

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Mössbauerovské studium kovových prášků pro 3D tisk



<b>Vypracovala:</b>	<b>Magdalena Davidová</b>
<b>Studijní program:</b>	<b>B1701 Fyzika</b>
<b>Studijní obor:</b>	<b>3941R001 Nanotechnologie</b>
<b>Vedoucí diplomové práce:</b>	<b>prof. RNDr. Miroslav Mašlák, CSc.</b>
<b>Termín odevzdání práce:</b>	<b>květen 2019</b>

## Prohlášení

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

.....  
Jméno a příjmení

## Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Magdalena Davidová
Název práce	Mössbauerovské studium kovových prášků pro 3D tisk
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Rok obhajoby práce	2019
Abstrakt	<p>Cílem bakalářské práce je studium prášku konstrukční oceli používané v 3D tisku, tisknuté metodou SLM (selective laser melting), pomocí Mössbauerovy spektroskopie. První část se zabývá základním popisem Mössbauerovy spektroskopie a popisem vybraných metod 3D tisku. Dále je charakterizován použitý kovový prášek konstrukční oceli CL50WS. V druhé části jsou prezentovány výsledky Mössbauerovy spektroskopie prášku konstrukční oceli, bylo studováno fázové složení prášku a výsledného kovového prvku zhotoveného 3D tiskem. Výsledkem práce je stanovení vlivu procesu výroby kovových dílů na jejich fázové složení.</p>
Klíčová slova	Mössbauerova spektroskopie, 3D tisk, konstrukční ocel
Počet stran	37
Počet příloh	0
Jazyk	český

## **Bibliographical identification**

Autor's first name and surname	Magdalena Davidová
Title	Mössbauer Study of Metal Powders for 3D-Printing
Type of Thesis	Bachelor
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
The year of presentation	2019
Abstract	<p>Aim of the bachelor thesis is Mössbauer study of structural steel powder used in 3D-printing, printed by SLM (selective laser melting). The first part deals with basic description of Mössbauer spectroscopy and selected methods used in 3D-printing. Further, the used powder of structural steel CL50WS is characterized. In the second part will be performed Mössbauer spectroscopy of powder CL50WS and studied phase composition of powder and resulting metal specimen made by 3D-printing. The thesis outcome is to determine influence of the metal parts production process on their phase composition.</p>
Keywords	Mössbauer spectroscopy, 3D-printing, structural steel
Number of pages	37
Number of appendices	0
Language	czech

## Poděkování

Ráda bych poděkovala prof. RNDr. Miroslavovi Mašláňovi, CSc. za odborné vedení a konzultování bakalářské práce a za veškerý čas, který této práci věnoval.

# Obsah

Úvod .....	7
Teoretická část .....	8
1 Mössbauerova spektroskopie .....	8
1.1 Emise a absorpce $\gamma$ -záření jádrem atomu.....	8
1.2 Mössbauerův jev .....	9
1.2.1 Experimentální pozorování Mössbauerova jevu.....	9
1.2.2 Parametry Mössbauerových spekter .....	11
2 3D tisk kovů.....	15
2.1 Technologie 3D tisku kovů.....	15
2.1.1 SLM – Selective Laser Melting .....	15
2.1.2 SLS – Selective Laser Sintering .....	16
2.1.3 EBM – Electron Beam Deposition.....	16
2.1.4 BJ – Binder Jetting .....	17
2.1.5 BM – Beam Deposition .....	18
2.1.6 LOM – Laminated Object Manufacturing.....	18
3 Práškové kovy pro 3D tisk.....	20
4 Kovový prášek použitý pro 3D tisk ocel CL50WS.....	21
4.1 Tepelné zpracování .....	22
Experimentální část .....	23
5 Tisk.....	23
6 Výsledky měření Mössbauerových spekter a jejich diskuze .....	24
Závěr.....	34
Reference .....	35
Seznam obrázků .....	36
Seznam tabulek .....	37
Seznam grafů .....	37

## Úvod

Mössbauerova spektroskopie je důležitou experimentální metodou využívanou v mnoha oborech, mezi které patří fyzika, chemie, biologie nebo i geologie či průmyslové aplikace. Tato metoda se stala silným nástrojem umožňujícím přesně měřit energie jaderných hladin a pozorovat malé změny vzniklé interakcí jádra s elektrony a tím sledovat fázové změny v materiálu.

Technologie 3D tisku je velmi mladá metoda, která rychle našla svého využití v mnoha odvětvích, od strojírenství, až po lékařské uplatnění. Podstatou je vytváření trojrozměrných objektů postupným vrstvením materiálu dle zadané předlohy. Hlavní výhodou této metody je možnost použití rozličných materiálu, kovy, plasty, papír, zvyšující se kvalita a rychlá výroba.

Hlavním cílem této práce je popsat principy Mössbauerovy spektroskopie a 3D tisků kovových dílů. To znamená, vysvětlit jednak princip studia materiálu pomocí Mössbauerovy spektroskopie a jednak princip a metody aditivní výroby dílů z kovů. Dále je předmětem této práce Mössbauerovské studium fázového složení prášku konstrukční oceli (komerční název CL50WS) používaného při 3D tisku kovových dílů a poté studium fázového složení vytisknutých objektů z daného prášku.

# Teoretická část

## 1 Mössbauerova spektroskopie

Roku 1957 byl německým fyzikem Rudolfem Ludwigem Mössbauerem objeven jev bezodrazové rezonanční absorpce  $\gamma$ -záření bez zpětných rázů atomových jader vázaných v pevném skupenství, který položil základy Mössbauerovy spektroskopie. [1]

Mössbauerova spektroskopie je metoda využívající znalosti kvantování energetických stavů jednotlivých atomových jader. Přechody mezi jednotlivými hladinami mohou být studovány rezonanční absorpcí elektromagnetického záření, jehož zdrojem je radioaktivní zářič vyzařující kvanta  $\gamma$ -záření, které pak dopadají na vzorek.  $\gamma$ -záření je emitováno přímým přechodem některých izotopů (nejvíce využívané je  $^{57}\text{Fe}$  popř.  $^{119}\text{Sn}$ ) z excitovaného energetického stavu do základního. Hodnota energie vyzařovaného  $\gamma$  svazku musí odpovídat energetickým přechodům příslušných jader zkoumaných vzorků. Detektorem je zaznamenána intenzita  $\gamma$ -záření prošlého, či rezonančně rozptýleného, vzorkem v závislosti na energii záření gama.

### 1.1 Emise a absorpce $\gamma$ -záření jádrem atomu

Nechť je jádro o hmotnosti  $m$  v excitovaném stavu mající energii  $E_1$ . Při přechodu z excitovaného  $E_1$  do základního stavu  $E_0$  je emitován foton  $\gamma$ -záření  $E_\gamma$  o hybnosti  $\overline{p}_\gamma = h \cdot \overline{k}$ , kde  $h$  je Planckova konstanta a  $\overline{k}$  je vlnový vektor. Ze zákona zachování hybnosti získá jádro hybnost zpětného rázu  $\overline{p}_\gamma' = h \cdot \overline{k}$  a jádro tedy získá energii zpětného rázu. Změna energie kvanta  $\gamma$ -záření  $\Delta E_\gamma$  je dána vztahem

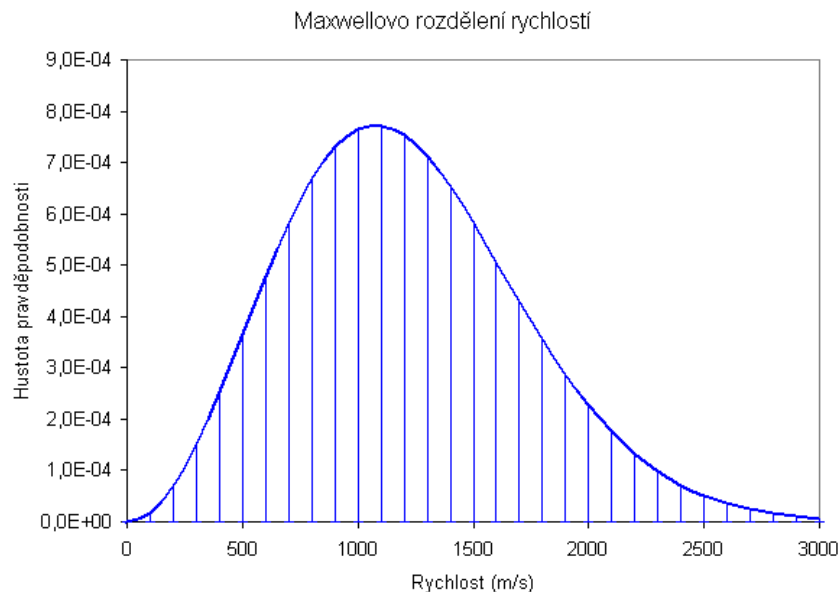
$$\Delta E_\gamma = \frac{(\overline{p}_\gamma - h \cdot \overline{k})^2}{2m} - \frac{\overline{p}_\gamma^2}{2m} = \frac{(h \cdot \overline{k})^2}{2m} - \frac{h(\overline{p}_\gamma \cdot \overline{k})}{m}. \quad (1)$$

První člen vztahu (1) je již zmíněná energie zpětného rázu  $E_\gamma' = \frac{(h \cdot \overline{k})^2}{2m} = \frac{E_\gamma}{2mc^2}$ . Následkem zpětného rázu je, že energie fotonu  $\gamma$ -záření emitovaného volným jádrem  $E_\gamma^e$  je menší než energetický rozdíl excitovaného a základního stavu jádra  $E_p = E_1 - E_0$  právě o hodnotu energie zpětného rázu  $E_\gamma'$ , tzn.  $E_\gamma^e = E_p - E_\gamma'$  (analogicky to platí i pro absorpci fotonu  $E_\gamma^a$ ). Vidíme tedy, že emisní čára je posunutá o  $E_\gamma'$  vzhledem k energii přechodu  $E_p$ , tudíž posunutí emisní čáry vzhledem k absorpční je  $2E_\gamma'$ .

Druhý člen vztahu (1) vyjadřuje Dopplerův posun způsobený tepelným pohybem jádra. Pro maxwellovské rozdělení rychlostí atomů (obr. č. 1) mají emisní a absorpční



čáry formu Maxwellova rozdělení se šířkou je  $D = 2 \sqrt{E_\gamma' k_0 T}$ , kde  $k_0$  je Boltzmanova konstanta a  $T$  je absolutní teplota. [1]



Obr. č. 1: Schéma Maxwellova rozdělení rychlostí. [2]

Pokud je jádro vázáno v krystalu, hybnost zpětného rázu  $\overline{p}_\gamma'$  je předána celému krystalu a hmotnost  $m \rightarrow \infty$ , pak tedy ze vztahu (1) plyne, že energie zpětného rázu  $E_\gamma' \rightarrow 0$ . Emisní a absorpční čáry tedy nejsou posunuty a roste pravděpodobnost rezonanční absorpce fotonu jednoho jádra jádrem jiným stejného izotopu.

## 1.2 Mössbauerův jev

Mössbauerovým jevem je jaderná rezonanční fluorescence. Jde o bezdrázovou rezonanční emisi a absorpci  $\gamma$ -záření jádry atomů určitých prvků, to znamená, že nedojde ke ztrátě energie jaderným zpětným rázem (energie zpětného rázu je zanedbatelně malá). [3]

### 1.2.1 Experimentální pozorování Mössbauerova jevu

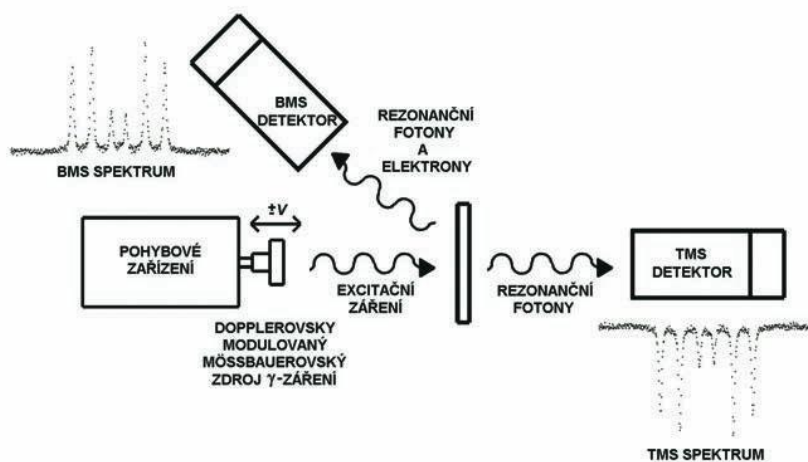
Abychom mohli pozorovat Mössbauerův jev, je nutné, aby energetické stavy mössbauerovských jader v zářiči a v absorbéru byly stejné, což může být porušeno například tím, že absorbér a zářič mají různé chemické formy. Zajištění rezonančních podmínek dosáhneme změnou energie emitovaného nebo absorbovaného záření. Modulaci energie emitovaného  $\gamma$ -záření zajistíme pomocí Dopplerova jevu. Posunem je změněna energie a emisní čára se s energií přechodu  $E_p$  posune o

$$\Delta E_\nu = E_p \frac{v}{c} \cos \alpha, \quad (2)$$

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. Touto modulací se mění překrytí emisní a absorpční čáry a můžeme tedy pozorovat rezonanční přechody v absorberu. Detektorem je poté registrována intenzita prošlého  $\gamma$ -záření (v transmisní geometrii měření) v závislosti na pohybu zářiče. Tato závislost se nazývá Mössbauerovským spektrem. Minimum v Mössbauerovském spektru znamená, že došlo k rezonanční absorpci  $\gamma$ -záření, které odpovídá určité rezonanční rychlosti  $v_{rez}$  relativního pohybu zářiče a absorbéru. Velikost rezonanční absorpce je charakterizována veličinou  $\varepsilon(v)$

$$\varepsilon(v) = \frac{I(\infty) - I(v)}{I(\infty)}, \quad (3)$$

kde  $I(v)$  je intenzita prošlého záření absorbérem s rychlostí  $v$  a  $I(\infty)$  je intenzita prošlého záření absorbérem mimo rezonanci.



Obr. č. 2: Schéma struktury Mössbauerova spektrometru. [4]

Měření Mössbauerovských spekter může probíhat v transmisní nebo rozptylové geometrii (obr. č. 2). 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 při měření, umožňuje použití masivních vzorků.

### 1.2.2 Parametry Mössbauerových spekter

Parametry Mössbauerovských spekter je možné rozdělit do tří skupin:

- 1) Parametry, které závisí na dynamice pohybu jader emitujících a absorbujících  $\gamma$ -záření
- 2) Hyperjemné parametry určované interakcemi elektrického náboje jádra, elektrického kvadrupólového  $Q$  a magnetického dipólového momentu jádra  $\mu$  s vnitřním elektrickým a magnetickým polem.
- 3) Parametry, které závisí na dynamice pohybu jader a elektromagnetických interakcích.

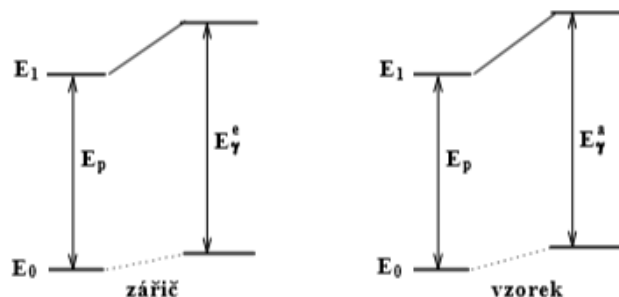
Dále se budeme více zabývat hyperjemnými interakcemi.

U hyperjemných interakcí se jedná o interakce jádra s okolními elektrony a ionty. Vznikají důsledkem konečného rozměru jádra a jejich přítomnost ovlivňuje strukturu jaderných energetických hladin. Hamiltonián hyperjemných interakcí může být popsán jako

$$H = V + H_Q + H_\mu, \quad (4)$$

kde  $V$  je skalární coulombovská interakce,  $H_Q$  je interakce kvadrupólového momentu jádra s gradientem elektrického pole na jádře a  $H_\mu$  je interakce magnetického momentu jádra s magnetickým polem.

**Elektrická monopólová interakce**  $V$ , nebo-li coulombovská interakce, vzniká interakcí celkového náboje jádra s elektrony mající určitou pravděpodobnost výskytu v místě jádra. Přítomnost těchto elektronů mění elektronovou hustotu  $|\psi(0)|^2$  charakterizující elektronové okolí jádra. Monopólové interakce vyvolávají posun energetických hladin jádra, které se projeví změnou energie emitovaných a absorbovaných fotonů  $\gamma$ -záření (obr. č. 3).



Obr. č. 3: Změna energie v zářiči a absorbéru při coulombovské interakci. [5]

To poté můžeme pozorovat posunem absorpční křivky v rychlostní ose vůči nulové hodnotě, to nazýváme tzv. *izomerním posuvem*  $\delta$  (obr. č. 4).

Energii emitovaného záření  $E_\gamma^e$  můžeme vyjádřit jako

$$E_\gamma^e = E_p + K|\psi(0)|_e^2, \quad (5)$$

kde  $E_p$  je energií jaderného přechodu,  $K$  je konstantou daného izotopu a  $|\psi(0)|_e^2$  je elektronová hustota v zářiči. Analogicky vyjádříme energii absorbovaného záření  $E_\gamma^a$

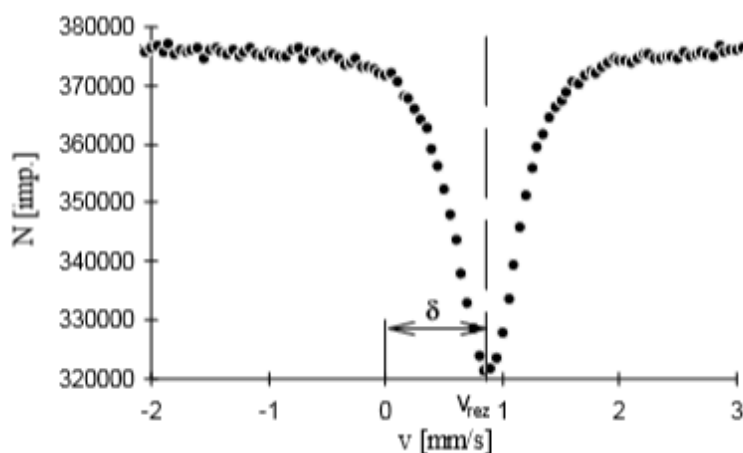
$$E_\gamma^a = E_p + K|\psi(0)|_a^2. \quad (6)$$

Izomerní posun spektrální čáry absorbérů vůči spektrální čáře zářiče vypočteme jako rozdíl (5) a (6)

$$\Delta = K[|\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_e^2]. \quad (7)$$

Izomerní posun  $\delta$  je poté roven

$$\delta = \frac{c \cdot \Delta}{E_p}. \quad (8)$$



Obr. č. 4: Izomerní posun  $\delta$ . [5]

**Elektrická kvadrupólová interakce**  $H_Q$  je interakce kvadrupólového momentu jádra s gradientem elektrického pole v místě jádra, které vyvolá rozštěpení některých jaderných energetických hladin. Energie této interakce je závislá na spinovém kvantovém čísle  $l$ , na kvadrátu magnetického kvantového čísla  $m$  a v případě osové symetrie gradientu elektrického pole vzhledem k ose  $z$  dána vztahem [1]

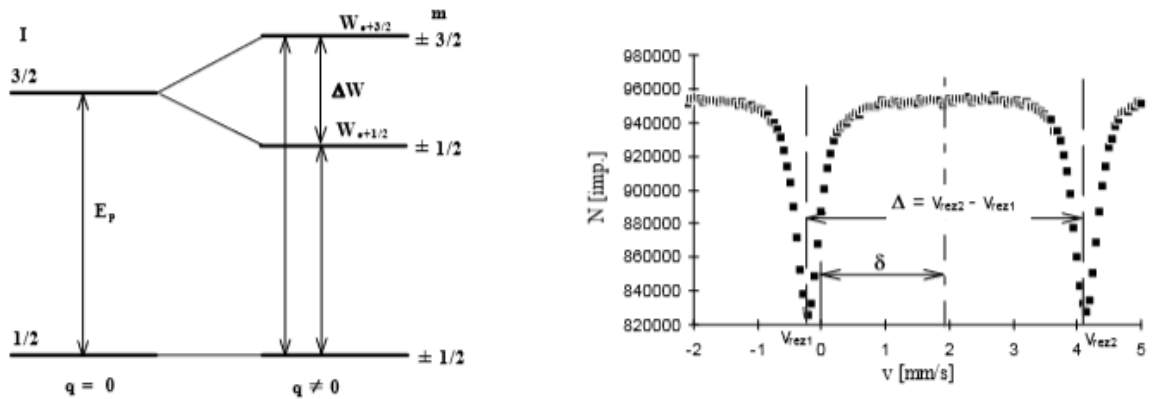
$$E_q(l, m) = \frac{q \cdot Q \cdot e^2}{4} \cdot \frac{(3m^2 - l \cdot (l + 1))}{l \cdot (2l - 1)}, \quad (9)$$

kde  $Q$  je kvadrupólový moment jádra,  $q \cdot e$  je gradient vnějšího elektrického pole. V případě izotopu  $^{57}\text{Fe}$  zapříčiní kvadrupólová interakce rozštěpení energetických hladin s jaderným spinem  $I = \frac{3}{2}$ , což se projeví vznikem dubletu v Mössbauerově spektru (obr. č. 5). Energie kvadrupólového štěpení bude tedy

$$\Delta E_q(l, m) = \frac{q \cdot Q \cdot e^2}{4} \cdot \left[ E_q \left( \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right) - E_q \left( \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{q \cdot Q \cdot e^2}{2}, \quad (10)$$

v rychlostní škále

$$\Delta E_Q = \frac{\Delta E_q(l, m) \cdot c}{E_p}. \quad (11)$$



Obr. č. 5: Kvadrupólové štěpení energetických hladin jádra izotopu  $^{57}\text{Fe}$  a jeho Mössbauerovo spektrum. [5]

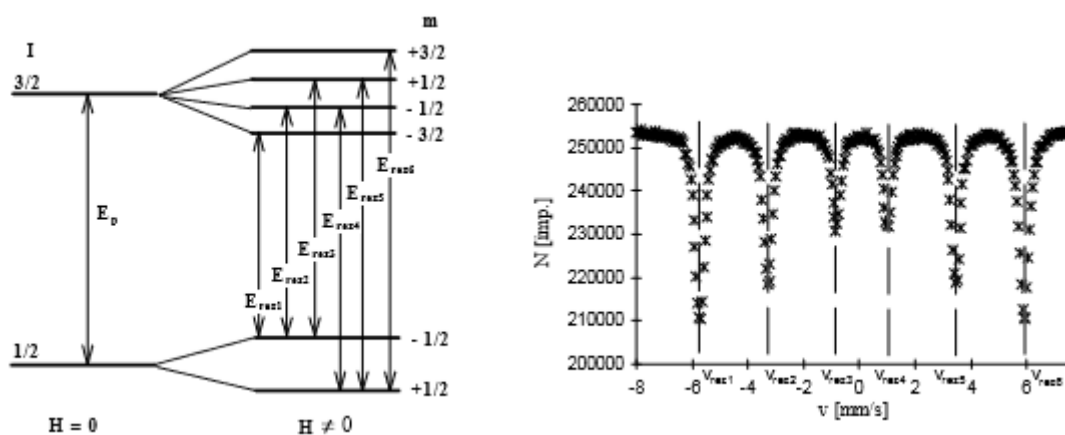
Kvadrupólové štěpení, přesněji jeho hodnota, nese informaci o oxidačním a spinovém stavu, množství elektronů v elektronových obalech a proto jde vhodně použít při určování chemické struktury.

**Magnetická dipólové interakce**  $H_\mu$  je interakcí magnetického dipólového momentu jádra  $\bar{\mu}$  a vnitřního magnetického pole o indukci  $\bar{B}$ . V energetickém spektru dochází k tzv. jadernému Zeemanově jevu, nebo-li k rozštěpení spektrálních čar na několik komponent v přítomnosti statického magnetického pole. Energie jaderného stavu se v důsledku této interakce změní o veličinu

$$\Delta E_\mu = -(\bar{\mu} \cdot \bar{B}) = -\frac{\mu}{I} \cdot m \cdot B, \quad (12)$$

kde  $l$  je jaderný spin,  $m$  je magnetické kvantové číslo nabývající hodnot  $2l + 1$ . Počet spektrálních je dán nejen počtem energetických stavů, ale i výběrovými pravidly  $\Delta m = 0, \pm 1$ . Dohromady je tedy doveleno 6 magnetických přechodů, kterým v Mössbauerově spektru odpovídá vzniklý sextet. Na obr. č. 6 můžeme vidět příklad magnetického dipólového štěpení energetických hladin jádra izotopu  $^{57}\text{Fe}$  a odpovídající tvar Mössbauerova spektra.

Hodnota magnetického štěpení spekter nese informaci o magnetických vlastnostech a je vhodná pro určování magnetické struktury.



Obr. č. 6: Magnetické dipólové štěpení energetických hladin jádra izotopu  $^{57}\text{Fe}$  a jeho Mössbauerovo spektrum. [5]

## 2 3D tisk kovů

3D tisk, nebo-li aditivní výroba, je založen na principu výroby předmětu postupnou tvorbou jednotlivých vrstev. Lze tedy pomocí této technologie vyrábět vysoce komplexní předměty. I když je 3D tisk trendem pár posledních let, je tato technologie známa více než 30. let. Již v 80. letech vznikl první patent na stereolitografické zařízení, jehož principem bylo postupné vytvrzování polymeru pomocí paprsku světla. S tímto patentem začal velký rozvoj technologií 3D tisku, přičemž na konci 80. let již bylo možné zhotovovat výrobky z kovů. [6]

Dnes existuje spousta různých technik 3D tisku lišících se principu činnosti nebo možnostech výroby, jako například použití různých materiálů (polymerů, kovů...).

### 2.1 Technologie 3D tisku kovů

3D tisk kovů nabízí nejlepší využití v mechanicky náročných aplikacích, a tou je pevnost. Dalším velkým benefitem tisku kovů je jejich velká mechanická odolnost, nebo možnost vytisknout předměty, které by byly jinak těžko obrobitelné.

Technologie 3D tisku kovů je založena na principu stavby 3D objektu postupnou tvorbou jednotlivých vrstev. [6] Při 3D tisku kovů jsou využívány různé způsoby nanášení a spojování vrstev materiálu. Využitím těchto různých technologií, získáme odlišné vlastnosti výsledných předmětů. Mezi hlavní metody tisku patří:

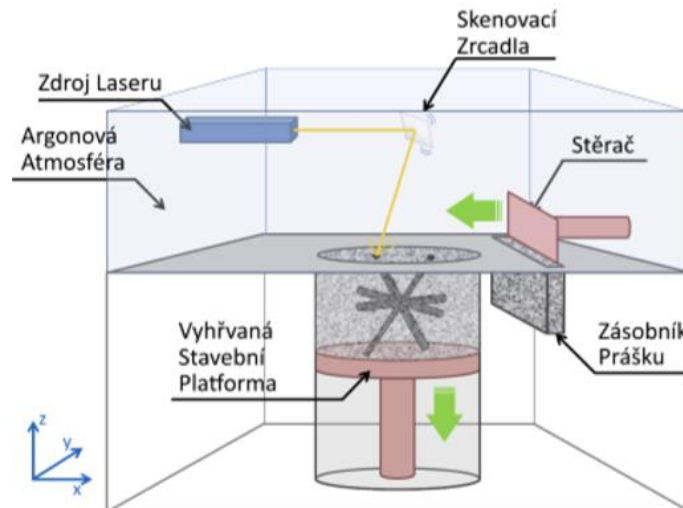
- SLM – Selective Laser Melting
- SLS – Selective Laser Sintering
- EBM – Electron Beam Melting
- BJ – Binder Jetting
- BM – Beam Deposition
- LOM – Laminated Object Manufacturing

#### 2.1.1 SLM – Selective Laser Melting

SLM metoda patří mezi metody založených na principu spojování částic ve vrstvě prášku. Principem je tavení prášku při tvorbě jednotlivých vrstev trojrozměrného objektu. Na podklad je nanášena vrstva prášku, do které poté laser vykresluje řez modelu. Kovový prášek je tedy přitom selektivně přetaven a dochází i k přetavení podkladu či předchozí vrstvy a dojde tedy k silnému mezivrstevnímu spojení. Vytvořená přetavená vrstva je posunuta dolů o šířku vrstvy a celý proces se opakuje až do vyhotovení předmětu. Pro

ochranu roztavené kovu je výrobní proces uskutečněn v ochranné atmosféře dusíku či argonu.

Předměty jsou tavením jednotlivých vrstev vysoce mechanicky odolné a pevné díky vysoké hustotě a nízké pórovitosti. Nevýhodou této metody je nutnost použití opor pod převislými částmi, vysoká cena a nízká rychlost tisku. [7]



Obr. č. 7: Schéma SLM zařízení. [6]

### 2.1.2 SLS – Selective Laser Sintering

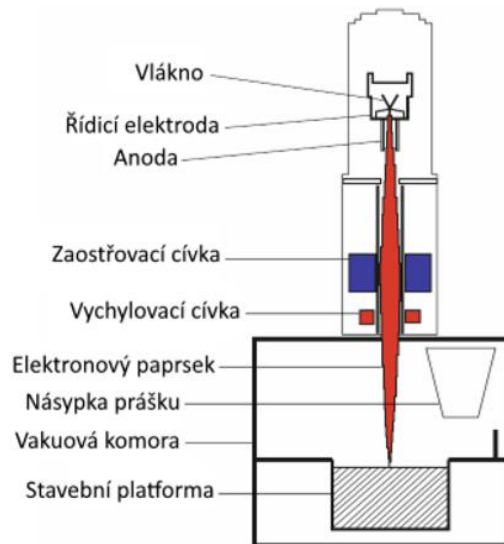
SLS metoda je podobná přechodí SLM metodě 3D tisku kovů. Proces probíhá stejně, přičemž při spojování vrstev je také využit laser, ale nedochází k tavení, nýbrž k zahřátí a spékání prášku. Tisk je také prováděn v ochranné atmosféře. [7]

Vytvořené výrobky mají mnohem vyšší pórovitost, než při SLM tvorbě, z čeho plynou horší mechanické vlastnosti. Výhodou však je, že není vyžadována přítomnost opor. Pokud jsou použity, jsou zpravidla vysoce pórovité a síťované, tudíž se snadněji odstraní a materiál může být poté použit znovu. [6]

### 2.1.3 EBM – Electron Beam Deposition

Tato metoda je obdobnou metodě SLM. Při tvorbě výrobku dochází ke spojování vrstev selektivním tavením prášku, ale jako zdroj tepla je zde využit elektronový svazek a celý proces probíhá ve vakuu, není tudíž potřeba ochranné atmosféry. K vychýlení elektronového svazku jsou používány elektrické cívky. Tím dosáhneme vyšší přesnosti tisku. Další výhodou je rychlejší pohyb zdroje, což urychlí výrobu předmětu. Značnou nevýhodou této metody je možnost vyrábět pouze z vodivých materiálů.



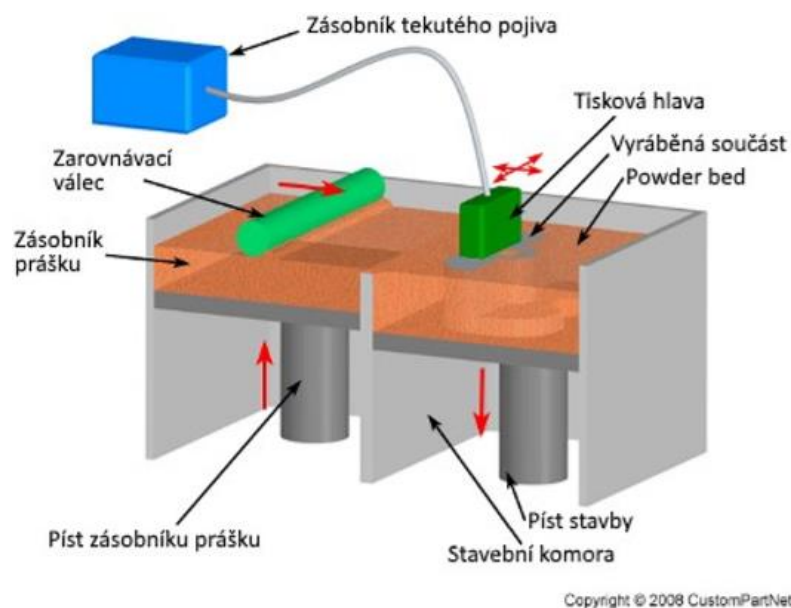


Obr. č. 8: Schéma EBM zařízení. [6]

#### 2.1.4 BJ – Binder Jetting

Binder Jetting, v překladu „tryskání pojiva“, je metoda využívající tekutého pojiva k lepení jednotlivých vrstev prášku. Nejprve je na podklad nanášena vrstva prášku, na tuto vrstvu je poté selektivně nanášeno lepidlo, to difunduje do materiálu a spojí tak prášek dohromady. Podklad se s lepenou vrstvou se posune o tloušťku vrstvy a proces se opakuje.

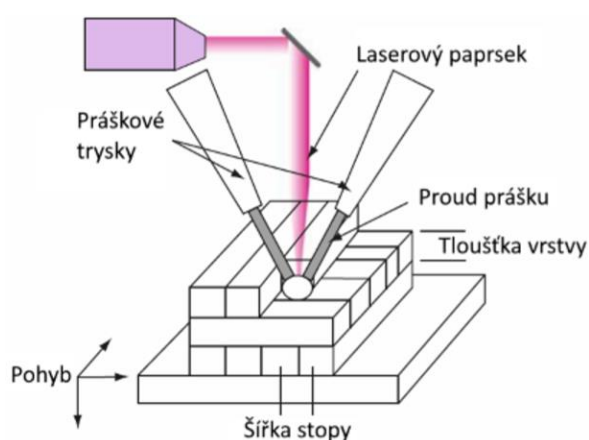
Hlavní výhodou této metody je možnost použití různých práškových materiálů, nízká cena výroby a výroba předmětů bez použití podpěr u převisných částí. Nevýhodou vyplývající již z principu metody je křehkost a nízká pevnost výrobků.



Obr. č. 9: Schéma BJ zařízení. [6]

### 2.1.5 BM – Beam Deposition

Beam deposition je metoda založená na tvorbu objektu postupným tavením a ukládáním materiálu na podklad. Materiál je dodán ve formě prášku a zdrojem tepla může být laser, plasma či elektronový svazek. Nejčastěji je využíván laserový paprsek v ochranné atmosféře. Při tvorbě předmětu laser taví podklad, vytvoří malou lázeň, do které je přidán prášek. Prášek se v lázni roztaví a po odejmutí zdroje tepla zchladne. [6] Posunem se vytváří stopa uloženého materiálu. Po dokončení se „hlavice“ posune o šířku vrstvy a proces se opakuje.

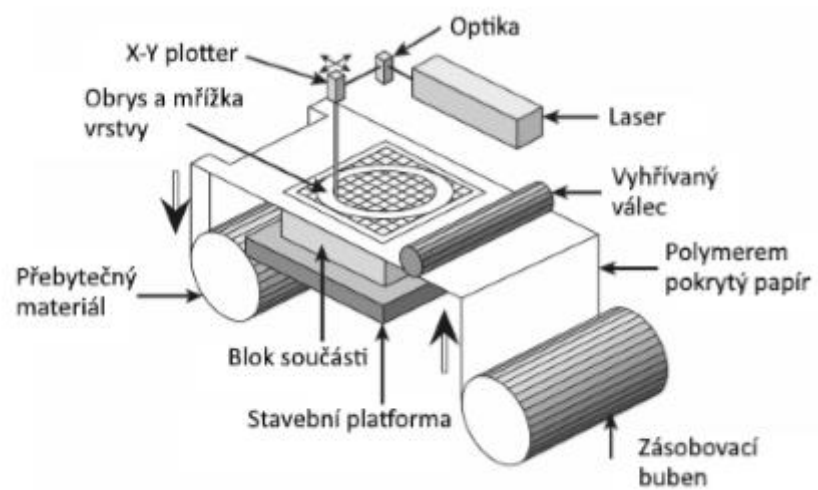


Obr. č. 10: Schéma BM zařízení. [6]

Touto metodou je možné vyrábět dodatečné konstrukční prvky, tzn. Podkladem je již existující součást nebo konstrukce. Nevýhodami jsou nutnost použití opor a nemožnost vyrábět komplexnější prvky.

### 2.1.6 LOM – Laminated Object Manufacturing

Poslední metodou je LOM, což v překladu znamená laminování. Tato metoda, na rozdíl od ostatních, může pracovat i bez tavení či částečného natavení materiálu. Při tvorbě je nabrána vrstva materiálu, nanесena na podklad a spojena s podkladem. Poté je laserem na této vrstvě vyříznut požadovaný tvar a nanесena následná vrstva. Ke spojení je využito například lepení. Tato metoda je spíše využívána při tvorbě objektu za použití papíru jako materiálu. [7]

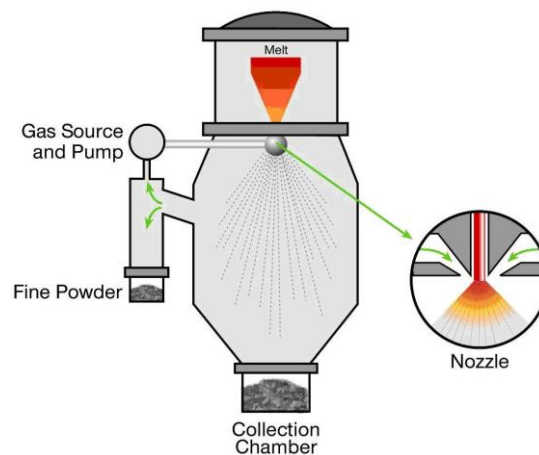


Obr. č. 11: Schéma LOM zařízení. [6]

### 3 Práškové kovy pro 3D tisk

Nejčastěji využívanými kovovými materiály při procesu aditivní výroby patří hlavně nerezové a martenzitické nástrojové oceli, slitiny hliníku, titanu nebo bronzu.

Nejčastějším způsobem výroby kovových prášků je tzv. atomizace. Jde o rozstříkávání taveniny daného kovu. Při atomizaci taveniny dochází k působení tlaku plynu nebo odstředivých sil na proud taveniny. Vlivem toho dojde k vytvoření malých kapek rychle tuhnuoucích díky ochlazenému rozprašovacímu médiu. Tím vzniknou jemné kovové částice. [8]



Obr. č. 12: Princip atomizace plynem. [9]

Velikost částic se poté pohybuje od 50 po 150  $\mu\text{m}$ .

## 4 Kovový prášek použitý pro 3D tisk ocel CL50WS

Konstrukční ocel (označení CL50WS, nebo 1.2709) je legovaná martenzitická ocel ve formě prášku, které odpovídá ocel DIN X3NiCoMoTi18-9-5. [10]

Jedná se o ocel typu maraging (vysokopevnostní). Od ostatních ocelí se liší především minimálním obsahem uhlíku (tab. č. 1), což má za následek vysokou pevnost, houževnatost a dobrou tepelnou vodivost. Pro plné využití mechanických vlastností se tato ocel dále tepelně upraví při teplotě 550°C.

V tabulce č. 1 je vypsáno základní chemické složení oceli CL50WS. Materiál se skládá převážně ze železa, které tvoří přibližně dvě třetiny obsahu, dále z vysokého obsahu niklu, kobaltu a molybdenu. Prvky s menším zastoupením jsou titan, hliník, chrom a stopovými prvky jsou uhlík, mangan nebo fosfor.

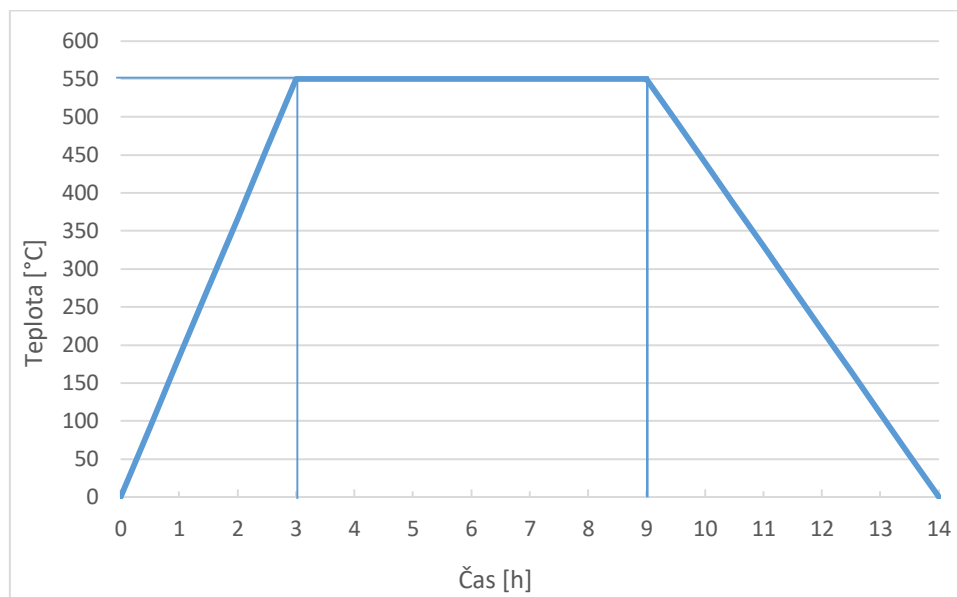
prvek	hmotnostní zlomek [%]
Fe	65 - 69
Ni	17 - 19
Co	8,5 - 9,5
Mo	4,5 - 5,2
Ti	0,6 - 0,8
Al	0,05 - 0,15
Cr	< 0,5
C	< 0,03
Mn, Si	< 0,1
P, S	< 0,01

Tab. č. 1: Chemické složení oceli CL50WS. [10]

## 4.1 Tepelné zpracování

U dílů vyrobených z práškového materiálu metodou SLM je běžné následné tepelné zpracování. Důvodem je kromě dosažení co nejlepších vlastností, jako je tvrdost či houževnatost, i snížení vnitřního pnutí a zabránit tak případným deformacím.

Graf č. 1 zobrazuje proces tepelného zpracování prášku konstrukční oceli. Celý proces probíhá na vzduchu, kdy dochází k zahřívání pece po dobu 3 hodin rychlostí přibližně 190 °C/h. Poté je teplota udržována na 550 °C po dobu 6 hodin. Proces je ukončen chlazením materiálu.



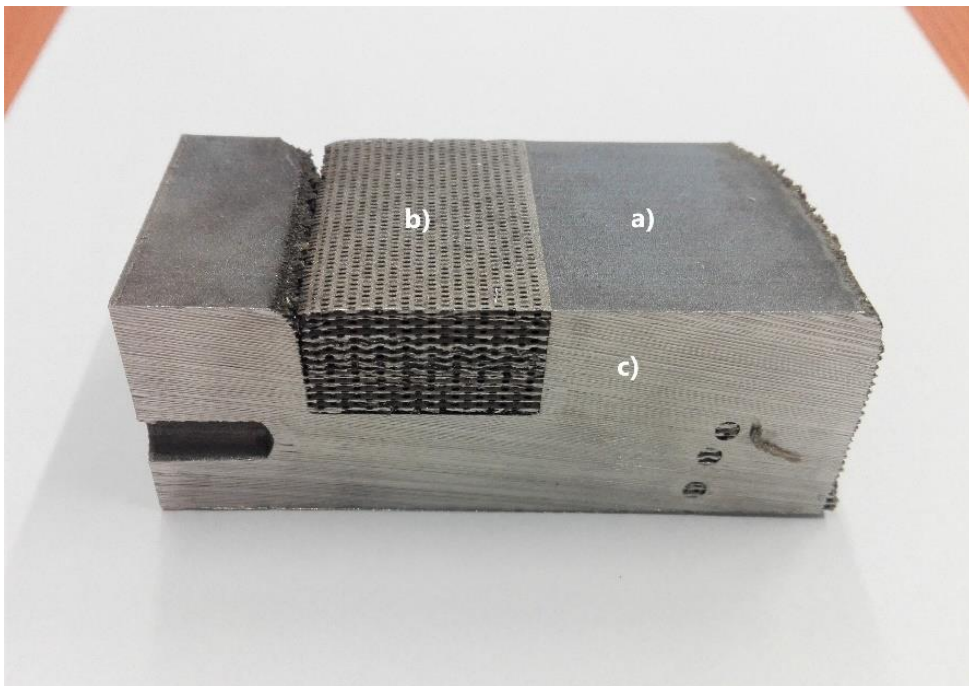
Graf č. 1: Teplotní průběh žíhání prášku oceli CL50WS, závislost teploty na čase.

# Experimentální část

## 5 Tisk

Kovový prvek zhotovený 3D tiskem, který byl použit pro měření, byl vytisknut metodou SLM tedy spékáním prášku laserovým svazkem, na 3D tiskárně Concept Laser M2 Cusing, kde výkon laseru byl 200 W.

Na obr. č. 13 jsou označeny části výtisku, které byly následně změřeny: a) povrch výtisku, b) opory výtisku, c) opracovaná strana výtisku frézováním.



Obr. č. 13: Vyhotovený výtisk 3D tiskem z prášku konstrukční oceli CL50WS:

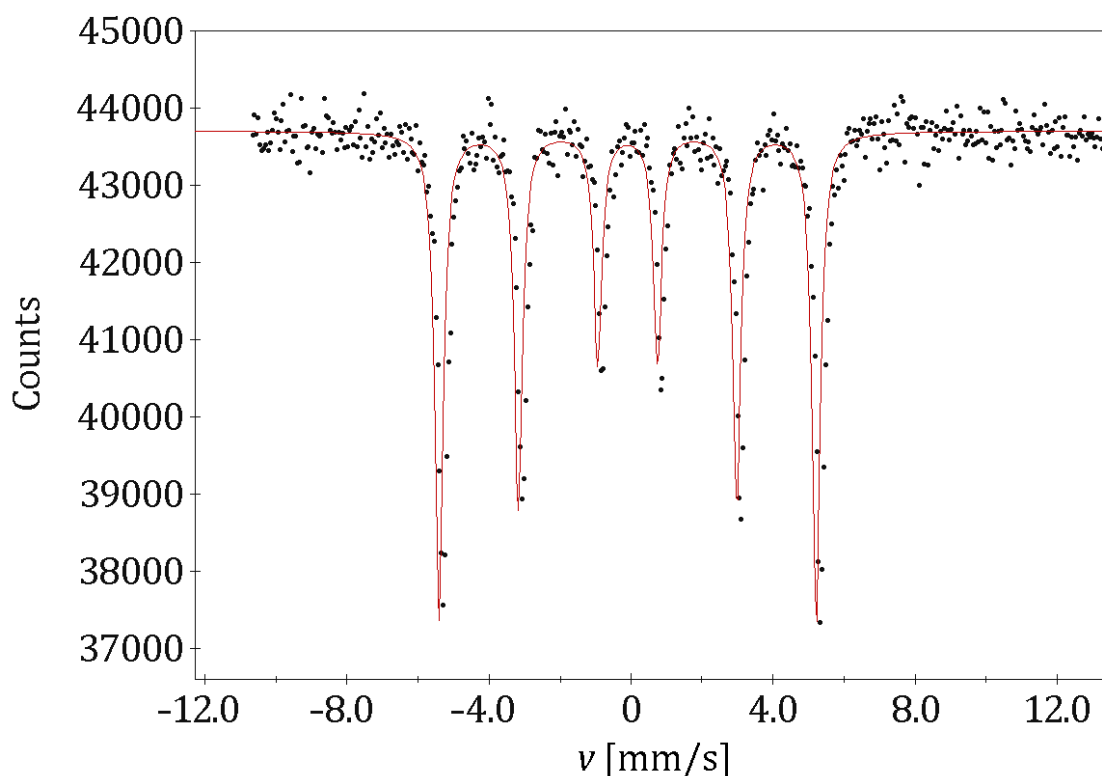
a) povrch výtisku, b) opory výtisku, c) opracovaná strana výtisku frézováním.

Proces tvorby opor daného prvku během 3D tisku spočívá v rozfoksování svazku laseru za účelem větší pórovitosti a následně snazšího odstranění podpor.

## 6 Výsledky měření Mössbauerových spekter a jejich diskuze

Mössbauerovou spektroskopií bylo měřeno několik vzorků prášku konstrukční oceli CL50WS v transmisní geometrii (obr. č. 2) a vyhotovených výtisků 3D tiskem v rozptylové geometrii z konstrukční oceli CL50WS.

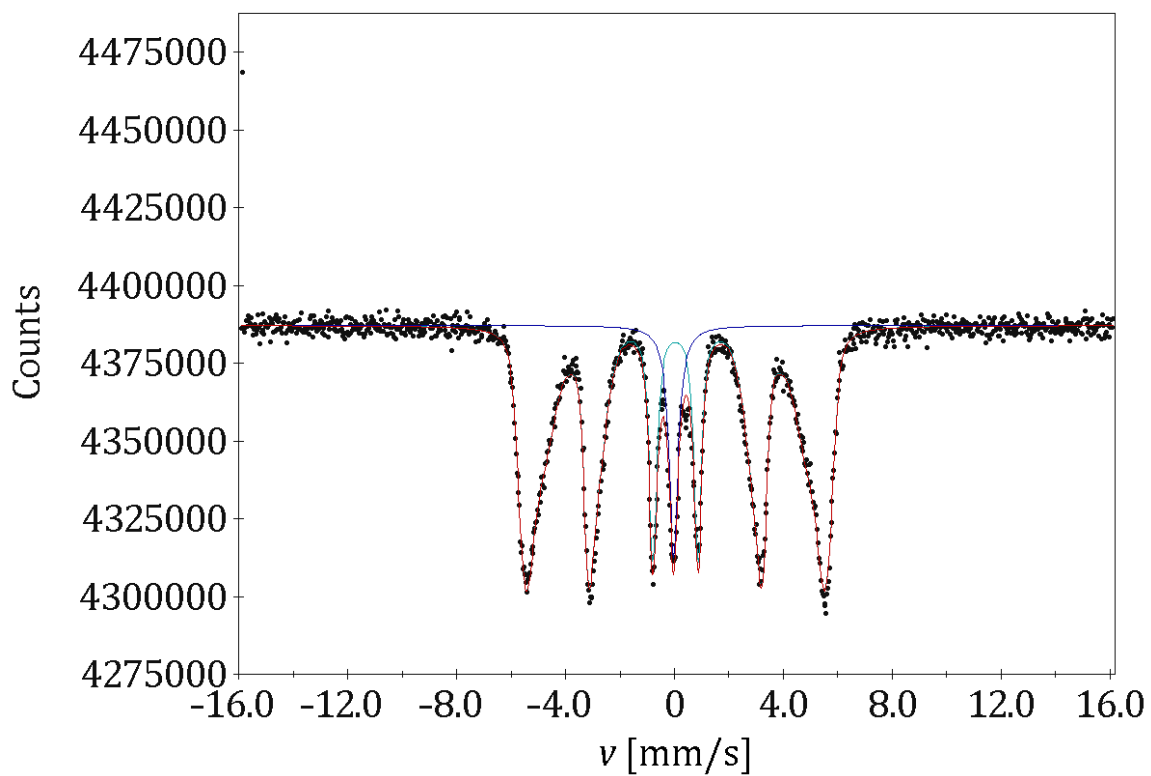
Před měřením daných vzorků bylo změřeno Mössbauerovou spektroskopií kalibrační spektrum folie  $\alpha$  železa v transmisní geometrii (obr. č. 14). Ve spektru je viditelný výrazný sextet typický pro tento materiál. Spektrum  $\alpha$  železa slouží jako kalibraci rychlostní (energetické) osy.



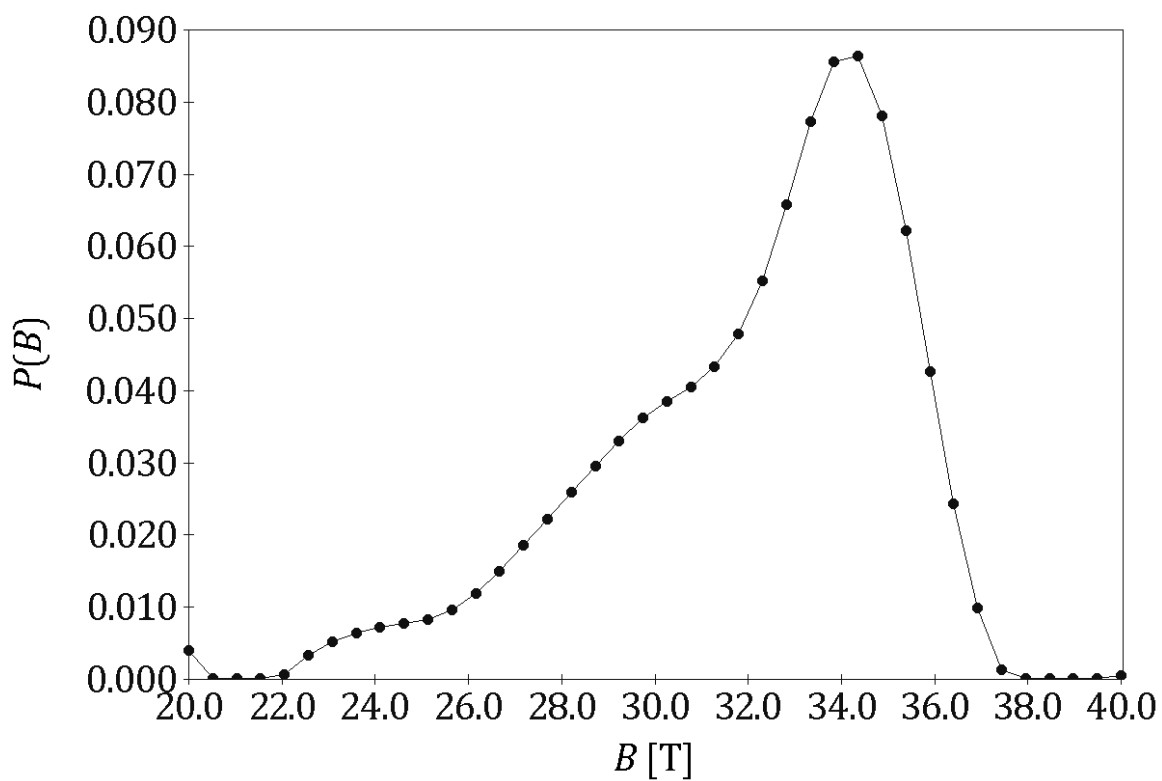
Obr. č. 14: Mössbauerovo spektrum prášku alfa železa.

Poté bylo změřeno spektrum prášku konstrukční oceli CL50WS (obr. č. 15). V tomto spektru vidíme jeden singletní pík ( $\delta = -0,03$  mm/s,  $W = 0,39$  mm/s), který přísluší austenitické fázi materiálu. Dále je spektrum rozloženo pomocí distribuce magnetických polí (obr. č. 16), která odpovídá vyskytující se martenzitické fázi. Martenzitická fáze materiálu zajišťuje jeho tvrdost. Austenitická fáze může pozitivně ovlivnit tvárnost nebo houževnatost materiálu.





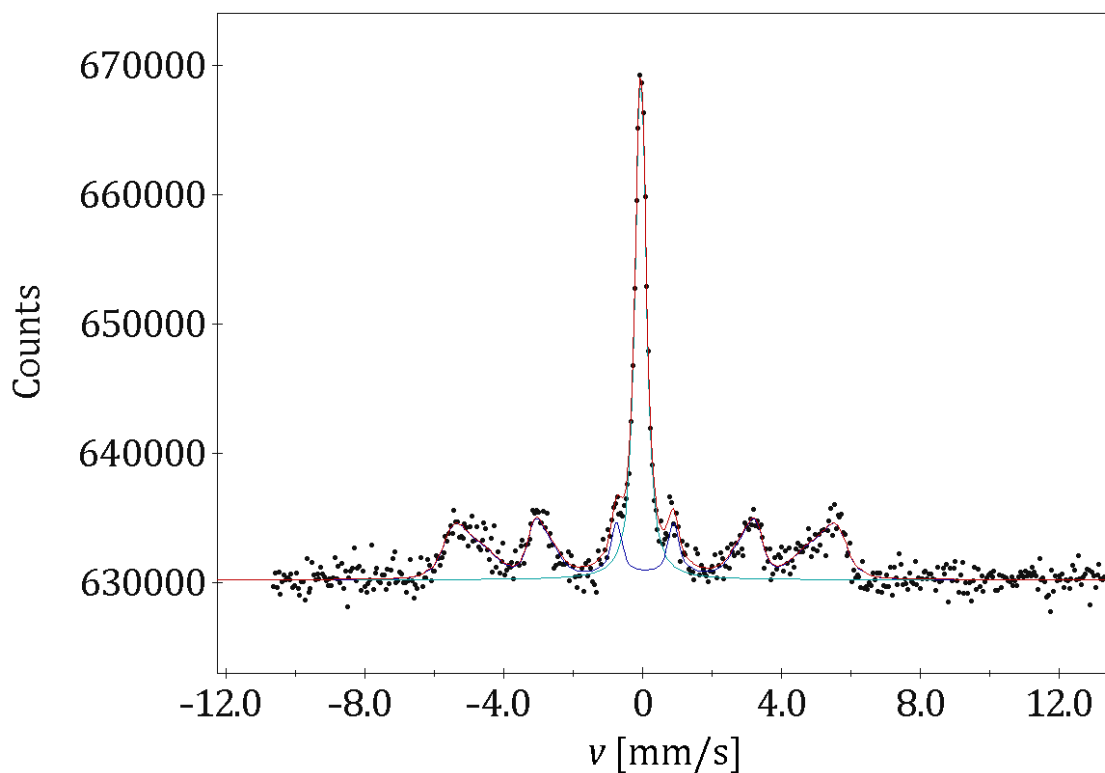
Obr. č. 15: Mössbauerovo spektrum prášku konstrukční oceli CL50WS.



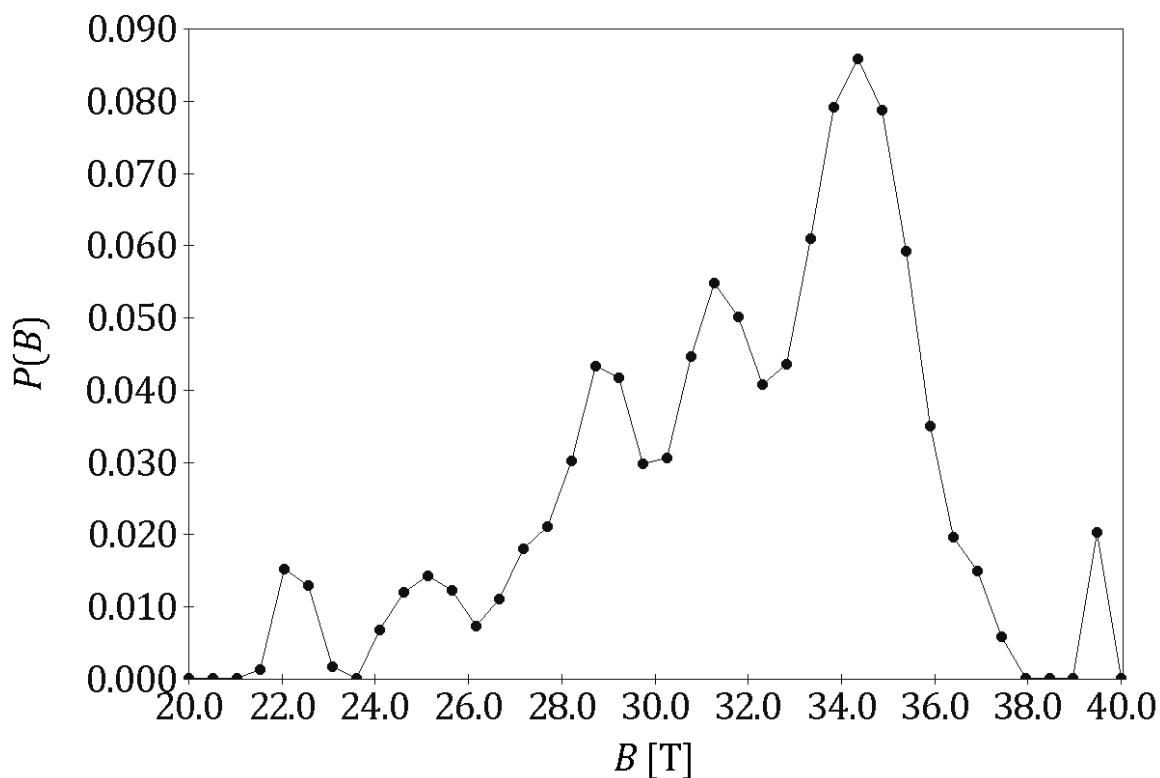
Obr. č. 16: Distribuce polí magnetického štěpení prášku konstrukční oceli CL50WS.

Následně byly změřeny v rozptylové geometrii spektra jednotlivých částí vyhotoveného výtisku 3D tiskem z konstrukční oceli CL50WS. Mezi tyto části patří povrch výtisku, povrch podpor výtisku.

Ve spektru povrchu výtisku (obr. č. 17) je jasně viditelný jeden singletní pík a menší podíl distribuce magnetických polí. To odpovídá transformaci martenzitické fáze oceli CL50WS na austenitickou, která proběhla během 3D tisku.

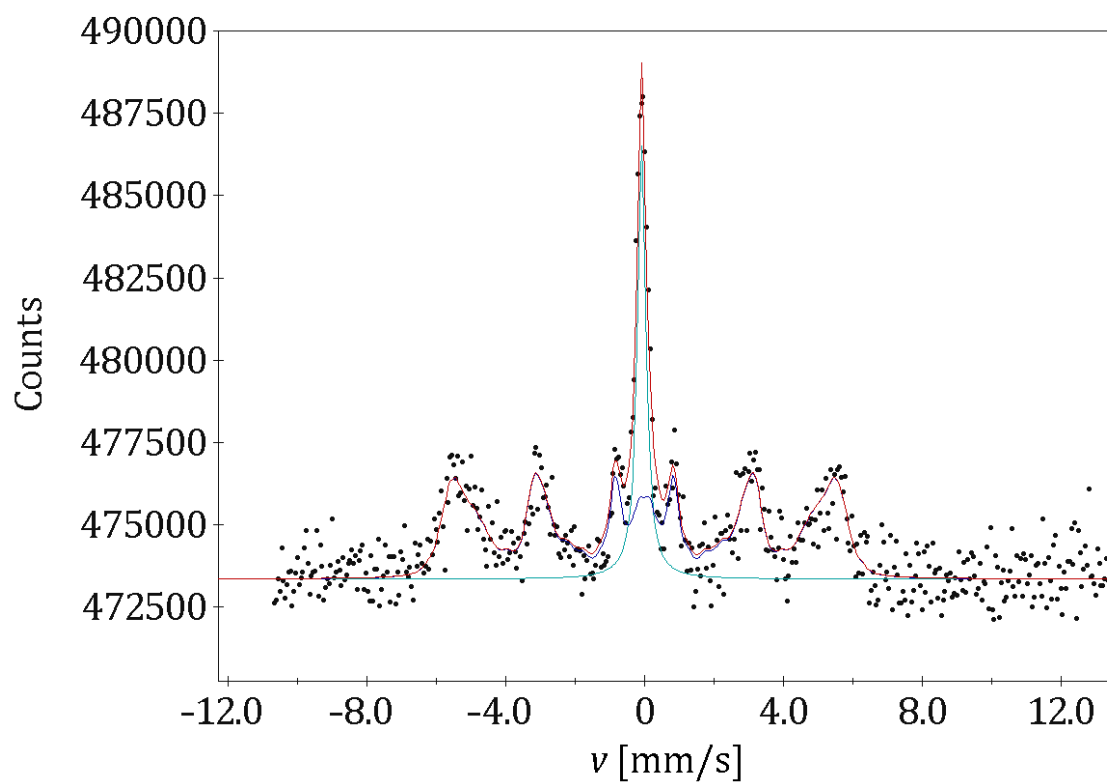


Obr. č. 17: Mössbauerovo spektrum povrchu výtisku z materiálu konstrukční oceli CL50WS.

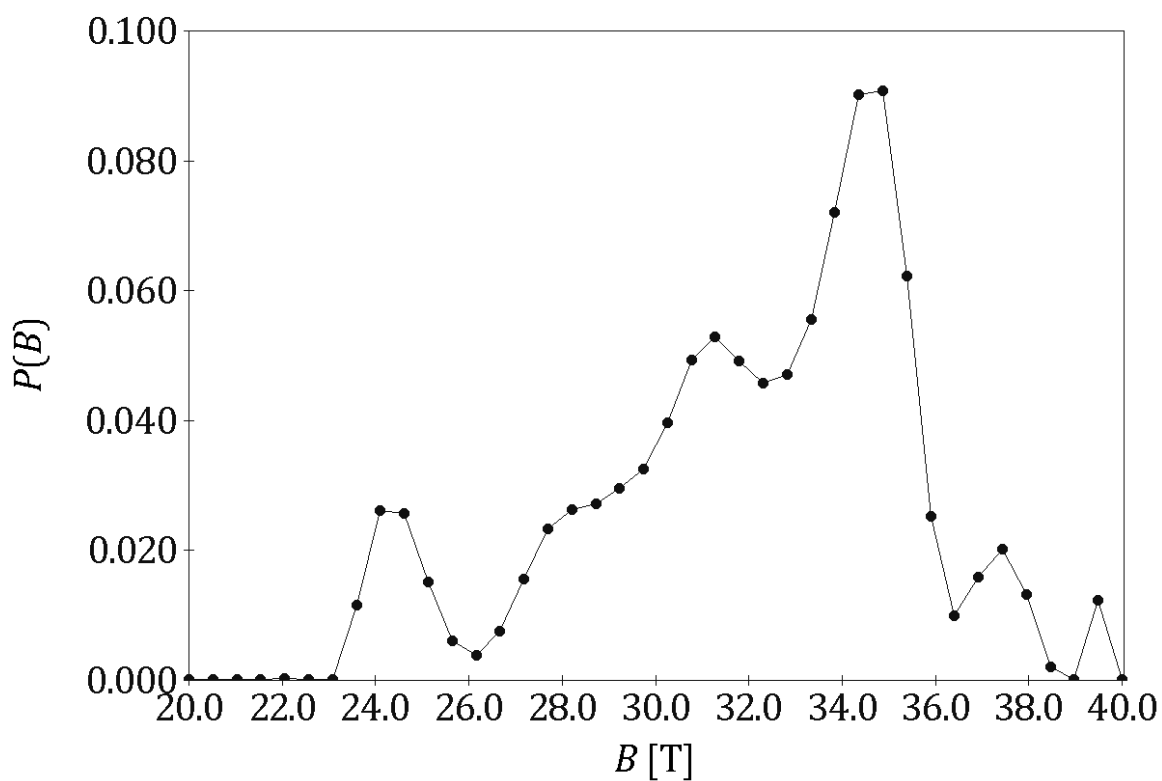


Obr. č. 18: Distribuce polí magnetického štěpení povrchu výtisku z materiálu konstrukční oceli CL50WS.

Na obr. č. 19 je zobrazeno změřené spektrum povrchu opor výtisku z materiálu CL50WS. Je zde opět plně viditelný singletní pík a o něco větší podíl distribuce magnetických polí, než v předešlém případě a tedy transformace martenzitické fáze na austenitickou proběhla v menší intenzitě. To je zapříčiněno procesem tvorby opor během 3D tisku.

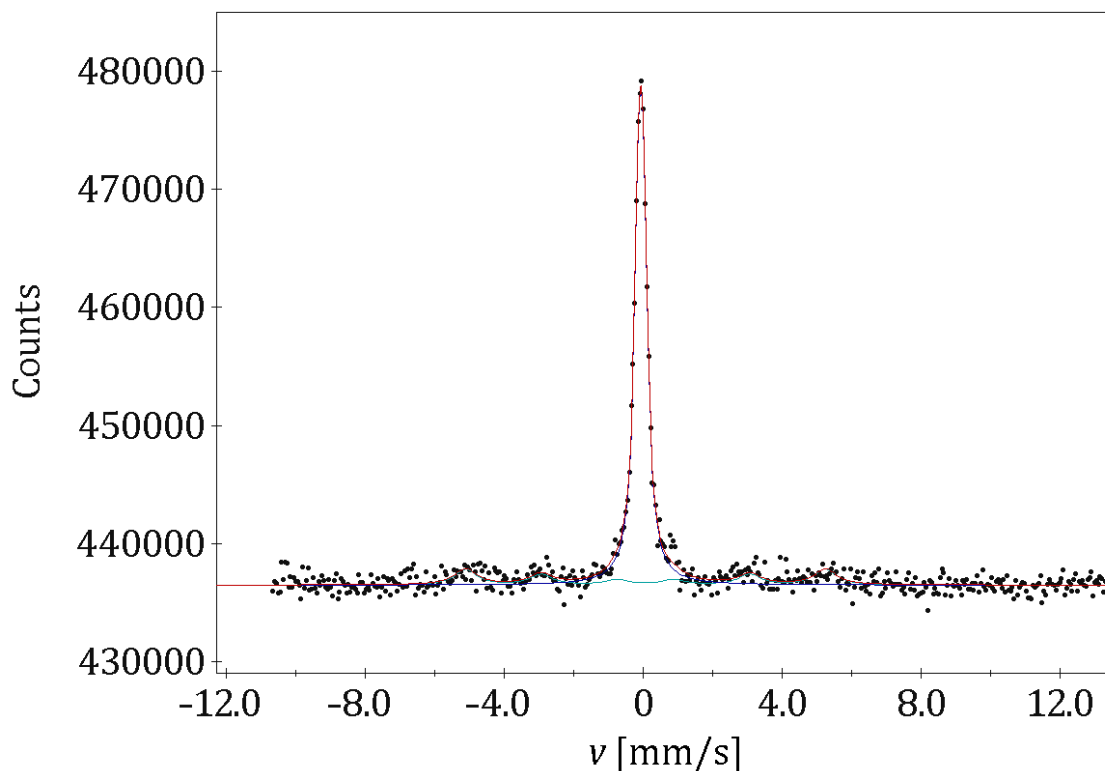


Obr. č. 19: Mössbauerovo spektrum povrchu opor výtisku z materiálu konstrukční oceli CL50WS.



Obr. č. 20: Distribuce polí magnetického štěpení povrchu opor výtisku z materiálu konstrukční oceli CL50WS.

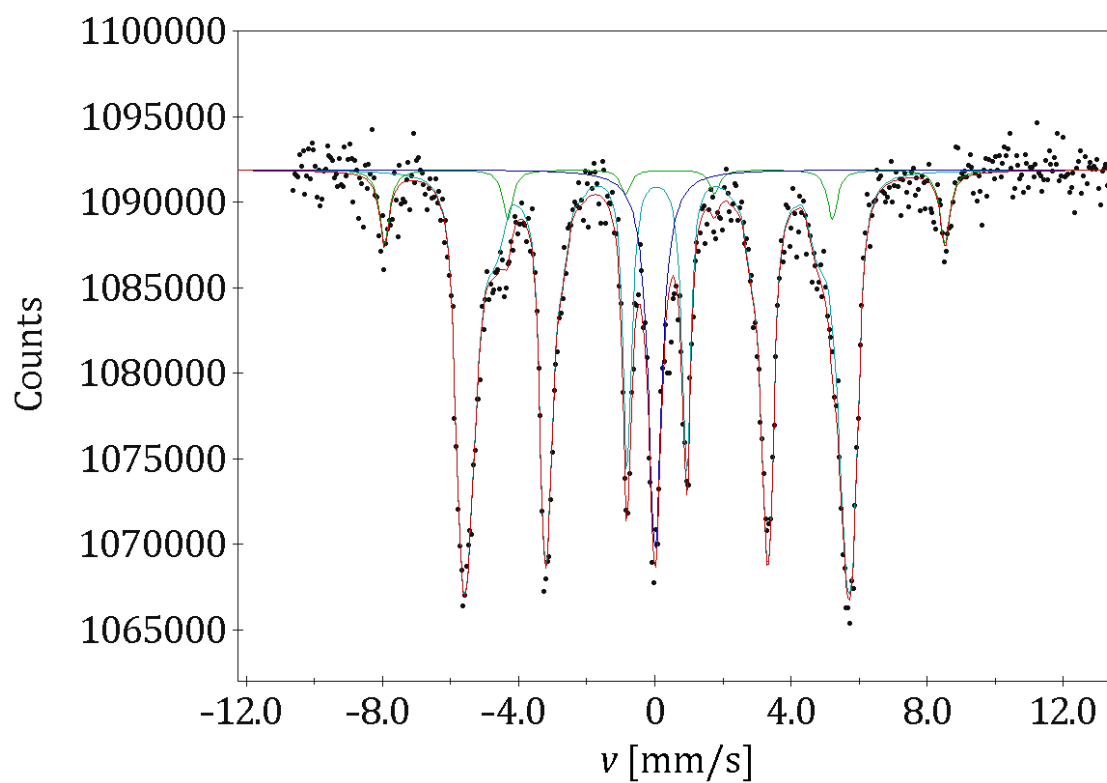
Dále bylo změřeno Mössbauerovo spektrum frézováním opracované části výtisku z materiálu CL50WS (obr. č. 21). Dalším tepelným působením, vzniklým v důsledku frézování, pokračuje transformace povrchové vrstvy výtisku do téměř zcela austenitické fáze.



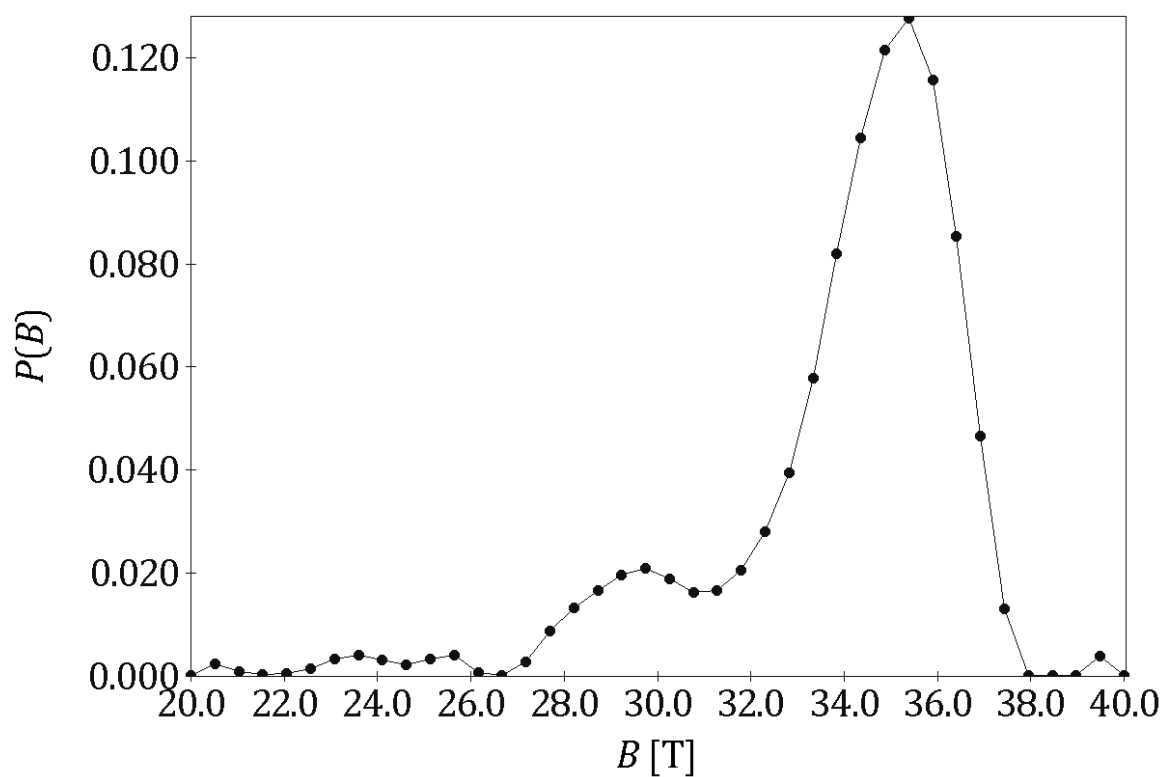
Obr. č. 21: Mössbauerovo spektrum povrchu frézováním opracované strany výtisku z materiálu konstrukční oceli CL50WS.

Během 3D tisku dochází k tzv. austenitizaci vznikající zahřátím oceli (obecně kovu na bázi železa) na teplotu, při které se začne měnit krystalová struktura ze železa  $\alpha$  (martenzit = přesycený tuhý roztok v železe  $\alpha$ ) na austenit, tedy na krystalovou strukturu železa  $\gamma$ . Touto transformací se materiál dostává do fázové rovnováhy, protože martenzit je fází nerovnovážnou. Dalším důsledkem této transformace je změna magnetismu materiálu, kde austenit má povahu paramagnetickou, kdežto martenzit je silně feromagnetický.

Pro vyloučení vlivu tepelného zpracování materiálu na fázové složení výtisku CL50WS bylo provedeno žihání na vzduchu při 550°C. Proces žihání je zobrazen v grafu č. 1. Při srovnání se spektrem nežihaného prášku (obr. č. 15) nejsou viditelné žádné závažnější rozdíly, pouze se zde vyskytly menší píky na stranách spektra (obr. č. 22), které jsou způsobeny oxidací částic během žihání.

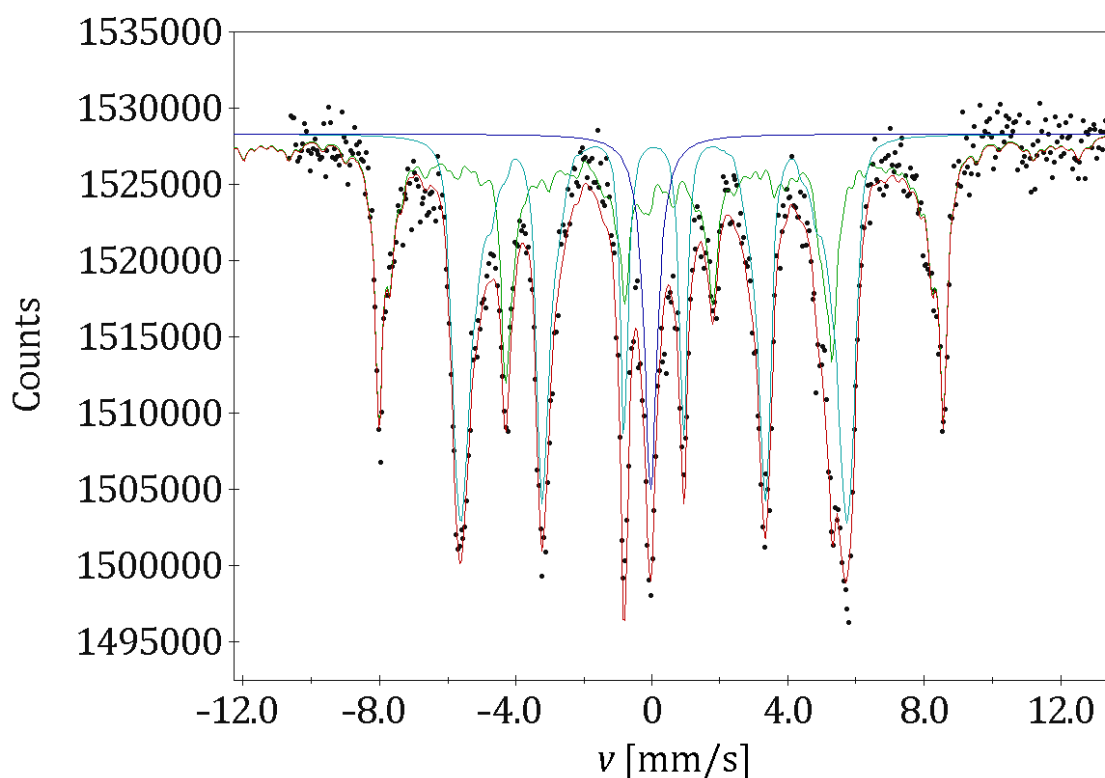


Obr. č. 22: Mössbauerovo spektrum prášku konstrukční oceli CL50WS žíhaného při 550°C.

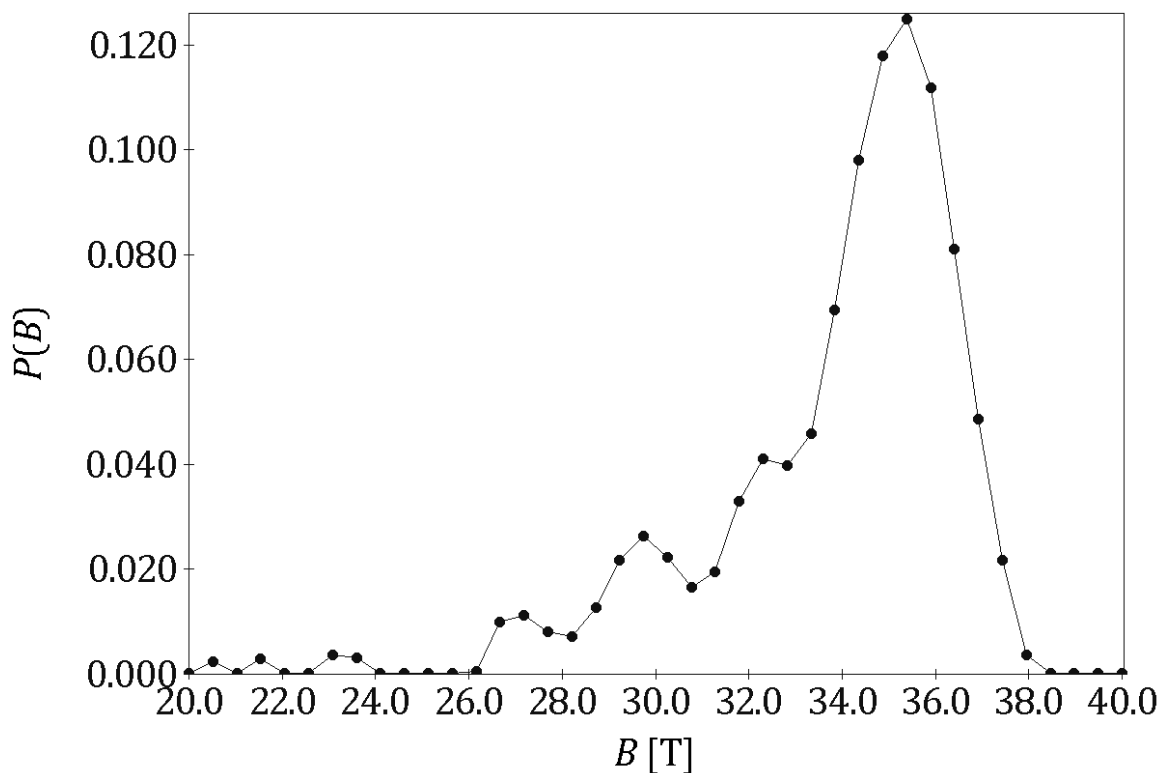


Obr. č. 23: Distribuce polí magnetického štěpení prášku konstrukční oceli CL50WS žíhaného při 550°C.

Poslední Mössbaurevo spektrum přísluší změřenému prášku oceli CL50WS, který byl nejdříve pomlet v kulovém mlýnku po dobu 15 minut za frekvence 11 Hz a poté žíhán stejným způsobem, jako v předešlém případě. Po žíhání vznikl pevný spečenec, což značí prohloubení oxidace částic (lze vidět i v naměřeném spektru v obr. č. 24). Nesymetrie píků odpovídajících oxidům železa pravděpodobně svědčí o přítomnosti směsi hematit magnetit.



Obr. č. 24: Mössbauerovo spektrum pomletého prášku konstrukční oceli CL50WS žíhaného při 550°C.



Obr. č. 25: Distribuce polí magnetického štěpení pomletého prášku konstrukční oceli CL50WS žíhaného při 550°C.

vzorek - CL 50WS	fáze	$IS$ [mm/s]	$QS$ [mm/s]	$B$ [T]	$W$ [mm/s]
prášek	Singlet	-0,03	-	-	0,39
	M Dist.	-	-	-	-
	M+Q	0,04	0,006	32,03	0,25
výtisk-povrch	Singlet	-0,07	-	-	0,35
	M Dist.	0,05	-	31,89	0,27
	M+Q	-	-	-	-
výtisk-opěry	Singlet	-0,08	-	-	0,36
	M Dist.	0,03	-	32,06	0,29
	M+Q	-	-	-	-
prášek-žihání	Singlet	-0,03	-	-	0,44
	M Dist.	0,04	-	34,00	0,23
	M+Q	0,38	-0,23	51,54	0,25
prášek-mletí + žihání	Singlet	-0,04	-	-	0,47
	M Dist.	0,04	-	33,88	0,21
	M+Q	0,37	-0,23	45,02	0,28

Tab. č. 2: Hodnoty parametrů naměřených Mössbauerovských spekter jednotlivých vzorků, kde  $IS$  značí izomerní posun,  $QS$  kvadrupólový posun,  $B$  magnetické pole a  $W$  šířku čáry.



V následující tabulce (tab. č. 2) jsou uvedeny všechny hodnoty jednotlivých naměřených parametrů Mössbauerovských spekter. Lépe tedy vidíme například již zmínění výskyt směsi magnetit hematit v naměřeném spektru pomletého žíhaného prášku, která se projevila změnou hodnoty magnetického pole pomletého prášku oproti nepomletému prášku.

## Závěr

Práce se zabývala Mössbauerovským studiem kovového prášku CL50WS používaného v 3D tisku a finálního výtisku. Cílem bylo stanovení vlivu procesu výroby kovových dílu na jejich fázové složení oceli CL50WS. V bakalářské práci je popsána Mössbauerova spektroskopie a stručně popsán princip a vybrané metody 3D tisku kovů. Dále byl popsán způsob přípravy kovových prášků metodou atomizace a použitý kovový prášek konstrukční oceli, označení CL50WS. Následně byl proveden 3D tisk kovového dílu z prášku CL50WS metodou laserového spékání prášku, kde výkon laseru byl 200W. Pomocí Mössbauerovy spektroskopie byl proveden fázový rozbor prášku a kovového výtisku.

Mössbauerovou spektroskopií bylo nejprve zjištěno fázové složení prášku konstrukční oceli, který se skládá z martenzitické (zajišťující tvrdost) a austenitické fáze (zajišťující houževnatost). Při 3D tisku došlo k transformaci martenzitu na austenit, což vedlo ke změně magnetismu výrobku z feromagnetika na paramagnetikum. Pro vyloučení vlivu tepelného zpracování bylo provedeno žíhání prášku a žíhání pomletého prášku, během kterého nedošlo k výrazným změnám. Pouze je viditelná oxidace částic, způsobená procesem žíhání, které proběhlo na vzduchu. U pomletého žíhaného prášku došlo k prohloubení oxidace a vzniklá nesymetrie píků odpovídá pravděpodobně výskytu směsi magnetit hematit.

## Reference

- [1] MAŠLÁŇ, M. Mössbauerova spektroskopie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, Katedra experimentální fyziky
- [2] TOMSA, J. *Plyn z hlediska molekulové fyziky* [online]. © 2011 [cit. 2019-3-24]. Dostupné z: <http://1-2-8.net/mwva/jtomsa/maxwell.htm>
- [3] *Mössbauerův jev* [online]. © 2019 [cit. 2019-3-24]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/M%C3%B6ssbauer%C5%AFv\\_jev](https://cs.wikipedia.org/wiki/M%C3%B6ssbauer%C5%AFv_jev)
- [4] MACHALA, L. *Základy Mössbauerovy spektroskopie*. [online]. [cit. 2019-3-25]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/mbas-z.pdf>
- [5] MAŠLÁŇ, M., MACHALA, L., TUČEK, J. *Praktikum z atomové a jaderné fyziky*, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, Olomouc, 2005.
- [6] DOBROVOLNÝ, J. *Studium mikrostruktury a mechanických vlastností ocelových vzorků zhotovených 3D tiskem: diplomová práce*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra mechanické technologie, 2017, 100 s.
- [7] VANĚK, J. *Aditivní tavení kovových prášků pomocí laseru: bakalářská práce*. Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého Olomouc, Katedra experimentální fyziky, 2018, 52 s.
- [8] *Powder Metallurgy FAQ* [online]. © 2018 [cit. 2019-3-25]. Dostupné z: [www.erasteel.com/content/powder-metallurgy-faq](http://www.erasteel.com/content/powder-metallurgy-faq)
- [9] *Methods of AM metal Powder production* [online]. [cit. 2019-3-25]. Dostupné z: <https://www.lpwtechnology.com/technical-library/powder-production/>
- [10] *Maraging steel 1.2709 Product specification* [online]. © 2019 [cit. 2019-3-25]. Dostupné z: <https://www.protolabs.co.uk/media/1016036/maraging-steel-uk.pdf>

## Seznam obrázků

1	Schéma Maxwellova rozdělení rychlostí. [2] .....	9
2	Schéma struktury Mössbauerova spektrometru. [4] .....	10
3	Změna energie v zářiči a absorberu při coulombovské interakci. [5] .....	11
4	Izomerní posun $\delta$ . [5] .....	12
5	Kvadrupólové štěpení energetických hladin jádra izotopu $^{57}\text{Fe}$ a jeho Mössbauerovo spektrum. [5] .....	13
6	Magnetické dipólové štěpení energetických hladin jádra izotopu $^{57}\text{Fe}$ a jeho Mössbauerovo spektrum. [5] .....	14
7	Schéma SLM zařízení. [6] .....	16
8	Schéma EBM zařízení. [6] .....	17
9	Schéma BJ zařízení. [6] .....	17
10	Schéma BM zařízení. [6] .....	18
11	Schéma LOM zařízení. [6] .....	19
12	Princip atomizace plynem. [9] .....	20
13	Vyhotovený výtisk 3D tiskem z prášku konstrukční oceli CL50WS. ....	23
14	Mössbauerovo spektrum prášku alfa železa. ....	24
15	Mössbauerovo spektrum prášku konstrukční oceli CL50WS. ....	25
16	Distribuce polí magnetického štěpení prášku konstrukční oceli CL50WS. ....	25
17	Mössbauerovo spektrum povrchu výtisku z materiálu konstrukční oceli CL50WS. ....	26
18	Distribuce polí magnetického štěpení povrchu výtisku z materiálu konstrukční oceli CL50WS. ....	27
19	Mössbauerovo spektrum povrchu opor výtisku z materiálu konstrukční oceli CL50WS. ....	28
20	Distribuce polí magnetického štěpení povrchu opor výtisku z materiálu konstrukční oceli CL50WS. ....	28
21	Mössbauerovo spektrum povrchu frézováním opracované strany výtisku z materiálu konstrukční oceli CL50WS. ....	29
22	Mössbauerovo spektrum prášku konstrukční oceli CL50WS žíhaného při 550°C. ....	30
23	Distribuce polí magnetického štěpení prášku konstrukční oceli CL50WS žíhaného při 550°C. ....	30
24	Mössbauerovo spektrum pomletého prášku konstrukční oceli CL50WS žíhaného při 550°C. ....	31
25	Distribuce polí magnetického štěpení pomletého prášku konstrukční oceli CL50WS žíhaného při 550°C. ....	32

## Seznam tabulek

1	Chemické složení oceli CL50WS. [10] .....	21
2	Hodnoty parametrů naměřených Mössbauerovských spekter jednotlivých vzorků, kde $IS$ značí izomerní posun, $QS$ kvadrupólový posun, $B$ magnetické pole a $W$ šířku čáry. ....	32

## Seznam grafů

1	Teplotní průběh žihání prášku oceli CL50WS, závislost teploty na čase. ....	22
---	---	----