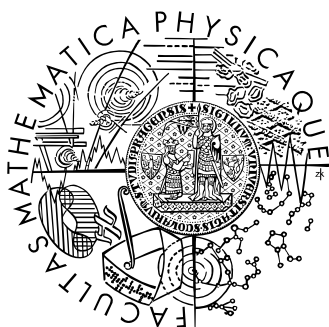


Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

# DIPLOMOVÁ PRÁCE



Bc. Michaela Poková

**Mikrostruktura nerovnovážných tuhých roztoků na bázi**

**Al-Mn**

Katedra fyziky materiálů

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Miroslav Cieslar, CSc.

Studijní program: Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů

Praha 2010

V první řadě bych ráda poděkovala vedoucímu práce Doc. RNDr. Miroslavu Cieslarovi, CSc. za seznámení s experimentálními technikami, pomoc při měření a zpracování této práce a za cenné rady a trpělivost při dokončování. Dále mé díky patří paní Martě Čepové a Ing. Janě Kálalové za pomoc při broušení, leštění a leptání vzorků pro pozorování ve světelném mikroskopu a za rady při práci se světelným mikroskopem. V neposlední řadě také děkuji Bc. Martinu Šlapákovi za podporu a motivaci při psaní této práce.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Nesouhlasím se zapůjčováním práce, pouze po písemném svolení vedoucího práce Doc. RNDr. Miroslava Cieslara, CSc.

V Praze dne 15. dubna 2010

Bc. Michaela Poková

# OBSAH

|  |    |
|--|----|
| 1 ÚVOD.....  | 5  |
| 2 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU STUDOVANÉ PROBLEMATIKY.....     | 6  |
| 2.1 Plastická deformace FCC kovů.....                      | 6  |
| 2.1.1 Vývoj deformační struktury čistých polykrystalů..... | 6  |
| 2.1.2 Plastická deformace slitin.....                      | 7  |
| 2.1.3 Dynamické zotavení.....                              | 8  |
| 2.2 Zotavení a rekrytalizace deformované struktury.....    | 9  |
| 2.2.1 Zotavení bodových poruch.....                        | 10 |
| 2.2.2 Zotavení dislokační substruktury a polygonizace..... | 11 |
| 2.2.3 Primární rekrytalizace.....                          | 11 |
| 2.3 Hliník a jeho slitiny.....                             | 15 |
| 2.3.1 Vlastnosti čistého hliníku.....                      | 16 |
| 2.3.2 Hliníkové slitiny.....                               | 16 |
| 2.3.3 Hliník-mangan.....                                   | 18 |
| 2.3.4 Hliník-železo.....                                   | 19 |
| 2.3.5 Hliník-křemík.....                                   | 20 |
| 2.3.6 Hliník-zirkonium.....                                | 22 |
| 2.4 Vliv mřížových poruch na elektrický odpor hliníku..... | 24 |
| 2.5 Hliník v průmyslu.....                                 | 25 |
| 2.5.1 Plynulé lití mezi válce.....                         | 26 |
| 2.5.2 Výroba tepelných výměníků.....                       | 27 |
| 3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY.....                               | 30 |
| 3.1 Rezistometrie.....                                     | 30 |
| 3.2 Transmisní elektronová mikroskopie.....                | 30 |
| 3.2.1 Měření tloušťky vzorku.....                          | 31 |
| 3.3 Světelná mikroskopie.....                              | 32 |
| 3.4 Mikrotvrдость.....                                     | 33 |
| 3.5 Žihání.....  | 34 |
| 4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUZE.....                    | 35 |
| 4.1 Popis vzorků.....                                      | 35 |
| 4.2 Výchozí stav vzorků.....                               | 36 |
| 4.2.1 Transmisní elektronová mikroskopie.....              | 36 |
| 4.2.2 Rezistometrie.....                                   | 37 |
| 4.3 Žihání na 250 °C.....                                  | 40 |
| 4.3.1 Transmisní elektronová mikroskopie.....              | 40 |
| 4.3.2 Vliv na žihání na 450 °C - mikrotvrдость.....        | 42 |
| 4.3.3 Vliv na žihání na 450 °C - TEM.....                  | 43 |
| 4.4 Dvoustupňové žihání s povlovným náběhem.....           | 45 |
| 4.4.1 Rezistometrie.....                                   | 45 |
| 4.4.2 Transmisní elektronová mikroskopie.....              | 47 |
| 4.5 Vliv deformace.....                                    | 49 |
| 4.5.1 Světelná mikroskopie.....                            | 49 |
| 4.5.2 Rezistometrie.....                                   | 50 |
| 4.5.3 Transmisní elektronová mikroskopie.....              | 52 |

|   |    |
|---|----|
| 4.6 Dvoustupňové žihání s delší výdrží.....             | 55 |
| 4.6.1 Transmisní elektronová mikroskopie.....           | 55 |
| 4.6.2 Vliv malých odchylek od teploty 450 °C - TEM..... | 56 |
| 4.6.3 Určení tloušťky vzorků.....                       | 58 |
| 4.7 Laboratorní ověření dvoustupňového žihání.....      | 61 |
| 4.7.1 Transmisní elektronová mikroskopie.....           | 61 |
| 4.8 Válcování na 1,1 mm.....                            | 65 |
| 4.8.1 Izochronní žihání - mikrotvrdot.....              | 65 |
| 4.8.2 Izochronní žihání - světelná mikroskopie.....     | 66 |
| 4.8.3 Izotermické žihání - mikrotvrdot.....             | 68 |
| 4.9 Válcování na 0,05 mm.....                           | 71 |
| 4.9.1 Izochronní žihání - mikrotvrdot.....              | 71 |
| 4.9.2 Izochronní žihání - světelná mikroskopie.....     | 72 |
| 4.9.3 Izotermické žihání - mikrotvrdot.....             | 72 |
| <br>  |    |
| 5 SHRUTÍ VÝSLEDKŮ A DISKUZE.....                        | 75 |
| 5.1 Výchozí stav.....                                   | 75 |
| 5.2 Žihání na 250 °C.....                               | 75 |
| 5.3 Dvoustupňové žihání s povlovným náběhem.....        | 78 |
| 5.4 Dvoustupňové žihání s delší výdrží.....             | 78 |
| 5.5 Válcování na 1,1 mm.....                            | 79 |
| 5.6 Válcování na 0,05 mm.....                           | 82 |
| <br>  |    |
| 6 ZÁVĚR.....  | 84 |
| <br>  |    |
| LITERATURA.....   | 86 |

Název práce: Mikrostruktura nerovnovážných tuhých roztoků na bázi Al-Mn  
Autor: Bc. Michaela Poková  
Katedra (ústav): Katedra fyziky materiálů  
Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Miroslav Cieslar, CSc.  
e-mail vedoucího: miroslav.cieslar@mff.cuni.cz

Abstrakt:

Tepelné výměníky v automobilovém průmyslu jsou často vyráběny z hliníkové slitiny AW 3003. Současná snaha o redukci hmotnosti automobilů vede k potřebě snížit tloušťku fólií, ze kterých se výměníky vyrábí. Aby se vyhovělo všem požadavkům kladeným na finální výrobek, je nutné hledat nové materiály a nové způsoby termomechanického zpracování. Jako perspektivní materiál se jeví modifikovaná slitina AW 3003 s přídatkem zirkonia. Zirkonium vytváří drobné metastabilní precipitáty  $Al_3Zr$ , které brání pohybu hranic zrna a posouvají rekrytalizaci k vyšším teplotám. Jako nejefektivnější tepelné zpracování pro vytvoření těchto částic se ukázalo dvoustupňové žihání na teplotách 250 °C a 450 °C s pomalým náběhem, které vede k vytvoření částic o velikosti 10 nm.

Klíčová slova: Al-Mn-Fe-Si, rekrytalizace,  $Al_3Zr$ , TEM, tepelné výměníky.

Title: Microstructure of non-equilibrium Al-Mn based solid solutions

Author: Bc. Michaela Poková

Department: Department of Physics of Materials

Supervisor: Doc. RNDr. Miroslav Cieslar, CSc.

Supervisor's e-mail address: miroslav.cieslar@mff.cuni.cz

Abstract:

Heat exchangers in automotive industry are often manufactured from aluminum-based alloy AW 3003. In recent time, the aim to reduce the weight of the cars leads to thickening of the foils, which are used for manufacturing of the heat exchangers. In order to fulfill all requirements on mechanical properties of the exchanger, new materials and thermo-mechanical treatments have to be found. Modified alloy AW 3003 with addition of zirconium seems to be perspective. Zirconium forms metastable precipitates  $Al_3Zr$ , which pin moving grain boundaries and shift recrystallization to higher temperatures. The most effective heat treatment, which leads to precipitation of these particles, seems to be a two-step annealing at temperatures 250 °C and 450 °C with slow heating rate. The precipitates formed were of diameter 10 nm.

Keywords: Al-Mn-Fe-Si, recrystallization,  $Al_3Zr$ , TEM, heat exchangers.

# 1 ÚVOD

Fólie vyrobené z hliníkové slitiny AW 3003, jejímž hlavním legujícím prvkem je mangan, se často používají v automobilovém průmyslu pro výrobu tepelných výměníků (Obr. 1.1). V posledních letech vedou ekologické požadavky ke snižování hmotnosti automobilů a jejich součástí. Jedním z možných způsobů redukce hmotnosti tepelného výměníku je použití tenčí fólie na jeho výrobu. Aby byla u materiálu zajištěna správná funkčnost i při tloušťkách menších než 100  $\mu\text{m}$  (což je současná tloušťka fólií), je potřeba zvýšit poměr pevnosti materiálu k jeho hustotě. K dosažení tohoto cíle je nutné porozumět všem mechanismům doprovázejícím zpevnění v konkrétním zkoumaném materiálu. Ve fóliích o tloušťce řádově 100  $\mu\text{m}$  je nutno uvažovat všechny interakce a strukturní složky v sub-mikrometrických a nanometrických měřítkách. V potaz musíme brát též hranice zrn, atomy rozpuštěné v roztoku a částice sekundárních fází. V neposlední řadě se projeví i vliv povrchu, protože ztenčováním fólií roste objemový podíl povrchové vrstvy.

Pásky pro výrobu tepelných výměníků jsou připravovány metodou plynulého lití mezi válce, která ve srovnání s metodou konvenčního lití do formy vede ke snížení spotřeby materiálu i energie a tím ke snížení celkové výrobní ceny fólie. Materiály vyrobené touto metodou mají ale značně odlišnou mikrostrukturu od materiálů z konvenčního lití. Je tedy potřeba pečlivě monitorovat změny mikrostruktury během výrobního procesu.

Pro výrobu fólie o tloušťce 50  $\mu\text{m}$ , která by po finálním válcování splňovala požadavky na mechanické vlastnosti dané výrobcem tepelných výměníků, je potřeba najít novou slitinu na bázi Al-Mn, jelikož současně používané slitiny pro výrobu 100  $\mu\text{m}$  fólií nemají po doválcování na poloviční tloušťku vyhovující vlastnosti vyžadované výrobcem výměníků. Jako perspektivní se jeví slitiny s přídavkem zirkonia, v nichž se tvoří metastabilní precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , které účinně brání rekrystalizaci.

Cílem této práce je prostudovat mikrostrukturní změny probíhající v materiálu s přídavkem zirkonia během modelového termomechanického zpracování, které má simulovat skutečné procesy probíhající při průmyslové výrobě tenkých fólií. Tato práce vznikla v rámci projektu Impuls FI-IM5/086 „Velmi tenké fólie se zvýšenou pevností a vzpěrnou odolností vyráběné z plynule litých Al-Mn slitin“.

Práce je rozdělena do šesti částí, po krátkém úvodu následuje přehled současného stavu studované problematiky a stručná charakteristika hlavních experimentálních metod použitých při vypracování diplomové práce. V další části jsou uvedeny hlavní výsledky získané při řešení dané problematiky. Následuje shrnutí výsledků a jejich diskuze zakončená krátkým závěrem.

## 2 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU STUDOVANÉ PROBLEMATIKY

### 2.1 Plastická deformace FCC kovů

Plastická deformace je složitý termodynamický proces, jehož průběh je ovlivněn jak vnějšími silami působícími na vzorek, tak vznikem, pohybem, interakcí a zánikem mřížových poruch. Výsledkem je změna mikrostruktury kovu, která se projeví změnou energetického stavu materiálu a též změnou mnoha jeho fyzikálních vlastností.

Během plastické deformace se v materiálu tvoří nové dislokace, které se pohybují a interagují s ostatními dislokacemi, které pro ně mohou být překážkami. Aby se dislokace mohly dále pohybovat v původním směru i přes překážky, je třeba zvýšit sílu, která na ně působí, tedy musíme zvětšit vnější mechanické napětí. Tento jev se popisuje jako deformační zpevnění materiálu. Hustota dislokací při deformaci roste pouze do určité hodnoty, kdy dojde k nasycení a deformační zpevnění je kompenzováno dynamickým odpevněním. Hustota dislokací v tomto stacionárním stavu roste s klesající teplotou deformace  $T_D$  a s rostoucí rychlostí deformace  $\dot{\varepsilon}_0$ .

Koeficient zpevnění  $v$  je definován vztahem [1]:

$$v = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}_0, T_D}, \quad (2.1)$$

kde  $\sigma$  je napětí působící na vzorek a  $\varepsilon$  deformace.

#### 2.1.1 Vývoj deformační struktury čistých polykrystalů

Během deformace jsou dislokace v mřížce kovu akumulovány atermicky a tvoří neuspořádané shluky a spleti. Tato mikrostruktura vzniká především při nízkých teplotách a vysokých rychlostech deformace, tedy když dochází k výraznému deformačnímu zpevnění. Při zvyšování napětí se v materiálu začíná postupně vytvářet buněčná struktura, která je výsledkem procesů dynamického zotavení, které se uplatňuje stále více s rostoucím stupněm deformace. Dislokace se začínají uspořádávat do více či méně dokonalých buněčných stěn a zároveň ve vzorku vznikají oblasti s nízkou hustotou dislokací, které tvoří vnitřky buněk. Dislokační buňky bývají rovnoosé nebo slabě protažené ve směru deformace a jejich vzájemná disorientace je pouze několik stupňů. Buněčnou strukturu popisujeme těmito parametry: střední lineární rozměr buňky  $d_c$ , úhel vzájemné disorientace  $\theta$  a tloušťka buněčné stěny  $t_w$ . Tyto parametry jsou závislé na podmínkách deformace. Podle Holta [2] je střední rozměr buňky v FCC kovech závislý na hustotě dislokací  $N_D$  podle vztahu:

$$d_c = \frac{K_C}{\sqrt{N_D}}, \quad (2.2)$$

kde  $K_C$  je konstanta závislá na druhu kovu. Dislokační strukturu vytvořenou během deformace však nelze dostatečně popsat pouze jedním parametrem  $N_D$ . Je zapotřebí minimálně dvou parametrů, které by popisovaly zvlášť dislokace tvořící buněčné stěny a dislokace uvnitř buněk. Tyto dva druhy dislokací totiž mohou k celkovému  $\sigma$  přispívat jinou měrou.

Během deformace klesá velikost buněk až k jisté minimální hodnotě, která se další deformací již nemění. Měnit se už nebude ani vzájemná disorientace  $\theta$ . Materiál je z hlediska mikrostruktury v ustáleném stavu. Tento jev souvisí s tím, že velikost buněk je určována dynamickou rovnovahou mezi tvorbou buněčných stěn a jejich rozpadem, což je následkem procesů zpevnění a odpevnění, které působí proti sobě. Pro velké stupně deformace existuje vztah mezi působícím napětím a velikostí buněk  $d_C$  [3]:

$$\sigma \approx \frac{1}{d_C}. \quad (2.3)$$

Velikost buňky je kromě velikosti deformace závislá také na výchozí mikrostruktúře vzorku, teplotě a rychlosti deformace. Závislost  $d_C$  na středním lineárním rozměru zrna  $d_G$  lze popsat [4] vztahem:

$$d_C \approx \sqrt{d_G}. \quad (2.4)$$

Ze vztahů (2.3) a (2.4) plyne, že zpevnění materiálu můžeme dosáhnout snížením velikosti zrna výchozího materiálu a tím zvětšením počtu hranic mezi zrny, které jsou pro dislokace těžko proniknutelné. Zpevnění snížením velikosti zrn popisuje Hall-Petchův vztah:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d_G}} \quad (2.5)$$

kde  $k$  a  $\sigma_0$  jsou materiálové konstanty.

## 2.1.2 Plastická deformace slitin

Přidáním cizích atomů do mřížky základního kovu dochází ke změně jeho mechanických a fyzikálních vlastností a mění se též napětí nutné k deformaci. Způsobený rozdíl je ovlivněn jak typem cizích atomů, tak jejich koncentrací a rozmístěním.

Cizí atomy vytváří v mřížce napěťové pole, se kterým pak při plastické deformaci interagují pohybující se dislokace. Čím jsou cizí atomy řidčeji rozmístěné, tím mají větší interakční energii  $E$ . Skluzové napětí působící na dislokaci  $\tau_0$  nutné pro překonání překážky můžeme určit ze vztahu [1]:

$$\tau_0 = \frac{F_m}{bL}, \quad (2.6)$$

$$F_m = - \text{grad}E, \quad (2.7)$$

kde  $L$  je vzdálenost mezi překážkami,  $b$  Burgesův vektor dislokace a  $F_m$  síla působící na dislokaci. Toto zpevnění, způsobené legováním cizích prvků, je nezávislé na historii materiálu.

V okamžiku, kdy se cizí atomy začnou shlukovat, se v materiálu vytvoří nová fáze v podobě precipitátů, které jsou výraznějšími překážkami pro dislokace než samostatné atomy příměsi. Vytváří se kolem nich napěťové pole způsobené rozdílnou velikostí atomů a rozdílem měrné energie vrstevné chyby mezi částicí a základní mříží.

Pokud dochází k deformaci materiálu obsahujícího koherentní precipitáty, dislokace precipitát protnou a zvýší tak skluzové napětí, jelikož po průchodu dislokace precipitátem dojde k vytvoření antifázového rozhraní (které může být kompenzováno průchodem dalších dislokací) a zvětšení plochy rozhraní mezi fázemi. Toto napětí vždy roste s rozměrem precipitátu.



Při zpevnění nekoherentními precipitáty nebo cizími částicemi, jako jsou disperzně rozptýlené oxidy (disperzní zpevnění), dislokace částici nemohou protnout ale vytváří kolem ní dislokační smyčky. Dislokace se kolem částice ohýbá a po překonání Orowanova napětí (které je nepřímo úměrné rozdílu vzdálenosti a poloměru částic) její boční části anihilují a dislokace pokračuje dále v pohybu materiálem [1].

O precipitačním zpevnění (vytvrzování) mluvíme v okamžiku, kdy v důsledku stárnutí materiálu dochází k rozpadu dvou a vícesložkových tuhých roztoků, například spinodálním rozpadem nebo tvorbou Guinier-Prestenových zón.

Tepelně vytvrzovat lze pouze slitiny, které mají v rovnovážném fázovém diagramu výrazně vyšší rozpustnost příměsi při zvýšené teplotě než za teploty pokojové. Proces vytvrzování se skládá ze tří hlavních částí: rozpouštěcí žíhání, zchlazení a stárnutí.

Při rozpouštěcím žíhání se materiál zahřeje nad teplotu solvu, kdy dojde k vytvoření homogenního tuhého roztoku. Pokud je obsah příměsi blízký maximální rozpustnosti, je potřeba věnovat péči správnému dodržení teploty. Její překročení by mohlo vést k natažení hranic zrn, za nižší teploty by se naopak nerozpustily všechny částice do tuhého roztoku. Prodleva na dané teplotě nesmí být příliš velká, aby nedošlo k nahrubnutí zrna a tím k zhoršení vlastností.

V následujícím kroku je materiál zakalen do vody o pokojové teplotě a vzniká tak přesycený tuhý roztok. Takto připravený materiál je většinou homogenní, má nižší pevnost a vyšší tažnost a houževnatost než heterogenní materiál, z něhož byl připraven.

Stárnutí slitin lze rozdělit na přirozené, které probíhá za pokojové teploty, a umělé za teploty vyšší. Dochází při něm k nukleaci nové fáze, která je oproti tuhému roztoku bohatší na příměs. Příkladem může být vznik Guinier-Prestenových zón (GP) typických např. pro slitinu hliníku s mědí. Během přirozeného stárnutí dochází k difúzi atomů mědi, které se začnou shlukovat do monoatomárních vrstviček nazývaných GPI. Postupně tyto koherentní precipitáty narůstají a vznikají GPII, které jsou složeny již z několika vrstev mědi. Tím je přirozené stárnutí ukončeno.

Pokud držíme materiál na zvýšené teplotě, začínají se objevovat semikoherentní částice  $\theta'$  a zvyšuje se pevnost. Jakmile se ale zvětší jejich objem, sníží se jejich počet a tím klesne pevnost. Tento jev je známý jako přestárnutí slitiny. Při dalším zvýšení teploty se semikoherentní fáze  $\theta'$  transformuje na stabilní nekoherentní  $\theta$  fázi  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Ztráta koherence se projeví snížením pevnosti a tvrdosti a nárůstem houževnatosti a tažnosti.

Při spinodálním rozpadu dochází v metastabilním materiálu k fluktuacím ve složení a díky difúzi se vytváří z přesyceného tuhého roztoku homogenní směs dvou fází, které se vzájemně liší složením, ale mají stejnou krystalovou strukturu.

### 2.1.3 Dynamické zotavení

Základními mechanismy dynamického zotavení jsou příčný skluz šroubových dislokací a šplhání hranových dislokací [1]. Příčný skluz je tepelně aktivovaný proces, jehož aktivační energie závisí např. na energii vrstevné chyby a teplotě deformace.

Vzorek se bude snáz dynamicky zotavovat, pokud mohou dislokace v daném materiálu s menší námahou opustit původní skluzové roviny a interagovat s dislokacemi z jiných zdrojů. K příčnému skluzu dochází snáze v materiálu, který má větší energii vrstevné chyby  $E_{SF}$  [1]. Většina čistých kovů s FCC nebo BCC mřížkou má  $E_{SF}$  vysokou a patří tak do skupiny kovů, ve kterých se příčný skluz často uplatňuje i při nízkých teplotách

deformace. Přidání příměsí však energii vrstevné chyby zmenšuje a ve slitinách pak probíhá příčný skluz obtížněji.

Šplhání hranových dislokací je značně obtížnější než příčný skluz a vyžaduje velkou aktivační energii. V krystalu se uplatňuje pouze za vysokých teplot nebo za přítomnosti velkých elastických napětí. Většinou dislokace šplhá pouze pomalu díky difúzi bodových poruch v krystalu. Dislokační čára nešplhá naráz jako celek, ale postupně pohybem stupňů podél dislokační čáry. Rychlost šplhání závisí na aplikovaném napětí a na rychlosti produkce bodových poruch.

Aby se přímá hranová dislokace začala v matici kovu pohybovat šplháním, je na ní potřeba působit silou  $F_N$  kolmo ke skluzové rovině, která odpovídá aktivační energii vzniku vakance nebo intersticiálu  $E_F$  [5].

$$F_m \cong \frac{E_F^2}{b^2}. \quad (2.8)$$

Takovou sílu můžeme získat buď vytvořením nadbytečných bodových poruch v krystalu kalením, ozářením, nízkoteplotní plastickou deformací nebo působením mechanického napětí.

Je-li difúze vakancí v objemu materiálu pomalá oproti absorpci nebo emisi vakancí na stupních, dojde k ustálení rovnováhy v okolí stupňů a na dislokace nepůsobí žádná síla. Rychlost šplhání začne v tomto případě být kontrolována difúzí vakancí v objemu.

K dynamickému odpevnění může za určitých podmínek přispět kromě dynamického zotavení také dynamická rekrytalizace. Zda tomu tak bude závisí na vývoji dislokační struktury materiálu. Dynamická rekrytalizace se většinou uplatňuje v kovech s nízkou energií vrstevné chyby, u kterých nedochází k výraznému dynamickému zotavení během předchozí deformace. Též se uplatní v materiálech s vysokou pohyblivostí hranic zrn. Pro danou teplotu a rychlost deformace začne dynamická rekrytalizace při dosažení určitého kritického napětí  $\sigma_R$ . Toto kritické napětí roste s rostoucí rychlostí a klesající teplotou deformace a dále závisí na typu materiálu, podmínkách deformace a deformační historii vzorku [6]. Její začátek je pravděpodobně kontrolován hlavně vývojem určité kritické dislokační substruktury.

## 2.2 Zotavení a rekrytalizace deformované struktury

Při plastické deformaci dochází v kovu k navýšení počtu mřížových poruch, čímž se mění jeho fyzikální vlastnosti a také roste jeho vnitřní energie [7]. Takto vzniklá struktura je termodynamicky nestabilní a má tendenci se vracet zpět do stavu před deformací. Aby k tomu došlo, musí systém překonat energetickou bariéru  $\Delta f_A$ , která odděluje metastabilní stav od stavu stabilního, který má nižší energii. Během žíhání deformovaného kovu dochází k tepelné aktivaci a systém může překonat bariéru  $\Delta f_A$ . Tím lze dosáhnout až návratu k fyzikálním vlastnostem materiálu před deformací. Tento děj se nazývá statické zotavení fyzikálních vlastností a mezi mikrostrukturní procesy, které při něm probíhají v čistých kovech, patří snížení koncentrace bodových poruch na rovnovážnou, vzájemná anihilace dislokací a uspořádání dislokací do stabilnějších konfigurací. Obecně je zotavení definováno jako všechny procesy probíhající během žíhání, které neobsahují migraci vysokoúhlových hranic zrn.

Průběh zotavení můžeme monitorovat měřením změn fyzikálních vlastností během žíhání. Žíhání můžeme provádět buď izochronně, kdy žíháme vždy stejnou dobu na postupně se zvyšující teplotě, nebo izotermicky, kdy při konstantní teplotě zvyšujeme čas žíhání. Mezi fyzikální veličiny vhodné pro studium změn fyzikálních vlastností patří

elektrická rezistivita  $\rho$ . Při izochronním žhání se v jistých teplotních oborech mění rychleji, v jiných pomaleji nebo je konstantní. Oblast s výraznou změnou  $\rho$  se nazývá zotavovací stádium. Zotavovacím spektrem nazýváme křivku záporně vzaté derivace změny elektrické rezistivity  $\Delta\rho$  podle teploty žhání  $T_A$  v závislosti na teplotě

$$-\frac{d(\Delta\rho)}{dT_A} \text{ vs } T_A. \quad (2.9)$$

Zotavovací stádia se v něm projeví jako lokální maxima. Izotermickým žháním lze za vhodných podmínek určit parametry procesů, které probíhají v jednotlivých stádiích (např. aktivační energie).

Teplota, při které nastávají jednotlivá zotavovací stádia, a jejich mohutnost závisí na druhu kovu a na podmínkách deformace. S klesající rychlostí žhání a rostoucím počtem počátečních mřížových poruch se polohy zotavovacích stádií posouvají k nižším teplotám. Při nižších stupních deformace se mohou zotavovací stádia rozpadat na několik podstádií, což značí, že během jednoho zotavovacího stádia může probíhat několik procesů, které se navzájem ovlivňují [8].

Pro čisté kovy můžeme zotavení rozdělit na pět hlavních stádií [8], [9]: stádia I-III: zotavení bodových poruch (migrace, vzájemná interakce a anihilace v norech), stádium IV: zotavení dislokační struktury (anihilace dislokací opačného znaménka, rozpad dislokačních smyček, přeuspořádání dislokací do energeticky výhodnějších konfigurací) a stádium V: primární rekrytalizace a hrubnutí rekrytalizovaných zrn (absorpce zbývajících bodových poruch a dislokací migrujícími vysokoúhlovými hranicemi, tvorba beznapětové struktury, snížení plochy hranic zrn). Dalším zvyšováním teploty žhání dosáhneme hrubnutí rekrytalizované struktury.

Proběhne-li zotavení vzorku ještě před rekrytalizačním žháním, zvýší se aktivační energie nukleace a migrace vysokoúhlových hranic, sníží se rychlost migrace těchto hranic a prodlouží se inkubační doba pro rekrytalizaci.

Materiály studované v této práci jsou deformovány za pokojové teploty (válcování za studena), mezi relevantní jevy probíhající při odpeňování budou tedy patřit jen zotavení dislokační struktury a následná rekrytalizace.

### 2.2.1 Zotavení bodových poruch

Zotavení bodových poruch může probíhat tepelně aktivovanou migrací poruch k norům nebo jejich vzájemnou anihilací, a to buď přímou cestou nebo s dočasným zachycením v pastech [8]. Pokles jejich koncentrace závisí na okamžité koncentraci, mechanismu zotavení a aktivačních energiích probíhajících procesů.

Po dokončení deformace se v materiálu může značná část bodových poruch nacházet ve shlucích. Materiál též obsahuje mnoho dislokací, které mohou sloužit jako pasti a zdroje nových bodových poruch. V důsledku vysoké hustoty dislokací je střední volná dráha bodových poruch v plasticky deformovaném kovu nižší než v kovech ozářených nebo kalených. Kinetika zotavení bodových poruch tak může být výrazně ovlivněna hustotou a rozdělením dislokací v mřížce.

## 2.2.2 Zotavení dislokační substruktury a polygonizace

Žiháme-li materiál při teplotě vyšší než je teplota nutná pro zotavení bodových poruch, ale stále dostatečně nízká na to, aby nedošlo k rekrytalizaci, dochází ve vzorku ke snížení hustoty dislokací a jejich přeuspořádání. Na rozdíl od zotavení bodových poruch může tento proces vést k odpevnění materiálu. Během zotavení dislokační struktury dochází kromě snížení hustoty dislokací také k tvorbě subhranic, tzv. polygonizaci, a růstu subzrn. Konkrétní průběh zotavení závisí na druhu a čistotě kovu a na podmínkách předchozí deformace.

Mezi mechanismy snížení hustoty dislokací patří anihilace dislokačních dipólů, kdy anihilují dvě rovnoběžné dislokace opačného znaménka umístěné ve dvou blízkých rovnoběžných skluzových rovinách [10]. Zotavení statického souboru navzájem neinteragujících dipólů v čase  $t$  se řídí kinetikou druhého řádu a lze ho tedy popsat rovnicí pomocí hustoty dipólů  $N_{dip}$  a kinetického koeficientu  $K_{dip}$

$$\frac{dN_{dip}}{dt} = -K_{dip} N_{dip}^2. \quad (2.10)$$

Rychlost tohoto procesu je řízena rychlostí šplhání dislokací. Model anihilace dipólů odpovídá experimentálním hodnotám pouze při malých deformacích. Při vyšších stupních deformace se začínají uplatňovat i jiné mechanismy uvnitř buněk a v buněčných stěnách.

Při zvýšení teploty žihání se mohou z buněčných stěn vytvořit dokonalé subhranice, což bývá nazýváno polygonizací. Dislokace při polygonizaci anihilují s nejbližšími nadbytečnými dislokacemi (ty, které nevyrovnávají odchylky od koincidence dvou sousedních zrn) v buněčných stěnách a uspořádávají se do pravidelné sítě. Klesá tak hustota dislokací uvnitř buněk.

V závěrečné fázi zotavení a v počátcích primární rekrytalizace může dojít k růstu zrn, a to buď koalescencí subzrn nebo migrací subhranic. Při koalescenci subzrn se rozpadá a postupně mizí hranice mezi dvěma subzrny. Dislokace tvořící subhranici unikají do nejbližší vysokoúhlové hranice a snižují tím svou energii [11]. Subzrna při tom mění svou orientaci pootáčením, dokud subhranice nezmizí a subzrna nesplynou v jedno zrno. Ke koalescenci dochází přednostně v místech, kde má mřížka vysokou disorientaci, např. místo styku tří zrn. Rychlost koalescence je dána časovou změnou úhlu disorientace  $\theta$  dvou subzrn a je řízena kooperativním šplháním hranových dislokací v subhranici [11].

Co se týče migrace subhranic, pro malé úhly disorientace ( $2^\circ$ - $9^\circ$ ) je pohyblivost sklonových hranic výrazně menší než těch vysokoúhlových. Migrace vysokoúhlových hranic totiž může probíhat individuálními přeskoky atomů přes oblast hranice, na rozdíl od nízkoúhlových hranic, které pro svou migraci vyžadují kooperativní pohyb hranových dislokací [12].

## 2.2.3 Primární rekrytalizace

Po proběhnutí primární rekrytalizace mohou fyzikální veličiny charakterizující materiál nabývat hodnot blízkých těm před deformací, jelikož během rekrytalizace se struktura deformovaného kovu nahrazuje novou, beznapětovou strukturou. Rekrytalizace probíhá ve dvou hlavních fázích: nukleace (vznik zárodků nové beznapětové struktury) a růst těchto zárodků migrací vysokoúhlových hranic.

## Nukleace

Během nukleace se v mřížce vytvářejí lokalizované oblasti s téměř neporušenou strukturou, které jsou od okolí oddělené vysokoúhlovou hranicí. Jejich velikost bývá řádově 1-10  $\mu\text{m}$ . Zárodek je definován jako neporušená oblast mřížky, jejíž celková energie hranice na jednotku objemu je menší než v ostatních částech mřížky v okolí. Zárodek dosáhne své kritické velikosti, pokud je schopen samovolně růst migrací vysokoúhlových hranic alespoň v jednom směru. Zárodky se v deformované struktuře tvoří přednostně v místech, kde se při deformaci vytvořil velký gradient pnutí [9], který tvoří například hranice zrna a hranice deformačních a skluzových pásů.

Mezi základní mechanismy nukleace řadíme růst subzrn migrací subhranic a koalescenci subzrn. Pro vznik zárodku růstem subhranic hrají důležitou roli velká subzrna, která se vytvořila v oblastech s velkou disorientací mřížky. Mají totiž vyšší pohyblivost subhranic než subzrna v oblastech s malým gradientem disorientace a mohou tak lépe růst migrací subhranic. Subhranice během svého pohybu pohlcují dislokace zbylé v matici po deformaci a zanechávají za sebou relativně dokonalou mřížku. Hybnou silou celého procesu je snížení deformační energie uložené v materiálu. Když se dislokace zabudovávají do subhranice, zvyšuje se energie hranic na jednotku plochy a úhel disorientace mezi rostoucím subzrnem a jeho sousedy. V okamžiku, kdy disorientace dosáhne takové hodnoty, že se ze subhranice stane vysokoúhlová hranice, dislokace v hranici již ztrácí svůj charakter, z původního subzrna se stává zárodek a migrující hranice pohlcují další dislokace. Tím se urychluje pokles deformační energie a růst zárodku. Mechanismus růstu subzrn je preferovanější v materiálech s nízkou energií vrstevné chyby [1].

Koalescence subzrn je při nukleaci významná zejména v případě, když je v kovu pouze malé množství subhranic schopných migrovat. Uplatňuje se spíše při menších stupních deformace a v materiálech s vysokou energií vrstevné chyby. Dochází k ní přednostně v místech s velkou disorientací mřížky. Vznikají zrna s vysokoúhlovými hranicemi, která, když dosáhnou nadkritické velikosti, mohou dále samovolně růst.

Jiným mechanismem nukleace může být deformací indukovaná migrace hranic zrn [9], nazývaná též bezzárodková rekrytalizace. V polykrystalech se slabě deformovanou mřížkou může probíhat migrace vysokoúhlových hranic již po dokončení deformace. Hybnou silou tohoto procesu je rozdíl volných energií mezi oblastí, kde již rekrytalizace proběhla, a nerekrystalizovanou oblastí, do které se hranice pohybuje. Tento rozdíl volných energií je dán rozdílnou hustotou mřížkových poruch mezi místy odkud a kam se hranice pohybují. Pomocí hustoty dislokací v deformované  $N_{def}$  a rekrytalizované  $N_{rek}$  části materiálu a modulu ve smyku  $G$  můžeme hnací sílu migrace  $F_M$  vyjádřit [13]:

$$F_M = Gb^2(N_{def} - N_{rek}) \quad (2.11)$$

## Růst zárodků

Růst zárodků probíhá migrací vysokoúhlových hranic. Rychlost migrace  $v_{GB}$  závisí na podmínkách migrace, ke kterým patří teplota, hybná síla migrace, vzájemná orientace oblastí mřížky, které migrující hranice odděluje, a koncentrace vakancí v mřížce. Migrace probíhá pomocí přeskoků atomů, které jsou buď individuální nebo koordinované, kdy se přesouvají celé skupiny atomů. Rychlost migrace roste s rostoucí teplotou a koncentrací vakancí [9]. Teplotní závislost lze popsat rovnicí Arrheniova typu pro tepelně aktivované procesy:

$$v_{GB} = v_0 \exp\left(-\frac{E_M^{GB}}{k_b T}\right). \quad (2.12)$$

Aktivační energie migrace hranice  $E_M^{GB}$  a předexponenciální koeficient  $v_0$  jsou hodnoty určené experimentálně a prakticky nezávisí na teplotě. Dále lze rychlost migrace vyjádřit jako součin pohyblivosti hranice  $M_{GB}$  a hybné síly  $F_M$  [14]:

$$v_{GB} = M_{GB} F_M. \quad (2.13)$$

Hybná síla souvisí s rozdílem volných energií na obou stranách pohybující se hranice, na který má největší vliv rozdílná hustota dislokací (2.11). Je tedy závislá na stupni deformace a liší se pro jednotlivé kovy. Teplotní závislost mobility lze vyjádřit vztahem [14]:

$$M_{GB} = M_0 \exp\left(-\frac{E_M^{GB}}{k_b T}\right) \quad (2.14)$$

kde  $M_0$  je teplotně nezávislá konstanta. Hodnota aktivační energie migrace hranice je v literatuře [14] udávána  $E_M^{GB} \approx 0,1eV$ .

Při izotermickém žíhání popisujeme průběh rekrystalizace pomocí závislosti rekrystalizovaného podílu objemu vzorku  $X_V$  na době žíhání  $t$ . Tato závislost je dána Avramiho rovnicí:

$$X_V = 1 - \exp(-K_R t^{n_R}), \quad (2.15)$$

kde  $K_R$  a  $n_R$  jsou empirické parametry a závisí na střední rychlosti nukleace, střední rychlosti migrace vysokoúhlových hranic, teplotě a stupni deformace a na předchozím zotavení [15]. Podle práce [16] zotavení předcházející rekrystalizaci snižuje koeficient  $n_R$ , znesnadňuje nukleaci rekrystalizačních zárodků a navyšuje aktivační energii migrace hranic, jelikož se během zotavení snížila uložená deformační energie a tím i hybná síla pro rekrystalizaci. Dále zotavení snižuje pohyblivost subhranic při nukleaci a vznikají při něm stabilní dislokační spleti, které vážou energii pro vznik zárodků, a to i při vyšších teplotách.

Efektivitu disperzoidů, které brání rekrystalizaci, lze vyjádřit pomocí vztahu pro kotvící tlak od disperzoidů  $Z$  (Zenerův faktor) dle Zenerovy kotvící rovnice [17], [18]:

$$Z = k \left( \frac{f\gamma}{r} \right) \quad (2.16)$$

kde  $f$  vyjadřuje frakční objem disperzoidů,  $r$  jejich střední poloměr,  $\gamma$  energii hranice zrna, které je zrovna disperzoidy brzděno, a  $k$  je normovací faktor. Maxima Zenerova faktoru můžeme dosáhnout zvětšením frakčního objemu disperzoidů nebo zmenšením jejich poloměru. Pokud překročíme kritickou hodnotu podílu  $f/r$ , disperzoidy budou bránit pohybu hranic zrn dostatečně na to, aby byla překonána hnací síla pro pohyb hranic zrn a tím se zastaví rekrystalizace. Odolnost vůči rekrystalizaci tedy zvyšuje precipitace rovnoměrně rozložených jemných disperzoidů během homogenizace. Velikost a vzájemná vzdálenost těchto částic je ovlivněna hlavně dobou a teplotou homogenizace.

Autoři v práci [19] použili jednoduchý model zotavení struktury subhranic pro určení a vysvětlení vlivu deformace mikrostruktury, teploty žíhání a souběžné precipitační kinetiky na nukleační kinetiku rekrystalizace. Zvláště se zaměřili na vysvětlení efektu disperzoidů na kritickou velikost zárodku a času potřebného k inicializaci nukleace.

Výsledky poukázaly na to, jak rovnováha mezi zotavením a precipitační kinetikou ovládá nukleaci.

Experimentální výzkum rekrystalizace přesycených slitin typu 3XXX po deformaci za vysoké teploty ukázal, že při nízké žíhací teplotě dochází během zotavení k výrazné precipitaci, která zpomaluje rekrystalizační kinetiku. Numerické simulace rekrystalizace předpovídají, že hlavní efekt precipitace je ve zpomalení nukleace během zotavovacího procesu.

Humphreys ve své práci [20] navrhl teorii pro studium stability buněčné struktury během žhání. Podařilo se mu spočítat podmínky pro nukleaci jako funkce mikrostrukturních parametrů. Předpokládal při tom, že zotavení probíhá normálním růstem subzrn a abnormálním růstem některých specifických subhranic. V práci však neuvažuje současnou precipitaci a změnu orientace subhranic během žhání a jeho model je tedy omezen pouze na statické situace. Při konkrétních výpočtech se uvažuje materiál složený z rovnoosých zrn se středním průměrem  $\bar{R}$  a misorientací  $\bar{\theta}$ , obsahující disperzoidy se středním průměrem  $r_p$  a objemovým podílem  $f_p$ . Rychlost růstu pak lze vyjádřit pomocí mobility  $\bar{M}$  (která je úměrná obsahu manganu ve slitině) a energie subhranic  $\bar{\gamma}$  jako:

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = \bar{M} \left( \frac{\bar{\gamma}}{4\bar{R}} - \frac{3}{2\pi} \frac{f_p \bar{\gamma}}{r_p^2} 2\bar{R} \right). \quad (2.17)$$

První člen v závorce udává řídicí sílu zotavení a druhý je kotvící síla od precipitátů (působící proti pohybu subhranic) za předpokladu, že precipitáty jsou lokalizované na subhranicích zrn. To je v materiálech 3XXX splněno ve většině případů, kdy k precipitaci dochází po deformaci, ale ještě před rekrystalizací. Uvnitř skupiny subzrn bude subzrno o poloměru  $R$ , obklopené subhranicemi s misorientací  $\theta$ , růst rychlostí

$$\frac{dR}{dt} = M \left( \alpha_D \frac{\bar{\gamma}}{R} - 2 \frac{\gamma}{R} + \Omega \frac{\gamma_m}{\theta_m} \ln \frac{\theta}{\theta_m} - \frac{3}{2\pi} \frac{f_p \gamma}{r_p^2} 2R \right). \quad (2.18)$$

$M$  a  $\gamma$  jsou mobilita a energie subhranic konkrétního uvažovaného subzrna,  $\theta_m$  je minimální misorientace vysokoúhlových hranic, tedy  $15^\circ$ ,  $\gamma_m$  je povrchová energie vysokoúhlové hranice ( $0,324 \text{ J.m}^{-2}$ ),  $\alpha_D=1,5$ . První člen v závorce je řídicí síla spojená s energií uloženou v subhranicích zrn. Druhý člen odpovídá brzděmu tlaku, který je způsoben zakřivením subhranic. Třetí člen souvisí s růstem subzrn v orientačním gradientu  $\Omega$ . Poslední člen v rovnici (2.18) je kotvící síla. Během normálního růstu subzrn (např. při zotavení), si distribuce velikostí subzrn zachovává stále stejný tvar.

Subzrno s poloměrem  $R$  a misorientací subhranic  $\theta$  roste abnormálně, pokud se jeho poloměr zvětšuje rychleji, než střední poloměr okolních subzrn (vztah (2.19)). Tehdy se dá považovat za zárodek.

$$\frac{d}{dt} \frac{R}{\bar{R}} > 0 \quad (2.19)$$

K hlavním výsledkům simulace v práci autorů Chen a kol. [19] patří tyto poznatky:

Pro velikost subzrna, které roste abnormálně, existuje horní limit pro poměr jeho poloměru ku střednímu poloměru ostatních subzrn. Je to dáno tím, že předpokládáme-li, že precipitáty jsou lokalizované na subhranicích, jejich kotvící síla je úměrná velikosti subzrna a zvyšuje se, pokud subzrna rostou abnormálně.

Pokud roste gradient misorientace, zvyšuje se též záporný tlak s tím spojený (třetí člen v rovnici (2.18)) a způsobuje tak pokles pravděpodobnosti, že dané subzrno se stane zárodkem. Oba tyto závěry jsou nezávislé na teplotě a obsahu manganu.

V deformované substruktuře se jak průměrný poloměr subzrna, tak průměrná misorientace, mohou lišit zrna od zrna. Minimální poloměr, při kterém se může subzrna začít měnit v zárodek (v relativním poměru k střední velikosti subzrn  $\bar{R}$ ), se snižuje s klesajícím  $\bar{R}$ . Při klesajícím  $\bar{R}$  se též prodlužuje čas potřebný k inicializaci nukleace. Při zvýšení misorientace se snižuje minimální poloměr subzrna, čímž se sníží i čas potřebný k zahájení nukleace a urychlí se tím zotavení.

Díky přítomnosti gradientů v orientaci je misorientace hranic daného subzrna  $\theta$  závislá na jeho poloměru  $R$ . Pokud je v materiálu malý orientační gradient, kritický frakční objem  $f_{cr}$  se zvyšuje a nukleace je usnadněna. Naopak vysoký orientační gradient způsobuje snížení kritického frakčního objemu a tím znesnadňuje nukleaci. Tento efekt vymizí ve chvíli, kdy misorientace subhranic dosáhne svého maxima a vytvoří se vysokoúhlové hranice zrn.

Vliv teploty na minimální poloměr zárodka je velmi složitý, protože jak zotavení, tak precipitační kinetika jsou teplotně závislé jevy. Za zjednodušených předpokladů (materiál bez orientačního gradientu, precipitáty mají stejnou velikost a při vyšších žíhacích teplotách převažuje hrubnutí precipitátů nad jejich růstem) je nukleace jednodušší při vyšší teplotě, což je v souladu s experimentálním pozorováním [21].

Čím dříve započne nukleace před samotnou rekrytalizací, tím více se vytvoří zárodků a výsledná zrna budou jemnější.

Nukleace rekrytalizace je tedy usnadněna menšími subzrny, větší misorientací subhranic a menším orientačním gradientem. Teplota ovlivňuje kinetiku nukleace svým vlivem na mobilitu a precipitaci. Velký vliv na kinetiku nukleace mohou mít též precipitáty vytvořené během předcházejícího termomechanického zpracování.

Rekrytalizace vede k zhoršení některých mechanických vlastností materiálu, např. snížení tvrdosti, v některých případech vede dokonce k výraznému poklesu houževnatosti při lomu. Co se týče hliníku, přidáním legujících prvků jako jsou Mn, Zr, Sc a Cr lze zvýšit odolnost vůči rekrytalizaci tím, že se vytvoří precipitáty, díky nimž dochází v materiálu během deformace k rovnoměrnější distribuci dislokací a během žíhání působí jako záchytová centra pro hranice zrn a subzrn. Oba tyto efekty vedou k posunu teploty rekrytalizace k vyšším hodnotám. Nejefektivnějším legujícím prvkem se jeví skandium, ale jeho užití v komerční sféře je omezeno vysokými výrobními náklady. Místo něj se tedy jako nejvhodnější používá zirkonium, které tvoří malé, metastabilní a koherentní precipitáty  $Al_3Zr$  se strukturou  $L1_2$ . Nevýhoda přidání samotného zirkonia tkví v tom, že jeho precipitáty nejsou díky segregaci během lití rozloženy homogenně a v oblastech s nižší hustotou těchto částic může docházet k snazší rekrytalizaci. Pokus o minimalizování této segregace ve slitině Al-Zr-Mn homogenizací nad teplotou solvu, tj. 630 °C však ke zlepšení distribuce a hustoty precipitátů při precipitačním žíhání nevedl [22].

## 2.3 Hliník a jeho slitiny

Hliník patří mezi nejhojněji užívané kovy v současnosti. Poskytuje výhodnou kombinaci fyzikálních, mechanických a tepelných vlastností, jakými jsou např. tepelná vodivost, odolnost vůči korozi (tvoří na povrchu vrstvu  $Al_2O_3$ , která účinně brání další korozi), tvárnost za tepla i za studena, atd. Díky tomu neustále stoupá jeho výroba a spotřeba v mnoha oblastech lidské činnosti.



### 2.3.1 Vlastnosti čistého hliníku

|                                 |                                       |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| Atomové číslo                   | 13                                    |
| Atomová hmotnost                | 26,98                                 |
| Elektronová konfigurace         | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$            |
| Mřížka                          | Kubická plošně centrovaná (FCC)       |
| Počet atomů v elementární buňce | 4                                     |
| Mřížková konstanta              | $4,049596 \cdot 10^{-10}$ m           |
| Atomový poloměr                 | $2,86 \cdot 10^{-10}$ m               |
| Hustota (pevná fáze)            | $2697,72 \text{ kg/m}^3$              |
| Hustota (kapalná fáze)          | $2350 \text{ kg/m}^3$                 |
| Elektrická rezistivita          | $2,6548 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ |
| Teplota tání                    | 933,4 K                               |
| Skupenské teplo tání            | 397 J/g                               |
| Tepelná kapacita                | 0,9 J/gK                              |
| $R_p 0,2$                       | 150 MPa                               |
| Modul pružnosti tahu            | 70,7 GPa                              |
| Modul pružnosti ve smyku        | 26,4 GPa                              |

Tabulka 2.1: Základní charakteristiky čistého hliníku [23]

### 2.3.2 Hliníkové slitiny

Hliníkové slitiny lze podle normy EN 573-1 rozdělit do skupin podle hlavního legujícího prvku, viz Tabulka 2.

| Označení podle EN 573-1 | Hlavní příměs            |
|-------------------------|--------------------------|
| 1XXX                    | Čistý hliník, min. 99,0% |
| 2XXX                    | Cu                       |
| 3XXX                    | Mn                       |
| 4XXX                    | Si                       |
| 5XXX                    | Mg                       |
| 6XXX                    | Mg, Si                   |
| 7XXX                    | Zn                       |
| 8XXX                    | ostatní                  |

Tabulka 2.2: Rozdělení hliníkových slitin podle hlavního legujícího prvku

U všech hliníkových slitin lze změnou přesného chemického složení, technologického postupu výroby a tepelného zpracování dosáhnout změny mechanických, fyzikálních a chemických vlastností.

Chemické složení hliníkových slitin měníme legováním jedním či více prvky nebo přidáním disperzních částic (např. částice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , uhlíková vlákna, uhlíkové nanotrubky). Tím lze dosáhnout zpevnění materiálu, a to buď substitučním zpevněním hliníkové mřížky vytvořením tuhého roztoku  $\alpha$  (legující prvky jsou rozpuštěné v tuhém roztoku), precipitačním zpevněním, kdy se v materiálu vytvoří koherentní precipitáty, nebo disperzním zpevněním díky nekoherentním precipitátům či přidaným částicím (kompozity).

K dalšímu zpevnění materiálu může dojít tvářením.

Metody tepelného zpracování hliníkových slitin (žihání) můžeme rozdělit do několika skupin. Při zotavovacím žihání se teplota nastaví podle požadovaných mechanických vlastností a chemického složení slitiny, musí však být menší než rekrytalizační teplota, aby nedošlo ke strukturním změnám. Zotavovacím žiháním dosáhneme snížení pnutí v matici, především u materiálů tvářených za studena. Rekrytalizačním žiháním se zjemňuje zrno, materiál ztrácí pevnost a tvrdost, zvyšuje se jeho houževnatost a tažnost. Při homogenizačním žihání se homogenizuje materiál, který je v nerovnovážném stavu. Probíhá při teplotě vyšší než je teplota změny rozpustnosti, v oblasti tuhého roztoku  $\alpha$ .

Většina prvků v binárních slitinách s hliníkem tvoří eutektický diagram (např. Si, Mn, Fe, Be, Sn, Hg), některé ale i monotektický (Na, K, Pb) nebo peritektický (Zr, Cr, Ti, Hf) [23]. Téměř všechny prvky jsou dokonale rozpustné v kapalném hliníku, v pevné fázi je maximální rozpustnost dosažena při eutektické (resp. monotektické, peritektické) teplotě.

S většinou prvků hliník vytváří intermetalické sloučeniny, jejichž stabilita a šířka koncentračního oboru existence závisí na velikosti a valenci daného prvku.

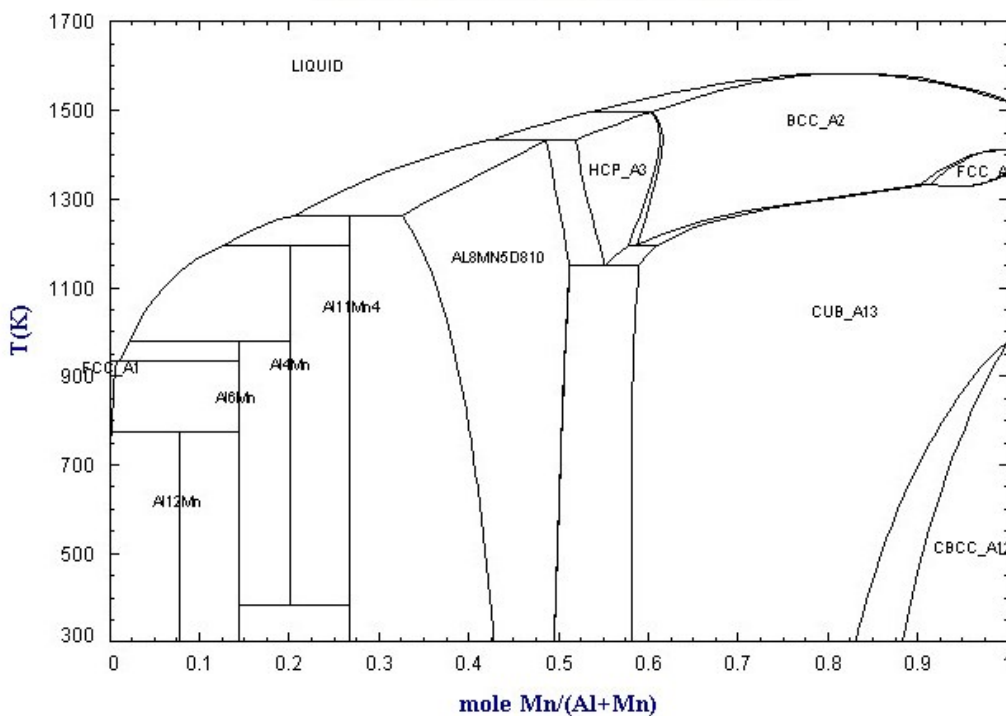
### 2.3.3 Hliník-mangan

Mangan představuje hlavní legující prvek ve slitinách skupiny 3XXX.

Hliníkové slitiny obsahující více než 1 hm.% manganu jsou obecně tepelně nevytvrditelné a používají se především pro navýšení pevnosti v tvářených materiálech a zvýšení korozní odolnosti. Pokud je mangan ve slitině přítomen ve formě intermetalické fáze, dochází ke snížení tvářitelnosti.

V binárních slitinách mírně snižuje teplotu tání hliníku. Nejvyšší rozpustnosti v tuhém roztoku 1,8 hm.% dosahuje při eutektické teplotě 660 °C. Jeho eutektická koncentrace je 1,9 hm.%. Intermetalická fáze, která se může vyskytovat v rovnováze s tuhým roztokem hliníku, má složení  $MnAl_6$ . Při vysokých koncentracích manganu v tavenině vzniká peritektickou reakcí z  $MnAl_4$  a taveniny. Dále se může vytvářet metastabilní fáze  $MnAl_{12}$ , jejíž přítomnost lze potlačit přidávkem železa a křemíku.

Co se týče fyzikálních vlastností, mangan zvyšuje hustotu a snižuje koeficient tepelné roztažnosti hliníku. Ke zpevnění přispívá buď rozpuštěn v pevném roztoku nebo tvorbou jemných precipitátů intermetalických fází. Dále napomáhá ke zvýšení teploty rekrystalizace, zpomalení zotavení a brání růstu zrn.

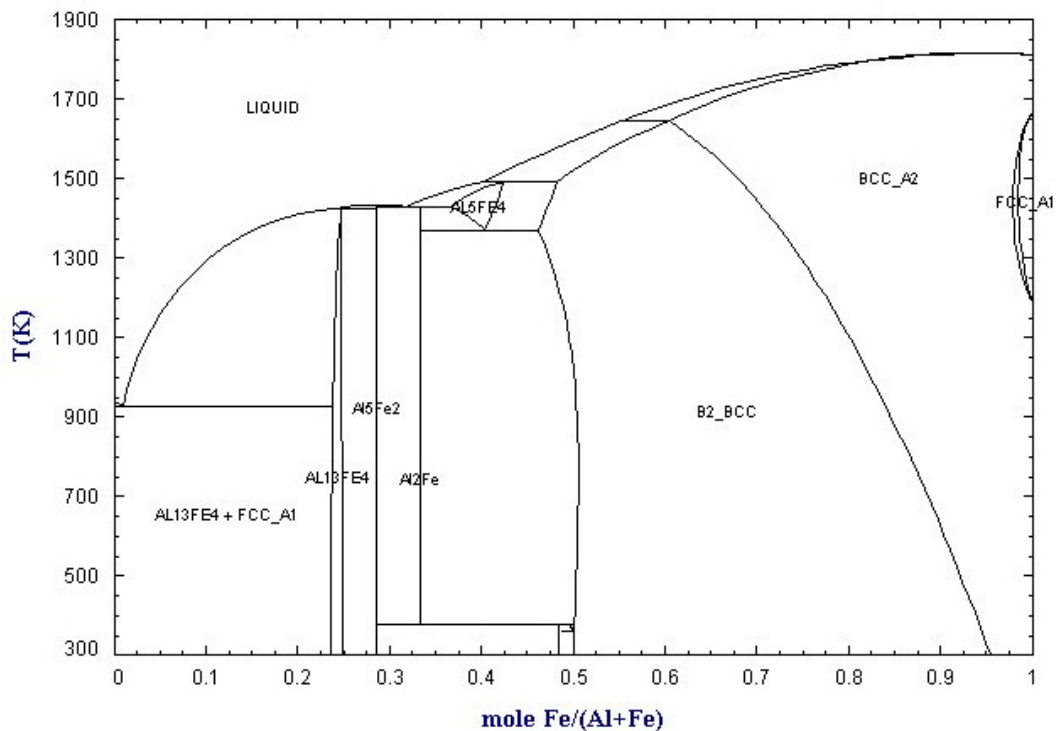


Obrázek 2.1: Binární fázový diagram systému Al-Mn [24]

### 2.3.4 Hliník-železo

Železo patří mezi nejběžnější nečistotu ve všech komerčních hliníkových slitinách. V oblasti fázového diagramu bohaté na hliník tvoří eutektický fázový diagram s eutektickou teplotou 655 °C. Má velmi malou rozpustnost v pevné fázi (0,04 hm.%), většinou se tedy v hliníkových slitinách vyskytuje ve formě intermetalických fází; vytváří rovnovážné intermetalické fáze  $\text{FeAl}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{Al}_7$  a metastabilní fázi  $\text{FeAl}_6$ .

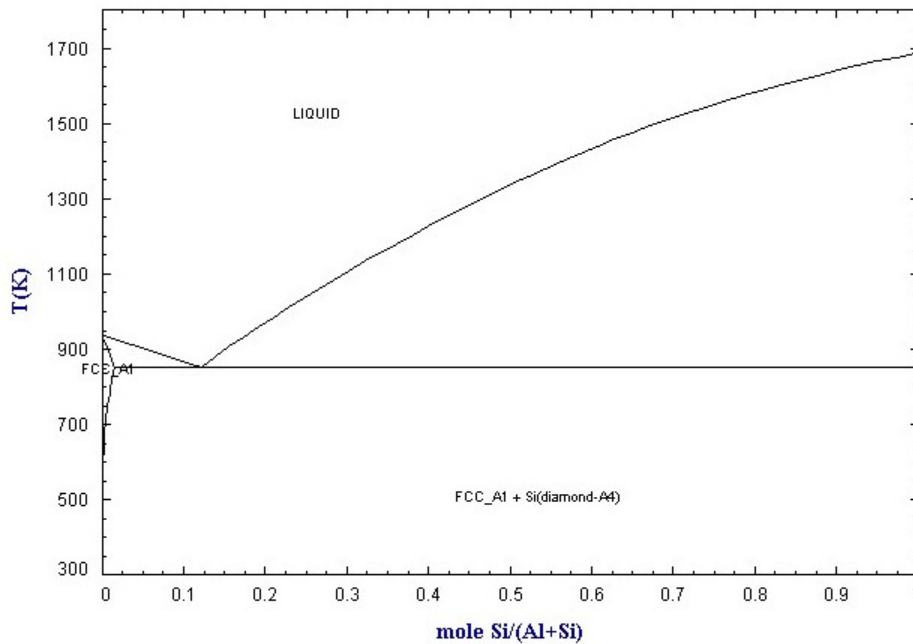
Jeho přidáním se zvyšuje hustota a snižuje koeficient tepelné roztažnosti. Vznik intermetalických fází negativně ovlivňuje mez pevnosti. V kombinaci s křemíkem vytváří hrubé částice, které snižují houževnatost. Dále může železo pomáhat zjemnění velikost zrna.



Obrázek 2.2: Binární fázový diagram systému Al-Fe [24]

### 2.3.5 Hliník-křemík

Křemík tvoří s hliníkem jednoduchý eutektický diagram a vyskytuje se většinou jako nečistota. Legování křemíku slouží ke zvýšení otěruvzdornosti a zamezuje se tvorbě sraženin při lití, svářování a pájení. Dále způsobuje snížení hustoty a pokles koeficientu tepelné roztažnosti, tvorba intermetalických fází vede ke snížení meze pevnosti. Eutektická teplota ve fázovém diagramu hliník-křemík (Obr. 2.3) je 580 °C, odpovídající složení 12,5 hm.% křemíku. Maximální rozpustnost při eutektické teplotě je 1,65 hm.%.



Obrázek 2.3: Binární fázový diagram systému Al-Si [24]

|    | $T_e$ [°C] | Rozpustnost v pevné fázi |       |
|----|------------|--------------------------|-------|
|    |            | hm. %                    | at. % |
| Mn | 660        | 1,82                     | 0,9   |
| Fe | 655        | 0,052                    | 0,025 |
| Si | 580        | 1,65                     | 1,59  |
| Zr | 660        | 0,28                     | 0,085 |

Tabulka 2.3: Maximální rozpustnosti Mn, Fe, Si a Zr v binárních slitinách s hliníkem a eutektická teplota  $T_e$  (peritektická pro Zr), při které je této rozpustnosti dosaženo

V ternární slitině hliníku s křemíkem a železem nejčastěji dochází k vytvoření stabilních fází  $Fe_2SiAl_8$  a  $FeSiAl_5$ . Při velké koncentraci křemíku může vznikat fáze  $FeSiAl_4$  nebo  $Fe_2SiAl_3$ , pokud je přítomno i velké množství železa [23]. Komerčně připravené slitiny jsou však většinou v nerovnovážném stavu a více fází může koexistovat.

Ve slitině Al-Fe-Mn-Si se vytváří stabilní fáze  $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$  s kubickou FCC strukturou. Její přesné složení se pohybuje v rozmezí  $Al_{15}Mn_3Si_2$  a  $Al_{15}(Mn_{0,1},Fe_{0,9})_3Si_2$ .

Během lití se vytváří fáze  $(\text{Fe,Mn})\text{Al}_6$  a v průběhu následného žíhání vznikají částice  $(\text{Fe,Mn})_3\text{SiAl}_{12}$ .

Mezi v průmyslu hojně užívané materiály patří slitina hliníku s manganem připravená metodou plynulého lití mezi válce (Twin-roll casting, TRC), která je též vhodná pro studium vlivu mikrostruktury na mechanické vlastnosti materiálu. Homogenizace materiálu, která předchází deformaci, může vytvořit v materiálu takové uspořádání částic, že po vyžhání dostaneme požadovanou strukturu. Kontrolou velikosti a počtu hrubých částic v matrici můžeme ovlivnit přednostní místa pro nukleační zárodky rekrytalizace. Na druhou stranu, nukleaci a rychlost růstu zrn můžeme kontrolovat pomocí množství disperzoidů a prvků v tuhém roztoku. V hliníkových slitinách ze série 3XXX mají manganové disperzoidy vytvořené během homogenizace nezanedbatelný vliv jak na velikost zrn, tak na texturu a je tedy důležité monitorovat jejich přítomnost a rozložení v materiálu.

Dva hlavní způsoby, jak dosáhnout požadovaného rozložení částic v matrici, jejich velikosti a počtu a podílu prvků v tuhém roztoku (a tím i požadované struktury po dokončení žíhání), jsou: navržení ideálního homogenizačního procesu a modifikování přesného složení slitiny.

Během homogenizace se primární částice vytvořené během tuhnutí z taveniny transformují na stabilní fáze a zvětšují svůj objem, mangan difunduje z tuhého roztoku do částic, disperzoidy v závislosti na své velikosti, aplikované teplotě a době homogenizace buďto rostou nebo se rozpouští.

V práci [25] bylo ukázáno, že spektrum elektrické vodivosti slitiny hliníku s manganem vykazuje maximum mezi teplotami 500 °C a 550 °C, což odpovídá přeskupování atomů manganu z tuhého roztoku do částic. Při dalším zvyšování teploty se elektrická vodivost snižuje a mangan se opět rozpouští do tuhého roztoku.

Co se týče rozložení disperzoidů, jejich velikost roste s prodlužujícím se časem homogenizace, zároveň při tom klesá jejich počet. Dochází též ke zvětšování oblastí, kde se žádné disperzoidy nevyskytují (disperzoid-free zone, DFZ), jelikož manganové částice jsou odčerpávány z těchto zón do primárních částic na hranicích zrn. Tento proces následně vede k rozpouštění disperzoidů, které jsou blízko u hranic zrn.

Po žíhání na 500 °C bylo v materiálu AA3103 pozorováno následující rozložení fází [25]: v nejmenších zrnech se nevyskytovaly žádné disperzoidy, ve větších zrnech se jejich počet a hustota měnily v závislosti na poloze uvnitř zrna. V blízkosti DFZ byly malé s relativně velkou hustotou, uprostřed zrn se jich naopak vyskytovalo málo a byly hrubé.

Přidáním křemíku do materiálu AA3103 došlo ke změně morfologie částic. Ve vzorcích obsahujících malé množství křemíku (0,12 hm.%) měla většina částic strukturu  $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ . S přibývajícím obsahem Si v matrici se tyto částice transformovaly na fázi  $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$  [25].

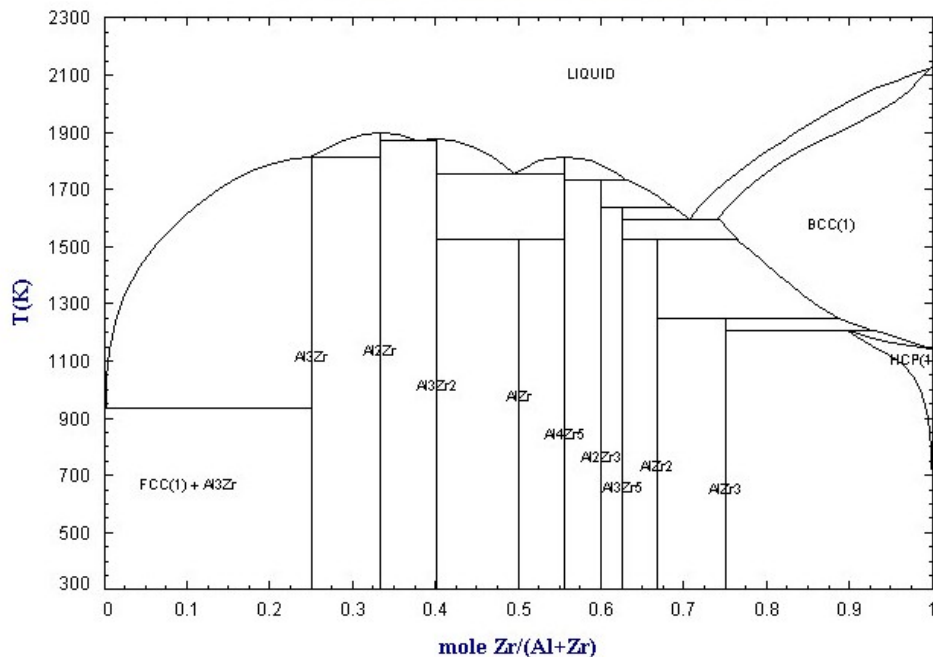
Nebyl prokázán vliv křemíku na množství manganu v tuhém roztoku po odlití, s rostoucím obsahem křemíku ale rostla elektrická vodivost v okolí teploty 500 °C. To naznačuje, že ve slitinách 3XXX se množství manganu v tuhém roztoku za vysokých teplot snižuje s rostoucím obsahem křemíku.

Dále křemík ovlivňuje množství disperzoidů vytvořených během žíhání, se zvyšujícím se obsahem Si roste i počet pozorovaných částic.

### 2.3.6 Hliník - zirkonium

Zirkonium se používá na legování hliníku pouze v malých koncentracích (0,1 – 0,3 hm. %), snižuje náchylnost ke korozi, zjemňuje velikost zrna a snižuje citlivost na rychlost kalení. Díky tvorbě metastabilních koherentních částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , které zachycují pohybující se hranice zrn a subzrn, dochází ke snížení míry zotavení během žhání a zvyšuje se teplota rekrystalizace. Celkový vliv těchto precipitátů je ovlivněn jak jejich velikostí, tak i rozstupem a rozložením.

Ve fázovém diagramu (Obr. 2.4) na straně hliníku vytváří peritektický diagram mezi  $\alpha$ -fází hliníku a intermetalickou fází  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , s peritektickou teplotou 660 °C.



Obrázek 2.4: Binární fázový diagram systému Al-Zr [24]

V práci [26] autoři analyzovali bodovou a prostorovou grupu metastabilních a rovnovážných precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  v hliníkových slitinách Al-Zr a Al-Li-Zr pomocí difrakce konvergentního elektronového svazku (convergent beam electron diffraction-CBED). Tato metoda poskytuje informace o 3D symetriích zkoumaných vzorků, které následně pomohou určit krystalovou strukturu, bodovou a prostorovou krystalografickou grupu a mřížové konstanty.

Metastabilní částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  měly kubickou prostorovou grupu  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  (č. 221) s mřížovým parametrem  $a=0,408\text{nm}$ , která odpovídá nadmřížce  $\text{L1}_2$ . Rovnovážná fáze  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\beta$ ) má mřížku tetragonální prostorově centrovanou, s prostorovou grupou  $\text{I4/mmm}$  (č. 139) a mřížovými konstantami  $a=0,401\text{ nm}$  a  $c=1,73\text{ nm}$ , odpovídající tetragonální struktuře  $\text{D0}_{23}$ . Složení metastabilních precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  bylo určováno pomocí energiově disperzní rentgenové spektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy- EDS), s výsledným poměrem  $\approx 60$  hm.% Al a  $\approx 40$  hm.% Zr. Jelikož je toto složení rozdílné od složení stechiometrického, které je 48 hm.% Al a 52 hm.% Zr, lze předpokládat, že ve fázovém diagramu Al-Zr existuje v oblasti  $\alpha+\beta$  metastabilní fázové pole.

Pokud obsah zirkonia v hliníkové slitině převyší hodnotu  $\approx 0,5$  hm.%, začnou se tvořit kromě metastabilních částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  též rovnovážné fáze  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

Metastabilní precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$  slouží jako záchytová centra pro pohybující se hranice zrn. Aby hranice mohla precipitát překonat, musí se změnit rozhraní mezi precipitátem a maticí z koherentního na nekoherentní [27].

Nerovnovážné kubické částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  se strukturou  $L1_2$  jsou velmi stabilní, za což vděčí především nízké rozpustnosti a nízké hnací síle k hrubnutí. Jelikož mají strukturu podobnou struktuře matrice, mají nízkou povrchovou energii. Díky těmto částicím dochází v materiálu během deformace k rovnoměrnější distribuci dislokací a během žhání působí jako záchytová centra pro hranice zrn a subzrn. Oba tyto efekty vedou k posunu teploty rekrystalizace k vyšším hodnotám.

V práci [28] byla studována slitina hliníku s 0,5 hm.% Zr. Materiál byl připraven metodou rychlého tuhnutí a následně žhán na teplotě 500 °C. Díky tomuto procesu se v materiálu vytvořily velmi jemné a stabilní částice, které vyprecipitovaly z přesyceného roztoku, což působí pozitivně na zvýšení teploty rekrystalizace. Po odlití nebyly v materiálu pozorovány žádné precipitáty. První částice se začaly objevovat ihned v první minutě po začátku žhání na teplotě 500 °C. V průběhu následujících 30 minut se jejich počet zvyšoval, hustota jejich rozložení však nebyla homogenní. Při dalším žhání se již jen zvýšil kontrast částic v transmisním elektronovém mikroskopu, jejich počet ani rozložení se neměnilo a ani nedocházelo k jejich hrubnutí. Po 120 hodinách žhání bylo pozorováno, že se vytvořily precipitáty s protáhlým vějířovitým uspořádáním a malé sférické částice mezi nimi. Oba tyto druhy precipitátů mají prostou kubickou strukturu s mřížovým parametrem o 1% větším než je mřížový parametr hliníkové matrice. Pokud se aplikovalo další žhání, objevily se nové masivní částice, převážně na hranicích zrn.

Vývoj precipitátů můžeme popsat následujícím způsobem: při rozpadu tuhého roztoku vzniknou kubické metastabilní precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$  protáhlého nebo sférického tvaru, které se dále transformují na stabilní tetragonální částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  [29].

Při izotermické rekrystalizaci, která probíhala velmi nehomogenně, se objevila podlouhlá rekrystalizovaná zrna. V oblastech s nízkou hustotou částic roste zárodečná buněčná stěna při žhání velmi rychle, a to buď rotací subzrn nebo migrací hranic subzrn, a rekrystalizační zárodky, obklopené vysokoúhlovými hranicemi, se formují velmi rychle. V oblastech s vysokou hustotou částic se deformovaná struktura přeuspořádává velmi pomalu a zárodky se v nich nevytvářejí. Deformovaná struktura se v těchto oblastech zotavila pomalou migrací vysokoúhlových hranic, které se vytvořily v oblasti bez precipitátů.

Nehomogenní rozložení částic způsobilo též vytvoření nehomogenní deformační struktury. V oblasti s nízkou hustotou precipitátů se rychle vyvinula buněčná struktura podobná té, která se vyskytuje v čistém hliníku. Naopak v oblasti s vysokou hustotou částic se dislokace v počátečních stádiích deformace zachytily na vějířovitých částicích. Při pokračující deformaci částice zabráňují vytvoření výrazné buněčné struktury a pozorovatelné jsou pouze volné hranice.

Struktura materiálu bezprostředně po utužení vykazuje velkou míru segregace. Během žhání se pak precipitáty tvoří přednostně v těchto místech.

Na míře přesycení závisí, jaký typ precipitátů se vytvoří. Podlouhlé precipitáty se vytváří přednostně v místech s velkým nadbytkem zirkonia a naopak v místech na zirkonium chudších se tvoří pouze malé sférické precipitáty.

Vliv precipitátů na mikrotvrdot je díky jejich nízké hustotě pouze malý.

Co se týče vlivu sekundárních částic na rekrystalizaci, záleží na jejich vzájemné vzdálenosti. Mohou buďto působit jako kotvící body pro zárodky s podkritickou



velikostí nebo zachytávají pohybující se nízko a vysokoúhlové hranice. Oba tyto mechanismy působí současně a není snadné určit, který z nich v konkrétní sloučenině převažuje.

Částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , které se vytvoří během precipitačního žíhání, mohou zlepšit odolnost válcovaných hliníkových slitin vůči rekrytalizaci. Nicméně, tyto precipitáty jsou často nerovnoměrně rozložené a v oblastech, kde je jejich hustota příliš nízká, může být materiál k rekrytalizaci stále náchylný. V práci [22] autoři studovali vliv jednostupňového a dvoustupňového precipitačního žíhání na distribuci těchto precipitátů. Nižší teplota dvoustupňového žíhání byla volena mezi  $250\text{ }^\circ\text{C}$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , vyšší byla vždy  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

Výsledkem experimentálních prací bylo, že při jednostupňovém žíhání na teplotě  $450\text{ }^\circ\text{C}$  vedlo zvýšení doby žíhání k nárůstu počtu částic a zvětšení jejich poloměru. Avšak hustota precipitátů byla mnohem větší po aplikaci dvoustupňového žíhání. Nejvýhodněji se jevílo žíhání na teplotách  $350\text{ }^\circ\text{C}$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Při nižších teplotách než  $350\text{ }^\circ\text{C}$  byl pravděpodobně difusní koeficient nízký na to, aby se částice typu  $\text{L1}_2$  plně vyvinuly. Materiály žíhané dvoustupňově též vykazovaly vyšší mikrotrvdost. Dále měly po rekrytalizaci větší zrna než jednostupňově žíhaný materiál, což souvisí s tím, že materiál s větší hustotou částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  obsahuje nižší hnací sílu pro rekrytalizaci a tudíž je větší kritický poloměr pro růst nového zárodku. Větší kritický poloměr znamená, že se objeví méně zárodků, a tím je materiál ve výsledku hrubozrnější. Ač se největší hustota částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  objevila po žíhání při teplotách  $350\text{ }^\circ\text{C}$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , největší mikrotrvdost vykazoval materiál žíhaný na teplotě nižší,  $250\text{ }^\circ\text{C}$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Možné vysvětlení je takové, že při této nižší teplotě byly precipitáty drobnější, než bylo možné pozorovat v mikroskopu [22].

Závěrem lze říct, že po válcování za studena se největší odolnost vůči rekrytalizaci získá dvoustupňovým žíháním při teplotách  $250\text{ }^\circ\text{C}$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Vyšší odolnost vůči rekrytalizaci je pravděpodobně zapříčiněna homogennějším rozdělením precipitátů a jejich vyšší hustotou.

## 2.4 Vliv mřížových poruch na elektrický odpor hliníku

Elektrická rezistivita, která je způsobena rozptylovými mechanismy vodivostních elektronů v kovech, se řadí mezi fyzikální veličiny, které citlivě reagují na přítomnost mřížových poruch. Je mírou porušení krystalové mřížky a přítomností poruch se její hodnota zvyšuje. Elektrická rezistometrie je založena na měření změn rezistivity  $\Delta\rho$ .

Pro vzorek je snadno měřitelný jeho elektrický odpor  $R$ , který lze z experimentu (např. čtyřbodová metoda) získat podílem přímo měřitelných veličin: elektrického napětí  $u$  na koncích vzorku a elektrického proudu  $i$  protékajícího vzorkem. Elektrický odpor a rezistivita jsou spolu svázány přes tvarový faktor  $f$  vztahem:

$$R = f \cdot \rho \quad (2.20)$$

Tvarový faktor závisí přímoúměrně na délce vzorku  $l$  a nepřímoúměrně na jeho průřezu  $S$ :

$$f = \frac{l}{S} \quad (2.21)$$

V prvním přiblížení můžeme rezistivitu  $\rho$  rozdělit na dva příspěvky: teplotně závislý člen  $\rho_T$ , který je dán rozptylem elektronů na fononech a ostatních elektronech, a zbytkovou rezistivitu  $\rho_P$ , která vzniká rozptylem elektronů na geometrických poruchách mřížky a je teplotně nezávislá. Toto tvrzení se nazývá Matthiesenovo pravidlo a lze ho zapsat:

$$\rho(T) = \rho_T(T) + \rho_P. \quad (2.22)$$

Zbytkovou rezistivitu  $\rho_P$  můžeme vyjádřit jako součet členů  $(\rho_P)_k$  příslušejícím jednotlivým poruchám:

$$\rho_P = \sum_k (\rho_P)_k. \quad (2.23)$$

Pokud je koncentrace  $c_k$  poruchy typu  $k$  malá a tato porucha je v matici kovu homogenně rozmístěná, je její příspěvek ke zbytkové rezistivitě úměrný této koncentraci přes koeficient  $\chi_k$ , který je teplotně i koncentračně nezávislý:

$$(\rho_P)_k = \chi_k c_k. \quad (2.24)$$

Tento vztah však platí pouze za omezených předpokladů, které v reálných kovech nejsou splněny, a koeficienty  $\chi_k$  jsou závislé na teplotě, koncentraci i rozmístění bodových poruch.

Pokud provádíme měření za stále stejné teploty  $T_M$ , jsou změny celkové rezistivity  $\rho$  rovny změnám zbytkové rezistivity  $\rho_P$  (2.22). Tyto změny rostou se snižující se teplotou  $T_M$ , je proto výhodné měření provádět za co nejnižší stálé teploty.

Vliv teploty na koeficient  $\chi_D$ , popisující příspěvek dislokací k měrnému odporu, je významný pouze při nízkých teplotách, nad teplotou 70 K již  $\chi_D$  roste se zvyšující se teplotou jen velmi pomalu. Podle práce [30]  $\chi_D$  klesá s klesající hustotou dislokací  $N_D$ . Rozptylový mechanismus převažující u dislokací je vysokoúhlový rozptyl na jádrech dislokací [31], [32]. Rozhodující vliv na velikost  $\chi_D$  má uspořádání dislokací.

Hlavní vliv na změny v rezistivitě  $\rho_P$  mají cizí atomy v matici základního kovu. Hodnota rezistivity je citlivá na jejich koncentraci a konfiguraci v materiálu, monitorováním změn rezistivity můžeme tedy snadno detekovat fázové změny probíhající během žíhání, které se projevují jako extrémy na žíhacím spektru rezistivity (2.9). Vliv vybraných příměsí na relativní zvýšení rezistivity hliníku je dán v tabulce 2.4.

|    |                  | Přírůstek k rezistivitě $\Delta\rho$ [ $\mu\Omega\text{cm/hm.}\%$ ] |                  |
|----|------------------|---|------------------|
|    | Max. rozpustnost | V tuhém roztoku   | Mimo tuhý roztok |
| Mn | 1,82             | 2,94  | 0,058            |
| Fe | 0,052            | 2,56  | 0,340            |
| Si | 1,65             | 1,02  | 0,088            |
| Zr | 0,28             | 1,74  | 0,044            |

Tabulka 2.4: Vliv příměsí Mn, Fe, Si a Zr na zvýšení rezistivity hliníku [23]

## 2.5 Hliník v průmyslu

Hliníkové slitiny jsou hojně užívané v automobilovém průmyslu jako tepelné výměníky a chladicí systémy. Mezi jejich přednosti patří vysoká měrná pevnost, korozní odolnost, tvářitelnost a vysoká tepelná vodivost. Další nespornou výhodou je, že užití hliníku vede ke snížení celkové váhy vozidla, aniž by se snížila jeho výkonnost.

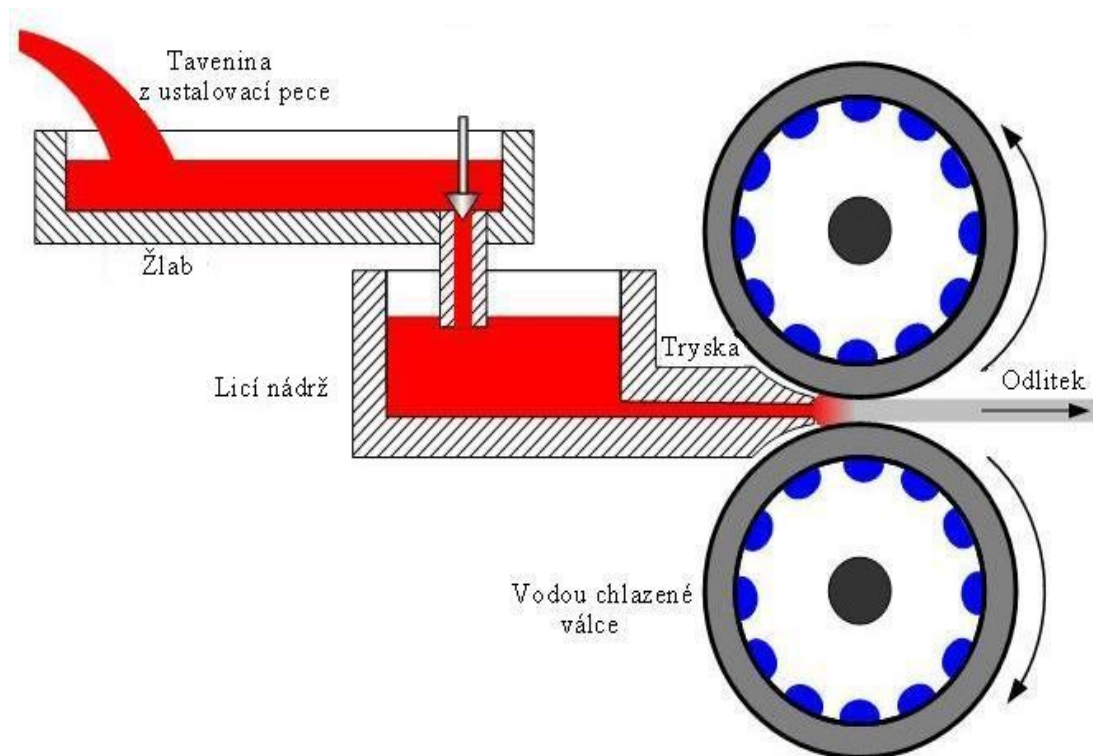
Jak z hlediska výroby, tak i následného provozu jsou na materiál kladeny vysoké požadavky, proto musí být struktura surového materiálu neustále kontrolována a vylepšována. Abychom dosáhli požadovaných vlastností, můžeme volit z velkého množství legujících prvků, které výrazně ovlivňují lití a tuhnutí materiálu.

Například mangan zvyšuje pevnost díky disperznímu zpevnění a zpevnění v tuhém roztoku jak za pokojové teploty, tak i během pájení. Navíc zlepšuje odolnost vůči korozi a tvárnost.

Pro ovlivnění rekrystalizace a zpevnění se do hliníkových slitin přidává zirkonium. Precipitací zirkoniových částic se tvoří překážky pro pohyb hranic zrn během pájení. Tímto způsobem lze v materiálu udržet strukturu, která se vytvořila během válcování, což ovlivní pronikání kapalného kovu mezi hranice zrn během pájení. Zirkonium dále podporuje tvorbu precipitátů a zvyšuje tak pevnost materiálu disperzním zpevněním.

### 2.5.1 Plynulé lití mezi válce

Pokud krystalizace materiálu během odlévání z taveniny proběhne za velké rychlosti, dojde k přesycení tuhého roztoku. Rychlé tuhnutí se obecně používá pro výrobu tenkých pásů nebo prášků, ze kterých se pak dále vytváří objemové materiály pomocí extruze. Materiály připravené touto metodou mají výrazně odlišnou mikrostrukturu, jsou pevnější a vykazují obecně lepší mechanické vlastnosti než materiály, které při odlévání krystalizovaly pomalu. Na druhou stranu, není snadné připravit objemové materiály tak, aby při odlévání rychle krystalizovaly. Jako alternativní metoda, při které též dochází k poměrně rychlému tuhnutí, se nabízí plynulé lití pásů. Metoda plynulého lití mezi válce (Twin-roll casting, TRC) je založena na lití taveniny mezi dva vodou chlazené ocelové nebo měděné válce. Přesycení tuhého roztoku není sice tak vysoké jako při ostatních metodách rychlého tuhnutí, ale stále výrazně převyšuje hodnoty získané při pomalém chlazení metodou konvenčního lití do formy (direct-chill casting, DC). Navíc lze touto metodou vyrobit velké množství materiálu. Odlité pásy materiálu jsou navíjeny na svitky, které jsou homogenizovány a v několika krocích válcovány za studena na finální tloušťku s případným mezižiháním. Schéma metody je na obrázku 2.5.



Obrázek 2.5: Schéma výroby hliníkových pásů metodou plynulého lití mezi válce [33]

Nesporné výhody výroby hliníkových pásů metodou plynulého lití mezi válce jsou nízké provozní náklady a úspora místa a energie. Mezi nevýhody však patří pomalá výrobní rychlost a horší mechanické vlastnosti materiálu oproti metodě konvenčního lití do formy.

Teplná vodivost materiálu, ze kterého je válec vyrobený, ovlivňuje podmínky chladnutí pásů. Pokud má válec velkou tepelnou vodivost, může se pás chladit rychleji a lze pak i zvýšit rychlost lití. Ocel tedy není vhodný materiál válců pro rychlé chlazení pásů. Navíc lubrikant, který je aplikován na ocelové válce za účelem zamezení přilepení materiálu k válci, má nepříznivý vliv na teplotní vodivost mezi materiálem a válcem [34].

Mikrostruktura materiálů vyrobená metodou TRC většinou vykazuje kolumnární strukturu, která nemá tak dobré mechanické vlastnosti jako struktura rovnoosá. Té můžeme dosáhnout užitím metody lití za slabě přehřáté teploty. Tato metoda umožňuje zvýšit rychlost válcování, hrozí při ní však, že tavenina utuhne v trysce nebo ve žlabu.

## 2.5.2 Výroba tepelných výměníků

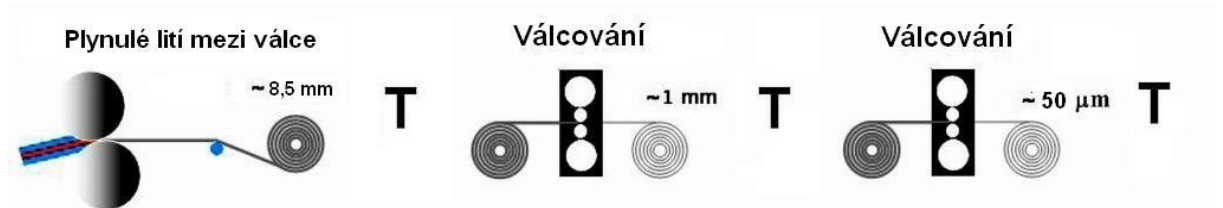
Teplé výměníky do automobilů jsou vyráběny ze slitiny AW 3003, která je předmětem zkoumání v této práci. Současné ekologické normy požadují snižování hmotností automobilů, což znamená i redukci váhy tepelného výměníku. Jednou z možností, jak této redukce dosáhnout, je použití tenčích fólií, ze kterých se výměník vyrábí. Cílová tloušťka fólie je 50  $\mu\text{m}$  místo současných 100  $\mu\text{m}$ , což však stávající slitiny neumožňují a je potřeba hledat nové složení (legující prvky) a termomechanické zpracování, které by tuto redukci umožnilo. Jako perspektivní se jeví prvky jako zirkonium a chrom a metoda dvoustupňového žíhání popsaná v práci [22].

Během výrobního procesu prochází budoucí výměník několika stupni zpracování (Obr. 2.6 a 2.7) a musí splnit množství požadavků na mechanické vlastnosti.

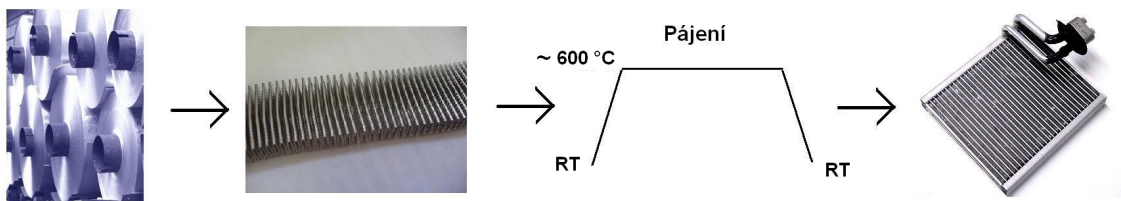
Nejprve je z roztaveného hliníku metodou plynulého lití mezi válce odlit pás o tloušťce 8,5 mm (Obr. 2.8). V několikátunových svitcích (Obr. 2.9) je pak materiál žíhán za účelem vytvoření sekundárních fází a precipitátů, které zlepšují mechanické vlastnosti výsledného výrobku (např. pevnost, odolnost vůči korozi a rekrytalizaci).

Další fází výroby je válcování za studena, které probíhá v několika krocích až na finální tloušťku. V průběhu válcování však dochází k deformačnímu zpevnění materiálu a na střední tloušťce je potřeba zařadit rekrytalizační žíhání, aby došlo k odpevnění a materiál dalším válcování nepraskal. Pro získání dostatečné tvárnosti je potřeba materiál žíhat také na finální tloušťce, je však žádoucí, aby se materiál pouze zotavil ale nerekrystalizoval.

Z připravené fólie s požadovanou tloušťkou a s vyhovujícími mechanickými vlastnostmi se v další fázi výroby vytvaruje vlnovec (Obr. 2.10). Ten je pájen k trubkám a tím vzniká finální výměník. Pájení probíhá za teplot kolem 600 °C, což je blízko teplotě tání hliníku. Při takto vysokých teplotách může dojít k značnému zhoršení mechanických vlastností a je potřeba zajistit dostatečnou pevnost i po pájení. Další požadavek na výměník je dobrá korozní odolnost. Vlnovec slouží jako katodická ochrana trubek. Má nižší korozní potenciál, a proto v případě koroze je napaden vlnovec a sníží se pouze celková účinnost výměníku, zatímco kdyby zkorodovaly trubky, bylo nutné nahradit celý tepelný výměník.



Obr. 2.6: Schéma výroby fólií pro tepelné výměníky: Lití na tloušťku 8,5 mm, homogenizační žíhání, válcování za studena, rekrytalizační žíhání na střední tloušťce, válcování za studena na finální tloušťku, zotavovací žíhání



Obr. 2.7: Schéma výroby tepelného výměníku: z fólie je vytvarován vlnovec, který je za vysoké teploty pájen k trubkám



Obr. 2.8: Lití hliníkového pásu metodou TRC v praxi: roztavený hliník přiváděný tryskou k válcům a utuhlý pás tloušťky 8,5 mm



Obr. 2.9: Svitek hliníkové slity vyrobený metodou TRC, který bude následně žihán a válcován za studena



Obr. 2.10: Hliníková fólie vytvarovaná do vlnovce pro výrobu tepelného výměníku

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

S ohledem na stanovené cíle práce, detailní prozkoumání mikrostruktury a monitorování změn mechanických vlastností jsme zvolili tyto metody získávání experimentálních výsledků: elektrická rezistometrie, transmisní elektronová mikroskopie (TEM), světelná mikroskopie a měření mikrotvrdosti podle Vickerse.

### 3.1 Rezistometrie

Pro rezistometrická měření byly ze vzorků vyříznuty proužky rozměru přibližně  $10 \times 1 \text{ cm}^2$ , proudové a napěťové kontakty byly realizovány nařiznutím konců vzorku. Měření odporu čtyřbodovou metodou s komutováním proudu bylo realizováno na aparatuře osazené přístroji firmy Keithley, přičemž napětí na vzorku bylo měřeno nanovoltmetrem Keithley 2182 s rozlišením 1 nV. Nastavená hodnota proudu během měření byla  $I = (500 \pm 5) \text{ mA}$ . Vzorky byly během měření ponořeny v kapalném dusíku (77 K).

Normované hodnoty relativní změny rezistivity byly vypočítány podle vztahu:

$$\frac{\Delta R(T)}{R_0} = \frac{R(T) - R_0}{R_0} = \frac{f\rho(T) - f\rho_0}{f\rho_0} = \frac{\rho(T) - \rho_0}{\rho_0} = \frac{\Delta\rho(T)}{\rho_0} \quad (3.1)$$

a byla spočtena záporně vzatá derivace podle teploty, tzv. zotavovací spektrum rezistivity

$$- \frac{1}{\rho_0} \frac{d(\Delta\rho)}{dT_A} \text{ vs } T_A. \quad (3.2)$$

Pro rezistometrická měření byly vzorky žíhány izochronně s krokem  $20^\circ \text{ C}/20 \text{ min}$ . Vždy byly žíhány na dané teplotě po dobu 20 minut a následně zakaleny do vody o pokojové teplotě. Byla změřena rezistivita a následovalo další žíhání na teplotě o  $20^\circ \text{ C}$  vyšší, až do  $620^\circ \text{ C}$ .

### 3.2 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronový mikroskop používá k zobrazování svazek urychlených elektronů a dosahuje zvětšení řádově  $10^5 \times$ . Svazek elektronů, který je emitován termoemisí z wolframového vlákna, prochází optickou soustavou mikroskopu, kde je fokusován a dopadá na vzorek. Ve vzorku dochází k difrakci na atomových rovinách a výsledný obraz, který je tvořen prošlými neodchýlenými i difraktovanými elektrony, pozorujeme na fluorescenčním stínítku nebo zaznamenáváme na fotografickou desku. Pokud je mikroskop zaostřen v objektivové rovině, pozorujeme přímý obraz vzorku, a to buď ve světlém poli (BF, bright field), kdy je obraz vytvořen prošlými neodchýlenými elektrony, nebo v tmavém poli (DF, dark field), když pro pozorování clonou vymejíme svazek difraktovaných elektronů. Zaostříme-li mikroskop do zadní ohniskové roviny mikroskopu, získáme na stínítku difrakční obrazec s Kikuchiho liniemi, díky nimž můžeme snadno určit orientaci vzorku.

Pro pozorování v TEM je potřeba vyrobit vzorky ve tvaru terčíku o průměru 3 mm s otvorem uprostřed. Dodané vzorky byly nařezány na pile Accutom-50 od firmy

Struers a po případném vyžihání ztenčeny na metalografické brusce Struers Dap-7 na tloušťku 0,15 mm pomocí brusných papírů různé hrubosti. Poté z nich byly mechanicky vyraženy terčíky o průměru 3 mm. U některých vzorků byl postup opačný: nejprve byly na jiskrové řezačce Servomet trubičkou vyříznuty válečky s průměrem 3 mm, ty byly nařezány drátem na přibližně 1 mm vysoké terčíky, které se následně žihaly a ztenčovaly na metalografické brusce.

Aby byly vzorky prosvětlitelné pro svazek elektronů, byly elektrolyticky slešťeny pomocí přístroje Tenupol-2 firmy Struers tak, aby se uprostřed vzorku vytvořil malý otvor. Slešťování probíhalo při napětí 15 V, proudu 200 mA a teplotě -15 °C v 33% roztoku kyseliny dusičné v metanolu.

Takto připravené vzorky byly připevněny v držáku umožňující dvojitý náklon a pozorovány v mikroskopu JEOL JEM 2000FX s pracovním napětím 200 kV.

Chemickou analýzu pozorovaných částic umožnilo zařízení EDS od firmy Bruker se softwarem Esprit.

### 3.2.1 Měření tloušťky vzorku

Tloušťka vzorku byla určována pomocí difrakce v konvergentním svazku (CBED, Convergent Beam Electron Diffraction). Při zobrazení v konvergentním svazku nemají difrakční stopy rovnoměrně rozloženou intenzitu, ale při správné fokusaci svazku v nich lze pozorovat rovnoběžné pruhy střídající se maximální a minimální intenzity (Obr. 3.1). Pro určení tloušťky vzorku potřebujeme znát orientaci vzorku a difrakční vektor  $\vec{g}$ , pro nějž je nastavená dvousvazková aproximace, mřížkovou konstantu materiálu a pro vypočtení vzdálenosti reflektujících rovin  $d$ , extinkční hloubku  $\xi_g$ , urychlující napětí mikroskopu  $U$ , které souvisí s vlnovou délkou elektronů  $\lambda$  vztahem

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2meU}}. \quad (3.3)$$

Z dvousvazkové dynamické teorie difrakce vyplývá vztah mezi tloušťkou vzorku  $t$  a odchylkou  $i$ -tého minima od Bragovy pozice  $S_i$ :

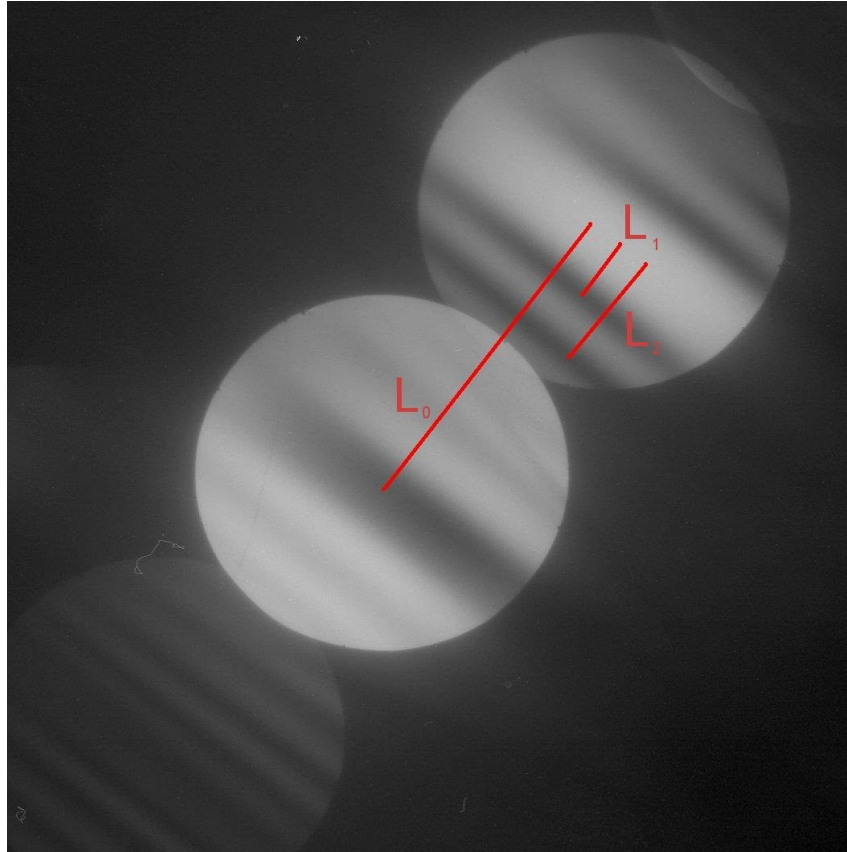
$$\left(\frac{S_i}{n_i}\right)^2 = -\frac{1}{\xi_g^2} \left(\frac{1}{n_i}\right)^2 + \frac{1}{t^2}. \quad (3.4)$$

Tuto odchylku lze určit z difrakčního obrazce pomocí vztahu [35]

$$S_i = \frac{\lambda}{d^2} \left(\frac{L_i}{L_0}\right), \quad (3.5)$$

kde jsme označili vzdálenost středů sousedních difrakčních stop  $L_0$  a vzdálenosti  $n_i$ -tého minima intenzity od středu difrakční stopy  $L_i$ , viz. obázek 3.1.





Obr. 3.1: Difrakce v konvergentním svazku, parametry pro určení tloušťky vzorku

V této práci byla tloušťka vzorku určena pomocí programu JEMS [36]. Po zadání vstupních parametrů (materiál, typ mřížky, orientace vzorku, parametry mikroskopu) byly nasimulovány difrakční obrazy daného materiálu v dané orientaci pro různé tloušťky a porovnáním se skutečným obrazem získaným v mikroskopu se určila tloušťka právě zobrazované oblasti.

Pokud máme určenou tloušťku vzorku  $t$ , lze snadno odhadnout frakční objem  $f$  částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  v jednotlivých vzorcích. Průměr těchto precipitátů  $r_p$  byl určen z TEM fotografií změřením pomocí programu Nis-Elements AR 3.0 a frakční objem pak byl vypočten ze vztahu

$$f = \frac{N \frac{4}{3} \pi r_p^3}{tS} \quad (3.6)$$

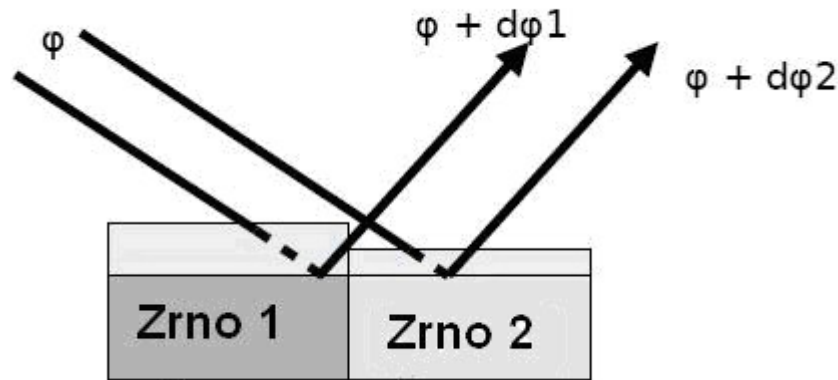
kde  $N$  je počet částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  na fotografii o ploše  $S$ . Jedná se pouze o přibližnou hodnotu, jelikož na fotografiích jsou m

### 3.3 Světelná mikroskopie

Pomocí světelné mikroskopie byl monitorován vývoj velikosti a tvaru zrn a vyhodnocena teplota rekrystalizace. Pozorování probíhalo na mikroskopu Olympus GX51 a obraz byl zpracován softwarem Nis-Elements AR 3.0.

Pro pozorování ve světelném mikroskopu a měření mikrotvrdosti byly nařezané a vyžíhané vzorky kromě broušení na metalografické brusce též leštěny na

diamantových emulzích. Zrna byla zviditelněna elektrolytickou oxidací při napětí 20-30V v roztoku Barker (400 ml vody a 12 ml 35% HBO<sub>4</sub>) a pozorována v polarizovaném světle. Na povrchu vzorku se vytvořila oxidická vrstva, jejíž tloušťka závisí na orientaci vzorku. V závislosti na této tloušťce se mění fázový faktor světelné vlny polarizovaného světla, které dopadá na vzorek (Obr. 3.2). V mikroskopu pak můžeme barevně rozlišit jednotlivá zrna.



Obr. 3.2: Schéma vzniku fázového rozdílu polarizovaného světla, které dopadá na vzorek pokrytý oxidickou vrstvou různé tloušťky

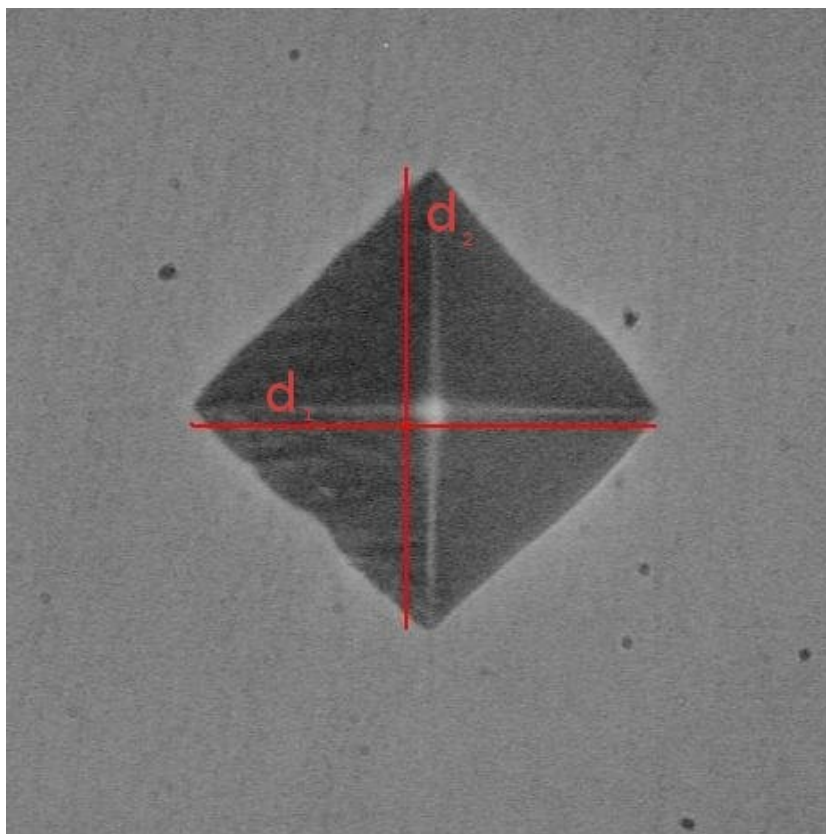
### 3.4 Mikrotvrdoost

Měření mikrotvrdoosti slouží k vyhodnocování mechanických vlastností materiálu a lze pomocí něj odhadnout teplotu rekrystalizace.

Mikrotvrdoost vyleštěných vzorků byla měřena metodou podle Vickerse na mikrotvrdoměru Leco M-400-A Hardness Tester. Diamantovým hrotem je do vzorku vytvořen vpich ve tvaru pyramidy (Obr. 3.3) při konstantním zatížení  $F$  po dobu 10 s. Pomocí repasovaného světelného mikroskopu a programu Lucia Hardness od firmy LIM jsou změřeny diagonální rozměry vpichu  $d_1$  a  $d_2$  a spočtena průměrná hodnota  $d = (d_1 + d_2) / 2$ . Výsledná mikrotvrdoost  $HV$  je pak dána empirickým vztahem

$$HV = 0,189 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (3.7)$$

Použité zatížení pro většinu vzorků bylo  $F = 100$  g, pouze pro fólie tloušťky 0,05 mm bylo zatížení  $F = 10$  g. Na každém vzorku bylo provedeno minimálně 5 měření a byla vypočítána průměrná hodnota i směrodatná odchylka.



Obr. 3.3: Vpich vytvořený diamantovým hrotem pro měření mikrotvrdosti

### 3.5 Žihání

Abychom mohli studovat vliv termo-mechanického zpracování na výslednou mikrostrukturu a mechanické vlastnosti, byly vzorky žihány po různé časy na vybraných teplotách.

V této práci byly použity dva způsoby žihání. V prvním případě byly vzorky přímo vloženy do pece/lázně o dané teplotě a po uplynutí požadované doby byly zakaleny do vody o pokojové teplotě. Do teploty 240° C včetně byly vzorky žihány v termostatu MLW 4 v lázni silikonového oleje, při vyšších teplotách ve vzduchové peci Ursamar-RK 44.

Druhý typ žihání probíhal v zařízení DSC 404C od firmy Netzsch (Differential Scanning Calorimeter), kdy byly vzorky vloženy do aparatury při pokojové teplotě a předem byla naprogramována rychlost ohřevu a doba výdrže na vybraných teplotách. Na konci žihání byly vzorky ochlazeny předem určenou rychlostí chlazení.

## 4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUZE

### 4.1 Popis vzorků

Předmětem této práce byly materiály z hliníkové slitiny EN AW 3003 s přídavkem zirkonia, který byly připraveny metodou plynulého lití mezi válce (TRC). Slitina AW 3003 je tepelně nevytvrzovatelná a její hlavní příměsí je mangan. Obsah legujících prvků je: Mn 1,0-1,5 hm.%, Fe  $\leq$  0,7 hm.%, Si  $\leq$  0,6 hm.%, Cu 0,05-0,2 hm.% a Zn  $\leq$  0,1 hm.% [37]. Obsah zirkonia ve slitinách použitých pro vypracování této práce je popsán v Tabulce 4.1. Slitiny C538, C245 a A509 mají zvýšený obsah zirkonia a byly použity pro studium tvorby precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , jejich vlivu na rekrystalizaci a pro určení vlivu obsahu zirkonia na výchozí strukturu materiálu po odlití a vývoj struktury během deformace. Slitina C36 bez zirkonia sloužila pro porovnání vlivu zirkonia na mikrotvrdotost a posun teploty rekrystalizace válcovaného materiálu.

|      | Zr [hm.%] |
|------|-----------|
| C538 | 0,140     |
| C245 | 0,113     |
| A509 | 0,207     |
| C36  | 0,001     |

Tabulka 4.1: Obsah zirkonia v jednotlivých materiálech

Materiály vyrobené metodou TRC mají po odlití tloušťku 8,5 mm. V tomto stavu jsou žíhané za účelem vytvoření precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  a následně válcované na mezitloušťku. Následuje rekrystalizační žíhání, aby se materiál odpevnil a mohl být válcovaný na finální tloušťku 50  $\mu\text{m}$ . Posledním krokem je popouštěcí žíhání na finální tloušťce, za účelem dosažení pevnostních vlastností požadovaných odběratelem.

Tato studie se zabývá vzorky na tloušťkách 8,5 mm, 5,5 mm, 3,5 mm, 1,1 mm a 50  $\mu\text{m}$ .

Všechny studované materiály dodala firma AL INVEST Břidličná, a.s. - nejvýznamnější český výrobce válcovaných polotovarů z hliníku.

## 4.2 Výchozí stav vzorků

### 4.2.1 Transmisní elektronová mikroskopie

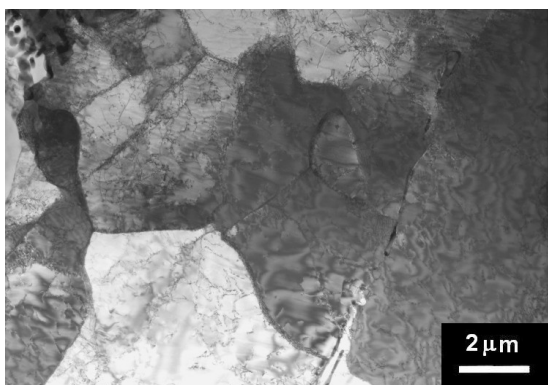
Výchozí stavy materiálů po plynulém lití na 8,5 mm, nijak tepelně neupravované, jsme pozorovali pomocí transmisní elektronové mikroskopie a světelné mikroskopie.

Materiál C538, na který je tato práce zaměřena především, obsahuje subzrna o průměrné velikosti 5  $\mu\text{m}$  a sítě dislokačních čar v objemu zrn (Obr. 4.1). Místy lze pozorovat eutektické kolonie primárních částic  $\alpha$ -fáze (Obr. 4.2), které se vytvořily během plynulého lití a tuhnutí a zárodky nových částic, které se tvoří na hranicích subzrn. EDX analýza neprokázala přítomnost částic, který by obsahovaly zirkonium, pravděpodobně je tedy veškeré Zr rozpuštěno v tuhém roztoku. Jak je vidět na obrázku 4.4 pořízeném ve světelném mikroskopu, velikost zrn v materiálu C538 je 100 – 200  $\mu\text{m}$  ve směru válcování a 50 – 100  $\mu\text{m}$  ve směru kolmém. Je tedy patrné mírné protažení zrn do směru válcování.

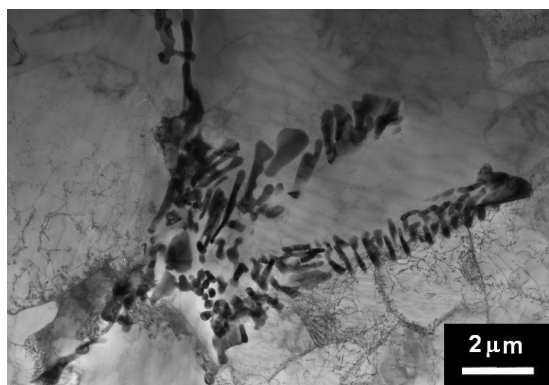
V materiálu C245 lze pozorovat subzrna velikosti 5-10  $\mu\text{m}$  (Obr. 4.3) a malé množství hrubých částic primárních fází, které jsou v naprosté většině případů tvořeny kubickou  $\alpha$ -fází Al(Mn,Fe)Si bohatou na železo. Vzorek obsahuje nízkou hustotu dislokací, které jsou pozůstatkem válcování při plynulém lití a po částečném zotavení, které je umožněno díky zvýšené teplotě po odlití. V tomto materiálu též nebyly pozorovány žádné částice obsahující zirkonium.

Pozorováním v transmisním elektronovém mikroskopu nebyly zjištěny výrazné rozdíly v mikrostruktuře mezi vzorky C538 a C245, obsah zirkonia tedy pravděpodobně nemá vliv na výchozí strukturu materiálu po odlití.

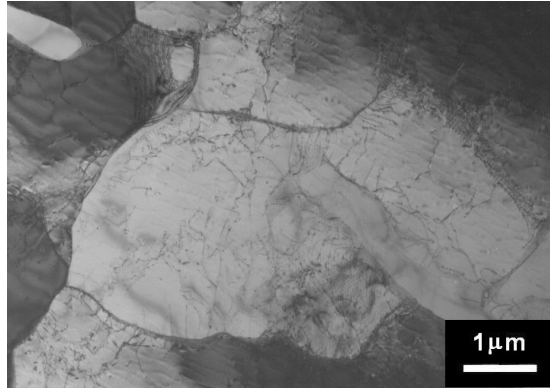
Je však třeba brát na vědomí, že transmisní elektronová mikroskopie je velmi selektivní metoda a umožňuje prozkoumat pouze omezené místo ve vzorku. Ačkoliv nebyly detekovány žádné částice obsahující zirkonium, nelze s jistotou vyloučit, že se v materiálu žádné nevyskytují.



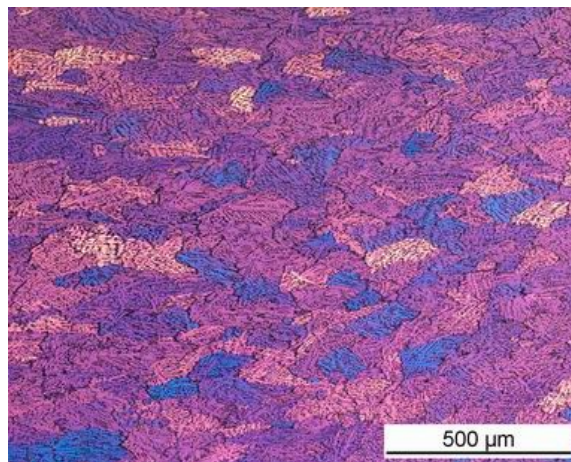
Obr. 4.1: C538, výchozí stav: dislokační spleti uvnitř subzrn, v levém horním rohu eutektická kolonie vytvořená při tuhnutí (detail na Obr. 4.2)



Obr. 4.2: C538, výchozí stav: eutektické kolonie vytvořené během lití a tuhnutí materiálu



Obr. 4.3: C245, výchozí stav:  
subzrna s výraznými hranicemi a s dislokacemi uspořádanými do dislokačních stěn



Obr. 4.4: C538 litý stav na 8,5 mm nežíhaný, zobrazení ve světelném mikroskopu:  
Zrna mírně prodloužená ve směru válcování

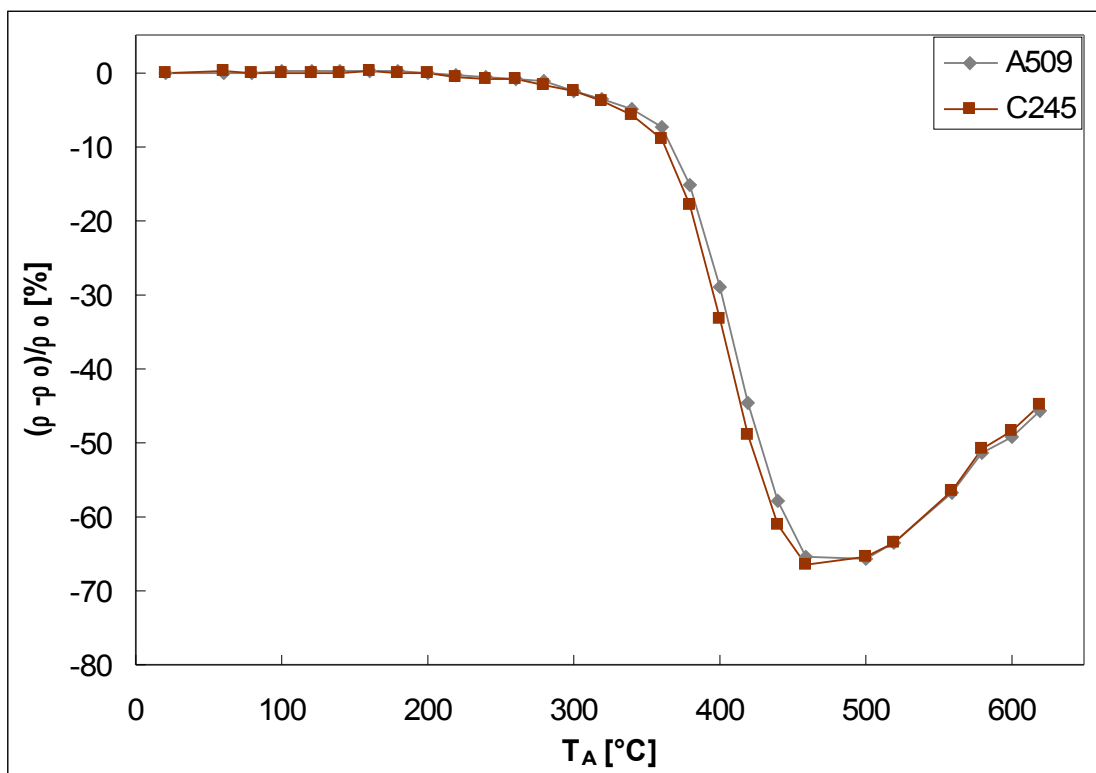
#### 4.2.2 Rezistometrie

Díky monitorování změn rezistivity můžeme vyhodnotit především rozpad tuhého roztoku a tvorbu sekundárních fází.

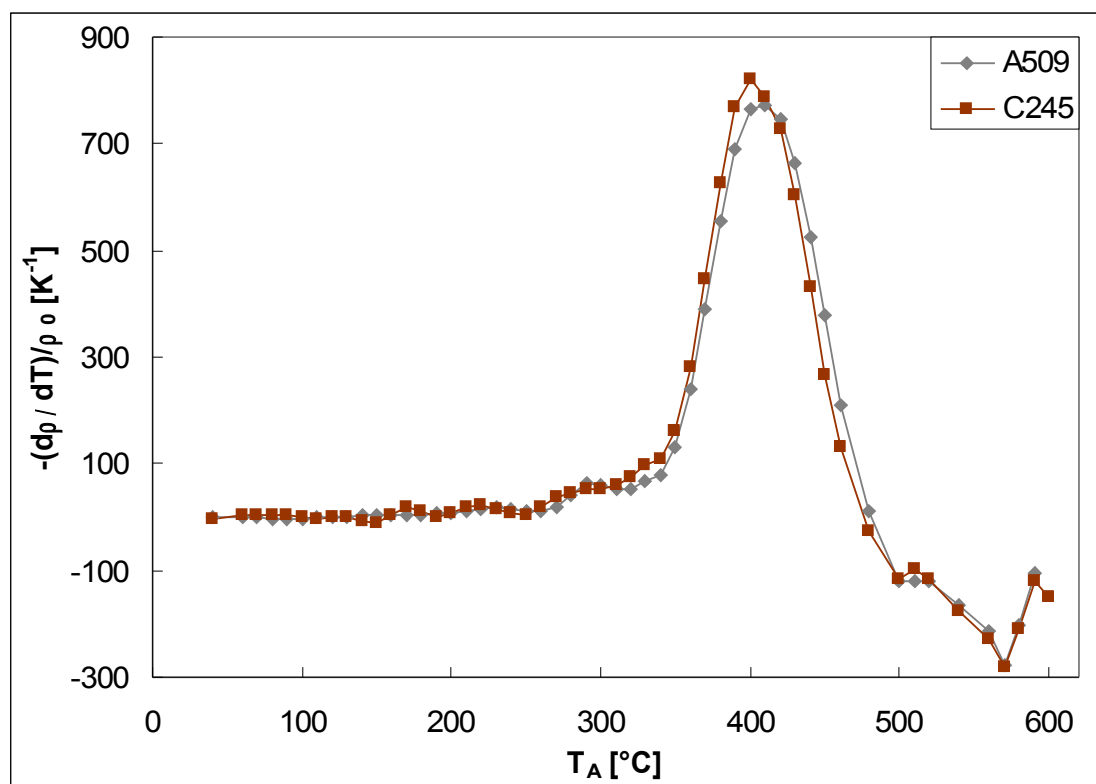
Na obrázku číslo 4.5 lze porovnat vývoj rezistivity slitin C245 a A509, které se mírně liší obsahem zirkonia (viz. Tabulka 4.1). Oba materiály jsou pouze plynule lité na tloušťku 8,5 mm a tepelně nijak nezpracované.

Obě křivky mají téměř identický tvar, do teploty 200 °C se projevuje pouze nepatrná změna rezistivity, do 360 °C křivka rezistivity mírně klesá a v teplotním intervalu 360 °C až 440 °C lze pozorovat výrazný pokles rezistivity. Nad teplotou 500 °C rezistivita opět narůstá a ani po vyžhání na nejvyšších teplotách nedosahuje již výchozí hodnoty.

Na žhacím spektru rezistivity (Obr. 4.6), což je záporně vzatá derivace naměřených křivek v závislosti na teplotě, lze pozorovat maximum pro oba materiály v okolí teploty 400 °C, které odpovídá oblasti s nejvýraznější změnou rezistivity.



Obr. 4.5: Vývoj rezistivity slitin C245 a A509 litých na tloušťku 8,5 mm při izochronním žhání



Obr. 4.6: Žhací spektrum rezistivity slitin C245 a A509, které se liší obsahem zirkonia

Jak lze vidět z grafů na obrázcích 4.5 a 4.6, mírná modifikace složení slitin (přídavek zirkonia) nevede k pozorovatelným efektům na žíhací křivce rezistivity. Navíc je tvar žíhacího spektra rezistivity shodný se spektrem komerčního materiálu AW 3003 bez přídavku Zr, studovaným například v pracích [38] a [39]. Nebyla proto udělána detailní studie pomocí transmisní elektronové mikroskopie, detailní popis změn probíhající v materiálu AW 3003 lze nalézt v již publikovaných pracích: [38], [39], [40] nebo [41] a proto zde shrneme pouze základní závěry, které z nich vyplývají.

Mírné změny rezistivity na začátku naměřeného spektra jsou spojeny se zotavováním dislokačních substruktury a s předprecipitačními změnami. Hlavní pík v rezistometrické spektru, který je pozorovatelný mezi teplotami 340 °C a 460 °C, je způsoben ochuzováním matrice o příměsové atomy a precipitací nových částic, především vytvářením kubické  $\alpha$ -fáze  $\text{Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ . Výška píku je úměrná kinetice vytváření těchto částic. Jelikož železo má v hliníku nízkou rozpustnost a vliv defektů jako hranice zrn a dislokace na rezistivitu je zanedbatelný, změny jsou pravděpodobně způsobeny přerozdělováním atomů manganu a křemíku. U křemíku převládá dalekodosahová difuze atomů k eutektickým koloniím, mangan spíše difunduje na kratší vzdálenosti v blízkosti kolonií a způsobuje tak vznik bezprecipitačních zón (PFZ). Mírný nárůst hodnot záporně vzaté derivace naměřených hodnot rezistivity při nejvyšších teplotách souvisí s hrubnutím částic, jejich obohacováním o Mn a Si a současným rozpouštěním částic  $\alpha$ -fáze. Nedochozí však k úplnému rozpuštění sekundárních fází a rezistivita již tedy nenabývá stejných hodnot jako před započítím žíhání, kdy byla většina legujících prvků rozpuštěna v matrici ve formě tuhého roztoku. Pomocí transmisní elektronové mikroskopie a chemické analýzy v pracích [40] a [41] bylo ukázáno, že po izochronním žíhání na nejvyšší teplotu, při které byla rezistivita měřena (620 °C), se v materiálu vyskytuje především fáze  $\alpha$ - $\text{Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$  obsahující hliník, mangan a křemík, která vznikla při žíhání a je odpovědná za změny rezistivity. V našem případě se navíc pozorují komplexní fáze, do kterých se zabudovává i zirkonium (např. Obr. 4.10, 4.20).

V tepelně nezpracovaných materiálech ve výchozím stavu jsme nepozorovali žádné částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , jejichž hlavní předností v hliníkových slitinách je zachytávání pohybujících se hranic zrn (viz. Obrázek 4.38).

Pro jejich vytvoření je potřeba materiály tepelně upravit. Naším cílem je tedy nalézt vhodné teploty a časy žíhání, které jsou v souladu s možnostmi průmyslových podniků. Žádoucí je, aby se v materiálu vytvořily částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  v dostatečném množství a s homogenním rozdělením tak, aby úspěšně bránily rekrystalizaci při vyšších teplotách. Některé studie [22] provedené na slitinách AlZr (připravených jinou metodou než plynulé lití mezi válců) uvádějí, že ve sloučeninách obsahujících zirkonium může izotermické žíhání při teplotách mezi 250 °C a 450 °C vést k tvorbě precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Jako optimální postup tepelného zpracování byla autory navržena metoda dvoustupňového žíhání, kdy je materiál nejdříve držen na teplotě 250 °C a následně na 450 °C. Pro ověření, lze-li tuto metodu aplikovat i na naše slitiny, které se liší od materiálů zkoumaných v práci [22] přesycením tuhého roztoku, byla provedena detailní studie chování slitin C538, C245 a A509 při žíhání na teplotách 250 °C a 450 °C.



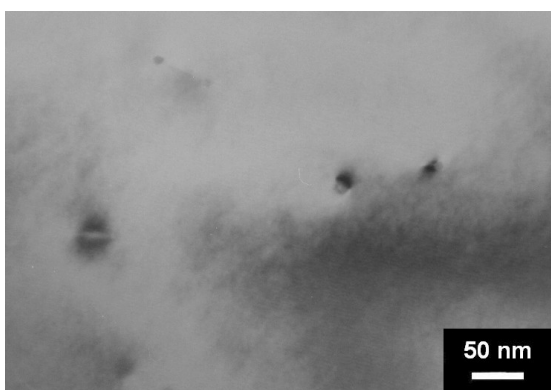
## 4.3 Žihání na 250 °C

### 4.3.1 Transmisní elektronová mikroskopie

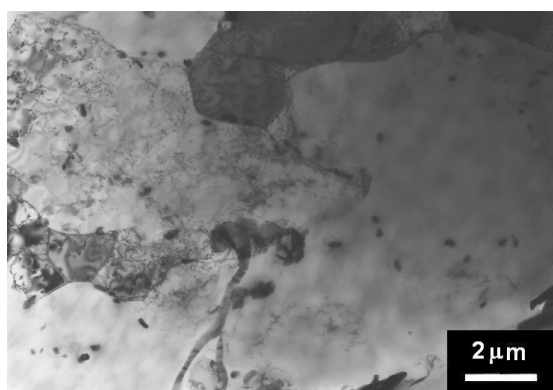
Po izotermickém žihání materiálu A509 byla provedena TEM analýza a test na to, jestli se v materiálu vytvořily částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Jak ukázala tato pozorování, ani po 32 hodin na teplotě 250 °C žádné precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$  nevznikly. Ojedinele se objevily pouze zárodky nových částic (Obr. 4.7), ale v příliš omezeném počtu na to, aby měly vliv na vlastnosti materiálu a aby na nich bylo možné provést chemickou analýzu. Pravděpodobně se však jednalo o částice obsahující mangan a křemík.

Obdobné chování vykazoval materiál C245, který obsahoval též velmi drobné částice - zárodky kubické  $\alpha$ -fáze bohaté na mangan.

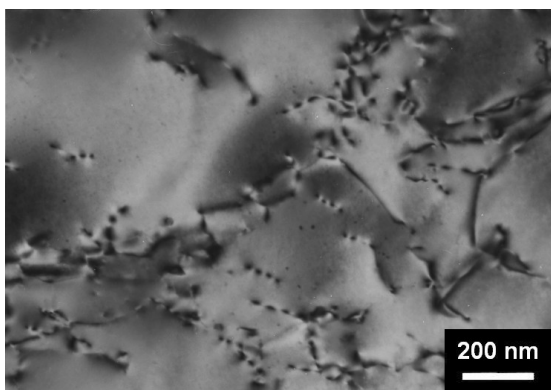
V materiálu C538 taktéž nebylo pozorováno výraznější množství precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , ani po maximální výdrži 36 hodin na teplotě 250 °C. Na obrázku 4.8 lze pozorovat pouze nezotavené spleti dislokací a částice vytvořené na hranicích subzrn. Podrobnější studium při větším zvětšení prokázalo pouze ojedinělý výskyt částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  (Obr. 4.9).



Obr. 4.7: A509, 250 °C/32 hodin: zárodky nových částic, kterých je ale pouze omezené množství a neovlivňují vlastnosti materiálu



Obr. 4.8: C538 250 °C/36 hodin: detail substruktury, která ještě není plně zotavená a nevyskytují se v ní precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$



Obr. 4.9: C538 250 °C/36 hodin: malé množství nově vytvořených částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , drobné černé kulovité částice uprostřed obrázku

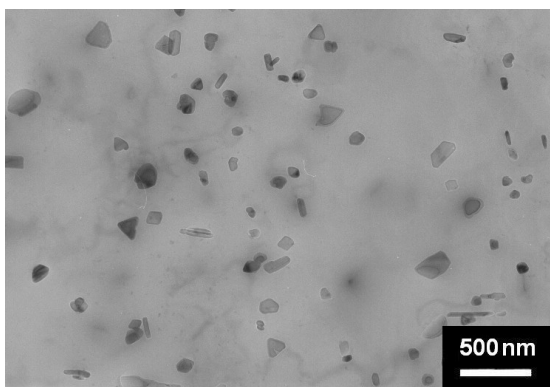
Jelikož se částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  nevytvořily (alespoň v dostatečném množství a dostatečné velikosti, aby účinně bránily rekrystalizaci) po žihání na  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , což je teplota navržená pro dvoustupňové žihání [22], byly materiály A509 a C245 žihány izotermicky také na teplotách  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350\text{ }^\circ\text{C}$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Po vyžihání na teplotě  $300\text{ }^\circ\text{C}$  s výdrží 32 hodin se v materiálech A509 i C245 v objemu zrn vytvořily nové částice  $\alpha$ -fáze velikosti přibližně  $100\text{ nm}$  bohaté na mangan a křemík (Obr. 4.10). V některých z nich byla analýzou pomocí EDX prokázána přítomnost zirkonia, nejednalo se však o částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , nýbrž o komplexní fáze obsahující Al, Mn, Si a Zr.

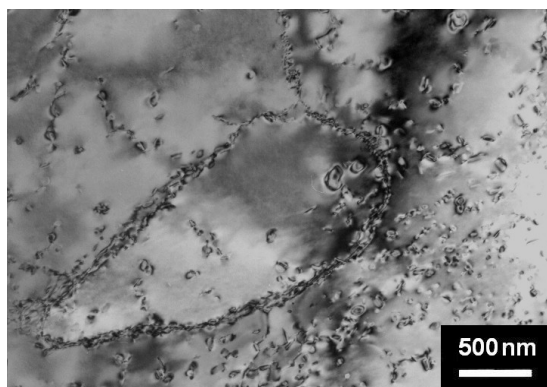
Vyžihání až do doby 32 hodin na teplotě  $350\text{ }^\circ\text{C}$  vedlo v obou materiálech k vytvoření prvních částic  $\alpha$ -fáze (Obr. 4.11) v objemu zrn i na jejich hranicích. Žádné precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$  však nebyly pozorovány.

Částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  se objevily po žihání 32 hodin na teplotě  $400\text{ }^\circ\text{C}$  v obou materiálech (Obr. 4.12 a 4.13). Více jich bylo pozorováno v materiálu A509, ale nevytvořilo se jich dostatečné množství (v pozorované části vzorku jich bylo napočítáno pouze několik desítek). Většina zirkonia je podobně jako po žihání na  $300\text{ }^\circ\text{C}$  zabudována v komplexních fázích (Obr. 4.14).

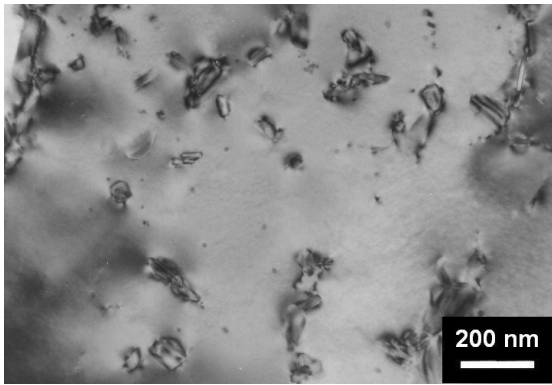
Po vyžihání na nižší teplotě ze zamýšleného dvoustupňového žihání jsme očekávali předprecipitační změny, které by při druhém žihacím kroku vedly k tvorbě částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Většina zirkonia ale byla obsažena v komplexních fázích s jinými legujícími prvky a tuhý roztok byl tedy ochuzen o atomy zirkonia, ze kterých by pak částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  mohly precipitovat.



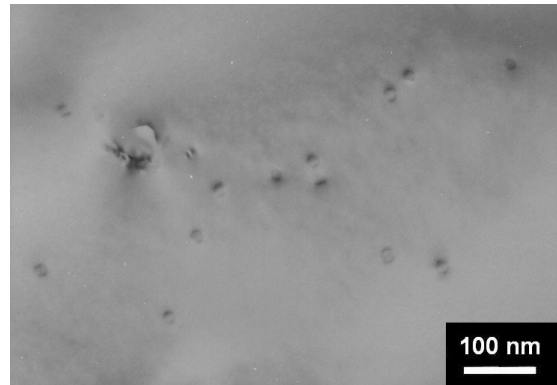
Obr. 4.10: A509,  $300\text{ }^\circ\text{C}/32\text{ h}$ :  
Nově vytvořené částice bohaté na mangan a křemík, tmavé obsahující též zirkonium



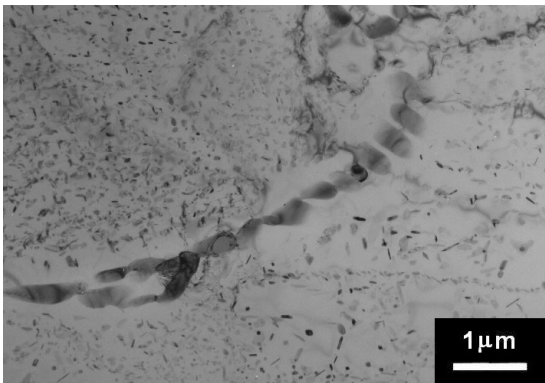
Obr. 4.11: A509,  $350\text{ }^\circ\text{C}/32\text{ h}$ :  
Vzniklé částice  $\alpha$ -fáze s typickým kontrastem kávových zrn, situované na hranicích subzrn i v jejich objemu



Obr. 4.12: A509, 400 °C/32 h:  
První částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , drobné kulovité mezi  
částicemi  $\alpha$ -fáze, které mají nepravidelný  
tvar



Obr. 4.13: A509, 400 °C/32 h:  
Detail drobných precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$   
vytvořených během žihání



Obr. 4.14: C245, 400 °C/32 h:  
Manganové částice, drobné komplexní  
fáze s obsahem zirkonia (podlouhlé  
tmavé), které se v materiálu vytvořily  
během žihání, a velké primární fáze  
uprostřed

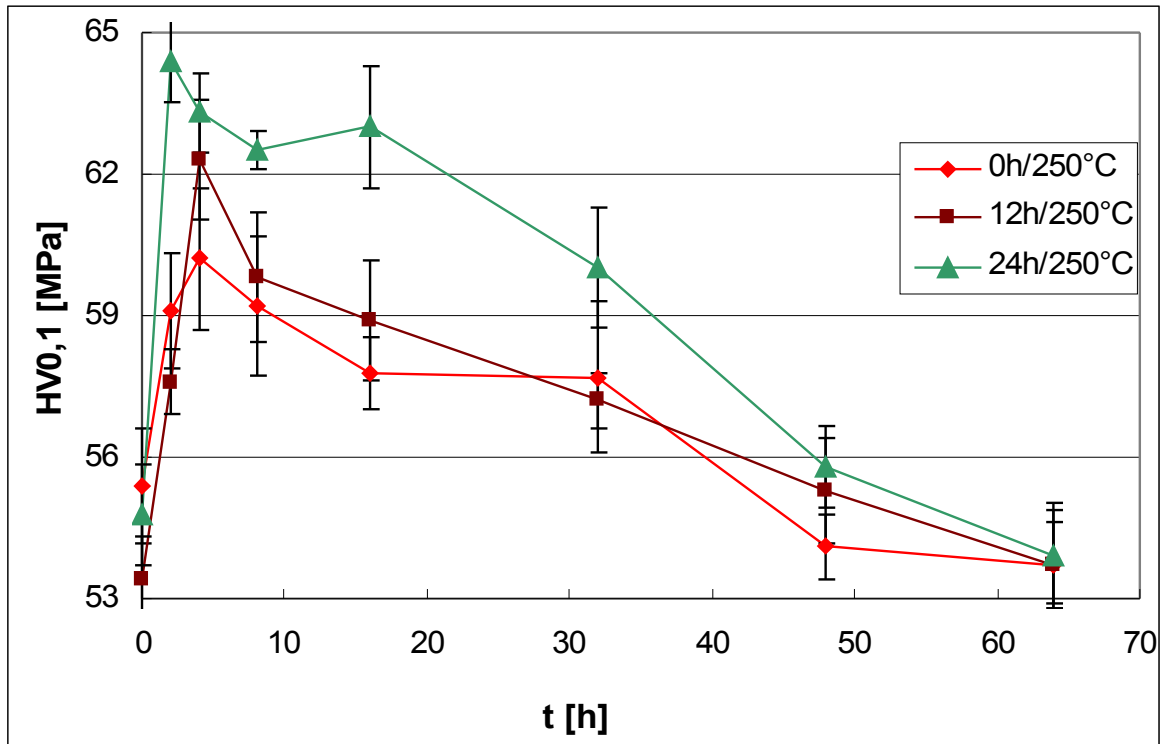
#### 4.3.2 Vliv na žihání na 450 °C - mikrotvrdot

Při pozorování v transmisním elektronovém mikroskopu vzorků žihaných na 250 °C po relativně dlouhé časy se nepozorovaly žádné výraznější změny v mikrostruktuře. Abychom vyhodnotili, má-li předžihání na teplotě 250 °C vliv na mechanické vlastnosti materiálu po vyžihání na vyšší teplotě dvoustupňového žihání (450 °C), byla použita metoda měření mikrotvrdoti podle Vickerse.

Před měřením mikrotvrdoti byly vzorky z materiálu C538 žihané na teplotě 450 °C po dobu 0 h až 64 h. Část z nich byla předžihána na teplotě 250 °C po dobu 12 nebo 24 hodin. Vzorky byly vždy vloženy přímo na danou teplotu, bez jakéhokoliv náběhu. Naměřené hodnoty lze vidět na obrázku 4.15.

Samotné žihání na teplotě 250 °C nemělo velký vliv na hodnotu mikrotvrdoti, před žiháním na 450 °C jsou hodnoty mikrotvrdoti kolem 54 MPa a v rámci chyby se shodují. Avšak již po krátkém žihání na teplotě 450 °C jsou vidět výrazné rozdíly v mikrotvrdoti, její hodnota u všech vzorků ztelně stoupá. Maximální hodnota roste

s délkou výdrže na 250 °C. U vzorku žíhaného 24 hodin se maxima dosáhlo již po 2 h na 450 °C, u ostatních po 4 h. Dále již mikrotvrdość všech vzorků monotónně klesá, po 64 h na 450 °C jsou již všechny hodnoty mikrotvrdości stejné, přibližně 54 MPa; tedy hodnota srovnatelná s hodnotou získanou před započítím žíhání na 450 °C.

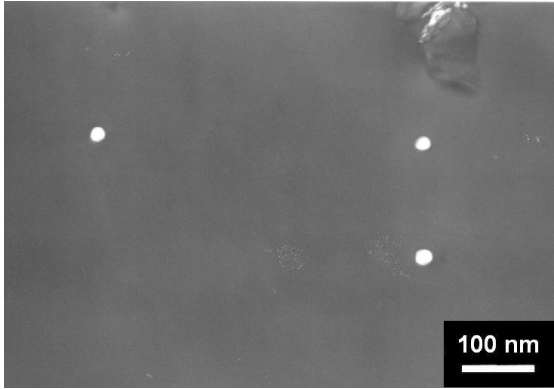


Obr. 4.15: Vliv předžíhání na teplotě 250 °C na mikrotvrdość při izotermickém žíhání na 450 °C pro materiál C538

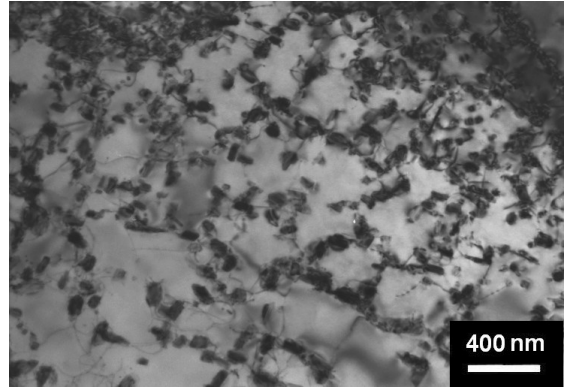
#### 4.3.3 Vliv na žíhání na 450 °C - TEM

Vzhledem ke skutečnosti, že k nejvýraznějším změnám mikrotvrdości došlo ve vzorcích, které byly žíhány 24 hodin na teplotě 250 °C, bylo pozorování v transmisním elektronovém mikroskopu soustředěno hlavně na tyto vzorky.

V materiálu C538 se během žíhání na 250 °C a 450 °C vytvořilo pouze velmi malé množství precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . První částice jsme pozorovali po 32 hodinách na teplotě 450 °C, byly však velmi hrubé (velikost přibližně 20 nm) a řídky rozmístěné (Obr. 4.16). Ani po 64 hodinách nedošlo ke zvýšení jejich počtu, zvolený postup žíhání tedy nebyl pro vytvoření částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  vyhovující. Navíc došlo ve vzorcích k vytvoření velkého množství komplexních fází (Obr. 4.17), které obsahují zirkonium obdobně jako vzorky žíhané pouze jednostupňově na nižších teplotách.



Obr. 4.16: C538 250 °C/24 h + 450 °C/32 h: Ojediněle vytvořené částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , zobrazení v tmavém poli



Obr. 4.17: C538 250 °C/24 h + 450 °C/16 h Vytvořené částice sekundárních fází (především  $\alpha$ -fáze) a na nich zachycené dislokace

## 4.4 Dvoustupňové žíhání s povlovným náběhem

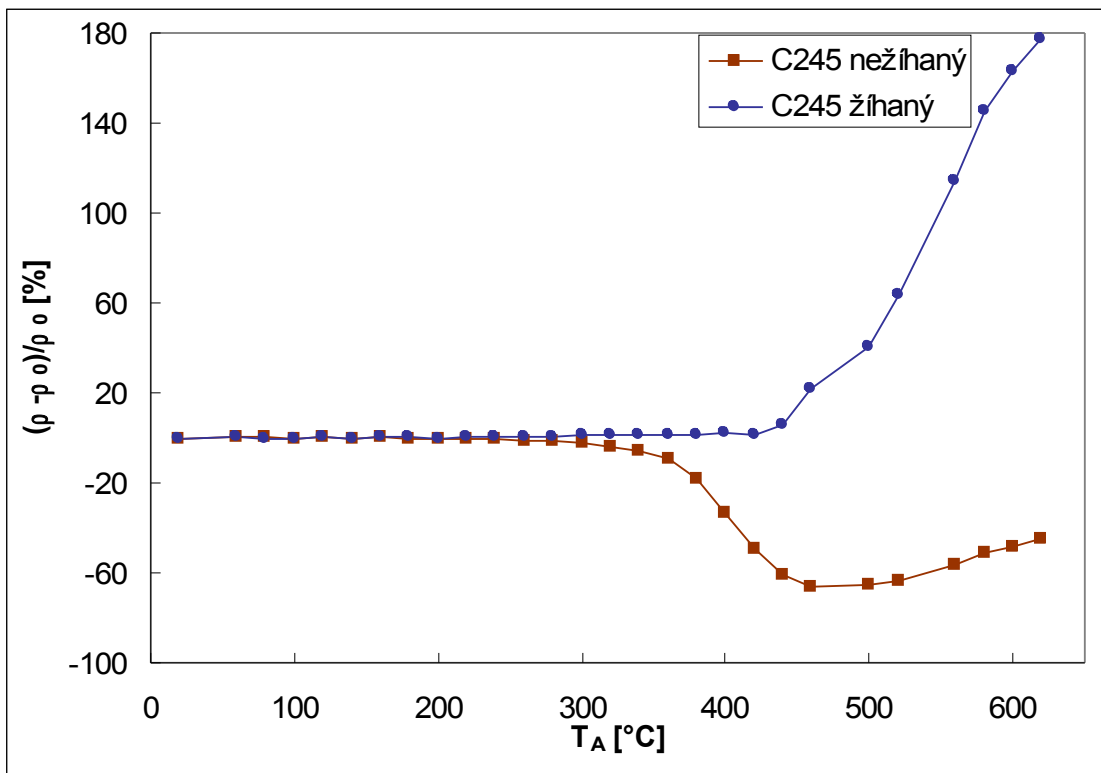
Jelikož nedošlo k vytvoření precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  během dvoustupňového žíhání, kdy byly vzorky přímo vloženy na teplotu 250 °C, resp. 450 °C, byla vyzkoušena metoda povlovného náběhu na teplotu. Vzorek je vložen do pece o pokojové teplotě, která je nastavena na koncovou teplotu 250 °C. Té je dosaženo po povlovném náběhu za 24 hodin. Poté je nastavení pece změněno na 450 °C a té je dosaženo pomalým náběhem po 24 hodinách. Konkrétní časový průběh náběhu teploty je součástí výrobního tajemství AL INVEST Břidličná, a.s.

### 4.4.1 Rezistometrie

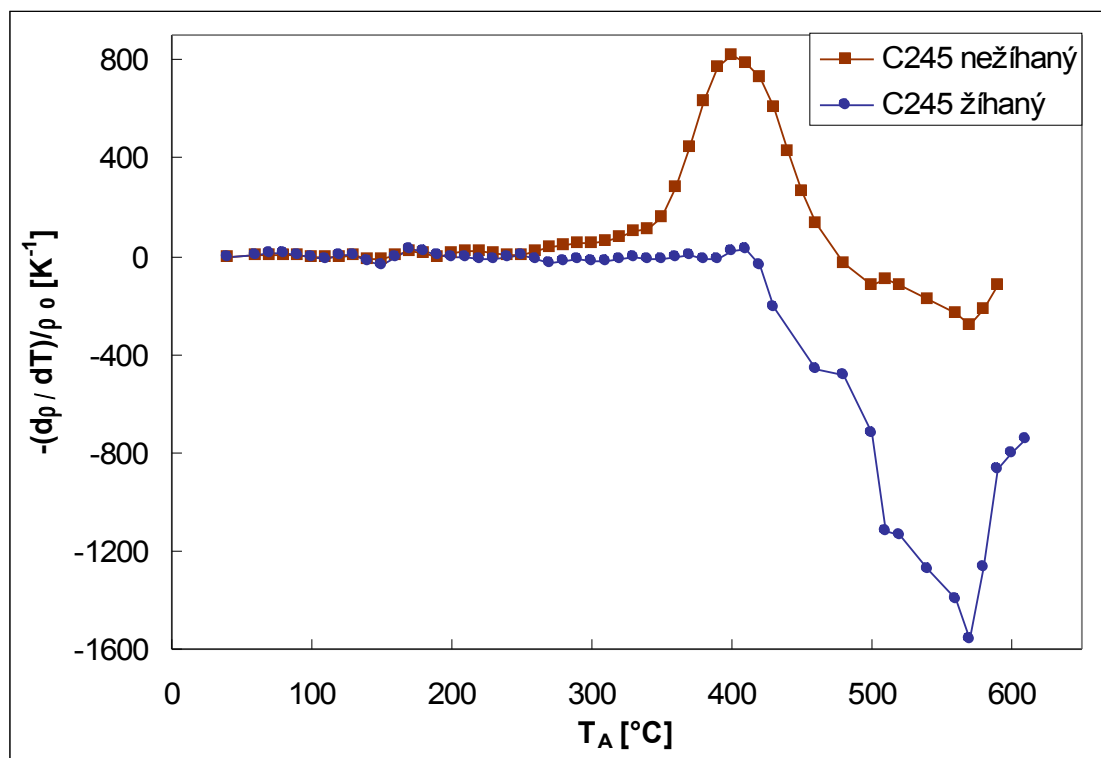
Vliv dvoustupňového poloprovodního žíhání s povlovným náběhem na teplotu na rezistivitu slitiny C245 je znázorněn na obrázku 4.18. Jeden vzorek je pouze plynule litý na tloušťku 8,5 mm, druhý je navíc dvoustupňově žíhaný. Je zde patrný výrazný rozdíl ve vývoji rezistivity obou vzorků. Zatímco do teploty 260 °C se rezistivita obou vzorků téměř neliší, od teploty 280 °C začíná v nežíhané slitině rezistivita klesat až k minimum u teploty 500 °C, poté opět narůstá. Ve spektru rezistivity dvoustupňově žíhaného materiálu se projevuje výrazná změna oproti nežíhanému materiálu. Do teploty 420 °C není ve spektru patrný žádný pokles, nad teplotou 440 °C rezistivita výrazně narůstá, s větším relativním nárůstem než slitina nežíhaná.

Výše popsané změny jsou lépe viditelné na derivované křivce - žíhacím spektru rezistivity (viz. Obr. 4.19). Nežíhaný vzorek vykazuje ve spektru globální maximum kolem teploty 400 °C, které odpovídá nejprudšímu poklesu rezistivity, minimum při teplotě 580 °C má v porovnání se žíhaným vzorkem méně výrazné, což koresponduje s mírnějším nárůstem rezistivity při nejvyšších teplotách.

Podobné chování bylo pozorováno v komerční slitině AW 3003, která neobsahuje přídavek zirkonia [38], [39]. Rezistivita žíhaného materiálu pouze roste, u nežíhaného materiálu lze ve střední části spektra pozorovat pokles rezistivity.



Obr. 4.18: Vývoj rezistivity slitiny C245 s teplotou žihání pro litý („C245 nežiháný“) a dvoustupňově žiháný stav („C245 žiháný“).



Obr. 4.19: Žihací spektrum rezistivity materiálu C245 pro litý a dvoustupňově žiháný stav

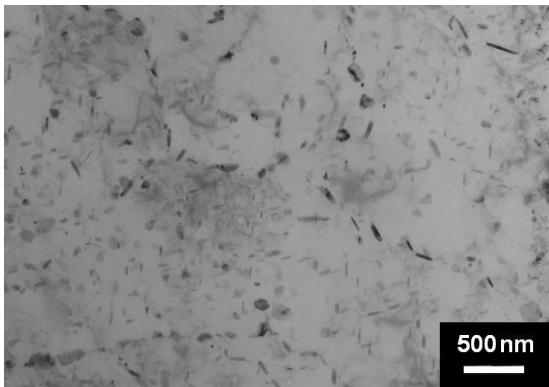
#### 4.4.2 Transmisní elektronová mikroskopie

Po poloprovozním dvoustupňovém žihání s povlovným náběhem zrna v materiálu C245 nahrubla na velikost kolem 20  $\mu\text{m}$ , zcela se zotavila dislokační struktura a vytvořilo se velké množství nových precipitátů, především  $\alpha$ -fáze  $\text{Al}_{12-15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}$ . Dále vznikly částice obsahující mangan a zirkonium (Obr. 4.20), které jsou situované především na bývalých hranicích subzrn. Většina zirkonia se nacházela v těchto komplexních částicích, malé množství vyprecipitovalo jako rovnovážná fáze  $\text{Al}_3\text{Zr}$  (Obr. 4.21, 4.22).

Pro identifikaci fázových transformací, které zapříčinily změny v naměřeném spektru rezistivity, byl materiál C245 dvoustupňově žihán s povlovným náběhem izochronně žihán na vybrané teploty, se stejným krokem jako při měření rezistivity (20  $^\circ\text{C}/20$  min). Po vyžihání na teplotu 340  $^\circ\text{C}$ , kdy docházelo pouze k mírným změnám rezistivity, jsme v materiálu pozorovali velké množství precipitátů. Částice  $\alpha$ -fáze, které se nacházejí zejména na hranicích zrn a subzrn, výrazně nahrubly a oproti materiálu pouze dvoustupňově vyžihávanému mají asi dvojnásobnou velikost (Obr. 4.23). Nebyly pozorovány žádné částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

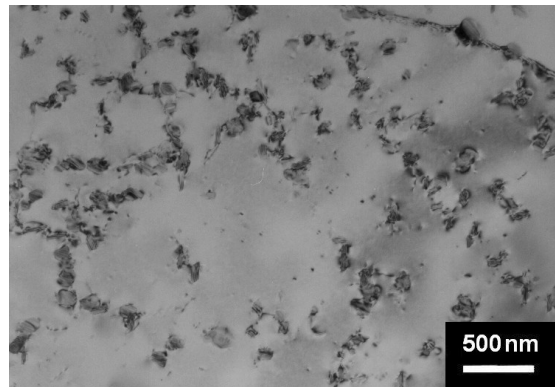
Ve vzorku izochronně vyžihávaném na teplotu 460  $^\circ\text{C}$  lze pozorovat novou generaci částic  $\alpha$ -fáze, které jsou situovány především v objemu zrn a mají menší velikost než ty, které se vytvořily během dvoustupňového žihání (Obr. 4.24).

Po finálním vyžihání až do 620  $^\circ\text{C}$ , za globálním minimem v žihacím spektru rezistivity (po zmírnění výrazného růstu rezistivity), došlo k částečnému rozpouštění částic zpět do tuhého roztoku jak na hranicích, tak v objemu zrn (Obr. 4.25 a 4.26). Ani za těchto podmínek se nevytvořily částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , zirkonium buď zůstalo rozpuštěné v tuhém roztoku, nebo se zabudovalo do částic komplexních fází.



Obr. 4.20: C245, poloprovozní dvoustupňové žihání s povlovným náběhem:

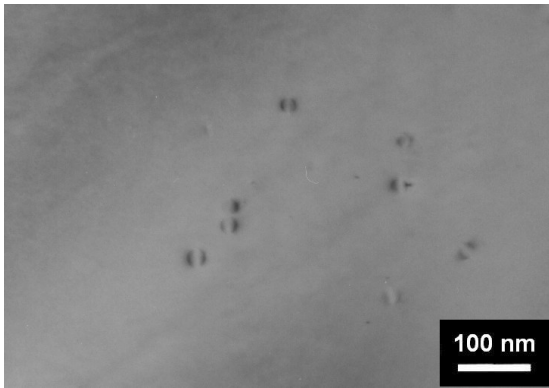
Komplexní fáze vytvořené během žihání, tmavé podlouhlé částice obsahující zirkonium, lokalizované na původních hranicích subzrn, zotavená struktura s velkými zrny



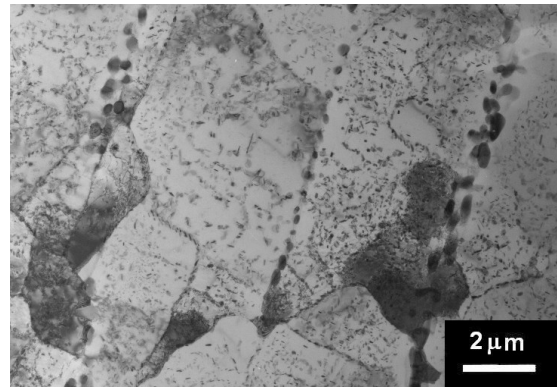
Obr. 4.21: C245, poloprovozní dvoustupňové žihání s povlovným náběhem:

Zotavená struktura, částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  a  $\alpha$ -fáze

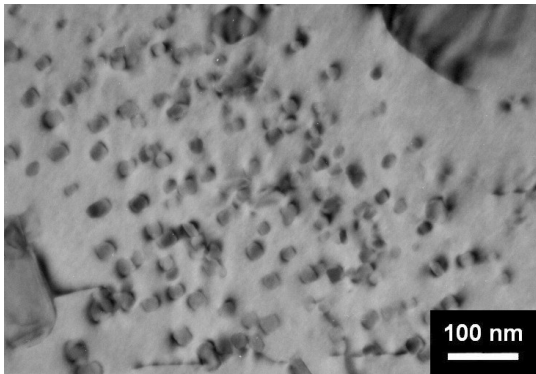




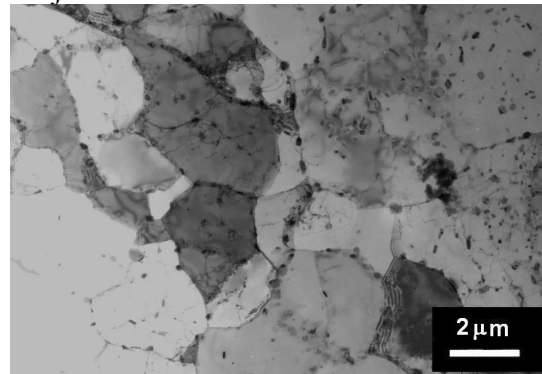
Obr. 4.22: C245, poloprovozní dvoustupňové žíhání s povlnným náběhem:  
Osamocené rovnovážné částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , efekt kávových zrn



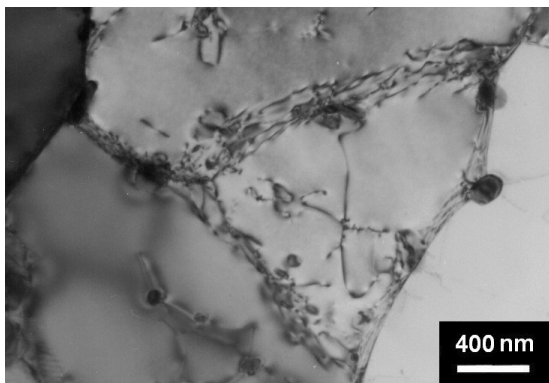
Obr. 4.23: C245, poloprovozní dvoustupňové žíhání a následné izochronní žíhání na 340 °C:  
Zotavená struktura, velké částice  $\alpha$ -fáze, které se nachází především na hranicích zrn a subzrn, a drobnější precipitáty v objemu zrn



Obr. 4.24: C245, poloprovozní dvoustupňové žíhání a následné izochronní žíhání na 460 °C:  
Částice  $\alpha$ -fáze vytvořené během izochronního žíhání v objemu zrn



Obr. 4.25: C245, poloprovozní dvoustupňové žíhání a následné izochronní žíhání na 620 °C:  
Částice lokalizované především na hranicích zrn, malé množství částic v objemu zrn. Většina částic se rozpustila do tuhého roztoku



Obr. 4.26: C245, poloprovozní dvoustupňové žíhání a následné izochronní žíhání na 620 °C:  
V levé části obrázku částice zachytávající hranici zrna

## 4.5 Vliv deformace

Dalším krokem při výzkumu tvorby částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  bylo ověření, zdali deformace ve formě válcování za studena výrazně ovlivní kinetiku tvorby fází bohatých na mangan.

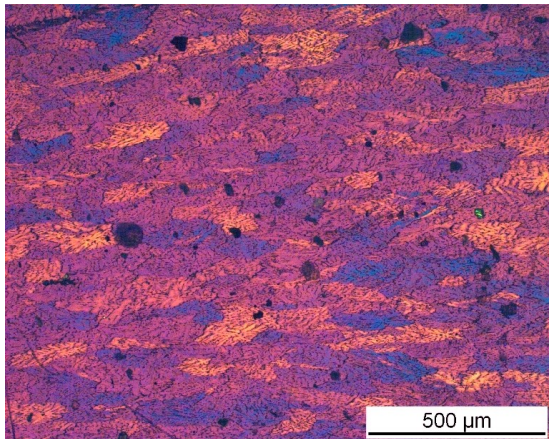
### 4.5.1 Světelná mikroskopie

Pro pozorování vlivu deformace na dvoustupňově žíhaný materiál pomocí světelné mikroskopie byly vzorky leptány roztokem Barker a následně zobrazeny v polarizovaném světle. Tato metoda slouží především k monitorování tvaru zrn a rekrystalizace.

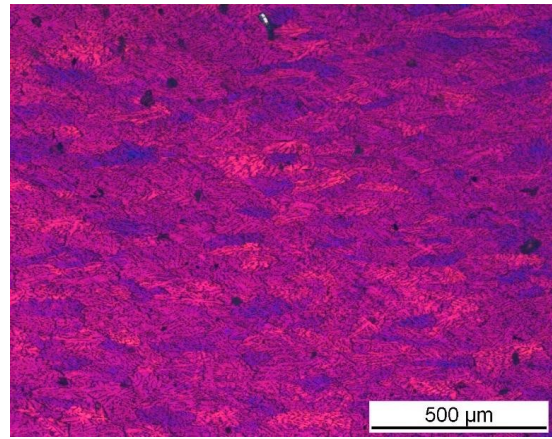
Mezi materiály C245 a A509 nebyly ve světelném mikroskopu pozorovány výrazné odlišnosti. Lítý stav na tloušťce 8,5 mm dvoustupňově vyžíhaný obsahuje zrna mírně protažená ve směru válcování, s podélným rozměrem 100 – 200 nm a příčným rozměrem 50 nm (Obr. 4.27 a 4.28). Tato struktura je totožná se strukturou pozorovanou ihned po odlití (Obr. 4.4), dvoustupňové žíhání tedy nemělo vliv na tvar zrn.

Po vyválnování na tloušťku 5,4 mm se zrna více protáhla ve směru válcování na průměrnou délku 300 nm s tloušťkou 30 nm (Obr. 4.29 a 4.30).

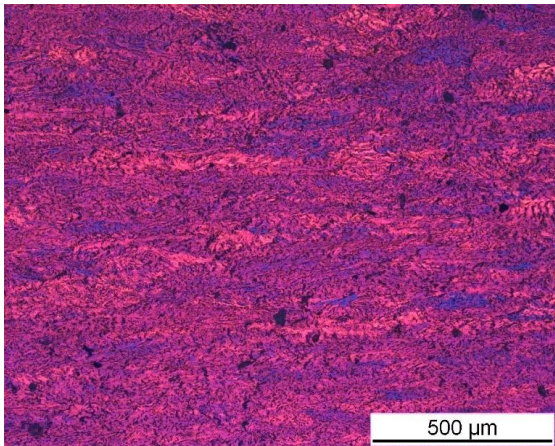
Na tloušťce 1,1 mm jsou již zrna značně deformovaná, ve směru válcování dosahují délky až 1 mm a jejich tloušťka je v porovnání s délkou zanedbatelná (Obr. 4.31 a 4.32).



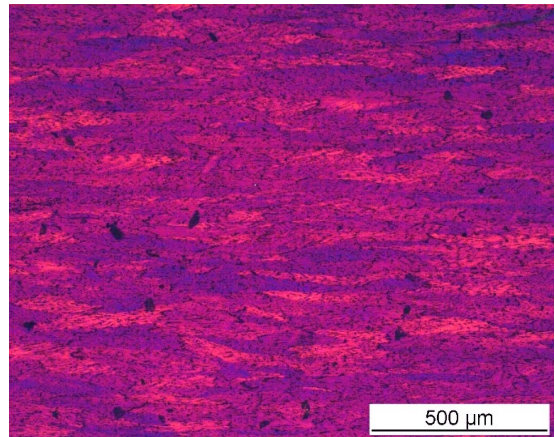
Obr. 4.27: Materiál C245 lité na 8,5 mm a dvoustupňově žíhaný, zobrazení v polarizovaném světle



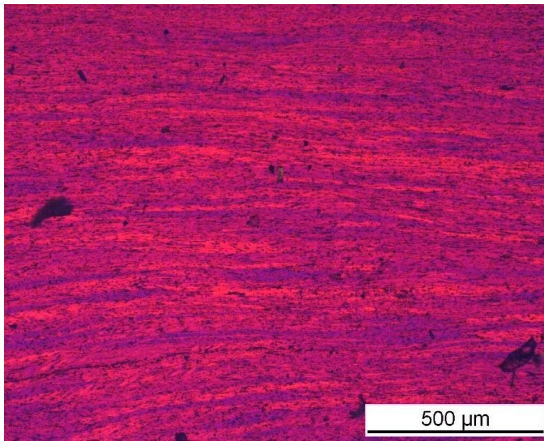
Obr. 4.28: Materiál A509 lité na 8,5 mm a dvoustupňově žíhaný, zobrazení v polarizovaném světle



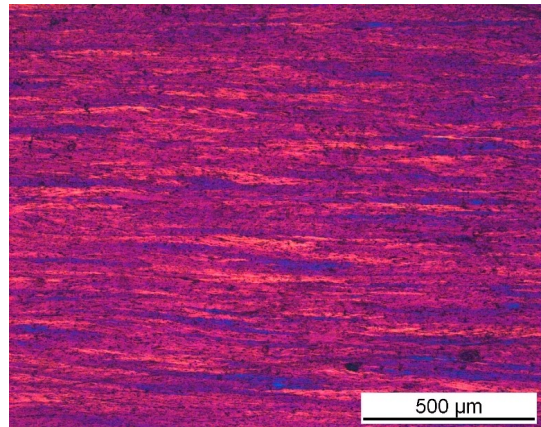
Obr. 4.29: Materiál C245 dvoustupňově žíhaný a válcovaný na tloušťku 5,4 mm, zrna mírně protažená ve směru válcování



Obr. 4.30: Materiál A509 dvoustupňově žíhaný a válcovaný na tloušťku 5,4 mm, zrna mírně protažená ve směru válcování



Obr. 4.31: Materiál C245 dvoustupňově žíhaný a válcovaný na tloušťku 1,1 mm, zrna výrazně deformovaná do směru válcování



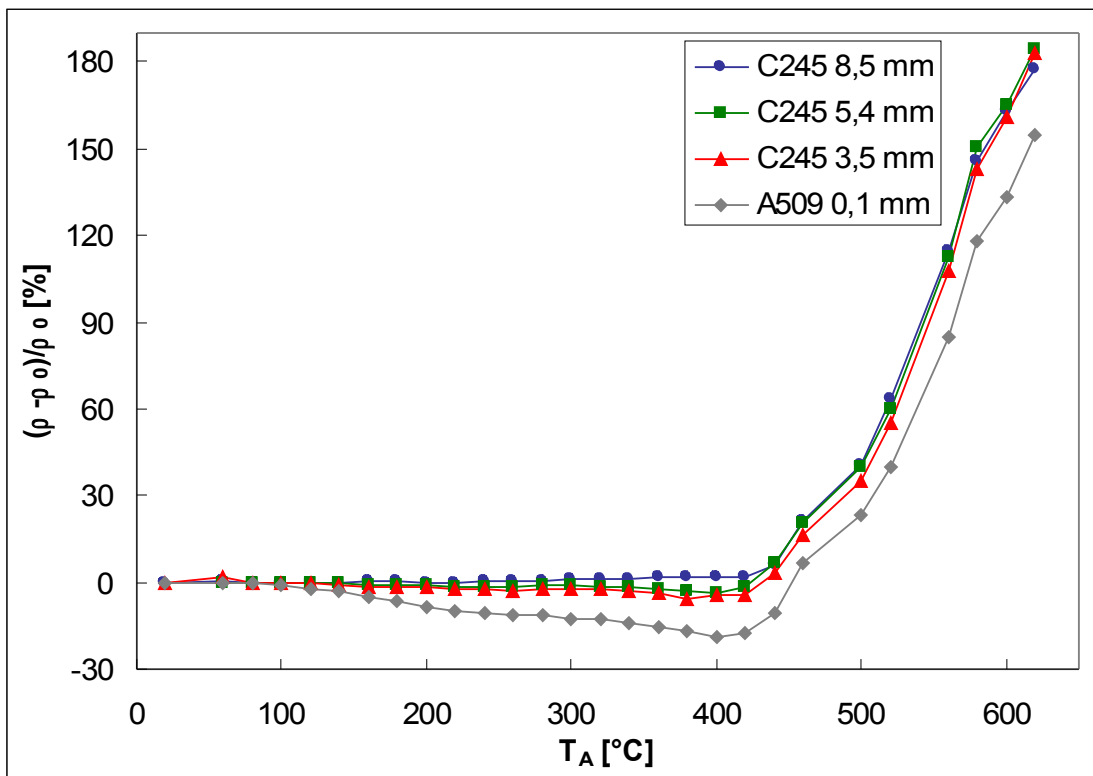
Obr. 4.32: Materiál 509 dvoustupňově žíhaný a válcovaný na tloušťku 1,1 mm, zrna výrazně deformovaná do směru válcování

#### 4.5.2 Rezistometrie

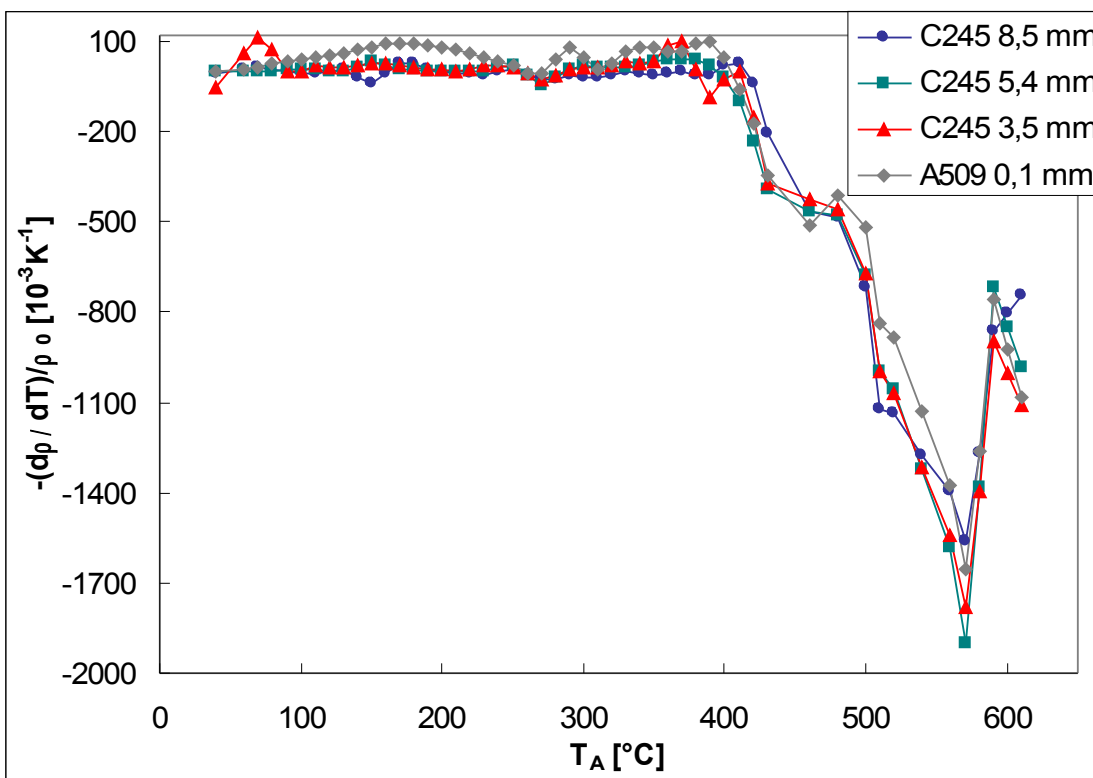
Vliv deformace (válcování za studena) na vývoj rezistivity dvoustupňově žíhaných slitin C245 a A509 při žíhání je patrný z obrázku 4.33. U materiálu C245, který byl odlit na tloušťce 8,5 mm a následně dvoustupňově žíhán, se po vyvácování na 5,4 mm a 3,5 mm neprojevily žádné významné změny ve tvaru rezistometrické křivky. U materiálu A509, který byl vyvácovaný na finální tloušťku 100 μm, můžeme v jeho spektru pozorovat mírný pokles rezistivity již od nejnižších teplot žíhání, od teploty 420 °C však již křivka stoupá se stejným sklonem jako u materiálu C245 deformovaného v menší míře.

V žíhacím spektru rezistivity (Obr. 4.34) pozorujeme nevýrazná maxima u materiálu A509 do teploty 400 °C, globální minimum okolo teploty 580 °C je pro všechny tloušťky vzorků totožné.

Válcování tedy nemá na vývoj rezistivity žádný významný vliv.



Obr. 4.33: Vývoj rezistivity dvoustupňově žíhaných slitin C245 a A509 s rozdílným stupněm deformace - válcování za studena na různé finální tloušťky



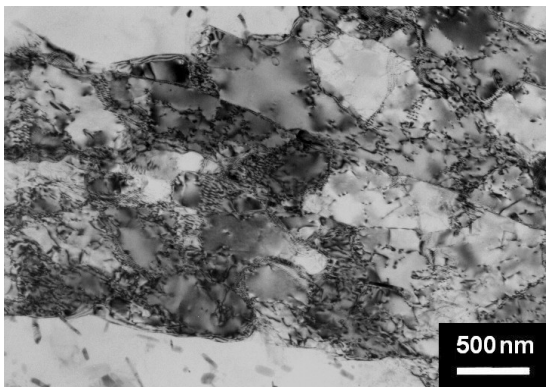
Obr. 4.34: Žíhací spektrum slitin C245 a A509 v závislosti na finální tloušťce po válcování

### 4.5.3 Transmisní elektronová mikroskopie

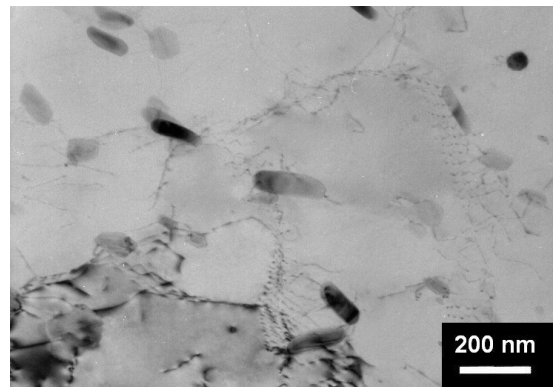
Vliv deformace dvoustupňově žíhaných materiálů s povlovným náběhem neměl výrazný vliv na tvar žíhacího spektra rezistivity, změny mikrostruktury byly tedy zkoumány pomocí transmisní elektronové mikroskopie.

Válcování za studena vzorku C245 na tloušťku 3,5 mm mělo za následek vytvoření velkého množství subhranic (Obr. 4.35). Stejně jako v nedeformovaném materiálu lze zde pozorovat mnoho částic  $\alpha$ -fáze a komplexní částice obsahující mangan a zirkonium (Obr. 4.36). Bylo pozorováno jen velmi malé množství částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

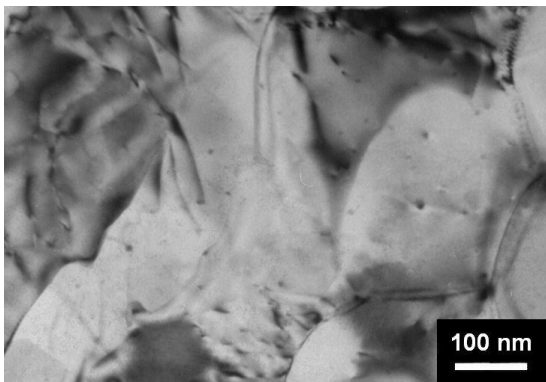
V materiálu A509 došlo po dvoustupňovém žíhání k vytvoření malého množství precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  a jejich přítomnost nebyla válcováním na tloušťku 100  $\mu\text{m}$  ovlivněna (Obr. 4.37). V materiálu úspěšně zachytávají hranice zrn (Obr. 4.38). Dále se ve válcovaném vzorku vyskytovaly primární částice a částice  $\alpha$ -fáze (Obr. 4.39)



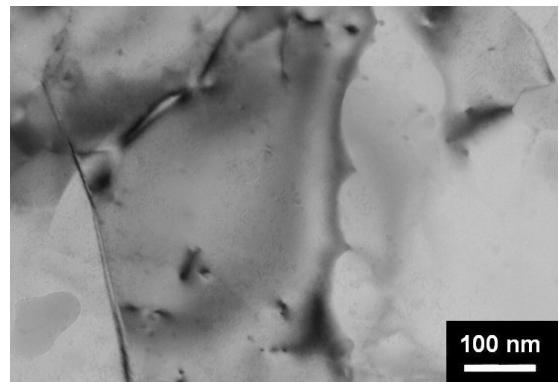
Obr. 4.35: C245 dvoustupňově žíhaný a válcovaný za studena na 3,5 mm: Subhranice zrn vytvořené válcováním



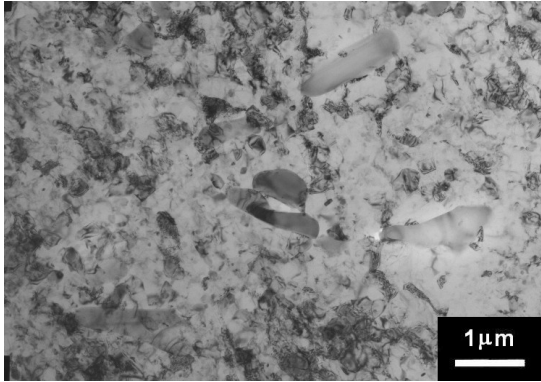
Obr. 4.36: C245 dvoustupňově žíhaný a válcovaný za studena na 3,5 mm: Komplexní částice obsahující mangan a zirkonium, detaily dislokační struktury



Obr. 4.37: A509 dvoustupňově žíhaný a válcovaný za studena na 100  $\mu\text{m}$ : Drobné částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , které se vytvořily během dvoustupňového žíhání a jsou přítomny i po válcování



Obr. 4.38: A509 dvoustupňově žíhaný a válcovaný za studena na 100  $\mu\text{m}$ : Částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  zachytávající hranici zrn



Obr. 4.39: A509 dvoustupňově žíhaný a válcovaný za studena na 100  $\mu\text{m}$ : Detail substruktury deformovaného materiálu, velké primární fáze uprostřed a menší částice  $\alpha$ -fáze v objemu zrna

Vliv předdeformace na tvorbu precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  při dvoustupňovém žíhání byl monitorován na materiálech C538, C245 i A509. Materiály byly připraveny plynulým litím mezi válce na tloušťku 8,5 mm a následně bez tepelné úpravy válcované za studena na 5,4 mm a 1,1 mm.

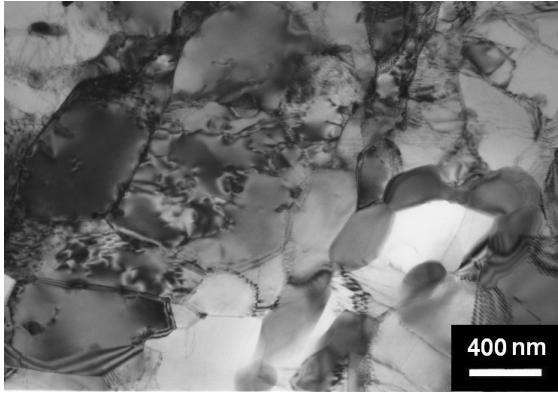
Materiály C538 a C245 byly poté poloprovozně dvoustupňově žíhané (s jakým náběhem XXX) 250 °C + 450 °C/48 hodin. U materiálů A509 a C245 se též vyzkoušelo laboratorní žíhání s náběhem 1 K/min a dlouhými časy žíhání, 250 °C/48 h a 450 °C/60 h.

Takto připravené materiály byly analyzovány v transmisním elektronovém mikroskopu.

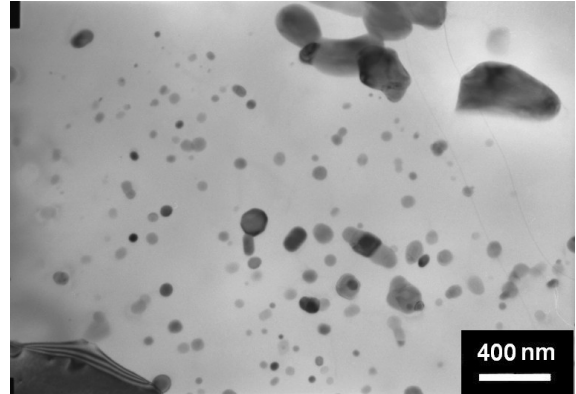
Oba materiály C538 i C245, které byly žíhány poloprovozně, vykazovaly podobnou mikrostrukturu. Vzorky válcované na 5,4 mm a následně žíhané mají zotavenou strukturu, obsahují malá subzrna o průměrné velikosti 300 nm (Obr. 4.40), nebyly zde pozorovány žádné částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

Vzorky válcované na tloušťku 1,1 mm a dvoustupňově žíhané již vykazovaly rekrystalizovanou strukturu s velkými subzrny (Obr. 4.41) a ojediněle se vytvořilo malé množství precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  (Obr. 4.42).

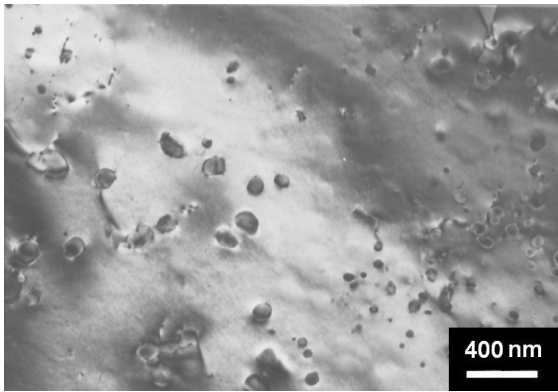
V laboratorně žíhaných materiálech A509 a C245 nebyly pozorované žádné metastabilní částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ani na tloušťce 5,4 mm, ani na 1,1 mm. Vytvořily se pouze komplexní fáze obsahující zirkonium, situované přednostně na hranicích zrn (Obr. 4.43), a ojediněle stabilní precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$  se strukturou  $\text{D0}_{23}$  (Obr. 4.44)



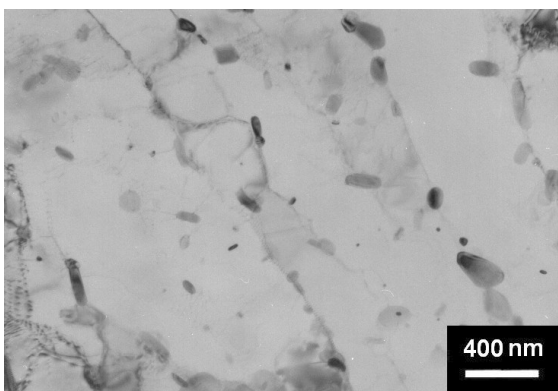
Obr. 4.40: C245 5,4 mm, 250 °C + 450 °C/48 h:  
Subzrna ve válcovaném materiálu, zotavená struktura



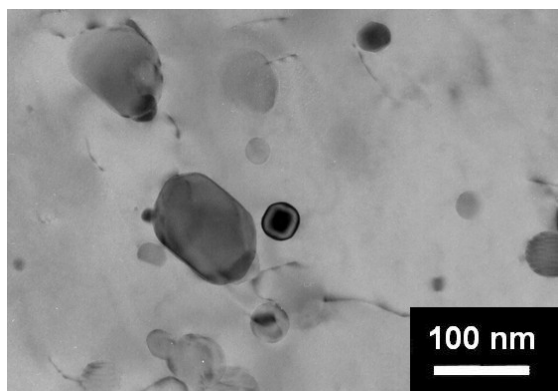
Obr. 4.41: C538 1,1 mm, 250 °C + 450 °C/48 h:  
Rekrystalizovaná struktura s velkými zrny, komplexní částice vytvořené během žíhání



Obr. 4.42: C538 1,1 mm, 250 °C + 450 °C/48 h:  
Částice komplexních fází a ojedinělé částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  v levém horním rohu



Obr. 4.43: A509 5,4 mm, 250 °C/48 h + 450 °C/60 h:  
Tmavé podlouhlé částice komplexních fází obsahující zirkonium, vytvořené přednostně na hranicích zrn



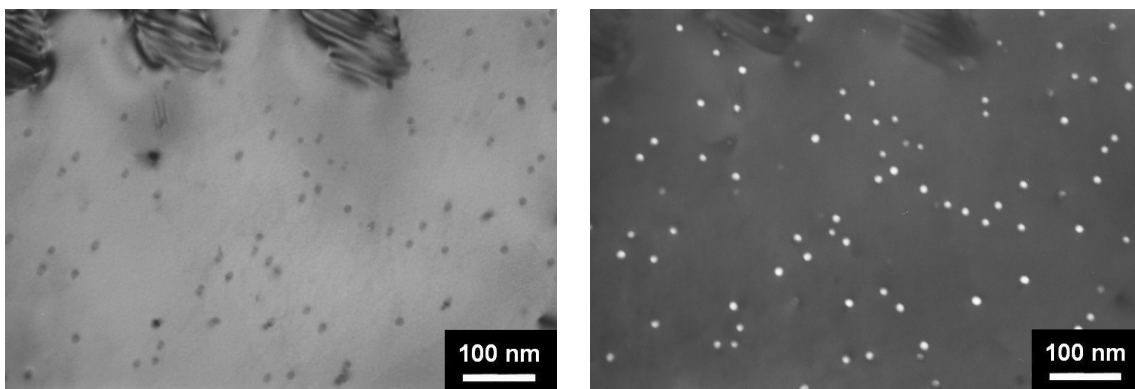
Obr. 4.44: A509 5,4 mm, 250 °C/48 h + 450 °C/60 h:  
Stabilní precipitát  $\text{Al}_3\text{Zr}$  čtvercového tvaru se strukturou  $\text{D0}_{23}$  uprostřed obrázku, v blízkosti částice  $\alpha$ -fáze

## 4.6 Dvoustupňové žíhání s delší výdrží

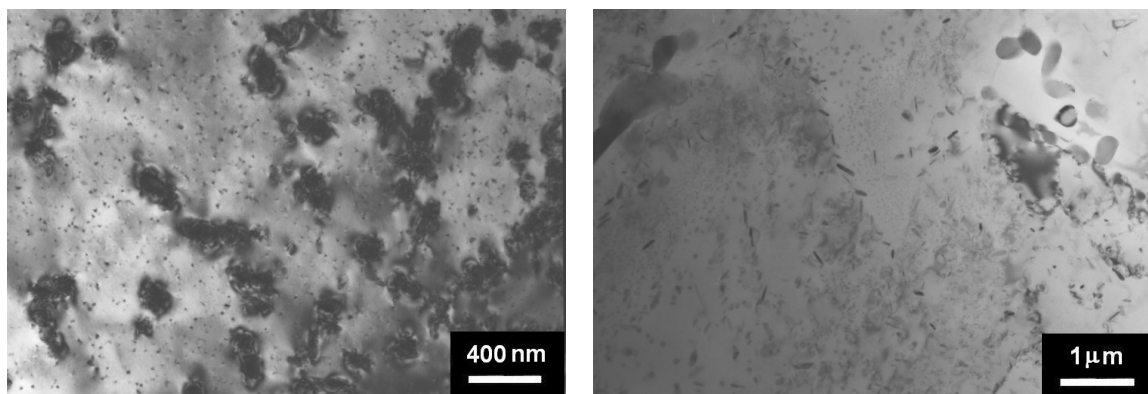
Protože při přípravě materiálů dvoustupňovým žíháním s povlnným náběhem nedošlo k vytvoření požadovaných precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , byl zvolen následující žíhací režim: po vložení materiálů do pece o pokojové teplotě došlo k náběhu na teplotu  $250\text{ }^\circ\text{C}$  po 10 hodinách, poté následovala výdrž na teplotě  $250\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 0 - 12 hodin (podle požadavku). Po uplynutí této doby byla teplota pece nastavena na  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Požadované teploty bylo dosaženo po 12 hodinách. Na teplotě  $450\text{ }^\circ\text{C}$  byl materiál ponechán po dobu 12 - 48 hodin.

### 4.6.1 Transmisní elektronová mikroskopie

V materiálu C538 po poloprovozním dvoustupňovém žíhání  $250\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ h} + 450\text{ }^\circ\text{C}/48\text{ h}$  s pomalým náběhem se již vytvořilo velké množství precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  s průměrnou velikostí 9 nm (Obr. 4.45, 4.46). Velikost byla určovaná pomocí programu Nis-Elements AR 3.0. Vzniklé precipitáty jsou však rozloženy nehomogenně a nevyskytují se v blízkosti primárních fází. Část zirkonia se také vyskytuje v komplexních fázích (Obr. 4.47, 4.48).



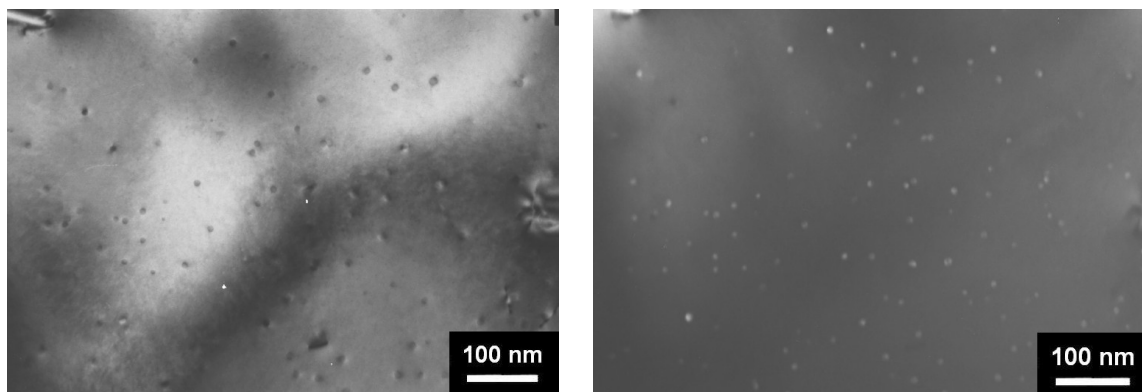
Obr. 4.45 a 4.46: C538, poloprovozní dvoustupňové žíhání  $250\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ h} + 450\text{ }^\circ\text{C}/48\text{ h}$ : precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , zobrazení ve světlém ( $g=[200]_{\text{Al}}$ ,  $B=[001]$ ) a tmavém poli ( $g=[100]_{\text{Al}_3\text{Zr}}$ ,  $B=[001]$ )



Obr. 4.47 a 4.48: C538, poloprovozní dvoustupňové žíhání  $250\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ h} + 450\text{ }^\circ\text{C}/48\text{ h}$ : Velké množství drobných precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  a částice  $\alpha$ -fáze; tmavé podlouhlé částice ve středu snímku vpravo jsou komplexní fáze obsahující Zr,  $g=[200]_{\text{Al}}$ ,  $B=[001]$



Pro porovnání vlivu žíhání na teplotě 250 °C byl materiál C538 žíhán jednostupňově, pouze 24 hodin na teplotě 450 °C. Částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  se také vytvořily ve velkém množství jako při žíhání 250 °C/12 h + 450 °C/48 h, byly ale mnohem drobnější, s průměrnou velikostí 5 nm (Obr. 4.49 a 4.50).



Obr. 4.49 a 4.50: C538 250 °C/0 h + 450 °C/24 h: Částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , zobrazení ve světlém a tmavém poli

#### 4.6.2 Vliv malých odchylek od teploty 450 °C - TEM

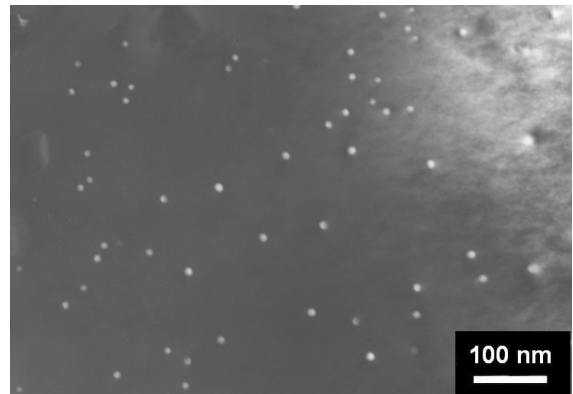
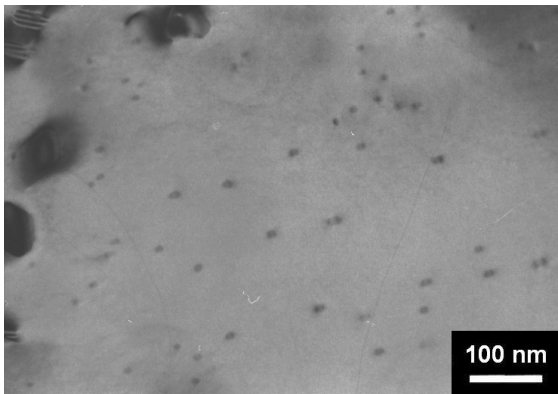
Další krokem ve výzkumu materiálů s přídavkem zirkonia bylo ověření vlivu malých odchylek od vyšší teploty dvoustupňového žíhání, jelikož při provozním žíhání se žíhají několikátunové svitky ve velkých pecích a je obtížné zajistit po celou dobu žíhání homogenní teplotu v celém svitku. Materiál byl proto poloprovozně žíhán 16 hodin na teplotě 250 °C a 12 nebo 24 hodin na teplotě 440 °C resp. 460 °C s náběhem stejným jako v kapitole 4.6.1.

Pozorováním v transmisním elektronovém mikroskopu jsme zjistili, že po žíhání 250 °C/16 h a 440 °C/12 h se v materiálu vytvořilo velké množství drobných precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , které však podobně jako v předchozích případech nebyly rozloženy homogenně a nevyskytovaly se v blízkosti velkých primárních částic. Po žíhání 250 °C/16 h a 440 °C/24 h byla velikost částic 9 nm (Obr. 4.51 a 4.52). Kromě zirkoniových precipitátů se ve vzorku nacházelo velké množství manganových částic vytvořených během žíhání, a to jak v objemu zrn, tak na bývalých hranicích subzrn (Obr. 4.53). Objemový podíl (3.6) částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  na obrázku 4.52 je přibližně  $f = 0,005$ . Tloušťka vzorku byla určena pomocí difrakce v konvergentním svazku. Příklad porovnání simulace programu JEMS a skutečného difrakčního obrazce je na obrázcích 4.59 a 4.60.

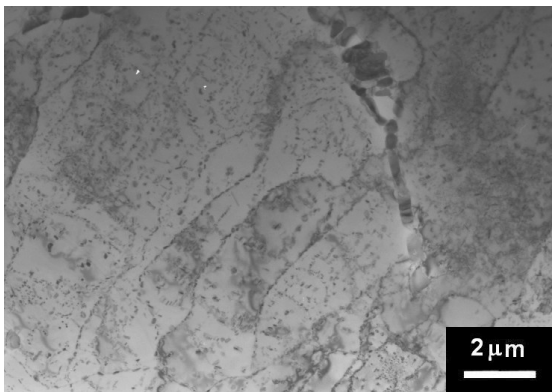
Po žíhání na teplotě 460 °C jsou zirkoniové precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$  hrubší než v materiálu žíhaném na nižší teplotě (440 °C a 450 °C) a je zde patrná větší nehomogenita v rozložení (Obr. 4.54). Po 12 hodinách žíhání mají precipitáty průměrnou velikost 10 nm (Obr. 4.55) a po 24 hodinách 13 nm (Obr. 4.56). Vypočítaný frakční objem v oblastech na obrázcích 4.54 a 4.55 je přibližně  $f = 0,004$  resp.  $f = 0,008$ .

Teplota při druhém kroku dvoustupňového žíhání neovlivní vlastní přítomnost částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , pouze jejich velikost; při vyšších teplotách a delších časech žíhání se však zdá, že

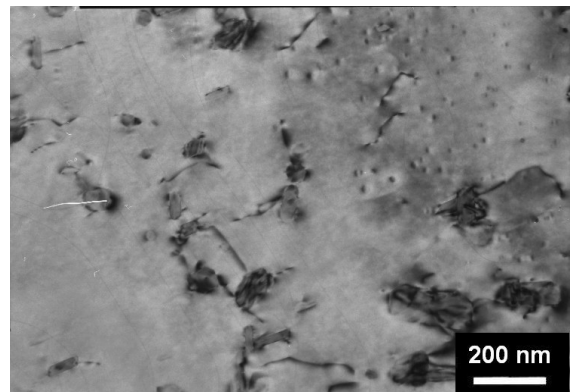
se počet částic snižuje. Tato skutečnost může být zapříčiněná nehomogenním rozdělením zirkonia po délce litého pásu.



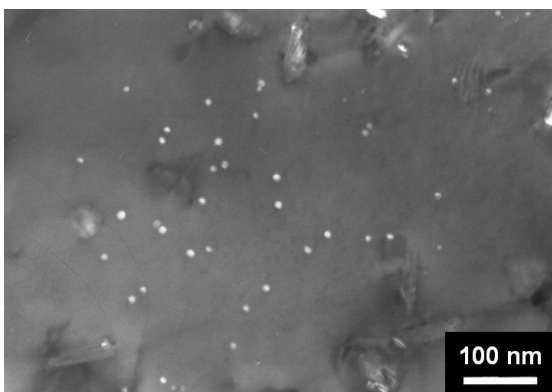
Obr. 4.51 a 4.52: C538 250 °C/16 h a 440 °C/12 h: Částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , zobrazení ve světlém ( $g=[200]_{\text{Al}}$ ,  $B=[011]$ ) a tmavém poli ( $g = [100]_{\text{Al}_3\text{Zr}}$ ,  $B=[011]$ )



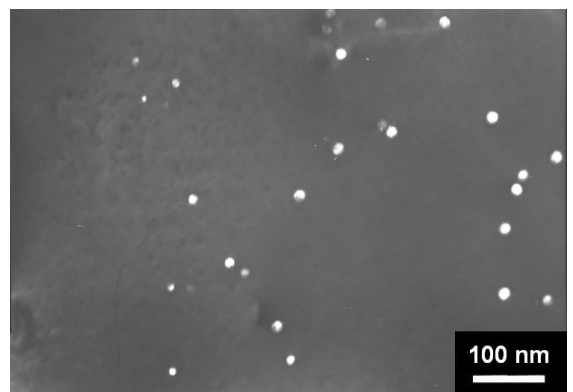
Obr. 4.53: C538 250 °C/16 h a 440 °C/12h:  
Hrubé částice primárních fází vzniklé při tuhnutí (vpravo nahoře) a částice  $\alpha$ -fáze v objemu zrn i na bývalých subhranicích



Obr. 4.54: C538 250 °C/16 h a 460 °C/12h: Nehomogenně rozdělené drobné precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , v pravé části obrázku

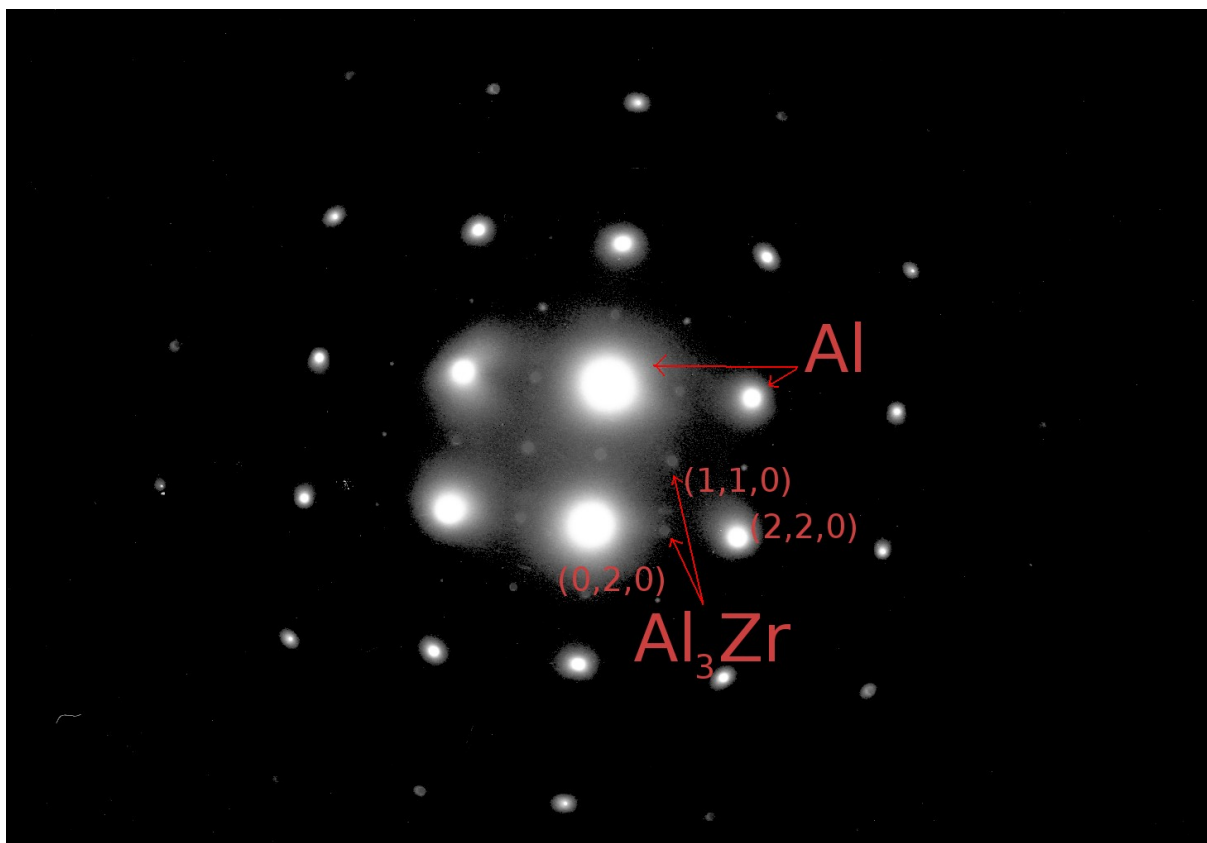


Obr. 4.55: C538 250 °C/16 h a 460 °C/12 h: Částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , zobrazení v tmavém poli,  $g = [100]_{\text{Al}_3\text{Zr}}$ ,  $B=[011]$



Obr. 4.56: C538 250 °C/16 h a 460 °C/24 h: Částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , zobrazení v tmavém poli,  $g = [100]_{\text{Al}_3\text{Zr}}$ ,  $B=[011]$

Přítomnost metastabilních precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  v hliníkové matici se projeví v difrakčním obrazci. Jelikož čistý hliník má kubickou plošně centrovanou mřížku, existují v difrakčním obrazci zakázané reflexe [42]. Přítomnost precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  některé ze zakázaných reflexí povolí, nové stopy mají ale mnohem menší intenzitu než ty pocházející od čistého hliníku. Příklad difrakčního obrazce od precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  je na obrázku 4.57.



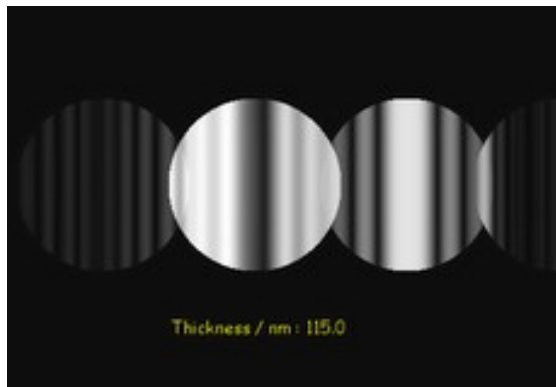
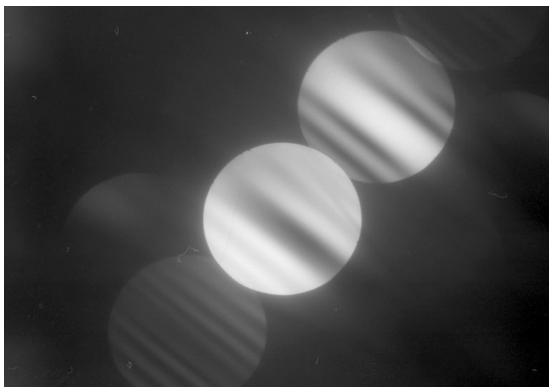
Obr. 4.57: Difrakční obrazec zóny  $B=[0,0,1]$ : díky přítomnosti částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  se objeví i reflexe, které jsou pro čistý hliník zakázané (např.  $(1,1,0)$ )

#### 4.6.3 Určení tloušťky vzorků

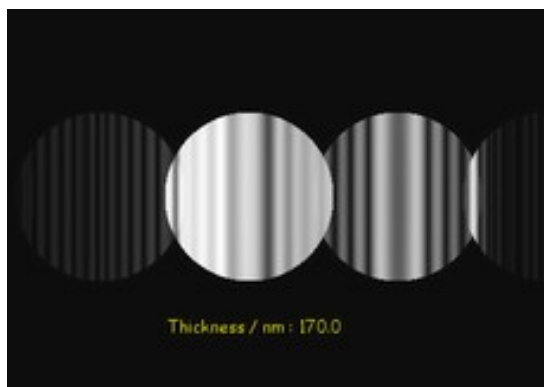
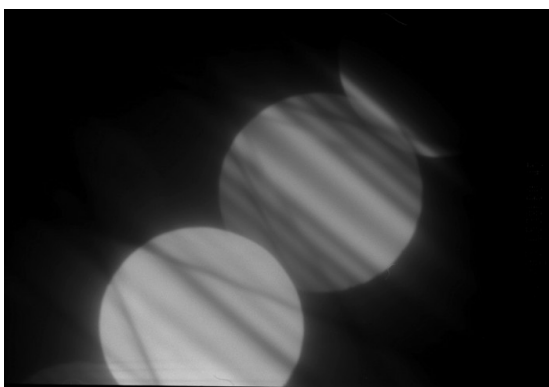
Abychom mohli určit frakční objem precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  v jednotlivých oblastech vzorku, bylo potřeba určit tloušťku vzorku. K tomu sloužila simulace pomocí programu JEMS. Pro známou orientaci vzorku se nasimulovaly obrazce difrakce v konvergentním svazku pro různé tloušťky a ty se porovnály s difrakcí získanou v konkrétním místě vzorku. Nasimulované difraktogramy programem JEMS pro orientaci  $B=[001]$  jsou na obrázku 4.58. Příklad konkrétního určení tloušťky je na obrázcích 4.59 a 4.60.

Obr. 4.58 (na následující straně): Zobrazení difrakce v konvergentním svazku pro různé tloušťky vzorků, obrázky jsou simulované pro tloušťky mezi 100 nm a 200 nm.





Obr. 4.59: C538 250 °C/16 h a 460 °C/12 h: Určování tloušťky vzorku pomocí difrakce v konvergentním svazku, porovnání obrazu simulovaného programem JEMS se skutečným difrakčním obrazcem. Tloušťka vzorku 115 nm



Obr. 4.60: C538 pomalý náběh v DSC, 250 °C/12 h, náběh na 450 °C: Určování tloušťky vzorku pomocí difrakce v konvergentním svazku, porovnání obrazu simulovaného programem JEMS se skutečným difrakčním obrazcem. Tloušťka vzorku 170 nm

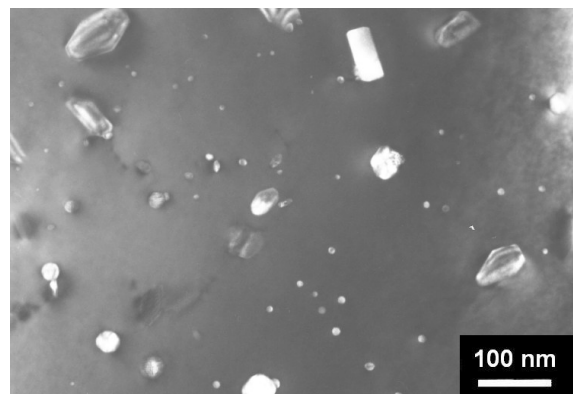
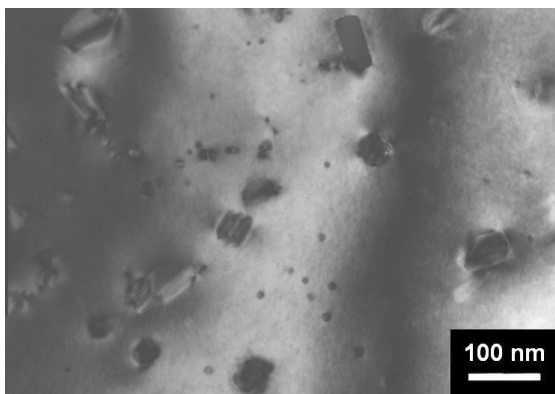
## 4.7 Laboratorní ověření dvoustupňového žíhání

Abychom ověřili podmínky pro vytvoření precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , které účinně zvyšují teplotu rekrytalizace hliníkových slitin, kromě studia materiálů připravených poloprovodním žíháním jsme se zaměřili také na žíhání v laboratorních podmínkách. Materiál C538 připravený metodou plynulého lití mezi válce na tloušťce 8,5 mm jsme žíhali v zařízení DSC (Differential Scanning Calorimeter), které umožňuje přesné nastavení rychlosti ohřevu a chlazení a doby výdrže na požadovaných teplotách.

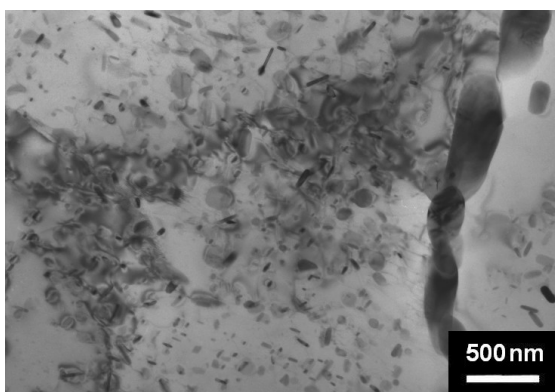
### 4.7.1 Transmisní elektronová mikroskopie

První vzorek byl žíhán v DSC s rychlostí náběhu 0,5 K/min na teplotu 250 °C, 12 hodin byl na konstantní teplotě 250 °C, následovalo zvýšení teploty na 450 °C také rychlostí 0,5 K/min a žíhání 12 hodin na teplotě 450 °C. Závěrečné zchlazení proběhlo rychlostí 10 K/min.

Ve vzorku se vytvořil velký počet precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  s průměrnou velikostí 9 nm (Obr. 4.61 a 4.62). Dále jsou ve vzorku patrné eutektické kolonie primárních fází a komplexní částice vytvořené při žíhání (Obr. 4.63).



Obr. 4.61 a 4.62: C538, pomalý náběh DSC, 250 °C/12 h + 450 °C/12 h: Částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  v blízkosti manganových částic, zobrazení ve světlém ( $g=[200]_{\text{Al}}$ ,  $B=[001]$ ) a tmavém poli ( $g = [100]_{\text{Al}_3\text{Zr}}$ ,  $B=[001]$ )



Obr. 4.63: C538, pomalý náběh DSC, 250 °C/12 h + 450 °C/12 h: Částice  $\alpha$ -fáze vytvořené při žíhání v objemu zrn i po hranicích, eutektická kolonie primárních fází (vpravo)

V dalším kroku byly vzorky žihány v DSC s náběhem 0,5 K/min na teplotu 250 °C. Následovalo 12hodinové žihání na 250 °C, poté se rychlostí 0,5 K/min zvýšila teplota na 450 °C a ihned po dosažení této teploty byly vzorky ochlazeny rychlostí 10 K/min. Následovalo žihání v peci předežháté na 450 °C, kdy studované vzorky byly vloženy přímo do pece rozehřáté na tuto teplotu.

Již vzorek nežiháný v peci na teplotě 450 °C, tedy žiháný pouze v DSC, obsahuje částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  o velikosti 8 nm, které jsou řídkce rozmístěné (Obr. 4.64). Spočítaný frakční objem činil v místě, kde byla pořízena fotografie,  $f = 0,001$ . To znamená, že částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  se vytvořily již během náběhu na teplotu 450 °C.

Po dvou hodinách žihání na 450 °C mají částice průměrnou velikost 9 nm (Obr. 4.65, 4.66 a 4.67) a jsou nehomogenně rozmístěné. V místech s jejich největší koncentrací byl naměřen frakční objem 0,006. Ve vzorku lze nalézt oblasti, kde se žádné precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$  nevytvořily (Obr. 4.68).

Ve vzorku žihaném 4 hodiny na 450 °C jsme detekovali pouze malé množství částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  o průměrné velikosti 9 nm a frakčním objemu 0,002 v této oblasti (Obr. 4.69). Nepředpokládáme, že by došlo k rozpuštění částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , pravděpodobně jen byl vzorek připraven z části pásu, kde se díky segregaci vytvořilo pouze malé množství těchto částic.

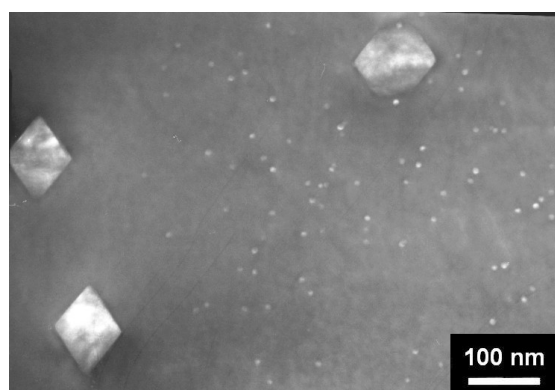
Po žihání na 8 hodin na teplotě 450 °C jsme pozorovali mírný nárůst poloměru precipitátů na cca 10 nm (Obr. 4.70), v daném místě pozorování jsme naměřili objemový podíl  $f = 0,003$ . Ve vzorku žihaném 16 hodin na teplotě 450 °C jsme pozorovali částice o průměrné velikosti 11 nm a  $f = 0,002$  (Obr. 4.71) a po vyžhání trvajícím 32 hodin byla naměřena průměrná velikost 10 nm (Obr. 4.72) a detekován frakční objem 0,006.

Velikost částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  se tedy během žihání na teplotě 450 °C výrazně neměnila, pouze v počátcích žihání je patrný nárůst poloměru, při delších žihacích časech již průměr v rámci statistické odchylky neroste. Odhadnutý frakční objem značně kolísá, což je způsobeno značnou nehomogenitou v rozložení precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . V různých místech jednoho vzorku lze pozorovat místa s vysokým i nízkým objemovým podílem těchto částic.



Obr. 4.64: C538 pomalý náběh v DSC, 250 °C/12 h, náběh na 450 °C:

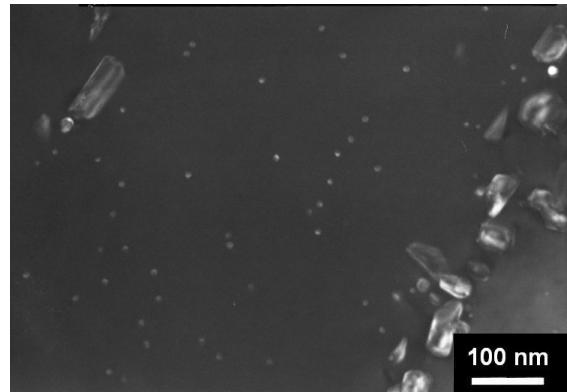
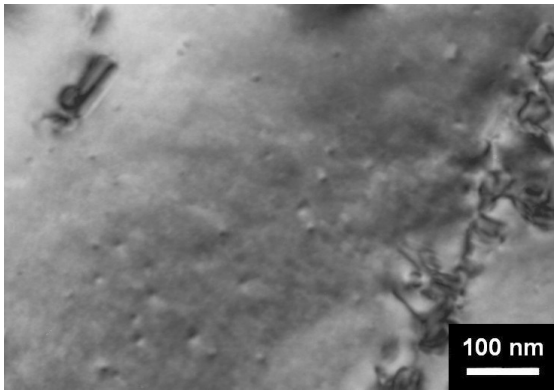
Drobné částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  v blízkosti částic  $\alpha$ -fáze



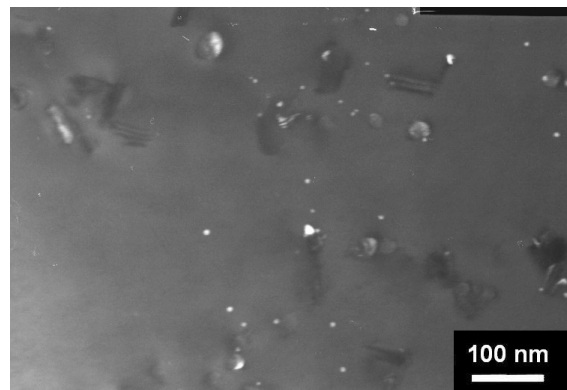
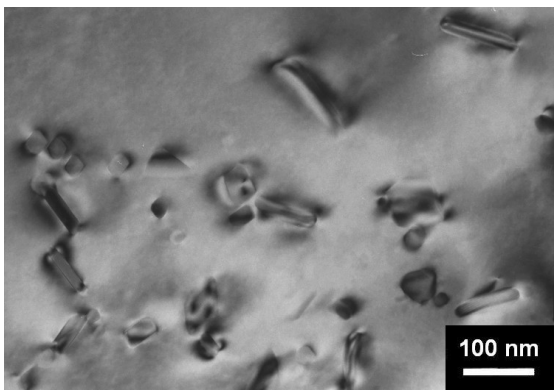
Obr. 4.65: C538 pomalý náběh v DSC, 250 °C/12 h, náběh na 450 °C, 450 °C/2 h

v peci:

Drobné částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  v blízkosti velkých manganových částic, zobrazení v tmavém poli  $g = [100]_{\text{Al}_3\text{Zr}}$ ,  $B = [011]$

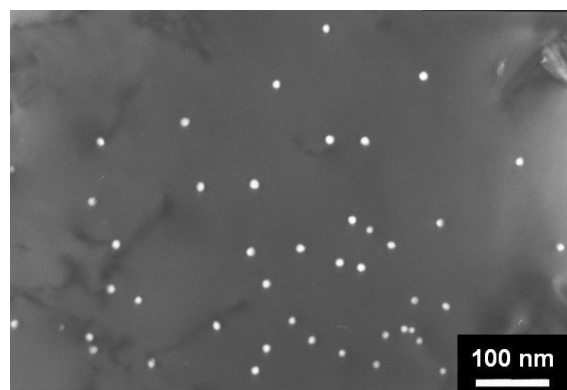
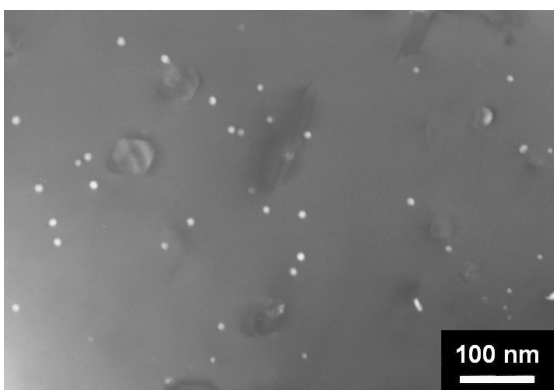


Obr. 4.66 a 4.67: C538 pomalý náběh v DSC, 250 °C/12 h, náběh na 450 °C, 450 °C/2 h v peci: Částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , zobrazení ve světlém ( $g=[200]_{\text{Al}}$ ,  $B=[001]$ ) a tmavém poli ( $g = [100]_{\text{Al}_3\text{Zr}}$ ,  $B=[001]$ )



Obr. 4.68: C538 pomalý náběh v DSC, 250 °C/12 h, náběh na 450 °C, 450 °C/2 h v peci:  
Oblasti s částicemi  $\alpha$ -fáze, kde se nevytvořily žádné precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$

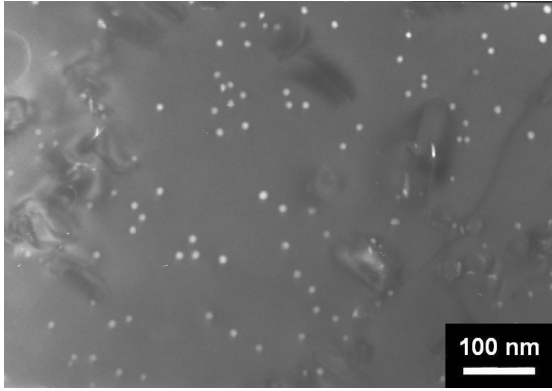
Obr. 4.69: C538 pomalý náběh v DSC, 250 °C/12 h, náběh na 450 °C, 450 °C/4 h v peci:  
Malé množství precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , zobrazení v tmavém poli



Obr. 4.70: C538 pomalý náběh v DSC, 250 °C/12 h, náběh na 450 °C, 450 °C/8 h v peci:  
Precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , zobrazení v tmavém poli

Obr. 4.71: C538 pomalý náběh v DSC, 250 °C/12 h, náběh na 450 °C, 450 °C/16 h v peci:  
Částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , zobrazení v tmavém poli





Obr. 4.72: C538 pomalý náběh v DSC, 250 °C/12 h, náběh na 450 °C, 450 °C/32 h v peci:  
Precipitáty Al<sub>3</sub>Zr, zobrazení v tmavém poli

## 4.8 Válcování na 1,1 mm

Během výroby tepelného výměníku prochází materiál před finálním zpracováním posloupností termomechanických úprav. Válcování za studena z lité tloušťky 8,5 mm na finální tloušťku 50  $\mu\text{m}$  probíhá v několika krocích, mezi kterými může být materiál žihán.

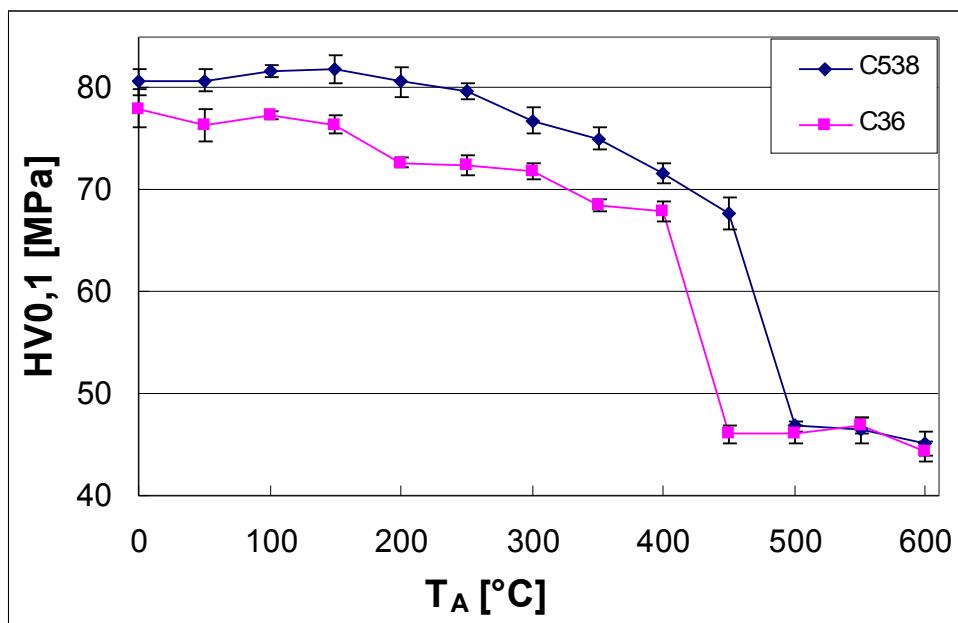
U materiálu C538, který představuje modifikovanou hliníkovou slitinu AW 3003 s přídavkem zirkonia, je potřeba na mezitloušťce podrobit svitek materiálu rekrystalizačnímu žihání. Materiál je totiž díky předchozímu válcování zpevněn natolik, že dalším válcováním by mohlo dojít k jeho popraskání. Rekrystalizací dojde k odpevnění materiálu a je možno ho opět válcovat, až na požadovanou finální tloušťku 50  $\mu\text{m}$ .

Dalším krokem studia hliníkových slitin s přídavkem zirkonia v naší práci bylo nalezení optimálních podmínek pro rekrystalizaci materiálu C538 na tloušťce 1,1 mm. Ten byl na lité tloušťce podroben dvoustupňovému žihání v režimu s delší výdrží 250  $^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$  a 450  $^{\circ}\text{C}/16\text{ h}$ .

Pro stanovení teploty rekrystalizace byly vzorky izochronně žihány s krokem 50  $^{\circ}\text{C}/50\text{ min}$ . Vzorky byly vždy vloženy přímo na požadovanou teplotu, bez jakéhokoliv náběhu. Pro porovnání vlivu zirkonia jsme použili materiál C36, který je také ze série AW 3003.

### 4.8.1 Izochronní žihání - mikrotvrdot

Naměřené hodnoty mikrotvrdoti při izochronním žihání jsou zobrazeny na obrázku 4.73. Materiál C538 vykazoval ve výchozím stavu hodnotu mikrotvrdoti mírně vyšší než materiál C36 bez zirkonia. U obou materiálů se mikrotvrdot při nejnižších teplotách žihání výrazně nemění, od teploty 150  $^{\circ}\text{C}$  můžeme pozorovat mírný pokles, který je výraznější u slitiny obsahující zirkonium. Prudký pokles hodnot mikrotvrdoti, za který je zodpovědná rekrystalizace, se u vzorku C36 objevil mezi teplotami 400  $^{\circ}\text{C}$  a 450  $^{\circ}\text{C}$ , u vzorku C538 byl posunut o 50  $^{\circ}\text{C}$  k vyšším teplotám, tedy mezi 450  $^{\circ}\text{C}$  a 500  $^{\circ}\text{C}$ . Od teploty 500  $^{\circ}\text{C}$  jsou mikrotvrdoti obou materiálů v rámci chyby již totožné a jejich hodnoty se se zvyšováním teploty výrazně nemění.

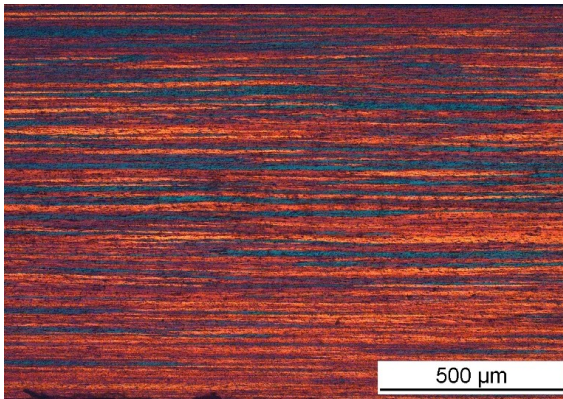


Obr. 4.73: Vývoj mikrotvrlosti materiálů C538 a C36 (tloušťka 1,1 mm) při izochronním žhání 50 °C/50 min.

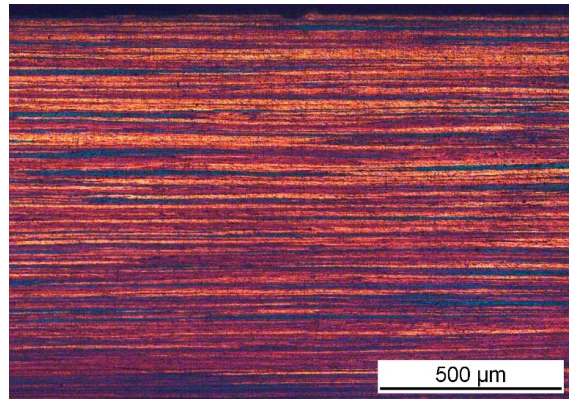
#### 4.8.2 Izochronní žhání - světelná mikroskopie

Pro ověření, že za výrazný pokles mikrotvrlosti v okolí teploty 450 °C může rekrystalizace, byl v polarizovaném světle ve světelném mikroskopu monitorován vývoj tvaru zrna během izochronního žhání.

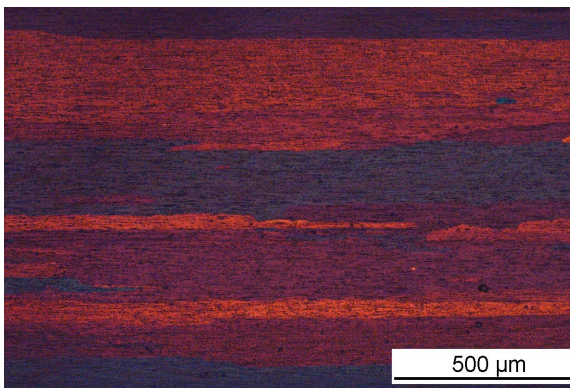
Vzorky vyválcované na tloušťku 1,1 mm mají výrazně deformovaná zrna, protažená ve směru válcování, délky řádově jednotky mm. Rozměr ve směru kolmém na směr válcování je průměrně 10 μm (Obr. 4.74 a 4.78). Po vyžhání na teplotu před prudkým poklesem hodnoty mikrotvrlosti (450 °C pro C538 a 400 °C pro C36) se tvar ani velikost zrn výrazně nezměnily, zrna jsou stále znatelně deformovaná ve směru válcování (Obr. 4.75). Po vyžhání až na teplotu 500 °C u materiálu C538 se objevila velká rekrystalizovaná zrna, s délkou ve směru válcování několik mm a v kolmém směru 50 – 300 μm (Obr. 4.76). Obdobná změna nastala v materiálu C36 po vyžhání na 450 °C. Nová rekrystalizovaná zrna byla znatelně protažená ve směru válcování a měla velikost řádově jednotek mm ve směru válcování a 50 – 200 μm ve směru kolmém (Obr. 4.79). Vyžháním na nejvyšší teplotu, tedy 600 °C, nedošlo k žádné výrazné změně ve tvaru ani velikosti zrn (Obr. 4.77).



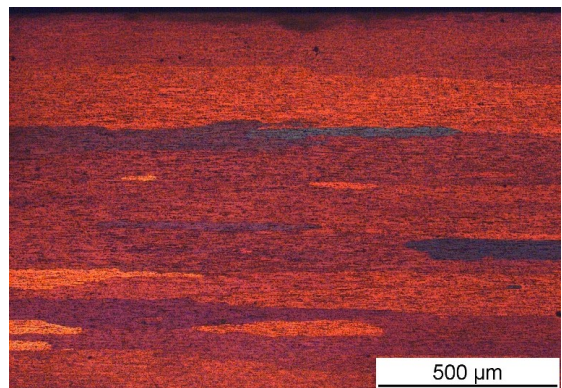
Obr. 4.74 C538 1,1 mm:  
Deformovaná zrna ve směru válcování



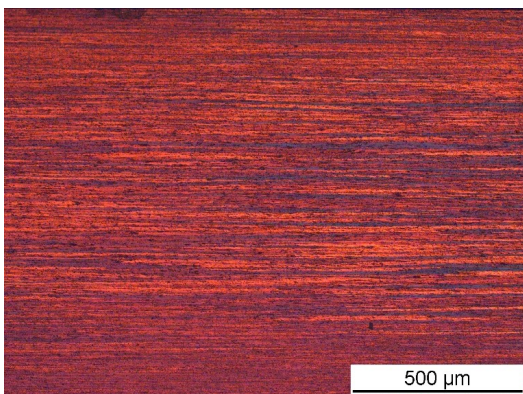
Obr. 4.75 C538 1,1 mm, izochronní žihání  
na 450 °C:  
Deformovaná zrna ve směru válcování



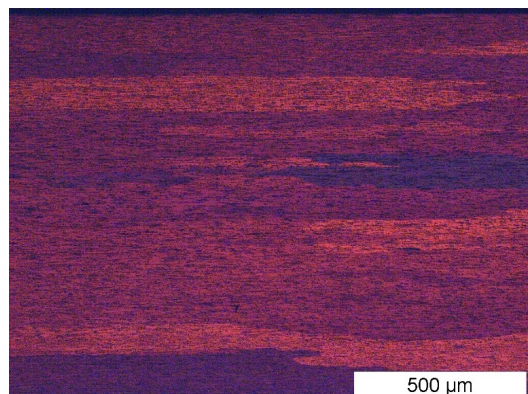
Obr. 4.76: C538 1,1 mm, izochronní žihání  
na 500 °C:  
Rekrystalizovaná zrna, protažená ve směru  
válcování



Obr. 4.77: C538 1,1 mm, izochronní žihání  
na 600 °C:  
Rekrystalizovaná zrna, protažená ve směru  
válcování



Obr. 4.78: C36 1,1 mm:  
Zrna deformovaná ve směru válcování



Obr. 4.79: C36 1,1 mm, izochronní žihání  
na 450 °C:  
Rekrystalizovaná zrna, protažená ve směru  
válcování

### 4.8.3 Izotermické žihání - mikrotvrdost

Po nalezení teploty, po které materiál zrekrystalizoval při izochronním žihání, je potřeba nalézt podmínky pro rekrystalizaci při žihání izotermickém, které se bude aplikovat během výrobního procesu. Úkolem je najít teplotu, na které materiál zrekrystalizuje po dostatečně dlouhé době, aby se ve velkých pecích, kde jsou svitky materiálů žihány, ustálila teplota v celém svitku. Teplota rekrystalizace ale nesmí být moc vysoká, aby nedošlo k výraznému hrubnutí zrn.

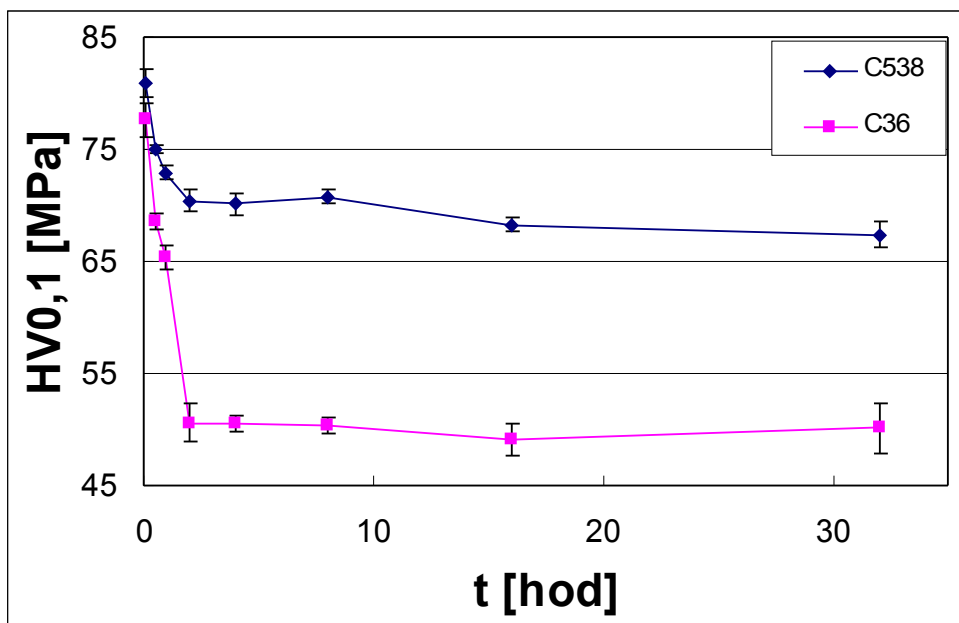
Pro hledání takových podmínek byly materiály žihány izotermicky na teplotách 400 °C, 450 °C a 500 °C po dobu 0,5 až 32 hodin a bylo provedeno měření mikrotvrdosti podle Vickerse.

Vývoj hodnot mikrotvrdosti v závislosti na době izotermického žihání na teplotě 400 °C lze vidět na obrázku 4.80. Mikrotvrdost vzorku C538 prudce klesá hned po nejkratších dobách žihání. Po 2 hodinách je hodnota mikrotvrdosti přibližně 70 MPa, dále je pozorovatelný pouze mírný pokles až k finální hodnotě 67 MPa. V materiálu C538 k rekrystalizaci na teplotě 400 °C nedošlo, pokles mikrotvrdosti je způsoben pouze zotavením dislokační struktury. Materiál C36 bez obsahu zirkonia zrekrystalizoval již po 2 hodinách na teplotě 400 °C, kdy klesla hodnota mikrotvrdosti na hodnotu okolo 50 MPa a dále se již v rámci chyby měření neměnila.

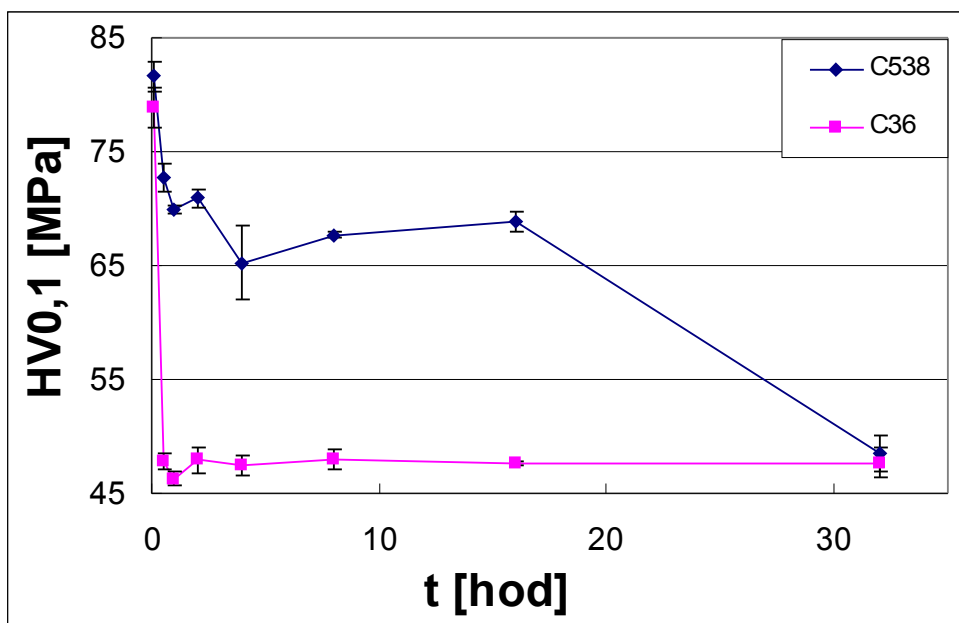
Hodnoty mikrotvrdosti po žihání na teplotě 450 °C jsou zobrazeny na obrázku 4.81. Materiál C36 zrekrystalizoval již po 30 minutách na této teplotě, hodnota mikrotvrdosti materiálu C538 klesla rychle k hodnotě mezi 65 a 70 MPa, do 16 hodin žihání se držela v tomto rozmezí, ale po 32 hodinách na teplotě 450 °C zrekrystalizoval i materiál C538 a hodnota mikrotvrdosti klesla na 48 MPa.

Na obrázku 4.82 je patrný vývoj mikrotvrdosti materiálu C538 během žihání na teplotě 500 °C. Hodnota mikrotvrdosti prudce klesá, dosahuje minima po 8 hodinách žihání a dále se opět mírně zvyšuje. Při této teplotě nastaly podmínky, kdy materiál zrekrystalizoval a drží si přibližně konstantní hodnotu mikrotvrdosti i při dlouhodobém žihání. Mírný nárůst může být způsoben rozpouštěním manganových částic zpět do tuhého roztoku a tedy zpevněním v tuhém roztoku.

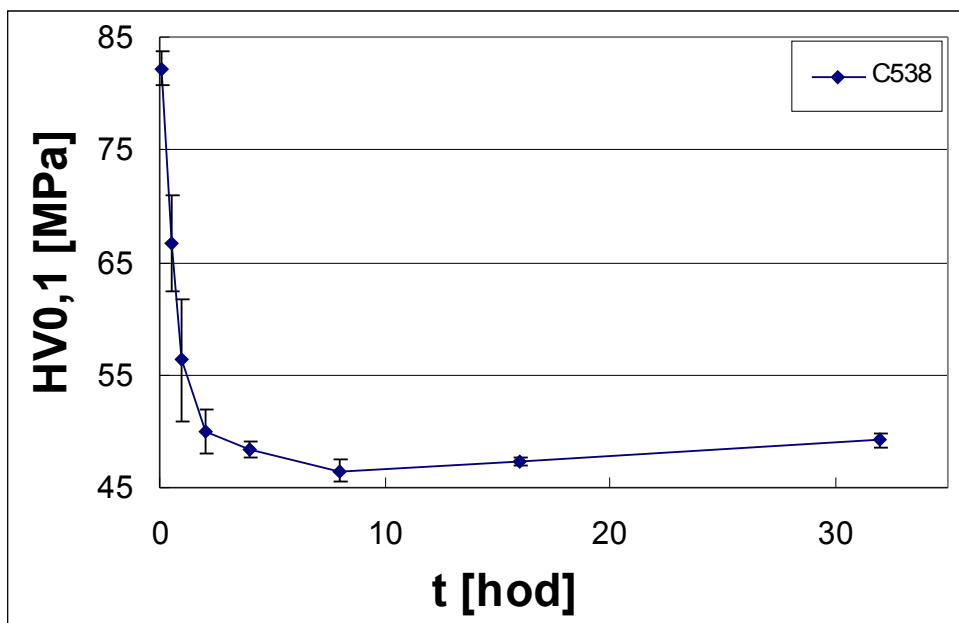
Jako nejperspektivnější se pro použití při průmyslovém žihání (kde jsou potřebné dlouhé žihací časy pro ustálení teploty v peci a homogenní rozložení teploty ve svitku materiálu) jeví izotermické žihání na teplotě 450 °C, kde došlo k rekrystalizaci po 32 hodinách.



Obr. 4.80: Vývoj mikrotvrdosti materiálů C538 a C36 při izotermickém žhání na teplotě 400 °C



Obr. 4.81: Vývoj mikrotvrdosti materiálů C538 a C36 při izotermickém žhání na teplotě 450 °C



Obr. 4.82: Vývoj mikrotvrdosti materiálu C538 při izotermickém žhání na teplotě 500 °C

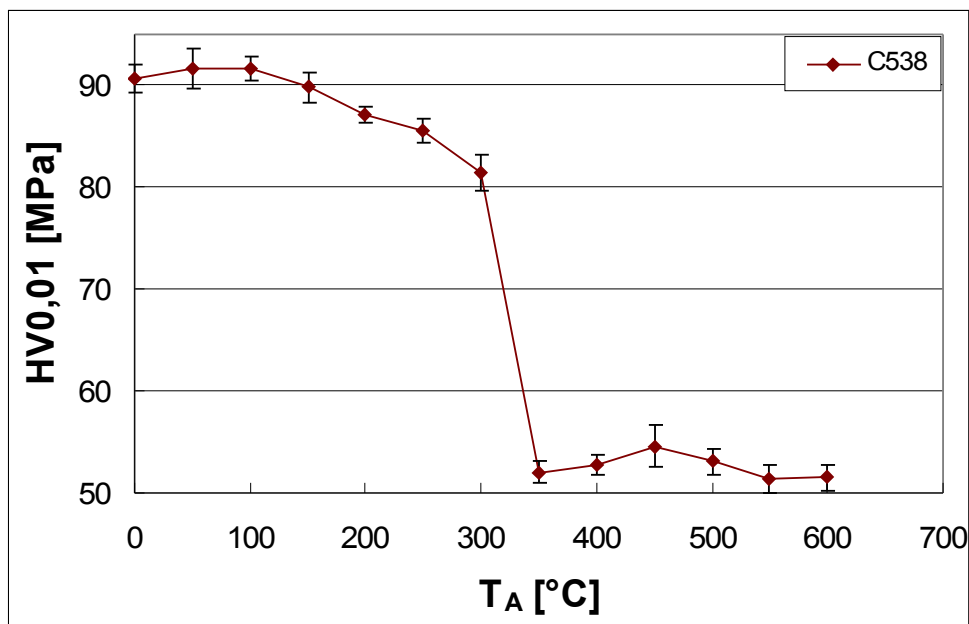
## 4.9 Válcování na 0,05 mm

Aby mohly být plechy vyválcované na finální tloušťku 50  $\mu\text{m}$  použity pro výrobu vlnovců do tepelných výměníků, musí jejich mechanické vlastnosti splňovat požadavky dané odběratelem, především stanovené hodnoty pevnosti, tvárnosti a houževnatosti materiálu. Po finálním válcování je materiál deformačně zpevněn a je potřeba zajistit odpevnění ve formě popouštěcího žihání.

Vhodné podmínky pro popouštěcí žihání (teplota a čas potřebný k zotavení a rekrystalizaci materiálu) byly hledány pomocí měření mikrotvrdomosti (se zatížením 10 g) a pozorováním ve světelném mikroskopu.

### 4.9.1 Izochronní žihání - mikrotvrdomost

Na obrázku 4.83 je zobrazen graf vývoje mikrotvrdomosti podle Vickerse v závislosti na teplotě pro dvoustupňově žiháný materiál C538, který byl válcován na tloušťku 50  $\mu\text{m}$  a izochronně žihán s krokem 50  $^{\circ}\text{C}/50\text{ min}$ . Výchozí hodnota mikrotvrdomosti materiálu je přibližně 90 MPa. Tato hodnota se po započetí žihání mírně zvýšila, od teploty 100  $^{\circ}\text{C}$  do 300  $^{\circ}\text{C}$  již mírně klesá až k hodnotě 82 MPa. Mezi teplotami 300  $^{\circ}\text{C}$  a 350  $^{\circ}\text{C}$  lze pozorovat výrazný pokles mikrotvrdomosti, až na hodnotu 52 MPa. Při žihání na teplotách vyšších než 350  $^{\circ}\text{C}$  se mikrotvrdomost prakticky nemění.

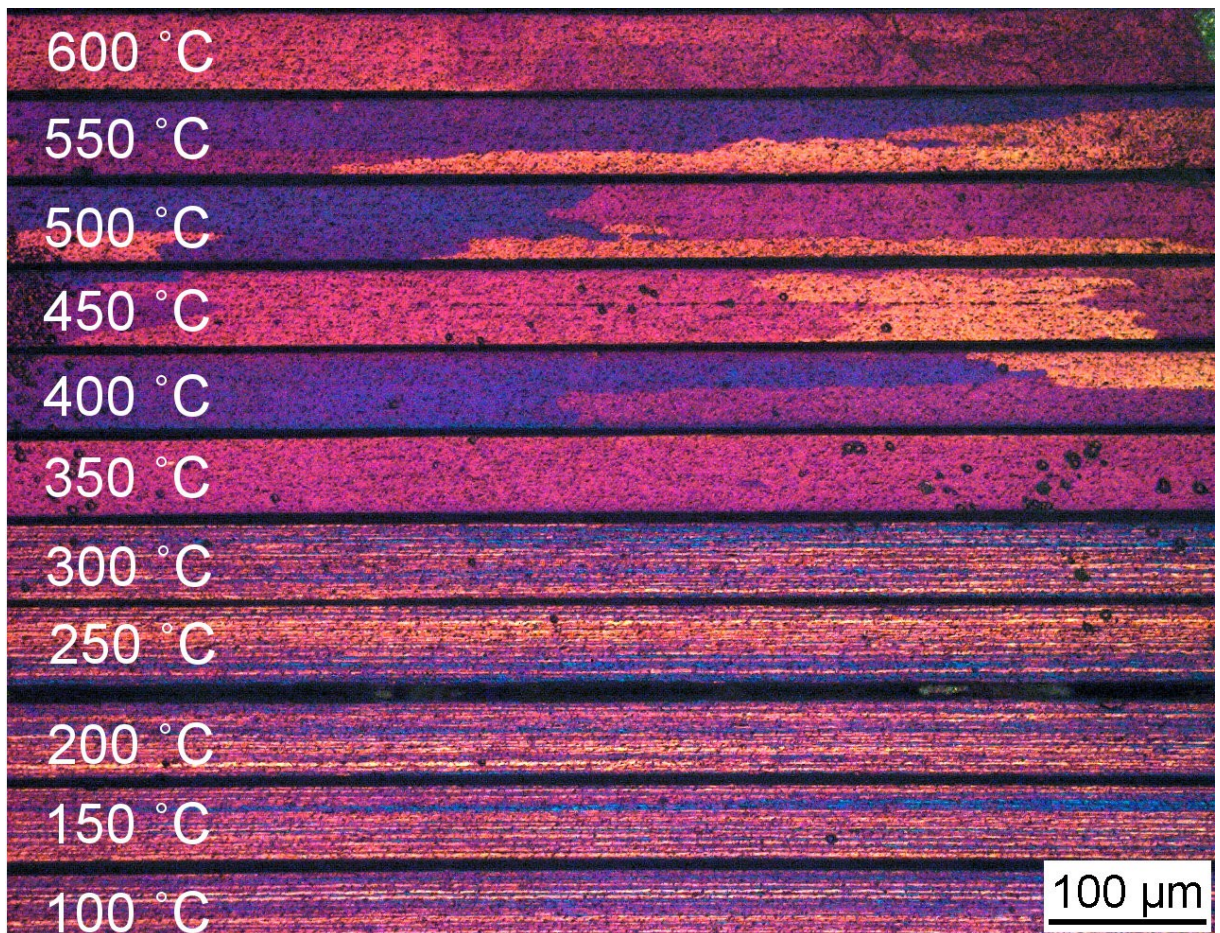


Obr. 4.83: C538 50  $\mu\text{m}$ : Vývoj mikrotvrdomosti při izochronním žihání 50  $^{\circ}\text{C}/50\text{ min}$



#### 4.9.2 Izochronní žihání - světelná mikroskopie

Pro vysvětlení vývoje mikrotvrlosti během izochronního žihání materiálu na tloušťce 50  $\mu\text{m}$  byly vzorky leptány roztokem Barker a pozorovány ve světelném mikroskopu v polarizovaném světle. Na obrázku 4.84 lze pozorovat, že do teploty 300  $^{\circ}\text{C}$  mají všechny vzorky deformovaná zrna protažená ve směru válcování a dlouhá až jednotky mm. Od teploty 350  $^{\circ}\text{C}$  výše jsou již vzorky rekrystalizované se zrny dlouhými řádově mm a s příčným rozměrem srovnatelným s rozměrem vzorku, tedy 50  $\mu\text{m}$ . V některých vzorcích (350  $^{\circ}\text{C}$  a 600  $^{\circ}\text{C}$ ) bylo pozorováno dokonce pouze jedno zrno přes celou šířku vzorku. Výrazný pokles v hodnotě mikrotvrlosti mezi teplotami 300  $^{\circ}\text{C}$  a 350  $^{\circ}\text{C}$  tedy odpovídá rekrystalizaci.



Obr. 4.84: Vývoj struktury a velikosti zrn při izochronním žihání 50  $^{\circ}\text{C}/50$  min, monitorování rekrystalizace

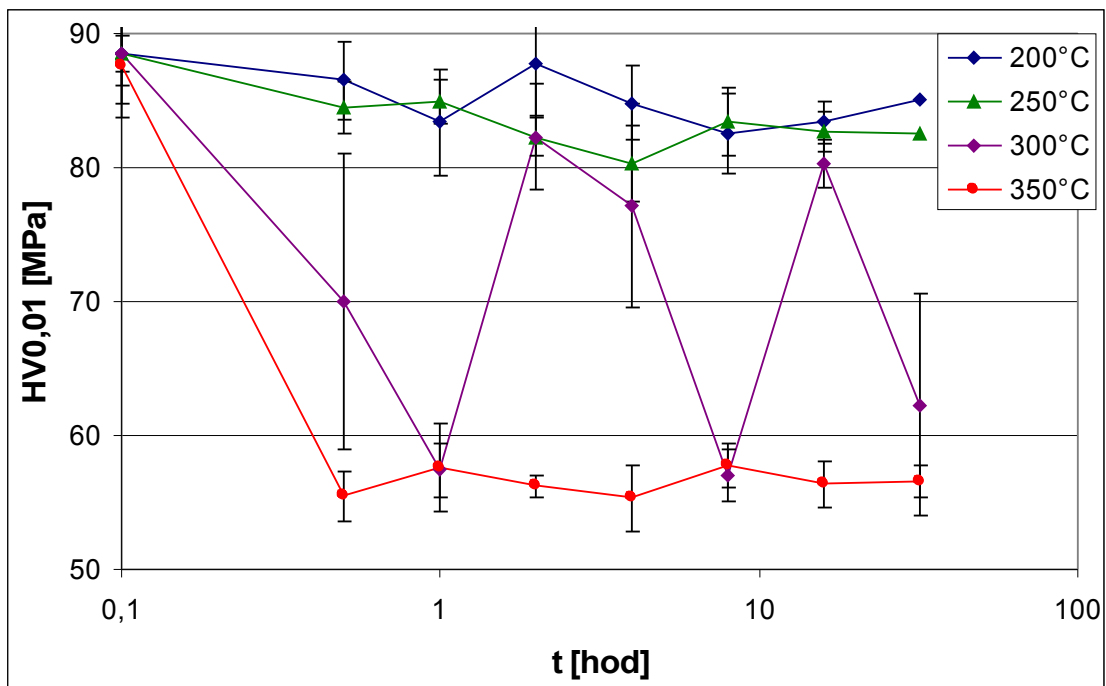
#### 4.9.3 Izotermické žihání - mikrotvrlost

Dalším krokem bylo nalezení podmínek (teploty a času), kdy v materiálu na tloušťce 50  $\mu\text{m}$  dojde k odpevnění zotavením dislokační struktury, ale nenastane rekrystalizace. K monitorování bylo použito měření mikrotvrlosti.

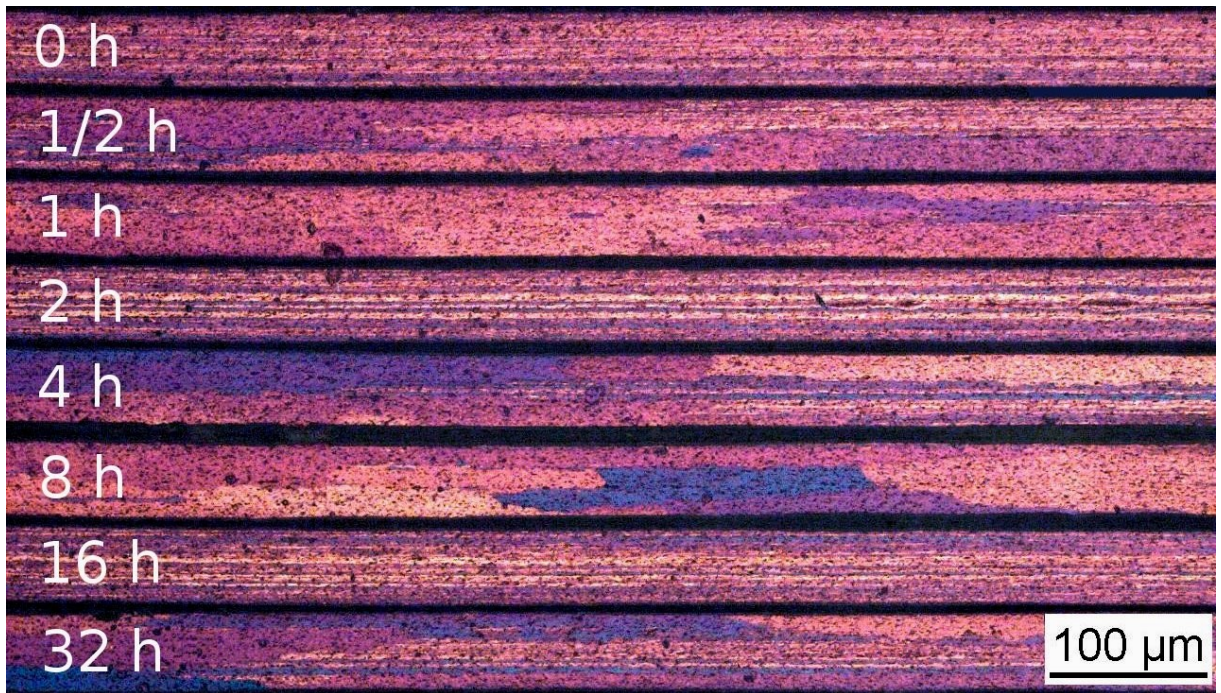
Jak je vidět z grafu na obrázku 4.85, kde je zobrazen vývoj mikrotvrlosti materiálu C538 50  $\mu\text{m}$  při izotermickém žihání, po vyžihání na teplotách 200  $^{\circ}\text{C}$  a 250  $^{\circ}\text{C}$  ani po 32 hodinách hodnota mikrotvrlosti neklesla pod hodnotu 80 MPa a materiál tedy

nerekrytalizoval a ani nedošlo k výraznějšímu odpevnění, hodnota mikrotvrlosti klesla pouze o 5 %. Během žhání na teplotě 300 °C se hodnota mikrotvrlosti měnila o desítky procent nejen mezi jednotlivými časy žhání, ale i jednotlivé oblasti ve vzorku měly rozdílnou mikrotvrlost. Rekrystalizace tedy probíhala v materiálu velmi nehomogenně a teplota 300 °C není vhodná pro užívání v provozu. Důkaz nehomogenity rekrystalizace je zřetelný na obrázku 4.86. Části materiálů jsou již rekrystalizované, v jiných místech jsou patrné zbytky deformovaných zrn výrazně protažených ve směru válcování.

Zvýšení teploty izochronního žhání na 350 °C zapříčinilo okamžitou rekrystalizaci, hned po 30 minutách žhání klesla hodnota mikrotvrlosti na 56 MPa a dále se již její hodnoty výrazně nevyvíjely.



Obr. 4.85: vývoj mikrotvrlosti materiálu C538 50 μm při izotermickém žhání na teplotách 200 °C, 250 °C, 300 °C a 350 °C.



Obr. 4.86: C538 50  $\mu\text{m}$ , izotermické žihání na 300 °C, zobrazení ve světelném mikroskopu: Vzorky vykazující značnou nehomogenitu struktury zrn, části deformovaných zrn jsou již nahrazeny novými rekrytalizovanými, části zůstávají nerekrystalizované

Pro materiál na tloušťce 50  $\mu\text{m}$  se zatím nepodařilo najít vhodné podmínky pro popouštěcí žihání a tento krok ve výrobě tepelných výměníků bude muset být ještě optimalizován. Dosažené odpevnění při žihání na 200 °C a 250 °C činilo 5 %, pro výrobu vlnovce do tepelných výměníku je ale potřeba snížit pevnost materiálu o 10 – 15 %.

## 5 SHRNU TÍ VÝSLEDKŮ A DISKUZE

### 5.1 Výchozí stav

Výchozí stavy materiálů po plynulém lití mezi válce na tloušťku 8,5 mm vykazují strukturu s dobře definovanými subzrny a eutektickými koloniemi primárních částic vytvořených během tuhnutí pásů. Jak je patrné z obrázků 4.1 a 4.3, mikrostruktura litých materiálů C538 a C245 nevykazuje výraznější rozdíly, mírné modifikace v obsahu zirkonia se na výchozí struktuře neprojeví.

Vzhledem k tomu, že křivky žhacího spektra rezistivity materiálů A509 a C245 (Obr. 4.6) mají shodný tvar, předpokládáme, že rozdíl v obsahu zirkonia se neprojeví ani během izochronního žhání.

### 5.2 Žhání na 250 °C

Izotermické žhání materiálů na teplotě 250 °C po dobu 32 hodin se neprojeví jako dostatečné pro vytvoření metastabilních precipitátů  $Al_3Zr$ . Zirkonium bylo detekované pouze jako součást komplexních fází, které obsahují především mangan (Obr. 4.10).

Jak ale vyplynulo z měření mikrotvrdoosti podle Vickerse (Obr. 4.15), žhání na teplotě 250 °C mělo velký vliv na mechanické vlastnosti materiálu, který byl následně žhán na 450 °C. Při teplotě 250 °C muselo tedy v materiálu dojít k mikrostrukturním změnám, které nebyly zachyceny v transmisním elektronovém mikroskopu.

Mezi možné procesy, které by mohly při této teplotě probíhat, se nabízí přeuspořádání atomů křemíku v tuhém roztoku a v komplexních částicích nebo vytváření prvních shluků atomů zirkonia. Po ověření, jsou-li tyto procesy při teplotě 250 °C reálné, jsme vypočítali difúzní délky atomů křemíku, zirkonia a manganu v hliníku při teplotě 250 °C. Difúzní délka  $x_D$  je vzdálenost, kterou může atom s difúzním koeficientem  $D$  při dané teplotě v matici kovu překonat za čas  $t$  (5.1). Difúzní koeficient  $D$  při požadované teplotě  $T$  lze vypočítat, pokud známe difúzní koeficient  $D_0$  a aktivační energii pro difúzi  $Q_D$  (5.2). Hodnoty koeficientů  $D_0$  a  $Q_D$ , které jsou v prvním přiblížení teplotně nezávislé, se liší v závislosti na materiálu, ve kterém difúze probíhá, a konkrétním prvku, který difunduje. Jejich hodnoty pro křemík, mangan a zirkonium uváděné v literatuře [43], [44] pro difúzi v hliníku jsou shrnuty v tabulce 5.1.

$$x_D = \sqrt{Dt} \quad (5.1)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_D}{k_B T}\right) \quad (5.2)$$

|    | $D_0$ [ $m^2/s$ ]     | $Q_D$ [eV] |
|----|-----------------------|------------|
| Si | $8,56 \cdot 10^{-06}$ | 1,24       |
| Mn | $3,12 \cdot 10^{-02}$ | 2,51       |
| Zr | $7,28 \cdot 10^{-02}$ | 2,25       |

Tabulka 5.1: Hodnoty difúzního koeficientu a aktivační energie křemíku, manganu a zirkonia při difúzi v hliníku [43], [44]

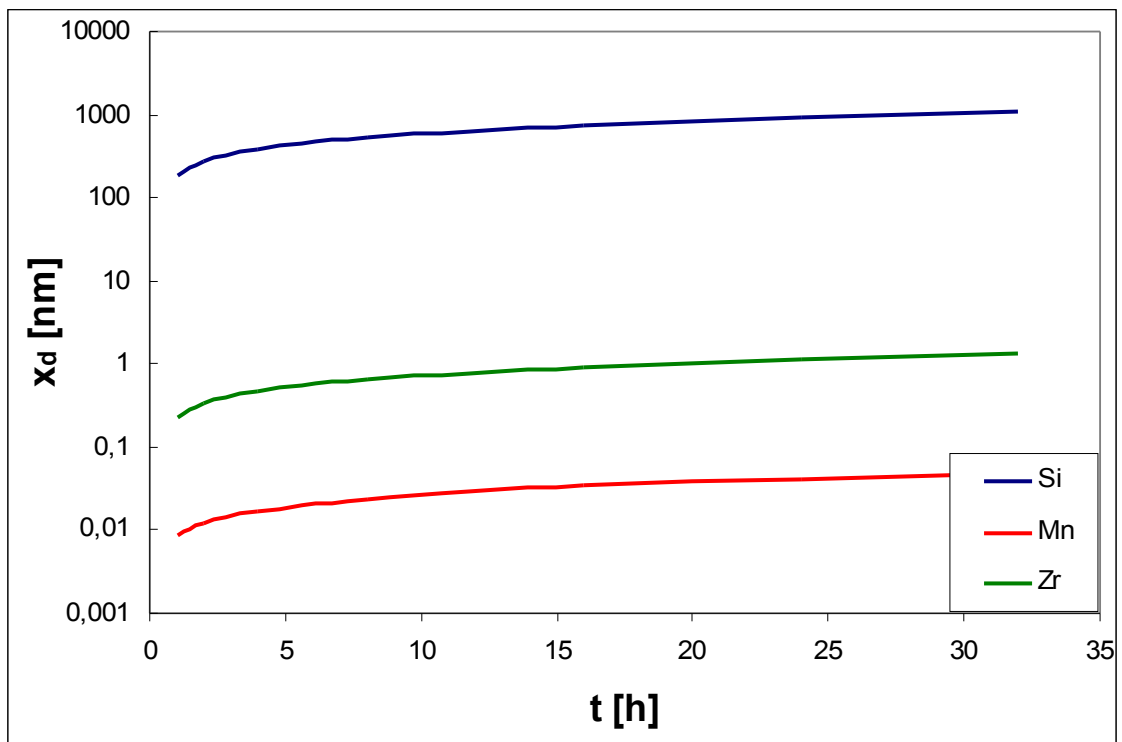
Vypočtená hodnota difúzní vzdálenosti za 24 hodin pro křemík při teplotě 250 °C podle vzorců (5.1) a (5.2) je přibližně  $x_D \approx 100$  nm. Pro zirkonium je hodnota difúzní

vzdálenosti  $x_D \approx 1 \text{ nm}$ , což je hodnota o dva řády nižší než hodnota získaná pro křemík. Pro mangan je výsledná hodnota ještě nižší,  $x_D \approx 0,04 \text{ nm}$ . Závislost difúzní délky na době žíhání na teplotě  $250 \text{ °C}$  je zobrazena v grafu na obrázku 5.1. Při teplotě  $250 \text{ °C}$  tedy pravděpodobně k výraznému přeskupování atomů zirkonia nedochází. Za změny v mikrostruktuře, které ovlivnily vývoj při žíhání na  $450 \text{ °C}$ , je s velkou pravděpodobností zodpovědné přerozdělování atomů křemíku.

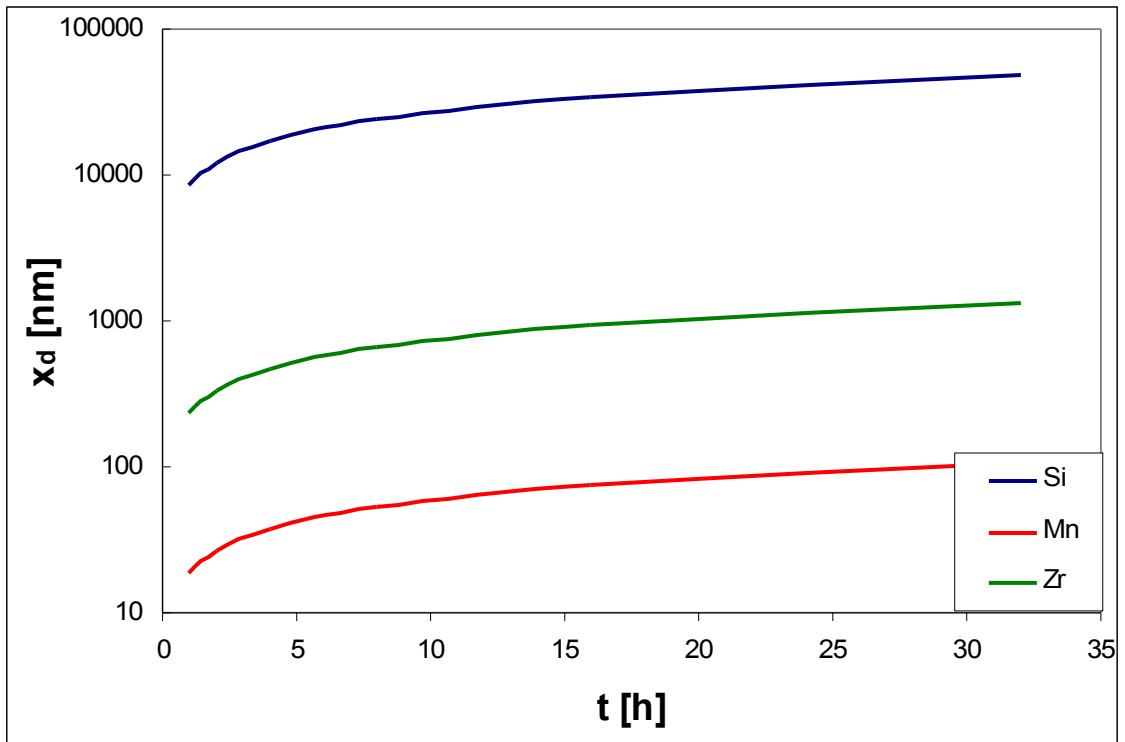
Při teplotě  $450 \text{ °C}$  jsou již nezanedbatelné difúzní délky po 24 hodinách i pro zirkonium ( $x_D \approx 1000 \text{ nm}$ ) a mangan ( $x_D \approx 100 \text{ nm}$ ), v materiálu tedy může snadno docházet i k přeskupování těchto atomů. Velikost difúzní délky v závislosti na době žíhání na teplotě  $450 \text{ °C}$  je na obrázku 5.2.

Porovnání difúzních délek při jednotlivých teplotách lze nalézt v grafu na obrázku 5.3, hodnoty jsou vypočítány pro  $t = 24 \text{ h}$ .

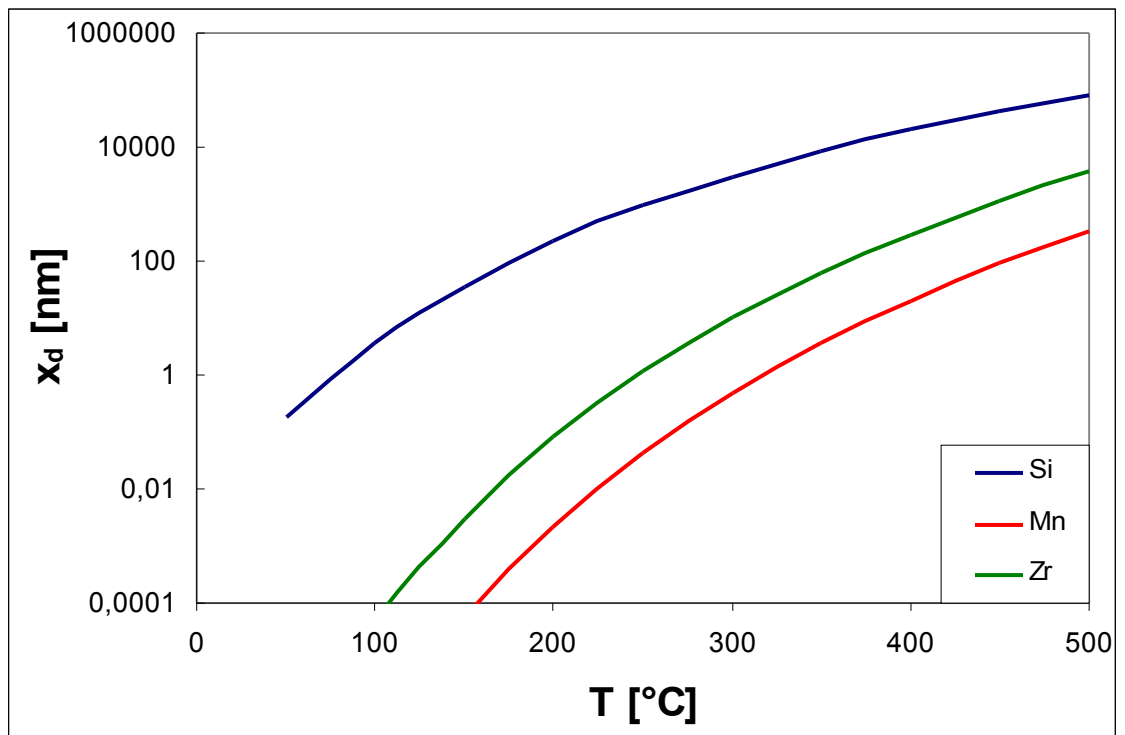
Při výpočtu difúzních délek  $x_D$  byla brána v potaz pouze difúze v objemu zrn, neuvažovali jsme difúzi po hranicích. Výpočet byl prováděn pro materiály lité, nedeformované, v nichž se nachází pouze malé množství hranic zrn (Obr. 4.27) v porovnání s materiálem válcovaným (Obr. 4.32), kde by již bylo nutné brát v úvahu i difúzi po hranicích zrn.



Obr. 5.1: Časová závislost difúzní délky křemíku, manganu a zirkonia v hliníku při teplotě  $250 \text{ °C}$



Obr. 5.2: Časová závislost difúzní délky křemíku, manganu a zirkonia v hliníku při teplotě 450 °C



Obr. 5.3: Závislost difúzní délky křemíku, manganu a zirkonia na teplotě žhání za 24 hodin

### 5.3 Dvoustupňové žihání s povlovným náběhem

Při dvoustupňovém žihání s povlovným náběhem na teplotách 250 °C a 450 °C nedošlo v žádném z materiálů k vytvoření dostatečného množství precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , aby byly schopné účinně bránit rekrytalizaci (Obr. 4.21). Většina detekovaného zirkonia se nacházela v komplexních fázích, které obsahovaly převážně mangan (Obr. 4.20).

Co se týče deformace ve formě válcování za studena, nebyl prokázán téměř žádný vliv deformace materiálu po dvoustupňovém žihání na tvorbu částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Pouze na křivce žihacího spektra rezistivity se mírně projevilo válcování na tloušťku 100  $\mu\text{m}$ . V žihacím spektru se objevila nevýrazná maxima při nižších teplotách žihání (do 400 °C) (Obr. 4.34), která jsou pravděpodobně spojena s precipitací částic sekundárních fází v silně deformovaném materiálu. Pozorováním ve světelném mikroskopu bylo detekováno pouze výrazné protažení zrn ve směru válcování (Obr. 4.32).

Ani v materiálech, které byly nejdříve válcovány za studena a až následně dvoustupňově žihány, nebyl prokázán výskyt částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Lze tedy předpokládat, že předdeformace nevede k zlepšení podmínek pro tvorbu precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

### 5.4 Dvoustupňové žihání s delší výdrží

Jak je patrné z pozorování v transmisním elektronovém mikroskopu, k vytvoření velkého množství precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  došlo po aplikaci dvoustupňového žihání na teplotách 250 °C a 450 °C s delší výdrží. Velikost vytvořených precipitátů se pohybovala okolo 10 nm (Obr. 4.46).

Podmínky z poloprovozního žihání jsme se pokusili též aplikovat pro laboratorní žihání. Podařilo se zjistit, že precipitáty se vytvořily již během náběhu na teplotu 450 °C (Obr. 4.64), žihání na teplotě 450 °C má za následek pouze nepatrný nárůst jejich poloměru.

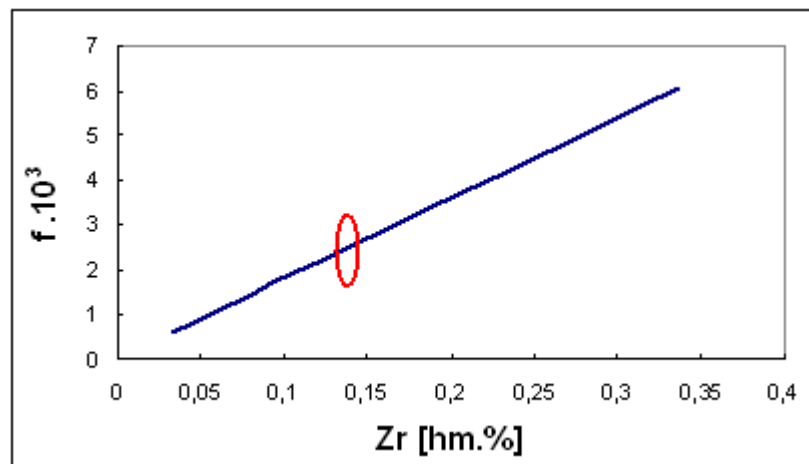
V dalším kroku jsme se snažili vyhodnotit vliv mírných odchylek od vyšší teploty dvoustupňového žihání na tvorbu částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Vzorky byly poloprovozně žihány na teplotě 250 °C a následně 440 °C resp. 460 °C. V obou případech jsme pozorovali velké množství precipitátů (Obr. 4.52). Malé fluktuace teploty tedy vlastní přítomnost částic neovlivní. Vliv změny teploty se však projevilo ve velikosti částic, při teplotě 440 °C vznikly částice drobnější než při teplotě 450 °C (průměrně 8 nm), naopak po žihání na teplotě 460 °C se vytvořily částice hrubší, po 24 hodinách žihání vzrostl jejich poloměr až na 13 nm (Obr. 4.55 a 4.56).

Díky difrakci v konvergentním svazku (CBED) jsme spočetli tloušťky vzorků v místech, kde probíhalo pozorování, a z počtu částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  zachycených na jednotlivých fotografiích jsme vypočítali podle vztahu (3.6) jejich frakční objem. Vypočítané hodnoty pro vzorky, které byly žihány dvoustupňově s delší výdrží, byly v intervalu  $f = 0,001$  až  $f = 0,008$ . Průměrná hodnota byla přibližně  $f \approx 0,004$ . Ze známého celkového množství zirkonia ve slitině C538, které je 0,140 hm.%, resp. 0,042 at.%, lze vypočítat, jaký frakční objem by zaujímaly precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , pokud by všechno zirkonium v materiálu bylo spotřebováno na tvorbu těchto částic a žádné by nezůstalo rozpuštěno v tuhém roztoku nebo zabudováno v komplexních fázích s manganem. Při předpokladu, že se vytvořily precipitáty, které mají přesné stechiometrické složení (tedy na jeden atom Zr připadají tři atomy Al), dosahoval by jejich frakční objem hodnoty  $f = 0,0017$ . Jejich rozestup za předpokladu, že by tvořily

přesnou krychlovou síť, by činil přibližně 140 nm. V práci [26] však autoři pomocí EDS analýzy ukázali, že poměr zastoupení zirkonia a hliníku v metastabilních precipitátech se strukturou  $L1_2$  je přibližně 40 hm.% Zr a 60 hm.% Al, tedy 84 at.% Al a 16 at.% Zr. S uvážením tohoto poměru dostaneme teoretický frakční objem  $f = 0,0025$  a vzdálenost mezi jednotlivými částicemi 120 nm. Závislost teoretického frakčního objemu v závislosti na celkové koncentraci zirkonia obsaženého v hliníkové slitině je dán na obrázku 5.4.

Z teoretických výpočtů plyne, že experimentálně zjištěný frakční objem  $f \approx 0,004$  je vyšší než maximální možný frakční objem daný obsahem zirkonia v materiálu  $f \approx 0,0025$ . Tato nesrovnalost je způsobena tím, že precipitáty jsou v materiálu rozmístěné značně nehomogenně. Hodnoty  $f$  získané výpočtem z fotografií berou v úvahu pouze místa, kde se precipitáty vyskytují, ale nezapočítávají se oblasti, kde je podíl precipitátů nulový. V materiálu se vyskytují místa s vysokou a místa s nízkou koncentrací precipitátů (viz. obr. 4.54) a pro zjištění skutečného frakčního objemu bylo potřeba spočítat průměr přes všechny oblasti.

Navíc taková segregace může mít nepříznivý vliv na bránění rekrytalizaci a místa s malou koncentrací částic  $Al_3Zr$  mohou rekrytalizovat přednostně.



Obr. 5.4: Závislost frakčního objemu precipitátů  $Al_3Zr$  v závislosti na obsahu zirkonia ve slitině (červeně je označena koncentrace zirkonia ve slitině C538)

## 5.5 Válcování na 1,1 mm

Materiál C538 dvoustupňově žíhaný s delší výdrží, u kterého se našly podmínky pro vytvoření precipitátů  $Al_3Zr$ , byl válcován za studena na tloušťku 1,1 mm. Pomocí světelné mikroskopie a měření mikrotvrdomosti byla monitorována rekrytalizace během izochronního žíhání. K rekrytalizaci došlo po vyžíhání na teplotu 500 °C, což je o 50 °C vyšší teplota než pro materiál C36 bez přídavku zirkonia. Izotermickým žíháním na vybraných teplotách byly nalezeny optimální podmínky pro rekrytalizaci během průmyslové výroby. Nejperspektivněji se jeví žíhání na teplotě 450 °C, kdy materiál rekrytalizuje po 32 hodinách výdrže na teplotě. Pro průmyslové žíhání jsou výhodnější delší časy žíhání, protože se materiál žíhá ve velkých svitcích a není snadné během krátké doby zajistit rovnoměrné rozložení teploty v celém svitku. Vysoké teploty nejsou též vyhovující kvůli případnému nahrubnutí zrna.



Abychom mohli kvantitativně posoudit vliv zirkoniových precipitátů na zvýšení teploty rekrystalizace, můžeme vypočítat Zenerův kotvící tlak na pohybující se hranice zrn způsobený drobnými precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Pokud uvažíme velikost částic 10 nm, jejich frakční objem daný teoretickým výpočtem  $f = 0,0025$  a energii hranice zrna řádově  $0,3 \text{ J/m}^2$  [45], můžeme Zenerův kotvící tlak odhadnout z rovnice (2.16) na  $Z \approx 100 \text{ kPa}$ .

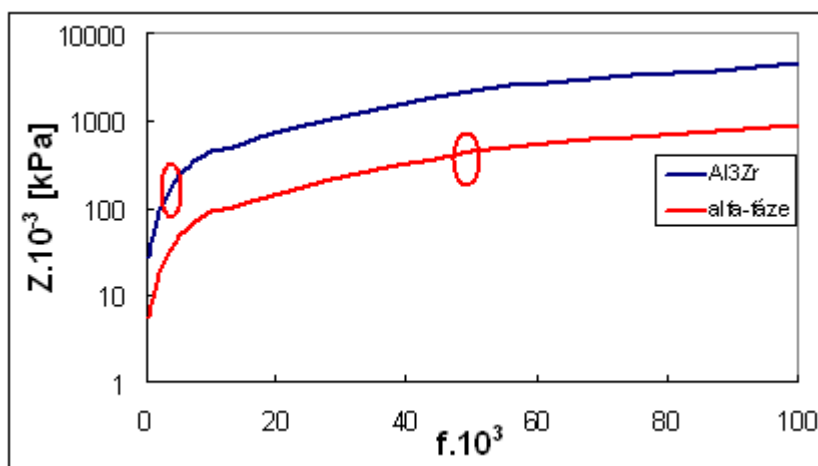
Dále můžeme vzít v úvahu kotvící tlak od částic  $\alpha$ -fáze. Jejich poloměr jsme odhadli na 50 nm a frakční objem na  $f = 0,05$  (Obr. 4.54). Odpovídající kotvící tlak byl odhadnut na  $Z \approx 450 \text{ kPa}$ . Jedná se tedy o hodnotu řádově srovnatelnou s kotvícím tlakem od částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . V materiálu obsahujícím tyto precipitáty může díky nim dojít k navýšení brzdné síly působící proti pohybu hranic zrn řádově o desítky procent, což je hodnota dostatečně velká na to, aby způsobila zpomalení rekrystalizace. Závislost Zenerova kotvícího tlaku na frakčním objemu precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  a částic  $\alpha$ -fáze lze vidět na obrázku 5.5. Závislost  $Z$  na poloměru částic, které brzdí pohybující se hranice zrn, je zobrazena na obrázku 5.6. Je z něj patrné, že pokud by měly zirkoniové precipitáty při stávajícím frakčním objemu bránit rekrystalizaci stejným tlakem jako manganové částice, musel by jejich poloměr klesnout na řádově 1 nm. Takto malé částice by již byly jen těžko pozorovatelné v transmisním elektronovém mikroskopu.

Rychlost pohybu hranice zrna je úměrná mobilitě hranice, která roste s rostoucí teplotou žhání (2.12). Dále je úměrná hnací síle rekrystalizace, proti níž může působit kotvící síla od drobných precipitátů (2.17). V materiálu C36, který neobsahuje precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$  a hranice zrn jsou bržděny pouze částicemi  $\alpha$ -fáze, mají hranice dostatečnou mobilitu na to, aby se brzdná síla překonala a deformovaná struktura se nahradila novými nedeformovanými zrny již při teplotě  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . V materiálu C538 však proti hnací síle rekrystalizace působí kotvící síla i od precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  a je potřeba větší mobilita hranic zrn (čili vyšší teplota), aby hranice tuto sílu překonaly a mohlo dojít k rekrystalizaci.

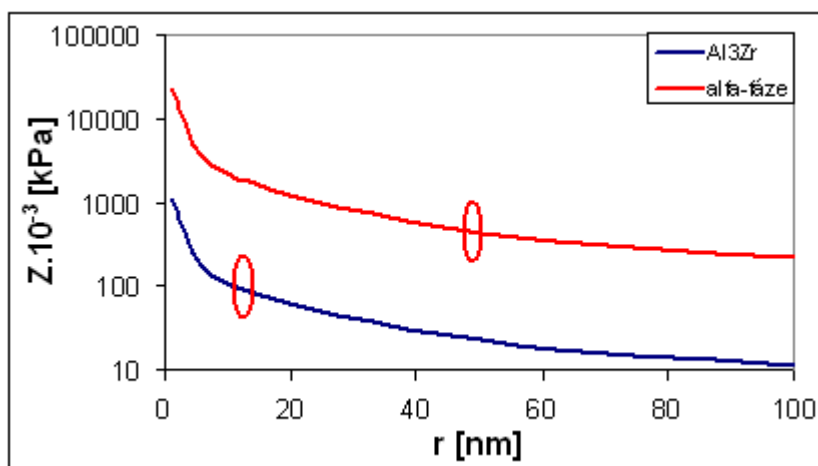
Pro kvantitativní popsání této situace jsme vypočítali relativní změnu mobility hranic při zvýšení teploty oproti  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  (Obr. 5.7). Pro výpočet jsme použili hodnotu aktivační energie migrace hranice  $E_M^{GB} \approx 0,1 \text{ eV}$  [14]. Přidáním zirkoniových precipitátů do materiálu dojde k zvýšení kotvícího tlaku přibližně o 20 % (pokud uvažujeme odhadnuté hodnoty pro částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$   $Z \approx 100 \text{ kPa}$  a pro částice  $\alpha$ -fáze  $Z \approx 450 \text{ kPa}$ ). Aby materiál obsahující částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  o daném frakčním objemu zrekrystalizoval, je potřeba zvýšit mobilitu hranic také o 20 %. Této hodnotě odpovídá přibližně zvednutí teploty o  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (viz. Obr. 5.7). Pozorovali jsme však pouze posun rekrystalizace o  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , jelikož částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  jsou v materiálu rozmístěny nehomogenně a skutečný frakční objem je menší než teoreticky vypočítaná hodnota  $f = 0,0025$ .

Zvýšení teploty o  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  odpovídá přibližně zvýšení mobility hranic o 10 %. Předpokládáme-li tedy, že částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  zvýšily kotvící tlak pouze o  $\Delta Z \approx 10 \%$ , můžeme odhadnout jejich skutečný frakční objem jako  $f \approx 0,001$  (viz. Obr. 5.8).

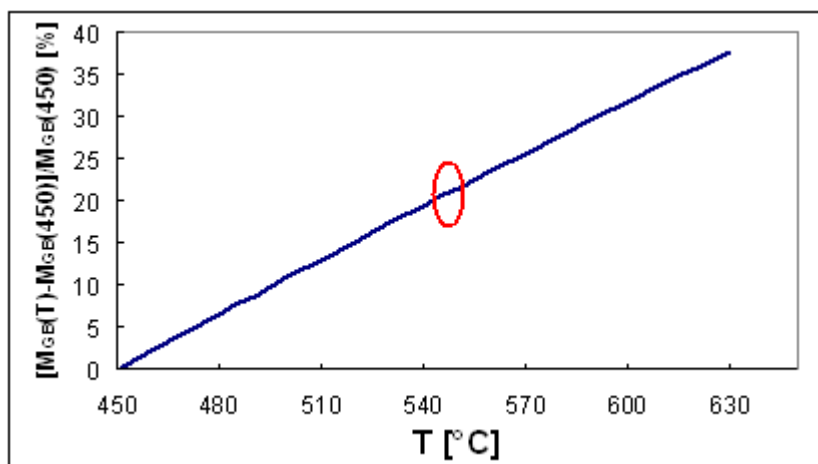
Při izotermickém žhání na teplotě  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  zrekrystalizoval materiál bez zirkonia již po dvou hodinách žhání. Mobilita hranice je tedy již při této teplotě dostatečně velká. Navíc hnací síla k rekrystalizaci byla větší než při izochronním žhání, kdy se materiál zotavil během předchozího žhání a byla v něm tak menší uložená deformační energie. V materiálu se zirkoniem ale precipitáty rekrystalizaci úspěšně zabránily a v materiálu došlo k odpevnění pouze zotavovacími procesy. Na teplotě  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  materiál C538 zrekrystalizoval až po 32 hodinách žhání, precipitáty tedy rychlost pohybu hranice velmi zpomalily, ale nezastavily ji úplně. Na teplotě  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  už byla mobilita hranic tak vysoká, že během krátké výdrže na teplotě zrekrystalizoval i materiál obsahující drobné precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .



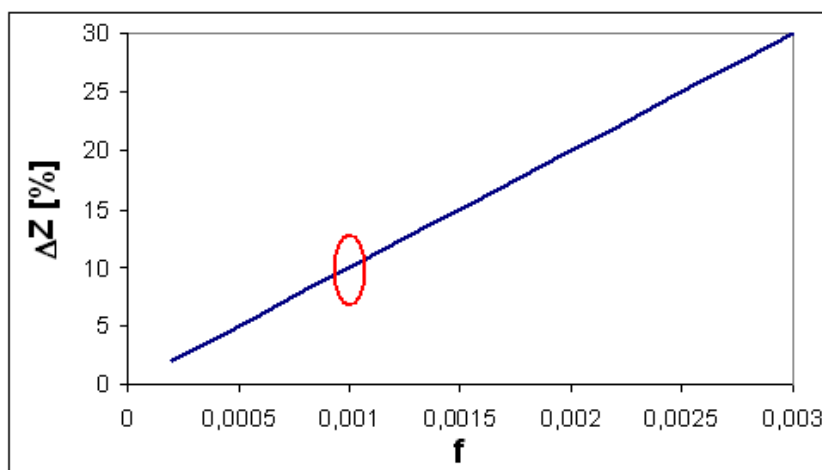
Obr. 5.5: Závislost Zenerova kotvícího tlaku na frakčním objemu částic, které tento tlak způsobí (červeně jsou označeny vypočtené hodnoty frakčního objemu v materiálu C538)



Obr. 5.6: Závislost Zenerova kotvícího tlaku na poloměru částic, které brzdí migrující hranice zrn (poloměry částic detekovaných v této práci jsou označeny červeně)



Obr. 5.7: Relativní nárůst mobility hranic zrn při zvýšení teploty ze 450 °C (označená hodnota  $\approx 20\%$  odpovídá nárůstu mobility, který by kompenzoval Zenerův tlak od částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ )



Obr. 5.8: Relativní nárůst celkového Zenerova brzdného tlaku při zvýšení objemového podílu precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  (červeně označen je odhadnutý celkový frakční objem částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  v materiálu C538)

## 5.6 Válcování na 0,05 mm

V dalším kroku výzkumu slitiny C538, ve které se vytvořily precipitáty  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , byly hledány podmínky pro zotavení a rekrytalizaci fólie vyválcované na finální tloušťku 50  $\mu\text{m}$ . Jak je patrné z obrázku 4.84 a grafu vývoje mikrotvrlosti (Obr. 4.83), při izochronním žhání zrekrystalizoval materiál na teplotě 350  $^{\circ}\text{C}$ . Nová zrna vzniklá při rekrytalizaci měla rozměr ve směru kolmém na směr válcování srovnatelný s rozměrem vzorku.

Válcováním z tloušťky 1,1 mm na 0,05 mm se v materiálu dosáhlo skutečné deformace 95 %, což je mnohem větší hodnota než při válcování z 8,5 mm na 1,1 mm, kde byla skutečná deformace 87%. Lze tedy předpokládat, že v materiálu tloušťky 0,05 mm je uloženo větší množství deformační energie než v materiálu vyválcovaném na 1,1 mm. Též obsahuje větší hustotu dislokací. Během žhání precipitáty kotví i tyto dislokace a nedochází tak k zotavení materiálu. Při dostatečném zvýšení teploty, kdy mají hranice zrn již velkou mobilitu, dojde v materiálu rovnou k rekrytalizaci. Při nízkých teplotách izotermického žhání (200  $^{\circ}\text{C}$  a 250  $^{\circ}\text{C}$ ) mikrotvrlost materiálu téměř neklesla, precipitáty bránily pohybu hranic zrn i dislokací a nedošlo k zotavení dislokační struktury. Při žhání na 350  $^{\circ}\text{C}$  byla v materiálu velká uložená deformační energie a mobilita hranic zrn byla dostatečná k tomu, aby materiál zrekrystalizoval již během krátké výdrže na teplotě. Při izotermickém žhání na 300  $^{\circ}\text{C}$  probíhala rekrytalizace velmi nehomogenně, v jednotlivých fóliích lze vedle sebe pozorovat oblasti dosud nerekrystalizované i nová zrekrystalizovaná zrna (Obr. 4.86). Tento jev mohl být způsoben nehomogenitou v rozdělení částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , které brání rekrytalizaci pouze v místech s dostatečným objemovým podílem.

Pro nalezení vhodných podmínek pro odpevnění zotavením dislokační struktury (požadovaný je pokles tvrdosti o cca 15 %) se nabízí například následující dva postupy: Po válcování z 8,5 mm na 1,1 mm se podařilo nalézt podmínky pro zotavení, jelikož v materiálu nebyla uložena tak velká deformační energie. Můžeme se tedy pokusit změnit míru deformace při válcování na finální tloušťku 0,05 mm. Abychom dosáhli

deformace srovnatelné s válcováním na 1,1 mm (87 %), muselo by být finální válcování provedeno z tloušťky menší než 0,38 mm. Na této tloušťce by bylo potřeba provádět rekrytalizační žihání, aby se materiál dostatečně odpevnil, obdobně jako při současném mezižihání na tloušťce 1,1 mm. Jedná se však pouze o zjednodušený model, u materiálů s takto malou tloušťkou již hraje velký vliv povrch a nelze zaručit, že při stejné míře deformace se v materiálu uloží stejná deformační energie.

Jinou možností je zařazení vícestupňového žihání. Při prvním kroku by se snížila uložená deformační energie částečným zotavením dislokační struktury. Tím by se snížila i hnací síla rekrytalizace, která je úměrná hustotě dislokací v matici kovu (2.11). Při dalším stupni žihání by již nedošlo k rekrytalizaci tak snadno jako při jednostupňovém izotermickém žihání, protože pro kompenzaci snížené hnací síly by bylo potřeba zvýšit mobilitu hranic (a tedy teplotu žihání) (2.13). Takže při stejné teplotě, na které došlo při jednostupňovém izotermickém žihání k rekrytalizaci, by při vícestupňovém žihání mohlo dojít pouze k odpevnění zotavením dislokační struktury.

## 6 ZÁVĚR

V této práci jsme studovali vliv modifikace obsahu zirkonia na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti hliníkových slitin ze série AW 3003 a hledali jsme podmínky pro vytvoření drobných metastabilních částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , které zachytávají pohybující se hranice zrn a tím efektivně brání rekrytalizaci.

Ukázali jsme, že mírné modifikace v obsahu zirkonia ve slitině (porovnání slitin C538, C245 a A509) nemají výrazný vliv na žíhací spektrum rezistivity ani na mikrostrukturu po odlití materiálu, kterou jsme pozorovali v transmisním elektronovém mikroskopu. Vliv zirkonia na mechanické vlastnosti se projeví až ve srovnání se slitinou C36, která zirkonium neobsahuje. Hlavním projevem zirkonia bylo vytvoření metastabilních precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  a tím posunutí rekrytalizace k vyšším teplotám.

Při izotermickém žíhání na  $250\text{ }^\circ\text{C}$  v materiálech nedošlo ke změnám mikrostruktury pozorovatelným v transmisním elektronovém mikroskopu. S velkou pravděpodobností ale proběhlo během tohoto mezižíhání přerozdělování atomů křemíku, což výrazně ovlivnilo mechanické vlastnosti materiálu při následném žíhání na  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

Při dvoustupňovém žíhání na teplotách  $250\text{ }^\circ\text{C}$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  s povlným náběhem se vytvořilo poměrně omezené množství precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$  a většina zirkonia se zabudovala do komplexních fází s manganem, případně zůstala v tuhém roztoku. Navíc jsme zjistili, že deformace ve formě válcování za studena, která předchází žíhání, vznik těchto částic nepodporuje ale spíše potlačuje. Naopak deformace aplikovaná po dvoustupňovém žíhání množství detekovaných částic výrazně neovlivní.

Ukázali jsme, že podstatně výraznější precipitace metastabilních částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$  nastala po dvoustupňovém žíhání na teplotách  $250\text{ }^\circ\text{C}$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  s pomalým náběhem na žíhací teploty. Vytvořené kulovité částice  $\text{Al}_3\text{Zr}$  měly průměrnou velikost  $10\text{ nm}$  a byly v objemu materiálu rozmístěny značně nehomogenně. V místech s velkou koncentrací těchto částic se jejich frakční objem pohyboval okolo hodnoty  $f = 0,004$ , v jiných oblastech byl jejich objemový podíl téměř nulový.

Mírné odchylky od vyšší teploty dvoustupňového žíhání ( $440\text{ }^\circ\text{C}$  a  $460\text{ }^\circ\text{C}$ ) neměly vliv na samotnou přítomnost částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , pouze po žíhání na teplotě  $460\text{ }^\circ\text{C}$  se pozorovalo nahrubnutí těchto částic na průměrnou velikost až  $13\text{ nm}$ .

Při izochronním žíhání materiálu C538, který byl válcován za studena na tloušťku  $1,1\text{ mm}$ , došlo díky vytvořeným částicím  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ke zvýšení teploty rekrytalizace. Zatímco materiál C36 bez přidaného zirkonia rekrytalizoval již na teplotě  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , v materiálu C538 se rekrytalizace posunula o  $50\text{ }^\circ\text{C}$  až na  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Při izotermickém žíhání na teplotě  $400\text{ }^\circ\text{C}$  materiál C36 zrekrystalizoval již po 2 hodinách, zatímco v materiálu C538 došlo k nepatrnému odpevnění zotavením dislokační struktury. K rekrytalizaci materiálu se zirkoniem došlo po 32 hodinách na teplotě  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Tyto podmínky se jeví jako ideální pro aplikaci v průmyslu, kdy je potřeba materiál rekrytalizačně žíhat během časů dostatečně dlouhých na to, aby se v peci a ve svitku ustálila teplota, ale ne na teplotách příliš vysokých, které by vedly k nahrubnutí zrna.

Ve vzorcích C538 válcovaných na finální tloušťku 50  $\mu\text{m}$  z 1,1 mm se uložila velká deformační energie díky aplikované redukci, která tvořila 95 %. Při izochronním žihání došlo k rekrytalizaci při teplotě 350  $^{\circ}\text{C}$ , při nižších teplotách se materiál pouze odpevněl.

Izotermické žihání na teplotě 250  $^{\circ}\text{C}$  vedlo k odpevnění o 5 % (dislokace v materiálu byly kotveny zirkoniovými částicemi), což je pro výrobu tepelných výměníků nedostačující. Žihání na teplotě 300  $^{\circ}\text{C}$  vedlo ke značně nehomogenní rekrytalizaci (pravděpodobně způsobeno nehomogenním rozdělením precipitátů  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ) a pro průmyslové použití též není vhodné. Zvýšení teploty na 350  $^{\circ}\text{C}$  má za následek okamžitou rekrytalizaci, jelikož mobilita hranic zrn je dostatečně veliká na to, aby překonala kotvící tlak od částic  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

Nepodařilo se tedy zatím nalézt optimální podmínky pro zotavovací žihání, jelikož při nízkých teplotách je zotavení nevýrazné a zvýšení teploty vede k nehomogenní rekrytalizaci (a tím nerovnoměrnému rozdělení mechanických vlastností podél pásu). Navrhli jsme dva alternativní postupy pro dosažení požadovaných vlastností: víceetapové žihání na finální tloušťce nebo rozdílná intermediální tloušťka.

Při nižší teplotě víceetapového žihání by došlo ke snížení uložené deformační energie a v dalším kroku by se materiál za vyšší teploty pouze zotavil ale nerekrystalizoval. Nebo za zjednodušených předpokladů (zanedbání vlivu povrchu) lze usoudit, že intermediální tloušťka, na které probíhá rekrytalizační žihání a z ní finální válcování, by musela být menší než 0,38 mm, aby se snížila uložená deformační energie a tím hnací síla k rekrytalizaci.

## LITERATURA

- [1] Kratochvíl P., Lukáč P., Sprušil B. (1984): Úvod do fyziky kovů I. SNTL, Praha.
- [2] Holt D. L. (1970): Dislocation Cell Formation in Metals. *Journal of Applied Physics* **41**, 3197-3201.
- [3] König G., Blum W. (1980): Comparison between the cell structures produced in aluminium by cycling and by monotonic creep. *Acta Metallurgica* **28**, 519-537.
- [4] Fujita H., Tabata T. (1973): The effect of grain size and deformation sub-structure on mechanical properties of polycrystalline aluminum. *Acta Metallurgica* **21**, 355-365.
- [5] Friedel J. (1964): Dislocations. Pergamon Press, Oxford.
- [6] Mecking H., Gottstein G. (1978): Recovery and recrystallization during deformation. Recrystallization of Metallic Materials. Riederer Verlag, Stuttgart.
- [7] Bever M. B., Holt D. L., Titchener A. L. (1973): The Stored Energy of Cold Work. *Progress in Materials Science* **17**, Pergamon Press, Oxford.
- [8] Van Den Beukel A. (1970): Vacancies and Interstitials in Metals. North-Holland, Amsterdam.
- [9] Haessner F. (1978): Recrystallization of Metallic Materials. Riederer Verlag, Stuttgart.
- [10] Li J. C. M. (1966): Recovery processes in metals. Recrystallization, Grain Growth and Textures. ASM Metal Park, Ohio, 45-97.
- [11] Li J. C. M. (1962): Possibility of Subgrain Rotation during Recrystallization. *Journal of Applied Physics* **33**, 2958-2966.
- [12] Exel S., F., Warrington D. H. (1972): Sub- grain boundary migration in aluminium. *Philosophical Magazine* **26**, 1121-1136.
- [13] Sedláček V. (1985): Zotavení a rekrytalizace. Academia, Praha.
- [14] Zhang H., Upmanyu M., Srolovitz D. J. (2005): Curvature driven grain boundary migration in aluminum: molecular dynamics simulations. *Acta Materialia* **53**, 79-86.
- [15] Luton M. J., Petkovic R. A., Jonas J. J. (1980): Kinetics of recovery and recrystallization in polycrystalline copper. *Acta Metallurgica* **28**, 729-743.
- [16] Zuna P. (1978): Zotavení a rekrytalizace. Čs. Společnost pro nauku o kovech při ČSAV, Solenice.
- [17] Merle P., Doherty R.D. (1982): Evolution towards equilibrium shape of  $\theta'$  precipitates by interface diffusion. *Scripta Metallurgica* **16**, 367-360.
- [18] Nes E., Ryum N., Hunderi O. (1985): On the Zener drag. *Acta Metallurgica* **33**, 11-22.
- [19] Chen S. P., Miroux A., Zwaag S. (2006): Influence of concurrent precipitation in the nucleation kinetics during recrystallization in AA3003. *Materials Science Forum* **519-521**, 1605-1610.
- [20] Humphreys F. J. (1997): A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures—I. The basic model. *Acta Materialia* **45**, 4231-4240.
- [21] Chen S. P., Lok Z. J., Zwaag S. (2003): On the precipitation and recrystallization behavior in an AA3003 following hot deformation. *Proc. of Int. Conf. On Thermomechanical Processing: Mechanics, Microstructures and Kontrol*, 281-288.
- [22] Jia Z., Hu G., Forbord B., Solberg J. K. (2008): Enhancement of recrystallization resistance of Al-Zr-Mn by two-step precipitation annealing. *Materials science & engineering A* **483-484**, 195-198.

- [23] Hatch J., E. (1984): Aluminum: properties and physical metallurgy. American society for metals, Ohio.
- [24] [http://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/SGTE/SGTE\\_Figs.htm](http://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm)
- [25] Pettersen T., Li Y., Furu T., Marthinsen K. (2007): Effect of Changing homogenization Treatment on the Particle Structure in Mn-containing Aluminium Alloys. *Materials Science Forum* **558-559**, 301-306.
- [26] Vecchio K. S., Williams D. B. (1987): Convergent beam electron diffraction study of Al<sub>3</sub>Zr in Al-Zr and Al-Li-Zr alloys. *Acta metallurgica* **35**, 2959-2970.
- [27] Rystad S., Ryum N. (1977): Metallographical investigation of the precipitation and recrystallization process in an Al-Zr-alloy. *Aluminium* **53**, 193-195.
- [28] Ryum N. (1969): Precipitation and recrystallization in an Al-0.5 wt.% Zr-Alloy. *Acta Metallurgica* **17**, 269-278.
- [29] Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Martinsen K. (2009): Precipitation kinetic of Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) disperzoids in aluminium. *Journal of Alloys and Compounds* **470**, 107
- [30] Brown R. A. (1977): Electrical resistivity of dislocations in metals. *Journal of Physics F: Metal Physics* **7**, 1283.
- [31] Basinski Z. S., Coleridge P. T., Howie A., Lonzarich G. C., Sigfusson T. I. (1983): Dislocation scattering in copper. *Journal of Physics F: Metal Physics* **13**, L233-238.
- [32] Brown R. A. (1982): The interaction of conduction electrons with dislocations and grain boundaries in metals. *Canadian Journal of Physics* **60**, 766-778.
- [33] [www.substech.com](http://www.substech.com)
- [34] Haga T., Tkahashi K., Ikawaand M., Watari H. (2004): Twin roll casting of aluminum alloy strips. *Journal of Materials Processing Technology* **153-154**, 42-47.
- [35] Tanaka M., Terauchi M. (1985): Convergent-Beam Electron Diffraction, JEOL Ltd.
- [36] <http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html>
- [37] [http://www.roymech.co.uk/Useful\\_Tables/Matter/Aluminium\\_alloys.html](http://www.roymech.co.uk/Useful_Tables/Matter/Aluminium_alloys.html)
- [38] Poková M. (2008): Vliv disperzoidů na rekrystalizaci hliníkových slitin. *Bakalářská práce*, MFF UK, Praha.
- [39] Poková M., Cieslar M., Slámová M. (2009): Influence of disperzoids on recrystallization of aluminum alloys. *International Journal of Materials Research* **100**, 391-394.
- [40] Cieslar M., Slámová M., Uhlíř J., Coupeau Ch., Bonneville J. (2007): Effect of composition and work hardening on solid solution decomposition in twin-roll cast Al-Mn sheets. *Kovové Materiály* **45**, 91-98.
- [41] Cieslar M., Slámová M., Hájek M., Veselý J. (2008): Effect of Thermomechanical Pretreatment on Mechanical Properties of Modified Al-Mn-Fe-Si Based Alloys. *Materials Science Forum* **567-568**, 325-328.
- [42] Smola B. (1983): Transmisní elektronová mikroskopie ve fyzice pevných látek. Státní pedagogické nakladatelství, Praha.
- [43] Zhang G., Morral J. E., Brody H. D. (2007): Measurements for Cu and Si diffusivities in Al-Cu-Si alloys by diffusion couples. *Materials Science and Engineering A* **447**, 217-221.
- [44] Grammatikakis J., Eftaxias K., Hadjicontis V. (1988): Interconnection of the diffusion coefficients of various elements in aluminum. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **49**, 1275-1277.
- [45] <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/Zener/>