

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

# DIPLOMOVÁ PRÁCE



Martin Vlach

## STUDIUM PRECIPITAČNÍCH DĚJŮ VE SLITINÁCH NA BÁZI MG RESP. AL

KDF

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

Konzultant: doc. RNDr. Bohumil Smola, CSc.  
RNDr. Jitka Pelcová, Ph.D.

Studijní program: učitelství pro SŠ, matematika – fyzika

Na tomto místě bych velice rád poděkoval vedoucí diplomové práce doc. RNDr. I. Stulíkové, Csc. a konzultantovi doc. RNDr. B. Smolovi, Csc. za kvalitní metodické vedení, cenné rady při interpretaci výsledků, podnětné připomínky, péči a ochotu, kterou mi v průběhu celé práce věnovali. Děkuji také konzultantce RNDr. J. Pelcové, Ph.D. za pečlivé pročtení předkládané práce, cenné rady a za pomoc v počátcích měření. Děkuji RNDr. P. Zinburgovi za podnětné návrhy a pí. M. Čepové za pomoc při zpracování metalografických výbrusů.

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

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 16. dubna 2004

Martin Vlach

## OBSAH

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | ÚVOD  | 3  |
| 2     | FÁZOVÉ PŘECHODY   | 5  |
| 2.1   | Základní pojmy  | 5  |
| 2.2   | Termodynamické potenciály   | 6  |
| 2.3   | Fázové diagramy   | 9  |
| 2.3.1 | Jednosložkové systémy   | 9  |
| 2.3.2 | Vícesložkové systémy  | 10 |
| 2.4   | Klasifikace fázových přeměn   | 12 |
| 2.5   | Rozpad přesyceného tuhého roztoku                                   | 14 |
| 2.5.1 | Izotermický rozpad tuhého roztoku                                   | 18 |
| 2.5.2 | Vliv nekoherentních precipitátů na vlastnosti materiálu             | 20 |
| 3     | SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY  | 21 |
| 3.1   | Použití hořčíku   | 21 |
| 3.2   | Vlastnosti Mg   | 21 |
| 3.3   | Vybrané systémy hořčíku se vzácnými zeminami                        | 23 |
| 3.3.1 | Systém Mg-Gd  | 24 |
| 3.3.2 | Systém Mg-Y   | 25 |
| 3.3.3 | Systém Mg-Tb  | 26 |
| 3.3.4 | Systém Mg-Nd  | 28 |
| 3.3.5 | Systém Mg-Y-Nd, komerční řada slitin typu WE                        | 30 |
| 4     | POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY, PARAMETRY MĚŘENÍ                     | 34 |
| 4.1   | Studované materiály   | 34 |
| 4.2   | Tepelné zpracování vzorků   | 35 |
| 4.2.1 | Izotermický režim žhání   | 35 |
| 4.2.2 | Izochronní režim žhání  | 36 |
| 4.3   | Elektrická rezistometrie  | 37 |
| 4.3.1 | Vliv příměsí na rezistivitu   | 38 |
| 4.3.2 | Vliv rozpadu přesyceného tuhého roztoku na rezistivitu              | 39 |
| 4.3.3 | Měření žhacích křivek rezistivity                                   | 40 |
| 4.4   | Tvrдость  | 43 |
| 4.5   | Metalografie  | 44 |
| 5     | VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUSE                                    | 45 |
| 5.1   | Slitina WE43  | 45 |
| 5.1.1 | Rozpouštěcí žhání   | 45 |
| 5.1.2 | Rozpad přesyceného tuhého roztoku WE43                              | 47 |
| 5.1.3 | Rezistivita slitiny WE43  | 51 |
| 5.1.4 | Izochronní křivka tvrdosti  | 53 |
| 5.1.5 | Srovnání výsledků práce s výsledky studia vývoje mikrostruktury TEM | 56 |
| 5.2   | Slitina MgTb4Nd2  | 57 |
| 5.2.1 | Rozpouštěcí žhání   | 57 |
| 5.2.2 | Rozpad přesyceného tuhého roztoku MgTb4Nd2                          | 58 |
| 5.2.3 | Rezistivita slitiny MgTb4Nd2  | 61 |
| 5.2.4 | Izochronní křivka tvrdosti  | 64 |
| 5.2.5 | Srovnání výsledků práce s výsledky studia vývoje mikrostruktury TEM | 66 |
| 6     | ZÁVĚR   | 68 |
| 7     | POUŽITÁ LITERATURA  | 71 |

## OBSAH

|   |   |    |
|---|---|----|
| 1 | ÚVOD  | 3  |
| 2 | Fázové Přeměny  | 5  |
|   | 2.1 Základní pojmy .....  | 5  |
|   | 2.2 Termodynamické potenciály .....                                 | 6  |
|   | 2.3 Fázové diagramy .....   | 9  |
|   | 2.3.1 Jednosložkové systémy .....                                   | 9  |
|   | 2.3.2 Vícesložkové systémy .....                                    | 10 |
|   | 2.4 Klasifikace fázových přeměn .....                               | 12 |
|   | 2.5 Rozpad přesyceného tuhého roztoku .....                         | 14 |
|   | 2.5.1 Izotermický rozpad tuhého roztoku .....                       | 18 |
|   | 2.5.2 Vliv nekoherentních precipitátů na vlastnosti materiálu ..... | 20 |

Název práce: Studium precipitačních dějů ve slitinách na bázi Mg resp. Al

Autor: Martin Vlach

Katedra (ústav): Katedra didaktiky fyziky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Ivana Stulíková, CSc., Kabinet výuky obecné fyziky,  
Katedra fyziky nízkých teplot

e-mail vedoucího: Ivana.Stulikova@mff.cuni.cz

Abstrakt: Měření změn rezistivity byly prostudovány ve slitinách Mg-Y-Nd-Zr (komerční slitina WE43) a Mg-Tb-Nd fázové změny při izotermickém (525°C, resp. 500°C) a izochronním žhání. Tyto změny (při teplotě 77K a 293K) byly interpretovány na základě precipitačních dějů. Ve stejném izochronním žhacím režimu (30°C/30 min) byl zjištěn vliv probíhajících transformací na tvrdost slitin. Paralelní výzkum mikrostruktury pomocí transmisní elektronové mikroskopie potvrdil u obou slitin precipitaci metastabilní fáze –  $D0_{19}$  – po izochronním žhání do 180°C. Tato precipitace způsobuje nárůst tvrdosti  $\sim 10\%$ . Největší pokles rezistivity a vzrůst tvrdosti o  $\sim 11\%$  u WE43 byl způsoben tvorbou stabilní fáze  $\beta$  (při 360°C). Největšího vytvrzení u Mg-Tb-Nd se dosahuje po izochronním žhání do 270°C, kde dochází k precipitaci destiček metastabilní fáze  $\beta_1$ . Stabilní fáze  $\beta$  precipituje v této slitině nad 420°C.

Klíčová slova: hořčíkové slitiny, vzácné zeminy, precipitace metastabilních a stabilních fází, elektrická rezistivita, tvrdost

Title: Study of precipitation processes in Mg- or Al-based alloys

Author: Martin Vlach

Department: Department of Physics Education

Supervisor: doc. RNDr. Ivana Stulíková, CSc., Laboratory of General Physics Education,  
Department of Low Temperature Physics

Supervisor's e-mail address: Ivana.Stulikova@mff.cuni.cz

Abstract: Precipitation changes in Mg-Y-Nd-Zr (commercial WE43 alloy) and Mg-Tb-Nd alloys were studied by means of electrical resistivity during an isothermal (525°C and 500°C resp.) and isochronal annealing. These changes (at 77K and 293K) were elucidated on the base of precipitation processes. The hardness response on proceeding phase transformations was determined in the identical isochronal annealing program (30°C/30 min). The parallel investigation of microstructure by means of transmission electron microscopy revealed the precipitation of the metastable  $D0_{19}$  phase in both alloys after the isochronal annealing up to 180°C. The hardness increase of  $\sim 10\%$  is caused by this precipitation process. The development of the stable phase  $\beta$  (at 360°C) is the cause of the largest resistivity decrease and hardness increase ( $\sim 11\%$ ) in WE43 alloy. The best hardening in Mg-Tb-Nd is attained after the isochronal annealing up to 270°C connected with the precipitation of metastable  $\beta_1$  phase in the form of fine plates. The stable phase  $\beta$  precipitates in Mg-Tb-Nd alloy above 420°C.

Keywords: magnesium alloys, rare earth, precipitation of metastable and stable phases, electrical resistivity, hardness

# 1 ÚVOD

Předkládaná diplomová práce spadá do oblasti základního výzkumu a vývoje nových konstrukčních slitin na bázi hořčíku. Tento výzkum se na MFF UK provádí jako součást dlouholeté mezinárodní spolupráce s Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik, Technische Universität Clausthal, SRN a Zentrum für Funktionswerkstoffe gGmbH, Clausthal, SRN. Cílem těchto prací je vývoj vytvrditelných hořčíkových slitin se zvýšenou odolností za relativně vysokých teplot. V rámci uvedené spolupráce jsou připravovány lité slitiny, výzkum jejich vlastností probíhá na všech třech zmíněných pracovištích. Na MFF UK je v současné době tato problematika řešena v rámci grantového projektu GAČR 106/03/0903 „Vliv mikrostruktury na lomové chování vytvrditelných komplexních slitin hořčíku připravených tlakovým litím“.

Ukazuje se, že prvky vzácných zemin (na tomto místě mezi ně zahrňme i yttrium a scandium) jsou velmi vhodnými legujícími přísadami v hořčíku. Mají většinou dostatečnou rozpustnost za vysokých teplot, která strmě klesá se snižující se teplotou, což umožňuje dostatečné vytvrzení způsobené precipitací částic jiné fáze. Tyto částice jsou často v hořčíkové matici přísně orientované, mají tvar destiček a relativně dobrou teplotní stabilitu.

Jedním ze studovaných materiálů je slitina WE43 (Mg-Y-Nd-Zr), která je komerčně využívána a její složení je patentováno. Využívá se především na lité konstrukční díly v automobilovém a leteckém průmyslu v místech, kde může být vystavena dlouhodobě teplotám až 250°C. Výzkum vlastností této slitiny a jejich příčiny však nebyly doposud detailně prostudovány. Další studovanou slitinou je modelová ternární slitina Mg-Tb-Nd.

Předkládaná diplomová práce si klade za cíl prostudovat metodou měření změn rezistivity rozpad přesycených tuhých roztoků těchto slitin při izochronním žíhání. Tato hlavní experimentální metoda je doplněna měřením izochronních žíhacích křivek tvrdosti a základními metalografickými charakteristikami. Zároveň byly v práci určeny vhodné parametry pro rozpouštěcí žíhání obou studovaných slitin na základě výsledků měření izotermických žíhacích křivek rezistivity. Výsledky předkládané práce určily teplotní intervaly probíhajících precipitačních procesů, což posloužilo k započetí paralelního studia mikrostruktury pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Bylo proto možné provést srovnání výsledků této práce s přímým pozorováním vývoje vzniku a rozpadu jiných fází.

Text předkládané práce je rozdělen do šesti kapitol. Po úvodu následuje část, která shrnuje poznatky o fázových přeměnách. Třetí kapitola je věnována současnému stavu problematiky a je zaměřena především na vlastnosti slitin hořčíku se vzácnými zeminami. Největší pozornost je věnována slitinám typu Mg-Y-Nd, resp. Mg-Y-Nd-Zr. Ve čtvrté kapitole jsou popsány použité experimentální metody, postup měření a vyhodnocování výsledků. Nejrozsáhlejší kapitolou je kapitola číslo pět, zabývající se výsledky měření a jejich diskusí. Text končí závěrem, shrnujícím hlavní získané výsledky.

Měření izochronních žíhacích křivek tvrdosti bylo provedeno během studijního pobytu na Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik der TU Clausthal. Všechny ostatní experimentální práce probíhaly na KFNT a KFK MFF UK.

## 2 FÁZOVÉ PŘEMĚNY

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

### 2.1 Základní pojmy

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

$$E_{12} = E_1 + E_2. \quad (2.1)$$

Jako evidentní příklad extenzivních parametrů uveďme např. množství látky  $n$  (počet molů látky), hmotnost  $m$ , objem  $V$ , energii  $U$  atd. Extenzivní parametr se někdy definuje přímo jako úměrný látkovému množství  $n$ .

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

$$I_{12} = I_1 = I_2. \quad (2.2)$$

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

Vystavíme-li systém působení neměnného souboru vnějších podmínek, po určité době nabudou jeho vnitřní makroskopické vlastnosti (např. hustota, magnetizace, chemické složení apod.) konstantních hodnot. Takovýto stav nazýváme stavem termodynamické rovnováhy. Jeho parametry se s časem nemění, ani kdybychom systém zcela izolovali od okolí, zejména v něm neexistují žádné toky fyzikálních veličin. K jeho realizaci je třeba dosáhnout všech dílčích rovnováh, např. mechanické (vyrovnání sil s okolím), tepelné (vyrovnání teplot), chemické (dosažení rovnováhy v chemických reakcích) a fázové (ukončení změn ve hmotnosti a složení fází) [7].

Fáze je Gibbsem zavedený pojem pro homogenní část systému (podsystem, jednotný po stránce chemického složení i fyzikálního stavu). Předpokládá se, že jednotlivé fáze tvořící systém jsou navzájem odlišitelné a jsou spolu v kontaktu. Energie i látka může tedy přecházet z jedné fáze do druhé. Systém tvořený jedinou fází je systém homogenní, systém tvořený více než jednou fází nazýváme heterogenní.



Složka, často též komponenta, je chemické individuum vyskytující se v systému [6]. Zpravidla se předpokládá, že se účastní chemických reakcí, popisujících vzájemné přeměny jednotlivých složek systému. Může též přecházet z jedné fáze do druhé.

## 2.2 Termodynamické potenciály

Stejně jako v mechanice, kde odpovídá rovnovážný stav minimu energie, lze v termodynamice zavést k hledání rovnováhy termodynamické potenciály tak, aby byly funkcemi stavových proměnných, jejich změny vystihovaly změny tepla či práce a rovnovážný stav odpovídal jejich extrému. S ohledem na zadanou problematiku nás zajímají termodynamické potenciály: volná energie  $F$  a volná entalpie  $G$  (zvaná též Gibbsův potenciál [9], Gibbsova volná energie, Gibbsova či Helmholtzova funkce [6]). Jsou definovány vztahy:

$$F = U - TS, \quad (2.3)$$

$$G = H - TS, \quad (2.4)$$

kde  $H$  je entalpie dána jako

$$H = U + pV, \quad (2.5)$$

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

Ze spojení 1. a 2. termodynamického zákona pro vratné i nevratné děje plyne [9]

$$dF \leq -SdT - pdV \quad (2.6)$$

a

$$dG \leq -SdT + Vdp. \quad (2.7)$$

Pro konstantní teplotu  $T$  a konstantní objem  $V$  tedy dostáváme

$$dF \leq 0 \quad (T, V) = \text{konst.}, \quad (2.8)$$

tj. za uvedených podmínek mohou v soustavě samovolně probíhat pouze procesy vedoucí k poklesu  $F$  a stav rovnováhy odpovídá minimu volné energie. Hodnota  $F$  zřejmě závisí na zadaných hodnotách  $T$  a  $V$ , což zapíšeme jako

$$F = F(T, V) \quad (2.9)$$

Analogicky pro  $T = \text{konst}$  a  $p = \text{konst}$  mohou v uvažovaném systému probíhat spontánně jen takové procesy, při nichž je změna volné entalpie  $dG$  nekladná, tedy

$$dG \leq 0 \quad (T, p) = \text{konst.} \quad (2.10)$$

a

$$G = G(T, p). \quad (2.11)$$

Jestliže v rovnováze, kdy platí (2.9), změníme infinitesimalně  $T$  a  $V$  o  $dT$  a  $dV$ , můžeme pro vratnou změnu  $dF$  psát

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2.12)$$

Přitom lze ukázat [9], že platí

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad (2.13)$$

a

$$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p, \quad (2.14)$$

takže místo rovnice (2.12) dostáváme

$$dF = -SdT - pdV. \quad (2.15)$$

Pro volnou entalpii obdobně platí

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT, \quad (2.16)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (2.17)$$

a

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (2.18)$$

a tedy

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (2.19)$$

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

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} dn, \quad (2.20)$$

kde indexy u závorek parciálních derivací označují, které veličiny jsou při výpočtu konstantní. Pro v pořadí třetí derivaci ve vztahu (2.20) zavádíme název chemický potenciál s označením  $\mu$ .

Podobně lze definovat chemický potenciál z volné energie  $F$  a zavést jej při konstantním  $T$  a  $V$  jako

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V}. \quad (2.21)$$

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

$$G = G_1 + G_2, \quad (2.22)$$

tedy také

$$dG = dG_1 + dG_2, \quad (2.23)$$

což však z předcházejících úvah znamená (za předpokladu  $n = n_1 + n_2$ , kde  $n_1$ , resp.  $n_2$  značí počet molů ve fázi 1, resp. 2), že má platnost vzorec

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0 \quad (2.24)$$

a pokud zůstává celkový počet molů konstantní, dostáváme

$$dn_1 = -dn_2, \quad (2.25)$$

resp.

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (2.26)$$

Podmínkou termodynamické rovnováhy uvažovaných dvou jednosložkových podsystemů je tedy kromě splnění rovnováhy teplotní ( $T = T_1 = T_2$ ) a mechanické ( $p = p_1 = p_2$ ) ještě rovnost jejich chemických potenciálů [7] – viz rovnice (2.26).

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

$$\sum_{i=1}^f \mu_{Ai} dn_{Ai} = 0 \quad (2.27)$$

a z podmínky konstantního počtu molů složky  $A$

$$\mu_{A1} = \mu_{A2} = \dots = \mu_{Af}. \quad (2.28)$$

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

Uvažujeme-li termodynamickou rovnováhu takového systému při daných hodnotách  $r$  intenzivních parametrů, je její stav popsán těmito  $r$  hodnotami a složením  $f$  fází. Protože při konstantním celkovém množství látky v jedné fázi je její složení určeno udáním  $s - 1$  složek, je stav celého systému udán  $f(s - 1) + r$  hodnotami, ty jsou navzájem vázány vztahy (2.28), tj.  $s(f - 1)$  hodnotami chemických potenciálů.

Z předcházejících úvah vychází Gibbsovo pravidlo fází [7], které říká, že v rovnováze může být současně maximálně  $\varphi$  fází, kde

$$\varphi = s + r. \quad (2.29)$$

Veličinu  $\nu$  definovanou vztahem

$$\nu = \varphi - f (\geq 0) \quad (2.30)$$

nazýváme počet stupňů volnosti, udává kolik z nezávislých proměnných není podmínkou rovnováhy pevně určeno [7].

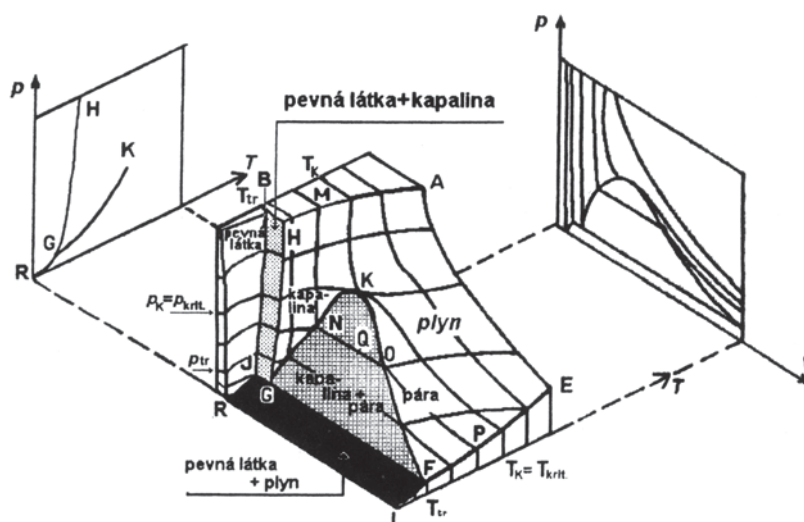
Pro úplnost ještě dodejme, že podle počtu složek jde pro  $s = 2$  o systém binární, pro  $s = 3$  systém ternární a pro  $s = 4$  o systém kvaternární.

## 2.3 Fázové diagramy

### 2.3.1 Jednosložkové systémy

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

Pro jednosložkový systém se nejčastěji používají diagramy tzv.  $p$ - $T$  (graf závislosti tlaku  $p$  na teplotě  $T$ ) či  $p$ - $V$  (graf závislosti tlaku  $p$  na objemu  $V$ ), v nich jsou zachyceny existenční oblasti jednotlivých fází. Názornější vzhled získáme z „plného“ prostorového  $pVT$  diagramu – Obr. 1-1.



Obr. 1-1: Fázový diagram  $pVT$  (převzato z [6]) látky mající v pevné fázi vyšší hustotu než v kapalně (na rozdíl od vody), např.  $\text{CO}_2$ .

Detailní popis diagramu je uveden v [6].

### 2.3.2 Vícesložkové systémy

Pro dvousložkové systémy se zpravidla používají binární izobarické fázové diagramy. Pro naše účely se zaměříme na popis fázového diagramu v případě, kde složky  $A$ ,  $B$  jsou navzájem dokonale rozpustné ve skupenství kapalném a částečně rozpustné ve skupenství pevném (popis ostatních případů lze nalézt např. v [8] nebo [19]).

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

$$G_{m,M} = x_A G_{m,A} + x_B G_{m,B}, \quad (2.31)$$

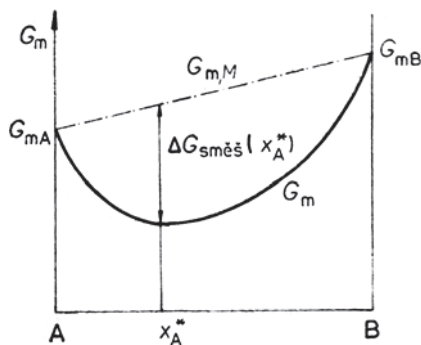
kde  $G_{m,M}$ ,  $G_{m,A}$  a  $G_{m,B}$  jsou molární volné entalpie mechanické směsi, složky  $A$  a složky  $B$ ,  $x_A$  a  $x_B$  jsou molární zlomky složky  $A$  a  $B$  ve směsi, navíc platí

$$x_A + x_B = 1. \quad (2.32)$$

Na základě vztahu (2.10) vznikne z mechanické směsi složek samovolně binární fáze, bude-li platit  $\Delta G_{\text{směm}} < 0$ , přičemž tuto veličinu nazýváme molární směšovací volnou entalpií a definujeme vztahem

$$\Delta G_{\text{směm}} = G_m - G_{m,M}, \quad (2.33)$$

kde  $G_m$  je molární volná entalpie binární fáze. Vztah mezi jednotlivými veličinami pro binární fázi složek  $A$  a  $B$  o složení  $x_A^*$  je na Obr. 1-2.



Obr. 1-2: Koncentrační závislost molární volné entalpie binárního systému tvořeného složkami  $A$  a  $B$ .

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

$$\Delta G_{\text{směm}} = \Delta H_{\text{směm}} - T\Delta S_{\text{směm}}, \quad (2.34)$$

$$\Delta F_{\text{směm}} = \Delta U_{\text{směm}} - T\Delta S_{\text{směm}}, \quad (2.35)$$

$$\Delta H_{\text{směm}} = \Delta U_{\text{směm}} - p\Delta V_{\text{směm}}, \quad (2.36)$$

kde  $\Delta H_{\text{směm}}$  je molární směšovací entalpie,  $\Delta S_{\text{směm}}$  molární směšovací entropie,  $\Delta U_{\text{směm}}$  je molární směšovací vnitřní energie a  $\Delta V_{\text{směm}}$  molární směšovací objem.

Z uvedených vztahů je patrná úvaha, že na základě znalostí hodnot  $\Delta U_{\text{směm}}$ ,  $\Delta S_{\text{směm}}$  a  $\Delta V_{\text{směm}}$  můžeme při daných hodnotách stavových proměnných zjistit, zda ve stavu termodynamické rovnováhy bude systém existovat jako binární fáze či jako směs dvou složek.

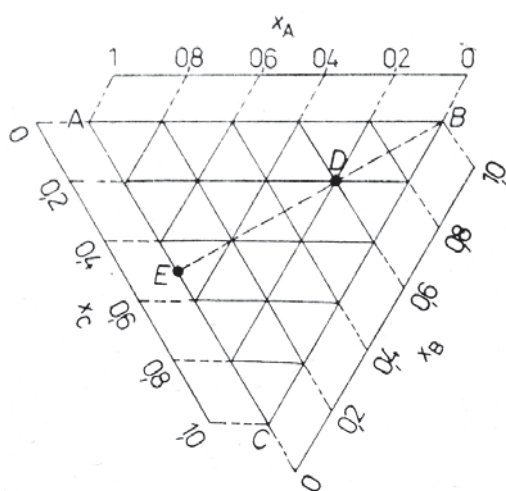
Umíme-li na základě nějakého modelu (např. model párových vazeb mezi nejbližšími sousedy) spočítat pro uvažovaný systém hodnoty  $G$  při daných hodnotách stavových proměnných [7], můžeme rozhodnout, zda v rovnovážném stavu bude systém jednofázový či vícefázový, která z uvažovaných struktur bude stabilní apod.

V systémech obsahujících tři složky  $A$ ,  $B$ ,  $C$  za podmínek, že vnějšími parametry jsou teplota a tlak, je v rovnováze (z rov. (2.29) a (2.30)) nejvýše pět fází a nejvyšší stupeň volnosti je roven čtyřem. Molární zlomky složek jsou vázány podmínkou

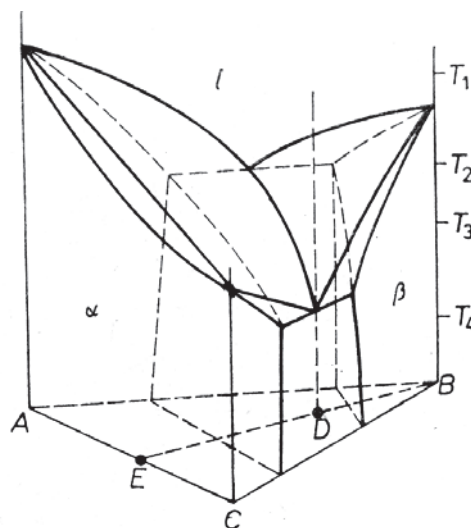
$$x_A + x_B + x_C = 1, \quad (2.37)$$

poloha bodu v izobarické fázovém diagramu je tedy určena třemi souřadnicemi – teplotou a dvěma molárními zlomky.

Údaje o složení znázorňujeme graficky například v koncentračním trojúhelníku (viz Obr. 1-3), kolmo k jeho rovině můžeme vztyčit osu teplot (Obr. 1-4) a znázorňovat fázový stav systému. Oba obrázky jsou převzaty z [7], podrobný popis najdeme tamtéž. Někdy se plochy fázové rovnováhy mapují v koncentračním trojúhelníku „vrstevnicemi“ konstantní teploty, jde vlastně o izotermy ve fázovém diagramu. Řezy trojrozměrným fázovým diagramem lze ovšem provést a znázornit také jinak. Příkladem je udělat vertikální řez diagramu z Obr. 1-4 vedený body  $E$  a  $B$  (pro danou koncentraci).

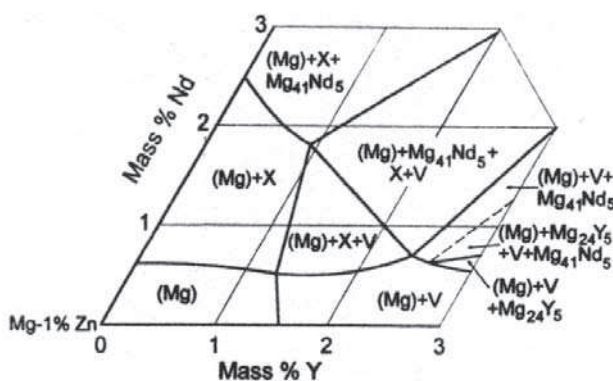


Obr. 1-3: Koncentrační trojúhelník ternárního systému.

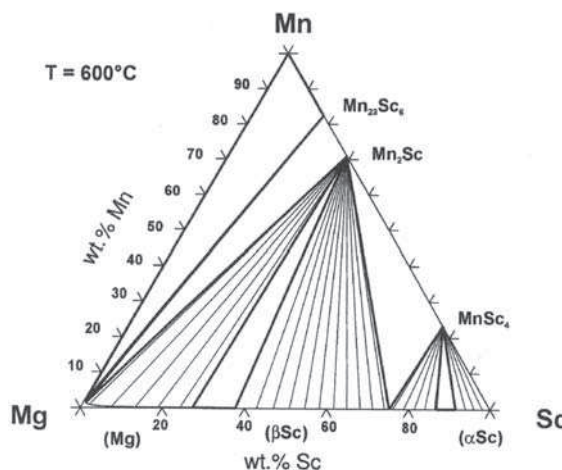


Obr. 1-4: Příklad ternárního fázového diagramu.

V případě kvaternárních systémů se ke znázorňování používá rovnostranný tetraedr, jehož strany tvoří koncentrační trojúhelníky. Příklad izoterm ve fázovém diagramu pro čtyřsložkový systém hořčikové slitiny je uveden na Obr. 1-5. Pokud není fázový diagram znám (což je velice časté), sledovat poměry v kvaternárních soustavách je už velmi obtížné, ke zjištění fází se používá fázová analýza, která se provádí speciálními analytickými postupy (zejména RTG difrakce, mikroanalýza a transmisní elektronová mikroskopie – TEM). V řadě případů fázové diagramy daných slitin vůbec neexistují (je nutné je spočítat, např. vypočtený fázový diagram Mg-Sc-Mn [25] – Obr. 1-6) nebo naměřená data vykazují rozpory se zveřejněnými diagramy. Jedinou metodou pro určení spolehlivosti daného fázového diagramu je jeho porovnání s reálnými fázovými daty. Vzájemné srovnání experimentálních a teoretických výsledků slouží tedy především k případnému upřesnění parametrů fází termodynamických modelů. Tento postup získání resp. upřesnění termodynamických parametrů modelu fází se nazývá anglickým výrazem assessment (volně přeloženo sesouhlasení).



Obr. 1-5 – Izotermie fázového diagramu Mg-Nd-Y pro 300°C a 1% Zn, převzato z [35].



Obr. 1-6 – Vypočtený fázový diagram Mg-Sc-Mn při T = 600°C, převzato z [25].

## 2.4 Klasifikace fázových přeměn

Proces probíhající při přechodu bodu znázorňujícího stav termodynamického systému přes křivku fázové rovnováhy v rovnovážném stavovém diagramu nazýváme fázovou přeměnou (transformací). Vzhledem k tomu, že předkládaná práce je zaměřena na studium těchto transformací ve slitinách hořčíku pomocí rezistivity (viz kap. 4.3), věnujme se nyní jejich stručné klasifikaci.

Provedme nejprve rozdělení fázových přeměn z termodynamického hlediska (pro jednosložkový systém tvořený dvěma fázemi): podmínky rovnováhy zajišťují rovnost chemických potenciálů fází, ale netvrdí, že by potenciály obou fází měly na sebe navazovat hladce, tj. rovnost derivací. Jestliže se v bodě přeměny tyto derivace navzájem liší pro obě fáze (nebo také můžeme říci, pokud je chemický potenciál spojitý, ale jeho první derivace jsou nespojité), mluvíme o fázovém přechodu prvního druhu (např. skupenské přechody, většina přechodů mezi krystalickými modifikacemi, ale také přechod mezi vodivým a supravodivým stavem v magnetickém poli). Pro tento druh přechodu je tedy charakteristické, že se nespojitě mění entropie  $S$  a objem  $V$  (viz (2.17) a (2.18)). Přechod doprovází pohlcení nebo vydání tepla fázového přechodu. Často bývá dosažen metastabilní stav, kdy se systém nachází ve fázi první, ačkoli jeho rovnovážným stavem je za daných podmínek fáze druhá.

Pokud se v bodě přechodu mění entropie i objem spojitě (jsou-li chemický potenciál i jeho první derivace spojité), jedná se o tzv. fázový přechod druhého druhu. Nespojitě se zde mění druhé derivace, tedy např. měrné teplo, stlačitelnost, teplotní a objemová roztažnost atd.

Fázové transformace můžeme ovšem také rozdělit podle toho, jak přechod probíhá – spojitě či nikoli, zda je výchozí fáze při změně vnějších podmínek nestabilní nebo metastabilní vůči fluktuacím ve složení. V prvním případě mluvíme o heterogenních, v druhém o homogenních přeměnách.

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

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

- Atermický růst (bezdifúzní přeměny) – rychlost pohybu fázového rozhraní nezávisí na teplotě, při pohybu rozhraní však dochází k výrazným tvarovým změnám vzorku a lze je chápat jako zvláštní druh plastické deformace, např. deformace dvojčatěním.
- Růst řízený přenosem tepla – rychlost pohybu fázového rozhraní je závislá na přívodu či odvodu tepla z místa přeměny. Příkladem jsou pochody tání a tuhnutí.
- Tepelně aktivovaný růst – při vhodné konstantní teplotě dojde postupně k úplné přeměně fáze výchozí na konečnou, dochází k opakovanému překonávání energetických bariér a pohyb rozhraní výrazně závisí na teplotě. Tuto skupinu dělíme dále podle toho, zda se fáze po obou stranách rozhraní liší či neliší svým složením. V prvním případě mluvíme o migraci částic na



velkou vzdálenost, v případě druhém o migraci částic na krátkou vzdálenost (růst krystalů z plynné fáze, růst zrn).

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

## 2.5 Rozpad přesyceného tuhého roztoku

Směsné fáze v pevném stavu složené z více druhů atomů označujeme jako tuhé roztoky, tzn. fáze, kde je více druhů atomů promíseno na atomární úrovni. Podobně jako dříve se při podrobnějším popisu omezíme pouze na dvousložkové roztoky (složené např. z atomů látek  $A$  a  $B$ ). Ukazuje se, že binární tuhé roztoky můžeme rozdělit do dvou skupin:

- Substituční tuhé roztoky, v nichž atomy látky  $B$  nahrazují v některých mřížových polohách atomy  $A$ .
- Intersticiální tuhé roztoky, kde jsou mezi atomy látky  $A$  v mezimřížkových polohách umístěny atomy  $B$ .

Množství atomů látky  $B$ , které je schopna mříž přijmout (v obou případech), může být omezené. Označuje se jako mez rozpustnosti (ve fázových diagramech znázorněna křivkou solvus), je závislá na teplotě. U rozpustnosti substitučních tuhých roztoků zhruba platí tzv. Hume-Rotheryho pravidla (viz [5] či [8]). V některých případech jsou kovové slitiny tzv. dokonale rozpustné, tj. dokonale mísitelné v pevném stavu na atomární úrovni a tvoří substituční tuhý roztok v celém oboru koncentrací. Při náhlém překročení meze rozpustnosti se systém nachází v termodynamicky nerovnovážném stavu, samovolně tedy probíhají pouze procesy vedoucí ke snižování volné energie  $F$ . To se realizuje vznikem směsi dvou fází, a to buď dvou tuhých roztoků nebo při nesplnění Hume-Rotheryho pravidel obvykle vznikem intermediální fáze. Typ intermediální fáze závisí na tom, jaké z pravidel není splněno [7].

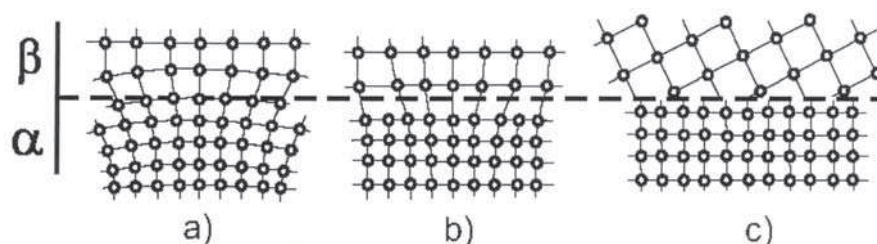
Zjednodušený postup pro výpočet volné energie je založen na modelu párových vazeb s nejbližšími sousedy [8], kdy v analogii se silami elektrostatickými předpokládáme, že potenciální energie částice v poli nejbližších sousedů lze vyjádřit jako součet energií párové interakce částice s jednotlivými sousedy, jejichž počet je roven koordinačnímu číslu dané krystalové struktury. Podrobně je tento výpočet uveden např. v [8].

Vlivem snížení teploty systému, kdy dojde k překročení meze rozpustnosti, se původně jediná pevná fáze přeměňuje na jednu nebo dvě fáze konečné. Ukazuje se, že takto chápané fázové přeměny se uskutečňují především dvěma mechanismy:

- Spinodálním rozpadem.
- Nukleací a růstem zárodku.

Spinodální rozpad najdeme podrobně rozebrán např. v [8].

Při fázových transformacích realizovaných nukleací a růstem, je fázové rozhraní mezi výchozí -  $\alpha$  a vznikající -  $\beta$  fází místem styku dvou krystalových mříží. Podle toho, jak na sebe krystalové mřížky navazují, rozdělujeme rozhraní na koherentní, semikoherentní a nekoherentní (viz Obr. 1-7).



Obr. 1-7: Rozhraní a částice v základní mřížci: a) koherentní, b) semikoherentní, c) nekoherentní.  $\alpha$  značí původní fázi,  $\beta$  fázi nově vznikající.

Koherentní rozhraní vzniká při malých relativních rozdílech  $\delta_{\alpha\beta}$ , tj.  $\delta_{\alpha\beta} \leq 0,1$  [8], kde  $\delta_{\alpha\beta}$  označuje podíl:

$$\delta_{\alpha\beta} = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha}, \quad (2.38)$$

kde  $a_\alpha$ ,  $a_\beta$  jsou mřížkové parametry fází  $\alpha$  a  $\beta$ . Pokud hodnota parametru  $\delta_{\alpha\beta}$  nepřesáhne příliš hodnotu 0,1, vzniká rozhraní semikoherentní obsahující dislokace, jež kompenzují rozdíly mřížkových konstant v rozhraní. Na hustotě dislokací závisí měrná povrchová volná entalpie rozhraní  $\gamma$ , dosahuje hodnot z intervalu  $2 \cdot 10^{-1} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  až  $5 \cdot 10^{-1} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  (povrchová entalpie koherentního rozhraní je řádu  $10^{-1} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ) [8]. Při vysokých hodnotách  $\delta_{\alpha\beta}$  vzniká rozhraní nekoherentní s hodnotami  $\gamma$  řádu jednotek  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Rozhraním rozumíme ideální geometrickou plochu styku dvou fází, resp. vrstvu konečné a velmi malé tloušťky, která se svými vlastnostmi liší od původní i nové fáze. Z předchozích úvah plyne existence energetické bariéry mezi výchozím a vznikajícím stavem systému a tedy také existence tzv. kritického rozměru zárodku (viz Obr. 1-8). Pokud je rozměr zárodku vzniklého náhodnou fluktuací větší než rozměr kritického zárodku, pokračuje transformace jeho růstem. V opačném případě se zárodek rozpadá. Růst nadkritického zárodku probíhá samovolně, protože je to energeticky výhodné – při jeho růstu dochází ke snížení volné entalpie celého systému. Jako nukleační centra mohou sloužit poruchy krystalové mřížky, zejména hranice zrn, vrstevné chyby a dislokace. V tomto případě hovoříme o heterogenní nukleaci. Zárodky mohou vznikat i při homogenní nukleaci, a to v důsledku fluktuace

koncentrace příměsových atomů v neporušeném objemu mříže (fluktuací koncentrace rozumíme, že v daném okamžiku bude v některé části vzorku vyšší nebo nižší koncentrace příměsových atomů než je střední koncentrace daná složením roztoku).

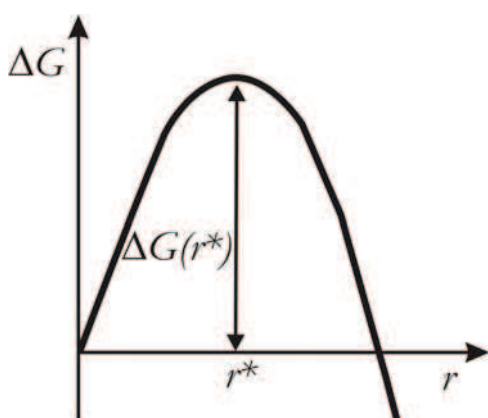
Jeden z modelů fázové transformace byl vypracován pro popis procesů probíhajících v čistém kovu – jednosložkovém systému – vyvolaných změnou teploty a vedoucí k tuhnutí roztaveného kovu. Tento model vychází z představy, že nová fáze vzniká ve výchozí fázi nukleací a růstem zárodku. Při daném tlaku existuje určitá teplota (teplota tuhnutí)  $T_b$ , při níž jsou obě fáze v rovnováze. Snižujeme-li teplotu k  $T_b$ , vznikne ve výchozí fázi 1 oblast (zárodek) vznikající fáze 2 s objemem  $V_2$ , povrchem  $S_2$  a měrnou volnou entalpií  $g_2$ . Změna volné entalpie systému  $\Delta G$  spojená se vznikem zárodku je dána jako součet objemové a plošné složky:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = (g_2 - g_1)V_2 + \gamma_{21} \cdot S_2, \quad (2.39)$$

kde  $\Delta G_V$  je objemová složka (platí  $\Delta G_V < 0$ ),  $\Delta G_S$  ( $\Delta G_S > 0$ ) je povrchová složka (vyjadřuje skutečnost, že povrchová vrstva zárodku má jiné fyzikální vlastnosti než materiál jejího objemu),  $g_1$  je volná entalpie původní fáze vztažená na jednotku objemu,  $\gamma_{21}$  ( $\gamma_{21} > 0$ ) měrná volná entalpie rozhraní (má význam povrchového napětí). Hodnota  $\Delta G$  závisí na velikosti zárodku, za předpokladu kulového tvaru můžeme upravit výše uvedený vztah (2.39) na tvar:

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3(g_2 - g_1) + 4\pi r^2\gamma_{21}. \quad (2.40)$$

Průběh funkce  $\Delta G(r)$  závisí na teplotě, při  $T_i$  se rovnají molární volné entalpie obou fází a přibližně stejné jsou i molární objemy obou fází, tedy rozdíl měrných volných entalpií jednotlivých složek jde k nule. Za těchto podmínek je  $\Delta G(r)$  rostoucí funkcí poloměru zárodku, z čehož plyne nemožnost samovolného průběhu tohoto procesu. Kdyby zárodek vznikl



Obr. 1-8: Závislost  $\Delta G$  na poloměru zárodku  $r$ .

náhodnou fluktuací, dojde samovolně k jeho vymizení. Pro teploty  $T > T_i$  je situace obdobná, neboť rozdíl  $g_2 - g_1$  je větší než nula a  $\Delta G(r)$  roste se zvětšujícím se poloměrem. Pro teploty  $T < T_i$  nabývá první sčítanec vztahu (2.40) záporných hodnot a tím se změní závislost  $\Delta G(r)$  – viz Obr. 1-8. Je vidět, že závislost  $\Delta G$  na  $r$  nabývá maxima při vzniku zárodku o poloměru  $r^*$ . Vznikne-li náhodnou fluktuací zárodek s poloměrem větším než  $r^*$ , je jeho další růst spojen s poklesem volné entalpie a dochází k samovolnému růstu částic nové fáze.

Hodnotu  $r^*$  získáme z rovnice (2.40) a podmínky pro maximum funkce  $\Delta G(r)$ . Kritická hodnota  $\Delta G(r^*) = \Delta G^*$  tedy je:

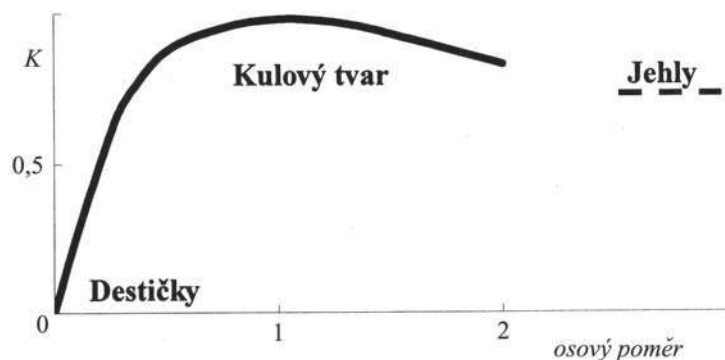
$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3_{21}}{(g_2 - g_1)^2}. \quad (2.41)$$

Lze ukázat, že ve stacionárním stavu, kdy se počet zárodků různé velikosti s časem nemění, závisí jejich množství o kritické velikosti v jednotce objemu na výšce energetické bariéry  $\Delta G^*$  mezi oblastí podkritických a nadkritických zárodků. Na stupni podchlazení systému (rozdílu teplot  $T_i - T$ ) pak může záviset nejen rychlost nukleace, ale i tvar částic vznikající fáze (v závislosti na  $\delta_{\alpha\beta}$ ).

Pro vznik zárodku v pevné fázi je třeba ke vztahu (2.39), resp. (2.40) přidat člen  $\Delta G_{EV}$ , který můžeme vyjádřit jako:

$$\Delta G_{EV} = \delta_{\alpha\beta}^2 (c_\alpha - c_\beta)^2 K, \quad (2.42)$$

kde  $c$  značí koncentraci a bezrozměrný parametr  $K$  závisí na tvaru zárodku (viz Obr. 1-9), který je charakterizován osovým poměrem rotačního elipsoidu.



Obr. 1-9: Závislost faktoru  $K$  na osovém poměru elipsoidálního precipitátu podle Nabarra [29].

Vzrůst  $\Delta G$  má tedy důsledky:

- Na hodnotě  $\delta_{\alpha\beta}$  závisí tvar vznikajících zárodků, nejnadhěji vznikají zárodky, u nichž poměr plochy povrchu k velikosti objemu vede k minimálnímu vzrůstu  $\Delta G$ .
- Vzrůst  $\Delta G$  vede ke zvýhodnění heterogenní nukleace před homogenní. Jako nukleační centra mohou sloužit poruchy krystalové mříže, vrstevné chyby a dislokace. Proto může být prostorové rozdělení zrn nových fází určováno tvarem fázového diagramu soustavy, způsobem a rychlostí ochlazování, ale i prvky systému, které ovlivňují typ, počet a rozložení poruch krystalové mříže.
- Energeticky výhodný může být vznik zárodku, jehož krystalová mříž se liší od mříže odpovídající termodynamickému rovnovážnému stavu, ale jehož fázové rozhraní má vyšší koherenci.

### 2.5.1 Izotermický rozpad tuhého roztoku

Všimněme si některých obecných rysů kinetiky rozpadu za předpokladu, že probíhá při vhodné konstantní teplotě. V případě homogenní transformace je pravděpodobnost, že za jednotku času dojde k přeměně malého objemu systému, stejná v celém netransformovaném objemu systému. Z toho plyne, že velikost objemu, v němž za jednotku času proběhne transformace, bude úměrná velikosti objemu dosud netransformované části systému. Tuto závislost můžeme zapsat takto:

$$\frac{dV_z}{dt} = K \cdot V_a = K \cdot (V - V_z), \quad (2.43)$$

kde  $V$  je celkový objem,  $V_a$  je objem netransformované části,  $V_z$  objem části transformované a  $K$  je konstanta pro daný systém. Zavedeme veličinu  $\xi$ , která vyjadřuje podíl transformované části objemu ku objemu celého systému, pro kterou ze vztahu (2.40) plyne:

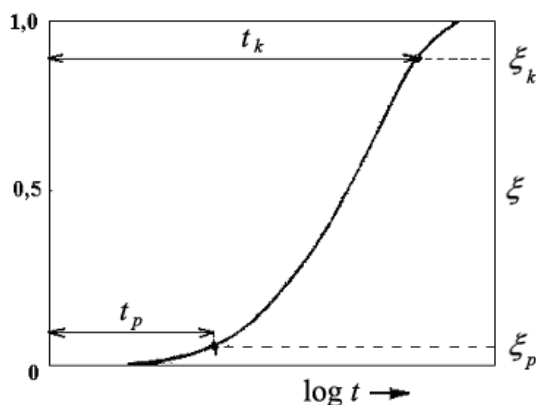
$$\xi = \frac{V_z}{V} = 1 - e^{-Kt}. \quad (2.44)$$

Z rovnic vyplývá, že s rostoucím časem  $t$  rychlost transformace  $\left(\frac{dV_z}{dt}\right)$  plynule klesá a transformovaná část roste.

Při heterogenní transformaci tj. transformaci nukleací a růstem je situace odlišná. Nejdříve musí náhodnou fluktuací vzniknout zárodek kritické velikosti. Doba potřebná k jeho vzniku, tzv. inkubační doba  $\tau$ , je nepřímo úměrná rychlosti nukleace. Teorie rozpadu nukleací a růstem vede k závislosti (viz [8])

$$\xi = 1 - e^{-\kappa t^n}, \quad (2.45)$$

kde kinetické koeficienty  $\kappa$  a  $n$  závisí na zvoleném mikroskopickém modelu probíhajících jevů,  $\xi$  je exponenciálně závislé na teplotě  $T$ , zatímco kinetický exponent  $n$  je teplotně nezávislý. Ve většině případů má časová závislost  $\xi$  tvar znázorněný na Obr. 1-10.



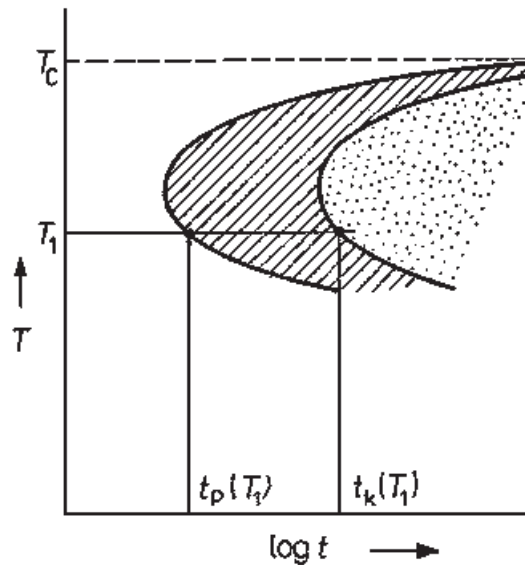
Obr. 1-10: Křivka izotermického rozpadu.

Z rovnice (2.45) plyne, že celá transformace probíhá neomezeně dlouho, avšak rychlost jejího průběhu  $\left(\frac{d\xi}{dt}\right)$  je pro malé a velké hodnoty  $t$  velmi malá a experimentálně těžce měřitelná.

Určujeme proto časy počátku transformace  $t_p$  a jejího konce  $t_k$  jako časy potřebné k dosažení dohodnuté hodnoty  $\xi_p$  na počátku a  $\xi_k$  na konci transformace. Obvykle se používá  $\xi_p = 0,05$  a  $\xi_k = 0,95$ .

Hodnoty  $\xi_p$  a  $\xi_k$  závisí na typu probíhající fázové přeměny a na teplotě, při které probíhá. Při transformaci nukleací a růstem můžeme říci, že pro teploty  $T \geq T_c$ , kde  $T_c$  je teplota rovnováhy výchozí a vznikající fáze, nová fáze nevzniká. S rostoucím podchlazením roste rychlost nukleace, avšak klesá rychlost růstu, která závisí na překonávání energetické bariéry tepelnou aktivací při přechodu atomu z výchozí fáze do objemu zárodku. Proto hodnoty  $t_p$  a  $t_k$  pro  $T < T_c$  nejprve klesají se snižující se teplotou a později s dalším poklesem teploty opět rostou. Tyto skutečnosti jsou zachyceny v transformačním diagramu.

Na Obr. 1-11 je zakreslen izotermický transformační diagram, sestavený z křivek izotermického rozpadu, které byly získány při různých teplotách.

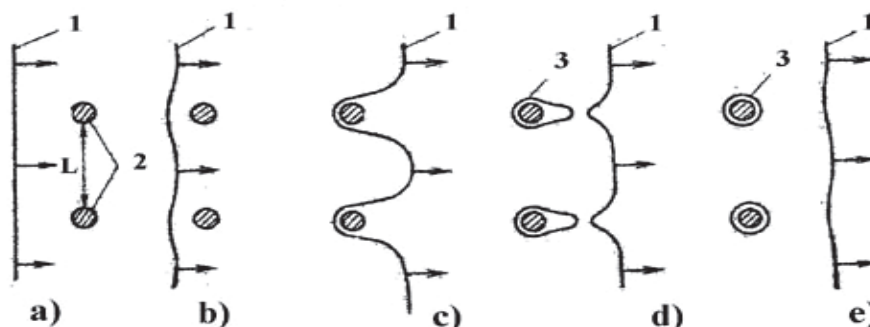


Obr. 1-11 : Izotermický transformační diagram.

Křivky  $t_p(T)$  a  $t_k(T)$  zde vyznačují oblast výchozí fáze (neoznačená), čárkovaně je označena oblast přeměny a tečkovaně oblast nově vzniklé fáze. Tvar diagramu závisí na složení a jsou v něm zachyceny všechny fáze vznikající při transformaci včetně nerovnovážných. V praxi se tento diagram zároveň uplatňuje jako mapa časové a teplotní závislosti fyzikálních vlastností systému.

## 2.5.2 Vliv nekoherentních precipitátů na vlastnosti materiálu

Zásadní vliv na mechanické vlastnosti (zejména pevnost) materiálu má hustota dislokací a jejich pohyblivost. Obecně platí, že čím je pohyblivost dislokací nižší v mřížce vzorku, tím je jeho mez  $Rp_{0,2}$  materiálu větší. Překážky pohybu dislokací mohou tvořit buď hranice zrn, příměsově atomy nebo precipitáty, příp. jiné dislokace. Na všech vyjmenovaných překážkách se dislokace obvykle zastavují, avšak mohou je v některých případech i překonávat. Příklad modelu překonávání precipitátů dislokací je znázorněn na Obr. 1-12.



Obr. 1-12 : Překonávání precipitátů dislokací: a) dislokace se blíží k precipitátům, b) dislokace těsně před precipitáty, c) dislokace proniká mezi precipitáty, d) dislokace překonala precipitáty a zanechala kolem nich dislokační smyčku, e) dislokace se vzdaluje precipitátům.

Značení: 1 – dislokace, 2 – precipitáty, 3 – dislokační smyčka, L – vzdálenost mezi precipitáty.

Z tohoto modelu vyplývá, že pro průchod dislokační čáry mezi částicemi precipitátu, je nutné, aby se tato čára zakřivila na poloměr rovnající se poloviční vzdálenosti mezi precipitáty. Čím je poloměr zakřivení dislokační čáry menší, tím musí být smykové napětí pro pohyb dislokace větší. Je zřejmé, že zpevňující účinek nekoherentních částic bude tím menší, čím menší bude počet částic precipitátu v jednotce objemu slitiny. Částice precipitátu s postupujícím časem žíhání mohou růst, jejich počet se pak snižuje a vzdálenosti mezi nimi se zvětšují, což má za následek pokles meze  $Rp_{0,2}^*$  materiálu po dosažení určité optimální velikosti precipitátu.

\*  $Rp_{0,2}$  značí tzv. smluvní mez v tahu, což je hodnota napětí způsobující plastickou deformaci 0,2%.

1 ũ,1

2 2



### 3 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

#### 3.1 Použití hořčíku

Zemská kůra obsahuje okolo 2% hořčíku, a to především v podobě uhličitanu hořečnatého –  $\text{MgCO}_3$  a dolomitu –  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (uhličitan vápenato-hořečnatý). Další průmyslově využitelné množství Mg obsahuje i mořská voda [20]. Čistý hořčík se i přes svoji nízkou hustotu ke konstrukčním účelům téměř nepoužívá, neboť má malou pevnost, špatnou tvárnost za studena a anizotropní vlastnosti. Jeho charakteristiky se však zlepšují přísadami dalších prvků. Většina hořčíkových slitin má omezenou rozpustnost v pevném stavu. Pro zlepšení jejich mechanických vlastností se provádí vhodné tepelné zpracování, kterým se dosáhne jejich vytvrzení. Při tepelném zpracování dochází ke změnám mikrostruktury a vzniku nových fází, který mají významný zpevňující účinek. Takto upravená slitina je již vhodná pro aplikace, zejména v transportním průmyslu. Nejčastější je v dnešní době použití Mg jako slitiny s Al, Zn a Mn pod dřívějším obchodním názvem elektron (s označením AZ81 nebo AZ91) [21].

Zlom v používání hořčíkových slitin v nevojenském využití započal v Německu, Volkswagen u svého „lidového vozítka“ Beetle použil více než 20 kg Mg na jedno vozidlo. Dnes jsou ve využití hořčíku při výrobě vozidel v čele USA (General Motors kolem 26 kg Mg na vozidlo). S odstupem následuje Evropa, kde má však produkce stoupající tendenci. Nový pokrok přineslo tlakové lití hořčíkových slitin, umožňující vyrábět složité a zároveň tenkostěnné konstrukční díly se sníženou potřebou obrábění: palubní desky, kryty na elektroniku (fotoaparáty, CD, resp. mp3 přehrávače apod.), rámy sedadel (např. Toyota, Ariane) či převodové skříně. S nárůstem spotřeby hořčíkových slitin souvisí i otázka recyklace, která není v současné chvíli jednoznačně vyřešena.

#### 3.2 Vlastnosti Mg

Hořčík je nepolymorfní kov stříbrné barvy, jehož nejzajímavější vlastností je nízká hustota  $1740 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (tedy o třetinu méně než Al) [16], krystalizuje v hexagonální soustavě ( $a = 0,321 \text{ nm}$ ,  $c = 0,521 \text{ nm}$ ), další vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 3-1.

Většímu rozšíření hořčíkových aplikací brání jeho malá pevnost a omezená tvárnost za studena, hexagonální struktura je důvodem toho, že Mg má pouze jeden snadný skluzový systém, což vede k jeho anizotropním vlastnostem. Tvárným se stává až od teplot kolem  $225^\circ\text{C}$ , kdy se aktivují vedlejší skluzové systémy, ovšem přechod mezi křehkým a tvárným stavem je velmi ostrý (při teplotách okolo  $200^\circ\text{C}$  je křehký) [19].

Většina Mg slitin tvoří soustavu s eutektickým bodem, s omezenou klesající rozpustností na straně Mg a tvorbou intermediální fáze [22]. Rozpustnost přísad v Mg se v závislosti na teplotě značně mění.

|  |   |
|--|---|
| <b>Protonové číslo</b>                             | 12  |
| <b>Atomová konfigurace</b>                         | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$                                       |
| <b>Relativní atomová hmotnost</b>                  | $24,305 \pm 0,001$  |
| <b>Elektronegativita<sup>1</sup></b>               | 1,23  |
| <b>Oxidační číslo</b>                              | 2   |
| <b>Teplota tání<sup>2</sup></b>                    | 648,8 °C  |
| <b>Teplota varu<sup>2</sup></b>                    | 1091,1 °C   |
| <b>Součinitel teplotní roztažnosti<sup>3</sup></b> | $0,026 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$                        |
| <b>Měrná tepelná kapacita<sup>3</sup></b>          | $1,017 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| <b>Hustota<sup>3</sup></b>                         | $1740 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$                       |
| <b>Měrná elektrická vodivost</b>                   | $25,3 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$             |
| <b>Měrná tepelná vodivost</b>                      | $172 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$     |
| <b>Rezistivita<sup>4</sup></b>                     | $0,044 \mu\Omega \cdot \text{m}$                            |
| <b>Teplotní součinitel odporu</b>                  | $4,25 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$                         |

Tab. 3-1: Vybrané vlastnosti hořčíku. Převzato z [16] a [17].

Hořčíkové slitiny výborně tlumí zvuk a vibrace, můžeme je spojovat všemi obvyklými metodami (svařování, pájení, lepení, nýtování apod.). Navzdory atraktivním vlastnostem je však nutné mít na zřeteli jeho vysokou afinitu ke kyslíku a tendenci k explozivnímu chování (při odlévání těchto slitin se používá jako inhibitor např. síra či ochranná atmosféra, např. argon), jako prvek silně elektronegativní je náchylný ke korozi, stejně jako řada jeho slitin. Na povrchu vytváří vrstvu oxidu, jež však není tak kompaktní jako například u hliníku a nezabraňuje průniku koroze do celého objemu materiálu. Požadované vlastnosti slitin (creepová odolnost, korozivzdornost, zvýšení pevnosti, odlévatelnost) tedy závisí na volbě příměsových prvků. Navíc podle Hume-Rotheryho (viz [5] či [8]) závisí rozpustnost příměsi na určitých parametrech, např. atomová velikost příměsi musí být v rámci  $\pm 15\%$  velikosti atomu hořčíku. Použitelnost a rozšíření výsledné slitiny je však z pochopitelných důvodů závislé především na ceně materiálu. Důležitou roli v moderním výzkumu hrají slitiny Mg se vzácnými zeminami (Rare Earths – RE), právě studiem těchto slitin se zabývá předkládaná práce.

Dohodnuté značení hořčíkových slitin v závislosti na složení příměsí je v Tab. 3-2.

<sup>1</sup> Elektronegativita podle Allreda a Rochowa [tabulky]

<sup>2</sup> Při tlaku 101,3 kPa

<sup>3</sup> Vlastnosti při pokojové teplotě 20°C

<sup>4</sup> Při teplotě 0°C

| Značení | Příměs             |
|---------|--------------------|
| A       | Hliník – Al        |
| C       | Měď – Cu           |
| E       | Vzácné zeminý – RE |
| H       | Thorium – Th       |
| K       | Zirkonium – Zr     |
| L       | Lithium – Li       |
| M       | Mangan – Mn        |
| Q       | Stříbro – Ag       |
| S       | Křemík – Si        |
| W       | Yttrium – Y        |
| Z       | Zinek – Zn         |

Jako příklad uveďme: AZ91 značí slitinu s 9% hliníku Al a 1% zinku Zn. Ve starších publikacích se může objevit jiné značení daných příměsí, např. MEL Ltd. používá značení písmenem T pro thorium (slitina ZT1 aj.).

Tab. 3-2: Tabulka dohodnutého značení příměsí hořčíkových slitin.

### 3.3 Vybrané systémy hořčíku se vzácnými zeminami

Hořčíkové slitiny obsahující thorium (masivně zvyšuje creepovou odolnost za vyšších teplot, zlepšuje odlévatelnost a svařitelnost) a stříbro (zvyšuje vytvrditelnost slitin s Th) patří ke slitinám s nejlepšími vlastnosti, bohužel vzhledem k slabé radioaktivitě thoria nelze tyto slitiny použít v praxi. Současný vývoj Mg slitin se zaměřuje především na slitiny hořčíku se vzácnými zeminami (RE), jejichž studiem se zabývá i předkládaná práce, pro potřeby výzkumu hořčíkových slitin se do skupiny vzácných zemin zahrnují kromě lanthanoidů a aktinoidů také zbylé prvky III B skupiny periodické soustavy prvků: Y (yttrium) a Sc (scandium). Binární slitiny Mg-RE můžeme rozdělit podle typu rozpadové řady do tří skupin [23, 24, 33]:

- Mg-Gd typ, pro prvek Gd (resp. slitiny řady WE)  
 $\alpha'$  (cph)  $\rightarrow \beta''$  (D0<sub>19</sub>)  $\rightarrow \beta'$  (cbco)  $\rightarrow \beta$  (Mg<sub>5</sub>Gd, fcc).
- Mg-Y typ, pro prvky Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu  
 $\alpha'$  (cph)  $\rightarrow \beta''$  (cbco)  $\rightarrow \beta'$  (cbco)  $\rightarrow \beta$  (Mg<sub>24</sub>Y<sub>3</sub>, bcc).
- Mg-Ce typ, pro prvky Ce, Nd  
 $\alpha'$  (cph)  $\rightarrow$  G-P zóny  $\rightarrow \beta''$  (D0<sub>19</sub>)  $\rightarrow \beta'$  (fcc)  $\rightarrow \beta$  (Mg<sub>12</sub>Ce, bct).

Používáme značení, kde se v případě cph jedná o hexagonální strukturu s těsným uspořádáním, v případě cbco o ortorombickou strukturu stěnově centrovanou typu C (parametry  $a = 0,641 \text{ nm} = 2a_{\text{Mg}}$ ,  $b = 2,223 \text{ nm} \cong 8d_{(10\bar{1}0)_{\text{Mg}}}$ ,  $c = 0,521 \text{ nm} = c_{\text{Mg}}$ ), fcc značí plošně centrovanou kubickou strukturu, bcc kubickou prostorově centrovanou, bct tetragonální prostorově

centrovanou strukturu. Fáze  $DO_{19}$  má hexagonální strukturu s parametry  $a = 0,641 \text{ nm} = 2a_{\text{Mg}}$ ,  $c = 0,521 \text{ nm} = c_{\text{Mg}}$  a je vždy koherentní s  $\alpha\text{-Mg}$ . Během rozpadu tuhého roztoku u Y skupiny slitin nebyly G-P zóny pozorovány [30], stejně tak u systému Mg-Gd [32].

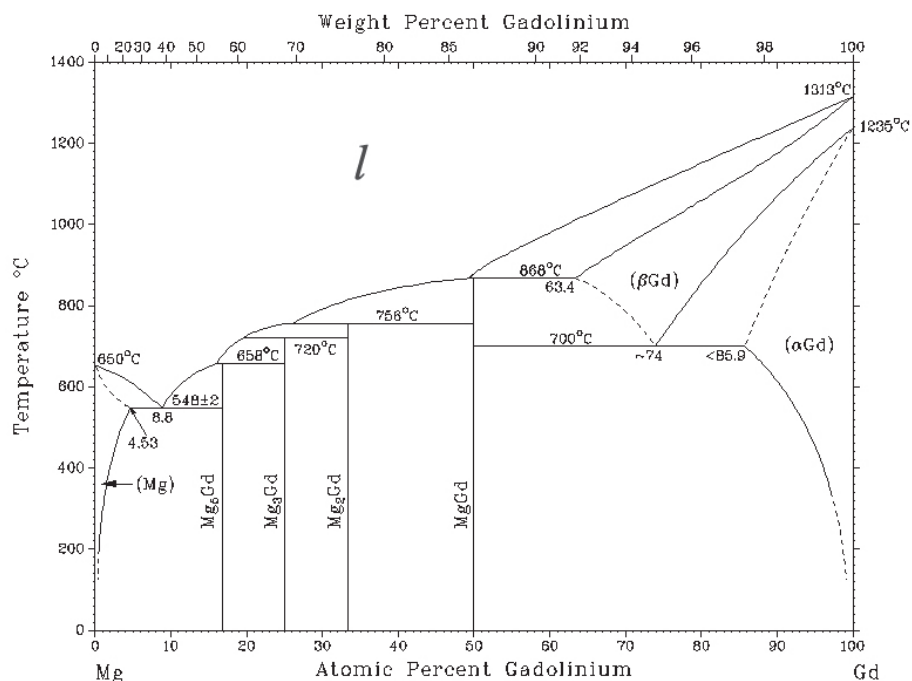
### 3.3.1 Systém Mg-Gd

Systémem Mg-Gd se v posledních letech zabývali například práce [2, 23, 27, 34, 35, 37] aj. Fázový diagram tohoto systému je na Obr. 3-1, který ukazuje existenci čtyř binárních fází:  $\text{Mg}_5\text{Gd}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Gd}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Gd}$  a  $\text{MgGd}$ . Experimentální data nicméně ukazují některé odchylky, zejména podél křivky (Mg) solvus a  $(\alpha\text{Gd})/(\alpha\text{Gd}) + \text{MgGd}$ . Upravený fázový diagram najdeme např. v [32] nebo [35]. Rozpadový sled přesyceného tuhého roztoku gadolinia - Gd v hořčíku je uveden v úvodu kapitoly 3.3 (typ rozpadu Mg-Gd), ovšem u slitin s koncentrací Gd nižší než 10 hm.% není pozorována precipitace fáze  $\beta'$ .

Slitiny Mg-Gd mají ve srovnání s komerčně používanými materiály WE srovnatelnou nebo mírně lepší creepovou odolnost. Stabilní fáze tohoto systému jsou uvedeny v Tab. 3-3. Autoři se v uvedených parametrech často liší, např. [35] či [36].

| Fáze                   | Rozsah teplot [°C] | Typ                                     | Parametr $a$ [nm] | Parametr $c$ [nm] |
|------------------------|--------------------|---|-------------------|-------------------|
| Mg                     | -                  | hP2<br>Mg                               | 0,321             | 0,521             |
| $\alpha\text{Gd}$      | -                  | hP2<br>Mg                               | 0,363             | 0,578             |
| $\beta\text{Gd}$       | > 1235             | cI2<br>W                                | 0,406             | -                 |
| $\text{Mg}_5\text{Gd}$ | < 642              | cF448<br>$\text{Cd}_{45}\text{Sm}_{11}$ | 2,234             | -                 |
| $\text{Mg}_3\text{Gd}$ | < 706              | cF16<br>$\text{BiF}_3$                  | 0,733             | -                 |
| $\text{Mg}_2\text{Gd}$ | < 755              | cF24<br>$\text{Cu}_2\text{Mg}$          | 0,855             | -                 |
| MgGd                   | < 867              | cP2<br>CsCl                             | 0,381             | -                 |

Tab. 3-3: Parametry stabilních fází binárního systému Mg-Gd.

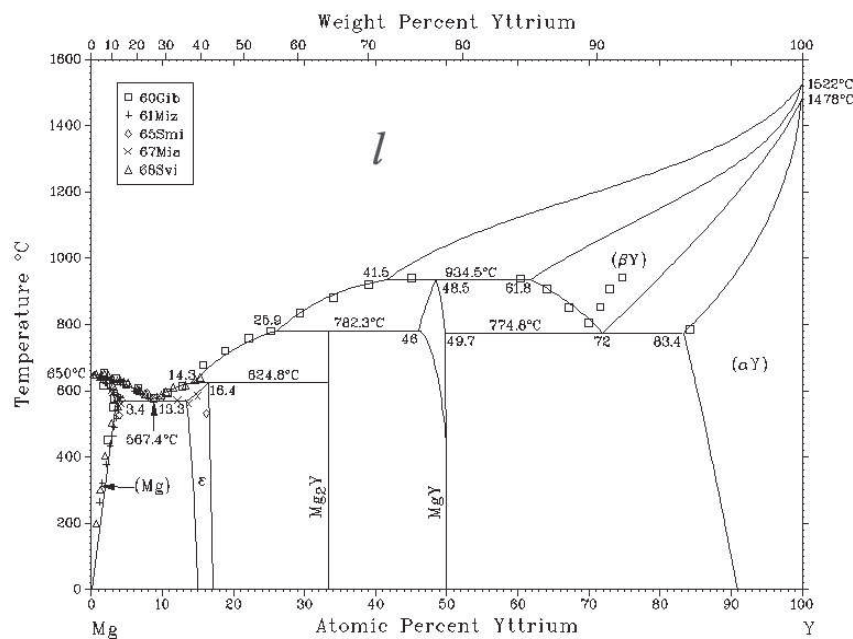


Obr. 3-1: Rovnovážný fázový diagram binárního systému Mg-Gd, převzat z [36].

### 3.3.2 Systém Mg-Y

Ve spojení s ostatními RE zvyšuje yttrium pevnost a creepovou odolnost slitin až do 300°C. V případě hořčíkových slitin podstatně snižuje korozi. Systém Mg-Y je též základem komerčních slitin řady WE (Mg-Y-Nd, resp. Mg-Y-Nd-Zr) [31]. Práce zabývající se Mg-Y jsou např. [2, 34, 35] či [42].

Z fázového diagramu Mg-Y (viz Obr. 3-2) je viditelná poměrně velká rozpustnost Y v Mg, proto je tento systém často legován dalšími prvky (např. Zr, Mn) snižujícími rozpustnost yttria. Hlavním znakem diagramu je existence tří fází – Mg<sub>24</sub>Y<sub>5</sub> (ε), Mg<sub>2</sub>Y a MgY. V binárním systému Mg-Y dochází v raných stádiích precipitace ke tvorbě dvou nerovnovážných fází β'' a β', přičemž obě mají ortorombickou stěnově centrovanou strukturu typu C. Nerovnovážná fáze β' byla pozorována především u dislokací. Rovnovážná fáze Mg<sub>24</sub>Y<sub>5</sub> nemá velký vytvrzovací efekt. Fáze tohoto systému jsou uvedeny v Tab. 3-4, i zde nalezneme odchylky uvedených parametrů u různých autorů.



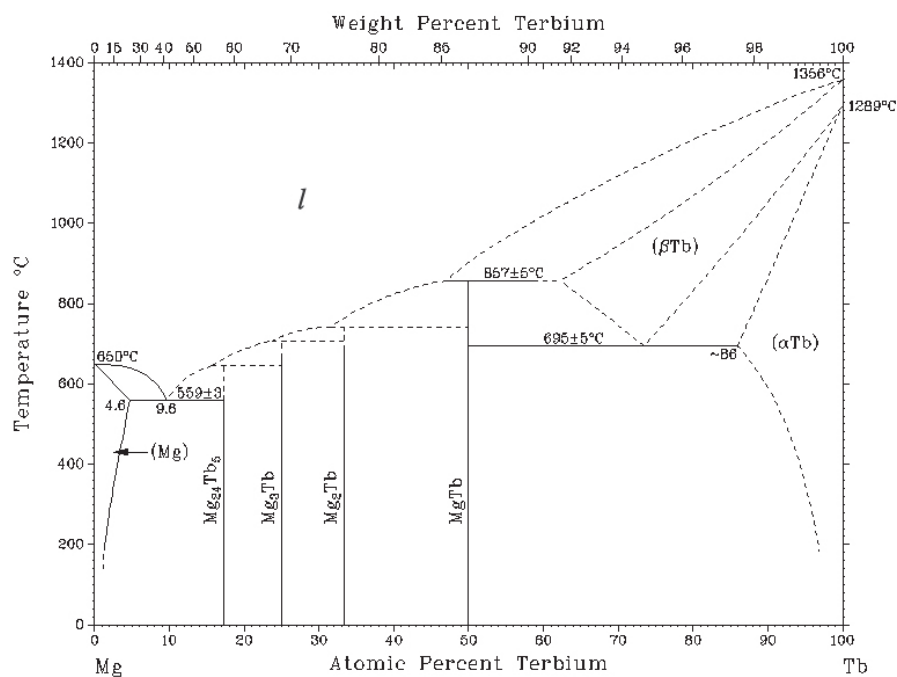
Obr. 3-2: Rovnovážný fázový diagram binárního systému Mg-Y, převzat z [32].

| Fáze                        | Rozsah teplot [°C] | Typ                 | Parametr <i>a</i> [nm] | Parametr <i>c</i> [nm] |
|-----------------------------|--------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| $\alpha Y$                  | -                  | hP2<br>Mg           | 0,365                  | 0,573                  |
| $\beta Y$                   | > 1478             | cI2<br>W            | 0,407                  | -                      |
| $Mg_{24}Y_5$ ( $\epsilon$ ) | < 605              | cI58<br>$\alpha Mn$ | 1,124                  | -                      |
| $Mg_2Y$                     | < 780              | hP12<br>$MgZn_2$    | 0,604                  | 0,975                  |
| $MgY$                       | < 935              | cP2<br>CsCl         | 0,379                  | -                      |

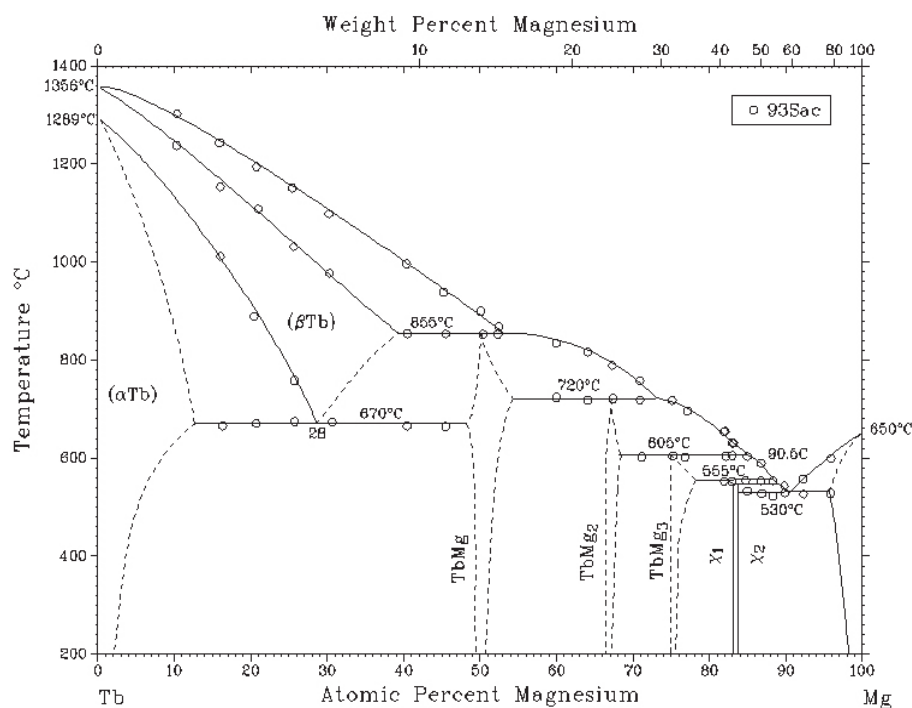
Tab. 3-4: Parametry stabilních fází binárního systému Mg-Y.

### 3.3.3 Systém Mg-Tb

Fázový diagram binárního systému Mg-Tb (viz Obr. 3-3) je založen především na podobnosti s ostatními Mg-RE slitinami, křivka solidus (Mg) a  $l+(Mg)$  byla určena na základě mikroskopického pozorování rozpouštění během žhání na různých teplotách. Později Saccone [39] a další určili fázový diagram Tb-Mg (viz Obr. 3-4) pomocí rentgenové difrakce, metalografie a elektronové mikroskopie. Specifický rys tohoto diagramu je existence dvou fází  $\chi_1$  ( $Mg_5Tb$ ) a  $\chi_2$  ( $Mg_{24}Tb_5$ ) v okolí 83 at.% Mg. Vzhledem k tomu, že je nepravděpodobné, aby na tak malém intervalu koncentrací (~1 do 1.5 at.%) koexistovaly dvě fáze, bude jedna z fází metastabilní [39].



Obr. 3-3: Rovnovážný fázový diagram binárního systému Mg-Tb. Převzato z [32].



Obr. 3-4: Rovnovážný fázový diagram binárního systému Tb-Mg. Převzato z [32].

Fáze systému Tb-Mg spolu s parametry jsou shrnuty v Tab. 3-5, jednotlivé údaje pochází z [32, 35] a [39].

Binárním systémem Mg-Tb (pro slitiny MgTb10 a MgTb15) se zabývá paralelně probíhající diplomová práce [38].

| Fáze   | Rozsah teplot [°C] | Typ  | Složení at.% Tb | Parametr <i>a</i> [nm] | Parametr <i>c</i> [nm] |
|--|--------------------|--|-----------------|------------------------|------------------------|
| $\beta$ Tb                                   | > 1289             | cI2<br>W                                   | 0               | 0,402                  | -                      |
| $\alpha$ Tb                                  | < 53               | hP2<br>Mg                                  | 0               | 0,3606                 | 0,5697                 |
| TbMg   | < 855              | cP <sub>2</sub><br>CsCl                    | 48<br>50        | 0,3798<br>0,3787       | -                      |
| TbMg <sub>2</sub>                            | < 720              | hP12<br>MgZn <sub>2</sub>                  | 66,5<br>68      | 0,6052<br>0,6042       | 0,9810<br>0,9776       |
| TbMg <sub>3</sub>                            | < 605              | cF16<br>BiF <sub>3</sub>                   | 75<br>78        | 0,7312<br>0,7300       | -                      |
| $\chi_1$ (Mg <sub>5</sub> Tb)                | < 559              | cF448<br>Cd <sub>45</sub> Sm <sub>11</sub> | 83              | 2,232                  | -                      |
| $\chi_2$ (Mg <sub>24</sub> Tb <sub>5</sub> ) | < 559              | cI58<br>$\alpha$ Mn                        | 83              | 1,1260                 | -                      |
| Mg   | -                  | hP2<br>Mg                                  | 100             | 0,321                  | 0,521                  |

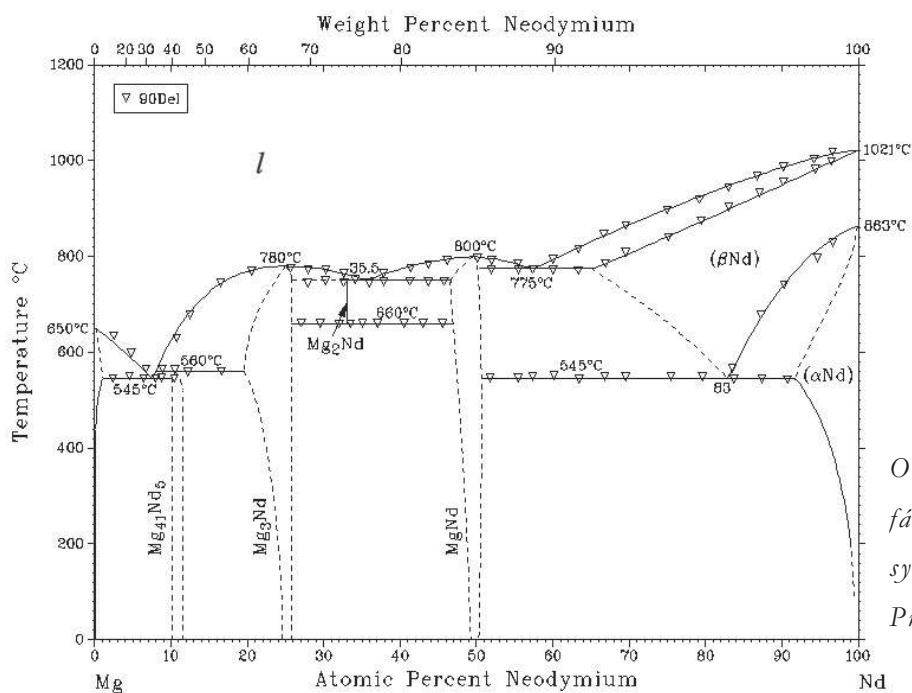
Tab. 3-5: Parametry fází binárního systému Tb-Mg.

### 3.3.4 Systém Mg-Nd

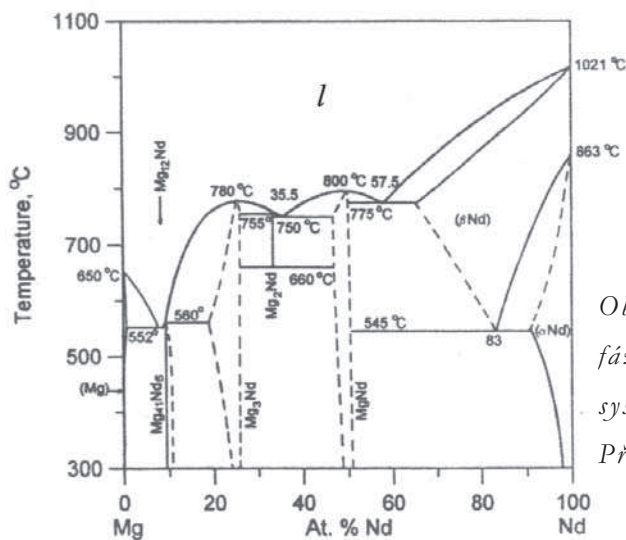
Binárním systémem Mg-Nd se zabývají např. práce [ 2, 27, 35] a další. Fázový diagram převzatý z [32] (viz Obr. 3-5) vznikl především na základě předpokládané podobnosti se systémy Mg-La, Mg-Ce a Mg-Pr. Fáze Mg<sub>12</sub>Nd (typu Mn<sub>12</sub>Th) našel Saccone pomocí rentgenové difrakce a následné chemické analýzy. S největší pravděpodobností se v případě Mg<sub>12</sub>Nd jedná o fázi metastabilní [39, 35]. Rozpadová řada Mg-Nd je tzv. Ce typu:  $\alpha'$  (cph)  $\rightarrow$  G-P zóny  $\rightarrow \beta''$  (D0<sub>19</sub>)  $\rightarrow \beta'$  (fcc)  $\rightarrow \beta$  (Mg<sub>12</sub>Nd, bct), přičemž metastabilní fáze  $\beta'$  (fcc) má v případě Mg-Nd parametry  $a = 0,735$  nm a  $d_{(022)\beta'} = d_{(0002)_{\text{Mg}}}$  [33].

Podobně jako u předchozích systémů i zde se objevují odchylky mezi zjištěnými parametry, zejména mezi pracemi L. L. Rokhlina [41, 40, 35] a pracemi ostatních autorů. Patrné jsou rozdíly mezi mřížovými parametry jednotlivých fází či zveřejněnými fázovými diagramy v [35] a [32] – viz Obr. 3-5 a Obr. 3-6. Parametry jednotlivých fází převzaté z [35] jsou uvedeny v Tab. 3-6.





Obr. 3-5: Rovnovážný fázový diagram binárního systému Mg-Nd. Převzato z [32].



Obr. 3-6: Rovnovážný fázový diagram binárního systému Mg-Nd. Převzato z [35].

| Fáze                             | Rozsah teplot [°C] | Typ                                      | Složení at.% Nd | Parametr a [nm] | Parametr c [nm] |
|----------------------------------|--------------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| Mg <sub>12</sub> Nd metastabilní | ~ 552              | tI26<br>Mn <sub>12</sub> Th              | ~ 8,31          | 1,030           | 0,593           |
| Mg <sub>41</sub> Nd <sub>5</sub> | < 560              | tI92<br>Mg <sub>41</sub> Ce <sub>5</sub> | ~ 9,36          | 1,476           | 1,039           |
| Mg <sub>3</sub> Nd               | < 780              | cF16<br>BiF <sub>3</sub>                 | ~ 25            | 0,7397          | -               |
| Mg <sub>2</sub> Nd               | ~ 755 – 660        | cF24<br>Cu <sub>2</sub> Mg               | 33,3            | 0,8662          | -               |
| MgNd                             | < 800              | cP2<br>CsCl                              | ~ 50            | 0,3867          | -               |

Tab. 3-6: Fáze binárního systému Mg-Nd. Převzato z [35].

### 3.3.5 Systém Mg-Y-Nd, komerční řada slitin typu WE

Potřeba lehkých materiálů, zejména v automobilovém a leteckém průmyslu, předurčila hořčíkové slitiny k masovému využití v celé řadě aplikací. Hořčíkové slitiny se vzácnými zeminami nabídlu alternativu za mírně radioaktivní slitiny Mg se stříbrem a thoriem a mají výbornou creepovou odolnost, pevnost, malou korozi, ale především stabilitu až do 250°C. Hlavně systém Mg-Y-Nd mezi slitinami Mg-RE zajistil kombinaci výborných mechanických a korozi odolných vlastností a tvoří základ celé řady komerčně užívaných slitin typu WE (viz



Obr. 3-7: Převodová skříň helikoptéry ze slitiny WE43. Převezato z [31].

Obr. 3-7), tyto materiály obsahují kromě uvedeného ternárního systému navíc ještě další těžké vzácné zeminy a minimálně 0,4 hm.% Zr. Systémem Mg-Y-Nd, resp. WE se v posledních letech zabývaly zejména práce [2, 12, 15, 24, 26, 35, 37, 44, 45, 48, 49, 50, 51, 53, 58] aj. Vybrané vlastnosti slitin WE43 a WE54 jsou uvedeny v Tab. 3-7 a Tab. 3-8.

|  |   |
|--|---|
| <b>Hustota</b>                         | 1840 kg.m <sup>-3</sup>   |
| <b>Součinitel teplotní roztažnosti</b> | 26,7.10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>   |
| <b>Měrná tepelná vodivost</b>          | 51,3 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>   |
| <b>Měrná tepelná kapacita</b>          | 966 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>   |
| <b>Teplotní interval tání</b>          | 540–640°C   |
| <b>Tvrdość podle Vickerse</b>          | 85–105  |
| <b>Rezistivita</b>                     | 148 nΩ.m  |
| <b>Příměsi</b>                         | Y 4,75 – 5,5%<br>RE (Yb, Er, Dy, Gd) 1,0 – 2,0%<br>Nd 1,5 – 2,0%<br>Zr 0,4% min |

Tab. 3-7: Vybrané vlastnosti slitiny WE43. Převezato z [31].

|  |  |
|--|--|
| <b>Hustota</b>                         | 1850 kg.m <sup>-3</sup>                      |
| <b>Součinitel teplotní roztažnosti</b> | 24,6.10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>        |
| <b>Měrná tepelná vodivost</b>          | 52 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>        |
| <b>Měrná tepelná kapacita</b>          | 960 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>      |
| <b>Teplotní interval tání</b>          | 545–640°C                                    |
| <b>Tvrдость podle Vickerse</b>         | 85–105                                       |
| <b>Rezistivita</b>                     | 173 nΩ.m                                     |
| <b>Příměsi</b>                         | Y 3,7 – 4,3%<br>RE 2,4 – 4,4%<br>Zr 0,4% min |

Tab. 3-8: Vybrané vlastnosti slitiny WE54. Převzato z [31].

Slitinami typu WE se v roce 1985 zabývala Karimzadeho (University of Manchester) doktorská disertační práce, výsledky publikoval rok poté G. W. Lorimer [24] a později (v roce 1992) Ahmed, Lorimer a další v [49]. Rozpadová řada (převzata z [49]) je tvaru Mg<sub>SSSS</sub> → β'' → β' → β. Destičkové precipitáty fáze β'' mají orientaci vůči matici: [0001]<sub>β''</sub> || [0001]<sub>Mg</sub>, {0110}<sub>β''</sub> || {0110}<sub>Mg</sub>, precipitáty fáze β' [001]<sub>β'</sub> || [0001]<sub>Mg</sub>, {100}<sub>β'</sub> || {2110}<sub>Mg</sub> a stabilní fáze β v orientačních modifikacích vůči Mg matici <111><sub>β</sub> || <1210><sub>Mg</sub>, {011}<sub>β</sub> || (0001)<sub>Mg</sub> [49].

Fáze β'', která je metastabilní a koherentní s maticí, byla identifikována jako D0<sub>19</sub> [15, 44, 48, 49]. Polmear v [15] uvedl, že fáze D0<sub>19</sub> je ve slitinách Mg-RE typu Mg<sub>3</sub>X (X = RE) a má hexagonální strukturu. Rozpadové řady zveřejněné v [15] pro systém Mg-Y-Nd však vykazují odchylky, např. s pracemi Smoly [12], Ahmeda [49] a dalších. K určení struktury precipitátů fáze β'' byla použita difrakční rentgenová analýza [52] a její výsledek ukázal poměr Y:Nd = 6:1 ve slitinách na bázi WE54, tedy složení ve tvaru Mg<sub>3</sub>(Y<sub>0,85</sub>Nd<sub>0,15</sub>). V souladu s [15, 52] uvádí Antion a další [45] vývoj fáze β'' v prvních stádiích precipitace při nižších teplotách žhání (150-200 °C) v destičkovém tvaru. Většina z výše jmenovaných studií došla k závěru, že destičky fáze β'' v ternární slitině Mg-Y-Nd leží rovinách {1100}<sub>Mg</sub> ve shodě s fází β'' v ostatních Mg-RE slitinách, ačkoli Polmear [15] a Antion [45] zmiňují možnosti dvě: {1100}<sub>Mg</sub> a {1120}<sub>Mg</sub>.

V intervalu teplot žhání 200°C – 250°C se objevuje metastabilní fáze β' [15, 24, 49, 52], ortorombické struktury s parametry  $a = 2a_{Mg} = 0,640\text{nm}$ ,  $b = 4a_{Mg} \cdot \sqrt{3} = 2,223\text{nm}$ ,  $c = c_{Mg} = 0,521\text{nm}$  [44, 52], destičkového tvaru rovnoběžná s prismatickými rovinami {1010}.

Polmear [15], Lorimer [52], Nie [44] a jiní uvádějí složení fáze  $\beta'$  ve slitině WE54 jako  $Mg_{12}NdY$ , Azari-Khosroshaki [54]  $Mg_{24}Y_2Nd_3$ .

Rozpadová řada končí rovnovážnou fází  $\beta$ , která má fcc strukturu s parametrem  $a = 2,223\text{nm}$  po žhání při teplotách vyšších než  $250^\circ\text{C}$  [15, 44, 49, 52]. Typ fáze  $\beta$  ovšem závisí na složení dané slitiny: Antion [45] ve shodě s [44] uvádí  $Mg_{14}Nd_2Y$  ve slitině WE54, zatímco [52] připisuje rovnost obsahu Nd a Y –  $Mg_{12}NdY$ . Ve WE43 je typ  $Mg_{12}Nd_2Y$  pro fázi  $\beta$  přiřazen v [49]. Polmear [15] v rozporu s ostatními dokonce uvádí v rozpadové řadě systému Mg-Y-Nd (viz dále Tab. 3-9) rovnovážnou fází  $\beta$  kubicky prostorově centrované strukturu (bcc) typu  $Mg_{11}NdY_2$ .

Precipitáty fáze  $\beta''$  jsou obvykle pozorovány ve tvaru destiček (po žhání kolem teploty  $150^\circ\text{C}$ ), kdežto při teplotách vyšších dochází k transformaci na fázi  $\beta'$  s jinou morfologií, například ve slitině WE54 pozorovali Nie a Muddle [44] růst kulových precipitátů fáze  $\beta'$  po žhání na  $250^\circ\text{C}$ . Kromě toho upozornili na existenci dosud neobjevené fáze v rozpadové řadě slitin WE, kterou označili jako  $\beta_1$  (fcc) s parametrem  $a = 0,74 \pm 0,01\text{nm}$  a upravili rozpadovou řadu WE na tvar:  $Mg_{\text{SSSS}} \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta$ . Fáze  $\beta_1$  precipituje v destičkách rovnoběžných s prismatickými rovinami  $\{10\bar{1}0\}$  společně s kulovitou fází  $\beta'$  a je strukturně shodná s  $Mg_3X$ , kde X reprezentuje Nd, Ce, La, Pr, a Sm [44]. V dalším teplotním intervalu žhání se  $\beta_1$  transformuje do rovnovážné fáze  $\beta$  struktury fcc, izomorfní s  $Mg_3Gd$  [44]. Fáze  $\beta_1$  byla také pozorována pomocí TEM s vysokým rozlišením ve slitině WE43 [45] a i jinými ve WE54, např. [50].

Slitinou WN42 (Mg-4%Y-2.25%Nd-0.6%Zr), zjednodušenou verzí slitiny WE43, se zabývá práce [47]. Apps a další [47] uvedl rozpadovou řadu pro WN42 ve tvaru  $Mg_{\text{SSSS}} \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta$ , fáze  $\beta''$  a  $\beta'$  nebyly v tomto případě pozorovány.

### 3.4 Rozpadové řady hořčíkových slitin

V Tab. 3-9 je uvedena rozpadová řada nejčastěji používaných hořčíkových slitin podle Polmeara [15]. Z tabulky je patrné, že rozpadové řady hořčíkových slitin nejsou jednoduché. Precipitaci stabilní fáze předchází precipitace jedné nebo více fází metastabilních. Pro různé příměsové prvky mají fáze různou krystalografickou strukturu (jak fáze stabilní, tak i fáze metastabilní).

Většina uvedených fází má konkrétní orientaci vůči matici a nevyskytuje se jako kulové částice, ale ve tvaru destiček, např. metastabilní fáze  $DO_{19}$  (zvláště v systémech Mg-RE a ve slitině Mg-Th), která patří k raným precipitačním stádiím. U některých slitin, např. Mg-Nd jí předchází tvorba G-P zón. Řada mikroskopických studií však vykazuje odchylky od Polmearových rozpadových řad – viz např. kap. 3.3.5.

|                     |              |  |  |   |  |
|---------------------|--------------|--|--|---|--|
| Mg-Al<br>Mg-Zn(-Cu) | SSSS<br>SSSS | → $Mg_{17}Al_{12}$ equilibrium precipitate nucleated on $(0001)_{Mg}$ (incoherent)<br>GP zones<br>discs<br>$\parallel \{0001\}_{Mg}$<br>(coherent) | → $MgZn_2$<br>rods<br>$\perp \{0001\}_{Mg}$<br><br>cph<br>$a = 0.52$ nm, $c = 0.85$ nm, (coherent)   | → $MgZn_2$<br>discs<br>$\parallel \{0001\}_{Mg}$<br><br>$(11\bar{2}0)_{MgZn_2}$ $(10\bar{1}0)_{Mg}$<br>cph<br>$a = 0.52$ nm, $c = 0.848$ nm, (semi-coherent)                                      | → $Mg_2Zn_3$<br>trigonal<br>$a = 1.724$ nm, $b = 1.445$ nm, $c = 0.52$ nm, $\gamma = 138^\circ$<br>(incoherent)  |
| Mg-RE(Nd)           | SSSS         | → GP zones (Mg-Nd) plates<br>$\parallel \{10\bar{1}0\}_{Mg}$<br>(coherent)   | → $\beta''$<br>$Mg_3Nd?$<br>cph<br><br>$DO_{19}$ superlattice plates<br>$(0001)_{\beta''} \parallel \{0001\}_{Mg}$<br>$\{10\bar{1}0\}_{\beta''} \parallel \{10\bar{1}0\}_{Mg}$ | → $\beta'$<br>$Mg_3Nd$<br>fcc<br><br>plates<br>$a = 0.736$ nm<br>$(011)_{\beta'} \parallel \{0001\}_{Mg}$<br>$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\beta'} \parallel \{2\bar{1}10\}_{Mg}$<br>(semi-coherent)  | → $\beta$<br>$Mg_{12}Nd$<br>bct<br><br>$a = 1.03$ nm, $c = 0.593$ nm<br>(incoherent)   |
| Mg-Y-Nd             | SSSS         | → ?  | → $\beta''$<br>$DO_{19}$ superlattice hexagonal plates<br>$(011)_{\beta''} \parallel \{0001\}_{Mg}$<br>$[10\bar{1}0]_{\beta''} \parallel [10\bar{1}0]_{Mg}$                    | → $\beta'$<br>$Mg_{12}NdY?$<br>bc orthorhombic plates<br>$(011)_{\beta'} \parallel \{0001\}_{Mg}$<br>$[010]_{\beta'} \parallel [\bar{2}110]_{Mg}$<br>$[010]_{\beta'} \parallel [01\bar{1}0]_{Mg}$ | → $\beta$<br>$Mg_{11}NdY_2?$<br>bcc<br>$(011)_{\beta} \parallel \{0001\}_{Mg}$<br>$(1\bar{1}\bar{1})_{\beta} \parallel (1\bar{2}10)_{Mg}$ (incoherent) |
| Mg-Th               | SSSS         | → $\beta''$<br>$Mg_3Th?$<br>cph<br>$DO_{19}$ superlattice discs<br>$\parallel \{10\bar{1}0\}_{Mg}$<br>(coherent)                                   | → →<br><br>↘   | → →<br><br>$\searrow Mg_2Th \nearrow$<br><br>(i) $\beta'_1$ hexagonal<br>(ii) $\beta'_2$ fcc<br>(both semi-coherent)  | → $\beta$<br>$Mg_{23}Th_6$<br>fcc<br>$a = 1.43$ nm (incoherent)  |
| Mg-Ag-RE(Nd)        |              | rod-like G-P zones<br>$\perp (0001)_{Mg}$<br>(coherent)  | → →  | → $\gamma$<br>hexagonal rods<br>$a = 0.963$ nm, $c = 1.024$ nm<br><br>$\parallel$ to $[0001]_{Mg}$ (coherent)   |  |
|                     | SSSS ↗       | ellipsoidal GP zones<br>$\parallel$ to $(0001)_{Mg}$<br>(coherent)   | → →  | → $\beta$<br>hexagonal equiaxed<br><br>$a = 0.556$ nm, $c = 1.024$ nm<br>$(011)_{\beta} \parallel \{0001\}_{Mg}$<br>$(11\bar{2}0)_{\beta} \parallel (10\bar{1}0)_{Mg}$<br>(semi-coherent)         | → $Mg_{12}Nd_2Ag$ complex hexagonal<br><br>lathes (incoherent)   |

Tab. 3-9: Rozpadové řady podle Polmeara. Převzato z [15].

- 1 jg
- 2 2.
- 3 2.

## 4 POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY, PARAMETRY MĚŘENÍ

Ke studiu precipitačních dějů ve zkoumaných slitinách jsme použili jako základní experimentální metodu elektrickou rezistometrii. Tato metoda spočívá v měření závislosti elektrického odporu vzorků na době, resp. teplotě žhání. Rezistivita kovů je relativně snadno měřitelný makroskopický parametr, citlivě reaguje na nejrůznější změny v mikrostruktuře. V návaznosti na výsledky získané rezistometrií byly stanoveny význačné stavy pro další experimentální zpracování (metalografii a elektronovou mikroskopii). Tímto způsobem bylo možné významně snížit počet metalografických (resp. mikroskopických studií), které měly potvrdit fázové složení vzorků. Kromě rezistometrie a metalografie se tato práce zabývá rovněž tvrdostí zkoumaných slitin.

### 4.1 Studované materiály

Úkolem předkládané práce je studium precipitace ve slitinách MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub> a WE43, které byly připraveny v Zentrum für Funktionswerkstoffe gGmbH, Clausthal metodou squeeze casting (tlakové lití). Chemické složení uvedených materiálů je uvedeno v Tab. 4-1 a Tab. 4-2. Do začátku měření byly materiály skladovány na pokojové teplotě, v jeho průběhu pak v kapalném dusíku ve skladovací nádobě.

|              |       |      |      |      |      |
|--------------|-------|------|------|------|------|
| <b>prvek</b> | Mg    | Y    | Nd   | Gd   | Zr   |
| <b>hm. %</b> | 94,12 | 2,95 | 2,48 | 0,15 | 0,30 |

Tab. 4-1: Složení materiálu WE43.

|              |       |      |      |
|--------------|-------|------|------|
| <b>prvek</b> | Mg    | Tb   | Nd   |
| <b>hm. %</b> | 93,51 | 2,53 | 3,96 |

Tab. 4-2: Složení materiálu MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub>.

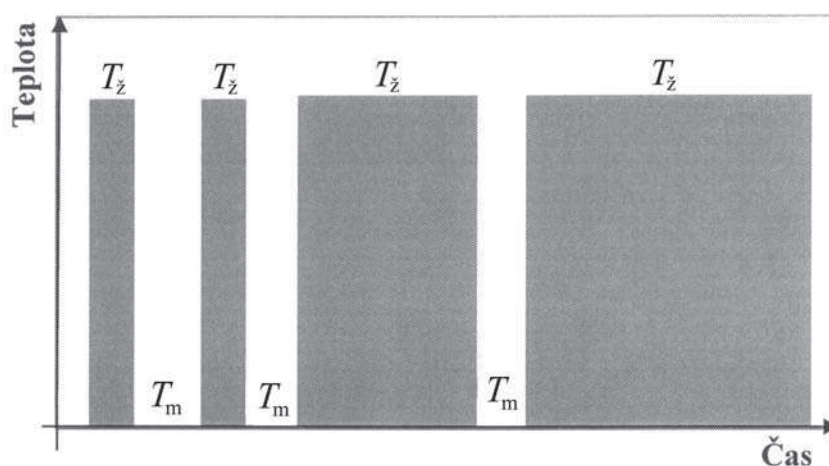
## 4.2 Tepelné zpracování vzorků

### 4.2.1 Izotermický režim žíhání

Zkoumané slitiny byly studovány při umělém stárnutí (tj. při izotermickém žíhání o teplotách různých od teploty pokojové) z důvodů určení parametrů rozpouštěcího žíhání. Vzorky byly dlouhodobě vystaveny konstantní teplotě a byla sledována závislost relativních změn rezistivity na době žíhání, která logaritmičticky narůstala. V případě slitiny MgTb4Nd2 při konstantní teplotě žíhání 500°C a v případě WE43 při teplotě žíhání 525°C.

Doba žíhání byla měřena digitálními stopkami a narůstala podle schématu na Obr. 4-3. Izotermické žíhání probíhalo v odporové peci s ochrannou atmosférou (argon – Ar). Teplotní rozdíl na celé délce vzorku nepřesáhl 2°C. Nastavená teplota byla měřena kalibrovaným termočlánkem Ni-Cr-NiAl s přesností  $\pm 1^\circ\text{C}$ , připojeným k digitálnímu voltmetru Keithley 181. Teplota pece byla udržována s přesností  $\pm 1^\circ\text{C}$  pomocí programu vytvořeného pro tyto účely a periferních zařízení připojených k počítači PC 486–DX pomocí univerzální GPIB karty (General Purpose Interface Board, lze se však setkat s různými ekvivalentními názvy, např. IEEE 488 či HPIB, u nás byla v minulosti podle normy ČSN 35 6522 [14] přijata definice informačně-měřicího systému 2. generace, tzv. IMS-2), která umožňuje propojovat programovatelné i neprogramovatelné elektronické (zejména pak měřicí) přístroje.

Žíhání bylo vždy zakončeno zakalením vzorku do vody o pokojové teplotě, přičemž prodleva do zchlazení nepřesahovala 3 s. Poté následovala montáž vzorků do držáků a jejich přenesení do měřicí lázně. Celková doba manipulace nepřesáhla dobu 5-ti minut.



Obr. 4-1: Schéma izotermického žíhání.  $T_m$  značí teplotu měření (77 K),  $T_z$  teplotu žíhání.

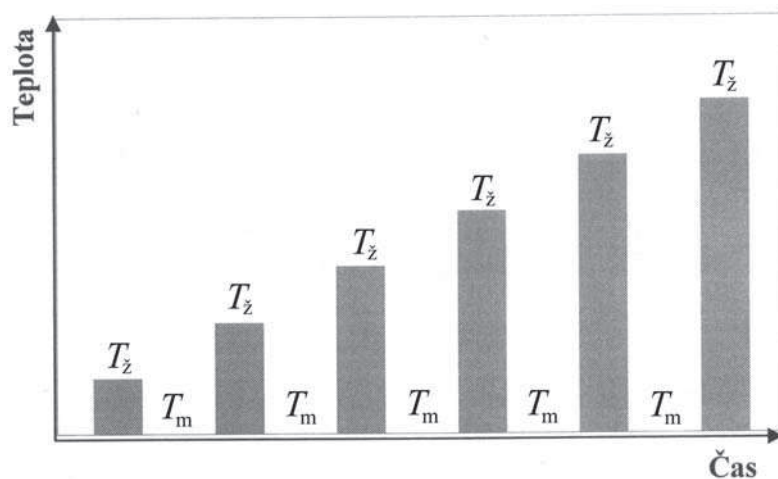


#### 4.2.2 Izochronní režim žíhání

Pro určení teplotních oblastí přerozdělování příměsí byl použit izochronní režim žíhání, jenž spočívá v konstantním nárůstu teploty žíhání (viz Obr. 4-2). Zkoumaný materiál byl vystaven po neměnný časový úsek žíhání při jisté teplotě, poté byl zakalen a změřen jeho elektrický odpor, resp. tvrdost. Další žíhání probíhalo při vyšší teplotě po stejnou dobu. Rozdíl žíhacích teplot byl udržován konstantní – 30°C. Tento proces byl prováděn vždy po dobu žíhání 30-ti minut v intervalu teplot 20°C až 500°C v případě MgTb4Nd2 (resp. 20°C až 525°C v případě komerční slitiny WE43), což vyžadovalo použití dvou různých žíhacích zařízení.

- Pro teploty do 240°C – termostat UH4 s digitálním nastavením teploty s lázní silikonového oleje LukoOil MF, teplota byla kontrolována rtuťovými teploměry a udržována na příslušné teplotě s maximální odchylkou  $\pm 1^\circ\text{C}$ .
- Pro teploty nad 240°C – vertikální odporová pec řízená počítačem.

Žíhání v olejové lázni, resp. v ochranné argonové atmosféře bylo vždy zakončeno zakalením vzorku do kapalného dusíku (teploty do 240°C – případ termostatu), resp. do vody o pokojové teplotě (teploty nad 240°C – případ odporové pece). Po montáži do držáků byly vzorky přeneseny do měřicí lázně, doba manipulace nepřesáhla v obou případech 5 minut.



Obr. 4-2: Schéma izochronního žíhání.  $T_m$  značí teplotu měření (77 K),  $T_z$  teplotu žíhání.

### 4.3 Elektrická rezistometrie

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

Z teoretického hlediska je rezistivita určena souborem mnoha dějů probíhajících v kovovém krystalu, k důslednému rozboru je nutné využití kvantově-mechanického aparátu. Zjednodušeně můžeme říci, že pro hodnotu elektrické rezistivity je rozhodující pohyblivost nositelů elektrického náboje v krystalu – jak jsou elektrony urychlovány vnějším elektrickým polem a jak jsou bržděny rozptylovými procesy (vzájemné srážky a srážky s poruchami krystalové mřížky). Je zřejmé, že přítomností geometrických poruch se rezistivita zvyšuje.

Omezíme-li se na kovy, je vlastní elektrický odpor  $R$  vzorku spjat s rezistivitou  $\rho$  vztahem

$$R = \rho \cdot \Phi, \quad (4.1)$$

kde  $\Phi$  je tzv. tvarový faktor<sup>1</sup>, daný geometrií vzorku.

Rezistivita většiny kovů je při pokojové teplotě (293 K) určována převážně srážkami vodivostních elektronů s fonony mřížky, při teplotě kapalného helia (4,2 K) rozptylem na atomech nečistot a s poruchami mřížky [5]. Za předpokladu aditivity rozptylových mechanismů můžeme rezistivitu kovů napsat jako součet dvou členů, nazývaným jako Matthiessenovo pravidlo [5]:

$$\rho(T) = \rho_m(T) + \rho_p. \quad (4.2)$$

Teplotně závislý člen  $\rho_m$  lze připsat rozptylu vodivostních elektronů na fononech,  $\rho_p$  (tzv. zbytková rezistivita) je člen naopak často teplotně nezávislý daný rozptylem elektronů na statických poruchách. Rezistivita  $\rho_m$  obvykle nezávisí na počtu poruch, pokud je jejich koncentrace malá. Toto empirické Matthiessenovo pravidlo je velice užitečné při analýze experimentálních údajů. Pokud provádíme měření  $\rho$  vždy při téže teplotě  $T_m$ , vyplývá z platnosti (4.2), že změna celkové rezistivity  $\Delta\rho$  je dána pouze změnou složky  $\Delta\rho_p$  a pro relativní velikost těchto změn můžeme psát vztah:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(T_m)} = \frac{\Delta\rho_p}{\rho_m(T_m) + \rho_p}, \quad T_m = \text{konst.} \quad (4.3)$$

---

<sup>1</sup> Vzhledem ke geometrii zkoumaných vzorků můžeme tvarový faktor brát jako  $\Phi = \frac{L}{S}$ , kde  $L$  je délka vzorku a  $S$  plocha příčného řezu.

Ze vztahu (4.3) je zřejmé, že relativní změna rezistivity s klesající teplotou měření roste a je tedy výhodné provádět měření při nízkých a dlouhodobě stabilních teplotách. Tento požadavek je dobře splněn u teplot varu v lázni kryogenních kapalin (dusík, helium).

Velikost členu  $\rho_p$  závisí v případě geometrických poruch pouze na jejich koncentraci (za předpokladu zanedbání jakékoli interakce). Složku  $\rho_p$  můžeme vyjádřit jako součet členů příslušných jednotlivým typům poruch  $k$  (složku označme  $\rho_k$ ) a říci, že příspěvky  $\rho_k$  jsou navzájem nezávislé, tedy

$$\rho_p = \sum_k \rho_k . \quad (4.4)$$

V případě odchylek v důsledku vzájemného působení poruch, hovoříme o tzv. konfiguračních odchylkách od Matthiessenova pravidla. Právě tento typ odchylek se z experimentálního hlediska jeví jako příznivý pro studium procesů jako je rozpad přesyceného tuhého roztoku, neboť umožňuje prostřednictvím změn rezistivity studovat s vysokou citlivostí fázové transformace nebo změny v uspořádání poruch, probíhající v mříži na atomární úrovni.

Pro nízké koncentrace  $c_k$  poruchy typu  $k$  lze předpokládat závislost

$$\rho_k = \beta_k \cdot c_k \quad (4.5)$$

a tedy pro zbytkovou rezistivitu

$$\rho_p = \sum_k \beta_k \cdot c_k , \quad (4.6)$$

kde konstanta úměrnosti  $\beta_k \geq 0$  je v našem přiblížení teplotně a koncentračně nezávislá. V opačném případě mluvíme o tzv. teplotních a koncentračních odchylkách od Matthiessenova pravidla. Pokud je třeba vliv poslední jmenované odchylky potlačit, je nutno vhodně vybrat teplotu měřicí lázně a studovat poruchy u slitin s koncentracemi nižšími. Samotné teoretické i experimentální studium těchto odchylek se soustřeďuje zejména na dva důsledky vzájemné interakce systému fononů a elektronů: buď se zabývá vlivem mřížkových poruch na člen  $\rho_m(T)$  nebo teplotní závislostí členu  $\rho_p$ .

### 4.3.1 Vliv příměsí na rezistivitu

Ovlivnění složky rezistivity  $\rho_p$  ze vztahu (4.2) přítomností příměsí je způsobeno různými rozptylovými mechanismy vodivostních elektronů. V nejjednodušším případě uvažujeme vliv rozdílu valence  $\Delta Z$  mezi atomem příměsí a maticí, který se projeví změnou krystalového potenciálu v okolí příměsí (z tohoto hlediska je vakance příměsí s nulovou valencí) [5].

Přímá úměrnost mezi  $\rho_p$  a koncentrací  $c$  příměsi (viz (4.5), (4.6), pro nízké koncentrace poruch) je v souladu s empiricky zjištěným tzv. Lindeho pravidlem [18]:

$$\rho_p = c(k_a + k_b(\Delta Z)^2), \quad (4.7)$$

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

Pro obecnější případ binárních tuhých roztoků byl odvozen vztah nazývaný Nordheinoovo pravidlo [18]:

$$\rho_p \approx c(1-c), \quad (4.8)$$

$c$  zde značí atomovou koncentraci jedné ze složek. Platnost tohoto pravidla se omezuje na slitiny s podobnou elektronovou strukturou, důležité je také, aby v celém oboru koncentrací tvořily obě komponenty tuhý roztok. Navíc obě uvedená pravidla platí v případě, že v materiálu nedochází k fázovým přechodům [18].

#### 4.3.2 Vliv rozpadu přesyceného tuhého roztoku na rezistivitu

V případě rozpadu přesyceného tuhého roztoku dochází ke změnám ve složce rezistivity  $\rho_p$ . Experimentálně byla zjištěna závislost mezi touto složkou a stavem mikrostruktury. Během prvních stádií rozpadu (tzv. předprecipitace) dochází ke shlukování příměsových atomů a vzniku koherentních G-P zón (podrobněji viz [7]). Podle průběhu  $\rho_p$  (měřené v kapalném dusíku) při izotermickém žíhání lze rozdělit příměsi na dvě skupiny:

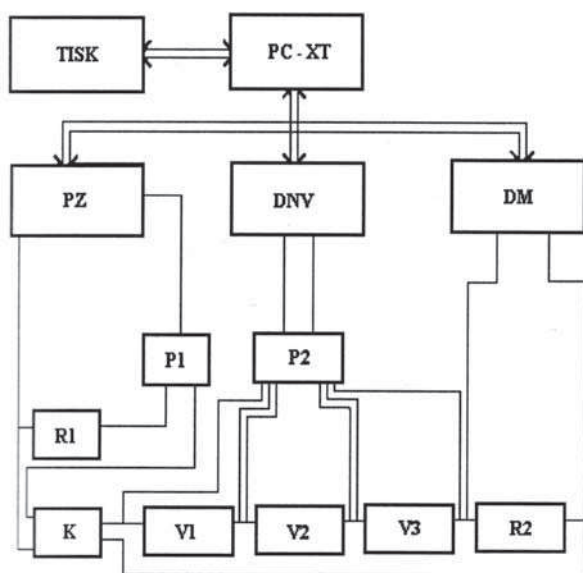
- Při rozpadu přesyceného tuhého roztoku způsobují nejprve růst hodnoty  $\rho_p$  do maxima, následovaný poklesem až do dosažení plata.
- Způsobují spojitý pokles  $\rho_p$  až do dosažení konstantní hodnoty

V dalších etapách rozpadu následuje precipitace semikoherentní a nekoherentní fáze, která je jednoznačně doprovázena poklesem elektrického odporu. Následuje hrubnutí částic druhé fáze, které vede rovněž k poklesu rezistivity a posléze (při dlouhých časech nebo vyšších teplotách žíhání) opětovné rozpouštění částic, které se projeví vzrůstem rezistivity. Tento obraz může být nadále komplikován, uplatní-li se spinodální rozpad, polymorfni přeměny či uspořádání na krátkou vzdálenost. Rezistivita citlivě odliší i případ, kdy nové částice vznikají transformací částic existujících od případu, kdy existující částice se nejprve rozpustí a nové částice vzniknou rozpadem obnoveného přesyceného tuhého roztoku.

### 4.3.3 Měření žihacích křivek rezistivity

Vlastní měření rezistivity vzorků bylo prováděno stejnosměrnou přímou čtyřbodovou metodou, se současným měřením proudu a napětí na vzorku, a to v lázni kapalného dusíku při teplotě 77 K. Měření vybraných stavů též probíhalo v lázni ethanolu o pokojové teplotě 20°C (teplotní údaj byl získáván platinovým odporovým čidlem, jehož odpor byl měřen digitálním multimetrem Keithley, typ 177 DMM).

Velikost měřicího proudu byla po celou dobu konstantní – 1,99 A. Jako zdroj byl použit přístroj Keithley 228 A, přesná hodnota proudu byla měřena digitálním multimetrem Keithley 195 A jako napětí na odporovém normálu 0,1  $\Omega$ . Úbytek napětí na vzorku byl měřen nanovoltmetrem Keithley 181. Měřicí aparatura byla řízena počítačem SAPI 86-TS XT (PC kompatibilní), její schéma je na Obr. 4-3.



Obr. 4-3: Schéma měřicí aparatury:

PC-XT – osobní počítač

TISK – tiskárna

PZ – proudový zdroj Keithley 228 A

DM – digitální multimetr Keithley 195 A

DNV – digitální nanovoltmetr Keithley 181

P1 – přepínač

P2 – přepínač

K – komutátor

V1 – měřený vzorek

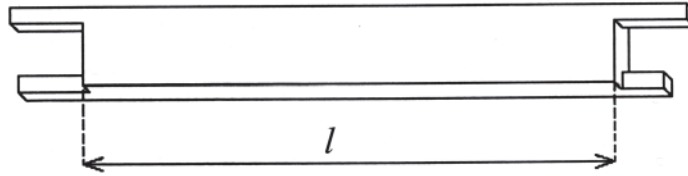
V2 – měřený vzorek

V3 – srovnávací vzorek

R1 – rezistor 0,001  $\Omega$

R2 – rezistor 0,1  $\Omega$

Vzorky byly pro měření upraveny ve formě tzv. H-hranolů (viz Obr. 4-4) s rozměry cca 6x5x85 mm (MgTb4Nd2) a cca 6x4x78 mm WE43), kde největší rozměr představuje aktivní délku  $l$  vzorku – Obr. 4-4. Elektrické kontakty byly připraveny mechanicky lupénkovou pilou a označeny tak, aby nemohlo dojít ke změně polohy při montáži vzorků do měřících držáků.



Obr. 4-4: Schematický náčrt vzorku.

Srovnávací vzorek byl zapojen v sérii se vzorky zkoumanými, šlo o vzorek materiálu MgTb4Nd2, který měl přibližně stejné rozměry a byl vyroben tímž způsobem jako vzorky měřené. Po celou dobu experimentu byl umístěn v měřicí lázni s kapalným dusíkem a nijak se s ním nemanipulovalo. Porovnávání elektrického odporu měřených vzorků a vzorku srovnávacího sloužilo k eliminování vlivu teplotních fluktuací měřicí lázně.

Velikost odporu byla při daném směru proudu získána z deseti změřených dvojic hodnot proudu a napětí bezprostředně po sobě na všech vzorcích, a to v obou směrech proudu. Toto uspořádání potlačuje v prvním přiblížení vliv parazitních termosil a fluktuací měřicího proudu na měřená napětí.

Při vhodném uspořádání experimentu lze určovat relativní změny rezistivity s přesností řádu  $10^{-4}$  [13], v našem případě se při měření dosahovalo přesnosti cca  $5 \cdot 10^{-4}$ . Pro výchozí stav vzorků, pro stav konečný a pro určité vybrané stavy žíhací křivky byl měřen odpor jak v kapalném dusíku  $R_{(77K)}$  při teplotě 77K, tak odpor  $R_{(293K)}$  v ethanolu (při pokojové teplotě 20°C). Z těchto hodnot byl vypočítán parametr RRR, definovaný vztahem

$$RRR = \frac{R_{(293K)}}{R_{(77K)}}. \quad (4.9)$$

Tento parametr tedy nezávisí na tvarovém faktoru vzorku.

Z hodnot odporu měřeného vzorku (označme  $R_x$ ) a vzorku srovnávacího ( $R_s$ ) byl určován tzv. parametr  $P$ , daný vztahem

$$P = \frac{R_x}{R_s} = \frac{\rho_x \Phi_x}{\rho_s \Phi_s}, \quad (4.10)$$

kde  $\rho_x$ ,  $\rho_s$  jsou rezistivity jednotlivých vzorků a  $\Phi_x$ ,  $\Phi_s$  jejich tvarové faktory. Vzhledem ke geometrii vzorků můžeme tvarový faktor brát jako

$$\Phi_i = \frac{L_i}{S_i}, \quad (4.11)$$

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

Zkušenost ukazuje, že i žhání vzorku (tj. pouhé zahřátí a pomalé ochlazení zpět na výchozí teplotu) může vyvolat změnu jeho rozměrů, zejména po vyhřátí na teplotu převyšující 0,4 násobek teploty tání a při velkém rozdílu mezi teplotami [10]. Odchyly od uvedených vztahů způsobené zanedbáním rozměrových změn nebudeme pro účely této předkládané práce uvažovat.

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

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\Delta P}{P_0}, \quad (4.12)$$

kde  $P_0$ ,  $\rho_0$  jsou hodnoty výchozího stavu vzorku. Vzhledem k (4.12) stačí k určení relativních změn rezistivity  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$  sledovat hodnoty  $\frac{\Delta P}{P_0}$ . V elektrické rezistometrii je žhací křivkou

označován průběh závislosti rezistivity  $\rho$ , příp.  $\frac{\rho}{\rho_0}$  či  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$  na teplotě žhání, resp. době žhání.

Graf derivace teplotní závislosti relativní změny rezistivity se nazývá žhacím spektrem (derivovanou žhací křivkou). S ohledem na (4.12) stačí určit

$$-\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right) = -\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta P}{P_0}\right). \quad (4.13)$$

Body na žhacích křivkách jsou tedy přímým výsledkem měření. Žhací spektra byla získána numerickou derivací žhacích křivek pomocí programu určeného pro tyto účely, který přiřadil danému bodu vypočtenou hodnotu jako derivaci křivky třetího stupně (proložené metodou nejmenších čtverců pěti body žhací křivky) [55]. Výjimku tvořily krajní body žhací křivky, kde nebyla derivace vypočítána, a body s nimi sousedící (derivace byla určena z křivky druhého stupně procházející třemi body žhací křivky. Derivace v bodě půlícím teplotní interval mezi sousedními body žhací křivky byla určena jako směrnice přímkové spojnice těchto bodů [55].

Na začátku každé žhací křivky byly změřeny rozměry: délka, šířka a tloušťka elektricky aktivní části vzorku. Délka byla změřena posuvným měřítkem s přesností 0,1 mm, tloušťka a šířka mikrometrem podél celé aktivní části vzorku s přesností 0,01 mm a výsledné hodnoty byly určeny jako aritmetický průměr z celkového počtu deseti měření.

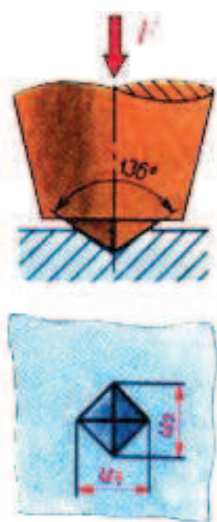
Pro účely rezistometrie byly vzorky uchyceny do jednoduchých držáků, které umožňovaly snadnou manipulaci se vzorky během měření. Napět'ové a proudové přívody byly ke vzorkům připojeny mechanickými svorkami. Vlastní žhání probíhalo buď v silikonovém oleji (teplotní interval 20°C – 240°C) nebo ve vertikální odporové peci (od 240°C výše) v argonové atmosféře.

Při měření žíhacích křivek rezistivity byl dodržován následující postup:

- žíhání při zvolené teplotě po zvolenou dobu
- zchlazení vzorku do kapalného dusíku (silikonový olej teploty do 240°C), resp. do vody o pokojové teplotě (pec - teploty nad 240°C)
- montáž vzorků do měřících držáků
- přenesení vzorku do měřící lázně
- po ustálení teploty (dusík 3 min, ethanol 10 min) změření odporu vzorku  $R_x$  a odporu srovnávacího vzorku  $R_s$  při obou směrech průchodu proudu
- demontáž vzorků
- další žíhání.

#### 4.4 Tvrдост

Tvrдост definujeme jako mechanický odpor, který klade materiál proti vnikání cizího tělesa. Jako jedna z mechanických vlastností má hlavně u kovových materiálů mimořádnou důležitost:



můžeme ji zjistit rychle, levně a i na předmětech menších rozměrů. Z tvrdosti usuzujeme na některé další vlastnosti materiálu (pevnost v tahu, obrobitelnost), zjišťuje se buď na zkušebních vzorcích nebo přímo na hotových výrobcích. Tvrдост studovaných materiálů byla zjišťována zkouškou podle Vickerse, kdy se vtlačuje do zkoušeného materiálu čtyřboký diamantový jehlan o vrcholovém úhlu stran 136° a okulárem mikroskopu nebo projekcí zjišťujeme střední délku  $d$  obou úhlopříček  $u_1, u_2$  (Obr. 4-5). Tato metoda je velmi přesná a není téměř závislá na zatížení [4]. Tvrдост podle Vickerse  $HV$  je vyjádřena podílem zatížení  $F$  a povrchu vtisku  $P$ , jež se stanoví ze vzorce:

Obr. 4-5: Schéma zkoušky tvrdosti podle Vickerse s použitím čtyřbokého diamantového jehlanu. Převzato z [4].

$$P = \frac{d^2}{2 \sin \frac{136}{2}} \approx \frac{d^2}{1,8544}. \quad (4.14)$$

Dosažením zjištěného povrchu vtisku se získá hodnota tvrdosti podle Vickerse [4]:

$$HV = \frac{F}{P} \approx 1,8544 \frac{F}{d^2} [\text{kg}/\text{mm}^2]. \quad (4.15)$$



K měření tvrdosti studovaných materiálů WE43 a MgTb4Nd2 bylo použito měření podle Vickerse  $HV_3$ , tedy odpovídající zatížení  $F = 29,41\text{ N}$ , doba působení 10 sekund. Vlastní měření tvrdosti probíhalo v režimu odpovídajícímu izochronnímu žíhání (viz kapitola 4.2.2), zde ovšem ve vzduchové peci. Vzorky byly kaleny ve vodě. Doba manipulace se vzorky během měření nepřekročila 10 minut.

#### 4.5 Metalografie

Jeden z podstatných činitelů majících vliv na mechanické vlastnosti kovů je velikost zrna, kterou považujeme za jednu z charakteristik daného materiálu. Obecně lze říci, že jemnozrný materiál má lepší mechanické vlastnosti než hrubozrný, i když oba mohou mít stejné chemické složení [3].

Při určování velikosti zrna se měří lineární velikost zrn, plocha zrna, počet zrn připadajících na plošnou jednotku, povrch zrn v jednotce objemu, i když nejsprávnější by bylo měření objemu zrna. Vzorek, u něhož zjišťujeme velikost zrna, se pro mikroskopické pozorování připravuje obvyklou metalografickou technikou, a to broušením, leštěním a leptáním. Pro měření velikosti zrna je vypracováno několik metod, jejichž vhodnost posuzujeme podle jednoduchosti a přesnosti, podrobněji např. [3].

Vyhodnocení velikosti zrna  $d$  byla určena metodou kružnice a průsečíků:

$$d = \frac{2\pi r}{n} \cdot \frac{1}{Z}, \quad (4.16)$$

kde  $r$  je poloměr testovací kružnice,  $n$  je počet jejích průsečíků s hranicemi zrn a  $Z$  je zvětšení.

Pro metalografické pozorování byly vzorky daného materiálu nejprve podrobeny homogenizačnímu žíhání (WE43 – 525°C/4h, MgTb4Nd2 – 500°C/4h) a následně elektrojiskrově odříznuty na plátky silné cca 0,15 mm, z nichž byly po stejném izochronním žíhání jako v případě měření rezistivity do teploty 360°C (WE43), resp. 330°C (MgTb4Nd2) vyjiskřeny terčíky o průměru 3 mm. Po mechanickém zbroušení terčíků brusnými papíry Struers ERPAP 4000 (hrubost 5,0 μm) byl povrch pro zviditelnění hranic zrn elektrolyticky naleptán v nitalu (1% HNO<sub>3</sub> v ethylalkoholu) po dobu 45 sekund. Výbrusy všech vzorků s takto upraveným povrchem byly sledovány v metalografickém mikroskopu Olympus IX70.

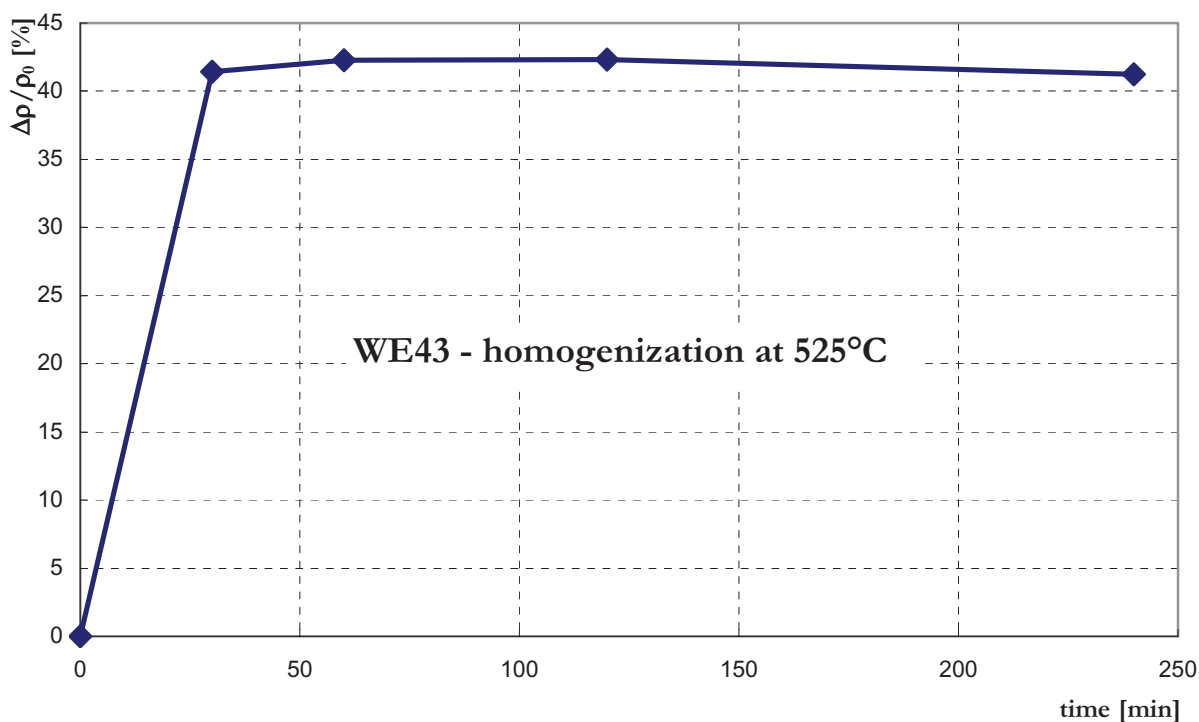
1 K  
2 f  
3 f  
4 f

## 5 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUSE

### 5.1 Slitina WE43

#### 5.1.1 Rozpouštěcí žihání

Vzorky slitiny WE43 (složení viz Tab. 4-1) po odlití metodou squeeze casting byly podrobeny izotermickému žihání při teplotě 525°C. Výběr teploty byl dán údaji o teplotě rozpouštěcího žihání, který poskytuje firma MEL Ltd. Manchester ve své databázi k této komerční slitině [31]. Po každém kroku žihání byla měřena rezistivita vzorků při teplotě kapalného dusíku. Na Obr. 5-1 je znázorněna izotermická žihací křivka relativních změn rezistivity. Patrný je výrazný vzrůst rezistivity po prvních 30-ti minutách žihání (více než 40%). Pokračující žihání při teplotě 525°C nevede k dalším podstatným změnám v hodnotě rezistivity vzorku, proto bylo toto žihání ukončeno při celkové době žihání čtyř hodin.



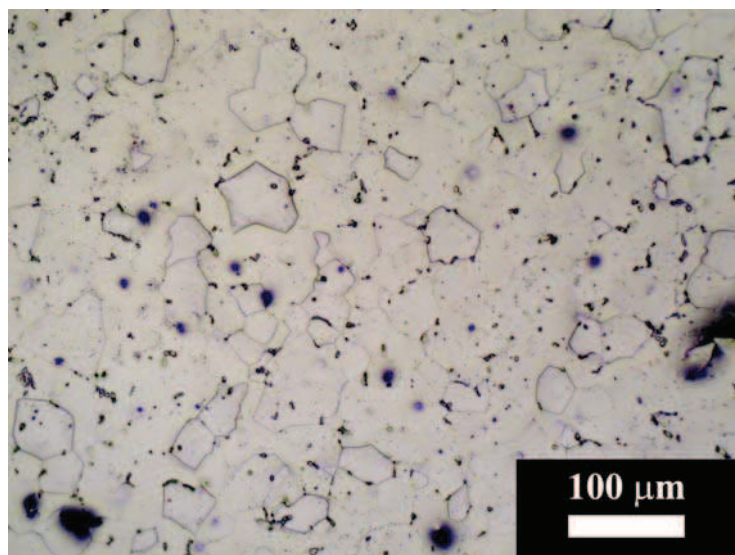
Obr 5-1: Izotermická žihací křivka relativních změn rezistivity as cast slitiny WE43 při teplotě žihání 525°C,  $\rho_0$  značí hodnotu rezistivity ve výchozím stavu.

V odlitém (tzv. as cast) stavu a po žíhání (tzv. homogenizace) 525°C/4h byl určován podle vztahu (4.9) parametr RRR. Jeho hodnoty jsou uvedeny v Tab. 5-1 a ukazují na to, že v průběhu žíhání došlo v matici ke zvýšení koncentrace příměsových atomů. Pozorovaný vzrůst resistivity připisujeme rozpouštění částic druhé fáze a eutektika, a tím obohacování tuhého roztoku o atomy příměsí. Z izotermické žíhací křivky resistivity a z hodnot parametru RRR usuzujeme, že za dobu čtyř hodin žíhání na teplotě 525°C se do tuhého roztoku rozpustí maximální možné množství příměsových atomů. Na základě tohoto měření byly určeny vhodné parametry rozpouštěcího žíhání slitiny WE43 jako 525°C/4h.

| WE43 v litém stavu | WE43 po žíhání 525°C/4h |
|--------------------|-------------------------|
| 1,340              | 1,198                   |

*Tab. 5-1: Hodnoty parametru RRR v litém stavu a po homogenizačním žíhání 525°C/4h.*

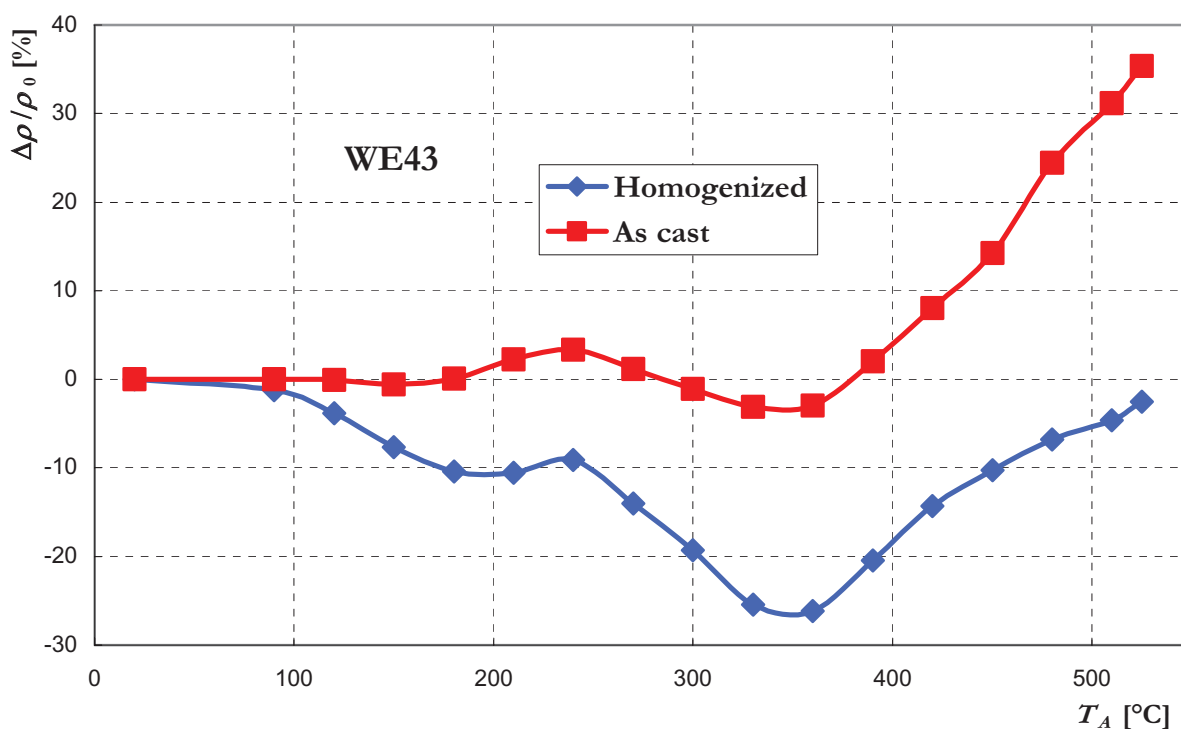
Na slitině WE43 po rozpouštěcím žíhání 525°C/4h byla provedena světelná optická mikroskopie za účelem stanovení odhadu velikosti zrna. Metalografický výbrus je uveden na Obr. 5-2. Je patrné, že se nepodařilo stejnoměrně naleptat všechny hranice zrn. Můžeme však konstatovat, že pozorovaná struktura nevykazuje přednostní směr růstu zrn a zrno je poměrně homogenní. Z provedeného metalografického studia byl vyhodnocen lineární rozměr zrna podle Ministrový metody [46]. Odhad velikosti činí 30 μm.



*Obr. 5-2: Světelná optická mikroskopie slitiny WE43 po homogenizačním žíhání 525°C/4h.*

### 5.1.2 Rozpad přesyceného tuhého roztoku slitiny WE43

Obr. 5-3 znázorňuje izochronní žíhací křivky rezistivity vzorků slitiny WE43 v odlitém stavu a ve stavu po rozpouštěcím žíhání. Režim žíhání byl při teplotě 525°C upraven tak, aby efektivní rychlost žíhání stále zůstávala rovna 1°C/1min. Rezistivita odlitého vzorku zůstává téměř konstantní až do teploty žíhání 180°C. V intervalu 180°C – 240°C se objevuje slabý vzrůst rezistivity následovaný slabým poklesem pod výchozí hodnotu. Minimum rezistivity bylo pozorováno po žíhání při 360°C. Při vyšších teplotách žíhání rezistivita roste výrazně nad výchozí hodnotu a po žíhání při teplotě 525°C je hodnota rezistivity o více než 35% vyšší než hodnota výchozí. Tento výsledek dobře souhlasí s měřením izotermické žíhací křivky při teplotě 525°C (viz Obr. 5-1), kde bylo dlouhodobým žíháním na teplotě 525°C dosaženo vzrůstu rezistivity o více než 40%.



Obr. 5-3: Izochronní žíhací křivky rezistivity v režimu 30°C/30 min slitiny WE43 v litém stavu a ve stavu po rozpouštěcím žíhání,  $\rho_0$  značí rezistivitu vzorku ve výchozím stavu,  $T_A$  teplotu žíhání.

Izochronní žíhací křivka materiálu po rozpouštěcím žíhání vykazuje několik odlišností. Rezistivita mírně klesá od výchozího stavu až do teploty žíhání 210°C. Ve shodě s izochronní žíhací křivkou odlitého materiálu je velmi nevýrazné lokální maximum relativních změn rezistivity pozorováno při 240°C. Hlavní pokles rezistivity je situován v intervalu 240°C až 360°C.

Maximální pokles rezistivity u tohoto materiálu činí více než 26%. V intervalu teplot žhání 360°C až 525°C rezistivita roste, nedosahuje však výchozí hodnoty.

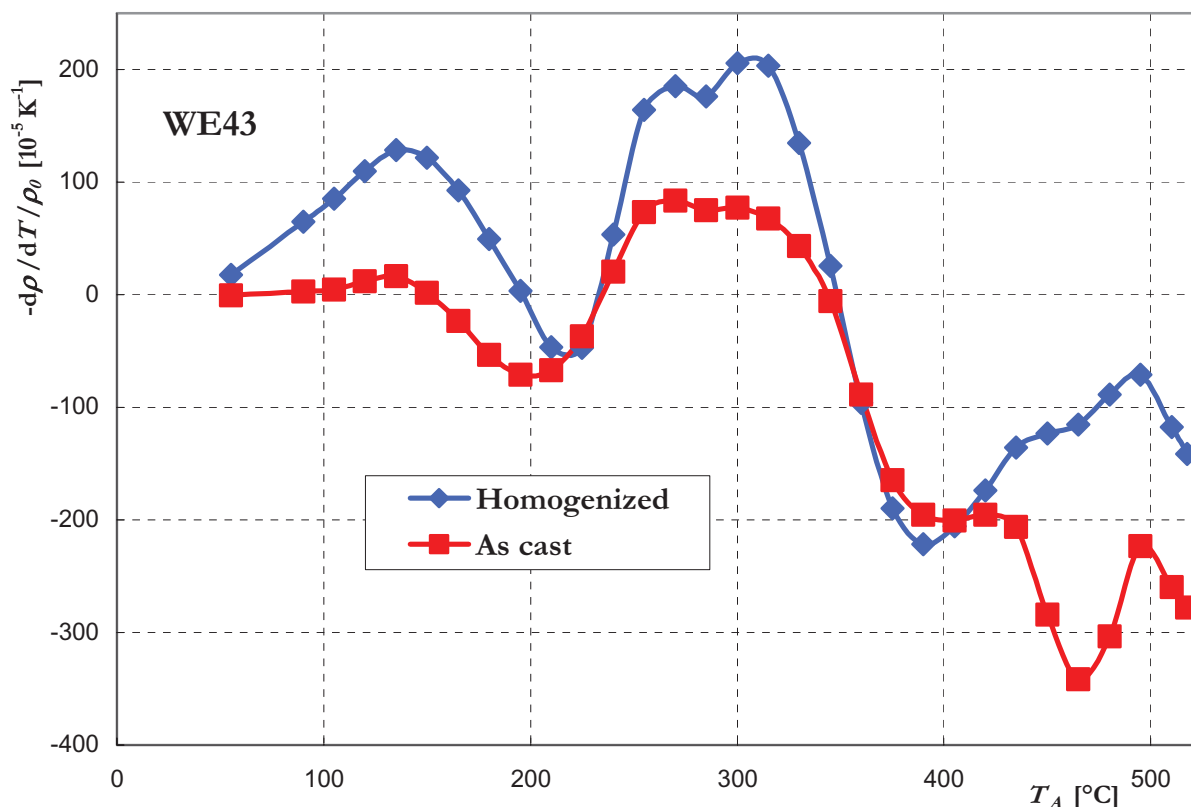
| Teplota [°C] | WE43 po žhání 525°C/4h | WE43 v litém stavu |
|--------------|------------------------|--------------------|
| 20           | 1,198                  | 1,333              |
| 180          | 1,238                  | 1,331              |
| 240          | 1,241                  | 1,311              |
| 360          | 1,307                  | 1,334              |
| 390          | 1,278                  | 1,311              |
| 525          | 1,212                  | 1,211              |

*Tab. 5-2: Hodnoty parametru RRR v litém stavu a po homogenizačním žhání 525°C/4h v průběhu žhací křivky.*

Ve význačných bodech žhacích křivek rezistivity byl určován parametr RRR, jehož hodnoty jsou v Tab. 5-2. Srovnáme-li hodnoty parametru RRR slitiny WE43 v litém stavu s obdobnou hodnotou téže slitiny z Tab. 5-1, můžeme konstatovat, že rozdíl těchto hodnot vystupuje z chyby měření, která činí cca  $1.10^{-3}$ . Tento rozdíl připisujeme poněkud odlišnému složení, resp. odlišné koncentraci příměsových atomů v matici obou vzorků, což je jev dosti obvyklý u průmyslově připravených slitin.

Malá výraznost relativních změn rezistivity v průběhu žhání vzorku v odlitém stavu až do teploty žhání 360°C až 390°C se odráží i v nevýrazných změnách hodnot parametru RRR. Zmenšení hodnoty parametru RRR mezi 360°C a 525°C indikuje zvýšení koncentrace příměsových atomů v matici v tomto intervalu teplot žhání. Jednotlivá žhací stadia izochronní žhací křivky rezistivity vzorku WE43 po rozpouštěcím žhání dobře souhlasí se změřenými hodnotami parametru RRR. Zdá se, že během poklesů rezistivity tohoto vzorku dochází ke zmenšování koncentrace poruch (příměsových atomů) v matici, vzrůsty rezistivity pak indikují vzrůst koncentrace příměsových atomů v matici.

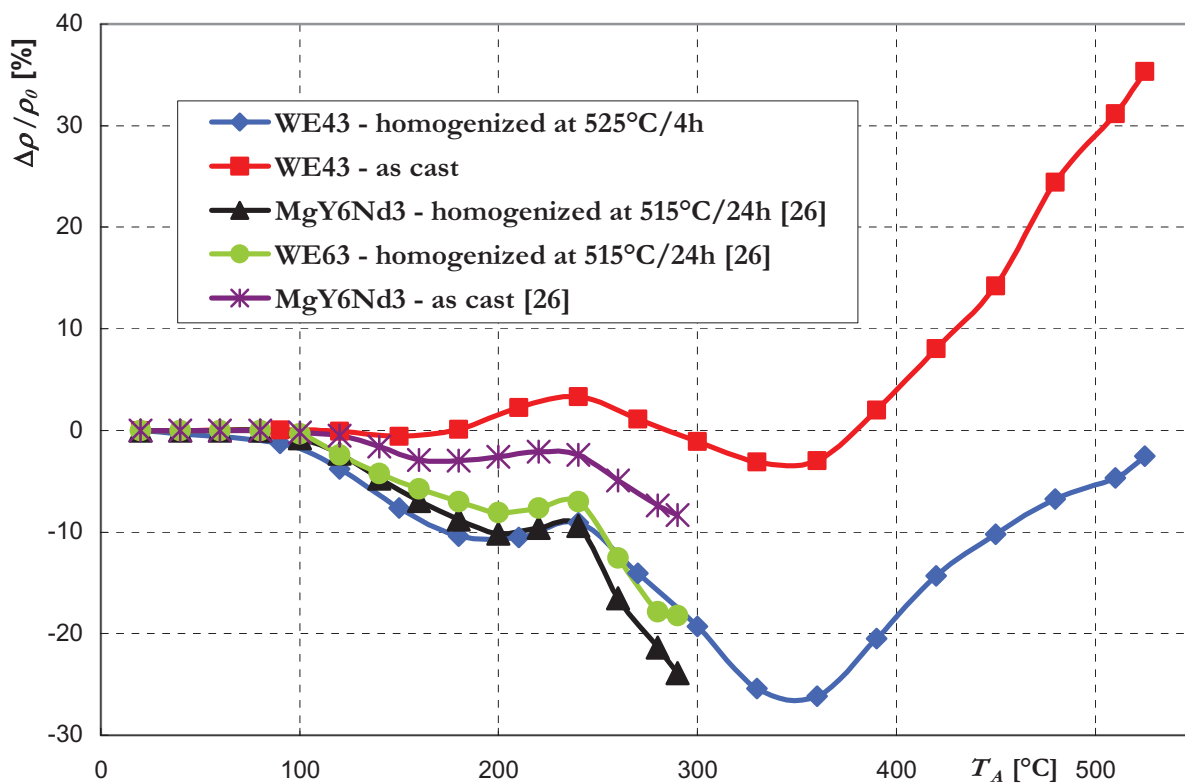
Průběh izochronních žhacích křivek z Obr. 5-3 zřetelněji znázorňuje závislost numerické derivace těchto křivek na teplotě žhání – tzv. žhací spektrum. Tyto závislosti jsou uvedeny na Obr. 5-4.



Obr. 5-4: Izochronní žíhací spektra rezistivity slitiny WE43 v odlitém stavu a ve stavu po rozpouštěcím žíhání,  $\rho_0$  je rezistivita vzorku ve výchozím stavu,  $T_A$  teplota žíhání.

Na žíhacím spektru slitin WE43 v odlitém stavu je vidět velmi nevýrazné žíhací stadium s maximem u 135°C. Další žíhací stadium situované v intervalu žíhacích teplot 210°C až 345°C nemá jednoduchý charakter a zdá se, že je složeno ze dvou podstádií. Rozpouštěcí žíhání slitiny WE43 vede ke zvýraznění prvního stadia v žíhacím spektru rezistivity, přičemž jeho maximum zůstává při teplotě 135°C. Výraznější je i druhé stadium, které opět nemá jednoduchý charakter. Uvažujeme-li jeho rozdělení na obě podstádiá, lze říci, že maximum prvního z nich je situováno při teplotě 270°C a druhé mezi teplotami 300°C a 315°C. Provedená analýza svědčí o tom, že během izochronního žíhání dochází ve slitině WE43 k tvorbě metastabilní fáze, která se transformuje ve fázi jinou, resp. k tvorbě metastabilních fází, které se transformují v jiné fáze.

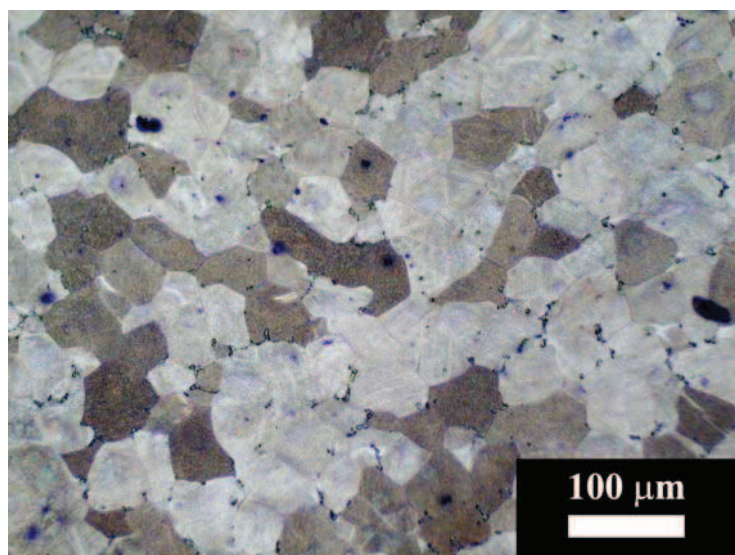
Izochronní žíhací křivky rezistivity námi studované slitiny WE43 velmi dobře souhlasí s izochronními žíhacími křivkami rezistivity [26] měřenými v žíhacím režimu 20°C/10min slitin MgY6Nd3 a WE63 (slitina MgY6Nd3Zr0.4), a to jak ve stavu po rozpouštěcím žíhání, tak ve stavu po odlití (viz Obr. 5-5). Jediným rozdílem je skutečnost, že rezistivita odlité slitiny MgY6Nd3 do teploty 300°C nevykazuje hodnoty rezistivity vyšší než ve výchozím stavu [26].



Obr. 5-5: Izochronní žíhací křivky rezistivity slitiny WE43 v litém stavu a ve stavu po rozpouštěcím žíhání, slitiny MgY6Nd3 v litém stavu a ve stavu po rozpouštěcím žíhání a materiálu WE63 po rozpouštěcím žíhání,  $\rho_0$  značí rezistivitu vzorku ve výchozím stavu,  $T_A$  teplotu žíhání.

Na vzorku podrobeném rozpouštěcímu žíhání 525°C/4h následovaném izochronním žíhání do 360°C v režimu 30°C/30min, odpovídá minimu relativních změn rezistivity (Obr. 5-3), byla provedena světelná optická mikroskopie. Snímek metalografického výbrusu studované slitiny ve výše uvedeném stavu je na Obr. 5-6. Zvětšení snímku je totožné se zvětšením metalografického výbrusu slitiny WE43 po rozpouštěcím žíhání (viz Obr. 5-2). Střední lineární rozměr zrna byl stanoven Ministrovou metodou [46] jako 40  $\mu\text{m}$ . Srovnáním získaných rozměrů zrn ve stavu po rozpouštěcím žíhání a ve stavu po rozpouštěcím žíhání následovaném izochronním žíhání do teploty 360°C je vidět, že izochronním žíháním do 360°C dochází k mírnému vzrůstu velikosti zrn, přestože slitina WE43 byla již žíhána poměrně dlouhou dobu při teplotě 525°C. Domníváme se, že během homogenizačního žíhání dojde za dobu 4 hodin především k rozpuštění eutektika a částic jiné fáze do tuhého roztoku (viz Obr. 5-1). Eutektikum (případně částice jiné fáze) přestane blokovat hranice zrn, a proto může při následném žíhání i při nižší teplotě dojít k jejich pohybu. Pozorovaná struktura má charakter rovnoosých zrn bez přednostního směru růstu.





Obr. 5-6: Světelná optická mikroskopie slitiny WE43 po homogenizačním žíhání 525°C/4h a následném izochronním žíhání do 360°C v režimu 30°C/30min.

### 5.1.3 Rezistivita slitiny WE43

Tvar vzorku umožnil i určení absolutní hodnoty rezistivity ve stavu po rozpouštěcím žíhání a po izochronním žíhání do teploty 360°C, a to jak při teplotě kapalného dusíku, tak při teplotě 20°C. Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tab. 5-3 spolu s mezní chybou měření. Absolutní hodnota rezistivity při 293K vzorku homogenizované slitiny WE43 po izochronním žíhání do 360°C dobře souhlasí s hodnotou rezistivity uvedenou v databázi MEL Ltd. [31]. Pro stav vzorku po rozpouštěcím žíhání a umělém stárnutí (tzv. stav T6) je tato hodnota z databáze MEL Ltd. rovna 148 nΩm [31], přičemž skutečná koncentrace yttria a zirkonu v našich vzorcích leží pod tolerančním rozmezím udávaným MEL Ltd. – viz Tab. 4-1 a kap. 3.3.5. Srovnání uvedených hodnot rezistivity je v souladu i s kontrolním měřením hustoty námi studovaných vzorků. Vzorek po rozpouštěcím žíhání měl hustotu 1813±1 kg.m<sup>-3</sup>. Tato hodnota je nižší než MELem Ltd. udávaná hustota 1840 kg.m<sup>-3</sup> a jejich rozdíl lze připsat nižšímu obsahu yttria a zirkonu, které mají hustoty vyšší než hořčík ( $\rho_Y = 4472 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $\rho_{Zr} = 6503 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $\rho_{Mg} = 1740 \text{ kg.m}^{-3}$  [16]).

| Teplota [K] | $\rho$ po žíhání 525°C/4h [nΩm] | $\rho$ po žíhání 525°C/4h a následném izochronním žíhání do 360°C [nΩm] |
|-------------|---------------------------------|---|
| 77          | 142 ± 1                         | 105 ± 1   |
| 293         | 170 ± 1                         | 137 ± 1   |

Tab. 5-3: Absolutní hodnoty rezistivity  $\rho$  slitiny WE43 spolu s mezní chybou při teplotách 77K a 293K po rozpouštěcím žíhání 525°C/4h a po izochronním žíhání do teploty 360°C.

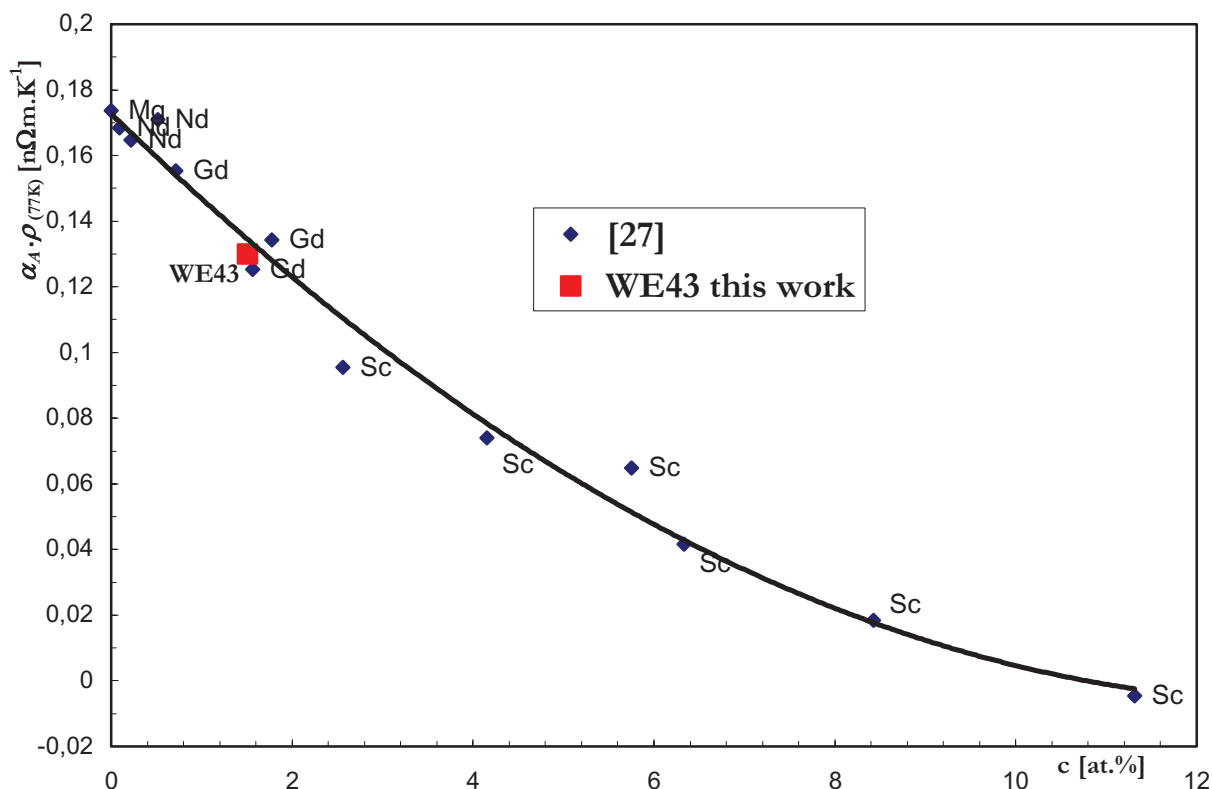
Z absolutních hodnot rezistivity vzorku slitiny WE43 po rozpouštěcím žíhání a po izochronním žíhání do 360°C měřených při teplotě kapalného dusíku (77K) a při pokojové teplotě (293K) byly určeny střední hodnoty teplotního součinitele odporu  $\alpha_A$  podle vztahu:

$$\rho_{(293K)} = \rho_{0(77K)}(1 + \alpha_A(293 - 77)). \quad (5.1)$$

| Materiál                            | Teplotní součinitel odporu $\alpha_A$ [K <sup>-1</sup> ] |
|-------------------------------------|--|
| Mg                                  | 4,25.10 <sup>-3</sup>                                    |
| WE43 po rozpouštěcím žíhání         | (0,92 ± 0,01).10 <sup>-3</sup>                           |
| WE43 po izochronním žíhání do 360°C | (1,42 ± 0,01).10 <sup>-3</sup>                           |

*Tab. 5-4: Hodnoty teplotního součinitele odporu slitiny WE43 po rozpouštěcím žíhání a po izochronním žíhání do 360°C. Teplotní součinitel odporu hořčíku pro teplotní interval 0°C – 100°C převzat z [16].*

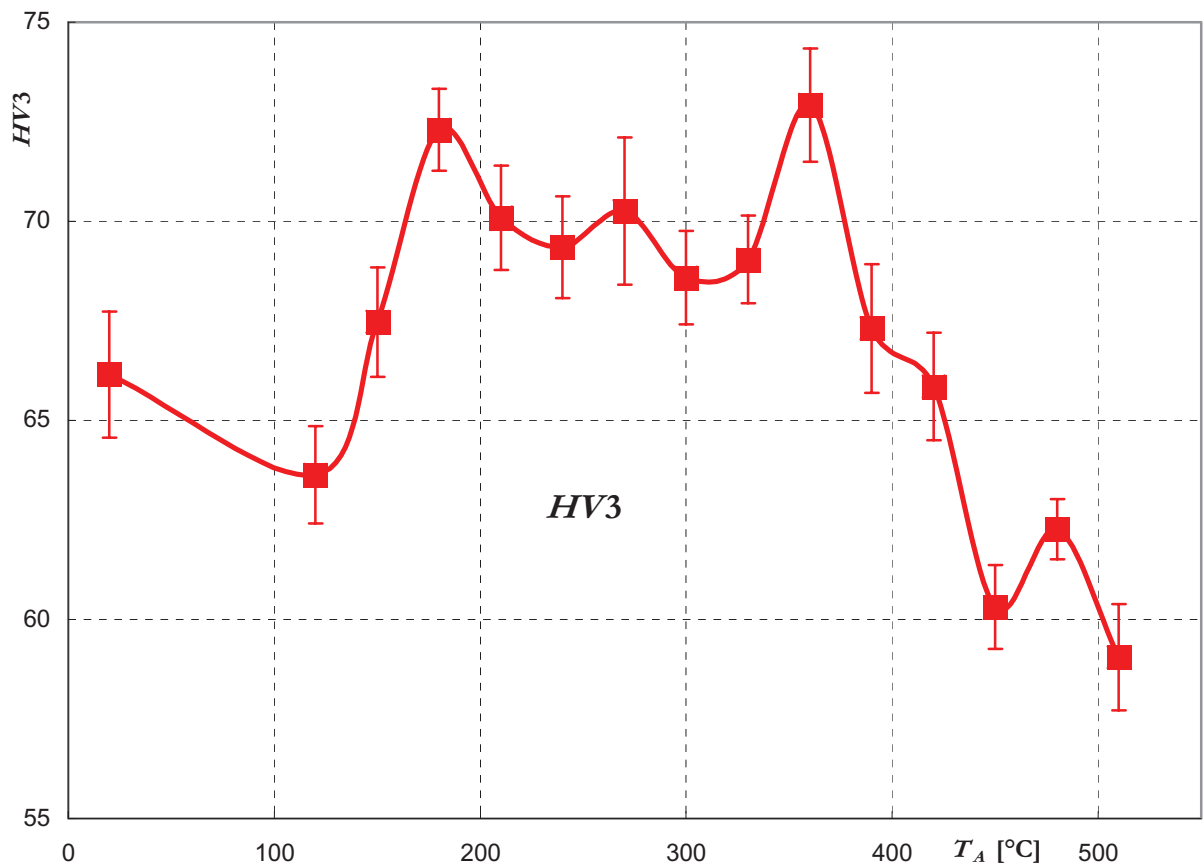
Hodnoty takto určeného parametru  $\alpha_A$  jsou v Tab. 5-4 spolu s mezní chybou. Velikost teplotního součinitele odporu  $\alpha$  hořčíku se liší až o tři řády v teplotním oboru od 4,2 K do 300K [57]. V Tab. 5-4 uváděná hodnota pro Mg je pro teplotní interval 0°C – 100°C. Z Tab. 5-4 je vidět, že střední hodnota teplotního součinitele  $\alpha_A$  je nižší ve vzorku po rozpouštěcím žíhání než ve vzorku po izochronním žíhání do 360°C, kde je nižší koncentrace příměsových atomů v matici díky precipitaci druhé fáze. V případě platnosti Matthiessenova pravidla by součin  $\alpha(T) \cdot \rho_0(T)$  pro slitinu při dané teplotě  $T$  neměl být závislý na koncentraci příměsových atomů a měl by se rovnat tomuto součinu pro Mg. Na Obr. 5-5 jsou uvedeny hodnoty součinu  $\alpha_A \cdot \rho_{(77K)}$  pro binární slitiny hořčíku se vzácnými zeminami a Sc [27] spolu s námi získanou hodnotou tohoto součinu pro slitinu WE43 po rozpouštěcím žíhání. Některé hodnoty součinu  $\alpha_A \cdot \rho_{(77K)}$  pro binární slitiny Mg-Nd převzaté z [28] jsou výsledkem výpočtu. Z Obr. 5-7 je patrné, že součin  $\alpha_A \cdot \rho_{(77K)}$  klesá s rostoucí koncentrací vzácné zeminy v hořčíkové matici a ukazuje na odchylky od Matthiessenova pravidla. Zdá se, že všechny měřené i vypočítané hodnoty včetně námi získané hodnoty pro slitinu WE43 leží pravděpodobně na jedné koncentrační závislosti bez ohledu na typ příměsi, což by mohlo indikovat podobné mechanismy rozptylu vodivostních elektronů na atomech Gd, Nd, Sc v Mg i ve slitině WE43.



Obr. 5-7: Koncentrační závislost  $\alpha_A \cdot \rho_{(77K)}$  pro různé slitiny [27] spolu s naší zkoumanou slitinou WE43.

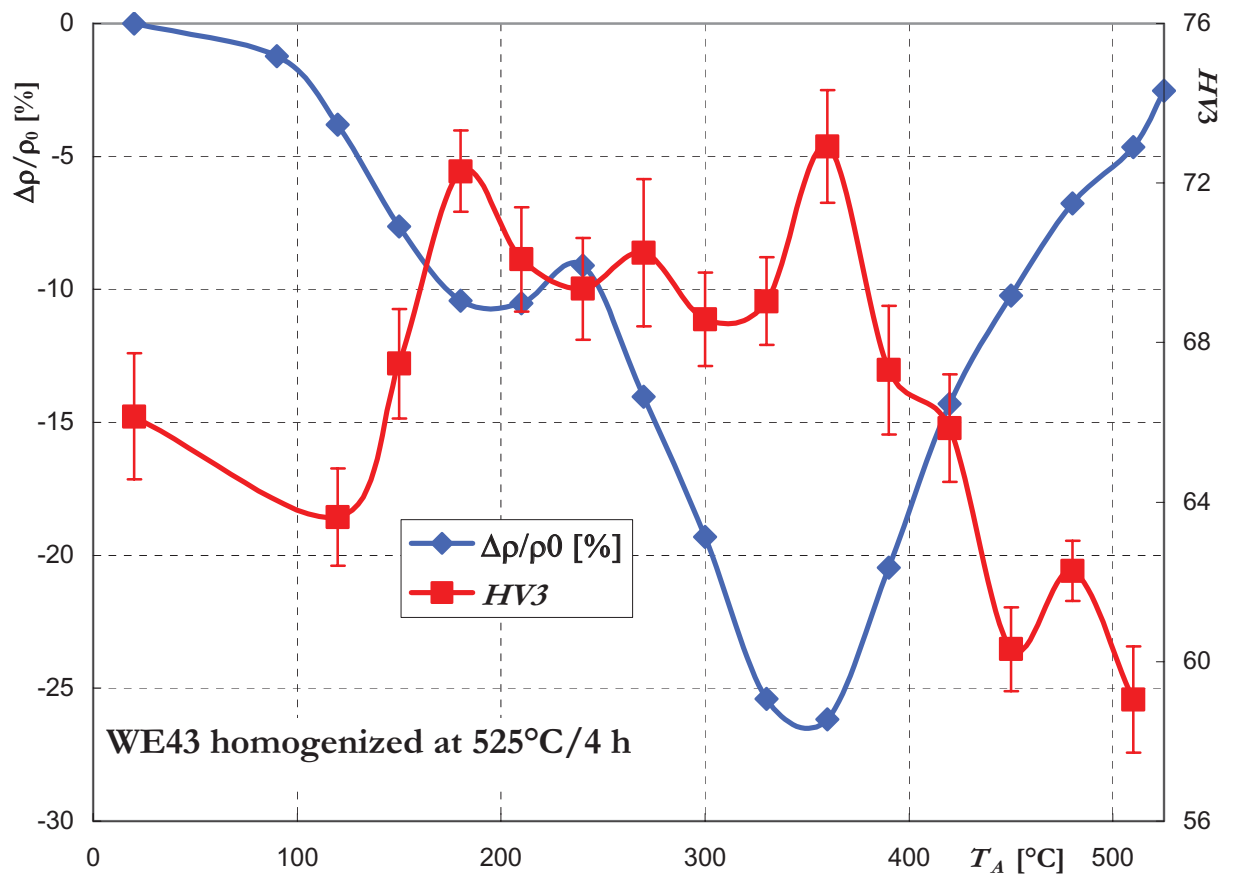
### 5.1.4 Izochronní žíhací křivka tvrdosti

Abychom lépe ozřejmili původ jednotlivých stádií na izochronních žíhacích křivkách rezistivity, změřili jsme izochronní žíhací křivku tvrdosti  $HV3$  slitiny WE43 po rozpouštěcím žíhání ve stejném žíhacím režimu 30°C/30min (viz Obr. 5-8). Je vidět, že tvrdost tohoto materiálu roste v intervalu teplot žíhání 120°C až 180°C, poté se mění jen nevýrazně až do teploty žíhání 330°C. Absolutního maxima dosahuje po žíhání při teplotě 360°C –  $HV3 = (73 \pm 1)$ . Při vyšších teplotách žíhání tvrdost klesá až do teploty žíhání 510°C, nebylo tedy dosaženo při provedeném izochronním žíhání návratu hodnoty tvrdosti na výchozí hodnotu na počátku žíhání. Důvodem může být mírný vzrůst velikosti zrn, který jsme pozorovali již při teplotě izochronního žíhání 360°C (srovnej Obr. 5-2 a 5-6) a který může při vyšších teplotách žíhání ještě pokračovat. Studium velikosti zrn na konci izochronního žíhání nebylo zatím provedeno.



Obr. 5-8: Izochronní žíhací křivka tvrdosti HV3 slitiny WE43 po rozpouštěcím žíhání v žíhacím režimu 30°C/30min.

Srovnání izochronních žíhacích křivek rezistivity a tvrdosti HV3 slitiny WE43 po rozpouštěcím žíhání je uvedeno na Obr. 5-9. Je vidět, že oblastem poklesu rezistivity odpovídají oblasti vzrůstu tvrdosti HV3 s tím, že počátek vzrůstu tvrdosti HV3 je posunut oproti rezistometrické žíhací křivce k poněkud vyšším teplotám. Navíc počátek vzrůstu rezistivity od teploty 360°C dobře souhlasí s počátkem poklesu tvrdosti HV3. Ze srovnání obou izochronních žíhacích křivek a z hodnot parametru RRR určených ve význačných bodech izochronní žíhací křivky rezistivity (viz Tab. 5-2) se domníváme, že v teplotních intervalech poklesu rezistivity dochází k precipitaci částic druhé fáze a v teplotních oblastech vzrůstu rezistivity pak k jejich rozpouštění do tuhého roztoku matrice.



Obr. 5-9: Izochronní žíhací křivky rezistivity a tvrdosti  $HV_3$  slitiny WE43 po rozpouštěcím žíhání v žíhacím režimu  $30^\circ\text{C}/30\text{min}$ .

Porovnáním námi získaných hodnot  $HV_3$  s hodnotami tvrdosti  $HV_{10}$  pro slitinu WN42 (Mg-4hm.%Y-2,25hm.%Nd-0,6hm.%Zr) uvedenými v [50] konstatujeme, že bylo dosaženo velmi dobré shody hodnot tvrdosti ve stavu po rozpouštěcím žíhání. Autoři [50] naměřili po dlouhodobém žíhání na  $250^\circ\text{C}$  hodnotu tvrdosti  $HV_{10} = 80$ . V tomto stavu prokázali ve vzorcích přítomnost stabilní fáze  $\beta$ . Maximální hodnota tvrdosti na izochronní žíhací křivce  $HV_3$  (viz Obr. 5-8) činí  $HV_3 = 73 \pm 1$ . Je tedy o něco nižší, což můžeme připsat tomu, že při izochronním žíhání nedojde k precipitaci maximálního objemového podílu částic jiné fáze. Předpokládáme zde, že při izochronním žíhání do  $360^\circ\text{C}$  precipituje stejná fáze jako v [50]. Tento předpoklad je oprávněný, jak vyplývá z popisu paralelního výzkumu mikrostruktury pomocí TEM (viz kap. 5.1.5).

### 5.1.5 Srovnání výsledků práce s výsledky studia vývoje mikrostruktury transmisní elektronovou mikroskopií

Na základě výsledků předkládané práce byl proveden paralelní výzkum mikrostruktury pomocí transmisní elektronové mikroskopie – TEM a elektronové difrakce – ED. Vzorky (ve formě terčků o průměru cca 3mm a tloušťce 0,15mm) byly připraveny pro elektronomikroskopická pozorování identickým izochronním žháním do teplot ve význačných bodech izochronní žhací křivky rezistivity (180, 240, 360°C).

Během izochronního žhání slitiny WE43 po homogenizaci 525°C/4h dochází k poklesu rezistivity v teplotním intervalu 20°C až 180°C, naopak tvrdost při teplotě 180°C nabývá lokálního maxima (viz Obr. 5-7). Elektronová difrakce vzorků po izochronním žhání do teploty 180°C ukázala tvorbu malých a jemných precipitátů fáze  $D0_{19}$  [43], podobně jako u slitin Mg-Gd [23, 33]. V následujícím intervalu teplot dochází k vzrůstu relativních změn rezistivity (při teplotě 240°C nabývá lokálního maxima), což ukazuje na částečné rozpouštění fáze  $D0_{19}$ . TEM ukázala, že nedojde k jejímu úplnému rozpuštění, fáze  $D0_{19}$  se transformuje do tvaru tenkých destiček o průměru  $\sim 10 - 20$  nm a tloušťce  $\sim 2$  nm. Destičky jsou rovnoběžné s prismatickými rovinami  $\{1\bar{1}20\}$  [43]. Precipitace fáze  $D0_{19}$  v tomto teplotním oboru je ve shodě s pozorováními v ostatních slitinách typu WE [24, 45], i v binárních slitinách Mg-Gd [27].

Další pokles změn rezistivity po izochronním žhání v intervalu teplot 270°C – 330°C ukazuje na výrazné precipitační procesy, pravděpodobně kombinované, jak lze usuzovat z průběhu žhací křivky i spektra (viz Obr. 5-3 a 5-4). TEM vzorku WE43 po izochronním žhání do teploty 360°C (minimum žhací křivky, resp. maximum tvrdosti  $HV_3$  – viz Obr. 5-9) prokázala precipitaci stabilní fáze  $\beta$ , typické pro slitiny typu WE (izomorfní se stabilní fází  $Mg_5Gd$ ) [1, 2, 24, 44, 45]. Tato fáze byla uvnitř zrn pozorována v poměrně hustém trojúhelníkovém uspořádání destiček (průměr 0,5 – 1 $\mu$ m a tloušťky cca 20 – 30 nm) rovnoběžných s rovinami  $\{10\bar{1}0\}_{Mg}$  [43]. Takové trojúhelníkové uspořádání prismatických destiček je nejefektivnější překážkou pro pohyb bazálních dislokací, což koresponduje s pozorovaným vzrůstem  $HV_3$  při teplotě 360°C (viz Obr. 5-8, resp. Obr. 5-9). Stabilní fáze se objevuje i na hranicích zrn.

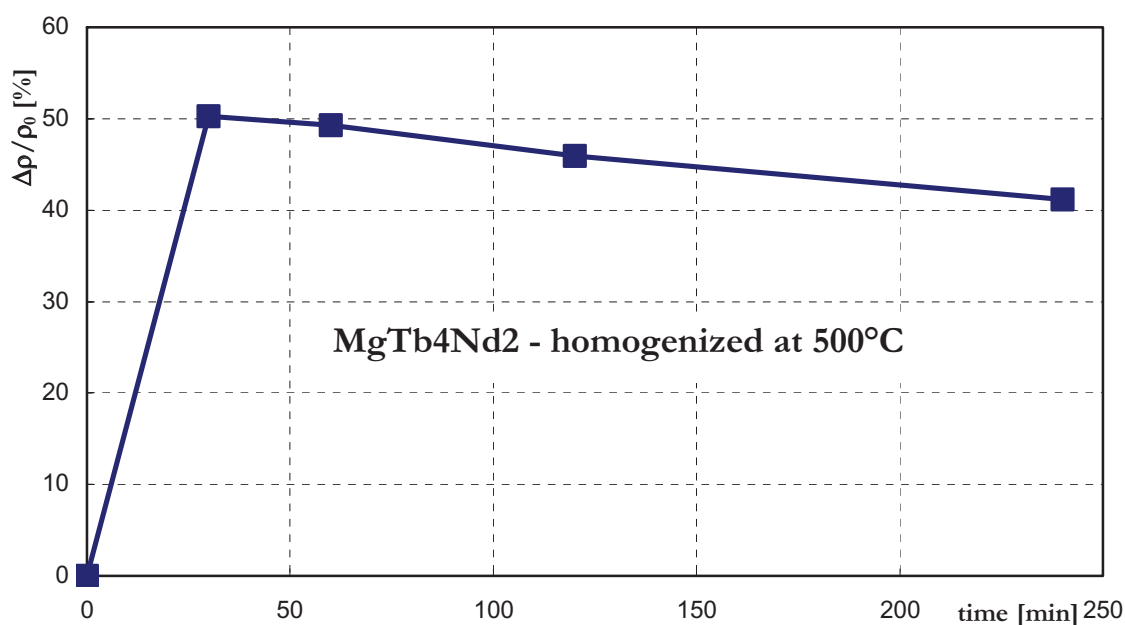
Rozdělení stádia spojeného s tímto hlavním poklesem změn rezistivity na dvě podstádia (Obr. 5-3) naznačuje, že precipitaci stabilní fáze předchází nebo s ní probíhá současně precipitace některé z metastabilních fází, pozorovaných v rozpadové řadě slitin WE. Může se jednat o fáze  $\beta'$  (cbco) nebo  $\beta_1$  (fcc), případně i o jejich kombinaci, tak jak bylo pozorováno pomocí TEM s vysokým rozlišením ve slitinách WE54 [44, 50] a WE43 [45].

Vzrůst změn rezistivity a pokles tvrdosti  $HV_3$  při izochronním žhání nad teplotu  $360^\circ\text{C}$  je spojen s rozpouštěním rovnovážné fáze beta.

## 5.2 Slitina MgTb4Nd2

### 5.2.1 Rozpouštěcí žhání

Vzorky ternární slitiny MgTb4Nd2 (její složení je uvedeno v Tab. 4-2) v as cast stavu byly podrobeny homogenizačnímu žhání při teplotě  $500^\circ\text{C}$ . Stejně jako u slitiny WE43 byla po každém kroku žhání měřena rezistivita vzorků při teplotě kapalného dusíku ( $77\text{K}$ ). Výsledek izotermické žhací křivky relativních změn rezistivity je uveden na Obr. 5-10. Výrazný vzrůst relativních změn rezistivity ( $\sim 50\%$ ) byl pozorován po prvních 30-ti minutách žhání. Pokračující žhání při teplotě  $500^\circ\text{C}$  vedlo k mírnému poklesu v hodnotě rezistivity vzorku (téměř  $10\%$  oproti stavu po žhání 30 minut), proto bylo toto izotermické žhání při celkové době žhání čtyř hodin ukončeno.



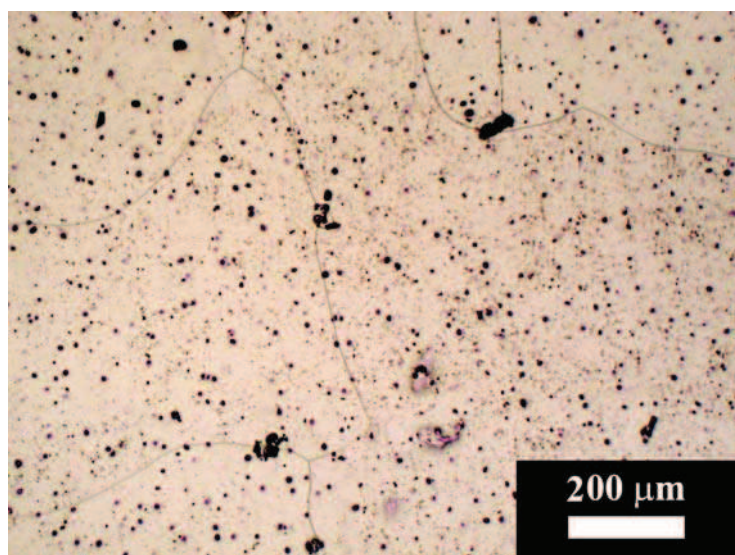
Obr 5-10: Izotermická žhací křivka relativních změn rezistivity as cast slitiny MgTb4Nd2 při teplotě žhání  $500^\circ\text{C}$ ,  $\rho_0$  značí hodnotu rezistivity ve výchozím stavu.

Parametr RRR v as cast stavu a ve stavu po homogenizačním žhání 500°C/4h byl určen podle vztahu (4.9), hodnoty jsou uvedeny v Tab. 5-5. Pokles RRR přisuzujeme zvýšení koncentrace příměsí v matrici, stejně jako vzrůst rezistivity lze přičíst rozpouštění částic spojeném s obohacováním tuhého roztoku o příměsí.

| MgTb4Nd2 v litém stavu | MgTb4Nd2 po žhání 500°C/4h |
|------------------------|----------------------------|
| 1,553                  | 1,326                      |

Tab. 5-5: Hodnoty parametru RRR v litém stavu a po homogenizačním žhání 500°C/4h.

Po rozpouštěcím žhání 500°C/4h byla na ternární slitině MgTb4Nd2 provedena optická mikroskopie. Metalografický výbrus vzorku je na Obr. 5-11. Uspořádání metalografické soupravy bohužel neumožňovalo menší zvětšení snímku, což znamená, že lineární rozměr zrna je zatížen velkou chybou. Velikost zrna odhadujeme minimálně na 500 µm.



Obr 5-11: Světelná optická mikroskopie slitiny MgTb4Nd2 po homogenizačním žhání 500°C/4h.

### 5.2.2 Rozpad přesyceného tuhého roztoku slitiny MgTb4Nd2

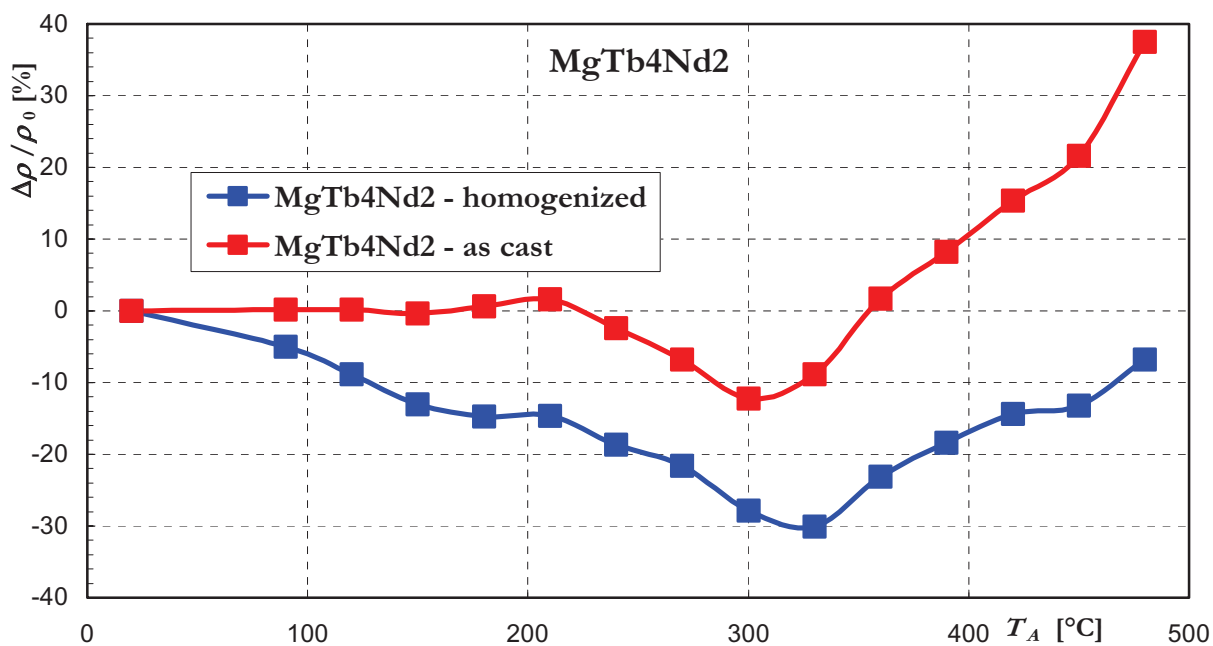
Rozpad přesyceného tuhého roztoku v ternární slitině MgTb4Nd2 byl studován při izochronním žhání v intervalu 20°C až 500°C. Výsledky měření jsou shrnuty v izochronní žhací křivce rezistivity na Obr. 5-12. Efektivní rychlost žhání byla 1°C za 1 minutu, tento režim byl dodržován po celou dobu měření.



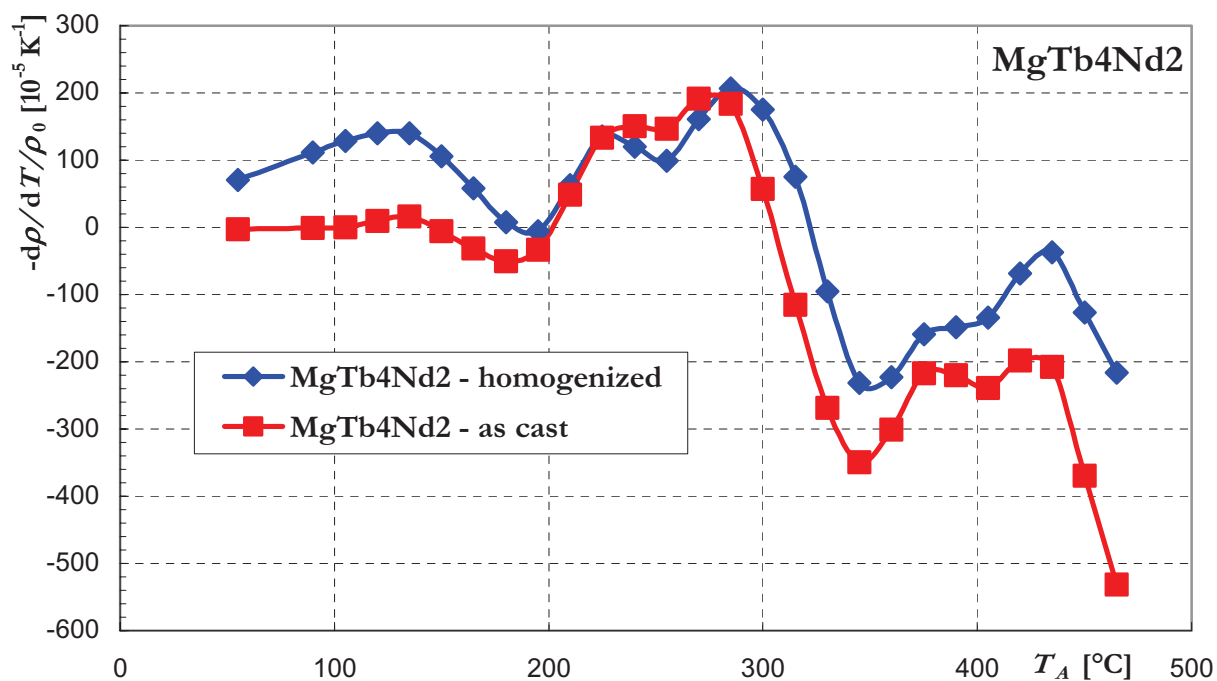
Průběh křivky relativních změn rezistivity vzorku v as cast stavu lze rozdělit na několik oblastí. Do teploty žhání 150°C zůstává rezistivita litého materiálu téměř konstantní. Mírný vzrůst rezistivity s lokálním maximem při teplotě 210°C je následován dominantním poklesem, kde při žhání do teploty 300°C nabývá minima. Celkový pokles rezistivity činí více než 12% původní hodnoty. Při vyšších teplotách žhání roste rezistivita výrazně nad hodnoty výchozího stavu. Po ukončení izochronního režimu žhání na teplotě 480°C je hodnota rezistivity téměř o 40% vyšší než na počátku. Tento výsledek dobře koresponduje s měřením izotermické žhací křivky při homogenizačním žhání o teplotě 500°C – viz Obr. 5-10.

V izochronní žhací křivce MgTb4Nd2 po homogenizaci 500°C/4h je vidět několik odlišností, především je patrný pokles rezistivity od výchozího stavu do teploty žhání 180°C. Naopak ve shodě se vzorkem v as cast stavu nabývají relativní změny rezistivity nevýrazného lokálního maxima při teplotě 210°C. Na žhacím spektru – Obr. 5-13 – je vidět u materiálu v litém stavu nevýrazné žhací stádium s maximem u teploty 135°C. Rozpouštěcí žhání MgTb4Nd2 vede ke zvýraznění tohoto stadia v žhacím spektru, jeho maximum je při stejné teplotě 135°C. Druhé žhací stádium homogenizovaného vzorku leží v intervalu 210°C až 330°C. Průběh poklesu změn rezistivity (maximální pokles rezistivity MgTb4Nd2 po rozpouštěcím žhání činí téměř 30%) od teploty 210°C do hlavního minima naznačuje, že pokles je způsoben několika precipitačními ději. Z žhacího spektra (viz Obr. 5-13) jsou patrná dvě podstádia, první s maximem kolem teploty 225°C a druhé při 285°C. Při teplotách izochronního žhání nad 330°C rezistivita obou vzorků roste, což je zřejmě způsobeno rozpouštěním částic jiné fáze v matici a zvýšením koncentrace příměsí v matici. V intervalu teplot 390°C – 450°C je vzrůst relativních změn rezistivity zpomalen. Příčina může být v transformaci částic fáze ve fázi jinou, což potvrzují žhací spektra na Obr. 5-13. Pro vzorek po rozpouštěcím žhání je toto stádium zvýrazněno a opět nemá jednoduchý charakter.

Výsledky měření parametru RRR ve význačných bodech žhací křivky rezistivity (jak pro vzorek v as cast stavu, tak pro vzorek po homogenizačním žhání 500°C/4h) jsou uvedeny v Tab. 5-6. Srovnáním hodnot parametru RRR ternární slitiny MgTb4Nd2 v litém stavu z Tab. 5-5 s hodnotou RRR téže slitiny z Tab. 5-6 je vidět, že rozdíl hodnot je v rámci chyby měření. Izochronní žhání homogenizovaného vzorku do teploty 330°C je doprovázeno významným vzrůstem poměru RRR, což dokumentuje efektivní čištění matrice v důsledku precipitačních procesů. U vzorku v litém stavu není vzrůst hodnot parametru RRR tak výrazný. Pokles hodnot parametru RRR mezi 330°C a 480°C je v souladu s růstem rezistivity a ukazuje na zvýšení koncentrace příměsí v matici.



Obr 5-12: Izochronní žíhací křivky rezistivity v režimu  $30^\circ\text{C}/30\text{min}$  v as cast stavu a ve stavu po rozpouštěcím žíhání  $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ .  $\rho_0$  značí rezistivitu vzorku ve výchozím stavu,  $T_A$  teplotu žíhání.

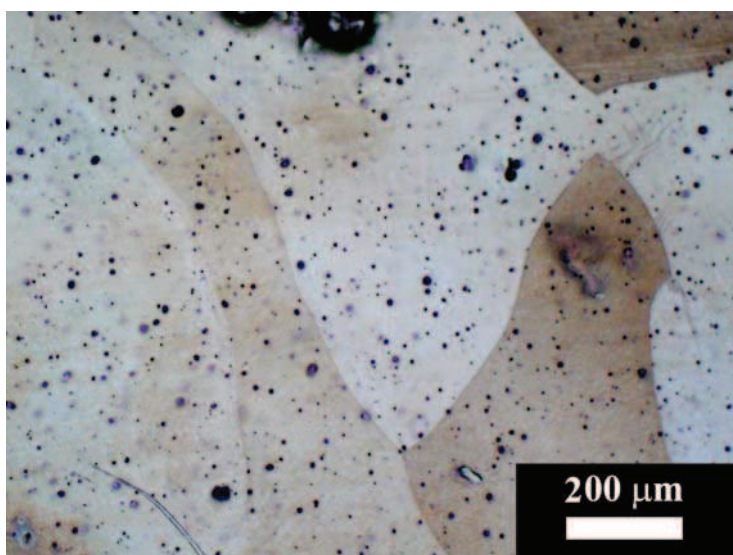


Obr 5-13: Izochronní žíhací spektra rezistivity slitiny MgTb4Nd2 v odlitém stavu a ve stavu po rozpouštěcím žíhání,  $\rho_0$  je rezistivita vzorku ve výchozím stavu,  $T_A$  teplota žíhání.

| Teplota [°C] | MgTb4Nd2 po žihání<br>500°C/4h | MgTb4Nd2 v litém<br>stavu |
|--------------|--------------------------------|---------------------------|
| 20           | 1,326                          | 1,554                     |
| 330          | 1,532                          | 1,594                     |
| 480          | 1,380                          | 1,367                     |

*Tab. 5-6: Hodnoty parametru RRR v litém stavu a po homogenizačním žihání 500°C/4h v průběhu žihací křivky.*

Na vzorku slitiny MgTb4Nd2 pro metalografické zpracování podrobeném izotermickému žihání v režimu 500°C/4h a poté izochronnímu žihání do teploty 330°C (stav, kde relativní změny rezistivity nabývaly minima – viz. Obr. 5-12) byla provedena optická mikroskopie. Snímek metalografického výbrusu je znázorněn na Obr. 5-14. Zvětšení snímku je z důvodů možnosti porovnání totožné se zvětšením fotografie výbrusu slitiny MgTb4Nd2 po rozpouštěcím žihání na Obr. 5-11. Lineární rozměr zrna (vzhledem k nejmenšímu možnému zvětšení metalografického mikroskopu) odhadujeme podobně jako v předchozím případě na minimálně 500 μm.



*Obr. 5-14: Světelná optická mikroskopie slitiny MgTb4Nd2 po homogenizačním žihání 500°C/4h a následném izochronním žihání do 330°C v režimu 30°C/30min.*

### 5.2.3 Rezistivita slitiny MgTb4Nd2

Podobně jako v případě slitiny WE43 nám tvar vzorku umožňoval určit absolutní hodnoty rezistivity po homogenizaci (500°C/4h) a po izochronním žihání do teploty 330°C. V Tab. 5-7 jsou uvedeny absolutní hodnoty rezistivity spolu s mezní chybou, a to jak při teplotě kapalného dusíku (77K), tak při teplotě pokojové (293K).

| Teplota [K] | $\rho$ po žihání 500°C/4h [nΩm] | $\rho$ po žihání 500°C/4h a následném izochronním žihání do 330°C [nΩm] |
|-------------|---------------------------------|---|
| 77          | 94 ± 1                          | 66 ± 1  |
| 293         | 125 ± 1                         | 101 ± 1   |

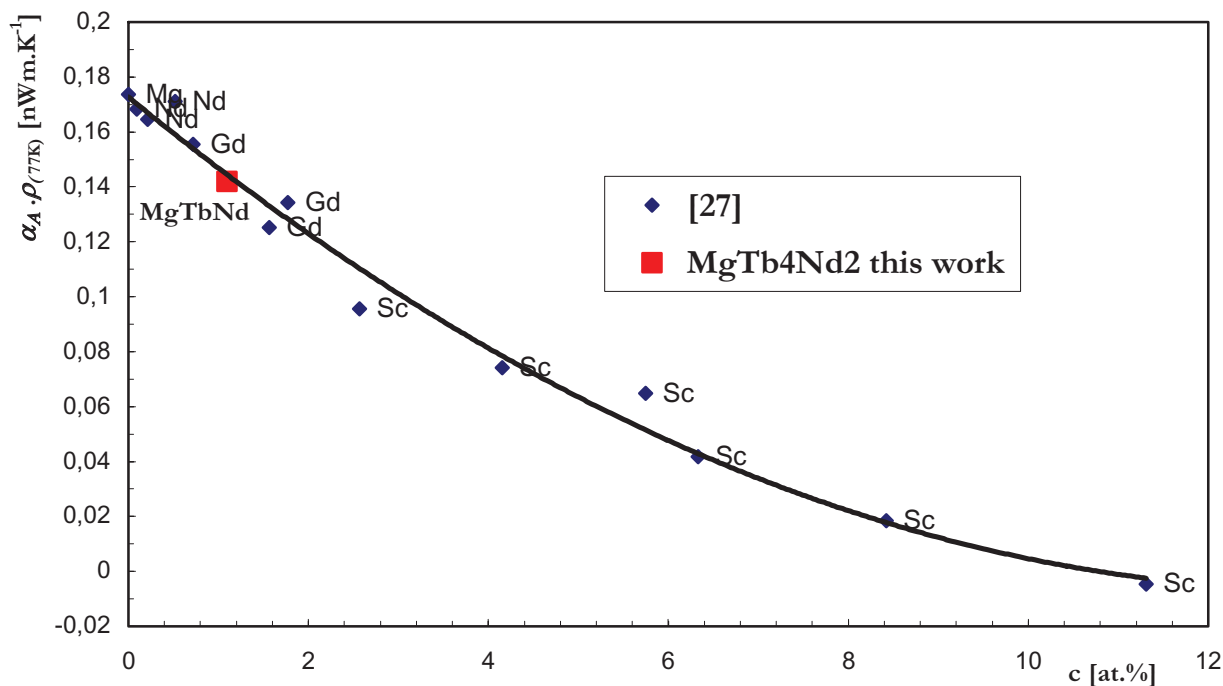
Tab. 5-7: Absolutní hodnoty rezistivity  $\rho$  slitiny MgTb4Nd2 spolu s mezní chybou při teplotách 77K a 293K po rozpouštěcím žihání 500°C/4h a po izochronním žihání do teploty 330°C.

Z absolutních hodnot rezistivity po rozpouštěcím žihání a po izochronním žihání do 330°C měřených při teplotě kapalného dusíku (77K) a při pokojové teplotě (293K) byly určeny střední hodnoty teplotního součinitele odporu  $\alpha_A$  podle vztahu (5.1). Hodnoty parametru  $\alpha_A$  jsou uvedeny v Tab. 5-8 spolu s mezní chybou. Vyšší střední hodnota teplotního součinitele  $\alpha_A$  po izochronním žihání do 330°C oproti vzorku po homogenizaci koresponduje s již zmiňovaným závěrem nižší koncentrace příměsových atomů v matici díky precipitačním procesům.

| Materiál                                | Teplotní součinitel odporu $\alpha_A$ [K <sup>-1</sup> ] |
|---|--|
| MgTb4Nd2 po rozpouštěcím žihání         | (1,51 ± 0,02).10 <sup>-3</sup>                           |
| MgTb4Nd2 po izochronním žihání do 330°C | (2,47 ± 0,04).10 <sup>-3</sup>                           |

Tab. 5-8: Hodnoty teplotního součinitele odporu slitiny MgTb4Nd2 po rozpouštěcím žihání a po následném izochronním žihání do 330°C.

Součin  $\alpha(T) \cdot \rho_0(T)$  v případě platnosti Matthiessenova pravidla (viz kap. 4.3) není pro slitinu při dané teplotě  $T$  závislý na koncentraci příměsových atomů. Uvedený součin by se tedy měl rovnat tomuto součinu pro hořčík – Mg. Podobně jako u slitiny WE43 jsou na Obr. 5-14 uvedeny hodnoty součinu  $\alpha_A \cdot \rho_{(77K)}$  pro binární slitiny hořčíku s Gd, Nd a Sc [27] spolu s námi získanou hodnotou tohoto součinu pro ternární slitinu MgTb4Nd2 po rozpouštěcím žihání. Pozorovaná závislost indikuje negativní odchylky od Matthiessenova pravidla. Stejně jako u námi měřeného komerčního materiálu WE43 leží hodnoty slitiny MgTb4Nd2 na jedné koncentrační závislosti bez ohledu na typ příměsí, což ukazuje na podobné mechanismy rozptylu vodivostních elektronů na atomech Gd, Nd, Sc v hořčíku, ale i ve WE43 a v MgTb4Nd2.



Obr 5-14: Koncentrační závislost  $\alpha_A \cdot \rho_{(77K)}$  pro různé slitiny [27] spolu s námi zkoumanou slitinou WE43. Některé hodnoty součinu  $\alpha_A \cdot \rho_{(77K)}$  pro binární slitiny Mg-Nd převzaté z [28] jsou výsledkem výpočtu.

Přestože z našich měření usuzujeme na negativní odchylky od Matthiessenova pravidla, pokusili jsme se na základě údajů o příspěvcích 1 at.% Nd a Tb k rezistivitě materiálu spočítat podle Matthiessenova pravidla hodnotu rezistivity námi studované slitiny MgTb4Nd2. Příspěvky 1 at.% Nd a Tb k rezistivitě hořčíku nalezené v literatuře jsou uvedeny v Tab. 5-9.

| Příměs | Teplota [K] | $\delta\rho$ [n $\Omega$ m/1 at.%] | Literatura |
|--------|-------------|------------------------------------|------------|
| Tb     | 77          | 74,69                              | [38]       |
|        |             | 88,2                               | [28]       |
| Tb     | 293         | 71,09                              | [38]       |
| Nd     | 77          | 95                                 | [56]       |
|        |             | 76,99                              | [27]       |
| Nd     | 293         | 74,40                              | [27]       |

Tab. 5-9: Příspěvky prvků Tb a Nd k rezistivitě hořčíku.

Pro teplotu 77K jsme spočítali dvě hodnoty rezistivity, jednak na základě průměru v literatuře objevujících se hodnot  $\delta\rho$  od 1at.% Tb, jednak na základě výsledků paralelně probíhající diplomové práce [38], kde jsou uvedeny i hodnoty tohoto parametru pro 293K. Stejně tak jsme v prvním případě brali průměr hodnot od 1 at.% Nd z literatury uvedené v Tab. 5-9, v případě druhém pouze hodnotu publikovanou v práci [27]. Výsledky těchto výpočtů jsou uvedeny v Tab. 5-10 spolu s hodnotami rezistivity získanými experimentálně v této práci pro vzorky po homogenizačním žhání.

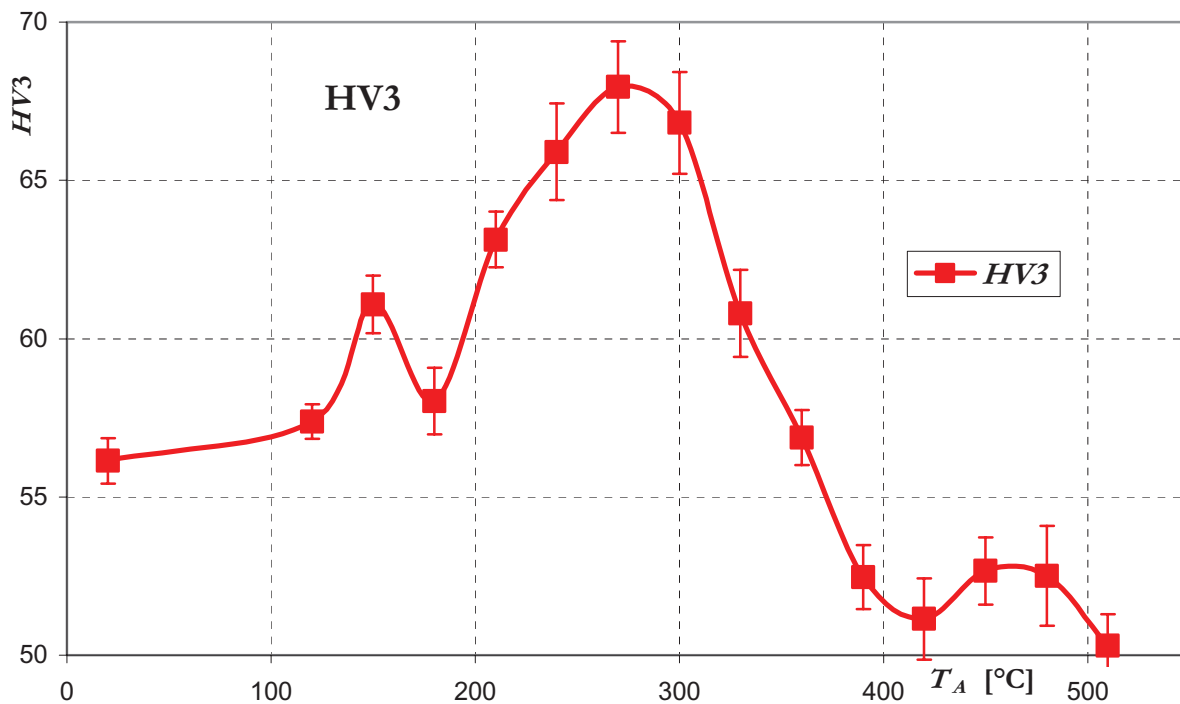
| Teplota [K] | $\rho$ z průměru $\delta\rho$ [n $\Omega$ m] | $\rho$ [n $\Omega$ m] | $\rho$ - tato práce [n $\Omega$ m] |
|-------------|--|-----------------------|------------------------------------|
| 77          | 98,0   | 89,6                  | 94 $\pm$ 1                         |
| 293         | -  | 123,6                 | 125 $\pm$ 1                        |

Tab. 5-10: Hodnoty rezistivity získané experimentálně a na základě literatury (viz Tab. 5-9).

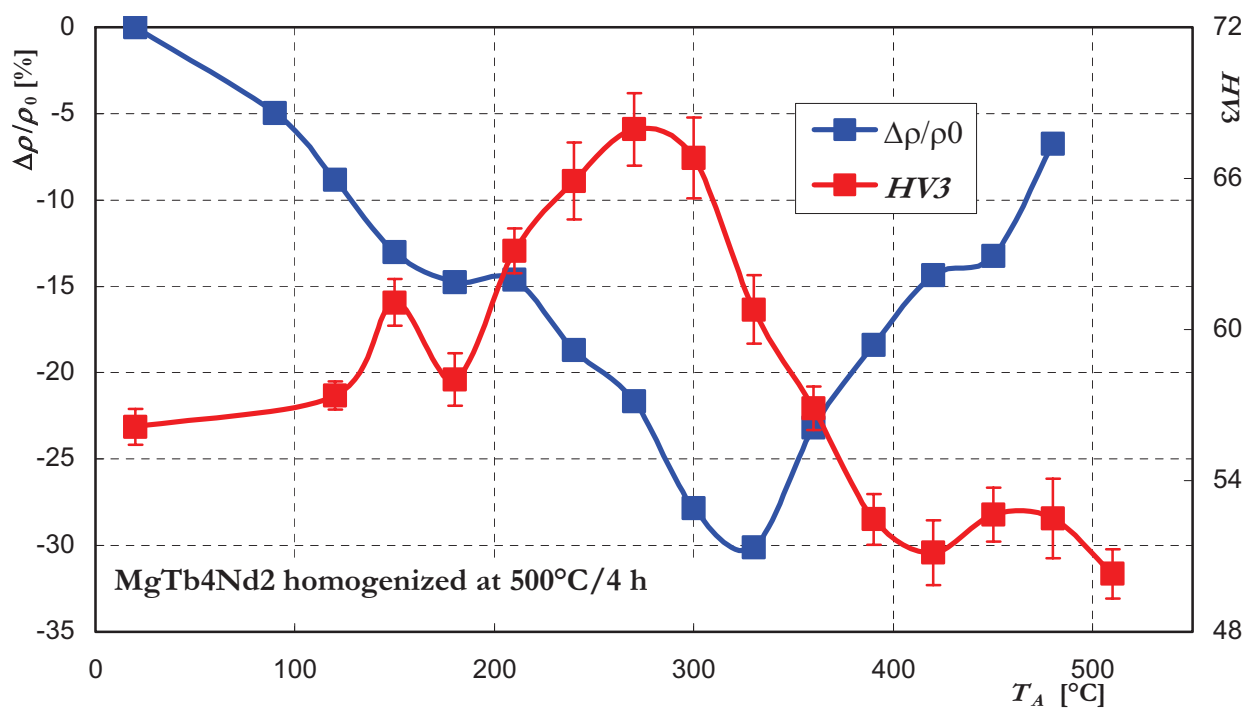
Z Tab. 5-10 je vidět, že bylo dosaženo velmi dobré shody počítaných i změřených hodnot při pokojové teplotě. Námi změřená experimentální hodnota při teplotě 77K spadá do intervalu spočítaných hodnot z literatury.

#### 5.2.4 Izochronní žhací křivka tvrdosti

Kromě předcházejících výsledků a zjištění jsme provedli měření izochronní žhací křivky tvrdosti  $HV3$  ternární slitiny MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub> po homogenizačním žhání ve stejném režimu žhání 30°C/30 min, její průběh je znázorněn na Obr. 5-15. Srovnání izochronních žhacích křivek rezistivity a tvrdosti  $HV3$  po homogenizaci MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub> uvedené na Obr. 5-16 prokazuje, že teplotní oblastí poklesu rezistivity poměrně korespondují s oblastmi vytvrzení slitiny s tím, že změny tvrdosti  $HV3$  nepatrně předchází relativní změny rezistivity. Lokálního maxima nabývá tvrdost  $HV3$  při teplotě 150°C. Absolutního maxima dosahuje tvrdost  $HV3$  materiálu MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub> při teplotě 270°C ( $HV3 = 68 \pm 1$ ). Precipitační jevy vyvolané izochronním žháním vedou k vytvrzení nepřesahujícímu 25% původní hodnoty. V následujícím intervalu teplot žhání pak tvrdost rovnoměrně klesá, ovšem na konci (teploty od 410°C) žhacího intervalu vykazuje mírné změny vlivem příměsového zpevnění, tento efekt však nevystupuje z chyb měření.



Obr 5-15: Izochronní žíhací křivka tvrdosti HV3 slitiny MgTb4Nd2 po rozpouštěcím žíhání v žíhacím režimu 30°C/30min.



Obr 5-16: Izochronní žíhací křivky rezistivity a tvrdosti HV3 slitiny MgTb4Nd2 po rozpouštěcím žíhání v žíhacím režimu 30°C/30min.

### 5.2.5 Srovnání výsledků práce s výsledky studia vývoje mikrostruktury transmisní elektronovou mikroskopií

Vzorky slitiny MgTb4Nd2 pro paralelní výzkum mikrostruktury pomocí TEM a ED byly podrobeny identickému homogenizačnímu žhání 500°C/4h a následnému izochronnímu žhání do význačných bodů námi získané izochronní žhací křivky rezistivity (viz Obr. 5-12), a to 180, 240, 270, 330 a 450°C.

Z Obr.5-16 je patrný výrazný pokles rezistivity v intervalu teplot 20°C – 180°C, což odpovídá čištění materiálu matrice. Elektronovou difrakcí byla identifikována jemná disperze fáze D0<sub>19</sub> [43] ve vzorku žhaném do 180°C. Difrakční stopy této fáze v elektronových difraktogramech jsou difúzní, což svědčí o malých rozměrech částic [43]. Vzhledem k předcházejícím závěrům jsou precipitáty nejspíše kulové. Podobně jako u slitiny WE43 dochází k následnému rozpouštění fáze D0<sub>19</sub>, to ovšem není tak výrazné, neboť rezistivita MgTb4Nd2 v intervalu 180°C až 210°C roste pouze nepatrně.

Průběh poklesu změn rezistivity od teploty 210°C do hlavního minima naznačuje, že pokles je způsoben několika precipitačními ději, probíhajícími současně. Proto byly provedeny mikroskopické studie vzorků po izochronním žhání jak do 240°C tak do 270°C. Ve vzorku žhaném do teploty 240°C se kulový precipitát transformoval do jemného destičkového, při dalším žhání do 270°C dochází k růstu velikosti i hustoty tohoto destičkového precipitátu fáze D0<sub>19</sub> (průměr ~20 – 30 nm) [43]. Destičky D0<sub>19</sub> jsou v hustém trojúhelníkovém uspořádání rovnoběžně ke všem ekvivalentním rovinám  $\{1\bar{1}20\}_{Mg}$  [43]. S tím dobře souhlasí pozorovaná maximální hodnota tvrdosti, která je způsobena tímto nejefektivnějším uspořádáním prismatických destiček [33].

Z žhacích spekter (Obr. 5-13) je zřejmé, že stadium mezi teplotami žhání 210°C a 300°C nemá jednoduchý charakter. První lokální stádium, jak bylo popsáno v předchozím odstavci, lze přiřadit precipitaci fáze D0<sub>19</sub> v trojúhelníkovém uspořádání prismatických destiček.

Druhé lokální stadium (odpovídající hlavnímu minimu změn rezistivity při teplotě 330°C – viz Obr. 5-12) je způsobeno precipitací fáze s kubickou plošně centrovanou strukturou a s mřížovým parametrem shodným s parametrem fáze  $\beta_1$ , známé z rozpadové řady slitin WE [44, 45].



Tato fáze, budeme ji ve slitině MgTb4Nd2 označovat  $\beta_1$ , je strukturně shodná též s fází  $\beta'$  z rozpadové řady hořčíkových slitin s RE typu Ce. Fáze  $\beta_1$  byla po žíhání do 330°C pozorována ve tvaru destiček (průměr  $\sim 200 - 500$  nm) rovnoběžných s prismatickými rovinami  $\{10\bar{1}0\}_{Mg}$  v hustém trojúhelníkovém uspořádání [43]. Fáze  $\beta_1$  má stejnou vzájemnou orientaci vůči matici jako Mg<sub>5</sub>Gd, resp. Mg<sub>24</sub>Y<sub>5</sub>:  $\langle 1\bar{1}1 \rangle_{\beta_1} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{Mg}$ ,  $\{1\bar{1}0\}_{\beta_1} \parallel (0001)_{Mg}$ .

Vzrůst změn rezistivity při žíhání do vyšších teplot je pak způsoben rozpouštěním fáze  $\beta_1$ . V intervalu teplot 390°C – 450°C izochronního žíhání je tento vzrůst zpomalen precipitací nové fáze. Tato fáze má též tvar destiček rovnoběžných s rovinami  $\{1\bar{1}00\}$ , jejich průměr je však výrazně větší, cca 2 – 3  $\mu\text{m}$ . Elektronová difrakce ukázala, že se jedná (při 450°C) o fázi s kubickou strukturou. Získané difraktogramy neumožnily určit zda se jedná o typ fáze Mg<sub>24</sub>Y<sub>5</sub> či Mg<sub>5</sub>Gd, vzájemná orientace vůči matici je však shodná s orientací obou uvedených fází [43]. Průběh  $HV/3$  (viz. Obr. 5-15) vykazuje nevýrazný vzrůst, který by mohl odpovídat hrubé a řídké disperzi destiček, s přihlédnutím k chybě měření  $HV/3$  je však tento závěr problematický. Nejnovější výsledky studia fázového složení binárních slitin Mg-Tb ukázaly existenci obou typů kubických fází  $\chi_1$  a  $\chi_2$  [39], což znamená, že i v případě ternární slitiny MgTb4Nd2 je možný výskyt obou strukturních typů.

Při dalším žíhání do vyšších teplot dochází k opětovnému vzrůstu změn rezistivity, a tedy k rozpouštění pozorované fáze. Z toho lze usoudit, že se již jedná o rovnovážnou fázi. Minimum tvrdosti  $HV/3$  na konci izochronní žíhací křivky ukazuje, že koncentrace příměsí ještě neodpovídají výchozím hodnotám. S dále rostoucí teplotou lze očekávat též růst tvrdosti  $HV/3$  díky příměšovému zpevnění.

## 6 ZÁVĚR

Hlavní dosažené výsledky předkládané diplomové práce lze shrnout takto:

- Pro slitiny WE43 (Mg-2,95hm.%Y-2,48hm.%Nd-0,3hm.%Zr-0,15hm.%Gd) a MgTb4Nd2 (Mg-3,96hm.%Nd-2,53hm.%Tb) byly stanoveny parametry rozpouštěcího žíhání měřením izotermických žíhacích křivek relativních změn rezistivity. Tyto parametry jsou: 525°C/4h pro slitinu WE43 a 500°C/4h pro slitinu MgTb4Nd2.
- Byly změřeny izochronní žíhací křivky rezistivity v režimu 30°C/30 min v litém stavu a ve stavu po rozpouštěcím žíhání. Rozbořem těchto křivek byly stanoveny teplotní intervaly rozpadu přesyceného tuhého roztoku. Ukazuje se, že v homogenizované slitině WE43 předchází tvorbě stabilní fáze vznik a částečné rozpouštění alespoň jedné metastabilní fáze. Tvorba této metastabilní fáze, která byla identifikována pomocí paralelně probíhajícího výzkumu mikrostruktury jako hexagonální fáze  $D0_{10}$ , končí u teploty 210°C. Při vyšších teplotách izochronního žíhání dochází k částečnému rozpouštění této fáze, zbylé částice se transformují do tvaru tenkých destiček o průměru 10 – 20 nm. Největší pokles rezistivity u 360°C je podle výsledků této práce způsoben vznikem částic stabilní fáze  $\beta$ . Nad teplotou žíhání 360°C dochází k rozpouštění těchto částic. Relativní změny rezistivity způsobené izochronním žíháním slitiny WE43 v litém stavu jsou méně výrazné do 360°C, nad touto teplotou dochází k výraznému růstu rezistivity nad původní hodnotu, svědčící o úspěšném rozpouštění těchto částic jiných fází do tuhého roztoku, které byly v materiálu přítomny po odlití.
- Změny hodnot parametru RRR slitiny WE43 v litém i homogenizovaném stavu plně souhlasí s průběhem izochronních žíhacích křivek rezistivity.
- Byly stanoveny absolutní hodnoty rezistivity při teplotě 77K a 293K slitiny WE43 po homogenizačním žíhání a po homogenizačním žíhání následovaném izochronním žíháním do 360°C. Ve shodě s platnými představami se zvyšuje hodnota rezistivity s rostoucí teplotou měření. Vlivem provedeného izochronního žíhání hodnota rezistivity klesá, jak při teplotě měření 77K, tak při 293K. Její hodnota při pokojové teplotě je v dostatečném souhlasu s hodnotou uvedenou v databázi výrobce MEL Ltd. Stanovené střední hodnoty teplotního součinitele odporu  $\alpha_A$  souhlasí s hodnotami  $\alpha_A$  pro další slitiny hořčíku se vzácnými zeminami.

- Izochronní žíhací křivka tvrdosti  $HV3$  slitiny WE43 po rozpouštěcím žíhání dosahuje maxima ( $HV3 = 73 \pm 1$ ) po žíhání při  $360^\circ\text{C}$ , které odpovídá minimu izochronní žíhací křivky rezistivity. Na základě studia mikrostruktury lze tento vzrůst přičíst přítomnosti destiček stabilní fáze  $\beta$  rovnoběžných s prismatickými rovinami prvního druhu  $\{10\bar{1}0\}_{\text{Mg}}$ , které byly pozorovány v poměrně hustém trojúhelníkovém uspořádání. Precipitace metastabilní fáze  $\text{D0}_{19}$ , která byla přímým pozorováním prokázána po izochronním žíhání do  $180^\circ\text{C}$  způsobuje vytvrzení cca 10%. Pozorovaný růst velikosti zrna během izochronního žíhání (z  $30 \mu\text{m}$  na  $40 \mu\text{m}$ ) je zřejmě důvodem, proč jsou hodnoty  $HV3$  na konci izochronní žíhací křivky menší než ve výchozím stavu.

- Charakteristickým rysem izochronní žíhací křivky rezistivity slitiny  $\text{MgTb4Nd2}$  po rozpouštěcím žíhání  $500^\circ\text{C}/4\text{h}$  jsou dva poklesy rezistivity. První v intervalu teplot  $20^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$  je připsán na základě paralelního výzkumu tvorbě destičkovitého precipitátu hexagonální fáze  $\text{D0}_{19}$  rovnoběžného se všemi prismatickými rovinami druhého druhu  $\{11\bar{2}0\}_{\text{Mg}}$ . Ve druhém intervalu poklesu rezistivity mezi  $210^\circ\text{C}$  a  $330^\circ\text{C}$  dochází k precipitaci kubicky plošně centrované fáze  $\beta_1$ . V oblasti minima rezistivity byla tato fáze pozorována ve tvaru destiček o průměru 200-500 nm rovnoběžných s prismatickými rovinami prvního druhu. Nad  $330^\circ\text{C}$  dochází k rozpouštění této fáze.

- Podobně jako u slitiny WE43 i slitina  $\text{MgTb4Nd2}$  v litém stavu vykazuje poměrně malé změny rezistivity způsobené izochronním žíháním do  $300^\circ\text{C}$ . Nad  $300^\circ\text{C}$  dochází k rozpouštění částic fází vzniklých během izochronního žíhání v intervalu  $210^\circ\text{C}$  až  $300^\circ\text{C}$  a částic, které byly ve vzorku přítomné po odlití. To se projevuje výrazným vzrůstem hodnot rezistivity nad hodnotu v litém stavu.

- V plném souladu s pozorovaným průběhem rezistivity po izochronním žíhání je i měření izochronní žíhací křivky tvrdosti  $HV3$  slitiny  $\text{MgTb4Nd2}$  po předchozím homogenizačním žíhání. V teplotním oboru tvorby fáze  $\text{D0}_{19}$  je pozorováno poměrně malé zvýšení tvrdosti  $HV3$  (cca 10%). Největšího vytvrzení se dosahuje po izochronním žíhání do  $270^\circ\text{C}$  ( $HV3 = 68 \pm 1$ ), zvýšení cca o 21%, kde dochází k precipitaci destiček fáze  $\beta_1$  (průměr 200-500 nm) rovnoběžných s prismatickými rovinami prvního druhu hořčíkové matrice.

- Pro slitiny MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub> po rozpouštěcím žíhání byly určeny absolutní hodnoty rezistivity při 77K a 293K. Hodnoty rezistivity spočtené ze stanovených koncentrací příměsových prvků a z literatury známých příspěvků Tb a Nd k rezistivitě Mg dobře souhlasí s experimentálně zjištěnými hodnotami jak při 77K tak při 293K. Stanovené průměrné hodnoty teplotního součinitele rezistivity  $\alpha_A$  spolu s hodnotou rezistivity ukazují, podobně jako u slitiny WE43 a binárních slitin hořčíku s Nd, Gd a Sc, na negativní odchylky od Matthiessenova pravidla v teplotním intervalu 77K – 293K.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Stulíková I., Smola B., Pelcová J., Mordike B. L.: Ageing Characteristics and Creep Resistance of Mg-Y-Nd-Sc-Mn Alloy, in: Magnesium (ed.: Kainer K. U.), Wiley-VCH, Weinheim 2004, s. 116 – 121
- [2] Vostrý P., Stulíková I., Smola B., Cieslar M., Mordike B. L.: A study of the decomposition of supersaturated Mg-Y-Nd, Mg-Y and Mg-Nd alloys, Z. Metallkunde B79 (1988) H. 5. 340 – 344
- [3] Cíha K., Černohorský M., Ružička D.: Nauka o materiálu II., NČSAV, Praha 1959
- [4] Hluchý M. a kol.: Nauka o materiálu, SNTL, Praha 1978
- [5] Kittel Ch.: Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha 1985
- [6] Obdržálek J., Vaněk A.: Termodynamika a molekulová fyzika, UJEP, Ústí nad Labem 2000
- [7] Sprušil B.: Termodynamika pevných látek, SPN, Praha 1982
- [8] Kratochvíl P., Lukáč P., Sprušil B.: Úvod do fyziky kovů I, SNTL – Alfa, Praha 1984
- [9] Kvasnica J.: Termodynamika, SNTL/SVTL, Praha 1965
- [10] Dytrt K., Vostrý P., Stulíková I., Sprušil B., Hájek J.: Rezistometrické studium slitiny Zn – 1,1 hm. % Al, výzkumná zpráva HS 332 804, MFF UK, Praha 1979
- [11] Pelcová J.: Studium fázových transformací v technických slitinách na bázi Mg (doktorská disertační práce), MFF UK, Praha 2002
- [12] Smola B., Mordike B. L., in: 10<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting, IUCR, Wroclaw, 1986, s. 411
- [13] Sprušil B.: Czech. J. Phys. B15 (1965)
- [14] Vlach J.: Počítačová rozhraní – přenos dat a řídicí systémy, BEN, Praha 2000
- [15] Polmear I. J.: Physical Metallurgy of Magnesium Alloys, in: Magnesium Alloys and Their Applications, (Eds.: Mordike B. L., Hehmann F.), DGM Informationsgesellschaft, Oberursel 1992, s. 201
- [16] Mikulčák J. a kol.: Matematické, fyzikální a chemické tabulky a vzorce, Prometheus, Praha 2003
- [17] Mikulčák J. a kol.: Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro SŠ, SPN, Praha 1988
- [18] Kužel R., Saxlová M., Šternberk J.: Úvod do fyziky kovů II, SNTL, Praha 1985
- [19] Silbernagel A., Jech J., Havlík A., Baimler M.: Nauka o kovech, SNTL, Praha 1981
- [20] Vohlídal J. a kol.: Chemické a analytické tabulky, Grada Publishing, Praha 1999
- [21] Zemčík L., Ptáček L.: Metalurgie superlehkých slitin, Slévárenství, 1996
- [22] Čech J., Juříčka I., Boucník P.: Použití hořčíkových slitin ve slévárenství, VUT FS, Brno 1997

- [23] Vostrý P., Stulíková I., Smola B., Kiehn J., von Buch F., Mordike B. L.: Microstruktura evolution in isochronally heat treated Mg-Gd alloys. *phys. stat. sol (a)* 175 (1999) 491 – 500
- [24] Lorimer G. W., in: *Proceedings Magnesium Technology*, Institute of Metals, London 1986, s. 47
- [25] Pisch A., Schmid-Fetzer R.: Development of a thermodynamic Mg-alloy database by experiment and modeling, in *Magnesium alloys and their applications* (Eds.: Mordike B. L., Kainer K. U.), *Werkstoffinformationsgesellschaft*, Frankfurt 1998, s. 139
- [26] Mordike B. L., Stulíková I., Vostrý P.: Mechanical and electrical properties of supersaturated Mg Based Alloys, *Czech. J. Phys.* B35 (1985)
- [27] Vostrý P., Stulíková I., Smola B., Kiehn J., von Buch F.: Electrical Resistivity Changes due to Solution Treatment of Magnesium-Rare Earth Binary Alloys, *Z. Metallkd.* 90, München 1999
- [28] Gerritsen A. N.: Resistivity of polycrystalline dilute magnesium, rare-earth alloys between 4,2 and 373 K and the application of the Friedel theory, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 2531 – 2535
- [29] Nabarro F. R. N.: *Theory of Crystal Dislocation*, Clarendon Press, Oxford 1967
- [30] Mordike B. L.: Creep resistant magnesium alloys, *Mat. Sci. Eng. A324* (2002) 103-112
- [31] <http://www.magnesium-elektron.com>, internetová databáze firmy Magnesium Elektron Ltd. (ke dni 12.3.2004), Manchester
- [32] Massalski Th. B. (Ed.): *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, OH 1986
- [33] Smola B., Stulíková I., von Buch F. Mordike B. L.: Structural aspects of high performance Mg alloys design, *Mat. Sci. Eng. A324* (2002) 113-117
- [34] Rokhlin L. L., Nikitina N. I.: Recovery after ageing of Mg-Y and Mg-Gd alloys, *J. Alloys and Compounds* 279 (1998) 166 – 170.
- [35] Rokhlin L. L.: *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals: Structure and Properties*, Taylor & Francis 2003
- [36] Manfrinetti P., Gschneidner K. A. Jr.: *J. Less-Common Met.*, 123 (1986) 267-275
- [37] Smola B., Stulíková I.: Structure and Identification of Some Metastable Phases in Mg-Rare Earth Alloys, Volume II, *EUREM 12*, Brno 2000, s. 597 – 598.
- [38] Žaludová N.: *Studium precipitačních dějů v technických slitinách na bázi Mg*, MFF UK, Praha 2004.
- [39] Saccone A., Delfino S., Maccio D., Ferro R.: *J. Phase Equilib.* 14(4) (1993) 479-484
- [40] Rokhlin L. L.: *J. Phase Equilib.* 19 (1998) 504-507.
- [41] Rokhlin L. L.: *J. Phase Equilib.* 16 (1995) 142-145.

- [42] Socjusz-Podosek M., Lityńska L.: Effect of yttrium on structure and mechanical properties of Mg alloys, *Materials Chemistry and Physics* 80 (2003) 472-475.
- [43] Smola B.: nepublikované výsledky
- [44] Nie J. F., Muddle B. C.: Charakterisation of strengthening precipitate phases in a Mg-Y-Nd Alloy, *Acta Mater.* 48 (2000) 1691-1703
- [45] Antion C., Donnadieu P., Perrard F., Deschamps A, Tassin C., Pisch A.: Hardening precipitation in a Mg-4Y-3RE alloy, *Acta Mater.* 51 (2003) 5335-5348
- [46] Ministr Z.: Praktická metalografická mikroskopie, SNTL, Praha 1956
- [47] Apps P. J., Karimzadeh H., King J. F., Lorimer G. W.: Phase compositions in magnesium-rare earth alloys containing yttrium, gadolinium or dysprosium, *Scripta Materialia* 48 (2003) 475 – 481
- [48] Ahmed. M., Pilkington R., Lyon P., Lorimer G. W.: Creep Fracture in a Mg-Y-RE Alloy, in: *Magnesium Alloys and their Applications* (ed.: Mordike B. L., Hehmann F.), Papers presented at the 1992 DGM Conference, Garmisch-Partenkirchen, Germany: DGM Informationsgesellschaft mbH, 1992, s. 301 – 304
- [49] Ahmed. M., Lorimer G. W., Lyon P., Pilkington R.: The Effect of Heat Treatment and Composition on the Microstructure and Properties of Cast Mg-Y-RE Alloys, in: *Magnesium Alloys and their Applications* (ed.: Mordike B. L., Hehmann F.), Papers presented at the 1992 DGM Conference, Garmisch-Partenkirchen, Germany: DGM Informationsgesellschaft mbH, 1992, s. 251 –259
- [50] Apps P. J., Karimzadeh H., King J. F., Lorimer G. W.: Precipitation reactions in Magnesium-rare earth alloys containing Yttrium, Gadolinium or Dysprosium, *Scripta Materialia* 48 (2003) 1023 – 1028
- [51] Smola B., Stulíková I., Pelcová J., Mordike B. L.: Structure and Morphology of Effective Obstacles in High Performance Mg – Rare Earth Base Alloys, in: *Magnesium* (ed. Kainer K. U.), Wiley-VCH, Weinheim 2004, s. 43 – 48
- [52] Lorimer G. W., Azari-Khosroshaki R., Ahmed M.: in: *Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations*. The Japan Institute of Metals 1999, s. 185 – 192
- [53] Rokhlin L. L., Dobatkina T. V., Tarytina I. E., Timofeev V. N., Balakhchi E. E.: Peculiarities of the phase relations in Mg-rich alloys of the Mg-Nd-Y system, *J. Alloys and Compounds*, article in press
- [54] Azari-Khosroshaki R., in: *Magnesium alloys and their applications*, Proceedings volume. DGM Informationsgesellschaft 2000, s. 711 – 715

- [55] Cieslar M.: Difúzí podmíněné jevy v plasticky deformovaných kovech (kandidátská disertační práce), MFF UK, Praha 1994
- [56] Bijvoet J., de Hon B., Dekker J. A, Rathenau G. W.: The Electrical Resistivities of Dilute Mg-Nd and Mg-Gd alloys, Solid State Communications Vol. 1 (1963), s. 237 – 240
- [57] Hedgcock F. T., Muir W. B.: Phys. Rev. A 136 (1964) 561 – 568
- [58] Smola B., Stulíková I., Pelcová J., Mordike B. L.: Significance of stable and metastable phases in high temperature creep resistant magnesium–rare earth base alloys, J. Alloys and Compounds (2004), article in press