

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra experimentální fyziky**



**Změny povrchu nerezavějící oceli po žihání  
v oxidační a argonové atmosféře**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Autor:	Barbora Budíková
Studijní obor:	Nanotechnologie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Rok:	2024

## Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Barbora Budíková
Název práce	Změny povrchu nerezavějící oceli po žíhání v oxidační a argonové atmosféře
Typ práce	Diplomová
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Rok obhajoby práce	2024
Abstrakt	Diplomová práce je zaměřena na studium dílců zhotovených z oceli 316L pomocí selektivního laserového tavení ocelového prášku CL20ES. Cílem práce je charakterizovat vliv žíhání při teplotách 470 °C a 550 °C v oxidační atmosféře (na vzduchu) a v argonové atmosféře při relativně krátkých časech na strukturní a fázové složení povrchu ocelových dílců. Teoretická část se zabývá popisem kategorií nerezavějících ocelí, metody výroby použitých ocelových dílců a popisem známých oxidů železa a chromu. Dále jsou přiblíženy jednotlivé charakterizační metody. V experimentální části práce je popsán proces žíhání a jsou představeny získané výsledky. Jsou diskutovány změny povrchu ocelových dílců po žíhání z hlediska morfologie a chemického a fázového složení, které byly charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie, Mössbauerovy spektroskopie konverzních elektronů a rentgenové práškové difrakce. Je porovnán vliv teploty, doby žíhání a typu atmosféry na povrch vzorků.
Klíčová slova	Nerezavějící ocel 316L, prášková ocel CL20ES, žíhání, SEM, CEMS, XRD.
Počet stran	74
Počet příloh	2
Jazyk	Český

## Bibliographical identification

Author's first name and surname	Barbora Budíková
Title of thesis	Changes in the surface of stainless steel after annealing in an oxidizing and argon atmosphere
Type of thesis	Diploma
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
The year of presentation	2024
Abstract	<p>The diploma thesis focuses on studying components made of 316L steel using selective laser melting of CL20ES steel powder. The main aim is to characterize the effect of annealing at temperatures of 470 °C and 550 °C in an oxidizing atmosphere (air) and in an argon atmosphere at relatively short times on the structural and phase composition of the steel component surfaces. The theoretical part describes categories of stainless steels, the selective laser melting method as the production method of the steel components used, and a description of known iron and chromium oxides. Various characterization methods used are also outlined. In the experimental part of the thesis, the annealing process is described, and the obtained results are presented. Changes in the surface of the steel components after annealing are discussed in terms of morphology and chemical and phase composition, characterized using scanning electron microscopy, Mössbauer spectroscopy of conversion electrons, and X-ray diffraction. The influence of temperature, annealing time, and atmosphere type on the sample surfaces is compared.</p>
Keywords	Stainless steel 316L, CL20ES powder steel, annealing, SEM, CEMS, XRD.
Number of pages	74
Number of appendices	2
Language	Czech

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

V Olomouci dne .....

.....

Barbora Budíková



## **Poděkování**

Tímto bych ráda poděkovala prof. RNDr. Miroslavu Mašláňovi, CSc., za jeho ochotu, přívětivý přístup, odborné znalosti, trpělivost, hodiny konzultací a velkou pomoc v průběhu celé práce. Také mu děkuji za provedení Mössbauerovy spektroskopie a měření pozitronové anihilace. Dále bych ráda poděkovala MSc. Tatianě Ivanové za provedení rentgenové práškové difrakce a také Mgr. Vítězslavu Hegerovi za pomoc a zaučení při práci s elektronovým mikroskopem.

# Obsah

Úvod .....	8
<b>1 Teoretická část.....</b>	<b>9</b>
1.1 Nerezová ocel.....	9
1.1.1 Rozdělení nerezových ocelí.....	9
1.2 Prášková ocel CL20ES .....	10
1.3 Selektivní laserové tavení .....	11
1.4 Ocelové dílce.....	12
1.5 Železo .....	14
1.5.1 Oxidy železa .....	14
1.6 Oxidy chromu.....	17
1.7 Metody měření a charakterizace vzorků.....	18
1.7.1 Skenovací elektronová mikroskopie.....	18
1.7.2 Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů.....	20
1.7.3 Rentgenová prášková difrakce.....	23
1.7.4 Pozitronová anihilace.....	25
<b>2 Experimentální část.....</b>	<b>27</b>
2.1 Výchozí ocelové dílce .....	27
2.2 Žihání ocelových dílců v oxidační atmosféře.....	27
2.3 Žihání ocelových dílců v argonové atmosféře .....	27
2.4 Charakterizační metody.....	28
2.4.1 Elektronová mikroskopie.....	28
2.4.2 Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů.....	28
2.4.3 Rentgenová difrakce .....	29
2.4.4 Pozitronová anihilační spektroskopie .....	29
<b>3 Výsledky a diskuze .....</b>	<b>30</b>
3.1 Žihání v oxidační atmosféře.....	30
3.1.1 Studium pomocí skenovací elektronové mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie .....	31
3.1.2 Studium pomocí Mössbauerovy spektroskopie konverzních elektronů a rentgenové difrakce .....	37
3.1.3 Studium pomocí pozitronové anihilační spektroskopie.....	48
3.2 Žihání v argonové atmosféře a na vzduchu.....	49
3.2.1 Vzorky žíhané při teplotě 470 °C .....	49
3.2.2 Vzorky žáhané při teplotě 550 °C.....	57
<b>Závěr .....</b>	<b>62</b>
<b>Seznam použitých zdrojů .....</b>	<b>64</b>

<b>Seznam použitých zkratek a symbolů.....</b>	<b>68</b>
<b>Seznam obrázků.....</b>	<b>69</b>
<b>Seznam tabulek.....</b>	<b>71</b>
<b>Příloha 1     Tabulka pro analýzu EDS.....</b>	<b>72</b>
<b>Příloha 2     Abstrakt na konferenci.....</b>	<b>73</b>

## Úvod

Objev nerezavějící oceli představoval průlomový moment v historii materiálového výzkumu a zanechal trvalý dopad na moderní společnost. Jedná se o skupinu slitin charakterizovanou svou vysokou odolností vůči korozi a oxidaci. Tato vlastnost je dosažena přidáním legujících prvků, především chromu a niklu, které tvoří ochrannou pasivní vrstvu na povrchu materiálu. Vynikající kombinace pevnosti, odolnosti a estetické atraktivity nerezové oceli umožnila její využití v širokém spektru aplikací, od kuchyňských potřeb, přes stavebnictví a architekturu, automobilový a letecký průmysl, energetiku, potravinářský průmysl až po zdravotnický průmysl a využití v medicíně.

Vlastnosti nerezavějících ocelí jsou výsledkem komplexního působení různých faktorů. Mimo samotného chemického složení a zastoupení legujících prvků má vliv okolní prostředí, vlhkost, teplota a atmosférické podmínky. Tepelné zpracování ocelí, jako žíhání a kalení, umožňuje manipulovat s mikrostrukturními vlastnostmi, a tím ovlivnit jejich mechanické vlastnosti, ať už cíleně nebo nechtěně.

V diplomové práci bylo provedeno žíhání ocelových dílců, vyrobených metodou selektivního laserového tavení z práškové oceli CL20ES, v oxidační a inertní atmosféře. Práce navazuje na výzkum A. Sedláčkové [1], jsou zde uvedeny i některé předchozí výsledky a provedeno jejich porovnání s novými zjištěními.

Cílem práce je provést žíhání ocelových dílců při teplotě 550 °C po různé časy žíhání v oxidační a argonové atmosféře a následné studium vzorků pomocí metod elektronové mikroskopie, Mössbauerovy spektroskopie a rentgenové práškové difrakce. Tyto metody umožňují detailní zkoumání morfologie povrchu a změn chemického a fázového složení žíhaných ocelí. Dále je cílem práce popsat vztah mezi těmito změnami a provozními podmínkami, jako je typ atmosféry, teplota a délka žíhání. Vedlejší náplní práce je identifikace defektů v mikrostruktuře oceli pomocí pozitronové anihilační spektroskopie.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Nerezová ocel

Motivací pro objev nerezové oceli bylo vytvoření materiálu, který by kombinoval vysokou pevnost a odolnost s minimálním rizikem korozního poškození. Před objevením nerezové oceli byla korozní odolnost často dosahována povlakováním, což představovalo jisté nedostatky. Během posledního století hledání takového materiálu vedlo ke zkoumání různých slitin a procesů. Nerezová ocel byla poprvé představena v letech 1912–1913 a je spojována se jmény Brearley ve Velké Británii a Maurer a Strauss v Německu. Nyní se termín „nerezová ocel“ používá jako výraz pro popis korozivzdorných slitin železa, které obsahují minimálně 10.5 % chromu. [2, 3]

Svých nerezových vlastností dosahuje právě díky neviditelnému povrchovému filmu, bohatému na chromový oxid. Kromě chromu mohou nerezavějící oceli obsahovat další prvky, jako jsou nikl, molybden, měď, titan, hliník, křemík, síra, selen, niob, za účelem zvýšení odolnosti proti korozi a zlepšení určité vlastnosti. [4]

### 1.1.1 Rozdělení nerezových ocelí

#### 1.1.1.1 Austenitická

Austenitická nerezová ocel je největší skupinou. Její název je odvozen od austenitické mikrostruktury, což je krychlová krystalická struktura s centrovanými středy, zvaná FCC (*Face Centered Cubic*). Tato mikrostruktura je dosažena legováním oceli dostatečným množstvím niklu a/nebo manganu a dusíku. Je-li dusík zastoupen ve velkém množství, má za následek udržení austenitické fáze při všech teplotách. [4]

Austenitické nerezové oceli jsou nemagnetické. Jsou často využívány v potravinářském průmyslu nebo lékařství (pracovní povrchy), protože vykazují velmi dobrou odolnost proti roztokům solí a krvi. [5]

#### 1.1.1.2 Feritická

Feritické nerezové oceli mají mikrostrukturu feritu, podobnou uhlíkové oceli, což je krychlová tělesově centrovaná krystalická struktura BCC (*Body Centered Cubic*). Obsahují větší množství chromu (mezi 10.5 a 27 %), díky čemuž je feritická mikrostruktura přítomna při všech teplotách, a naopak velmi malé nebo žádné množství niklu. Jsou magnetické. Využití nachází zejména v automobilovém průmyslu nebo pro výrobu kuchyňských spotřebičů. [4]

### 1.1.1.3 Martenzitická

Martenzitická nerezová ocel má rovněž BCC strukturu, rozdílem oproti feritické oceli je nižší obsah chromu, proto martenzitické nerezové oceli nemají tak vysokou odolnost vůči korozi jako feritické nebo austenitické oceli. Martenzitické nerezové oceli lze tepelně zpracovat k dosažení lepších mechanických vlastností. Tento proces zahrnuje tzv. austenitizaci, kdy dojde k přeměně krystalové struktury z BCC na FCC, dále chlazení – austenit je přeměněn na martenzit, s tělesově centrovanou, ale tetragonální krystalovou strukturou (BCT). Takto zkalený martenzit je velmi tvrdý, ale příliš křehký pro většinu aplikací. Třetím krokem je temperování, kdy je křehký martenzit zahříván a pak chlazen vzduchem, díky čemuž se stává odolnější vůči nárazu. Martenzitické oceli jsou feromagnetické, příkladem aplikace je výroba nožů. [4, 5]

### 1.1.1.4 Austeniticko-feritická

Austeniticko-feritické nebo také duplexní korozivzdorné oceli mají ve své struktuře podíl jak austenitu, tak feritu, přičemž ideální poměr je 50:50. Jejich smíšená mikrostruktura vyzdvihuje přednosti každé z ocelí, a tak poskytuje lepší odolnost, například proti korozi v kyselém prostředí, chloridovém prostředí nebo mořské vodě. Vhodná je tak pro konstrukční aplikace v oblasti stavebnictví a vodárenství. [4]

## 1.2 Prášková ocel CL20ES

CL20ES, také *stainless steel* 1.4404 nebo 316L, je označení pro austenitickou korozivzdornou práškovou ocel, jejíž přesné prvkové složení je uvedeno v tabulce 1. Obsahuje přídavek molybdenu pro zvýšenou odolnost vůči kyselinám a místní korozi způsobené chloridovými ionty. Typ 316L označuje snížený obsah uhlíku, pro předejití problémům s korozi po svařování. Je určena pro výrobu unikátních nebo sériových dílů v široké škále průmyslových odvětví. Mezi tyto oblasti patří strojírenství, automobilový a letecký průmysl, lékařská technika, šperkařství nebo protetika. [4, 6, 7]

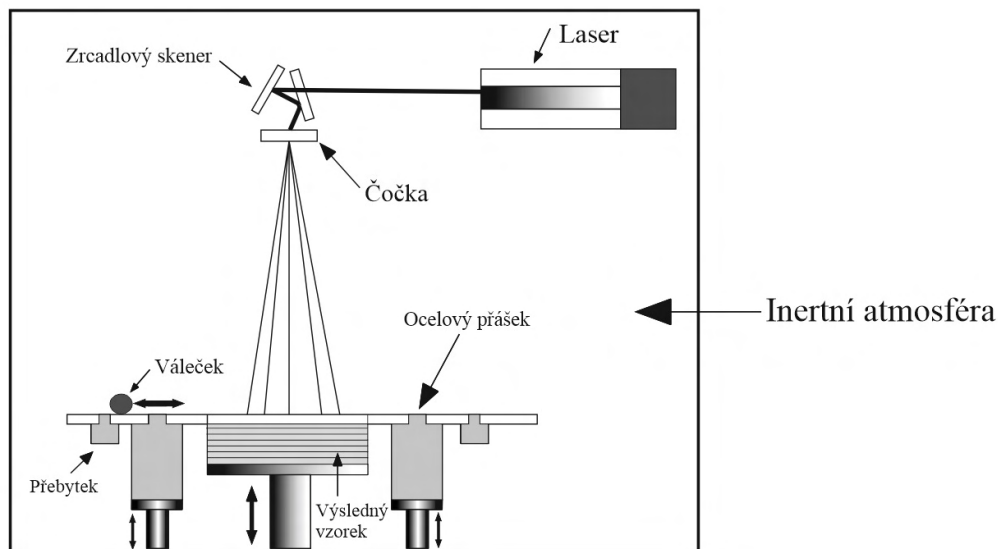
**Tabulka 1:** Chemické složení ocelového prášku CL20ES (upraveno z [7]).

<b>Prvek</b>	<b>Množství [%]</b>
Fe	Zbytek
Cr	16.5 – 18.5
Ni	10.0 – 13.0
Mo	2.0 – 2.5
Mn	0 – 2.0
Si	≤ 1.0
P	≤ 0.045
C	≤ 0.03
S	≤ 0.03

V této diplomové práci byla zkoumána ocel ve formě jednotlivých dílců, které byly vyrobeny z kovového prášku CL20ES. Pro výrobu byla využita aditivní tiskařská metoda, konkrétně selektivní laserové tavení.

### **1.3 Selektivní laserové tavení**

Selektivní laserové tavení (SLM – *Selective Laser Melting*) je technologie aditivní výroby, tzn. postupného přidávání materiálu „vrstva po vrstvě“ a následného zatavení pomocí laseru. Tato metoda umožňuje vytváření poměrně precizních trojrozměrných (3D) objektů na základě počítačového modelu přímo z kovového prášku, včetně různých typů ocelí. Umožňuje tak zohledňovat různé inženýrské a technologické požadavky pro různá odvětví. Při procesu SLM dochází k postupnému tavení prášku pomocí velmi výkonného laseru. Každá vrstva materiálu je tavena s tloušťkou v řádu desítek až stovek mikrometrů. Po dokončení tavení jedné vrstvy se pracovní podstavec posune dolů o tloušťku jedné vrstvy a následně je tavena další vrstva. Celý proces probíhá v inertní atmosféře. Schéma SLM je uvedeno na obrázku 1. [8, 9, 10]



**Obrázek 1:** Schéma SLM (převzato z [11]).

#### 1.4 Ocelové dílce

Pro výzkum diplomové práce byly použity výchozí vzorky ve formě hranolů o rozměrech  $25 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$ , vyrobené metodou SLM z práškové oceli CL20ES. Po vytisknutí byly jednotlivé dílce žíhány ve vzduchu podle následujícího schématu: postupné zahřátí od pokojové teploty na  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 3 hodin, následné udržení této teploty po dobu 6 hodin a lineární ochlazování zpět na pokojovou teplotu po dobu 5 hodin. Poté byly vzorky ošetřeny pískováním korundovým práškem ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Na obrázku 2 jsou vyobrazeny ocelové dílce v jednotlivých fázích výroby. [12]

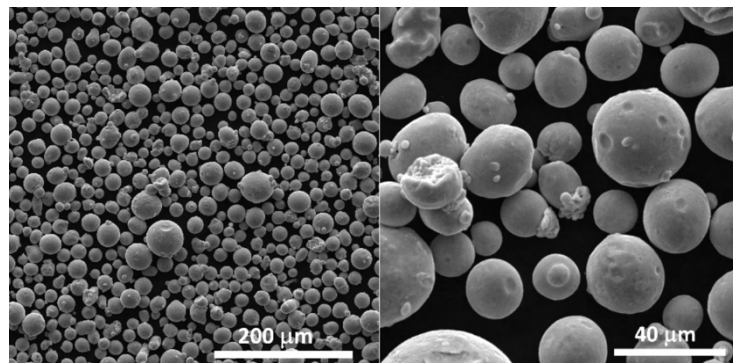


**Obrázek 2:** Vzorky vyrobeny metodou SLM. Převzato a upraveno z [12].

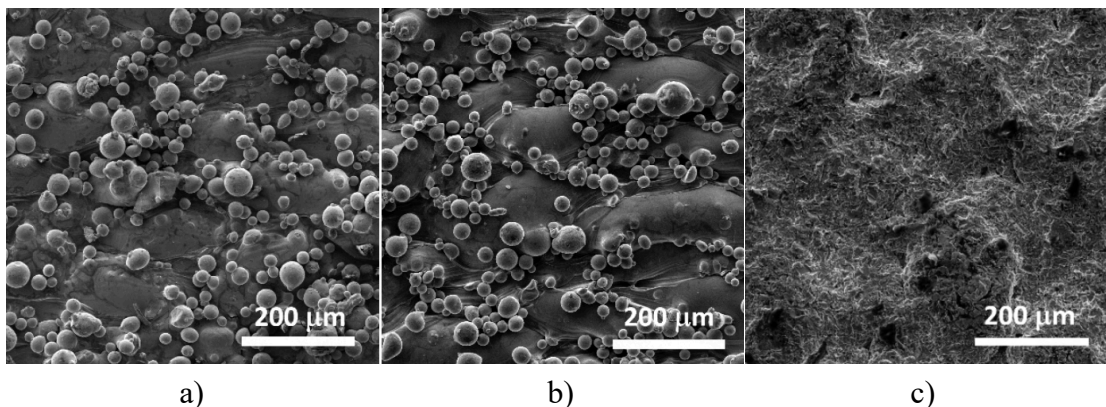


Z hlediska morfologie byl ocelový prášek i dílec zkoumán skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Na obrázku 3 jsou snímky výchozího prášku. Částice jsou poměrně homogenní, většina jednotlivých zrn spadá do velikostního rozmezí mezi 10 a 20  $\mu\text{m}$ . Malá část kulovitých částic je rozbitá. Zkoumání povrchu ocelových dílců (obrázek 4) po SLM ukázalo pokrytí kulovitými částicemi výchozího prášku. Žiháním nedošlo k odstranění těchto částic, k odstranění došlo až pískováním korundem. Rozdíly mezi fázovým složením výchozího prášku CL20ES a ocelovým dílcem byly detailně popsány v [12].

Pro experimenty v diplomové práci byly používány vzorky již po žihání a pískování, tedy odpovídající vzorku 3 na obrázku 2. Tyto vzorky byly dále žihány v oxidační a inertní atmosféře po různě dlouhé časy.



**Obrázek 3:** SEM snímky práškové oceli CL20ES. Převzato z [12].



**Obrázek 4:** SEM snímky vzorku 1 (a), vzorku 2 (b) a vzorku 3 (c). Převzato z [12].

## 1.5 Železo

Železo je druhým nejrozšířenějším kovem na Zemi. V přírodě se vyskytuje ve formě sloučenin, nejběžnějšími jsou hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) a pyrit ( $\text{FeS}_2$ ). Surové železo se získává redukcí oxidů železa ve vysoké peci koksem za přídavku  $\text{CaCO}_3$  za vysoké teploty. Chemicky čisté železo je šedý lesklý kov, poměrně měkký, tažný a kujný. Díky svým vlastnostem se řadí mezi technicky nejvýznamnější kovy. [13]

Železo dosahuje oxidačních stavů II a III. Jednoduché stavy železnaté, jsou sice stálé, ale mají redukční schopnosti, a proto velmi často podléhají oxidaci vzdušným kyslíkem nebo jinými oxidovadly na sloučeniny železité. U komplexních částic se středovými atomy  $\text{Fe}^{\text{III}}$  je tomu naopak – tyto koordinační sloučeniny jsou většinou dosti silnými oxidovadly a redukují se ochotně na stálejší komplexní částice se středovým atomem  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Kromě uvedených nejběžnějších oxidačních stavů se mohou atomy železa stabilizovat v oxidačním stavu VI. Ještě méně typickými, až zcela výjimečnými, jsou oxidační stavy IV a V. [14]

Při atmosférickém tlaku je železo alotropní, tzn. může existovat ve dvou různých krystalických strukturách: v tělesově centrované krychlové struktuře (BCC) a stěnově centrované krychlové struktuře (FCC). Při teplotách nižších než 1184 K je stabilní forma železa s BCC strukturou a je označovaná jako  $\alpha$ -Fe. Nad touto teplotou dojde k přeměně na FCC strukturu označovanou  $\gamma$ -Fe. Tato fáze je stabilní až do teploty 1665 K. Při dalším zvýšení teploty se železo opět přemění na strukturu BCC, nazývanou  $\delta$ -Fe, která zůstává stabilní až do teploty 1809 K. Fáze  $\alpha$  a  $\delta$  jsou izomorfní<sup>1</sup>, proto je obvykle nerozlišujeme. [15]

### 1.5.1 Oxidy železa

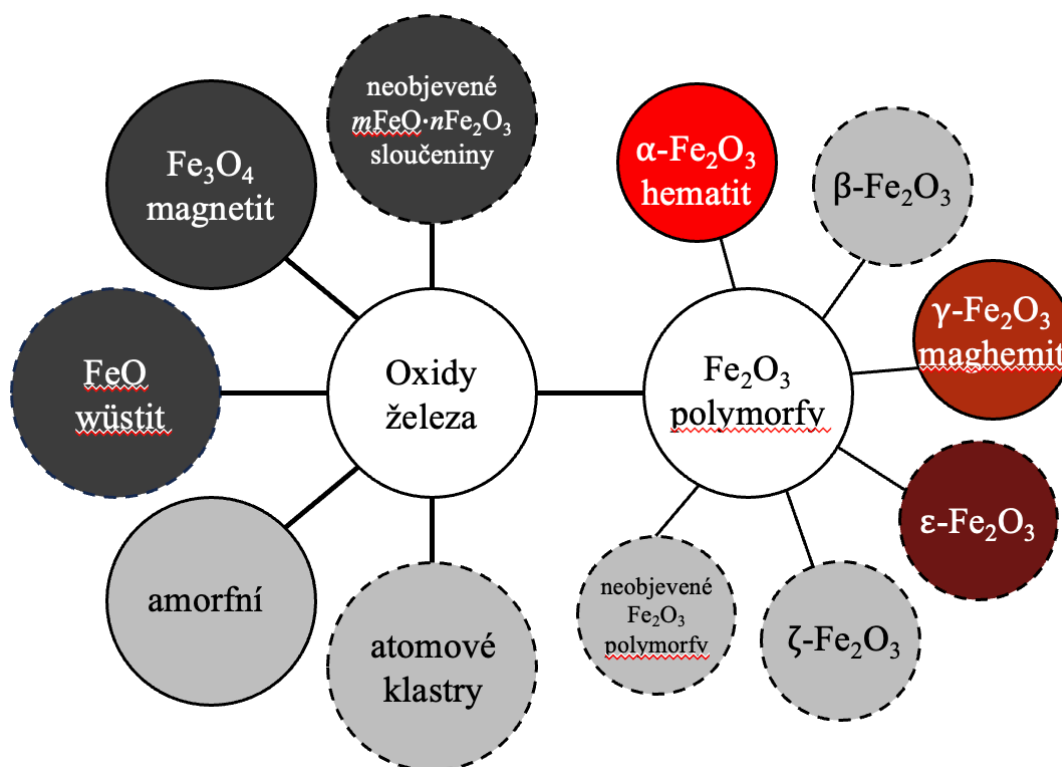
Oxidy železa jsou přirozeným produktem interakce železa s kyslíkem ve vzduchu a vodě. Hrají klíčovou roli v geologických procesech, jako je tvorba hornin, eroze a koroze. Koroze je proces rozkladu materiálů, pod vlivem chemických nebo elektrochemických reakcí s okolním prostředím. Na povrchu materiálů se v důsledku změn environmentálních proměnných, jako je teplota, parciální tlak kyslíku nebo vody, vytváří rez, která může oslabit, až zcela zničit kovové struktury. Studium koroze a

---

<sup>1</sup> Izomorfní označuje vlastnost dvou nebo více látek, které mají podobnou nebo identickou krystalickou strukturu.

mechanismů, jakými se oxidy železa podílejí na tomto procesu, má zásadní vliv pro prodloužení životnosti materiálů. Oxidy železa jsou důležitými složkami v životním prostředí, jako pigmenty, katalyzátory nebo absorbátory škodlivých látek v půdě a vodě. Význam oxidů železa tak spočívá v široké škále aplikací od geologie a geochemie, po průmysl (výroba oceli) a biomedicínu (diagnostika, terapie). [16, 17]

Na obrázku 5 je vyobrazeno schéma rozdělení oxidů železa. Níže jsou stručně popsány nejvýznamnější z nich. Mechanismy tvorby, fyzikální vlastnosti a aplikace oxidů železa jsou podrobně popsány v [17].



**Obrázek 5:** Rozdělení oxidů železa. Plné čáry představují stabilní oxidy, čerchované metastabilní. Barvy naznačují skutečné barvy vyskytujících se oxidů. Převzato a upraveno z [17].

### 1.5.1.1 FeO

Oxid železnatý (FeO), také nazývaný wüstit, má černou barvu a vyskytuje se ve formě prášku. Krystalizuje podle typu NaCl. Lze jej získat zahříváním železa v kyslíkaté atmosféře o nízkém parciálním tlaku nebo zahříváním šťavelanu železitého. Je stálý jen při vysokých teplotách, při teplotách nižších než 576 °C se rozkládá na Fe a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. [13]

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

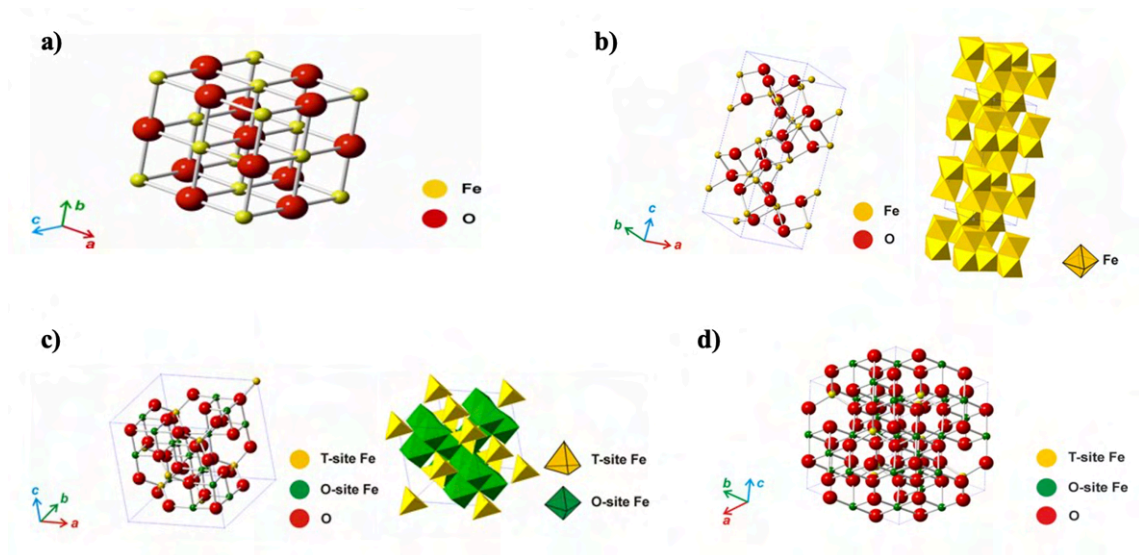
Oxid železitý existuje v několika formách, kdy nejvýznamnější jsou  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nazývaný hematit, a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nazývaný maghemit.

Pojmenování hematit (z řeckého *haimatites* = krevní) odkazuje na jasně červenou barvu, nachází se jako nerost v červených půdách. Zvětšená velikost krystalů nebo krystalových shluků způsobuje přechod barvy do fialové. Hematit krystalizuje podle typu korundu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tzn. má hexagonálně těsně uspořádanou elementární buňku (HCP – *Hexagonal Close-Packed*). HCP vrstvy jsou uspořádány kolmo na krystalografickou osu *c*, Fe<sup>3+</sup> obsazují dvě třetiny oktaedrických mezimolekulových mezer. Sousední oktaedrické mezimolekulární mezery sdílejí jednu stěnu skrz mírné zkreslení oktaedrů, což způsobuje pravidelné posunutí iontů Fe. [16]

Maghemit je dimorfní s hematitem, rovněž se vyskytuje v mnoha půdách, má červenohnědou barvu. Má krychlovou strukturu podobnou spinelu (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). V této struktuře jsou jak oktaedrická, tak tetraedrální místa obsazeny kationty Fe<sup>3+</sup>. Je izostrukturální s magnetitem, může být od něj odvozen částečnou nebo úplnou oxidací z Fe<sup>2+</sup> na Fe<sup>3+</sup>, což způsobuje migraci kationtů a vytvoření vakancí na původních kationtových místech. [13]

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

Oxid železnato-železitý (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), známý pod svým názvem magnetit, se vyskytuje ve formě černých zrn ve vyvřelých metamorfovaných a sedimentálních horninách, jemnozrný magnetit lze syntetizovat za běžných podmínek a byl také nalezen v magnetotaktických bakteriích. Magnetit má inverzní spinelovou strukturu obsahující 32 atomů kyslíku a 24 atomů železa v jednotkové buňce, z nichž 8 atomů Fe jsou koordinovány tetraedricky a 16 atomů Fe oktaedricky. Fe<sup>2+</sup> je obvykle považován za vázaný na oktaedrická místa, což vede ke vzorci:  $\text{octFe}_{\frac{3}{8}} + \text{octFe}_{\frac{2}{8}} + \text{tetFe}_{\frac{3}{8}} + \text{O}_{32}$ , odtud oxid železnato-železitý. [16]



**Obrázek 6:** Krystalické struktury oxidů železa a) FeO, b)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c)  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Převzato z [18].

## 1.6 Oxidy chromu

Oxidy chromu hrají klíčovou roli při vytváření ochranné vrstvičky na povrchu nerezavějící oceli. Mechanismus tvorby této tenké vrstvy spočívá v pasivaci povrchu oceli, kde se chromové atomy oxidují na jejich nejstabilnější stupeň a vytvářejí tak tenký film v řádu nanometrů. Díky svému kompaktnímu charakteru a chemické stabilitě je schopen efektivně bránit pronikání kyselin, solí a vlhkosti dovnitř materiálu a tím chránit materiál před korozi. [19]

Chrom s kyslíkem tvoří oxid chromitý (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), chromičitý (CrO<sub>2</sub>) a chromový (CrO<sub>3</sub>). Oxid chromitý vzniká rozkladem oxidu chromového nebo jej lze připravit redukcí alkalických chromanů uhlíkem nebo sírou. Je to zelený, ve vodě rozpustný prášek, používá se jako pigment pro výrobu barev a nátěrových hmot. Oxid chromičitý se vyskytuje ve formě hnědočerných krystalků, je antiferromagnetický a používá se k výrobě magnetických záznamových pásků. Oxid chromový má červenou až hnědou barvu, má velice silné oxidační schopnosti, je hygroskopický a pro organismy vysoce toxický. Získává se z koncentrovaných roztoků rozpustných chromanů a dichromanů s kyselinou sírovou. Využívá se především k pochromování předmětů, které spočívá ve vytvoření tenké vrstvy chromu na povrchu předmětů a ten je inertní proti působení koroze. [20]

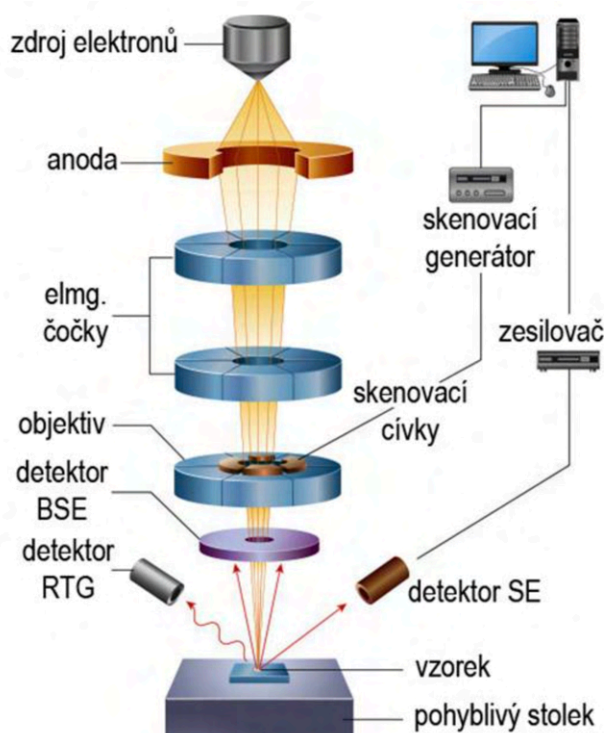
## 1.7 Metody měření a charakterizace vzorků

### 1.7.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Mikroskopie je základním nástrojem pro studium struktury materiálů v malých měřítkách. Elektronová mikroskopie vyniká svou schopností zobrazit objekty s velmi vysokým rozlišením díky použití paprsku elektronů místo viditelného světla. Tento paprsek snižuje difrakční limit a umožňuje pozorování struktur na nanometrické až subnanometrické úrovni. Elektronové mikroskopy nám poskytují informace o povrchové i vnitřní struktuře, ale i chemickém složení vzorku. [21]

Na obrázku 7 je znázorněna struktura skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), která se skládá z několika hlavních částí: zdroj elektronů, urychlovací a fokusační systém, komora pro umístění vzorku a detektory. Vnitřní prostor mikroskopu, kde se elektrony pohybují, musí být udržován vakuovaný z důvodu minimalizace srážek elektronů s molekulami vzduchu (elektrony musí být udržovány v dostatečné rychlosti). Dalším důvodem přítomnosti vakua je prevence kontaminace vzorku a také minimalizace rizika elektrického výboje mezi katodou a anodou elektronové trysky. [21]

Zdroj elektronů v SEM se nazývá elektronová tryska nebo elektronové dělo. Elektrony jsou emitovány z katody, která je obvykle tvořena wolframovým vláknem ve tvaru písmene V nebo katoda LaB<sub>6</sub>. Emise elektronů může probíhat různými způsoby: sekundární emise, termoemise nebo autoemise, tyto elektrony jsou poté napětím urychlovány směrem k anodě. K fokusaci elektronových svazků slouží elektromagnetické čočky (solenoidy), které vytvářejí homogenní magnetické pole. Cívky pak umožňují rychlé přebíhání elektronového paprsku po povrchu vzorku, což umožňuje skenování řádek po řádku. Vzorek se umísťuje dovnitř komory na pohyblivý stolek. Poslední částí soustavy jsou detektory a jejich propojení s počítačem, kterým je mikroskop ovládán a kde se zobrazuje obraz vzorku. [21]

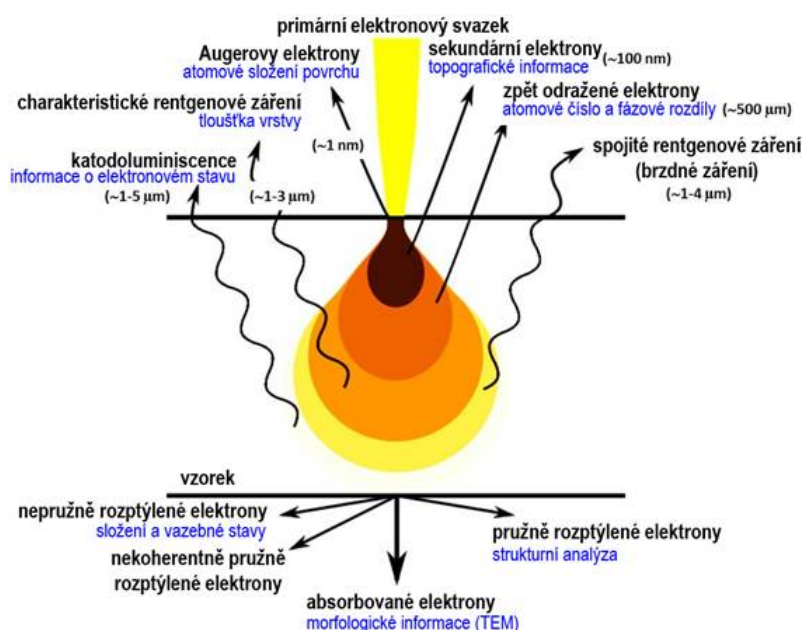


**Obrázek 7:** Schéma skenovacího elektronového mikroskopu. Převzato z [22].

Skenovací elektronový mikroskop obvykle obsahuje více detektorů, kdy nám každý poskytuje jiné informace o zkoumaném vzorku. Po dopadu elektronů na vzorek dochází k různým interakcím, které vedou k různým signálům, které lze detekovat. Rozepsány jsou na obrázku 8. Nastavitelné urychlovací napětí (do 30 keV), určuje energii svazku primárních elektronů, které definují oblast vzorku, na kterou dopadají. S nižším urychlovacím napětím je tato oblast mělčí (menší v hloubce, větší v šířce), zvětšení šířky této oblasti má za následek snížení rozlišovací schopnosti mikroskopu. Hloubku průniku navíc ovlivňuje i složení vzorku. Dopadne-li primární elektron na povrch vzorku, může dojít k pružným i nepružným srážkám s atomy vzorku, tzn. že elektrony mohou interagovat s dalšími elektrony ve vzorku nebo s jádry atomů vzorku. Tím dochází ke generaci dalších signálů, jako jsou sekundární elektrony (SE), Augerovy elektrony (AE) nebo rentgenové záření (RTG). [23]

Pokud elektron narazí na elektron atomu vzorku, může mu předat část své energie a elektron atomu vzorku se pak může buď excitovat (přesunout se na vyšší energetickou hladinu) nebo může být z atomu uvolněn. Pokud je uvolněn, hovoříme o sekundárních elektronech, které jsou detekovány pomocí SE detektoru. Tyto elektrony mají nízkou energii (2 až 50 eV) a pocházejí pouze z povrchových vrstev vzorku v řádu jednotek nanometrů. Tímto způsobem je získán topografický obraz. Pružným rozptylem jsou

vytvořeny zpětně odražené elektrony (BSE – *Back Scattered Electrons*). Jedná se v podstatě o primární elektrony odražené od atomů vzorku. Mají vysokou energii (od 50 eV až po energii primárního svazku) a mohou pronikat do hloubky vzorku až desítky nanometrů. BSE detektory poskytují informace o topografii i určení hranic různých fází. Informace o chemickém složení můžeme dosáhnout pomocí rentgenové spektroskopie (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*), někdy také EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). K emisi charakteristického rentgenového záření dochází při přechodu elektronu z vyšší energetické hladiny na nižší. EDS detektor je schopen poskytnout kvalitativní i kvantitativní analýzu. [21]



**Obrázek 8:** Interakce elektronů se vzorkem. Převzato z [23].

### 1.7.2 Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů

Mössbauerova spektroskopie (MS) je analytická metoda určena ke studiu pevných látek, poskytuje informace o struktuře, valenčním stavu a magnetických vlastnostech látky. Svůj název nese podle objevitele jevu, na kterém je založena, německého fyzika Rudolfa Ludviga Mössbauera, který jev objevil roku 1957 a roku 1961 mu za něj byla udělena Nobelova cena. Jedná se o jev bezdrazové rezonanční emise a absorpce fotonů  $\gamma$ -záření atomovými jádry. K bližšímu popisu Mössbauerova jevu je třeba vysvětlit interakci elektromagnetického záření s látkou. Při interakci fotonu s látkou musí vždy platit zákon zachování energie (ZZE) a zákon zachování hybnosti (ZZH), to znamená,



dojde-li k absorpci nebo emisi fotonu atomem, musí jeho jádro získat stejnou hybnost, jakou měl foton. S hybností získává jádro také určitou kinetickou energii. Při vysvětlení podstaty Mössbauerova jevu se analyzuje absorpce nebo emise fotonu  $\gamma$ -záření krystalem. Zpětné rázy, ke kterým dochází při absorpci nebo emisi fotonu musí odpovídat možným kmitům mříže, avšak jsou povoleny jen určité kmity mříže (určité energie kmitů). Aby byl splněn ZZH, musí zpětný ráz převzít krystal jako celek. Energie zpětného rázu pak odpovídá kinetické energii krystalu. Protože hmotnost celého krystalu je mnohonásobně větší, než je hmotnost jednoho atomu, energie zpětného rázu konverguje k nule. Výsledkem toho je, že energie absorbovaného/emitovaného fotonu je rovna energii přechodu mezi základním a excitovaným stavem jádra a můžeme pozorovat rezonanční absorpci fotonů  $\gamma$ -záření. Jádro je schopno absorbovat foton záření gama v případě, že jeho energie odpovídá některému z jaderných přechodů. Energie těchto přechodů se pohybuje v oblasti desítek keV. Takové záření je možné generovat pomocí synchrotronu nebo vzniká při radioaktivním rozpadu určitého izotopu. V případě analýzy  $^{57}\text{Fe}$  se jako zdroj fotonů využívá radioaktivní  $^{57}\text{Co}$ , který v 91 % generuje fotony o vhodné energii 14,41 keV. [24]

Protože jsou jádra atomů v pevných látkách vázány k sobě, dochází mezi nimi k elektromagnetickým interakcím. Označují se jako hyperjemné interakce. Mohou způsobit změny v absorpční energii jádra, což může vést k posunu absorpčního píku nebo dokonce k rozštěpení energetických hladin jádra, což se projeví jako více absorpčních píků ve spektru (obrázek 9). Rozlišujeme tři základní hyperjemné interakce, které jsou charakterizovány hyperjemnými parametry: monopolní interakce – izomerní posun, kvadrupólová interakce – elektrické kvadrupólové štěpení a magnetická dipólová interakce – magnetické hyperjemné štěpení. [25]

### **Izomerní posun (*IS*)**

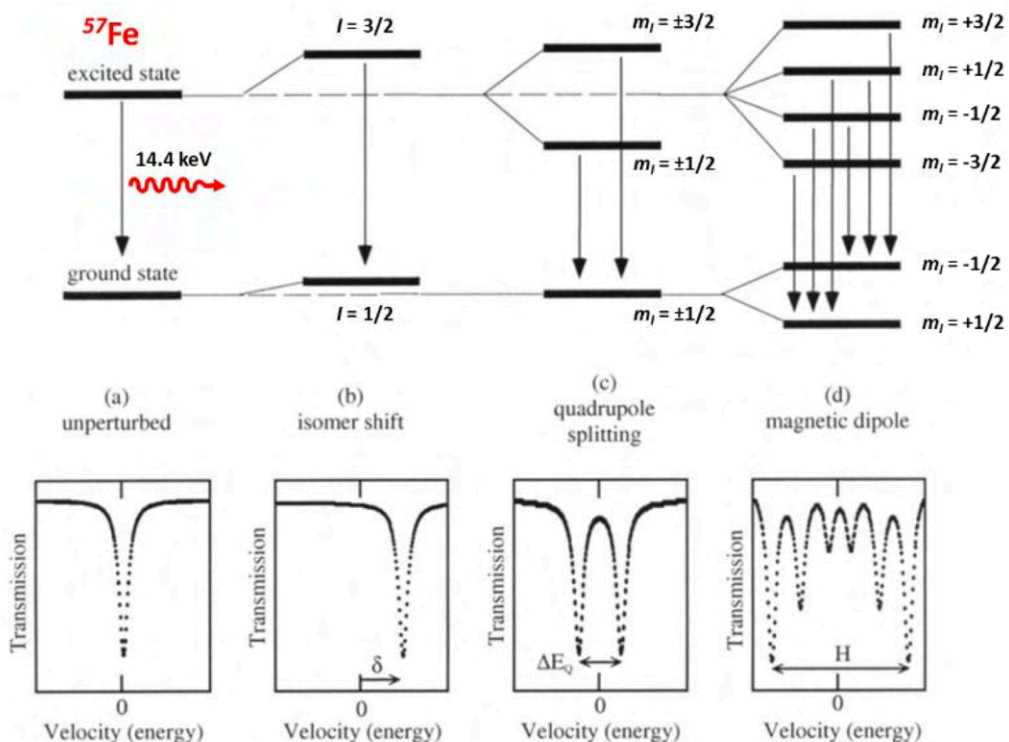
Je způsoben Coulombovskými účinky okolí jádra atomu. Popisuje elektrostatickou interakci jádra s *s*-elektrony, které se zpravidla účastní vazeb. Když se elektron vazby zúčastní, dochází k hybridizaci a změně pravděpodobnosti výskytu v místě jádra. Projevuje se jako posun první excitované energetické hladiny a ve spektru pozorujeme posun čáry od nulové rychlosti k rychlosti odpovídající použité dopplerovské rychlosti, která vyrovnává energetický rozdíl mezi  $\gamma$  fotony emitovanými zdrojem a absorbovanými vzorkem. [25]

## Kvadrupólové štěpení ( $QS$ )

Je způsobeno nehomogenitou elektrického pole okolí jádra atomu. S využitím kvantové mechaniky lze jádra popsat kvadrupólovým momentem. Při sféricky symetrickém rozložení nábojů v jádře je roven nule. Je-li nenulový, dochází k interakci kvadrupólového momentu jádra s gradientem okolního elektrického pole. Projevem je rozštěpení první energetické hladiny na dvě nové a lze tak pozorovat dva píky. [25]

## Magnetické štěpení ( $B$ )

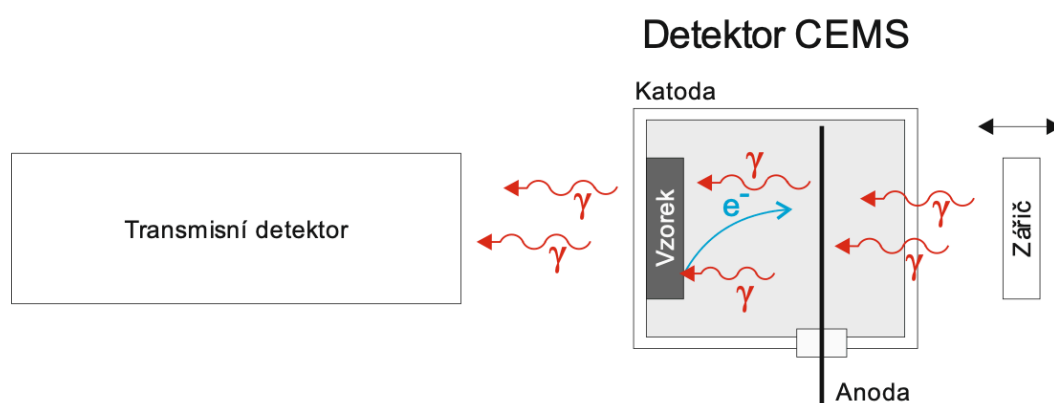
K magnetickému štěpení dochází v případě, že je jádro s magnetickým momentem vystaveno působení stacionárního magnetického pole. Uplatňuje se Zeemanův jev, který popisuje rozštěpení energetické hladiny základního a excitovaného stavu. Daný stav se může rozštěpit do  $2I + 1$  nedegenerovaných hladin, kde  $I$  je spin stavu. Přejchod může probíhat mezi těmi hladinami, které splňují pravidlo, že rozdíl jejich magnetických kvantových čísel je 0 nebo  $\pm 1$ . Projevuje se jako rozštěpení základní energetické hladiny na dvě nové a první energetické hladiny na čtyři nové. Ve spektru tak pozorujeme šest píků. [25]



**Obrázek 9:** Interakce jádra s okolím a jejich vliv na spektrum. Převzato z [26].

Existuje několik konfigurací MS. V této práci byla používána Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů (CEMS – *Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*), která detekuje vyražené elektrony fotonem  $\gamma$ . Tento typ spektrometru je vhodný pro zkoumání tenkých vrstev a takových vzorků, které nejsou transparentní pro  $\gamma$ -záření, přičemž velikost vzorku je omezena velikostí detektoru. Vzorek je umístěn uvnitř těla průtokového plynového detektoru, kde celé tělo detektoru spolu se vzorkem funguje jako katoda. V těsné blízkosti je umístěna anoda. Když na atom vzorku dopadne foton  $\gamma$ -záření, dojde k emisi elektronu z elektronového obalu, který má dostatečnou energii k ionizaci plynu uvnitř detektoru. Tyto elektrony jsou pak přitahovány k anodě a výstupem detektoru je proudový impuls. Principiální náčrt nejběžněji používaného CEMS spektrometru je vyobrazen na obrázku 10. Výhodou CEMS je schopnost zachytit Mössbauerovo spektrum povrchu vzorku, protože konverzní elektrony mohou unikat z maximální hloubky 300 nm. [24, 27]

Protože jsou zaznamenávány emitované elektrony, bude spektrum získané touto metodou opačné vůči spektru z transmisní MS, které je nejběžnější konfigurací. [1]



**Obrázek 10:** Principiální schéma nejběžnějšího Mössbauerova spektrometru konverzních elektronů. Převzato z [27].

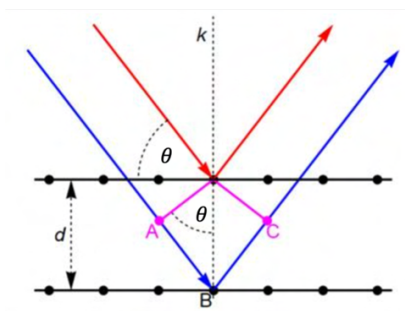
### 1.7.3 Rentgenová prášková difrakce

Rentgenová prášková difrakce (XRD – *X-Ray Diffraction*) je rychlá nedestruktivní metoda určena k analýze krystalických látek. Využívá se k identifikaci krystalické struktury, ke studiu fází a chemického složení látek. Jak název napovídá, tato metoda využívá RTG záření. RTG záření má totiž vlnovou délku srovnatelnou s meziatomárními vzdálenostmi v krystalech, a proto zde může docházet k difrakci. Je-li splněn Braggův

zákon difrakce, je možná konstruktivní interference paprsků a díky tomu můžeme určit mezirovinné vzdálenosti atomů ve studovaném vzorku. Braggův zákon je definován jako

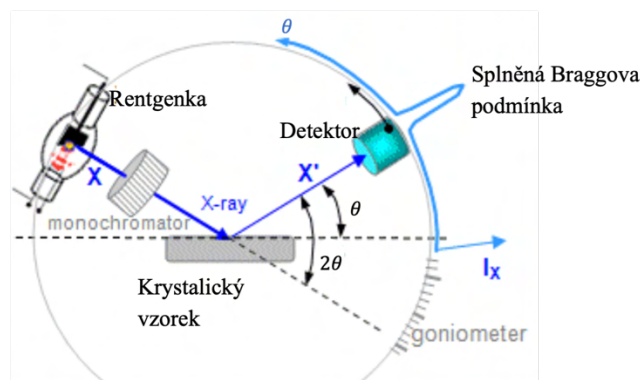
$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta, \quad (1)$$

kde  $n$  je celé číslo a udává řád difrakce,  $\lambda$  je vlnová délka (použité rentgenky),  $\theta$  je úhel dopadu RTG záření, který měříme, a  $d$  je vzdálenost krystalových rovin, kterou chceme zjistit. Graficky je znázorněn na obrázku 11. [28, 29]



**Obrázek 11:** Braggův zákon znázorněn graficky. Vzájemný posun zobrazených vln je dán součtem délek úseček AB a AC a platí  $|AB| = |BC| = d \cdot \sin \theta$ . Převzato a upraveno z [30].

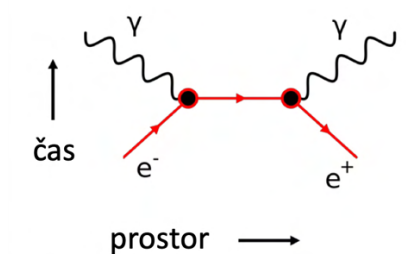
Rentgenový difraktometr je složen ze tří hlavních částí: zdroj rentgenového záření – nejčastěji je využívána rentgenka s anodou z Cu, Co nebo Mo, držák se vzorkem a detektor. Schéma takového difraktometru je vyobrazeno na obrázku 12. Výsledkem měření je difrakční záznam neboli difraktogram. Poloha difrakcí je dána velikostí, tvarem a prostorovým uspořádáním elementární buňky, intenzita difrakcí souvisí s interakcí fotonů s elektronovou konfigurací elementární buňky a tvary píků jsou dány vlastností materiálu. Pro určení konkrétní struktury ve vzorku se provádí srovnání difrakčních záznamů s existujícími databázemi. Tyto databáze však mají svá omezení, a ne vždy se proto podaří strukturu přiřadit. [28]



**Obrázek 12:** Schéma difraktometru. Převzato a upraveno z [31].

### 1.7.4 Pozitronová anihilace

Pozitron je antičástice elektronu. Teoreticky byl předpovězen P. A. M. Diracem v roce 1928 a následně experimentálně potvrzený C. D. Andersonem v roce 1932. Když se pozitron setká s elektronem v pevné látce, dochází k jejich anihilaci, při níž se většinou emitují dva fotony do opačných směrů, viz obrázek 13. Tyto fotony poskytují informace o hustotě elektronů a o jejich stavech na místě anihilace a poskytují důležité poznatky o vlastnostech pevné látky. Nejdůležitějšími měřitelnými veličinami, které souvisejí s anihilací pozitronu jsou: doba života pozitronu, dopplerovský posun energie anihilačních fotonů a odchylka anihilačních fotonů od anti-kolinearity. [32]



**Obrázek 13:** Feynmanův diagram anihilace páru elektron-pozitron. Převzato a upraveno z [32].

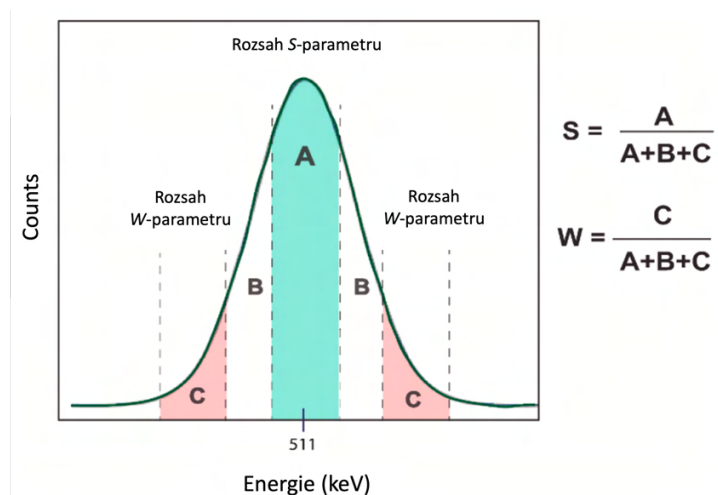
Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS) je moderní pokročilá technika, která umožňuje získat jedinečné informace o defektech v krystalických strukturách. Pozitrony vykazují vysokou citlivost vůči defektům v krystalové mřížce, jako jsou vakance, dislokace, nebo rozhraní mezi různými fázemi materiálu. Tyto defekty vytvářejí oblasti s odlišnou hustotou kladného náboje, což umožňuje zachytit pozitrony do jejich potenciálových jam. [32]

Když pozitron vstoupí do prostředí, termalizuje se, což znamená, že ztrácí svou kinetickou energii během několika pikosekund a existuje v periodicky Blochově stavu. Kvůli odpudivé síle vyvíjené kladnými jádry, pozitron obsazuje prostory s defekty v mřížce, které poskytují minimální potenciál a pozitrony se zde mohou zachytit, vytvořit vázaný stav a stát se silně lokalizovanými, až dokud neanihilují. Kvůli silné lokalizaci vlnové funkce se pozitrony uvnitř pasti více překrývají s elektrony ve valenční vrstvě než s jádrovými elektrony, v důsledku čehož je Dopplerův posun jejich anihilačních fotonů menší. To znamená, že spektrální čára pozitronové anihilace bude mít ostřejší a vyšší vrchol energie při 511 keV. Pokud se pozitrony anihilují ve vadách nebo otevřených

objemových defektech, jejich interakce s okolními elektrony je menší, což vede k delšímu času před jejich anihilací ve srovnání s pozitrony, které se anihilují v mřížce bez vad. [33]

Měření doby života pozitronů vychází z detekce času mezi emisí pozitronu radioaktivním zářičem  $^{22}\text{Na}$  a jeho následnou anihilací. Tato metoda slouží k identifikaci různých typů defektů v pevných látkách na atomární úrovni a také k určení jejich množství. Dopplerovo rozšíření se zase opírá o souběžné (koincidenční) měření energie obou anihilačních fotonů, což umožňuje charakterizovat chemické prostředí defektů v daném místě. Měření anihilace pozitronů na svazku s laditelnou energií využívá proměnlivé hloubky pronikání pozitronů v závislosti na jejich energii. Tímto způsobem je možné získat hloubkový profil defektů v různých typech pevných látek a tenkých vrstvách. [32]

V diplomové práci je použita metoda měření dopplerovského rozšíření (DBS – *Doppler Broadening Spectroscopy*), avšak bez koincidence, tzn. zaznamenává se pouze jeden z fotonů. DBS využívá detektor s vysokým energetickým rozlišením (HPGe detektor) k měření energie anihilačních fotonů a záznamu spektra vrcholu 511 keV. Tvar anihilační čáry (píku) je pak charakterizován pomocí tzv. parametrů vad:  $S$  a  $W$ , které znázorňuje obrázek 14.  $S$  značí tvar vrcholu a odráží podíl anihilace pozitronů s nízkou hybností valenčních elektronů.  $W$  značí křídlo vrcholu a odráží podíl anihilace pozitronů s jadrovými elektrony. Vzhledem k tomu, že zachycení pozitronů v defektech vede k vysoké pravděpodobnosti anihilace s valenčními elektrony, nárůst  $S$  je jednoznačným ukazatelem nárůstu obsahu vad v mřížce. Měřená experimentální data se pak vynášejí do  $S$ - $W$  grafu. [33]



**Obrázek 14:**  $S$  a  $W$  parametry z dopplerovského rozšíření anihilačního píku. Převzato a upraveno z [33].

## 2 Experimentální část

### 2.1 Výchozí ocelové dílce

Ocelové dílce o rozměrech  $25 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$  z práškové oceli CL20ES byly vyrobeny metodou selektivního laserového tavení. Pro výrobu metodou SLM byl použit systém Concept Laser M2-cusing (GE Additive). Pro tavení materiálu byl použit Yb:YAG vláknový optický laser s diodovým čerpadlem pracujícím na vlnové délce 1070 nm a výkonem 200 W. Po vytištění byly povrchy ocelových dílců žíhány a opískovány korundovým práškem, což vedlo k odstranění původních částic prášku na povrchu. Blíže jsou ocelové dílce popsány v kapitole 1.4 a v [12].

Pro diplomovou práci nebyly používány vzorky ihned po jejich vytisknutí, ale vzorky, které byly uloženy po dobu jednoho a půl až dvou let na otevřeném vzduchu, což mohlo vést k jejich stárnutí a samovolné oxidaci.

Před žíháním byly vzorky očištěny ultrazvukem pomocí ultrazvukové lázně Sonorex Digitex DT 255 (BANDELIN), v ethanolu (Penta s.r.o.), po dobu 20 minut.

### 2.2 Žíhání ocelových dílců v oxidační atmosféře

Žíhání v oxidační atmosféře probíhalo v laboratorní peci LE05/11 (LAC). Náběh na požadovanou teplotu byl nastaven na 1 hodinu, konečná teplota  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Žíhání probíhalo po různě dlouhé časy, poté byl vzorek nechán uvnitř pece samovolně vychladnout. Vzorky byly žíhány po následující časy:

- 0 hodin (vzorek byl umístěn v peci po dobu náběhu na konečnou teplotu, pak hned teplota samovolně klesala)
- 0.5 hodiny
- 1 hodina
- 2 hodiny
- 16 hodin

### 2.3 Žíhání ocelových dílců v argonové atmosféře

Pro žíhání v argonové atmosféře byla používána horizontální trubková pec s křemennou reakční komorou (Nabertherm), vakuovou vývěvou Pfeiffer Vacuum Duo Line mod. Duo 3 M (Pfeiffer Vacuum), tlakoměrem 18-013-989 (IMI Norgren) a připojenou tlakovou láhví s argonem (SIAD). Vzorky byly vloženy na okraj křemenné trubice a ta byla poté pomocí svorek upevněna tak, že po zasunutí konec trubice dosahoval

přibližně do poloviny pece. Reakční komora byla několikrát vakuována na hodnotu -1 bar, poté byla otevřena tlaková láhev s argonem a nastaven přetlak. Pro jeden experiment byl povolen ventil na druhé straně pece, aby byl umožněn průtok inertního plynu. Teplota na peci byla nastavena na 550 °C, avšak pomocí termočlánku bylo změřeno, že reálná teplota v místě, kde byly uloženy vzorky, dosahovala asi o 70 °C méně, tedy 470 °C. Proto byla poté teplota na peci nastavena na 620 °C, aby byla teplota žíhání stejná, jako v peci LAC. Náběh na požadovanou teplotu byl zde nastaven na 30 minut, při konečné teplotě 620 °C byl náběh 1 hodina. Po 16 hodinách byly vzorky opět ponechány samovolně vychladnout.

Diplomová práce zahrnuje srovnání efektu žíhání vzorků v oxidační a argonové atmosféře. Trubková pec tedy byla rovněž použita pro žíhání s oxidační atmosférou (vzduchem). Tento postup byl realizován tak, že tlaková láhev s argonem byla odpojena a trubice byla ponechána volně, čímž byl umožněn přístup vzduchu do prostoru pece.

Časy a podmínky žíhání v trubkové peci byly následující (jsou zohledněny reálné teploty):

- 470 °C, 16 hodin, Ar bez průtoku (1 atm)
- 470 °C, 16 hodin, Ar s průtokem (1 atm)
- 470 °C, 16 hodin, na vzduchu
- 550 °C, 16 hodin, Ar bez průtoku (0 atm)
- 550 °C, 16 hodin, na vzduchu

## **2.4 Charakterizační metody**

### **2.4.1 Elektronová mikroskopie**

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu VEGA3 LMU (TESCAN) s katodou LaB<sub>6</sub> byla studována morfologie vzorků. Při měření bylo využito detektoru SE Everhart-Thornley type (TESCAN). Prvkové složení bylo studováno metodou EDS, detektorem RTG záření XFlash silicon drift detector 410-M (Bruker Nano GmbH). EDS analýza byla vyhodnocena pomocí softwaru ESPRIT 1.9.

### **2.4.2 Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů**

Pro měření CEMS byl využit Mössbauerův spektrometr se zdrojem <sup>57</sup>Co(Rh), softwarem MS96 Mössbauer spectrometer [34] a vzduchovým scintilačním detektorem konverzních elektronů [35]. Měření probíhalo při pokojové teplotě, hloubka průniku



činila přibližně 0.3  $\mu\text{m}$  (kapitola 1.7.2), což znamená, že byly měřeny pouze povrchové vrstvy. Zpracování dat bylo vyhodnoceno pomocí softwaru MossWinn 4.0 [36].

### **2.4.3 Rentgenová difrakce**

Měření XRD probíhalo na difraktometru typu Bruker Advance D8 (Bruker) využívající Braggovu–Brentanovu geometrii s kobaltovou anodou. Vyhodnocení difrakčních záznamů bylo provedeno pomocí softwaru MAUD [37] a softwaru Origin. K přiřazení struktur byla využita databáze Crystallography Open Database [38].

### **2.4.4 Pozitronová anihilační spektroskopie**

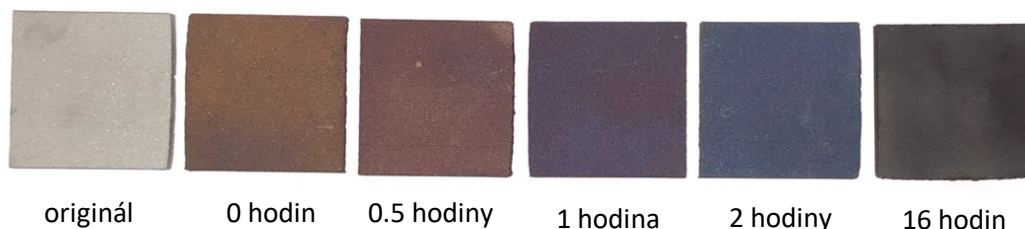
Pro měření elektron-pozitronové anihilace byl použit  $\gamma$  spektrometr na bázi mnohokanálového amplitudového analyzátoru Lynx (Canberra) s polovodičovým HPGe detektorem a softwarem Genie 2000. Jako zdroj pozitronů byl využit zářič  $^{22}\text{Na}$  o aktivitě 100 MBq.

## 3 Výsledky a diskuze

### 3.1 Žihání v oxidační atmosféře

Počáteční fází naší experimentální práce bylo žihání vzorků v oxidační atmosféře v peci LAC specifikované v kapitole 2.2. Na rozdíl od studie [1], kdy se autorka zaměřovala na dlouhé časy žihání, jsme se tentokrát soustředili na krátké časy, kdy byl vzorek vystaven žihání pouze v dobu náběhu na konečnou teplotu 550 °C, dále po dobu 30 minut, 1 hodiny, 2 hodin, až po konečných 16 hodin. Po dokončení žihání byly vzorky pozorovatelně odlišně zbarvené, jak je možné vidět na obrázku 15, přecházejíc od rezavé přes hnědou, fialovou, modrou až po tmavě šedou barvu. Toto zbarvení interpretujeme jako důsledek přítomnosti oxidů železa nebo směsných oxidů železa s dalšími legujícími prvky oceli, které se vytvářejí v povrchových, velmi tenkých (řádově několik nm) vrstvách. Samotná tloušťka vrstvy pak také může ovlivnit zbarvení dle toho, jak odráží světlo.

Na základě výsledků charakterizačních metod CEMS a EDS, které jsou diskutovány níže v kapitolách 3.1.1 a 3.1.2, lze konstatovat, že změna barvy je spojena s přítomností chromu v povrchové vrstvě, tzn. změna barvy koresponduje s procesem difuze chromu, která vede ke zvýšení jeho koncentrace na povrchu. Po 0 a 0.5 hodině žihání dochází k vytvoření  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , proto je patrné rezavé až hnědé zbarvení, a dále se od 1 hodiny dle EDS zvyšuje obsah chromu, v CEMS dochází k objevení  $\text{Fe}^{3+}$  fáze, která je přiřazena směsnému oxidu Fe–Cr, rovněž dochází ke strukturní transformaci z fáze FCC-Fe a na BCC-Fe a barva přechází do fialovo-modré. Změna barvy je tak pravděpodobně důsledkem komplexních procesů, jako je difuze chromu a transformace struktury materiálu.



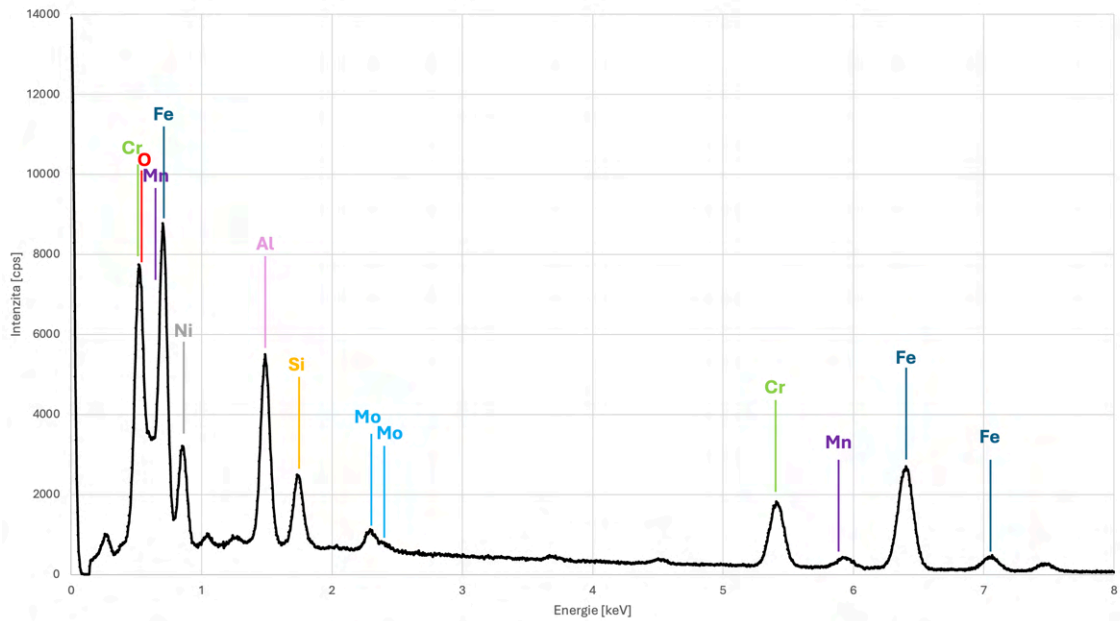
**Obrázek 15:** Zbarvení vzorků po žihání po různých dlouhých časech.

### 3.1.1 Studium pomocí skenovací elektronové mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie

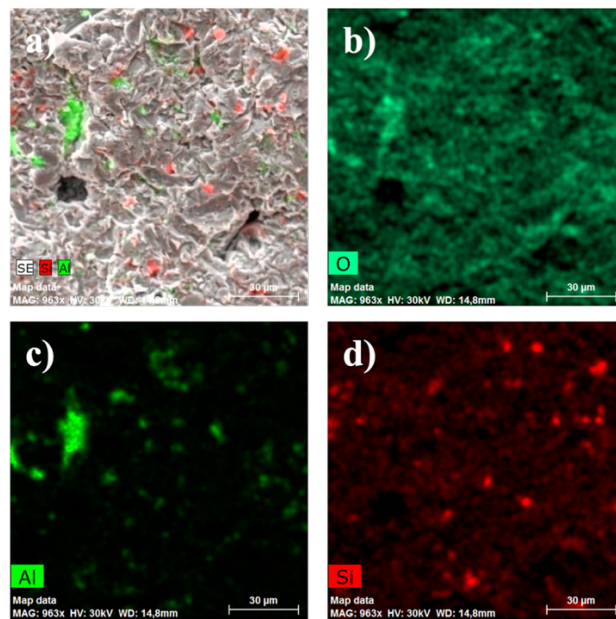
Prvním krokem v analýze povrchu ocelových dílců bylo zkoumání struktury povrchové vrstvy. Pro tento účel byl využit skenovací elektronový mikroskop specifikovaný v kapitole 2.4.3. Za využití metody EDS jsme také mohli identifikovat prvkové složení vzorku. Software ESPRIT zpracovává signály zachycené detektorem EDS a generuje rentgenové spektrum obsahující charakteristické energie rentgenového záření pro jednotlivé prvky ve zkoumaném materiálu. Na základě této analýzy program identifikuje prvky přítomné ve vzorku a kvantifikuje jejich relativní množství na základě intenzity jejich charakteristických energií ve spektru. Výsledky této analýzy jsou vizualizovány pomocí grafů, tabulek nebo map vzorku.

Vykreslené spektrum, představené na obrázku 16, kromě legujících prvků výrazně ukázalo přítomnost křemíku a hliníku. Tento výsledek vyvolal další zkoumání, které se zaměřilo na charakterizaci těchto prvků. Pro tyto účely byl použit tzv. mapping, což je technika, která umožňuje vizualizovat prostorovou distribuci chemických prvků na povrchu vzorku. Z mappingové analýzy vyobrazené na obrázku 17, je patrné, že se jedná o poměrně velké a dobře rozeznatelné částice obsahující hliník a křemík náhodně přítomné ve vzorku. Nejpravděpodobněji je přítomnost hliníku a křemíku způsobena v důsledku použití přírodního korundového prášku při pískování. Toto tvrzení podporuje také analýza na přítomnost kyslíku.

Program ESPRIT umožňuje selektivně vybrat jednotlivé prvky pro kvantitativní analýzu. Pro náš výzkum nebyla přítomnost křemíku a hliníku významná, a proto jsme se rozhodli zaměřit se pouze na legující prvky, které jsou zastoupeny minimálně 1 % (dle tabulky 1).



**Obrázek 16:** EDS spektrum. Zde se konkrétně jedná o spektrum naměřené u originálního vzorku. Kvalitativní prvkové složení EDS analýzy bylo u všech měřených vzorků stejné. Kvantitativní analýzu vyobrazují grafy níže.

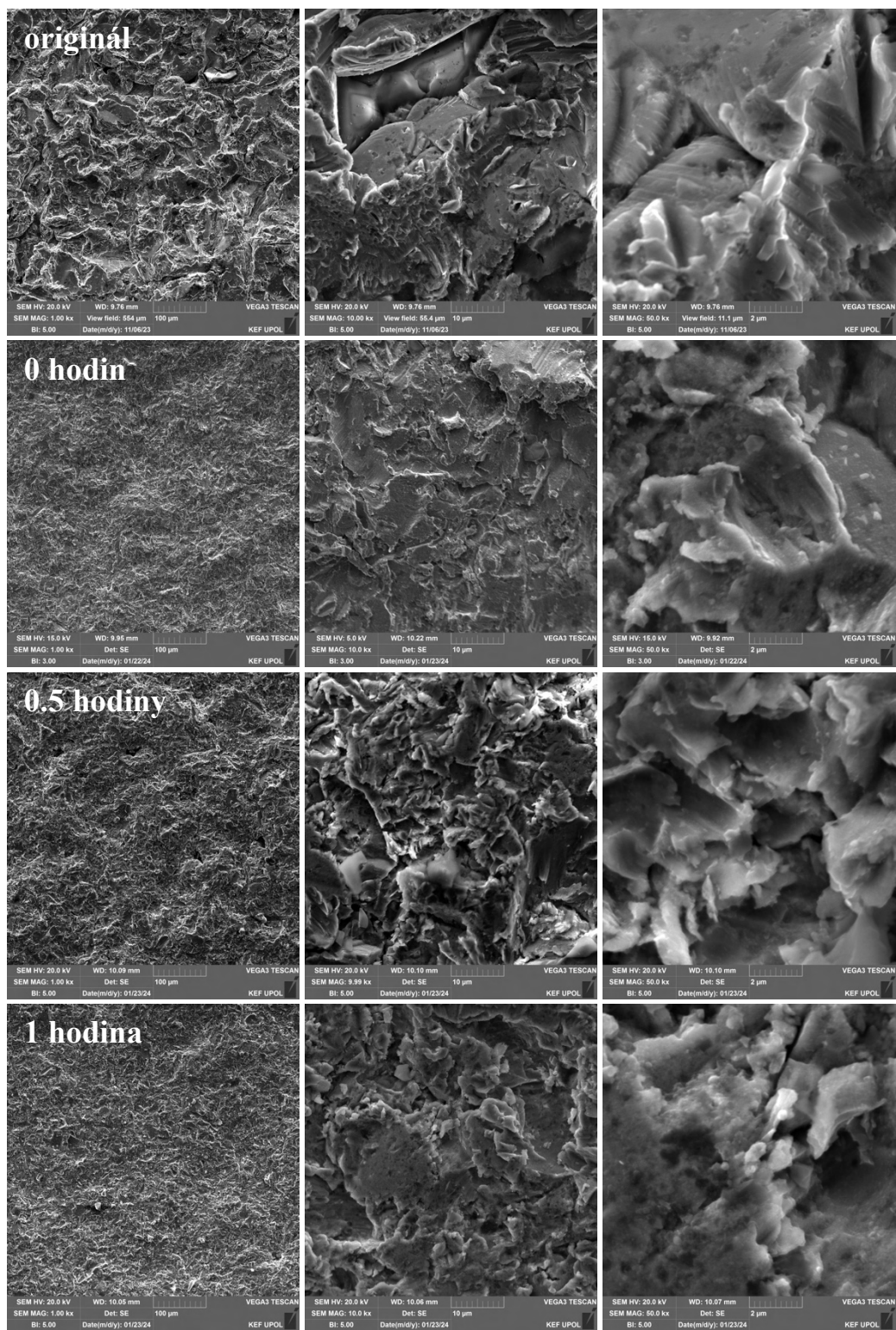


**Obrázek 17:** EDS analýza a) výskyt hliníku a křemíku, b) výskyt kyslíku, kdy největší obsah ukazuje na místa, kde se vyskytuje také hliník, a patrně se tak bude jednat o korund  $Al_2O_3$ , c) výskyt hliníku, d) výskyt křemíku.

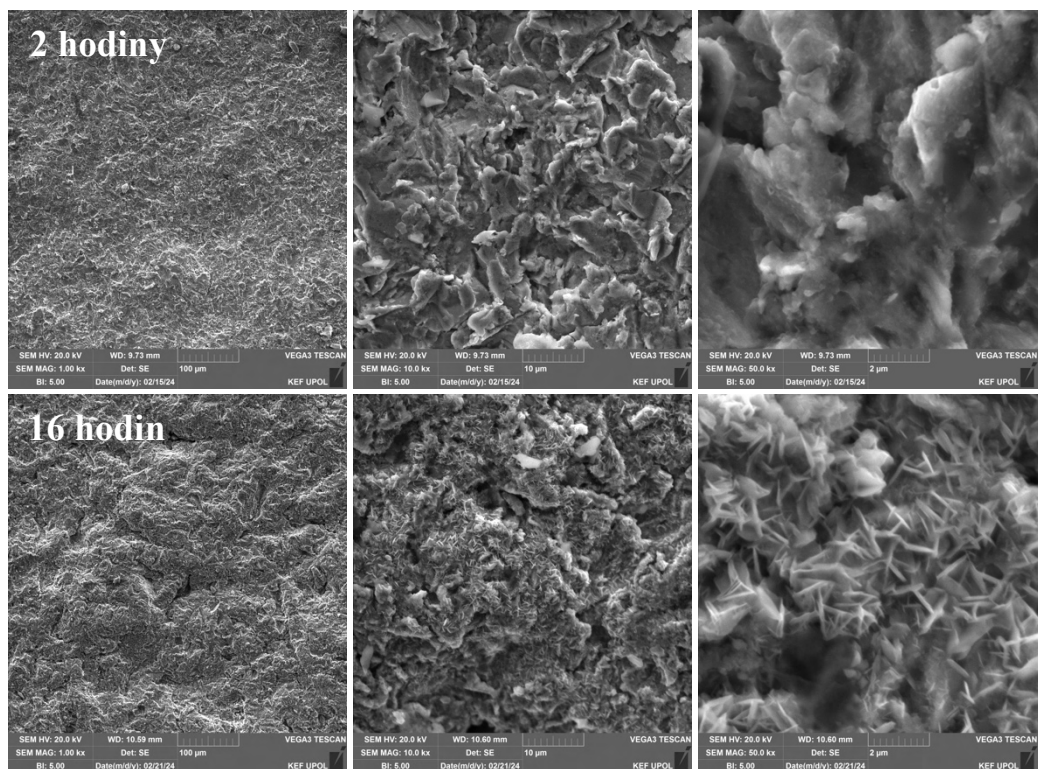
Na následujících obrázcích 18 a 19 jsou prezentovány série snímků získané pomocí SEM při zvětšeních 1 000×, 10 000× a 50 000×. Na snímcích originálního vzorku lze pozorovat větší drsnost povrchu ve srovnání se vzorky po procesu žíhání. Tato odlišnost je nejvíce zřetelná při nejmenším zvětšení. Tento vývoj naznačuje, že proces žíhání způsobuje vyhlazení povrchu (zmenšení drsnosti). Analyzujeme-li časy žíhání od 0 do 2 hodin, není patrná žádná morfologická změna. Změna je patrná až po 16 hodinách, kdy dochází k růstu jehličkovitých krystalků o délce 1 až 2  $\mu\text{m}$  a tloušťce asi 100 nm, orientovaných vertikálně k povrchu vzorku. Tento objev je v souladu s pozorováním v [1], kde autorka popisuje, že jak teplota, tak čas žíhání ovlivňují počet a velikost krystalů, přičemž vyšší teplota a delší doba znamenají větší krystaly. V souladu s výsledky v [1] je možné tyto krystalky ztotožnit s oxidem chromu nebo směsným oxidem železa a chromu.

Pro provedení kvantitativní analýzy pomocí techniky EDS z povrchu vzorků byly vybrány prvky, které se v původním materiálu vyskytují v minimálním zastoupení 1 %, tedy Fe, Cr, Ni, Mo, Mn (tabulka 1) a O pro analýzu oxidů. Tento proces měření spočívá v analýze prvků v různých hloubkách vzorku pomocí různých urychlovacích napětí. Urychlovací napětí se koreluje s hloubkou vzorku podle Castaingova vztahu [příloha 1]. Hlavním cílem těchto měření bylo zkoumání difuze legujících prvků na povrch materiálu. Tématem oxidace a povrchové difuze ve slitinách Fe-Cr se zabývali také v článku [39].

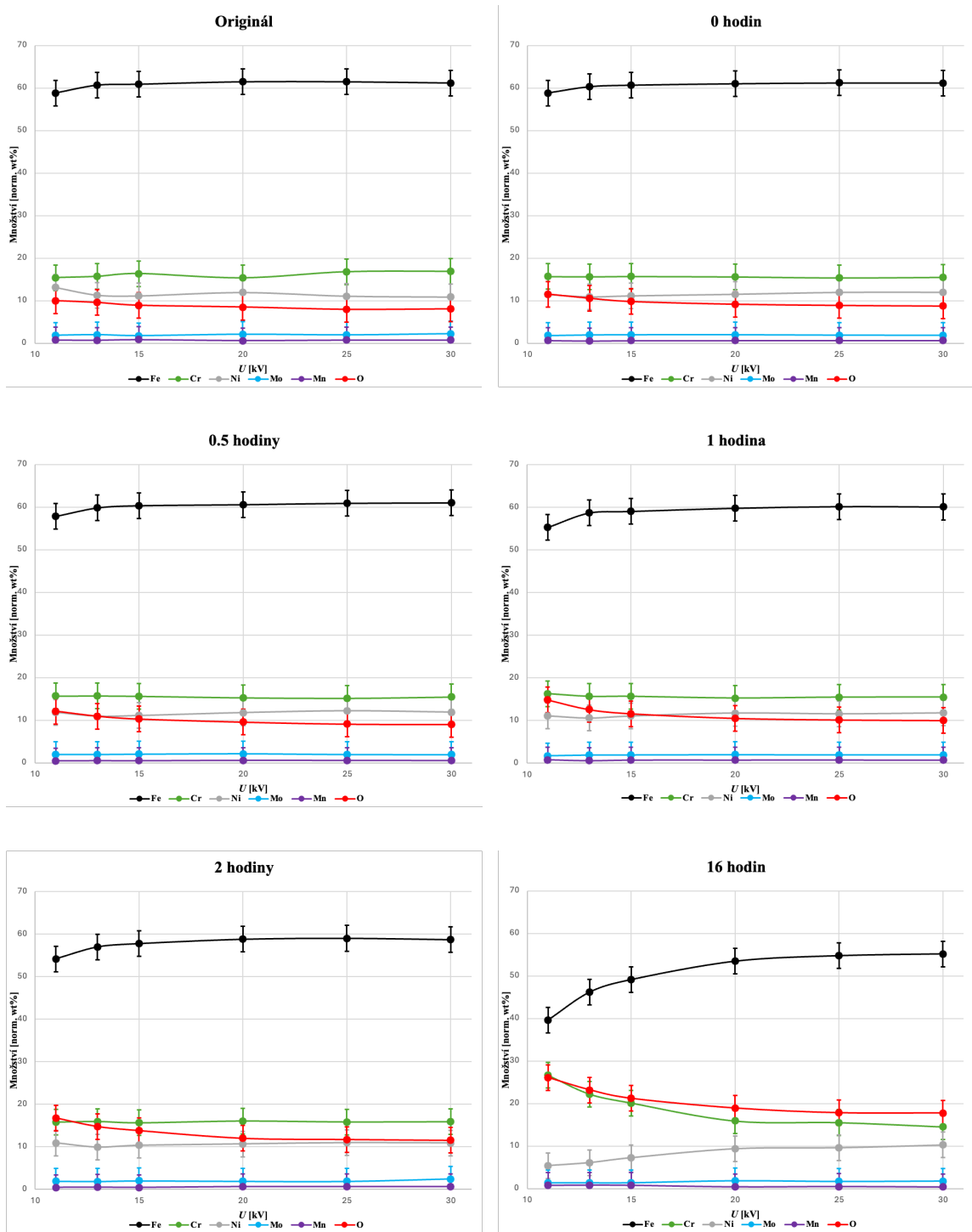
Pro analýzu byla použita urychlovací napětí 11, 13, 15, 20, 25 a 30 kV, která odpovídají hloubkám 0.4, 0.5, 0.6, 1.1, 1.6 a 2.1  $\mu\text{m}$  (tyto hloubky byly určeny softwarem ESPRIT). Výsledné množství každého prvku bylo vždy vyjádřeno v normalizovaných hmotnostních procentech. Nejistota měření prvkového složení byla stanovena na  $\pm 3$  % v souladu s metodikou [1]. Výsledky byly vyneseny do grafů na obrázku 20. Z obrázku vyplývá, že u originálního vzorku a vzorku žíhaného 0 hodin zůstává množství přítomných prvků všech analyzovaných hloubek konzistentní v rámci stanoveného rozsahu chyby. Změny jsou patrné po době žíhání 0.5 hodiny, kdy se s klesajícím urychlovacím napětím, tj. blíže k povrchu vzorku, pozoruje pokles obsahu železa a současně nárůst obsahu chromu a kyslíku, což značí přítomnost oxidu chromu. S prodlužujícím se časem žíhání, se tento jev zesiluje, přičemž nejvýrazněji je patrný po 16 hodinách, kdy je v grafu pozorovatelný navíc významný pokles obsahu niklu. Tento jev změny poměru Cr+O / Fe+Ni lze pozorovat v povrchové vrstvě do asi 0.6  $\mu\text{m}$ .



**Obrázek 18:** SEM snímky povrchu vzorků žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu v oxidační atmosféře (1. část).



**Obrázek 19:** SEM snímky povrchu vzorků žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu v oxidační atmosféře (2. část).



**Obrázek 20:** EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 550 °C (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou  $\pm 3$  %).



### 3.1.2 Studium pomocí Mössbauerovy spektroskopie konverzních elektronů a rentgenové difrakce

Mössbauerova spektroskopie s detekcí konverzních elektronů je jedinečnou metodou používanou k určení fázového složení tenkých povrchových vrstev, analýza probíhá do hloubky 0.3  $\mu\text{m}$ . Spektra jsou prezentována na obrázcích 21 a 22. Hyperjemné parametry spekter jsou zaneseny do tabulky 2. Spektrum originálního vzorku a vzorku žíhaného 0 hodin obsahuje pouze jednu spektrální čáru odpovídající FCC železu, tedy austenitu. Tato fáze je společná pro všechna spektra. Po delším žíhání se v materiálu objevují další fáze. Po expozici vzorku s náběhem teploty po dobu 1 hodinu a 0.5 hodině následujícího žíhání se ve spektru objevuje sextet. Tato fáze je přiřazena  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nelze však specificky určit, zda se jedná o hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nebo maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Po 2 a 16 hodinách žíhání při teplotě 550  $^\circ\text{C}$  je ve spektru navíc přítomen sextet odpovídající BCC železu, tedy feritu. Současně je ve spektrech pozorován dublet korespondující se stavem  $\text{Fe}^{3+}$ .

S rostoucím časem žíhání dochází k austeniticko-feritické transformaci, tzn. FCC železo se z části přemění na BCC. Jev přeměny z austenitické fáze na feritickou zkoumali v [8], kde rovněž pozorovali porovnáním CEMS spekter transformaci FCC-Fe na BCC-Fe při zakalení pískovaného vzorku CL20ES v povrchové vrstvě 0.3  $\mu\text{m}$ . Je známo, že poměr mezi austenitickými a feritickými fázemi u nerezové oceli závisí na koncentraci ekvivalentních prvků chromu a niklu. Schaefflerův diagram [8, obrázek 17] určuje typ nerezové oceli. Doplněním této analýzy je hloubková EDS analýza, popsaná v kapitole 3.1.1, a grafy ukázané na obrázku 20. Po 16 hodinách je patrný pokles Fe a Ni a nárůst Cr v povrchové vrstvě do 0.6  $\mu\text{m}$ , což vede ke změně v poměru mezi austenitickou a feritickou fází a vzniku duplexní oceli. Tento výsledek je v souladu s predikcí Schaefflerova diagramu pro nerezové oceli.

Vznik fáze charakterizované  $\text{Fe}^{3+}$  dubletem autorka v [1] připisuje směsnému oxidu železa a chromu. K této interpretaci je možné se přiklonit. Dokonce i krátkodobé zvýšení teploty vyvolává oxidaci, v důsledku čehož vzniká směsný Fe-Cr oxid. S rostoucí teplotou se obsah této fáze zvyšuje, což koreluje s výskytem krystalků na povrchu (obrázek 19), které byly interpretovány jako krystaly obsahující chrom.

Pozoruhodným nalezením v našich spektrech na obrázcích 21 a 22 je však přítomnost jiného oxidu, a sice  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , charakterizovaného sextetem. Vzhledem k absenci tohoto oxidu v práci [1] předkládáme hypotézu, že tento jev je výsledkem stárnutí vzorku.

Tato hypotéza je dále podpořena výzkumem v publikaci [40], kde je diskutována oxidace oceli 316L, jež byla analyzována rentgenovou difrakcí (obrázek 3 v [40]), přičemž byl pozorován výskyt oxidů  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  po 120 dnech.

Spektra na obrázcích 21 a 22 byla porovnána s těmi uvedenými v práci [1, str. 31, obrázek 20], a protože se lišila, přestože při žíhání byly zachovány stejné podmínky, provedla se nová měření vzorků Sedláčkové žíhaných 2 hodiny a 16 hodin. Nová spektra jsou prezentována na obrázku 23. Vzorky Sedláčkové byly uloženy a podléhaly zhruba rok a půl expozici vzduchu, což vedlo rovněž k jejich oxidaci, jak lze pozorovat ve srovnání spekter. Pozorujeme dva fenomény: u vzorku žíhaného 2 hodiny vlivem stárnutí vzniká oxid železitý,  $\text{Fe}^{3+}$  tedy přechází na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a zároveň pozorujeme posun FCC-Fe k BCC-Fe. To by mohlo naznačovat, že dochází k částečné oxidaci původní oceli, mění se poměr Fe a Cr ve velmi tenké vrstvě a opět se dle Schaefflerova diagramu objevuje BCC fáze. Existuje také možnost, že BCC fáze byla přítomna v malém množství již u původního vzorku, avšak kvůli horší statistice při měření CEMS nebo jinému fitu nebyla fáze identifikována. U vzorku žíhaného 16 hodin dochází ke stejným procesům. Zde poměr trojmocného dubletu k singletu klesá, což naznačuje, že větší množství železa z austenitu se proměnilo na BCC-Fe. Celkový popis je však především kvalitativní povahy a ukazuje, že oba uvedené procesy probíhají.

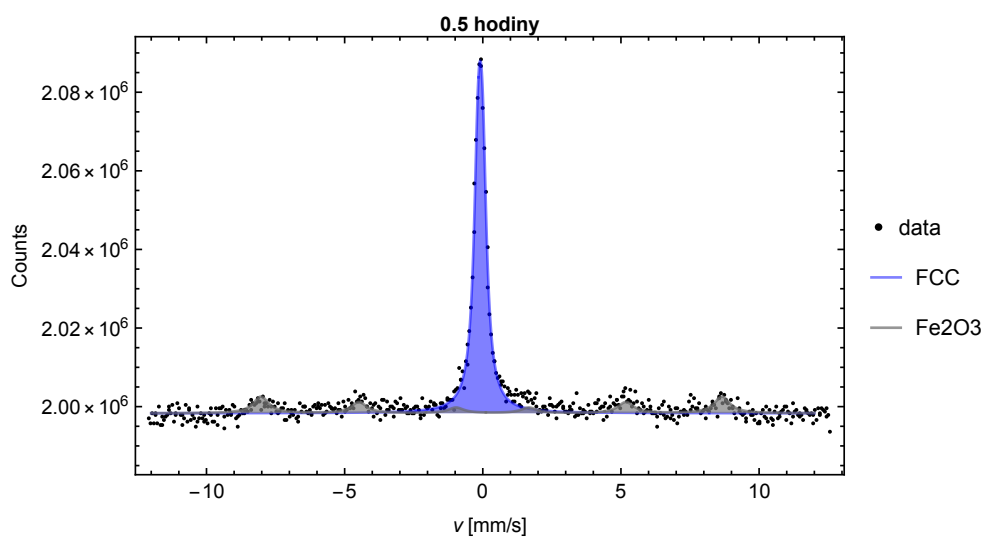
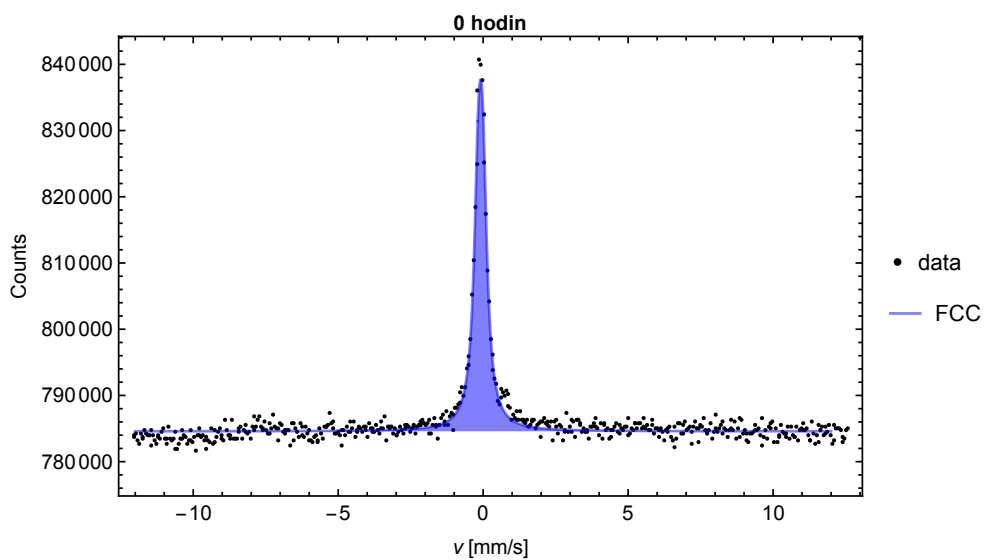
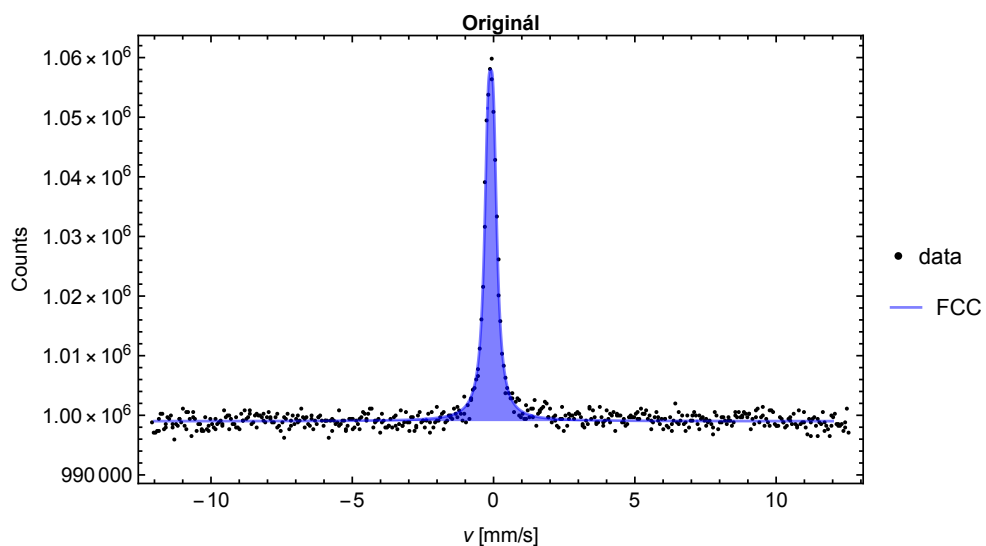
Zajímavým je dále fakt, že stárnutí vzorku neprojevilo žádné známky na původním vzorku. Spektrum originálu, které obsahuje pouze singlet odpovídající austenitu, zůstává v každém případě stejné. Je možné uvažovat další hypotézu, která čerpá z práce [11], kde bylo provedeno CEMS měření vzorků CL20ES ihned po SLM procesu před pískováním a po něm. Zde CEMS ukázala přítomnost  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  před pískováním, po pískování však  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  identifikován nebyl. Pravděpodobně se převážně oxiduje povrch původních částic svařených na povrchu a když jsou pískováním odstraněny, nic se neoxiduje. Tento jev by mohl naznačovat, že žíhání narušuje pískovanou povrchovou vrstvu a umožňuje novou oxidaci. To vysvětluje přítomnost  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  jak u nově žíhaných vzorků, tak u vzorků žíhaných v [1]. Pokud však nedochází k manipulaci se vzorky, která by mohla narušit pískovanou vrstvu, pak k oxidaci nedochází.

Austeniticko-feritická transformace a oxidační procesy probíhají v tenké povrchové vrstvě, což je pozorovatelné pomocí CEMS, ale buď nejsou viditelné nebo jsou špatně pozorovatelné jinými metodami. Oxidační procesy a fázové transformace, identifikované pomocí CEMS, byly částečně potvrzeny XRD, jak je demonstrováno na difraktogramech na obrázcích 24 až 28. Je však zřejmé, že přítomnost BCC železa je jednoznačně

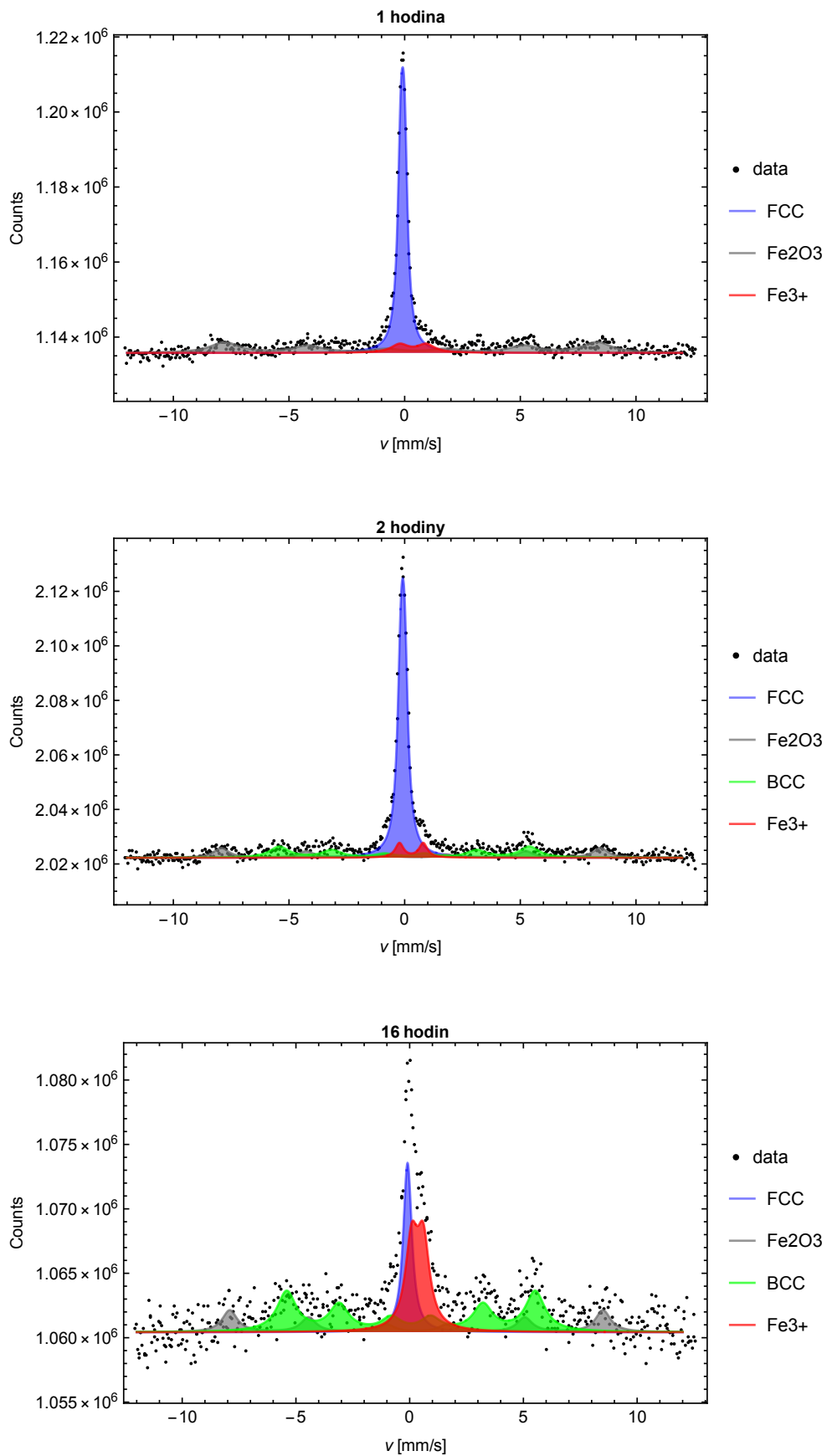
prokazatelná až po 16 hodinách. Po dvou hodinách je u XRD patrný malý náznak, zatímco CEMS spektrum na obrázku 22 dokazuje BCC fázi už po 2 hodinách žihání. CEMS tak můžeme vyhodnotit v tomto případě jako citlivější charakterizační metodu.

**Tabulka 2:** Hyperjenné parametry z CEMS měření ocelových dílců žiháných při 550 °C v oxidační atmosféře po různou dobu – *IS* izomerní posun, *QS* kvadrupólové štěpení, *B* magnetické hyperjenné pole, *FWHM* šířka píku v polovině výšky (*Full Width at Half Maximum*), *A* relativní plocha, (\* fixovaný parametr).

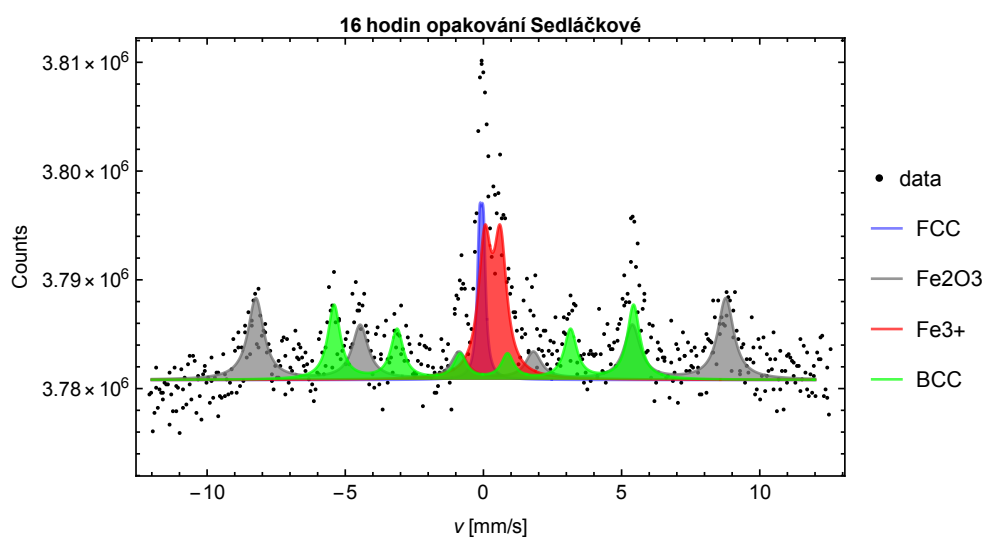
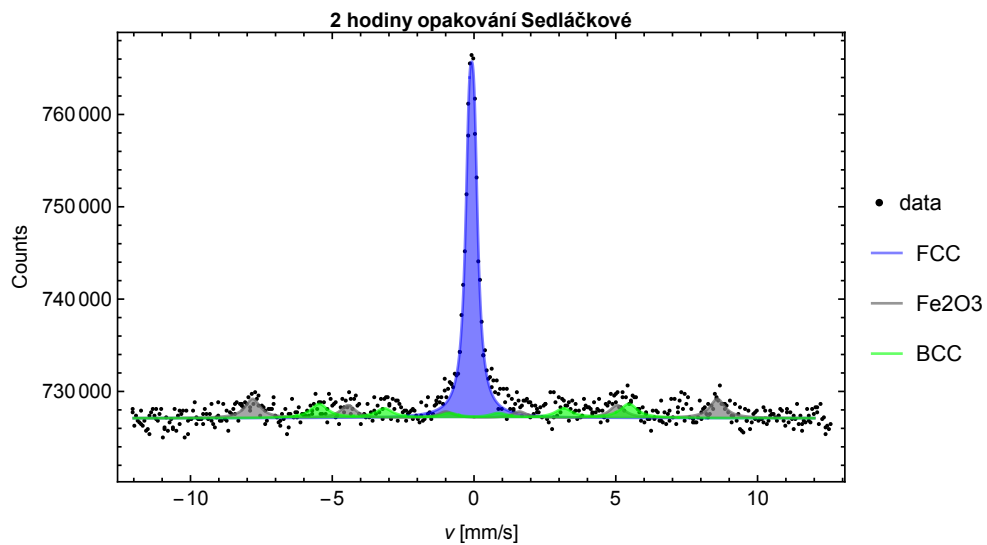
Čas žihání	Fáze	<i>IS</i> [mm/s]	<i>QS</i> [mm/s]	<i>FWHM</i> [mm/s]	<i>B</i> [T]	<i>A</i> [%]
Originál	FCC	-0.10 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.32 ± 0.01	–	100
0 hodin	FCC	-0.08 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.36 ± 0.01	–	100
0.5 hodiny	FCC	-0.09 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.37 ± 0.01	–	77
	$\alpha/\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.33 ± 0.02	-0.03 ± 0.01	0.68 ± 0.10	51.8 ± 0.2	23
1 hodina	FCC	-0.08 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.32 ± 0.01	–	59
	$\alpha/\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38 ± 0.05	-0.23 ± 0.10	1.50 ± 0.10	50.0 ± 0.3	33
	Fe <sup>3+</sup>	0.36 ± 0.09	1.14 ± 0.10	0.90 ± 0.20	–	8
2 hodiny	FCC	-0.08 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.35 ± 0.01	–	58
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38 ± 0.04	-0.22 ± 0.08	0.79 ± 0.10	50.9 ± 0.2	15
	Fe <sup>3+</sup>	0.28 ± 0.04	1.02 ± 0.01	0.40 ± 0.10	–	6
	BCC	-0.01 ± 0.04	–	1.00 ± 0.10	33.6 ± 0.3	21
16 hodin	FCC	-0.09*	0.09 ± 0.10	0.42 ± 0.10	–	18
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30 ± 0.03	-0.10 ± 0.10	0.81 ± 0.20	51.0 ± 0.4	17
	Fe <sup>3+</sup>	0.34 ± 0.05	0.51 ± 0.05	0.66 ± 0.08	–	26
	BCC	0.05 ± 0.04	–	1.03 ± 0.10	33.9 ± 0.2	39
2 hodiny	FCC	-0.08 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.35 ± 0.01	–	62
opakování	$\alpha/\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34 ± 0.03	0.08 ± 0.07	0.64 ± 0.10	50.9 ± 0.2	21
Sedláčkové	BCC	-0.01 ± 0.04	–	1.00 ± 0.10	33.6 ± 0.3	17
16 hodin opakování Sedláčkové	FCC	-0.07 ± 0.01	0.14 ± 0.02	0.20 ± 0.04	–	9
	$\alpha/\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36 ± 0.02	-0.20 ± 0.05	0.69 ± 0.07	52.8 ± 0.1	39
	Fe <sup>3+</sup>	0.33 ± 0.03	0.56 ± 0.04	0.55 ± 0.06	–	24
	BCC	0.01 ± 0.02	–	0.54 ± 0.07	33.6 ± 0.2	28



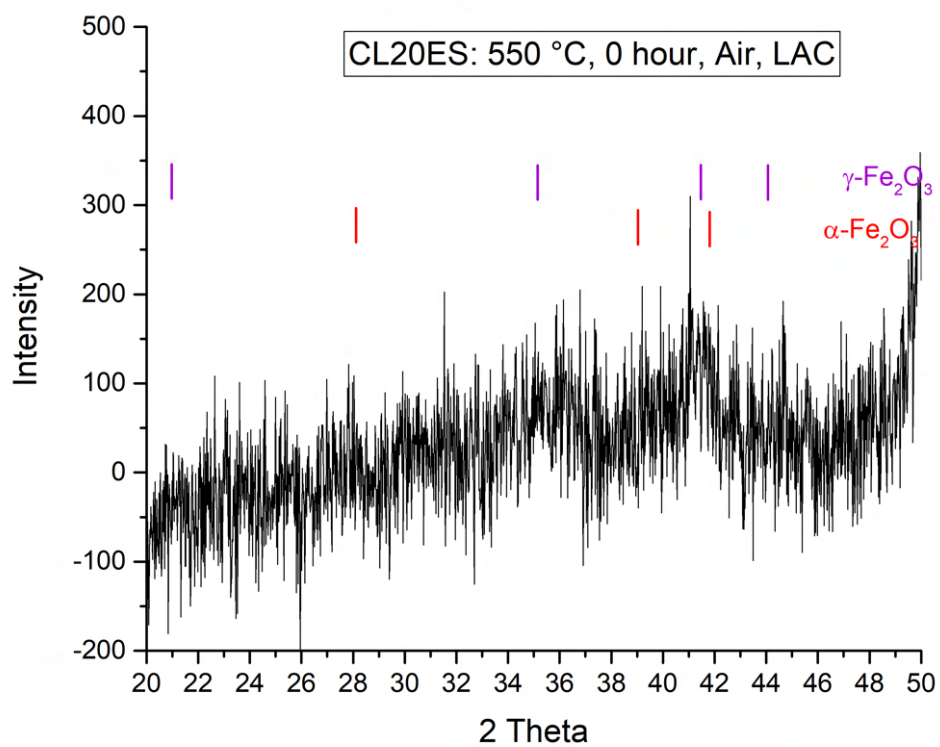
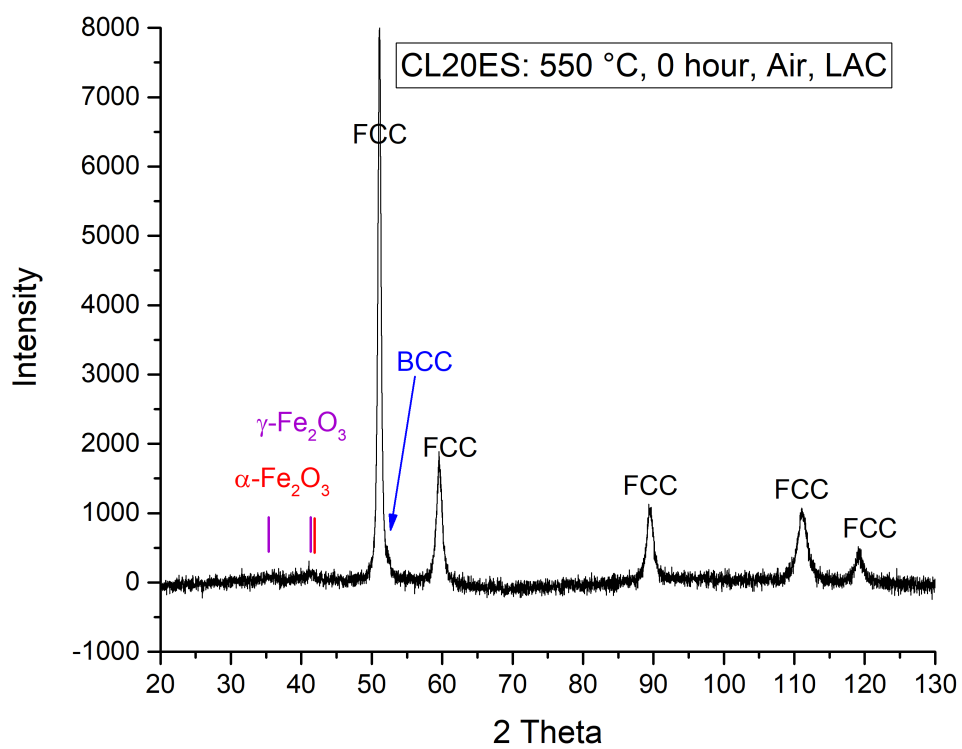
**Obrázek 21:** CEMS spektra ocelových dílců žháných při teplotě 550 °C v oxidační atmosféře po různou dobu (1. část).



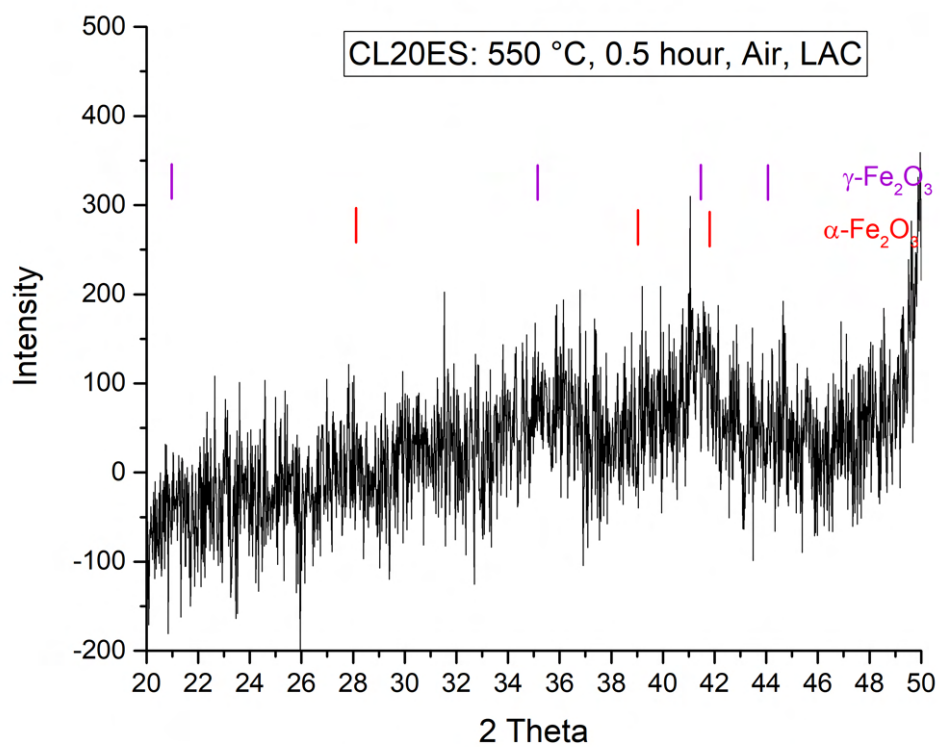
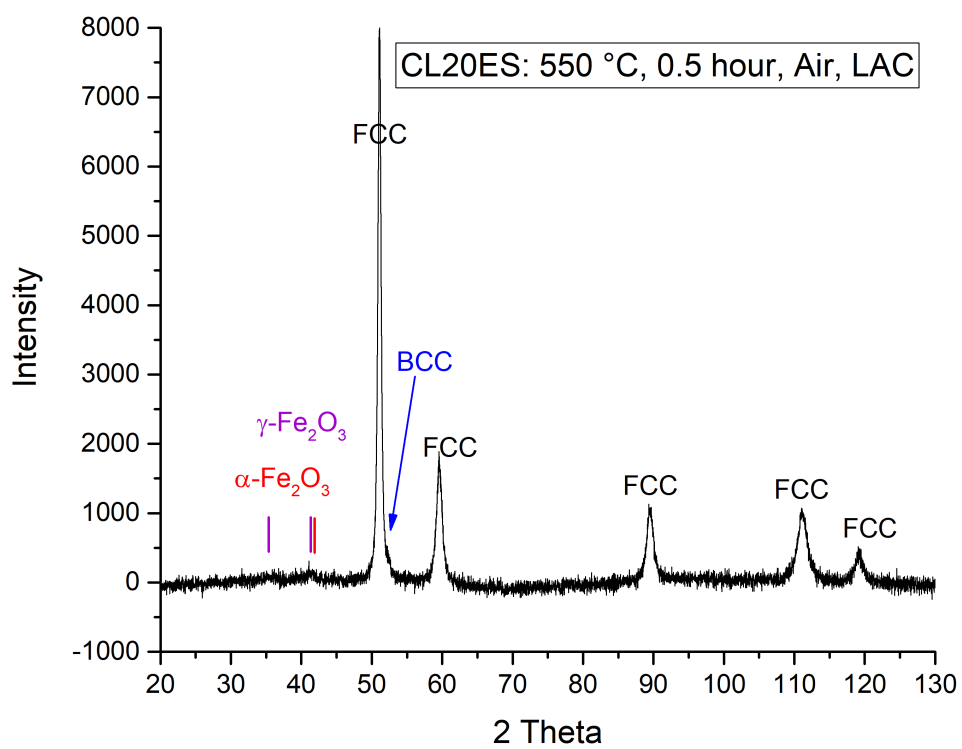
**Obrázek 22:** CEMS spektra ocelových dílců žháných při teplotě 550 °C v oxidační atmosféře po různou dobu (2. část).



**Obrázek 23:** CEMS spektra vzorků Sedláčkové po opakování měření s odstupem cca jeden a půl roku.

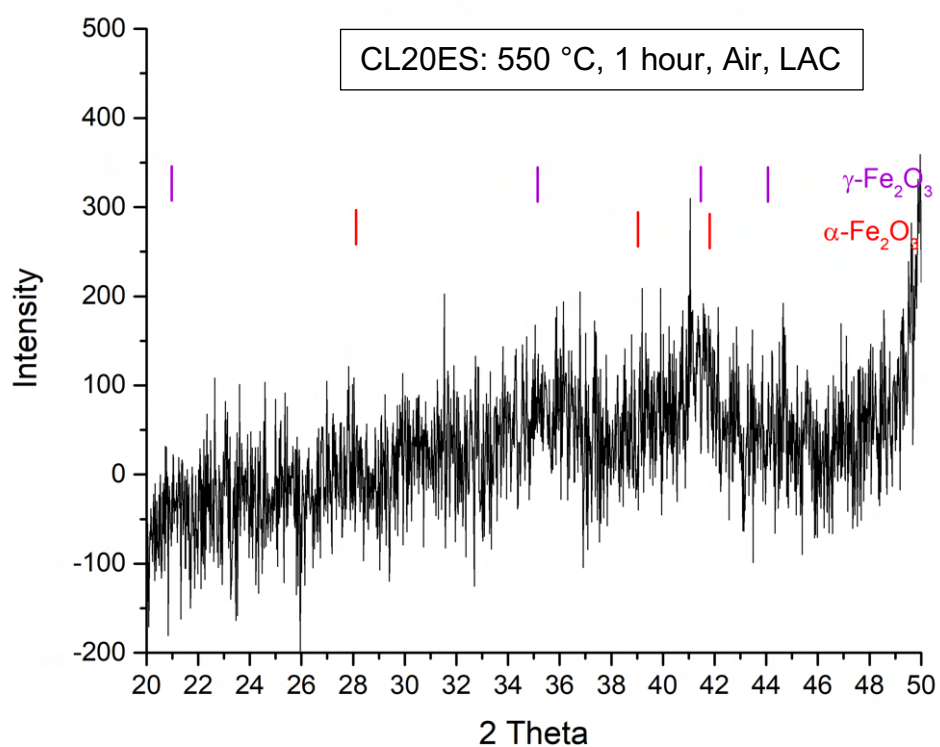
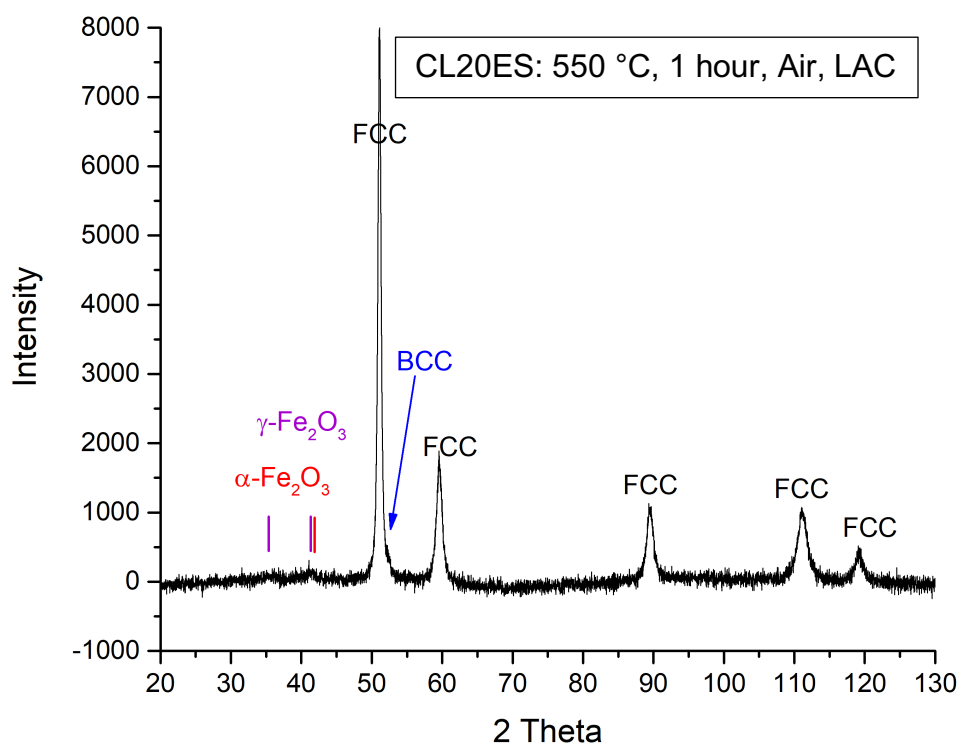


**Obrázek 24:** XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C 0 hodin v oxidační atmosféře, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).

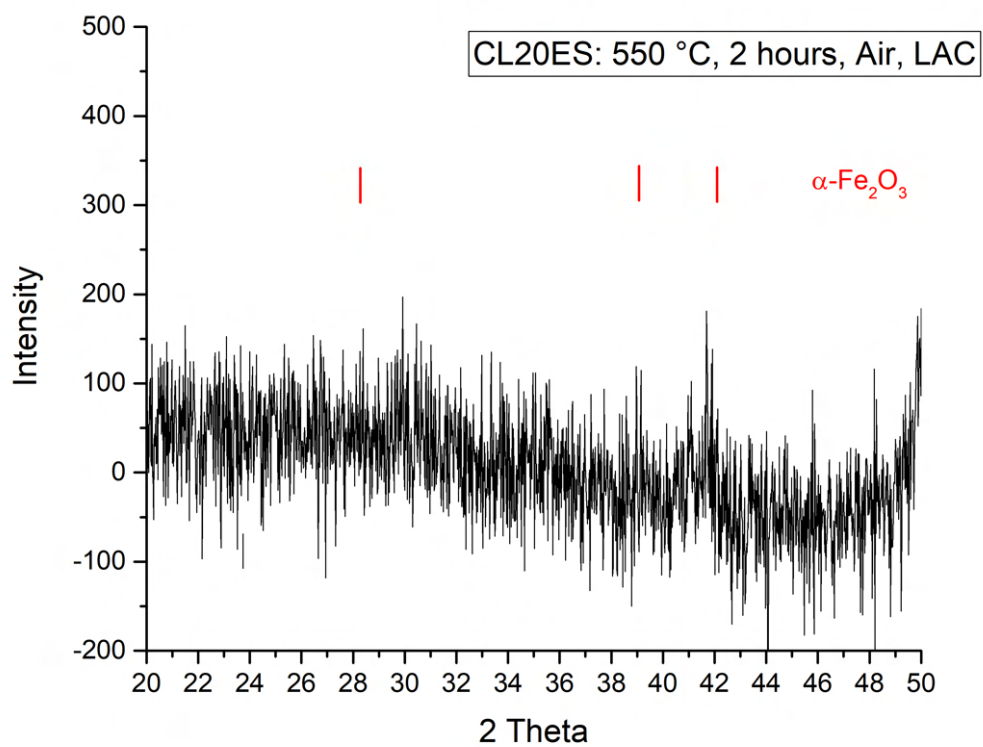
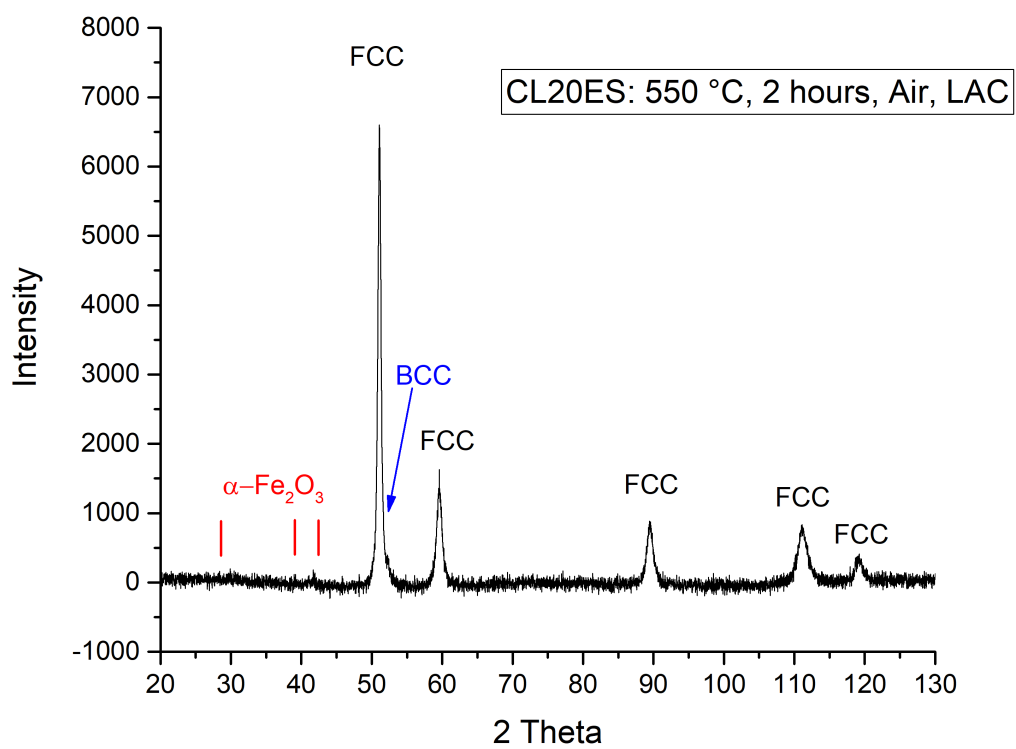


**Obrázek 25:** XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C 0.5 hodiny v oxidační atmosféře, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).

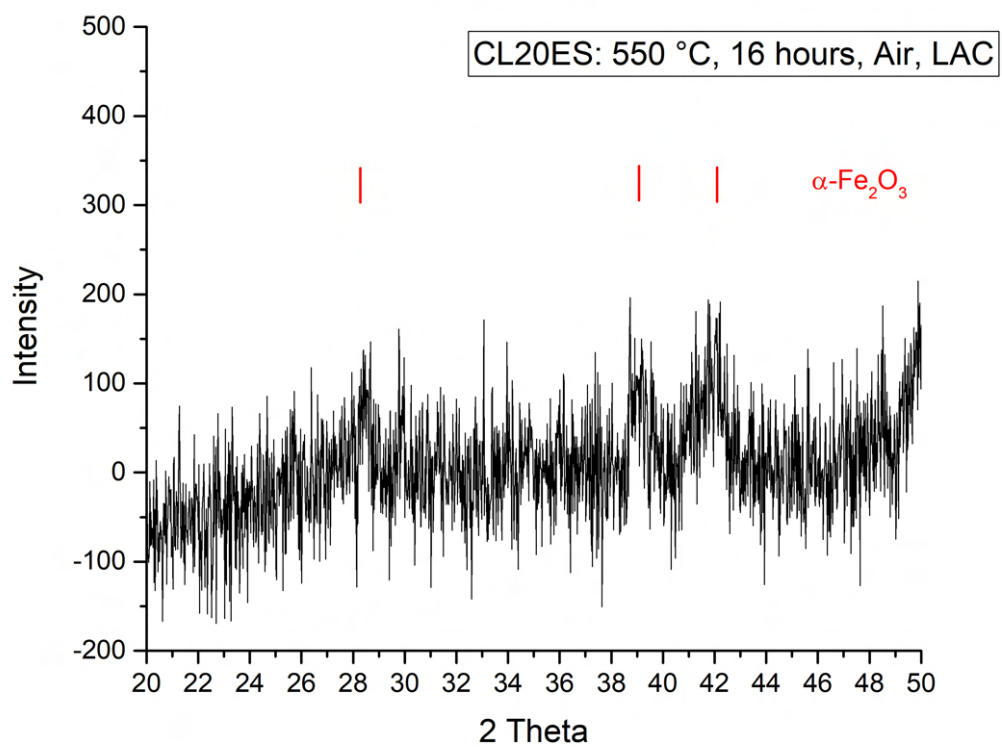
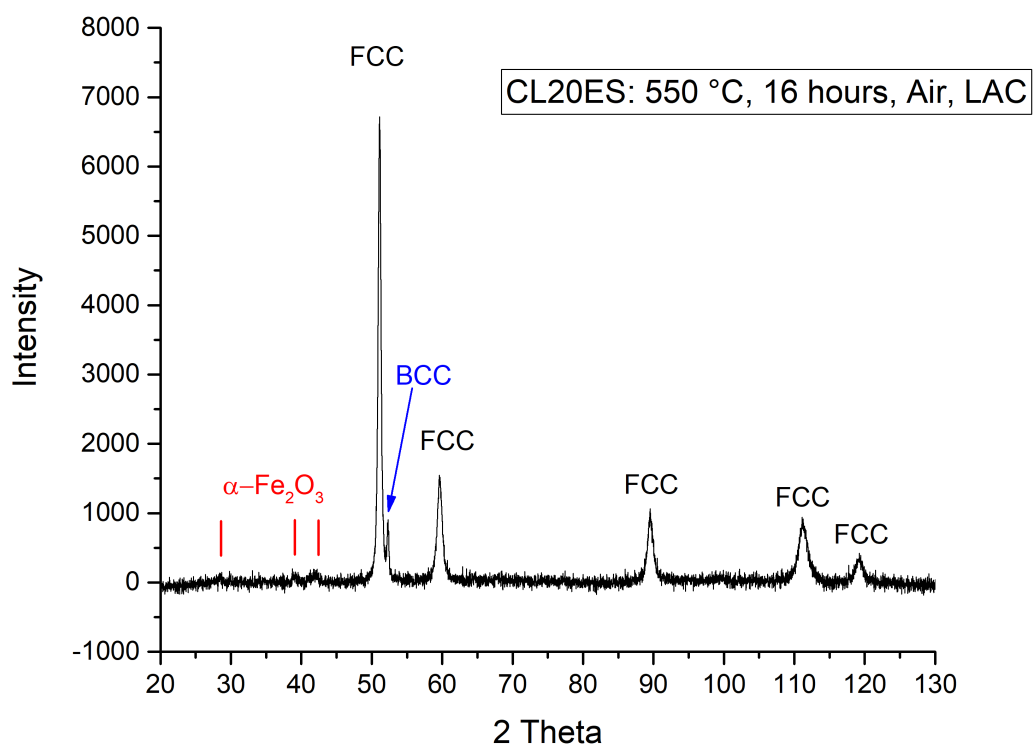




**Obrázek 26:** XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C 1 hodinu v oxidační atmosféře, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).



**Obrázek 27:** XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C 2 hodiny v oxidační atmosféře, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).



**Obrázek 28:** XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C 16 hodin v oxidační atmosféře, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).

### 3.1.3 Studium pomocí pozitronové anihilační spektroskopie

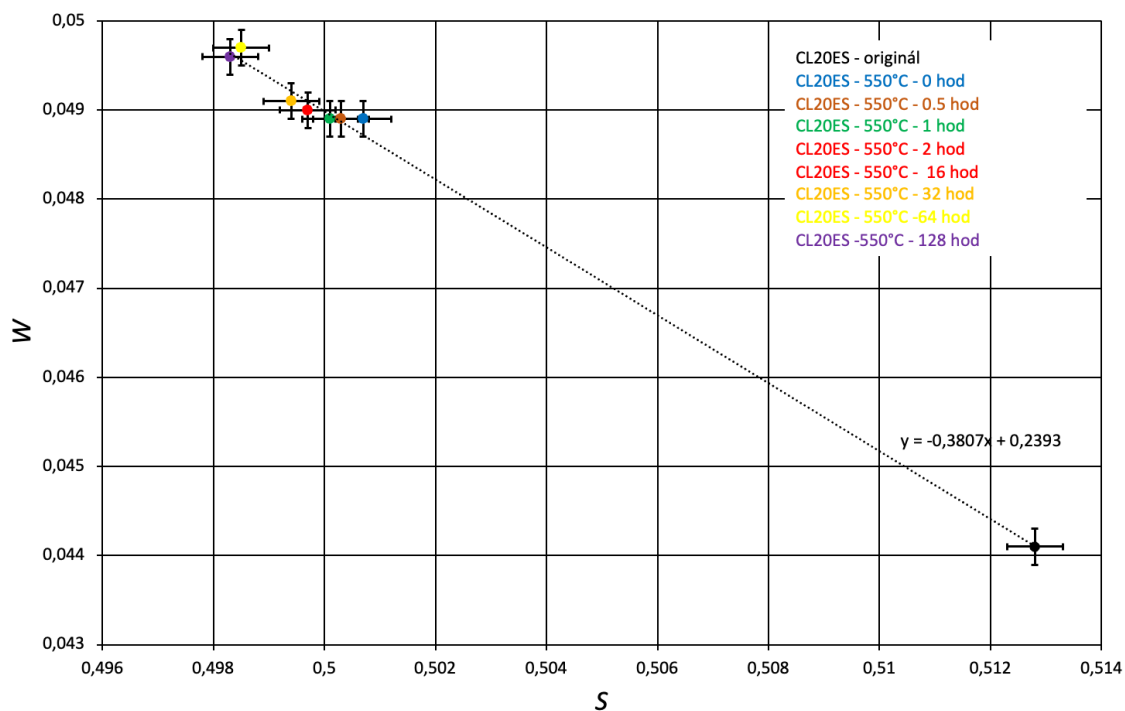
Vedlejší z použitých metod studia ocelových dílců v rámci této diplomové práce byla PAS, která poskytuje informace o defektech v krystalové struktuře. Zvolena byla technika DBS, jejíž teoretický popis je uveden v kapitole 1.7.4. Výsledky byly vyneseny do  $S$ - $W$  grafu na obrázku 29, kde jsou průměrné hodnoty parametrů vad  $S$  a  $W$  pro různé časy žíhání. Pro úplnost a sledování výskytu specifické závislosti byly do naší analýzy přidány i vzorky, které byly žíhány delší časy. Konkrétně se jedná o vzorky z [1] žíhané po dobu 32, 64 a 128 hodin.

Z grafu je patrný významný rozdíl mezi vzorky, které byly podrobeny procesu žíhání a vzorkem originálním. Zároveň je patrné, že s prodlužujícím se časem žíhání dochází k posunu v  $S$ - $W$  charakteristiky vlevo, tzn. parametr  $W$  narůstá a parametr  $S$  se zmenšuje. Tento trend lze interpretovat jako indikaci snížení počtu vad v krystalové struktuře oceli s prodlužujícím se časem žíhání. Lineární závislost naznačuje, že se při žíhání nemění typ vad v krystalové mřížce, ale pouze jejich množství. Vady mohou být přítomny jak v původním ocelovém prášku, tak i vzniknout během procesu tisku metodou SLM. Výsledky této studie tak naznačují pozitivní efekt žíhání, který vede k redukci defektů v krystalové struktuře oceli.

Jelikož pozitronová anihilace nám dává informace o vzorku v hloubce řádově 50  $\mu\text{m}$  a prostřednictvím CEMS a EDS byly identifikovány chemické a strukturní změny povrchu pouze v hloubce do 0.5  $\mu\text{m}$ , nelze stanovit korelaci mezi výsledky pozitronové anihilace a ostatními použitými charakterizačními metodami. Zároveň toto potvrzuje skutečnost, že identifikované změny prostřednictvím XRD probíhají rovněž pouze v povrchové vrstvě do 0.5  $\mu\text{m}$ , protože CXMS<sup>2</sup> v [1] neidentifikovala žádné strukturní ani fázové změny v hloubce 30  $\mu\text{m}$ .

---

<sup>2</sup> Mössbauerova spektroskopie konverzního rentgenového záření (CXMS – *Conversion X-Ray Mössbauer Spectroscopy*) je další z metod MS, která využívá zpětného rozptylu, kdy po absorpci fotonu dochází k emisi rentgenového záření díky vnitřní konverzi. Metoda detekuje informace získané z hloubky z cca 30  $\mu\text{m}$ . [24]



Obrázek 29:  $S$ - $W$  graf pozitronové anihilační spektroskopie.

## 3.2 Žihání v argonové atmosféře a na vzduchu

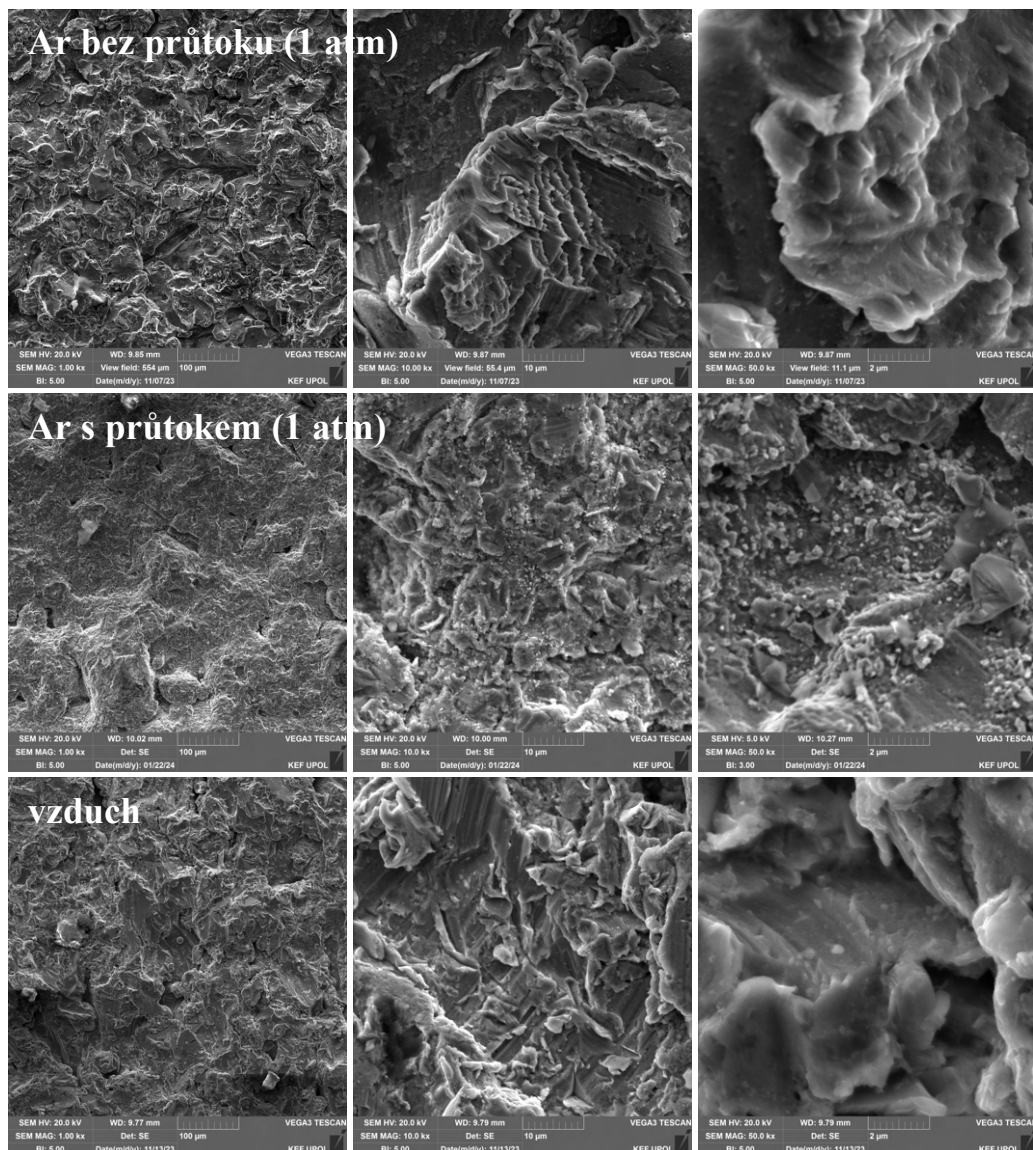
Druhou hlavní částí experimentální práce bylo srovnání chování ocelových dílců žíhaných v argonu a na vzduchu. Porovnání výsledků je zařazeno do dvou sérií. V první sérii jsou porovnány vzorky žíhané při teplotě 470 °C za atmosféry argonu s průtokem a bez průtoku při přtlaku 1 atm a vzorky žíhané na vzduchu. Druhá série se zabývá porovnáním vzorků žíhaných při teplotě 550 °C za atmosféry argonu bez průtoku při přtlaku 0 atm a na vzduchu.

### 3.2.1 Vzorky žíhané při teplotě 470 °C

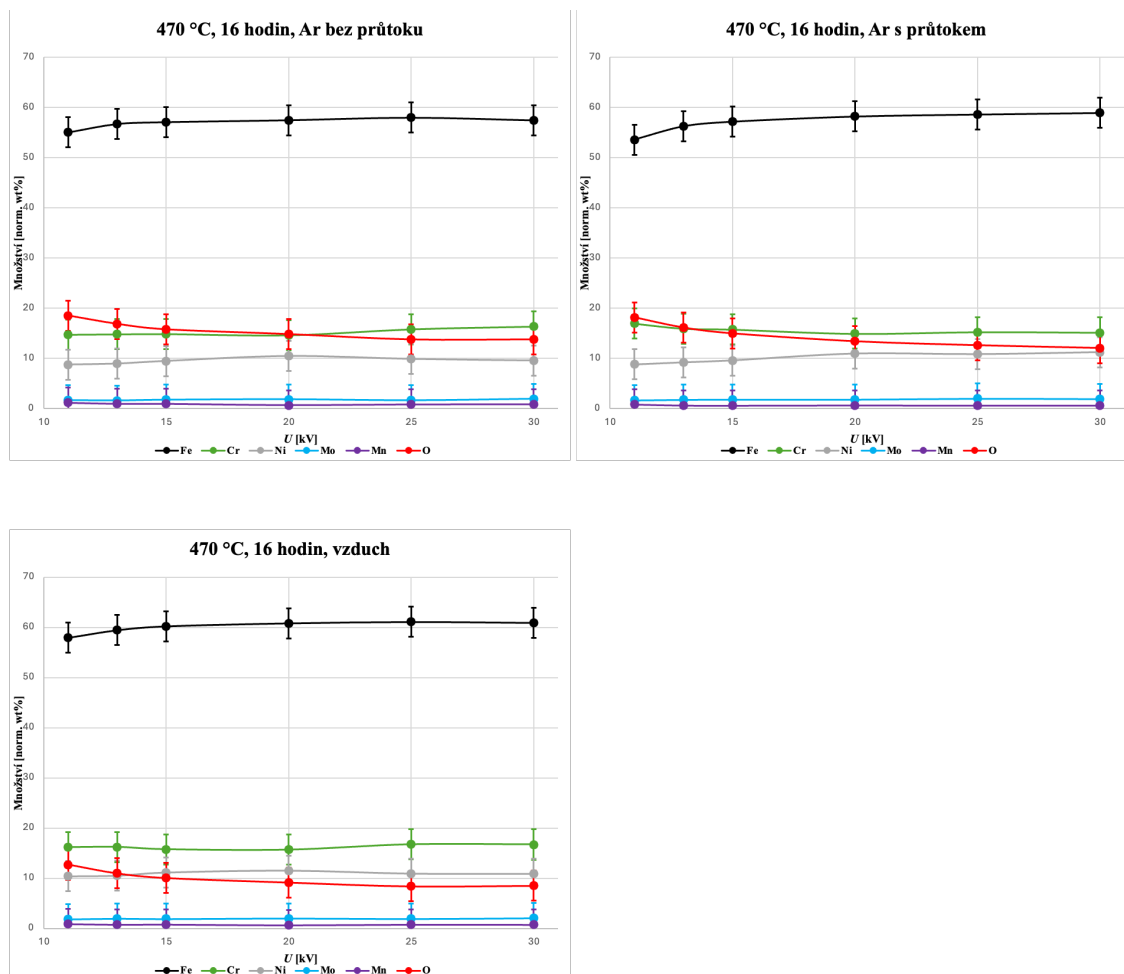
#### 3.2.1.1 Studium pomocí skenovací elektronové mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie

Nejprve byly opět zkoumány morfologické vlastnosti povrchu vzorků pomocí SEM. Na obrázku 30 jsou vyobrazeny snímky se zvětšením 1 000 $\times$ , 10 000 $\times$  a 50 000 $\times$ . Změna povrchové struktury je patrná u vzorku žíhaného v argonové atmosféře s průtokem, kde je možné pozorovat krystalky nepravidelného spíše hranatého tvaru o velikosti v řádu stovek nm. U vzorků žíhaných v argonové atmosféře bez průtoku a na vzduchu výskyt krystalů pozorován nebyl. Při snaze o identifikaci těchto krystalů jsme se

obrátili na výsledky získané pomocí CEMS, které jsou podrobně prezentovány níže (kapitola 3.2.1.2). Právě ve spektru vzorku žíhaného v argonové atmosféře s průtokem se ukazuje nejvyšší obsah fáze  $\text{Fe}^{2+}$  dubletu. Na základě těchto výsledků máme za to, že výskyt krystalů je pravděpodobně spojen s touto identifikovanou fází. Na obrázku 31 jsou vyobrazeny grafy EDS analýzy, kde stejně jako v kapitole 3.1.1 bylo měřeno zastoupení množství legujících prvků v různých hloubkách v závislosti na použitém urychlovacím napětí. Byly identifikovány jemné změny v nejtenčí povrchové vrstvě, spojené s mírným poklesem Fe a nárůstem O jak u vzorků žíhaných v argonu, tak u vzorků žíhaných na vzduchu. Množství Cr a Ni zůstává však v tomto případě v rámci stanovené chyby konstantní a nedá se říci, zejména u vzorku žíhaném na vzduchu, že by docházelo k difuzi Cr.



**Obrázek 30:** SEM snímky povrchu vzorků žíhaných při teplotě 470 °C, 16 hodin v argonu a na vzduchu.



**Obrázek 31:** EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 470 °C v argonu a na vzduchu (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou  $\pm 3$  %).

### 3.2.1.2 Studium pomocí Mössbauerovy spektroskopie konverzních elektronů a rentgenové difrakce

CEMS spektra jsou prezentována na obrázku 32 a příslušné hyperjemné parametry spekter jsou zaznamenány do tabulky 3. Na všech spektrech je opět pozorován singlet odpovídající FCC austenitu, v dalších parametrech se odlišují. Na vzduchu dochází pouze k oxidaci za vzniku  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, žádné další fáze identifikovány nebyly. V argonu oxidace vede ke vzniku směsi  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Podíl hematitu s průtokem je menší než bez průtoku,  $B$  je menší, současně dochází k posunu  $QS$  od -0.21 mm/s k 0.0 mm/s. Zároveň v argonu pozorujeme fázi dubletu Fe<sup>2+</sup>, při průtoku ve větším poměru než bez průtoku. Z hlediska parametrů MS může být dublet Fe<sup>2+</sup> přisouzen wüstitu Fe<sub>x</sub>O, o kterém hovoří v článku [41]. Porovnáním CEMS s SEM by tedy krystalky u vzorku žíhaného v argonové atmosféře s průtokem na obrázku 30 mohly odpovídat právě wüstitu.

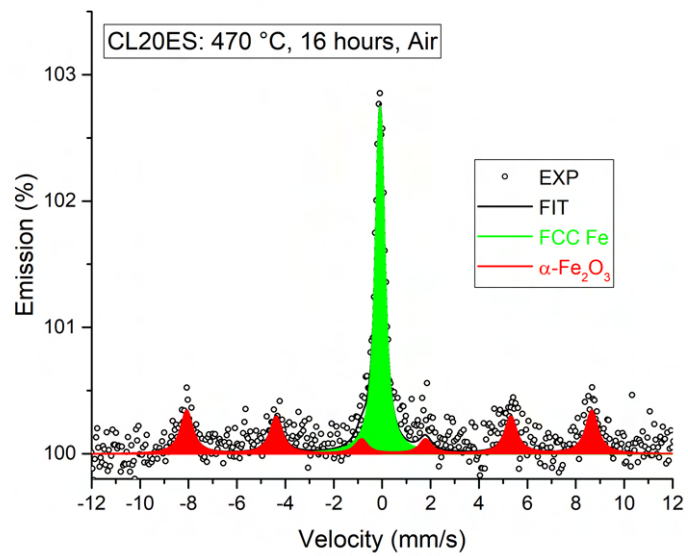
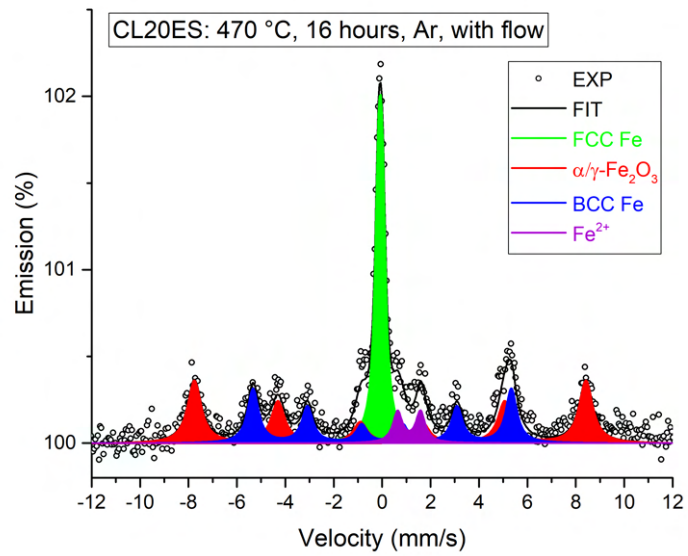
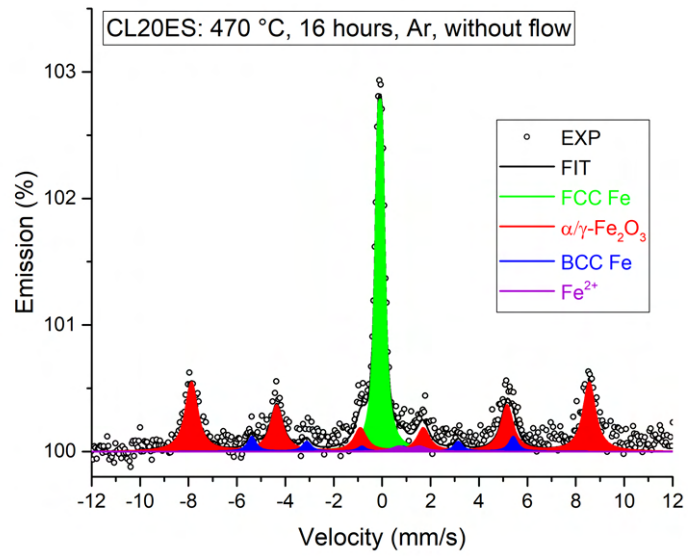
Zajímavým pozorováním je, že na vzduchu nebyla určena fáze BCC feritu ani pomocí CEMS, ani XRD. Pokud bychom se opírali o hypotézu diskutovanou v kapitole 3.1.2. u vzorků žíhaných v oxidační atmosféře, kde jsme přítomnost BCC fáze vysvětlili jako důsledek difuze legujících prvků v povrchové vrstvě, a tedy změnou poměru ekvivalentních prvků vedoucí k posunu v Schaefflerově diagramu, je zjevně zapotřebí vyšší teploty. Toto tvrzení je podpořeno výsledky EDS hloubkové analýzy (kapitola 3.2.1.1), které ukazují konzistenci poměrů s minimálními změnami v rámci chybových mezí, jak lze vidět na grafech na obrázku 31. Možným vysvětlením pro absenci fáze BCC u vzorku žíhaného na vzduchu při teplotě 470 °C by mohla být právě nízká teplota. Zůstává pak ale otázkou, proč se BCC fáze vyskytuje při stejné teplotě v argonové atmosféře. Je tedy pravděpodobné, že tento jev souvisí i s jinými faktory než pouze teplotou.

U všech vzorků byla provedena také XRD, výsledky které jsou ve shodě s výsledky CEMS. Difraktogramy jednotlivých vzorků jsou prezentovány na obrázcích 33 až 35.

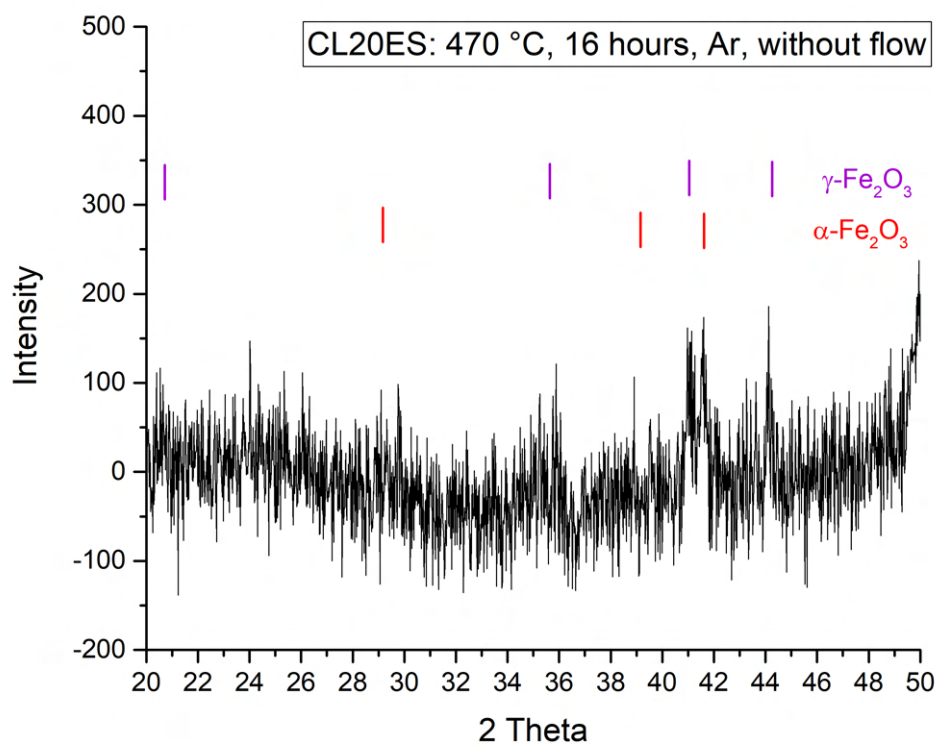
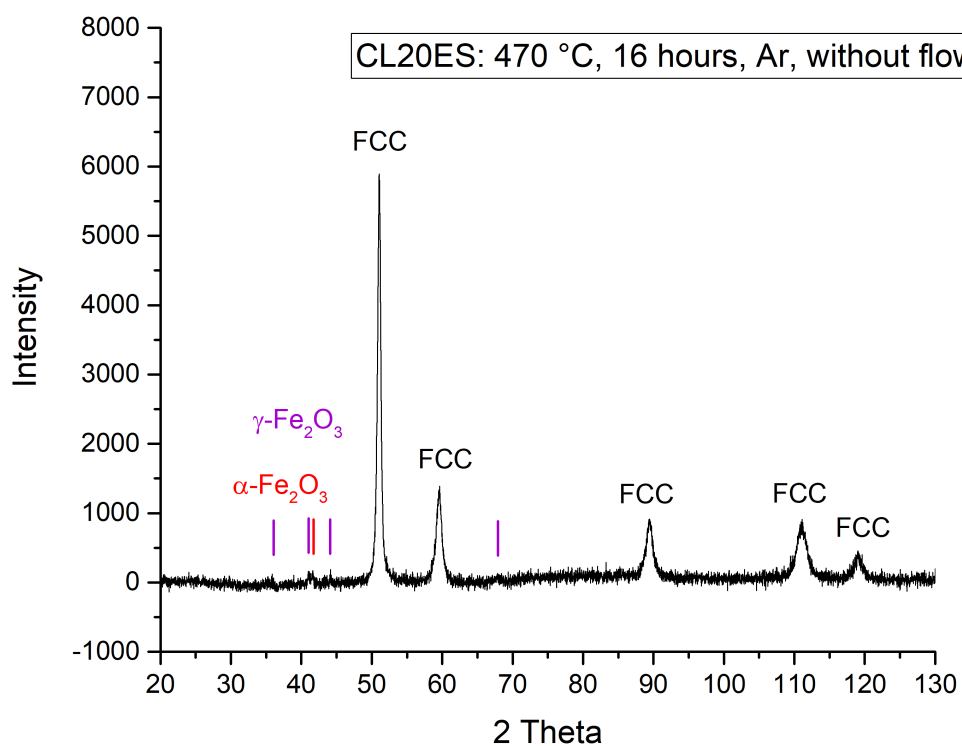
**Tabulka 3:** Hyperjemné parametry z CEMS měření ocelových dílců žíhaných při 470 °C, 16 hodin v argonu a na vzduchu – *IS* izomerní posun, *QS* kvadrupólové štěpení, *B* magnetické hyperjemné pole, *FWHM* šířka píku v polovině výšky, *A* relativní plocha, (\* fixovaný parametr).

Vzorek	Fáze	<i>IS</i> [mm/s]	<i>QS</i> [mm/s]	<i>FWHM</i> [mm/s]	<i>B</i> [T]	<i>A</i> [%]
Originál	FCC	-0.10 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.32 ± 0.01	–	100
470 °C 16 hodin vzduch	FCC	-0.09 ± 0.01	0.12 ± 0.03	0.39 ± 0.02	–	56
	BCC	–	–	–	–	–
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sup>3+</sup>	0.38 ± 0.02 –	-0.18 ± 0.04 –	0.61 ± 0.07 –	52.0 ± 0.2 –	44 -
470 °C 16 hodin Ar s průtokem	FCC	-0.08 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.34 ± 0.01	–	31
	BCC	0.00 ± 0.01	–	0.56 ± 0.04	33.2 ± 0.2	26
	$\alpha/\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sup>2+</sup>	0.36 ± 0.01 1.11 ± 0.03	-0.05 ± 0.04 0.94 ± 0.05	0.69 ± 0.05 0.47 ± 0.07	50.3 ± 0.2 –	37 6
470 °C 16 hodin Ar bez průtoku	FCC	-0.09 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.29 ± 0.01	–	41
	BCC	0.02 ± 0.03	–	0.40 ± 0.10	33.6 ± 0.2	7
	$\alpha/\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sup>2+</sup>	0.37 ± 0.01 1.12*	-0.06 ± 0.02 0.87*	0.60 ± 0.03 0.66*	51.1 ± 0.2 –	50 2

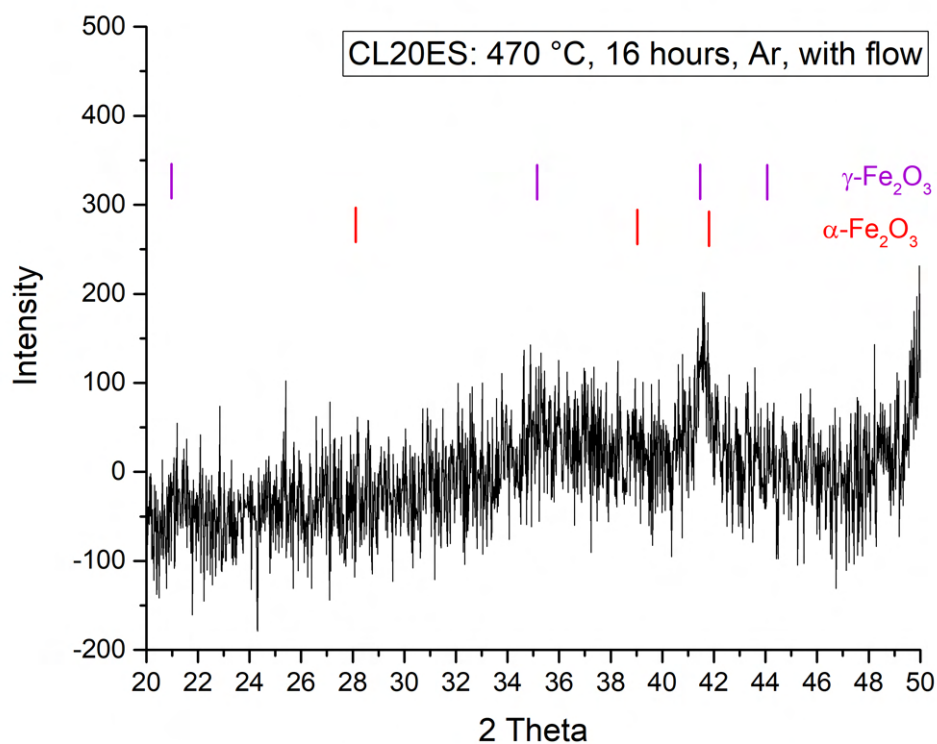
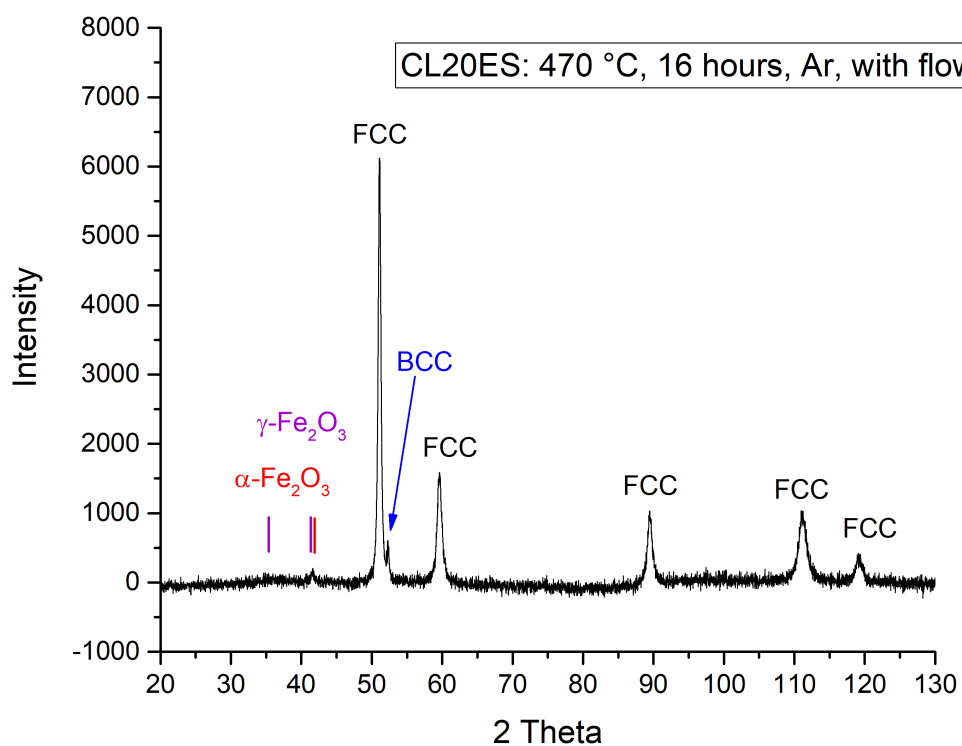




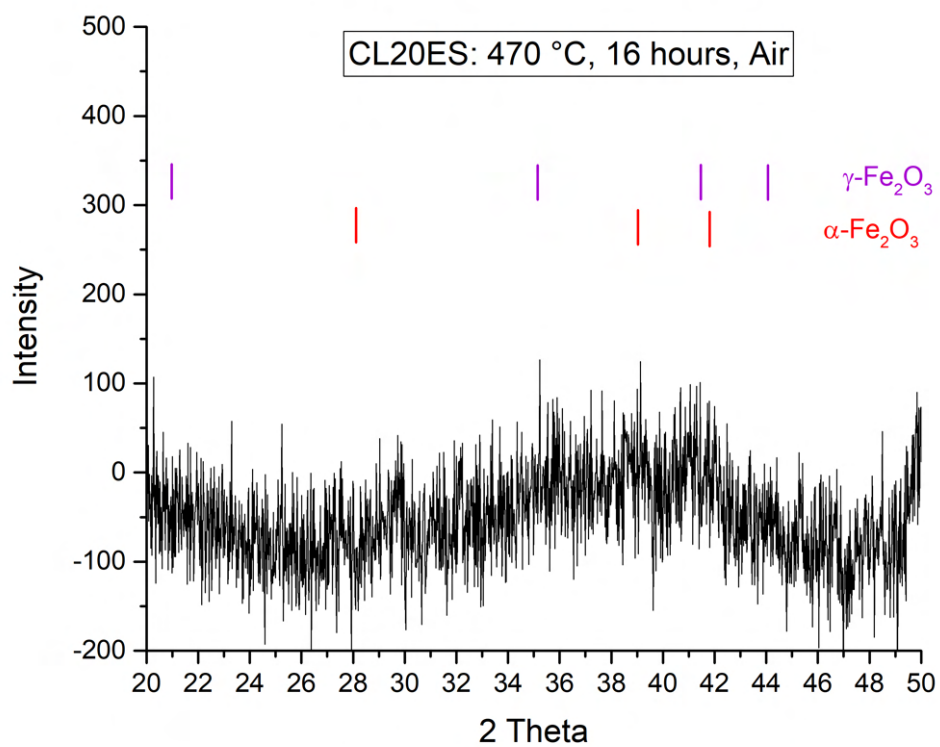
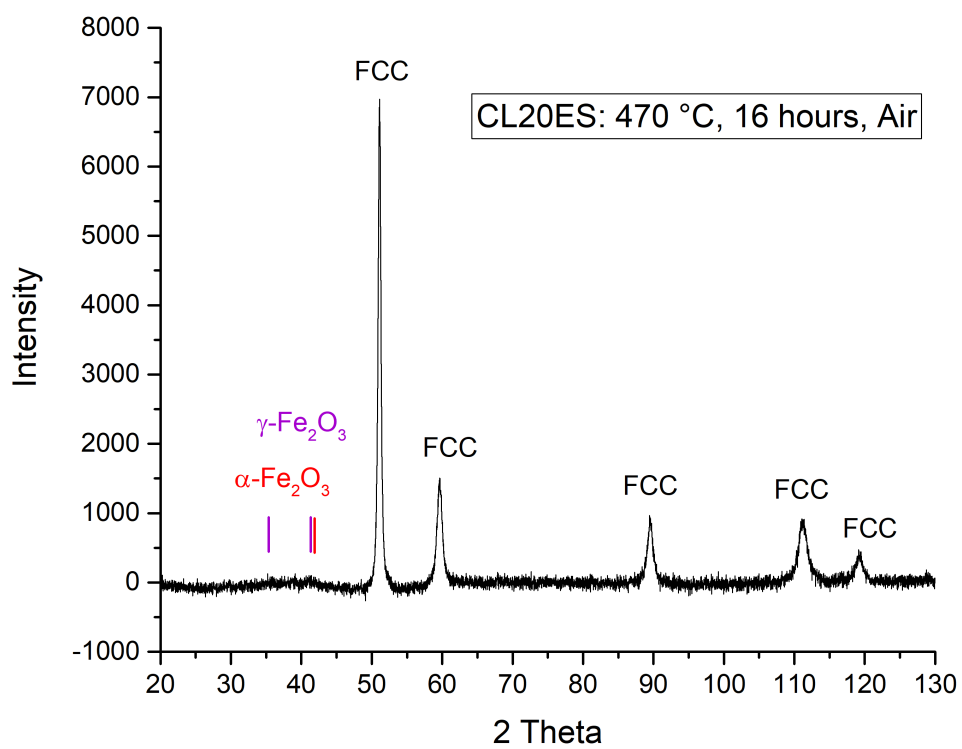
Obrázek 32: CEMS spektra vzorků žháných při teplotě 470 °C, 16 hodin, v argonu a na vzduchu.



**Obrázek 33:** XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 470 °C, 16 hodin, v argonové atmosféře bez průtoku, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).



**Obrázek 34:** XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 470 °C, 16 hodin, v argonové atmosféře s průtokem, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).



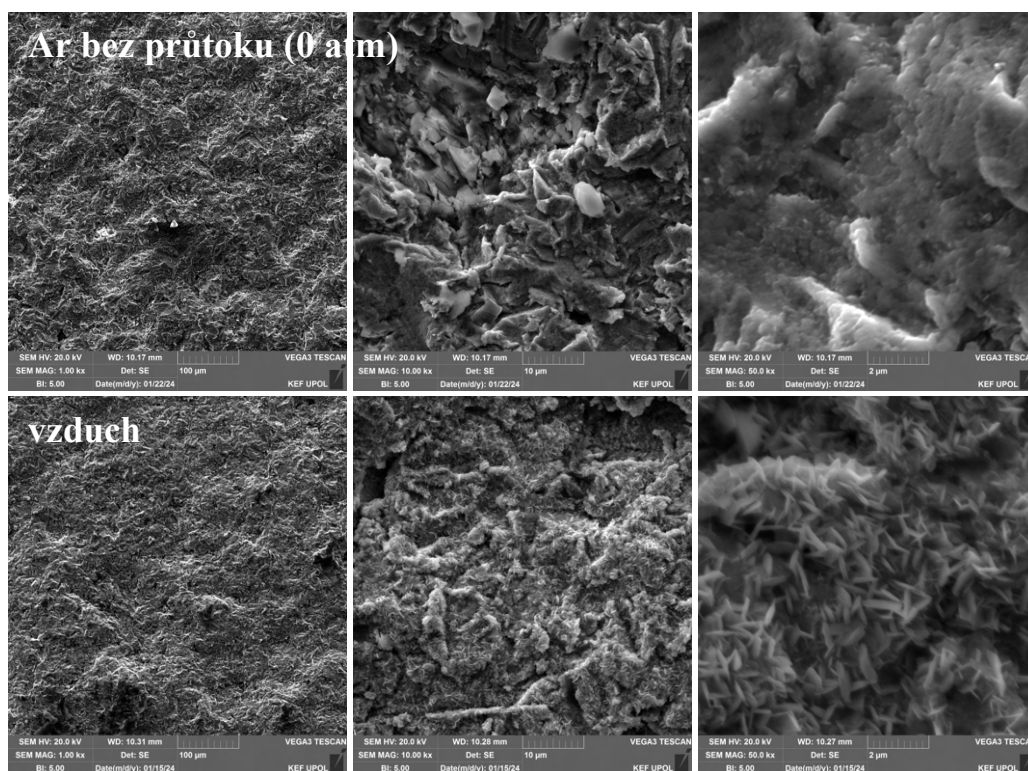
**Obrázek 35:** XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 470 °C, 16 hodin, na vzduchu, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).

## 3.2.2 Vzorky žáhané při teplotě 550 °C

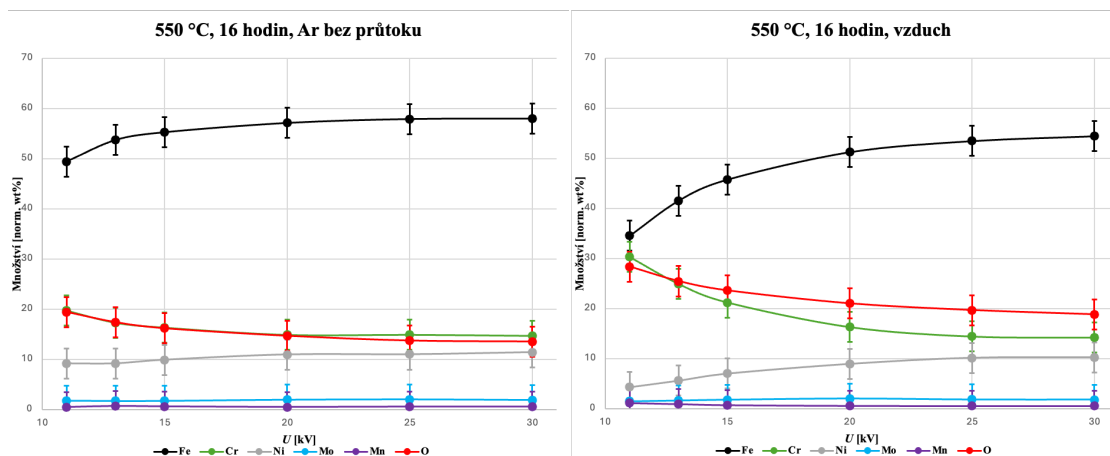
### 3.2.2.1 Studium pomocí skenovací elektronové mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie

Snímky SEM se zvětšeními 1 000×, 10 000× a 50 000× jsou vyobrazeny na obrázku 36. U vzorku, který byl žhán po dobu 16 hodin na vzduchu, jsou pozorovány stejné jehličkovité útvary, jež byly identifikovány a diskutovány v kapitole 3.1.1. Lze tedy usuzovat, že se zvýšením teploty v trubkové peci došlo ke sjednocení podmínek s pecí LAC a morfologicky dochází ke stejným změnám, probíhá-li žhánání v oxidační atmosféře. Navíc, výsledky CEMS prezentovány níže (kapitola 3.2.2.2) naznačují u vzorku žíhaného na vzduchu rovněž přítomnost fáze  $\text{Fe}^{3+}$ , která byla spojována s výskytem krystalků a přiřazena směsnému oxidu železa a chromu.

Rovněž byla provedena EDS analýza, během které byly identifikovány změny v množství legujících prvků v povrchové vrstvě do hloubky 0.6  $\mu\text{m}$ . Tyto změny jsou spojeny s poklesem obsahu Fe a Ni a zvýšením obsahu Cr a O, podobně jako v předchozích případech. Grafy znázorňující tyto změny jsou prezentovány na obrázku 37. Nejvýraznější změny difuze byly pozorovány při žhánání na vzduchu po dobu 16 hodin.



Obrázek 36: SEM snímky povrchu vzorků žíhaných při teplotě 550 °C, 16 hodin, v argonu a na vzduchu.



**Obrázek 37:** EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 550 °C v argonu a na vzduchu (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou  $\pm 3$  %).

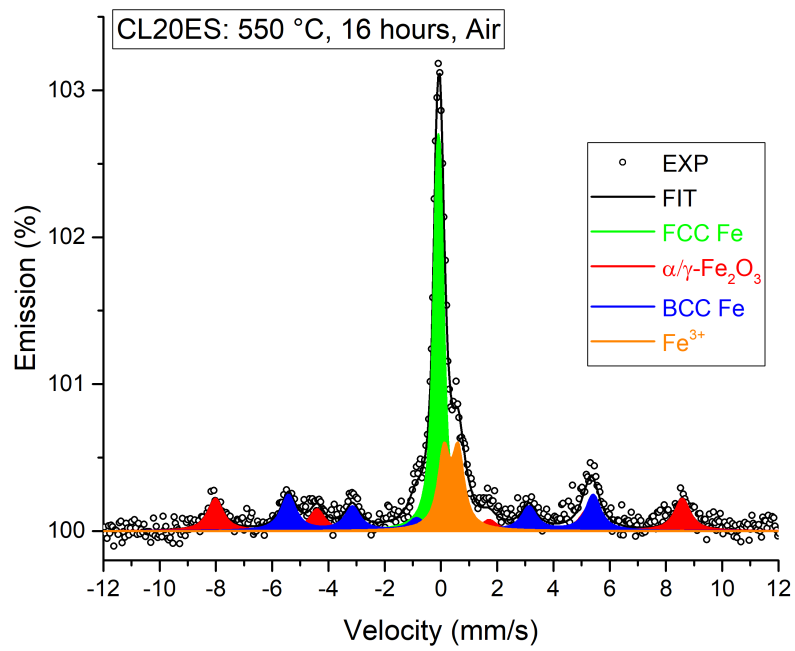
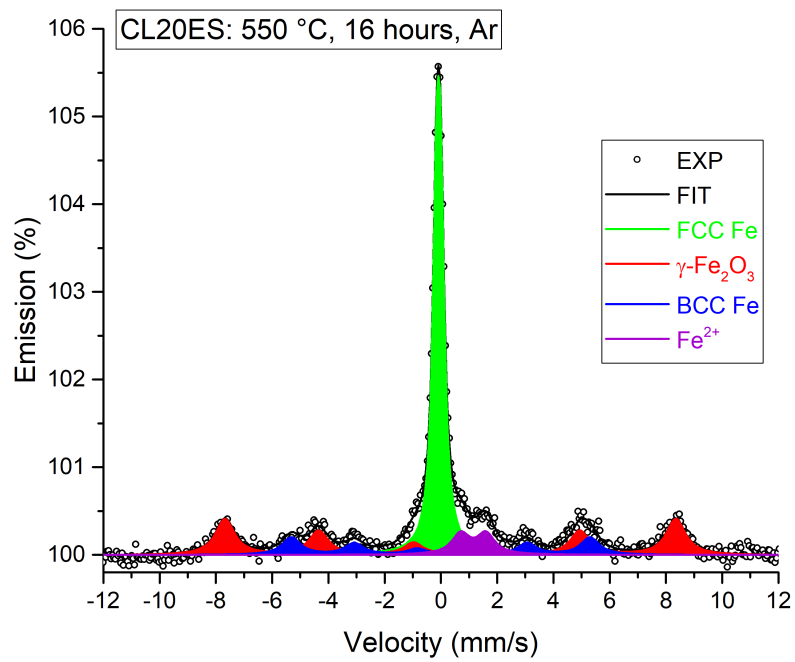
### 3.2.2.2 Studium pomocí Mössbauerovy spektroskopie konverzních elektronů a rentgenové difrakce

CEMS spektra jsou prezentována na obrázku 38, příslušné hyperjenné parametry spekter jsou zaznamenány do tabulky 4. U vzorků žíhaných při teplotě 550 °C po dobu 16 hodin byl jak v argonu, tak na vzduchu identifikován singlet FCC-Fe a sextet BCC-Fe. Rozdíl spočívá v procesu oxidace: na vzduchu se v Mössbauerově spektru objevuje dublet trojmocného železa  $\text{Fe}^{3+}$  a sextet  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , zatímco v argonu se ve spektru vyskytuje dublet dvojmocného železa  $\text{Fe}^{2+}$  a sextet  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

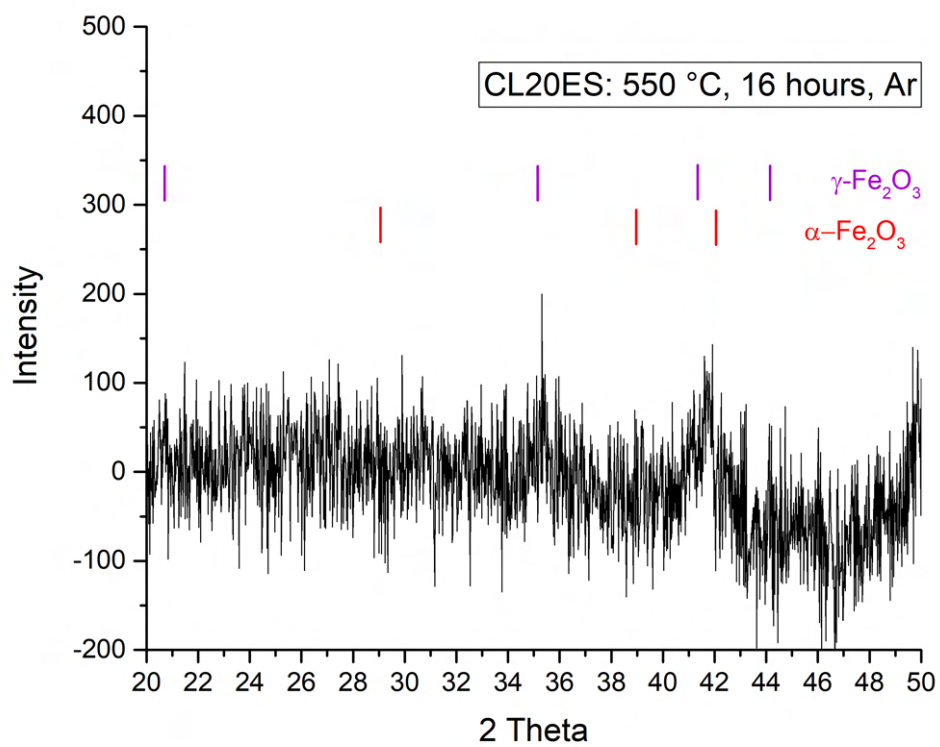
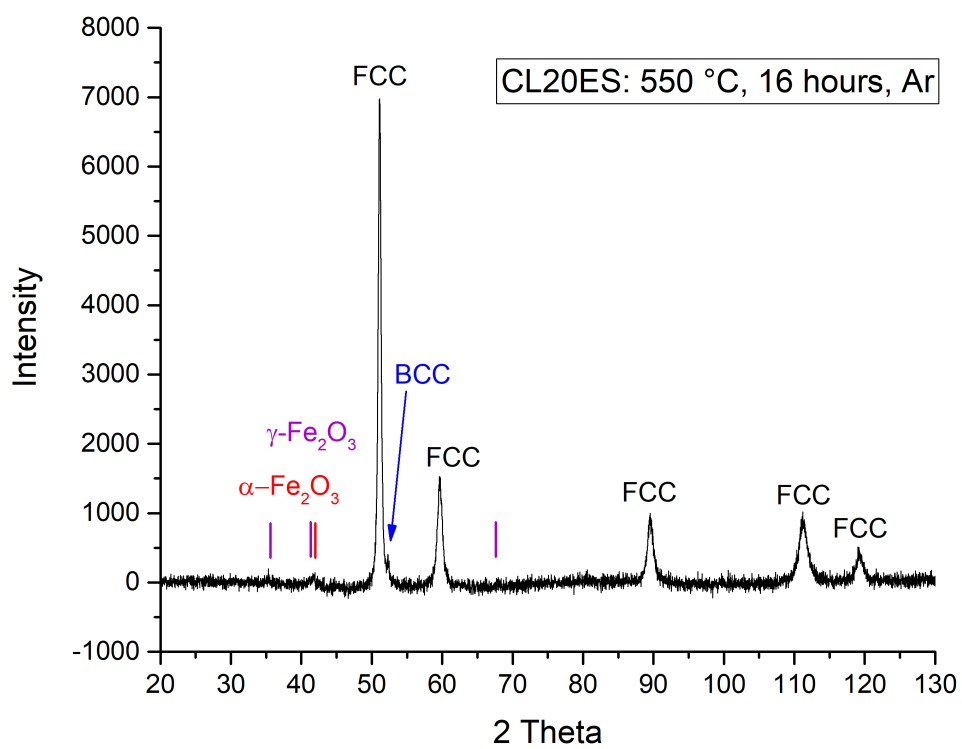
XRD difraktogramy vyobrazeny na obrázcích 39 a 40 ukazují nález stejných fází.

**Tabulka 4:** Hyperjenné parametry z CEMS měření ocelových dílců žíhaných při 550 °C, 16 hodin v argonu a na vzduchu – *IS* izomerní posun, *QS* kvadrupólové štěpení, *B* magnetické hyperjenné pole, *FWHM* šířka píku v polovině výšky, *A* relativní plocha, (\* fixovaný parametr).

Vzorek	Fáze	<i>IS</i> [mm/s]	<i>QS</i> [mm/s]	<i>FWHM</i> [mm/s]	<i>B</i> [T]	<i>A</i> [%]
Originál	FCC	$-0.10 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.01$	$0.32 \pm 0.01$	–	100
550 °C 16 hodin vzduch	FCC	$-0.09 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.01$	–	38
	BCC	$0.00 \pm 0.02$	–	$0.64 \pm 0.05$	$33.7 \pm 0.2$	23
	$\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$0.34 \pm 0.02$	$-0.12 \pm 0.04$	$0.66 \pm 0.06$	$51.6 \pm 0.2$	21
	$\text{Fe}^{3+}$	$0.36 \pm 0.02$	$0.51 \pm 0.04$	$0.50 \pm 0.04$	–	18
550 °C 16 hodin Ar	FCC	$-0.09 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.01$	$0.33 \pm 0.01$	–	48
	BCC	$-0.01 \pm 0.03$	–	$0.79 \pm 0.08$	$33.0 \pm 0.2$	14
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$0.34 \pm 0.02$	$0.04 \pm 0.03$	$0.84 \pm 0.05$	$49.8 \pm 0.2$	30
	$\text{Fe}^{2+}$	$1.15 \pm 0.04$	$0.89 \pm 0.06$	$0.78 \pm 0.08$	–	8

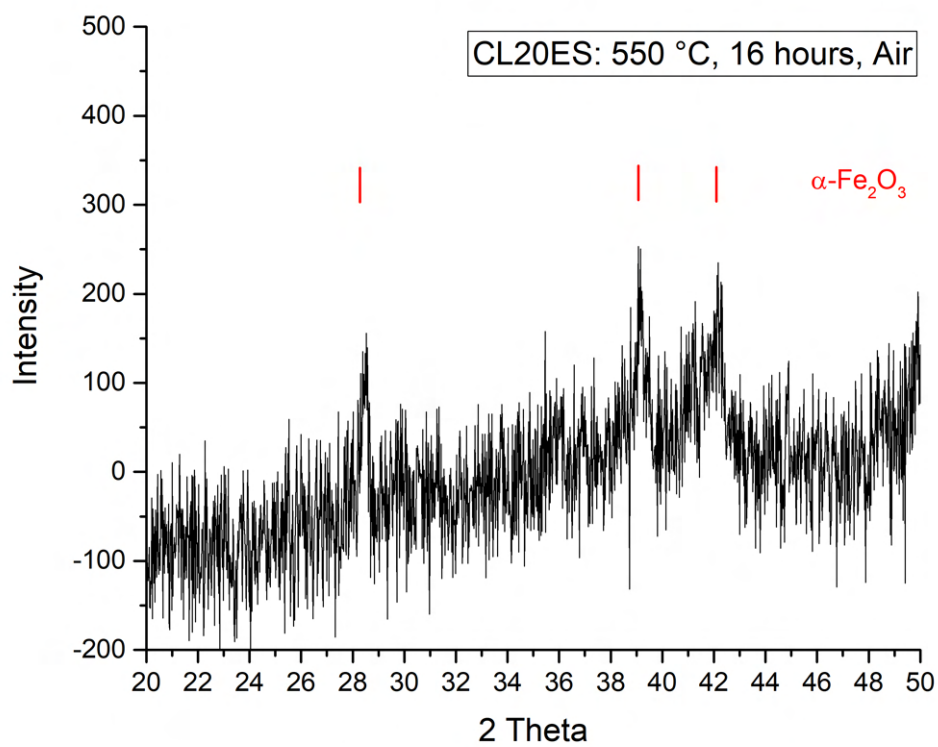
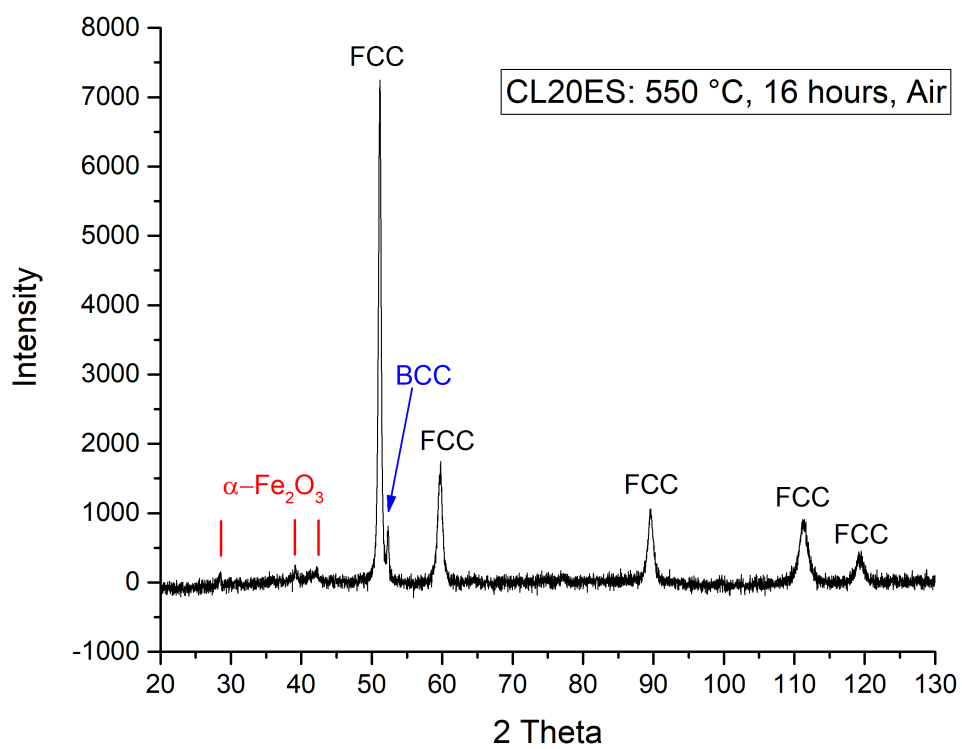


**Obrázek 38:** CEMS spektra vzorků žihaných při teplotě 550 °C, 16 hodin, v argonu a na vzduchu.



**Obrázek 39:** XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C, 16 hodin, v argonu, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).





**Obrázek 40:** XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C, 16 hodin, na vzduchu, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).

## Závěr

Hlavním cílem diplomové práce bylo studium povrchu ocelových dílců vyrobených metodou selektivního laserového tavení z práškové oceli CL20ES, žíhaných v oxidační atmosféře (na vzduchu) a argonové atmosféře při teplotách v intervalu 470–550 °C při relativně krátkých časech žíhání. Pro charakterizaci a analýzu povrchu vzorků byly použity metody skenovací elektronová mikroskopie, energiově disperzní spektroskopie, Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů, rentgenová difrakce a jako vedlejší rozšiřující metoda pozitronová anihilační spektroskopie.

Při studiu žíhání na vzduchu při teplotě 550 °C po dobu 2 a 16 hodin bylo identifikováno jiné fázové složení povrchové vrstvy oproti dříve prováděné studii [1] spočívající v identifikaci  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tato fáze za stejných podmínek žíhání ve studii [1] identifikována nebyla. Zároveň při opakovaných měřeních vzorků z [1] CEMS spektra prokázala výskyt fáze  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tato skutečnost pravděpodobně souvisí se stárnutím vzorků (přibližně jeden a půl roku), postupnou dlouhodobou oxidací povrchu, při kterém na povrchu dílců vznikají oxidy chromu (u originálních nežíhaných vzorků) a oxidy železa (u žíhaných vzorků).

Při žíhání na vzduchu při teplotě 550 °C po dobu 0 hodin, 0.5 hodiny a 1 hodina (v těchto časech není zahrnuta doba náběhu teploty na 550 °C a následného poklesu na pokojovou teplotu) byla u všech vzorků identifikována fáze Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Navíc u vzorku odpovídajícího žíhání 1 hodinu se objevil dublet korespondující s Fe<sup>3+</sup>. Při těchto krátkých časech žíhání nebyla identifikována fáze BCC-Fe, která se vyskytovala při žíhání 2 a 16 hodin. V provedených experimentech, stejně jako v [1], byla identifikována transformace z FCC-Fe na BCC-Fe. Analýza našich získaných experimentálních dat a dat z [1] ukazuje, že v CEMS spektrech se BCC-Fe fáze a fáze Fe<sup>3+</sup> vyskytují současně. Vznik fáze Fe<sup>3+</sup>, která odpovídá směsnému Fe-Cr oxidu na povrchu studovaných vzorků, vede ke snížení vzájemného poměru Fe/Cr v austenitické oceli, v důsledku čehož dochází v povrchové vrstvě cca 0.5 μm k částečné transformaci FCC-Fe na BCC-Fe. Tato transformace může zároveň souviset s poklesem obsahu Ni, avšak tento pokles byl zaznamenán pouze u vzorků žíhaných 16 hodin.

Studium vzorků žíhaných při teplotách 470 a 550 °C po dobu 16 hodin ukázalo na odlišné mechanismy fázových transformací při žíhání na vzduchu a v argonové atmosféře.

Při žíhání na vzduchu dochází při obou teplotách ke vzniku  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a při teplotě 550 °C vzniká směsný Fe-Cr oxid (odpovídající Fe<sup>3+</sup> dubletu). Jehož vznik je doprovázen transformací FCC-Fe na BCC-Fe, která je důsledkem snížení relativního poměru Fe/Cr. Teplota 470 °C je však nedostačující pro vznik směsného Fe-Cr oxidu, a proto transformace z FCC-Fe na BCC-Fe nebyla při teplotě 470 °C pozorována.

V argonové atmosféře při obou teplotách vzniká spíše  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sup>2+</sup> (Fe<sub>x</sub>O), vznik kterého mění relativní poměr Fe/Cr, důsledkem čehož je opět transformace FCC-Fe na BCC-Fe.

Provedená studie ukázala na komplikovanost a složitost fázových změn povrchu dílců z oceli 316L, vyvolaných žíháním při teplotách okolo 500 °C. Studie ukázala na vliv stárnutí, dlouhodobé postupné oxidace, na mechanismy příslušných fázových transformací.

## Seznam použitých zdrojů

- [1] Sedláčková A. *Studium povrchu nerezové oceli po žihání v oxidační atmosféře*. Olomouc, 2023. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky. Vedoucí práce Miroslav Mašláň.
- [2] Cobb H. M. *The History of Stainless Steel*. ASM International®, Materials Park, Ohio, USA, 2010. ISBN 978-1-61503-011-8.
- [3] Gardner L. (2005) The use of stainless steel in structures. *Progress in Structural Engineering and Materials*, 7(2), 45–55.
- [4] Davis J. R., ed. *Stainless steels*. ASM International®, Materials Park, Ohio, USA, 1994. ISBN 0-87170-503-6.
- [5] Typical applications of the various stainless steel types. British Stainless Steel Association (BSSA) [online; citace: 2024-05-05]. Copyright © 2007-2012 British Stainless Steel Association. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20120120055004/http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=45&featured=1>
- [6] Systémy pro laserové spékání kovů. Concept Laser, a GE Additive company. [online; citace 2024-05-05]. Dostupné z: [https://www.misan.cz/download/concept-laser/Souhrnny\\_katalog\\_CL\\_2017-02.pdf](https://www.misan.cz/download/concept-laser/Souhrnny_katalog_CL_2017-02.pdf)
- [7] Stainless steel CL20ES. Concept Laser, a GE Additive company [online; citace 2024-05-05]. Dostupné z: <https://5.imimg.com/data5/UP/TW/LD/SELLER-44066181/ge-cl-20es-316l-concept-laser-additive-manufacturing-material.pdf>
- [8] Ivanova T., Mashlan M., Ingr T., Doláková H., Sarychev D., and Sedláčková A. (2022) Mössbauer Spectroscopy for Additive Manufacturing by Selective Laser Melting. *Metals*, 12(4), 551.
- [9] Ratkevich, G. V., Zhdanov, A. V., Belyaev, L. V., Yugov, V. I., and Afanas'eva, L. E. (2019) Selective Laser Melting of Corrosion-Resistant Steel. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2019(13), 1433–1437.
- [10] Příbyl P. (2019) Aditivní výroba v kostce, aneb: vyznáte se v AM? *Techmagazín* [online; citace 2024-05-05]. Copyright © 2010–2024, TECH MEDIA PUBLISHING s.r.o. – TechMagazín. Dostupné z: <http://www.techmagazin.cz/47364>.
- [11] Budíková B. *Syntéza uhlíkových nanostruktur na ocelovém povrchu*. Olomouc, 2022. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky. Vedoucí práce Miroslav Mašláň.
- [12] Linderhof, F., Mashlan, M., Doláková, H., Ingr, T., and Ivanova, T. (2021) Surface Micromorphology and Structure of Stainless and Maraging Steel Obtained via Selective Laser Melting: A Mössbauer Spectroscopy Study. *Metals*, 11(7), 1028.

- [13] Krpoun K. *Železo a jeho sloučeniny*. Brno, 2008. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Ivana Pilátová.
- [14] Klikorka J., Hájek B., Votinský J. *Obecná a anorganická chemie*. SNTL – Nakladatelství technické literatury. 2., nezměněné vydání. Praha, 1989.
- [15] Pepperhoff W., Acet M. *Constitution and Magnetism of Iron and its Alloys*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. ISBN 978-3-642-07630-5, 978-3-662-04345-5.
- [16] Schwertmann U. T. R. M., and Taylor R. M. (1989) Iron oxides. *Minerals in soil environments*, **1**, 379-438. Gareev, K. G. (2023) Diversity of Iron Oxides: Mechanisms of Formation, Physical Properties and Applications. *Magnetochemistry*. **9**(5), 119.
- [17] Gareev, K. G. (2023) Diversity of Iron Oxides: Mechanisms of Formation, Physical Properties and Applications. *Magnetochemistry*. **9**(5), 119.
- [18] Mašláň M. Mössbauerova spektroskopie a oxidy železa. Ústní přednášky předmětu Mössbauerova spektroskopie, 2024, Katedra experimentální fyziky, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci.
- [19] Švajda O. *Výroba, vlastnosti a použití vysokolegovaných chromových ocelí*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Antonín Záděra.
- [20] Stehlík M. Sloučeniny chromu. Studijní materiály, Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita [online; citace 2024-05-05]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/do/sci/UChem/um/spchp/ch24s02.html>
- [21] Vůjtek M., Kubínek R., Mašláň M. *Nanoskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN isbn978-80-244-3102-4.
- [22] Reichl J., Všetička M. Skenovací elektronový mikroskop. *Encyklopedie fyziky* [online; citace 2024-05-05]. Copyright © 2006–2024, Jaroslav Reichl, Martin Všetička. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>.
- [23] Reichl J., Všetička M. Interakce elektronů se vzorkem. *Encyklopedie fyziky* [online; citace 2024-05-05]. Copyright © 2006–2024, Jaroslav Reichl, Martin Všetička. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1678-interakce-elektronu-se-vzorkem>.
- [24] Procházka V. *Neobvyklá Mössbauerova spektroskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN isbn978-80-244-4011-8.
- [25] Mašláň M. *Mössbauerova spektroskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 1992. ISBN isbn:8070672692.

- [26] Mössbauerova spektroskopie. Studijní materiály, Katedra fyziky nízkých teplot, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova [online; citace 2024-05-05]. Dostupné z: [https://physics.mff.cuni.cz/kfnt/PDF/pec\\_mossbauer.pdf](https://physics.mff.cuni.cz/kfnt/PDF/pec_mossbauer.pdf)
- [27] Navařík J., *Mössbauerův spektrometr jako autonomní měřicí systém*. Olomouc, 2015. Dizertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky. Vedoucí práce Miroslav Mašláň.
- [28] Kupka V. Elektronová mikroskopie, Rentgenová prášková difrakce. Ústní přednášky předmětu Fyzikálně chemické metody studia nanomateriálů, 2021, Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci.
- [29] RTG Prášková difrakce. Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů [online; citace 2024-05-05]. Dostupné z: [https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp7\\_Katalog\\_RCPTM\\_xrd\\_cs.pdf](https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp7_Katalog_RCPTM_xrd_cs.pdf).
- [30] Reichl J., Všetická M. Braggův zákon. *Encyklopedie fyziky* [online; citace 2024-05-05]. Copyright © 2006–2024, Jaroslav Reichl, Martin Všetická. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1683-bragguv-zakon>.
- [31] Ullmann V. Ionizing radiation in medical diagnostics, material analysis and radiotherapy of cancer. *Astro Nucl Physics* [online; citace 2024-05-05]. Dostupné z: <https://astronuclphysics.info/JadRadMetody.htm>.
- [32] Anihilace pozitronů. Studijní materiály, Skupina pozitronové anihilace, Katedra fyziky nízkých teplot, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova [online; citace 2024-05-05]. Dostupné z: <https://physics.mff.cuni.cz/kfnt/pec/anihilace-pozitronu.pdf>
- [33] Selim F. A. (2021) Positron annihilation spectroscopy of defects in nuclear and irradiated materials- a review. *Materials Characterization*, **174**, 110952.
- [34] Pechousek J., and Mashlan M. (2005) Mössbauer spectrometer as a virtual instrument in the PXI/Compact PCI modular system. *Czechoslovak Journal of Physics*, **55**(7), 853–863.
- [35] Kholmetskii A. L., Misevich O. V., Mashlan M., Chudakov V. A., Anashkevich A. F., and Gurachevskii V. L. (1997) Air scintillation detector for conversion electrons Mössbauer spectroscopy (CEMS). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **129**(1), 110–116.
- [36] Klencsár Z., Kuzmann E. and Vértes A. (1996) User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*, **210**(1), 105–118.
- [37] Software pro vyhodnocení difrakčních záznamů. MAUD – Materials Analysis Using Diffraction. Department of Industrial Engineering, University of Trento – Italy [online; citace 2024-05-09]. Dostupné z: <https://luttero.github.io/maud/>

- [38] Databáze známých XRD záznamů [online; citace: 24-05-05]. Dostupné z: <http://www.crystallography.net/cod/>
- [39] Idczak R., Idczak K., and Konieczny R. (2014) Oxidation and surface segregation of chromium in Fe–Cr alloys studied by Mössbauer and X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Nuclear Materials*, **452**(1-3), 141–146.
- [40] Apell J., Wonneberger R., Seyring M., Stöcker H., Rettenmayr M., and Undisz A. (2021) Early oxidation stages of a Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Si complex concentrated alloy with Cr, Mn, and Si contents matching those of 316L stainless steel. *Corrosion Science*, **190**, 109642.
- [41] McCammon C. A., Price D. C. (1985) Mössbauer spectra of  $\text{Fe}_x\text{O}$  ( $x > 0.95$ ). *Physics and Chemistry of Minerals*, **11**(6), 250–254.

## Seznam použitých zkratk a symbolů

AE	Augerovy elektrony
BCC	Tělesově centrovaná krychlová struktura ( <i>Body Centered Cubic</i> )
BSE	Zpětně odražené elektrony ( <i>Back Scattered Electrons</i> )
BCT	Tělesově centrovaná tetragonální struktura ( <i>Body Centered Tetragonal</i> )
CEMS	Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů ( <i>Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy</i> )
CXMS	Mössbauerova spektroskopie konverzního rentgenového záření ( <i>Conversion X-Ray Mössbauer Spectroscopy</i> )
DBS	Spektroskopie dopplerovského rozšíření ( <i>Doppler Broadening Spectroscopy</i> )
EDS	Energiově disperzní spektrometrie ( <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> )
FCC	Stěnově centrovaná krychlová struktura ( <i>Face Centered Cubic</i> )
HCP	Hexagonálně těsně uspořádaná struktura ( <i>Hexagonal Close-Packed</i> )
MS	Mössbauerova spektroskopie
PAS	Pozitronová anihilační spektroskopie
RTG	Rentgenové záření
SE	Sekundární elektrony
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie/mikroskop
SLM	Selektivní laserové tavení ( <i>Selective Laser Melting</i> )
XRD	Rentgenová prášková difrakce ( <i>X-Ray diffraction</i> )
ZZE	Zákon zachování energie
ZZH	Zákon zachování hybnosti
$B$	Magnetické pole
$d$	Mezirovinná vzdálenost
$FWHM$	Šířka píku v polovině výšky ( <i>Full Width at Half Maximum</i> )
$IS$	Izomerní posun ( <i>Isomer Shift</i> )
$\lambda$	Vlnová délka
$n, m$	Celá čísla
$QS$	Kvadrupólové štěpení ( <i>Quadrupole splitting</i> )
$S, W$	Parametry vad
$\theta$	Úhel dopadu
$x, y, z$	Souřadnicové osy



## Seznam obrázků

<b>Obrázek 1:</b> Schéma SLM (převzato z [11]).	12
<b>Obrázek 2:</b> Vzorky vyrobeny metodou SLM. Převzato a upraveno z [12].	12
<b>Obrázek 3:</b> SEM snímky práškové oceli CL20ES. Převzato z [12].	13
<b>Obrázek 4:</b> SEM snímky vzorku 1 (a), vzorku 2 (b) a vzorku 3 (c). Převzato z [12].	13
<b>Obrázek 5:</b> Rozdělení oxidů železa. Plné čáry představují stabilní oxidy, čerchované metastabilní. Barvy naznačují skutečné barvy vyskytujících se oxidů. Převzato a upraveno z [17].	15
<b>Obrázek 6:</b> Krystalické struktury oxidů železa a) FeO, b) $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , d) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . Převzato z [18].	17
<b>Obrázek 7:</b> Schéma skenovacího elektronového mikroskopu. Převzato z [22].	19
<b>Obrázek 8:</b> Interakce elektronů se vzorkem. Převzato z [23].	20
<b>Obrázek 9:</b> Interakce jádra s okolím a jejich vliv na spektrum. Převzato z [26].	22
<b>Obrázek 10:</b> Principiální schéma nejběžnějšího Mössbauerova spektrometru konverzních elektronů. Převzato z [27].	23
<b>Obrázek 11:</b> Braggův zákon znázorněn graficky. Vzájemný posun zobrazených vln je dán součtem délek úseček AB a AC a platí $ AB  =  BC  = d \cdot \sin\theta$ . Převzato a upraveno z [30].	24
<b>Obrázek 12:</b> Schéma difraktometru. Převzato a upraveno z [31].	24
<b>Obrázek 13:</b> Feynmanův diagram anihilace páru elektron-pozitron. Převzato a upraveno z [32].	25
<b>Obrázek 14:</b> $S$ a $W$ parametry z dopplerovského rozšíření anihilačního píku. Převzato a upraveno z [33].	26
<b>Obrázek 15:</b> Zbarvení vzorků po žíhání po různě dlouhé časy.	30
<b>Obrázek 16:</b> EDS spektrum. Zde se konkrétně jedná o spektrum naměřené u originálního vzorku. Kvalitativní prvkové složení EDS analýzy bylo u všech měřených vzorků stejné. Kvantitativní analýzy vyobrazují grafy níže.	32
<b>Obrázek 17:</b> EDS analýza a) vyobrazuje výskyt hliníku a křemíku, b) výskyt kyslíku, kdy největší obsah ukazuje na místa, kde se vyskytuje také hliník, a patrně se tak bude jednat o korund Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) výskyt hliníku, d) výskyt křemíku.	32
<b>Obrázek 18:</b> SEM snímky povrchu vzorků žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu v oxidační atmosféře (1. část).	34
<b>Obrázek 19:</b> SEM snímky povrchu vzorků žíhaných při teplotě 550 °C po různou dobu v oxidační atmosféře (2. část).	35
<b>Obrázek 20:</b> EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 550 °C (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou $\pm 3$ %).	36
<b>Obrázek 21:</b> CEMS spektra ocelových dílců žíhaných při teplotě 550 °C v oxidační atmosféře po různou dobu (1. část).	40
<b>Obrázek 22:</b> CEMS spektra ocelových dílců žíhaných při teplotě 550 °C v oxidační atmosféře po různou dobu (2. část).	41
<b>Obrázek 23:</b> CEMS spektra vzorků Sedláčkové po opakování měření s odstupem cca 1.5 roku.	42

<b>Obrázek 24:</b> XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C 0 hodin v oxidační atmosféře, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).....	43
<b>Obrázek 25:</b> XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C 0.5 hodiny v oxidační atmosféře, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).....	44
<b>Obrázek 26:</b> XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C 1 hodinu v oxidační atmosféře, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).....	45
<b>Obrázek 27:</b> XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C 2 hodiny v oxidační atmosféře, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).....	46
<b>Obrázek 28:</b> XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C 0 hodin v oxidační atmosféře, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).....	47
<b>Obrázek 29:</b> <i>S-W</i> graf pozitronové anihilační spektroskopie.....	49
<b>Obrázek 30:</b> SEM snímky povrchu vzorků žíhaných při teplotě 470 °C, 16 hodin v argonu a na vzduchu.....	50
<b>Obrázek 31:</b> EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 470 °C v argonu a na vzduchu (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou $\pm 3$ %)......	51
<b>Obrázek 32:</b> CEMS spektra vzorků žíhaných při teplotě 470 °C, 16 hodin v argonu a na vzduchu.....	53
<b>Obrázek 33:</b> XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 470 °C, 16 hodin v argonové atmosféře bez průtoku, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).....	54
<b>Obrázek 34:</b> XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 470 °C, 16 hodin v argonové atmosféře s průtokem, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).....	55
<b>Obrázek 35:</b> XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 470 °C, 16 hodin na vzduchu (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).....	56
<b>Obrázek 36:</b> SEM snímky povrchu vzorků žíhaných při teplotě 550 °C, 16 hodin v argonu a na vzduchu.....	57
<b>Obrázek 37:</b> EDS hloubková analýza vzorků žíhaných při teplotě 550 °C v argonu a na vzduchu (hodnoty zaokrouhlené na celá procenta s nejistotou $\pm 3$ %)......	58
<b>Obrázek 38:</b> CEMS spektra vzorků žíhaných při teplotě 550 °C, 16 hodin v argonu a na vzduchu.....	59
<b>Obrázek 39:</b> XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C, 16 hodin v argonové atmosféře, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).....	60
<b>Obrázek 40:</b> XRD difraktogram vzorku žíhaného při teplotě 550 °C, 16 hodin na vzduchu, (nahore celý záznam, dole zvětšený detail přítomných oxidů).....	61

## Seznam tabulek

<b>Tabulka 1:</b> Chemické složení ocelového prášku CL20ES (upraveno z [7]). .....	11
<b>Tabulka 2:</b> Hyperjenné parametry z CEMS měření ocelových dílců žíhaných při 550 °C v oxidační atmosféře po různou dobu .....	39
<b>Tabulka 3:</b> Hyperjenné parametry z CEMS měření ocelových dílců žíhaných při 470 °C, 16 hodin v argonu a na vzduchu.....	52
<b>Tabulka 4:</b> Hyperjenné parametry z CEMS měření ocelových dílců žíhaných při 550 °C, 16 hodin v argonu a na vzduchu.....	58

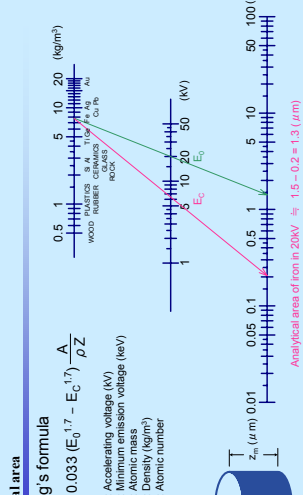
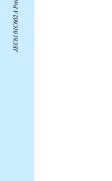
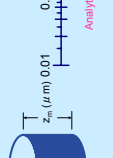
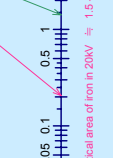
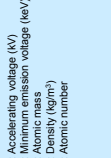
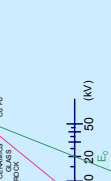
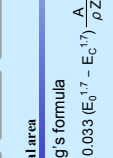
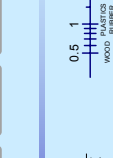
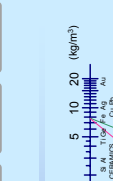
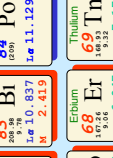
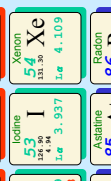
# Příloha 1 Tabulka pro analýzu EDS

## Energy table for EDS analysis

<http://www.jeol.com/>



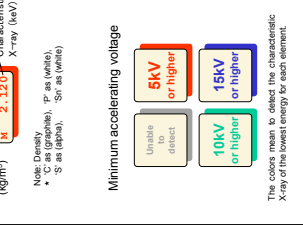
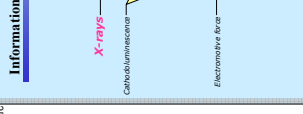
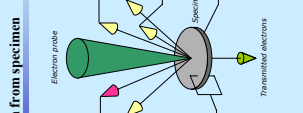
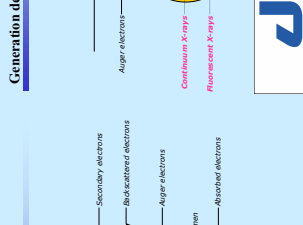
<b>Hydrogen</b> 1 H 1.008 0.000108 0.000137	<b>Lithium</b> 3 Li 6.941 0.000533 0.533	<b>Sodium</b> 11 Na 22.990 0.001083 1.083	<b>Beryllium</b> 4 Be 9.012 0.000454 0.454	<b>Magnesium</b> 12 Mg 24.305 0.001993 1.993	<b>Calcium</b> 20 Ca 40.078 0.003266 3.266	<b>Scandium</b> 21 Sc 44.956 0.003707 3.707	<b>Titanium</b> 22 Ti 47.88 0.003707 3.707	<b>Vanadium</b> 23 V 50.942 0.004233 4.233	<b>Chromium</b> 24 Cr 51.996 0.004365 4.365	<b>Manganese</b> 25 Mn 54.938 0.004539 4.539	<b>Iron</b> 26 Fe 55.845 0.004644 4.644	<b>Cobalt</b> 27 Co 58.933 0.004939 4.939	<b>Nickel</b> 28 Ni 58.693 0.004941 4.941	<b>Copper</b> 29 Cu 63.546 0.005178 5.178	<b>Zinc</b> 30 Zn 65.38 0.005207 5.207	<b>Gallium</b> 31 Ga 69.723 0.005584 5.584	<b>Germanium</b> 32 Ge 72.64 0.005709 5.709	<b>Arsenic</b> 33 As 74.922 0.005785 5.785	<b>Selenium</b> 34 Se 78.96 0.006032 6.032	<b>Bromine</b> 35 Br 79.904 0.006091 6.091	<b>Krypton</b> 36 Kr 83.80 0.006493 6.493	<b>Krypton</b> 36 Kr 83.80 0.006493 6.493	<b>Xenon</b> 54 Xe 131.30 0.009129 9.129	<b>Rn</b> 86 Rn 222 0.0176 17.6	<b>Helium</b> 2 He 4.0026 0.000334 0.334	<b>Neon</b> 10 Ne 20.1797 0.001674 1.674	<b>Fluorine</b> 9 F 18.9984 0.001503 1.503	<b>Oxygen</b> 8 O 15.999 0.001275 1.275	<b>Nitrogen</b> 7 N 14.0064 0.001198 1.198	<b>Carbon</b> 6 C 12.0107 0.001123 1.123	<b>Boron</b> 5 B 10.811 0.001081 1.081	<b>Aluminum</b> 13 Al 26.9815 0.002197 2.197	<b>Silicon</b> 14 Si 28.0855 0.002332 2.332	<b>Phosphorus</b> 15 P 30.9738 0.002431 2.431	<b>Sulfur</b> 16 S 32.06 0.002567 2.567	<b>Chlorine</b> 17 Cl 35.453 0.002698 2.698	<b>Argon</b> 18 Ar 39.948 0.002809 2.809	<b>Helium</b> 2 He 4.0026 0.000334 0.334	<b>Neon</b> 10 Ne 20.1797 0.001674 1.674	<b>Fluorine</b> 9 F 18.9984 0.001503 1.503	<b>Oxygen</b> 8 O 15.999 0.001275 1.275	<b>Nitrogen</b> 7 N 14.0064 0.001198 1.198	<b>Carbon</b> 6 C 12.0107 0.001123 1.123	<b>Boron</b> 5 B 10.811 0.001081 1.081	<b>Aluminum</b> 13 Al 26.9815 0.002197 2.197	<b>Silicon</b> 14 Si 28.0855 0.002332 2.332	<b>Phosphorus</b> 15 P 30.9738 0.002431 2.431	<b>Sulfur</b> 16 S 32.06 0.002567 2.567	<b>Chlorine</b> 17 Cl 35.453 0.002698 2.698	<b>Argon</b> 18 Ar 39.948 0.002809 2.809	<b>Krypton</b> 36 Kr 83.80 0.006493 6.493	<b>Xenon</b> 54 Xe 131.30 0.009129 9.129	<b>Rn</b> 86 Rn 222 0.0176 17.6
---	--	---	--	--	--	---	--	--	---	--	---	---	---	---	--	--	---	--	--	--	---	---	--	---	--	--	--	---	--	--	--	--	---	---	---	---	--	--	--	--	---	--	--	--	--	---	---	---	---	--	---	--	---



**Analytical area**  
 Castings formula  
 $Z_n = 0.033 (E_a^{1.7} - E_c^{1.7}) \frac{A}{\rho Z}$   
 Ea: Accelerating voltage (kV)  
 Ec: Minimum emission voltage (keV)  
 A: Atomic mass  
 rho: Density (g/cm³)  
 Z: Atomic number

**Information from specimen**  
 Note: Density (rho), p as (white), S as (black), Sr as (white)  
 X-ray (keV)

**Minimum accelerating voltage**  
 5kV or higher  
 10kV or higher  
 15kV or higher  
 The color mean is listed the characteristic X-ray of the lowest energy for each element.



## **Příloha 2            Abstrakt na konferenci**

Výsledky této práce byly prezentovány formou posteru na konferenci Mössbauer Spectroscopy in Material Science (MSMS) v Kurdějově 27.–31.5.2024. V příloze je uveden abstrakt tohoto příspěvku.

# Mössbauer study of surface characteristic of 316L stainless steel after temperature impact in oxidizing and inert atmospheres

T. Ivanova<sup>1</sup>, M. Mashlan<sup>1</sup>, B. Budíková<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacky University, 17. listopadu 12, Olomouc, Czech Republic*  
*E-mail of presenting author: [tatiana.ivanova01@upol.cz](mailto:tatiana.ivanova01@upol.cz)*

The method of Mössbauer spectroscopy can be used for studying the surface layer and the bulk of the material. For volume investigation of the material is appropriate Conversion X-ray Mössbauer spectroscopy (CXMS), which gives information about structure in depth of 10  $\mu\text{m}$ . In the case of surface layer examination, Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS) is appropriate technique due to the fact that the penetration depth of conversion electrons is approximately 0.3  $\mu\text{m}$ . The combination of both ways is allow to obtain the information about inhomogeneity of the specimen.

Austenitic stainless steel has corrosion resistant protective layer. The main component of this layer is chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), which is the result of the reaction with oxygen contained in the air. Investigated samples were made from metallic powder of austenitic stainless steel 316L by selective laser melting (Concept Laser, Germany). The finished samples have the shape of plates with the size 25x25x2  $\text{mm}^3$ . After manufacturing, specimens were sandblasted by corundum powder. After the polishing samples were annealed in air and another part was kept in argon atmosphere. The annealing temperature for all samples was 550  $^\circ\text{C}$  and duration of time was 0.5, 1, 2, 16 hours. The samples that were kept in an inert atmosphere were also under pressure in 0, 0.6, 1, 2 atm. In addition to Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive analysis (EDS), X-ray diffraction (XRD) and positron annihilation methods were chosen for surface investigation.

According to CXMS results, all spectra show the presence of traditional FCC austenite ( $\gamma$  - phase). It leads to the conclusion that on the depth approx. 10  $\mu\text{m}$  temperature and atmosphere have no impact on the phase change. Based on CEMS spectra were observed that on the thin surface layer after annealing in air appeared spinel type oxide ( $\text{Fe-Cr}_2\text{O}_3$ ). In the case of an inert atmosphere, surface oxidation is also observed during argon annealing. This effect can be explained by the fact that unannealed sample before temperature and atmosphere influence, have very thin oxide layer on the top mainly containing chromium.