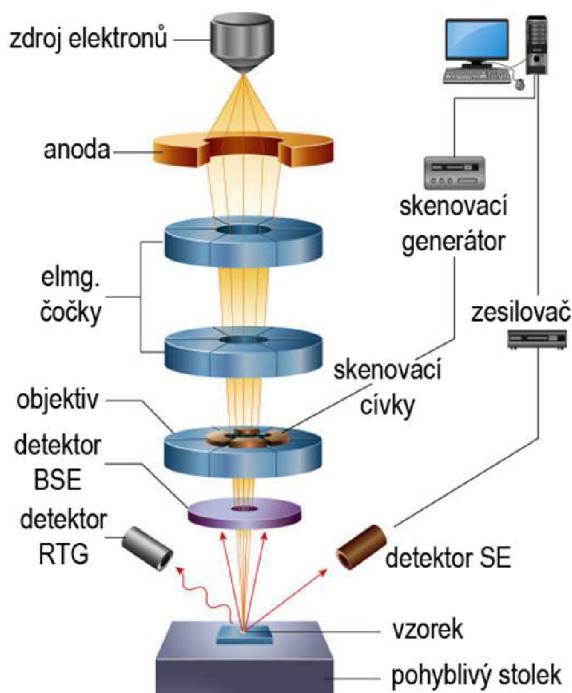
### 1.5.3. Skenovací elektronová mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie

Elektronová mikroskopie využívá k zobrazování elektrony, což snižuje difrakční limit oproti světelné mikroskopii – elektronům přiřazujeme de Broglieho vlnovou délku, která je významně menší než vlnová délka elektromagnetického záření ve viditelné oblasti. Na rozdíl od světelného mikroskopu se skleněnými čočkami využívá elektronový mikroskop elektromagnetické cívky (solenoidy) umožňující fokusaci svazku elektronů magnetickým polem. [22]

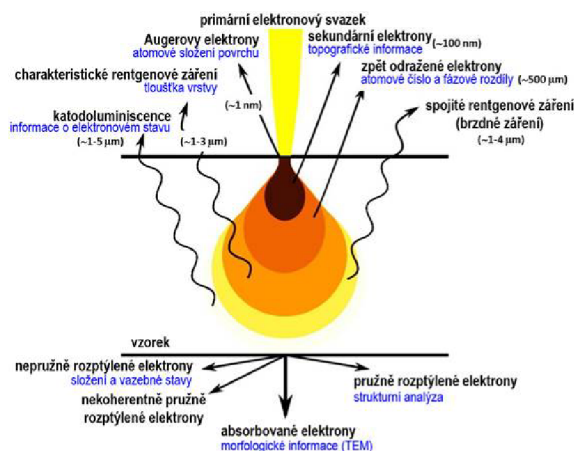
Elektronový mikroskop je tvořen tubusem chránícím zobrazovací systém. Vnitřní prostor tubusu je vakuován, aby nemohlo docházet k ionizaci vzduchu vedoucí k elektrickému výboji a aby se zabránilo kontaminaci tubusu a zkoumaného vzorku molekulami obsaženými ve vzduchu. Vakuum také zamezuje srážkám urychlených elektronů s molekulami vzduchu, což by mělo

za následek změnu jejich energie a směru pohybu. Jako zdroj elektronů v elektronovém mikroskopu slouží elektronová tryska (elektronové dělo) tvořící katodu. Emise elektronů z katody probíhá nejčastěji jedním z následujících třech způsobů: sekundární emisí, termoemisí či autoemisí. V případě sekundární emise dochází k uvolňování elektronů díky bombardování katody urychlenými ionty. Druhá metoda, termoemise, využívá zahřívání katody, které vede ke zvýšení její vnitřní energie a tím i k uvolňování elektronů. Mezi termoemisní katody patří wolframové vlákno či katoda  $\text{LaB}_6$ . Při autoemisi jsou elektrony uvolňovány elektrickým polem vytvářeným kladným napětím na další elektrodě. Součástí tubusu jsou kromě katody také čočky zvětšující obraz a clony, které omezují zorné pole nebo aperturu objektivu. [22]

Na obrázku 10 je graficky znázorněna konstrukce skenovacího elektronového mikroskopu. Ze zdroje elektronů jsou emitovány elektrony, které jsou urychlovány anodou směrem ke vzorku. Následují elektromagnetické čočky fokusující svazek elektronů do objektivu. Skenovací cívkami pak zajišťují skenování povrchu vzorku řádek po řádku. Na obrázku je rovněž patrné, že součástí mikroskopu jsou různé detektory. To vyplývá ze skutečnosti, že při dopadu elektronů na vzorek dochází k různým interakcím vedoucím k různým signálům, které lze detekovat.



Obrázek 10 | Stavba skenovacího elektronového mikroskopu (převzato z [23])



Obrázek 11 | Interakce primárních elektronů se vzorkem (převzato z [24])

Interakce primárních elektronů s povrchem vzorku jsou znázorněny na následujícím obrázku 11. Díky těmto interakcím je možné studovat fyzikální i chemické vlastnosti vzorku. Zavádí se pojem excitační objem, který vyjadřuje oblast vzorku, odkud daný signál vychází. Tvar této oblasti je ovlivněn energií primárních elektronů, která je dána urychlovacím napětím. Při dopadu podléhají primární elektrony pružným i nepružným srážkám s atomy vzorku, které mění dráhu elektronů, během níž mohou generovat různé signály. [22]

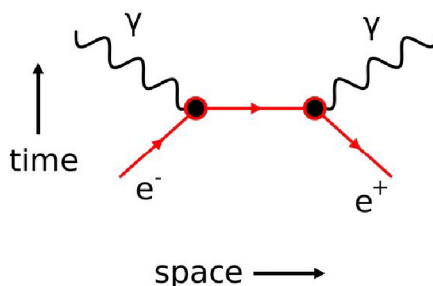
V případě skenovacího elektronového mikroskopu se využívají informace získané od sekundárních elektronů (SE), zpětně odražených elektronů (BSE) a charakteristického rentgenového záření. Dle obrázku 11 je zřejmé, že z těchto tří signálů vychází SE z nejmenší hloubky ve vzorku, a tudíž poskytují především topografické informace. BSE pochází z větší hloubky a slouží k určení hranic různých fází. Charakteristické rentgenové záření, které pochází z největší hloubky dodává informaci o prvkovém složení vzorku. Měření charakteristického rentgenového záření je podstatou metody energiově disperzní spektroskopie, která je často součástí SEM.

#### 1.5.4. Pozitronová anihilační spektroskopie

Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS) umožňuje získat informace týkající se mnoha různých vlastností pevných látek. Tato metoda je unikátní tím, že z procesu pozitron-elektronové anihilace (emitování  $\gamma$  záření) jsme schopni dostat podrobné informace o elektronové hustotě i elektronové hybnosti. [25]

Proces začíná vniknutím pozitronu do pevné látky, např. z radioaktivního zdroje  $^{22}\text{Na}$ . Tím dojde během pár pikosekund k termalizaci, která je důsledkem řady ionizujících srážek, plazmonových a elektron-děrových excitací a fononových interakcí. To pak vede k pozitronu nacházejícímu se v periodicky rozšířeném Blochově stavu. Hustota pozitronů je nejvyšší v intersticiálních pozicích a nejnižší v pozicích kladných jader atomů v důsledku odpuzování. Pro obvyklé zdroje pozitronů ( $^{22}\text{Na}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ) dosahuje hloubka penetrace méně než  $100\ \mu\text{m}$  a energie pozitronů nepřekračuje hranici 1 MeV. V případě velkého množství nepravidelností mřížky způsobených defekty jako jsou vakance, shluky vakancí nebo dislokace může dojít k zachycení pozitronu jedním z defektů (potenciálová jáma) – pozitron bude ve vázaném stavu, vysoce lokalizován. [25]

Po určitém čase v rozmezí od 0 až do stovek pikosekund po vniknutí pozitronu do pevné látky dojde k anihilaci pozitronu s elektronem, což téměř vždy vede k emisi dvou  $\gamma$  fotonů (jsou možné i anihilační procesy s emisí jednoho nebo třech  $\gamma$  fotonů). Schéma anihilace je vidět na obrázku 12. Z důvodu malé doby života pozitronů a malých intenzit zdrojů lze ve vzorku v daném čase obvykle nalézt pouze jeden pozitron. PAS technika však měří velké množství anihilačních událostí. [25]



**Obrázek 12** | Feynmanův diagram anihilace páru elektron-pozitron (převzato z [26])

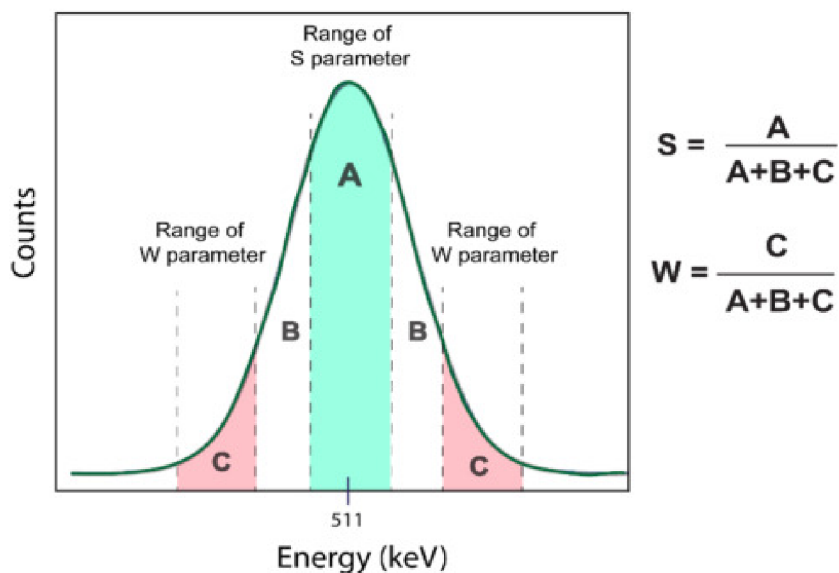
Při měření pozitronové anihilace se lze zaměřit na dobu života pozitronů, dopplerovský posun energie anihilačních fotonů nebo odchylku anihilačních fotonů od anti-kolinearity. Metoda měření doby života pozitronů spočívá v měření doby, která uplyne mezi emisí pozitronu a jeho anihilací. Touto metodou je možné určit typy defektů a jejich koncentraci. Při metodě měření dopplerovského rozšíření se měří energie jednoho anihilačního fotonu (DBS - Spektroskopie dopplerovského rozšíření) nebo obou anihilačních fotonů současně (CDBS - Koincidenční spektroskopie dopplerovského rozšíření), což poskytuje informaci o lokálním chemickém okolí defektů. Poslední metodou je měření anihilace pozitronů na svazku s laditelnou energií, kdy se mění hloubka penetrace pozitronů na základě jejich energie. Díky tomu slouží tato metoda k získání hloubkového profilu defektů, a to jak v pevných látkách, tak i v tenkých vrstvách. [26]

Pomocí PAS lze charakterizovat defekty na atomární úrovni, studovat interakci mezi defekty navzájem a mezi defekty a příměsí, charakterizovat volné objemy v polymerech a další [26].

V této práci se používá metoda měření dopplerovského rozšíření, ale bez koincidence (znamenává se pouze jeden z fotonů), tato metoda je dále podrobněji popsána.

Dopplerovské rozšíření anihilační čáry je možné měřit pomocí standardního spektrometru  $\gamma$  záření a HPGe detektoru ( $\Delta E_\gamma \approx 1.2\text{keV}$ ). Tvar anihilační čáry (píku) je pak charakterizován pomocí tzv. parametrů  $S$  a  $W$ . Parametr  $S$  určuje relativní plochu centrální části píku a je tím vyšší, čím vyšší mají elektrony s malou hybností příspěvek do pozitronové anihilace. Na druhou stranu parametr  $W$  určuje relativní plochu konců píku a je tím vyšší, čím vyšší mají příspěvek elektrony v nízkých elektronových hladinách (vysoká hybnost). Experimentální data se vynášejí do  $S$ - $W$  grafu. [27]

Parametry dopplerovského rozšíření znázorňuje obrázek 13.



**Obrázek 13** | Parametry  $S$  a  $W$  z dopplerovského rozšíření anihilační čáry (převzato z [28])

## 2. Experimentální část

### 2.1. Výroba ocelových destiček metodou SLM

Ocelové destičky s rozměry  $25 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$  byly připraveny metodou selektivního laserového tavení (viz kapitola 1.3.2), a to z práškové nerezové oceli CL20ES, jejíž složení je v tabulce 1. Pro výrobu technikou SLM byl použit Concept Laser M2-cusing system (GE Additive). K tavení sloužil Yb:YAG vláknový optický laser s diodovým čerpadlem (1070 nm) s výkonem 200 W. Vzorky byly poté opískovány korundovým práškem, aby se zamezilo zůstatku originálních částic prášku na povrchu (viz [29]).

### 2.2. Žíhání ocelových destiček v peci

Vzorky byly žíhány v laboratorní peci LE05/11 (LAC). Žíhání probíhalo vždy na vzduchu, ale při různých teplotách a po různou dobu. Náběh na požadovanou teplotu byl nastaven na 1 hodinu. Poté pec na žádané teplotě setrvala po danou dobu. Vzorek se pak nechal samovolně zchladnout uvnitř pece.

Parametry žíhání byly následující:

- 550 °C - 2; 4; 8; 16; 32; 64; 128 hodin,
- 700 °C - 0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 32 hodin,
- 800 °C - 0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 32 hodin,
- 900 °C - 0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 32 hodin,
- 1000 °C - 0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 32 hodin.

### 2.3. Charakterizace výsledného produktu

#### 2.3.1. Rentgenová prášková difrakce

Měření rentgenové práškové difrakce probíhalo v difraktometru Bruker Advance D8. Součástí difraktometru je zdroj rentgenového záření  $\text{Co K}_\alpha$  a pozičně citlivý detektor LYNXEYE. Pro měření byla využita Braggova-Brentanova geometrie. Parametry zdroje při měření byly 40 mA a 35 kV. Primární dráha svazku obsahovala štěrbinu 0,6 mm a solární štěrbinu s rozptylem paprsku  $2,5^\circ$ . Součástí sekundární dráhy svazku byl  $20 \mu\text{m Fe K}_\beta$  filtr a stejné solární štěrbinu.

#### 2.3.2. Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů a konverzního rentgenového záření

Pro měření mössbauerovských spekter za detekce zpětného rozptylu byl použit Mössbauerův spektrometr se zdrojem  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  a softwarem MS96 Mössbauer spectrometer[30]. Tento spektrometr pracoval v módu konstantního zrychlení a při pokojové teplotě, přičemž spektra byla zaznamenána na 512 kanálech. Pro CXMS spektra byl využíván proporcionální plynový detektor (6,4 keV). V případě CEMS byla spektra akumulována za pomoci vzduchového scintilačního detektoru[31]. Pro vyhodnocení všech dat sloužil program MossWinn 4.0 software[32, 33] využívající metodu nejmenších čtverců. Všechna data byla vztažena ke středu spektra folie  $\alpha$ -železa (tloušťka  $30 \mu\text{m}$ , pokojová teplota). Mössbauerovská spektra byla pořizována oběma metodami CEMS i CXMS, což umožnilo porovnat fázové složení vzorků v různých hloubkách, jelikož hloubka průniku elektronů činí přibližně  $0,3 \mu\text{m}$  (CEMS) a hloubka průniku rentgenového záření je zhruba  $10 \mu\text{m}$  (CXMS).

#### 2.3.3. Skenovací elektronová mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie

Pro studium morfologie vzorků a prvkového složení (EDS) byl zvolen skenovací elektronový mikroskop VEGA3 LMU (TESCAN). Součástí mikroskopu je katoda  $\text{LaB}_6$  sloužící jako zdroj elektronů, detektor sekundárních elektronů Everhart-Thornley type (TESCAN) a detektor rentgenového záření XFlash silicon drift detector 410-M (Bruker Nano GmbH). Při práci bylo využíváno zobrazování pomocí sekundárních elektronů a kvantifikace prvkového složení metodou energiově disperzní spektroskopie. EDS vyhodnocení probíhalo v programu ESPRIT 1.9.

#### 2.3.4. Pozitronová anihilační spektroskopie

Pro měření elektron–pozitronové anihilace byl použit  $\gamma$  spektrometr na bázi mnohokanálového amplitudového analyzátoru Lynx (Canberra) s polovodičovým detektorem a softwarem Genie 2000. Pro koincidenční měření může být sestava doplněna o scintilační detektor s krystalem LaBr(Ce), což bylo provedeno v diplomové práci Boháčové[34], kde bylo dosaženo zlepšení poměru signálu k šumu desetkrát.

### 3. Výsledky a diskuze

#### 3.1. Studium vzorků pomocí SEM, EDS, CEMS, CXMS a XRD

Prvním krokem ve studiu povrchu ocelových dílů byl výzkum morfologie povrchové vrstvy vzniklé žíháním. K tomuto účelu byl zvolen skenovací elektronový mikroskop. Součástí použitého mikroskopu (viz kapitola 2.3.3) byl také detektor rentgenového záření sloužící k určení prvkového složení metodou EDS. Při měření prvkového složení byla využita možnost interaktivního módu v programu ESPRIT. Tento mód umožňuje uživateli vybrat pouze ty prvky, které jsou předmětem jeho zájmu. Pro kvantifikaci byly vybrány ty prvky, které se v původní oceli nachází v alespoň 1% množství. Jedná se o Fe, Cr, Ni, Mo, Mn. Výsledné množství je vždy uváděno v normalizovaných hmotnostních procentech (normalizace na celkové množství vybraných pěti prvků). Nejistota měření prvkového složení byla stanovena jako největší odchylka množství při měření na různých místech, jelikož vrstva vznikající na povrchu vykazovala nehomogenní charakter. Tato nejistota byla určena jako  $\pm 3\%$ . Dále byl kontrolován vliv urychlovacího napětí, který byl zanedbán, protože se naměřené hodnoty nacházely v intervalu nejistoty. Podobná situace může nastat při různé fitaci pozadí, ale tyto odchylky se opět pohybovaly v rámci dříve určené nejistoty. Přesto jsou uváděné hodnoty brány jako relativní množství prvků, jelikož cílem těchto měření bylo porovnání různých vzorků a různých hloubek pod povrchem.

##### 3.1.1. Povrch vzorků žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu

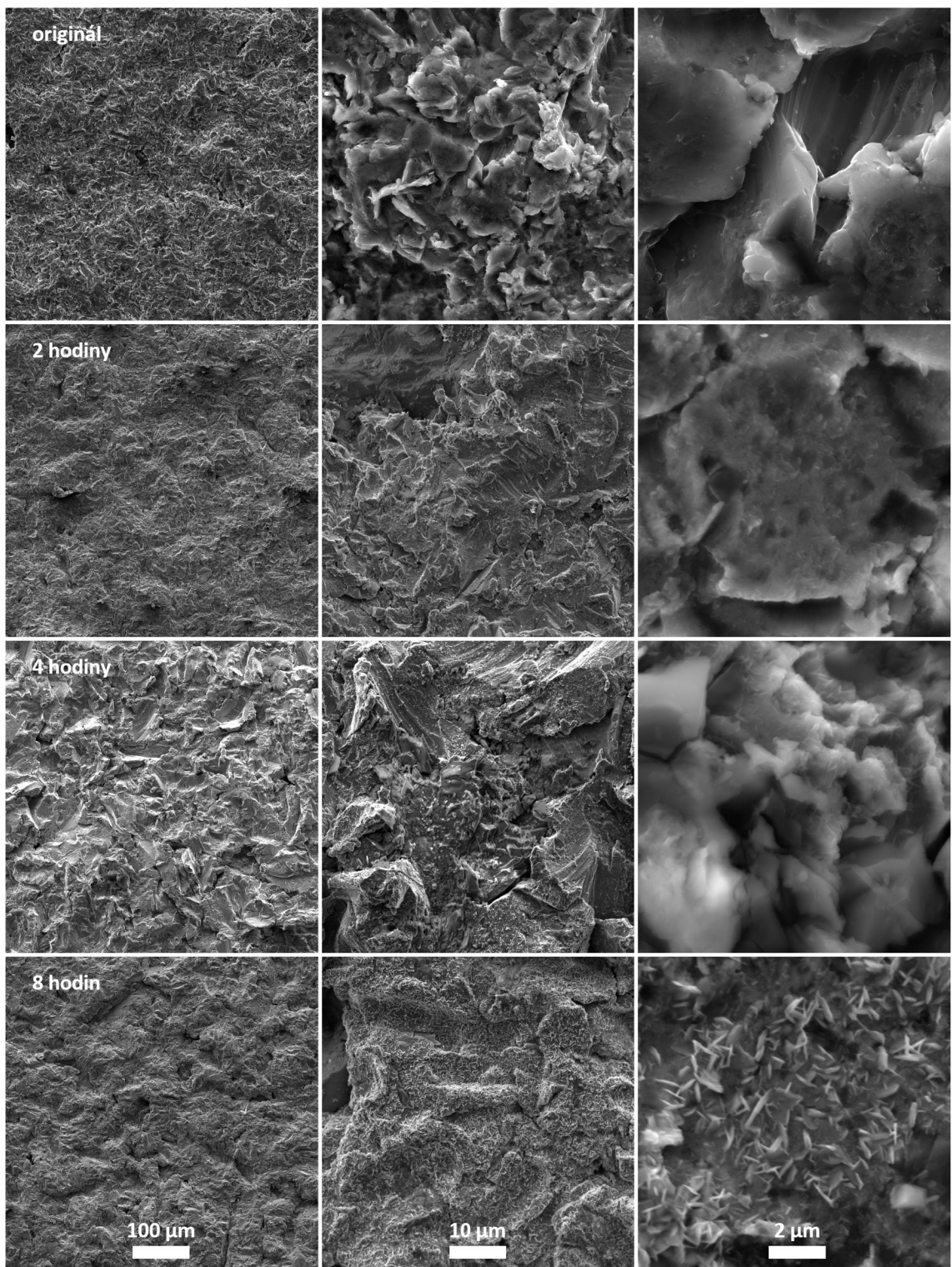
Na následujících obrázcích 14, 15 jsou vyobrazeny snímky pořízené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, a to při zvětšeních 1 000 $\times$ , 10 000 $\times$  a 50 000 $\times$ . Na snímcích nežíhaného vzorku je patrná určitá drsnost povrchu vyplývající z výroby technikou SLM. Díky opískování korundovým práškem se zde nenachází žádné zbylé částice původního ocelového prášku, tak jak bylo zkoumáno v [29]. Ostatní snímky znázorňují žíhané vzorky. Na největším zvětšení je patrné, že na povrchu žíhaných vzorků dochází k růstu plochých krystalů (jeden rozměr je zanedbatelný vůči zbylým dvěma rozměrům) vertikálně orientovaných k povrchu vzorku. Počet a velikost krystalů se pak s rostoucím časem zvětšuje, přesto si zachovávají svůj původní tvar. Zvyšující se pokrytí povrchu přibývajících krystalů je zřejmé ze snímků se zvětšením 10 000 $\times$ . Výsledná povrchová vrstva je nehomogenní a tvořená náhodnou distribucí krystalů.

Povrchová vrstva ocelových vzorků byla také podrobena EDS analýze. Ta umožnila provést hloubkovou analýzu prvkového složení. Cílem těchto měření bylo studium difuze legujících prvků na povrch. Pro hloubkovou analýzu byla využita urychlovací napětí 11, 13, 15, 20, 25 a 30 kV. Podle Castaingova vzorce [35] tato napětí odpovídají měřením v hloubkách 0,3; 0,5; 0,7; 1,3; 1,9 a 2,6  $\mu\text{m}$ . Výsledky byly zaneseny do grafů, které jsou součástí obrázku 16. Z tohoto obrázku je patrné, že množství chromu přibývá s klesajícím urychlovacím napětím (blíže k povrchu) a zvyšujícím se časem žíhání (zvětšující se vrstva na povrchu). Množství chromu se v obou případech zvyšuje na úkor množství železa a niklu. Velký nárůst poměru Cr/Fe lze pozorovat v povrchové vrstvě okolo 1  $\mu\text{m}$ .

V obrázku 16 jsou množství prvků udávána v normalizovaných hmotnostních procentech, tedy 100 % odpovídá součtu množství Fe, Cr, Ni, Mn a Mo.

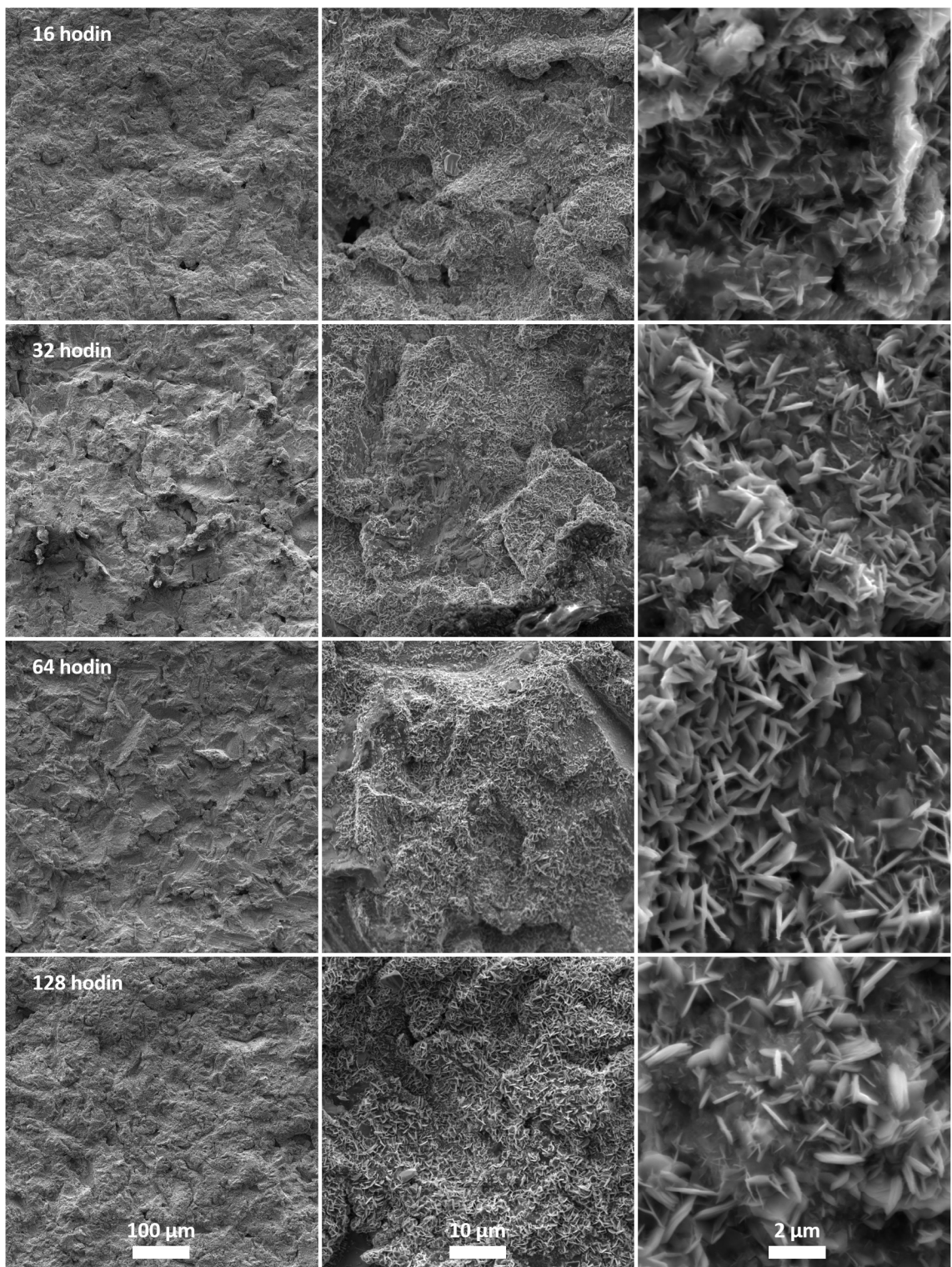
V grafu by se měla promítnout minima prvků, jelikož prvky difundující na povrch musí chybět někde v objemu. Tato skutečnost však není pozorována, jak ukazuje obrázek 16. Nepřítomnost této informace vyplývá z měření v různých hloubkách vzorku. Pokud se měří pomocí napětí 11 kV, výsledná informace pochází z hloubky 0,3  $\mu\text{m}$ . Pokud však měříme s napětím 13 kV, výsledná informace je průměrem množství z hloubky 0,3  $\mu\text{m}$  a dalších 0,2  $\mu\text{m}$  pod touto hloubkou. Z obrázku 16 je zřejmé, že při použití 20 kV se množství prvků stabilizuje, což znamená že v hloubce odpovídající tomuto napětí (1,3  $\mu\text{m}$ ), odpovídá množství prvků původnímu množství v oceli. To lze vysvětlit tím, že tato hloubka obsahuje jednak objem se zvýšeným množstvím prvku, jednak objem se sníženým množstvím prvku. Výsledná informace je tak průměrem množství z obou těchto objemů, což odpovídá původnímu množství prvku. Z této domněnky tak lze odvodit, že povrchová vrstva, kde dochází k difuzi prvků z objemu vzorku, má tloušťku zhruba poloviční, tedy přibližně 0,6  $\mu\text{m}$ .

V grafech si lze všimnout, že u 30 kV mírně klesá množství železa na úkor přírůstku molybdenu. Tyto odchylky se nachází v rámci nejistoty měření, důležité však je, že byly zaznamenány při všech osmi měřeních různých vzorků. Jelikož však byla tato tendence zpozorována i v případě nežíhaného vzorku, je tato fluktuace považována za systematickou chybu měření.

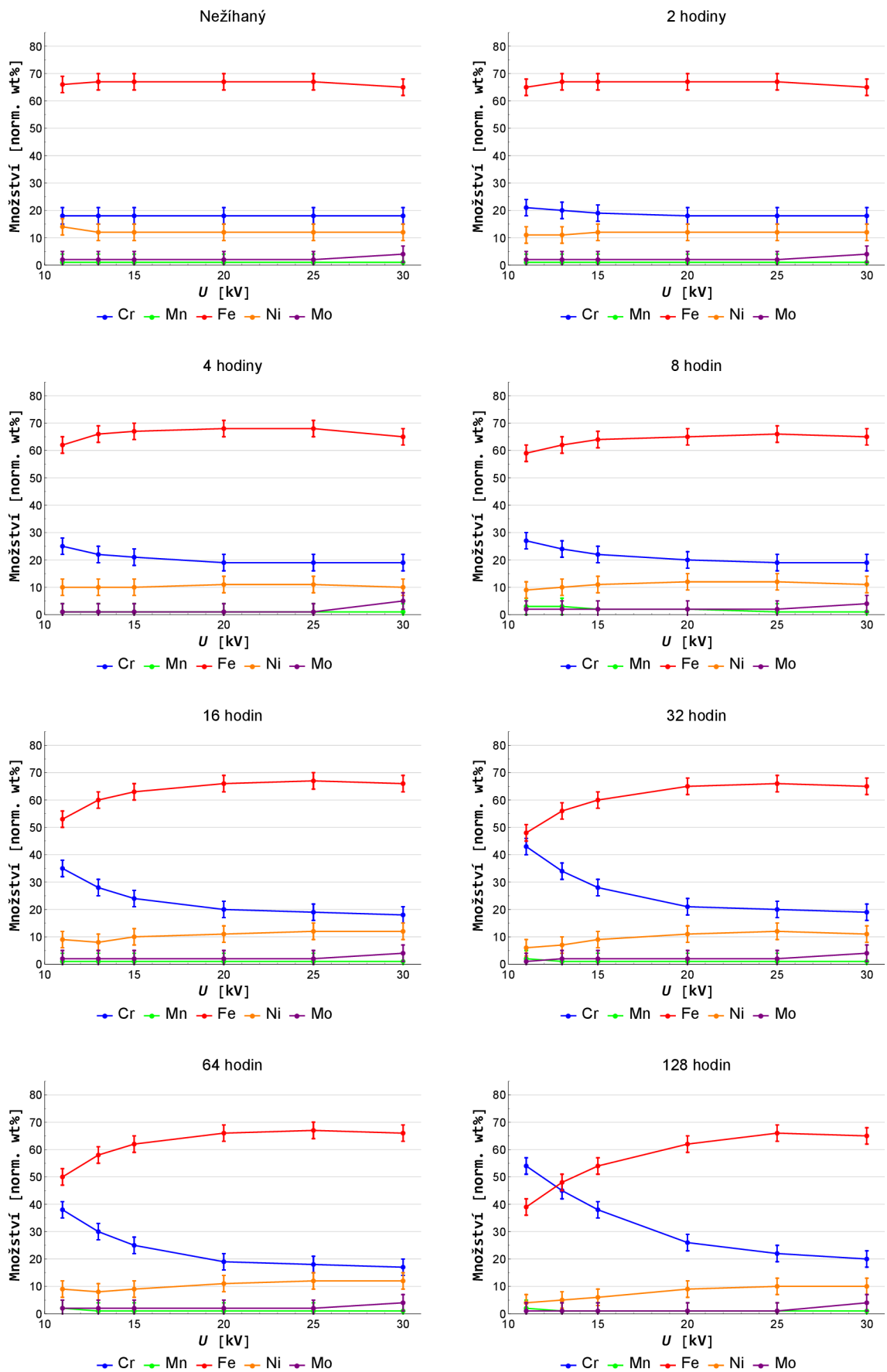


**Obrázek 14** | SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu (část 1): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000×





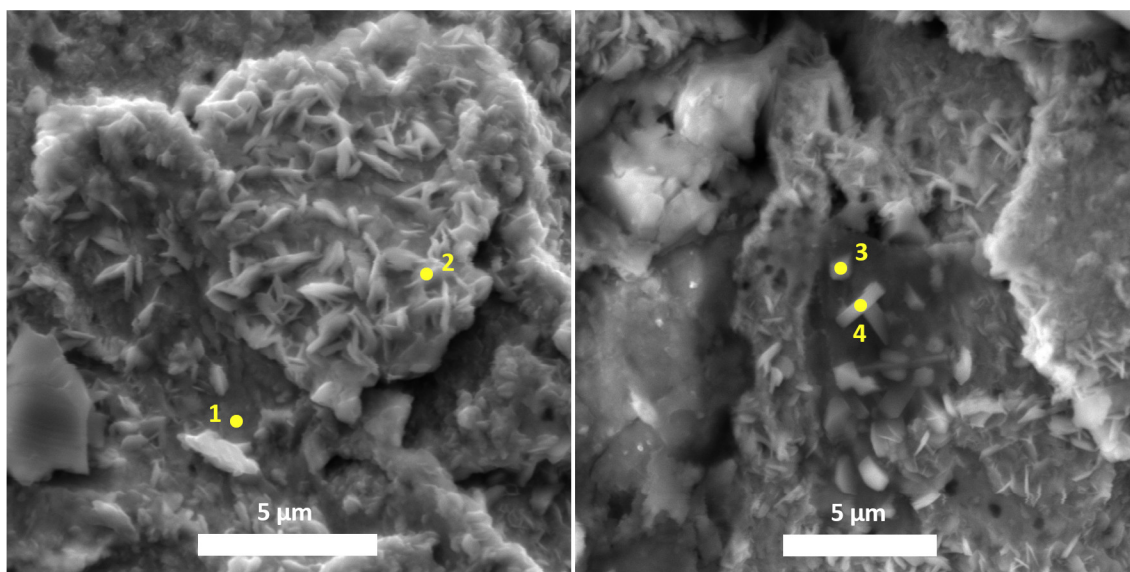
**Obrázek 15** | SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu (část 2): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000×



**Obrázek 16** EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 550 °C (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou ± 3%)

Jak je patrné ze SEM snímků (obrázky 14, 15), povrchová vrstva vykazuje nehomogenitu, což vedlo k dalším měřením, a to k bodovému měření pomocí EDS. Následující obrázek 17 znázorňuje SEM snímky vzorku žíhaného po dobu 32 hodin. Na tomto vzorku byla provedena zmíněná bodová prvková analýza za použití urychlovacího napětí 15 kV, což odpovídá hloubce 0,7  $\mu\text{m}$ . Pro měření byly zvoleny 4 body (v obrázku vyznačeny žlutě). Udávané prvkové množství je uváděno v normalizovaných hmotnostních procentech s nejistotou  $\pm 3\%$  (100 % odpovídá jejich součtu). Zkoumané prvky byly vybrány na základě jejich výskytu v originální oceli v aspoň 1% množství.

Bod 1 charakterizuje složení prázdného povrchu vzorku bez krystalů. Naopak bod 2 ukazuje prvkové složení krystalu na povrchu vzorku. Rozdíl mezi těmito body je tvořen poklesem množství železa na úkor množství chromu. Tento rozdíl ukazuje, že krystaly jsou tvořené převážně chromem. Tato skutečnost byla potvrzena měřením v dalších dvou bodech 3 a 4, kde se nachází mnohem větší krystaly. Díky tomu je měřeno složení převážně těchto krystalů při použití stejného urychlovacího napětí, které v bodě 2 způsobí získání informace o složení krystalu i povrchu pod ním. Výsledkem EDS měření je určení složení krystalů. Jelikož bylo žíhání prováděno na vzduchu, jsou krystaly pravděpodobně tvořené oxidem chromu.



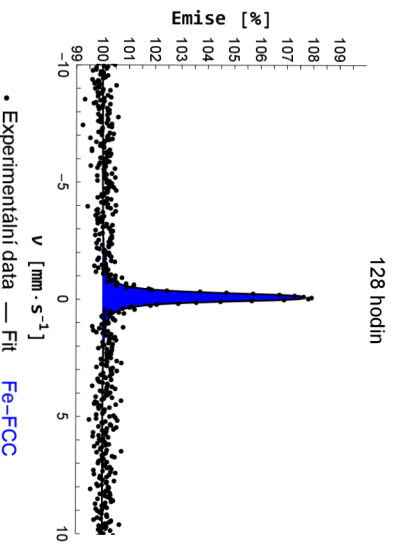
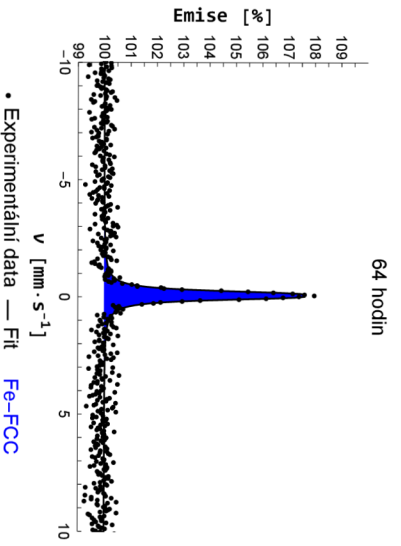
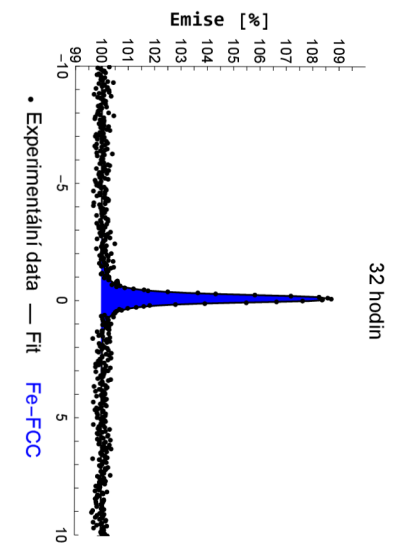
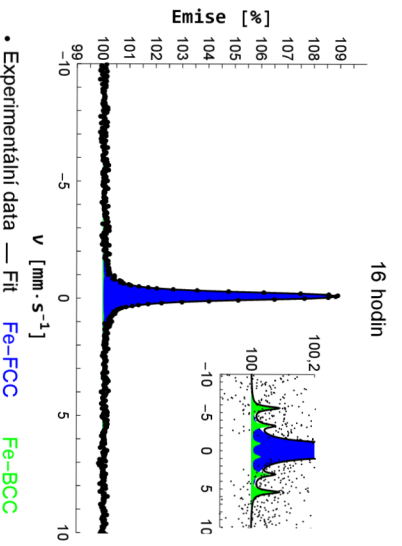
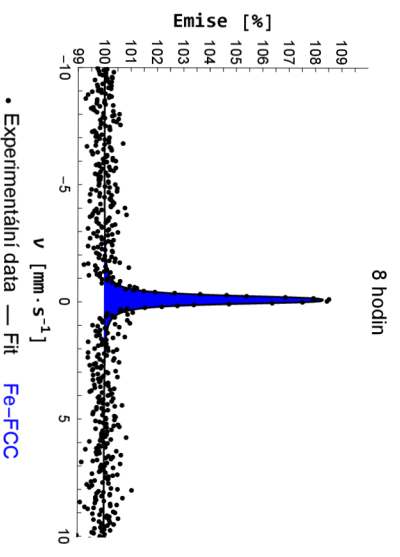
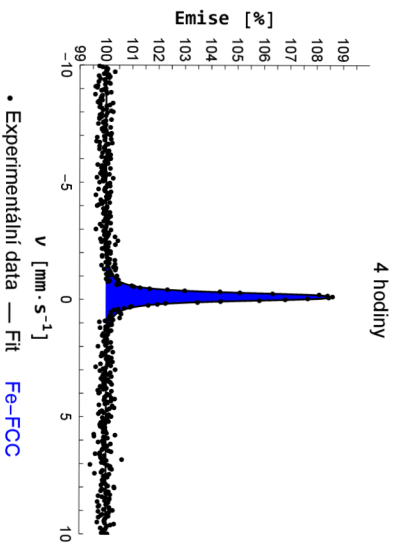
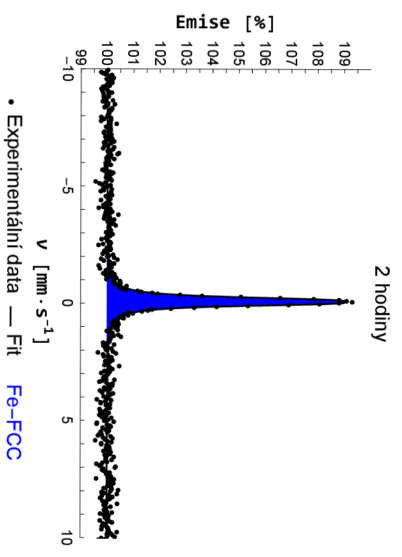
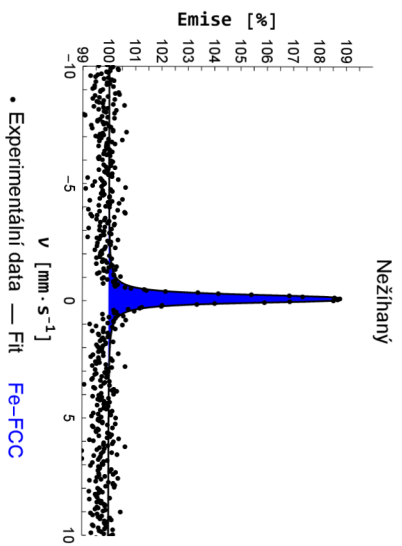
Fe : Cr : Mn : Ni : Mo

1	2	3	4
66 : 23 : 1 : 9 : 1	59 : 31 : 1 : 9 : 0	25 : 68 : 0 : 3 : 4	20 : 75 : 0 : 2 : 4

**Obrázek 17** | EDS bodová analýza vzorku žíhaného při teplotě 550 °C po dobu 32 hodin (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou  $\pm 3\%$ )

Měření mössbauerovských spekter metodou CXMS u všech vzorků ukázalo pouze na přítomnost široké čáry FCC austenitu. Tato spektra (obrázek 18) byla fitována dubletem s velmi malým kvadrupólovým štěpením, což odpovídá rozložení atomů železa v mřížce FCC, avšak s přítomností legujících prvků, které jsou příčinou kvadrupólového štěpení [36]. Téměř všechna spektra byla měřena přibližně 40 hodin za pomoci zdroje  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  s aktivitou zhruba 5 mCi. Výjimkou bylo spektrum vzorku žíhaného 16 hodin, které bylo akumulováno po dobu 430 hodin. V tomto spektru je tak možné pozorovat přítomnost sextetu charakterizujícího BCC ferit a tvořícího pouze 5% z celého spektra. Parametry CXMS spekter jsou vyneseny do tabulky 3 a spektra jsou vyobrazena na obrázku 18.

Zkoumána byla také velikost Mössbauerova efektu, jež s rostoucím časem žíhání klesala (viz obrázek 19). Velikosti efektu a jeho nejistoty byly určeny podle amplitudy spektrální čáry austenitu. Zmenšující se velikost efektu je pravděpodobně způsobena růstem povrchové vrstvy bez železa do hloubky. Taková vrstva absorbuje část primárních  $\gamma$  fotonů a část sekundárních rentgenových fotonů. Pokles efektu odpovídá útlumu sekundárního rentgenového záření homogenní vrstvou chromu o tloušťce 0,1  $\mu\text{m}$ . Stejný účinek však může být docílen nehomogenní vrstvou chromu o větší tloušťce, např. 0,6  $\mu\text{m}$ , což je hodnota stanovená dle EDS měření.

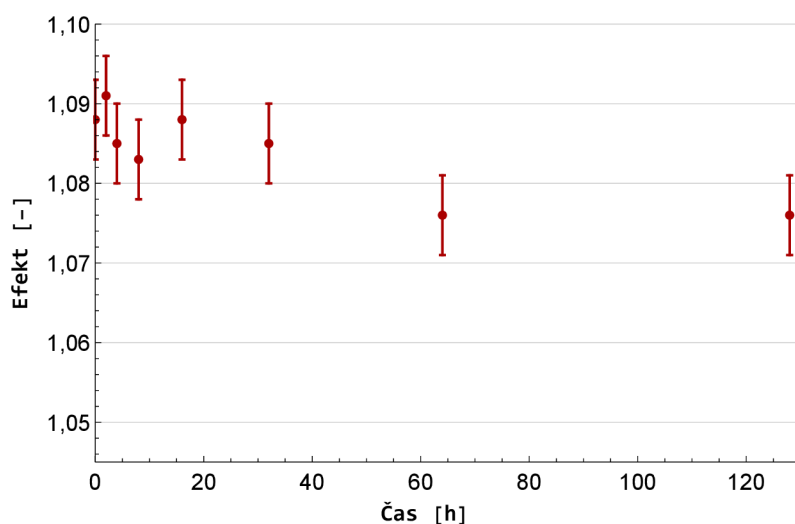


**Obrázek 18** | CXMS spektra ocelových dílů zřhaných při teplotě 550 °C po různou dobu

Čas [h]	Fáze	$IS$ [mm/s]	$QS$ [mm/s]	$B$ [T]	$FWHM$ [mm/s]	$A$ [%]
0	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	–	$0,29 \pm 0,01$	100
2	FCC	$-0,08 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	100
4	FCC	$-0,12 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	100
8	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	100
16	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	$95 \pm 2$
	BCC	$-0,09 \pm 0,05$	–	$34,2 \pm 0,5$	$0,52 \pm 0,20$	$5 \pm 2$
32	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	–	$0,29 \pm 0,01$	100
64	FCC	$-0,07 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	–	$0,29 \pm 0,01$	100
128	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	100

**Tabulka 3**

Hyperjemné parametry z CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu: austenit FCC, ferit BCC, izomerní posun  $IS$ , kvadrupólové štěpení  $QS$ , magnetické hyperjemné pole  $B$ , šířka čáry v polovině výšky  $FWHM$  a relativní plocha  $A$



**Obrázek 19**

Efekt CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu (hodnoty zaokrouhlené na tři desetinná místa s nejistotou  $\pm 0,005$ )

Následně měřená spektra (obrázek 20) s detekcí konverzních elektronů se výrazně liší od spekter pořízených za detekce sekundárního rentgenového záření. Jejich společným znakem je opět široká čára odpovídající FCC austenitu pozorovaná u všech vzorků, ale na rozdíl od CXMS výsledků, CEMS spektra obsahují také dublet, který lze na základě izomerního posunu přiřadit trojmocnému železu  $Fe^{3+}$  a také BCC ferit, který byl však pozorován jen u vzorků žíhaných nejméně 4 hodiny. Hyperjemné parametry všech spekter jsou zaneseny do následující tabulky 4. V této tabulce je zřejmé, že některé parametry byly fixovány. Jedná se o parametry dubletu  $Fe^{3+}$  fixované v případě velmi malé relativní plochy. Hodnoty fixovaných parametrů byly určeny z CEMS spektra vzorku žíhaného 2 hodiny při 1000 °C (toto spektrum obsahovalo pouze dublet).

Díky použití obou mössbauerovských spektroskopí je možné provést hloubkovou analýzu. Jelikož v CXMS spektrech zůstala pro všechny vzorky jen původní FCC austenitická fáze železa, znamená to, že ke strukturálním změnám docházelo pouze na povrchu kolem 0,3  $\mu m$  (hloubka analýzy CEMS).

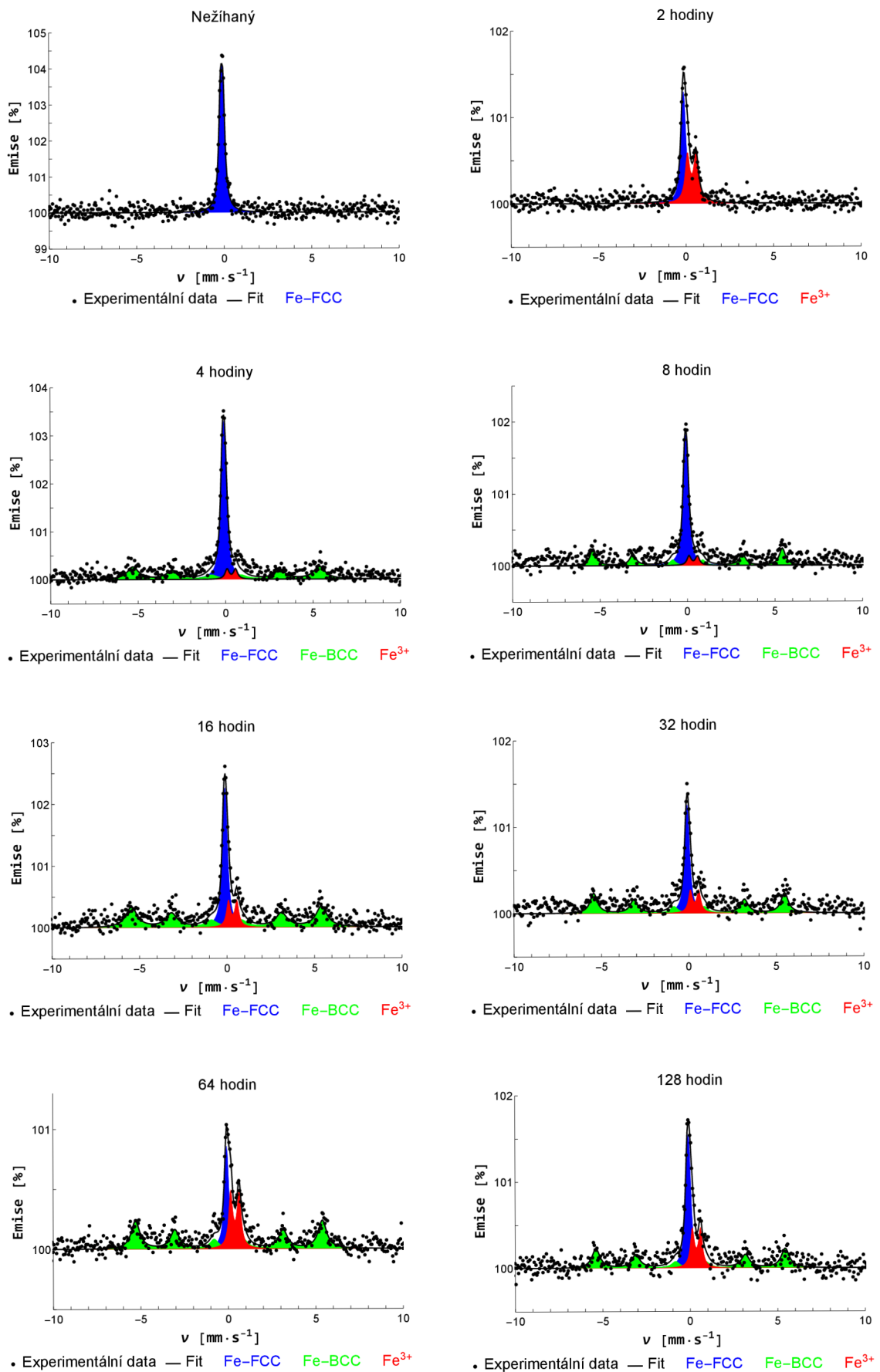
Při 4 hodinách žíhání ocelových dílů při teplotě 550 °C dochází k austeniticko-feritické transformaci, což způsobí přeměnu austenitické oceli na ocel „duplexní“. Kromě této transformace dochází na povrchu oceli ke vzniku nové fáze charakterizované  $Fe^{3+}$  dubletem. Může se jednat o oxid železa (superparamagnetismus způsobí kolaps sextetu na dublet) či směsný oxid železa a chromu (legující prvek způsobí kolaps sextetu na dublet).

Čas [h]	Fáze	<i>IS</i> [mm/s]	<i>QS</i> [mm/s]	<i>B</i> [T]	<i>FWHM</i> [mm/s]	<i>A</i> [%]
0	FCC	-0,12 ± 0,01	0,15 ± 0,01	-	0,25 ± 0,01	100
2	FCC	-0,13 ± 0,01	0,10 ± 0,03	-	0,28 ± 0,03	54 ± 2
	Fe <sup>3+</sup>	0,33 ± 0,01	0,49 ± 0,02	-	0,33 ± 0,03	46 ± 2
4	FCC	-0,09 ± 0,01	0,13 ± 0,01	-	0,28*	54 ± 2
	BCC	0,03 ± 0,03	-	33,1 ± 0,5	0,79 ± 0,09	40 ± 2
	Fe <sup>3+</sup>	0,36*	0,52*	-	0,28*	6 ± 2
8	FCC	-0,09 ± 0,01	0,12 ± 0,01	-	0,28*	57 ± 2
	BCC	0,01 ± 0,02	-	33,6 ± 0,5	0,42 ± 0,06	36 ± 2
	Fe <sup>3+</sup>	0,36*	0,52*	-	0,28*	7 ± 2
16	FCC	-0,10 ± 0,01	0,12 ± 0,01	-	0,28*	37 ± 2
	BCC	-0,02 ± 0,03	-	33,8 ± 0,5	0,77 ± 0,07	51 ± 2
	Fe <sup>3+</sup>	0,38 ± 0,02	0,51 ± 0,03	-	0,28*	12 ± 2
32	FCC	-0,09 ± 0,01	0,11 ± 0,02	-	0,28*	40 ± 2
	BCC	0,02 ± 0,02	-	33,9 ± 0,5	0,50 ± 0,06	46 ± 2
	Fe <sup>3+</sup>	0,39 ± 0,02	0,57 ± 0,03	-	0,28*	14 ± 2
64	FCC	-0,08 ± 0,01	0,07 ± 0,03	-	0,28*	24 ± 2
	BCC	0,04 ± 0,02	-	33,2 ± 0,5	0,58 ± 0,06	52 ± 2
	Fe <sup>3+</sup>	0,38 ± 0,01	0,48 ± 0,02	-	0,28*	24 ± 2
128	FCC	-0,10 ± 0,01	0,12 ± 0,02	-	0,28*	41 ± 2
	BCC	0,02 ± 0,02	-	33,6 ± 0,5	0,56 ± 0,08	40 ± 2
	Fe <sup>3+</sup>	0,35 ± 0,02	0,46 ± 0,03	-	0,28*	19 ± 2

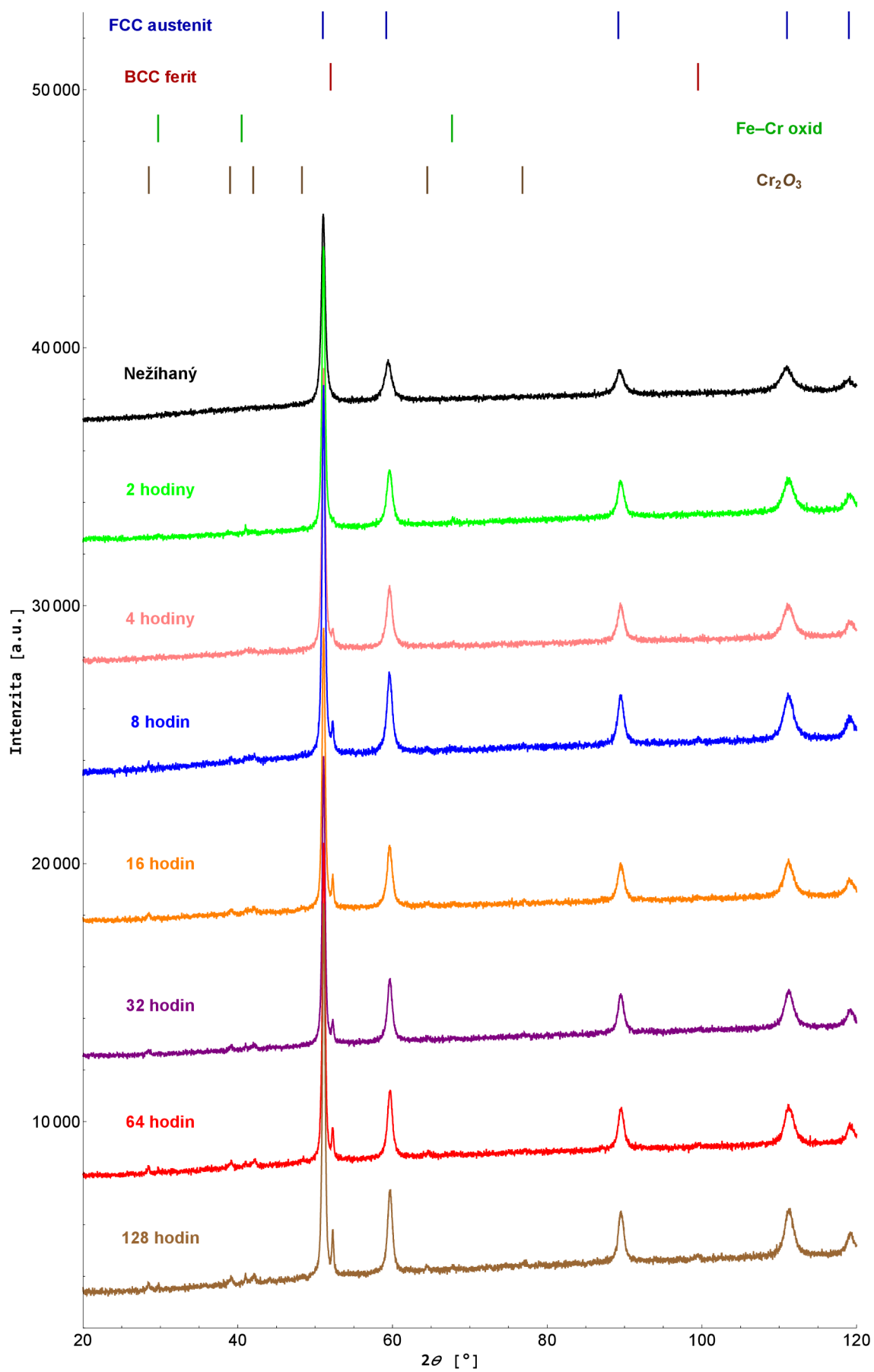
**Tabulka 4** | Hyperjenné parametry z CEMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu: austenit FCC, ferit BCC, izomerní posun *IS*, kvadrupólové štěpení *QS*, magnetické hyperjenné pole *B*, šířka čáry v polovině výšky *FWHM* a relativní plocha *A* (\* fixovaný parametr)

Žíhané vzorky byly také podrobeny studiu struktur pomocí rentgenové práškové difrakce. Ve všech difraktogramech (obrázek 21) byla pozorována FCC austenitická fáze železa, při žíhání déle než 4 hodiny se také objevila BCC feritická fáze železa. Dle XRD je navíc ve všech vzorcích přítomna další fáze, která byla určena jako směsný oxid železa a chromu. Na druhou stranu difrakční čáry tohoto směsného oxidu se překrývají s čarami magnetitu (oxidu železnato-železitého). Poslední nalezenou fází je oxid chromitý Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který se vyskytuje ve vzorcích žíhaných nejméně 8 hodin, což odpovídá počátku růstu krystalů.

Austeniticko-feritická transformace pozorovaná metodou XRD odpovídá výsledkům z CEMS měření. Přítomnost směsného Fe–Cr oxidu byla také potvrzena metodou CEMS, kde je tento oxid charakterizován dubletem, což je důvod, proč se nemůže jednat o magnetit (dva sextety). Směsný Fe–Cr oxid však musí postrádat efektivní magnetické pole, jinak by se rovněž jednalo o sextet [37]. To znamená, že směsný oxid buď nemá žádné magnetické uspořádání za pokojové teploty, nebo se chová superparamagneticky. Z literatury [38] je zřejmé, že pro sloučeniny se zoxidovaným železem vede k superparamagnetismu až velikost 6–16 nm. V XRD je však Fe–Cr oxid charakterizován poměrně úzkými čarami, které naznačují, že nedošlo k jejich rozšíření v důsledku velmi malých částic v řádech nanometrů. Ve výsledku byla myšlenka o superparamagnetismu vyloučena. Zkoumaná fáze by tak měla být směsný oxid železa a chromu, kde důsledkem výskytu legujícího prvku došlo ke kolapsu sextetu na dublet [39].



**Obrázek 20** | CEMS spektra ocelových dílů žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu



Obrázek 21 | XRD difraktogramy ocelových dílů žháných při teplotě 550 °C po různou dobu



Dle [40] jsou právě směsné oxidy železa a chromu citlivé na (nerovnovážné) rozložení kationtů, což bylo dokázáno různými žhacími procesy. Autoři práce [41] měřili spektra směsných oxidů  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$  při  $0 \leq x \leq 1$ . Ve výsledku pozorovali dublety s parametry  $IS = 0,33-0,36$  mm/s a  $QS = 0,5-0,7$  mm/s, což jsou hodnoty blízké se hodnotám určeným v této diplomové práci. Směsné Fe–Cr oxidy byly pozorovány pomocí XRD i v dalších výzkumech zabývajících se oxidací nerezové oceli, např. v [39, 42].

Ze všech výsledků byla stanovena hypotéza vývoje povrchové vrstvy vzorků žháných při teplotě 550 °C. Na povrchu dochází ke třem procesům. Již po krátké době žhání dochází k oxidaci austenitu na směsný Fe–Cr oxid. Zároveň však chrom neustále difunduje na povrch a po určité době začne oxidace chromu převažovat. Výsledkem jsou krystaly z oxidu chromitého  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , které zabraňují další oxidaci austenitu. Navíc probíhá austeniticko-fertická transformace.

V původní oceli se železo nachází pouze ve fázi austenitu (FCC), kdežto po žhání dochází v povrchové vrstvě ke vzniku nových fází, a to feritu (BCC) a směsnému Fe–Cr oxidu. Změna fázového složení během žhání může v důsledku ovlivnit další zpracování a využití nerezové oceli.

### 3.1.2. Povrch vzorků žháných při teplotě 700 °C po různou dobu

Další vzorky byly žhány při teplotě 700 °C. Na rozdíl od vzorků žháných při nižší teplotě byly upřednostněny kratší časy žhání, jak je uvedeno v kapitole 2.2.

Pro tyto vzorky byly opět pořízeny snímky pomocí SEM, které jsou na obrázcích 22, 23. Pro přehlednost byla využita stejná zvětšení, tedy  $1\,000\times$ ,  $10\,000\times$  a  $50\,000\times$ . Ze SEM snímků je zřejmé, že povrch se při žhání za teploty 700 °C chová podobně jako při žhání za teploty 550 °C. Objevují se zde ploché krystaly, jejichž množství a velikost roste s časem (při zachování tvaru), avšak pro jejich vznik stačí kratší čas žhání, a to 0,5 hodiny, kdežto u teploty 550 °C bylo potřeba 8 hodin. Povrchová vrstva je také nehomogenní, ale zvyšující se pokrytí vzorku krystaly tuto nehomogenitu snižuje.

Dále byla provedena hloubková EDS analýza za použití stejných urychlovacích napětí. Na obrázku 24 jsou znázorněny grafy vyjadřující prvkové množství v závislosti na urychlovacím napětí. Množství chromu v těchto vzorcích je opět tím větší, čím menší je urychlovací napětí (menší hloubka) a čím delší dobu probíhá žhání (větší tloušťka vrstvy). Tento nárůst chromu je vykompenzován poklesem železa a niklu. Je však zřejmé, že poměr Cr/Fe zde nabývá při daném čase žhání mnohem větších hodnot než při žhání po stejnou dobu při teplotě 550 °C. Je možné si rovněž všimnout mírného nárůstu manganu v menších hloubkách, ale tato změna se nachází v intervalu nejistoty. Přírůstek molybdenu u nejvyššího napětí je považován za systematickou chybu měření.

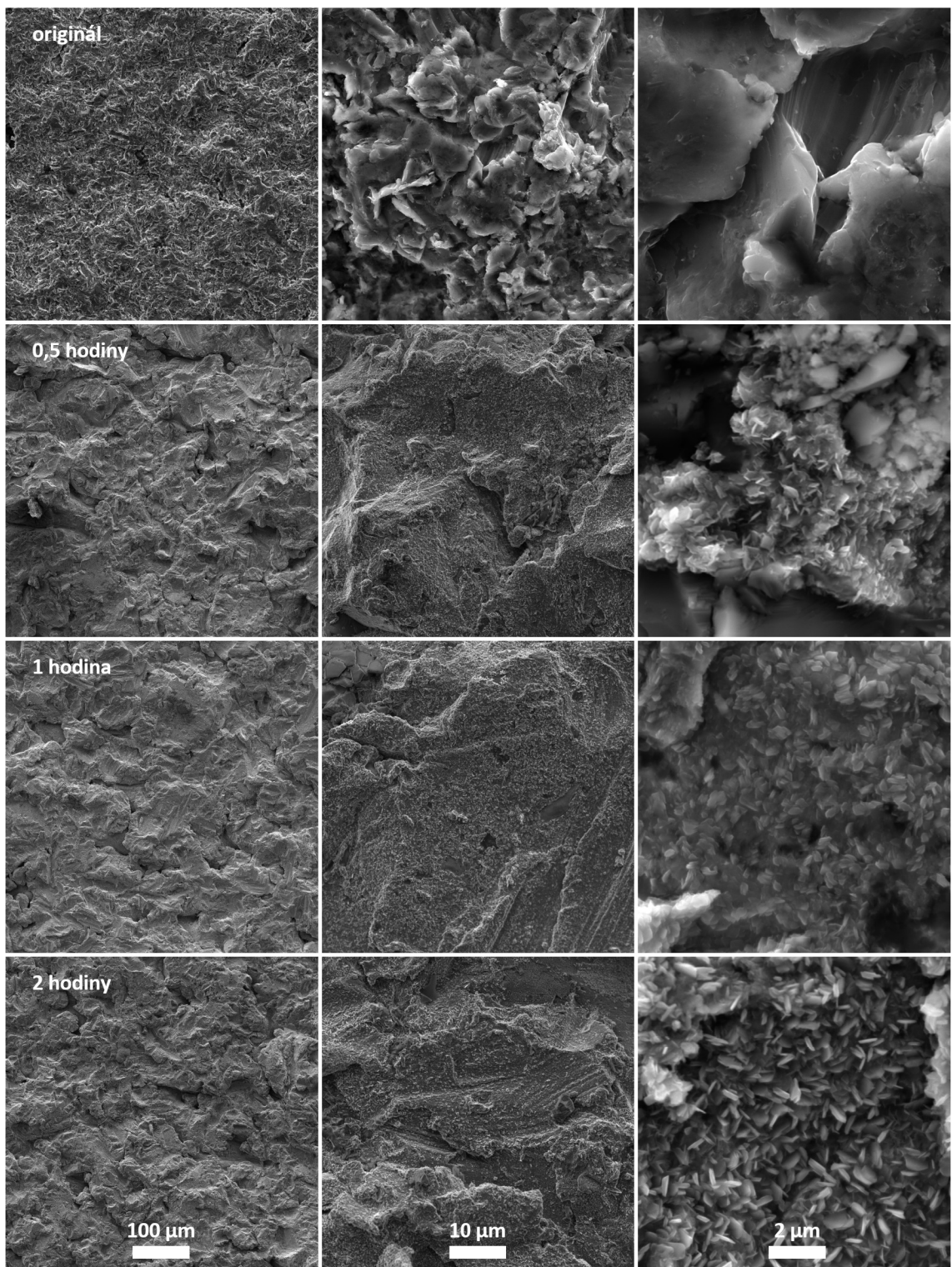
V obrázku 24 jsou množství prvků udávána v normalizovaných hmotnostních procentech, kdy 100 % odpovídá součtu množství Fe, Cr, Ni, Mn a Mo.

V případě vzorků žháných při teplotě 700 °C není možné určit tloušťku studované povrchové vrstvy z EDS měření. Je patrné, že zde nedochází k návratu množství prvků k původnímu množství v originální oceli ani při použití nejvyššího napětí 30 kV. Je však zřejmé, že vrstva, kde dochází k difuzi, je větší.

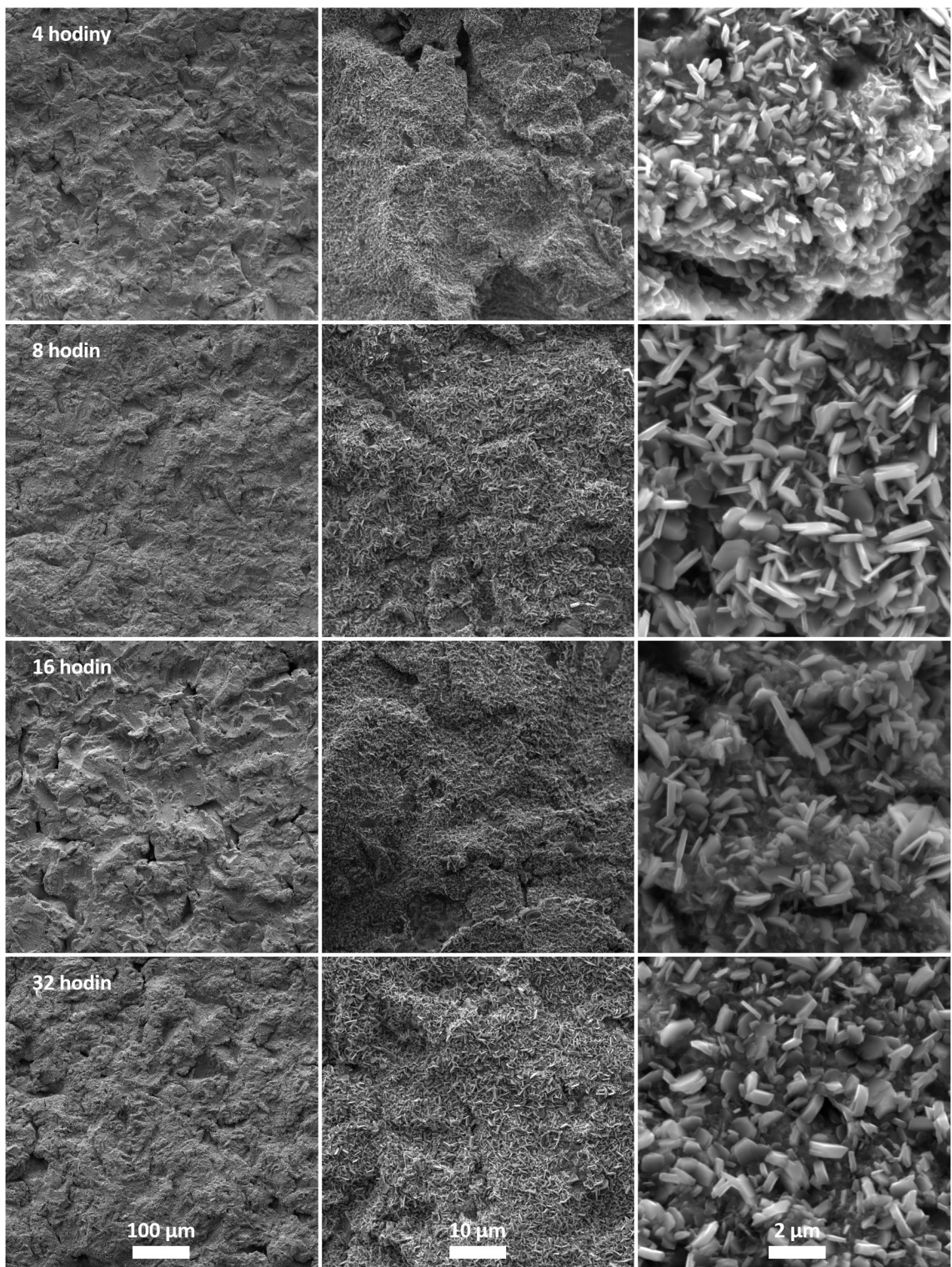
Výsledky EDS měření korespondují s mikroskopickými snímky, jelikož nárůst množství chromu se snižující se zkoumanou hloubkou od povrchu indikuje růst krystalů tvořených oxidem chromitým  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Počet krystalů a jejich velikost je výrazně větší ve srovnání s krystaly na vzorcích žháných při teplotě 550 °C, což také odpovídá většímu Cr/Fe poměru vyplývajícímu z EDS grafů.

U vzorků žháných za teploty 700 °C nebyla prováděna EDS bodová analýza, protože krystaly rostoucí na povrchu připomínaly svou morfologií ploché krystaly ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) na vzorcích žháných za nižší teploty. Navíc, jak je zmíněno v předchozím odstavci, výsledky EDS měření odpovídají tomu, co bylo nalezeno na SEM snímcích.

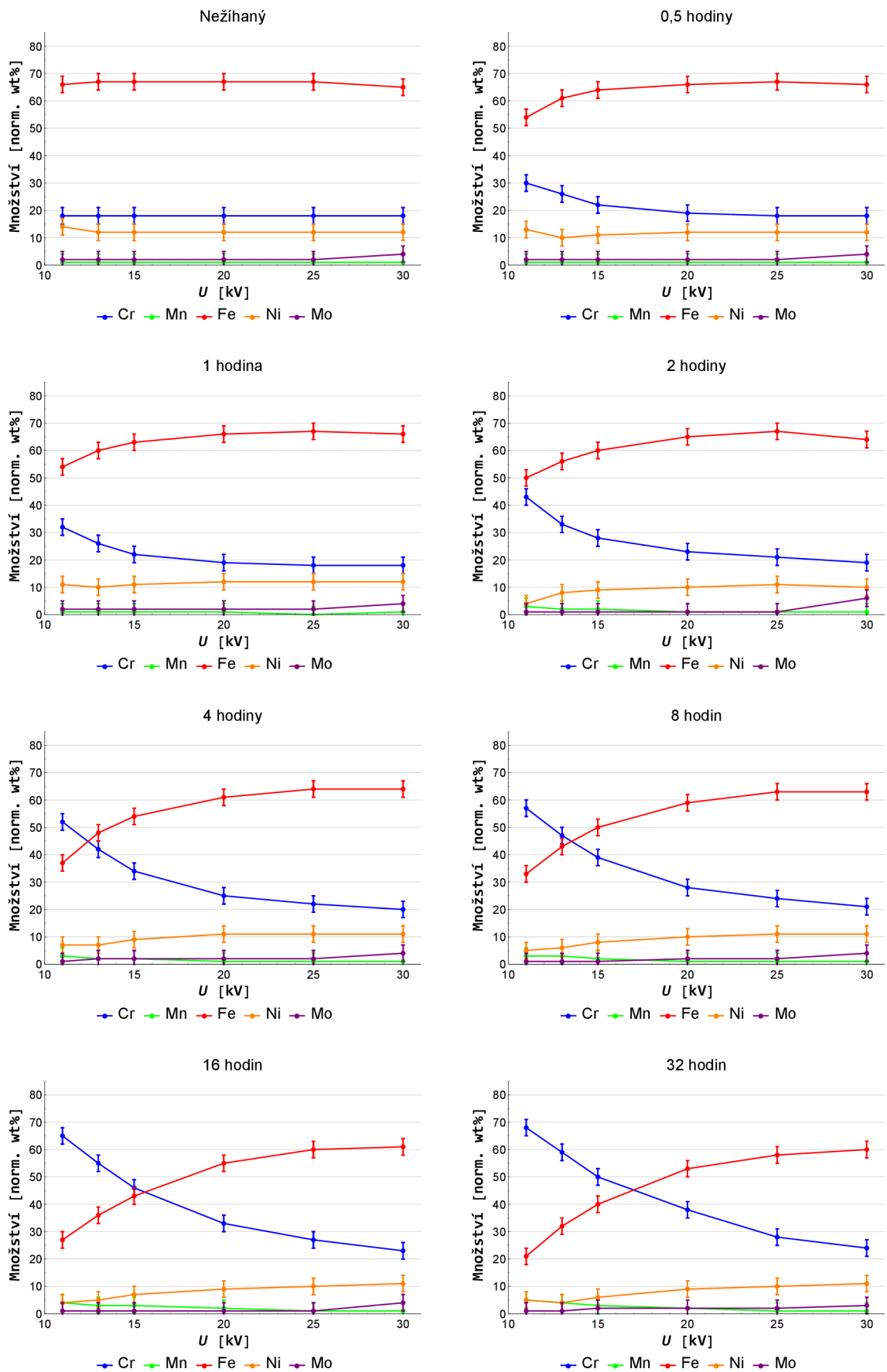
Pro výzkum fázového složení byla opět využita kombinace metod CXMS a CEMS. Spektra pořízená při detekci rentgenového záření jsou na obrázku 25. Je zřejmé, že stejně jako u teploty 550 °C tato spektra obsahují pouze původní FCC (austenit) fázi železa pocházející z nežháné oceli. V hloubce odpovídající těmto měření, tedy přibližně v 10  $\mu\text{m}$ , nedochází ke změně fázového složení. Austenitická fáze železa je zde zastoupena dubletem z již dříve zmíněného důvodu výskytu legujících prvků v krystalické mřížce. Hyperjemné parametry pro tato měření jsou uvedeny v tabulce 5.



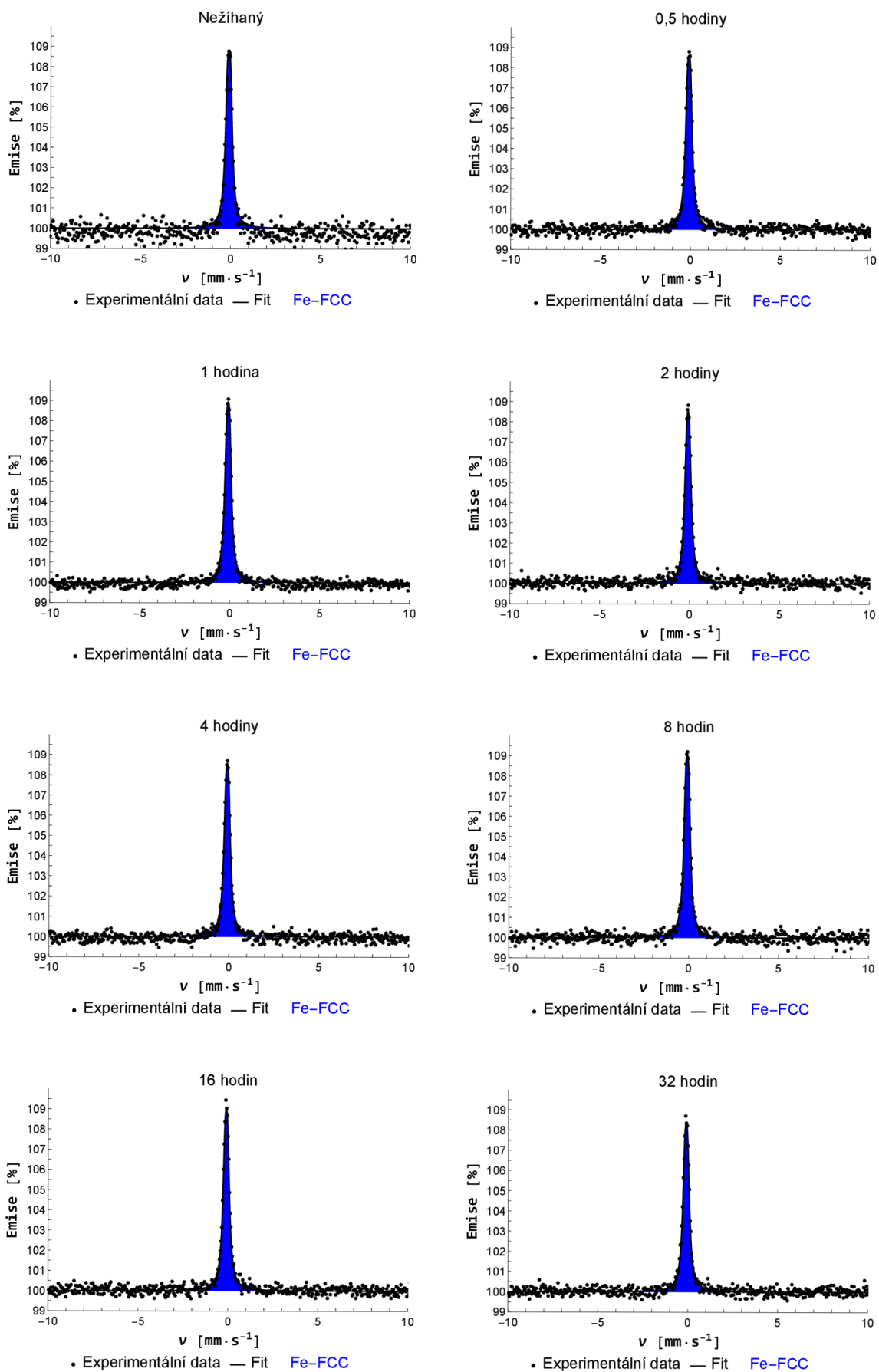
**Obrázek 22** | SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu (část 1): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000×



**Obrázek 23** | SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu (část 2): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000×



Obrázek 24 | EDS hloubková analýza vzorků žháných při teplotě 700 °C (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou ± 3%)

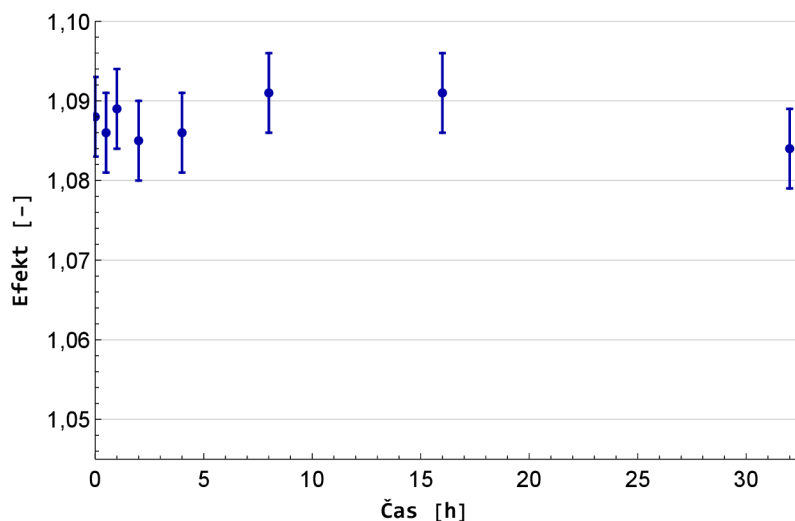


Obrázek 25 | CXMS spektra ocelových dílů žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu

Čas [h]	Fáze	$IS$ [mm/s]	$QS$ [mm/s]	$B$ [T]	$FWHM$ [mm/s]	$A$ [%]
0	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	–	$0,29 \pm 0,01$	100
0,5	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	100
1	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	100
2	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	100
4	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,27 \pm 0,01$	100
8	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	–	$0,27 \pm 0,01$	100
16	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	–	$0,27 \pm 0,01$	100
32	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	100

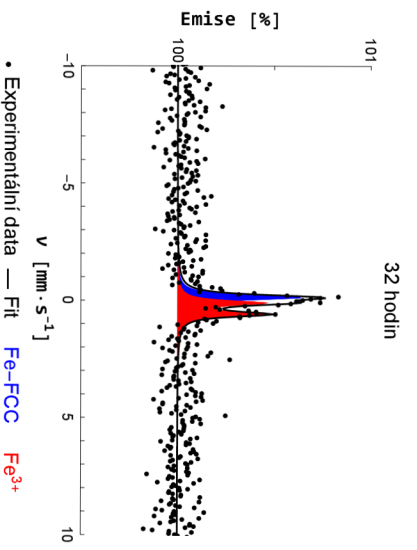
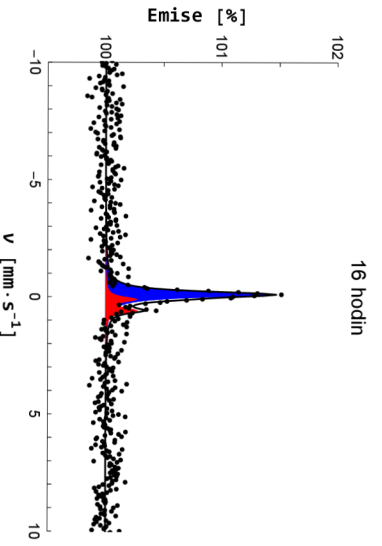
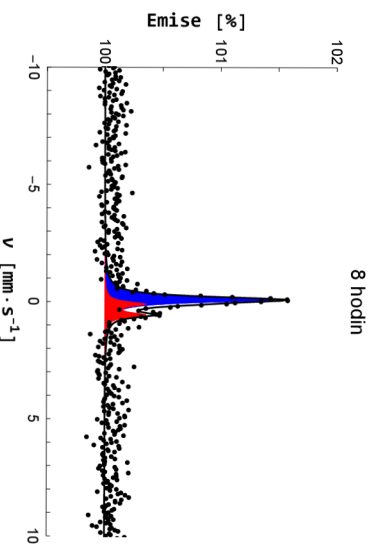
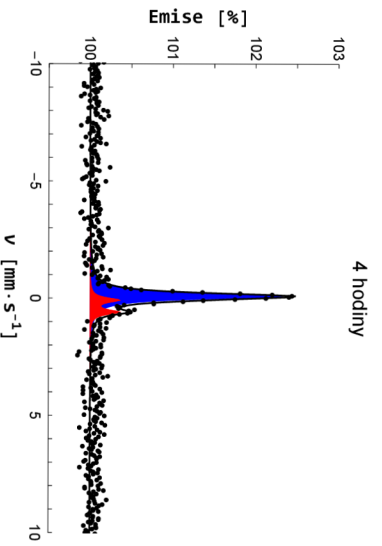
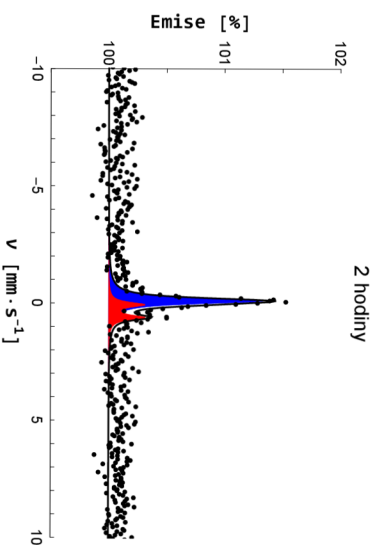
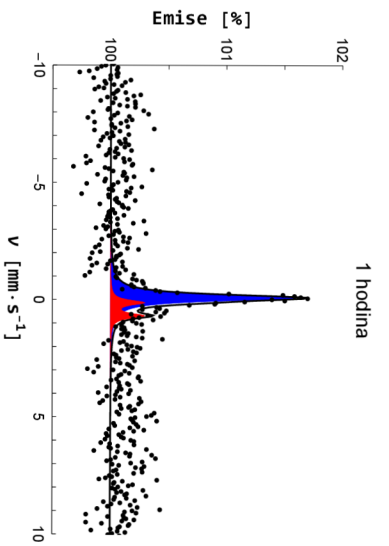
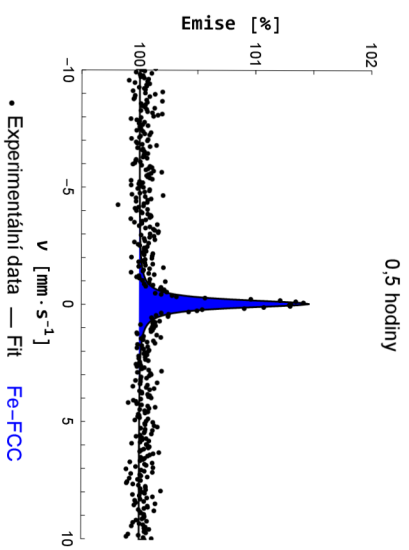
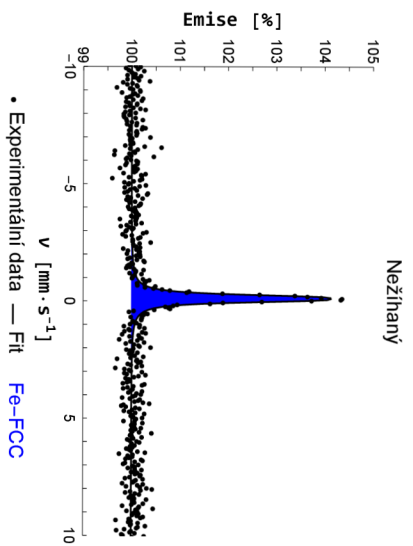
**Tabulka 5** | Hyperjenné parametry z CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun  $IS$ , kvadrupólové štěpení  $QS$ , magnetické hyperjenné pole  $B$ , šířka čáry v polovině výšky  $FWHM$  a relativní plocha  $A$

V případě detekce rentgenového záření byla zkoumána velikost efektu Mössbauerova jevu. Určení hodnot a jejich nejistot bylo prováděno stejně jako u teploty 550 °C. Výsledky jsou zaneseny do grafu (viz obrázek 26). Je patrné, že v rámci nejistoty může být velikost efektu tentokrát považována za konstantní. To koresponduje s výsledky žíhání při teplotě 550 °C, kde k výraznému poklesu efektu docházelo až při delších dobách žíhání, a to při 64 či 128 hodinách. Takto dlouhé časy však nebyly zkoumány u vyšších teplot.



**Obrázek 26** | Efekt CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu (hodnoty zaokrouhlené na tři desetinná místa s nejistotou  $\pm 0,005$ )

Spektra pořízená za detekce elektronů ukazují na výskyt další fáze, a to dubletu odpovídajícímu železu v trojmocném stavu  $Fe^{3+}$ . Tato fáze je shodná se směsným Fe–Cr oxidem nalezeným ve vzorcích žíhaných při teplotě 550 °C. Na druhou stranu u teploty 700 °C již není pozorována austeniticko-feritická transformace. V tabulce 6 jsou vypsané hyperjenné parametry pro CEMS měření. Na první pohled si lze všimnout odlišností od dosavadního fitování. Austenitická fáze byla nahrazena singletem, jelikož použitý software nebyl schopen fitovat dva dublety současně. Na druhou stranu využití singletu vedlo k větší šířce čáry, což znamená že se v krystalické mřížce FCC železa stále nachází legující prvky. V případě vzorku žíhaného půl hodiny způsobila difuze legujících prvků velkou šířku čáry doprovázenou zmenšeným izomerním posunem, což naznačuje, že difuze prvků na povrch předchází oxidačním reakcím. Co se týče fitace dubletu  $Fe^{3+}$ , zde nebyly fixovány parametry  $IS$  a  $QS$  tak, jak bylo možné vidět v tabulce 4, protože množství této fáze již bylo dostatečné k fitaci podobných hodnot těchto parametrů jako v tabulce 4. Fixovaná hodnota šířky čáry byla tentokrát zvolena jako 0,25 mm/s. Změřené spektra jsou na obrázku 27.



**Obrázek 27** | CEMS spektra ocelových dílů žhřaných při teplotě 700 °C po různou dobu

Čas [h]	Fáze	$IS$ [mm/s]	$QS$ [mm/s]	$B$ [T]	$FWHM$ [mm/s]	$A$ [%]
0	FCC	$-0,12 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,25 \pm 0,01$	100
0,5	FCC	$-0,04 \pm 0,01$	–	–	$0,41 \pm 0,01$	100
1	FCC	$-0,09 \pm 0,01$	–	–	$0,33 \pm 0,03$	$79 \pm 2$
	$Fe^{3+}$	$0,41 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,06$	–	0,25*	$21 \pm 2$
2	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	–	–	$0,30 \pm 0,02$	$72 \pm 2$
	$Fe^{3+}$	$0,34 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,03$	–	0,25*	$28 \pm 2$
4	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	–	–	$0,31 \pm 0,01$	$81 \pm 2$
	$Fe^{3+}$	$0,34 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,03$	–	0,25*	$19 \pm 2$
8	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	–	–	$0,30 \pm 0,02$	$72 \pm 2$
	$Fe^{3+}$	$0,34 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,03$	–	0,25*	$28 \pm 2$
16	FCC	$-0,11 \pm 0,01$	–	–	$0,31 \pm 0,02$	$77 \pm 2$
	$Fe^{3+}$	$0,35 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,04$	–	0,25*	$23 \pm 2$
32	FCC	$-0,13 \pm 0,01$	–	–	$0,27 \pm 0,03$	$44 \pm 2$
	$Fe^{3+}$	$0,35 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,02$	–	0,25*	$56 \pm 2$

**Tabulka 6** Hyperjemné parametry z CEMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun  $IS$ , kvadrupólové štěpení  $QS$ , magnetické hyperjemné pole  $B$ , šířka čáry v polovině výšky  $FWHM$  a relativní plocha  $A$  (\* fixovaný parametr)

XRD metoda byla použita jen pro některé vzorky žíhané za teploty 700 °C. Ve všech difrakto-gramech na obrázku 28 byl nalezen FCC austenit (z původní oceli), oxid chromitý  $Cr_2O_3$  (v krystalech podle EDS) a směsný Fe–Cr oxid (dublet  $Fe^{3+}$  v CEMS).

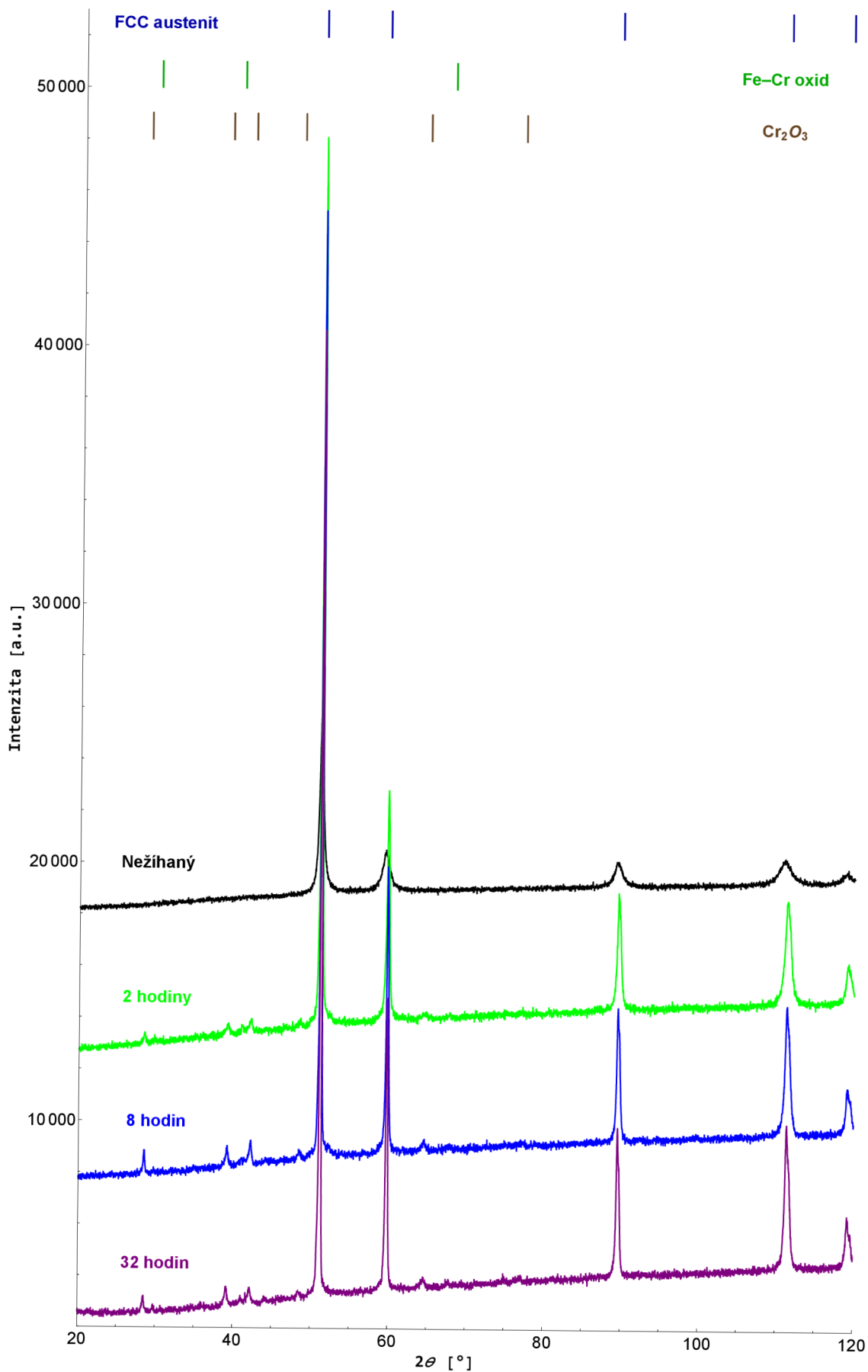
Výsledky metod SEM, EDS, CEMS, CXMS a XRD ukazují, že při teplotě 700 °C nedochází k austeniticko-feritické transformaci jako v případě teploty 550 °C. Procesem probíhající za obou teplot je oxidace austenitu na směsný Fe–Cr oxid. Kromě toho při obou teplotách dochází k difuzi chromu na povrch, díky čemuž vznikají krystaly z  $Cr_2O_3$ . Tyto krystaly však začínají růst po odlišných dobách žíhání. Při teplotě 550 °C je potřeba žíhat vzorky aspoň 8 hodin, aby byly krystaly zřetelně pozorovány na mikroskopu. V případě teploty 700 °C stačí pouze půlhodinové žíhání.

Austeniticko-feritická transformace se objevuje ve fázových diagramech z [1], kde lze nalézt fázové diagramy se závislostí na koncentraci chromu a niklu v Fe–Cr–Ni ocelích při určité koncentraci železa. Z diagramů pro oceli se 70 % a 60 % železa je možné usoudit, že při dané teplotě a menším obsahu železa dochází k transformaci austenitu při vyšším obsahu chromu. V diplomové práci bylo zjištěno, že chromu přibývá na úkor železa a niklu (pro teploty 550 °C a 700 °C). Kvůli chybějícím fázovým diagramům pro menší množství železa však není možné stanovit množství chromu na povrchu potřebného k transformaci při teplotě 700 °C. Z výsledků SEM nicméně vyplývá, že při teplotě 550 °C začínají na povrchu růst ploché krystaly tvořené  $Cr_2O_3$  a při teplotě 700 °C se zvětší jejich množství i velikost. Následkem toho obsahuje informace z EDS i množství chromu z oxidu nepřispívajícího k transformaci austenitické fáze.

Výsledky CEMS z [29] ukazují, že přítomnost BCC feritu na povrchu práškové oceli CL20ES je podmíněna žíháním vzorku, který byl nejprve opískován. V [43] se zmiňují o tom, že BCC železo vzniká v oceli, u které došlo k plastické deformaci (leštění diamantovou pastou). To by znamenalo, že BCC sextet by měl být pozorován i u nežíhaného vzorku, čemuž neodpovídají experimentální výsledky diplomové práce. Na druhou stranu se v [43] zjistilo, že povrchová deformace vlivem leštění upřednostnila vznik  $Cr_2O_3$  před  $Fe_2O_3$ , což naznačuje zrychlení difuze chromu na povrch. Tuto domněnku podporuje také opískováním podmíněný výskyt dubletu ( $IS = 0,36$ ) v CEMS spektrech z [29], který by mohl odpovídat Fe–Cr oxidu.

Tyto informace tedy vedou k hypotéze, že přítomnost BCC feritu ve vzorcích žíhaných při teplotě 550 °C je způsobena opískováním vzorků vedoucím k rychlejší difuzi chromu na povrch, která docílí množství Cr dostatečného k austeniticko-feritické transformaci. Při žíhání vzorků za vyšších teplot se zvýší pokrytí povrchu oxidem chromitým natolik, že množství chromu pod oxidickou vrstvou nedosahuje potřebných hodnot k transformaci austenitu na ferit.





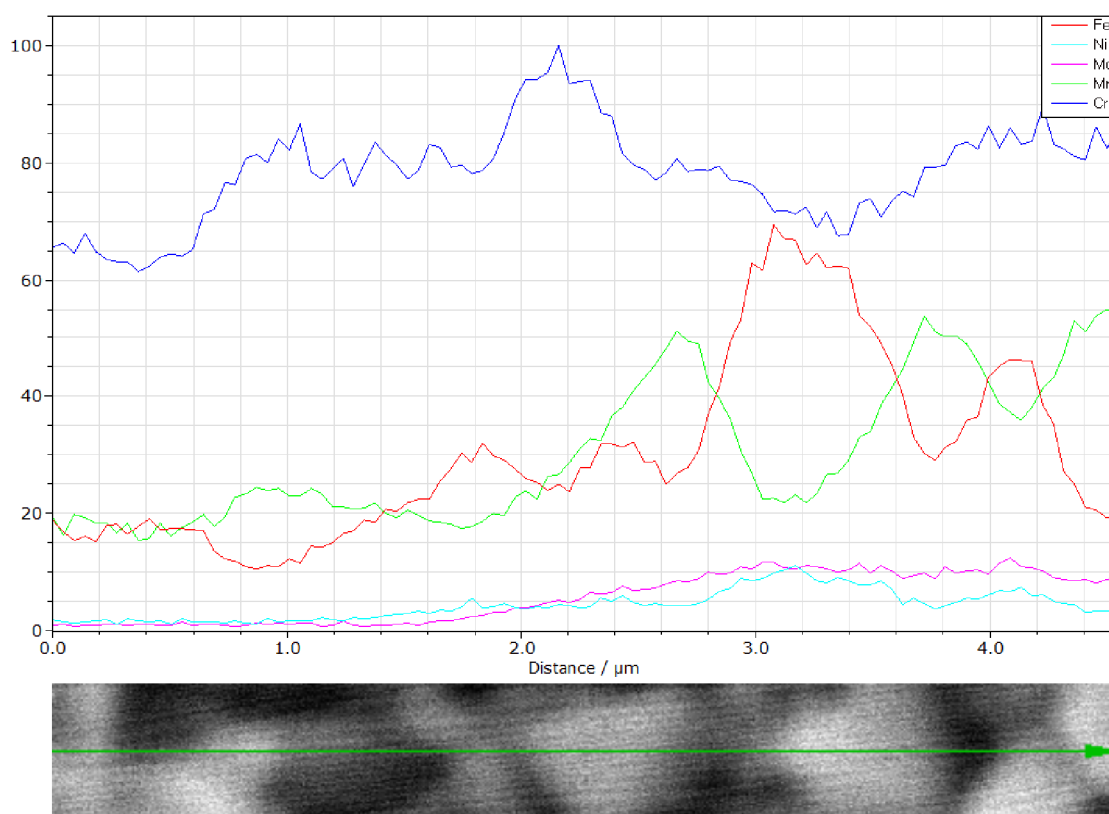
Obrázek 28 | XRD difraktogramy ocelových dílů žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu

### 3.1.3. Povrch vzorků žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu

Vzorky byly také žíhány při teplotě 800 °C, pro které byly využity spíše kratší časy žíhání (viz kapitola 2.2).

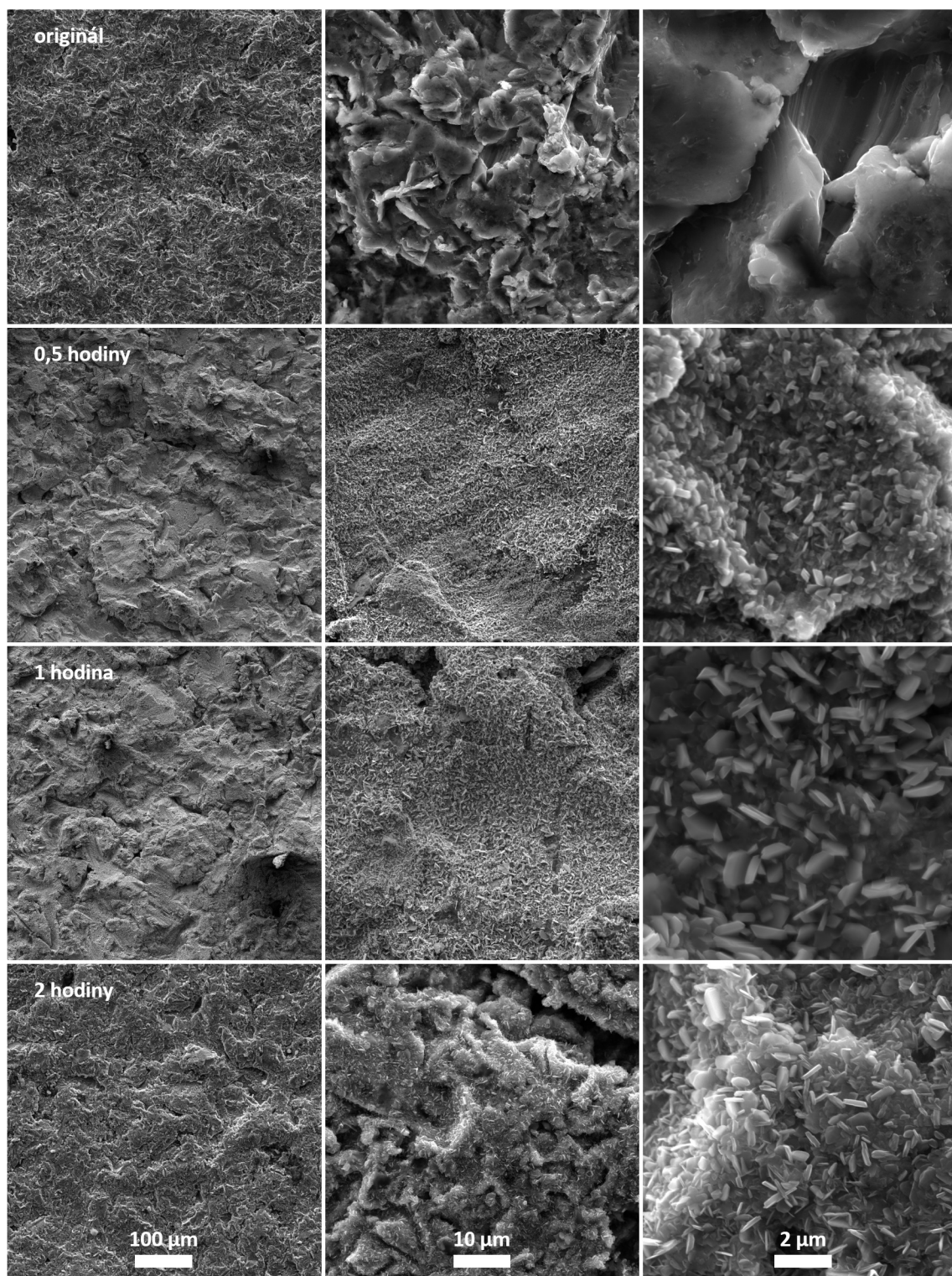
Povrch vzorků byl opět zkoumán pomocí SEM. Výsledkem byly snímky, které je vidět na obrázcích 30, 31. Snímky byly pořízeny při stejných zvětšeních jako u předchozích teplot žíhání, tedy 1 000×, 10 000× a 50 000×. Snímky pořízené pomocí SEM ukazují přítomnost nových krystalů na povrchu. Tyto krystaly mají tvar spinelu ( $MgAl_2O_4$ ), a jsou patrné na snímcích největšího zvětšení od 8 hodin žíhání. Snímky se zvětšením 10 000× ukazují, že při této teplotě žíhání je již prakticky pokryt celý povrch oceli různými krystaly, ať už plochými či spinelovými. Na vzorku žíhaném 16 hodin je možné pozorovat, že krystaly rostoucí na povrchu začínají mít tendence spolu agregovat a vytvářet tak různotvaré shluky krystalů. Na povrchu vzorku žíhaném 32 hodin je patrné, že oba typy krystalů vykazují určitou distribuci velikostí, tzn. že krystaly mají různé velikosti.

Jelikož došlo k růstu nových krystalů, bylo provedeno EDS měření. Krystaly tvaru spinelu však byly při teplotě 800 °C příliš malé pro mapování prvků. Proto byla zvolena metoda skenování podél linie. Lepší výsledky pak přineslo mapování prvků u vzorků žíhaných při teplotě 1000 °C, které bylo hlavním důkazem složení nových krystalů (viz kapitola 3.1.5). Sken pořízený za použití urychlovacího napětí 15 kV je vidět na obrázku 29. Touto metodou byl zkoumán vzorek žíhaný po dobu 16 hodin. Jelikož bylo využito funkce *fastscan*, neodpovídá procentuální množství na svislé ose skutečným hodnotám. Tato funkce je totiž určena pouze ke kvalitativnímu porovnání. Spodní část obrázku vyobrazuje měřenou část vzorku, která byla zvolena tak, že světlé plochy jsou nové krystaly (spinely). Mikroskopický snímek je značně rozmazán, což je zapříčiněno jednak velkým zvětšením nutným k viditelnosti jednotlivých krystalů, jednak větší pracovní vzdáleností potřebné pro lepší signál EDS měření. Z grafu je možné odvodit, že v krystalech tvaru spinelu se nachází větší množství manganu než v okolí. Tento zvýšený obsah manganu v nových krystalech tak vede k domněnce, že jsou tvořeny oxidem manganu.

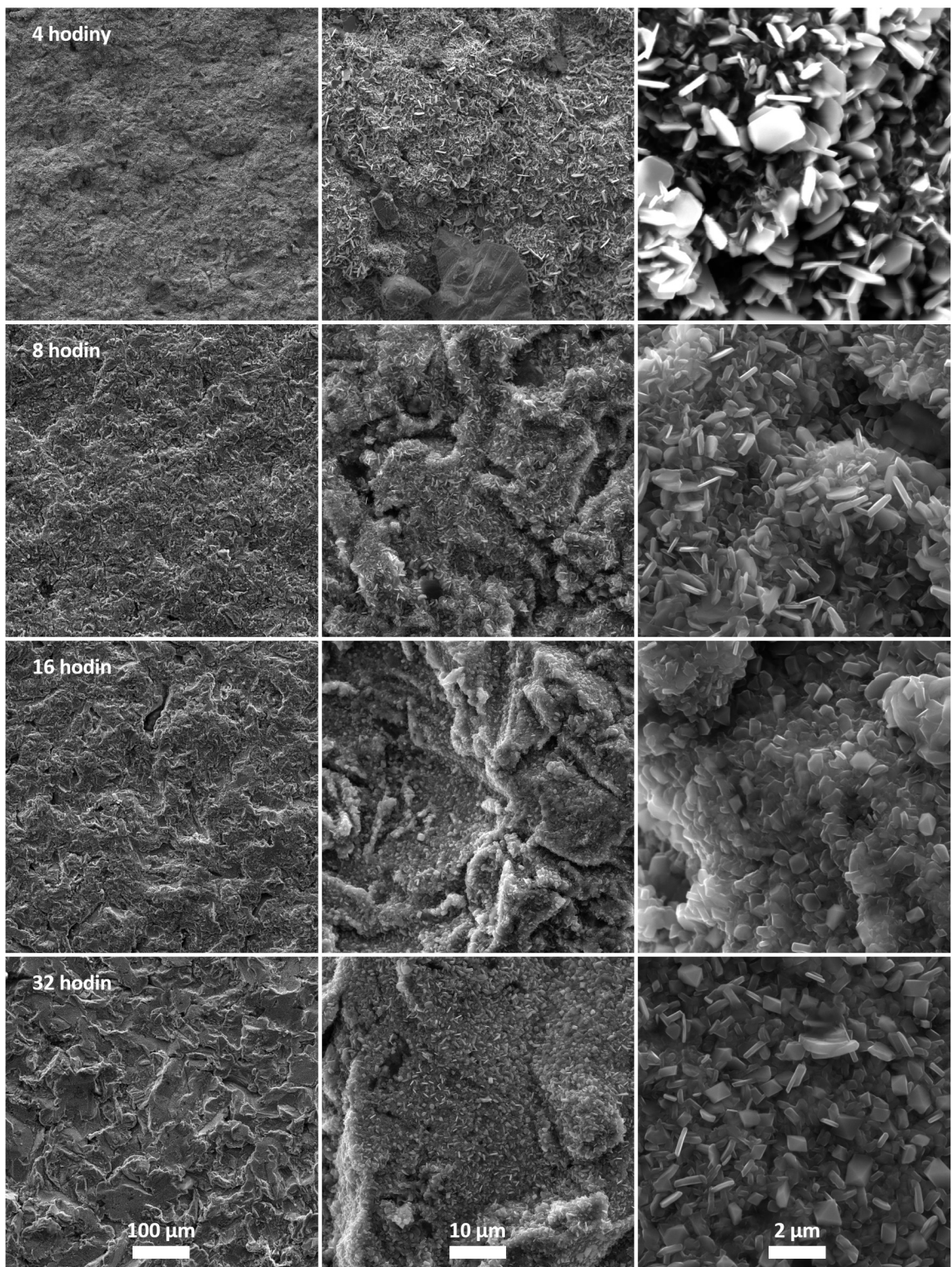


**Obrázek 29** | EDS sken podél linie obsahující spinelové krystaly na vzorku žíhaném při 800 °C po dobu 16 hodin

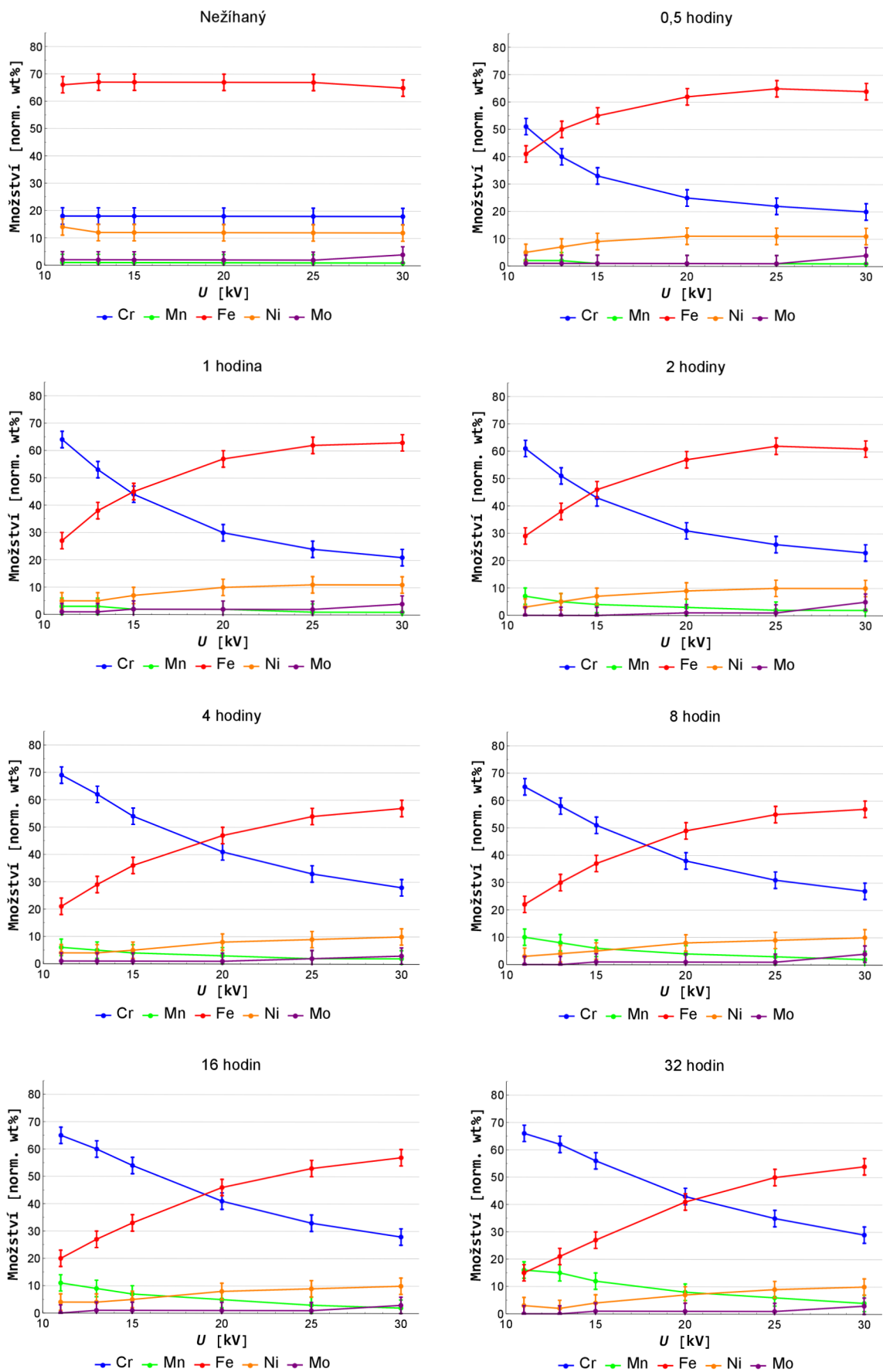
Vzorky žíhané při 800 °C byly podrobeny stejné hloubkové EDS analýze jako ostatní vzorky. Obrázek 32 znázorňuje výsledné grafy, kde jsou množství prvků opět udávána v normalizovaných hmotnostních procentech, kdy 100 % odpovídá součtu množství Fe, Cr, Ni, Mn a Mo.



**Obrázek 30** | SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu (část 1): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000×



**Obrázek 31** | SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu (část 2): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000×



**Obrázek 32** | EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 800 °C (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou ± 3%)

EDS hloubková analýza, jejíž výsledky jsou na obrázku 32, potvrdila výsledky z určení složení nových krystalů, jelikož v grafech můžeme pozorovat zvyšující se množství manganu na povrchu vzorku. Kromě toho opět dochází k nárůstu chromu, který se nachází v plochých krystalech ve formě  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

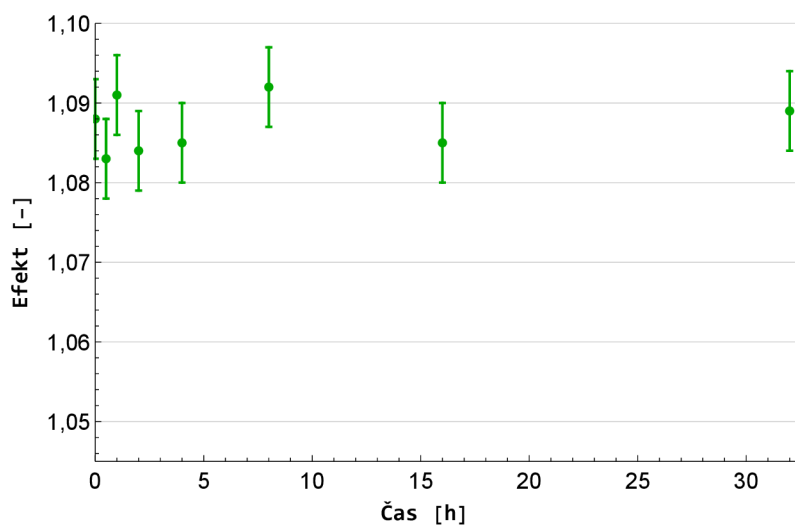
Stejně jako u vzorků žíhaných při teplotě 700 °C ani při teplotě 800 °C nelze určit tloušťku studované povrchové vrstvy z EDS měření, protože ani při použití nejvyššího urychlovacího napětí nedochází k saturaci na původním množství prvků. Nicméně vzhledem k rychlejšímu dosažení převahy chromu nad železem se lze domnívat, že je povrchová vrstva, v níž dochází k difuzi, větší než u teploty 700 °C.

Výzkum pokračoval směrem ke studiu fázového složení metodou CXMS. Výsledná spektra jsou na obrázku 34. Stejně jako u předchozích dvou teplot nedochází v hloubce zkoumané metodou CXMS (10  $\mu\text{m}$ ) k žádným fázovým změnám – spektra obsahují pouze původní austenitickou fázi železa (FCC) ve formě dubletu způsobeného přítomností legujících prvků v krystalické mřížce. Hyperjenné parametry vzorků žíhaných za teploty 800 °C jsou uvedeny v následující tabulce 7.

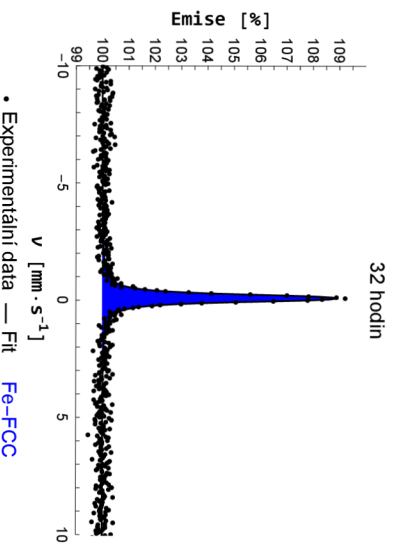
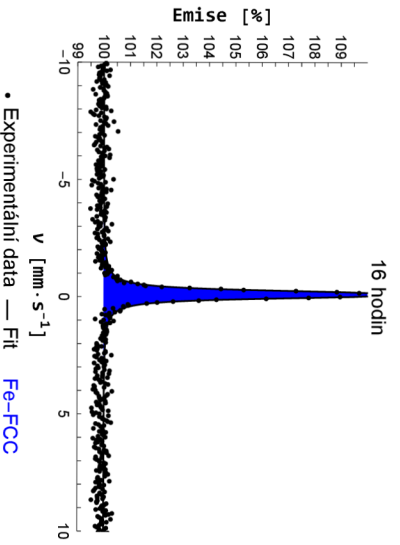
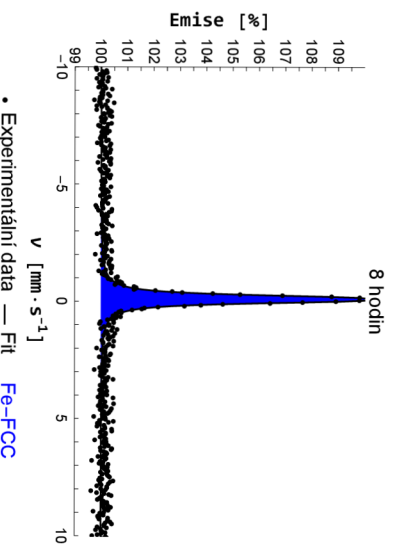
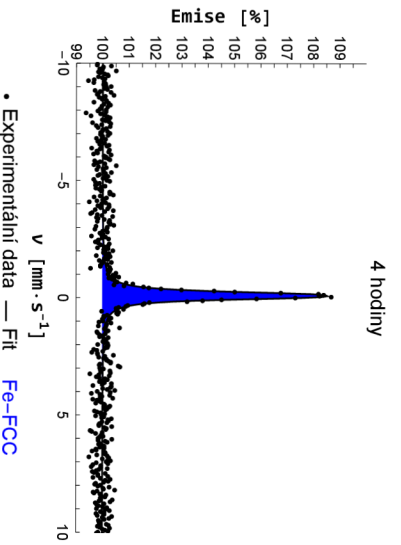
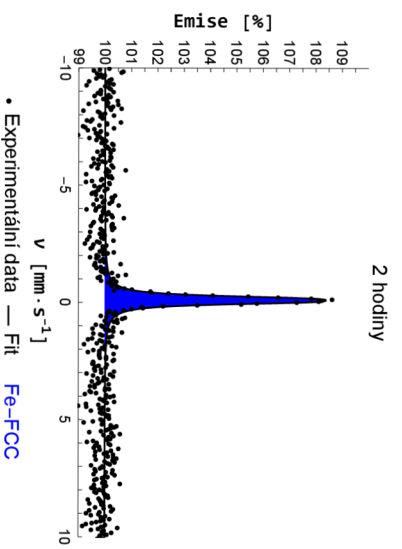
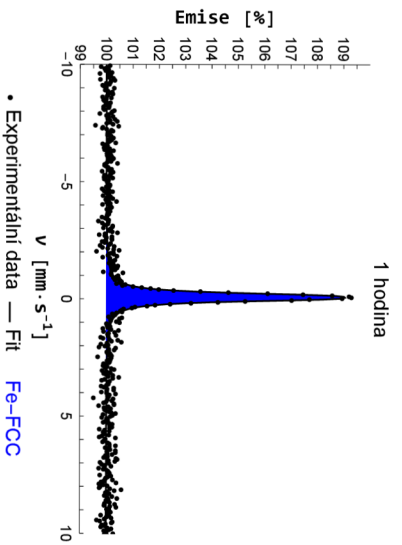
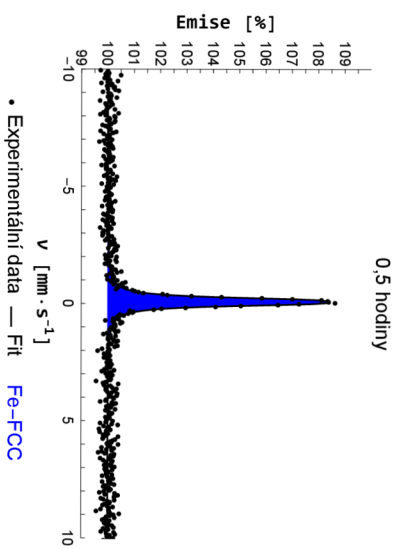
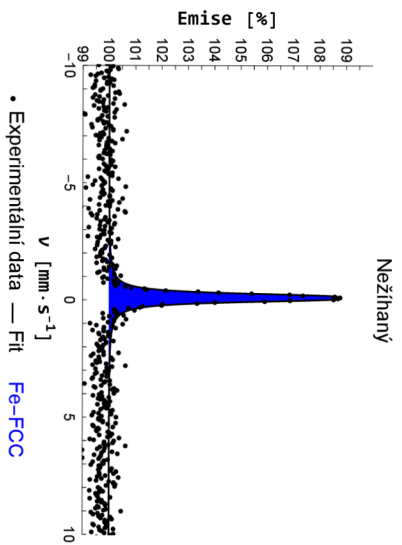
Čas [h]	Fáze	$IS$ [mm/s]	$QS$ [mm/s]	$B$ [T]	$FWHM$ [mm/s]	$A$ [%]
0	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	–	$0,29 \pm 0,01$	100
0,5	FCC	$-0,08 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	–	$0,27 \pm 0,01$	100
1	FCC	$-0,08 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	100
2	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,26 \pm 0,01$	100
4	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	100
8	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,29 \pm 0,01$	100
16	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	100
32	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	–	$0,29 \pm 0,01$	100

**Tabulka 7** | Hyperjenné parametry z CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun  $IS$ , kvadrupólové štěpení  $QS$ , magnetické hyperjenné pole  $B$ , šířka čáry v polovině výšky  $FWHM$  a relativní plocha  $A$

Dále byla určována velikost efektu Mössbauerova jevu u metody CXMS. Výpočet hodnot a jejich nejistot byl stejný jako u předchozích dvou případů. Výsledky znázorňuje obrázek 33. Podobně jako tomu bylo u teploty 700 °C i zde při teplotě 800 °C je možné velikost efektu považovat za konstantní. To může znamenat, že tloušťka vrstvy, kde probíhá difuze, se při těchto dvou teplotách s časem nemění, pouze se mění koncentrace prvků na povrchu tak, jak ukazuje EDS (obrázek 32).



**Obrázek 33** | Efekt CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu (hodnoty zaokrouhlené na tři desetinná místa s nejistotou  $\pm 0,005$ )



**Obrázek 34** | CXMS spektra ocelových dílů zřhaných při teplotě 800 °C po různou dobu

Další použitou metodou studia vzorků byla technika CEMS. Co se týče fitace výsledných spekter, byla zde využita stejná myšlenka jako u teploty 700 °C, kdy je FCC austenit charakterizován singletem s velkou šířkou čáry v důsledku přítomnosti dalších prvků v krystalické mřížce železa a dublet  $\text{Fe}^{3+}$  byl fitován bez fixace parametrů. Fixace šířky čáry byla prováděna dle potřeby.

CEMS spektra (obrázek 35) opět obsahují  $\text{Fe}^{3+}$  dublet odpovídající smíšenému Fe–Cr oxidu. Stejně jako u předchozí teploty již nedochází k přeměně FCC mřížky na mřížku BCC (austeniticko-feritické transformaci). Hyperjemné parametry pro CEMS spektra jsou uvedeny v tabulce 8. Podle spekter je zřejmé, že při teplotě 800 °C dochází k oxidaci austenitu již po půl hodině žíhání. Množství dubletu (Fe–Cr oxidu) se postupně zvyšuje se zvyšující se dobou žíhání, a to na úkor množství původního austenitu. K narušení této posloupnosti dochází až při žíhání po dobu 32 hodin, kdy dojde téměř k vyrovnání množství těchto dvou fází. Tato skutečnost by mohla být způsobena nárůstem množství nových spinelových krystalů s vyšším obsahem manganu zabraňujících oxidaci austenitu pod nimi. Výraznou změnu množství manganu při žíhání po dobu 32 hodin je možné vidět na EDS hloubkové analýze na obrázku 32. Podle EDS měření je totiž v hloubce kolem 0,3  $\mu\text{m}$  množství železa a manganu téměř shodné.

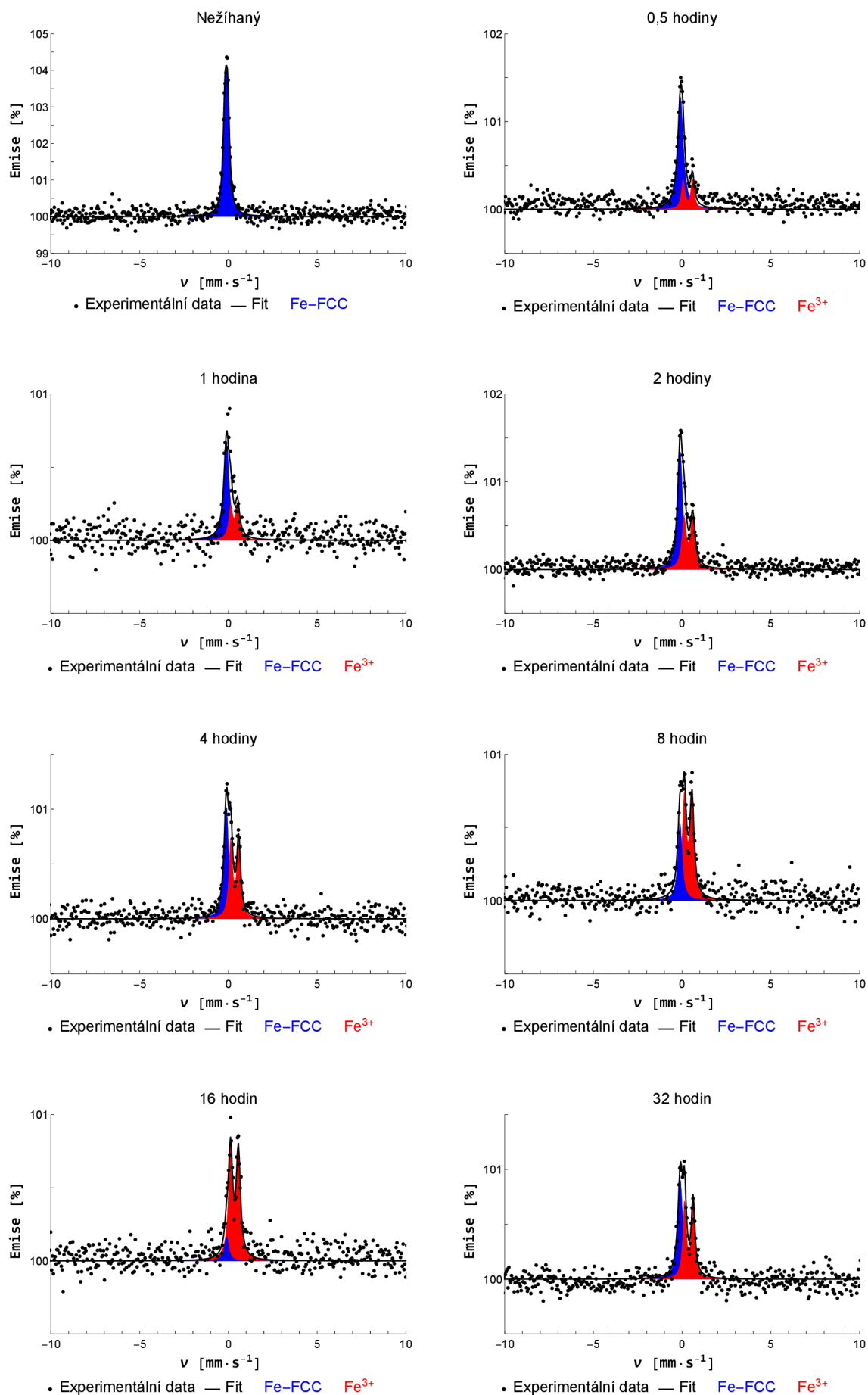
Čas [h]	Fáze	<i>IS</i> [mm/s]	<i>QS</i> [mm/s]	<i>B</i> [T]	<i>FWHM</i> [mm/s]	<i>A</i> [%]
0	FCC	$-0,12 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,25 \pm 0,01$	100
0,5	FCC	$-0,08 \pm 0,01$	–	–	$0,37 \pm 0,02$	$75 \pm 2$
	$\text{Fe}^{3+}$	$0,32 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,03$	–	$0,23 \pm 0,04$	$25 \pm 2$
1	FCC	$-0,10^*$	–	–	$0,35 \pm 0,04$	$66 \pm 2$
	$\text{Fe}^{3+}$	$0,32^*$	$0,38 \pm 0,04$	–	$0,27 \pm 0,06$	$34 \pm 2$
2	FCC	$-0,11 \pm 0,01$	–	–	$0,32 \pm 0,02$	$56 \pm 2$
	$\text{Fe}^{3+}$	$0,35 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,02$	–	$0,30 \pm 0,02$	$44 \pm 2$
4	FCC	$-0,11 \pm 0,01$	–	–	$0,30 \pm 0,02$	$48 \pm 2$
	$\text{Fe}^{3+}$	$0,36 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,01$	–	$0,25 \pm 0,02$	$52 \pm 2$
8	FCC	$-0,12 \pm 0,01$	–	–	$0,28^*$	$28 \pm 2$
	$\text{Fe}^{3+}$	$0,34 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	–	$0,28^*$	$72 \pm 2$
16	FCC	$-0,10 \pm 0,05$	–	–	$0,28^*$	$10 \pm 2$
	$\text{Fe}^{3+}$	$0,34 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	–	$0,28^*$	$90 \pm 2$
32	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	–	–	$0,32 \pm 0,03$	$48 \pm 2$
	$\text{Fe}^{3+}$	$0,38 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$	–	$0,23 \pm 0,02$	$52 \pm 2$

**Tabulka 8** Hyperjemné parametry z CEMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun *IS*, kvadrupólové štěpení *QS*, magnetické hyperjemné pole *B*, šířka čáry v polovině výšky *FWHM* a relativní plocha *A* (\* fixovaný parametr)

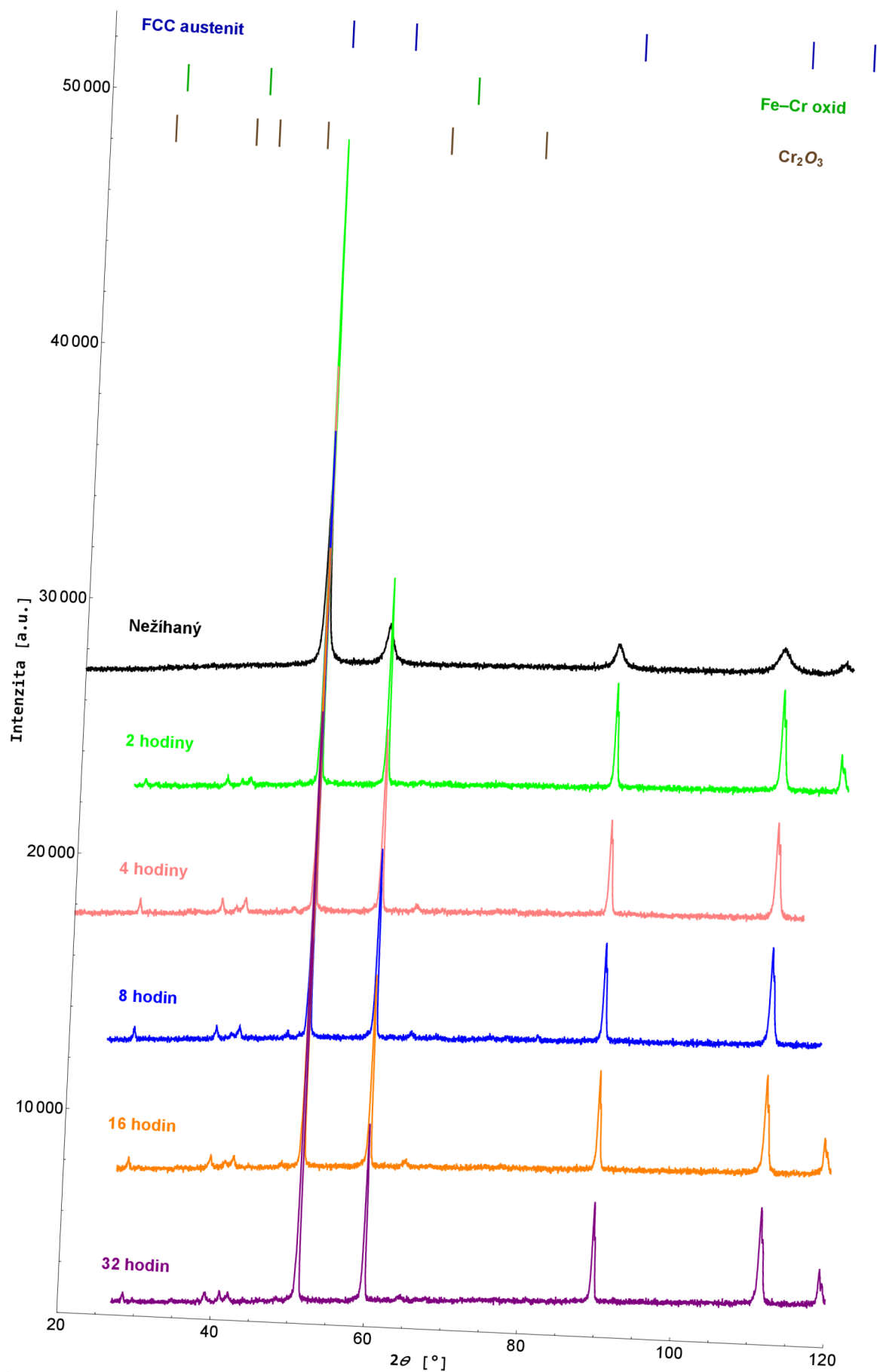
Nakonec byla provedena také XRD měření pro vybrané vzorky. Difraktogramy opět potvrzují přítomnost původního FCC austenitu a oxidu chromitého. Difrakční čára smíšeného Fe–Cr oxidu na pozici  $41^\circ$  je výraznější než v případě nižších teplot, což dokazuje závěry z Mössbauerovy spektroskopie konverzních elektronů, kde je patrný větší nárůst tohoto oxidu na úkor austenitu než při žíhání za teploty 550 °C nebo 700 °C.

Na druhou stranu nebyla pomocí XRD pozorována žádná sloučenina obsahující mangan, jak bylo očekáváno z důvodu růstu spinelových krystalů se zvýšeným obsahem právě tohoto prvku. Příčinou absence čar odpovídajících složení nových krystalů by mohla být hloubka měření pomocí XRD. V důsledku velké hloubky průniku rentgenového záření se pomocí metody XRD měří složení v bulku, a proto tvoří spinelové krystaly velmi malou část z měřené oblasti (vyskytují se pouze na povrchu), což vede k nepřítomnosti daných difrakčních čar. Jelikož žíhání probíhalo na vzduchu, předpokládá se, že spinelové krystaly jsou tvořeny oxidem manganu.





Obrázek 35 | CEMS spektra ocelových dílů žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu



Obrázek 36 | XRD difraktogramy ocelových dílů žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu

Výsledky metod SEM, EDS, CEMS, CXMS a XRD potvrzují, že austeniticko-feritická transformace probíhá pouze při teplotě 550 °C. Stejně jako u předchozích teplot však při teplotě 800 °C dochází k difuzi chromu na povrch, což ukazují EDS měření (obrázek 32) a také mössbauerovská měření (rozšíření čáry v případě CEMS - obrázek 35). Také probíhá oxidace austenitu na směsný Fe–Cr oxid již po půl hodině žíhání, přičemž jeho množství roste s dobou žíhání, což je patrné z tabulky 8. Difuze chromu je příčinnou vzniku plochých krystalů z oxidu chromitého Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, které byly pozorovány i za nižších teplot. Při teplotě 800 °C však dochází k růstu nových krystalů ve tvaru spinelu. Spinelové krystaly byly podrobeny EDS analýze podél linie dokazující vyšší obsah manganu v oblastech výskytu těchto krystalů. Jelikož obsahují především mangan, nabízí se otázka, jaký oxid tvoří tyto krystaly. Mössbauerova spektroskopie neposkytuje informace o neželezných sloučeninách, a proto bylo potřeba využít rentgenové difrakce. Ta však neindikovala žádnou sloučeninu manganu pravděpodobně z toho důvodu, že krystaly se nachází pouze na povrchu a navíc po žíhání při teplotě 800 °C tvoří pouze nepatrnou část celkového množství krystalů na povrchu.

### 3.1.4. Povrch vzorků žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu

Další vzorky byly žíhány při teplotě 900 °C, a to po dobu 0,5; 1; 2; 4; 8; 16 a 32 hodin.

Pomocí SEM byla studována povrchová morfologie vzorků. Pořízené snímky jsou uspořádány na obrázcích 37, 38. Vzorky byly zkoumány při stejných zvětšeních jako u předchozích teplot žíhání, tedy 1 000×, 10 000× a 50 000×. Na snímcích největšího zvětšení je patrné, že při teplotě 900 °C vznikají již po půl hodině žíhání obě varianty krystalů, tedy ploché (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a spinelové (Mn oxid). Ploché krystaly začínají při této teplotě tvořit agregáty (viz např. největší zvětšení vzorku žíhaného 8 hodin). Množství plochých krystalů při teplotě 900 °C stále převažuje, na druhou stranu tento typ nedorůstá do takových velikostí jako spinelové krystaly, jejichž velikost prudce roste s rostoucím časem žíhání. Na snímcích největšího zvětšení je možné si všimnout, že pravidelnost tvaru spinelových krystalů není zaručena. Jejich tvar se může změnit tak, že se u každé poloviny spinelu nahradí dvě stěny trojúhelníkové za dvě stěny lichoběžníkové (viz například snímek 16 hodin, zvětšení 50 000× vlevo dole). Tyto krystaly budou v práci dále nazývány jako spinelové podle jejich nejčastějšího a původního tvaru s tím, že jsou uvažovány odchylky od ideálního tvaru.

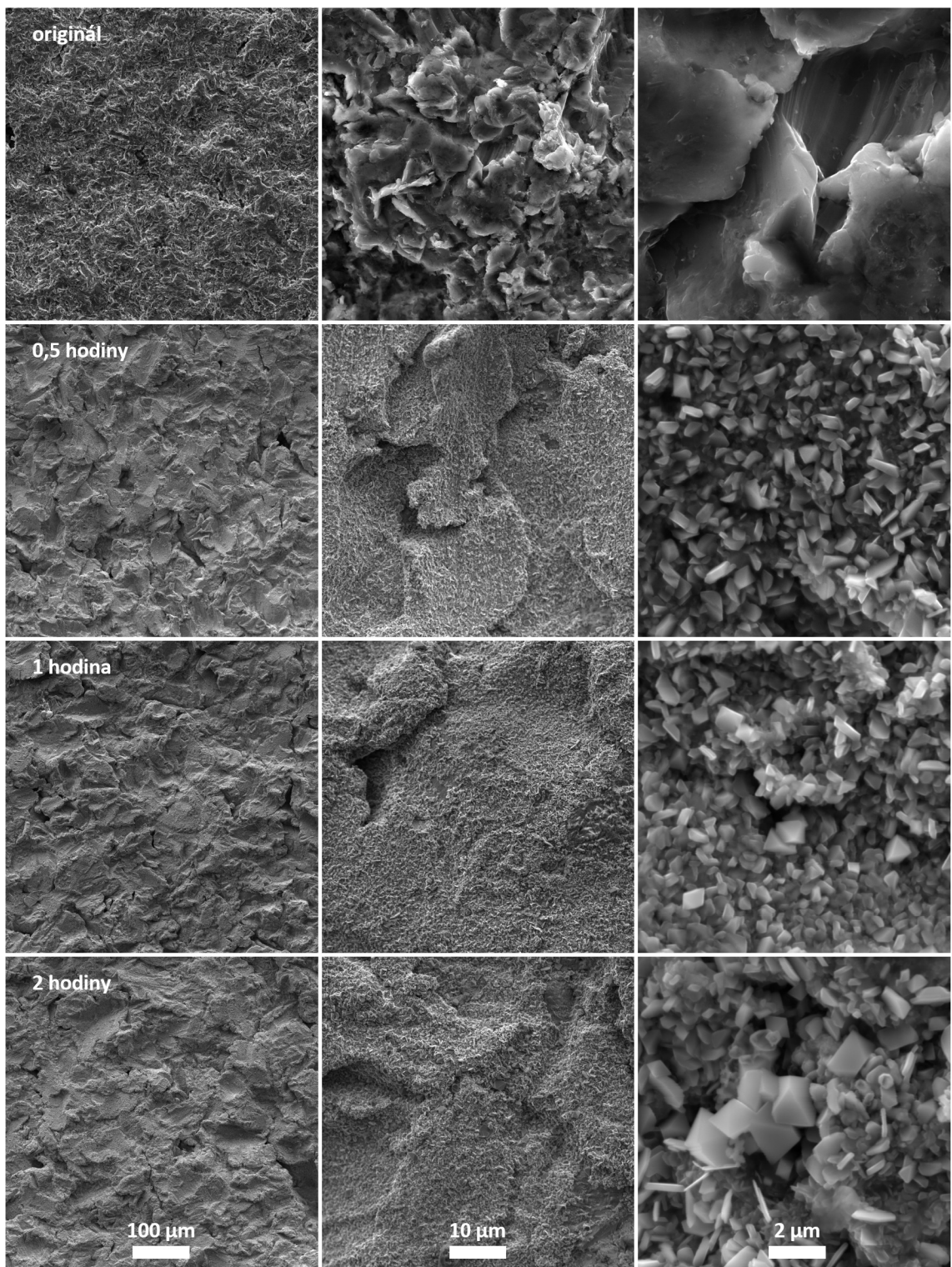
U vzorků žíhaných při teplotě 900 °C byla opět provedena EDS hloubková analýza, jejíž výsledky jsou vidět v obrázku 39. V grafech jsou uváděna množství prvků v normalizovaných hmotnostních procentech, kdy 100 % odpovídá součtu množství Fe, Cr, Ni, Mn a Mo.

Hloubková prvková analýza potvrdila nárůst plochých (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a spinelových (Mn oxid) krystalů na povrchu. Nárůst množství Cr a Mn je tak velký, že nelze aplikovat dostatečné urychlovací napětí na to, aby bylo možné nalézt hloubku saturace, podle níž by bylo možné určit tloušťku povrchové vrstvy. Přesto se lze domnívat, že povrchová vrstva je větší než u nižších teplot žíhání, protože nárůst množství chromu je čím dál výraznější. Poslední graf ukazující prvkovou analýzu vzorku žíhaného 32 hodin naznačuje, že až do hloubky 1,9 μm (25 kV) převažuje množství chromu nad množstvím železa, což znamená, že na povrchu se nachází minimální množství oxidů železa.

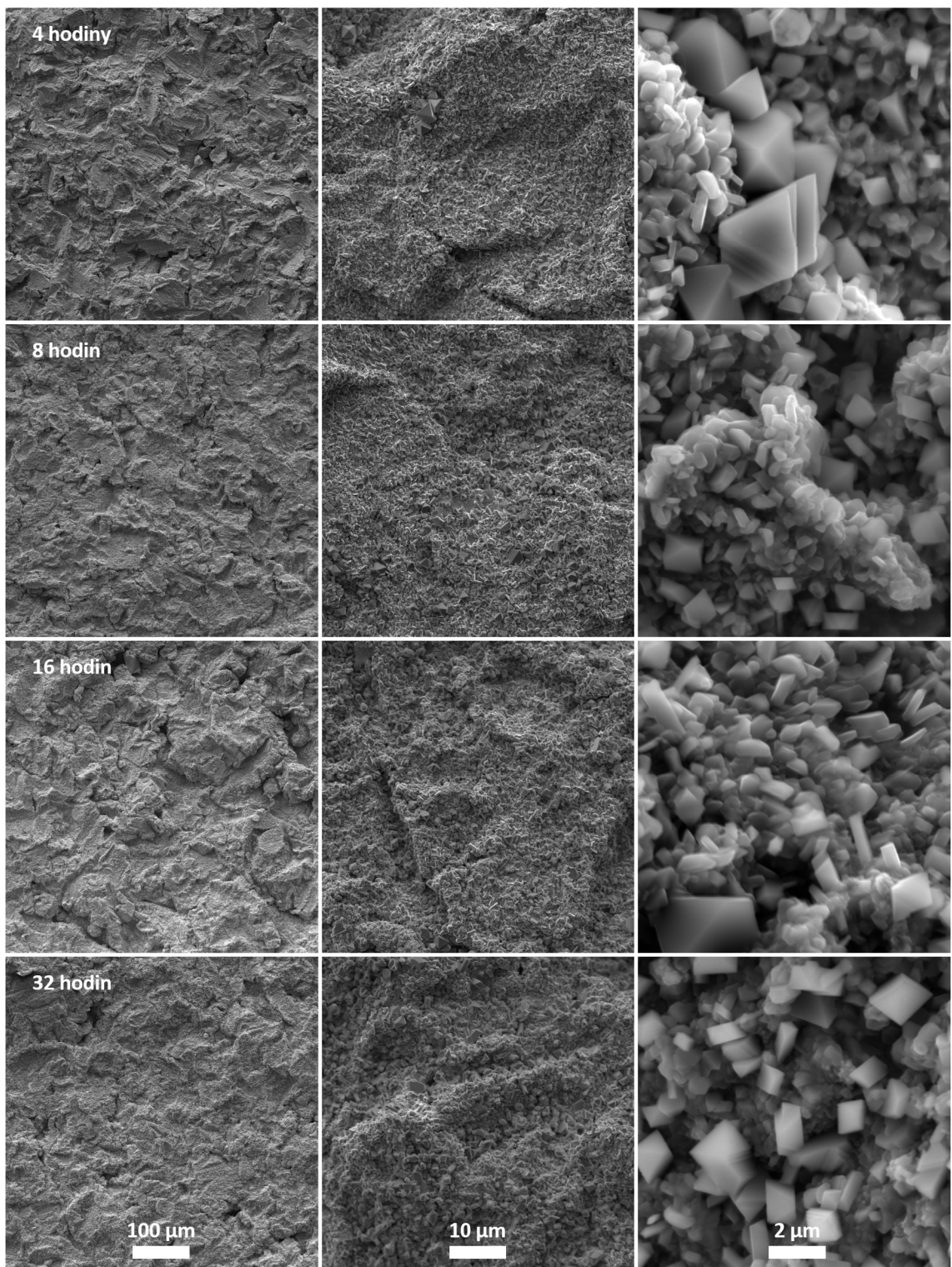
Speciální EDS analýza krystalů (bodová, linie, mapování) nebyla prováděna, jelikož krystaly jsou shodné s těmi, které už byly podrobeny analýze složení. Jak již bylo zmíněno dříve, EDS mapování krystalů tvaru spinelu bylo provedeno až u teploty 1000 °C, kde tyto krystaly dosahovaly největších velikostí, což zlepšilo samotné měření.

Studium fázového složení začalo metodou CXMS, jejíž výsledky jsou na obrázku 40. Z tohoto obrázku je zřejmé, že ani u teploty 900 °C nedochází k fázovým změnám, ke kterým v této hloubce dochází pouze u teploty 550 °C. Původní fáze FCC austenitu je nadále fitována jako dublet kvůli přítomnosti legujících prvků. Hyperjemné parametry těchto dubletů jsou sepsány v tabulce 9.

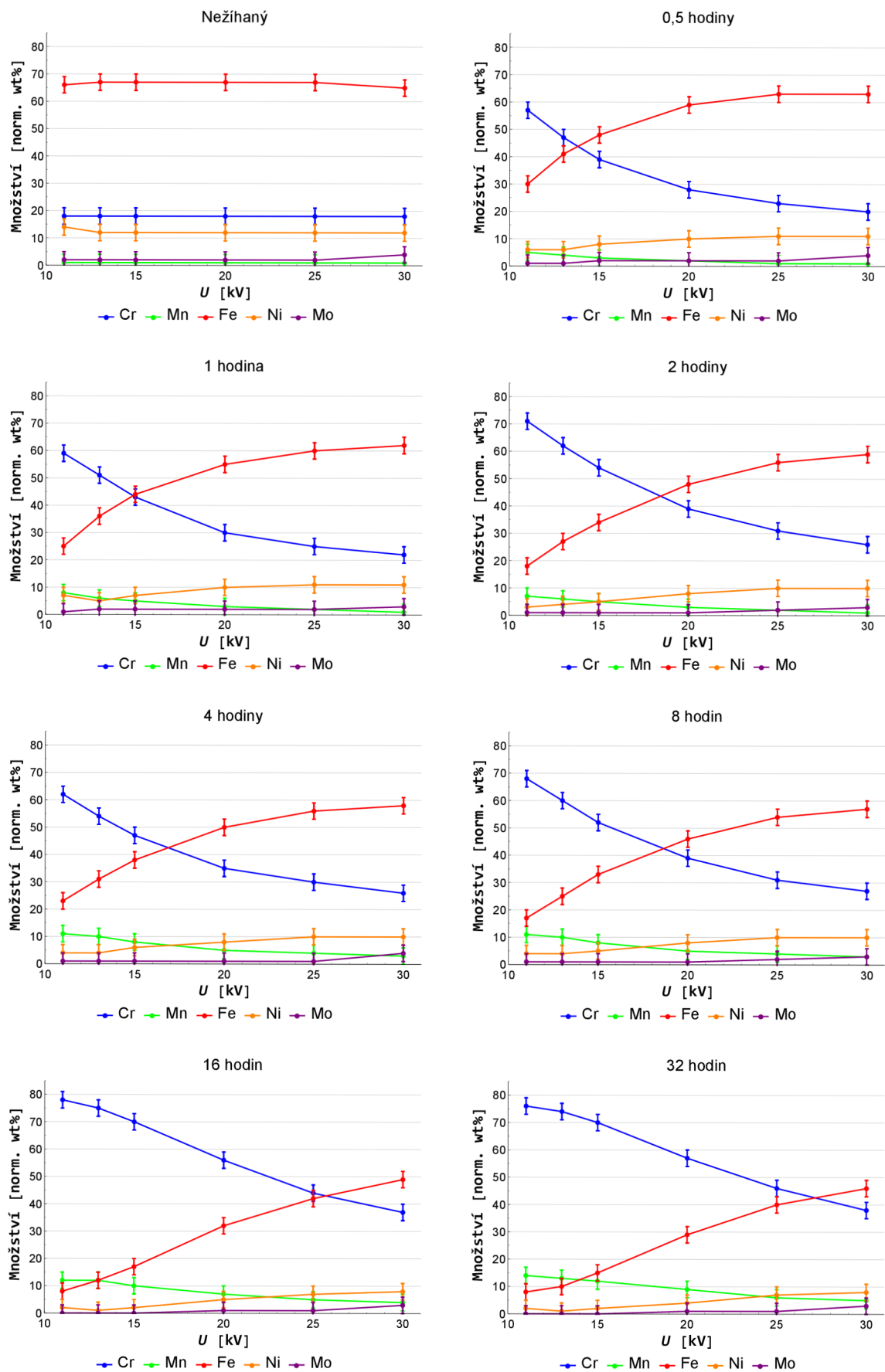
Tyto výsledky korespondují s EDS analýzou, protože signál CXMS vychází z hloubky kolem 10 μm, a proto je zde stále výrazně vidět původní austenitická fáze. Případné oxidy železa by tak měly malý vliv na výsledné spektrum, protože by pocházely z povrchové vrstvy (0,3 μm na základě detekce pomocí CEMS).



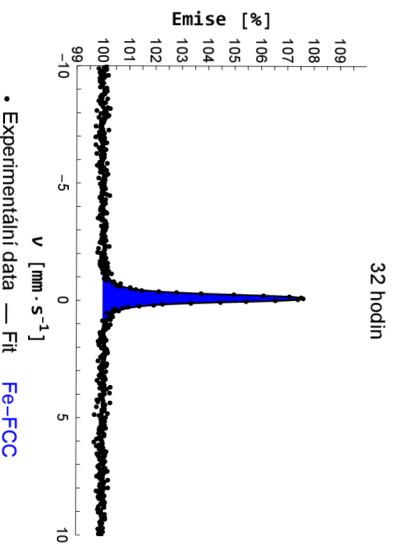
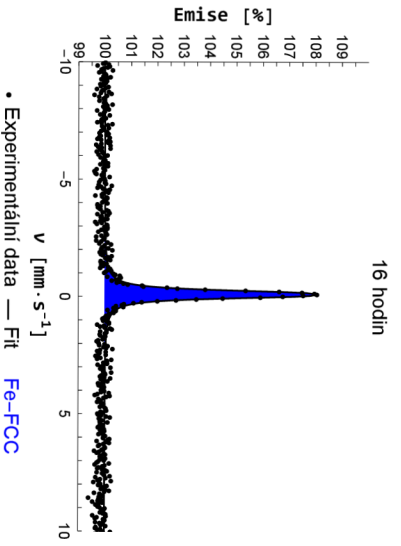
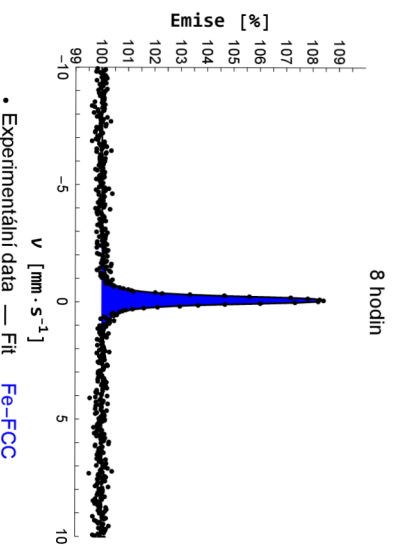
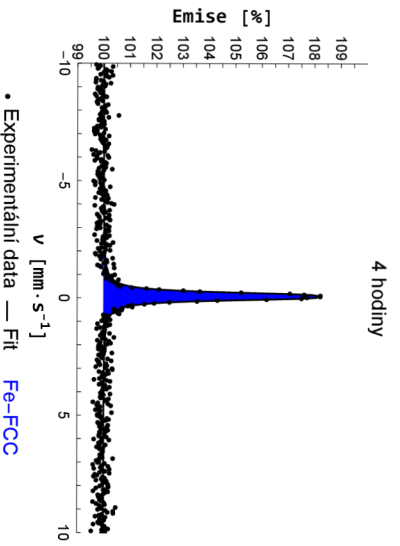
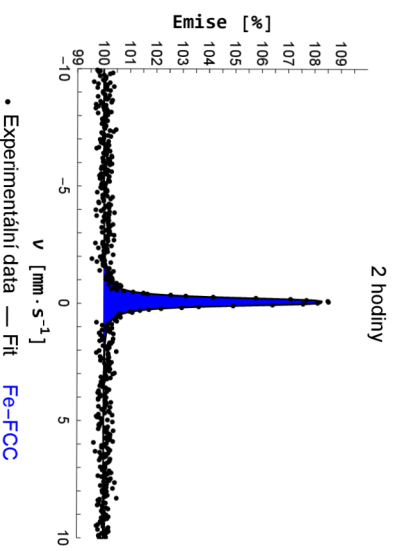
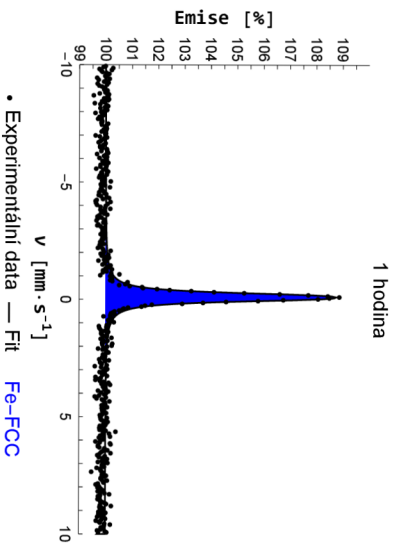
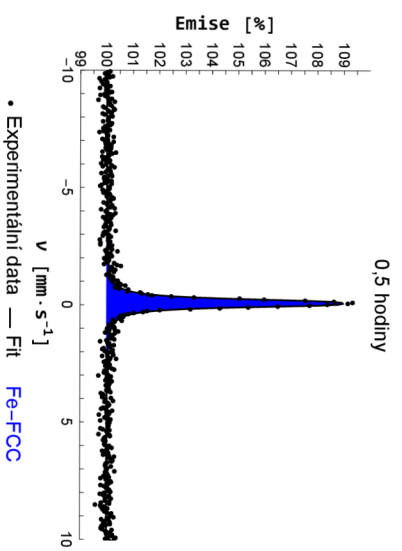
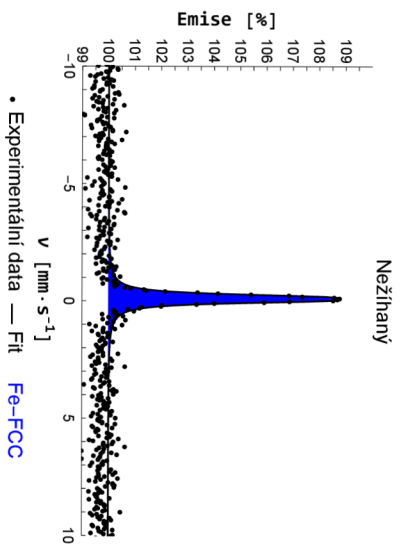
**Obrázek 37** | SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu (část 1): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000×



**Obrázek 38** | SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu (část 2): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000×



**Obrázek 39** | EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 900 °C (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou ± 3%)

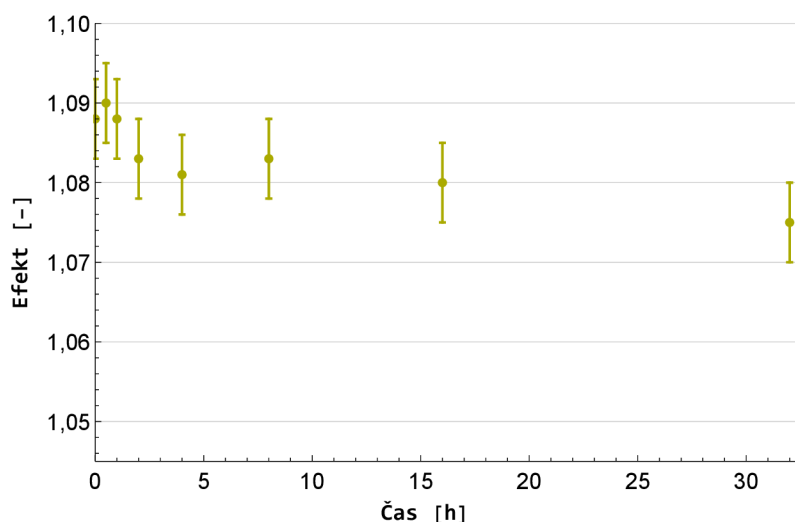


**Obrázek 40** | CXMS spektra ocelových dílů zřhaných při teplotě 900 °C po různou dobu

Čas [h]	Fáze	<i>IS</i> [mm/s]	<i>QS</i> [mm/s]	<i>B</i> [T]	<i>FWHM</i> [mm/s]	<i>A</i> [%]
0	FCC	-0,10 ± 0,01	0,17 ± 0,01	–	0,29 ± 0,01	100
0,5	FCC	-0,08 ± 0,01	0,15 ± 0,01	–	0,28 ± 0,01	100
1	FCC	-0,10 ± 0,01	0,15 ± 0,01	–	0,31 ± 0,01	100
2	FCC	-0,08 ± 0,01	0,16 ± 0,01	–	0,27 ± 0,01	100
4	FCC	-0,08 ± 0,01	0,16 ± 0,01	–	0,25 ± 0,01	100
8	FCC	-0,08 ± 0,01	0,16 ± 0,01	–	0,27 ± 0,01	100
16	FCC	-0,10 ± 0,01	0,15 ± 0,01	–	0,27 ± 0,01	100
32	FCC	-0,10 ± 0,01	0,15 ± 0,01	–	0,27 ± 0,01	100

**Tabulka 9** | Hyperjenné parametry z CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun *IS*, kvadrupólové štěpení *QS*, magnetické hyperjenné pole *B*, šířka čáry v polovině výšky *FWHM* a relativní plocha *A*

Stejně jako u předchozích teplot byl také zkoumán efekt CXMS. Již z obrázku 40 je patrné, že na rozdíl od teplot 700 °C a 800 °C je zde pozorován klesající efekt jako tomu bylo u teploty 550 °C. Tentokrát je však tato klesající tendence strmější, jelikož přibližně stejný pokles je pozorován u 550 °C – 128 hodin a u 900 °C – 32 hodin. Závislost velikosti efektu na čase žíhání pro teplotu 900 °C je znázorněna na obrázku 41.



**Obrázek 41** | Efekt CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu (hodnoty zaokrouhlené na tři desetinná místa s nejistotou ± 0,005)

Pro výzkum fázového složení povrchové vrstvy byla použita metoda CEMS. Stejně jako u předchozích dvou teplot je austenitická fáze fitována singletem s velkou šířkou čáry kvůli difuzi legujících prvků do krystalické mřížky železa (viz tabulka 10). Fixace parametrů byla provedena dle potřeby. Z výsledných spekter na obrázku 42 je patrné, že po dvou hodinách žíhání je povrch pokryt už pouze vrstvou Fe–Cr oxidu a oxidů legujících prvků, přes níž nevidíme původní austenit.

Spektra vzorků žíhaných 4 hodiny a déle nebyla nijak fitována, jelikož obsahovala transmisní singlet. K těmto vzorkům byla vyslovena následující hypotéza. S rostoucím časem na povrchu vzniká nehomogenní vrstva z Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn oxidu a Fe–Cr oxidu, což vede k pozorování oxidického dubletu (Fe–Cr oxid), avšak díky částečně nepokrytému povrchu je pozorován i austenitický rozptylový singlet (originální ocel). Součástí každého spektra je však i transmisní singlet. Transmisní singlet má pravděpodobně původ v sekundárním zdroji konverzních elektronů. Tento sekundární zdroj vzniká po rezonančním rozptylu části primárního  $\gamma$  záření v hloubce, kde se nachází pouze austenit. Rozptýlené  $\gamma$  záření je rezonančně absorbováno železem z Fe–Cr oxidu, kde dochází ke konverzi energie  $\gamma$  záření na elektrony. Signál je zeslaben pravděpodobností rezonančního roz-



ptylu primárního  $\gamma$  záření. U vzorků žíhaných maximálně 1 hodinu převažuje intenzita austenitického rozptylového singletu nad transmisním singletem, což je pravděpodobně důsledkem nehomogenity povrchové vrstvy tvořené oxidy. Vzorek žíhaný 2 hodiny má intenzity austenitického rozptylového singletu a transmisního singletu přibližně shodné, což je příčinou vymizení austenitického rozptylového singletu. Žíhání více než 4 hodiny způsobuje vyšší intenzitu transmisního singletu, a proto je pozorována kombinace oxidického dubletu s transmisním singletem, což je nejspíše důsledek vzniku homogenní oxidické vrstvy. Tato vrstva zamezuje detekci konverzních elektronů odpovídajících austenitickému rozptylovému singletu.

V případě vzorku žíhaného po dobu 8 hodin nebyl ve spektru pozorován transmisní singlet tak, jak předpokládá hypotéza. Během měření vzorků žíhaných při teplotě 900 °C bylo navíc zjištěno, že výsledky měření závisí na geometrii experimentu. Odlišnost tohoto spektra tak může být zapříčiněna jednak geometrií měření, jednak vytvořením nedostatečně homogenní vrstvy, jejíž homogenita se ustálí až po 16 hodinách žíhání.

Čas [h]	Fáze	$IS$ [mm/s]	$QS$ [mm/s]	$B$ [T]	$FWHM$ [mm/s]	$A$ [%]
0	FCC	$-0,12 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,25 \pm 0,01$	100
0,5	FCC	$-0,07 \pm 0,02$	–	–	$0,33 \pm 0,05$	$53 \pm 2$
	$Fe^{3+}$	$0,23 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,05$	–	$0,31 \pm 0,08$	$47 \pm 2$
1	FCC	$-0,05 \pm 0,02$	–	–	$0,44 \pm 0,07$	$48 \pm 2$
	$Fe^{3+}$	$0,44 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,02$	–	0,25*	$52 \pm 2$
2	$Fe^{3+}$	$0,40 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,02$	–	$0,25 \pm 0,03$	100
8	$Fe^{3+}$	$0,39 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,03$	–	$0,34 \pm 0,05$	100

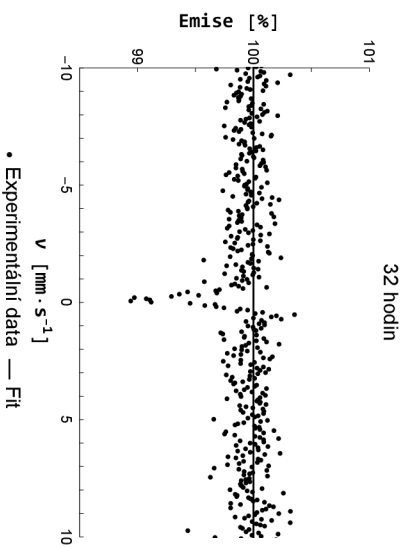
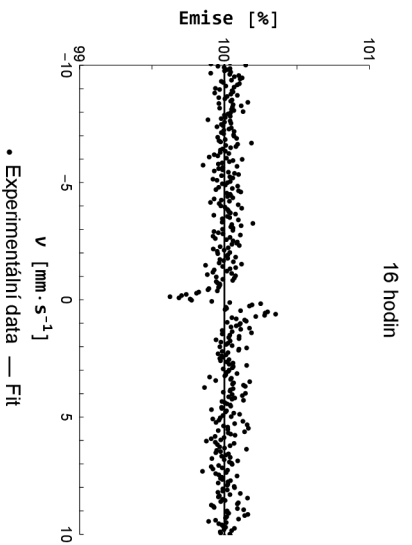
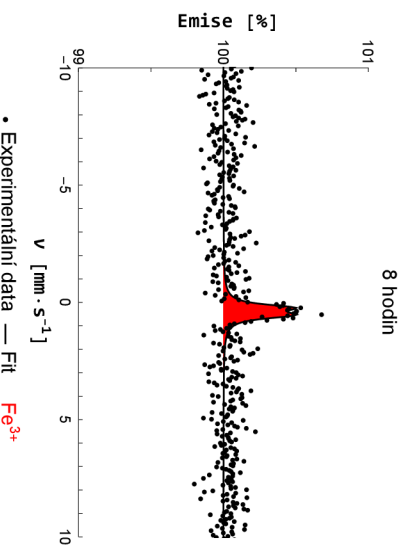
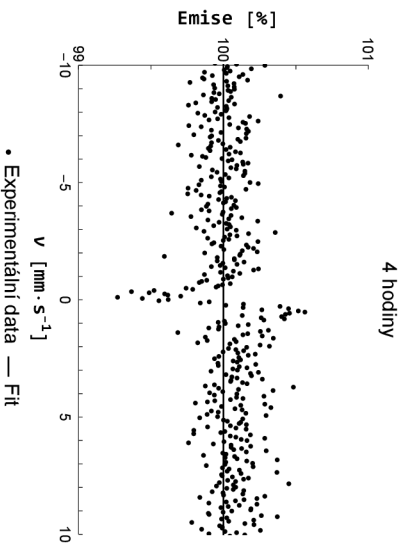
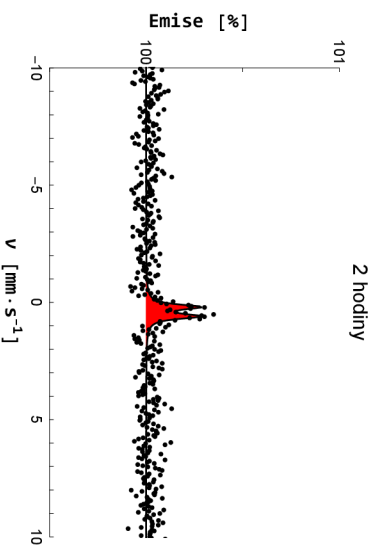
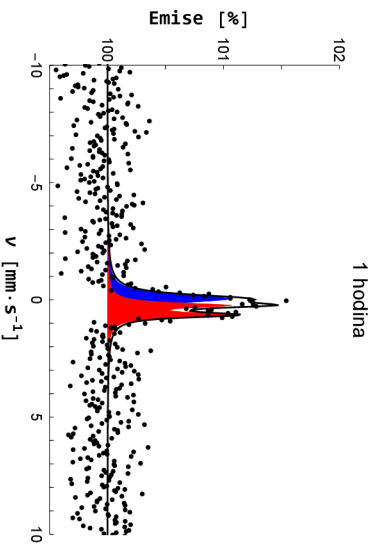
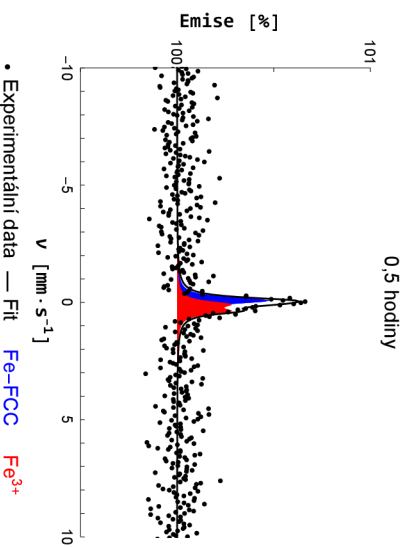
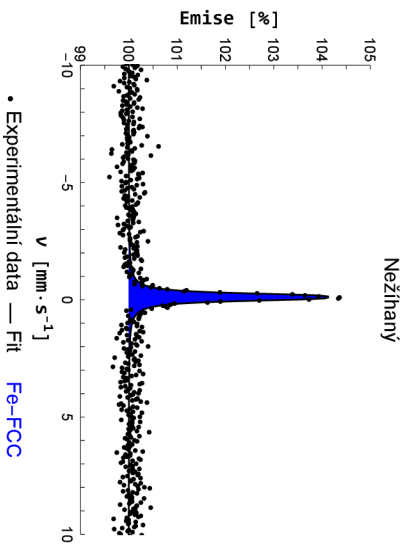
**Tabulka 10** | Hyperjemné parametry z CEMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun  $IS$ , kvadrupólové štěpení  $QS$ , magnetické hyperjemné pole  $B$ , šířka čáry v polovině výšky  $FWHM$  a relativní plocha  $A$  (\* fixovaný parametr)

Poslední použitou metodou byla XRD, jejímiž výsledky jsou difraktogramy na obrázku 43. V difraktogramech byla opět nalezena původní FCC austenitická fáze a také oxid chromitý (ploché krystaly). Čáry směsného oxidu železa a chromu jsou částečně překryty difrakčními čarami směsného oxidu manganu a chromu. Identifikace Mn–Cr směsného oxidu navazuje na publikaci [43], kde při žíhání oceli 304 a 316 na vzduchu při teplotách 900 °C a výše po dobu 1–15 minut pozorovali přítomnost  $MnCr_2O_4$ . Typ oxidu určili na základě XRD, CEMS a SIMS (hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů) analýzy.

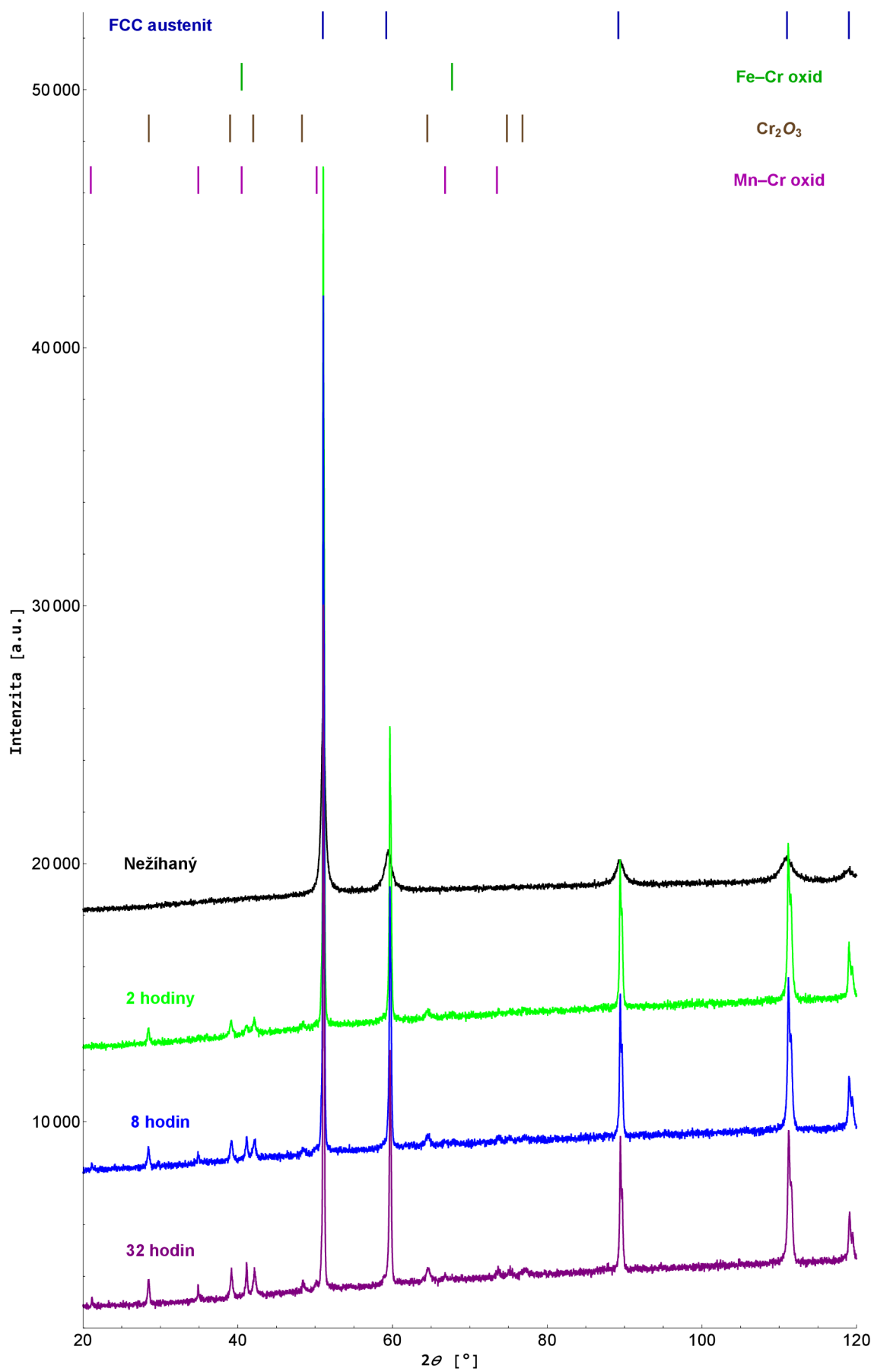
V [44] jsou k dispozici XRD difraktogramy pro  $Cr_2O_3$  a  $MnCr_2O_4$ . Jelikož autoři používali měděnou katodu, jsou difrakční čáry posunuté, nicméně pořadí čar těchto oxidů odpovídá experimentálním výsledkům v diplomové práci a potvrzuje tak identifikaci směsného Mn–Cr oxidu.

Podle článku [45] dochází při teplotách 700 °C, 800 °C a 900 °C k tvorbě povrchové dvojvrstvy. Tento výzkum se týkal ocelových (316L) dílů připravených metodou SLM. Žíhání bylo prováděno na vzduchu při teplotách 600–900 °C, ale po dobu 500 hodin. Z výsledků byl stanoven závěr, že při teplotách 700 °C a 800 °C vzniká na povrchu nejprve ochranná vrstva  $Cr_2O_3$  a následně dochází k formování Fe–Cr oxidu, případně čistých oxidů železa. S postupem času pak došlo k vytvoření dvojvrstvy, kde spodní vrstva přiléhající k oceli byla bohatá na chrom, kdežto horní vrstva na železo. Proces vytvoření dvojvrstvy odpovídal až konečnému stadiu při žíhání po dobu 500 hodin. Dále zde uvedli, že při teplotě 900 °C stejný proces pokračoval narušováním horní Fe vrstvy až došlo k její postupné exfoliaci. Podobnou dvojvrstvu pozorovali také v [46].

Experimentální výsledky diplomové práce nenaznačují tvorbu dvojvrstvy při žádné z těchto teplot, jelikož žíhání probíhalo po výrazně kratší dobu než v [45].



**Obrázek 42** | CEMS spektra ocelových dílů žháných při teplotě 900 °C po různou dobu



Obrázek 43 | XRD difraktogramy ocelových dílů žháných při teplotě 900 °C po různou dobu

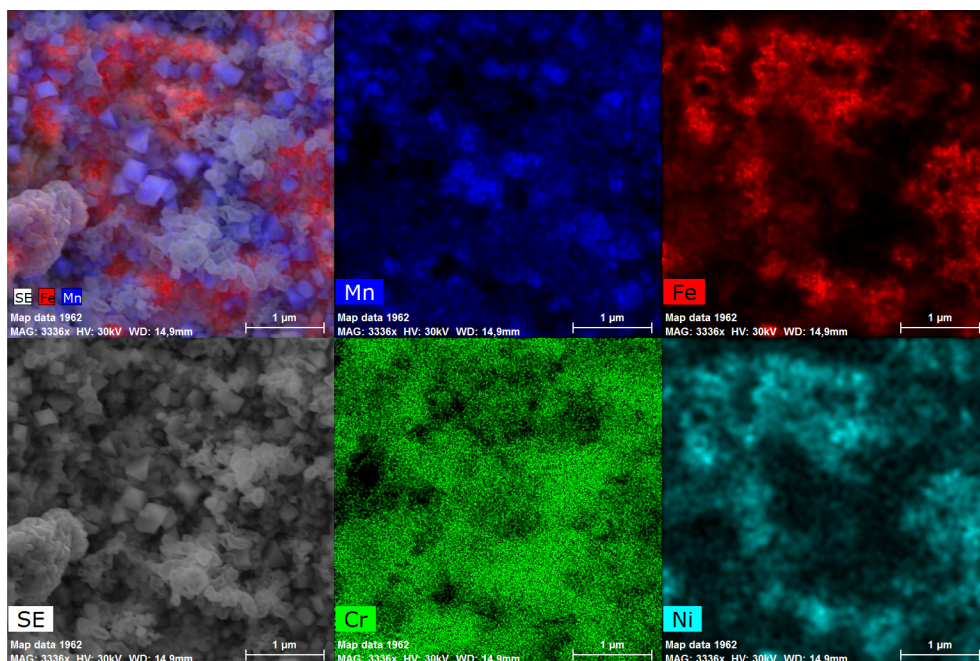
Výsledky výzkumu vzorků žíhaných při teplotě 900 °C potvrzují, že již nedochází k přeměně austenitu na ferit. Z EDS měření (obrázek 39) vyplývá difuze chromu, ale také i manganu, na povrch. Část chromu na povrchu je spotřebována na tvorbu plochých krystalů ve formě oxidu chromitého. Zbytek chromu se podílí na tvorbě směsných oxidů (Fe–Cr oxid, Mn–Cr oxid). Přítomnost směsného oxidu železa a chromu byla potvrzena metodou CEMS (obrázek 42). Nový Mn–Cr směsný oxid by podle EDS (viz obrázek 29) mohl tvořit spinelové krystaly. V XRD (obrázek 43) jsou vyznačeny oba směsné oxidy, avšak difrakční čáry se částečně překrývají. Výsledky CEMS měření dle hypotézy původu transmisního singletu ukazují na postupný nárůst homogeneity povrchové (0,3 μm) vrstvy tvořené oxidy.

### 3.1.5. Povrch vzorků žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu

Vzorky byly žíhány i při teplotě 1000 °C, a to po dobu 0,5; 1; 2; 4; 8; 16 a 32 hodin.

Morfologie vzorků byla zkoumána pomocí SEM. Snímky z elektronového mikroskopu jsou vidět na obrázcích 45, 46. Byla použita stejná zvětšení, a to 1 000×, 10 000× a 50 000×. Snímky ukazují, že při teplotě 1000 °C rostou oba typy krystalů (ploché, spinelové) již po půl hodině žíhání. Se zvyšujícím se časem žíhání lze pozorovat formování agregátů, ať už z jednoho typu krystalu či z obou dohromady. Druhý obrázek znázorňující povrch vzorků žíhaných nejméně 4 hodiny potvrzuje nárůst množství obou typů krystalů, jelikož i na nejmenším zvětšení jsou patrné krystaly na povrchu. Zároveň snímky největšího zvětšení ukazují nárůst velikosti především spinelových krystalů.

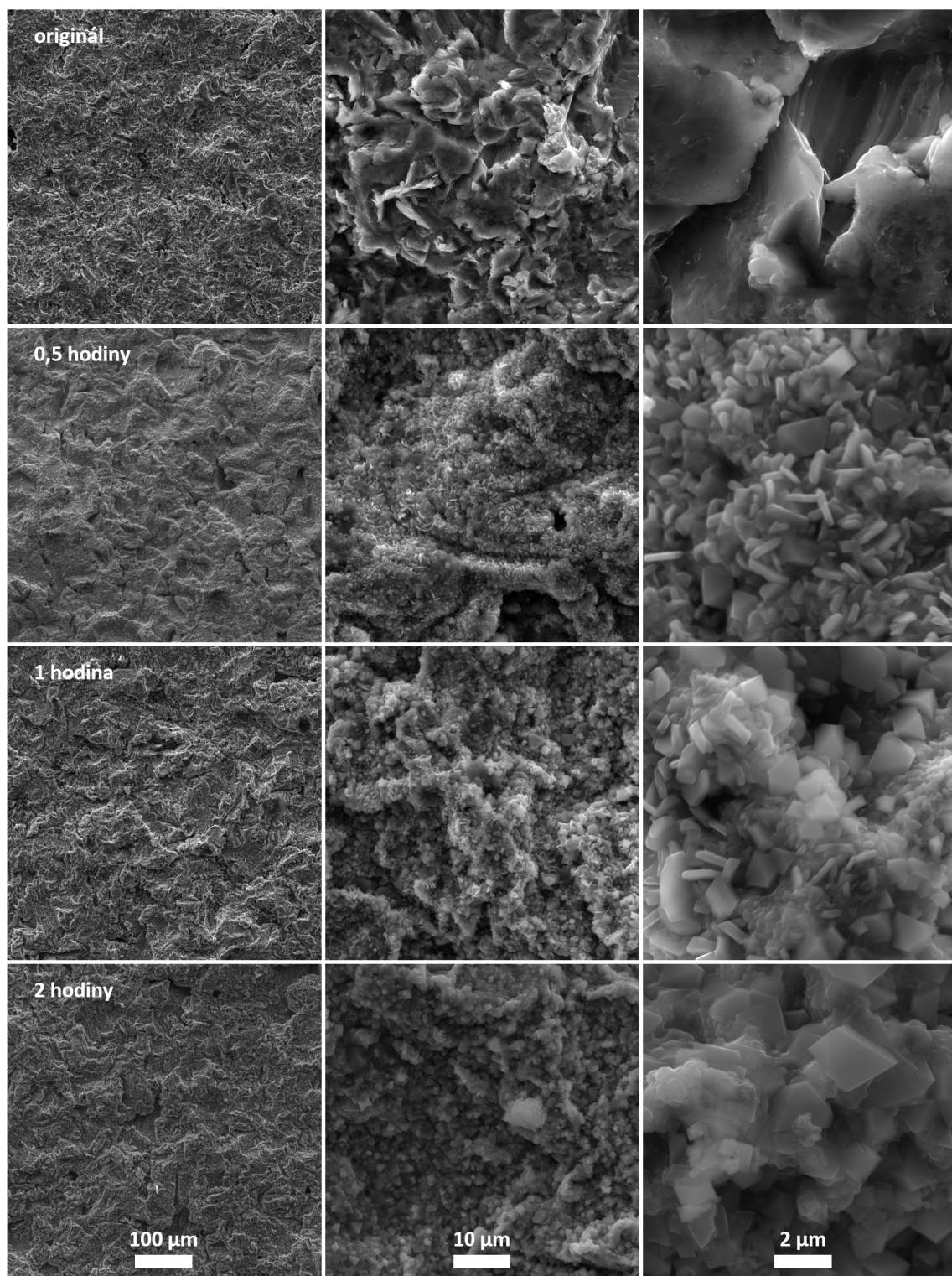
Díky této zvětšující se velikosti bylo možné následně provést EDS mapování (obrázek 44) spinelových krystalů s cílem zjistit jejich složení. Z obrázku je zřejmé, že v oblastech výskytu spinelových krystalů převažuje množství manganu nad všemi ostatními prvky. Železo a nikl se vyskytují v místech právě okolo manganových krystalů. Chrom se pak nachází v plochých krystalech, jak již bylo dokázáno dříve.



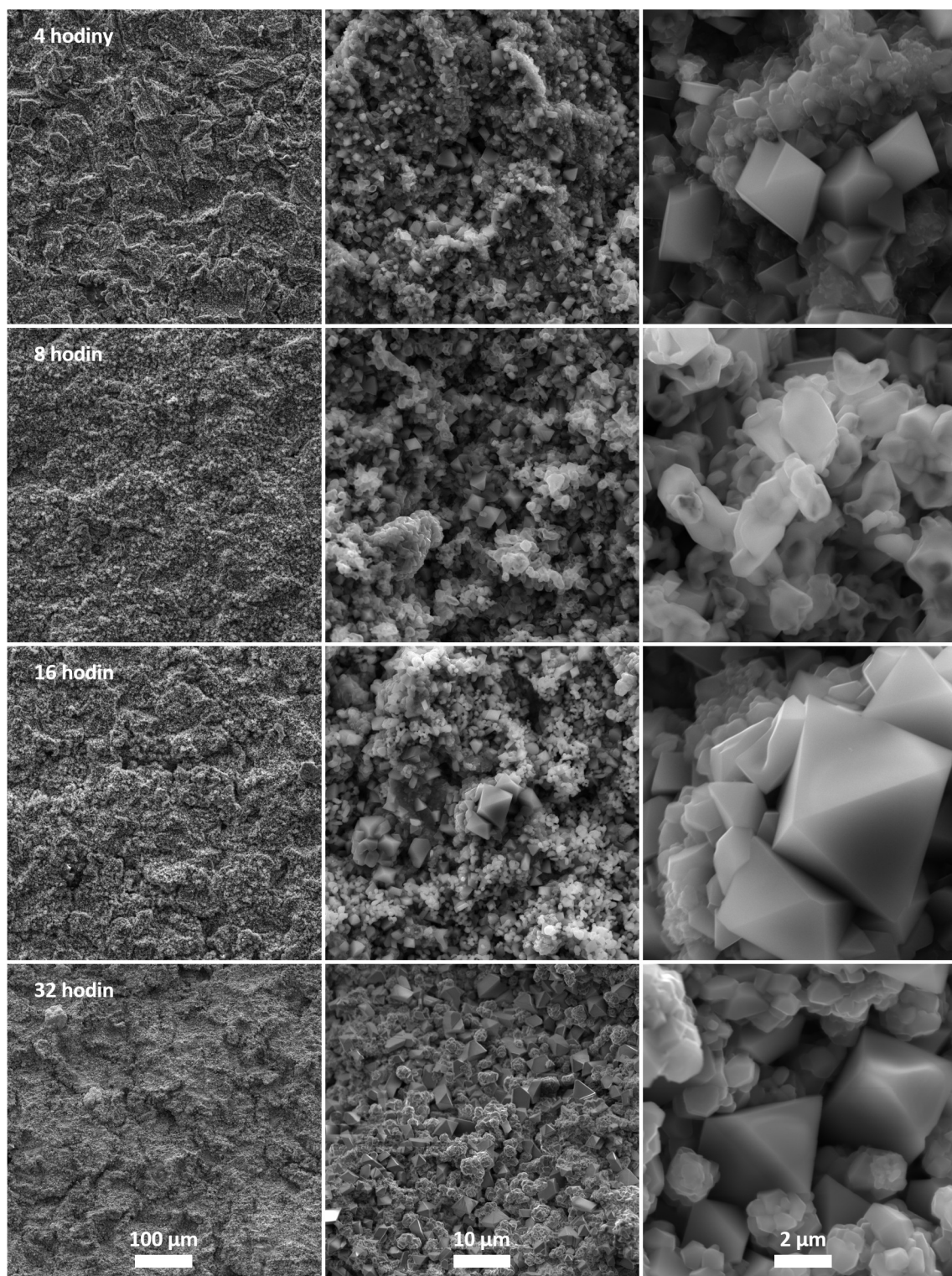
**Obrázek 44** | EDS mapování vzorku žíhaného při teplotě 1000 °C po dobu 8 hodin: snímek SE + výskyt Fe a Mn, výskyt Mn, výskyt Fe, snímek SE, výskyt Cr, výskyt Ni (po řádcích)

Pro výzkum prvkové složení byla využita EDS hloubková analýza (obrázek 47) – množství prvků v normalizovaných wt%, kdy 100 % odpovídá součtu množství Fe, Cr, Ni, Mn a Mo.

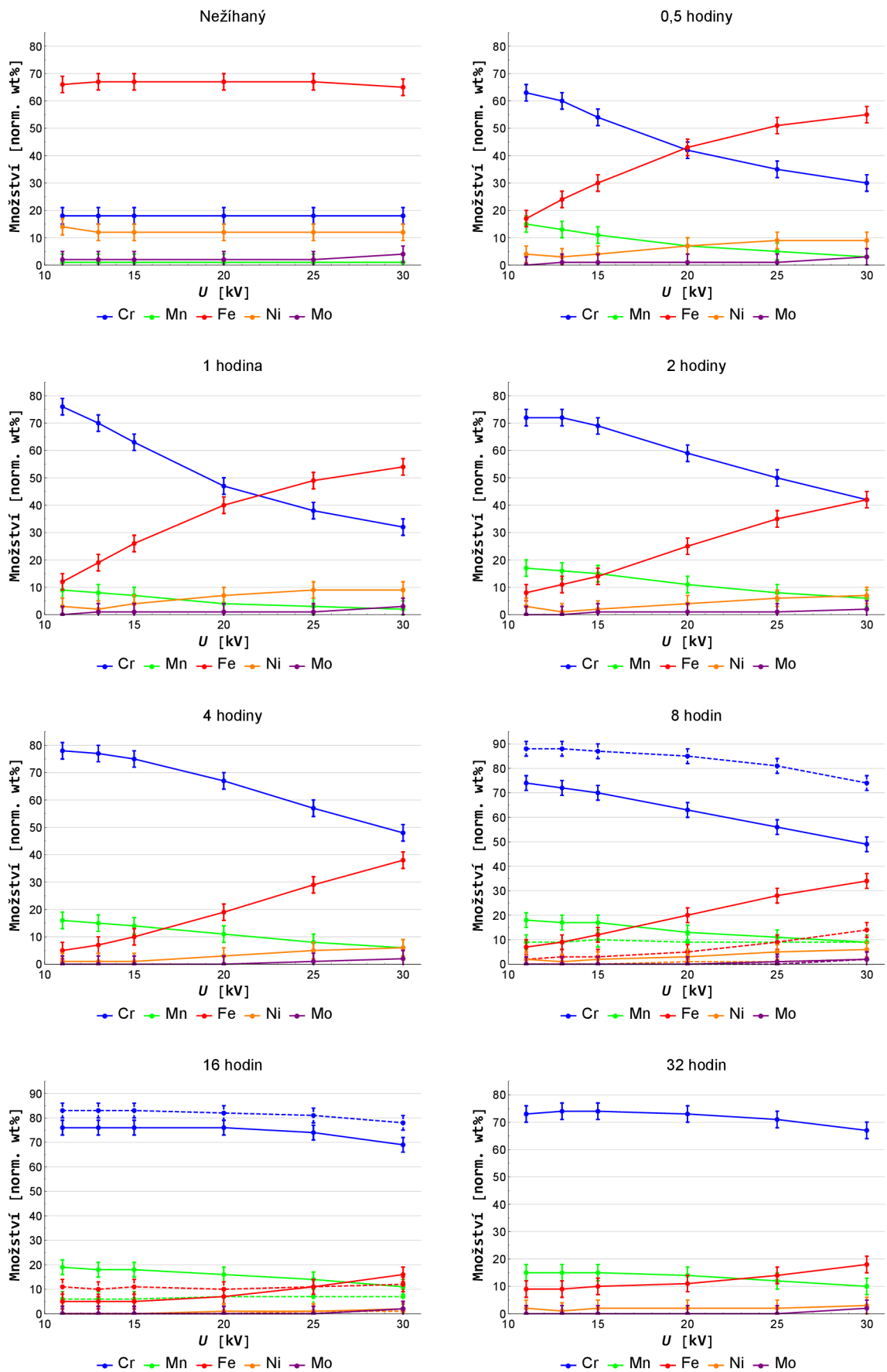
EDS analýza vedla k následujícím výsledkům. Během žíhání dochází k difuzi Mn a Cr na povrch. Na povrchu je již po půl hodině žíhání zanedbatelné množství niklu. Množství železa klesá pod 10% hranici při žíhání po dobu 2 hodin a déle. To znamená, že na povrchu ubývá oxidů železa, protože je povrch oceli pokryt velkým množstvím krystalů tvořených oxidy legujících prvků (Cr, Mn).



**Obrázek 45** | SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu (část 1): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000×



**Obrázek 46** | SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu (část 2): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000×



Obrázek 47 | EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 1000 °C (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou ± 3%)

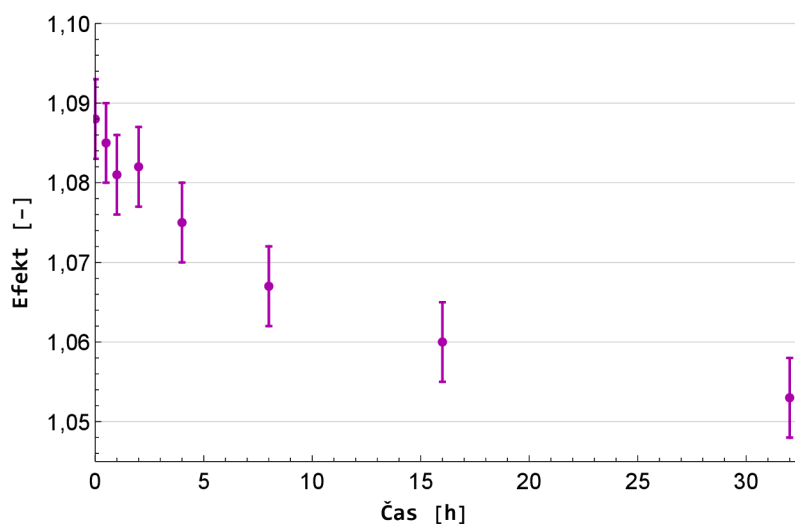
Během EDS měření bylo zjištěno, že některé vzorky mají povrch rozdělen na dvě rozdílné části (barevný rozdíl viditelný okem), které se liší svým prvkovým složením. V obrázku 47 jsou vidět výsledky pro obě části povrchu (jedna varianta souvislou čarou, druhá varianta čárkovanou čarou). Tato skutečnost naznačuje počátek vzniku dvojvrstvy diskutované v [45]. Jednalo se o vzorky žíhané po dobu 8 a 16 hodin.

Pro studium fázového složení bylo využito měření CXMS. Změřená spektra jsou na obrázku 49. Jak bylo očekáváno dle předchozích teplot, ani v případě teploty 1000 °C nejsou pozorovány fázové změny v hloubce odpovídající průniku rentgenového záření. Originální FCC austenitická fáze je opět fitována jako dublet způsobený difuzí legujících prvků do krystalické mřížky železa. Hyperjemné parametry byly vypsány do tabulky 11.

Čas [h]	Fáze	$IS$ [mm/s]	$QS$ [mm/s]	$B$ [T]	$FWHM$ [mm/s]	$A$ [%]
0	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	–	$0,29 \pm 0,01$	100
0,5	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,27 \pm 0,01$	100
1	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,27 \pm 0,01$	100
2	FCC	$-0,08 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	100
4	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,27 \pm 0,01$	100
8	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	–	$0,29 \pm 0,01$	100
16	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	–	$0,28 \pm 0,01$	100
32	FCC	$-0,10 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	–	$0,29 \pm 0,01$	100

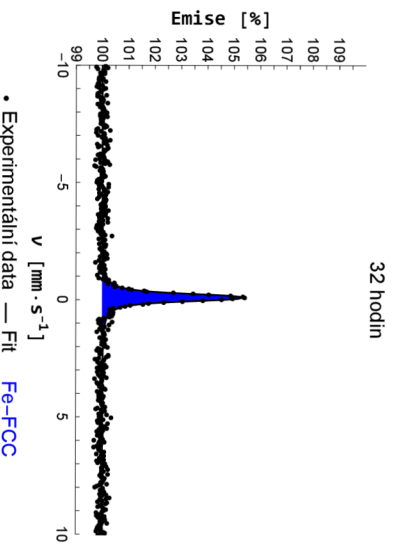
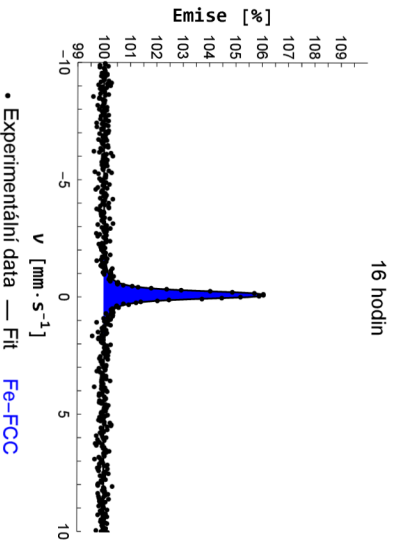
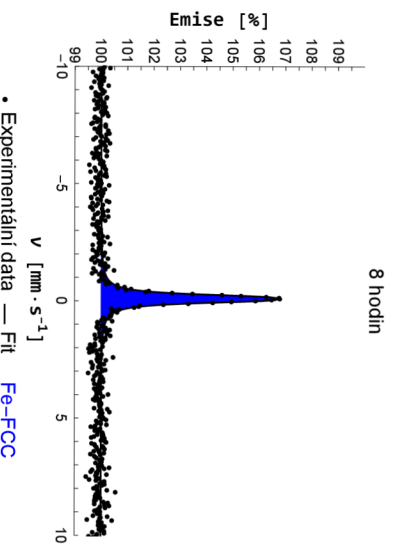
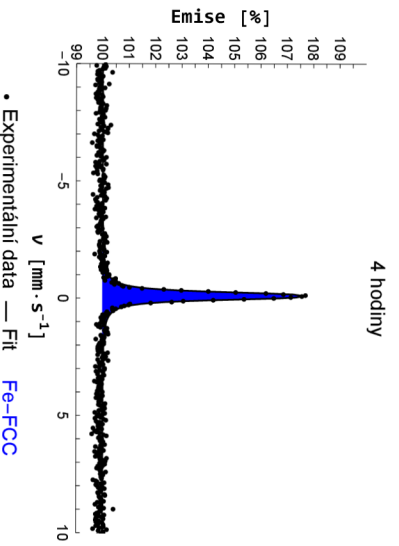
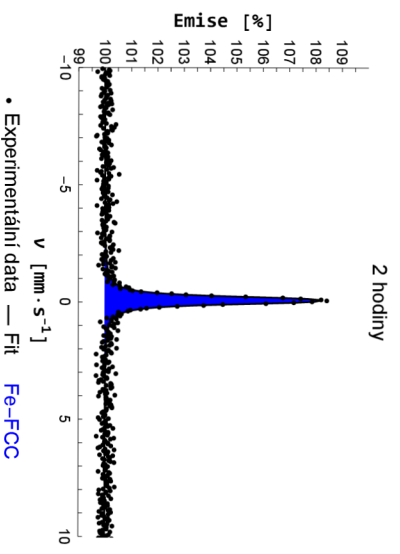
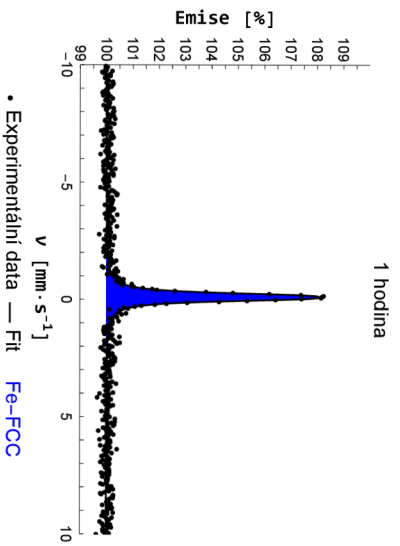
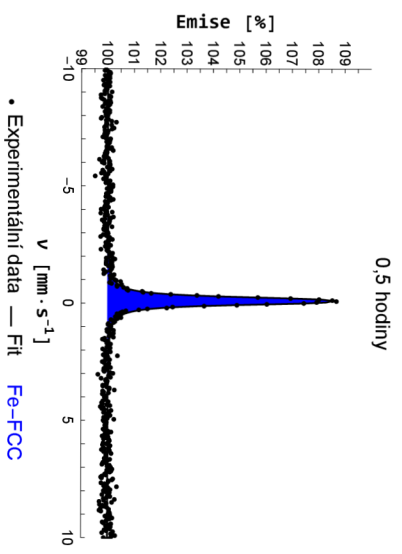
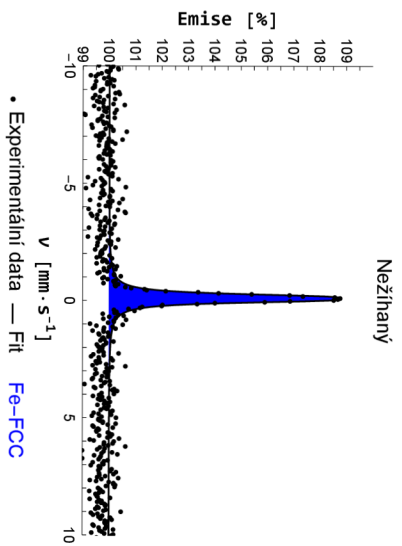
**Tabulka 11** | Hyperjemné parametry z CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun  $IS$ , kvadrupólové štěpení  $QS$ , magnetické hyperjemné pole  $B$ , šířka čáry v polovině výšky  $FWHM$  a relativní plocha  $A$

Už ze spekter je patrné, že efekt Mössbauerova jevu klesá. Pro lepší přehled byl vytvořen graf na obrázku 48. Z předchozích měření vyplývá, že v případě teplot 550 °C, 700 °C a 800 °C je možné považovat efekt do 32 hodin žíhání za konstantní. U teploty 900 °C byla pozorována klesající tendence efektu se zvyšující se dobou žíhání, avšak nedošlo k takovému poklesu jako u teploty 1000 °C. Tyto výsledky naznačují, že při nejvyšší teplotě došlo k tvorbě největší vrstvy (co se týče tloušťky) neobsahující železo a tím zeslabující efekt Mössbauerova jevu. Podle SEM a EDS se tak pravděpodobně jedná o vrstvu krystalů z oxidu chromu a směsného oxidu manganu a chromu.



**Obrázek 48** | Efekt CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu (hodnoty zaokrouhlené na tři desetinná místa s nejistotou  $\pm 0,005$ )





**Obrázek 49** | CXMS spektra ocelových dílů zřhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu

Následně byly vzorky podrobeny CEMS měření. Výsledky jsou v tabulce 12 a na obrázku 50. Spektra na obrázku 50 ukazují, že při teplotě 1000 °C a žíhání po dobu maximálně 2 hodiny je celý povrch do hloubky 0,3 μm zoxidován, jelikož se ve spektrech nachází pouze dublet.

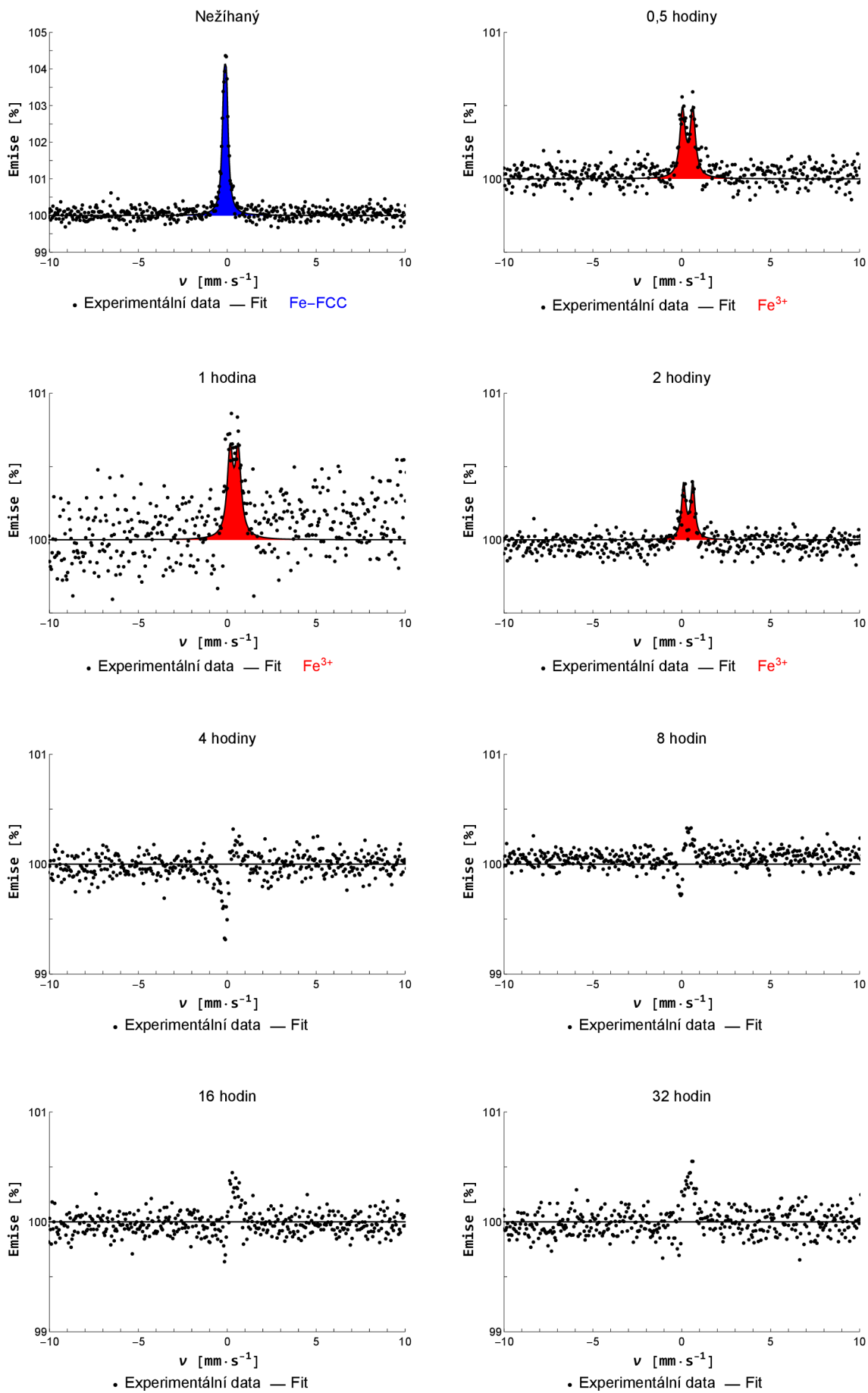
Stejně jako při žíhání za teploty 900 °C, tak i při žíhání za teploty 1000 °C se ve spektrech vzorků žíhaných minimálně 4 hodiny objevuje transmisní singlet. Z tohoto důvodu nejsou některá spektra nijak fitována. Platí zde stejná hypotéza jako u předchozí teploty 900 °C, která vysvětluje CEMS spektra tím, že vznikající nehomogenní vrstva se s postupem času stává homogenní. V důsledku této hypotézy obsahují spektra oxidický dublet (Fe–Cr oxid), austenitický rozptylový singlet (originální ocel) a transmisní singlet (sekundární zdroj konverzních elektronů).

Čas [h]	Fáze	<i>IS</i> [mm/s]	<i>QS</i> [mm/s]	<i>B</i> [T]	<i>FWHM</i> [mm/s]	<i>A</i> [%]
0	FCC	-0,12 ± 0,01	0,15 ± 0,01	–	0,25 ± 0,01	100
0,5	Fe <sup>3+</sup>	0,33 ± 0,01	0,58 ± 0,02	–	0,36 ± 0,03	100
1	Fe <sup>3+</sup>	0,39 ± 0,03	0,45 ± 0,04	–	0,39 ± 0,07	100
2	Fe <sup>3+</sup>	0,36 ± 0,01	0,52 ± 0,02	–	0,28 ± 0,03	100

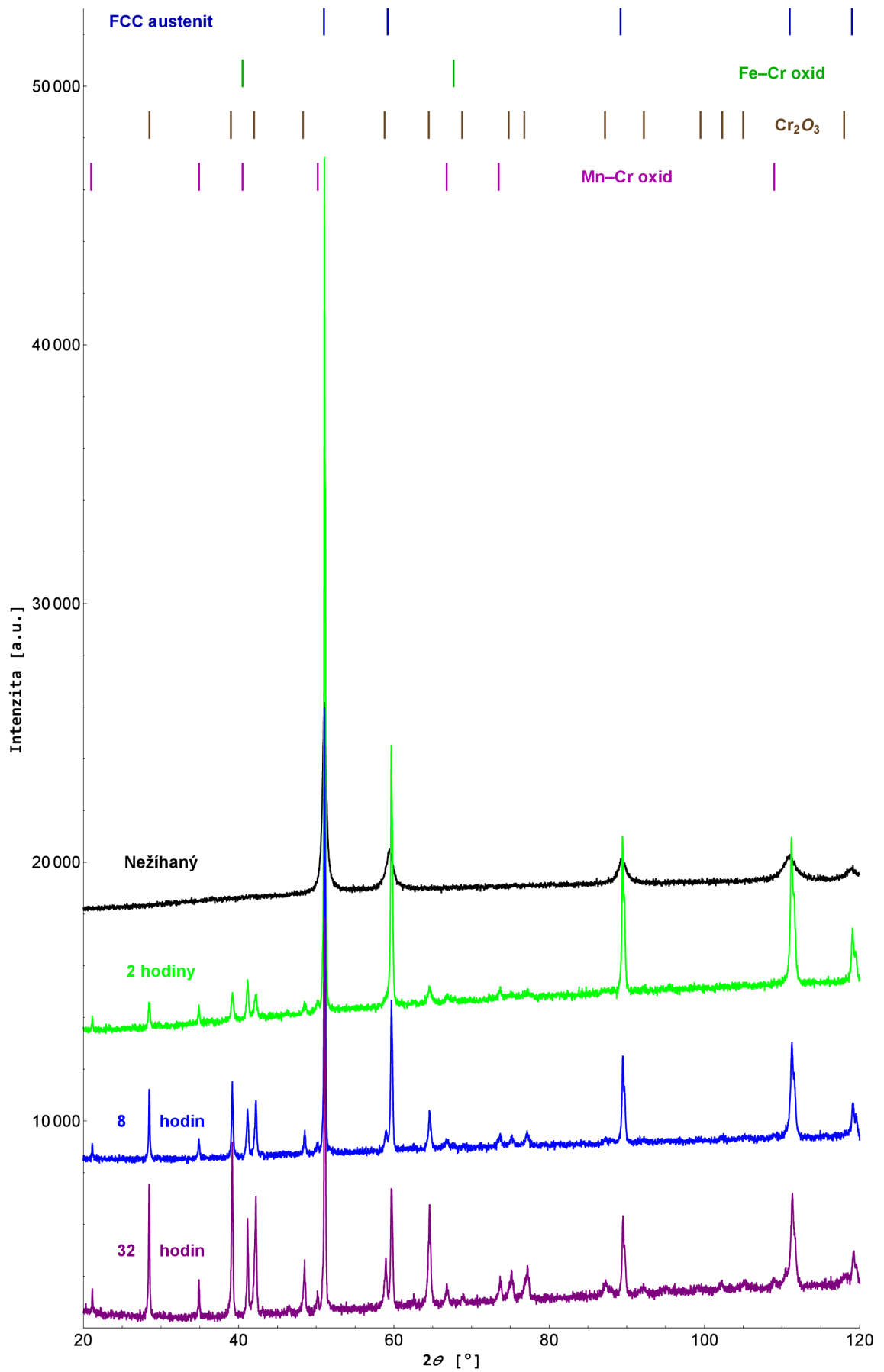
**Tabulka 12** | Hyperjenné parametry z CEMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu – austenit FCC, izomerní posun *IS*, kvadrupólové štěpení *QS*, magnetické hyperjenné pole *B*, šířka čáry v polovině výšky *FWHM* a relativní plocha *A*

Poslední využitou metodou studia vzorků byla XRD. Difraktogramy odpovídající vzorkům žíhaných při teplotě 1000 °C jsou na obrázku 51. Výsledky se podobají vzorkům žíhaných při teplotě 900 °C, což znamená, že byla nalezena původní austenitická fáze železa a oxid chromitý. Čáry směsného oxidu železa a chromu jsou částečně překryty difrakčními čarami směsného oxidu manganu a chromu.

Vzorky žíhané při teplotě 1000 °C nevykazují austeniticko-feritickou transformaci, dokonce se na povrchu dle CEMS (obrázek 50) nenachází původní FCC austenit, což odpovídá značnému poklesu Mössbauerova efektu při CXMS (obrázek 48). CEMS spektra navíc na základě hypotézy o transmisním singletu naznačují zvyšující se homogenitu oxidické vrstvy v hloubce okolo 0,3 μm. CXMS spektra ukazují neměnné fázové složení v bulku. V XRD difraktogramech jsou vykresleny čáry Fe–Cr oxidu, protože výsledky CEMS (obrázek 50) potvrzují, že se Fe–Cr oxid stále nachází v povrchové vrstvě (0,3 μm). Difrakční čáry Fe–Cr oxidu se částečně překrývají s čarami směsného oxidu značeného jako Mn–Cr oxid, který vzniká v důsledku difuze chromu a manganu na povrch podle EDS (obrázek 47). Oxidy manganu a chromu tvoří ploché (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), respektive spinelové (Mn–Cr oxid), krystaly pozorované pomocí SEM (obrázky 45, 46). Spinelové krystaly již byly při této teplotě dostatečně velké pro EDS mapování, které potvrdilo zvýšený obsah manganu ve spinelových krystalech. Dle EDS hloubkové analýzy dochází u některých vzorků k tvorbě oblastí s různým prvkovým složením, což vede k hypotéze počátku vzniku dvojvrstvy, v níž horní vrstva je bohatá na železo a spodní je bohatá na chrom. Tato dvojvrstva však nestihla vzniknout na celém povrchu, a proto došlo k vytvoření prvkově rozdílných oblastí.



Obrázek 50 | CEMS spektra ocelových dílů žháných při teplotě 1000 °C po různou dobu



**Obrázek 51** | XRD difraktogramy ocelových dílů žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu

### 3.2. Studium odchylek od ideální struktury pomocí PAS

Dalším cílem této práce byl výzkum defektů ve struktuře metodou pozitronové anihilační spektroskopie, přičemž byla zvolena technika DBS, tedy spektroskopie dopplerovského rozšíření.

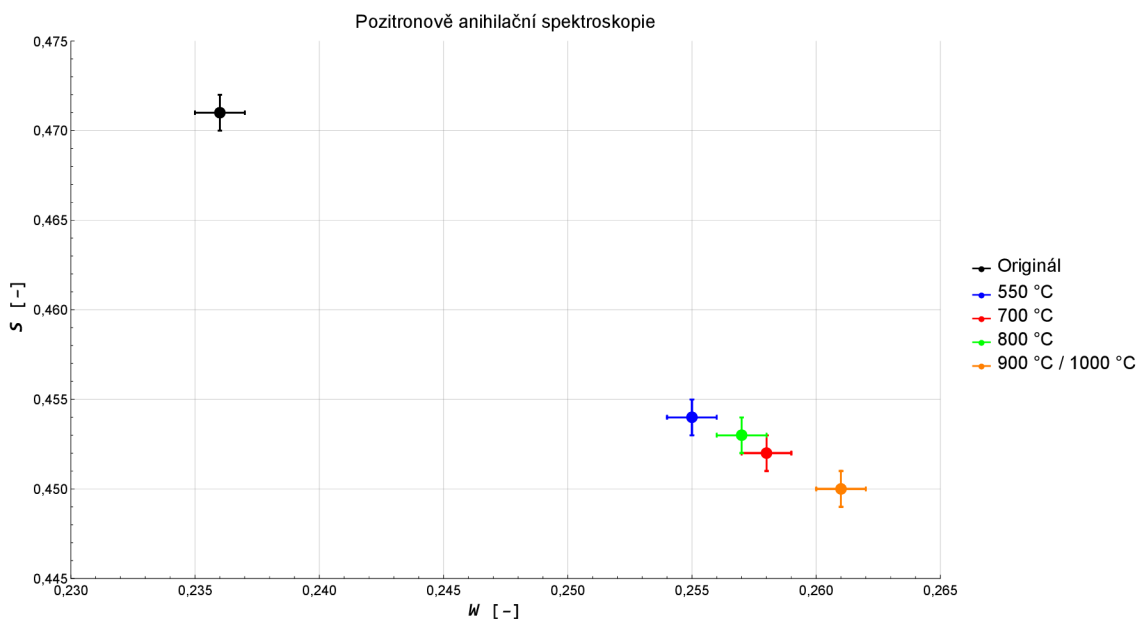
Výsledky byly zaneseny do  $S$ - $W$  grafu na obrázku 52. V tomto grafu jsou průměrné hodnoty  $S$  a  $W$  parametrů pro dané teploty. Nejistota naměřených hodnot byla vypočtena na základě lineárního tvaru zákona šíření nejistot a poissonovského rozdělení detekovaných fotonů. Každému průměru byla ponechána stejná nejistota jako jednotlivým hodnotám, protože se nejedná o stejné připravené vzorky – žíhané po různou dobu (opět použit lineární tvar zákona šíření nejistot). Tento způsob znázornění (průměr pro každou z teplot) byl zvolen z toho důvodu, že hodnoty parametrů pro vzorky žíhané za stejné teploty po různou dobu byly stejné v rámci nejistoty.

Z grafu je patrný rozdíl mezi vzorky žíhanými a nežíhanými, což ukazuje na pozitivní vliv žíhání vedoucí k poklesu množství defektů v oceli (parametr  $S$  klesá, parametr  $W$  roste). Mezi vzorky žíhanými za různých teplot je možné pozorovat stejnou tendenci směřující k menšímu počtu defektů, přičemž přehození teplot 700 °C a 800 °C je v rámci nejistoty. Zaokrouhlení průměru podle nejistoty vedlo u teplot 900 °C a 1000 °C ke stejné hodnotě.

Lineární závislost  $S$  a  $W$  parametru dle [47, 48] značí, že se nemění typ defektů v krystalické mřížce, ale pouze jejich množství. To by znamenalo, že žíhání ocelových dílů vedlo ke zmenšení počtu defektů, které se nacházely v původní oceli buď již od výrobce, nebo v důsledku výroby metodou SLM, nebo kvůli opískování povrchu.

Pro určení typu defektů nacházejícího se v ocelových vzorcích by podle [26] bylo nutné využít jinou metodu pozitronové anihilační spektroskopie, a to metodu měření doby života pozitronů.

Tuto metodu využili například v člancích [49, 50].



**Obrázek 52** |  $S$ - $W$  graf pozitronově anihilační spektroskopie – průměry naměřených hodnot pro dané teploty zaokrouhlené na tři desetinná místa s nejistotou  $\pm 0,001$

V [49] studovali ocelové (CL20ES) díly vyrobené metodou SLM pomocí měření doby života pozitronů. Výzkum se týkal vyrobeného vzorku a vzorků žíhaných 6 hodin v Ar atmosféře při teplotách 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C. Vzorky nakonec samovolně chladly v laboratorní peci. V tomto článku je uvedeno, že po SLM výrobě zůstává v produktu zbytkové napětí vedoucí k tvorbě defektů. Pomocí PAS zjistili, že ve vyrobených vzorcích se nacházejí mono-vakance, klastry vakancí a dislokace. Během žíhání docházelo k úbytku mono-vakancí. Množství klastrů vakancí klesalo výrazně při teplotě vyšší než 550 °C (velikost těchto klastrů ale zůstávala stejná).

Podle [50] je pískování příčinou vzniku defektních volných prostorů v krystalické mřížce nerezové oceli. Pomocí měření doby života pozitronů tuto domněnku autoři potvrdili vznikem vakancí na hranách dislokací.

Hypotézou pro důvod poklesu množství vakancí při žíhání ocelových dílů je vliv difuze legujících prvků směrem k povrchu. Při difuzi mohou atomy legujících prvků využívat intersticiální pozice nebo pozice vakancí, které jsou tímto způsobem zaplňovány. Na původních pozicích

atomů legujících prvků pak zůstávají nové vakance. Ty jsou opět zaplněny dalšími atomy a vakance tak zůstávají v objemu materiálu, kde již k difuzi nedochází. Pomocí PAS je tedy možné sledovat úbytek vakancí, které se pouze vlivem difuze „přesouvají“ do objemu, kde již nejsou pozorovány z důvodu nižší hloubky průniku pozitronů.

Z výsledků měření je patrné, že při žíhání za teploty 550 °C dochází k největšímu poklesu počtu defektů. Při zvyšování teploty již nedochází k výrazné změně, což dokazuje přehození teplot 700 °C a 800 °C a zároveň překryv teplot 900 °C a 1000 °C. To odpovídá převaze množství mono-vakancí v původních vzorcích, jejichž úbytek je hlavním příspěvkem k poklesu defektů do teploty 550 °C v publikaci [49].

## Závěr

Hlavním cílem diplomové práce bylo popsat povrch dílů vyrobených metodou selektivního laserového tavení, a to z práškové oceli CL20ES, žíhaných v oxidační atmosféře (na vzduchu) v rozmezí teplot 550–1000 °C po různou dobu. Pro charakterizaci povrchu byly použity následující metody: skenovací elektronová mikroskopie, energiově disperzní spektroskopie, Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů, Mössbauerova spektroskopie konverzního rentgenové záření a rentgenová prášková difrakce. Ve výsledku měl být určen vliv teploty a doby žíhání na morfologii a chemické a fázové složení povrchu ocelových dílů. Vedlejším cílem bylo studium defektů ve struktuře povrchu pomocí pozitronové anihilační spektroskopie.

Výsledky práce byly rozděleny podle těchto dvou cílů a podle jednotlivých teplot žíhání. Díly připravené selektivním laserovým tavením byly před zahájením procesu žíhání opískovány korundovým práškem. Doba žíhání se pro jednotlivé teploty lišila, v případě teploty 550 °C byly upřednostněny delší časy žíhání, u vyšších teplot bylo žíhání prováděno po kratší dobu.

Při teplotě 550 °C byla pozorována austeniticko-feritická transformace probíhající ve vrstvě zhruba 0,3 μm po 4 hodinách žíhání. EDS analýza ukázala na difuzi chromových atomů na povrch, kde začaly vznikat ploché krystaly z Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pozorované pomocí SEM u vzorků žíhaných alespoň 8 hodin. Jak XRD, tak i CEMS však ukázaly přítomnost dalšího oxidu v hloubce 0,3 μm, a to směsného oxidu železa a chromu, který vznikal již po dvou hodinách žíhání. Tyto výsledky vedou k hypotéze, že oxidace austenitu na směsný Fe–Cr oxid předchází vzniku plochých krystalů z oxidu chromitého Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který vzniká v důsledku převahy oxidace chromu. Výsledné krystaly pak zabraňují další oxidaci austenitu.

U vzorků žíhaných při teplotě 700 °C nebyla zaznamenána transformace austenitické fáze na feritickou fázi. Nicméně stejně jako u teploty 550 °C, tak i při teplotě 700 °C docházelo k oxidaci železa na směsný Fe–Cr oxid, a to již po 1 hodině žíhání. Postupnou difuzí chromu pak také došlo k vytvoření plochých Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> krystalů, pro jejichž růst tentokrát stačilo půl hodiny žíhání. K austeniticko-feritické transformaci, která byla pozorována při teplotě 550 °C, nedošlo při teplotě 700 °C pravděpodobně z důvodu nedostatečného množství chromu. Zvýšení teploty vede k výraznějšímu růstu krystalů z oxidu chromitého Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, které převezmou většinu chromu na povrchu, a tak pod oxidickou vrstvou nezůstane dostatečné množství vedoucí k austeniticko-feritické transformaci.

Povrch vzorků žíhaných při teplotě 800 °C také nepodleh transformaci austenitu na ferit. Důsledkem difuze chromu došlo k oxidaci austenitu na směsný Fe–Cr oxid a růstu plochých krystalů z Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pro oba procesy stačilo žíhat vzorky po dobu půl hodiny. Množství Fe–Cr oxidu navíc rostlo s dobou žíhání. Tato závislost byla narušena v případě žíhání po dobu 32 hodin, kdy došlo k vyrovnání množství austenitu ku směsnému oxidu. Hypotézou vysvětlující tento efekt je zabránění oxidaci železa na základě růstu nových krystalů tvaru spinelu pozorovaných v SEM. EDS analýza ukázala na zvýšený výskyt manganu v oblastech těchto krystalů. Jelikož žíhání probíhalo na vzduchu, předpokládalo se, že jsou spinelové krystaly tvořeny oxidem manganu. Spinelových krystalů na povrchu vzorků však bylo příliš málo na to, aby bylo jejich složení detekováno pomocí XRD z důvodu velké hloubky průniku rentgenového záření.

U teploty 900 °C opět nedošlo k austeniticko-feritické transformaci. EDS měření ukázala difuzi chromu a manganu na povrch vzorků. Chrom byl pak součástí několika oxidů – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ploché krystaly), Fe–Cr oxid, Mn–Cr oxid. Směsný oxid manganu a chromu detekovaný metodou XRD by mohl tvořit spinelové krystaly, které podle EDS obsahují zvýšené množství manganu. Výsledky CEMS měření vzorků žíhaných při teplotě 900 °C vykazovaly neočekávanou transmisní čáru v případě vzorků žíhaných nejméně 4 hodiny. K této transmisní čáře byla vyslovena hypotéza o původu v sekundárním zdroji elektronů. Základní myšlenkou je rezonanční rozptyl části γ záření v hloubce větší než 0,3 μm. Rozptýlené γ záření pokračuje k povrchu, kde je absorbováno železem z Fe–Cr oxidu (díky překryvu austenitického singletu a oxidického dubletu). Tím dojde ke vzniku sekundárního zdroje elektronů na základě konverze energie γ záření na elektrony. Výsledná čára směřuje dolů jako v transmisí, jelikož dochází k zeslabení signálu vlivem rezonančního rozptylu dopadajícího γ záření.

Ani při teplotě 1000 °C nebyla pozorována austeniticko-feritická transformace. Povrch oceli (0,3 μm) byl již zcela pokryt vrstvou oxidů legujících prvků, a proto CEMS měření neukazovala původní austenitickou fázi. Opět však byla pozorována transmisní čára pravděpodobně související s homogenitou oxidické vrstvy. Dle XRD a CEMS se v povrchové vrstvě stále nacházely všechny tři oxidy, tedy oxid chromitý Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve formě plochých krystalů, směsný Fe–Cr oxid a směsný Mn–Cr oxid ve formě spinelových krystalů. U vzorků žíhaných při teplotě 1000 °C po dobu 8 či 16 hodin

byly navíc pomocí EDS pozorovány oblasti s různým prvkovým složením. K tomuto jevu byla stanovena hypotéza o začátku tvorby dvojvrstvy pozorované jinými autory. Jedná se o dvojvrstvu, která má horní část bohatou na železo a spodní část bohatou na chrom. V důsledku jejího růstu pak mohly vzniknout prvkově rozdílné oblasti.

Dalším cílem výzkumu povrchu žíhaných ocelových dílů bylo určit defekty ve struktuře povrchu vzorků. K tomu byla využita pozitronová anihilační spektroskopie, přesněji spektroskopie dopplerovského rozšíření. Výsledky ukázaly pokles defektů vůči originálnímu vzorku vlivem žíhání. Podobná závislost byla pozorována i s rostoucí teplotou žíhání. Díky lineární závislosti  $S$  a  $W$  parametru bylo zřejmé, že typ defektů zůstal nezměněn, pouze docházelo k úbytku. K určení typu defektů by bylo nutné využít jiné metody, avšak na základě dalších výzkumů bylo odvozeno, že se pravděpodobně jednalo o mono-vakance. Hypotézou pro pokles množství vakancí při žíhání je difuze legujících prvků na povrch. Zaplňování vakancí na povrchu vede k tvorbě vakancí v objemu. Tím pádem je v důsledku malé hloubky průniku pozitronů pozorován úbytek vakancí na povrchu.

V této práci byly popsány změny v povrchové struktuře a složení žíhaných ocelových dílů. Pro výzkum byla použita nerezová ocel, která je často využívána ve strojírenství. Běžné tepelné zpracování probíhá za teploty 550 °C po dobu 6 hodin. Změny ve fázovém složení povrchu mohou ovlivnit další zpracování a využití nerezové oceli na základě změn vlastností povrchu.

Během tohoto výzkumu byly vysloveny hypotézy, jež nebyly potvrzeny a mohly by být možným směrem pokračování studia povrchů oceli. V rámci této práce byly publikovány zatím dva články, a to [29, 51]. Aktuálně je rozepsán článek o žíhání při teplotách 700–1000 °C. Výsledky měření byly rovněž prezentovány na konferenci ISIAME 2022, kde měla autorka diplomové práce ústní přednes. Také byly tyto výsledky využity v posteru MSc. Tatiany Ivanovy na konferencích ISIAME 2022 a ESAS 2022 & 17th CSSC.



## Seznam použitých zdrojů

- [1] LIPPOLD, John C. a Damian J. KOTECKI. *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. New Jersey: John Wiley, 2005. ISBN 0-471-47379-0.
- [2] SCHASTLIVTSEVA, Elizaveta. *Použití aditivních technologií při výrobě dílů pro energetiku* [online]. Praha, 2018 [cit. 2022-03-17]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/80883/F2-BP-2018-Schastlivtseva-Elizaveta-Bakalarska%20prace.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Barbora Bryksí Stunová.
- [3] KRPOUN, Karel. *Železo a jeho sloučeniny* [online]. Brno, 2008 [cit. 2022-03-03]. Dostupné z: [https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=8465](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=8465). Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Ivana Pilátová.
- [4] PEPPERHOFF, Werner a Mehmet ACET. The structure of iron. *Constitution and Magnetism of Iron and its Alloys* [online]. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001, s. 1-13 [cit. 2022-03-03]. ISBN 978-3-662-04345-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-662-04345-5\_1
- [5] Information card for entry 9008536. *Crystallography Open Database* [online]. [cit. 2022-03-03]. Dostupné z: <http://www.crystallography.net/cod/9008536.html>
- [6] Information card for entry 9014056. *Crystallography Open Database* [online]. [cit. 2022-03-03]. Dostupné z: <http://www.crystallography.net/cod/9014056.html>
- [7] S. PARKINSON, Gareth. Iron oxide surfaces. *Surface Science Reports* [online]. 2016, 71(1), 272-365 [cit. 2022-03-10]. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfrep.2016.02.001
- [8] Information card for entry 1011169. *Crystallography Open Database* [online]. [cit. 2022-03-03]. Dostupné z: <http://www.crystallography.net/cod/1011169.html>
- [9] Information card for entry 9000139. *Crystallography Open Database* [online]. [cit. 2022-03-03]. Dostupné z: <https://www.crystallography.net/cod/9000139.html>
- [10] Information card for entry 9006316. *Crystallography Open Database* [online]. [cit. 2022-03-03]. Dostupné z: <http://www.crystallography.net/cod/9006316.html>
- [11] Magnetite. *American Chemical Society* [online]. Washington: ACS, c2022 [cit. 2022-03-07]. Dostupné z: <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/m/magnetite.html>
- [12] Information card for entry 1011032. *Crystallography Open Database* [online]. [cit. 2022-03-07]. Dostupné z: <https://www.crystallography.net/cod/1011032.html>
- [13] CL 20ES Stainless steel. *DirectIndustry* [online]. Marseille: VirtualExpo Group, c2022 [cit. 2022-03-10]. Dostupné z: <https://pdf.directindustry.com/pdf/concept-laser/cl-20es-stainless-steel/15662-756521.html>
- [14] Stainless Steel - Austenitic - 1.4404 (316L) Bar and Section. *Aalco Metals Limited* [online]. Wednesday: Aalco Metals Limited, c2022 [cit. 2022-03-17]. Dostupné z: [https://www.aalco.co.uk/datasheets/Stainless-Steel-14404-316L-Bar-and-Section\\_39.ashx](https://www.aalco.co.uk/datasheets/Stainless-Steel-14404-316L-Bar-and-Section_39.ashx)
- [15] BELYAEV, Leonid, Aleksey ZDHANOV a Valentin MOROZOV. Investigation of tribomechanical properties and structure of specimens obtained by selective laser melting of stainless steel powders. *MATEC Web of Conferences* [online]. EDP Sciences, 2018, 207 [cit. 2022-03-17]. Dostupné z: doi:10.1051/mateconf/201820703015
- [16] Annealing vs. Quenching. *J.F. Heat Treating Inc.* [online]. Gastonia: J.F. Heat Treating, c2022 [cit. 2022-03-29]. Dostupné z: <https://jfheattreatinginc.com/2020/11/annealing-vs-quenching/>
- [17] CHAUHAN, Ashish a Priyanka CHAUHAN. Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques* [online]. 2014, 5(5) [cit. 2022-10-06]. Dostupné z: doi:10.4172/2155-9872.1000212

- [18] STANJEK, H. a W. HÄUSLER. Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine Interactions* [online]. červen 2004, **154**(1-4), 107-119 [cit. 2022-10-06]. Dostupné z: doi:10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38
- [19] PROCHÁZKA, Vít. *Neobvyklá Mössbauerova spektroskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014, 169 s. Studijní opora. ISBN 978-80-244-4011-8.
- [20] PRINCIPI, Giovanni. The Mössbauer Effect: A Romantic Scientific Page. *Metals* [online]. 2020, **10**(8), 992 [cit. 2022-09-28]. Dostupné z: doi:10.3390/met10080992
- [21] AHMIDA, Mahmoud Abdelrazek. Theoretical Review of Mössbauer Effect, Hyperfine Interactions Parameters and the Valence Fluctuations in Eu Systems. *Journal of Applied Mathematics and Physics* [online]. Scientific Research Publishing, 2019, **7**(1), 254-270 [cit. 2022-09-28]. Dostupné z: doi:10.4236/jamp.2019.71021
- [22] VŮJTEK, Milan, Roman KUBÍNEK a Miroslav MAŠLÁŇ. *Nanoskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012, 122 s. Monografie. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [23] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Skenovací elektronový mikroskop. *Encyklopedie fyziky* [online]. Reichl, c2006-2020 [cit. 2022-09-21]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>
- [24] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Interakce elektronů se vzorkem. *Encyklopedie fyziky* [online]. Reichl, c2006-2020 [cit. 2022-09-21]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1678-interakce-elektronu-se-vzorkem>
- [25] SIEGEL, R. W. Positron Annihilation Spectroscopy. *Annual Review of Materials Science* [online]. August 1980, **10**, 393-425 [cit. 2022-04-04]. Dostupné z: doi:10.1146/annurev.ms.10.080180.002141
- [26] Anihilace pozitronů. *Fyzikální sekce, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova* [online]. Praha: Univerzita Karlova, c2022 [cit. 2022-04-04]. Dostupné z: <https://physics.mff.cuni.cz/kfnt/pec/anihilace-pozitronu.pdf>
- [27] Positron Annihilation Spectroscopy. *Materials Structure* [online]. 2001, **8**(2), 55-60 [cit. 2022-04-04]. Dostupné z: <https://xray.cz/ms/bul2001-2/prochazka.pdf>
- [28] SELIM, F. A. Positron annihilation spectroscopy of defects in nuclear and irradiated materials—a review. *Materials Characterization* [online]. April 2021, **174** [cit. 2022-04-04]. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2021.110952
- [29] IVANOVA, Tatiana et al. Mössbauer Spectroscopy for Additive Manufacturing by Selective Laser Melting. *Metals* [online]. 2022, **12**(4), 551 [cit. 2022-03-27]. Dostupné z: doi:10.3390/met12040551
- [30] PECHOUSEK, J. a M. MASHLAN. Mössbauer spectrometer as a virtual instrument in the PXI/Compact PCI modular system. *Czechoslovak Journal of Physics* [online]. 2005, **55**(7), 853-863 [cit. 2022-10-18]. Dostupné z: doi:10.1007/s10582-005-0087-x
- [31] KHOLMETSII, A. L. et al. Air scintillation detector for conversion electrons Mössbauer spectroscopy (CEMS). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* [online]. 1997, **129**(1), 110-116 [cit. 2022-10-18]. Dostupné z: doi:10.1016/S0168-583X(97)00161-4
- [32] KLENCŠÁR, Z., E. KUZMANN a A. VÉRTES. User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. Berlin: Springer Science+Business Media, 1996, **210**(1), 105-118 [cit. 2022-10-18]. Dostupné z: doi:10.1007/BF02055410
- [33] KLENCŠÁR, Zoltán, Ernő KUZMANN a Attila VÉRTES. User-Friendly Program for Multi-fold Evaluation of Mössbauer Spectra. *Hyperfine Interactions* [online]. 1998, **112**(1-4), 269-274 [cit. 2022-10-18]. Dostupné z: doi:10.1023/A:1010866928491

- [34] BOHÁČOVÁ, Michaela. *Positron elektronová anihilace - spektroskopie Dopplerovského rozšíření*. Olomouc, 2023. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky.
- [35] CASTAING, Raymond. *Application des Sondes Electronique a Une Methode D'Analyse Ponctuelle Chimique et Cristallographique*. Paříž, 1952. Disertační práce. Pařížská univerzita.
- [36] COOK, D. C. Strain induced martensite formation in stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 1987, **18**(2), 201-210 [cit. 2022-12-14]. Dostupné z: doi:10.1007/BF02825701
- [37] LAKATOS-VARSÁNYI, M. a W. MEISEL. Corrosion studies of a chromium steel in imitated seawater. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. 2002, **251**(1), 75-85 [cit. 2022-12-16]. Dostupné z: doi:10.1023/A:1015098312110
- [38] BOWEN, Lawrence H., Eddy DE GRAVE a Robert E. VANDENBERGHE. Mössbauer Effect Studies of Magnetic Soils and Sediments. In: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science* [online]. 1. New York: Springer, 1993, s. 115-159 [cit. 2022-12-16]. ISBN 978-1-4899-2409-4. Dostupné z: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4899-2409-4\\_4](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4899-2409-4_4)
- [39] NOMURA, K. et al. CEMS study of stainless steel films deposited by pulsed laser ablation of AISI316. *Czechoslovak Journal of Physics* [online]. 2005, **55**(7), 845-852 [cit. 2022-12-16]. Dostupné z: doi:10.1007/s10582-005-0086-y
- [40] KLINGER, R. et al.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer studies of  $\alpha\text{-(Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$  compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 1995, **150**(2), 277-283 [cit. 2022-12-21]. Dostupné z: doi:10.1016/0304-8853(95)00389-4
- [41] BHATTACHARYA, A. K. et al. An X-ray diffraction and Mossbauer study of nano-crystalline  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  solid solutions. *Journal of Materials Science* [online]. 1997, **32**(3), 557-560 [cit. 2022-12-21]. Dostupné z: doi:10.1023/A:1018506912078
- [42] BAUTISTA, A. et al. Oxidation Behavior at 900°C of Austenitic, Ferritic, and Duplex Stainless Steels Manufactured by Powder Metallurgy. *Oxidation of Metals* [online]. 2003, **59**(3-4), 373-393 [cit. 2022-12-21]. Dostupné z: doi:10.1023/A:1023000329514
- [43] GUILLAMET, R. et al. Oxidation of stainless steels (AISI 304 and 316) at high temperature. Influence on the metallic substratum. *Journal de Physique IV* [online]. 1993, **3**(C9), 349-356 [cit. 2023-02-20]. Dostupné z: doi:10.1051/jp4:1993935
- [44] KHAN, Samina Nazli et al. Structurally modulated dielectric relaxation in rhombohedral  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mediated by Mn addition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2019, **30**(4), 3378-3385 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-018-00611-3
- [45] WU, Haomin et al. Oxidation resistance of the 316L manufactured by cold-rolled and selective laser melting in  $\text{CO}_2$  and air. *Materials Today Communications* [online]. 2022, **33**, 104889 [cit. 2023-02-20]. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtcomm.2022.104889
- [46] HUANG, Xi et al. Oxidation behavior of 316L austenitic stainless steel in high temperature air with long-term exposure. *Materials Research Express* [online]. 2020, **7**(6), 066517 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/ab96fa
- [47] DRYZEK, E., M. SARNEK a M. WRÓBEL. Thermal Stability of Rolled Metastable Austenitic Stainless Steel 1.4307 Studied Using Positron Annihilation. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2019, **50**(2), 581-589 [cit. 2023-03-06]. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-018-5053-x
- [48] WU, Y. C. et al. Corrosion of iron and stainless steels studied using slow positron beam technique. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 2003, **68**(3-4), 599-603 [cit. 2023-03-06]. Dostupné z: doi:10.1016/S0969-806X(03)00239-1
- [49] YAO, Hong et al. Defects Evaluation of Selective Laser Melting Stainless Steel 316 Parts Using Positron Annihilation Lifetime Measurement. *ASME 2018 International Mechanical Engineering Congress and Exposition* [online]. 2019, **8B**, V08BT10A057 [cit. 2023-03-06]. Dostupné z: doi:10.1115/IMECE2018-86729

- [50] HORODEK, Paweł, Marat K. ESEEV a Andrey G. KOBETS. Studies of stainless steel exposed to sandblasting. *Nukleonika* [online]. 2015, **60**(4), 721-724 [cit. 2023-03-06]. Dostupné z: doi:10.1515/nuka-2015-0129
- [51] SEDLÁČKOVÁ, Anna et al. Phase Changes in the Surface Layer of Stainless Steel Annealed at a Temperature of 550 °C. *Materials: Additive Manufacturing (AM) of Metal Alloys: Microstructure and Mechanical Performance* [online]. 2022, **15**(24), 8871 [cit. 2022-12-13]. Dostupné z: doi:10.3390/ma15248871

## Seznam použitých symbolů a zkratek

BJ	Tryskání pojiva ( <i>Binder jetting</i> )
BCC	Kubická prostorově centrovaná mřížka ( <i>Body centered cubic</i> )
BSE	Zpětně odražené elektrony ( <i>Back scattered electrons</i> )
CEMS	Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů ( <i>Conversion electron Mössbauer spectroscopy</i> )
CDBS	Koincidenční spektroskopie dopplerovského rozšíření ( <i>Coincidence Doppler broadening spectroscopy</i> )
CXMS	Mössbauerova spektroskopie konverzního rentgenového záření ( <i>Conversion X-ray Mössbauer spectroscopy</i> )
DBS	Spektroskopie dopplerovského rozšíření ( <i>Doppler broadening spectroscopy</i> )
DED	Přímé energetické nanášení ( <i>Directed energy deposition</i> )
DMLS	Přímé laserové slinování kovů ( <i>Direct metal laser sintering</i> )
EBM	Tavení elektronovým paprskem ( <i>Electron beam melting</i> )
EDS	Energiově disperzní spektroskopie ( <i>Energy dispersive spectroscopy</i> )
FCC	Kubická plošně centrovaná mřížka ( <i>Face centered cubic</i> )
HCP	Hexagonální těsně uspořádaná mřížka ( <i>Hexagonal close packed</i> )
MS	Mössbauerova spektroskopie ( <i>Mössbauer spectroscopy</i> )
norm.	Normalizované (množství)
PAS	Pozitronová anihilační spektroskopie ( <i>Positron annihilation spectroscopy</i> )
SE	Sekundární elektrony ( <i>Secondary electrons</i> )
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie/mikroskop ( <i>Scanning electron microscopy/microscope</i> )
SIMS	Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů ( <i>Secondary ion mass spectrometry</i> )
SLM	Selektivní laserové tavení ( <i>Selective laser melting</i> )
SLS	Selektivní laserové spékání ( <i>Selective laser sintering</i> )
wt%	Hmotnostní procenta
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
XRD	Rentgenová prášková difrakce ( <i>X-ray powder diffraction</i> )

## Seznam obrázků

1. Železo: chemická značka, protonové číslo, relativní atomová hmotnost a elektronová konfigurace . . . . .	9
2. Struktura železa: a) BCC, b) FCC (vytvořeno v programu VESTA, data převzata z [5, 6]) . . . . .	9
3. Struktura wüstitu FeO: modře Fe, žlutě O (vytvořeno v programu VESTA, data převzata z [8]) . . . . .	10
4. Struktura hematitu $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : modře Fe, žlutě O (vytvořeno v programu VESTA, data převzata z [9]) . . . . .	11
5. Struktura maghemitu $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : modře Fe, žlutě O; poměr modré a bílé části atomu určuje hodnotu obsazenosti atomu (vytvořeno v programu VESTA, data převzata z [10]) . . . . .	11
6. Struktura magnetitu Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : modře Fe, žlutě O (vytvořeno v programu VESTA, data převzata z [12]) . . . . .	12
7. Geometrické znázornění Braggova zákona difrakce: vzdálenosti $a_1$ a $a_2$ jsou rovny $d_{hkl} \sin \theta$ z rovnice 1 (převzato z [18]) . . . . .	15
8. Hyperjemné interakce a jejich vliv na výsledné spektrum (převzato z [20]) . . . . .	16
9. Transmisní Mössbauerova spektroskopie: (a) experimentální sestava, (b) absorpční spektrum (převzato z [21]) . . . . .	17
10. Stavba skenovacího elektronového mikroskopu (převzato z [23]) . . . . .	18
11. Interakce primárních elektronů se vzorkem (převzato z [24]) . . . . .	18
12. Feynmanův diagram anihilace páru elektron–pozitron (převzato z [26]) . . . . .	19
13. Parametry $S$ a $W$ z dopplerovského rozšíření anihilační čáry (převzato z [28]) . . . . .	20
14. SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu (část 1): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000× . . . . .	24
15. SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu (část 2): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000× . . . . .	25
16. EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 550 °C (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou $\pm 3\%$ ) . . . . .	26
17. EDS bodová analýza vzorku žíhaného při teplotě 550 °C po dobu 32 hodin (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou $\pm 3\%$ ) . . . . .	27
18. CXMS spektra ocelových dílů žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu . . . . .	28
19. Efekt CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu (hodnoty zaokrouhlené na tři desetinná místa s nejistotou $\pm 0,005$ ) . . . . .	29
20. CEMS spektra ocelových dílů žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu . . . . .	31
21. XRD difraktogramy ocelových dílů žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu . . . . .	32
22. SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu (část 1): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000× . . . . .	34
23. SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu (část 2): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000× . . . . .	35
24. EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 700 °C (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou $\pm 3\%$ ) . . . . .	36
25. CXMS spektra ocelových dílů žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu . . . . .	37
26. Efekt CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu (hodnoty zaokrouhlené na tři desetinná místa s nejistotou $\pm 0,005$ ) . . . . .	38
27. CEMS spektra ocelových dílů žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu . . . . .	39
28. XRD difraktogramy ocelových dílů žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu . . . . .	41
29. EDS sken podél linie obsahující spinelové krystaly na vzorku žíhaném při 800 °C po dobu 16 hodin . . . . .	42
30. SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu (část 1): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000× . . . . .	43
31. SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu (část 2): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000× . . . . .	44
32. EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 800 °C (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou $\pm 3\%$ ) . . . . .	45
33. Efekt CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu (hodnoty zaokrouhlené na tři desetinná místa s nejistotou $\pm 0,005$ ) . . . . .	46
34. CXMS spektra ocelových dílů žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu . . . . .	47

35.	CEMS spektra ocelových dílů žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu . . . . .	49
36.	XRD difraktogramy ocelových dílů žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu . .	50
37.	SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu (část 1): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000× . . . . .	52
38.	SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu (část 2): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000× . . . . .	53
39.	EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 900 °C (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou ± 3 %) . . . . .	54
40.	CXMS spektra ocelových dílů žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu . . . . .	55
41.	Efekt CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu (hodnoty zaokrouhlené na tři desetinná místa s nejistotou ± 0,005) . . . . .	56
42.	CEMS spektra ocelových dílů žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu . . . . .	58
43.	XRD difraktogramy ocelových dílů žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu . .	59
44.	EDS mapování vzorku žíhaného při teplotě 1000 °C po dobu 8 hodin: snímek SE + výskyt Fe a Mn, výskyt Mn, výskyt Fe, snímek SE, výskyt Cr, výskyt Ni (po řádcích)	60
45.	SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu (část 1): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000× . . . . .	61
46.	SEM snímky povrchů vzorků žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu (část 2): a) zvětšení 1 000×, b) zvětšení 10 000×, c) zvětšení 50 000× . . . . .	62
47.	EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 1000 °C (hodnoty zaokrouh- lené na celá procenta s nejistotou ± 3 %) . . . . .	63
48.	Efekt CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu (hodnoty zaokrouhlené na tři desetinná místa s nejistotou ± 0,005) . . . . .	64
49.	CXMS spektra ocelových dílů žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu . . . . .	65
50.	CEMS spektra ocelových dílů žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu . . . . .	67
51.	XRD difraktogramy ocelových dílů žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu . .	68
52.	<i>S-W</i> graf pozitronově anihilační spektroskopie – průměry naměřených hodnot pro dané teploty zaokrouhlené na tři desetinná místa s nejistotou ± 0,001 . . . . .	69

## Seznam tabulek

1.	Chemické složení práškové oceli CL20ES od výrobce (upraveno z [13]) . . . . .	12
2.	Chemické složení práškové oceli CL20ES určené rentgenovou mikrochemickou analýzou (upraveno z [15]) . . . . .	12
3.	Hyperjenné parametry z CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu: austenit FCC, ferit BCC, izomerní posun $IS$ , kvadrupólové štěpení $QS$ , magnetické hyperjenné pole $B$ , šířka čáry v polovině výšky $FWHM$ a relativní plocha $A$ . . . . .	29
4.	Hyperjenné parametry z CEMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu: austenit FCC, ferit BCC, izomerní posun $IS$ , kvadrupólové štěpení $QS$ , magnetické hyperjenné pole $B$ , šířka čáry v polovině výšky $FWHM$ a relativní plocha $A$ (* fixovaný parametr) . . . . .	30
5.	Hyperjenné parametry z CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun $IS$ , kvadrupólové štěpení $QS$ , magnetické hyperjenné pole $B$ , šířka čáry v polovině výšky $FWHM$ a relativní plocha $A$ . . . . .	38
6.	Hyperjenné parametry z CEMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 700 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun $IS$ , kvadrupólové štěpení $QS$ , magnetické hyperjenné pole $B$ , šířka čáry v polovině výšky $FWHM$ a relativní plocha $A$ (* fixovaný parametr) . . . . .	40
7.	Hyperjenné parametry z CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun $IS$ , kvadrupólové štěpení $QS$ , magnetické hyperjenné pole $B$ , šířka čáry v polovině výšky $FWHM$ a relativní plocha $A$ . . . . .	46
8.	Hyperjenné parametry z CEMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 800 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun $IS$ , kvadrupólové štěpení $QS$ , magnetické hyperjenné pole $B$ , šířka čáry v polovině výšky $FWHM$ a relativní plocha $A$ (* fixovaný parametr) . . . . .	48
9.	Hyperjenné parametry z CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun $IS$ , kvadrupólové štěpení $QS$ , magnetické hyperjenné pole $B$ , šířka čáry v polovině výšky $FWHM$ a relativní plocha $A$ . . . . .	56
10.	Hyperjenné parametry z CEMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 900 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun $IS$ , kvadrupólové štěpení $QS$ , magnetické hyperjenné pole $B$ , šířka čáry v polovině výšky $FWHM$ a relativní plocha $A$ (* fixovaný parametr) . . . . .	57
11.	Hyperjenné parametry z CXMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu: austenit FCC, izomerní posun $IS$ , kvadrupólové štěpení $QS$ , magnetické hyperjenné pole $B$ , šířka čáry v polovině výšky $FWHM$ a relativní plocha $A$ . . . . .	64
12.	Hyperjenné parametry z CEMS měření ocelových dílů žíhaných při teplotě 1000 °C po různou dobu – austenit FCC, izomerní posun $IS$ , kvadrupólové štěpení $QS$ , magnetické hyperjenné pole $B$ , šířka čáry v polovině výšky $FWHM$ a relativní plocha $A$ . . . . .	66



## **Příloha 1. Článek – Mössbauer Spectroscopy for Additive Manufacturing by Selective Laser Melting**

V tomto článku autorka diplomové práce kontrolovala obsah, jazyk a formát. Ve výsledcích byl využit její vzorek (v článku značený jako DD), který žihala při 550 °C po dobu 16 hodin. Jedná se o její první příspěvek do nějaké publikace.

Article

# Mössbauer Spectroscopy for Additive Manufacturing by Selective Laser Melting

Tatiana Ivanova <sup>1,\*</sup>, Miroslav Mashlan <sup>1</sup>, Tomáš Ingr <sup>1</sup>, Hana Doláková <sup>2</sup>, Dmitry Sarychev <sup>3</sup> and Anna Sedláčková <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University, 17. Listopadu 1192/12, 77900 Olomouc, Czech Republic; miroslav.maslan@upol.cz (M.M.); tomas.ingr@upol.cz (T.I.); anna.sedlackova02@upol.cz (A.S.)

<sup>2</sup> Science and Technology Park, Palacký University, Šlechtitelů 21, 78371 Olomouc, Czech Republic; hana.dolakova@upol.cz

<sup>3</sup> Research Institute of Physics, Southern Federal University, Stachki av. 194, 344090 Rostov-on-Don, Russia; dasarychev@sfedu.ru

\* Correspondence: tatiana.ivanova01@upol.cz

**Abstract:** Selective laser melting (SLM) is a technology of layer-by-layer additive manufacturing using a laser. This technology allows one to get complex-shaped, three-dimensional (3D) specimens directly from metal powder. In this technology, various metal powders are used, including different steels. Stainless steel 1.4404 (CL20ES) and maraging steel 1.2709 (CL50WS) have been investigated. The surface of samples manufactured from CL20ES and CL50WS powders by SLM (with and without combination sandblasting and annealing) was studied by conversion X-ray Mössbauer spectroscopy (CXMS) and conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). The surface morphology, elemental composition, and structure were examined by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray powder diffraction (XRD). Samples with sandblasted (corundum powder) and non-sandblasted surfaces were annealed at 540 °C (CL50WS) or 550 °C (CL20ES) for 6 h in air. Oxidation processes on surfaces of samples manufactured from both initial powders were observed after post-process annealing by CEMS and CXMS, as well as confirmed by XRD. The transformation of the austenitic to ferritic phase was observed in a sandblasted and annealed CL20ES sample by CEMS and XRD.

**Keywords:** selective laser melting; stainless steel (1.4404); maraging steel (1.2709); austenitic phase; ferritic phase; Mössbauer spectroscopy; scanning electron microscope; powder X-ray diffraction

**Citation:** Ivanova, T.; Mashlan, M.; Ingr, T.; Doláková, H.; Sarychev, D.; Sedláčková, A. Mössbauer Spectroscopy for Additive Manufacturing by Selective Laser Melting. *Metals* **2022**, *12*, 551. <https://doi.org/10.3390/met12040551>

Academic Editor: Evgeny A. Kolubaev

Received: 11 February 2022

Accepted: 18 March 2022

Published: 24 March 2022

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Selective laser melting (SLM) is one of the fastest-developing technologies in additive manufacturing. Currently, one of the applications of this technology in the industry is the creation of objects with high geometric complexity. The geometry of the required object is set using computer-aided design (CAD). At the beginning of the process, the digital 3D model of the part is divided into layers so that each layer, which has a thickness of 20–100 microns, is visualized in 2D. The metal powder is applied to manufacture a component, which is fixed to the construction platform, and the laser beam scans the cross section of the product layer. During the process, the metal powder particles are completely melted. The platform is lowered into the well to a depth that is the same as the thickness of the layer. A new layer of powder is applied to the top, and the process repeats until the required object is finished [1–3].

Currently, different types of metal powders are used for selective laser melting, depending on the requirements for the finished object. The materials used in SLM include metal powders based on Ti or Cr, stainless steel metal powder, maraging steel metal

powder, etc. The application of additive manufacturing can be used in the aerospace, biomedical, and automotive industries [4,5].

Thermal effects and physical mechanisms affecting the sample may occur during the manufacture of the sample by the SLM method. The interaction of the material and the laser has been studied in various works [6–8].

One of the methods of studying iron-based samples is  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy (MS) [9]; however, a small number of works are devoted to the study of steel components and their surfaces made by SLM using MS. Using this method with the detection of conversion electrons (CEMS) and conversion X-ray (CXMS), it is possible to study changes in the phase composition of surface layers after mechanical and thermal treatment at different depths (0.3  $\mu\text{m}$  for CEMS and 10  $\mu\text{m}$  for CXMS) [9–14]. During laser melting, there may be a change in the phase composition, which differs from the initial powder. The difference in the phase composition of the initial CL50WS metal powder and the parts made with SLM technology was observed in [10,11]. After the sample is manufactured using SLM, sandblasting and temperature annealing are applied, which can affect the surface quality and morphology of the sample. Morphological changes and oxidation of surface layers related to sandblasting and annealing of parts produced by SLM technology from CL20ES stainless steel powder and CL50WS maraging steel powder were observed in [13,15,16].

The purpose of this work is to study the surface of samples made from CL20ES and CL50WS powders by SLM using CEMS and CXMS. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were also used to study the phase composition and the surface morphology. The elemental composition was checked by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

## 2. Materials and Methods

Eight prism-shaped samples with a cubic shape ( $25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ ) were made using a Concept Laser M2-cusing system (GE Additive, Cincinnati, OH, USA). Four samples of CL20ES steel powder and four samples of CL50WS powder were prepared separately. The chemical composition of these metal powders is presented in Table 1. The SLM system makes use of a Yb:YAG diode-pumped fiber optical laser that has a wavelength of 1070 nm and a maximum power of 400 W. The low laser power was chosen on the authors' experience. Typically, when a higher laser power is used, mechanical deformations of the manufactured parts often occur because of insufficient heat dissipation. During the laser production process, the laser power was set to 200 W and the maximum scanning rate was set to 1800 mm/s.

Table 1. Chemical composition of metal powders (material data Concept Laser GmbH).

Steel Powder	Element Concentration (wt %)										
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Ti	Co
CL20ES	Bal	$\leq 0.03$	0–1.0	0–2.0	$\leq 0.045$	$\leq 0.03$	16.5–18.5	2.0–2.5	10.0–13.0	-	-
CL50WS	Bal	$\leq 0.03$	$\leq 0.1$	$\leq 0.15$	$\leq 0.01$	$\leq 0.01$	$\leq 0.25$	4.5–5.2	17.0–9.0	0.8–1.2	8.5–10.0

After SLM manufacturing, some samples were left in their original state, while others were sandblasted (corundum powder) and annealed. The samples were annealed in air at a temperature of 540  $^{\circ}\text{C}$  (CL50WS) or at 550  $^{\circ}\text{C}$  (CL20ES) for 6 h. The identification of the samples according to their processing is presented in Table 2.

Table 2. Identification of samples.

Material	Without Sandblasting and Without Annealing	Without Sandblasting and with Annealing	With Sandblasting and Without Annealing	With Sandblasting and With Annealing
	CL20ES	Sample A	Sample B	Sample C
CL50WS	Sample E	Sample F	Sample G	Sample H

Transmission and backscattering of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrometer (Department of Experimental Physics of Palacky University, Olomouc, Czech Republic) operating in constant acceleration mode and equipped with a  $^{57}\text{Co}$  (Rh) source and MS96 Mössbauer spectrometer software [17] were used to accumulate transmission and backscattering of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra at room temperature. Spectra were recorded in 512 channels. A proportional gas counter detecting 14.4 keV  $\gamma$ -rays and 6.4 keV X-rays was used for the registration of transmission Mössbauer spectra (TMS) and conversion X-ray Mössbauer spectra (CXMS), respectively. Conversion electron Mössbauer spectra (CEMS) were measured with an air scintillation detector [18]. Least-square fitting of the lines using the MossWinn 4.0 software program (Budapest, Hungary) [19,20] performed the calculation and evaluation of the Mössbauer spectra. The isomer shift values were referred to the centroid of the spectrum, recorded from an  $\alpha$ -Fe foil (thickness 30  $\mu\text{m}$ ) at room temperature.

The crystal structure and phase composition of the samples were analyzed by XRD. The Diffractometer D8 ADVANCE (Bruker, Billerica, MA, USA) with a  $\text{Co K}\alpha$  X-ray source and LYNXEYE position-sensitive detector was operated in the Bragg–Brentano parafocusing geometry. The X-ray tube voltage of 35 kV and current of 40 mA were used. On the primary beam path, the instrument was equipped with a 0.6 mm divergence slit and 2.5° axial Soller slits. On the secondary beam path, a 20  $\mu\text{m}$  Fe  $\text{K}\beta$  filter and 2.5° axial Soller slits were installed. XRD patterns were acquired in the  $2\theta$  range of 20–130° with a step size of 0.03°. The expected X-ray penetration and the analysis depth is up to 20  $\mu\text{m}$ .

A scanning electron microscope, VEGA3 LMU (TESCAN, Brno, Czech Republic), with a secondary electron detector of Everhart–Thornley type (TESCAN, Brno, Czech Republic) and XFlash silicon drift detector 410-M (Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany) was used to image the CL20ES and CL50WS powder, the surfaces of the final component, and for elemental analysis by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Scanning Electron Microscopy

Scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the morphology of the surface of the samples. The images obtained by SEM are shown in Figure 1 for samples made with stainless steel metal powder CL20ES and in Figure 2 for samples made with maraging steel metal powder CL50WS. According to the images obtained, there are welded spherical particles of the initial powder on the samples that were not annealed and sandblasted (Figure 1—Sample A and Figure 2—Sample E). It can also be noted that annealing of the studied samples does not lead to the removal of powder particles from the sample surface (Figure 1—Sample B and Figure 2—Sample F). The spherical particles of the initial powder are completely removed only after sandblasting (Figure 1—Samples C,D and Figure 2—Samples G,H).

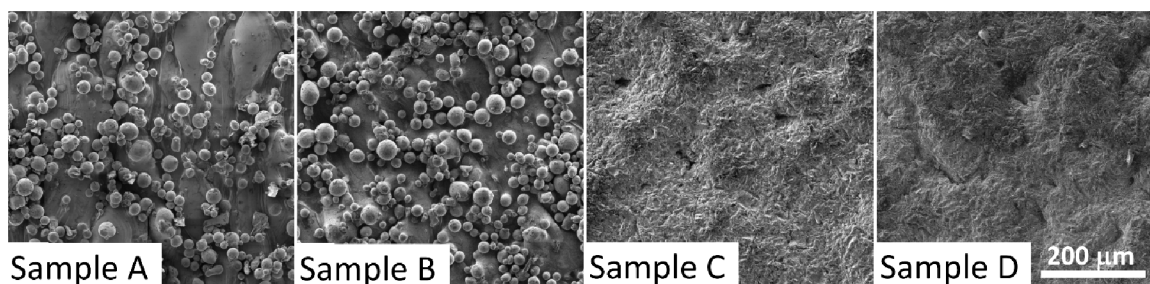


Figure 1. SEM images of CL20ES specimens under different conditions.

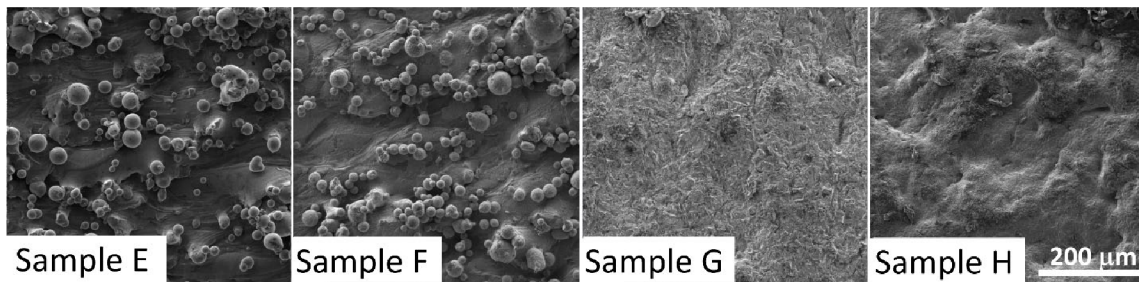


Figure 2. SEM images of CL50WS specimens under different conditions.

### 3.2. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

EDS was used to determine the elemental composition of the surface layers of sandblasted samples. The elemental composition was monitored to observe the surface diffusion of the elements due to post-process annealing. A change in the elemental composition of steel can cause phase transformations ( $\gamma$  to  $\alpha$ ) [21–23]. The experiments were carried out to track changes in the amount of Fe, Cr, and Ni for CL20ES samples, and the amount of Fe, Ni, Co, Mo, and Ti for CL50WS samples. These elements are present in greater quantities in the initial powder (Table 1). The acceleration voltages were 11 kV and 20 kV, which, according to Castaing's formula [24], allows one to obtain information from depths of 0.3 and 1.4  $\mu\text{m}$ , respectively. The effect of annealing on the elemental composition of the surface layers was observed for both steels. In the case of stainless steel (CL20ES), an increase in chromium content was observed in the surface layer of about 0.3  $\mu\text{m}$ , but this increase was not observed in the 1.4  $\mu\text{m}$  layer (Table 3). This increase in chromium content in the thin surface layer corresponds to a registered decrease in iron and nickel. In the case of maraging steel (CL50WS) in a thin 0.3  $\mu\text{m}$  surface layer, a twofold increase in Co was observed, as were a practically tenfold decrease in Mo and Ti and a twentyfold decrease in Ni (Table 4). However, no increase in Co was observed in the 1.4  $\mu\text{m}$  layer; the observed Co content did not change due to annealing. However, in the 1.4  $\mu\text{m}$  layer, there was the same decrease in Ni, Mo, and Ti content as in the 0.3  $\mu\text{m}$  layer. The observed changes in iron content correspond to changes in Co, Ni, Mo, and Ti contents. EDS inspection showed that diffusion of alloying elements occurs on the surface of the parts during annealing.

Table 3. Elemental composition of CL20ES samples.

Sample	Accelerating Voltage 11 kV				Accelerating Voltage 20 kV			
	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Other (%)	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Other (%)
C	66 ± 2	18 ± 1	12 ± 1	4 ± 1	66 ± 2	18 ± 1	12 ± 1	4 ± 1
D	63 ± 2	23 ± 1	10 ± 1	4 ± 1	66 ± 2	17 ± 1	13 ± 1	4 ± 1

Table 4. Elemental composition of CL50WS samples.

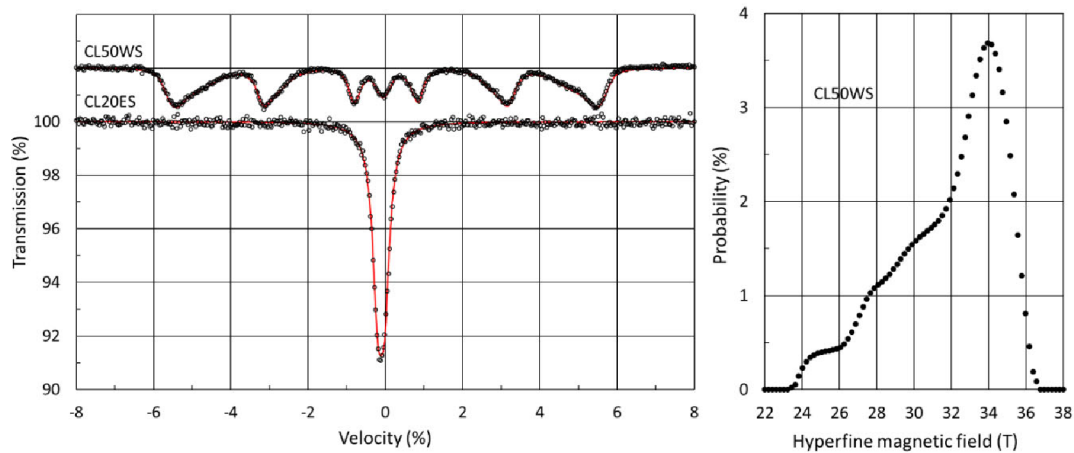
Sample	Accelerating voltage 11 kV					Accelerating voltage 20 kV				
	Fe (%)	Ni (%)	Co (%)	Mo (%)	Ti (%)	Fe (%)	Ni (%)	Co (%)	Mo (%)	Ti (%)
G	65 ± 2	18 ± 1	9 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	65 ± 2	17 ± 1	9 ± 1	5 ± 1	4 ± 1
H	80 ± 2	1 ± 1	18 ± 1	0.5 ± 1	0.5 ± 1	90 ± 2	1 ± 1	8 ± 1	0.5 ± 1	0.5 ± 1

### 3.3. Mössbauer Spectroscopy

#### 3.3.1. Mössbauer Spectroscopy of Initial Powders

The transmission Mössbauer spectra of the initial powders are shown in Figure 3, on the left. A single peak of the Mössbauer spectrum of CL20ES metal powder is characteristic of the  $\gamma$ -phase (FCC structure). For CL50WS powder, the predominance of the  $\alpha$ -phase (BCC structure) is observed and there is the presence of the FCC structure.

The single peak is characteristic for the pure  $\gamma$ -Fe (FCC structure) Mössbauer spectrum, but substitutional and interstitial atoms (dominantly Cr and Ni) cause a broadening of the spectrum; therefore, the Mössbauer spectrum is fitted with a doublet with small quadrupole splitting [25]. The hyperfine field of the  $\alpha$ -phase corresponds to the number of alloying atoms in the nearest environment of iron atoms in the alloy, and therefore, the  $\alpha$ -phase is adapted to the distribution of the magnetic fields [26].



**Figure 3.** Transmission Mössbauer spectra of CL20ES and CL50WS powders (left); hyperfine magnetic field distribution of  $\alpha$ -phase in CL50WS powders (right).

It can be concluded that the Mössbauer spectrum of stainless steel powder CL20ES has a doublet (austenitic phase), and the spectrum of maraging steel powder CL50WS has a doublet and a sextet (ferritic phase) with a magnetic field distribution (Figure 3, right). Hyperfine parameters, the result of fitting using the MossWinn program, are presented in Table 5. The phase composition of both initial metal powders was confirmed by X-ray diffraction (XRD); the corresponding diffraction patterns are shown in Section 3.4.1.

**Table 5.** Parameters of transmission Mössbauer spectra of CL20ES and CL50WS metal powders (IS— isomer shift, QS—quadrupole splitting, FWHM—full width at half maximum, B—hyperfine magnetic field, A—spectrum area).

Powder	Phase	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	B (T)	A (%)
CL20ES	FCC	$-0.11 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.01$	$0.32 \pm 0.01$	-	100
CL50WS	FCC	$-0.06 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.02$	$0.34 \pm 0.02$	-	$8 \pm 2$
	BCC	$0.02 \pm 0.01$	-	$0.27 \pm 0.01$	$31.7^*$	$92 \pm 2$

\* distribution of hyperfine magnetic field.

### 3.3.2. Mössbauer Investigation of Surface Samples Manufactured from CL20ES Powder

For all samples (A–D) produced by selective laser melting, Mössbauer backscattering spectra were accumulated (CEMS and CXMS). The Mössbauer spectra for CXMS and CEMS are shown in Figures 4 and 5, respectively. For CXMS, the depth of the layer with a thickness of 10  $\mu\text{m}$  was studied, and for CEMS, the thickness of the studied layer was 0.3  $\mu\text{m}$ . According to Figure 4, the FCC iron signal (austenitic phase) is clearly visible by CXMS examination of the samples. When studying samples using the CEMS method (Figure 5) on a thinner layer, we can observe, in addition to the austenitic phase, the iron oxide (sample B) and ferrite (sample D) phases. Hyperfine parameters, the result of fitting using the MossWinn program, are presented in Table 6. It is obvious that during the annealing of the non-sandblasted sample (sample B), intensive surface oxidation occurs, predominantly at the 0.3  $\mu\text{m}$  depth.  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was identified according to the fitting results

(Table 6). Since  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was not identified in the sandblasted and annealed sample (sample D), it probably predominantly oxidizes the surface of the initial particles welded to the surface (Figure 1).

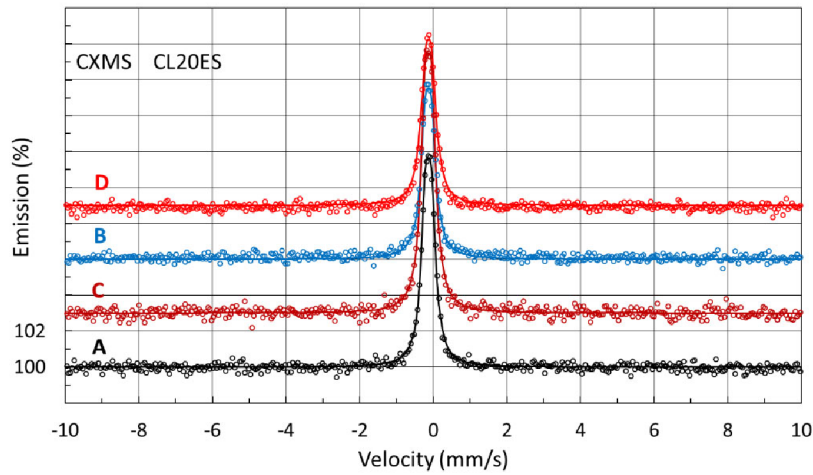


Figure 4. Conversion X-ray Mössbauer spectra of samples made of stainless steel powder CL20ES.

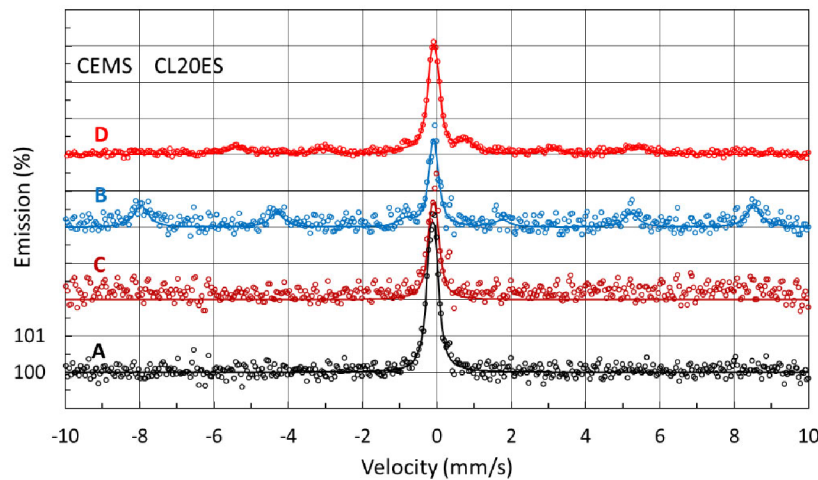


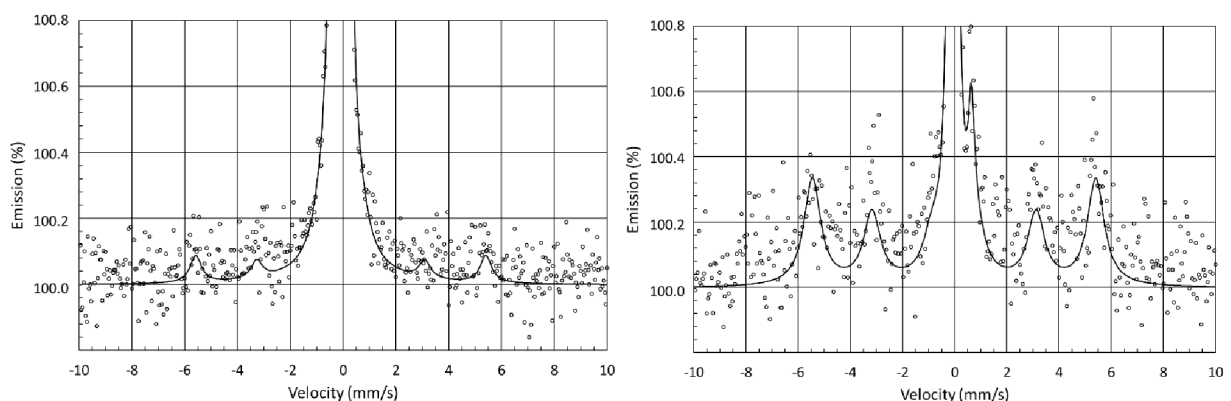
Figure 5. Conversion electron Mössbauer spectra of samples made of stainless steel powder CL20ES.

Table 6. Parameters of CXMS and CEMS for samples made by CL20ES powder.

Method	Sample	Phase	IS (mm/s)	QS (mm/s)	W (mm/s)	B (T)	A (%)
CXMS	A	FCC	$-0.13 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$	-	100
	B	FCC	$-0.13 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.01$	$0.29 \pm 0.01$	-	100
	C	FCC	$-0.14 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.01$	$0.30 \pm 0.01$	-	100
	D	FCC	$-0.13 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.01$	-	100
	DD	FCC	$-0.11 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$	-	$95 \pm 2$
		BCC	$-0.06 \pm 0.04$	-	$0.37 \pm 0.10$	$34.3 \pm 0.5$	$5 \pm 2$
CEMS	A	FCC	$-0.12 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.01$	-	100
	B	FCC	$-0.09 \pm 0.01$	$0.09 \pm 0.02$	$0.27 \pm 0.02$	-	$39 \pm 2$
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.37 \pm 0.01$	$-0.18 \pm 0.02$	$0.47 \pm 0.02$	$51.2 \pm 0.5$	$61 \pm 2$

C	FCC	$-0.11 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.01$	$0.27 \pm 0.01$	-	100
	FCC	$-0.08 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.01$	$0.27 \pm 0.01$	-	$56 \pm 2$
D	BCC	$0.00 \pm 0.02$	-	$0.56 \pm 0.06$	$33.3 \pm 0.5$	$32 \pm 2$
	doublet	$0.29 \pm 0.04$	$0.97 \pm 0.05$	$0.39 \pm 0.06$	-	$12 \pm 2$
DD	FCC	$-0.10 \pm 0.01$	$0.06 \pm 0.08$	$0.35 \pm 0.02$	-	$39 \pm 2$
	BCC	$-0.03 \pm 0.03$	-	$0.77 \pm 0.08$	$33.8 \pm 0.5$	$50 \pm 2$
	doublet	$0.36 \pm 0.03$	$0.95 \pm 0.04$	$0.29 \pm 0.04$	-	$11 \pm 2$

Unexpected for us was the observation of the formation of a ferritic phase during the annealing of a sandblasted sample (Figure 5, sample D). The ferritic phase was observed only in the CEMS spectrum. The formation of this phase is not related to the SLM process itself, because the ferritic phase was not identified in the sandblasted and nonannealed sample (sample C). When the CEMS spectrum of sample D was fitted, a doublet was added, thus achieving better fit parameters. This subspectrum can be assigned to iron oxide according to the isomer shift value ( $IS = 0.29 \pm 0.04$  mm/s) [27]. The appearance of the BCC structure of iron (Figure 5) can be explained by the phenomenon of diffusion of iron and chromium atoms, due to an increase in temperature. At this temperature, chromium and iron atoms switch lattice sites with each other, resulting in a new ferritic phase [28]. To verify the occurrence of the BCC phase, a new sample was made from CL20ES stainless steel powder by the SLM method. The sample (sample DD) was sandblasted and annealed in air for 16 h at a temperature of 550 °C. The formation of the ferritic phase was confirmed by both CXMS and CEMS (Figure 6 and Table 6). XRD also confirmed the presence of this phase (Section 3.4.2).

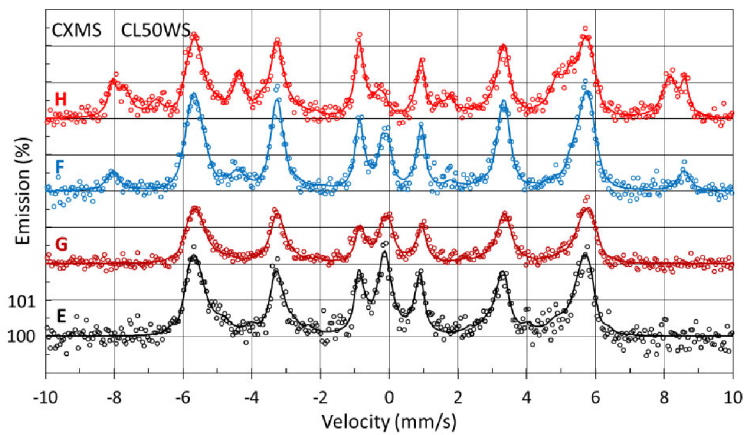


**Figure 6.** CXMS (left) and CEMS (right) spectra of sample sandblasted and annealed for 16 h (sample DD).

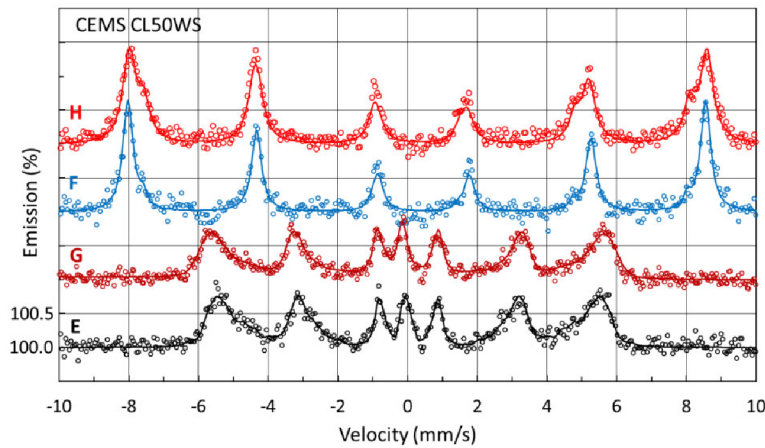
### 3.3.3. Mössbauer Investigation of Surface Samples Manufactured from CL50WS Powder

The CXMS and CEMS spectra of samples manufactured from CL50WS maraging steel powder, without post-process annealing (samples E and G in Figures 7 and 8, Table 7), are similar to the transmission Mössbauer spectrum of the initial powder (Figure 3, Table 5), and are formed by superposition of both subspectra of austenitic and ferritic phases of maraging steel.





**Figure 7.** Conversion X-ray Mössbauer spectra of samples made of maraging steel powder CL50WS.



**Figure 8.** Conversion electron Mössbauer spectra of samples made of maraging steel powder CL50WS.

We see that annealing causes oxidation of the sample surface (samples F and H in Figures 7 and 8, Table 7). At the same time, CEMS shows that the oxidation in the 0.3  $\mu\text{m}$  surface layer is complete (Figure 8 samples F and H, Table 7). The CEMS spectra of samples F and H were fitted as a superposition of two subspectra,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Table 7). The  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was identified in the CXMS spectrum of sample F simultaneously with the austenitic and ferritic phases of the maraging steel. In the CXMS spectrum of sample H, the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  were identified. Furthermore, a change in the ratio of the austenitic-to-ferritic phase to 1:20 is observed in sample H. This ratio is close to 1:10 in the initial powder and in samples E and G. This fact may be related to the transformation of the austenitic phase to the ferritic phase, or to the different oxidation rates of the austenitic and ferritic phases.

**Table 7.** Parameters of CXMS and CEMS for samples made by CL50WS powder.

Method	Sample	Phase	IS (mm/s)	QS (mm/s)	W (mm/s)	B (T)	A (%)
CXMS	E	FCC	$-0.07 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$	$0.27 \pm 0.02$	-	$8 \pm 2$
		BCC	$0.05 \pm 0.01$	-	$0.23 \pm 0.02$	$31.5^*$	$92 \pm 2$
	F	FCC	$-0.12 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.02$	$0.27 \pm 0.04$	-	$8 \pm 2$

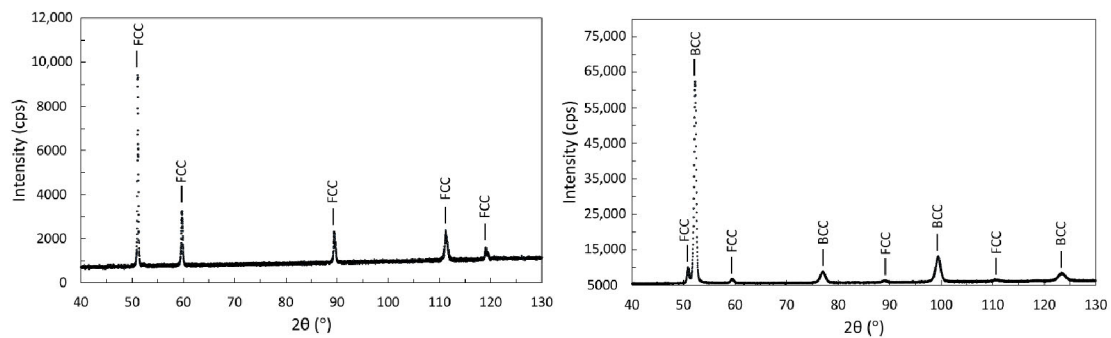
CEMS	G	BCC	$0.03 \pm 0.01$	-	$0.25 \pm 0.01$	$34.4^*$	$80 \pm 2$	
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.35 \pm 0.01$	$-0.17 \pm 0.04$	$0.43 \pm 0.06$	$51.6 \pm 0.5$	$12 \pm 2$	
	H	FCC	$-0.11 \pm 0.01$	$0.19 \pm 0.03$	$0.36 \pm 0.04$	-	$12 \pm 2$	
		BCC	$0.02 \pm 0.01$	-	$0.29 \pm 0.02$	$31.9^*$	$88 \pm 2$	
	E	FCC	$-0.13 \pm 0.03$	$0.16 \pm 0.04$	$0.29 \pm 0.03$	-	$3 \pm 2$	
		BCC	$0.03 \pm 0.01$	-	$0.22 \pm 0.02$	$33.9^*$	$61 \pm 2$	
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.36 \pm 0.01$	$-0.18 \pm 0.02$	$0.28 \pm 0.04$	$51.7 \pm 0.5$	$12 \pm 2$	
		T-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$0.25 \pm 0.02$	-	$0.44 \pm 0.07$	$49.4 \pm 0.5$	$15 \pm 2$	
	F	O-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$0.64 \pm 0.03$	-	$0.48 \pm 0.10$	$46.2 \pm 0.5$	$9 \pm 2$	
		E	FCC	$-0.07 \pm 0.02$	$0.11 \pm 0.08$	$0.24 \pm 0.08$	-	$7 \pm 2$
			BCC	$0.03 \pm 0.01$	-	$0.22 \pm 0.02$	$31.9^*$	$93 \pm 2$
		F	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.36 \pm 0.01$	$-0.20 \pm 0.01$	$0.36 \pm 0.01$	$51.6 \pm 0.5$	$93 \pm 2$
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$0.22 \pm 0.02$	-	$0.24 \pm 0.07$	$48.5 \pm 0.5$	$7 \pm 2$	
G		FCC	$-0.14 \pm 0.02$	$0.11 \pm 0.04$	$0.29 \pm 0.03$	-	$8 \pm 2$	
		BCC	$0.01 \pm 0.01$	-	$0.23 \pm 0.02$	$31.4^*$	$92 \pm 2$	
H		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.35 \pm 0.01$	$-0.10 \pm 0.01$	$0.45 \pm 0.02$	$51.5 \pm 0.5$	$73 \pm 2$	
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.27 \pm 0.01$	-	$0.40 \pm 0.03$	$48.7 \pm 0.5$	$27 \pm 2$		

\* distribution of hyperfine magnetic field.

### 3.4. X-ray Diffraction

#### 3.4.1. X-ray Diffraction of Initial Powders

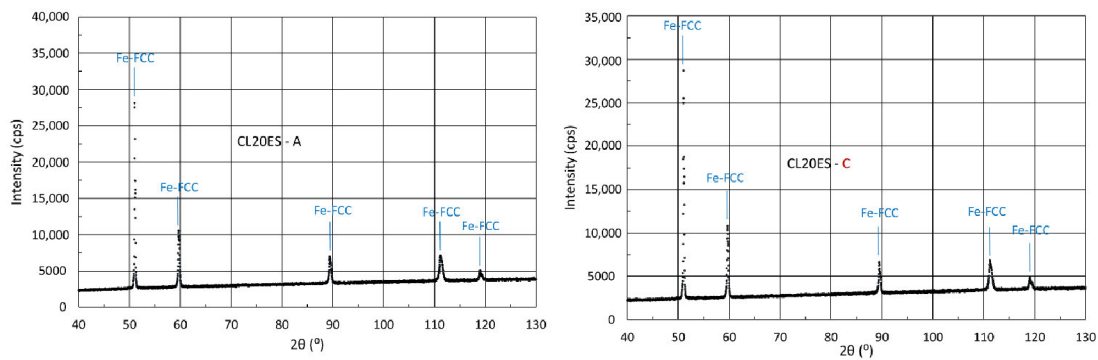
The XRD patterns of both initial powders are presented in Figure 9. Stainless steel (CL20ES) occurs only in an FCC structure corresponding to the austenitic phase ( $\gamma$ -Fe). The diffraction pattern of the maraging steel powder (CL50WS) shows the dominance of the BCC structure corresponding to the ferritic phase ( $\alpha$ -Fe). The FCC structure is a minority. Quantitative analysis of the XRD pattern showed that the content of the FCC phase is 7 wt %, and that of the BCC phase is 93 wt %. The precision of the determination is 2%. The identified phase composition of both powders corresponds to the phase composition determined by Mössbauer spectroscopy (Table 5).



**Figure 9.** X-ray diffraction patterns of CL20ES (left) and CL50WS (right) initial metal powders.

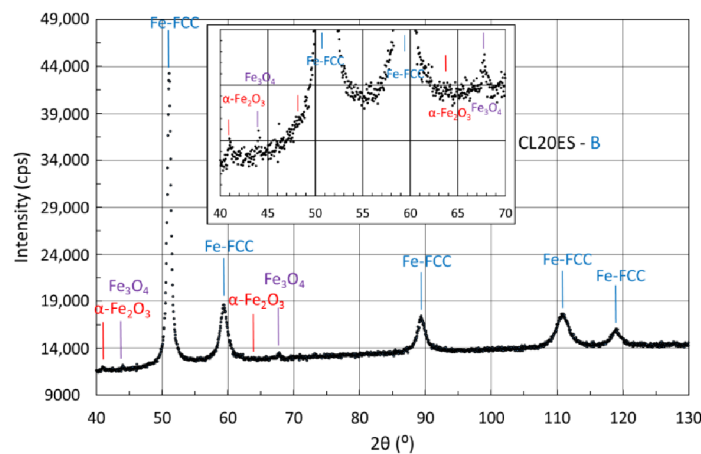
#### 3.4.2. X-ray Diffraction of Samples Manufactured from CL20ES Powder.

The XRD patterns of the samples (A—without sandblasting, C—with sandblasting) made of CL20ES stainless steel powder, without annealing, are presented in Figure 10. The patterns show that only the FCC structure corresponding to the austenitic phase was identified in both samples.



**Figure 10.** X-ray diffraction patterns of samples A and C made of stainless steel powder CL20ES: A—without sandblasting and without annealing; C—with sandblasting and without annealing.

The XRD pattern of the sample without sandblasting and with annealing (sample B) shows that the FCC structure prevails in the sample (Figure 11). In the area of small diffraction angles, the presence of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) is probably visible. The presence of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was identified in the 0.3  $\mu$ m depth layer of the surface by CEMS (Figure 5, Table 6). The XRD patterns of sample D, which was sandblasted after SLM manufacture, show the presence of a BCC structure that corresponds to the ferritic phase (Figure 12). This result corresponds to the identification of the ferritic phase by CEMS (Figure 5, Table 6). Iron oxide was also identified in sample D (Figure 12) as in sample B (Figure 11). The formation of the ferritic phase was also confirmed in a sample annealed at 550 °C for 16 h (Figure 13), which corresponds to the CEMS and CXMS results (Figure 6, Table 6). Table 8 summarizes the quantitative data of the XRD analysis.

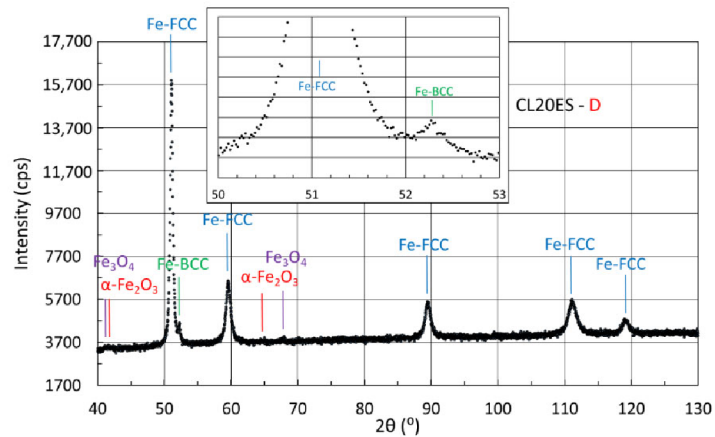


**Figure 11.** X-ray diffraction pattern of sample B made of stainless steel powder CL20ES: without sandblasting and with annealing.

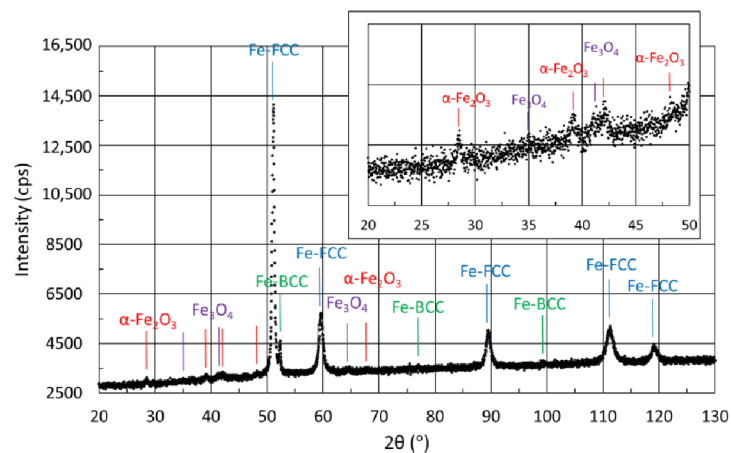
**Table 8.** Results of quantitative XRD analysis (uncertainty 2%).

Powder	Sample	FCC (%)	BCC (%)	Oxides (%)
CL20ES	A	100	-	-
	B	97	-	3
	C	100	-	-
	D	93	3	4
	DD	74	7	19
CL50WS	E	5	95	-

F	24	61	15
G	22	78	-
H	20	45	35



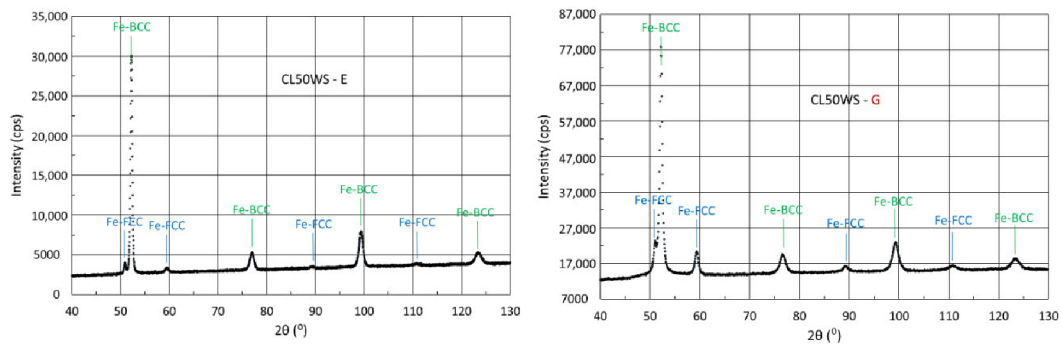
**Figure 12.** X-ray diffraction pattern of sample D made of stainless steel powder CL20ES: with sandblasting and with annealing.



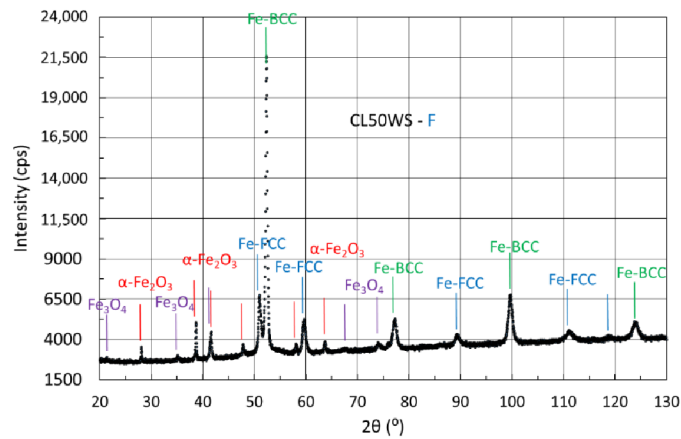
**Figure 13.** X-ray diffraction pattern of the sandblasted sample CL20ES after 16 h of annealing in air at a temperature of 550 °C.

### 3.4.3. X-ray Diffraction of Samples Manufactured from CL50WS Powder

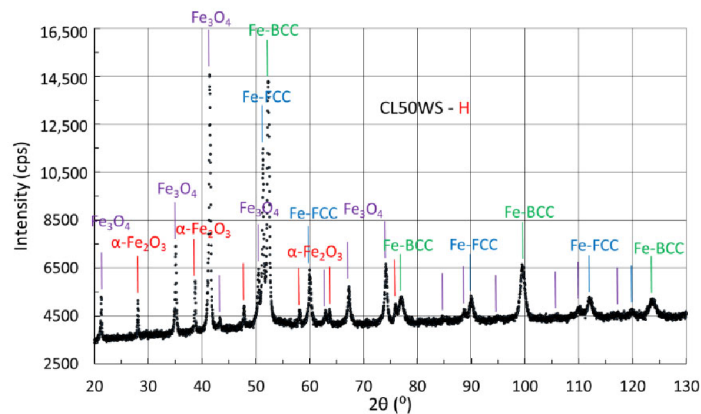
The XRD patterns of the samples (E–H) manufactured from CL50WS maraging steel powder show an alternation of the FCC and BCC structures with a predominance of the BCC structure, as shown in Figures 14–16. Annealing (samples F and H) causes oxidation of the sample surface; iron oxides ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) were identified in the XRD patterns (Figures 15 and 16). The results obtained by X-ray diffraction correspond to the results of Mössbauer spectroscopy. The quantitative content of the identified phases is shown in Table 8.



**Figure 14.** X-ray diffraction patterns of samples E and G made of maraging steel powder CL50WS: E—without sandblasting and without annealing; G—with sandblasting and without annealing.



**Figure 15.** X-ray diffraction pattern of sample F made of maraging steel powder CL50WS: without sandblasting and with annealing.

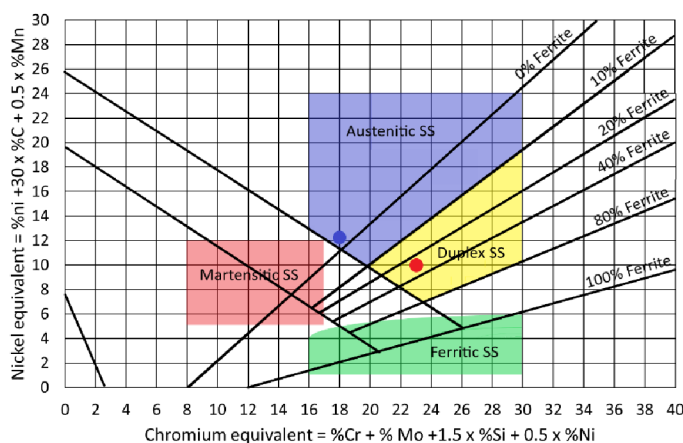


**Figure 16.** X-ray diffraction pattern of sample H made of maraging steel powder CL50WS: with sandblasting and with annealing.

#### 4. Conclusions

SEM has shown that spherical particles of the initial powder are welded on the surface of the sample prepared by selective laser melting. Sandblasting completely removes these residues from the sample surface. The annealing of samples from both types of steels (CL20ES and CL50WS) in air leads to partial oxidation of their surface. A

comparison of the results of CEMS and CXMS measurements shows the depth dependence of surface oxidation on samples made of CL50WS steel. CEMS identified  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (complete oxidation of the layer 0.3  $\mu$ m), but CXMS also identified austenitic (FCC) and ferritic (BCC) phases, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at a depth of 10  $\mu$ m depth. In the case of stainless steel (CL20ES), an oxidation ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was identified by CEMS only in the sample that was not sandblasted prior to annealing. Apparently, only residues of the starting powder material oxidize. A comparison of the CEMS and CXMS spectra shows the transformation of the austenitic phase to the ferritic phase in the case of annealing of a sandblasted CL20ES sample. However, it occurs only in the 0.3  $\mu$ m surface layer. The ratio of austenitic-to-ferritic phases in stainless steel is known to depend on the concentration of equivalent elements of chromium and nickel [29]. The Schaeffler diagram [30] determines the type of stainless steel. The concentrations of equivalent chromium and nickel elements in the 0.3  $\mu$ m surface layer of CL20ES stainless steel after annealing (sample D) were approximately 23% and 10%, respectively (Table 3). The ferritic-to-austenitic phase ratio determined by CEMS was 32:56 (Table 6), which corresponds to a ferritic phase content of about 36%. This result is in accordance with the Schaeffler diagram for stainless steels (Figure 17). Austenitic stainless steel is transformed in a 0.3  $\mu$ m surface layer into duplex stainless steel by annealing at 550 °C. This transformation occurs in a thin surface layer, which is allowed to observe CEMS, but is either not visible or poorly observable by other methods. Oxidation processes and phase transformations observed by Mössbauer spectroscopy were partially confirmed by XRD. However, CXMS and XRD, unlike CEMS, provide information from depths 10–100 times greater than CEMS. Conversion electron Mössbauer spectroscopy is a unique method used to determine the phase composition of thin surface layers, which may be important for the additional nanotechnological surface treatment of steel parts.



**Figure 17.** Schaeffler diagram of stainless steels (adapted from [28]), sample C, and sample D.

**Author Contributions:** Conceptualization, M.M. and T.I. (Tatiana Ivanova); data curation, M.M., T.I. (Tomáš Ingr), and Tatiana Ivanova.; formal analysis, M.M., T.I. (Tatiana Ivanova) and D.S.; sample preparation, H.D. and A.S.; methodology, M.M., D.S., T.I. (Tomáš Ingr), and T.I. (Tatiana Ivanova); project administration, M.M.; resources, M.M.; validation, D.S., M.M., T.I. (Tomáš Ingr) and T.I. (Tatiana Ivanova); writing—original draft, T.I. (Tatiana Ivanova) and M.M.; writing—review and editing, T.I. (Tomáš Ingr), D.S., A.S. and H.D. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was funded by an internal IGA grant of Palacký University (IGA\_PrF\_2021\_003) and the Czech Ministry of Education, Youth and Sports, grant number CZ.02.1.01/0.0/0.0/17\_049/0008408.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** Publicly available datasets were analyzed in this study. This data can be found here: <https://uloz.to/tam/ae5ee52-6ae6-4c02-9166-4e648f2c816c>.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

## References

1. Alkahari, M.R.; Furumoto, T.; Ueda, T.; Hosokava, A.; Tanaka, R.; Aziz, M.S.A. Thermal conductivity of metal powder and consolidated material fabricated via selective laser melting. *Key Eng. Mater.* **2012**, *523–524*, 244–249. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.523-524.244>.
2. Kruth, J.P.; Froyen, L.; Van Vaerenbergh, J.; Mercelis, P.; Rombouts, M.; Lauwers, B. Selective laser melting of iron-based powder. *J. Mater. Process. Technol.* **2004**, *149*, 616–622. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2003.11.051>.
3. Yadroitsev, I.; Smurov, I. Surface Morphology in selective laser melting of metal powders. *Phys. Procedia* **2011**, *12*, 264–270. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.03.034>.
4. Murr, L.E.; Gaytan, S.M.; Ramirez, D.A.; Martinez, E.; Hernandez, J.; Amato, K.N.; Shindo, P.W.; Medina, F.R.; Wicker, R.B. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies. *J. Mater. Sci. Technol.* **2012**, *28*, 1–14. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60016-4](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60016-4).
5. Gunasekaran, J.; Sevel, P.; Solomon, I.J. Metallic materials fabrication by selective laser melting: A review. *Mater. Today Proc.* **2021**, *37*, 252–256. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.162>.
6. Laskin, A.; Faidel, D.; Laskin, V. Optics to control thermal effects in selective laser melting. In *Laser 3D Manufacturing V*; SPIE: San Francisco, CA, USA, 2018; Volume 10523. <https://doi.org/10.1117/12.2289683>.
7. Thombansen, U.; Gatej, A.; Pereira, M. Process observation in fiber laser-based selective laser melting. *Opt. Eng.* **2015**, *54*, 011008. <https://doi.org/10.1117/1.OE.54.1.011008>.
8. West, C.; Wang, X. Modeling of selective laser sintering/selective laser melting. *Proceeding SPIE* **2017**, *10095*, 6. <https://doi.org/10.1011/12.2256539>.
9. Principi, G. The Mössbauer Effect: A Romantic Scientific Page. *Metals* **2020**, *10*, 992. <https://doi.org/10.3390/met10080992>.
10. Mashlan, M.; Linderhof, F.; Davidova, M.; Kubickova, H.; Zemtsova, E. Changes of phase composition of maraging steel 1.2709 during selective laser melting. *Hyperfine Interact.* **2019**, *241*, 11. <https://doi.org/10.1007/s10751-019-1665-9>.
11. Tyczynski, P.; Siemiatkowski, Z.; Bak, P.; Warzocha, K.; Rucki, M.; Szumiata, T. Performance of Maraging Steel Sleeves Produced by SLM with Subsequent Age Hardening. *Materials* **2020**, *13*, 3408. <https://doi.org/10.3390/ma13153408>.
12. Gainov, R.R.; Faidel, D.; Behr, W.; Natour, G.; Pauly, F.; Willms, H.; Vagizov, F.G. Investigation of LPBF A800H steel parts using Computed Tomography and Mössbauer spectroscopy. *Addit. Manuf.* **2020**, *32*, 101035. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101035>.
13. Linderhof, F.; Mashlan, M.; Doláková, H.; Ingr, T.; Ivanova, T. Surface Micromorphology and Structure of Stainless and Maraging Steel Obtained via Selective Laser Melting: A Mössbauer Spectroscopy Study. *Metals* **2021**, *11*, 1028. <https://doi.org/10.3390/met11071028>.
14. Garbucicchio, M.; Palombarini, G. Surface structures produced in 1C-1.5Cr and 0.38C-Ni-Cr-Mo steels by high-power CO2 laser processing. *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 75–82. <https://doi.org/10.1007/BF01144702>.
15. Afanasieva, L.E.; Ratkevich, G.V.; Ivanova, A.I.; Novoselova, M.V.; Zorenko, D.A. On the Surface Micromorphology and Structure of Stainless Steel Obtained via Selective Laser Melting. *J. Surf. Investig. X-Ray Synchrotron Neutron Tech.* **2018**, *12*, 1082–1087. <https://doi.org/10.1134/S1027451018050385>.
16. Kale, A.B.; Kim, B.K.; Kim, D.I.; Castle, E.G.; Reece, M.; Choi, S.H. An investigation of the corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by SLM and SPS techniques. *Mater. Charact.* **2020**, *163*, 110204. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110204>.
17. Pechousek, J.; Mashlan, M. Mössbauer spectrometer as a virtual instrument in the PXI/Compact PCI modular system. *Czech. J. Phys.* **2005**, *55*, 853–863. <https://doi.org/10.1007/s10582-005-0087-x>.
18. Kholmetskii, A.L.; Misevich, O.V.; Mashlan, M.; Chudakov, V.A.; Anashkevich, A.F.; Gurachevskii, V.L. Air scintillation detector for conversion electrons Mössbauer spectroscopy (CEMS). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **1997**, *129*, 110–116. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00161-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00161-4).
19. Klencsár, Z.; Kuzmann, E.; Vértes, A. User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Arctic.* **1996**, *210*, 105–118. <https://doi.org/10.1007/BF02055410>.
20. Klencsár, Z.; Kuzmann, E.; Vértes, A. User-Friendly Program for Multifold Evaluation of Mössbauer Spectra. *Hyperfine Interact.* **1998**, *112*, 269–274. <https://doi.org/10.1023/A:1010866928491>.
21. Peckner, D.; Bernstein, I.M. *Handbook of Stainless Steels*, McGraw Hill: New York, NY, USA, 1977.
22. Lacombe, P.; Baroux, B.; Beranger, G. *Stainless Steels*; Les Edition de Physique: Les Ulis, France, 1993.
23. Lippold, J.C.; Kotecki, D.J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2005.
24. Castaing, R. Application des Sondes Electronique a Une Methode D'Analyse Ponctuelle Chimique et Cristallographique. Ph.D. Thesis, University of Paris, Paris, France, 1952.

25. Cook, D.C. Strain induced martensite formation in stainless steel *Metall. Mater. Trans. A* **1987**, *18*, 201–210. <https://doi.org/10.1007/BF02825701>.
26. Shabashov, V.A.; Gavrilov, N.V.; Kozlov, K.A.; Makarov, A.V.; Titova, S.G.; Voronin, V.I. Structure of the Surface Layers of Metastable Austenitic Stainless Steel Nitriden in Electron Beam Plasma. *Phys. Met. Metallogr.* **2018**, *119*, 755–763.
27. Machala, L.; Tuček, J.; Zbořil, R. Polymorphous Transformations of Nanometric Iron(III) Oxide: A Review. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3255–3272. <https://doi.org/10.1021/cm200397g>.
28. Boniardi, M.; Casaroli, A. *Stainless Steels*; Gruppo Lucefin: Esine, Italy, 2014.
29. Kraus, G. *Steels Processing, Structure, and Performance*, 2nd ed.; ASM International, Materials Park: Russell Township, OH, USA, 2015; 705 p.
30. Schaeffler, A. Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metal. *Metal Prog.* **1949**, *56*, 680.



## **Příloha 2. Článek – Phase Changes in the Surface Layer of Stainless Steel Annealed at a Temperature of 550 °C**

Tento článek byl sepsán autorkou diplomové práce za pomoci prof. RNDr. Miroslava Mašláňe, CSc., a MSc. Tatiany Ivanovy.

## Article

# Phase Changes in the Surface Layer of Stainless Steel Annealed at a Temperature of 550 °C

Anna Sedláčková<sup>1,\*</sup>, Tatiana Ivanova<sup>1</sup>, Miroslav Mashlan<sup>1,\*</sup> and Hana Doláková<sup>2</sup><sup>1</sup> Faculty of Science, Palacký University, 17. Listopadu 1192/12, 77900 Olomouc, Czech Republic<sup>2</sup> Science and Technology Park, Palacký University, Šlechtitelů 21, 78371 Olomouc, Czech Republic

\* Correspondence: anna.sedlackova02@upol.cz (A.S.); miroslav.maslan@upol.cz (M.M.)

**Abstract:** Stainless steels have the advantage of forming a protective surface layer to prevent corrosion. This layer results from phase and structural changes on the steel surface. Stainless steel samples (1.4404, 316L), whose alloying elements include Cr, Ni, Mo, and Mn, were subjected to the study of the surface layer. Prism-shaped samples (25 × 25 × 3) mm<sup>3</sup> were made from CL20ES stainless steel powder, using selective laser melting. After sandblasting with corundum powder and annealing at 550 °C for different periods of time (2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 h), samples were studied by conversion X-ray Mössbauer spectroscopy (CXMS), conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD). The main topics of the research were surface morphology and elemental and phase composition. The annealing of stainless steel samples resulted in a new surface layer comprising leaf-shaped crystals made of chromium oxide. The crystals grew, and their number increased as annealing time was extended. The amount of chromium increased in the surface layer at the expense of iron and nickel, and the longer the annealing time was set, the more chromium was observed in the surface layer. Iron compounds (BCC iron, mixed Fe–Cr oxide) were found in the surface layer, in addition to chromium oxide. BCC iron appeared only after annealing for at least 4 h, which is the initial time of austenitic–ferritic transformation. Mixed Fe–Cr oxide was observed in all annealed samples. All phase changes were observed in the surface layer at approximately 0.6 μm depth.

**Keywords:** selective laser melting; stainless steel (1.4404); austenitic phase; ferritic phase; Mössbauer spectroscopy; scanning electron microscope; powder X-ray diffraction; energy-dispersive X-ray spectroscopy



**Citation:** Sedláčková, A.; Ivanova, T.; Mashlan, M.; Doláková, H. Phase Changes in the Surface Layer of Stainless Steel Annealed at a Temperature of 550 °C. *Materials* **2022**, *15*, 8871. <https://doi.org/10.3390/ma15248871>

Academic Editor: Giulio Marchese

Received: 2 November 2022

Accepted: 8 December 2022

Published: 12 December 2022

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Most high-temperature alloys, such as stainless steel, have a protective layer on their surface made of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> due to the high affinity of chromium for oxygen. Obtaining a continuous and well-protecting layer of chromium oxide is limited by at least a 20% chromium amount [1]. In [1], the authors studied different steels, including 316L stainless steel. In this research, the oxidation of 316L steel samples was carried out in air at 900 °C in 20-h cycles. As a result of X-ray diffraction (XRD) measurements, they found different oxides, such as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Fe<sub>0.6</sub>Cr<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. However, these samples were made by compacting them at a high pressure and then sintering in a vacuum furnace. Other studies, such as [2,3], discuss laser-melted samples. When laser-melted 316L stainless steel is annealed for a longer period at high temperatures, it relieves residual stresses, but it can also cause recrystallization, grain growth, and “austenite–ferrite” phase transformation [2]. Research on the effects of annealing 316L steel was also carried out at other temperatures and in different atmospheres, for example, in [3–5]. In [2], the authors observed a phase transformation of austenite to ferrite when annealing in an argon atmosphere at temperatures higher than 1100 °C. However, this change was not observed in [3], even though the annealing conditions were identical, which the authors explain by the cooling

rate. On the other hand, in [4], the austenite–ferrite phase transformation was already observed at temperatures at approximately 400 °C, with a comparable annealing time. However, the authors do not mention in what atmosphere the annealing was carried out. Other publications discuss the dependence of the austenite–ferrite phase transformation on the Cr/Ni ratio [6–9] and the existence of dislocations created during the selective laser melting (SLM) process [10,11]. In most publications, the phase transformation is observed by XRD [1–5] or metallographic analysis [1–3]. Structural and phase transformations of a stainless steel powder for SLM were studied in [12]. In [13–15], the effect of annealing on the microstructure (metallographic analysis) and mechanical behaviors of parts made of 316L steel by the SLM was investigated. In [5], Mössbauer spectroscopy was used to study phase changes in iron-containing steels.

At the same time, Mössbauer spectroscopy [16] is an excellent non-destructive method for studying the structure and phase composition of iron-containing alloys and steels. The scattering geometry of the implementation of measurements using the detection of secondary X-ray radiation and conversion electrons allows for the bulk and surface of the samples to be studied, respectively. Mössbauer spectroscopy, similar to X-ray diffraction, does not require additional treatment of the samples; therefore, by using the conversion electron Mössbauer spectroscopy method, we study the surface of the samples without being affected by any post-processing treatments.

This work aims to study morphology and phase changes in the surface layer of stainless steel (316L) samples made by selective laser melting (SLM) from CL20ES stainless steel powder and annealed at 550 °C for different time periods. For the surface morphology study, scanning electron microscopy (SEM) was used. Phase change research involved X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS), and conversion X-ray Mössbauer spectroscopy (CXMS).

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Sample Preparation

Prism-shaped samples ( $25 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$ ) from CL20ES steel powder (chemical composition in Table 1) were manufactured using selective laser melting (Concept Laser M2-cusing system, GE Additive, Cincinnati, OH, USA). Yb:YAG diode-pumped fiber optical laser (wavelength of 1070 nm) with 200 W power was used for selective laser melting. The samples were sandblasted (corundum powder) after SLM manufacturing.

**Table 1.** Chemical composition of CL20ES steel powder (material data Concept Laser GmbH).

Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
Bal	≤0.030	0–1.0	0–2.0	≤0.045	≤0.030	16.5–18.5	2.0–2.5	10.0–13.0

The samples were annealed in a laboratory furnace (LE05/11, LAC, Zidlochovice, Czech Republic) at a temperature of 550 °C in air. The samples were placed in the furnace at room temperature; the heating time to 550 °C was 1 h. The annealing lasted for 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 h; after the annealing time, samples spontaneously cooled to room temperature in the furnace.

### 2.2. Mössbauer Spectroscopy

The backscattering  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra were accumulated by a Mössbauer spectrometer operating in constant acceleration mode and equipped with a  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  source and MS96 Mössbauer spectrometer software [17] at room temperature. Spectra were recorded on 512 channels. A proportional gas detector registering 6.4 keV X-rays was used to accumulate conversion X-ray Mössbauer spectra (CXMS). Conversion electron Mössbauer spectra (CEMS) were acquired with an air scintillation detector [18]. The least squares fit of the lines using the MossWinn 4.0 software program [19,20] performed the calculation and

evaluation of the Mössbauer spectra. The isomer shift values referred to the centroid of the spectrum recorded from an  $\alpha$ -Fe foil (thickness 30  $\mu\text{m}$ ) at room temperature.

### 2.3. X-ray Diffraction

X-ray measurements were carried out on an X-ray diffractometer Bruker Advance D8 (Bruker, Billerica, MA, USA). The unit is equipped with a Co  $K_{\alpha}$  X-ray tube and LYNXEYE position sensitive detector. Measurements were performed with Bragg–Brentano parafocusing geometry. The measurements were conducted at 35 kV for X-ray tube voltage and 40 mA for X-ray tube current. Experiments were performed with the step size  $0.03^{\circ}$ . The instrument was equipped with a 0.6 mm divergence slit and  $2.5^{\circ}$  axial Soller slits for the primary beam path and 20  $\mu\text{m}$  Fe  $K_{\beta}$  filter and  $2.5^{\circ}$  axial Soller slits for the secondary beam path.

### 2.4. Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

The VEGA3 LMU (TESCAN, Brno, Czech Republic) scanning electron microscope was chosen to study the surface morphology and elemental composition using energy-dispersive X-ray spectroscopy. The electron source in this microscope is the  $\text{LaB}_6$  cathode. The microscope includes two detectors: a secondary electron detector of the Everhart–Thornley type (TESCAN, Brno, Czech Republic) and an XFlash silicon drift detector 410-M (Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany).

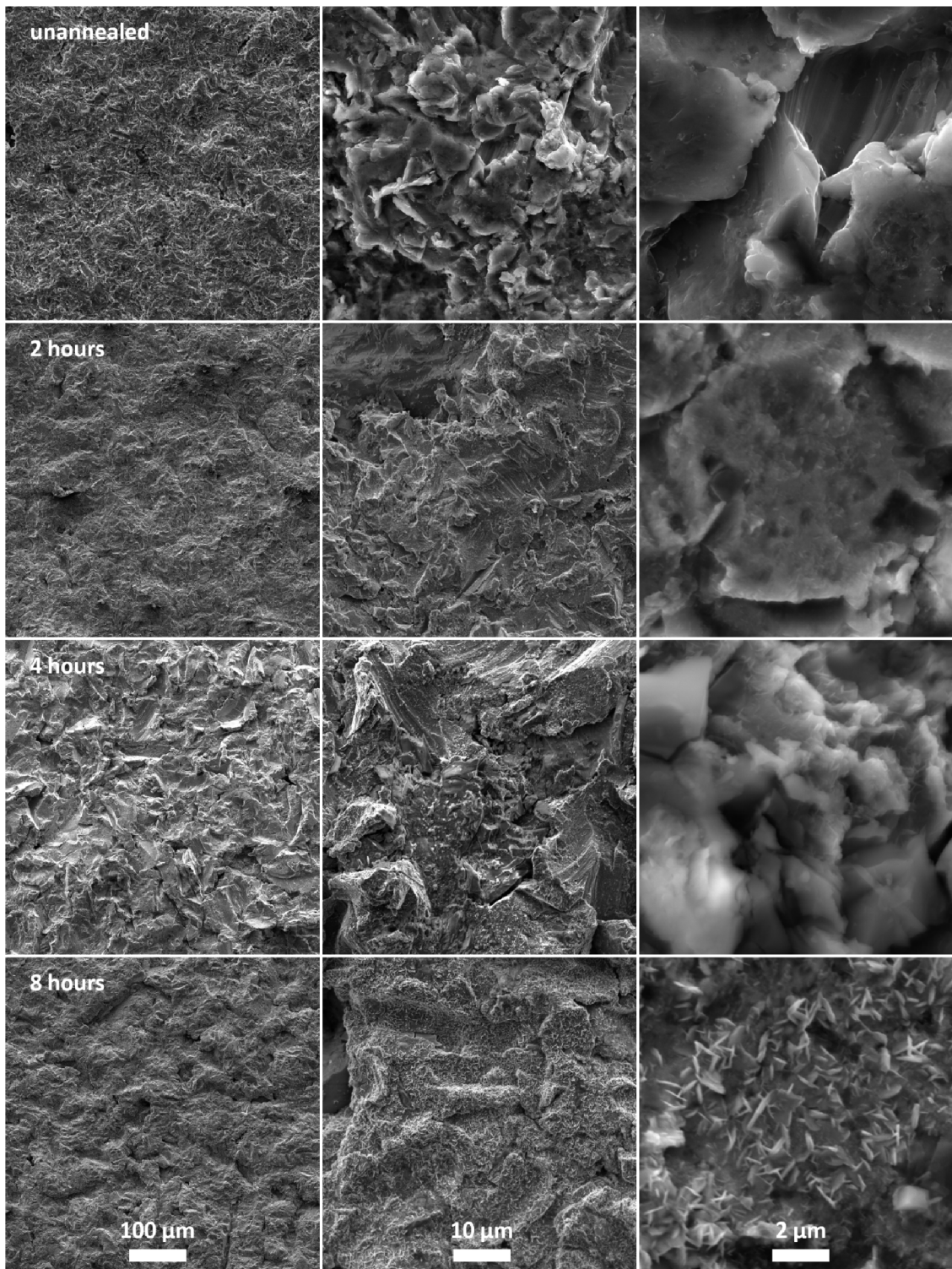
## 3. Results

### 3.1. Scanning Electron Microscopy

Figure 1 shows electron microscope images. Magnifications of  $1000\times$ ,  $10,000\times$ , and  $50,000\times$  were selected for all images. Figure 1 (top) shows images of an unannealed sample and surface morphology of a steel part manufactured by SLM and sandblasted with corundum powder. No original particles remained on the surface due to sandblasting, as discussed in [5]. However, the surface was still not smooth but showed some roughness. The following images show the surface of the annealed samples. SEM images show that leaf-shaped crystals formed on the surface due to annealing. The shape of these crystals can be described as prisms with two dimensions much larger than the last dimension. As the annealing time increased, the number and size of these formations increased, but they kept their original shape. The increasing number of crystals can be seen on images with  $10,000\times$  magnification (Figure 1 middle). The leaf shape of these formations was evident at the highest magnification (Figure 1 right).

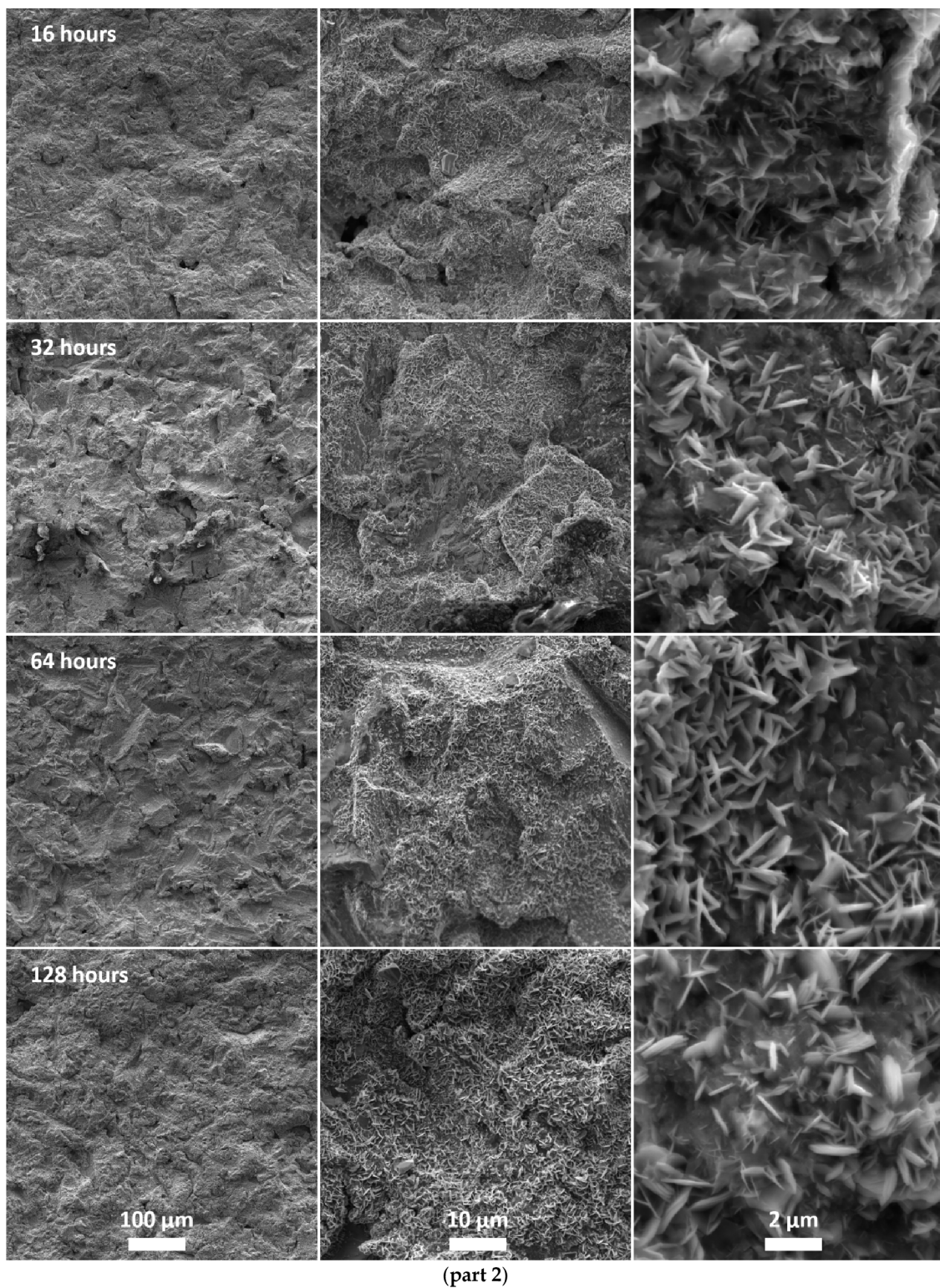
### 3.2. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

EDS was used to determine the elemental composition of the surface layers of samples, including in-depth analysis. The elemental composition was monitored to observe the surface diffusion of the elements due to annealing. The acceleration voltages were 11, 13, 15, 20, 25, and 30 kV, which, according to Castaing's formula [21], allows for obtaining information from depths of 0.3, 0.5, 0.7, 1.3, 1.9, and 2.6  $\mu\text{m}$ , respectively. The results of the in-depth analysis are demonstrated in Figure 2. The amount of chromium increased with the expense of iron and nickel. The other elements (Mn and Mo) kept the original amount regardless of voltage. The amount of chromium increased depending on the acceleration voltage and annealing time. With increasing annealing time, the Cr/Fe ratio gradually increased in the surface layer by approximately 1  $\mu\text{m}$ . The amount of elements in Figure 2 are in normalized wt% (100% corresponds to the sum of Fe, Cr, Ni, Mn, Mo). The inhomogeneity of the surface was shown by SEM images (Figure 1), and therefore, an EDS analysis was performed at selected points (Figure 3).



(part 1)

Figure 1. Cont.



**Figure 1.** Scanning electron microscopy images at  $1000\times$  (left),  $10,000\times$  (middle) and  $50,000\times$  (right) magnification: **part 1**—unannealed sample and samples annealed for 2, 4 and 8 h; **part 2**—samples annealed for 16, 32, 64 and 128 h.

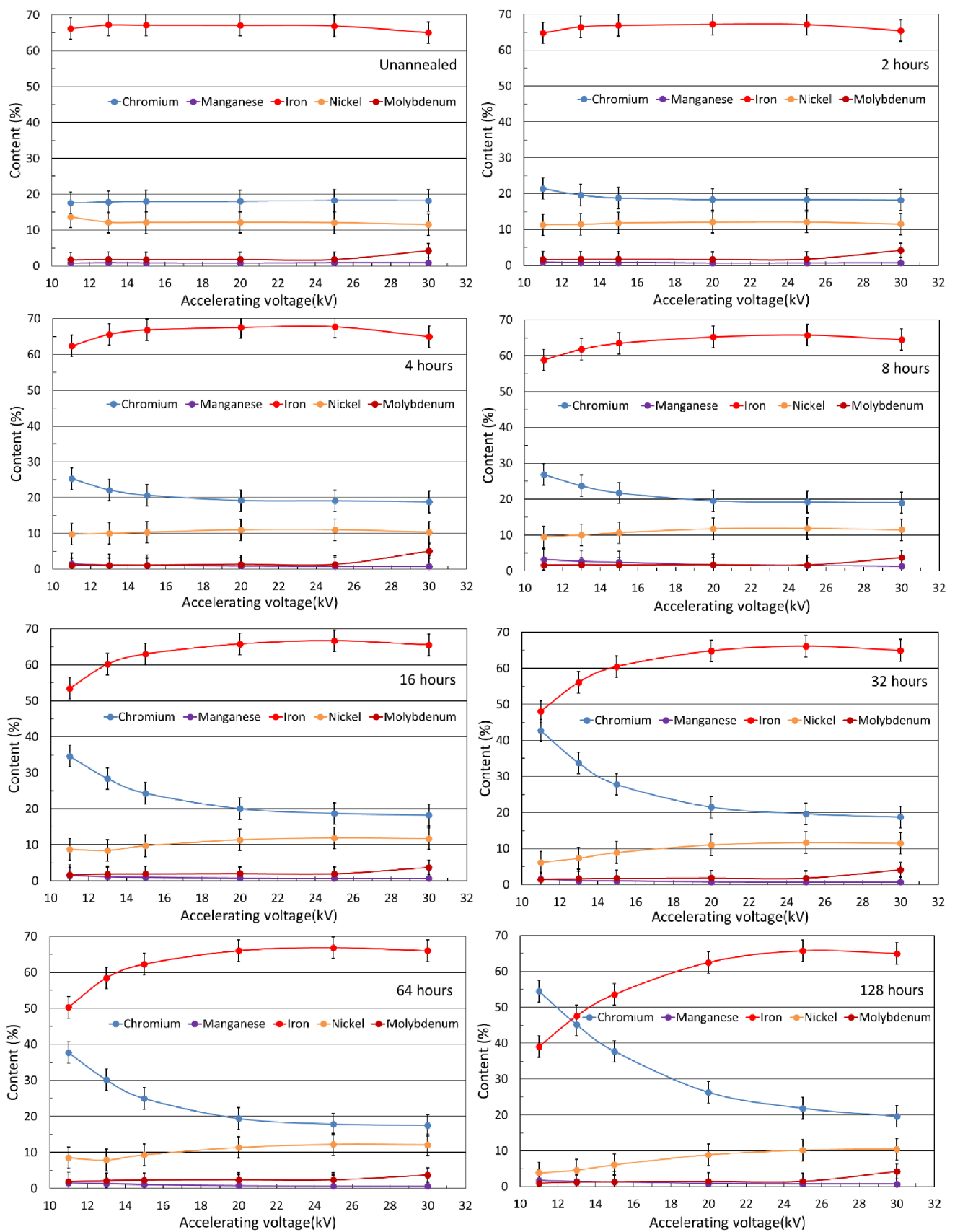
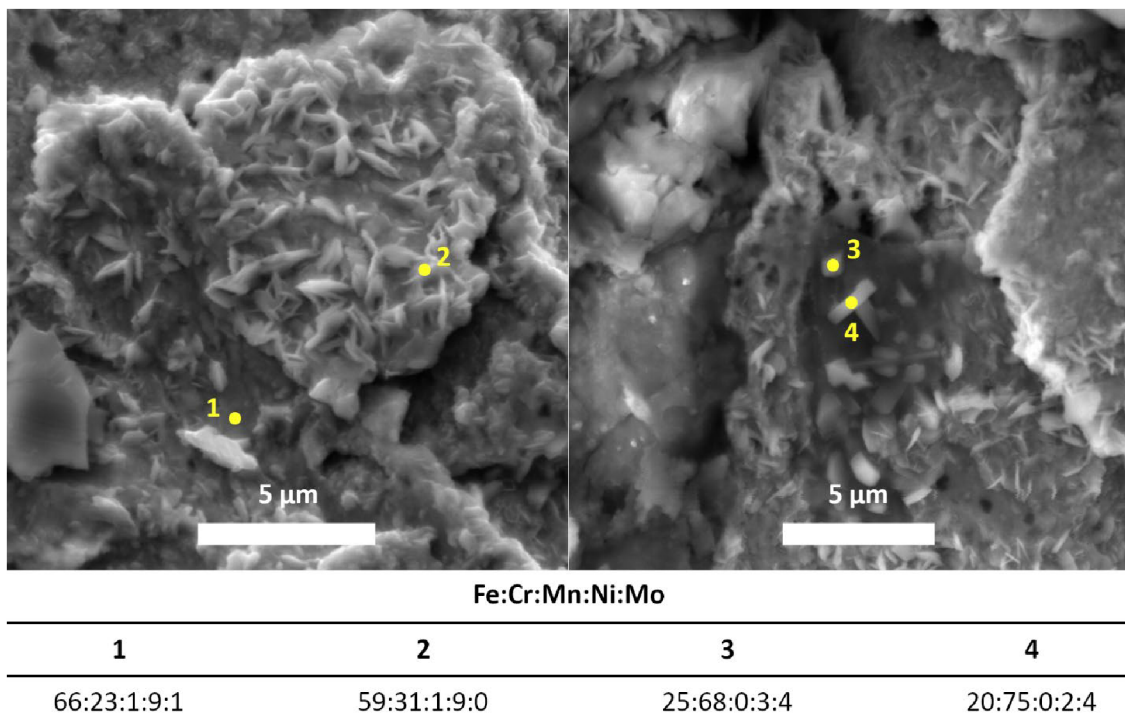


Figure 2. In-depth elemental analysis of selected samples by energy-dispersive X-ray spectroscopy.



**Figure 3.** Elemental analysis at selected points of the sample annealed for 32 h at an accelerating voltage of 15 kV.

We should see a minimum in the amounts, for example, chromium, because the amount diffused to the surface should be missing in depth. This cannot be seen in Figure 2, which was caused by measuring at different depths. When the samples were measured at 11 kV, information was gained from 0.3  $\mu\text{m}$  depth; when they were measured at 13 kV, the result was an average of information from 0.3  $\mu\text{m}$  and other 0.2  $\mu\text{m}$  under the first depth. Thus, when it comes to depth, where there is less chromium than in the original steel, we cannot see it, because it is only the average information. This also means that the thickness of the surface layer is much smaller than 1  $\mu\text{m}$ .

Figure 3 shows two SEM images representing the sample's surface annealed for 32 h. At an accelerating voltage of 15 kV, corresponding to a depth of 0.7  $\mu\text{m}$ , elemental analysis was carried out at four points on the sample's surface. These points are marked in yellow in the figure. The figure also shows the normalized percentages (wt% with an uncertainty of 3 wt%) of five selected elements occurring in the original steel in at least 1% quantity.

The measurement at point 1 corresponds to an almost empty surface without particles, while point 2 represents the elemental composition of the crystal on the surface. In this case, the amount of iron has decreased at the expense of chromium. This would mean that the crystals on the sample's surface are mainly chromic. This supposition is confirmed by measuring at two other points, points 3 and 4. At these two points, there are large crystals, which means that when measuring with the same voltage, i.e., at the same depth, mainly the elemental composition of the crystals is measured. On the contrary, at point 2, the surface underneath the crystal is partly measured. Due to EDS measurements, it is apparent that crystals contain mainly chromium. The annealing was performed in air, which leads to an assumption that these crystals are made of chromium oxide.

### 3.3. Mössbauer Spectroscopy

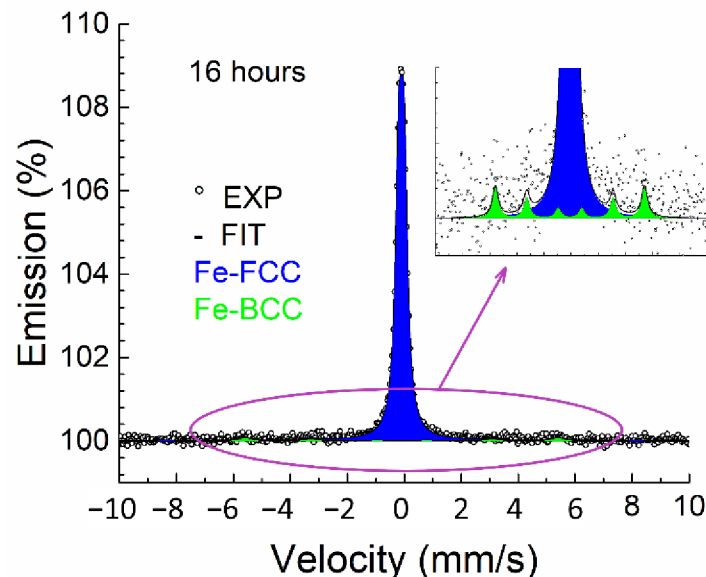
Mössbauer spectra were accumulated by CEMS and CXMS. The reason for measuring with both methods was the possibility of comparing information obtained from different depths since the penetration depth of electrons is approximately 0.3  $\mu\text{m}$  (CEMS), while X-rays penetrate up to a depth of 10  $\mu\text{m}$  (CXMS).



### 3.3.1. Conversion X-ray Mössbauer Spectroscopy

The CXMS spectra of all samples were practically the same and consisted of the broad line of FCC austenite. The accumulation time of one spectrum was usually approximately 40 h ( $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  activity approx. 5 mCi). These spectra were fitted with a doublet with minor quadrupole splitting. This model corresponds to iron atoms arranged in an FCC lattice, with the presence of alloying elements responsible for the existence of quadrupole splitting [22]. Only the sample spectrum annealed for 16 h was accumulated for 430 h. In this case, a very weak sextet (BCC ferrite) appeared in the spectrum, corresponding to iron atoms in the BCC crystal lattice. Spectrum of this sample can be seen in Figure 4. The sextet comprised only 5% of the spectrum (Figure 4 detail). A summary of the Mössbauer parameters is shown in Table 2; all spectra are in Figure 5.

The size of the Mössbauer effect was also investigated. As annealing time increased, a smaller effect was observed (Figure 6). The effect was calculated as the maximum of fit. This decreasing tendency is caused by the depth growth of the surface layer without iron blocking the  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer effect.



**Figure 4.** Conversion X-ray Mössbauer spectra of sample annealed at 550 °C for 16 h (measured for 430 h).

**Table 2.** Conversion X-ray Mössbauer spectroscopy parameters of all samples (IS, isomer shift; QS, quadrupole splitting; FWHM, full width at half maximum; B, hyperfine magnetic field; A, spectrum area).

Time (Hour)	Phase	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	B (T)	A (%)
Unannealed	FCC austenite	$-0.10 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.01$	$0.29 \pm 0.01$	-	100
2	FCC austenite	$-0.08 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$	-	100
4	FCC austenite	$-0.12 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$	-	100
8	FCC austenite	$-0.10 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$	-	100
16	FCC austenite	$-0.10 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$	-	$95 \pm 2$
	BCC ferrite	$-0.09 \pm 0.05$	-	$0.52 \pm 0.20$	$34.2 \pm 0.5$	$5 \pm 2$
32	FCC austenite	$-0.10 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.01$	$0.29 \pm 0.01$	-	100
64	FCC austenite	$-0.07 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.01$	$0.29 \pm 0.01$	-	100
128	FCC austenite	$-0.10 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$	-	100

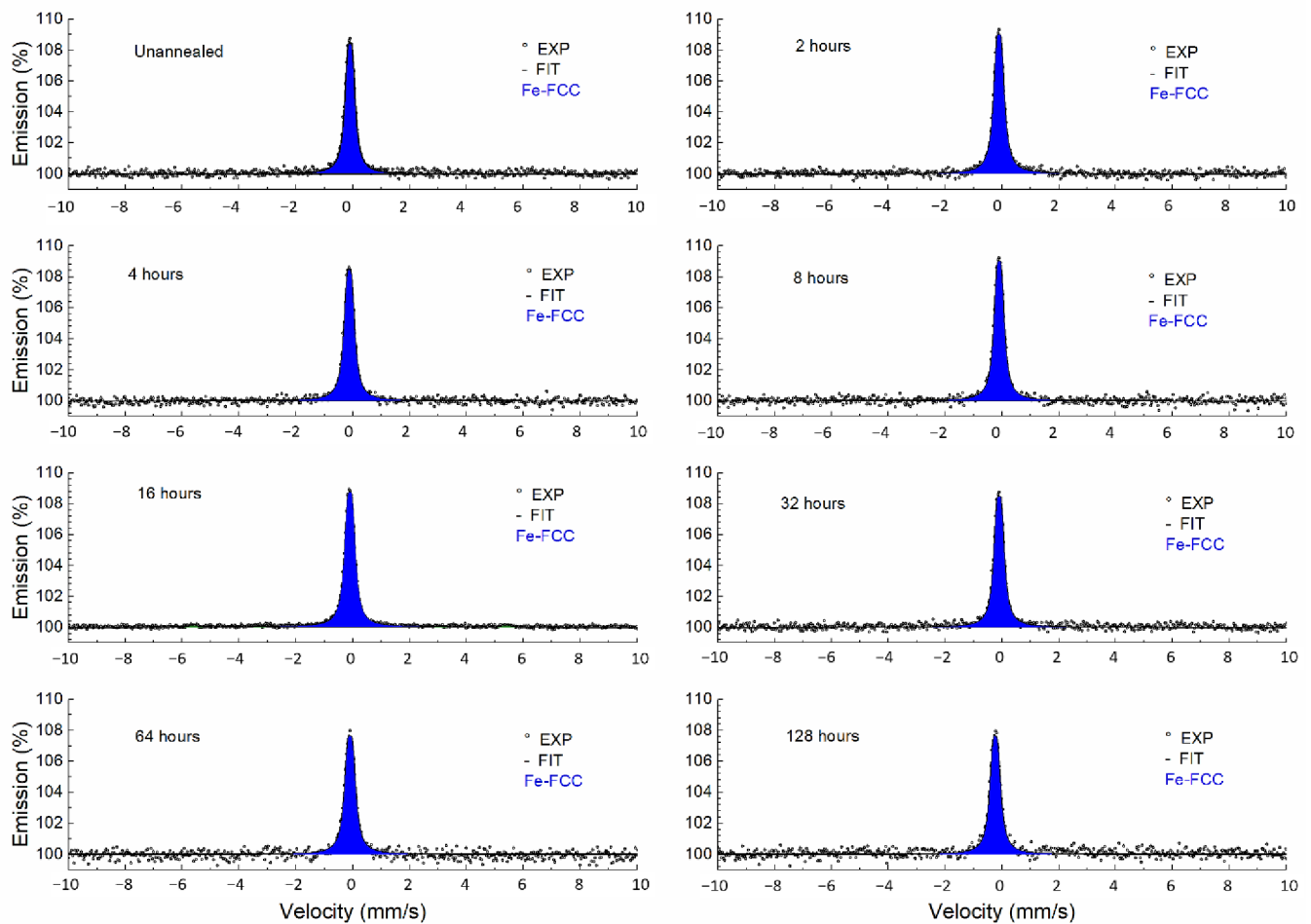


Figure 5. Conversion X-ray Mössbauer spectra of annealed samples.

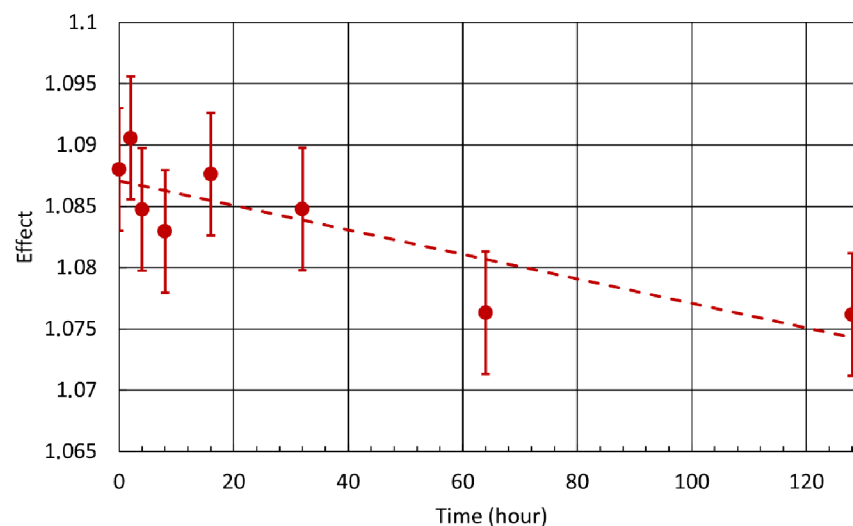
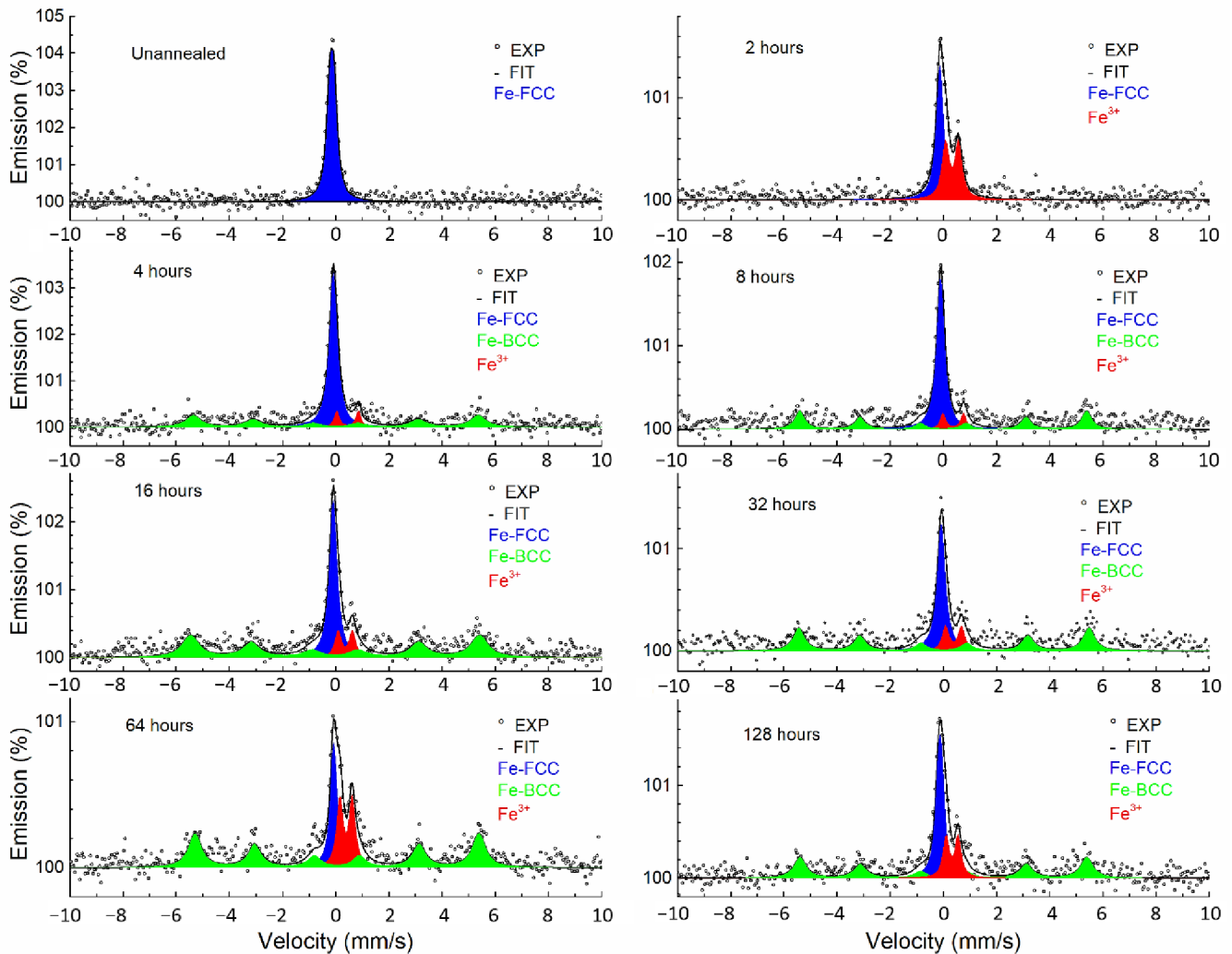


Figure 6. Effect in conversion X-ray Mössbauer spectroscopy in samples annealed at 550 °C.

### 3.3.2. Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy

The CEMS spectra (Figure 7) of the annealed samples differed from the CXMS spectra. CEMS spectra contained a broad line corresponding to FCC austenite in all cases. Moreover, the CEMS spectra also contained a doublet, corresponding to trivalent iron per the value of the isomer shift. A sextet corresponding to BCC ferrite appeared after annealing for more

than 4 h. The Mössbauer parameters of the spectra are listed in Table 3. When fitting with the MOSSWIN program, the parameters of the  $\text{Fe}^{3+}$  doublet were fixed for samples with a low  $\text{Fe}^{3+}$  doublet content. The fixed parameter values were from the CEMS spectrum of the sample annealed at 1000 °C for 2 h, which contained only the  $\text{Fe}^{3+}$  doublet.



**Figure 7.** Conversion electron Mössbauer spectra of annealed samples.

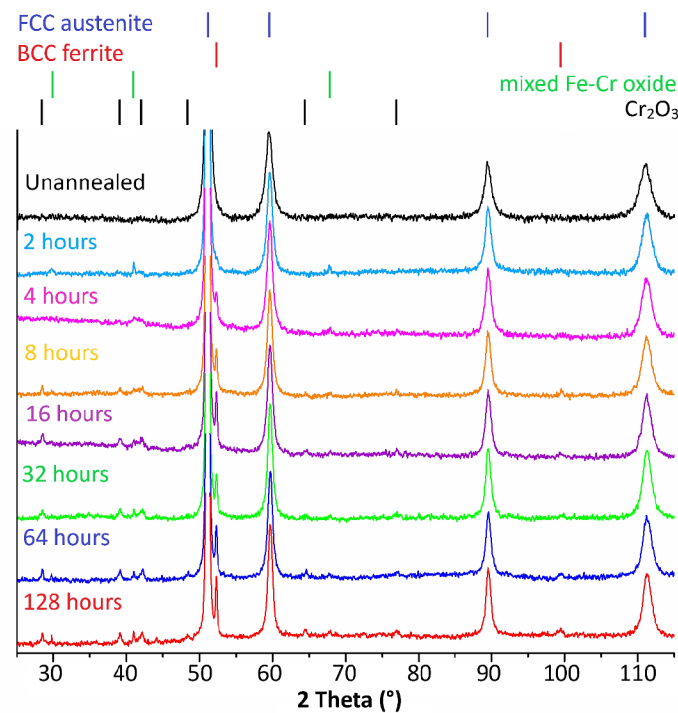
### 3.4. X-ray Diffraction

Figure 8 shows the results of X-ray measurements. The austenitic iron phase (FCC phase) was present in all X-ray patterns. With an annealing time of  $\geq 4$  h, there was an iron ferritic phase (BCC phase). All annealed samples were characterized by mixed Fe–Cr oxide in the phase composition. With an increasing annealing time ( $\geq 8$  h), chromium oxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  appeared on the surface of the samples.

**Table 3.** Conversion electron Mössbauer spectroscopy parameters of all samples (IS, isomer shift; QS, quadrupole splitting, FWHM, full width at half maximum; B, hyperfine magnetic field; A, spectrum area).

Time (Hour)	Phase	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	B (T)	A (%)
Unannealed	FCC austenite	$-0.12 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.01$	-	100
2	FCC austenite	$-0.13 \pm 0.01$	$0.10 \pm 0.03$	$0.28 \pm 0.03$	-	$54 \pm 2$
	Fe <sup>3+</sup> doublet	$0.33 \pm 0.01$	$0.49 \pm 0.02$	$0.33 \pm 0.03$	-	$46 \pm 2$
4	FCC austenite	$-0.09 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.01$	0.28 *	-	$54 \pm 2$
	BCC ferrite	$0.03 \pm 0.03$	-	$0.79 \pm 0.09$	$33.1 \pm 0.5$	$40 \pm 2$
	Fe <sup>3+</sup> doublet	0.36 *	0.52 *	0.28 *	-	$6 \pm 2$
8	FCC austenite	$-0.09 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$	0.28 *	-	$57 \pm 2$
	BCC ferrite	$0.01 \pm 0.02$	-	$0.42 \pm 0.06$	$33.6 \pm 0.5$	$36 \pm 2$
	Fe <sup>3+</sup> doublet	0.36 *	0.52 *	0.28 *	-	$7 \pm 2$
16	FCC austenite	$-0.10 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$	0.28 *	-	$37 \pm 2$
	BCC ferrite	$-0.02 \pm 0.03$	-	$0.77 \pm 0.07$	$33.8 \pm 0.5$	$51 \pm 2$
	Fe <sup>3+</sup> doublet	$0.38 \pm 0.02$	$0.51 \pm 0.03$	0.28 *	-	$12 \pm 2$
32	FCC austenite	$-0.09 \pm 0.01$	$0.11 \pm 0.02$	0.28 *	-	$40 \pm 2$
	BCC ferrite	$0.02 \pm 0.02$	-	$0.50 \pm 0.06$	$33.9 \pm 0.5$	$46 \pm 2$
	Fe <sup>3+</sup> doublet	$0.39 \pm 0.02$	$0.57 \pm 0.03$	0.28 *	-	$14 \pm 2$
64	FCC austenite	$-0.08 \pm 0.01$	$0.07 \pm 0.03$	0.28 *	-	$24 \pm 2$
	BCC ferrite	$0.04 \pm 0.02$	-	$0.58 \pm 0.06$	$33.2 \pm 0.5$	$52 \pm 2$
	Fe <sup>3+</sup> doublet	$0.38 \pm 0.01$	$0.48 \pm 0.02$	0.28 *	-	$24 \pm 2$
128	FCC austenite	$-0.10 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.02$	0.28 *	-	$41 \pm 2$
	BCC ferrite	$0.02 \pm 0.02$	-	$0.56 \pm 0.08$	$33.6 \pm 0.5$	$40 \pm 2$
	Fe <sup>3+</sup> doublet	$0.35 \pm 0.02$	$0.46 \pm 0.03$	0.28 *	-	$19 \pm 2$

\* fixed parameter.

**Figure 8.** X-ray diffraction patterns of annealed samples.

#### 4. Discussion

The samples were subjected to several methods to obtain as much information as possible about the structure and composition to compare obtained data and to confirm correctness.

The morphology study confirmed the presence of a new surface layer on all annealed samples. This layer comprised leaf-shaped crystals (Figure 1) containing chromium oxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Figures 3 and 8). The grown crystals had two dimensions much larger than the third dimension. They retained their shape during annealing but changed size as the annealing time increased. The annealing time also affected the number of crystals, which increased with time. The layer was inhomogeneous with a random distribution of crystals.

Elemental analysis showed an increasing chromium tendency with decreasing acceleration voltage (Figure 2), which increased at the expense of iron and nickel. The increased chromium was also seen in the time dependence when the surface layer was richer in chromium for longer annealing times.

Figure 2 (EDS measurements) indicates that at 20 kV, the ratio of elements in the sample stabilized, which means that at this depth (1.3  $\mu\text{m}$ ), the average amounts of elements correspond to the original steel. This depth includes volumes with increased chromium and volumes with reduced chromium. We assume that the actual surface layer corresponds to approximately half of this depth, i.e., approximately 0.6  $\mu\text{m}$ . Interestingly, when 30 kV was applied, the amount of iron decreased slightly, followed by a slight increase in molybdenum. These changes are within the measurement uncertainty, but they were observed this way for all eight samples. However, because this tendency was also observed in the unannealed sample, this fluctuation was considered a measurement error.

An inhomogeneous approx. 0.6  $\mu\text{m}$  surface layer formed by chromium oxide was also manifested in the Mössbauer spectra. CXMS identified a decrease in effect between unannealed and annealed samples (Figure 6). This decrease corresponds to the attenuation of the secondary X-ray radiation by a homogeneous chromium layer with a thickness of approximately 0.1  $\mu\text{m}$ . However, this decrease could also be caused by an inhomogeneous layer of greater thickness, corresponding to the inhomogeneous layer identified with an estimated thickness of 0.6  $\mu\text{m}$ .

Since two methods, namely CEMS and CXMS, were used, it was possible to compare the phase composition of the samples at different depths corresponding to the penetration depth of electrons (0.3  $\mu\text{m}$ ) and X-ray radiation (10  $\mu\text{m}$ ). In the case of the CXMS measurements (Figure 5), the presence of a new phase was not detected; therefore, structural changes did not occur at this depth. On the other hand, in the case of CEMS, new phases appeared.

In samples annealed for  $\geq 4$  h, an austenitic–ferritic transformation took place (Figures 7 and 8). This transformation was previously observed by CEMS [5] and showed austenitic stainless steel in a 0.3  $\mu\text{m}$  surface layer transformed into duplex stainless steel by annealing at 550 °C. In addition to the austenitic–ferritic transformation, an  $\text{Fe}^{3+}$  doublet, which may correspond to iron oxide, or mixed Fe–Cr oxide, was identified in the surface layer by CEMS. XRD showed a mixed Fe–Cr oxide (Figure 8). The appearance of the doublet corresponding to the mixed Fe–Cr oxide proves the absence of an effective magnetic field; otherwise, a six-line split should appear [23]. Consequently, either the resulting product corresponding to the doublet in the Mössbauer spectroscopy has no magnetic order at room temperature or the product behaves superparamagnetically. It is well known that the critical particle size of the appearance of superparamagnetism of relevant oxidic iron compounds is 6–16 nm [24]. However, relatively narrow diffraction lines of Fe–Cr mixed oxide were identified in the XRD patterns (Figure 8, annealing for two hours). In the case of small particles or their clusters, these lines would be strongly broadened or not visible at all. Therefore, superparamagnetic relaxation is assumed to be negligible. The investigated oxide should be some mixed oxide of iron and chromium, which causes the appearance of only one doublet instead of a sextet [25]. Mixed Fe–Cr oxides are sensitive to non-equilibrium cation distribution, as demonstrated by different annealing procedures [26]. For example, in work [27]  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$  oxides were synthesized for

$0 \leq x \leq 1$  and doublets with IS = 0.33–0.36 mm/s and QS = 0.5–0.7 mm/s were observed in the Mössbauer spectrum. The parameters of the Fe<sup>3+</sup> doublet identified in CEMS are close to the values reported in [27]. Mixed Fe–Cr oxides have been identified in stainless steel oxidation by XRD by other authors, for example, [1,25]. Therefore, we state that the oxidation product of the stainless steel surface we identified is a mixed Fe–Cr oxide.

## 5. Conclusions

The effect of temperature on the surface layer of stainless steel samples was studied. Annealing was carried out in air at a temperature of 550 °C during different periods of time. The study of the surface of steel parts proved that annealing resulted in the formation of an inhomogenous surface layer that prevents deep oxidation. The study of surface morphology showed the presence of leaf-shaped crystals of chromium oxide. The number and size of crystals increased with increasing annealing time, but the depth of the highly chromium-enriched surface layer was estimated to be 0.6 µm. Iron oxidized to a mixed Fe–Cr oxide, which was already formed during annealing for 2 h. At annealing times longer than 4 h, transformation of the austenitic to ferritic phase occurred, the degree of which increased with annealing time. All of these new phases were observed at approximately 0.3 µm depth. The occurrence of new phases was confirmed using CEMS, CXMS and XRD methods.

During stainless steel annealing at 550 °C, three transformation processes appeared in the surface layer, the intensity of which varied with time. Although we would not expect iron oxide to occur since stainless steel was annealed, oxidation occurred in a short time to form a mixed Fe–Cr oxide. At the same time, chromium diffused to the surface, and as soon as a certain amount of chromium was reached in the surface layer, chromium oxidation began to dominate. Chromium oxide crystals were formed, the amount of which increased on the surface and prevented deep oxidation. The protective layer of chromium oxide is thus only the next step after the formation of the mixed oxide. At the same time, the austenitic phase transformed into the ferritic phase. As a result, the austenitic iron transformed into a mixed Fe–Cr oxide and ferritic phase, which changed the properties of the stainless steel surface. Formed iron structures and chromium oxide must be taken into consideration for subsequent nanotechnological surface treatment.

**Author Contributions:** Conceptualization, M.M. and A.S.; data curation, M.M., T.I. and A.S.; formal analysis, M.M., T.I. and A.S.; sample preparation, A.S. and H.D.; methodology, M.M., A.S. and T.I.; project administration, M.M.; resources, M.M.; validation, A.S., M.M. and T.I.; writing—original draft, A.S. and M.M.; writing review and editing, A.S., T.I. and H.D. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was funded by an internal IGA grant of Palacký University (IGA\_PrF\_2022\_003) and the Czech Ministry of Education, Youth and Sports, grant number CZ.02.1.01/0.0/0.0/17\_049/0008408.

**Data Availability Statement:** The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

## References

1. Bautista, A.; Velasco, F.; Campos, M.; Rabanal, M.E.; Torralba, J.M. Oxidation Behavior at 900 °C of Austenitic, Ferritic, and Duplex Stainless Steels Manufactured by Powder Metallurgy. *Oxid. Met.* **2003**, *59*, 373–393. [[CrossRef](#)]
2. Saeidi, K.; Gao, X.; Lofaj, F.; Kvetková, L.; Shen, Z.J. Transformation of austenite to duplex austenite-ferrite assembly in annealed stainless steel 316L consolidated by laser melting. *J. Alloys Compd.* **2015**, *633*, 463–469. [[CrossRef](#)]
3. Salman, O.O.; Gammer, C.; Chaubey, A.K.; Eckert, J.; Scudino, S. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of 316L steel synthesized by selective laser melting. *Mater. Sci. Eng. A* **2019**, *748*, 205–212. [[CrossRef](#)]
4. Zhou, Z.; Wang, S.; Li, J.; Li, Y.; Wu, X.; Zhu, Y. Hardening after annealing in nanostructured 316L stainless steel. *Nano Mater. Sci.* **2020**, *2*, 80–82. [[CrossRef](#)]

5. Ivanova, T.; Mashlan, M.; Ingr, T.; Doláková, H.; Sarychev, D.; Sedláčková, A. Mössbauer Spectroscopy for Additive Manufacturing by Selective Laser Melting. *Metals* **2022**, *12*, 551. [[CrossRef](#)]
6. David, S.A.; Vitek, J.M. Correlation between solidification parameters and weld microstructures. *Int. Mater. Rev.* **1989**, *34*, 213–245. [[CrossRef](#)]
7. Elmer, J.W.; Allen, S.M.; Eagar, T.W. Microstructural development during solidification of stainless steel alloys. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **1989**, *20*, 2117–2131. [[CrossRef](#)]
8. Fu, J.W.; Yang, Y.S.; Guo, J.J.; Tong, W.H. Effect of cooling rate on solidification microstructures in AISI 304 stainless steel. *Mater. Sci. Technol.* **2008**, *24*, 941–944. [[CrossRef](#)]
9. Lo, K.H.; Shek, C.H.; Lai, J.K.L. Recent developments in stainless steels. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2009**, *65*, 39–104. [[CrossRef](#)]
10. Shrinivas, V.; Varma, S.K.; Murr, L.E. Deformation-induced martensitic characteristics in 304 and 316 stainless steels during room-temperature rolling. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **1995**, *26*, 661–671. [[CrossRef](#)]
11. Wang, H.S.; Yang, J.R.; Bhadeshia, H.K.D.H. Characterisation of severely deformed austenitic stainless steel wire. *Mater. Sci. Technol.* **2005**, *21*, 1323–1328. [[CrossRef](#)]
12. Barabaszová, K.Č.; Slíva, A.; Kratošová, G.; Holešová, S.; Volodarskaja, A.; Cetinkaya, T.; Brožová, S.; Kozubek, L.; Martynková, G.S. Phase Transformation after Heat Treatment of Cr-Ni Stainless Steel Powder for 3D Printing. *Materials* **2022**, *15*, 5343. [[CrossRef](#)]
13. Zeng, Q.; Gan, K.; Wang, Y. Effect of Heat Treatment on Microstructures and Mechanical Behaviors of 316L Stainless Steels Synthesized by Selective Laser Melting. *J. Mater. Eng. Perform.* **2021**, *30*, 409–422. [[CrossRef](#)]
14. Chao, Q.; Thomas, S.; Birbilis, N.; Cizek, P.; Hodgson, P.D.; Fabijanic, D. The effect of post-processing heat treatment on the microstructure, residual stress and mechanical properties of selective laser melted 316L stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* **2021**, *821*, 141611. [[CrossRef](#)]
15. Lei, J.; Ge, Y.; Liu, T.; Wei, Z. Effects of Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Selective Laser Melting 316L Stainless Steel. *Shock. Vib.* **2021**, *2021*, 6547213. [[CrossRef](#)]
16. Principi, G. The Mössbauer Effect: A Romantic Scientific Page. *Metals* **2020**, *10*, 992. [[CrossRef](#)]
17. Pechousek, J.; Mashlan, M. Mössbauer spectrometer as a virtual instrument in the PXI/Compact PCI modular system. *Czechoslov. J. Phys.* **2005**, *55*, 853–863. [[CrossRef](#)]
18. Kholmetskii, A.L.; Misevich, O.V.; Mashlan, M.; Chudakov, V.A.; Anashkevich, A.F.; Gurachevskii, V.L. Air scintillation detector for conversion electrons Mössbauer spectroscopy (CEMS). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B Beam Interact. Mater. At.* **1997**, *129*, 110–116. [[CrossRef](#)]
19. Klencsár, Z.; Kuzmann, E.; Vértes, A. User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *210*, 105–118. [[CrossRef](#)]
20. Klencsár, Z.; Kuzmann, E.; Vértes, A. User-Friendly Program for Multifold Evaluation of Mössbauer Spectra. *Hyperfine Interact.* **1998**, *112*, 269–274. [[CrossRef](#)]
21. Castaing, R. Application des Sondes Electronique a Une Methode D'Analyse Ponctuelle Chimique et Cristallographique. Ph.D. Thesis, University of Paris, Paris, France, 1952.
22. Cook, D.C. Strain induced martensite formation in stainless steel. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **1987**, *18*, 201–210. [[CrossRef](#)]
23. Lakatos-Varsányi, M.; Meisel, W. Corrosion studies of a chromium steel in imitated seawater. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2002**, *251*, 75–85. [[CrossRef](#)]
24. Bowen, L.H.; De Grave, E.; Vandenkenberghe, R.E. Mössbauer Effect Studies of Magnetic Soils and Sediments. In *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*; Plenum Press: New York, NY, USA, 1993; pp. 115–159. [[CrossRef](#)]
25. Nomura, K.; Yamada, Y.; Tomita, R.; Yajima, T.; Mashlan, M. CEMS study of stainless steel films deposited by pulsed laser ablation of AISI316. *Czech. J. Phys.* **2005**, *55*, 845–852. [[CrossRef](#)]
26. Klinger, R.; Ensling, J.; Jachow, H.; Meisel, W.; Schwab, E.; Gütlich, P.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer studies of  $\alpha\text{-(Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$  compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *150*, 277–283. [[CrossRef](#)]
27. Bhattacharya, A.K.; Hartridge, A.; Mallick, K.K.; Majumdar, C.K.; Das, D.; Chintalapudi, S.N. An X-ray Diffraction and Mössbauer Study of Nanocrystalline  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  Solid Solutions. *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 557–560. [[CrossRef](#)]

### **Příloha 3. Ústní přednes na konferenci ISIAME 2022 – Study of Stainless Steel Surface after Annealing in the Temperature Range 550–1000 °C**

Tento abstrakt patří k ústnímu přednesu na konferenci ISIAME 2022, kde se autorka účastnila prezenčně a přednesla svůj příspěvek v anglickém jazyce.



## STUDY OF STAINLESS STEEL SURFACE AFTER ANNEALING IN THE TEMPERATURE RANGE 550 - 1000 °C

**Anna Sedláčková, Tatiana Ivanova, Radek Fiedler and Miroslav Mashlan**

*Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 12,  
Olomouc, Czech Republic*

*E-mail: anna.sedlackova02@upol.cz*

Conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) and conversion X-ray Mössbauer spectroscopy (CXMS) were used as the main methods to study the surface of specimens made from stainless steel powder (CL20ES) by selective laser melting. Other study methods were X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS). Samples measuring  $25 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$  were prepared on a Concept Laser M2-cusing system (Concept Laser, Germany) by selective laser melting. After 3D printing, the samples were sandblasted with corundum powder. The samples were annealed in a LE 15/11 furnace (LAC, Czech Republic) at temperatures of 550, 700, 800, 900 and 1000 °C for 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 and 32 hours. The CXMS spectra of all samples contained only the narrow doublet of the corresponding austenitic stainless steel (isomer shift; IS = -0.08 mm/s, quadrupole splitting; QS = 0.15 mm/s). These CXMS spectra are identical to the Mössbauer spectra of the starting metal powder (CL20ES) registered in the transmission geometry of the Mössbauer experiment. Changes related to oxidation in the surface layer with a thickness of about 0.3  $\mu\text{m}$  were identified in the CEMS spectra. A doublet with IS = 0.33 mm/s and QS = 0.55 mm/s appears in the CEMS spectra. According to the isomeric shift, this doublet corresponds to  $\text{Fe}^{3+}$ . CEMS spectra did not register on all samples. This is related to the diffusion of alloying elements to the surface of the samples where they oxidize. This process is associated with an affinity of the alloying elements (Cr, Mn) for oxygen that is greater than the affinity of iron for oxygen. A thin surface layer formed by oxides of alloying elements and this layer prevents the penetration of conversion electrons emitted during deexcitation of  $^{57}\text{Fe}$  nuclei. SEM shows a new crystalline layer on the surface of the samples after annealing. At the same time, EDS confirmed an increase in the concentration of alloying elements (Cr and Mn). XRD identified  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_2\text{NiO}_4$  on the surface. Transformation of the austenitic phase to the ferritic phase was observed in samples annealed at 550 °C. In the CEMS spectra, the subspectrum of the ferritic phase appears outside the subspectra of the austenitic phase and the oxide phase. The new ferritic phase (IS = 0.02 mm/s and  $B = 33.5 \text{ T}$ ) was observed only by CEMS. It was not commonly identified in CXMS spectra. Only in the extremely long period (430 hours) of registration of the CXMS spectrum does an indication of this ferritic phase appear. It is clear that the ferritic phase is present only in the surface layer up to about 1  $\mu\text{m}$ . XRD confirmed the formation of a ferritic phase after annealing at 550 °C.

#### **Příloha 4. Poster z konferencí ESAS 2022 & 17th CSSC a ISIAME 2022 – Mössbauer Study of the Stainless Steel Surface after Annealing in the Temperature Range 700–1000 °C**

Tento abstrakt patří k posteru předváděnému na konferencích ISIAME 2022 a ESAS 2022 & 17th CSSC. Autorkou tohoto posteru a přednášející osobou byla MSc. Tatiana Ivanova. Nicméně prezentované vzorky žihala autorka diplomové práce, která rovněž prováděla měření na elektronovém mikroskopu.

## Mössbauer study of the stainless steel surface after annealing in the temperature range 700 - 1000 ° C

**T. Ivanova, M. Mashlan, A. Sedláčková, J. Fiedler**

*Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacky University, 17. listopadu 12, Olomouc, Czech Republic*

*E-mail: tatiana.ivanova01@upol.cz*

Mössbauer conversion electron spectroscopy (CEMS) and secondary conversion X-ray spectroscopy (CXMS) were used as the main method for studying the surface of specimens made from CL20ES steel powder by selective laser melting. Other study methods were X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS).

Samples measuring 25x25x2 mm<sup>3</sup> were prepared on a Concept Laser M2-cusing system (Concept Laser, Germany). After 3D printing, the samples were sandblasted with corundum powder and annealed at 700°C - 1000°C for 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 and 32 hours in air with the step 100°C.

The CXMS spectra (e.g., samples annealed for 0.5 hours in Fig. 1 (left)) of all samples contained only the singlet line of the corresponding austenitic stainless steel. These CXMS spectra are identical to the Mössbauer spectra of the starting metal powder (CL20ES) registered in the transmission geometry of the Mössbauer experiment. Changes related to oxidation in the surface layer with a thickness of about 0.5 µm were identified in the CEMS spectra. These changes were observed, for example, in the CEMS spectra of the annealed samples for 0.5 hours (Fig. 1(right)). Note that the CEMS spectra did not register on all samples. This is related to the diffusion of alloying elements to the surface of the samples where they oxidize. This process is associated with an affinity of the alloying elements (Cr, Mn) for oxygen that is greater than the affinity of iron for oxygen. A thin surface layer formed by oxides of alloying elements is formed. This layer prevents the exit of conversion electrons formed during deexcitation of <sup>57</sup>Fe nuclei. The passage of these electrons in the material is less than 0.5 mm and the corresponding surface layer does not contain iron. Therefore, CEMS cannot be registered. A doublet with IS = 0.33 mm/s and QS = 0.55 mm/s appears in the CEMS spectra. According to the isomeric shift, this doublet corresponds to Fe<sup>3+</sup>. Using the SEM method, it was found that a new oxide layer forms on the surface of the sample due to temperature annealing. At the same time, EDS confirmed an increase in the concentration of alloying elements (Cr and Mn). XRD identified Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> on the surface for samples annealed at 1000°C. According to the literature, Cr in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> may be partially substituted for iron, which may cause the existence of a doublet (IS = 0.33 mm/s and QS = 0.55 mm/s) in the CEMS spectrum. SEM showed an inhomogeneity of the emerging surface layer, which unfortunately results in difficulties in the registration of CEMS spectra. CEMS spectra could not be recorded at all in some samples, and the shape of these spectra shows a certain chaos.

# Mössbauer study of the stainless steel surface after annealing in the temperature range 700 - 1000 °C



Faculty of Science

Tatiana Ivanova, Anna Sedláčková and Miroslav Mashlan

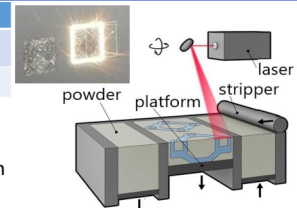
Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 12, Olomouc, Czech Republic, E-mail [tatiana.ivanova01@upol.cz](mailto:tatiana.ivanova01@upol.cz)

## Abstract

Mössbauer conversion electron spectroscopy (CEMS) and secondary conversion X-ray spectroscopy (CXMS) were used as the main methods for studying the surface of specimens made from CL20ES steel powder by selective laser melting. Selective laser melting (SLM) as an additive manufacturing technology enables the quick production of complex shaped three-dimensional (3D) specimens directly from metal powder. Samples were made from stainless 1.4404 (CL20ES) steel by SLM method. After manufacturing, samples were sandblasted by corundum powder. The samples were annealed in air in the temperature range 700-1000°C in increments of 100°C. The annealing time was selected within 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 and 32 hours for each sample. The surface morphology and structure have been examined by scanning electron microscopy (SEM) and x-ray powder diffraction (XRD), respectively.

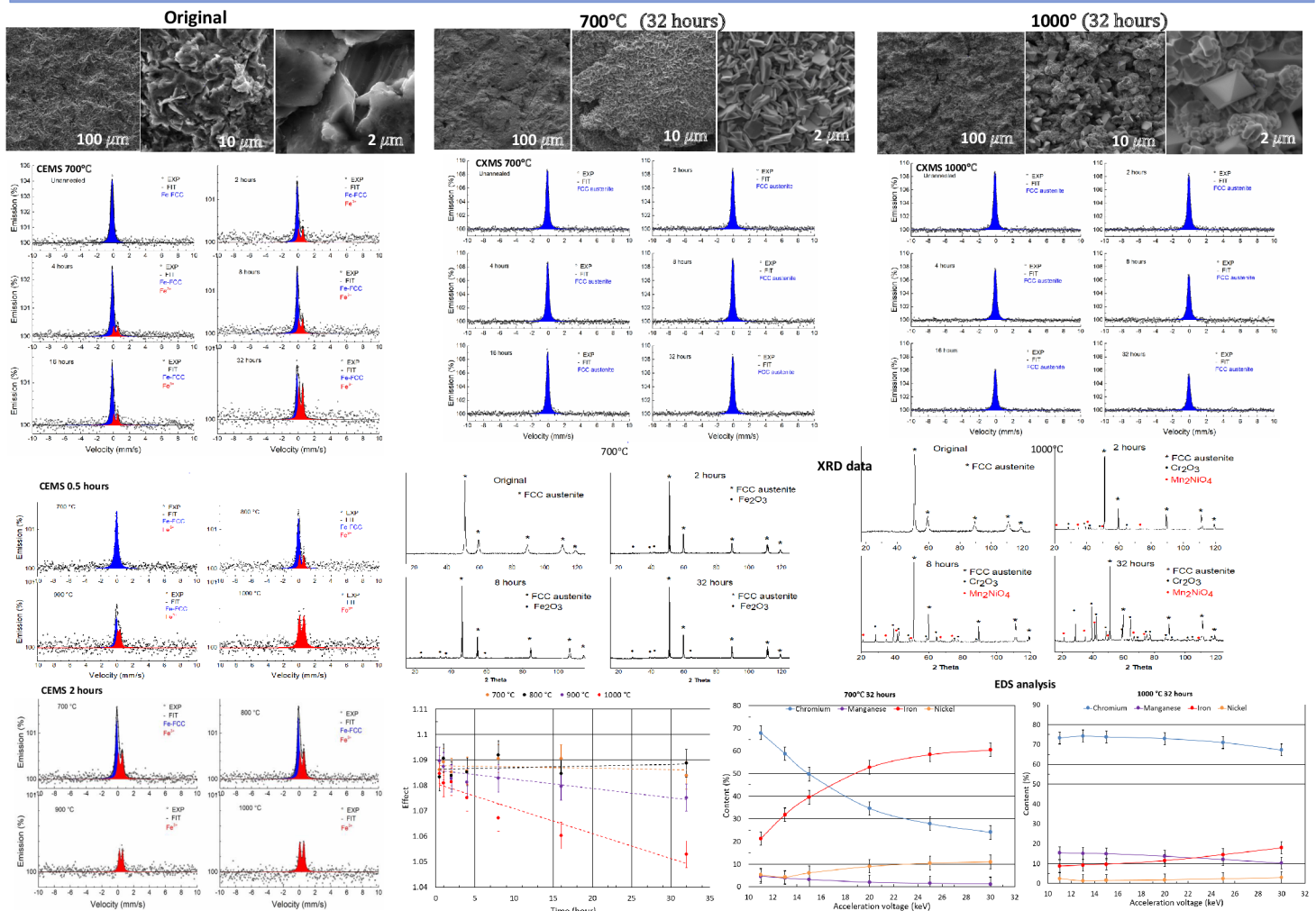
## Material and SLM

Steel powder	Element concentration, wt %										
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Ti	Co
CL20ES	Balance	≤ 0.03	0-1.0	0-2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	16.5-18.5	2.0-2.5	10.0-13.0	-	-



Samples measuring 25x25x3 mm<sup>3</sup> were prepared on a Concept Laser M2-cusing system (Concept Laser, Germany) with a fiber optical laser with a wavelength of 1070 nm wavelength and 400 W. During the laser production process, the power was set to 200 W and the maximal scanning rate set to 1800 mm/s. After 3D printing, the samples were sandblasted with corundum powder. The samples were annealed in a LE 15/11 furnace (LAC, Czech Republic).

## Characterization of Final Product Surface



## Conclusion

The results of the CXMS (depth approx. 10 μm) study showed that at any annealing temperature, only the austenitic (FCC) phase of iron is observed. At the same time, the results of CEMS (depth approx. 0.3 μm) demonstrates the presence of thin oxides layer. In the case of annealing at 700°C iron oxide ( $Fe_2O_3$ ) appears on the top of the sample during all times. As the annealing time and temperature increase, a thin layer of chromium oxide ( $Cr_2O_3$ ) begins to appear on the surface of the sample, which is confirmed by the EDS method. EDS analysis confirms the process of diffusion of chromium and iron atoms under the influence of temperature. SEM has shown that increasing temperature leads to the surface changes, rhombic particles appear on the surface. Oxidation process and phase transformations observed by Mössbauer spectroscopy were confirmed by XRD.