



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

PRVKOVÁ ANALÝZA HOŘČÍKOVÝCH SLITIN POMOCÍ SPEKTROMETRIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU (LIBS)

ELEMENT ANALYSIS OF MAGNESIUM ALLOYS USING LASER INDUCED BREAKDOWN
SPECTROMETRY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

SAMUEL VEIS

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PAVEL DOLEŽAL, Ph.D.

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Samuel Veis

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Základy strojního inženýrství (2341R006)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Prvková analýza hořčíkových slitin pomocí spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)

v anglickém jazyce:

Element analysis of magnesium alloys using laser induced breakdown spectrometry

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Primárním cílem bakalářské práce je analyzovat možnost diagnostiky minoritních a stopových prvků v moderních hořčíkových slitinách metodou LIBS se zaměřením na lantanoidy. V práci se bude zejména jednat o diagnostiku přítomnosti La, Ce, Pr a Nd, které jsou důležité pro vlastnosti vybraných typů hořčíkových slitin. Výhodou metody je nenáročnost na přípravu a rychlost analýzy. Pro charakterizování prvkového složení se zvažuje využití atomové emisní laserové spektroskopie (LIBS) a možnost detekce vybraných stopových prvků s použitím databáze atomových spektrálních čar.

Cíle bakalářské práce:

1. Studium možností detekce vybraných minoritních a stopových prvků v hořčíkových slitinách použitím spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)
2. Způsoby adaptace experimentální LIBS aparatury
3. Návrh nejvhodnějších parametrů záznamu LIBS
4. Návrh způsobu analýzy spektrálních čar – určení přítomnosti minoritních a stopových prvků se zřetelem na La, Ce a Nd
5. Návrh kvantitativní analýzy metodou CF LIBS

Seznam odborné literatury:

- [1] D.A. Cremers and L.J. Radziemski. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. John Wiley, 2006.
- [2] A.W. Miziolek, V. Pallesschi, I. Schechter, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, New York, 2006.
- [3] J.P. Singh and S.N. Thakur. Laser-induced breakdown spectroscopy. Elsevier, 2007.
- [4] J. Rakovský et al: Measurement of echelle spectrometer spectral response in UV, in: J. Šafránková, J. Pavlu (Eds.), Proceedings of contributed papers Part II: Physics of Plasma and Ionized Media, 20th Annual Student Conference WDS' 11 (Prague, Czech Republic), Matfyzpress, Prague, 2011, pp. 257–262.
- [5] Seung-Hyun Kim; June-Sik Ju; Hee-Sung Shin; Ho-Dong Kim; Ki-Ju Yee: A Quantitative Analysis of Neodymium and Samarium at Low Pressure by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Spectroscopy; Nov2010, Vol. 25 Issue 11, p38
- [6] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Pallesschi, Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: state of the art, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 1–14

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2014/2015.

V Brně, dne 3.2.2015

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalárska práca je zameraná na posúdenie možnosti detekovania minoritných prvkov v horčíkových zliatinách so zameraním na prvky vzácnych zemín pomocou spektroskopie laserom indukovanej iskry. Základným materiálom boli tvárené plechy zliatín ZE10 o hrúbke 1,6 mm a ZE41 o hrúbke 2 mm vyrobené metódou Direct Chill casting. V práci bol popísaný spôsob kvalitatívneho a kvantitatívneho vyhodnocovania spektier pomocou LIBS. Z kvalitatívnej analýzy ZE41 bola potvrdená prítomnosť La, Ce, Nd a Pr a v ZE10 sa podarilo potvrdiť prítomnosť La a Ce. Tieto informácie potvrdzujú výsledky analýzy pomocou EDS. Na ukážku bola vyhotovená kvantitatívna analýza ZE10, čím sa potvrdilo, že LIBS je metóda použiteľná na detekciu REE v Mg zliatinách.

ABSTRACT

Bachelor's thesis is aimed at assessing the possibilities of trace elements detection in magnesium alloys using laser induced breakdown spectroscopy with a focus on rare earth elements. Base materials were wrought magnesium alloy sheet ZE10 with thickness of 1,6 mm and ZE41 with thickness of 2 mm produced using Direct Chill casting method. Qualitative and quantitative ways of LIBS spectra evaluation were described in the work. Qualitative analysis confirmed the presence of La, Ce, Nd and Pr in ZE41, and La with Ce in ZE10. These informations confirm results of EDS analysis. For a demonstration, quantitative analysis of ZE10 was made, which confirmed the possibility of using LIBS for detection of REE in Mg alloys.

KĽÚČOVÉ SLOVÁ

LIBS, spektroskopia laserom indukovanej iskry, tvárené horčíkové zliatiny, prvky vzácnych zemín, ZE10, ZE41

KEYWORDS

LIBS, laser induced breakdown spectroscopy, wrought magnesium alloys, rare earth elements, ZE10, ZE41

VEIS, S. *Prvková analýza hořčkových slitin pomocí spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 55 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Doležal, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty strojního inženýrství VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FSI VUT v Brne.

V Brne 1.6. 2015

Samuel Veis

POĎAKOVANIE

Chcel by som poďakovať svojmu vedúcemu Ing. Pavlovi Doležalovi, Ph.D. za vedenie pri práci, ľudský prístup, za odbornú pomoc a dôležité rady a poznatky. Ďalej by som chcel poďakovať Mgr. Miške Horňáčkovej, PhD, Mgr. Jožinovi Plavčanovi, PhD. a celému kolektívu na KEF, FMFI UK v Bratislave za pomoc pri meraní a príjemnú atmosféru na pracovisku. Najväčšia vďaka patrí najmä môjmu otcovi prof. RNDr. Pavlovi Veisovi, CSc., za trpezlivosť pri zodpovedaní otázok ohľadom LIBS a za poskytnutie možnosti merať na pracovisku pod jeho velením. Nesmiem sa zabudnúť poďakovať všetkým pracovníkom ÚMVI, ktorí mi pomáhali s tvorbou bakalárskej práce a to hlavne Ing. Janu Čuperovi.

V neposlednej rade sa chcem poďakovať celej svojej rodine a všetkým svojim priateľom za podporu pri štúdiách.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. CIELE PRÁCE	2
3. LITERÁRNY PREHĽAD PROBLEMATIKY	3
3.1 HORČÍKOVÉ ZLIATINY	3
3.1.1 Vlastnosti, výroba a spracovanie tvárených horčíkových zliatín	3
3.1.2 Značenie a rozdelenie horčíkových zliatín	11
3.1.3 Zliatiny typu Mg – Zn – Zr – RE	12
3.2 SPEKTROSKOPIA LASEROM INDUKOVANEJ ISKRY	16
3.2.1 Úvod do atómovej spektroskopie	16
3.2.2 Plazma	16
3.2.3 Atómová emisná spektroskopia	17
3.2.4 Spektroskopia laserom indukovanej iskry – LIBS	17
3.2.5 LIBS kovov vzácnych zemín	20
4. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	21
4.1 EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL	21
4.1.1 Metodika a použité experimentálne zariadenie	21
4.1.2 Experimentálny materiál ZE10	21
4.1.3 Experimentálny materiál ZE41	28
4.2 EXPERIMENTÁLNA APARATÚRA LIBS	34
4.2.1 Širokopásmový optický spektrometer Echelle so schodkovou mriežkou	34
4.2.2 Detektor spektrometra – intenzifikovaná iCCD kamera	35
4.2.3 Generátor budenia laserovej iskry - Nd:YAG laser	35
4.2.4 Kalibrácia spektrometra	36
4.3 PARAMETRE A METODIKA LIBS	37
4.3.1 Výber optimálnych experimentálnych parametrov	37
4.3.2 Lokálna termodynamická rovnováha	38
4.3.3 Určovanie teploty a koncentrácie elektrónov	38
4.3.4 Určovanie percentuálneho zastúpenia iónov a neutrálnych atómov	38
4.3.5 Simulácia intenzít spektrálnych čiar pre Mg-Zn-Zr-La-Ce-Pr-Nd	39
4.3.6 Spôsob záznamu a použité programy	42
4.3.7 Metodika kvalitatívnej LIBS analýzy	43
4.3.8 Metodika kvantitatívnej LIBS analýzy	43
4.4 ANALÝZA EXPERIMENTÁLNEHO MATERIÁLU METÓDOU LIBS	44
4.4.1 Kvalitatívna analýza zliatiny ZE10 a ZE41 metódou LIBS	44
4.4.2 Návrh kvantitatívnej analýzy zliatiny ZE10 a ZE41 metódou CF LIBS	47
5. ZÁVERY	49
6. PREHĽAD POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	50
7. POUŽITÁ LITERATÚRA	51

1. ÚVOD

Jednou z brzd svetového vedeckého, medicínskeho či technologického postupu sú materiály s nedostatočnými mechanickými, fyzikálnymi, či elektrochemickými vlastnosťami. Veľkú rolu preto hrá v napredovaní vývoj špeciálnych materiálov spĺňajúcich náročné požiadavky tejto doby.

Medzi tieto materiály bezpochyby patria aj horčíkové zliatiny, ktorých nízka špecifická hmotnosť, vysoká merná pevnosť, výborné tlmiace vlastnosti a dobrá obrobiteľnosť ich predurčujú na moderné, všestranne využiteľné materiály. Ich použitie nachádza uplatnenie tak v automobilovom a leteckom priemysle, ako aj v biomedicíne a mnohých ďalších odvetviach, kde sa na hmotnosť kladie veľký dôraz.

Aby sa z prvkového horčíka stali Mg zliatiny s požadovanými vlastnosťami, musia byť najprv legované. Medzi najdôležitejšie legúry patria Al, Zn, Zr, Mn a prvky vzácnych zemín (rare earth elements – REE). REE, v závislosti na kombinácii a obsahu konkrétnych prvkov zlepšujú creepovú a koróziu odolnosť, vlastnosti za vysokých teplôt, mechanické vlastnosti, zjemňujú zrno a homogenizujú štruktúru. Do horčíkových zliatin sa pridávajú v podobe mischmetalů, alebo didymiumu v ktorých následne tvoria inklúzie.

Keďže je zloženie mischmetalů nestále a tým pádom ním legované zliatiny nemajú vždy rovnaké chemické zloženie, je dôležité vedieť toto zloženie čo najpresnejšie určiť. Nové, zatiaľ minimálne skúmané možnosti predstavuje metóda LIBS – laser induced breakdown spectroscopy, alebo spektroskopia laserom indukovanej iskry, ktorú mimo iného využíva aj rover Curiosity na Marse. Jej výhodou je hlavne vynechanie preparácie vzorky, rýchlosť, mobilita a meranie zo vzdialenosti. Na možnosti detekovania REE v Mg zliatinách pomocou LIBS metódy sa zameriava táto bakalárska práca.

2. CIELE PRÁCE

Hlavným problémom bakalárskej práce je posúdenie možnosti použitia spektroskopie laserom indukovanej iskry na potvrdenie prítomnosti prvkov vzácnych zemín v horčikových zliatinách. Ciele práce zahrňujú literárny prehľad metódy LIBS, spolu s rešeržou doposiaľ detekovaných prvkov vzácnych zemín.

Jedným z cieľov je popis zostavenia a nastavenia LIBS aparatury pre schopnosť detekcie prvkov vzácnych zemín na vzorkách zliatín ZE10 a ZE41. Ďalším cieľom bakalárskej práce je aj návrh spôsobu analýzy LIBS spektier na kvalitatívne vyhodnotenie, so zreteľom na prítomnosť minoritných a stopových prvkov a to La, Ce a Nd. V prípade vykonania kvalitatívnej analýzy posúdiť a navrhnúť kvantitatívnu analýzu materiálov pomocou bezkalibračnej LIBS metódy.

3. LITERÁRNY PREHĽAD PROBLEMATIKY

3.1 HORČÍKOVÉ ZLIATINY

3.1.1 Vlastnosti, výroba a spracovanie tvárených horčíkových zliatín

Horčík patrí medzi do 2. skupiny Mendelejevovej tabulky chemických prvkov, nazývanej aj skupinou kovov alkalických zemín. V prírode sa prevažne nachádza v zemskej kôre (1,9-2,5 hm. %) a morskej vode (0,08 ÷ 0,38 hm. %). Čistý horčík je striebrolesklý, mäkký kov, ktorý sa vyznačuje veľmi nízkou hustotou ($1,738\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a pomerne nízkou teplotou tavenia ($650\text{ }^\circ\text{C}$). Využitie čistého horčíku nachádza uplatnenie hlavne v chemickom priemysle, metalurgii, farmaceutike a pyrotechnike. V metalurgii sa používa na odsírenie tavenín kovov, na výrobu zliatín a na modifikáciu taveniny, kde spôsobuje zmenu tvaru grafitu na guľičkový. Nelegovaný hrubozrnný horčík je známy dobrými tlmiacimi vlastnosťami. Prvkový horčík sa pre svoje nevyhovujúce mechanické vlastnosti nevyužíva ako konštrukčný materiál. Súhrn mechanických vlastností nelegovaného horčíka pri izbovej teplote je zhrnutý v tab. 3.1.1 [1], [4], [5]:

Tab. 3.1.1 - Mechanické vlastnosti čistého horčíka [1]

Spôsob výroby Mg	Tvrdosť		Medza pevnosti [Mpa]	Medza klzu v ťahu [Mpa]	Medza klzu v tlaku [Mpa]	Predĺženie [%]
	HB*	HRC				
Odlievaný	30	16	90	21	21	2÷6
Pretlačovaný	35	26	165÷205	69÷105	34÷55	5÷8
Valcované plechy	45÷47	48÷54	180÷220	115÷140	105÷115	2÷10
Žíhané plechy	40÷41	37÷39	160÷195	90÷105	69÷83	3÷15

* priemer guľičky 10mm, záťaž 500 kg

Korozivita horčíkových zliatín

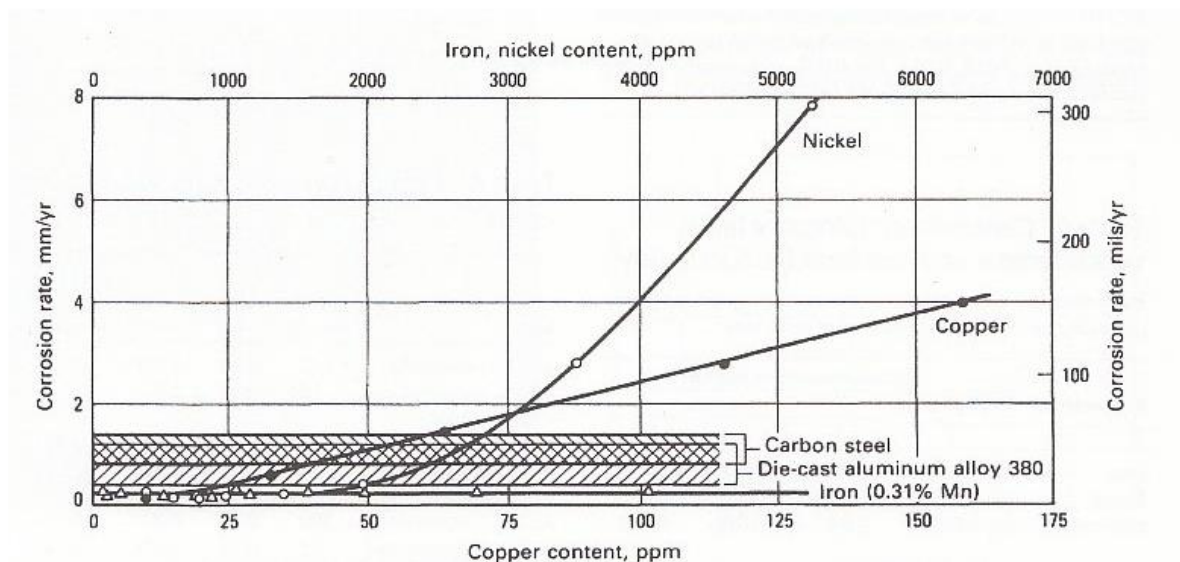
Horčík je veľmi reaktívny kov a preto je protikorózna ochrana veľmi dôležitá najmä pre odvetvie s najväčšou tržbou a to pre automobilový priemysel. Kvôli nízkej galvanickej aktivite je korozivita čistého horčíka nízka, no faktorov ovplyvňujúcich korozivitu horčíkových zliatín je niekoľko.

Znečistenie zliatín ťažkými kovmi (Fe, Cu, Ni), chloridmi, alebo inklúziami oxidov a nitridov spôsobuje zvýšenie galvanickej aktivity, čo má za následok zvýšenie korozivity. Spomaliť korozivitu v prípade obsahu železa sa dá legovaním mangánom. Tolerancia voči niklu sa dosahuje zjemnením zrna. Pridaním 1-3% zinku sa zvyšuje tolerancia voči všetkým trom, no jeho obsah je limitovaný z dôvodu naopak zrýchlenia korózie pri presiahnutí tohto množstva. Na obrázku 3.1.1 je graf znázorňujúci vplyv ťažkých kovov na korozivitu zliatiny AZ91 v prostredí slanej vody.

Hlavné faktory ovplyvňujúce korozivitu, resp. koróznou odolnosť horčíkových zliatín v atmosfére sú vlhkosť a stupeň znečistenia ovzdušia. Čistý povrch horčíkovej zliatiny si v atmosfére bez slaného aerosolu vytvorí šedý ochranný film oxidov horčíka. Tento film nijak významne nezhoršuje mechanické vlastnosti a pritom poskytuje základnú protikoróznou ochranu. Sírany, chloridy a kontakt s cudzími materiálmi s povrchovou vlhkosťou umožňujú narušenie filmu a spôsobujú koróziu. Korozivita horčíkových zliatín rastie s relatívnou

vlhkosťou. Pri 9,5%-nej vlhosti horčiek ani jeho zliatiny nevykazujú známky povrchovej korózie ani po 18-tich mesiacoch. Pri 30%-nej vlhlosti môže vzniknúť minimálna korózia, no pri 80%-nej vlhlosti materiál značne skoroduje.

V destilovanej vode si Mg zliatiny rýchlo tvoria účinný ochranný film, no v roztokoch solí alebo ťažkých kovov koroduje významne. [9], [6]



Obr. 3.1.1 – Efekt nečistôt medi, niklu a železa na horčíkovej odlievanej zliatine AZ91 v slanovodnom prostredí v porovnaní s uhlíkovou oceľou a odlievanou hliníkovou zliatinou 380 [9]

Výroba horčíkových zliatín

Na Zemi sa horčík vyskytuje iba vo forme zlúčenín. Poznáme približne štrnásť rúd a minerálov, z ktorých najdôležitejšie sú [1], [2]:

- **magnezit** ($MgCO_3$) – uličitan horečnatý, obsahuje 28,8 % Mg, ťaží sa v Číne, Kórei, v rakúskych Alpách a na Slovensku v deviatich náleziskách
- **dolomit** ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) – zmesný uhličitan horečnato-vápennatý, obsahuje 13,2 % Mg, ťaží sa v južnej Európe, Brazílii, južnej Austrálii a v severnej Amerike
- **karnalit** ($KCl \cdot MgCl \cdot 6H_2O$) – minerál nachádzajúci sa na dne mora po odparení vody, obsahuje 8,8 % Mg, spracováva sa hlavne v Rusku a na Ukrajine
- **bishofit** ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) – hexahydrát chloridu horečnatého, má výbornú rozpustnosť vo vode a alkohole, nachádza sa v Číne, Nemecku, Kazachstane a USA

Ako suroviny na výrobu horčíka sa používajú iba niektoré z týchto hornín a solí. V roku 2014 bola najväčším producentom magnezitu Čína. Vyťažila 4,9 milióna ton. Slovenská republika zaujala spolu s Rakúskom 5. miesto v ťažbe magnezitu s 200 tisíc tonami. Svetová produkcia kovového horčíka bola v tom istom roku 907 tisíc ton [3].

Kvôli svojej neušľachtilosti a reaktivite vytvára horčík stabilné zlúčeniny. Preto sa pri jeho výrobe spotrebúva veľké množstvo energie, je nutné použiť prepracované technológie a do úvahy je treba brať aj dopad na životné prostredie a bezpečnosť pri výrobe. V priemysle sa používajú dva spôsoby na výrobu kovového horčíka [1]:

- **Elektrolýza roztavenej zmesi chloridu horečnatého a chloridu draselného (MgCl₂+KCl)**

Touto cestou sa vyrába horčík s čistotou 99,9%. Používa sa bezvodný MgCl₂ získaný z morskej vody, vody zo soľných jazier a z koncentrovaných roztokov morskej soli (solaniek), z bischofitu a karnalitu, alebo z magnezitu a serpentinitu. Spolu s KCl, alebo iným chloridom tvoria taveninu pri 750°C. Tieto znižujú teplotu taveniny. Elektrolýzou sa na grafitovej anóde vylučuje chlór a na železnej katóde horčík. Na hladine sa vystúpaný horčík zbiera. Najdôležitejší výrobcovia používajúci elektrolytické procesy prípravy horčíka sú Norsk Hydro – Porsgrunn (IG Farben) a Dow Chemical – USA, používajú sa najdlhšie a ostatné procesy sa od nich odvíjajú [1], [2].

- **Pyrometalurgické výrobné postupy**

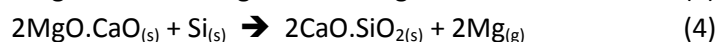
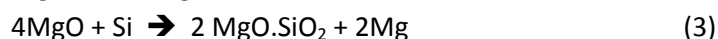
Sú založené na termickej redukcii oxidu horečnatého (MgO). Narozdiel od elektrolýzy chloridu horečnatého nie sú zložité. Výsledok procesov tejto kategórie su tvorba pár kovového horčíka. Poznáme niekoľko variánt termickej redukcii oxidu horečnatého. Delíme ich podľa konkrétneho použitého redukčného činidla:

- **karbotermická redukcia** – redukčné činidlo je uhlík, použité teploty v oblúkovej peci presahujú 2000°C
- **karbidotermická redukcia** – redukčné činidlo je karbid vápennatý (CaC₂), alebo karbid hliníka (Al₂C₃), teploty v oblúkovej peci sú nižšie, okolo 1200°C
- **metalotermická redukcia** – redukčné činidlá sú kovy, ako kremík (Si), hliník (Al), vápnik (Ca) a zliatiny kovov, ako FeSi, AlSi, CaSi

Najdrahšia časť vsádzky je samotné redukčné činidlo, preto aby bol proces finančne výhodný, musí sa použiť efektívne. Najrentabilnejšie redukčadlo je v dnešnej dobe ferosilícium FeSi75 a používa sa v silikotermickej redukcii.

Silikotermická redukcia je jediný proces z pomedzi vypísaných, ktorý sa v priemysle reálne uplatňuje. Patrí medzi metalotermické procesy a redukčadlom je v tomto prípade zliatina ferosilícia FeSi75. Železo vo ferosilícii nehrá žiadnu rolu v chemickom a termodynamickom procese, slúži len na zníženie finančných nákladov oproti použitiu čistého kremíka. Na výrobu horčíka sa v tomto prípade používa

CaO.MgO – pálený dolomit, alebo vápnom obohatený magnezit – CaO:MgO. Chemické reakcie sú popísané v nižšie uvedených rovniciach (1)-(4).



Množstvo horčíka vyrobeného týmto procesom je ovplyvnené tvorbou silikátov Mg, ktoré ho znižujú. Predísť ich vzniku sa dá použitím páleného dolomitu, alebo magnezitu so zvýšeným obsahom CaO. Pri termickej redukcii MgO sú výsledným produktom pary horčíka. Vysoká afinita týchto pár ku kyslíku by spôsobila zmarenie výroby, preto procesy prebiehajú vo vákuu alebo v inertnej atmosfére [1], [2].

Legúry

Na výrobu horčíkových zliatin sa do roztaveného horčíka pridávajú legúry. Tieto prímiesy menia kvality materiálu na požadované úrovne. Medzi najdôležitejšie patria Hliník, Zinok, Zirkón, Kremík, Mangán a kovy vzácnych zemín. Existujú však aj nežiadúce prímiesy, ktoré kvality materiálu zhoršujú, ako napríklad Železo a Nikel, ktoré výrazne zhoršujú koróznou odolnosť [4].

Technológia tvárenia horčíkových zliatin

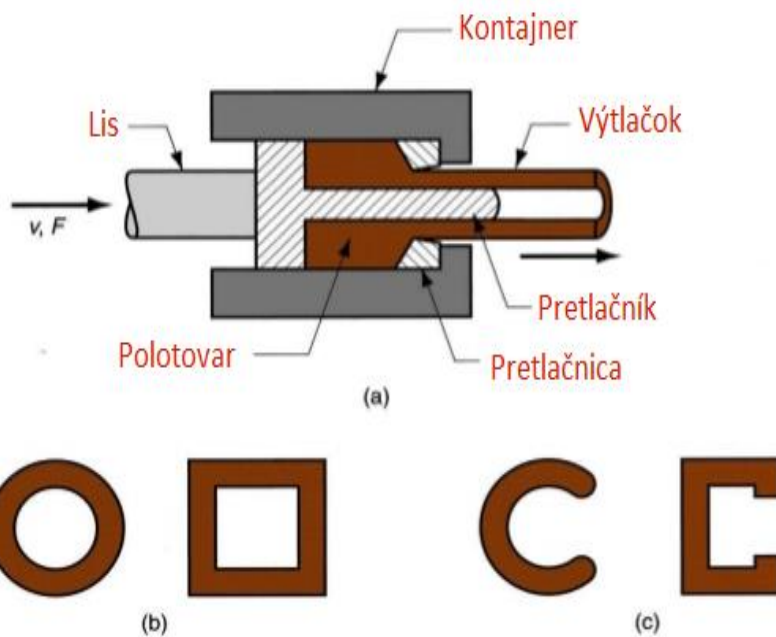
V roku 2002 predstavovali tvárené horčíkové výrobky len 2,5% celkovej výroby horčíka oproti 35% použitých na tlakové odlievanie. Avšak tvárený horčík má lepšie mechanické vlastnosti, hlavne ťažnosť a pevnosť a materiál neprechováva zbytkovú poréznosť. Preto sa pri nároku na vyššie mechanické vlastnosti doporučuje použiť tvárené produkty. Základné druhy tvárených polotovarov z Mg zliatin sú: plechy (1÷4 mm), dosky (20 ÷ 100 mm, používané na výrobu presných obrobkov), pretlačky (profilové polotovary, hotové výrobky) a kované bloky.

Dobrá tváriteľnosť horčíkovej zliatiny je pre technológie tvárenia podstatná kvalita. Je možné ju ovplyvniť chemickým zložením, zásahom do kryštalickej štruktúry, alebo niekoľkými technologickými či konštrukčnými opatreniami. Ku chemickým opatreniam patrí legovanie vápnikom na zvýšenie valcovateľnosti (nemôže prekročiť hranicu 0,3%, inak pri zváraní materiál praská), alebo zirkónom na zjemnenie zrna. Zmenou štruktúry na jemnozrnnú (50 ÷ 200 μm) a homogénnu zo všeobecne nehomogénnej a hrubozrnej sa tiež plasticita zlepšuje. Medzi technologické opatrenia na zjemnenie štruktúry patrí: valcovanie za studena a tepla s rekryštalizačným tepelným spracovaním, pretlačovanie za tepla s vysokým stupňom redukcie, spracovanie horčíkových zliatin v práškovej podobe za tepla, nastolenie vysokého stupňa plastickej deformácie šmykovou deformáciou. Z tohto vypláva, že tvárenie by malo prebiehať medzi 200 ÷ 450 °C, pri teplote nad 500 °C sa horčíková zliatina môže vznietiť. Navodenie všestrannej tlakovej napätosti je najuniverzálnejšou metódou na

zlepšenie tváriteľnosti. Takto sa dajú tváriť aj krehké horčíkové zliatiny za studena. Túto tlakovú napätosť môžeme vytvoriť mechanicky a to napr. tvárením v zderi, kovaním v uzavretej dutine, alebo aplikáciou hydrostatického tlaku. [1], [11]

- **Pretlačovanie**

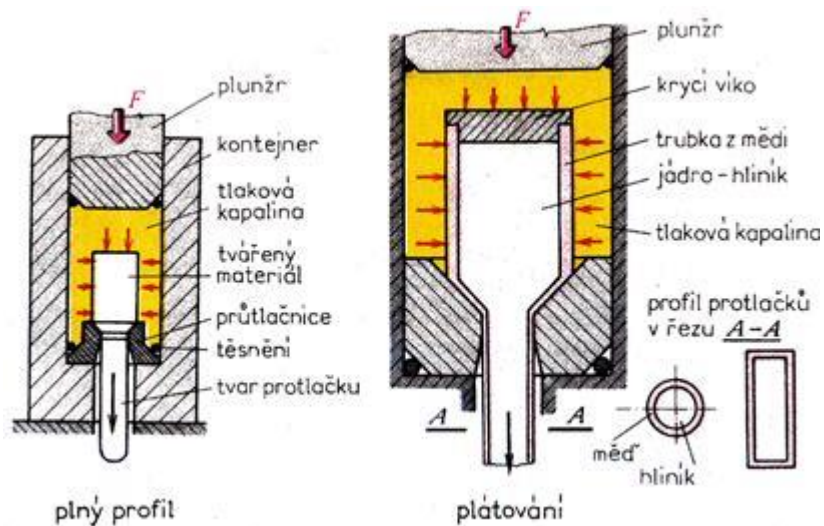
Horčík a jeho zliatiny sa pretlačujú za tepla aj za studena. Kvôli výrobe tvarových profilov je pretlačovanie preferovanejšie ako valcovanie. Existuje viacero spôsobov pretlačovania no najviac sa na výrobu horčíkových výtlačkov používa dopredné priame pretlačovanie, ktorého schéma je znázornená na Obr. 3.1.1 a. Kontajner a pretlačnica sú konštruované z legovaných ocelí, povrch je leštený a pred procesom musia byť zohriate na teplotu o cca 25°C menšiu ako je teplota materiálu (z dôvodu vzniku tepla pri trení). Pri pretlačovaní horčíkových zliatin sú hlavnými faktormi rýchlosť deformácie a teplota materiálu, ktorá by sa mala pohybovať v medzi 300-450 °C. Výsledným produktom pretlačovania bývajú tak hotové profily, ako aj polotovary čakajúce na ďalšie spracovanie. Touto metódou sa dajú vyrobiť profily plné, duté (Obr. 3.1.1 b) a aj profily čiastočne otvorené (Obr. 3.1.1 c). [9]



Obr. 3.1.1 – Dopredné priame pretlačovanie dutého profilu [10]

- **Hydrostatické pretlačovanie**

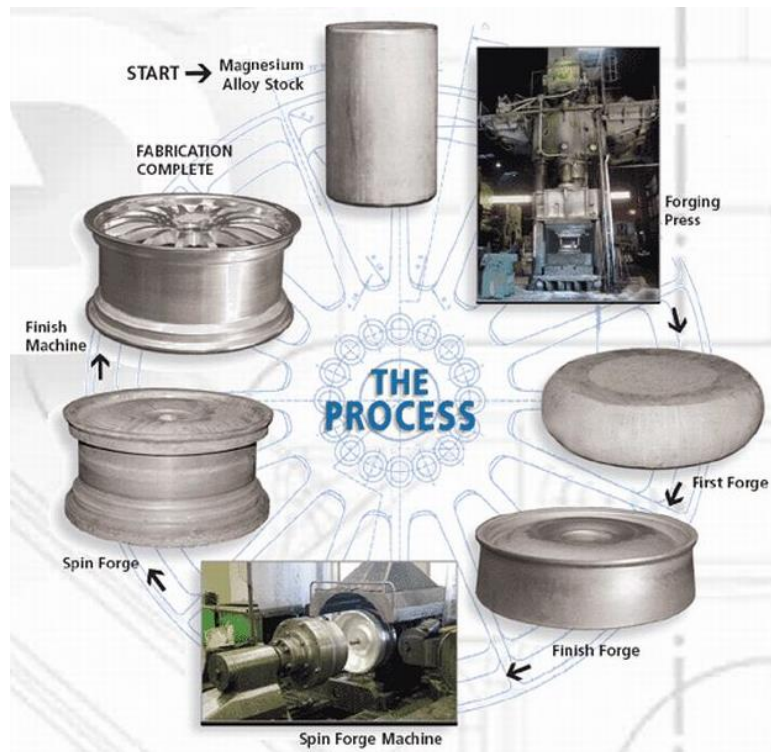
Jednou zo špeciálnych technológií na výrobu presnejších výtlačkov je pretlačovanie. Medzi výhody, ktoré tento proces ponúka patria: eliminácia trenia medzi pretlačníkom, kontajnerom a polotovarom; zamedzenie laminárneho tečenia; rozmerová presnosť. Táto technológia má aj svoje nevýhody ako: pretlačník musí byť kónický; povrch produktu ostane znečistený vysokotlakovým médiom - musí byť očistený; dutina musí byť symetrická [9].



Obr. 3.1.2 – Hydrostatické pretlačovanie - technológia sa používa na rôzne materiály [10]

- **Kovanie**

Zápustkové kovanie je technológia, ktorá sa používa najmä pri výrobkoch s plytkým, alebo asymetrickým tvarom, pri malom počte a pre minimálne odpruženie. Na výrobu zápustky sa môže použiť zinková zliatina, alebo dokonca olovo, ktoré je ale menej vhodné, pretože môže spôsobiť koróziu Mg plechov. Pre výrobu viac než 50 kusov sa zvyčajne používa liatinová zápustka, kvôli mäkkosti zinkovej zliatiny. Plechový polotovar sa preferuje žíhaný a predhrieva sa v blízkosti bucharu, kvôli rýchlemu chladnutiu kovu (16-25 °C/5s). Na výrobu výkovku je zapotreby zvyčajne 10 úderov s ohrievaním medzi údermi. Pre odstránenie odpruženia je potrebné udržiavať vždy najvyššiu praktickú teplotu materiálu pri operácii. Výsledná tolerancia sa môže pohybovať okolo $\pm 0,75$ mm. Typickým výkovkom z Mg zliatiny je disk kola automobilu (Obr. 3.1.3) [11].



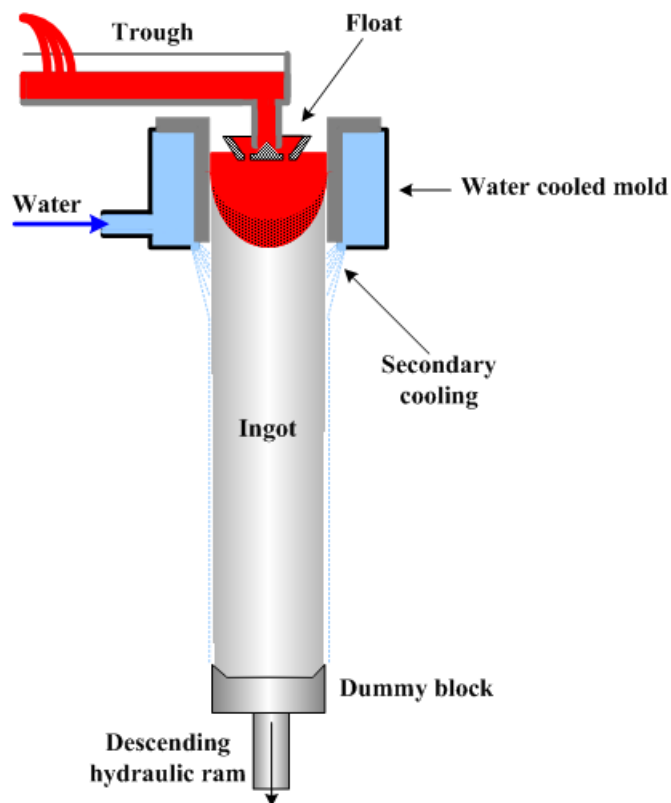
Obr. 3.1.3 – Postup kovania horčíkových diskov automobilu [15]

Magnesium alloy stock – polotovár z Mg zliatiny, Forging press – buchar, First forge – prvé kovanie, finish forge – výsledné kovanie, spin forge machine – rotačný kovací stroj, spin forge – rotačné kovanie, finish machine – dokončovacie fрезovanie

- **Valcovanie**

Obvykle sa uskutočňuje za tepla, kde polotovarom na vstupe je ingot v tvare dosky so zaoblenými hranami. Každý ingot je predhrievaný niekoľko hodín, aby sa zabezpečilo rovnomerné rozloženie tepla. V ďalšej fázi sa znižuje hrúbka ingotu reverzným valcovaním, ktoré zmení pôvodnú štruktúru, vzniknutú pri odlievaní. Celá operácia prebieha pomerne rýchlo, kde na konci je plech/doska ešte stále predhriata. Každým prevalcovaním sa materiál zredukuje o zhruba 10% až na hrúbku okolo 6mm bez reohrevu. Pri posledných prechodoch sa zvyknú plechy lubrikovať. Po tomto procese sa doska znova prehreje v rozmedzí od 315 do 370 °C a namotá sa na rolku, alebo putuje do dokončovacej valcovacej stolice, kde sa prevalcuje na konečnú hrúbku a následne sa tepelne spracuje.

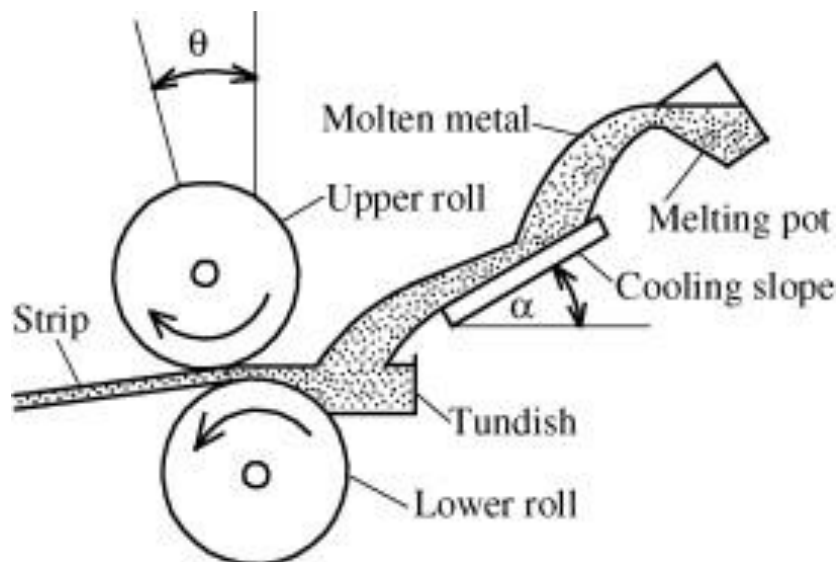
Modernejšia metóda výroby horčíkových plechov je použitím ingotov odlievaných metódou Direct Chill Casting. Táto metóda sa využíva pre neželezné kovy. Princíp tohto procesu spočíva v semikontinuálnom vertikálnom odlievaní horčíkovej taveniny do vodou chladenej formy s otvoreným dnom - kryštalizátoru, v ktorom klesá hydraulický piest posúvaný pod ingotom. Pri prudkom ochladení kovu sa na kontaktnej ploche formy vytvorí liaca kôra, ktorá má pomerne hrubozrnnú štruktúru. Tieto ingoty môžu mať rôzne tvary a rozmery, no pre valcovanie sa používa pravouhlý ingot vhodný na valcovanie.



Obr. 3.1.4 – Direct Chill Casting metóda [14]

Water cooled mold – vodou chladená forma, water – voda, secondary cooling – druhé chladenie, float – plavák, trough - koryto

Medzi najinovatívnejšie metódy patrí Strip Casting metóda, ktorá umožňuje výrazne znížiť počet valcovacích cyklov a tým aj výrobné náklady. Tavenina o teplote okolo 615 až 630 °C vyteká z liacej panvy na lubrikovanú chladiacu naklonenú plošinu odkiaľ sa prelieva na medzipanvu, z ktorej pretečie medzi dva liace valce (metóda twin-roll strip casting). Pri tomto procese sa vzniknutý plech prudko ochladí a nadobudne jemnozrnnú (10-30 μm), homogénnu štruktúru, ktorá je dôležitá pre nasledujúce dokončovacie valcovanie. Liatie prebieha pod ochrannou atmosférou CO_2 , N_2 , alebo $\text{CO}_2 + \text{SF}_6$, ktorá bráni vzniku povrchových oxidov. Rýchlosť tvorby plechu je v rozmedzí 15-25 m/s. [9], [11], [12], [13].



Obr. 3.1.5 – Schéma liatia tekutého kovu medzi valce – strip casting twin roll metóda [13]

Strip – pás kovu, molten metal – roztavený kov, tundish – medzipanva, upper roll – vrchný valec, lower roll – spodný valec, cooling slope – naklonená chladiaca plošina, melting pot – kokila.

3.1.2 Značenie a rozdelenie horčíkových zliatin

Klasifikácia horčíkových zliatin podľa ASTM

V praxi sa pre značenie horčíkových zliatin používa prevažne norma American Society for Testing and Materials, v skratke ASTM. Označenie je rozložené do štyroch polí.

1. Prvé dve písmená označujú dve percentuálne najviac zastúpené legúry (tab. 2).

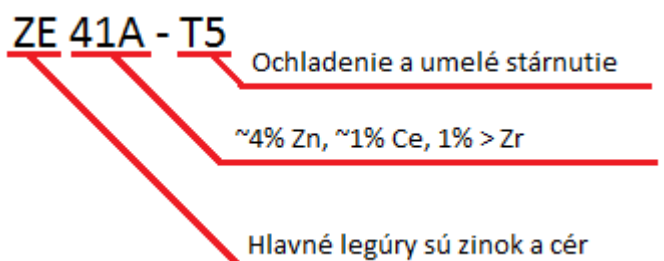
Tab. 2 – Písomné označenie legujúcich prvkov v Mg zliatinách [1]

Názov prvku, skratka	Písmeno
hliník, Al	A
meď, Cu	C
kovy vzácnych zemín, REE	E
tórium, Th	H
zirkón, Zr	K
lítium, Li	L
mangán, Mn	M
striebro, Ag	Q
kremík, Si	S
ytrium, Y	W
zinok, Zn	Z
vápnik, Ca	X
stroncium, Sr	J

2. Cifry nasledujúce po hlavných dvoch legúrach predstavujú ich percentuálne zastúpenie v zliatine. Zaberajú dve až štyri polia a percentá sa zaokrúhľujú na celé čísla. "0" predstavuje menej ako 0,5%.
3. Rôzne zliatiny s rovnakým podielom dvoch hlavných legúr sa rozlišujú doplnujúcim písmenom A,B,...E,. Pre zliatiny vo vývoji sa píše písmeno X.
4. Posledné pole určuje spôsob spracovania zliatin (tab. 3) [1],[8],[9].

Tab. 3 – Označenie spôsobu spracovania Mg zliatin [1]

Hlavné delenie	Podskupiny	Vysvetlivka
F		Podľa technológie výroby
O		Žíhaný a rekryštalizovaný (iba tvárené materiály)
H		Deformačne spevnené
	H1	Iba deformačne spevnená zliatina
	H2	Deformačne spevnená a čiastočne žíhaná zliatina
	H3	Deformačne spevnená a stabilizovaná
T		Tepelne spracované
	T1	Ochladenie a prirodzené stárnutie
	T2	Žíhanie (len liate produkty)
	T3	Rozpúšťacie žíhanie a deformácia za studena
	T4	Rozpúšťacie žíhanie
	T5	Ochladenie a umelé stárnutie
	T6	Rozpúšťacie žíhanie a umelé stárnutie
	T7	Rozpúšťacie žíhanie a stabilizácia
	T8	Rozpúšťacie žíhanie, deformácia za studena a umelé stárnutie
	T9	Rozpúšťacie žíhanie, umelé stárnutie a deformácia za studena
	T10	Ochladenie, umelé stárnutie a deformácia za studena
W		Rozpúšťacie žíhanie



Obr. 3.1.6 – Príklad označenia horčíkovej zliatiny ZE 41A - T5 podľa normy ASTM

3.1.3 Zliatiny typu Mg – Zn – Zr – RE

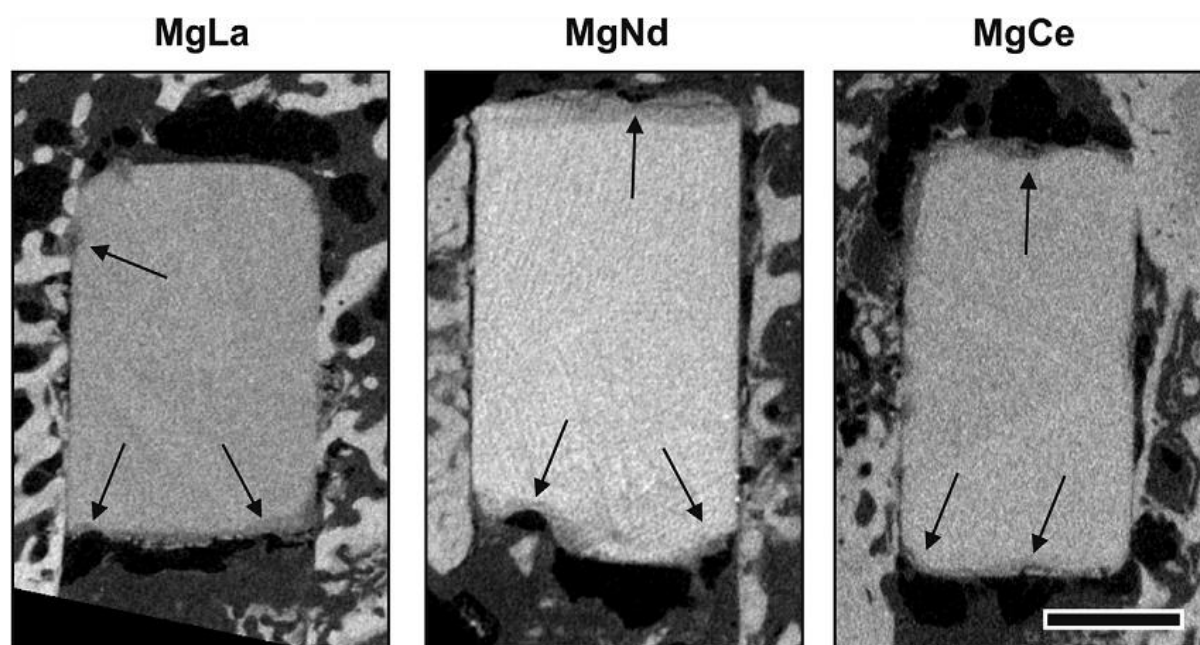
Horčíkové zliatiny obsahujúce zinok a kovy vzácnych zemín sú najdôležitejšie neželezné zliatiny v automobilovom priemysle [1].

Zinková prímes

Zinok je jeden z najčastejšie používaných legúr. Obsah zinku v zlievarenských zliatinách býva v rozmedzí od 0,3-5%. Prímes zinku je efektívna v zlepšovaní creepovej odolnosti v Mg-Y tuhoroztokových zliatinách pri teplotách medzi 550-650 K, pretože zinok potláča nebazálny sklz, ktorý nastáva prevažne pri týchto teplotách. [1], [22].

Prímes kovov vzácnych zemín

Kovy vzácnych zemín (rare earth metals, REM), alebo tiež prvky vzácnych zemín (rare earth elements, REE) sa spravidla primiešavajú do zliatín v podobe tzv. Mischmetal (50% Ce a ďalšie REE, hlavne La a Nd) alebo didymiumu (85% Nd, 15% Pr). Dôvodom je, že spôsobujú zlepšenie vlastností za vyšších teplôt a zvýšenie creepovej odolnosti. REE sa delia do dvoch skupín. Do prvej skupiny patria: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm a Eu. Do druhej skupiny patria: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu a niekedy sa k nim priraduje aj Y. Horčíkové zliatiny s prímiesami REE sa používajú aj v biomedicíne, kde sa z nich vyrábajú skrutky a klince na spevnenie kostí po zlomeninách. Tieto súčasti schopné biodegradácie sú zakomponované priamo do kostného materiálu, kde časom po zahojení zlomeniny korodujú a diery po nich vypĺňa nový kostný materiál. Medzi tieto legúry patria najmä lantán, cére a neodým [1], [24].



Obr. 3.1.7 – Mikrotomografické pohľady použité na zistenie objemovej korózie a) Mg-La, b) Mg-Nd, c) Mg-Ce valčekov v kosti po 4 týždňoch [24].

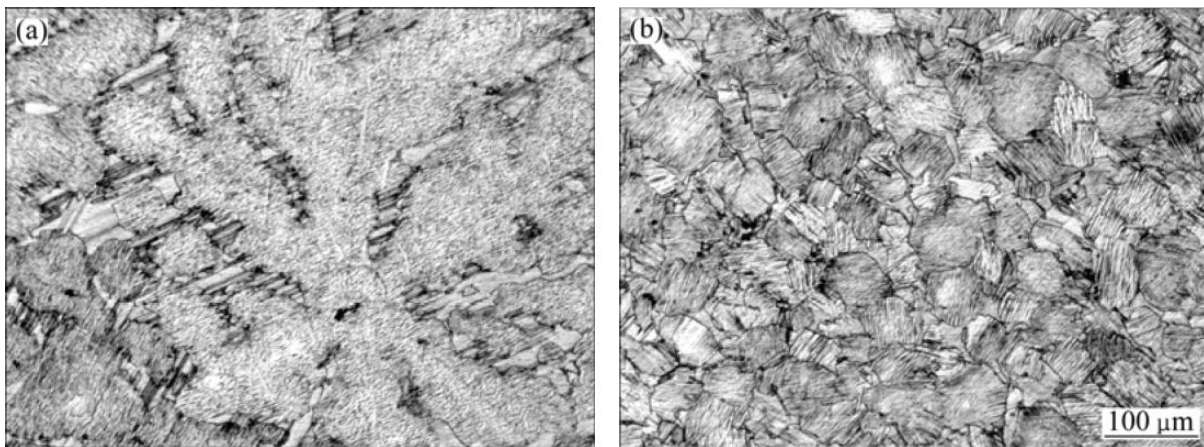
Všimnite si lokálny pitting (čierny šípky) a normálnu štruktúru okolitej kosti. Mierka: 1200 μm (a, b); 1500 μm (c).

- **Nd** – na zliatine ZK60 prebehla štúdia [16] efektu prímiesí Nd a Y na mikroštruktúre a mechanických vlastnostiach. Dokázalo sa, že Nd v kombinácii s Y majú veľký dopad na zjemnenie zrna počas dynamickej rekryštalizácie. Navyše táto kombinácia prímiesí zvýšila medzu klzu a medzu pevnosti v ťahu. [17]
- **Pr** – sa vždy pridáva s inými REE, kde spoločne zvyšujú pevnosť Mg zliatín. Pri zliatinách s obsahom Mn a Al tvorí fázy ktoré prispievajú k zníženiu mech. vlastností pri presiahnutí hm. 0,8% [25].
- **La** – spôsobuje zjemnenie zrna a homogenizuje rozloženie fáz na hraniciach zrna, čo prispieva k zlepšeniu mechanických vlastností Mg zliatín v ťahu. Taktiež sa používa

ako prímies do zliatín používaných na výrobu biomedicínskych skrutiek implantovaných do zlomených kostí. [23], [24].

- **Ce** – podobné biomedicínske aplikácie ako lantán a neodým [24].
- **Er** – obsah erbia v zliatine ZK60 preukázal značné zvýšenie plasticity, jemnú a homogénnu štruktúru, tak ako aj dobré mechanické vlastnosti [19].
- **Gd** – prímies gadolína do ZK60 zliatiny viedol ku výraznej odolnosti voči stárnutiu pri malom poklese medze klzu a medze pevnosti. Avšak prínos na jemnozrnnosť štruktúry spôsobený pridaním Gd čiastočne kompenzoval stratu R_e a R_m [17],[18].
- **Y** – používa sa z pravidla spolu s REE, kde má kladný dopad na zvýšenie pevnosti za vyšších teplôt a na nárast creepovej odolnosti až do 300 °C [1].

Zirkóniová prímies



Obr. 3.1.8 – porovnanie štruktúry zliatín a) $Mg_{97}Y_2Zn_1$ s b) $(Mg_{97}Y_2Zn_1)_{99,75}Zr_{0,25}$ [27]

Zirkónium má v horčikových zliatinách veľký efekt na zjemnenie zrna a homogenizáciu štruktúry (Obr. 3.1.8). Používa sa v zliatinách v kombinácii spolu so zinkom, REE, ytriom, tóriom a inými. Avšak s hliníkom a mangánom tvorí stabilné zlúčeniny a v zlúčeninách zirkónium nemá vplyv na zjemnenie zrna, preto sa nepridáva do zliatin spolu s nimi. Zirkónium tvorí stabilné zlúčeniny taktiež s Fe, Si, C, N, O a H. Zr v Mg zliatinách má väčšinou protikorózne vlastnosti a to v komerčne rozšírených zliatinách, kde Zr tvorí len minoritný podiel a ktoré obsahujú aj iné prvky, alebo nečistoty. Keďže napríklad Fe – známa nečistota spôsobujúca koróziu horčikových zliatín tvorí so Zirkóniom stabilné nerozpustné zlúčeniny, tak sa po pridaní Zr do železom znečistenej horčikovej zliatiny vytvoria nerozpustné častice Fe_2Zr . Na základe veľkého rozdielu hustoty tieto zlúčeniny klesnú na dno kokily a dajú sa oddeliť od zliatiny pred odlievaním. Takto sa zvyčajne získa vysokočistá zliatina s obsahom <50 ppm Fe. Toto je spôsob, akým zirkónium pomáha brániť korózii horčikových zliatín [1], [20], [21].

Avšak v roku 2013 sa dokázalo, že naopak zirkónium môže mať negatívny vplyv na korozívnu odolnosť. Experiment prebiehal na zliatinách, kde do čistého Mg boli po roztavení v kokile pridané malé množstvá Mg zliatín Microzir (27% Zr) a Zirmax (33% Zr) tak, aby

výsledná zliatina obsahovala rôzne malé množstvá, približne 0,2% Zr. Zistili, že pri vyšších množstvách Zr rozpusteného v tuhom roztoku Zr v Mg má tento prvok vplyv na kinetiku anodických reakcií, čo vedie k afinite na anodickú aktiváciu, ktorá akceleruje koróziu matrice zliatiny a zvyšuje dlhodobú korozivitu. Taktiež väčšie rozšírenie množstva zirkóniových častíc v horčíkovej matrici zvyšuje kinetiku katodických reakcií, zvyšujúc lokálne korozívne účinky na rozhraní medzi časticami Zr a matricou Mg a taktiež krátkodobú korozivitu [20].

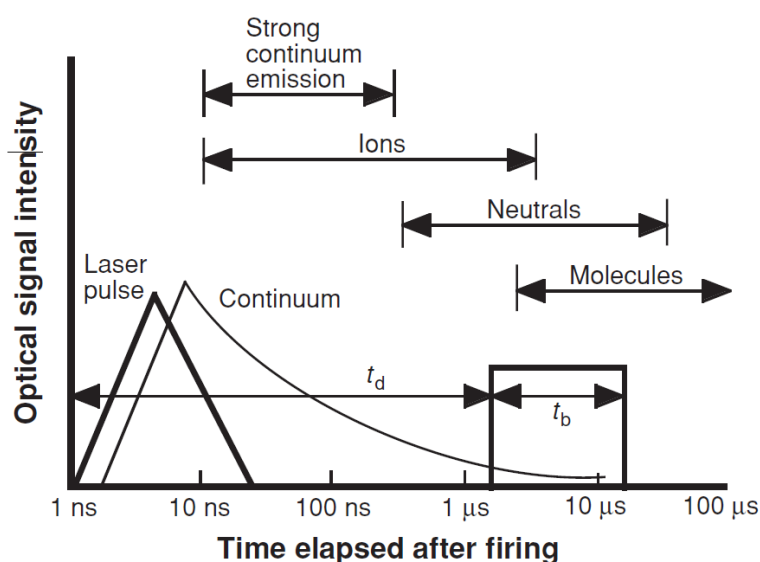
3.2 SPEKTROSKOPIA LASEROM INDUKOVANEJ ISKRY

3.2.1 Úvod do atómovej spektroskopie

Už na začiatku 19.-teho storočia vedci zistili, že každý prvok emituje špecifickú farbu svetla. S vývojom časticovej teórie sa spektroskopisti naučili, že farby (ich vlnové dĺžky resp. frekvencie) prislúchajú vždy úzkej spektrálnej čiare, ktorá prislúcha jedinečnému atómu, alebo iónu. Toto stanovilo základy spektrochemickej atómovej analýzy. Počiatočné zdroje spektier boli slnko, plamene a plynové výboje, ako napríklad Geisslerova trubica (predchodca neónových svetiel). Medzi prvé metódy patrili: optická emisná spektroskopia pomocou iskrového elektrického výboja a neskôr hmotnostná a optická emisná spektroskopia pomocou induktívne viazanej plazmy – ICP. [29]

3.2.2 Plazma

Plazma je tvorená neutrálnymi časticami (atómami, alebo aj molekulami a ich viacatómovými radikálmi), iónmi a voľnými elektrónmi. Základná charakteristika plazmy je stupeň ionizácie, pričom plazma vznikajúca pri LIBS, teda laserom indukovaná plazma (LIP) sa radí medzi slabo ionizovanú plazmu.



Obr. 3.2.1 – časová závislosť zloženia plazmy po štartujúcom laserovom impulze [26]

optical signal intensity – intenzita optického signálu, time elapsed after firing – čas uplynutý po vyslaní laserového zväzku, molecules – molekuly, neutrals – neutrálne atómy, ions – ióny, strong continuum emission – emisia silného kontinua, continuum – kontinuum, laser pulse – laserový pulz

Slabou ionizáciou plazmy chápeme, že pomer koncentrácie nabitých častíc ku koncentrácii iných častíc je menší ako 1/10. Z druhej strany v LIP dochádza k úplnej atomizácii laserom ablovanej vzorky. Až v neskorších časoch po laserovom impulze dochádza k spätnej tvorbe molekúl. Obr. 3.2.1. znázorňuje časový priebeh intenzity kontinua (spojitého žiarenia plazmy, podobného spojitému žiareniu Slnka) a zloženia plazmy po štartujúcom laserovom impulze. Ionizácia je veľká na začiatku časovej osi. Najprv žiari kontinuum, zanikajúce väčšou rýchlosťou, ako spektrálne čiary iónov a neutrálnych atómov. Brzdné žiarenie (vznikajúce pri brzdení elektrónu v el. poli kladného iónu) a rekombinačné procesy sú zodpovedné za vznik

kontinua. Pri rekombinácii sa zachytí voľný elektrón na iónovej energetickej hladine, pričom sa zbaví nadbytku energie vo forme vyžiarenia fotónu. Čas t_d je časom oneskorenia záznamu spektra po vyžiarení laserového zväzku, t_b je doba záznamu. Pri metóde LIBS je dôležitá opticky tenká plazma, termodynamicky rovnovážna, ktorá má zhodné základné zloženie so vzorkou [29], [35].

3.2.3 Atómová emisná spektroskopia

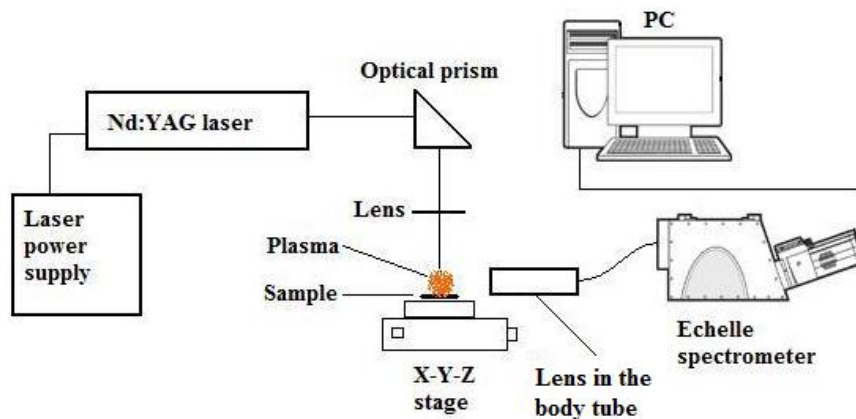
Zmysel atómovej emisnej spektroskopie (AES) spočíva v určení prvkového zloženia vzorky (tuhá, kvapalná, plynná látka). Analýza sa môže pohybovať od jednoduchej identifikácie prvkových zložiek vzorky, až po detailnejšiu determináciu relatívnej koncentrácie, alebo absolútej hmotnosti. Základné kroky AES sú [26]:

- atomizácia/vaporizácia časti vzorky na tvorbu voľných neutrálnych atómov a iónov
- excitácia elektrónových hladín atómov a iónov
- detekcia emitovaného svetla vo forme spektrálnych čiar
- prepočítanie ich intenzity na koncentráciu resp. hmotnosť pomocou kalibračného vzťahu
- určenie koncentrácií, hmotností, iných informácií

Skúmanie emitovaného svetla poskytuje analýzu, pretože každý prvok má unikátne emisné spektrum. Existuje niekoľko verejných portálov poskytujúcich rozsiahly zoznam emisných čiar a to napr. NIST atomic spectra database [36], alebo Atomic spectral line database of R. L. Kurucz na Harvardskej univerzite [37]. Pozícia emisných čiar identifikuje prvky, teda umožňuje kvalitatívnu analýzu. Pri kalibrácii spektrálnej citlivosti spektrometra a fitovaní intenzít spektrálnych čiar je následne možné prepočítať absolútne žiarenie jednotlivých spektrálnych čiar a tak realizovať kvantifikáciu jednotlivých prvkov vo vzorke. Taktiež je dôležité poznamenať, že kvôli prvému kroku – atomizácii vzorky nie je možné určiť povahu zlúčenín vzorky touto metódou. Avšak v špecifických prípadoch sa dajú získať informácie o molekulárnom pôvode [26].

3.2.4 Spektroskopia laserom indukovanej iskry - LIBS

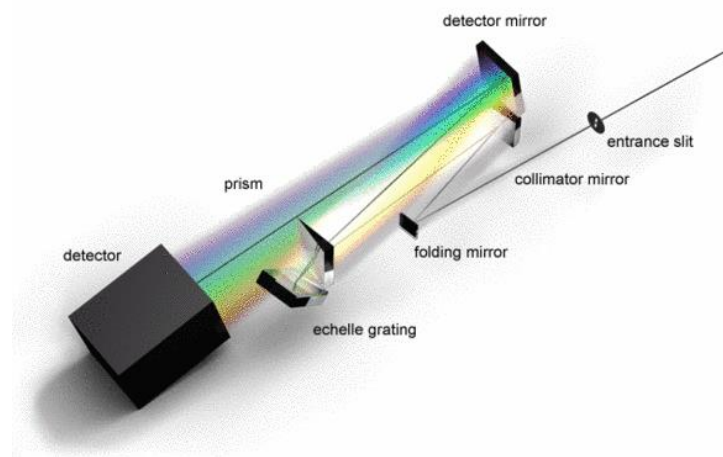
LIBS (Laser induced breakdown spectroscopy), v preklade spektroskopia laserom indukovanej iskry patrí medzi analytické metódy atómovej emisnej spektroskopie (AES). Je to analytická metóda zisťovania chemického zloženia vzorky pomocou ablácie malého miesta na povrchu danej vzorky zaostreným vysokointenzívnym laserovým pulzným zväzkom. Oproti konvenčným AES technikám, ktoré používajú doplnkové kontaktné fyzikálne zariadenia (napr. elektródy, cievky, rozprašovače, ..) na tvorbu plazmy v rozprášenom prostredí analyzovanej vzorky, má LIBS používajúca „bezkontaktný“ fokusovaný laserový zväzok mnoho výhod. Jednou z nich je možnosť okamžitej analýzy vzorky, bez zložitej preparácie a pri vzdialenostnom prístupe. Taktiež má táto metóda detekčnú schopnosť (LOD-Limit of Detection) pre mnoho prvkov porovnateľnú alebo vyššiu v porovnaní s inými metódami.[26]



Obr. 3.2.2 – schéma experimentálnej LIBS aparátúry [28]

sample – vzorka, lens in the body tube – šošovka v tubuse, optical prism – optický hranol, laser power supply – elektrické napájanie lasera, X-Y-Z stage – posúvny stolček

Pri LIBS je vaporizovaná a excitovaná plazma produkovaná vysokovýkonným fokusovaným laserovým pulzným zväzkom. Na Obr. 3.2.2 vidíme možné rozloženie a zapojenie LIBS aparátúry. Podobná zostava bola použitá pri našom experimente. Laserové pulzy sú presmerované optickými hranolmi a zaostrené na povrch vzorky položenej na posúvnom stolčeku.



Obr. 3.2.3 – schéma rozkladu svetla vnútri spektrografu [38]

detector – snímač, prism – hranol, detector mirror – zrkadlo snímača, folding mirror – skladacie zrkadlo, echelle grating – echelle schodková mriežka, collimator mirror – kolimátorové zrkadlo, entrance slit – vstupná medzera

Pri dopade laserového pulzného zväzku (trvajúceho 5-10ns) na povrch vzorky nastane laserová ablácia – rozprášenie malého objemu materiálu rádovo o hmotnosti 100 ng na atómy (rozrušením ich cehmických väzieb) pri absorpcii energie fotónov. Tie sa pri absorpcii fotónov excitujú a niektoré aj ionizujú, pri čom sa uvoľnia elektróny a stávajú sa kladnými iónmi. Tieto excitované atómy a ióny emitujú žiarenie, ktorého časť zachytíme fokusovaním šošovkou do optického vlákne odkiaľ sa svetlo dostáva do vnútra spektrometra prechodom cez úzku štrbinu štvorcovú štrbinu spektrometra (50x50 μm^2). Vnútri spektrometra zväzok putuje cez systém guľových zrkadiel, ktoré najprv zrovnobežnia jeho

paprsky pred prechodom cez hranol a pred dopadom na mriežku. Dvojnásobným prechdom cez hranol a odrazom na schodkovej mriežke sa svetlo rozloží podľa vlnových dĺžok tzn., že každá vlnová dĺžka sa bude šíriť ďalej pod iným uhlom. Svetlo sa znova posledným guľovým zrkadlom fokusuje na iCCD čip kamery, ktorý prenesie záznam do počítača (Obr. 3.2.3). Spektrálne čiary, ktoré sa z laserom indukovanej plazmy emitujú môžeme pozorovať typicky až do časov rádovo 10 us [26].

Výhody LIBS

- veľmi jednoduchá, rýchla, niekedy žiadna príprava vzorky
- skúmaný objem veľmi malý (v závislosti na materiáli $m = 0,1 \mu\text{g} \div 1 \text{ mg}$), metóda je takmer nedeštruktívna
- schopnosť analyzovať všetky skupenstvá – tuhé látky, kvapaliny, plyny
- možnosť skúmať materiály s vysokou tvrdosťou a nízkou rozpustnosťou (keramika, supravodiče)
- dokáže zistiť prítomnosť ktoréhokoľvek prvku
- schopnosť analýzy viacerých prvkov naraz
- prístroje môžu byť aj veľmi kompaktné a prenosné
- vzorka môže ostať tam kde je, nutný je len optický prístup [43]

Nevýhody LIBS

- na danom mieste spôsobuje porušenie matrice
- niekedy pri kvantitatívnom vyhodnotení pomerne nízka presnosť (5-10%)
- treba brať na zreteľ ochranu zraku pred výkonným laserom

Využitie LIBS

Nenáročnosť prípravy experimentu, real time výsledky a jednoduchosť obsluhy poskytuje široké možnosti aplikácií tejto technológie. Použitie automatizovaného softwaru umožňuje bezobsluhové riadenie, alebo obsluhu nevedeckými pracovníkmi. Možnosť použitia prenosného zariadenia LIBS je využiteľná pre vzdialené zákazky, bez nutnosti prepravy vzorky do laboratória. Vymenované vlastnosti predurčujú tento spôsob prvkovej analýzy na tieto, ale aj veľa iných účelov [43]:

- triedenie zberných kovov rýchlou prvkovou analýzou materiálov s kvantifikáciou pomocou ručného LIBS prístroja (Obr.3.2.4) [30]



Obr. 3.2.4 – Ručný LIBS prístroj “mPulse” zisťujúci ch. zloženie a kvantitu za 1 sekundu [32]

- zisťovanie chemického zloženia zliatín pri ich výrobe v metalurgických závodoch [31]
- jadrová energetika – detekovanie Ce v matici uránu, rádioaktívny odpad [33]
- rozbor pôdy a minerálov – stavebníctvo, geológia, baníctvo [34]
- spoznávanie extraterestriálnych objektov, v tejto dobe roboty skúmajúce podmienky na Marse a Venuši [39]
- pomoc pri skúmaní archeologických nálezov [40], [41]
- enviromentálne analýzy (monitorovanie znečistenia atmosféry a vody, kontrolovanie odpadových vôd zo závodov a automobilových exhalátov) [42]
- analýza biologického materiálu (potvrdenie otravy kovmi z vlasov a zubov, diagnostifikácia nádorov, jedy, infekcie, vírusy alergény, spóry plesní, baktérie) [44]
- detekovanie výbušnín, biologických zbraní, iné armádne účely

3.2.5 LIBS kovov vzácnych zemín

Na tématiku LIBS analýzy kovov vzácnych zemín nevyšlo doteraz mnoho vedeckých publikácií. V roku 2009 bol publikovaný článok, kde detekovali 1-krát ionizovaný neodým. Základný materiál bol pre nich valček Nd 99,99%-nej čistoty. Vzorku skúmali vo vákuovej komore na otočnom stolčeku s argónovou atmosférou pri absolútnom tlaku 7,7mbar. Majorita silnejších emisných čiar lantanoidov a aj neodýmu sa nachádza v oblasti vlnových dĺžok medzi 375 nm a 550 nm. Autori študovali závislosti emisnej čiary Nd I pri vlnovej dĺžkou 430,357 nm[45].

V roku 2010 vyšiel článok zaoberajúci sa detekovaním REE v monazitových pieskoch. Autori boli schopní dokázať prítomnosť mnohých prvkov vrátane La, Ce, Pr, Nd, Y, Sm, Gd, Dy a Yb. Taktiež boli prví, ktorí detekovali Praseodýmium, Yterbium a Dysprósium pomocou LIBS. V roku 2008 sa podarilo detekovať európium [46], [47].

4. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

4.1 EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL

Na experimentálnu činnosť boli použité horčíkové zliatiny typu ZE10 a ZE41, dodané vo forme tvárených plechov vyrobených metódou Direct Chill casting firmou Salzgitter Magnesium-Technologie GmbH. Plech z materiálu ZE10 bol dodaný v rozmeroch 1420 × 1130, hrúbky 1,6 mm a plech zo zliatiny ZE41 v rozmeroch 720 × 720, hrúbky 2 mm.

4.1.1 Metodika a použité experimentálne zariadenie

Pre hodnotenie mikroštruktúry a základných mechanických vlastností základného materiálu boli odobrané skúšobné vzorky v smere pozdĺžnom a priečnom (vzhľadom k rozmerom plechov) a ďalej boli vzorky pripravené na ploche plechov.

Chemické zloženie základného materiálu bolo zistené pomocou optického emisného spektrometra s tlecím výbojom SPECTRUMAT GDS-750.

Pre metalografické hodnotenie jednotlivých vzoriek bola prevedená separácia vzoriek pomocou metalografickej píly. Metalografické vzorky boli spracované obvyklými spôsobmi – brúsením na brúsnych papieroch o zrnitosti 400, 1200, a 4000 po dobu troch minút, leštením diamantovými pastami o zrnitosti 3 μm a 1 μm po dobu troch minút a záverečným jednominutovým leštením pomocou pasty o zrnitosti 0,25 μm na prístrojovom vybavení firmy SRUERS. Vzorky boli leptané 10% Nitalom (10 % kys. dusičná, 90 % etanol) a acetic picralom. Vzorky boli pozorované na metalografickom mikroskope Olympus PMG-30 pri zväčšení objektívu 10x až 100x.

Na charakterizáciu mikroštruktúry bol použitý skenovací (rastrovací) elektrónový mikroskop (SEM) (ULTRA PLUS, Carl Zeiss GmbH, Germany), vybavený energetickým disperzným röntgenovým spektrometrom (EDS) (X-MAX, Oxford Instruments, England). Pre analýzu obrazu boli použité: detektor sekundárnych elektrónov (SE2) typu Everhar-Thornley a 4 kvadrantný silikónový detektor späť odrazených elektrónov (AsB).

4.1.2 Experimentálny materiál ZE10

Chemické zloženie základného materiálu ZE10, stanovené pomocou GDOES, je spoločne s predpísaným zložením podľa normy ASTM uvedené v tab. 4.1.1. Percentuálny podiel prvkov vzácnych zemín nie je možné pomocou zariadenia Spectrumat 750 stanoviť, pretože v optickom emisnom spektrometri nie sú na príslušných vlnových dĺžkach umiestnené prvkové kanály.

Tab. 4.1.1 – Chemické zloženie horčíkovej zliatiny ZE10, metóda GDOES v hmot %, [5]

Prvok	Zn	Zr	Mn	Fe	Mg	ostatné
Predpísané zloženie	1,0-1,5	-	-	-	Bal.	max. 0,3
Namerané zloženie	1,41	0,14	0,08	0,005	Bal.	max. 0,03

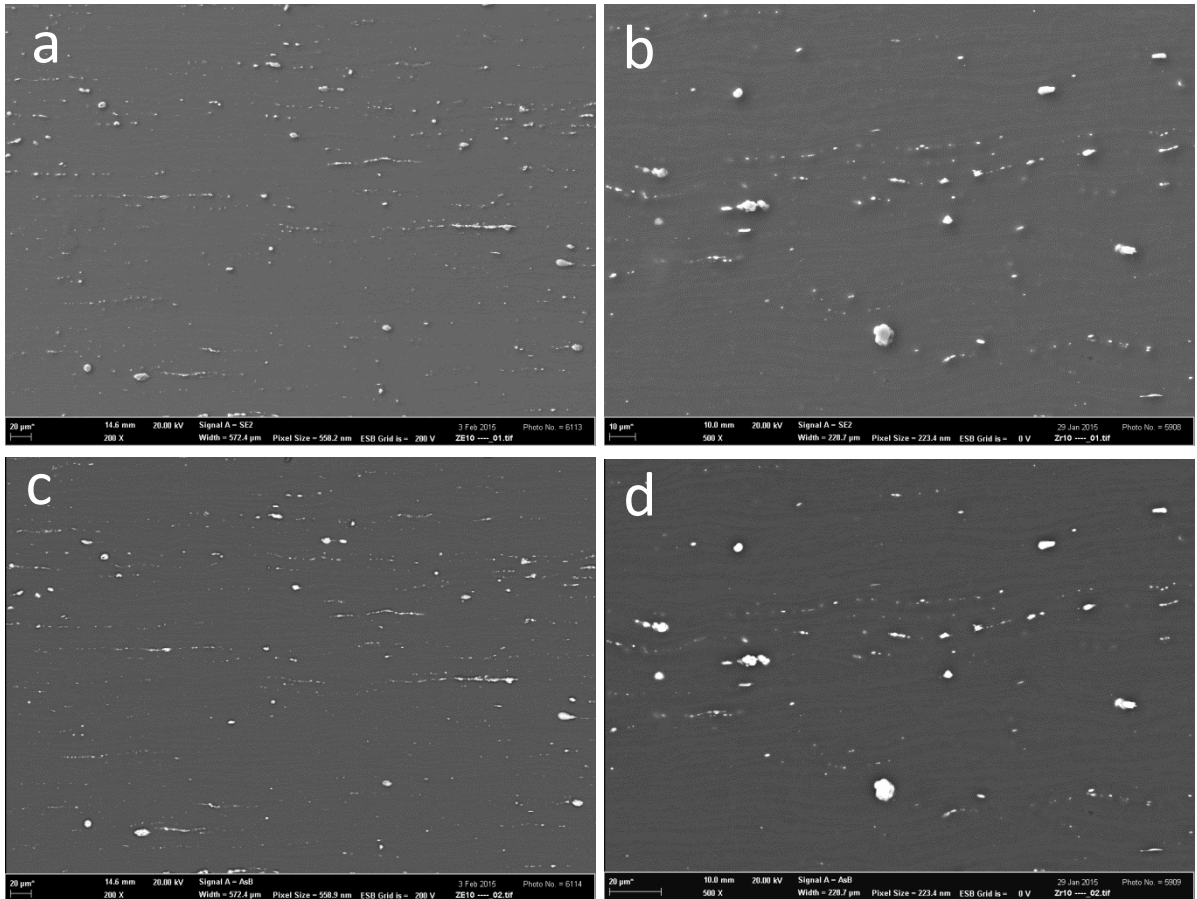
Mikroštruktúra experimentálneho materiálu ZE10 v pozdĺžnom reze a na ploche vzorky je dokumentovaná na obr. 4.1.1 a 4.1.4. Štruktúra zliatiny je tvorená zrnami substitučního tuhého roztoku δ (Zn v Mg) o veľkosti cca 25 μm , a časticami fáz usporiadaných v riadkoch v smerere tvárenia plechu. V dôsledku výroby plechov tvárením základného materiálu sú zrná substitučního tuhého roztoku δ v pozdĺžnom smere usporiadané do pásov a v štruktúre vzorky odobranej z plochy plechu je výraznejší podiel častíc minoritnej fázy.

Analýzou chemického zloženia jednotlivých vzoriek pomocou plošných analýz EDS (Tab. 4.1.2) bolo zistené, že na vzorke pripravenej z plochy je v dôsledku z vyššieho podielu minoritných fáz výrazne vyšší aj obsah jednotlivých legujúcich prvkov. V prípade vzorky v pozdĺžnom reze boli prvky vzácnych zemín identifikované iba na plošnom spektre prvkov, pretože ich obsah bol pod detekčným limitom danej metódy.

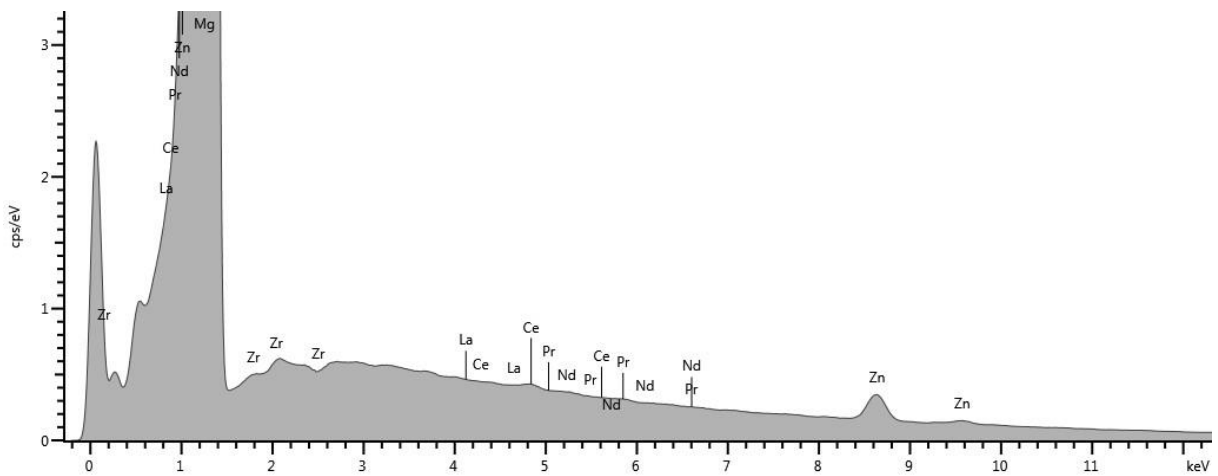
Bodovou analýzou minoritných fáz a pásov zrn substitučního tuhého roztoku δ (Obr. 4.1.7, tab. 4.1.3) a plošného rozloženia jednotlivých prvkov pomocou EDS mappingu (Obr. 4.1.3 a 4.1.6) bolo zistené, že minoritné fázy sú na bázi $\text{Mg}_7\text{Zn}_3\text{RE}$ [55] a môžeme predpokladať, že sa jedná o fázu $\text{Mg}_7\text{Zn}_3\text{RE}$. Jednotlivé pásy zrn substitučního tuhého roztoku δ (Zn v Mg) sa vyznačujú chemickou heterogenitou. Svetlé pásy obsahujú vyšší podiel zinku a zirkónia. V štruktúre vzorky boli pomocou EDS mappingu a bodovej analýzy identifikované aj ojedinelé častice nerozpusteného zirkónia.

Tab. – 4.1.2 Chemické zloženie horčíkovej zliatiny ZE10, metóda EDS v hmot %

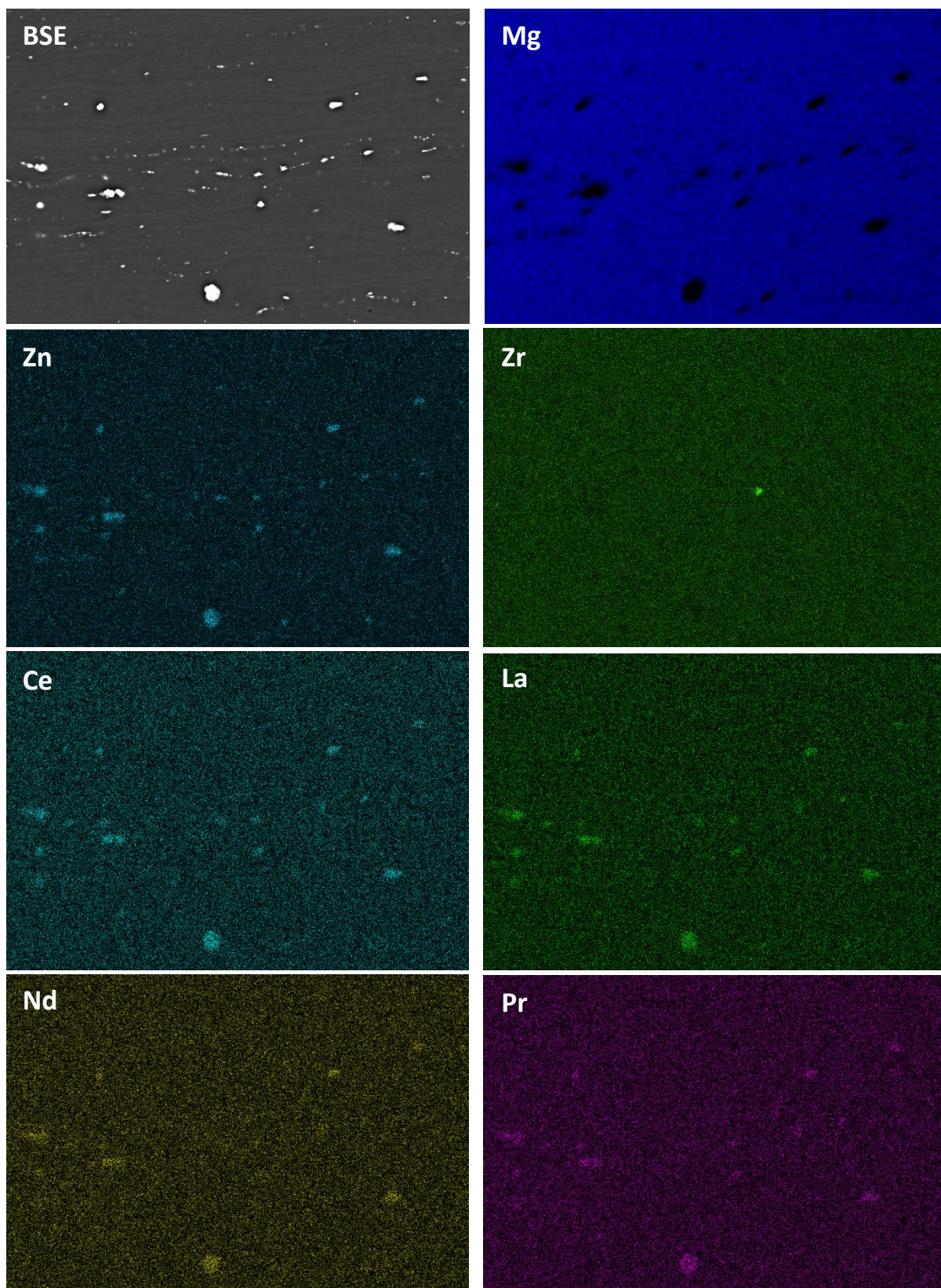
Miesto analýzy	Analýza	Mg	Zn	Zr	La	Ce	Pr	Nd
Pozdĺžny rez	1	98,11	1,49	0,24	0,02	0,14	-	-
	2	98,10	1,44	0,25	0,11	0,11	-	-
	3	97,88	1,47	0,34	0,10	0,17	-	0,03
	\bar{x}	98,03	1,47	0,28	0,08	0,14	-	-
	s	0,13	0,03	0,06	0,05	0,03	-	-
Plocha vzorky	1	96,32	2,31	0,44	0,33	0,49	0,03	0,07
	2	96,28	2,43	0,26	0,37	0,56	0,03	0,07
	3	96,63	2,24	0,48	0,17	0,36	0,04	0,06
	\bar{x}	96,41	2,33	0,39	0,29	0,47	0,03	0,07
	s	0,19	0,10	0,12	0,11	0,10	0,01	0,01



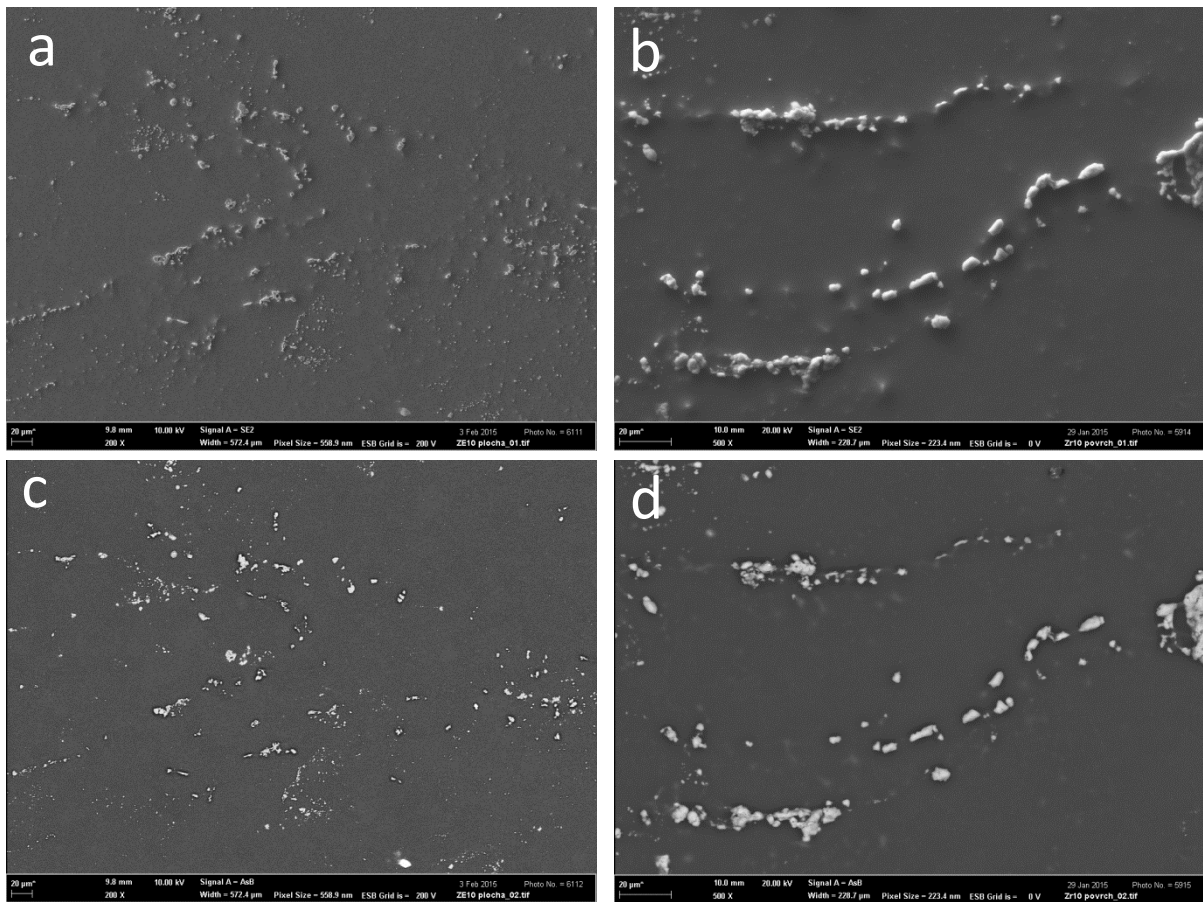
Obr. 4.1.1 – Mikroštruktúra zliatiny ZE10 – pozdĺžny rez, zobrazenie SE (a, b) a BSE (c, d)



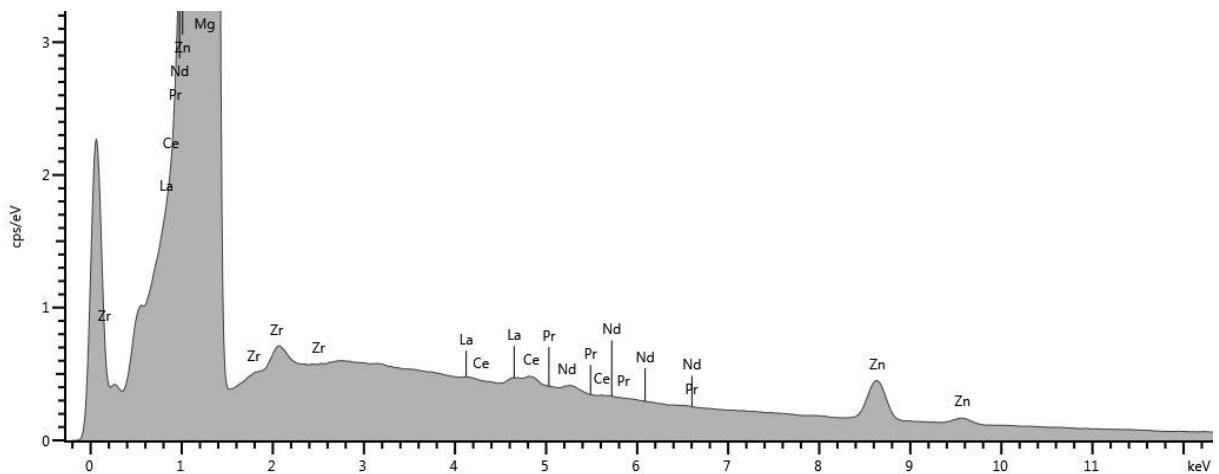
Obr. 4.1.2 – Plošné spektrum prvkov zliatiny ZE10 pri analýze EDS – pozdĺžny rez, plošná analýza 1



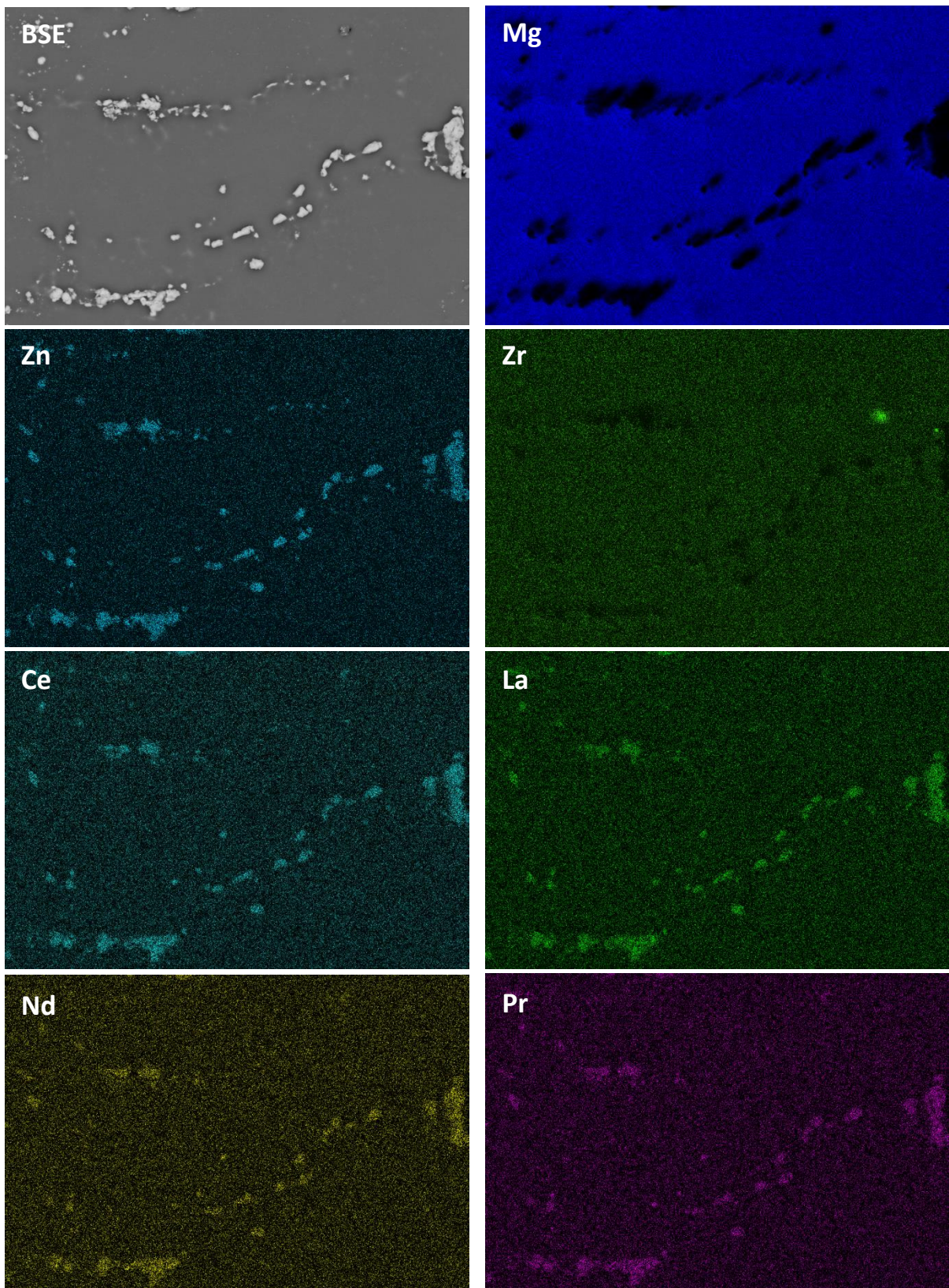
Obr. 4.1.3 – Rozloženie prvkov Mg, Zn, Zr, Ce, La, Nd a Pr v zliatine ZE10 – pozdĺžny rez, EDS mapping



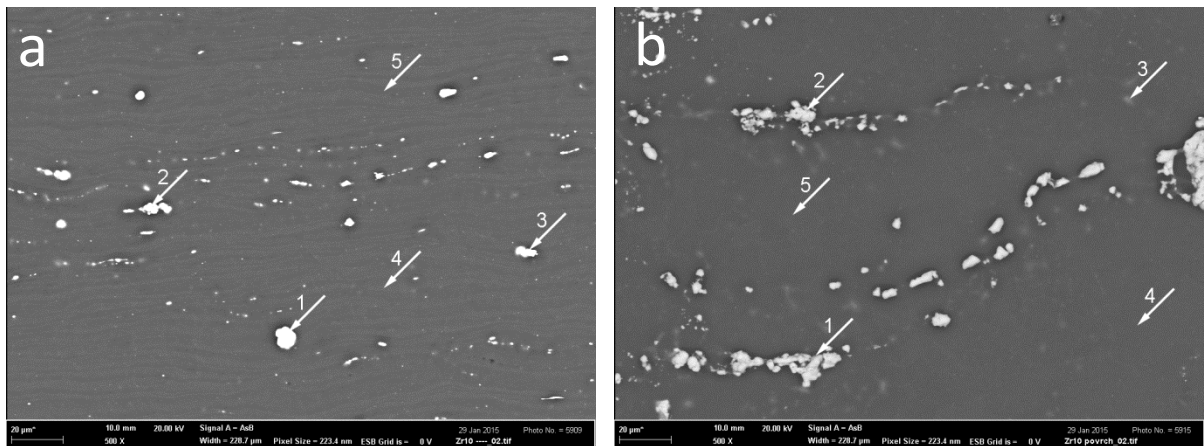
Obr. 4.1.4 – Mikroštruktúra zliatiny ZE10 – plocha vzorky, zobrazenie SE (a, b) a BSE (c, d)



Obr. 4.1.5 – Plošné spektrum prvkov zliatiny ZE10 pri analýze EDS – plocha vzorky, plošná analýza 1



Obr. 4.1.6 – Rozloženie prvkov Mg, Zn, Zr, Ce, La, Nd a Pr v zliatine ZE10 – plocha vzorky, EDS mapping



Obr. 4.1.7 – Mikroštruktúra zliatiny ZE10 s miestami bodových analýz – pozdĺžny rez (a), plocha vzorky (b), zobrazenie BSE

Tab. 4.1.3 – Chemické zloženie fáz v horčikovej zliatine ZE10, metóda EDS v hmot %

Miesto analýz	Analýza	Mg	Zn	Zr	La	Ce	Pr	Nd
Pozdĺžny rez	1	45,93	26,62	0,08	8,73	15,24	1,09	2,31
	2	63,36	20,25	0,16	5,94	9,09	0,17	1,04
	3	57,49	24,01	0,14	6,46	9,92	0,79	1,19
	4	98,22	1,40	0,38	-	-	-	-
	5	98,36	1,28	0,26	-	0,02	0,07	0,01
Plocha vzorky	1	49,42	24,68	0,35	8,91	13,71	0,97	1,96
	2	58,61	21,13	0,29	6,26	11,29	0,75	1,67
	3	47,69	28,15	0,23	8,38	12,86	0,98	1,71
	4	74,35	1,39	23,93	0,07	0,20	0,06	-
	5	97,25	1,66	1,03	-	0,02	0,03	-
	6	98,23	1,43	0,31	0,01	-	-	0,03

4.1.3 Experimentálny materiál ZE41

Chemické zloženie základného materiálu ZE41, stanovené pomocou GDOES, je spoločne s predpísaným zložením podľa normy ASTM uvedené v Tab 4.1.4. Percentuálny podiel prvkov vzácnych zemín nie je možné pomocou zariadenia Spectrumat 750 stanoviť, pretože v optickom emisnom spektrometre nie sú na príslušných vlnových dĺžkach umiestnené prvkové kanály.

Tab. 4.1.4 – Chemické zloženie horčíkovej zliatiny ZE41, metóda GDOES v hmot %, [5]

Prvok	Zn	Zr	Ce	Cu	Mn	Ni	Fe	Mg	ostatné
Predpísané zloženie	3,5-5,0	0,4-1,0	0,75-1,75	max. 0,1	max. 0,15	max. 0,01	-	Bal.	max. 0,3
Namerané zloženie	5,10	0,50*	-	0,01	0,08	0,00	0,008	Bal.	max. 0,05

* informatívna hodnota

Mikroštruktúra experimentálneho materiálu ZE41 v pozdĺžnom reze a na ploche vzorky je dokumentovaná na obr. 4.1.8 a 4.1.11. Štruktúra zliatiny je tvorená zrnami substitučního tuhého roztoku δ (Zn v Mg) o veľkosti cca 20 μm , a časticami fáz usporiadaných v riadkoch v smerere tvárenia plechu. V dôsledku výroby plechov tvárením základného materiálu, sú zrná substitučního tuhého roztoku δ v pozdĺžnom smere usporiadané do pásov a v štruktúre vzorky odobranej z plochy plechu je opäť výraznejší podiel častíc minoritnej fázy.

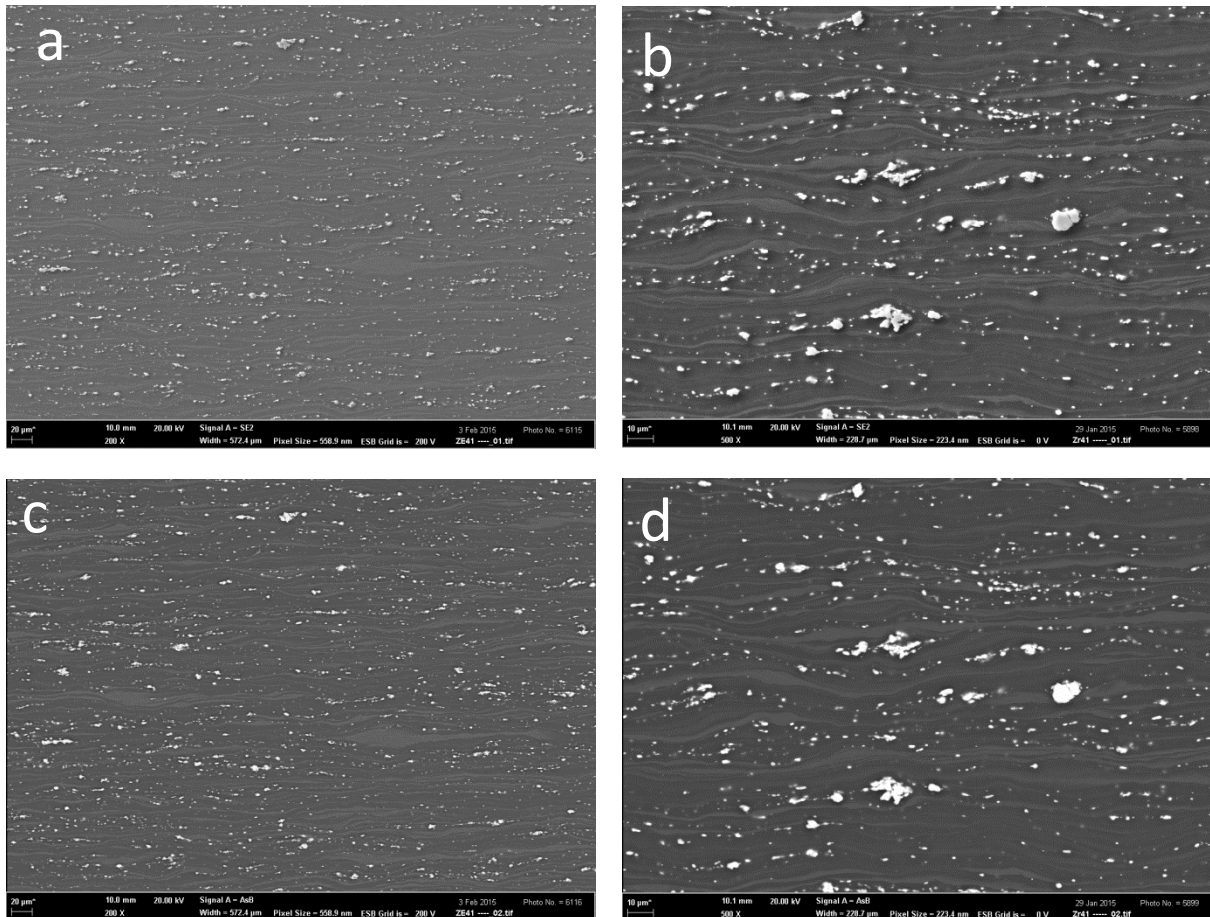
Analýzou chemického zloženia jednotlivých vzoriek pomocou plošných analýz EDS (Tab. 4.1.2) bolo zistené, že na vzorke pripravenej z plochy je v dôsledku z vyššieho podielu minoritných fáz výrazne vyšší aj obsah jednotlivých legujúcich prvkov. V prípade tejto zliatiny s vyšším podielom legujúcich prvkov boli na vzorke v pozdĺžnom reze boli prvky vzácnych zemín identifikované aj kvantitatívne, pretože ich obsah bol už nad detekčným limitom danej metódy.

Tab. 4.1.5 – Chemické zloženie horčíkovej zliatiny ZE41, metóda EDS v hmot %

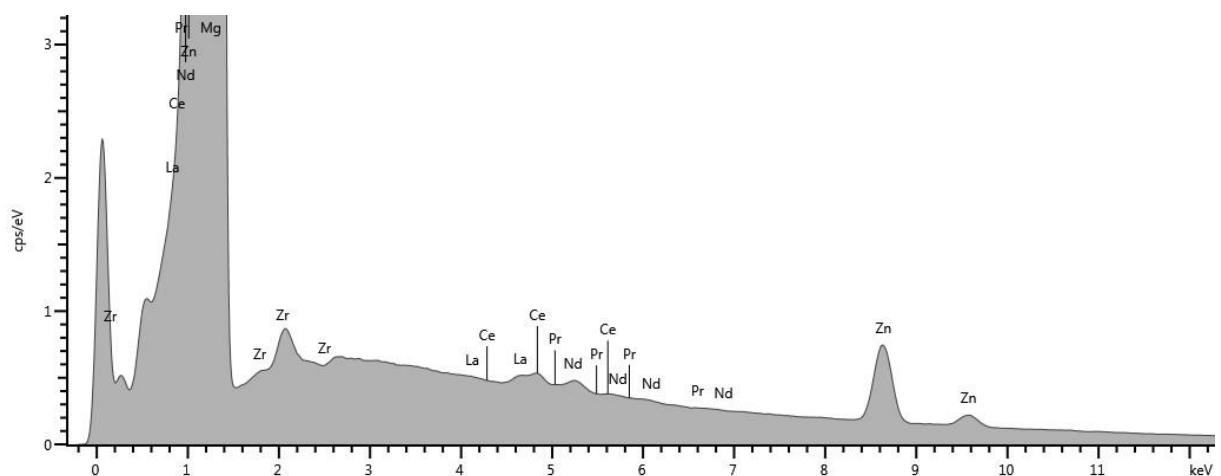
Miesto analýz	Analýza	Mg	Zn	Zr	La	Ce	Pr	Nd
Pozdĺžny rez	1	93,88	4,32	0,73	0,34	0,55	0,02	0,16
	2	93,53	4,44	0,87	0,29	0,52	0,12	0,23
	3	94,08	4,17	0,76	0,27	0,45	0,08	0,19
	\bar{x}	93,83	4,31	0,79	0,30	0,51	0,07	0,19
	s	0,28	0,14	0,07	0,04	0,05	0,05	0,04
Plocha vzorky	1	92,53	4,93	1,02	0,40	0,75	0,15	0,23
	2	92,53	5,18	1,00	0,31	0,59	0,10	0,29
	3	92,04	5,43	1,19	0,38	0,66	0,08	0,21
	\bar{x}	92,37	5,18	1,07	0,36	0,67	0,11	0,24
	s	0,28	0,25	0,10	0,05	0,08	0,04	0,04

Bodovou analýzou minoritných fáz a pásov zrn substitučního tuhého roztoku δ (Obr. 4.1.14, tab. 4.1.6) a plošného rozloženia jednotlivých prvkov pomocou EDS mappingu (Obr. 4.1.10 a 4.1.13) bolo zistené, že minoritné fázy sú na bázi MgZnRE [55] a môžeme

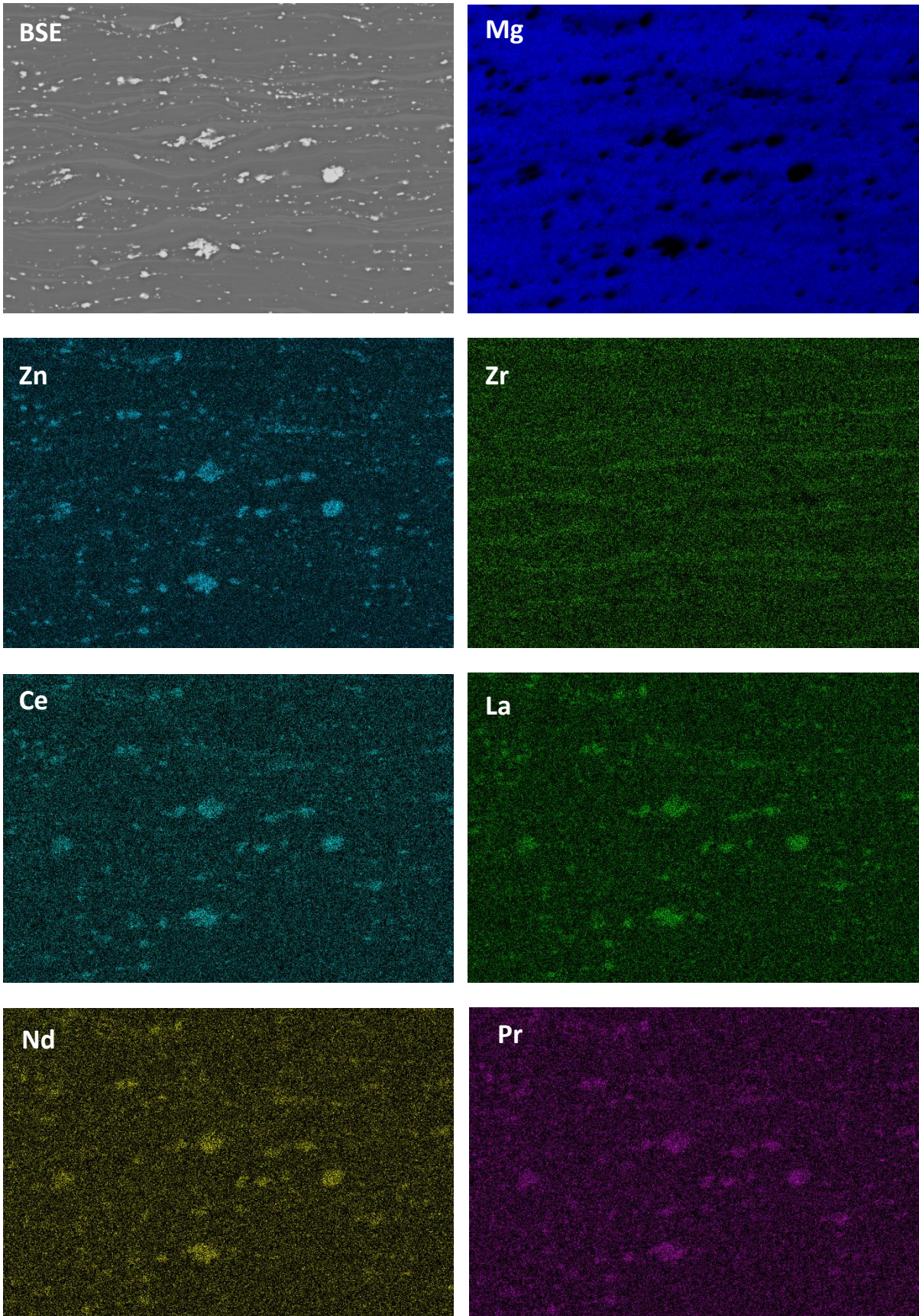
predpokladať, že sa jedná o fázu Mg_7Zn_3RE . Jednotlivé pásy zrn substitučného tuhého roztoku δ (Zn v Mg) sa vyznačujú chemickou heterogenitou. Svetlé pásy obsahujú vyšší podiel zinku a zirkonia. V štruktúre vzorku boli pomocou EDS mappingu a bodovej analýzy identifikované aj ojedinelé častice nerozpusteného zirkonia.



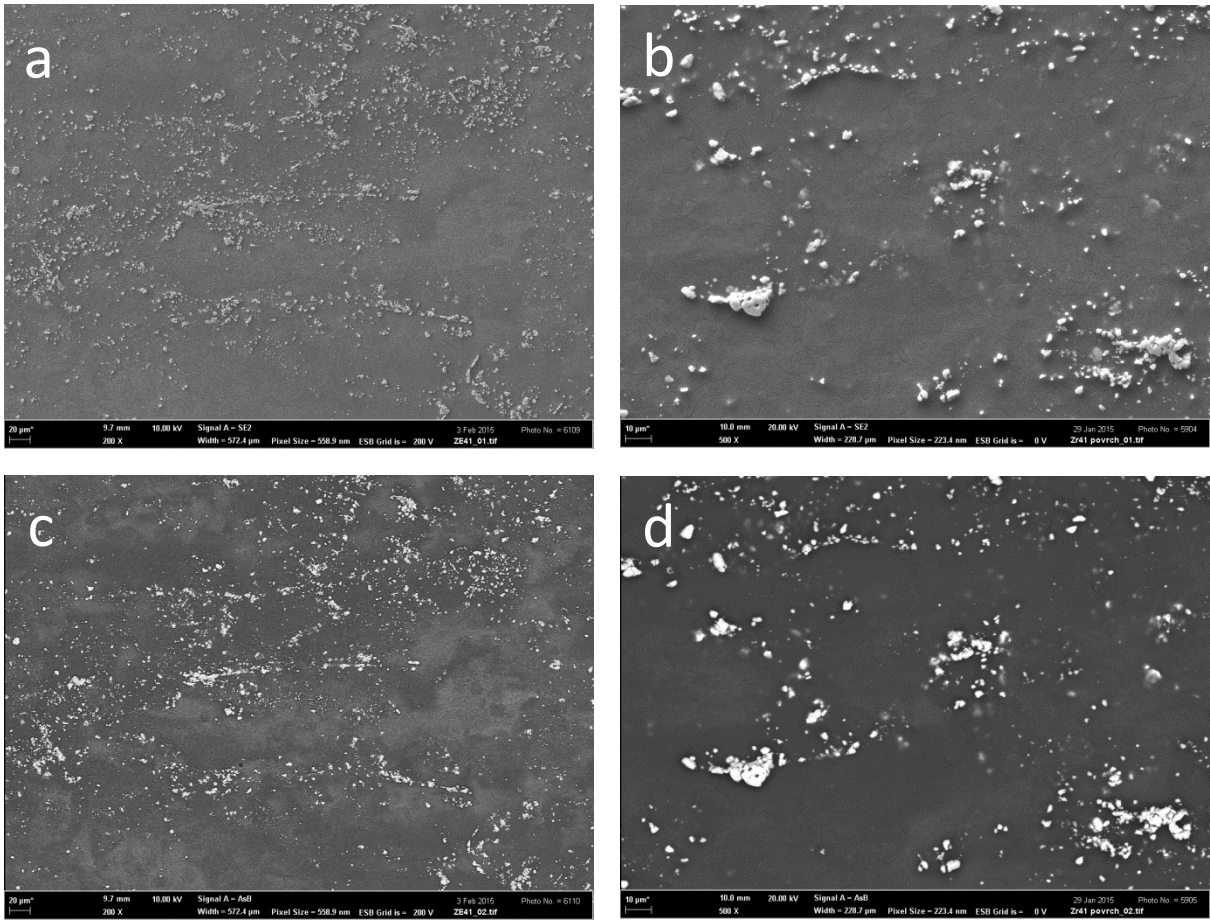
Obr. 4.1.8 – Mikroštruktúra zliatiny ZE41 – pozdĺžny rez. zobratenie SE (a, b) a BSE (c, d)



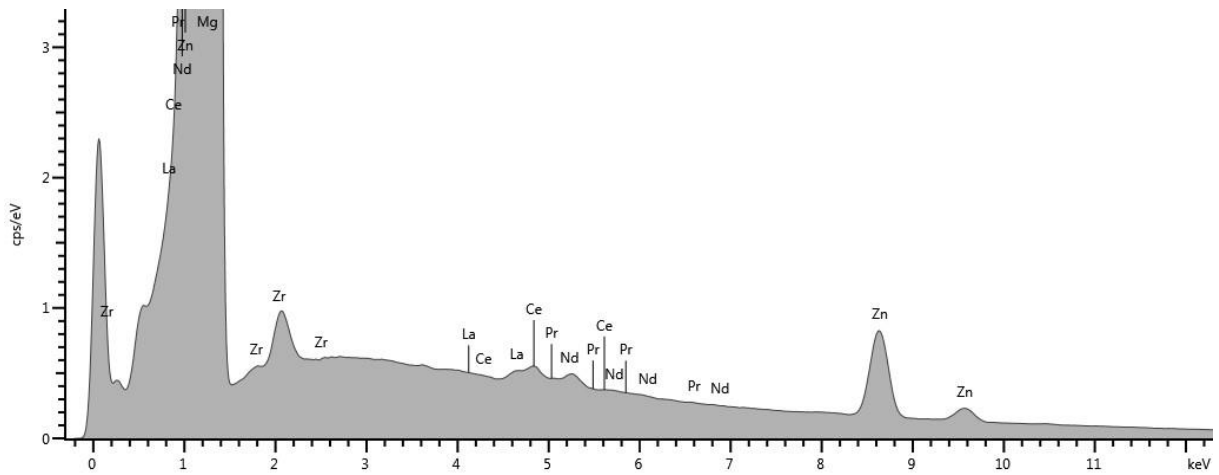
Obr. 4.1.9 – Plošné spektrum prvkov zliatiny ZE41 pri analýze EDS – pozdĺžny rez, plošná analýza 1



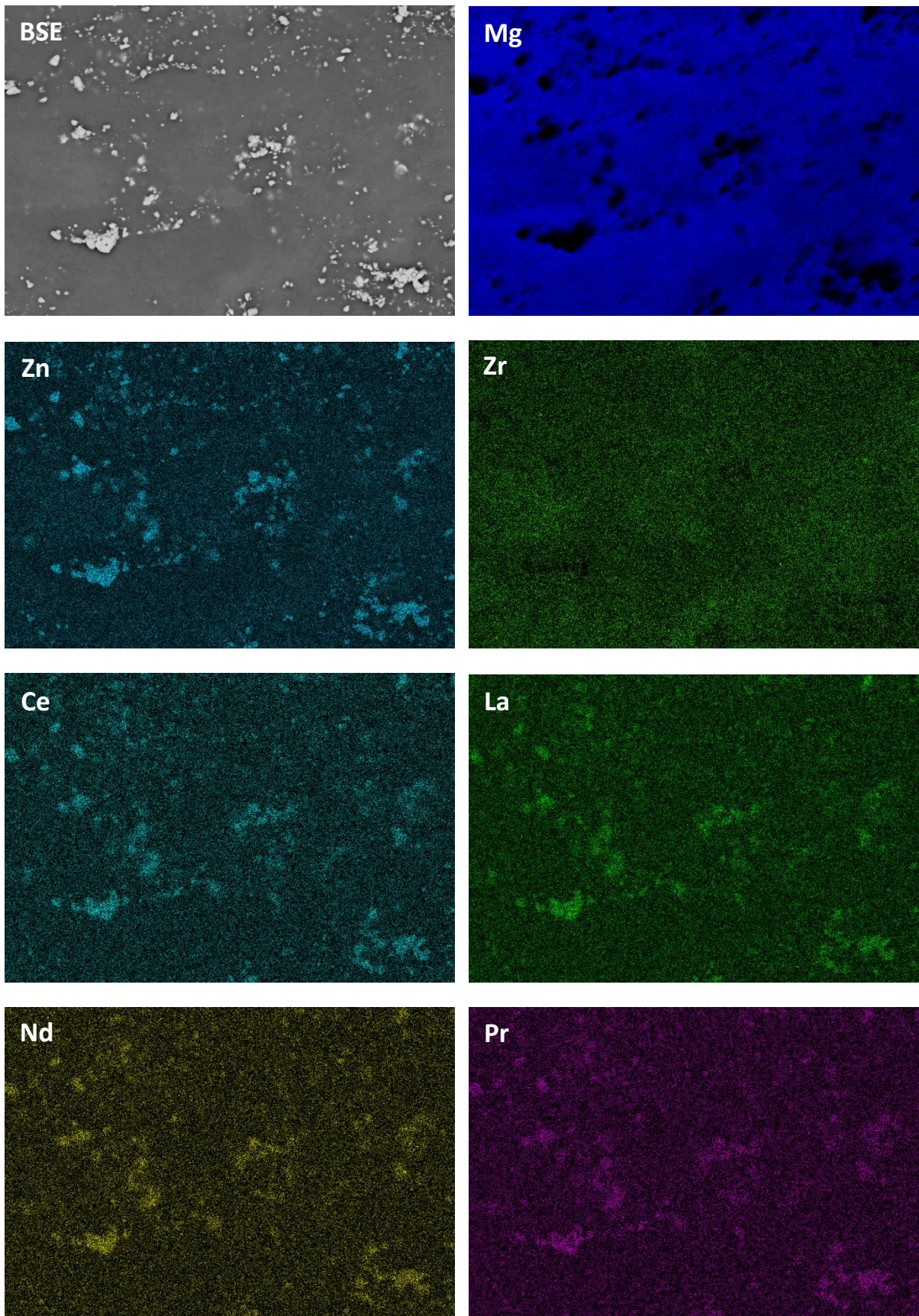
Obr. 4.1.10 – Rozloženie prvkov Mg, Zn, Zr, Ce, La, Nd a Pr v zliatine ZE41 – pozdĺžny rez, EDS mapping



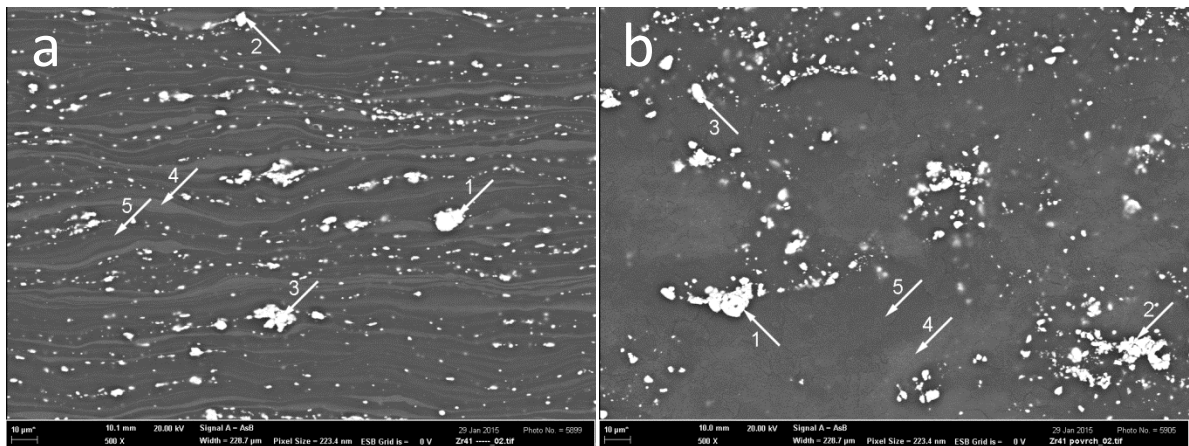
Obr. 4.1.11 Mikroštruktúra zliatiny ZE41 – plocha vzorky, zobrazenie SE (a, b) a BSE (c, d)



Obr. 4.1.12 – Plošné spektrum prvkov zliatiny ZE10 pri analýze EDS – plocha vzorky, plošná analýza 1



Obr. 4.1.13 Rozloženie prvkov Mg, Zn, Zr, Ce, La, Nd a Pr v zliatine ZE41 – plocha vzorky, EDS mapping



Obr. 4.1.14 – Mikroštruktúra zliatiny ZE10 s miestami bodových analýz – pozdĺžny rez (a), plocha vzorky (b), zobrazenie BSE

Tab. 4.1.6 Chemické zloženie fáz v horčíkovej zliatine ZE41, metóda EDS v hmot %

Miesto analýz	Analýza	Mg	Zn	Zr	La	Ce	Pr	Nd
Pozdĺžny rez	1	37,89	37,05	0,15	5,59	11,80	1,24	6,28
	2	45,01	32,96	0,07	7,25	10,54	0,92	3,26
	3	40,31	36,07	-	6,85	11,11	0,72	4,95
	4	91,10	5,14	2,37	-	-	-	-
	5	96,21	3,00	0,80	-	-	-	-
Plocha vzorky	1	43,30	34,08	0,05	5,30	10,23	1,02	6,02
	2	42,22	35,01	-	6,39	11,17	0,90	4,31
	3	44,95	33,42	0,31	5,65	10,53	0,98	4,16
	4	88,07	5,99	3,72	0,10	0,09	-	-
	5	95,21	2,97	1,00	0,03	-	-	-

4.2 EXPERIMENTÁLNA APARATÚRA LIBS

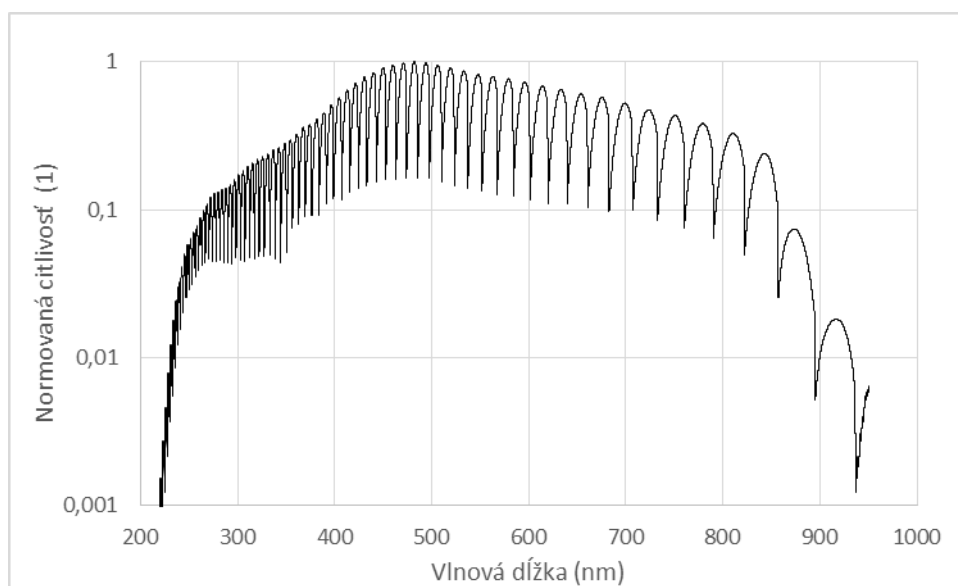
Experimentálna zostava, použitá pri meraní sa skladá zo spektrometra typu Echelle (Mechelle ME 5000, Andor Technology), pulzového Nd:YAG lasera (Brilliant Eazy, Quantel), intenzifikovanej CCD kamery (iStar DH 734, Andor Technology), šošoviek, parabolických zrkadiel, optických hranolov, filtrov, stojanov a pod. (Thor Labs), posúvneho X-Y-Z stolčeka a počítača na zber dát a ich analýzu. Jednotlivé zariadenia budú popísané v podkapitolách 4.2.1 až 4.2.3.

4.2.1 Širokopásmový optický spektrometer Echelle so schodkovou mriežkou

Na LIBS spektroskopiu sú často využívané spektrometry typu Echelle. Nami použitý spektrometer Mechelle ME 5000 (Andor Technology) je širokopásmový optický emisný spektrometer so schodkovou ("echelle") mriežkou, ktorý umožňuje jednorázový záznam spektra s pomerne vysokým rozlíšením v širokej oblasti spektra od 200 do 975 nm. Špecifikom tohto prístroja je použitie dvoch disperzných elementov a to echelle schodkovej mriežky a optického hranola. Vďaka tejto vlastnosti má zároveň vysoké rozlíšenie aj dokáže snímať široké spektrum. Toto je veľká výhoda oproti klasickému spektrometru typu Czerny-Turner, kde si človek musí vybrať medzi vysokým rozlíšením a širokospektrálnosťou. Základné údaje o spektrometri sú uvedené v Tab. 4.2.1 [48].

Tab. 4.2.1 – parametre spektrometra Mechelle ME 5000 [48]

Pozorovateľné spektrum [nm]	200-975
Ohnisková vzdialenosť [mm]	195
Numerická apertúra	f/7
Rozlíšenie spektra [$\lambda/\Delta\lambda$]	5000
Presnosť vlnovej dĺžky [nm]	$< \pm 0,05$



Obr. 4.2.1 – spektrálna citlivosť spektrometra Mechelle ME 5000

Spektrálna citlivosť celého optického LIBS zariadenia (optické prvky, spektrometer, detektor) je zobrazená na Obr. 4.2.1. Na získanie skutočného spektra, je namerané spektrum nutné spektrálnou citlivosťou predeliť. Skoky na krivke sú spôsobené spektrometrom (súčasným použitím spektier z viacerých difrakčných rádov) a obálka krivky je daná citlivosťou iCCD snímačom[49].

4.2.2 Detektor spektrometra – intenzifikovaná iCCD kamera

Intenzifikované CCD kamery (iCCD) sú pre vysoké rozlíšenie, ich veľkú spektrálnu citlivosť a schopnosť nanosekundovej expozície najlepšou voľbou pre LIBS aplikácie. Oproti klasickým CCD kamerám, iCCD kamera používa intenzifikátor, ktorý zosilňuje svetelný signál dopadajúci na čip. Vďaka vysokej akcelerácii fotoelektrónov je možné získať zosilnenie signálu až 10^4 . Zosilnenie sa ovláda pomocou software-u. Veľkou výhodou tohto typu kamery je možnosť externého spúšťania, ktoré umožňuje optimálne podmienky pre LIBS merania.

V experimentálnej zostave bola použitá iCCD kamera iStar DH 734 od Andor Technology, pripojená na Mechelle ME 5000 spektrometer. Aby sa znížil tepelný šum a tmavý prúd (meraný signál pri zatemnenom čipe), bola pri každom meraní kamera vychladená na $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ďalšou výhodou tejto kamery je zabudovaný digitálny generátor oneskorenia, ktorý sa používa pri experimentoch s dvojitým pulzom. Ďalšie špecifikácie kamery sú v Tab. 4.2.2 [48].

Tab. 4.2.2 – špecifikácie kamery iStar DH 734, Andor Technology [48]

ŠPECIFIKÁCIE	
Aktívne pixely	1024 x 1024
Veľkosť pixelu [μm]	13
Kvantová účinnosť [%]	42
Min. pracovná teplota [$^{\circ}\text{C}$]	-35
Pozorovateľné spektrum [nm]	190-850
Zosilnenie	0-255
Snímacia frekvencia [s^{-1}]	0,9
Najkratšia doba snímky [ns]	2

4.2.3 Generátor budenia laserovej iskry - Nd:YAG laser

Ku ablácii vzoriek bol použitý tuholátkový Q-spínaný Nd^{3+} :YAG (neodymium doped yttrium aluminum garnet) laser (Brilliant EaZy, Quantel). Aktívnym materiálom je izotropný kryštál Yttrium Aluminium Granátu ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dopovaný iónmi neodýmu (Nd^{3+}). Laser poskytuje zväzok lúčov o vlnovej dĺžke 1064 nm, no počas experimentov bol použitý modul generujúci druhú harmonickú frekvenciu základnej frekvencie lasera, tj. 532 nm. Modul je založený na nelineárnych vlastnostiach optických kryštálov [48].



Obr. 4.2.2 – Brilliant EaZy laser s prídavným modulom [52]

4.2.4 Kalibrácia spektrometra

- **Kalibrácia vlnových dĺžok**

Pomocou Ar-Hg nízkotlakej kalibračnej výbojky od firmy Ocean Optics bolo zaznamenané spektrum lampy a boli porovnané pozície s prislúchajúcimi vlnovými dĺžkami spektrálnych čiar získaných z databázy NIST [36]. Do programu Solis sa zadali očakávané vlnové dĺžky Ar a Hg čiar a spustila sa kalibrácia. Spektrometer na základe týchto informácií iteroval pozície všetkých spektrálnych čiar v pozorovanej oblasti. Pre kvlatinú kalibráciu bolo treba zaznamenať spektrá aspoň 15-tich čiar z celého spektra.

- **Kalibrácia intenzity**

Kalibrácia intenzity spočíva v predelení zaznamenaného spektra pomocou spektrálnej citlivosti spektrometra. Stručný popis sa nachádza v kapitole 4.2.1.

4.3 PARAMETRE A METODIKA LIBS

Pred meraním bolo potrebné nastaviť prístroje tak, aby boli výsledné spektrá čo najkvalitnejšie. Nastavenie lasera sa vykonalo na externom ovládači, kamera a spektrometer sa nastavili v programe Solis. V tabuľkách 4.2.3 a 4.2.4 sú vypísané hodnoty týchto nastavení pre laser a iCCD kameru:

- **Nd:YAG laser (Brilliant EaZy, Quantel)**

Tab. 4.2.3 – Nastavenia Nd:YAG lasera

energia pulzu	120 flqs = 60 mJ
trvanie pulzu	7 ns
výkon pulzu	8,6 GW
frekvencia pulzov	1/3 s ⁻¹

- **iCCD kamera iStar DH 734, Andor Technology**

Tab. 4.2.4 – Nastavenia iCCD kamery

akumulácia	50x, 100x
zosilnenie	180x
chladenie	-15 °C
GD opozdenie	1 ns, 2 ns, 5 ns, 7 ns
GW expozícia	1 ns, 2 ns, 5 ns, 7 ns

Merali prebehli s rôznymi nastaveniami a skúšalo sa, ktoré zanechá najkvalitnejší záznam. Tieto hodnoty budú uvedené v popise výsledných grafov. Taktiež je dôležité poznamenať, že výška vzoriek ZE10 a ZE41 bola rôzna, preto bolo potrebné posúvať vertikálnu polohu stolčeka mikrometrickou skrútkou tak, aby bol laserový zväzok fokusovaný na povrch vzorky.

4.3.1 Výber optimálnych experimentálnych parametrov

Aby boli dosiahnuté čo najspoľahlivejšie výsledky, bolo snahou určiť také experimentálne parametre LIBS meraní (energia laserového pulzu a jeho fokusácia, spozdenie a dĺžka expozície iCCD kamery...), aby v spektre boli prítomné tak spektrálne čiary ionizovaných, ako aj neutrálnych atómov. Vyskúšané boli podmienky rovnakého spozdenia a dĺžky expozície iCCD kamery pre hodnoty 1 μs, 2 μs, 5 μs a 7 μs. Spozdenie = dĺžka expozície = 2 μs sa javilo najoptimálnejšie, keďže za týchto podmienok bolo možné pozorovať väčšinu iónových aj neutrálnych čiar. Ďalej boli vyskúšané dve okrajové energie laserového pulzu (maximálna=170 mJ a 60 mJ=minimálna pri súčasnom dodržaní pravidelnosti zapálenia laserovej iskry). Pre ďalšie experimenty sa javili lepšie experimentálne podmienky pri minimálnej energii laserového pulzu 60 mJ, kedy bola menšia koncentrácie elektrónov a aj menšie pozorované efekty samoabsorpcie niektorých Mg spektrálnych čiar.

4.3.2 Lokálna termodynamická rovnováha

Pre výpočet simulácie očakávaného spektra je potrebné určiť teplotu a koncentráciu elektrónov. Na to, aby sa mohla určovať teplota, alebo koncentrácia elektrónov musí byť splnená lokálna termodynamická rovnováha (LTE). Tá je daná Mc Whirterovým kritériom. Určovanie kritéria vyžaduje hlbšie znalosti fyziky plazmy a je popísané v Handbook of LIBS [29]. V prípade tejto práce je splnenie kritéria kontrolované programovým balíkom Manhattan, ktorý bol vyvinutý J. Plavčanom v rámci jeho PhD [50].

Pre spozdenie = dĺžke expozície = 1 us a 2 us boli splnené podmienky LTE, ale pre väčšie spozdenie 5 us a 7 us už podmienky LTE neboli splnené. Pre tieto väčšie spozdenia sa v spektre vyskytzovali prevažne neutrálne čiary (bolo teda menšie celkové množstvo čiar v spektre). Teda experimentálne podmienky boli vhodné pre detekciu prítomnosti La, Ce, Pr a Nd v Mg zliatine avšak experimentálne podmienky neboli vyhovujúce pre kvantifikáciu REE v dôsledku nesplnenosti LTE.

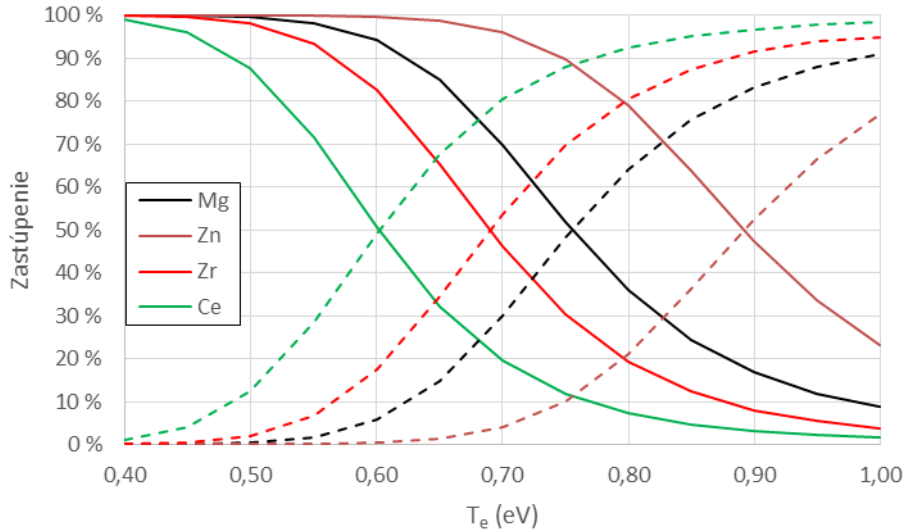
4.3.3 Určovanie teploty a koncentrácie elektrónov

Na určenie teploty elektrónov vo vzniknutej LIBS iskre sa použila Saha-Boltzmannova metóda. Teplota sa určovala pre čas $t = 2\mu\text{s}$ po vzniknutí iskry. Teplota z výpočtu vyšla $T_e = 0,7$ eV. Koncentrácia sa určovala pomocou Starkovej metódy z rozšírenia čiary H I pri vlnovej dĺžke 656 nm tiež v čase $t = 2\mu\text{s}$ po vzniku iskry. Koncentrácia elektrónov vyšla $n_e = 2,4 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ [53]. Výpočty boli zakomponované v použitom programe Manhattan.

4.3.4 Určovanie percentuálneho zastúpenia iónov a neutrálnych atómov

Keď poznáme koncentráciu elektrónov je dôležité poznať percentuálny pomer zastúpenia iónov a neutrálnych atómov v intervale teplôt elektrónov v okolí vypočítanej teploty 0,7 eV. Tieto koeficienty abundancie (zastúpenia) definovaný ako podiel voči 100% boli získané z programu Manhattan a budú použité v nasledujúcej kapitole pri simulácii intenzít spektrálnych čiar iónov a neutrálnych atómov. Koeficientami pri danej teplote a koncentrácii elektrónov sa potom prenášajú intenzita spektrálnych čiar neutrálneho atómu, alebo spektrálnych čiar iónu a získa sa tak adekvátna simulácia očakávaného spektra.

Na Obr. 4.3.1 je znázornené rozdelenie zastúpenia iónov a neutrálnych atómov. Vzhľadom na nedostatočné dáta, nebolo možné vytvoriť krivky aj pre prvky ako La, Pr, Nd. Ostatné lantanoidy reprezentujú podobné krivky zastúpenia ako u Céru, pretože majú podobný ionizačný potenciál, vid' Tab. 4.3.1.



Obr. 4.3.1 – percentuálne rozdelenie zastúpenia 1-násobných iónov a neutrálnych atómov – rez 3D diagramom pri teplote pre teplotu elektrónov $T_e = 0,4-1,0$ eV a koncentráciu elektrónov $n_e = 2,4 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$, plná čiara reprezentuje zastúpenie neutrálnych atómov, prerušovaná čiara reprezentuje zastúpenie 1-násobných iónov

Tab. 4.3.1 – ionizačný potenciál prvkov

Prvok	Ionizačný potenciál [eV]
Mg	7,6462
Zn	9,3942
Zr	6,6339
La	5,5769
Ce	5,5387
Pr	5,473
Nd	5,525

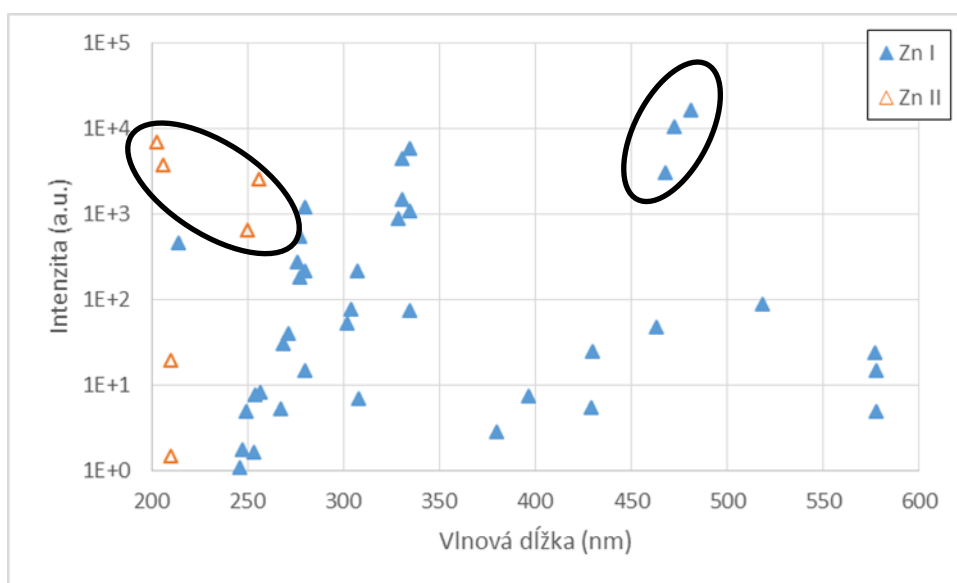
4.3.5 Simulácia intenzít spektrálnych čiar pre Mg-Zn-Zr-La-Ce-Pr-Nd

Na pomoc pri hľadani emisných čiar prvkov základného materiálu v zaznamenanom spektre boli vytvorené simulácie spektier. Integrovaná intenzita čiary (plocha pod spektrálnou krivkou) sa počíta z rovnice (5).

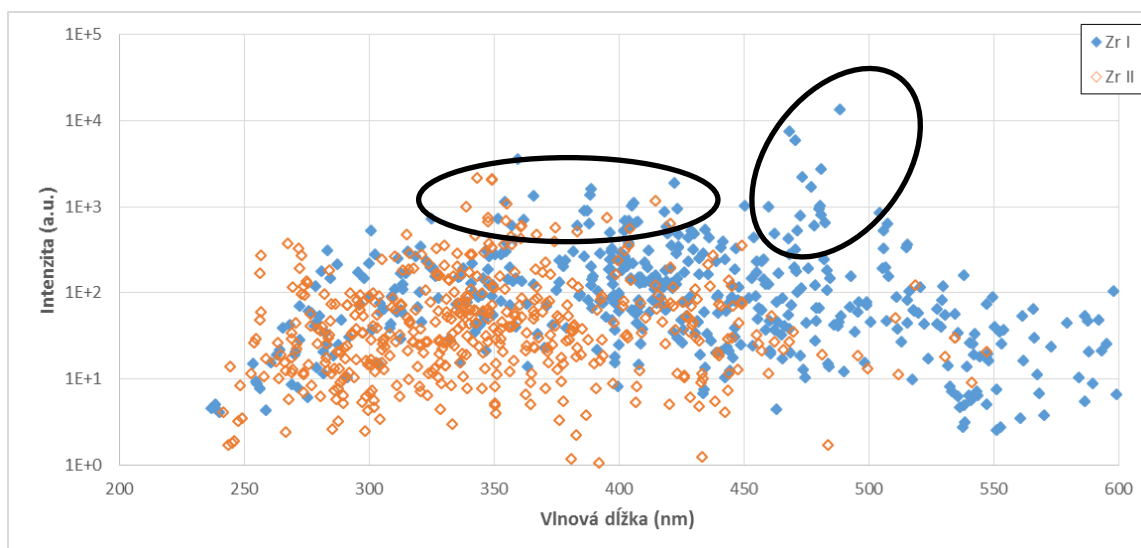
$$I_{\lambda}^{ki} = A_{ki} N_k^S = A_{ki} n^S g_k \frac{e^{-E_k/k_B T}}{U^S(T)} \quad (5)$$

Pričom A_{ki} – Einsteinov koeficient je pravdepodobnosť prechodu medzi energetickými stavmi k a i (získaný z NIST [36]). n – koncentrácia častíc daného prvku v danom stupni ionizácie, g_k – degenerácia horného stavu k , U – štatistická suma pre daný prvok a daný stupeň ionizácie S (NIST), ktorá závisí od teploty elektrónov, čitateľ – Boltzmanove rozdelenie, E_k – energia horného stavu k , $k_B T$ (alebo E_0) – charakteristická energia elektrónu v jednotkách eV ($1\text{eV} = 11600\text{K}$), k_B – Boltzmanova konštanta

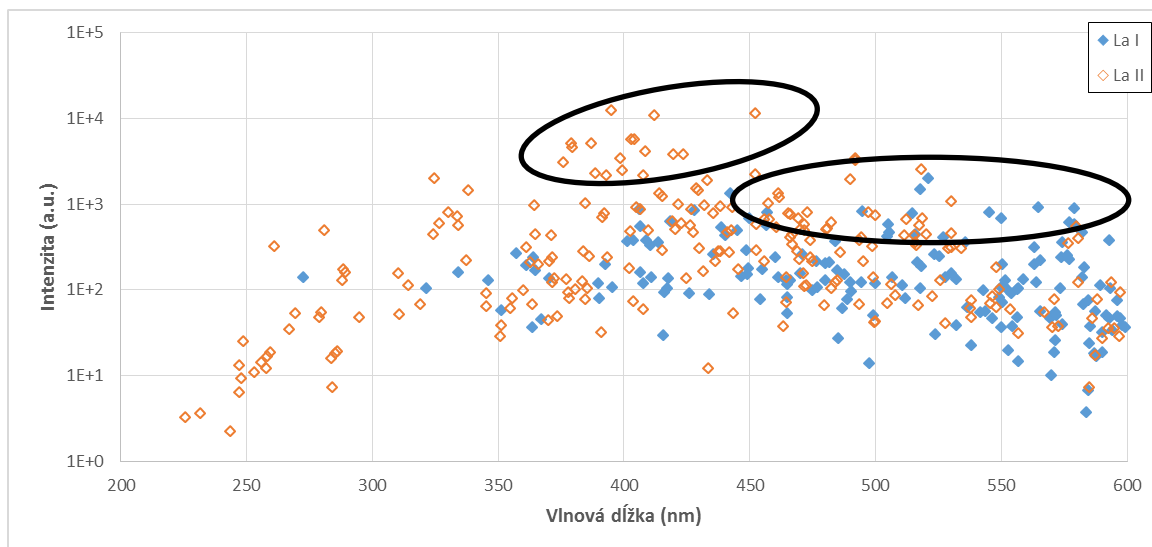
V nasledujúcich obrázkoch Obr. 4.3.2 – Obr 4.3.7 sú zobrazené simulácie intenzít jednotlivých spektrálnych čiar ionizovaných a neutrálnych atómov. Elipsami su označené množiny bodov reprezentujúcich najintenzívnejšie zoskupenia spektrálnych čiar tak neutrálnych atómov ako iónov. Všetky grafy sú zobrazené na vlnovej dĺžke $\lambda = 200\div 600$ nm, keďže tam boli intenzity najvyššie. Teplota elektrónov $T_e = 0,7$ eV, koncentrácia elektrónov $n_e = 2,4 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Pri simulácii boli použité spektrálne data z Kuruczovej databázy [37] pre Zn, Zr, La, Ce, Pr a Nd a data z NIST databázu [36] pre Mg. Posledná simulácia pre Mg sa neprezentovala v grafe, pretože sa jedná o najintenzívnejšie čiary najviac zastúpeného prvku a teda nebol problém ich v experimentálnom spektre nájsť.



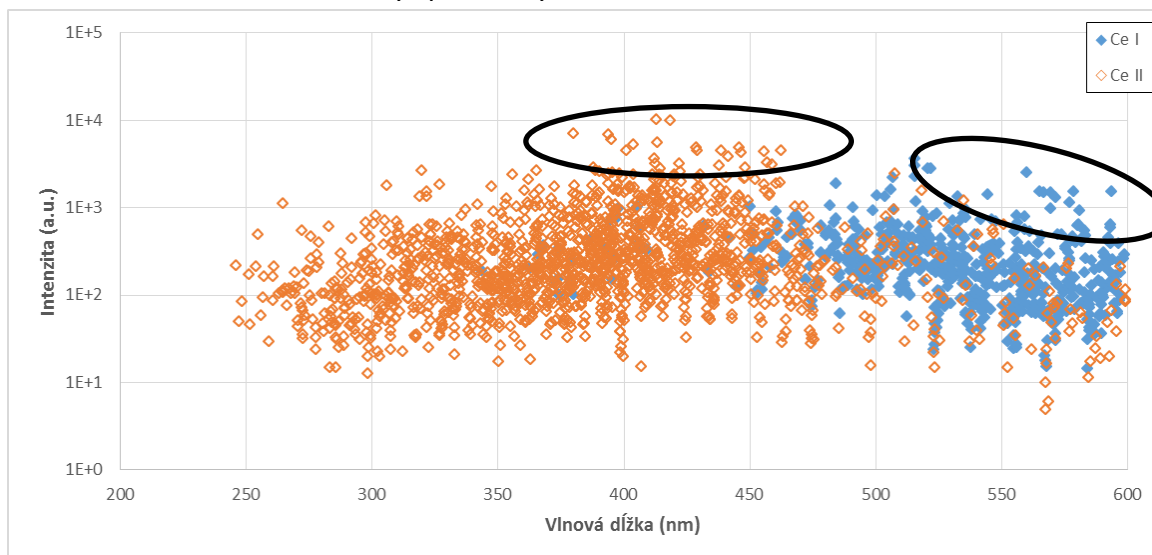
Obr. 4.3.2 – simulácia intenzity spektrálnych čiar Zn



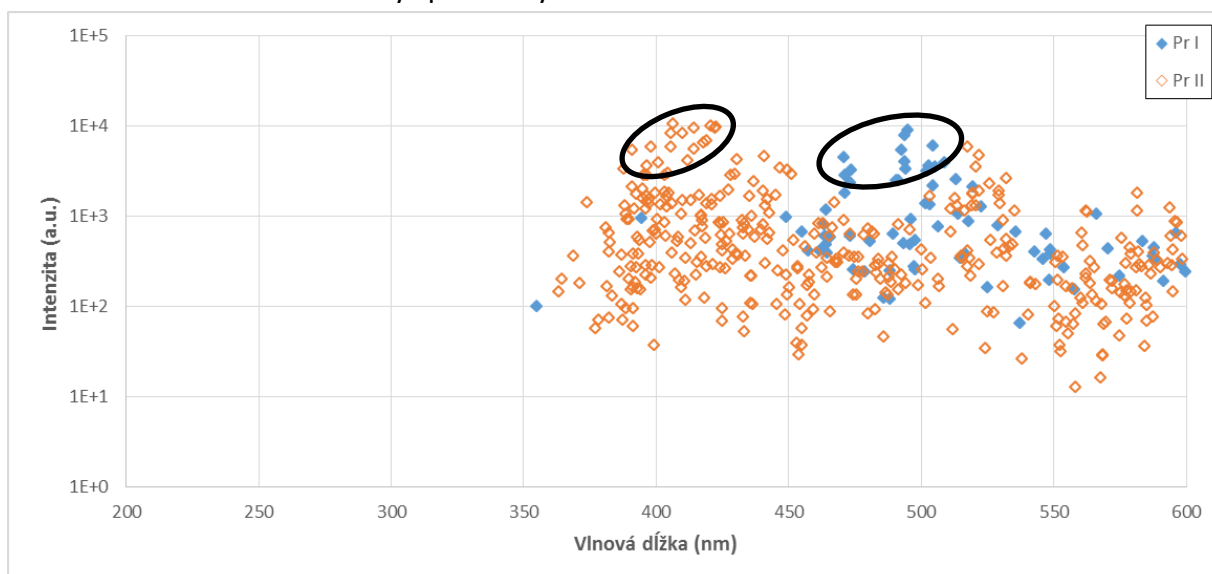
Obr. 4.3.3 – simulácia intenzity spektrálnych čiar Zr



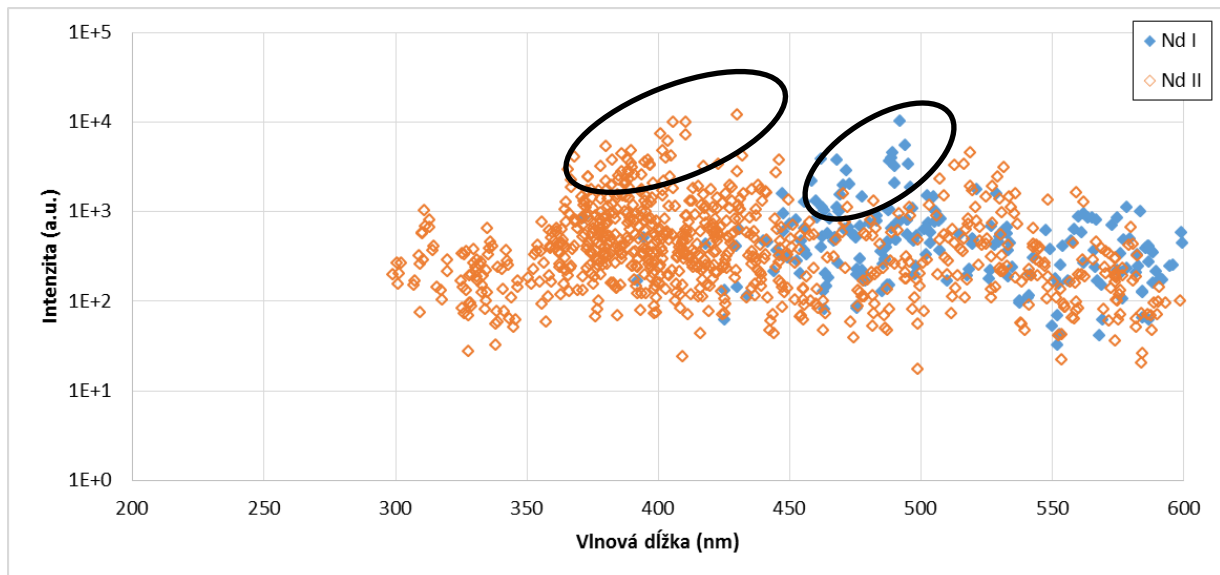
Obr. 4.3.4 – simulácia intenzity spektrálnych čiar La



Obr. 4.3.5 – simulácia intenzity spektrálnych čiar Ce



Obr. 4.3.6 – simulácia intenzity spektrálnych čiar Pr



Obr. 4.3.7 – simulácia intenzity spektrálnych čiar Nd

4.3.6 Spôsob záznamu a použité programy

Pri vyhodnocovaní výsledkov z meraní bolo použitých niekoľko programov. Stručný popis toho, ako boli využité je uvedený nižšie.

- **Manhattan** – výpočet teploty elektrónov T_e zo Saha-Boltzmann grafu, ktorý nám umožnil využiť experimentálne data pochádzajúce ako z neutrálnych tak aj iónových čiar v závislosti od energie hornej hladiny prechodu. Ďalej výpočet koncentrácie elektrónov n_e zo Starkovho rozšírenia. Celkovo program slúži na určovanie prvkového (hmotnostného) zloženia vzorky (kvantifikácie) pomocou CF LIBS (calibration free LIBS) metódy. Program vypracoval Jozef Plavčan (počas PhD štúdia na FMFI UK v Bratislave , 2013) [50].
- **Libsprog** – program pracujúci v prostredí Labview. Konvertuje namerané data z ICCD kamery a generuje grafy spektra. V databáze vyhľadá pozície čiar prvkov a pomáha tak interpretovať jednotlivé spektrálne čiary. Používa databázy z NIST a Harvard-Kurucz [36], [37]. Nezahŕňa však kompletne data pre RE. Program vypracoval Jozef Rakovský (počas PhD štúdia na FMI UK v Bratislave a UB v Dijone, 2012) [51].
- **Microsoft Excel** – použitý na vytváranie grafov, tabuliek, výpočtov, na triedenie dát.
- **NIST a Kurucz database** – web stránky použité ako databázy so zabudovaným výpočtom rôznych parametrov pre výpočet intenzít spektrálnych čiar [36], [37].
- **Solis, Andor Technology** – operačný systém kamery iStar DH 734 a spektrometra Mechelle ME 5000. V tomto prostredí boli nastavené parametre ako počet akumulácií,

externé spínanie kamery, expozičná doba, oneskorenie expozície, zosilnenie kamery, chladenie kamery a ďalšie.

4.3.7 Metodika kvalitatívnej LIBS analýzy

Kvalitatívne hodnotenie materiálov pomocou LIBS analýzy prebieha metódou pozriem – vidím. Vygenerujeme niekoľko grafov užších oblastí spektra (cca 25-30 nm) a vložíme do nich tak namerané spektrum ako aj simulácie intenzít čiar. Na miestach, kde sa vrchol presne prekryje so zvislicou simulovanej čiary potvrdíme polohu nameranej čiary. Úlohou je nájsť z jednej najintenzívnejšie čiary, ale z druhej strany čiary, ktoré sa neprekrývajú s inými čarami iného prvku a tak neurčujú jednoznačne prítomnosť hľadaného prvku. Pri množstve spektrálnych čiar REE to nie je triviálne nájsť izolované a aj intenzívne iónové a neutrálne čiary REE.

Keďže najintenzívnejšie čiary sú zväčša aj široké, zakrývajú iné blízko sa nachádzajúce čiary. Tým pádom môžu byť tieto “schované” čiary neinterpretovateľné pri danom rozlíšení. Na niekoľko skúšobných meraní bol použitý aj spektrometer THR 1500 Jobin Yvon so šírkou záberu 5 nm a s približne 2,5x vyšším rozlíšením pri použití tej istej iCCD kamery. Na meraniach sa stále pracuje a výsledky s použitím tohto spektrometra budú zahrnuté v pripravovanej publikácii.

4.3.8 Metodika kvantitatívnej LIBS analýzy

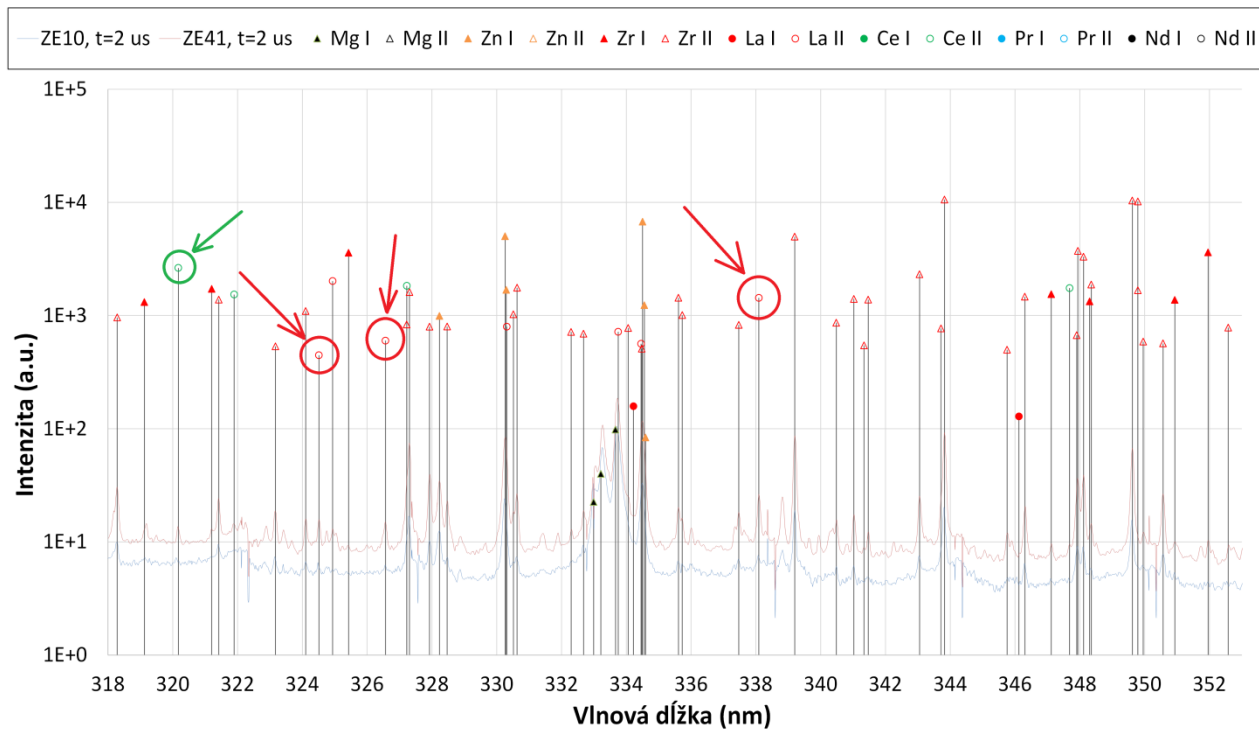
Na kvantifikáciu, tj. určenie hmotnostného zloženia experimentálneho materiálu pomocou LIBS sa používajú dve metódy. Prvá je použitím štandardov s vysokou čistotou prvku. Tieto štandardy sa pri rovnakých podmienkach namerajú a na základe porovnávania intenzít spektrálnych čiar na tých istých pozíciách sa určí percentuálne zastúpenie daného prvku.

Druhou metódou je CF (calibration free, bezkalibračná metóda) LIBS, ktorá sa väčšinou používa na tuhé látky a pri normálnej atmosfére. Výnimkou sú napríklad pokusy na Zemi simulujúce podmienky na Marse [54]. Bezkalibračná metóda využíva informácie len z nameraného spektra experimentálneho materiálu. Splnené musia byť 4 podmienky: musí byť dosiahnutá lokálna termodynamická rovnováha, ablovaný materiál musí mať rovnaké zloženie, ako má vzorka, plazma musí byť opticky tenká, aby nedochádzalo k efektu samoabsorpcie spektrálnych čiar a priestorové rozloženie plazmy musí byť homogénne. Po splnení podmienok zadáme vybrané čiary do programu Manhattan, ktorý nám vygeneruje tabuľku percentuálneho zloženia [50].

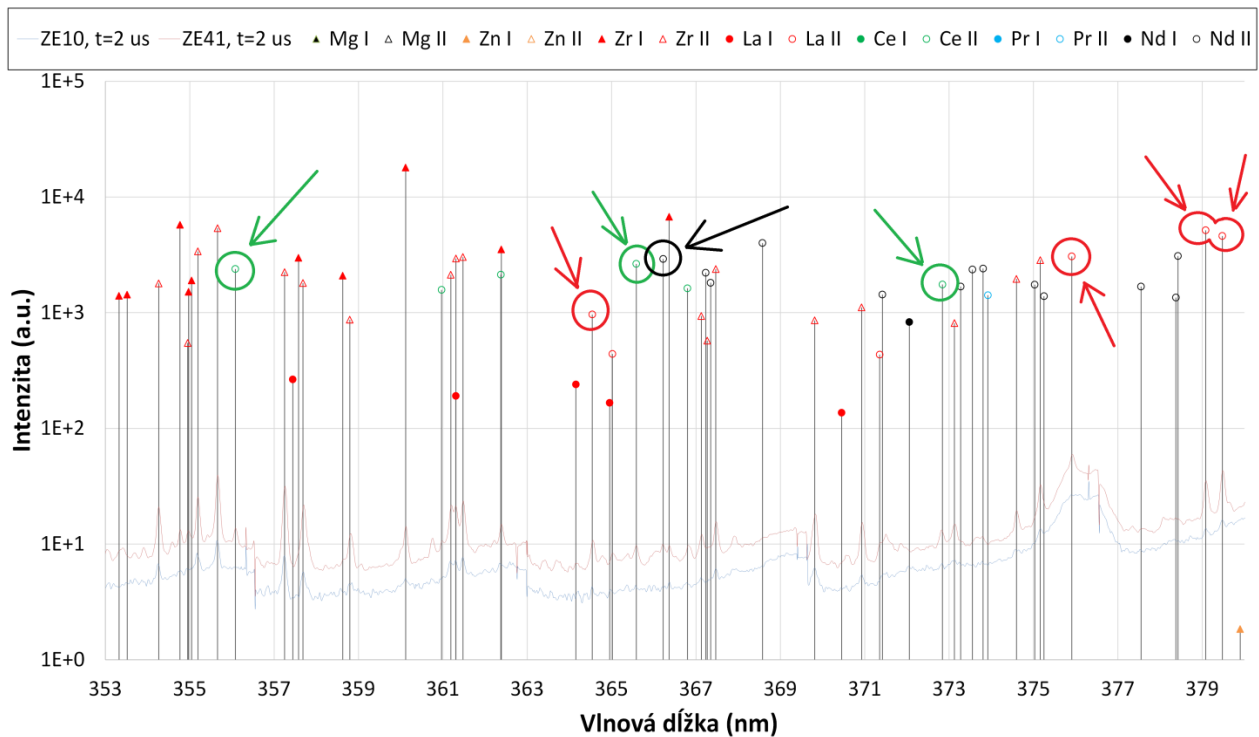
4.4 ANALÝZA EXPERIMENTÁLNEHO MATERIÁLU METÓDOU LIBS

4.4.1 Kvalitatívna analýza zliatiny ZE10 a ZE41 metódou LIBS

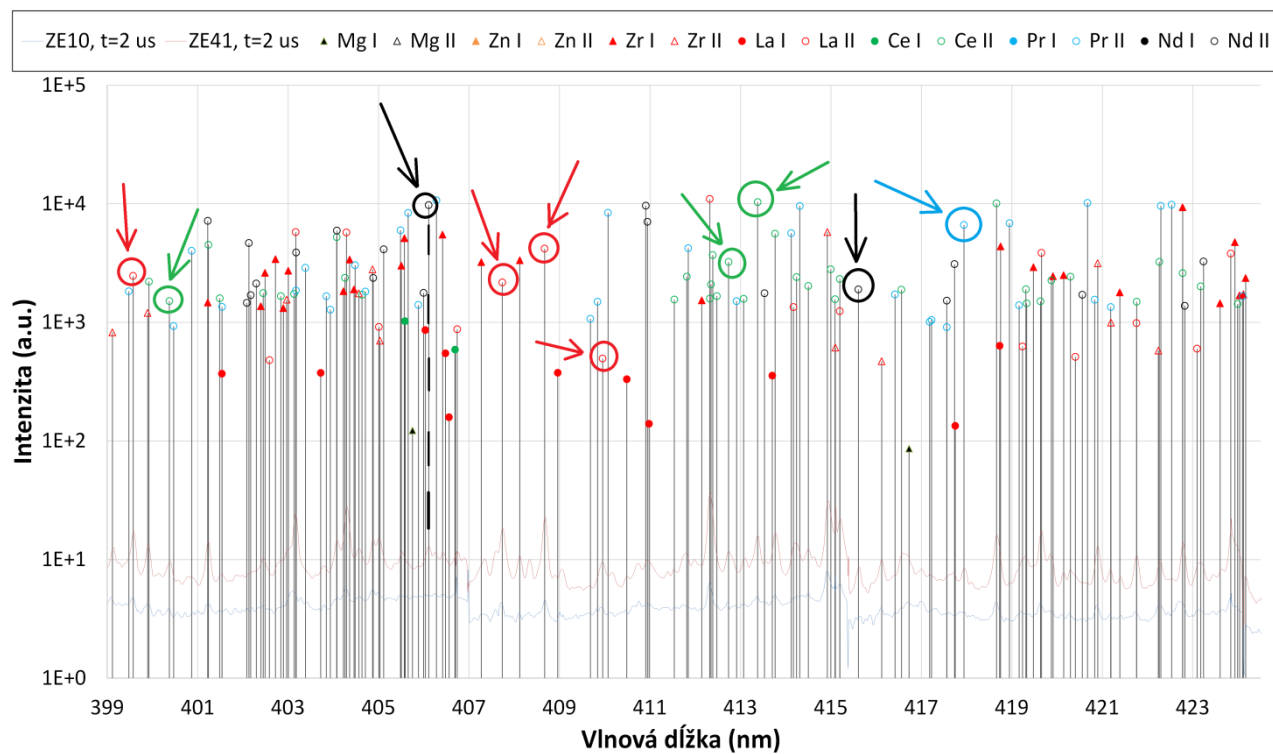
Na Obr. 4.4.1-4.4.5 sú vyhodnotené intervaly spektier určených pomocou simulácií z kap. 4.3.5. Identifikované prvky sú zakrúžkované príslušnou farbou z legendy.



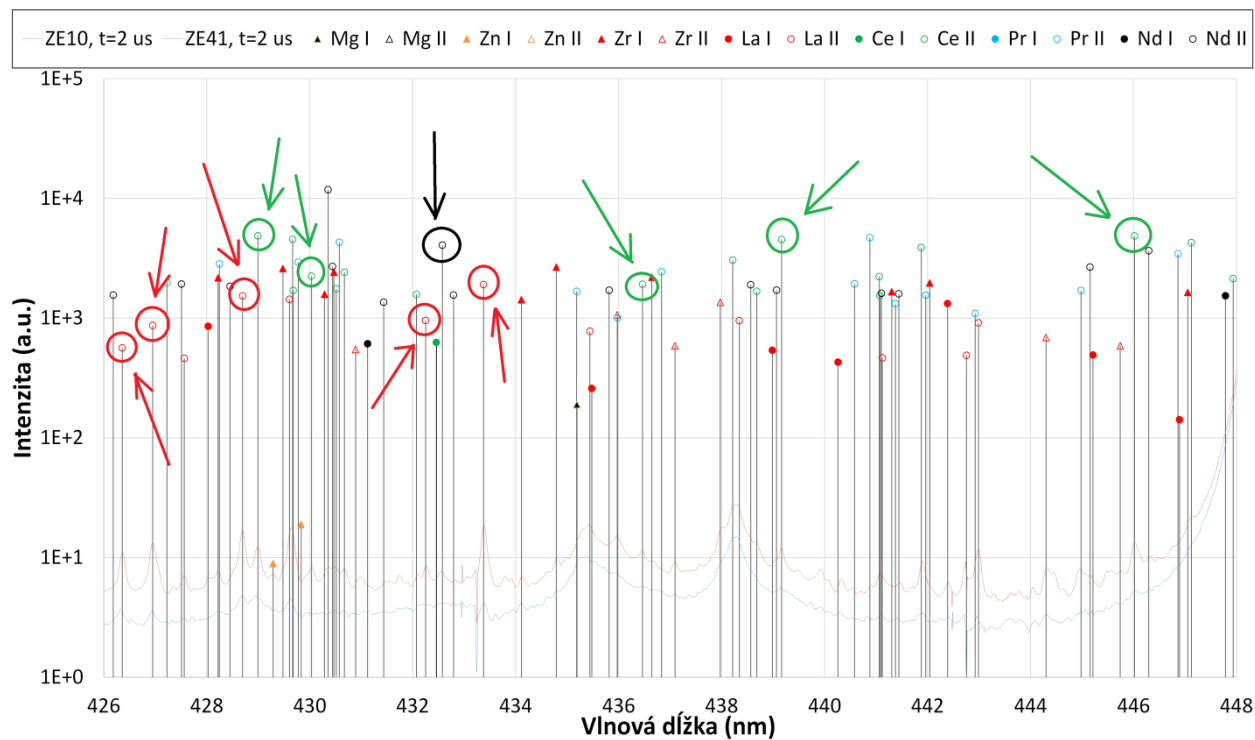
Obr. 4.4.1 – interpretácia nameraných LIBS spektier ZE41 a ZE10 (318-352 nm)



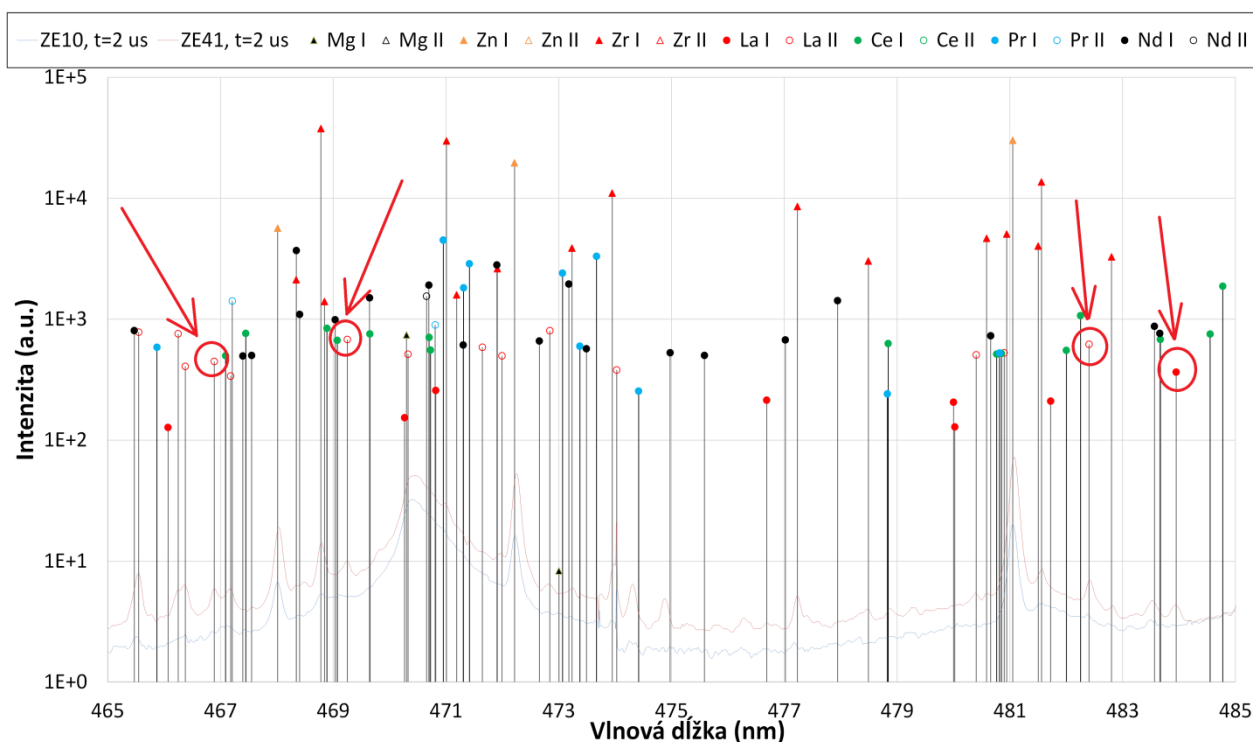
Obr. 4.4.2 – interpretácia nameraných LIBS spektier ZE41 a ZE10 (353-379 nm)



Obr. 4.4.3 – interpretácia nameraných LIBS spektier ZE41 a ZE10 (399-423 nm)



Obr. 4.4.4 – interpretácia nameraných LIBS spektier ZE41 a ZE10 (426-448 nm)



Obr. 4.4.5 – interpretácia nameraných LIBS spektier ZE41 a ZE10 (426-448 nm)

Je pozorovateľné, že mnoho spektrálnych čiar sa nachádza v tesnej blízkosti iných, podobne intenzívnych čiar a preto nemožno potvrdiť prítomnosť prvku reprezentovaného danou čiarou. Na grafoch je pozorovateľných niekoľko zhlukov pozícií čiar lantanoidov, ktoré obsahujú tak Pr, ako aj Nd, no osamelých jednoznačných čiar Nd a Pr je v spektrách ZE10 a ZE41 len niekoľko. Na Obr. 4.4.3 je jedna zreteľná osamelá čiara Pr II a to pre zliatinu ZE41. Nd čiar je v spektrách viac a čiar Lantánu a Céru bolo identifikovaných pomerne veľa.

Taktiež môžeme povedať, že spektrá ZE10 a ZE41 boli porovnateľné. Vrcholy výrazných čiar majú rovnaké pozície a intenzita pomerovo reprezentuje dané chemické zloženie. ZE10 má zhruba 3x menej zinku a obsahuje výrazne menej REE, čo sa odráža tak v nižších vrcholoch Zn, ako aj v nižšej zreteľnosti menej intenzívnych čiar REE.

4.4.2 Návrh kvantitatívnej analýzy zliatiny ZE10 a ZE41 metódou CF LIBS

Podľa popisu metodiky v kapitole 4.3.8. bola pomocou programu Manhattan vytvorená tabuľka (Tab. 4.4.2), ktorá by sa využila pri metóde bezkalibračnej LIBS. Do tabuľky boli pridané starostlivo selektované, osamotené emisné čiary REE, ktoré sa neprekrývajú s inými intenzívnymi čiarami Mg, Zn, Zr. Tieto čiary sú zakrúžkované v Obr. 4.4.1-4.4.5. Program Manhattan vyhodnotil zloženie zliatiny ZE10 a výsledok za predpokladu 100%-ného zastúpenia zvolených prvkov je zapísaný v Tab 4.4.1.

Tab 4.4.1 – Zloženie zliatiny ZE10 pomocou metódy CF LIBS

Mg	Zn	Ce	Zr	La
97,262 %	1,475 %	0,845 %	0,319 %	0,099 %

Tab. 4.4.2 - modelované spektrálne čiary pre Mg, Zn, Zr, La a Ce

I – neutrálny atóm, II – jednonásobný ión, vybrané sú intenzívne čiary bez vzájomného prekrytia

ČIARY Z PROGRAMU MANHATTAN					
Prvok	Vlnová dĺžka λ [nm]	Einsteinov koeficient A_{ij} [s^{-1}]	Dolná ener. hladina E_j [eV]	Horná ener. hladina E_i [eV]	Dege-nerácia g_i [-]
Zr II	257.147	4,22E+08	0,095	4,915	6
Zr II	267.865	1,85E+08	0,164	4,792	10
Zr II	272.261	1,45E+08	0,164	4,717	8
Mg I	277.669	1,31E+08	2,712	7,176	5
Mg I	277.827	1,78E+08	2,709	7,171	3
Mg I	277.982	1,31E+08	2,712	7,171	3
Mg I	278.142	5,31E+08	2,712	7,168	1
Mg I	278.297	2,18E+08	2,717	7,171	3
Mg II	279.078	4,08E+08	4,423	8,864	4
Mg I	291.545	3,51E+08	5,754	10,005	5
Mg II	292.863	1,12E+08	4,423	8,655	2
Mg II	293.651	2,22E+08	4,434	8,655	2
Zr II	316.599	3,98E+07	0,164	4,079	8
Zn I	328.233	8,66E+07	4,006	7,783	3
Zn I	330.258	1,07E+08	4,030	7,783	5
Zn I	334.502	1,50E+08	4,078	7,784	7
Zr II	339.198	1,40E+08	0,164	3,818	12
Zr II	343.051	4,85E+07	0,466	4,079	8
Zr II	343.823	1,15E+08	0,095	3,700	10
Zr II	346.302	1,79E+08	1,486	5,065	8
Zr II	347.938	1,02E+08	0,713	4,276	8
Zr II	348.114	8,04E+07	0,802	4,363	10
Zr II	354.264	1,22E+08	1,760	5,259	12
Zr II	355.194	3,24E+07	0,095	3,585	8
Zr II	355.659	7,28E+07	0,466	3,951	10
Ce II	370.929	4,88E+07	0,521	3,863	14
La I	364.153	3,49E+07	0,131	3,535	6
La II	364.541	4,71E+07	0,000	3,400	3
Ce I	393.407	3,07E+07	0,028	3,179	7
Ce I	394.982	5,83E+07	0,552	3,691	11
Ce II	401.239	1,03E+08	0,561	3,650	12
La II	403.169	7,14E+07	0,321	3,396	5
La II	404.290	1,09E+08	0,927	3,993	7
La II	408.671	5,65E+07	0,000	3,033	5
La II	412.322	7,38E+07	0,321	3,328	7
Ce II	413.380	1,71E+08	0,864	3,863	12
Ce II	424.867	3,39E+07	0,684	3,601	14
La II	426.358	4,37E+07	1,956	4,863	9
La II	426.949	4,35E+07	1,782	4,686	9
La II	428.696	5,47E+07	1,947	4,838	11
Zn I	472.215	4,58E+07	4,030	6,655	3
Zn I	481.053	7,00E+07	4,078	6,655	3

DOPLNENÉ SELEKTOVANÉ ČIARY					
Prvok	Vlnová dĺžka λ [nm]	Dolná ener. hladina E_j [eV]	Horná ener. hladina E_i [eV]	Horná ener. hladina E_i [eV]	Dege-nerácia g_i [-]
Ce II	320.171	3,49E+08	0,857	4,729	12
La II	324.512	1,92E+08	0,173	3,988	3
La II	326.566	4,05E+07	0,321	4,117	5
La II	338.090	1,38E+08	0,321	3,988	3
Ce II	356.080	1,10E+08	0,676	4,158	14
La II	364.541	4,71E+07	0,000	3,400	3
Ce II	365.584	8,53E+07	0,318	3,708	10
Nd II	366.222	3,28E+08	1,773	5,158	20
Ce II	372.841	4,71E+07	0,676	4,001	16
La II	375.907	3,63E+07	0,244	3,542	9
La II	379.082	1,07E+08	0,126	3,396	5
La II	379.477	7,25E+07	0,244	3,511	7
La II	399.574	7,98E+07	0,173	3,275	5
Ce II	400.376	8,16E+07	0,933	4,029	12
Nd II	406.108	7,97E+07	0,471	3,524	18
La II	407.734	6,37E+07	0,235	3,275	5
La II	408.670	5,65E+07	0,000	3,033	5
La II	409.953	8,94E+07	1,754	4,778	3
Ce II	412.736	5,00E+07	0,684	3,687	10
Ce II	413.380	1,71E+08	0,864	3,863	12
Nd II	415.607	4,37E+07	0,182	3,165	14
Pr II	417.939	5,20E+07	0,204	3,170	15
La II	426.357	4,35E+07	1,782	4,686	9
La II	426.949	4,35E+07	1,782	4,686	9
La II	428.695	5,47E+07	1,947	4,838	11
Ce II	428.993	4,55E+07	0,328	3,217	8
Ce II	430.032	1,81E+07	0,446	3,328	10
La II	432.250	3,87E+06	0,173	3,041	7
Nd II	432.575	2,28E+07	0,471	3,337	16
La II	433.375	5,03E+07	0,173	3,033	5
Ce II	436.465	2,75E+07	0,495	3,335	8
Ce II	439.165	4,47E+07	0,322	3,144	6
Ce II	446.020	6,21E+07	0,478	3,257	8
La II	466.889	2,27E+07	1,782	4,437	5
La II	469.249	1,64E+07	1,754	4,396	7
La II	482.405	6,17E+06	0,651	3,221	3
La I	483.950	1,09E+07	0,869	3,431	6

5. ZÁVERY

V literárnej časti boli popísané základné vlastnosti, spôsob, technológie výroby a značenie horčíkových tvárených zliatín. Zdôvodnil sa význam legovania Mg zliatín prvkami vzácných zemín a bolo popísané ich využitie. Čitateľ bol zavedený do problematiky optickej emisnej spektroskopie, metódy LIBS a prednesená bola rešerža možností detekcie La, Ce, Nd a ďalších REE pomocou spektroskopie laserom indukovanej iskry.

Experimentálna časť bola zameraná na zostavenie a nastavenie LIBS aparatury a na nameranie a interpretáciu spektier emitovaných z plazmy vznikajúcej po laserovej ablácii povrchu metalografických vzoriek horčíkových zliatín ZE 10 a ZE 41.

- Pomocou GDOES a EDS bolo zistené chemické zloženie ZE10 a ZE41, pričom rozlišovacia schopnosť EDS bola vyššia a podarilo sa namerať zastúpenie minoritných a stopových prvkov. Z metalografickej analýzy vyplýva, že legúry sa zhlukujú v pásoch v smere tvárenia. Z tohto dôvodu sa odlišujú výsledky plošnej analýzy z plochy vzorky a z priečného rezu vzorky.
- Nájdené boli vyhovujúce nastavenia spektrometra Mechelle ME 5000, iCCD kamery iStar DH 734 od Andor Technology a Nd:YAG lasera Brilliant EaZy od Quantel pre meranie metalografických výbrusov horčíkových plechov vyrobených metódou Direct Chill Casting.
Pri frekvencii $1/3 \text{ s}^{-1}$ bol software Solis na počítači schopný ukladať objemné dáta. Na redukciu šumu na snímači kamery trebalo vychladiť kameru na $-15 \text{ }^\circ\text{C}$. Pre odstránenie spektrálneho šumu a pre nameranie spektra zodpovedajúceho objemovému zloženiu plechu bolo nutné akumulovať spektrá z 50 meraní pri posúvaní vzorky. Vhodné emisné čiary boli pozorovateľné pri oneskorení a expozičnej dobe $2 \mu\text{s}$.
- Pri týchto parametroch sa podarilo zozbierať použiteľné spektrá, na ktorých sa ľahko predviedla kvalitatívna LIBS prvková analýza pomocou porovnania so simulovanými čiarami. Zo spektier ZE41 a ZE10 sa podarilo identifikovať mnoho čiar Mg, Zn, Zr a hlavne, čo bolo cieľom práce, identifikované boli prvky Lantán, Cér, Neodým a Prazeodým v ZE41 a Lantán a Cér v ZE10.
- Popísaná bola metodika bezkalibračnej kvantitatívnej LIBS metódy a z databázy NIST, databázy Harvard – Kurucz a zo zozbieraných spektier boli vybrané spektrálne emisné čiary ktoré boli pomocou programu Manhattan využité na pokusný výpočet chemického zloženia ZE 10.

Z výsledkov tejto práce je badateľné, že metóda spektroskopie laserom indukovanej iskry je na zisťovanie prítomnosti REE v horčíkových a iných zliatinách nielen možná, ale aj veľmi reálna a zároveň je perspektívna pre industriálne využitie kvôli svojej jednoduchosti, nenáročnosti a rýchlosti.

6. PREHĽAD POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

ASTM – American Society for Testing and Materials

Ppm – parts per milion (počet dielov voči miliónu)

AES – atómová emisná spektroskopia

LIBS – laser induced breakdown spectroscopy (spektroskopia laserom indukovanej iskry)

REE/REM – rare earth elements/metals (prvky/kovy vzácnych zemín)

R_m – medza pevnosti v ťahu [MPa]

R_e – medza klzu v ťahu [Mpa]

iCCD – intensified charge-coupled device (zosilená nábojovo viazaná súčiastka)

laser – Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (zosilovanie svetla stimulovanou emisiou žiarenia)

Nd:YAG – neodýmom dopovaný granát hliníka a yttria

ICP (OES)– optická emisná spektroskopia pomocou induktívne viazanej plazmy

GDOES – optická emisná spektroskopia pomocou tlecieho výboja

SEM – skenovací (rastrovací) elektrónový mikroskop

EDS - energetický disperzný röntgenový spektrometer

SE – detektor sekundárnych elektrónov

BSE – detektor spätne odrazených elektrónov

7. ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY:

- [1] DRÁPALA, Jaromír. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs: Magnesium, its alloys and Mg - admixture binary systems*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004, 172 s. ISBN 80-248-0579-0.
- [2] NĚMEC, Milan a Jaroslav PROVAZNÍK. *Slévárenské slitiny neželezných kovů*. Vyd. 1. V Praze: České vysoké učení technické, 2008, 137 s. ISBN 978-80-01-04116-1.
- [3] U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral commodity summaries 2015*. Reston (Virginia, USA): Interior Dept, 2015. ISBN 978-1-4113-3877-7. Dostupné z: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>
- [4] Magnesium Encyclopedia: Properties. *Magnesium . com: a comprehensive online resource for engineers* [online]. © 2000-2015 [cit. 2015-02-26]. Dostupné z: <http://www.magnesium.com/w3/data-bank/index.php?mgw=153>
- [5] *Handbook on Rare Earth Metals and Alloys: Properties, Extraction, Preparation and Applications*. Delhi, India: Asia Pacific Business Press Inc., 2009, s. 448. ISBN 978-8178331201.
- [6] ČERNÝ, M. a kolektiv. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. první vydání. Praha 1 : SNTL, 1984. 264 s.
- [7] SONG, G. a A. ATRENS. Understanding Magnesium Corrosion: A Framework for Improved Alloy Performance. *Advanced Engineering Materials*. 2003-12-30, vol. 5, issue 12, s. 837-858. DOI: 10.1002/adem.200310405. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adem.200310405>
- [8] KLIMČÁKOVÁ, K. *Nekonveční metody svařování tvářených slitin hořčíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 156 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Doležal, Ph.D.
- [9] AVEDESIAN, M. and H. BAKER. *ASM Speciality Handbook - Magnesium and Magnesium Alloys*. USA: ASM International Ohio, 1999, 314 s. ISBN 0-87170-138-3.
- [10] PALANIVENDHAN, M. *MANUFACTURING TECHNOLOGY: Direct Extrusion*. Dostupné také z: <http://image.slidesharecdn.com/mechanicalworkingofmetals-140724011259-phpapp01/95/mechanical-working-of-metals-63-638.jpg?cb=1406164494>
- [11] *Současné trendy ve zpracování hořčíkových slitin*. *MM Průmyslové Spektrum*. 2005, č.10, s. 59. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/soucasne-trendy-vezpracovani-horcikovych-slitin-tvarenim.html>
- [12] ZARANDI, F. and S. YUE. Magnesium Sheet; Challenges and Opportunities. In CZERWINSKI, F. *Magnesium alloys – Design, Processing and Properties*. InTech, 2011, 526 s. ISBN 978-953-307-520-4.
- [13] WATARI, H., K. DAVEY, M.T. RASGADO, T. HAGA, S. IZAWA, Zan BIAN, I. BAYANDORIAN, H.W. ZHANG, Z. FAN, et al. Semi-solid manufacturing process of magnesium alloys by twin-roll casting. *Journal of Materials Processing Technology*. 2004, (155-156): 1662-1667. DOI: 10.1533/9780857093844.2.272. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013604007290#>

- [14] Obrázok - *Direct chill casting* [online]. [cit. 2015-05-23]. Dostupné také z: http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/detail.php?id=direct_chill_dc_casting&cache=cache&media=vertical_direct_chill_dc_casting.png
- [15] Obrázok - *Forged wheel process* [online]. [cit. 2015-05-23]. Dostupné také z: <http://www.france-metallurgie.com/wp-content/forged-wheel-process.jpg>
- [16] ZHOU, H.T., Z.D. ZHANG, C.M. LIU a Q.W. WANG. Effect of Nd and Y on the microstructure and mechanical properties of ZK60 alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2007, 445-446: 1-6. DOI: 10.1016/j.msea.2006.04.028.
- [17] CHEN, Qiang, Dayu SHU, Zude ZHAO, Zhixiang ZHAO, Yanbin WANG, Baoguo YUAN, Ya ZHANG, Xiao Qing ZENG, Chen LU, et al. Microstructure development and tensile mechanical properties of Mg–Zn–RE–Zr magnesium alloy. *Materials*. 2012, 40: 488-496. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.03.059. ISSN 02613069. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306912002336>
- [18] HE, S.M., L.M. PENG, X.Q. ZENG, W.J. DING a Y.P. ZHU. Comparison of the microstructure and mechanical properties of a ZK60 alloy with and without 1.3wt.% gadolinium addition. *Materials Science and Engineering: A*. 2006, 433(1-2): 175-181. DOI: 10.1016/j.msea.2006.06.063.
- [19] ZHANG, Jing, Qi MA a Fusheng PAN. Effects of trace Er addition on the microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Zr alloy. *Materials*. 2010, 31(9): 4043-4049. DOI: 10.1016/j.matdes.2010.05.008.
- [20] GANDEL, D.S., M.A. EASTON, M.A. GIBSON, T. ABBOTT a N. BIRBILIS. The influence of zirconium additions on the corrosion of magnesium. *Corrosion Science*. 2014, 81: 27-35. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.11.051.
- [21] CAO, P., Ma QIAN, D. H. STJOHN a M. T. FROST. Uptake of iron and its effect on grain refinement of pure magnesium by zirconium. *Materials Science and Technology*. 2004, 20(5): 585-592. DOI: 10.1179/026708304225012314.
- [22] SUZUKI, M., T. KIMURA, J. KOIKE a K. MARUYAMA. Strengthening effect of Zn in heat resistant Mg–Y–Zn solid solution alloys. *Scripta Materialia*. 2003, 48(8): 997-1002. DOI: 10.1016/s1359-6462(02)00590-0.
- [23] ZHANG, Jinghuai, Peng YU, Ke. LIU, Daqing FANG, Dingxiang TANG a Jian MENG. Effect of substituting cerium-rich mischmetal with lanthanum on microstructure and mechanical properties of die-cast Mg–Al–RE alloys. *Materials*. 2009, 30(7): 2372-2378. DOI: 10.1016/j.matdes.2008.10.028.
- [24] WILLBOLD, Elmar, Xuenan GU, Devon ALBERT, Katharina KALLA, Katharina BOBE, Maria BRAUNEIS, Carla JANNING, Jens NELLESEN, Wolfgang CZAYKA, et al. Effect of the addition of low rare earth elements (lanthanum, neodymium, cerium) on the biodegradation and biocompatibility of magnesium. *Acta Biomaterialia*. 2015, 11: 554-562. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.09.041.
- [25] CUI, Xiao-peng, Hai-feng LIU, Jian MENG, De-ping ZHANG, Rathindra DASGUPTA, Phil BURTON a Zach BROWN. Microstructure and mechanical properties of die-cast AZ91D magnesium alloy by Pr additions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010, 20: s435-s438. DOI: 10.4271/2005-01-0330.
- [26] *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*. 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006, 620 s. ISBN 05-218-5274-9.

- [27] CHEN, Bin, Chen LU, Dong-liang LIN a Xiao-qin ZENG. Effect of zirconium addition on microstructure and mechanical properties of Mg97Y2Zn1 alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012, 22(4): 773-778. DOI: 10.1016/s1003-6326(11)61244-2.
- [28] M., Horňáčková, Grolmusová Z., Rakovský J., Plavčan J., Veis P., Heitz J. a Pedarnig J. D. Optimization of Plasma Parameters for Preliminary Analysis of Chromium Containing Tablet by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *WDS'11 Proceedings of Contributed Papers*. 2011, (2): 198-203. ISBN 978-80-7378-185-9.
- [29] CREMERS, David. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Chichester: John Wiley, 2006, 283 s. ISBN 04-700-9299-8.
- [30] RAKOVSKÝ, J., P. ČERMÁK, O. MUSSET a P. VEIS. A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014, 101: 516-538. DOI: 10.1017/cbo9780511541261.016.
- [31] NOLL, R. a kol. 2001. Laser-induced breakdown spectrometry - applications for production control and quality assurance in the steel industry. *Spectrochimica Acta Part B*. 2001, vol. 56, p. 637- 649.
- [32] Obrázok: mPulse - ručný spektrometer. *Schrootkrant* [online]. [cit. 2015-05-27]. Dostupné z: http://www.schrootkrant.nl/sites/default/files/styles/large/public/mPulse%20Redactioneel%20bericht%20-%20Maart.jpg?itok=cj6c_Ox5.
- [33] WHITEHOUSE, A. I. a kol. 2001. Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*. 2001, vol. 56, p. 821- 830.
- [34] GONDAL, M. A. a kol. 2009. Online monitoring of remediation process of chromium polluted soil using LIBS. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 163, p. 1265–1271.
- [35] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006, 189 s. ISBN 80-223-1983-X.
- [36] NIST Atomic Spectra Database Lines Form. *National institute of science and technology: Physical Meas. Laboratory* [online]. [cit. 2015-05-27]. Dostupné z: <http://physics.nist.gov/PhysRefData>
- [37] PETER L., Smith, Heise CLAAS, Esmond JIM R. a Kurucz ROBERT L. Atomic spectral line database. *Division of Plasmaphysics Institute for Atomic- and Molecularphysics, University of Hannover* [online]. [cit. 2015-05-27]. Dostupné z: <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>
- [38] Obrázok: *Inside spectrograph* [online]. [cit. 2015-05-27]. Dostupné z: <http://www.ltb-berlin.de/typo3temp/pics/33e08d1145.png>
- [39] DELL'AGLIO, M. a kol. 2010. Laser Induced Breakdown Spectroscopy applications to meteorites: Chemical analysis and composition profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010, vol. 74, p. 7329–7339.
- [40] FORNARINI, L. a kol. 2005. Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: A theoretical and experimental approach. *Spectrochimica Acta Part B*. 2005, vol. 60, p. 1186 – 1201

- [41] DE GIACOMO, A. a kol. 2008. Laser Induced Breakdown Spectroscopy methodology for the analysis of copper-based-alloys used in ancient artworks . *Spectrochimica Acta Part B*. 2008, vol. 63, p 585-590
- [42] WAINNER, R. T. a kol. 2001. Analysis of enviromental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory. *Spectrochimica Acta Part B*. 2001, vol. 56, p. 777-793
- [43] SUCHOŇOVÁ, Mária. *SYSTEMATICKÉ ŠTÚDIUM PRVKOVÉHO ZLOŽENIA ŠKRUPÍN SLEPAČÍCH VAJÍČOK Z DOMÁCEHO A PRIEMYSELNÉHO CHOVU*. BRATISLAVA, 2011. Bakalárska práca. UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky.
- [44] EL- HUSSEIN, A. a kol. 2010. Exploiting LIBS as a spectrochemical analytical technique in diagnosis of some types of human malignancies. *Talanta*. 2010, vol. 82, no.2, p. 495-501
- [45] REHSE, Steven J. a Caleb A. RYDER. Laser-induced breakdown spectroscopy for branching ratio and atomic lifetime measurements in singly-ionized neodymium and gallium. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2009, 64(10): 974-980. DOI: 10.1016/j.sab.2009.07.024.
- [46] ABEDIN, K.M., A.F.M.Y. HAIDER, M.A. RONY a Z.H. KHAN. Identification of multiple rare earths and associated elements in raw monazite sands by laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics*. 2011, 43(1): iv-49. DOI: 10.1016/b978-0-444-62735-3.09995-2.
- [47] ALAMELU, D., A. SARKAR a S.K. AGGARWAL. Laser-induced breakdown spectroscopy for simultaneous determination of Sm, Eu and Gd in aqueous solution. *Talanta*. 2008, 77(1): 256-261. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.06.021.
- [48] HORŇÁČKOVÁ, M. *Application of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the analysis of geological materials and synthesized materials with similar matrix*. Bratislava, 2014. Dissertation thesis. COMENIUS UNIVERSITY FACULTY OF MATHEMATICS PHYSICS AND INFORMATICS.
- [49] RAKOVSKÝ, J., J. KRIŠTOF, P. ČERMÁK, P. KOCIANOVÁ, M. VEIS a O. MUSSET. Measurement of Echelle Spectrometer Spectral Response in UV. In: *WDS'11 Proceedings of Contributed Papers*. Praha: MATFYZPRESS, 2011, s. 257–262. II. ISBN 978-80-7378-185-9.
- [50] Plavčan J., Štúdium vplyvu parametrov plazmy na presnosť automatizovanej kvantitatívnej prvkovej analýzy pomocou bezkalibračnej metódy laserom indukovanej iskrovej spektroskopie, Dissertation thesis, Comenius University, Bratislava (2013)
- [51] Rakovský J., Qualitative-portable to quantitative-laboratory LIBS, Dissertation thesis, Comenius University and Universite de Bourgogne (2012)
- [52] Obrázok: Brilliant EaZy laser [online]. [cit. 2015-05-29]. Dostupné z: http://img.directindustry.com/images_di/photo-g/lpss-laser-yag-compensation-flashlamp-pumped-7006-4581963.jpg
- [53] HORŇÁČKOVÁ, Michaela, Jozef PĽAVČAN, Samuel VEIS, Pavel DOLEŽAL a Pavel VEIS. Rare Earth Elements Detection in Mg-alloys by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). In China: 2014. s. 147-148.
- [54] SALLÉ, B., J.-L. LACOUR, P. MAUCHIEN, P. FICHET, S. MAURICE, G. MANHÈS a Reinhard NOLL. Comparative study of different methodologies for quantitative rock

analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2006, 61(3): 185-222. DOI: 10.1002/9781118567371.ch6.

- [55] RODRIGO, P., M. CAMBO, B. TORRES, M.D. ESCALERA, E. OTERO and J. RAMS. Microstructure and wear resistance of Al-SiC composites coatings on ZE41 magnesium alloy. *Applied Surface Science*. 2009, vol. 255, s. 9174-9181. Dostupne z: www.sciencedirect.com.