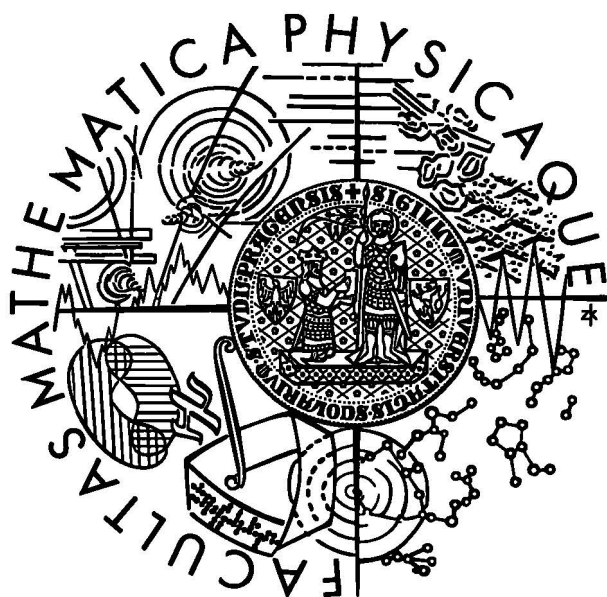


Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy

Katedra fyziky nízkých teplot



STUDIUM FÁZOVÝCH TRANSFORMACÍ  
V TECHNICKÝCH SLITINÁCH NA BÁZI AL

*doktorská disertační práce*

MICHAL HÁJEK

Rád bych poděkoval vedoucí této práce doc. RNDr. Ivaně Stulíkové CSc., dále všem svým kamarádům a v neposlední řadě také svým rodičům. Bez nich bych svou disertaci nikdy nedopsal.

# Obsah

Seznam použitých symbolů	iii
<b>1 Úvod</b>	<b>1</b>
<b>2 Přehled teoretických konceptů</b>	<b>3</b>
2.1 Elektrická rezistivita z hlediska teorie pevných látek . . . . .	3
2.1.1 Boltzmannova transportní rovnice . . . . .	3
2.1.2 Matthiessenovo pravidlo . . . . .	7
2.1.3 Teoretické modely změn zbytkové rezistivity ve slitinách hliníku . .	10
2.2 Precipitace . . . . .	15
<b>3 Průběh rozpadu vybraných přesycených tuhých roztoků hliníku</b>	<b>22</b>
3.1 Al-Cu . . . . .	22
3.2 Al-Cu-Mg . . . . .	29
3.3 Al-Mg-Si . . . . .	32
3.4 Al-Cu-Mg-Si . . . . .	34
3.5 Vliv Sn na rozpad přesyceného tuhého roztoku Al-Cu . . . . .	35
<b>4 Cíl práce</b>	<b>38</b>
<b>5 Zvolené experimentální metody a příprava vzorků</b>	<b>39</b>
5.1 Experimentální metody . . . . .	39
5.1.1 Elektrická rezistometrie . . . . .	39
5.1.2 Elektronová mikroskopie . . . . .	42
5.1.3 Měření tvrdosti . . . . .	42
5.2 Studované materiály . . . . .	43
5.2.1 Výchozí zpracování studovaných materiálů . . . . .	43
5.2.2 Tepelné zpracování vzorků . . . . .	43
<b>6 Výsledky měření a jejich diskuse</b>	<b>48</b>
6.1 Slitiny Al-Mg-Si . . . . .	48
6.1.1 Změny rezistivity při izochronním žihání . . . . .	48
6.1.2 Změny rezistivity při izotermickém žihání . . . . .	53
6.1.3 Změny tvrdosti při izochronním žihání . . . . .	54
6.1.4 Změny tvrdosti při izochronním žihání . . . . .	56
6.2 Slitiny Al-Cu-Mg-Si . . . . .	57
6.2.1 Rozpad SSS slitin s přebytkem Si . . . . .	57

6.2.2	Rozpad SSS slitin s přebytkem Mg . . . . .	70
6.3	Shrnutí diskuse . . . . .	73
7	Závěr	75
	Příloha A	76
	Příloha B	77
	Literatura	79

# Seznam použitých symbolů

$\psi$	vlnová funkce	3
$\mathbf{k}_0$	vlnový vektor vybraného elektronu	3
$\mathbf{k}$	vlnový vektor obecného elektronu	4
$u_{\mathbf{k}}$	Blochova funkce	4
$\mathbf{r}$	polohový vektor	4
$\hbar$	Planckova konstanta	4
$\mathbf{E}$	Intenzita elektrického pole	4
$\alpha$	číselný parametr	4
$\Delta\mathbf{k}$	$ \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 $	4
$\lambda$	vlnová délka vlnového balíku	4
$\Lambda$	střední volná dráha elektronu v krystalu kovu	4
$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$	distribuční funkce elektronů	4
$x$	kartézská souřadnice $x$	4
$y$	kartézská souřadnice $y$	4
$z$	kartézská souřadnice $z$	4
$\delta x$	element délky ve směru souřadnice $x$	4
$\delta y$	element délky ve směru souřadnice $y$	4
$\delta z$	element délky ve směru souřadnice $z$	4
$\delta V$	element objemu	4
$\dot{\phantom{x}}$	$\frac{\partial}{\partial t}$ derivace podle času	4
$\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$	vektor rychlosti vlnového balíku centrováného okolo obecného vlnového vektoru $\mathbf{k}$	4
$v_{kx}$	x-ová souřadnice vektoru $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$	4
$v_{ky}$	y-ová souřadnice vektoru $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$	4
$v_{kz}$	z-ová souřadnice vektoru $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$	4
$e$	elementární náboj	4
$\dot{f}_{difuze}$	změna distribuční funkce v důsledku difuze elektronů	4
$\dot{f}_{pole}$	změna distribuční funkce v důsledku působení externích polí	4
$\dot{f}_{rozptyl}$	změna distribuční funkce v důsledku rozptylu elekt	5
$\mathbf{k}'$	vlnový vektor rozptýleného elektronu	6
$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$	rovnovážné rozdělení elektronů	6
$\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$	energie elektronu s vlnovým vektorem $\mathbf{k}$	6
$\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^F$	energie Fermiho meze na obecné Fermiho ploše	6
$k_B$	Boltzmannova konstanta	6
$T(\mathbf{r})$	termodynamická teplota	6
$\mathcal{P}_{\mathbf{k}'}^{\mathbf{k}}$	pravděpodobnost přechodu $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$	6
$\mathcal{P}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'}$	pravděpodobnost přechodu $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}$	6

$f_{\mathbf{k}}$	množství elektronů ve stavu $\mathbf{k}$ , je-li vzorek v ustáleném stavu	6
$f_{\mathbf{k}}^0$	množství elektronů ve stavu $\mathbf{k}$ , je-li vzorek ve stavu termodynamické rovnováhy	6
$\Omega$	objem vzorku	6
$Q_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$	pravděpodobnost, že elektron s vlnovým vektorem $\mathbf{k}$ bude rozptýlen za jednotku času do některého ze stavů $\mathbf{k}'$ , které končí v elementu objemu $d^3\mathbf{k}'$ reciprokého prostoru, avšak toliko v případě, že stav $\mathbf{k}$ je obsazen a stav $\mathbf{k}'$ je prázdný	6
$Q_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$	zcela analogicky k $Q_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$	6
$V(\mathbf{r})$	operátor rozptylového potenciálu	6
$\Psi_{\mathbf{k}}$	vlnová funkce elektronu v nějakém počátečním stavu	6
$\Phi_{\mathbf{k}}$	řešení časově nezávislé Schrödingerovy rovnice	6
$\Psi_{\mathbf{k}'}$	volně se šířící rozptýlená vlna	7
$\psi_{\mathbf{k}}$	vlnová funkce elektronu v nulovém potenciálu charakterizovaná vlnovým vektorem $\mathbf{k}$	7
$\psi_{\mathbf{k}'}$	vlnová funkce elektronu v nulovém potenciálu charakterizovaná vlnovým vektorem $\mathbf{k}'$	7
$W(\mathbf{r})$	pseudopotenciál	7
$w(\mathbf{r})$	sféricky symetrický pseudopotenciál jednotlivého iontu	7
$\rho_p(T)$	měrný elektrický odpor (elektrická rezistivita) ideálně čistého kovu	8
$\rho_p(c_i, T)$	měrný elektrický odpor kovu obsahující nečistotu typu $i$ v koncentraci $c_i$	8
$\rho_0(c_i)$	zbytková rezistivita	8
$\rho$	tenzor elektrické rezistivity	8
$E_j$	$j$ -tá složka vektoru intenzity elektrického pole	8
$j_i$	$i$ -tá složka vektoru hustoty elektrického proudu	8
$\rho_{j,i}$	složka tenzoru elektrické rezistivity s indexy $i, j$	8
$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$	vektor hustoty elektrického proudu	8
$\tau_{\mathbf{k}}$	izotropní relaxační doba	8
$\tau(\mathbf{k})$	anizotropní relaxační doba	8
$\mathcal{E}^F$	energie Fermiho meze na kulové Fermiho ploše	9
$\mathcal{E}$	energie	9
$\delta_{ij}$	Croneckerovo delta	10
$m_e$	hmotnost elektronu	10
$k^F$	Fermiho poloměr	10
$n_p$	hustota elektronů ve Fermiho kouli čistého kovu	10
$\tau_p(\mathcal{E}_p^F)$	relaxační doba vypočtená pro elektrony s vlnovými vektory ležícími na Fermiho ploše	10
$\tau_a(\mathcal{E}_a^F)$	relaxační doba pro rozptyl elektronů na fononech	10
$\tau_0(\mathcal{E}_a^F)$	relaxační doba pro rozptyl elektronů na poruchách mříže	10
$n_a$	hustota elektronů ve slitině	10
$\mathbf{q}$	$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$	11
$\mathbf{r}_i$	polohový vektor $i$ -tého iontu v krystalu	11
$S(\mathbf{q})$	strukturní faktor	11
$N$	celkový počet atomů ve vzorku	11
$c_A$	koncentrace atomů prvku A v krystalu	11
$c_B$	koncentrace atomů prvku B v krystalu	11
$\mathbf{r}_i^A$	polohový vektor $i$ -tého iontu prvku A v krystalu	11

$\mathbf{r}_i^B$	polohový vektor $i$ -tého iontu prvku B v krystalu .....	11
$w_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$	pseudopotenciál vyvolaný ionty typu A v místě $\mathbf{r} - \mathbf{r}_i$ .....	11
$w_B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$	pseudopotenciál vyvolaný ionty typu B v místě $\mathbf{r} - \mathbf{r}_i$ .....	11
$\bar{w}(\mathbf{r})$	vážený průměr pseudopotenciálů iontů prvku A a prvku B v místě $\mathbf{r}$ .....	11
$w^d(\mathbf{r})$	$w_A(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r})$ , rozdíl pseudopotenciálu iontu prvku A a iontu prvku B v místě $\mathbf{r}$ .....	11
$S^d(\mathbf{q})$	„odchylkový“ strukturní faktor .....	12
$\sigma_i^X$	obsazovací parametr, $X = A, B$ .....	12
$\sigma_i$	$\sigma_i = \sigma_i^A - \langle \sigma_i^A \rangle = \sigma_i^A - c_A = c_B - \sigma_i^B$ .....	12
$P_{ij}^{AB}$	podmíněná pravděpodobnost nalezení atomu typu A na pozici $\mathbf{r}_i$ za podmínky, že na pozici $\mathbf{r}_j$ se nachází atom B .....	12
$\mathbf{R}_{ij}$	$\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ .....	13
$\Lambda_{local}$	střední volná dráha elektronů závislá na lokálních podmínkách v krystalu .....	13
$f_N$	relativní podíl Fermiho plochy, na kterém se předpokládá Braggův rozptyl .....	14
$\rho_{iz}$	izotropní příspěvek elektrické rezistivity .....	14
$\rho_{Br}$	anizotropní složka elektrické rezistivity spojená s Braggovým rozptylem na zónách .....	14
$\Delta k$	střední vzdálenost Fermiho plochy od hranice Brillouinovy zóny .....	14
$R_z$	typický poloměr zóny .....	14
$n$	počet fluktuací .....	16
$\Delta G$	změna Gibbsovy energie .....	16
$\sigma$	povrchové napětí .....	16
$a, b$	kladné konstanty .....	16
$g_c$	změna Gibbsovy energie připadající na jeden atom .....	16
$g_e$	energie elastického pnutí, připadající na jeden atom embrya .....	17
$i_{krit}$	kritický počet atomů v embryu .....	17
$\Delta G_{krit}$	maximální hodnota $\Delta G$ při vzniku zárodku .....	17
$i_{emb}$	počet atomů obsažených v embryích .....	17
$n_{krit}$	množství nově vznikajících kritických zárodků .....	17
$\nu$	nejmenší počet atomů v embryu .....	19
•	symbol reprezentuje atom původní fáze při fázové transformaci .....	19
$\boxplus(i)$	symbol reprezentuje embryo nové fáze obsahující $i$ atomů .....	19
$\boxplus(\nu)$	symbol reprezentuje nejmenší (termodynamicky nestabilní) shluk atomů, tvořící de facto oblast nové fáze .....	19
$I$	rychlost vzniku koherentních zárodků při homogenní nukleaci v matrici původní fáze při ustáleném stavu .....	19
$Z$	Zeldovičův nerovnovážený faktor .....	19
$\beta^*$	frekvence srážek atomů B s kritickými embryi .....	19
$\mathcal{N}$	hustota míst, ve kterých dochází ke vzniku zárodku .....	19
$\mathcal{I}$	inkubační doba .....	19
$K_Z$	korekční faktor pro $Z$ .....	19
$K_{\beta^*}$	korekční faktor pro $\beta^*$ .....	19
$K_{\Delta G^*}$	korekční faktor pro $\Delta G^*$ .....	19
$K_{\mathcal{I}}$	korekční faktor pro $\mathcal{I}$ .....	19
$U$	poměr průřezů zárodku příslušného tvaru .....	20
$D$	difuzivita v matrici .....	19

$D_0$	teplotně nezávislá konstanta difuze .....	19
$Q$	aktivační energie difuze .....	19
$v_x, v_y, v_z$	rychlost zvětšování jednotlivých hlavních os elipsoidu představujícího difuzní pole .....	20
$\Omega_{el}(t)$	časově závislý objem difuzního elipsoidu .....	20
$\Omega_{tr}(t)$	transformovaný objem v čase $t$ .....	20
$\Omega_{ex}$	rozšířený objem .....	20
$n_{krit}(t)$	počet zárodků kritické velikosti v čase $t$ .....	21
$\Omega_{el}^j(t)$	objem difuzního pole $j$ -tého zárodku v čase $t$ .....	21
$\zeta(t)$	$\zeta(t) = \Omega_{tr}/\Omega$ .....	21
$\kappa$	číselná konstanta .....	21
$s$	malé racionální číslo .....	21



# Kapitola 1

## Úvod

Světový trend používání vyspělých materiálů klade stále větší důraz na ekologii. To se odráží také v legislativě norem Evropské unie, jejíž členské státy se přijetím směrnice 2000/53/ES o vozidlech s ukončenou životností zavazují snížit obsah olova pod 0,4 hm. % v materiálech a součástech veškerých vozidel uvedených na trh po 1. červenci 2003.

Ze všeobecně rozšířených a běžně užívaných konstrukčních materiálů se směrnice 2000/53/ES zejména týká obrobitelných hliníkových slitin typů AlMgSiPb a AlCu4PbMg(Mn), jež obsahují okolo 1 hm. % olova. Důvod používání toxického olova spočívá v tvorbě nízkotavitelných fází při třískovém obrábění na automatických strojích. Tím se zlepšuje lámavost třísky, zvyšuje jakost obrobeného povrchu a snižuje tak spotřebu energie při obrábění.

Tyto hojně používané slitiny je proto třeba nahradit bezolovnatými alternativami. Jednou z možností je použití kombinace prvků Bi a Sn, jež mají taktéž nízký bod tání a ve slitinách hliníku tvoří nízkotavitelné fáze. Cín se však na rozdíl od olova v hliníku částečně rozpouští. Může proto snadno ovlivnit vznik a vývoj konstrukčně nezbytných zpevňujících fází, čímž se zásadně změní vlastnosti slitiny.

Funkce cínu při rozpadu přesycených tuhých roztoků hliníkových slitin nebyla dosud zcela probádána, přestože představuje významný metalurgický problém již od padesátých let minulého století. Je proto stále žádoucím předmětem dalšího studia.

Předkládaná práce se proto z uvedených důvodů zabývá rozpadem přesycených tuhých roztoků slitin typu AlMgSiPb a AlCu4PbMg(Mn), ve kterých bylo olovo nahrazeno cínem v kombinaci s bismutem.

Členění práce je následující:

V první části celého textu se nachází obsah a seznam použitých symbolů. Po úvodní kapitole pak následuje přehled teoretických konceptů nezbytných pro zbytek práce. V Kapitole 3 jsou uvedeny dosavadní poznatky o typickém rozpadu přesycených tuhých roztoků klíčových hliníkových slitin. Cíl práce je obsahem čtvrté kapitoly. Kapitola 5 popisuje zvolené experimentální metody a zařízení společně s popisem přípravy vzorků. Text pokračuje Kapitolou 6 s názvem „Výsledky měření a jejich diskuse“. Závěr tvoří Kapitola 7. Práci uzavírají dvě přílohy a seznam citované literatury.

Celý obsah je však také přizpůsoben ambicím, jež si tato práce činí v oblasti výuky a vzdělávání studentů se zájmem o výzkum nových materiálů. Vzhledem k nebývalému rozmachu materiálové fyziky v posledních letech vzrůstá potřeba české odborné literatury, která by posloužila alespoň jako průvodce při prvních krůčcích bludištěm nástrah

čítající na nováčky v této vzrušující oblasti bádání. Sílicí spolupráce vysokoškolských pracovišť s učitelí a žáky středních škol jenom přidává takové potřebě na významu. S ohledem na své současné působíště bude autor velmi poctěn, splní-li především kapitoly 2 a 5 v tomto směru jeho skromná očekávání.

# Kapitola 2

## Přehled teoretických konceptů

### 2.1 Elektrická rezistivita z hlediska teorie pevných látek

Teorii chování vodivostních elektronů v kovech podrobně popisují např. Ziman (1962) nebo Kužel *et al.* (1985). Shrňeme proto jenom několik základních výsledků, užitečných pro pochopení experimentů probíraných v následujících kapitolách.

Obecně lze říci, že elektrická rezistivita kovů je fyzikální veličina charakterizující transportní jevy spojené s přenosem náboje vodivostními elektrony v krystalové mřížce pod vlivem zobecněných termodynamických sil (nejčastěji vnějšího elektrického pole). Jedním z mocných nástrojů teoretického zkoumání těchto jevů je řešení *Boltzmannovy transportní rovnice*. Při použití obecnějších metod (např. Kubova formalismu, viz. Hrivnák *et al.* (1978) Kubo (1957)) lze dospět ke stejným výsledkům, především v případě elastického rozptylu nebo nízké koncentrace poruch krystalické mřížky. Užití Boltzmannovy rovnice je v těchto případech oprávněné, jak ukazuje ku příkladu Schotte (1978).

#### 2.1.1 Boltzmannova transportní rovnice

Matematický aparát transportní rovnice zavedl Boltzmann při zkoumání vlastností ideálního plynu, o kterém předpokládal, že se skládá z tvrdých kulových částic s přesně definovanou polohou a hybností. Makroskopický stav takového systému je dokonale popsán distribuční funkcí. Abychom popsali stav volných elektronů v krystalu pevné látky, je nutno učinit několik zjednodušujících předpokladů, neboť elektronový plyn tvoří silně interagující kvantově-mechanický systém a není zdaleka jasné, jestli distribuční funkce stavů jednotlivých elektronů dostatečně dobře popisuje makroskopický stav elektronového plynu. Je ale možné nahradit klasické částice *vlnovými balíky* (Lewis, 1958; Raimes, 1970) a ty potom použít pro kvaziklasický popis, nicméně tento přístup nelze uplatnit při popisu dějů, jež trvají jen velmi krátkou dobu a/nebo se odehrávají ve velmi malých objemech (vedlo by to ke značné neurčitosti, např. při stanovení energie elektronů). Vlnovou funkci  $\psi$  takového balíku středovaného okolo stavů s vlnovým vektorem  $\mathbf{k}_0$  můžeme definovat např. jako:

$$\psi = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \exp \left[ i\mathbf{k} \cdot \left( \mathbf{r} - \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathbf{E}(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}} t \right) \right] \exp [-\alpha(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)]^2, \quad (2.1)$$

kde  $u_{\mathbf{k}}$  je Blochova funkce (Kittel, 1985; Hook & Hall, 1991),  $h$  Planckova konstanta,  $E$  intenzita el. pole,  $t$  čas,  $\mathbf{r}$  polohový vektor a  $\alpha$  je dostatečně velký parametr (Harrison, 1970).

O vlnových balících je nezbytné předpokládat, že šířka balíku v recipročním prostoru  $|\Delta\mathbf{k}| = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|$ , (resp. šířka balíku  $\sim 1/|\Delta\mathbf{k}|$  v reálném prostoru) je dostatečně malá (resp. dostatečně velká), tj. vlnový balík se rozkládá přes mnoho základních buněk krystalu. Z hlediska transportní teorie naopak požadujeme, aby gradienty všech polí, a také gradient teploty, byly v těchto měřících nulové. Dalším omezujícím předpokladem je požadavek, aby vlnová délka balíku  $\lambda$  byla mnohem menší než  $A$ , střední volná dráha elektronu v krystalu kovu. Jsou-li všechny tyto předpoklady splněny, pak distribuční funkce  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  - funkce vlnového vektoru, polohy a času - dobře definuje polohu jednotlivých elektronových stavů v šesti-dimenzionálním  $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  fázovém prostoru. Přiblížení kvaziklasického popisu podrobně pojednávají Ashcroft & Mermin (1976). Distribuční funkci zvolíme tak, aby výraz  $1/(4\pi^3)f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{k}$  udával v čase  $t$  střední počet elektronů s vlnovým vektorem  $\mathbf{k}$  v objemovém elementu  $d^3\mathbf{k}$  reciprokého prostoru, které se zároveň nacházejí v objemovém elementu  $d^3\mathbf{r}$  reálného prostoru - celkově tedy v elementu  $d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{k}$  fázového prostoru. Tato volba respektuje skutečnost, že celková hustota stavů v  $\mathbf{k}$ -prostoru (s uvážením spinové degenerace), připadající na jednotkový objem v  $\mathbf{r}$ -prostoru je  $1/(4\pi^3)$ . Jsou-li všechny stavy obsazené, je  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = 1$ , jsou-li naopak všechny prázdné je  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = 0$ . V okolí  $\mathbf{r}$  se distribuční funkce může měnit následujícími mechanismy<sup>1</sup>:

#### - Difuze

Nastává-li ve vzorku difuze elektronů, mění se v objemu  $\delta V = \delta x \delta y \delta z$ , umístěném v okolí obecného bodu s polohovým vektorem  $\mathbf{r}$  (viz. Obr. 2.1), jejich množství rychlostí:

$$\begin{aligned} \dot{f}_{difuze} \delta x \delta y \delta z &= v_{kx} \delta y \delta z [f(x, y, z, \mathbf{k}, t) - f(x + \delta x, y, z, \mathbf{k}, t)] \\ &\quad + v_{ky} \delta x \delta z [(f(x, y, z, \mathbf{k}, t) - f(x, y + \delta y, z, \mathbf{k}, t))] \\ &\quad + v_{kz} \delta x \delta y [(f(x, y, z, \mathbf{k}, t) - f(x, y, z + \delta z, \mathbf{k}, t))] \\ &= - \left[ v_{kx} \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial x} + v_{ky} \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial y} + v_{kz} \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial z} \right] \delta x \delta y \delta z \\ &= -\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \delta x \delta y \delta z \end{aligned}$$

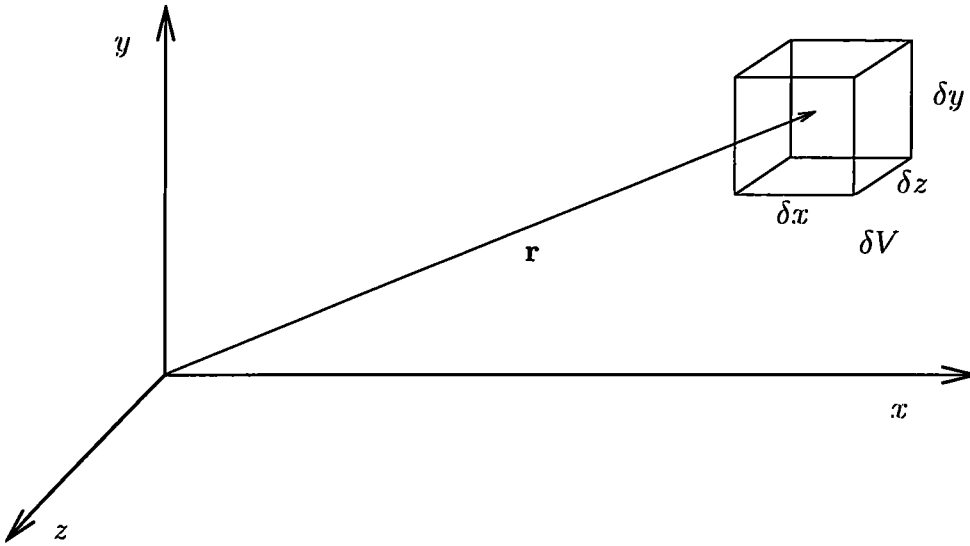
tj.

$$\dot{f}_{difuze} = -\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) . \quad (2.2)$$

#### - Externí pole

Všechna rezistometrická měření byla prováděna při konstantním napětí a proudu, proto se i zde omezíme na odvození Boltzmannovy transportní rovnice pro vzorek pouze ve vnějším elektrickém poli a žádná jiná vnější pole nebudeme v následujícím výkladu uvažovat. Vodivostní elektrony, jejichž náboj značíme standardně symbolem  $e$ , jsou vlivem vnějšího elektrického pole  $\mathbf{E}$  urychlovány a jejich vlnové vektory  $\mathbf{k}$  se mění podle 2. Newtonova zákona v rámci kvaziklasické aproximace dle vztahu:

<sup>1</sup>symbolem „ $\dot{\phantom{x}}$ “ značíme časovou derivaci „ $\frac{\partial}{\partial t}$ “



Obrázek 2.1: Schéma k odvození rychlosti difuze

$$\frac{d(\hbar\mathbf{k})}{dt} = e\mathbf{E} , \quad (2.3)$$

tj.

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{\hbar}\mathbf{E} . \quad (2.4)$$

Obsazení stavu  $\mathbf{k}$  se tedy bude měnit rychlostí:

$$\dot{f}_{pole} = -\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial \mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{dt} .$$

Proto

$$\dot{f}_{pole} = -\frac{e}{\hbar}\mathbf{E} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}}f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) . \quad (2.5)$$

### - Rozptylové procesy

Nejrůznější rozptylové procesy jako např. rozptyl na fononech a poruchách mříže, srážkové procesy elektronů navzájem... atp., mohou vést ke změně stavů jednotlivých elektronů. Všechny takovéto změny zahrneme do položky:

$$\dot{f}_{rozptyl} , \quad (2.6)$$

kteřá vyjadřuje rozdíl mezi rychlostí, jakou elektrony vstupují do stavu  $\mathbf{k}$  a rychlostí, jakou jej opouštějí. Stanovení tohoto členu je netriviální, neboť se v něm odráží složitost struktury reálných materiálů. Různým způsobům přibližného výpočtu  $\dot{f}_{rozptyl}$  se budeme věnovat dále v této kapitole.

V ustáleném stavu musí být celková změna distribuční funkce  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  nulová,

$$\dot{f}_{rozptyl} + \dot{f}_{pole} + \dot{f}_{difuze} = 0 , \quad (2.7)$$

takže musí vzhledem k (2.2) až (2.6) po dosazení za příslušné členy platit:

$$\dot{f}_{rozptyl} = \frac{e}{\hbar}\mathbf{E} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}}f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}}f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) , \quad (2.8)$$

což je hledaný tvar *Boltzmannovy rovnice*. Pokud by se nám ji podařilo vyřešit, tj. najít tvar funkce  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ , mohli bychom spočítat hustotu elektrického proudu a odtud pak také elektrickou vodivost (a tedy i elektrickou rezistivitu, viz. dále).

Bohužel, (2.8) má obecně tvar nelineární integro-diferenciální rovnice a hledání jejího analytického řešení vede přinejmenším k závažným výpočetním problémům. Potíž spočívá zejména ve složitosti členu (2.6), v němž se promítají rychlosti přechodů elektronů ze všech stavů do některého určitého stavu, řekněme  $\mathbf{k}'$ , ovšem tyto rychlosti zpětně závisí na obsazení jednotlivých elektronových stavů. Člen (2.6) obsahuje integrál přes všechny takové stavy  $\mathbf{k}'$ , přičemž samotná distribuční funkce  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  vystupuje v integrandu.

Ve výpočtech se proto častěji používá přibližná forma rovnice (2.8), upravená pro případ, kdy je rozdělení  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  blízké rovnovážnému rozdělení  $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ , určenému *Fermi-Diracovou statistikou*

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}}^F}{k_B T(\mathbf{r})}\right] + 1} . \quad (2.9)$$

Pak můžeme na pravé straně rovnice (2.8) nahradit  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  funkcí  $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  a na levé straně, ve výrazu (2.6), ponechat pouze členy obsahující rozdíl  $\{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0\}$  v nejnižší mocnině<sup>2</sup>.

Pro názornost uveďme postup výpočtu předpokládáme-li *elastický rozptyl*, tj. přechod elektronu ze stavu  $\mathbf{k}$  do stavu  $\mathbf{k}'$ , aniž by přitom došlo ke ztrátě energie tj.  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ . Jestliže koncový bod vektoru  $\mathbf{k}'$  leží v elementu  $d\mathbf{k}'$ , potom je pravděpodobnost přechodu  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$  dána vztahem:

$$\mathcal{P}_{\mathbf{k}'}^{\mathbf{k}} d\mathbf{k}' = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'}) Q_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} d^3\mathbf{k}' . \quad (2.10)$$

A podobně pro  $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}$ :

$$\mathcal{P}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k}' = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) Q_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} d^3\mathbf{k}' . \quad (2.11)$$

Veličina  $Q_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  vyjadřuje pravděpodobnost, že elektron s vlnovým vektorem  $\mathbf{k}$  bude rozptýlen za jednotku času do některého ze stavů  $\mathbf{k}'$ , které končí v elementu objemu  $d\mathbf{k}'$  reciprokého prostoru, avšak toliko v případě, že stav  $\mathbf{k}$  je obsazen a stav  $\mathbf{k}'$  je prázdný. Četnost výskytu takového uspořádání vyjadřuje člen  $f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}'})$ . Pro opačný přechod je situace zcela analogická. Navíc na základě *principu mikroskopické rovnováhy* platí:

$$Q_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = Q_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} . \quad (2.12)$$

To není nikterak překvapující, jinak by se totiž po uplynutí dostatečně dlouhé doby veškeré elektrony nahromadily v některém příslušně zvýhodněném stavu. Hodnota  $Q_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  je určena maticovým elementem  $\langle \Psi_{\mathbf{k}'} | V(\mathbf{r}) | \Phi_{\mathbf{k}} \rangle$ , kde  $V(\mathbf{r})$  je operátor popisující potenciál spojený s rozptylovým procesem a do značné míry závisí na detailech struktury jednotlivých rozptylových center, příp. celého materiálu.  $\Phi_{\mathbf{k}}$  je vlnová funkce elektronu, který byl v nějakém počátečním stavu  $\Psi_{\mathbf{k}}$  a nyní je ovlivněn potenciálem  $V(\mathbf{r})$ .  $\Phi_{\mathbf{k}}$  je tedy řešením časově nezávislé Schrödingerovy rovnice, zatímco  $\Psi_{\mathbf{k}'}$  je volně se šířící rozptýlená

<sup>2</sup>  $f_{\mathbf{k}}$  (resp.  $f_{\mathbf{k}}^0$ ) je celkové množství elektronů ve stavu  $\mathbf{k}$ , je-li vzorek v ustáleném stavu (resp. stavu termodynamické rovnováhy)

vlna. Nadále budeme potenciál  $V(\mathbf{r})$  považovat za natolik slabý, abychom mohli uplatnit *Bornovu aproximaci* (Klíma & Velický, 1998). Maticové elementy ve tvaru:  $\langle \psi_{\mathbf{k}'} | V(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k}} \rangle$ , kde  $\psi_{\mathbf{k}}$  je vlnová funkce elektronu v nulovém potenciálu, budeme zkráceně zapisovat jako  $\langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle$ . Mnohdy se při řešení Schrödingerovy rovnice používá *metoda pseudopotenciálu* (Sutton, 1993). Pseudopotenciál budeme v následujícím textu označovat  $W(\mathbf{r})$  resp.  $w(\mathbf{r})$ . Sečteme-li nyní pravděpodobnosti přechodu pro všechny možné stavy  $\mathbf{k}'$ , ze kterých může k přechodu dojít a do kterých může naopak částice přestoupit, získáme celkovou změnu stavů v důsledku (elastického) rozptylu: Pro (2.6) tak platí:

$$\dot{f}_{\text{rozptyl}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int [f_{\mathbf{k}'}(1 - f_{\mathbf{k}}) - f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}'})] Q_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} d^3\mathbf{k}' , \quad (2.13)$$

Nyní přepíšeme rovnici (2.13) za pomoci rovnovážného rozdělení  $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ . Toto rozdělení závisí kromě polohového vektoru  $\mathbf{r}$  (viz. vztah (2.9)) pouze na energii elektronu  $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$  a je stejné pro vektor  $\mathbf{k}$  i  $\mathbf{k}'$ , neboť právě pro elastický rozptyl platí  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ . Tudíž:

$$\dot{f}_{\text{rozptyl}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int [(f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}'}^0) - (f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0)] Q_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} d^3\mathbf{k}' . \quad (2.14)$$

Uvážíme-li, že

$$\text{grad}_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{\partial f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \frac{\partial f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \hbar \mathbf{v}(\mathbf{k}) \quad (2.15)$$

a pro běžné rozsahy teplot kovů v pevném skupenství

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) \text{grad}_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \approx \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial T} \text{grad}_{\mathbf{r}} T , \quad (2.16)$$

dostáváme po dosazení rovnovážného rozdělení do pravé strany rovnice (2.8) s ohledem na (2.14):

$$\int [(f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}'}^0) - (f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0)] Q_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} d\mathbf{k}' = \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot e \frac{\partial f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \mathbf{E} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial T} \text{grad}_{\mathbf{r}} T . \quad (2.17)$$

(2.17) je *linearizovaná Boltzmanova transportní rovnice* a souhlasí s experimentálně pozorovanou lineární závislostí elektrického proudu na gradientu teploty a elektrického pole. Jak jsme již uvedli, hlavní problém při hledání řešení integro-diferenciální rovnice (2.17) tkví ve správném určení pravděpodobnosti  $Q_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ . K tomu je nutná znalost vlnových funkcí  $\psi_{\mathbf{k}}$  všech elektronových stavů. V této souvislosti stojí za povšimnutí, že k určení samotného rovnovážného rozdělení  $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  je zapotřebí také znát energie  $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$  všech elektronových stavů zkoumaného vzorku.

## 2.1.2 Matthiessenovo pravidlo

V druhé polovině 19. století Matthiessen a Vogt velmi pečlivě proměřili teplotní závislost elektrického odporu široké škály binárních slitin kovů v rozmezí 0 °C až 100 °C. Jejich práce potvrdila tehdejší představu, že odpor slitiny se chová stejně, jako by její jednotlivé složky vedly proud zcela nezávisle na sobě v paralelním zapojení. Na základě naměřených výsledků došli oba badatelé k závěru (Matthiessen & Vogt, 1864; Matthiessen, 1862a,b;

Williamson & Matthiessen, 1862), že teplotní závislost odporu slitiny lze dobře vystihnout rovnicí:

$$\frac{d\rho(c_i, T)}{dT} = \frac{d\rho_p(T)}{dT}, \quad (2.18)$$

kde  $\rho_p(T)$  je měrný elektrický odpor (elektrická rezistivita) ideálně čistého kovu a  $\rho(c_i, T)$  je měrný elektrický odpor kovu obsahující nečistotu typu  $i$  v koncentraci  $c_i$ . Pokud předpokládáme, že rovnice (2.18) platí pro všechny teploty, můžeme obě strany integrovat, čímž získáme rovnici:

$$\rho(c_i, T) = \rho_p(T) + \rho_0(c_i). \quad (2.19)$$

Pakliže jsme prováděli integraci v rozmezí  $0^\circ\text{C}$  až  $T^\circ\text{C}$ , je integrační konstanta  $\rho_0(c_i)$  elektrická rezistivita způsobená nečistotami o koncentraci  $c_i$  při  $0^\circ\text{C}$ . Nazývá se *zbytková rezistivita*.

Jak ukázaly pozdější práce, rovnice (2.18) a (2.19) nejsou nikdy přesně splněny, přestože odchylky jsou v mnoha případech zanedbatelně malé. Zpravidla se rovnice typu (2.18) nebo (2.19) v literatuře označují jako *Matthiessenovo pravidlo*<sup>3</sup> a jsou považovány za nej důležitější Matthiessenův výsledek. Odchylkami od Matthiessenova pravidla se zabývají např. Bass (1972) nebo Wisser (1984).

Abychom ozřejmili omezení platnosti Matthiessenova pravidla, odvodíme elektrickou rezistivitu čistého kovu (resp. slitiny) za pomoci teoretického aparátu Boltzmannovy transportní rovnice v tzv. *přiblížení relaxační doby*.

Složky tenzoru elektrické rezistivity  $\rho$  jsou definovány vztahem:

$$E_j = \sum_{i=1}^3 \rho_{j,i} \cdot j_i \quad j = 1, 2, 3, \quad (2.20)$$

$j_i$  označuje složky vektoru hustoty elektrického proudu  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ , pro nějž platí:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{4\pi^3} \int \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d^3\mathbf{k}, \quad (2.21)$$

vezmeme-li v úvahu, že v jednotkovém objemu se nachází  $(1/4\pi^3) f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$  elektronů (Cracknell & Wong, 1973). Za předpokladu, že je Fermiho plocha popisovaného materiálu kulová, lze zjednodušit rovnici (2.17) zavedením *izotropní relaxační doby*  $\tau_{\mathbf{k}}$ . Ta je definována následujícím vztahem pro změnu distribuční funkce:

$$\dot{f}_{\text{rozptyl}} = -\frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0}{\tau_{\mathbf{k}}}. \quad (2.22)$$

$\tau_{\mathbf{k}}$  se může měnit s velikostí vektoru  $\mathbf{k}$ , ale nikoli s jeho směrem. V situacích, kdy není možné akceptovat přiblížení izotropního elastického rozptylu na kulové Fermiho ploše, lze s výhodou definovat obecnější *anizotropní relaxační dobu*  $\tau(\mathbf{k})$  vztahem:

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int Q_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}'}) d^3\mathbf{k}'. \quad (2.23)$$

<sup>3</sup>Pojem „Matthiessenovo pravidlo“ je často používán i v obecnějším kontextu, totiž jako synonymum aditivity jednotlivých komponent elektrické rezistivity



Fyzikální význam relaxační doby je takový, že určuje čas od vypnutí vnějšího elektrického pole  $\mathbf{E}$ , za který se vrátí rozdělení elektronů do rovnováhy<sup>4</sup>. Po dosazení (2.22) do (2.8) dostáváme:

$$-\frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0}{\tau_{\mathbf{k}}} = \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot e \frac{\partial f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \mathbf{E} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial T} \text{grad}_{\mathbf{r}} T . \quad (2.24)$$

V dalším položíme  $\text{grad}_{\mathbf{r}} T = 0$ , což odpovídá obvyklému experimentálnímu uspořádání, a po jednoduché algebraické úpravě získáme rovnici:

$$f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0 = e\tau_{\mathbf{k}} \left( -\frac{\partial f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \right) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E} , \quad (2.25)$$

Odtud pro (2.21) plyne:

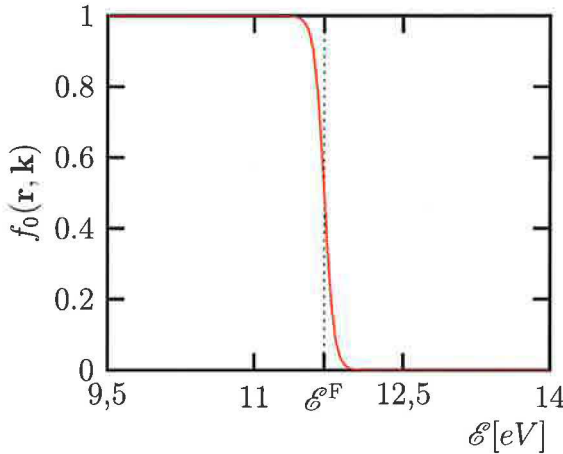
$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) [\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}] \left( -\frac{\partial f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \right) d^3\mathbf{k} , \quad (2.26)$$

přihlédneme-li ke skutečnosti, že ve stavu rovnováhy nemohou téci vzorkem žádné proudy, pročež ve výpočtu klademe:

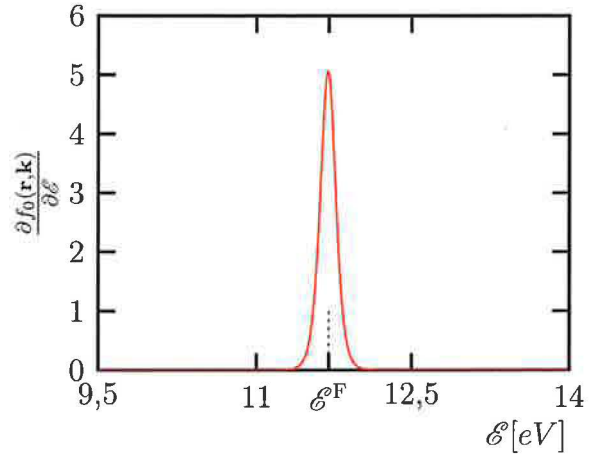
$$\int \mathbf{v}(\mathbf{k}) f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) d^3\mathbf{k} = 0 . \quad (2.27)$$

Po záměně integrace přes elementy objemu  $d^3\mathbf{k}$  za integraci přes elementy ekvienergetických ploch  $d\mathbf{S}$  o tloušťce  $d\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$  (viz. Příloha B) se rovnice (2.26) dá přepsat do tvaru:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{e^2}{4\pi^3} \iint \tau_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) [\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}] \left( -\frac{\partial f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \right) \frac{d\mathcal{E}_{\mathbf{k}}}{\hbar|\mathbf{v}(\mathbf{k})|} d\mathbf{S} . \quad (2.28)$$



Obrázek 2.2: Závislost distribuční funkce  $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  na energii. Hodnoty odpovídají čistému hliníku při teplotě cca 300 °C



Obrázek 2.3: Derivace distribuční funkce  $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ .

Uvědomíme si navíc, že člen  $(\partial f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})/\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}})$  se v kovu při běžných teplotách chová jako  $\delta$ -funkce (viz. obrázky 2.2 a 2.3), upravíme proto (2.28) a píšeme :

<sup>4</sup>Bližší pojednání o různém pojetí této fyzikální veličiny podává např. Sorbello (1974)

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \int \tau_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) [\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}] \frac{dS}{|\mathbf{v}(\mathbf{k})|}, \quad (2.29)$$

$\rho$  je tedy symetrický tenzor o složkách:

$$\rho_{i,j} = \frac{4\pi^3\hbar}{e^2} \left( \int \tau_{\mathbf{k}} v_i(\mathbf{k}) v_j(\mathbf{k}) \frac{dS}{|\mathbf{v}(\mathbf{k})|} \right)^{-1}. \quad (2.30)$$

Pro kubické krystaly se tenzor  $\rho$  redukuje na skalár ( $\rho_{ij} = \rho\delta_{ij}$ ), v případě volných elektronů je dále  $m_e v = \hbar \mathbf{k}^F$  a hustota elektronů ve Fermiho kouli  $\frac{4}{3}\pi (\mathbf{k}^F)^3 / 4\pi^3$ . (2.30) tak přejde v případě ideálně čistého kovu s kubickou mřížkou na známý Drudeho vzorec (Sedlák & Štoll, 1993):

$$\rho_p(T) = \frac{m_e}{n_p e^2 \tau_p(\mathcal{E}_p^F)}. \quad (2.31)$$

Zde je  $n_p$  hustota elektronů ve Fermiho kouli čistého kovu a  $\tau_p(\mathcal{E}_p^F)$  je relaxační doba vypočtená pro elektrony s vlnovými vektory ležícími na Fermiho ploše.

Zobecnění vzorce (2.31) na slitiny kovů spočívá v předpokladu, že ve slitině lze definovat oddělené a nezávislé relaxační doby  $\tau_a(\mathcal{E}_a^F)$  pro rozptyl elektronů na fononech a  $\tau_0(\mathcal{E}_a^F)$  pro rozptyl elektronů na poruchách mříže. (2.31) nabývá při splnění této podmínky tvaru:

$$\rho_a(c_i, T) = \frac{m_e}{n_a e^2} \left( \frac{1}{\tau_a(\mathcal{E}_a^F)} + \frac{1}{\tau_0(\mathcal{E}_a^F)} \right), \quad (2.32)$$

kde  $n_a$  je hustota elektronů ve slitině,  $\tau_a(\mathcal{E}_a^F)$  a  $\tau_0(\mathcal{E}_a^F)$  jsou relaxační doby spočtené pro elektrony na Fermiho ploše slitiny. Aditivnost výrazů typu  $1/\tau_{\mathbf{k}}$  je jedním z možných vyjádření Matthiessenova pravidla, jehož platnost je v našem přiblížení omezena následujícími třemi podmínkami:

1.  $n_a = n_p$
2.  $\tau_a(\mathcal{E}_a^F) = \tau_p(\mathcal{E}_a^F)$
3. relaxační doba  $\tau_0(\mathcal{E}_a^F)$  je nezávislá na teplotě - pro izotropní elastický rozptyl je tato podmínka automaticky splněna

Jestliže ve vzorku dochází ke změnám konfigurace atomů, např. při fázových transformacích, projeví se tato změna v parametru  $\tau_0(\mathcal{E}_a^F)$ , který odpovídá zbytkové rezistivitě  $\rho_0(c_i)$ . Detekce takovýchto změn je hlavním principem zkoumání fázových transformací ve vytvrditelných hliníkových slitinách za pomoci elektrické rezistometrie. Zjednodušený postup výpočtu elektrického odporu při fázové transformaci binární slitiny popíšeme v následujícím oddíle.

### 2.1.3 Teoretické modely změn zbytkové rezistivity ve slitinách hliníku

Izotropní relaxační doba  $\tau_{\mathbf{k}}$  při elastickém rozptylu závisí na pravděpodobnostech přechodů mezi jednotlivými stavy  $\mathbf{k}$  a  $\mathbf{k}'$ , což vyjadřuje vztah:

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int Q_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (1 - \cos \theta) d^3\mathbf{k}'. \quad (2.33)$$

Faktor  $(1 - \cos \theta)$  se zde vyskytuje protože k elektrickému odporu přispívá jenom změna vektoru  $\mathbf{k}$  ve směru urychlujícího elektrického pole (viz. Příloha A). Pravděpodobnost rozptylu  $Q_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  udává v prvním řádu poruchové teorie vztah:

$$Q_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | W(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle|^2 . \quad (2.34)$$

Dosadíme (2.34) do (2.33) a opět převedeme integraci přes  $d^3\mathbf{k}'$  na integraci přes Fermiho plochu (Příloha B). Získáme tak následující rovnici:

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{m_e \Omega}{4\pi \hbar^3 k^F} \int_{Fermi} |\langle \mathbf{k}' | W(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle|^2 (1 - \cos \theta) dS' . \quad (2.35)$$

Využijeme definice vektoru  $\mathbf{q}$  :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} , \quad (2.36)$$

abychom upravili rovnici (2.35) na následující výsledný tvar:

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{m_e \Omega}{4\pi \hbar^3 (k^F)^3} \int_0^{2k^F} |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle|^2 q^3 dq . \quad (2.37)$$

Nahraďme celkový pseudopotenciál  $W(\mathbf{r})$  superpozicí sféricky symetrických pseudopotenciálů jednotlivých iontů:

$$W(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}_i} w(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) . \quad (2.38)$$

V důsledku (2.38) lze faktorizovat maticový element  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle$  na součin dvou členů, tzv. *strukturního faktoru*  $S(\mathbf{q})$  a *formfaktoru*  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle$ :

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = S(\mathbf{q}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle . \quad (2.39)$$

Strukturní faktor  $S(\mathbf{q})$  závisí výhradně na uspořádání jednotlivých atomů v krystalové mřížce. Jestliže označíme celkový počet atomů ve vzorku jako  $N$ , pak můžeme vyjádřit strukturní faktor ve tvaru:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}_i} \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)] . \quad (2.40)$$

Maticový element  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle$  se zase vztahuje k jedinému iontu a závisí na formě pseudopotenciálu  $w(\mathbf{r})$ , který je pro konkrétní případy snadno dostupný v množství teoretických prací zabývajících se teorií pevných látek (viz. Harrison (1966) a odkazy tamtéž, Ashcroft & Langreth (1967)). Při modelování struktury binární slitiny s koncentrací atomů typu **A** rovnou  $c_A$  a koncentrací atomů typu **B** rovnou  $c_B$  je zapotřebí rovnici (2.38) nahradit rovnicí:

$$W(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}_i^A} w_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^A) + \sum_{\mathbf{r}_i^B} w_B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^B) , \quad (2.41)$$

tj. celkový pseudopotenciál v bodě  $\mathbf{r}$  je nyní součtem pseudopotenciálů od jednotlivých iontů typu **A** a od jednotlivých iontů typu **B**. (2.41) dále upravíme pomocí veličin  $\bar{w}(\mathbf{r})$  a  $w^d(\mathbf{r})$  definovaných následovně:

$$\begin{aligned}\bar{w}(\mathbf{r}) &= c_A w_A(\mathbf{r}) + c_B w_B(\mathbf{r}) \\ w^d(\mathbf{r}) &= w_A(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r}) .\end{aligned}\quad (2.42)$$

Po dosazení (2.42) do (2.41) obdržíme rovnici:

$$W(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}_i} \bar{w}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + c_A \sum_{\mathbf{r}_i^A} w^d(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^A) - c_B \sum_{\mathbf{r}_i^B} w^d(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^B) . \quad (2.43)$$

Maticový element  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle$  nyní v důsledku (2.41) rozložíme takto:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = S(\mathbf{q}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{w}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle + S^d(\mathbf{q}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w^d(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle . \quad (2.44)$$

Pro „odchylkový“ strukturní faktor  $S^d(\mathbf{q})$  v (2.44) platí:

$$S^d(\mathbf{q}) = c_B \sum_{\mathbf{r}_i^A} \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i^A)] - c_A \sum_{\mathbf{r}_i^B} \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i^B)] . \quad (2.45)$$

Pokud uvažujeme atomy umístěné staticky v mřížových bodech, potom k celkové elektrické rezistivitě přispívá pouze druhý člen v (2.44). Rovnice (2.33) nabývá tvar:

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{m_e \Omega}{4\pi \hbar^3 (k^F)^3} \int_0^{2k^F} |S^d(\mathbf{q})|^2 |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w^d(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle|^2 q^3 dq . \quad (2.46)$$

Je příhodné vyjádřit  $|S^d(\mathbf{q})|^2$  pomocí obsazovacích parametrů  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  {srov. Bethe (1935); Rossiter (1991) }. Jestliže definujeme:

$$\sigma_i^X = \begin{cases} 1 & \text{je-li v pozici } \mathbf{r}_i \text{ atom } X \\ 0 & \text{není-li v pozici } \mathbf{r}_i \text{ atom } X \end{cases} ; X = A, B \quad (2.47)$$

a ještě<sup>5</sup>

$$\sigma_i = \sigma_i^A - \langle \sigma_i^A \rangle = \sigma_i^A - c_A = c_B - \sigma_i^B . \quad (2.48)$$

Pak  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  značí střední hodnotu všech součinů  $(\sigma_i \sigma_j)$ , přičemž středování se provádí přes všechny dvojice atomů  $ij$ .

Pro lepší představu uvedme, že mezi  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  a podmíněnou pravděpodobností nalezení atomu typu  $A$  na pozici  $\mathbf{r}_i$  za podmínky, že na pozici  $\mathbf{r}_j$  se nachází atom  $B$ , označme ji  $P_{ij}^{AB}$ , platí následující vztah:

$$P_{ij}^{AB} = c_A c_B - \langle \sigma_i \sigma_j \rangle . \quad (2.49)$$

Pomocí výše zavedených pojmů můžeme nyní přepsat strukturní faktor  $|S^d(\mathbf{q})|^2$  do tvaru explicitně vyjadřujícím závislost na uspořádání a vzájemné konfiguraci jednotlivých atomů ve slitině:

$$|S^d(\mathbf{q})|^2 = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{ij})] , \quad (2.50)$$

<sup>5</sup>Symbol  $\langle \rangle$  zde značí středování přes všechny mřížové body krystalické mřížky

kde  $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  je vzdálenost obou atomů z příslušné dvojice  $ij$ .

Ve slitině s náhodným uspořádáním atomů se (2.46) redukuje na tvar:

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{m_e \Omega}{4\pi \hbar^3 (k^F)^3} c_A c_B \int | \langle |\mathbf{k} + \mathbf{q}| w^d(\mathbf{r}) |\mathbf{k}| \rangle |^2 q^3 dq . \quad (2.51)$$

Ten odpovídá *Nordheimovu pravidlu* vyjadřujícímu parabolickou závislost elektrické rezistivity binární slitiny na koncentraci příměsi (Nordheim, 1931a,b):

$$\rho \propto c_A c_B \quad (= c_A(1 - c_A)) . \quad (2.52)$$

Při fázových transformacích ve vytvrditelných hliníkových slitinách (typicky Al-Cu nebo Al-Zn) dochází díky procesu nukleace a růstu k tvorbě precipitátů, atomy jednotlivých prvků zaujímají energeticky výhodnější pozice a není proto nadále možné považovat jejich uspořádání za nahodilé. Tudíž i výpočty faktoru  $|S^d(\mathbf{q})|^2$  musí nezbytně odrážet vývoj uspořádání atomů slitiny.

Zavedme na tomto místě pojem *zóna*, pod kterým budeme rozumět oblast krystalu slitiny s vysokou mírou uspořádání nebo také oblast, ve které se nacházejí převážně příměšové atomy jednoho druhu. Ukazuje se, že má-li být model ve shodě s experimentálními výsledky (růst zbytkové rezistivity společně s růstem zón případně klastrů, dosažení maxima zbytkové rezistivity při velikosti zón cca 10–20 Å a následný pokles zbytkové rezistivity při jejich dalším růstu (Rossiter, 1991)), je nezbytné rozlišit, zdali mají zóny rozměry porovnatelné se střední volnou dráhou elektronů v matici ( $\Lambda$ ), či nikoli. Je třeba mít také na paměti, že střední volná dráha elektronů v matici se může značně lišit od střední volné dráhy elektronů v zóně. Abychom zdůraznili lokální charakter této veličiny, budeme nadále užívat značení  $\Lambda_{local}$  místo prostého  $\Lambda$ .

Mikroskopický model kvalitativně vysvětlující chování zbytkové rezistivity v počátečních stádiích rozpadu přesyceného tuhého roztoku binárních slitin (tj. shlukování atomů, tvorba klastrů, vznik a růst tzv. *Guinnierových-Prestonových zón*) vypracovali Hillel, Edwards a Wilkes - tzv. mechanismus HEW (Hillel, 1970; Hillel *et al.*, 1975; Hillel & Edwards, 1977; Edwards & Hillel, 1977; Hillel, 1983) . Jejich práci doplňují teoretická bádání Rossittera a Wellse - tzv. mechanismus RW (Rossiter & Wells, 1971b,a; Wells & Rossiter, 1971; Rossiter, 1980). Obě skupiny se shodně domnívají, že zpočátku, kdy je  $\Lambda_{local}$  mnohem větší než průměrná velikost zón, parametr  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  strukturního faktoru rychle klesá se vzrůstající vzdáleností  $\mathbf{R}_{ij}$  a růst zbytkové rezistivity je zapříčiněn difuzním rozptylem elektronů na jednotlivých zónách, klastrech a atomech příměsi. Naproti tomu později, kdy jsou rozměry zón srovnatelné s  $\Lambda_{local}$  a zvětšuje se vliv členu  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  pro větší vzdálenosti  $\mathbf{R}_{ij}$ , probíhá rozptyl elektronů v zásadě dvěma různými způsoby:

**Mechanismus HEW:** Rozptylovány jsou především elektrony v těch částech Fermiho plochy, které jsou v těsné blízkosti hranice *Brillouinovy zóny*, kde dochází k rozptylu Braggova typu. Šířka Braggova maxima je nepřímo úměrná poloměru zóny  $R_z$ . Relaxační doba již nadále není izotropní, naopak je silně závislá na směru vektoru  $\mathbf{k}$ , neboť rozptylu se účastní jenom elektrony na malé části Fermiho plochy. Hillel (Hillel, 1983) na základě této úvahy doporučuje nahlížet na příspěvky k elektrické vodivosti způsobené elektrony na různých částech Fermiho plochy, jako by se jednalo o paralelně spojené vodiče. Příslušný fenomenologický model s úspěchem použili ve své práci o el. rezistivitě slitin Al-Zn a Al-Cu i (Osamura *et al.*, 1973, 1982):

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1 - f_N}{\rho_{iz}} + \frac{f_N}{\rho_{Br} + \rho_{iz}}, \quad (2.53)$$

kde  $f_N$  je relativní podíl Fermiho plochy, na kterém se předpokládá Braggův rozptyl a  $1 - f_N$  je relativní podíl zbytku Fermiho plochy, kde se předpokládá rozptyl difuzní.  $\rho_{iz}$  označuje izotropní příspěvek elektrické rezistivity (obsahuje rozptyl na jednotlivých atomech příměsi v matici a také od fononů), zatímco výraz  $\rho_{Br}$  označuje anizotropní složku a je spojený s Braggovým rozptylem na zónách. Při střední vzdálenosti Fermiho plochy od hranice Brillouinovy zóny  $\Delta k$ , začne být HEW mechanismus významný teprve až typický rozměr zóny dosáhne velikosti:

$$2R_z \sim \frac{1}{\Delta k}. \quad (2.54)$$

**Mechanismus RW:** Střední volná dráha elektronů v zóně je mnohem kratší než střední volná dráha elektronů v matici a elektronová vlna dopadající na zónu je v hloubce  $\sim \Lambda_{local}$  utlumena. U velkých částic je rozptyl omezen pouze na odrazy od povrchu, což má za následek pokles elektrické rezistivity. Elektrony podléhají několikanásobnému rozptylu také uvnitř zón, snižuje se tak počet těch, které dosahují jejich centrálních částí. RW mechanismus se začne uplatňovat již během růstu zón, kdy je střední volná dráha elektronů uvnitř klastru srovnatelná s jeho rozměry. Opravu na vícenásobný rozptyl elektronů zavádí Rossiter (Rossiter, 1980) jako tlumící člen při určování průměrného potenciálu v aktuálně vyšetřované oblasti materiálu. Tlumící člen má exponenciální charakter:

$$\mathcal{D}(\mathbf{r}) = \exp[-\mathbf{r}_i/\Lambda_{local}]. \quad (2.55)$$

Mechanismus RW nebere v úvahu anizotropii rozptylu v důsledku vzniku nehomogenního prostředí ve vzorku. Tento nedostatek je citelný např. u deskovitých precipitátů v pozdních stádiích rozpadu, u nichž nedochází k vícenásobnému rozptylu, ale přesto značně přispívají k poklesu elektrické rezistivity.

Diskuse k významu jednotlivých mechanismů je zpracována ve společné práci Hillela a Rossitera (Hillel & Rossiter, 1981) či v samostatných Rossiterových pracech (Rossiter, 1980, 1991)

V závěru rozpadu (vznik a růst semikoherentních a nekoherentních precipitátů druhé fáze) elektrický odpor klesá, což odpovídá hrubnutí částic a efektivnímu „vyčištění“ matrice.

Popsaný teoretický model selhává při pokusu o kvantitativní popis, především protože nebere v úvahu výchylky atomů z mřížkových poloh, a to ani dynamické ani statické, vyvolané přítomností atomů různé velikosti. Je nasnadě, že napěťová a deformační pole vzniklá v okolí zón mají značný vliv na střední volnou dráhu elektronů a potažmo na elektrickou rezistivitu materiálu. Vliv napěťových a deformačních polí je důležitý při rozptylu elektronů na precipitátech s dimenzí 2 nebo 1 (typicky destičky fáze  $\theta''$  ve slitině Al-Cu), při kterém se ve stávajícím modelu neuplatňuje mechanismus RW, viz. např. práce (Osamura *et al.*, 1982). Dalším logickým krokem k většímu zpřesnění teoretického modelu se zdá být zakomponování procesu efektivního odčerpávání příměsových atomů z matrice v těsném okolí zón. Práce, ve které by byly všechny uvedené vlivy na změny zbytkové rezistivity

vzorku během fázových transformací hliníkových slitin adekvátně zahrnutý bohužel dosud chybí.

## 2.2 Precipitace

Pod pojmem „*precipitace*“ rozumíme fázovou transformaci prvního řádu, při které dochází ke vzniku, růstu a hrubnutí částic nové fáze (tzv. *precipitátů*) v přesycené původní fázi (Meyers, 2002a,b).

Současná teorie precipitačních procesů zatím díky experimentálně obtížně stanovitelným parametrům není schopná předpovědět střední velikost precipitátů a jejich množství v technických slitinách v závislosti na obecných fyzikálních podmínkách. Mnohé z matematických obtíží v analytických výpočtech je možno překonat pomocí stochastického modelování (Chen *et al.*, 2001).

Přehled historicky prvních pokusů o vytvoření teorie precipitace podává Geisler (1948). Pro jednoduchost se zde omezíme jenom na popis rozpadu přesyceného binárního substitučního tuhého roztoku složky B ve složce A jak z hlediska příčin (tj. proč k transformaci dochází), tak z hlediska mikroskopických mechanismů (tj. jakým způsobem k transformaci dochází). V textu upozorníme na specifické aspekty precipitace systémů Al-Cu a Al-Mg-Si, které tvoří základ zkoumaných experimentálních slitin.

K precipitaci dochází je-li splněna podmínka, že rozpustnost složky B ve složce A klesá s klesající teplotou. Precipitační reakce se tudíž zpravidla dosahuje žiháním vzorku nad mezí rozpustnosti, ta ve fázovém diagramu tvoří tzv. *křivku solvus*, a následným dostatečně rychlým zakalením vzorku na teplotu, při které je substituční tuhý roztok přesycený, tj. termodynamicky nestabilní (Cahn *et al.*, 1991) avšak která je dostatečně nízká, aby efektivně zabránila významným strukturním změnám v materiálu v důsledku přeskupování atomů v matici. Poté je vzorek žihán na konkrétní teplotě, při které je kinetika precipitační reakce dostatečně rychlá, aby umožnila sledování příslušných fyzikálních parametrů.

Často se setkáme s případem, kdy systém při precipitaci prochází jedním (např. Al-Mg) nebo několika (např. Al-Cu) metastabilními stavy a konečné rovnováhy je dosaženo za dobu, kterou můžeme ze všech praktických hledisek považovat za nekonečnou. V průběhu typické precipitační reakce lze rozlišit tři procesy:

1. Shlukování jednotlivých atomů příměsí, tvorba embryí. Vznik zárodků částic druhé fáze (tzv. *nukleace*).<sup>6</sup>
2. Růst částic druhé fáze doprovázený odčerpáváním atomů příměsí z okolní matrice.
3. Vzájemná interakce částic druhé fáze v důsledku jejich pokračujícího růstu.

Hnací silou precipitace je rozdíl volné energie systému před a po transformaci. To platí jak v globálním měřítku celého systému (tj. transformace snižuje termodynamický

---

<sup>6</sup>V souladu s názvoslovím užívaným v (Rao & Rao, 1978) budeme termodynamicky nestabilní shluk atomů, tvořící de facto malou oblast nové fáze, označovat jako „*embryo*“. Naopak jako „*zárodek*“ neboli „*nukleus*“ budeme nadále označovat ta embrya, která dosáhla kritické velikosti a jsou schopná trvalé existence a popř. i růstu.

potenciál celého vzorku), tak v lokálním měřítku příslušného embrya (tj. termodynamicky stabilní jsou pouze ta embrya, s jejichž vznikem je spojena záporná změna Gibbsovy energie).

Fundamentální příčinou tvorby embryí jsou statistické fluktuace a to nejen lokální energie (teploty) nebo hustoty, ale např. i koncentrace (Kamijo & Fukutomi, 1986) a konfigurace atomů jednotlivých typů (Smoluchowski, 1948). Velké množství takto vzniklých embryí je však termodynamicky nestabilní, a přestože pozice atomů v embryu mohou odpovídat pozicím atomů v nové fázi, takováto embrya se záhy opět rozpadají. Vytvoření stabilního a případně dále rostoucího zárodku nové fáze brání termodynamická bariéra, jež má ve většině případů entropický charakter, jak ukazují Kamijo & Fukutomi (1983) nebo Паскаль Ю. И. (1986). Na kritickou úlohu entropie při formování embryí (také klastrů jednotlivých atomů) rozptýlených v matici pevné látky upozorňuje i Fujita (1997).

Velikost bariéry je určující pro množství vznikajících embryí, neboť pravděpodobnost výskytu fluktuace je úměrná množství energie potřebné k jejímu vyvolání. Pro počet fluktuací  $n$  o energii  $\mathcal{E}$  proto platí (Lifshitz & Pitaevskii, 1980):

$$n \sim \exp \left[ \frac{\mathcal{E}}{k_B T} \right]. \quad (2.56)$$

Energii  $\mathcal{E}$  odpovídá v případě nukleace změna Gibbsovy energie při vzniku embrya.

Klasická teorie nukleace vychází z myšlenek Josepha Willarda Gibbse (1839–1903), na jehož práce navázali M. Vollmer a A. Weber (Vollmer & Weber, 1926) a později R. Becker s W. Döringem (Becker & Döring, 1935), kteří se zabývali zejména tvorbou kapiček kapaliny při kondenzaci plynného skupenství. Předpokladem této teorie je nezávislost velikosti energie potřebné k vytvoření jednotkové plochy rozhraní fází na velikosti embrya a dále možnost připsat těmto embryím (makroskopickou) Gibbsovu energii.

J.W. Cahn a J.E. Hilliard později vytvořili teorii (Cahn & Hilliard, 1958, 1959), která nepředpokládá ostré rozhraní mezi fázemi a díky popisu za pomoci spojitých veličin odpadá potřeba přisoudit celému objemu embrya jedinou makroskopickou hodnotu. Za použití tohoto přístupu pro modelování nukleace systému Al-Cu získali Löchte *et al.* (2000) velmi dobré kvantitativní výsledky.

Jinou alternativní teorii nukleace vypracovali H.E. Cook a D. de Fontaine za použití diskrétního popisu krystalické mřížky (Cook *et al.*, 1969; Cook & de Fontaine, 1969, 1971).

Změna Gibbsovy energie při vzniku embrya obsahujícího  $i$  atomů je v klasické teorii dána vztahem:

$$\Delta G = a\sigma i^{\frac{2}{3}} + b g_c i. \quad (2.57)$$

V (2.57) značí  $g_c$  změnu Gibbsovy energie připadající na jeden atom a  $\sigma$  povrchové napětí, připadající na jeden atom;  $a$ ,  $b$  jsou kladné konstanty. Pro pevné látky je však potřeba uvedenou rovnici rozšířit, vzhledem k výraznému vlivu případné rozdílné velikosti mřížových konstant původní a vznikající nové fáze, jež vede ke vzniku elastických pnutí mezi maticí a zárodkem. Např. rozbor elastického pnutí v okolí precipitátů slitiny Al-Mg-Si na základě HRTEM (z angl. High Resolution Transmission Electron Microscope) je proveden v práci Donnadiou *et al.* (2002). Krystalickou povahu materiálu bere v úvahu zobecněná teorie nukleace, kterou zpracovali R. Becker, D. Turnbull a J.C. Fisher (Becker, 1938, 1940; Turnbull & Fisher, 1949; Turnbull, 1956). Rovnice (2.57) nabývá tvaru:



$$\Delta G = a\sigma i^{\frac{2}{3}} + b(g_c + g_e)i, \quad (2.58)$$

kde  $g_e$  je energie uložená v podobě elastického pnutí, připadající na jeden atom embrya. Oproti (2.57) se v (2.58) mění i význam členu  $\sigma$ . Zatímco v rovnici (2.57) značí  $\sigma$  „povrchové napětí“, v rovnici (2.58) raději použijeme označení „energie rozhraní“. Kritický rozbor významu  $\sigma$  v pevných látkách je uveden ve (Swalin, 1972).

Z rovnice (2.58) plyne, že pro záporné hodnoty  $g_c$ , splňující podmínku:

$$|g_c| > |g_e|, \quad (2.59)$$

nabývá  $\Delta G$  pro určitou hodnotu  $i_{\text{krit}}$  maxima. Maximální hodnotu  $\Delta G$  označíme  $\Delta G_{\text{krit}}$ . Přijmeme-li předpoklad, že embrya mají statisticky rovnovážné rozdělení, a že počet atomů obsažených v embryích ( $= i_{\text{emb}}$ ) je mnohem menší, než počet atomů ve vzorku ( $= N$ ), tj. :

$$N \gg i_{\text{emb}}, \quad (2.60)$$

pak pro  $i_{\text{emb}}$  platí:

$$i_{\text{emb}} = N \exp \left[ \frac{-\Delta G}{k_B T} \right]. \quad (2.61)$$

Všechna embrya, která obsahují více atomů než je kritická hodnota  $i_{\text{krit}}$ , mohou dalším růstem snižovat svoji energii a stát se tak zárodky nové fáze. Pokud se i nadále zachovává statisticky rovnovážné rozdělení embryí, pak množství nově vznikajících kritických zárodků ( $= n_{\text{krit}}$ ) ve vzorku je dáno výrazem:

$$n_{\text{krit}} = \frac{N}{i_{\text{krit}}} \exp \left[ \frac{-\Delta G_{\text{krit}}}{k_B T} \right]. \quad (2.62)$$

Fyzikálním významem rovnice (2.62) se podrobně zabývají Kamijo & Fukutomi (1984).

Hodnota členu  $g_e$  je zpravidla určována za pomoci makroskopické teorie elasticity následujícím myšlenkovým postupem (Eshelby, 1957):

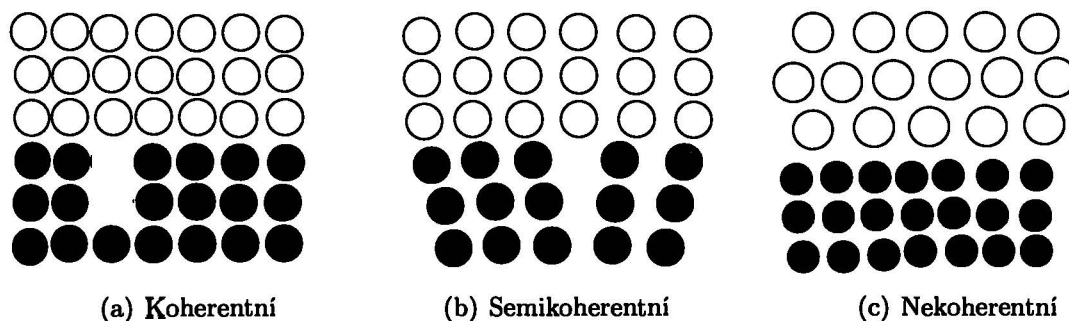
1. Vyjmeme malý objem netransformovaného materiálu z matrice původní fáze a necháme ho volně transformovat na fázi novou.
2. Na povrch nové fáze zapůsobíme takovými silami, aby její tvar a objem odpovídal původnímu netransformovanému tvaru i objemu.
3. Vrátime transformovaný objem zpět do matrice původní fáze a poté odstraníme působení povrchových sil.

Z prací (Mott & Nabarro, 1940; Nabarro, 1940a,b) vyplývá, že nejmenší elastické energie je zapotřebí při tvorbě částic nové fáze ve tvaru destiček. Nejvíce energie je třeba při precipitaci kulových částic a mezi těmito mezními případy se nacházejí částice ve tvaru jehliček. Přestože Nabarro užívá značně zjednodušujících předpokladů, jež jsou oprávněné pouze v několika málo případech, jsou jeho kvalitativní závěry obecně považovány za platné. V novější práci (Lee & Choy, 1995) dospívají autoři ke zjištění, že tvar měkkých

částic je destičkovitý, zatímco tvrdší částice zaujímají tvary s vyšší symetrií. V anizotropním prostředí se destičky precipitátu formují přednostně v elasticky „měkkých“ rovinách, obvykle  $\{100\}$ .

Kromě vlastní morfologie vznikajících částic může mít jejich vzájemná elastická interakce vliv také na jejich růst (Brown *et al.*, 1973; Perovic *et al.*, 1979; Johnson, 1984), vzájemnou orientaci a prostorové rozložení v matici (Ardell & Nicholson, 1966; Khachaturyan & Airapetyan, 1974).

Na velikost elastické energie mají vliv elastické konstanty obou fází a také tvar i koherence rozhraní vznikajícího embrya. Z tohoto hlediska lze rozdělit embrya na *koherentní*, *semikoherentní* a *nekoherentní*, viz. Obr. 2.4



Obrázek 2.4: Různé typy rozhraní

Za koherentní jsou považována taková embrya, u kterých je relativní rozdíl mřížových konstant nové a původní fáze menší než 10 %. Energie koherentního rozhraní je sice nízká ( $\sim 0,1 \text{ J/m}^2$ ), nicméně elastická pnutí spojená s jeho vznikem mohou být v tomto případě značná.

U semikoherentních embryí obsahuje rozhraní dislokace, které mohou snížit energii elastického pnutí, ovšem pouze za cenu zvýšení energie rozhraní, která pak činí přibližně  $0,2-0,5 \text{ J/m}^2$ .

Překročí-li relativní rozdíl mřížových konstant nové a původní fáze hodnotu 10 %, považují se embrya za nekoherentní. V takovém případě již nelze najít jednoznačnou souvislost mezi krystalovými rovinami nové a původní fáze. Energie rozhraní zde činí okolo  $1 \text{ J/m}^2$ . Hodnoty energie rozhraní jsou převzaty z (Guy *et al.*, 1972).

Až doposud jsme předpokládali, že embrya se tvoří v krystalické mříži, která je prostá všech poruch, obsahuje pouze atomy příměsi, tj. tzv. *homogenní nukleaci*. V reálných krystalech ale dochází zhusta k tvorbě částic druhé fáze na již existujících poruchách mříže, k tzv. *heterogenní nukleaci*. To umožňuje snížit energii rozhraní obou fází a/nebo energii elastického pnutí nezbytnou k jejich tvorbě. Hornbogen (1965) uvádí jako nejčastěji se vyskytující následující případy:

*Tvorba nekoherentních embryí na hranicích zrn* - jestliže struktura nové fáze je značně odlišná od fáze původní

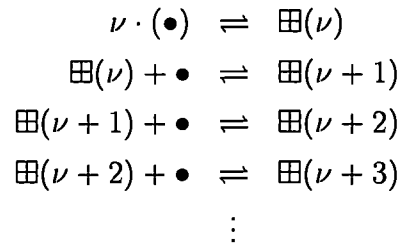
*Tvorba semikoherentních embryí na dislokacích* - jestliže je možno za pomoci dislokací vytvořit krystalovou strukturu nové fáze alespoň částečně navazující na krystalovou strukturu fáze původní

*Tvorba koherentních embryí za pomoci vakancí* - je nepravděpodobné, že by docházelo k tvorbě zcela koherentních embryí v oblastech mříže obsahujících poruchy, které způso-

bují její podstatnou deformaci. Naproti tomu vakance vyvolávají v mříži jenom nepatrná pnutí a navíc hrají významnou úlohu v difuzi atomů viz. níže.

Úlohou dislokací při heterogenní nukleaci nekoherentního embrya se zabývá práce (Cahn, 1957) a model pro heterogenní nukleaci koherentního embrya udává Xiao & Haasen (1989), celkový přehled je zpracován v (Christian, 1984). Při posuzování precipitačních reakcí je nutno vzít také v úvahu, že jednotlivé mechanismy se mohou kombinovat. O vytvoření obecné teorie nukleace, jež by zahrnovala různé efekty jako tvar embryí, jejich orientaci vůči externím silovým polím, závislost na struktuře materiálu atp., se pokouší (Ziabicki, 1986).

Změna velikosti embryí i zárodků probíhá díky sérii „monoatomárních“ reakcí:



• zde reprezentuje atom původní fáze,  $\boxplus(i)$  embryo nové fáze obsahující  $i$  atomů a  $\boxplus(\nu)$  je nejmenší embryo nové fáze. Vynásobením (2.62) pravděpodobností srážky atomů s jednotlivými embryi tudíž dostaneme množství  $I(t)$  vznikajících zárodků za jednotku času (angl. *nucleation rate*). Pro homogenní nukleaci sférických koherentních zárodků v matici původní fáze během izotermické transformace platí:

$$I(t) = Z\beta^* \mathcal{N} \exp\left[\frac{-\Delta G_{krit}}{k_B T}\right] \exp\left[\frac{\mathcal{I}}{t}\right], \quad (2.63)$$

kde  $Z$  je tzv. *Zeldovičův nerovnovážný faktor*, který vystává v teorii nukleace jako důsledek faktu, že některé zárodky po překonání nukleační bariéry nepokračují v růstu a opět se rozpustí (Zeldovič, 1943).  $\beta^*$  je počet srážek atomů druhé složky s embryi o kritické velikosti,  $\mathcal{N}$  značí hustotu míst, ve kterých dochází ke vzniku zárodku (angl. *atomic nucleation site*) a  $\mathcal{I}$  je inkubační doba.  $t$  zde značí čas uplynulý od začátku izotermické transformace. Detailní model vycházející z představy sférických zárodku, avšak s přihlédnutím ke krystalografickým aspektům homogenní či heterogenní nukleace ve slitinách kovů udává práce (Johnson *et al.*, 1975).

Při tvorbě zárodků jiného než kulového tvaru je podle navazující práce autorů Chan *et al.* (1978) třeba přenásobit veličiny  $\beta^*$ ,  $Z$ ,  $\Delta G_{krit}$ ,  $\mathcal{I}$  v rovnici (2.63) korekčními členy. Příslušné korekce  $K_Z$ ,  $K_{\mathcal{I}}$ ,  $K_{\beta^*}$  a  $K_{\Delta G_{krit}}$  pro několik možných morfologií precipitátů jsou uvedeny v Tab. 2.1.

Velikost  $\beta^*$  závisí na rychlosti, s jakou se atomy v krystalické mříži pohybují, tj. na rychlosti difuze  $D$ . Závislost pohyblivosti atomů v matici na teplotě vystihuje Arrheniova rovnice (Hutchison & Baird, 1968):

$$D = D_0 \exp\left[\frac{-Q}{k_B T}\right], \quad (2.64)$$

ve které  $Q$  značí aktivační energii difuze a  $D_0$  je konstanta nezávislá na teplotě.

V případě precipitace Al-Cu i Al-Mg-Si je difuze limitujícím faktorem při tvorbě zárodků, hovoříme proto o transformaci *řízené difuzí* (Christian, 1975). Experimentálně je rozdělení vzniklých embryí a zárodků jen velmi těžko měřitelné, protože nelze jednoduše rozlišit mezi současně probíhajícími vznikem, růstem a vzájemným ovlivňováním zárodků (popř. embryí). Toto vzájemné ovlivňování je způsobeno zejména překrýváním oblastí, ze kterých atomy difundují k jednotlivým precipitátům, tzv. *difuzních polí* a konkurenčním růstem precipitátů. Otázkou vlivu difuze atomů na rychlost precipitace se zabývá práce (Cahn, 1991). V sérii článků podává řešení difuzní rovnice v přesycených tuhých roztocích také T. Tsujimoto (Tsujimoto, 1980, 1981b,a, 1982). H.I. Aaronson a F.K. LeGoues navrhuje (Aaronson & LeGoues, 1992) při precipitaci konkrétních systémů sledování nukleace v úzkých oblastech teploty a koncentrace (angl. *nucleation window*). Za těchto podmínek jsou potlačeny popsání rušivé efekty a získaná experimentální data lze dobře interpretovat na základě teorie nukleace.

Velikost transformovaného objemu v libovolném čase po začátku transformace lze vypočítat ze znalosti nukleační frekvence a rychlosti, s jakou precipitáty rostou. Vzhledem k tomu, že v okolí již existující částice v důsledku vyčerpání atomů příměsi dochází k nukleaci jenom ve statisticky zanedbatelném množství případů, můžeme každou částici nahradit jejím difuzním polem ve tvaru elipsoidu, jehož hlavní osy se zvětšují stálými rychlostmi  $v_x, v_y, v_z$ . Objem elipsoidu v takovém případě závisí na čase podle vztahu:

$$\Omega_{el}(t) = \frac{4}{3}\pi v_x v_y v_z t^3 . \quad (2.65)$$

Pokud můžeme považovat podmínky nukleace a následného růstu částic v každém elementárním objemu  $d\Omega$  vzorku za stejné, pak pro transformovaný objem platí Johnson-Mehl-Avramiho rovnice (Johnson & Mehl, 1939; Avrami, 1939, 1940, 1941):

$$d\Omega_{tr} = \left(1 - \frac{\Omega_{tr}(t)}{\Omega}\right) d\Omega_{ex} , \quad (2.66)$$

ve které  $d\Omega_{tr}$  je přírůstek transformovaného objemu,  $\Omega_{tr}(t)$  je transformovaný objem v čase  $t$ ,  $\Omega$  objem celého vzorku a  $d\Omega_{ex}$  je přírůstek tzv. *rozšířeného* objemu (angl. *extended*

KOREKCE	TVAR PRECIPITÁTU		
	odvozený z koule	l-boký hranol	válec
$K_Z$	$\frac{1}{8\pi\sqrt{\frac{U(3-U^2)}{2}}}$	$\frac{1}{\sqrt{96U\pi l \tan \frac{\pi}{7}}}$	$\frac{1}{4\pi\sqrt{6U}}$
$K_{\mathcal{G}}$	$\frac{8U(3-U^2)}{1+2U-U^2}$	$\frac{24U}{2U+1}$	$\frac{24U}{2U+1}$
$K_{\beta^*}$	$8\pi(1+2U-U^2)$	$8l(2U+1)\tan \frac{\pi}{7}$	$8\pi(2U+1)$
$K_{\Delta G_{krit}}$	$\frac{8\pi}{3}U(3-U^2)$	$8lU \tan \frac{\pi}{7}$	$8\pi U$

Tabulka 2.1: Hodnoty konstant  $K_Z, K_{\mathcal{G}}, K_{\beta^*}, K_{\Delta G_{krit}}$ .  $U$  označuje průřezový poměr příslušného tvaru (angl. *aspect ratio*). Převzato od Chan *et al.* (1978)

*volume*). Čas je počítán od počátku transformace. Rozšířený objem je dán výrazem:

$$\Omega_{ex}(t) = \sum_{j=1}^{n_{krit}(t)} \Omega_{el}^j(t) = \int_0^t I \Omega_{el}(t) dt , \quad (2.67)$$

kde  $\Omega_{el}^j(t)$  je objem difuzního pole  $j$ -tého zárodku v čase  $t$ .

Definujeme-li  $\zeta$  jako:

$$\zeta(t) = \frac{\Omega_{tr}}{\Omega} , \quad (2.68)$$

pak můžeme rovnici (2.66) přepsat v integrálním tvaru:

$$\zeta(t) = 1 - \exp \left[ -\frac{\pi I v_x v_y v_z t^4}{3} \right] . \quad (2.69)$$

Rovnice (2.69) neplatí, jestliže nukleační frekvence závisí na čase. V obecném případě navrhuje Avrami užití rovnice ve tvaru:

$$\zeta(t) = 1 - \exp [-\kappa t^s] , \quad (2.70)$$

kde  $\kappa$  je konstanta a  $s$  je malé racionální číslo. Hodnoty  $s$  pro vybrané procesy udává Tab. 2.2. Siclen (1996) předkládá odvození rovnice (2.70), aniž by bylo nutno zavádět matematicky bezesporný avšak nefyzikální *rozšířený objem*.

Podmínky	$s$
Precipitáty všech tvarů rostou z malých rozměrů, nukleační frekvence roste	$> 2\frac{1}{2}$
Precipitáty všech tvarů rostou z malých rozměrů, nukleační frekvence je konstantní	$2\frac{1}{2}$
Precipitáty všech tvarů rostou z malých rozměrů, nukleační frekvence klesá	$1\frac{1}{2} - 2\frac{1}{2}$
Precipitáty všech tvarů rostou z malých rozměrů, nukleační frekvence je nulová	$1\frac{1}{2}$
Růst částic s nezanedbatelným původním objemem	$1 - 1\frac{1}{2}$
Jehlice a destičky, nízká hustota v matici	1
Hrubnutí jehlic	1
Hrubnutí velkých desek	$\frac{1}{2}$
Precipitace na dislokacích (ranná stádia)	$\sim \frac{2}{3}$

Tabulka 2.2: Hodnoty  $s$  pro vybrané procesy. Přeloženo z (Christian, 1975, str. 542)

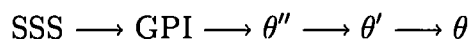
## Kapitola 3

# Průběh rozpadu vybraných přesycených tuhých roztoků hliníku

V této kapitole uvedeme stručný souhrn poznatků o rozpadu přesycených tuhých roztocích (nadále označovaných zkratkou SSS), jež se týkají studovaných slitin. Rozmanité metastabilní fáze, které se vyskytují při rozpadu SSS zmiňovaných systémů, jsou mnohdy obtížně identifikovatelné. Často se setkáme s případem, kdy je rozmístění atomů v krystalické mřížce příslušné fáze neznámé nebo existuje několik odlišných modelů jejich uspořádání. V takových situacích se proto omezíme pouze na stručnější popis nejvýznamějších vlastností, jež jsou pro danou fázi obecně přijímány.

### 3.1 Al-Cu

Fázový diagram systému Al-Cu je uveden na Obr. 3.1. Rozpad přesyceného tuhého roztoku Cu v Al probíhá podle schématu:

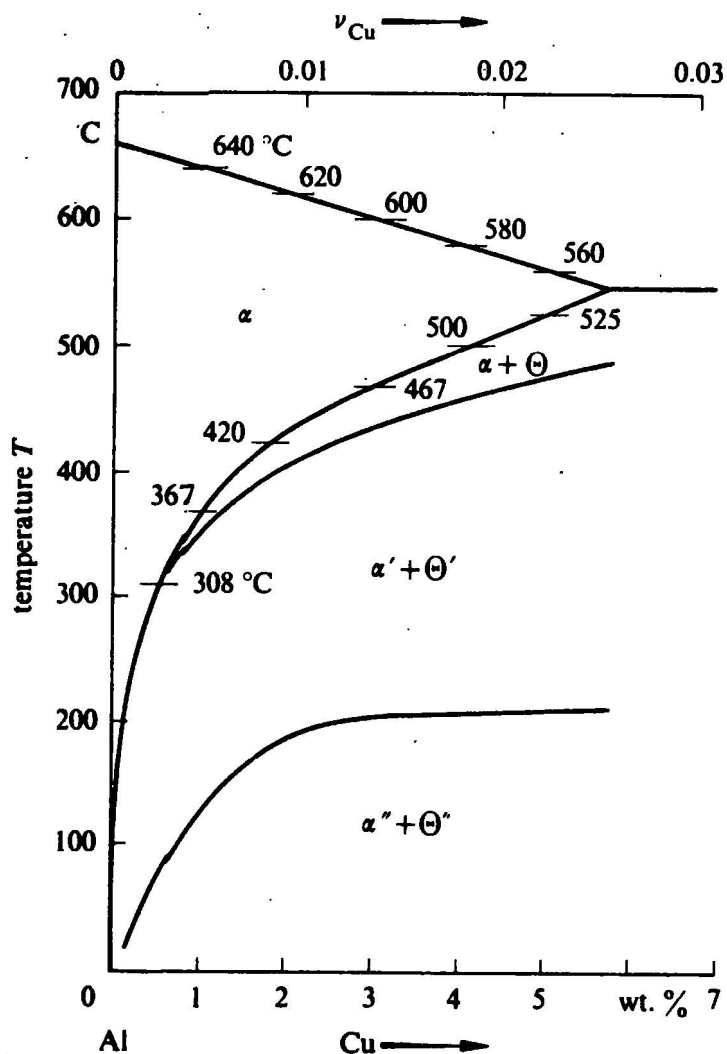


V ranných stádiích rozpadu přesyceného tuhého roztoku Cu v Al probíhá nejprve shlukování atomů Cu (Matsubara & Cohen, 1983), později se tvoří tzv. Guinier-Prestonovy zóny GPI (Guinier, 1938; Preston, 1938), a to především v rovinách [100] (viz. Obr. 3.2 až 3.8). Přesná morfologie ani složení GPI nejsou dosud zcela jasné. Autoři Gerold & Bubeck (1988) se přiklánějí k názoru, že GPI jsou destičky o síle jedné atomární vrstvy, složené výhradně z atomů Cu. Jiné práce uvádějí možnost více atomárních vrstev v GPI (Hono *et al.*, 1986) nebo menší zastoupení atomů Cu (Karlík *et al.*, 1998; Fontaine *et al.*, 1979). Vznik GPI způsobuje v okolní matici posun atomárních rovin a v jejich důsledku elastická pnutí. Velikost tohoto posunu je předmětem mnoha diskusí. Např. Matsubara & Cohen (1985a,b) uvádí, že nejbližší rovina matrice kolabuje směrem ke GP zóně o hodnotu 10 % meziatomové vzdálenosti v čistém Al, zatímco Auvray *et al.* (1981) uvádí hodnotu 17 %. Phillips (1973) dále uvádí, že posun atomárních rovin Al se vzrůstající vzdáleností od GPI zóny vykazuje oscilaci. Toto zjištění je v rozporu s původním Geroldovým modelem (Gerold, 1954), který předpokládá rovnoměrný pokles napětí až do vzdálenosti přibližně patnácti atomárních rovin od GPI zóny. Podrobně se problematice struktury GP zón věnuje např. práce (Karlík, 1994)

Struktura částic  $\theta''$  je znázorněna na Obr. 3.7 a 3.8. Boyd & Nicholson (1971) studovali pomocí TEM kinetiku vývoje a růstu částic  $\theta''$ . Jejich měření potvrdilo difuzní charakter zmíněných procesů.

Tetragonální částice  $\theta'$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) byly dobře popsány již např. v práci (Silcock *et al.*, 1953-54). Jejich struktura je zobrazena na Obr. 3.9, v rovině (001) jsou  $\theta'$  koherentní s maticí. Mechanismus růstu částic  $\theta'$  však dosud není zcela vyjasněn. Boyd & Nicholson (1971) navrhují tzv. mechanismus „*short circuit diffusion*“, tj. předpokládají, že atomy mědi difundují mnohem snáze po plochách precipitátů než v okolní matici. S významnou úlohou, jež hrají vnějších plochy deskovitých precipitátů při difuzním růstu, souhlasí i pozdější práce (Merle & Fouquet, 1981; Merle & Merlin, 1981).

V konečném stádiu rozpadu přesyceného tuhého roztoku se tvoří termodynamicky stabilní a zcela nekoherentní částice fáze  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$  - viz. Obr. 3.9, vlevo). Vaughan & Silcock (1967) zpracovali přehled 159. různých orientací této fáze vůči matici Al.



Obrázek 3.1: Fázový diagram Al-Cu, oblast malých koncentrací Cu, Znakem ' popř. '' jsou označeny nerovnovážné fáze. Znak  $\Theta$  v diagramu odpovídá znaku  $\theta$  v textu. Převzato z (Haasen, 1978)

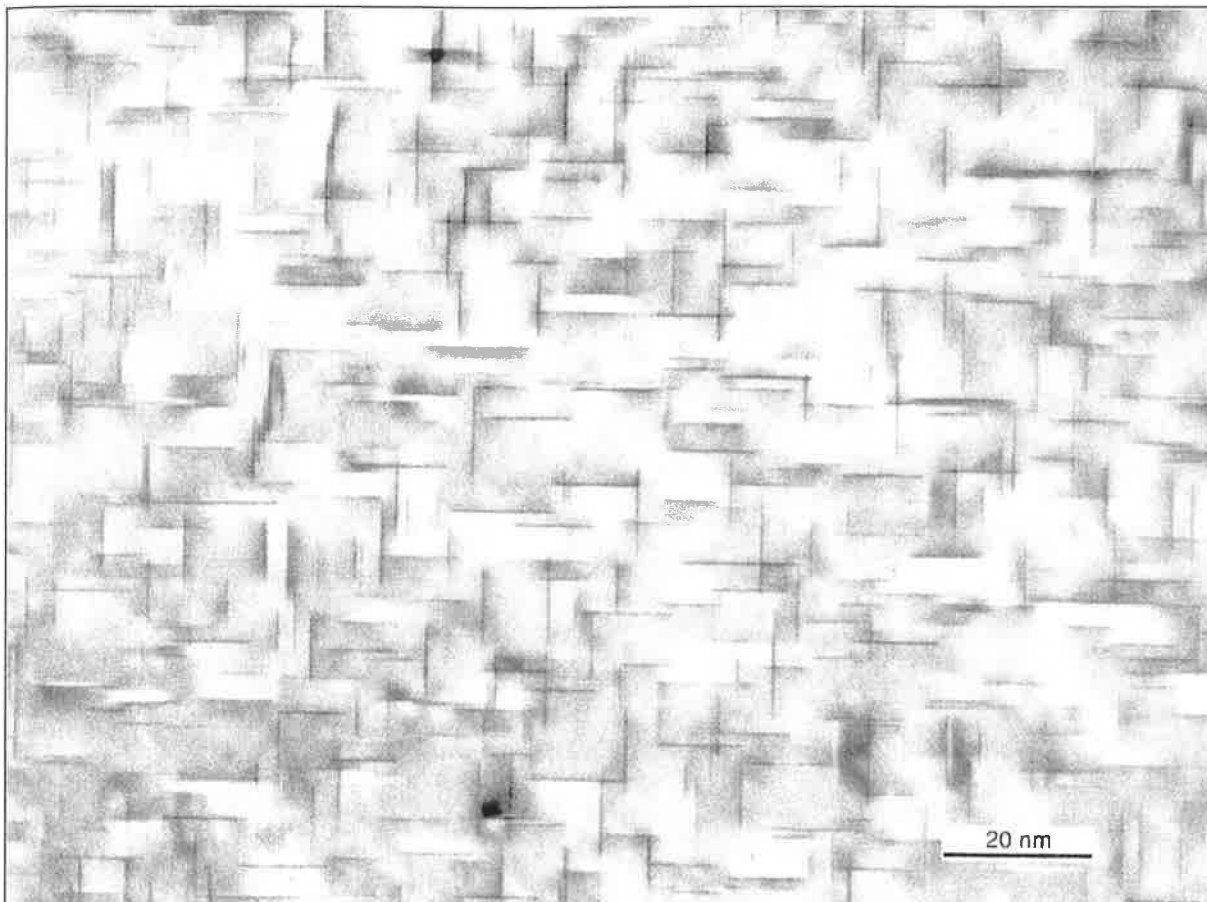
Hornbogen (1965, 1967a,b,c) uvádí následující mechanismy vzniku uvedených fází:

GPI – homogenní nukleace v objemu matrice Al nebo heterogenní nukleace na vakancích

$\theta''$  – někdy také označované jako GPII, homogenní nukleace v objemu matrice Al nebo heterogenní nukleace na vakancích. Stejně jako GPI

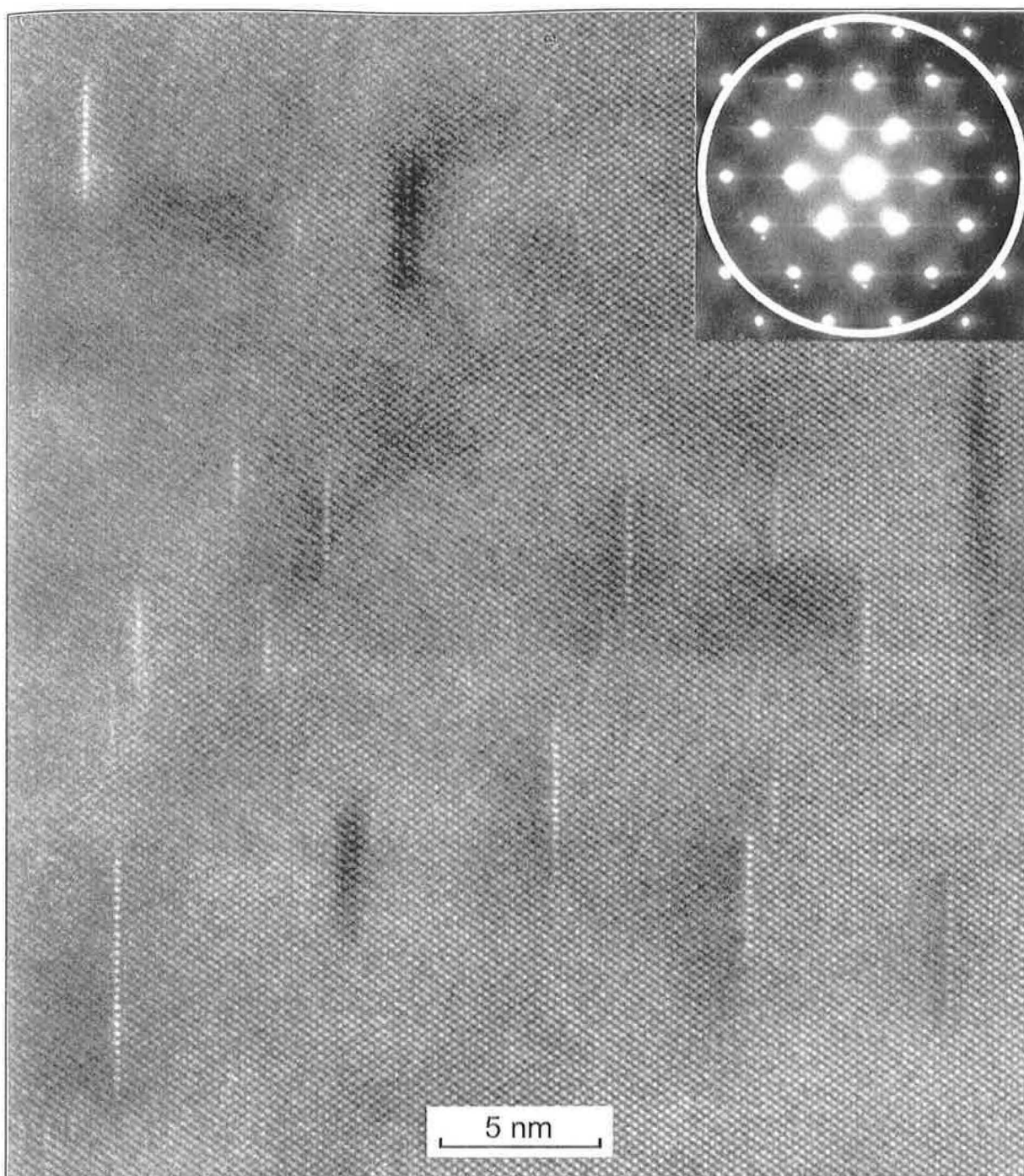
$\theta'$  – heterogenní nukleace na dislokacích, případně transformace existujících částic  $\theta''$

$\theta$  – heterogenní nukleace na hranicích zrn, případně transformace existujících částic  $\theta'$

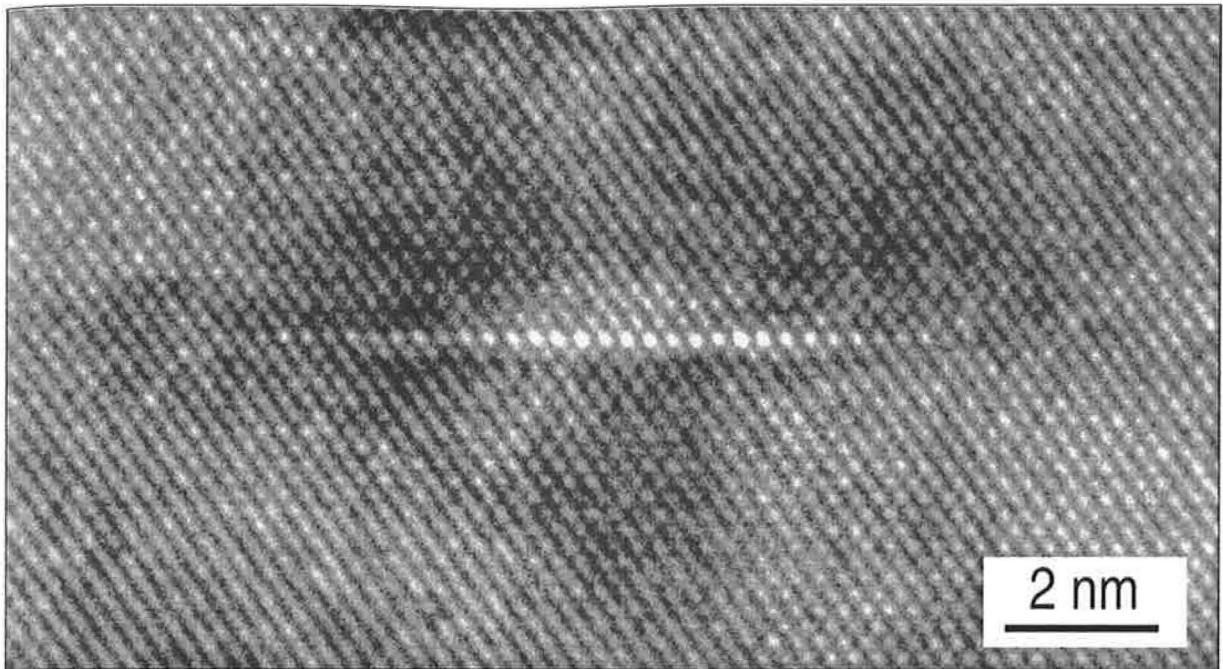


Obrázek 3.2: Snímek GP zón ve slitině Al- 1.84at.%Cu po žhání 130 °C / 20 hodin, Transmisní elektronová mikroskopie - zobrazení ve světlém poli. Je zobrazena projekce krystalu v ose zóny [100], tudíž jsou vidět dvě orientace GP zón rovnoběžné s elektronovým svazkem. Třetí orientace je v rovině snímku a nedává žádný kontrast. S laskavým svolením autora převzato z (Karlík, 1994).

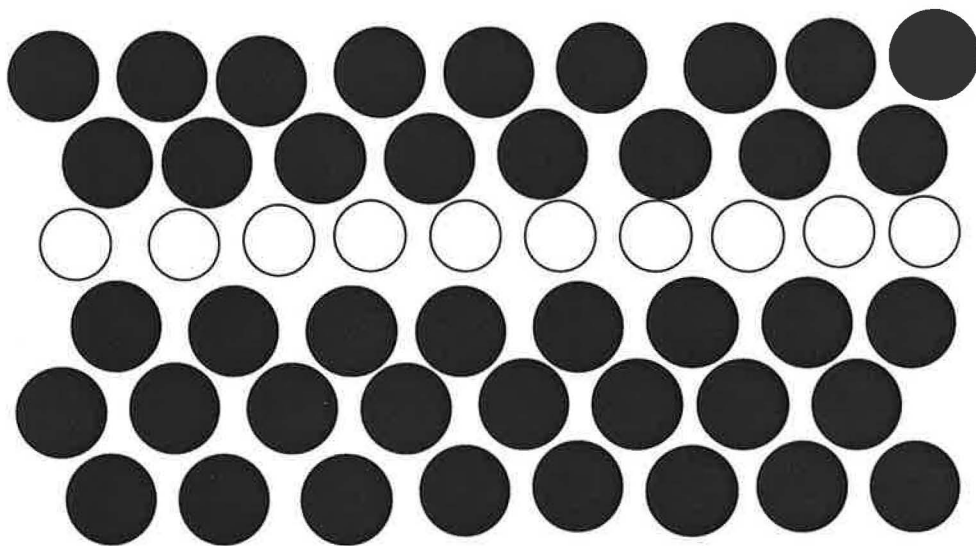




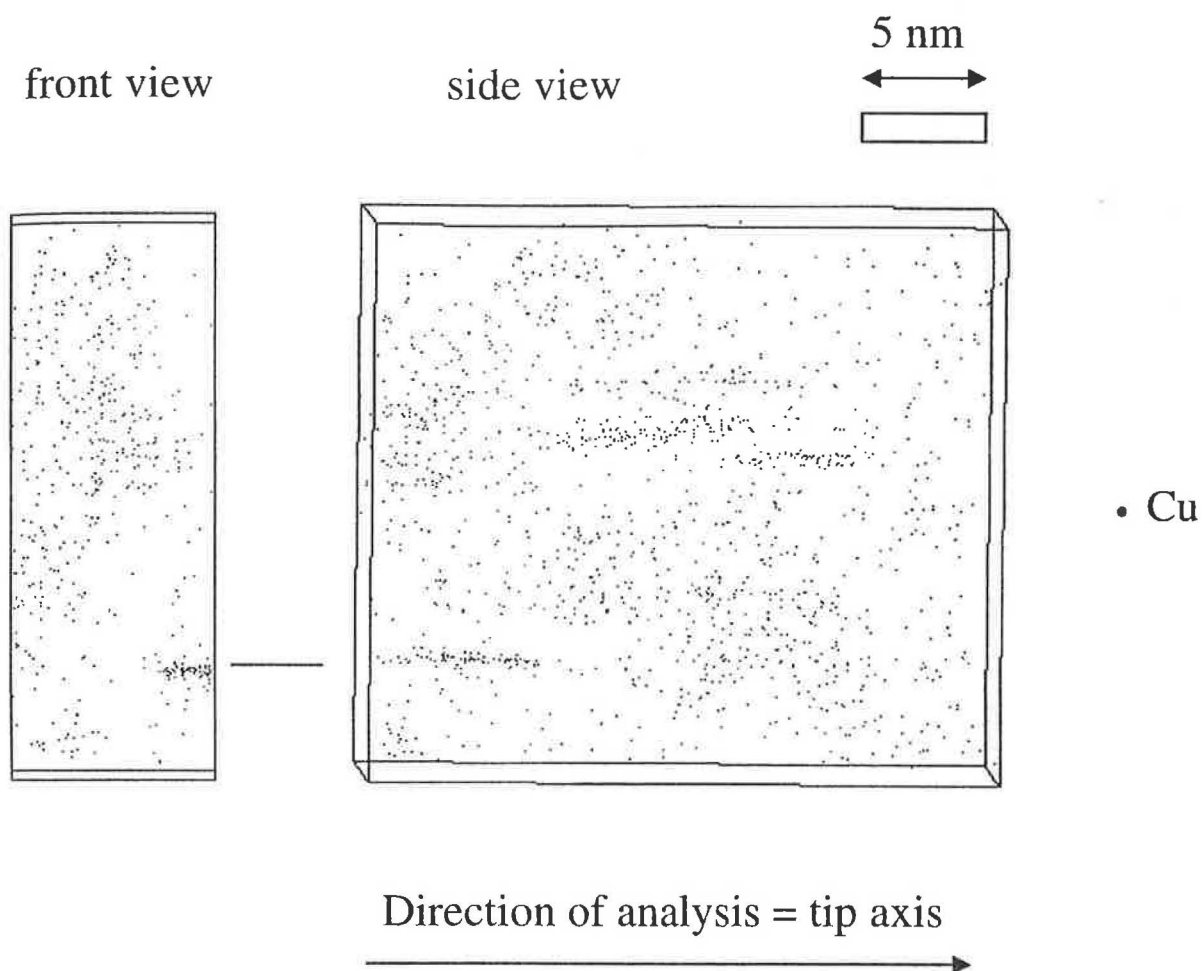
Obrázek 3.3: Na snímku je skupina asi 18-ti GP zón v atomovém rozlišení, každý světlý bod představuje sloupec atomů hliníku v matrici, sloupce v GP zónách bohaté na měď jsou většinou ještě světlejší. V pravém horním rohu je odpovídající difrakční obrazec (v podstatě Fourierova transformace snímku, bílá kružnice vyznačuje velikost a umístění objektivové clony v elektronovém mikroskopu, podstatné jsou streaky jakožto difrakční projev GP zón). Osa zóny krystalu je zde  $[110]$ , je zobrazena jen jedna orientace GP zón (Karlík *et al.*, 2004). Snímek laskavě poskytl M. Karlík.



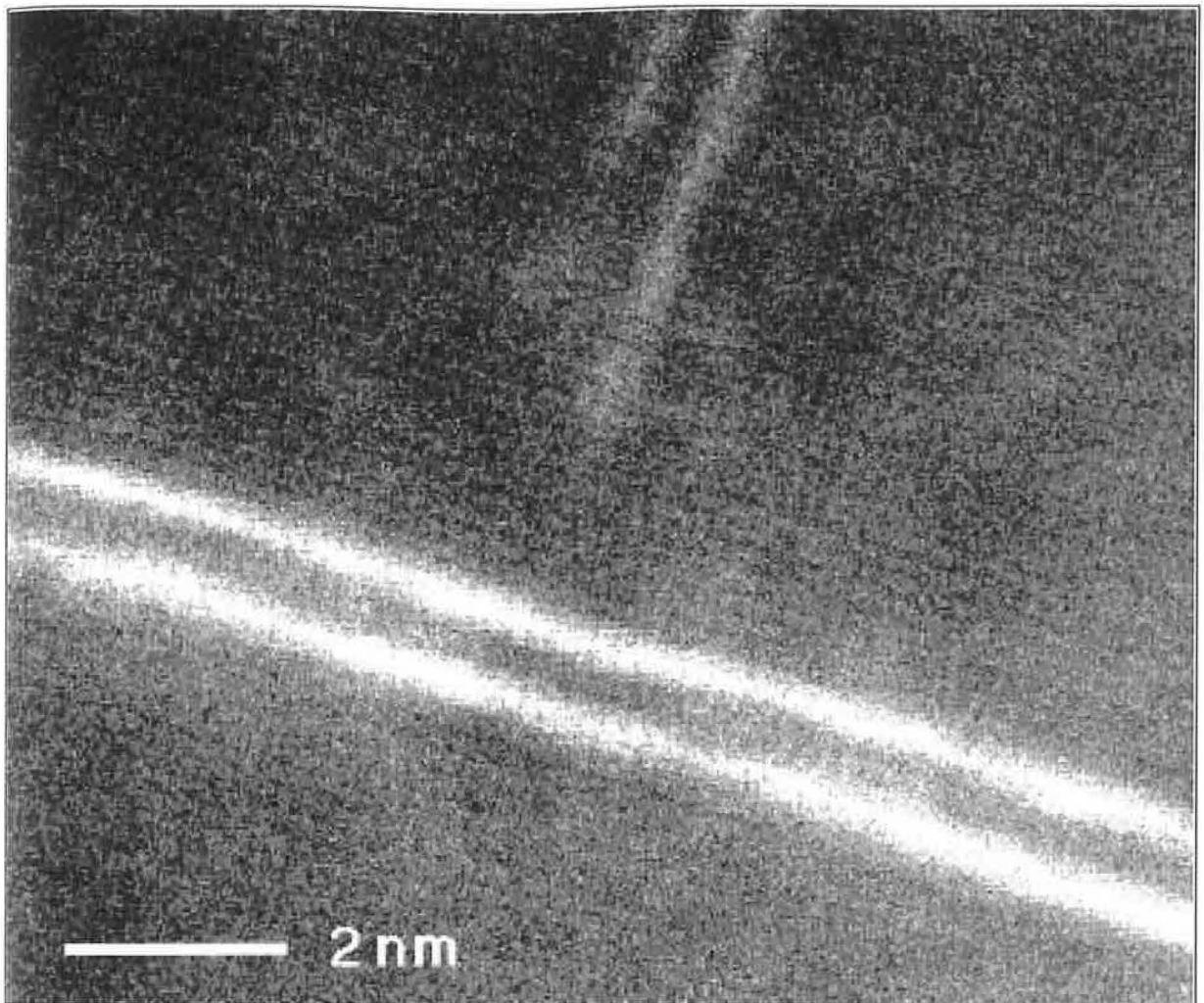
Obrázek 3.4: Snímek diskovité GP zóny transmisní elektronová mikroskopie s atomovým rozlišením, projekce krystalu v ose zóny [110] (Karlík & Jouffrey, 1997). Snímek laskavě poskytl M. Karlík.



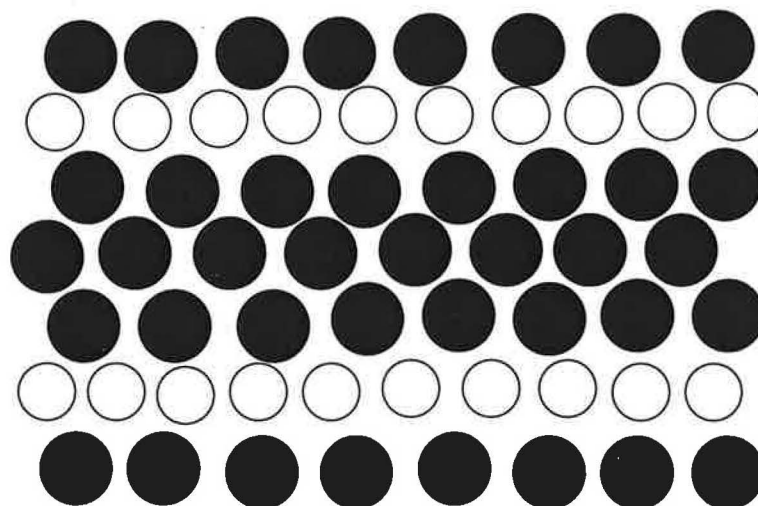
Obrázek 3.5: Schématické znázornění struktury GP zón. ● - atomy Al, ○ - atomy Cu



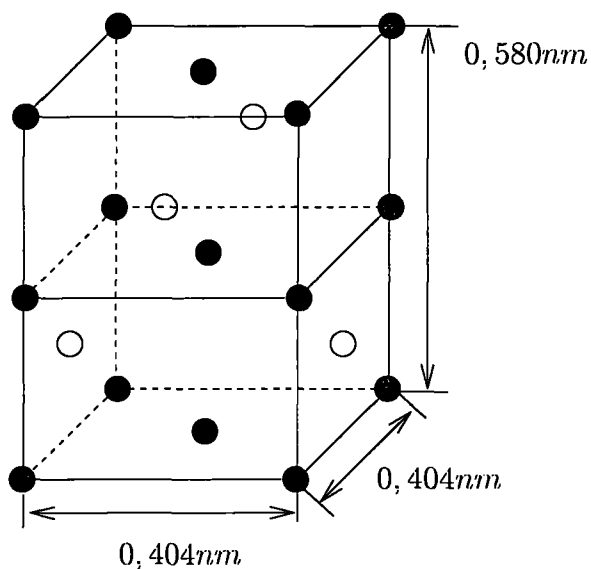
Obrázek 3.6: Poloha jednotlivých atomů Cu ve vzorku během počátečních fází tvorby GP zón. Jedná se o 3D analýzu v iontovém mikroskopu (field ion microscope - FIM) pomocí tomografické atomové sondy (tomographic atom probe - TAP). Vzorek ve tvaru hrotu s poloměrem cca 100 nm je umístěn ve vakuu v silném elektrickém poli (potenciál cca 20 kV) při teplotě kolem 35K, aby se zamezilo difuzi. Pulsním potenciálem cca 2 kV se z hrotu postupně odpařují jednotlivé atomové roviny. Druhy odpařených iontů jsou detekovány podle doby letu k pozičně citlivému iontovému detektoru, výsledný obraz je počítačová rekonstrukce. Na snímku každý černý bod představuje atom mědi, atomy hliníku nejsou zobrazeny. Jedná se o slitinu Al-1.54 at.%Cu žíhanou 100 °C/30 hodin. S laskavým svolením autora převzato z (Karlík *et al.*, 2002)



Obrázek 3.7: Snímek částic  $\theta''$  ve slitině Al-4,3%Cu žíhané 48 hod. na teplotě 180°C získaný technikou HAADF (high-angle annular detector dark field). Dvojice světlých pruhů odpovídá jedné částici  $\theta''$ . Atomy mědi jsou světlé, atomy hliníku tmavé. Převzato z (Konno *et al.*, 2001)

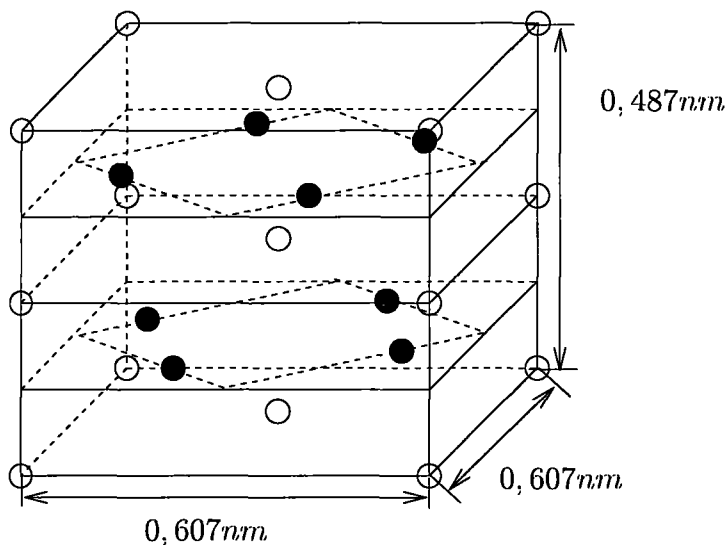


Obrázek 3.8: Schématické znázornění struktury částic  $\theta''$ . ● - atomy Al, ○ - atomy Cu



(001) koherentní s maticí  
 (010) } semikoherentní  
 (001) }

(a)



(001) }  
 (010) } nekoherentní s maticí  
 (001) }

(b)

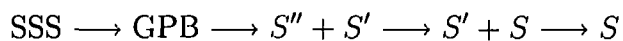
Obrázek 3.9: Schématické znázornění struktury částic  $\theta$  (dole) a  $\theta'$  (nahore). Podle Hornbogen (1967b). ● - atomy Al, ○ - atomy Cu

### 3.2 Al-Cu-Mg

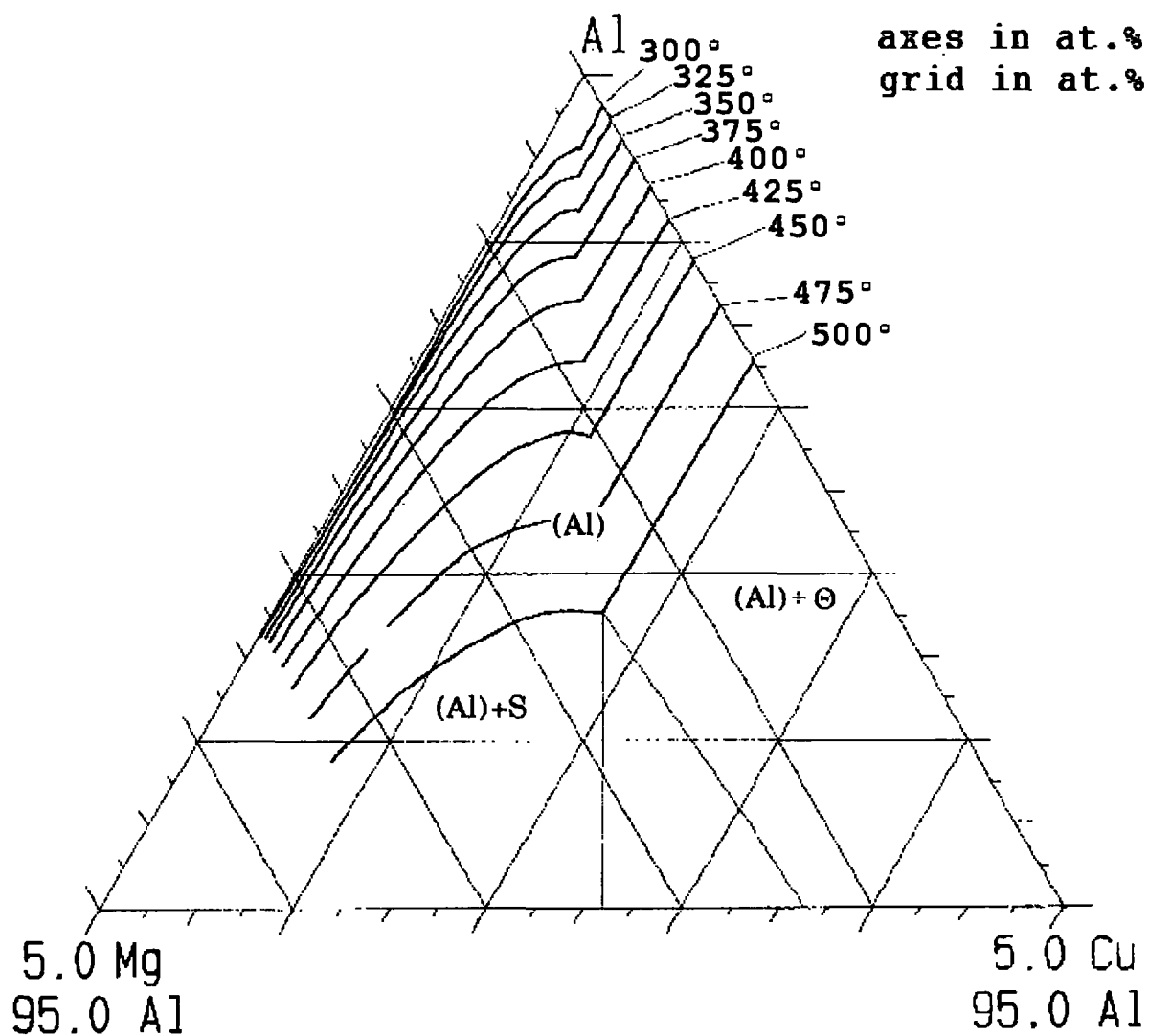
Rovnovážný fázový diagram a TTT (Time - Temperature - Transformation) diagram systému Al-Cu-Mg jsou uvedeny na Obr. 3.10 a 3.11.

Během rozpadu přesyceného tuhého roztoku vzniká, podobně jako u systému Al-Cu, celá řada metastabilních fází. Bohužel jejich přesné složení ani mechanismus, vedoucí k jejich vzniku, nejsou dosud detailně prozkoumány.

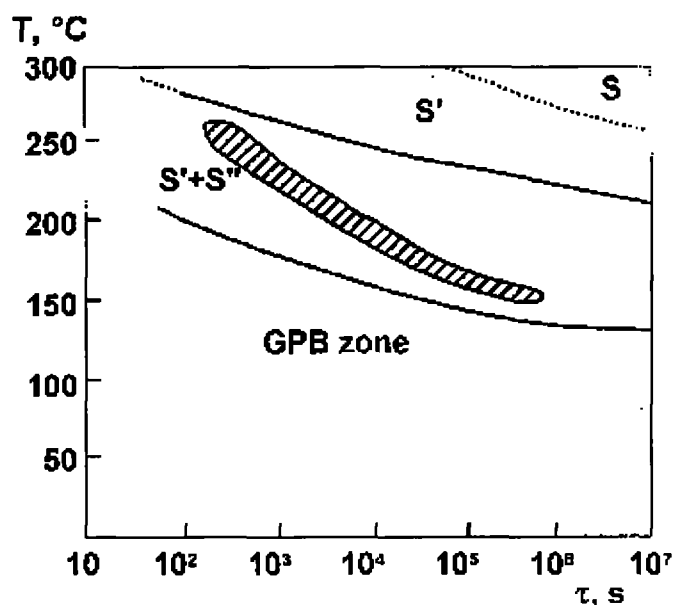
Silcock (1960-61) doporučila na základě svých experimentů na systému Al-Cu-Mg následující posloupnost rozpadu přesyceného tuhého roztoku:



GPB je zkratka za Guinier-Preston-Bagaryatskij. Silcock tak pojmenovala atomární zóny Mg a Cu, jejichž existenci navrhl Bagaryatskij na základě studia rozptylu rentgenového záření ve slitině Al-Mg-Cu (Багаряцкий Ю. А., 1952b,a). Silcock (1960-61) se dále domnívá, že tyto zóny vznikají v počátečních stádiích rozpadu homogenní nukleací a formují se ve směrech  $\langle 100 \rangle$  jako malé tyčinky (angl. *rods*) široké 1-2 nm a dlouhé 4-8 nm.



Obrázek 3.10: Rovnovážný fázový diagram systému Al-Cu-Mg. Znak  $\Theta$  v diagramu odpovídá znaku  $\theta$  v textu.



Obrázek 3.11: TTT diagram slitiny D16 (chemické složení v hm.‰: Al-4,5; Cu-1,5; Mg-0,42; Mn-0,27; Fe-0,17; Si-0,05). Vyšrafovaná oblast odpovídá nejvyšším hodnotám napětí na mezi kluzu. Převzato z (Ber, 2000a)

Počátečním stádiím rozpadu přesyceného tuhého roztoku Al-Cu-Mg je věnována značná pozornost, neboť zde probíhající procesy vedou k významnému vytvrzení slitiny. Původ tohoto vytvrzení je dosud předmětem diskusí. Autoři prací (Ringer *et al.*, 1997c,b, 1998) zastávají názor, že vytvrzení v počátečních stádiích rozpadu přesyceného tuhého roztoku je způsobeno shlukováním příměsových atomů do klastrů. To však odporuje pozorování autorů Zahra *et al.* (1998); Abis *et al.* (2001), kteří dospívají k názoru, že počáteční vytvrzení je způsobeno vznikem GPB zón a jejich následnou transformací na částice S'' popř. S'.

Jak ukázaly pozdější práce, ani uvedená rozpadová řada není zcela bezesporná. Samotná existence koherentní fáze S'' dosud není dostatečně prokázána. Zatímco některými autory (Radmilovic *et al.*, 1999; Jena *et al.*, 1989; Wilson & Partridge, 1965) nebyla vůbec pozorována, jiní její existenci potvrzují (Cuisiat *et al.*, 1984; Charai *et al.*, 2000; Riontino *et al.*, 2002). Dále např. Ringer *et al.* (1997c) nebo Gupta *et al.* (1987) uvádějí, že ve skutečnosti jsou S' a S částice (stechiometrické složení obou: Al<sub>2</sub>CuMg) s téměř stejnými parametry, liší se pouze stupněm koherence. Nepovažují proto za nutné mezi nimi rozlišovat. Nový model struktury těchto částic navrhuje Kilaas & Radmilovic (2001), kteří zkoumali rozpad přesyceného tuhého roztoku Al-Cu-Mg pomocí techniky HRTEM. Studiu morfologie S ev. S' pomocí odhadu enthalpie potřebné k jejich vytvoření je věnována práce (Wolverton, 2001). Obecně je přijmán názor, že GPB zóny vznikají homogenní nukleací v objemu vzorku, fáze S (ev. S') je ortorhombická s mřížovými parametry  $a = 0,400nm$ ;  $b = 923nm$ ;  $c = 0,714nm$ , tvoří plátky s rovinami habitu (210) Al a vzniká heterogenní nukleací na dislokacích, případně transformací z GPB zón.

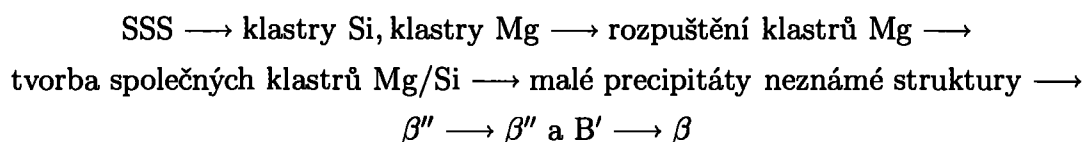
### 3.3 Al-Mg-Si

TTT diagram slitiny Al-Mg-Si jsou znázorněny na Obr. 3.12. Dutta & Allen (1991) na základě kalorimetrických měření uvádí rozpadovou řadu:

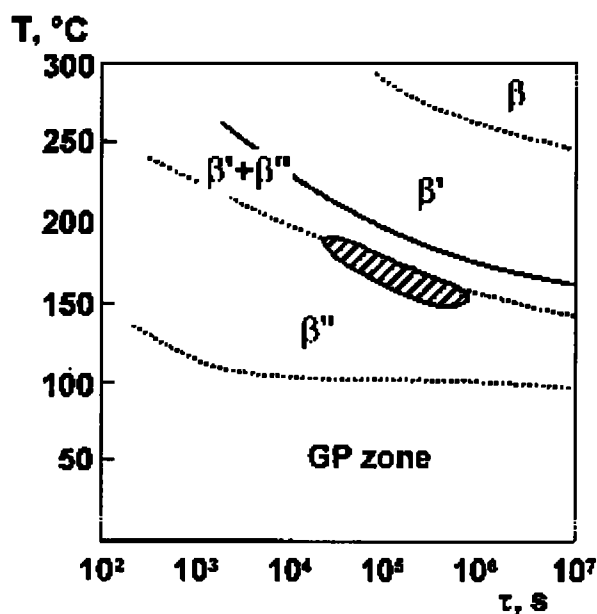


Částice  $\beta''$  bývají někdy v literatuře označovány také jako GPII.

Edwards *et al.* (1998) zkoumali rozpad přesyceného tuhého roztoku komerční slitiny 6061 (chem. složení v hm. % : 0,80 Mg; 0,79 Si; 0,18 Cu; 0,22 Fe a 0,01 Ti) pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), atom probe field ion microscopy (APFIM) a transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Na základě svých pozorování modifikovali uvedenou rozpadovou řadu na:



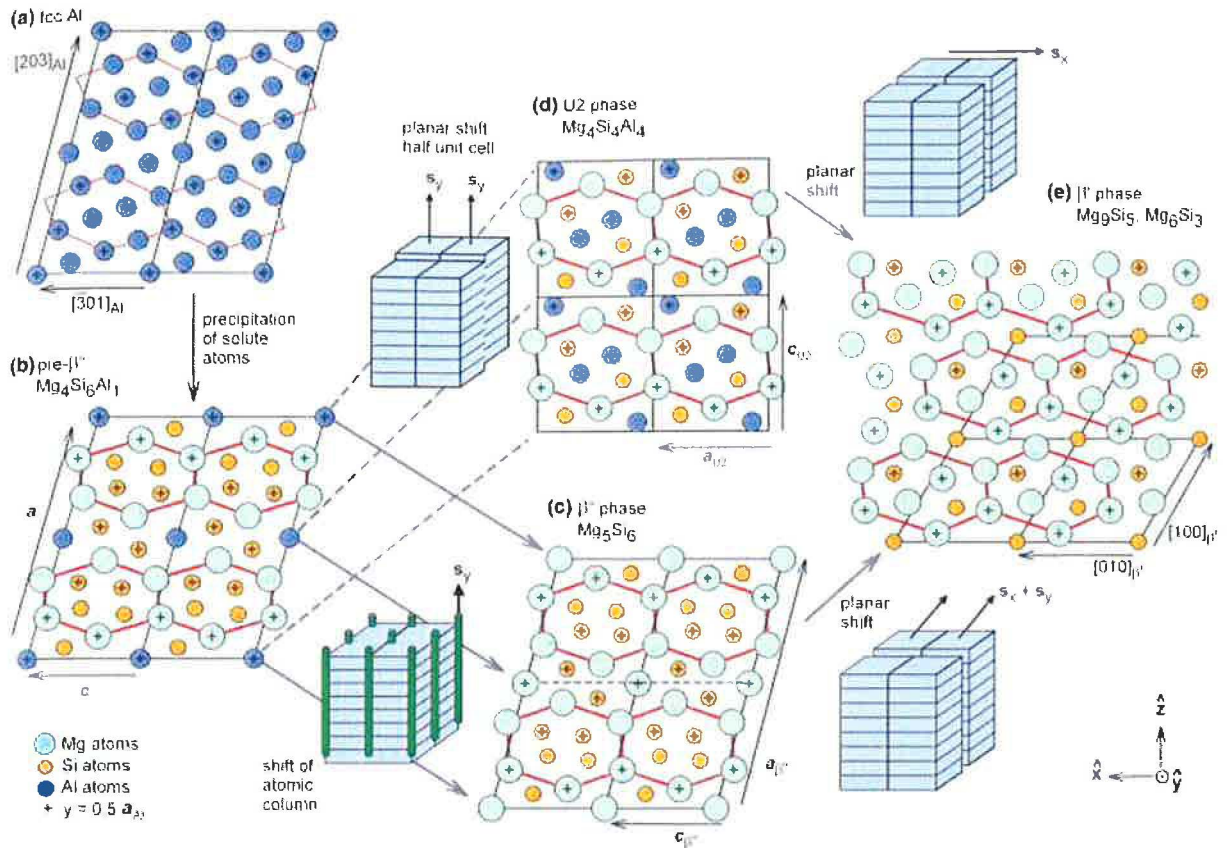
Podrobný přehled možných fází spolu s entalpiemi jejich vzniku uvádí (van Huis *et al.*, 2006). Autoři argumentují ve prospěch rozpadové řady (viz. také Obr. 3.13):



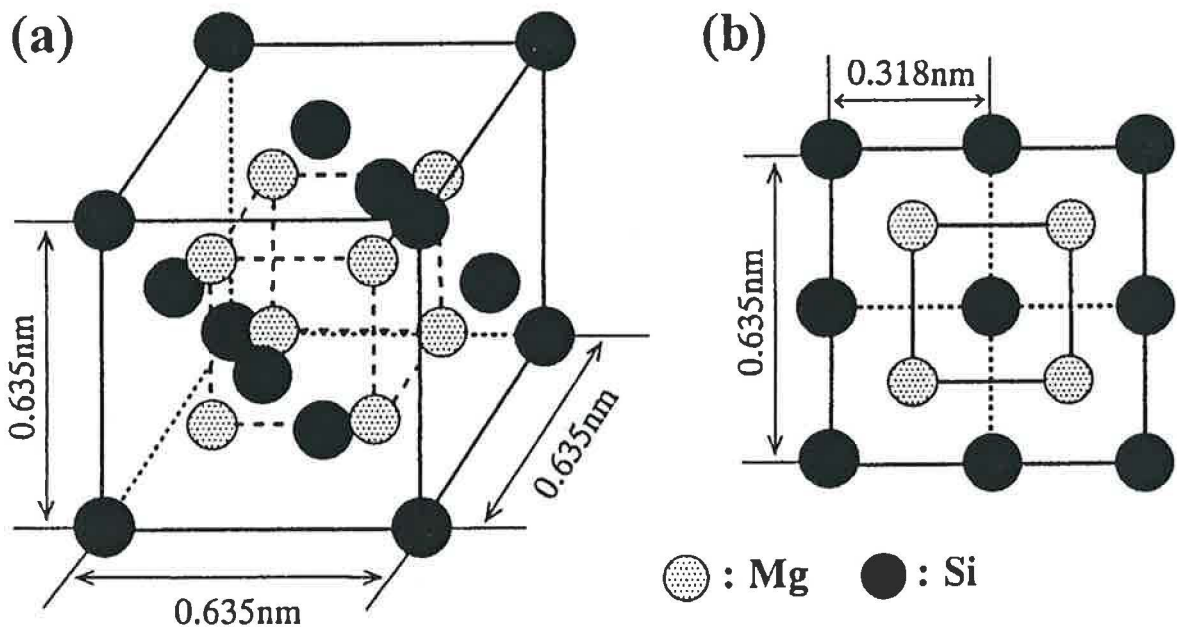
Obrázek 3.12: TTT diagram slitiny Al-0.9%Mg-0.5%Si (Al-1.4 mol%Mg<sub>2</sub>Si). Vyšrafovaná oblast odpovídá nejvyšším hodnotám napětí na mezi kluzu. Převzato z (Ber, 2000b)

Modelů struktury jehlovitých částic  $\beta''$  existuje hned několik. Různé modely uvádí např. práce Matsuda *et al.* (1999a), Andersen *et al.* (1998), Donnadiou & Proult (1996). Částice fáze  $\beta'$  mají krystalovou strukturu buď hexagonální ( $a=10,4 \text{ \AA}$ ;  $c=4,05 \text{ \AA}$ ) nebo





Obrázek 3.13: Schéma jednotlivých fází při rozpadu přesyceného tuhého roztoku slitiny AlMgSi. Převzato z (van Huis *et al.*, 2006)



Obrázek 3.14: (a) Schématické znázornění struktury částic rovnovážné fáze  $\beta$ , (b) projekce ve směru  $\langle 011 \rangle$ . Převzato z (Matsuda *et al.*, 1999b)

ortorhombickou ( $a=18 \text{ \AA}$ ;  $b=10,4 \text{ \AA}$ ;  $c=4,05 \text{ \AA}$ ), mají tvar destiček s pravoúhlým průřezem a leží v rovinách (100) Al (Dumolt *et al.*, 1984). Krystalovou strukturu fáze  $\beta'$  stanovil

mezi prvními Jacobs (1972) jako hexagonální, s mřížovými parametry  $a = 0,705nm$  a  $c = 0,405nm$ . Ohledně těchto údajů dosud nepanuje naprostá shoda, novější model uvádí Donnadiou & Prout (1996). Avšak např. Matsuda *et al.* (1996) uvádějí tři různé typy metastabilních fází vznikajících za stejných podmínek (označují je A, B a C).

Naproti tomu struktura rovnovážné fáze  $\beta$  ( $Mg_2Si$ ) je jednotně přijímána jako kubická, plošně centrovaná a mřížovým parametrem  $a = 0,639nm$  (Andersen *et al.*, 1998).

Strukturu stabilní fáze  $\beta$  studovali Matsuda *et al.* (1999b) pomocí techniky High resolution energy-filtering transmission electron microscopy. Jejich výsledky shrnuje Obr. 3.14.

Jak uvádí Edwards *et al.* (1996), klastry Mg/Si, fáze  $\beta'$ , fáze  $\beta''$  i fáze B' obsahují atomy Mg a Si v poměru blízkém 1:1. U klastrů atomů Mg/Si podporují toto zjištění i výsledky autorů Murayama *et al.* (1998). Naopak u fáze  $\beta'$  byl naměřen poměr atomů Mg:Si roven 1,6:1, což je hodnota blízká očekávanému poměru Mg:Si ve stabilní fázi  $\beta$  (stochiometrické složení  $Mg_2Si$ ). Murayama & Hono (1999) použili techniku three-dimensional atom probe (3DAP) a přiklání se k závěru, že poměr atomů Mg:Si v klastrech, GP zónách i částicích fáze  $\beta''$  je blízký poměru danému obsahem prvků Mg a Si ve slitině.

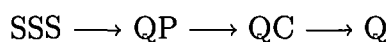
### 3.4 Al-Cu-Mg-Si

V technických slitinách na bázi Al-Cu-Mg, jenž často obsahují malé množství Si, popř. ve slitinách na bázi Al-Mg-Si obsahujících jako příměs Cu, je možné pozorovat rovnovážnou fázi Q ev. některé její metastabilní varianty. Přehled možných variant a rozpadových řad v různých typech komerčně vyráběných slitin uvádí Chakrabarti & Laughlin (2004).

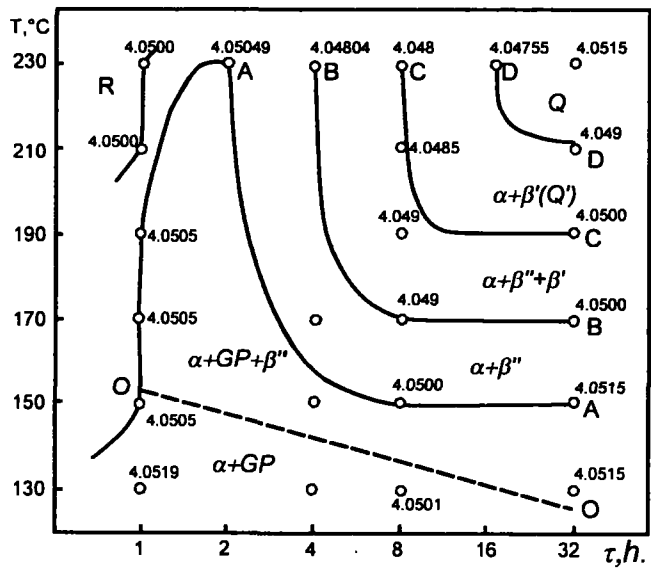
Wolverton (2001) na základě výpočtů entalpie dochází k závěru, že energeticky nejvýhodnější je fáze Q o stechiometrickém složení  $Al_3Cu_2Mg_9Si_7$ .

Podle Matsuda *et al.* (2002a,b) je krystalická struktura metastabilní fáze Q' identická s krystalovou strukturou fáze  $\beta''$  typu C (Matsuda *et al.*, 1996), avšak tyto fáze jsou odlišné svým chemickým složením. V kvaternárních slitinách Al-Cu-Mg-Si dochází k segregaci atomů Cu na povrchu částic fáze Q'. Podle výše citovaných autorů brání segregace dalšímu difuznímu růstu precipitátu a v důsledku vede k jemnější disperzi částic fáze Q'. Uvedené výsledky jsou v souladu se závěry práce (Eskin, 2002), kde je navíc uvedena možnost transformace metastabilních částic  $\beta''$  ev.  $\beta'$  v částice fáze Q' a posléze ve stabilní částice fáze Q. Podobný model uvádějí také Alekseev *et al.* (2002) (Obr. 3.15).

Alternativní hypotézu nabízejí Cayron & Buffat (2000), kteří pro systém Al-Cu-Mg-Si uvažují pouze transformaci metastabilních variant (označují je QP a QC) ve stabilní fázi Q podle schématu:



Důležitou úlohu Cu při rozpadu přesyceného tuhého roztoku systému Al-Cu-Mg-Si potvrzují také Vaumousse *et al.* (2002); Riontino & Zanada (1998).



Obrázek 3.15: TTT diagram slitiny 6013 (chemické složení: Al-0,83hm%Mg-0,71hm%Si-0,6hm%Cu). Hodnoty v diagramu představují mřížový parametr v Å. Převzato z Alekseev *et al.* (2002)

### 3.5 Vliv Sn na rozpad přesyceného tuhého roztoku Al-Cu

Je dobře známo, že již malé množství Sn výrazně potlačuje tvorbu GP zón a částic  $\theta''$  v ranných stádiích rozpadu přesyceného tuhého roztoku Al-Cu, zatímco později vede k tvorbě jemné disperze precipitátů  $\theta'$  (Sully *et al.*, 1949-50). Ty jsou rozměrově menší, ale jsou hustěji a rovnoměrněji rozloženy v objemu vzorku než precipitáty vytvářené za jinak stejných podmínek v binární slitině Al-Cu.

V literatuře (Ringer & Hono, 2000) se nabízí dvě možné hypotézy vysvětlující uvedené chování. Za prvé je možné, že atomy cínu jsou absorbovány do povrchu částic  $\theta'$ , tím snižují energii rozhraní a usnadňují tak tvorbu precipitátů. Druhou možností je heterogenní nukleace  $\theta'$  na již existujících částicích Sn. Silcock & Flower (2002) považují za možné současné působení obou zmíněných mechanismů, přičemž každý z nich může být dominantní v jiném teplotním oboru.

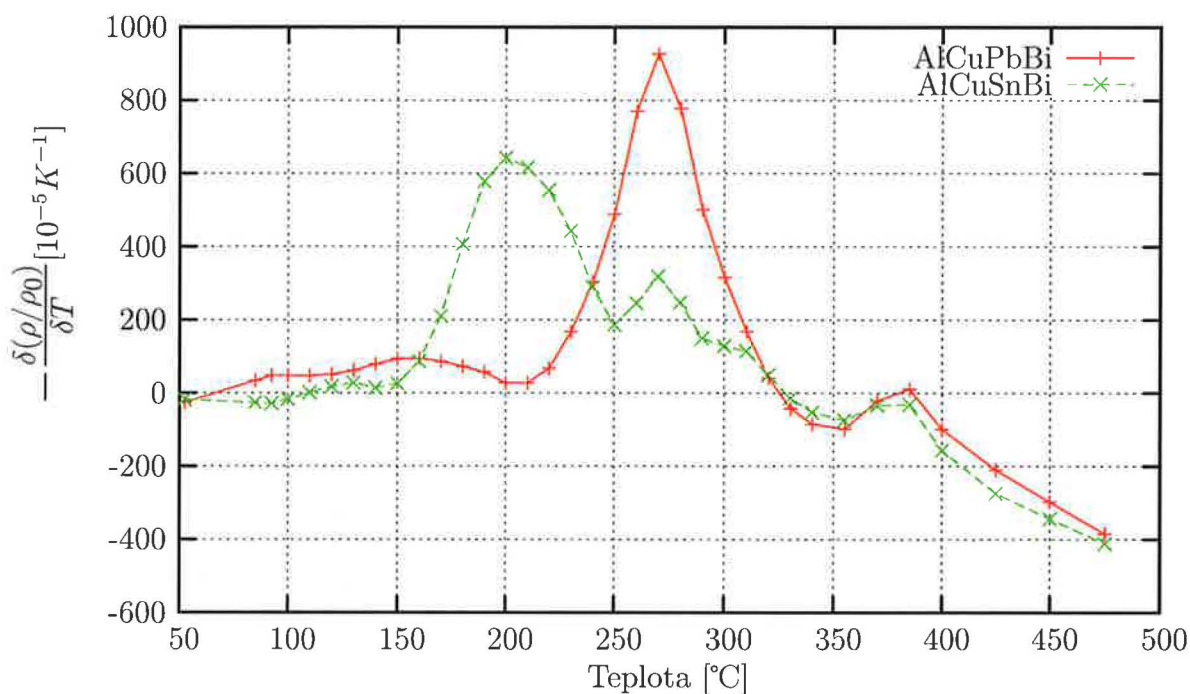
Podle Nie *et al.* (2002) je však možný pouze první mechanismus, neboť segregace atomů Sn na rozhraní částic  $\theta'$  vede naopak ke vzrůstu energie. Za pravděpodobné proto považují v počátcích rozpadu přesyceného tuhého roztoku shlukování atomů Sn a následnou tvorbu klastrů. Klastry Sn pak mohou poskytovat příležitost k energeticky výhodné heterogenní nukleaci částic  $\theta'$ .

Zkoumáním doby života pozitronů ve slitině Al-Sn zjistili Čížek *et al.* (2005), že ke shlukování atomů Sn dochází až při teplotě 130 °C, ale již při teplotě cca 230 °C se tyto klastry rozpouštějí. Čížek *et al.* (2005) dále uvádí, že během rozpouštění klastrů Sn dochází k postupnému uvolňování vakancí, které v nich byly díky vysoké vazebné energii páru V-Sn zachyceny (viz. Tab. 3.1). V důsledku vzniká ve slitině oproti termodynamicky rovnovážné hodnotě nadbytečné množství volných vakancí, které zlepšují pohyblivost atomů příměsí v matici a tak přispívají ke zvýšené tvorbě precipitátů.

Vazebná energie [eV]	
V-Sn	~ 0,42
V-Cu	< 0,23
Difuzivita v Al při 376 °C (relativní hodnota vůči difuzivitě Cu v Al)	
Cu	1
Sn	32

Tabulka 3.1: Hodnoty vazebných energií a difuzivity pro slitiny Al. Písmenem V zde značíme vakanci. Číselné hodnoty byly získány na základě údajů uvedených v (Bornstein & Landolt, 1990)

Autoři Pelcová (1998) a Hájek (1998) porovnávali rozpad přesyceného tuhého roztoku slitin obsahujících Sn s jejich ekvivalenty bez příměsí Sn na základě izochronních (Pelcová, 1998), resp. izotermických žíhacích křivek rezistivity (Hájek, 1998). Jejich výsledky vystihuje graf na Obr. 3.16. Složení slitin je uvedeno v Tab. 3.2



Obrázek 3.16: Žíhací spektra rezistivity, data laskavě poskytl J. Pelcová.

Slitina	Cu	Pb	Sn	Bi	Si	Fe	Zn
AlCuPbBi	2,49	0,07	–	0,07	0,13	0,15	0,01
AlCuSnBi	2,02	–	0,08	0,08	0,06	0,08	0,01

Tabulka 3.2: Chemické složení studovaných materiálů (údaje v at.%)

Tyto experimenty naznačují, že ačkoliv příměs Sn vede k potlačení tvorby GP zón,

při vyšších teplotách žhání naopak způsobuje snazší tvorbu fáze  $\theta'$ . Pravděpodobně v důsledku heterogenní nukleace na jemné disperzi částic  $\beta\text{Sn}$  (Ringer *et al.*, 1997a). Vzhledem k tomu, že k tvorbě fáze  $\theta'$  dochází u slitin s obsahem Sn až při vyšších teplotách žhání, resp. delších časech žhání než jsou teploty žhání, resp. časy žhání, při kterých vznikají GP zóny ve slitinách bez obsahu Sn, domníváme se, že snížení energie rozhraní při heterogenní nukleaci nevede samo o sobě k potlačení tvorby GP zón. Absenci vzniku jejich významného množství u slitin obsahujících Sn je možné vysvětlit vysokou vazebnou energií páru Sn-vakance (viz. Tab. 3.1). Vakance jsou v prvotních stádiích rozpadu přesyceného tuhého roztoku vázány k atomům Sn a tím mj. značně snižují difuzivitu atomů Cu ve slitině (Kimura & Hasiguti, 1961).

Nejasný však stále zůstává mechanismus precipitace samotných částic Sn ve slitinách Al-Cu-Sn, přičemž např. autoři Nie *et al.* (2002) upozorňují na úzkou souvislost tohoto procesu s dalším rozpadem přesyceného tuhého roztoku díky existenci koherentního rozhraní mezi částicemi Sn a  $\theta'$ .

# Kapitola 4

## Cíl práce

Tato práce si klade za cíl porovnat vybrané komerčně vyráběné hliníkové slitiny obsahující olovo s jejich navrhovanými bezolovnatými alternativami na základě zkoumání rozpadu přesycených tuhých roztoků těchto slitin.

# Kapitola 5

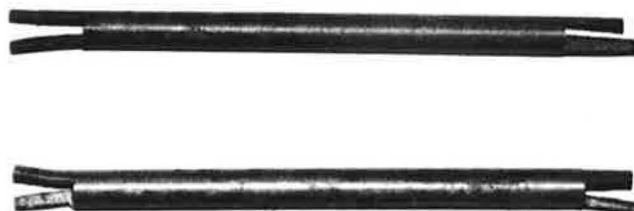
## Zvolené experimentální metody a příprava vzorků

### 5.1 Experimentální metody

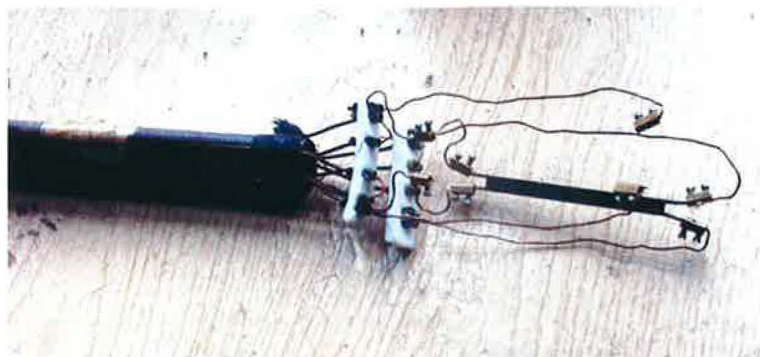
Pro studium jevů probíhajících ve zkoumaných slitinách jsme se rozhodli použít metodu elektrické rezistometrie společně s elektronovou mikroskopií. Na vybraných materiálech bylo také prováděno měření tvrdosti. V této kapitole popíšeme způsob použití uvedených metod, způsob přípravy vzorků a manipulaci s nimi v průběhu experimentů.

#### 5.1.1 Elektrická rezistometrie

Rezistivita zkoumaných materiálů byla určována stejnosměrnou přímou čtyřbodovou metodou (dále jen SP4M), založenou na současném měření proudu a napětí na vzorku (Lark-Horovitz & Johnson, 1959). Z dodaného materiálu byly vzorky připraveny soustružením, mechanickým opracováním byly vyrobeny kontakty na koncích vzorků. Výsledný tvar je zachycen na fotografii 5.1. Takto zpracované vzorky byly pro měření uchyceny do držáků zhotovených za tímto účelem (viz. fotografie 5.2, kde jsou patrné jednotlivé proudové i napěťové kontakty). Rezistivita vzorků byla měřena v lázni kapalného dusíku (77 K), kontrolní měření při pokojové teplotě probíhá v lázni etanolu, jehož teplota (20 °C) je kontrolována platinovým odporovým čidlem. Měřicí obvod pro SP4M je napájen z proudového a napěťového zdroje Keithley 228A. Na začátku měření každé série vzorků jsme zvolili velikost proudu (zpravidla 2–2,5 A) a po dobu měření jsme ji udržo-



Obrázek 5.1: Výsledný tvar vzorků pro měření rezistivity pomocí SP4M



Obrázek 5.2: Jeden ze vzorků umístěný v držáku

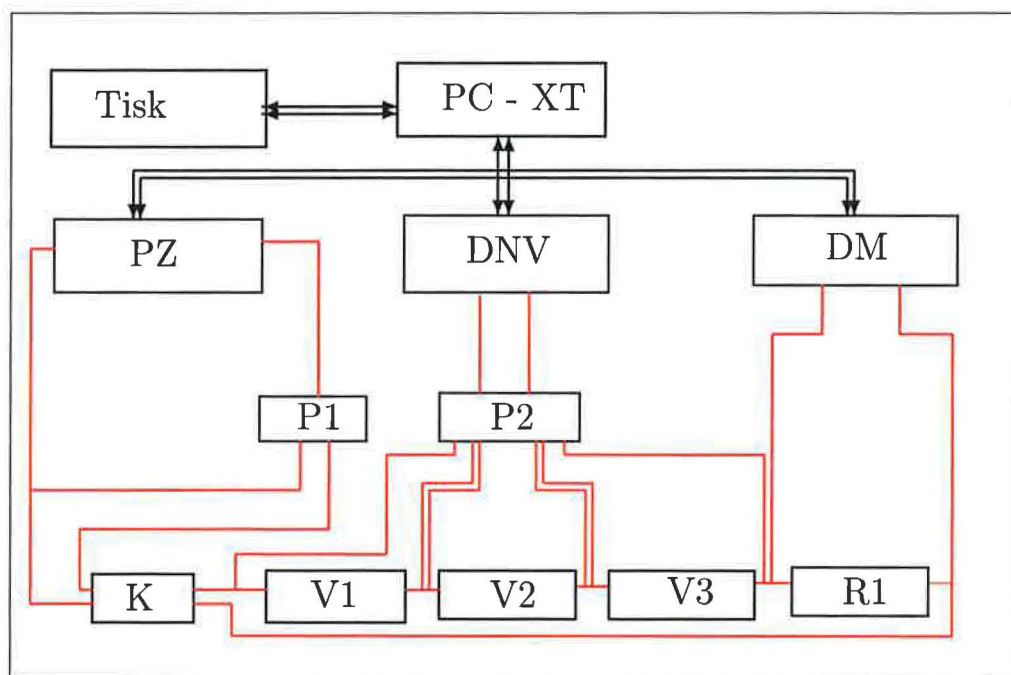
vali konstantní. Přesná hodnota měřícího proudu se měří digitálním multimetrem Keithley 195A jako napětí na odporovém normálu o velikosti  $0,1 \Omega$ . Úbytek napětí na vzorku je měřen nanovoltmetrem Keithley 181. Veškeré přístroje měřící aparatury jsou napojeny prostřednictvím řídicí a datové sběrnice GPIB na počítač Sapi 86-TS řady XT. Schéma zapojení je zobrazeno na obr. 5.3. Skutečnou realizaci aparatury zachycuje fotografie 5.4.

Řídicí program sestavený na MFF UK zajišťuje zpracování získaných hodnot. Používané zařízení dovoluje měřit současně dva vzorky, ke kterým je v sérii zapojen srovnávací vzorek s podobným odporem jako mají zkoumané vzorky. Měření odporu srovnávacího vzorku umožňuje zvýšit přesnost měření změn rezistivity vyloučením vlivu teplotních fluktuací měřící lázně a vlivu kolísání měřícího proudu, jež jsou nevyhnutelným důsledkem experimentálního uspořádání. Se srovnávacím vzorkem se během měření nijak nemanipuluje, po celou dobu měření je ponořen v lázni kapalného dusíku.

Hodnota odporu je při daném směru proudu získána výpočtem z deseti dvojic hodnot proud – napětí změřených automaticky bezprostředně po sobě a uložených do paměti počítače. Takto je odpor vzorků měřen nejméně třikrát ve stanoveném pořadí pro jeden i pro druhý směr proudu, čímž se v prvním přiblížení eliminuje vliv termoelektrických sil na měřené veličiny.

Body na žíhacích křivkách, tj. křivkách vyjadřujících závislost relativní změny el. odporu vzorků na teplotě žíhání, jsou přímým výsledkem měření. Při vhodném uspořádání experimentu lze určovat hodnoty  $\Delta\rho/\rho_0$  s přesností až  $10^{-4}$  (Míšek, 1971; Sprušil, 1965), v našem případě se při měření dosahuje přesnosti přibližně  $5 \cdot 10^{-4}$ . Pro vyhodnocení naměřených dat jsou často užitečná tzv. žíhací spektra, jež jsou získávána numerickou derivací žíhacích křivek. Ta se řídí následujícím postupem: teplotám, při kterých bylo prováděno žíhání (a následné měření), jsme přiřadili hodnotu, vypočtenou jako derivaci křivky polynomu třetího stupně proložené metodou nejmenších čtverců pěti body žíhací křivky (bod, v němž jsme derivaci počítali, byl prostředním ze zmíněné pěti). Výjimku tvoří krajní body žíhací křivky (zde jsme derivaci nepočítali) a body s nimi sousedící (derivaci jsme určili z polynomické křivky druhého stupně procházející třemi body žíhací křivky). Zbývající body žíhacího spektra (půlící teplotní intervaly na odpovídající žíhací křivce) jsme získali jako směrnici přímkové spojnice dvou sousedních bodů žíhací křivky (Savitzky & Golay, 1964).





Obrázek 5.3: Schéma měřící aparatury

*K . . . . . komutátor*

*PC-XT . . osobní počítač*

*TISK . . . tiskárna*

*PZ . . . . proudový zdroj Keithley 228 A*

*DNV . . . digitální nanovoltmetr Keithley 181*

*DM . . . digitální multimetr Keithley 195 A*

*P1, P2 . . přepínače*

*V1, V2 . . měřené vzorky*

*V3 . . . . srovnávací vzorek*

*R1 = 0,1 Ω*



Obrázek 5.4: Celkový pohled na rezistometrickou aparaturu

### 5.1.2 Elektronová mikroskopie

Vzorky pro transmisní elektronovou mikroskopii byly tepelně zpracovány stejným postupem jako vzorky pro měření žhacích křivek elektrické rezistivity. Samotná výroba terčků pro elektronový mikroskop probíhá takto: z 1,5-2 mm silného plátku zkoumaného materiálu je elektrojiskrově vyříznut terčik o průměru 3 mm a tento je posléze zbroušen brusnými papíry (s postupně vyšší zrnitostí) až na tloušťku 0,1 mm. Poté je vzorek elektrolyticky leštěn na zařízení TENUPOL-2 firmy Struers pro konečné použití v elektronovém mikroskopu.

### 5.1.3 Měření tvrdosti

Měření tvrdosti umožňuje, byť jen přibližně, určit vývoj zpevnění v průběhu různých stádií rozpadu přesyceného tuhého roztoku. Pro technologické účely má tato zkouška velký význam a jako taková je hojně rozšířena. Ve většině průmyslově vyspělých států jsou zkoušky tvrdosti normovány. Měření tvrdosti bylo prováděno podle Vickerse (v USA obvykle označováno jako „diamond pyramid hardness test“). Tato metoda je upravena v ČR normou ČSN EN ISO 6507-1 (název: Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Vickerse - Část 1: Zkušební metoda) z r. 1999. Zkouška podle Vickerse dává jednotnou stupnici tvrdosti od nejměkčích kovů až po nejtvrďší kalené ocele a navíc je změřená tvrdost prakticky nezávislá na velikosti zatížení. Je ale třeba zaručit, aby vtisk indentoru obsáhl dostatečný počet zrn a jejich orientace tak neovlivňovala celkový výsledek měření. Tato podmínka byla v našem případě spolehlivě splněna. Přesnější popis Vickersovy zkoušky tvrdosti, včetně rozboru možných příčin chyb měření uvádí Jareš (1966). Měření bylo prováděno na přístroji fy. Wolpert. Vzorky pro měření byly voleny dostatečně masivní (řádově cm). Po jednotlivých žháních byl povrch vzorku mechanicky vyleštěn brusným papírem o dostatečné zrnitosti za současného chlazení tekoucí vodou a teprve

potom následovalo měření tvrdosti. Fakt, že měření tvrdosti je nutné provádět za pokojové teploty a také nutnost leštění vzorků nedovolují zcela zamezit jejich přirozenému stárnutí. Tento nežádoucí efekt (zejména pro stavy vzorků ihned po rozpouštěcím žíhání a těsně následující) jsme se snažili omezit zkrácením potřebné doby měření a leštění na minimum. Doba setrvání jednotlivých vzorků na pokojové teplotě tak nepřesáhla několik minut.

## 5.2 Studované materiály

### 5.2.1 Výchozí zpracování studovaných materiálů

Všechny studované materiály jsme obdrželi z Výzkumného Ústavu kovů v Panenských Břežanech. Jejich chemické složení udává tabulka 5.1.

### 5.2.2 Tepelné zpracování vzorků

Žíhání bylo na zkoumaných slitinách prováděno v intervalu teplot 80–500 °C. Takto široký interval vyžaduje použití různých žíhacích zařízení. Žíhání při teplotách 80–240 °C probíhalo v lázni silikonového oleje v termostatu s digitálním nastavením teploty MLW UH (viz. fotografie 5.5). Teplota byla kontrolována rtuťovými teploměry a udržována s maximální odchylkou 1 °C. Žíhání v olejové lázni bylo zakončováno rychlým zchlazením vzorků do kapalného dusíku, přičemž prodleva při přenosu mezi olejovou a dusíkovou lázní nepřesáhla 3 s. Experimentální uspořádání umožňuje žíhání vzorků namontovaných v držáku pro měření elektrické rezistivity.

Při teplotách vyšších než 240 °C probíhalo žíhání ve vertikální elektrické odporové peci s ochrannou argonovou atmosférou (viz. fotografie 5.6) Teplotní rozdíl na celé délce vzorku nepřesahuje 2 °C a vzhledem k době žíhání je doba, potřebná k přehřátí vzorku, zanedbatelná (Cieslar, 1994). Teplota v peci byla měřena termočlánkem NiCr-NiAl připojeným k digitálnímu nanovoltmetru Keithley 181, který je standardně vybaven elektronikou umožňující komunikovat s osobním počítačem po sběrnici GPIB. Teplota „studeného konce“ termočlánku byla udržována za pomoci směsi ledu a vody. Hodnota napětí na termočlánku byla v počítači převedena na aktuální teplotu v peci, ve které byla udržována s přesností  $\pm 1$  °C programem vytvořeným pro tyto účely na MFF UK. Algoritmus řídicího programu je založen na proporcionálně-integračně-derivační (PID) metodě s možností

Slitina	Cu	Mg	Si	Pb	Sn	Mn	Fe	Bi	Cr	Ti
AlMgSiSnBi	0,16	0,90	1,24	–	0,26	0,18	0,07	0,08	0,02	–
AlMgSiPbBi	0,03	1,11	1,02	0,16	–	0,25	0,22	0,08	0,09	0,01
AlCu <sub>4</sub> SiSnBi	1,97	0,31	0,57	–	0,35	0,37	0,15	0,05	–	0,02
AlCu <sub>4</sub> MgSnBi	1,89	0,88	0,11	–	0,26	0,29	0,07	0,03	0,02	0,02
AlCu <sub>4</sub> MgSiPb	1,79	0,78	0,65	0,15	–	0,34	0,29	–	0,02	0,01
AlCu <sub>4</sub> MgPb	1,62	0,65	0,17	0,14	–	0,27	0,17	–	0,01	0,01

Tabulka 5.1: Chemické složení studovaných materiálů (údaje v at. %)

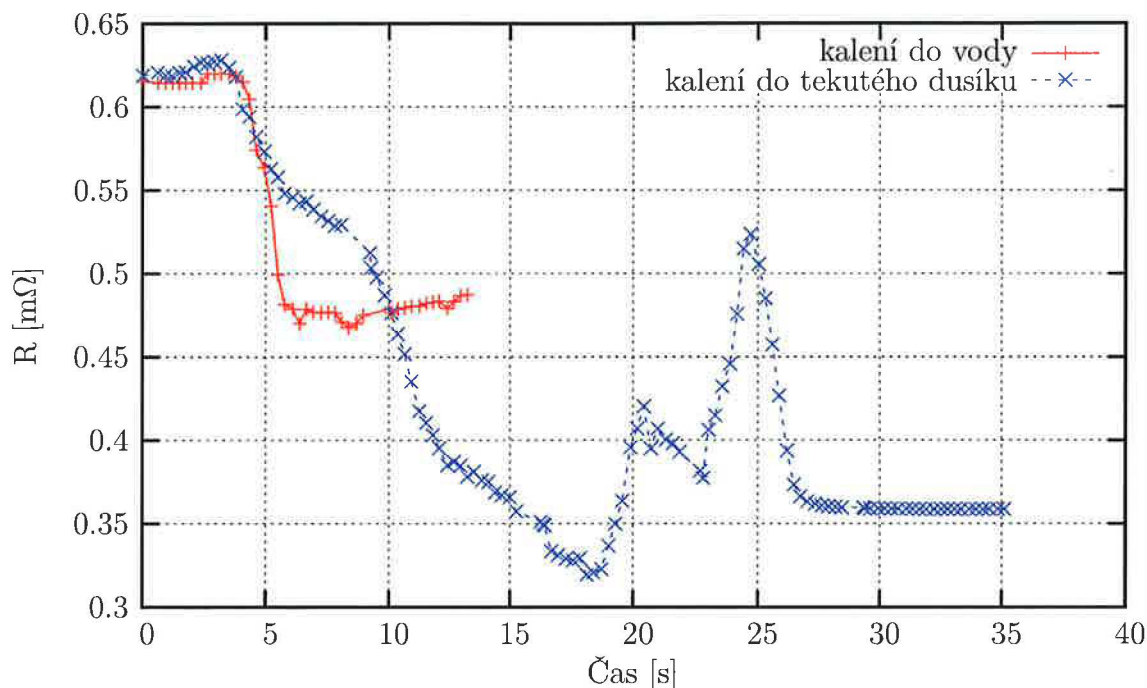


Obrázek 5.5: Termostat MLW UH



Obrázek 5.6: Žíhací pec

ruční korekce uživatelem programu. Schéma propojení zachycuje obr. 5.9. Pec je vyhřívána pulzně. Žihání se ukončuje rychlým zachlazením vzorků pádem do vody o pokojové teplotě. Poté jsou přeneseny do měřicí (dusíkové) lázně. Z práce (Cieslar, 1994) vyplývá, že tento postup zaručuje větší rychlost ochlazení vzorků než přímé kalení do kapalného dusíku, viz. graf 5.7



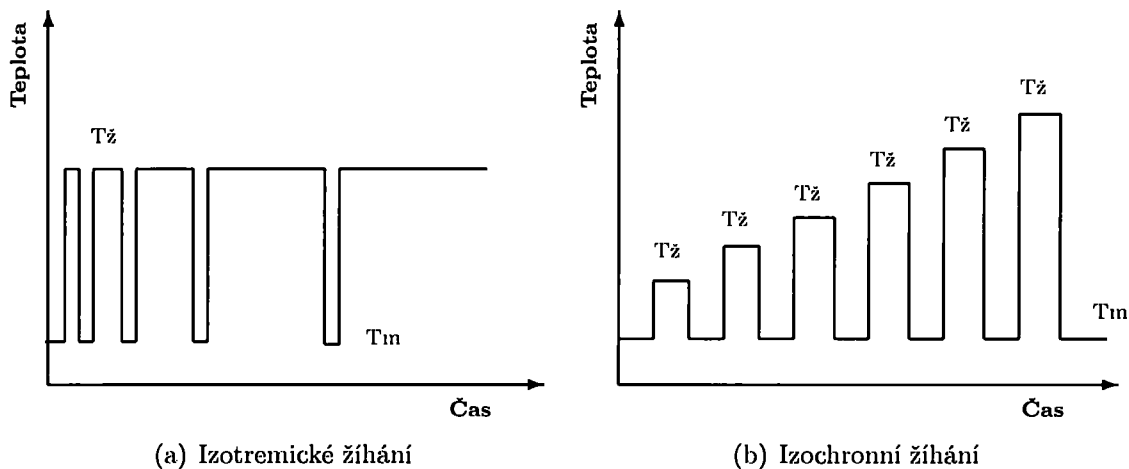
Obrázek 5.7: Rozdíl v rychlosti kalení do vody a do kapalného dusíku měřený pomocí změny elektrického odporu. (s laskavým svolením M. Cieslara)

Všechny vzorky byly nejprve podrobeny tzv. *rozpouštěcímu žihání*. To spočívá ve vystavení vzorků působení vysoké teploty po dostatečně dlouhou dobu tak, aby bylo dosaženo rovnoměrného rozdělení atomů příměsí v celém objemu zkoumaného materiálu. Teplotu rozpouštěcího žihání jsme zvolili u všech materiálů 510 °C v délce trvání 1 hod. Po tomto žihání následovalo vlastní měření elektrické rezistivity resp. tvrdosti v průběhu příslušného žihacího režimu. Abychom zachytili změny elektrické rezistivity související se změnou struktury zkoumaných materiálů při různých teplotách, volili jsme pro měření tzv. izochronní režim žihání, který spočívá v žihání vzorků po zvolený čas na postupně vyšších teplotách. Tj. při měření izochronních žihacích křivek elektrické rezistivity je dodržován následující postup:

1. žihání vzorků na zvolené teplotě po zvolenou konstantní dobu
2. zakalení vzorků do kapalného dusíku, resp. do vody o pokojové teplotě
3. přenesení vzorků do měřicí lázně
4. po ustálení teploty (řádově několik minut) změření odporů obou zkoumaných vzorků a odporu srovnávacího vzorku při obou směrech průchodu el. proudu
5. žihání vzorků na příslušně vyšší teplotě po konstantní dobu stejnou jako v bodě 1. Schématicky je průběh teploty vzorku v závislosti na čase naznačen na obr. 5.8(b)

Změny elektrického odporu studovaných materiálů jsme zkoumali také při tzv. izotermickém režimu žíhání, kdy jsou vzorky dlouhodobě žíhány na jedné konkrétní teplotě. Pro izotermické žíhání platí postup:

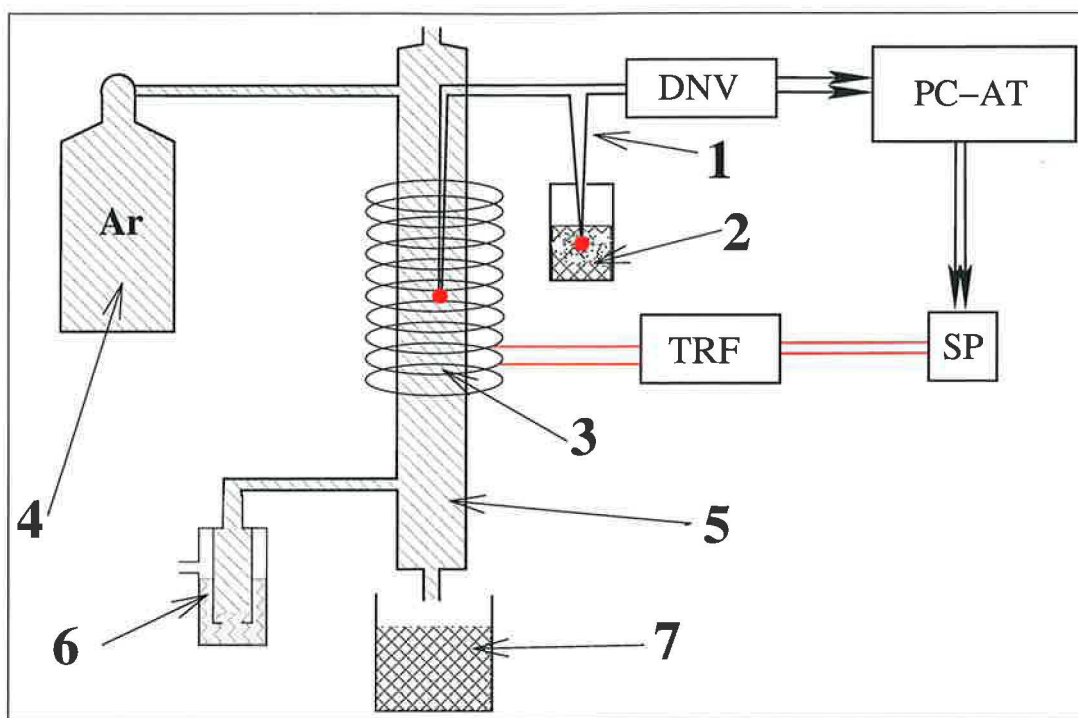
1. žíhání vzorků na zvolené teplotě po zvolenou počáteční dobu
2. zakalení vzorků do kapalného dusíku, resp. do vody o pokojové teplotě
3. přenesení vzorků do měřicí lázně
4. po ustálení teploty (řádově několik minut) změření odporů obou zkoumaných vzorků a odporu srovnávacího vzorku při obou směrech průchodu el. proudu
5. žíhání vzorků na teplotě, která je stejná jako v bodě 1, po zvolenou dobu. Tato doba bývá zpravidla dvojnásobkem doby žíhání uplatněné v bodě 1. Schéma izotermického režimu žíhání je znázorněno na obr. 5.8(a).



Obrázek 5.8:  $T_z$  značí teplotu žíhání,  $T_m$  značí teplotu měření

Speciálním případem izotermického žíhání je tzv. přirozené stárnutí, při němž jsou studované vzorky ponechány na pokojové teplotě ( $20^\circ\text{C}$ , v uváděném postupu proto odpadá druhý bod - kalení vzorků).

Příslušné teploty pro izotermický režim žíhání byly zvoleny jako kompromis mezi požadavky na technologické zpracování slitiny a možnostmi experimentální aparatury.



Obrázek 5.9: Schéma žíhací pece

PC-AT . . . osobní počítač

TRF . . . trafo

SP . . . . . spínač

DNV . . . . . digitální nanovoltmetr Keithley 181

1 . . . . . termočlánek typu K

2 . . . . . směs vody a ledu

3 . . . . . topné vinutí pece

4 . . . . . lahev s argonem

5 . . . . . samotná žíhací pec

6 . . . . . Mariottova lahev pro zajištění přetlaku Ar v peci

7 . . . . . nádoba s vodou pro kalení vzorků

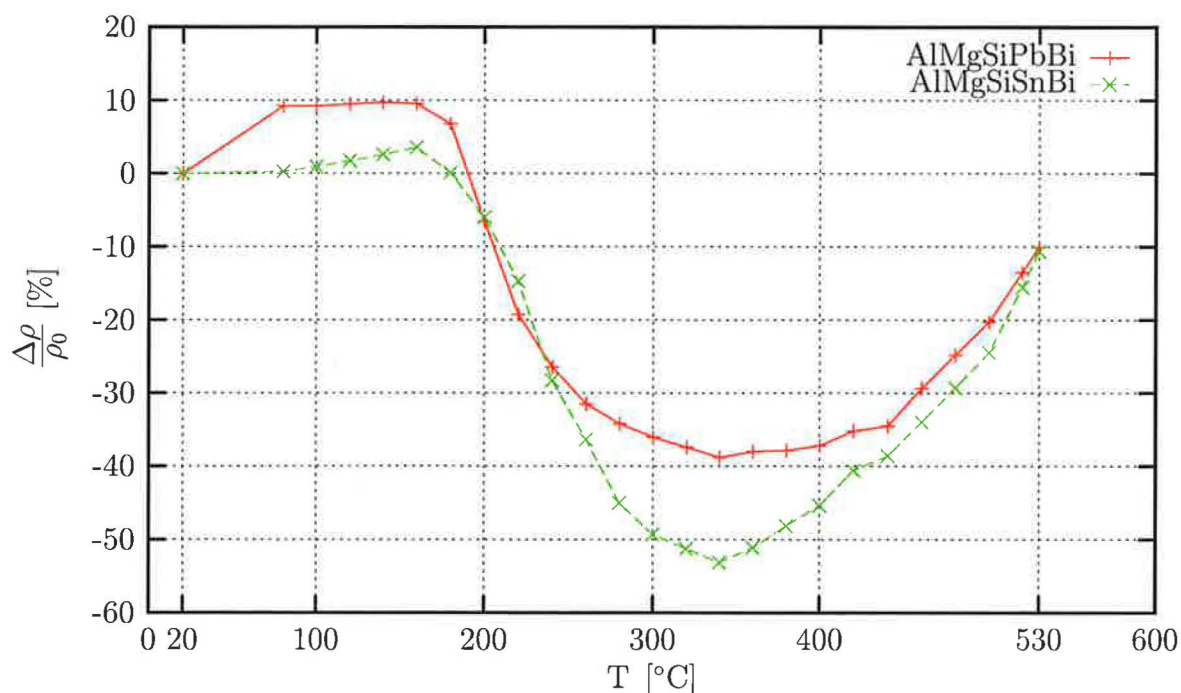
# Kapitola 6

## Výsledky měření a jejich diskuse

Na studovaných materiálech bylo prováděno měření změn rezistivity a tvrdosti během izochronního resp. izotermického žíhání. Ve vybraných stavech byly vzorky podrobeny zkoumání pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM). Získané výsledky popíšeme v této části.

### 6.1 Slitiny Al-Mg-Si

#### 6.1.1 Změny rezistivity při izochronním žíhání



Obrázek 6.1: Relativní změny elektrické rezistivity při izochronním žíhání

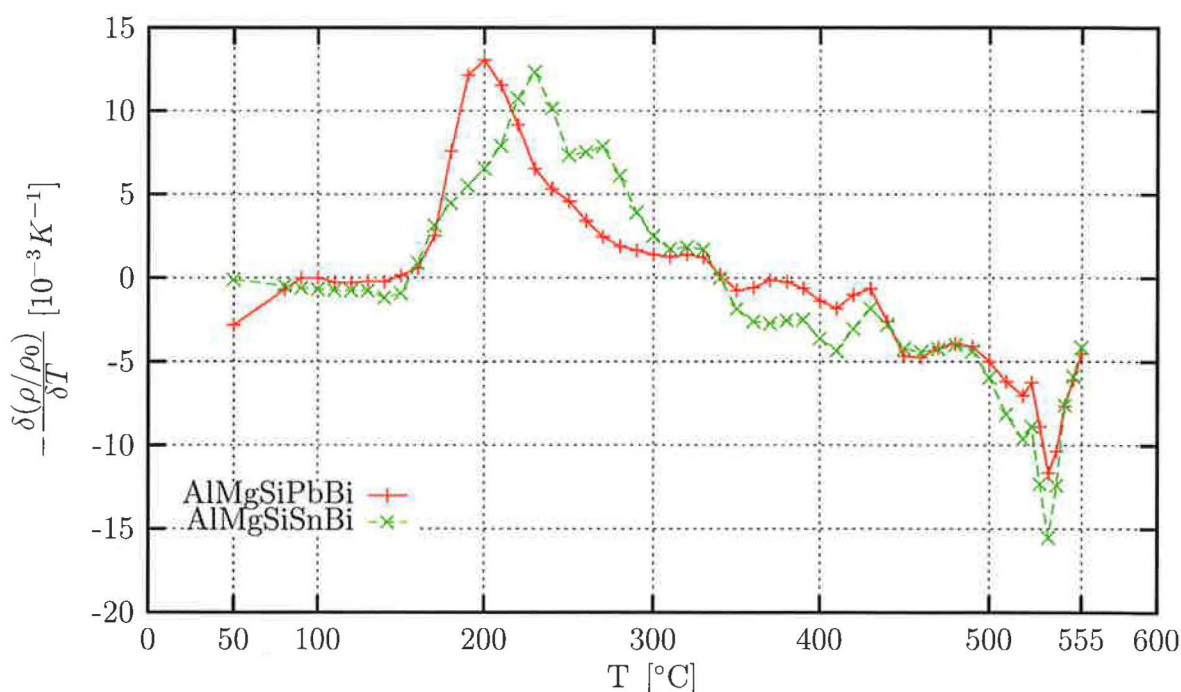
Relativní změna elektrické rezistivity vzorků při izochronním žíhání je zachycena na Obr. 6.1. Po úvodním žíhání na teplotě 80 °C je u slitiny AlMgSiPbBi zřetelný nárůst rezistivity až na hodnotu o cca 9% vyšší oproti výchozímu stavu. Rezistivita vzorku se následným žíháním nemění a k jejímu poklesu dochází až po žíhání na teplotě 180 °C.



Výrazný pokles rezistivity přetrvává v oblasti teplot 200 - 280 °C. Minima rezistivity je dosaženo po žíhání na teplotě 340 °C. Zde je rezistivita materiálu nižší o téměř 40% oproti výchozímu stavu. Při dalším žíhání na vyšších teplotách rezistivita roste až dosáhne hodnoty o 10% nižší než byla výchozí hodnota při závěrečném žíhání na teplotě 530 °C.

Změny rezistivity mezi 320 °C–530 °C jsou u obou materiálů způsobeny opětovným rozpouštěním příměsí a vznikem tuhého roztoku. Nejsou proto z technického hlediska zajímavé. V následujícím textu se jim již nebudeme podrobně věnovat.

Na rozdíl od slitiny AlMgSiPbBi vykazuje její bezolovnatá alternativa (AlMgSiSnBi) pouze mírný nárůst rezistivity a to až při žíhání v rozmezí teplot 120 - 160 °C. Maximální hodnoty je dosaženo při žíhání na 160 °C, přičemž nárůst rezistivity zde činí cca 4% výchozí hodnoty. Poté rezistivita v oblasti teplot 180-320 °C prudce klesá. Minimum rezistivity je výraznější než v případě slitiny AlMgSiPbBi. Pokles rezistivity zde činí cca 55% výchozího stavu.



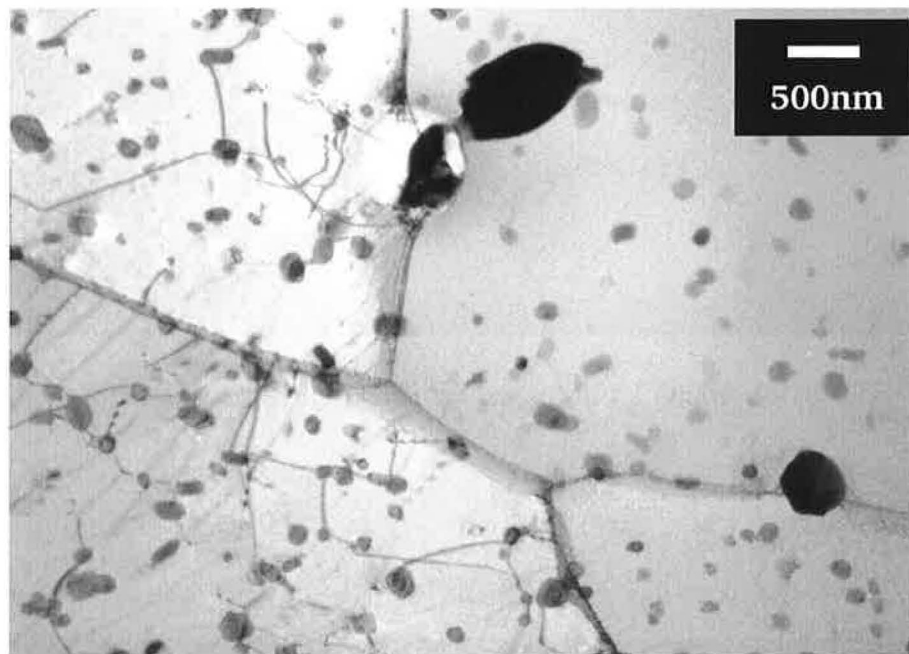
Obrázek 6.2: Rychlost změny elektrické rezistivity

V grafu 6.2 je zachycena rychlost změny elektrické rezistivity. Na obou křivkách je po počátečním žíhání do teploty 200 °C resp. 230 °C patrné výrazné globální maximum. U slitiny AlMgSiSnBi je dosaženo maxima později a také celkový charakter tohoto stadia je pozvolnější. U slitiny AlMgSiPbBi zřejmě dochází k transformaci metastabilních fází  $\beta''$  a  $\beta'$  dříve, přičemž samotná transformace pak probíhá rychleji nežli je tomu u slitiny obsahující cín.

Zatímco rychlost změny rezistivity materiálu AlMgSiPbBi v oblasti teplot 200 °C – 320 °C monotónně klesá, rychlost změny rezistivity bezolovnatého materiálu AlMgSiSnBi prochází po dosažení globálního maxima při 230 °C ještě jedním lokálním maximem při teplotě 280 °C. Je možné, že toto lokální maximum označuje nastolení termodynamicky výhodných podmínek pro transformaci nové fáze heterogenní nukleací přímo v objemu vzorku a nikoli pouze transformací stávajících metastabilních částic. Vzhledem k faktu, že slitina AlMgSiSnBi obsahuje malé množství Cu a k výsledkům získaným při zkoumání

slitin typu Al-Cu (viz. Obr. 3.16) považujeme v tomto teplotním oboru za pravděpodobný vznik částic fáze  $\theta'$ .

Při pozorování vzorků obou zkoumaných slitin žíhaných do teploty 100 °C se pomocí TEM nepodařilo zachytit žádné znaky uspořádávání či vzniku částic druhé fáze. Dommíváme se proto, že změny rezistivity při žíhání do 160 °C jsou vyvolány atomárními procesy v počátečních stádiích rozpadu přesyceného tuhého roztoku, jež jsou pod rozlišovací schopností TEM. Podle dostupné literatury se nejspíše jedná o tvorbu klastrů atomů Mg resp. Si, později vznik, růst a následnou transformaci MgSi GP zón. K dispozici jsou pouze přehledové fotografie zachycující částice primárních fází viz. Obr. 6.3 a 6.4

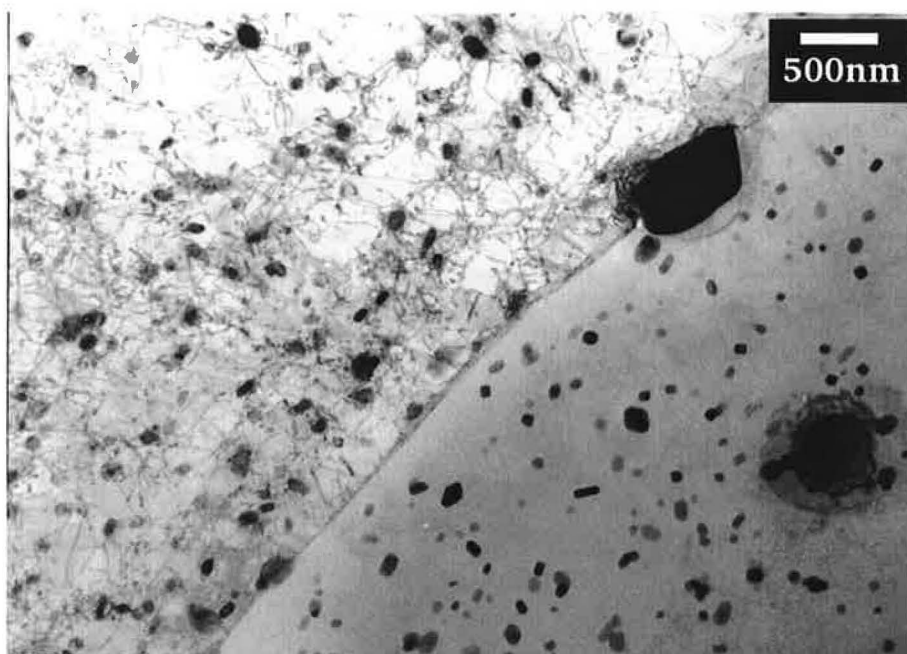


Obrázek 6.3: AlMgSiSnBi po izochronním žíhání do 100 °C.

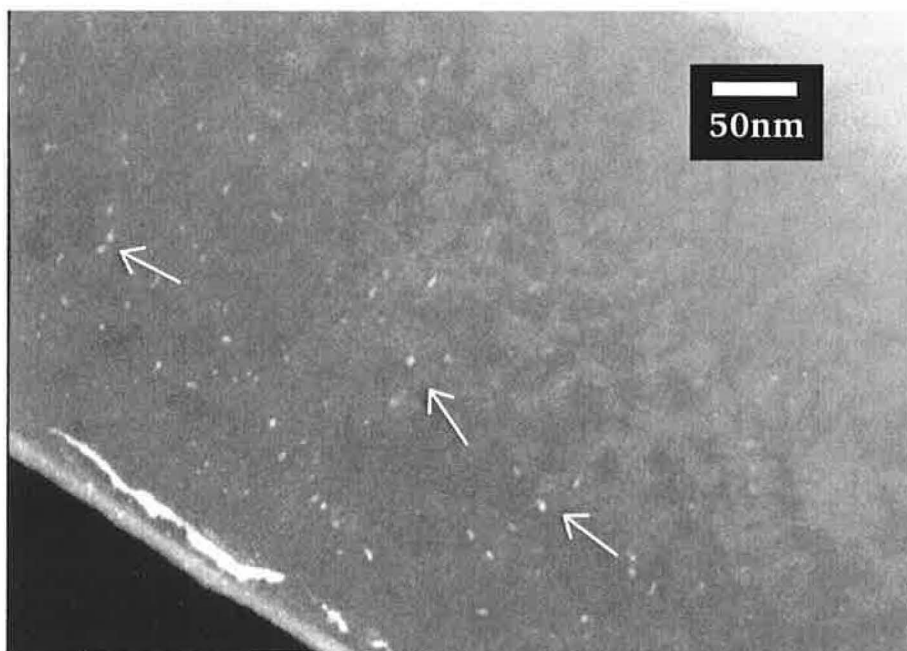
U slitiny AlMgSiSnBi pravděpodobně brání vzniku GP zón silná interakce zakalených vakancí s atomy Sn (viz. tab. 3.1), čímž je nejspíše omezena difuzivita atomů Mg ve slitině a jejich schopnost tvořit klastry s atomy Si. Ta je pro počáteční stádia rozpadu přesyceného tuhého roztoku slitin založených na systému AlMgSi rozhodující. Posléze však zjevně dochází také u této slitiny k tvorbě zpevňujících fází ve stejném či podobném rozsahu jako u slitiny AlMgSiPbBi, což vyplývá mimo jiné také z měření tvrdosti (viz. graf 6.10).

Zároveň, jak dokládá snímek na Obr. 6.5, vzniká ve slitině AlMgSiSnBi při žíhání do 160 °C jemná disperze částic fáze  $\beta$ Sn. Jako pravděpodobná se proto jeví představa, že v objemu vzorku tímto způsobem vzniká dostatečné množství příležitostí ke snadné heterogenní nukleaci částic  $\beta''$ Mg<sub>2</sub>Si či některé z dalších variant metastabilních fází (viz. kap. 3.3).

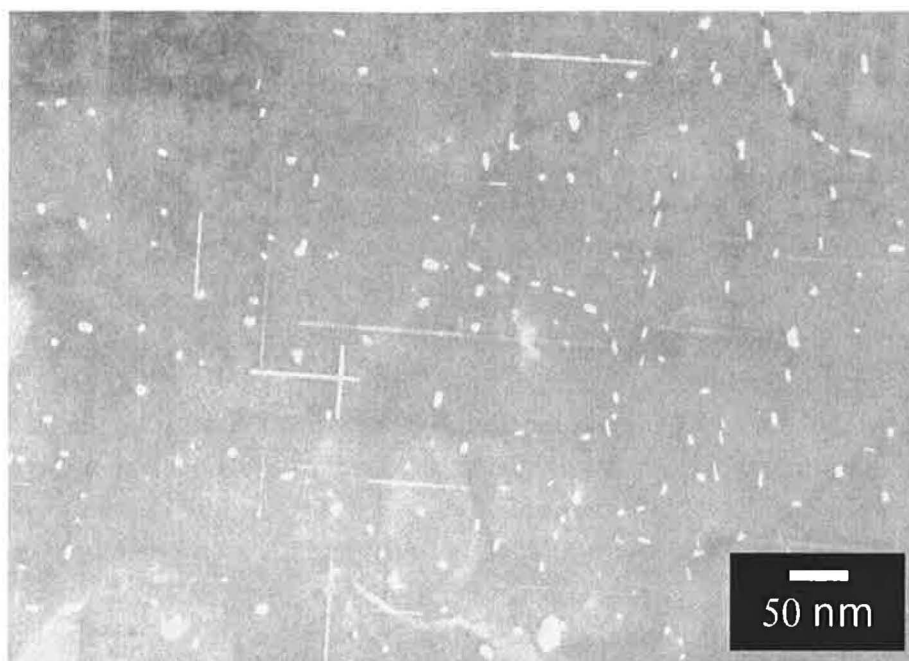
Tvorba, následné hrubnutí a postupná transformace jednotlivých metastabilních precipitátů fáze Mg<sub>2</sub>Si mají za následek prudký pokles rezistivity mezi 200 °C a 350 °C u obou slitin. Vznik metastabilních fází při žíhání do teploty 240 °C resp. 340 °C ve slitině AlMgSiPbBi dokumentují Obr. 6.6 resp. 6.7.



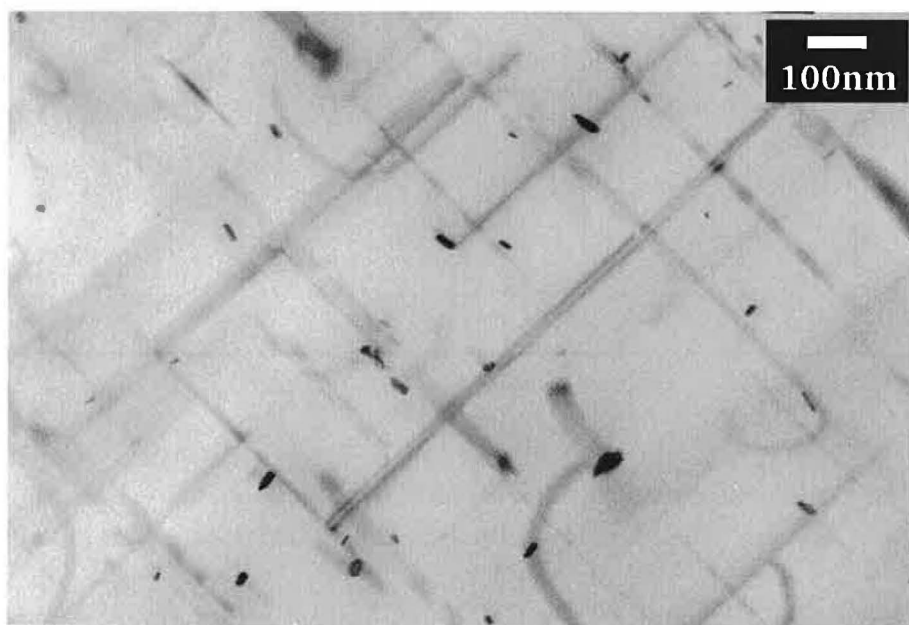
Obrázek 6.4: AlMgSiPbBi po izochronním žhání do 100°C.



Obrázek 6.5: Šipky označují drobné částice fáze  $\beta$ Sn ve slitině AlMgSiSnBi po izochronním žhání do 160°C (tmavé pole TEM).



Obrázek 6.6: Slitina AlMgSiPbBi žíhaná do 240°C. Na snímku jsou zachyceny precipitáty fáze  $\beta''$  (tmavé pole TEM).



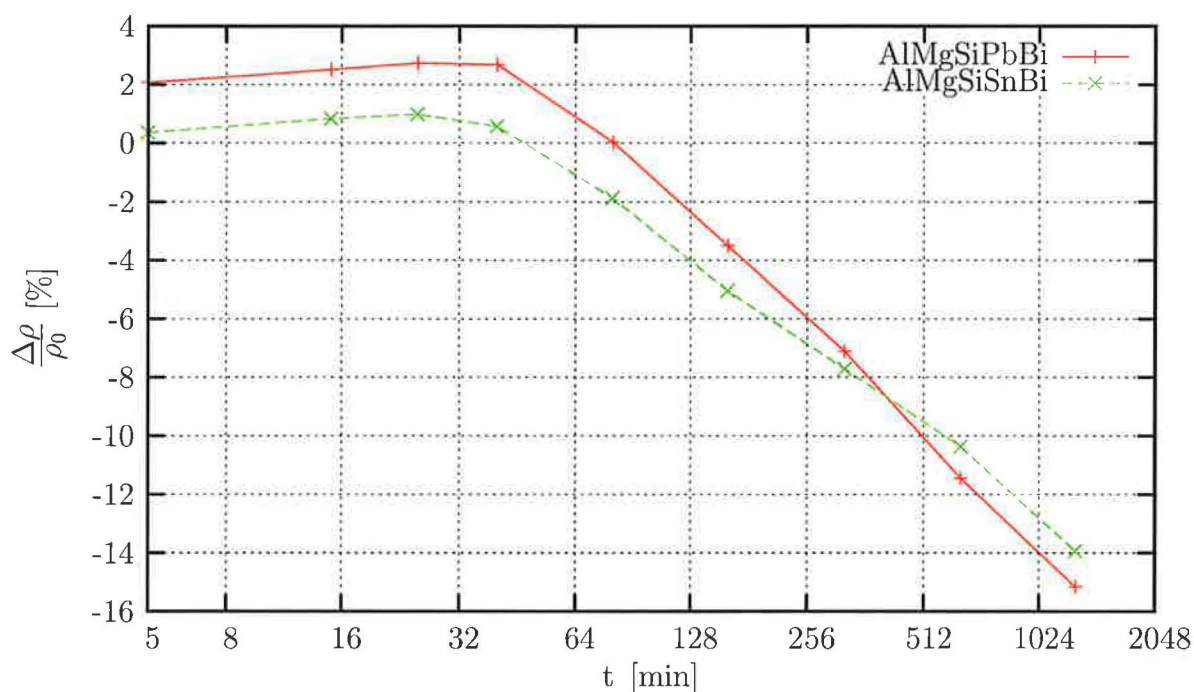
Obrázek 6.7: Slitina AlMgSiPbBi žíhaná do 340°C. Snímek zachycuje fáze  $\beta'$  Mg<sub>2</sub>Si v blízkosti zóny [100] (světlé pole TEM).

## 6.1.2 Změny rezistivity při izotermickém žihání

Výsledky měření elektrické rezistivity při izotermickém žihání na teplotě 160°C resp. 210°C jsou vyneseny v grafu 6.8 resp. 6.9.

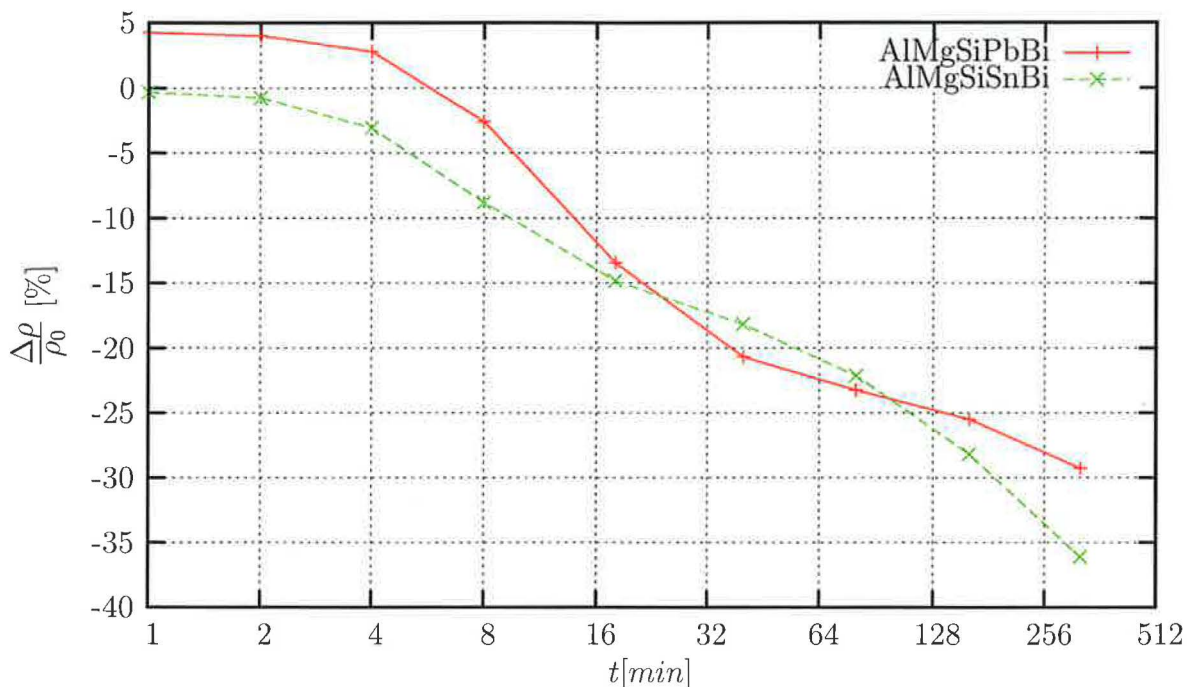
Nejprve popíšeme výsledky získané při izotermickém žihání vzorků na teplotě 160°C. Celková změna rezistivity po 1280 min. žihání u slitiny AlMgSiSnBi činí cca 14% a u slitiny AlMgSiPbB cca 15% , tedy výrazně méně, než maximální změna zjištěná během izochronního režimu žihání. Změna přibližně o 15% odpovídá u obou slitin izochronnímu žihání do teploty cca 210°C.

Elektrická rezistivita slitiny AlMgSiPbBi vzroste o 2% původní hodnoty hned po počátečním žihání a poté až do 40 minut celkového času žihání pouze mírně vzroste o 2,7% původní hodnoty. Podobně jako u slitiny AlMgSiPbBi, také rezistivita slitiny AlMgSiSnBi po počátečním žihání v délce trvání do 25 minut pouze mírně vzroste. Na rozdíl od slitiny AlMgSiPbBi však nedochází k vzrůstu rezistivity ihned po počátečním žihání a celkový vzrůst po 25 minutách žihání činí pouze 1%. Následný pokles el. rezistivity vykazuje u obou slitin jednoduchý exponenciální charakter, jak je patrné z lineárního průběhu grafu. Odtud lze usuzovat, že se jedná o proces nukleace a růstu jednoho typu precipitátů. V tomto oboru teplot a časů se nejspíše jedná o fázi  $\beta''$ . Kinetika transformace se jeví odlišná u obou slitin. Rychlejší je u slitiny AlMgSiPbBi, rozdíl je však velmi malý.



Obrázek 6.8: Relativní změna elektrické rezistivity při izotermickém žihání na teplotě 160°C (upozorňujeme na logaritmickou škálu časové osy)

Při izotermickém žihání na teplotě 210°C (Obr. 6.9) dochází podle očekávání u obou zkoumaných slitin k poklesu rezistivity již po kratších časech žihání. Celková dosažená změna el. rezistivity po 320. minutách žihání činí cca 29% (AlMgSiPbBi) resp. 36% (AlMgSiSnBi). Slitina AlMgSiPbBi vykazuje počáteční nárůst rezistivity, který činí 4,3% výchozí hodnoty. U slitiny AlMgSiSnBi jsme zaznamenali pouze pokles rezistivity. Ten pak lze rozdělit přibližně na dvě stádia. První pro dobu žihání 1 – 18 min, druhé pro



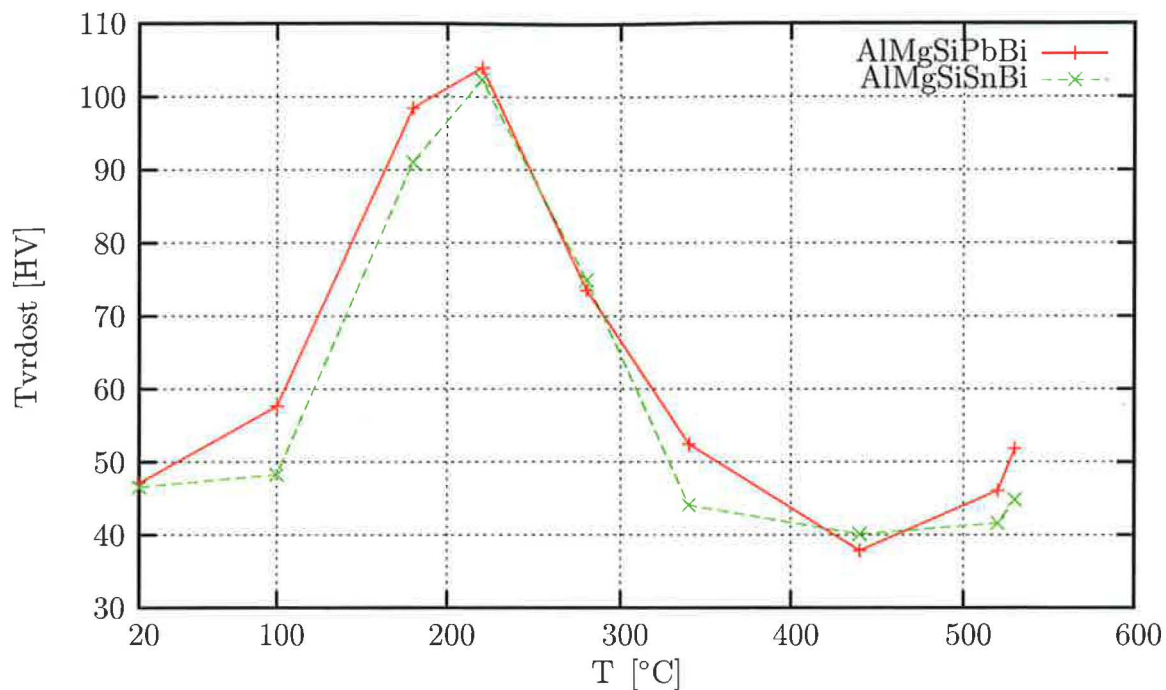
Obrázek 6.9: Relativní změna elektrické rezistivity při izotermickém žihání na teplotě 210° C (upozornujeme na logaritmickou škálu časové osy)

dobu žihání 18 – 320 min. Na přechodu mezi oběma stadii, tj. po cca 18 min. žihání, je patrné zpomalení poklesu rezistivity. Také pokles rezistivity slitiny AlMgSiPbBi lze rozdělit přibližně na dvě stádia. První, charakterizované rychlým poklesem rezistivity, cca do 40 min. žihání. Druhé, charakterizované znatelným zpomalením poklesu rezistivity, od 40 min. žihání dále. Ve srovnání se slitinou AlMgSiSnBi tedy nastává druhé stádium ve slitině AlMgSiPbBi později.

Existence dvou stadií naznačuje možnost vyčerpání nukleace částic jedné metastabilní fáze a nástup nukleace popř. transformace částic jiné metastabilní fáze. V prvním stádiu se jeví kinetika precipitační reakce rychlejší u slitiny AlMgSiPbBi. To je v souladu s pozorováním změn elektrického odporu při izotermickém žihání na teplotě 160°C. V obou případech lze pozorovaný efekt vysvětlit sníženou dostupností volných vakancí, potažmo sníženou difuzivitou atomů Mg ve slitině AlMgSiSnBi. Kinetika v druhém stadiu reakce je naopak rychlejší u slitiny AlMgSiSnBi.

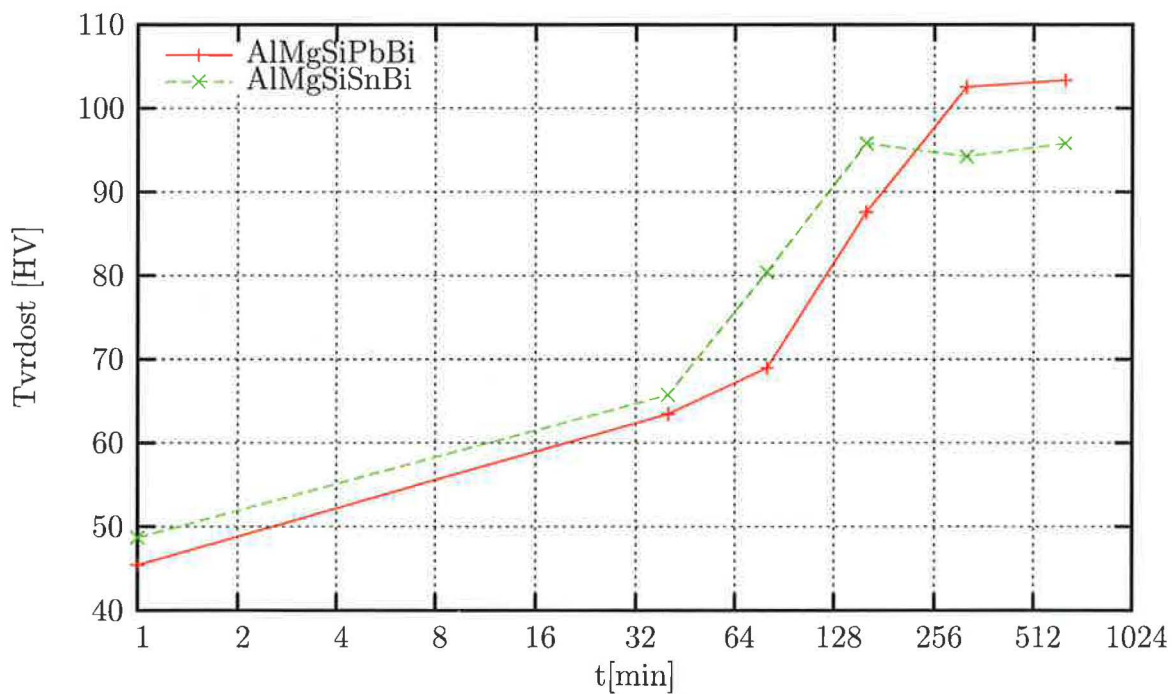
### 6.1.3 Změny tvrdosti při isochronním žihání

Tvrdosti změřené při isochronním žihání jsou zpracovány v grafu 6.10. Tvrdost slitiny AlMgSiPbBi je až do teploty žihání 220 °C vyšší než tvrdost slitiny AlMgSiSnBi. Po žihání na této teplotě dosahují změřené tvrdosti obou slitin svého maxima, jenž nabývá pro slitinu AlMgSiSnBi i AlMgSiPbBi přibližně stejné hodnoty. Maxima tvrdosti dobře korespondují s maximy změn rychlosti rezistivity v grafu 6.2. Z literatury víme, že rozhodující měrou přispívá k vytvrzení slitin založených na systému AlMgSi tvorba částic  $\beta''$  (Gaber *et al.*, 2006; Miao & Laughlin, 1999). Předpokládáme proto, že zvýšení tvrdosti slitin v dané oblasti teplot, stejně jako maximální změna rychlosti poklesu rezistivity, jsou zapříčiněny právě masivní tvorbou těchto částic. V pozdějších stádiích pravděpodobně přispívají k



Obrázek 6.10: Vývoj tvrdosti materiálu při izochronním žhání

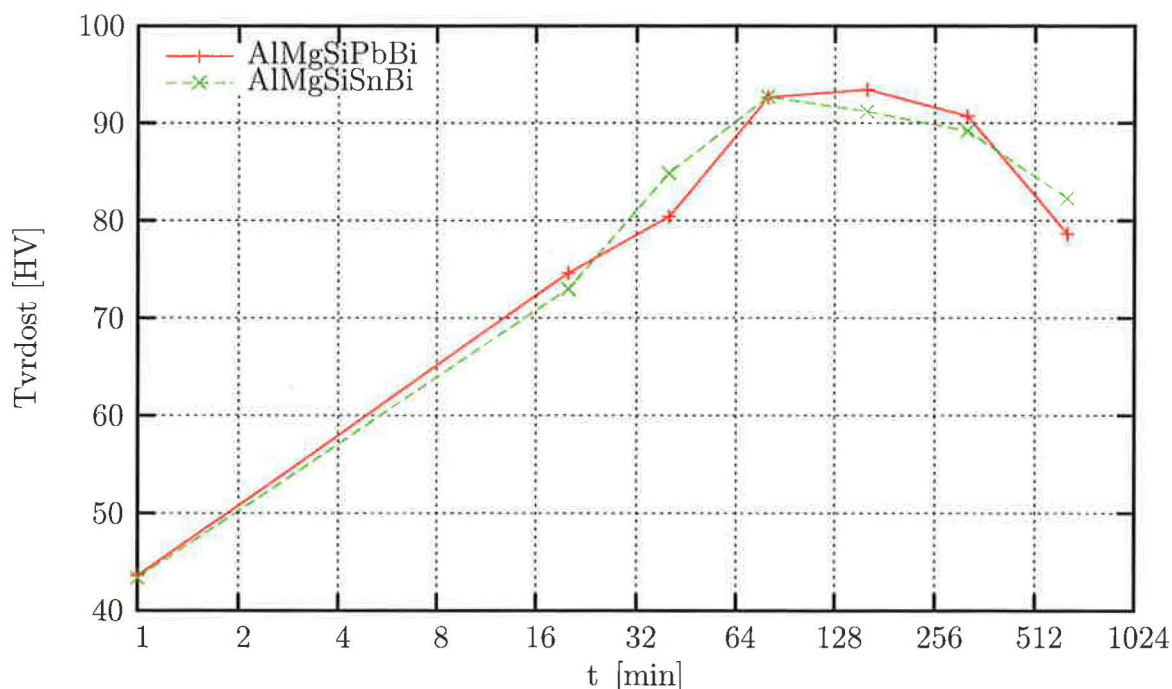
vytvrzení slitiny malou měrou také ostatní metastabilní fáze. Jejich přesná role však zatím zůstává nejasná a stává se tak žádoucím předmětem dalšího výzkumu.



Obrázek 6.11: Vývoj tvrdosti materiálu při izotermickém žhání na teplotě 160° C (upozornujeme na logaritmickou škálu časové osy)

### 6.1.4 Změny tvrdosti při izochronním žihání

Měření tvrdosti slitin AlMgSiPbBi a AlMgSiSnBi při izotermickém žihání na teplotě 160 °C zachycuje graf 6.11. Mezi 40 a 160 minutami žihání dochází u slitiny AlMgSiSnBi k výraznému vytvrzení. Po dalším žihání do 640 minut již tvrdost slitiny nad dosaženou hodnotu nevzrůstá. U slitiny AlMgSiPbBi jsme po počátečním vytvrzení naměřili významný nárůst tvrdosti až po 80 minutách žihání. Maxima tvrdosti jsme dosáhli po celkovém čase žihání 320 minut. Následné žihání nevede k dalšímu průkaznému vytvrzení slitiny AlMgSiPbBi. U slitiny AlMgSiPbBi tedy dochází k zásadnímu nárůstu tvrdosti později než u slitiny AlMgSiSnBi a dosažená tvrdost je větší. Na základě porovnání s grafem 6.10 se domníváme, že bylo dosaženo maximální možné vytvrzení u obou zkoumaných slitin.



Obrázek 6.12: Vývoj tvrdosti materiálu při izotermickém žihání na teplotě 210 °C (upozorňujeme na logaritmickou škálu časové osy)

Podobně jako při izotermickém žihání na teplotě 160 °C, také při žihání na teplotě 210 °C se projeví výraznější rozdíl mezi vytvrzením slitiny AlMgSiSnBi a AlMgSiPbBi až po 40 minutách žihání. Tvrdost slitiny AlMgSiSnBi je i v tomto případě pro dané časy žihání vyšší než tvrdost slitiny AlMgSiPbBi. Maxima tvrdosti dosahuje slitina AlMgSiSnBi již po 80 minutách žihání, zatímco slitina AlMgSiPbBi až po celkovém čase žihání 160 min. Celkové vytvrzení je ale u obou slitin menší než při izotermickém žihání na teplotě 160 °C. Rozdíl mezi maximálním vytvrzením slitiny AlMgSiSnBi a AlMgSiPbBi je při izotermickém žihání na teplotě 210 °C zanedbatelný.

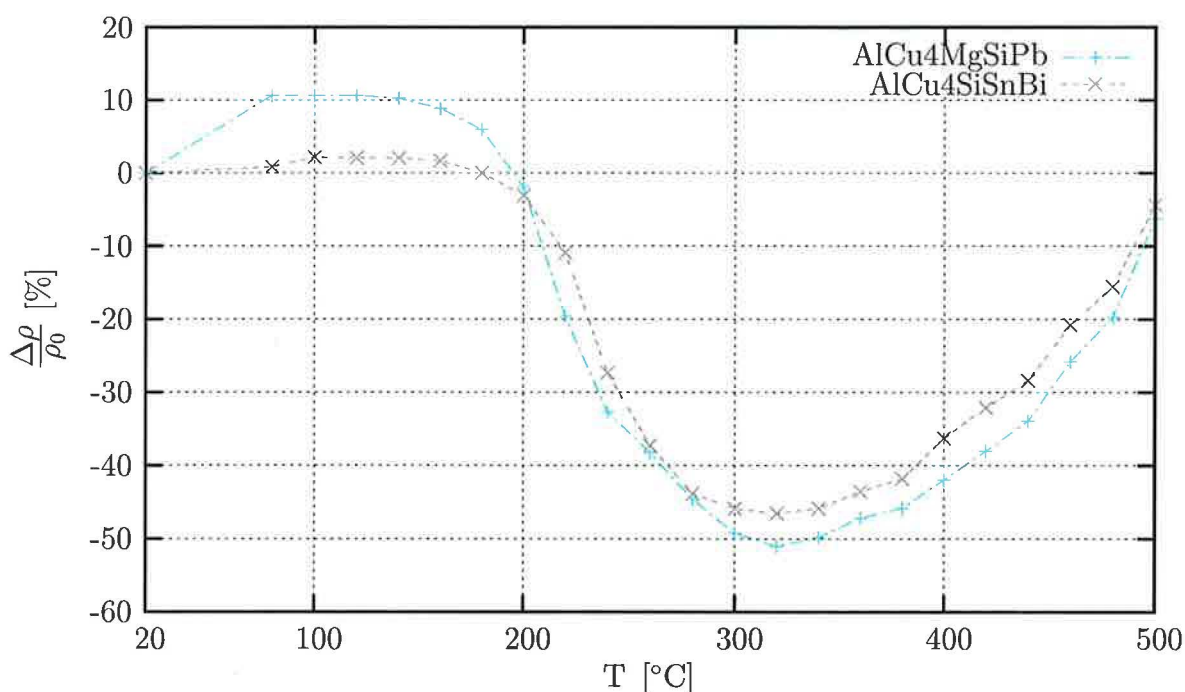


## 6.2 Slitiny Al-Cu-Mg-Si

Zkoumané slitiny lze rozdělit v závislosti na poměru obsaženého Mg a Si do dvou skupin. Ve slitinách AlCu4MgSiPb a AlCu4SiSnBi je poměr množství atomů Mg k množství atomů Si blízký či menší než 1 a tedy je v počátcích rozpadu přesyceného tuhého roztoku v matici spíše přebytek atomů Si (viz. kap. 3.3 a 3.4).

Naproti tomu ve slitinách AlCu4MgPb a AlCu4MgSnBi je poměr množství atomů Mg k množství atomů Si dokonce větší než 2 a tudíž je v počátcích rozpadu přesyceného tuhého roztoku naopak v matici zaručen přebytek atomů Mg.

### 6.2.1 Rozpad SSS slitin s přebytkem Si

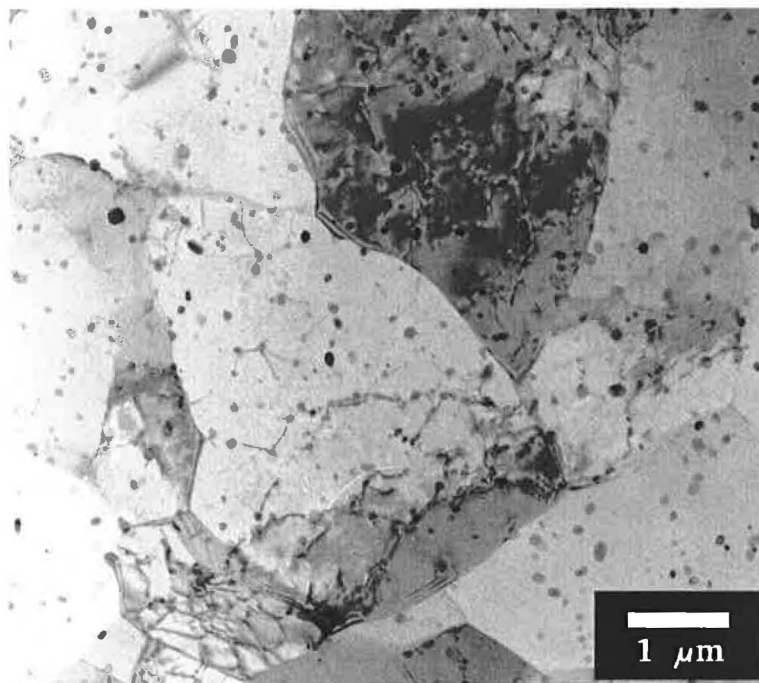


Obrázek 6.13: Vývoj rezistivity materiálu během izochronního žhání

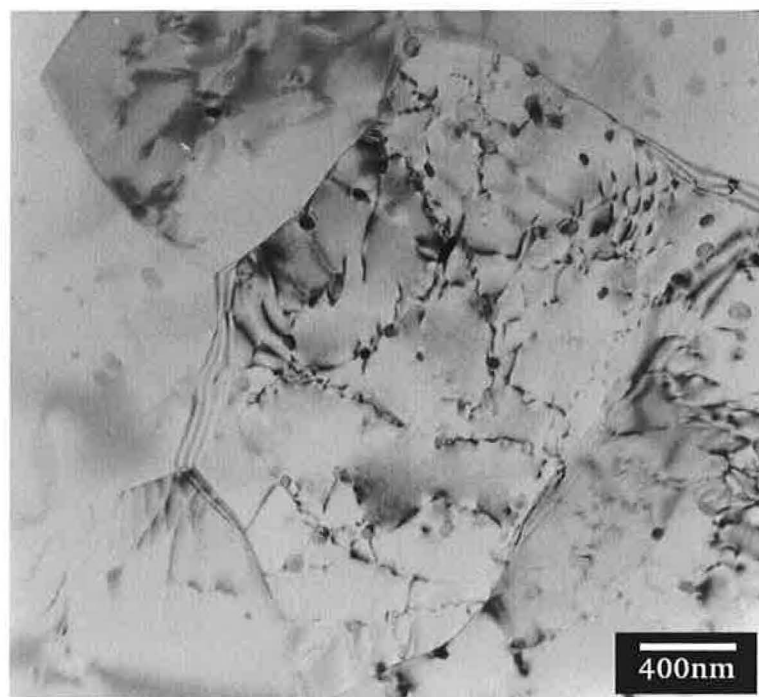
Výsledky měření změn elektrické rezistivity jsou zpracovány na Obr. 6.13. Větších změn elektrické rezistivity dosahuje slitina AlCu4MgSiPb a to jak v počátcích žhání, kdy vykazuje vzrůst okolo 10% při teplotách žhání cca 80–140 °C, tak později, při vyšších teplotách žhání, kdy pokles činí více než 50% výchozí hodnoty (při 320 °C). Přechod mezi uvedenými extrémy je velmi prudký, odehrává se při žhání v rozmezí teplot cca 180–320 °C. Viz též graf na Obr. 6.20.

Slitina AlCu4SiSnBi naopak v počátcích žhání vykazuje zanedbatelný či velmi malý vzrůst rezistivity o cca 2%. V oblasti teplot 200–320 °C však dojde k jejímu prudkému poklesu, který při dosažení minima u teploty žhání 320 °C dosahuje cca 46,5% výchozí hodnoty.

Snímky získané ve výchozím stavu obou slitin pomocí TEM jsou uvedeny na Obr. 6.14 a 6.15. Ani v jedné z obou zkoumaných slitin nebyly v tomto stavu detekovány žádné GP zóny.

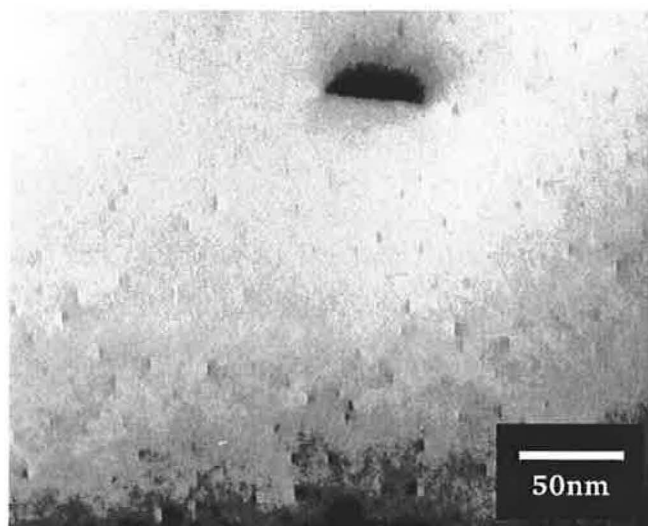


Obrázek 6.14: Slitina AlCu4SiSnBi ve výchozím stavu. Snímek zachycuje rovnoosá zrna velikosti cca  $3\mu\text{m}$ , která obsahují velké množství primárních částic o velikosti 100 – 200nm



Obrázek 6.15: Slitina AlCu4MgSiPb ve výchozím stavu. Zrna jsou 3-4  $\mu\text{m}$  velká, obsahují hrubé částice primárních fází velikosti cca 100nm.

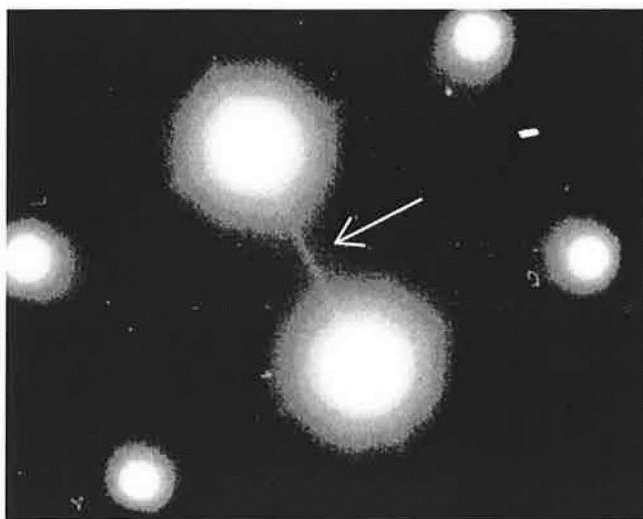
Další žihání do teploty 160 °C však prokazatelně vede u slitiny AlCu<sub>4</sub>SiSnBi ke vzniku GP zón jak potvrzuje snímek na Obr. 6.16. Na Obr. 6.17 je zachycen obraz elektronové difrakce taktěž dokládající vznik GP zón. Jejich difrakční stopy jsou však slabé. Pro větší názornost je uveden detail snímku na Obr. 6.18.



Obrázek 6.16: Snímek slitiny AlCu<sub>4</sub>SiSnBi po izochronním žihání do 160 °C. V přímém obraze je možno pozorovat na mnoha místech deformační kontrast typický pro GP zóny známý z binárních Al-Cu slitin.



Obrázek 6.17: Obraz elektronové difrakce ve slitině AlCu<sub>4</sub>SiSnBi po izochronním žihání do 160 °C.



Obrázek 6.18: Obrázek elektronové difrakce ve slitině AlCu<sub>4</sub>SiSnBi po izochronním žhání do 160 °C - detailní záběr stop způsobených vznikem prvních GP zón.

Ve struktuře slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb nedochází ani ve stavu po izochronním žhání do 180 °C k tvorbě GP zón či vzniku jiných precipitátů. Snímek pořízený po žhání na uvedené teplotě je na Obr. 6.19.

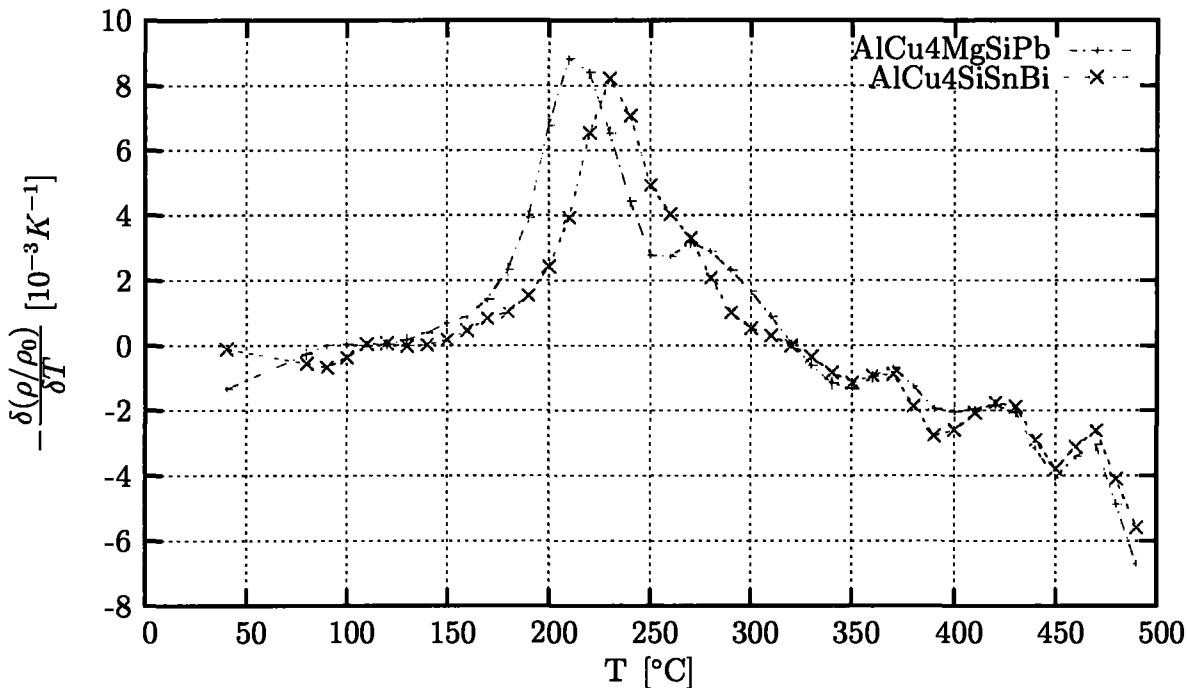


Obrázek 6.19: Snímek slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb po izochronním žhání do 180 °C. V matici nelze pozorovat výskyt nových precipitátů.

Domníváme se proto, že znatelný nárůst rezistivity již po úvodním žhání na 80 °C u slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb způsobuje shlukování atomů Mg a Si. Tyto shluky jsou zřejmě velmi malé a proto je, stejně jako v případě slitin AlMgSiPbBi a AlMgSiSnBi, nebylo možné detekovat pomocí TEM. Ve slitině AlCu<sub>4</sub>SiSnBi je jejich tvorba patrně potlačena díky reakci vakancí s atomy Sn, podobně jako je tomu v počátečních stádiích rozpadu přesyceného tuhého roztoku ve slitině AlMgSiSnBi.

Příčinu vzniku GP zón ve slitině AlCu4SiSnBi je možné hledat v současném působení dvou faktorů. Za prvé je ve slitině větší koncentrace atomů Cu a zároveň nižší koncentrace atomů Mg. Za druhé v důsledku působení atomů Sn je ve slitině omezena pohyblivost atomů Mg. Nedochozí proto k masovému shlukování atomů Mg a Si, čímž je podstatně sníženo množství příležitostí k energeticky výhodné nukleaci fáze  $\beta''$ , nebo některé z metastabilních variant předcházejících tvorbě rovnovážné fáze  $Q$ . Za těchto okolností pak dochází k přednostní tvorbě zárodků fází bohatých na Cu.

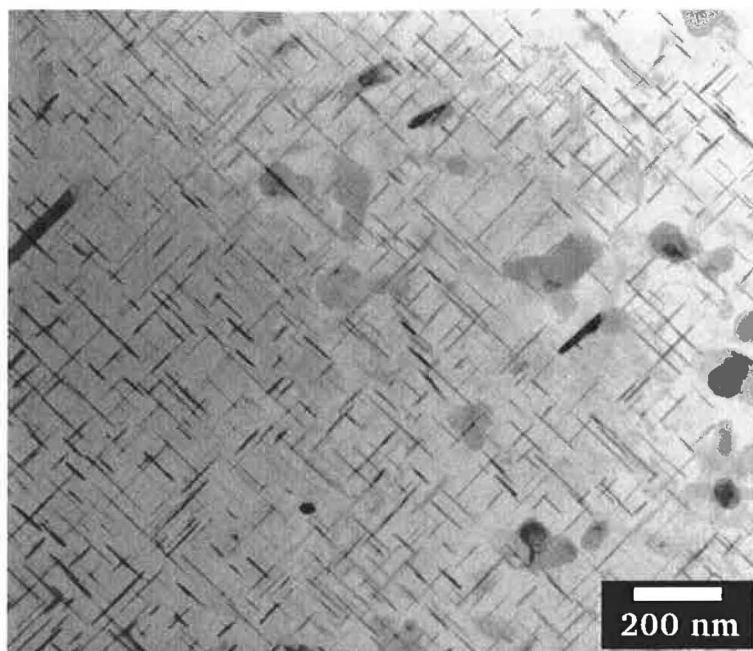
Rychlost změny elektrické rezistivity při izochronním žihání pro obě slitiny znázorňují křivky na Obr. 6.20. U slitiny AlCu4MgSiPb nabývá rychlost změny svého maxima při teplotě žihání 210 °C. Poté křivka až do teploty 250 °C strmě klesá. Následuje zpomalení poklesu a objevuje se lokální maximum při teplotě 270 °C. Přikláníme se k závěru, že zmíněné lokální maximum je opět způsobeno nukleací částic fáze  $\theta'$  v objemu vzorku. S dalším nárůstem teploty rychlost změny elektrické rezistivity opět plynule klesá až do teploty 350 °C. Obdobně jako v případě slitin založených na ternáru AlMgSi, také zde rychlost změny elektrické rezistivity u slitiny obsahující Sn, tj. AlCu4SiSnBi, dosáhne maxima až při teplotách žihání cca o 20 °C vyšších.



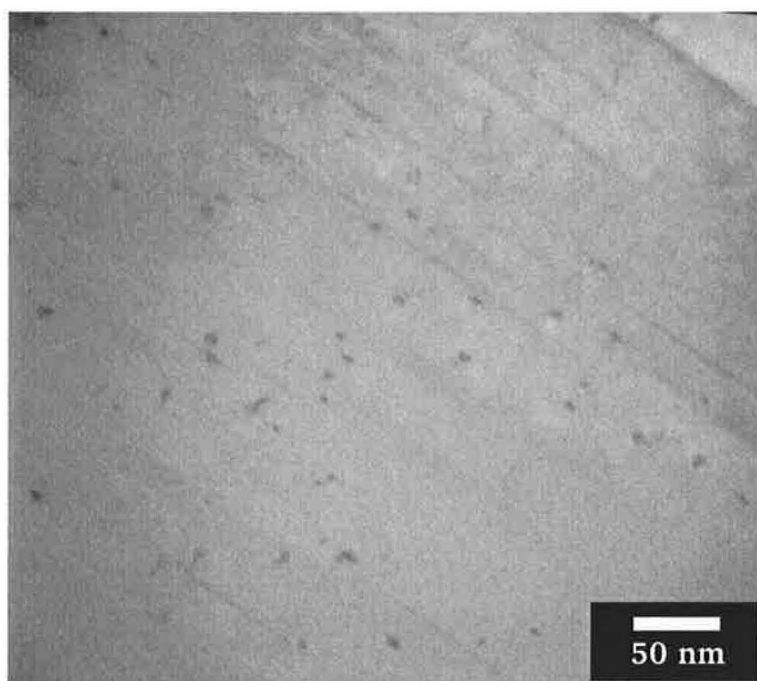
Obrázek 6.20: Vývoj rychlosti změny elektrické rezistivity materiálu během izochronního žihání

Po žihání na 240 °C, tedy ve stavu kdy rychlost změny elektrické rezistivity vykazuje u obou slitin výrazné maximum, byly vzorky zkoumány pomocí TEM. Pořízené snímky jsou na Obr. 6.21 a 6.22. Ve slitině AlCu4SiSnBi se v tomto stavu vytvoří hustá síť precipitátů  $\theta'$ . Tyto částice nejspíše vznikají v objemu vzorku transformací z již existujících GP zón. I ve slitině AlCu4MgSiPb dochází k výrazné tvorbě precipitátů, pravděpodobně některé metastabilní fáze  $Q'$ . Jsou sice menší, avšak jejich hustota je větší nežli hustota precipitátů fáze  $\theta'$  ve slitině AlCu4SiSnBi, což je v souladu s předpokladem, že ve slitině AlCu4MgSiPb existuje již brzy po počátečním žihání dostatek shluků obsahujících atomy Mg a Si. V obou slitinách připisujeme rapidní pokles el. rezistivity hojně tvorbě a následnému růstu

právě popsaných precipitátů.

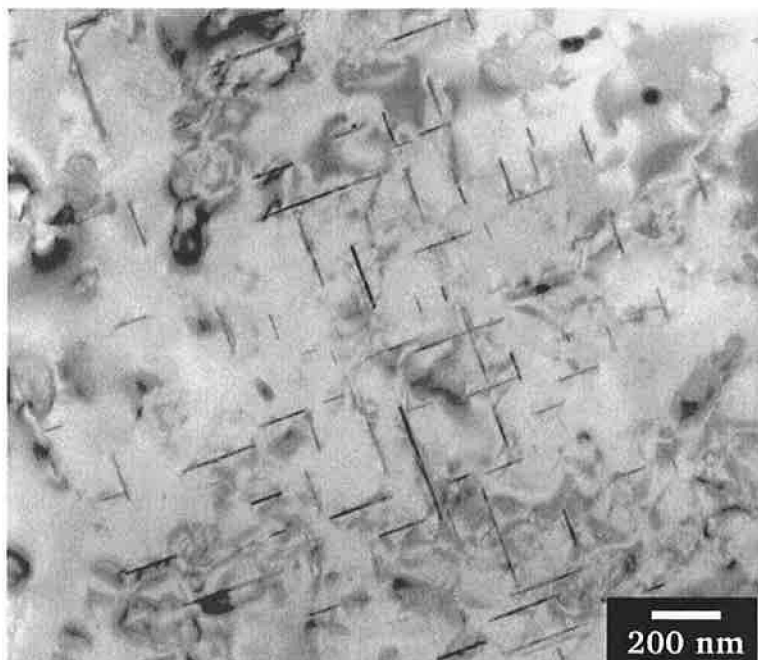


Obrázek 6.21: Slitina AlCu<sub>4</sub>SiSnBi po izochronním žhání do teploty 240 °C. Na snímku je vidět mnoho částic fáze  $\theta'$ .

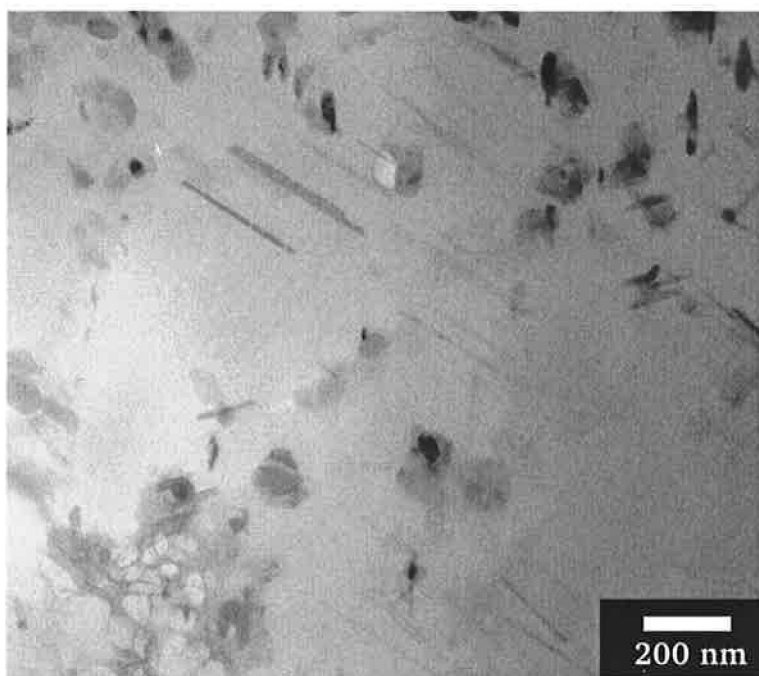


Obrázek 6.22: Slitina AlCu<sub>4</sub>MgSiPb po izochronním žhání do teploty 240 °C. Na snímku jsou zachyceny tyčinkovité precipitáty. Jedná se o fázi bohatou na Mg a Si, modifikovanou Cu. Podle literárních údajů jde s největší pravděpodobností o některou z variant metastabilních částic  $Q'$  (viz. kap. 3.3 a 3.4).

Další snímky obou zkoumaných slitin byly pořízeny pomocí TEM postupně ve stavech po izochronním žhání do teploty 320 °C a 400 °C. Na Obr. 6.23 resp. 6.24 jsou uvedeny výsledky pro slitinu AlCu4SiSnBi resp. AlCu4MgSiPb ve stavu po izochronním žhání do teploty 320 °C. Na Obr. 6.25 resp. 6.26 jsou uvedeny výsledky pro slitinu AlCu4SiSnBi resp. AlCu4MgSiPb ve stavu po izochronním žhání do teploty 400 °C.

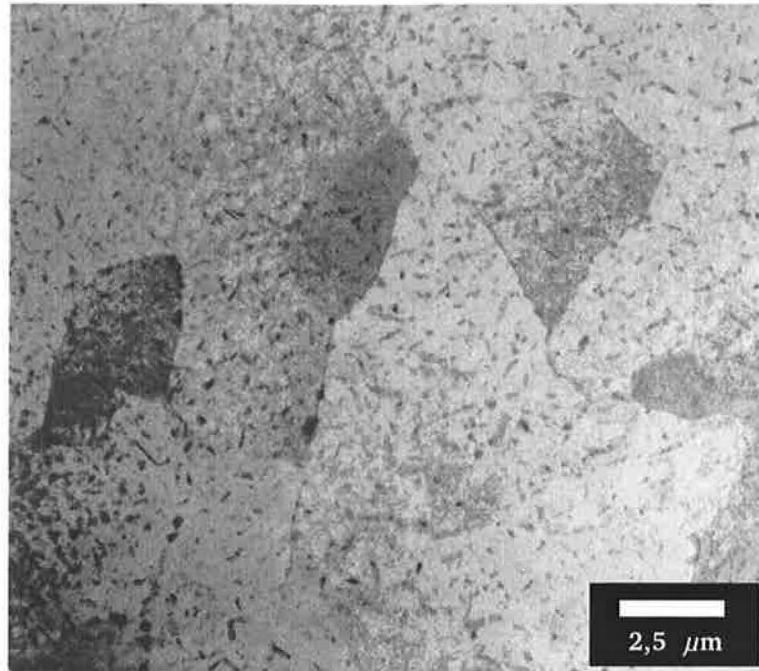


Obrázek 6.23: Slitina AlCu4SiSnBi po izochronním žhání do teploty 320 °C. Pokračuje hrubnutí částic  $\theta'$ .

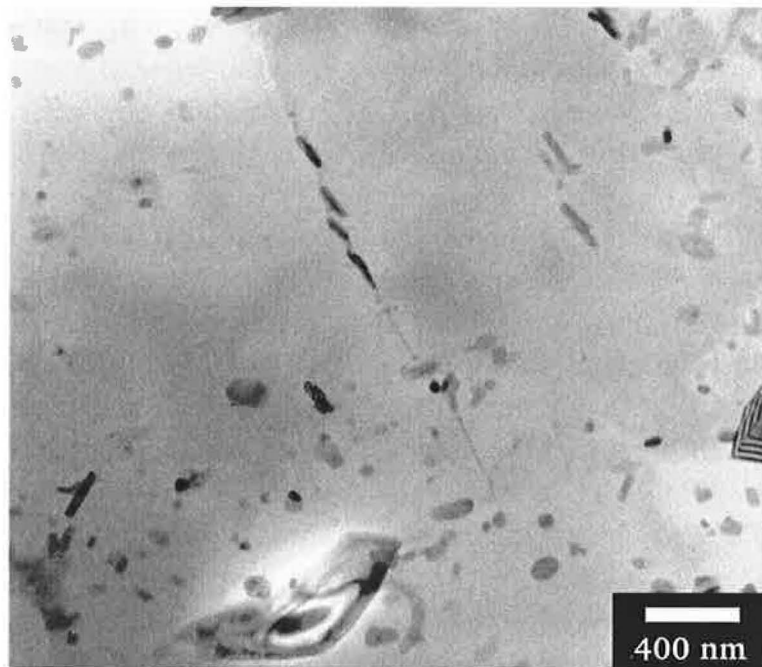


Obrázek 6.24: Slitina AlCu4MgSiPb po izochronním žhání do teploty 320 °C. Dochází k zhrubnutí částic fáze  $Q'$ . Ojedinele se ve vzorku vyskytují také částice  $\theta'$ .

Ve slitině AlCu4MgSiPb se po žihání do teploty 320 °C nově objevují ojedinělé částice fáze  $\theta'$ . Částice fáze  $Q'$  hrubnou. Ve slitině AlCu4SiSnBi jsme nepozorovali žádné nové druhy částic. V matici se vyskytovaly pouze rostoucí částice fází přítomných již při nižších teplotách žihání.



Obrázek 6.25: Slitina AlCu4SiSnBi po izochronním žihání do teploty 400 °C. V objemu se vyskytují pouze stabilní částice. Částice  $\theta'$  jsou plně transformovány na rovnovážnou fázi  $\theta$ .



Obrázek 6.26: Slitina AlCu4MgSiPb po izochronním žihání do teploty 400 °C. Částice fáze  $Q'$  jsou plně transformovány na částice rovnovážné fáze  $Q$ .



Po izochronním žihání vzorků do teploty 400 °C byly v matici slitiny AlCu<sub>4</sub>SiSnBi zaznamenány pouze částice rovnovážné fáze  $\theta$ . Podobně se v matici slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb vyskytují pouze částice rovnovážné fáze  $Q$ . V této fázi izochronního žihání již elektrická rezistivita obou slitin vzrůstá, což svědčí o opětovném rozpouštění příměsí do matrice.

Stejně jako u slitin AlMgSiSnBi a AlMgSiPbBi, také u slitin AlCu<sub>4</sub>SiSnBi a AlCu<sub>4</sub>MgSiPb byl zkoumán vývoj elektrické rezistivity během izotermického žihání na teplotě 160 °C i 210 °C. Výsledky měření elektrického odporu při žihání na uvedených teplotách shrnují Obr. 6.27 resp. 6.28.

Tvar křivek na Obr. 6.27 je pro obě slitiny velmi podobný tvaru křivek během počátečního izochronního žihání až do teploty 220 °C.

U slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb rezistivita hned po 4 minutách žihání vzroste o cca 8% původní hodnoty a poté se její rezistivita až do celkové doby žihání 32 minut téměř nemění. Při následném žihání dochází k pozvolnému poklesu rezistivity, až konečně mezi celkovým časem žihání 320 a 640 minut dosáhne nazpět výchozí hodnoty. Celkový charakter křivky až do 640 minut žihání odpovídá změnám rezistivity při izochronním žihání přibližně do teploty 200 °C.

Slitina AlCu<sub>4</sub>SiSnBi vykazuje až do celkového času 80 minut žihání pouze pozvolný vzrůst elektrické rezistivity maximálně o cca 1,5% výchozí hodnoty po 20 minutách žihání. Poté mezi 80 a 160 minutami celkového žihání nabývá rezistivita opět své výchozí hodnoty. Pokles elektrické rezistivity o téměř 10% následuje až po celkovém čase 640 minut žihání, což u této slitiny přibližně odpovídá izochronnímu žihání do 220 °C. Od celkového času 160 minut žihání je pokles prudký podobně jako mezi 160 a 220 °C při izochronním žihání.

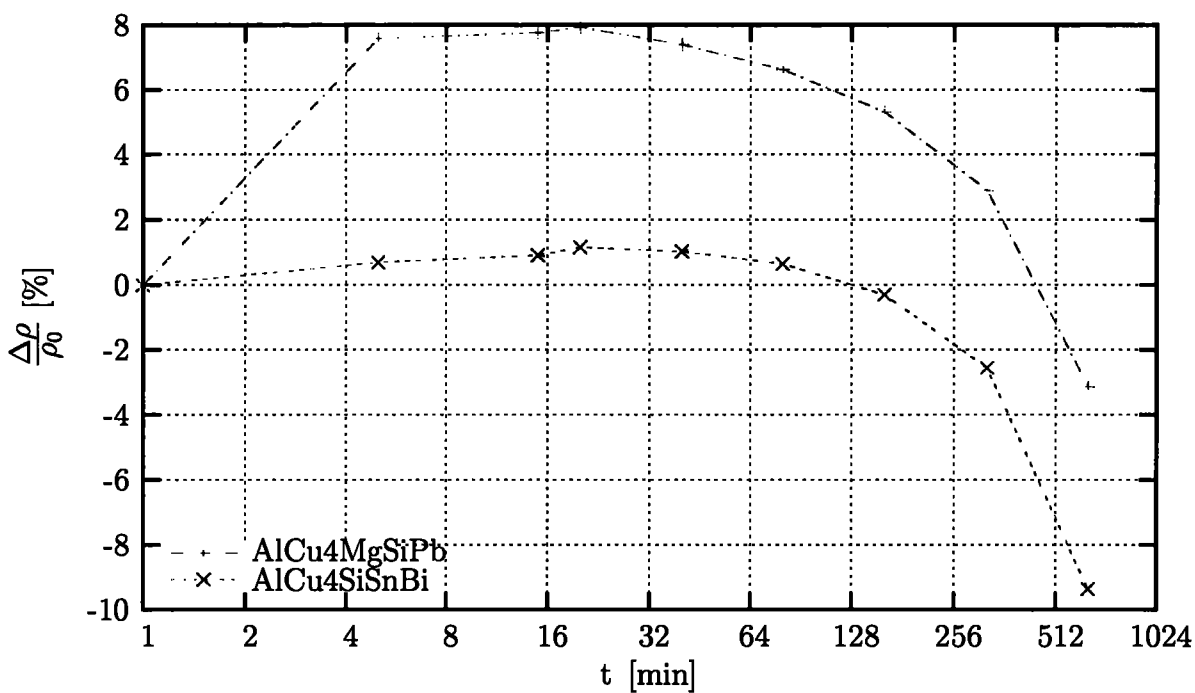
Na průběhu obou křivek je možno vyzorovat, že pokles rezistivity slitiny AlCu<sub>4</sub>SiSnBi nastává oproti slitině AlCu<sub>4</sub>MgSiPb až při poněkud delších časech žihání. Tento trend je markantní na změnách rezistivity při izotermickém žihání obou slitin na teplotě 210 °C, viz. Obr. 6.28.

Izotermické žihání na teplotě 210 °C způsobuje u slitiny AlCu<sub>4</sub>SiSnBi pouze pokles elektrické rezistivity, a to velmi pozvolný až do 80 minut celkového času žihání. Při delším žihání elektrická rezistivita prudce klesá až do celkové doby žihání 320 minut. Po následném závěrečném žihání do celkového času 640 minut se pokles jeví jako poněkud méně strmý.

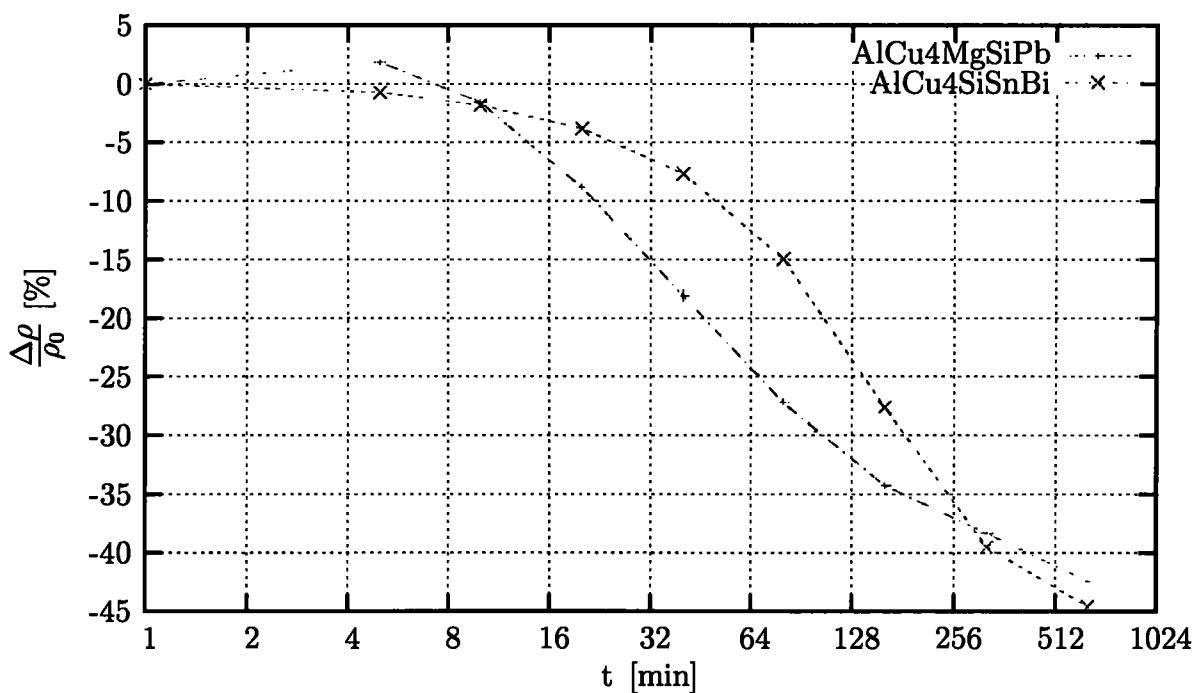
Naopak slitina AlCu<sub>4</sub>MgSiPb vykazuje po úvodních 5. minutách žihání vzrůst elektrické rezistivity o cca 2%. Při všech následujících měřeních však rezistivita této slitiny pouze klesá. Mezi celkovým časem žihání 10 až 160 minut lze tento pokles dobře aproximovat exponenciální funkcí. Od 160 minut celkového času žihání je pokles elektrické rezistivity mírnější a to až do finálního času 640 minut žihání.

Souhrně lze říci, že průběh změn elektrické rezistivity slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb při izotermickém žihání na teplotě 210 °C je svým charakterem podobný průběhu změn elektrické rezistivity slitiny AlMgSiPbBi při izotermickém žihání na teplotě 160 °C, ačkoliv celková změna rezistivity dosažená při vyšší teplotě žihání je ve slitině AlCu<sub>4</sub>MgSiPb podle očekávání mnohem větší. Celkový charakter změn elektrické rezistivity slitiny AlCu<sub>4</sub>SiSnBi při obou teplotách žihání je zcela odlišný od charakteru změn elektrické rezistivity kterékoliv ze slitin AlCu<sub>4</sub>MgSiPb, AlMgSiPbBi nebo AlMgSiSnBi, a to jak na teplotě žihání 160 °C, tak na teplotě žihání 210 °C. Rozpad přesyceného tuhého roztoku AlCu<sub>4</sub>SiSnBi probíhá zjevně zcela odlišným způsobem. Rozdílný je nejen typ vznikajících precipitátů,

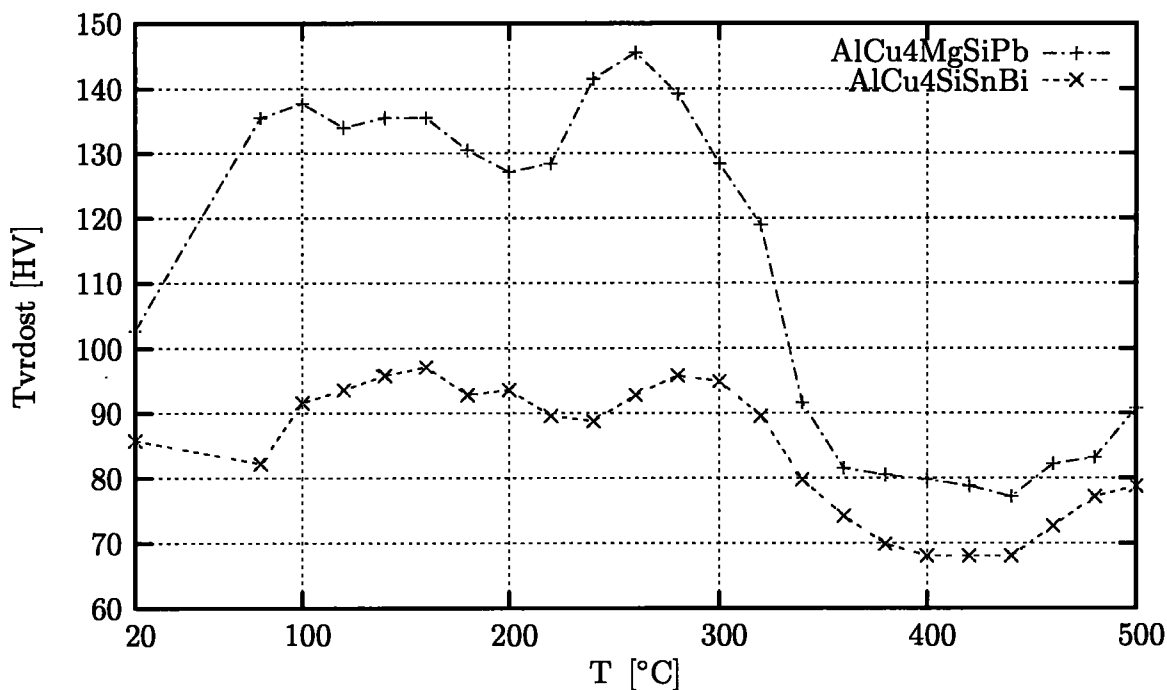
jak dokazují snímky pořízené pomocí TEM, ale i kinetika fázové transformace.



Obrázek 6.27: Vývoj rezistivity slitin AlCu<sub>4</sub>SiSnBi a AlCu<sub>4</sub>MgSiPb během izotermického žhání na teplotě 160°C.



Obrázek 6.28: Vývoj rezistivity slitin AlCu<sub>4</sub>SiSnBi a AlCu<sub>4</sub>MgSiPb během izotermického žhání na teplotě 210°C.



Obrázek 6.29: Vývoj tvrdosti materiálu během izochronního žíhání

Na Obr. 6.29 jsou zaznamenány výsledky měření tvrdosti při izochronním žíhání slitin  $\text{AlCu}_4\text{MgSiPb}$  a  $\text{AlCu}_4\text{SiSnBi}$ . Již po prvním žíhání (na teplotě  $80^\circ\text{C}$ ) vzroste významně tvrdost slitiny  $\text{AlCu}_4\text{MgSiPb}$ . Tvrdost slitiny  $\text{AlCu}_4\text{SiSnBi}$  naopak po prvním žíhání klesne. U slitiny  $\text{AlCu}_4\text{MgSiPb}$  se tvrdost při následném žíhání v oboru teplot  $100\text{--}160^\circ\text{C}$  mění pouze málo. Po žíhání na  $200^\circ\text{C}$  tvrdost slitiny poněkud klesá a dosahuje lokálního minima. Žíhání slitiny v intervalu teplot  $200\text{--}260^\circ\text{C}$  vede k jejímu dalšímu vytvrzení. Při žíhání na teplotě  $260^\circ\text{C}$  vykazuje slitina  $\text{AlCu}_4\text{MgSiPb}$  vůbec nejvyšší tvrdost. Při pokračujícím izochronním žíhání do teploty  $360^\circ\text{C}$  tvrdost slitiny  $\text{AlCu}_4\text{MgSiPb}$  pouze rychle klesá.

Slitina  $\text{AlCu}_4\text{SiSnBi}$  vykazuje při izochronním žíhání obecně podstatně menší (o více než 50%) vytvrzení nežli slitina  $\text{AlCu}_4\text{MgSiPb}$ . Po úvodním poklesu tvrdost slitiny v intervalu teplot  $80\text{--}160^\circ\text{C}$  roste a dosahuje globálního maxima. Posléze tvrdost slitiny  $\text{AlCu}_4\text{SiSnBi}$  s rostoucí teplotou klesá. Minimum tvrdosti nastává při žíhání na teplotě  $240^\circ\text{C}$ . Další avšak nižší maximum se objevuje po žíhání na teplotě  $280^\circ\text{C}$ . Ještě vyšší teploty žíhání vedou k rychlému úbytku tvrdosti. Minima je dosaženo při žíhání na teplotě cca  $400^\circ\text{C}$ .

V obou slitinách je možné rozdělit průběh vytvrzení do dvou částí oddělených minimem tvrdosti. V první části se vytvrzení odehrává v širším intervalu teplot. U slitiny  $\text{AlCu}_4\text{MgSiPb}$  je to  $80\text{--}200^\circ\text{C}$  zatímco u slitiny  $\text{AlCu}_4\text{SiSnBi}$  je to  $80\text{--}240^\circ\text{C}$ . V druhé části dochází k opětovnému vytvrzení a jejímu následnému hlubokému poklesu. U slitiny  $\text{AlCu}_4\text{MgSiPb}$  je maximum tvrdosti po předcházejícím minimu poměrně výrazné. Zároveň je vyšší než maximum v první části. Naopak hodnoty tvrdosti slitiny  $\text{AlCu}_4\text{SiSnBi}$  v druhé části nepřesahují hodnoty tvrdosti v části první. Maximum tvrdosti je ve srovnání s maximem tvrdosti slitiny  $\text{AlCu}_4\text{MgSiPb}$  méně ostré.

Ze snímků pořízených pomocí TEM na vzorcích po izochronním žíhání do  $240^\circ\text{C}$  vyplývá, že nejvíce zpevňující fází je ve slitině  $\text{AlCu}_4\text{MgSiPb}$  fáze  $Q'$ . Co způsobuje vy-

tvrzení v první části žíhání však není z výsledků TEM zřejmé. Ve slitině AlCu<sub>4</sub>SiSnBi je pak největší vytvrzení vyvoláno vznikem GP zón, a sice po žíhání na 160 °C. Jelikož snímky struktury slitiny AlCu<sub>4</sub>SiSnBi byly získány pouze při teplotách 240 °C a 320 °C, nelze na jejich základě rozhodnout, jaký mechanismus vede k vytvrzení této slitiny ve druhém stadiu žíhání. Bohužel ani výsledky měření elektrické rezistivity nejsou v tomto ohledu nikterak průkazné. Jak již bylo uvedeno, disperze částic  $Q'$  je po izochronním žíhání do teploty 320 °C ve slitině AlCu<sub>4</sub>MgSiPb jemnější nežli disperze částic  $\theta'$  ve slitině AlCu<sub>4</sub>SiSnBi, čemuž odpovídají vyšší hodnoty tvrdosti slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb.

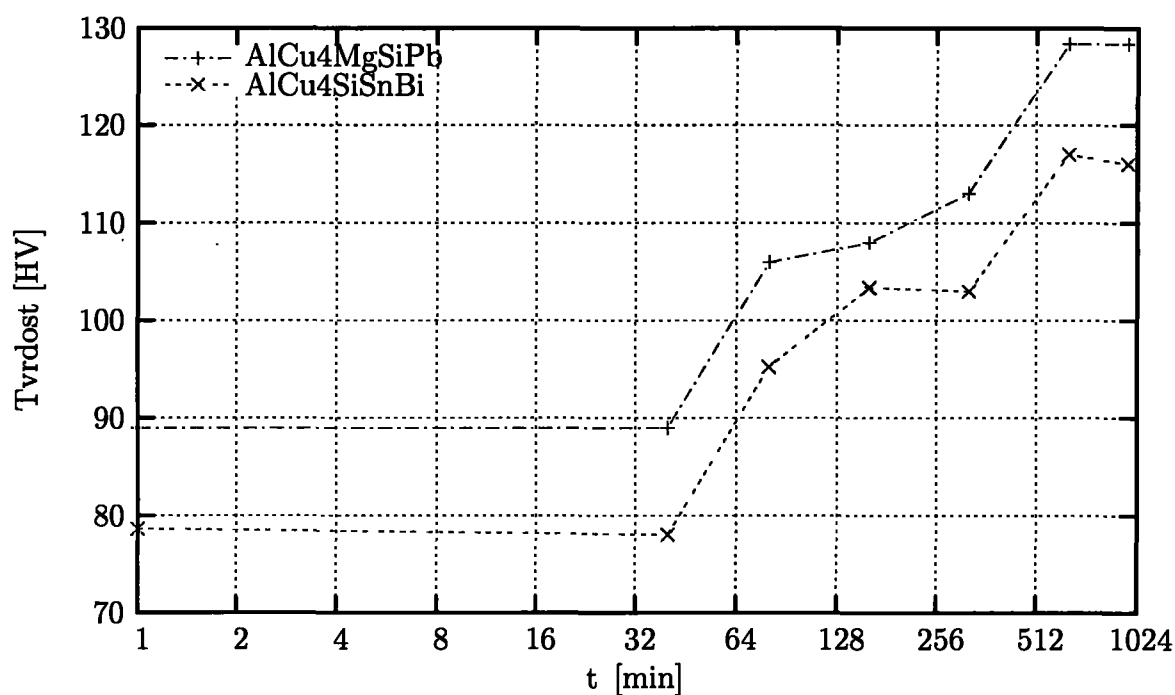
Výsledky měření tvrdosti na slitinách AlCu<sub>4</sub>MgSiPb a AlCu<sub>4</sub>SiSnBi při izotermickém žíhání na teplotě 160 °C jsou uvedeny v grafu na Obr. 6.30. Při všech časech žíhání byla změřená tvrdost slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb vyšší než tvrdost slitiny AlCu<sub>4</sub>SiSnBi. Průběh změn tvrdosti je však během žíhání obdobný. Až do 40 minut celkové doby žíhání zkoumané slitiny svoji tvrdost nemění. Poté následuje až do 160 minut celkové doby žíhání vzrůst tvrdosti. Při dalším žíhání, tj. do celkové doby 320 minut žíhání tvrdost slitiny AlCu<sub>4</sub>SiSnBi nevzroste. Naopak tvrdost slitiny v tomto čase žíhání nadále mírně vzrůstá. U obou slitin následuje významný vzrůst tvrdosti po 640. minutách žíhání. Zde dosahují tvrdosti obou slitin svého globálního maxima. Při závěrečném žíhání, tj. po celkovém čase žíhání 960 minut již tvrdost obou materiálů dále neroste.

Vyšší hodnoty tvrdosti slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb po úvodním žíhání jsou pravděpodobně způsobeny přítomností shluků atomů Mg a Si vznikajících při této teplotě nejspíše velmi záhy. Přítomnost Sn ve slitině AlCu<sub>4</sub>SiSnBi naopak formování shluků atomů Mg a Si zbrzdí či úplně znemožňuje. První stadium vytvrzení slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb, tedy do 160 minut žíhání přisuzujeme vzniku částic fáze  $\beta''$  v objemu vzorku. Maximum tvrdosti při době žíhání 640 minut odpovídá v této slitině vzniku částic  $\beta'$  či některé varianty metastabilní fáze  $Q'$ . Domníváme se, že první stadium vytvrzení, tj. do 160 minut celkového času žíhání, je u slitiny AlCu<sub>4</sub>SiSnBi zapříčiněno tvorbou částic  $\theta''$ . K vyššímu vytvrzení při celkových časech žíhání 640 minut přispívá zřejmě jejich transformace na částice fáze  $\theta'$ .

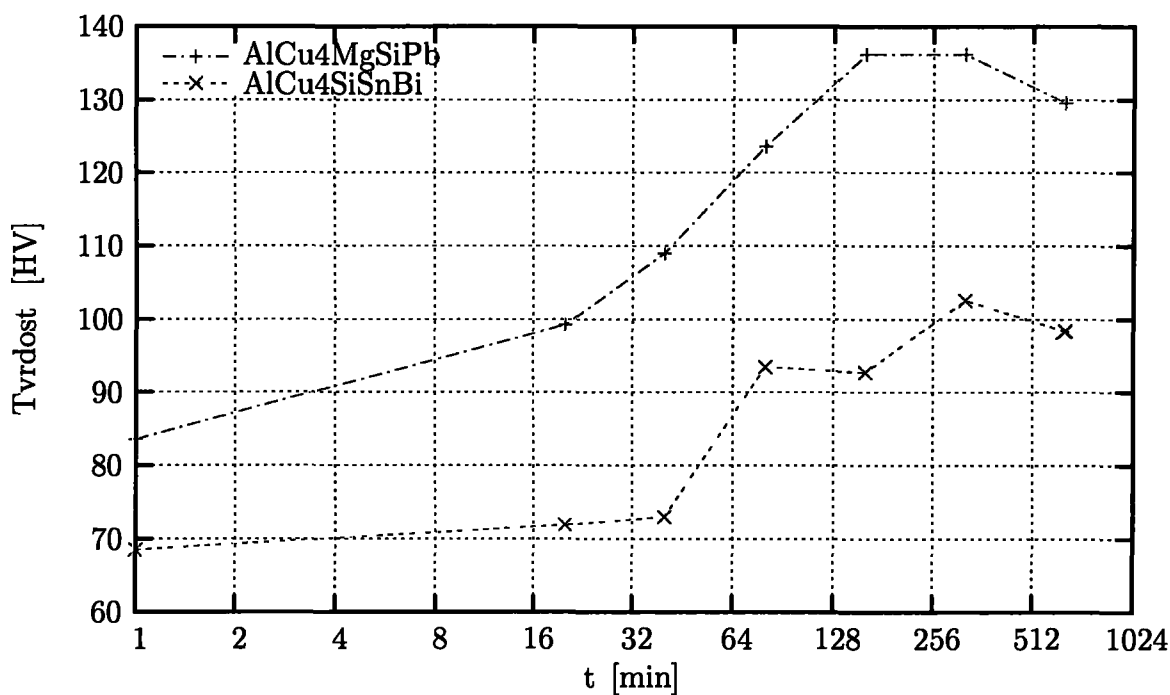
Charakter změn tvrdosti v průběhu izotermického žíhání na teplotě 210 °C je zcela odlišný pro obě zkoumané slitiny (viz. Obr. 6.31). Ale i při této teplotě platí, že tvrdost slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb je při všech časech vyšší nežli tvrdost slitiny AlCu<sub>4</sub>SiSnBi. Tvrdost slitiny AlCu<sub>4</sub>SiSnBi se i po celkovém čase žíhání 40 minut téměř nezmění. Naproti tomu u slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb dochází ke znatelnému vytvrzení již po úvodních 20 minutách žíhání. Pak pokračuje monotónní vzrůst tvrdosti i při dalších časech žíhání. Maximálního vytvrzení je dosaženo při celkovém čase žíhání 160 minut. Po dalším žíhání, tj. do celkové doby žíhání 320 minut se již tvrdost slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb nezmění. Při závěrečném měření po celkovém čase žíhání 640 minut tvrdost slitiny AlCu<sub>4</sub>MgSiPb klesá. Nukleace a tvorba částic fáze  $\beta''$  a  $Q'$  se pravděpodobně při této teplotě žíhání již překrývají a k vytvrzení slitiny dochází souběžně.

Slitina AlCu<sub>4</sub>SiSnBi vykazuje zpočátku až do celkového času žíhání 40 minut pouze velmi mírný nárůst tvrdosti. Při delších časech žíhání lze na křivce tvrdosti slitiny AlCu<sub>4</sub>SiSnBi rozeznat dvě stádia, zcela obdobně jako je tomu v případě izotermického žíhání této slitiny na teplotě 160 °C. Díky zvýšené teplotě je však kinetika vzniku vytvrzujících částic rychlejší a tak je prvního maxima tvrdosti dosaženo již po 80 minutách žíhání. Druhé se objevuje po 320 minutách celkového času žíhání. Stejně jako při žíhání na teplotě 160 °C

také tato dvě stadia přisuzujeme postupně vzniku částic fáze  $\theta''$  a posléze  $\theta'$ .



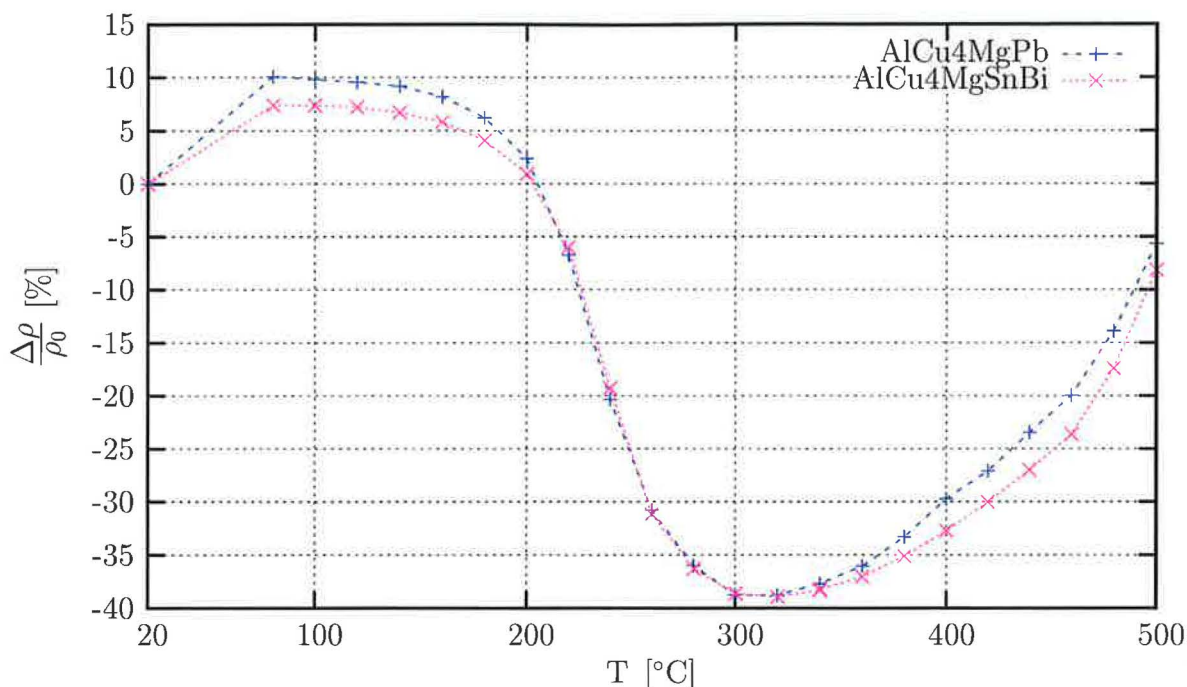
Obrázek 6.30: Vývoj tvrdosti vybraných materiálů během izotermického žíhání na teplotě 160. °C



Obrázek 6.31: Vývoj tvrdosti vybraných materiálů během izotermického žíhání na teplotě 210. °C

## 6.2.2 Rozpad SSS slitin s přebytkem Mg

Jak je patrné z Obr. 6.32, 6.33 a 6.34, změny elektrické rezistivity i změny tvrdosti zbylých dvou zkoumaných slitin tj. AlCu4MgPb a AlCu4MgSnBi jsou navzájem téměř shodné.

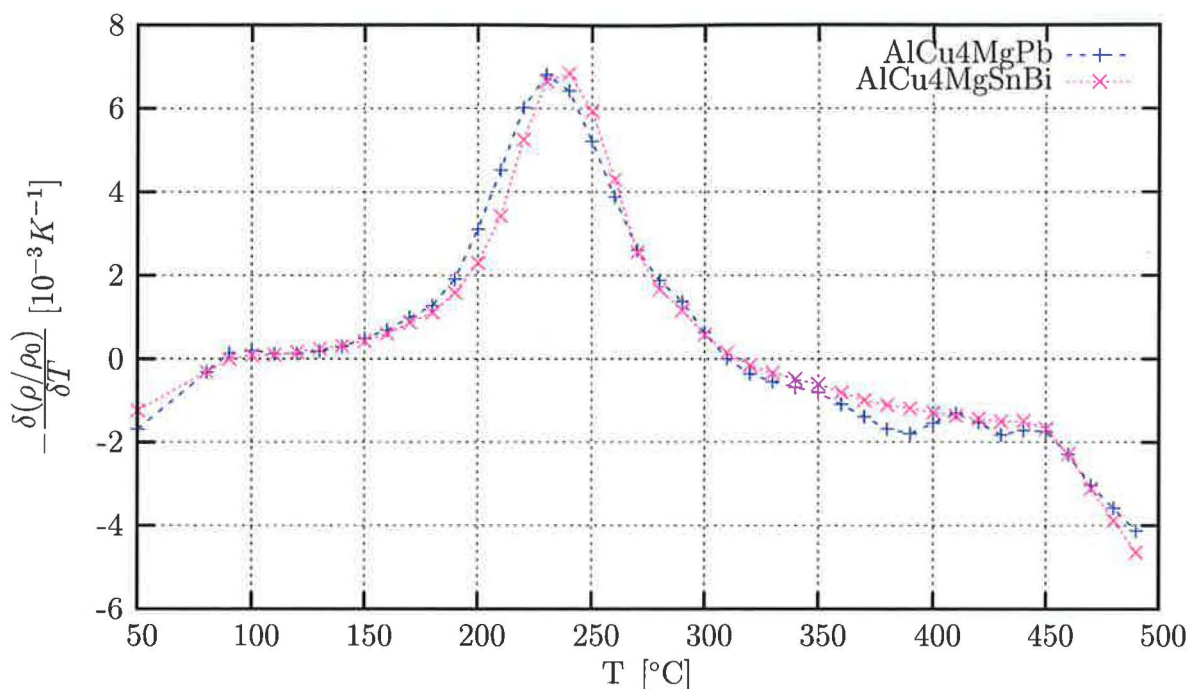


Obrázek 6.32: Vývoj rezistivity materiálu během izochronního žíhání

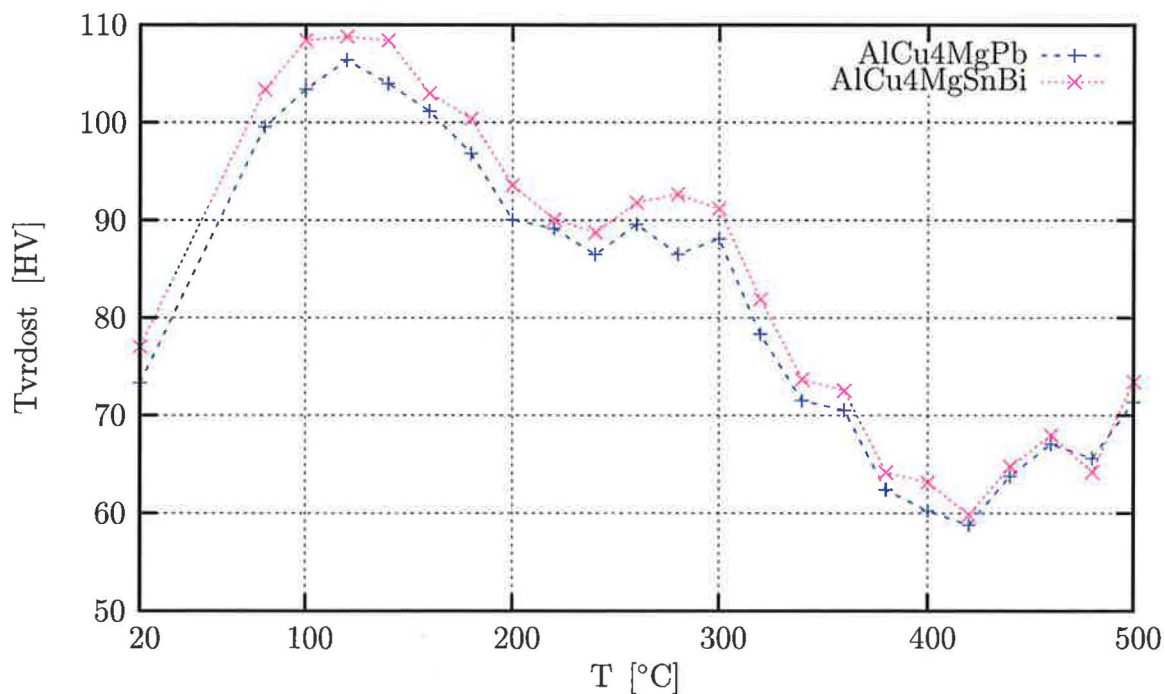
Při izochronním žíhání (Obr. 6.32) dochází nejprve ke zvýšení elektrického odporu obou vzorků. Na rozdíl od všech předchozích slitin obsahujících Sn je nárůst rezistivity slitiny AlCu4MgSnBi jen o cca 2% nižší než u slitiny AlCu4MgPb. U té je nárůst srovnatelný se slitinou AlCu4MgSiPb a činí také cca 10% výchozí hodnoty. Tato skutečnost poukazuje na přítomnost shluků atomů ve slitinách. Vzhledem k malému množství Si se domníváme, že se jedná o shluky atomů Mg, případně Mg a Cu. Přitom vysokým obsahem atomů Mg ve slitině AlCu4MgSnBi je zřejmě kompenzována jejich snížená difuzivita v důsledku přítomnosti atomů Sn. Po dosažení teploty žíhání 200°C je ale relativní změna rezistivity slitin AlCu4MgPb i AlCu4MgSnBi prakticky stejná až do teploty žíhání 340°C. Minima dosahují křivky rezistivity společně při hodnotě 320°C. Minimum rezistivity pro obě slitiny činí cca 39% výchozí hodnoty. Pokles rezistivity obou slitin je tedy ve srovnání se slitinami s vyšším obsahem Si znatelně menší.

Malý vliv Sn na rychlost rozpadu přesyceného tuhého roztoku lze odvodit také z rychlosti změny elektrické rezistivity obou slitin, viz. Obr. 6.33. Z grafu vyplývá, že ke zpoždění rozpadu slitiny AlCu4MgSnBi patrně dochází, ale je malé a lze ho v praktických aplikacích bez obtíží zanedbat. V intervalu teplot 80–190°C je rychlost změny el. rezistivity obou slitin téměř shodná. Mezi teplotami 190–260°C jsou hodnoty u slitiny AlCu4MgPb posunuty o cca 10°C směrem k nižším teplotám. Maxima dosahuje křivka slitiny AlCu4MgPb při teplotě 230°C a křivka slitiny AlCu4MgSnBi až při teplotě 240°C. Připomeňme, že u ostatních srovnávaných dvojic slitin tento rozdíl činil vždy okolo 30°C, viz. grafy na Obr.6.2 a 6.20. U slitin AlCuPbBi a AlCuSnBi je rozdíl dokonce 70°C, viz.

graf na Obr. 3.16. Při teplotě cca 260 °C se rychlosti změn el. rezistivity obou slitin znovu vyrovnávají a společně klesají až do teploty 350 °C, kde je dosaženo minima. Následné žíhání vede pouze ke zvyšování elektrického odporu vzorků obou zkoumaných slitin.



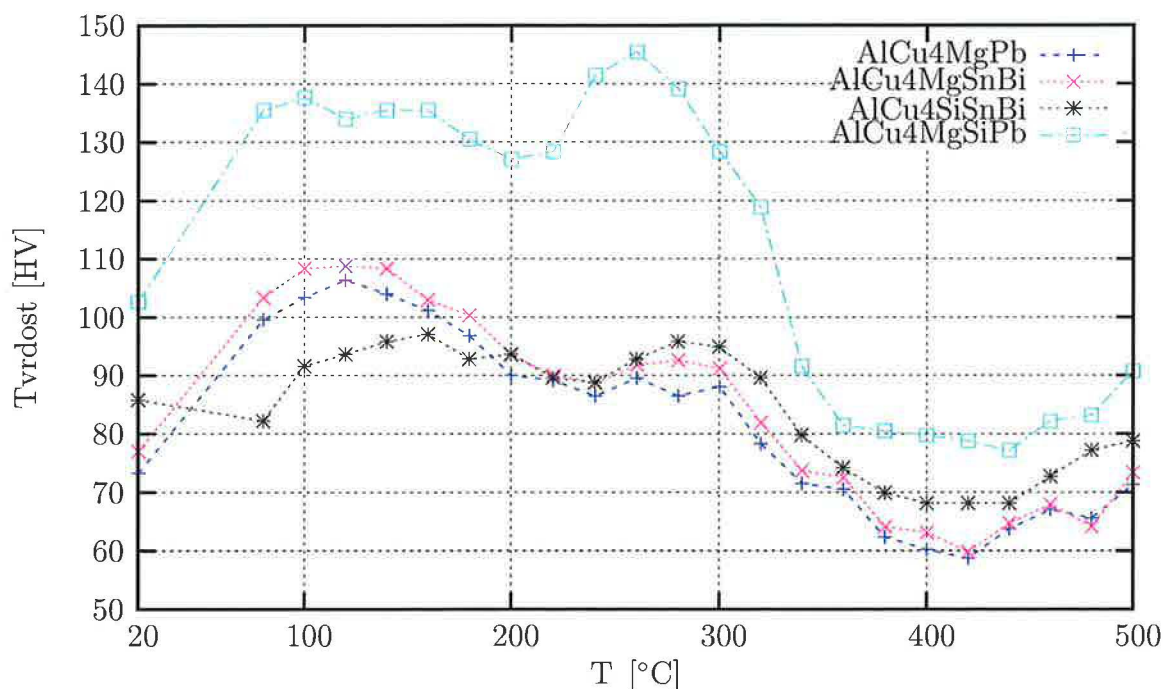
Obrázek 6.33: Vývoj rychlosti změny rezistivity materiálu během izochronního žíhání



Obrázek 6.34: Vývoj tvrdosti slitin AlCu4MgPba AlCu4MgSnBi během izochronního žíhání

Změny tvrdosti slitin AlCu4MgPb i AlCu4MgSnBi během izochronního žíhání jsou společně vyznačeny na Obr. 6.34. I zde jsou hodnoty navzájem velmi podobné. Již po

úvodním žíhání dochází k vytvrzení obou slitin. Maxima dosahují shodně při teplotě 120 °C. Při dalším žíhání tvrdost obou materiálů klesá a to až do teploty žíhání 240 °C. Poté následuje ještě jedno stádium, tj. tvrdost obou slitin roste a dosahuje maxima v okolí teploty 280 °C. Tvrdost při této teplotě žíhání je však podstatně nižší, než tvrdost dosažená v hlavním maximu při žíhání na teplotě 240 °C. Žíhání na teplotách vyšších než 300 °C pak způsobuje pouze prudký pokles tvrdosti obou slitin.



Obrázek 6.35: Srovnání vývoje tvrdosti slitin s přebytkem Mg (AlCu4MgPb a AlCu4MgSnBi) s vývojem tvrdosti slitin s přebytkem Si (AlCu4SiSnBi a AlCu4MgSiPb).

Vzhledem k získaným výsledkům se domníváme, že při rozpadu presycených tuhých roztoků AlCu4MgPb i AlCu4MgSnBi vznikají v obou slitinách stejné typy precipitátů. Není vyloučeno, že se jedná o precipitáty fáze  $Q'$ , které se nakonec transformují do rovnovážné fáze  $S$  (Chakrabarti & Laughlin, 2004).

Z porovnání vývoje tvrdosti při izochronním žíhání u slitin s přebytkem Mg s vývojem tvrdosti při izochronním žíhání u slitin s přebytkem Si (viz. Obr. 6.35) lze usoudit toto: výška prvního maxima tvrdosti je ve slitině AlCu4SiSnBi srovnatelná s výškou druhého maxima, zatímco u slitiny AlCu4MgSiPb je maximum tvrdosti v druhém stádiu žíhání (tj. při teplotě cca 280 °C) jednoznačně vyšší. Celkově je vytvrzení slitiny AlCu4MgSiPb větší než vytvrzení slitiny AlCu4SiSnBi a také vyšší než vytvrzení obou slitin s přebytkem Mg. Přitom ve slitině AlCu4SiSnBi probíhá rozpad presyceného tuhého roztoku zprvu za vzniku GP zón, jak dokládá i snímek pořízený pomocí TEM (Obr. 6.16). Je tedy dobře možné, že také ve slitinách s přebytkem Mg, tedy AlCu4MgPb a AlCu4MgSnBi je maximální vytvrzení při izochronním žíhání do teploty 120 °C zapříčiněno vznikem jemné disperze GP zón, případně GPB zón.

Uvedené vysvětlení však není jediné možné. Alternativní hypotézou je vytvrzení slitiny díky tvorbě klastrů atomů Mg-Si (Ringer *et al.*, 1997b, 1998; Zahra *et al.*, 1998), které se při následném žíhání rozpouštějí a snižují tvrdost slitiny. Kromě toho by rozpuštění klastrů znamenalo zhoršení podmínek ke vzniku jemné disperze částic zpevňující fáze  $\beta''$ . Pro tuto



alternativu svědčí jednak poněkud vyšší tvrdost slitin AlCu4MgPb a AlCu4MgSnBi oproti slitině AlCu4MgSiPb v prvním stadiu vytvrzení (tj. v intervalu teplot cca 80–160 °C) a jednak současný nárůst rezistivity v úvodních fázích žíhání, jež poukazuje na vznik velkého množství klastrů či zárodků nové fáze s rozměrem několik nm.

### 6.3 Shrnutí diskuse

Na základě získaných výsledků je zřejmá rozhodující role klastrů příměsových atomů o velikosti řádu jednotek nm pro další rozpad přesycených tuhých roztoků, potažmo celkové mechanické vlastnosti zkoumaných slitin.

U slitiny AlMgSiPbBi považujeme počáteční vzrůst rezistivity za indikaci vzniku klastrů Mg a Si. Naopak u slitiny AlMgSiSnBi absenci takového počátečního vzrůstu vysvětlujeme blokováním vzniku klastrů Mg a Si díky přítomnosti atomů Sn. Při vyšších teplotách žíhání však dochází v obou případech k dostatečné tvorbě zpevňující fáze  $\beta'$  jak dokazují měření tvrdosti (graf na Obr. 6.10).

Až na výjimku, kterou tvoří slitina AlCu4SiSnBi jsme také ve všech slitinách založených na systému Al-Cu-Mg-Si taktéž pozorovali znatelný nárůst rezistivity během počátků rozpadu jednotlivých presycených tuhých roztoků. I zde přisuzujeme tento jev vzniku klastrů atomů Mg či Si. Jestliže však způsobuje potlačení vzniku klastrů ve slitině AlCu4SiSnBi přítomnost atomů Sn, vzniká přirozená otázka, proč tomu tak není ve stejné míře i ve slitině AlCu4MgSnBi. Nejspíše k tvorbě klastrů, zejména atomů Mg, ve slitině AlCu4MgSnBi přeci jenom dochází, jelikož obsahuje menší podíl atomů Sn a naopak větší souhrnný podíl atomů Si a Mg. Z provedených měření však není zřejmé, jaký je podíl klastrů samotného Mg a samotného Si, popř. jaký je podíl klastrů obsahujících atomy Mg i Si.

Ve slitinách AlCuPbBi, AlCuSnBi, AlMgSiSnBi a AlCu4MgSiPb se také systematicky vyskytuje maximum v rychlosti změn elektrické rezistivity při teplotě 270 °C. Domníváme se, že ve všech uvedených případech se jedná o tvorbu fáze  $\theta'$ . Absenci lokálního maxima spojeného s tvorbou této fáze si u slitiny AlCu4SiSnBi vysvětlujeme jejím pravděpodobným vznikem již při nižších teplotách žíhání a to postupnou transformací z existujících metastabilních fází  $\theta''$  nebo GP zón.

V této souvislosti si povšimněme rozdílného vývoje rychlosti změny elektrické rezistivity při izochronním žíhání slitin na bázi Al-Cu oproti slitinám na bázi Al-Mg-Si. Ve slitinách na bázi Al-Cu obsahujících jako příměs Sn nastane výrazné globální maximum mnohem dříve (cca o 60 °C), než u stejné slitiny bez příměsi Sn. Přitom toto rané maximum nekoresponduje s žádným lokálním maximem olovnaté slitny. U slitin založených na Al-Mg-Si však takový efekt nepozorujeme. Dochází pouze ke zpoždění a to u slitiny obsahující Sn.

Při 230 °C také podle autorů práce (Čížek *et al.*, 2005) dochází k rozpouštění drobných částic  $\beta$ Sn a uvolňování vakancí, které byly v nich byly vázány. Tak se může krátkodobě zvýšit pohyblivost příměsí v matici. Tomu odpovídá např. zvýšení rychlosti změny elektrické rezistivity ve slitině AlMgSiSnBi při této teplotě.

Domníváme se, že vývoj změn elektrické rezistivity při izotermickém žíhání na teplotě 160 °C (graf na Obr. 6.8) u obou slitin odráží difuzně řízený růst fáze  $\beta'$ .

Obecně je však mikroskopický mechanismus tvorby precipitátů a úloha difuze jednotlivých prvků poměrně komplexní problém a k jeho studiu je zapotřebí hlubšího teoretického i experimentálního bádání. Nejasná například zůstává úloha tzv. difuzních zkratk, tj. možnost rychlejšího přemísťování příměsových atomů po stěnách již existujících precipitátů.

Dále nepochybně velký vliv jak na el. rezistivitu (Rossiter, 1991) tak mechanické vlastnosti má elastická interakce vznikajících precipitátů. A to jak interakce precipitátů s matricí, tak interakce jednotlivých precipitátů navzájem mezi sebou. Ve studovaných slitinách je taková interakce velmi silná a zřejmě hraje významnou roli při rozpadu přesycených tuhých roztoků.

# Kapitola 7

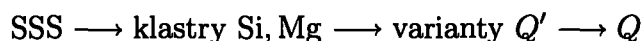
## Závěr

Na základě výsledků uvedených v předchozí kapitole docházíme k následujícím závěrům:

U slitin založených na ternárním systému Al-Mg-Si má příměs Sn odlišné důsledky, nežli je tomu u slitin založených na systému Al-Cu. Zatímco ve slitinách Al-Cu-Sn dochází k potlačení tvorby GP zón a shluky atomů Sn naopak zlepšují podmínky pro nukleaci vytvrzující fáze  $\theta'$ , ve slitinách Al-Mg-Si dochází pouze ke zpoždění tvorby vytvrzující fáze  $\beta'$ . Tento efekt však nemá významný dopad na celkové vytvrzení slitiny, neboť jemná disperze vytvrzujících fází je zajištěna v důsledku shlukování atomů Mg a Si v počátečních fázích rozpadu přesyceného tuhého roztoku. Na základě získaných výsledků je zřejmé, že náhrada toxického olova cínem nemá v tomto případě negativní vliv na zkoumané technické vlastnosti slitiny.

Ve slitinách založených na systému Al-Cu-Mg-Si je situace složitější. Rozpadové řady přesyceného tuhého roztoku slitiny AlCu4MgSiPb a slitiny AlCu4SiSnBi jsou rozdílné.

U slitiny AlCu4MgSiPb je to:



U slitiny AlCu4SiSnBi pravděpodobně zabrání vzniku klastrů atomů Mg a Si silná interakce atomů Sn se zakalenými vakancemi. V celkovém důsledku to pak vede k rozpadu podle schématu:



Rozdílný průběh rozpadu se bohužel nežádoucím způsobem projeví na dosažitelné tvrdosti materiálu obsahujícím Sn.

U slitin s nižším obsahem Si, tj. AlCu4MgPb a AlCu4MgSnBi, nedochází v důsledku příměsi Sn k podstatným změnám v rozpadu přesyceného tuhého roztoku. Stejně tak vývoj tvrdosti během rozpadu je u obou slitin téměř shodný.

Naše výsledky zcela potvrzují klíčovou roli klastrů Mg a Si v počátečních stádiích rozpadu zkoumaných přesycených tuhých roztoků pro výsledné mechanické vlastnosti slitiny.

# Příloha A

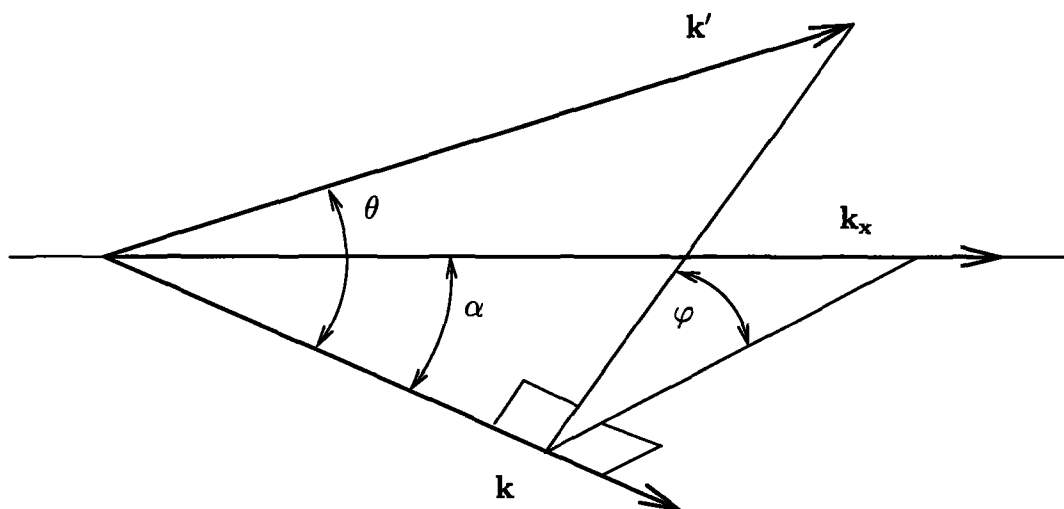
Uvažujme elektrické pole ve směru osy  $x$ , konkrétně vektor elektrické intenzity o složkách  $\mathbf{E} = (E_x, 0, 0)$ . Příspěvek jednotlivých vodivostních elektronů k celkovému elektrickému proudu pak bude dán pouze velikostí změny jejich rychlosti ve směru osy  $x$ , jinak řečeno, změnou  $x$ -ových souřadnic vektoru  $\mathbf{k}$ , neboť směr rychlosti volných elektronů je totožný se směrem vektoru  $\mathbf{k}$ . Složky rychlosti elektronů (a jejich změny) ve směru osy  $y$  a  $z$  k elektrickému proudu v daném uspořádání nepřispívají. Po rozptylu jednoho elektronu ze stavu  $\mathbf{k}$  do stavu  $\mathbf{k}'$  bude příspěvek k el. proudu úměrný veličině  $(k_x - k'_x)/k_x$ . Prostorovou situaci znázorňuje obrázek (A.1) Nadále budeme předpokládat, že vedení el. proudu se zúčastňují výhradně elektrony z malého okolí Fermiho plochy. Její poloměr označíme  $k^F$ . Z jednoduchých geometrických úvah dostáváme rovnice:

$$k_x = k^F \cos \alpha \quad (\text{A.1})$$

$$k'_x = k^F (\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta \cos \varphi) \quad (\text{A.2})$$

Po vystředování přes  $\varphi$  dostáváme očekávaný výsledek:

$$\frac{k_x - k'_x}{k_x} = 1 - \cos \theta \quad (\text{A.3})$$



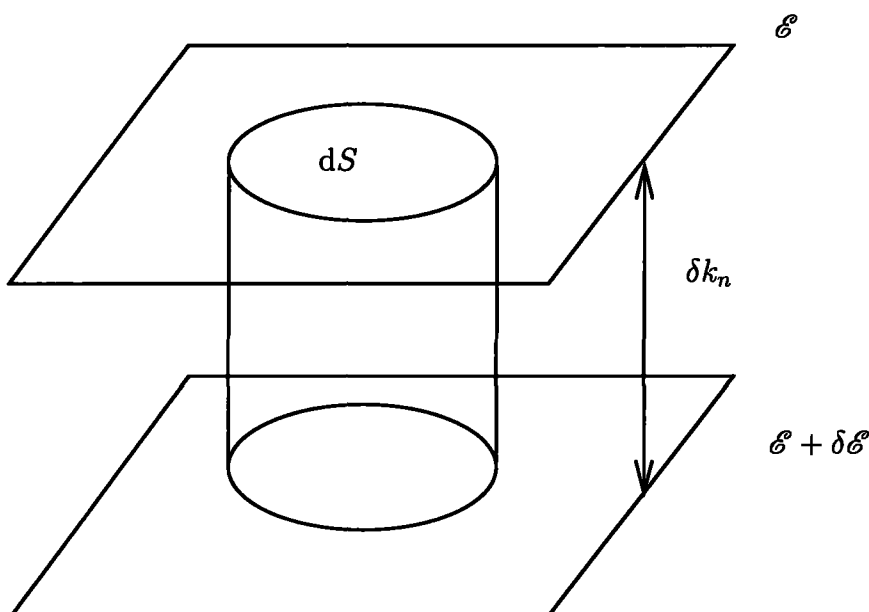
Obrázek A.1: Schématické znázornění rozptylu elektronu z výchozího stavu  $\mathbf{k}$  do finálního stavu  $\mathbf{k}'$

Je zřejmé, že rozptyl elektronů pod velkým úhlem má pro vedení el. proudu největší význam.

## Příloha B

Integrace přes  $d^3\mathbf{k}$  (v literatuře je možno se setkat i se zápisem  $d^3k$ ) je integrací přes elementy  $\mathbf{k}$ -prostoru,  $dk_x dk_y dk_z$ . Tento elementární objem můžeme chápat jako oblast ležící mezi ekvienergetickými plochami  $\mathcal{E}$  a  $\mathcal{E} + \delta\mathcal{E}$ , jak je patrné z (obr. B.1). Tyto plochy jsou v  $\mathbf{k}$ -prostoru od sebe odděleny vrstvou tloušťky  $\delta k_n$ , kde  $\mathbf{k}_n$  je vektor kolmý k oběma plochám. Pro element objemu  $d^3\mathbf{k}$  platí:

$$d^3\mathbf{k} = \delta k_n dS . \quad (\text{B.1})$$



Obrázek B.1: Schématické znázornění části Fermiho plochy

Nicméně můžeme také psát:

$$\delta k_n = \frac{\partial k_n}{\partial \mathcal{E}} \cdot \delta \mathcal{E} , \quad (\text{B.2})$$

přičemž:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_n} = \frac{\hbar v(\mathbf{k})}{m_e} \Rightarrow \frac{\partial k_n}{\partial \mathcal{E}} = \frac{m_e}{\hbar v(\mathbf{k})} . \quad (\text{B.3})$$

Odkud po dosazení do (B.1 a B.2) dostaneme:

$$d^3\mathbf{k} = \frac{m_e}{\hbar v(\mathbf{k})} \delta \mathcal{E} dS , \quad (\text{B.4})$$

V polárních souřadnicích přepíšeme  $d^3\mathbf{k}$  následovně:

$$d^3\mathbf{k} = k^2 dk \sin\theta d\theta d\varphi . \quad (\text{B.5})$$

Z důvodů symetrie fyzikální výsledky zhusta nezávisí na úhlu  $\varphi$ , takže po integraci přes celý obor úhlu  $\varphi$  přejde (B.5) na tvar:

$$d^3\mathbf{k} = 2\pi k^2 dk \sin\theta d\theta . \quad (\text{B.6})$$

Výhodné také bývá omezit integraci přes objem reciprokého prostoru rozdělený na „ekvienergetické slupky“ na integraci přes jednu „ekvienergetickou slupku“ s poloměrem  $k^F$ . Tento postup je oprávněný, pokud uvažujeme pouze vodivostní elektrony soustředěné v úzkém pásu (se šířkou  $\delta k$ ) v okolí Fermiho plochy a použili jsme ho ve vztazích (2.28 a 2.35). Vztahy (B.3) přejdou na Fermiho ploše do tvaru:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_n} = \frac{\hbar^2 k^F}{m_e} \Rightarrow \frac{\partial k_n}{\partial \mathcal{E}} = \frac{m_e}{\hbar^2 k^F} . \quad (\text{B.7})$$

# Literatura

- Aaronson H.I. & LeGoues F.K. (1992), An assessment of studies on homogeneous diffusional nucleation kinetics in binary metallic alloys, *Metall. Trans. A*, **23**, s. 1915–1945
- Abis S., Massazza M., Mengucci P. & Riontino G. (2001), Early ageing mechanisms in a high-copper AlCuMg alloy, *Scripta Mater.*, **45**, s. 685–691
- Alekseev A.A., Bikova S.V., Ermolova M.I. & Kolobnev N.I. (2002), Diffusive paths in 6013 (AD37) alloy under a single and double ageing, in Aluminium Alloys 2002 (redigoval P.J. Gregson & S.J. Harris), s. 1181–1186, Trans Tech publications Ltd., Cambridge
- Andersen S.J., Zandbergen H.W., Jansen J., Træholt C., Tundal U. & Reiso O. (1998), The crystal structure of the  $\beta''$  phase in Al-Mg-Si alloys, *Acta Mater.*, **49**, s. 3283–3298
- Ardell A.J. & Nicholson R.B. (1966), On the modulated structure of aged Ni-Al alloys, *Acta Metall.*, **14**, s. 1295–1309
- Ashcroft N.W. & Langreth D.C. (1967), Structure of binary liquid mixtures II. Resistivity of alloys and the ion-ion interaction, *Phys. Rev.*, **159**, s. 500–510
- Ashcroft N.W. & Mermin N.D. (1976), Solid state physics, Holt, Rinehart and Winston, San Francisco
- Auvray X., Georgopoulos P. & Cohen J.B. (1981), The structure of G.P.I zones in Al-1.7at%Cu, *Acta Metall.*, **29**, s. 1061–1075
- Avrami M. (1939), Kinetics of phase change. I: General theory, *J. Chem. Phys.*, **7**, s. 1103–1112
- Avrami M. (1940), Kinetics of phase change. II: Transformation-Time relations for random distribution of nuclei, *J. Chem. Phys.*, **8**, s. 212–224
- Avrami M. (1941), Kinetics of phase change. III: Granulation, phase change, and microstructure, *J. Chem. Phys.*, **9**, s. 177–184
- Багаряцкий Ю. А. (1952a), Механизм искусственного старения сплава Al-Cu-Mg, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **87**, s. 397–401, rusky
- Багаряцкий Ю. А. (1952b), О природе естественного старения алюминиевых сплавов, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **87**, s. 559–562, rusky
- Bass J. (1972), Deviations from Matthiessen's rule, *Adv. in Phys.*, **21**, s. 431–604
- Becker R. (1938), Die Keimbildung bei der Ausscheidung in metalischen Mischkristallen, *Ann. Phys.*, **32**, s. 128–140, německy

- Becker R. (1940), On the formation of nuclei during precipitation, *Proc. Phys. Soc.*, **52**, s. 71–76
- Becker R. & Döring W. (1935), Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, *Ann. Phys.*, **24**, s. 719–752, německy
- Ber L. (2000a), Accelerated artificial ageing regimes of commercial aluminium alloys. I. Al-Cu-Mg alloys, *Mat. Sci. Eng. A*, **280**, s. 83–90
- Ber L. (2000b), Accelerated artificial ageing regimes of commercial aluminium alloys. II. Al-Cu, Al-Zn-Mg-(Cu), Al-Mg-Si-(Cu) alloys, *Mat. Sci. Eng. A*, **280**, s. 91–96
- Bethe H.A. (1935), Statistical theory of superlattices, *Proc. Roy. Soc.*, **150**, s. 552–575
- Bornstein R. & Landolt H. (1990), Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology : New Series. Group III, Crystal and solid state physics. Volume 26, Diffusion in solid metals and alloys, Springer, Berlin
- Boyd J.D. & Nicholson R.B. (1971), The coarsening behaviour of  $\theta''$  and  $\theta'$  precipitates in two Al-Cu alloys, *Acta Metall.*, **19**, s. 1379–1391
- Brown L.M., Cook R.H., Ham R.K. & Purdy G.R. (1973), Elastic stabilization of arrays of precipitates, *Scr. Metall.*, **7**, s. 815–820
- Cahn J.W. (1957), Nucleation on dislocations, *Acta Metall.*, **5**, s. 169–172
- Cahn J.W. (1991), Modeling the evolution of structure in unstable solid solution phases by diffusional mechanisms, *Scand. J. Metallurgy*, **20**, s. 9–17
- Cahn J.W. & Hilliard J.E. (1958), Free energy of nonuniform system I. Interfacial free energy, *J. Chem. Phys.*, **31**, s. 295–267
- Cahn J.W. & Hilliard J.E. (1959), Free energy of nonuniform system III. Nucleation in a two-component incompressible fluid, *J. Chem. Phys.*, **31**, s. 688–699
- Cahn R., Haasen P. & Kramer E. (redaktoři) (1991), Materials science and technology; Vol. 5: Phase transformations in materials, VCH, Weinheim
- Cayron C. & Buffat P.A. (2000), Transmission electron microscopy study of the  $\beta'$  phase (Al-Mg-Si alloys) and QC phase (Al-Cu-Mg-Si alloys): Ordering mechanism and crystallographic structure, *Acta Mater.*, **48**, s. 2639–2653
- Chakrabarti D. & Laughlin D.E. (2004), Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions, *Prog. Mat. Sci.*, **49**, s. 389–410
- Chan K.S., Lee J.K., Shiflet G.J., Russell K.C. & Aaronson H.I. (1978), Generalization of the nucleus shape-dependent parameters in the nucleation rate equation, *Metall. Trans. A*, **9**, s. 1016–1017
- Charai A., Walther T., Alfonso C., Zahra A.M. & Zahra C.Y. (2000), Coexistence of clusters, GPB zones,  $S''$ -,  $S'$ - and  $S$ -phases in an Al-0.9% Cu-1.4% Mg alloy, *Acta Mater.*, **48**, s. 2751–2764
- Chen L.Q., Wolverson C., Vaithyanathan V. & Liu Z.K. (2001), Modeling solid-state phase transformations and microstructure evolution, *MRS Bulletin*, **26**, s. 197–202



- Christian J.W. (1975), The theory of transformations in metals and alloys - Part I: Equilibrium and general kinetic theory, 2. vyd., Materials science and technology, Pergamon Press, Oxford
- Christian J.W. (1984), Dislocations and phase transformations, in Dislocations and properties of real materials (redigoval M.H. Loretto), s. 94–124, The Institute of Metals, London
- Cieslar M. (1994), Difuzí podmíněné jevy v plasticky deformovaných kovech, Disertační práce, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy, Praha
- Cook H.E. & de Fontaine D. (1969), On the elastic free energy of solid solutions - I. Microscopic theory, *Acta Metall.*, **17**, s. 915–924
- Cook H.E. & de Fontaine D. (1971), On the elastic free energy of solid solutions - II. Influence of the effective modulus on precipitation from solution and the order-disorder reaction, *Acta Metall.*, **19**, s. 607–616
- Cook H.E., de Fontaine D. & Hilliard J.E. (1969), A model for diffusion on cubic lattices and its application to the early stages of ordering, *Acta Metall.*, **17**, s. 765–773
- Cracknell A. & Wong K. (1973), The Fermi surface, Clarendon Press, Oxford
- Cuisiat F., Duval P. & Graf R. (1984), A study of the first stages of decomposition in an Al-Cu-Mg alloy, *Scripta Metall.*, **18**, s. 1051–1056
- Čížek J., Melikhova O., Procházka I., Kuriplach J., Stulíková I., Vostrý P. & Faltus J. (2005), Annealing process in quenched Al-Sn alloys: A positron annihilation study, *Phys. Rev. B*, **71**, s. 064106–1:064106–13
- Donnadieu P., Dirras G.F. & Douin J. (2002), An approach of precipitate/dislocation interaction in age-hardened Al-Mg-Si alloys: measurement of the strain field around precipitates and related simulation of the dislocation propagation, *Mat. Sci. Forum, Aluminium Alloys 2002*, **396-402**, s. 1019–1024
- Donnadieu P. & Prout A. (1996), Cluster-based models for the crystal structure of the hardening precipitates of Al-Mg-Si alloys, in Aluminium Alloys (redigoval J.H. Driver, B. Dubost, F. Durand, R. Fougères, P. Guyot, P. Sainfort & M. Suery), s. 719–724, Trans Tech publications Ltd., Grenoble
- Dumolt S.D., Laughlin D.E. & Williams J.C. (1984), Formation of a modified  $\beta'$  phase in aluminum alloy 6061, *Scripta Metall.*, **18**, s. 1347–1350
- Dutta I. & Allen S.M. (1991), A calorimetric study of precipitation in commercial aluminum alloy-6061, *J. Mat. Sci. Letters*, **10**, s. 323–326
- Edwards G.A., Stiller K., Dunlop G.L. & Couper M.J. (1996), The composition of fine-scale precipitates in Al-Mg-Si alloys, in Aluminium Alloys (redigoval J.H. Driver, B. Dubost, F. Durand, R. Fougères, P. Guyot, P. Sainfort & M. Suery), s. 713–718, Trans Tech publications Ltd., Grenoble
- Edwards G.A., Stiller K., Dunlop G.L. & Couper M.J. (1998), The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys, *Acta Mater.*, **46**, s. 3893–3904

- Edwards J.T. & Hillel A.J. (1977), The electrical resistivity of G.P. zones, *Phil. Mag.*, **35**, s. 1221–1229
- Eshelby J.D. (1957), The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems, *Proc. R. Soc. A*, **241**, s. 376–396
- Eskin D.G. (2002), Hardening and precipitation in the Al-Cu-Mg-Si alloying system, in Aluminium Alloys 2002 (redigoval P.J. Gregson & S.J. Harris), s. 917–922, Trans Tech publications Ltd., Cambridge
- Fontaine A., Lagarde P., Naudon A. & Raoux D. (1979), EXAFS studies on Al-Cu alloys, *Phil. Mag. B*, **40**, s. 17–30
- Fujita F.E. (1997), On the small atomic clusters dispersed in solids, *Mater. Trans. JIM*, **38**, s. 659–667
- Gaber A., Gaffar M.A., Mostafa M. & Zeid E.A. (2006), Precipitation kinetics of Al-1.12 Mg<sub>2</sub>Si-0.35 Si and Al-1.07 Mg<sub>2</sub>Si-0.33 Cu alloys, *J. Alloy Comp.*, v tisku
- Geisler A.H. (1948), Precipitation from solid solutions of metals, in Phase transformations in solids (redigoval R. Smoluchowski, J.E. Mayer & W.A. Weyl), s. 387–544, Chapman & Hall, Cornell University
- Gerold V. (1954), Über die Struktur der bei der Aushärtung einer Aluminium-Kupfer-Legierung auftretenden Zustände, *Z. Metallkde.*, **45**, s. 599–607
- Gerold V. & Bubeck E. (1988), Small angle scattering experiments from Al-4wt.%Cu single crystals containing G.P.I zones, *Scr. Metall.*, **22**, s. 953–958
- Guinier A. (1938), Structure of age-hardened aluminium-copper alloys, *Nature*, **142**, s. 569–570
- Gupta A.K., Gaunt P. & Chaturvedi M.C. (1987), The crystallography and morphology of the S'-phase precipitate in an Al(CuMg) alloy, *Phil. Mag. A*, **55**, s. 375–387
- Guy A.G., Bever M.E., Hench L.L. & Peterlin A. (1972), Introduction to materials science, Materials science and engineering, McGraw-Hill, New York
- Haasen P. (redaktor) (1978), Physical Metalurgy, Cambridge University Press, London
- Harrison W.A. (1966), Pseudopotentials in the theory of metals, W. A. Benjamin, New York
- Harrison W.A. (1970), Solid state theory, McGraw-Hill, New York, ruský překlad
- Hájek M. (1998), Studium precipitačních dějů v technických slitinách na bázi Al, Diplomová práce, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy, Praha
- Hillel A.J. (1970), Calculations on the resistivity of alloys during pre-precipitation, *Acta Metall.*, **18**, s. 253–259
- Hillel A.J. (1983), The electrical resistivity of GP zones temperature dependence, *Phil. Mag. B*, **48**, s. 237–243
- Hillel A.J. & Edwards J.T. (1977), The ageing of Al-Zn, theoretical analysis of the resistivity data, *Phil. Mag.*, **35**, s. 1231–1237

- Hillel A.J., Edwards J.T. & Wilkes P. (1975), Theory of the resistivity and Hall effect in alloys during Guinier-Preston zone formation, *Phil. Mag.*, **32**, s. 189–209
- Hillel A.J. & Rossiter P.L. (1981), Resistivity mechanisms during clustering in alloys, *Phil. Mag. B*, **44**, s. 383–388
- Hono K., Sato T. & Hirano K. (1986), Evidence of multi-layer GP zones in Al-1.7at% Cu alloy, *Phil. Mag. A*, **53**, s. 495–504
- Hook J. & Hall H. (1991), Solid state physics, John Wiley & Sons, Chichester
- Hornbogen E. (1965), Über den Beginn der Ausscheidung aus übersättigten Mischkristallen, *Z. f. Metallkunde*, **56**, s. 133–154, německy
- Hornbogen E. (1967a), Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Ausscheidung in Al-Cu-Mischkristallen: Teil I - Das Gefüge abgeschreckter Al-Cu-Mischkristalle, *Z. f. Metallkunde*, **56**, s. 41–47, německy
- Hornbogen E. (1967b), Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Ausscheidung in Al-Cu-Mischkristallen: Teil II - Die Bildung der Phasen  $\Theta$ ,  $\Theta$  und  $\Theta$  in Al-Cu-Mischkristallen, *Z. f. Metallkunde*, **56**, s. 133–154, německy
- Hornbogen E. (1967c), Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Ausscheidung in Al-Cu-Mischkristallen: Teil III - Das Keimbildungsdiagramm von Al-Cu-Legierungen, *Z. f. Metallkunde*, **56**, s. 163–170, německy
- Hrivnák Ľ., Bezák V., Foltin J. & Ožvold M. (1978), Teória tuhých látok, Veda, Bratislava
- van Huis M., Chen J., Zandbergen H. & Sluiter M. (2006), Phase stability and structural relations of nanometer-sized, matrix-embedded precipitate phases in Al-Mg-Si alloys in the late stages of evolution, *Acta Mater.*, **54**, s. 2945–2955
- Hutchison T. & Baird D. (1968), The physics of engineering solids, John Wiley & Sons, New York
- Jacobs M.H. (1972), The structure of the metastable precipitates formed during ageing of an Al-Mg-Si alloy, *Phil. Mag.*, **26**, s. 1–13
- Jareš V. (1966), Základní zkoušky kovů a jejich teorie, Academia, Praha
- Jena A.K., Gupta A.K. & Chaturvedi M.C. (1989), A differential scanning calorimetric investigation of precipitation kinetics in the Al-1.53 wt-percent Cu-0.79 wt-percent Mg alloy, *Acta Metall.*, **37**, s. 885–895
- Johnson W.A. & Mehl R.F. (1939), Reaction kinetics in processes of nucleation and growth, *Trans. AIME*, **135**, s. 416–458
- Johnson W.C. (1984), On the elastic stabilization of precipitates against coarsening under applied load, *Acta Metall.*, **32**, s. 465–475
- Johnson W.C., White C.L., Marth P.E., Ruf P.K., Tuominen S.M., Wade K.D., Russell K.C. & Aaronson H.I. (1975), Influence of crystallography on aspects of solid-solid nucleation theory, *Metall. Trans. A*, **6**, s. 911–919
- Kamijo T. & Fukutomi H. (1983), A new theory of the homogeneous nucleation of a coherent precipitate, *Phil. Mag. A*, **48**, s. 685–693

- Kamijo T. & Fukutomi H. (1984), The numbers of critical nuclei and embryos for coherent precipitation of a new phase of different composition, *Phil. Mag. A*, **50**, s. 319–328
- Kamijo T. & Fukutomi H. (1986), A nucleation theory of homogeneous precipitation triggered by fluctuation of composition, *Phil. Mag. A*, **53**, s. 439–446
- Karlík M. (1994), Contribution à l'étude des zones de Guinier-Preston planaires par microscopie électronique à résolution atomique, Disertační práce, Ecole Centrale Paris, Paříž, francouzsky
- Karlík M., Bigot A., Jouffrey B., Auger P. & Belliot S. (2004), HREM, FIM and tomographic atom probe investigation of Guinier- Preston zones in an Al-1.54at%Cu alloy, *Ultramicroscopy*, **98**, s. 219–230
- Karlík M. & Jouffrey B. (1997), High resolution electron microscopy study of Guinier-Preston (GP1) zones in Al-Cu based alloys, *Acta Mater.*, **45**, s. 3251–3263
- Karlík M., Jouffrey B. & Belliot S. (1998), The copper content of Guinier-Preston (GP1) zones in Al-1.84 At.% Cu alloy, *Acta Mater.*, **46**, s. 1817–1825
- Karlík M., Jouffrey B., Bigot A. & Auger P. (2002), Comparison of HREM and FIM-TAP investigations of Guinier-Preston zones in Al-1.54at%Cu alloy, in Electron microscopy - ICEM 15 (redigoval J. Engelbrecht, T. Sewell, M. Witcomb, R. Cross & P. Richards), s. 1001–1002, Microscopy Society of Southern Africa, Onderstepoort
- Khachaturyan A.G. & Airapetyan V. (1974), Spatially periodic distributions of new phase inclusions caused by elastic distortions, *Phys. stat. sol. A*, **26**, s. 61–70
- Kilaas R. & Radmilovic V. (2001), Structure determination and structure refinement of Al<sub>2</sub>CuMg precipitates by quantitative high-resolution electron microscopy, *Ultramicroscopy*, **88**, s. 63–72
- Kimura H. & Hasiguti R.K. (1961), Interaction of vacancies with Sn atoms and the rate of G-P zone formation in an Al-Cu-Sn alloy, *Acta Metall.*, **9**, s. 1076–1078
- Kittel C. (1985), Úvod do fyziky kovů, Academia, Praha
- Klíma J. & Velický B. (1998), Kvantová mechanika II, Karolinum - nakladatelství Univerzity Karlovy, Praha, skripta
- Konno T.J., Hiraga K. & Kawasaki M. (2001), Guinier-Preston (GP) zone revisited: atomic level observation by HAADF-TEM technique, *Scr. Mater.*, **44**, s. 2303–2307
- Kubo R. (1957), Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I., *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, s. 570–586
- Kužel R., Saxlová M. & Štenberk J. (1985), Úvod do fyziky kovů II, SNTL, Praha
- Lark-Horovitz K. & Johnson V.A. (redaktoři) (1959), Solid state physics, Part B: Electrical, magnetic and optical properties, Methods of experimental physics, Academic Press, New York
- Lee J.K. & Choy J.H. (1995), On the shape evolution of coherent precipitates: discrete atom method, in Thermodynamics and Kinetics of Phase Transformations (redigoval J.S. Im, B. Park, A.L. Greer & G.B. Stephenson), s. 439–444, Materials Research Society, Boston

- Lewis H.W. (1958), Wave packets and transport of electrons in metals, *Solid St. Phys.*, **7**, s. 353–377
- Lifshitz J.M. & Pitaevskii L.P. (1980), Course of theoretical physics. Volume 5, Statistical physics. Part 1, Butterworth-Heinemann, Oxford
- Löchte L., Gitt A., Gottstein G. & Hurtado I. (2000), Simulation of the evolution of GP zones in Al-Cu alloys: an extended Cahn-Hilliard approach, *Acta mater.*, **48**, s. 2969–2984
- Matsubara E. & Cohen J.B. (1983), Local atomic arrangements in the solid solution Al-1.7at%Cu, at 793 K, *Acta Metall.*, **31**, s. 2129–2135
- Matsubara E. & Cohen J.B. (1985a), The G.P. zones in Al-Cu alloys -I, *Acta Metall.*, **33**, s. 1945–1955
- Matsubara E. & Cohen J.B. (1985b), The G.P. zones in Al-Cu alloys -II, *Acta Metall.*, **33**, s. 1957–1969
- Matsuda K., Ikeno S. & Kamio A. (1996), Clasification of metastable phases in Al-Mg<sub>2</sub>Si alloys by HRTEM, in Aluminium Alloys (redigoval J.H. Driver, B. Dubost, F. Durand, R. Fougères, P. Guyot, P. Sainfort & M. Suery), s. 707–712, Trans Tech publications Ltd., Grenobla
- Matsuda K., Naoi T., Fujii K., Uetani Y., Sato T., Kamio A. & Ikeno S. (1999a), Crystal structure of the  $\beta''$  phase in an Al-1.0mass%Mg<sub>2</sub>Si-0.4mass%Si alloy, *Mat. Sci. Eng. A*, **262**, s. 232–237
- Matsuda K., Naoi T., Uetani Y., Sato T., Kamio A. & Ikeno S. (1999b), High resolution energy-filtering transmission electron microscopy for equilibrium  $\beta$ -phase in an Al-Mg-Si alloy, *Scripta Mater.*, **41**, s. 379–383
- Matsuda K., Teguri D., Sato T. & Ikeno S. (2002a), EFTEM observation of Q' phase in Al-Mg-Si-Cu alloy, in Aluminium Alloys 2002 (redigoval P.J. Gregson & S.J. Harris), s. 947–952, Trans Tech publications Ltd., Cambridge
- Matsuda K., Teguri D., Uetani Y., Sato T. & Ikeno S. (2002b), Cu-segregation at the Q'// $\alpha$ -Al interface in Al-Mg-Si-Cu alloy, *Scripta Mater.*, **47**, s. 833–837
- Matthiessen A. (1862a), Appendix A: On the variation fo the electrical resistance of alloys due to change of temperature, *Rep. Br. Ass. Advmt. Sci*, **32**, s. 136–139
- Matthiessen A. (1862b), Appendix B: On the electrical permanency of metals and alloys, *Rep. Br. Ass. Advmt. Sci*, **32**, s. 139–141
- Matthiessen A. & Vogt C. (1864), Ueber den einfluss der temperatur auf die elektrische leitungsfähigkeit der legirungen, *Ann. Phys., Lpzg.*, **122**, s. 19–78, německy
- Merle P. & Fouquet F. (1981), Coarsening of  $\theta'$  plates in Al-Cu alloys -I. Experimental determination of mechanisms, *Acta Metall.*, **29**, s. 1919–1927
- Merle P. & Merlin J. (1981), Coarsening of  $\theta'$  plates in Al-Cu alloys -II. Influence of ledge mechanism, *Acta Metall.*, **29**, s. 1929–1938
- Meyers R.A. (redaktor) (2002a), Encyklopedia of physical science and technology; Vol. 11, Academic press, San Diego

- Meyers R.A. (redaktor) (2002b), Encyklopedia of physical science and technology; Vol. 13, Academic press, San Diego
- Miao W.F. & Laughlin D.E. (1999), Precipitation hardening in aluminum alloy 6022, *Scripta Mater.*, **40**, s. 873–878
- Mott N.F. & Nabarro F.R.N. (1940), An attempt to estimate the degree of precipitation hardening, with a simple model, *Proc. Phys. Soc.*, **52**, s. 87–90
- Murayama M. & Hono K. (1999), Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al-Mg-Si alloys, *Acta Mater.*, **47**, s. 1537–1548
- Murayama M., Hono K., Saga M. & Kikuchi M. (1998), Atom probe studies on the early stages of precipitation in Al-Mg-Si alloys, *Mat. Sci. Eng.*, **A250**, s. 127–132
- Míšek K. (1971), Měření změn elektrického odporu kovů, *Czech J. Phys.*, **A21**, s. 143–151
- Nabarro F.R.N. (1940a), The influence of elastic strain on the shape of particles segregating in an alloy, *Proc. Phys. Soc.*, **52**, s. 90–104
- Nabarro F.R.N. (1940b), The strains produced by precipitation in alloys, *Proc. Roy. Soc. A*, **175**, s. 519–538
- Nie J., Muddle B., Aaronson H., Ringer S. & Hirth J. (2002), On the Roles of Clusters during Intragranular Nucleation in the Absence of Static Defects, *Metall. Trans. A*, **33A**, s. 1649–1658
- Nordheim L. (1931a), Zur Elektronentheorie der Metalle. I, *Ann. Phys.*, **401**, s. 607–640
- Nordheim L. (1931b), Zur Elektronentheorie der Metalle. II, *Ann. Phys.*, **401**, s. 641–678
- Osamura K., Hiraoka Y. & Murakami Y. (1973), The resistivity maximum during Guinier-Preston zone formation in Al-Zn alloys, *Phil. Mag.*, **28**, s. 809–825
- Osamura K., Otsuka N. & Murakami Y. (1982), Resistivity maximum during Guinier-Preston zone formation in an Al-4wt%Cu alloy, *Phil. Mag. B*, **45**, s. 583–599
- Паскаль Ю. И. (1986), Энтропийная природа термодинамического барьера зарождения при распаде пересыщенных растворов, *Fiz. Met. Metalloved.*, **61**, s. 864–872, rusky
- Pelcová J. (1998), Studium precipitačních dějů v technických slitinách na bázi Al, Diplomová práce, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy, Praha
- Perovic V., Purdy G.R. & Brown L.M. (1979), On the stability of arrays of precipitates, *Acta Metall.*, **27**, s. 1075–1084
- Phillips V.A. (1973), Lattice resolution measurement of strain fields at Guinier-Preston zones in Al-3.0%Cu, *Acta Metall.*, **21**, s. 219–228
- Preston G.D. (1938), The diffraction of X-rays by age-hardening aluminium copper alloys, *Proc. Roy. Soc. A*, **167**, s. 526–538
- Radmilovic V., Kilaas R., Dahmen U. & Shiflet G.J. (1999), Structure and morphology of S-phase precipitates in aluminum, *Acta Mater.*, **47**, s. 3987–3997
- Raimes S. (1970), The wave mechanics of electrons in metals, North-Holland, Amsterdam

- Rao C.N.R. & Rao K.J. (1978), Phase transitions in solids, McGraw-Hill, London
- Ringer S.P., Caraher S.K. & Polmear I.J. (1998), Response to comments on cluster hardening in an aged Al-Cu-Mg alloy, *Scripta Mater.*, **39**, s. 1559–1567
- Ringer S.P. & Hono K. (2000), Microstructural evolution and age hardening in aluminium alloys: Atom Probe Field-Ion Microscopy and Transmission Electron Microscopy studies, *Mater. Charact.*, **44**, s. 101–131
- Ringer S.P., Hono K. & Sakurai T. (1997a), The Effect of Trace Additions of Sn on Precipitation in Al-Cu Alloys: An Atom Probe Field Ion Microscopy Study, *Met. Mat. Trans. A*, **26**, s. 2207–2217
- Ringer S.P., Hono K., Sakurai T. & Polmear I.J. (1997b), Cluster hardening in an aged Al-Cu-Mg alloy, *Scripta Mater.*, **36**, s. 517–521
- Ringer S.P., Sakurai T. & Polmear I.J. (1997c), Origins of hardening in aged Al-Cu-Mg-(Ag) alloys, *Acta Mater.*, **45**, s. 3731–3744
- Riontino G., Massazza M., Negri D., Abis S. & Mengucci P. (2002), Early decomposition stages in two Al-Cu-Mg alloys, in Aluminium Alloys 2002 (redigoval P.J. Gregson & S.J. Harris), s. 771–776, Trans Tech publications Ltd., Cambridge
- Riontino G. & Zanada A. (1998), Coupled formation of hardening particles on pre-precipitates in an Al-Cu-Mg-Si 2014 alloy, *Materials Lett.*, **37**, s. 241–245
- Rossiter P.L. (1980), A comment on the electrical resistivity during phase separation in alloys, *Philosophical Magazine B*, **42**, s. 561–564
- Rossiter P.L. (1991), The electrical resistivity of metals and alloys, Cambridge University Press, Cambridge
- Rossiter P.L. & Wells P. (1971a), The dependence of the electrical resistivity on short-range order, *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **4**, s. 354–363
- Rossiter P.L. & Wells P. (1971b), The electrical resistivity during pre-precipitation processes, *Phil. Mag.*, **24**, s. 425–436
- Savitzky A. & Golay M.J.E. (1964), Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures, *Anal. Chem.*, **36**, s. 1627–1639
- Schotte K.D. (1978), On the description of transport phenomena, *Phys. Rep.*, **46**, s. 93–115
- Sedlák B. & Štoll I. (1993), *Elektřina a magnetismus*, Academia, Praha
- Siclen C.D.V. (1996), Random nucleation and growth kinetics, *Phys. Rew. B*, **54**, s. 11845–11848
- Silcock J.M. (1960-61), The Structural Ageing Characteristics of Al-Cu-Mg Alloys with Copper:Magnesium Weight Ratios of 7:1 and 2.2:1, *J. Inst. Met.*, **89**, s. 203–210
- Silcock J.M. & Flower H.M. (2002), Comments on a comparison of early and recent work on the effect of trace additions of Cd, In, or Sn on nucleation and growth of  $\theta'$  in Al-Cu alloys, *Scripta Mater.*, **46**, s. 389–394

- Silcock J.M., Heal T.J. & Hardy H.K. (1953-54), Structural ageing characteristics of binary aluminium-copper alloys, *J. Inst. Met.*, **82**, s. 239–248
- Smoluchowski R. (1948), Nucleation theory, in Phase transformations in solids (redigoval R. Smoluchowski, J.E. Mayer & W.A. Weyl), s. 149–182, Chapman & Hall, Cornell University
- Sorbello R.S. (1974), On the anisotropic relaxation time, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **4**, s. 503–512
- Sprušil B. (1965), On the evaluation of measurements of small changes in electric resistance, *Czech J. Phys. B*, **15**, s. 287–298, německy
- Sully A.H., Hardy H.K. & Heal T.J. (1949-50), The aluminium-tin phase diagram and the characteristics of aluminium alloys containing tin as an alloying element, *J. Inst. Met.*, **76**, s. 269–294
- Sutton A.P. (1993), Electronic structure of materials, Clarendon Press, Oxford
- Swalin R.A. (1972), Thermodynamics of solids, John Wiley & Sons, New York
- Tsujimoto T. (1980), Fourier transform of diffusion equation with non-linear terms, *Trans. Jap. Inst. Met.*, **21**, s. 458–460
- Tsujimoto T. (1981a), One-dimensional decomposition and aggregation of precipitates in a symmetric alloy, *Trans. Jap. Inst. Met.*, **22**, s. 614–626
- Tsujimoto T. (1981b), The role of non-linear terms in the diffusion equation during a phase-decomposition process, *Trans. Jap. Inst. Met.*, **22**, s. 127–136
- Tsujimoto T. (1982), Change in the motive force of diffusion and the free energy on phase separation and aggregation of precipitates, *Trans. Jap. Inst. Met.*, **23**, s. 303–314
- Turnbull D. (1956), Phase changes, *Sol. St. Phys.*, **3**, s. 225–306
- Turnbull D. & Fisher J.C. (1949), Rate of nucleation in condensed systems, *J. Chem. Phys.*, **17**, s. 71–73
- Vaughan D. & Silcock J.M. (1967), The orientation and shape of  $\theta$  precipitates formed in an Al-Cu alloy, *Phys. Stat. Sol.*, **20**, s. 725–736
- Vaumousse D., Cerezo A., Warren P.J. & Court S.A. (2002), An atom probe study of fine scale structure in AlMgSi(Cu) alloys, in Aluminium Alloys 2002 (redigoval P.J. Gregson & S.J. Harris), s. 693–698, Trans Tech publications Ltd., Cambridge
- Vollmer M. & Weber A. (1926), Nucleus formation in supersaturated systems, *Z. Physik. Chem*, **119**, s. 277–301, německy
- Wells P. & Rossiter P.L. (1971), The effect of static atomic displacements and short-range order on the electrical resistivity, *Phys. Stat. Sol. A*, **4**, s. 151–157
- Williamson A.W. & Matthiessen A. (1862), Appendix C: On the reproduction of electrical standards by chemical means, *Rep. Br. Ass. Advmt. Sci*, **32**, s. 141–150
- Wilson R.N. & Partridge P.G. (1965), The nucleation and growth of  $S'$  precipitates in an aluminium -2.5% copper -1.2% magnesium alloy, *Acta Metall.*, **13**, s. 1321–1327



- Wiser N. (1984), The electrical resistivity of the simple metals, *Contemp. Phys.*, **25**, s. 211–249
- Wolverton C. (2001), Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg alloys, *Acta Mater.*, **49**, s. 3129–3142
- Xiao S.Q. & Haasen P. (1989), A model for the nucleation of a spherical coherent precipitate near an edge dislocation, *Scr. Metall.*, **23**, s. 365–370
- Zahra A.M., Zahra C.Y., Alfonso C. & Charaï A. (1998), Comments on "Cluster hardening in an aged Al-Cu-Mg alloy", *Scripta Mater.*, **39**, s. 1553–1558
- Zeldovič J. (1943), On the theory of new phase formation, cavitation, *Acta Physicochim. URSS*, **1**, s. 1–22
- Ziabicki A. (1986), Generalized theory of nucleation kinetics. IV. Nucleation as diffusion in the space of cluster dimensions, positions, orientations, and internal structure, *J. Chem. Phys.*, **85**, s. 3042–3057
- Ziman J.M. (1962), *Electrons and phonons*, Clarendon Press, Oxford