



DIFRAKCE NA KATEDŘE INŽENÝRSTVÍ PEVNÝCH LÁTEK FAKULTY JADERNÉ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÉ ČVUT UŽ (TEPRVE) ČTYŘICETILETÁ

I. Kraus, S. Vratislav

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT, 181 00 Praha 8, V Holešovičkách 2

I. Rentgenografická laboratoř

1. Poděkování paní profesorce Kochanovské

O tom, že kabinet fyziky pevných látek zřízený v létě 1960 na Fakultě technické a jaderné fyziky musí mít mikrostrukturální rentgen, rozhodl počátkem roku 1961 prof. Luboš Valenta. Čím se má laboratoř rentgenové difrakce zabývat, to nechal na prof. Adéle Kochanovské, která už tehdy s fakultou úzce spolupracovala. Její návrh - měřit mřížkové deformace vyvolané v technicky důležitých polykrystalických kovech a slitinách zbytkovým napětím - byl realistický a přitom (jak se dodnes ukazuje) neobyčejně šťastný. Za celých čtyřicet let jsme ani jednou nemuseli trpět pocitem, že děláme něco, co vlastně není potřeba.



2. Pedagogická činnost v oblasti krystalografie

Pracovníci rentgenografické a neutronografické laboratoře zajišťují na FJFI výuku krystalografie jak pro posluchače zaměřené inženýrství pevných látek (předměty *stavba a vlastnosti krystalů*, *rentgenové difrakční metody*, *praktikum ze struktury pevných látek*, *difrakční analýza mechanických napětí*, *neutronografie v materiálovém výzkumu*), tak pro další zaměřené oborů fyzikálního a jaderného inženýrství (*vybrané partie z krystalografie a aplikací difrakčních metod* jako součást předmětu *fyzika pevných látek*). Ke všem předmětům jsou dispozici učební texty nebo učebnice zpracované učiteli katedry.

• Skripta vydaná na ČVUT:

I. Kraus, Základy krystalografie (1983);
I. Kraus, Difrakční metody ve fyzice pevných látek (1984);
I. Kraus, Struktura pevných látek I + II (1992);
I. Kraus + N.Ganev, Difrakční analýza mechanických napětí (1995).

• Učebnice vydané v nakladatelství Academia:

I. Kraus, Úvod do strukturální rentgenografie (1986);
I. Kraus, Struktura a vlastnosti krystalů (1993);

• Samostatné kapitoly ve skriptech ČVUT:

I. Kraus, Úvod do fyziky kovů (1993);
I. Kraus + H.Frank + I.Kratochvílová, Úvod do fyziky pevných látek (2001).

• Samostatné kapitoly v příručce *Difrakcia na polykrystalických látkách* (Ed. L. Smrček, Vydavatelství R&D Print, Bratislava 1994):

I. Kraus + N. Ganev: Experimentální zařízení II. Detektory; Difrakční analýza makroskopických napětí.

• Populárně vědecká publikace: I.Kraus, W.C.Röntgen – Dědic šťastné náhody (Prometheus, Praha 1997).

Z iniciativy rentgenostrukturální laboratoře byla roku 1995 ve spolupráci s Krystalografickou společností uspořádána na FJFI první celostátní přehlídka studentských a doktorandských prací z krystalografie.

3. Vědecká činnost rentgenografické laboratoře

je zaměřena především na využití rentgenové difrakce k určení vztahu mezi různými technologiemi mechanického, tepelného a tepelně-chemického opracování technicky důležitých materiálů a odpovídajícími deformacemi krystalové mřížky. Byla prováděna např. difrakční analýza makroskopické zbytkové napjatosti

- slinutých karbidů wolframu s různým obsahem pojící kobaltové fáze,
- výlisků z kovových prášků (nikl, karbonylové železo),
- ve vrstvách ZrO_2 vznikajících vysokoteplotní oxidací obalů palivových článků jaderného reaktoru,
- vyvolané nekonvenčními technologiemi dělení železných materiálů (vodním svazkem, laserovým paprskem, elektroerozivně),
- povrchu kovů po laserovém zpevnění nebo ohřevu elektronovým paprskem,
- povrchu kovů (ocelí, šedé litiny, hliníkových slitin) po různých způsobech mechanického opracování (broušení, leštění, frézování, kuličkování, válečkování, honování, balotivování),
- vyvolané svařováním slitin na bázi α -Fe nebo γ -Fe,
- vyvolané kalením železných materiálů,
- v železných materiálech po aplikaci některých mechanizmů způsobujících relaxaci zbytkové napjatosti krystalové mřížky (ohřev, vibrace, plastická deformace),
- v broušené kompaktní korundové keramice,

- v samonosné korundové keramice,
- v keramických vrstvách zhotovených plazmatickým nástřikem ocelové podložky.

Zahraníční vysoké školy, s nimiž rentgenostrukturní laboratoř KIPL FJFI dlouhodobě spolupracuje

- Westsächsische Hochschule Zwickau,
- Siberian Aerospace Academy, Krasnojarsk,
- Sankt-Petersburg State Technical University.

Úspěšnost laboratoře v grantových soutěžích

Vědecká činnost laboratoře i její zahraniční styky jsou téměř zcela závislé na podpoře grantových agentur.

Od roku 1992 získal kolektiv rentgenářů *6 grantů ČVUT* (Strukturální analýza mechanicky opracovaných povrchů konstrukční keramiky, Analýza reziduálních deformací v povrchových vrstvách s použitím rentgenové difrakce a mikroskopické fotogrammetrie, Srovnávací tenzometrická analýza speciálních technologií řezání, Analýza reziduální napjatosti ploch obrobených laserem, Aplikace analýzy zbytkových napětí ve strojírenské technologii, Aplikace difrakční diagnostiky laserově zpevněných povrchů), *6 grantů Fondu rozvoje vysokých škol* (Obnova tradice vysokoškolské výuky krystalografie v ČR, Příprava výuky tenzometrie zaměřené na experimentální analýzu technologických pnutí, Výzkum vnitřních napětí v materiálech a konstrukcích, Výuka tenzometrické diagnostiky s využitím internetu, Praktická výuka experimentální analýzy nehomogenních zbytkových napětí, Inovace výuky experimentální analýzy zbytkových napětí) a *7 grantů Grantové agentury ČR* (Rentgenografická difrakční analýza zbytkových napětí v konstrukční keramice, Rentgenografický výzkum laserového zpevnění, Zbytková napjatost povrchových vrstev vyvolaná dělením materiálů, Vnitřní pnutí v plazmových nástřicích, Kvalitativní hodnocení metod analýzy reziduálních napětí, Tenzometrická diagnostika jakosti povrchu kovových výrobků, Optimalizace elastických konstant pro tenzometrické aplikace).

Výběr z publicistické aktivity

- Monografie:

I. Kraus + V.V. Trofimov, Rentgenová tenzometrie (Academia, Praha 1988);

I. Kraus, Rentgenografie nehomogenních napěťových polí (Academia, Praha 1990);

N. I. Komiak + I. Kraus + V.V. Trofimov, Rentgenovskij analiz naprjaženij v materialach i konstrukciach (IANP RAN, Sankt Petěrburg 2000).

- Samostatné kapitoly v zahraničních příručkách:

I. Kraus + N. Ganev, X-ray analysis of the inhomogeneous stress state. In: *Defects and Microstructure Analysis by Diffraction* (Ed. R.L. Snyder, J. Fiala and H.J. Bunge), Oxford University Press Inc., N. York 1999.

I. Kraus + N. Ganev, Residual Stress and Stress Gradients. In: *Industrial Applications of X-ray Diffraction* (Ed. F.H. Chung and D.K. Smith), Marcel Dekker, Inc., N. York-Basel 2000.

4. Aplikace vědeckých výsledků rentgenografické laboratoře v průmyslu

Počet tenzometrických problémů řešených na žádost našich strojírenských, závodů překročil ještě v letošním roce první stovku. Představu o tom, na jaké otázky bylo

třeba pracovníkům z průmyslu odpovídat, mohou dát názvy některých výzkumných zpráv, které jsme pro naše *zákazníky* vypracovali:

Výzkum účinku vibrací na relaxaci zbytkové napjatosti ve svařencích, Zbytková napjatost na součástech leteckých podvozků, Měření napětí na povrchu železničních kol, Určení průběhu napětí v povrchové vrstvě válečkových náprav motorových lokomotiv, Kontrola účinnosti různých režimů žihání na odstranění zbytkových napětí v trubkách z austenitických ocelí, Tenzometrická analýza povrchu závitů řezaných různými technologiemi, Výzkum zbytkových napětí generovaných na povrchu ocelí broušením kotouči z kubického nitridu boru, Analýza napětí na povrchu vložek hydraulického servozařízení pro nákladní automobily, Studium vnitřní napjatosti klikových hřídelí, Tenzometrická analýza indukčně zakalené vrstvy ozubeného kola, Měření zbytkových makronapětí na povrchu kloboukovaných konců olejářských trubek, Difrakční analýza napjatosti válcovaných ocelových pásů, Analýza napětí v otvorech pro teplosměnné trubky parogenerátoru, Určení distribuce zbytkových napětí v povrchových vrstvách šroubových pružin, Stanovení hloubkového profilu makroskopických zbytkových napětí na dílech převodovky osobních automobilů ŠKODA.

II. Laboratoř neutronové difrakce

1. Krátce k historii

Vznik laboratoře se datuje do roku 1967, kdy prof. Ing. Čestmír Šimáně, DrSc., vedoucí katedry užitě jaderné fyziky FJFI, dal podnět k založení a vybudování laboratoře zaměřené na využití difrakce tepelných neutronů ve fyzice pevných látek a v materiálovém výzkumu. Umístění laboratoře u reaktoru LVR-15 (dřívější označení VVRS-M) v ÚJV Řež bylo dáno požadavkem dostatečně intenzivního neutronového toku pro difrakční experimenty. Vlastní difraktometr byl zakoupen v Polsku (Instytut badań jądrowych, Świerk), další komponenty difrakčního zařízení byly navrženy a zhotoveny pracovníky laboratoře a v tuzemských podnicích (např. ŠKODA Plzeň). Do současné doby proběhly dvě modernizace zařízení, a tak je možno konstatovat, že difraktometr KSN-2 je vybaven moderním řídicím systémem (řídicí počítač PCL 9812), monochromátorem s dvojnásobnou fokusací a pozičně citlivým detektorem.

2. Výzkumné a pedagogické aktivity

V průběhu uplynulých zhruba třiceti pěti let prošlo výzkumné zaměření laboratoře vývojem, který je v tomto období soustředěn na oblast strukturální analýzy technicky důležitých nebo perspektivních materiálů a dále ve směru aplikací průmyslových na kvantitativní texturní analýzu. Oblasti odborného působení laboratoře byly samozřejmě ovlivňovány spolupracemi s tuzemskými a zahraničními institucemi. Od roku 1979 je laboratoř součástí katedry inženýrství pevných látek a kromě širokých vědecko-výzkumných aktivit zajišťuje výuku a praktická cvičení pro zaměření inženýrství pevných látek i posluchače jiných fakult pre- i postgraduálního studia.

Vědecko-výzkumné aktivity laboratoře neutronové difrakce jsou zaměřeny na rozvoj metodik práškové a



monokrystalové neutronové difrakce jako metodik pro základní i aplikovaný výzkum, kde je zejména využíváno pronikavosti neutronů převážnou většinou materiálů a tím nedestruktivního způsobu zkoumání. Aplikace v oblasti strukturálních charakteristik pevných látek pokrývají oblast od určování poloh atomů lehkých prvků a distribuce kationtů až po studium magnetického uspořádání a fázových přechodů. Byly zkoumány např. strukturální parametry a jejich změny pro tyto důležité a technicky perspektivní materiály: zeolites (types: Na-Y, Na, H-Y, NaX, kaersutite, chemisorbed: NaX+CH₃(resp. CD₃) NaY+CH₃(resp. CD₃), perovskites Pr_{1-x}A_xMnO₃, (A = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, K⁺), high temperature superconductors, (types: YBa₂Cu₃O₇, Bi₂(Sr,Ca)₃Cu₂O_{8+g}), ionic conductors (Cs(H,D)SO₄, Rb₃H(SeO₄)₂), hexaferrites (BaFe₁₂O₁₉, BaTi₂Co₂Fe₈O₁₉), quantitative texture analysis: oriented steel sheets, Zr – alloys.

3. Spolupracující instituce

Spolupráce v tuzemsku probíhala zejména s ústavy AV ČR: FzÚ, ÚJF a ÚFCH JH, kdy byla vhodně spojena technologická základna jmenovaných ústavů s experimentální technikou založenou na difrakci tepelných neutronů ke studiím strukturálních parametrů a charakteristik fázových přechodů. Zahraniční spolupráce se rozvíjela především se Spojeným ústavem jaderných výzkumů v Dubně. Přínosem této spolupráce je zejména možnost kombinace dvou difrakčních technik: první je spojena se stacionárními reaktory (metoda konstantní vlnové délky monochromatického svazku neutronů) a druhá s pulzním zdrojem neutronů – reaktorem IBR-2. Společnými experimenty lze kombinovat přednosti obou metodik pro získání kvalitních informací o strukturálních parametrech měřených materiálů. Mezi další zahraniční spolupráce patří ILL Grenoble, Institut for Atomenergi v Kjelleru nebo Universita v Barceloně.

4. Grantová úspěšnost

V posledním období je vědecko-výzkumná činnost podporována grantovými projekty, které pracovníci laboratoře získali:

7 projektů GA ČR: Výzkumné centrum s termálními neutrony, Struktura a vlastnosti perovskitů s ionty Mn³⁺ a Mn⁴⁺, Laboratoř materiálového výzkumu, Lokalizace aktivních center, adsorbovaných molekul a jejich fragmentů ve struktuře zeolitických katalyzátorů neutronovou difrakcí, metodami EXAFS a ¹³C MAS NMR, Středisko základního a aplikovaného výzkumu s termálními neutrony (komplexní grantový projekt), Polymerní opticky aktivní planární vlnovody: chiralita, mikrostruktura, technologie přípravy, Studium zeolitů LSX neutronovou difrakcí a ¹³C MAS NMR spektroskopii.

6 projektů FRVŠ: Struktura zeolitů s chemisorbovanými molekulami, Aplikace neutronové difrakce v materiálovém výzkumu, Vědecká činnost postgraduálních studentů v oblasti materiálového výzkumu, Vědecká činnost studentů v oblasti materiálového výzkumu, Aplikace neutronové difrakce v materiálovém výzkumu, Vědecká činnost studentů postgraduálního studia v materiálovém výzkumu.

4 projekty IG ČVUT: Neutronografické určení struktury BaCuO₂ a texturní analýza materiálů OTN, Strukturální analýza zeolitů typu X a Y pomocí práškové neutronové difrakce, Studium vlivu defektní fáze na magnetický moment v nitrídech železa, Optické senzory kovových iontů ve vodních roztocích na bázi optických vláken.

1 projekt zaměřený na mezinárodní spolupráci s Laboratoří neutronové fyziky SÚJV Dubna: *Výzkum struktury technicky významných materiálů pomocí metodik rozptýlu neutronů.*

5. Významnější publikace

Vratislav S., Jiráček Z., Zajíček J., Andresen A.F.: *Magnetic Structure of Cubic Spinels Mn_xCr_{3-x}O₄ (x=1.0-1.6)*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 5 (1977) 41.

Vratislav S., Jiráček Z.: *Improved Resolution and Powder Neutron Diffraction Research on the KSN-2 Neutron Diffractometer*, Czech.J.Phys. B 29 (1979) 846.

Jiráček Z., Vratislav S., Bosáček V.: *A Neutron Diffraction Study of H, Na-Y Zeolites* J.Phys. Chem. Solids 41 (1980) 1089.

Vratislav S., Dlouhá M., Kalvoda L., Židek A., Chudějová E.: *Neutron Diffraction Examination of the Texture of Oriented Transformer Sheets*. Metallurgical Journal 43 (1989) 730

Beskrovnyj A.I., Dlouhá M., Jiráček Z., Vratislav S., Pollert E.: *Neutron Diffraction Study of the Modulated Structure of Bi₂(Sr,Ca)₃Cu₂O_{8+g}*, Physica C 166 (1990) 79.

Knížek K., Jiráček Z., Pollert E., Zounová F., Vratislav S.: *Structure and Magnetic Properties of Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ Perovskites*, Journal of Solid State Chemistry 100 (1992) 292.

Jiráček Z., Pollert E., Vratislav S.: *The Cooperative Jahn-Teller Effect in BaFe_{2.5}Mn_{0.5}O₁₉*, Physica B 183 (1993) 96.

Hejtmánek J., Jiráček Z., Knížek K., Dlouhá M., Vratislav S.: *Oxygen Content and Superconductivity in Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba₂Cu₃O_y (y = 6.03 - 6.89)* Phys.Rev.B1 (Superconductivity) 54 (1996) 16226 – 13233.

Vratislav S, Dlouhá M., Bosáček V., and Jiráček Z.: *A powder neutron diffraction studies of zeolites, perovskites and high temperature superconductors*, Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology 4 (1998) 130 – 135.

Vratislav S., Dlouhá M. and Bosáček V.: *A neutron diffraction study of chemisorbed methyl groups in the structure of Y zeolite*, Physica B 241 - 243 (1998) 400 – 40.

Dlouhá M., Vratislav S., Natkaniec J., Smirnov L.S.: *Issledovaniye strukturnykh osobennostey fazovykh perechodov v N(H/D)₄SCN s pomoščju rassejanija nejtronov (monoklinnaja faza)*, Kristallografija 43 No 2 (1998) 237 – 245

Morales M., Mestres L., Dlouhá M., Vratislav S. and Martinez-Sarrión M.L.: *Crystal structure of the mixed conductors phases Li_{0.5-x}Re_{0.5+x}Ti_{1-3y}M_{3y}O₃ (M=Mn, Cr; Re=La) with x=0.133 and y=0.20*, J. Mater. Chem. 8 (1998) 2691 – 2694

Vratislav S., Dlouhá M. and Bosáček V.: *Chemisorbed Species in NaX and NaY Types of Zeolitic Catalysts*, Physica B 276 – 278 (2000) 926-931.

6. Využití výsledků výzkumu v průmyslové praxi

Spolupráce laboratoře s průmyslem byla zaměřena zejména na problematiku textur. Nejrozsáhlejší výzkum se týkal neutronografického studia přednostních orientací transformátorových plechů (určení vztahu jednotlivých technologických operací na výslednou texturu) vyráběných ve Frýdku-Místku. V konečném výsledku byly činěny závěry ve směru snížení magnetických ztrát v produkovaných orientovaných ocelích. Obdobná metodika byla využita i pro výzkum textur materiálů na bázi zirkonia. Výsledky strukturální analýzy zeolitů typu X a Y s chemisorbovanými metylovými grupami našly uplatnění v chemickém průmyslu, kde jsou využívány jako katalyzátory nebo molekulární síta.

7. Závěr

Laboratoř neutronové difrakce je pracoviště vybaveným pro oblast základního i aplikovaného výzkumu pomocí metodik difrakce tepelných neutronů. Její nedílnou součástí je i pedagogické působení v rámci studijních programů katedry inženýrství pevných látek FJFI ČVUT v inženýrském i doktorském studiu.

*Katedra inženýrství pevných látek FJFI ČVUT,
181 00 Praha 8, V Holešovičkách 2,
Tel. (02) 2191 2381, fax (02) 2191 2407,
E-mail: Kraus@troja.fjfi.cvut.cz,
Vratisla@troja.fjfi.cvut.cz*

DIFRAKČNÉ METÓDY ŠTÚDIA ŠTRUKTÚRY LÁTKO NA ÚEF SAV

Viktor Kavečanský

Ústav experimentálnej fyziky SAV, Watsonova 47, 043 53 Košice, Slovenská republika

Jednou z oblastí fyziky, ktorej je v podmienkach Ústavu experimentálnej fyziky SAV v Košiciach venovaná značná vedecká kapacita je popri subjadrovej, kozmickej fyzike a biofyzike aj fyzika tuhých látok. Historicky, tak ako sa Ústav postupne vyvíjal to bolo predovšetkým štúdiom magnetických vlastností látok. S rozvojom experimentálnej základne sa vyvíjalo štúdiom fyzikálnych vlastností látok v oblasti veľmi nízkych teplôt a neskôr, po vzniku samostatného oddelenia fyziky kovov, aj výskum fyzikálnych vlastností kovových materiálov. Poznanie štruktúry študovaných látok má pre interpretáciu fyzikálnych procesov a javov v látkach prebiehajúcich kľúčový význam. Aj z tohoto dôvodu bola na našom pracovisku vždy snaha súbežne s rozvojom experimentálnych možností v oblasti štúdia fyzikálnych vlastností látok rozvíjať aj metodiky zaoberajúce sa sledovaním ich štruktúry. Boli to jednak laboratória umožňujúce zviditeľniť štruktúru látok mikroskopickými metódami - ako napr. svetelná mikroskopia, metalografia, elektronová mikroskopia, rovnako ako rozvíjanie rôznych spektroskopických metód a termickej analýzy. Nezastupiteľnú úlohu v tejto oblasti fyziky majú tiež difrakčné metódy štúdia štruktúry. Z hľadiska dostupnosti experimentálneho zariadenia to bola predovšetkým prášková rentgenografická difraktografia, ale v poslednej dobe je to tiež vďaka širokým možnostiam spolupráce s inými laborátormi aj využitie difrakcie neutronov.

V období začiatkov budovania nášho rtg. pracoviska bola komunikácia medzi jednotlivými laborátormi technicky obmedzená prakticky len na osobné kontakty. V tom čase zohrala veľmi významnú úlohu Odborná skupina *Štúdium štruktúry materiálov ionizačným žiarením*, neskôr Kryštalografická spoločnosť, ktorá svojimi aktivitami takéto osobné kontakty pomáhala vytvárať. Boli to jednak pravidelné tematicky zamerané týždenné kolokviá, ale aj kratšie - jednodňové semináre - *Rozhovory o aktuálnych otázkach rentgenovej a neutronovej štruktúrnej analýzy*. Základy týchto stretnutí položila Prof. Kochanovská a tohto roku sme sa zišli už na jubilejných 250. takýchto

Rozhovoroch. Z tohoto plodného prostredia vzišla aj tradícia každoročného usporiadania stretnutí venovaných predovšetkým problematike využitia práškovej metódy pri štúdiu štruktúry polykryštalických látok - Regionálnej konferencie o práškovej difrakcii - RPDK, ktorej prvý ročník sa uskutočnil v roku 1992 ako 211. Rozhovory v Liptovskom Mikuláši. Toho roku to bude teda tiež jubilejný - desiaty ročník.

Odborné zameranie nášho rtg. pracoviska bolo a je určované vedecko - výskumným programom ústavu, štruktúrou poskytnutých grantov a tiež samozrejme experimentálnymi a metodickými možnosťami laboratória. V počia točnom období to bolo napr. riešenie niektorých problémov súvisiacich so štruktúrou permanentných magnetov typu SmCo_5 a $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [1]. Rentgenograficky bola študovaná tiež prednostná orientácia kryštálov Harrisovou metódou ako tenkých vrstiev [2, 3], tak aj masívnych materiálov. U tenkých vrstiev TiN a Dy bola študovaná korelácia medzi textúrou vrstvy a podmienkami jej prípravy. V prípade masívnych vzoriek to bolo predovšetkým určovanie parametrov prednostnej orientácie plechov pre elektrotechnický priemysel. Rentgenografickými metódami boli študované štruktúrne vlastnosti ďalších typov materiálov so zaujímavými fyzikálnymi vlastnosťami - amorfné materiály, rýchlochladené metastabilné systémy, kvazikryštály Al - 4 at. % Mn, intermetalické zlúčeniny $(\text{U,Ce})\text{Ru}_2\text{Si}_2$ a niektoré iné [4 - 6].

Významným obdobím rtg. laboratória bol koniec osemdesiatych rokov - nástup a prudký rozvoj počítačovej techniky na báze osobných počítačov - jednak z hľadiska výrazného rozšírenia možností spracovania nameraných dát a získania širšieho spektra kvantitatívnych parametrov charakterizujúcich kryštalovú štruktúru vzoriek, ale tiež aj v oblasti komunikácie a využitia počítačových sietí. V oblasti spracovania experimentálnych dát to bolo predovšetkým implementovanie Rietveldovej metódy spresňovania štruktúrneho modelu, čo umožnilo získať informácie o kryštalovej štruktúre študovaných látok na