



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Sebastien Zikmund

### **Studium vybraných charakteristik hliníkových slitin s přídavkem Yb a Zr**

Kabinet výuky obecné fyziky

Vedoucí práce: doc. RNDr. Martin Vlach, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika zaměřená na vzdělávání

Praha 2021

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V ..... dne .....

Podpis autora

Děkuji doc. RNDr. Martinu Vlachovi, Ph.D., za vedení této bakalářské práce a podporu při jejím vypracování. Velké díky patří také RNDr. Veronice Kodetové, Ph.D. za trpělivost a všechny čas strávený při konzultacích ohledně mého výzkumu. Poděkování patří také Mgr. Haně Kudrnové, Bc. Lucii Bajtošové a Ing. Jaroslavu Málkovi, Ph.D za poskytnutí dat z paralelního výzkumu.

Název práce: Studium vybraných charakteristik hliníkových slitin s přídavkem Yb a Zr

Autor: Sebastien Zikmund

Katedra: Kabinet výuky obecné fyziky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Martin Vlach, Ph.D., Kabinet výuky obecné fyziky

Abstrakt: Předkládaná práce se zabývá vlivem příměsí ytterbia, manganu a zirkonu ve slitinách AlYb a AlMnYbZr ve stavech po odlití, válcování za studena se stupněm deformace 40 a 70 % a po vysokoteplotním žíhání. Materiály byly zkoumány pomocí elektrické rezistometrie, diferenční skenovací kalorimetrie a měřením mikrotvrdoti. Charakterizace zkoumaných slitin byla doplněna paralelním výzkumem mikrostruktury pomocí transmisní a skenovací elektronové mikroskopie, elektronové difrakce a metody zpětně odražených elektronů. Byl prokázán pozitivní vliv příměsí Mn a Zr a válcování za studena na mikrotvrdot materiálů. Mezi různými stupni deformace válcováním nebyl v rámci chyb měření pozorován rozdílný vliv na mikrotvrdot materiálu. Současné přidání Mn a Zr má pozitivní vliv na velikost zrna, kdy velikost zrna ve výchozím stavu byla u slitiny AlYb stanovena na řádově milimetry a u slitiny AlMnYbZr na stovky mikrometrů. Na hranicích (sub)zrn byla u obou slitin pozorovaná eutektická fáze bohatá na Yb, Fe, resp. Yb, Mn, Cu, Fe u slitiny AlMnYbZr. Při teplotách žíhání kolem 400 °C dochází k dodatečné precipitaci částic  $\text{Al}_3\text{Yb}$  a  $\text{Al}_3(\text{Yb},\text{Zr})$ . Dále byla hledána vhodná homogenizační teplota, která byla u materiálu AlYb stanovena na 625 °C. Detailnější studium vysokoteplotního žíhání obou slitin je třeba doplnit dalším výzkumem mikrostruktury zejména pomocí elektronové mikroskopie.

Klíčová slova: precipitace, elektrická rezistometrie, tvrdost, válcování

Title: Study of the selected properties of aluminium alloys with Yb and Zr addition

Author: Sebastien Zikmund

Department : Laboratory of General Physics Education

Supervisor: doc. RNDr. Martin Vlach, Ph.D., Laboratory of General Physics Education

Abstract: The presented thesis focuses on the effect of addition of ytterbium, manganese and zircon in alloys AlYb and AlMnYbZr in the state as casted, cold rolled with the deformation degree of 40 % and 70 % and after high-temperature annealing. The materials were examined with the methods of electrical resistometry, differential scanning calorimetry and microhardness measurements. The characterization of the examined alloys was completed by a parallel research of the microstructure with the methods of transmission and scanning electron microscopy, electron diffraction and electron backscatter diffraction. A positive influence of the addition Mn and Zr and cold rolling was proven at hardening of the materials. In the context of measurement error a different influence in the microhardness of the materials was not observed among the different degrees of cold rolling deformation. The simultaneous addition of Mn and Zr has a positive effect on the size of the grain, whereas the size of the grain at the as prepared state was determined in millimetres (in AlYb) and in hundreds of micrometers (AlMnYbZr). On the border of (sub)grains an eutectic phase rich in Yb, Fe (or more precisely Yb, Mn, Cu, Fe for the alloy AlMnYbZr) was observed for both alloys. At the annealing temperature around 400 °C, an additional precipitation of the particles  $\text{Al}_3\text{Yb}$  and  $\text{Al}_3(\text{Yb},\text{Zr})$  happens. Moreover, an appropriate homogenization temperature was searched. For the material AlYb it was defined of 625 °C. It is necessary to complete the detailed studies of high-temperature annealing of both of the alloys with more research on microstructure, especially with the help of the electron microscopy.

Keywords: precipitation, electrical resistometry, hardness, rolling, zirconium

# Obsah

Úvod	2
<b>1 Teoretické základy</b>	<b>3</b>
1.1 Základní pojmy termodynamiky . . . . .	3
1.2 Termodynamické potenciály . . . . .	3
1.3 Gibbsovo pravidlo fází . . . . .	4
1.4 Fázové diagramy . . . . .	4
1.5 Fázové přechody . . . . .	6
1.6 Rozpad přesyceného tuhého roztoku . . . . .	7
1.7 Kinetika fázových přechodů . . . . .	9
<b>2 Současný stav problematiky</b>	<b>11</b>
2.1 Hliník . . . . .	11
2.2 Systém Al-Yb . . . . .	12
2.3 Systém Al-(Mn)-Yb-Zr . . . . .	13
<b>3 Experimentální metody</b>	<b>15</b>
3.1 Měření mikrotvrlosti podle Vickerse . . . . .	15
3.2 Elektrická rezistometrie . . . . .	16
3.3 Diferenční skenovací kalorimetrie . . . . .	17
3.4 Režimy žíhání . . . . .	19
<b>4 Výsledky měření</b>	<b>21</b>
4.1 Studované materiály . . . . .	21
4.2 Materiály ve stavu po odlití a po válcování za studena . . . . .	22
4.3 Vysokoteplotně žíhané materiály . . . . .	26
<b>5 Diskuze výsledků</b>	<b>28</b>
5.1 AlYb . . . . .	28
5.2 AlMnYbZr . . . . .	31
5.3 Vysokoteplotně žíhané materiály . . . . .	35
<b>6 Závěr</b>	<b>37</b>
<b>Literatura</b>	<b>39</b>

# Úvod

Předkládaná bakalářská práce spadá do oblasti základního materiálového výzkumu a vývoje nových konstrukčních hliníkových slitin. Studie je prováděna ve spolupráci s jinými pracovišti v rámci ČR (zejména Fakulta strojní ČVUT a Katedra fyziky materiálů MFF UK) a navazuje na dlouhodobý výzkum zaměřující se na hledání vhodných přísad kovů vzácných zemin v těchto slitinách. Hlavním cílem je použití netradičních přísad ke zlepšení užitných vlastností lehkých vytvrditelných slitin.

Jako netradiční příměsi byly v rámci výzkumu zvoleny kombinace ytterbia (Yb), manganu (Mn) a zirkonia (Zr), díky kterým, dle současných poznatků, dochází k tvorbě částic  $\text{Al}_3\text{Yb}$  a vrstevnatých částic  $\text{Al}_3(\text{Yb,Zr})$ , přičemž záměrem je náhrada ytterbia za skandium (Sc).

Další zvolenou příměsí byl mangan, který je nejběžnějším prvkem v komerčních hliníkových slitinách a který zaručuje vynikající obrobitelnost, odolnost vůči korozi a výbornou svařitelnost, ačkoliv vykazuje malou pevnost a vytvrzení materiálu.

Bakalářská práce si kladla za cíl prostudovat binární slitinu AlYb a kvaternární slitinu AlMnYbZr ve stavech po odlití, po válcování za studena s různým stupněm deformace a ve stavu po vysokoteplotním žíhání, pomocí metod měření mikrotvrdosti materiálu, elektrické rezistometrie a diferenční skenovací kalorimetrie.

V rámci výzkumu byl také proveden paralelní výzkum mikrostruktury ve vybraných stavech pomocí transmisní a skenovací elektronové mikroskopie, elektronové difrakce a metody zpětně odražených elektronů.

Text práce je rozdělen do 7 kapitol, po úvodu následuje kapitola zavádějící základní termodynamické pojmy a popisující rozpad přesyceného tuhého roztoku. Druhá kapitola je věnována hliníku a aktuálním poznatkům o jeho vybraných systémech. Dále jsou v práci popsány použité experimentální metody, režimy žíhání a studované materiály. Hlavní část textu tvoří kapitoly 5 a 6, kde jsou uvedeny dosažené výsledky na slitinách AlYb a AlMnYbZr a jejich následná diskuze. Práce je ukončena shrnutím dosažených výsledků a seznamem použité literatury.

# 1. Teoretické základy

## 1.1 Základní pojmy termodynamiky

*Termodynamickou soustavou* (nebo též *systémem*) myslíme makroskopickou soustavu, která je oddělena od okolí myšleným nebo skutečným rozhraním [1]. Stav soustavy popisujeme *stavovými veličinami*, které dělíme na veličiny *extenzivní* a *intenzivní* [1, 2]. Hodnoty extenzivních veličin závisí na počtu částic soustavy, a jejich hodnota je rovna součtu hodnot všech dílčích částí [1, 2]. Extenzivními parametry jsou například hmotnost  $m$ , objem  $V$  a vnitřní energie  $U$  [2]. Intenzivní veličiny naopak na počtu částic soustavy nezávisí, patří mezi ně teplota  $T$ , tlak  $p$  či jakákoliv molární veličina [1, 2].

Soustava je tvořena *složkami*, což jsou chemicky čisté a navzájem nezávislé látky, jejich počet označujeme  $s$ . Tyto složky se mohou nacházet v různých modifikacích, které označujeme *fáze* a jejichž počet značíme  $f$ . Fází tedy myslíme fyzikálně i chemicky homogenní část soustavy, která je od ostatních částí soustavy oddělena ostrým rozhraním [1]. Systémy tvořené jednou fází nazýváme *homogenní* a systémy tvořené více fázemi nazýváme *heterogenní* [2].

O soustavě říkáme, že je v *termodynamické rovnováze*, neprobíhají-li v ní žádné makroskopické procesy a všechny její vlastnosti jsou stálé [1]. U soustavy nacházející se v rovnováze tedy neubývá ani nepřibývá žádná z fází.

## 1.2 Termodynamické potenciály

Pro termodynamický popis systémů zavádíme *termodynamické potenciály* (resp. energie), jejichž význam je velmi podobný významu mechanické energie v mechanice [2, 3]. Práce vykonaná systémem odpovídá změně hodnoty potenciálu a rovnovážný stav odpovídá jeho extrému [3]. Jednotlivé termodynamické potenciály se liší v proměnných, kterými jsou vyjádřené tzv. *přirozené proměnné* [2].

Pro popis systému o konstantním tlaku, což odpovídá chemickým reakcím, je vhodné využívat *Gibbsovu energii*  $G(p,T)$ , která je definována vztahem [2]:

$$G(p,T) = U - TS + pV, \quad (1.1)$$

kde  $U$  je vnitřní energie systému,  $T$  teplota,  $S$  entropie,  $p$  tlak a  $V$  objem. Zvolíme-li jako nezávislou proměnnou systému tlak  $p$ , závisí změny Gibbsovy energie  $G(p,T)$  pouze na změně teploty  $T$  [2].

Při mikroskopickém popisu systému je naopak vhodné užít volnou energii  $F(V,T)$ , jelikož objem  $V$  a teplota  $T$  jsou vhodnými veličinami pro mikroskopický popis systému [2]. Volnou energii  $F(V,T)$  definujeme vztahem [2]:

$$F(V,T) = U - TS. \quad (1.2)$$



## 1.3 Gibbsovo pravidlo fází

*Gibbsovo pravidlo fází*, formulováno v letech 1875-6 J. W. Gibbsem, je kritérium, které platí pro termodynamickou rovnováhu fází ve vícefázovém systému [1, 2]. Vychází ze základních termodynamických úvah. Mějme systém o  $s$  složkách a  $f$  fázích. Takový systém je popsán  $(s - 1)$  hmotnostními poměry těchto složek a  $(s - 1) \cdot f$  hmotnostními poměry všech jeho fází [2]. Po přičtení dvou parametrů určujících stav soustavy jako celku dostáváme celkem  $(s - 1) \cdot f + 2$  parametrů popisujících soustavu [2]. Pro rovnovážný stav dostáváme pro každou složku  $(f - 1)$  podmínek [2]. Pro celou soustavu tedy dostáváme  $(f - 1) \cdot s$  podmínek rovnováhy [2]. Těchto podmínek nesmí být více než parametrů určujících stav soustavy, platí tedy [2]:

$$(f - 1) \cdot s \leq (s - 1) \cdot f + 2, \quad (1.3)$$

$$f \leq s + 2. \quad (1.4)$$

Pro tuto nerovnost lze psát vztah [2]:

$$v = s - f + 2, \quad (1.5)$$

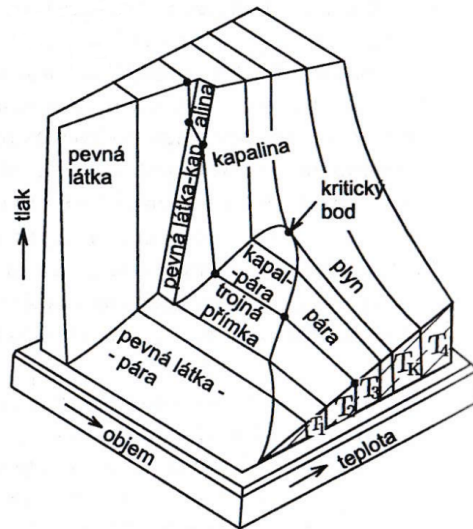
kde  $v$  značí počet stupňů volnosti rovnovážné heterogenní soustavy, což udává počet parametrů, které se mohou nezávisle měnit, aniž by se změnil počet fází  $f$  [2].

## 1.4 Fázové diagramy

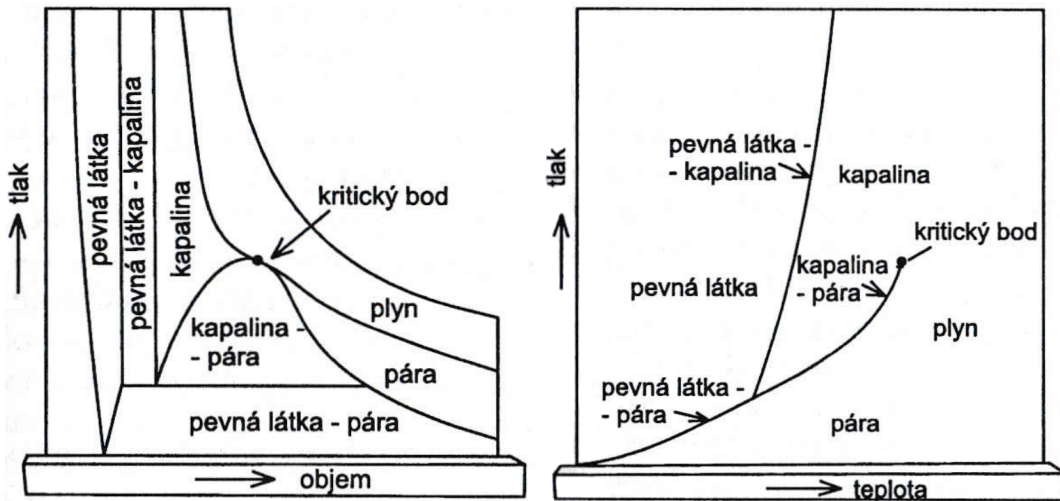
*Fázový diagram* (nebo též stavový diagram) graficky znázorňuje závislosti mezi stavovými veličinami určujícími rovnovážný stav soustavy [1]. Každý bod fázového diagramu odpovídá jednotlivým rovnovážným stavům systému [2]. Křivky fázového diagramu oddělující jednotlivé fáze systému nazýváme mezní křivky. Na těchto křivkách dochází ke koexistenci obou fází [1]. Podle počtu stupňů volnosti lze fázové diagramy rozdělit na *plošné* (rovinné) či *prostorové* [1].

V případě jednosložkových systémů, které mají na základě *Gibbsova pravidla fází* maximálně dva stupně volnosti, lze fázový diagram znázornit pomocí dvourozměrného fázového diagramu [1, 2]. Obvykle se využívají diagramy znázorňující závislost tlaku  $p$  na teplotě  $T$ , tzv.  $pT$  diagram či diagramy znázorňující závislost objemu  $V$  na teplotě  $T$ ,  $VT$  diagram [2]. Chceme-li znázornit také objemové změny systému je vhodné diagram doplnit na trojrozměrný model plochy v souřadnicích  $p, V, T$  [1]. Příklad takového prostorového fázového diagramu obvyklého jednosložkového systému, např. oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$ , je zobrazen na obrázku 1.1. Podrobný popis takového trojrozměrného fázového diagramu je možné nalézt například v [2]. Na obrázku 1.2 jsou zobrazeny průměty prostorového fázového diagramu z obrázku 1.1 do rovinných diagramů  $pV$  a  $pT$ . Povšimnout si lze například toho, že trojná přímka na obrázku 1.1 se do  $pT$  diagramu na obrázku 1.2 promítá do bodu, který nazýváme trojný bod [2].

Dvosložkové systémy, jsou tvořeny dvěma různými složkami, např. dusík a kyslík [1]. Je-li systém tvořen jednou fází pak je na základě *Gibbsova pravidla fází* nejvýš *trivariantní* a jeho chování lze znázornit v trojrozměrném diagramu

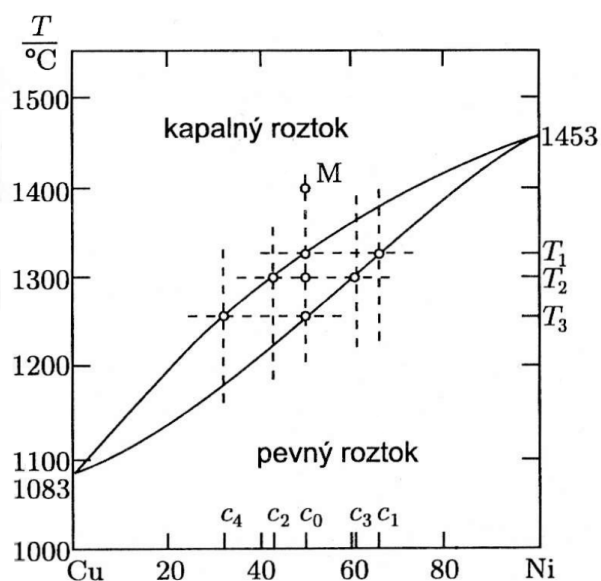


Obrázek 1.1: Trojrozměrný fázový diagram [1]



Obrázek 1.2: Průměty fázového diagramu [1]

s proměnnými teplota, tlak a složení [1]. V praxi se však používají plošné diagramy, kde je jedna z veličin konstantní [1]. Pro konstantní teplotu  $T$  se využívá diagramu tlak  $p$  - složení (izotermický diagram) a pro konstantní tlak  $p$  se využívá diagramu teplota  $T$  - složení (izobarický diagram). Na obrázku 1.3 je zobrazen příklad izobarického fázového diagramu dvousložkového systému pro případ neomezené rozpustnosti složek v kapalném i pevném stavu. Diagram zobrazuje dvě křivky jdoucí od teploty tání jednoho čistého kovu k teplotě tání druhého kovu [1]. Horní křivka (likvidus) vyjadřuje složení kapalného roztoku, který je v rovnováze s vyloučenými krystaly [1]. Nad touto křivkou je termodynamicky stabilní homogenní roztok (tavenina) [1]. Spodní křivka (solidus) udává složení vylučujících se krystalů pevného roztoku [1]. Pod touto křivkou se nachází stabilní pevná fáze [1]. V oblasti mezi křivkami existují vedle sebe dvě fáze, a to krystaly pevného roztoku a kapalný roztok [1]. Na obrázku 1.3 můžeme pozorovat tuhnutí binární slitiny o složení  $c_0$ . Při dosáhnutí teploty  $T_1$  dochází ke krystalizaci prvních krystalů pevného roztoku o koncentraci  $c_1$  a při postupném poklesu na teplotu  $T_2$  krysta-



Obrázek 1.3: Izobarický rovnovážný diagram v případě neomezené rozpustnosti složek [1]

lizují z taveniny další krystaly [1]. Tyto krystaly mají koncentraci  $c_3$  a tavenina  $c_2$  [1]. Při dalším poklesu teploty roste postupně množství krystalů a zmenšuje se množství taveniny, přičemž se složení krystalů postupně mění v rozmezí  $c_1$  až  $c_0$  a složení taveniny v rozmezí koncentrací  $c_4$  až  $c_0$  [1]. Při teplotě  $T_3$  je slitina tvořena jen krystaly pevného roztoku o průměrném složení  $c_0$  a dochází k úplné krystalizaci [1].

## 1.5 Fázové přechody

Fázovým přechodem myslíme přeměnu jedné fáze systému ve fázi jinou, tak aby nastal stav termodynamické rovnováhy [1]. Existuje více způsobů klasifikace těchto fázových přechodů, například [4] a [5]. Jednou z nich je klasifikace podle P. Ehrenfesta na fázové přechody prvního druhu a druhého druhu (resp. spojité fázové přechody) [1, 2]. Vychází z popisu fázových diagramů na základě definice chemického potenciálu  $\mu$ , a to vztahem:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}, \quad (1.6)$$

kde  $G$  značí Gibbsovu energii,  $n$  počet molů dané fáze a dolní indexy  $T$  a  $p$  vyjadřují veličiny, které jsou konstantní [2]. Podmínky rovnováhy poté zajišťují spojitost chemických potenciálů všech koexistujících fází, ale nepožadují spojitost jejich parciálních derivací [2].

Přechody prvního druhu rozumíme fázové přechody charakterizované nespojitostí prvních derivací chemického potenciálu [1, 2]. Pro takové přechody platí vztahy [2]:

$$\mu_A = \mu_B, \quad (1.7)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_{p,c_i} \neq \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p,c_i} \text{ nebo } \left( \frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_{p,c_i} \neq \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{p,c_i}. \quad (1.8)$$

Fázové přechody jsou pak charakteristické nespojitými změnami vnitřní energie  $U$  v entalpie  $H$  či výměnou tepla s okolím, dochází též k nespojitým změnám entropie  $S$  a objemu  $V$  [1, 2]. Patří mezi ně například změny skupenství [1].

Přechody druhého druhu mají spojité i první derivace chemického potenciálu  $\mu$ , ale jeho druhé derivace jsou nespojité [2]. Tyto fázové přechody tedy splňují podmínky [2]:

$$\mu_A = \mu_B, \quad (1.9)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_A}{\partial T}\right)_{p,c_i} = \left(\frac{\partial\mu_B}{\partial T}\right)_{p,c_i} \text{ nebo } \left(\frac{\partial\mu_A}{\partial p}\right)_{p,c_i} = \left(\frac{\partial\mu_B}{\partial p}\right)_{p,c_i}, \quad (1.10)$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu_A}{\partial T^2}\right)_{p,c_i} \neq \left(\frac{\partial^2\mu_B}{\partial T^2}\right)_{p,c_i} \text{ nebo } \left(\frac{\partial^2\mu_A}{\partial p^2}\right)_{p,c_i} \neq \left(\frac{\partial^2\mu_B}{\partial p^2}\right)_{p,c_i} \quad (1.11)$$

$$\text{nebo } \left(\frac{\partial^2\mu_A}{\partial p\partial T}\right)_{p,c_i} \neq \left(\frac{\partial^2\mu_B}{\partial p\partial T}\right)_{p,c_i}. \quad (1.12)$$

Fázové přechody jsou pak charakteristické spojitou změnou entropie  $S$  a objemu  $V$ , skokovou změnou tepelné kapacity  $C$  [1]. Při těchto fázových přechodech nedochází k výměně tepla s okolím [1]. Těmto fázovým přechodům odpovídá například transformace krystalické mříže v pevných látkách [1].

## 1.6 Rozpad přesyceného tuhého roztoku

*Tuhým roztokem* myslíme slitinu prvků A, B, v níž jsou v některých polohách atomy prvku A nahrazeny atomy prvku B, nebo jsou atomy B umístěny mezi atomy A v dalších (mezimřížkových) polohách [6]. *Precipitací* označujeme fázovou transformaci, při které dochází ke vzniku částic nové fáze (tzv. precipitátů) ve fázi původní. Pro precipitaci je charakteristický rozdíl chemického složení tuhého roztoku a precipitující fáze [6]. Většina fázových transformací probíhá postupným přemísťováním atomů z původní fáze do fáze nové, od které se fáze rozšiřuje [6]. Místa vzniku nové fáze označujeme jako zárodek či nukleační centra [6]. Nukleační centra mohou vznikat náhodně v celém objemu, pak mluvíme o homogenní nukleaci, nebo v energeticky výhodných místech (hranice zrn, dislokace apod.), pak mluvíme o nukleaci heterogenní [3]. Opačným procesem k precipitaci je *homogenizační žíhání*, při němž dochází k rozpouštění precipitující fáze v matečné fázi [6].

*Heterogenní fázová přeměna* (nukleace) je charakterizována výraznými změnami v uspořádání atomů ve velmi malých objemech, zprvu spojených s vzrůstem volné entalpie, při konstantním tlaku a teplotě, a celkovým překonáním energetické bariéry mezi výchozím a koncovým stavem [6].

*Homogenní fázová přeměna* je malou změnou v uspořádání atomů ve velkých objemech [6]. Podmínkou stability nové fáze je pokles volné entalpie systému při jejich růstu. K poklesu entalpie systému dochází však až od určité velikosti zárodku [6].

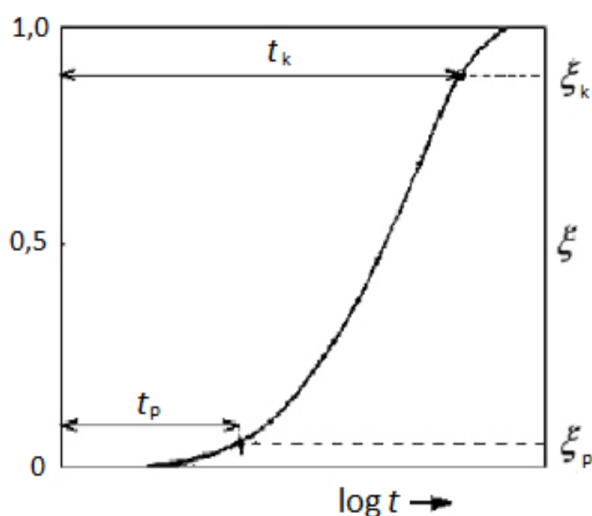
Heterogenní i homogenní fázové přeměny mohou v jednosložkovém modelu probíhat pouze za teplot nižších, než je teplota tuhnutí [3]. Nové fáze vznikají především heterogenní nukleací, jelikož je energeticky výhodnější než homogenní nukleace [3]. Výsledná velikost a prostorové rozložení precipitátů jsou určeny nejen

fázovým diagramem, ale i způsobem ochlazování a počtem, typem a rozložením mřížových poruch v materiálu [3]. Přítomností precipitátu v materiálu jsou určeny jeho fyzikální vlastnosti, jako například rezistivita či tvrdost.

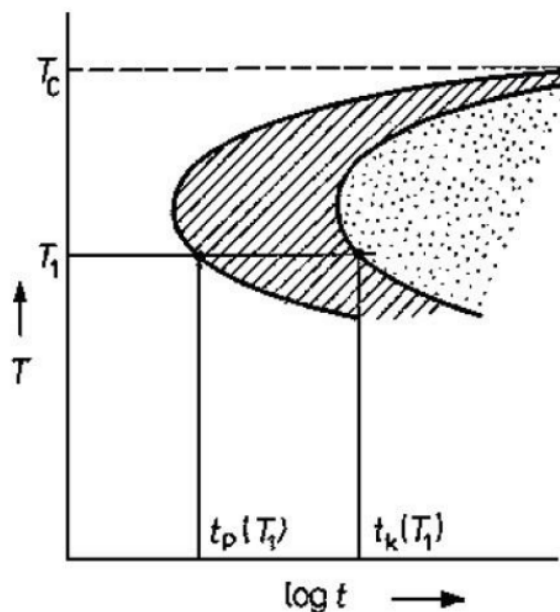
Precipitace v materiálu obvykle probíhá v několika fázích. Nejprve dochází k obohacení některých oblastí precipitátu, tyto oblasti nazýváme *Guinierovy-Prestonovy zóny* (G-P zóny) [6]. Následně materiál prochází několika metastabilními stavy, až následně vznikají fáze stabilní [6]. Tento proces, který se nazývá *rozpad přesyceného tuhého roztoku*, lze shrnout do následujícího schématu [6]:

Přesycený tuhý roztok  $\rightarrow$  G-P zóny  $\rightarrow$  metastabilní fáze  $\rightarrow$  rovnovážný precipitát.

Křivky závislosti objemového množství vzniklé fáze  $\xi$  v čase, vzniklé heterogenní přeměnou, nazýváme S-křivky [6]. Z těchto křivek je možné určit dobu  $t_p$ , při které začne přeměna probíhat, a dobu  $t_k$ , při které fázová přeměna skončí. Na obrázku 1.4 je příklad S-křivky. Závislost doby počátku přeměny  $t_p$  a doby konce přeměny  $t_k$  v závislosti na teplotě  $T$  popisuje izotermický transformační diagram, tzv. *TTT* - diagram (Time-Temperature-Transformation diagram) [6]. Na obrázku 1.5 je uveden příklad *TTT* - diagramu. Diagram je sestaven z křivek izotermického rozpadu, získaných při různých teplotách [6]. Křivky  $t_p$  a  $t_k$  ohraničují graf na tři oblasti, neoznačenou oblast původní fáze, šrafovanou oblast probíhající přeměny a tečkovanou oblast fáze vzniklé [6]. V praxi se diagram uplatňuje k určení vhodného průběhu teploty vzorku v čase, abychom dosáhli žádaných vlastností systému [6].



Obrázek 1.4: Křivka izotermického rozpadu [6]



Obrázek 1.5: Izotermický transformační diagram [6]

## 1.7 Kinetika fázových přechodů

Obecným cílem modelování tepelně aktivovaných procesů v materiálech je úplný popis průběhu těchto reakcí pro všechny tepelné úpravy [7]. Pro většinu reakcí je tento popis velmi obtížný, jelikož jednotlivé procesy vychází z různých mechanismů, které mohou mít jinou závislost na teplotě [7]. Z tohoto důvodu bývá modelování těchto procesů zjednodušeno pomocí různých předpokladů [7]. Jedním z nejčastěji užívaných předpokladů je, že rychlost precipitace  $\frac{d\alpha}{dT}$  je součinem funkce  $k$  závislé pouze na teplotě  $T$  a funkce  $f$  závislé pouze na množství transformované frakce  $\alpha$  [7]. Platí tedy vztah [7]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = f(\alpha)k(T). \quad (1.13)$$

V případě lineárního ohřevu materiálu jsou obě funkce v čase proměnné [7]. U funkce  $k(T)$  předpokládáme Arrheniův typ závislosti [7]:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.14)$$

kde  $E$  odpovídá molární aktivační energii procesu a  $R$  je molární plynová konstanta. Dosazením rovnice 1.14 do rovnice 1.13 a následným zintegrováním pomocí separování proměnných získáme vztah [7]:

$$\int_0^a \frac{da}{f(a)} = \frac{k_0}{\beta} \int_0^{T_f} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT, \quad (1.15)$$

kde  $\beta$  je rychlost lineárního ohřevu. Při zvolení vhodné substituce  $y = \frac{E}{RT}$ ,  $y_f = \frac{E}{RT_f}$  vede rovnice 1.15 k výrazu [7]:

$$\int_0^a \frac{da}{f(a)} = \frac{k_0 E}{\beta R} \int_0^{y_f} \frac{\exp(-y)}{y^2} \quad (1.16)$$

Logaritmováním rovnice 1.15 a užitím vztahu 1.16 dostáváme vztah [7]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_f^2}\right) = -\frac{E}{RT_f} + C, \quad (1.17)$$

kde  $C$  je konstanta nezávislá na termodynamické teplotě  $T$  a rychlosti ohřevu  $\beta$ . Při volbě vhodné souřadné soustavy s osami  $\ln\left(\frac{\beta}{T_f^2}\right)$  a  $\frac{1}{T_f}$  jsou experimentálně naměřené body zobrazeny v lineární závislosti [7]. Směrnice této závislosti je rovna  $-\frac{E}{R}$ . Pomocí několika měření lze odhadnout aktivační energie daného procesu. Toto zobrazení je označováno jako *Kissingerova metoda* výpočtu aktivační energie [7].

## 2. Současný stav problematiky

### 2.1 Hliník

Hliník je neušlechtilý, stříbřitě bílý, lesklý kov s velmi nízkou hustotou, který krystalizuje v kubické krystalografické soustavě [8]. Jedná se o třetí nejrozšířenější prvek, tvořící až 7-8 hm. % zemské kůry [8]. Kvůli své vysoké reaktivitě se v přírodě v ryzí formě obvykle nevyskytuje [8]. Nejvyšší obsah hliníku má ze všech minerálů korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s obsahem hliníku 52,93 hm. % [8, 9]. Základní chemicko-fyzikální vlastnosti hliníku jsou vypsány v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1: Základní vlastnosti hliníku při normálním tlaku a teplotě 20 °C [9]

Chemická značka	Al
Protonové číslo	13
Relativní atomová hmotnost	26
Teplota tání	660,37 °C
Hustota	2 700 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Elektronegativita	1,61
Skupenské teplo tání	399 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
Oxidační stavy	I , II, III
Elektronová konfigurace	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Měrná elektrická vodivost	37,7·10 <sup>6</sup> $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
Rezistivita	26,5·10 <sup>-9</sup> $\Omega\cdot\text{m}$
Měrná tepelná kapacita	896 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Tvrdość podle Vickerse	167 MPa

Hliník se pro svou vysokou elektrickou vodivost využívá pro výrobu elektrických vodičů v dálkových a průmyslových rozvodech [8, 9]. Od jeho využití v domácích rozvodech se v posledních letech ustupuje, jelikož hliník díky své vysoké elektronegativitě oxiduje, což z bezpečnostních důvodů vede k nutnosti pravidelné údržby rozvodů [9].

Běžně se hliník objevuje v oblastech, které benefitují z jeho nízké hustoty a houževnatosti. Avšak ve strojírenství a stavebnictví nachází uplatnění především jeho slitiny, jež mají vylepšené vlastnosti, jako je třeba tvrdost materiálu, ale zachovávají si jeho typickou nízkou hustotu [8, 9].

Ve stavebnictví se s hliníkem můžeme setkat ve formě hliníkových profilů tvořících základ celostěnových prosklených oken, jako základní materiál slunolamů (obrázek 2.1), jež nezatěžují statiku budovy, nebo v případě radiátorů, jejichž výroba je díky snadné modelaci jednodušší, než z ostatních běžně využívaných materiálů [10].

Ve strojírenství se s hliníkem nachází téměř v každém odvětví [8]. S jeho použitím se můžeme setkat v robotice, v tepelných výměnících a chladičích, či v automobilovém a leteckém průmyslu, přičemž v posledních dvou zmíněných se objevují především jeho slitiny [8].

Jednou z jeho nejznámějších slitin je slitina s hořčíkem, mědí a manganem známá jako dural [8, 9]. Pro tuto slitinu je charakteristická až pětikrát vyšší pev-





Obrázek 2.1: Hliníkový slunolam [11]

nost a tvrdost, při nepatrném zvýšení (menším než 10 %) hustoty oproti hliníku [9].

## 2.2 Systém Al-Yb

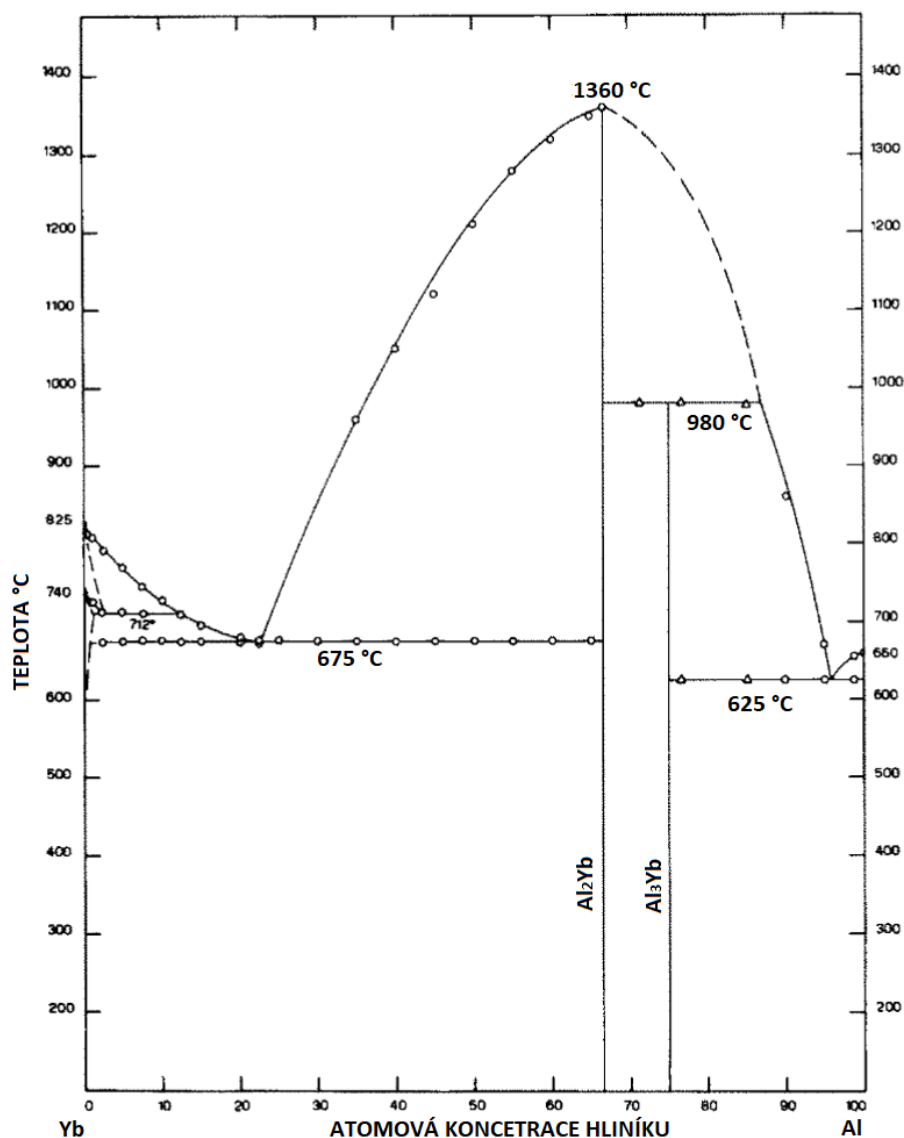
Využitím příměsí ze skupin kovů vzácných zemin (RE, vč. Sc a Li) dochází u slitin hliníku k výraznému vytvrzení, a to již při velmi malých koncentracích [12]. Jedním z cílů aktuálního výzkumu je snaha nalézt vhodné alternativy k aktuálně používaným příměšovým prvkům [12]. Jako jeden z potenciálně vhodných prvků se jeví ytterbium (Yb), které by mohlo být vhodnou alternativou k aktuálně využívanému skandiu (Sc) [13].

Na obrázku 2.2 je zobrazen fázový diagram systému Al-Yb. V tomto binárním systému byly dle literatury [14] popsány 2 stabilní fáze  $\text{Al}_2\text{Yb}$  a  $\text{Al}_3\text{Yb}$ .

Největšího vytvrzující účinku bylo v materiálu Al-0,03Yb (at. %) po homogenizačním žhání  $625\text{ }^\circ\text{C}/72\text{ h}$  dosaženo po izotermickém stárnutí při teplotě  $250\text{ }^\circ\text{C}$  [15].

Přidáním 0,3 hm. % Yb došlo u slitiny Al-6,5Si-1Zn (hm. %) k vytvrzení o  $\sim 6\%$ , zatímco při přidání 0,8 hm. % Yb [16] bylo pozorováno vytvrzení pouze o  $\sim 2\%$ , přičemž ve slitině s vyšší příměsí ytterbia Yb byly pozorovány dva druhy částic bohatých na AlYb - jehly (Al-Si-Yb) a destičky (Al-Si-Yb-Mg) [16]. U slitiny Al-6.5Si-1Zn (hm. %) s příměsí 0,3 hm. % Yb bylo pozorováno zjemnění zrna oproti slitině bez příměsí ytterbia [16].

Ve slitině Al-0,3Er-0,3Yb-0,2Sc (hm. %) byla pozorovány částice  $\text{Al}_3(\text{Yb,Er})$  o velikosti řádově 100 nm [17]. V této slitině bylo ve stavu po odlití dosaženo největšího vytvrzení při žhání na teplotě  $300\text{ }^\circ\text{C}$  díky precipitaci částic  $\text{Al}_3(\text{Sc,Er,Yb})$  o velikosti přibližně 4-8 nm se strukturou typu  $\text{L}_{1_2}$  [17]. Slitina následně vykazuje vysokou tepelnou stabilitu při izotermickém žhání  $300\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ h}$  [17].



Obrázek 2.2: Fázový diagram systému Al-Yb [14]

## 2.3 Systém Al-(Mn)-Yb-Zr

Další z používaných příměsí v hliníkových slitinách je zirkon, který společně s hliníkem vytváří částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  potlačující rekrytalizaci materiálu [18]. Vliv zirkonu na vlastnosti výsledné slitiny mohou být výrazně upraveny v kombinaci s prvky ze skupiny RE [18]. Například příměs Zr vytváří ve slitině Al-Sc částice  $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$  s typem struktury  $\text{L}_{12}$ , které u výsledného materiálu výrazně zvyšují tepelnou stabilitu a odolnost proti hrubnutí až do teploty 300 °C [18].

U slitiny Al-0,03Yb-0,08Zr (at. %) byly pozorovány dva typy částic, jejichž precipitace vedla k vytvrzení ve dvou maximech, přičemž největšího vytvrzujícího účinku bylo dosaženo při teplotě 225 °C, a druhého maxima bylo dosaženo při teplotě 475 °C [19]. Druhé maximum vytvrzení vzniká díky precipitaci částic  $\text{Al}_3(\text{Yb},\text{Zr})$ , potlačujících rekrytalizaci materiálu [18, 19].

Ve slitině Al-0,9Zr-1,73Yb (hm. %) byla oproti slitině Al-0,9Zr (hm. %) pozorována výrazně vyšší precipitace částic  $\text{Al}_3(\text{Yb},\text{Zr})$ , resp.  $\text{Al}_3\text{Zr}$  [18]. Částice

$\text{Al}_3(\text{Yb},\text{Zr})$  mají koherentní krychlovou strukturu typu  $\text{L1}_2$  a v těchto slitinách potlačují rekrytalizaci lépe než částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  [18]. Částice  $\text{Al}_3(\text{Yb},\text{Zr})$  pozorované ve slitině  $\text{Al-0,9Zr-1,73Yb}$  (hm. %) lze dělit na dva druhy vrstevnatých částic, a to na částice s jádrem bohatým na Yb a obalem Zr a druhý typ částic s jádrem Zr a obalem Yb [18]. Druhé zmíněné částice vykazují unikátní vrstvenou strukturu, kde je jádro tvořeno  $\text{Al}_3\text{Yb}$  a obalem je bohatým na Zr [18].

Ve slitině  $\text{Al-0,03Yb-0,06Zr}$  (at. %) bylo pozorováno vytvrzení po izotermickém stárnutí na teplotě  $400\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 100 h, které bylo výrazně vyšší, než u slitin  $\text{AlYb}$  či  $\text{AlZr}$  [20]. V této slitině se během žíhání utvořily částice  $\text{Al}_3(\text{Yb},\text{Zr})$ , které opět vykazují vrstvenou strukturu [20]. U slitiny  $\text{Al-0,02Yb-0,01Er-0,03Sc-0,03Zr}$  (at. %) byly po homogenizačním žíhání na teplotě  $640\text{ }^\circ\text{C}$  po 24 h a následném izochronním stárnutí do teploty  $450\text{ }^\circ\text{C}$  pozorovány vrstvené částice s rozměrem  $\sim 4\text{ nm}$  s obalem bohatým na Sc a Zr obklopující jádro obohacené o Yb a Er [21]. Příměs Yb v hliníkové slitině 7A60 ( $\text{Al-8,32Zn-2,47Mg-2,13Cu-0,5Zr}$  hm. %) vytváří částice bohaté na Yb a Zr, které snižují pohyb dislokací a potlačují rekrytalizaci materiálu [13].

Příměs manganu ve slitinách hliníku vytváří již při malých koncentracích ( $\sim 1\text{ hm. \%}$ ) nekoherentní částice, které potlačují pohyb dislokací, čímž zvyšují pevnost materiálu, aniž by snižovaly jeho houževnatost [22].

# 3. Experimentální metody

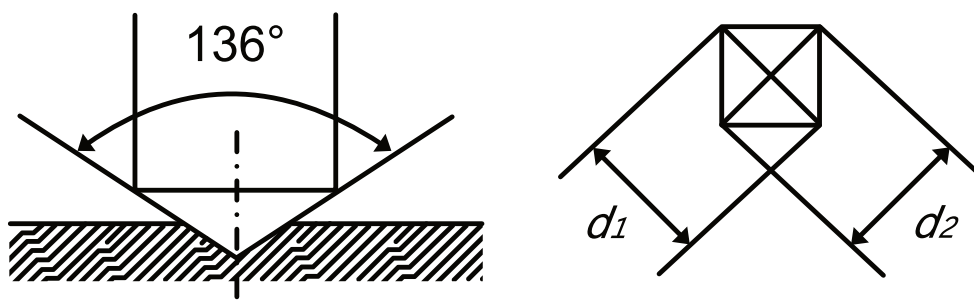
## 3.1 Měření mikrotvrlosti podle Vickerse

Tvrдость je definována jako odolnost materiálu vůči proniknutí tělesa jeho povrchem [23]. Tato vlastnost, která je v technické praxi podstatná především u kovů, má vliv i na další mechanické vlastnosti materiálu, jako je například pevnost v tahu či jeho obrobitelnost [24]. Zkoušky mikrotvrlosti se na základě tvaru vtlačovaného tělesa a měření různých parametrů vniku tělesa do materiálu rozdělují na tři nejpoužívanější metody, a to měření tvrdosti podle Rockwella, Vickerse a Brinella [25]. V této práci bylo využito metody měření mikrotvrlosti podle Vickerse.

Při měření mikrotvrlosti podle Vickerse je do povrchu materiálu silou  $F$  vtlačován diamantový čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem  $136^\circ$  [25]. Optickým mikroskopem jsou změřeny délky uhlopříček vtisku  $d_1$  a  $d_2$  do materiálu [25], viz obrázek 3.1. Výsledná hodnota mikrotvrlosti HV je vypočtena jako podíl zatížení  $F$  ku ploše vrypu  $S$ , tedy pomocí vzorce [23, 26]:

$$HV = 0,102 \frac{F}{S} = 0,102 \frac{2F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} = 0,102 \frac{2F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} \sim 0,1891 \frac{F}{d^2}, \quad (3.1)$$

kde  $d$  je průměrná hodnota délek uhlopříček  $d_1$  a  $d_2$ .



Obrázek 3.1: Schéma měření mikrotvrlosti podle Vickerse

Pro účely měření mikrotvrlosti byly pomocí pomaloběžné kotoučové pily s chlazením připraveny vzorky ve tvaru kvádrů, které byly následně z jedné strany vyleštěny diamantovou pastou.

Hrot byl do vzorku vtlačován silou  $F = 0,981$  N po dobu  $t = 10$  s. Takové uspořádání měření mikrotvrlosti podle Vickerse se označuje jako HV0,1. Měření bylo provedeno přístrojem Wolpert Micro-Vickers 401 MVD. Tvrdoměr byl ovládán softwarem dodávaným výrobcem. Výsledná hodnota mikrotvrlosti byla společně s chybou měření vypočtena z osmi nezávislých měření rozprostřených po celé ploše vzorku, tak aby byl omezen vliv nehomogenity vzorku.

## 3.2 Elektrická rezistometrie

Měřením rezistivity materiálu lze nedestruktivně získat nepřímé informace o mikrostruktuře materiálu [27]. Výhodami této metody je její rychlost, nízkonákladovost a citlivost měření [27]. Vztah mezi odporem vzorku  $R$  a rezistivitou materiálu  $\rho$  lze popsat jako [27]:

$$R = \rho \cdot \phi, \quad (3.2)$$

kde  $\phi$  je tvarový faktor, určený geometrií vzorku.

Dle *Matthiessenova pravidla* je celková rezistivita materiálu  $\rho$  tvořena součtem dvou složek, teplotně závislou složkou  $\rho_I$  a teplotně nezávislou složkou  $\rho_{II}$ , platí tedy vztah [27]:

$$\rho(T) = \rho_I(T) + \rho_{II}. \quad (3.3)$$

Velikost teplotně nezávislé složky rezistivity  $\rho_{II}$  je určena mikrostrukturou materiálu, především poruchami krystalické mříže [27]. Při konstantní teplotě  $T$  platí pro relativní změny rezistivity [27]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(T)} = \frac{\Delta\rho_{II}}{\rho_I(T) + \rho_{II}}. \quad (3.4)$$

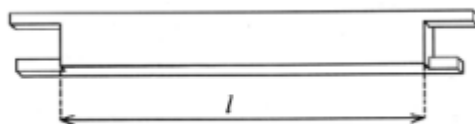
Díky rostoucí povaze teplotně závislé složky  $\rho_I(T)$  platí, že relativní změny rezistivity jsou výraznější pro nižší teploty. Z tohoto důvodu je vhodné provádět měření rezistivity v lázni tekutého dusíku ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) či tekutého hélia ( $-269\text{ }^\circ\text{C}$ ) [27].

### Měření rezistometrických křivek

Pro účely měření rezistivity byly pomocí pomaloběžné kotoučové pily a následného pilování ze zkoumaných materiálů připraveny vzorky ve tvaru kvádrů o aktivní délce  $l \sim 8\text{ cm}$  se čtyřmi piny sloužícími k připojení rezistometrické aparatury, viz obrázek 3.2. Tvarový faktor takto upravených vzorků lze určit pomocí vzorce [27]:

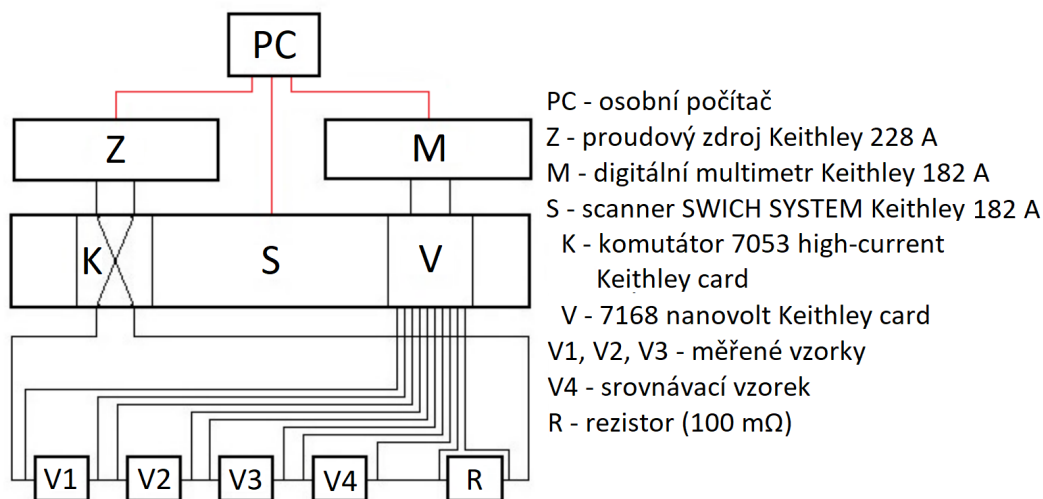
$$\phi = \frac{l}{S}, \quad (3.5)$$

kde  $S$  je plocha příčného průřezu vzorkem.



Obrázek 3.2: Nákres tvaru vzorku pro měření rezistivity materiálu

Rezistivita vzorků byla měřena *stejnoseměrnou přímou čtyřbodovou metodou*, při níž je současně měřeno napětí i proud procházející vzorkem, přičemž hodnota odporu  $R$  je vypočtena z deseti dvojic těchto hodnot naměřených bezprostředně po sobě. Výsledná hodnota odporu je takto měřena minimálně čtyřikrát pro oba směry proudu. Schéma rezistometrické aparatury je zobrazeno na obrázku 3.3.



Obrázek 3.3: Schéma rezistometrické aparatury

Aparatura umožňuje měření až tří vzorků současně společně s referenčním vzorkem, sloužícím ke korekci změn teplot.

Měření je prováděno v tepelném rezervoáru tekutého dusíku ( $\sim -196$  °C). Z hodnot odporu zkoumaného vzorku  $R_v$  a referenčního vzorku  $R_r$  byl vypočten poměr  $P$ , pro který platí vztah [27]:

$$P = \frac{R_v}{R_r} = \frac{\rho_v \phi_v}{\rho_r \phi_r}, \quad (3.6)$$

kde  $\rho_v$  a  $\rho_r$  jsou rezistivity zkoumaného a referenčního vzorku a  $\phi_v$  a  $\phi_r$  jsou jejich tvarové faktory. Pro relativní změny poměru  $P$  poté platí [27]:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\Delta \rho}{\rho_0}, \quad (3.7)$$

kde  $P_0$  a  $\rho_0$  jsou hodnoty ve výchozích stavech materiálu.

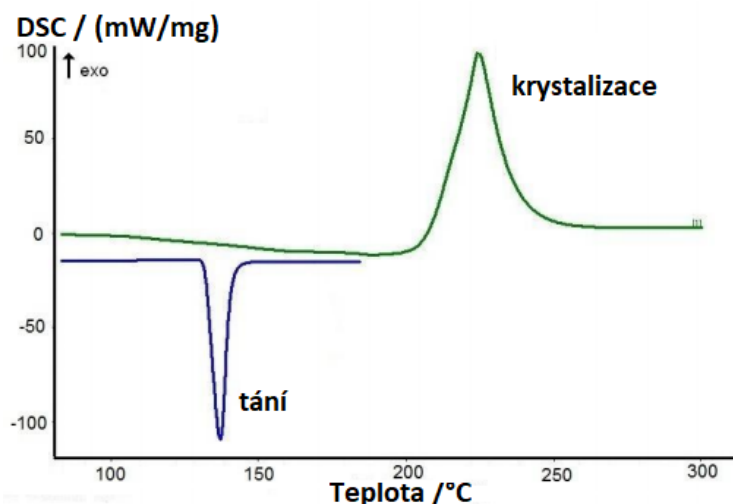
### 3.3 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je jednou z nejpoužívanějších termoanalytických metod měření [28]. Tato metoda umožňuje určit charakteristické teploty fázových přechodů, čistotu materiálu, či skupenské teplo zkoumaných vzorků. Využívá se k charakterizaci kompozitů, slitin, skel i kapalin. Metoda umožňuje zkoumat vzorky v rozmezí teplot přesahujících interval od  $-150$  °C až do  $1700$  °C [28].

V průběhu měření jsou zkoumaný vzorek a referenční vzorek současně lineárně ohřívány či ochlazovány [29, 30]. Přístroj zaznamenává při průchodu vzorku fázovým přechodem množství tepla dodaného/odebraného k ohřevu/ochlazení oproti referenci [29]. Pro přesné určení tepelné odezvy zkoumaného vzorku musí mít referenční vzorek po celém zkoumaném intervalu velmi dobře definovanou tepelnou kapacitu, z tohoto důvodu se velmi často využívá prázdný kelímek [30]. Kvůli eliminaci oxidace vzorků se využívá ochranné atmosféry [30].

Výstupem měření v kalorimetru jsou tepelné křivky, které zobrazují závislost tepelného toku na čase od počátku měření (resp. teplotě). Z těchto křivek lze určit teplotní oblasti fázových přechodů v materiálu a určit zda se jedná o exotermické či endotermické procesy. Pokud je třeba dodávat zkoumanému vzorku méně tepla než referenci, probíhá v materiálu exotermický proces, v opačném případě dochází k endotermickému typu procesu [30].

Na obrázku 3.4 jsou zobrazeny příklady dvou fázových přechodů, konvexní část závislosti zobrazuje endotermický proces a konkávní část křivky zachycuje exotermický proces, tyto části křivek označujeme jako tzv. peaky.



Obrázek 3.4: Příklad fázových procesů v materiálu [31]

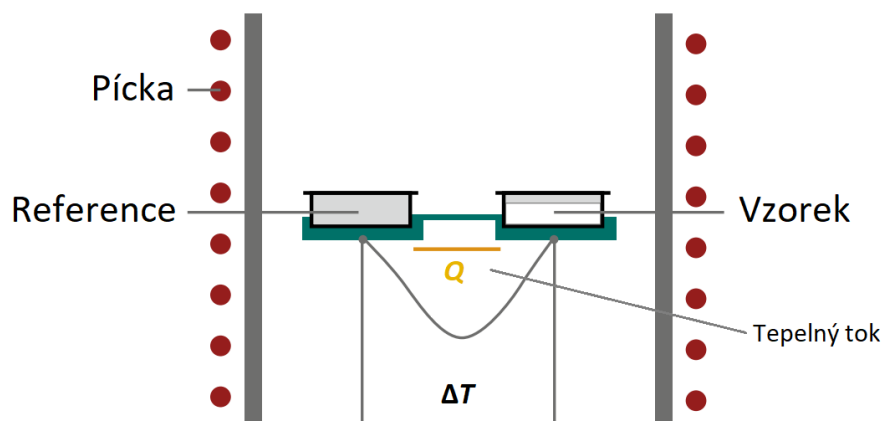
### Kalorimetr Netzsch DSC 204 F1 Phoenix

Pro experimentální získání dat byl použit kalorimetr Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Přístroj byl ovládán softwarem dodávaným výrobcem. Získaná data byla vyhodnocena v programu Proteus Analysis, který rovněž dodává výrobce. Základní vlastnosti tohoto kalorimetru jsou shrnuty v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Specifikace kalorimetru Netzsch DSC 204 F1 Phoenix [28]

rozsah teplot	-180°C až 700 °C
rozsah měření	± 750 mW
rychlost ohřevu a chlazení	0,001 až 200 K/min
teplotní přesnost	0,1 °C
chyba určení energie	1 %

Základní částí kalorimetru je temperovaná deska na které jsou umístěny dvě uzavíratelné misky, jež jsou vyrobeny z korundu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Jedna z misek slouží k uložení zkoumaného vzorku a druhá jako miska referenční. Součástí kalorimetru jsou též dva termočlánky, pomocí kterých je deska společně s miskami dle experimentu ohřívána, či ochlazována [28]. Tepelný tok zaznamenává teplotní senzor umístěný mezi miskami. Schéma takové píčky je znázorněno na obrázku 3.5.



Obrázek 3.5: Schéma pícky přístroje Netzsch DSC 204 F1 Phoenix [28]

Z důvodu zvýšení přesnosti měření je třeba zamezit teplotním tokům nesouvisjícím s experimentálním měřením. Z tohoto důvodu je pícka zespodu i ze stran izolována vhodným materiálem a ze shora je uzavřena třemi víčky. Jako ochranná atmosféra byl užit dusík, přičemž jeho průtok byl nastaven na 40 ml/min.

Před měřením bylo třeba přístroj kalibrovat. Kalibrace byla provedena pomocí kalibračního setu chemicky čistých látek se známými a přesně definovanými hodnotami entalpie a teploty tání/tuhnutí.

Pro účely měření byly připraveny vzorky o hmotnosti 9-15 mg. Tyto vzorky byly následně vyčištěny v lázni acetonu, očištěny destilovanou vodou a pečlivě vysušeny. Před měřením byla u každého vzorku určena přesná hmotnost pomocí digitální váhy.

## 3.4 Režimy žíhání

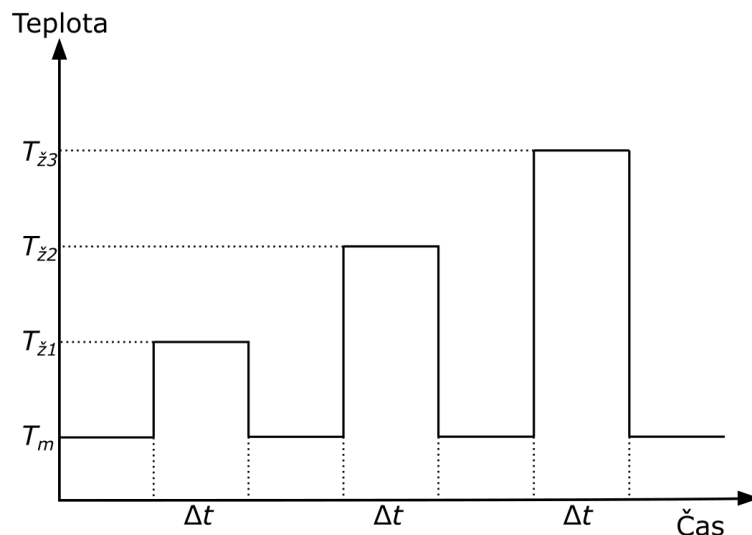
### Izochronní režim žíhání

Při izochronním žíhacím režimu je v každém žíhacím kroku zvyšována teplota žíhání o konstantní hodnotu. Při každé teplotě je vzorek žíhán po stejný čas. Schéma tohoto žíhacího režimu je zobrazeno na obrázku 3.6.

Izochronní žíhání v této práci bylo prováděno při teplotách od 90 °C do 600 °C. Vzhledem ke zvolenému teplotnímu režimu byly k žíhání zvoleny dvě různá žíhací zařízení. Pro teploty od 90 °C do 240 °C byly vzorky žíhány v lázni silikonového oleje, přičemž toto žíhání bylo zakončeno kalením vzorků v tekutém dusíku. Pro teploty od 270 °C do 600 °C byly vzorky žíhány v laboratorní muflové elektrické odporové peci s ochrannou argonovou atmosférou. Vzorky byly kaleny ve vodě o pokojové teplotě (~20 °C). Po kalení byly až do experimentálního měření vzorky uchovávány v tekutém dusíku.

Pro měření charakteristik bylo v této práci užito dvou různých izochronních žíhacích režimů. První žíhací režim s teplotním krokem mezi měřeními 30 °C a s počáteční teplotou žíhání 90 °C, přičemž vzorky byly žíhány po dobu 30 min. Tento režim je v práci označován jako režim 30 °C/30 min. Druhý žíhací režim s teplotním krokem 60 °C a počáteční teplotou žíhání 90 °C, s dobou žíhání 120 min. Tento režim je v práci označován jako režim 60 °C/120 min.

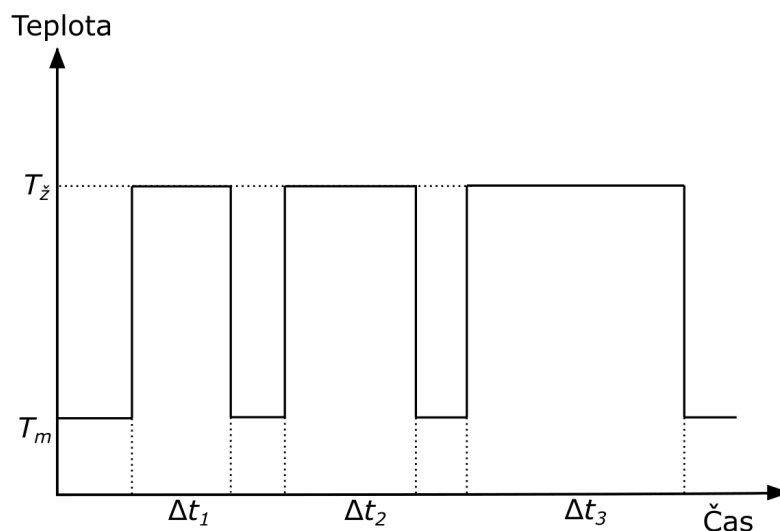




Obrázek 3.6: Schéma izochronního žíhání, hodnota  $T_m$  je teplota měření, hodnoty  $T_z$  jsou teploty žíhání a  $\Delta t$  značí dobu žíhání

### Izotermický režim žíhání

Izotermické žíhání probíhá po určitý čas  $t$  a je udržována konstantní teplota žíhání vzorku. Schéma izotermického žíhání je zobrazeno na obrázku 3.7.



Obrázek 3.7: Schéma izotermického žíhání, hodnota  $T_m$  je teplota měření, hodnota  $T_z$  je teplota žíhání a  $\Delta t$  jsou jednotlivé doby žíhání

Izotermické žíhání bylo prováděno v laboratorní muflové elektrické odporové peci s ochrannou argonovou atmosférou. Vzorky byly kaleny ve vodě o pokojové teplotě ( $\sim 20$  °C). Po kalení byly až do experimentálního měření vzorky uchovávány v tekutém dusíku. Jednotlivá izotermická žíhání jsou v práci značena jako teplota žíhání/čas žíhání. Např. žíhání při teplotě 625 °C po dobu 24 h je značeno 625 °C/24 h.

# 4. Výsledky měření

## 4.1 Studované materiály

V práci byly zkoumány slitiny AlYb a AlMnYbZr, jejichž složení je uvedeno v tabulce 4.1. Obě slitiny byly zkoumány ve stavu po odlití, ve stavu po válcování za studena se stupni deformace 40 % a 70 % a po vysokoteplotním žíhání. Všechny materiály byly připraveny ve SVÚM a.s. Čelákovice. Pro odlití materiálů byla užitá kokila o rozměrech 110x56x26 mm [32]. Polovina odlitého materiálu byla dále použita pro úpravu materiálu válcováním za studena, tudíž byly všechny stavy jednotlivého materiálu vyrobeny ze stejného odlitku [32]. Informace o vysokoteplotně žíhaných materiálech jsou uvedeny v kapitole 4.3.

Tabulka 4.1: Složení zkoumaných slitin AlYb a AlMnYbZr [32]

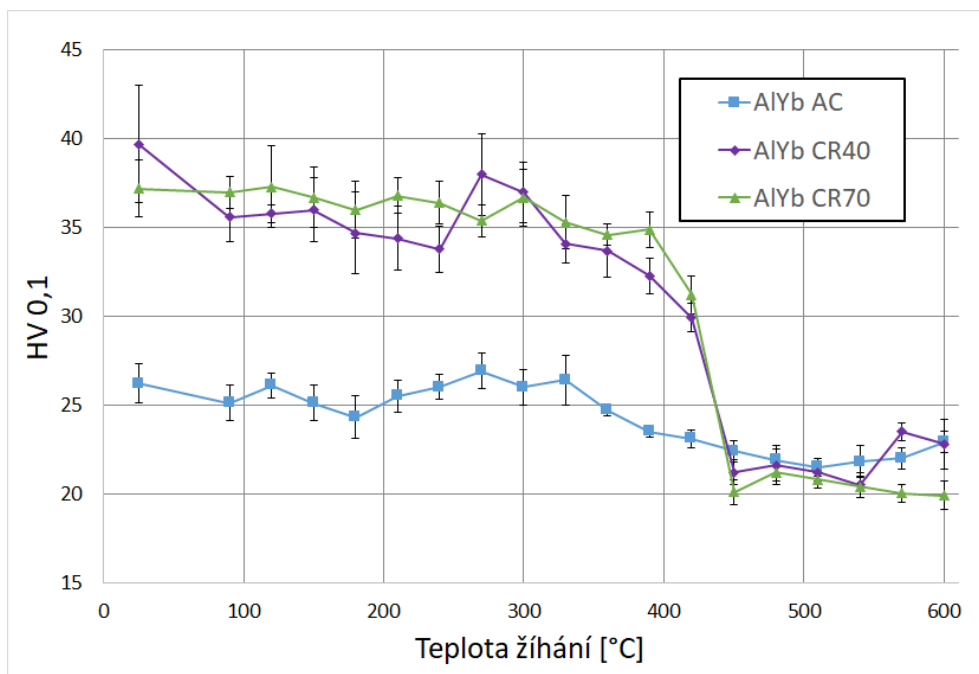
	Yb	Mn	Zr
AlYb hm. %	0,50	—	—
AlMnYbZr hm. %	0,50	1,40	0,15

## 4.2 Materiály ve stavu po odlití a po válcování za studena

### Měření mikrotvrlosti podle Vickerse

Slitiny AlYb a AlMnYbZr byly měřeny ve stavech po odlití (AC) a po válcování za studena ve dvou různých stupních deformace, a to 40 % (CR40) a 70 % (CR70). Měření bylo prováděno v izochronním žíhacím režimu 30 °C/30 min do teploty 600 °C.

Hodnoty mikrotvrlosti slitiny AlYb jsou graficky znázorněny na obrázku 4.1. Výchozí a koncové hodnoty mikrotvrlosti jsou uvedeny v tabulce 4.2. Z naměřených hodnot vyplývá pozitivní vliv válcování za studena na výchozí hodnoty mikrotvrlosti tohoto materiálu o  $\sim 50\%$ . Rozdíl v mikrotvrlosti válcovaných materiálů s různými stupni deformace je v rámci chyby měření po celou dobu žíhání zanedbatelný.



Obrázek 4.1: Graf mikrotvrlosti podle Vickerse materiálu AlYb ve stavu po odlití a ve dvou různých stupních deformace válcováním za studena v průběhu izochronního žíhání

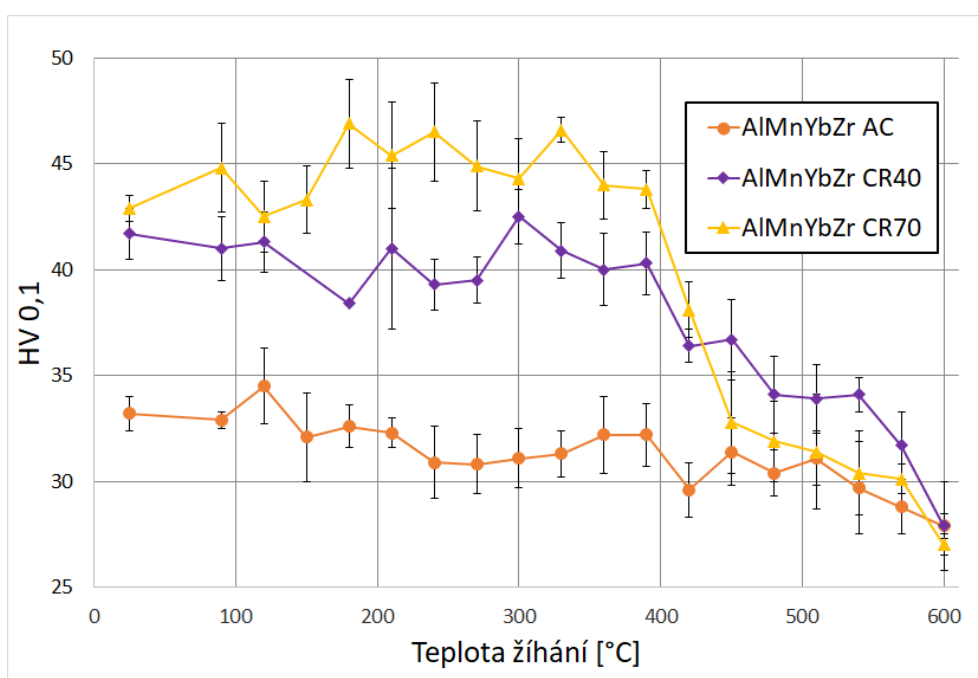
Tabulka 4.2: Hodnoty mikrotvrlosti materiálů AlYb ve výchozím a koncovém stavu

	Výchozí stav HV 0,1	Koncový stav HV 0,1
AlYb AC	$26 \pm 1$	$23 \pm 1$
AlYb CR40	$40 \pm 3$	$23 \pm 1$
AlYb CR70	$37 \pm 2$	$20 \pm 1$

Hodnoty mikrotvrlosti všech tří stavů slitiny AlYb neprokazují až do teploty žíhání 390 °C žádné výrazné odchylky od výchozích hodnot. Mezi teplotami

390 °C a 450 °C lze u materiálů AlYb CR40 a AlYb CR70 pozorovat vymizení vytvrzujícího efektu válcování oproti úpravě AlYb AC. Pro hodnoty mikrotvrdomosti od teploty žíhání 450 °C jsou pak hodnoty mikrotvrdomosti všech tří materiálů slitiny AlYb v rámci chyby konstantní. U litého materiálu AlYb AC nedochází k žádným výrazným změnám mikrotvrdomosti po celém rozsahu žíhání.

Hodnoty mikrotvrdomosti všech materiálů slitiny AlMnYbZr jsou graficky znázorněny na obrázku 4.2. Výchozí a koncové hodnoty mikrotvrdomosti jsou uvedeny v tabulce 4.2. Rozdíly v hodnotách mikrotvrdomosti materiálů AlMnYbZr CR40 a AlMnYbZr CR70 jsou v rámci chyby minimální po celou dobu žíhání. U výchozích hodnot mikrotvrdomosti je patrný vytvrzující efekt válcování na materiály AlMnYbZr CR40 a AlMnYbZr CR70 oproti materiálu AlMnYbZr AC o ~ 30 %. Materiál AlMnYbZr AC má oproti materiálu AlYb AC o ~ 25 % vyšší výchozí hodnotu mikrotvrdomosti.



Obrázek 4.2: Graf mikrotvrdomosti podle Vickerse materiálu AlMnYbZr ve stavu po odlití a ve dvou různých stupních deformace válcování za studena v průběhu izochronního žíhání

Tabulka 4.3: Hodnoty mikrotvrdomosti materiálů AlMnYbZr ve výchozím a koncovém stavu

	Výchozí stav HV 0,1	Koncový stav HV 0,1
AlMnYbZr AC	33 ± 1	28 ± 1
AlMnYbZr CR40	42 ± 1	28 ± 1
AlMnYbZr CR70	43 ± 1	27 ± 1

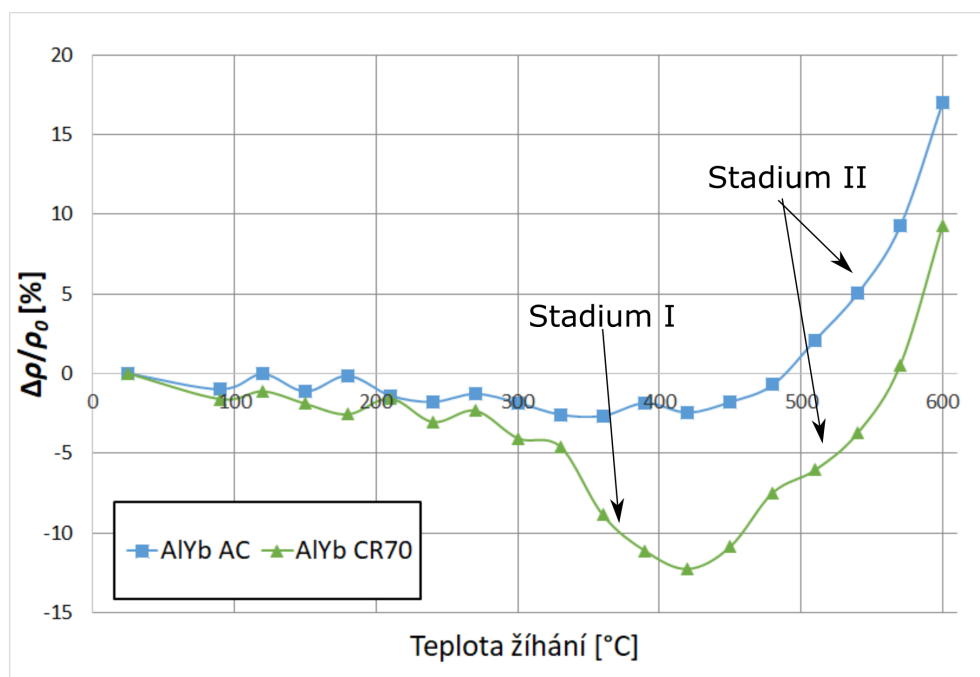
Všechny tři materiálové úpravy slitiny AlMnYbZr nevykazují žádné výrazné výchylky hodnot mikrotvrdomosti až do teploty 390 °C. Při teplotách žíhání vyšších než 390 °C dochází u válcovaných materiálů AlMnYbZr CR40 a CR70, obdobně

jako u slitiny AlYb, k poklesu mikrotvrlosti až na hodnoty mikrotvrlosti materiálu AlMnYbZr AC. Hodnoty mikrotvrlosti v koncovém stavu všech materiálů slitiny AlMnYbZr jsou v rámci chyby shodné.

### Elektrická rezistometrie

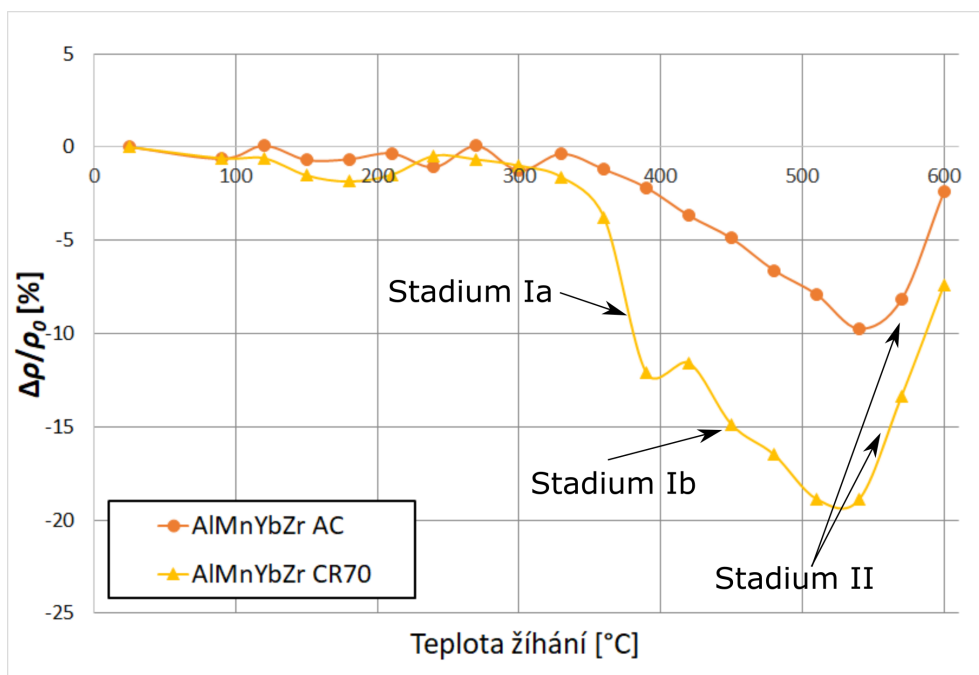
Bylo provedeno měření rezistivity u obou slitin AlYb a AlMnYbZr ve dvou různých stavech AC a CR70 v průběhu izochronního žíhání. Měření bylo prováděno v izochronním žihacím režimu 30 °C/30 min do teploty žíhání 600 °C.

Křivka relativních změn rezistivity materiálů AlYb AC a CR70 je zobrazena na obrázku 4.3. U válcovaného materiálu AlYb CR70 jsou patrné výraznější změny rezistivity, než u materiálu AlYb AC. Do teploty 330 °C nedochází u obou materiálů AlYb AC a AlYb CR70 k žádným výrazným změnám rezistivity (větším než 3 %). V teplotním intervalu od 330 °C do 410 °C dochází k poklesu relativních změn rezistivity obou materiálů (stadium I). Od teploty žíhání 410 °C do koncového stavu dochází naopak k růstu rezistivity (stadium II), a to až nad výchozí hodnoty, taktéž v obou materiálech.



Obrázek 4.3: Izochronní křivka relativních změn rezistivity materiálu AlYb ve stavu po odlití a po válcování za studena

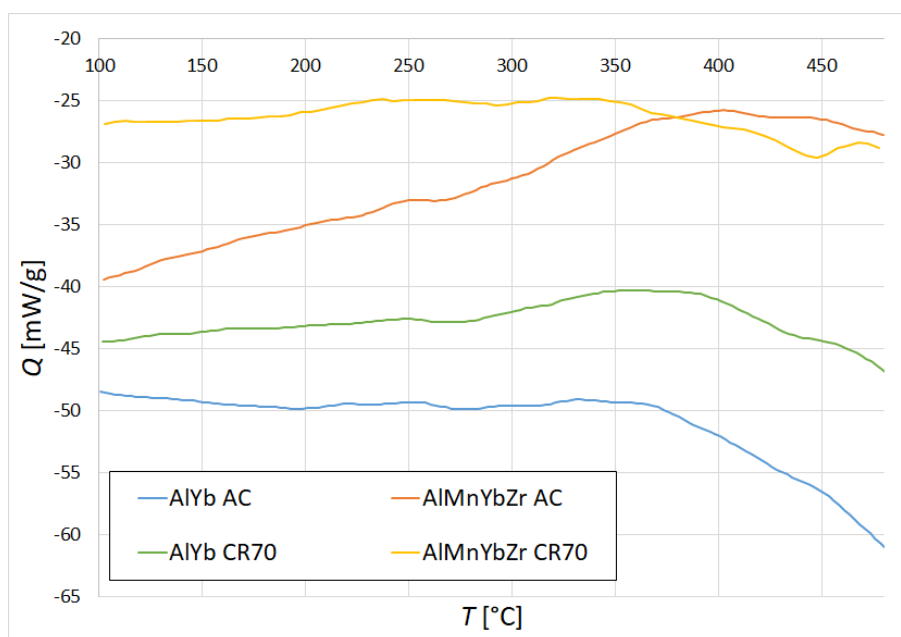
Křivka relativních změn rezistivity materiálů AlMnYbZr AC a CR70 v průběhu izochronního žíhání je zobrazena na obrázku 4.4. U obou materiálů nenastávají k žádné výrazné změny rezistivity (větší než 3 %) až do teploty žíhání 330 °C. V teplotním intervalu od 330 °C do 510 °C dochází u materiálu AlMnYbZr AC k výraznému poklesu rezistivity. Rezistivita materiálu AlMnYbZr CR70 klesá ve dvou stadiích, a to od 330 °C do 390 °C (stadium Ia) a následně v intervalu od 420 °C do 540 °C (stadium Ib). U obou materiálů AlMnYbZr AC i AlMnYbZr CR70 dochází při teplotách žíhání vyšší než 540 °C k růstu relativní rezistivity (stadium II). Obdobně jako u slitiny AlYb jsou změny rezistivity v materiálu AlMnYbZr CR70 výraznější, než u materiálu AlMnYbZr AC.



Obrázek 4.4: Křivka relativních změn rezistivity materiálu AlMnYbZr ve stavu po odlití a po válcování za studena

### Diferenční skenovací kalorimetrie

Obě slitiny AlYb a AlMnYbZr byly ve stavu po odlití a po válcování za studena CR40 a CR70 měřeny pomocí diferenční skenovací kalorimetrie v pěti různých rychlostech ohřevu od 1 až 20 K/min až do teploty 480 °C. Na obrázku 4.5 jsou zobrazeny křivky diferenční skenovací kalorimetrie obou materiálů ve stavu po odlití při rychlosti ohřevu 1 K/min.



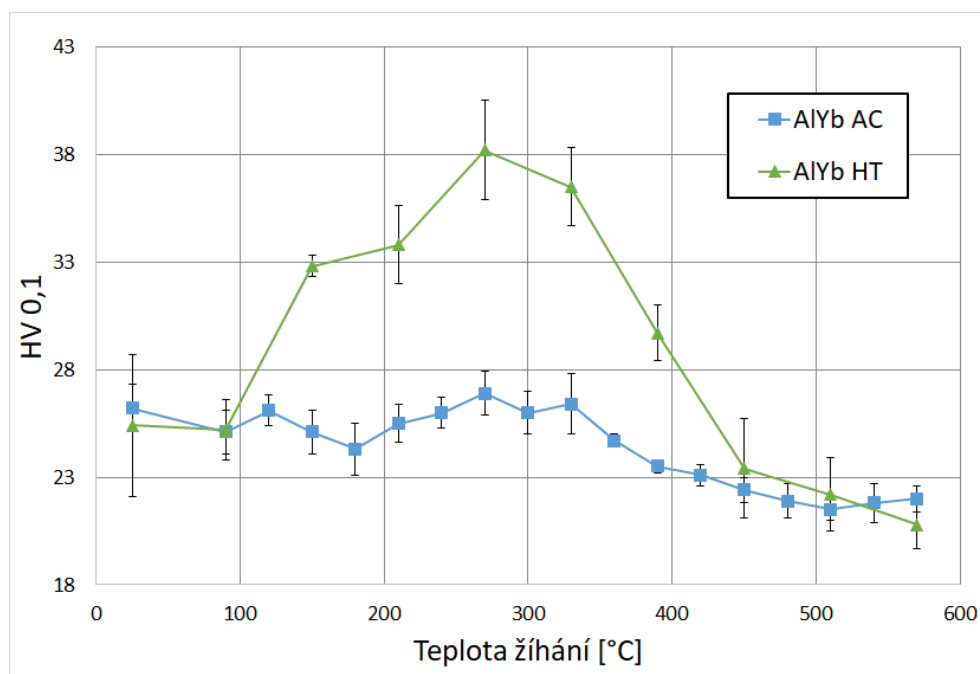
Obrázek 4.5: Křivky diferenční skenovací kalorimetrie slitin AlYb a AlMnYbZr při rychlosti ohřevu 1 K/min

U obou slitin AlYb i AlMnYbZr nebyly ani v jednom ze tří zkoumaných stavů prokazatelně detekovány žádné výrazné tepelné procesy ve všech měřených rychlostech ohřevu.

### 4.3 Vysokoteplotně žíhané materiály

Součástí této práce bylo i nalezení vhodných homogenizačních podmínek (teplota a čas) slitin AlYb a AlMnYbZr. Nejprve byla provedena různá homogenizační (izotermická) žíhání materiálů režimy: 625 °C/2h, 625 °C/24h, 640 °C/2h a 640 °C/4h. Tyto teplotní režimy byly zvoleny na základě literatury [15] a předchozích výzkumů hliníkových slitin s přidavkem vzácných zemin [33]. Pomocí diferenční skenovací kalorimetrie byly určeny tepelné křivky všech žíhaných materiálů v různých rychlostech ohřevu a následně byla provedeno měření mikrotvrdomosti. Pro další výzkum slitin byl na základě těchto měření vybrán režim 625 °C/24h. Takto žíhané materiály jsou v rámci této práce označovány AlYb HT a AlMnYbZr HT.

Hodnoty mikrotvrdomosti vybraných žíhaných materiálů byly měřeny v izochronním žíhacím režimu 60 °C/120 min (tedy rychlostí 0,5 °C/min) do teploty 570 °C. Rychlost ohřevu byla zvolena nižší, než v předchozích měření, jelikož dle literatury [15] je pro tvorbu částic s přidavkem Yb třeba delší doba žíhání při dané teplotě. Hodnoty mikrotvrdomosti slitiny AlYb ve stavu po odlití (AC) a po homogenizačním žíhání (HT) jsou graficky znázorněny na obrázku 4.6. Výchozí a koncové hodnoty mikrotvrdomosti jsou uvedeny v tabulce 4.4.



Obrázek 4.6: Graf mikrotvrdomosti podle Vickerse materiálu AlYb ve stavu po odlití a po vysokoteplotním žíhání

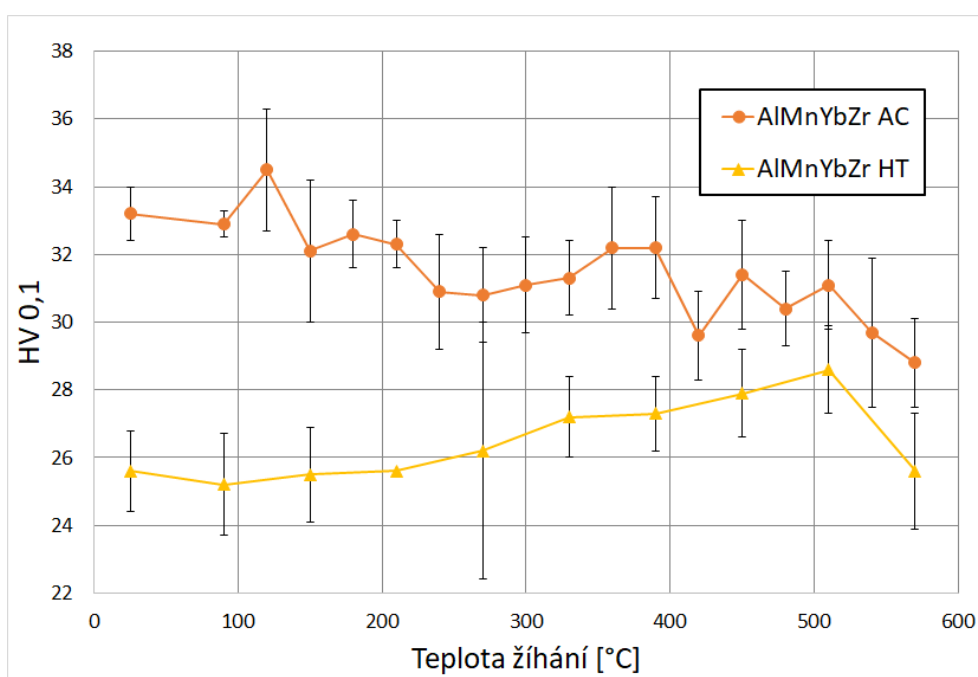
Výchozí i koncová hodnota mikrotvrdomosti materiálů AlYb AC a AlYb HT je v rámci chyby měření shodná. V teplotním intervalu žíhání od 150 °C do 450 °C

má homogenizační žíhání pozitivní vliv na mikrotvrdost materiálů s maximem okolo teploty žíhání 270 °C, kde dochází k maximálnímu vytvrzení až o ~ 40 %.

Tabulka 4.4: Hodnoty mikrotvrdosti materiálu AlYb AC a HT ve výchozím a koncovém stavu

	Výchozí stav HV 0,1	Koncový stav HV 0,1
AlYb AC	26 ± 1	22 ± 1
AlYb HT	25 ± 1	21 ± 1

Hodnoty mikrotvrdosti slitiny AlMnYbZr ve stavu AC a HT jsou graficky znázorněny na obrázku 4.7. Výchozí a koncové hodnoty mikrotvrdosti materiálů AlMnYbZr AC a AlMnYbZr HT jsou uvedeny v tabulce 4.5.



Obrázek 4.7: Graf mikrotvrdosti podle Vickerse materiálu AlMnYbZr ve stavu po odlití a po vysokoteplotním žíhání

Tabulka 4.5: Hodnoty mikrotvrdosti materiálu AlMnYbZr AC a HT ve výchozím a koncovém stavu

	Výchozí stav HV 0,1	Koncový stav HV 0,1
AlMnYbZr AC	33 ± 1	29 ± 1
AlMnYbZr HT	26 ± 1	26 ± 1

Výchozí hodnota mikrotvrdosti materiálu AlMnYbZr HT je výrazně nižší (o ~ 25 %), než hodnota mikrotvrdosti materiálu AlMnYbZr AC. U materiálu po homogenizačním žíhání nedochází v rámci chyby měření k výrazným změnám mikrotvrdosti oproti výchozímu stavu až do teploty žíhání 270 °C. V teplotním intervalu od 330 °C do 510 °C dochází u vysokoteplotně žíhaného materiálu k mírnému nárůstu mikrotvrdosti až o ~ 10 % při teplotě žíhání 510 °C.



# 5. Diskuze výsledků

## 5.1 AlYb

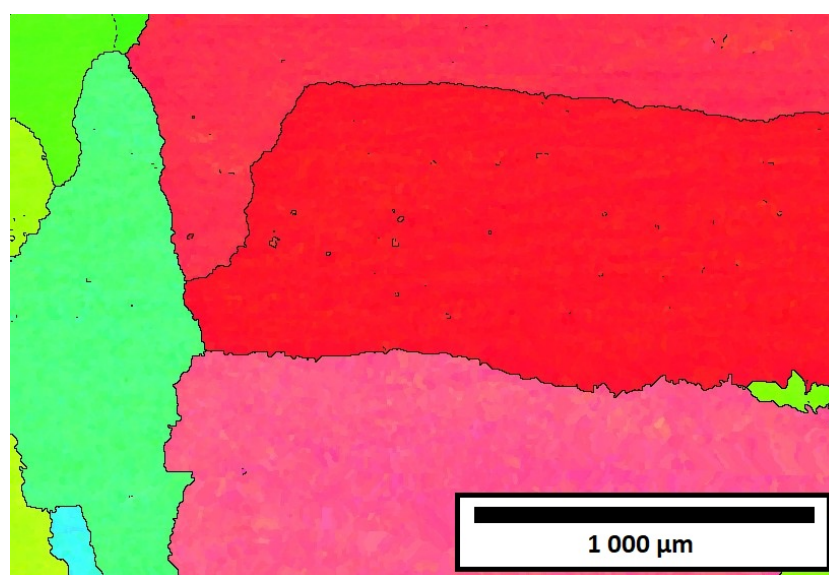
### Výchozí stav

V tabulce 5.1 jsou uvedeny výchozí hodnoty mikrotvrdoosti studovaných materiálů slitiny AlYb ve stavu po odlití (AC) a po válcování za studena se stupněm deformace 40 % (CR40) a 70 % (CR70). Hodnoty po válcování jsou prokazatelně vyšší než ve stavu po odlití. Ve stavu po válcování jsou hodnoty srovnatelné a v rámci chyby měření není rozdíl mezi válcováním CR40 a CR70. Vyšší tvrdost ve stavu po válcování pravděpodobně souvisí s vytvořením deformační struktury vnesené válcováním.

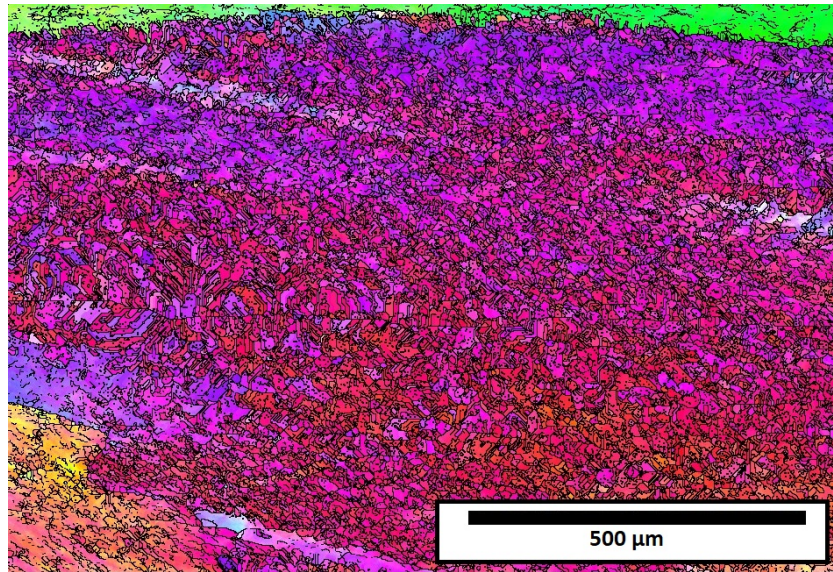
Tabulka 5.1: Hodnoty mikrotvrdoosti materiálů AlYb ve výchozím stavu

	Výchozí stav HV 0,1
AlYb AC	$26 \pm 1$
AlYb CR40	$40 \pm 3$
AlYb CR70	$37 \pm 2$

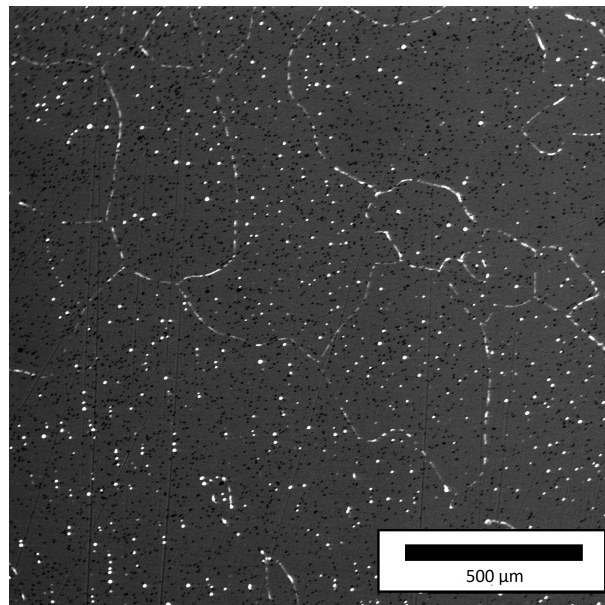
Zkoumání mikrostruktury pomocí EBSD [34] prokázalo přítomnost velkých zrn po odlití, viz obrázek 5.1, o velikosti řádu milimetrů. Snímek výchozího stavu materiálu AlYb CR40 ukázal přítomnost deformační struktury, viz obrázek 5.2. Ačkoli snímek EBSD nebyl proveden z velké oblasti, dá se usuzovat, že velikost zrna se při deformaci za studena výrazněji nezměnila. Zkoumání mikrostruktury pomocí EBSD deformovaného materiálu CR70 nebylo provedeno. Nicméně z malého rozdílu v mikrotvrdoostech deformovaných materiálů lze usuzovat, že není podstatný rozdíl mezi deformacemi materiálů.



Obrázek 5.1: Snímek EBSD materiálu AlYb AC ve výchozím stavu [34]



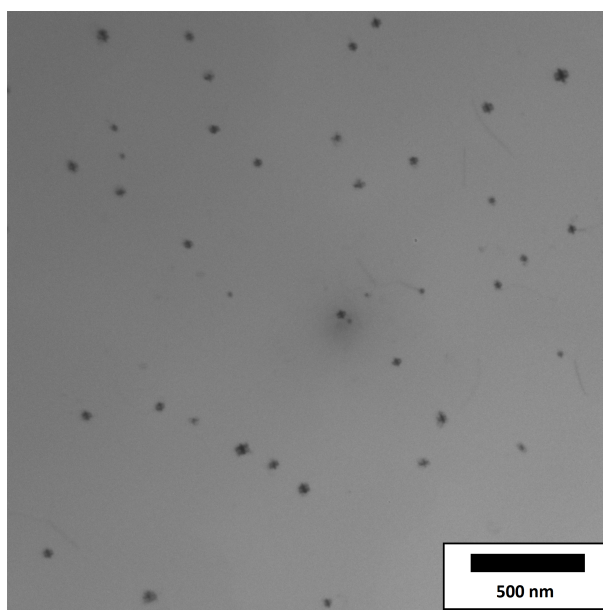
Obrázek 5.2: Snímek EBSD materiálu AlYb CR40 ve výchozím stavu [34]



Obrázek 5.3: Snímek SEM materiálu AlYb AC [35]

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) prokázala na hranicích (sub)zrn eutektickou fází (viz obrázek 5.3) bohatou na příměsi Yb a Fe .

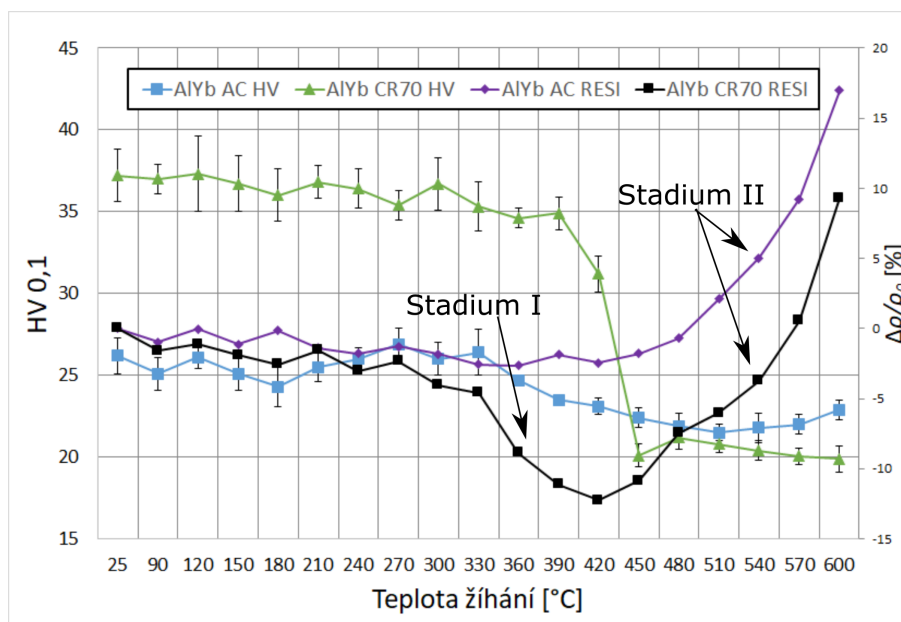
Paralelní výzkum mikrostruktury pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) prokázal ve stavu po odlití částice sekundární fáze velikosti zhruba 20 nm. Tyto částice vykazují tzv. slabý coffee bean kontrast, což ukazuje na částice koherentní s maticí, viz obrázek 5.4. S ohledem na složení materiálu se velmi pravděpodobně jedná o částice strukturního typu  $L_{12}$  fáze  $Al_3Yb$ . Podobné částice podobného typu byly pozorovány v materiálu Al-6,5Si-0,3Yb-1,0Zr (hm. %) v [16]. I přesto, že byl výzkum mikrostruktury pomocí TEM proveden pouze v litém stavu, dá se předpokládat, že v souladu s výzkumem systému Al-Sc(-Zr) [37], nemá válcování za studena vliv na objemový podíl částic  $Al_3Yb$  ve výchozím stavu.



Obrázek 5.4: Snímek TEM slitiny AlYb ve výchozím stavu [36]

### Studium pomocí izochronního žíhacího režimu

Na izochronních křivkách mikrotvrlosti a rezistometrie lze u materiálu AlYb CR70 pozorovat výrazný pokles mikrotvrlosti, který odpovídá pozorovaným změnám hodnot elektrické rezistivity ve stadiu I (330 °C - 420 °C) pozorovaným měřením elektrické rezistivity, viz obrázek 5.5.

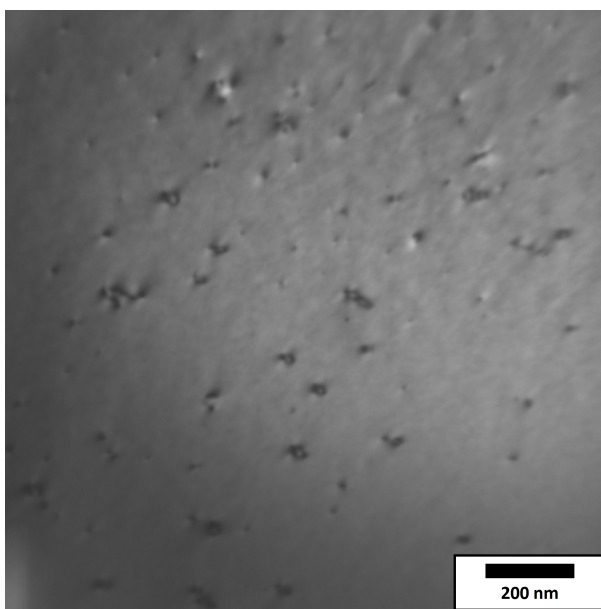


Obrázek 5.5: Graf hodnot mikrotvrlosti a rezistivity slitiny AlYb

Paralelní výzkum mikrostruktury pomocí TEM v litém stavu naznačuje další možnou precipitaci částic  $\text{Al}_3\text{Yb}$  při teplotě 540 °C nicméně tyto změny nejsou s ohledem na lokální charakter průkazné. Ačkoli byl paralelní výzkum studia mikrostruktury slitiny AlYb pomocí TEM proveden pouze pro litý stav a stav

po izochronním žíhání do teploty 540 °C, tedy nebyl proveden v průběhu izochronního žíhání, usuzujeme, že pokles rezistivity ve stadiu I bude ve válcovaném stavu s velkou pravděpodobností způsoben kombinací několika procesů, a to: nevýraznou další precipitací částic  $\text{Al}_3\text{Yb}$ , odžíháním dislokací a/nebo možnou rekrytalizací struktury zrn. To indikuje pozitivní vliv válcování na precipitaci  $\text{Al}_3\text{Yb}$ . Tyto závěry bude třeba potvrdit dalším podrobným výzkumem mikrostruktury.

Zkoumání mikrostruktury pomocí TEM po žíhání na teplotě 540 °C ukázalo přítomnost částic  $\text{Al}_3\text{Yb}$ , které jsou ve srovnání s výchozím stavem podobně velké (mírně hrubší), ovšem je jich více. To pravděpodobně souvisí s možnou další precipitací těchto částic v průběhu izochronního žíhání. Dá se také předpokládat, že některé částice se při vyšších teplotách rozpouštějí, viz obrázek 5.6. Tento proces souvisí s růstem rezistivity nad teplotou 420 °C (stadium II). Tyto změny v mikrostruktuře nemají zásadní vliv na hodnoty mikrotvrdosti. Při teplotách nad 450 °C není žádný rozdíl v hodnotách mikrotvrdosti mezi materiály  $\text{AlYb}$  ve stavech AC, CR40 i CR70. Pomocí DSC nebyly pozorované žádné výrazné tepelné odezvy, které by odpovídaly pozorovaným procesům.



Obrázek 5.6: Snímek TEM slitiny  $\text{AlYb}$  při teplotě žíhání 540 °C [36]

## 5.2 $\text{AlMnYbZr}$

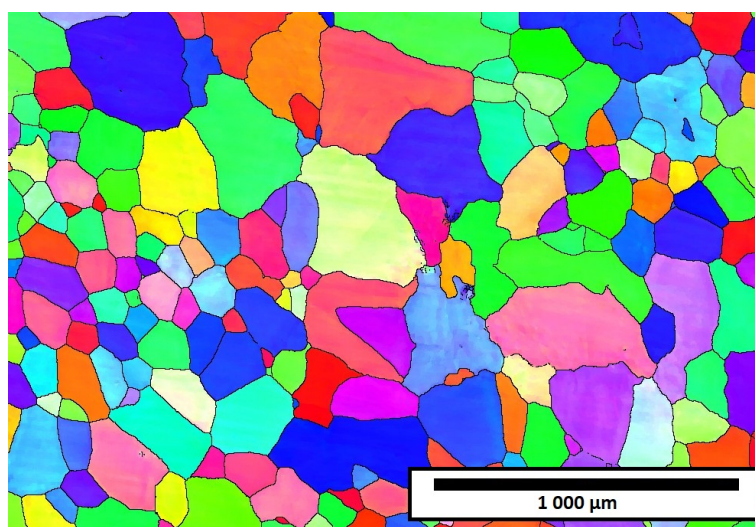
### Výchozí stav

Výchozí hodnoty mikrotvrdosti materiálů  $\text{AlMnYbZr}$  AC, CR40 a CR70 jsou uvedeny v tabulce 5.2. Obdobně jako u slitiny  $\text{AlYb}$  má válcování pozitivní vliv na mikrotvrdost materiálu. Rozdíl ve výchozích hodnotách mikrotvrdosti jednotlivých válcovaných materiálů CR40 a CR70 je v rámci chyby měření zanedbatelný. Stejně jako u slitiny  $\text{AlYb}$  lze předpokládat, že vytvrzující efekt je způsoben vnesením deformační struktury válcováním. Z porovnání výchozích hodnot mikrotvrdosti materiálu  $\text{AlMnYbZr}$  AC oproti materiálu  $\text{AlYb}$  AC je patrný pozitivní efekt příměsí Mn a Zr.

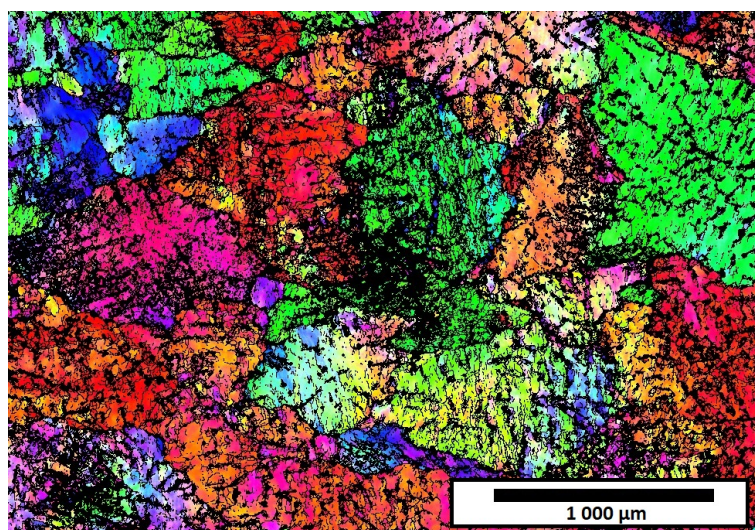
Tabulka 5.2: Hodnoty mikrotvrdości materiálů AlMnYbZr ve výchozím stavu

	Výchozí stav HV 0,1
AlMnYbZr AC	$33 \pm 1$
AlMnYbZr CR40	$42 \pm 1$
AlMnYbZr CR70	$43 \pm 1$

Paralelní výzkum mikrostruktury pomocí EBSD prokázal u litého materiálu AlMnYbZr AC velikost zrna řádově 100  $\mu\text{m}$ , příměsi Mn a Zr tedy oproti slitině AlYb zjemňují zrna, viz obrázek 5.7. Obdobně jako u slitiny AlYb vykazuje materiál AlMnYbZr CR40 dle EBSD deformační strukturu, přičemž nedochází ke změně velikosti zrna, viz obrázek 5.8.

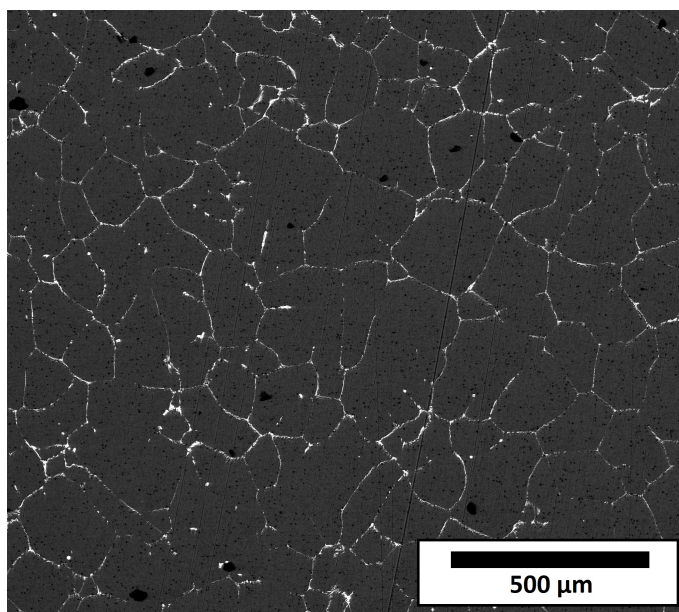


Obrázek 5.7: Snímek EBSD materiálu AlMnYbZr AC [34]

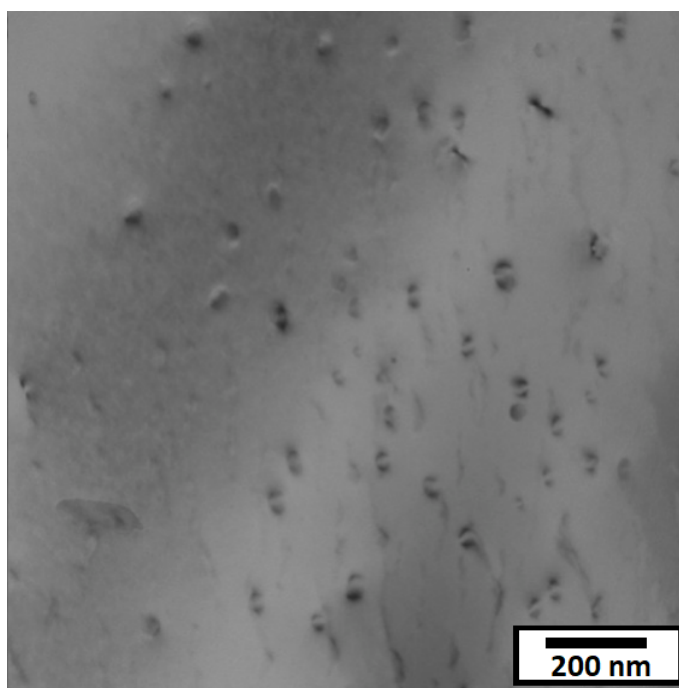


Obrázek 5.8: Snímek EBSD materiálu AlMnYbZr CR40 [34]

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byla na hranicích (sub)zrn prokázána eutektická fáze (viz obrázek 5.9), jejíž složení ukazuje na přítomnost Yb, Mn, Cu a Fe (přičemž poslední dvě zmíněné byly přítomny spíše doplňkově).



Obrázek 5.9: Snímek SEM materiálu AlMnYbZr AC [35]



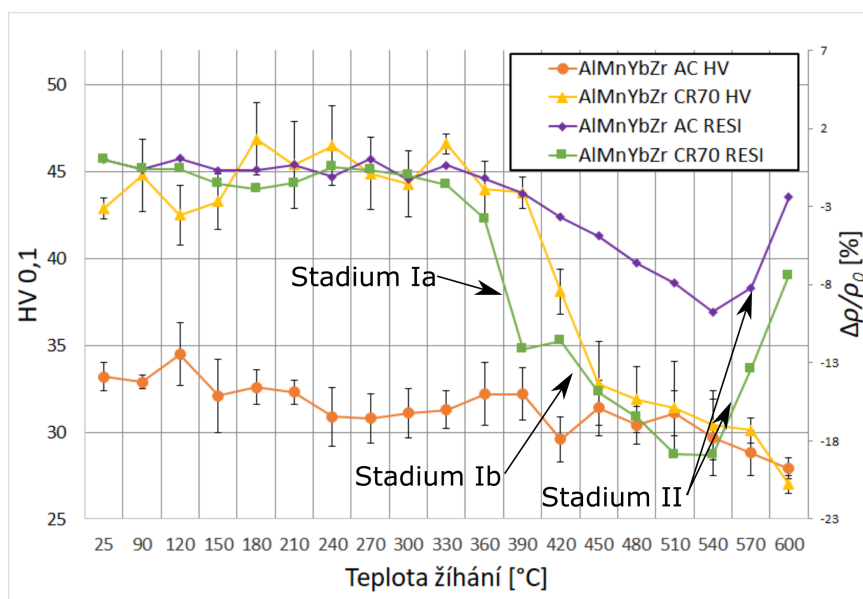
Obrázek 5.10: Snímek TEM slitiny AlMnYbZr ve výchozím stavu [36]

Transmisní elektronová mikroskopie prokázala ve výchozím stavu existenci nevýrazných částic  $\text{Al}_3(\text{Yb},\text{Zr})$  struktury  $\text{L}_{12}$  v tzv. coffee bean kontrastu, viz obrázek 5.10. Částice stejného strukturního typu byly pozorovány i ve slitinách Al-0,3Er-0,3Yb-0,05Sc (hm. %) a Al-0,3Er-0,3Yb-0,2Sc (hm. %) v [17]. Oproti

výchozímu materiálu AlYb je částic více, což souvisí pravděpodobně s vyšší výchozí hodnotou mikrotvrlosti. Rozdíl výchozích hodnot mikrotvrlosti materiálu AlYb a AlMnYbZr může být dán také kombinací příměsového zpevnění zejména Mn, přítomností (počtu) částic  $\text{Al}_3(\text{Yb,Zr})$  a velikostí zrna, viz obrázky 5.1 a 5.7.

### Studium pomocí izochronního žhacího režimu

Ze srovnání izochronních křivek tvrdosti a rezistivity na obrázku 5.11 je patrný pokles hodnot mikrotvrlosti ke konci stadia rezistivity Ia. V literatuře [21] byla pozorována dvofázová precipitace částic  $\text{Al}_3\text{Yb}$ , a to vznik jádra bohatého na Yb s následným vytvořením obálky Zr. Vrstevnatý tvar částic by mohl být důvodem, proč dochází k poklesu rezistivity ve dvou stadiích (Ia a Ib), kde první stadium je pravděpodobně dáno precipitací částic  $\text{Al}_3\text{Yb}$  a stadium Ib pak tvorbou Zr obálky, to by však bylo třeba prokázat pomocí TEM o vysokém rozlišení, případně mikroskopií v kombinaci s jinými metodami. V intervalu 450 - 600 °C už nejsou prakticky žádné rozdíly v hodnotách mikrotvrlosti. V koncovém stavu je tvrdost materiálu AlMnYbZr stále vyšší, než AlYb, což je dáno velikostí zrna a příměsovým zpevněním, zejména Mn. Při teplotách žhání nad 540 °C dochází k růstu rezistivity, tj. pravděpodobně, jako u slitiny AlYb, dáno rozpouštěním částic.

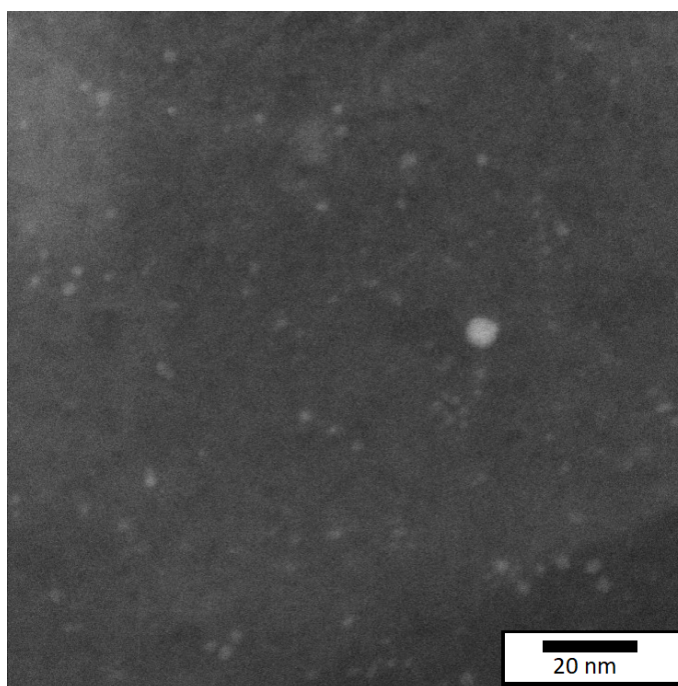


Obrázek 5.11: Graf hodnot mikrotvrlosti a rezistivity slitiny AlMnYbZr

Paralelní výzkum pomocí TEM při teplotě žhání 540 °C ukázal ve slitině AlMnYbZr přítomnost výrazně menších částic  $\text{Al}_3(\text{Yb,Zr})$ , viz obrázek 5.12. Tento závěr je v souladu s [20], kde byly na slitinách Al-0,03Yb at. % a Al-0,03Yb-0,06Zr at. % pozorovány výrazně menší částice  $\text{Al}_3(\text{Yb,Zr})$  než částice  $\text{Al}_3\text{Yb}$ . Stadia Ia a Ib jsou tedy pravděpodobně způsobeny dodatečnou precipitací těchto částic. Zdá se, že precipitace těchto částic je masivnější ve válcovaném stavu, proto je pokles rezistivity u válcovaného materiálu AlMnYbZr CR70 výraznější.

Výzkum EBSD neprokázal žádnou rekrystalizaci v průběhu izochronního žhání a s ohledem na hodnoty rezistivity se dá usuzovat, že primárním efektem

stadia Ia a Ib je precipitace. Pokles hodnot mikrotvrlosti je způsoben zotavením dislokační struktury. Pomocí DSC nebyly pozorované žádné výrazné tepelné odezvy, které by odpovídaly pozorovaným procesům.



Obrázek 5.12: Snímek TEM slitiny AlMnYbZr při teplotě žíhání 540 °C [36]

### 5.3 Vysokoteplotně žíhané materiály

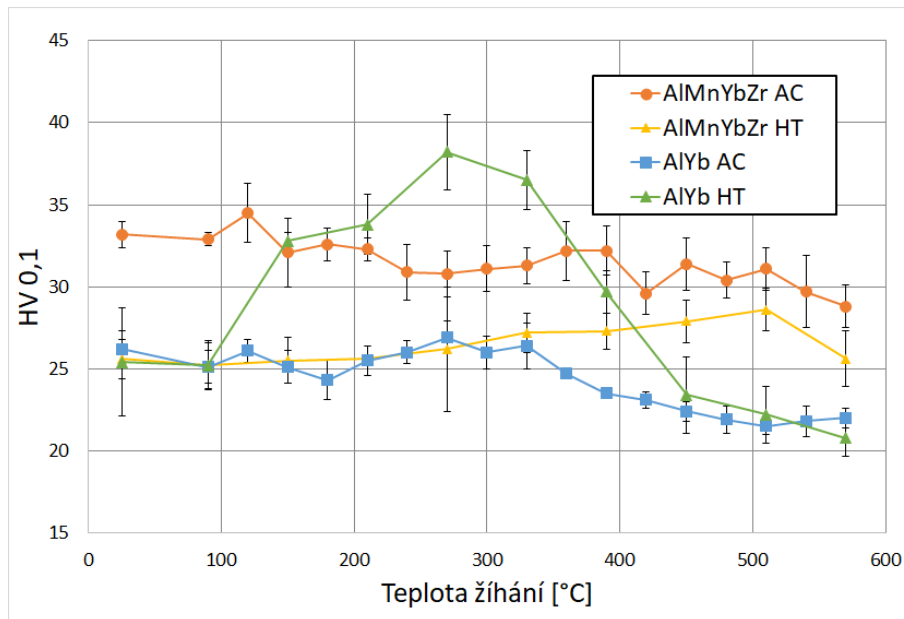
Na obrázku 5.13 je graficky znázorněn průběh hodnot mikrotvrlosti při izochronním žíhání 60 °C/120 min slitin AlYb a AlMnYbZr ve stavu po odlití (AC) a po homogenizačním (izotermickém) žíhání 625 °C/24h (HT).

Ze srovnání homogenizovaného a litého materiálu AlYb usuzujeme, že k vytvrzení materiálu AlYb HT v intervalu 90 °C - 450 °C dochází v důsledku precipitace částic  $\text{Al}_3\text{Yb}$ . Podobného vytvrzení bylo dle [15] dosaženo u slitiny Al-0,06Yb at. % při izotermickém žíhání 625 °C/72h. Při teplotách žíhání nad 450 °C se vytvrzení u materiálu AlYb HT vytrácí a hodnoty mikrotvrlosti litého i vysokoteplotně žíhaného materiálu slitiny AlYb jsou v rámci chyby měření stejné.

U slitiny AlMnYbZr dochází vlivem homogenizačního žíhání k poklesu výchozí hodnoty mikrotvrlosti, což je pravděpodobně způsobeno částečným rozpouštěním, případně hrubnutím částic  $\text{Al}_3(\text{Yb},\text{Zr})$ , které byly ve výchozím stavu litého materiálu pozorovány pomocí transmisní elektronové mikroskopie. K růstu hodnot mikrotvrlosti materiálu AlMnYbZr HT při hodnotách nad 300 °C dochází pravděpodobně v důsledku precipitace částic  $\text{Al}_3(\text{Yb},\text{Zr})$ . Tyto částice mají sice malý vliv na tvrdost materiálu, ale pravděpodobně díky relativně velkému množství precipitovaných částic dochází k pozorovatelné změně hodnoty mikrotvrlosti.

Z hodnot výsledků mikrotvrlosti usuzujeme, že teplota 625 °C po dobu 24 h se jeví jako vhodná homogenizační hodnota pouze u slitiny AlYb. Další výzkum





Obrázek 5.13: Graf hodnot mikrotvrlosti slitin AlYb a AlMnYbZr ve stavu po odlití a po homogenizačním žíhání

(zejména mikrostruktury) homogenizovaných materiálů probíhá a bude předmětem dalšího zkoumání.

## 6. Závěr

Byly zkoumány slitiny AlYb a AlMnYbZr ve stavech po odlití (AC), po válcování za studena se stupněm deformace 40 % (CR40) a 70 % (CR70), pomocí metod měření mikrotvrlosti pomocí Vickerse, elektrické rezistometrie a diferenční skenovací kalorimetrie. Výsledky byly doplněny paralelním výzkumem mikrostruktury pomocí transmisní a skenovací elektronové mikroskopie, elektronové difrakce a metody zpětně odražených elektronů. V rámci práce byla také hledána vhodná homogenizační teplota obou slitin.

Závěry práce lze shrnout do následujících bodů:

- Příměsi Mn a Zr ve slitině AlMnYbZr měly zásadní vliv na velikost zrna. V materiálu AlYb AC byla určena velikost zrna řádově milimetrů, zatímco v materiálu AlMnYbZr AC byla pozorována velikost zrna řádově 100  $\mu\text{m}$ .
- U materiálu AlMnYbZr AC byla určena vyšší hodnota výchozí mikrotvrlosti, než u AlYb AC o  $\sim 25$  %.
- U obou slitin AlYb i AlMnYbZr byl potvrzen pozitivní vliv válcování za studena na výchozí hodnoty mikrotvrlosti o  $\sim 50$  % u slitiny AlYb, resp. o  $\sim 30$  % u slitiny AlMnYbZr. Ve stavu po válcování jsou hodnoty srovnatelné a v rámci chyby není rozdíl mezi válcováním CR40 a CR70.
- Vytvrzující vliv válcování oproti litému stavu se u obou materiálů vytrácí při teplotě  $\sim 400$  °C, což je pravděpodobně způsobeno odžiháním dislokací.
- Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byla na hranicích (sub)zrn prokázána eutektická fáze, bohatá na Yb a Fe u slitiny AlYb a na Yb, Zr, Cu a Fe u AlMnYbZr.
- U slitiny AlMnYbZr byla na základě měření elektrické rezistivity pozorována precipitace ve dvou stádiích. V prvním stádiu od 330 °C do 390 °C dochází pravděpodobně k precipitaci jádra  $\text{Al}_3\text{Yb}$  a druhé stadium od 420 °C do 540 °C by mohlo odpovídat precipitaci obálky Zr.
- Pomocí transmisní elektronové mikroskopie byly ve výchozím stavu prokázány v materiálu AlYb AC částice sekundární fáze o velikosti zhruba 20 nm. S ohledem na složení materiálu se velmi pravděpodobně jedná o částice strukturního typu  $\text{L}_{12}$  fáze  $\text{Al}_3\text{Yb}$ . V materiálu AlMnYbZr AC byly ve výchozím stavu prokázány částice  $\text{Al}_3(\text{Yb,Zr})$  s typem struktury  $\text{L}_{12}$ . Ve slitině AlMnYbZr bylo prokázán vyšší objemový podíl částic, než v materiálu AlYb, což pravděpodobně souvisí s vyšší hodnotou mikrotvrlosti materiálu AlMnYbZr. Snímky TEM při teplotě žíhání 540 °C naznačují u slitiny AlYb další možnou precipitaci částic  $\text{Al}_3\text{Yb}$ . U slitiny AlMnYbZr prokazuje přítomnost výrazně menších částic  $\text{Al}_3(\text{Yb,Zr})$ , resp.  $\text{Al}_3\text{Yb}$  než ve slitině AlYb.

- Pro účely homogenizace byly materiály izotermicky žhánány na teplotě 625 °C po dobu 24 h. Hodnota mikrotvrlosti materiál AlYb po homogenizačním žhánání byla v rámci chyby shodná s materiálem AlYb AC, zatímco u žhánaného materiálu AlMnYbZr došlo oproti litému materiálu k mírnému poklesu mikrotvrlosti o ~ 10 %, což je pravděpodobně způsobeno částečným rozpuštěním, případně hrubnutím částic  $\text{Al}_3(\text{Yb,Zr})$ .
- U vysokoteplotně žhánaného materiálu AlYb dochází při teplotách 90 °C - 450 °C k výraznému vytvrzení, při teplotě žhánání 270 °C až o ~ 50 % oproti výchozí hodnotě a o ~ 40 % oproti materiálu AlYb AC při stejné teplotě. Toto vytvrzení je pravděpodobně způsobeno dodatečnou precipitací částic  $\text{Al}_3\text{Yb}$ . U materiálu AlMnYbZr dochází k mírnému zvýšení (~ 10 %) hodnot mikrotvrlosti při teplotách nad 300 °C. To může být způsobeno precipitací částic  $\text{Al}_3(\text{Yb,Zr})$ .
- Usuzujeme, že teplota 625 °C je vhodnou homogenizační teplotou pouze pro slitinu AlYb. Další výzkum homogenizovaných materiálů probíhá a bude předmětem dalšího zkoumání.
- Ve všech měřeních diferenční skenovací kalorimetrie nebyly nalezeny žádné prokazatelné tepelné odezvy, které by odpovídaly pozorovaným procesům.

# Literatura

- [1] Mechlová E., Košťál K., za kol.: Výkladový slovník fyziky pro základní vysokoškolský kurz, Prometheus, 1999.
- [2] Obdržálek J.: Úvod do termodynamiky, molekulové a statistické fyziky, MAT-FYZPRESS, 2015.
- [3] Sprušil B.: Termodynamika pevných látek, Státní pedagogické nakladatelství, 1982.
- [4] Christian J. W.: The theory of transformations in metals and alloys Part I, Pergamon, 2002.
- [5] Christian J. W.: The theory of transformations in metals and alloys Part II, Pergamon, 2002.
- [6] Kratochvíl P., Lukáč P., Sprušil B.: Úvod do fyziky kovů I, SNTL/Alfa, 1984.
- [7] Starink M.J.: The determination of activation energy from linear rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochimica Acta*, 404 (2003), s. 163-176 DOI:10.1016/S0040-6031(03)00144-8
- [8] Prvky, dostupné z: <http://www.prvky.com/13.html> (stav ke dni 18.5.2021).
- [9] [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org) (stav ke dni 18.5.2021).
- [10] <https://prumysl.inform.cz/vyroba/mnoho-vyuziti-hliniku/> (stav ke dni 27.5.2021).
- [11] <https://www.batima.cz/produkty/stineni-a-pristresky/hlinikove-slunolamy> (stav ke dni 20.6.2021).
- [12] Xiong J., Yan H., Zhong S., Bi M.: Effects of Yb Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of As-Cast ADC12 Alloy, *Metals* 9 (2019) 108, s. 1-12, DOI:10.3390/met9010108.
- [13] Hua-chan F., Kang-hua Ch., Zhuo Z., Chang-jun Z.: Effect of Yb additions on microstructures and properties of 7A60 aluminum alloy, *Science Press*, 18 (2007) s. 28-32 DOI:10.1016/S1003-6326(08)60006-0
- [14] Palenzona A.: The ytterbium-aluminum system, *Journal of the Less Common Metals*, 29 (1972) 3, s. 289-292 DOI:10.1016/0022-5088(72)90116-6
- [15] van Dalen M. E., Karnesky R. A., Cabotaje J. R., Dunand D. C., Seidman D. N.: Erbium and ytterbium solubilities and diffusivities in aluminum as determined by nanoscale characterization of precipitates, *Acta Materialia* 57 (2009) 14, s. 4081-4089, DOI:10.1016/j.actamat.2009.05.007
- [16] Ahmad R., Asmael M. B. A., Amzar M.: Effect of ytterbium addition on microstructure and hardness of Al-6.5Si-1Zn secondary cast alloy, *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences* 11 (2016) 16, ISSN 1819-6608.

- [17] Barkov R. Y., Mikhaylovskaya A. V., Yakovtseva O. A., Loginova I. S., Prosviryakov A. S., Pozdniakov A. V.: Effects of thermomechanical treatment on the microstructure, precipitation strengthening, internal friction, and thermal stability of Al-Er-Yb-Sc alloys with good electrical conductivity, *Journal of Alloys and Compounds* 855 (2021) 157367, DOI:10.1016/j.jallcom.2020.157367
- [18] Peng G., Chen K., Fang H., Chen S.: A study of nanoscale Al<sub>3</sub>(Zr,Yb) dispersoids structure and thermal stability in Al-Zr-Yb alloy, *Materials Science and Engineering A* 353 (2012) s. 311-315 DOI:10.1016/j.msea.2011.12.094
- [19] Zhang Y., Zhou W., Gao H., Han Y., Wang K., Wng J., Sun B., Gu S., You W.: Precipitation evolution of Al-Zr-Yb alloys during isochronal aging, *Scripta Materialia* 69 (2013) s. 477-480 DOI:10.1016/j.scriptamat.2013.06.003
- [20] Gao Z., Li H., Liu J., Lu X., Ou Y.: Effects of Ytterbium and Zirconium on precipitation evolution and coarsening resistance in aluminum during isothermal aging, *Journal of Alloys and Compounds* 592 (2014) s. 100-104 DOI:10.1016/j.jallcom.2014.01.009
- [21] Vo N. Q., Bayansan D., Sanaty-Zadeh A., Ramos E. H., Dunand D. C.: Effect of Yb microadditions on creep resistance of a dilute Al-Er-Sc-Zr alloy, *Materialia* 4 (2018) s. 65-69 DOI:10.1016/j.mtla.2018.08.030
- [22] Nam S. W., Lee H. D.: The Effect of Mn on the Mechanical Behavior of Al Alloys , *METALS AND MATERIALS*, 6 (2000) s. 13-16 DOI:10.1007/BF03026339
- [23] <https://www.hanyko-praha.cz/produkty/tvrdomery/co-je-tvrdest-a-jak-se-meri/zkouska-tvrlosti-podle-vickerse/> (stav ke dni 7.5.2021).
- [24] Doležal P.: Hodnocení mikrotvrlosti struktur materiálů, VUT Brno, 2007.
- [25] Smallman R.E., Ngan A.H.W., in *Modern Physical Metallurgy* (Eighth Edition), 2014.
- [26] Vlach M., Žaludová N.: *Teorie a experimenty pro výuku fázových transformací*, Praha, 2009, součást doktorských a disertačních prací.
- [27] Pelcová J., Hájek M.: Použití elektrické rezistometrie při studiu fázových transformací v lehkých konstrukčních slitinách, *Pokroky matematiky, fyziky, astronomie*, 47 (2002) 2, s. 125-139.
- [28] <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/differential-scanning-calorimetry> (stav ke dni 15.6.2021).
- [29] Tomoda B. T., Yassue-Cordeiro P. H., Ernesto J. V., Lopes P. S., Péres L. O., da Silva C. F., de Moraes M. A.: *Biopolymer Membranes and Films*, Elsevier (2020) s. 67-95 DOI:10.1016/B978-0-12-818134-8.00003-1

- [30] [http://www.w.chemicke-listy.cz/docs/full/2012\\_10\\_890-895.pdf](http://www.w.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_10_890-895.pdf)  
(stav ke dni 15.6.2021).
- [31] Nepublikované výsledky doc. RNDr. Martin Vlach, Ph.D.
- [32] SVÚM a.s. Čelákovice
- [33] Kodetova V., Vlach M., Čížek J., Cieslar M., Bajtošová L., Kudrnová H., Leibner M., Šíma V.: Early Stages of Precipitation in Mould-Cast, Cold-Rolled and Heat-Treated Aluminium Alloy AA7075 with Sc,Zr-Addition, *Acta physica polonica A*, 137 (2020) 2, s. 250-254, DOI:10.12693/APhysPolA.137.250
- [34] Nepublikované výsledky Ing. Jaroslav Málek, Ph.D.
- [35] Nepublikované výsledky Mgr. Hana Kudrnová.
- [36] Nepublikované výsledky Bc. Lucia Bajtošová.
- [37] Vlach M., Stulíková I., Smola B., Žaludová N., Černá J.: Phase transformations in isochronally annealed mould-cast and cold-rolled Al-Sc-Zr-based alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 492 (2010) s. 143-148, DOI:10.1016/j.jallcom.2009.11.126