

Jitka Pelcová; Michal Hájek

Použití elektrické rezistometrie při studiu fázových transformací v lehkých konstrukčních slitinách

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 47 (2002), No. 2, 125--139

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/141122>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2002

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



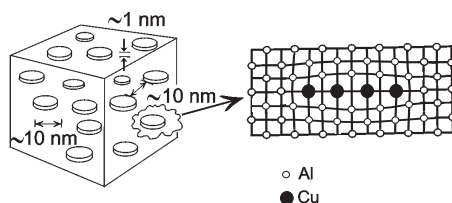
This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Použití elektrické rezistometrie při studiu fázových transformací v lehkých konstrukčních slitinách

Jitka Pelcová a Michal Hájek, Praha

1. Úvod

Měření elektrického odporu má v historii fyzikálních měření dlouhou tradici a nezastupitelné místo. S využitím elektrické rezistometrie můžeme nedestruktivním způsobem získávat nepřímé informace o mikrostruktuře studovaných materiálů a jejich změnách. Tato metoda je velmi levná a přesto citlivá, přičemž není náročná na vybavení a obsluhu.



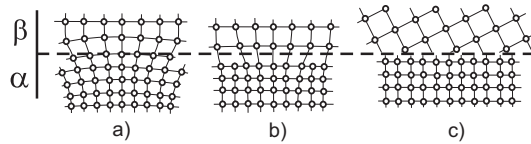
Obr. 1. Schematické znázornění G-P zón.

Moderní konstrukční slitiny jsou přesycený tuhý roztok, jehož rozpad prochází při zvyšující se teplotě nebo čase žhání několika stádií. V nejranější fázi může docházet k tzv. předprecipitačním procesům, ke kterým patří zejména tvorba Guinierových-Prestonových zón (dále jen G-P zón). Např. u systému Al-Cu jde nejprve o monoatomární destičky Cu (viz. obr. 1), jejichž tloušťka může postupně narůstat. Mají shodnou strukturu s původní mřížicí — tvoří tedy koherentní rozhraní.

V dalším stádiu dochází k tvorbě koherentních, resp. semikoherentních precipitátů obvykle metastabilní fáze, které mají stejnou, resp. podobnou mřížovou strukturu jako matrice. Metastabilní fáze se postupně transformuje na nekoherentní stabilní fázi, jež odpovídá termodynamické rovnováze, ta má obvykle jinou strukturu a jiné mřížové parametry než matrice. Jednotlivé typy rozhraní jsou znázorněny na obr. 2.

Mgr. JITKA PELCOVÁ (1975) a Mgr. MICHAL HÁJEK (1975), katedra fyziky kovů, Matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 5, Praha 2, e-mail: jitka.pelcova@matfyz.cz, hajek1@karlov.mff.cuni.cz

Práce vznikla za finanční podpory grantů GAČR 106/99/0187 a 106/00/1047. Tuto podporu autoři oceňují.



Obr. 2. Schematické znázornění různých typů rozhraní: a) koherentní, b) semikoherentní, c) nekoherentní.

2. Rezistivita kovů

Poruchy krystalické mříže významně ovlivňují fyzikální vlastnosti kovů, mezi jinými také jejich rezistivitu. Mezi elektrickým odporem R a rezistivitou ϱ lze napsat vztah:

$$R = \varphi \cdot \varrho, \quad (1)$$

kde φ [m^{-1}] je tvarový faktor, který je dán geometrií vzorku.

Rezistivita kovů má svůj původ především v rozptylu vodivostních elektronů na poruchách krystalické mříže. Za předpokladu aditivity rozptylových mechanismů ji můžeme zapsat jako součet dvou členů — teplotně závislého a teplotně nezávislého, uváděný jako Matthiessenovo pravidlo [1]:

$$\varrho(T) = \varrho_I(T) + \varrho_{II}, \quad (2)$$

kde $\varrho_I(T)$ je teplotně závislá složka daná především elektron-fononovou interakcí a ϱ_{II} je teplotně nezávislá složka, jejíž velikost je dána typem, množstvím a uspořádáním tzv. geometrických poruch mříže.

Předpokládáme-li navíc, že příspěvky od různých typů poruch mříže jsou navzájem nezávislé, můžeme složku ϱ_{II} napsat jako součet členů ϱ_K (K je přirozené číslo a indexuje poruchy mříže):

$$\varrho_{II} = \sum_K \varrho_K. \quad (3)$$

Pro nízké koncentrace poruch lze ϱ_{II} vyjádřit jako:

$$\varrho_{II} = \sum_K \beta_K c_K, \quad (4)$$

kde β_K jsou koncentračně a teplotně nezávislé konstanty a c_K jsou koncentrace poruch typu K . Z měření vyplývá, že předpoklady pro platnost Matthiessenova pravidla nejsou vždy přesně splněny. Pozorované odchylky jsou způsobeny zejména tím, že:

- β_K závisí na teplotě,
- β_K závisí na koncentraci poruch typu K ,
- β_K závisí na uspořádání poruch typu K .

Provádíme-li měření při konstantní teplotě T_m , potlačíme teplotní závislost β_K . Z (2) navíc plyne, že změna celkové rezistivity $\Delta\varrho$ je pak dána pouze změnou složky ϱ_{II} :

$$\Delta\varrho = \Delta\varrho_{II}, \quad (5)$$

pro relativní změny ϱ platí:

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho(T_m)} = \frac{\Delta\varrho_{II}}{\varrho_I(T_m) + \varrho_{II}}, \quad T_m = \text{konst.} \quad (6)$$

Z tohoto vztahu plyne, že relativní změna rezistivity s klesající teplotou měření roste a je tedy výhodné provádět měření při nízkých teplotách, například v lázni kapalného dusíku (-196°C) nebo helia (-269°C).

Další odchylku od Matthiessenova pravidla (koncentrační závislost β_K) nelze úplně odstranit, avšak můžeme ji s úspěchem využít ke studiu specifických procesů (viz následující kapitola).

Tam, kde je koncentrační závislost β_K nežádoucí, je nutno studovat poruchy při nižších koncentracích.

Poslední uváděná odchylka (závislost β_K na uspořádání poruch typu K) umožňují prostřednictvím měření změn rezistivity studovat změny uspořádání poruch v mřížci.

Měřením změn rezistivity lze tedy studovat fázové transformace a podobné jevy. Tato metoda je tudíž ideálním nástrojem studia rozpadu přesycených tuhých roztoků.

2.1. Vliv koncentrace poruch na rezistivitu

Ovlivnění složky rezistivity ϱ_{II} přítomností příměsí je způsobeno různými rozptylovými mechanismy elektronů. Teoretické odvození pravděpodobnosti rozptylu elektronů na příměsí metodou parciálních vln vede pro nízké koncentrace příměsí ke stejné závislosti ϱ_{II} jako experimentálně zjištěné Lindeho pravidlo [2]:

$$\varrho_{II} = c \cdot (k_a + k_b \cdot (\Delta Z)^2), \quad (7)$$

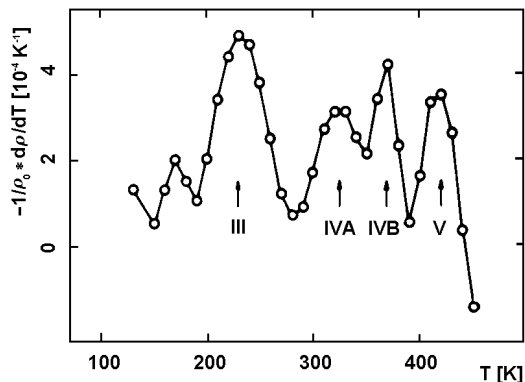
kde c je koncentrace příměsí, k_a , k_b jsou parametry závislé na elektronové struktuře matrice a příměsí. Symbol ΔZ značí rozdíl valence mezi příměsí a rozpouštědlem.

Pro vyšší koncentrace příměsí a pro podobné elektronové struktury obou složek bylo odvozeno Nordheimovo pravidlo [2]:

$$\varrho_{II} \sim c \cdot (1 - c). \quad (8)$$

Obě uvedená pravidla platí v případě, že v materiálu nedochází k fázovým přechodům.

Závislost rezistivity na koncentraci poruch je možné využít např. ke studiu zotavování bodových poruch a dislokací, rekrystalizace nebo k určování koncentrační závislosti měrného odporu u binárních slitin [3, 4]. Na obr. 3 je znázorněno zotavovací spektrum rezistivity (viz vztahy (13) a (14)) velmi čistého hliníku (99,9995 at. %) po plastické deformaci $\varepsilon = 0,174$. Podle [4] odpovídají stadia do 270°C zotavování bodových poruch, stádium IVA a IVB zotavování dislokací a stádium V primární rekrystalizaci.



Obr. 3. Zotavovací spektrum rezistivity Al 99,9995 at. % po deformaci $\varepsilon = 0,174$ (převzato z [4]).

2.2. Vliv rozpadu přesyceného tuhého roztoku na rezistivitu

V důsledku rozpadu přesyceného tuhého roztoku dochází k dobře měřitelným změnám ρ_{II} . Empiricky byla zjištěna souvislost mezi velikostí těchto změn a stavem mikrostruktury daným velikostí, tvarem, typem, hustotou a rozdělením částic různých fází. Průběh rezistivity během raných stadií rozpadu přesycených tuhých roztoků závisí silně na typu příměsí. Z tohoto hlediska můžeme příměsí rozdělit do dvou skupin:

- příměsí, které při rozpadu přesyceného tuhého roztoku způsobují (při měření v kapalném dusíku) nejprve vzrůst ρ_{II} a po dosažení maxima následný pokles. Patří sem např. Cu v matici Al [5];
- příměsí, které při rozpadu tuhého přesyceného roztoku způsobují (při měření v kapalném dusíku) spojitý pokles ρ_{II} až do dosažení plata (např. Fe nebo Mn v matici Al [5]).

V dalších stadiích rozpadu vznikají koherentní nebo nekoherentní precipitáty, což je zpravidla doprovázeno výrazným poklesem rezistivity, stejně jako jejich následné hrubnutí. Jestliže vystavíme zkoumaný vzorek vyšším teplotám, dochází k rozpouštění vzniklých částic, jež se projevuje opětovným vzrůstem rezistivity. Průběh rozpadu tuhého přesyceného roztoku může být obecně dále komplikován, uplatní-li se během žíhání spinodální rozpad, polymorfní přeměny nebo uspořádání na krátkou vzdálenost. Rezistivita také citlivě rozliší, zda částice nové fáze vznikají transformací fáze již existující, či zdali se částice fáze existující nejprve rozpustí a částice nové fáze vzniknou rozpadem obnoveného přesyceného tuhého roztoku.

3. Moderní lehké konstrukční slitiny

Současné trendy v průmyslu a ekonomice kladou velký důraz na snížení cen a zvýšení výkonu všech vyráběných komodit. Použití nových lehkých konstrukčních slitin otevírá

cestu k dosažení těchto cílů. Např. snížení hmotnosti automobilu o 100 kg je spojeno se snížením spotřeby paliva o cca 5 % [6]. Jelikož není možno pouze snižovat specifickou hmotnost bez zachování nebo zlepšení ostatních užitečných vlastností, je třeba vyvíjet nové materiály s takovými vlastnostmi, které umožní nahradit používané slitiny za nové. K moderním konstrukčním slitinám patří zejména slitiny na bázi hliníku nebo hořčíku.

3.1. Slitiny hliníku

Hliník byl objeven v r. 1807 anglickým chemikem sirem Humphrey Davym (1778 až 1829). Nyní je to zhruba 100 let, co se hliník vyrábí průmyslově a vzhledem k objemu výroby je to nejužívanější neželezný kov. Roční spotřeba hliníku jenom v západní Evropě činila v r. 2000 5,84 mil. tun, což představuje téměř 5% nárůst proti r. 1999 (5,57 mil. tun). Světová produkce činila v r. 2000 23,2 mil. tun.

Hojné využívání Al je dáno mimořádnými vlastnostmi, jako jsou dobrá tvárnost za tepla i za studena, odolnost vůči korozi, dobrá elektrická a tepelná vodivost, značná světelná odrazivost, nízká hustota a v neposlední řadě nízké náklady na výrobu.

Podle tiskové zprávy EAA (European Aluminium Association) by intenzivní použití hliníku v dopravních prostředcích při zachování současných trendů ve výrobě umožnilo významné snížení nárůstu emisí CO₂ (z předpokládaných 35 % na 28 % do roku 2020).

Jednotlivé vlastnosti Al jsou značně ovlivňovány přítomností dalších prvků ve slitině. Např. elektrickou vodivost snižuje vanad, chrom a mangan, tepelnou vodivost snižuje mangan, hořčík a měď, na mikrostrukturu výrazně působí železo, křemík, měď, zinek a titan [5].

3.2. Slitiny hořčíku

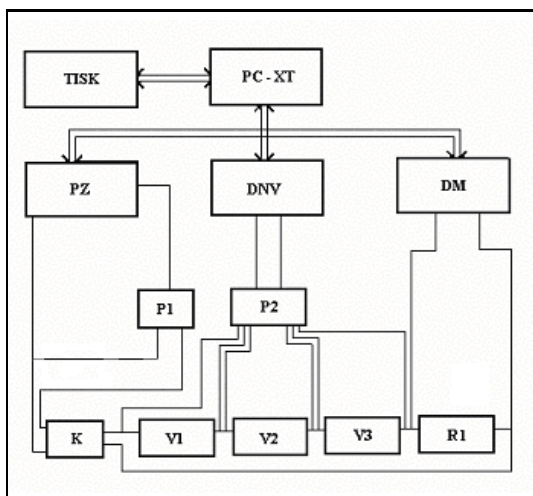
Využití hořčíkových slitin má již dlouhou tradici v automobilovém a leteckém průmyslu. Jejich použití zasahuje i do oblastí vojenských technologií, telekomunikací, elektroniky, nářadí, sportovního náčiní a počítačových součástí.

K výhodám patří především nízká hustota (až o 1/3 nižší než u slitin hliníku), vysoká pevnost, dobrá odlévatelnost a příznivé mechanické vlastnosti za běžných teplot. Na druhou stranu je třeba zmínit horší tvárnost, způsobenou hexagonální strukturou, nízkou odolnost vůči korozi a sníženou použitelnost za zvýšených teplot. Hořčík určený k odlévání se leguje nejčastěji hliníkem, zinkem, manganem a křemíkem. Kromě toho se ke zlepšení užitečných vlastností používají též vzácné zemin, a to především ke zvýšení creepové odolnosti (snížení rychlosti tečení).

V poslední době se rozvíjejí i nekonvenční technologie, jako např. prášková metalurgie, kompozitní materiály, nanokrystalické materiály nebo slitiny vznikající metodou rychlého tuhnutí.

4. Měření žihacích křivek rezistivity

Na MFF UK se rezistivita vzorků měří v lázni kapalného dusíku stejnosměrnou přímou čtyřbodovou metodou, založenou na současném měření proudu a napětí na vzorku. Kontrolní měření při pokojové teplotě probíhá v lázni etanolu, jehož teplota (20 °C) je kontrolována platinovým odporovým čidlem. Velikost proudu zůstává při studiu jednoho materiálu konstantní (zpravidla 2 až 2,5 A). Měřicí obvod je napájen stálým proudem, jehož přesná hodnota se měří digitálním multimetrem jako napětí na odporovém normálu velikosti 0,1 Ω. Úbytek napětí na vzorku je měřen nanovoltmetrem. Aparatura je řízena počítačem Sapi 86-TS řady XT, její schéma je zobrazeno na obr. 4.



Obr. 4. Schéma měřicí aparatury:

K komutátor
PC-XT ... osobní počítač
TISK ... tiskárna
PZ proudový zdroj
Keithley 228 A
DNV digitální nanovoltmetr
Keithley 181
DM digitální multimetr
Keithley 195 A
P1, P2 ... přepínače
V1, V2 ... měřené vzorky
V3 srovnávací vzorek
R1 = 0,1 Ω

Používané zařízení dovoluje měřit současně dva vzorky, ke kterým je v sérii zapojen srovnávací vzorek s podobným odporem, jako mají zkoumané vzorky. Se srovnávacím vzorkem se během měření nemanipuluje, po celou dobu je ponořen v lázni s kapalným dusíkem a slouží ke korekcím nestability její teploty, k níž vlivem experimentálního uspořádání nevyhnutelně dochází.

Při měření žihacích křivek rezistivity se dodržuje tento postup:

1. žihání při zvolené teplotě po zvolenou dobu,
2. zchlazení vzorku do kapalného dusíku, resp. do vody o pokojové teplotě,
3. přenesení vzorku do měřicí lázně,
4. po ustálení teploty (řádově několik minut) změření odporů vzorků V1, V2 a odporu srovnávacího vzorku V3 při obou směrech průchodu proudu.

Hodnota odporu se při daném směru proudu získá výpočtem z deseti dvojic hodnot proud–napětí změřených automaticky bezprostředně po sobě a uložených do paměti počítače. Takto se odpor měří nejméně třikrát pro jeden i pro druhý směr proudu.

Měření se na vzorcích provádí ve stanoveném pořadí. V prvním přiblížení se tím eliminuje vliv termoelektrických sil na měřená napětí. Pro vybrané stavy během měření se ještě měří odpor vzorků jak v kapalném dusíku, tak v etanolu o teplotě 20 °C. Ze získaných hodnot se počítá parametr RRR definovaný vztahem:

$$RRR = \frac{R(20\text{ °C})}{R(-196\text{ °C})}, \quad (9)$$

jehož hodnota vypovídá o efektivní čistotě materiálu a není závislá na určení tvarového faktoru. Z hodnot odporu měřeného vzorku (označme jej R_x) a vzorku srovnávacího (R_s) se určuje poměr P , pro který platí:

$$P = \frac{R_x}{R_s} = \frac{\varrho_x \varphi_x}{\varrho_s \varphi_s}, \quad (10)$$

kde ϱ_x , ϱ_s jsou rezistivity a φ_x , φ_s tvarové faktory vzorku měřeného a srovnávacího. Tvarový faktor vzorku je dán podílem:

$$\varphi_i = \frac{L_i}{S_i}, \quad (11)$$

kde L_i je délka vzorku a S_i je plocha jeho příčného řezu. Předpokládáme-li, že změny tvarového faktoru zkoumaného vzorku, způsobené jeho tepelným zpracováním, jsou zanedbatelné, můžeme relativní změny rezistivity vyjádřit pomocí relativních změn veličiny P :

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} = \frac{\Delta P}{P_0}, \quad (12)$$

kde P_0 a ϱ_0 jsou hodnoty ve výchozím stavu vzorku.

Žíhací křivkou se v elektrické rezistometrii zpravidla označuje průběh závislosti rezistivity, popř. poměru ϱ/ϱ_0 , resp. $\Delta\varrho/\varrho_0$ na teplotě, resp. době žíhání. Derivovanou žíhací křivkou (žíhacím spektrem) budeme označovat funkci F definovanou vztahem:

$$F(T) = -\frac{d\left(\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0}\right)}{dT}, \quad (13)$$

tj. s ohledem na (12) stačí určovat

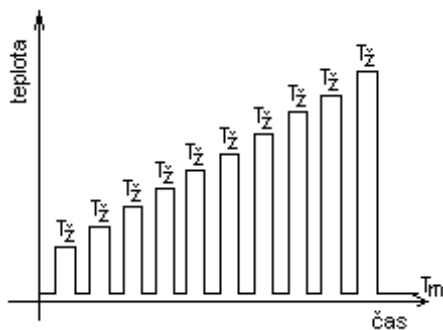
$$F(T) = -\frac{d\left(\frac{\Delta P}{P_0}\right)}{dT}. \quad (14)$$

Body na žíhacích křivkách jsou přímým výsledkem měření. Žíhací spektra se získávají numerickou derivací žíhacích křivek. Při vhodném uspořádání experimentu lze určovat hodnoty $\Delta\varrho/\varrho_0$ s přesností až 10^{-4} [8, 9], v našem případě se při měření dosahuje přesnosti přibližně $5 \cdot 10^{-4}$.

4.1. Izochronní režim žihání

Žihání se na zkoumaných slitinách provádí zpravidla v intervalu teplot 20 až 600 °C, což vyžaduje použití různých žihacích zařízení. Žihání při teplotách 20 až 240 °C probíhá v lázni silikonového oleje v termostatu s digitálním nastavením teploty. Ta je kontrolována rtuťovými teploměry a udržována s maximální odchylkou 1 °C. Žihání v olejové lázni je zakončováno rychlým zachlazením vzorků do kapalného dusíku, přičemž prodleva při přenosu mezi olejovou a dusíkovou lázní nepřesahuje 3 s.

Při teplotách vyšších než 240 °C probíhá žihání ve vertikální elektrické odporové peci s ochrannou argonovou atmosférou. Teplotní rozdíl na celé délce vzorku nepřesahuje 2 °C [10]. Teplota v peci se měří termočlánkem NiCr-NiAl připojeným k digitálnímu nanovoltmetru schopnému komunikovat s osobním počítačem. Hodnota napětí na termočlánku se v počítači převede na aktuální teplotu v peci, kde se udržuje s přesností ± 1 °C programem vytvořeným pro tyto účely. Žihání se ukončuje rychlým zachlazením vzorků pádem do vody o pokojové teplotě, poté se přenesou do měřicí (dusíkové) lázně.

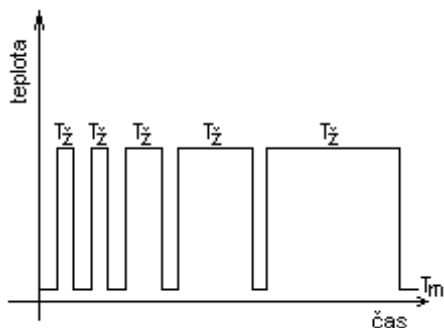


Obr. 5. Schéma izochronního žihání. T_m značí teplotu měření, T_z teplotu žihání.

Izochronní režim žihání spočívá v konstantním nárůstu teploty žihání, na které se zkoumaný materiál exponuje po konstantní čas, jak je schematicky naznačeno na obr. 5.

4.2. Izotermické žihání

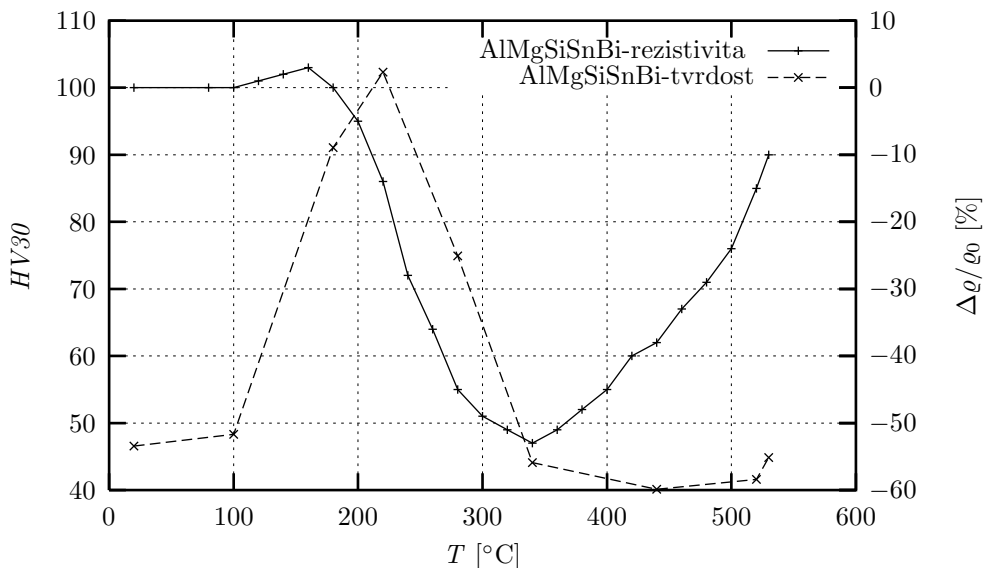
Rozpad přesycených tuhých roztoků se ve zkoumaných slitinách studuje také při tzv. izotermickém režimu žihání, kdy se vzorky dlouhodobě žihají na jedné konkrétní teplotě a sleduje se časový průběh změn elektrické rezistivity. Schéma izotermického režimu je znázorněno na obr. 6. Speciálním případem izotermického žihání je tzv. přirozené stárnutí, které má význam hlavně pro technickou praxi. Při přirozeném stárnutí se studované vzorky ponechávají na pokojové teplotě (20 °C). Izotermický režim žihání se používá pro zjištění parametrů rozpouštěcího žihání, kdy se zkoumaný materiál podrobí žihání na jedné vysoké teplotě a sledujeme, kdy rezistivita dosáhne



Obr. 6. Schéma izotermického žíhání. T_m značí teplotu měření, T_z teplotu žíhání.

svého maxima a dále se nemění (dojde k maximálnímu rozpuštění příměsí). Nebo také pro určování času nutného k maximálnímu vytvrzení materiálu na dané teplotě.

Výsledné křivky získané popsáním způsobem slouží především k určení teplotních (u izochronního režimu žíhání) nebo časových (u izotermického režimu žíhání) intervalů, ve kterých dochází k fázovým změnám a je možné odhadnout jejich typ. Tímto způsobem lze podstatně snížit počet mikroskopických studií, které jsou ekonomicky a časově náročné, ale jsou nezbytné pro finální analýzu vznikajících fází. Křivky rezistivity můžeme také srovnávat s křivkami tvrdosti pro příslušný materiál a předem daný režim žíhání. Z obr. 7 je patrné, že teplotní intervaly, během nichž dochází k největším změnám rezistivity, jsou shodné s intervaly největších změn tvrdosti. Vidíme, že fáze, při jejímž vzniku, růstu a transformaci rezistivita prudce klesá, vede zároveň k vytvrzení a následnému odpevnění materiálu.



Obr. 7. Srovnání změn rezistivity a tvrdosti během izochronního režimu žíhání.

5. Příklady aplikací

5.1. Hořčíkové slitiny

V technické praxi se hojně používají slitiny řady QE22 (Mg-Ag-Nd-Zr) a WE (Mg-Y-Nd-Zr), které se vyznačují vysokou vztvrditelností, dobrými mechanickými vlastnostmi a především nízkou hustotou. Kromě využití v leteckém průmyslu se dále používají na skříně převodovek, rámy sedadel a dveří u automobilů, rámy horských kol, tenisové rakety, golfové hole a další.

Zatím však nebylo dosaženo možných limitů u konvenčně odlévaných slitin. Modifikací obsahu příměsí lze ovlivnit výsledné vlastnosti materiálu a posunout hranice použitelnosti konstrukčních slitin. Jedním z trendů současného výzkumu je studium hořčíkových slitin se vzácnými zeminami, jež snižují tečení materiálu, a tím zvyšují jejich životnost. Také Sc je z hlediska legování Mg přínosným prvkem. Má vyšší bod tání než vzácné zeminy a difunduje v hořčíku pomaleji. Navíc jeho hustota ($3000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) je nižší než u alternativních prvků. V kombinaci s některými dalšími prvky slibuje tvorbu značně stabilních fází, a tím zlepšení užitečných vlastností slitin za vyšších teplot.

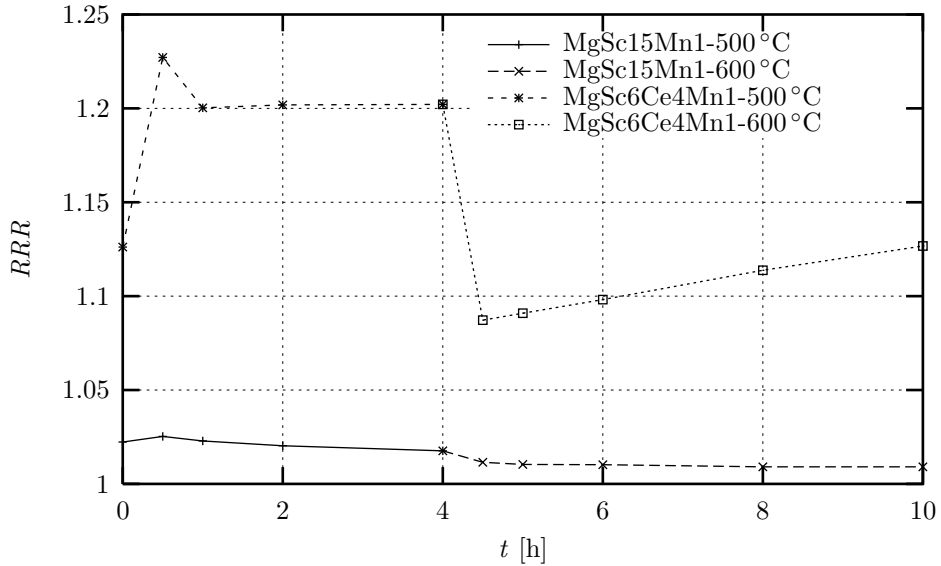
TABULKA 1. Složení studovaných hořčíkových slitin (v at. %).

Označení	Sc	Ce	Mn
MgSc15Mn1	8,91	–	0,67
MgSc6Mn1	3,31	–	0,73
MgSc9Ce3Mn1	5,27	0,60	0,72
MgSc6Ce4Mn1	3,67	0,79	0,72

Námi studované slitiny Mg-Sc-(Ce)-Mn byly tlakově odlity na IWW TU Clausthal, SRN a jejich složení je uvedeno v tabulce 1. Ke zjištění sekvence fázových transformací byla použita elektrická rezistometrie, doplněná transmisí elektronovou mikroskopií (TEM).

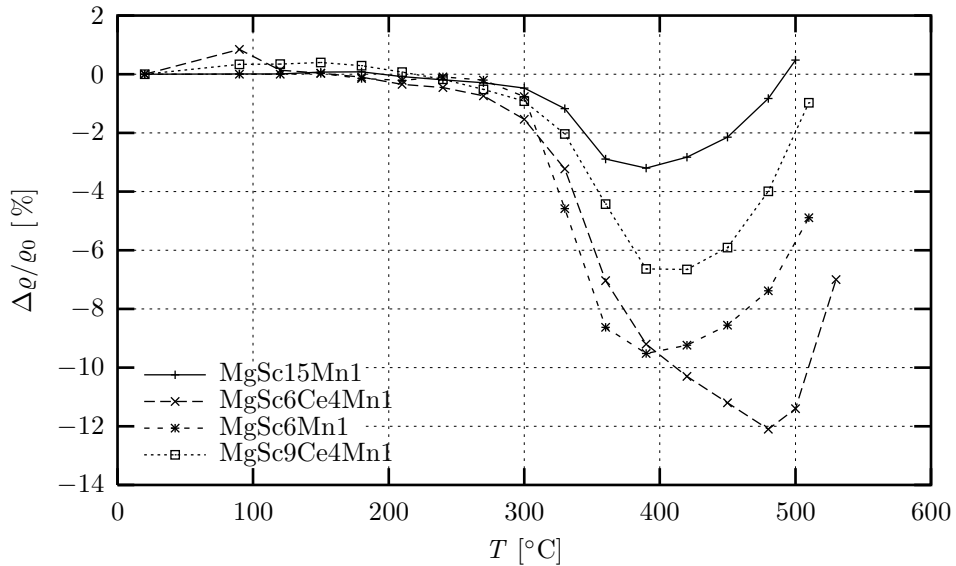
Termodynamickými výpočty bylo předpovězeno, že rozpouštěcí žíhání nelze realizovat [11]. Obr. 8 ukazuje odezvu hodnot RRR při izotermickém žíhání na 500°C , resp. 600°C . Krátké žíhání na 500°C vede u MgSc15Mn1 ke zvýšení hodnot RRR , což odpovídá vyšší efektivní čistotě materiálu v důsledku precipitačních procesů. Následný pokles je způsoben rozpouštěním hrubých primárních částic Sc. Komplikovanější průběh RRR u MgSc6Ce4Mn1 je způsoben složitější precipitací [12].

Odezva rezistivity na izochronní žíhání do 540°C je na obr. 9. Významný pokles rezistivity se pozoruje od 300°C . Minima je dosaženo u 400°C , jen u slitiny MgSc6Ce4Mn1 u 450°C . Pokles rezistivity je způsoben precipitačními procesy, které prokázala TEM, zejména tvorbou hustě dispergovaných částic Mn_2Sc (5–20 nm). U kvaternárních slitin dochází navíc k hrubnutí metastabilních jehliček bohatých na Ce, které se dále transformují na stabilní fázi Mg_{12}Ce . Vzrůst rezistivity nad



Obr. 8. Odezva hodnot RRR na izotermické žihání při 500 °C, resp. 600 °C u slitin MgSc15Mn1 a MgSc6Ce4Mn1.

400 °C (resp. nad 480 °C u slitiny MgSc6Ce4Mn1) je způsoben rozpouštěním částic čistého Sc a hrubnutím fáze Mn_2Sc . Tato fáze však přetrvává až do 570 °C. U systému MgSc6Ce4Mn1 je hraniční eutektikum (pravidelně se střídající oblasti matrice a stabilní fáze $Mg_{12}Ce$ s páskovitým uspořádáním) nahrazováno rozsáhlými oblastmi $Mg_{12}Ce$, následně dochází i k rozpouštění částic $Mg_{12}Ce$ na hranicích zrn [12].



Obr. 9. Relativní změny rezistivity při izochronním žihání.

K popsaným fázovým transformacím dochází i při tečení (plastická deformace materiálů při konstantním mechanickém napětí) za vyšších teplot. Experimenty prokázaly [12], že hustá disperze jemných a teplotně stabilních částic fáze Mn_2Sc je příčinou vynikající odolnosti proti creepu těchto slitin, především za vysokých teplot. Přítomnost hraničního eutektika a částic $Mg_{12}Ce$ v kvaternárních slitinách tuto odolnost ještě zvyšuje. Minimální rychlost v creepu je u těchto slitin až o dva řády nižší ve srovnání s komerční slitinou WE54 při 400 °C a 30 MPa, což zvyšuje teplotní obor použitelnosti hořčíkových slitin minimálně o 50 °C. Provedený výzkum dovoluje navíc učinit závěr, že je možno obsah drahého Sc snížit pod 1 hm. % při zachování dobré odolnosti proti creepu, neboť dostačující hustota částic Mn_2Sc ve zkoumaných slitinách je limitována obsahem Mn. Tento závěr se již podařilo experimentálně ověřit [13, 14].

5.2. Hliníkové slitiny

Všeobecně se ve světě komerčně využívají tři základní typy obrobitelných hliníkových slitin. Ty jsou založeny na systémech AlCu6BiPb, AlMgSiPb a AlCu4PbMg. V těchto materiálech se pohybuje obsah Pb od 0,5 do 1,5 hm. %. Olovo se využívá hlavně pro svou nízkou teplotu tání, která způsobuje v hliníkových slitinách dobrou lámavost třísky a tak významně snižuje (hlavně při automatovém obrábění) energetickou náročnost výrobního procesu. Vzhledem k jeho toxické povaze již není možno olovo dále akceptovat a je nahrazováno jinými, ekologicky přijatelnými prvky. Tento trend se odráží i v mezinárodních normách týkajících se výroby průmyslových slitin.

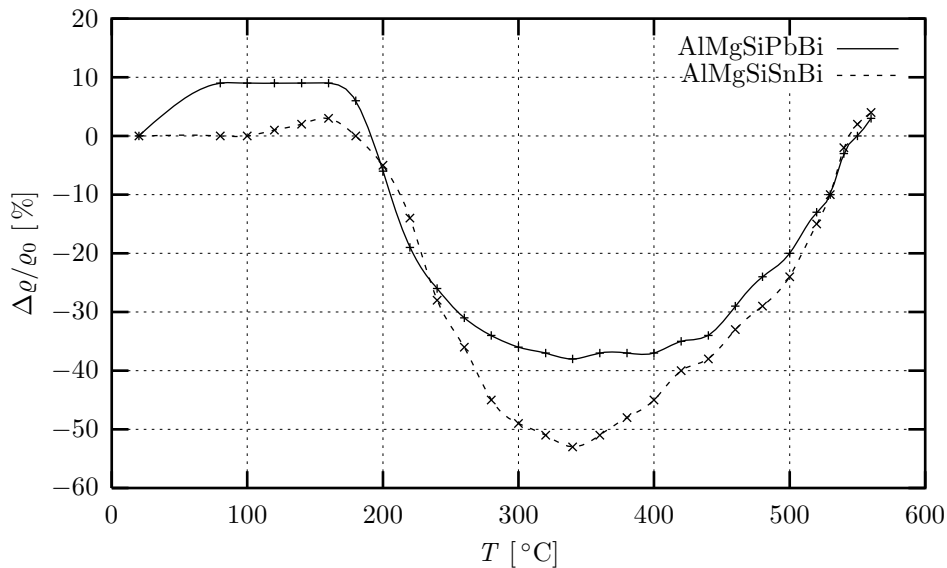
Námi zkoumaná bezolovnatá alternativa komerčně vyráběných slitin nahrazuje olovo cínem, který má v kombinaci s jinými netoxickými prvky podobné vlastnosti. Přítomnost cínu také rozhodujícím způsobem ovlivňuje rozpad přesyceného tuhého roztoku. Velmi dobrá vytvrditelnost nových hliníkových slitin obsahujících cín je mj. důsledkem této jeho vlastnosti.

Při výzkumu byly porovnávány precipitační procesy ve slitinách AlMgSiPbBi a AlMgSiSnBi, připravených v provozních podmínkách fy Aluisse Děčín. Jejich složení uvádí tabulka 2.

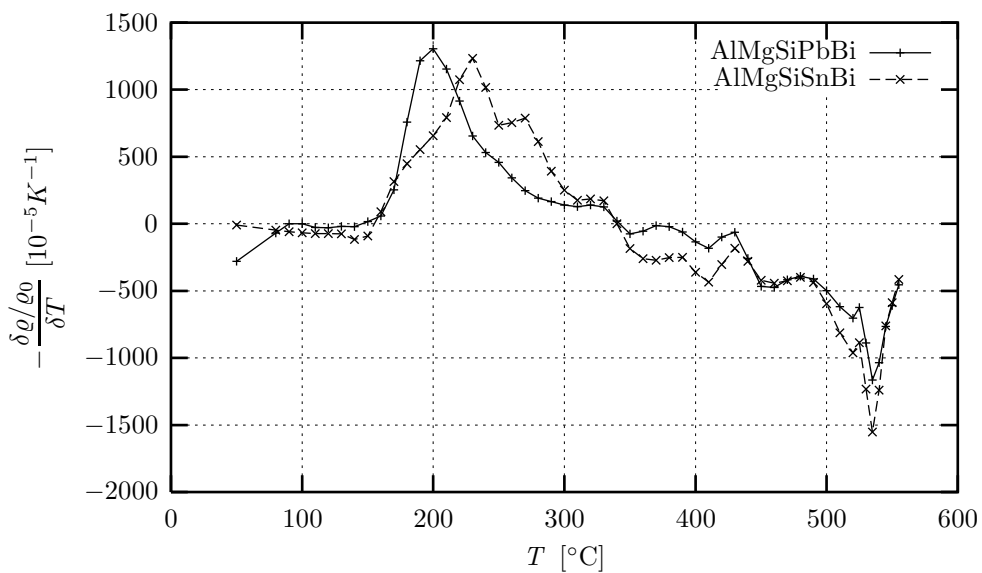
TABULKA 2. Složení studovaných materiálů v at. %.

	Mg	Si	Pb	Sn	Bi	Fe	Cu	Mn	Cr
AlMgSiPbBi	0,98	1,04	1,23	0,00	0,59	0,44	0,08	0,49	0,17
AlMgSiSnBi	0,79	1,27	0,03	1,11	0,61	0,13	0,37	0,36	0,03

Zkoumané vzorky byly podrobeny rozpouštěcímu žíhání po dobu 1 h při teplotě 540 °C a po následném zakalení byly žíhány v izochronním režimu 20 °C/20 min., resp. 10 °C/10 min. Ve vybraných stavech byla měřena tvrdost materiálu. Výsledky shrnují obr. 10 až 12.

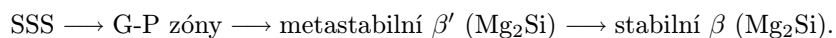


Obr. 10. Relativní změny rezistivity během izochronního žhání.

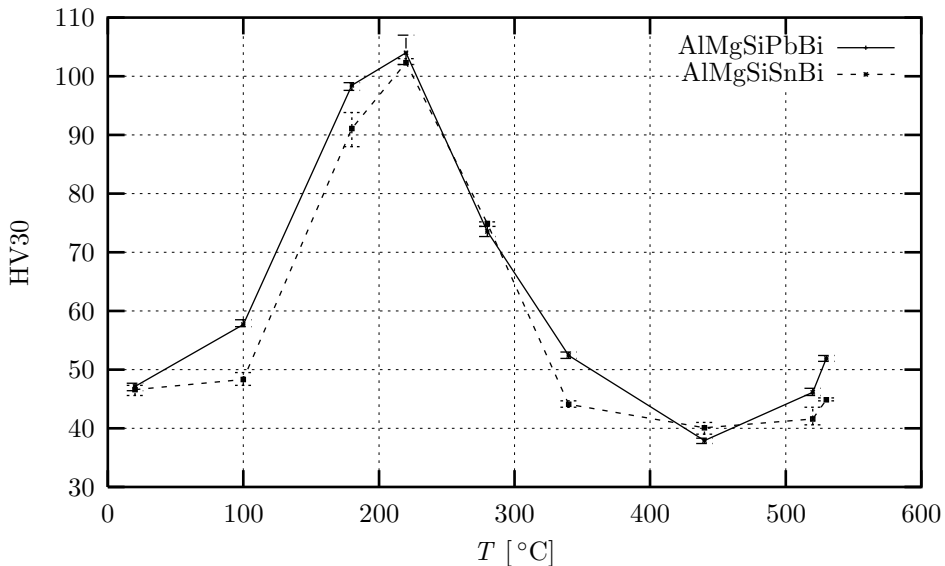


Obr. 11. Žhací spektra rezistivity.

Zatímco všechny detaily raných stadií rozpadu přesyceného tuhého roztoku (Supersaturated Solid Solution, SSS) Mg a Si v Al nejsou prozkoumány, většina autorů se shoduje v hlavní rozpadové řadě [15]:



Na křivkách relativních změn rezistivity je ihned patrný rozdíl v raných stadiích žhání (do 160 °C). Zatímco ve slitině AlMgSiPbBi dochází k tvorbě G-P zón, ve slitině AlMgSiSnBi je jejich tvorba přítomností cínových atomů potlačena. Atomy cínu silně váží vakance, vytvářené v objemu vzorku během kalení, bez kterých tvorba G-P zón nenastává [16]. Rozdíl žhacích spekter rezistivity mezi 160 °C a 300 °C dobře dokumentuje rozdílnou kinetiku vzniku jemného precipitátu v obou slitinách. U slitiny AlMgSiPbBi je průběh precipitace jednostadiový, kdežto u slitiny AlMgSiSnBi je dvoustadiový. Cín tvoří v těchto fázích rozpadu přesyceného tuhého roztoku drobné částice β -Sn. Následný vznik částic fáze Mg_2Si způsobuje významný pokles rezistivity v rozsahu teplot 200 až 350 °C v obou materiálech. Porovnáme-li vzájemně křivky tvrdosti a rezistivity (viz obr. 7), vidíme, že vznik jemného precipitátu při teplotě cca 200 °C je na rezistometrických křivkách citlivě zaznamenán a dobře koresponduje s nárůstem tvrdosti. Křivky tvrdosti také naznačují, že oba materiály mají podobné mechanické vlastnosti.



Obr. 12. Změny tvrdosti během izochronního žhání.

Analogické studium vlivu Sn na rozpad přesyceného tuhého roztoku Al-Cu [17, 18] ukázalo, že v těchto slitinách absence tvorby G-P zón vede ke vzniku ještě jemnější disperze částic metastabilní fáze θ' , což se projevuje na izochronních křivkách tvrdosti mnohem výraznějším maximem. Ve slitinách AlMgSiSnBi se cín pravděpodobně účastní tvorby precipitátu typu Mg_2Si , a proto zde není tento jev tak významný. Z literatury je známa tvorba fáze $Mg_2Si_xSn_{(1-x)}$ v širokém koncentračním rozmezí $x = 0$ až 0,4 a 0,6 až 1 se stejnou strukturou a velmi podobným mřížovým parametrem jako Mg_2Si .

6. Závěr

Elektrická rezistometrie je užitečná fyzikální metoda vhodně doplňující přímé metody zkoumání mikrostruktury materiálů. Umožňuje získávat cenné informace pro studium kinetiky rozpadu přesycených tuhých roztoků. Je také neocenitelným nástrojem při výzkumu fázových transformací v moderních konstrukčních slitinách.

L i t e r a t u r a

- [1] KITTEL, CH.: *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha 1985.
- [2] KUŽEL, R., SAXLOVÁ, M., ŠTERNBERG, J.: *Úvod do fyziky kovů II*. SNTL, Praha 1985.
- [3] VOSTRÝ, P., STULÍKOVÁ, I., SMOLA, B., KIEHN, J., VON BUCH, F.: *Electrical resistivity changes due to solution heat treatment of Magnesium-Rare Earth binary alloys*. Z. Metallkd. 90 (1999), 888–891.
- [4] HAŠLAR, V., VOSTRÝ, P.: *High temperature stages in recovery spectrum of cold worked Al*. Czech. J. Phys. B38 (1988), 413–416.
- [5] SILBERNAGEL, A., JECH, J., HAVRÍK, A., BAIMLER, M.: *Nauka o kovech*. SNTL, Praha 1981.
- [6] SCHUMAN, S., FRIEDRICH, F.: *The use of magnesium in cars — today and in future*. In: *Magnesium alloys and their applications* (eds.: MORDIKE, B. L., KAINER, K. U.). Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt 1998, s. 4.
- [7] ŠAMATOVÁ, M.: *Fázové transformace v mikrokrystalických materiálech na bázi Mg* (dipl. práce). MFF UK, Praha 1995.
- [8] SPRUŠIL, B.: Czech. J. Phys. B15 (1965), 287.
- [9] MÍŠEK, K.: Čs. čas. fyz. A21 (1971), 143.
- [10] BURŠÍK, J.: *Vliv příměsí na žíhací spektrum deformovaného hliníku* (kandidátská disertační práce). MFF UK, Praha 1992.
- [11] VON BUCH, F., LIETZAU, J., MORDIKE, B. L., PISCH, A., SCHMIT-FETZER, R.: *Development of Mg-Sc-Mn alloys*. Mat. Sci. Eng. A263 (1999), 333.
- [12] SMOLA, B., STULÍKOVÁ, I., PELCOVÁ, J., VON BUCH, F., MORDIKE, B. L.: *Microstructure and phase changes due to heat treatment of squeeze cast Mg-Sc-(Ce)-Mn alloys*. Phys. stat. sol. (a) (2002), v tisku.
- [13] SMOLA, B., STULÍKOVÁ, I., PELCOVÁ, J., VON BUCH, F., MORDIKE, B. L.: *Aging response of Mg-Rare Earth alloys with low Scandium content*. In: *Magnesium alloys and their applications* (ed. KAINER, K. U.). Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2000, s. 92–97.
- [14] STULÍKOVÁ, I., SMOLA, B., VON BUCH, F., MORDIKE, B. L.: *Development of creep resistant Mg-Gd-Sc alloys with low Sc content*. Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 32 (2001), 20–24.
- [15] MONDOLFO, L. F.: *Aluminum Alloys: Structure and properties*. Butterworths, London 1976, s. 566.
- [16] FEDERIGHI, T.: *Lattice Defects in Quenched Metals*. Eds.: DOYAMA, M. JACKSON, J. J., MESHII, M. Academic Press, New York 1965, s. 217.
- [17] VOSTRÝ, P., STULÍKOVÁ, I., PELCOVÁ, J., HÁJEK, M., CIESLAR, M., FALTUS, J.: *Precipitační procesy ve slitině Al-Cu-Bi-Sn*. In: *Difúze a termodynamika materiálů*. Ústav fyziky materiálů AV ČR, Brno 1998, 113–116.
- [18] MELICHOVA, O., PROCHÁZKA, I., VOSTRÝ, P., STULÍKOVÁ, I., CIESLAR, M., FALTUS, J.: *Studium precipitačních procesů ve slitině Al-Cu-Bi-Sn pozitronovou anihilační spektroskopii*. In: *Difúze a termodynamika materiálů*. Ústav fyziky materiálů AV ČR, Brno 1998, 121–124.