



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁRSKA PRÁCA

Michal Heteš

**Štúdium precipitačných procesov v
systéme Mg-Y a Mg-Y-Nd**

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedúci bakalárskej práce: prof. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D.

Študijný program: Fyzika

Študijný obor: Obecná fyzika

Praha 2023

Prehlasujem, že som túto bakalársku prácu vypracoval(a) samostatne a výhradne s použitím citovaných prameňov, literatúry a ďalších odborných zdrojov. Táto práca nebola využitá k získaniu iného alebo rovnakého titulu.

Beriem na vedomie, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platnom znení, najmä skutočnosť, že Univerzita Karlova v Prahe má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o použití tejto práce ako školského diela podľa §60 odst. 1 autorského zákona.

V dňa

Podpis autora

Ďakujem prof. Mgr. Jakubovi Čížkovi, Ph.D. za pomoc, rady, nadšenie pre vec a jeho čas, ktorý mi venoval behom laboratórnych meraní a písaní tejto bakalárskej práce.

Názov práce: Štúdium precipitačných procesov v systéme Mg-Y a Mg-Y-Nd

Autor: Michal Heteš

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedúci bakalárskej práce: prof. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D., Katedra fyziky nízkých teplot

Abstrakt: Cieľom tejto bakalárskej práce bolo preskúmať precipitačné procesy v binárnom systéme Mg-Y a terciárnej zliatine Mg-Y-Nd pomocou pozitronovej anihilačnej spektroskopie a testovaniu tvrdosti, kde sme merali 2 vzorky s 3% a 6% hmotnostným zastúpením atómov prímеси Y a 3 vzorku s 4% hmotnostným zastúpením atómov Y a 3% hmotnostným zastúpením atómov neodýmu. Vývoj tvrdosti zliatin bol meraný Vickersovou metódou merania tvrdosti. Spolu s meraním tvrdosti bola prevedená charakterizácia poruch kryštalických mriežok vzoriek zakalených zliatin pomocou pozitronovej anihilačnej spektroskopie. Bolo namerané, že pri vyšších teplotách dochádza k vytvrdzovaniu skúmaných systémov. Vytvrdenie bolo spôsobené tvorbou precipitátov GP zón a β' fázy atómami Y, Nd a Mg.

Kľúčové slová: horčíkové zliatiny, precipitácie, anihilácia pozitronov

Title: Study of precipitation effects in Mg-Y and Mg-Y-Nd systems

Author: Michal Heteš

Department: Department of Low-Temperature Physics

Supervisor: prof. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D., Department of Low-Temperature Physics

Abstract: The aim of this bachelor's thesis was to investigate the precipitation processes in the binary system Mg-Y and the ternary alloy Mg-Y-Nd using positron annihilation spectroscopy and hardness testing, where we measured 2 samples with 3% and 6% by weight representation of Yttrium impurity atoms and 3 sample with 4% by weight representation of yttrium atoms and 3% by weight representation of neodymium atoms. The development of the hardness of the alloys was measured by the Vickers method of hardness measurement. Together with the hardness measurement, the characterization of crystal lattice disorders of the cloudy alloy samples was carried out using positron annihilation spectroscopy. It was measured that at higher temperatures hardening of the studied systems occurs. Hardening was caused by the formation of GP zone precipitates and the β' phase by Y, Nd and Mg atoms.

Keywords: magnesium alloys, precipitation, positron annihilation

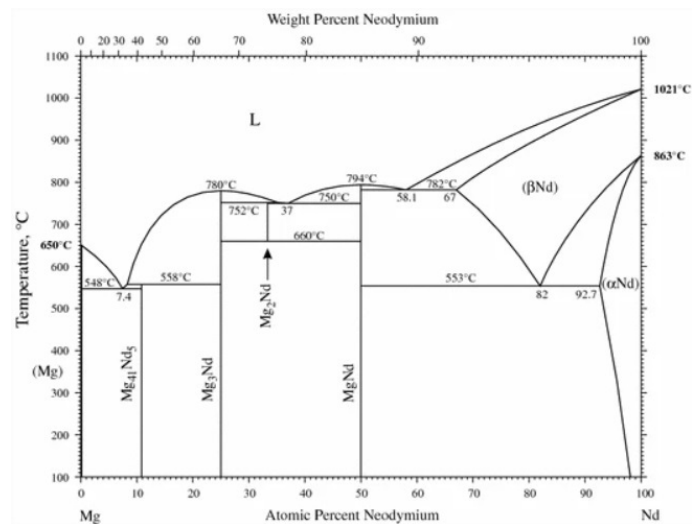
Obsah

1	Teoretický úvod	2
1.1	Horčíkové zliatiny	2
1.2	Poruchy kryštálovej mriežky	6
1.2.1	Bodové poruchy	6
1.2.2	Lineárne poruchy	7
1.2.3	Plošné a objemové poruchy	8
2	Metódy merania	11
2.1	Pozitrónová anihilačná spektroskopia	11
2.1.1	Pozitrónové zdroje	11
2.1.2	Anihilácia pozitronov	12
2.1.3	Spektroskopia životnosti pozitronov	12
2.1.4	Použitá aparátúra	14
2.2	Vickersova metóda merania mikrotvrdości	14
2.2.1	Princíp merania	14
2.2.2	Použitá aparátúra	15
3	Výsledky merania	17
3.1	Rozpúšťacie žíhanie	17
3.2	Izochrónne žíhanie	18
4	Diskusia	24
5	Záver	26
	Zoznam použitej literatúry	27
	Zoznam obrázkov	30

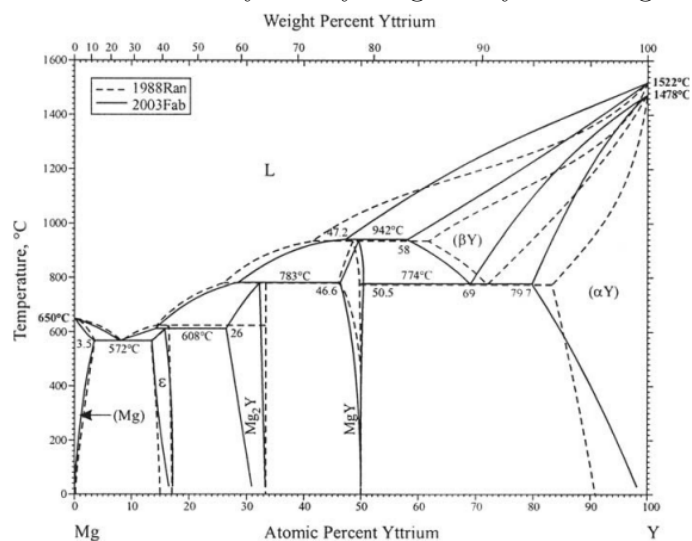
1. Teoretický úvod

1.1 Horčíkové zliatiny

Ako ľahké kovové materiály sú horčík a jeho zliatiny veľmi zaujímavé pre potenciálne využitie v automobilovom, leteckom a kozmickom priemysle, 3C priemysle, civilnom stavitelstve a iných oblastiach vďaka svojej vysokej špecifickej pevnosti, vysokej špecifickej tuhosti, dobrej tepelnej a elektrickej vodivosti, elektromagnetickému tieneniu, tlmeniu, redukcii vibrácií, nízkemu spracovateľskému zloženiu a ľahkej recyklácii.[1]. Mechanické vlastnosti horčíkových zliatin sa patrične zhoršujú pri zvýšených teplotách. Tieto vlastnosti je možné zlepšiť pridaním prvkov vzácnych zemín [2]. Dva z takýchto prvkov sú Y a Nd. Pre zliatiny Mg-Nd [3] a Mg-Y [4] máme k nahliadnutiu na Obrázku 1.1 a Obrázku 1.2 rovnovážne fázové diagramy.



Obr. 1.1: Rovnovážny fázový diagram systému Mg-Nd[3]



Obr. 1.2: Rovnovážny fázový diagram systému Mg-Y[4]

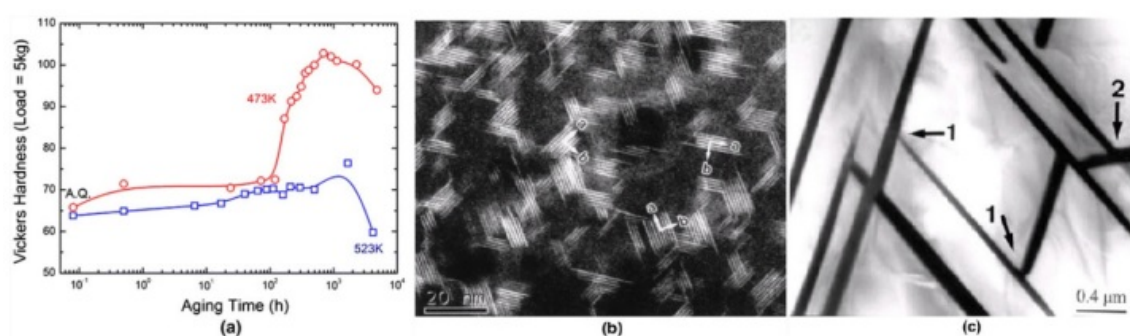
V tejto bakalárskej práci sa budeme zaoberať 3 horčíkovými zliatinami, a

to s dvomi zliatinami obsahujúcimi 4 a 6 hmotnostných percent (wt.%) Y a so zliatinou obsahujúcou 4 hmotnostné percentá Y a 3 hmotnostné percentá Nd. 3 hmotnostné percentá odpovedajú približne 0.5 atómových percent (at.%). Ide teda o zliatiny s nízkym obsahom prímеси prvkov vzácnych zemín. Preto nás budú zaujímať ľavé časti rovnovážnych fázových diagramov v blízkosti počiatku.

Ešte pred tým než začneme skúmať precipitačné procesy v horčikových zliatinách je potrebné vzorky zliatin homogenizovať, rozpustiť prípadné častice fáz (tj. precipitáty), ktoré vznikli pri skladovaní alebo príprave vzoriek zliatin. Vznik presýteného tuhého roztoku Y a Nd v matrici Mg môžeme docieľiť rozpúšťaním žíhaním a následným zakalením vo vode o izbovej teplote. Z obrázkov 1.1 a 1.2 môžeme vidieť, že rozpustnosť Nd a Y v Mg matrici je veľmi nízka a výrazne klesá s teplotou. Maximálna rozpustnosť Nd v tuhej forme horčiku je 0,10 at.%(0,59 wt.%) pri 548 °C. Rovnovážna fáza β_e má zloženie $Mg_{41}Nd_5$. [5]

Časť binárneho fázového diagramu bohatá na Mg (ľavá časť obrázku 1.2) ukazuje, že maximálna rozpustnosť Y v tuhej forme horčiku je 3.75 at.% (12.5 wt.%) pri eutektickej teplote 566 °C a zníži sa na 0.75 at.% (2.69 wt.%) Y pri teplote 200 °C. Rovnovážna intermetalická fáza β má zloženie $Mg_{41}Y_5$ a priestorovo centrovanú kubickú štruktúru (bcc). Rovnovážny podiel precipitátov dosiahnuteľný pri 200 °C je približne 4.5% pre zliatinu Mg-5wt.%Y a 10.6% pre Mg-8wt.%Y [5]

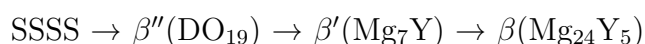
Ďalšia pozoruhodná vec je odozva na starnutie binárnych zliatin Mg-Y pri teplote 200 °C, keď je koncentrácia Y v zliatine 8 wt.% alebo vyššia (Obrázok 1.3 (a)) [6], [7], aj keď kinetika tvrdnutia je počas prvých 100 hodín starnutia pomalá.



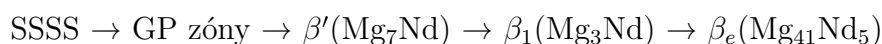
Obr. 1.3: (a) Krivka starnutia zliatiny Mg-8wt.%Y pri 200 °C a 250 °C. (b) HAADF-STEM obraz β' precipitátov v Mg-2at.%Y [8] (c) Snímka TEM zobrazujúca β precipitátové doštičky v zliatine Mg-10,2 wt.%Y, žihanej 24 hodín pri teplote 550 °C, ochladenej vodou a následne vystavený starnutiu 24 hodín pri teplote 350 °C [9]

Zoskupovanie atómov Nd a Y je podmienené vakanciami, ktoré umožňujú ich rozptyl Mg matricou. Množstvo vakancií, ktoré umožňujú rozptyl atómov prímеси vzácnych zemín sa zvyšuje s rastúcou teplotou, a práve preto je vznik stabilných fáz β a β_e , ktoré vyžadujú rozptyl atómov prímеси na veľké vzdialenosti, tepelne aktivovaným procesom. Avšak tieto stabilné fázy pri zohrievaní nasýteného tuhého roztoku nevznikajú priamo, ale predchádza im niekoľko metastabilných fáz. Vznik týchto fáz, ktoré sú taktiež tepelne aktivované, je jednoduchší a môže ku nemu dôjsť aj pri nižších teplotách. S rastúcou teplotou prebieha rozpad presýteného tuhého roztoku (SSSS) Nd a Y v Mg matrici v týchto sekvenciách:

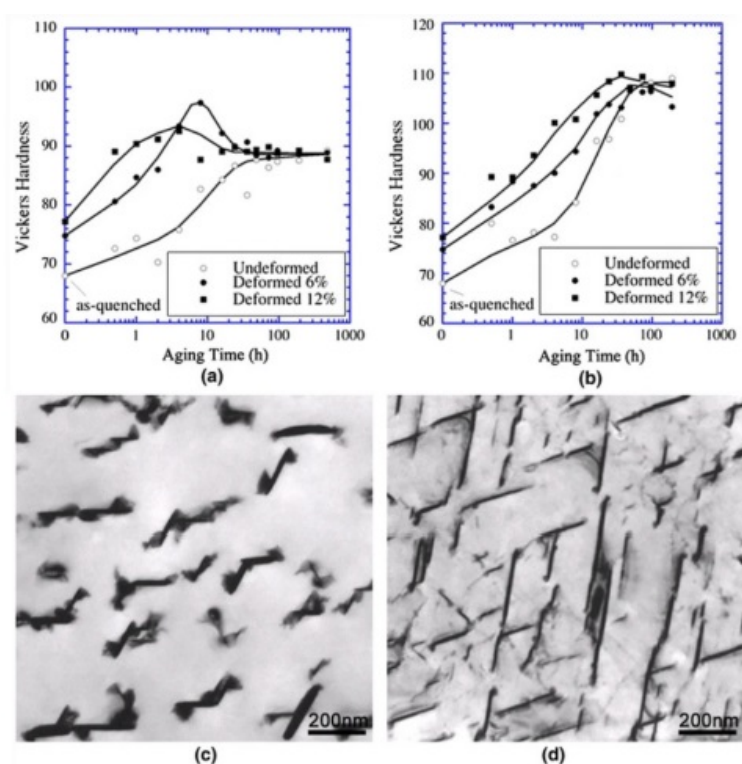
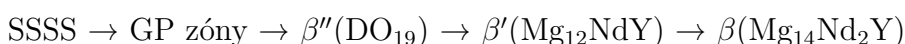
V systéme Mg-Y prebieha rozpad presýteného tuhého roztoku (SSSS) v sekvencii [1] :



V systéme Mg-Nd prebieha rozpad presýteného tuhého roztoku (SSSS) v sekvencii [29]:



V systéme Mg-Y-Nd prebieha rozpad presýteného tuhého roztoku (SSSS) v sekvencii [15]:



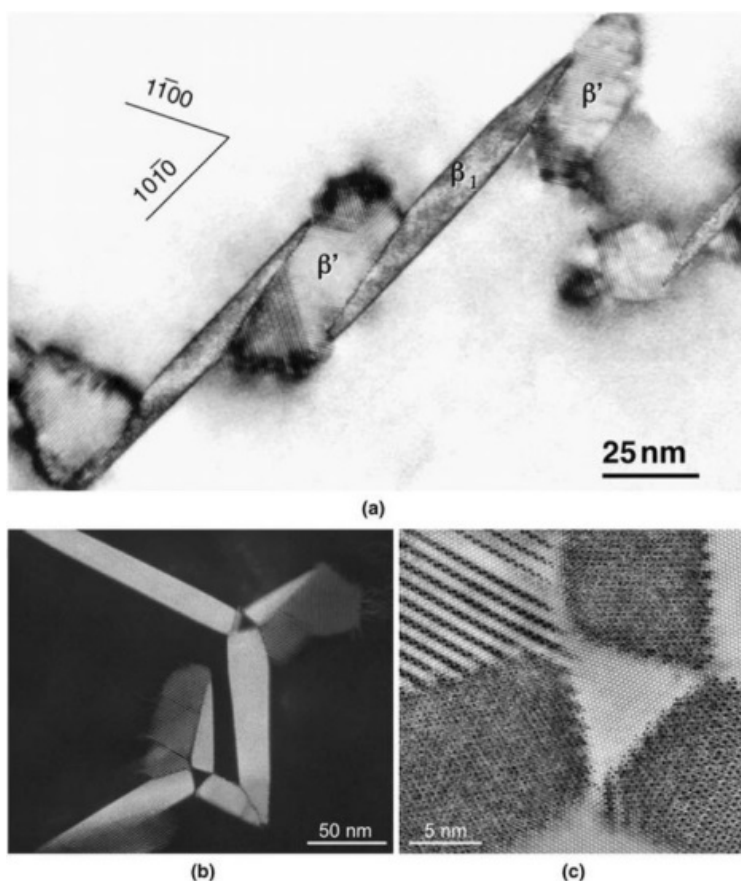
Obr. 1.4: Odozva vytvrdzovania zliatiny WE_{54} pri (a) $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Snímky z transmisného elektrónového mikroskopu zobrazujúce distribúciu precipitátov vo vzorkách (c) zostarnutých pri teplote $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. (d) Vzorkách spracovaných za studena na 6 % po ochladení vodou a následne vytvrdených starnutím na maximálnu tvrdosť pri teplote $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. [10]

Precipitačné fázy vytvorené počas izotermického starnutia binárnych zliatin Mg-Y zahŕňajú β'' , β' a β . β'' fáza má stenovo centrovanú ortorombickú mriežku ($a = 0,64\text{ nm}$, $b = 2,223\text{ nm}$ a $c = 0,521\text{ nm}$). Pretože štruktúra β'' a β' fázy je rovnaká je vhodné zlúčiť tieto dve fázy do β' fázy v precipitačnej sekvencii. Precipitáty stabilnej fázy β majú doštičkový tvar. Odozva vytvrdzovania starnutím v terciárnych Mg-Y-Nd zliatinách je oveľa vyššia ako v binárnych Mg-Y alebo Mg-Nd. Najviac úspešné komerčné horčíkové zliatiny vyvinuté prostredníctvom precipitačného vytvrdzovania, ak hovoríme o pevnosti a odolnosti proti tečeniu,

sú $WE_{54}(Mg_5-Y_2-Nd_2)$. Krivky starnutia tejto horčikovej zliatiny sú znázornené na Obrázku 1.4.[5]

Precipitačné vytvrdzovanie v štádiu vytvrdzovania starnutím v procese tepleného spracovania začína vytvorením Guinier-Prestonových (GP) zón, ktorých vznik môžeme vidieť aj v rozpadových sekvenciách zliatin Mg-Nd a Mg-Y-Nd. [33]

Mikroštruktúra znázornená na Obrázku 1.4 (c) žíhaná 24 hodín pri teplote $250\text{ }^\circ\text{C}$ má relatívne hrubé rozdelenie $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ doštičiek β_1 fáz s guľatými β' časťami spojenými s obidvoma koncami prismatických doštičiek. Na rozdiel od toho $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ precipitačné doštičky deformované o 6% pred 4-hodinovým starnutím pri teplote $250\text{ }^\circ\text{C}$ majú oveľa väčší priemer a je ich viac, hustota počtu guľatých β' častíc naopak výrazne klesla (obrázok 1.4(d)). Je zjavné, že dislokácie spôsobené prácou za studena podporujú nukleáciu a rast $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ precipitačných doštičiek na úkor metastabilných β' fáz. Porovnanie mikroštruktúr a kriviek starnutia nedeformovaných a deformovaných vzoriek ukazuje, že pozoruhodný nárast tvrdosti zo 75 HN v nedeformovaných vzorkách na 93 HN v deformovaných vzorkách je spojený s tvorbou $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ precipitačných doštičiek väčšieho priemeru a vyššej hustoty[10].



Obr. 1.5: (a) Konvenčné snímky TEM.[15] (b)HAADF-STEM zobrazujúce usporiadanie precipitátov β' a β_1 vo vzorkách zliatiny WE_{54} s vrcholovým starnutím. (c) Obrázok HAADF-STEM zobrazujúci zväčšenie (b).[5]

Na Obrázku 1.5 môžeme vidieť, že fáza β_1 , ktorá má plošne centrovanú kubickú štruktúru s $\sim 0,74\text{ nm}$, sa vždy tvorí spoločne s inými časťami, a to buď

s β' precipitátmi (obrázok 1.5 (a)) alebo so sebou samým vo forme triád (obrázok 1.5 (b)). V druhom prípade je oblasť horčíkovej matrice izolovaná tromi variantmi β_1 otočená približne o 10.5 stupňa (obrázok 1.5 (c)). $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ doštičky β_1 sa transformujú do rovnovážnej fázy β počas predĺženého starnutia pri teplote 250 °C. [5]

1.2 Poruchy kryštálovej mriežky

Ideálna kryštálová mriežka sa vyznačuje pravidelným usporiadaním rovnakých elementárnych buniek, v ktorých sa opakuje rovnaké rozloženie častíc. U reálnych kryštálov však táto dokonalá periodicita nie je splnená. Všetky reálne kryštály majú vo svojej štruktúre poruchy. Existencia mriežkových porúch sa prejavuje na rôznych vlastnostiach (elektrický odpor, magnetická permeabilita, medza pevnosti, medza sklzu atď.). Avšak existujú aj vlastnosti (koeficient tepelnej rozťažnosti, merné teplo), ktoré sa menia iba minimálne.[11]

1.2.1 Bodové poruchy

Vakancie

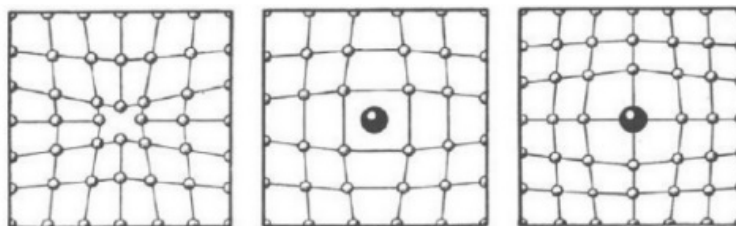
Vakancia je porucha vyvolaná chýbajúcimi časticami v mriežke. Jej príčinou môže byť kmitavý pohyb častíc, čiže uvoľnenie častíc zo svojej pôvodnej rovnovážnej polohy, ktoré po sebe zanechajú neobsadené miesto. Tieto vakancie sa v kryštáli môžu pohybovať (tzv. migrácia vakancií). Pohybujú sa ľahšie so zvyšujúcou sa teplotou kryštálu.[11]

Intersticiálne polohy častíc

Prejavujú sa prítomnosťou častíc mimo pravidelného bodu mriežky. Ak je touto časťou ión, tak pri svojom pohybe prenáša elektrický náboj a spôsobuje tým elektrickú vodivosť iónových kryštálov.[11]

Prímiesy

Prímiesy alebo nečistoty sú cudzie atómy, ktoré sa vyskytujú v kryštáli daného chemického zloženia. Dokonale čistý kryštál (napr.kovu), skladajúci sa iba z jedného druhu atómov, nemožno vyrobiť. Aj veľmi čistý materiál (99,9999 %) obsahuje v 1 m^3 asi 10^{23} atómov nečistôt (ak sú cudzie atómy nežiadúce, nazývame ich nečistotami, v opačnom prípade prímiesami). Cudzie atómy sa nachádzajú buď v intersticiálnej polohe alebo nahrádzajú vlastnú časticu mriežky.[11]



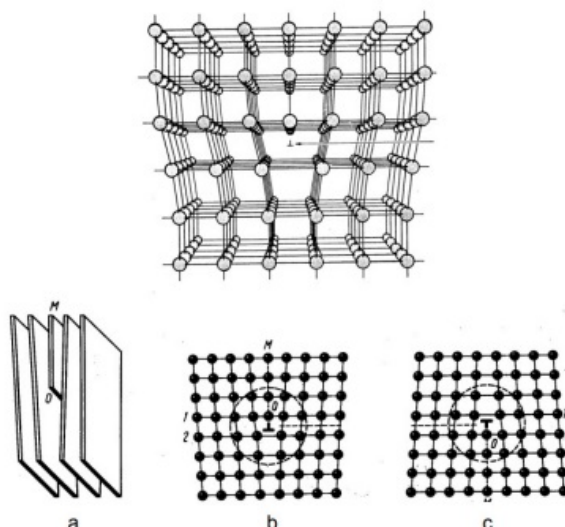
Obr. 1.6: Vakancie (vpravo), intersticiálna poloha častíc (v strede), Prímiesy (vpravo).[12]

1.2.2 Lineárne poruchy

Lineárne alebo čiarové poruchy sú chyby mriežok umiestnené v kryštáloch pozdĺž rovných alebo zakrivených čiar, ktoré sú uzavreté alebo môžu vychádzať z mriežok. Podľa vzniku ich delíme na hranové a skrútkové dislokácie.

Hranová dislokácia

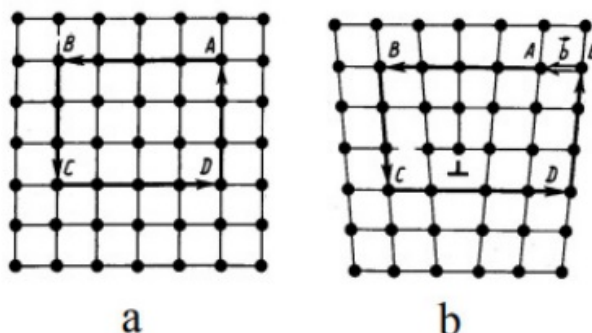
Vznik tohto defektu si môžeme predstaviť ako “vlozenie” mriežkovej polroviny atómov “OM” do regulárnej mriežky, ktorej koncová hrana vytvára poruchu v tvare čiary. To si môžeme všimnúť na Obrázku 1.7. Dislokačná čiara je priamka



Obr. 1.7: (Obrázok hore) Dislokačná čiara v kladnej dislokácii (a) Kladná dislokácia(3D). (b) Kladná dislokácia. (c) Záporná dislokácia.[13]

pretínajúca narušenú oblasť kryštálu. (Na Obrázku 1.7 je to kolmice prechádzajúca cez bod “O”.)

V Obrázku 1.7 je taktiež viditeľná kladná dislokácia(a,b), (ak je defektovaná polrovina atómov situovaná nad dislokačnou čiarou) a záporná dislokácia (c), (ak je defektovaná polrovina atómov situovaná pod dislokačnou čiarou).



Obr. 1.8: (a) Dokonalý kryštál. (b) Kryštál s hranovou dislokáciou.[13]

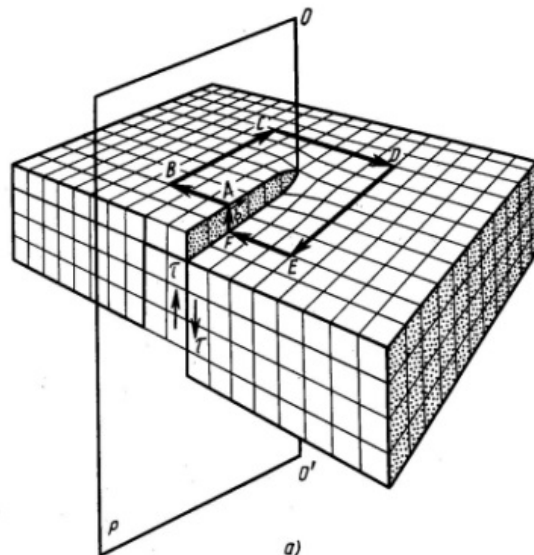
Dislokáciu môžeme zdefinovať aj prostredníctvom Burgersovej slučky a vektoru. Burgersova slučka je čiara zahŕňajúca základné vektory vedené dokonalým

kryštálom tak aby vytvorili uzatvorenú čiaru (Obrázok 1.8, čiara ABCDA) Burgersov vektor \vec{b} je vektor ktorým sa uzatvára burgersova slučka (Obrázok 1.8 (b)) pričom tento vektor je kolmicou dislokačnej čiary hranovej dislokácie

Skrutková dislokácia

Je porucha, ktorá vzniká napríklad pri pôsobení dvoch napätí τ vid. obrázok 1.9[13].

Môžeme si ju predstaviť ako vzájomné posunutie dvoch častí kryštálu oproti sebe v rovine, v ktorej je kryštál narezaný až po dislokačnú čiaru. Na Obrázku môžeme taktiež vidieť dislokačnú čiaru [OO'], burgersovu neuzavretú slučku [ABCDEF] a burgersov vektor \vec{b} . Burgersov vektor je rovnobežkou dislokačnej čiary skrutkovej dislokácie. Je dokázané, že pre akýkoľvek druh dislokácie (aj kombináciou hranovej a skrutkovej dislokácie) nekončí dislokačná čiara v objeme kryštálu, ale tvorí uzatvorené slučky alebo končí na stene kryštálu, či v bode styku s dislokáciami.[13]



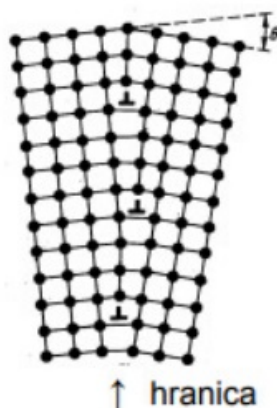
Obr. 1.9: Skrutková dislokácia.[13]

1.2.3 Plošné a objemové poruchy

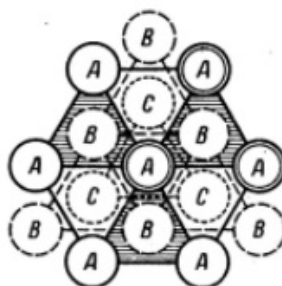
Plošné poruchy sa nachádzajú na povrchu alebo na plošných rovinách v objeme kryštálu. Tieto poruchy môžeme rozdeliť ako:

- **Voľné povrchy** - Atómy, ktoré sa nachádzajú na vonkajšej vrstve kryštálu sú, oproti atómom vo vnútri, v antisymetrickom silovom pôsobení zvyšných atómov. To znamená zmenu systému uskladnenia, skrátenie vzdialenosti medzi atómami a tvorbu charakteristických povrchových väzieb.
- **Hranice** - Skutočné kryštály vykazujú mozaikovú organizáciu, ktorá je tvorená hranovými dislokáciami.

- Chyby vrstvenia - jeden z druhov chýb vrstvenia je vysvetlený v nasledujúcom Obrázku 1.11, znázorňujúcom riadnu následnosť vrstiev v rovinách kubickej plošne centrovanej mriežky.



Obr. 1.10: Hranova dislokácia.[13]



Obr. 1.11: Chyba vrstvenia.[13]

Na Obrázku 1.11 je vidieť, že hierarchia vrstiev dokonalej mriežky je ABC ABC ABC..., chyba vrstvenia sa tvorí narušením tejto hierarchie, napr. pri usádzaní vrstiev ABC AC ABC...[13]

V pozitronovej anihilačnej spektroskopii predstavujú dislokácie pre pozitrony veľmi plytké potenciálové jamy s väzbovou energiou nižšou ako 0.1 eV [14] Pri takejto nízkej energii sa pozitron dokáže z potenciálovej jamy z ľahkosťou uvoľniť, neskôr anihiluje ako voľný pozitron. To by malo za následok nerozlíšiteľnosť nameraných dôb života voľných a takto zachytených pozitronov. Pri skutočných materiáloch sú dislokácie sprevádzané vakanciami, zachytenými v kompresnom elastickom poli dislokácie. Tieto vakencie popri línii dislokácie sú menšou potenciálovou jamou ako čisté vakencie, ktoré vznikajú v dôsledku deformácie kompresného elastického napätia. Toto napätie vyvoláva dislokácie v mriežke. Dnes už je všeobecne známe, že pozitrony sú v dislokáciách zachytávané v sekvencii dvoch procesov. Pozitron je najskôr zachytený v plytkej potenciálovej jame vo vnútri dislokácie. Tieto slabo lokalizované pozitrony následne difundujú popri línii dislokácie, kým nenarazia na vakanciu chytenu v elastickom poli dislokácie, v ktorom sa zachytia.[14]

Objemové poruchy sa tvoria zoskupovaním bodových defektov. Medzi bodové

defekty patria napríklad dutinky, trhlinky či precipiáty (tie sa tvoria zoskupovaním intersticiálnych atómov) a samostatné fázy (tie sa tvoria zoskupovaním substitučných prímiesí).[13]

2. Metódy merania

2.1 Pozitrónová anihilačná spektroskopia

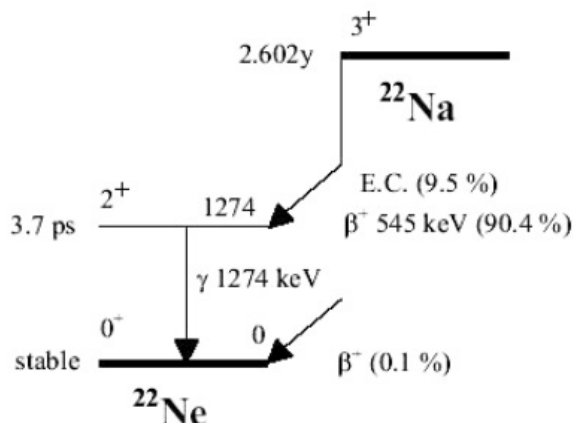
Pozitrónová anihilačná spektroskopia (PAS) [19] je výborný nástroj na charakterizáciu mriežkových defektov. PAS je technika poskytujúca spriemerované informácie z makroskopického objemu. Je to nedeštruktívna metóda, ktorá umožňuje opakované meranie vzoriek za účelom sledovania vývoja defektov pri rôznych úpravách vzoriek ako napríklad žihanie, deformácia, ožarovanie, atď. Taktiež pozitron ako bodová častica pôsobí ako mobilná sonda, ktorá umožňuje skúmať štruktúru materiálu v atómových rozmeroch. [20]

2.1.1 Pozitrónové zdroje

Na generovanie pozitronov v PAS sa najčastejšie používajú rádioizotopy β^+ . Pozitrony sú emitované procesom rozpadu [18]



kde p^+ značí protón a n^0 označuje neutrón, ν_e je elektrónové neutríno a e^+ je pozitron. Spomedzi β^+ rádioizotopov sa v štúdiách PAS najčastejšie používa ^{22}Na (polčasom rozpadu 2.6 roku). Rozpadne sa na ^{22}Ne a dcérske jadro sa deexcituje emisiou γ lúča s energiou 1274 keV (štartovný signál pre meranie doby života pozitronu). Keďže životnosť excitovaného stavu ^{22}Ne je len niekoľko ps, tak práve γ lúč sa emituje prakticky súčasne s pozitronom a dáva tak informáciu o čase zrodu pozitronu. [18]



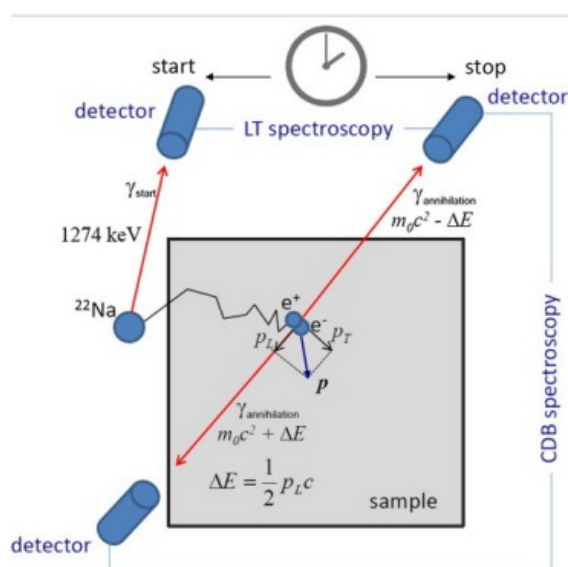
Obr. 2.1: Schéma rozpadu rádioizotopu ^{22}Na . [21]

V tejto bakalárskej práci bol ako zdroj pozitronov použitý roztok $^{22}\text{NaCl}$, konkrétne to bola kvapka tohto roztoku, ktorá bola zavretá medzi dve tenké fólie polyméru, aby materiál zdroja pozitronov alebo fólie len minimálne ovplyvnili skúmané spektrá dôb života pozitronov. Avšak na meranie má stále nejaký vplyv zdrojová komponenta, ktorá musí byť započítaná. Zdrojovú komponentu je potrebné zmerať s referenčnými vzorkami, ktoré majú známe spektrum dôb života pozitronov a kde všetky pozitrony anihilujú ako voľné pozitrony. [18]

2.1.2 Anihilácia pozitronov

Pozitrony emitované rádioizotopom ^{22}Na majú spojité energetické spektrum s energiou koncového bodu $E_{max} = 0.545 \text{ MeV}$. Pri preniknutí pozitronu do pevnej látky stráca svoju kinetickú energiu ionizáciou, excitáciou elektrónov a rozptylom na fonónoch, až kým jeho energia neklesne na hodnotu tepelnej energie $3/2kT$ to je približne rovné 0.04 eV pri izbovej teplote. Tento proces je známy ako termalizácia a v kovových materiáloch trvá len niekoľko ps. [18] Stredná hĺbka prieniku pozitronov v kovoch je v rozsahu $100\text{-}160 \mu\text{m}$.

Pozitron v pevnej látke je nakoniec anihilovaný jedným z okolitých elektrónov a anihilačný pár elektrón-pozitron sa vo väčšine prípadov premení na dva γ lúče ako je schematicky znázornené na Obrázku 2.2. V ťažiskovej sústave letia anihilačné γ lúče striktne opačnými smermi a energia každého z nich je presne 511 keV .



Obr. 2.2: Schematické znázornenie pozorovateľných anihilácií pozitronov meraných LT a CDB spektroskopiou. [18]

Je potrebné si všimnúť, že nenulová hybnosť anihilačného páru spôsobuje Dopplerov posun vo frekvencii anihilačných lúčov meraných v laboratórnych podmienkach a keďže energia γ lúča je úmerná jeho frekvencii, tak laboratórne nameraná hodnota energie anihilačného γ lúča bude odlišná od $m_0c^2 = 511 \text{ keV}$. Bude sa líšiť o

$$\Delta E = \frac{1}{2} c p_L, \quad (2.2)$$

kde p_L je zložka hybnosti anihilačného páru v smere anihilačného lúča γ . [18]

2.1.3 Spektroskopia životnosti pozitronov

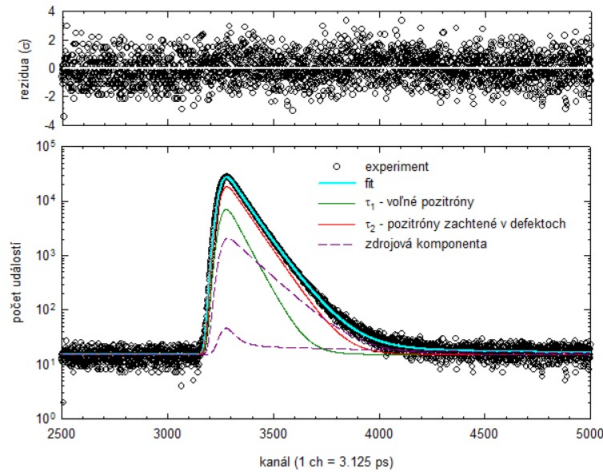
LT spektroskopia je založená na meraní časových rozdielov/odchýlok medzi štartovacím a anihilačným γ lúčom (vidieť na Obrázku 2.2). Dané časové odchýlky zodpovedajú životnosti jednotlivých pozitronov. V LT spektroskopii je rozhodujúce časové rozlíšenie. γ lúče sú detekované scintilačnými detektormi,

ktoré pozostávajú z fotonásobičov spojených s rýchlymi scintilátormi. [18] Anihilácia pozitronov je stochastický proces. Rýchlosť anihilácie pozitronov λ , čiže pravdepodobnosť anihilácie za jednotku času, je možné získať ako nerelativistickú hranicu prierezu anihilácie dvoch γ [22]

$$\lambda = \pi r_0^2 c n_e, \quad (2.3)$$

kde r_0 je klasický polomer elektrónov a n_e je hustota elektrónov, s ktorými sa stretáva pozitron. Životnosť pozitronov τ je definovaná ako prevrátená hodnota rýchlosti anihilácie pozitronov, $\tau = 1/\lambda$. Meraním životnosti pozitronu získame elektrónovú hustotu n_e vo vzorke „videnej“ pozitronom. LT spektrum je histogram udalostí pozitronovej anihilácie vyskytujúcej sa v určitých časových intervaloch. Príklad experimentálneho LT spektra je znázornený na Obrázku 2.3. LT spektrá možno vo všeobecnosti opísať súčtom exponenciálnych zložiek s relatívnou intenzitou I_i a životnosťou τ_i [18]

$$S_{teor} = \sum_i \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \quad (2.4)$$



Obr. 2.3: Príklad LT spektra nameraného na vzorke Mg-6% vyžihaného na 260°C. Preloženie spektra je vynesené hrubou plnou čiarou. Spektrum pozostáva z voľnej pozitronovej zložky s dobou života τ_1 a z príspevku pozitronov zachytených na dislokáciách s dobou života τ_2 . Príspevok zdroja je vykreslený bodkovanými čiarami a pozostáva z dvoch zložiek, ktoré predstavujú príspevok pozitronov anihilujúcich v mieste zdroja a krycej fólie. Zvyšky vyjadrené v jednotkách jednej štandardnej odchýlky sú vynesené v hornom paneli.

Dolný index „teor“ znamená, že rovnica (2.4) popisuje teoretické spektrum, ktoré by bolo získané ideálnym spektrometrom bez neistoty nameraných údajov. Namerané LT spektrum je výsledkom konvolúcie S_{teor} s rozlišovacou funkciou $R(t)$ spektrometra [18]

$$S_{meas} = \left(\sum_i \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \otimes R(t) + b, \quad (2.5)$$

kde b označuje náhodné pozadie a symbol \otimes zastupuje konvolúciu.

2.1.4 Použitá aparatúra

LT spektrá, ktoré sme namerali je potrebné analyzovať a rozložiť na jednotlivé komponenty dób života. Na to bol použitý program PLRF [24] vyvinutý na katedre fyziky nízkych teplôt Univerzity Karlovej v Prahe. Tento program využíva na fit spektra metódu najmenších štvorcov [25]. Merania životností pozitronov boli vypracovávané na digitálnom spektrometri s časovým rozlíšením 145 ps a koincidenčnou početnosťou 100 s^{-1} pozitronov [23] [26] [27]. Detektorová časť digitálneho spektrometra životnosti pozitronov je zobrazená na Obrázku 2.4. [23]



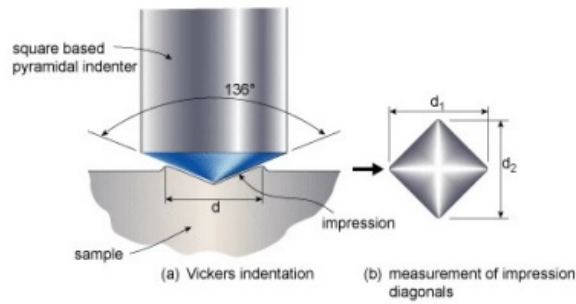
Obr. 2.4: Detektorová časť spektrometra (detektory: fotonásobiče Hamamatsu H3378 s BaF2 scintilátory). [23]

2.2 Vickersova metóda merania mikrotvrdości

2.2.1 Princíp merania

Vickersova metóda merania mikrotvrdości sa vo veľkej miere používa ako jedna zo základných a autentických techník testovania tvrdości materiálov. Táto metóda ma niekoľko výhod. Vďaka univerzálnemu tvaru indentorov mikrotvrdomeru si prístroj vyžaduje len krátky čas kalibrácie, taktiež odolnosť diamantu voči deformácii je veľká, a preto indenty nevyžadujú výmenu a naviac vpichy ostávajú rovnaké pre všetky testy. Tým sa eliminujú korekčné faktory pre konkrétne materiály. Taktiež testovaný materiál je po skúške len minimálne poškodený, preto je možné ho použiť na iné účely.

Pre správne a presné meranie a indentáciu je potrebný plochý a hladký povrch testovanej vzorky. Testovaná vzorka taktiež nemôže byť príliš veľká, musí sa zmestiť na váhu. Pre dosiahnutie vysokej presnosti merania je ďalej potrebné, aby priehlbiny na vzorke boli dosť hlboké. Testovanie vzorky zahŕňa jej umiestnenie na tester a následne sa indentor tvaru pyramídy dostane do kontaktu so vzorkou. Vzorka sa zataží a pretlačí čo trvá približne 10-15 sekúnd. Po uplynutí tohto času sa záťaž odstráni a indentor sa uvoľní, aby operátor mohol merať pomocou optického aparátu. Následne sa vypočítajú rozmery priehlbiny.



Obr. 2.5: Vickersova metóda merania mikrotvrlosti. [16]

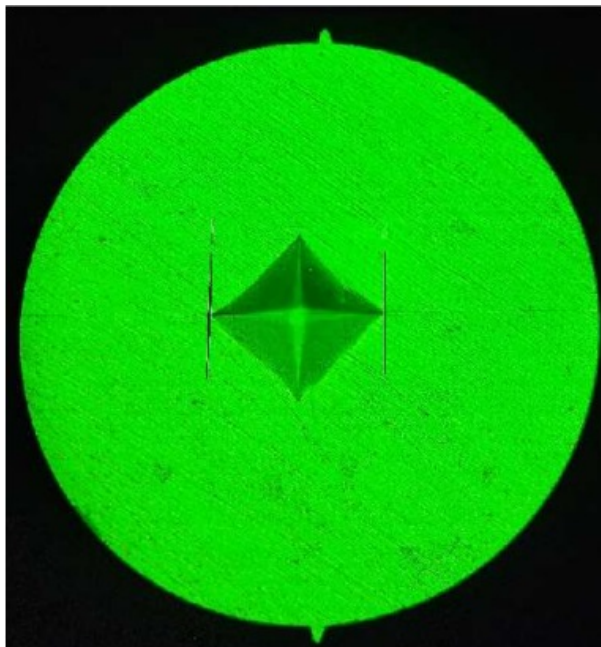
Na Obrázku 2.5 môžeme vidieť ako vyzerá vpich na povrchu testovanej vzorky. Hodnotu HV (Vickersovej mikrotvrlosti) spočítame podľa [17]

$$HV = \frac{2 \cdot F \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2}, \quad (2.6)$$

kde α je uhol tetragonálneho pyramidálneho diamantového indentora, F je hmotnosť použitého závažia v jednotkách Newton a d je priemer obidvoch diagonál vpichu odmeraných pod mikroskopom. Tieto priemery sa pohybujú v jednotkách desiatok až stovák μm . Vďaka tomu je možné testovať tvrdosť aj na malých vzorkách.

2.2.2 Použitá aparatura

Pri meraní tejto bakalárskej práce bol použitý merač tvrdosti Struers Duramin 2 s vrcholovým uhlom diamantového pyramidálneho indentora 136° . Hodnota uhlu α tetragonálneho pyramidálneho diamantového indentora z rovnice (2.6) je teda 136° . Vo všetkých meraniach bolo použité závažie o hmotnosti 0.5 kg s časom indentácie 10 s. Na určenie tvrdosti bolo urobených 10 testovacích vpichov do vzorky a výsledná tvrdosť vzorky sa vypočítala ako priemer nameraných hodnôt s neistotou určenou ako štandardná odchýlka aritmetického priemeru. Na čo najpresnejšie meranie tvrdosti boli vzorky najprv vyleštené na leštičke Struers LaboPol-1 s použitím diamantových suspenzií s veľkosťou zrn 15, 9, 6 a 3 μm . Na Obrázku 2.6 je zobrazená ukážka merania diagonálnej vzdialenosti vpichu vyleštenej vzorky.



Obr. 2.6: Vpich po meraní tvrdosti na tvrdomere Struers Duramin 2.

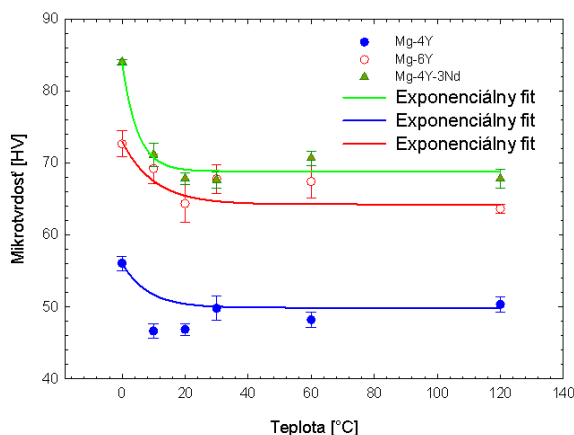
3. Výsledky merania

V tejto bakalárskej práci sme skúmali 3 horčíkové zliatiny, a to Mg-4%Y, Mg-6%Y a Mg-4%Y-3%Nd, ktorých zloženie budeme udávať v hmotnostných percentách. Tieto zliatiny boli pripravené metódou odlievania pod tlakom. [28]

Merané vzorky zliatin bolo potrebné pred meraním homogenizovať, vystaviť rozpúšťaciemu žihaniu, aby sa atómy Y a Nd rozpustili v Mg matrici. Po dokončení rozpúšťacieho žihania boli vzorky zliatin zakalené vo vode o izbovej teplote. Tým sme docielili vytvorenie presýteného tuhého roztoku. Následne sme študovali rozpad presýteného tuhého roztoku. Tvrdoti zliatín sme merali Vickersovou metódou merania mikrotvrdoti. Taktiež boli skúmané poruchy kryštalickej mriežky zakalených vzoriek zliatin metódou PAS. Spektra dôb života pozitronov všetkých meraných zliatin sa skladajú z dvoch komponent s dobou života τ_1 a τ_2 . Prvá kratšia komponenta s dobou života τ_1 pochádza od voľných pozitronov delokalizovaných v matrici, druhá komponenta s dobou života $\tau_2 \approx 250$ ps [30] pochádza od pozitronov zachytených vo vakanciách asociovaných s klastrami atómov Y alebo Nd a následne s misfit defektami na rozhraní semikoherentných alebo nekoherentných precipitátov a Mg matrice. Pod pojmom misfit defekty si môžeme predstaviť voľný objem, ktorý vznikne medzi dvomi štruktúrami, ktoré nie sú navzájom koherentné, čiže sa na seba nenaväzujú. Voľný objem ma rádovo rozmer jedného chýbajúceho atómu.

3.1 Rozpúšťacie žihanie

Ak chceme skúmať precipitačné procesy a zmenu tvrdosti v zliatinách Mg-4%Y, Mg-6%Y a Mg-4%Y-3%Nd musíme najprv doceliť perfektné rozpustenie atómov Y a Nd v Mg matrici, preto sme zliatiny žihali pri teplote 520 °C, ktorá sa približuje teplote, kedy je rozpustnosť Y a Nd v horčíkovej matrici najlepšia.



Obr. 3.1: Závislosť tvrdosti zliatin Mg-4%Y, Mg-6%Y a Mg-4%Y-3%Nd na čase rozpúšťacieho žihania.

Na Obrázku (3.1) môžeme vidieť závislosť tvrdosti meraných zliatin na čase rozpúšťacieho žihania. Taktiež si môžeme všimnúť, že rozpúšťanie precipitátov

zapríčinilo pokles tvrdosti vo všetkých troch prípadoch. Tento pokles sa následne upokojí na hodnote 48 HV v prípade Mg-4%Y 65 HV pre Mg-6%Y a 68.5 HV pre Mg-4%Y-3%Nd. Z toho dostávame, že pre kompletne rozpustenie precipitátov prímies Y a Nd v horčíkovej matici postačuje žihať skúmané zliatiny 2 hodiny na 520 °C. Táto teplota bola zvolená tak, aby došlo ku kompletnému rozpusteniu precipitátov prímies a taktiež, aby sa teplota nepriblížila k teplote 548 °C, resp. 566 °C [5], kedy dochádza k taveniu Nd, resp. Y v Mg matici.

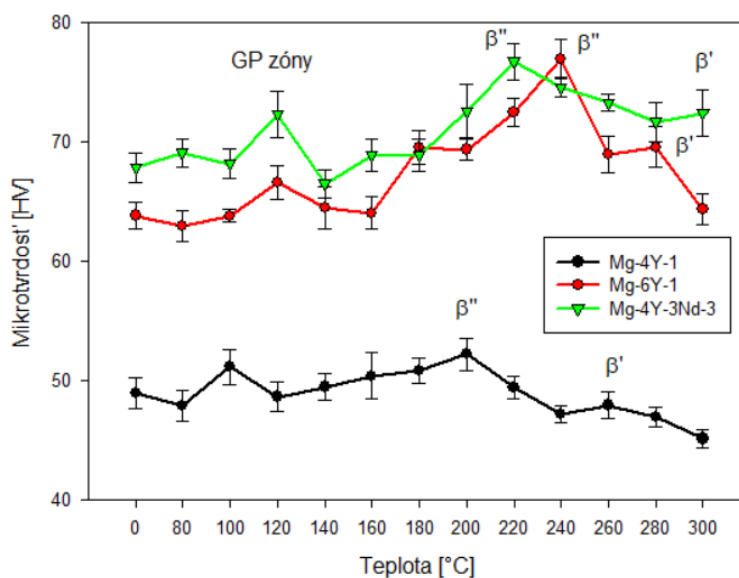
Účelom tohoto merania bolo nájsť čo najkratší čas žihania, aby sa pri tejto teplote skúmané vzorky zliatin čo najmenej poškodili oxidáciou. Aby sme oxidáciu zmiernili čo najviac, tak sme zliatiny pri žihaní úzko zabalili do ocelevej fólie.

3.2 Izochrónne žihanie

V nasledujúcom skúmaní sme zliatiny po rozpúšťacom žihaní vyžihali izochrónne. To znamená, že sme každú vzorku žihali s teplotným posunom 20 °C a časovým posunom 20 min. Po každom žihaní bola odmeraná tvrdosť vzoriek. Účelom tohto merania je nájsť správne teploty, pri ktorých sa zliatiny vytvrdzujú, a teda dochádza ku tvorbe precipitačných fáz. Následne je potrebné aby sme tieto fázy identifikovali pomocou PAS.

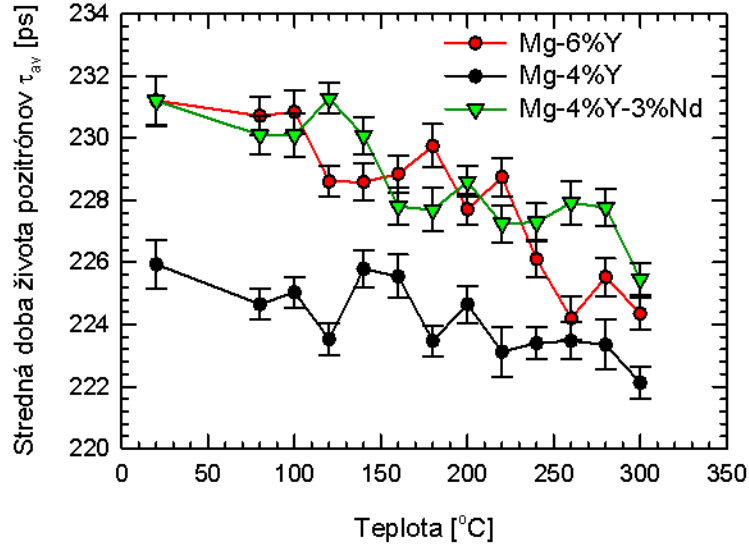
V tejto časti bola skúmaná tvrdosť zliatin zároveň so spektrami dôb životov pozitronov v zliatinách v závislosti na teplote izochrónneho žihania.

Na Obrázku (3.2) si môžeme všimnúť vznik precipitačných procesov v zliatinách Mg-4%Y, Mg-6%Y a Mg-4%Y-3%Nd, ktoré sa tvoria v priebehu teplotných zmien. Taktiež môžeme poznamenať, že zliatiny s vyšším obsahom prímies majú väčšiu tvrdosť. Pri teplote 100 až 120 °C vidieť vznik prvých precipitačných procesov takzvaných GP zón, čo je zobrazené lokálnymi maximami. Najväčšiu tvrdosť dosahujeme pri teplote 240 °C v prípade zliatin Mg-6%Y a Mg-4%Y-3%Nd zatiaľ čo zliatina Mg-4%Y dosahuje najvyššiu tvrdosť pri teplote 200 °C.



Obr. 3.2: Závislosť tvrdosti zliatin Mg-4%Y, Mg-6%Y a Mg-4%Y-3%Nd na čase izochrónneho žihania.

Na Obrázku 3.3 vidíme závislosť strednej doby života pozitronov na teplote. Všimnime si, že s teplotou klesá stredná doba života, a teda sa znižuje koncentrácia defektov. Avšak na Obrázku sú aj lokálne maxima, ktoré odpovedajú vzniku precipitátov kedy sa lokálne koncentrácia defektov zvýši. Je tiež možné si všimnúť, že Mg-6%Y a Mg-4%Y-3%Nd majú vyššiu koncentráciu defektov ako Mg-4%Y.



Obr. 3.3: Teplotná závislosť strednej doby života pozitronov pre zliatiny Mg-4%Y, Mg-6%Y a Mg-4%Y-3%Nd.

Na Obrázkoch 3.4, 3.5 a 3.6 sú zobrazené teplotné závislosti dôb života τ_1 a τ_2 a intenzity I_2 pozitronov zachytených v defektoch na teplote pre jednotlivé zliatiny. Doba života τ_2 zostáva približne konštantná. To znamená, že sa nemení typ defektov, ale mení sa intenzita I_2 tejto komponenty, čo ukazuje na to, že sa mení koncentrácia defektov. Komponenta τ_1 sa mení, čo odpovedá tomu, že pri poklese resp. náraste defektov je doba života pozitronov dlhšia resp. kratšia. Doba života τ_2 fluktuuje okolo hodnoty 250 ps [30], a to zhruba odpovedá defektom o veľkosti vakancie horčičku. To znamená, že tieto defekty majú voľný objem veľkostne odpovedajúci jednému chýbajúcemu atómu.

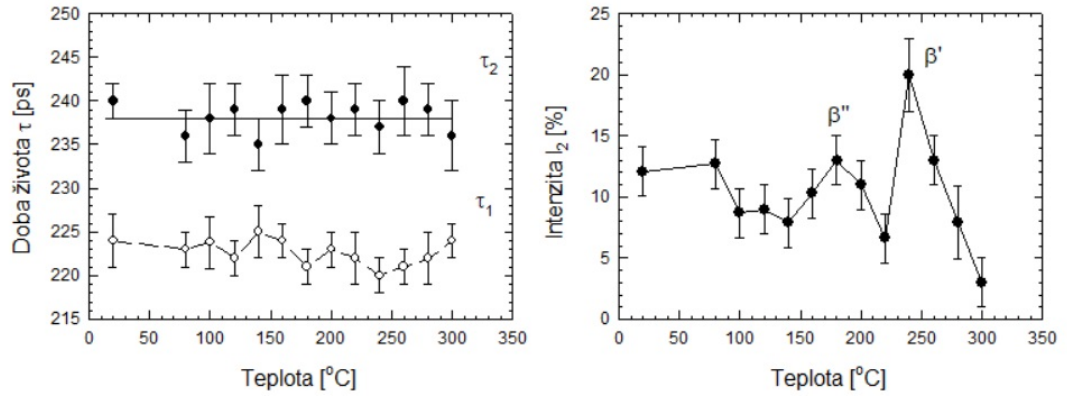
Aby sme overili, že sú splnené predpoklady jednoduchého zachytného modelu spočítame veličinu

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{I_2}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2}, \quad (3.1)$$

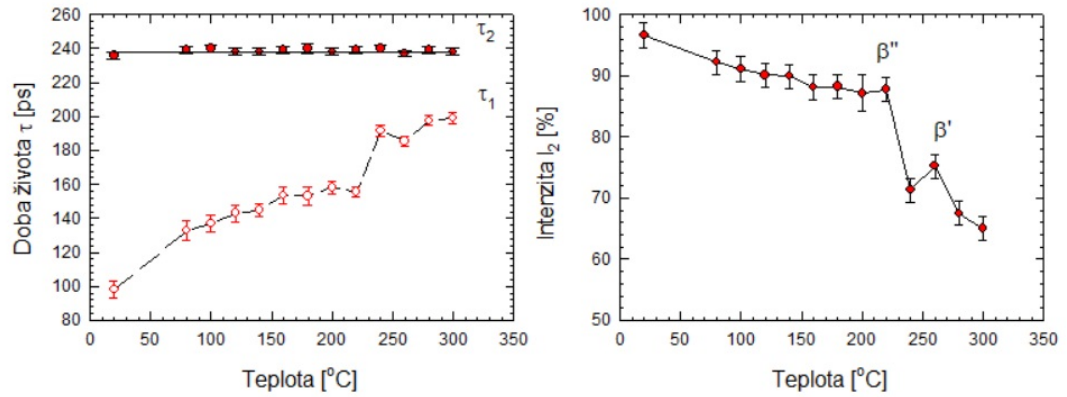
ktorá by sa mala rovnať dobe života $\tau_B = 225$ ps [31] čo je doba života pozitronov v perfektnom horčičku bez defektov. Z Obrázkov 3.7, 3.8 a 3.9 vidíme, že vo všetkých zliatinách je to splnené a môžeme použiť jednoduchý zachytný model [32] pre výpočet koncentrácie defektov v študovaných zliatinách ako [32]

$$c = \frac{I_2}{\nu} \cdot \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right), \quad (3.2)$$

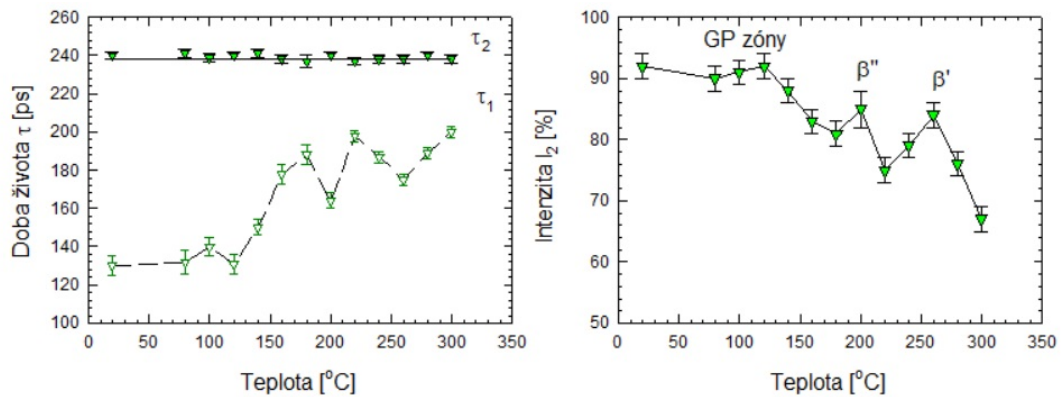
kde $\nu = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ je špecifická rýchlosť zachytávania pozitronov vo vakanciách.



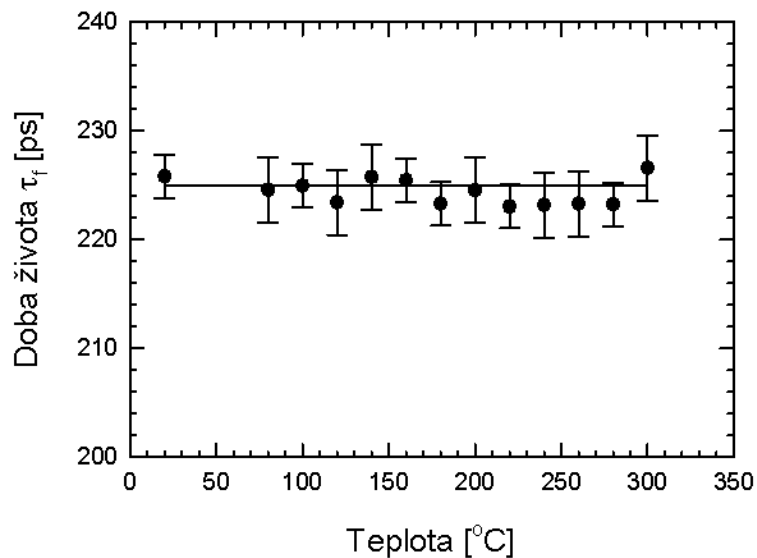
Obr. 3.4: Zliatina Mg-4%Y: teplotná závislosť dôb života τ_1 a τ_2 komponentov v spektrách dôb života pozitronov a intenzity I_2 pozitronov zachytených v defektoch.



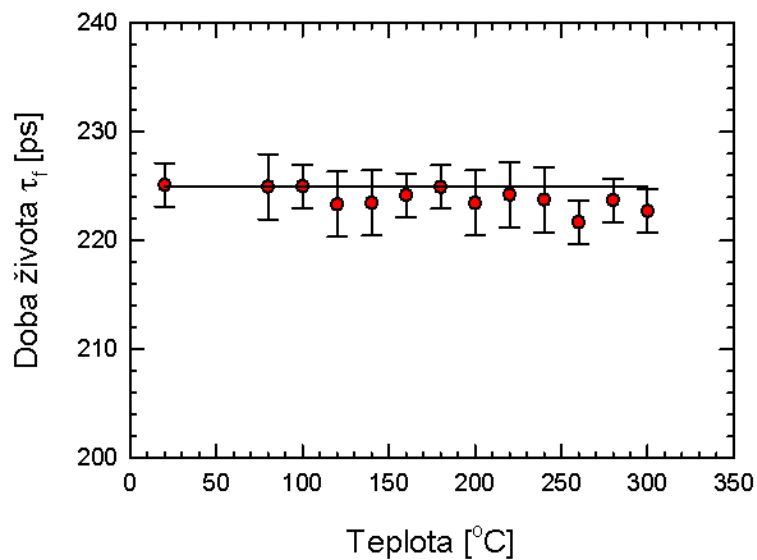
Obr. 3.5: Zliatina Mg-6%Y: teplotná závislosť dôb života τ_1 a τ_2 komponentov v spektrách dôb života pozitronov a intenzity I_2 pozitronov zachytených v defektoch.



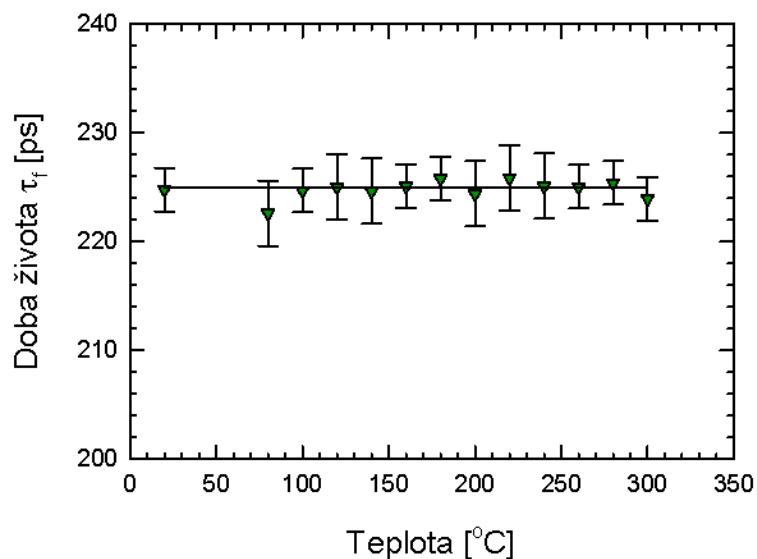
Obr. 3.6: Zliatina Mg-4%Y-3%Nd: teplotná závislosť dôb života τ_1 a τ_2 komponentov v spektrách dôb života pozitronov a intenzity I_2 pozitronov zachytených v defektoch.



Obr. 3.7: Teplotná závislosť veličiny τ_f pre zliatinu Mg-4%Y. Plná čiara ukazuje dobu života volných pozitronov v perfektnom kryštále Mg $\tau_B = 225$ ps.

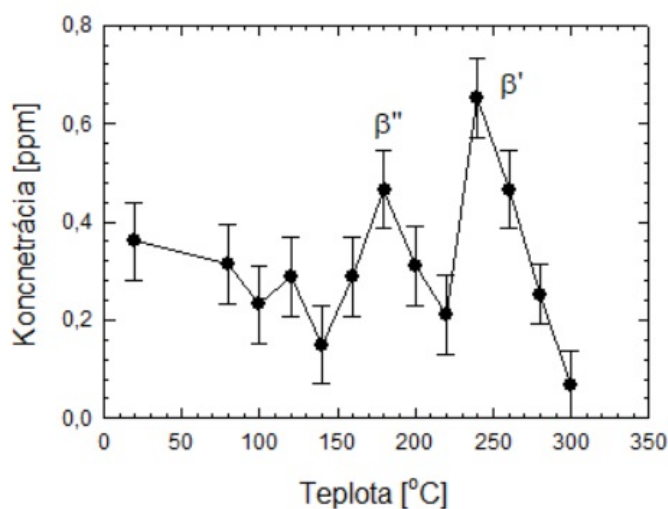


Obr. 3.8: Teplotná závislosť veličiny τ_f pre zliatinu Mg-6%Y. Plná čiara ukazuje dobu života volných pozitronov v perfektnom kryštále Mg $\tau_B = 225$ ps.



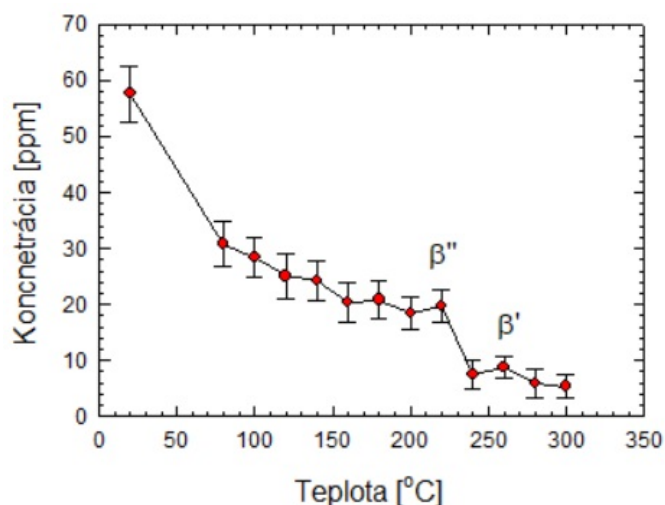
Obr. 3.9: Teplotná závislosť veličiny τ_f pre zliatinu Mg-4%Y-3%Nd. Plná čiara ukazuje dobu života voľných pozitronov v perfektnom kryštále Mg $\tau_B = 225$ ps.

Vypočítané koncentrácie defektov v závislosti na teplote sú vynesené na Obrázkoch 3.10, 3.11 a 3.12. Z Obrázkov je vidieť, že koncentrácia klesá s rastúcou teplotou. To znamená, že defekty miznú, avšak je potrebné dodať, že behom poklesu teploty vznikajú lokálne maximá, ktoré odpovedajú vzniku precipitátov. Vznik semikoherentných alebo nekoherentných precipitátov vedie k misfit defektom a pretože precipitáty vznikajú difúziou prímiesí atómov, tak veľmi často obsahujú vakancie. Preto sa v koherentných precipitátoch zachytávajú atómy prímiesí vo vakanciách, ktoré sú v tých precipitátoch a v prípade nekoherentných a semikoherentných precipitátov sa atómy prímiesí zachytávajú na rozhraniach, čiže misfit defektoch. Na Obrázku ?? môžeme vidieť, že pre zliatinu Mg-4%Y pri tep-



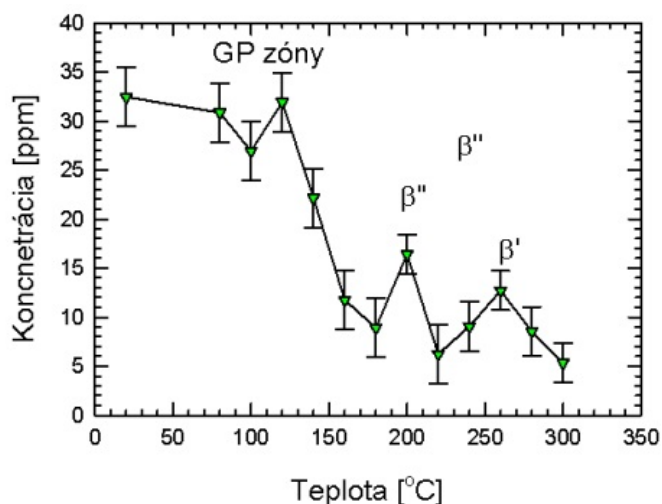
Obr. 3.10: Teplotná závislosť koncentrácie defektov (vakancií a misfit defektov na rozhraní precipitátov a Mg matrice) pre zliatinu Mg-4%Y.

lote 180 °C vznikne lokálne maximum, ktoré odpovedá maximálnej koncentrácii misfit defektov od precipitátov β'' fázy. Pri vyššej teplote 240 °C vznikne ďalšie lokálne maximum, ktoré odpovedá defektom od precipitátov β' fázy.



Obr. 3.11: Teplotná závislosť koncentrácie defektov (vakancií a misfit defektov na rozhraní precipitátov a Mg matrice) pre zliatinu Mg-6%Y.

Na Obrázku 3.11 môžeme vidieť, že pre zliatinu Mg-6%Y pri teplote 220 °C vznikne lokálne maximum, ktoré odpovedá maximálnej koncentrácii misfit defektov od precipitátov β'' fázy. Pri vyššej teplote 260 °C vznikne ďalšie lokálne maximum, ktoré odpovedá defektom od precipitátov β' fázy.



Obr. 3.12: Teplotná závislosť koncentrácie defektov (vakancií a misfit defektov na rozhraní precipitátov a Mg matrice) pre zliatinu Mg-4%Y-3%Nd.

Na Obrázku 3.12 môžeme vidieť, že pre zliatinu Mg-4%Y-3%Nd pri teplote 120 °C vznikne lokálne maximum, ktoré odpovedá defektom od precipitátov GP zón. Pri teplote 200 °C vznikne lokálne maximum, ktoré odpovedá maximálnej koncentrácii misfit defektov od precipitátov β'' fázy. Pri vyššej teplote 260 °C vznikne ďalšie lokálne maximum, ktoré odpovedá defektom od precipitátov β' fázy.

4. Diskusia

Pri Vickersovej metóde merania mikrotvrdości bolo pri každom testovaní urobených 10 vpichov rozmiestnených cez celú vzorku a z výsledných hodnôt sme spočítali priemer. Každá vzorka mala rozmer minimálne 1 cm na 1 cm a v každom meraní sme robili vpichy cez celú vzorku, pričom sme okrem štatistických fluktuácií nepozorovali žiadnu systematickú zmenu tvrdości. To odkazuje na to, že vzorky boli homogénne. V hraničných prípadoch sa priemer odlišoval od nameranej hodnoty o 26%. To bolo pravdepodobne zapríčinené hexagonálnou štruktúrou horčíka, kedy testovaná mikrotvrdość záleží na orientácii zrna oproti vpichu. Ak je bazálna rovina rovnobežná s povrchom tak je deformácia najobťažnejšia, čo odpovedá najväčšej tvrdości a najjednoduchšia, ak je bazálna rovina rovnobežná s vpichom, čo odpovedá najmenej tvrdości.

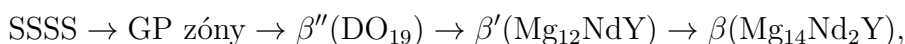
Znížiť nepresnosť merania môžeme viacerými spôsobmi, napríklad podstatným zvýšením počtov vpichov alebo zvýšením záťaže, aby sme mali väčší vpich v ktorom by sme zahrnuli viacej zrn. To by však vyžadovalo väčšie vzorky. Avšak pre naše meranie postačí 10 vpichov nakoľko chyby merania sú menšie než zmeny v mikrotvrdości, ku ktorým dochádza v priebehu merania a na zistenie, kde nastáva maximum nám táto presnosť stačí.

Namerané spektrá dôb života pozitronov boli fitované pomocou programu PLRF [24] a vďaka spracovaným dátam sme mohli následne popísať poruchy kryštalickej mriežky zliatin. Pred spustením tohto programu bolo potrebné explicitne zadať dáta zdrojových častí, ich počet a pozadie so začiatočnými hodnotami, s ktorými boli spektrá fitované. Tie sme získali z merania referenčných vzoriek. Na (2.3) je vidieť príklad fitu, kde sú zdrojové komponenty vyznačené prerušovanými čiarami. Tie boli zakaždým rovnaké, lebo sme ich najprv nafitovali z referenčných vzoriek, a potom sme ich zafixovali pre neznáme vzorky.

Je potrebné opomenúť, že nehomogenita zliatin, z ktorých boli skúmané vzorky odrezané mohla do merania taktiež vniesť určitú neistotu. Preto sme zo skúmaných zliatin odrezali viacero vzoriek, ktoré boli vystavené minimálnej dobe rozpúšťacieho žihania, a z ktorých boli následne vybraté vzorky so správnou tvrdoťou v iniciačnom homogenizovanom stave.

Z literatúry [5], [15], [29] sa zistilo, že rozpad presýteného tuhého roztoku v systéme Mg-Y prebieha v sekvencii $SSSS \rightarrow \beta''(\text{DO}_{19}) \rightarrow \beta'(\text{Mg}_7\text{Y}) \rightarrow \beta(\text{Mg}_{24}\text{Y}_5)$, kde metastabilná fáza β'' má hexagonálnu štruktúru, metastabilná fáza β' má ortorombickú štruktúru a stabilná fáza β má kubickú štruktúru. V našom prípade fáza β'' nastala pre zliatinu Mg-4%Y pri teplote 180 °C a fáza β' nastala pri teplote 240 °C. Pre zliatinu Mg-6%Y nastala fáza β'' pri teplote 220 °C a fáza β' 260 °C.

V systéme Mg-Y-Nd prebieha rozpad v sekvencii



kde metastabilná fáza β'' má hexagonálnu štruktúru, metastabilná fáza β' má ortorombickú štruktúru a stabilná fáza β má kubickú štruktúru. V našom prípade fáza β'' nastala pre zliatinu Mg-4%Y-3%Nd pri teplote 200 °C a fáza β' nastala pri teplote 260°C.

V systéme Mg-Nd prebieha rozpad v sekvencii $SSSS \rightarrow \text{GP zóny} \rightarrow \beta'(\text{Mg}_7\text{Nd}) \rightarrow \beta_1(\text{Mg}_3\text{Nd}) \rightarrow \beta_e(\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5)$

Môžeme si všimnúť zo sekvencií rozpadu zliatin, že za vznik GP zón v ternárnej zliatine Mg-4%Y-3%Nd pravdepodobne môže práve prímes Nd.

Na základe [5], [15], [29] a nameraných dát sme v Obrázkoch 3.2, 3.4-3.6 a 3.10-3.12 priradili jednotlivé fázy k lokálnym maximám.

Rozpúšťacie a izochrónne žíhanie so sebou v celku dobre súhlasia, lokálne maximá sú na podobných teplotách. Pri tvorbe precipitátov rastie tvrdosť, ale rôzne precipitačné fázy vytvrdzujú zliatiny inak. Z Obrázku 3.2 je vidieť, že najviac vytvrdzujú zliatiny metastabilné fázy β' , ktoré sú semikohorentné s ortorombickou štruktúrou. S tvorbou precipitátov, v ktorých sa zachytávajú pozitrony, čo môžeme pozorovať z chovania intenzity I_2 zachytených pozitronov na Obrázkoch 3.4-3.6. Taktiež je z Obrázku 3.2 vidieť, že zliatiny Mg-4%Y-3%Nd a Mg-6%Y majú rovnaké vytvrdenie. Z hľadiska tvrdosti je teda jedno, ktorú zliatinu použijeme obidve sa vytvrdzujú dosť podobne. Z komerčného hľadiska je však Y omnoho výhodnejšie ako Nd.

Teploty pre vzniknuté fázy GP zón, β'' a β' v prípade izochrónneho žíhanie a PAS sú podobné, ale nemusia byť rovnaké, lebo metódou merania mikrotvrdosti meriame ako veľmi prekážajú vzniknuté precipitáty pohybujúcim sa dislokáciám a PAS meriame koľko tam vzniklo misfit defektov.

V tejto práci nám vyšla doba života τ_2 trošku kratšia než 250 ps. To bolo spôsobené tým, že tie misfit defekty sú dané štruktúrou daných precipitátov a tá sa môže vo vzorkách líšiť. [30]

5. Záver

V tejto práci sme preskúmali precipitačné procesy v zliatinách Mg-4%Y, Mg-6%Y a Mg-4%Y-3%Nd, ktoré boli spôsobené tvorbou precipitačných fáz pri náraste teploty v priebehu rozpúšťacieho a izochrónneho žihania. Pozitronovou anihilačnou spektroskopiou sme popísali poruchy kryštalickej mriežky, ktoré vznikali pri daných metastabilných precipitačných fázach. Táto tvorba fáz sa prejavila zvýšením tvrdosti vzoriek skúmaných zliatin, ktorú sme skúmali Vickersovou metódou merania mikrotvrdosti.

Aby sme skúmané zliatiny pripravili na meranie museli sme ich homogenizovať a teda podrobiť rozpúšťaciemu žihaniu pri teplote 520 °C na dobu 2 hodín (Obrázok 3.1). Vo všetkých zliatinách došlo k maximálnemu vytvrdeniu pri metastabilnej β' fáze. V zliatine Mg-4%Y došlo k maximálnemu vytvrdenutiu pri teplote 200 °C a bolo to 3.3 HV, v zliatine Mg-6%Y došlo k maximálnemu vytvrdenutiu pri teplote 240 °C a bolo to 13.1 HV a v zliatine Mg-4%Y-3%Nd došlo k maximálnemu vytvrdenutiu pri teplote 220 °C a bolo to 8.9 HV.

Vzorok sme ďalej podrobili izochrónnemu žihaniu, čiže žihaniu s teplotným posunom 20 °C po 20 minútach. Pozorovali sme lokálne maximá na teplotách 100 °C pre zliatinu Mg-4Y, 120 °C pre zliatiny Mg-4Y-3Nd a Mg-6Y. Tieto lokálne maximá boli zapríčinené vznikom GP zón. GP zóny prešli pri rastúcej teplote do metastabilných β'' fáz, pri ktorých boli zaznamenané lokálne maximá s najvyššou tvrdosťou 77 HV v zliatine Mg-6Y, 76 HV v zliatine Mg-4Y-3Nd a 52.5 HV v zliatine Mg-4Y. Vznik ďalších metastabilných fáz β' už tvrdosť zliatin znížil (Obrázok 3.2).

Následne sme skúmali závislosti dôb života a intenzity I_2 na teplote (Obrázky 3.4-3.6). Z dôvodu konštantnosti τ_2 sa nemenil typ defektov, menila sa iba koncentrácia defektov. Doba života τ_1 klesá, keď koncentrácia defektov rastie a naopak, ak koncentrácia defektov klesá, tak doba života τ_1 rastie.

Potom sme overili, že sú splnené predpoklady jednoduchého záchytného modelu [31] (Obrázky 3.7-3.9), ktorý sme použili na výpočet koncentrácie misfít defektov v študovaných zliatinách (Obrázky 3.10-3.12), v ktorých sme s pomocou [5], [15], [29] vyhodnotili, pri akých teplotách a v akých sekvenciách prebieha rozpad presýtených tuhých roztokov.

Zoznam použitej literatúry

- [1] QUN LUO, YANLIN GUO, BIN LIU, YUJUN FENG, JIEYU ZHANG, QIAN LI, KUOCHIH CHOU. *Thermodynamics and kinetics of phase transformation in rare earth–magnesium alloys: A critical review*. Journal of Materials Science & Technology, Volume 44, 2020, Pages 171-190, ISSN 1005-0302. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.022>
- [2] ASM INTERNATIONAL STAFF. *Engineering Properties of Magnesium Alloys*. ASM International, Ohio (2017). ISBN 978-1-62708-143-6.
- [3] OKAMOTO, H. *Mg-Nd*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 28 No. 4 (2007) 405.
- [4] OKAMOTO, H. *Mg-Y, (Magnesium-Yttrium)*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 27 No. 4 (2006) 431.
- [5] NIE, JF. *Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys*. Metall Mater Trans A 43, 3891–3939 (2012). Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1217-2>
- [6] MIZER, D., PETERS, B.C. *A study of precipitation at elevated temperatures in a Mg-8.7 pct Y alloy*. Metall Mater Trans B 3, 3262–3264 (1972). Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/BF02661344>
- [7] T. SATO, I. TAKAHASHI, H. TEZUKA, AND A. KAMIO. *Aging precipitation structure of Mg-Y alloy*. J. Jpn. Inst. Light Met., 1992, vol. 42, pp. 804–09. Dostupné na: <https://doi.org/10.2464/jilm.42.804>
- [8] M. NISHIJIMA, K. YUBUTA, AND K. HIRAGA. *Characterization of β' Precipitate Phase in Mg-2 at%Y Alloy Aged to Peak Hardness Condition by High-Angle Annular Detector Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM)*. Mater. Trans., 2007, vol. 48, pp. 84–87. Dostupné na: <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.84>
- [9] M.X. ZHANG AND P.M. KELLY. *Morphology and crystallography of Mg₂₄Y₅ precipitate in Mg–Y alloy*. Scripta Materialia, Volume 48, Issue 4, 2003, Pages 379-384, ISSN 1359-6462. Dostupné na: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00457-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00457-8)
- [10] T. HILDITCH, J.F. NIE, AND B.C. MUDDLE, B.L. MORDIKE, K.U. KAINER. *Proc. Magnesium Alloys and Their Applications*. Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt, Germany, 1998, pp. 339–44.
- [11] KRÁĽOVÁ, MAGDA. *PORUCHY KRYSTALOVÉ MRŤŽKY*. Dostupné na: <http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/struktura-latek/krystalografie/poruchy-krystalove-mrizky>
- [12] KADAVÝ, TOMÁŠ. *NANOTECHNOLOGIE V POLOVODIČOVÉ ELEKTRONICE*. Dostupné na: <https://www.mensagymnazium.cz/pdf/prace-studentu/nanotechnologie.pdf>

- [13] *Poruchy v tuhých látkách*. Dostupné na: <http://web.tuke.sk/feikf/sk/files/FTLp2.pdf>
- [14] ČÍŽEK, J. *Characterization of lattice defects in metallic materials by positron annihilation spectroscopy*. Journal of Materials Science & Technology 34 (2018) 577-598.
- [15] J.F. NIE, B.C. MUDDLE. *Characterisation of strengthening precipitate phases in a Mg–Y–Nd alloy*. Acta Materialia, Volume 48, Issue 8, 2000, Pages 1691-1703, ISSN 1359-6454, Dostupné na: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00013-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00013-6)
- [16] DIAMOND HARDNESS TESTER. *Vickers Hardness Testing*. In: Diamond Hardness tester. Dostupné na: <https://www.hardnessgauge.com/testing-types/vickers-hardness-testing/>
- [17] SWISS INSTITUTE FOR INTERLABORATORY PROFICIENCY. *Vickers Hardness Testing*. Dostupné na: <https://swissproficiency.com/en/product/vickers/>
- [18] J. ČÍŽEK. *Characterization of lattice defects in metallic materials by positron annihilation spectroscopy: A review*. Journal of Materials Science & Technology, Volume 34, Issue 4, 2018, Pages 577-598, ISSN 1005-0302. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.11.050>
- [19] P. HAUTOJÄRVI. *Introduction to positron annihilation*. P. Hautojärvi (Ed.), Positrons in Solids, Springer-Verlag, Berlin (1979), pp. 1-24
- [20] R. KRAUSE-REHBERG, H.S. LEIPNER. *Positron Annihilation in Semiconductors*. Vol. 127 of Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Berlin (1999)
- [21] I.K. BARTOŠOVÁ, V. SLUGEN, J.S. VETERNIKOVA, S. SOJAK. *Non-destructive research methods applied on materials for the new generation of nuclear reactors*. Journal of Physics Conference Series 516(1):012023, June 2014. Dostupné na: <http://iopscience.iop.org/1742-6596/516/1/012023>
- [22] DIRAC, P.A.M. *On the Annihilation of Electrons and Protons*(Article). Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society Volume 26, Issue 3, July 1930, Pages 361-375
- [23] SKUPINA POZITRONOVÉ ANIHILACE KFNT MFF UK. *Digitální spektrometr dob života pozitronů*. Dostupné na: https://physics.mff.cuni.cz/kfnt/pas/?page=dpl_spectr
- [24] J. ČÍŽEK. *PLRF code for decomposition of positron lifetime spectra*. Acta Physica Polonica A 137 (2020) 177-187
- [25] JAN SKOV PEDERSEN. *Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting*. Advances in Colloid and Interface Science, Volume 70, 1997, Pages 171-210, ISSN 0001-8686. Dostupné na: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00312-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00312-6)

- [26] J. ČÍŽEK, M. VLČEK, I. PROCHÁZKA. Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A 623 (2010) 982.
- [27] F. BEČVÁŘ, J. ČÍŽEK, I. PROCHÁZKA, J. JANOTOVÁ. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 539 (2005) 372.
- [28] W.A. BUTLER, G. TIMELLI, E. BATTAGLIA, F. BONOLLO. *Die Casting (Permanent Mold)*. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016, ISBN 9780128035818 Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03555-4>
- [29] KAICHI SAITO, KENJI HIRAGA. *The Structures of Precipitates in an Mg-0.5 at%Nd Age-Hardened Alloy Studied by HAADF-STEM Technique*. MATERIALS TRANSACTIONS, 2011, Volume 52, Issue 10, Pages 1860-1867, Released on J-STAGE September 25, 2011. Dostupné na: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011163>
- [30] J. ČÍŽEK, P. HRUŠKA, T. VLASÁK, M. VLČEK, M. JANEČEK, P. MINÁRIK, T. KRAJŇÁK, M. ŠLAPÁKOVÁ, M. DOPITA, R. KUŽEL, T. KMJEČ, J.G. KIM, H.-S. KIM. *Microstructure development of ultra fine grained Mg-22wt%Gd alloy prepared by high pressure torsion*. Materials Science and Engineering: A, Volume 704, 2017, Pages 181-191, ISSN 0921-5093. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.100>
- [31] J. ČÍŽEK, I. PROCHÁZKA, B. SMOLA, I. STULÍKOVÁ, R. KUŽEL, Z. MATĚJ, V. CHERKASKA. *Thermal development of microstructure and precipitation effects in Mg-10wt%Gd alloy*. Phys. Status Solidi A 203 (2006) 466-476.
- [32] R.N. WEST. *Positron studies of condensed matter*. Adv. Phys. 22 (1973) 263-383.
- [33] T.J KONNO, K HIRAGA, M KAWASAKI, K. SATYA PRASAD, N. ESWARA PRASAD, AMOL A. GOKHALE. *Chapter 4 - Microstructure and Precipitate Characteristics of Aluminum-Lithium Alloys*. Aluminum-lithium Alloys, Butterworth-Heinemann, 2014, Pages 99-137. ISBN 9780124016989. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-401698-9.00004-5>

Zoznam obrázkov

1.1	Rovnovážny fázový diagram systému Mg-Nd[3]	2
1.2	Rovnovážny fázový diagram systému Mg-Y[4]	2
1.3	(a) Krivka starnutia zliatiny Mg-8wt.%Y pri 200 °C a 250 °C. (b) HAADF-STEM obraz β' precipitátov v Mg-2at.%Y[8] (c) Snímka TEM zobrazujúca β precipitátové doštičky v zliatine Mg-10,2 wt.%Y, žihanej 24 hodín pri teplote 550 °C, ochladenej vodou a následne vystavený starnutiu 24 hodín pri teplote 350 °C[9]	3
1.4	Odozva vytvrdzovania zliatiny WE ₅₄ pri (a) 250 °C (b) 200 °C. Snímky z transmisného elektronového mikroskopu zobrazujúce distribúciu precipitátov vo vzorkách (c) zostarnutých pri teplote 250 °C. (d) Vzorkách spracovaných za studena na 6 % po ochladení vodou a následne vytvrdených starnutím na maximálnu tvrdosť pri teplote 250 °C. [10]	4
1.5	(a) Konvenčné snímky TEM.[15] (b)HAADF-STEM zobrazujúce usporiadanie precipitátov β' a β_1 vo vzorkách zliatiny WE ₅₄ s vrcholovým starnutím. (c) Obrázok HAADF-STEM zobrazujúci zväčšenie (b).[5]	5
1.6	Vakencie (vpravo), intersticiálna poloha častíc (v strede), Prímes (vpravo).[12]	6
1.7	(Obrázok hore) Dislokačná čiara v kladnej dislokácii (a) Kladná dislokácia(3D). (b) Kladná dislokácia. (c) Záporná dislokácia.[13]	7
1.8	(a) Dokonalý kryštál. (b) Kryštál s hranovou dislokáciou.[13]	7
1.9	Skrutková dislokácia.[13]	8
1.10	Hranova dislokácia.[13]	9
1.11	Chyba vrstvenia.[13]	9
2.1	Schéma rozpadu rádioizotopu ²² Na. [21]	11
2.2	Schematické znázornenie pozorovateľných anihilácií pozitronov meraných LT a CDB spektroskopiou. [18]	12
2.3	Príklad LT spektra nameraného na vzorke Mg-6% vyžihaného na 260°C. Preloženie spektra je vynesené hrubou plnou čiarou. Spektrum pozostáva z voľnej pozitronovej zložky s dobou života τ_1 a z príspevku pozitronov zachytených na dislokáciách s dobou života τ_2 . Príspevok zdroja je vykreslený bodkovanými čiarami a pozostáva z dvoch zložiek, ktoré predstavujú príspevok pozitronov anihilujúcich v mieste zdroja a krycej fólie. Zvyšky vyjadrené v jednotkách jednej štandardnej odchýlky sú vynesené v hornom paneli.	13
2.4	Detektorová časť spektrometru(detektory: fotonásobiče Hamamatsu H3378 s BaF2 scintilátory). [23]	14
2.5	Vickersova metóda merania mikrotvrdosti. [16]	15
2.6	Vpich po meraní tvrdosti na tvrdomere Struers Duramin 2.	16
3.1	Závislosť tvrdosti zliatin Mg-4%Y, Mg-6%Y a Mg-4%Y-3%Nd na čase rozpúšťacieho žihania.	17

3.2	Závislosť tvrdosti zliatin Mg-4%Y, Mg-6%Y a Mg-4%Y-3%Nd na čase izochrónneho žihania.	18
3.3	Teplotná závislosť strednej doby života pozitronov pre zliatiny Mg-4%Y, Mg-6%Y a Mg-4%Y-3%Nd.	19
3.4	Zliatina Mg-4%Y: teplotná závislosť dôb života τ_1 a τ_2 komponentov v spektrách dôb života pozitronov a intenzity I_2 pozitronov zachytených v defektoch.	20
3.5	Zliatina Mg-6%Y: teplotná závislosť dôb života τ_1 a τ_2 komponentov v spektrách dôb života pozitronov a intenzity I_2 pozitronov zachytených v defektoch.	20
3.6	Zliatina Mg-4%Y-3%Nd: teplotná závislosť dôb života τ_1 a τ_2 komponentov v spektrách dôb života pozitronov a intenzity I_2 pozitronov zachytených v defektoch.	20
3.7	Teplotná závislosť veličiny τ_f pre zliatinu Mg-4%Y. Plná čiara ukazuje dobu života voľných pozitronov v perfektnom kryštále Mg $\tau_B = 225$ ps.	21
3.8	Teplotná závislosť veličiny τ_f pre zliatinu Mg-6%Y. Plná čiara ukazuje dobu života voľných pozitronov v perfektnom kryštále Mg $\tau_B = 225$ ps.	21
3.9	Teplotná závislosť veličiny τ_f pre zliatinu Mg-4%Y-3%Nd. Plná čiara ukazuje dobu života voľných pozitronov v perfektnom kryštále Mg $\tau_B = 225$ ps.	22
3.10	Teplotná závislosť koncentrácie defektov (vakancií a misfit defektov na rozhraní precipitátov a Mg matrice) pre zliatinu Mg-4%Y. . . .	22
3.11	Teplotná závislosť koncentrácie defektov (vakancií a misfit defektov na rozhraní precipitátov a Mg matrice) pre zliatinu Mg-6%Y. . . .	23
3.12	Teplotná závislosť koncentrácie defektov (vakancií a misfit defektov na rozhraní precipitátov a Mg matrice) pre zliatinu Mg-4%Y-3%Nd. . . .	23