Univerzita Karlova v Praze

Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. Josef Fischer

Fázové transformace ve slitinách na bázi Mg-Zn

Kabinet výuky obecné fyziky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Ivana Stulíková, CSc.
Konzultanti:
doc. RNDr. Bohumil Smola, CSc.
RNDr. Martin Vlach, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Učitelství fyziky – matematiky pro SŠ

Praha 2013

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucí své diplomové práce doc. RNDr. Ivaně Stulíkové, CSc. za odborné vedení práce, dále RNDr. Martinu Vlachovi, Ph.D. za průběžnou pomoc a poskytnutí podnětných rad k části této práce týkající se měření, také chci poděkovat doc. RNDr. Bohumilu Smolovi, CSc. za cennou pomoc s elektronovou mikroskopií, v neposlední řadě bych rád poděkoval svým rodičům za nedocenitelnou trpělivost, a všem ostatním, kteří mi byli s touto prací nápomocni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

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

V …..... dne..... podpis

Název práce: Fázové transformace ve slitinách na bázi Mg-Zn

Autor: Bc. Josef Fischer

Katedra / Ústav: Kabinet výuky obecné fyziky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Ivana Stulíková, CSc.

Abstrakt: V této práci byly zkoumány materiály MgZnAlCa a MgZnAl. Pro studium fázových změn ve studovaných materiálech byla použita metoda měření změn rezistivity a tvrdosti. Měření probíhala při teplotě 77 K a při pokojové teplotě. Zvolené žíhací režimy byly 20 K / 20 min a dále režim bez změny teploty – 300 °C. Průběhy žíhacích křivek jsou podobné. Materiál MgZnAlCa vykazuje jednodušší průběh žíhacích křivek než materiál MgZnAl.
V obou materiálech byla pozorována icosahedrální quasikrystalická fáze.

Klíčová slova: hořčíkové slitiny, fázové přeměny, fázové diagramy

Title: Phase transformations in Mg-Zn-based alloys

Author: Bc. Josef Fischer

Department: Laboratory of General Physics Education

Supervisor: doc. RNDr. Ivana Stulíková, CSc.

Abstract: In this thesis MgZnAlCa and MgZnAl materials were studied. For the study of phase transitions on studied materials the method of measuring the changes of resistivity and hardness was used. The measures were carried out at the temperature of 77 K and at the room temperature. Chosen annealing regimes were 20 K / 20 min and also regime without temperature change – 300 °C. Courses of annealing curves are similar. Material MgZnAlCa shows simpler course of annealing curves than material MgZnAl. With both materials the icosahedral quasicrystalis phase was observed.

Keywords: magnesium alloys, phase conversions, phase diagrams

Obsah

Úvod / Předmluva **1**

1. Teoretická část **2**

1.1. Základní pojmy 2

1.2. Termodynamické potenciály 3

1.3. Fázová rovnováha a Gibbsovo pravidlo fází 5

1.4. Fázové diagramy 7

1.4.1. Jednosložkové systémy 7

1.4.2. Dvousložkové systémy 7

1.4.3. Trojsložkové systémy 10

1.5. Fázové přeměny 11

1.6. Heterogenní a homogenní přeměny 13

1.7. Kvazikrystal 14

2. Současný stav studované problematiky **20**

2.1. Značení hořčíkových slitin 22

2.1.1. MgAl slitiny 22

2.1.2 MgZnAl slitiny 23

2.1.3. Příměs Ca 27

2.2. Výskyt icosahedrální fáze 27

3. Použité experimentální metody **28**

3.1. Žíhací režimy 28

3.1.1. Izochronní režim žíhání 28

3.1.2. Izotermicky žíhací režim 30

3.2. Elektrická rezistometrie 31

3.2.1. Vliv koncentrace poruch na rezistivitu 33

3.2.2. Vliv rozpadu přesyceného tuhého roztoku na rezistivitu 34

3.2.3. Měření žíhacích křivek rezistivity 35

3.2.4. Charakteristiky z měření 38

3.3. Měření tvrdosti 39

4. Studované materiály 41

4.1. Materiál MgZnAl 42

4.2. Materiál MgZnAlCa 45

5. Výsledky měření a jejich diskuse 45

5.1. Materiál MgZnAlCa 45

5.2. Materiál MgZnAl 50

5.3. Výsledky elektronové mikroskopie 53

Doslov / Závěr 54

Seznam použité literatury 55

Úvod / Předmluva

Studium hořčíkových slitin je důležité pro jejich využití jakožto konstrukčních materiálů v průmyslu, dopravě, kosmonautice a dále ve zdravotnictví. Hořčíkové slitiny mají tu výhodu, že mají poměrně dobré mechanické vlastnost, jsou lehké a poměrně levné. Současný výzkum se zabývá nalezením hořčíkových slitin, které mají mechanické vlastnosti vhodné pro praktická využití. Jednou z metod je přidání příměsí či způsobem zpracování.

V této práci byly zkoumány slitiny MgZnAl a MgZnAlCa, které byly vyrobeny metodou squeeze casting. Cílem této diplomové práce je naměřit žíhací křivky rezistivity a tvrdosti. Na jejich základě určit fázové trasformace.

V obou materiálech byla nalezena quiasikrystalická fáze, která může vést a vede k lepším mechanickým vlastnostem.

1. Teoretická část

Fyzikální vlastnosti kovových materiálů lze měnit jejich tepelným zpracováním. Pro věrohodný popis těchto změn je důležité studium termodynamických fázových transformací.

1.1 Základní pojmy

Termodynamický stav systému je jednoznačně určený, jsou-li zadány hodnoty všech stavových parametrů, které jsou pro zkoumanou úlohu podstatné [Obdr]. Změníme-li podmínky v okolí zkoumaného systému (takzvané vnější podmínky), začnou se vnitřní parametry systému (např. hustota, tlak, chemické složení, atd.) samovolně měnit. Zůstane-li soubor vnějších parametrů neměnný, uplatní se první postulát termodynamiky, tedy po uplynutí jisté konečné doby dospěje studovaný systém do stavu, ze kterého již samovolně nevyjde. Tento stav nazýváme rovnovážným stavem [Obdr].

Při realizaci rovnovážného stavu dochází k vyrovnání některých parametrů studovaného systému s jeho okolím (například teplota a tlak).

Pojem fáze zavedl Josiah Willard Gibbs [Obdr]. Fází rozumíme homogenní část systému ve smyslu chemického složení a fyzikálního stavu. Je-li v systému jedna jediná fáze, hovoříme o systému homogenním. Je-li v systému fází více, hovoříme o systému heterogenním. Fáze v heterogenním systému jsou navzájem odlišitelné, jsou spolu v kontaktu a může mezi nimi docházet k látkové výměně, přenosu tepla a dalším tokům [Obdr].

I systém složený jedinou látkou může být systémem heterogenním. Jednotlivé fáze mohou být ve skupenství pevném, kapalném či plynném. Dokonce i v rámci jednoho skupenství mohou vedle sebe býti různé fáze – například jednoklonné a kosočtverečné krystaly síry [Obdr].

Heterogenním systémem je také například směs různých, nerozpustných, látek. Například směs oleje, vody a rtuti vytváří systém tří fází v kapalném skupenství [Obdr].

Složka je chemicky čistá látka. Ze složek se dají složit jednotlivé fáze ve zkoumaném systému [Obdr]. Jednotlivé složky mezi sebou mohou chemicky reagovat a přecházet tak z jedné fáze do druhé, či vytvářet fáze nové.

Systém skládající se z více složek může být homogenní. Příkladem je roztok dvou složek - soli *NaCl* a vody H_2O.

Jak již bylo řečeno, stav termodynamického systému je jednoznačně určený zadáním stavových parametrů. Tyto veličiny je možné vhodně zadefinovat, a to tak, aby jejich hodnota byla nějakým způsobem závislá (resp. nezávislá) na množství látky, která je v popisovaném systému. Lze zavést takzvané intenzivní a extenzivní veličiny.

Intenzivní veličiny jsou takové, které nezávisí na množství látky ve studovaném systému. Příklady takových veličin jsou teplota T, tlak p, elektrické napětí U (jedná-li se o elektrické napětí či o vnitřní energii bývá obvykle patrné z kontextu) a další. Rozdělíme-li rovnovážný systém na konečné množství podsystémů, potom v každém z podsystémů bude hodnota intenzivních veličin stejná.

Extenzivní veličiny jsou takové, u nichž je jejich hodnota přímo úměrná množství látky ve studovaném systému. Příklady takových veličin jsou látkové množství n, hmotnost m, objem V, vnitřní energie U, teplo Q a elektrický náboj Q (jedná-li se o teplo či o elektrický náboj bývá obvykle patrné z kontextu). Rozdělíme-li rovnovážný systém na konečné množství podsystémů, hodnota extenzivních veličin každého z podsystémů bude tím větší, čím více látky bude v konkrétních podsystémech.

1.2 Termodynamické potenciály

Termodynamickými potenciály jsou extenzivní stavové veličiny, jejichž jednotkou je jednotka energie, tedy *Joul*. Každý termodynamický potenciál má své přirozené proměnné[1]. Přirozené proměnné jsou jednoznačně přiřaditelné ke svému termodynamickému potenciálu.

Stav systému je popsatelný termodynamickými potenciály. Protože stav systému nemůže záviset na volbě potenciálu, je přirozené, že lze jeden termodynamický

1 Přirozenými proměnnými jsou takové makroskopické parametry, které lze nějakým způsobem laboratorně ovládat. Například držet konstantní [VUTBrn].

potenciál přepočítat na jiný. Vhodnou transformací se ukazuje Legendrova transformace**,** viz [Obdr].

Termodynamické potenciály odvozují svůj název od faktu, že jde o obdobu potenciálů silových polí [wiky]. Rovnovážné stavy odpovídají extrémům termodynamických potenciálů. V mechanice lze z rozložení potenciálů v prostoru vypočítat vývoj mechanického systému (například polohu závaží na pružině lze vypočítat z potenciální a kinetické energie). Podobně je tomu tak v termodynamice. Známe-li pro daný systém jeho termodynamické potenciály, můžeme vypočítat, jak se bude systém vyvíjet [Kvas].

Termodynamických potenciálů je několik. Jak uvádí [Sprus], při studiu termodynamiky pevných látek je vzhledem k jejich přirozeným proměnným (viz následující řádky), vhodné využívat volné energie F (zvané též Helmholtzovou funkcí [Kvas]) a volné entalpie G (zvanou též Gibbsovým potenciálem). Ty jsou definovány dle vztahů [E02.00100] a [E02.00200]:

$G(T,p) = H - TS$ [E02.00100]

$F(T,V) = U - TS$ [E02.00200]

kde U je vnitřní energie, T je termodynamická teplota, S je entropie a H je entalpie (nazývaná též tepelným obsahem [Kvas]). Přirozenými parametry G jsou T a p, přirozenými parametry F jsou T a V. Entalpii definujeme vztahem [E02.00300]

$H = U + pV$ [E02.00300]

Užitím 1. a 2. zákona termodynamiky, viz například [Kvas], dostaneme pro izotermicko-izochorické procesy (T = konst. a V = konst.) vztah [E02.00400]:

$dF <= 0$ [E02.00400]

Obdobně pro procesy izotermicko-izobarické (T = konst. a p = konst.) získáme vztah [E02.00500]:

$dG <= 0$ [E02.00500]

Během těchto procesů tedy mohou samovolně probíhat jen takové děje, při nichž nedochází k růstu F, popřípadě G. Jak uvádí [Vlach], rovnost v rovnicích [E02.00400] a [E02.00500] nastává jen při vratných dějích. Kromě vratných dějů tedy nedokážeme totální diferenciál F a G kvantifikovat. Chceme-li je kvantifikovat i pro jiné než izotermicko-izochorické popřípadě izotermicko-izobarické rovnovážné děje, je potřeba užít infinitesimálního počtu. Navíc uvažujme možnost změny látkového množství n. Viz například [Kvas]. Získáme tyto vztahy:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} dn \text{ [E02.00600]}$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} dn \text{ [E02.00700]}$$

Parametry v dolních indexech u závorek pro výpočet znamenají to, že v parciálních derivacích, které jsou uvnitř závorek, se s těmito parametry pracuje jako s konstantami.

Jednotlivé parciální derivace lze, viz [Kvas], přiřadit těmto parametrům:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} = -p \quad \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \mu \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{p,n} = V$$

[E02.00800]

kde μ nazýváme chemickým potenciálem. Chemický potenciál můžeme vyjádřit rovněž pomocí vnitřní energie U i pomocí entalpie H. Pomocí μ lze zadefinovat takzvaný grandkanonický potenciál[2].

1.3 Fázová rovnováha a Gibbsovo pravidlo fází

Podívejme se na případ rovnovážného stavu jednosložkového dvoufázového systému. Jak uvádí [Sprus], předpokládejme tento systém ve stavu termodynamické rovnováhy. Platí rovnice [E02.00900]:

$G = G_1 + G_2$ [E02.00900]

Kde G_1 a G_2 jsou Gibbsovy potenciály odpovídající jednotlivým fázím.

Potom tedy musí platit i vztah [E02.01000]:

$dG = dG_1 + dG_2$ [E02.01000]

---

2 Pomocí chemického potenciálu lze zadefinovat grandkanonický potenciál $\Phi = F - n\mu$, jenž je ve statistické fyzice užitečný při určování rovnovážného rozdělení částic podle energií: Maxwellovo-Boltzmanovo, Fermiovo-Diracovo, Boseovo-Einsteinovo a podobně [Kvas].

Pokud uvažujeme neměnnou teplotu T, neměnný tlak p a neměnné celkové látkové množství n, tedy $n = n_1 + n_2$, pak lze ukázat, viz [Sprus], že nutnou podmínkou termodynamické rovnováhy je kromě splnění $T_1 = T_2$ a $p_1 = p_2$ také podmínka rovnosti chemických potenciálů [E02.01100]:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{[E02.01100]}$$

Stejným způsobem můžeme postupovat i pro systém stávající se z F fází a S chemicky spolu neinteragujících složek, viz [Sprus]:

$$\sum_{i=1}^{F} \mu_{Ai}\, dn_{Ai} \quad \text{[E02.01200]}$$

kde index A_i u μ označuje chemický potenciál složky A a fáze i. Podobný vztah můžeme získat i pro ostatní složky.

Za podmínky neměnného počtu molů složek $A...S$ tedy platí vztah [E02.01300]

$$\begin{gathered} \mu_{A1} = \mu_{A2} = \ldots = \mu_{AF} \\ \vdots \\ \mu_{S1} = \mu_{S2} = \ldots = \mu_{SF} \end{gathered} \quad \text{[E02.01300]}$$

Co se týče chemických potenciálů, jedná se o SF proměnných a o $S(F-1)$ rovnic. Dále platí:

$$\begin{gathered} T_1 = T_1 = \ldots T_F \\ p_1 = p_1 = \ldots p_F \end{gathered} \quad \text{[E02.01350]}$$

Co se týče tlaku a teploty, jedná se o $2F$ proměnných a o $2(F-1)$ rovnic. Navíc platí rovnice úplnosti, tedy součet molárních zlomků je roven jedné; počet těchto rovnic je F.

Z předchozího můžeme nadefinovat počet stupňů volnosti V jako rozdíl mezi počtem proměnných P a počtem rovnic R (tj. rovnic, které svazují hodnoty proměnných):

$V = P - R$ [E02.01370]

Nacházíme tak Gibbsovo fázové pravidlo, které zní:

Počet stupňů volnosti V rovnovážné heterogenní soustavy s S nezávislými složkami a F fázemi je roven

$V = S - F + 2$ [E02.01400]

Toto pravidlo prvně formuloval Gibbs v letech 1875 nebo 1876 [Obdr].

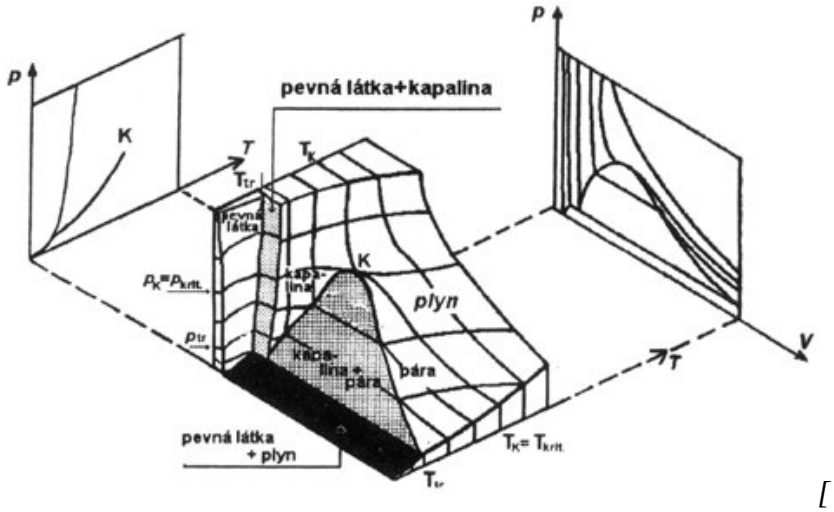
Počet stupňů volnosti V je roven dimenzi podprostoru stavového prostoru, ve kterém se můžeme v okolí rovnovážného stavu „pohybovat“ tak, aby se počet fází nezměnil. Je tedy zřejmé, že počet stupňů volnosti nemůže být záporný. Například pro trojný bod vody je $V = 0$, neboť daný rovnovážný stav je možný pouze při přesně daných podmínkách a jakákoli změna způsobí změnu počtu fází. Nacházíme-li se na křivce ve fázovém diagramu, viz následující podkapitola, je $V = 1$, neboť se můžeme pohybovat pouze po křivce (dimenze = 1) [FyzChem].

1.4 Fázové diagramy

Jak uvádí [Obdr], stavovou rovnicí je ve stavovém prostoru určena plocha. Každý bod této plochy odpovídá rovnovážnému stavu daného systému. Pokud navíc je jednotlivým plochám přiřazena fáze, hovoříme o fázovém diagramu. Ke konstrukci fázových diagramů můžeme využít poznatků z předcházejících podkapitol.

1.4.1 Jednosložkové systémy

Podívejme se na příklad fázového diagramu pro jednosložkový systém. Nejvýstižnější je fázový diagram *pVT*, viz [Obrázek – pVT graf] [Obdr]. Jak vidno, fázový diagram *pVT* je trojrozměrným grafem. Častěji používané jsou *pT* a *pV* diagramy, které jsou dvojrozměrné – na [Obrázek – pVT graf] jsou znázorněny jako průměty do patřičných rovin.



[

Obrázek – pVT graf]: Ukázka pVT fázového diagramu [Obdr]

1.4.2 Dvousložkové systémy

Dále se podívejme na dvousložkové systémy. Prozkoumejme konkrétně případ, kdy z mechanické směsi dvou složek – *A* a *B* – může samovolně vzniknout binární fáze (směsná fáze).

Zabývejme se případem termodynamické rovnováhy, kdy při stejné teplotě *T* a tlaku *p* jsou jak složky *A* a *B* tak směsná fáze stejného skupenství.

Molární volnou entalpii systému ve stavu směsi složek *A* a *B* můžeme zapsat jako lineární kombinaci:

$G_{m,M} = x_A G_{mA} + x_B G_{mB}$ [E02.01500]

kde G_{mA} je molární volná entalpie složky *A*, G_{mB} je molární volná entalpie složky *B*, x_A a x_B jsou molární zlomky složek *A* a *B*. Protože se systém skládá jen ze složek *A* a *B*, nutně pro molární zlomky x_A a x_B platí vztah úplnosti [E02.01600]:

$$x_A + x_B = 1 \text{[E02.01600]}$$

Molární volnou entalpii směsné fáze lze vyjádřit vztahem, který je podobný vztahu pro $G_{m,M}$ ([E02.01500]) a to:

$$G_m = x_A \overline{G_{mA}} + x_B \overline{G_{mB}} \text{ [E02.01700]}$$

kde $\overline{G_{mA}}$ je parciální molární volná entalpie složky *A* a podobně $\overline{G_{mB}}$ je parciální molární volná entalpie složky *B*. Jak píše [Krat], rovnici [E02.01700] lze interpretovat tak, že směsnou fázi lze formálně považovat za mechanickou směs složek *A* a *B*, ovšem s tím, že v důsledku vzájemného promísení došlo k tak významným změnám vlastností systému, že je potřeba na místo G_{mA} a G_{mB} používat $\overline{G_{mA}}$ a $\overline{G_{mB}}$. Vztah [E02.01700] lze ze vztahu [E02.01500] odvodit. Podobný vztah jako [E02.01700] dokonce platí pro jakékoli extenzivní veličiny, viz [Krat]. Pro $\overline{G_{mA}}$ a $\overline{G_{mB}}$ platí:

$$\begin{aligned} \overline{G_{mA}} &= G_m + (1 - x_A)\frac{dG_m}{dx_A} \\ \overline{G_{mB}} &= G_m + (1 - x_B)\frac{dG_m}{dx_B} \end{aligned} \text{ [E02.01800]}$$

Řešení soustavy diferenciálních rovnic [E02.01800] je graficky vyneseno na [Obrázek – směšná entalpie]. Na obrázku vidíme $\Delta G_{Směm}$, kterou nazýváme molární směšovací volná entalpie. Ta je přesně definována jako rozdíl volné entalpie směsné fáze a volné entalpie systému ve stavu směsi dvou složek:

$$\Delta G_{Směm} = G_m - G_{m,M} \text{ [E02.01900]}$$

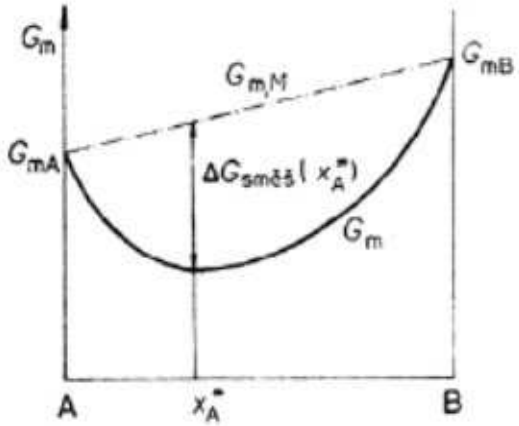
Na základě vztahu [E02.00500] lze říci, že z mechanické směsi složek může směsná fáze samovolně vzniknout pouze v případě, že platí vztah [E02.02000]:

$$\Delta G_{Směm} < 0 \text{ [E02.02000]}$$

Podobně, jako ve vztazích [E02.00100], [E02.00200] a [E02.00100], můžeme psát:

$$\Delta G_{Směm} = \Delta H_{Směm} - T\Delta\Delta_{Směm}$$
$$\Delta F_{Směm} = \Delta U_{Směm} - T\Delta\Delta_{Směm} \quad \text{[E02.02100]}$$
$$\Delta H_{Směm} = \Delta U_{Směm} + p\Delta\Delta_{Směm}$$

kde $\Delta H_{Směm}$ je molární směšovací entalpie, $\Delta S_{Směm}$ je molární směšovací entropie, $\Delta U_{Směm}$ je molární směšovací vnitřní energie a $\Delta V_{Směm}$ je molární směšovací objem. Známe-li tedy $\Delta U_{Směm}$, $\Delta S_{Směm}$ a $\Delta V_{Směm}$, můžeme při konstantních T a p zjistit, zda-li bude systém existovat jako binární fáze anebo jako mechanická směs složek [Krat].



[Obrázek – směšná entalpie] - Závislost molárního Gibbsova potenciálu dvousložkového systému na poměru koncentrací jednotlivých složek; převzato z [PHyl]

1.4.3 Trojsložkové systémy

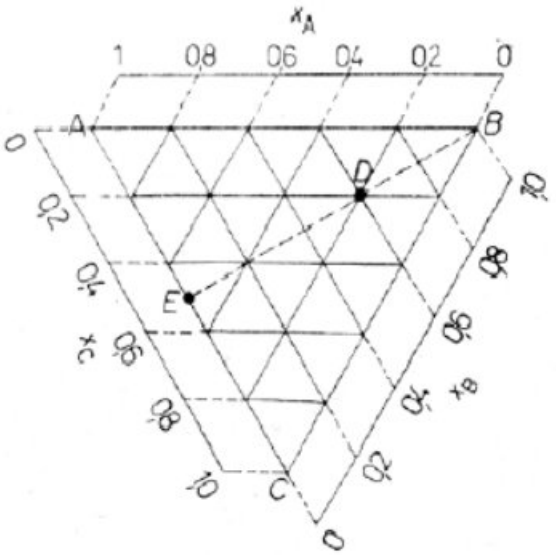
Jak uvádí například [Sprus] a [Krat], systém tvořený ze tří složek (hovoříme o ternárním systému) – *A*, *B* a *C* – při vnějších parametrech teplotě a tlaku, má podle Gibbsova pravidla fází [E02.01400] v rovnováze nejvýše 5 fází a nejvyšší stupeň volnosti *V* je roven čtyřem. Oblasti ve fázovém diagramu, které odpovídají jedné fázi, jsou tedy čtyřrozměrné útvary [Sprus]. Protože se jedná o ternární systém, musí i zde pro jednotlivé složky x_A, x_B a x_C platit vztah úplnosti:

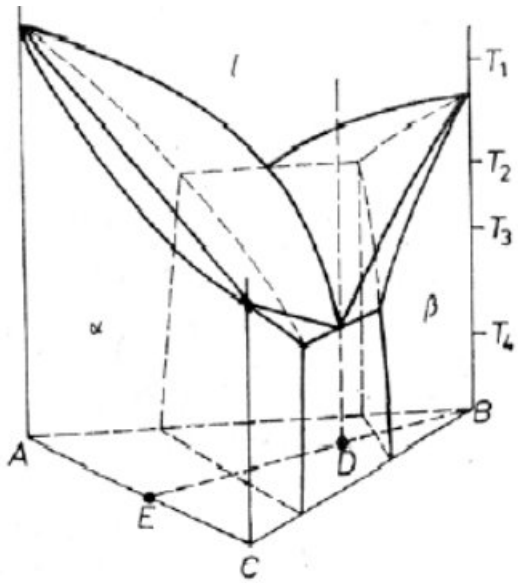
$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad \text{[E02.02200]}$$

Polohu v izobarickém fázovém diagramu tedy jednoznačně určíme třemi souřadnicemi – dvěma molárními zlomky a teplotou. Vztah [E02.02200] lze graficky vyjádřit koncentračním trojúhelníkem, viz [Obr - Koncentrační trojúhelník]. Vrcholy koncentračního trojúhelníku zobrazují jednosložkový systém, strany zobrazují

binární systémy a vše ostatní odpovídá ternárním systémům. Pro snazší pochopení se podívejme na složení x_A, x_B a x_C bodu D na [Obr - Koncentrační trojúhelník]: x_A =0,2 , x_B =0,6 a x_C =0,2. Samotný příklad fázového diagramu je na obrázku [Obr – Ternární fd]. Tento diagram vznikl vynesením teplotní osy ke koncentračnímu trojúhelníku vyšetřením fázových stavů systému. Jak uvádí [Sprus], kvantitativní informace lze nejlépe zachytit v dvourozměrných diagramech – zpravidla se jedná o řezy fázových diagramů při konstantní teplotě.

Často se může stát, že fázový diagram buď v literatuře není k nalezení anebo neodpovídá naměřeným datům. Jak uvádí [Vlach], jedinou možností určení spolehlivosti daného fázového diagramu je porovnání s reálnými naměřenými daty.





[Obr - Koncentrační trojúhelník] Koncentřační trojúhelník ternárního systému; převzato z [Krat]]; [Obr – Ternární fd] Příklad ternárního fázového diagramu; převzato z [Krat]]

1.5 Fázové přeměny

Uvažujme jednosložkový heterogenní systém sestávající se ze dvou fází. Fázovou přeměnou (či přechodem anebo transformací) nazýváme proces samovolného přechodu jedné fáze do fáze druhé. Při daném tlaku probíhá vždy při konkrétní charakteristické teplotě. Na rovnovážném stavovém diagramu je tento proces vyjádřen jako přechod přes křivku fázové rovnováhy [Vlach_Net]. Při tomto procesu jsou tedy obě fáze v rovnováze. Vzhledem k rovnici [E02.01300] je zřejmé, že se během přeměny chemické potenciály obou fází vzájemně rovnají, přičemž na jejich průběh není kladena žádná další podmínka. Průběh chemického potenciálu (v

závislosti na měněných parametrech) je tedy spojitý a některé jeho derivace jsou nespojité. Každá z fází představuje nějaký homogenní podsystém a je nutnost, aby se jednotlivé fáze od sebe lišily nějakou svojí vlastností (například hustotou, specifickým teplem, magnetizací, …) [Kvas]. Fázové přechody klasifikujeme právě podle nespojitosti derivací chemického potenciálu.

Ehrenfest v roce 1933 [Obdr] navrhl klasifikaci fázových přechodů, přičemž klasifikujícím kritériem jsou právě průběhy derivací chemického potenciálu. Fázové přechody dle této klasifikace dělíme na fázové přechody prvního druhu a fázové přechody druhého druhu.

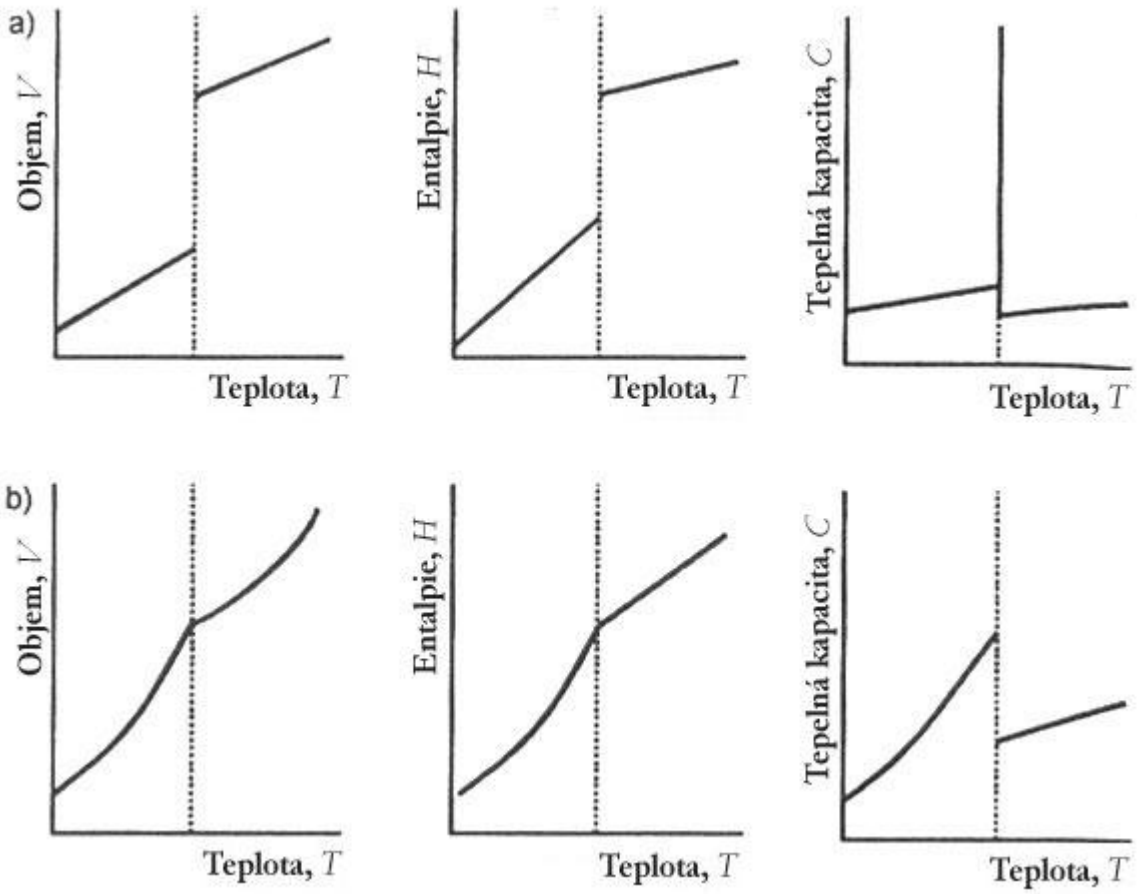
Fázovými přechody prvního druhu nazýváme takové přeměny, během nichž je průběh chemického potenciálu spojitý, avšak první derivace průběhu již spojitá není – viz [Obr. – druhy fázových přechodů].

Protože se chemický potenciál a Gibbsův potenciál jednosložkového systému liší jen o multiplikační faktor počtu částic, lze z rovnice [E02.00700] vyvodit, že během fázového přechodu prvního druhu je průběh S a V nespojitý. Z této skutečnosti mimo jiné plyne, že při fázových přechodech prvního druhu je pohlcováno či vylučováno latentní teplo, viz [Kvas]:

$\Delta Q = T\Delta\Delta \neq 0$ [E02.02200]

Mezi fázové přechody prvního druhu řadíme všechny skupenské přechody a většinu přechodů mezi fázemi v krystalech [Obdr]. Také sem patří přechod z normálního do supravodivého stavu za přítomnosti magnetického pole [Kvas]. Možnost výskytu takovýchto metastabilních fází je další charakteristikou fázového přechodu prvního druhu. Hovoříme o metastabilní fázi, kdy se systém nachází v takové fázi, která není v daném stavu stabilní [Vlach].

Fázovými přechody druhého druhu nazýváme takové přeměny, během nichž je jak průběh chemického potenciálu, tak průběh jeho prvních derivací spojitý, přičemž druhá derivace již spojitá není – existuje jejich konečný skok [Kvas]. Během těchto přechodů, na rozdíl od přechodů prvního druhu, je změna entropie S a objemu V spojitá, zatímco průběh tepelné kapacity je v bodě fázového přechodu nespojitý, viz [Obr. – druhy fázových přechodů]. Dodejme, že bod fázového přechodu druhého druhu se nazývá Curieovým bodem [Kvas]. Mezi fázové přechody druhého druhu řadíme například změnu symetrie v krystalech – podrobněji viz [Obdr] anebo přechod mezi paramagnetikem a feromagnetikem v okolí Curieova bodu.



[Obr. – druhy fázových přechodů] - Ilustrativní ukázka změn termodynamických veličin během fázového přechodu a) prvního druhu; b) druhého druhu; převzato z [FyChem]

1.6 Heterogenní a homogenní přeměny

Fázový přechod je vhodné studovat také podle toho, jakým způsobem studovaný systém přejde z fáze původní do fáze nové. Během přechodu dochází ke změně některého z termodynamických potenciálů, který – personifikovaně řečeno - se snaží nabýt svého extrému. Během tohoto nabývání dochází v materiálu k fyzikálním procesům, například k tokům tepla [Krat]. Tyto procesy jsou závislé na daných podmínkách a samozřejmě na konkrétním materiálu. Společně určují jaké vlastnosti bude mít materiál na konci přeměny [Krat].

Výchozí a nová fáze mají různou alespoň jednu charakteristiku (skupenství, krystalová struktura, atd.) [Krat]. Je-li průběh charakteristik spojitý, potom je výchozí fáze za daných podmínek nestabilní vůči fázi nové a tento fázový přechod nazýváme heterogenní přeměnou. Je-li průběh charakteristik nespojitý, potom je výchozí fáze za daných podmínek metastabilní vůči fázi nové a tento fázový přechod nazýváme homogenní přeměnou.

Během homogenních fázových přeměn dochází k fluktuacím ve formě malých změn v uspořádání atomů v rámci velkých objemů. Jak již bylo řečeno, původní fáze je nestabilní vůči těmto změnám. Fázová přeměna probíhá současně v celém objemu [Krat]. Jak se uvádí v literatuře, tento proces je spojen s plynulým poklesem Gibbsova potenciálu.

Během heterogenních fázových přeměn dochází k fluktuacím ve formě výrazných změn v uspořádání atomů v rámci velmi malých objemů. Tyto oblasti tvoří samostatné termodynamické systémy; mezi nimi a oblastmi původní fáze je jasná hranice. Nejprve dochází k vzrůstu Gibbsova potenciálu a to až do překonání jisté energetické bariéry mezi výchozím a konečným stavem [Krat]. Tímto způsobem se uskutečňuje většina fázových transformací. Fluktuace se stávají místem, ve kterém posléze dochází k růstu oblastí nové fáze – tento proces se nazývá nukleace [Krat].

Podle průběhu růstu nové fáze, ve smyslu pohybu fázového rozhraní, dělíme heterogenní přeměny na tyto tři skupiny:

a) Atermický růst – v literatuře se může vyskytovat pod pojmem bezdifúzní přeměny. Fázové rozhraní při tomto růstu nezávisí na teplotě. Dochází k výrazným tvarovým změnám a lze jej chápat jako plastické deformace. V některých případech je dokonce možné, že rychlost pohybu fázového rozhraní je srovnatelná s rychlostí zvuku v daném materiálu. [Krat]

b) Tepelně aktivovaný růst – tento růst se vyznačuje opakovaným překonáváním energetických bariér. Rychlost pohybu fázového rozhraní závisí na teplotě – při nízkých teplotách dokonce ustává. Při vhodné neměnné teplotě dochází k postupnému a úplnému přeměnění výchozí fáze ve fázi novou. Během tohoto procesu se tvar vzorku prakticky nezmění. Blíže k tomuto růstu viz [Krat].

c) Růst řízený tepelným tokem (tání, tuhnutí) – rychlost pohybu fázového rozhraní je ovlivněna tepelnými toky z oblasti fázové přeměny.

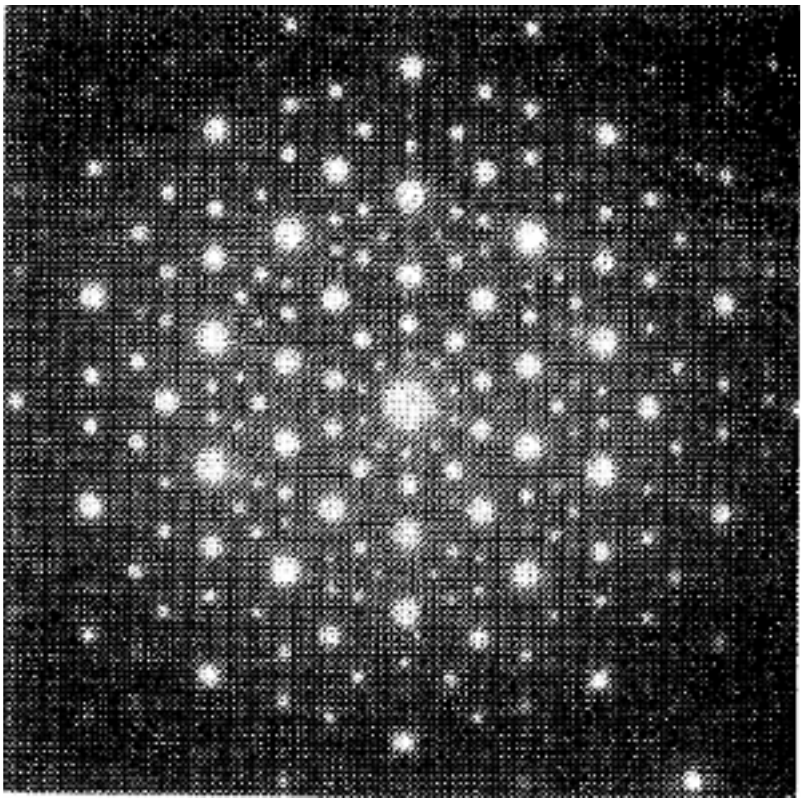
1.7 Kvazikrystal

Krystaly jsou lidmi mimořádně obdivované objekty a to zejména pro jejich dokonalou symetrii. Jak se píše v [Beta], z vnějších geometrických tvarů bylo v předminulém století (19.století) usuzováno, že vnitřní struktura krystalů vzniká postupným skládáním jednoduchého motivu (základní buňka). Valvoda ve své knize

[Valvo] uvádí: „Vnější symetrie krystalů je odrazem symetrie jejich vnitřní struktury.“

V klasické krystalografii je krystal definován jako konečné sjednocení posunutých kopií základní buňky. V krystalu platí translační i rotační symetrie. Podle této definice je možné základní buňkou vyskládat celý prostor bez nevyplněných částí prostoru [IcoFik]. Vzhledem k translační symetrii, může mít ideální krystal jen jednočetnou (otočení o *360°* - identita), dvojčetnou (*180°*), trojčetnou (*120°*), čtyřčetnou (*90°*) a šestičetnou (*60°*) symetrii. Pěti, sedmi a vícečetná symetrie v klasickém pojetí krystalu není dovolena, neboť tyto rotační symetrie nejsou slučitelné se symetrií translační [Valvo]. Podrobnější důkaz je možné nalézt v [Kraus].

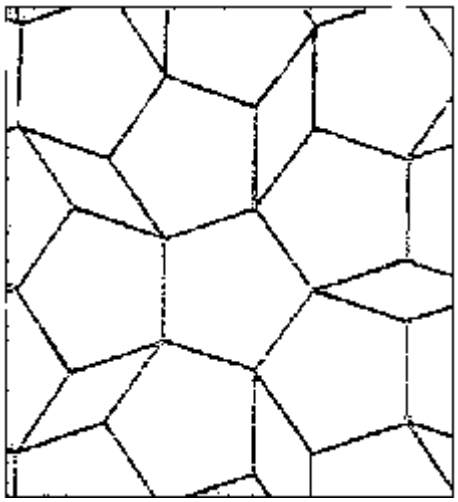
V roce 1984 byl publikován článek Danem Shechtmanem Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry [Shech], ve kterém byl popsán difrakční obraz, ze kterého je patrné, že nemohl vzniknout na krystalové mříži ideálního krystalu, viz [Obr. – Shech.Difraktogram].



[Obr – Shech.Difraktogram] – difraktogram krystalu z práce [Shech], převzato z [Shech]

Protože materiál z Shechtmanovy práce je z praktického hlediska krystal (vzhledem k difraktogramu a vzhledem k existenci rotační symetrie), ale nemá symetrii translační (a proto se o krystal nejedná), nazýváme tyto uspořádané látky pojmem *kvazikrystaly*.

Jak již bylo řečeno, ideální krystaly s pětičetnou symetrií nejsou povoleny. Udělejme si vizuální představu, proč tomu tak je. Pokusme se vydláždit rovinu za použití rovnostranných pětiúhelníků. V obrázku [Pentag Dlaz] je zobrazeno, že to není možné.

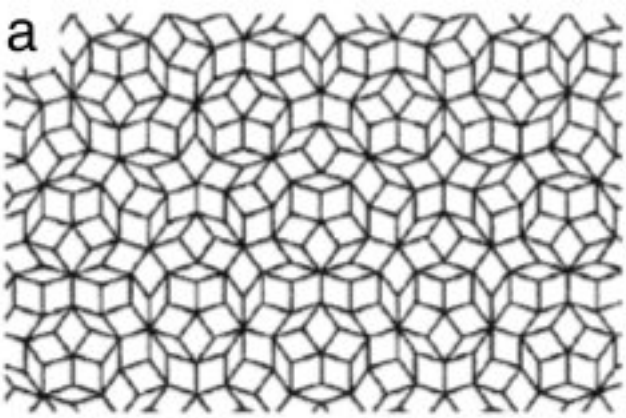


[Pentag Dlaz] - Pokus o vydláždění roviny pravidelnými rovnostranými pětiúhelníky

Lze rovinu vydláždit tak, že sice nebude platná translační symetrie, ale bude platiti rotační pětičetná symetrie? Příkladem takového pokrytí roviny je Penroseovo dláždění, viz [PenroDl]. Základní motiv tohoto dláždění je složen ze dvou kosočtverců. Tyto kosočtverce mají stejně dlouhé základny a liší se úhlem mezi základnou a boční stranou. Ostrý úhel menšího z nich je *36°* (= *360° / 10*) a ostrý úhel většího kosočtverce je *72°* (= *360° / 5*). Poměr počtu malých a velkých kosočtverců je stejný jako poměr obsahů velkého a malého kosočtverce. Tento poměr je roven zlatému řezu (přibližně *1,618*). Zlatý řez je též mimochodem roven poměru mezi poloměrem kružnice ke straně vepsaného pravidelného desetiúhelníka [Kraus].

V klasické přírodě musíme ovšem uvažovat krystaly v trojrozměrném prostoru. Dláždění roviny je problém dvojrozměrný a jeho popis sloužil jen k ilustraci problému.

Kvazikrystaly jsou látky, které, podobně jako krystaly, mají dokonalé a jednoznačné uspořádání. Toto uspořádání ovšem není periodické a není v něm translační symetrie - je kvaziperiodické. Jak si ukážeme, lze kvaziperiodické uspořádání získat z periodického pomocí matematiky.



[PenroDl] - Ukázka Penroseova dláždění;
převzato z [Penr]

Nejprve si povězme o Fibonacciho posloupnosti. Jedná se o zřejmě první vyjádření kvaziperiodické posloupnosti v dějinách [FikKrum]. Tato posloupnost vznikla studiem rozmnožování nesmrtelných králíků poblíž města Pisa v Itálii [JaroFib]. Jedná se o ideální králíky, kteří nikdy nejsou nemocní, neumírají, rozmnožují se jednou měsíčně, doba březosti je také jeden měsíc a samice vždy porodí právě jeden pár. Mladý pár dospěje právě za jeden měsíc a připojuje se k procesu rozmnožování.

Předpokládejme, že v Pise nejsou žádní králíci (značme $F(0) = 0$). Začátkem prvního měsíce je přivezen mladý pár ($F(1) = 1$), který je ke konci měsíce již dospělý. Ve druhém měsíci byla samice březí ($F(2) = 1$) a začátkem třetího měsíce porodila mladý pár ($F(3) = 2$). Fibonacciho posloupnost lze vyjádřit rekurzivně:
$F(0) = 0;\ F(1) = 1;\ F(n) = F(n-1) + F(n-2)$, kde $n >= 2$
Anebo také explicitně pomocí Binetovy formule pro Fibonacciho čísla [JaroFib]:

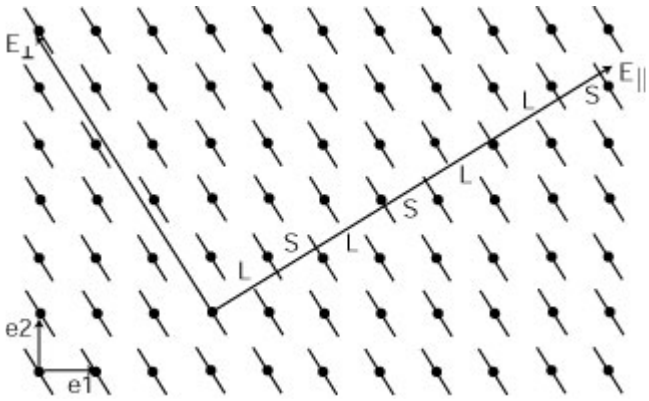
$$F(n) = \frac{\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^n - \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^n}{\sqrt{5}}$$

Uveďme prvních několik členů této posloupnosti: 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, ...

Fibonacciho posloupnost nepopisuje jen případ z oblasti Pisy, ale také například rodokmen včely medonosné, cesty včel v buňkách pláství, uspořádání semen v terči slunečnice a mnoho dalších, viz [JaroFib].

Kvaziperiodicita v příkladě Fibonacciho králíků je v rozložení mladých (*M*) a dospělých (*D*) párů. Například v sedmém měsíci vypadá tato posloupnost takto: *MDDMDDMDMDDMD*. Vzniklá sekvence není periodická, ale kvaziperiodická. Podílem počtu dospělých a mladých párů získáme v limitním případě číslo zlatého řezu – podobně jako tomu bylo při poměru celkových ploch velkých a malých kosočtverců u Penroseova dláždění [FikKrum].

Matematicky lze periodické a kvaziperiodické uspořádání modelovat jako průmět periodické mřížky z vícerozměrného (hyperprostoru) do méněrozměrného (reálného) prostoru [IcoFik]. Pro ilustraci si ukažme projekci ze *2D* hyperprostoru do *1D* prostoru. Na obrázku [HypProj1] vidíme *2D* mřížku v hyperprostoru s bázemi *e1* a *e2*. Každý bod v mřížce představuje jeden atom, přičemž velikost atomu je na [HypProj1] znázorněna malými úsečkami. Reálný *1D* prostor je znázorněn osou *E*||. Pokud osa *E*|| protíná některý atom, potom tento atom vidíme v reálném světě. Ostatní atomy jsou jen hypotetické a v reálném světě neexistují. Dále na [HypProj1] vidíme, že sekvence, která vznikla, se skládá z dlouhých (*L*) a krátkých (*S*) úseků. To, zda-li je výsledná sekvence na reálné ose *E*|| periodická či kvaziperiodická závisí na úhlu mezi *E*|| a bázemi *e1* a *e2* [FikKrum].



[HypProj1] - Ilustrace projekce z 2D hyperprostoru do reálného 1D prostoru, převzato z [IcoFik]

Platí: $E|| = a\ e1 + b\ e2$. Sklon $E||$ je v rámci jednoho kvadrantu jednoznačně určen poměrem a/b. Jak je ukázáno v [FikKrum], je-li číslo a/b racionální, je průmět do osy $E||$ periodický. Je-li číslo a/b iracionální, potom je průmět do osy $E||$ kvaziperiodický.

Obecně existují tři druhy kvazikrystalů [FikKrum].

1. Fibonacciho kvazikrystaly: dvě osy jsou periodické, jedna osa je kvaziperiodická; tyto kvazikrastaly vzniknou projekcí periodické mřížky z *4D* hyperprostoru do reálného *3D* prostoru.
2. Kvazikrystaly se dvěma kvaziperiodickými osami a jednou osou periodickou; vzniknou projekcí z *5D* do *3D*.
3. Kvazikrystaly se třemi kvaziperiodickými osami; vzniknou projekcí z *6D* do *3D*.

Projekcí periodické mřížky do reálného *3D* prostoru tedy sjednocujeme svět krystalů a kvazikrystalů.

2. Současný stav studované problematiky

Vzhledem k lidské touze žít v rámci možností co nejkvalitněji je přirozené dbát na soužití s přírodou. Tato lidská přirozenost zapříčinila zkvalitnění životního prostředí. Jednou z cest k „zelenější“ planetě je nižší spotřeba fosilních paliv v dopravě. Nalezením lehčích konstrukčních materiálů lze nezanedbatelným způsobem snížit zplodiny. V posledních letech se studují vlastnosti hořčíkových slitin, neboť ty mohou mít vhodné vlastnosti jakožto konstrukční materiály.

Hořčík je kov stříbrošedé barvy. Je užitečný jako konstrukční materiál i proto, že jeho hustota je poměrně nízká (1,738 kg/m^3). Mořská voda je složena z přibližně 0,13 % Mg a i po intenzivní těžbě toto procento téměř neklesne [GreenWood]. Zásoby hořčíku jsou tedy prakticky nevyčerpatelné. Jeho rozložení je ve světě poměrně rovnoměrné – to je další jeho výhodou [Gejdos]. V horninách se Mg vyskytuje zejména v podobě nerozpustných uhličitanů, síranů a křemičitanů. Dle odhadů se jedná o šestý nejrozšířenější prvek. Například italské Dolomity jsou tvořeny zejména hořečnatým vápencem ($MgCa(CO_3)_2$) a magnezitem ($MgCO_3$) [GreenWood].

Hořčík krystalizuje v hexagonální soustavě s nejtěsnějším uspořádáním. Parametry krystalové mříže jsou a = 0,321 nm a c = 0,521 nm [Pepa]. Tvrdost hořčíku podle Brinella je 260 MPa, což odpovídá tvrdosti podle Vickerse zhruba HV12 = 260 [BrinVik]. Hořčík je za studena málo pevný a vzhledem k tomu, že má jen jeden skluzový systém, není snadno tvárný. Jeden skluzový systém je i příčinou, proč má hořčík anizotropní vlastnosti [Baron]. Další výhodou hořčíkových slitin je jejich schopnost tlumit vibrace. Jak uvádí [Gejdos], hořčíkové slitiny se používají tam, kde je potřeba snížit hmotnost i za cenu vyšších výrobních nákladů. Vyšší náklady jsou způsobeny těmito nedostatky hořčíkových slitin, přebráno z [Gejdos] a z [Pepa]:

4. horší tvárnost za pokojové teploty
5. horší deformační zpevnění oproti Al slitinám
6. nižší odolnost vůči korozi
7. obtížnější svařování
8. vysoká chemická reaktivita a vysoká afinita ke kyslíku (tendence k explozím)

Přidáním dalších prvků a vhodným tepleným zpracováním hořčíkových slitin lze zlepšit jejich mechanické vlastnosti [Pepa].

V tabulce [Mg – vlastnosti] jsou uvedeny některé vybrané vlastnosti hořčíku.

český název	Hořčík
latinský název	Magnesium
chemická značka	Mg
protonové číslo	12
relativní atomová hmotnost	24,305
rok objevu	1808
objevitel	H. Davy
teplota tání [°C]	648,8
teplota varu [°C]	1090
hustota [g . cm^{-3}]	1738
hustota při teplotě tání [g . cm^{-3}]	1584
elektronegativita	1,31
atomový poloměr [pm]	145
skupenské teplo tání [kJ . mol^{-1}]	128
tepelná vodivost [W . m^{-1} . K^{-1}]	156

[Mg – vlastnosti] - vybrané vlastnosti hořčíku [Prvky]

Podívejme se na rozpustnost některých prvků v čistém hořčíku. Například Al je v binárním systému MgAl rozpustný 11,6 at.% ; stabilní fází v MgAl systému je takzvaná γ-fáze ($Mg_{17}Al_{12}$), která taje při teplotě 402 °C. Dále uveďme rozpustnost Zn v binárním systému MgZn, jež je rovna 3,3 at.% ; stabilní fází v tomto systému je ε (MgZn), která taje při teplotě 347 °C. Rozpustnost Ca v Mg je poměrně nízká a to 0,58 at. %; stabilní fáze v binárním systému MgCa je Mg_2Ca, která taje při teplotě 714 °C. Informace o rozpustnosti některých dalších prvků v binárních systémech jsou uvedeny v tabulce [Tabulka – rozpustnost bin].

System	wt.%	at.%	Phase	Melting Point [°C]	System	wt.%	at.%	Phase	Melting Point [℃]
Mg-Al	12,70	11,60	$Mg_{17}Al_{12}$	402	Mg-Sm	5,80	0,99	$Mg_{62}Sm$	
Mg-Ca	0,95	0,58	Mg_2Ca	714	Mg-Gd	23,50	4,53	Mg_6Gd	640
Mg-Sc	25,90	15,90	MgSc		Mg-Tb	24,00	4,57	$Mg_{24}Tb_5$	
Mg-Mn	2,20	1,00	Mn	1245	Mg-Dy	25,80	4,83	$Mg_{24}Dy_5$	610
Mg-Zn	8,40	3,30	MgZn	347	Mg-Ho	28,00	5,44	$Mg_{24}Ho_5$	610
Mg-Ga	8,50	3,10	Mg_5Ga_2	456	Mg-Er	32,70	6,56	$Mg_{24}Er_5$	620
Mg-Y	12,00	3,60	$Mg_{24}Y_5$	620	Mg-Tm	31,80	6,26	$Mg_{24}Tm_6$	645
Mg-Zr	3,60	0,99	Zr	1855	Mg-Yb	3,30	0,48	Mg_2Yb	718
Mg-Ag	15,50	4,00	Mg_3Ag	492	Mg-Lu	41,00	8,80	$Mg_{24}Lu_5$	
Mg-In	53,20	19,40	Mg_3In	484	Mg-Hg	3,00	0,40	Mg_3Hg	508
Mg-Sn	14,85	3,45	Mg_2Sn	770	Mg-Tl	60,50	15,40	Mg_5Tl_2	413

Mg-Ce	0,74	0,13	$Mg_{12}Ce$	611	Mg-Pb	41,70	7,75	Mg_2Pb	538
Mg-Pr	1,70	0,31	$Mg_{12}Pr$	585	Mg-Bi	8,85	1,12	Mg_3Bi_2	821
Mg-Nd	3,60	0,63	$Mg_{41}Nd_5$	560	Mg-Th	5,00	0,49	$Mg_{23}Th_6$	772

[Tabulka – rozpustnost bin] - Maximální rozpustnost prvků v binárních systémech Mg; převzato z [IntMagAl]

2.1 Značení hořčíkových slitin

Slitiny Mg slitin často označujeme podle normy ASTM (American Society for Testing and Materials) [Gejdos]. První dva znaky, viz [Tab - ASTM znaceni], značí prvek, který je ve slitině nejvíce obsažen. Následují dvě číslice, které značí hmotnostní zastoupení příslušných prvků.

Označení	A	C	E	H	K	L	M	Q	S	W	Z	X	J
Prvek	Al	Cu	RE	Th	Zr	Li	Mn	Ag	Si	Y	Zn	Ca	Sr

[Tab - ASTM znaceni] - značení hořčíkových slitin podle normy ASTM, převzato z [Baron]

2.1.1 MgAl slitiny

V průmyslu se hojně používají slitiny na bázi MgAl – například komerční AZ91, AM60 a AM50. Tyto slitiny mají výborné mechanické vlastnosti při pokojových teplotách: odolnost vůči korozi, skvělou obrobitelnost a jsou poměrně levné [10]. Navíc mají poměrně nízkou hustotu. To je důvod, proč Mg-slitiny nabývají svého významu v automobilovém a leteckém průmyslu [10]. V praxi se ovšem mohou používat jen pod teplotou 100 °C [3] anebo, jak uvádí [12], pod teplotou 120 °C. Pro použití v průmyslu je zapotřebí vyšší tepelná odolnost. Například pro použití v automobilovém průmyslu je zapotřebí slitin, jež mohou být bezpečně použity v rozmezí teplot 100-200 °C. Dále je potřeba, aby použité příměsi byly poměrně levné (z ekonomického hlediska), a tedy aby výsledná cena byla nižší než při použití hliníku či oceli [3]. Je potřeba vyvinout MgAl slitiny, které mohou být použity při vyšších teplotách [12]. Nízká tepelná odolnost je způsobena precipitací γ-fáze ($Mg_{17}Al_{12}$), která tvoří nespojité precipitáty na hranicích zrn [10]. Literatura [20] ovšem uvádí, že některé (v práci [20] neuvedené) zdroje zhoršení vlastností MgAl slitin připisují nízkému bodu tání γ-fáze – tato hypotéza se napříč literaturou nepotvrzuje.

2.1.2 MgZnAl slitiny

Cestou ke zlepšení vlastností MgAl slitin je potlačení tvorby γ-fáze. Toho lze docílit přidáním Zn do MgAl. Chování MgZnAl slitin ovšem zatím není zcela prozkoumané a je velice obtížné předpovědět mikrostrukturu konkrétní slitiny [10].

První slitiny na bázi MgZnAl byly zkoumány v 70. letech minulého století. Byla zjištěna lepší odolnost vůči deformaci, lepší obrobitelnost [3] a vyšší teplotní odolnost [12], než u MgAl slitin. Výzkum v této oblasti ovšem ustal a pokračoval až od přelomu tisíciletí.

Systém MgZnAl je velice komplexní, co se týče ternárního fázového diagramu. Jsou známy dvě rovnovážné fáze v MgZnAl slitinách – φ-fáze a τ-fáze [15].

Práce [3] a [10] rozdělily MgZnAl slitiny do tří skupin podle poměru Zn /Al. Viz tabulka [Tab – as cast, seznam slitin], ve které jsou uvedeny jednotlivé slitiny z příslušné literatury společně s výčtem jednotlivých fází, které v nich byly nalezeny v as-cast stavu. V těchto slitinách nebyla γ-fáze nalezena, což je připisováno vyššímu obsahu Zn. Mikrostruktura skupiny, která je v tabulce [Tab – as cast, seznam slitin] pojmenovaná Typ III (poměr Zn / Al do zhruba 1,6), je složena matricí α-Mg a icosahedrální quasikrystalickou fází (Mg, 8% Zn, 4% Al), kterou budeme značit Q-fáze. Q-fáze se zdá býti nestabilní a přeměňuje se do φ-fáze [10]. Mikrostruktura skupiny označené Typ I (poměr Zn / Al zhruba od 1,6 do 4) je složena matricí α-Mg a τ-fází. Mikrostruktura skupiny pojmenované Typ II je složena z α-Mg, τ-fáze a binární eutektické ε-fáze.

Typ	wt% Zn	wt% Al	Zn/Al	α-Mg	τ	ε	Q-Fáze	γ	φ	Literatura
III	7	4	1,75	Ano	Ne	Ne	Ano	Ne	Ne	[3]
III	7	5	1,4	Ano	Ne	Ne	Ano	Ne	Ne	[3]
III	8	5	1,6	Ano	Ne	Ne	Ano	Ne	Ne	[15]
I	8	5	1,6	Ano	Ano	Ne	Ne	Ne	Ano	[20]
I	10	4	2,5	Ano	Ano	Ne	Ne	Ne	Ne	[3]
I	8	2	4	Ano	Ano	Ne	Ne	Ne	Ne	[3]
II	10	2	5	Ano	Ano	Ano	Ne	Ne	Ne	[3]
II	12	2	6	Ano	Ano	Ano	Ne	Ne	Ne	[3]

[Tab – as cast, seznam slitin] - Přehled slitin z literatury a fáze nalezené ve stavu as-cast

Typ I – α-Mg, τ-fáze.

Typ II - α-Mg, τ-fáze a binární eutektická ε-fáze.

Typ III – α-Mg, Q-fáze (icosahedrální quasikrystalická fáze).

Při bližším prozkoumání tabulky [Tab – as cast, seznam slitin] si

všimneme rozdílu ve fázovém složení slitin z literatury [15] a [20]; příčina rozdílu nebyla v literatuře nalezena. Obě práce jsou od stejného autora. Možnou, avšak nepodloženou příčinou rozdílu může být nepatrná přítomnost Mn ve slitině v práci [20].

Ve slitině 8 wt% Zn a 5 wt% Al (ZA85), která byla zkoumána v práci [15], byla pozorována dendritická struktura s intermetalickou fází na hranicích zrn. Během tuhnutí se na hranicích zrn vytvořila Q-fáze, což se projevilo výraznější teplotní a mechanickou stabilitou [15].

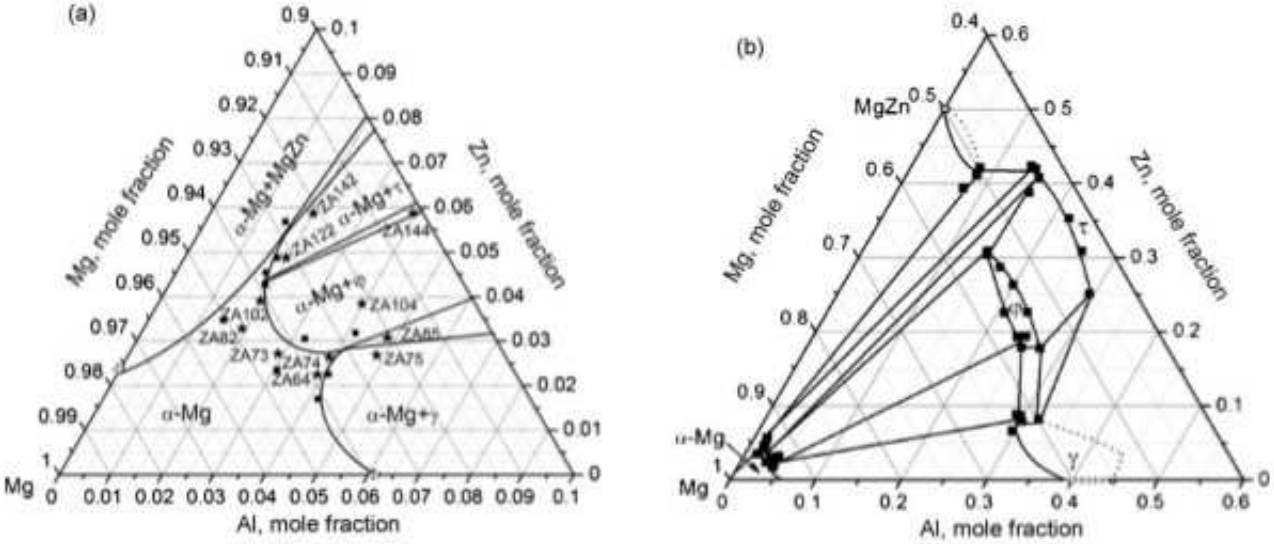
V práci [15] byl materiál vystaven teplotě 170 °C po dobu 300 h. Velikost zrn se po tomto žíhání zvětšila z hodnoty (48±13) μm na hodnotu (210±45) μm (zhruba 400% nárůst zrn). Intermetalická fáze byla po tomto žíhání nalezena mezi dendrity v hranicích zrn a byla obklopena oblastmi přesyceného Mg roztoku, který byl podobný α-Mg fázi [15].

V článku [4] byly zkoumány MgZnAl slitiny při teplotě 320 °C. Kromě binární γ-fáze a MgZn fáze v α-Mg matrici byly nalezeny i rovnovážné fáze φ-fáze a τ-fáze (v článku odpovídá složení $Al_5Mg_{11}Zn_4$, v ostatní literatuře odpovídá složení $Mg_5Zn_2Al_2$). Jednotlivé fáze jsou v tabulce

[Tab - Fáze 320;300°C, ternfazdia].

Rozpustnost Al se v α-Mg roztoku, který je v rovnováze s γ-fází, snižuje vzhledem k rozpouštění Zn. Naopak rozpustnost Zn se zvyšuje s přidáním Al, pokud jsou MgZn a α-Mg v rovnováze. Nejvyšší rozpustnost Zn v γ-fázi a Al v ε-fázi je u obou kolem 8,3 at% [4].

V práci [4] byly vytvořeny křivky solvus (křivka udávající mez rozpustnosti mezi konkrétními fázemi) pro tuhý roztok α-Mg při teplotě 320 °C, viz [Obr – MgZnAl solvus]. Na obrázku [Obr – MgZnAl solvus] dále vidíme řadu oblastí – závislé na molárních zlomcích slitiny. Při velmi nízkých koncentracích Al a Zn je v materiálu jen oblast fáze α-Mg. Dále jsou na obrázku vidět oblasti α-Mg+ γ-fáze, α-Mg+φ-fáze, α-Mg+τ-fáze a α-Mg+MgZn.



[Obr – MgZnAl solvus] MgZnAl, 320°C: a) křivka Solvus tuhého roztoku α-Mg; b) izotermický řez u vrcholu Mg; převzato z [4].

Řada Mg slitin ZA má při vyšších teplotách, konkrétně při 320 °C, lepší mechanické a tepelné vlastnosti, než řada Mg slitin AZ [4]. Podobné výsledky byly stejným týmem publikovány v [N1], tentokrát při teplotě 300 °C; fáze slitin různých složení, zkoumané v práci [N1], jsou v tabulce [Tab - Fáze 320;300°C, ternfazdia].

V tabulce [Tab – FázeSeznam] je přehled fází, které se vyskytly ve slitinách, jejichž složení je blízké složení materiálů, které jsou zkoumány v této diplomové práci.

Fáze	Složení	Bod tání	Struktura
α-Mg	-	-	-
τ	$Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$	[20]: 340 °C	[10]: bcc, *a*=0,416 nm
ε	MgZn	-	-
Q-fáze	-	-	-
γ	$Mg_{17}Al_{12}$	[20]: 437 °C	[IntMagAl]: Cubic, *a*=10.5438 nm
φ	$Mg_5Zn_2Al_2$	[20]: 360 °C	[10]: Primitivní orthorhombická struktura, Prostorová grupa Pbcm, *a*=0,8979 nm, *b*=1,6988 nm, *c*=1,9340 nm

[Tab - FázeSeznam] - Soupis relevantních fází

Equilibrium at 320 ℃		at.%			Equilibrium at 300 ℃		at .%		
Alloy	**Phase**	**Mg**	**Al**	**Zn**	**Alloy**	**Phase**	**Mg**	**Al**	**Zn**
$Mg_{70}Al_{25}Zn_5$	á-Mg	94,1	4,2	1,7	$Mg_{70}Al_{25}Zn_5$	á-Mg	94,4	3,9	1,7
	ă	63,7	29,7	6,6		ă	62,1	31,1	6,8
$Mg_{70}Al_{15}Zn_{15}$	ö	56,7	20,8	22,5	$Mg_{70}Al_{15}Zn_{15}$	ö	55,8	20,7	23,5
	á-Mg	94,6	3,1	2,3		á-Mg	95,1	2,8	2,1
$Mg_{70}Al_{12}Zn_{18}$	á-Mg	93,7	3,2	3,1	$Mg_{70}Al_{12}Zn_{18}$	á-Mg	95,1	2,0	2,9
	ö	54,1	17,2	28,7		ö	55,3	17,2	27,5
$Mg_{70}Al_{20}Zn_{10}$	ă	61,9	30,2	7,9	$Mg_{70}Al_{20}Zn_{10}$	ă	62,1	29,8	8,1
	ö	57,0	25,2	17,8		ö	57,0	23,8	19,2
	á-Mg	93,6	4,1	2,3		á-Mg	93,9	3,9	2,2
$Mg_{60}Al_{25}Zn_{15}$	ö	56,8	24,0	19,2	$Mg_{60}Al_{25}Zn_{15}$	ö	56,6	24,5	18,9
	ă	62,1	29,1	8,8		ă	62,1	29,9	8,0
	á-Mg	92,6	4,2	3,2		á-Mg	94,0	3,6	2,4
$Mg_{60}Al_{13}Zn_{27}$	ö	54,8	14,8	30,4	$Mg_{60}Al_{13}Zn_{27}$	ö	54,2	14,9	30,9
	τ	45,7	15,6	38,7		τ	43,8	15,5	40,7
	á-Mg	93,7	1,8	4,5		á-Mg	94,8	1,7	3,5
$Mg_{50}Al_{15}Zn_{35}$	ö	54,5	14,7	30,8	$Mg_{50}Al_{15}Zn_{35}$	ö	54,3	15,6	30,1
	τ	43,5	15,8	40,7		τ	43,6	16,0	40,4
	á-Mg	93,9	1,9	4,2		á-Mg	93,9	1,8	4,3
$Mg_{60}Al_8Zn_{32}$	MgZn	49,7	8,2	42,1	$Mg_{60}Al_8Zn_{32}$	MgZn	51,3	7,9	40,8
	τ	43,5	14,1	42,1		τ	44,5	14,5	41,0
	á-Mg	92,7	1,6	5,7		á-Mg	93,0	1,6	5,4
$Mg_{50}Al_{10}Zn_{40}$	MgZn	50,6	8,3	41,1	$Mg_{50}Al_{10}Zn_{40}$	MgZn	50,5	7,9	41,6
	τ	43,3	14,8	41,9		τ	43,8	14,5	41,7
	á-Mg	93,3	1,8	4,9		á-Mg	92,9	1,6	5,5
$Mg_{70}Al_5Zn_{25}$	MgZn	53,1	7,6	39,3	$Mg_{70}Al_5Zn_{25}$	MgZn	52,4	6,8	40,8
	á-Mg	95,1	1,4	3,5		á-Mg	95,7	1,3	3,0
$Mg_{55}Al_{30}Zn_{15}$	ă	61,7	29,7	8,6	$Mg_{55}Al_{30}Zn_{15}$	ă	60,9	31,4	7,7
	ö	55,7	24,9	19,4		ö	56,3	25,4	18,3
$Mg_{50}Al_{25}Zn_{25}$	ö	53,9	23,5	22,6	$Mg_{50}Al_{25}Zn_{25}$	ö	55,3	22,4	22,3
	τ	43,4	25,7	30,9		τ	43,8	24,9	31,3
$Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$	ö	53,7	20,0	26,3	$Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$	ö	54,2	19,1	26,7
	ô	42,7	22,0	35,3		τ	42,8	21,1	36,1
$Mg_{50}Al_{33}Zn_{17}$	ă	59,8	32,0	8,2	$Mg_{50}Al_{33}Zn_{17}$	ă	60,0	32,2	7,8
	ö	54,9	27,4	17,7		ö	54,4	26,9	18,7
	τ	45,4	29,5	25,1		τ	47,5	29,1	23,4

[Tab - Fáze 320;300°C, ternfazdia] - Přehled fází v MgZnAl slitinách při teplotě 320 °C, převzato z [4] a přehled fází v MgZnAl slitinách při teplotě 300 °C, převzato z [N1]

2.1.3 Příměs Ca

Vlastnosti MgZnAl slitin se hojně vylepšují přidáním příměsí dalších prvků. Bylo zjištěno, že přidání vzácných zemin (RE), Ca a Sr způsobí výrazné zlepšení mechanických vlastností [12]. Přidáním Ca se obvykle zvýší teplota vzplanutí slitiny a to proto, že povrch materiálu se díky přítomnosti Ca obalí tenkou vrstvou zoxidovaného materiálu. Přítomnost Ca v MgAl slitinách dále způsobí zlepšení mechanických vlastností při vyšší teplotě [13]. Jednou z nich je schopnost odolávat deformacím – k zlepšení dojde zejména díky tvorbě hraničních zrn, jež obsahují φ-fázi. Přidáním malého množství Ca do MgAl lze snížit tuhost, kujnost [12] a dále zvýšit tvrdost [13].

Rozpustnost Ca v Mg je při teplotě 516 °C 0,82 at% [13].

Přidání Ca do MgZnAl slitiny může způsobit přechod nerovnovážné Q-fáze do rovnovážné τ-fáze.

2.2 Výskyt icosahedrální fáze

V MgAl slitinách lze nalézt kvazikrystalické fáze (Q-fáze). Pravděpodobně první výskyt Q-fáze v Mg slitině byl publikován v roce 1985 – konkrétně se jednalo o rychle tuhnoucí MgAlZn slitinu [19].

Vyšší obsah Zn v MgZnAl slitinách způsobí rovnoměrné rozprostření Q-fáze napříč celým zrnem. Q-fáze bývá nalezena společně s α-Mg. Q-fáze bývá nestabilní a může se přeměnit do rovnovážné φ-fáze anebo do τ-fáze.

Kvazikrystalická icosahedrální rovnovážná fáze byla dále pozorována například v materiálech WE43 s příměsí Zn. Fáze zde tvoří zrna hraniční eutektické fáze [9].

V MgZnY slitinách může Q-fáze zpevňovat materiál a to zpevněním Lavesovy fáze $MgZn_2$ (hexagonální; a = 0,53 nm, c = 0,85 nm). Icosahedrální fáze je i v dalších MgZn systémech s vzácnými zeminami [9].

Kvazikrystaly jsou rovněž pozorovány ve slitinách MgZnY, jež jsou popsány například v článcích [2,16,18,17,8,11]. Kvazikrystaly se našly také ve slitině na bázi ZnMg, konkrétně ZnMgHo, viz [14].

3. Použité experimentální metody:

Cílem této práce je prostudovat fázové transformace tuhých roztoků daných materiálů pomocí měření žíhacích křivek rezistivity a tvrdosti.

Žíhací křivkou měřené veličiny se rozumí závislost měřené veličiny na teplotě (popřípadě teplotě a době) žíhání. Rezistivita je fyzikální veličina určující elektrický odpor vodiče daných rozměrů. Tvrdost je mechanická vlastnost odpovídající mechanickému odporu vniku cizích těles. Na základě průběhu žíhacích křivek můžeme odhadnout stavy, v nichž může docházet k významným změnám mikrostruktury – tedy i k fázovým přechodům. K určení fází v konkrétních stavech je zapotřebí se na vzorek blíže podívat. K tomuto účelu jsme zvolili transmisní elektronovou mikroskopii (TEM), kterou provedl doc. B.Smola. Protože TEM je, oproti měření rezistivity a tvrdosti časově i finančně náročná, určili jsme na žíhacích křivkách rezistivity a tvrdosti body, ve kterých jsme posléze provedli TEM.

3.1 Žíhací režimy:

Pro výzkum fázových transformací je potřeba připravit vzorky do různých stavů. Toho docílíme žíháním. Stav materiálu závisí jak na jeho teplotě, tak na době, po kterou je dané teplotě vystaven. Aby bylo možné výsledky měření analyzovat, je vhodné vzorky žíhat izochronním režimem a izotermickým režimem žíhání.

3.1.1 Izochronní režim žíhání:

Izochronním režimem žíhání odhalíme změny struktury materiálu, které závisí na teplotě žíhání. Režim spočívá ve zvolení teploty prvního žíhání T_{ini} , neměnné doby žíhání $\Delta t = konst.$ a neměnného nárůstu teploty . Viz [Obr - Izochronní režim žíhání].

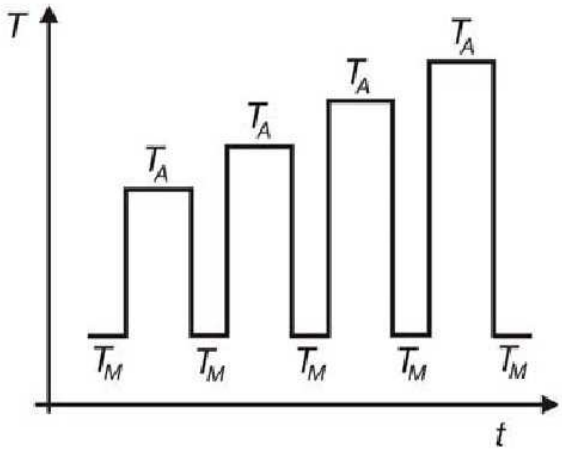
V našem případě jsme zvolili žíhací režim 20 K/20 min:

$$T_{ini} = 80\,°C$$

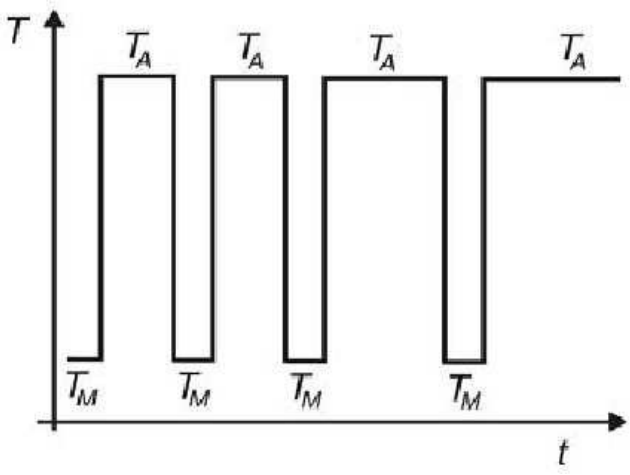
$$\Delta t = 20\,minut$$

$$\Delta T = 20\,°C$$

Po dvacetiminutovém žíhání na teplotě 80 °C jsme vzorky zakalili v tekutém dusíku ($T = 77$ K). Teplota kalicí lázně byla zvolena tak, aby byla lehce dostupná, a aby v ní docházelo k rychlému chladnutí kaleného vzorku - vysoká rychlost kalení je důležitá proto, aby se stav materiálu během kalení prakticky nezměnil a následné měření makroskopických parametrů co nejvěrněji odpovídalo stavu při dané teplotě žíhání. Po vykalení jsme změřili tyto makroskopické parametry: rezistivitu a tvrdost. Po měření jsme přešli k dalšímu dvacetiminutovému žíhání, tentokráte při teplotě 100 °C a celý proces jsme opakovali. Do teploty 240 °C byly vzorky žíhány v lázni silikonového oleje Julabo H. Teplotu lázně řídil zpětnovazební (tepelné regulace využívají záporné zpětné vazby) regulátor TLK 49 LABO-MS. Zpětnovazebním vstupem byl digitální termostat UH4. Teplota lázně mohla být nastavena od pokojové teploty do 240 °C s odchylkou ±0.5 °C. Experiment probíhal i při teplotách žíhání vyšších než 240 °C, na nichž již nemůžeme žíhat v olejové lázni. Pro tyto teploty jsme využili laboratorní muflovou odporovou pec LMH 04/12 a jako regulátor teploty HtIndustry. Přesnost této regulace je ±1 °C. Vzorky byly po žíhání v peci kaleny ve vodě - rychlost chladnutí z těchto teplot je vyšší než při kalení do tekutého dusíku. Na základě průběhu žíhacích křivek rezistivity jsme se rozhodli vzorky nežíhat při vyšší teplotě než při 400 °C, a to u obou materiálů.



[Obr - Izochronní režim žíhání] Izochornní režim žíhání - převzato z [Vlach 2009]



[Obr - Izotermický režim žíhání] Izotermní režim žíhání - převzato z [Vlach 209]

Aby nedošlo ke změnám makrostruktury zkoumaných materiálů po zakalení během manipulace se vzorky, byly hodnoty žíhacích křivek změřeny bez výrazných prodlení. Šance na výraznou změnu struktury se tím minimalizovala.

3.1.2 Izotermický žíhací režim:

Izotermický režim žíhání spočívá ve zvolení teploty žíhání T_z [3]. Jedinou proměnnou, která jen narůstá, je čas žíhání - viz [Obr - Izotermický režim žíhání].

Po analýze žíhacích křivek rezistivity a tvrdosti jsme zvolili $T_z = 300\,°C$. Po změření tvrdosti a rezistivity výchozího stavu jsme vzorek žíhali na teplotě T_z po dobu $t_1 = 20\,minut$. Uspořádání experimentu zůstalo stejné jako při izochronním režimu. Celková doba žíhání v tomto režimu byla 8 hodin. Vzorky vyžíhané v tomto režimu žíhání jsme nazvali homogenizované vzorky.

3 - Pokud je zvolená tepota T_z vyšší než pokojová, říká se tomuto režimu též *umělé stárnutí.*

3.2 Elektrická rezistometrie

Měření žíhacích křivek rezistivity je hlavní experimentální metodou této práce.

Hodnota rezistivity závisí pouze na materiálu, jeho vnitřní struktuře a samozřejmě na teplotě materiálu - hovoříme o materiálové konstantě (ve smyslu, že všechny vzorky stejného materiálu ve stejném stavu a při stejné teplotě mají stejnou rezistivitu nezávisle na tvaru vzorku a dalších parametrech). Rezistivitu lze pro vodič pravidelného tvaru (například kvádr nebo válec) brát přímo úměrnou odporu, přímo úměrnou kolmému průřezu a nepřímo úměrnou délce vzorku, viz vztah [E03.00100]:

$$\rho = R\frac{S}{l} = \frac{R}{\Phi} \qquad \text{[E03.00100]}$$

kde ρ je rezistivita materiálu, R je odpor vzorku, S je kolmý průřez vzorku (kolmý na gradient elektrického potenciálu), l je délka vzorku (rovnoběžná s gradientem elektrického potenciálu) a Φ je tvarový faktor [E03.00200]:

$$\Phi = \frac{l}{S} \qquad \text{[E03.00200]}$$

Rezistivita není určena jen atomovým složením materiálu. Vliv mají i další aspekty. Rezistivitu ovlivňují koncentrace jednotlivých fází v materiálu (pokud je materiál složen z více fází), poruchy krystalových mříží a dokonce i jevy nestatické, jako jsou rozptyly vodivostních elektronů na fononech krystalové mříže (fonon je korpuskulární částice, jejíž význam v makroskopickém měřítku odpovídá zvuku podobně, jako fotonu odpovídá světlo) [Kitt].

Všechny tyto jevy mohou měnit rezistivitu materiálu v takové míře, že ovlivňují výsledky měření odporu vzorku vyrobeného ze studovaného materiálu.

Měření odporu se provádí nedestruktivně, snadno a velice přesně. Průběh žíhacích křivek rezistivity (viz následující podkapitoly) napovídá o změnách vnitřní struktury, je cenným pomocníkem při určování stavů, v nichž se provádí TEM a slouží pro věrohodnější analýzu naměřených dat [Pokr].

Tak jako mnohé jiné materiálové konstanty, i rezistivita je závislá na teplotě. Tento vliv je způsoben rozptyly vodivostních elektronů na fononech mříže,

kterých s rostoucí teplotou přibývá. Ostatní vlivy jsou na teplotě prakticky nezávislé a jsou způsobené poruchami krystalové mříže. Mathiessenovo pravidlo [E03.00300] je vyjádřením superpozice rezistivity na teplotě závislé a rezistivity na teplotě nezávislé [Kuž]:

$$\rho(T)=\rho_m(T)+\rho_p \qquad \text{[E03.00300]}$$

kde $\rho(T)$ je výsledná rezistivita, $\rho_m(T)$ je část teplotně závislá a ρ_p je část teplotně nezávislá.

Předpokládáme, že počet poruch mříže a počet částic jiné fáze než fáze převládající, jsou nízké natolik, že neovlivňují člen $\rho_m(T)$ měřitelným způsobem. Pro stálou teplotu měření T_m můžeme tedy považovat $\Delta\rho_m(T_m)=0$ Pro stálou teplotu měření můžeme tedy považovat pro všechny stavy, v nichž se studované materiály po dobu experimentu vyskytnou.

Z předchozího odstavce plyne vztah [E03.00400] pro relativní změny rezistivity vztažené k referenční hodnotě rezistivity $\rho(T_m)$:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(T_m)}=\frac{\Delta\rho_p}{\rho_m(T_m)+\rho_p} \qquad \text{[E03.00400]}$$

U kovů bývá $\rho_m(T)$ s rostoucí teplotou funkcí rostoucí. Z této informace a ze vztahu [E03.00400] vyplývá, že relativní změny rezistivity s rostoucí teplotou měření klesají [Pokr]. Aby bylo měření co nejcitlivější, je vhodné zvolit teplotu měření T_m co nejnižší. Dále je zapotřebí, aby tato teplota byla co nejstabilnější. Teplotu T_m jedná se o teplotu kapalného dusíku, který je poměrně levný a jeho teplota je za běžných podmínek stabilní. Z důvodů zjištění efektivní čistoty vzorku jsme měření prováděli také při pokojové teplotě 293 K, viz podkapitola *Charakteristiky z měření*, parametr *RRR*.

Člen ρ_p , který je způsoben poruchami krystalové mříže [Pokr], může být složen z více navzájem nezávislých složek a lze jej rozepsat jako jejich součet:

$$\rho_p=\sum_k \rho_k \qquad \text{[E03.00500]}$$

kde ρ_k jsou jednotlivé složky rezistivity odpovídající jednotlivým poruchám mříže. Pro nízké koncentrace lze tyto složky zapsat jako součin konstanty úměrnosti β_k, která je nezávislá na teplotě a koncentraci c_k:

$$\rho_k = \beta_k c_k \qquad \text{[E03.00600]}$$

Naměřená data se mohou lišit od hodnot, které bychom očekávali na základě Mathiessenova pravidla. Pozorované odchylky můžeme vysvětlit zejména těmito faktory [Pokr]:

a) β_k může ve skutečnosti záviset na teplotě, tedy rezistivita odpovídající poruchám krystalové mříže ρ_p se může měnit s teplotou

b) β_k může ve skutečnosti záviset na koncentraci poruch typu *k*

c) β_k může ve skutečnosti záviset na uspořádání poruch typu *k*

ad a)

Závislost β_k na teplotě lze eliminovat měřením při stálé teplotě.

ad b)

Vliv koncentrace na β_k ovlivňuje naměřenou rezistivitu. Tento jev nelze eliminovat. Na druhou stranu lze této závislosti využít při analýze výsledků měření. Viz podkapitola *Vliv rozpadu přesyceného tuhého roztoku na rezistivitu*.

ad c)

Díky odchylce od Mathiessenova pravidla, způsobené uspořádáním poruch, můžeme na základě výsledků změn rezistivity studovat změny v uspořádání poruch v mříži [Pokr].

3.2.1 Vliv koncentrace poruch na rezistivitu

Jednou z poruch krystalické mříže je existence příměsí. Rozptylové mechanismy elektronů na příměsích ovlivňují složku rezistivity ρ_p. Tento vliv popisuje experimentálně zjištěné Lindeho pravidlo [Pokr]:

$$\rho_p = c\left(k_a + k_b(\Delta Z)^2\right) \qquad \text{[E03.00700]}$$

kde c je koncentrace příměsí, k_a a k_b jsou parametry závislé na elektronové struktuře matrice a příměsi, ΔZ je rozdíl valencí mezi příměsí a rozpouštědlem. Toto pravidlo lze použít pouze v případě, že v materiálu nedochází k fázovým přechodům.

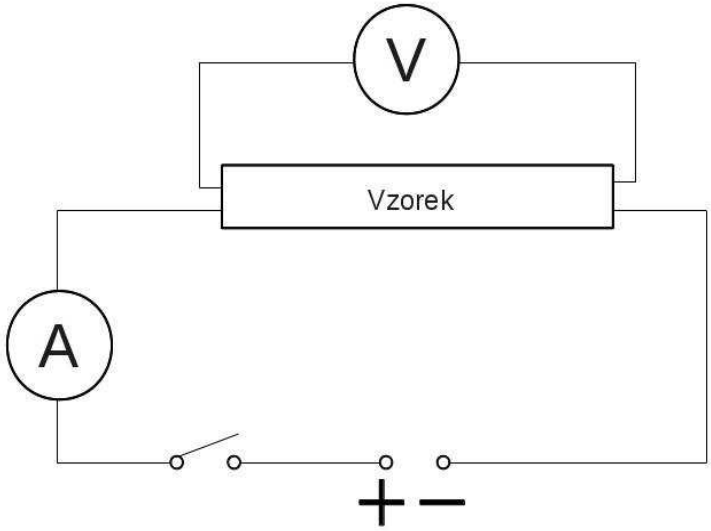
Závislosti Lindeho pravidla se mohou odvodit i teoretickou cestou a to rozborem pravděpodobnosti rozptylu elektronů na příměsích metodou parciálních vln [Pokr].

3.2.2 Vliv rozpadu přesyceného tuhého roztoku na rezistivitu

Během rozpadu přesyceného tuhého roztoku dochází ke změnám vnitřní struktury materiálu. Tyto změny ovlivňují velikost ρ_p. Empiricky byly zjištěny následující závislosti.

Během prvních stádií rozpadu dochází k k předprecitipačním procesům, kdy se shlukují atomy příměsí a může docházet ke vzniku G.-P. zón (Guinierovo-Presstonovy zóny; jedná se o monoatomární destičky z příměsových atomů, jejichž tloušťka může postupně narůstat a jejich struktura je shodná se strukturou původní matrice [Pokr]). V této fázi může dojít k mírnému nárůstu rezistivity [Pokr]. Následuje pokles rezistivity ρ_p způsobený precipitací koherentních, semikoherentních a nekoherentních fází. Precipitáty se dále zvětšují (mluvíme o hrubnutí částic druhé fáze), a proto se zároveň zmenšuje přesycení roztoku. Tyto děje způsobují další pokles rezistivity ρ_p. Precipitáty se dále zvětšují, a proto se zároveň zmenšuje přesycení roztoku [Pokr].

Při vyšších teplotách dochází k rozpuštění precipitátů do matrice a tedy ke vzrůstu rezistivity ρ_p [Pokr].



[Obr. - stejnosměrná čtyřbodová metoda měření odporu]

3.2.3 Měření žíhacích křivek rezistivity

Žíhací křivky rezistivity se měří nepřímo, a to pomocí měření odporu a určení tvarového faktoru. Odpor jsme měřili přímou stejnosměrnou čtyřbodovou metodou, tedy současným měřením proudu procházejícího vzorkem a úbytkem napětí na vzorku. Tato metoda je vhodná pro měření velmi malých odporů, a proto je více než vhodná pro účely této práce. Zjednodušené schéma stejnosměrné čtyřbodové metody je na následujícím obrázku:

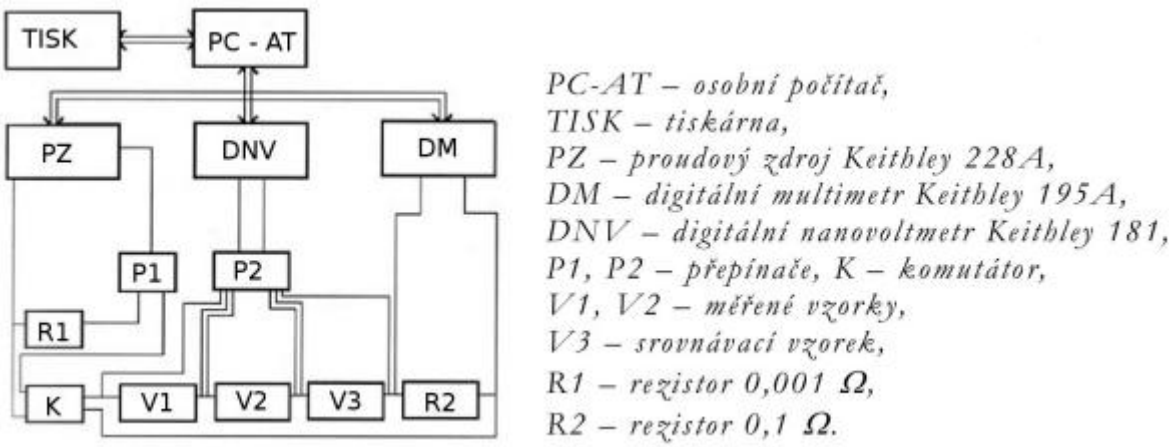
Ze studovaných materiálů byly v Panenských Břežanech vyrobeny kvádry různých velikostí. Několik z nich bylo nařezáno do tvaru vhodného pro měření odporu - poměrně tenké a dlouhé kvádry. Abych mohl vzorky upevnit do aparatury, upravil jsem je lupénkovou pilou a pilníky do tvaru písmena H, viz obrázek [Obr. tvar vzorků pro rezistometrii].

[Obr - tvar vzorků pro rezistometrii], Jeden z měřených vzorků; Fotografie: Naďa Žaludová

Rezistivita byla měřena ve dvou lázních s různými teplotami. Jednou lázní byl ethanol o pokojové teplotě 293 K, již jsme kontrolovali multifunkčním odporovým teploměrem Keithley 177DM, který teplotu měří s přesností 0,1 K. Druhou lázní byl kapalný dusík N_2, který, jak již bylo řečeno, má velmi stabilní teplotu kolem 77 K (teplota kapalného dusíku je závislá zejména na tlaku, který se v běžných podmínkách prakticky nemění, a dále je závislá na příměsích v plynu, které neuvažujeme).

Přesnost měření rezistivity pro účely studia fázových transformací je klíčová, viz předchozí podkapitoly. Proto musíme minimalizovat vliv fluktuací teploty v tepelné lázni. Tento vliv omezujeme současným měřením rezistivity na měřených vzorcích a na takzvaném srovnávacím vzorku, který má podobnou rezistivitu jako studované materiály - pro tento účel jsme použili jeden z vyrobených vzorků, který jsme po celou dobu experimentu nijak tepelně ani mechanicky neupravovali. V úzkém rozmezí teplot předpokládáme spojitou a zejména lineární závislost rezistivity na teplotě. Na základě tohoto předpokladu a změn rezistivity srovnávacího vzorku eliminujeme případné malé změny teploty tepelných lázní.

Pro změření odporu vzorků byla použita aparatura, jejíž schéma je na [Obr. - schéma měřicí aparatury]. Přesnost měření dosahovala desítek nΩ.



[Obr - schéma měřící aparatury] - Schéma měřící aparatury, převzato z [Vlach 2009]

Čtyřbodová stejnosměrná metoda spočívá v současném měření napětí a proudu. Jako proudový zdroj byl použit Keithley 228A. Proud procházející měřeným vzorkem měl neměnnou velikost 2 A. Tato hodnota byla udržována měřením úbytku napětí na odporovém normálu 0,1 Ω. Tento úbytek byl měřen na digitálním multimetru Keithley 195 A. Úbytek napětí na měřeném vzorku byl měřen digitálním nanovoltmetrem Kaithley 181. Aparatura byla řízena počítačem přes rozhraní GPIB (IMS-2) National Instruments. Na PC byl nainstalován operační systém Windows XP firmy Microsoft. Jako řídící program byl použit RESI 0.9, jenž byl vyvinut na MFF UK.

Během jednoho měření odporu naměřila aparatura bezprostředně po sobě 10 dvojic hodnot proudu a napětí. Z těchto dvojic počítač vypočítal výslednou hodnotu, kterou v programu RESI 0.9 bereme jako výsledek jednoho měření. Takováto měření se provádějí tři v každém směru proudu vzorkem. Celkem je tedy výsledný odpor vzorku počítán z 60 dvojic napětí a proudu.

Pro výpočet tvarového faktoru jsme změřili elektricky aktivní části vzorku. Pro změření délky bylo použito posuvné měřítko a pro určení šířky a tloušťky byl použit mikrometr, kterým jsme hodnoty poměřili po celé délce aktivní části vzorku. Aritmetickým průměrem jsme určili výsledné hodnoty délky, šířky a tloušťky a následně určili tvarový faktor.

Rezistivitu pro měřený materiál určíme ze zkoumaného vzorku pomocí vzorečku [E03.00100].

3.2.4 Charakteristiky z měření

Naměřené hodnoty lze dále zpracovat a vypočítat z nich mnohé důležité parametry. Jedním z nich je parametr *RRR*:

$$RRR = \frac{\rho(293\mathrm{K})}{\rho(77\,K)} \qquad \text{[E03.00800]}$$

Jedná se tedy o podíl rezistivit stejného materiálu různých teplot (pokojové v čitateli a teploty kapalného dusíku ve jmenovateli). Pomocí *RRR* lze usoudit jaká je efektivní čistota materiálu. Tento parametr nezávisí na tvarovém faktoru vzorku [Pokr].

Poměr *P* je poměr mezi hodnotou odporu měřeného vzorku a hodnotou odporu srovnávacího vzorku. Tento poměr je důležitý pro odstranění vlivu tepelných fluktuací v tepelných lázních.

$$P = \frac{R_x}{R_s} = \frac{\rho_x \Phi_x}{\rho_s \Phi_s} \qquad \text{[E03.00900]}$$

kde R_x je odpor měřeného vzorku a R_s je odpor srovnávacího vzorku, Φ_x a Φ_s jsou hodnoty tvarových faktorů měřeného a srovnávacího vzorku [Vlach 2009].].

Průběh relativních změn rezistivity je důležitá charakteristika, na základě níž určujeme další průběh měření. Během tepelného zpracování se tvarový faktor vzorků prakticky nemění; předpokládejme, že změna tvarového faktoru je nulová. Potom se hodnoty průběhu relativních změn rezistivity mohou vypočítat pomocí relativních změn poměru *P*:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\Delta P}{P_0} \qquad \text{[E03.01000]}$$

kde ρ_0 a P_0 jsou hodnoty rezistivity a poměru výchozího stavu.

Žíhacím spektrem se rozumí křivka vzniklá záporně vzatou derivací žíhací křivky rezistivity [Pokr].

$$F(T) = \frac{-d}{dT}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right) \qquad \text{[E03.01100]}$$

Žíhací spektra křivek jsme vypočítali numerickou derivací v počítačovém programu k tomu určenému.

3.3 Měření tvrdosti

Tvrdost je mechanickou vlastností materiálu. Podobně jako u rezistivity, jedná se o materiálovou konstantu. Pro názornou představu ji můžeme popsat jako mechanický odpor tělesa vůči vnikání jiných těles. Jak uvádí [MetroTest], měření tvrdosti patří mezi nejstarší a nejrozšířenější zkoušky kovů a jiných technických materiálů.

Podle [Dol] je tvrdost definována jako odolnost materiálu proti místní deformaci vyvozené konkrétním zatěžovacím tělesem přesného geometrického tvaru působením přesně definovaného zatížení. Mírou tvrdosti je konkrétní velikost trvalé plastické deformace [Dol].

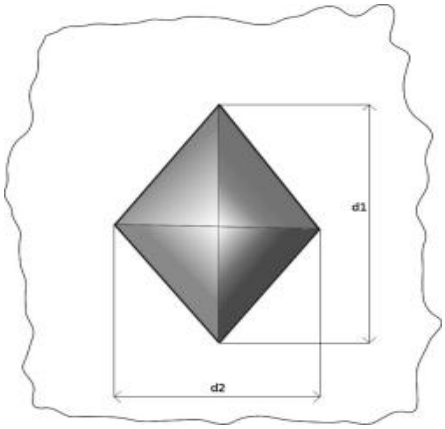
Podle [MetroTest] definujeme tvrdost jako vlastnost, jež se projevuje odporem proti pružné nebo plastické deformaci tělesa, nebo oddělováním části povrchu, nebo jejich kombinací.

Definice tvrdosti jsou velice obecné a praktické provedení měření lze realizovat mnoha různými způsoby. Zkušebními metodami jsou například Rockwell (vtlačování diamantového kužele či kalené kuličky; měří se hloubka vniku [wiky]), Brinell (vtlačování kuliček různého průměru předepsanou silou [wiky]). Pro změření tvrdosti námi studovaných materiálů jsme zvolili metodu Vickers, viz dále.

Měření tvrdosti je poměrně levné a rychlé. Lze pomocí ní odhadnout některé materiálové vlastnosti (například pevnost v tahu, tvárnost) [Pepa]. Měření tvrdosti může být dále považováno jak za destruktivní, tak za nedestruktivní metodu - záleží na relativní velikosti porušení vzorku.

Metoda Vickers:

Způsob provedení měření tvrdosti podle Vickerse je přesně popsán v normě ČSN EN ISO 6507-1. V této metodě se do materiálu vtlačuje diamantový jehlan s vrcholovým úhlem 136°. V našem případě byl hrot do materiálu vtlačován konstantní silou 9,81 N po dobu 10 s. Při tomto uspořádání bývá tvrdost podle Vickrerse označována HV1.



[Obr - vtisk diamantu]

Vtlačení diamantu do materiálu zanechá prázdný prostor – vryp. Hranice vrypu by v ideálním případě měla mít tvar čtverce. Rozložení zrn různých fází, vady krystalové mříže a nerovnoměrnost povrchu mohou způsobit, že se bude hranice vrypu od čtverce lišit. Proto měříme obě úhlopříčky a z nich určíme střední délku vtisku *d*, viz [Obr. - vtisk diamantu].

Výsledná tvrdost HV metody Vickers se vypočítá jako poměr tížící síly a plochy vrypu [Materials]:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{2F\sin\left(\frac{136°}{2}\right)}{d^2} \qquad \text{[E03.01100]}$$

K měření tvrdosti na MFF UK jsme použili tvrdoměr Wolpert Micro Vickers 401-MDV. Vzorky byly před měřením obroušeny v diamantovém roztoku. Manipulace se vzorkem mezi vyjmutím z žíhací pece a před měřením tvrdosti probíhala za pokojové teploty. Předpokládáme, že tato teplota má na změnu vnitřní struktury měřených stavů zanedbatelný vliv a proto můžeme tvrdit, že naměřená tvrdost odpovídá stavům, do kterých jsme studované materiály připravili.

4. Studované materiály

V této práci jsou studovány vzorky vyrobené ze dvou různých materiálů. První z nich budeme v této práci označovat MgZnAlCa a druhý z nich budeme označovat MgZnAl. Oba byly vyrobeny stejným způsobem – metodou Squeeze casting – ale mají různé složení. Squeeze casting je metoda, která taveniny během tuhnutí vystavuje vysokému tlaku [HerMet]. Hlavními výhodami této metody jsou vyšší hodnoty mechanických vlastností odlitku oproti klasickým technologiím, jak uvádí [HerMet].

Teplota tavenin studovaných materiálů byla 750 °C – 850 °C. Pod ochrannou atmosférou, tvořenou plynem argonem a pod tlakem 50 MPa byly připraveny pro tuhnutí. Následně byla litina vystavena tlaku 150 MPa a během jeho působení tuhla. Při teplotě 500 °C byly odlitky vyjmuty ze squeeze casting aparatury. Materiály byly připraveny v německém Zentrum für Funktionswerkstoffe, Clausthal, Germany.
Přesné chemické složení materiálů bylo zjištěno ve VÚK Panenské Břežany a.s., viz [Tab - MgZnAlCa] a [Tab - MgZnAl]:

Prvek	Mg	Zn	Al	Ca
hm.%	91,52	5,07	3,29	0,12
at.%	94,90	1,95	3,07	0,08

[Tab - MgZnAlCa] - Hmotnostní a atomové zastoupení prvků v materiálu MgZnAlCa,

zdroj: VÚK Panenské Břežany a.s.

Prvek	Mg	Zn	Al	Ca
hm.%	85,43	11,52	3,04	0,008
at.%	92,40	4,63	2,96	0,005

[Tab - MgZnAl] - Hmotnostní a atomové zastoupení prvků v materiálu MgZnAl,

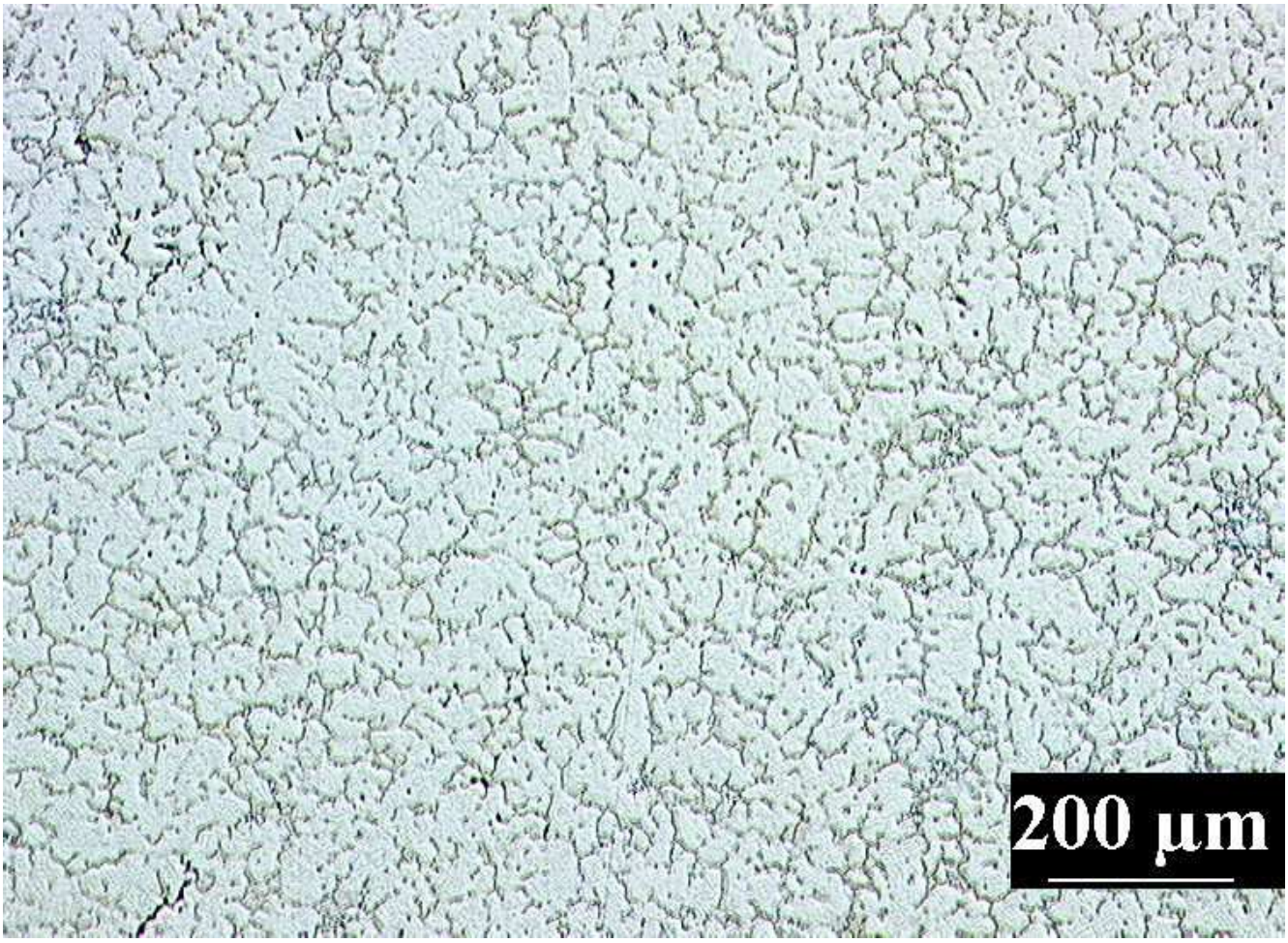
zdroj: VÚK Panenské Břežany a.s.

4.1 Materiál MgZnAl

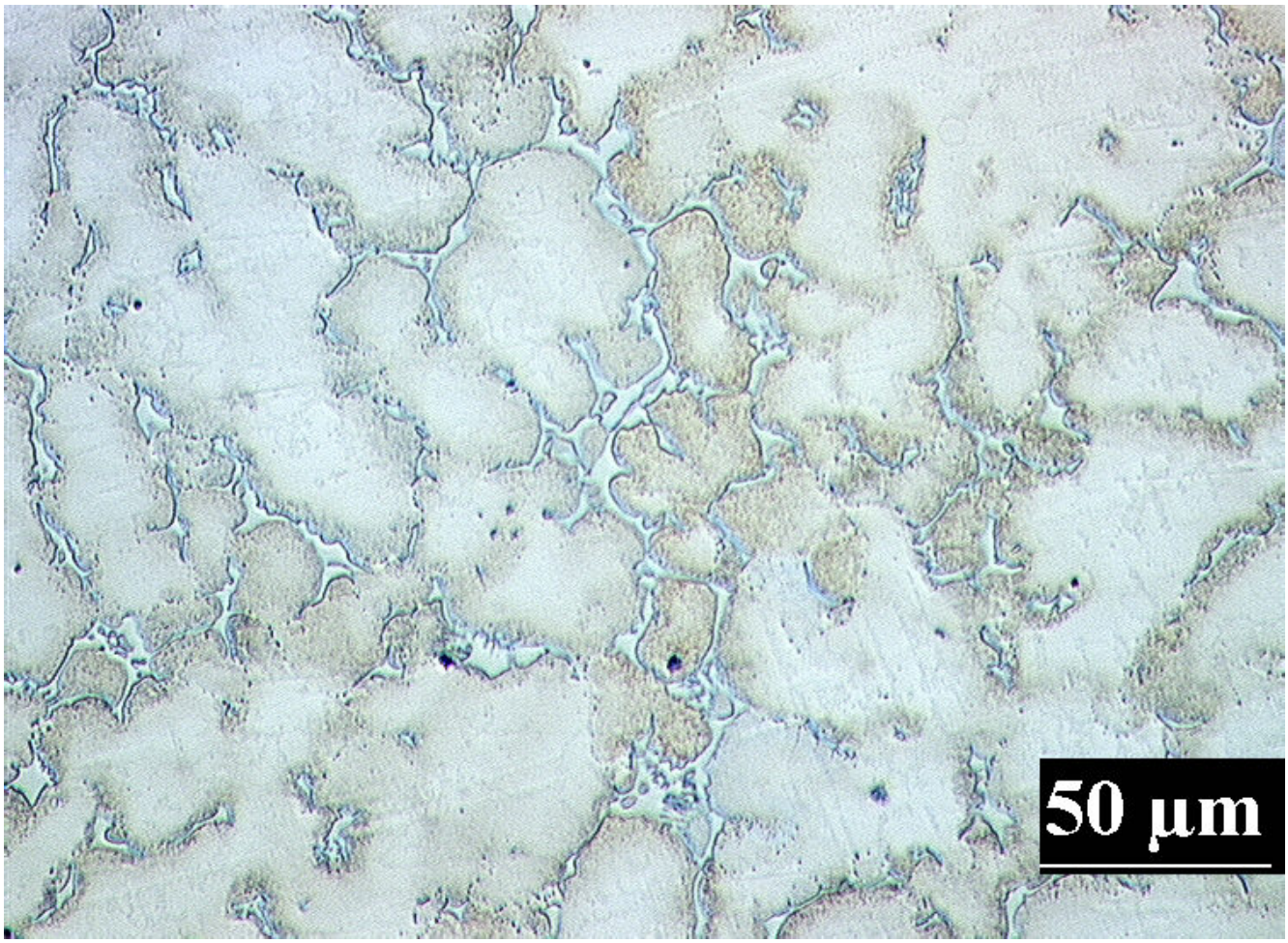
Podívejme se, jaké byly výchozí hodnoty – tedy takové hodnoty materiálových veličin, které jsme naměřili u příslušného vzorku před tím, než jsme jej jakkoli tepelně upravovali – rezistivity, *RRR* a tvrdosti vzorku MgZnAl. Viz [Tab – MgZnAl, inistat]. Na [Obr - MgZnAl – 200um] a [Obr - MgZnAl – 50um] je v patřičném zvětšení vidět materiál MgZnAl. Metalografický snímek byl provedený v VÚK Panenské Břežany a.s.

Veličina	Naměřená hodnota
ń (77 K)	(69 ± 1) nŮ
ń (20 ℃)	(115 ± 1) nŮ
RRR	1,671 ± 0,002
HV1	85,0 ± 2,8

[Tab - MgZnAl, inistat] – Výchozí stavy měřených veličin materiálu MgZnAl



[Obr - MgZnAl - 200um] - Metalická analýza, MgZnAl, velikost referenčního měřítka 200 µm, zdroj: VÚK Panenské Břežany a.s.



[Obr - MgZnAl - 50um] - Metalická analýza, MgZnAl, velikost referenčního měřítka 50 µm, zdroj: VÚK Panenské Břežany a.s.

4.2 Materiál MgZnAlCa

Podívejme se také na výchozí hodnoty měřených veličin pro vzorek MgZnAlCa, viz [Tab – MgZnAlCa, inistat]. Na [Obr - MgZnAlCa – 200um] a [Obr - MgZnAlCa – 50um] je v patřičném zvětšení vidět materiál MgZnAl. Metalografický snímek rovněž pochází z VÚK Panenské Břežany a.s.

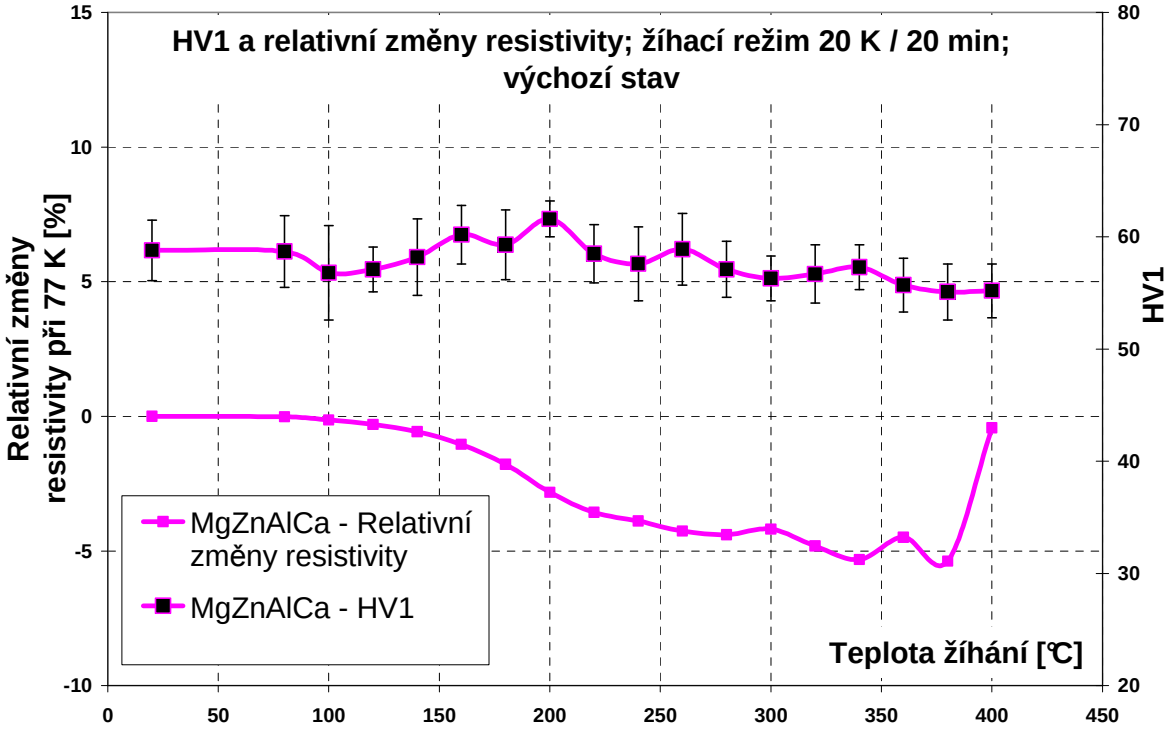
Veličina	Naměřená hodnota
ń (77 K)	(58 ±1) nů
ń (20 ℃)	(103 ± 1) nů
RRR	1.776 ± 0,002
HV1	58,8 ± 2,7

[Tab - MgZnAlCa, inistat] – Výchozí stavy měřených veličin materiálu MgZnAlCa

5. Výsledky měření a jejich diskuse

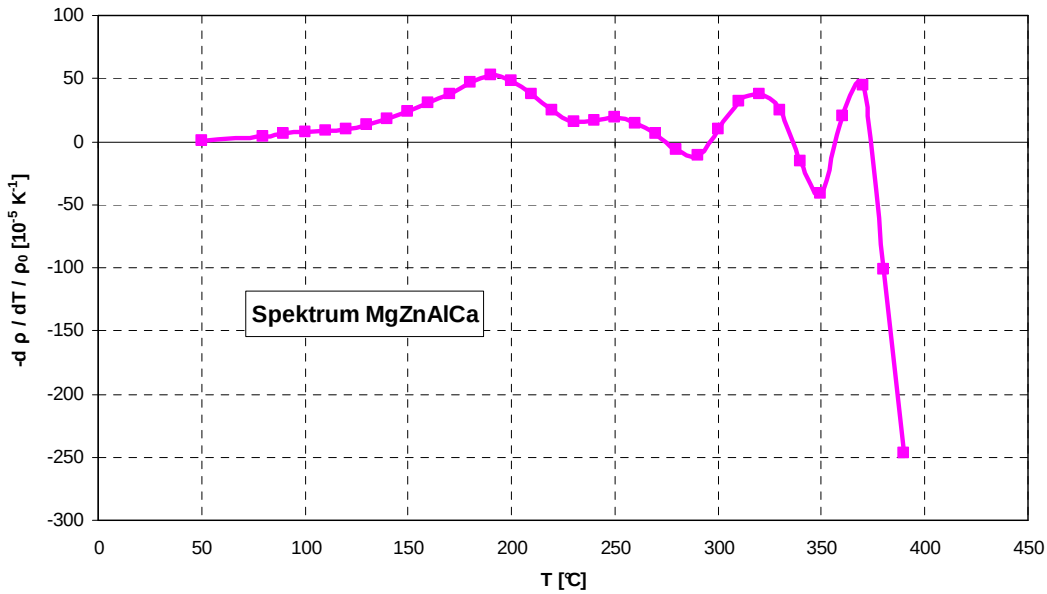
5.1 Materiál MgZnAlCa

Pro vzorek MgZnAlCa jsme naměřili žíhací křivky tvrdosti a rezistivity. Žíhací režim jsme zvolili 20 K / 20 min. Po změření iniciálního stavu jsme žíhací režim začali na teplotě 80 °C. Na obrázku [RezHV1 3333 – 1run] je vynesena naměřená žíhací křivka velikosti tvrdosti a relativních změn rezistivity v závislosti na teplotě žíhání. Velikost tvrdosti se během žíhání, v rámci chyby, nezměnila – případné změny v mikrostruktuře tedy neměly vliv její velikost. Žíhací křivka rezistivity od 80 °C pozvolně klesá až do teploty kolem 340 °C. Tento pokles je pravděpodobně způsoben snižováním koncentrace defektů v matriční fázi. Také je možné, že zde dochází k precipitaci. Z průběhu je dále patrný drobný nárůst rezistivity od teploty 360 °C – to naznačuje rozpouštění částic do tuhého roztoku. Matrice je během tohoto procesu obohacována o příměsové atomy. Z žíhací křivky rezistivity je dále patrné, že hodnota rezistivity při teplotě 400 °C je menší, než jaká byla v iniciálním stavu. Díky tomu víme, že prudký vzrůst rezistivity mezi 380 °C a 400 °C není způsoben oxydací materiálu.



[RezHV1 3333 – 1run] – Izochronní žíhací křivka rezistivity a izochronní žíhací křivka tvrdosti materiálu MgZnAlCa

Průběh rezistivity, zobrazený v [RezHV1 3333 – 1run], jsme zpracovali numerickou derivací a získali graf spektra žíhací křivky rezistivity, viz [Spektrum 3333 1Run].

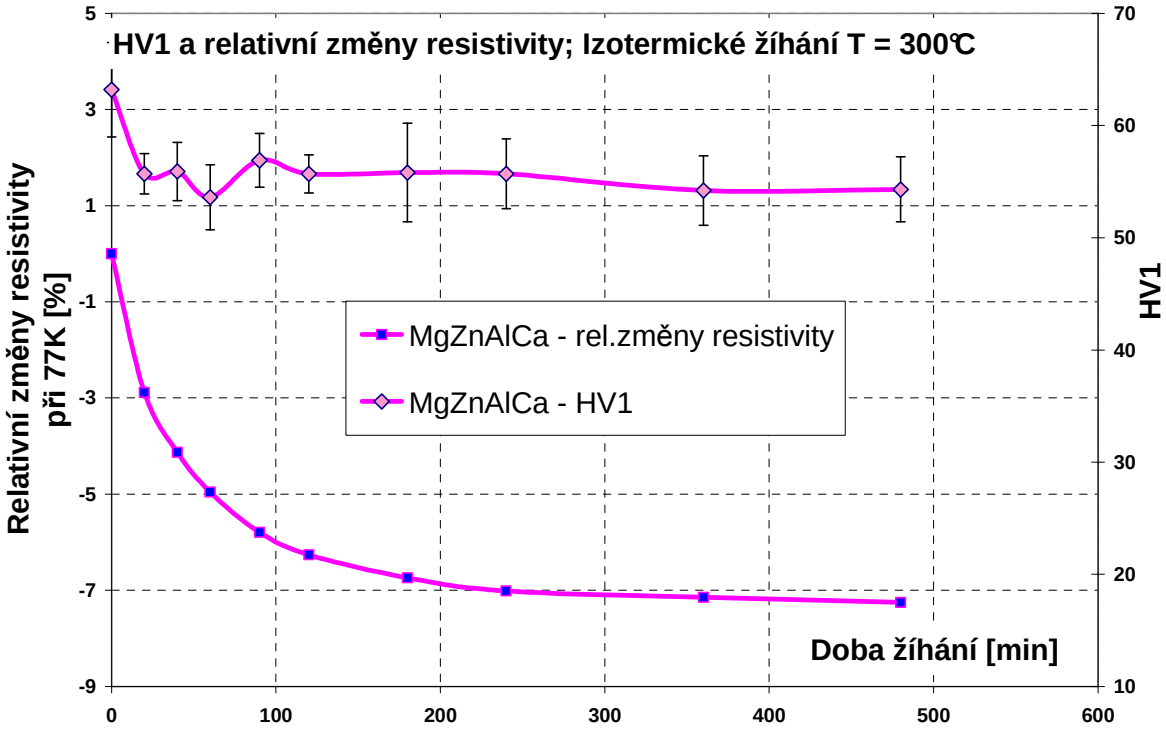


[Spektrum 3333 1Run] – Spektrum izochorické žíhací křivky materiálu MgZnAlCa

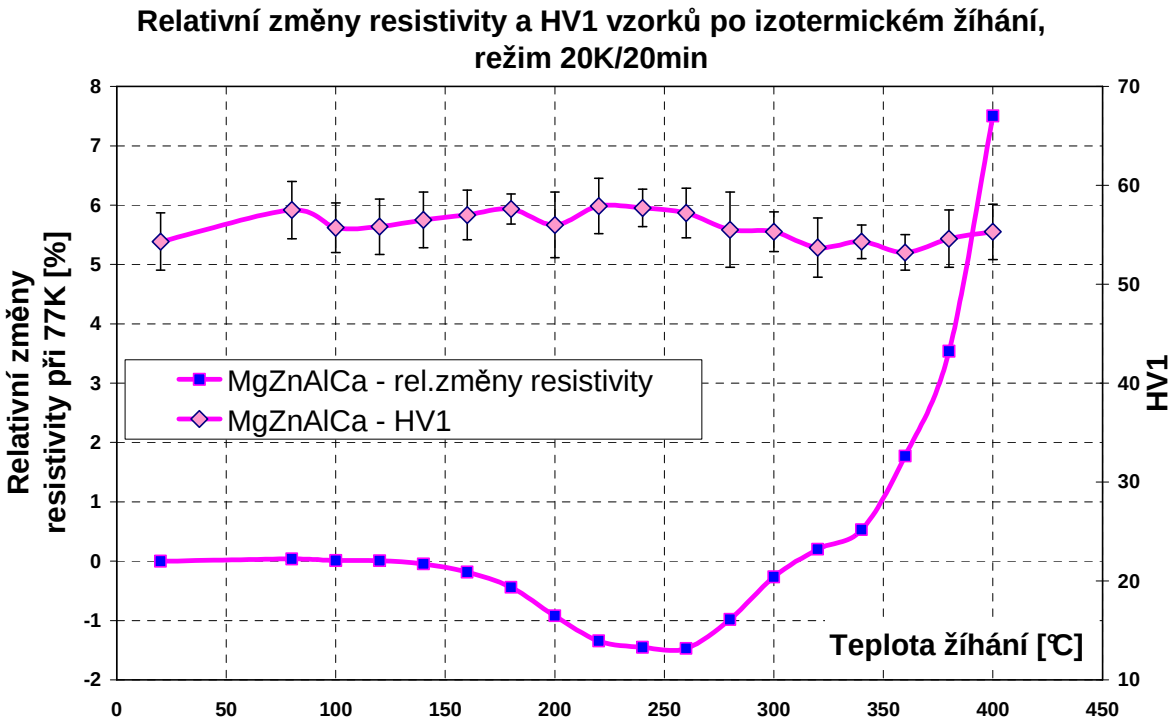
Z průběhu spektra je patrné jedno kladné stadium s pozvloným nárůstem (tvar hory Říp) a to kolem taploty 190 °C. V souladu s žíhací křivkou rezistivity přisoudíme tomuto stadiu snižování koncentrace defektů v matriční fázi. Maxima kolem teplot 320 °C a 370 °C vyjadřují rozpouštění částic do matriční fáze.

Na zákadě průběhu žíhacích křivek [RezHV1 3333 – 1run] jsme zvolili teplotu pro izotermní žíhání. Teplota byla určena doc. Stulíkovou a to 300 °C. Celková doba žíhání činila 8 hodin. Žíhací křivky jsou zaneseny na obrázku [Izoterm 3333]. Velikost tvrdosti po 20 minutách poklesla a při dalším žíhání zůstala, v rámci chyby, nezměněna. Průběh žíhací křivky rezistivity svým tvarem připomíná exponenciálu. To svědčí o tom, že v materiálu probíhalo jen k jednomu procesu (nejspíš k rozpouštění některé z fází anebo ke snižování koncentrace defektů) – jedná se ovšem jen o odhad, který by bylo potřeba ověřit například pomocí TEM.

Vzorky, které prošly izotermním žíháním, jsme podrobili izochronnímu žíhání 20 K / 20 min, abychom viděli změny průběhu oproti vzorkům, které byly žíhány rovnou 20 K / 20 min. Výsledek je na obrázku [3333 – izochor po izoterm]. Průběh křivek je jednoduší, než při bez izochronního žíhání.

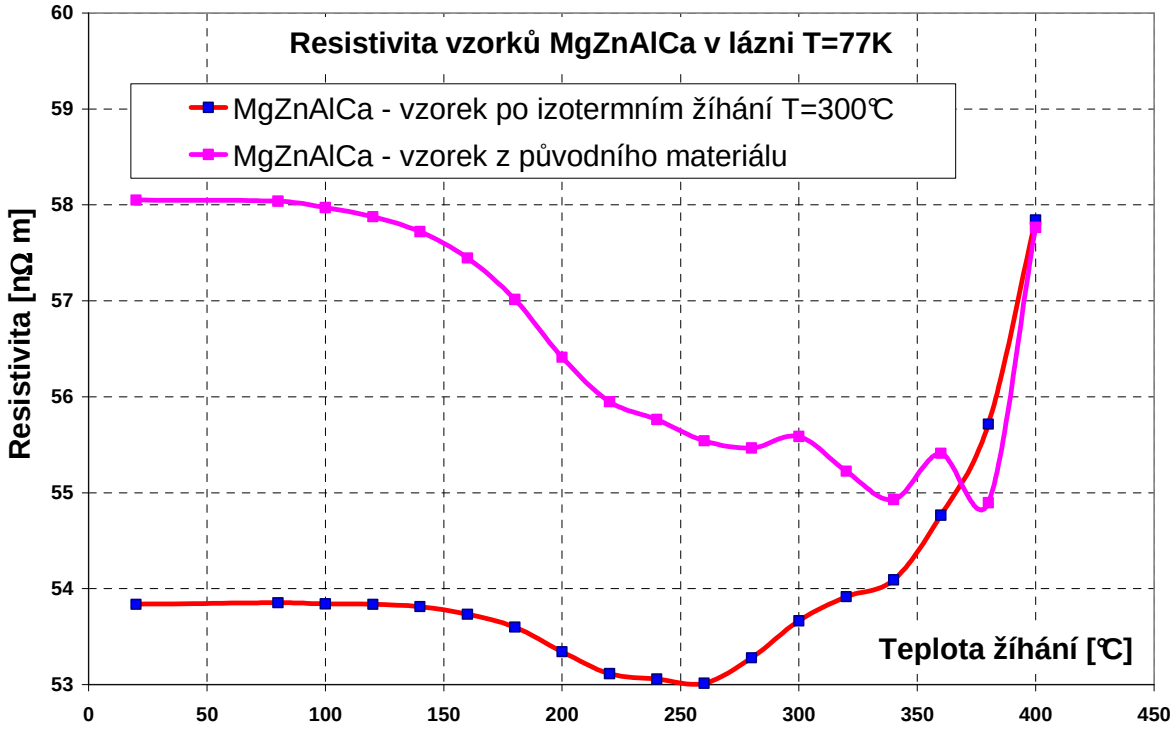


[Izoterm 3333] – Izotermní žíhací křivka rezistivity a tvrdosti materiálu MgZnAlCa; teplota žíhání 300 °C



[3333 – izochor po izoterm] – Izochronní žíhací křivka rezistivity a žíhací křivka tvrdosti materiálu MgZnAlCa po 8 hodinách žíhání při teplotě 300 °C; zvolený režim je 20 K / 20 min

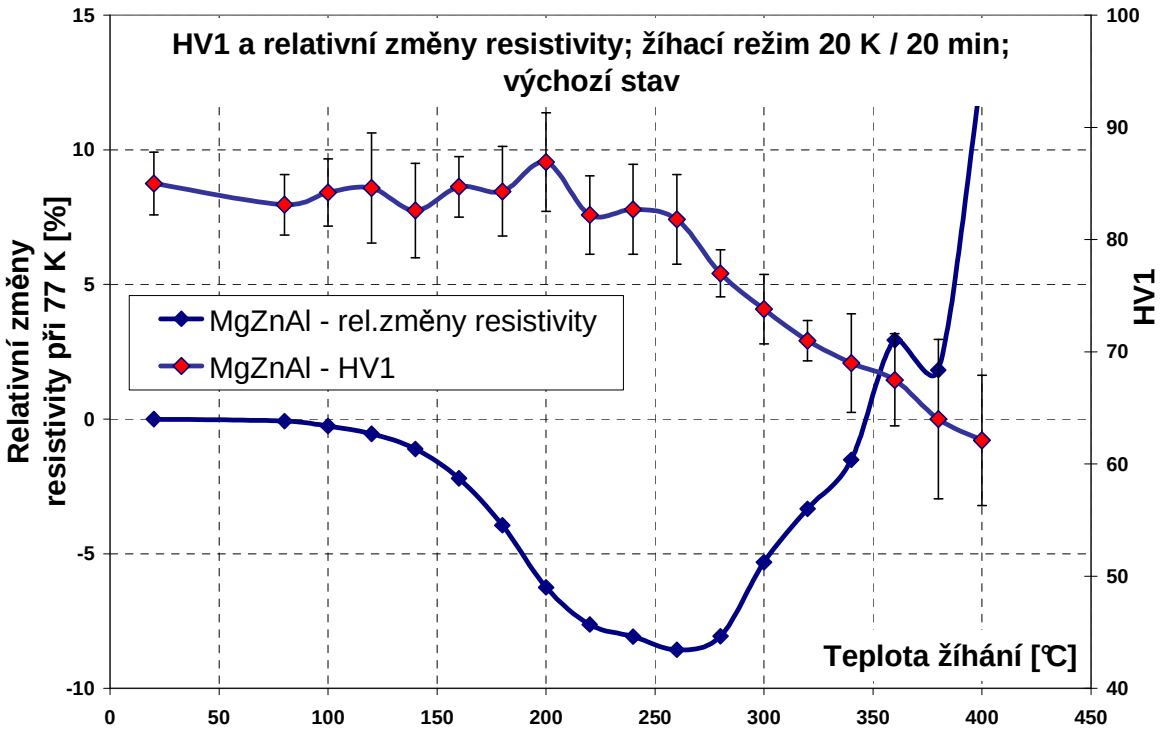
Na obrázku [3333 – Resist, porov] jsou srovnány průběhy žíhacích křivek izotermních žíhání (jak s tepelným zpracováním při teplotě 300 °C, tak bez něj). Je vidět, že po izotermním žíhání rezistivita poklesla ze zhruba 58 nΩ m na zhruba 54 nΩ m. Vliv izochronního žíhání tento rozdíl odstranil a hodnota rezistivity obou vzorků je při 400 °C stejná.



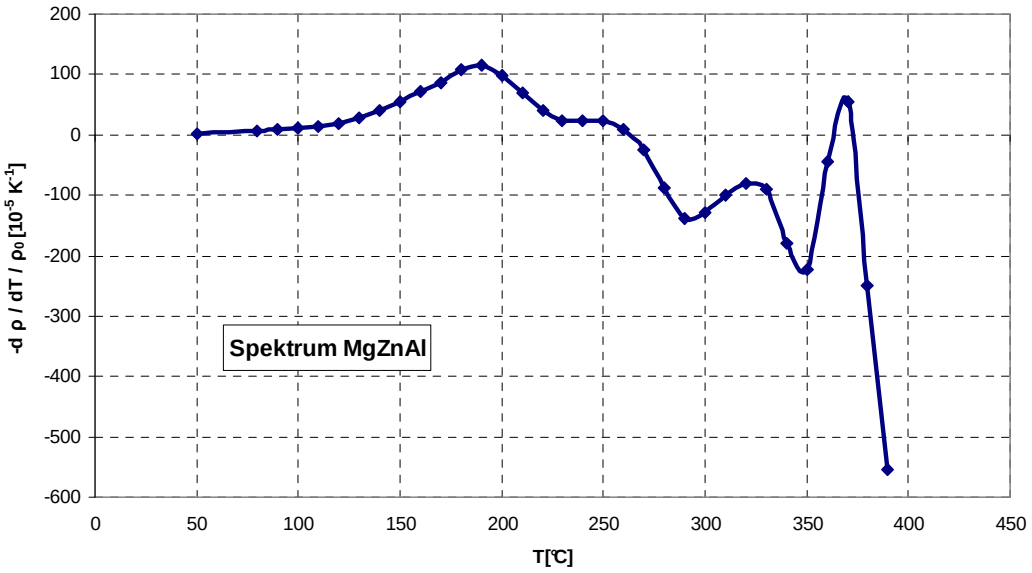
[3333 – Resist, porov] – Porovnání absolutních hodnot rezistivit tepelně zpracovaného a nezpracovaného vzorku materiálu MgZnAlCa

5.2 Materiál MgZnAl

Také pro vzorek MgZnAl jsme naměřili žíhací křivky tvrdosti a rezistivity. I pro tento materiál byl žíhací režim zvolen 20 K / 20 min a začali jsme na teplotě 80 °C. Na obrázku [RezHV1 3328 – 1run] je vynesena naměřená žíhací křivka velikosti tvrdosti a relativních změn rezistivity v závislosti na teplotě žíhání. Velikost tvrdosti se během žíhání, v rámci chyby, nezměnila až do teploty kolem 260 °C. Od této teploty docházelo ke snižování tvdosti. Žíhací křivka rezistivity od 80 °C pozvolně klesá až do teploty kolem 260 °C. Tento pokles je pravděpodobně způsoben snižováním koncentrace defektů v matriční fázi. Také je možné, že zde dochází k precipitaci. Od teploty 260 °C dochází k nárůstu rezistitvity, přičemž při teplotách nad 340 °C je rezistivita vyšší než byla ve výchozím stavu. To je známkou toho, že výchozí stav nebyl jednofázový, ale obsahoval i částice jiných fází.



[RezHV1 3328 – 1run] –– Izochronní žíhací křivka rezistivity a izochronní žíhací křivka tvrdosti materiálu MgZnAl

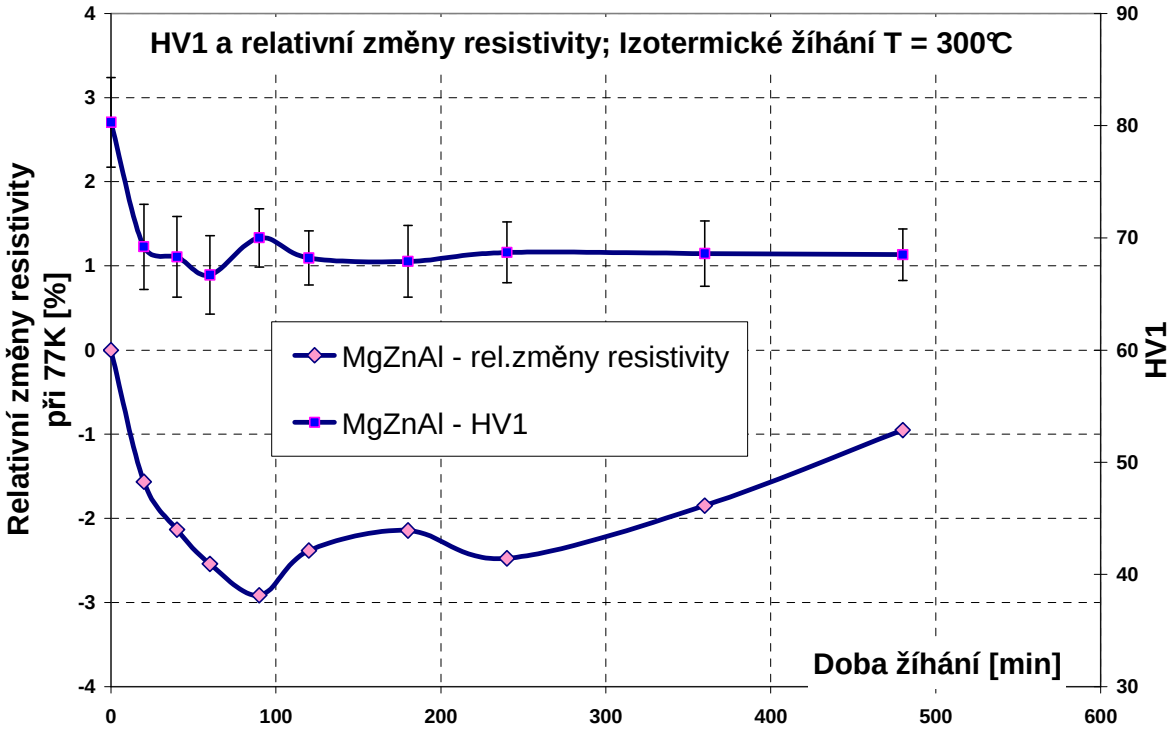


[Spektrum 3328 1Run] – spektrum izochorické žíhací křivky rezistivity materiálu MgZnAl

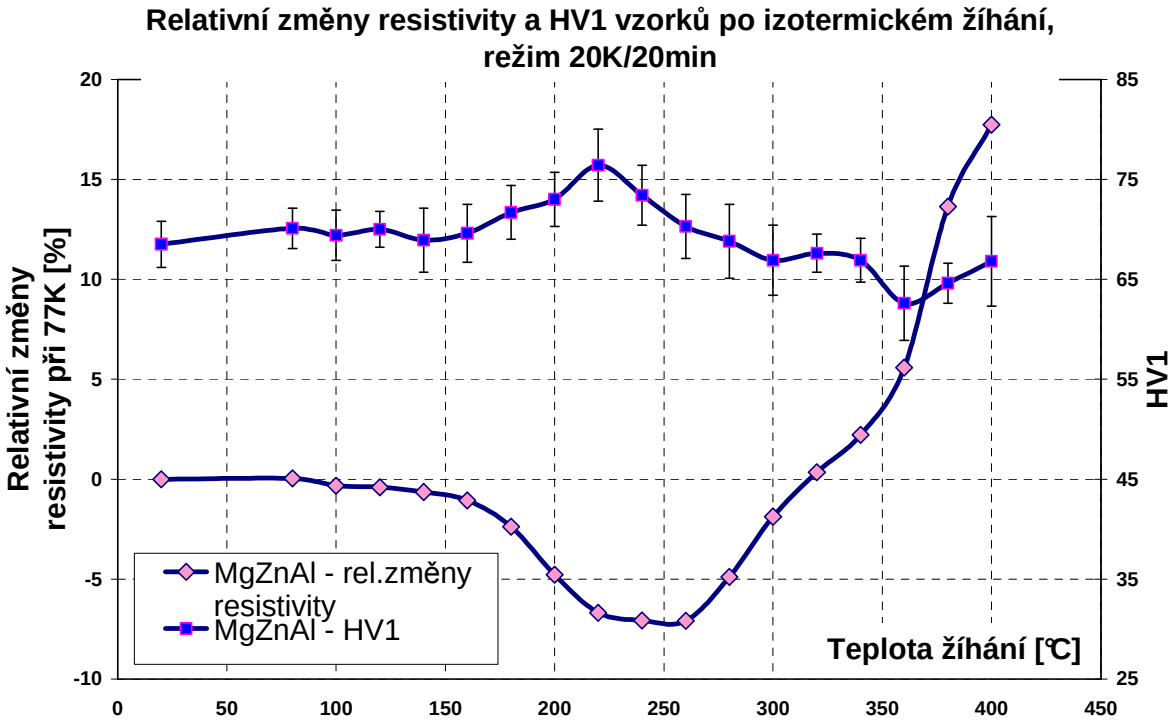
Na obrázku [Spektrum 3328 1Run] je zaneseno spektrum, které jsme vypočítaly na základě žíhací křivky rezistivity [RezHV1 3328 – 1run]. Na obrázku jsou patrné čtyři stadia. První, kolem 190 °C odpovídá snižování defektů v matriční fázi, či precipitaci. Od druhého stadia, kolem teploty 260 °C, dochází obohacování matriční fáze rozpouštěním příměsí.

I pro materiál MgZnAl jsme zhotovili izotermní žíhací křivky. Teplota byla opět zvolena 300 °C. Na obrázku [3328 - izoterm] jsou vyneseny žíhací křivky tvrdosti a žíhací křivky rezistivity. Tvrdost po prvních 20 minutách žíhání poklesla a dále již byla, v rámci chyby měření, konstantní. Průběh žíhací křivky rezistivity zpočátku nejprve klesal a to až do doby 90 minut od začátku žíhání. Následuje poměrně prudký nárůst, který „exponenciální“ průběh křivky narušuje až do 240 minut po začátku žíhání. Tento nejednoduchý průběh ukazuje na probíhající kombinaci více procesů.

Podobně jako tomu bylo u materiálu MgZnAlCa, i vzorky materiálu MgZnAl jsme po 8 hodinovém žíhání při teplotě 300 °C podrobily izochronnímu žíhání 20 K / 20 min. Žíhací křivky izochronního žíhání jsou zaneseny v obrázku [3328 – izochor po izoterm]. I pro tento materiál jsou průběhy velmi podobné průběhům bez tepelného zpracování.

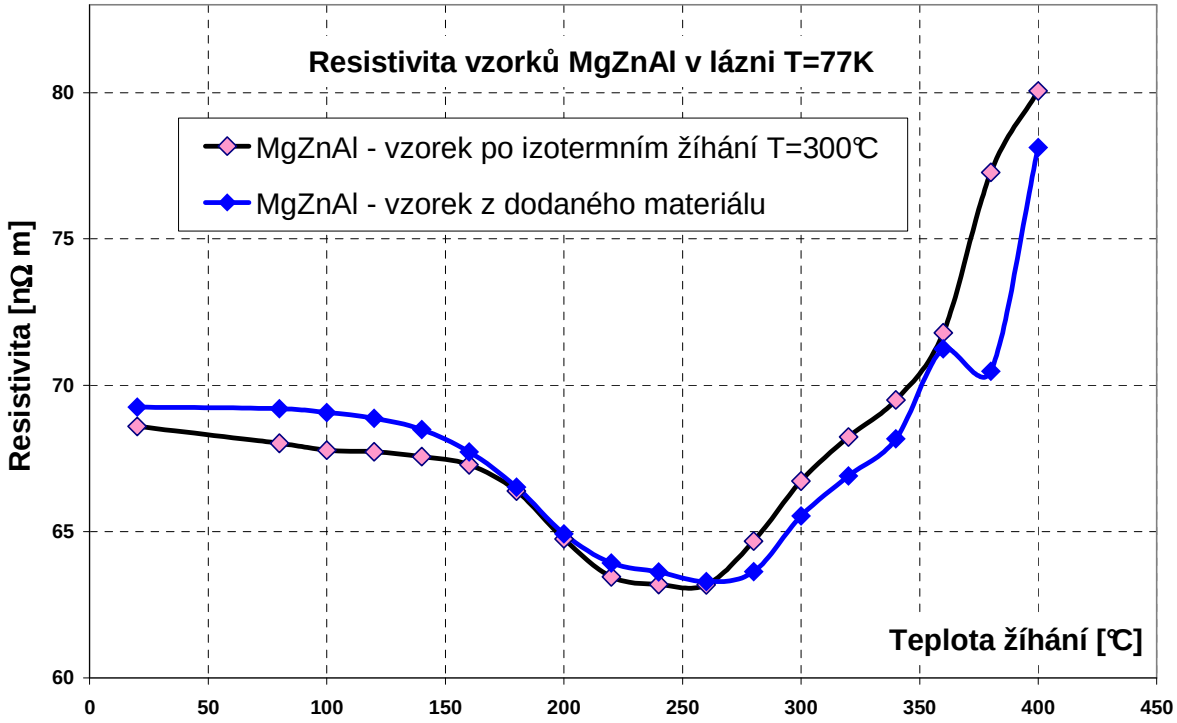


[3328 - izoterm] - Izotermní žíhací křivka rezistivity a tvrdosti materiálu MgZnAl; teplota žíhání 300 °C



[3328 – izochor po izoterm] – Izochronní žíhací křivka rezistivity a žíhací křivka tvrdosti materiálu MgZnAl po 8 hodinách žíhání při teplotě 300 °C; zvolený režim je 20 K / 20 min

Na obrázku [3328– Resist, porov] jsou srovnány průběhy žíhacích křivek izotermních žíhání (jak s tepelným zpracováním při teplotě 300 °C, tak bez něj). Z obrázku je patrné, že jsou průběhy velmi podobné.



[3328 – Resist, porov] – Porovnání absolutních hodnot rezistivit tepelně zpracovaného a nezpracovaného vzorku materiálu MgZnAlCa

5.3 Výsledky elektronové mikroskopie

Elektronovou mikroskopií jsme stihli blíže prozkoumat a vyhodnotit pouze výchozí stavy studovaných materiálů.

V materiálu MgZnAlCa se vyskytla pětičetná symetrie, která ukazuje na výskyt Q-fáze. Podobně tak v materiálu MgZnAl byl potvrzen výskyt Q-fáze a to na hranicích zrn.

Doslov / Závěr

Pomocí průběhu žíhacích křivek rezistivity a tvrdosti byly zkoumány změny v mikrostruktuře materiálů MgZnAlCa MgZnAl. Tyto materiály byly zhotoveny v německém Zentrum für Funktionswerkstoffe, Clausthal, Germany. Přesné chemické složení materiálů bylo zjištěno ve VÚK Panenské Břežany a.s., kde byly vzorky také nařezány a kde proběhla metalická analýza.

Pokles rezistivity u materiálu MgZnAlCa až do teploty kolem 340 °C je pravděpodobně způsoben snižováním koncentrace defektů v matriční fázi anebo precipitací. Nárůst rezistivity od teploty 360 °C naznačuje rozpouštění částic do tuhého roztoku.

Změny rezistivity nejsou doprovázeny změnou tvrdosti, která zůstává – v rámci chyby – bezezměny.
Hodnota rezistivity je po izochronním žíhání při teplotě 400 °C stejná jako ve výchozím stavu.

Materiál MgZnAlCa, podrobený 8 hodinovému žíhání při teplotě 300 °C, pravděpodobně v materiálu způsobil pouze jednoduché procesy – soudě dle téměř exponenciálního průběhu žíhací křivky rezistivity.
V materiálu MgZnAlCa byla nalezena icosahedrální quasikrystalická fáze.

Pokles rezistivity u materiálu MgZnAl až do teploty kolem 260 °C je pravděpodobně způsoben snižováním koncentrace defektů v matriční fázi anebo precipitací. Tento pokles je částečně doprovázen poklesem tvrdosti, který nastal kolem teploty 200 °C.

Od teploty 260 °C došlo k rozpouštění částic do matrice. Výsledná rezistivita při teplotě 400 °C je vyšší než počáteční, což je způsobeno tím, že výchozí stav nebyl jednofázový, ale více fázový.

V materiálu MgZnAl byla ve výchozím stavu nalezena icosahedrální quasikrystalická fáze.

Seznam použité literatury

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

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

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

[Hall] Halliday D., Resnick R, Walker J: Fyzika : vysokoškolská učebnice obecné fyziky, Praha, Prometheus

[Sprus] Sprušil B.:Termodynamika pevných látek, Státní pedagogické nakladatelství, 1982., Praha

[Kvas] Kvasnica J: Termodynamika, Praha, Státní nakladatelství technické literatury

[VUTBrn] http://ime.fme.vutbr.cz/files/vyuka/BTK/00-BTK-Ucebni_texty.pdf

[FyzChem] http://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/faze/fazove_pravidlo.htm

[Vlach_Net] Vlach M.: http://www.gvp.cz/projekt/fy/faze/faze.pdf

[IcoFik] Fikar J.: Al-Cu-Fe QUASICRYSTALLINE COATINGS AND COMPOSITES STUDIED BY MECHANICAL SPECTROSCOPY

[Frei] Frei V.: O osmnáctém Hilbertově problému; Pokroky matematiky, fyziky a astronomie; http://dml.cz/dmlcz/138273

[Beta] Ľubomíra Balková: Beta-celá čísla a kvazikrystaly

[Kraus] Kraus I.: Struktura a vlastnosti krystalů, Academia, Praha 1993

[Shech] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn.: Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry,Physical Review Letters, 53:1951–1953,

1984.

[Valvo] Valvoda V.: Krystalografie atomová struktura látek a její určování, MATFYZPRESS, Praha 2006

[FikKrum]http://tomason.free.fr/kvazi/Kvazi.html

[JaroFib] Jarošová M.: FIBONACCIHO ČÍSLA A JEJICH SOUVISLOST S JINÝMI MATEMATICKÝMI POJMY, http://is.muni.cz/th/41281/prif_r/rigo.pdf

[Penr] Mihalyuk , A.N.: Penrose tiling fractality in coordination Cayley's tree graphs representation , Physica A 389 (2010) 4127–4139

[BrinVik] http://www.engineershandbook.com/Tables/hardness.htm

[GreenWood] Greenwood, N; Chemie prvků; 1993, Pergamon Pres plc; ISBN 80-85427-38-9

[Baron] Baron, T.: STUDIUM ÚNAVOVÝCH VLASTNOSTÍ HOŘČÍKOVÉ SLITINY AZ31 , Bakalářská práce, VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

[Gejdos] Gejdoš, P.: STUDIUM NÍZKOCYKLOVÝCH ÚNAVOVÝCH VLASTNOSTÍ HOŘČÍKOVÉ SLITINY AZ31 S 0,5 % VÁPNÍKU , Diplomová práce, VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

[Pepa] Hylský, J.: Vliv přípravy lehkých konstrukčních slitin na jejich fázové transformace , Diplomová práce, MFF UK, 2010

[Prvky] http://www.prvky.com/

[Roberts] Roberts S.C.: Magnesium and Its Alloys, Wiley&Sons Inc. , New York, 1960

[Polmear] Polmear I.: Light Alloys From Traditional Alloys to Nanocrystals;

[IntMagAl] Hort N.: Intermetallics in Magnesium Alloys ; ADVANCED ENGINEERING MATERIALS 2006, 8, No. 4

[10] Zhang, J.: Effect of composition on the microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Al alloys, Materials Science and Engineering A 456 (2007) 43–51

[3] Zhang, J.: Solidification microstructural constituent and its crystallographic morphology of permanent-mould-cast Mg-Zn- Al alloys,Trans. Nonferrous Met. SOC.China 16(2006) 452-458

[12] Xiaofeng, W.: Effects of Sr and Ca on the microstructure and properties of Mg–12Zn–4Al–0.3Mn alloy, Materials Science and Engineering A 508 (2009) 50–58

[20] Vogel, M.: Creep of Mg-Zn-Al alloys, Magnesium Alloys and their Application (2000), 693-700

[15] Vogel, M.: Quasi-crystalline grain-boundary phase in the magnesium die-cast alloy ZA85, Scripta Materialia 45 (2001) 517-524

[4] Ren, Y.P.: The Alfa-Mg solvus and isothermal section of Mg-rich corner in the Mg–Zn–Al ternary system at 320 ◦ C, Journal of Alloys and Compounds 481

(2009) 176–181

[13] Oh-ishi, K.: Age-hardening response of Mg–0.3 at.%Ca alloys with different Zn contents, Materials Science and Engineering A 526 (2009) 177–184

[19] LUO, Z.: QUASICRYSTALS IN AS-CAST Mg-Zn-RE ALLOYS, Scripta METALLURGICA et MATERIALIA, Vol.28, pp. 1513-1518, 1993

[8] Zeng X.: Precipitation behavior and mechanical properties of a Mg–Zn–Y–Zr alloy processed by thermo-mechanical treatment, Journal of Alloys and Compounds 395 (2005) 213–219

[11] Shao, G.: On the solidification microstructure of Mg–30Zn–2.5Y metal–intermetallic alloy, Intermetallics 14 (2006) 596–602

[9] Smola, B.: Phase composition and morphology development in WE-type alloys modified by high Zn content, Int. J. Mat. Res. 100 (2009) 3

[2] Wan, D.: Equilibrium and non-equilibrium microstructures of Mg–Zn–Y quasicrystal alloy, Materials Letters 62 (2008) 1711 – 1714

[16] Singh, A.: Quasicrystal strengthened Mg–Zn–Y alloys by extrusion, Scripta Materialia 49 (2003) 417–422

[18] Bae, D.H.: Deformation behavior of Mg–Zn–Y alloys reinforced by icosahedral quasicrystalline particles, Acta Materialia 50 (2002) 2343–2356

[17] Singh, A.: On the cubic W phase and its relationship to the icosahedral phase in Mg–Zn–Y alloys, Scripta Materialia 49 (2003) 143–148

[14] Ishimasa, T.: Long-range and short-range F-type ordering in Zn–Mg–Ho icosahedral phase, Materials Science and Engineering 294–296 (2000) 232–236

[Vlach 2009] Martinova disertačka; přesnou citaci dodělat

[wiky] http://www.wikipedia.org (stav ke dni 26. 6. 2013)

[Dol] Doležal, P.: Hodnocení mikrotvrdosti struktur materiálů, VÚT Brno

[MetroTest] Ludvík, J.: Zkoušky tvrdosti, Metrotest, Kladno

[Pepa] Hylský, J.: Diplomová práce (cituju i v jiné kapitole, přesnou citaci dodělat při slepování kapitol)

[Materials] Meyers, M.: Mechanical Behavior of Materials, Second edition, Cambridge University Press, 2009

[Kitt] Kittel, Ch.: Úvod do fyziky pevných látek, Vyd.1., Praha, Academia, 1985

[Pokr] Pelcová, J.: Použití elektrické rezistometrie při studiu fázových transformací v lehkých konstrukčních slitinách, Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 47 (2002), No. 2, 125-139

[Kuž] Kužel, R.: Úvod do fyziky kovů II, SNTL, Praha 1985

[HerMet] http://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_03/papers/38.pdf