



UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

Studium tepelného chování prášku konstrukční oceli  
1.2709 používaného v technologii selektivního  
laserového tavení

Autor	Bc. Magdalena Tylichová
Vedoucí práce	Prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Studijní obor	Nanotechnologie
Forma studia	Prezenční
Rok	2021

# BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE

Jméno a příjmení autora	Bc. Magdalena Tylichová
Název	Studium tepelného chování prášku konstrukční oceli 1.2709 používaného v technologii selektivního laserového tavení
Typ práce	diplomová
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	Prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Rok obhajoby práce	2021
Počet stran	79
Počet příloh	0
Jazyk	český
Abstrakt	Tato diplomová práce se zabývá studiem tepelného chování prášku konstrukční oceli 1.2709 (označení také jako CL50WS), který je využíván v technologii selektivního laserového tavení (SLM – Selective Laser Melting). První část je věnována popisu oxidů železa, teoretickému základu Mössbauerovy spektroskopie, rentgenové difrakční spektroskopie a 3D tisku, specifičtější selektivnímu laserovému tavení. Dále je v rámci teoretické části charakterizován prášek konstrukční oceli 1.2709. Ve druhé části jsou prezentovány výsledky Mössbauerovy a rentgenové difrakční spektroskopie prášku 1.2709, který byl před měřením žíhán v oxidační a dusíkové atmosféře, při teplotách od 500 do 1100°C. Bylo studováno fázové složení žíhaných prášků. Výsledkem práce je stanovení vlivu tepelného působení v oxidační a dusíkové atmosféře na fázové složení prášku 1.2709.
Klíčová slova	oxidy železa, rentgenová prášková difrakce, Mössbauerova spektroskopie, konstrukční ocel 1.2709, selektivní laserové tavení

# BIBLIOGRAPHICAL IDENTIFICATION

Author's first name and surname	Bc. Magdalena Tylichová
Title	Study of the thermal behavior of 1.2709 structural steel powder used in the technology of selective laser melting
Type of thesis	master
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	Prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Year of presentation	2021
Number of pages	79
Number of appendices	0
Language	czech
Abstract	<p>This master thesis deals with study of thermal behaviour of structural steel powder 1.2709 (also referred as CL50WS), which is used in the technology of selective laser melting (SLM). The first part is devoted to a description of iron oxides, the theoretical basis of Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy and 3D printing, more specifically selective laser melting. Furthermore, in the theoretical part. The powder of structural steel 1.2709 is characterized. The second part presents the results of Mössbauer and X-ray diffraction spectroscopy of powder 1.2709, which was annealed in an oxidizing and nitrogen atmosphere at temperatures from 500 to 1100 ° C before measurement. The phase composition of annealed powders was studied. The result of the work is the determination of the influence of thermal effect in oxidizing and nitrogen atmosphere on the phase composition of powder 1.2709.</p>
Keywords	iron oxides, X-ray powder diffraction, Mössbauer spectroscopy, structural steel 1.2709, selective laser melting

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou prací 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

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu prof. RNDr. Miroslavovi Mašláňovi, CSc. za odborné vedení a konzultování diplomové práce a za veškerý čas, který této práci věnoval. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Vlastimilu Vrbovi, Ph.D. a Tatiane Ivanové za pomoc s měřením a vyhodnocením rentgenových difrakčních záznamů. V neposlední řadě bych ráda poděkovala za finanční podporu projektu IGA\_PrF\_2021\_003.

# Obsah

Úvod.....	8
<i>Teoretická část</i> .....	9
1 Oxidy železa.....	9
1.1 Oxid Železnatý – FeO (Wüstit).....	10
1.2 Oxid Železnato – Železitý – Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetit).....	11
1.3 α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematit).....	13
1.4 β-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14
1.5 γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Maghemit).....	16
1.6 ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	17
1.7 Amorfní Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19
2 Rentgenová prášková difrakce.....	20
2.1 Difrakce RTG záření.....	20
2.1.1 Braggův zákon.....	20
2.1.2 Laueho rovnice.....	21
2.2 Prášková difrakce.....	21
3 Mössbauerova spektroskopie.....	23
3.1 Mössbauerův jev.....	23
3.2 Experimentální pozorování Mössbauerova jevu.....	24
4 3D tisk z kovových prášků.....	26
4.1 Technologie 3D tisku.....	26
4.2 SLM – Selective laser melting.....	27
4.2.1 Proces tisku.....	27
4.2.2 Fyzikální jevy v SLM procesu.....	28
5 Ocel 1.2709.....	30
<i>Experimentální část</i> .....	33
6 Příprava vzorků.....	33
7 Měřicí aparatura.....	34
7.1 Mössbauerova spektroskopie.....	34
7.2 Rentgenová prášková difrakce.....	34
8 Výsledky.....	36
8.1 Oxidační atmosféra.....	36
8.1.1 Mössbauerova spektra.....	36
8.1.2 XRD spektra.....	44

8.2	Dusíková atmosféra.....	48
8.2.1	Mössbauerova spektra.....	48
8.2.2	XRD spektra .....	55
9	Diskuze .....	59
9.1	Oxidační atmosféra .....	59
9.2	Dusíková atmosféra.....	63
	Závěr .....	66
	Reference .....	67
	Seznam symbolů a zkratk .....	72
	Seznam obrázků.....	74
	Seznam tabulek.....	77

# Úvod

Technologie 3D tisku z kovových materiálů má v oblasti aditivní výroby unikátní postavení, jelikož přímo umožňuje vytvářet komplexních dílů, nebo součástí velmi těžko vyrobitelných konvenčními metodami. Tím dochází i ke zjednodušení obrábění a následně snížení nákladů. Technologie kovového 3D tisku je také známá jako DMLS (Directive Metal Laser Sintering) nebo SLM (Selective Laser Melting). Mezi hojně využívané materiály v kovovém 3D tisku patří konstrukční (Maraging steel) oceli (slitiny železa) v práškové formě. Jde o skupinu nízkouhlíkových ocelí vyznačujících se velmi dobrými mechanickými vlastnostmi, jako je vysoká pevnost, houževnatost a stabilita rozměrů při tepelném zpracování.

Cílem diplomové práce je studium tepelného chování prášku konstrukční oceli 1.2709, patřící do skupiny Maraging ocelí. Teoretická část obsahuje popis měřících metod Mössbauerovy spektroskopie a rentgenové práškové difrakce a jejich principů, využitých právě ke studiu tepelného chování oceli 1.2709. Dále teoretická část seznamuje s oxidy železa a technologií 3D tisku, primárně s technologií selektivního laserového tavení (SLM). Cílem praktické části bylo experimentální provedení tepelného zpracování práškových vzorků a jejich studium pomocí Mössbauerovy spektroskopie a rentgenové práškové difrakce.

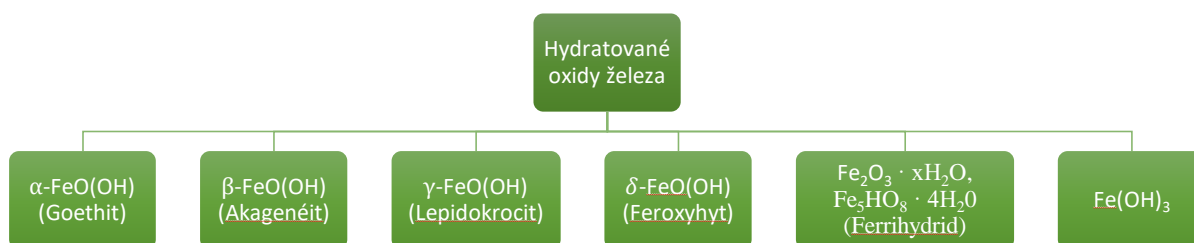


# Teoretická část

## 1 Oxidy železa

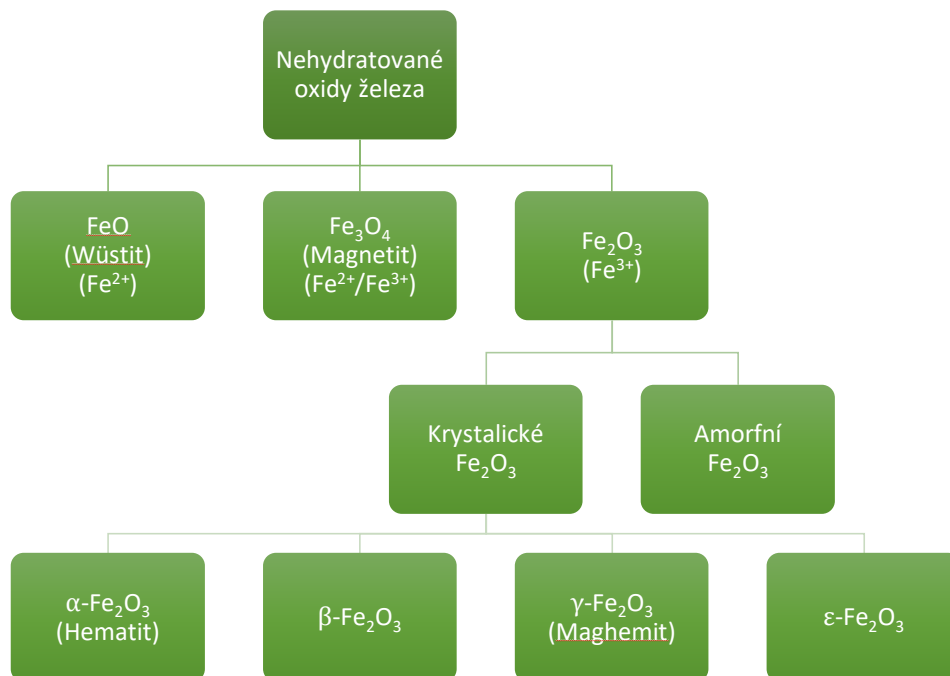
Oxidy železa ve všech svých formách jsou nejvíce používané kovové oxidy se zajímavými aplikačními možnostmi jak ve vědecké tak i průmyslové sféře. Existuje 16 známých oxidů a oxyhydroxidů železa, nejznámější je hematit, forma oxidu železitého [1].

Strukturní formy oxidů železa se dělí na dvě hlavní skupiny, hydratované formy a nehydratované formy. Hydratované oxidy železa jsou minerální povahy a patří sem například goethit ( $\alpha$ -FeOOH), akaganéit ( $\beta$ -FeOOH), lepidokrocit ( $\gamma$ -FeOOH) a feroxyhyt ( $\delta$ -FeOOH), ferrihydrid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (obr. č. 1) [2].



Obr. č. 1: Klasifikace hydratovaných oxidů železa.

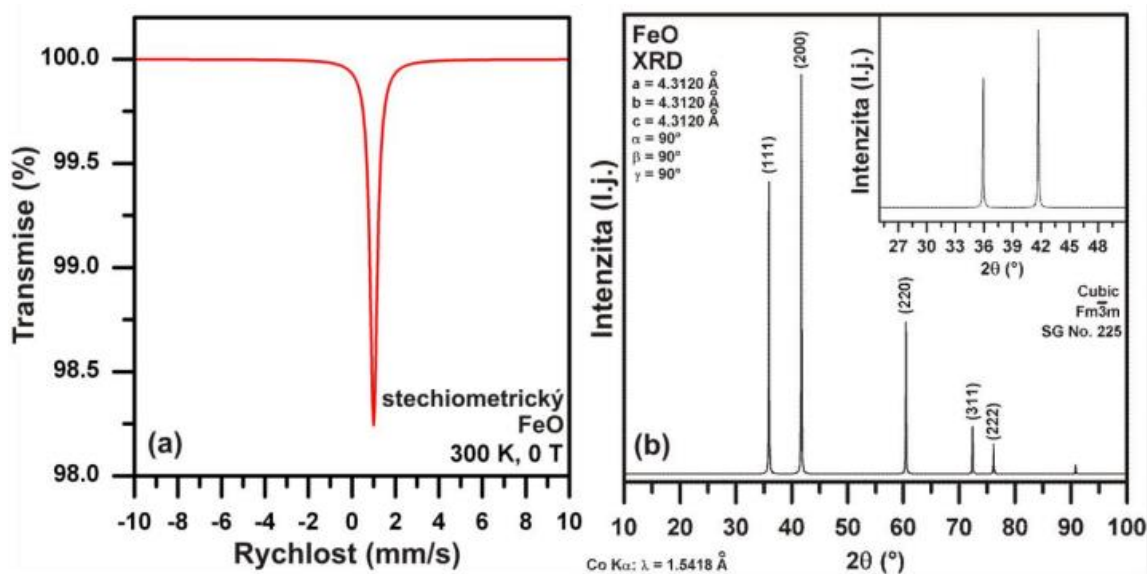
Nehydratované formy se dělí dle mocenství železa do tří skupin na  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeO}$  = wüstit),  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  = oxid železnato – železitý = magnetit) a  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = oxid železitý). Oxid železitý dále dělíme na krystalický a amorfni. Krystalický  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vykazuje polymorfismus, což znamená, že se může vyskytovat ve dvou nebo více fázích, které jsou izochemické, ale mají různé fyzikální vlastnosti vycházející z odlišné krystalové struktury [2]. V rámci toho krystalický oxid železa dělíme na 4 polymorfy: 1)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (také známý jako hematit), 2)  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3)  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (také známý jako maghemit) a 4)  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (obr. č. 2).



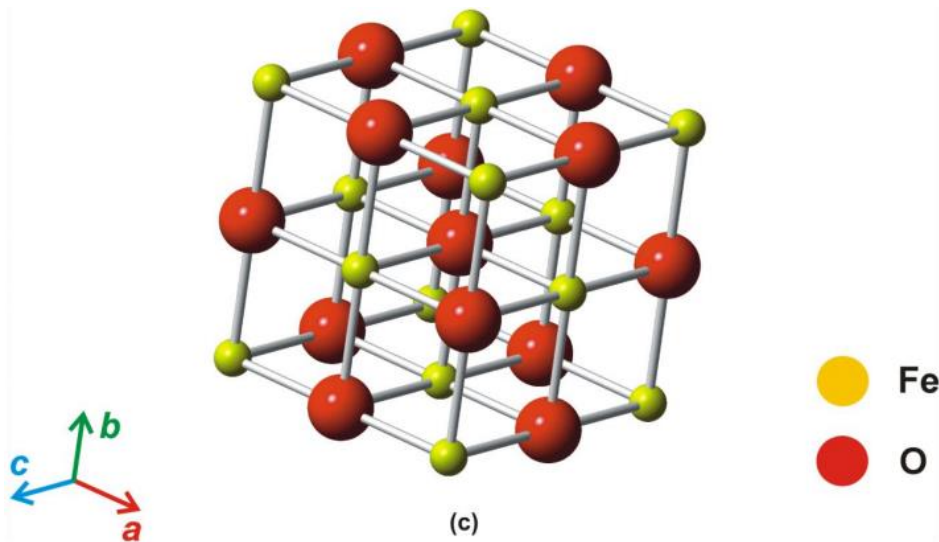
Obr. č. 2: Klasifikace nehydratovaných oxidů železa.

## 1.1 Oxid železnatý – FeO (Wüstit)

Oxid železnatý, také známý jako wüstit v minerální formě, je anorganická sloučenina kyslíku a dvojmocného železa. Wüstit může vykazovat nestechiometrii, tzn. poměr mezi železem a kyslíkem 1:1 není splněn [3]. Z termodynamického hlediska jde o nestabilní fázi, z hlediska magnetického jde o antiferomagnet s Néelovou teplotou přechodu okolo 210 K [4].



Obr. č. 3: Mössbauerovské spektrum a XRD záznam FeO [4].



Obr. č. 4: Krystalová struktura FeO [4].

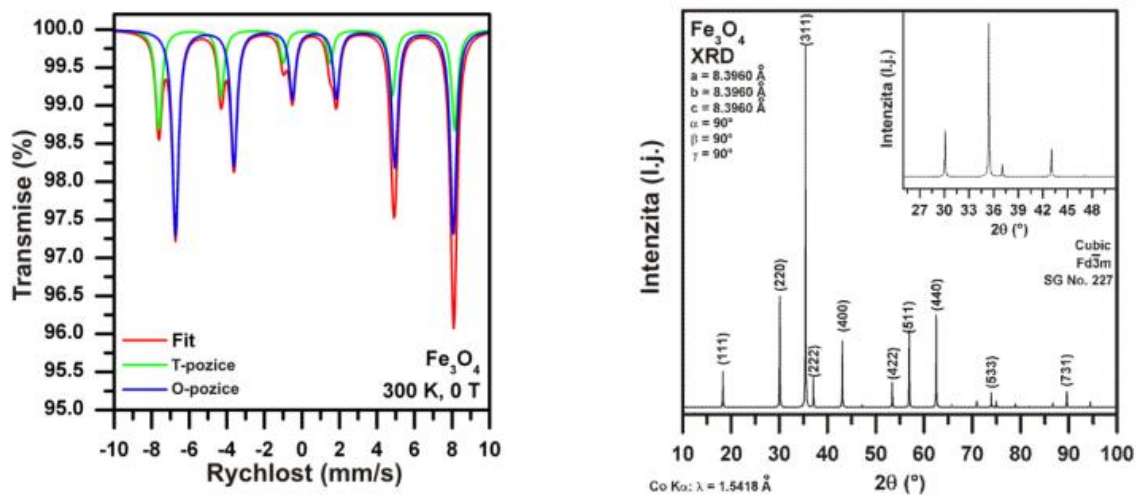
Fáze	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0,5$ (T)	$RA \pm 1$ (%)	Přiřazení
FeO	1	-	-	100	oktaedrální

Tab. č. 1: Typické hodnoty hyperjenných parametrů FeO při pokojové teplotě [5].

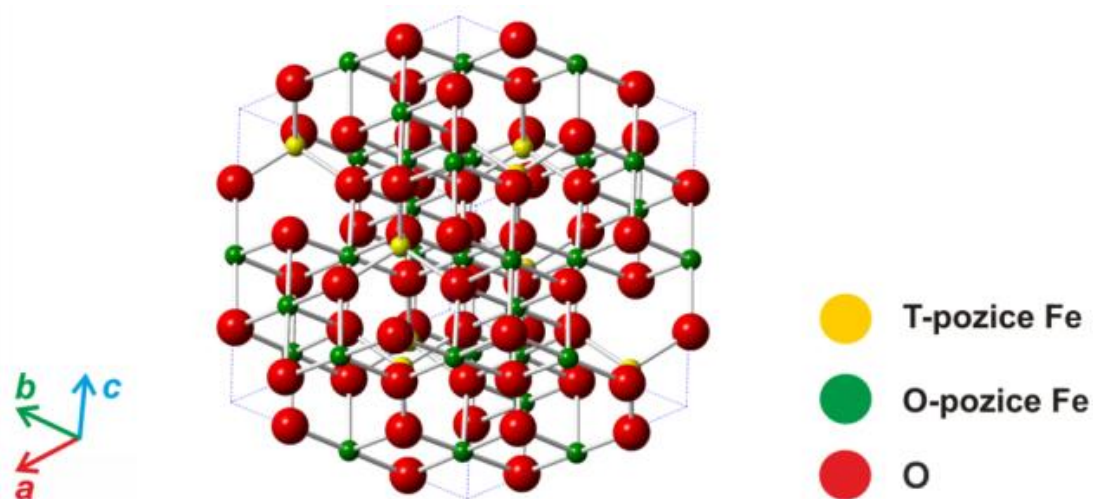
## 1.2 Oxid železnato – železitý – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit)

Oxid železnato – železitý je chemická sloučenina obsahující jak dvojmocné tak trojmocné ionty železa [6]. Vykazuje kubickou inverzní spinelovou strukturu, přičemž všechny kationtové pozice jsou plně obsazeny atomy železa. Oktaedrální podmřížka je obsazena Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> ionty, zatímco tetraedrální mřížka je obsazena pouze Fe<sup>3+</sup> ionty [7]. Takové uspořádání má vliv na magnetický moment, který je dán pouze Fe<sup>2+</sup> ionty, protože momenty Fe<sup>3+</sup> iontů se navzájem vynulují. Magnetit je ferimagnetickým do Curiovi teploty, T<sub>c</sub> = 853 K, při vyšších teplotách vykazuje paramagnetický stav [7].

V magnetitu byl zjištěn důležitý fenomén, Verweyův přechod, který nastává při určité teplotě T<sub>v</sub>, pro magnetit je tato teplota T<sub>v</sub> = 120 – 125 K. Jde o přechod prvního druhu, kdy dochází ke změně krystalové struktury a dochází ke změně elektrických vlastností [8]. Nad teplotou přechodu má magnetit kubickou inverzní spinelovou strukturu. Při teplotě pod přechodem tvoří magnetit monoklinickou strukturu.



Obr. č. 5: Mössbauerovo spektrum a XRD záznam  $Fe_3O_4$  [4].



Obr. č. 6: Krystalová struktura  $Fe_3O_4$  [4].

Fáze	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0,5$ (T)	$RA \pm 1$ (%)	Přiřazení
$Fe_3O_4$	0,25	0,00	49,00	33,3	T – pozice Fe
	0,67	0,00	45,78	66,7	O – pozice Fe

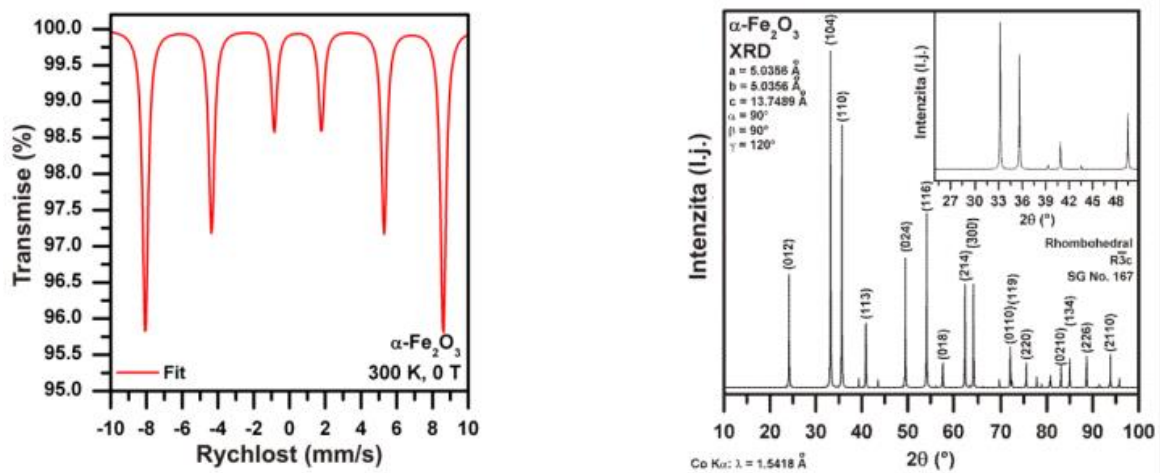
Tab. č. 2: Typické hodnoty hyperjemných parametrů  $Fe_3O_4$  při pokojové teplotě [5].

### 1.3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematit)

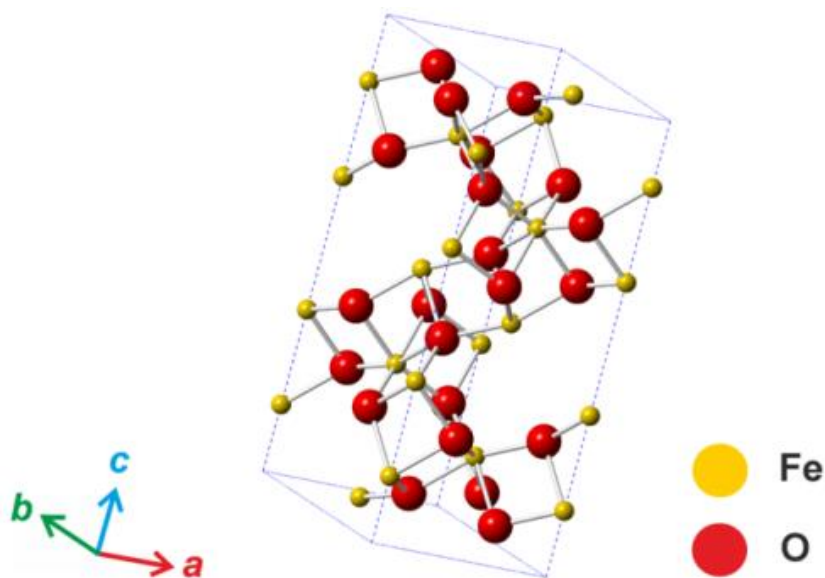
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , hematit, je nejznámějším a nejběžnějším polymorfem oxidu železitého, který existuje i v přírodě jako minerál [9]. Z termodynamického hlediska jde o nejstabilnější fázi. Vyskytuje se jak makroskopický tak nanočásticový materiál. Hematit má dva odlišné magnetické stavy, kdy určujícím faktorem je Néelova teplota ( $T_N = 960$  K), nad touto teplotou je paramagnetický a pod ní je antiferomagnetický.

Hematit vykazuje romboedrickou krystalovou strukturu tvořenou sítí  $\text{O}^{2-}$  iontů jako uzavřeným hexagonálním systémem a ionty  $\text{Fe}^{3+}$  zabírajících 2/3 oktaedrických mezer ve střídavých vrstvách (dvě pozice obsazené ionty  $\text{Fe}^{3+}$  jsou následovány jednou vakantní pozicí) 1/3 pozic je vakantních [9]. V mössbauerovském spektru pozorujeme jen jednu spektrální komponentu (obr. č. 7).

Hematit disponuje malou magnetizací kvůli nakloněné bazální rovině a defektům [7]. V důsledku toho, hematit vykazuje termodynamický přechod prvního druhu, Morinův přechod, ke kterému dochází při teplotě  $T_M = 265$  K. Při Morinově přechodu dochází k reorientaci spinů následkem soutěžení mezi silnou magnetickou dipolární anizotropií a lokální iontovou anizotropií, které charakterizují různé teplotní závislosti [2]. Pod touto teplotou je látka antiferomagnetická, nad touto teplotou je slabě feromagnetická. Morinova teplota  $T_M$  je funkcí velikosti částic, indukovaného vnitřního tlaku, substituci, povrchových jevů a morfologie [9].



Obr. č. 7: Mössbauerovo spektrum a XRD záznam  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [4].



Obr. č. 8: Krystalová struktura  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [4].

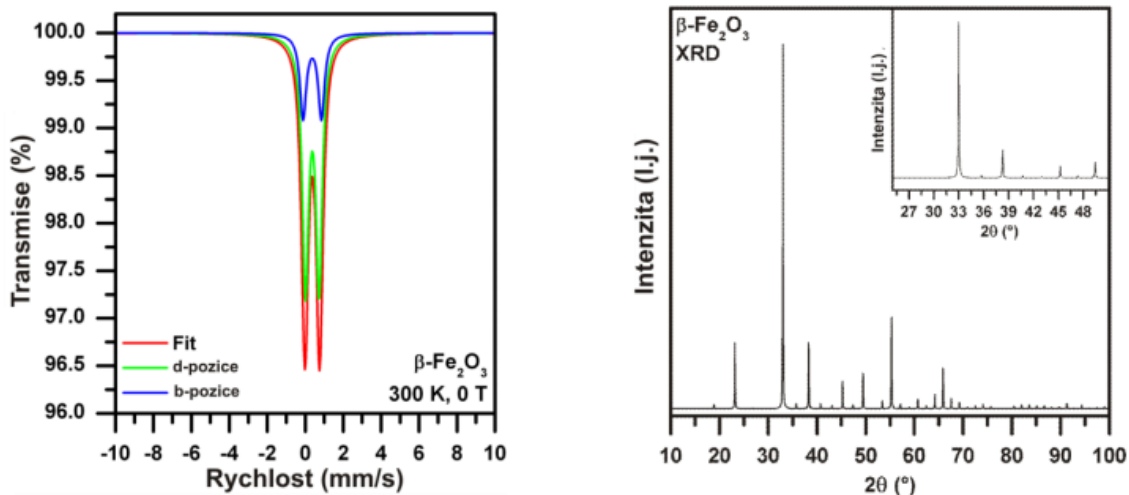
Fáze	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0,5$ (T)	$RA \pm 1$ (%)	Přiřazení
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,20	51,8	100	oktaedrální

Tab. č. 3: Typické hodnoty hyperjemných parametrů  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  při pokojové teplotě [11].

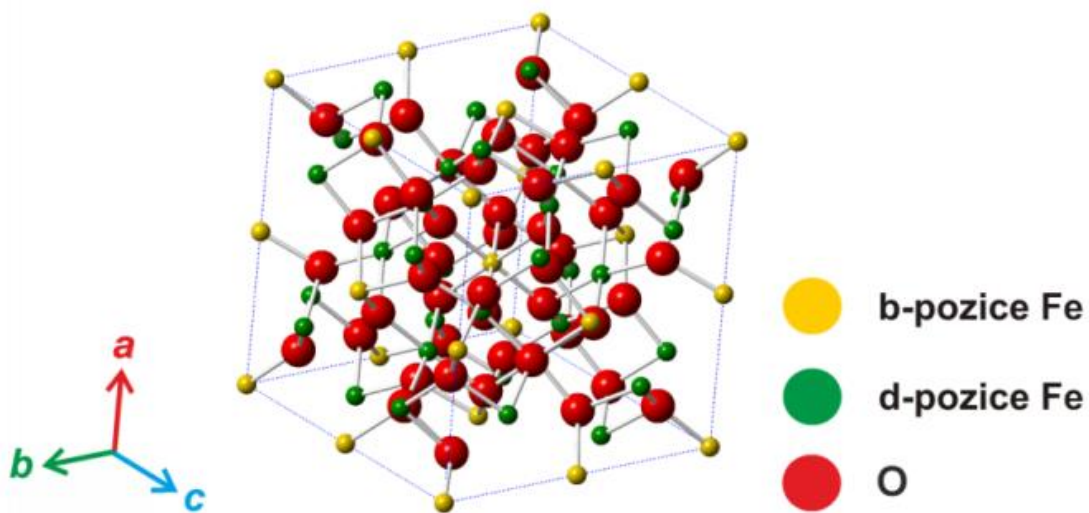
## 1.4 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je vzácným polymorfem oxidu železitého. Jde pouze o syntetickou nanometrickou strukturu, v přírodě se nevyskytuje [10]. Krystalová struktura  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kubická tělesově centrovaná,  $\text{Fe}^{3+}$  obsazují dvě neekvivalentní oktaedrální krystalografické polohy, označované jako b-pozice a d-pozice (obr. č. 10) [9]. Tyto neekvivalentní pozice se projeví v mössbauerovském spektru výskytem dvou spektrálních složek (obr. č. 9). Jde o jedinou fázi oxidu železitého, která vykazuje paramagnetické chování při pokojové teplotě. Néelova teplota, kdy pod touto teplotou je látka antiferomagnetické, se nachází v rozmezí 100 – 120 K [9].

Jde o termodynamicky nestabilní fázi, která při teplotách 500°C přechází ve fázi alfa [10].



Obr. č. 9: Mössbauerovo spektrum a XRD záznam  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [4].



Obr. č. 10: Krystalová struktura  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [4].

Fáze	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0,5$ (T)	$RA \pm 1$ (%)	Přiřazení
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	0,72	-	75	d – pozice Fe
	0,37	0,96	-	25	b – pozice Fe

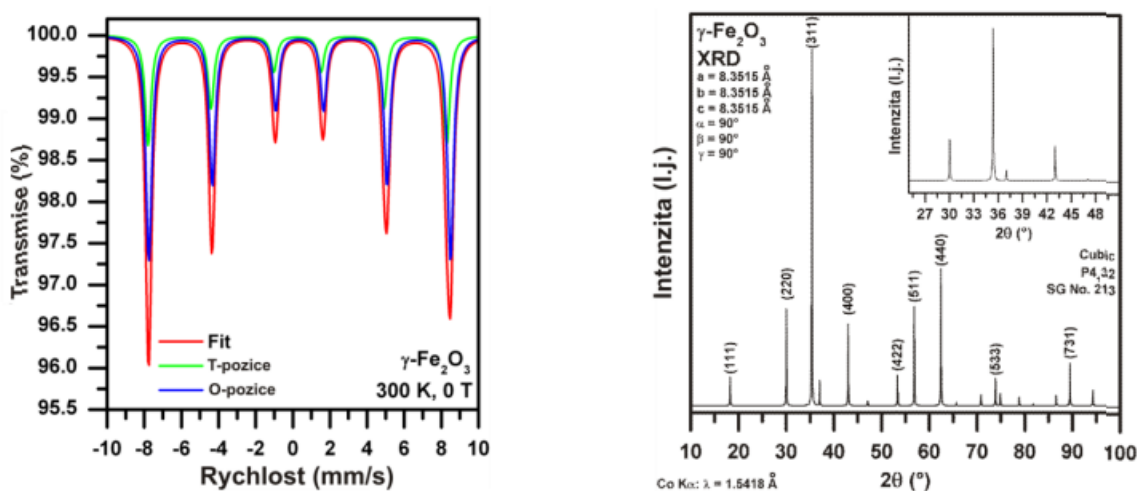
Tab. č. 4: Typické hodnoty hyperjemných parametrů  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  při pokojové teplotě [11].

## 1.5 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit)

Gama fáze oxidu železitého se vyskytuje v přírodě jako typický ferimagnetický minerál maghemit. Krystalová struktura je kubická plošně centrovaná, typu inverzního spinelu, podobná struktuře magnetitu. Maghemit však obsahuje vakance [9]. Ve struktuře jsou dvě krystalograficky neekvivalentní pozice, tetraedrální (A) a oktaedrální (B). V Mössbauerově spektru proto pozorujeme dvě spektrální složky (obr. č. 11). Pro vytvoření neutrálního náboje, zůstávají některé oktaedrální pozice vakantní [2]. Dvě třetiny míst jsou zaplněny  $\text{Fe}^{3+}$  pravidelně uspořádanými, přičemž dvě zaplněná místa jsou následována vakancí [9]. Vakance mohou být rozmístěny náhodně nebo uspořádaný, přičemž stupeň uspořádání určuje míru krystalové symetrie [11].

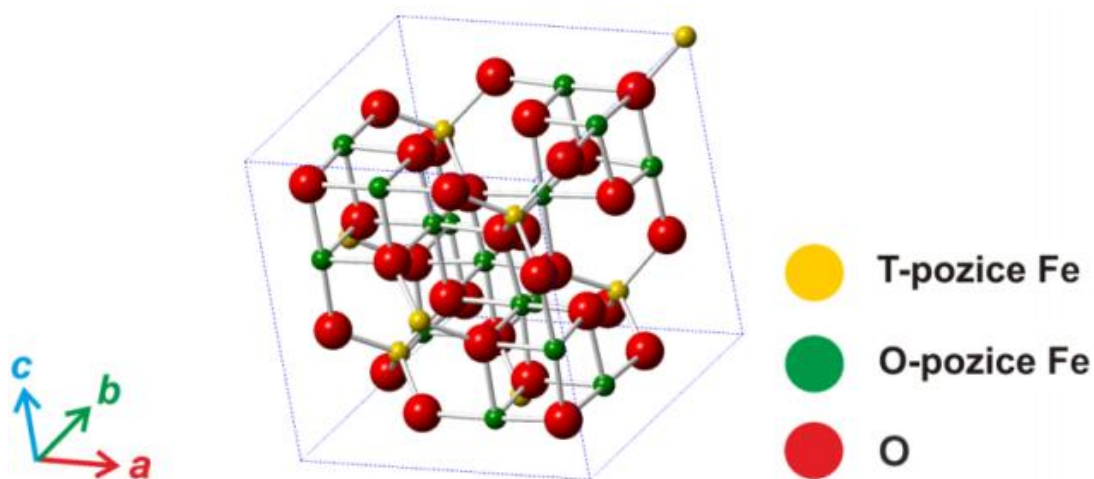
Maghemit se silný ferimagnetický materiál s Curieovou teplotou mezi 780 – 980 K, přímá evaluace přechodu není možná kvůli teplotní fázové transformaci na alfa fázi, ke které dochází při teplotách nad 600 K [2]. U maghemitu pozorujeme změnu magnetických vlastností se zmenšováním rozměrů. Při překročení hranice přibližně 30 nm, začne vykazovat superparamagnetické chování se silnou odezvou na vnější magnetické pole.

Tento polymorf nabízí zatím největší aplikační potenciál a je vhodný pro studování základních magnetických jevů a vlastností v nanosvětě. Nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mají využití jako superparamagnetické nanočástice oxidů železa (SPION), které se dále používají v biomedicínské oblasti, například jako nosiče léčiv, při hypertermii, kontrastní látka MRI nebo k fototermální terapii [4].



Obr. č. 11: Mössbauerovo spektrum a XRD záznam  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [4].





Obr. č. 12: Krystalová struktura  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [4].

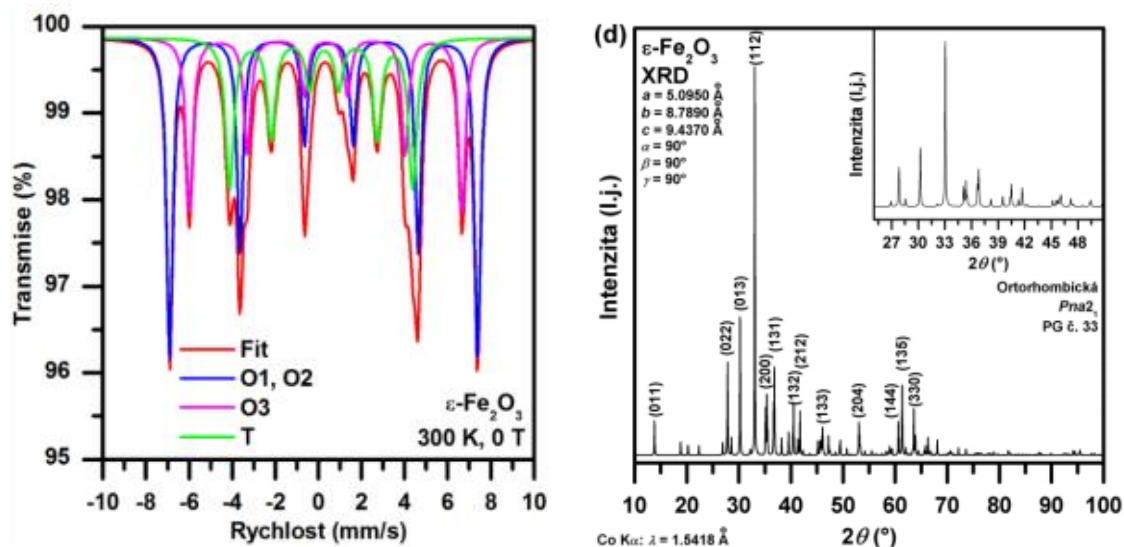
Fáze	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0,5$ (T)	$RA \pm 1$ (%)	Přiřazení
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	0,00	50,5	67,5	oktaedrální
	0,25	0,00	50,0	32,5	tetraedrální

Tab. č. 5: Typické hodnoty hyperjemných parametrů  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  při pokojové teplotě [11].

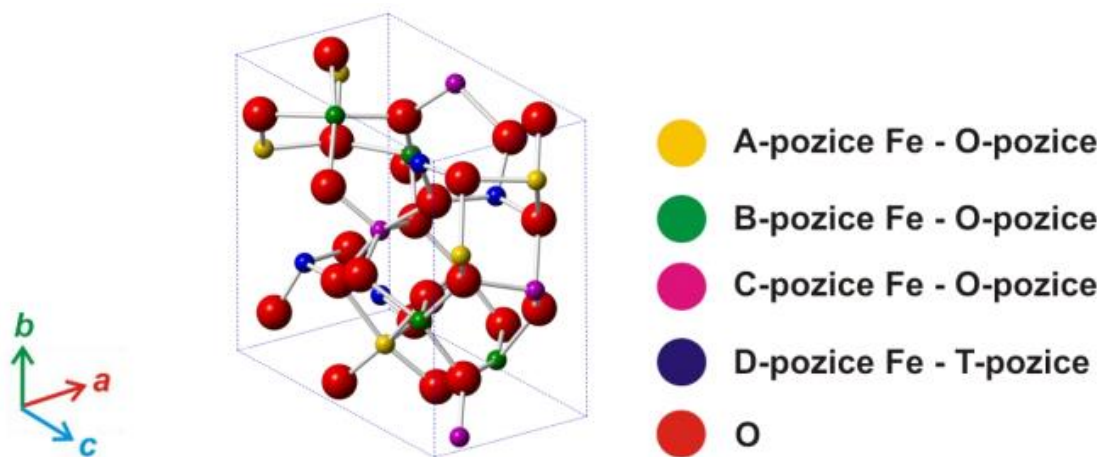
## 1.6 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Epsilon fáze je metastabilní fází oxidu železitého, která existuje pouze v nanosvětě, stejně jako beta fáze. Krystalová struktura je orthorhombická a rozlišujeme čtyři neekvivalentní pozice. Tři z toho jsou oktaedrální navzájem různé (A, B, C) a jedna je tetraedrální (D) (obr. č. 13). Epsilon fáze vykazuje mnoho vlastností přechodných mezi alfa a gama fází [10] a dříve byla označována za mezifázi mezi alfa a gama fázemi, jelikož ve své struktuře má znaky krystalových struktur obou těchto krystalových struktur [11].

Magnetické vlastnosti ještě nejsou zcela známe, ale je známo, že epsilon fáze vykazuje dva magnetické přechody. První při Curieově teplotě 495 K, kdy dochází k přechodu z paramagnetického stavu na jiný magneticky uspořádaný stav, druhý při teplotě 110 K [2]. Při pokojové teplotě se polymorf chová jako kolineární ferimagnet s velkou hodnotou koercitivního pole rovné 2 T [11].



Obr. č. 13: Mössbauerovo spektrum a XRD záznam  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [11].



Obr. č. 14: Krystalová struktura  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [11].

Fáze	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0,5$ (T)	$RA \pm 1$ (%)	Přiřazení
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,25	44,5	25	oktaedrální, distortovaná 1x
	0,37	-0,25	44,6	25	oktaedrální, distortovaná 2x
	0,38	-0,03	38,7	25	oktaedrální, regulární 1x
	0,23	-0,15	25,6	25	tetraedrální

Tab. č. 6: Typické hodnoty hyperjemných parametrů  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  při pokojové teplotě [11].

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

V obecném případě jsou amorfnní látky materiály, které nejsou uspořádnány v pravidelné krystalické struktuře, tj. atomům této látky chybí pravidelné uspořádnání na delší vzdálenosti. Ionty Fe<sup>3+</sup> amorfnního oxidu železitého se vyskytují v oktaedrickém prostředí kyslíkových atomů, avšak kulová symetrie oktaedrů je deformovaná, což způsobuje absenci periodicity krystalové mříže [12]. Amorfnní Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vykazuje při teplotách nad 80 K paramagnetické chování. Jeho magnetický moment je mnohem menší než u ostatních forem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a magnetická susceptibilita je vysoce ovlivněna metodou syntézy, která určuje velikost nanočástic a stupeň interakce mezi nimi [13].

Amorfnní oxid železitý je složen z velmi malých částic, jejichž průměry jsou menší než 5 nm. To je primárním problémem při experimentálním rozlišování, např. u rentgenové práškové difrakce nebo elektronové difrakce, mezi amorfnní a nanokrystalickou formou ( $\alpha$ - a  $\gamma$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [13]. Pomoc k rozlišení lze najít díky odlišnostem v magnetických vlastnostech (hodnota saturační magnetizace) [12].

Tato forma Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nalézá širokého využití v elektronice, elektrochemii nebo například v katalýze chemických reakcí, kde je amorfnní forma aktivnější než ostatní [13].

## 2 Rentgenová prášková difrakce

Rentgenová prášková difrakce (XRD) je analytickou technikou používanou k fázové identifikaci krystalického materiálu, ke stanovení kvalitativního i kvantitativního mineralogického složení látek a může poskytnout informace o rozměrech elementární buňky [14]. Vychází z principu krystalografického uspořádání látek a interakce rentgenového záření s částicemi tvořící krystalickou mřížku látek [15].

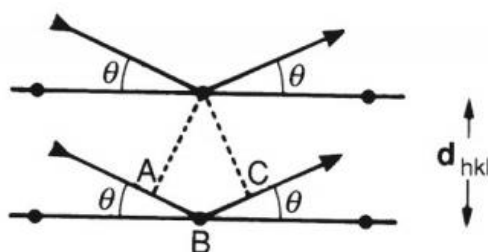
Při XRD se používá charakteristické rentgenové záření, záření charakteristické pro konkrétní prvek, které obsahuje několik spektrálních linií s přesně měřitelnými vlnovými délkami.

### 2.1 Difrakce RTG záření

Pokud dopadne rentgenové záření na krystalickou látku, dojde k jeho difrakci (rozptylu) na atomech tvořících tuto látku [15]. Za splnění určitých podmínek potom dochází ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření a jeho směr je přesně definován [16]. Tyto podmínky jsou definovány Braggovým zákonem.

#### 2.1.1 Braggův zákon

Na obr. č. 15. je znázorněn Braggův zákon, kdy na strukturní roviny dopadne rentgenové záření pod úhlem  $\theta$  a jednotlivé atomy svazek rozptýlí. Pro konstruktivní interferenci difraktovaného záření musí být dráhový rozdíl rozptýlených paprsků na jednotlivých rovinách roven celočíselnému násobku poloviny vlnové délky použitého rentgenového záření [16].



Obr. č. 15: Znázornění Braggova zákona [16].

Rovnice Braggova zákona pro rentgenovou difrakci na systému strukturních rovin (hkl) zní následovně:

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

kde  $\lambda$  je vlnová délka,  $d_{hkl}$  je mezivrstevná vzdálenost,  $\theta$  je difrakční úhel a  $n$  je celočíselný násobek vlnové délky (řád difrakce) [17].

### 2.1.2 Laueho rovnice

Další možnost, jak popsat difrakci RTG záření, je pomocí Laueho rovnic. Laueho rovnice popisují difrakci RTG záření jako ohyb záření na prostorové mřížce [15].

Záření s vlnovou délkou  $\lambda$  dopadá na atomy od sebe stejně vzdálené pod úhlem  $\alpha_0$ . Po dopadu se každý atom stává zdrojem sekundárního záření, dochází k odrazu a vyzáření pod úhlem  $\alpha_n$ . V některých směrech dojde k zesílení záření díky vzájemnému ovlivňování jednotlivých záření. Tyto směry jsou rozloženy na povrchu souosých kuželů, které můžeme popsat rovnicí:

$$a(\cos\alpha_n - \sin\theta\alpha_0) = h\lambda, \quad (2)$$

kde  $a$  je velikost vektoru charakterizujícího směr řady atomů a jejich vzdálenost a  $h$  je Millerův index (celé číslo).

Pro trojdimenzionální krystal s mřížkovými parametry  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ , dostaneme tři Laueho rovnice:

$$a(\cos\alpha_n - \sin\alpha_0) = h\lambda, \quad (3)$$

$$b(\cos\beta_n - \sin\beta_0) = k\lambda, \quad (4)$$

$$c(\cos\gamma_n - \sin\gamma_0) = l\lambda, \quad (5)$$

kde  $h, k, l$  jsou Millerovy indexy osnov mřížkových rovin [15]. Pro vektorový popis zavedeme jednotkový vektor  $\bar{s}_0$  rovnoběžný s dopadajícími paprsky a vektor  $\bar{s}$  rovnoběžný s difraktujícími paprsky. Dostaneme tedy Laueho rovnice ve tvarech [17]:

$$a(s - s_0) = h\lambda, \quad (6)$$

$$b(s - s_0) = k\lambda, \quad (7)$$

$$c(s - s_0) = l\lambda. \quad (8)$$

## 2.2 Prášková difrakce

Pro určení vlastností krystalové struktury se využívá prášková difrakční analýza, kdy můžeme získat informaci například o rozměru nebo orientaci struktury [15].

RTG práškový difraktometr sestává ze tří hlavních elementů, které jsou: RTG lampa, držák vzorku a RTG detektor. Rentgenový svazek je generován v katodové trubici zahříváním vlákna za vzniku elektronů, zrychlením elektronů směrem k cíli působením napětí a bombardování cílového materiálu elektrony. Charakteristické rentgenové záření

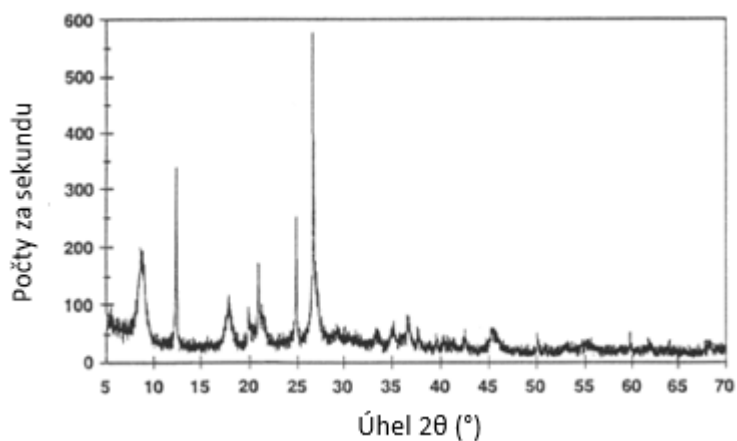
vzniká, pokud mají elektrony dostatek energie k uvolnění elektronů vnitřního obalu materiálu [14].

Naměřená spektra sestávají z několika komponent, mezi nejčastější patří  $K_{\alpha}$  ( $K_{\alpha 1}$  a  $K_{\alpha 2}$ ) a  $K_{\beta}$ . K produkci monochromatického RTG záření je používáno filtrů, jako je fólie nebo krystalový monochromátor.  $K_{\alpha 1}$  a  $K_{\alpha 2}$  jsou si dostatečně blízké vlnové délce, takže je použit jejich vážený průměr [14].

RTG paprsky jsou kolimovány a směřovány na vzorek. Při otáčení vzorku a detektoru se zaznamenává intenzita odraženého RTG záření. Pokud je splněna podmínka Braggovy rovnice, dojde ke konstruktivní interferenci a maximu intenzity.

Detektor zaznamenává a zpracovává došlý signál a převádí ho na počet detekcí za sekundu, které je potom posíláno dál do počítače [14].

Geometrie RTG difraktometru je taková, že se vzorek otáčí v dráze kolimovaného RTG záření pod úhlem  $\theta$ , zatímco rentgenový detektor je namontován na rameni, aby shromažďoval difrakční rentgenové paprsky, a otáčí se úhel  $2\theta$ . Nástroj používaný k udržování úhlu a otáčení vzorku se nazývá goniometr [14].



Obr. č. 16: XRD difraktogram. Pík se objeví na pozici odpovídající difrakci RTG záření v krystalové mříži (převzato z [14]).

### 3 Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je nedestruktivní spektroskopickou metodou využívající Mössbauerova jevu objeveným roku 1957 fyzikem Rudolfem Ludwigem Mössbauerem. Jde tedy o jev bezodrazové jaderné rezonanční emise a absorpce záření gama jádru atomů v určitých vzorcích [18].

#### 3.1 Mössbauerův jev

Jev bezodrazové jaderné rezonanční emise a absorpce znamená, že nedochází ke zpětným rázům atomových jader vázaných v pevné látce [19].

Při přechodu volného jádra atomu nacházejícího se v klidu v excitovaném stavu do stavu základního dochází k vyzáření energie ve formě fotonu gama záření. Vyzářená energie by se měla rovnat rozdílu energetických hladin excitovaného a základního stavu, ale v důsledku zpětného rázu je menší. Protože foton s sebou odnese i hybnost  $p_\gamma = E_\gamma/c$ , poté ze zákona zachování hybnosti plyne, že jádro získá stejně velkou hybnost s opačným směrem a tím získá i energii zpětného rázu

$$E_r = E_\gamma^2/2mc^2, \quad (9)$$

kde  $E_\gamma$  je energie jaderného přechodu,  $m$  je hmotnost jádra a  $c$  je rychlost světla [20]. Energie vyzářeného fotonu volným jádrem je tedy rovna

$$E_\gamma^e = E_\gamma - E_r, \quad (10)$$

analogicky to platí i pro absorpci fotonu  $E_\gamma^a$ . Pokud je jádro vázané v krystalu, hybnost zpětného rázu absorbuje celá krystalová mříž a hmotnost  $m$  bude odpovídat hmotnosti celého krystalu ( $m \rightarrow \infty$ ) a proto se bude velikost zpětného rázu limitně blížit k nule ( $E_r \rightarrow 0$ ) [19].

Poté, co je foton emitován z jednoho jádra, je absorbován jiným jádrem stejného druhu (mající stejný počet protonů a neutronů jako první jádro v základním stavu). Následkem toho dojde k excitaci jádra a dochází tedy k rezonanční absorpci [20]. Pokud jsou zářič a vzorek chemicky identické, dojde k překrytí absorpční a emisní čáry jaderného přechodu [21].

Mössbauerův jev je možno pozorovat pouze na určitých izotopech, jako jsou například  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ .

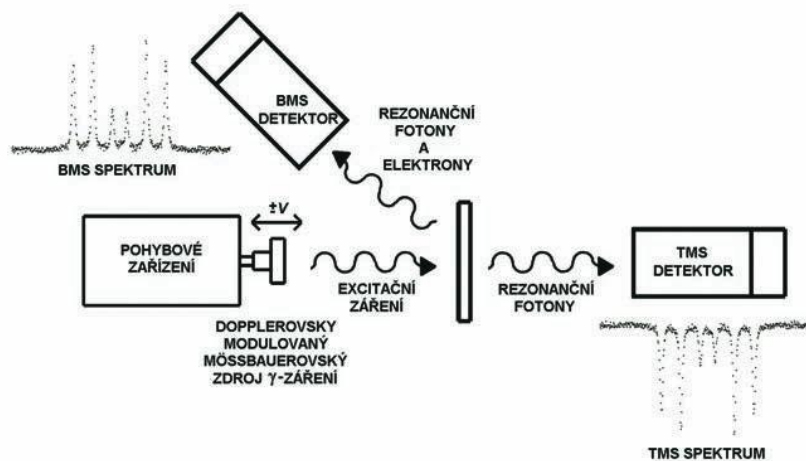
## 3.2 Experimentální pozorování Mössbauerova jevu

Jak již bylo řečeno, pro pozorování Mössbauerova jevu je nutné, aby energetické stavy Mössbauerovských jader v zářiči a v absorbéru byly stejné, což může být porušeno například tím, že absorbér a zářič mají různé chemické formy. K zajištění rezonančních podmínek se využívá modulace energie záření gama pomocí Dopplerova jevu. Posunem se změni energie a emisní čára s energií přechodu  $E_\gamma$  se posune o

$$\Delta E_v = E_\gamma \frac{v}{c} \cos \alpha, \quad (11)$$

kde  $v$  je rychlost pohybu zářiče nebo absorbéru (přesněji relativní rychlost zářič-absorbér),  $c$  je rychlost světla a  $\alpha$  je úhel pod kterým dopadají fotony  $\gamma$ -záření na vzorek. Detektorem je registrována intenzita prošlého či odraženého (v závislosti na geometrii měření) gama záření v závislosti na pohybu zářiče [19]. V praxi se rychlost pohybu na energii nepře počítává a spektrum se vyjadřuje v závislosti okamžité rychlosti zářiče (mm/s) na intenzitě prošlého či odraženého záření [21]. Minimum v Mössbauerovském spektru, v případě transmisní geometrie, znamená, že došlo k rezonanční absorpci  $\gamma$ -záření, které odpovídá určité rezonanční rychlosti  $v_{rez}$  relativního pohybu zářiče a absorbéru.

Měření Mössbauerovských spekter může probíhat v transmisní nebo rozptylové geometrii (obr. č. 17). Při transmisní spektroskopii (TMS detektor) je zaznamenána intenzita prošlého rezonančního záření absorbérem. U rozptylové spektroskopie (BMS detektor) je provedeno měření na rozptýleném rezonančním záření, konverzních elektronech či sekundárním rentgenovém záření. Použití rozptylové geometrie umožňuje měření masivních vzorků [19].



Obr. č. 17: Schéma struktury Mössbauerova spektrometru [19].



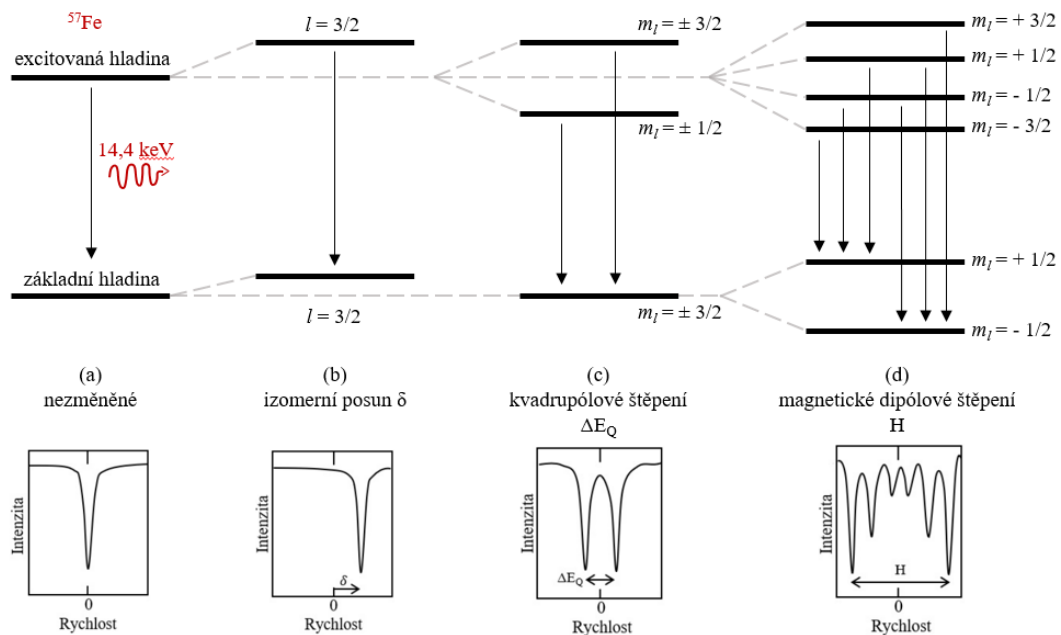
Dopplerovská modulace poskytuje extrémně malé změny energie (neV) a díky tomu můžeme zkoumat hyperjemné parametry, určované interakcemi (obr. č. 18) elektrického náboje jádra, elektrického kvadrupólového  $Q$  a magnetického dipólového momentu jádra  $\mu$  s vnitřním elektrickým a magnetickým polem [21].

Coulombovská interakce, nebo-li interakce celkového náboje jádra s elektrony majících určitou pravděpodobnost výskytu v místě jádra, vyvolává posun energetických hladin jádra a to se projeví změnou energie emitovaného či absorbovaného  $\gamma$ -záření. To se dále projeví ve spektru posunem křivky v rychlostní ose vůči nulové hodnotě. Tento posun se nazývá tzv. izomerním posuvem  $\delta$ .

Interakce kvadrupólového momentu jádra s gradientem elektrického pole v místě jádra vyvolá rozštěpení některých energetických hladin. To závisí na spinovém kvantovém čísle  $l$  a kvadrátu magnetického kvantového čísla  $m$ . V případě izotopu  $^{57}\text{Fe}$  dojde k rozštěpení Mössbauerova spektra na dublet.

Magnetická dipólová interakce probíhá mezi magnetickým dipólovým momentem jádra  $\bar{\mu}$  a vnitřním magnetickým polem o indukci  $\bar{B}$ . V energetickém spektru se to projeví tzv. Zeemanovým jevem, tedy rozštěpením energetického spektra v přítomnosti magnetického pole. V Mössbauerově spektru se tato interakce projeví sextetem.

Hyperjemnými interakcemi lze například sledovat změny v magnetické a elektronové struktuře, strukturální defekty, vibrace krystalové mřížky, získat informace o oxidačním a spinovém stavu [20].



Obr. č. 18: Hyperjemné parametry [23].

## 4 3D tisk z kovových prášků

3D tisk, zpočátku označován primárně jako Rapid Prototyping (rychlá výroba prototypů), je proces výroby předmětu postupnou tvorbou jednotlivých vrstev, přičemž se fyzický model vytváří z digitální předlohy [24]. Na rozdíl od konvenčních metod výroby (např. obrábění) můžeme díky této technologii vyrábět vysoce komplexní předměty [19].

Začátky 3D se datují už od roku 1986, kdy si Charles W. Hull nechal patentovat technologii zvanou stereolitografie, jejíž principem bylo postupné vytvrzování polymeru pomocí světelného paprsku [25]. Roku 1992 začala firma 3D systems komerčně vyrábět a prodávat první dostupnou tiskárnu na technologii SLA (vytvzování fotocitlivé pryskyřice) [24]. Dnes již existuje mnoho různých technik 3D tisku, které se liší principem činnosti nebo možnostmi výroby, například použitím různých materiálů, jako jsou polymery, kovy, papír aj. [19].

### 4.1 Technologie 3D tisku

Jak již bylo řečeno, 3D tisk dnes nabízí široký soubor technologií, díky kterým máme možnost rychlé výroby nejrůznějších dílů a prototypů. Výsledné objekty neslouží pouze jako model, nebo vzhledový prvek, ale i jako plnohodnotný strojní díl [25].

Prvním krokem v procesu 3D tisku je vytvoření 3D modelu v softwaru, který si poté automaticky vytvoří řezy, dráhy tisku a případné podpěry modelu. Potom je návrh odeslán do tiskárny a nastane fáze samotného tisku. Tisk modelu většinou probíhá vrstveným nanášením roztaveného materiálu (kov, polymer ...) přes tryskovou hlavu na podložku tiskárny. Po vytištění je objekt případně ještě upraven, například pokud vytištěný model obsahuje podpurné konstrukce, po vytištění se tyto podpory odlomí a poté zapilují [26].

Při 3D tisku jsou využívány různé způsoby nanášení a spojování vrstev materiálu, přičemž využitím těchto různých technologií můžeme získat odlišné vlastnosti výsledných objektů [19]. Mezi hlavní způsoby tisku patří:

- SLM – Selective Laser Melting
- SLS – Selective Laser Sintering
- EBM – Electron Beam Melting
- BJ – Binder Jetting
- BM – Beam Deposition

➤ LOM – Laminated Object Manufacturing.

V případě kovového tiskového materiálu se používá primárně technologie SLM (Selective Laser Melting), nebo také známé jako DMLS (Direct Metal Laser Sintering), někdy také označované jako metoda SLS, protože jejich proces je principiálně téměř totožný. Dále bude v této práci podrobněji popsána metoda SLM.

## 4.2 SLM – Selective laser melting

Selective Laser Melting, česky jako selektivní tavení laserem, je vysoce efektivní a vůbec nejpokročilejší metoda aditivní výroby v průmyslu. SLM technologie byla vyvinuta během devadesátých let v Německu na Fraunhoferově Institutu ILT v Aachenu a začátkem nového tisíciletí započalo její komerční využití. Výbor ASTM (American Society for Testing and Materials) zařadil SLM technologii do kategorie „laser sintering“, neboli laserového slinování. Kromě SLS označení se někdy metoda SLM označuje také jako DMLS (Direct Metal Laser Sintering), ačkoli v obou případech jiného označení (SLS, DMLS) se nejedná o příliš správné označení, vzhledem k tomu, že během procesu SLM dochází k úplnému tavení materiálu [27].

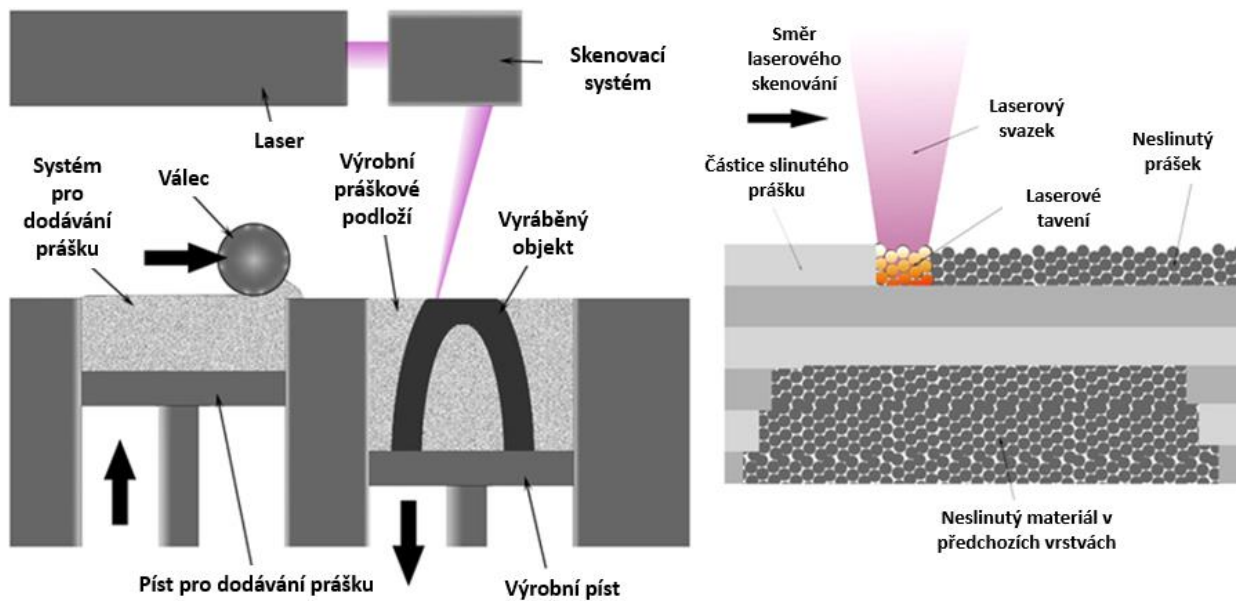
Jde tedy o „powder bed fusion process“, nebo-li proces spékání s práškovým materiálem, kterým je například hliník, titan nebo ocel, za použití vysokointenzitního laseru jako zdroj energie k tavení a následné spojení prášku v definovaných oblastech, vrstvu po vrstvě [28].

### 4.2.1 Proces tisku

Proces tisku sestává z několika kroků. Jako první jsou nejdříve vytvořené soubory STL (STereoLitography) pro softwary vytvářející model, poskytující podpůrné struktury pro převislé prvky a generující data řezu pro laserové skenování jednotlivých vrstev. Poté jsou připravena CAD (Computer Aided Design) data a nahrána do SLM stroje nachystaného k tisku [28].

Tisk objektu začíná vytvořením první tenké vrstvy kovového prášku na podkladové desce. Poté je použit laser s vysokou hustotou energie k tavení a spojení vybraných oblastí dle nahraných dat. Jakmile je laserové skenování hotové, posune se podkladová deska o definovaný krok (tloušťka jedné vrstvy) níž, následně je deponována další vrstva prášku a proběhne nový laserový sken. Vše se znova opakuje, dokud není požadovaný objekt vytvořen. Po vytvoření objektu je přebytečný kovový prášek

odstraněn z komory a objekt je oddělen od desky manuálně nebo obrobením elektrickým výbojem. Grafické znázornění procesu je ukázáno na obr. č. 19 [28].



Obr. č. 19: Schéma procesu SLM (převzato z [24]).

Během procesu tisku bývá komora naplněna inertními plyny, například dusíkem nebo argonem, za účelem inertní atmosféry, čímž nedochází k oxidaci zahříváných kovových částí. SLM stroje mohou disponovat vyhřívanou podložkou, která zabraňuje například efektu postupného kroucení součástek při tisku (spíše problém týkající se plastových materiálů). Tloušťka vrstev může být v rozmezí od 20 do 100  $\mu\text{m}$ , což je rozmezí rovnováhy mezi dobrým rozlišením a jemností prášku, standardně jsou vrstvy tlusté 30 až 45  $\mu\text{m}$  [29]. Použití kovového prášku s větší velikostí částic má za následek horší rozlišení, oproti tomu prášek s menší velikostí částic lépe aglomeruje díky van der Waalovým silám a způsobí horší tekutost prášku a tudíž špatnou depozici prášku [28].

Předměty jsou tavením jednotlivých vrstev vysoce mechanicky odolné a pevné díky vysoké hustotě a nízké pórovitosti a není potřeba následného zpracování, kromě odstraňování dílů a podpěr z podložky [19].

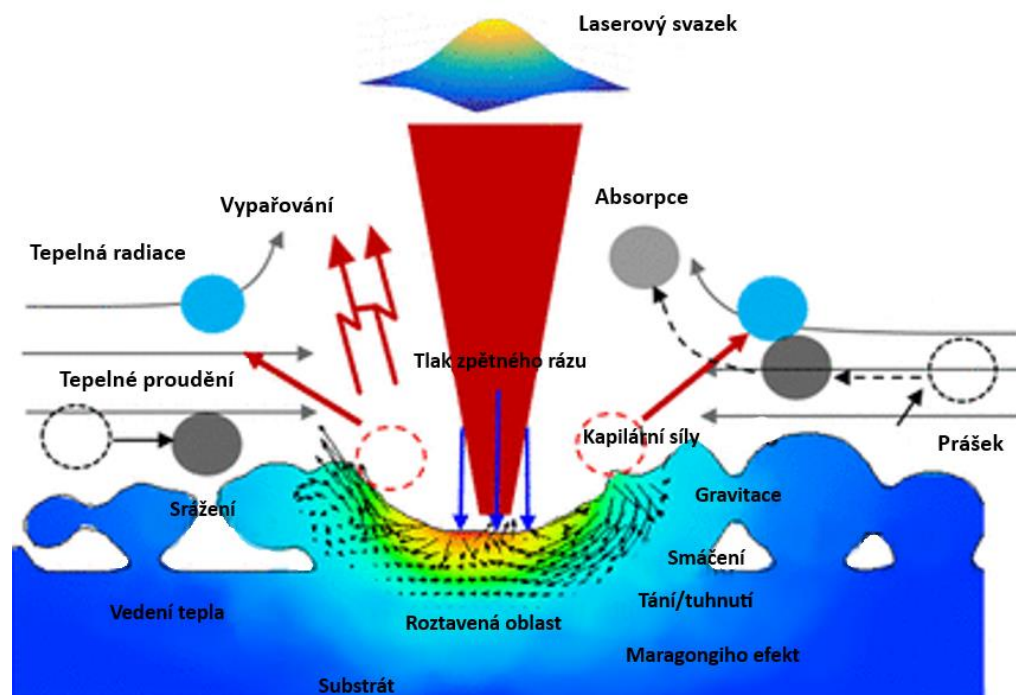
#### 4.2.2 Fyzikální jevy v SLM procesu

Během procesu SLM dochází k zahřívání a tavení materiálu laserovým paprskem a následně k rychlému tuhnutí materiálu [28]. Existuje několik fyzikálních jevů, ke kterým během toho dochází a které jsou pro proces důležité (obr. č. 20), jako například schopnost materiálu absorbovat laserové záření, teplotní fluktuace a vývoj mikrostruktury [30].

Laserový svazek je přes zaostřovací optické prvky vyzářen do částic kovového prášku. Ty se po absorpci záření začnou ohřívat na teplotu tání a vytváří tzv. tavnou lázeň [31]. Volné elektrony práškového materiálu se v důsledku absorbované energie začnou pohybovat a následně začnou energii předávat ostatním elektronům, iontům a defektům krystalické mříže (např. dislokace). Přenos energie v tavenině probíhá:

- velká většina energie vyzářená z laseru je pohlcena částicemi,
- když dojde k homogenizaci teploty v částicích, do okolí částic je rozvedeno malé množství tepla,
- vedením tepla mezi částicemi prášku,
- difuzí,
- sálání tepla mezi povrchy částic,
- sálání tepla mezi sousedícími atmosférickými částicemi,
- vedením a prouděním tepla v tavné lázni,
- skrze natavený povrch částic z blízkosti tavicí lázně [32].

Mezi parametry ovlivňující interakci paprsku s práškem, patří hustota energie, vlnová délka paprsku, délka trvání pulsů, termodynamické a fyzikální vlastnosti prášku a úhel dopadu laserového paprsku. Reflektivita, absorptivita a rozptyl radiace je závislý na geometrii částic prášku [32].



Obr. č. 20: Fyzikální jevy během SLM procesu (převzato a upraveno z [33]).

## 5 Ocel 1.2709

Konstrukční ocel 1.2709 (CL50WS), neboli ocel 1 X3NiCoMoTi18-9-5 (DIN), je legovaná martenzitická ocel [19].

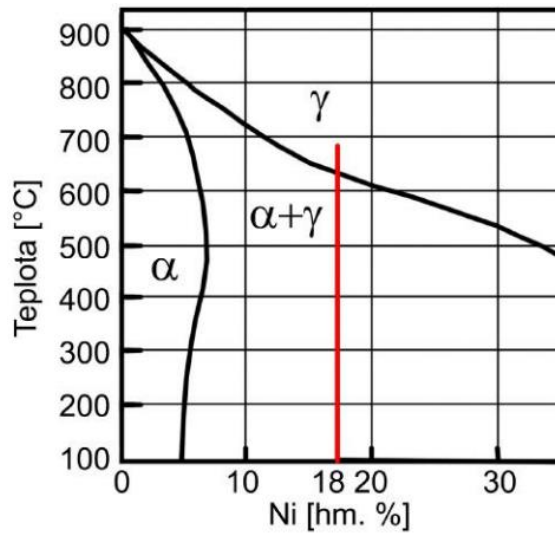
Jedná se o ocel typu Maraging (vysokopevnostní) a martenziticky vytvrditelnou pro práci za tepla i za studena [34]. Od ostatních typů ocelí se liší především velmi nízkým obsahem uhlíku a vysokým obsahem železa a niklu (tab. č. 7). Vysokopevnostní oceli jsou vhodné pro aditivní výrobu díky své tisknutelnosti a vynikající odezvě na LPBF (Laser powder bed fusion). Použití Maraging ocelí v aditivní výrobě umožnilo efektivní výrobu komponent v odlévacím, modelovacím, leteckém či jaderném průmyslu. Pro dosažení rovnováhy mezi houževnatostí a pevností vyžadují tepelné zpracování. To může být provedeno indukcí precipitace a formace sekundární fáze. I když přítomnost precipitátů zvyšuje pevnost v tahu těchto ocelí, je ohrožena její tvárnost. Tvorba reverzního austenitu během tepelného zpracování může poskytnout příležitost k maximalizaci účinků transformací vyvolané plasticity (TRIP – transformation induced plasticity) [35].

V tabulce č. 7 je vypsáno prvkové složení konstrukční oceli 1.2709. Materiál se přibližně ze dvou třetin skládá ze železa, dále má vysoké zastoupení nikl, kobalt a molybden. V malém, ale důležitém množství, vzhledem ke změnám materiálové struktury při tepelném zpracování, se v prvkovém složení oceli vyskytuje titan, mangan a křemík. Ve velmi malém stopovém množství obsahuje konstrukční ocel 1.2709 uhlík [35].

Fe	Ni	Co	Mo	Ti	Mn	Si	C
75,70	18,00	9,30	4,90	1,10	0,15	0,10	0,03

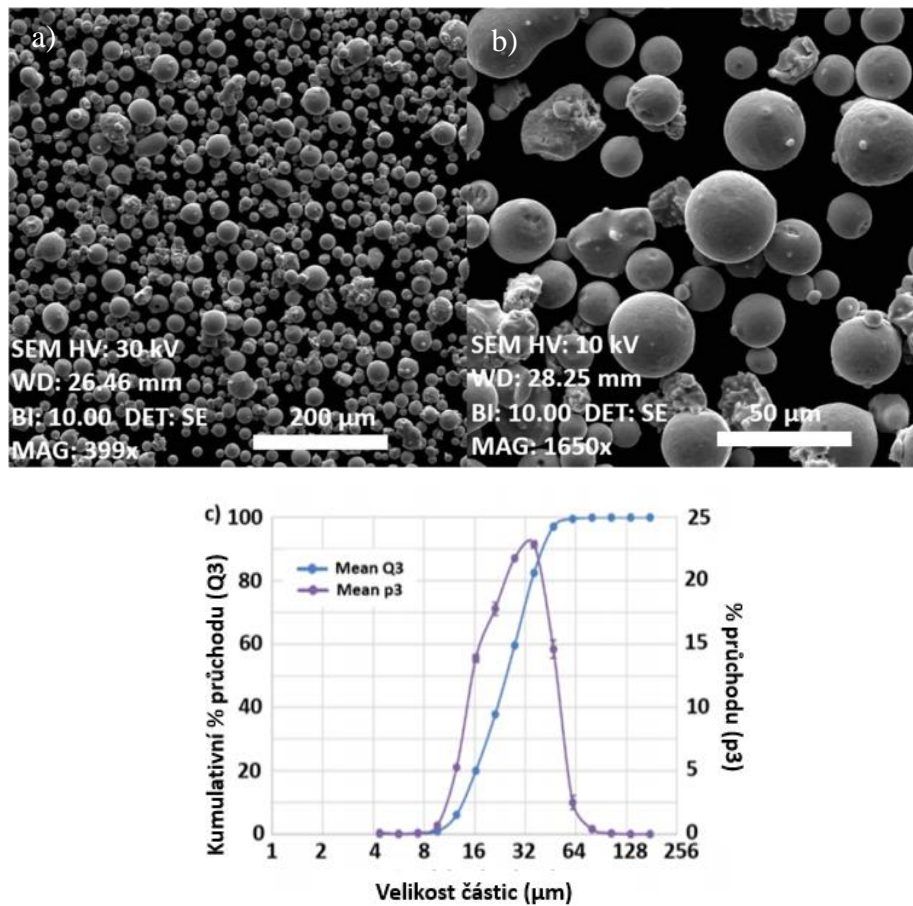
Tab. č. 7: Chemické složení konstrukční oceli 1.2709 (v hm. % [35].)

Na obr. č. 21 je zobrazen binární rovnovážný diagram Fe-Ni, ve kterém je zakresleno hmotnostní procento niklu v nástrojové oceli. Nad teplotou kolem 650°C se vyskytuje austenitická fáze a v této oblasti probíhá žihání zakončené kalením, aby bylo dosaženo martenzitické struktury [34].



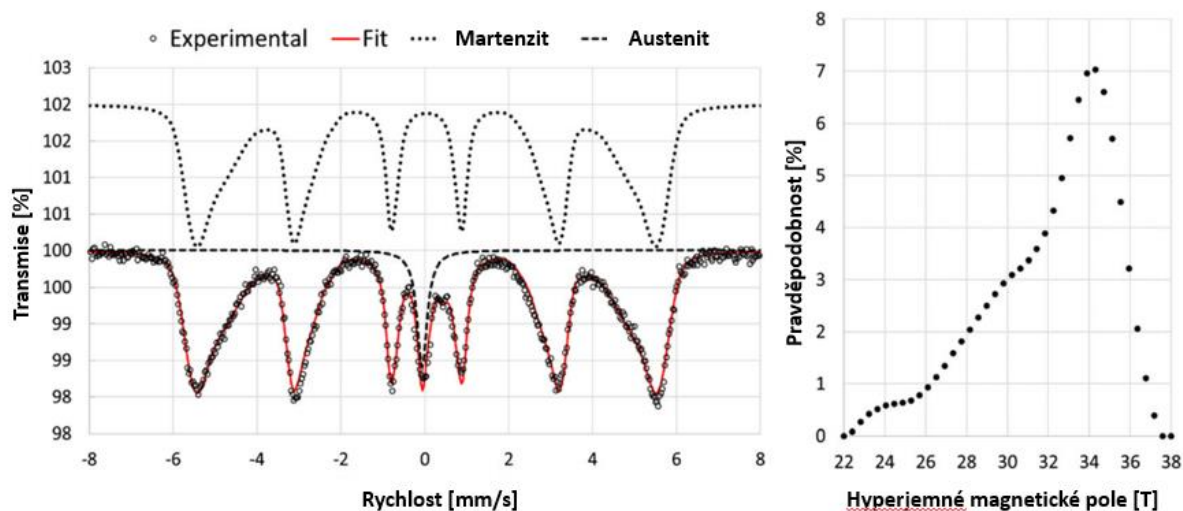
Obr. č. 21: Binární rovnovážný diagram Fe-Ni [34].

Obrázek práškového materiálu oceli 1.2709 pomocí skenovací elektronové mikroskopie Tescan Vega3 je zobrazen na obrázku a, b. Distribuce velikosti částic prášku je znázorněna na obrázku c [35].



Obr. č. 22: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu oceli 1.2709 v a) nízkém a b) vysokém přiblížení. c) Velikostní distribuce částic [35][36].

Na obr. č. 23 je zaznamenáno Mössbauerovo spektrum prášku oceli 1.2709, měřeného za pokojové teploty v transmisním režimu. Spektrum je kombinací singletu, který odpovídá austenitické fázi, a distribuce hyperjemného magnetického pole, které odpovídá martenzitické fázi [36].



Obr. č. 23: Mössbauerovo spektrum za pokojové teploty konstrukční oceli 1.2709 (vlevo) a distribuce magnetického pole martenzitu (vpravo) [36].

Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra konstrukční oceli 1.2709 jsou uvedeny v následující tabulce č. 7.

Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
Austenit	-0,03	-	-	0,39	10
Martenzit	0,04	-	32,0,3	0,25	90

Tab. č. 8: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra vzorku konstrukční oceli 1.2709 měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole,  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha [19].



# Experimentální část

## 6 Příprava vzorků

Pro experimentální měření bylo připraveno dohromady čtrnáct vzorků z prášku konstrukční oceli 1.2709, sedm pro žihání v oxidační atmosféře a sedm pro žihání v dusíkové. Před samotným procesem žihání byl vždy navážen a použit 1g vzorku.

Proces žihání v oxidační atmosféře byl proveden v laboratorní peci od firmy LAC s jednosmyčkovým programovým PID regulátorem (obr. č. 24a). Vzorky byly vždy žihány po dobu 1 hodiny při teplotách 500, 600, 700, 800, 900, 1000 a 1100°C, přičemž byl každý vzorek umístěn do pece v momentu dosažení požadované teploty, tzn., že pec byla v době nárůstu teploty prázdná.

Proces žihání v dusíkové atmosféře byl proveden podobným způsobem ve vysokoteplotní peci s rotačním reaktorem HTR 11/75 1100°C s regulátorem Carbolite Gero 301 firmy Carbolite Gero (obr. č. 24b) disponující možností zahřívání vzorku v jiných atmosférách, nežli na vzduchu. Vzorky byly, stejně jako v předešlém případě, žihány po dobu 1 hodiny při teplotách 500, 600, 700, 800, 900, 1000 a 1100°C. Na rozdíl od procesu žihání na vzduchu, byl vzorek při žihání v dusíkové atmosféře umístěn do pece před samotným zahříváním (z důvodu průtoku dusíku), tedy byl přítomen v peci během nárůstu teploty na námi požadovanou.



Obr. č. 24: Laboratorní pece: a) LAC, b) Carbolite Gero HTR 11/75 1100°C [37][38].

## 7 Měřicí aparatura

### 7.1 Mössbauerova spektroskopie

K analýze vzorků konstrukční oceli 1.2709 po jednotlivých procesech žíhání v oxidační a dusíkové atmosféře byla změřena Mössbauerova spektra za pokojové teploty. Pro měření spekter v transmisní geometrii byl použit spektrometr OLTWINS s konstantním zrychlením a  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  zdrojem, který byl vyvinut na katedře experimentální fyziky Univerzity Palackého v Olomouci. Jde o systém umožňující číst signál ze dvou detektorů najednou OLTWINS systém sestává z kontrolní jednotky, transduceru „PIGLET“ a scintilačního detektoru HAMAMATSU [39]. K vyhodnocování spekter poté slouží software zvaný MossWinn, kombinující komplexní fyzikální teorie a matematické algoritmy s uživatelským rozhraním [40].

### 7.2 Rentgenová prášková difrakce

Struktura prášku konstrukční oceli 1.2709 po jednotlivých procesech žíhání v oxidační a dusíkové atmosféře byla analyzována rentgenovou práškovou difrakcí. K měření byl použit rentgenový difraktometr Bruker D8 ADVANCE (viz obr. č. 25), disponující možností použití pro všechny práškově difrakční aplikace, např. identifikace fází, fázová analýza, analýza mikrostruktury. Jeho součástí je dvoukružnicový goniometr, keramická rentgenka s kobaltovou anodou, Göbelovo zrcadlo a LYNXEYE lineární velmi polohově citlivý detektor. K vyhodnocování spekter slouží software DIFFRAC.EVA, který umožňuje identifikaci fází na základě kompletního difraktogramu s integrovaným modulem pro kvantitativní fázovou analýzu [41].



*Obr. č. 25: Rentgenový difraktometr Bruker D8 ADVANCE [42].*

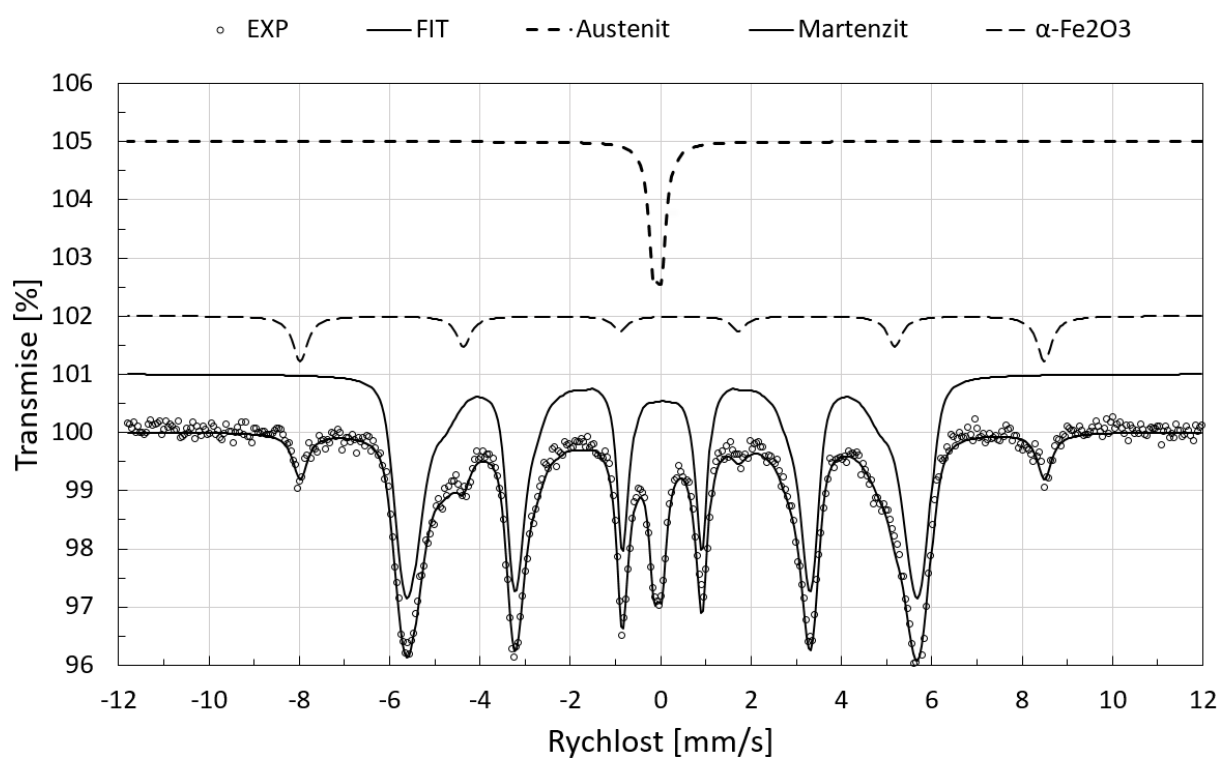
## 8 Výsledky

### 8.1 Oxidační atmosféra

#### 8.1.1 Mössbauerova spektra

V této části jsou prezentovány výsledky měření Mössbauerových spekter za pokojové teploty žíhaných vzorků konstrukční oceli 1.2709 v oxidační atmosféře.

Po procesu žíhání při teplotě 500°C je Mössbauerovo spektrum (obr. č. 26) složeno z martenzitu a austenitu s procentuálním zastoupením 83% a 7%. Další složkou vysoce zastoupenou je hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), který tvoří zbylých 10% spektra. Při fitování Mössbauerovských spekter byl vždy pro subspektrum odpovídající martenzitu využit model s distribucí magnetických polí, což souvisí s přítomností legujících prvků [36].



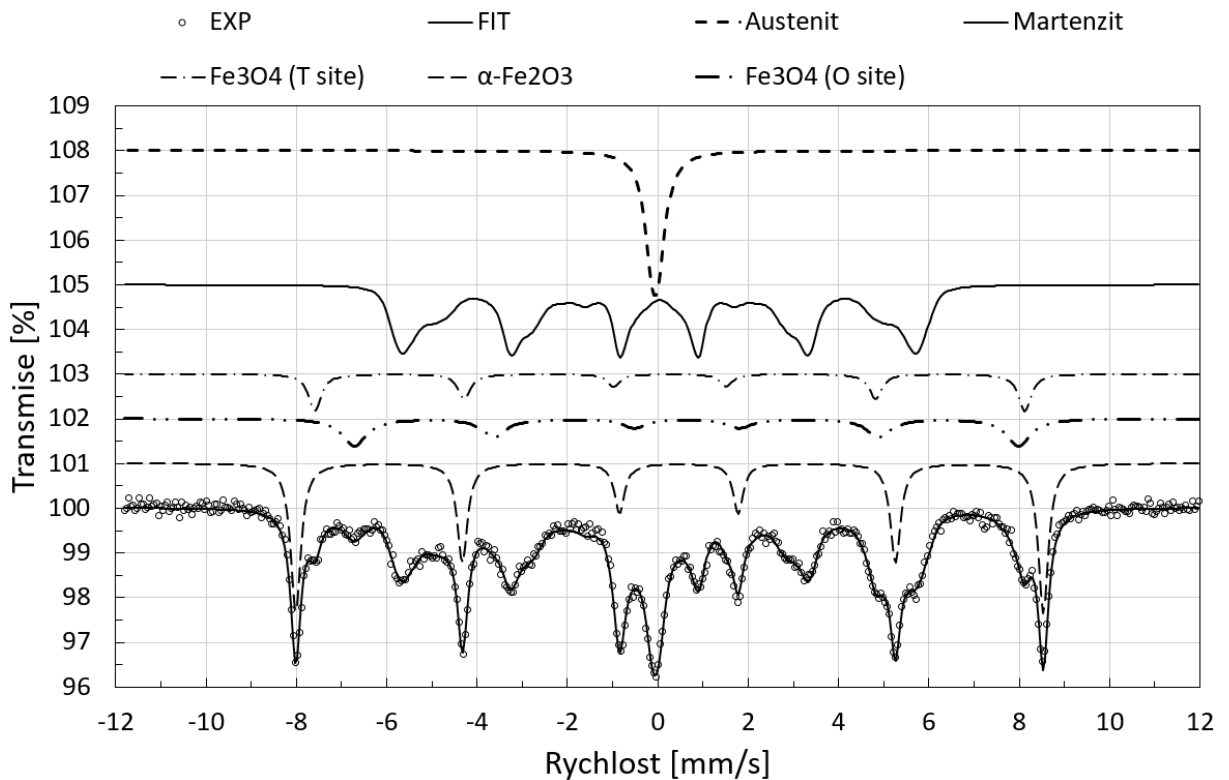
Obr. č. 26: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 500°C měřeného při pokojové teplotě.

Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 500°C jsou uvedeny v tabulce č. 9.

Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
Austenit	-0,07	0,18	-	0,24	7
Martenzit	0,04	-	32,4*	0,24	83
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,33	-0,14	51,2	0,40	10

Tab. č. 9: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 500°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.

Po procesu žíhání při teplotě 600 °C je v Mössbauerově spektru (obr. č. 27) viditelné snížení zastoupení martenzitu na 45% a zvýšení austenitu na 10% a hematitu ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) na 26%. Novou složkou vyskytující se ve spektru je magnetit (T, O –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), kde T-pozice tvoří 8% spektra a O-pozice tvoří 11% spektra.



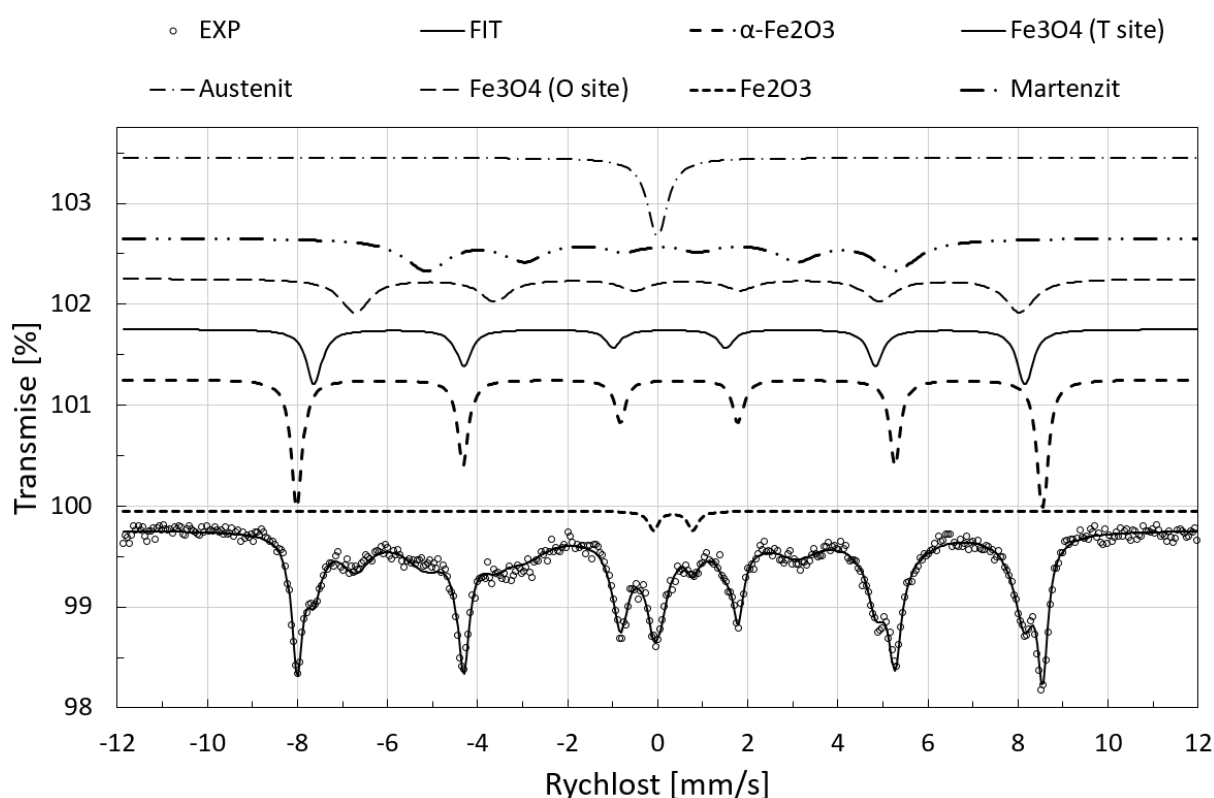
Obr. č. 27: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 600°C měřeného při pokojové teplotě.

Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 600°C jsou uvedeny v tabulce č. 10.

Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
Austenit	-0,05	0,15	-	0,38	10
Martenzit	0,04	-	28,9*	0,27	45
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,21	51,4	0,27	26
T- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,27	-	48,8	0,43	8
O- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,64	-	45,7	0,65	11

Tab. č. 10: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 600°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.

Po procesu žíhání při teplotě 700 °C zůstává složení Mössbauerova spektra (obr. č. 28) jako v předešlém případě, přičemž se změnilo jejich procentuální zastoupení. Martenzit klesl na 26% a austenit taktéž na 7%. Hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) lehce narostl a tvoří 29% spektra. Poslední složkou viditelnou ve spektru je magnetit (T, O –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), kde T-pozice tvoří 17% spektra a O-pozice tvoří 19% spektra.



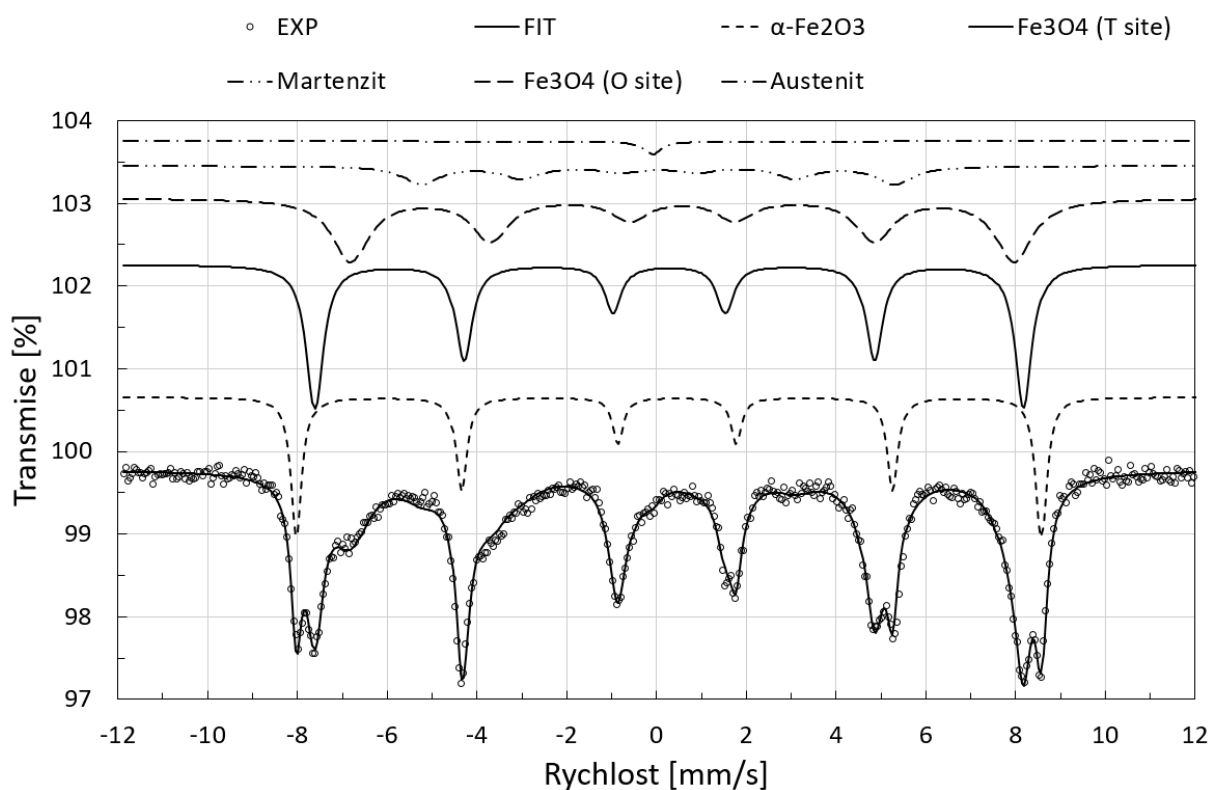
Obr. č. 28: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 700°C měřeného při pokojové teplotě.

Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 700°C jsou uvedeny v tabulce č. 11.

Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	51,5	0,29	31
T- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,26	-	49,1	0,41	17
O- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,66	-	45,9	0,79	19
Martenzit	0,06	-	32,4*	1,17	26
Austenit	0,00	0,00	-	0,52	7

Tab. č. 11: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 700°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.

Po žihání při 800°C nedošlo ke změně složení prášku. Změna však nastala v procentuálním zastoupení jednotlivých složek, což lze vidět v Mössbauerově spektru (obr. č. 29). Zastoupení hematitu a martenzitu kleslo a austenitická fáze téměř vymizela. Oproti tomu zastoupení magnetitu (T, O) vzrostlo.



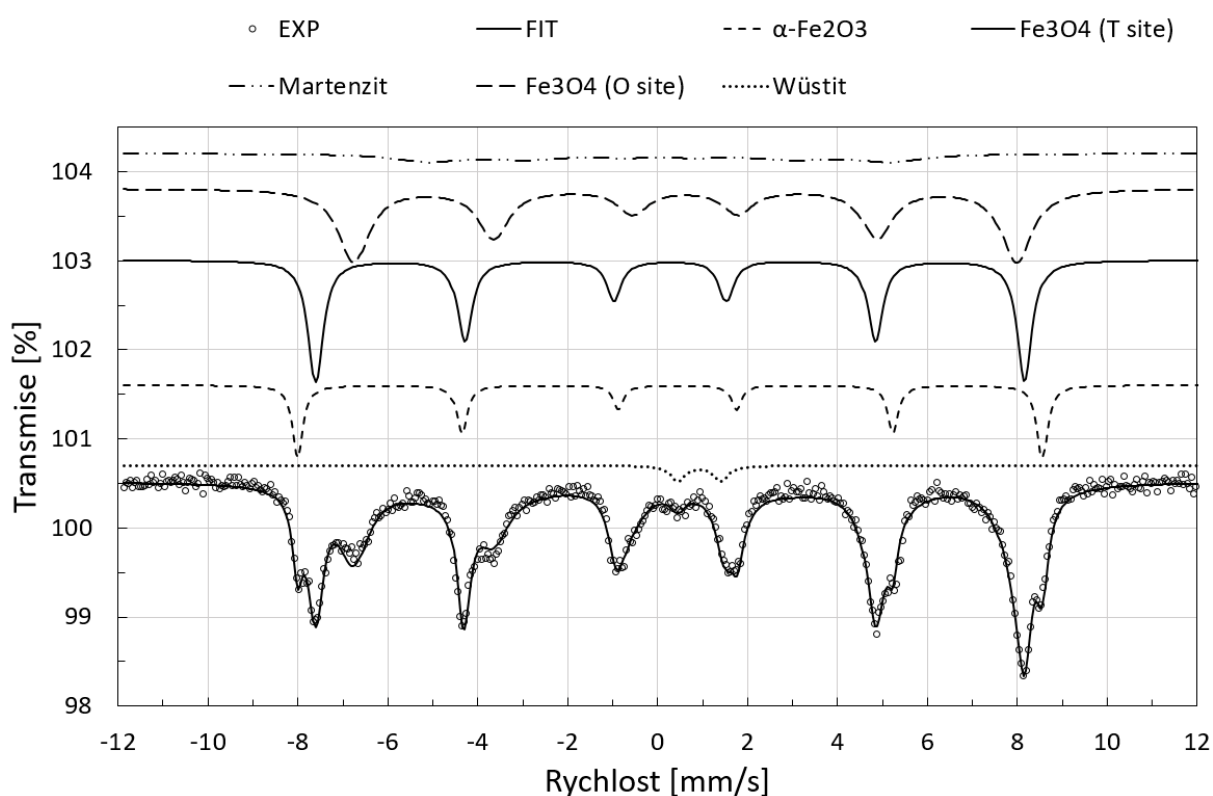
Obr. č. 29: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 800°C měřeného při pokojové teplotě.

Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 800°C jsou uvedeny v tabulce č. 12.

Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,18	51,6	0,29	22
T- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,26	-	49,1	0,42	33
O- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,58	-	40,1	0,99	33
Austenit	-0,09	-	-	0,50	1
Martenzit	0,03	-	32,7*	0,99	9

Tab. č. 12: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 800°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.

Po žíhání při 900°C je v Mössbauerově spektru (obr. č. 30) již pozorovatelná změna složení prášku. Austenit již zcela vymizel a objevila se zde nová složka, kterou je wüstit, který tvoří 2% spektra. Zastoupení magnetitu je zde nejvyšší, pro O-pozici je to 41%, pro T-pozici 32%. Zastoupení martenzitu kleslo na 10% a hematitu na 15%.



Obr. č. 30: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 900°C měřeného při pokojové teplotě.

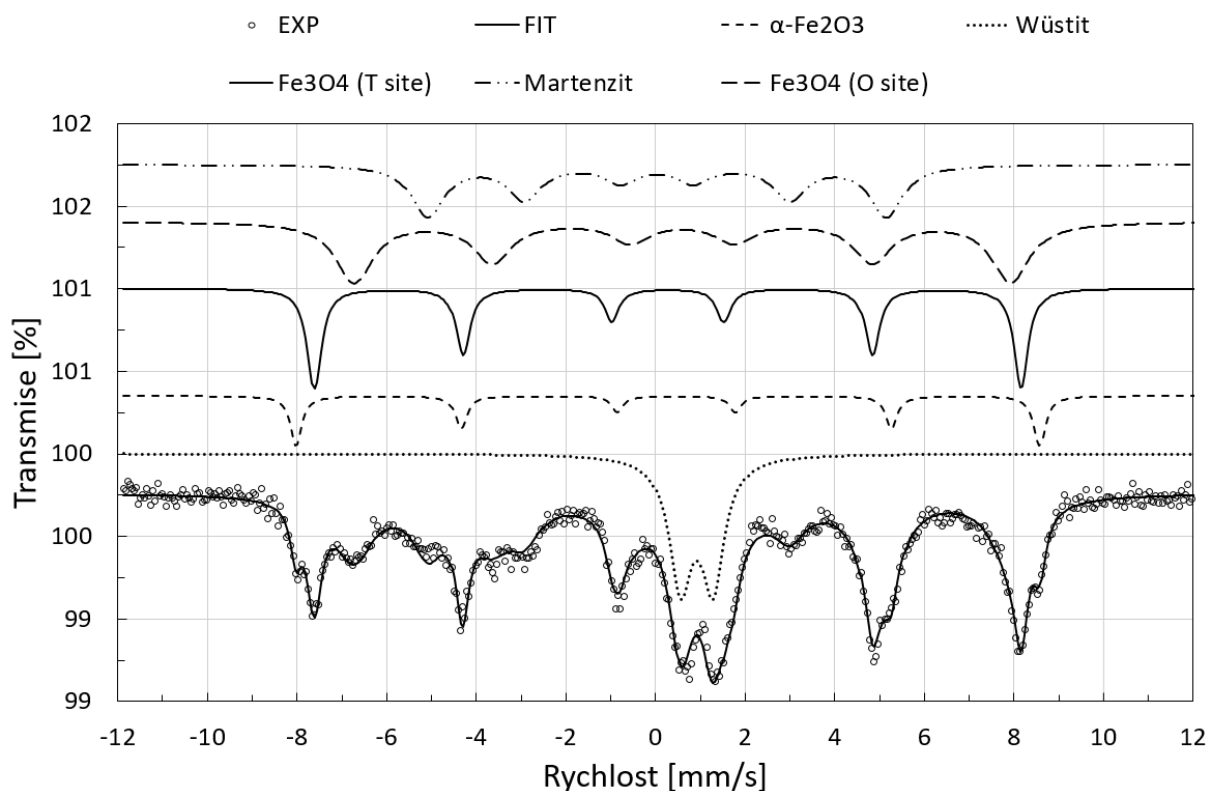


Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 900°C jsou uvedeny v tabulce č. 13.

Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,17	51,6	0,28	15
$T\text{-Fe}_3\text{O}_4$	0,28	-	49,0	0,40	32
$O\text{-Fe}_3\text{O}_4$	0,61	-	45,8	0,82	41
Martenzit	0,03	-	32,2*	1,83	10
Wüstit	0,93	0,96	-	0,39	2

Tab. č. 13: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 900°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.

Po žíhání při 1000°C lze v Mössbauerově spektru (obr. č. 31) vidět růst zastoupení martenzitu a wüstitu, oproti tomu procentuální zastoupení hematitu kleslo téměř o  $\frac{3}{4}$  vzhledem k zastoupení při 700°C, z původních 27% na 8%. Zastoupení magnetitu (O, T) se snížilo přibližně o 10%.



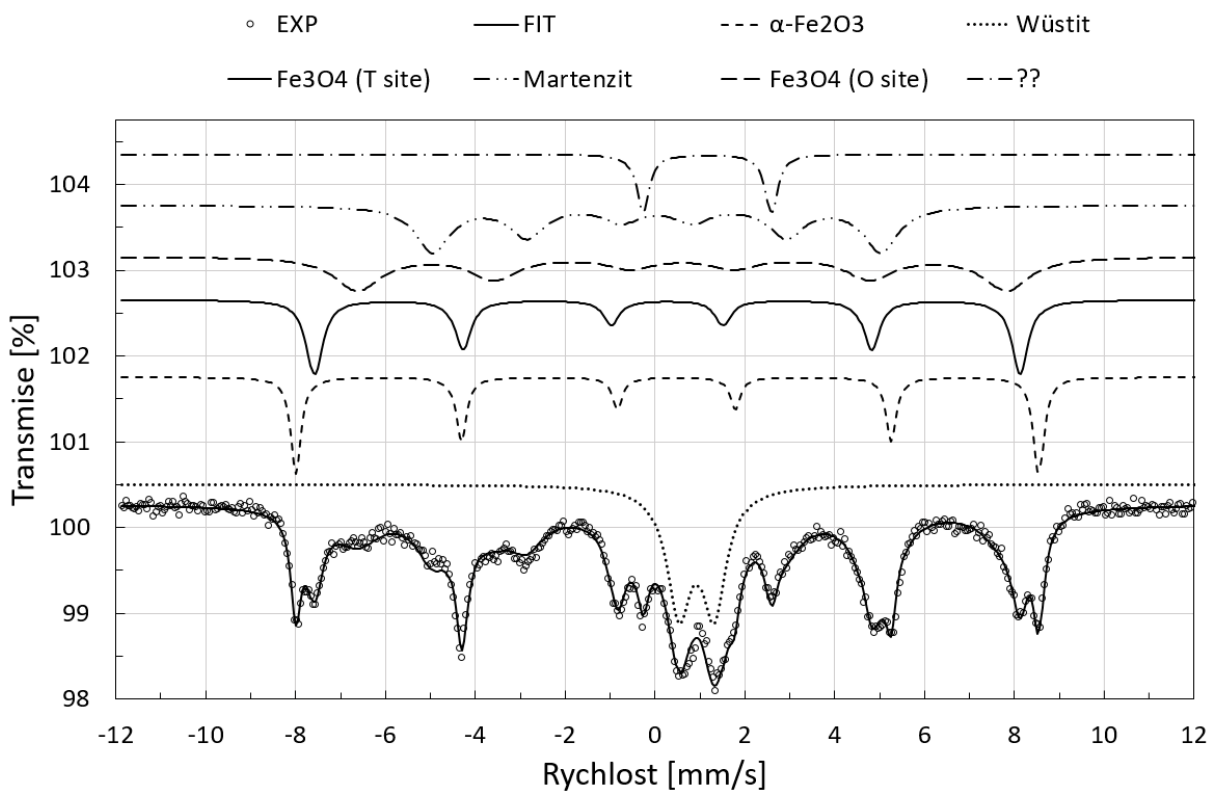
Obr. č. 31: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 1000°C měřeného při pokojové teplotě.

Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 1000°C jsou uvedeny v tabulce č. 14.

Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,19	51,6	0,31	8
T- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,27	-	49,0	0,38	20
O- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,60	-	45,5	1,01	30
Martenzit	0,03	-	31,8*	0,88	23
Wüstit	0,92	0,72	-	0,61	19

Tab. č. 14: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 1000°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.

Poslední Mössbauerovo spektrum (obr. č. 32), v rámci žíhání prášku v oxidační atmosféře, patří žíhanému vzorku prášku při 1100°C. Nejvyšší zastoupení má martenzit (22%), dále O-pozice magnetitu (21%), wüstit (20%), T-pozice magnetitu (18%) a hematit (14%).



Obr. č. 32: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 1100°C měřeného při pokojové teplotě.

Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 1100°C jsou uvedeny v tabulce č. 15.

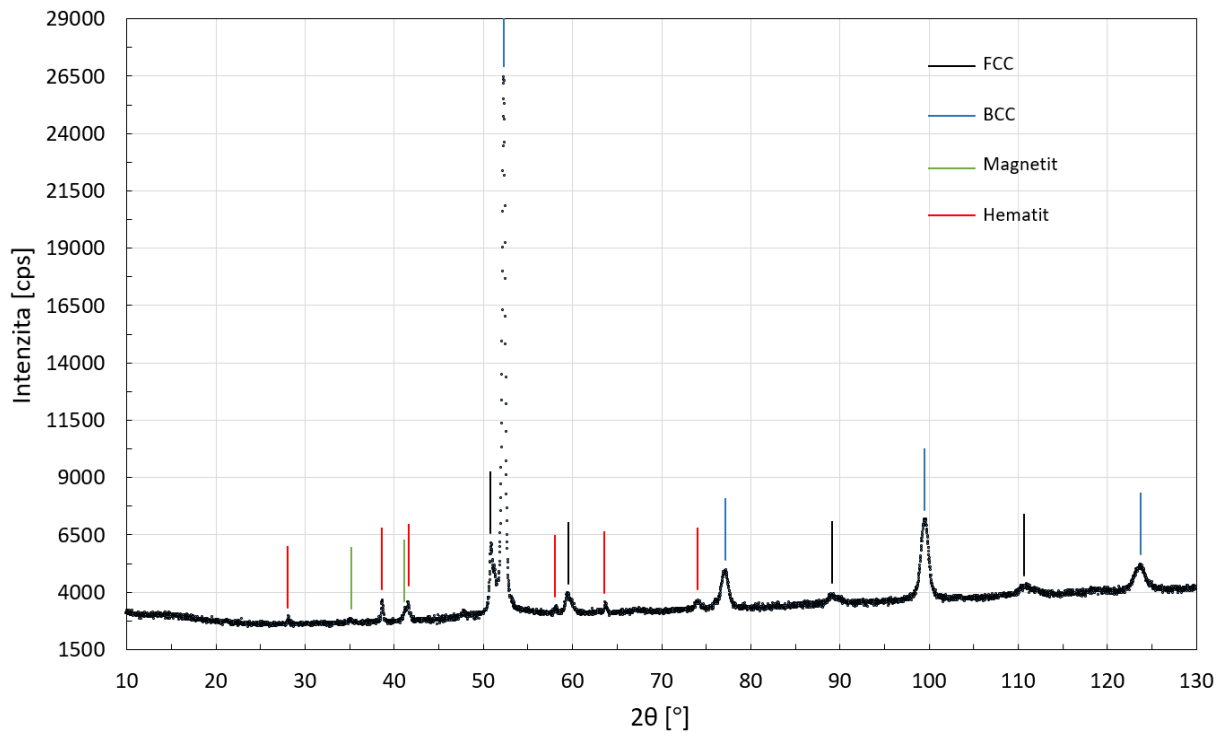
Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,20	51,4	0,28	15
$T\text{-Fe}_3\text{O}_4$	0,27	-	48,8	0,44	17
$O\text{-Fe}_3\text{O}_4$	0,60	-	44,9	1,25	21
Martenzit	0,04	-	31,0*	0,93	22
Wüstit	0,92	0,77	-	0,65	20
?? – Fe <sup>2+</sup>	1,16	2,86	-	0,33	5

Tab. č. 15: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 1100°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.

### 8.1.2 XRD spektra

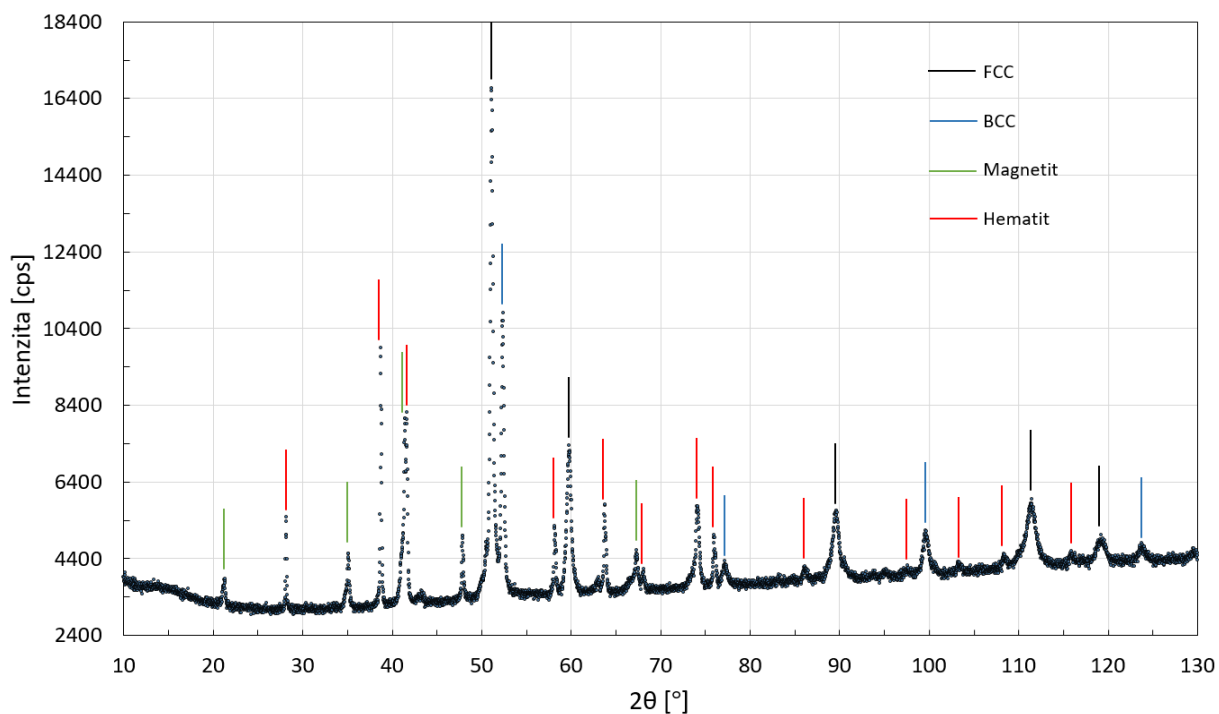
V této části jsou prezentovány výsledky měření XRD spekter (nebo-li RTG difrakčních záznamů) žíhaných vzorků konstrukční oceli 1.2709 v oxidační atmosféře.

V následujícím XRD spektru (obr. č. 33) prášku žíhaného při 500°C je zaznačen výskyt FCC mřížky, což odpovídá austenitické fázi, dále BCC mřížka, která odpovídá martenzitické složce, poté výskyt magnetitu a hematitu.



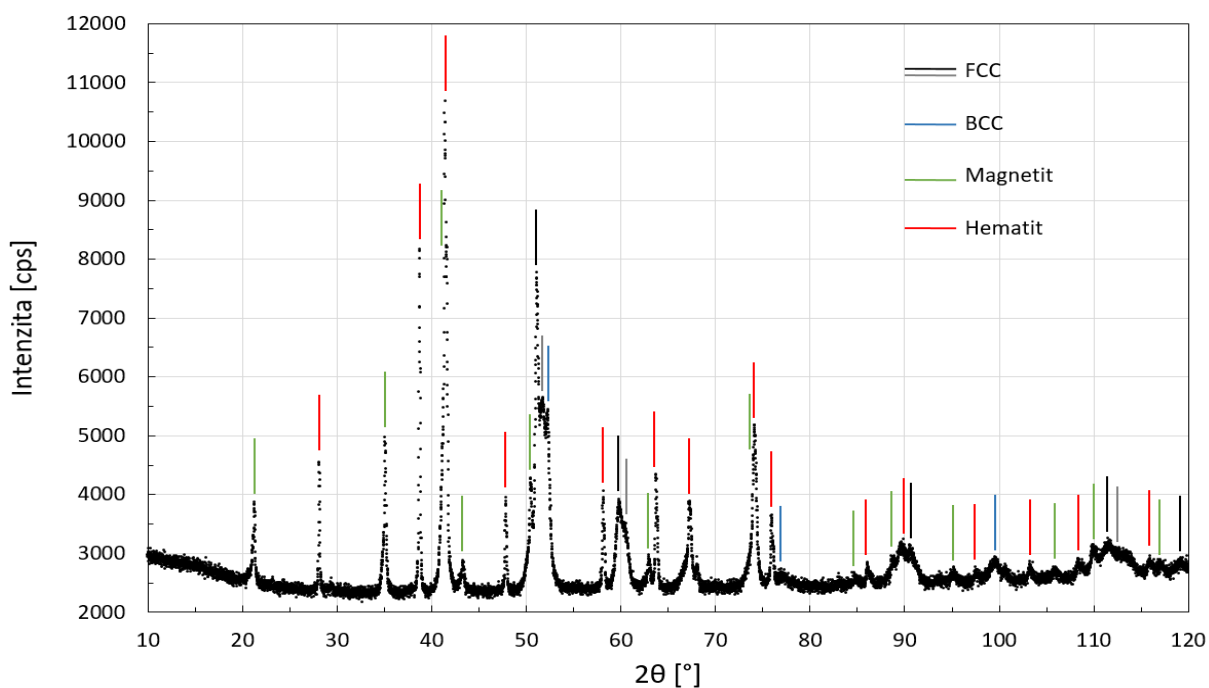
Obr. č. 33: XRD spektrum žíhaného vzorku při 500°C.

Po žíhání při 600°C se složení XRD spektra nezměnilo (obr. č. 34). Změnila se však intenzita jednotlivých píků, kdy došlo k nárůstu intenzity FCC složky, magnetitu a hematitu. Oproti tomu intenzita složky BCC klesla.



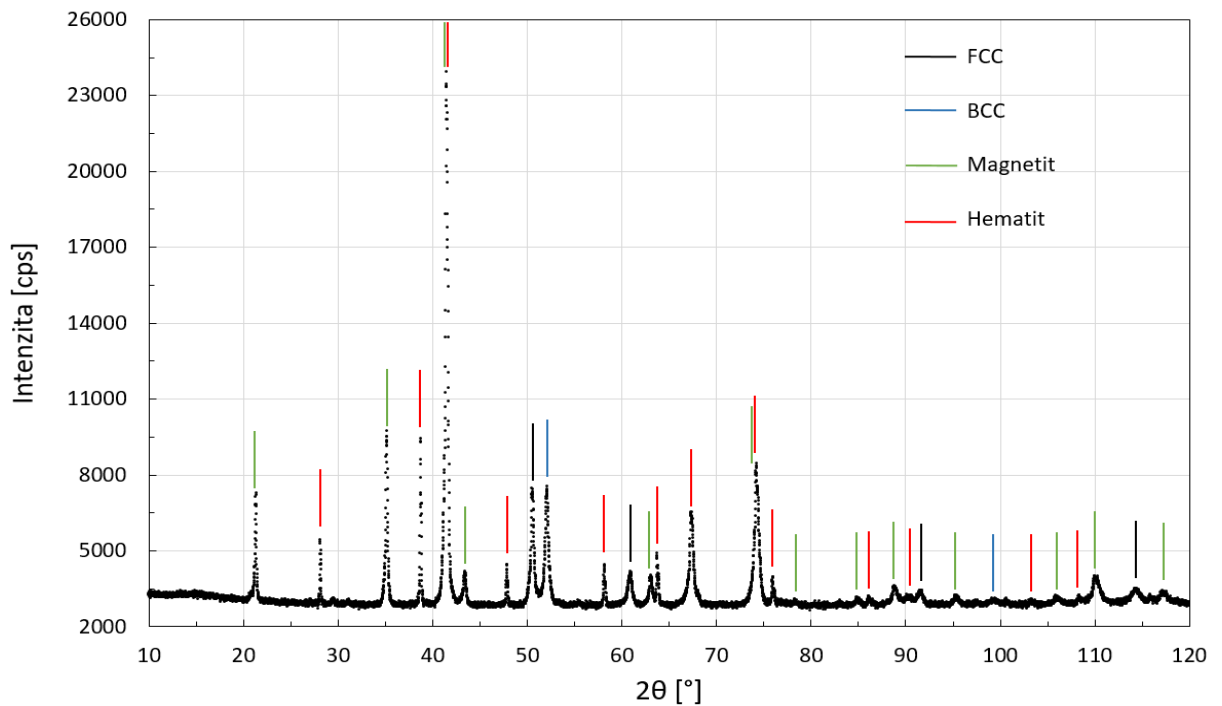
Obr. č. 34: XRD spektrum žíhaného vzorku při 600°C.

V následujícím XRD spektru (obr. č. 35) prášku žíhaného při 700°C opět nedošlo ke změně složení, ale změně intenzit píků jednotlivých komponent. K největšímu nárůstu došlo u hematitu a poklesu u BCC komponenty.



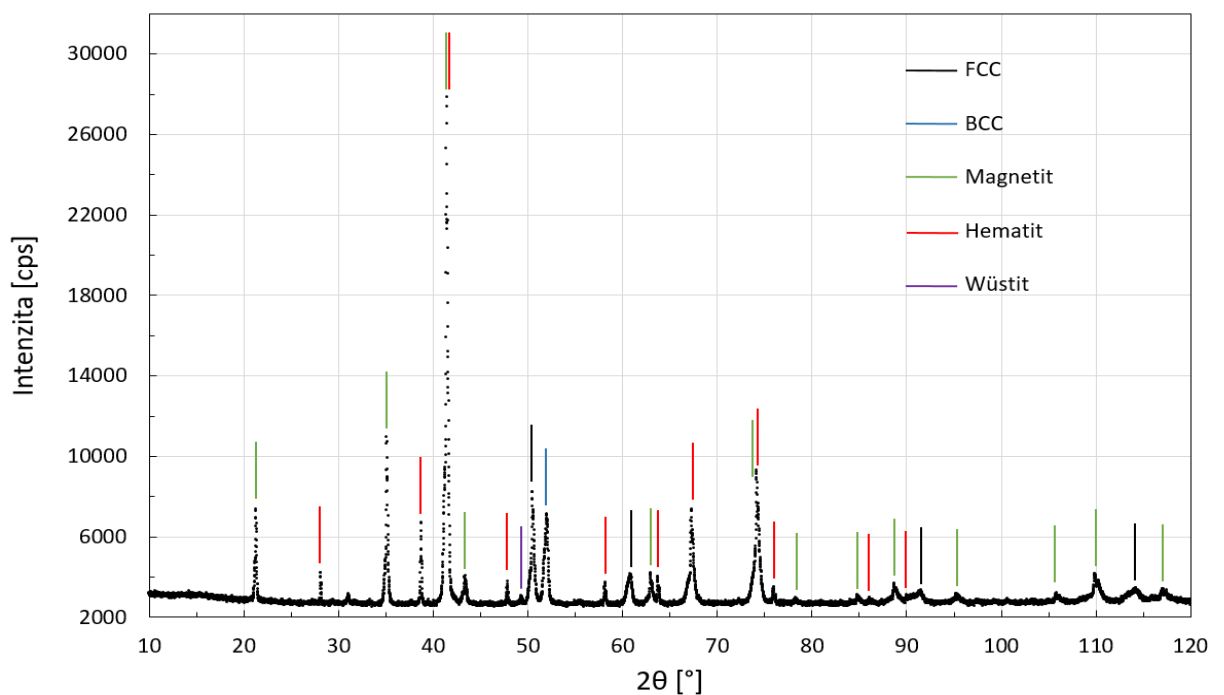
Obr. č. 35: XRD spektrum žíhaného vzorku při 700°C.

V následujícím XRD spektru (obr. č. 36) pro prášek žíhaný při 800°C se intenzita píků příslušejícím magnetitu, hematitu a martenzitu oproti předchozímu XRD spektru pro 700°C zvýšila. Intenzita austenitu klesla.



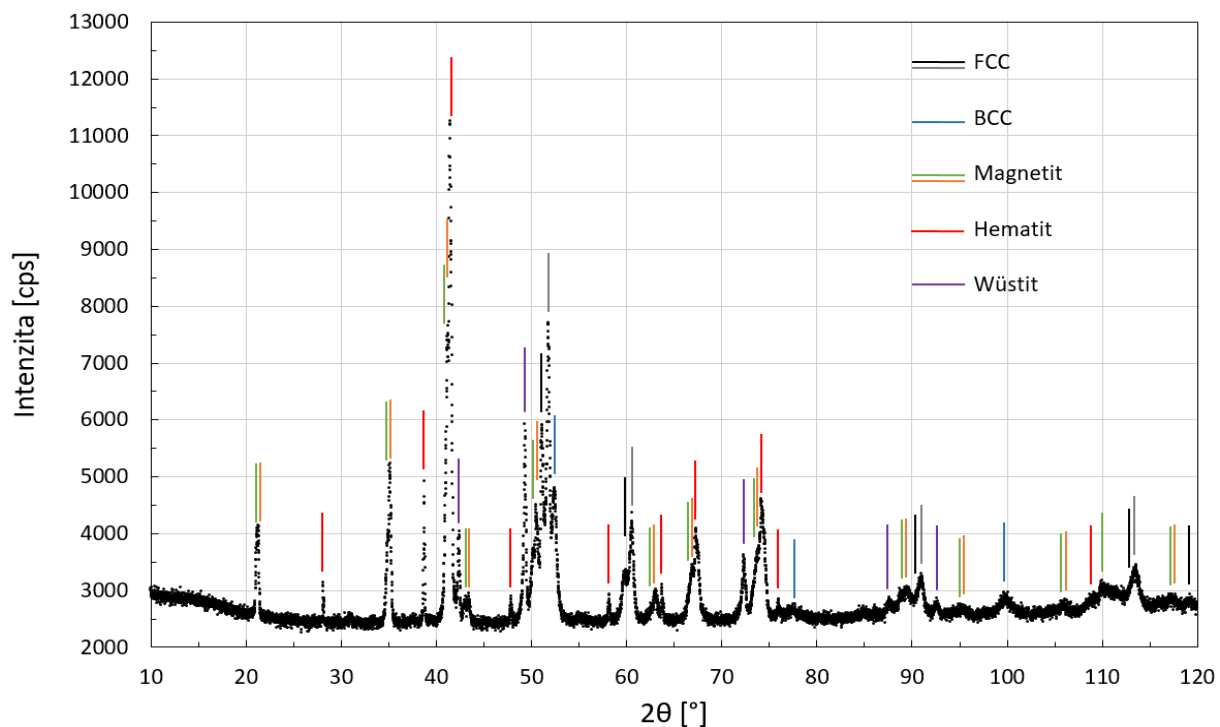
Obr. č. 36: XRD spektrum žíhaného vzorku při 800°C.

Po žíhání prášku při 900°C se stále v XRD spektru (obr. č. 37) vyskytuje stopové množství austenitu (FCC). Intenzita magnetitu vysoce stoupla a ve spektru se také vyskytl pík patřící wüstitu.



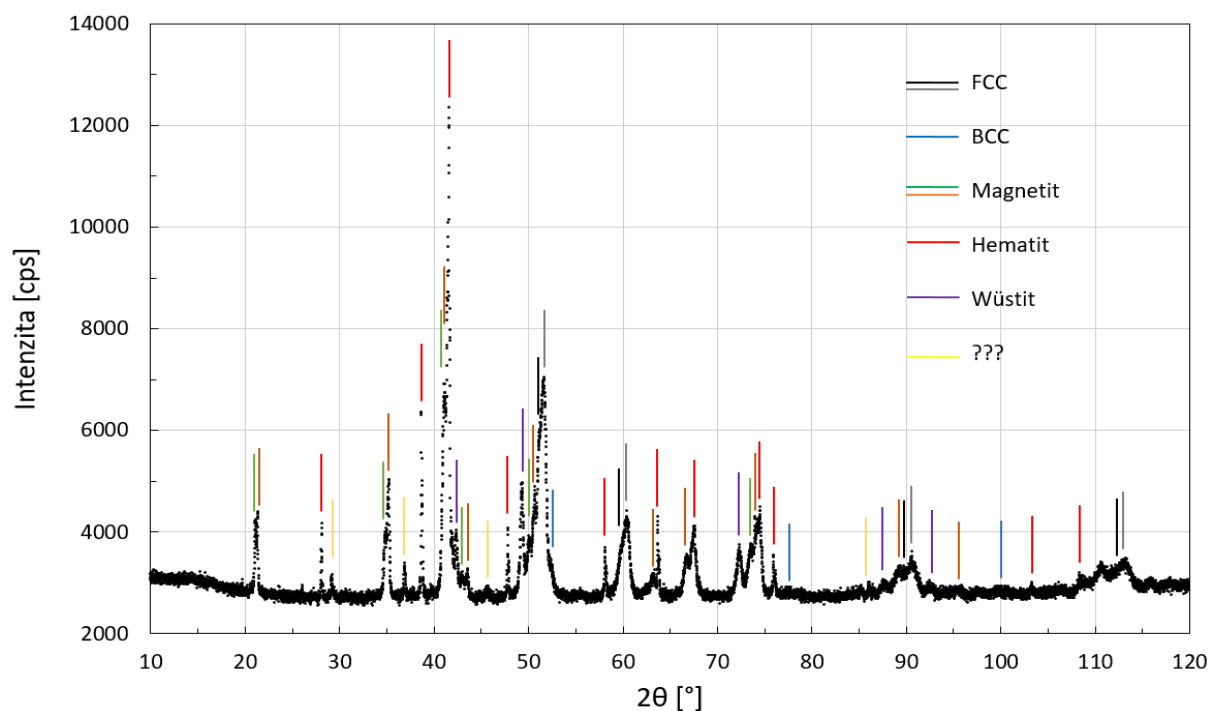
Obr. č. 37: XRD spektrum žíhaného vzorku při 900°C.

V XRD spektru žíhaného vzorku při 1000°C (obr. č. 38) je opět vidět stopové množství austenitu. Intenzita wüstitu vzrostla, magnetitu, hematitu a BCC struktury klesla



Obr. č. 38: XRD spektrum žíhaného vzorku při 1000°C.

V XRD spektru žíhaného vzorku při 1100°C (obr. č. 39) intenzita píků FCC a wüstitu oproti předchozímu spektru lehce klesla, naopak intenzita píku patřícího hematitu stoupla.



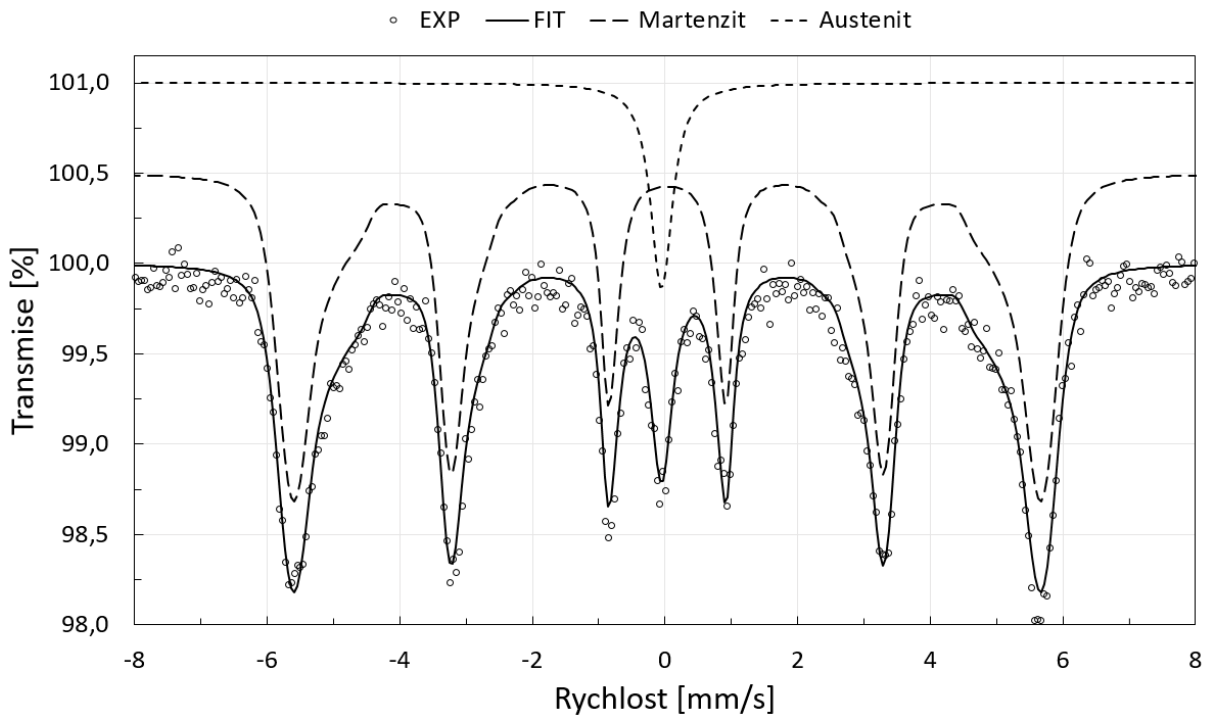
Obr. č. 39: XRD spektrum žíhaného vzorku při 1100°C.

## 8.2 Dusíková atmosféra

### 8.2.1 Mössbauerova spektra

V této části jsou prezentovány výsledky měření Mössbauerových spekter za pokojové teploty žíhaných vzorků konstrukční oceli 1.2709 v dusíkové atmosféře.

Původní prášek konstrukční oceli 1.2709 se skládal z martenzitické a austenitické fáze (viz kap. č. 5; tab. č. 8). Složení prášku žíhaného prášku při 500°C se nezměnilo, což je viditelné v Mössbauerově spektru (obr. č. 40). I procentuální zastoupení fází zůstalo přibližně stejné.



Obr. č. 40: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 500°C měřeného při pokojové teplotě.

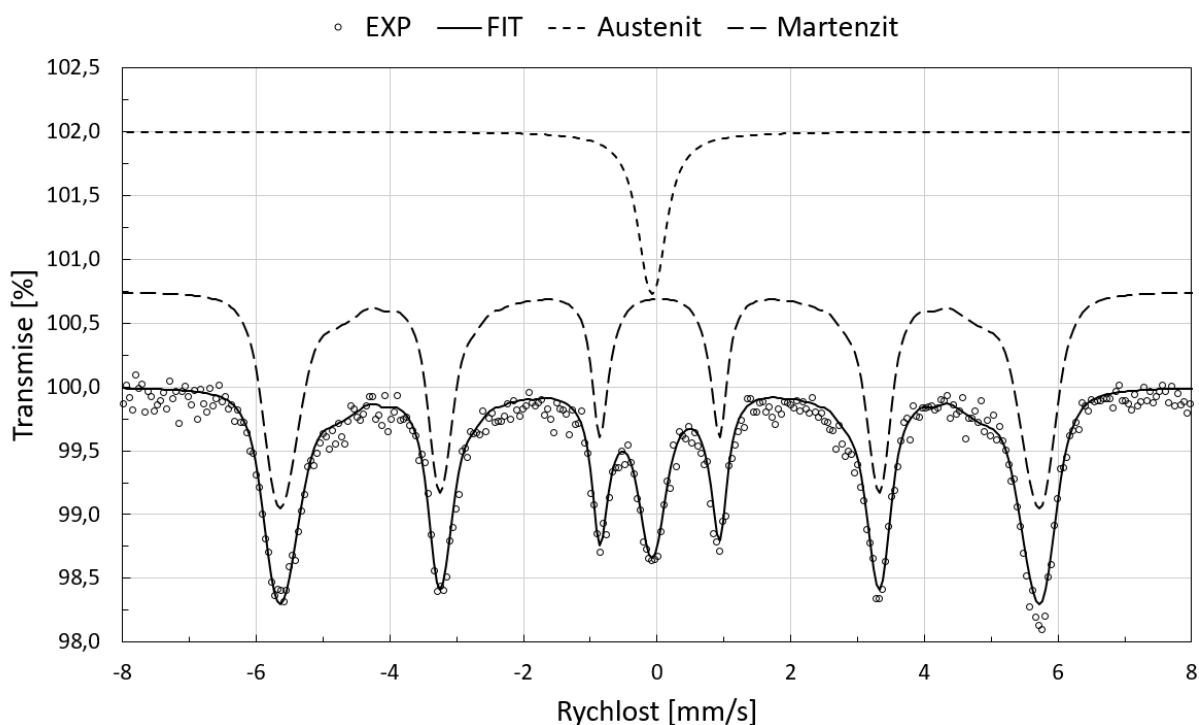
Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 500°C jsou uvedeny v tabulce č. 16.

Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
Austenit	-0,05	0,8	-	0,37	9
Martenzit	0,03	-	33,8*	0,25	91

Tab. č. 16: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 500°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.



Po žíhání prášku při 600°C je v Mössbauerově spektru (obr. č. 41) viditelné lehké snížení zastoupení martenzitické fáze a nárůst austenitické.



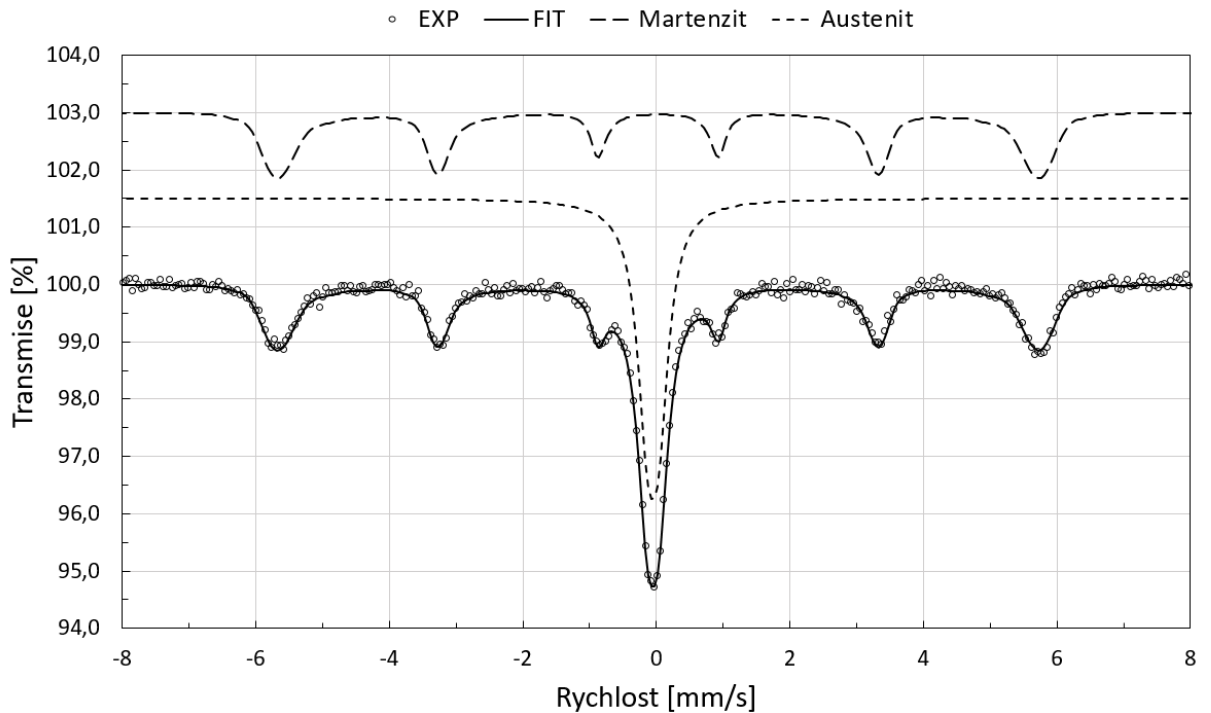
Obr. č. 41: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 600°C měřeného při pokojové teplotě.

Hyperjenné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 600°C jsou uvedeny v tabulce č. 17.

Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
Austenit	-0,07	0,14	-	0,42	13
Martenzit	0,04	-	34,2*	0,25	87

Tab. č. 17: Hyperjenné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 600°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.

Po žíhání prášku při 700°C je však v Mössbauově spektru (obr. č. 42) znatelný velký nárůst austenitické fáze oceli, kdy došlo ke zvýšení skoro o 40%. Zároveň tedy došlo ke snížení zastoupení martenzitu, také téměř o 40%.



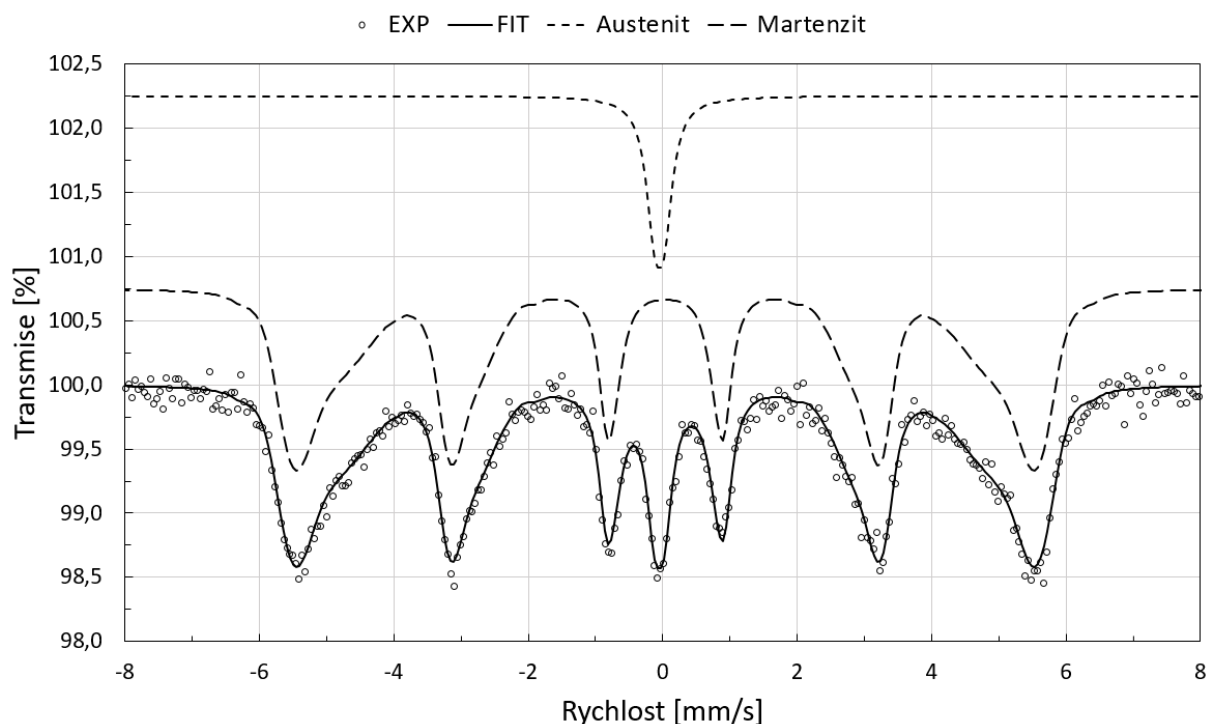
Obr. č. 42: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 700°C měřeného při pokojové teplotě.

Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 700°C jsou uvedeny v tabulce č. 18.

Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
Austenit	-0,05	0,17	-	0,36	50
Martenzit	0,03	-	33,8*	0,24	50

Tab. č. 18: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 700°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.

V Mössbaurově spektru (obr. č. 43) prášku žíhaného při 800°C zastoupení austenitu opět klesá (cca o 40%) a martenzitu roste.



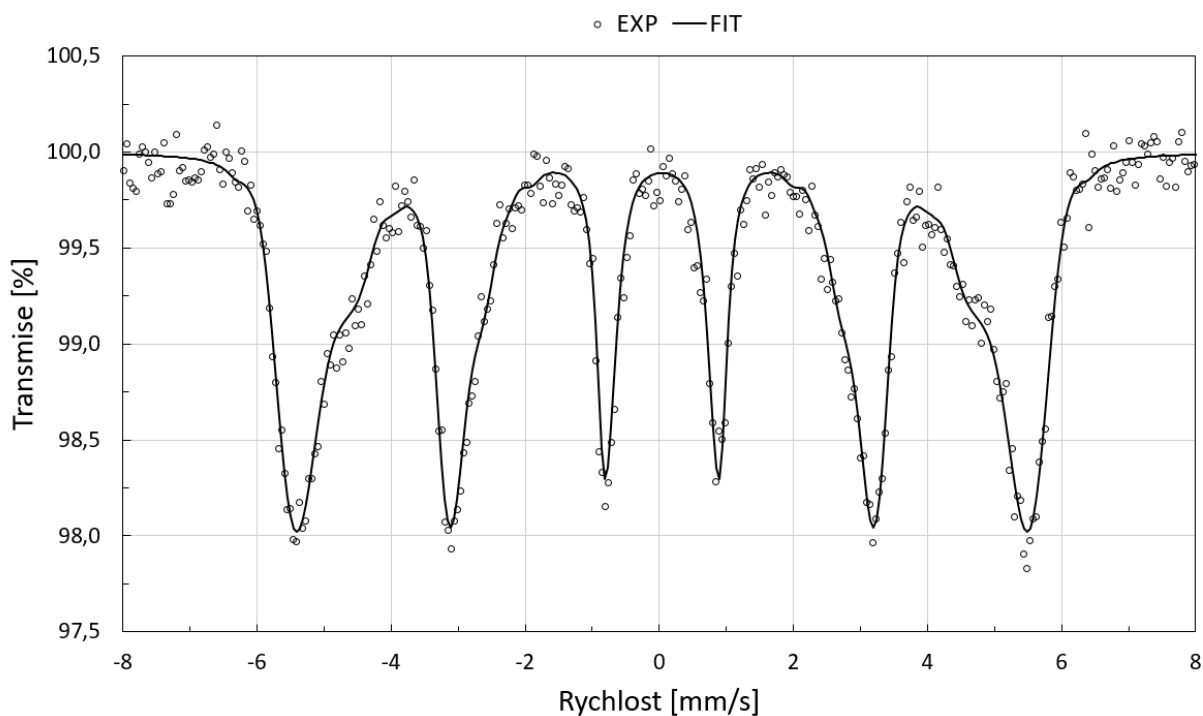
Obr. č. 43: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 800°C měřeného při pokojové teplotě.

Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 800°C jsou uvedeny v tabulce č. 19.

Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
Austenit	-0,06	0,16	-	0,28	10
Martenzit	0,04	-	32,5*	0,24	90

Tab. č. 19: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 800°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.

Po procesu žíhání prášku při 900°C v Mössbauerově spektru (obr. č. 44) austenitická složka zcela vymizela a prášek je tedy složen pouze z martenzitické fáze.



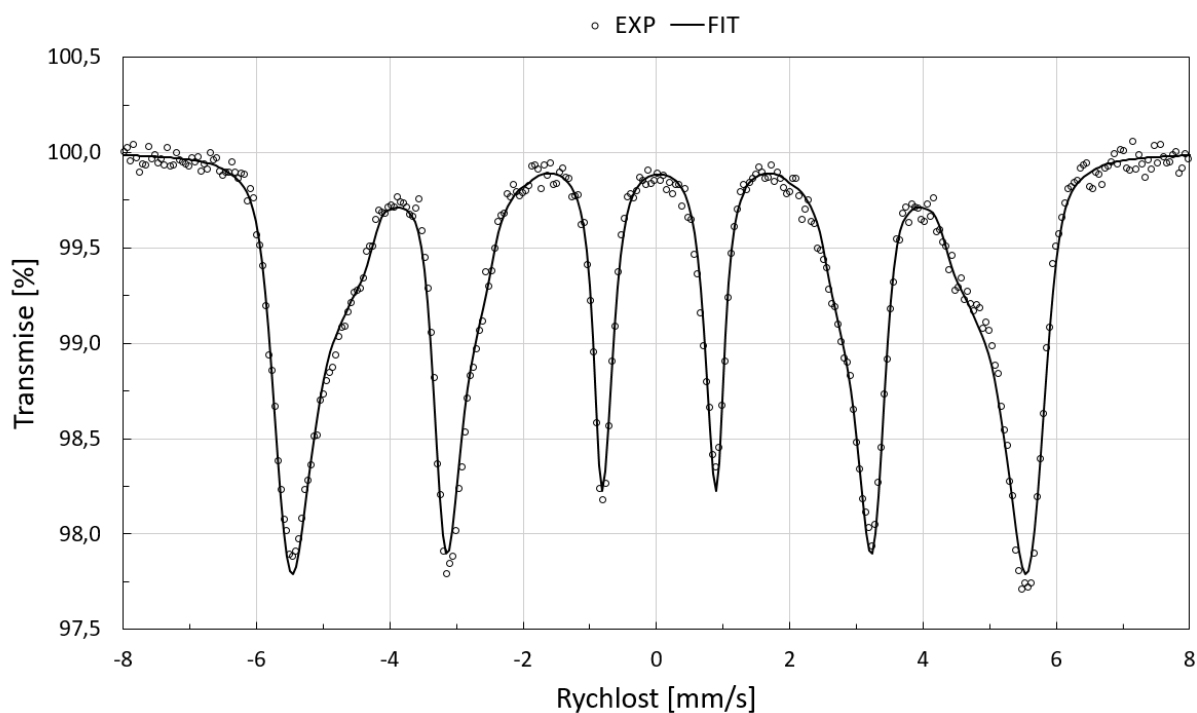
Obr. č. 44: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 900°C měřeného při pokojové teplotě.

Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 900°C jsou uvedeny v tabulce č. 20.

Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
Martenzit	0,04	-	32,6*	0,25	100

Tab. č. 20: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 900°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.

Po procesu žíhání prášku při 1000°C v Mössbauerově spektru (obr. č. 45) nenastala žádná změna oproti předchozímu případu, prášek je stále složen jen z martenzitické fáze a austenitická se již ve spektru vůbec nevyskytuje.



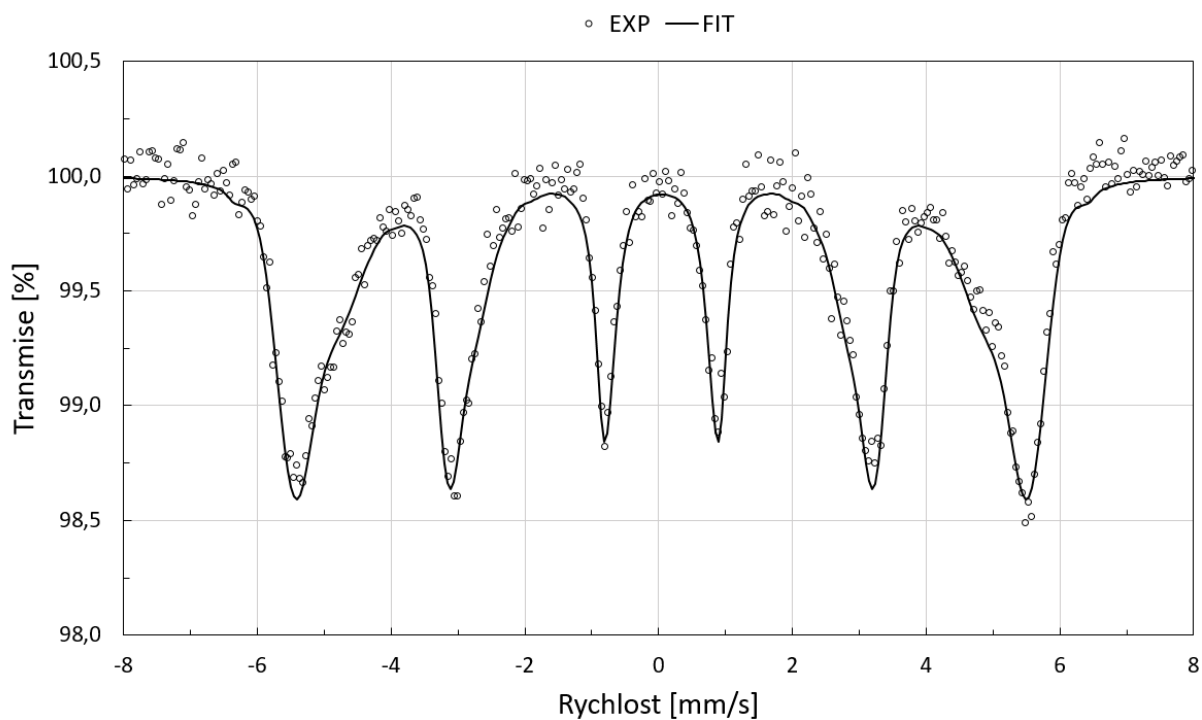
Obr. č. 45: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 1000°C měřeného při pokojové teplotě.

Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 1000°C jsou uvedeny v tabulce č. 21.

Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
Martenzit	0,04	-	32,6*	0,25	100

Tab. č. 21: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 1000°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.

Po procesu žhání prášku při 1100°C zůstává Mössbauerovo spektrum (obr. č. 46) téměř stejné jako spektrum pro 1000°C.



Obr. č. 46: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 1100°C měřeného při pokojové teplotě.

Hyperjenné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 1100°C jsou uvedeny v tabulce č. 22.

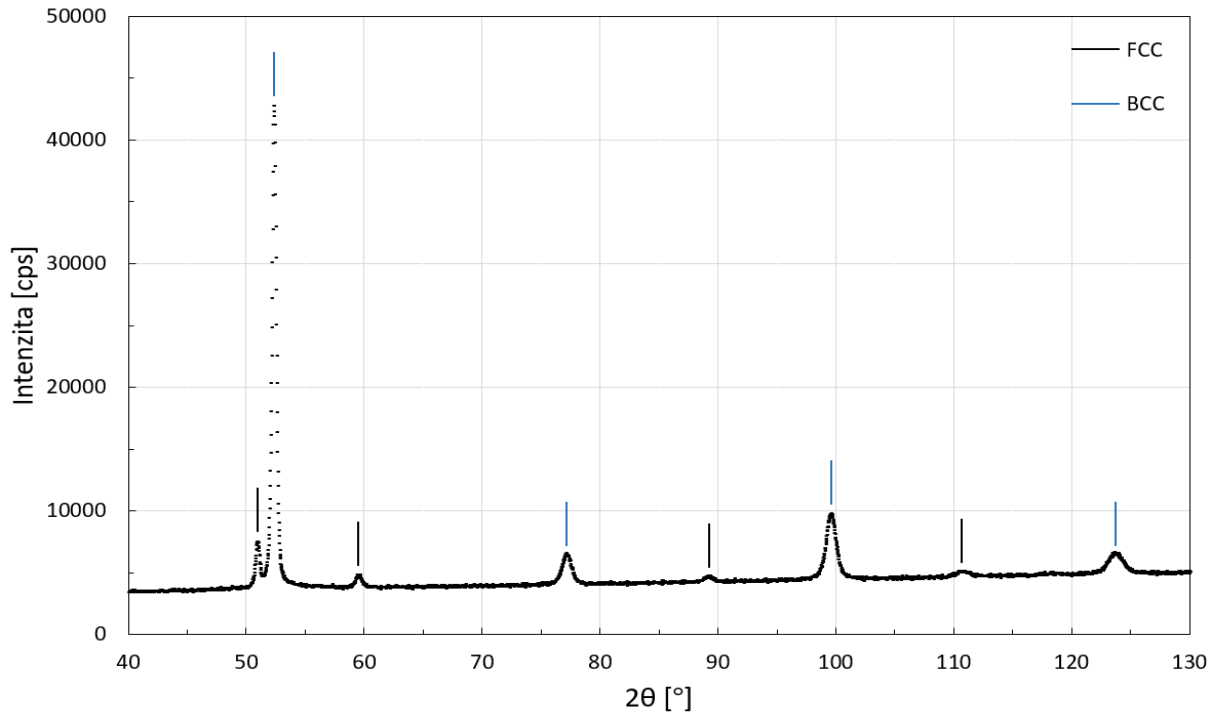
Subspektrum	$\delta \pm 0,02$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,02$ (mm/s)	$B \pm 0,5$ (T)	$LW \pm 0,02$ (mm/s)	$RA \pm 1$ (%)
Martenzit	0,05	-	32,7*	0,26	100

Tab. č. 22: Hyperjenné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 1100°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B$  je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole),  $LW$  je šířka čáry a  $RA$  je relativní plocha.

### 8.2.2 XRD spektra

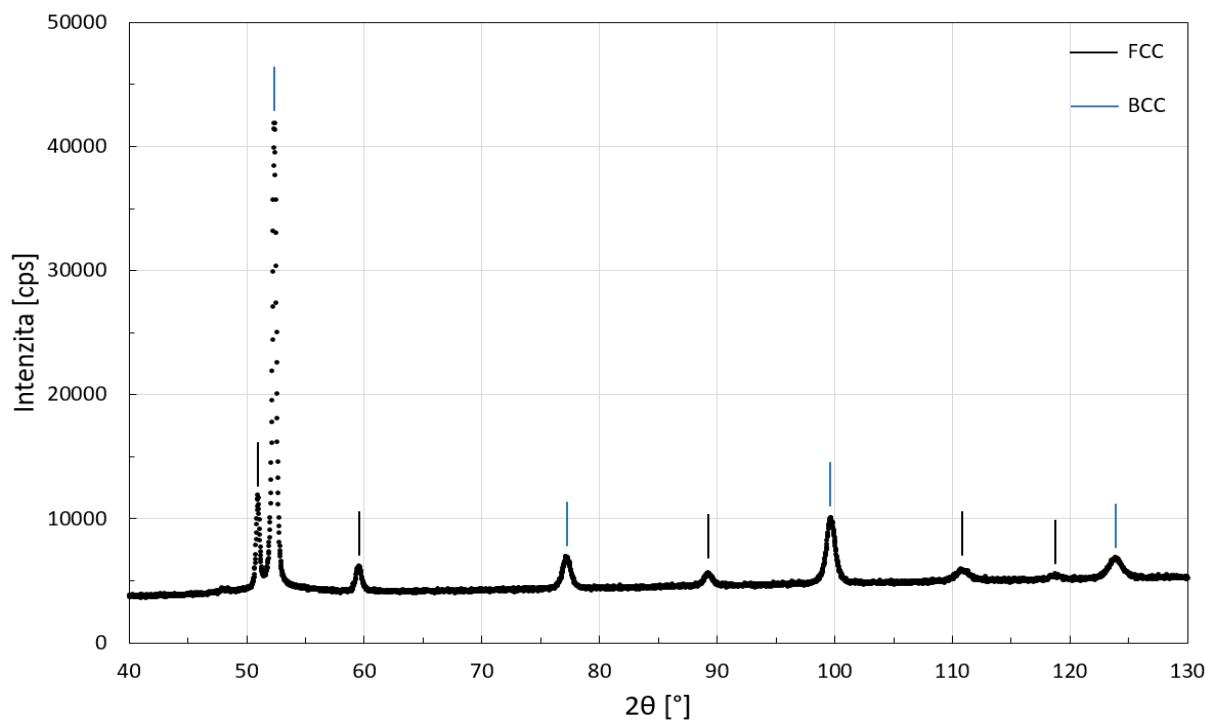
V této části jsou prezentovány výsledky měření XRD spekter (nebo-li RTG difrakčních záznamů) žíhaných vzorků konstrukční oceli 1.2709 v dusíkové atmosféře.

Následující obrázek č. 47 odpovídá XRD spektru prášku žíhaného při 500°C. Spektrum obsahuje FCC složku odpovídající austenitu a BCC složku odpovídající martenzitu.



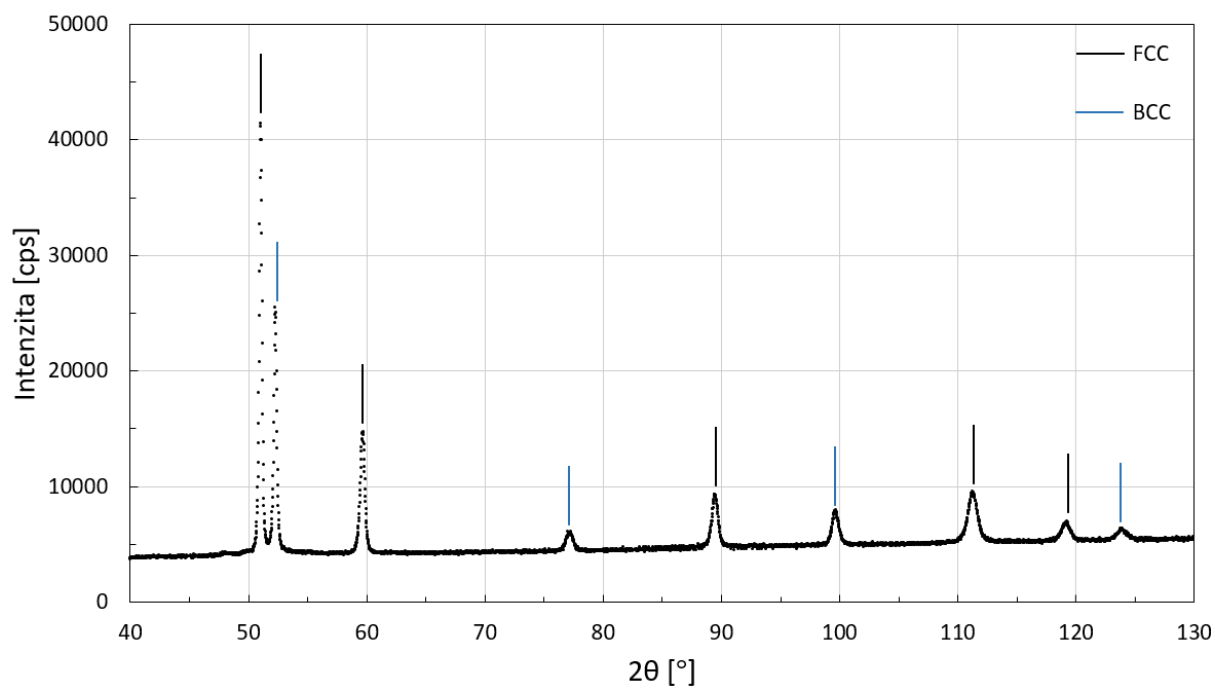
Obr. č. 47: XRD spektrum žíhaného vzorku při 500°C.

V XRD spektru (obr. č. 48) prášku žíhaného při 600°C je vidět lehké zvýšení intenzity FCC píku, přičemž na pozici cca. 118° se objevil nový FCC pík.



Obr. č. 48: XRD spektrum žíhaného vzorku při 600°C.

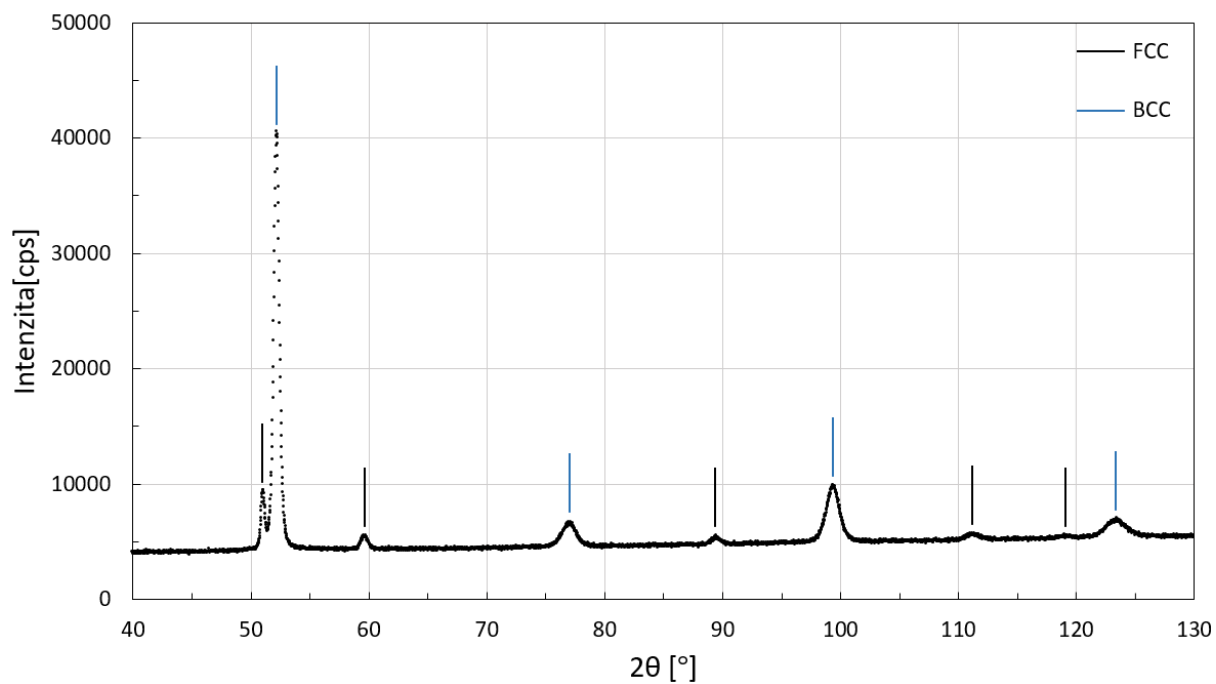
V XRD spektru (obr. č. 49) prášku žíhaného při 700°C už je zvýšení intenzity FCC píků velmi znatelné. Intenzita BCC píků naopak klesla.



Obr. č. 49: XRD spektrum žíhaného vzorku při 700°C.

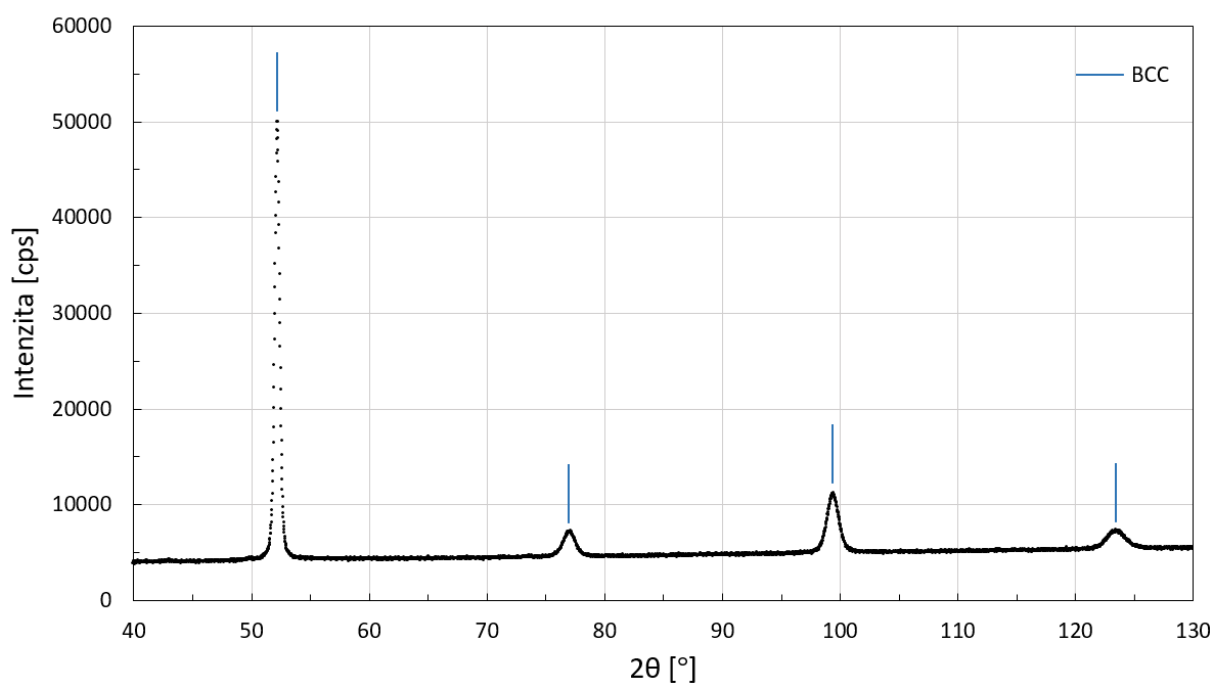


Po žíhání prášku při 800°C došlo v XRD spektru (obr. č. 50) k velkému snížení intenzity FCC píků a zvýšení intenzity BCC píků.



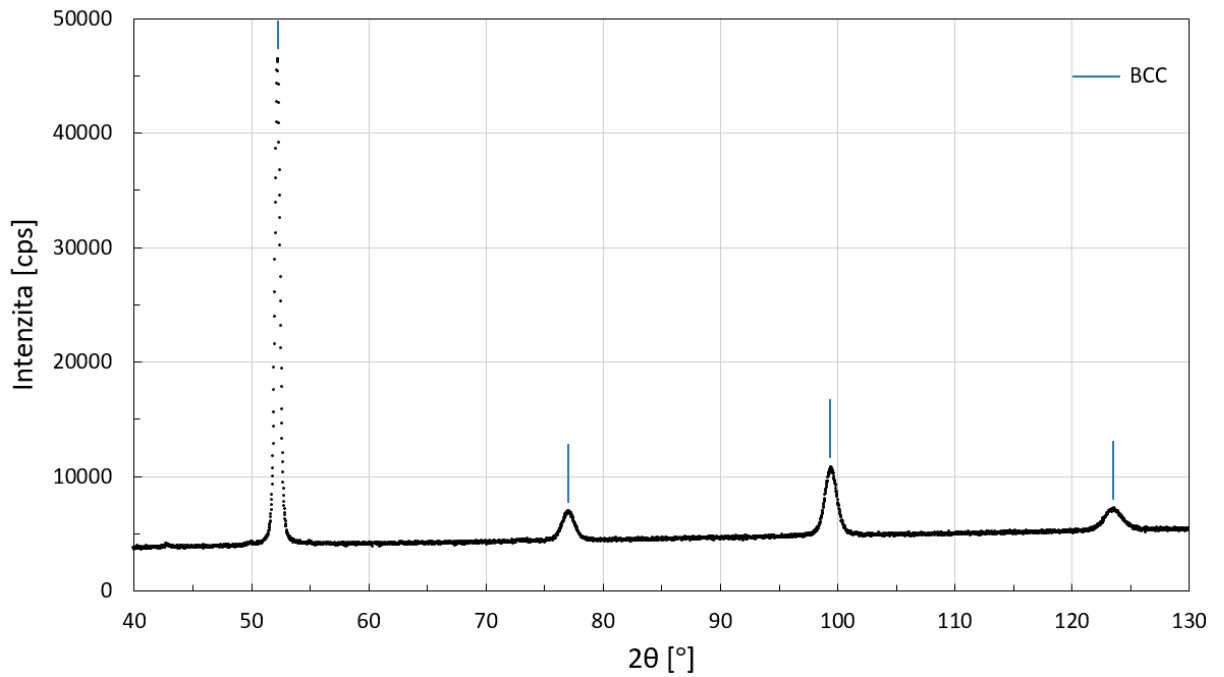
Obr. č. 50: XRD spektrum žíhaného vzorku při 800°C.

Po žíhání při 900°C se v XRD spektru (obr. č. 51) FCC složka již nevyskytuje, vzorek je tedy složen pouze z martenzitu (BCC složka).



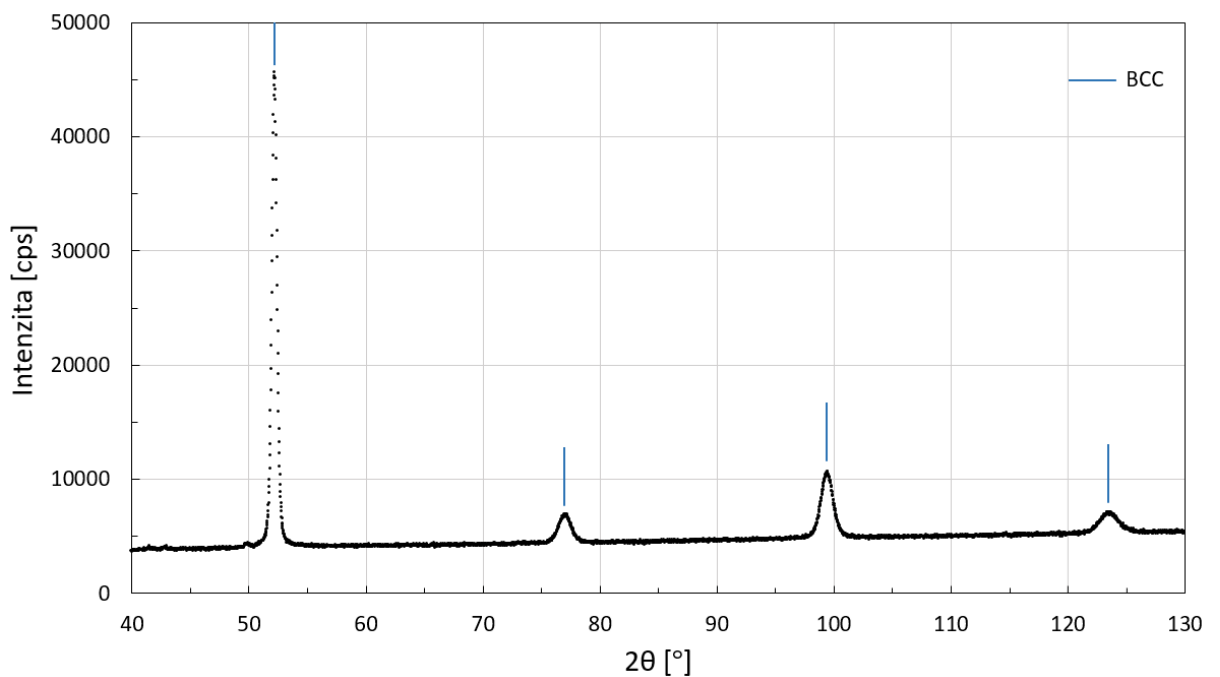
Obr. č. 51: XRD spektrum žíhaného vzorku při 900°C.

V XRD spektru (obr. č. 52) prášku žíhaného při 1000°C nenastala žádná změna oproti případu 900°C, vzorek je stále složen pouze z martenzitické složky.



Obr. č. 52: XRD spektrum žíhaného vzorku při 1000°C.

I v posledním případě zůstává XRD spektrum (obr. č. 53) prášku žíhaného při 1100°C prakticky stejné, prášek je složen z martenzitické složky.



Obr. č. 53: XRD spektrum žíhaného vzorku při 1100°C.

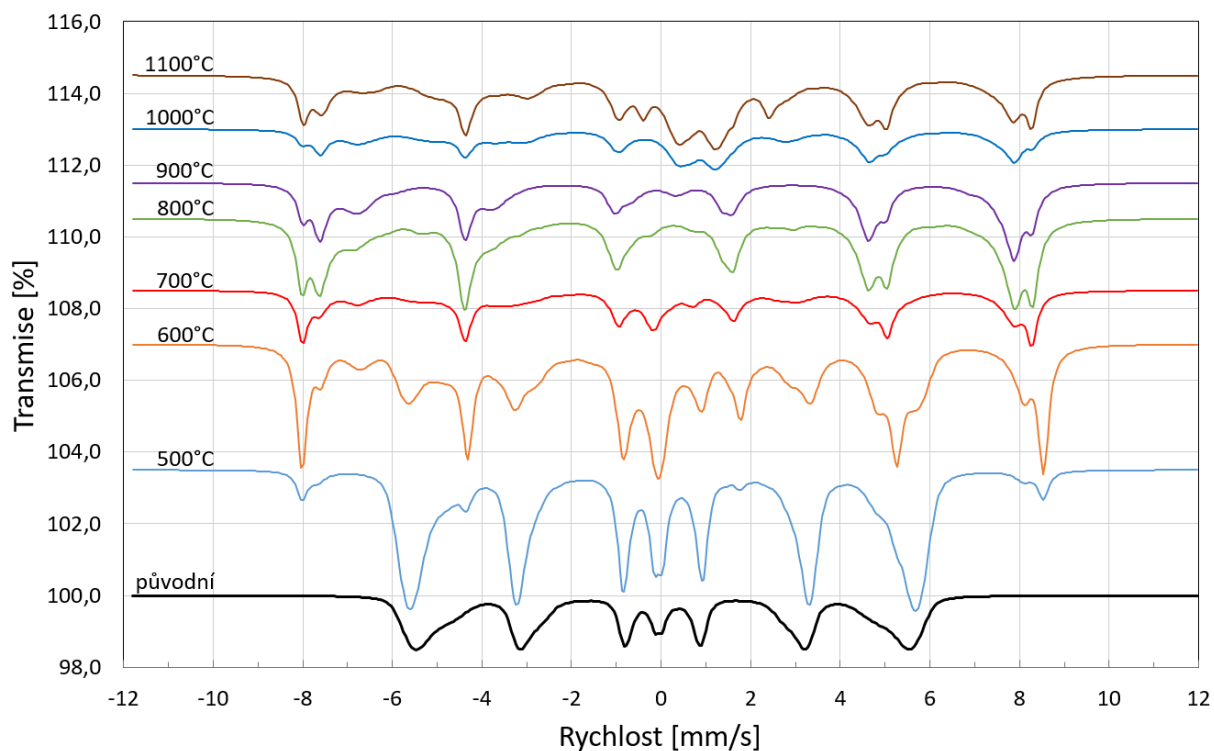
## 9 Diskuze

### 9.1 Oxidační atmosféra

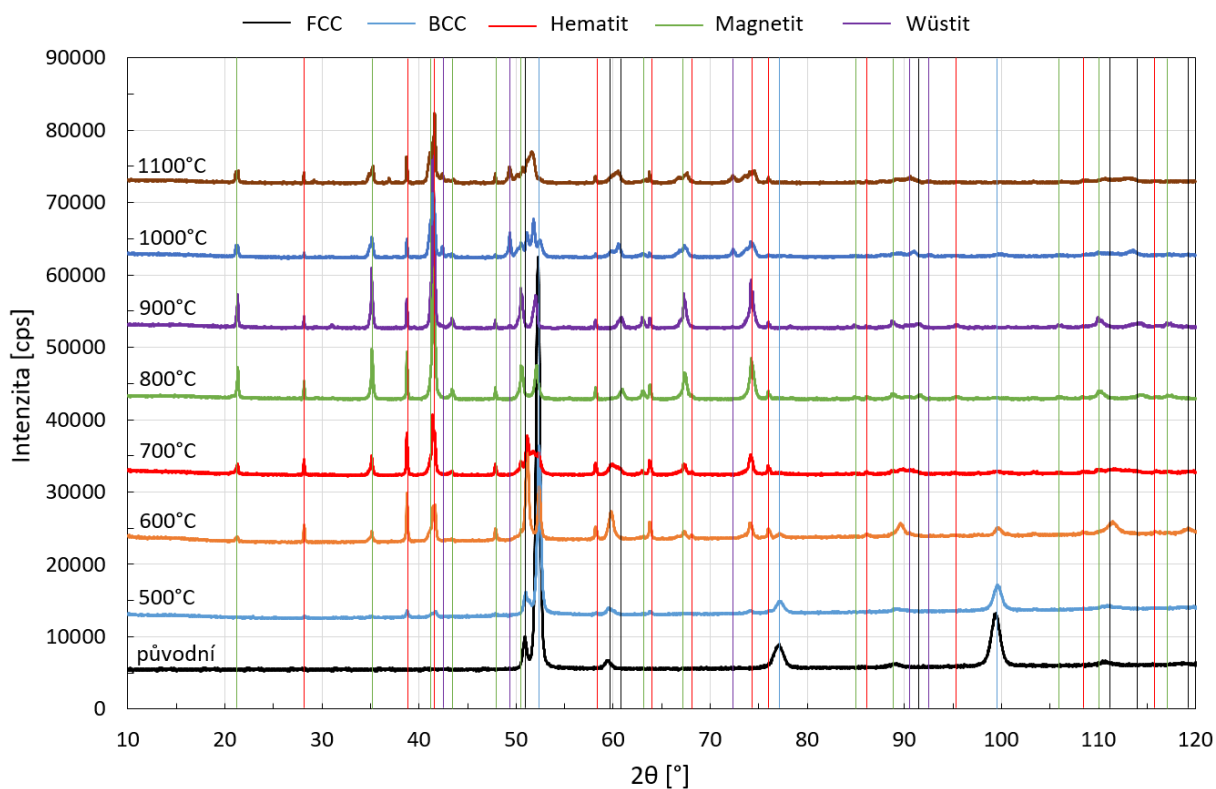
V následujících obrázcích č. 54 a č. 55 pro srovnání zobrazena všechna Mössbauerova a XRD spektra původního prášku a prášku po jednotlivých procesech žíhání v oxidační atmosféře.

Původní prášek byl složen z martenzitické (90%; v Mössbauerově spektru odpovídající sextet a v XRD spektru BCC složka) a austenitické fáze (10%; v Mössbauerově spektru odpovídající singlet a v XRD spektru FCC složka). Po žíhání prášku při 500°C kleslo martenzitické zastoupení na 83% a austenitické na 7%, přičemž se v spektru jak Mössbauerově tak i XRD navíc objevila složka hematitu ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), což značí oxidaci kovového prášku. Při 600°C se ve spektrech vyskytuje opět nová složka připadající magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), která (dohromady T a O pozice) tvoří 19% Mössbauerova spektra. U hematitu a austenitu dochází k lehkému nárůstu, naopak martenzit znatelně klesl. Při 700°C zůstává složení stejné, přičemž došlo ke změně zastoupení. Martenzitická fáze opět klesla, stejně jako austenitická. Hematit a magnetit vzrostly. Při 800°C výskyt magnetitu vzrostl, martenzit a hematit dále klesají. Austenitická fáze téměř vymizela. U 900°C je ji pozorovatelný výskyt nové složky a to wüstitu. Austenit se v prášku již prakticky nevyskytuje. Při 1000°C obsah wüstitu vzrostl, stejně jako martenzitu. Magnetit a hematit klesl. V posledním případě, tedy 1100°C, má nejvyšší zastoupení magnetit, poté martenzit, wüstit a hematit.

Během procesu jednotlivých žíhání dochází tedy k oxidaci materiálu, kdy při vyšších teplotách se ve spektrech vyskytuje více zoxidovaných komponent. Začíná to hematitem, tedy  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ), při vyšších teplotách se objeví magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{2;3+}$ ), a při nejvyšších teplotách se vyskytne wüstit,  $\text{FeO}$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Austenit téměř vymizí, což se ale nestane u martenzitu. Nejspíše dochází k oxidaci částic oceli od povrchu a zoxidovaná povrchová vrstva brání průniku kyslíku dovnitř „obalených“ částic. To vede k neúplné oxidaci, tj. postupně se objevuje magnetit a wüstit a pod zoxidovanou vrstvou („uvnitř obalené částice“) probíhá transformace austenitu na martenzit. Tato transformace byla pozorována v čisté podobě v dusíkové atmosféře (viz kap. 9. 2).

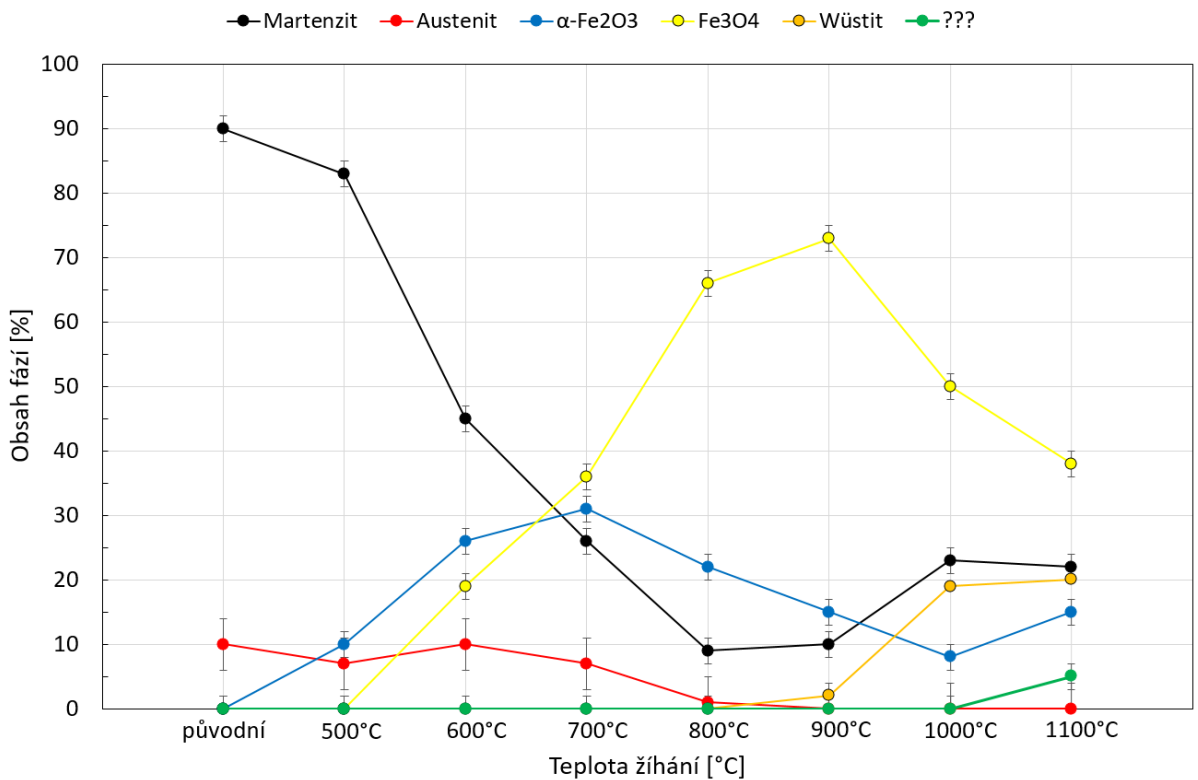


Obr. č. 54: Srovnání Mössbauerových spekter původního prášku 1.2709 a prášků žíhaných při 500, 600, 700, 800, 900, 1000 a 1100°C v oxidační atmosféře měřených za pokojové teploty.

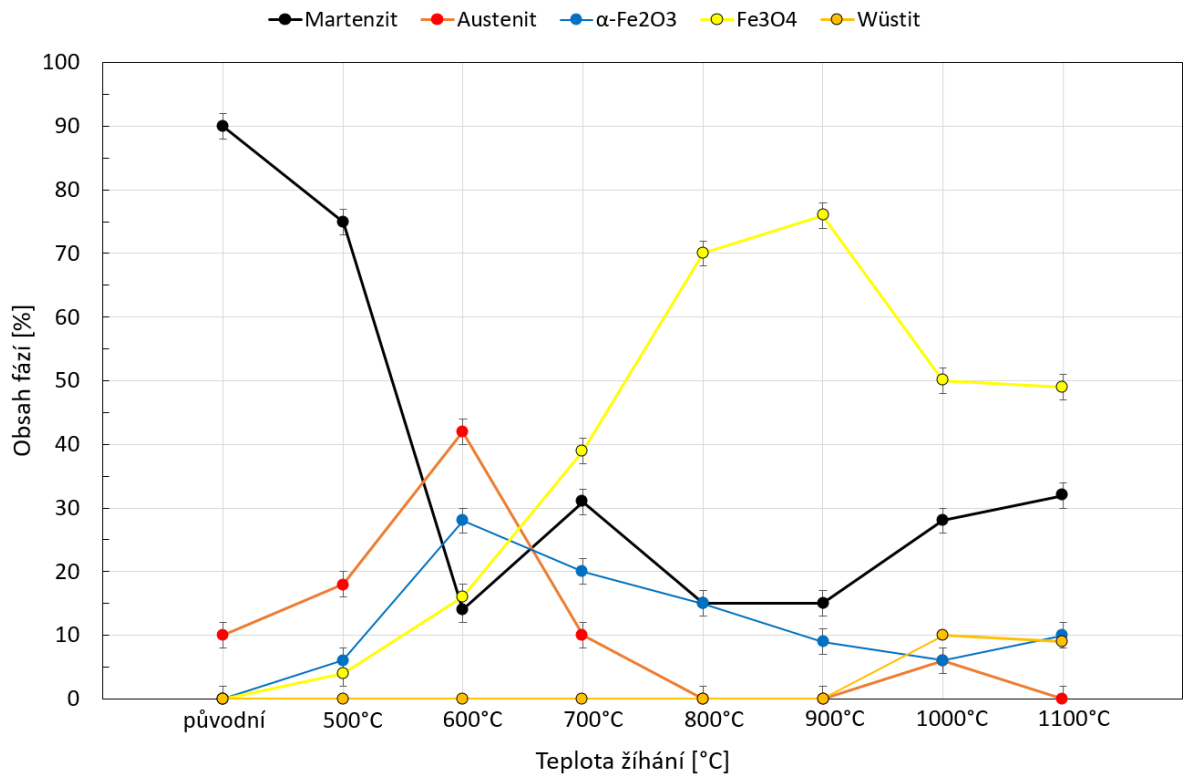


Obr. č. 55: Srovnání XRD spekter původního prášku 1.2709 a prášků žíhaných při 500, 600, 700, 800, 900, 1000 a 1100°C v oxidační atmosféře měřených za pokojové teploty.

Na obrázcích č. 56 a č. 57 je prezentován obsah jednotlivých fází ve vzorcích určených z Mössbauerovy spektroskopie a rentgenové práškové difrakce. Je zřejmé, že průběh transformace je kvalitativně totožný. Z kvantitativního pohledu můžeme hovořit o souladu s chybou 4-5 procentních bodů. Pokud jde o fázi označenou jako ???, detekovanou Mössbauerovou spektroskopií, můžeme říci, že jde o fázi dvojmocného železa, což plyne z hodnot izomerního posunu a kvadrupólového štěpení.



Obr. č. 56: Obsah fází určený z Mössbauerovy spektroskopie.



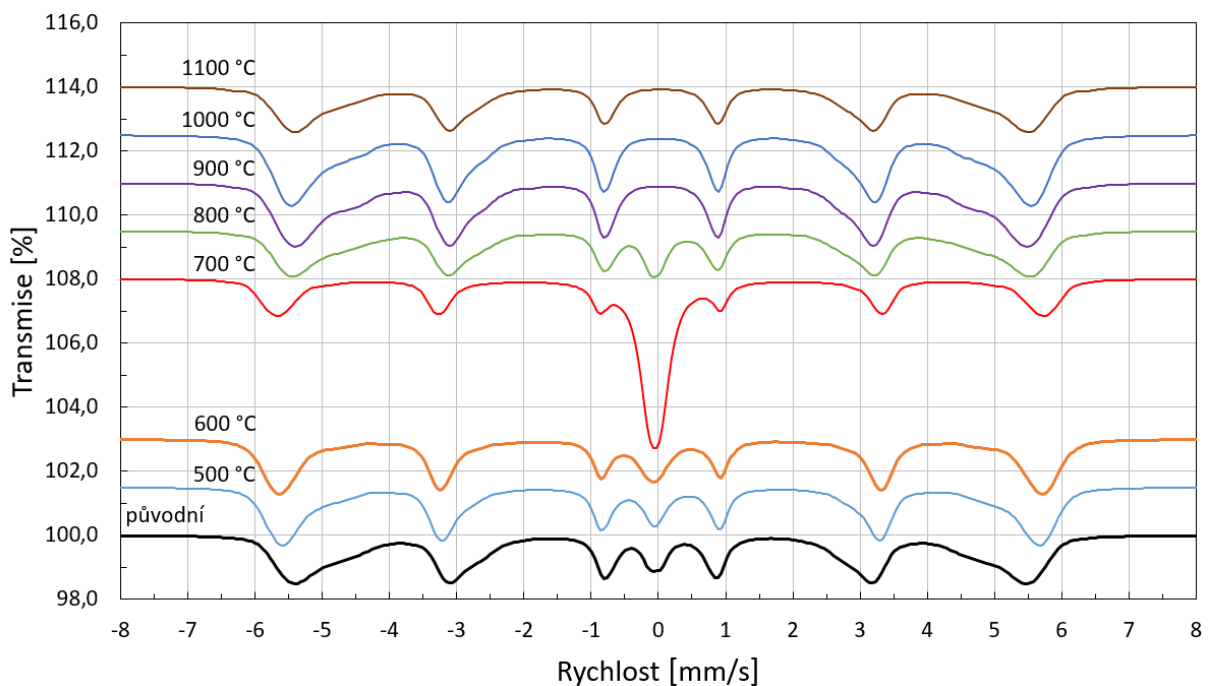
Obr. č. 57: Obsah fází určený z rentgenové práškové difrakce.

## 9.2 Dusíková atmosféra

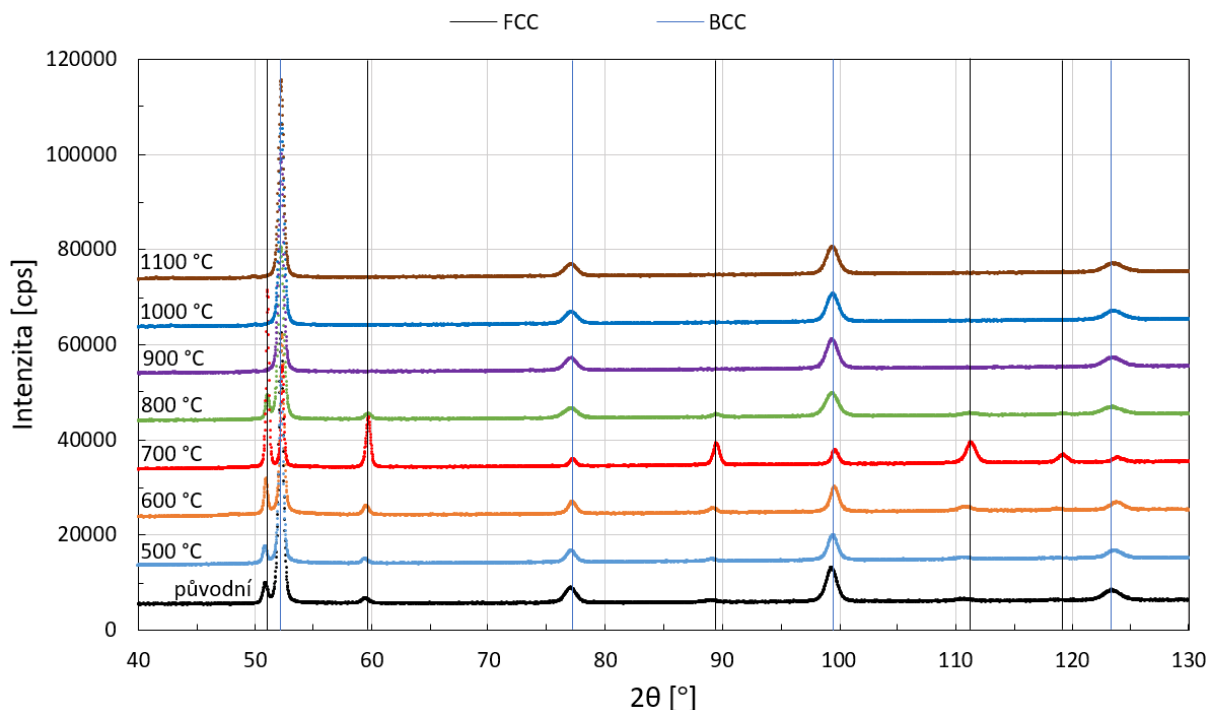
V následujících obrázcích č. 58 a č. 59 jsou pro srovnání zobrazena všechna Mössbauerova a XRD spektra původního prášku a prášku po jednotlivých procesech žíhání v dusíkové atmosféře.

Původní prášek byl složen z martenzitické (90%; v Mössbauerově spektru odpovídající sextet a v XRD spektru BCC složka) a austenitické fáze (10%; v Mössbauerově spektru odpovídající singlet a v XRD spektru FCC složka). Během procesu žíhání při 500°C stupních se procentuální zastoupení téměř nezměnilo, šlo o 1% změnu u martenzitu na 91% a austenitu na 9%. Po dalším žíhání při 600°C naopak martenzit lehce klesl (o 4%) a obsah austenitu se začal zvyšovat (o 4%). Při 700°C je velmi viditelný nárůst obsahu austenitu jak v Mössbauerově (přibližně o 40%) tak v XRD spektru. Při 800°C došlo k poklesu zastoupení austenitu a při dalších teplotách žíhání, tj. 900 – 1100°C se v Mössbauerově ani XRD spektru austenitická fáze nevyskytovala.

Došlo tedy k transformaci původního prášku složeného z martenzitu a austenitu na samotný martenzit, což znamená, že prášek byl po žíhání při 900°C, 1000°C a 1100°C čistým feromagnetem. Vysoký nárůst austenitu po žíhání při 700°C je možné vysvětlit tak, že přibližně kolem teploty 650°C dochází u oceli s 18 hm. % obsahu niklu k transformaci na austenitickou fázi, což je znázorněno na obr. č. 21, kap. č. 5.

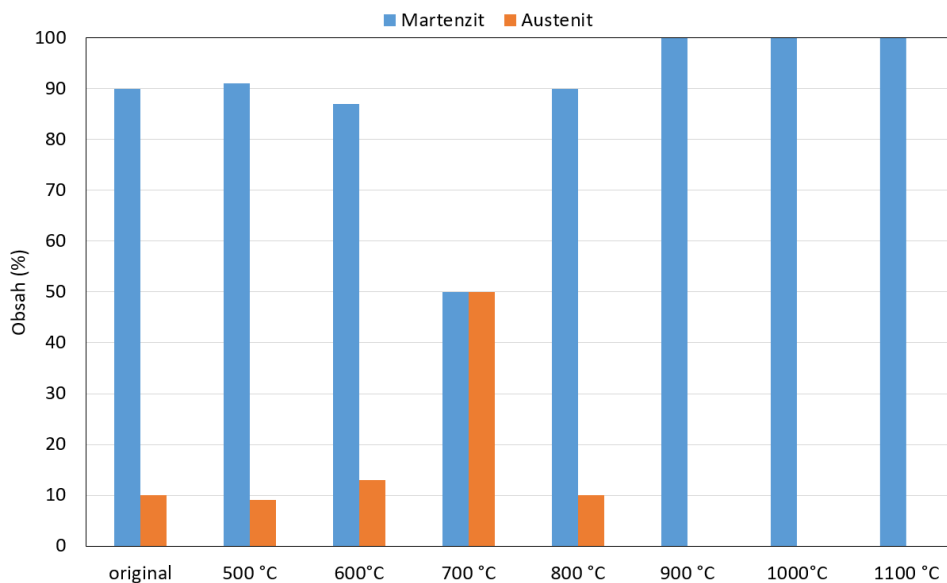


Obr. č. 58: Srovnání Mössbauerových spekter původního prášku 1.2709 a prášků žíhaných při 500, 600, 700, 800, 900, 1000 a 1100°C v dusíkové atmosféře měřených za pokojové teploty.



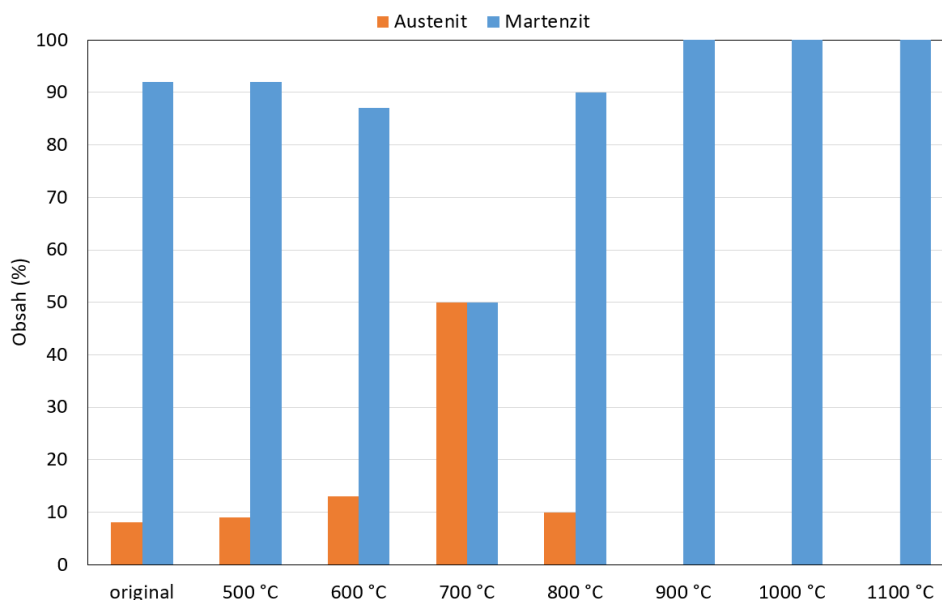
Obr. č. 59: Srovnání XRD spekter původního prášku 1.2709 a prášků žíhaných při 500, 600, 700, 800, 900, 1000 a 1100 °C v dusíkové atmosféře měřených za pokojové teploty.

Z obrázků č. 60 a č. 61 vidíme, že kvantitativní obsahy austinitické a martenzitické fáze určený Mössbauerovou spektroskopií i rentgenovou práškovou difrakcí jsou totožné. Při teplotách kolem 700 °C dochází k fázové transformaci austenitu na martenzit, což bylo pozorováno i dříve v [36] při tepelné úpravě dílů (žíhání při teplotě 560 °C po dobu cca 10 hodin) zhotovených SLM metodou.



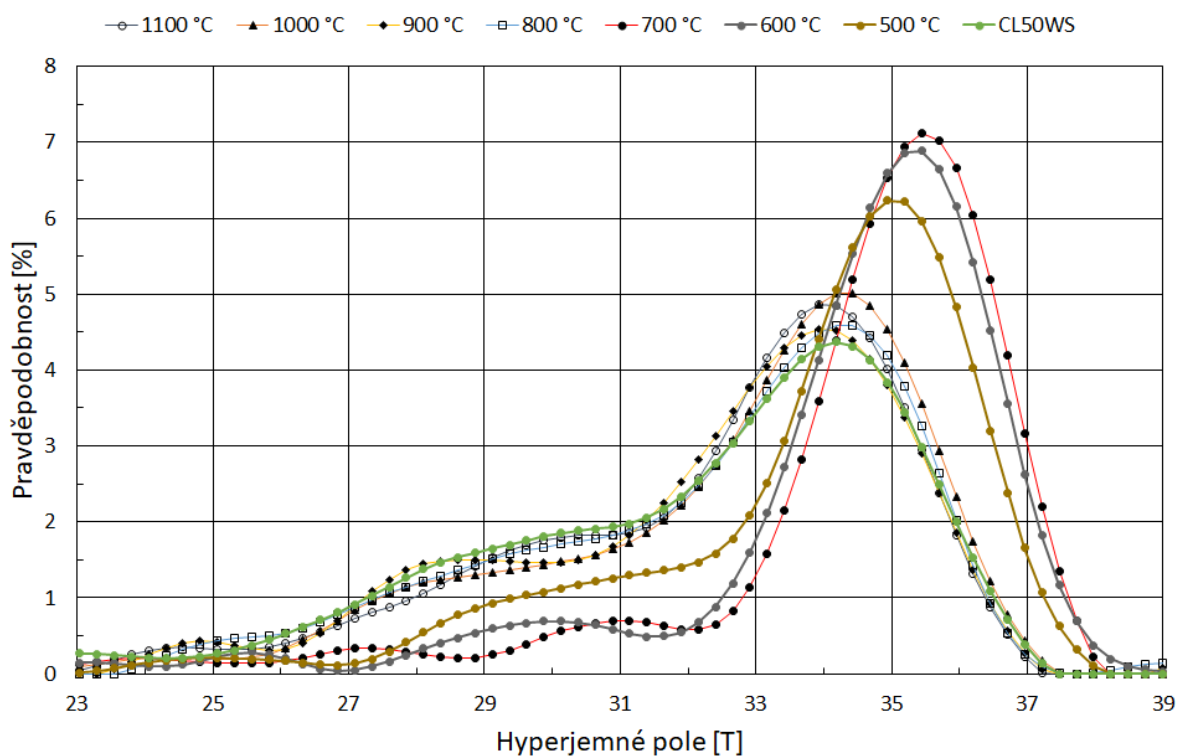
Obr. č. 60: Procentuální zastoupení fází martenzitu a austenitu v Mössbauerových spektrech.





Obr. č. 61: Procentuální zastoupení fází martenzitu a austenitu v XRD spektrech.

Na obrázku č. 62 je znázorněna distribuce magnetických polí martenzitické fáze. Je zřejmé, že při teplotách v intervalu 500 – 700 °C dochází k lepšímu uspořádání (absence defektů a mechanických napětí) což se projevuje zúžením distribuce magnetických polí. Zahřátí na vyšší teploty vede k úplné transformaci na martenzitickou fázi, ale zřejmě se generují nové defekty.



Obr. č. 62: Distribuce hyperjenného pole v martenzitu.

## Závěr

Tato diplomová práce se zabývala studiem tepelného chování prášku konstrukční oceli 1.2709, které je využíváno v technologii 3D tisku SLM (Selective Laser Melting). Teoretická část je věnována popisu oxidů železa, použitého prášku konstrukční oceli 1.2709 a technologii 3D tisku, selektivního laserového tavení. Dále jsou popsány metody, využití ke studiu kovového prášku, Mössbauerovy spektroskopie a rentgenové práškové difrakce. V rámci experimentální části byly vzorky prášku žíhány ve dvou atmosférách, oxidační a dusíkové, při 500, 600, 700, 800, 900, 1000 a 1000°C. Následně byla provedena měření Mössbauerových a XRD spekter, jako prostředek ke studiu tepelného chování prášku.

Původní kovový prášek konstrukční oceli byl složen z martenzitické (90%) a austenitické fáze (10%). U vzorků žíhaných v oxidační atmosféře dochází k oxidaci částic, kdy první komponentou je hematit,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ), při vyšších teplotách magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{2:3+}$ ), a jako poslední se objevuje wüstit,  $\text{FeO}$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Austenitická složka téměř vymizí už při 800°C, ale martenzitická zůstává. Došlo tedy k takové oxidaci částic, kdy zoxidovaná povrchová vrstva na povrchu vytváří jakýsi "obal" částice a tento obal brání průniku kyslíku dovnitř částic, kde může dále probíhat transformace austenitu na martenzit.

Při žíhání vzorků v dusíkové atmosféře dochází k transformaci původního prášku z martenzitu a austenitu na čistý martenzit (nad 900°C). To značí změnu v magnetismu materiálu, jelikož martenzit je feromagnetem a austenit je paramagnetem. Při 700°C došlo k vysokému nárůstu austenitické fáze, což vychází z toho, že při přibližně 650°C u Fe oceli s obsahem Niklu 18 hm. % dochází k transformaci na austenitickou fázi.

## Reference

- [1] *Wikipedia: Otevřená encyklopedie: Iron oxide* [online]. c2021, [cit. 2021-05-09]. Dostupné z: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron_oxide)>
- [2] MACHALA, Libor, Jiří TUČEK a Radek ZBOŘIL. *Polymorphous Transformations of Nanometric Iron (III) Oxide: A Review. Chemistry of Materials* [online]. 2011, 23(14), 3255-3272 [cit. 2021-5-9]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm200397g
- [3] *Wikipedia: Otevřená encyklopedie: Iron (II) oxide* [online]. c2021, [cit. 2021-05-09]. Dostupné z: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(II\)\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron(II)_oxide)>
- [4] MALINA, Ondřej. *Studium magnetického chování nanočástic  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pomocí Mössbauerovy spektroskopie ve vnějších magnetických polích*: diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky, 2012.
- [5] TUČEK, Jiří. *<sup>57</sup>Fe Mössbauerova spektroskopie a její přínos při studiu železo obsahujících nanosystémů* [online]. 2011, [cit. 2021-05-09]. Dostupné z: <[http://nanosystemy.upol.cz/upload/33/tucek\\_ws\\_21\\_x\\_2011.pdf](http://nanosystemy.upol.cz/upload/33/tucek_ws_21_x_2011.pdf)>
- [6] *Wikipedia: Otevřená encyklopedie: Iron (II, III) oxide* [online]. c2021, [cit. 2021-05-09]. Dostupné z: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(II,III\)\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron(II,III)_oxide)>
- [7] CHOKKAREDDY, Rajasekhar, Natesh Kumar BHAJANTHRI, Bakusele KABANE a Gan G. REDHI. *Bio-Sensing Performance of Magnetite Nanocomposite for Biomedical Applications*. KANCHI, Suvadhan, Shakeel AHMED, Myalowenkosi I. SABELA a Chaudhery Mustansar HUSSAIN, ed. *Nanomaterials: Biomedical, Environmental, and Engineering Applications* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2018, 2018-05-25, s. 165-196 [cit. 2021-5-9]. ISBN 9781119370383. Dostupné z: doi:10.1002/9781119370383.ch7
- [8] KŘIŠŤAN, Petr. *Jaderná magnetická rezonance ve vzorcích s magnetickými částicemi*: bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky nízkých teplot, 2009.
- [9] CAMPOS, Eunice Aparecida, Denise Villela Barcza STOCKLER PINTO, José Irineu Sampaio de OLIVEIRA, Elizabeth Da Costa MATTOS a Rita De Cássia Lazzarini DUTRA. *Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles - a Short Review. Journal of Aerospace Technology and*

- Management* [online]. 2015, 7(3), 267-276 [cit. 2021-5-9]. ISSN 2175-9146.  
Dostupné z: doi:10.5028/jatm.v7i3.471
- [10] *Oxid železitý, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* [online]. [cit. 2021-05-09]. Dostupné z: <<http://atmilab.upol.cz/vys/fe2o3.html>>
- [11] HAVLÁKOVÁ, Jana. *Experimentální ukazatele umožňující rozlišení mezi jednotlivými polymorfy oxidu železitého*: bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky, 2015.
- [12] GREGOR, Čeněk. *Vliv syntetických podmínek na katalytické vlastnosti oxidů železa, připravených reakcí v pevné fázi*: dizertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální chemie, 2012.
- [13] VAŠÍČEK, David. *Příprava nanočástic na bázi železa s významnými magnetickými vlastnostmi*: bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky, 2012.
- [14] *X-ray Powder Diffraction (XRD)* [online]. 2020, [cit. 2021-05-09]. Dostupné z: <[https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)>
- [15] KLAPKA, Michal. *Analýza procesu mletí slinkových minerálů*: bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. 2017.
- [16] *Identifikace materiálů pomocí metod rentgenové práškové difrakce* [online]. [cit. 2021-05-09]. Dostupné z: <[https://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha10\\_RTG.pdf](https://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha10_RTG.pdf)>
- [17] CSCA. *Krystalografická společnost. Czech and Slovak Crystallographic Association* [online]. 2021, [cit. 2021-05-09]. Dostupné z: <<http://www.xray.cz/>>
- [18] *Mössbauerův spektrometr, Katedra experimentální fyziky* [online]. [cit. 2021-05-09]. Dostupné z: <<http://afnet.upol.cz/kef/cs/mossbaueruv%20spektrometr>>
- [19] DAVIDOVÁ, Magdalena. *Mössbauerovské studium kovových prášků pro 3D tisk*: bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Katedra experimentální fyziky, 2019.
- [20] CAMARA, A. H. *Faktorová analýza v Mössbauerově spektroskopii a RTG difrakční fázové analýze / Factor analysis in Mössbauer spectroscopy and*

- X-ray diffraction analysis. Koroze a ochrana materialu* [online]. 2014, 58(3), 88-94 [cit. 2021-5-9]. ISSN 1804-1213. Dostupné z: doi:10.2478/kom-2014-0010
- [21] KOHOUT, Pavel. *Mössbauerova spektroskopie s pokročilou modulací energie záření gama*: dizertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky, 2018.
- [22] *Mössbauerova spektroskopie* [online]. [cit. 2021-5-9]. Dostupné z: <[https://physics.mff.cuni.cz/kfnt/PDF/pec\\_mossbauer.pdf](https://physics.mff.cuni.cz/kfnt/PDF/pec_mossbauer.pdf)>
- [23] [https://d32ogoqmya1dw8.cloudfront.net/images/NAGTWorkshops/mineralalogy/mineral\\_physics/hyperfine\\_parameters.v4.jpg](https://d32ogoqmya1dw8.cloudfront.net/images/NAGTWorkshops/mineralalogy/mineral_physics/hyperfine_parameters.v4.jpg)
- [24] *Základy 3D tisku s Josefem Průšou* [online]. 2019 [cit. 2021-5-9]. Dostupné z: <<https://www.prusa3d.cz/wp-content/uploads/zaklady-3d-tisku.pdf>>
- [25] KOLODŽEJOVÁ, Lucie. *Problematika 3D tisku a jeho využití ve výuce na středních odborných školách*: diplomová práce. Masarykova univerzita Brno, Fakulta pedagogická, Katedra fyziky, chemie a odborného vzdělávání, 2015.
- [26] *Výukový materiál technologie 3D tisku* [online]. 2016, [cit. 2021-5-9]. Dostupné z:<[https://www.sklarskaskola.cz/userfiles/files/Projekty/TECHNOLOGIE\\_3D\\_TISKU.pdf](https://www.sklarskaskola.cz/userfiles/files/Projekty/TECHNOLOGIE_3D_TISKU.pdf)>
- [27] *Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Selective laser melting* [online]. c2021 [cit. 2021-5-9]. Dostupné z: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Selective\\_laser\\_melting](https://en.wikipedia.org/wiki/Selective_laser_melting)>
- [28] YAP, C. Y., C. K. CHUA, Z. L. DONG, Z. H. LIU, D. Q. ZHANG, L. E. LOH a S. L. SING. *Review of selective laser melting: Materials and applications. Applied Physics Reviews* [online]. 2015, 2(4) [cit. 2021-5-9]. ISSN 1931-9401. Dostupné z: doi:10.1063/1.4935926
- [29] *UPrint 3D – 3D tisk, aditivní výroba, 3D skenování* [online]. 2019, [cit. 2021-5-9]. Dostupné z: <<http://www.uprint3d.cz/materialy-a-technologie/#kovy>>
- [30] KOTRBA, Matěj. *Využití 3D tisku k výrobě vzorků z prášků slinutých karbidů*: diplomová práce. Západočeská Univerzita v Plzni, Fakulta strojní, Katedra materiálu a strojírenské metalurgie, 2017.
- [31] SKULINA, Daniel. *Zpracování Al-Sc hliníkové slitiny technologií SLM*: diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav konstruování, 2017.

- [32] ZELNÍČEK, Jiří. *Hodnocení vlivu deformace za studena na vybrané elektrochemické vlastnosti oceli AISI 316L připravené metodou SLM*: diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálově technologická, Katedra materiálového inženýrství, 2020.
- [33] CHEN, Zhen, Yu XIANG, Zhengying WEI, Pei WEI, Bingheng LU, Lijuan ZHANG a Jun DU. *Thermal dynamic behavior during selective laser melting of K418 superalloy: numerical simulation and experimental verification*. *Applied Physics A* [online]. 2018, 124(4) [cit. 2021-5-9]. ISSN 0947-8396. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-018-1737-8
- [34] ŘÍČAN, D. *Návrh výroby tělesa plynového analyzátoru s využitím metody Direct Metal Laser Sintering*: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011.
- [35] CHADHA, Kanwal, Yuan TIAN, Philippe BOCHER, John G. SPRAY a Clodualdo ARANAS. *Microstructure Evolution, Mechanical Properties and Deformation Behavior of an Additively Manufactured Maraging Steel*. *Materials* [online]. 2020, 13(10) [cit. 2021-5-9]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13102380
- [36] MASHLAN, Miroslav, Fredericus LINDERHOF, Magdalena DAVIDOVA, Hana KUBICKOVA a Elena ZEMTSOVA. *Changes of phase composition of maraging steel 1.2709 during selective laser melting*. *Hyperfine Interactions* [online]. 2020, 241(1) [cit. 2021-5-9]. ISSN 0304-3843. Dostupné z: doi:10.1007/s10751-019-1665-9
- [37] *Pec laboratorní komorová LAC LE, horizontální - VERKON. Laboratorní chemikálie, laboratorní sklo, laboratorní přístroje - VERKON* [online]. [cit. 2021-6-11]. Dostupné z: <<https://m.verkon.cz/pec-laboratorni-komorova-lac-le-horizontalni/>>
- [38] *HTR - Vysokoteplotní trubkové pece s rotačním reaktorem - Metalco Testing s.r.o.. Metalco Testing - Váš partner pro testování materiálů* [online]. Copyright © Metalco Testing s.r.o., všechna práva vyhrazena [cit. 11.06.2021]. Dostupné z: <<https://www.metalco.cz/laboratorni-a-prumyslove-pece/htr-vysokoteplotni-trubkove-pece-s-rotacnim-reaktorem/>>
- [39] *OLTWINS* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci [cit. 2021-06-14]. Dostupné z: <<http://oltwins.upol.cz/en/home>>

- [40] *MossWinn 4.0 series* [online]. [cit. 2021-06-14]. Dostupné z: <<http://www.mosswinn.com/english/index.html>>
- [41] *Technické specifikace - 08 ADVANCE, Měřicí technika Morava s.r.o.*, 2020. [online]. [cit. 2021-06-14]. Dostupné z: <[https://zakazky.upol.cz/contract\\_display\\_3217.html](https://zakazky.upol.cz/contract_display_3217.html)>
- [42] *D8 ADVANCE / Bruker*. [online]. 2021 [cit. 2021-06-14]. Dostupné z: <<https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html>>

## Seznam symbolů a zkratek

$\delta$	izomerní posun
$\Delta E_Q$	kvadrupólové štěpení
$B$	magnetické pole
$RA$	relativní plocha (relative area)
$T_c$	Curiova teplota
$T_v$	Verweyova teplota
$T_N$	Néelova teplota
$T_M$	Morinova teplota
$\theta$	difrakční úhel
$\lambda$	vlnová délka
$d_{hkl}$	mezirovinná vzdálenost
$n$	celočíselný násobek poloviny vlnové délky (řád difrakce)
$\alpha_0$	úhel dopadu
$\alpha_n$	úhel odrazu
$h, k, l$	Millerovy indexy osnov mřížkových rovin
$\alpha$	velikost vektoru charakterizujícího směr řady atomů
$\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$	mřížkové parametry
$\bar{s}_0$	jednotkový vektor rovnoběžný s dopadajícími paprsky
$\bar{s}$	vektor rovnoběžný s difraktujícími paprsky
$p_\gamma$	hybnost fotonu gama
$E_\gamma$	energie jaderného přechodu
$E_r$	energie zpětného rázu
$c$	rychlost světla
$m$	hmotnost jádra
$E_\gamma^e$	energie vyzářeného fotonu volným jádrem
$E_\gamma^a$	energie absorbovaného fotonu volným jádrem
$\Delta E_v$	změna energie v důsledku Dopplerova jevu
$v$	rychlost pohybu zářiče nebo absorbéru
$\alpha$	úhel, pod kterým dopadají fotony $\gamma$ -záření na vzorek
$v_{rez}$	rezonanční rychlost relativního pohybu zářiče a absorbéru
$Q$	elektrický kvadrupólový moment jádra



$\mu$	magnetický dipólový moment jádra
MRI	Magnetická rezonance (Magnetic Resonance Imaging)
XRD	Rentgenová prášková difrakce (X-Ray Diffraction)
TMS	Transmisní Mössbauerova spektroskopie (Transmission Mössbauer Spectroscopy)
BMS	Mössbauerova spektroskopie ve zpětném rozptylu (Backscattering Mössbauer spectroscopy)
SLA	Stereolitografie
SLM	Selektivní laserové tavení (Selective Laser Melting)
DMLS	Přímé kovové laserové sintrování (Direct Metal Laser Sintering)
SLS	Selektivní laserové sintrování (Selective Laser Sintering)
EBM	Tavení elektronovým paprskem (Electron Beam Melting)
BJ	Technologie „tryskání“ pojiva (Binder Jetting)
BM	Depozice paprskem (Beam Deposition)
LOM	Výroba laminovaných předmětů (Laminated Object Manufacturing)
ASTM	Americká společnost pro testování a materiály (American Society for Testing and Materials)
STL	soubory pro softwary vytvářející model pro 3D tisk (STereoLitography)
CAD	Počítačem podporovaný design (Computer Aided Design)
LPBF	Laserová fúze práškového lože (Laser powder bed fusion)
TRIP	Transformací vyvolaná plasticita (Transformation Induced Plasticity)

## Seznam obrázků

Obr. č. 1: Klasifikace hydratovaných oxidů železa. ....	9
Obr. č. 2: Klasifikace nehydratovaných oxidů železa.....	10
Obr. č. 3: Mössbauerovské spektrum a XRD záznam FeO [4].....	10
Obr. č. 4: Krystalová struktura FeO [4]. ....	11
Obr. č. 5: Mössbauerovo spektrum a XRD záznam Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [4]. ....	12
Obr. č. 6: Krystalová struktura Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [4]. ....	12
Obr. č. 7: Mössbauerovo spektrum a XRD záznam α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [4].....	13
Obr. č. 8: Krystalová struktura α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [4].....	14
Obr. č. 9: Mössbauerovo spektrum a XRD záznam β-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [4]. ....	15
Obr. č. 10: Krystalová struktura β-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [4]. ....	15
Obr. č. 11: Mössbauerovo spektrum a XRD záznam γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [4]. ....	16
Obr. č. 12: Krystalová struktura γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [4]. ....	17
Obr. č. 13: Mössbauerovo spektrum a XRD záznam ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [11]. ....	18
Obr. č. 14: Krystalová struktura ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [11]. ....	18
Obr. č. 15: Znázornění Braggova zákona [16].....	20
Obr. č. 16: XRD difraktogram. Pík se objeví na pozici odpovídající difrakci RTG záření v krystalové mříži (převzato z [14]). ....	22
Obr. č. 17: Schéma struktury Mössbauerova spektrometru [19]. ....	24
Obr. č. 18: Hyperjemné parametry [23].....	25
Obr. č. 19: Schéma procesu SLM (převzato z [24]). ....	28
Obr. č. 20: Fyzikální jevy během SLM procesu (převzato z [33]). ....	29
Obr. č. 21: Binární rovnovážný diagram Fe-Ni [34]. ....	31
Obr. č. 22: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu oceli 1.2709 v a) nízkém a b) vysokém přiblížení. c) Velikostní distribuce částic [35][36].....	31
Obr. č. 23: Mössbauerovo spektrum za pokojové teploty konstrukční oceli 1.2709 (vlevo) a distribuce magnetického pole martenzitu (vpravo) [36]. ....	32
Obr. č. 24: Laboratorní pece: a) LAC, b) Carbolite Gero HTR 11/75 1100°C [37][38]. ....	33
Obr. č. 25: Rentgenový difraktometr Bruker D8 ADVANCE [42]. ....	35
Obr. č. 26: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 500°C měřeného při pokojové teplotě.....	36

Obr. č. 27: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 600°C měřeného při pokojové teplotě.....	37
Obr. č. 28: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 700°C měřeného při pokojové teplotě.....	38
Obr. č. 29: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 800°C měřeného při pokojové teplotě.....	39
Obr. č. 30: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 900°C měřeného při pokojové teplotě.....	40
Obr. č. 31: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 1000°C měřeného při pokojové teplotě.....	41
Obr. č. 32: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 1100°C měřeného při pokojové teplotě.....	42
Obr. č. 33: XRD spektrum žíhaného vzorku při 500°C.....	44
Obr. č. 34: XRD spektrum žíhaného vzorku při 600°C.....	45
Obr. č. 35: XRD spektrum žíhaného vzorku při 700°C.....	45
Obr. č. 36: XRD spektrum žíhaného vzorku při 800°C.....	46
Obr. č. 37: XRD spektrum žíhaného vzorku při 900°C.....	46
Obr. č. 38: XRD spektrum žíhaného vzorku při 1000°C.....	47
Obr. č. 39: XRD spektrum žíhaného vzorku při 1100°C.....	47
Obr. č. 40: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 500°C měřeného při pokojové teplotě.....	48
Obr. č. 41: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 600°C měřeného při pokojové teplotě.....	49
Obr. č. 42: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 700°C měřeného při pokojové teplotě.....	50
Obr. č. 43: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 800°C měřeného při pokojové teplotě.....	51
Obr. č. 44: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 900°C měřeného při pokojové teplotě.....	52
Obr. č. 45: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 1000°C měřeného při pokojové teplotě.....	53
Obr. č. 46: Mössbauerovo spektrum žíhaného vzorku při 1100°C měřeného při pokojové teplotě.....	54
Obr. č. 47: XRD spektrum žíhaného vzorku při 500°C.....	55

Obr. č. 48: XRD spektrum žíhaného vzorku při 600°C.....	56
Obr. č. 49: XRD spektrum žíhaného vzorku při 700°C.....	56
Obr. č. 50: XRD spektrum žíhaného vzorku při 800°C.....	57
Obr. č. 51: XRD spektrum žíhaného vzorku při 900°C.....	57
Obr. č. 52: XRD spektrum žíhaného vzorku při 1000°C.....	58
Obr. č. 53: XRD spektrum žíhaného vzorku při 1100°C.....	58
Obr. č. 54: Srovnání Mössbauerových spekter původního prášku 1.2709 a prášků žíhaných při 500, 600, 700, 800, 900, 1000 a 1100°C v oxidační atmosféře měřených za pokojové teploty. ....	60
Obr. č. 55: Srovnání XRD spekter původního prášku 1.2709 a prášků žíhaných při 500, 600, 700, 800, 900, 1000 a 1100°C v oxidační atmosféře měřených za pokojové teploty. ....	60
Obr. č. 56: Obsah fází určený z Mössbauerovy spektroskopie.....	61
Obr. č. 57: Obsah fází určený z rentgenové práškové difrakce. ....	62
Obr. č. 58: Srovnání Mössbauerových spekter původního prášku 1.2709 a prášků žíhaných při 500, 600, 700, 800, 900, 1000 a 1100°C v dusíkové atmosféře měřených za pokojové teploty. ....	63
Obr. č. 59: Srovnání XRD spekter původního prášku 1.2709 a prášků žíhaných při 500, 600, 700, 800, 900, 1000 a 1100°C v dusíkové atmosféře měřených za pokojové teploty. ....	64
Obr. č. 60: Procentuální zastoupení fází martenzitu a austenitu v Mössbauerových spektrech.....	64
Obr. č. 61: Procentuální zastoupení fází martenzitu a austenitu v XRD spektrech.....	65
Obr. č. 62: Distribuce hyperjemného pole v martenzitu.....	65

## Seznam tabulek

Tab. č. 1: Typické hodnoty hyperjemných parametrů FeO při pokojové teplotě [5]....	11
Tab. č. 2: Typické hodnoty hyperjemných parametrů Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> při pokojové teplotě [5].	12
Tab. č. 3: Typické hodnoty hyperjemných parametrů α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> při pokojové teplotě [11]. .....	14
Tab. č. 4: Typické hodnoty hyperjemných parametrů β-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> při pokojové teplotě [11]. .....	15
Tab. č. 5: Typické hodnoty hyperjemných parametrů γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> při pokojové teplotě [11]. .....	17
Tab. č. 6: Typické hodnoty hyperjemných parametrů ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> při pokojové teplotě [11]. .....	18
Tab. č. 7: Chemické složení konstrukční oceli 1.2709 (v hm. %[35].) .....	30
Tab. č. 8: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra vzorku konstrukční oceli 1.2709 měřeného při pokojové teplotě, kde δ je izomerní posun, ΔE <sub>Q</sub> je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole, LW je šířka čáry a RA je relativní plocha [19].....	32
Tab. č. 9: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 500°C měřeného při pokojové teplotě, kde δ je izomerní posun, ΔE <sub>Q</sub> je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole (* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. ....	37
Tab. č. 10: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 600°C měřeného při pokojové teplotě, kde δ je izomerní posun, ΔE <sub>Q</sub> je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole (* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. ....	38
Tab. č. 11: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 700°C měřeného při pokojové teplotě, kde δ je izomerní posun, ΔE <sub>Q</sub> je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole (* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. ....	39
Tab. č. 12: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 800°C měřeného při pokojové teplotě, kde δ je izomerní posun, ΔE <sub>Q</sub> je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole (* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. ....	40
Tab. č. 13: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 900°C měřeného při pokojové teplotě, kde δ je izomerní posun, ΔE <sub>Q</sub> je kvadrupólové štěpení, B	

je magnetické pole (* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. ....	41
Tab. č. 14: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 1000°C měřeného při pokojové teplotě, kde $\delta$ je izomerní posun, $\Delta E_Q$ je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole (* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. ....	42
Tab. č. 15: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 1100°C měřeného při pokojové teplotě, kde $\delta$ je izomerní posun, $\Delta E_Q$ je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole (* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. ....	43
Tab. č. 16: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 500°C měřeného při pokojové teplotě, kde $\delta$ je izomerní posun, $\Delta E_Q$ je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole (* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. ....	48
Tab. č. 17: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 600°C měřeného při pokojové teplotě, kde $\delta$ je izomerní posun, $\Delta E_Q$ je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole (* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. ....	49
Tab. č. 18: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 700°C měřeného při pokojové teplotě, kde $\delta$ je izomerní posun, $\Delta E_Q$ je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole (* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. ....	50
Tab. č. 19: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 800°C měřeného při pokojové teplotě, kde $\delta$ je izomerní posun, $\Delta E_Q$ je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole (* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. ....	51
Tab. č. 20: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 900°C měřeného při pokojové teplotě, kde $\delta$ je izomerní posun, $\Delta E_Q$ je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole (* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. ....	52
Tab. č. 21: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 1000°C měřeného při pokojové teplotě, kde $\delta$ je izomerní posun, $\Delta E_Q$ je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole (* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. ....	53

Tab. č. 22: Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra žíhaného vzorku při 1100°C měřeného při pokojové teplotě, kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení, B je magnetické pole (\* - střední hodnota, distribuce magnetického pole), LW je šířka čáry a RA je relativní plocha. .... 54