

Univerzita Palackého v Olomouci  
Přírodovědecká fakulta  
Společná laboratoř optiky UP a FZÚ AV ČR



Bakalářská práce

Příprava železo obsahujících slitin  
pro detekci v Mössbauerově spektroskopii

Vypracovala: Alžběta Andrýsková  
Vedoucí práce: Mgr. Petr Novák Ph.D.  
Konzultant: Mgr. Jan Kočišćák  
Studijní program: B0533A110007 – Aplikovaná fyzika  
Studijní obor: 1702R001 – Aplikovaná fyzika  
Forma studia: prezenční

Olomouc 2022

## Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Alžběta Andrášková
Název práce:	Příprava železo obsahujících slitin pro detekci v Mössbauerově spektroskopii
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Společná laboratoř optiky UP a FZÚ AV ČR
Vedoucí práce:	Mgr. Petr Novák, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2022
Abstrakt:	Bakalářská práce je zaměřena na přípravu slitin obsahujících železo pomocí tavení s následným využitím jako konverzní materiál v rezonančním scintilačním detektoru. Součástí práce je seznámení se s laboratorní obloukovou pecí a příprava slitin železa s hliníkem a korozivzdorné oceli. Připravené slitiny byly analyzovány pomocí Mössbauerovy spektroskopie a rentgenové práškové difrakce. Následně byl podle získaných dat vybrán nejvhodnější vzorek pro dané využití.
Klíčová slova:	Mössbauerova spektroskopie, rezonanční Mössbauerova spektroskopie (RMS), rezonanční detektor, vnitřní konverze, oblouková pec, rentgenová prášková difrakce
Počet stran:	39
Počet příloh:	2
Jazyk:	český

## Bibliographical identification

Autor's first name and surname:	Alžběta Andrýsková
Title:	Preparation of iron-containing alloys for detection in Resonance Mössbauer spectrometry
Type of thesis:	Bachelor
Department:	Joint Laboratory of Optics Palacký University in Olomouc and Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences
Supervisor:	Mgr. Petr Novák, Ph.D.
The year of presentation:	2022
Abstract:	The bachelor thesis is focused on the preparation of iron-containing alloys by smelting and their subsequent application as a conversion material in a resonant scintillation detector. Part of the work is acquaintance with laboratory arc furnace and preparation of iron-aluminium alloys and stainless steel. The prepared alloys were analyzed by Mössbauer spectroscopy and X-ray powder diffraction. Subsequently, based on the obtained data, the most suitable sample for the given use was selected.
Keywords:	Mössbauer spectroscopy, resonant Mössbauer spectroscopy (RMS), resonant detector, internal conversion, arc furnace, X-ray powder diffraction
Number of pages:	39
Number of appendices:	2
Language:	czech

# Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Petra Nováka, Ph.D. a že jsem použila zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne: .....

.....

podpis autora

## Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucímu práce Mgr. Petru Novákovi, Ph.D. za trpělivost, za časté konzultace a přívětivý přístup. Dále mé díky patří konzultantovi Mgr. Janu Kočiščíkovi za ochotu a pomoc s výpočty. Také chci poděkovat panu doc. RNDr. Vítu Procházkovi, Ph.D. za poskytnutá data z rentgenové práškové difrakce a v neposlední řadě i Mgr. Vlastimilu Vrbovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky.

# Obsah

Úvod	7
<b>1 Mössbauerova spektroskopie</b>	<b>8</b>
1.1 Fyzikální podstata Mössbauerova jevu . . . . .	9
1.2 Hyperjemné interakce . . . . .	11
1.2.1 Izomerní (chemický) posun . . . . .	11
1.2.2 Kvadrupólová interakce . . . . .	11
1.2.3 Magnetická interakce . . . . .	11
1.3 Princip Mössbauerova spektrometru . . . . .	11
1.3.1 Experimentální uspořádání Mössbauerova spektrometru . . .	11
1.3.2 Detekce $\gamma$ -záření . . . . .	12
<b>2 Rezonanční Mössbauerova spektroskopie</b>	<b>15</b>
2.1 Vnitřní konverze $\gamma$ -záření . . . . .	15
2.2 Rezonanční detektor . . . . .	17
<b>3 Oblouková pec</b>	<b>19</b>
3.1 Princip fungování obloukové pece . . . . .	19
3.2 Kompaktní vakuová oblouková pec EQ-SP-MSM207 . . . . .	19
<b>4 Postup přípravy vzorků</b>	<b>21</b>
4.1 AlFe . . . . .	21
4.2 Korozivdorná ocel . . . . .	23
<b>5 Analýza vzorků</b>	<b>26</b>
5.1 Analýza vzorků pomocí Mössbauerova spektrometru . . . . .	26
5.2 Kontrola celistvosti metalografickým mikroskopem . . . . .	29
<b>6 Výpočty absorpce záření v materiálu</b>	<b>31</b>
6.1 Poměr intenzit prošlého záření AlFe a korozivdornou ocelí . . . . .	32
<b>Závěr</b>	<b>35</b>
<b>Příloha A</b>	<b>40</b>
<b>Příloha B</b>	<b>50</b>

# Úvod

Mössbauerova spektroskopie slouží v materiálovém výzkumu k určení fyzikálních vlastností materiálů. Pro zvýšení rozlišení spektra se využívá rezonační uspořádání, které se od klasické transmisní konfigurace liší použitím tzv. rezonančního detektoru. Ten obsahuje konverzní materiál, který převádí  $\gamma$ -záření na konverzní elektrony, které obsahují stejnou informaci jako původní záření. Ve srovnání s běžným detektorem má tedy úzké maximum detekční účinnosti. Díky tomuto jevu jsou spektrální čáry užší, což vede ke zkrácení doby měření a zvýšení spektrálního rozlišení.

Tato práce se zabývá přípravou slitin obsahujících železo, které by bylo možné použít právě jako konverzní materiál pro rezonanční Mössbauerovu spektroskopii a které lze vyrobit metodou tavení.

Hlavním cílem práce je seznámit se s laboratorní obloukovou pecí a pomocí ní připravit slitiny železa s hliníkem a korozivzdorné oceli s různými poměry jednotlivých kovů, ze kterých jsou složeny.

Následuje analýza vzorků pomocí Mössbauerovy spektroskopie, díky které je zjištěno, který vzorek obsahuje singletovou komponentu spektra a je tedy vhodný jako konverzní materiál. Poté bude proveden výpočet propustnosti  $\gamma$ -záření vybranými vzorky pro určení nejvhodnější slitiny.

# 1 Mössbauerova spektroskopie

Princip Mössbauerovy spektroskopie je popsán v mnoha publikacích, například [1]–[4]. Text této části práce vychází zejména z [5] a [6].

Pokud je volné jádro v excitovaném stavu  $E_1$ , pak během přechodu do základního stavu  $E_0$  emituje  $\gamma$ -foton o energii  $E_\gamma$  a hybnosti dané vztahem

$$p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c}, \quad (1)$$

přičemž  $c$  je rychlost světla. Díky zákonu zachování hybnosti získá jádro o hmotnosti  $m$  hybnost stejné velikosti

$$mv = \frac{E_\gamma}{c}, \quad (2)$$

kde  $v$  je rychlost zpětného rázu jádra získaná zákonem zachování hybnosti. Jelikož díky tomuto zákonu byla celková hybnost této soustavy před i po emisi nulová, pak získaná hybnost jádra je stejné velikosti, ale opačného směru jak hybnost  $\gamma$ -fotonu. Jádro tak získá tzv. energii zpětného rázu  $E_r$ , která je poměrně malá a pro kterou tedy můžeme použít vztah z klasické mechaniky:

$$E_r = \frac{mv^2}{2} = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}. \quad (3)$$

Díky zpětnému rázu je energie vyzářeného fotonu  $E_\gamma^e$  nižší než rozdíl energie excitovaného a základního stavu jádra, a to o hodnotu energie zpětného rázu  $E_r$ :

$$E_\gamma^e = (E_1 - E_0) - E_r. \quad (4)$$

Intenzita emisní čáry je popsána Lorentzovou funkcí

$$I(E_\gamma) = \frac{\frac{G^2}{4}}{(E_\gamma - E_\gamma^e)^2 + \frac{G^2}{4}}, \quad (5)$$

kde  $G$  je pološířka emisní čáry, tedy šířka v polovině její výšky.

Jelikož je energie fotonu nižší o energii zpětného rázu  $E_r$ , bude o hodnotu této energie posunuta i emisní čára vzhledem k energii přechodu  $E_p = E_1 - E_0$ .

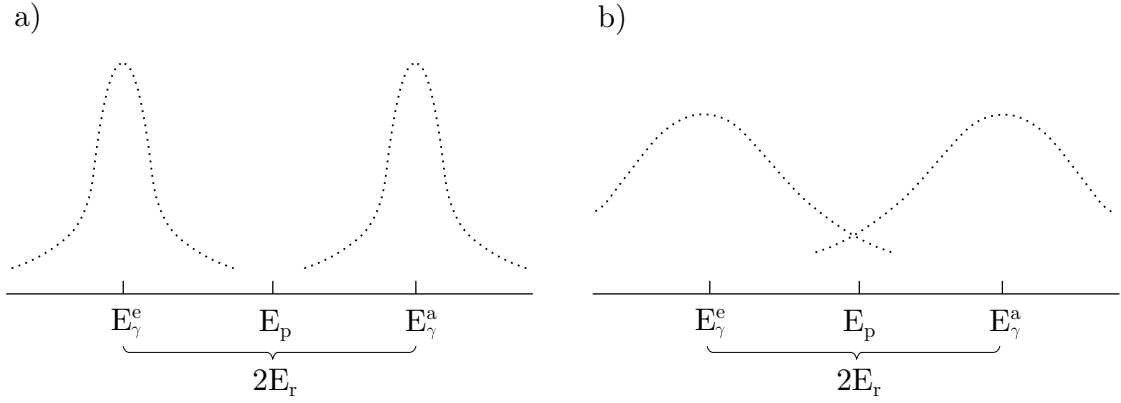
Obdobně lze popsat i absorpci fotonu  $\gamma$ -záření volným jádrem. Absorpční čára v tomto případě bude také posunuta o veličinu  $E_r$ , oproti případu emise však nastane posun k vyšší energii. Energie  $\gamma$ -fotonu, který může být absorbován, je

$$E_\gamma^a = (E_1 - E_0) + E_r. \quad (6)$$

Emisní a absorpční čáry jsou tedy ve výsledku vzájemně posunuty o  $2E_r$  (viz obrázek 1).

Aby bylo možné uskutečnit rezonanční absorpci  $\gamma$ -záření, je zapotřebí, aby se emisní a absorpční energie rovnaly:  $E_\gamma^e = E_\gamma^a$ . V případě jen částečného překrytí emisní a absorpční čáry je pravděpodobnost rezonanční absorpce dána velikostí jejich překrytí.





Obrázek 1: Schematické znázornění emisní a absorpční čáry: a) pro volné jádro b) s vlivem dopplerovského rozšíření (upraveno z [5])

U optických přechodů je  $E_r$  mnohem menší než pološířka emisní a absorpční čáry  $G$  ( $E_r/G = 10^{-1}$ ), rezonance je tak pozorovatelná vždy, neboť dochází k úplnému překrytí absorpční a emisní čáry. Energie jaderných přechodů je oproti tomu vysoká ( $E_r/G = 10^5$ ). V tomto případě se absorpční čáry nepřekrývají.

Na začátku jsme uvažovali jádro v klidu, v reálném světě ale nelze považovat jádro za nehybné. Například v krystalu konají atomy a s nimi i jádra kmitavý pohyb kolem rovnovážného stavu, přičemž výchylka může být v libovolném směru. Jedná se o tepelný pohyb. Uvažujme tedy ještě situaci, kdy se pohybují emitující a absorbující atomy vůči sobě.

V tomto případě se uplatní Dopplerův jev, který se projevuje jak u akustického, tak u elektromagnetického vlnění. Pomocí tohoto jevu můžeme měnit energii fotonů elektromagnetického záření. Toho se využívá v Mössbauerově spektroskopii k modulaci používaného záření.

Předpokládáme-li, že se jádro pohybuje ve směru emise fotonu, pak v případě emise  $\gamma$ -záření bude výsledný vztah pro energii fotonu

$$E_\gamma^e = (E_1 - E_0) - E_r + v \frac{E_1 - E_0}{c}. \quad (7)$$

V případě absorpce pohybujícím se jádrem máme

$$E_\gamma^a = (E_1 - E_0) + E_r + v \frac{E_1 - E_0}{c}. \quad (8)$$

Důsledkem existence třetího členu ve výrazu pro energii dochází ke zvětšení šířky emisní čáry, tzv. dopplerovskému rozšíření. Jedná se o distribuci energií kolem předpokládané ostré hodnoty. Nastává tak částečné překrytí emisní a absorpční čáry a lze pozorovat rezonanční absorpci  $\gamma$ -záření, viz obrázek 1 b).

## 1.1 Fyzikální podstata Mössbauerova jevu

Německý fyzik Rudolf Mössbauer studoval rezonanční absorpci  $\gamma$ -záření  $^{191}\text{Ir}$ . Fotony  $\gamma$ -záření v ní mají relativně nízkou energii zpětného rázu (0,046 eV). Tu je

možné vykompenzovat zahřátím na teplotu přibližně 260 °C. I při pokojové teplotě se tedy emisní a absorpční spektra částečně překrývají. Jejich překrytí se s teplotou zvětšuje a roste tak i pravděpodobnost rezonanční absorpce.

Mössbauer ale experimentálně objevil, že velikost rezonanční absorpce se zvyšuje s klesající teplotou. Hlavním důvodem je krystalická mřížka.

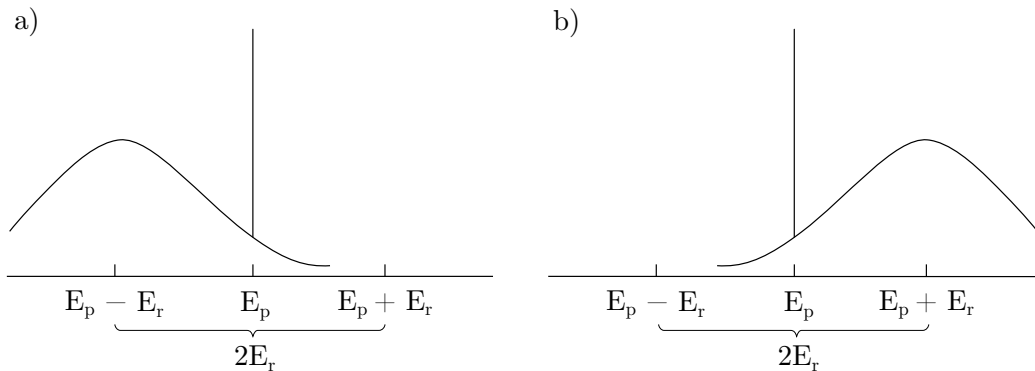
Energie zpětného rázu je podle výrazu (3) nepřímo úměrná hmotnosti volného jádra. Pokud je ale jádro součástí krystalu, potom energie zpětného rázu je nepřímo úměrná hmotnosti celého krystalu a ne hmotnosti jednoho jádra.

Hybnost, kterou odnáší foton během emise, se předá celému krystalu. Hmotnost celého krystalu je ale mnohem větší než hmotnost jednoho jádra, proto je energie zpětného rázu pro jádro vázané v krystalové mřížce velmi malá (prakticky nulová). Těmto energetickým přechodům se říká přechody bez zpětného rázu.

Ze vztahů (7) a (8) je patrné, že nebude docházet k Dopplerovskému rozšíření, protože díky velké hmotnosti krystalu v porovnání s hmotností jednoho atomu má zpětný ráz velice malou energii a Dopplerův jev je tak zanedbatelný, neboť poměr rychlostí  $\frac{v}{c}$  se limitně blíží k nule. Šířka spektrálních čar přechodu je tudíž dána prakticky jen samotnými vlastnostmi jaderného přechodu. V krystalech budou mít emisní a absorpční spektrální čáry s přechody bez zpětného rázu tvar zobrazený na obr. 2, kdy na pozadí rozšířených a posunutých spekter odpovídajících absorpcím a emisím (intenzita vyzářeného nebo pohlceného záření v závislosti na energii) budou úzké spektrální čáry, které odpovídají přesně energii jaderného přechodu

$$E_p = E_1 - E_0. \quad (9)$$

Tuto bezdrazovou absorpci a emisi  $\gamma$ -záření nazýváme Mössbauerovým jevem.



Obrázek 2: Emisní (a) a absorpční čára (b) pro bezdrazové jaderné přechody

Jelikož dosažitelná šířka spektrální čáry bezdrazových přechodů je  $10^{-8}$  eV, pro typickou energii jaderných přechodů  $E_p \simeq 10^2$  keV dosahujeme relativní přesnosti měření  $10^{-13}$ .

## 1.2 Hyperjemné interakce

Hyperjemné interakce jsou elektromagnetické interakce jádra atomu s okolními elektrony a ionty. Jsou příčinou změny atomových a jaderných energetických hladin – projevují se posunem nebo štěpením energetických hladin jádra. Můžeme je tak přímo zkoumat pomocí atomových a jaderných spekter.

### 1.2.1 Izomerní (chemický) posun

Jedná se o důsledek elektrostatické interakce protonů s  $s$ -elektrony. Hodnota posunu závisí na pravděpodobnostech výskytu  $s$ -elektronů, které se zpravidla účastní vazeb, v místě jádra. Ve spektru se projevuje posunem spektrálních čar v důsledku interakce elektrického náboje jádra konečných rozměrů s elektronovými oblaky překrývajícími jádro ve srovnání s energetickou hladinou bodového jádra s analogickým elektronovým okolím.

### 1.2.2 Kvadrupólová interakce

Je to interakce kvadrupólového momentu jádra s okolním gradientním elektrickým polem. V jejím důsledku dochází ke kvadrupólovému štěpení energetických hladin. V Mössbauerově spektroskopii sledujeme přechod z některé hladiny základního stavu do některé hladiny excitovaného stavu. Můžeme tak získat hodnotu gradientu elektrického pole v místě jádra a z jeho velikosti, resp. směru, lze určit strukturní rozložení náboje kolem jádra nebo elektronovou strukturu v nejbližším okolí jádra.

### 1.2.3 Magnetická interakce

Jde o interakce magnetického momentu jádra  $\mu$  s magnetickým polem v místě jádra. Poskytuje informaci o magnetickém uspořádání a magnetických a strukturních přechodech.

## 1.3 Princip Mössbauerova spektrometru

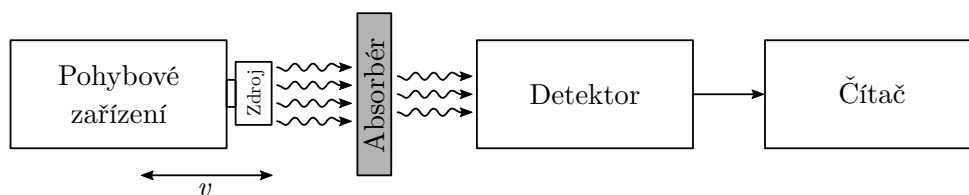
### 1.3.1 Experimentální uspořádání Mössbauerova spektrometru

Pro experimentální pozorování Mössbauerova jevu využíváme modulaci energie emitovaného  $\gamma$ -záření pomocí Dopplerova jevu. Při ní dochází k posunu emisní čáry zářiče s energií přechodu  $E_p$  o veličinu

$$\Delta E = E_p \frac{v}{c} \cos \alpha, \quad (10)$$

kde  $v$  je rychlost pohybu zářiče,  $c$  rychlost světla a  $\alpha$  je úhel mezi směrem rychlosti pohybu a směrem emise fotonu  $\gamma$ -záření. Mění se tak překrytí emisní a absorpční čáry a s tím i velikost rezonanční absorpce  $\gamma$ -záření v absorbéru.

V Mössbauerově spektroskopii se nejčastěji používá transmisní konfigurace. Schéma jejího experimentálního uspořádání pro pozorování Mössbauerova jevu je schematicky znázorněno na obr. 3.



Obrázek 3: Uspořádání transmisního Mössbauerova spektrometru

Na pohybovém zařízení, tzv. transduceru, který slouží k modulaci rychlosti pohybu, je umístěn zdroj radioaktivního záření. Emitované záření ze zdroje postupuje přes nepohybující se absorbér na scintilační detektor, jenž za ním registruje intenzitu dopadajícího  $\gamma$ -záření prošlého absorbérem v závislosti na momentální rychlosti pohybu zdroje záření vzhledem k absorbéru, přičemž tuto závislost nazýváme Mössbauerovým spektrem. Získáváme tak absorpční spektrum. Lze jej změřit i v případě, kdy se pohybuje absorbér a zářič je v klidu.

Minimum Mössbauerova spektra odpovídá případu, kdy dochází k rezonanční absorpci  $\gamma$ -záření. Ta nastává při tzv. rezonanční rychlosti  $v_{rez}$  vzájemného relativního pohybu zářiče a absorbéru.

To je situace, kdy se energie emitovaného záření rovná energii přechodu ze základního do excitovaného stavu. Jádro absorbuje záření a následně zpětně vyzáří fotony rovnoměrně do všech směrů. Tímto procesem dochází ke snížení intenzity detekovaného záření a ve spektru bude pozorováno minimum.

Transmisní Mössbauerova spektroskopie se využívá k zjištění fázového složení materiálu, pro studium hyperjemných elektromagnetických interakcí a oxidačních stavů a mnoha dalších informací o studovaném materiálu.

### 1.3.2 Detekce $\gamma$ -záření

Důležitou částí Mössbauerova spektrometru je detektor. Energie, se kterými pracujeme v Mössbauerově spektroskopii, jsou v závislosti na typu izotopu v rozsahu 6 keV až 300 keV. K pokrytí celého tohoto intervalu nelze použít pouze jeden typ detektoru.

K detekci  $\gamma$ -záření se používají proporcionální plynové detektory, scintilační detektory a polovodičové detektory. Speciálně v Mössbauerově spektroskopii, ve které dochází k detekci konverzních elektronů, je součástí spektrometru i detektor elektronů.

Při našich měřeních jsme využívali scintilační detektory, podíváme se tedy na ně detailněji.

**Scintilační detektory** jsou založeny na převedení  $\gamma$ -záření na viditelné záření. Scintilátory jsou takové materiály, ve kterých vznikají světelné záblesky při průletu

ionizujícího záření. Existují dva typy: anorganické scintilátory (většinou krystaly alkalických halogenidů, které obsahují aktivační příměsi; jedná se o materiál s pásovou strukturou) a organické scintilátory (nejčastěji jde o aromatické uhlovodíky, v nichž scintilace vznikají při přechodu volných elektronů v molekule) [7].

Částice prolétávající látkou ji ionizuje a zároveň i částečně excituje její atomy na vyšší energetické hladiny. Během excitace atom přijme od letící částice energii a přejde do nestabilního stavu. Jelikož se ale jedná o nestabilní stav, přejde atom zpět do základního stavu a dojde k deexcitaci (spontánní emisi). Během toho vyzaří elektromagnetické záření, jehož frekvence je úměrně velké rozdílu energetických hladin, mezi nimiž přechod probíhá. Frekvence tohoto emitovaného elektromagnetického záření spadá do oblasti viditelného světla nebo ultrafialového záření [7].

Za scintilátorem se nachází fotonásobič (popřípadě fotodioda), který záblesky registruje.

Pro detekci  $\gamma$ -záření se používají anorganické krystaly, nejčastěji monokrystal jodidu sodného aktivovaný thalliem. Pro tento scintilátor o tloušťce 0,1 mm je efektivnost registrace  $\gamma$ -záření o energiích menších než 50 keV přibližně 95 % a pro záření o energiích 100 keV pouze přibližně 30%. Při vhodném výběru scintilátoru jsou scintilační detektory vhodné pro široký rozsah energií. Jeho výhodami je efektivnost, nízká cena a jednoduché použití.

Nevýhodou je ovlivnění parametrů magnetickým polem a teplotou. Oproti proporcionálnímu a polovodičovému detektoru má scintilační detektor navíc horší energetickou rozlišovací schopnost.

Dalším typem detektoru je **proporcionální plynový** (někdy též zvaný proporcionální komora), který je tvořen kovovou válcovou katodou, v jejíž ose je umístěn tenký kovový drátek, který tvoří anodu. Trubice katody je naplněna lehkým plynem, kterým prolétávají fotony  $\gamma$ -záření a vyvolávají emisi fotoelektronů z molekul plynu a katody. Následně jsou fotoelektrony urychlovány elektrickým polem mezi katodou a anodou, a vyvolají tak ionizaci plynu, kterým je katoda naplněna [8].

Velikost celkového stupně ionizace je úměrná energii dopadajícího  $\gamma$ -záření. Jelikož anoda má tvar tenkého drátku, je na ní i velmi vysoká hustota elektrického náboje a v důsledku je v její blízkosti intenzita elektrického pole natolik vysoká, že dojde k lavinové ionizaci, která je přerušena ve chvíli, kdy elektrony dosáhnou anody.

Průlet fotonu  $\gamma$ -záření doprovází vznik proudového impulsu v obvodu elektrod detektoru a zdroje vysokého napětí přiloženého k elektrodám.

Vzhledem k tomu, že počet elektronů v lavině je úměrný počtu elektronů, které uvolnila z neutrálních atomů částice prolétávající detektorem (primární elektrony), je proudový impuls úměrný energii přilétávající částice [8].

Tento typ detektoru se nejčastěji plní argonem, kryptonem nebo xenonem. Ke zlepšení stability funkce detektoru se k základní plynové náplni přidává také mnohoatomový plyn jako příměs (například metan).

Proporcionální plynové detektory se používají pro energie záření menší než

80 keV. Jsou necitlivé k magnetickému poli, což je jejich hlavní výhodou, protože experimenty  $\gamma$ -rezonanční absorpce probíhají často ve vnějším magnetickém poli.

Poslední významný typ detektoru  $\gamma$ -záření je **polovodičový detektor**. Tento typ pracuje na stejném principu jako proporcionální plynové detektory.

V oblasti P-I-N přechodu vznikají záporné elektrony a kladné díry, které jsou působením elektrického pole přiloženého k polovodičovému přechodu odváděny na elektrody.

Pokud je detektor zapojen do elektrického obvodu, vzniká v něm proudový impulz, kterému odpovídá napěťový pulz na pracovním odporu. Ten je dále zesílen tzv. nábojově citlivým zesilovačem.

Rozlišovací schopnost těchto detektorů je podmíněna šumovým napětím detektoru a vstupních obvodů nábojově citlivého zesilovače. Snížení šumu lze dosáhnout chlazením detektoru obvykle na teplotu kapalného dusíku (77 K). Při této teplotě je rozlišovací schopnost polovodičového detektoru přibližně 2 keV.

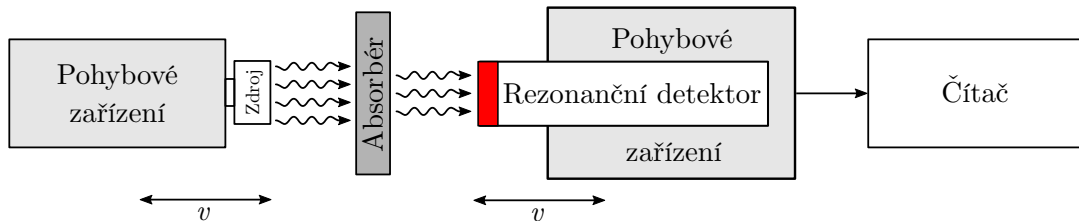
Jejich velkou výhodou je vysoká rozlišovací schopnost, vysoká rychlost činnosti (délka výstupních pulzů  $\simeq 100$  ns), nízké napájecí napětí, malé rozměry, schopnost práce při vysokých intenzitách vnějšího magnetického pole, nízkých teplotách a ve vakuu. Nevýhodou je naopak nízká detekční účinnost [9] a vysoká cena.

## 2 Rezonanční Mössbauerova spektroskopie

Pro zvýšení rozlišení Mössbauerovy spektroskopie se využívá rezonanční uspořádání Mössbauerova spektrometru (dále jako RMS). Od klasické transmisní konfigurace se liší použitím rezonančního detektoru [10], [11].

Podobně jako v základní Mössbauerově spektroskopii je pro udržení rezonance potřeba pohybovat buď absorbérem, nebo v případě, že požadujeme, aby se absorbér nehýbal, lze pohybovat synchronně zářičem a rezonančním detektorem (resp. zářičem spolu s konverzním materiálem), přičemž absorbér je v takovém případě statický.

Pokud je měření prováděno ve vysokém rozsahu teplot, a chceme tím pádem použít pícku, nebo kryostat, je potřeba zvolit právě to uspořádání, kde je vzorek statický a zářič i detektor se pohybují synchronně. Rezonanční detektor je v tomto případě podobně jako zářič ukotven v pohybovém zařízení. [12]. Schéma takového uspořádání je uvedeno na obrázku 4.



Obrázek 4: Schéma uspořádání RMS se statickým absorbérem, synchronně se pohybujícími zářičem a rezonančním detektorem

Dále se v textu budeme zabývat složením rezonančního detektoru a principem jeho fungování.

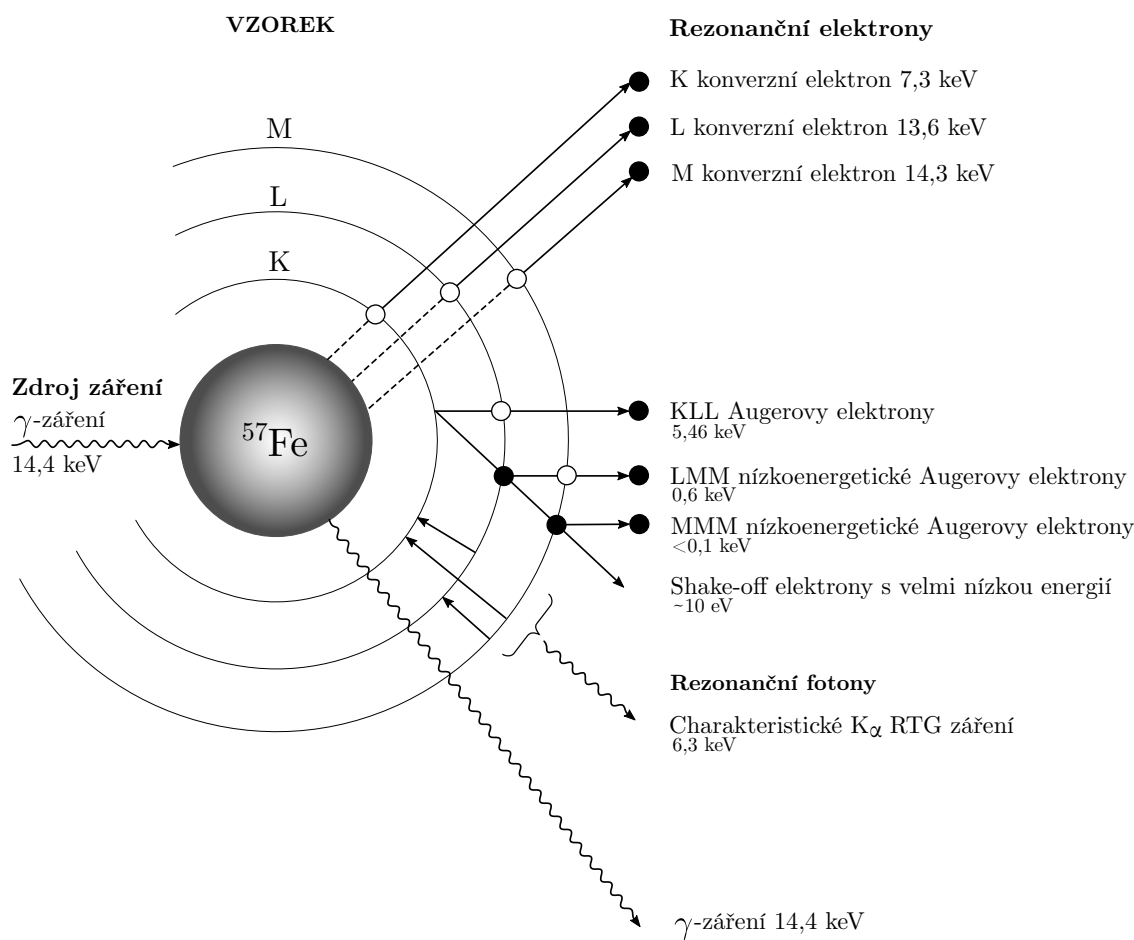
### 2.1 Vnitřní konverze $\gamma$ -záření

V rezonanční Mössbauerově spektroskopii hraje vnitřní konverze  $\gamma$ -záření důležitou roli. Tento jev je zanedbatelný pro velmi těžká jádra, ale význačný pro nízká nukleonová čísla [14].

S pravděpodobností přibližně 90 % jádro po absorbování energie  $\gamma$ -fotonu namísto jejího zpětného vyzáření tuto energii spotřebuje k vyzáření elektronu ze svého elektronového obalu, tzv. konverzního elektronu [5]. Obvykle se jedná o elektrony ze slupek  $K$  a  $L$  [15]. Tento efekt je podobný fotoefektu [6].

Výsledkem vnitřní konverze je emise konverzních elektronů a následně i kaskády Augerových elektronů a konverzního rentgenového záření. Jelikož obsahují stejnou informaci jako původní absorbovaný (emitovaný) foton, mohou být také použity pro měření mössbauerovských spekter [14], [16], [17].

Schéma vnitřní konverze je uvedeno na obrázku 5.



Obrázek 5: Schéma vnitřní konverze  $\gamma$ -záření, upraveno z [18] s překladem podle [19]

Pokud jádro nejrozšířenějšího mössbauerovského izotopu  $^{57}\text{Fe}$  absorbuje  $\gamma$ -záření o energii 14,4 keV, pak s pravděpodobností 10 % vyzáří  $\gamma$ -záření o energii 14,4 keV a s pravděpodobností 90 % vyzáří konverzní elektron z  $K$  slupky (energie konverzních elektronů činí přibližně 7,3 keV) a na jeho místo může přejít z  $L$  slupky jiný elektron. To je doprovázeno emisí rentgenového záření, které může vyřádit elektrony z vyšších slupek [5].

Energie konverzních elektronů uvolněných ze vzorku je dána vztahem

$$E_{CE} = E_{\gamma} - E_V, \quad (11)$$

přičemž  $E_{\gamma}$  je energie  $\gamma$ -záření a  $E_V$  je výstupní práce elektronu [6].

V závislosti na materiálu a energii elektronu můžou elektrony unikat ze vzorku pouze z povrchu materiálu, a to z hloubek (10-500) nm [14]. Pro kovové železo je hloubka, ze které se mohou elektrony ještě uvolnit, přibližně 300 nm [6].



## 2.2 Rezonanční detektor

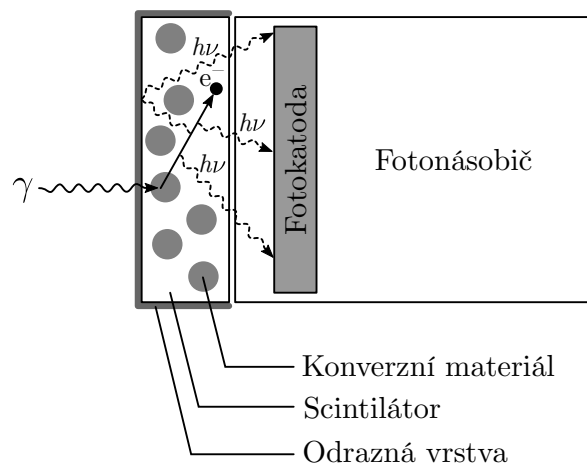
Oproti běžnému detektoru má rezonanční detektor úzké maximum detekční účinnosti  $\eta(E_0)$  blízko pevně dané energie  $E_0$ , přičemž prudce klesá k nule pro hodnoty  $E \neq E_0$ . Toho je docíleno díky konverznímu materiálu s úzkou absorpční čárou. Získáme tak spektrum s lepším rozlišením [12].

Pro praktické aplikace je výhodné použít rezonanční scintilační detektor (dále jako RSD), protože ve srovnání s klasickým scintilačním detektorem poskytuje RSD užší spektrální čáry a výraznější Mössbauerův efekt, což umožňuje zkrátit dobu měření [13]. RSD může být použit pro měření Mössbauerových spekter v transmisní konfiguraci i v konfiguraci zpětného rozptylu.

Princip fungování rezonančního detektoru je založen také na Mössbauerově jevu. Využívá vlastnosti přechodu rezonančně excitovaného jádra do základního stavu doprovázeného emisí sekundárního záření s různými ionizačními ztrátami v látce. Můžeme tak sestavit detektor, který má extrémně nízkou účinnost registrace pro přímé paprsky  $\gamma$ -záření a maximální účinnost registrace sekundárního záření s nízkou energií [12].

Princip RSD spočívá v tom, že konverzní materiál je rozprostřen ve scintilačním materiálu. Pokud na něj dopadá rezonanční  $\gamma$ -foton, potom excituje jeho jádro. V případě, že jádro následně deexcituje pomocí emise konverzního elektronu, pak tento elektron prolétává scintilačním materiálem a excituje podél své trasy několik jeho atomů, které obklopují konverzní materiál. Excitované atomy scintilátoru vyzáří fotony, které následně dopadnou na fotokatodu v trubici fotonásobiče a způsobí vznik fotoelektronů [13].

Schematické znázornění principu RSD uvádíme na obrázku 6.



Obrázek 6: Schematické znázornění principu RSD, přerušovaná šipka znázorňuje foton vyzářený scintilátorem; upraveno z [13]

Jelikož jsou fotony scintilátorem vyzářené do všech směrů, přidává se ke stranám scintilačního materiálu s konverzním, které nesousedí s trubicí fotonásobiče,

odrazná vrstva vytvořená pomocí naprášení několika desítek nanometrů kovu. Díky ní se viditelné fotony vyzářené opačným směrem odráží zpět do fotonásobiče.

Vzhledem k tomu, že absorpční čára konverzního materiálu je obecně na jiné energetické pozici než absorpční čára záříče, je nutné pohybovat synchronně i konverzním materiálem spolu s detektorem, aby došlo k překrytí absorpčních čar a jejich konvoluci. Tímto docílíme zvýšení rozlišení Mössbauerova spektrometru.

Jednou z možných metod dosažení synchronního překrytí je pomocí transduceru se samodoladovacím systémem, např. v [20] a [21], kde se transducer skládal ze dvou cívek – zadávací která generuje pohyb a měřicí, která měří rychlost. Informace o rychlosti se vyhodnotí a podle ní se upraví signál proudící do zadávací cívky.

## 3 Oblouková pec

### 3.1 Princip fungování obloukové pece

Oblouková pec funguje na principu obloukového výboje, což je samostatný elektrický výboj v plynu za atmosférického tlaku.

Uvnitř komory pece se nacházejí dvě elektrody. Rozdílem napětí na elektrodách dojde k ionizaci plynu uvnitř komory, plyn se tak stane vodivým a začne v něm probíhat samostatný elektrický výboj. Vzhledem k tomu, že zdroj elektrického napětí je schopen dodávat elektrický proud stále, nedojde k jiskrovému výboji, ale k obloukovému.

Díky jeho vysoké teplotě dochází k tavení materiálu mezi elektrodami.

### 3.2 Kompaktní vakuová oblouková pec EQ-SP-MSM207

Pro přípravu vzorků byla použita oblouková pec EQ-SP-MSM207 od firmy MTI Corporation.

Toto zařízení obsahuje nespotřebovávající se wolframovou elektrodu o průměru 4 mm pro tavení materiálu až do teploty 3000 °C a měděný talířek se 7 kavitami pro tavení vzorků, aniž by došlo k jejich smíchání, který funguje jako druhá elektroda.

Pec je schopná tavit všechny kovy za zvýšeného i sníženého tlaku, jejichž vzorky mají hmotnost pod 10 g.

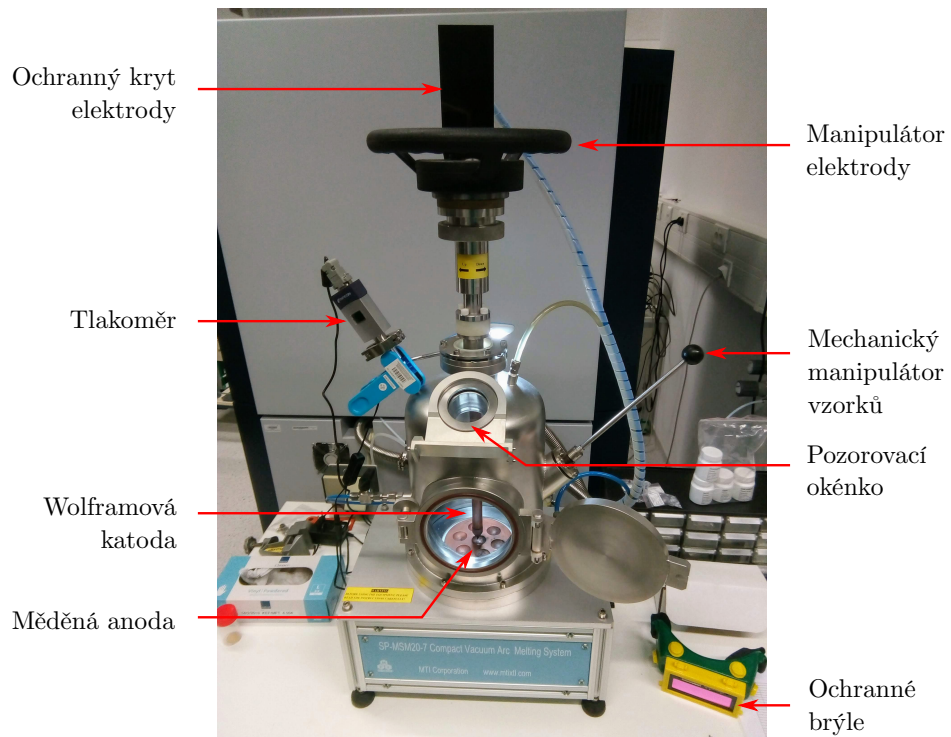
Komora pece, měděný talířek i wolframová elektroda jsou chlazeny vodou. Pec je schopná pracovat v rozmezí tlaků (0,01–0,11) MPa. Jako tlakoměr pro měření tlaku v komoře byla použita protikorozní kapacitní měrka typu Pirani od firmy INFICON, která udává hodnotu tlaku v torrech, rozmezí použití pece je tedy pro tlaky (75–825) torr.

Čerpání plynu z komory pece bylo zajištěno dvoustupňovou rotační vývěvou ARD-16 o čerpací rychlosti 16 m<sup>3</sup>/h.

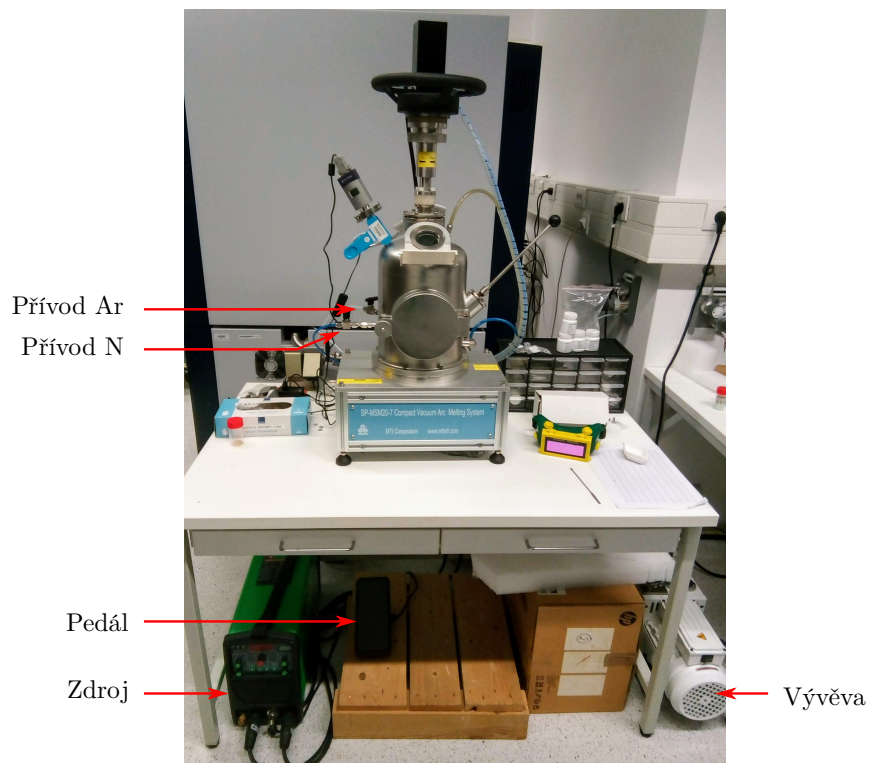
Pro provoz je požadováno plnění komory argonem o čistotě větší než 99,999 %.

Jako zdroj napětí pece byl použit PowerTig 185 DV od firmy Everlast. Wolframová elektroda byla zapojena k zápornému zdroji elektrického napětí (katoda), měděný talířek zase ke kladnému zdroji (anoda). Zdroj napětí byl ovládán pedálem, při jehož sepnutí začal procházet obvodem proud.

Fotografie pece s příslušenstvím uvádíme na obrázcích 7 a 8.



Obrázek 7: Fotografie otevřené obloukové pece s popisky jednotlivých částí



Obrázek 8: Fotografie obloukové pece včetně zdroje a vakuové pumpy s popisky jednotlivých částí

## 4 Postup přípravy vzorků

### 4.1 AlFe

Slitina železa a hliníku (dále jen AlFe) byla připravena pro atomární poměry železa a hliníku: 7 : 3; 6 : 4; 5 : 5; 4 : 6; 3 : 7.

Relativní atomové hmotnosti železa a hliníku jsou:

$$M_{Fe} = 55,8;$$

$$M_{Al} = 27,0.$$

Poměr hmotností železa a hliníku jsme určili jako součin daných atomárních poměrů (označíme jej Al:Fe) a poměrů jejich relativních atomových hmotností:

$$\frac{m_{Al}}{m_{Fe}} = \frac{Al \cdot 27}{Fe \cdot 55,8}.$$

Hodnoty pro dané poměry jsou uvedeny v tabulce 1.

Během přípravy byla použita váha AS 310.3Y od firmy RADWAG Váhy s.r.o. s přesností 0,1 mg. Pro každý vzorek byla nejprve navážena hmotnost železa. Použili jsme železo ve formě úlomků o čistotě 99,8 % od firmy Svět prvků s.r.o. [23]

K hmotnosti železa byla následně pomocí hmotnostního poměru  $\frac{m_{Al}}{m_{Fe}}$  dopočtena odpovídající hmotnost hliníku, kterou jsme navázili s přesností na setinu gramu.

Jako hliník byl použit alobal (hliníková folie). Jeho procentuální čistota nebyla zjišťována, přičemž jeho příměs tvoří železo, které jako nečistota při přípravě slitiny se železem nevadí.

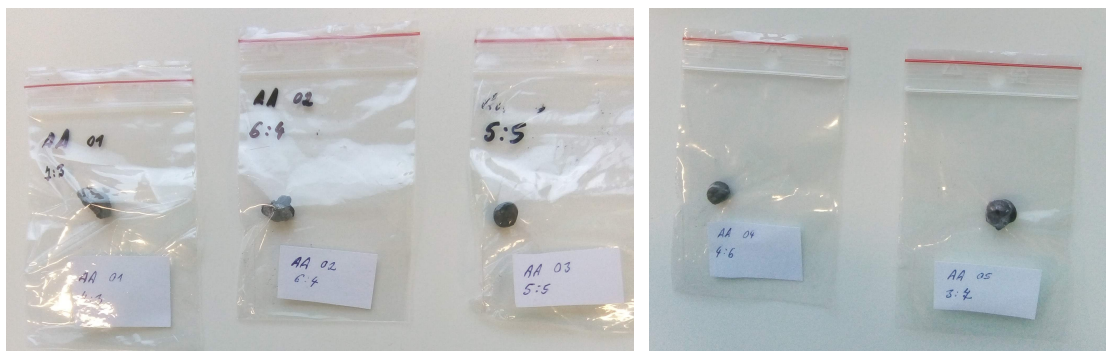
Tabulka 1: Navážené hodnoty jednotlivých složek vzorků slitiny AlFe AA01–05 pro různé atomární poměry Al:Fe včetně podruhé připraveného vzorku AA03-2;  $\frac{m_{Al}}{m_{Fe}}$  označuje vypočtený hmotnostní poměr

Vzorek	Al : Fe	$\frac{m_{Al}}{m_{Fe}}$	$m_{Al}$ [g]	$m_{Fe}$ [g]
AA01	7 : 3	1,129	0,815	0,724
AA02	6 : 4	0,726	0,448	0,612
AA03	5 : 5	0,484	0,304	0,625
AA04	4 : 6	0,323	0,256	0,782
AA05	3 : 7	0,707	0,543	0,769
AA03-2	5 : 5	0,484	0,299	0,616

Kousky železa byly zabaleny do hliníkové folie a vloženy do jednotlivých kavit měděného talířku v obloukové peci. Pec byla uzavřena a dvakrát promyta plynným dusíkem (vyvakuována na  $3 \cdot 10^{-2}$  torr, následně naplněna dusíkem na  $2 \cdot 10^2$  torr, opakováno dvakrát). Po třetím vyvakuování byl do komory obloukové pece napuštěn argon na tlak 500 torr. Zdroj elektrického napětí byl nastaven na proud 70 A.

Elektrodou jsme se přiblížili vždy pár milimetrů nad vzorek a spustili elektrický oblouk po dobu přibližně 10 sekund. Během oblouku jsme přes okénko pece kontrolovali, zda od vzorku neodskočila nějaká jeho část a zda je vzorek celistvý.

Tímto způsobem byly připraveny vzorky AA01, AA02, AA03, AA04 a AA05, viz obrázek 9.



Obrázek 9: Připravené vzorky slitiny AlFe s poměry Al : Fe 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5, 4 : 6, 3 : 7

Vzorky byly analyzovány pomocí Mössbauerova spektrometru (více v kapitole 5). Singletovou komponentu vykazoval vzorek s označením AA03, zaměřili jsme se tedy na slitiny s poměrem složek blízkých 1 : 1 (dříve jako 5 : 5), tedy 42 : 58, 44 : 56, 46 : 54, 48 : 52, 52 : 48, 54 : 46, 56 : 44, 58 : 42. Označení těchto vzorků je uvedeno v tabulce 2 včetně navážek.

Tabulka 2: Navážené hodnoty jednotlivých složek vzorků slitiny AlFe AA06–13 pro různé atomární poměry Al : Fe;  $\frac{m_{Al}}{m_{Fe}}$  označuje vypočtený hmotnostní poměr,  $m_{před}$  celkovou hmotnost vzorku před vložením do pece,  $m_{po}$  celkovou hmotnost vzorku po vyjmutí z pece

Vzorek	Al : Fe	$\frac{m_{Al}}{m_{Fe}}$	$m_{Al}$ [g]	$m_{Fe}$ [g]	$m_{před}$ [g]	$m_{po}$ [g]
AA06	42 : 58	0,350	0,1593	0,4556	0,6149	0,6145
AA07	44 : 56	0,380	0,2174	0,5715	0,7889	0,7882
AA08	46 : 54	0,412	0,3218	0,7801	1,1019	1,1025
AA09	48 : 52	0,447	0,2899	0,6398	0,9297	0,9192
AA10	52 : 48	0,524	0,1543	0,2934	0,4477	0,4458
AA11	54 : 46	0,568	0,2655	0,4639	0,7294	0,7289
AA12	56 : 44	0,616	0,1594	0,2567	0,4161	0,4160
AA13	58 : 42	0,668	0,1643	0,2438	0,4081	0,4071

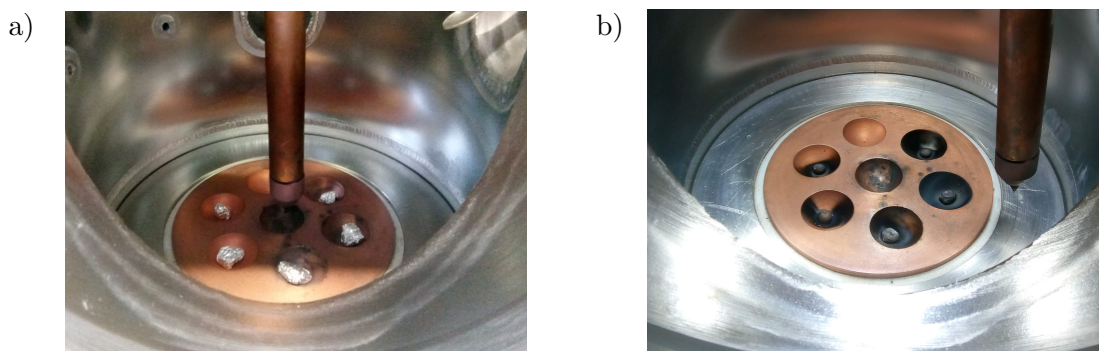
Tentokrát byla pec pro proběhnutí elektrického oblouku napuštěna argonem na tlak 600 torr.

Od vzorku s označením AA09 byl po prvním proběhnutí elektrického oblouku

odloučen kousíček kovu. Nechali jsme ho tedy žíhat obloukem i podruhé, vzorek pak už byl celistvý.

Jednotlivé slitiny jsme po vyjmutí z pece ještě převážili, protože při elektrickém oblouku se část kovů odpaří, přičemž předpokládáme, že většinou se odpaří hliník díky nižší teplotě tání.

Spolu se vzorky AA11–13 jsme v peci připravili i vzorek čistého železa bez hliníku s označením AA14, který také prošel obloukem. Před žíháním měl hmotnost  $m_{před} = 0,8031$  g, po žíhání  $m_{po} = 0,8028$  g.



Obrázek 10: Vzorky AlFe před vložením do elektrického oblouku a po něm

Dále jsme pro srovnání v oblasti Mössbauerových spekter vybrali i kus železa bez tepelné úpravy, které bylo použito pro přípravu všech vzorků, a označili ho jako vzorek AA15.

V rámci snahy připravit tenkou vrstvu ze vzorku AA03 napařením došlo k jeho zničení, bylo tedy nutné ho připravit znovu. Navážené hmotnosti při jeho přípravě jsou uvedeny v tabulce 1 pod označením AA03-2.

## 4.2 Korozi-dorná ocel

Slitina korozi-dorné oceli (FeNiCr) byla připravena nejprve pro tyto atomární poměry jednotlivých složek železa, niklu a chromu: 3 : 0,5 : 1; 3 : 1,5 : 1; 3 : 1 : 0,5; 3 : 1 : 0,5; 3 : 1 : 0,5; 3 : 1 : 1,5; 3 : 1 : 1.

Relativní atomové hmotnosti železa, niklu a chromu jsou:

$$M_{Fe} = 55,8;$$

$$M_{Ni} = 58,7;$$

$$M_{Cr} = 52,0.$$

Poměr hmotností železa, niklu a chromu jsme určili jako součin daných atomárních poměrů (označíme je  $Fe : Ni : Cr$ ) a poměrů jejich relativních atomových hmotností:

$$\frac{m_{Ni}}{m_{Cr}} = \frac{Ni \cdot 58,7}{Cr \cdot 52,0},$$

$$\frac{m_{Ni}}{m_{Fe}} = \frac{Ni \cdot 58,7}{Fe \cdot 55,8}.$$

Kovy byly stejné jako v případě železa u AlFe nakoupeny od společnosti Svět prvků s.r.o. Nikl byl ve formě kuliček o čistotě 99,99 % a pro přípravu vzorků byl zpráškován pomocí diamantového rotačního kotouče. Chrom byl ve formě úlomků o čistotě 99,5 %.

Použité železo bylo stejné jako u AlFe, tedy ve formě úlomků o čistotě 99,98 %.

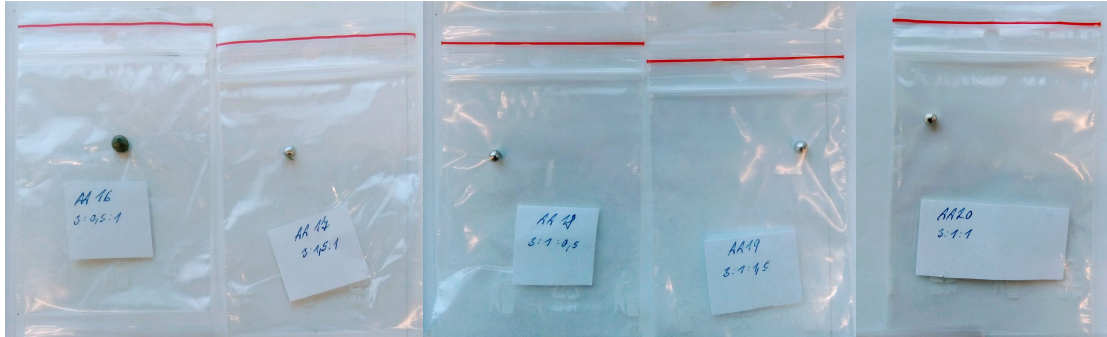
Při vážení jednotlivých kovů jsme začali niklem, protože jsme ho měli k dispozici pouze 0,354 g. K němu jsme dopočítali a následně navážili potřebné množství chromu a posléze i železa. Zvážené hodnoty jednotlivých složek jsou uvedeny v tabulce 3. Hmotnosti jednotlivých kovů byly zváženy s přesností na setiny gramu. Pec byla v tomto případě při promývání vakuována na tlak  $3 \cdot 10^{-2}$  torr a během oblouku naplněna argonem na 600 torr.

Vzorek AA17 byl žíhán dvakrát, protože po prvním přiložení elektrického oblouku se od něj oddělila menší kulička. Vzorky AA19 a AA20 byly žíhány třikrát, protože se od nich také oddělily malé kuličky slitiny. AA19 se nepodařilo spojit do jednoho ani po třetím vložení do elektrického oblouku. AA20 byl po třetím pokusu již celistvý.

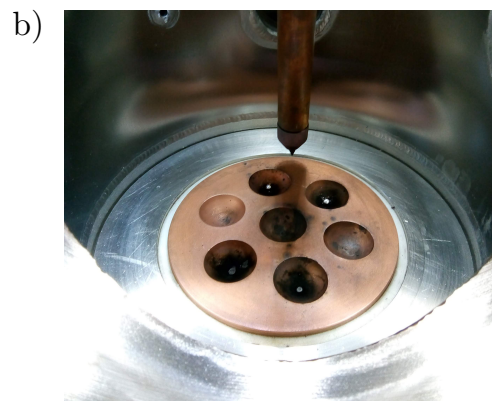
Tabulka 3: Navážené hodnoty jednotlivých složek vzorků slitiny FeNiCr AA16–20 pro různé atomární poměry Fe : Ni : Cr;  $\frac{m_{Ni}}{m_{Cr}}$  a  $\frac{m_{Ni}}{m_{Fe}}$  označuje vypočtený hmotnostní poměr odpovídajících prvků

Vzorek	Fe : Ni : Cr	$\frac{m_{Ni}}{m_{Cr}}$	$\frac{m_{Ni}}{m_{Fe}}$	$m_{Fe}$ [g]	$m_{Ni}$ [g]	$m_{Cr}$ [g]
AA16	3 : 0,5 : 1	0,5643	0,1753	0,3031	0,0524	0,0932
AA17	3 : 1,5 : 1	1,6929	0,5259	0,1524	0,0820	0,0484
AA18	3 : 1 : 0,5	2,2573	0,3506	0,1464	0,0522	0,0241
AA19	3 : 1 : 1,5	0,7524	0,3506	0,1539	0,0547	0,0743
AA20	3 : 1 : 1	1,1287	0,3506	0,1657	0,0520	0,0572





Obrázek 11: Připravené vzorky slitiny korozivzdorné oceli s poměry Fe : Ni : Cr: 3 : 0,5 : 1; 3 : 1,5 : 1; 3 : 1 : 0,5; 3 : 1 : 0,5; 3 : 1 : 0,5; 3 : 1 : 1,5; 3 : 1 : 1



Obrázek 12: Vzorky korozivzdorné oceli (a) před elektrickým obloukem a (b) po něm

## 5 Analýza vzorků

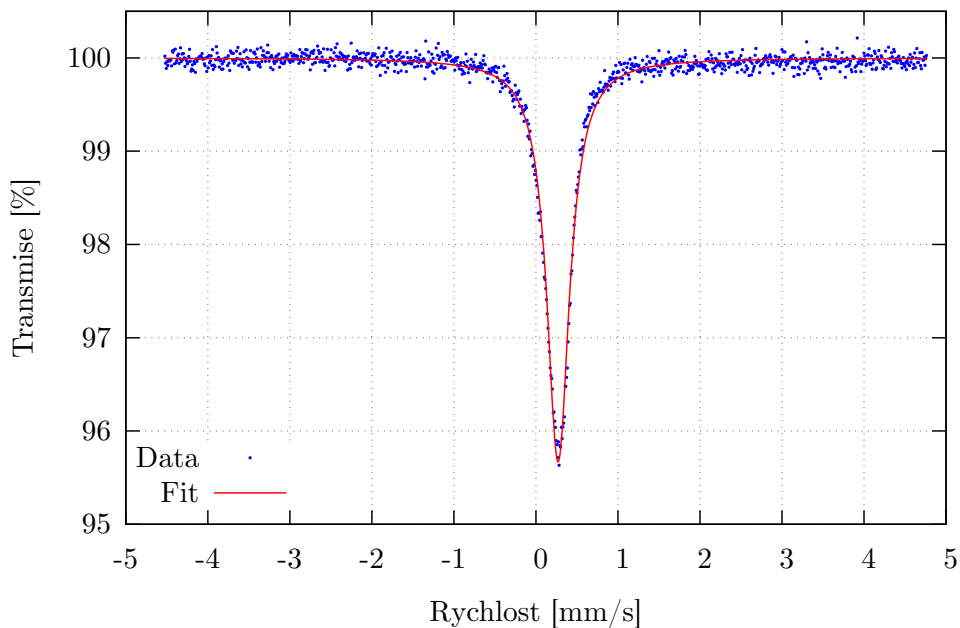
### 5.1 Analýza vzorků pomocí Mössbauerova spektrometru

Vzorky byly následně analyzovány pomocí Mössbauerova spektrometru a to tak, že byly rotačním diamantovým kotoučkem zpráškovány (diamantovým proto, že neobsahuje železo, takže při následné analýze jsou případné nečistoty z něj pro spektroskop neviditelné, neboť je citlivý pouze na železo) a následně měřeny Mössbauerovým spektrometrem OLTWINS vyvinutým na katedře experimentální fyziky Univerzity Palackého v Olomouci.

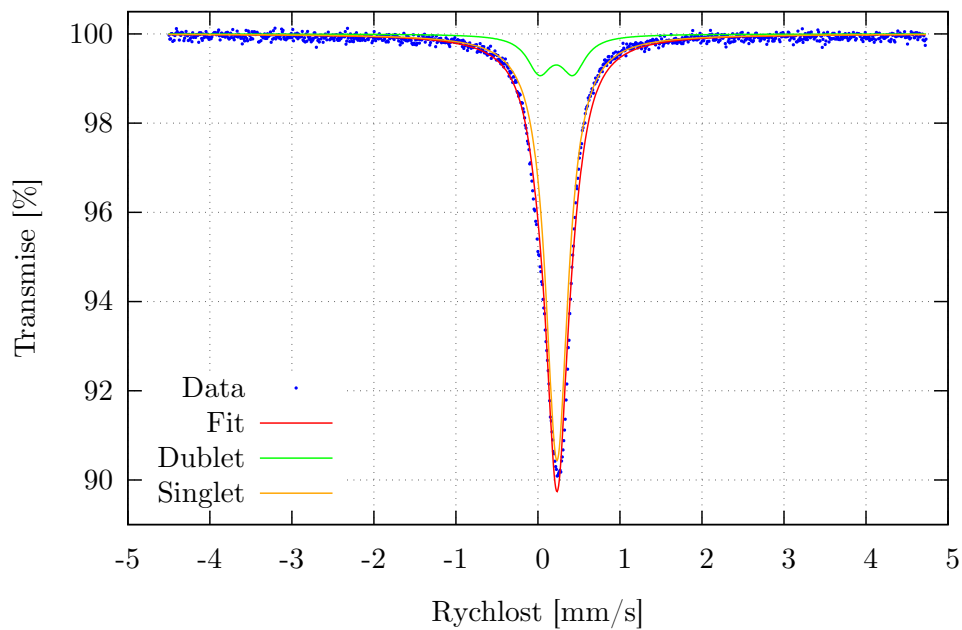
Vyhodnocení spekter bylo provedeno pomocí softwaru MossWinn [24]. Všechna spektra jsou uvedena v příloze práce. Vybrané výsledné naměřené spektrum se 100 % singletovou komponentou je na obrázku 13 a spektrum s částečnou singletovou a dubletovou komponentou je uvedeno na obrázku 14.

Z naměřených spekter bylo určeno procentuální zastoupení singletové a dubletové komponenty a hyperjemné parametry, viz tabulky 4–6. Pro jednotlivé vzorky slitiny AlFe uvádíme diagram tohoto zastoupení na obrázku 15.

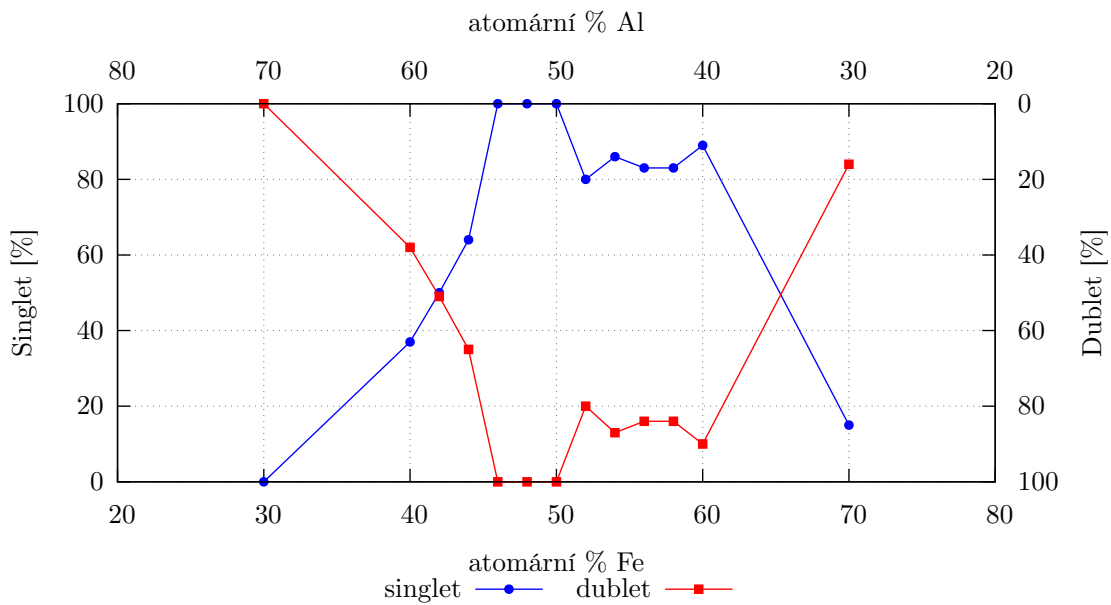
Z diagramu 15 je patrné, že pro naše využití slitin jako konverzního materiálu jsou nejvhodnější vzorky AA03, AA10, AA11, AA16 a AA18, neboť obsahují pouze singletovou komponentu.



Obrázek 13: Mössbauerovské spektrum vzorku AA03 (Al : Fe = 1 : 1)



Obrázek 14: Mössbauerovské spektrum vzorku AA07 (Al : Fe = 44 : 56)



Obrázek 15: Graf procentuálního zastoupení singletové a dubletové komponenty ve vzorcích AlFe pro různá atomární procenta obsahu železa, respektive hliníku

Tabulka 4: Hyperjemné parametry vzorků AA01-13;  $\Delta$  značí izomerní posun,  $\Delta E_Q$  kvadrupólové štěpení a  $d$  šířku čáry;  $f$ -faktor byl považován roven 1 pro všechny fáze

Vzorek	Komponenta	zastoupení %	$\Delta \pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q \pm 0,01$ [mm/s]	$d \pm 0,01$ [mm/s]
AA01	Dublet	100,00	0,22	0,41	0,36
AA02	Singlet	37,06	0,22	–	0,33
	Dublet	62,94	0,22	0,41	0,41
AA03	Singlet	100,00	0,27	–	0,34
AA04	Singlet	89,28	0,22	–	0,39
	Dublet	10,72	0,20	0,41	0,36
AA05	Singlet	15,15	0,26	0,26	0,34
	Dublet	84,85	0,22	0,41	0,36
AA06	Singlet	83,52	0,21	–	0,35
	Dublet	16,48	0,22	0,41	0,36
AA07	Singlet	83,52	0,21	–	0,35
	Dublet	16,48	0,22	0,41	0,36
AA08	Singlet	86,12	0,25	–	0,32
	Dublet	13,88	0,22	0,41	0,36
AA09	Singlet	80,00	0,22	–	0,36
	Dublet	20,00	0,23	0,41	0,36
AA10	Singlet	100,00	0,28	–	0,37
AA11	Singlet	100,00	0,27	–	0,40
AA12	Singlet	64,54	0,28	–	0,34
	Dublet	35,46	0,22	0,41	0,36
AA13	Singlet	50,37	0,28	–	0,34
	Dublet	49,63	0,22	0,41	0,36

Tabulka 5: Hyperjemné parametry vzorků AA14-15;  $\Delta$  značí izomerní posun,  $d$  šířku čáry a  $B_{hf}$  je hyperjemné magnetické pole;  $f$ -faktor byl považován roven 1 pro všechny fáze

Vzorek	Komponenta	zastoupení %	$\Delta$ [mm/s]	$d \pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf} \pm 0,01$ [T]
AA14	Sextet	100,00	0,00014	0,25	32,74
AA15	Sextet	100,00	0,00140	0,25	32,69

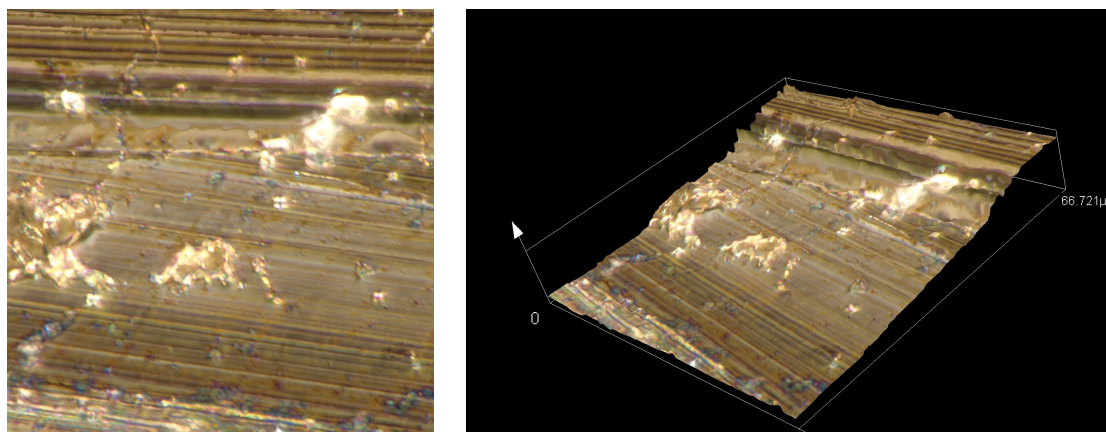
Tabulka 6: Hyperjemné parametry vzorků AA16-20;  $\Delta$  značí izomerní posun,  $\Delta E_Q$  kvadrupólové štěpení a  $d$  šířku čáry;  $f$ -faktor byl považován roven 1 pro všechny fáze

Vzorek	Komponenta	zastoupení %	$\Delta \pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q \pm 0,01$ [mm/s]	$d$ [mm/s]
AA16	Singlet	100,00	-0,10	-	0,36
AA17	Dublet	100,00	-0,07	0,16	0,29
AA18	Singlet	100,00	-0,08	-	0,35
AA19	Dublet	100,00	-0,11	0,16	0,29
AA20	Dublet	100,00	-0,10	0,15	0,28

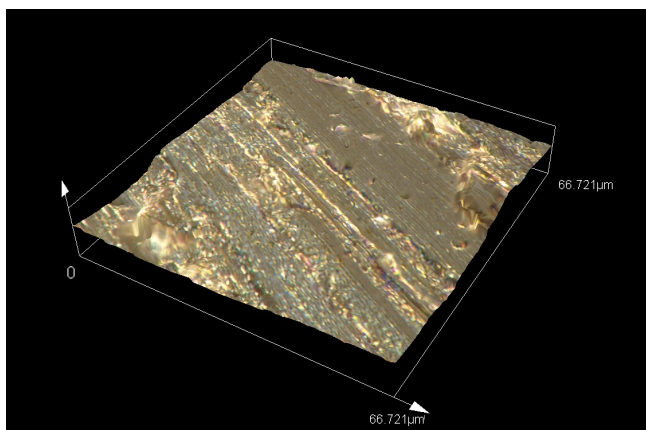
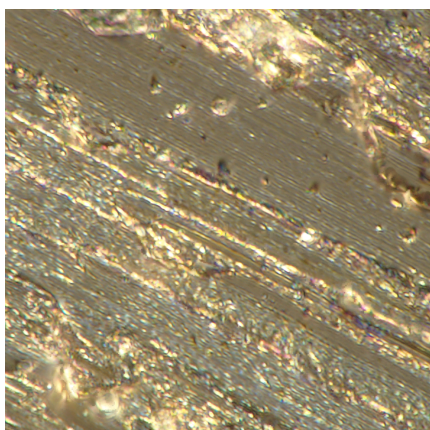
## 5.2 Kontrola celistvosti metalografickým mikroskopem

Byla provedena kontrola celistvosti vybraných vzorků pomocí digitálního metalografického mikroskopu DSX1000 od firmy Olympus. Nebyla ale pozorována žádná zrna jednotlivých fází.

Fotografie nasnímaných vzorků AA10 a AA18 v polarizačním módu jsou uvedeny na obrázcích 16 a 17. Struktura, která je na nich pozorovatelná, je způsobena broušením diamantovým kotoučem. Pro lepší pozorování by bylo potřeba využít přípravného procesu pro metalurgická optická měření.



Obrázek 16: Snímek vzorku AA10 získaný metalografickým mikroskopem



Obrázek 17: Snímek vzorku AA18 získaný metalografickým mikroskopem

## 6 Výpočty absorpce záření v materiálu

Pro použití materiálů v RSD je důležité, aby co nejméně pohlcovaly  $\gamma$ -záření a my tak neztráceli v něm obsaženou informaci o spektrech. Tato kapitola je zaměřena na početní určení vzorku, který záření absorbuje nejméně a je pro následující aplikace nevhodnější.

Monoenergetický svazek  $\gamma$ -záření při průchodu látkou zeslabuje. Pro intenzitu prošlého záření, kterou označíme  $I$ , platí

$$I = I_0 e^{-\mu d}, \quad (12)$$

kde  $I_0$  je intenzita záření před průchodem materiálem,  $d$  je tloušťka daného materiálu a  $\mu$  je lineární absorpční koeficient  $\gamma$ -záření.

Kromě  $\mu$  se používá i hmotnostní absorpční koeficient  $\mu_m$  definovaný jako

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho}, \quad (13)$$

kde  $\rho$  je hustota materiálu. Absorpční zákon pak lze psát ve tvaru

$$I = I_0 e^{-\mu_m \rho d}. \quad (14)$$

Jelikož jsme pracovali se slitinami, u kterých byly známy pouze hodnoty hmotnostních absorpčních koeficientů pro prvky, ze kterých byla vytvořena, spočítali jsme nejprve jejich parciální hustotu.

Pokud máme slitinu složenou ze dvou prvků, označme je prvky  $i$  a  $j$ , které jsou v poměru  $x : y$ , pak parciální hustota  $\rho_p$ , která připadá v celém objemu vzorku danému prvku, je

$$\rho_{pi} = \frac{x M_i}{x M_i + y M_j}, \quad (15)$$

$$\rho_{pj} = \frac{y M_i}{x M_i + y M_j}, \quad (16)$$

přičemž  $M_i$ , respektive  $M_j$ , označuje relativní atomovou hmotnost daného prvku.

Výsledný vztah pro výpočet intenzity prošlého záření je pak

$$I = I_0 e^{-d(\mu_{mi} \rho_{pi} + \mu_{mj} \rho_{pj}) \rho}, \quad (17)$$

kde  $\rho$  je celková hustota slitiny.

Pro  $n$ -prvků ve slitině platí obecný vztah pro  $j$ -tý prvek

$$\rho_{pj} = \frac{n_j M_j}{\sum_i^n n_i M_i}, \quad (18)$$

přičemž  $n_j$ , respektive  $n_i$ , označuje atomární podíl daného prvku ve slitině. Pro výpočet intenzity prošlého záření pak platí

$$I = I_0 e^{-d \left( \sum_j^n \mu_{mj} \rho_{pj} \right) \rho}. \quad (19)$$

Pomocí těchto vztahů byly určeny parciální hustoty pro jednotlivé prvky ve slitinách.

Pro určení poměru intenzit záření po průchodu daným materiálem bylo potřeba určit i celkovou hustotu jednotlivých vzorků slitin. K tomu byla použita metoda rentgenové práškové difrakce. Naměřené difrakční záznamy uvádíme v příloze. Z ní byla určena mřížková konstanta  $a$  a krystalová struktura, ze které byl určen počet atomů v buňce krystalu  $n$ . Vzorky slitiny AlFe byly ve struktuře BCC, té odpovídají 2 atomy na buňku, vzorky korozivzdorné oceli v FCC, v její buňce se nachází 4 atomy. Pomocí těchto údajů byla vypočtena celková hustota slitiny (viz tabulka 7).

Pro hmotnost jedné buňky krystalu platí vztah

$$M = k\bar{A}u \quad (20)$$

kde  $k$  je počet atomů v buňce krystalu,  $u$  je atomová hmotnostní konstanta ( $u = 1,6605390666 \cdot 10^{-27}$  kg) [25] a  $\bar{A}$  je průměrná relativní atomová hmotnost jednoho atomu slitiny. Tu určíme podle vztahu

$$\bar{A} = \frac{\sum_i^n n_i M_i}{\sum_i^n n_i} \quad (21)$$

přičemž  $n_i$ , stejně jako v předchozím textu, označuje podíl  $i$ -tého prvku ve slitině.

Celková hustota vzorku slitiny je tedy

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{M}{a^3} = \frac{k \frac{\sum_i^n n_i M_i}{\sum_i^n n_i} u}{a^3}. \quad (22)$$

Tabulka 7: Změřené mřížkové konstanty  $a$  jednotlivých vzorků slitin a z nich vypočtená hustota  $\rho$

Označení vzorku	$a$ [Å]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]
AA03-2	2,906	5604
AA10	2,904	5538
AA11	2,902	5470
AA16	3,591	7933
AA18	3,578	8125

Dále jsme počítali poměr intenzit po průchodu AlFe a korozivzdornou ocelí, abychom zjistili, který materiál je pro záření lépe propustný.

Výpočty jsme prováděli pro tloušťku materiálu v intervalu  $(0-1 \cdot 10^{-5})$  m.

## 6.1 Poměr intenzit prošlého záření AlFe a korozivzdornou ocelí

Poměr intenzit prošlého záření AlFe a korozivzdornou ocelí byl podle vztahu (19) určen jako



$$\frac{I_{AlFe}}{I_{FeNiCr}} = \frac{e^{-d(\mu_{mFe}\varrho_{pAlFe-Fe} + \mu_{mAl}\varrho_{pAlFe-Al})\varrho_n}}{e^{-d(\mu_{mFe}\varrho_{pFe-n} + \mu_{mCr}\varrho_{pCr-n} + \mu_{mNi}\varrho_{pNi-n})\varrho_{AlFe}}} \quad (23)$$

kde  $\mu_{mFe}$  je hmotnostní absorpční koeficient železa,  $\mu_{mCr}$  chromu,  $\mu_{mNi}$  niklu,  $\mu_{mAl}$  hliníku,  $\varrho_{pFe}$  je parciální hustota železa obsaženého v korozivzdorné oceli,  $\varrho_{pCr}$  chromu v korozivzdorné oceli,  $\varrho_{pNi}$  niklu v korozivzdorné oceli,  $\varrho_{pAlFe-Fe}$  železa ve slitině AlFe a  $\varrho_{pAlFe-Al}$  hliníku ve slitině AlFe. Celkové hustoty jsou označeny  $\varrho_{AlFe}$  pro slitinu AlFe a  $\varrho_n$  pro korozivzdornou ocel.

Pomocí programu gnuplot byly vykresleny grafy závislosti poměru intenzit prošlého záření na tloušťce materiálu pro energii 6 keV (viz obrázek 18) a 14,4 keV (viz obrázek 19). Byly vyhodnoceny pouze pro poměry AlFe se singletovou komponentou:

$$\begin{aligned} 1 : 1 \text{ (AA03)} ; \\ 52 : 48 \text{ (AA10)} ; \\ 54 : 46 \text{ (AA11)} , \end{aligned}$$

a pro poměry složek korozivzdorné oceli Fe : Ni : Cr, které obsahovaly singletovou komponentu:

$$\begin{aligned} 3 : 0,5 : 1 \text{ (AA16)} ; \\ 3 : 1 : 0,5 \text{ (AA18)} . \end{aligned}$$

V grafu 18 je uvedena křivka pouze pro poměr AlFe 1 : 1, neboť se s křivkami pro poměry 52 : 48 a 54 : 46 překrývaly.

Za hodnoty hmotnostního absorpčního koeficientu jsme dosadili hodnoty podle [22] pro energii záření 6 keV, protože hodnoty pro 6,3 keV nejsou známy:

$$\begin{aligned} \mu_{mFe} &= 8,48 \cdot 10^1 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} ; \\ \mu_{mAl} &= 1,15 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} ; \\ \mu_{mNi} &= 1,09 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} ; \\ \mu_{mCr} &= 5,16 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} . \end{aligned}$$

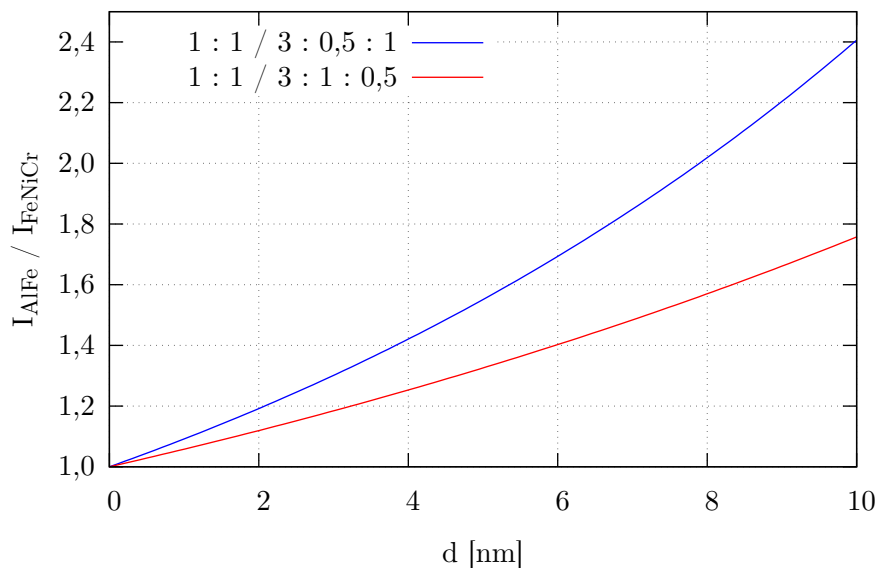
Za hodnoty relativní atomové hmotnosti jsme dosadili podle [22]:

$$\begin{aligned} M_{Fe} &= 55,8 ; \\ M_{Al} &= 27,0 ; \\ M_{Ni} &= 58,7 ; \\ M_{Cr} &= 52,0 . \end{aligned}$$

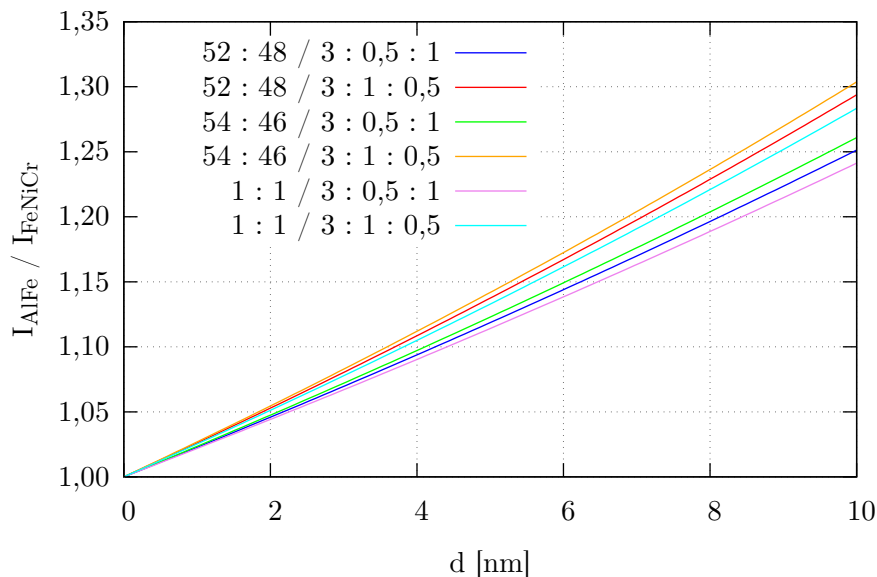
Pro 14,4 keV jsme použili hodnoty z tabulky pro 15 keV, protože pro bližší hodnotu energie neuvádí velikost  $\mu_m$ :

$$\begin{aligned} \mu_{mFe} &= 5,708 \cdot 10^1 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} ; \\ \mu_{mAl} &= 7,955 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} ; \\ \mu_{mNi} &= 7,081 \cdot 10^1 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} ; \\ \mu_{mCr} &= 4,571 \cdot 10^1 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} . \end{aligned}$$

V obou případech (jak 6,3 keV, tak 14,4 keV) je z grafů patrné, že materiálem AlFe prošlo záření více, neboť křivky jsou pro oba poměry rostoucí. Pro další využití je tedy výhodnější použít tuto slitinu.



Obrázek 18: Poměr intenzit prošlého záření o energii 6,3 keV AlFe a korozivzdornou ocelí v závislosti na tloušťce materiálu  $d$  pro poměr Al : Fe = 1 : 1 a různé poměry složek korozivzdorné oceli



Obrázek 19: Poměr intenzit prošlého záření o energii 14,4 keV AlFe a korozivzdornou ocelí v závislosti na tloušťce materiálu  $d$  pro různé poměry složek AlFe a korozivzdorné oceli

## Závěr

Bakalářská práce je zaměřena na přípravu a následnou analýzu železo obsahujících slitin, které lze využít jako konverzní materiál při rezonanční Mössbauerově spektroskopii.

V úvodní části byl popsán Mössbauerův jev a princip Mössbauerova spektrometru. Následuje popis nejčastěji používaných typů detektorů  $\gamma$ -záření. Dále byla rozebrána rezonanční Mössbauerova spektroskopie s rezonančním scintilačním detektorem.

V práci je popsána oblouková pec, která byla k přípravě slitin použita, a detailní postup přípravy jednotlivých vzorků. Byly připraveny vzorky slitin železa a hliníku a posléze i korozivzdorné oceli (slitina Fe, Ni a Cr) o různých atomárních poměrech kovů.

Vzorky byly analyzovány pomocí Mössbauerova spektrometru a ze získaných spekter určeny jejich hyperjemné parametry. Byly vyhodnoceny pouze vzorky se singletovou komponentou AA03, AA10, AA11, AA16 a AA18. Byly tedy zvoleny jako vhodné k použití jako konverzní materiál do rezonančního scintilačního detektoru.

Bylo také provedeno pozorování jejich povrchu pomocí metalografického mikroskopu. Nebyly patrné žádné hranice zrn a jednotlivé složky slitin jsme tedy považovali za homogenně promíchané.

Poslední část práce je zaměřená na určení minimální absorpce záření v materiálu. Bylo provedeno měření vzorků se singletovou komponentou pomocí rentgenové práškové difrakce. Ze získaných difrakčních záznamů byla určena hodnota mřížkové konstanty a krystalická struktura. Z nich byla následně vypočtena hustota vzorků potřebná k výpočtu intenzity prošlého záření materiálem. Vykreslili jsme poměr intenzit prošlého záření a z něj určili materiál, který nejméně pohlcuje záření a je tedy nejvhodnější jako konverzní materiál do rezonančního scintilačního detektoru, tedy vzorek AA03 s poměrem složek Al : Fe = 1 : 1.

Všechny stanovené cíle práce byly splněny.

## Seznam použitých symbolů a zkratek

AlFe	slitina hliníku a železa
RMS	rezonanční Mössbauerova spektroskopie
RSD	rezonanční scintilační detektor
$\alpha$	úhel mezi směrem rychlosti pohybu a směrem emise fotonu $\gamma$ -záření
$\Delta E$	energetický posun emisní čáry zářiče
$\eta$	detekční účinnost
$\bar{A}$	průměrná relativní atomová hmotnost jednoho atomu slitiny
$a$	mřížková konstanta
$c$	rychlost světla
$E_1$	energie excitovaného stavu
$E_0$	energie základního stavu
$E_\gamma$	energie $\gamma$ -fotonu
$E_\gamma^e$	energie vyzářeného fotonu
$E_\gamma^a$	energie absorbovaného fotonu
$E_V$	výstupní práce elektronu
$E_p$	energie přechodu
$E_r$	energie zpětného rázu
$G$	pološířka emisní a absorpční čáry
$I$	intenzita emisní čáry
$k$	počet atomů připadajících na jednu buňku
$M$	hmotnost jedné elementární buňky
$M_{Al}$	relativní atomová hmotnost hliníku
$M_{Cr}$	relativní atomová hmotnost chromu
$M_{Fe}$	relativní atomová hmotnost železa
$M_{Ni}$	relativní atomová hmotnost niklu
$m_{Al}$	navážená hmotnost hliníku
$m_{Cr}$	navážená hmotnost chromu
$m_{Fe}$	navážená hmotnost železa
$m_{Ni}$	navážená hmotnost niklu
$p_\gamma$	hybnost $\gamma$ -fotonu
$\rho$	hustota slitiny
$u$	atomová hmotnostní konstanta
$v$	rychlost pohybu zářiče

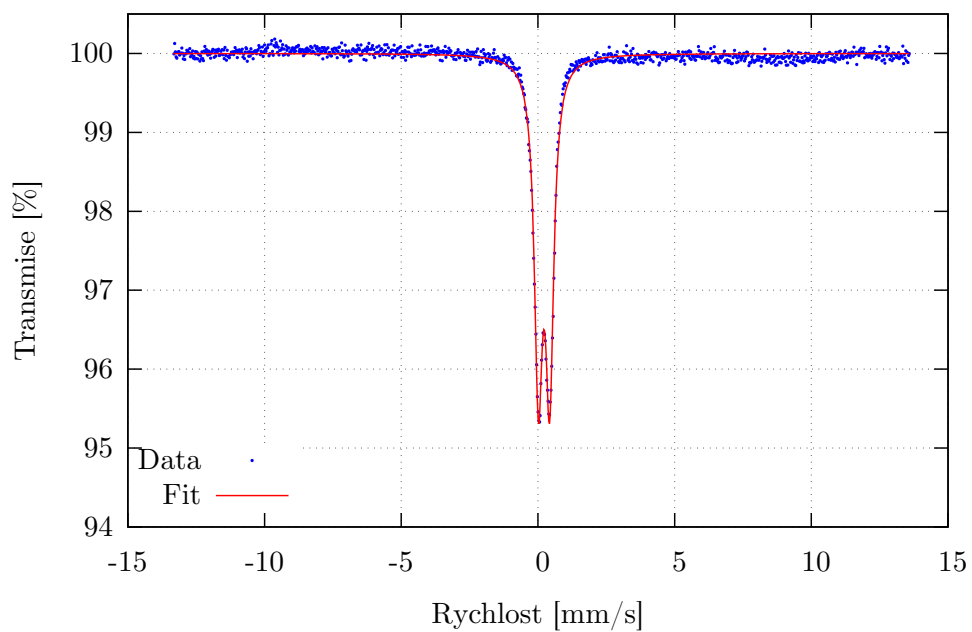
## Reference

- [1] GÜTLICH, Philipp; BILL, Eckhard; TRAUTWEIN, Alfred X. Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media, 2010.
- [2] GREENWOOD, Norman Neill. Mössbauer spectroscopy. Springer Science & Business Media, 2012.
- [3] YOSHIDA, Yutaka; LANGOUCHE, Guido. Mössbauer spectroscopy. Springer Berlin Heidelberg, doi, 2013, 10: 978-3.
- [4] MADDOCK, Alfred Gavin. Mossbauer Spectroscopy: Principles and Applications. Elsevier, 1997.
- [5] MAŠLÁŇ Miroslav, Mössbauerova spektroskopie, Vydav. Univerzity Palackého v Olomouci, s. 43, 1993. ISBN: 80-7067-269-2
- [6] PROCHÁZKA, Vít. Neobvyklá Mössbauerova spektroskopie. Univerzita Palackého v Olomouci, 2014.
- [7] Jaroslav Reichl - Encyklopedie fyziky, Scintilační detektory [online] (28. 3. 2022), dostupné na <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/854-scintilacni-detektory>
- [8] Jaroslav Reichl. Encyklopedie fyziky, Proporcionální detektor [online] (28. 3. 2022), dostupné na <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/849-proporcionalni-omora>
- [9] Detekce a spektrometrická analýza fotonového a korpuskulárního záření pro výzkum, technologické aplikace a medicínu [online] (3. 5. 2022), dostupné na <https://astronuklfyzika.cz/DetekceSpektrometrie.htm#5>
- [10] MITROFANOV, K. P.; ILLARIONOVA, N. V.; SHPINEL, V. S. COUNTER WITH SELECTIVE EFFECTIVENESS FOR REGISTERING EMISSIONS WITHOUT RECOIL GAMMA RAYS. Moscow State Univ., 1963.
- [11] ODEURS, Joseph; HOY, G. R.; L'ABBÉ, Caroline. Enhanced resolution in Mössbauer spectroscopy. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000, 12.5: 637.
- [12] MASHLAN, Miroslav, et al. Mössbauer spectrometer with resonant detector. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006, 243.1: 241-246.

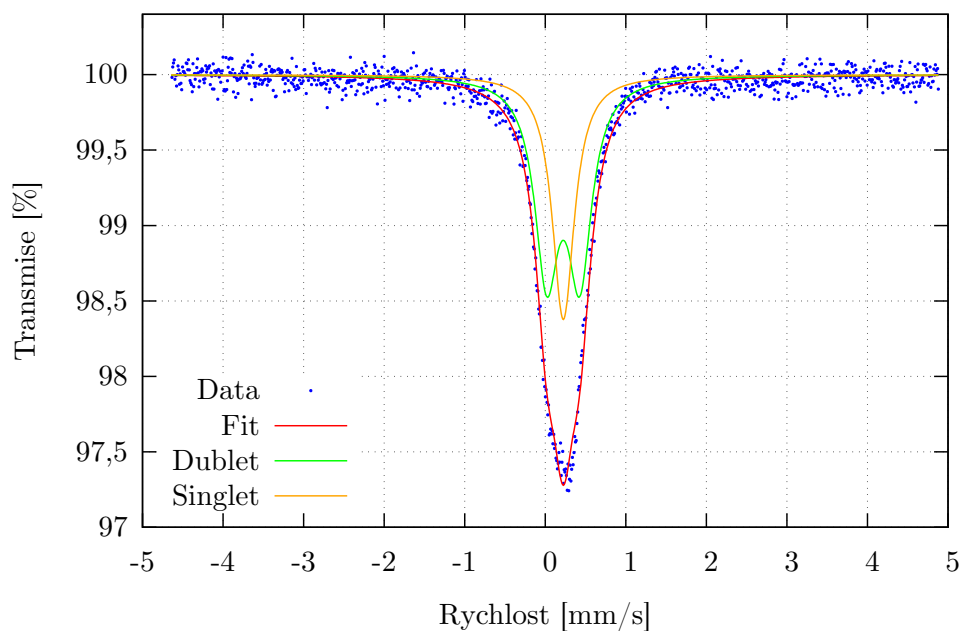
- [13] MALTSEV, Y., et al. Precision in Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine interactions*, 2002, 139.1: 679-684.
- [14] SCHAAF P., *Mössbauer Spectroscopy*, Editor(s): Franco Bassani, Gerald L. Liedl, Peter Wyder, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, Elsevier, 2005, s. 20-31, ISBN 9780123694010,
- [15] Vincent P. Guinn, *Radioactivity*, Editor(s): Robert A. Meyers, *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, Academic Press, 2003, Pages 661-674, ISBN 9780122274107,
- [16] PECHOUSEK, Jiri, et al. Austenitemeter–Mössbauer spectrometer for rapid determination of residual austenite in steels. *Measurement*, 2019, 131: 671-676.
- [17] KOURIL, L., et al. Toroidal proportional gas flow counter for conversion X-ray Mössbauer spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2018, 432: 55-59.
- [18] SHARMA, Virender K.; KLINGELHOFER, Gostar; NISHIDA, Tetsuaki (ed.). *Mössbauer spectroscopy: applications in chemistry, biology, and nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2013.
- [19] FRYDYCH, Jiří, *Konstrukce mössbauerovského spektrometru s detekcí konverzních elektronů a konverzního rentgenového záření a jeho aplikace se zaměřením na studium depozice hematitových fotokatalytických vrstev*, Dizertační práce, Univerzita Palackého v Olomouci, 2011
- [20] Vít Procházka, Petr Novák, Vlastimil Vrba, Aleš Stejskal, Michal Dudka, Autotuning procedure for energy modulation in Mössbauer spectroscopy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Volume 483, 2020, Pages 55-62, ISSN 0168-583X, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.08.015>.
- [21] NOVÁK, P.; PROCHÁZKA, V.; STEJSKAL, A. Universal drive unit for detector velocity modulation in Mössbauer spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2022, 166573.
- [22] X-Ray Mass Attenuation Coefficients [online] (28.2.2021), dostupné na <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>
- [23] Svět prvků s.r.o. [online] (1.3.2022), dostupné na <https://svetprvku.cz/12-prvky>

- [24] KLENCŠÁR, Zoltán; KUZMANN, Ernő; VÉRTES, Attila. User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 1996, 210.1: 105-118.
- [25] Fundamental Physical Constants. atomic mass constant [online] (11.5.2022), dostupné na [https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?u|search\\_for=atomic+mass+constant](https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?u|search_for=atomic+mass+constant)

## Příloha A

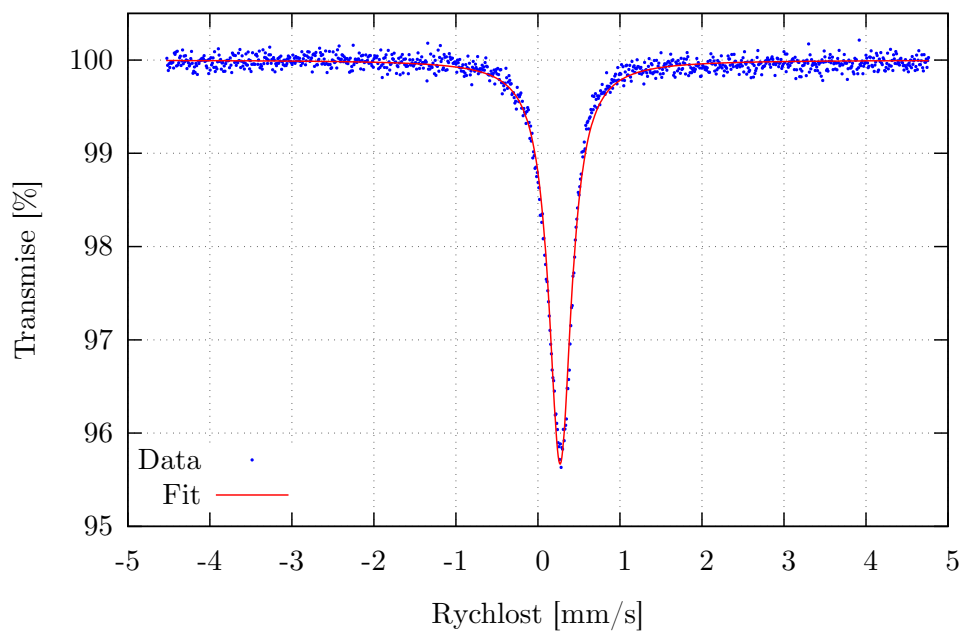


Obrázek 20: Mössbauerovské spektrum vzorku AA01 (Al : Fe = 7 : 3)

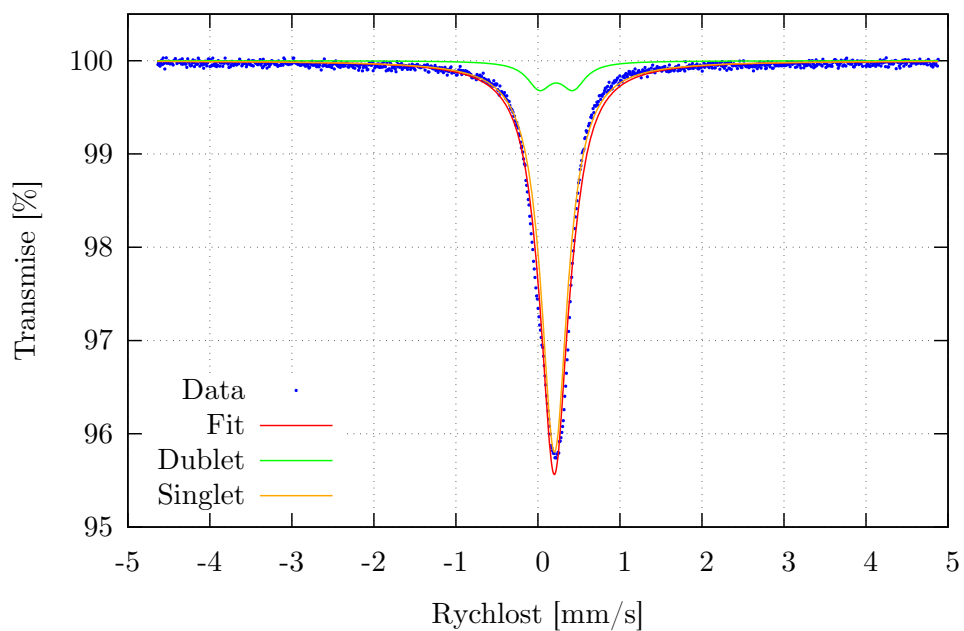


Obrázek 21: Mössbauerovské spektrum vzorku AA02 (Al : Fe = 6 : 4)

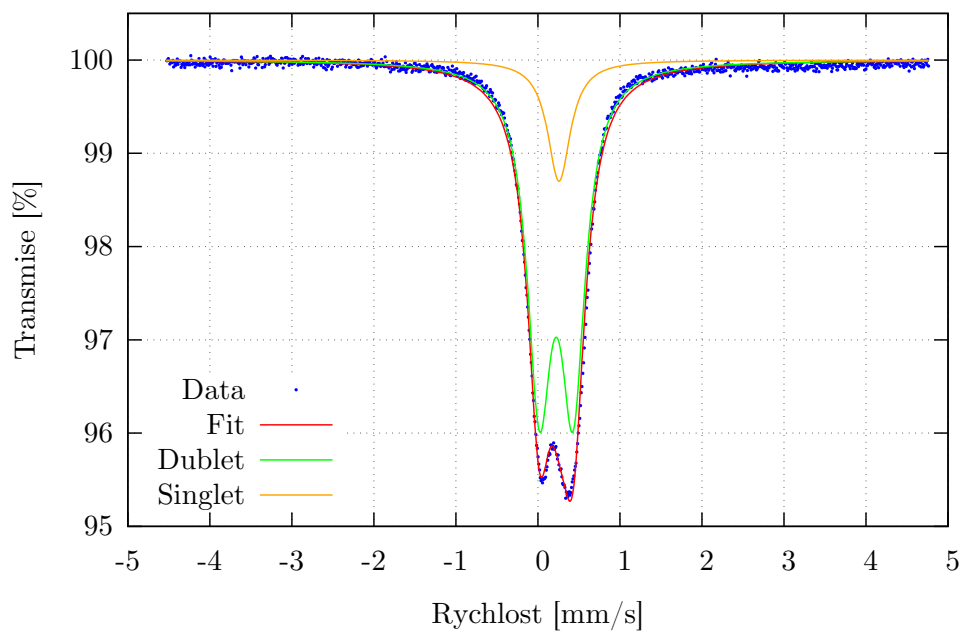




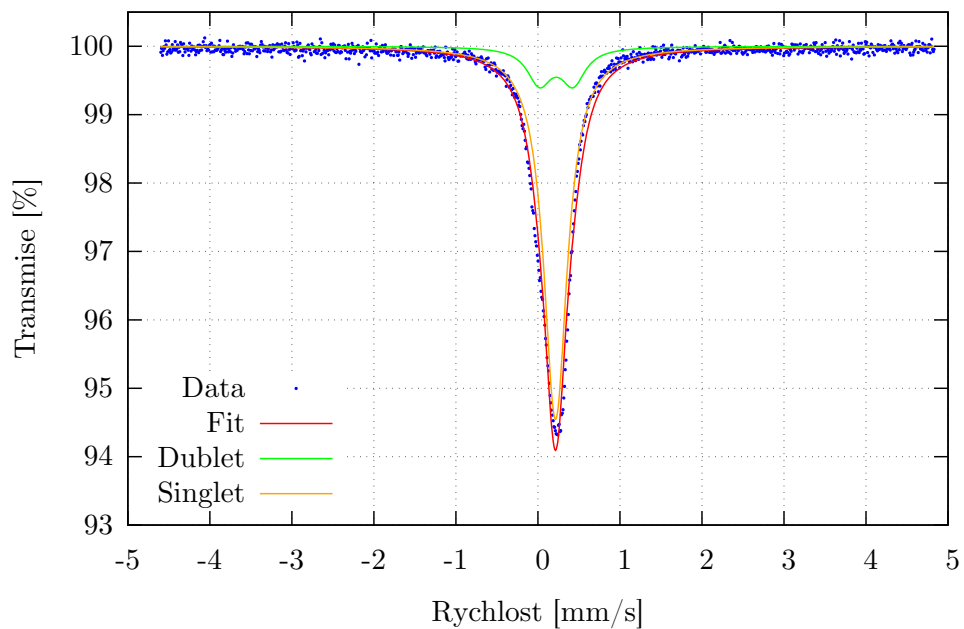
Obrázek 22: Mössbauerovské spektrum vzorku AA03 (Al : Fe = 5 : 5)



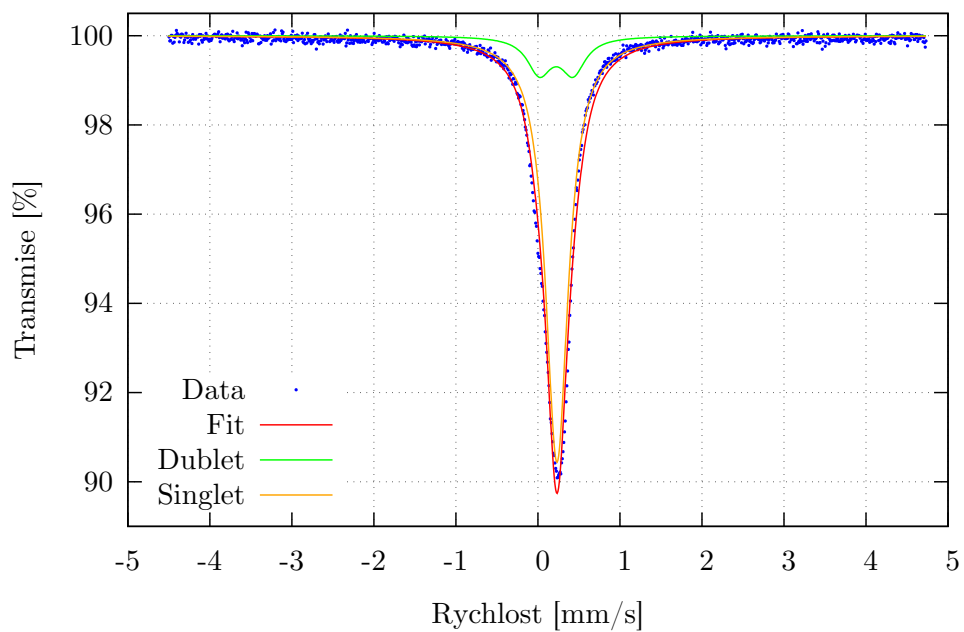
Obrázek 23: Mössbauerovské spektrum vzorku AA04 (Al : Fe = 4 : 6)



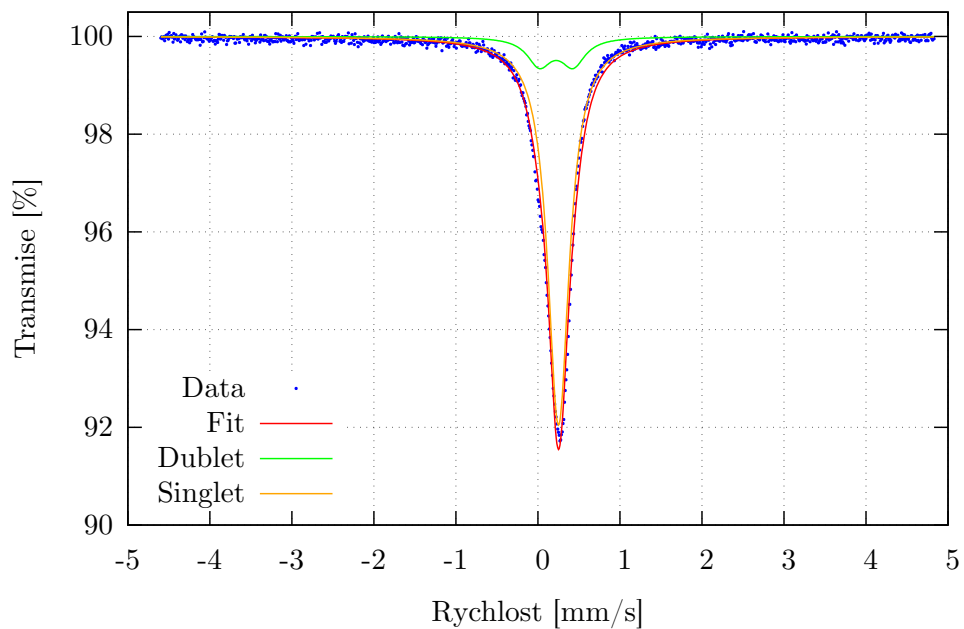
Obrázek 24: Mössbauerovské spektrum vzorku AA05 (Al : Fe = 3 : 7)



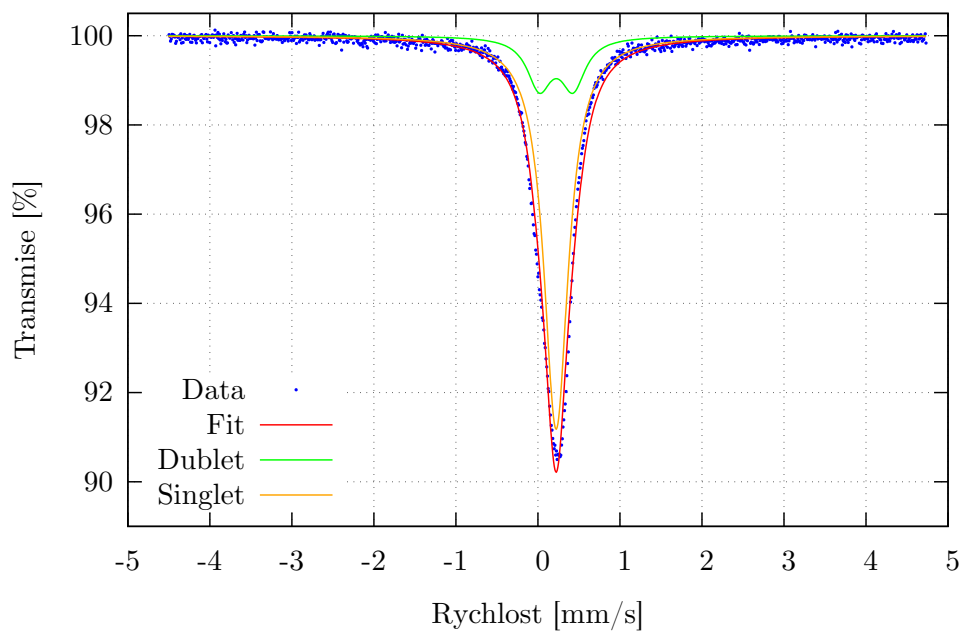
Obrázek 25: Mössbauerovské spektrum vzorku AA06 (Al : Fe = 42 : 58)



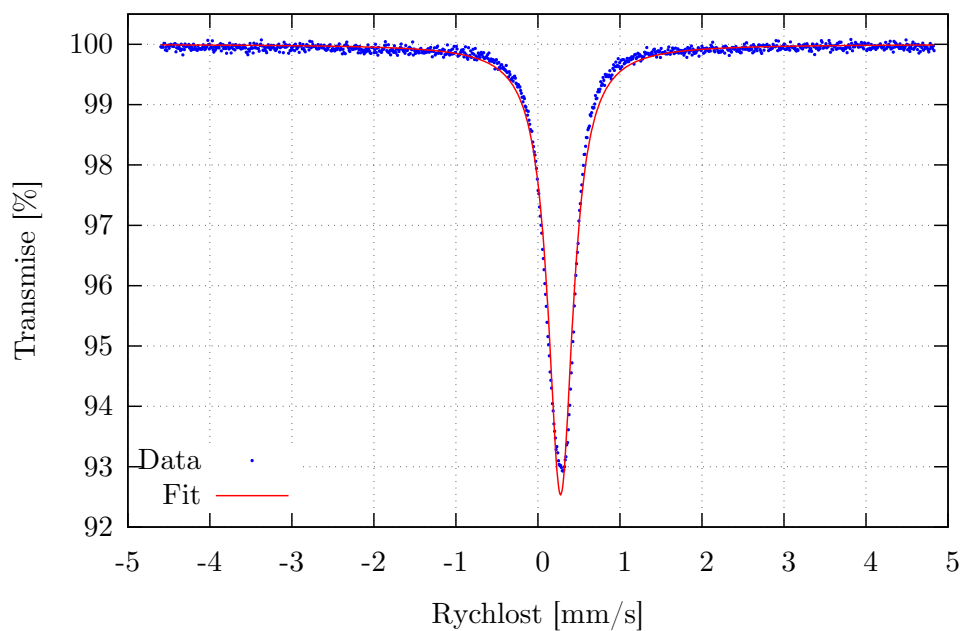
Obrázek 26: Mössbauerovské spektrum vzorku AA07 (Al : Fe = 44 : 56)



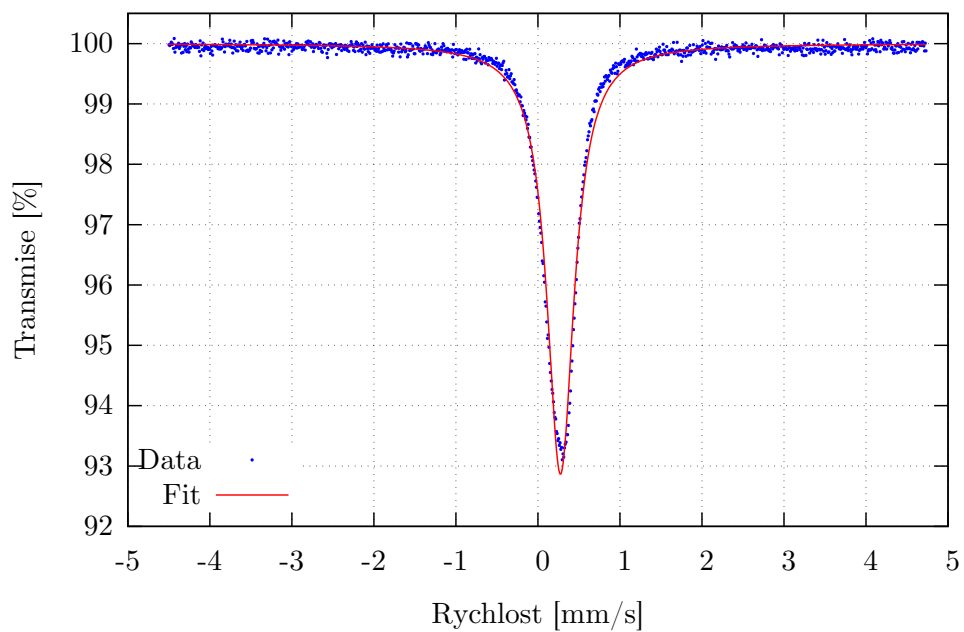
Obrázek 27: Mössbauerovské spektrum vzorku AA08 (Al : Fe = 46 : 54)



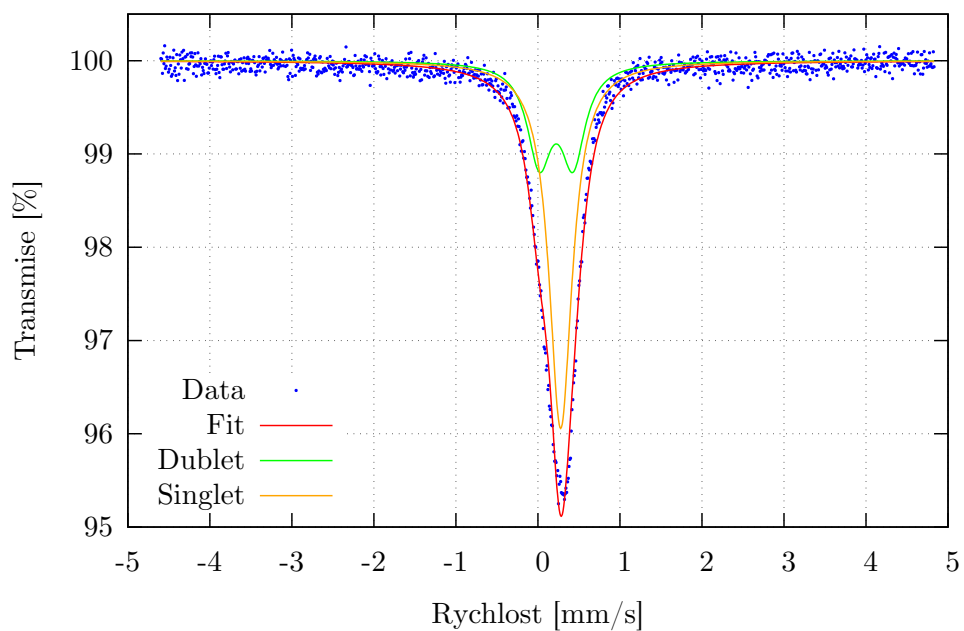
Obrázek 28: Mössbauerovské spektrum vzorku AA09 (Al : Fe = 48 : 52)



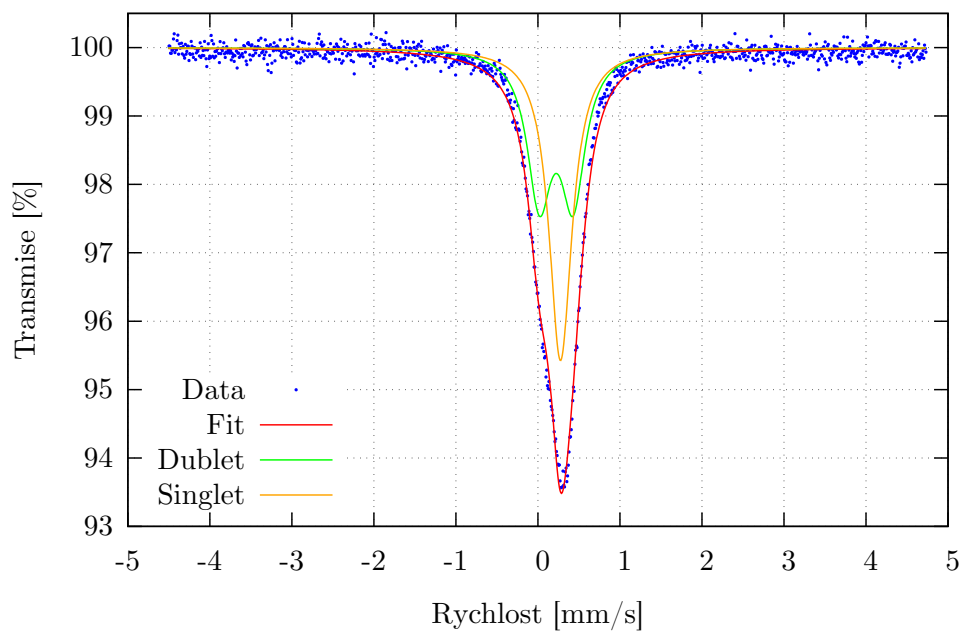
Obrázek 29: Mössbauerovské spektrum vzorku AA10 (Al : Fe = 52 : 48)



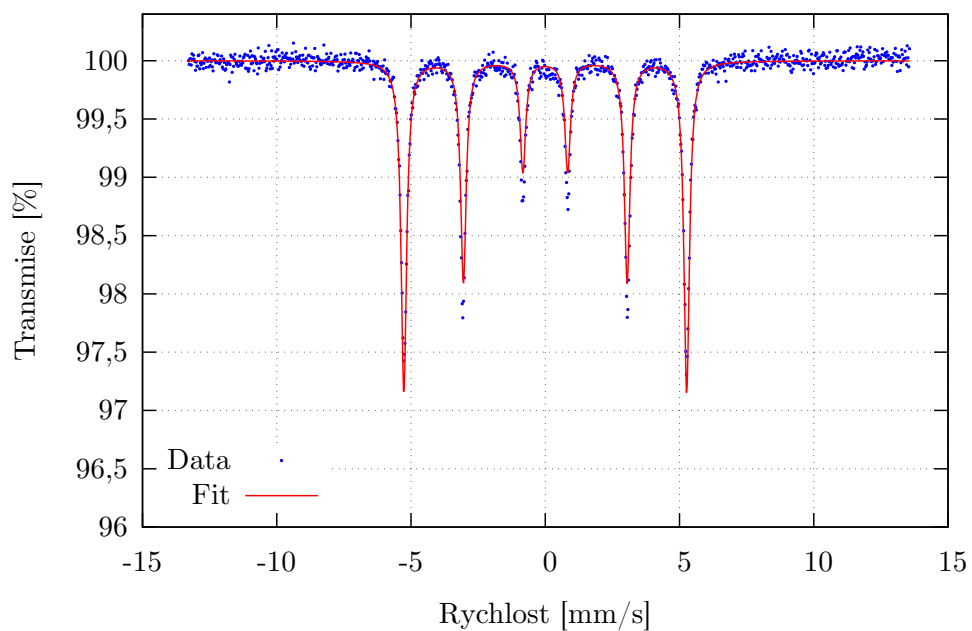
Obrázek 30: Mössbauerovské spektrum vzorku AA11 (Al : Fe = 54 : 46)



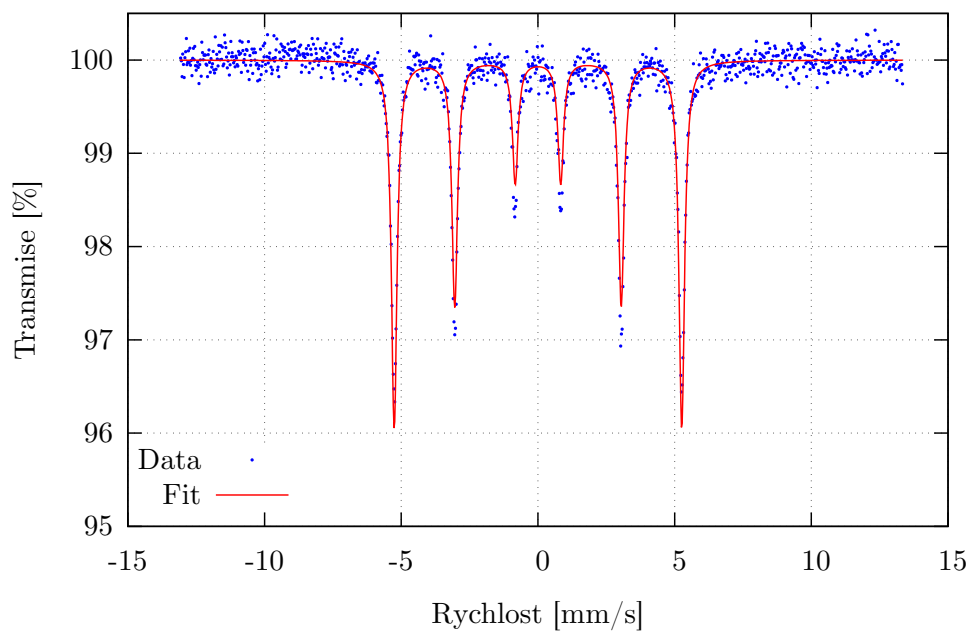
Obrázek 31: Mössbauerovské spektrum vzorku AA12 (Al : Fe = 56 : 46)



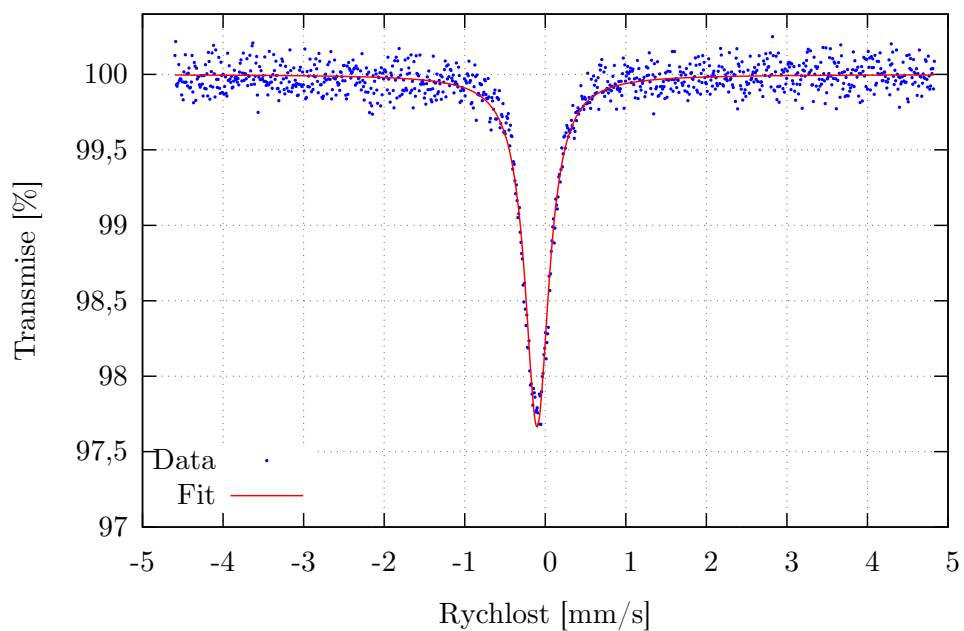
Obrázek 32: Mössbauerovské spektrum vzorku AA13 (Al : Fe = 58 : 42)



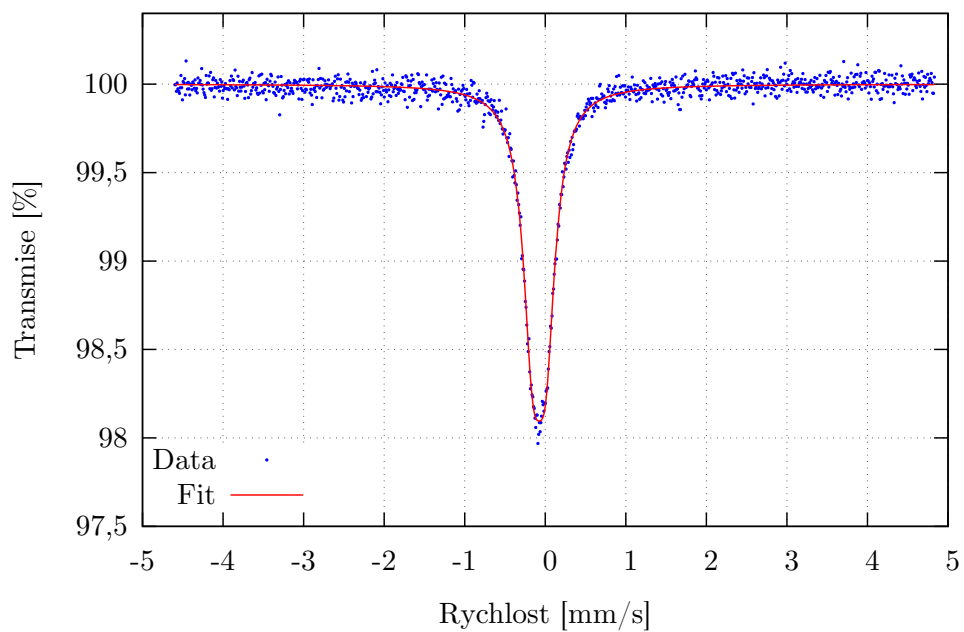
Obrázek 33: Mössbauerovské spektrum vzorku AA14 (železo prošlé obloukem)



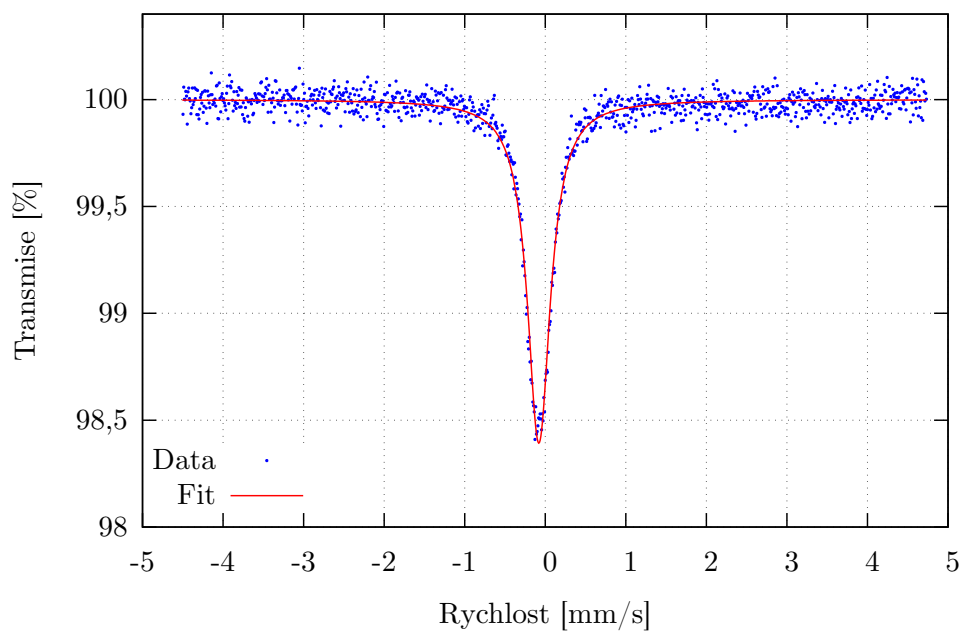
Obrázek 34: Mössbauerovské spektrum vzorku AA15 (železo bez tepelné úpravy)



Obrázek 35: Mössbauerovské spektrum vzorku AA16 (Fe : Ni : Cr = 3 : 0,5 : 1)

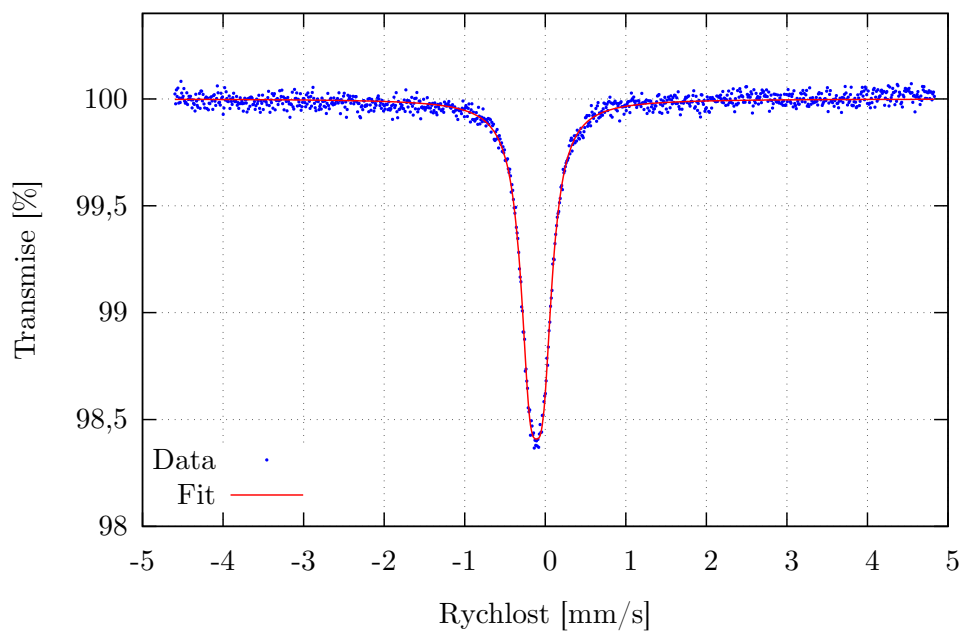


Obrázek 36: Mössbauerovské spektrum vzorku AA17 (Fe : Ni : Cr = = 3 : 1,5 : 1)

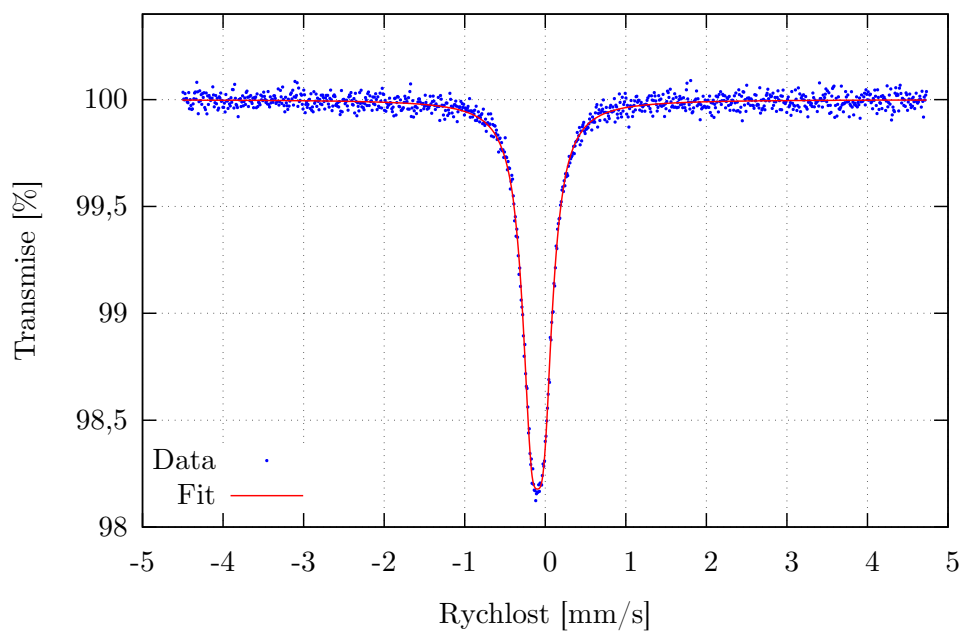


Obrázek 37: Mössbauerovské spektrum vzorku AA18 (Fe : Ni : Cr = = 3 : 1 : 0,5)



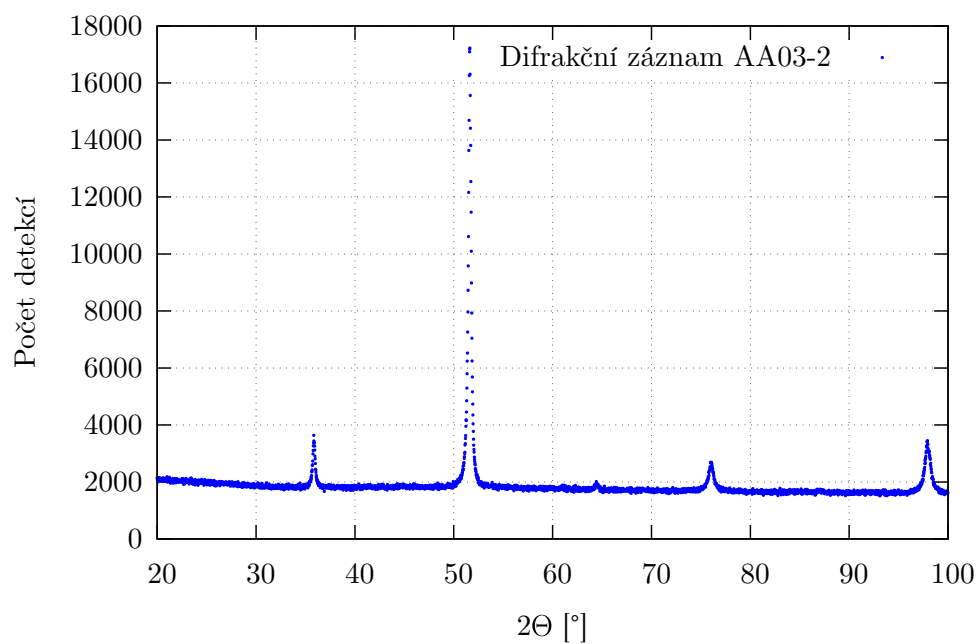


Obrázek 38: Mössbauerovské spektrum vzorku AA19 (Fe : Ni : Cr = = 3 : 1 : 1,5)

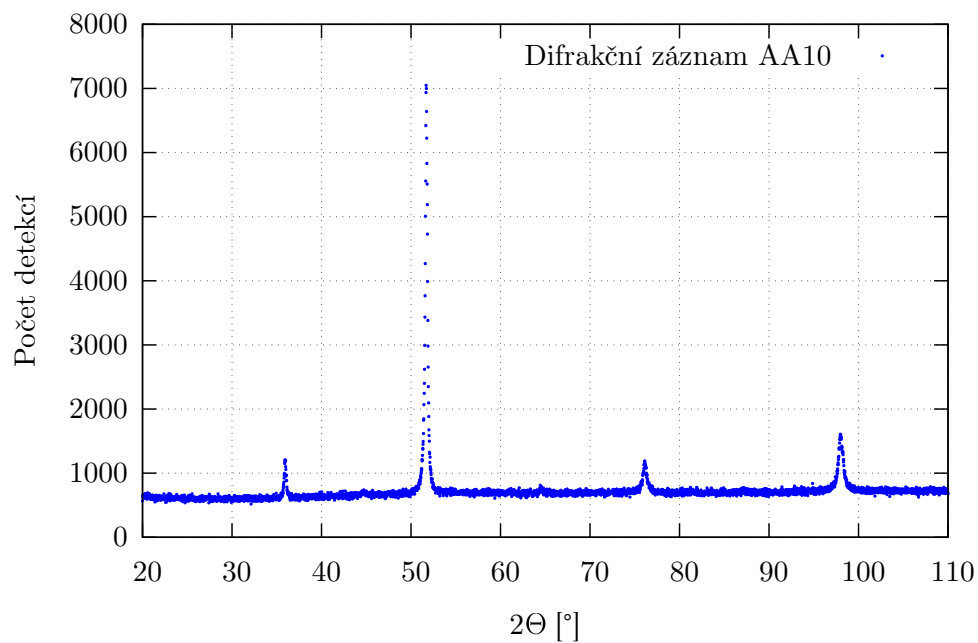


Obrázek 39: Mössbauerovské spektrum vzorku AA20 (Fe : Ni : Cr = = 3 : 1 : 1)

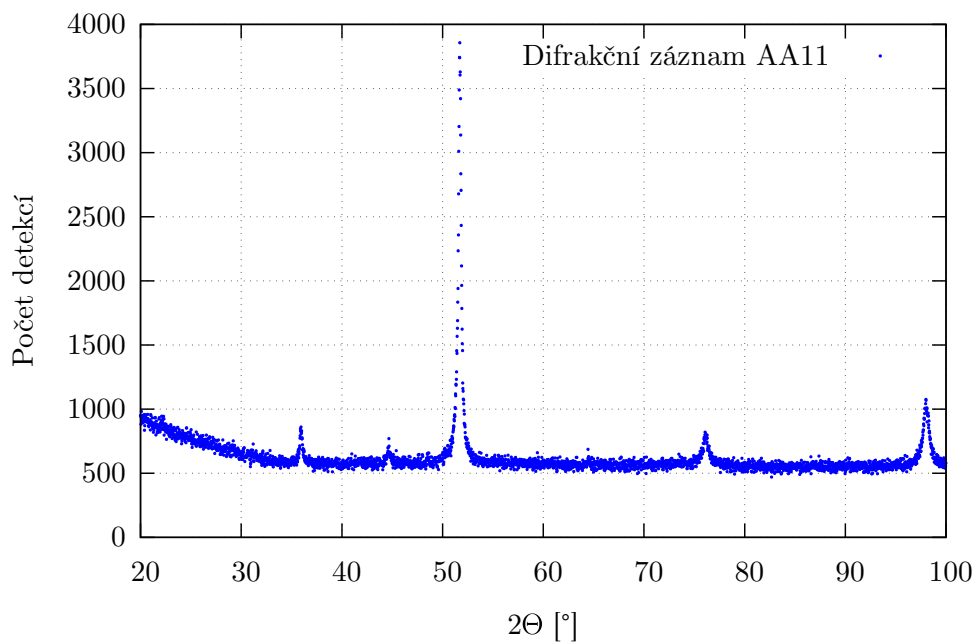
## Příloha B



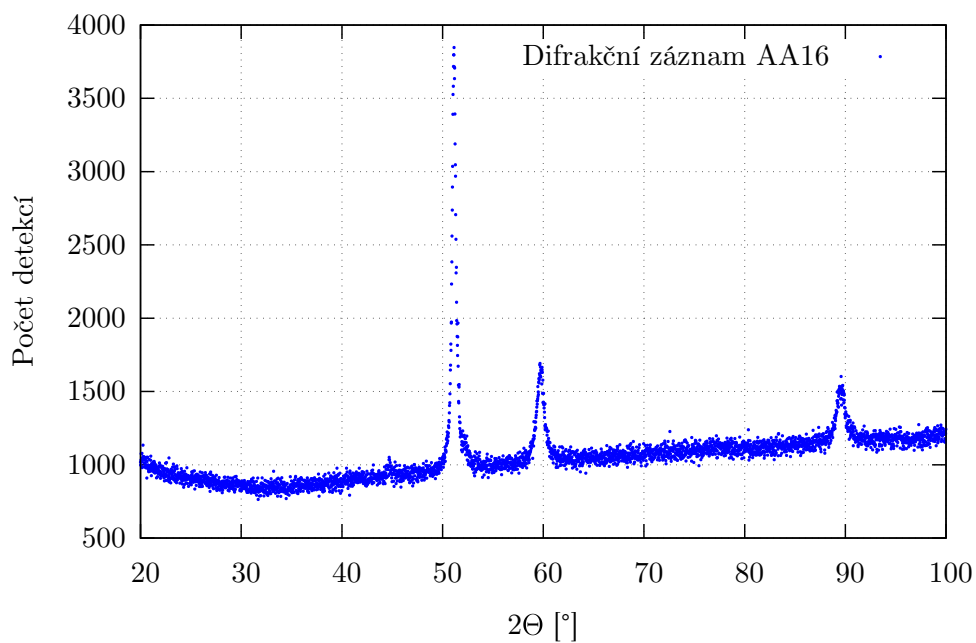
Obrázek 40: RTG difrakční záznam vzorku AA03.2



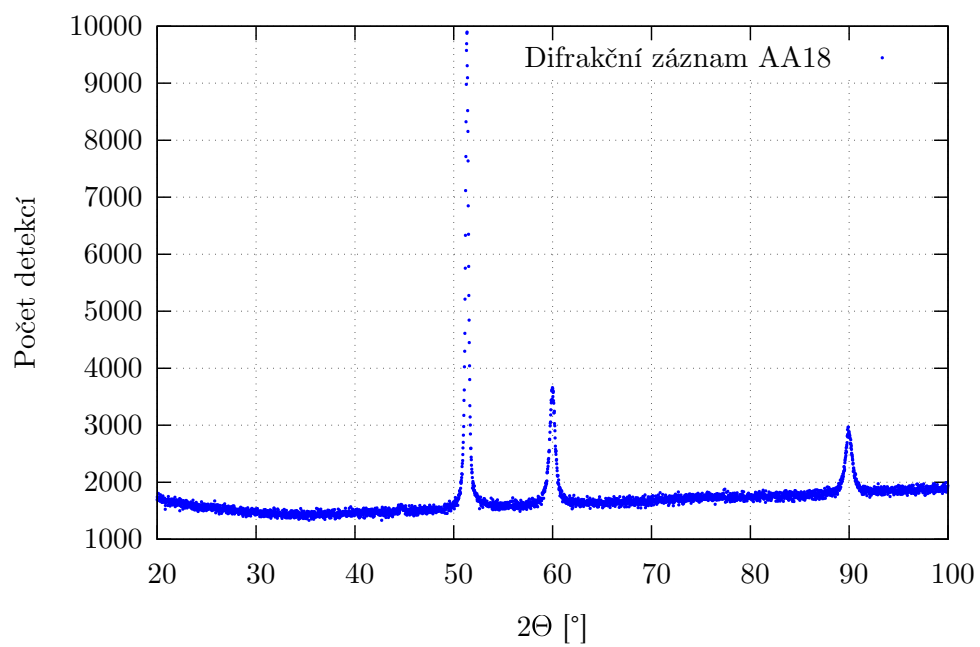
Obrázek 41: RTG difrakční záznam vzorku AA10



Obrázek 42: RTG difrakční záznam vzorku AA11



Obrázek 43: RTG difrakční záznam vzorku AA16



Obrázek 44: RTG difrakční záznam vzorku AA18