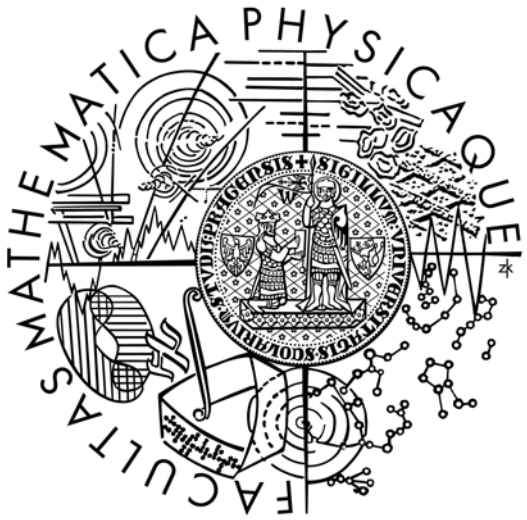
Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DOKTORSKÁ DISERTAČNÍ PRÁCE



RNDr. Martin Vlach

PRECIPITAČNÍ PROCESY V LEHKÝCH KONSTRUKČNÍCH MATERIÁLECH

Praha, 2009

Kabinet výuky obecné fyziky – KVOF

Školitelka doktorského studia: doc. RNDr. Ivana Stulíková, CSc.

Odborní konzultanti: doc. RNDr. Bohumil Smola, CSc.

RNDr. Jitka Puchmajerová, Ph.D.

Studijní program: F12 – Obecné otázky fyziky

Na tomto místě bych velice rád poděkoval školitelce doktorského studia doc. RNDr. I. Stulíkové, Csc. a konzultantovi doc. RNDr. B. Smolovi, Csc. za velmi kvalitní metodické vedení, cenné rady při interpretaci výsledků, podnětné připomínky, péči a ochotu, kterou mi v průběhu celé práce věnovali. Doc. RNDr. B. Smolovi děkuji též za mikroskopické snímky studovaných materiálů, RNDr. J. Černé, Ph.D. za kalorimetrické studium ternární slitiny Al-Sc-Zr a Ing. J. Maclovi za analýzu slitin. Děkuji také RNDr. P. Zinburgovi za podnětné návrhy a pomoc při přípravě vzorků a rezistometrických držáků, doc. RNDr. M. Cieslarovi, CSc., RNDr. P. Zinburgovi a zejména mému otci Ing. J. Vlachovi a J. Havlíčkovi za pomoc při sestavování nové rezistometrické aparatury. RNDr. N. Žaludové patří poděkování za dlouholetou spolupráci, RNDr. J. Černé, Ph.D. za přečtení předkládané práce a též kolektivu z VÚK Panenské Břežany a.s. (Ing. V. Očenášek, CSc.) za poskytnutí výsledků měření mechanických vlastností a metalografických studií u vybraných materiálů.

Velký dík za trpělivost, důvěru a podporu bych chtěl vyjádřit celé rodině, zejména rodičům a také přítelkyni Lucii.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem svou doktorskou disertační práci vypracoval samostatně a s použitím citovaných pramenů. Nemám závažný důvod proti užití tohoto díla ve smyslu §60 zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne 15. června 2009

……

RNDr. Martin Vlach

OBSAH

1 ÚVOD 3
2 TEORETICKÁ ČÁST 4
2.1 Základní pojmy 4
2.2 Gibbsovo pravidlo fází, termodynamické potenciály 5
2.3 Fázové diagramy 7
2.3.1 Jednosložkový systém 7
2.3.2 Vícesložkový systém 7
2.4 Fázové přeměny 10
2.4.1 Ehrenfestova klasifikace 10
2.4.2 Heterogenní a homogenní přeměny 11
2.5 Rozpad přesyceného tuhého roztoku 12
2.6 Kinetika fázových přeměn 16
2.6.1 Izotermický rozpad tuhého roztoku 17
2.6.2 Diferenciální metoda 18
2.6.3 Integrační metoda 19
2.7 Vytvrzovací procesy 20
2.7.1 Příměsové zpevnění 21
2.7.2 Zpevnění částicemi jiné fáze 21
3 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY 23
3.1 Vlastnosti hliníku 23
3.2 Značení hliníkových slitin 23
3.3 Vybrané systémy hliníku 24
3.3.1 Systém Al-Sc 26
3.3.2 Systém Al-Zr 29
3.3.3 Systém Al-Sc-Zr 30
3.3.4 Systém Al-Ti(-Sc-Zr) 34
3.3.5 Systém Al-Mn(-Sc-Zr) 35
3.3.6 Systém Al-Mg-Si(-Sc-Zr) 36
3.4 Vliv vybraných příměsí v tuhém roztoku na rezistivitu Al 39
4 POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY 41
4.1 Elektrická rezistometrie 41
4.1.1 Vliv příměsí na rezistivitu 43
4.1.2 Vliv rozpadu přesyceného tuhého roztoku na rezistivitu 43
4.1.3 Vliv dislokací a hranic zrn na rezistivitu 44
4.2 Měření žíhacích křivek rezistivity 44
4.3 Tepelné zpracování vzorků 48
4.3.1 Izotermický režim žíhání 48
4.3.2 Izochronní režim žíhání 49
4.4 Tvrdost 50
4.5 Metalografie 50
4.6 Transmisní elektronová mikroskopie 51
5 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUSE 52
5.1 Výsledky měření 52
5.1.1 Slitina Al0.2Sc0.1Zr v litém a válcovaném stavu 52
5.1.2 Slitina Al0.3Sc0.2Zr připravená práškovou metalurgií 56
5.1.3 Komerční litá slitina AA6082 bez/s přídavkem Sc a Zr 58

5.2 Diskuze výsledků 61
5.2.1 Slitina Al0.2Sc0.1Zr v litém a válcovaném stavu 61
5.2.2 Slitina Al0.3Sc0.2Zr připravená práškovou metalurgií 71
5.2.3 Komerční litá slitina AA6082 bez/s přídavkem Sc a Zr 74
5.2.4 Slitina Al3Mg0.2Sc0.1Zr v litém a válcovaném stavu 83
6 ZÁVĚR 88
7 LITERATURA 90

1 ÚVOD

Předkládaná doktorská disertační práce spadá do oblasti základního výzkumu a vývoje nových konstrukčních slitin na bázi hliníku. Tento výzkum se na MFF UK provádí jako součást dlouholeté spolupráce s VÚK Panenské Břežany a.s. a Zentrum für Funktionswerkstoffe, Clausthal-Zellerfeld, SRN. Cílem těchto prací je vývoj a zlepšení užitných vlastností vytvrditelných a nevytvrditelných hliníkových slitin se zvýšenou odolností za relativně vysokých teplot. Jednou z možností je legování těchto slitin skandiem (Sc) a zirkoniem (Zr), kdy vzniká při rozpadu přesyceného tuhého roztoku fáze $Al_3(Sc,Zr)$. Tato fáze je stabilní do teplot vyšších než binární fáze systémů Al-Sc a Al-Zr. Drobné částice fáze $Al_3(Sc,Zr)$ zvyšují úroveň mechanických vlastností, jejich teplotní stabilitu a výrazně potlačují vznik nehomogenních struktur při tváření za tepla nebo při tepelném zpracování.

Předkládaná doktorská disertační práce si klade za cíl prostudovat metodou měření změn rezistivity rozpad přesycených tuhých roztoků několika hliníkových slitin obsahujících Sc, resp. Zr. Tato hlavní experimentální metoda je doplněna měřením žíhacích křivek tvrdosti a základními metalografickými charakteristikami. Výzkum je též doplněn o výsledky paralelního zkoumání pomocí diferenční skenovací kalorimetrie a mikrostruktury získané transmisní elektronovou mikroskopií. V rámci uvedené spolupráce byly připraveny lité a válcované slitiny a slitiny připravené práškovou metalurgií (PM). U všech studovaných slitin byly Sc a Zr legovány na úrovni ~ 0,2, resp. ~ 0,1 hm.%.

Text předkládané práce je rozdělen do sedmi kapitol. Po úvodu následuje část, která shrnuje poznatky o fázových přeměnách a rozpadu přesycených tuhých roztoků. Třetí kapitola je věnována současnému stavu problematiky. Největší pozornost je věnována slitinám typu Al-Sc-Zr. Ve čtvrté kapitole jsou popsány použité experimentální metody, postup měření a vyhodnocování výsledků. Rozsáhlou část práce představuje kapitola číslo pět, zabývající se výsledky měření a jejich diskusí. Text končí závěrem a seznamem použité literatury.

Nedílný celek práce tvoří přiložené multimediální DVD „Teorie a experimenty pro výuku fázových transformací“ (spoluautorka RNDr. N. Žaludová), jehož úkolem bylo rozšíření poznatkové báze vzdělanosti studentů středoškolské fyziky v oblasti fázových přechodů. Teoretická část DVD tvoří určitou nadstavbu gymnaziálních učebnic základního kurzu fyziky a obsahuje návody k více než 40-ti experimentům (vč. fyzikální interpretace, doplňujících poznámek, fotografií a videoukázek). DVD je již v současné době využíváno jako učební pomůcka v základním kurzu fyziky na gymnáziu Na Vítězné pláni (Praha 4). DVD je také používáno pro potřeby přehledových přednášek bakalářského kurzu fyziky v této oblasti (např. Repetitorium z fyziky I, Přírodovědecká fakulta UK). Při tvorbě DVD bylo využito osobních zkušeností a poznatků získaných při experimentální práci studované problematiky.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Zpracování kovových materiálů moderními metodami vyžaduje detailní popis vlivu tepelného zpracování na jejich fyzikální vlastnosti. K získání těchto znalostí přispívá velkým dílem termodynamické studium fázových přeměn.

2.1 Základní pojmy

Fáze je pojem pro homogenní (stejnorodou) část termodynamické soustavy (systému) jednotnou po stránce chemického složení i fyzikálních vlastností. Předpokládá se, že jednotlivé fáze tvořící soustavu jsou navzájem odlišitelné a jsou spolu v kontaktu. Systém tvořený jedinou fází je systém homogenní, systém tvořený více než jednou fází nazýváme heterogenní. Můžeme také hovořit o pevné, kapalné a plynné fázi, ale také o různých pevných fázích téže látky – tzv. modifikacích (například různé krystalické formy síry či bílý, červený a černý fosfor).

Složka, často též komponenta, je chemicky čisté individuum vyskytující se v systému [1-3]. Zpravidla se předpokládá, že se účastní chemických reakcí popisujících vzájemné přeměny jednotlivých částí systému. Může též přecházet z jedné fáze do druhé.

Termodynamické veličiny, pomocí nichž popisujeme stav systému, rozdělujeme na tzv. extenzivní a intenzivní parametry. Uvažujme systém S_{12} v rovnovážném stavu S_{12}, rozdělme jej na dvě části ve stavech S_1, S_2. Pokud budeme předpokládat, že parametry $E(S)$ a $I(S)$ nabývají ve stavech S_1, S_2 a S_{12} hodnot E_1, E_2, E_{12} a I_1, I_2, I_{12}, zavádíme extenzivní (množstevní) parametr E tak, že platí

$$E_{12} = E_1 + E_2 , \tag{2.1}$$

jedná se například o množství látky n, hmotnost m, objem V či vnitřní energii U apod.

Pro intenzivní (stavový) parametr, který na množství nezáleží, v rovnováze platí

$$I_{12} = I_1 = I_2 . \tag{2.2}$$

Zde se jedná kupříkladu o termodynamickou teplotu T, tlak p apod. Mezi intenzivní parametry patří i všechny podíly dvou extenzivních veličin.

Vystavíme-li systém působení neměnného souboru vnějších podmínek, po určité době nabudou jeho vnitřní makroskopické vlastnosti (např. hustota, magnetizace, chemické složení) konstantních hodnot. Tento stav nazýváme stavem termodynamické rovnováhy. Parametry systému v rovnováze se s časem nemění, ani kdybychom jej zcela izolovali od okolí, zejména v něm neexistují žádné toky fyzikálních veličin [1-3].

K realizaci rovnováhy je třeba dosáhnout všech dílčích rovnováh, např. mechanické (vyrovnání sil s okolím), tepelné (vyrovnání teplot), chemické (dosažení rovnováhy v chemických reakcích) a fázové (ukončení změn ve hmotnosti a složení fází) [1-3].

2.2 Gibbsovo pravidlo fází, termodynamické potenciály

Stejně jako v mechanice, kde odpovídá rovnovážný stav minimu energie, lze v termodynamice zavést k hledání rovnováhy potenciály tak, aby byly funkcemi stavových proměnných a aby jejich změny vystihovaly změny tepla či práce a rovnovážný stav odpovídal jejich extrému. S ohledem na zadanou problematiku nás zajímají termodynamické potenciály: volná energie F a volná entalpie G (zvaná též Gibbsův potenciál [2], Gibbsova energie, Gibbsova či Helmholtzova funkce [3]), definované vztahy:

$$F = U - TS\,, \tag{2.3}$$

$$G = H - TS\,, \tag{2.4}$$

kde H je entalpie dána jako

$$H = U + pV\,, \tag{2.5}$$

U je vnitřní energie, T termodynamická teplota, S entropie, p tlak a V je objem.

Ze spojení 1. a 2. termodynamického zákona pro vratné i nevratné děje plyne [2]:

$$\mathrm{d}F \le -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V\,,\ \text{resp. } \mathrm{d}G \le -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p\,. \tag{2.6}$$

Pro $(T,V) = \text{konst.}$, resp. $(T,p) = \text{konst.}$ tedy dostáváme:

$$\mathrm{d}F \le 0\,,\ \text{resp. } \mathrm{d}G \le 0\,, \tag{2.7}$$

tj. za uvedených podmínek mohou v soustavě samovolně probíhat pouze procesy vedoucí k poklesu F, resp. G a stav rovnováhy odpovídá minimu volné energie, resp. volné entalpie. Hodnota F, resp. G závisí na hodnotách T a V, resp. T a p:

$$F = F(T,V),\ \text{resp. } G = G(T,p). \tag{2.8}$$

Rovnost ve vztahu (2.7) platí pouze pro procesy vratné, pokud změníme infinitezimálně T, V a p o $\mathrm{d}T$, $\mathrm{d}V$ a $\mathrm{d}p$, můžeme pro vratnou změnu $\mathrm{d}F$, resp. $\mathrm{d}G$ psát:

$$\mathrm{d}F = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V\,,\ \text{resp. } \mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T\,. \tag{2.9}$$

Přitom lze ukázat, že platí [2]:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S\,,\ \text{resp. } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S\,,\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p\,,\ \text{resp. } \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V\,, \tag{2.10}$$

a tedy dostáváme

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V\,,\ \text{resp. } \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p\,. \tag{2.11}$$

Jelikož U, S, V, H, F a G jsou extenzivní veličiny, platí předchozí vztahy pro systém o daném látkovém množství. Pokud uvažujeme jednosložkový systém ve stavu termodynamické rovnováhy při dané hodnotě teploty T, tlaku p a n molech látky, volné entalpie G je pak funkcí T, p, n (podobně volná energie F je funkcí T, V, n) a její infinitezimální změna je dána vztahem

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \mathrm{d}n\,, \tag{2.12}$$

kde indexy u závorek parciálních derivací označují, které veličiny jsou při výpočtu konstantní. Pro v pořadí třetí derivaci ve vztahu (2.12) zavádíme název chemický potenciál s označením μ. Podobně lze definovat chemický potenciál z volné energie F.

Sledujme nyní termodynamickou rovnováhu fází v případě jednosložkového dvoufázového systému (označme je indexy 1 a 2) a předpokládejme, že platí

$$G = G_1 + G_2\,, \tag{2.13}$$

tedy také

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}G_1 + \mathrm{d}G_2\,, \tag{2.14}$$

což však z předcházejících úvah znamená platnost:

$$\mu_1 \mathrm{d}n_1 + \mu_2 \mathrm{d}n_2 = 0\,. \tag{2.15}$$

Pokud zůstává celkový počet molů konstantní, dostáváme

$$\mathrm{d}n_1 = -\mathrm{d}n_2\,, \tag{2.16}$$

resp.

$$\mu_1 = \mu_2\,. \tag{2.17}$$

Podmínkou termodynamické rovnováhy uvažovaných dvou jednosložkových podsystémů je tedy kromě splnění rovností $T = T_1 = T_2$ a $p = p_1 = p_2$ ještě splnění rovnosti chemických potenciálů [1].

Pokud tyto úvahy zobecníme na systém obsahující s navzájem neinteragujících složek v f fázích (označme fáze čísly 1, 2, 3, …, f a složky písmeny A, B, C atd.), obdržíme analogicky ve stavu termodynamické rovnováhy pro složku A rovnici

$$\sum_{i=1}^{f} \mu_{\mathrm{Ai}} \mathrm{d}n_{\mathrm{Ai}} = 0 \tag{2.18}$$

a z podmínky konstantního počtu molů složky A

$$\mu_{\mathrm{A1}} = \mu_{\mathrm{A2}} = \ldots = \mu_{\mathrm{A}f}\,. \tag{2.19}$$

Obdobné vztahy budou platit i pro chemické potenciály složek B, C atd.

Uvažujeme-li termodynamickou rovnováhu takového systému při daných hodnotách r intenzivních parametrů (tlak, teplota apod.), je její stav popsán těmito r hodnotami a složením f fází. Protože při konstantním celkovém množství látky v jedné fázi je její složení určeno udáním $s-1$ složek, je stav celého systému udán $f(s-1)+r$ hodnotami, ty jsou navzájem vázány vztahy (2.19), tj. $s(f-1)$ hodnotami chemických potenciálů.

Z předcházejících úvah vychází tzv. Gibbsovo pravidlo fází [1-6]. Jedná se o kritérium pro rovnováhu fází ve vícefázové soustavě vyjádřené vztahem mezi počtem fází, počtem termodynamických parametrů a nezávislých složek. Říká, že v rovnováze může být současně maximálně φ fází, kde

$$\varphi = s + r \,. \tag{2.20}$$

Veličinu v definovanou vztahem

$$v = \varphi - f\,(\geq 0) \tag{2.21}$$

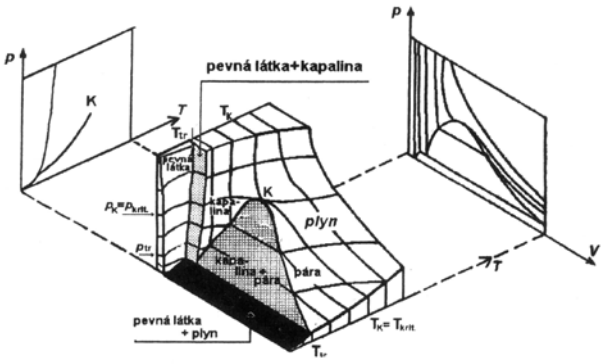
nazýváme počet stupňů volnosti, udává kolik z nezávislých proměnných není podmínkou rovnováhy pevně určeno [3, 5].

Pro úplnost ještě dodejme, že podle počtu složek jde pro $s = 2$ o systém binární, pro $s = 3$ systém ternární a pro $s = 4$ o systém kvaternární. Při vyšším počtu označujeme systém jako n-složkový.

2.3 Fázové diagramy

Výše uvedené poznatky se využívají při konstrukci rovnovážných fázových diagramů sloužících k popisu systému v závislosti na vnějších podmínkách. Daný rovnovážný stav zobrazujeme bodem ve fázovém diagramu.

2.3.1 Jednosložkový systém



Obr. 2.1 – Fázový pVT diagram CO_2 [3]. T_{tr} a p_{tr} značí hodnoty pro trojný bod, K bod kritický.

Pro jednosložkový systém se nejčastěji používají tzv. pT diagramy (graf závislosti tlaku p na teplotě T) či pV diagramy (graf závislosti tlaku p na objemu V), v nichž jsou zachyceny existenční oblasti jednotlivých fází oddělené tzv. koexistenční křivkou znázorňující hodnoty p a T, resp. p a V, při kterých existují současně obě fáze. Názornější je prostorový pVT diagram – Obr. 2.1[3] .

2.3.2 Vícesložkový systém

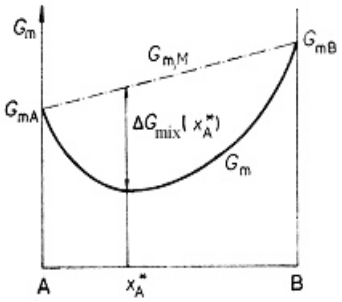
Pro dvousložkové systémy se zpravidla používají binární izobarické fázové diagramy. Pro naše účely se zaměříme na popis fázového diagramu v případě, kde složky A, B jsou navzájem dokonale rozpustné ve skupenství kapalném a částečně rozpustné ve skupenství pevném (popis ostatních případů lze nalézt např. v [7] nebo [8]).

Je otázka, za jakých podmínek může samovolně vzniknout z mechanické směsi dvou složek binární směsná fáze téhož skupenství. Pro mechanickou směs složek A, B při konstantní teplotě T a konstantním tlaku p můžeme psát s využitím předchozích vztahů vážený průměr:

$$G_{\mathrm{m,M}} = x_{\mathrm{A}} G_{\mathrm{mA}} + x_{\mathrm{B}} G_{\mathrm{mB}}, \tag{2.22}$$

kde $G_{\mathrm{m,M}}$, G_{mA} a G_{mB} jsou molární volné entalpie mechanické směsi, složky A a složky B, x_{A} a x_{B} jsou molární zlomky složky A a B ve směsi, navíc platí

$$x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} = 1. \tag{2.23}$$



Obr. 2.2 – Koncentrační závislost molární volné entalpie systému dvou složek A a B [1].

Z mechanické směsi složek vznikne samovolně binární fáze, bude-li platit $\Delta G_{\mathrm{mix}} < 0$ (viz (2.7)), přičemž tuto veličinu nazýváme molární směšovací volnou entalpií a definujeme ji vztahem:

$$\Delta G_{\mathrm{mix}} = G_{\mathrm{m}} - G_{\mathrm{m,M}}, \tag{2.24}$$

kde G_{m} je molární volná entalpie binární fáze. Vztah mezi jednotlivými veličinami pro binární fázi složek A a B o složení x_{A}^* je na Obr. 2.2.

Podle rovnic (2.3) až (2.5) můžeme psát:

$$\Delta G_{\mathrm{mix}} = \Delta H_{\mathrm{mix}} - T\Delta S_{\mathrm{mix}}, \tag{2.25}$$

$$\Delta F_{\mathrm{mix}} = \Delta U_{\mathrm{mix}} - T\Delta S_{\mathrm{mix}}, \tag{2.26}$$

$$\Delta H_{\mathrm{mix}} = \Delta U_{\mathrm{mix}} + p\Delta V_{\mathrm{mix}}, \tag{2.27}$$

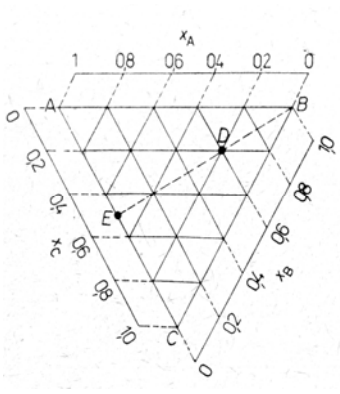
kde ΔH_{mix} je molární směšovací entalpie, ΔS_{mix} molární směšovací entropie, ΔU_{mix} je molární směšovací vnitřní energie a ΔV_{mix} molární směšovací objem. Z uvedených vztahů je patrná úvaha, že na základě znalostí hodnot ΔU_{mix}, ΔS_{mix} a ΔV_{mix} můžeme při daných hodnotách stavových proměnných zjistit, zda ve stavu termodynamické rovnováhy bude systém existovat jako binární fáze či jako směs dvou složek. Umíme-li na základě nějakého modelu (např. model párových vazeb mezi nejbližšími sousedy [7]) spočítat pro uvažovaný systém hodnoty G při daných hodnotách stavových proměnných [1, 7], lze rozhodnout, zda v rovnovážném stavu bude systém jednofázový či vícefázový, která z uvažovaných struktur bude stabilní apod.

V systémech obsahujících tři složky A, B, C za podmínek, že vnějšími parametry jsou teplota a tlak, je v rovnováze (z rov. (2.20) a (2.21)) nejvýše pět fází a nejvyšší stupeň volnosti je roven čtyřem.

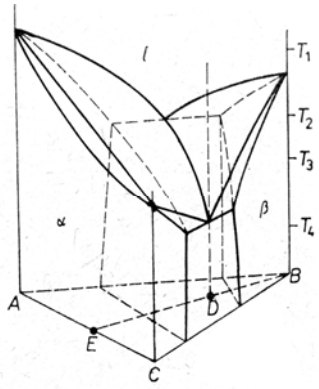
Molární zlomky tří složek jsou vázány podmínkou

$$x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} + x_{\mathrm{C}} = 1. \tag{2.28}$$

Poloha bodu v izobarickém fázovém diagramu je pak určena třemi souřadnicemi – teplotou a dvěma molárními zlomky – a údaje o složení znázorňujeme graficky například v koncentračním trojúhelníku (viz Obr. 2.3), kolmo k jeho rovině můžeme vztyčit osu teplot (Obr. 2.4) a znázorňovat fázový stav systému.



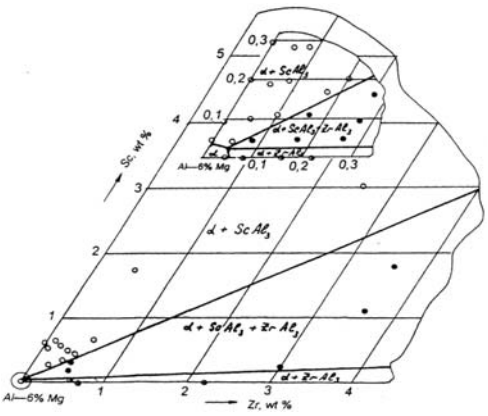
Obr. 2.3 – Koncentrační trojúhelník ternárního systému [1].



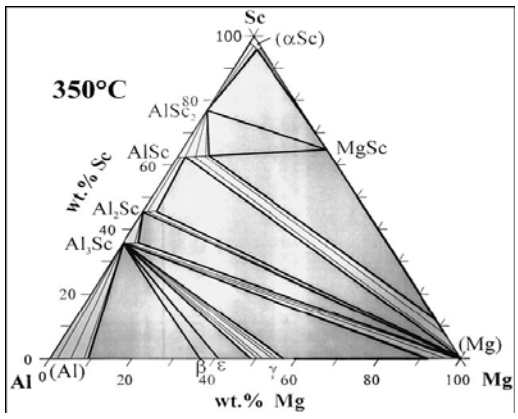
Obr. 2.4 – Příklad ternárního fázového diagramu [1].

Někdy se plochy fázové rovnováhy mapují v koncentračním trojúhelníku „vrstevnicemi" konstantní teploty, jde vlastně o izotermy ve fázovém diagramu. Řezy trojrozměrným fázovým diagramem lze ovšem provést a znázornit také jinak. Příkladem je udělat vertikální řez diagramu z Obr. 2.4 body *E* a *B* (pro danou koncentraci).

V případě kvaternárních systémů se ke znázorňování používá rovnostranný tetraedr, jehož strany tvoří koncentrační trojúhelníky. Příklad izoterm ve fázovém diagramu pro čtyřsložkový systém hliníkové slitiny je uveden na Obr. 2.5 [9]. Pokud není fázový diagram znám (což je velice časté), sledovat poměry v kvaternárních soustavách je už velmi obtížné, ke zjištění fází se používá fázová analýza, která se provádí speciálními analytickými postupy (zejména RTG difrakce, mikroanalýza a transmisní elektronová mikroskopie – TEM). V řadě případů nelze v literatuře fázové diagramy daných slitin vůbec nalézt (je nutné je spočítat, např. vypočtený fázový diagram Al-Mg-Sc [10] – viz Obr. 2.6) nebo naměřená data vykazují rozpory se zveřejněnými diagramy. Jedinou metodou pro určení spolehlivosti daného fázového diagramu je jeho porovnání s reálnými daty. Vzájemné srovnání experimentálních a teoretických výsledků slouží tedy především k případnému upřesnění parametrů fází termodynamických modelů.



Obr. 2.5 – Izotermický fázový diagram systému Al-Mg-Sc-Zr při teplotě 500°C, převzato z [9].



Obr. 2.6 – Vypočtený fázový diagram Al-Mg-Sc při teplotě 350°C, převzato z [10].

2.4 Fázové přeměny

Proces probíhající při přechodu bodu znázorňujícího stav termodynamického systému přes křivku fázové rovnováhy v rovnovážném stavovém diagramu nazýváme fázovou přeměnou (transformací či přechodem). Fázová přeměna je samovolná přeměna jedné fáze v druhou, při daném tlaku probíhá vždy při určité charakteristické teplotě. Při úvahách o fázových přeměnách je důležité zabývat se také rychlostí, s jakou transformace probíhá. Podle dříve uvedených termodynamických kritérií musí být přechod samovolný (ale často probíhá tak pomalu, že ho prakticky nepozorujeme – např. diamant vs. grafit).

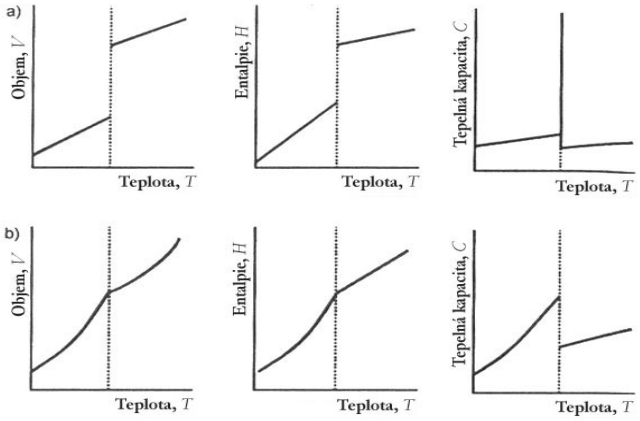
2.4.1 Ehrenfestova klasifikace

Proveďme nejprve rozdělení fázových přeměn z termodynamického hlediska (pro jednosložkový systém tvořený dvěma fázemi): podmínky rovnováhy zajišťují rovnost chemických potenciálů fází, ale netvrdí, že by potenciály obou fází měly na sebe navazovat. Můžeme tedy podle hodnoty derivace v bodě přechodu rozdělit fázové přechody na dvě skupiny – tzv. přechody prvního a druhého druhu (též nazývané řádu). Tuto schematiku navrhl původně Paul Ehrenfest [4], proto je známá jako Ehrenfestova klasifikace, i když se do ní dnes přidává skupina třetí – tzv. lambda přechody.

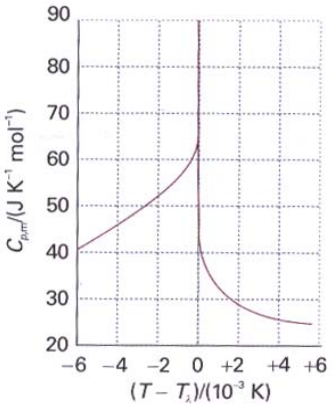
Jestliže je v bodě přeměny chemický potenciál spojitý, ale jeho první derivace jsou nespojité, mluvíme o fázovém přechodu prvního druhu. Pro tento druh přechodu je tedy charakteristické, že se nespojitě mění entropie S a objem V (viz (2.10)), vnitřní energie U a entalpie H se při změně teploty přechodu změní skokem o konečnou hodnotu a dochází k pohlcení nebo vydání skupenského či latentního tepla. Matematicky se dá ukázat, že při fázovém přechodu tohoto typu je tepelná kapacita dané látky nekonečně velká [6].

Mezi tyto přechody řadíme změny skupenství, ale také většinu přechodů mezi krystalickými modifikacemi. Při podmínkách pro přechod prvního druhu často bývá dosažen tzv. metastabilní stav, kdy se systém nachází ve fázi první, ačkoli jeho rovnovážným stavem je za daných podmínek fáze druhá. První (primární) fáze je tedy vzhledem k daným podmínkám nestabilní.

V Ehrenfestově klasifikaci je fázový přechod druhého druhu takový, kdy se v bodě přechodu mění entropie i objem spojitě (jsou-li chemický potenciál i jeho první derivace spojité). Tepelná kapacita se sice mění skokem, ale není při teplotě přechodu nekonečná – látka nepřijímá ani neodevzdává teplo. Mění se při něm skokem charakteristické veličiny dané látky (nespojité druhé derivace) – např. měrné teplo, stlačitelnost, teplotní a objemová roztažnost. Příkladem je přechod od vodivosti k supravodivosti či změna pevné feromagnetické látky v paramagnetickou při Curieově teplotě. Porovnání změn termodynamických vlastností při těchto přechodech prvního a druhého druhu je uvedeno na Obr. 2.7 [6].



Obr. 2.7 – Změny termodynamických vlastností při fázovém přechodu a) prvého druhu a b) druhého druhu [6].



Obr. 2.8 – Lambda křivka pro hélium [6].

Termín lambda přechod se vztahuje k fázovému přechodu, který je velmi podobný přechodům prvního druhu (i proto můžeme v literatuře najít rozdělení fázových přeměn pouze na dvě skupiny). Tepelná kapacita má nekonečnou hodnotu, avšak vykazuje nárůst již před přechodem, po něm naopak mírný pokles. Tvar křivky tepelné kapacity se podobá řeckému písmenu lambda. Teplotní závislost tepelné kapacity v blízkosti přechodu je uvedena na Obr. 2.8 [6]. Tento typ přechodů zahrnuje přechod kapalného hélia z tekutého do supratekutého stavu a přechod tzv. „uspořádaný-neuspořádaný stav“ (nebo též „pořádek-nepořádek“) [6].

2.4.2 Heterogenní a homogenní přeměny

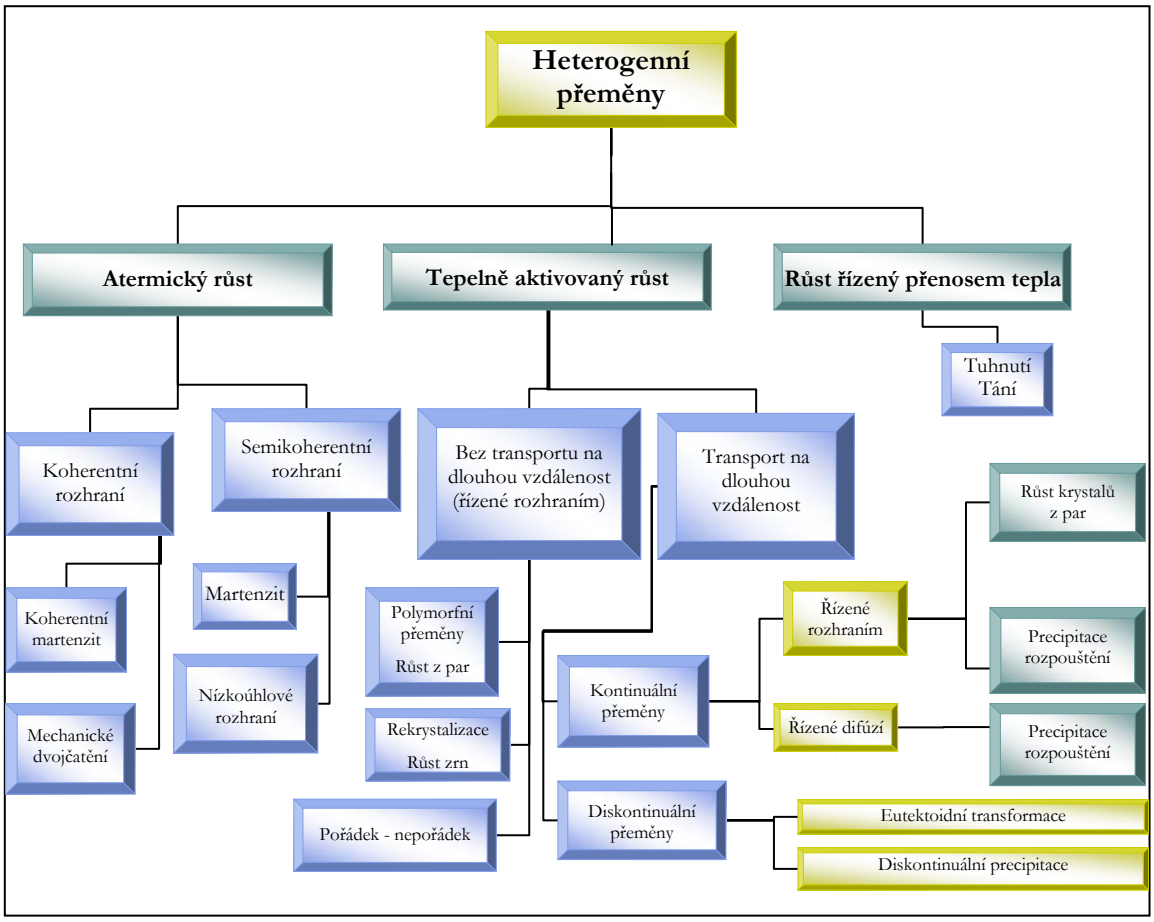
Fázové transformace můžeme rozdělit podle toho, jak přechod probíhá – jaké vlastnosti má výchozí fáze vůči fluktuacím ve složení. Mluvíme pak o heterogenních a homogenních přeměnách.

U heterogenních přeměn dochází k fluktuacím ve složení tak, že představují výrazné změny v uspořádání atomů v malých objemech a jsou spojené nejprve se vzrůstem volné entalpie G systému (při konstantním tlaku a konstantní teplotě) až do překonání energetické bariéry mezi výchozím a koncovým stavem. Transformace probíhá v určitých centrech, procesem zvaným nukleace, a pokračuje za splnění daných podmínek růstem částic nové fáze až do konečného stavu. Klasifikace heterogenních přeměn podle Christiana [11] je uvedena na Obr. 2.9 [12].

Heterogenní transformace dělíme podle průběhu růstu nové fáze na tři skupiny.

- Atermický růst (bezdifúzní přeměny) – rychlost pohybu fázového rozhraní nezávisí na teplotě, při pohybu rozhraní však dochází k výrazným tvarovým změnám vzorku a lze je chápat jako zvláštní druh plastické deformace.
- Růst řízený přenosem tepla – rychlost pohybu fázového rozhraní je závislá na přívodu či odvodu tepla z místa přeměny. Příkladem jsou pochody tání a tuhnutí.

- Tepelně aktivovaný růst – při vhodné konstantní teplotě dojde postupně k úplné přeměně fáze výchozí na konečnou, dochází k opakovanému překonávání energetických bariér a pohyb rozhraní výrazně závisí na teplotě. Tuto skupinu dělíme dále podle toho, zda se fáze po obou stranách rozhraní liší či neliší svým složením. V prvním případě mluvíme o migraci částic na velkou vzdálenost, v případě druhém o migraci částic na krátkou vzdálenost (růst krystalů z plynné fáze, růst zrn) [7].



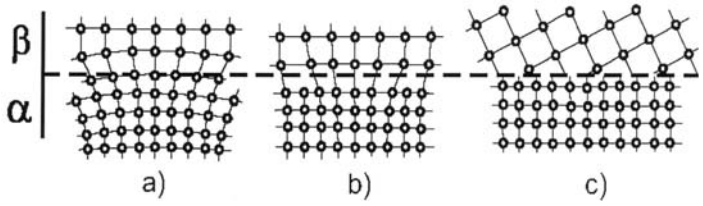
Obr. 2.9 – Klasifikace heterogenních přeměn podle Christiana [11], schéma převzato z [12].

U homogenních přeměn vedou fluktuace ve složení pouze k malým změnám v uspořádání atomů v rámci velkých objemů. Tento proces je charakterizován plynulým poklesem volné entalpie systému, příkladem je spinodální rozpad, podrobněji uveden např. v [1, 7].

2.5 Rozpad přesyceného tuhého roztoku

Precipitací[1] rozumíme fázovou transformaci, při které dochází ke vzniku a růstu částic nové fáze – tzv. precipitátů – ve fázi původní. Základním znakem precipitace je rozdíl v chemickém složení mezi tuhým roztokem a precipitující fází. V tomto chápání lze rozpouštěcí žíhání považovat za opak precipitace – jedná se o rozpouštění precipitujících částic v matečné fázi.

[1] Někteří autoři diferencují pojmy fázové transformace a precipitace, např. Hornbogen [13] fázovou přeměnu definuje jako proces, který je vždy spojen se změnou struktury a nemusí být doprovázen změnou chemického složení, zatímco u precipitace je tomu naopak.



Obr. 2.10 – Rozhraní: a) koherentní, b) semikoherentní,c) nekoherentní. α značí původní fázi, β fázi nově vznikající [1].

Formální teorie precipitace jsou v nejjednodušší podobě vybudovány na základě podobnosti s tuhnutím čistého kovu (obecný model precipitačního procesu bohužel chybí). Tyto teorie vycházejí z představy, že nová fáze vzniká ve výchozí fázi nukleací a růstem zárodku. Při daném tlaku existuje určitá teplota tuhnutí T_t, při níž jsou obě fáze v rovnováze a jsou odděleny rozhraním, kterým rozumíme ideální geometrickou plochu styku dvou fází. Podle toho, jak na sebe krystalové mříže navazují, rozdělujeme rozhraní na koherentní, semikoherentní a nekoherentní (viz Obr. 2.10 [1]).

Snižujeme-li teplotu k T_t, vznikne ve výchozí fázi α oblast (zárodek) fáze β s objemem V_2, povrchem S_2 a měrnou volnou entalpií g_2. Změna volné entalpie systému ΔG spojená se vznikem zárodku je dána jako součet objemové a plošné složky [1, 7]:

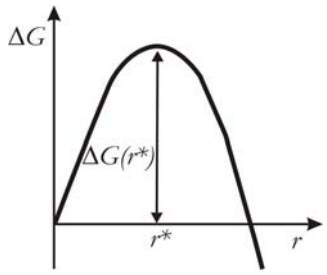
$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = (g_2 - g_1).V_2 + \gamma_{21}.S_2, \tag{2.29}$$

kde ΔG_V je objemová složka (platí $\Delta G_V < 0$), ΔG_S ($\Delta G_S > 0$) je povrchová složka (vyjadřuje skutečnost, že povrchová vrstva zárodku má jiné fyzikální vlastnosti než materiál jejího objemu), g_1 je volná entalpie původní fáze vztažená na jednotku objemu, γ_{21} ($\gamma_{21} > 0$) je měrná volná entalpie rozhraní (a má význam „povrchového napětí“). Hodnota ΔG závisí na velikosti zárodku, za předpokladu kulového tvaru můžeme upravit výše uvedený vztah (2.29) na tvar:

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 (g_2 - g_1) + 4\pi r^2 \gamma_{21}. \tag{2.30}$$

Průběh funkce $\Delta G(r)$ závisí na teplotě, při T_t se rovnají molární volné entalpie obou fází a přibližně stejné jsou i molární objemy obou fází, tedy rozdíl měrných volných entalpií jednotlivých složek jde k nule. Za těchto podmínek je $\Delta G(r)$ rostoucí funkcí poloměru zárodku, z čehož plyne nemožnost samovolného průběhu tohoto procesu. Pro teploty $T > T_t$ je situace obdobná, neboť rozdíl $g_2 - g_1$ je větší než nula a $\Delta G(r)$ roste se zvětšujícím se poloměrem. Pro teploty $T < T_t$ nabývá první sčítanec vztahu (2.30) záporných hodnot a tím se změní závislost $\Delta G(r)$ – viz Obr. 2.11. Je vidět, že závislost ΔG na r nabývá maxima při vzniku zárodku o poloměru r^*.

Vznikne-li náhodnou fluktuací zárodek s poloměrem větším než r^*, je jeho další růst spojen s poklesem volné entalpie a dochází k samovolnému růstu částic nové fáze.



Obr. 2.11 – Závislost ΔG na poloměru zárodku r.

Hodnotu r^* získáme z rovnice (2.30) a podmínky pro maximum funkce $\Delta G(r)$. Kritická hodnota $\Delta G(r^*) = \Delta G^*$ je [1]:

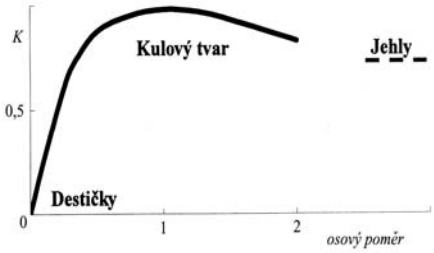
$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3_{21}}{(g_2 - g_1)^2}. \qquad (2.31)$$

Lze ukázat, že ve stacionárním stavu, kdy se počet zárodků různé velikosti s časem nemění, závisí jejich množství o kritické velikosti v jednotce objemu na výšce energetické bariéry ΔG^* mezi oblastí podkritických a nadkritických zárodků. Na stupni podchlazení systému (rozdílu teplot $T_t - T$) pak může záviset nejen rychlost nukleace, ale i tvar částic vznikající fáze [1, 7].

Pro vznik zárodku v pevné fázi je třeba ke vztahu (2.29), resp. (2.30) přidat člen ΔG_{EV} [7, 14]:

$$\Delta G_{EV} \approx \delta^2_{\alpha\beta} \left(c_\alpha - c_\beta\right)^2 K, \qquad (2.32)$$

kde c značí koncentraci, $\delta_{\alpha\beta}$ relativní změnu mřížových parametrů fáze α vůči β, bezrozměrný parametr K závisí na tvaru zárodku (viz Obr. 2.12), který je charakterizován osovým poměrem rotačního elipsoidu.



Obr. 2.12 – Závislost faktoru K na osovém poměru elipsoidálního precipitátu [14].

Jako nukleační centra pro růst zárodků mohou sloužit poruchy krystalové mříže, zejména hranice zrn, vrstevné chyby a dislokace – v tomto případě hovoříme o heterogenní nukleaci. Zárodky mohou vznikat i při tzv. homogenní nukleaci, a to v důsledku fluktuace koncentrace příměsových atomů v neporušeném objemu mříže (fluktuací koncentrace rozumíme, že v daném okamžiku bude v některé části vzorku vyšší nebo nižší koncentrace příměsových atomů, než je střední koncentrace daná složením roztoku).

Fázová transformace v tomto jednosložkovém modelu může probíhat logicky jen za teploty T nižší, než je teplota T_t, tj. při určitém podchlazení $\Delta T = T_t - T$, které zároveň udává velikost hnací síly – volné entalpie ΔG. V systému o jedné složce dochází k homogenní nukleaci při podchlazení na teplotu $T = 0{,}8T_t$ (experimentálně zjištěná teplota) [15]. Heterogenní nukleace je běžnější a energeticky výhodnější než homogenní nukleace, dochází k ní při podchlazení zhruba na teplotu $T = 0{,}98T_t$ [15].

Dle předchozích úvah je možné cíleně ovlivňovat strukturu materiálu. Například jemnou strukturu, můžeme získat rychlým ochlazováním taveniny, kdy je dosaženo vyšší rychlosti nukleace, při které se zvyšuje počet krystalizačních zárodků, či očkováním taveniny, tj. vpravením cizích částic, jenž vytvoří pevné povrchy pro heterogenní nukleaci zárodků.

Při rozpadu přesyceného tuhého roztoku obvykle rozeznáváme [16]:

- Kontinuální precipitaci. Částice precipitátu se tvoří v celém objemu krystalu matečné fáze. Zpravidla existuje příslušný orientační vztah částic k matečné fázi. V průběhu přeměny se mění postupně složení matečné fáze. Precipitáty se tvoří přednostně na stacionárních poruchách krystalické mříže a tvorba částic je omezena rychlostí difúze legujícího prvku.
- Diskontinuální precipitaci. Rozpad přesyceného tuhého roztoku na precipitát a rovnovážný tuhý roztok probíhá přes ostré rozhraní postupně se posouvající do matečné fáze. Struktura obou tuhých roztoků (původního přesyceného a vznikajícího rovnovážného) je shodná, ale obecně mezi nimi neexistuje orientační vztah. Zárodky precipitátu rostou difúzí legujícího prvku podél rozhraní oddělující zárodek od matečné fáze.

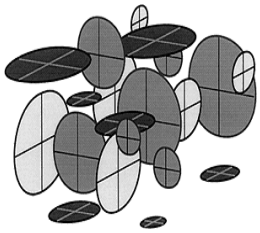
Počáteční precipitát při rozpadu přesyceného tuhého roztoku hliníkových slitin není strukturně shodný s rovnovážným precipitátem, celý proces může probíhat obvykle ve více stádiích přes přechodové (metastabilní) fáze k rovnovážnému precipitátu podle schématu [16]:

Přesycený tuhý roztok (SSS) → předprecipitační procesy (shluky, GP zóny) →

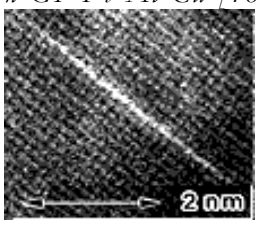
→ metastabilní fáze → rovnovážný precipitát.

Vyznačená posloupnost rozpadu je současně často přechodem od útvarů dokonale koherentních přes semikoherentní k částicím nekoherentním s matečnou fází. Mnohdy není tato posloupnost (kromě rovnovážné fáze) dostatečně popsána. Se změnou mikrostruktury materiálu spojenou s tvorbou zón, metastabilních i stabilních precipitátů úzce souvisí i změny mechanických vlastností látky.

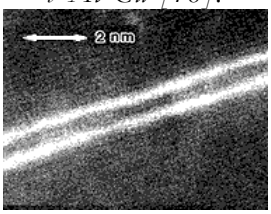
Tvorba zón (označované jako Guinier-Prestonovy (GP) zóny) je segregačním procesem při relativně nízkých teplotách s aktivační energií vždy nižší (zhruba poloviční), než je aktivační energie pro tvorbu rovnovážného precipitátu [16]. Rychlost narůstání zóny, i když může být na počátku enormně velká, postupně klesá. Můžeme tedy hovořit o konečné velikosti zóny. Stádia tvorby zón byla a jsou studována velmi často právě na slitinách hliníku. Například při izotermickém stárnutí rozličných hliníkových slitin v širokém rozmezí koncentrací bylo zjištěno, že počáteční rychlost tvorby zón prakticky nezávisí na koncentraci legujícího prvku [16]. V počátečním stádiu bývá četnost zón přibližně 10^{18} cm^{-3}, zóny mívají řádově ≈ 100 atomů a velikost nepřesahuje 0,1 μm [16, 17]. Během procesu se mění velikost i počet zón, zato se prakticky nemění jejich chemické složení [16]. Při tomto rozpadu přesyceného tuhého roztoku na rozdíl od klasické precipitace je tvorba zón doprovázena spojitou změnou rezistivity – velmi často rezistivita roste (na rozdíl od poklesu rezistivity při precipitaci) [17].



Obr. 2.13a – Model trojrozměrného rozložení zón GP-I v Al-Cu [18].



Obr. 2.13b – Zóna GP-I v Al-Cu [18].



Obr. 2.13c – Zóna GP-II v Al-Cu [18].

Klasickým příkladem tvorby zón je rozpad přesyceného tuhého roztoku Cu v Al. V raných stádiích precipitace dochází k obohacování některých oblastí roztoku atomy mědi. Tyto oblasti (GP zóny) mají stejnou krystalografickou strukturu jako fáze výchozí, odchylky se projevují odchylkami v hodnotách mřížového parametru [1, 17–19]. V tomto systému vznikají dva typy takovýchto zón (viz Obr. 2.13).

- Skupina označována jako GP-I je tvořena monoatomární vrstvou atomů Cu se stejnou strukturou jako matrice Al.
- Druhý typ, GP-II, je tvořen dvěma jednoduchými vrstvami Cu oddělenými třemi vrstvami matrice.

Vzhledem ke složitosti popisu shlukování nelze tuto tvorbu zón (předprecipitační procesy) jednoduše charakterizovat, nicméně se zdá, že další příměsi ovlivňují kinetiku tvorby těchto zón. Například dva typy zón (či shluků) s různou strukturou byly pozorovány ve slitinách Al-Zn-Mg-Cu: a) GP-I, pro slitiny s malou koncentrací Mg, které se formují v širokém teplotním intervalu (od pokojové teploty až do ~ 150 °C), b) GP-II, z nichž později vzniká metastabilní fáze η' systému Al-Zn-Mg [20, 21].

2.6 Kinetika fázových přeměn

Pro uskutečnění fázové přeměny jsou vhodné termodynamické předpoklady pouze podmínkou nutnou (nikoli postačující), záleží na kinetických parametrech přeměny, které se projeví v rychlosti uvažované transformace (některé přeměny proběhnou okamžitě, jiné se uskutečňují například v podmínkách, kdy je soustava udržována několik stovek hodin na vysoké teplotě). Teplotní závislosti rychlosti děje (např. i rychlost ohřevu) jsou proto velmi důležité veličiny.

Základ teorie reakčních rychlostí položil S. Arrhenius, který experimentálním studiem četných chemických reakcí za různých teplot zjistil, že rychlost reakce závisí na teplotě podle vztahu (nazývaným dnes Arrheniovou rovnicí) [4, 15, 22–25]:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{at}}}{k_B \cdot T}\right), \text{ resp. } k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right), \tag{2.33}$$

kde k je v tomto chápání rychlost sledovaného děje, fyzikální rozměr může být však různý, A je číselná konstanta, která má stejný rozměr jako k, E je aktivační energie přeměny vztažená na mol (E_{at} na 1 atom), k_B je Boltzmannova konstanta, R je molární univerzální plynová konstanta a T je termodynamická teplota.

Vlastní kinetický popis precipitace je založen především na matematickém vyjádření časové závislosti přeměny, kdy vycházíme z konkrétních představ o reakčním mechanizmu – volbou hypotetické rovnice časové závislosti a jejím porovnáním s experimentálními údaji. Vzhledem ke složitosti problému zjednodušíme pro účely této práce teoretické dispozice a budeme předpokládat, že rychlost transformace funkčně závisí na teplotě a na mechanizmu transformace [22, 26]:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = f(\alpha)k(T), \tag{2.34}$$

kde $k(T)$ je teplotní člen mající význam teplotní konstanty studovaného procesu (viz Arrheniova rovnice), $f(\alpha)$ je člen odpovídající kinetickému modelu. Ačkoliv probíhající kinetické procesy jsou komplexní povahy, velmi často se pro jejich popis používají relativně jednoduché tvary funkcí $f(\alpha)$ [26], které lze pochopitelně považovat pouze za formální kinetické modely. Z matematického hlediska je v současnosti k dispozici mnoho postupů (např. diferenciální, integrální, aproximativní, Friedmanův [22, 23, 26]).

Kinetiku procesů probíhajících v pevné látce lze v podstatě měřit dvěma postupy: izotermicky a neizotermicky. Při výběru dané metody je třeba zvážit její výhody i nevýhody. Neizotermická metoda je často vhodnější k získání informací o kinetice vzhledem k možnosti sledování reakce v celém teplotním intervalu měření.

2.6.1 Izotermický rozpad tuhého roztoku

Všimněme si některých obecných rysů kinetiky rozpadu za předpokladu, že probíhá při vhodné konstantní teplotě. V případě homogenní transformace je pravděpodobnost, že za jednotku času dojde k přeměně malého objemu systému, stejná v celém netransformovaném objemu systému.

Velikost objemu, v němž za jednotku času proběhne transformace, bude úměrná velikosti objemu dosud netransformované části systému. Tuto závislost můžeme zapsat dle rovnice (2.34) takto:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = K.(V - \alpha), \tag{2.35}$$

kde V je celkový objem, α objem části transformované a K je konstanta pro daný systém. Zavedeme-li veličinu ξ, která vyjadřuje podíl transformované části objemu ku objemu celého systému (tzv. objemový podíl či frakční objem), pro kterou ze vztahu (2.35) plyne:

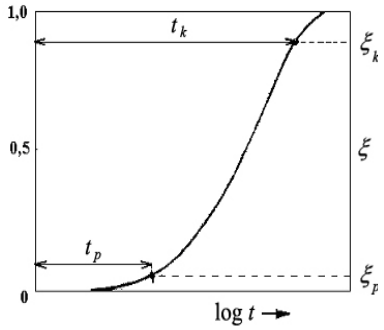
$$\xi = \frac{\alpha}{V} = 1 - \exp(-\kappa t), \tag{2.36}$$

kde κ je kinetický koeficient. Z rovnic (2.35) a (2.36) vyplývá, že s rostoucím časem t rychlost transformace ($\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$) plynule klesá a transformovaná část roste.

Při heterogenní transformaci (nukleací a růstem) je situace odlišná. Nejdříve musí náhodnou fluktuací vzniknout zárodek kritické velikosti. Doba potřebná k jeho vzniku, tzv. inkubační doba τ, je nepřímo úměrná rychlosti nukleace. Tato teorie vede k závislosti [1]:

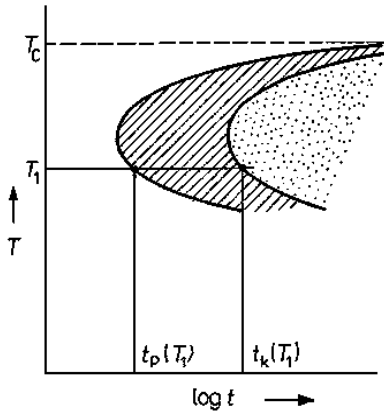
$$\xi = 1 - \exp(-\kappa t^n), \qquad (2.37)$$

kde kinetické koeficienty κ a n závisí na zvoleném mikroskopickém modelu probíhajících jevů, podíl ξ je exponenciálně závislý na teplotě T, zatímco kinetický exponent n je teplotně nezávislý. Časová závislost ξ má tvar znázorněný na Obr. 2.14 [1], kvůli charakteristickému tvaru se výsledné křivky také nazývají tzv. *S*-křivky.



Obr. 2.14 – Křivka izotermického rozpadu [1].

Z rovnice (2.37) plyne, že celá transformace probíhá neomezeně dlouho, avšak rychlost jejího průběhu $\left(\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}\right)$ je pro malé a velké hodnoty t velmi malá a experimentálně těžce měřitelná. Určujeme proto časy počátku transformace t_p a jejího konce t_k jako časy potřebné k dosažení dohodnuté hodnoty ξ_p na počátku a ξ_k na konci transformace. Hodnoty ξ_p a ξ_k závisí na typu probíhající fázové přeměny a na teplotě, při které probíhá. Při transformaci nukleací a růstem můžeme říci, že pro teploty $T \geq T_c$, kde T_c je teplota rovnováhy výchozí a vznikající fáze, nová fáze nevzniká. S rostoucím podchlazením roste rychlost nukleace, avšak klesá rychlost růstu, která závisí na překonávání energetické bariéry tepelnou aktivací při přechodu atomu z výchozí fáze do objemu zárodku [1]. Proto hodnoty t_p a t_k pro $T < T_c$ nejprve klesají se snižující se teplotou a později s dalším poklesem teploty opět rostou. Tyto skutečnosti jsou často zachyceny v izotermickém transformačním diagramu (viz Obr. 2.15 [7]) . Křivky $t_p(T)$ a $t_k(T)$ zde vyznačují oblast výchozí fáze (neoznačená), čárkovaná je označena oblast přeměny a tečkovaná oblast nově vzniklé fáze. Tvar diagramu závisí na složení a jsou v něm zachyceny všechny fáze vznikající při transformaci včetně nerovnovážných. V praxi se tento diagram zároveň uplatňuje jako mapa časové a teplotní závislosti fyzikálních vlastností systému.



Obr. 2.15 – Izotermický transformační diagram TTT [7].

2.6.2 Diferenciální metoda

Pokud při měření kinetických parametrů využíváme lineární teplotní režim ohřevu (viz např. kap. 4), lze teplotu žíhání T_i vyjádřit následující rovnicí:

$$T_i = T_0 + \beta t\,, \tag{2.38}$$

kde T_0 je počáteční teplota měření a koeficient β charakterizuje rychlost ohřevu. Z rovnic (2.33) a (2.34) při konstantní teplotě T_i dostáváme relaci [22]:

$$\ln t_f = \frac{E}{RT_i} + C\,, \tag{2.39}$$

kde t_f je čas potřebný k přetransformování určité části objemu, konstanta C závisí na zvoleném kinetickém modelu. Energii E pak opět dostáváme ze dvou a více experimentů pro různé T_f. Při izotermickém studiu je $k(T)$ konstantní a $f(\alpha)$ je nezávislé na aktivační energii E. Navíc z těchto rovnic dostáváme logaritmováním vztah [22]:

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right) = -\frac{E}{RT_f} - \ln f(\alpha), \tag{2.40}$$

kde T_f je obecně teplota transformace odpovídající danému (fixnímu) stavu. Zvolením této teploty T_f a určením transformační rychlosti $\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$ při různých experimentech můžeme pak určit aktivační energii E podobně jako v případě Arrheniova vztahu – při zobrazení v systému $\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)$ vs. $\frac{1}{T_f}$.

Pro experimentální uspořádání je jednodušší a přesnější stanovení rychlostního ohřevu než určení rychlosti transformace $\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$, proto je lepší přepsat předchozí rovnici do tvaru:

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\beta\right) = -\frac{E}{RT_f} - \ln f(\alpha) \tag{2.41}$$

Energie E je pak určena přímkou $\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\beta\right)$ vs. $\frac{1}{T_f}$ a nejsou vyžadovány žádné předpoklady na závislost funkce $f(\alpha)$.

2.6.3 Integrační metoda

Nejdůležitější závěry tohoto postupu můžeme ilustrovat na tzv. Kissingerově metodě [22, 27-31]. Kombinací vztahu (2.33) a (2.34) s lineárním ohřevem (2.38) dostaneme tvar rovnice:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\,. \tag{2.42}$$

Separací proměnných získáme tzv. teplotní (nebo také Arrheniův [22]) integrál:

$$\int_0^{\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{T_f}\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\,. \tag{2.43}$$

Integrace levé strany rovnice (2.43) může být řešena, je-li známa analytická formule funkce $f(\alpha)$ [22]. Předchozí vztah můžeme však dále upravit a substituovat [22]:

$$\int_0^{\alpha} \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_f} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \mathrm{d}T = \frac{AE}{\beta \mathrm{R}} \int_{y_f}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} \mathrm{d}y = \frac{AE}{\beta \mathrm{R}} p(y_f), \tag{2.44}$$

$y = \frac{E}{RT}$, $y_f = \frac{E}{RT_f}$, T_f je teplota transformace odpovídající rychlosti žíhání β a $p(y_f) = \int_{y_f}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} \mathrm{d}y$. Za předpokladu[1], že $y_f >> 1$ (viz např. [22, 26, 30–32]) dostáváme logaritmováním:

$$\ln \int_0^{\alpha} \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \ln\left(\frac{AE}{\mathrm{R}}\right) + \ln\left(\frac{1}{\beta y_f^2}\right) - y_f. \tag{2.45}$$

Při daném objemu transformace (α = konst.) získáme jednoduchou rovnici [22, 26, 29, 31]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_f^2}\right) + \frac{E}{RT_f} = C, \text{ resp. } \ln\left(\frac{\beta}{T_f^2}\right) = -\frac{E}{RT_f} + C \tag{2.46}$$

kde C je konstanta nezávislá na teplotě žíhání T_i, teplotě transformace T_f a koeficientu β.

Pro dvě navzájem různé rychlosti β_1 a β_2 (a odpovídající teploty T_1 a T_2) můžeme vztah (2.46) přepsat:

$$\ln\left(\frac{\beta_1}{T_1^2}\right) + \frac{E_1}{RT_1} = \ln\left(\frac{\beta_2}{T_2^2}\right) + \frac{E_2}{RT_2} \tag{2.47}$$

a pokud předpokládáme konstantní hodnotu aktivační energie $E_1 = E_2 = E$, obdržíme rovnici:

$$E = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \left[\ln\left(\frac{T_2^2}{T_1^2}\right) + \ln\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right) \right]. \tag{2.48}$$

Stejně jako ve všech předchozích případech zobrazíme rovnici (2.48) pomocí úsekového tvaru přímky do souřadného systému $\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_f^2}\right), \frac{1}{T_f} \right]$ a určíme aktivační energii E z několika měření.

2.7 Vytvrzovací procesy

Zásadní vliv na mechanické vlastnosti materiálu má hustota dislokací a jejich pohyblivost. Obecně platí, že čím je pohyblivost dislokací nižší, tím je materiál pevnější a tvrdší.

[1] Podrobnější rozbor tohoto předpokladu podává M. J. Starink [22, 32]. Nicméně tento požadavek je oprávněný, neboť většina takovýchto reakcí v pevných látkách má $y_f \in (15{,}60)$ [22].

Překážky pohybu dislokací mohou tvořit buď hranice zrn, příměsové atomy, precipitáty, příp. jiné dislokace. K posouzení mechanických vlastností slouží například kritické skluzové napětí σ_0 reprezentované napětím na začátku plastické deformace (pro monokrystaly) či smluvní mez kluzu $\sigma_{0,2}$ (pro polykrystalické látky).

2.7.1 Příměsové zpevnění

Přítomností cizích atomů v mříži se mění řada fyzikálních i mechanických vlastností (např. rezistivita, mřížové konstanty, napětí nutné k deformaci materiálu). Atomy příměsí se mohou nacházet na dvou místech: buď v mřížových polohách základní matrice nebo jsou v intersticiálních (meziuzlových) polohách. V předkládaném textu se omezíme pouze na případ substitučních roztoků, kdy jsou příměsové prvky v mřížových polohách.

Experimentální výsledky prokázaly, že hodnota skluzového napětí roste s rostoucí koncentrací příměsových atomů, klesá s rostoucí teplotou, závisí na rychlosti deformace a zároveň záleží na typu příměsi [1, 33].

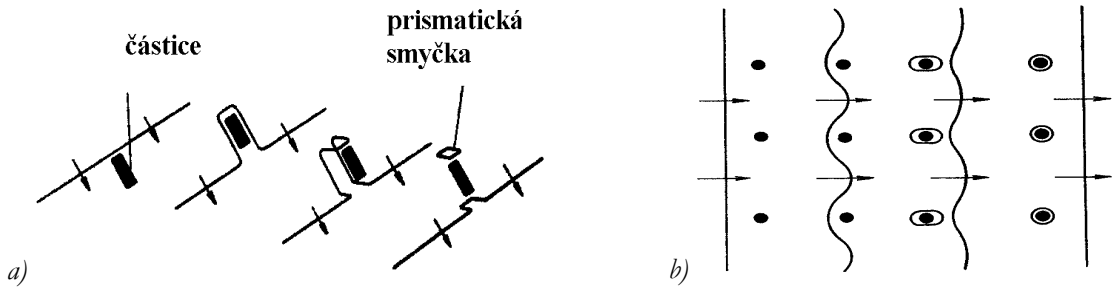
Z hlediska zpevnění závisí na interakci mezi dislokací a překážky (příměs). V reálném případě se v krystalu vyskytuje velké množství příměsí, které interagují s dislokacemi. Pohybuje-li se krystalem dislokace o délce l a musí při svém pohybu překonávat překážku, která na ni působí silou F_m, potom skluzové napětí můžeme napsat [33]:

$$\sigma_0 = \frac{F_m}{bl}, \tag{2.49}$$

kde b značí Burgersův vektor.

2.7.2 Zpevnění částicemi jiné fáze

Pokud jsou ve slitině přítomny precipitáty, dislokace je musí při svém pohybu mříží protínat nebo obcházet, a to podle povahy těchto částic a jejich relativních vlastností. Je-li precipitát koherentní (např. GP zóny) nebo semikoherentní s matricí, je obvykle energeticky výhodnější protínání. Nekoherentní precipitáty naopak nejsou dislokací protnuty [7].



Obr. 2.16 – Průchod dislokace okolo nekoherentního precipitátu a) příčným skluzem b) Orowanovým mechanizmem.

V případě koherentních precipitátů, které se tvoří v počátečních fázích stárnutí, je příspěvek ke skluzovému napětí $\Delta\sigma_0$ potřebnému k překonání překážek [33]:

$$\Delta\sigma_0 = \frac{2Gb}{l}, \tag{2.50}$$

kde l je vzdálenost mezi částicemi, G je modul pružnosti ve smyku a b je Burgersův vektor.

Nekoherentní precipitát tvoří pro dislokace překážky, které v tomto případě musí dislokace obcházet. Experimenty ukazují, že se tak děje dvěma mechanismy (viz Obr. 2.16): příčným skluzem a Orowanovým mechanizmem. V obou případech jde o tvorbu dislokačních smyček kolem precipitátů.

Pro kulové částice můžeme příspěvek ke skluzovému napětí $\Delta\sigma_0$ vyjádřit Orowanovým vztahem [34]:

$$\Delta\sigma_0 = \frac{Gb}{2\pi\sqrt{1-\upsilon}}\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{\pi d}{4r_0}\right) \tag{2.51}$$

kde G značí modul pružnosti ve smyku, b je Burgersův vektor, λ efektivní vzdálenost precipitátů, d poloměr precipitátů, r_0 poloměr dislokačního jádra a υ značí Poissonovu konstantu. Parametr λ závisí na tvaru, orientaci a rozložení částic.

Nie a Muddle upřesnili v práci [34] příspěvky ke skluzovému napětí $\Delta\sigma_0$ v závislosti na dalších tvarech precipitátů v hliníkových slitinách, ty jsou uvedeny v Tab. 2.1 [34].

destičky $\{111\}_{Al}$	$\Delta\sigma_0 = \left(\frac{Gb}{2\pi\sqrt{1-\upsilon}}\right)\left(\frac{1}{\left(0{,}931\sqrt{0{,}306\pi dt/f}\right)-\pi d/8-1{,}061t}\right)\left(\ln\frac{1{,}225t}{r_0}\right)$
destičky $\{100\}_{Al}$	$\Delta\sigma_0 = \left(\frac{Gb}{2\pi\sqrt{1-\upsilon}}\right)\left(\frac{1}{\left(0{,}931\sqrt{0{,}265\pi dt/f}\right)-\pi d/8-0{,}919t}\right)\left(\ln\frac{1{,}061t}{r_0}\right)$
tyčinky $\langle 100\rangle_{Al}$	$\Delta\sigma_0 = \left(2\frac{Gb}{4\pi\sqrt{1-\upsilon}}\right)\left(\frac{1}{\left(1{,}075\sqrt{0{,}433\pi/f}-\sqrt{1{,}732}\right)d}\right)\left(\ln\frac{d\sqrt{1{,}732}}{r_0}\right)$

Tab. 2.1 – Příspěvky ke skluzovému napětí při obcházení precipitátů dislokacemi Orowanovým mechanismem v hliníkových slitinách. G značí modul pružnosti ve smyku, b Burgersův vektor, υ Poissonovu konstantu, f objemový podíl precipitátů, d charakteristický rozměr částice a t značí tloušťku destičky. Převzato z [34].

1 ÚVOD
2 TEORETICKÁ ČÁST

3 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

Ekonomické trendy v průmyslu kladou velký důraz na snížení ceny a zvýšení výkonu vyráběných komodit. Právě použití nových konstrukčních hliníkových slitin je jedna z cest k dosažení těchto zájmů. Podle tiskové zprávy EAA (European Aluminium Association) [35] by intenzivní použití hliníku v dopravních prostředcích při zachování současných trendů ve výrobě umožnilo významný pokles emisí CO_2 (snížení hmotnosti automobilu o 100 kg je spojeno s poklesem spotřeby paliva zhruba o 5 % [36]). Je však třeba vyhovět vysokým technickým nárokům na vlastnosti těchto slitin. Výzkum jde převážně cestou: a) legování netradičních prvků a jejich kombinace, b) užití kompozitních materiálů nebo c) užití práškové metalurgie (PM), která umožňuje vyrábět složité a zároveň tenkostěnné konstrukční díly se sníženou potřebou obrábění, zredukovat počet cyklů výroby a zlepšit kvalitu výsledného produktu (pevnost v tahu, mez kluzu, odolnost vůči korozi, únavová pevnost, stabilita struktury i za zvýšených teplot [37]). Tato zlepšení jsou důsledkem procesu rychlého tuhnutí vedoucího ke zjemnění mikrostruktury, možnosti přesycení tuhých roztoků, potlačení segregačních procesů a vyšší homogenity rozložení fází. Vzniklé stabilní a velmi jemné uspořádání částic v materiálu se stává účinnou překážkou v pohybu dislokací a zamezuje také pohybu hranic zrn. Mezi nevýhody této technologie patří zvýšená porózita vzniklých materiálů, která bývá potlačována dodatečným lisováním za vyšších teplot [37].

S nárůstem spotřeby Al samozřejmě souvisí i otázka recyklace, která není v současné chvíli jednoznačně vyřešena a která by do jisté míry vyřešila závislost Evropy na dováženém hliníku [4].

3.1 Vlastnosti hliníku

Hliník je nepolymorfní měkký kov šedo-stříbrné barvy, jehož zajímavou vlastností je nízká hustota 2700 $kg.m^{-3}$ (po hořčíku se jedná o druhý nejlehčí konstrukční materiál), krystalizuje v kubické plošně centrované soustavě (fcc) s parametrem a = 0,4049 nm [4, 9], má výbornou tepelnou a elektrickou vodivost, kujnost, tažnost a odolnost vůči korozi (na vzduchu se pokrývá tenkou a souvislou vrstvičkou Al_2O_3, která chrání kov před další oxidací) [4, 37-40]. Hliník je amfoterní prvek (rozpouští se v kyselinách i v alkalických hydroxidech). Vybrané vlastnosti Al jsou uvedeny v Tab. 3.1.

3.2 Značení hliníkových slitin

Označování slitin hliníku se řídí technickými normami. Tabulky pro převod chemického složení hliníkových slitin z původních DIN 1712-3 a DIN 1725-1 (případně registru AA) na evropské normy DIN EN 573-3 a přibližné porovnání s ČSN EN najdeme například v [37, 41, 42].

V technické praxi se upřednostňuje značení dle ČSN EN písemné čtyřmístné, příp. pětimístné značení, např. EN AW-5052, kde EN značí normu, A hliník, W typ výroby, čtyři číslice určují chemické složení.

Vzhledem ke komplikovanosti značení uvedeme pouze základní rozdělení do osmi skupin: 1000 – Al minimálně 99 % a více, 2000 – slitina Al-Cu, 3000 – slitina Al-Mn, 4000 – slitina Al-Si, 5000 – slitina Al-Mg, 6000 – slitina Al-Mg-Si, 7000 – slitina Al-Zn, 8000 – slitina Al s různými prvky.

protonové číslo	13
atomová konfigurace	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
relativní atomová hmotnost	26,982 ± 0,001
skupina	III. A
oxidační číslo	3
teplota tání[1]	933,47 K
teplota varu[1]	2740 K
součinitel teplotní roztažnosti[2]	$0{,}024.10^{-3}$ K^{-1}
měrná tepelná kapacita[2]	0,896 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
hustota[2]	2700 $kg.m^{-3}$
měrná elektrická vodivost[2]	37,67 $m/\Omega mm^2$
měrná tepelná vodivost[2]	237 $W.m^{-1}.K^{-1}$
rezistivita[2]	26,5 nΩm
rezistivita[3]	2,24 nΩm
teplotní součinitel odporu	$4{,}4.10^{-3}$ K^{-1}
skupenství[2]	pevné
stabilní nuklidy	27

Tab. 3.1 – Vybrané vlastnosti hliníku [9, 38-40].

3.3 Vybrané systémy hliníku

Mnoho hliníkových slitin obsahuje přechodové kovy[4] (transition metals – TM) – které sice zlepšují vlastnosti, ale jejich množství v hliníku je do určité míry limitováno. Vzhledem k malé rozpustnosti TM v pevném Al lze často hovořit pouze o stopovém množství (zlomky hm.%). Vliv přechodových kovů na strukturu a vlastnosti hliníku a jeho slitin vysvětlil poprvé V. I. Yelagin v roce 1975, tyto mechanismy lze nalézt např. v [9] či [43]. Hlavním přínosem tranzitivních prvků v hliníkových slitinách je tvorba přesyceného tuhého roztoku během tuhnutí – čím vyšší rychlost tuhnutí (resp. ochlazení), tím vyšší rozpustnost přechodových kovů v pevném hliníku [9]. Yelagin tento jev kdysi nazval „anomálním přesycením".

[1] Při tlaku 101,3 kPa.
[2] Při teplotě 20 °C.
[3] Při teplotě 77 K.
[4] Přechodové (tranzitivní) kovy mají neuzavřené vnitřní elektronové slupky, lze je rozdělit do tří kategorií: skupina železa (Sc – Ni), skupina paladia (Y – Pd), která obsahuje například Zr a skupina platiny (Hf – Pt).

Přesycený tuhý roztok získaný touto cestou vykazuje vyšší teplotní stabilitu, jeho rozpad probíhá v závislosti na přísadách při teplotách ~ 200 °C až 650 °C [9].

Při přidání již malého množství skandia[3] (Sc) a zirkonia[4] (Zr) do hliníku dochází ke vzniku jemné struktury fáze $Al_3(Sc,Zr)$, zlepšují se mechanické vlastnosti a stabilizuje se zrno [9, 37, 44]. V případě slitin se skandiem a zirkoniem lze však narazit na řadu problémů, poměrně prozaický je cena skandia. Vybrané vlastnosti Sc a Zr jsou uvedeny v Tab. 3.2 a Tab. 3.3.

protonové číslo	21
skupina	III. B
relativní atomová hmotnost	44,956 ± 0,001
oxidační číslo	3
teplota tání[1]	1541 °C
teplota transformace ($\alpha \Rightarrow \beta$)	1335 °C
teplota varu[1]	2832 °C
hustota[2]	2989 $kg.m^{-3}$
rezistivita[1]	0,66 μΩ.m
teplotní součinitel odporu	$4{,}2.10^{-3}$ K^{-1}
skupenství[2]	pevné

Tab. 3.2 – Vybrané vlastnosti Sc [9, 37, 38].

protonové číslo	40
skupina	IV. B
relativní atomová hmotnost	91,224 ± 0,001
oxidační číslo	2, 3, 4
teplota tání[2]	1855 °C
teplota varu[1]	4409 °C
měrná tepelná kapacita	0,272 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
hustota[2]	6530 $kg.m^{-3}$
skupenství[2]	pevné

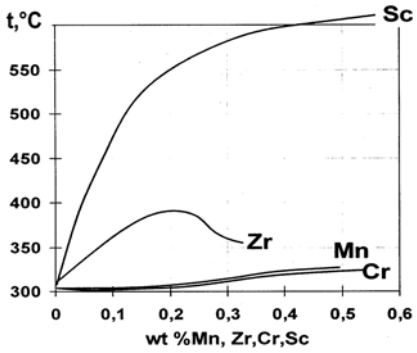
Tab. 3.3 – Vybrané vlastnosti Zr [9, 38].

První hliníkovou slitinu obsahující skandium patentoval Lowell A. Willey již v roce 1971, když objevil značné zlepšení mechanických vlastností (např. pevnost v tahu) po přidání cca 0,1 – 1,0 hm.% Sc do různých hliníkových slitin [45]. Tento objev (zejména v bývalém SSSR) později vyvolal podrobnější zkoumání Al-Sc slitin obsahujících jeden či více elementů, které tvoří s hliníkem tuhý roztok – např. Zn, Ag, Mg, Li, Cu, Si. Všechny tyto prvky (ať zvlášť či v různých kombinacích) určují mechanické vlastnosti slitin hliníku.

[1] Při tlaku 101,3 kPa.
[2] Při teplotě 0 °C.
[3] Skandium – prvek s atomovým číslem 21 byl původně Mendělejevem nazván „ecaboron" [4]. Mendělejev (1871) sice popsal chemické i fyzikální vlastnosti, poprvé se jej však podařilo objevit švédskému chemikovi L. F. Nilssonovi v roce 1879 [9] a řadu let bylo možné tento prvek získat pouze z gadolinitu těženého na Skandinávském poloostrově – odtud tedy název. Skandium se v přírodě nachází ve formě thortveititu ($Sc_2Si_2O_7$). V současné době jsou však k dispozici značná množství Sc_2O_3 (vedlejší produkt při zpracování uranu) [46]. Právě tyto oxidy skandia se dnes používají, a to zejména v elektronice či chemických aplikacích. Hlavní stabilní modifikace skandia αSc má hexagonální strukturu s parametry a = 0,3309 nm, c = 0,5268 nm [9] a transformuje se do prostorově centrované βSc při teplotě 1335 °C.
[4] Zirkonium se v přírodě vyskytuje velmi málo, většinou jako příměs různých minerálů. Zr je černý kov, vyniká velkou odolností vůči kyselinám, reaguje pouze s kyselinou fluorovodíkovou [38]. Zirkonium se podobně jako skandium vyskytuje ve dvou modifikacích – αZr a βZr. Teplota přechodu je 863 °C. Praktické využití zirkonia je poměrně malé, používá se především při konstrukci jaderných reaktorů a právě jako přísada do slitin.

3.3.1 Systém Al – Sc

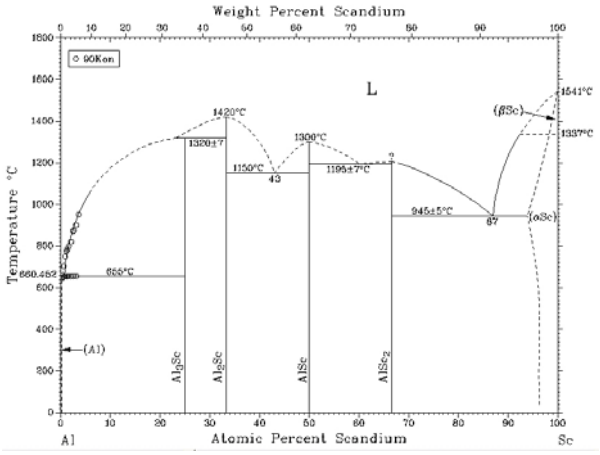
Systémem Al-Sc se v posledních letech zabývaly například práce [9, 37, 43, 44, 47-54] aj. Skandium je vůbec jeden z nejlepších antirekrystalizačních elementů v Al, srovnání rekrystalizační teploty (při 50 % rekrystalizace) binárních slitin Al-Sc, Al-Zr, Al-Mn a Al-Cr je uvedeno na Obr. 3.1 [55].



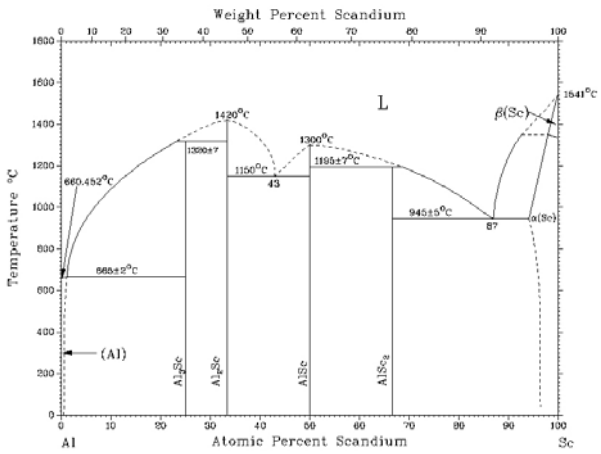
Obr 3.1 – Rekrystalizační teplota (50 % rekrystalizace) systémů Al-TM, převzato [55].

Jako první zkonstruoval binární rovnovážný fázový diagram systému Al-Sc O. P. Naumkin v roce 1965 (za použití optické metalografie, RTG difrakce a měření elektrické vodivosti). Fázový diagram Al-Sc na Obr. 3.2 byl sestaven v roce 1979 především na základě dalších měření [51]. Novější zveřejnění fázového diagramu z roku 1989 (viz Obr. 3.3) bylo upraveno díky měření Gschneidnera a dalších [56].

Al a Sc jsou dokonale mísitelné v kapalném stavu v celém oboru koncentrací. Pro tento systém je typická existence čtyř intermetalických fází – Al_3Sc, Al_2Sc, AlSc a $AlSc_2$ (viz Tab. 3.4). Eutektika existují mezi Al_2Sc a AlSc při teplotě ~ 1150 °C a ~ 43 at.% Sc, mezi $AlSc_2$ a Sc při ~ 945 °C, ~ 87 at.% Sc. Al_3Sc tvoří eutektický bod s Al v okolí teploty 655 °C (0,36 at.% Sc).



Obr. 3.2 – Binární fázový diagram systému Al-Sc, převzato [57].



Obr. 3.3 – Upravený binární fázový diagram systému Al-Sc, převzato [57].

Uvedené fáze jsou kubické struktury (kromě $AlSc_2$ s hexagonální strukturou typu $InNi_2$), Al_3Sc typu $AuCu_3$, Al_2Sc typu Cu_2Mg a konečně AlSc typu CsCl. Tyto charakteristiky jsou shrnuty v Tab. 3.4 a Tab. 3.5. Jiné teploty transformace lze nalézt např. v [47]. Toropova a další [9] uvádějí hodnotu rozpustnosti Sc v Al při pokojové teplotě menší než 0,2 at.%, Fujikawa a další [51] pak hodnotu 0,045 at.% při teplotě 500 °C. Naopak rozpustnost Al v Sc je vyšší, a to ~ 4 at.% [9].

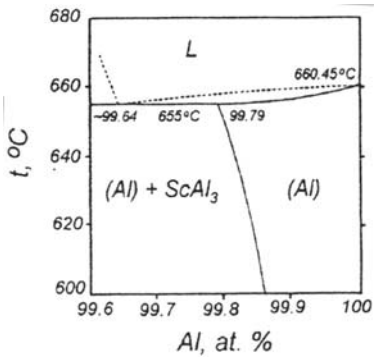
fáze	rozsah teplot [°C]	typ	parametr *a* [nm]	parametr *c* [nm]
Al_3Sc	< 1320	cP4 $AuCu_3$	0,4103 – 0,4105	-
Al_2Sc	< 1420	cF24 Cu_2Mg	0,759	-
AlSc*	< 1300	cP2 CsCl	0,3450	-
$AlSc_2$	< 1195	hP6 $InNi_2$	0,4888	0,6173

Tab. 3.4 – Parametry stabilních fází binárního systému Al-Sc, převzato z [9, 47, 57-59].

eutektická transformace	Sc [at. %]	teplota [°C]
$L \Rightarrow AlSc_2 + \alpha Sc$	~ 87	945
$L \Rightarrow Al_2Sc + AlSc$	~ 43	1150
$L \Rightarrow (Al) + Al_3Sc$	~ 0,36	655

Tab. 3.5 – Charakteristika systému Al-Sc. Převzato z [9, 47].

V roce 1989 se v práci Gschneidnera a dalších [56] objevila spekulace, že by se v případě $AlSc_2$ mohlo jednat o transformaci peritektickou (při teplotě 665 °C), tato myšlenka byla uveřejněna již v roce 1965 Naumkinem při první konstrukci binárního fázového diagramu Al-Sc [9]. Část fázového diagramu (v oblasti hliníku) zveřejněná Gschneidnerem (1989) je uvedena na Obr. 3.4 [56], pro srovnání je uveden Obr. 3.5 uveřejněný Davydovem v roce 2000 i pro další systémy Al-TM [55].



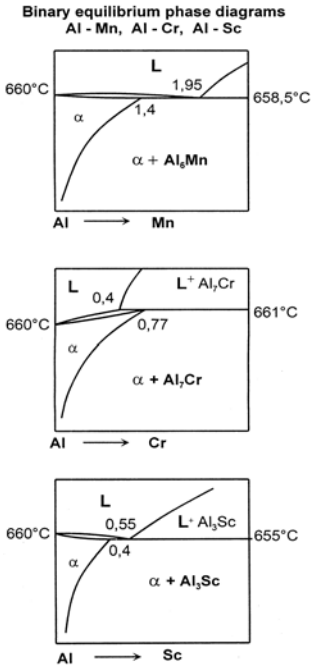
Obr. 3.4 – Část diagramu Al-Sc, převzato z [9].

Reakce skandia s hliníkem je mimořádná, teplota invariantní transformace, ať eutektická či peritektická, je velmi blízká teplotě tání hliníku, vzdálenost křivek solidus a likvidus je malá a tuhý roztok má velmi úzký interval tuhnutí. Tento rys všech reakcí Al s TM v kombinaci s malou hodnotou difúzního koeficientu ukazuje na tvorbu tuhého roztoku TM v hliníku během tuhnutí [55]. Roztok se pak při následném zpracování rozpadá, vytvářejí se částice intermetalických fází (např. Al_3Sc, Al_3Zr, Al_6Mn, Al_7Cr apod.), které zvyšují rekrystalizační teplotu a zlepšují pevnost [9, 55, 60-62]. Nicméně míra vlivu vzniku různých částic na strukturu a vlastnosti slitin je velmi různá a nelze ji jednoduše charakterizovat.

Rozpad přesyceného tuhého roztoku obsahujícího Sc se odehrává při teplotách nad 200 °C a usnadňuje vytvrzení díky přítomnosti koherentních precipitátů Al_3Sc v intervalu teplot 250 °C až 400 °C [9, 61].

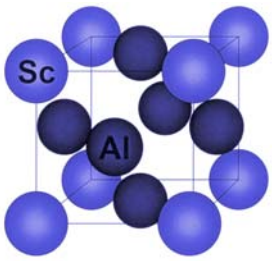
* U několika autorů můžeme též nalézt, že fáze AlSc má ortorombickou strukturu s parametry: a = 0,503 nm, b = 0,989 nm, c = 0,313 nm, viz např. [9].

Fáze Al_3Sc je typu fcc (Obr. 3.6), mřížový parametr *a* je velmi blízký hliníku, relativní rozdíl těchto hodnot je ~ 1 %. Vysoký stupeň shody ve strukturních parametrech fáze Al_3Sc a vlastní matrice zaručuje vznik procesů jako je například homogenní nukleace a pomalý růst velmi drobných koherentních precipitátů [9]. Fáze Al_3Sc má malou hustotu (Sc má zhruba o 10 % vyšší hustotu než Al) a je neobvykle stabilní [49, 55].



Obr. 3.5 – Rovnovážný fázový diagram Al-Mn, Al-Cr a Al-Sc [55].

Důležitým technologickým parametrem je rekrystalizační teplota (např. při 50 % rekrystalizovaného objemu). Tato teplota není fyzikální konstantou, závisí například na době žíhání, na složení (čistotě) materiálu a zřetelně se zvyšuje s přítomností precipitátů [9, 55]. Yelagin [43] v roce 1975 jako první studoval vliv tranzitivních kovů na rekrystalizaci v hliníku a hliníkových slitinách. Podle něj jsou TM výbornými antirekrystalizačními činidly z několika důvodů: neúplné elektronové slupky, poměrně velký rozdíl atomového poloměru mezi TM a hliníkem, tvorba přesyceného tuhého roztoku po utuhnutí a jeho následný rozpad spojený s formováním jemných a teplotně stabilních fází. Právě skandium má pouze jeden elektron v 3*d* slupce a poměrně velký atomový poloměr (hliník má pouze 3*p* slupku), navíc dochází k tvorbě velmi hustých a zároveň jemných sférických precipitátů fáze Al_3Sc [9, 55]. Podrobněji lze nalézt kinetiku rekrystalizace např. v [9, 43].



Obr. 3.6 – Fáze Al_3Sc [61].

Velikost částic Al_3Sc v závislosti na teplotě a době žíhání je v rozmezí 2 – 300 nm [49, 63-65], Toropova a další [9] uvádí ve slitinách Al-0,3at.%Sc poloměr 10,1 nm po 50 h a 13,2 nm po 100 h žíhání na teplotě 350 °C. Bylo zjištěno, že částice fáze ztrácejí koherenci, když je její rozměr větší než ~ 35 nm [9]. U několika autorů (např. [9, 48, 52]) lze nalézt souvislost kinetiky růstu precipitátů (ve slitinách Al-Sc) s předpověďmi LSW teorie, která byla poprvé publikována Lifshitzem, Slezovem a Wagnerem[1] [66, 67]. Průměrná velikost *R* částic podle této teorie roste s časem žíhání podle rovnice

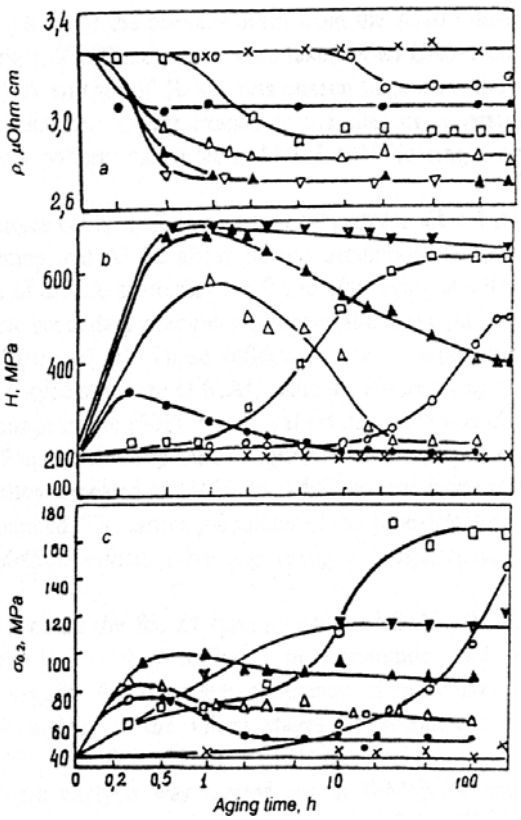
$$R^3 = kt, \tag{3.1}$$

kde *k* je konstanta.

[1] LSW teorie byla poprvé publikována Lifshitzem, Slezovem a Wagnerem v roce 1961. Tato teorie není úplně použitelná v reálných systémech – více např. [66, 67].

Částice Al_3Sc jsou stabilní zhruba do 350 °C, do vyšších teplot než precipitáty v komerčních slitinách série AA2xxx a AA6xxx obsahující Cu, Mg a Si [9, 44, 62, 68].

Toropova a další [9] vyšetřovali přirozené stárnutí binárního systému Al-Sc pomocí elektrické rezistometrie (měřeno na pokojové teplotě), rezistivita vzorků byla během 6-ti měsíců konstantní [9]. Vliv umělého stárnutí na změny rezistivity, tvrdosti a meze $\sigma_{0,2}$ u slitiny Al-0,3at.%Sc je uveden na Obr. 3.7 [9]. Z grafů je vidět, že se vlastnosti zkoumané slitiny při teplotě žíhání 100 °C nemění a že při teplotách 200 °C a 250 °C hodnoty tvrdosti a skluzového napětí rostou, rezistivita klesá. Maxima meze $\sigma_{0,2}$ bylo dosaženo po 24 h žíhání při teplotě 250 °C. Při vyšších teplotách izotermického žíhání sice rezistivita s časem klesá, ale vytvrzení je méně výrazné než v předchozích případech.



Obr. 3.7 – Stárnutí slitiny Al-Sc (0,3at.%Sc) [9]: (x) 100, (○) 200, (□) 250, (▼) 300, (▲) 350, (Δ) 400 a (●) 450°C. Převzato [9].

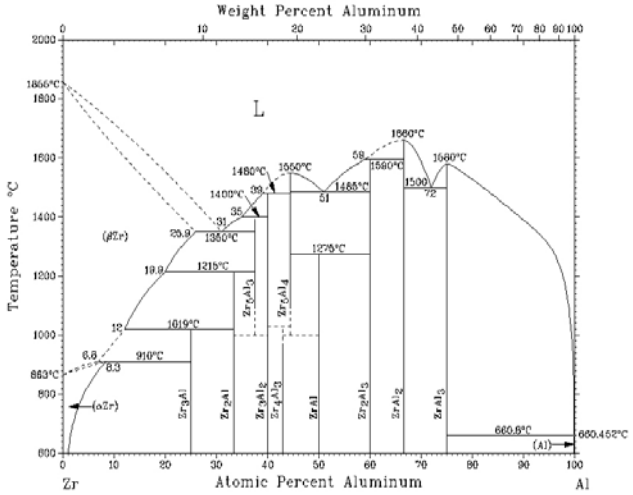
V posledních letech se začínají objevovat v literatuře náznaky, že při žíhání do teplot 250 °C dochází ve slitinách Al-Sc ke vznik shluků atomů Sc (který předchází tvorbě částic Al_3Sc) [69, 70].

Jo a Fujikava [50] při rezistometrickém studiu slitiny Al-Sc určili aktivační energii precipitace fáze Al_3Sc – 124 $kJ.mol^{-1}$ (v případě slitin Al-0,09at.%Sc a Al-0,15at.%Sc). U jiných autorů lze nalézt aktivační energii precipitace fáze Al_3Sc bez ohledu na koncentraci o hodnotě $(180 \pm 27)\,kJ.mol^{-1}$ [71] či $(258 \pm 37)\,kJ.mol^{-1}$ [72].

3.3.2 Systém Al – Zr

Zirkonium je nejčastěji používaná přísada komerčních hliníkových slitin [55]. Složitost popisu systému Al-Zr plyne z existence 10 intermediálních fází (viz Obr. 3.8 [57]). První podrobnější studie[1] systému Al-Zr provedli v roce 1955 nezávisle na sobě H. H. Keeler, J. H. Mallery , D. J. McPherson a M. Hansen. Jednu z posledních verzí fázového diagramu zveřejnili J. Murray, A. Peruzzi v roce 1992 [57].

[1] Opravdu první zkoumání systému Al-Zr probíhalo již koncem 30. let minulého století v Německu (G. Bauer) a Velké Británii, resp. USA (W. L. Fink a L. A. Willey, mj. právě Willey patentoval o více než třicet let později jako první hliníkovou slitinu obsahující skandium) [9].



Obr. 3.8 – Binární fázový diagram Al-Zr, převzato [57].

Význačné body rovnovážného fázového diagramu jsou uvedeny v Tab. 3.6, další lze nalézt například v [9, 57], byť najdeme drobné odlišnosti. Řada vlastností systému Al-Zr je již zmiňována v úvodu kap. 3.3.

V roce 1969 byla poprvé při precipitačních procesech pozorována tvorba jednak stabilní tetragonální fáze Al_3Zr (struktura $D0_{23}$) a jednak fáze kubické (struktura $L1_2$) metastabilní Al_3Zr typu $AuCu_3$ [9, 57]. V následujících letech byla tato metastabilní fáze Al_3Zr potvrzena mnoha dalšími autory. V práci [9] lze nalézt rozdělení systému Al-Zr v oblasti hliníku na následující fázové oblasti:

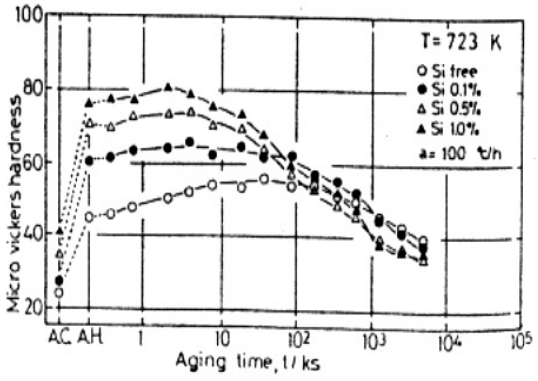
1) primární tuhý roztok (Al),
2) dva dvoufázové regiony: (Al) + Al_3Zr ($D0_{23}$) a (Al) + Al_3Zr ($L1_2$),
3) třífázová oblast (Al) + Al_3Zr ($D0_{23}$) + Al_3Zr ($L1_2$).

Podrobná analýza ukázala, že rovnovážná teplota třífázové oblasti je ve všech zkoumaných slitinách vyšší než teplota tuhnutí hliníku [9].

transformace	Al [at. %]	typ reakce	teplota [°C]
L ⇔ Al	100	tání	660,452
L ⇔ Al_3Zr + (Al)	~ 99,93	peritektická	660,8
L ⇔ Al_3Zr	75	---	1580

Tab. 3.6 – Význačné body rovnovážného stavového diagramu [57].

Norman a další [58] uvádějí morfologii primární fáze Al_3Zr ($L1_2$) – čtvercového, hvězdicovitého a trojúhelníkového tvaru. Podobně zformované částečky byly pozorovány u dalších autorů v rychle utuhlých slitinách Al-Zr a Al-Hf, kdy je možné potlačit tvorbu zárodků a následný růst rovnovážné fáze Al_3Zr, resp. Al_3Hf ($D0_{23}$) ve prospěch metastabilních částic s identickou krystalovou strukturou jako Al_3Sc ($L1_2$) [58].



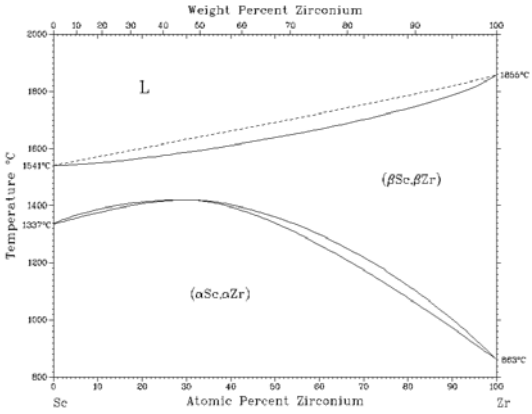
Obr. 3.9 – Mikrotvrdost Al-0,6at.%Zr-Si. Převzato z [73].

Některé práce (např. [73]) zkoumaly vliv přidání dalších příměsí do slitin na bázi Al-Zr. Jako jedna z výhodnějších příměsí se zdá být například křemík (Si), která pravděpodobně zvyšuje tvorbu metastabilní fáze Al_3Zr a tím se zvyšuje i vytvrzení (viz Obr. 3.9 [73]).

V práci autorů Xu a Freemana [71] lze nalézt aktivační energii tvorby metastabilní fáze Al_3Zr o hodnotě (167 ± 25) kJ.mol^{-1}.

3.3.3 Systém Al-Sc-Zr

Studium systému Al-Sc-Zr vychází ze znalostí chování těchto prvků v binárních systémech (viz předchozí kapitoly). Doposud nediskutovaný binární systém Sc-Zr, uveřejněný poprvé B. J. Beaudrym v roce 1963 [57], se vyznačuje kompletní vzájemnou rozpustností v obou jednotlivých modifikacích (Obr. 3.10 [57]), proto se jím nebudeme dále zabývat.

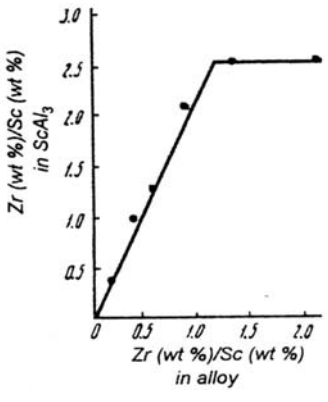


Obr. 3.10 – Binární rovnovážný fázový diagram systému Sc-Zr. Převzato z [57].

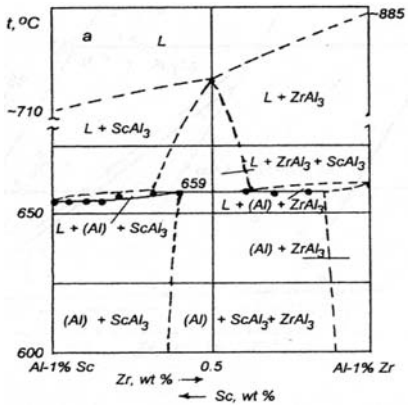
V ternárních materiálech Al-Sc-Zr dochází k rozpouštění Zr do Al_3Sc, resp. Sc do Al_3Zr [9, 61, 62, 74, 75]. Z tohoto důvodu se velice často pro tyto fáze používá zápis $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$, resp. $Al_3(Zr_{1-x}Sc_x)$, kde $x \in \langle 0,1 \rangle$ je proměnná a je závislá na obsahu Zr a Sc ve slitině – pro potřeby práce však budeme dále používat jednotné značení $Al_3(Sc,Zr)$.

Bylo zjištěno, že Zr vykazuje několikanásobně vyšší rozpustnost (~ 35 hm.%) ve fázi Al_3Sc než Sc (~ 5 hm.%) ve fázi Al_3Zr [61]. Yelagin a další [9, 43] se domnívají, že Zr nemá prakticky vliv na růst precipitátů Al_3Sc, ale Sc má zásadní vliv na koherenci a kinetiku Al_3Zr. Výsledky získané v posledních letech však svědčí o opaku [76-78].

Závislost koncentrace Zr v Al_3Sc na poměru Zr/Sc je uvedena na Obr. 3.11 [9]. Konec lineární závislosti je způsoben přechodem systému do třífázové oblasti: (Al) + Al_3Sc + Al_3Zr. Parametry jednotlivých fází lze nalézt v Tab. 3.7. Převzatá část fázového diagramu je pak znázorněna na Obr. 3.12 [9].



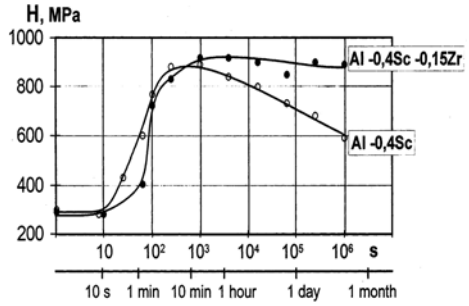
Obr. 3. 11 – Závislost koncentrace Sc a Zr ve fázi Al_3Sc. Převzato z [9].



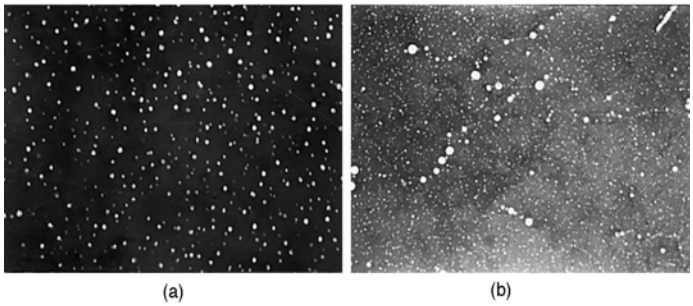
Obr. 3.12 – Oblast hliníku fázového diagramu Al-Sc-Zr. Převzato z [9].

fáze	typ	parametr *a* [nm]	parametr *c* [nm]	hranice rozpouštění Zr, resp. Sc do příslušné fáze
Al_3Sc	$L1_2$ $AuCu_3$	0,4104	-	$Al_3Sc_{0,6}Zr_{0,4}$
Al_3Zr	$D0_{23}$	0,4006 – 0,4015	1,727 – 1,735	$Al_3Zr_{0,8}Sc_{0,2}$

Tab 3.7 – Parametry fází ve slitině Al-Sc-Zr, převzato [9].

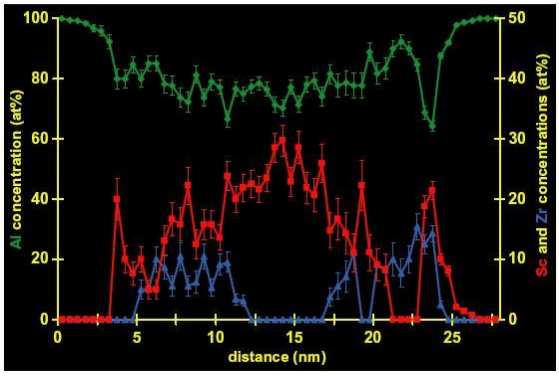


3.13 – Tvrdost slitin Al-0,4hm.%Sc a Al-0,4hm.%Sc-0,15 hm.%Zr při dlouhodobém žíhání (350 °C) [55].



Obr. 3.14 – Částice (a) Al_3Sc ve slitině Al-0,4hm.%Sc, (b) $Al_3(Sc,Zr)$ ve slitině Al-0,4hm.%Sc-0,15hm.%Zr po dlouhodobém žíhání [55].

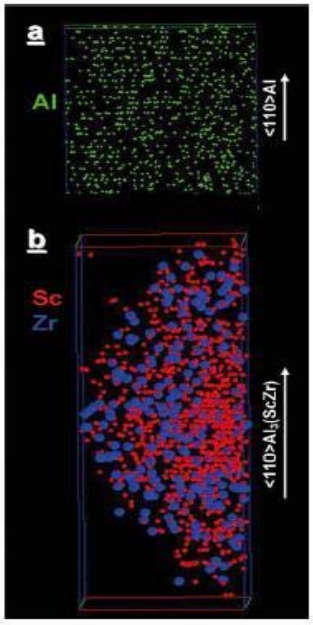
Současné legování Sc a Zr znatelně stabilizuje vlastnosti slitin při dlouhodobém žíhání (viz Obr. 3.13 a 3.14 [55]), u částic fáze $Al_3(Sc,Zr)$ dochází ke ztrátě koherence a jejich růstu při teplotách vyšších než u částic Al_3Sc. Bylo potvrzeno, že rozdíl mřížkových parametrů precipitátů $Al_3(Sc,Zr)$ a matrice je menší, než je tomu u samotné fáze Al_3Sc [76]. Tento menší rozdíl má pravděpodobně příznivý vliv na teplotní stabilitu slitin s precipitáty $Al_3(Sc,Zr)$ [9, 43]. Z těchto důvodů se většina současných experimentů soustřeďuje převážně na podeutektické obsahy skandia (~ 0,35 at.% Sc) a zirkonia (~ 0,2 at.% Zr).



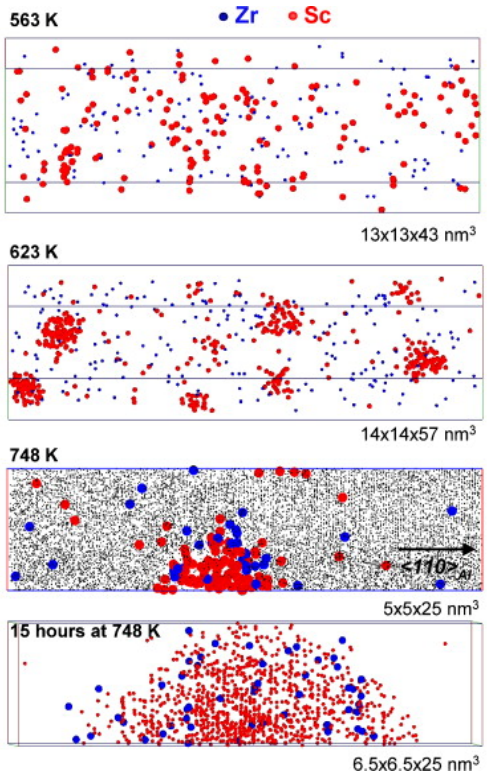
Obr. 3.15 – Koncentrační profil precipitátu $Al_3(Sc,Zr)$ [76].

V práci autorů Fullera a Seidmana [72] lze nalézt hodnoty aktivační energie tvorby fáze $Al_3(Sc,Zr)$ při různých poměrech obsahu Sc a Zr: (240 ± 15) kJ.mol^{-1} v případě slitinyAl-0,07at.%Sc-0,011at.%Zr a (134 ± 28) kJ.mol^{-1} v případě slitiny Al-0,14at.%Sc-0,012at.%Zr.

Výsledky některých autorů z posledních let naznačují (např. Forbord a další [76]), že se v počátečním stádiu precipitace tvoří precipitáty obsahující pouze Al a Sc, a to díky vyšší rychlosti difúze Sc v hliníku ve srovnání se Zr ($D_{Sc} = 5.10^{-4} \exp\left(\frac{-173\,\text{kJ.mol}^{-1}}{kT}\right) \text{m}^2\text{s}^{-1}$, $D_{Zr} = 728.10^{-4} \exp\left(\frac{-242\,\text{kJ.mol}^{-1}}{kT}\right) \text{m}^2\text{s}^{-1}$ [49, 79-81]).



Obr. 3.16 – a) Rozdělení atomů Al v matrici (zeleně). Celkový objem znázorněné matrice je 111 nm³. b) Rozdělení atomů Sc (červeně) a Zr (modře) v precipitátu. Celkový objem znázorněného precipitátu je 740 nm³ [76].



Obr. 3.17 – Distribuce Sc a Zr v průběhu izochronního a po izotermickém žíhání v systému Al-Sc-Zr. Převzato z [82].

Teprve v pozdějších stádiích se projevuje přítomnost zirkonia – vytvoří se vrstva obsahující především Zr okolo již předem zformovaného jádra bohatého na Sc. Tvorba vrstvy bohaté na Zr má pak vliv na obtížnější hrubnutí precipitátů ve srovnání s částicemi Al_3Sc. Grafické znázornění koncentračního profilu ve vybraném precipitátu a rozdělení atomů v Al matrici a precipitátu je uvedeno na Obr. 3.15 a 3.16 [76].

V roce 2008 se Lefebvre a další [82] zabývali kinetikou precipitace fáze $Al_3(Sc,Zr)$ v průběhu izochronního žíhání s konstantní rychlostí nárůstu teploty 50 °C/60 min. Autoři se domnívají, že v raných stádiích precipitace dochází nejprve ke shlukování atomů Sc při teplotě ~ 250 °C, tyto shluky se následně transformují do částic Al_3Sc se strukturou $L1_2$ (do teploty ~ 350 °C) a teprve při teplotě ~ 450 °C dochází k tvorbě částic fáze $Al_3(Sc,Zr)$ – viz Obr. 3.17 [82].

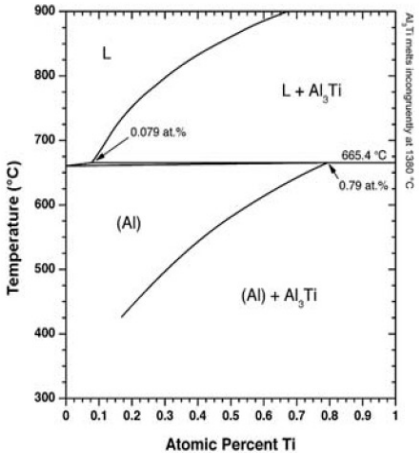
Na základě těchto měření pak určili Lefebvre a další [82] rozpadovou řadu systému Al-Sc-Zr ve tvaru:

SSS → shluky Sc → Al_3Sc → Al_3Sc + vrstva bohatá na atomy Zr → $Al_3(Sc,Zr)$.

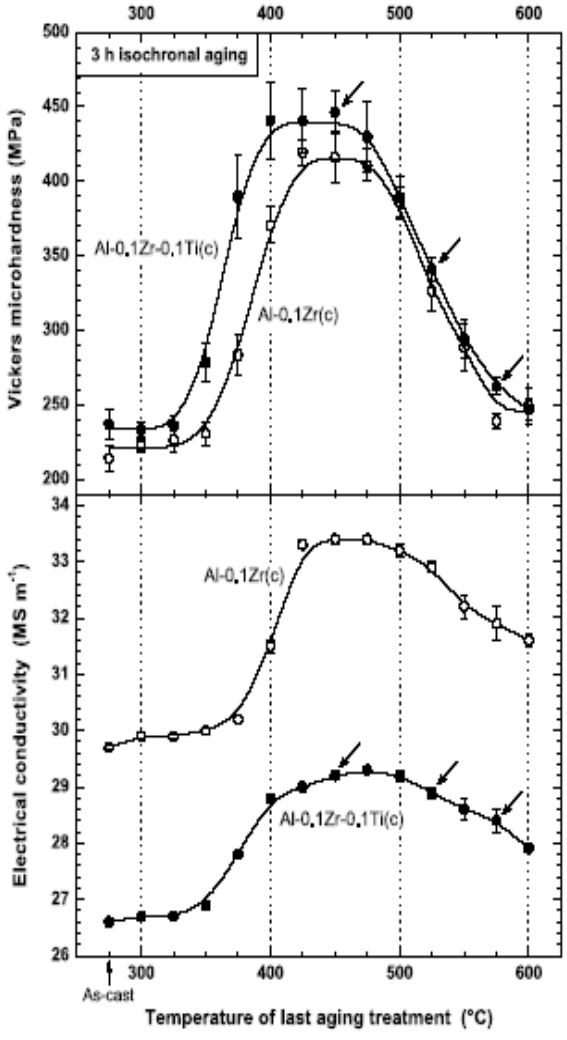
Problematikou fázových transformací u slitin Al-Sc-Zr připravených klasickým litím se zabývá více než 1100 publikací, zatímco slitinami připravenými práškovou metalurgií pouze několik studií – např. [83, 84]. Díky nutnosti použití extruze za vyšších teplot byla u takto připravených materiálů pozorována fáze $Al_3(Sc,Zr)$, která vyprecipitovala již během výrobního procesu [83, 84].

3.3.4 Systém Al-Ti(-Sc-Zr)

Titan se přidává do mnoha průmyslových slitin z důvodů vysoce efektivní rafinace při lití [37]. Jednu z posledních verzí fázového diagramu Al-Ti zveřejnil J. Murray v roce 1992 [57], jeho část (v oblasti hliníku) je uvedena na Obr. 3.18 [79], fáze Al_3Ti je kubická (struktura $L1_2$) [79]. Poznatky o rozpadu přesyceného tuhého roztoku Al-Ti-Sc-Zr se v literatuře nevyskytují. V posledních třech letech lze nalézt pouze několik studií systémů: Al-Ti-Zr (např. [57, 85-88]) a Al-Ti-Sc (např. [61, 89]), ternární fázové diagramy nejsou k dispozici.



Obr. 3.18 – Část diagramu Al-Ti, převzato z [79].



Obr. 3.19 – Tvrdost a elektrická konduktivita v průběhu izochronního žíhání slitin Al-0.1hm.%Zr a Al-0.1hm.%Zr-0.1hm.%Ti [88].

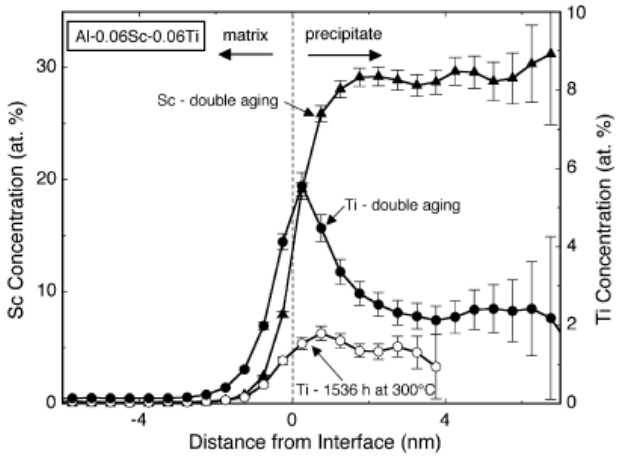
Knipling a další [88] zkoumali vývoj tvrdosti a elektrické konduktivity slitiny Al-0,1hm.%Zr a Al-0,1hm.%Zr-0,1hm.%Ti v průběhu izotermického (při teplotě 500 °C) a izochronního žíhání (300 °C – 600 °C) – viz Obr. 3.19 [88]. Vytvrzení ve slitině Al-0,1hm.%Zr-0,1hm.%Ti bylo ve všech případech vyšší (dochází k tvorbě $Al_3(Zr,Ti)$ částic typu $L1_2$) než v binárním systému Al-0,1hm.%Zr. Autoři se domnívají, že v případě slitiny Al-Ti-Zr dochází k tvorbě jemnější disperze částic $Al_3(Zr,Ti)$ v porovnání s Al_3Zr, nicméně pozorování pomocí TEM toto tvrzení nepotvrdilo [88].

Dalen a další [89] zkoumali v nedávné době ternární systém Al-Ti-Sc. Autoři docházejí k závěrům, že při vyšších teplotách jsou atomy Sc ve fázi Al_3Sc substituovány atomy Ti a dochází k tvorbě fáze $Al_3(Sc,Ti)$ se strukturou $L1_2$ při teplotách žíhání 300 °C – 450 °C. Tento efekt Dalen a další [89] přirovnávají k tvorbě vrstvy bohaté na Zr okolo fáze Al_3Sc, resp. tvorbě $Al_3(Sc,Zr)$.

Rozdíl mezi ternárními systémy Al-Sc-Zr a Al-Sc-Ti je dán menší difuzivitou Zr v Al v porovnání s Ti v Al. Difuzivita atomů Ti v hliníku je menší než v případě Zr ($D_{Zr} = 728.10^{-4} \exp\left(\frac{-242\,\mathrm{kJ.mol^{-1}}}{kT}\right) \mathrm{m^2 s^{-1}}$, $D_{Ti} = 1120.10^{-4} \exp\left(\frac{-260\,\mathrm{kJ.mol^{-1}}}{kT}\right) \mathrm{m^2 s^{-1}}$ [79-81, 88, 89]).

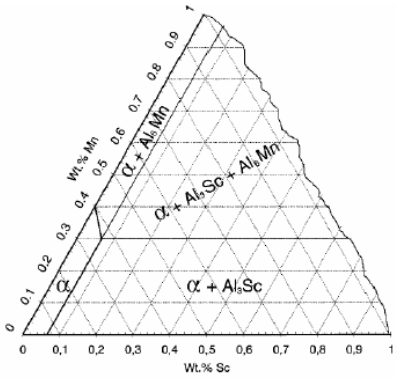
Koncentrační profil precipitátů $Al_3(Sc,Ti)$ po dvoustupňovém žíhání (300 °C/24 h a 400 °C/120 h) zřetelně ukazuje tvorbu vrstvy bohaté na Ti okolo fáze Al_3Sc – viz Obr. 3.20 [89].

Mez rozpustnosti Ti ve fázi Al_3Sc je 12,5 at.% [61]. Mřížový parametr Al_3Sc se snižuje s rostoucím obsahem Ti [43]. Aktivační energie tvorby fáze Al_3Ti je (260 ± 25) kJ.mol^{-1} [79].



Obr. 3.20 – Koncentrační profil precipitátů $Al_3(Sc,Ti)$ po 24 hodinách žíhání na teplotě 300 °C a následném žíhání 120 h na teplotě 400 °C. Převzato [89].

3.3.5 Systém Al-Mn(-Sc-Zr)



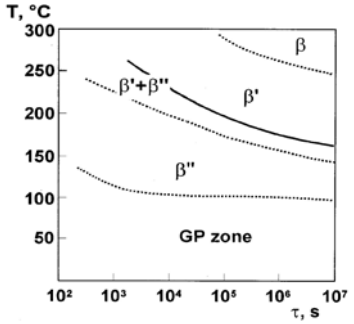
Obr. 3.21 – Fázový diagram systému Al-Mn-Sc (při teplotě 500 °C) [61].

Materiály typu Al-Mn patří do skupiny nevytvrditelných hliníkových slitin s vynikající obrobitelností, odolností vůči korozi a svařitelností [37], avšak s relativně malou pevností a tvrdostí [9]. V rovnováze lze systém Al-Mn popsat eutektickým fázovým diagramem s eutektickou teplotou 665 °C [57]. Celkový fázový diagram je velmi komplikovaný. Mez rozpustnosti Mn v Al je jedna z nejvyšších mezi TM – 1,6 hm.% Mn při teplotě 657 °C [9]. Fáze Al_6Mn s ortorombickou strukturou má zanedbatelný vliv na tvrdost [9, 64].

Systémem Al-Mn-Sc-Zr se doposud zabývalo pouze několik autorů, a to zejména v posledních letech [9, 90-94]. Dostupný fázový diagram v literatuře je pouze pro podsystém Al-Mn-Sc – viz Obr. 3.21. Rozpustnost Mn ve fázi $Al_3(Sc,Zr)$ a Sc a Zr v Al_6Mn je zanedbatelná [9]. Pravděpodobně ani mangan nemá vliv na rozpustnost skandia a zirkonia, zatímco Sc a Zr snižují rozpustnost Mn v pevném Al, a to až na hodnotu 0,8 hm.% Mn při 650 °C [9, 61]. Slitiny Al-Mn-Sc-Zr v porovnání s Al-Mn vykazují vyšší teplotu rekrystalizace díky tvorbě fáze $Al_3(Sc,Zr)$. Vytvrzení je v tomto kvaternárním systému také vyšší (oproti slitinám Al-Mn) [9].

Vzrůst tvrdosti v Al-Mn-Sc-Zr slitinách lze přisoudit tvorbě částic fáze $Al_3(Sc,Zr)$ s $L1_2$ strukturou [90]. V literatuře se objevuje nesoulad u křivek tvrdosti v počátcích žíhání – např. [90-93]. Nelze tak vyloučit, že dřívější počátek vytvrzení v některých případech je dán tvorbou raných stádií z nedávno publikované rozpadové řady Al-Sc-Zr, např. shlukování Sc či vznik samotné fáze Al_3Sc. Nabízí se ovšem také vysvětlení pro možný vliv Mn na tvorbu $Al_3(Sc,Zr)$ a její dřívější precipitaci [90-93].

3.3.6 Systém Al-Mg-Si(-Sc-Zr)



Obr. 3.22 – TTT diagram slitiny Al-0,9hm.%Mg-0,5hm.%Si [98].

Komerční vytvrditelné slitiny Al-Mg-Si (série 6xxx) vynikají celým spektrem aplikací. Jedná se o konstrukční materiál s dobrou tvárností, leštitelností a odolností proti korozi, dobrou schopností elektrolytické oxidace, navíc je vhodný ke svařování [37]. Přestože jsou tyto slitiny hojně používány v transportním průmyslu, poznatky o rozpadu přesyceného tuhého roztoku Al-Mg-Si jsou nedostatečné a stále jsou předmětem zájmu mnoha prací – např. [9, 37, 64, 95-103].

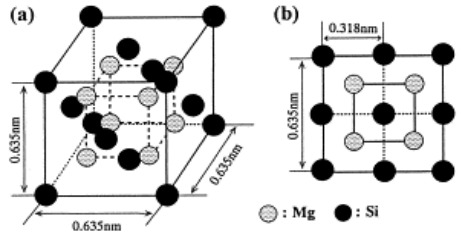
V tomto systému nebyly zjištěny žádné ternární fáze, Mg a Si mají snahu tvořit v Al precipitáty stabilní fáze β (Mg_2Si). Rozpustnost β v tuhém roztoku Al se zmenšuje, jestliže obsah Si převyšuje poměr koncentrací (v hm.%) Mg:Si = 1,73 [37]. Při rozpadu přesyceného tuhého roztoku byly objeveny metastabilní fáze β“ a β‘, které vedou k výraznému vytvrzení [65]. TTT diagram slitiny Al-0,9hm.%Mg-0,5hm.%Si je znázorněn na Obr. 3.22 [98].

Všeobecně uznávaná rozpadová řada má tvar [37, 65, 95-103]:

SSS → předprecipitační procesy (shluky Mg,Si/GP zóny) → β“ → β‘ → β.

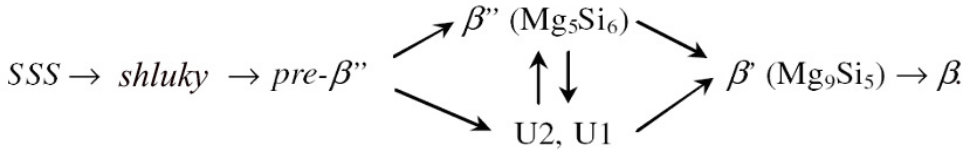
V případě struktury shluků Mg,Si/GP zón a částic β“ není jednoznačná shoda – existuje několik různých modelů – viz např. [96, 98-101]. Edwards a další [103] uvádějí, že shluky Mg,Si a fáze β“ obsahují atomy Mg a Si v poměru blízkém 1:1. Naopak u fáze β‘ byl naměřen poměr atomů v poměru Mg:Si = 1,6, což je blízké hodnotě ve stabilní fázi Mg_2Si [37, 103]. Ani u metastabilní fáze β‘ nenajdeme jednotný názor na krystalografickou strukturu. I když se v drtivé většině případů uvádí hexagonální struktura s parametry $a = 1{,}04\ \text{nm}$, $c = 0{,}405\ \text{nm}$ [99–101], lze v literatuře též nalézt, že precipitáty fáze β‘ destičkovitého tvaru mají ortorombickou strukturu s parametry $a = 1{,}8\ \text{nm}$, $b = 1{,}04\ \text{nm}$, $c = 0{,}405\ \text{nm}$ [102].

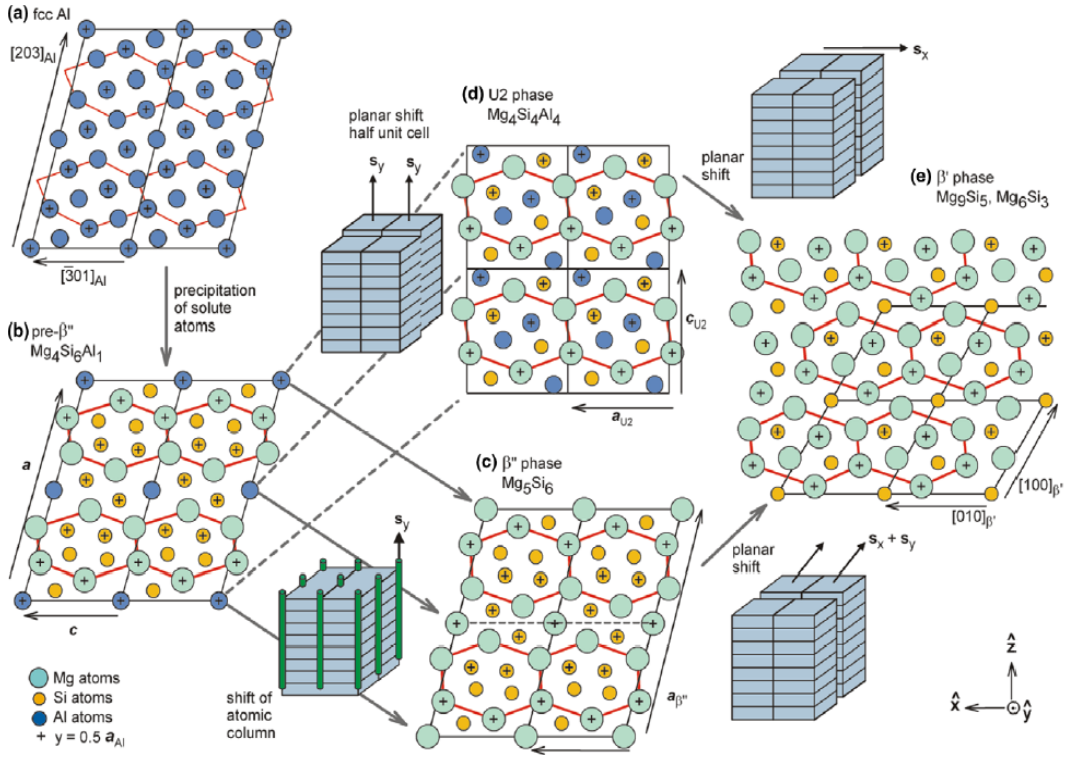
Stabilní fáze Mg_2Si má strukturu kubickou plošně centrovanou (fcc) s parametrem $a = (0{,}635 \pm 0{,}004)\ \text{nm}$ [99, 101]– viz Obr. 3.23 [101].



Obr. 3.23 – Schématická ilustrace krystalové struktury rovnovážné fáze Mg_2Si. (a) fcc s parametrem a = 0,635 nm, (b) projekce ve směru [001]. Převzato z [101].

Van Huis a další [99, 100] se od roku 2006 zabývají vznikem možných fází (Obr. 3.24 [99]) v systému Al-Mg-Si, identifikovali nové předprecipitační stádium (pre-β“) se složením Mg_4Si_7, pozdější stádia rozpadu (fáze U1 – $Mg_1Si_2Al_2$, U2 – $Mg_4Si_4Al_4$) a zveřejnili možnou rozpadovou řadu ve tvaru [99, 100]:



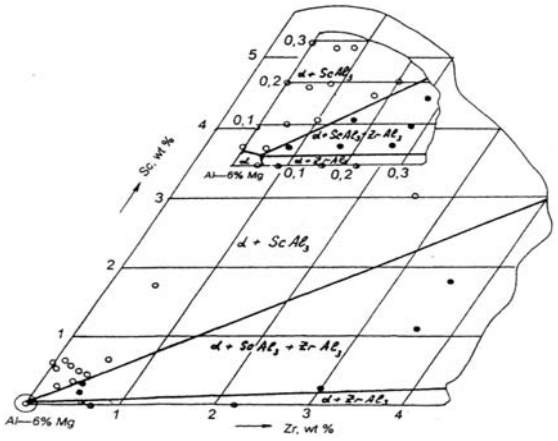


Obr. 3.24 – Schéma vybrané části rozpadu přesyceného tuhého roztoku systému Al-Mg-Si [99].

Lodgaard a další [95] zkoumali systém Al-Mg-Si pomocí rezistometrie v průběhu izochronního žíhání s rychlostí ohřevu 3 K/min. Pokles rezistivity ~ 4 nΩm do teploty žíhání 250 °C přisoudili precipitaci systému Mg-Si.

Shlukování atomů a/nebo tvorba GP zón jsou známé vlivem na rezistivitu a tvrdost [96, 104, 105]. Stulíková a další [96] studovali v nedávné době vliv složení na přirozené stárnutí u 5-ti slitin série 6xxx pomocí měření tvrdosti a elektrické konduktivity. Bylo zjištěno, že pokles konduktivity během stárnutí je dán rostoucí koncentrací shluků a/nebo GP zón systému Mg-Si podobně jako u jiných slitin řady 6xxx [106-108].

Systémem Al-Mg-Si-Sc-Zr se doposud zabývalo pouze několik autorů, a to zejména v posledních letech [9, 37, 61, 64, 65, 97]. Studium této pětisložkové slitiny vychází především ze znalostí výše popsaného systému Al-Mg-Si a systému Al-Mg-Sc(-Zr). Proto pro potřeby předkládané práce shrneme v následujícím textu ještě závěry pro druhý jmenovaný systém.



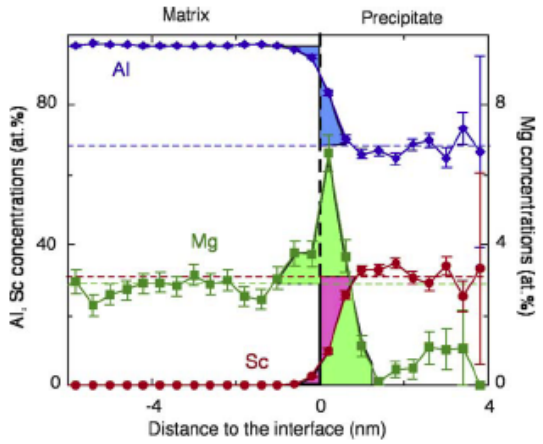
Obr. 3.25 – Fázový diagram systému Al-Mg-Sc-Zr při teplotě 500 °C [9].

Izotermický řez (při teplotě 500 °C) fázového diagramu systému Al-Mg-Sc-Zr je uveden na Obr. 3.25 [9]. Smola a další [109] se v posledních letech zabývali slitinou Al-Mg-Sc-Zr připravenou pomocí práškové metalurgie a provedli srovnání se slitinou Al-Sc-Zr připravenou stejnou metodou. V obou materiálech vyprecipitovala fáze $Al_3(Sc,Zr)$ během extruze na 350 °C. Poznatky o rozpadové řadě systému Al-Sc-Zr nebyly v době zveřejnění ještě známy. Díky rezistometrickému zkoumání a transmisní elektronové mikroskopii byla v průběhu izochronního žíhání ve slitině Al-Mg-Sc-Zr objevena precipitační řada systému Al-Mg a tvorba fáze $Al_3(Sc,Zr)$.

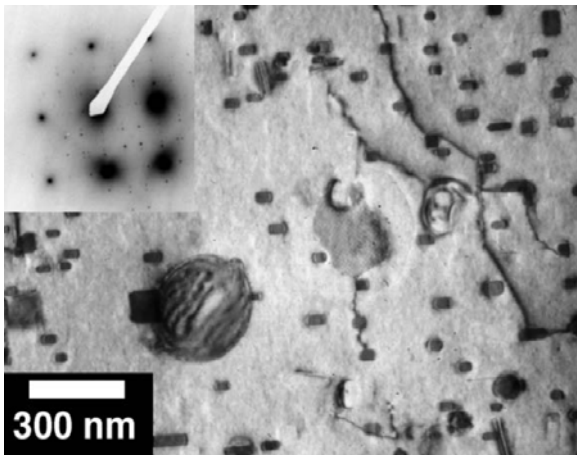
Toropova a další [9] uvádějí, že přidání Sc a Zr do Al-Mg-Si slitin neovlivňuje precipitaci fáze β“, vytvrzení slitin bylo dokonce menší po přidání Sc a Zr. Tyto závěry jsou však v rozporu s pozorováním jiných autorů, kde Sc a Zr patrně kinetiku tvorby raných stádií systému Mg-Si ovlivňují a přidání Sc a Zr vede k většímu vytvrzení v porovnání se slitinou bez přídavků [61, 65]. O složitosti tohoto problému svědčí též výsledky výzkumu Marquise a dalších [110], které ukázaly možnost vytvoření obalu atomů Mg okolo částic Al_3Sc ve slitině založené na ternárním systému Al-2,2at.%Mg-0,12at.%Sc (viz Obr. 3.26 [110]). Koncentrační profil precipitátů Al_3Sc v závislosti na době žíhání na teplotě 300 °C je uveden v Tab. 3.8. Obdobná pozorovaní na slitině Al-Mg-Si-Sc-Zr nebyla dosud publikována.

Time (h)	Number of precipitates	Al (at.%)	Mg (at.%)	Sc (at.%)
As quenched	0	–	–	–
0.33	8	73.3 ± 3.5	4.3 ± 2.6	22.4 ± 2.8
0.5	4	68.8 ± 5.2	4.09 ± 1.5	28.5 ± 1.4
2	10	71.2 ± 1.4	2.3 ± 0.6	26.5 ± 1.4
5	3	68.9 ± 2.1	3.1 ± 1.1	28.1 ± 2.5
30	2	71.0 ± 2.8	2.5 ± 0.8	26.5 ± 2.3
1040	15	69.4 ± 2.8	0.9 ± 0.3	29.2 ± 2.4

Tab. 3.8 – Složení precipitátů Al_3Sc v závislosti na době žíhání při konstantní teplotě 300 °C ve slitině Al-2,2at.%Mg-0,12at.%Sc [110].



Obr. 3.26 – Koncentrační profil precipitátu Al_3Sc po dlouhodobém žíhání 300 °C/1040 h ve slitině Al-2,2at.%Mg-0,12at.%Sc [110].



Obr. 3.27 – Slitina AA5754-ScZr (Al-2,6hm.%Mg-0,2hm.%Si-0,25hm.%Sc-0,1hm.%Zr) po žíhání 585 °C/15 h a následném žíhání do 360 °C. Převzato z [65].

Vliv přidání Sc a Zr do slitiny AA5754 (Al-2,6hm.%Mg-0,2hm.%Si) studovali Smola a další [65] pomocí elektrické rezistometrie a transmisní elektronové mikroskopie. Byla zde pozorována rozpadová řada sytému Al-Mg-Si a precipitáty obsahující Sc a Zr: po izotermickém žíhání 585 °C/15 h a následném izochronním žíhání do 240 °C byla objevena metastabilní fáze β“ systému Mg-Si a fáze $Al_3(Sc,Zr)$ a po žíhání do 360 °C pak stabilní fáze β společně s precipitáty $Al_3(Sc,Zr)$. V těchto slitinách nedojde k rozpuštění fáze $Al_3(Sc,Zr)$ ani při dlouhodobém žíhání při teplotách blížících se teplotě 600 °C, což dokazuje Obr. 3.27 [65], na němž je patrná „přerostlá“ sférická fáze $Al_3(Sc,Zr)$ o velikosti ~ 300 nm.

3.4 Vliv vybraných příměsí v tuhém roztoku Al na rezistivitu

V Tab. 3.9 jsou souborně shrnuty experimentální hodnoty příspěvků $\Delta\rho$ vybraných příměsí k rezistivitě hliníku společně s vypočtenou střední hodnotou a mezní chybou.

		Příspěvek $\Delta\rho$ příměsových atomů k rezistivitě hliníku [nΩm.hm.%$^{-1}$]								
autor	lit.	Sc	Zr	Mn	Mg	Si	Ti	Cr	Cu	Fe
Kutner	[111]	-	20	36	5,1	6,8	31	41	3,3	-
Sacharow	[111]	-	15,8	26	5,1	-	-	36,5	4	4,1
Krupotkin	[111]	-	-	-	-	-	-	-	-	5,2
Gauthier	[111]	-	-	38	6,3	4,7	37,5	47	3,1	1,4
Vassel	[111]	-	-	36	7	7,7	22	32,7	3,4	-
Federighi	[111]	-	-	-	-	-	-	41	-	-
Zoller	[111]	-	-	-	-	7,7	-	-	3,3	-
Van Horn	[111]	-	17,4	29,4	5,4	10,2	28,8	40	3,44	-
Percier	[111]			25,5	5,6	-	31,2	42,1	1,8	2,8
Zeeleder	[111]	-	-	32,4	5,3	-	-	-	2,3	-

Kutner, Lang	[111]	-	-	30,7	5,6	5,2	-	42,2	3	-
Nielsen	[112]	-	-	32	-	6,8	-	-	3,3	-
CRC	[113]	-	13,5	32	5	6,7	31,4	44,2	3,2	-
Fraenkel	[113]	-	-	24	5	-	-	-	3,5	-
Bonner	[113]	-	-	30	5	-	-	40	4	2
Gauthier	[113]	-	-	33	4	3,7	28	36	2,2	2,6
Panseri	[114]	-	-	-	5	-	20	-	2	-
Syz	[114]	-	-	32	6	7	-	-	4	2,5
Zoller	[114]	-	-	-	-	-	-	-	3,2	3,3
Willey	[114]	-	17	29	5	10	29	40	3,4	-
Harrington	[114]	-	-	25	6	-	18	38	5	1
Vassel	[114]	-	-	-	-	8	-	-	-	3,2
Jo, Fujikawa	[50]	19–21	-	-	-	-	-	-	-	-
Toropova	[9]	-	-	-	6,3	-	-	-	-	-
$\Delta\rho$ [nΩm.hm.%$^{-1}$]		20 ± 1	17 ± 3	30 ± 4	5 ± 1	7 ± 2	28 ± 6	40 ± 7	3 ± 1	3 ± 1
$\Delta\rho$ [nΩm.at.%$^{-1}$]		34 ± 2	56 ± 8	61 ± 9	5 ± 1	7 ± 2	49 ± 11	77 ± 7	7 ± 2	6 ± 2

Tab. 3.9 – Experimentální hodnoty příspěvků příměsových atomů k rezistivitě hliníku. Tabulka částečně převzata z [115].

1 ÚVOD
2 TEORETICKÁ ČÁST
3 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

4 POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Ve zkoumaných slitinách byla ke studiu precipitačních dějů použita elektrická rezistometrie jako základní experimentální metoda spočívající v měření závislosti elektrického odporu vzorků na době (resp. teplotě) žíhání. Elektrický odpor (a tedy rezistivita) kovů je relativně snadno měřitelný makroskopický parametr, citlivě reagující na nejrůznější změny v mikrostruktuře.

V návaznosti na výsledky získané elektrickou rezistometrií byly provedeny měření tvrdosti, diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a stanoveny význačné stavy pro další experimentální zpracování (metalografie a transmisní elektronová mikroskopie – TEM). Tímto způsobem bylo možné významně snížit počet mikroskopických, resp. metalografických studií, které měly potvrdit fázové složení vzorků.

Analýzu tenkých vrstev pomocí elektronové mikroskopie studovaných materiálů realizoval na MFF UK doc. RNDr. B. Smola, CSc., kalorimetrická měření pak RNDr. J. Černá, Ph.D.

Dosažené výsledky byly konfrontovány s výsledky vědeckého týmu VÚK Panenské Břežany a.s., který na vybraných materiálech provedl měření mechanických vlastností a metalografické studie.

4.1 Elektrická rezistometrie

Měřením rezistivity můžeme nedestruktivním způsobem získávat informace o mikrostruktuře kovových materiálů a jejích změnách. Dalšími výhodami této metody jsou zejména její přesnost a rychlost.

Z teoretického hlediska je rezistivita určena širokým souborem dějů probíhajících v kovovém krystalu, k důslednému rozboru je nutné využití kvantově-mechanického aparátu. Zjednodušeně můžeme říci, že pro hodnotu rezistivity je rozhodující pohyblivost nositelů elektrického náboje v krystalu – jak jsou elektrony brzděny jednotlivými rozptylovými procesy.

Elektrický odpor R vzorku je spjat s rezistivitou ρ vztahem

$$R = \rho.\Phi, \tag{4.1}$$

kde Φ je tzv. tvarový faktor daný geometrií vzorku.

Časové změny rozptylu, resp. rozdělovací funkci elektronů v krystalu popisuje tzv. Boltzmannova transportní rovnice [116, 117]. Jejím řešením v aproximaci relaxační doby (tedy jak rychle se systém vrací zpět do rovnovážného stavu) lze dospět ke vztahu pro rezistivitu ρ. V nejjednodušším případě dostáváme [116, 117]:

$$\rho = \frac{m_e}{ne^2}\frac{1}{\tau}, \tag{4.2}$$

kde n je koncentrace vodivostních elektronů, m_e hmotnost elektronu, e elementární náboj a τ je relaxační doba.

Za předpokladu, že neuvažujeme efekt elektron-fononové interakce, můžeme relaxační dobu τ vyjádřit ve tvaru:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_p}, \tag{4.3}$$

kde τ_m (resp. τ_p) je relaxační doba způsobená rozptylem elektronů na fononech (resp. na geometrických poruchách mříže). Navíc z předchozích vztahů plyne, že v případě aditivity rozptylových mechanizmů lze celkovou rezistivitu kovů $\rho(T)$ vyjádřit ve formě součtu dvou nezávislých členů (tzv. Matthiessenovo pravidlo) [116]:

$$\rho(T) = \rho_m(T) + \rho_p. \tag{4.4}$$

Teplotně závislý člen ρ_m lze připsat rozptylu vodivostních elektronů na fononech. Člen ρ_p (tzv. zbytková rezistivita) je naopak teplotně nezávislý a daný rozptylem elektronů na statických poruchách. Rezistivita ρ_m obvykle nezávisí na počtu poruch, pokud je jejich koncentrace malá. Naopak velikost členu ρ_p závisí v případě geometrických poruch pouze na jejich koncentraci (za předpokladu zanedbání interakce mezi nimi) [40, 116]. Složku ρ_p pak můžeme vyjádřit jako součet členů příslušných jednotlivým typům poruch k (složku označme ρ_k) a říci, že příspěvky ρ_k jsou navzájem nezávislé, tedy

$$\rho_p = \sum_k \rho_k. \tag{4.5}$$

Pro nízké koncentrace c_k poruchy typu k lze předpokládat závislost [40]:

$$\rho_k = \beta_k . c_k. \tag{4.6}$$

Tedy pro zbytkovou rezistivitu platí:

$$\rho_p = \sum_k \beta_k . c_k, \tag{4.7}$$

kde konstanta úměrnosti $\beta_k \geq 0$ je teplotně a koncentračně nezávislá [40].

Empirické Matthiessenovo pravidlo je velice užitečné při analýze experimentálních údajů. Pokud provádíme měření rezistivity ρ vždy při téže teplotě měření T_m, vyplývá z platnosti (4.4), že změna celkové rezistivity $\Delta\rho$ je dána pouze změnou složky $\Delta\rho_p$ a pro relativní velikost těchto změn můžeme psát vztah:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(T_m)} = \frac{\Delta\rho_p}{\rho_m(T_m) + \rho_p}, \; T_m = \text{konst.} \tag{4.8}$$

Ze vztahu (4.8) je zřejmé, že relativní změny rezistivity rostou s klesající teplotou měření. Proto je při studiu změn zbytkové rezistivity $\Delta\rho_p$ výhodné provádět měření při nízkých a dlouhodobě stabilních teplotách. Tento požadavek je dobře splněn například u teploty varu kapalného dusíku (při teplotě 77 K).

Podrobnější přehled mechanizmů ovlivňujících rezistivitu v hliníku od nejnižších teplot až k teplotě bodu tání najdeme podrobně například u F. R. Ficketta [118].

4.1.1 Vliv příměsí na rezistivitu

Ovlivnění složky rezistivity ρ_p ze vztahu (4.4) přítomností příměsí je způsobeno různými rozptylovými mechanismy vodivostních elektronů. V nejjednodušším případě uvažujeme vliv rozdílu valence ΔZ mezi atomem příměsi a matricí, který se projeví změnou krystalového potenciálu v okolí příměsi (z tohoto hlediska je vakance příměs s nulovou valencí) [116].

Přímá úměrnost mezi ρ_p a koncentrací c příměsi (viz (4.6) a (4.7) pro nízké koncentrace poruch) je v souladu s empiricky zjištěným tzv. Lindeho pravidlem [117]:

$$\rho_p = c\left(k_a + k_b(\Delta Z)^2\right), \tag{4.9}$$

kde k_a, k_b jsou parametry závislé na elektronové struktuře matrice a příměsi, ΔZ značí rozdíl valence mezi příměsí a rozpouštědlem. Vztah platí pouze pro nemagnetické směsi.

Pro obecnější případ binárních tuhých roztoků byl odvozen vztah nazývaný Nordheinovo pravidlo [112]:

$$\rho_p \approx c(1-c), \tag{4.10}$$

c zde značí atomovou koncentraci jedné ze složek. Platnost tohoto pravidla se omezuje na slitiny s podobnou elektronovou strukturou, je také důležité, aby v celém oboru koncentrací tvořily obě komponenty tuhý roztok.

4.1.2 Vliv rozpadu přesyceného tuhého roztoku na rezistivitu

V případě rozpadu přesyceného tuhého roztoku dochází ke změnám ve složce zbytkové rezistivity ρ_p. Experimentálně byla zjištěna závislost mezi touto složkou a stavem mikrostruktury. Během prvních stádií rozpadu (předprecipitační procesy) dochází ke shlukování příměsových atomů a/nebo vzniku GP zón (viz kap. 2 a 3). Podle průběhu ρ_p (měřeno v kapalném dusíku) při izotermickém žíhání lze rozdělit příměsi na dvě skupiny:

- při rozpadu přesyceného tuhého roztoku způsobují nejprve růst hodnoty ρ_p do maxima, následovaný poklesem až do dosažení plata. Jedná se např. o Zn v Al [119] či Mg v Al [9, 120],
- způsobují spojitý pokles ρ_p až do dosažení konstantní hodnoty (např. Mn nebo Cr v Al [9, 121]).

V dalších etapách rozpadu následuje precipitace koherentní (příp. i nekoherentní fáze), která je jednoznačně doprovázena poklesem elektrického odporu. Následuje hrubnutí částic druhé fáze, které vede rovněž k poklesu rezistivity, neboť se zmenšuje přesycení roztoku. Rozpouštění částic (při dlouhých časech nebo vyšších teplotách žíhání) se projevuje vzrůstem rezistivity. Tento obraz může být nadále komplikován, uplatní-li se např. polymorfní přeměny či uspořádání na krátkou vzdálenost apod. [1, 7, 116, 117].

Existuje řada modelů usilujících o podrobnější vysvětlení chování zbytkové rezistivity ρ_p v počátečních stádiích rozpadu přesyceného tuhého roztoku binárních slitin (např. [122]). Z ucelených teorií jmenujme alespoň dvě z nejzajímavějších: Hillel-Edwards-Wilkesův model (tzv. HEW mechanizmus) [123-125] a Rossiter-Wellsův model (tzv. RW mechanizmus) [126, 127]. Ukazuje se, že ρ_p závisí na elektronové struktuře materiálu – s rostoucí velikostí shluků precipitátů se začíná uplatňovat vícenásobný rozptyl elektronů. Je-li navíc střední volná dráha elektronu menší než průměr shluku, je rozptyl omezen pouze na rozptyl od povrchu shluku a zbytková rezistivita ρ_p klesá [117, 123-127].

4.1.3 Vliv dislokací a hranic zrn na rezistivitu

Hustota dislokací v hliníku po dlouhodobém žíhání činí řádově ~ 10^{10} m^{-2}, zatímco hustota vrstevných chyb je nejvýše řádově 10^{0} m^{-1} [118]. Experimentálně určený koeficient β_k z rovnice (4.6) je pro dislokace při teplotě kapalného dusíku v intervalu hodnot: $2{,}7.10^{-25}$ – $3{,}7.10^{-25}$ Ωm^3 [128-131]. Navíc bylo experimentálně zjištěno, že β_k v případě dislokací závisí na teplotě podle vztahu [40]:

$$\beta_k(77\mathrm{K}) = 1{,}6 \cdot \beta_k(4{,}2\mathrm{K}) . \qquad (4.11)$$

Příspěvek hranic zrn k rezistivitě je méně teplotně závislý [40]:

$$\beta_k(77\mathrm{K}) = 1{,}18 \cdot \beta_k(4{,}2\mathrm{K}) . \qquad (4.12)$$

Při teplotě 77 K je tento příspěvek roven experimentálně zjištěné hodnotě $2{,}9.10^{-16}$ Ωm^2 [132].

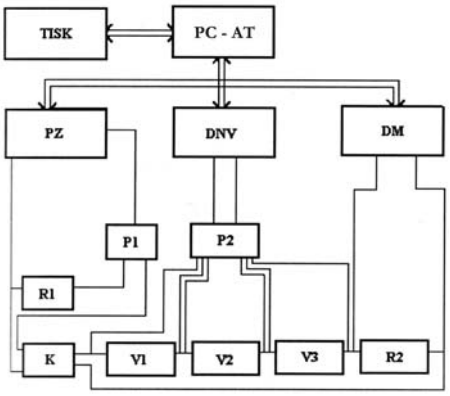
4.2 Měření žíhacích křivek rezistivity

Vlastní měření rezistivity vzorků bylo prováděno stejnosměrnou přímou čtyřbodovou metodou, se současným měřením proudu a napětí na vzorku [133], a to v lázni kapalného dusíku při teplotě 77 K (po ustálení teploty vzorku). Měření vybraných stavů (s výjimkou materiálu AA6082, resp. AA6082-ScZr) též probíhalo v lázni ethanolu o teplotě 22 °C (kontrolovaná platinovým odporovým čidlem, po ustálení teploty).

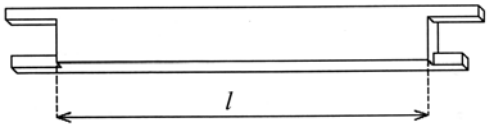
Velikost měřícího proudu byla po celou dobu konstantní (2 A). Jako zdroj byl použit přístroj Keithley 228A, přesná hodnota proudu byla měřena digitálním multimetrem Keithley 195A jako napětí na odporovém normálu 0,1 Ω. Úbytek napětí na vzorku byl měřen nanovoltmetrem Keithley 181.

Měřící aparatura byla řízena počítačem přes rozhraní GPIB[1] (IMS-2) firmy National Instruments v prostředí WIN XP pomocí programu RESI 0.9 vytvořeného pro tyto účely na MFF UK. Schéma měřící aparatury je uvedeno na Obr. 4.1.

Vzorky byly pro měření upraveny ve formě tzv. H-hranolů, kde největší rozměr *l* představuje aktivní délku vzorku (viz Obr. 4.2). Elektrické kontakty byly připraveny mechanicky lupénkovou pilou a označeny tak, aby nemohlo dojít k záměně polohy při montáži vzorků do měřících držáků. Napěťové a proudové přívody byly ke vzorkům připojeny mechanickými svorkami. Před zahájením měření byly změřeny rozměry vzorku: délka, šířka a tloušťka elektricky aktivní části vzorku. Délka byla změřena posuvným měřítkem s přesností 0,1 mm, tloušťka a šířka mikrometrem podél celé aktivní části vzorku s přesností 0,01 mm a výsledné hodnoty byly určeny jako aritmetický průměr.



Obr. 4.1 – Schéma měřící aparatury:
PC-AT – osobní počítač,
TISK – tiskárna,
PZ – proudový zdroj Keithley 228A,
DM – digitální multimetr Keithley 195A,
DNV – digitální nanovoltmetr Keithley 181,
P1, P2 – přepínače, K – komutátor,
V1, V2 – měřené vzorky,
V3 – srovnávací vzorek,
R1 – rezistor 0,001 Ω,
R2 – rezistor 0,1 Ω.



Obr. 4.2 – Schematický nákres vzorku, l značí aktivní délku.

Používané zařízení v současné době umožňuje měřit zároveň tři vzorky – včetně srovnávacího, který je zapojen v sérii se vzorky zkoumanými. Po celou dobu experimentu byl srovnávací vzorek umístěn v měřící lázni a nijak se s ním nemanipulovalo, šlo o vzorek ze stejného materiálu, který měl přibližně stejné rozměry a byl vyroben týmž způsobem jako vzorky měřené. Porovnávání elektrického odporu měřených vzorků a vzorku srovnávacího sloužilo k eliminování vlivu teplotních fluktuací měřící lázně.

[1] GPIB - General Purpose Interface Board. Lze se však setkat s různými ekvivalentními názvy, např. IEEE 488 či HPIB. U nás byla v minulosti podle normy ČSN 35 6522 přijata definice informačně-měřícího systému 2. generace, tzv. IMS-2 [134, 135].

Velikost odporu byla při daném směru proudu získána z deseti změřených dvojic hodnot proudu a napětí bezprostředně po sobě na všech vzorcích, a to v obou směrech proudu. Toto uspořádání potlačuje v prvním přiblížení vliv parazitních termosil a fluktuaci měřícího proudu. Při vhodném uspořádání experimentu lze určovat relativní změny rezistivity s přesností řádu 10^{-4} [136], v našem případě se při měření dosahovalo přesnosti ~ 4.10^{-4}.

Z hodnot odporů R byl vypočítán parametr RRR, definovaný vztahem

$$\mathrm{RRR} = \frac{R_{(295\,\mathrm{K})}}{R_{(77\,\mathrm{K})}}. \tag{4.13}$$

Je zřejmé, že parametr RRR nezávisí na tvarovém faktoru vzorku. Z hodnot odporu měřeného vzorku (označme R_x) a vzorku srovnávacího (R_s) byl určován parametr P, daný vztahem

$$P = \frac{R_x}{R_s} = \frac{\rho_x \Phi_x}{\rho_s \Phi_s}, \tag{4.14}$$

kde ρ_x, ρ_s jsou rezistivity jednotlivých vzorků a Φ_x, Φ_s jejich tvarové faktory. Tvarový faktor bereme jako

$$\Phi_i = \frac{l_i}{S_i}, \tag{4.15}$$

kde S_i je průřez a l_i je aktivní délka vzorku. Použitý postup měření předpokládá konstantní rozměry vzorku.

Relativní změny rezistivity můžeme měřit a vyjádřit pomocí relativních změn parametru P :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\Delta P}{P_0}, \tag{4.16}$$

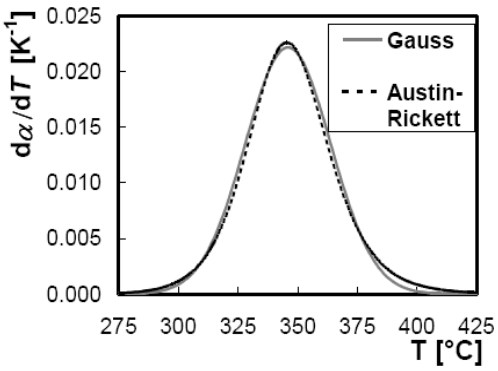
kde P_0, ρ_0 jsou hodnoty výchozího stavu vzorku. Vzhledem k (4.16) stačí k určení relativních změn rezistivity $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ sledovat hodnoty $\frac{\Delta P}{P_0}$. V elektrické rezistometrii je žíhací křivkou označován průběh závislosti rezistivity ρ, příp. $\frac{\rho}{\rho_0}$ či $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ na teplotě (resp. době) žíhání. Graf záporně vzaté derivace teplotní závislosti relativních změn rezistivity se nazývá žíhacím spektrem (derivovanou žíhací křivkou). S ohledem na (4.16) stačí určit

$$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right) = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta P}{P_0}\right). \tag{4.17}$$

Žíhací spektra byla získána numerickou derivací žíhacích křivek pomocí programu určeného pro tyto účely, který přiřadil danému bodu vypočtenou hodnotu jako derivaci polynomu třetího stupně (proložené metodou nejmenších čtverců pěti body žíhací křivky) [137].

Výjimku tvořily krajní body žíhací křivky, kde nebyla derivace vypočítána, a body s nimi sousedící (derivace byla určena z polynomu druhého stupně procházející třemi body žíhací křivky). Derivace v bodě půlícím teplotní interval mezi sousedními body žíhací křivky byla určena jako směrnice přímkové spojnice těchto bodů [137].

Takto získaná spektra byla dále proložena Gaussovými křivkami (za použití metody nejmenších čtverců) [138, 139]. Ve skutečnosti je totiž spektrální křivka součtem derivací jednotlivých S-křivek (viz kap. 2.6), které odpovídají objemovým frakcím jednotlivých precipitačních procesů.



Obr. 4.3 – Srovnání Gaussovy křivky a derivace Austin-Rickettovy funkce $d\alpha/dT$ (s aktivační energií E = 100 kJ.mol^{-1}) při teplotě 346 °C materiálu Mg-15Sc-Mn. Převzato z [138].

Vývoj objemové frakce, kdy fáze precipituje v průběhu izotermického žíhání, je popsána rovnicí (2.35). Pro procesy kontrolované difúzí však byla Austinem a Rickettem [137] pro objem transformované části α navržena rovnice, která je často vhodnější (viz [22, 32, 138, 140]):

$$\alpha = 1 - \left(k(T)t^n + 1\right)^{-1}, \qquad (4.18)$$

kde $k(T)$ je teplotně závislý člen daný Arrheniovou rovnicí (2.33), zatímco kinetický exponent n je teplotně nezávislý, T je termodynamická teplota a t je čas. Proložení spektrálních křivek není možné bez znalosti aktivační energie E nebo konstanty A z rovnice (2.33) a určení inflexních bodů jednotlivých S-křivek (teplota odpovídající maximální/minimální hodnotě derivace).

V případě izochronního žíhání můžeme při výpočtu kinetických parametrů vyjádřit teplotu žíhání T_i dle vztahu (2.38). Koeficient β charakterizuje rychlost ohřevu a je dán:

$$\beta = \frac{T_i - T_0}{t}, \qquad (4.19)$$

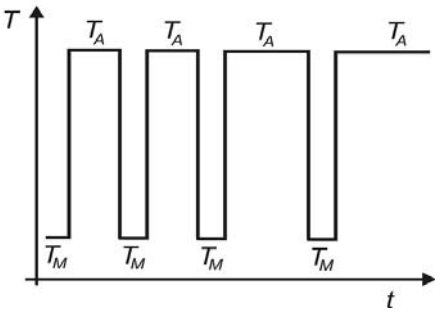
kde T_0 je počáteční teplota měření.

Srovnání Gaussovy křivky, jakožto funkce teploty, a derivace $\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)$ rovnice (4.18) vybraného materiálu Mg-15Sc-Mn při teplotě 346 °C (s položířkou $\sigma = 17{,}99\,\mathrm{K}$) [135] je uvedeno na Obr. 4.3 (aktivační energie $E = 100\,\mathrm{kJ.mol^{-1}}$ byla v práci [138] vybrána jako typická aktivační energie těchto procesů). Velmi dobrá shoda obou křivek ospravedlňuje (a umožňuje) aproximovat žíhací spektrum relativních změn rezistivity Gaussovou křivkou a získat tak teploty maximálních změn všech procesů v žíhacích křivkách [138].

4.3 Tepelné zpracování vzorků

4.3.1 Izotermický režim žíhání

Rozpad přesyceného tuhého roztoku bývá ve zkoumaných slitinách studován při tzv. umělém stárnutí, tj. při izotermickém žíhání o teplotách vyšších než teplota pokojová. Vzorky jsou dlouhodobě vystaveny konstantní teplotě a je sledována závislost relativních změn rezistivity na době žíhání (viz Obr. 4.4). Doba žíhání byla v našem případě měřena digitálními stopkami.

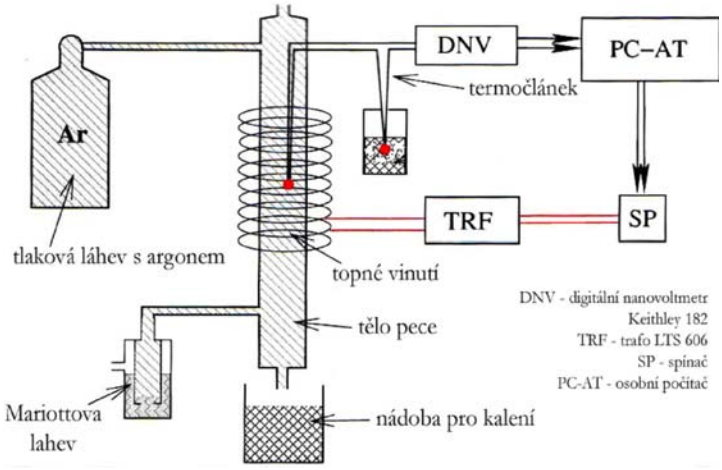


Obr. 4.4 – Schéma izotermického žíhání. T_M – teplota měření (např. 77 K), T_A – teplota žíhání.

Vlastní izotermické žíhání při teplotách vyšších než 240 °C probíhalo buď v laboratorní muflové elektrické odporové peci LMH 04/12 s programovatelným termoregulátorem HtIndustry s přesností ± 1 °C nebo ve vertikální odporové peci s ochrannou argonovou atmosférou. Teplotní rozdíl na celé délce vzorku při této metodě nepřesahuje 2 °C [141] a doba potřebná na prohřátí vzorku je vzhledem k době žíhání zanedbatelná [137].

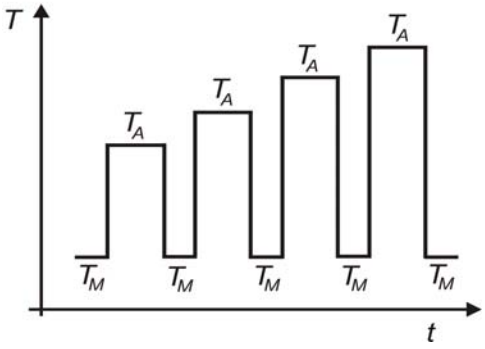
V případě vertikální pece byla nastavená teplota měřena kalibrovaným termočlánkem NiCr-NiAl s přesností ± 0,25 °C připojeným k digitálnímu nanovoltmetru Keithley 182. Teplota pece byla udržována s přesností ± 1 °C pomocí programu vytvořeného pro tyto účely na MFF UK a periferních zařízení připojených k počítači pomocí univerzální GPIB karty, která umožňuje propojovat programovatelné i neprogramovatelné elektronické (zejména pak měřící) přístroje. Schéma propojení je uvedeno na Obr. 4.5. Další podrobnosti o programovém prostředí lze nalézt např. v [142].

Žíhání bylo vždy zakončeno zakalením vzorku do vody o pokojové teplotě, přičemž prodleva do zachlazení nepřesahovala 2 s. Poté následovala montáž vzorků do držáků a jejich přenesení do měřící lázně. Z práce Cieslara [137] vyplývá, že tento postup kalení do vody je rychlejší než do kapalného dusíku (rychlost kalení do vody činí ~ 100 K/s). Celková doba manipulace do měřící lázně nepřesáhla 2 minuty. Výjimku tvořil materiál AA6082(-ScZr), který byl ihned po zakalení do vody umístěn do kapalného dusíku, v němž probíhala také montáž do měřících držáků.



Obr. 4.5 – Schéma žíhací pece [142].

4.3.2 Izochronní režim žíhání



Obr. 4.6 – Schéma izochronního žíhání. T_M – teplota měření (např. 77 K), T_A – teplota žíhání.

Z důvodů zachycení změn rezistivity souvisejících se změnou struktury a přerozdělováním příměsí ve zkoumaných materiálech při různých teplotách byl použit tzv. izochronní režim žíhání, jenž spočívá v konstantním nárůstu teploty žíhání po neměnnou dobu (viz Obr. 4.6).

Vzorek zkoumané slitiny byl vystaven žíhání při jisté teplotě, poté byl zakalen a změřen jeho elektrický odpor (případně tvrdost). Další žíhání probíhalo při vyšší teplotě po stejnou dobu. Rozdíl žíhacích teplot byl udržován konstantní (30 °C, resp. 15 °C). Tento proces byl zpravidla v intervalu teplot 20 °C až 570 °C, což vyžadovalo použití dvou různých žíhacích zařízení.

- Pro teploty do 240 °C – termostat UH4 s digitálním programovatelným regulátorem TLK 49 LABO-MS s maximální odchylkou ± 0,5 °C v lázni silikonového oleje Julabo H.
- Pro teploty nad 240 °C – laboratorní muflová odporová pec LMH 04/12 s programovatelným termoregulátorem HtIndustry s přesností ± 1 °C či řízená počítačem vertikální odporová pec s ochrannou argonovou atmosférou.

Žíhání bylo vždy zakončeno zakalením vzorku do kapalného dusíku (teploty do 240 °C), resp. do vody o pokojové teplotě (teploty nad 240 °C), z důvodů zmíněných v předchozím textu. Po montáži do držáků byly vzorky přeneseny do měřící lázně, doba manipulace nepřesáhla v obou případech 2 minuty. Výjimku opět tvořil materiál AA6082(-ScZr), který byl ihned po zakalení umístěn do kapalného dusíku, v němž probíhala také montáž do měřících držáků.

4.4 Tvrdost

Tvrdost je jedna z mechanických vlastností, která má hlavně u kovových materiálů mimořádnou důležitost: můžeme ji zjistit rychle, levně a i na předmětech menších rozměrů. Tvrdost definujeme jako mechanický odpor, který klade materiál proti vnikání cizího tělesa, a můžeme z ní usoudit na některé další vlastnosti materiálu (pevnost v tahu, obrobitelnost) [4, 143]. Zjišťuje se buď na zkušebních vzorcích nebo přímo na hotových výrobcích.

Tvrdost studovaných materiálů byla na zkoumaných materiálech zjišťována zkouškou podle Vickerse, kdy se vtlačuje do zkoušeného materiálu čtyřboký diamantový jehlan o vrcholovém úhlu stran 136° a okulárem mikroskopu nebo projekcí zjišťujeme střední délku d obou úhlopříček u_1, u_2. Tvrdost podle Vickerse HV je vyjádřena podílem zatížení F a povrchu vtisku S, jež se stanoví ze vzorce [4, 143]:

$$S = \frac{d^2}{2\sin\frac{136}{2}} \approx \frac{d^2}{1{,}8544}. \qquad (4.20)$$

Dosazením zjištěné střední délky d úhlopříček se získá hodnota tvrdosti podle Vickerse [4, 144]:

$$HV = 0{,}102\frac{F}{S} \approx 0{,}1891\frac{F}{d^2}. \qquad (4.21)$$

Velmi často se v technické praxi neuvádí rozměr tvrdosti HV. Odpovídající jednotky podle vztahu pro výpočet jsou $N{\cdot}mm^{-2}$ ($\approx 9{,}807.10^6$ Pa).

K měření tvrdosti studovaných materiálů bylo použito měření podle Vickerse $HV0.1$ a $HV1$ na MFF UK, resp. $HV3$ a $HV10$ na VÚK Panenské Břežany a.s., doba působení byla 10 sekund.

Vlastní měření tvrdosti probíhalo na pokojové teplotě v režimu odpovídajícím izotermickému či izochronnímu žíhání. Doba manipulace se vzorky během měření nepřekročila 10 minut.

4.5 Metalografie

Velikost zrna je jeden z podstatných činitelů majících vliv na mechanické vlastnosti kovů, považujeme ji za jednu z charakteristik daného materiálu. Při určování velikosti zrna se měří lineární velikost zrn (případně plocha zrn či počet zrn připadajících na plošnou jednotku nebo povrch zrn v jednotce objemu), i když nejsprávnější by bylo měření objemu zrna. Vzorek, u něhož zjišťujeme velikost zrna, se pro mikroskopické pozorování připravuje obvyklou metalografickou technikou, a to broušením, leštěním a leptáním. Pro měření velikosti zrna je vypracováno několik metod, jejichž vhodnost posuzujeme podle jednoduchosti a přesnosti, podrobněji např. v [144].

Pro metalografické pozorování byly vzorky daného materiálu nejprve podrobeny odpovídajícímu režimu žíhání a po mechanickém zbroušení brusnými papíry Struers ERPAP 4000 byl povrch pro zviditelnění hranic zrn naleptán v nitalu (1% HNO_3 v ethylalkoholu) po dobu 45 sekund nebo v roztoku 0,5 % HF, příp. připraven tzv. Barkerovou metodou [145]. Hodnocení mikrostruktury bylo provedeno ve VÚK Panenské Břežany a.s. pomocí světelného mikroskopu Nikon EPIPHOT 200.

4.6 Transmisní elektronová mikroskopie

Použitím transmisní elektronové mikroskopie (TEM) můžeme při analýze tenkých vzorků získat důležité informace o stavu mikrostruktury. Elektrony musí vzorkem procházet (jejich energie je řádu 10^5 eV [37]) a vytvářet mikroskopický obraz. Vlnová délka elektronového svazku je menší ($\approx 10^{-3}$ nm pro urychlovací napětí 200 kV [37, 146]) než vlnová délka paprsku světelného v případě optické metalografie.

Pro mikroskopické studie studovaných materiálů bylo použito transmisní elektronové mikroskopie TEM a elektronové difrakce ED (JEOL JEM 2000 FX). Vzorky byly připraveny ve shodném žíhacím režimu jako rezistometrické vzorky. Z materiálů byly nejprve elektrickou jiskrou nařezány plátky a připraveny terčíky o průměru 3 mm, které byly následně elektrolyticky ztenčeny.

1 ÚVOD
2 TEORETICKÁ ČÁST
3 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY
4 METODY

5 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUZE

5.1 Výsledky měření

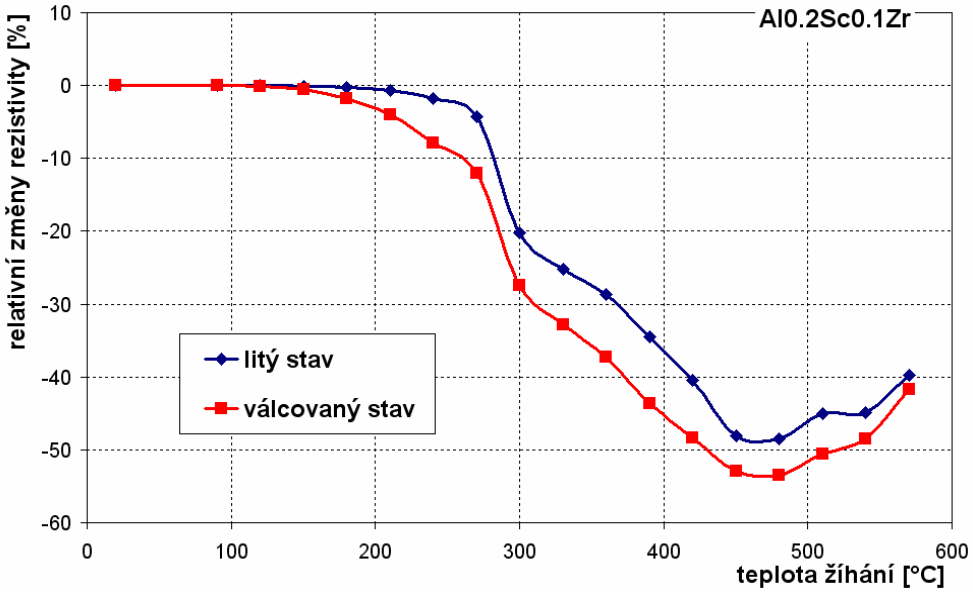
5.1.1 Slitina Al0.2Sc0.1Zr v litém a válcovaném stavu

V rámci experimentálního sledování vlivu současného legování Sc a Zr na vlastnosti hliníku byla studována slitina Al0.2Sc0.1Zr (složení je uvedeno v Tab. 5.1), která byla připravena ve dvou stavech: ve stavu litém (lití do kokily) a ve stavu válcovaném (lití do kokily, válcování při teplotě 170 °C s redukcí 56 % + válcování za studena s redukcí 83 %). Vzorky slitin pro rezistometrické studium byly izochronně žíhány ve dvou režimech: a) 30 °C/30 min v intervalu teplot 20 °C – 570 °C, b) 15 °C/30 min v intervalu teplot 20 °C – 495 °C.

prvek	Al	Sc	Zr	Si	Fe	Ti	Cu	Mg, Zn, Mn, Cr
hm.%	99,51	0,22	0,13	0,04	0,04	0,04	0,01	< 0,01
at.%	99,743	0,132	0,039	0,038	0,019	0,021	0,003	< 0,005

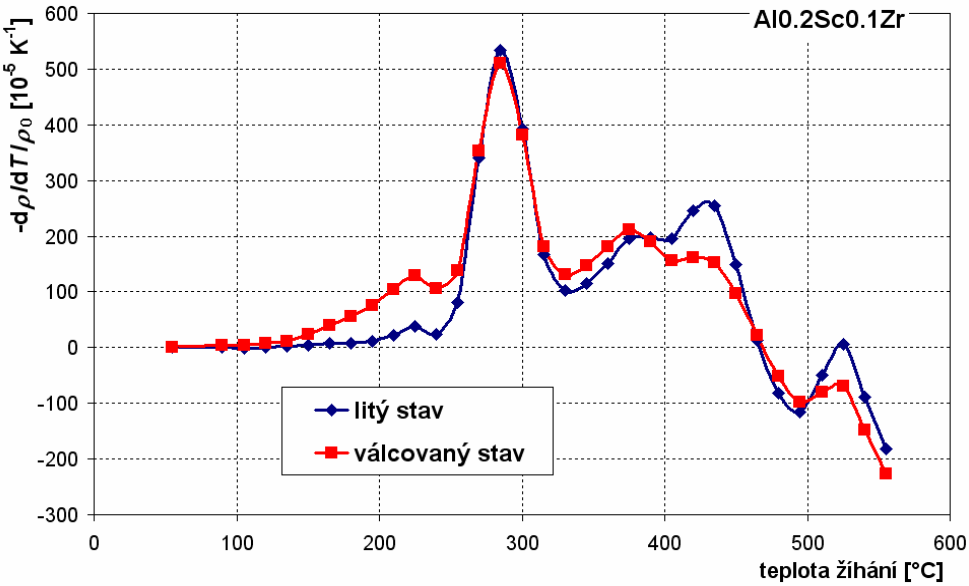
Tab. 5.1 – Složení slitiny Al0.2Sc0.1Zr.

Izochronní žíhací křivky (v režimu 30 °C/30 min) relativních změn rezistivity slitiny Al0.2Sc0.1Zr v obou stavech jsou uvedeny na Obr. 5.1. Rezistivita obou vzorků zůstává konstantní až do teploty žíhání 150 °C. V intervalu 180 °C – 270 °C dochází u lité slitiny k mírnému poklesu rezistivity, u slitiny válcované je pokles rezistivity výraznější. V intervalu teplot 270 °C – 480 °C nemají křivky relativních změn jednoduchý charakter a naznačují souběh několika dějů, velmi výrazný je pokles mezi teplotami 270 °C – 300 °C. Při teplotách žíhání nad 480 °C rezistivita roste.



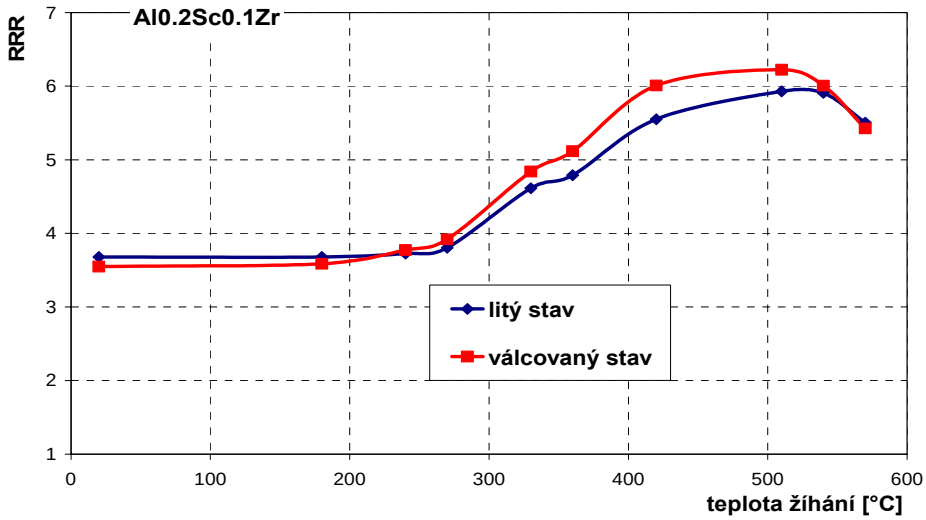
Obr. 5.1 – Relativní změny rezistivity (měřené při teplotě 77 K) v průběhu izochronního žíhání slitiny Al0.2Sc0.1Zr.

Průběh izochronních žíhacích křivek rezistivity ρ z Obr. 5.1 zřetelněji znázorňuje závislost záporně vzaté numerické derivace těchto křivek na teplotě žíhání T (tzv. žíhací spektrum) – viz Obr. 5.2.



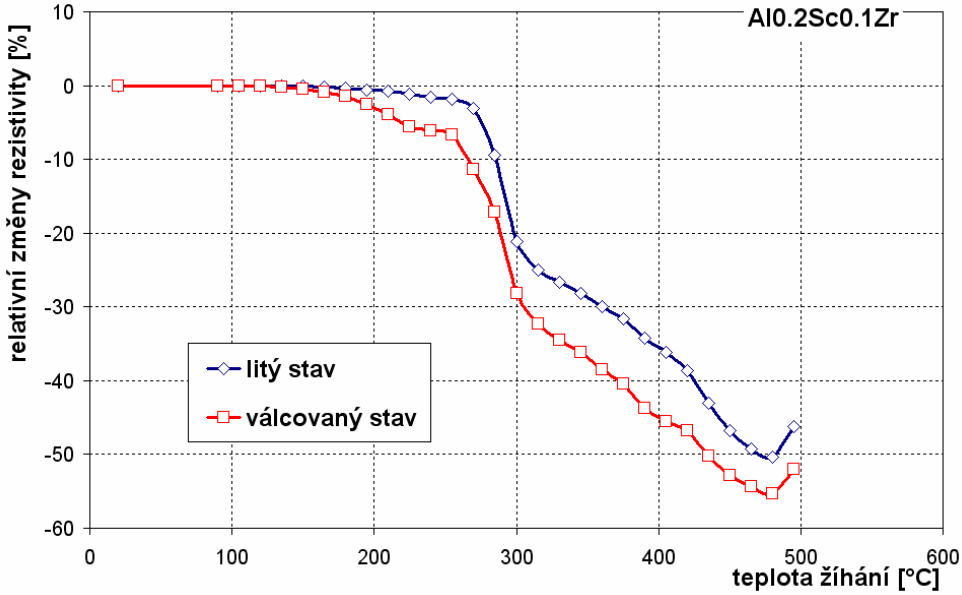
Obr. 5.2 – Žíhací spektrum rezistivity ρ slitiny Al0.2Sc0.1Zr, ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity. Chyby určení splývají se značkami bodů.

Na žíhacím spektru lité slitiny je vidět velmi nevýrazné žíhací stadium s maximem u teploty 225 °C. V případě válcované slitiny je toto stádium zvýrazněno, přičemž jeho maximum zůstává při teplotě 225 °C. Velmi výrazné je stádium s maximem při teplotě 285 °C pro oba stavy. Další žíhací stádium v intervalu teplot 330 °C – 480 °C nemá jednoduchý charakter, je složeno ze dvou (případně tří) podstádií. Při rozdělení na dvě podstádia je maximum prvního z nich při teplotě 375 °C a druhé mezi teplotami 420 °C a 435 °C. V případě slitiny v litém stavu je druhé podstádium vyšší.

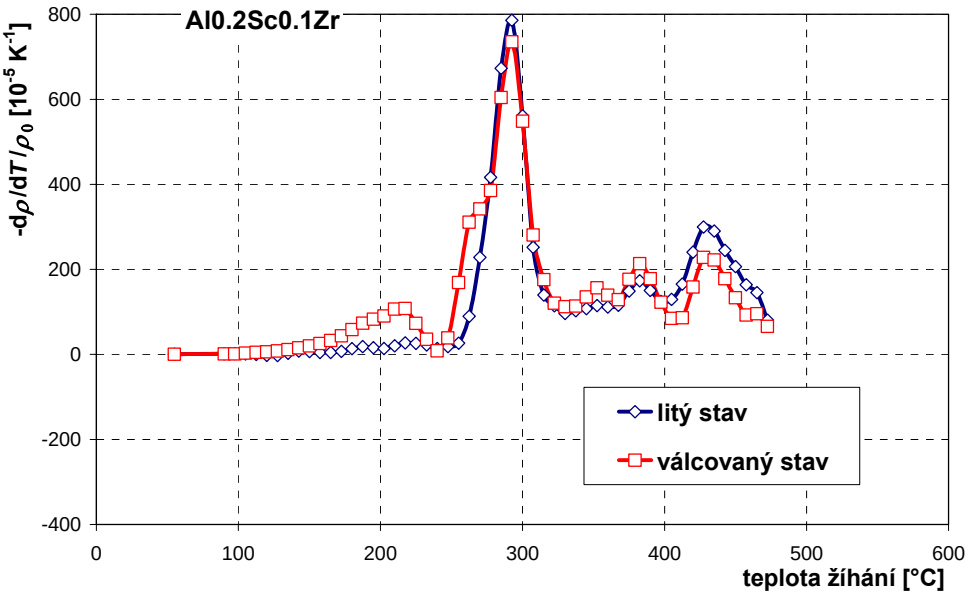


Obr. 5.3 – Hodnoty parametru RRR v průběhu izochronního žíhání slitiny Al0.2Sc0.1Zr. Mezní chyba RRR je ~ 0,2 %.

Ve význačných bodech žíhací křivky rezistivity byl určován parametr *RRR*, jehož průběh je na Obr. 5.3. Malá výraznost relativních změn rezistivity v průběhu žíhaní obou slitin do teploty žíhání 180 °C se odráží i v nevýrazných změnách hodnot parametru RRR. Nicméně je z Obr. 5.3 patrné, že parametr RRR u válcované slitiny Al0.2Sc0.1Zr roste již od počátku žíhání. V teplotním intervalu 240 °C – 510 °C hodnoty parametru *RRR* rostou u obou vzorků, mezi 510 °C a 570 °C pak dochází k poklesu. Hodnota parametru RRR po žíhání do teploty 570 °C je pro obě slitiny shodná.



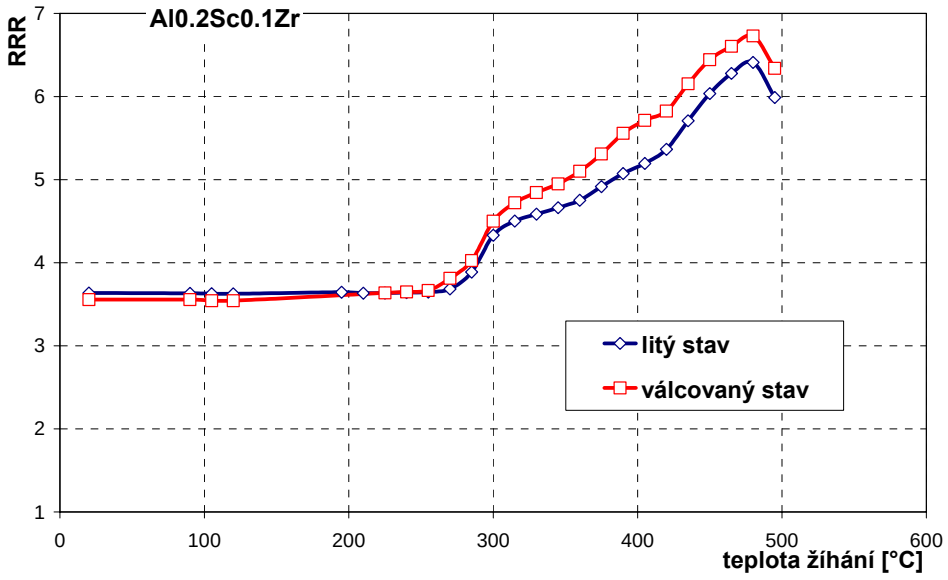
Obr. 5.4 – Relativní změny rezistivity (měřené při teplotě 77 K) v izochronním žíhacím režimu 15 °C/30 min slitiny Al0.2Sc0.1Zr.



Obr. 5.5 – Žíhací spektra rezistivity ρ lité a válcované slitiny Al0.2Sc0.1Zr. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity. Chyby určení splývají se značkami bodů.

Izochronní žíhací křivky (s efektivní rychlostí žíhání 15 °C/30 min) relativních změn rezistivity slitiny Al0.2Sc0.1Zr v obou stavech jsou uvedeny na Obr. 5.4. Rezistivita obou vzorků stejně jako v případě režimu 30 °C/30 min zůstává konstantní až do teploty žíhání ~ 150 °C. Následující pokles rezistivity v teplotním intervalu 165 °C – 255 °C je u válcované slitiny také výraznější. Největší spád rezistivity je mezi teplotami 255 °C – 300 °C, v porovnání s režimem 30 °C/30 min je tento výrazný pokles hodnot rezistivity posunut o ~ 15 °C k nižším teplotám. Stejně jako v předchozím režimu žíhání nemají křivky relativních změn rezistivity v intervalu teplot 300 °C – 480 °C jednoduchý charakter a při teplotách žíhání nad 480 °C rezistivita obou vzorků roste.

Žíhací spektrum (režim 15 °C/30 min) slitiny Al0.2Sc0.1Zr v litém a válcovaném stavu je uvedeno na Obr. 5.5. Stejně jako u režimu 30 °C/30 min je na žíhacím spektru vidět stádium (s maximem u teploty ~ 215 °C), které je u válcované slitiny výraznější než u slitiny v litém stavu. Maximum tohoto stádia je proti režimu 30 °C/30 min posunuto o ~ 10 °C k nižším teplotám. Velmi výrazné je u obou materiálů stádium s maximem při teplotě 290 °C. Na rozdíl od předchozího režimu žíhání 30 °C/30 min je z Obr. 5.5 patrné, že toto stádium je rozděleno na dvě podstádia. Průběh křivek v intervalu teplot 330 °C – 405 °C je stejně jako v předchozím režimu žíhání poměrně komplikovaný. Poslední žíhací stádium s maximem situovaným při teplotě 430 °C je v případě lité slitiny vyšší (ve shodě s režimem 30 °C/30 min).



Obr. 5.6 – Hodnoty parametru RRR v průběhu izochronního žíhání slitiny Al0.2Sc0.1Zr. Mezní chyba RRR je ~ 0,2 %.

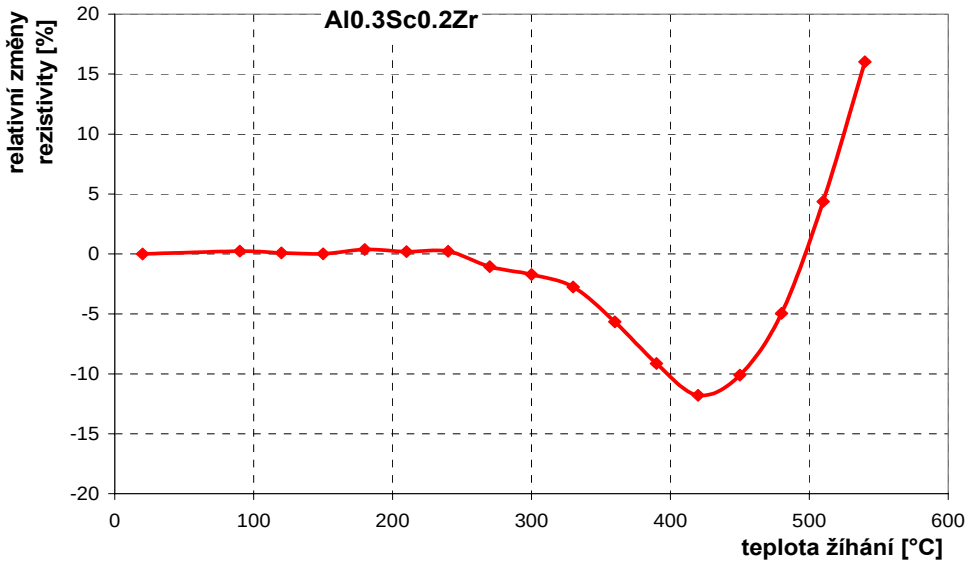
Hodnoty parametru RRR v průběhu izochronního žíhání v režimu 15 °C/30 min jsou uvedeny na Obr. 5.6. Výchozí hodnoty parametru RRR jsou v rámci chyb shodné s výchozími hodnotami parametru RRR u režimu 30 °C/30 min. Podobně jako v předchozím případě je parametr RRR lité slitiny téměř konstantní až do teploty žíhání 240 °C, zatímco v případě slitiny ve válcovaném stavu mírně roste. Nejrychlejší růst hodnot RRR u obou slitin je patrný mezi teplotami 270 °C a 300 °C. V následujícím intervalu teplot dochází k dalšímu růstu hodnot *RRR*, nad teplotou 480 °C pak k poklesu.

5.1.2 Slitina Al0.3Sc0.2Zr připravená práškovou metalurgií

Slitina s označením Al0.3Sc0.2Zr (složení je uvedeno v Tab. 5.2) byla připravena metodou práškové metalurgie. Z prášku (střední velikosti částic ~ 30 μm) připraveného rozstřikováním taveniny proudem argonu byla po kompaktizaci při teplotě 350 °C vylisována trubka průměru 30 mm s tloušťkou stěny ~ 3,5 mm.

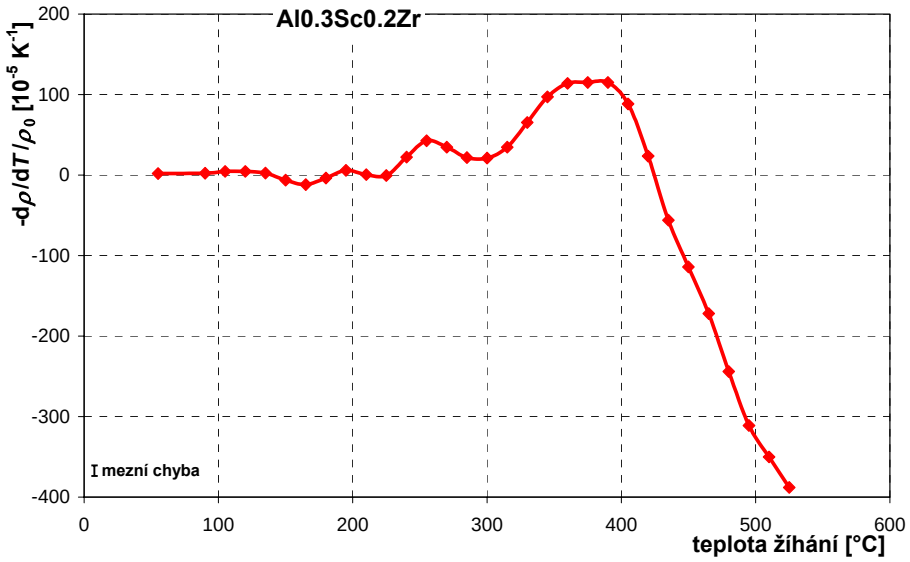
prvek	Al	Sc	Zr	Si	Fe	Ti	Cu, Mg, Zn, Mn, Cr
hm.%	99,378	0,320	0,190	0,029	0,034	0,030	< 0,019
at. %	99,680	0,193	0,056	0,028	0,016	0,017	< 0,010

Tab. 5.2 – Složení materiálu Al0.3Sc0.2Zr.



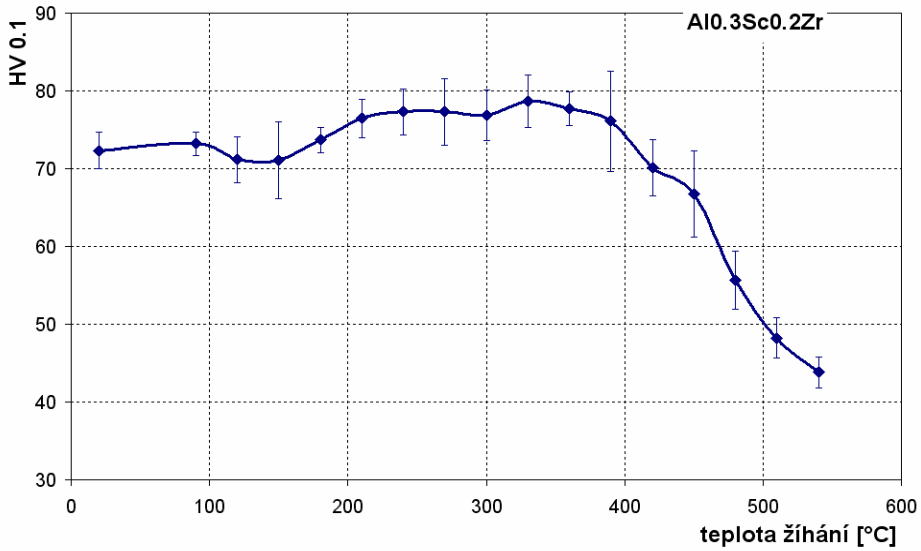
Obr. 5.7 – Relativní změny rezistivity (měřené při teplotě 77 K) práškované slitiny Al0.3Sc0.2Zr v průběhu izochronního žíhání (režim 30 °C/30 min).

Na Obr. 5.7 je uvedena izochronní žíhací křivka rezistivity v teplotním intervalu 20 °C – 540 °C. Rezistivita vzorku zůstává téměř konstantní až do teploty žíhání 240 °C. V následujícím teplotním intervalu rezistivita klesá. Minimum rezistivity bylo pozorováno po žíhání při teplotě 420 °C. Při vyšších teplotách žíhání rezistivita roste výrazně nad výchozí hodnotu.



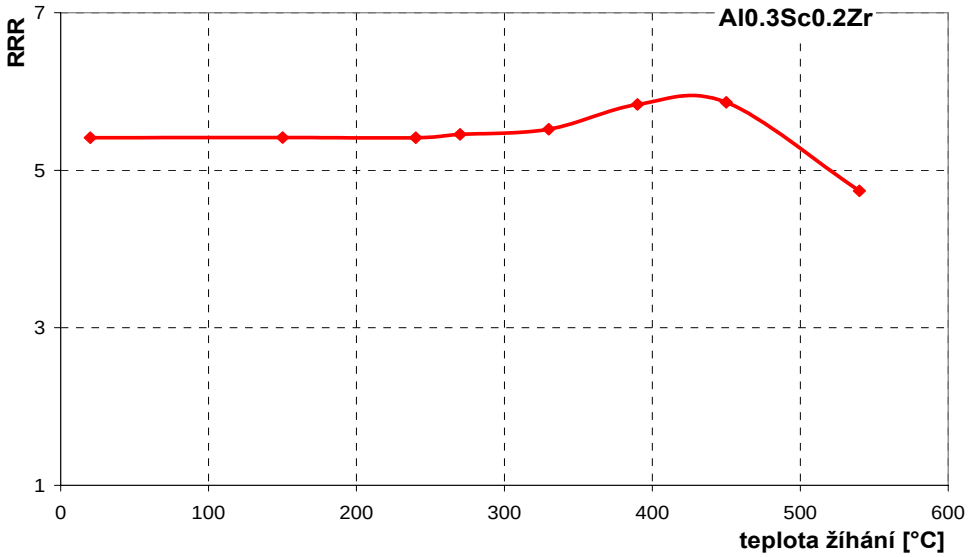
Obr. 5.8 – Žíhací spektrum rezistivity ρ práškované slitiny Al0.3Sc02Zr. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity. Mezní chyba je uvedena v grafu.

Žíhací spektrum práškované slitiny Al0.3Sc0.2Zr je uvedeno na Obr. 5.8. Na žíhacím spektru slitiny Al0.3Sc0.2Zr je vidět stádium s maximem při teplotě 255 °C. Nejvýraznější je stádium v teplotním intervalu 315 °C – 420 °C a zdá se, že toto stádium je rozděleno na více podstádií. Při vyšších teplotách pak již křivka žíhacího spektra výrazně klesá.



Obr. 5.9 – Izochronní žíhací křivka mikrotvrdosti HV0.1 práškované slitiny Al0.3Sc0.2Zr.

Na Obr. 5.9 je uvedena izochronní žíhací křivka mikrotvrdosti HV0.1 v žíhacím režimu 30 °C/30 min. Mikrotvrdost výchozího stavu je HV0.1 = (72 ± 2). Absolutního maxima dosahuje po žíhání při teplotě 330 °C – $\mathrm{HV}0.1 = (79 \pm 3)$. Při vyšších teplotách žíhání mikrotvrdost klesá pod hodnotu výchozího stavu. Ze srovnání Obr. 5.7 a 5.9 je vidět, že oblasti poklesu rezistivity (v intervalu 240 °C – 330 °C) odpovídá oblast vzrůstu mikrotvrdosti HV0.1 s tím, že počátek vzrůstu mikrotvrdosti HV0.1 je posunut oproti rezistometrické žíhací křivce k poněkud nižším teplotám.



Obr. 5.10 – Hodnoty parametru RRR v průběhu izochronního žíhání slitiny Al0.3Sc0.2Zr. Mezní chyba RRR je ~ 0,2 %.

Ve význačných bodech žíhací křivky rezistivity byl určován parametr RRR, jehož hodnoty jsou znázorněny na Obr. 5.10. Parametr RRR se do teploty žíhání 330 °C mění jen velmi málo, v intervalu 330 °C – 450 °C roste. Nad teplotou žíhání 450 °C pak parametr RRR klesá pod hodnotu výchozího stavu

5.1.3 Komerční litá slitina AA6082 bez/s přídavkem Sc a Zr

Studovány byly dva různé materiály: bez přidání Sc a Zr – slitina s označením AA6082, resp. s přidáním Sc a Zr – slitina s označením AA6082-ScZr, a to na bázi komerční slitiny připravené klasickým litím do kokily. Jejich chemické složení je uvedeno v Tab. 5.3, resp. 5.4.

prvek	Al	Si	Mg	Mn	Fe	Zn	Cr	Cu	Sc	Zr
hm.%	96,730	0,940	0,890	0,790	0,210	0,190	0,160	0,099	-	-
at.%	97,404	0,909	0,995	0,391	0,102	0,079	0,078	0,042	-	-

Tab. 5.3 – Složení materiálu AA6082.

prvek	Al	Si	Mg	Mn	Fe	Zn	Cr	Cu	Sc	Zr
hm. %	96,800	0,800	0,810	0,720	0,190	0,160	0,120	0,089	0,200	0,110
at.%	97,550	0,774	0,906	0,356	0,093	0,067	0,063	0,038	0,121	0,033

Tab. 5.4 – Složení materiálu AA6082-ScZr.

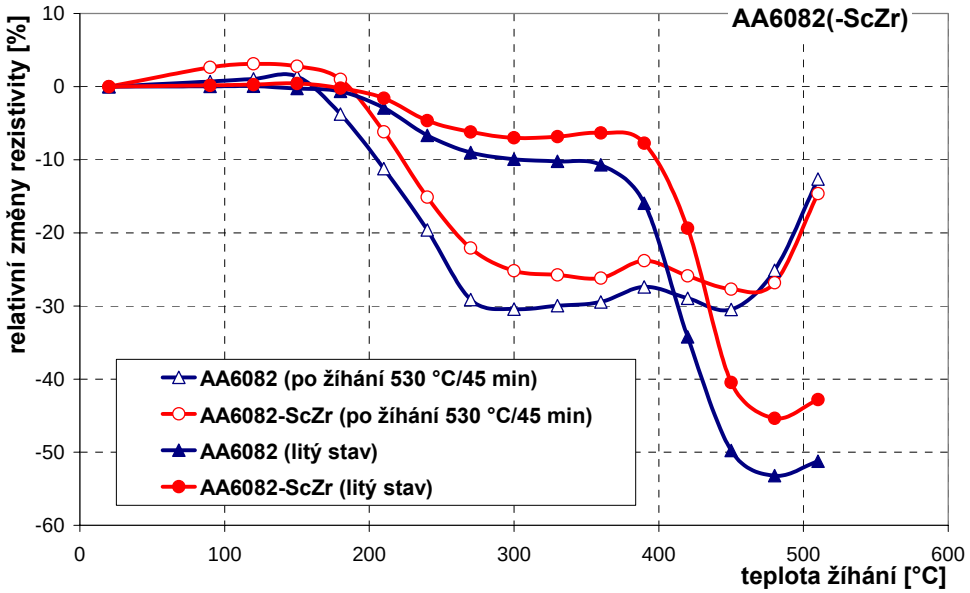
Vzorky slitin po odlití byly podrobeny vysokoteplotnímu izotermickému žíhání při teplotě 530 °C po dobu 45 min. Výběr teploty byl dán dostupnými údaji o teplotě/době rozpouštěcího žíhání, kdy dojde k rozpuštění atomů Mg a Si do tuhého roztoku hliníku [37]. Na začátku a na konci žíhání 530 °C/45 min byla změřena rezistivita vzorků pouze při teplotě kapalného dusíku. Měření rezistivity v ethanolu (na pokojové teplotě) slitin po žíhání 530 °C/45 min nebylo provedeno, aby se zamezilo přirozenému stárnutí zkoumaných materiálů během měření.

AA6082	AA6082-ScZr
$\Delta\rho/\rho_0$ [%]	$\Delta\rho/\rho_0$ [%]
-46,4	-33,7

Tab. 5.5 – Vliv žíhání 530 °C/45 min na relativní změny rezistivity $\Delta\rho/\rho_0$ měřené při teplotě 77 K. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity.

V Tab. 5.5 jsou uvedeny relativní změny rezistivity slitin po vysokoteplotním izotermickém žíhání 530 °C/45 min (oproti stavu po odlití). Z Tab. 5.5 je patrný pokles rezistivity, který je výraznější u slitiny AA6082.

Izochronní žíhací křivky relativních změn rezistivity slitin AA6082 a AA6082-ScZr v litém stavu a ve stavu po žíhání 530 °C/45 min jsou uvedeny na Obr. 5.11. Rezistivita litých vzorků obou slitin zůstává konstantní až do teploty žíhání 180 °C, v intervalu 180 °C – 330 °C dochází k poklesu rezistivity, po kterém následuje v intervalu 390 °C – 480 °C další výrazný pokles.

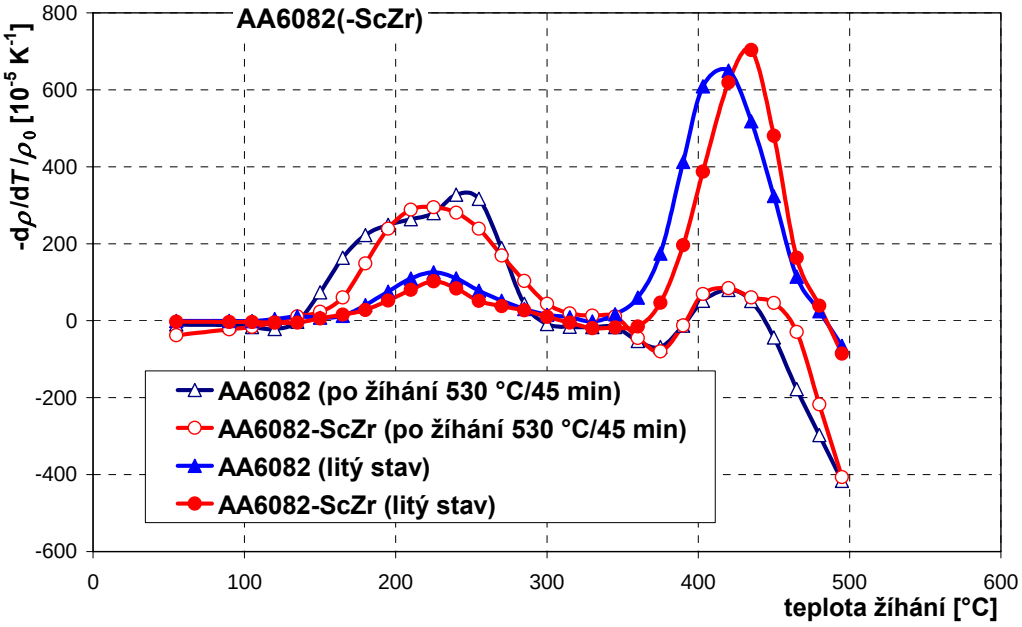


Obr. 5.11 – Relativní změny rezistivity (měřené při teplotě 77 K) v průběhu izochronního žíhání litých slitin AA6082 a AA6082-ScZr a slitin AA6082 a AA6082-ScZr podrobených vysokoteplotnímu izotermickému žíhání 530 °C/45 min.

Průběh izochronních žíhacích křivek slitin podrobených vysokoteplotnímu izotermickému žíhání 530 °C/45 min lze rozdělit na několik oblastí. Do teploty 150 °C dochází k mírnému vzrůstu rezistivity. U slitiny AA6082-ScZr se objevuje již po prvním žíhání při 90 °C a dosahuje ~ 3 % výchozí hodnoty, zatímco slitina AA6082 vykazuje vzrůst rezistivity pouze ~ 1 % výchozí hodnoty, a to až po žíhání při 150 °C. Dominantní pokles je situován v intervalu 180 °C – 300 °C. V intervalu teplot 300 °C – 510 °C nemají křivky relativních změn rezistivity jednoduchý charakter a naznačují souběh několika dějů.

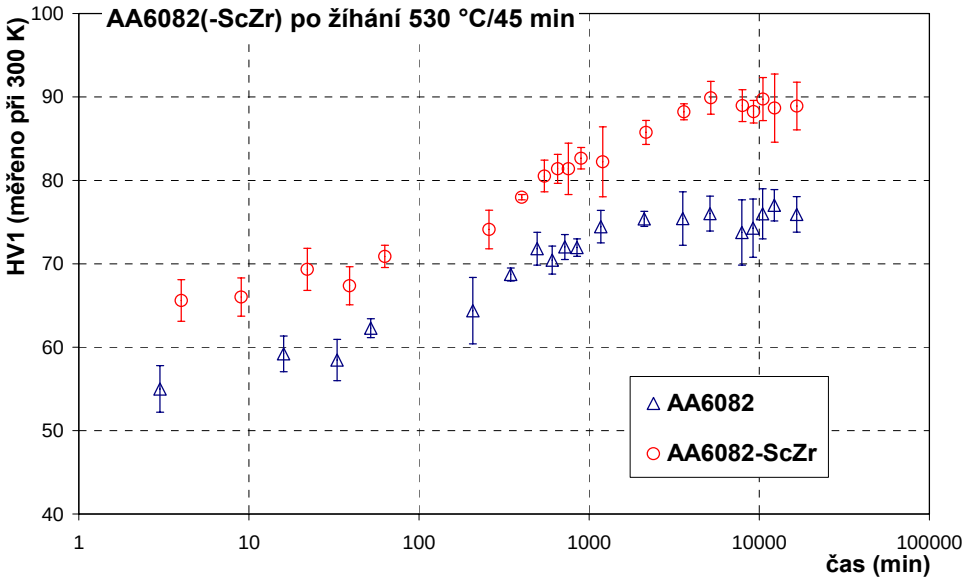
Žíhací spektra slitin AA6082 a AA6082-ScZr v litém stavu a ve stavu po žíhání 530 °C/45 min jsou uvedena na Obr. 5.12. U litých slitin je vidět stádium s maximem při teplotě 225 °C. Velmi výrazné je stádium v teplotním intervalu 345 °C – 480 °C, které je u slitiny AA6082-ScZr vyšší a jeho začátek je posunut k vyšším teplotám.

Na žíhacích spektrech slitin podrobených vysokoteplotnímu izotermickému žíhání 530 °C/45 min je patrné, že u obou slitin došlo ke zvýraznění prvního stadia v žíhacím spektru rezistivity. Maximum zůstává (stejně jako ve stavu po odlití) u slitiny AA6082-ScZr při teplotě ~ 225 °C. U slitiny AA6082 nemá toto stádium jednoduchý charakter. Uvažujeme-li jeho rozdělení na dvě podstádia, lze říci, že maximum prvního z nich je situováno při teplotě ~ 195 °C a druhé mezi teplotami 240 °C až 255 °C. Charakter žíhacích spekter obou slitin mezi 300 °C – 450 °C souvisí s malými změnami rezistivity zkoumaných slitin v tomto teplotním intervalu. Stádium nad teplotou žíhání 390 °C je v porovnání se slitinami ve stavu po odlití málo výrazné. Při vyšších teplotách pak již křivky žíhacích spekter slitin podrobených žíhání 530 °C/45 min klesají.



Obr. 5.12 – Žíhací spektra rezistivity ρ litých slitin AA6082 a AA6082-ScZr a slitin AA6082 a AA6082-ScZr podrobených žíhání 530 °C/45 min. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity. Chyby určení splývají se značkami bodů.

Na Obr. 5.13 je uvedena závislost mikrotvrdosti HV1 slitin AA6082 a AA6082-ScZr po vysokoteplotním izotermickém žíhání (530 °C/45 min) na době přirozeného stárnutí (PS) v logaritmickém měřítku. Po 168 h přirozeného stárnutí jsou hodnoty tvrdosti HV1 u obou slitin v rámci chyb již neměnné, proto bylo měření po 280 h ukončeno. Z Obr. 5.13 je vidět, že výchozí i koncové hodnoty mikrotvrdosti slitiny AA6082-ScZr jsou vyšší než slitiny AA6082, po přirozeném stárnutí 280 h činí tento rozdíl $\Delta HV1 \approx 13$.



Obr. 5.13 – Hodnoty mikrotvrdosti HV1 v průběhu PS slitin AA6082 a AA6082-ScZr podrobených vysokoteplotnímu žíhání 530 °C/45 min.

V Tab. 5.6 jsou porovnány hodnoty mikrotvrdosti HV1 vzorků po izotermickém žíhání 530 °C/45 min izochronně vyžíhaných do teploty 240 °C bez vloženého přirozeného stárnutí a s vloženým přirozeným stárnutím (168 h). Izochronní žíhání probíhalo v režimu 30 °C/30 min. Z Tab. 5.6 je vidět, že hodnoty mikrotvrdosti obou slitin podrobených přirozenému stárnutí jsou vyšší než v případě slitin bez přirozeného stárnutí před zahájením izochronního žíhání.

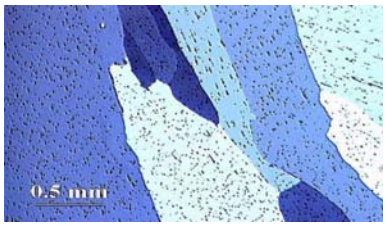
slitina	bez přirozeného stárnutí	s přirozeným stárnutím (168 h)
AA6082	79 ± 5	89 ± 3
AA6082-ScZr	87 ± 3	93 ± 3

Tab. 5.6 – Hodnoty mikrotvrdosti HV1 slitin AA6082 a AA6082-ScZr po vysokoteplotním izotermickém žíhání 530 °C/45 min izochronně vyžíhané do teploty 240 °C s/bez přirozeného stárnutí (168 h) před zahájením izochronního žíhání.

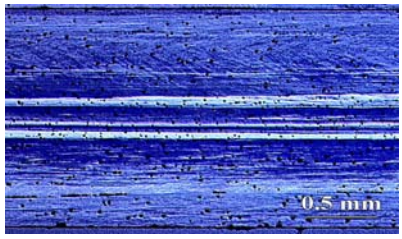
5.2 Diskuze výsledků

5.2.1 Slitina Al0.2Sc0.1Zr v litém a válcovaném stavu

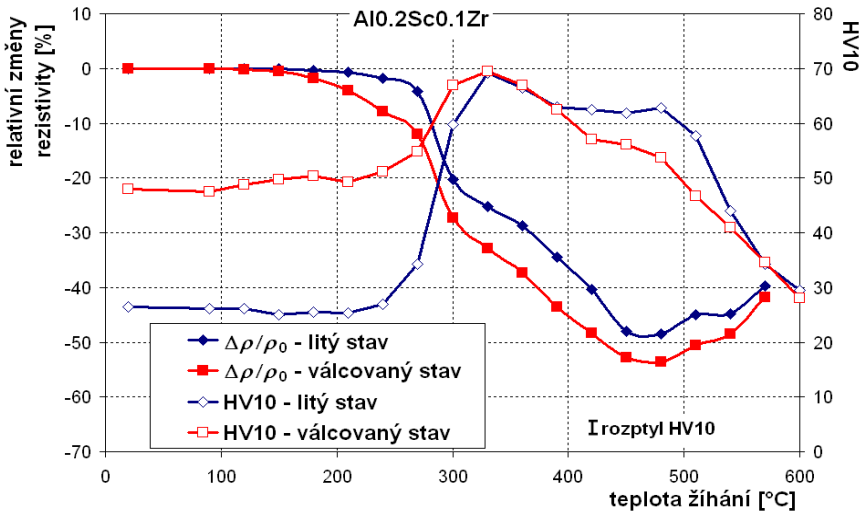
Metalografické výbrusy obou slitin ve výchozím stavu jsou uvedeny na Obr. 5.14 a 5.15 (převzaty z [147]). Pozorovaná hrubozrnná struktura lité slitiny nevykazuje přednostní směr růstu zrn a zrno je poměrně homogenní [147]. Ve výchozím stavu válcované slitiny lze pozorovat výraznou vláknitou válcovanou strukturu [147].



Obr. 5. 14 – Výchozí stav, slitina Al0.2Sc0.1Zr ve stavu po odlití, leptáno Barker, zvětšení 50x. Převzato [147].



Obr. 5.15 – Výchozí stav, válcovaná slitina Al0.2Sc0.1Zr, leptáno Barker, zvětšení 50x. Převzato [147].



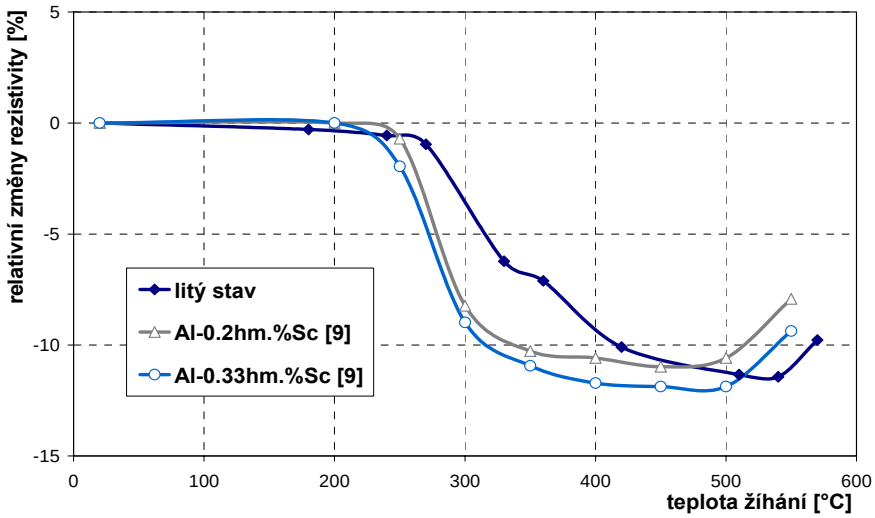
Obr. 5.16 – Srovnání izochronních žíhacích křivek rezistivity ρ a tvrdosti HV10 v průběhu izochronního žíhání slitiny Al0.2Sc0.1Zr. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity. Výsledky měření HV10 převzaty z [148].

Srovnání izochronních žíhacích křivek (v režimu 30 °C/30 min) rezistivity a tvrdosti HV10 zkoumaných slitin je uvedeno na Obr. 5.16, hodnoty HV10 jsou převzaty z [148]. Výchozí tvrdost je vyšší u válcované slitiny v důsledku deformačního zpevnění. U obou slitin začíná tvrdost růst při teplotách nad 240 °C, maximálních (shodných) hodnot tvrdosti HV10 je dosaženo po žíhání do teploty 330 °C (HV10 ≈ 70). V následujícím intervalu teplot 390 °C – 570 °C jsou hodnoty tvrdosti HV10 válcované slitiny nižší než u slitiny lité. Tvrdost po žíhání do teploty 600 °C je pro oba materiály v rámci chyby na úrovni výchozí hodnoty lité slitiny. Z Obr. 5.16 je vidět, že v oblasti poklesu rezistivity v intervalu 210 °C – 330 °C tvrdost obou slitin roste. Děje spojené s dalším poklesem relativních změn rezistivity nad teplotou žíhání 330 °C vedou k odpevnění (v lité slitině je pokles tvrdosti přerušen prodlevou v intervalu 390 °C – 480 °C).

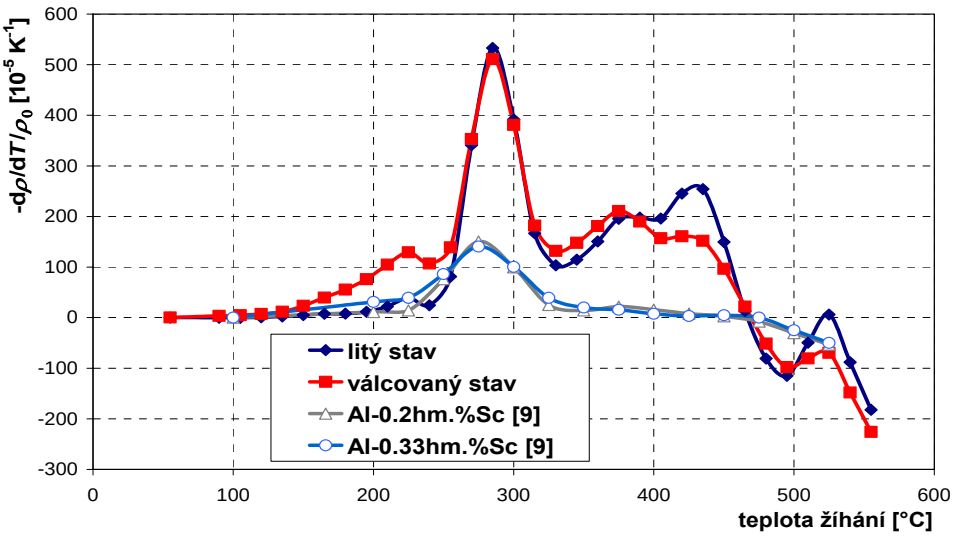
Dle dostupných poznatků (Lefebvre a další [82]) dochází během prvních stádií rozpadu přesyceného tuhého roztoku systému Al-Sc-Zr nejprve ke shlukování atomů Sc a následné tvorbě částic Al_3Sc. Na rozdíl od jiných systémů (např. Mg-Si) nevede proces shlukování atomů Sc k růstu rezistivity [9, 69, 70]. Pravděpodobně tvorba těchto shluků Sc (žíhací stádium s maximem u teploty 225 °C pro režim 30 °C/30 min z Obr. 5.2, resp. 215 °C pro režim 15 °C/30 min z Obr. 5.5) má v případě zkoumaných slitin vliv na pokles rezistivity v počátcích izochronního žíhání.

Z porovnání vývoje relativních změn rezistivity (Obr. 5.1 a 5.4) a žíhacích spekter (Obr. 5.2 a 5.5) litých a válcovaných slitin žíhaných v obou režimech je patrné, že se zotavování dislokací vnesených válcováním za studena projevuje výraznějším poklesem rezistivity během izochronního žíhání do teploty ~ 250 °C.

Na rozdíl od výchozího stavu byla paralelním výzkumem mikrostruktury pomocí TEM v lité slitině Al0.2Sc0.1Zr po izochronním žíhání do teploty 300 °C prokázána přítomnost velmi jemných částic [149]. Výrazný pokles rezistivity a zpevnění obou materiálů v intervalu teplot žíhání 240 °C – 330 °C (viz Obr. 5.16) tak lze připsat precipitaci těchto částic. Získané rezistometrické výsledky velmi dobře souhlasí s rezistometrickým měřením jiných autorů (Toropova a další [9]) na dvou binárních litých slitinách Al-0.2hm.%Sc a Al-0.33hm.%Sc. Srovnání izochronních žíhacích křivek relativních změn rezistivity měřených při pokojové teplotě je uvedeno na Obr. 5.17. Porovnání žíhacích spekter námi měřených slitin (při teplotě 77 K) a spekter slitin Al-0.2hm.%Sc a Al-0.33hm.%Sc (při teplotě 295 K) [9] je uvedeno na Obr. 5.18. Vzhledem k tomu, že rezistivita kovů je při pokojové teplotě určována převážně rozptylem vodivostních elektronů na fononech, je citlivost měření na pokojové teplotě menší než v případě měření při teplotě 77 K. Oblast tvorby částic Al_3Sc v binárních slitinách odpovídá teplotní oblasti výrazného stádia v žíhacích spektrech obou studovaných slitin s maximem při teplotě ~ 285 °C. Z Obr. 5.17 a 5.18 je patrný rozdíl mezi binárními slitinami Al-Sc a námi zkoumanou slitinou Al0.2Sc0.1Zr: pokles rezistivity nad teplotou žíhání 330 °C, resp. přítomnost dalších žíhacích stádií v teplotním intervalu 330 °C – 480 °C u binárních slitin Al-0.2hm.%Sc a Al-0.33hm.%Sc nebyly pozorovány. Můžeme tedy usuzovat, že částice pozorované pomocí TEM po žíhání do 300 °C jsou částice fáze Al_3Sc (stádium s maximem ~ 285 °C lze připsat tvorbě částic Al_3Sc) a změny rezistivity nad teplotou 330 °C souvisí s přítomností dalších příměsí ve zkoumané slitině.

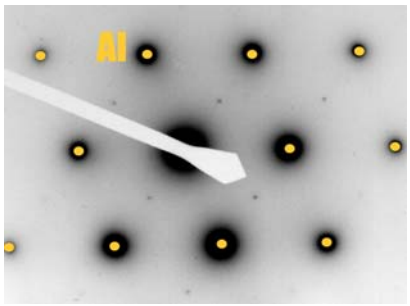


Obr. 5.17 – Izochronní žíhací křivky rezistivity (měřené při 295 K) lité slitiny Al0.2Sc0.1Zr, Al-0.2hm.%Sc [9] a Al-0.33hm.%Sc [9].

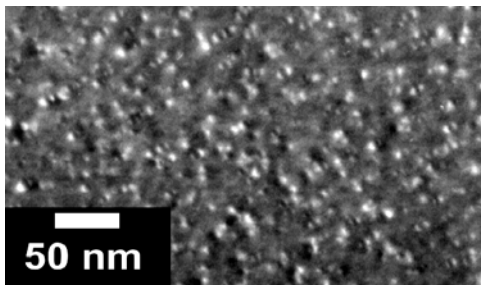


Obr. 5.18 – Srovnání žíhacích spekter rezistivity ρ slitin Al0.2Sc0.1Zr (měřené při 77 K), Al-0.2hm.%Sc a Al-0.33hm.%Sc (měřené při 295 K) [9]. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity. Chyby určení splývají se značkami bodů.

Velká hustota kulových částic se strukturou $L1_2$ byla v lité slitině Al0.2Sc0.1Zr potvrzena pomocí ED a TEM po izochronním žíhání do teploty 390 °C a 450 °C (viz Obr. 5.19 a 5.20), jejich velikost po izochronním žíhání do 450 °C činí ~ 7 nm [148]. Výsledky dalších autorů (např. [76, 77, 82]) ukazují na to, že se přítomnost zirkonia ve slitinách Al-Sc-Zr projevuje až v pozdějších stádiích rozpadu – nejprve se vytvoří vrstva se strukturou $L1_2$ obsahující Zr okolo již předem zformovaného jádra bohatého na Sc a teprve později dochází k tvorbě částic fáze $Al_3(Sc,Zr)$ se strukturou $L1_2$. Z rozdílného charakteru žíhacích křivek a žíhacích spekter (Obr. 5.17 a 5.18) binárních slitin Al-0.2hm.%Sc a Al-0.33hm.%Sc a zkoumané slitiny Al0.2Sc0.1Zr lze tak ve shodě s literaturou pokles rezistivity v intervalu teplot 330 °C – 450 °C a rozdělení žíhacích spekter připsat tvorbě vrstvy bohaté na Zr okolo částic fáze Al_3Sc a následné tvorbě částic fáze $Al_3(Sc,Zr)$. Vzrůst rezistivity a pokles tvrdosti HV10 nad teplotou žíhání 480 °C můžeme připsat rozpouštění částic fáze $Al_3(Sc,Zr)$ a přechodu Sc a Zr do tuhého roztoku.

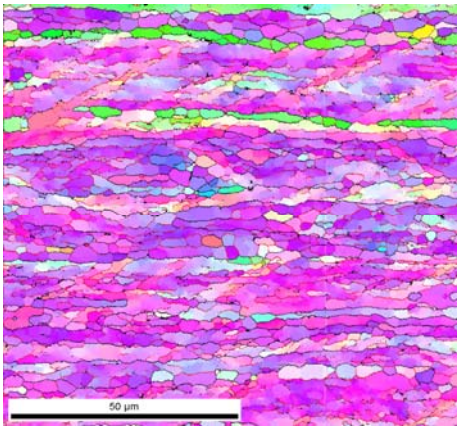


Obr. 5.19 – Litá slitina Al0.2Sc0.1Zr po žíhání do 390 °C. ED s reflexemi od $L1_2$ fáze. Žlutě jsou označeny reflexe hliníkové matrice. Převzato z [148].



Obr. 5.20 – TEM. Kulové částice v lité slitině Al0.2Sc0.1Zr po žíhání do 450 °C. Převzato z [148].

Částečně zrekrystalizovaná struktura byla u této slitiny ve válcovaném stavu pozorována pomocí EBSD analýzy po izotermickém žíhání při teplotě 550 °C/1 h [147] – viz Obr. 5.21. Je tak velmi pravděpodobné, že se při vyšších teplotách u válcované slitiny uplatňuje rekrystalizace i při izochronním žíhání. Proto jsou hodnoty tvrdosti HV10 nad teplotou 420 °C nižší u válcované slitiny a než u slitiny lité.



Obr. 5.21 – EBSD analýza válcované slitiny Al0.2Sc0.1Zr po žíhání 550 °C/1 hod [147].

Získaná žíhací spektra rezistivity litého i válcovaného stavu slitiny Al0.2Sc0.1Zr v obou žíhacích režimech byla rozložena pomocí Gaussových křivek za použití metody nejmenších čtverců (viz Obr. 5.22 – 5.25). Vypočtené úbytky absolutních hodnot rezistivity $\Delta\rho$ pro jednotlivá podstádia (označ. 0, I – V) u litých a válcovaných slitin jsou spolu s mezní chybou, teplotou maxima a pravděpodobným procesem uvedeny v Tab. 5.8 – 5.11. Rozdílným znakem mezi rozloženými žíhacími spektry litých a válcovaných materiálů je počet (pod)stádií, u válcovaných slitin je o jedno stádium více (označ. 0). Toto stádium s maximem při teplotě 203 °C (režim 30 °C/30 min), resp. 193 °C (režim 15 °C/30 min) u válcovaných slitin tak souvisí s již zmiňovaných zotavováním dislokací.

Jednotlivá stádia je možné vysvětlit na základě nedávno publikované rozpadové řady systému Al-Sc-Zr (Lefebvre a další [82]) a nejnovějších poznatků získaných na ternární slitině Al-0,6at.%Sc-0,6at.%Ti (Dalen a další [89]): stádium označ. I lze přiřadit shlukování atomů Sc, stádium označ. II tvorbě částic fáze Al_3Sc, stádium označ. III tvorbě vrstvy bohaté na Zr, stádium označ. IV tvorbě vrstvy bohaté na Ti a konečně stádium označ. V tvorbě částice $Al_3(Sc,Zr,Ti)$.

V nedávné době došli Dalen a další [89] při studiu ternárního systému Al-Ti-Sc k závěrům, že při tepelném zpracování nejprve vzniká kolem částic fáze Al_3Sc vrstva bohatá na atomy Ti (struktura $L1_2$) a při vyšších teplotách žíhání ~ 450 °C dochází k tvorbě částic fáze $Al_3(Sc,Ti)$ také se strukturou $L1_2$. Tento efekt Dalen a další [89] přirovnávají k tvorbě vrstvy bohaté na Zr okolo fáze Al_3Sc, resp. tvorbě $Al_3(Sc,Zr)$. Difuzivita atomů Ti v hliníku je menší než v případě Zr ($D_{Zr} = 728.10^{-4}\exp\left(\frac{-242\,\mathrm{kJ.mol^{-1}}}{kT}\right)\mathrm{m^2s^{-1}}$, $D_{Ti} = 1120.10^{-4}\exp\left(\frac{-260\,\mathrm{kJ.mol^{-1}}}{kT}\right)\mathrm{m^2s^{-1}}$ [79-81, 88, 89]). Proto je možné se domnívat, že ke vzniku vrstvy bohaté na Ti bude docházet při vyšších teplotách než ke vzniku vrstvy bohaté na Zr. Stádium označ. IV tak může souviset právě se vznikem vrstvy bohaté na Ti.

Z Obr. 5.22 – 5.25 je patrné rozdělení hlavního stádia (připisované tvorbě částic Al_3Sc) na dvě podstádia (u válcovaných slitin je toto rozdělení výraznější). Dá se předpokládat, že ve slitině Al0.2Sc0.1Zr ve válcovaném stavu je hustota dislokací a plocha hranic (sub)zrn podstatně větší než u materiálů ve stavu litém. Výraznější rozdělení hlavního stádia na dvě podstádia a posunutí k nižším teplotám u válcovaných slitin tak lze vysvětlit difúzí atomů Sc podél hranic zrn a podél dislokací.

Příspěvek příměsových atomů Sc, resp. Zr k rezistivitě hliníku (viz kap. 3.4) je $(34 \pm 2)\,\mathrm{n\Omega m.at\%^{-1}}$, resp. $(56 \pm 8)\,\mathrm{n\Omega m.hm\%^{-1}}$. Fujikawa a další [51] uvádějí hodnotu meze rozpustnosti Sc v hliníku ~ 0,033 at.% při teplotě 470 °C, Knipling a další [79] hodnotu meze rozpustnosti ~ 0,0005 at.% pro Zr v hliníku při teplotě 400 °C. Vypočtený úbytek rezistivity ve stádiu označ. II, resp. III (viz Tab. 5.8 – 5.11) činí maximálně (2,4 ± 0,4) nΩm, resp. (0,8 ± 0,1) nΩm. To odpovídá poklesu koncentrace příměsových atomů v matrici: (0,07 ± 0,01) at.% Sc, resp. (0,014 ± 0,002) at.% Zr. Celkové množství atomů Sc ve zkoumané slitině je dle chemické analýzy 0,132 at.%, v případě Zr tato koncentrace činí 0,039 at.%. Je tedy vidět, že koncentrace rozpuštěných příměsových atomů Sc a Zr po žíhání do 400 °C je ve zkoumaných slitinách nad hodnotou meze rozpustnosti těchto atomů v matrici.

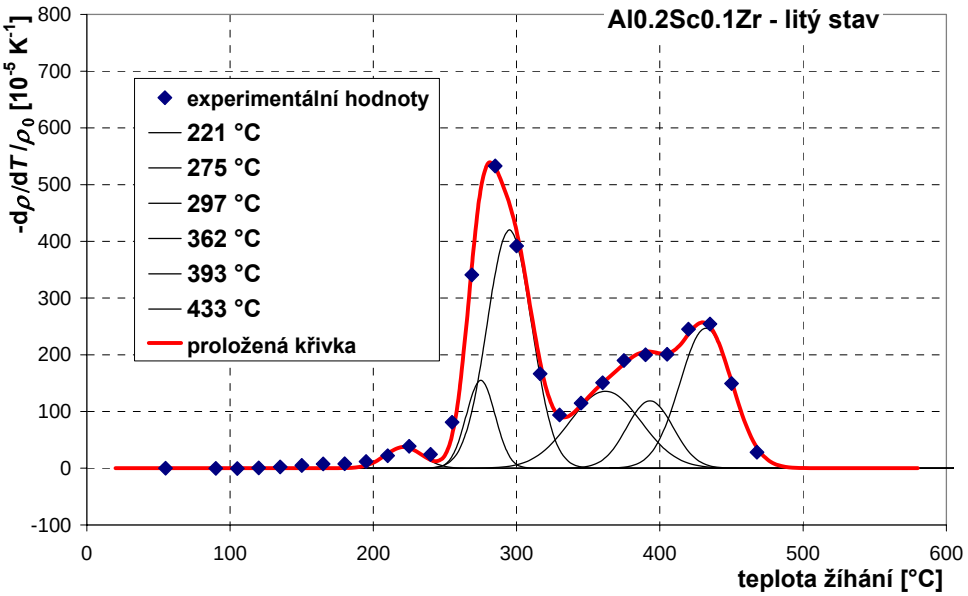
Příměsové atomy Ti mají poměrně velký vliv na rezistivitu hliníku – $(49 \pm 11)\,\mathrm{n\Omega m.at\%^{-1}}$ (viz kap. 3.4), pokud spočítáme možný pokles koncentrace příměsových atomů daný tvorbou vrstvy bohaté na Ti (stádium označ. IV; $\Delta\rho$ = (0,4 ± 0,1) nΩm), dostáváme hodnotu (0,008 ± 0,003) at.% Ti z celkového množství 0,021 at.% Ti ve zkoumané slitině. Dalen a další [89] uvádějí ve slitině Al-0,06at.%Sc rozpustnost Ti ~ 0,01 at.% při teplotě 300 °C, nicméně najdeme zde i fakt, že se s přítomností Sc rozpustnost Ti v hliníku rapidně snižuje. Bohužel detailní studium systému Al-Sc-Zr-Ti (např. pomocí 3D atomové sondy) v literatuře chybí.

označ.	teplota maxima	$\Delta\rho$ [nΩm]	pravděpodobný proces
I	221 °C	0,2 ± 0,1	shluky Sc
II	275 °C 297 °C	1,7 ± 0,2	Al_3Sc
III	362 °C	0,7 ± 0,1	tvorba vrstvy bohaté na Zr
IV	393 °C	0,4 ± 0,1	tvorba vrstvy bohaté na Ti
V	433 °C	1,0 ± 0,1	$Al_3(Sc,Zr,Ti)$

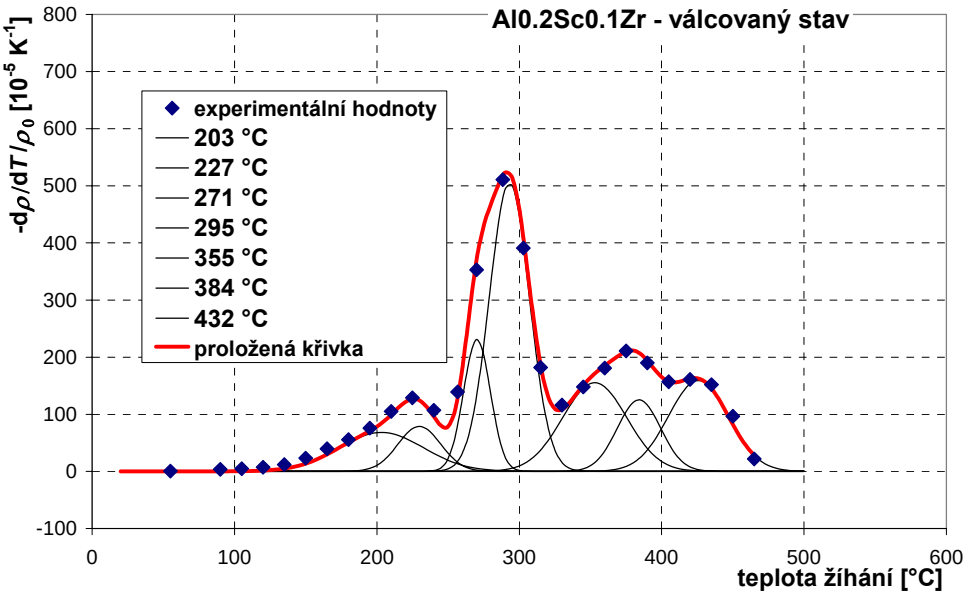
Tab. 5.8 – Úbytek absolutních hodnot rezistivity $\Delta\rho$ spolu s mezní chybou v jednotlivých stádiích v lité slitině Al0.2Sc0.1Zr (režim 30 °C/30 min).

označ.	teplota maxima	$\Delta\rho$ [nΩm]	pravděpodobný proces
0	203 °C	0,5 ± 0,1	zotavování dislokační struktury
I	227 °C	0,3 ± 0,1	shluky Sc
II	271 °C 295 °C	2,1 ± 0,3	Al_3Sc
III	355 °C	0,8 ± 0,1	tvorba vrstvy bohaté na Zr
IV	384 °C	0,4 ± 0,1	tvorba vrstvy bohaté na Ti
V	432 °C	0,8 ± 0,1	$Al_3(Sc,Zr,Ti)$

Tab. 5.9 – Úbytek absolutních hodnot rezistivity $\Delta\rho$ spolu s mezní chybou v jednotlivých stádiích ve válcované slitině Al0.2Sc0.1Zr (režim 30 °C/30 min).



Obr. 5.22 – Rozložení žíhacího spektra rezistivity ρ lité slitiny Al0.2Sc0.1Zr Gaussovými křivkami (režim 30 °C/30 min). ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity.



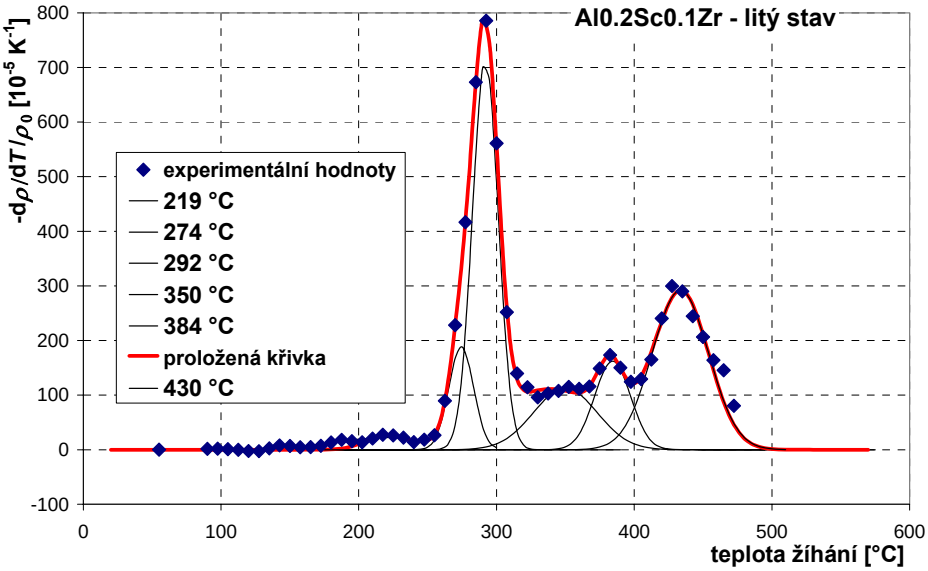
Obr. 5.23 – Rozložení žíhacího spektra rezistivity ρ válcované slitiny Al0.2Sc0.1Zr Gaussovými křivkami (režim 30 °C/30 min). ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity.

označ.	teplota maxima	Δρ [nΩm]	pravděpodobný proces
I	218 °C	0,2 ± 0,1	shluky Sc
II	274 °C 292 °C	1,8 ± 0,2	Al_3Sc
III	360 °C	0,6 ± 0,1	tvorba vrstvy bohaté na Zr
IV	384 °C	0,4 ± 0,1	tvorba vrstvy bohaté na Ti
V	430 °C	1,1 ± 0,2	$Al_3(Sc,Zr,Ti)$

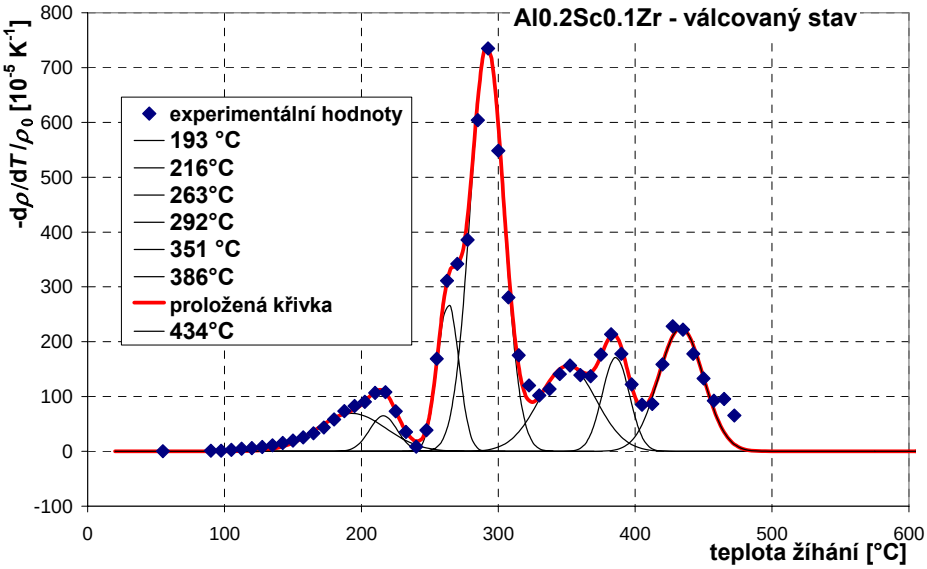
Tab. 5.10 – Úbytek absolutních hodnot rezistivity Δρ spolu s mezní chybou v jednotlivých stádiích v lité slitině Al0.2Sc0.1Zr (režim 15 °C/30 min).

označ.	teplota maxima	Δρ [nΩm]	pravděpodobný proces
0	193 °C	0,4 ± 0,1	zotavování dislokační struktury
I	218 °C	0,2 ± 0,1	shluky Sc
II	263 °C 292 °C	2,4 ± 0,4	Al_3Sc
III	361 °C	0,7 ± 0,2	tvorba vrstvy bohaté na Zr
IV	386 °C	0,4 ± 0,1	tvorba vrstvy bohaté na Ti
V	434 °C	0,8 ± 0,1	$Al_3(Sc,Zr,Ti)$

Tab. 5.11 – Úbytek absolutních hodnot rezistivity Δρ spolu s mezní chybou v jednotlivých stádiích ve válcované slitině Al0.2Sc0.1Zr (režim 15 °C/30 min).

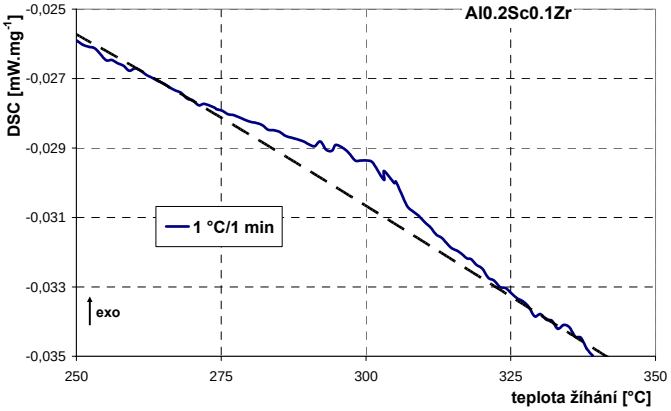


Obr. 5.24 – Rozložení žíhacího spektra rezistivity ρ lité slitiny Al0.2Sc0.1Zr Gaussovými křivkami (režim 15 °C/30 min). ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity.



Obr. 5.25 – Rozložení žíhacího spektra rezistivity ρ válcované slitiny Al0.2Sc0.1Zr Gaussovými křivkami (režim 15 °C/30 min). ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity.

Proveden byl také paralelní kalorimetrický výzkum válcované slitiny Al0.2Sc0.1Zr pomocí diferenční skenovací kalorimetrie ve čtyřech různých žíhacích režimech (1, 5, 10 a 20 °C/1 min) [150], který měl ověřit, zda je výše uvedená interpretace pravděpodobná i z hlediska termodynamických parametrů.

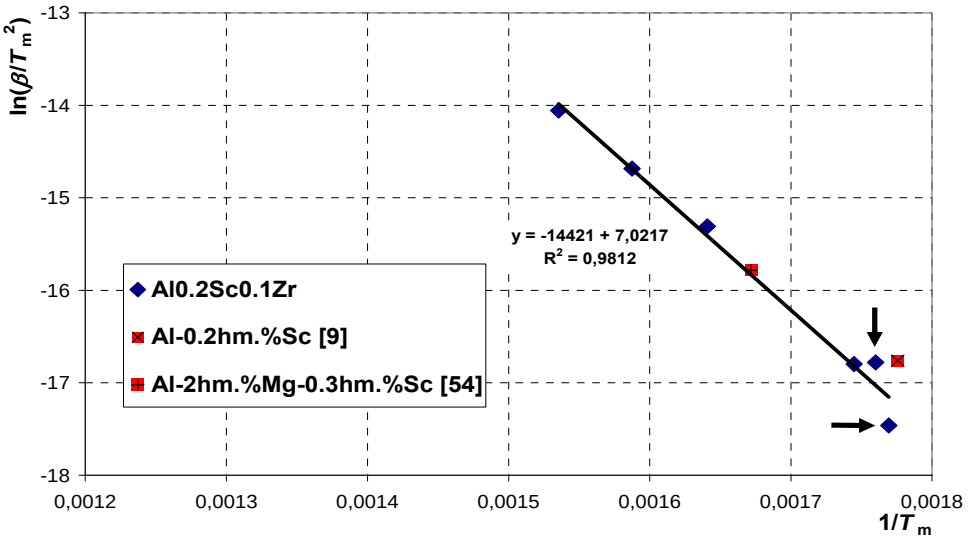


Obr. 5.26 – Detail DSC křivky v okolí teploty 300 °C (v režimu 1 °C/1 min). Převzato z [150].

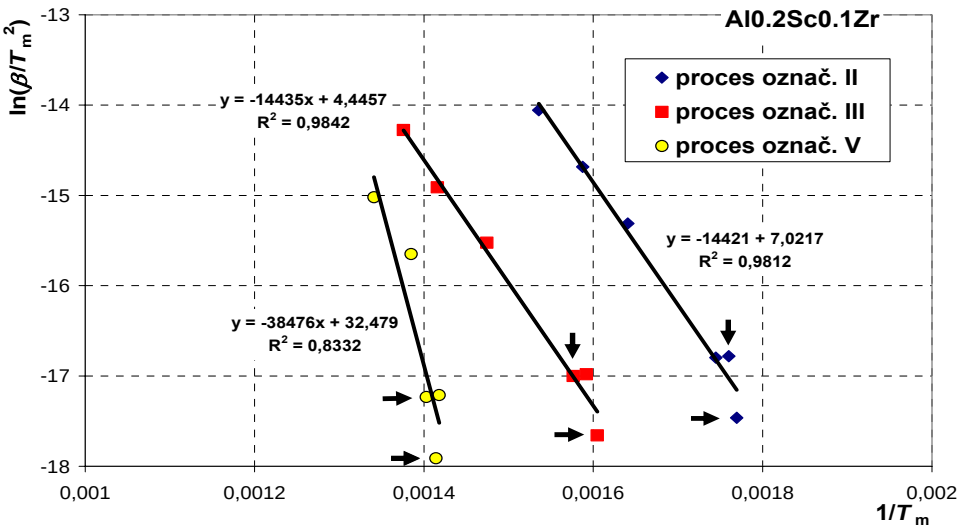
Na DSC křivkách bylo identifikováno stádium při teplotách 300, 336, 357 a 378 °C pro jednotlivé režimy žíhání. Detail této teplotní oblasti v režimu 1 °C/1 min je pro ukázku uveden na Obr. 5.26 [150]. Teplotní oblast tohoto stádia odpovídá teplotní oblasti stádia označ. II při rezistometrických měřeních.

Kromě tohoto stádia byla nalezena též stádia v teplotních oblastech odpovídajících stádiím označ. III a V získaných měřením rezistivity, kromě režimu 20 °C/1 min, kde stádium označ. V nalezeno nebylo [150]. Změny v teplotním intervalu odpovídajícímu stádiu označ. IV (dle výše uvedené diskuze připisované tvorbě vrstvy bohatého na Ti) nebyly v DSC křivkách též nalezeny, pravděpodobně z důvodů malého objemového podílu Ti ve zkoumané slitině [150].

Na základě výsledků získaných z rezistometrických a kalorimetrických měření byla tzv. Kissingerovou metodou (viz kap. 2) stanovena aktivační energie procesu probíhajícího ve stádiu označ. II (tvorba Al_3Sc) pomocí úsekového tvaru přímky v souřadném systému $\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_f^2}\right), \frac{1}{T_f}\right]$ – viz Obr. 5.27 (výsledky získané z rezistometrických měření jsou označeny šipkou). Vypočtená hodnota aktivační energie E činí: $(120 \pm 6)\,\mathrm{kJ.mol^{-1}}$. Tato hodnota souhlasí s pozorováním jiných autorů na binárních slitinách Al-Sc, kteří rezistometrickým studiem určili aktivační energii precipitace fáze Al_3Sc – $124\,\mathrm{kJ.mol^{-1}}$ pro slitinu Al-0,09at.%Sc [50]. Na Obr. 5.27 jsou pro srovnání též vyneseny hodnoty (připisované tvorbě Al_3Sc) získané jinými autory v izochronním režimu žíhání na slitinách Al-0.2hm.%Sc [9] a Al-2hm.%Mg-0.3hm.%Sc [54] měřením elektrické konduktivity. Je vidět, že tyto výsledky velmi dobře korespondují s výsledky získanými u zkoumané slitiny Al0.2Sc0.1Zr elektrickou rezistometrií a metodou DSC.



Obr. 5.27 – Určení aktivační energie Kissingerovou metodou procesu označ. II. Výsledky získané z rezistometrických měření jsou označeny šipkou. DSC výsledky převzaty [150]. Pro srovnání jsou červeně uvedeny výsledky získané jinými autory [9, 54].

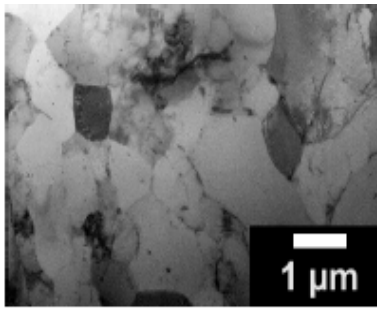


Obr. 5.28 – Určení aktivační energie Kissingerovou metodou procesů označ. II, III a V. Výsledky rezistometrických měření jsou označeny šipkou. Ostatní výsledky převzaty z [150].

Stejnou metodou byly stanoveny aktivační energie procesů probíhajících v oblasti teplot stádií označ. III (tvorba vrstvy bohaté na Zr), resp. označ. V (tvorba fáze $Al_3(Sc,Zr,Ti)$) – viz Obr. 5.28. Vypočtená hodnota aktivační energie E činí: $(120 \pm 6)\,\mathrm{kJ.mol^{-1}}$, resp. $(320 \pm 96)\,\mathrm{kJ.mol^{-1}}$. Fuller a další [72] uvádějí hodnoty $(240 \pm 15)\,\mathrm{kJ.mol^{-1}}$ a $(281 \pm 17)\,\mathrm{kJ.mol^{-1}}$ pro aktivační energii tvorby fáze $Al_3(Sc,Zr)$ v ternárních slitinách Al-Sc-Zr. Ačkoli je hodnota aktivační energie procesu označ. V (tvorba částic fáze $Al_3(Sc,Zr,Ti)$) zatížena velkou chybou (z důvodů malé výraznosti tohoto stádia v DSC křivkách [150]), odpovídá předpokladu vyšší hodnoty aktivační energie (vzhledem k pravděpodobné účasti Ti) než pro tvorbu fáze $Al_3(Sc,Zr)$.

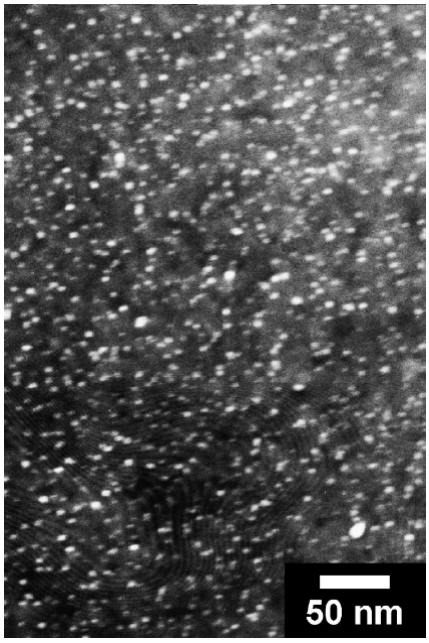
5.2.2 Slitina Al0.3Sc0.2Zr připravená práškovou metalurgií

Výzkum mikrostruktury slitiny Al0.3Sc0.2Zr ve výchozím stavu ukázal jemnozrnnou strukturu typickou pro vylisovanou práškovanou Al-Sc-Zr slitinu (viz Obr. 5.29) [83]. Odhad velikosti (sub)zrn činí ≈ 1 μm. Během přípravy se vyvinula jemná disperze kulových částic se strukturou $L1_2$ o velikosti ~ 2–6 nm – Obr. 5.30 [109]. Porovnáním izochronní žíhací křivky mikrotvrdosti HV0.1 získané v této práci (viz Obr. 5.9) s izochronní žíhací křivkou tvrdosti HV10 totožné slitiny publikovanou v literatuře Kolářem a dalšími [83, 147] můžeme konstatovat, že bylo dosaženo velmi dobré shody v jejich průběhu. Autoři naměřili obdobný průběh izochronní žíhací křivky tvrdosti HV10 s maximem u teploty 330 °C a následným poklesem tvrdosti až do teploty žíhání 600 °C.



Obr. 5.29 – Struktura slitiny Al0.3Sc0.2Zr, výchozí stav. Převzato [83].

Zhrubnutí částic struktury typu $L1_2$ (v porovnání s výchozím stavem) bylo pozorováno po izochronním žíhání do teploty 420 °C pomocí TEM – viz Obr. 5.31 [149]. Precipitace těchto částic je tedy pravděpodobnou příčinou poklesu rezistivity (Obr. 5.7) a vzrůstu parametru RRR (Obr. 5.10) do teploty žíhání 420 °C. Vzrůst rezistivity a pokles tvrdosti při izochronním žíhání nad teplotou 420 °C (Obr. 5.9) patrně souvisí s rozpouštěním těchto částic a s přechodem příměsových atomů do tuhého roztoku hliníku.



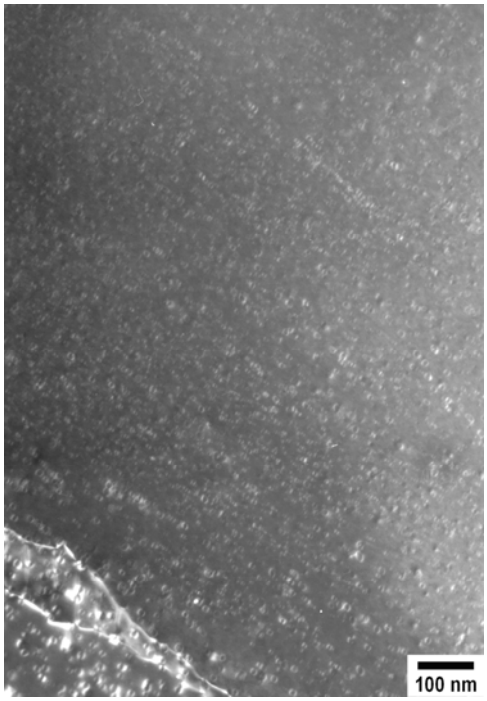
Obr. 5.30 – TEM. Koherentní kulové částice struktury typu $L1_2$ ve slitině Al0.3Sc0.2Zr. Výchozí stav. Převzato [109].

Neubert a další [84] uvádějí u zkoumané slitiny Al0.3Sc0.2Zr růst velikosti zrn až o 50% po izotermickém žíhání 550 °C/20 min oproti výchozímu stavu. Pokud navíc srovnáme hodnoty tvrdosti HV10 práškované slitiny Al0.3Sc0.2Zr (HV10 ≈ 28 [83, 147]) s hodnotami tvrdosti HV10 lité a válcované slitiny Al0.2Sc0.1Zr diskutované v předchozí kapitole (viz Obr. 5.16), je vidět, že hodnoty HV10 všech těchto slitin jsou po izochronním žíhání do teploty 600 °C v rámci chyb stejné. Je tedy velmi pravděpodobné, že u práškované slitiny Al0.3Sc0.2Zr dochází k růstu zrna a rekrystalizaci i při vyšších teplotách izochronního žíhání.

teplota maxima	$\Delta\rho$ [nΩm]	pravděpodobný proces
266 °C	0,14 ± 0,02	Al_3Sc
345 °C	0,19 ± 0,03	tvorba vrstvy bohaté na Zr
371 °C	0,17 ± 0,02	tvorba vrstvy bohaté na Ti
400 °C	0,24 ± 0,04	$Al_3(Sc,Zr,Ti)$

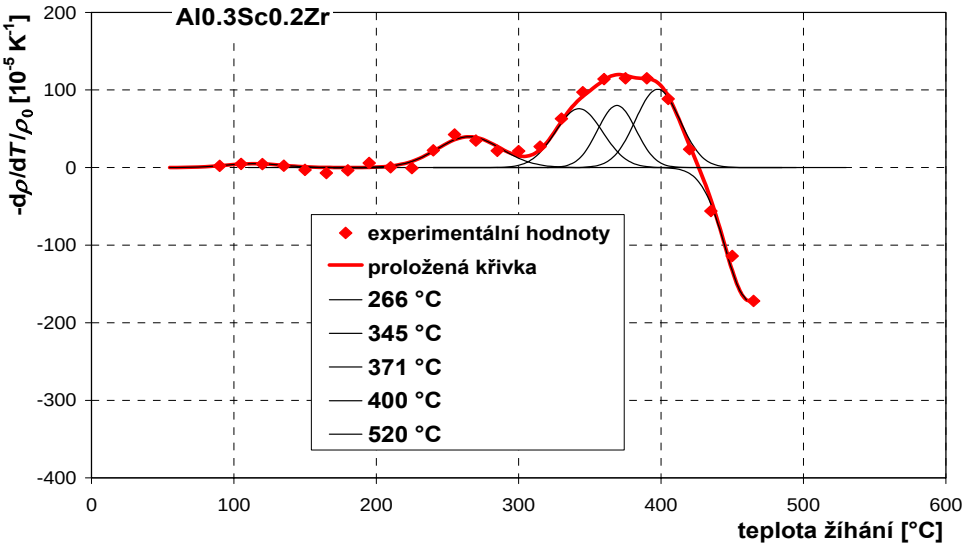
Tab. 5.12 – Úbytek absolutních hodnot rezistivity $\Delta\rho$ spolu s mezní chybou v jednotlivých stádiích v práškované slitině Al0.3Sc0.2Zr.

Žíhací spektrum práškované slitiny Al0.3Sc0.2Zr rozložené pomocí Gaussových křivek za použití metody nejmenších čtverců je uvedeno na Obr. 5.32, jsou zde patrná tři stádia při teplotách 266, 371 a 400 °C. Vypočtené úbytky absolutních hodnot rezistivity $\Delta\rho$ spolu s mezní chybou, teplotou maxima a pravděpodobným procesem pro jednotlivá stádia (podstádia) slitiny Al0.3Sc0.2Zr jsou uvedeny v Tab. 5.12.



Obr. 5.31 – TEM. Zhrublé kulové částice struktury typu $L1_2$ ve slitině Al0.3Sc0.2Zr, izochronně žíhaní do 420 °C. Převzato z [149].

Pokud srovnáme žíhací křivky rezistivity a žíhací spektra práškované slitiny Al0.3Sc0.2Zr a lité slitiny Al0.2Sc0.1Zr diskutované v předchozí kapitole, je vidět, že při teplotách izochronního žíhání nad 200 °C je v práškované slitině Al0.3Sc0.2Zr stejný počet stádií jako u litého materiálu. Maxima jednotlivých stádií jsou však oproti lité slitině posunuta k nižším teplotám. Zdá se tedy, že použití extruze za vyšších teplot a vysoká hustota hranic zrn v práškované slitině Al0.3Sc0.2Zr pravděpodobně urychluje kinetiku rozpadové řady systému Al-Sc-Zr a tvorby vrstvy bohaté na Ti. Urychlení rozpadu přesyceného tuhého roztoku vlivem přípravy (zejména v případě PM materiálů) je u hliníkových slitin pozorováno – viz např. [151, 152]. Ze srovnání litého materiálu Al0.2Sc0.1Zr a práškované slitiny Al0.3Sc0.2Zr jsou též patrné menší změny v hodnotách tvrdosti (Obr. 5.9 a 5.16) a také menší hodnoty úbytků rezistivity v jednotlivých stádiích v průběhu izochronního žíhání u PM slitiny. To koresponduje s mikroskopickým pozorováním pomocí TEM (viz Obr. 5.30), které na rozdíl od lité slitiny Al0.2Sc0.1Zr prokázalo přítomnost částic struktury $L1_2$ obsahujících Sc a Zr již ve výchozím stavu (a tedy menší přesycení tuhého roztoku).



Obr. 5.32 – Rozložení žíhacího spektra rezistivity ρ slitiny Al0.3Sc0.2Zr Gaussovými křivkami (režim 30 °C/30 min). ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity.

Výchozí hodnota rezistivity práškované slitiny Al0.3Sc0.2Zr před začátkem izochronního žíhání činila (6,3 ± 0,4) nΩm. Ze středních hodnot příspěvků příměsových atomů k rezistivitě hliníku (viz kap. 3.4) lze vypočítat rezistivitu slitiny Al0.3Sc0.2Zr při plně rozpuštěných příměsích: (12,9 ± 1,2) nΩm. Pokud budeme předpokládat, že během přípravy došlo k precipitaci částic $Al_3(Sc,Zr)$, odpovídá změna rezistivity $\Delta\rho$ = (6,6 ± 1,6) nΩm daná precipitací těchto částic podílu transformované části objemu ku objemu celého systému: $\xi_0 = (7 \pm 2).10^{-3}$ (poměr Sc/Zr ve fázi $Al_3(Sc,Zr)$ je roven poměru celkových koncentrací Sc a Zr ve zkoumané slitině). Na zvětšeném mikroskopickém snímku (z Obr. 5.30) byla vybrána oblast odpovídající ploše S = 150x113 nm^2 a zjištěna střední velikost částic se strukturou typu $L1_2$: d = (3,4 ± 0,3) nm. Pokud budeme předpokládat, že objemový podíl částic ξ_0 je možno zapsat vztahem:

$$\xi_0 = \frac{\frac{\pi}{6} d^3 n}{St}, \qquad (6.1)$$

kde n je počet částic ve zvolené ploše S a t je tloušťka mikroskopické fólie, můžeme vypočítat střední hodnotu tloušťky fólie t = (44 ± 18) nm.

Určená střední hodnota velikosti částic d po izochronním žíhání do teploty 420 °C (vybraná plocha S = 180x220 nm^2) z TEM snímku (Obr. 5.31) je: d = (5,8 ± 0,5) nm. Změna objemového podílu $\Delta\xi$ daná úbytky rezistivity z Tab. 5.12 činí: $\Delta\xi = (0,7 \pm 0,2).10^{-3}$.

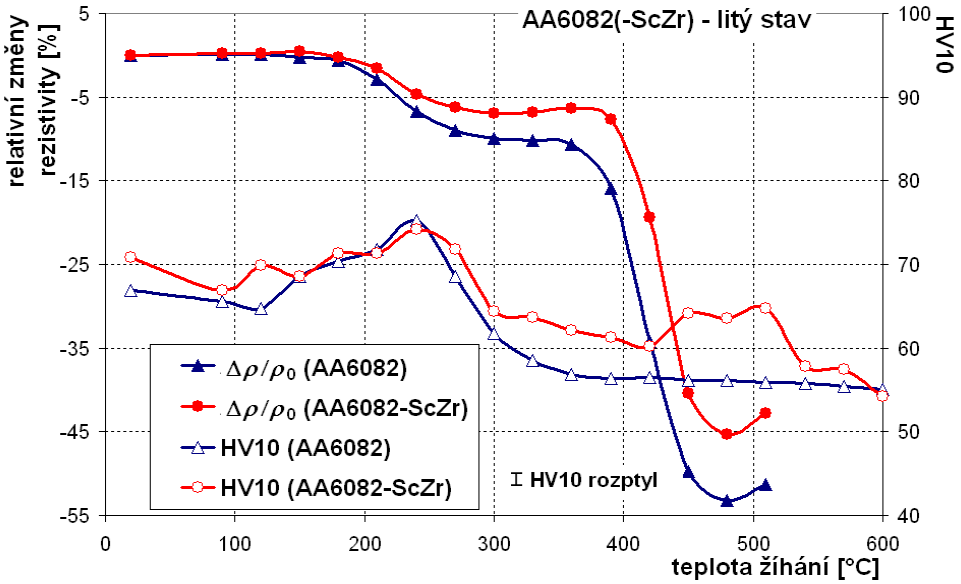
Lze předpokládat, že pro celkový objemový podíl platí:

$$\xi = \xi_0 + \Delta\xi, \qquad (6.2)$$

tedy $\xi = (7,7 \pm 2,2).10^{-3}$. To ze vztahu (6.1) odpovídá tloušťce t = (48 ± 21) nm.

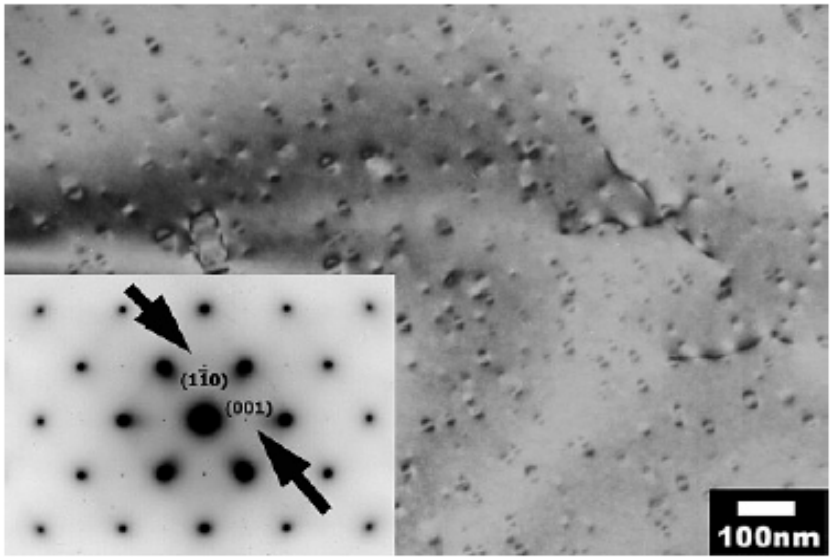
Vypočtené tloušťky mikroskopických fólií jsou v rámci chyby stejné. Tento výsledek je navíc velmi plausibilní, pokud uvážíme, že i při přímém určování tloušťky mikroskopické fólie je chyba 50% velmi obvyklá a že extinkční hloubka ε_g pro hliník je ≈ 70 nm při urychlovacím napětí 200 kV [148].

5.2.3 Komerční slitina AA6082 bez/s přídavkem Sc a Zr



Obr. 5.33 – Izochronní žíhací křivky rezistivity a tvrdosti HV10 litých slitin AA6082 a AA6082-ScZr. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity. Hodnoty HV10 převzaty z [97].

Izochronní žíhací křivky rezistivity a tvrdosti HV10 zkoumaných slitin v litém stavu jsou porovnány na Obr. 5.33 [97]. Výchozí tvrdost HV10 slitiny AA6082 je menší než u slitiny s přísadami Sc a Zr. Tvrdost litých materiálů po počátečním mírném poklesu roste, dosahuje maxima při teplotě 240 °C u obou materiálů a do teploty 420 °C pak pomalu klesá. Tvrdost slitiny AA6082 je pro teploty žíhání nad 420 °C prakticky konstantní až do teploty 600 °C, kdežto slitina AA6082-ScZr vykazuje mírné zpevnění v oblasti 420 °C – 540 °C. Při vyšších teplotách se pak obě křivky v rámci chyby přibližují stejné hodnotě HV10 ≈ 55, která je nižší než na počátku žíhání.

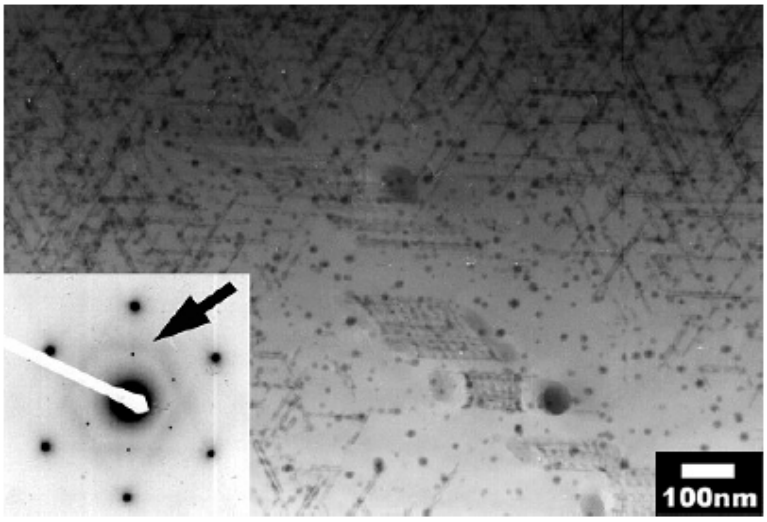


Obr. 5.34 – TEM lité slitiny AA6082-ScZr ve výchozím stavu. V detailu uvedena ED s reflexemi $L1_2$ fáze. Převzato z [97].

Srovnáme-li izochronní žíhací křivky rezistivity a tvrdosti, je vidět, že oblasti prvního poklesu rezistivity ($\Delta\rho \approx 3$ nΩm v případě slitiny AA6082 a $\Delta\rho \approx 2$ nΩm v případě AA6082-ScZr) odpovídá oblast vzrůstu tvrdosti HV10. Hlavní pokles relativních změn rezistivity nad teplotou 390 °C nevede k vytvrzení (kromě patrného zvýšení hodnot tvrdosti u slitiny AA6082-ScZr v teplotním intervalu 420 °C – 540 °C).

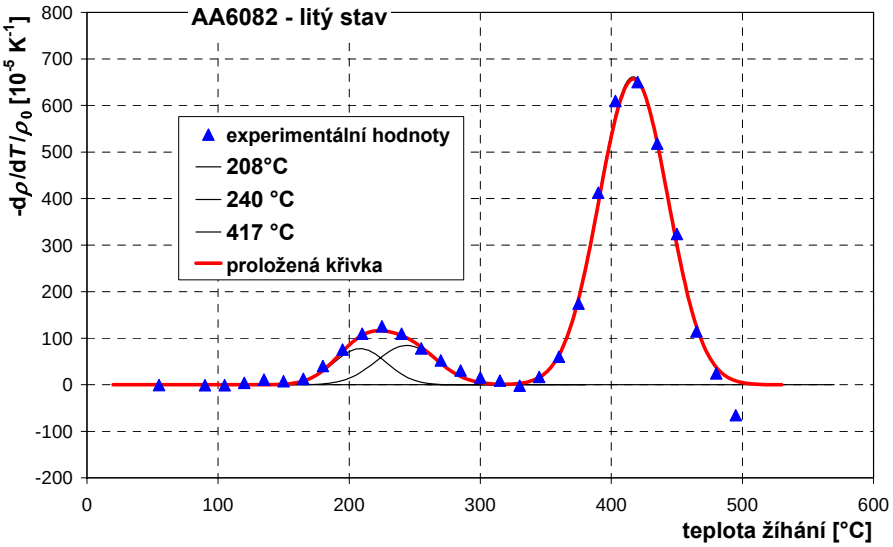
Výzkum mikrostruktury u obou litých slitin ve výchozím stavu prokázal přítomnost tyček a jehliček systému Al-Mn-Fe-Cr-Si o velikosti 50 – 200 nm orientovaných ve směru $\langle 100 \rangle_{Al}$ [97]. Kromě těchto precipitátů byla navíc ve slitině AA6082-ScZr pozorována jemná disperze kulových částic typu $L1_2$ – Al_3Sc a/nebo $Al_3(Sc,Zr)$ – viz detail Obr. 5.34 (reflexe fáze strukturního typu $L1_2$ jsou označeny šipkou) [97]. Částice metastabilní fáze β″ a/nebo β′ systému Mg-Si ve formě tenkých jehliček (tloušťky ≈ 5 nm) rovnoběžné se směrem $\langle 100 \rangle_{Al}$ byly pozorovány po izochronním žíhání do teploty 240 °C v obou litých slitinách [97] – viz Obr. 5.35.

Hustota těchto precipitátů je ve slitině AA6082 větší a je pravděpodobně důvodem stejného vytvrzení po žíhání do teploty 240 °C navzdory přítomnosti precipitátů typu $L1_2$ ve slitině AA6082-ScZr (viz detail Obr. 5.35) [97].

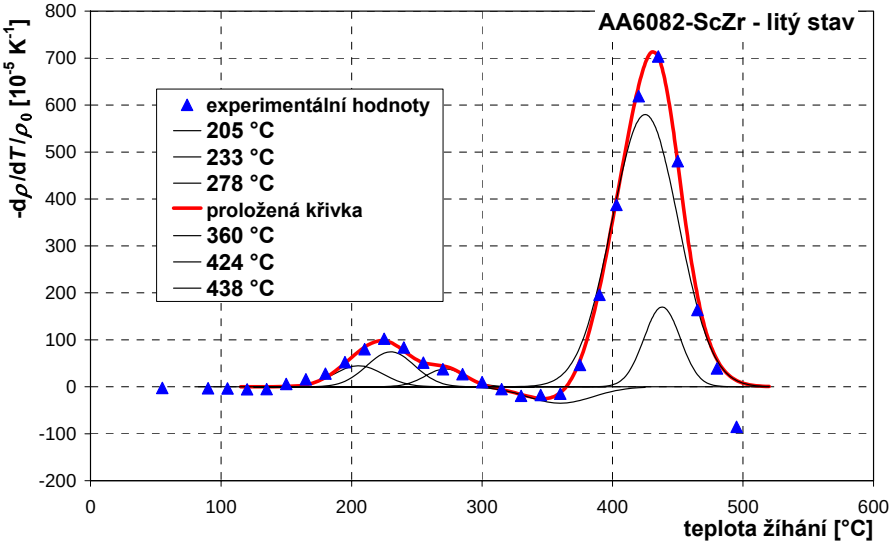


Obr. 5.35 – TEM lité slitiny AA6082-ScZr ve stavu po izochronním žíhání do teploty 240 °C. V detailu uvedena ED s reflexemi od $L1_2$ fáze. Převzato z [97].

Největší pokles rezistivity je spojen s precipitací oválných částic $Al_6(Mn,Fe,Si,Cr)$ o velikosti 10 – 100 nm, jejichž přítomnost byla potvrzena TEM po žíhání do teploty 450 °C [97]. Na základě získaných výsledků můžeme konstatovat, že precipitace těchto částic má sice velký vliv na změny rezistivity, ale nemá téměř žádný vliv na tvrdost HV10. Zvýšení hodnot tvrdosti u lité slitiny AA6082-ScZr po žíhání do vyšších teplot je pravděpodobně způsobeno další precipitací systému Al-Sc-Zr, jemná disperze částic typu $L1_2$ byla pozorována pomocí TEM po žíhání do teploty 450 °C [64].



Obr. 5.36 – Rozložení žíhacího spektra slitiny AA6082 Gaussovými křivkami. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity.



Obr. 5.37 – Rozložení žíhacího spektra lité slitiny AA6082-ScZr Gaussovými křivkami. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity.

Rozložená žíhací spektra rezistivity obou litých slitin jsou uvedena na Obr. 5.36 a 5.37. Na základě výše uvedené diskuze lze jednotlivá stádia v případě slitiny AA6082 připsat tvorbě částic systému Mg-Si a precipitaci částic systému Al-Mn-Fe-Cr-Si. Pokud srovnáme rozložené žíhací spektrum slitin AA6082 a AA6082-ScZr se spektry lité ternární slitiny Al0.2Sc0.1Zr (Obr. 5.22), můžeme předpokládat, že precipitační stádium u slitiny AA6082-ScZr s maximem při teplotě 278 °C je s velkou pravděpodobností způsobeno precipitací částic fáze Al_3Sc a stádium s maximem při teplotě 438 °C pak precipitací částic fáze $Al_3(Sc,Zr)$. Málo výrazné záporné stádium při teplotě 360 °C pravděpodobně souvisí s rozpouštěním částic systému Mg-Si. Tvorbu vrstvy bohaté na Zr okolo částic Al_3Sc se v žíhacích spektrech nepodařilo zachytit, teplotní oblast této tvorby je patrně ve stejném intervalu jako rozpouštění precipitátů systému Mg-Si a tvorby částic $Al_6(Mn,Fe,Si,Cr)$.

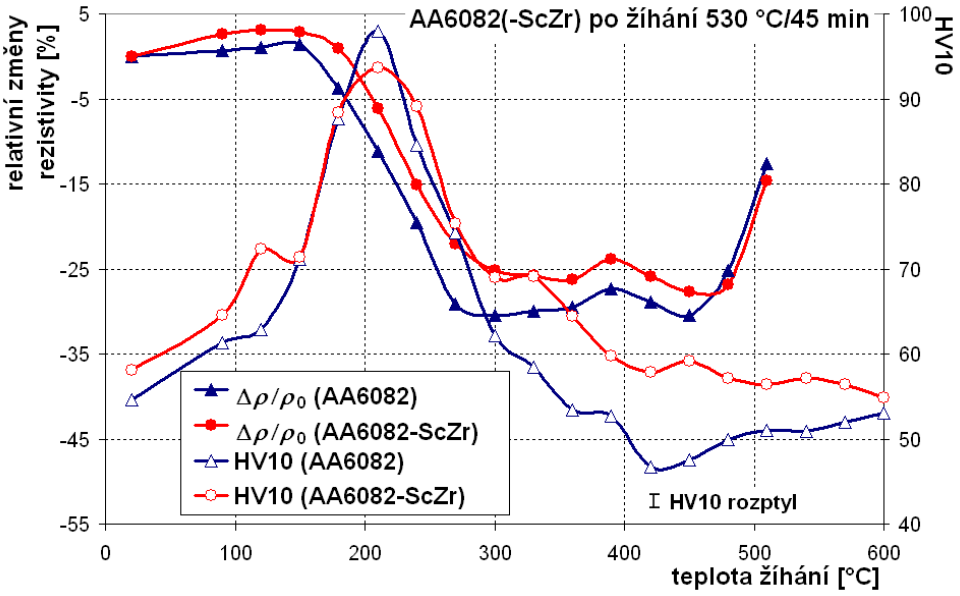
Vypočtené úbytky absolutních hodnot rezistivity $\Delta\rho$ pro jednotlivá stádia litých slitin AA6082 a AA6082-ScZr spolu s mezní chybou, teplotou maxima a pravděpodobným procesem jsou uvedeny v Tab. 5.13 a 5.14. Menší úbytek rezistivity připisovaný precipitaci částic systému Al-Mn-Fe-Si-Cr a Mg-Si odpovídá menší koncentrací příměsových atomů Mn, Fe, Cr, Mg a Si ve slitině AA6082-ScZr (viz Tab. 5.3 a 5.4).

teplota maxima	$\Delta\rho$ [nΩm]	pravděpodobný proces
205 °C 233 °C	1,6 ± 0,3	částice β″ a/nebo β′ fáze (Mg-Si)
278 °C	0,4 ± 0,1	Al_3Sc
424 °C	11,5 ± 1,0	částice systému Al-Mn-Fe-Si-Cr
438 °C	1,3 ± 0,3	$Al_3(Sc,Zr)$

Tab. 5.14 – Úbytek absolutních hodnot rezistivity $\Delta\rho$ spolu s mezní chybou v jednotlivých stádiích v lité slitině AA6082-ScZr.

teplota maxima	$\Delta\rho$ [nΩm]	pravděpodobný proces
208 °C 240 °C	2,6 ± 0,2	částice β″ a/nebo β′ fáze (Mg-Si)
417 °C	12,88 ± 1,1	částice systému Al-Mn-Fe-Si-Cr

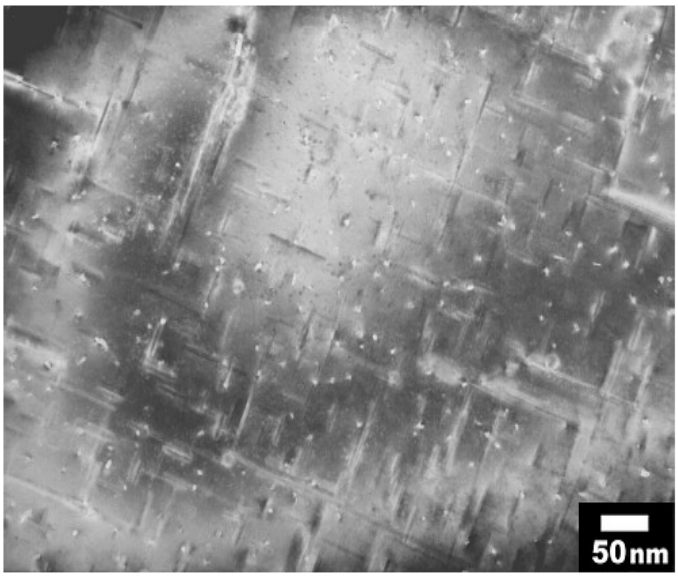
Tab. 5.13 – Úbytek absolutních hodnot rezistivity $\Delta\rho$ spolu s mezní chybou v jednotlivých stádiích v lité slitině AAA6082.



Obr. 5.38 – Izochronní žíhací křivky rezistivity a tvrdosti HV10 slitin AA6082 a AA6082-ScZr po vysokoteplotním izotermickém žíhání 530 °C/45 min. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity. Hodnoty HV10 převzaty z [97].

Izochronní žíhací křivky rezistivity a tvrdosti HV10 slitin po vysokoteplotním izotermickém žíhání (530 °C/45 min) jsou uvedeny na Obr. 5.38. Tvrdost slitin podrobených žíhání 530 °C/45 min nabývá shodně maxima při teplotě 210 °C, což odpovídá oblasti největšího spádu rezistivity u těchto materiálů ($\Delta\rho \approx 5$ nΩm pro obě slitiny). Při žíhání do vyšších teplot tvrdost AA6082 postupně klesá, při teplotě 420 °C nabývá lokálního minima. Tvrdost slitiny AA6082-ScZr se s dalším žíháním také snižuje, je ale vyšší než u slitiny bez Sc a Zr.

Srovnání žíhacích křivek rezistivity (resp. tvrdosti) a žíhacích spekter litých slitin a slitin po vysokoteplotním žíhání 530 °C/45 min spolu s výrazným poklesem rezistivity během žíhání 530 °C/45 min (viz Tab. 5.5) svědčí o precipitaci částic systému Al-Mn-Fe-Si-Cr v obou slitinách a pravděpodobně také částic fáze $Al_3(Sc,Zr)$ ve slitině AA6082-ScZr během vysokoteplotního izotermického žíhání.



Obr. 5.39 – Částice fáze β'' a/nebo β' ve slitině AA6082-ScZr po vysokoteplotním žíhání 530 °C/45 min izochronně vyžíhané do teploty 240 °C. Převzato z [97].

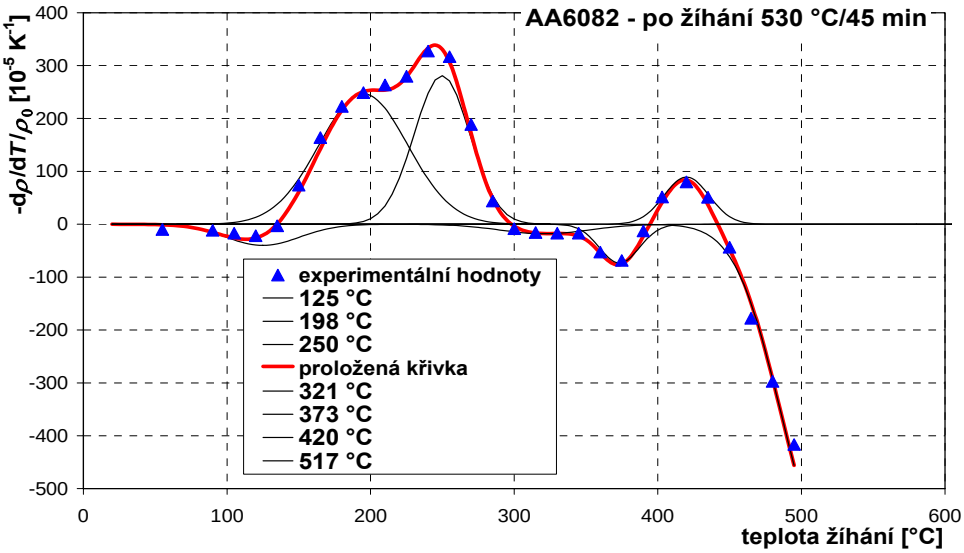
Shodu maximálního spádu rezistivity a maxima tvrdosti (při 210 °C) můžeme stejně jako u litých slitin pozorovat u slitin po žíhání 530 °C/45 min. Maximum tvrdosti je však v tomto případě mnohem výraznější. Toto vytvrzení je způsobeno stejně jako u litých materiálů precipitací jemných jehliček fází systému Mg-Si (viz Obr. 5.39 [97]). Vysokoteplotní izotermické žíhání 530 °C/45 min je dostatečné pro rozpuštění precipitátů tohoto systému, vede k vysokému přesycení a následně k výraznému vytvrzení metastabilními jehlicemi při izochronním žíhání [97]. Podobný proces byl pozorován v průběhu izochronního žíhání ve slitině AA5754 [65].

Hliníkové slitiny série 6xxx jsou známy tvorbou shluků a/nebo GP zón, které se tvoří během přirozeného stárnutí a které jsou známé vlivem na rezistivitu a tvrdost – jejich tvorba v Al-Mg-Si slitinách vede ke zvýšení hodnot rezistivity i k růstu tvrdosti [96, 104-108]. Zvýšení rezistivity a tvrdosti HV10 u zkoumaných slitin po žíhání 530 °C/45 min v počátcích izochronního žíhání je velmi pravděpodobně způsobeno tvorbou těchto shluků a/nebo GP zón.

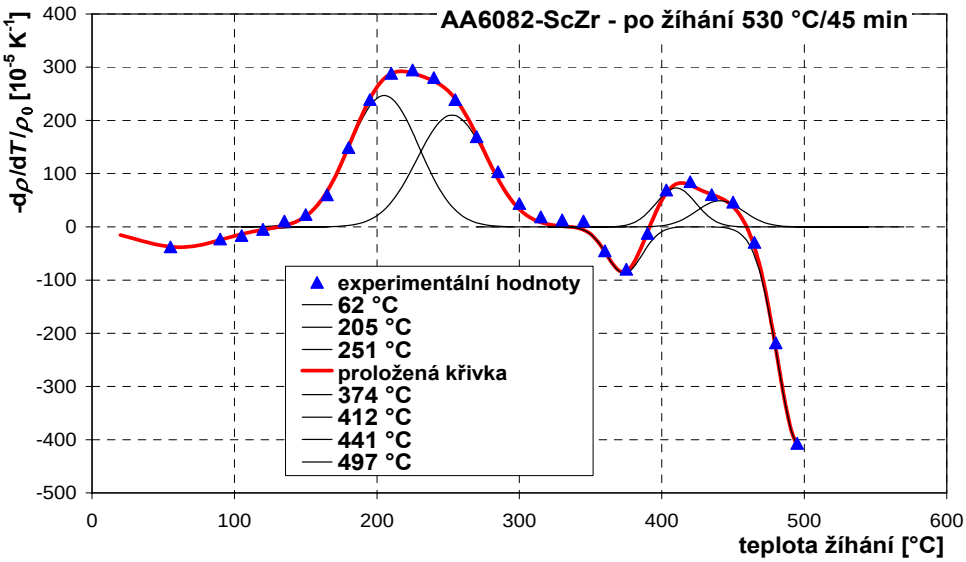
Rozložená žíhací spektra rezistivity obou slitin podrobených vysokoteplotnímu žíhání 530 °C/45 min jsou uvedena na Obr. 5.40 a 5.41. Pokud srovnáme jednotlivá stádia slitin s/bez přidání Sc a Zr mezi sebou, je vidět, že se liší absencí stádia s maximem 441 °C u slitiny AA6082. Teplotní oblast tohoto stádia je v intervalu teplot, které odpovídají teplotám tvorby částic $Al_3(Sc,Zr)$ pozorované například u dříve diskutované lité ternární slitiny Al0.2Sc0.1Zr nebo u litého materiálu AA6082-ScZr. Přítomnost těchto částic může být příčinou vyšších hodnot tvrdosti HV10 při vyšších teplotách izochronního žíhání (oproti slitině AA6082).

Jednotlivá stádia u obou slitin lze tedy připsat tvorbě shluků a/nebo GP zón, tvorbě a rozpouštění částic systému Mg-Si a precipitaci částic systému Al-Mn-Fe-Si-Cr. U slitiny AA6082-ScZr je oproti slitině AA6082 navíc nevýrazné precipitační stádium dané pravděpodobně precipitací fáze $Al_3(Sc,Zr)$ při teplotě 441 °C.

Vypočtené úbytky (resp. přírůstek v případě tvorby shluků a/nebo GP zón) absolutních hodnot rezistivity $\Delta\rho$ spolu s mezní chybou, teplotou maxima a pravděpodobným procesem pro jednotlivá stádia slitin AA6082 a AA6082-ScZr po žíhání 530 °C/45 min jsou uvedeny v Tab. 5.15 a 5.16.



Obr. 5.40 – Rozložení žíhacího spektra slitiny AA6082 podrobené vysokoteplotnímu izotermickému žíhání 530 °C/45 min Gaussovými křivkami. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity.



Obr. 5.41 – Rozložení žíhacího spektra slitiny AA6082-ScZr podrobené vysokoteplotnímu izotermickému žíhání 530 °C/45 min Gaussovými křivkami. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity.

Výraznější vypočtený úbytek rezistivity (oproti litým slitinám) v průběhu izochronního žíhání slitin po vysokoteplotním izotermickém žíhání 530 °C/45 min z Tab. 5.15 a 5.16 připisovaný precipitaci částic systému Mg-Si koresponduje s výše zmiňovaným rozpuštěním těchto příměsových atomů do tuhého roztoku během rozpouštěcího žíhání, naopak méně výrazný vypočtený úbytek rezistivity daný precipitací částic systémů Al-Mn-Fe-Cr-Si a Al-Sc-Zr svědčí o výše zmiňované precipitaci těchto částic během vysokoteplotního izotermického žíhání 530 °C/45 min.

teplota maxima	$\Delta\rho$ nΩm]	pravděpodobný proces
125 °C	0,4 ± 0,2 (přírůstek)	shluky a/nebo GP zóny
198 °C 250 °C	5,6 ± 0,5	částice systému Mg-Si
420 °C	0,6 ± 0,1	částice systému Al-Mn-Fe-Cr-Si

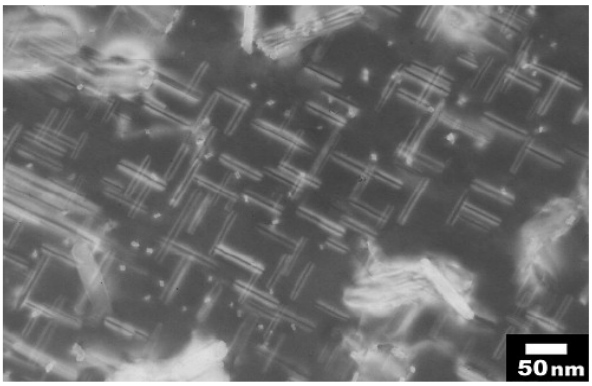
Tab. 5.15 – Úbytky (resp. přírůstek v případě tvorby shluků a/nebo GP zón) absolutních hodnot rezistivity $\Delta\rho$ spolu s mezní chybou v jednotlivých stádiích ve slitině AA6082 podrobené žíhání 530 °C/45 min.

teplota maxima	$\Delta\rho$ [nΩm]	pravděpodobný proces
62 °C	0,6 ± 0,3 (přírůstek)	shluky a/nebo GP zóny
205 °C 251 °C	5,5 ± 0,6	částice systému Mg-Si
412 °C	0,5 ± 0,1	částice systému Al-Mn-Fe-Cr-Si
441 °C	0,3 ± 0,1	$Al_3(Sc,Zr)$

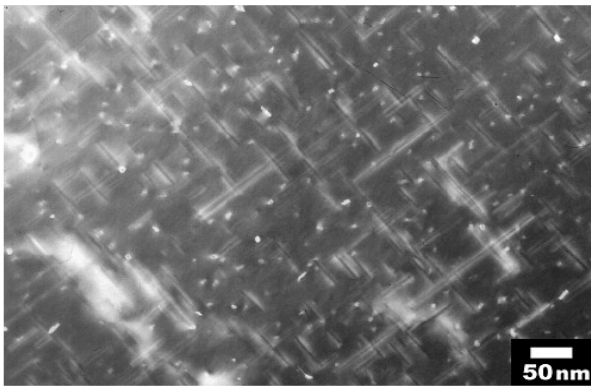
Tab. 5.16 – Úbytky (resp. přírůstek v případě tvorby shluků a/nebo GP zón) absolutních hodnot rezistivity $\Delta\rho$ spolu s mezní chybou v jednotlivých stádiích ve slitině AA6082-ScZr podrobené žíhání 530 °C/45 min.

U slitin AA6082 a AA6082-ScZr po žíhání 530 °C/45 min byla též porovnána mikrostruktura a mikrotvrdost HV1 (viz Tab. 5.6) izochronně vyžíhaných vzorků (v režimu 30 °C/30 min) do teploty 240 °C bez vloženého přirozeného stárnutí a s vloženým přirozeným stárnutím (168 h) před zahájením izochronního žíhání. Jehličky fáze β″ a/nebo β′ vyvinuté ve slitině AA6082 podrobené žíhání 530 °C/45 min s/bez přirozeného stárnutí po žíhání do teploty 240 °C jsou uvedeny na Obr. 5.42 a 43. Ve slitině AA6082 s vloženým přirozeným stárnutím se zdají být tyto jehličky jemnější a hustší, velmi jemné proužky intenzity v ED snímku (nejsou ukázány) tyto úvahy potvrzují [97]. Odpovídající hodnoty mikrotvrdosti HV1 z Tab. 5.6 také ukazují na vyšší hustotu fáze β″ a/nebo β′ ve slitině AA6082 s vloženým přirozeným stárnutím. Na Obr. 5.39 jsou patrné částice metastabilní fáze systému Mg-Si ve slitině AA6082-ScZr po žíhání 530 °C/45 min izochronně vyžíhanou do teploty 240 °C bez vloženého přirozeného stárnutí. Hustota částic fáze β″ a/nebo β′ se zdá vyšší než ve slitině AA6082 připravenou stejným režimem.

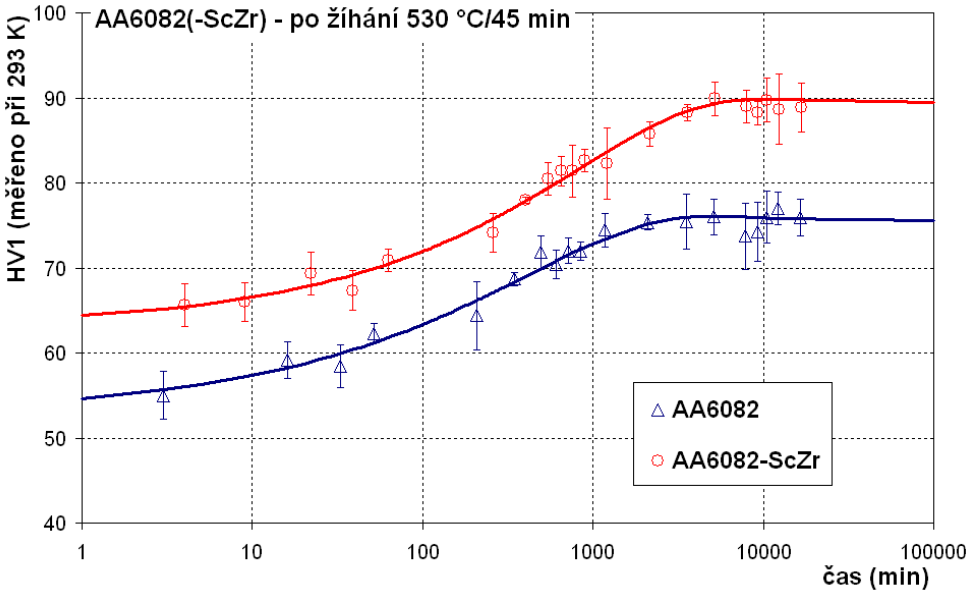
Závislost mikrotvrdosti HV1 slitin po žíhání 530 °C/45 min na době přirozeného stárnutí je vynesena na Obr. 5.44 (společně s křivkou, která byla proložena metodou nejmenších čtverců). Výchozí i koncová hodnota HV1 je u slitiny AA6082-ScZr vyšší pravděpodobně díky přítomnosti částic $Al_3(Sc,Zr)$. Mikrotvrdost HV1 obou materiálů roste bezprostředně se zahájením přirozeného stárnutí, jak bylo pozorováno i jinými autory u slitin typu AA6xxx – např. [96, 107].



Obr. 5.42 – Částice fáze β'' a/nebo β' ve slitině AA6082 po žíhání 530 °C/45 min izochronně vyžíhané do teploty 240 °C. Převzato z [97].



Obr. 5.43 – Částice fáze β'' a/nebo β' ve slitině AA6082 po žíhání 530 °C/45 min s vloženým přirozeným stárnutím (168 h) izochronně vyžíhané do teploty 240 °C. Převzato z [97].



Obr. 5.44 – Hodnoty mikrotvrdosti HV1 v průběhu přirozeného stárnutí slitin AA6082 a AA6082-ScZr po žíhání 530 °C/45 min. Plná čára znázorňuje proložený průběh.

Časová závislost vývoje mikrotvrdosti HV1 v průběhu přirozeného stárnutí může být v prvním přiblížení dána jako [96, 106]:

$$HV = HV_0 + HV_1 \cdot (\exp\{-[k(T)t]^n\})^{2/3} + HV_2 \cdot (1 - \exp\{-[k(T)t]^n\})^{1/2}, \qquad (6.3)$$

kde první člen HV_0 je příspěvek hliníkové matrice, druhý člen je daný vlivem příměsového zpevnění a třetí člen pochází od raných precipitačních stádií (shluky a/nebo GP zóny); $k(T)$ odpovídá rychlosti procesu při konstantní teplotě T a n je kinetický exponent. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 5.17 [97].

Parametry n, HV_1 a HV_2 jsou v rámci chyb shodné pro obě slitiny. Různé hodnoty HV_0 korespondují s přítomností částic $Al_3(Sc,Zr)$ ve slitině AA6082-ScZr, menší hodnota parametru k odráží pomalejší vzrůst hodnot mikrotvrdosti v průběhu přirozeného stárnutí ve slitině AA6082-ScZr.

Alloy	k (min^{-1})	n	HV_0	HV_1	HV_2
AA6082	$(0.73 \pm 0.20) \times 10^{-3}$	0.8 ± 0.3	42.6 ± 8.9	10.1 ± 4.1	33.2 ± 4.5
AA6082-ScZr	$(0.43 \pm 0.25) \times 10^{-3}$	0.8 ± 0.3	55.0	9.5 ± 3.8	35.5 ± 4.7

Tab. 5.17 – Parametry rovnice (6.3) pro slitiny AA6082 a AA6082-ScZr podrobné vysokoteplotnímu izotermickému žíhání 530 °C/45 min [97].

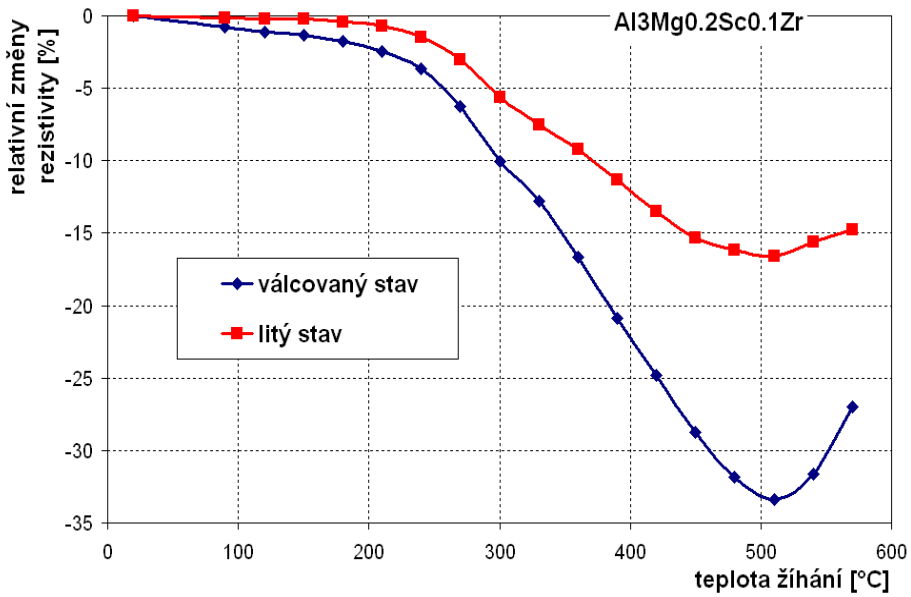
5.2.4 Slitina Al3Mg0.2Sc0.1Zr v litém a válcovaném stavu

Studována byla také slitina na bázi komerční slitiny AA5754 s přidáním Sc a Zr (označ. Al3Mg0.2Sc0.1Zr) připravená ve dvou stavech: ve stavu litém (klasické lití do kokily) a ve stavu válcovaném (klasické lití do kokily + válcování za studena s redukcí 62 %). Chemické složení je uvedeno v Tab. 5.18.

Zvolená metodika nebyla vzhledem ke komplikovanosti této komerční slitiny s přídavkem Sc a Zr tak citlivá, abychom na základě rezistometrických měření a měření tvrdosti v porovnání s poznatky dostupnými v literatuře detailně rozhodli o charakteru fázových změn. Z těchto důvodů jsme tyto materiály zařadili až na samý závěr diskuze předkládané práce. Přesto se pokusíme poukázat na některé shody se slitinami diskutovanými v předchozích kapitolách.

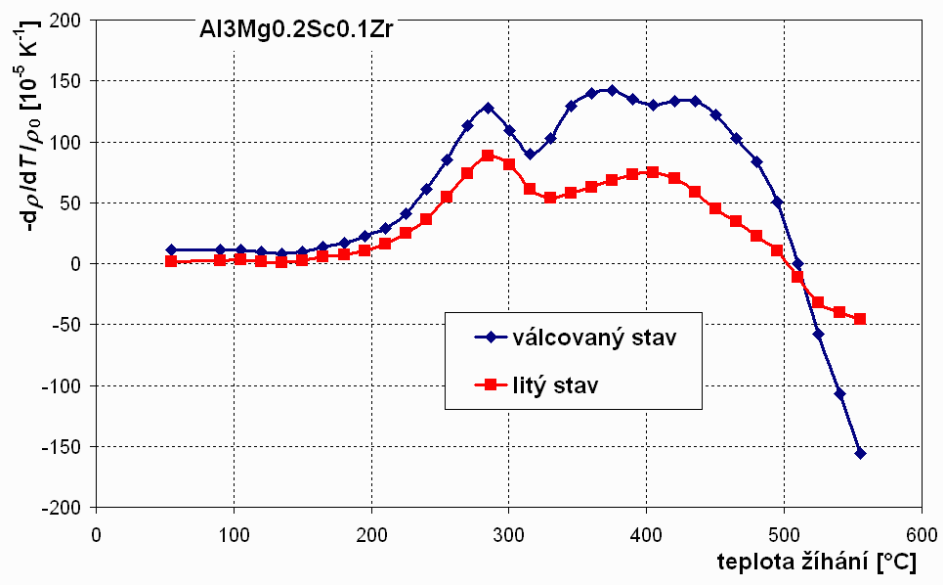
prvek	Al	Mg	Si	Mn	Fe	Zn	Cr	Cu	Sc	Zr
hm. %	95,620	2,930	0,330	0,340	0,220	0,027	0,190	0,047	0,240	0,057

Tab. 5.18 – Složení materiálu Al3Mg0.2Sc0.1Zr.



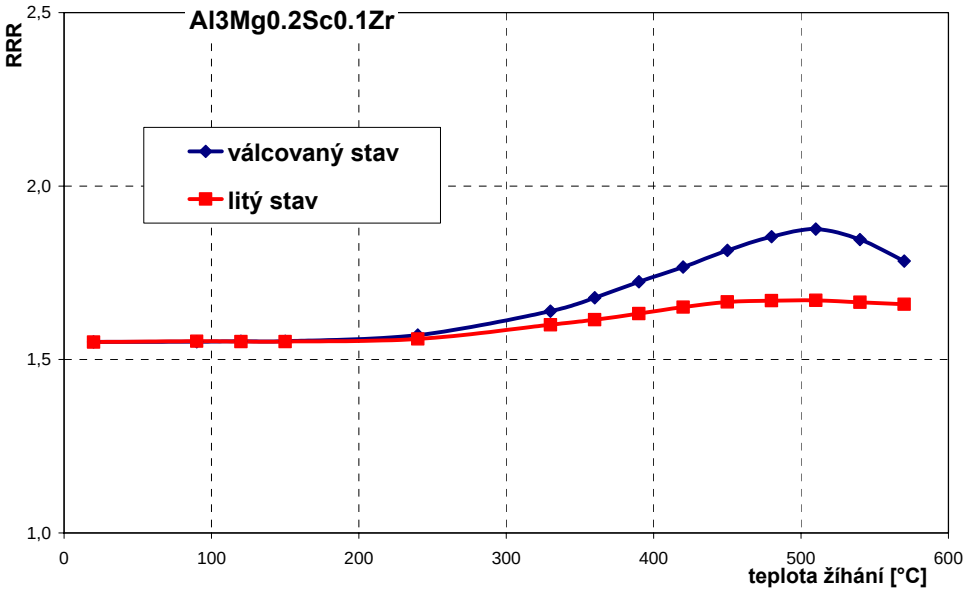
Obr. 5.45 – Relativní změny rezistivity (měřené při teplotě 77 K) v průběhu izochronního žíhání slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity.

Na Obr. 5.45 jsou znázorněny izochronní žíhací křivky rezistivity v teplotním intervalu 20 °C – 570°C. Rezistivita slitiny v obou stavech klesá v průběhu žíhání až do teploty 510 °C, u válcovaného materiálu Al3Mg0.2Sc0.1Zr je tento pokles výraznější (o 33 % výchozí hodnoty). U litého materiálu tento pokles činí ~ 16 % výchozí hodnoty rezistivity. Při vyšších teplotách žíhání rezistivita roste.



Obr. 5.46 – Žíhací spektra rezistivity slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr v litém a válcovaném stavu. Chyby určení splývají se značkami bodů.

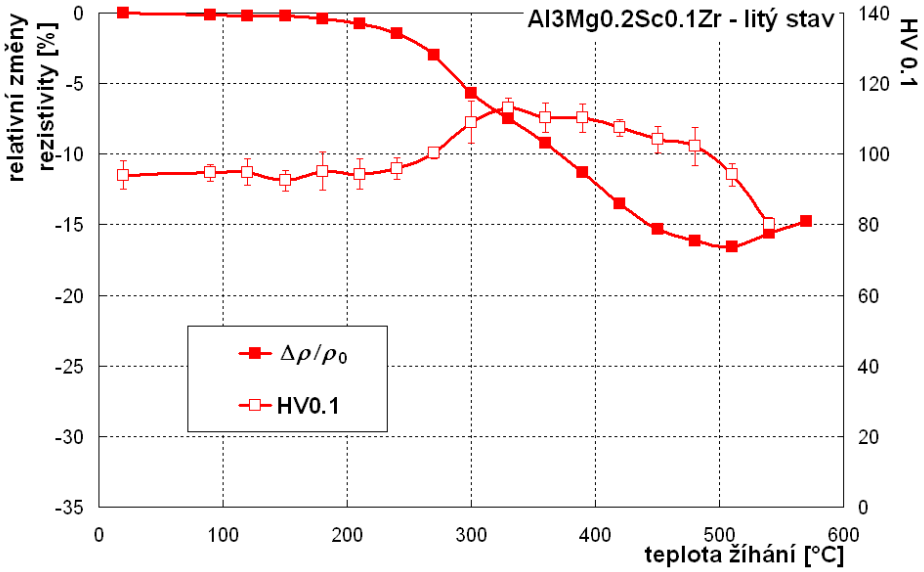
Na žíhacím spektru obou slitin (viz Obr. 5.46) je vidět stadium s maximem u teploty 285 °C, v případě slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr ve válcovaném stavu je toto stádium zvýrazněno. Další žíhací stádium v intervalu teplot 315 °C – 510 °C nemá jednoduchý charakter, je složeno z více podstádií. U válcované slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr je toto rozdělení lépe patrné.



Obr. 5.47 – Hodnoty parametru RRR v průběhu izochronního žíhání slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr v litém a válcovaném stavu. Mezní chyba RRR je ~ 0,2 %.

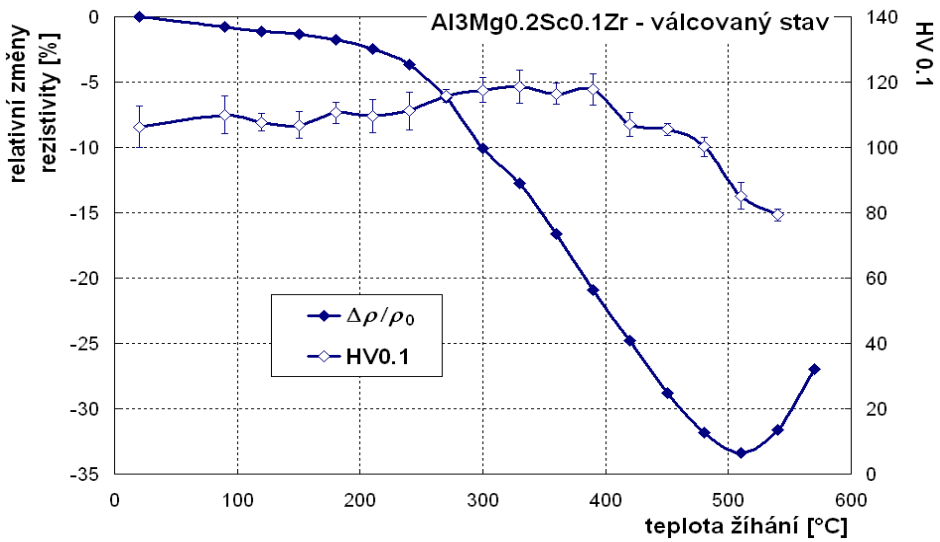
Ve význačných bodech žíhací křivky rezistivity byl určován parametr RRR, jehož hodnoty jsou znázorněny na Obr. 5.47. Ve shodě s charakterem žíhacích křivek parametr RRR spojitě roste až do teploty žíhání 510 °C, v případě slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr v litém stavu jsou změny méně výrazné.

Na Obr. 5.48 je uvedeno srovnání izochronních žíhacích křivek rezistivity a mikrotvrdosti HV0.1 lité slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr. Mikrotvrdost HV0.1 výchozího stavu je 94 ± 4, až do teploty žíhání 240 °C jsou hodnoty tvrdosti v rámci chyb shodné. Maxima dosahuje HV0.1 po žíhání do teploty 330 °C – $\mathrm{HV0.1} = (113 \pm 3)$. Při vyšších teplotách žíhání mikrotvrdost zvolna klesá. Z Obr. 5.48 je vidět, že oblasti poklesu rezistivity (v intervalu 210 °C – 330 °C) odpovídá oblast vzrůstu mikrotvrdosti HV0.1.



Obr. 5.48 – Srovnání izochronních žíhacích křivek rezistivity ρ a mikrotvrdosti HV0.1 slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr v litém stavu. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity.

Srovnání izochronních žíhacích křivek rezistivity a mikrotvrdosti HV0.1 válcované slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr je uvedeno na Obr. 5.49. Mikrotvrdost HV0.1 po počátečním mírném růstu (tvrdost HV0.1 ve výchozím stavu je 106 ± 6) velmi mírně klesá a poté opět zvolna roste až do maxima $\mathrm{HV0.1} = (119 \pm 5)$ při teplotě žíhání 330 °C. V teplotním intervalu 390 °C – 540 °C pak tvrdost klesá až na hodnotu 79 ± 2, která je v rámci chyby shodná s koncovou mikrotvrdostí HV0.1 lité slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr.

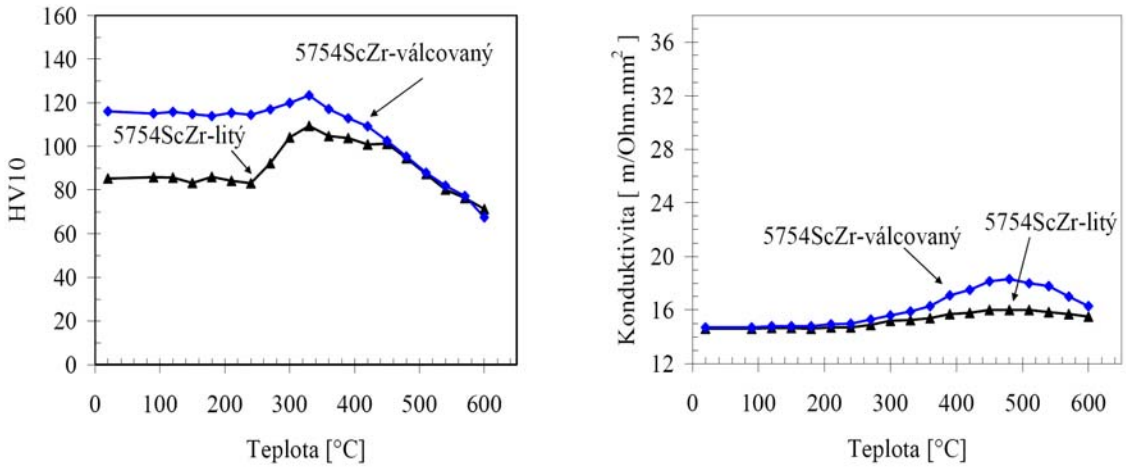


Obr. 5.49 – Izochronní žíhacích křivek rezistivity ρ a mikrotvrdosti HV0.1 slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr ve válcovaném stavu. ρ_0 značí výchozí hodnotu rezistivity.

Společným znakem žíhacích křivek materiálů Al3Mg0.2Sc0.1Zr a ternárních slitin Al0.2Sc0.1Zr diskutovaných v kap. 5.2.1 je pokles rezistivity a současný růst hodnot tvrdosti do teploty žíhání ~ 330 °C. V žíhacích spektrech slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr v obou stavech je patrné výrazné stádium s maximem při teplotě ~ 285 °C (stejně jako u ternární slitiny Al0.2Sc0.1Zr). Oblast tvorby částic Al_3Sc odpovídá teplotní oblasti tohoto výrazného stádia v žíhacích spektrech obou slitin s maximem při teplotě ~ 285 °C. Můžeme tedy usuzovat na to, že v této teplotní oblasti dochází pravděpodobně k tvorbě částic Al_3Sc i u slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr.

Charakter izochronních žíhacích křivek rezistivity a mikrotvrdosti HV0.1 získaný v této práci (viz Obr. 5.48 a 49) velmi dobře souhlasí s průběhem izochronních žíhacích křivek tvrdosti HV10 a konduktivity (měřeno při 295 K) totožné slitiny publikovaným v literatuře Očenáškem a dalšími [75] – viz Obr. 5.50. I když je citlivost měření konduktivity na pokojové teplotě menší než v případě měření při teplotě 77 K, je z Obr. 5.50 patrné, že změny konduktivity jsou výraznější u válcované slitiny (stejně jako v případě relativních změn rezistivity měřených při teplotě kapalného dusíku). Tvrdost HV10 slitiny v obou stavech nabývá shodně maxima při teplotě 330 °C (stejně jako tvrdost HV0.1) a v intervalu 480 °C – 600 °C je pro oba stavy v rámci chyb shodná. Po žíhání do teploty 600 °C je tvrdost nižší než hodnota výchozího stavu lité slitiny.

Pokud srovnáme izochronní žíhací křivky mikrotvrdosti HV10 slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr v obou stavech (Obr. 5.48 a 5.49) je vidět, že výchozí tvrdost je vyšší u válcované slitiny v důsledku deformačního zpevnění. Je velmi pravděpodobné, že se u válcované slitiny uplatňuje při vyšších teplotách izochronním žíhání rekrystalizace, jak bylo pozorováno například u ternárních materiálů Al-Sc-Zr diskutovaných v předchozích kapitolách – tvrdost HV0.1 po izochronním žíhání do teploty 540 °C je pro oba stavy slitiny Al3Mg0.2Sc0.1Zr v rámci chyb shodná.



Obr. 5.50 – Izochronní žíhací křivky tvrdosti HV10 a konduktivity (měřeno při teplotě 295 K) slitiny AA5754ScZr v litém a válcovaném stavu. Převzato z [75].

Změny rezistivity v průběhu izochronního žíhání nelze vysvětlit pouze rozpadem přesyceného tuhého roztoku systému Al-Sc-Zr. Smola a další [65] ve slitině Al-2,6hm.%-0,2hm.%Si-0,2hm.Sc-0,1hm.%Zr (AA5754) prokázali precipitaci částic z rozpadové řady systému Al-Mg-Si. Vzhledem ke složení zkoumané slitiny zde též může docházet k precipitaci částic tohoto systému. Je však prokázáno, že rozpadovou řadu systému Al-Mg-Si ovlivňuje nejen poměr koncentrací Mg:Si [96-103], ale také různé obsahy příměsí jako jsou například Cu, Fe, Mn, Cr apod. [65, 153-155]. Je také velmi pravděpodobné, že u slitiny AA5754-ScZr vzhledem k velkému obsahu příměsí Mn a Fe může docházet k precipitaci částic systému Al-Mn-Fe, podobně jako u komerčních slitin typu AA6082 (viz kap. 5.2.3). O složitosti celého problému svědčí též výsledky jiných autorů (např. Smola a další [109]), kteří ve slitinách typu Al-Mg-Sc pozorovali precipitaci metastabilní a/nebo stabilní fáze systému Al-Mg při teplotách izochronního žíhání nad ~ 350 °C. I když je rozpustnost Mg v Al poměrně vysoká, ukazuje se, že může být silně ovlivněna přítomností Sc [10, 109, 110]. Například kalkulace ternárních fázových diagramů Al-Mg-Sc (Pisch a další [10]) ukazují možnost precipitace stabilní fáze Al_3Mg_2 ve slitinách Al-3hm.%Mg-0,2hm.%Sc již při teplotě ~ 200 °C.

Vzhledem k velkému množství příměsí nelze o charakteru fázových změn ve slitině Al3Mg0.2Sc0.1Zr (připravené na bázi komerční slitiny AA5754) jen na základě rezistometrických měření a měření (mikro)tvrdosti rozhodnout. Pro určení konkrétních fázových přeměn je nutné další zkoumání (například rezistometrická měření na modelových slitinách s menším počtem příměsí či podrobný výzkum mikrostruktury za použití přímých pozorovacích metod jako jsou např. TEM nebo 3D atomová sonda).

6 ZÁVĚR

Dosažené výsledky publikované v předkládané práci lze shrnout do těchto bodů:

Slitina Al0.2Sc0.1Zr v litém a válcovaném stavu:

- vyšší počáteční tvrdost HV10 válcovaného materiálu Al0.2Sc0.1Zr je způsobena deformačním zpevněním. Zotavení dislokační struktury vnesené válcováním za studena probíhá u slitiny Al0.2Sc0.1Zr do teploty ~ 250 °C. Velmi pravděpodobně se při vyšších teplotách izochronního žíhání (nad 420 °C) u této slitiny uplatňuje také rekrystalizace.
- Pokles rezistivity u slitiny Al0.2Sc0.1Zr v obou stavech koresponduje s maximálním vzrůstem HV10 (v izochronním žíhacím režimu 30 °C/30 min). Maximální vytvrzení je způsobeno precipitací kulových částic fáze Al_3Sc.
- Na základě výsledků získaných z rezistometrických a kalorimetrických měření byla stanovena aktivační energie tvorby částic Al_3Sc: $(120 \pm 6)\,\mathrm{kJ.mol^{-1}}$.
- Ke vzniku vrstvy bohaté na Ti dochází při vyšších teplotách než ke vzniku vrstvy bohaté na Zr.
- Pozorovaná posloupnost rozpadu přesyceného tuhého roztoku zkoumané slitiny Al0.2Sc0.1Zr má tvar: shluky Sc $\rightarrow$ částice Al_3Sc $\rightarrow$ vrstva bohatá na Zr $\rightarrow$ vrstva bohatá na Ti $\rightarrow$ částice $Al_3(Sc,Zr,Ti)$.

Slitina Al0.3Sc0.2Zr připravená práškovou metalurgií:

- U slitiny Al0.3Sc0.2Zr připravené metodou práškové metalurgie je precipitace částic $Al_3(Sc,Zr)$ se strukturou $L1_2$ příčinou poklesu rezistivity a vzrůstu parametru RRR do teploty žíhání 420 °C.
- Je velmi pravděpodobné, že u slitiny Al0.3Sc0.2Zr dochází při vyšších teplotách izochronního žíhání k růstu zrna a rekrystalizaci.
- Počet stádií pozorovaný nad teplotou 200 °C je stejný jako u slitiny Al0.2Sc0.1Zr, maxima jednotlivých stádií jsou však u práškované slitiny Al0.3Sc0.2Zr posunuta k nižším teplotám.
- Menší hodnoty úbytků rezistivity v jednotlivých stádiích v průběhu izochronního žíhání u práškované slitiny Al0.3Sc0.2Zr korespondují s mikroskopickým pozorováním, které na rozdíl od lité slitiny Al0.2Sc0.1Zr prokázalo přítomnost částic $Al_3(Sc,Zr)$ již ve výchozím stavu.

Komerční litá slitina AA6082 bez/s přídavkem Sc a Zr:

- Změny rezistivity v litých slitinách AA6082 a AA6082-ScZr i ve slitinách AA6082 a AA6082-ScZr po vysokoteplotním žíhání 530 °C/45 min v průběhu izochronního žíhání v intervalu teplot 180 °C – 300 °C jsou způsobeny precipitací částic fáze β" a/nebo β' systému Mg-Si. Pokles rezistivity v této teplotní oblasti velmi dobře souhlasí s růstem tvrdosti.
- Precipitace částic systému AlMnFeCrSi a/nebo $Al_6(Mn,Fe)$ nemá ve slitinách AA6082 a AA6082-ScZr podstatný vliv na tvrdost. K výrazné precipitaci těchto částic dochází také během vysokoteplotního izotermického žíhání 530 °C/45 min.
- Výchozí hodnota tvrdosti litých slitin AA6082-ScZr i slitin AA6082-ScZr po žíhání 530 °C/45 min je vyšší, a to díky přítomnosti částic $Al_3(Sc,Zr)$.
- Vysokoteplotní izotermické žíhání 530 °C/45 min je u slitin AA6082 a AA6082-ScZr dostatečné pro rozpuštění precipitátů systému Mg-Si, vede k vysokému přesycení a následně k výraznému vytvrzení metastabilními jehlicemi systému Mg-Si při izochronním žíhání v těchto slitinách.
- Přirozené stárnutí slitin AA6082 a AA6082-ScZr po žíhání 530 °C/45 min ovlivňuje mikrostrukturu po izochronním žíhání do teploty 240 °C. Ve slitinách AA6082 a AA6082-ScZr s vloženým přirozeným stárnutím jsou jehličky systému Mg-Si jemnější a hustší.
- Mikrotvrdost HV1 slitin AA6082 a AA6082-ScZr podrobených vysokoteplotnímu žíhání 530 °C/45 min roste bezprostředně se zahájením přirozeného stárnutí. Růst hodnot mikrotvrdosti HV0.1 slitiny AA6082-ScZr po žíhání 530 °C/45 min v průběhu přirozeného stárnutí je pomalejší než u slitiny AA6082.

1 ÚVOD

2 TEORETICKÁ ČÁST

3 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

4 METODY

5 Zz

6 Zz

7 LITERATURA

[1] Sprušil B.: Termodynamika pevných látek, SPN, Praha 1982

[2] Kvasnica J.: Termodynamika, SNTL/SVTL, Praha 1965

[3] Obdržálek J., Vaněk A.: Termodynamika a molekulová fyzika, UJEP, Ústí nad Labem 2000

[4] http://www.wikipedia.org (stav ke dni 22. 2. 2007)

[5] http://people.fsv.cvut.cz/~k102/files/fyzika-08.pdf (stav ke dni 2. 12. 2008)

[6] Atkins P. W.: Fyzikálná chémia, Oxford University Press, Slovenská technická univerzita, Bratislava 1999

[7] Kratochvíl P., Lukáč P., Sprušil B.: Úvod do fyziky kovů I, SNTL – Alfa, Praha 1982

[8] Silbernagel A., Jech J., Havrlík A., Baimler M.: Nauka o kovech, SNTL, Praha 1981

[9] Toropova L. S., Eskin D. G., Kharakterova M. L., Dobatkina T. V.: Advanced Aluminum Alloys Containing Skandium – Structure and Properties, Gordon and Breach Science Publisher, The Netherlands 1998

[10] Pisch A., Gröbner J., Schmid-Fetzer R.: Application of computational thermochemistry to Al and Mg alloy processing with Sc additions, Mat. Sci. Eng. A 289 (2000), s. 123-129

[11] Christian J. W.: The Theory of Transformation in Metals and Alloys – Part I: Equilibrium and general kinetics theory, 2. vydání, Materials science and technology, Pergamon Press, Oxford 1975

[12] Pelcová J.: Studium fázových transformací v technických slitinách na bázi Mg (doktorská disertační práce), MFF UK, Praha 2002

[13] Hornbogen E.: Z. Metallkd. 56 (1965), s. 133

[14] Nabarro F. R. N.: Theory of Crystal Dislocation, Clarendon Press, Oxford 1967

[15] Molliková E.: Nauka o materiálu pro distanční studium, VUT Brno, http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/nomd/ (stav ke dni 15. 7. 2007)

[16] Sedláček V., Králík F., Šejnoha R.: Difusní a precipitační procesy v kovových soustavách, Academia, Praha 1968

[17] Buršík J.: Vliv příměsí na žíhací spektrum deformovaného hliníku (kandidátská disertační práce), MFF UK, Praha 1992

[18] Konno T. J., Kawasaki M., Hiraga K.: Characterization of Guinier-Preston Zones by High-Angle Annular Detector Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy, Jeol news, Vol. 36E (2001) 1

[19] Karlík M.: Pohled na atomy: vysokorozlišovací elektronová mikroskopie, ČVUT, http://rumcajs.fjfi.cvut.cz/fyzport/FT/2004/Difrakce/Rozhledy_TEM_iso.htm (stav ke dni 15. 7. 2007)

[20] Ferragut R., Somoza A., Torriani I.: Pre-precipitation study in the 7012 Al-Zn-Mg-Cu alloy by electrical resistivity, Mat. Sci. Eng. A 334 (2002), s. 1-5

[21] Sha G., Cerezo A.: Early-stage precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloy (7050), Acta Mater. 52 (2004), s. 4503-4516

[22] Starink M. J.: The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, Thermochim. Acta 404 (2003), s. 163-176

[23] Šesták J.: Měření termofyzikálních vlastností pevných látek – teoretická termická analýza, Academia, Praha 1982

[24] Eisenkolb F.: Náuka o kovoch, SVTL, Bratislava 1962

[25] Münsterová E., Molliková E.: Vybrané poznatky z termodynamiky, kinetiky a difúze, VUT Brno, http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/vptkd/vtpkd.ppt (stav ke dni 16. 7. 2007)

[26] Kovář J.: Využití termoanalytických metod při studiu lignitických humusových látek (diplomová práce), VUT, Brno 2003

[27] Matsumoto M., Haga T., Kakai Y., Kojima Y.: Hydrogen desorption of Li-N-H hydrogen storage system: Estimation of activation free energy, J. Alloy Compd. 439 (2007), s. 358-362

[28] Snyal M. K., Sahni V. C., Dey G. K., Varshney L.: Phase transitions in quasicrystalline Al_6CuMg_4, Phys. Rev. B 36 (1987) 4, s. 2443-2445

[29] Ouyang Y., Chen H., Zhong X., Du Y.: $(FeAl_3)_{1-x}Zr_x$ amorphous alloys prepared by mechanical alloying, Physica B 391 (2007), s. 380-384

[30] Mittermeijer E. J.: J. Mater. Sci. 27 (1992), s. 3977

[31] Agreda N. J. L.: Isochronal Study of Al-Mg, Al-Mn, and Al-Mn-Mg Alloys Using Electrical Resistivity and Thermoelectric Power, Materials Res. 8 (2005) 1, s. 31-37

[32] Starink M. J.: Activation energy determination for linear heating experiments: deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral, J. Mater. Sci. 42 (2007) 2, s. 483-489

[33] Lukáč P.: Plastická deformace kovů a slitin, SPN, Praha 1970

[34] Nie J., Muddle B. C.: J. Phase Equil. 19 (1998) 6

[35] http://www.eaa.net/ (stav ke dni 2. 8. 2007)

[36] Schuman S., Friedrich F.: The use of magnesium in cars – today and in future, in: Magnesium alloys and thein applications (eds.: Mordike B. L., Kainer K. U.), Werkstoff-Informationsgesselschaft, Frankfurt 1998, s. 4

[37] Michna Š., Lukáč I., Očenášek V., Kořený R., Drápala J., Schneider H., Miškufová A. a kol.: Encyklopedie hliníku, Adin Prešov 2005

[38] http://www.tabulka.cz/prvky/ (stav ke dni 15. 7. 2007)

[39] http://www.ans-praha.eu/ (stav ke dni 22. 9. 2008)

[40] Vostrý P.: Zotavovací spektrum deformovaného hliníku (kandidátská disertační práce), MFF UK, Praha 1976

[41] http://www.alcomalval.com/index1.php?lang=1&id_menu=4&id_submenu=8 (stav ke dni 2. 10. 2007)

[42] http://www.benjamin.ic.cz/hlinik_slitiny.pdf (stav ke dni 12. 10. 2006)

[43] Yelagin V. I.: Alloying of Wrought Aluminum Alloys with Transitions Metals, Metallurgiya, Moscow 1975

[44] Seidman D. N., Marquis A. E., Dunand D. C.: Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al-Sc alloys, Acta Mater. 50 (2002), s. 4021-4035
[45] http://www.freepatentsonline.com/5620652.html (stav ke dni 5. 10. 2008)
[46] http://chemie.upol.cz/ucebnice/anorganicka/tabulka/skandium (stav ke dni 15. 6. 2007)
[47] Cacciamani G., Riani P., Borzone G., Parodi N., Saccone A., Ferro R., Pisch A., Schmid-Fetzer R.: Thermodynamic measurements and assessment of the Al-Sc system, Intermetallics 7 (1999), s. 101-108
[48] Novotny G. M., Ardell A.J.: Mat. Sci. Eng. A 318 (2001), s. 144-154
[49] Marquis E. A., Seidman D. N.: Nanoscale structural evolution of Al_3Sc precipitates in Al-Sc alloys, Acta mater. 49 (2001), s. 1909-1919
[50] Jo H. H., Fujikawa S. I.: Kinetics of precipitation in Al-Sc alloys and low temperature solid solubility of scandium in aluminium studied by electrical resistivity measurements, Mat. Sci. Eng. A 171 (1993), p. 151-161
[51] Fujikawa S. I., Sugaya M., Takei H., Hirano K. I.: Solid solubility and residual resistivity of scandium in aluminium, J. of the Less-Common Metals 63 (1979) 1, s. 87-97
[52] Jones M. J., Humphreys F. J.: Acta Mater. 51 (2003), s. 2149-2159
[53] Furukawa M. et al.: Influence of magnesium on grain refinement and ductility in a dilute Al-Sc alloy, Acta mater. 49 (2001), s. 3829-3838
[54] Berezina A.L., Chuistov K. L., Kolobnev N. I., Khokhlatova L. B.., Monastyrskaya T. A.: Sc in Aluminum Alloy, Mat. Sci. Forum 396-402 (2002), s. 741-746
[55] Davydov V.G., Rostova T. D., Zakharov V.V., Filatov Y.A., Yelagin V. I.: Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys, Mat. Sci. Eng. A 280 (2000), s. 30-36
[56] Gschneidner K. A., Calderwood F. W.: Bull. Alloy Phase Diagrams 10 (1989) 1, s. 34-36
[57] Massalski Th. B. (Ed.): Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Metals Park, OH 1993
[58] Norman A. F., Prangnell P. B., McEwen R.S.: The solidification behaviour of dilute Al-Sc alloys, Acta mater. 46 (1998) 16, s. 5715-5732
[59] Iwamura S., Nakayama M.: Coherency between Al_3Sc Precipittate and the Matrix in Al Alloys Containing Sc, J. Jpn. I. Met. 66 (2002) 10, s. 982-988
[60] Fuller Ch. B., Seidman D. N., Dunand D. C.: Creep properties of coarse-grained Al(Sc) alloys at 300 °C, Scripta Mater. 40 (1999) 6, s. 691-696
[61] Røyset J., Ryum R: Scandium in aluminium alloys, Int. Mater. Rev. 50 (2005), p. 19-44
[62] Očenášek V., Slámová M.: Resistance to recrystallization due to Sc and Zr addition to Al–Mg alloys, Mater. Charact. 47 (2001), s. 157-162
[63] Harada Y., Dunand D.C.: Thermal expansion of Al_3Sc and $Al_3(Sc_{0.75}X_{0.25})$, Scripta Mater. 48 (2003) 3, s. 219-222
[64] Vlach M., Stulíková I., Smola B., Očenášek V.: Influence of Sc and Zr on microstructure of AA6082 alloy studied by electrical resistometry (Rezistometrické studium vlivu Sc a Zr na mikrostrukturu slitiny AA6082), in: Ekocentrum 2007 (eds.: Mazal P., Liškutín P.), VUT Brno 2007, s. 103-109

[65] Smola B., Stulíková I., Očenášek V., Pelcová J.: Effect of Sc and Zr additions on the microstructure and age hardening of an AlMg3MnCr alloy – Structure and age hardening of AlMgMnCrScZr, Mater. Charact. 51 (2003) 1, s. 11-20

[66] Lifshitz I. M., Slezov V. V.: J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35

[67] Wagner C.: Z. Elektrochem. 65 (1961) 581

[68] Yao J. Y,. Edwards G. A., Graham D. A.: Precipitation and age hardening in Al-Si-Cu-Mg-Fe casting alloys. Mat Sci Forum 217-222 (1996), s. 777-782

[69] Clouet E., Barbu A., Lae L., Martin G.: Acta Mater. 53 (2005) 8, s. 2313-2325

[70] Clouet E., Barbu A.: Using cluster dynamics to model electrical resistivity measurements in precipitating AlSc alloys, Acta Mater. 55 (2007), s. 391-400

[71] Xu J. H., Freeman A. J.: Phase stability and electronic structure of $ScAl_3$ and $ZrAl_3$ and of Sc-stabilized cubic $ZrAl_3$ precipitates, Phys. Rev. B 41 (1990) 18, s. 12553-12561

[72] Fuller Ch. B., Seidman D. N.: Acta Mater. 53 (2005), s. 5415-5428

[73] Sato T., Kamio A., Lorimer G. W.: Effect of Si and Ti additions on the nucleation and phase stability of the $L1_2$-type Al_3Zr phase in Al-Zr alloys, Mat. Sci. Forum 217-222 (1996), s. 895-900

[74] Radmilovic V., Rossell M. D., Tolley A., Marquis E. A., Erni R. Dahmen U.: Core/Shell Precipitates in Al-Li-Sc-Zr Alloys, EMC 2008 (eds.: Richter S. and Schwedt A.), Aachen, Germany 2008

[75] Očenášek V., Slámová R., Kolář M.: Vliv Sc a Zr na precipitační zpevnění slitin hliníku, In Metal 2007: 16. mez. metal. konference, Hradec nad Moravicí, Česká republika [CD-ROM]. Ostrava 2007

[76] Forbord B., Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Marthinsen K.: Three Dimensional Atom Probe Investigation on the Formation of $Al_3(Sc,Zr)$-dispersoids in Aluminium Alloys, Scripta Mater. 50 (2004), s. 333-337

[77] Forbord B., Hallem H., Røyset J., Marthinsen K.: Thermal stability of $Al_3(Sc_xZr_{1-x})$-dispersoids in extruded aluminium alloys, Mat. Sci. Eng. A 475 (2008), s. 241-248

[78] Tolley A., Radmilovic V., Dahmen U.: Segregation in $Al_3(Sc,Zr)$ precipitates in Al–Sc–Zr alloys, Scripta Mater. 52 (2005), s. 621-625

[79] Knipling K. E., Dunand D. C.,Seidman D. N.: Criteria for developing castable, creep-resistant aluminium-based alloys – A review, Int. J. Mater. Res (formerly Z. Metallkd.) 97 (2006) 3, s. 246-265

[80] Clouet E., Nastar M., Sigli C.: Nucleation of Al_3Zr and Al_3Sc in aluminum alloys: from kinetic Monte Carlo simulations to classical theory, Phys. Rev. B 69 (2004) 6, art. no.: 064109

[81] Laik A., Bhanumurthy K., Kale G. B.: Intermetallics in the Zr-Al zone, Intermetallics 12 (2004) 1, s. 69-74

[82] Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Marthinsen K.: Precipitation kinetic of $Al_3(Sc,Zr)$ dispersoids in aluminium, J. Alloy. Compd. 470 (2008), s. 107-110

[83] Kolář M., Očenášek V., Uhlíř J., Stulíková I., Smola B., Vlach M., Neubert V., Šperlink K.: Effect of Sc and Zr Additions on Microstructure and Mechanical Properties of Conventional Cast and P/M Aluminium, Mat. Sci. Forum 567-568 (2008), s. 357-360

[84] Neubert V., Smola B., Stulíková I., Bakkar A., Reuter J.: Microstructure, mechanical properties and corrosion behaviour of dilute Al–Sc–Zr alloy prepared by powder metalurgy, Mat. Sci. Eng. A 464 (2007), s. 358-364

[85] Málek P., Janeček M., Smola B.: Structure and properties of melt-spun Al-Zr-Ti alloys IV. Microstructure and microhardness stability at elevated temperatures, Kovove Mater. 38 (2000) 3, s. 160-177

[86] Málek P., Janeček M., Smola B. at al.: Structure and properties of rapidly solidified Al-Zr-Ti alloys, J. Mater. Sci. 35 (2000) 35, s. 2625-2633

[87] Málek, P, Janeček, M, Smola, B, et al.: Structure and properties of melt-spun Al-Zr-Ti alloys II. The solidification microstructure and microhardness, Kovove Mater. 38 (2000) 1, s. 9-20

[88] Knipling K. E., Dunand D. C., Seidman D. N.:Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during aging at 450–600 °C, Acta Mater. 56 (2008), s. 1182-1195

[89] Dalen M.E., Seidman D. N., Dunand D. C.: Creep- and coarsening properties of Al-0.06at.%Sc-0.06at.%Ti at 300–450 °C, Acta Mater. 56 (2008), s. 4369-4377

[90] Jia Z., Hu G., Forbord B., Solberg J. K.: Enhancement of recrystallization resistance of Al-Zr-Mn by two-step precipitation annealing, Mat. Sci. Eng. A 483 (2008), s. 195-198

[91] Forbord B., Auran L., Lefebre W., Hallem H., Marthinsen K.: Rapid precipitation of dispersoids during extrusion of an Al-0.91wt%.Mn-0.13wt.%Zr-0.17wt.%Sc-alloy, Mat. Sci. Eng. A 424 (2006), s. 174-180

[92] Forbord B., Hallem H., Ryum N., Marthinsen K.: Precipitation and recrystalization in Al-Mn-Zr with and without Sc, Mat. Sci. Eng. A 387-389 (2004), s. 936-939

[93] Jia Z., Hu G., Forbord B., Solberg J. K.: Effect of homogenization and alloying elements on recrystallization resistance of Al-Zr-Mn alloys, Mat. Sci. Eng. A 444 (2007), s. 284-290

[94] Ohashi T., Dai L., Fukatsu N.: Decomposition characteristics of Al-Mn-Zr alloys rapidly – quenched from melt, Mat. Trans A 17 (1986) 5, s. 799-806

[95] Lodgaard L., Ryum N.: Precipitation of dispersoids containing Mn and/or Cr in Al-Mg-Si alloys, Mat. Sci. Eng. A 283 (2000), s. 144-152

[96] Stulíková I., Faltus J., Smola B.: Influence of composition on natural ageing of Al-Mg-Si alloys, Kovove Mater. 45 (2007), s. 85-90

[97] Vlach M., Smola B., Stulíková I., Očenášek V.: Microstructure and mechanical properties of AA6082 aluminium alloy with small additions of Sc and Zr, Int. J. Mater. Res. 100 (2009) 3, s. 420-423

[98] Ber L. B.: Accelerated artificial ageing regimes of commercial aluminium alloys. II: Al–Cu, Al–Zn–Mg–(Cu), Al–Mg–Si–(Cu) alloys, Mat. Sci. Eng. A 280 (2000), s. 91-96

[99] Huis M. A., Chen J. H., Zandbergen H. W., Sluiter M. H. F.: Phase stability and structural relations of nanometer-sized, matrix-embedded precipitate phases in Al–Mg–Si alloys in the late stages of evolution, Acta Mater. 54 (2006), s. 2945-2955

[100] Huis M. A., Chen J. H., Sluiter M. H. F., Zandbergen H. W.: Phase stability and structural features of matrix-embedded hardening precipitates in Al–Mg–Si alloys in the early stages of evolution, Acta Mater. 55 (2007), s. 2183-2199

[101] Matsuda K., Naoi T., Uetani Y., Sato T., Kamio A., Ikeno S.: High resolution energy-filtering transmission electron microscopy for equilibrium β-phase in an Al-Mg-Si alloy, Scripta Mater. 41 (1999) 4, s. 379-383

[102] Dumolt S. D. et al.: Formation of a modified β´ phase in aluminium alkou-6061, Scripta Metall. 18 (1984), p. 1347-1350

[103] Edwards et. al: The composition of finescale precipitates in Al-Mg-Si alloys, in: Aluminium Alloys (eds.: Driver J H., Dubost B., Furane F. et. al), Trans Tech Publ. Ltd., Grenoble, s. 713-718

[104] Federighi T., Thomas G.: Phil. Mag. 7 (1962), s. 127

[105] Panseri C., Federighi T.: J. Inst. Met. 94 (1966), s. 99

[106] Esmaeili S., Lloyd D. J.: Scripta Mater. 50 (2004), s. 155

[107] Marioara C. D., Andersen S. J, Jansen J., Zandbergen H. W: Acta Mater. 51 (2003), s. 789

[108] Gupta A. K., Lloyd D. J., Court S. A.: Mater. Sci. Eng. A 301 (2001), s. 140

[109] Smola B., Stulíková I., Očenášek V., Pelcová J., Neubert V.: Annealing effects in Al–Sc alloys, Mat. Sci. Eng. A 462 (2007), s. 370-374

[110] Marquis E. A, Seidman D. N., Asta M., Woodward C.: Acta Mater. 54 (2006), s. 119

[111] Kutner F., Lang G.: Aluminium 52 (1976), s. 322

[112] Nielsen H., Roth W., Winkelmann F.: Aluminium 43 (1967), s. 372

[113] CRC handbook of electrical resistivities of binary metallic alloys (ed.: Klays S.), CRC, Boca Raton 1983

[114] Mondolfo L. F.: Aluminium alloys: structure and properties, Butterworths, London 1976

[115] Ólafsson P., Sandström R., Karlsson A.: Comparison of experimental, calculated and observed values for electrical and thermal conductivity of aluminium alloys, J. Mater. Sci. 32 (1997), s. 4383-4390

[116] Kittel Ch.: Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha 1985

[117] Kužel R., Saxlová M., Šternberk J.: Úvod do fyziky kovů II, SNTL, Praha 1985

[118] Fickett F. R.: Cryogenics 11 (1971), s. 349

[119] Panseri C., Federighi T.: Acta Met. 8 (1960), s. 217

[120] Panseri C., Federighi T., Ceresara C.: Trans. Ms Aime 277 (1963), s. 1122

[121] Kovács-Csetenyi E., Kedves F. J., Gergely L.: Phys. stat. sol. (a) 15 (1973), s. 57

[122] Drábová O.: Vliv příměsových atomů a jejich uspořádání na měrný elektrický odpor a termodynamickou sílu kovů (písemný referát ke kandidátské zkoušce), MFF UK, Praha 1991

[123] Hillel A. J.: The electrical rezistivity of GP zones temperature dependence, Phil. Mag. B 48 (1983), s. 237-243
[124] Hillel A. J., Edwards J. T., Wilkes P.: Theory of the resistivity and Hall effect in alloys during Guinier-Preston zone formation, Phil. Mag. 32 (1975), s. 189-209
[125] Hillel A. J., Edwards J T.: The ageing of Al-Zn, theoretical analysis of rezistivity data, Phil. Mag. 35 (1977), s. 1231-1237
[126] Rossiter P. L., Wells P.: J. Phys. C 4 (1971), s. 151
[127] Rossiter P. L.: Phil Mag. B 42 (1980), s. 561
[128] Fukai Y.: Phys. Lett. 27 A (1968), s. 416
[129] Martin J. W., Ziman J. M.: J. Phys. C (1970), s. 75
[130] Kino T., Endo T., Kawata S.: J. Phys Soc. Japan 36 (1974), s. 698
[131] Maeta H., Kiritani M.: J. Sci. Hiroshima Univ., Ser A II, 30 (1966), s. 13
[132] Bhatia A. B., Gusta O. P.: Phys. Rev. B1 (1970), s. 4577
[133] Lark-Horovitz K., Johnson V. A. (ed.): Methods of experimental physics, Solid state physics, part B: Electrical, magnetic and optical properties, Academic Press, New York 1959
[134] Vlach J.: Počítačová rozhraní – přenos dat a řídící systémy, BEN, Praha 2000
[135] Vlach J., Havlíček J., Vlach M.: Začínáme s Labview, BEN, Praha 2008
[136] Sprušil B.: Czech. J. Phys. B15 (1965)
[137] Cieslar M.: Difúzí podmíněné jevy v plasticky deformovaných kovech (kandidátská disertační práce), MFF UK, Praha 1994
[138] Stulíková I., Smola B.: Identification and Characterization of Phase Transformations by the Resistivity Measurements in Mg-RE-Mn Alloys, Sol. State Phenom. 138 (2008), s. 57-62
[139] Bartsch H. J.: Matematické vzorce, SNTL, Praha 1983
[140] Austin J. B., Rickett R. L.: Trans. Am. Indy. Min. Eng. 135 (1939), p. 396
[141] Hájek M..: Studium fázových transformací v technických slitinách na bázi Al (doktorská disertační práce), MFF UK, Praha 2006
[142] Kvapil F.: Návrh automatizace rezistometrické aparatury v rozsahu teplot 240-600°C (diplomová práce), MFF UK Praha 2003
[143] Hluchý M. a kol.: Nauka o materiálu, SNTL, Praha 1978
[144] Cíha K., Černohorský M., Růžička D.: Nauka o materiálu II., NČSAV, Praha 1959
[145] Lukáč I., Michna Š: Atlas struktur a vad u hliníku a jeho slitin, Deltaprint, Děčín 1999
[146] Smola B.: Transmisní elektronová mikroskopie ve fyzice pevných látek, SPN Praha 1983
[147] Kolář M.: Vliv legování Sc a Zr na strukturu a vlastnosti čistého hliníku (diplomová práce), FS ČVUT, Praha 2007
[148] Vlach M., Stulíková I., Smola B., Očenášek V.: Response of mould-cast and cold-rolled ternary Al-Sc-Zr alloy to isochronal annealing (Odezva ternární slitiny Al-Sc-Zr v litém stavu a po válcování za studena na izochronní žíhání), in: Metal 2009 Proceedings – Symposium E (eds. different authors), Ostrava, Tanger, s. 137-143
[149] Smola B.: Nepublikované výsledky

[150] Černá J.: Nepublikované výsledky
[151] Papazian J. M.: Metal. Trans. A 19 (1988) 12, s. 2945-2953
[152] Gomes R. M., Sato T., Tezuka H., Kamio A.: Precipitation behavior of P/M hypereutectic Al-Si-Cu-Mg alloys containing Fe and Ni, Mat. Trans. 39 (1998) 3, s. 357-364
[153] Matsuda K, Taniguchi S, Kido K, Ikeno S.: Effect of addition of copper and chromium on precipitation in Al-Mg-Si alloys, Mat. Sci. Forum 396-402 (2002), s. 941-946.
[154] Chakrabarti D.J., Peng Y., Laughlin D.E.: Precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions and the role of the Q' and related phases, Mat. Sci. Forum 396-402 (2002), s. 857-862