



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Michal Leibner

Fázové transformace v hliníkových slitinách typu AlEr(Sc)

Kabinet výuky obecné fyziky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Martin Vlach, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů

Praha 2022

Děkuji vedoucímu práce doc. RNDr. Martinovi Vlachovi, Ph.D. za pomoc jak na úrovni profesionální v podobě cenných rad při interpretaci výsledků, podnětných návrhů a připomínek a všeobecně kvalitního a metodického vedení, tak na úrovni o mnoho méně všední, dovoluji si říct přátelské, v podobě motivace a psychické podpory v nesnadných dobách. Děkuji konzultantce RNDr. Veronice Kodetové, Ph.D. za ochotu a péči, kterou mi v průběhu práce věnovala, a za rezistometrická měření. Děkuji doc. RNDr. Ivaně Stulíkové, CSc. a doc. RNDr. Bohumilu Smolovi, CSc. za konzultace dílčích výsledků této práce. Mgr. Haně Kudrnové děkuji za pomoc s měřením mikrotvrdosti a pořizováním SEM snímků. Děkuji Mgr. Jozefu Veselému, Ph.D. za jeho ochotnou pomoc s pořizováním TEM snímků a jeho obdivuhodnou trpělivost. Děkuji Ing. Vladimíru Márovi, Ph.D. za EBSD snímky a RNDr. Františkovi Lukáčovi, Ph.D. za výsledky XRD. Ing. Oksaně Melikhové, Ph.D. děkuji za doplňující SEM snímky.

Děkuji prof. Jakubovi Čížkovi za výsledky, které v této práci uvedeny nejsou, ale značně přispěli k pochopení celé problematiky.

Děkuji také mamince a přítelkyni Karolíně, bez kterých by vše postrádalo smyslu.

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

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

V dne.....

podpis

Název práce: Fázové transformace v hliníkových slitinách typu AlEr(Sc)

Autor: Michal Leibner

Katedra / Ústav: Kabinet výuky obecné fyziky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Martin Vlach, Ph.D., Kabinet výuky obecné fyziky, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta

Konzultantky: RNDr. Veronika Kodetová, Ph.D., Mgr. Hana Kudrnová

Abstrakt: Byly studovány vlivy příměsí Sc, různých koncentrací Er a deformace na precipitační procesy ve slitinách Al(-Sc)-Er-Zr. Ve všech studovaných slitinách byly během izochronního žihání pozorovány tři procesy. První nevýrazný s maximem kolem 240 °C s velkou pravděpodobností odpovídá shlukování atomů Er, resp. Er a Sc. V deformovaném materiálu je tento efekt výraznější, což je dáno snazší difuzí příměsí podél dislokací a hranic (sub)zrn. Druhý proces s maximem okolo 360 °C je dán tvorbou částic Al₃Er, resp. Al₃(Er,Sc). Ve slitině s přídavkem Sc je tento efekt výraznější a vede k většímu vytvrzení. Třetí proces s maximem na přibližně 500 °C patrně odpovídá tvorbě obálky bohaté na Zr okolo dříve vzniklých precipitátů. Po stárnutí na 600 °C byly ve slitině Al-Er-Zr pozorovány částice se středem tvořeným fází Al₃Er a obálkou tvořenou fází Al₃(Er,Zr).

Klíčová slova: DSC, elektronová mikroskopie, precipitace, aktivační energie

Title: Phase transformations in aluminium AlEr(Sc)-based alloys

Author: Michal Leibner

Department: Laboratory of General Physics Education

Supervisor: doc. RNDr. Martin Vlach, Ph.D., Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, Laboratory of General Physics Education

Consultants: RNDr. Veronika Kodetová, Ph.D., Mgr. Hana Kudrnová

Abstract: The effects of Sc addition, different Er concentrations and deformation on phase transitions in Al(-Sc)-Er-Zr alloys were studied. Three distinct processes were identified during isochronal annealing in all of the alloys investigated. The first process with maximum at ~ 240 °C is probably related to clustering of Er or to clustering of Er and Sc atoms, respectively. This effect was more pronounced in the deformed alloy due to easier diffusion of solutes along dislocations and (sub)grain boundaries. The second process with a maximum around 360 °C stems from the formation of Al₃Er or Al₃(Er,Sc) particles, respectively. This effect was more pronounced and led to a more significant hardening in the Sc-containing alloy. The third process is most likely related to the formation of Zr-rich shell around the previously formed precipitates. After aging at 600 °C, precipitates with a core made

of Al_3Er phase and a shell made of $\text{Al}_3(\text{Er,Zr})$ phase were observed in the Al–Er–Zr alloy.

Keywords: DSC, electron microscopy, precipitation, activation energy.

Obsah

1. Úvod	3
2. Teoretické základy	4
2.1. Fázové přechody	4
2.2. Vytvrzovací mechanismy	5
2.2.1. Príměsové zpevnění	6
2.2.2. Precipitační vytvrzení	6
2.2.2.1. Stabilita precipitátů	7
2.2.3. Vytvrzení hranicemi zrn	7
2.3. Metody výpočtu aktivační energie	8
2.3.1. Kissingerova metoda výpočtu aktivační energie	8
2.3.2. Starinkova metoda výpočtu aktivační energie	11
2.4. Rezistivita kovů	11
3. Hliník a hliníkové slitiny	13
3.1. Základní vlastnosti hliníku	13
3.2. Vybrané systémy hliníku	14
3.2.1. Systém Al–Sc	14
3.2.2. Systém Al–Zr	16
3.2.3. Systém Al–Er	17
3.2.4. Systém Al–Sc–Zr	18

3.2.5. Systém Al–Er–Zr	19
3.2.6. Systém Al–Er–Sc–Zr	21
4. Použité experimentální metody	22
4.1. Diferenční skenovací kalorimetrie	22
4.2. Měření mikrotvrdosti podle Vickerse	23
4.3. Skenovací elektronová mikroskopie	24
4.4. Transmisní elektronová mikroskopie	24
4.5. Izochronní žíhací režim	26
4.6. Studované materiály	26
5. Výsledky měření a jejich diskuze	28
5.1. Vliv přítomnosti Sc a koncentrace Er	28
5.1.1. Výchozí stav slitin	28
5.1.2. Izochronní žíhání	34
5.1.3. Rozpouštěcí žíhání na 600 °C	43
5.2. Vliv válcování za studena	49
5.2.1. Deformovaná mikrostruktura	49
5.2.2. Izochronní žíhání	49
6. Závěr	54
7. Seznam použité literatury	56

1. Úvod

Předkládaná diplomová práce se věnuje studiu pokročilých slitin na bázi hliníku. Navazuje na dlouhodobý výzkum systému Al–Sc–Zr, kde při rozpadu tuhého roztoku vzniká fáze $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$, což má za následek jedinečné zlepšení užitečných vlastností. Nevýhodou tohoto systému je ovšem vysoká cena skandia. Proto je cílem této práce, jakož i mnoha dalších, nalezení možnosti částečného či úplného nahrazení Sc jiným vhodným prvkem. V této práci bylo zvoleno erbium.

V práci jsou srovnávány tepelné a mechanické vlastnosti a vývoj mikrostruktury tří hliníkových slitin: dvou slitin Al–Er–Zr s různými koncentracemi Er a jedné slitiny Al–Sc–Er–Zr. V případě slitiny Al–Er–Zr s vyšší koncentrací Er je zde také studován vliv deformace na fázové transformace probíhající během izochronního žhání. Výzkum byl doplněn paralelním studiem pomocí elektrické rezistometrie, rentgenové difrakce a difrakce zpětně odražených elektronů.

Výsledky získané během řešení diplomové práce byly prezentovány na mezinárodní konferenci v příspěvku Mechanical and Electrical Properties of Cast Al–Er–Zr Alloy, Proceedings Paper – 30th International Conference on Metallurgy and Materials (2021) a v článku Effect of deformation on evolution of $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Zr})$ precipitates in Al–Er–Zr-based alloy, Materials Characterization 186 (2022), a, v případě kladného recenzního řízení, budou publikovány také v článku On the Sc rich core of $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Sc},\text{Zr})$ precipitates, Materials Letters (2022, v recenzním řízení).

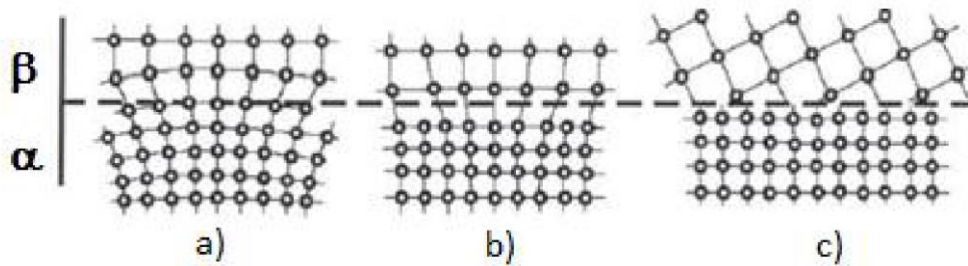
Text práce je rozdělen do sedmi kapitol. Po této kapitole následuje několik základních pojmů z termodynamiky a empirických vztahů, které jsou potřebné pro argumentaci v dalších částech. Ve třetí části jsou nastíněny dosavadní poznatky o vybraných systémech hliníku. Ve čtvrté jsou popsány použité experimentální metody. V páté kapitole jsou uvedeny výsledky měření a jejich diskuze. Na konci práce jsou uvedeny závěry a seznam použité literatury. Problematika diplomové práce je řešena v rámci projektu GA UK č. 1171520, jehož hlavním řešitelem je autor této práce. Řešení práce probíhalo též za podpory SVV-260582.

2. Teoretické základy

2.1. Fázové přechody

Fázovým přechodem se rozumí samovolná přeměna jedné fáze v druhou, přičemž se změnou některé termodynamické proměnné (např. teploty) dochází ke skokové změně některých makroskopických vlastností systému (např. objemu nebo tepelné kapacity) [1]. *Precipitace* je fázový přechod, při kterém dochází k vylučování částic nové fáze (*precipitátů*) z roztoku [2]. Pro účely této práce je dostačující omezit se na precipitaci v pevných látkách. Předpokladem precipitace je existence *přesyceného tuhého roztoku*, který se při zvýšených teplotách (nižších než je teplota solidu dané slitiny) začne tak zvané rozpadat. Vzniklé (vyloučené) precipitáty jsou vzhledem k roztoku bohatší na prvek, kterým je roztok přesycen. Druhým předpokladem pro precipitaci je růst rozpustnosti s rostoucí teplotou. Při *homogenní precipitaci* je pravděpodobnost vzniku zárodku stejná v celém objemu, kdežto při *heterogenní precipitaci* vznikají částice přednostně na určitých preferenčních místech, což jsou defekty krystalové mříže (dislokace, hranice zrn, shluky příměsových atomů, jiné precipitáty) [2]. V termodynamice se zavádí tzv. *termodynamické potenciály*. Jednou z výhod termodynamických potenciálů je, že při vhodných podmínkách lze úlohu o nalezení stavu termodynamické rovnováhy převést na extremalizační úlohu vhodného potenciálu [3]. V pevných látkách se z obvyklých proměnných (entropie, teplota, objem a tlak) dají za stálé nejlépe považovat tlak a teplota [2]. Proto se pro popis pevných látek často používá *Gibbsův potenciál* G .

Dle toho, jestli je napětí na rozhraní dvou fází akomodováno čistě elasticky, nebo pomocí velmi malého či většího počtu dislokací, se rozlišuje rozhraní *koherentní*, *semikoherentní* a *nekoherentní* (viz Obrázek 2.1 [2]). Precipitátům se rovněž říká *koherentní precipitáty* atp.



Obrázek 2.1: Rozhraní a) koherentní, b) semikoherentní a c) nekoherentní.

Struktura precipitující fáze se během rozpadu přesyceného tuhého roztoku obvykle netvoří přímo, ale přes několik mezistupňů, přičemž se jejich struktura postupně přibližuje struktuře konečné *rovnovážné fáze*. Rozpad přesyceného tuhého roztoku lze typicky shrnout následujícím schématem [4]:

Přesycený tuhý roztok (SSS) \rightarrow raná precipitační stádia \rightarrow metastabilní fáze \rightarrow rovnovážná fáze.

Příklady raných precipitačních stádií (též tzv. předprecipitačních procesů) jsou tvorba shluků či Guinierových Prestonových zón (GP-zón) [4,5]. Metastabilní fáze jsou oproti stabilním fázím spojeny s vyšší hodnotou Gibbsova potenciálu (proto nejsou stabilní), z čehož plyne vyšší rozpustnost a tedy menší rovnovážný objemový podíl této fáze, a typicky s nižší povrchovou energií rozhraní matrice/precipitát (proto předchází rovnovážné fázi) [4]. Tvar rozpadové řady dané slitiny může být krom koncentrací příměsových prvků dán také samotnou přípravou, tedy tepelným a mechanickým zpracováním slitiny [4].

2.2. Vytvrzovací mechanismy

Mechanické vlastnosti kovů jsou úzce spjaty s pohyblivostí dislokací v daném materiálu. Velká pohyblivost dislokací obecně znamená velkou tažnost a malou pevnost [2]. Pevnost se dá zvýšit snížením pohyblivosti dislokací. Tedy tím, že se do materiálu vnesou překážky pro pohyb dislokací. Typickými překážkami jsou příměsové atomy, hranice zrn, precipitáty nebo jiné dislokace.

2.2.1. Příměsové zpevnění

Pro účely této práce je zde věnována pozornost pouze substitučním tuhým roztokům, kde se příměsové atomy nachází v polohách atomů matrice. Po nahrazení matričního atomu příměsovým vznikne v jeho okolí napětové pole jako důsledek odlišného atomového poloměru a /nebo odlišného smykového modulu [2]. Pro pohyb dislokace je tedy potřeba vyššího působícího napětí, což znamená vyšší pevnost.

Mezi nejznámější modely popisující příměsové zpevnění patří modely Fleichera a Labusche, z kterých plyne příspěvek ke zpevnění [6]:

$$\sigma_S \approx c^n, \quad (2.1)$$

kde c je koncentrace příměsi a $n = 1/2$ pro model Fleichera a $n = 2/3$ pro model Labusche.

2.2.2. Precipitační vytvrzení

Dalšími překážkami v pohybu dislokací jsou částice jiné fáze. V případě, že se jedná o malé koherentní precipitáty, je energeticky nejvýhodnější způsob, jak je dislokace může překonat, protnutí. V takovém případě je příspěvek ke skluzovému napětí v prvním přiblížení [6]:

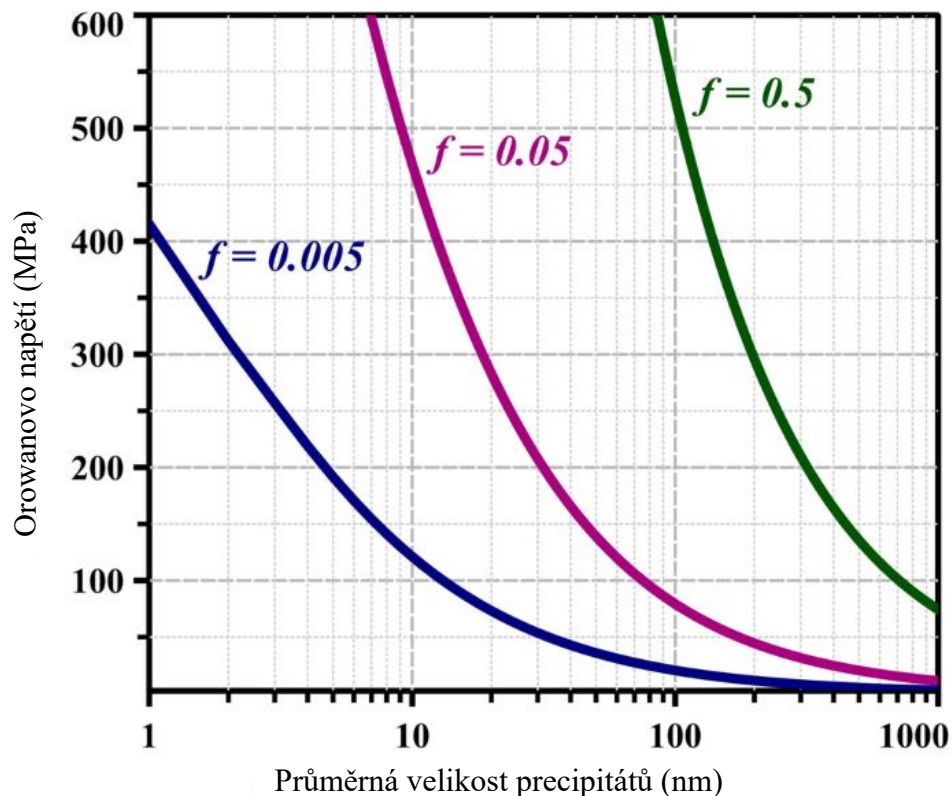
$$\sigma_P = \frac{2Gb}{l}, \quad (2.2)$$

kde G je modul pružnosti ve smyku, b Burgersův vektor a l vzdálenost mezi částicemi. Nekoherentní precipitáty dislokace protnout nemůže. Může je ale obejít. Existují dva základní typy obcházení: Orowanův mechanismus, při kterém dislokace zůstává v jedné skluzové rovině, a Friedelův mechanismus, během kterého dochází k příčnému skluzu obcházející dislokace [7]. Pro sféricky symetrické částice obcházené Orowanovým mechanismem lze příspěvek ke skluzovému napětí vyjádřit vztahem [7]:

$$\sigma_{Or} = M \frac{Gb}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{\pi r}{2b}\right), \quad (2.3)$$

kde M je Taylorův faktor dané matrice, ν je Poissonův poměr, λ efektivní vzdálenost precipitátů, která bere v potaz jejich nenulovou velikost, a r střední poloměr precipitátů. Hodnoty těchto parametrů pro Al matrici jsou: $M = 3,06$, $b = 0,286$ nm,

$G = 25,4 \text{ GPa}$ a $\nu = 0,345$ [8]. Pro tyto hodnoty je na Obrázku 2.2 [9] vynesena vztah (2.3) v závislosti na poloměru precipitátů pro různé (ale pevné) objemové frakce precipitátů. Oproti např. Ni slitinám mají Al slitiny poměrně malou mez rozpustnosti pro většinu příměsí [9], což omezuje maximální dosažitelnou objemovou frakci daných precipitátů. Propast mezi oběma typy slitin ještě rozšiřuje přibližně trojnásobný modul ve smyku Ni matrice. Proto je pro Al slitiny klíčové, aby vytvrzující precipitáty byly velmi drobné a aby jejich velikost byla při vystavení zvýšené teplotě stabilní.



Obrázek 2.2: Příspěvek ke skluzovému napětí pro Orowanův mechanismus v závislosti na průměru precipitátů při různých objemových frakcích.

2.2.2.1. Stabilita precipitátů

Ostwaldovo zrání nastává při nejpozdějších stádiích precipitace a zahrnuje růst větších precipitátů na úkor menších [10]. Kinetika tohoto procesu je řízená objemovou difuzí, kdy příměsové atomy ze zanikajících precipitátů putují skrz matici k rostoucím.

Růst střední velikosti R precipitátů s časem je pro binární slitiny dle Lifshitzovy, Slyozovy a Wagnerovy (LSW) teorie popsán vztahem [10]:

$$R(t)^3 - R(t = 0)^3 = kt, \quad (2.4)$$

kde $R(t)$ je střední poloměr částic v čase t , $R(t = 0)$ je střední poloměr výchozích částic a k rychlostní konstanta daná vztahem [11]:

$$k = \frac{D\sigma}{(c_a - c_b)^2}, \quad (2.5)$$

kde D je difuzivita příměsi, σ energie rozhraní precipitát/matrice, a c_a , resp. c_b , je rovnovážná rozpustnost příměsi v matrici, resp. ve fázi, jež tvoří precipitáty.

2.2.3. Vytvrzení hranicemi zrn

Mez kluzu materiálu roste s klesající velikostí zrn. To vyjadřuje Hallův a Petchův vztah [6]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}, \quad (2.6)$$

kde σ_y je mez kluzu, σ_0 je napětí potřebné k překonání Peierlsova Nabarrova napětí mřížky, d velikost zrna a k je materiálová konstanta.

2.3. Metody výpočtu aktivační energie

2.3.1. Kissingerova metoda výpočtu aktivační energie

Aktivační energii tepelně aktivované reakce lze určit na základě měření teploty T_f , při které je dosaženo ekvivalentní fáze sledované transformace při různých rychlostech ohřevu. Označme objem transformované části α . Předpokládejme, že rychlost transformace (časová změna transformovaného objemu) lze vyjádřit jako součin dvou funkcí – jedné závislé pouze na teplotě a druhé závislé pouze na transformovaném objemu [12]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (2.7)$$

kde $f(\alpha)$ závisí na volbě kinetického modelu.

Dále předpokládejme, že funkce závislá na teplotě je Arrheniova tvaru [12]:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.8)$$

kde E je zjišťovaná aktivační energie a R molární plynová konstanta. Pro konstantní rychlost ohřevu β :

$$T = T_0 + \beta t, \quad dt = \frac{dT}{\beta}, \quad (2.9)$$

kde T_0 je počáteční teplota, vedou předchozí vztahy na:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (2.10)$$

Díky separovanému tvaru lze integrovat:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_0^{T_f} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT, \quad (2.11)$$

kde T_f je teplota, při které byla přetransformována část objemu α . Pro přehlednost zavedme substituci $y = E/RT$:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0 E}{\beta R} \int_{y_f}^\infty \frac{e^{-y}}{y^2} dy. \quad (2.12)$$

Integrál na pravé straně, tzv. teplotní integrál [12], označme $p(y_f)$. Existuje mnoho způsobů, jak aproximovat teplotní integrál [12]. Zde bude pracováno s asymptotickým rozvojem. Po aplikaci per partes bude mít teplotní integrál podobu:

$$p(y_f) = \frac{e^{-y_f}}{y_f} - \int_{y_f}^\infty \frac{e^{-y}}{y} dy. \quad (2.13)$$

Nový integrál označme $E_1(y_f)$. Dle [13] lze psát asymptotický rozvoj tohoto integrálu:

$$E_1(y_f) = \frac{e^{-y_f}}{y_f} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{n!}{(-y_f)^n} + O(N! y_f^{-N}). \quad (2.14)$$

Pro $y_f \gg 1$ se s velkou přesností dají uvažovat pouze první dva členy rozvoje (2.14) [12], tedy:

$$p_{\text{approx}}(y_f) = \frac{e^{-y_f}}{y_f^2} \quad (2.15)$$

a vztahy (2.12) a (2.13) vedou na:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0 E}{\beta R} \frac{e^{-y_f}}{y_f^2}. \quad (2.16)$$

Předpoklad $y_f \gg 1$ se zdá rozumný, neboť pro valnou většinu reakcí v pevných látkách je $15 < y_f < 60$ [12]. Pro konstantní objem transformované části:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = C_0 \quad (2.17)$$

vede logaritmování a zpětná substituce na vztah [12]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_f^2}\right) = -\frac{E}{RT_f} + C, \quad (2.18)$$

kde C je parametr nezávislý na teplotě a rychlosti ohřevu. Aktivační energii dané reakce tak lze odhadnout lineární regresí z několika naměřených hodnot T_f při různých rychlostech ohřevu β . To bývá označováno jako *Kissingerova metoda výpočtu aktivační energie* [12]. Její výhodou je eliminace členu $f(\alpha)$, tedy nezávislost na volbě kinetického modelu.

Provedená aproximace teplotního integrálu $p(y_f) \approx p_{\text{approx}}(y_f)$ si zaslouží další pozornosti, neboť její dostatečnost (obzvlášť pro nepříliš velké hodnoty y_f) není na první pohled zřejmá. Např. pro hodnotu $y_f = 17,5$ (což, je nejmenší zpětně určená hodnota z výsledků této práce, viz konec kap. 5.1.2) vede numerická integrace k $p_{\text{num}}(y_f = 17,5) \sim 7,4 \cdot 10^{-11}$ a vyčíslení použité aproximace k $p_{\text{approx}}(y_f = 17,5) \sim 8,2 \cdot 10^{-11}$. Z toho vyplývá relativně velká, čistě matematicky vnesená, relativní chyba $\Delta p(y_f) \sim 11\%$. Avšak, jak je odvozeno v práci [12], při použití lineární regrese se dá relativní chyba aktivační energie způsobená aproximací teplotního integrálu vyjádřit vztahem:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{d \ln\left(\frac{p_{\text{approx}}}{p}\right)}{dy}, \quad (2.19)$$

což pro hodnotu $y_f = 17,5$ činí $\sim 1\%$.

2.3.2. Starinkova metoda výpočtu aktivační energie

Existuje mnoho dalších způsobů, jak aproximovat teplotní integrál $p(y_f)$, a tedy i mnoho modelů pro odhad hodnoty aktivační energie. Např. v aproximaci Coatsa a Redferna [14] se bere v potaz i třetí člen rozvoje (2.14):

$$P_{CR}(y_f) = \frac{e^{-y_f}}{y_f^2} \left(1 - \frac{2}{y_f} \right). \quad (2.20)$$

Pozoruhodně přesnou aproximaci teplotního integrálu navrhl Starink [12]:

$$P_S(y_f) = \frac{\exp(-1,0008y - 0,312)}{y_f^{1,92}}. \quad (2.21)$$

Stejný postup jako v předchozí kapitole pak vede ke vztahu:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_f^{1,92}}\right) = -1,0008 \frac{E}{RT_f} + C_2. \quad (2.22)$$

Starinkova metoda určení aktivační energie tedy spočívá v určení sklonů lineární závislosti v osách $\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_f^{1,92}}\right), \frac{1}{T_f}\right]$.

2.4. Rezistivita kovů

Mathiessenovo pravidlo praví, že celkovou rezistivitu kovů $\rho(T)$ lze vyjádřit jako součet dvou na sobě nezávislých členů [15]:

$$\rho(T) = \rho_p(T) + \rho_d, \quad (2.23)$$

kde člen závislý na teplotě $\rho_p(T)$ odpovídá rozptylu na fononech a teplotně nezávislý člen ρ_d (tzv. *zbytková rezistivita*) lze přisoudit rozptylu na statických defektech krystalové mříže.

Zbytkovou rezistivitu lze vyjádřit jako součet nezávislých členů ρ_i odpovídajících jednotlivým typům poruch:

$$\rho(T) = \sum_i^N \rho_i. \quad (2.24)$$

Pro malé koncentrace poruch c_i se dá předpokládat lineární vztah mezi příspěvkem daného typu poruchy k rezistivitě a koncentrací [16]:

$$\rho_i = \beta_i c_i, \quad (2.25)$$

kde β_i je konstanta charakterizující daný typ poruchy a je nezávislá na teplotě a koncentraci. Ze změny rezistivity měřené při konstantní teplotě T_m (díky čemuž se člen závislý pouze na teplotě ze vztahu (2.21) odečte) se tedy dá určit změna koncentrace daného typu poruchy. Při měření relativních změn rezistivity:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(T_m)} = \frac{\Delta\rho_d}{\rho_p(T_m) + \rho_d}, \quad (2.26)$$

je z důvodu snížení nejistoty vhodné, aby teplota T_m byla nízká. Vhodné je pracovat např. při teplotě varu kapalného dusíku, který je vhodný z důvodů dostupnosti a navíc s dobrou přesností zaručí stálost teploty měření.

3. Hliník a hliníkové slitiny

3.1. Základní vlastnosti hliníku

Hliník krystalizuje v plošně centrované kubické soustavě s mřížovým parametrem $a = 0,4049$ nm [17]. Velkou předností hliníku je jeho snadná dostupnost; tvoří přibližně 8% hmotnosti zemské kůry, což z něj činí třetí nejvíce zastoupený prvek [17]. Velkou výhodou je také nízká hustota hliníku [17,18]. Dalšími význačnými vlastnostmi jsou velmi dobrá elektrická a tepelná vodivost, kujnost a odolnost vůči korozi. Té nabývá pasivací, při které vzniká tenká vrstva oxidu hlinitého chránící zbytek materiálu [17,18]. V Tabulce 3.1 jsou uvedeny vybrané vlastnosti hliníku [17,18].

Protonové číslo	13
Relativní atomová hmotnost	26,98154
Hustota	2,6989 g.cm ⁻³ (při 20 °C)
Teplota tavení	660,4 °C (při 101,3 kPa)
Teplota varu	2494 °C (při 101,3 kPa)
Tepelná vodivost	247 W.m ⁻¹ (při 25 °C)
Měrný elektrický odpor	26,55 nΩ.m (Al 99,8 hm.%, při 20 °C) a 2,24 nΩ.m (Al 99,8 hm.%, při -196 °C)
Mřížový parametr	0,4049 nm

Tabulka 3.1: Vybrané vlastnosti hliníku.

Legování hliníku jinými prvky mnohdy vede ke zlepšení užitečných vlastností. Výrazného zpevnění hliníkových slitin lze často dosáhnout vhodným tepelným zpracováním, při kterém dochází k precipitačnímu vytvrzení [17]. Užití tradičních precipitačně vytvrzených hliníkových slitin je shora omezené teplotou přibližně 220 °C kvůli nízké stabilitě utvořených precipitátů nebo GP-zón, které při vyšších teplotách příliš hrubnou, rozpouští se nebo dochází k jejich transformaci do stabilnější formy, a ty už nejsou tak efektivními překážkami v pohybu dislokací [17,19]. Volba hliníkových systémů, ve kterých vznikají částice stabilní do vyšších teplot, by mohla být vhodná např. v leteckém a kosmickém průmyslu, kde by nahradily momentálně používané těžší a dražší slitiny na bázi titanu a niklu [20]. Legování hliníkových slitin některými přechodovými prvky či lanthanoidy (X) vede při vhodném stárnutí k precipitaci velmi jemných a hustých částic Al₃X, které

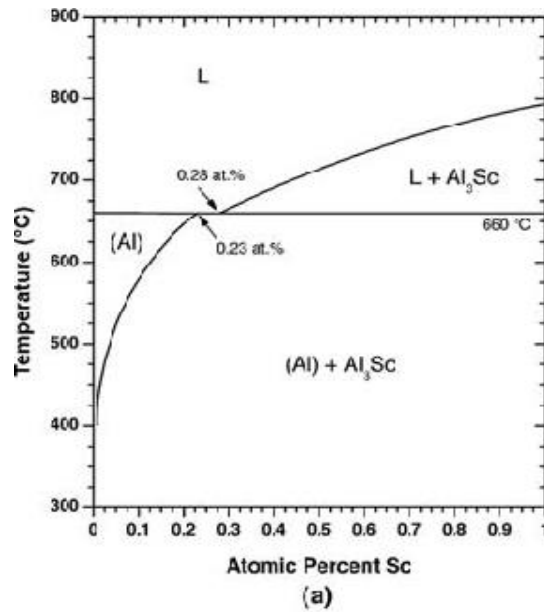
z těchto slitin činí vhodné kandidáty pro vysokoteplotní aplikace [20,21]. Mezi takové příměsi se řadí např. Sc, Zr a Er, kterým bude v dalším věnována pozornost.

3.2. Vybrané systémy hliníku

3.2.1. Systém Al–Sc

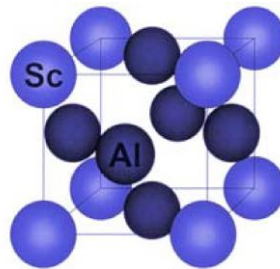
Legování hliníkových slitin skandiem vede k výraznému antirekrytalizačnímu efektu, zjemnění zrna, zlepšení svařitelnosti a zpevnění [20,22]. Ku příkladu mikrotvrdość čistého (99,95 hm.%) hliníku může být zvýšena z 200 MPa na 800 MPa přidáním pouhých 0,18 at.% Sc (~ 0.30 hm.%) [22,23]. Zlepšení vlastností hliníkových slitin je spojováno s tvorbou částic Al_3Sc . Při běžném zpracování hliníkových slitin mohou částice fáze Al_3Sc vznikat za různých podmínek, přičemž jsou mikrostruktura či jiné vlastnosti slitiny ovlivňovány různým způsobem:

- Během tuhnutí po odlití mohou v tavenině vznikat primární částice Al_3Sc , které slouží jako nukleační centra pro α -Al, čímž dochází ke zjemnění zrna [24].
- Vysokoteplotní zpracování (např. extruze za tepla, válcování za tepla, nebo žíhání v teplotním intervalu 400–600 °C) může vést ke vzniku sekundárních částic Al_3Sc o velikosti typicky 20–100 nm, které značně zvyšují odolnost proti rekrytalizaci a mohou vést k superplasticitě daného materiálu [25].
- Žíhání hliníkových slitin přesycených na Sc v teplotním intervalu 250–350 °C může vést k výraznému precipitačnímu vytvrzení způsobenému tvorbou sekundárních částic Al_3Sc o velikosti vyšších jednotek nm [22,25].



Obrázek 3.1: Část fázového diagramu systému Al–Sc v okolí Al.

Na obrázku 3.1 je uvedena část fázového diagramu systému Al–Sc v okolí Al [26]. Al_3Sc tvoří eutektický bod s Al. Eutektická teplota je uváděna v rozmezí 655–660 °C [20,25,26], složení eutektika je přibližně 0,47 hm.% Sc [25] a rozpustnost Sc v Al při eutektické teplotě je 0,38 hm.% [21,25]. Struktura Al_3Sc je L_{12} , což je prostá kubická struktura, která svým prostorovým uspořádáním připomíná plošně centrovanou kubickou (viz Obrázek 3.2 [25]). Mřížový parametr fáze Al_3Sc je $a = 4,103 \text{ \AA}$, tedy tzv. misfit mřížového parametru s Al je poměrně malý $\delta = 1,32\%$ [20]. Nižší misfit mřížového parametru znamená nižší povrchovou energii rozhraní matrice/precipitát, která je hnací silou pro hrubnutí částic (viz vztahy (2.4) a (2.5)) [27]. Dále má malý misfit mřížového parametru také pozitivní vliv na zachování koherentního rozhraní mezi maticí a precipitátem [27].

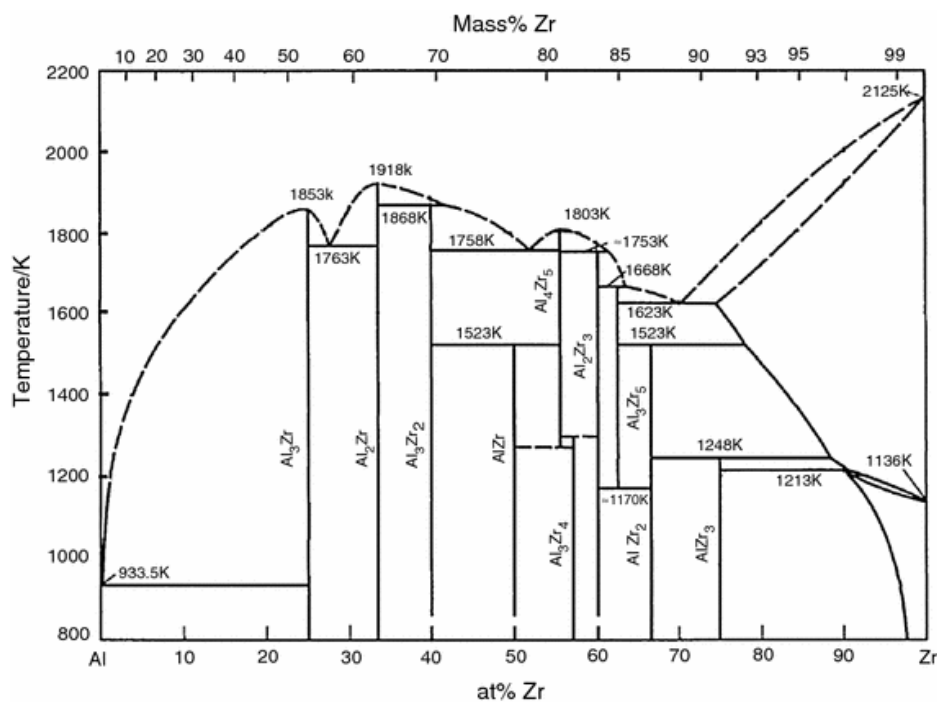


Obrázek 3.2 Uspořádání fáze Al_3Sc .

Vysoká cena Sc však limituje komerční užití slitin na bázi Al–Sc na případy, kde je cena materiálu jen malou částí celkové ceny produktu, např. sportovní náčiní [25]. Proto je cílem mnoha prací částečné či úplné nahrazení Sc jinými prvky tvořícími částice Al_3X .

3.2.2. Systém Al–Zr

Tuhý roztok α -Al vzniká v systému Al–Zr peritektickou reakcí: L (tj. kapalina) + $\text{Al}_3\text{Zr} \rightarrow \alpha\text{-Al}$ [17]. Technologické zpracování peritektických slitin je spojeno s několika potížemi. Pevná látka, která při tuhnutí eutektických slitin s malým obsahem příměsí vzniká jako první je na příměs ochuzený tuhý roztok α , kdežto v případě peritektických slitin je to na příměs bohatá fáze β (v tomto případě primární částice fáze Al_3Zr) [21]. Ta sice může vést ke zjemnění zrna, avšak na její tvorbu se spotřebuje značné množství příměsí, která pak není dostupná pro tvorbu částic zpevňující fáze [27]. Teplota peritektické reakce je (na rozdíl od eutektické) vyšší než teplota tání čistého rozpouštědla. Vzhledem k mimořádně vysoké teplotě tání fáze Al_3Zr (~ 1580 °C [21]) a povaze peritektických reakcí je pro úplné roztavení slitin Al–Zr třeba delšího vystavení vysoké teplotě [21]. Knippling a kol. [28] ukázali, že slitina Al–0,03Zr (hm.%) ve stavu po odlití vykazuje při umělém stárnutí značný vytvrzovací efekt, avšak po žihání na teplotě 640 °C již žádný vytvrzovací efekt pozorován nebyl, což bylo způsobeno vznikem velkých precipitátů při vysokoteplotním žihání, čímž se značně snížila koncentrace atomů Zr rozpuštěných v roztoku.



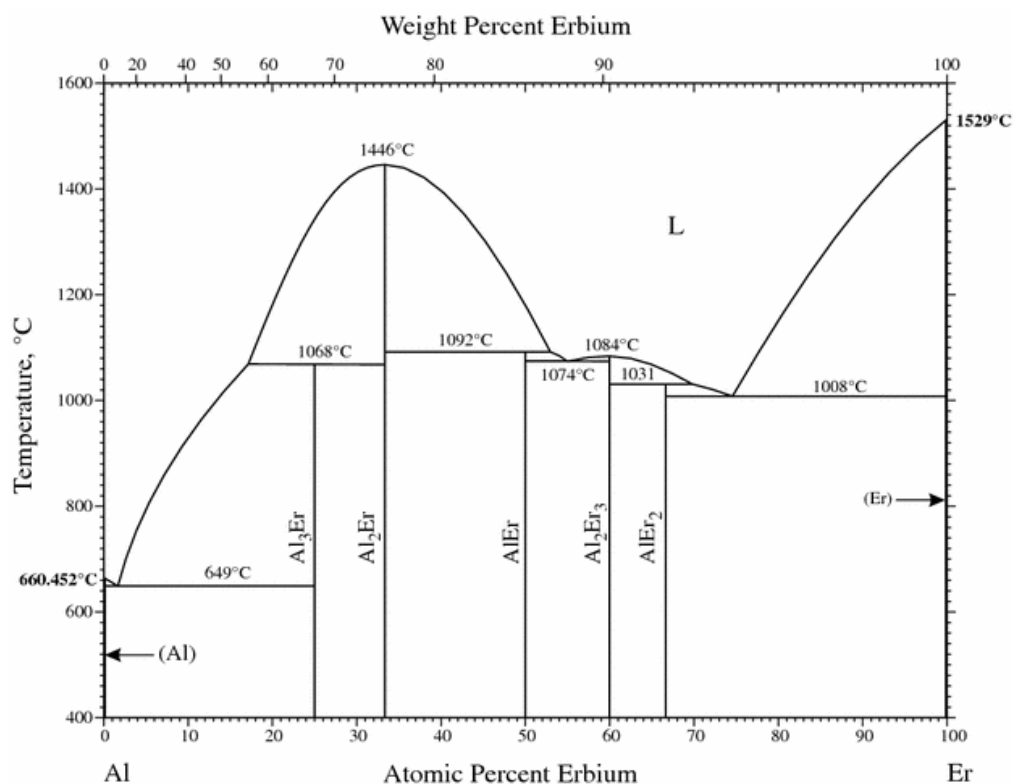
Obrázek 3.3: Fázový diagram systému Al–Zr.

Na Obrázku 3.3 je uveden fázový diagram systému Al–Zr [26]. Zmíněné reakci přísluší peritektická teplota 660,8 °C, rozpustnost Zr v kapalině je 0,11 hm.% a v α -Al pak 0,28 hm.% (při peritektické teplotě) [29]. Struktura $L1_2$ je v případě fáze Al_3Zr metastabilní, při vysokoteplotním žhání slitin Al–Zr se struktura mění na tetragonální $D0_{23}$ [29]. Mřížový parametr fáze Al_3Zr s uspořádáním $L1_2$ je velmi blízký hliníku, $a = 4,08 \text{ \AA}$ [21], což společně s velmi malou difuzivitou Zr v Al [21] zaručuje vzhledem ke vztahům (2.4) a (2.5) velkou odolnost precipitátů vůči hrubnutí.

3.2.3. Systém Al–Er

Ze všech příměsí, které spolu s Al tvoří částice fáze Al_3X , vyčnívá erbium díky své nízké ceně. Cena čistého (>99.9 hm.%) Sc, Zr, Er, resp. Al, činila ke dni 31. 12. 2021 přibližně 236 tis., 820, 363, resp. 1,28, (\$/kg) [30]. Dalším specifíkem v systému Al–Er je velký mřížový parametr fáze Al_3Er s uspořádáním $L1_2$, $a = 4,215 \text{ \AA}$ [21]. Na jednu stranu poskytuje velký misfit mřížového parametru s Al zlepšení mechanických vlastností, jako je odolnost vůči creepu [31], na stranu druhou vede spolu s velkou difuzivitou Er v Al [32,33] k malé odolnosti precipitátů vůči hrubnutí

[32,33]. To omezuje použití slitin Al–Er pro vysokoteplotní aplikace. Jak však bude popsáno dále, ve vícesložkových systémech může hrát Er důležitou roli.



Obrázek 3.4: Fázový diagram Al–Er.

Na Obrázku 3.4 je uveden fázový diagram systému Al–Er [34]. Maximální rozpustnost Er v Al je velmi malá, pouze 0,0461 at.% (~ 0,285 hm.%) [33], což značně limituje maximální podíl fáze Al₃Er (~ 0,14 obj.% [33]) a tím i možné vytvrzení. Eutektická teplota je uváděna v okolí 649 °C [34]. Co se stability fáze Al₃Er s uspořádáním L₁₂ týče, nepanuje v dostupné literatuře jednoznačná shoda. Zatímco v rovnovážných fázových diagramech lze nalézt mnohými autory uznávané uspořádání L₁₂ [32,33,35,36], některé teoretické výpočty a experimenty s velmi pomalým ochlazováním hypereutektických Al–Er slitin dokazují, že L₁₂ uspořádání je metastabilní a stabilním uspořádáním je J₂₂ [37,38].

3.2.4. Systém Al–Sc–Zr

V ternárním systému Al–Sc–Zr dochází k rozpouštění Zr do Al₃Sc, resp. k rozpouštění Sc do Zr [17,21]. Obvyklé značení je Al₃(Sc_{1-x}Zr_x), kde x určuje koncentrační poměr Zr a Sc, či prostě Al₃(Sc,Zr). Rozpustnost Zr ve fázi Al₃Sc

(~ 35 hm.%) je mnohem vyšší než rozpustnost Sc ve fázi Al_3Zr (~ 5 hm.%) [25]. Rozpadová řada přesyceného tuhého roztoku systému Al–Sc–Zr je uváděna ve tvaru [39,40]: shluky bohaté na Sc → fáze Al_3Sc → vrstva bohatá na Zr → fáze $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$. Atomy Sc se začínají shlukovat od ~ 150 °C [39]. Z těchto shluků se vytváří částice Al_3Sc , kolem kterých se při dostatečné teplotě (tj. když difuzivita Zr začne být znatelná) začne formovat vrstva tvořená hlavně atomy Zr. Teprve při vyšších teplotách (~ 450 °C) dochází k tvorbě částic $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ [40].

Částice fáze $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ tedy bývají tvořeny jádrem bohatým na Sc a slupkou bohatou na Zr [39,40,41]. Již utvořené částice Al_3Sc slouží jako heterogenní nukleační centra pro precipitaci Zr, poté slupka bohatá na pomalu difundující Zr zajišťuje pomalejší hrubnutí precipitátů. To ukazuje na důležitý synergický efekt příměsí Sc a Zr [41].

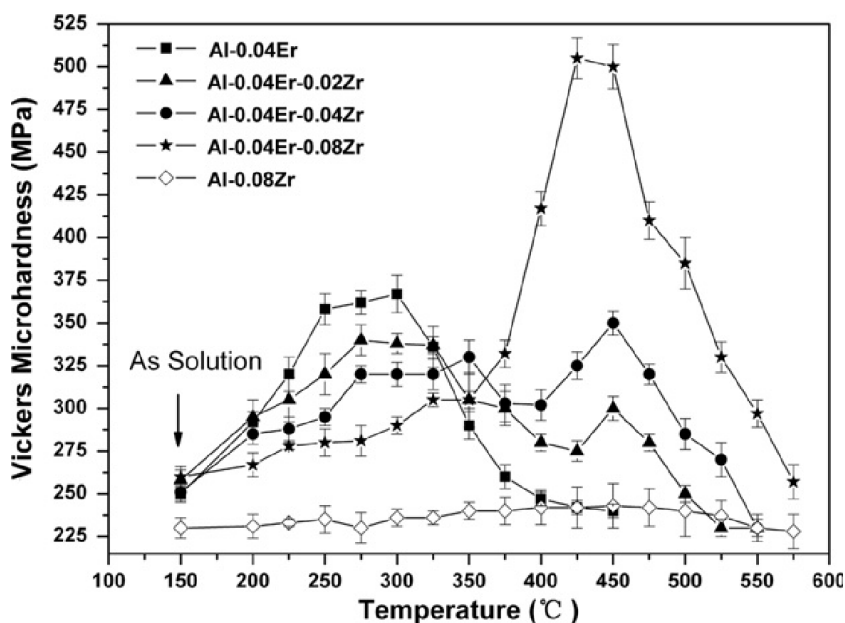
Přidání ~ 0,15 hm.% Zr do slitiny Al–0,4Sc (hm.%) ovlivňuje začátek transformace (10% transformovaného objemu) jen zanedbatelně, avšak značně oddaluje pozdější fáze transformace (60% transformovaného objemu) [25], což je v dobrém souladu s předchozím tvrzením.

Vlach a kol. [42] studovali precipitační procesy ve slitině Al–Mn–Sc–Zr po extruzi za tepla. K tvorbě částic $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ docházelo již během tepelného zpracování a následného chladnutí materiálu. Defekty vnesené do materiálu deformací usnadnily tvorbu shluků Sc, takže byla pozorována při nižších teplotách než v nedeformovaném materiálu stejného složení. Na formování vrstvy Zr a tvorbu částic $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ neměly defekty výrazný vliv.

3.2.5. Systém Al–Er–Zr

Současným legováním hliníku erbiem a zirkonem je možné překonat mnohé nedostatky dílčích systémů, což je možné demonstrovat na izochronních žíhacích křivkách mikrotvrlosti slitin Al(–Er)(–Zr) zveřejněných v práci [43] (viz Obrázek 3.5). Slitina Al–Zr nevykazuje žádný vytvrzující efekt, což lze patrně připsat vzniku velkých precipitátů během předchozího žíhání na teplotě 640 °C (viz kapitola 3.2.2.). V případě slitiny Al–Er sice je možné pozorovat značný růst hodnot mikrotvrlosti, ale velmi brzy dochází k jejich poklesu. To je způsobeno rychlým hrubnutím částic Al_3Er (viz kapitola 3.2.3). U slitin Al–Er–Zr dochází k vytvrzení ve dvou stádiích, přičemž s rostoucí koncentrací Zr ztrácí první vytvrzující proces na výraznosti a

druhý sílí, což indikuje, že přítomnost Zr zpomaluje rozpad podsystemu Al–Er a zbylé Er pak stimuluje rozpad podsystemu Al–Zr [43].



Obrázek 3.5: Izochronní žíhací křivky mikrotvrlosti slitin Al(-Er)(-Zr) (složení je uvedeno v at.%).

Podobně jako je tomu u slitin Al–Sc–Zr, dochází při vhodném zpracování slitin Al–Er–Zr k vzniku částic $Al_3(Er,Zr)$, které bývají tvořeny jádrem bohatým na Er a slupkou bohatou na Zr [44,45]. Teoretické výpočty ukazují, že tato struktura (Er-jádro–Zr-slupka) je nejstabilnější ze všech možných struktur s uspořádáním L_{12} [45]. Kinetický aspekt, který přispívá ke vzniku struktury jádro–slupka, je dán velkým rozdílem difuzivit v Al: $D(Er) > D(Zr)$ (při relevantních teplotách) [33].

Velká difuzivita Er v Al a velký mřížový parametr fáze Al_3Er zaručují snadnou tvorbu částic Al_3Er (odhlédneme-li od poměrně velkého kritického poloměru pro vznik zárodku [45]) a dobré mechanické vlastnosti; rozhraní Al/ Al_3Er slouží jako vhodné nukleační místo pro precipitaci Zr; a malá difuzivita Zr v Al a malý misfit mřížového parametru Al_3Zr s Al pak mají za následek pomalejší růst precipitátů.

Popis vlivu deformace na precipitační procesy ve slitinách typu v dostupné literatuře chybí (to je ostatně jedním z cílů této práce). V práci [46] je ukázán pozitivní vliv příměsi Er na rekrystalizační odolnost slitin typu Al–Mg–Zr, kdy se s přidáním

0,4 hm.% Er zvýšila rekrytalizační teplota během izochronního žhání z ~ 270 °C na ~ 300 °C.

3.2.6. Systém Al–Er–Sc–Zr

Další možné modifikace L_{12} uspořádaných precipitátů lze dosáhnout současným legováním Er, Sc a Zr. Booth-Morrison a kol. [47] ukázali, že přísavky Er a Zr do slitiny Al–Sc vedou k tvorbě jemných a hustých L_{12} uspořádaných precipitátů s jádrem bohatým na Er, vnitřní slupkou bohatou na Sc a vnější slupkou bohatou na Zr, což bylo patrně dáno relacemi difuzivit v Al: $D(\text{Er}) > D(\text{Sc}) > D(\text{Zr})$ [33,47]. Částice $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Sc},\text{Zr})$ měly v porovnání s Al_3Sc kratší inkubační čas potřebný pro precipitaci (díky Er) a výrazně vyšší odolnost vůči hrubnutí (díky Zr) [47].

Popsaný synergický efekt je však doprovázen efektem o mnoho méně žádoucím. Ve slitinách na bázi Al–Er ve stavu po odlití byly pozorovány primární částice Al_3Er i při koncentracích značně nižších než je maximální rozpustnost Er v Al [45,47,48]. Typicky lze dostat atomy Er do matrice žháním na vysoké teplotě (často se volí 640 °C [43,48]). Dlouhodobé žhání slitin na bázi Al–Zr při teplotě 640 °C ale bohužel vede k tvorbě velkých Al_3Zr precipitátů [48]. Doba homogenizačního žhání slitin Al(–Sc)–Er–Zr je tak jistým kompromisem; vhodné se zdají být nižší jednotky hodin [48].

S přísavkou Si vznikají ve slitinách Al–Sc–Er–Zr klastry Si–X–V (kde X je Er, Sc nebo Zr, V je vakance), které jsou jednak schopny difundovat rychleji než samotné X a druhá mohou sloužit jako nukleační centra pro precipitaci Al_3X [49]. To vede k pozměnění rozpadové řady tuhého roztoku, kdy ve slitinách Al–Sc–Er–Zr–Si vznikají rovnou částice fáze $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Sc})$ (oproti nejdříve vzniklým Al_3Er jádrům, které se později obalují vrstvou bohatou na Sc ve slitinách bez Si), kolem kterých se utváří obálka bohatá na Zr. Částice vzniklé v systému Al–Sc–Er–Zr–Si tak jsou tvořeny homogenním $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Sc})$ jádrem a slupkou bohatou na Zr. Si se usazuje v Al polohách (tedy jádro je $(\text{Al},\text{Si})_3(\text{Er},\text{Zr})$) a během stárnutí je z částic vytlačováno ven, jak lze soudit z vývoje koncentračních profilů částic během izotermického stárnutí při 400 °C [49]. Kratší čas potřebný pro vznik precipitátů znamená kratší čas potřebný pro zpracování materiálu a tedy snížení výrobní ceny daného produktu.

4. Použité experimentální metody

4.1. Diferenční skenovací kalorimetrie

Kalorimetrie se zabývá měřením tepla. K měření tepla je třeba zprostředkovat jeho výměnu. Výměna tepla může vést ke změně teploty pozorovaného tělesa, ze které je při známé tepelné kapacitě vyměněné teplo možno dopočítat. Druhou možností je, že proces výměny tepla vede ke vzniku tepelného toku. Z teplotního profilu podél dráhy tepelného toku lze rovněž určit přijímané či odevzdávané teplo [50]. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) spočívá v měření změn rozdílu rychlostí tepelných toků do vzorku a referenčního vzorku při jejich vystavení kontrolovanému teplotnímu programu [50]. Tedy po zvolení teplotního programu (časového průběhu teploty vzorku a reference) je kontrolována rychlost tepelného toku z ohřívače do vzorku a rychlost toku z ohřívače do reference a je vyhodnocován rozdíl mezi těmito hodnotami. Informace o probíhající reakci je pak uložena ve změnách tohoto rozdílu. Další možností je zprostředkování tepelného mostu mezi vzorkem a referencí a sledování rychlosti tepelného toku tímto mostem. Vyhodnocením je pak možné určit např. množství tepla spojeného s probíhajícím fázovým přechodem či jeho charakteristickou teplotu.

Podmínkou na referenční vzorek je jeho známá a dobře definovaná tepelná kapacita v celém teplotním oboru měření. Proto se často používá chemicky čistá látka či prázdný kelímek. Pro kovové vzorky jsou žádoucí keramické kelímky, aby během měření nedocházelo k transportu hmoty mezi kelímkem a vzorkem.

Měření byla prováděna na kalorimetru Netzsch DSC 204 F1 Phoenix a teplotním programem byl lineární ohřev. Samotnému měření předcházela kalibrace teploty a citlivosti přístroje pomocí několika chemicky čistých látek ($C_{10}H_{16}$, In, Bi, Zn a CsCl) s dobře známými teplotami a entalpiemi fázových přechodů. Další korekcí bylo naměření základních křivek (tzv. baseline) pro použité kelímky, kdy byly oba kelímky (na vzorek i na referenci) prázdné. Základní křivky byly od později naměřených DSC křivek zkoumaných vzorků odečteny. Kalibrace teploty a citlivosti i měření baseline byly provedeny pro všechny použité rychlosti ohřevu: 1, 2, 5, 10, 20 a 30 °C/min.

Vzorky pro měření DSC byly nařezány pomaloběžnou kotoučovou pilou s chlazením a upraveny tak, aby měly hmotnost přibližně 10 mg. Byly zbaveny nečistot v acetonové lázni ultrazvukovou čističkou, opláchnuty destilovanou vodou a důkladně osušeny.

Měřený vzorek byl umístěn do Al_2O_3 kelímku, referenční kelímek (rovněž Al_2O_3) byl prázdný. Z důvodu zamezení možné nežádoucí reakce vzorku se vzduchem byla do kalorimetru přiváděna ochranná dusíková atmosféra s průtokem 20, resp. 40 ml/min.

Z naměřených dat byly vyhodnoceny tzv. charakteristické teploty T_f sledovaných tepelných procesů při dané rychlosti ohřevu. Pomocí Kissingerovy metody a Starinkovy metody pak byly určeny aktivační energie probíhajících přechodů (viz kap. 2.3.).

4.2. Měření mikrotvrdomosti podle Vickerse

Tvrdomost materiálu je mírou odolnosti vůči vnikání testovacího tělesa do povrchu tohoto materiálu. Měření mikrotvrdomosti podle Vickerse spočívá ve vtlačování diamantového hrotu tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem $\alpha = 136^\circ$ do povrchu vzorku silou F po dobu t . Ze zjištěné střední délky úhlopříček d vpichu lze mikrotvrdomost HV určit vztahem [6]:

$$HV = \frac{F}{\frac{d^2}{2\sin(\frac{\alpha}{2})}} \approx 1,8544 \frac{F}{d^2}. \quad (4.1)$$

Pro studium materiálů vybraných pro tuto práci byl použit tvrdoměr Wolpert Micro Vickers 401 MVD. Mikrotvrdomost každého stavu byla vyhodnocena ze 7 provedených vpichů jako aritmetický průměr a jako chyba je zde uváděna pouze směrodatná odchylka. Hrot byl do vzorku vtlačován silou $F \approx 2,943$ N po dobu $t = 10$ s, což bývá označováno HV0.3.

Vzorky byly nařezány pomaloběžnou kotoučovou pilou s chladicí kapalinou do tvaru kvádrů velikosti přibližně 2 cm x 2 cm x 1 cm, vyleštěny brusnými kotouči a diamantovou pastou a zbaveny nečistot v lihové lázni.

Měření mikrotvrlosti probíhalo v izochronním žihacím režimu popsaném v kap. 4.5. Do doby experimentálního měření byly vzorky uskladněny v tekutém dusíku, aby se zamezilo možnému tzv. přirozenému stárnutí. Vlastní měření probíhalo za pokojové teploty. Pokojové teplotě nebyly vzorky v dílčích krocích měření vystaveny déle než pět minut.

4.3. Skenovací elektronová mikroskopie

Základem skenovací (též rastrovací) elektronové mikroskopie (SEM) je rastrování tenkého svazku urychlených elektronů po povrchu vzorku. Interakcí dopadajících elektronů s atomy poblíž povrchu vzorku vzniká celá řada signálů, z nichž jsou pro účely této práce důležité především *sekundární elektrony (SE)*, *zpětně odražené elektrony (BSE)* a *charakteristické záření*.

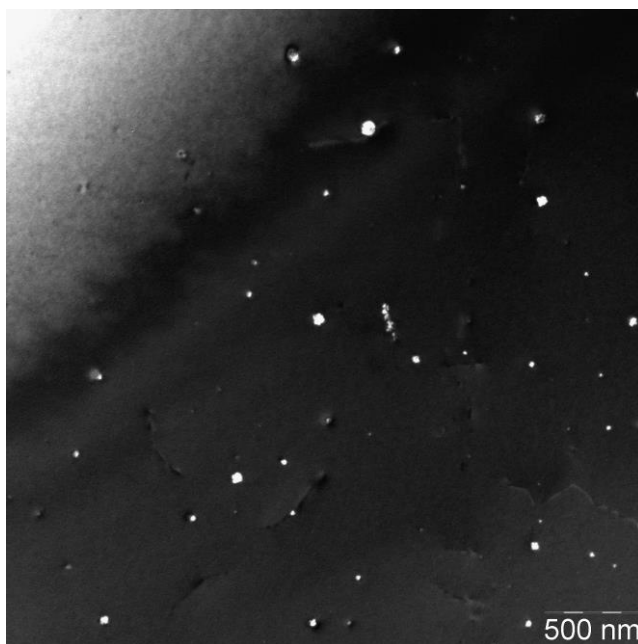
Sekundární elektrony mohou uniknout ze vzorku, pouze pokud vznikly v těsné blízkosti jeho povrchu. Díky jejich nízké energii a nesymetrické poloze detektoru sekundárních elektronů je lze využívat k zobrazování topologie povrchu vzorku. Důležitost zpětně odražených elektronů souvisí s tím, že těžší atomy mají větší schopnost rozptylovat dopadající elektrony. Vyšší intenzita daného místa na BSE snímku vypovídá o lokálně zvýšené koncentraci těžších atomů. Z charakteristického záření je možné určit přibližné složení daného místa vzorku.

4.4. Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) využívá k zobrazení mikrostruktury vzorku svazek prošlých elektronů po jejich interakci se vzorkem.

Objektivová čočka vytváří difrakční obrazec ve své obrazové ohniskové rovině, kde lze pomocí objektivové clony vybrat pouze přímý svazek (*zobrazení ve světlém poli*, BF) či některý z difraktovaných (*zobrazení ve tmavém poli*). Vzhledem k tomu, že dál od optické osy se více projevují vady zobrazení, je při zobrazení ve tmavém poli často vhodné nechat objektivovou clonu vycentrovanou a naklopit dopadající svazek (tzv. *centrované zobrazení v tmavém poli*). Pokud je vzorek orientován tak, že pouze přímý a jeden difraktovaný svazek mají dostatečnou intenzitu, jedná se o *dvousvazkové přiblížení*, které skýtá snazší interpretaci výsledků. Příklad takového

snímku je uveden na Obrázku 4.1. Zde objektivovou clonou prochází i část přímého svazku, který způsobuje vysokou intenzitu v levém horním rohu. V příští kapitole je kvůli šetření inkoustu místo „centrované zobrazení ve tmavém poli ve dvousvazkovém přiblížení“ nepřesně používáno prosté „zobrazení ve tmavém poli“ (DF).

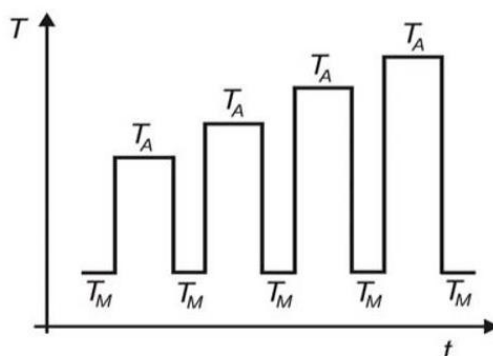


Obrázek 4.1: Centrované zobrazení ve tmavém poli ve dvousvazkovém přiblížení slitiny Al-0,25Sc-0,25Er-0,15Zr.

Ve skenovacím módu transmisního elektronového mikroskopu (STEM) rastruje úzký svazek dopadajících elektronů po povrchu vzorku podobně jako u SEM. I v STEM je možno vybrat pouze přímý nebo difraktovaný svazek, avšak místo clon se vhodně umísťují detektory. Díky tomu, že Braggův rozptyl je obvykle zanedbatelný pro dostatečně velké rozptylové úhly ($> 5^\circ$ [51]), je možné k vytvoření obrazu využít pouze tzv. rutherfordovsky rozptýlené elektrony. Tím vymizí závislost intenzity na orientaci a zůstane rostoucí závislost intenzity na atomovém čísle a tloušťce daného místa (odtud název *Z kontrast*).

4.5. Izochronní žíhací režim

Schéma izochronního žíhacího režimu je uvedeno na Obrázku 4.2 [52]. Žíhání probíhá v krocích stejné doby, rozdíl teplot sousedních kroků je konstantní a daná veličina je po každém kroku měřena při stejné teplotě T_M .



Obrázek 4.2: Schéma izochronního žíhacího režimu.

Izochronní žíhání vzorků v této práci probíhalo v krocích 30 °C/30 min (tj. doba dílčích kroků izochronního žíhání byla 30 min a s každým krokem byla teplota žíhání navýšena o 30 °C, což odpovídá efektivní rychlosti ohřevu 1 °C/min) od teploty 90 °C do 570 °C, resp. do 600 °C. Při nižších teplotách (do 240 °C) byly vzorky žíhány v olejové lázni, za vyšších teplot pak v laboratorní muflové elektrické odporové peci s vlastní ochrannou argonovou atmosférou a termoregulací. Každý krok byl zakončen kalením, přičemž po žíhání do teploty 240 °C byly vzorky kaleny v kapalném dusíku a při vyšších teplotách ve vodě pokojové teploty.

4.6. Studované materiály

Předmětem studia byla slitina o nominální koncentraci Al-0,25Sc-0,25Er-0,15Zr (dále bude označováno jako Sc slitina) a dvě slitiny bez příměsi Sc – jedna s vyšší koncentrací Er: Al-0,25Er-0,15Zr (HC slitina) a jedna s nižší: Al-0,10Er-0,15Zr (LC slitina) (vše v hm.%). Materiály byly studovány ve stavu po odlití a během izochronního žíhání popsaného výše. Slitiny Sc a HC byly také zkoumány během izotermického stárnutí při teplotě 600 °C. V případě slitiny HC byl také studován vliv deformace vnesené válcováním za studena s celkovou redukcí 40% (CR40),

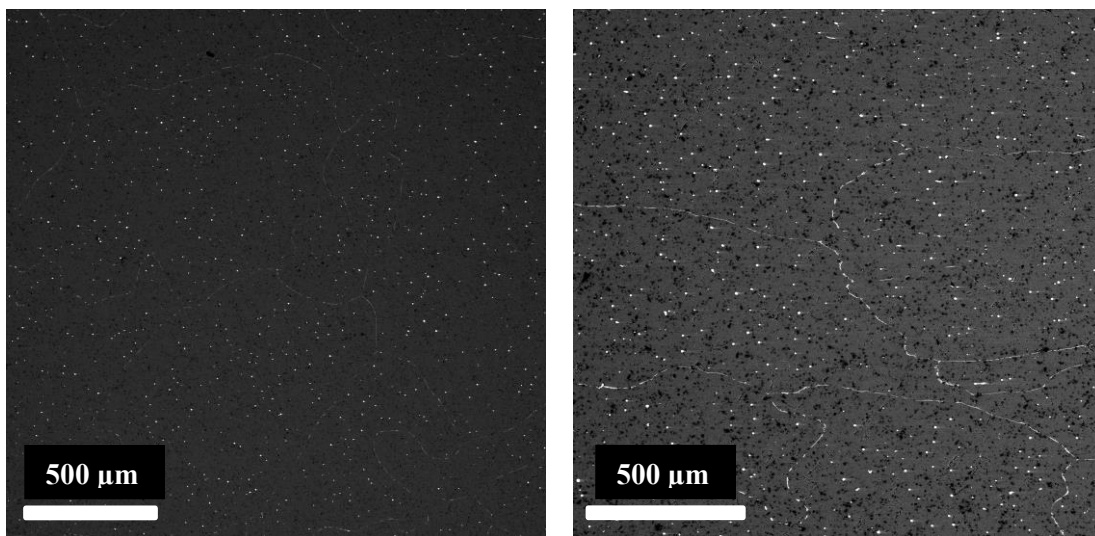
resp. 70% (CR70). Litá slitina HC a její deformované varianty byly rovněž vystaveny izochronnímu žíhání od teploty 90 °C do teploty 570 °C.

5. Výsledky měření a jejich diskuze

5.1. Vliv přítomnosti Sc a koncentrace Er

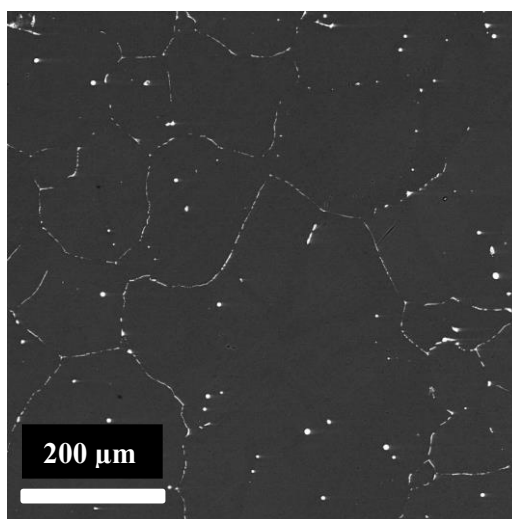
5.1.1. Výchozí stav slitin

Na Obrázku 5.1 jsou uvedeny SEM BSE snímky slitin LC, HC a Sc ve stavu po odlití. V HC a Sc slitině je možné pozorovat eutektikum podél hranic zrn a sférické primární částice uvnitř zrn, přičemž v obojím je dle EDS zvýšená koncentrace Er. Tmavé body viditelné především na Obrázku 5.1 b) jsou důsledkem přípravy vzorků, kdy se SiO_2 částice z brusného papíru zasekávaly do vzorku. Na Obrázku 5.2 [53] je uveden příklad EDS mapování pro slitinu HC, kde je vidět, že koncentrace Er je zvýšená v eutektiku a primárních částicích, kdežto Zr je distribuováno spíše homogenně. Vliv přítomnosti Sc je patrný na EBSD snímcích na Obrázku 5.3 [54]. Slitina Sc obsahuje zrna velikosti stovek μm , oproti tomu v HC slitině, která neobsahuje Sc, jsou zrna řádově větší ($\sim 1 \text{ mm}$).



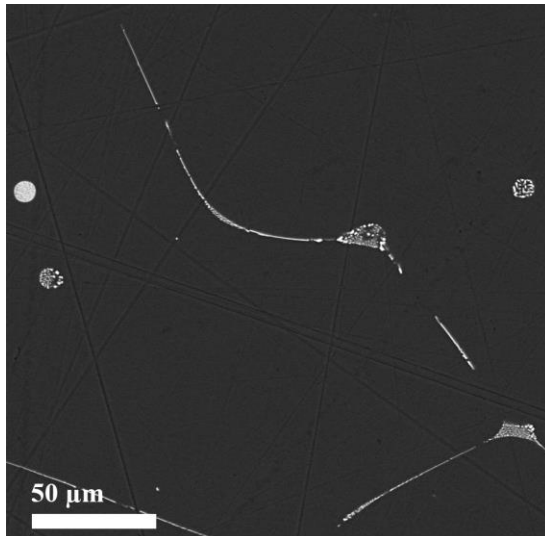
a)

b)

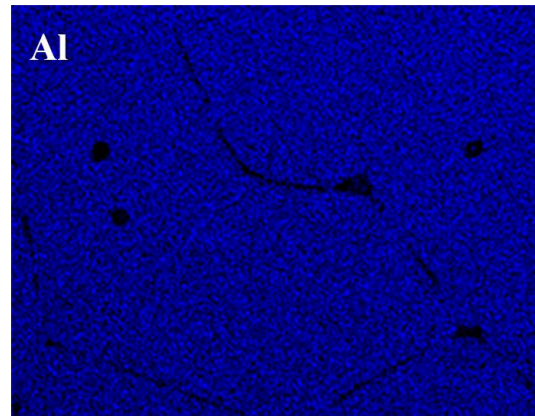


c)

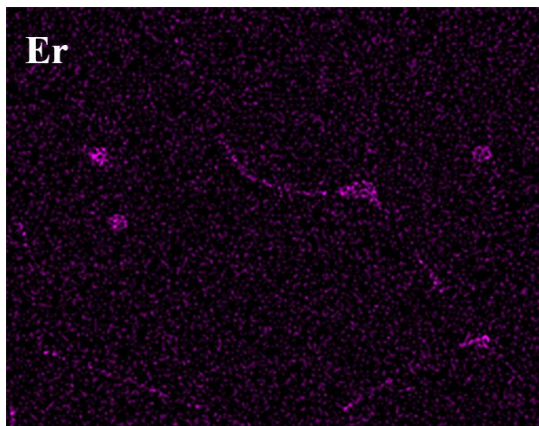
Obrázek 5.1: Přehledové SEM BSE snímky slitiny a) LC, b) HC a c) Sc.



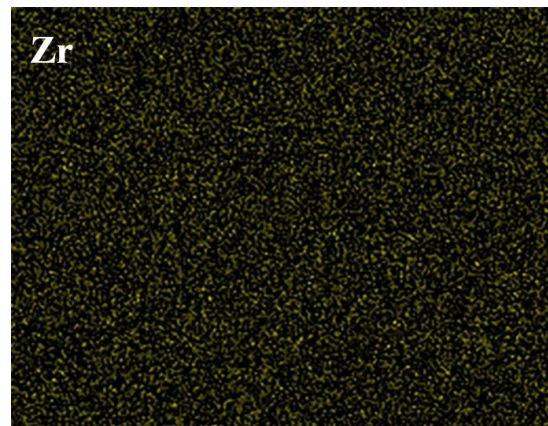
a)



b)

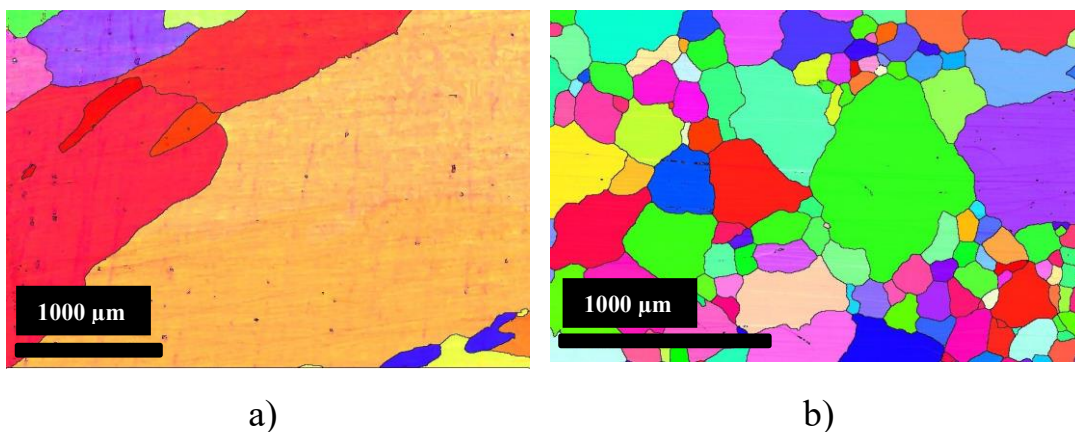


c)

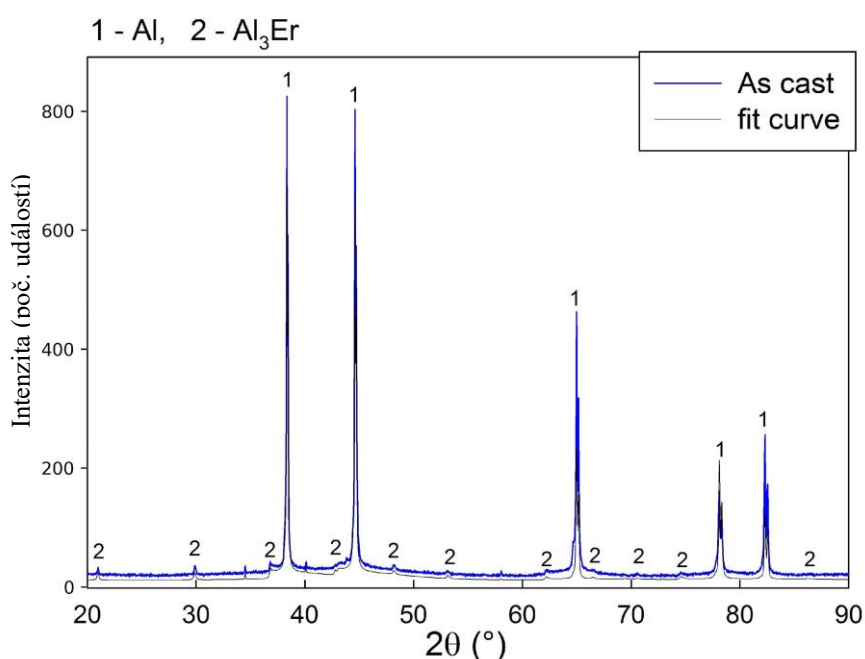


d)

Obrázek 5.2: slitina HC ve výchozím stavu. a) SEM BSE, b-d) EDS mapování pro prvky Al, Er a Zr.



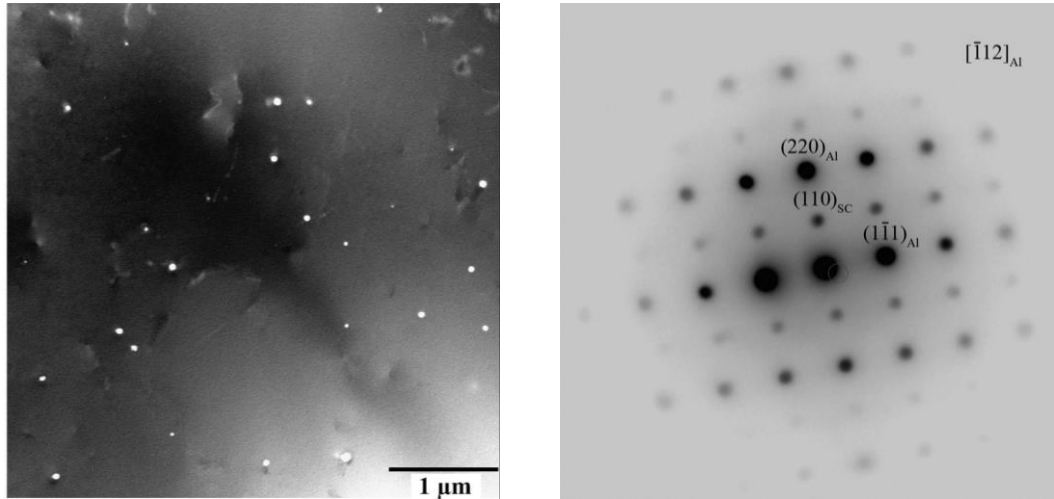
Obrázek 5.3: EBSD slitin a) HC a b) Sc.



Obrázek 5.4: XRD difraktogram slitiny HC ve výchozím stavu.

V difraktogramu slitiny HC na Obrázku 5.4 [55] jsou kromě peaků od α -Al vidět pouze maxima odpovídající struktuře $L1_2$ a mřížovému parametru $(4.213 \pm 0.002) \text{ \AA}$, což je velmi blízké hodnotě uváděné pro Al_3Er : 4.215 \AA [21]. Částice zobrazené na Obrázku 5.1 by tak mohly být primární částice fáze Al_3Er . Fáze Al_3Er je však ve výchozím stavu HC slitiny přítomna také v podobě sekundárních částic, které jsou viditelné na DF TEM snímku na Obrázku 5.5 a) pořízeného z $L1_2$ reflexe poblíž pólu $[112]$. Vzhledem k malé objemové frakci částic byl kontrast $L1_2$ stop v klasickém SAED uspořádání příliš slabý. Proto byla $L1_2$ struktura potvrzena pomocí mikro-

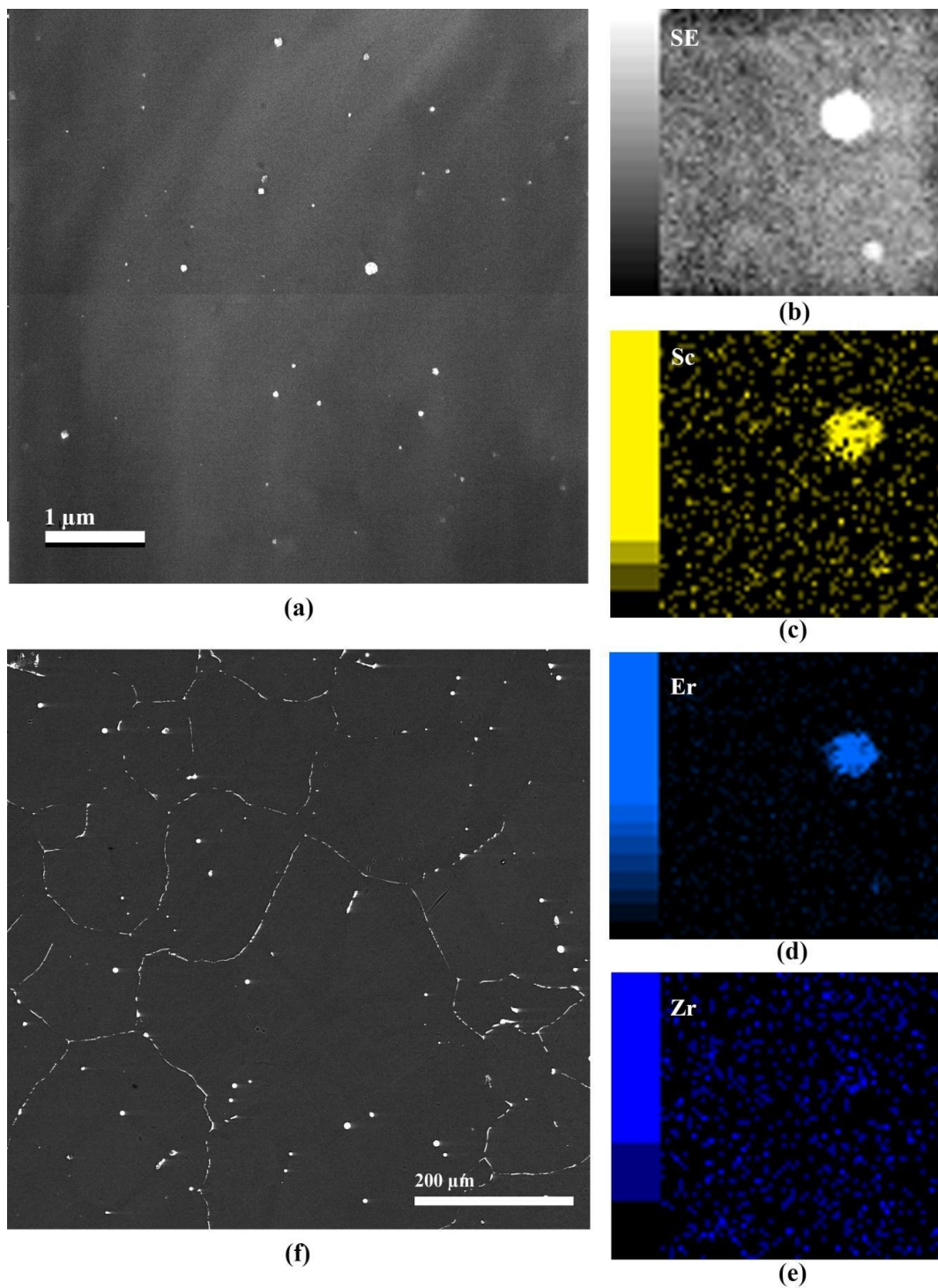
difrakce (Obrázek 5.5 b)), kde SC značí zakázané reflexe pro plošně centrovanou kubickou strukturu. Na Obrázku 5.6 [56] je pak uveden DF snímek a EDS mapování slitiny Sc, které naznačuje, že Sc a Er je v rámci částic rozmístěno homogenně a že částice neobsahují Zr. Na Obrázku 5.6 f) je uveden SEM snímek slitiny Sc, kde je vidět eutektikum a sférické primární částice, přičemž dle EDS je v obojím zvýšená koncentrace Er a Sc.



a)

b)

Obrázek 5.5: TEM snímky slitiny HC ve výchozím stavu. (a) DF snímek poblíž pólu $[112]$, (b) mikro-difrakční obrazec v $[-112]$ pólu.



Obrázek 5.6: a) DF TEM slitiny Sc ve výchozím stavu, b-d) EDS mapování, f) SEM BSE snímek slitiny Sc.

V Tabulce 5.1 jsou uvedeny výchozí hodnoty mikrotvrdoosti slitin HC, LC a Sc. Nejvyšší hodnota byla naměřena pro slitinu Sc, která obsahuje nejvíce příměsí, a nejnižší pro slitinu LC, kde jsou koncentrace příměsí. Rozdíly výchozích hodnot mikrotvrdoosti tak lze vysvětlit na základě příměsového zpevnění a/nebo odlišnou velikostí zrn (viz Obrázek 5.3).

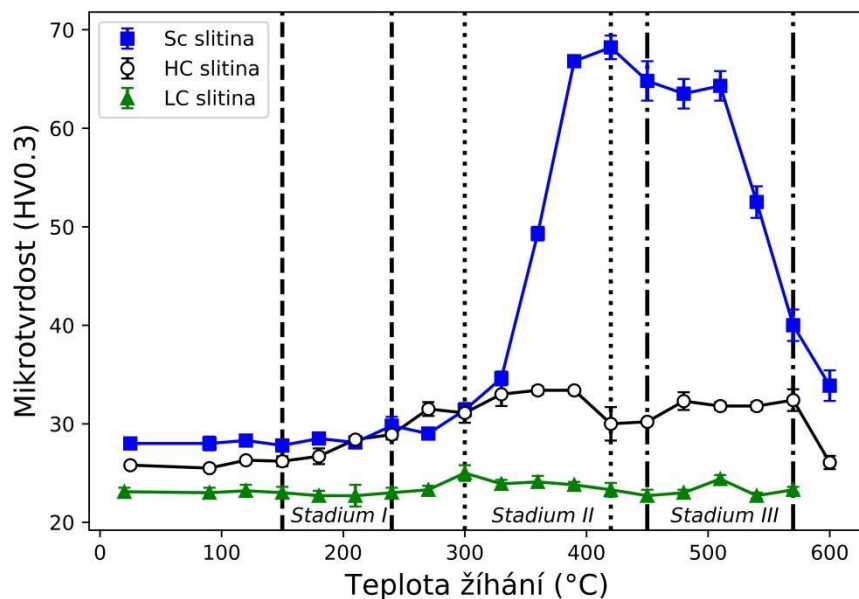
Slitina	Výchozí hodnota mikrotvrlosti (HV0.3)
LC	23,1 ± 0,4
HC	25,8 ± 0,2
Sc	28,0 ± 0,5

Tabulka 5.1: Výchozí hodnoty mikrotvrlosti slitin LC, HC a Sc.

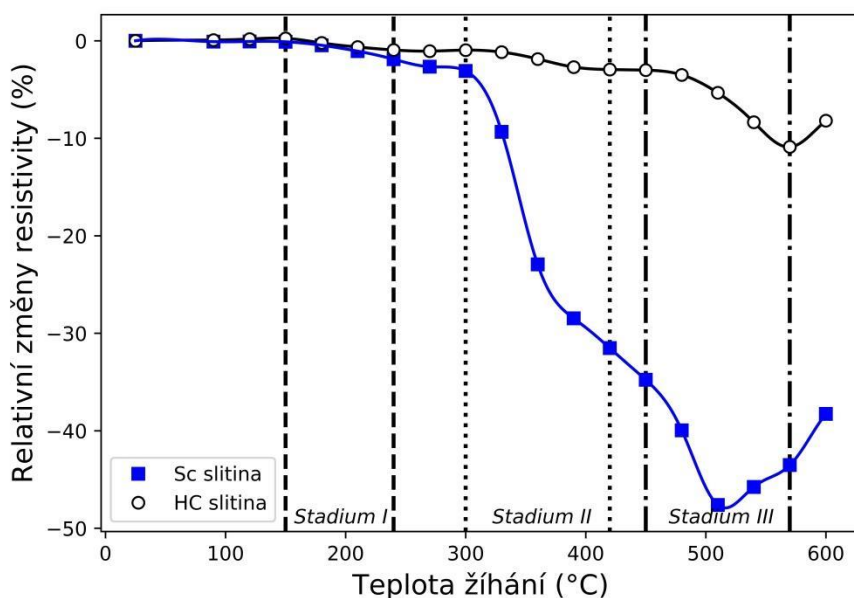
5.1.2. Izochronní žihání

Na Obrázku 5.7 jsou uvedeny izochronní žihací křivky mikrotvrlosti slitin LC, HC a Sc. V HC slitině dochází v intervalu teplot 200–300 °C (Stadium I) k mírnému vytvrzení, poté dochází k dalšímu vytvrzení s maximem kolem 390 °C (Stadium II), dále přichází mírný pokles hodnot mikrotvrlosti následovaný růstem s maximem kolem 510 °C (Stadium III). Ve slitině LC jsou změny mikrotvrlosti během izochronního žihání minimální. Nevýrazná maxima lze pozorovat při teplotách 300 °C a 510 °C. K nejvýraznějšímu vytvrzení dochází ve slitině Sc v teplotním intervalu odpovídajícím Stadiu II ($\Delta HV_{0.3} \sim 40$). Poté přichází, podobně jako v HC slitině, mírný pokles a maximum kolem 510 °C.

V případě slitin HC a Sc byla měřena také rezistivita během izochronního žihání. Křivky relativních změn rezistivity jsou uvedeny na Obrázku 5.8. Zde je možné pozorovat poklesy hodnot při teplotách odpovídajících teplotním oblastem vytvrzení v křivkách mikrotvrlosti. Ve slitině Sc jsou opět změny výraznější. Na Obrázcích 5.7 a 5.8 jsou přibližně vyznačeny teplotní intervaly jednotlivých stadií.



Obrázek 5.7: Izochronní žhací křivky mikrovrstnosti slitin LC, HC a Sc.

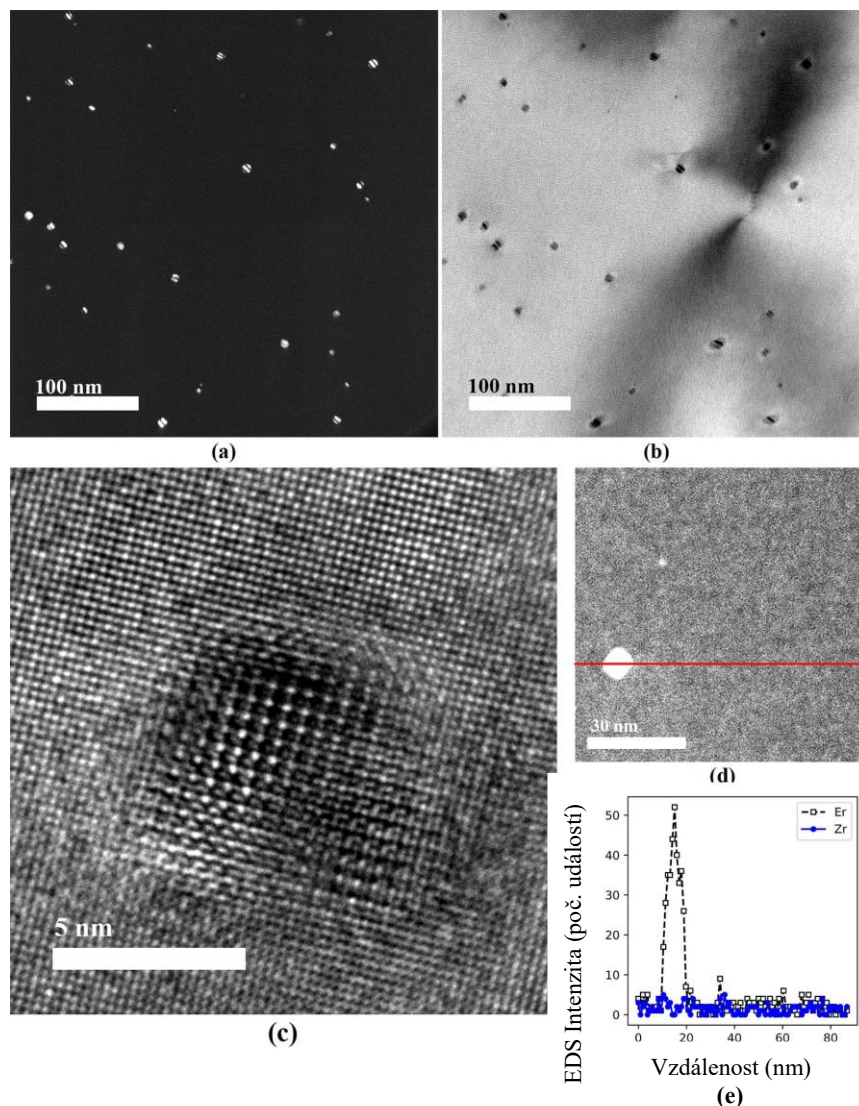


Obrázek 5.8: Izochronní žhací křivky relativních změn rezistivity slitin HC a Sc.

Diskuze o raných precipitačních stádiích systému Al–Er (či Al–Er–Sc nebo Al–Er–Sc–Zr) v dostupné literatuře chybí. Karnesky [57] pozoroval během izochronního žhání slitiny Al–Sc–Er v krocích 25 °C/1 hod mírné vytvrzení kolem 100 °C (které nepozoroval ve slitině Al–Sc), avšak příčinu tohoto jevu neobjasnil. V případě podobných, ale o mnoho detailněji prostudovaných systémech Al–Sc a Al–Sc–Zr, bylo ukázáno, že samotnému formování částic Al₃Sc předchází tvorba shluků

bohatých na Sc [39,40,42,58]. Vlach a kol. [40,42,58] ukázali, že tvorba Sc shluků je spojena s mírným růstem hodnot mikrotvrdost a poklesem rezistivity a že shlukování je výraznější v deformovaném materiálu (o vlivu deformace je dále pojednáno v kap. 5.2.2). Analogicky se dá usuzovat, že mírné změny hodnot mikrotvrdosti a rezistivity ve slitině HC ve Stadiu I by mohly být způsobeny tvorbou shluků bohatých na Er. Ve slitině Sc by Stadium I mohlo být spojeno s tvorbou Er a Sc shluků, nebo Er,Sc shluků.

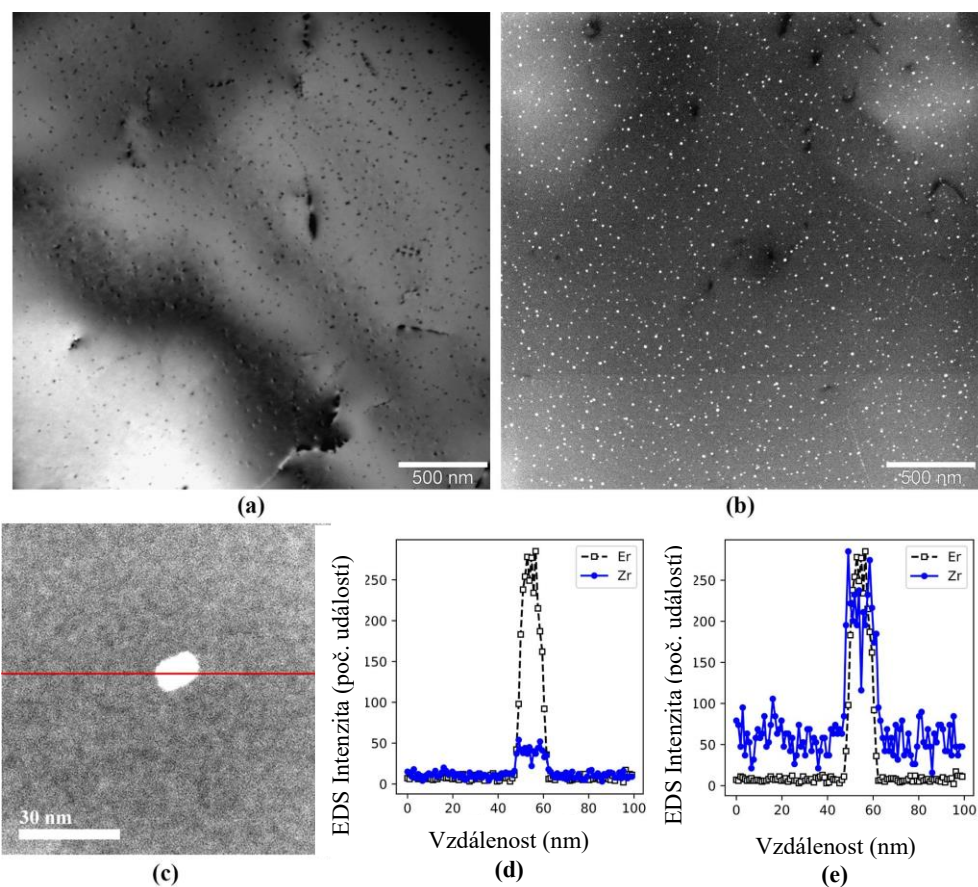
Na Obrázku 5.9 [55] jsou shrnuty výsledky pozorování HC slitiny po izochronním žíhání do 390 °C (což odpovídá teplotní Stadiu II) [55]. DF snímek a odpovídající BF snímek (Obrázek 5.9 a,b)) ukazují částice fáze Al_3Er vykazující Ahsbyův-Brownův kontrast, důsledek elasticky akomodovaného napětí na rozhraní matrice/precipitát. Koherentní rozhraní dokládá HRTEM snímek na Obrázku 5.9 c). Lze předpokládat, že vytvrzení a pokles rezistivity v HC slitině ve Stadiu II jsou spojeny se vznikem částic fáze Al_3Er . EDS profil (Obrázek 5.9 d,e)) potvrzuje, že Zr se této fáze rozpadu přesyceného tuhého roztoku neúčastní. To odpovídá nižší difuzivitě Zr v Al v porovnání s Er (a Sc) [32], přestože na základě výsledků teoretické práce [59] mají Al_3Er precipitáty poměrně velké kritické hodnoty nukleačního poloměru.



Obrázek 5.9: TEM pozorování HC slitiny po izochronním žhání do 390 °C: a) DF snímek, b) odpovídající BF snímek, c) HRTEM snímek, d,e) EDS čárový sken.

Na základě pozorování slitiny HC po izochronním žhání do 510 °C pomocí TEM (Obrázek 5.10 [55]) lze soudit, že vytvrzení a pokles rezistivity kolem 510 °C je spojen s vlivem atomů Zr. Po aktivaci jejich difuze mohou atomy Zr segregovat na rozhraní Al_3Er precipitát/matrice a vytvořit obálku kolem Al_3Er , což vede k vzniku precipitátů $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Zr})$, podobně jako bylo pozorováno v případě systémů Al-Sc-Zr [25,60] a Al-Sc-Er-Zr [47,48]. Na DF snímku na Obrázku 5.10 b) jsou vidět řetízky částic, což dokazuje, že některé precipitáty vznikají na dislokacích. EDS profil skrz částice (Obrázek 5.10 (c-e)) není příliš přesvědčivým důkazem core-shell struktury precipitátů, nicméně je známo, že jak kinetický předpoklad (rozdílné difuzivity Er a Zr [32]), tak termodynamický předpoklad (energeticky nejvýhodnější uspořádání dle

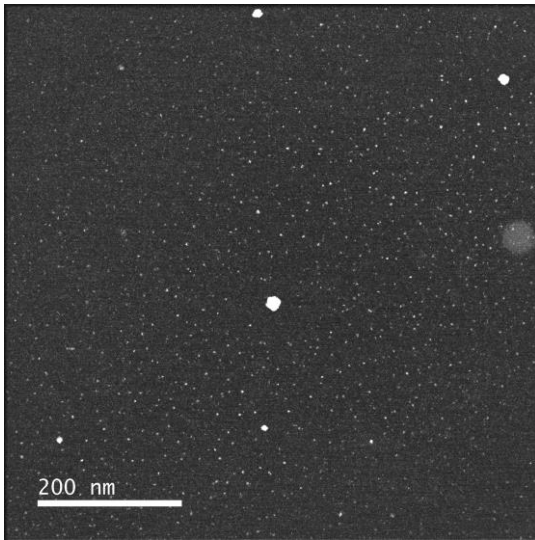
výpočtu z prvního principu [59]) pro vznik core-shell struktury jsou splněny, a tak by měly odpovídat většině vzniklých precipitátů.



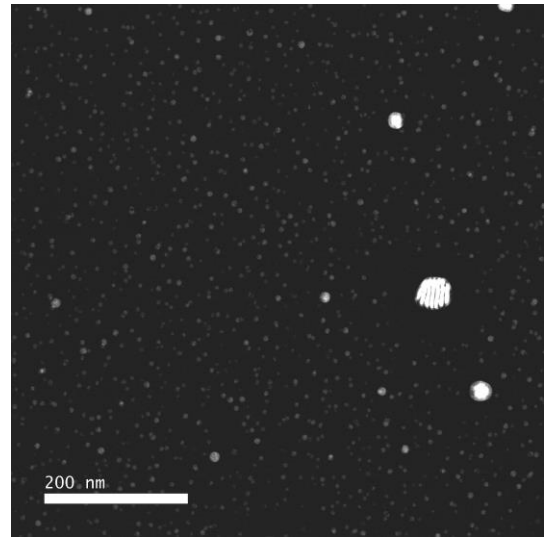
Obrázek 5.10: TEM pozorování HC slitiny po izochronním žihání do 510 °C: a) BF snímek, b) odpovídající DF snímek, c,d) EDS čárový sken, e) normalizovaný profil intenzity.

Obrázek 5.11 shrnuje TEM pozorování slitiny Sc po izochronním žihání do 390 °C (a,c,e), resp. po izochronním žihání do 510 °C (b,d,f). Z porovnání snímků 5.11 a) a b), resp. c) a d), je patrné výrazné zhrubnutí precipitátů, což vysvětluje pokles hodnot mikrotvrlosti mezi Stadii II a III. Z EDS profilů na Obrázku 5.11 e,f) vyplývá, že Sc slitina izochronně vyžihána do 390 °C, resp. 510 °C, obsahuje částice fáze $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Er})$, resp. $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Er},\text{Zr})$.

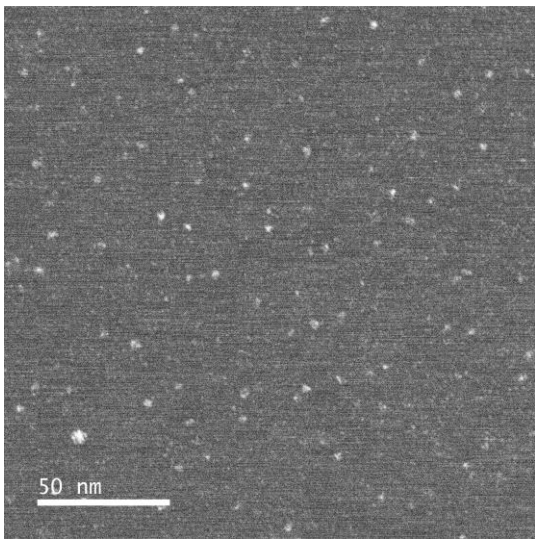
V případě Sc slitiny se tak lze domnívat, že ze shluků vzniklých v teplotním Stadiu I, vznikají ve Stadiu II částice $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Sc})$, které způsobují značné vytvrzení a při dalším žihání hrubnou, a ve Stadiu III se formují částice fáze $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Sc},\text{Zr})$.



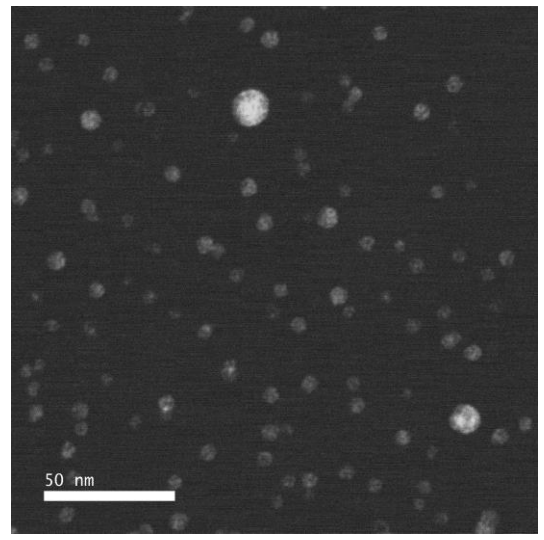
a)



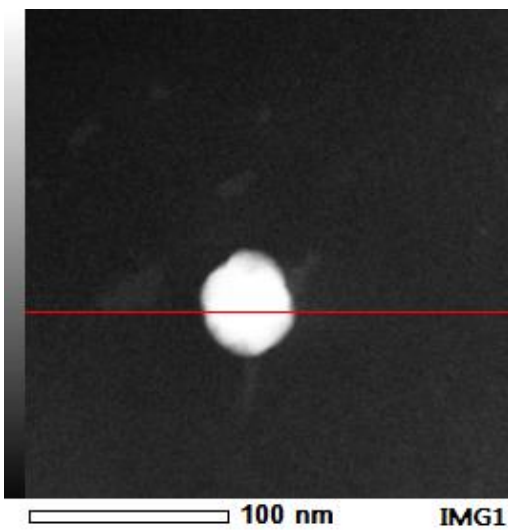
b)



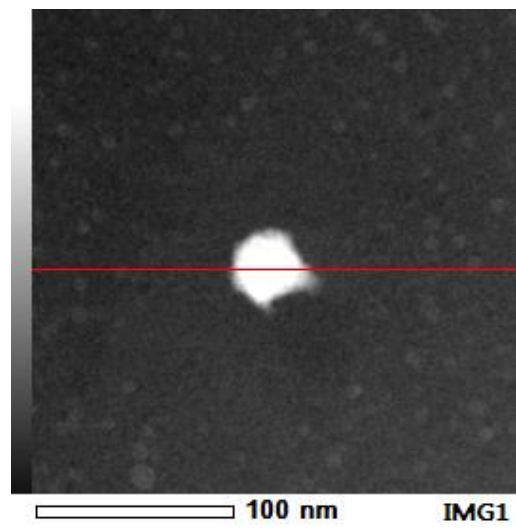
c)



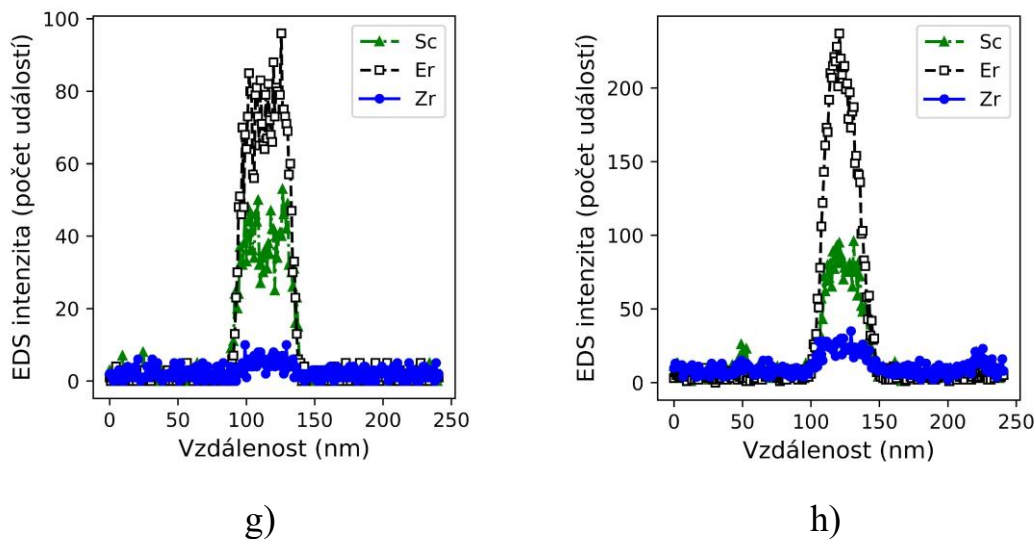
d)



e)

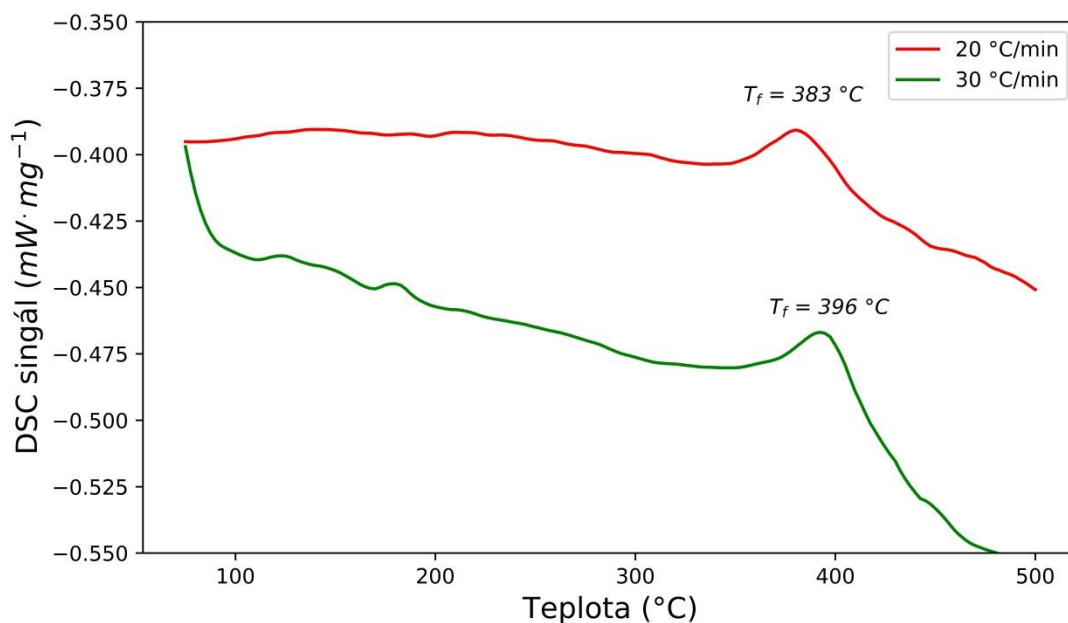


f)



Obrázek 5.11: Výsledky TEM pozorování slitiny Sc po izochronním žihání do 390 °C (a,c,e,g), resp. do 510 °C (b,d,f,h). a-d) přehledové DF snímky, e-h) EDS profily.

V DSC křivkách vzorků slitin HC a LC nebyla pozorována dostatečná tepelná odezva na lineární ohřev v žádné z měřených rychlostí ohřevu. V případě slitiny Sc byl v DSC křivkách pozorován jeden exotermický proces, který byl dostatečně výrazný při rychlostech ohřevu 2, 5, 10, 20 a 30 °C/ min. Ukázky DSC křivek v rychlostech ohřevu 20 a 30 °C/ min jsou uvedeny na Obrázku 5.12.



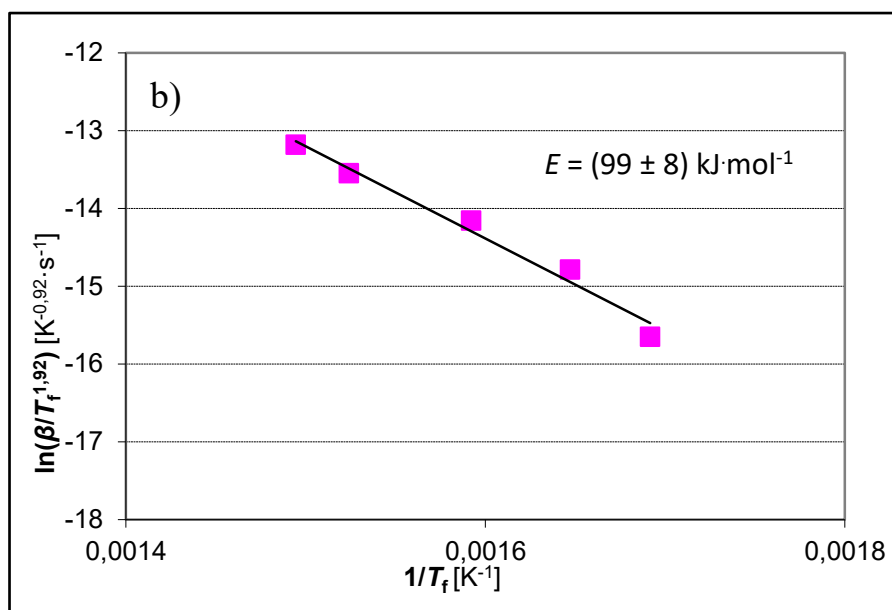
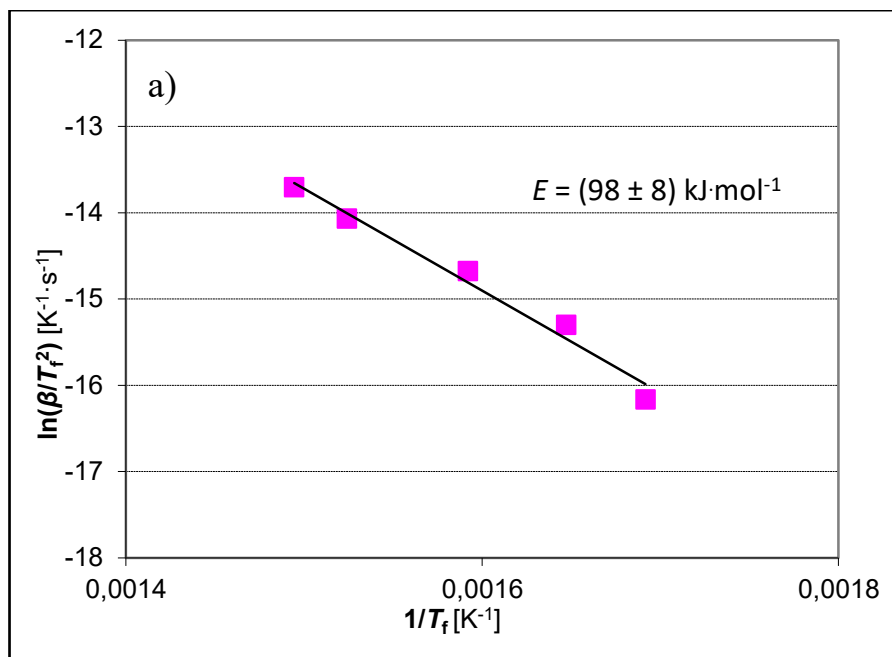
Obrázek 5.12 Ukázky DSC křivek slitiny Sc při rychlostech ohřevu 20 °C/min (červená křivka) a 30 °C/min (zelená křivka).

Rychlost ohřevu (°C/min)	2	5	10	20	30
Charakteristická teplota (°C)	318	334	355	383	396

Tabulka 5.2: Charakteristické teploty procesu pozorovaného v DSC křivkách slitiny Sc v různých rychlostech ohřevu.

S vyšší rychlostí ohřevu dochází k posunu maxima pozorovaného tepelného procesu směrem k vyšším teplotám. Charakteristické teploty T_f příslušné maximum procesu v jednotlivých rychlostech ohřevu jsou uvedeny v Tabulce 5.2. Fitem závislosti teploty maxima tepelného procesu na rychlosti ohřevu lze určit aktivační energii daného procesu (viz. kap. 2.3.), k čemuž slouží Kissingerův graf na Obrázku 5.13 a). Směrnice v Kissingerově grafu odpovídá aktivační energii (98 ± 8) kJ mol⁻¹, což je hodnota nižší než jaká byla pozorována pro tvorbu Al₃Sc částic ve slitinách Al–Sc a Al–Sc–Zr (120–130 kJ mol⁻¹ [23,58]). Teplotně odpovídá pozorovaný tepelný proces Stadiu II, kdy pravděpodobně dochází k tvorbě částic Al₃(Er,Sc). Nižší naměřená aktivační energie by tak mohla být dána vyšší difuzivitou Er v Al (v porovnání s Sc).

Alternativně by nejprve mohly vznikat částice Al_3Er , což, jak ukázala DSC měření slitin HC a LC, nevede k výrazné tepelné odezvě, které pak hrají roli nukleačních center pro tvorbu Al_3Sc . To by znamenalo snížení povrchové energie částic a tedy i nižší aktivační energii. V rychlosti ohřevu 30 °C/min nabyl tepelný proces maxima při $T_f \sim 396\text{ °C}$, což pro spočtenou hodnotu aktivační energie odpovídá relativně nízké hodnotě parametru zavedeného v kap. 2.3.: $y_f \sim 17,7$. Starinkova metoda výpočtu aktivační energie, která spočívá v lepší aproximaci teplotního integrálu (2.13), však vede v rámci statistické chyby ke shodné hodnotě $E = (99 \pm 8)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Starinkův graf k výpočtu aktivační energie je uveden na Obrázku 5.13 b).

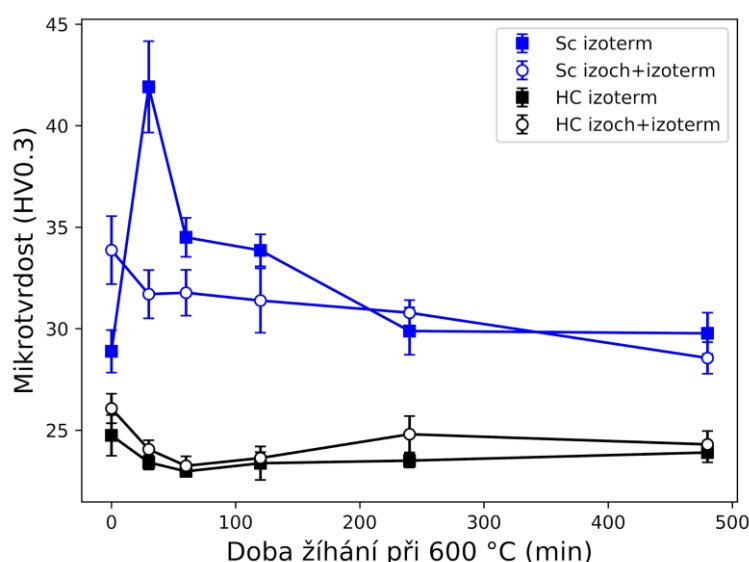


Obrázek 5.13: a) Kissingerův graf a b) Starinkův graf k výpočtu aktivační energie.

5.1.3. Rozpouštěcí žíhání na 600 °C

Na Obrázku 5.14 jsou uvedeny závislosti mikrotvrdości slitin HC a Sc na době izotermického žíhání při 600 °C, přičemž jsou zde porovnány vzorky, které byly žíhány rovnou ze stavu po odlití (izoterm), se vzorky izochronně vyžíhanými v krocích 30 °C/30 min do teploty 600 °C a následně žíhanými při 600 °C (izoch+izoterm). Ve vzorku izoch+izoterm slitiny Sc je výchozí hodnota

mikrotvrdosti vyšší než ve vzorku izoterm, což je nejspíš dáno přítomností $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Sc},\text{Zr})$ precipitátů utvořených během izochronního žíhání. Růst hodnot mikrotvrdosti vzorku izoterm slitiny Sc po 30 min žíhání lze patrně přisuzovat precipitačnímu vytvrzení. Během izotermického žíhání dochází pouze k poklesu hodnot mikrotvrdosti vzorku izoch+izoterm slitiny, což souvisí s hrubnutím částic vzniklých během izochronního žíhání či s růstem zrn. V případě vzorku izoterm slitiny HC vytvrzení pozorováno nebylo, což je nejspíš dáno rychlým zhrubnutím částic. Nárůst hodnot mikrotvrdosti vzorku izoch+izoterm slitiny HC s maximem na 240 min, který je ale spojen s poměrně velkou statistickou chybou, by mohl být způsoben dodatečnou precipitací Al_3Zr . To by však bylo třeba ověřit dalším pozorováním.

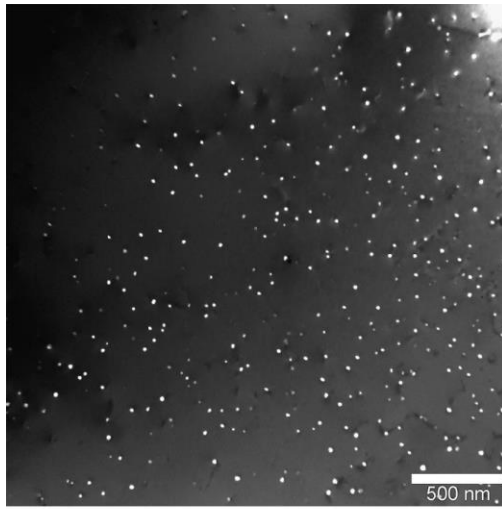


Obrázek 5.14: Závislost hodnot mikrotvrdosti na době stárnutí při 600 °C.

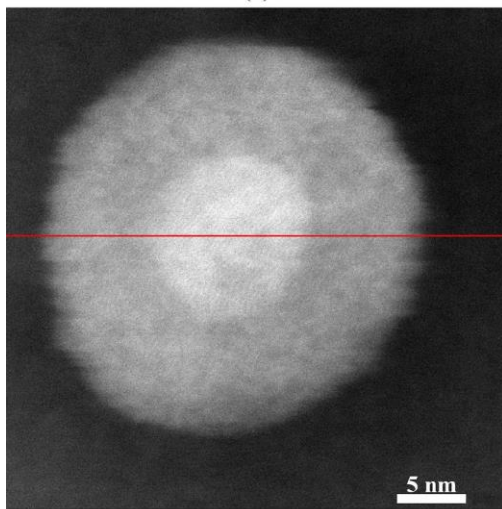
Vzorky izoterm slitin HC a Sc byly dále zkoumány pomocí (S)TEM a XRD po 2 a 4 hod žíhání na teplotě 600 °C. Na Obrázku 5.15, resp. 5.16, [55] jsou znázorněny výsledky (S)TEM pozorování slitiny HC po dvou, resp. čtyřech, hodinách žíhání na 600 °C. Na Obrázku 5.15 a), resp. 5.16 a), jsou vidět rovnoměrně distribuované částice se strukturou L_{12} . STEM HAADF snímek a EDS profil na Obrázku 5.15 b,c), resp. 5.16 b,c), ukazují, že částice jsou tvořeny jádrem bohatým na Er a slupkou bohatou na Er i Zr. Tomu odpovídají i výsledky XRD. V XRD spektru byly

identifikovány dvě fáze se strukturou $L1_2$. Na základě Rietveldovy analýzy byly vyhodnoceny mřížové parametry a hmotnostní podíly obou fází. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 5.3 [55]. Mřížový parametr jedné fáze odpovídá hodnotě pro Al_3Er (4.215 Å [21]). U druhé fáze je mřížový parametr v rozmezí hodnot uváděných pro Al_3Er a Al_3Zr (4.08 Å [21]).

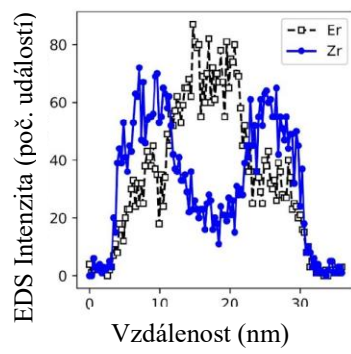
Částice vzniklé ve slitině HC během izotermického žíhání na 600 °C se tedy skládají z jader tvořeného fází Al_3Er a slupky tvořené fází $Al_3(Er,Zr)$, přičemž hmotnostní podíl jader s dobou žíhání na 600 °C klesá a hmotnostní podíl slupek roste. Mírný pokles mřížového parametru fáze Al_3Er mezi 2 a 4 hod žíhání, lze vysvětlit tím, že s růstem slupek se zvětšuje napětí působící na jádra částic, nebo tím, že Zr vstupuje do jader. Ze srovnání EDS profilů na Obrázku 5.15 c) a 5.16 c) se s uvažováním neměnné hodnoty mřížového parametru fáze $Al_3(Er,Zr)$ (viz. Tabulka 5.3) zdá, že mřížový parametr fáze $Al_3(Er,Zr)$ nezávisí na atomovém poměru Er/Zr.



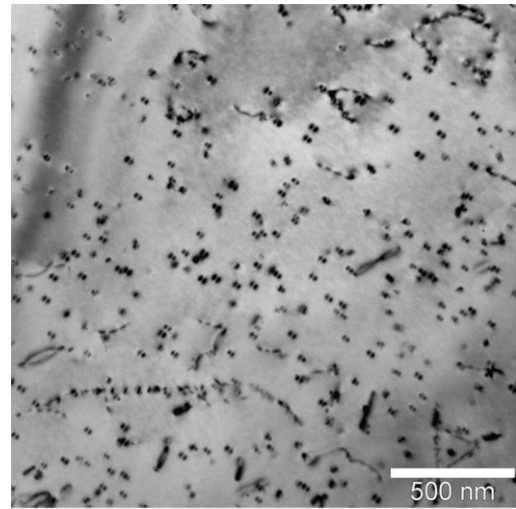
(a)



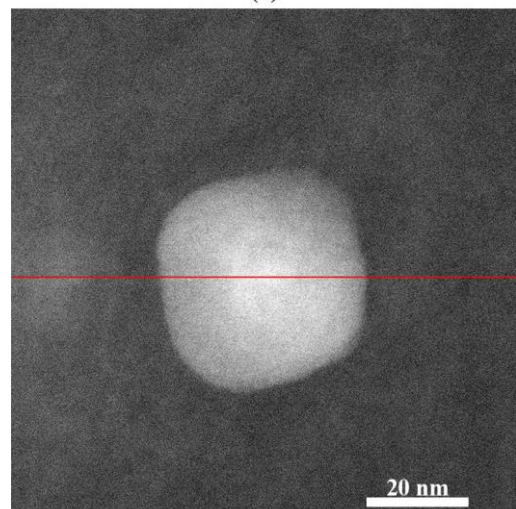
(b)



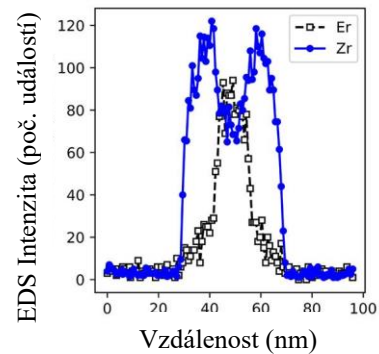
(c)



(a)



(b)



(c)

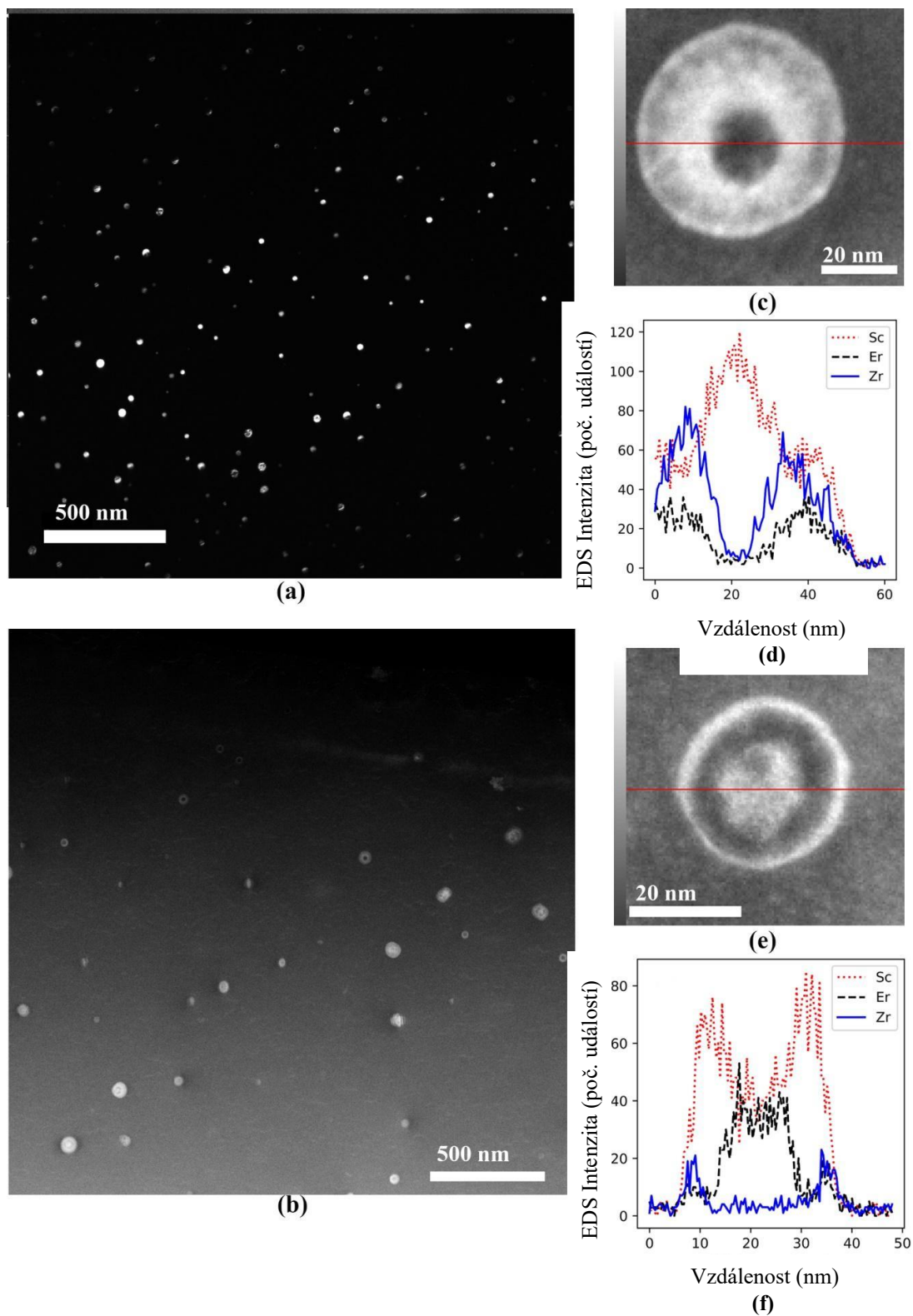
Obrázek 5.15: HC slitina po 2 hod žíhání na 600 °C. a) přehledový DF snímek, b,c) EDS profil.

Obrázek 5.16: HC slitina po 4 hod žíhání na 600 °C. a) přehledový BF snímek, b,c) EDS profil.

	Al ₃ Er fáze Mřížový parametr (Å)	Hm. zlomek	Al ₃ (Er,Zr) fáze Mřížový parametr (Å)	Hm. zlomek
2 h žihání na 600 °C	4.214 ± 0.001	0.54%	4.150 ± 0.004	0.23%
4 h žihání na 600 °C	4.194 ± 0.012	0.23%	4.158 ± 0.002	0.43%

Tabulka 5.3: Mřížové parametry a objemové frakce fází identifikovaných v XRD difraktogramech slitiny HC po 2 a 4 h žihání na 600 °C.

V Sc slitině byly po 2 hod žihání na 600 °C byly pozorovány částice dvojího typu, jak je ukázáno na Obrázku 5.17 [56]. Na Obrázku 5.17 a) je přehledový DF snímek poblíž pólu [110]. Na STEM HAADF snímku na Obrázku 5.17 b) jsou vidět jednak částice se světlým středem a jednak částice s tmavým středem. Tmavý střed odpovídá vzhledem k Z-kontrastu STEM HAADF snímků a vzhledem k relaci atomových hmotností $m_{Sc} < m_{Zr} < m_{Er}$ zvýšené koncentraci Sc v jádrech částic. To potvrzuje i EDS čárový profil (Obrázek 5.17 c,d)). Druhý typ částic (se světlým středem, Obrázek 5.17 e,f)) odpovídá předchozímu zkoumání systému Al–Sc–Er–Zr [32,47,61], kde byly pozorovány částice Al₃(Er,Sc,Zr) s core–double-shell strukturou se středem bohatým na Er, vnitřní slupkou bohatou na Sc a vnější slupkou bohatou na Zr, což je vysvětlováno na základě relací pro difuzivity v Al: $D_{Er} > D_{Sc} > D_{Zr}$ [32,33,47,61]. Vo a kol. [32] ukázali, že přítomnost malého množství Si ve slitině Al–Sc–Er–Zr vede k pozměnění rozpadové řady přesyceného roztoku, kdy místo formování obalu bohatého na Sc kolem dříve utvořených částic Al₃Er dochází rovnou k tvorbě Al₃(Sc,Er), což vede k částicím s homogenním Sc,Er středem obklopeným slupkou bohatou na Zr. To však zcela neodpovídá struktuře částic se světlým středem (Obrázek 5.17 c,d)). Navíc, přestože je možné přítomnost Si v materiálech studovaných v této práci předpokládat vzhledem k jejich komerční čistotě, ani EDS, ani XRF přítomnost Si nepotvrdily v žádném ze studovaných materiálů. Důvod přítomnosti dvojího typu částic bude pravděpodobně jeden z následujících: a) různá místa nukleace (homogenní nukleace/dislokace), b) vliv přítomnosti nedetekované příměsi, c) jeden typ z těchto částic je pouze (přechodové) vývojové stádium druhého typu. Potvrzení těchto domněnek si vyžaduje dalšího studia.



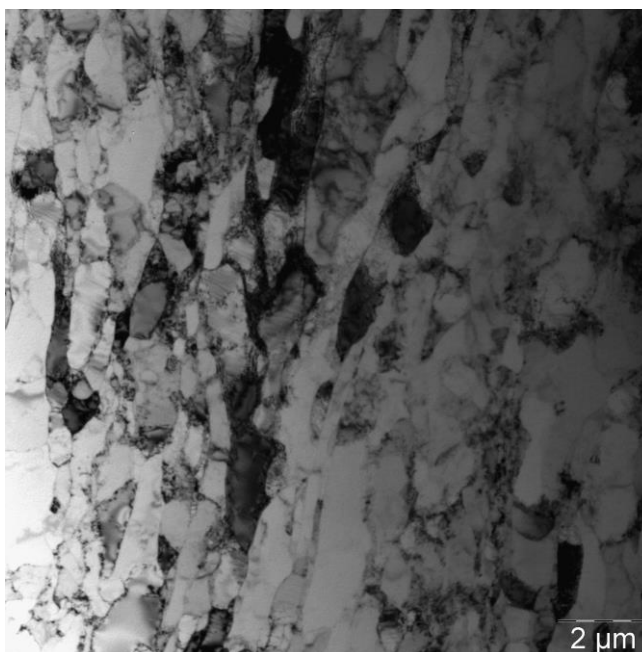
Obrázek 5.17: Sc slitina po 2 hod žihání na 600 °C: a) DF snímek, b) STEM HAADF snímek, c,d) a e,f) EDS čárové profily.

5.2. Vliv válcování za studena

Tato kapitola je věnována studiu vlivu deformace na precipitační procesy v slitině HC. Jsou zde porovnávány vzorky ve stavu po odlití (zde značené AC) a ve stavu po válcování za studena s celkovou redukcí 70% (CR70) a jejich odezva na izochronní žíhání v krocích 30 °C/30 min (tj. stejné jako v kap. 5.1.2). Mikrotvrdotost byla měřena také pro stav po válcování za studena s celkovou redukcí 40% (CR40).

5.2.1. Deformovaná mikrostruktura

Na TEM snímku stavu CR70 uvedeném na Obrázku 5.18 je vidět typická deformovaná mikrostruktura: zrna rozdělena do drobných subzrn s vysokou hustotou dislokací. Přítomnost malého množství částic se strukturou $L1_2$ se dá předpokládat na základě jejich přítomnosti ve stavu AC (viz Obrázek 5.5), protože válcování za studena probíhalo až po jejich vzniku.

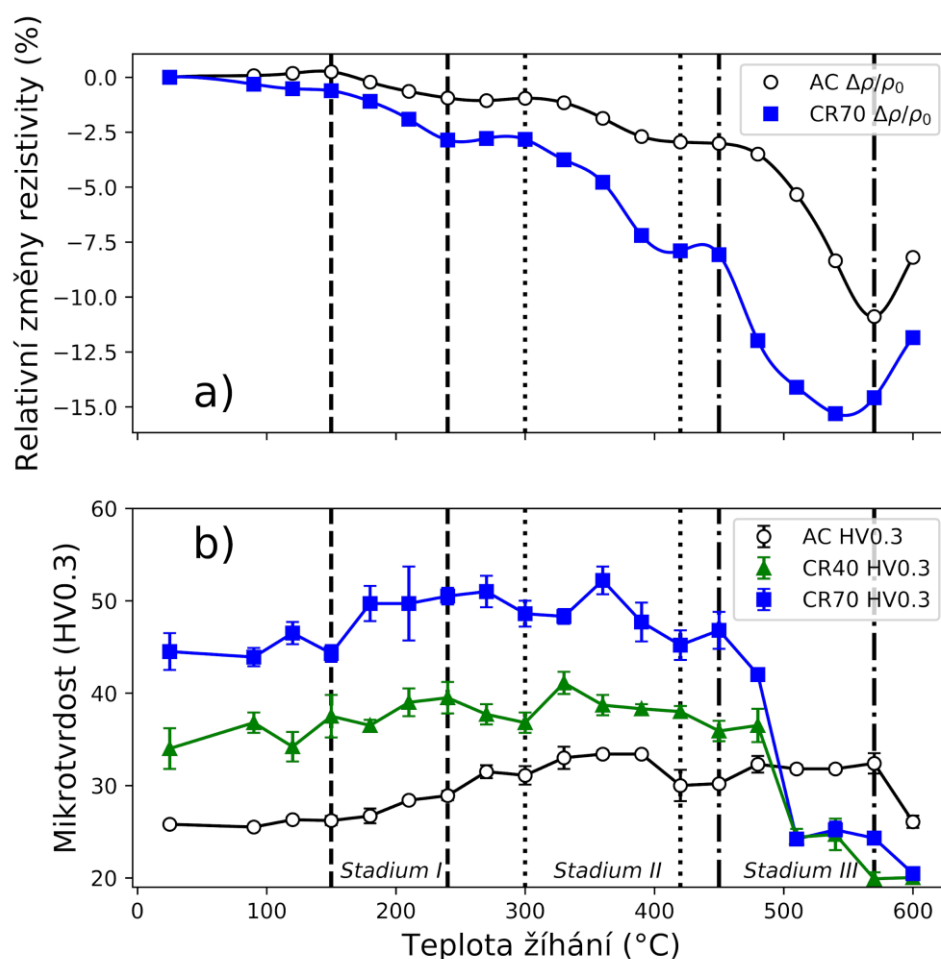


Obrázek 5.18 TEM snímek HC slitiny ve stavu CR70.

5.2.2. Izochronní žíhání

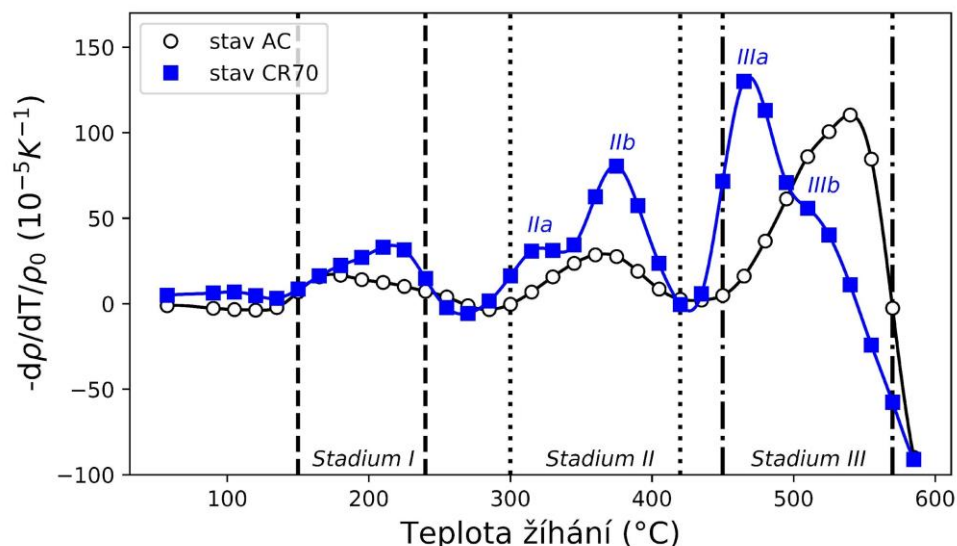
Na obrázku 5.19 a), resp. 5.19 b), [55] jsou uvedeny izochronní žíhací křivky rezistivity stavů AC a CR70, resp. izochronní žíhací křivky mikrotvrdotosti stavů AC,

CR40 a CR70. K poklesům rezistivity stavu CR70 dochází ve stejných teplotních oblastech jako ve stavu AC, změny jsou však ve stavu CR70 výraznější. Stadium III se ve stavu CR70 zdá mírně posunutě směrem k nižším teplotám. Výchozí hodnoty mikrotvrdomosti reflektují vliv deformačního zpevnění. Ve stavu CR70 je možné, podobně jako ve stavu AC, pozorovat mírná vytvrzení na teplotách odpovídajících poklesům rezistivity. Okolo teploty 510 °C dochází k prudkému spádu hodnot mikrotvrdomosti válcovaných stavů.



Obrázek 5.19: Izochronní žihací křivky a) relativních změn rezistivity, b) mikrotvrdomosti.

Teplotní intervaly jednotlivých procesů a možný překryv různých procesů probíhajících během izochronního žihání se lépe rozpoznávají ve spektrálních křivkách (tj. numerických derivacích relativních změn rezistivity podle teploty žihání) uvedených na Obrázku 5.20 [55]. Stadia II a III se ve stavu CR70 patrně sestávají z dvou sub-stadií (IIa,b, resp. IIIa,b). Maximum Stadia III je v CR70 stavu zjevně posunutě směrem k nižším teplotám.



Obrázek 5.20: Numerické derivace relativních změn rezistivity stavů AC a CR70.

Výraznější změny rezistivity ve Stadiu I (kterému bylo přiřazeno shlukování Er) v CR70 stavu patrně souvisí se snazší difuzí atomů Er podél dislokací a hranic (sub)zrn. Dle Nordheimova pravidla platí pro nízké koncentrace příměsí lineární závislost rezistivity tuhého roztoku na koncentraci rozpuštěné příměsi [62]. Zhang a kol. [63] odhadli příspěvek k rezistivitě na at.% Er jako $(54 \pm 1) \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$. Během Stadia I dochází k poklesu rezistivity stavu AC, resp. stavu CR70, o $(0,06 \pm 0,02) \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$, resp. $(0,12 \pm 0,04) \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$. Z těchto hodnot lze určit pokles koncentrace rozpuštěného Er: $\Delta C_{\text{Er}} = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ at.}\%$ pro stav AC a $\Delta C_{\text{Er}} = (2,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ at.}\%$ pro stav CR70.

Rozdělení Stadia II na dvě sub-stadia by mohlo být analogické tomu, co bylo pozorováno během precipitace částic fáze Al_3Sc v deformovaných slitinách Al–Sc a Al–Sc–Zr [58,64]. Sub-stadium IIa lze nejspíš opět přisoudit snazší difuzi Er podél dislokací a hranic sub-zrn, či snížení povrchové energie při vzniku na těchto preferenčních nukleačních místech. Během IIb sub-stadia bude precipitace Al_3Er kontrolována především objemovou difuzí tak jako ve stavu AC.

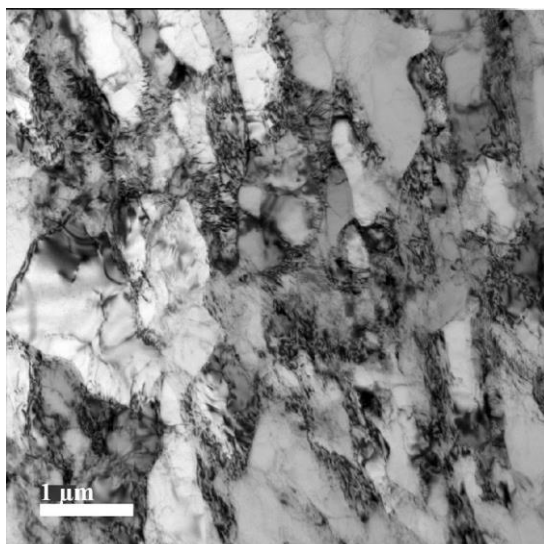
Po izochronním žihání do 390 °C je ve stavu CR70 zachovaná deformovaná mikrostruktura, jak lze vidět na Obrázku 5.21 a) [55]. BF snímek (Obrázek 5.21 b)) a odpovídající DF snímek (Obrázek 5.21 c)) zobrazují částice vzniklé především podél dislokací a hranic sub(zrn), čímž je patrně zabráněno jejich migraci.

Podobně jako výše lze z úbytku rezistivity během Stadia II určit pokles koncentrace příměsi Er během tohoto stadia precipitace: $\Delta c_{Er} = (1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$ at.% pro stav AC a $\Delta c_{Er} = (4,4 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$ at.% pro stav CR70.

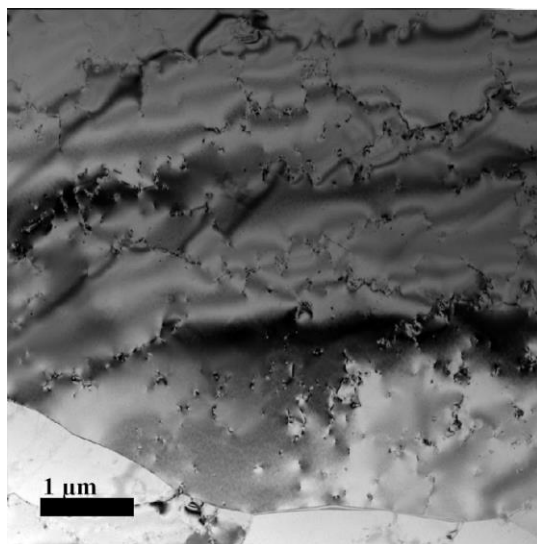
Vzhledem k prudkému poklesu hodnot mikrotvrlosti obou válcovaných stavů při 510 °C se zdá, že sub-stadium IIIb ve stavu CR70 odpovídá rekrytalizaci či odžihávání dislokací, které byly až do této teploty přichyceny na nich vzniklými precipitáty. Zároveň bude nejspíš docházet k hrubnutí částic. Po izochronním žíhání do 510 °C jsou ve stavu CR70 přítomna především velká zrna s nízkou hustotou dislokací, jak lze vidět na Obrázku 5.22 a) [55]. Mnoho precipitátů je seřazeno tak, jako by vznikly na defektu (na dislokaci či (sub)hranici), avšak samotný defekt již vidět není, jak je ukázáno na STEM snímku na Obrázku 5.22 b) a na weak-beam snímku na Obrázku 5.22 c). Tyto precipitáty pravděpodobně nukleovaly na dislokacích nebo (sub)hranicích zrn (viz Obrázek 5.21 b,c)), poté zhrubly (a patrně se snížila jejich početní hustota Ostwaldovým zráním) až do té míry, kdy nebyly dále schopny bránit defektu v pohybu a po odmigrování defektu zůstaly seřazené.

Zbývající sub-stadium IIIa ve stavu CR70 patrně souvisí s precipitací Zr na dříve utvořených částicích Al_3Er . To tedy znamená, že válcování za studena vede krom posílení tvorby částic Al_3Er také k urychlení precipitace Zr. Oproti tomu ve slitinách Al–Sc–Zr nemělo válcování za studena vliv na teplotu precipitace Zr [40,42,58]. Snazší vznik precipitátů je často spojen s jejich rychlejším hrubnutím, což by mohlo vysvětlovat, proč jsou hodnoty mikrotvrlosti válcovaných stavů při teplotách žíhání nad 510 °C nižší než ve stavu AC.

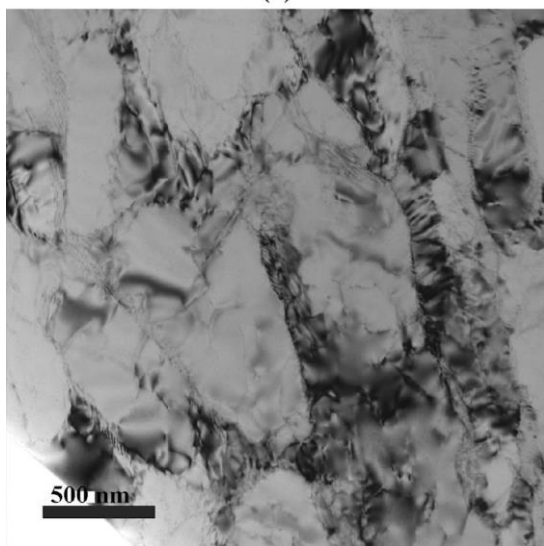
V DSC křivkách slitiny HC nebyly pozorovány žádné výrazné tepelné změny, které by mohly být spojeny s popisovanými změnami v mikrostruktuře, a to ani ve stavu AC, ani ve válcovaných stavech v žádné z měřených rychlostí ohřevu.



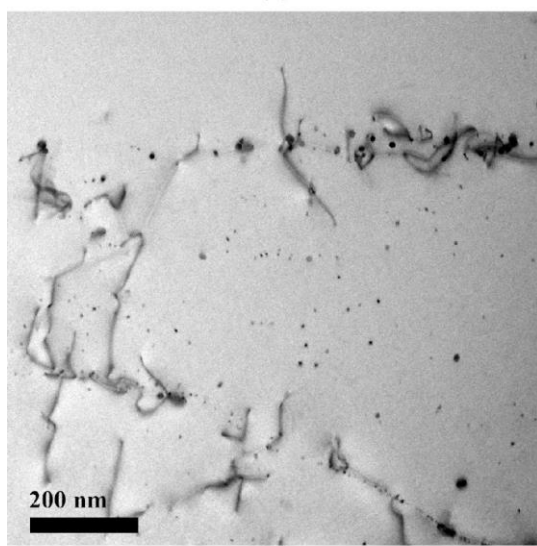
(a)



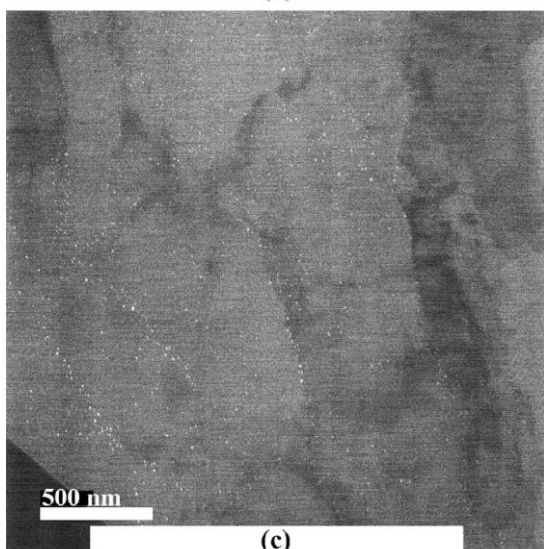
(a)



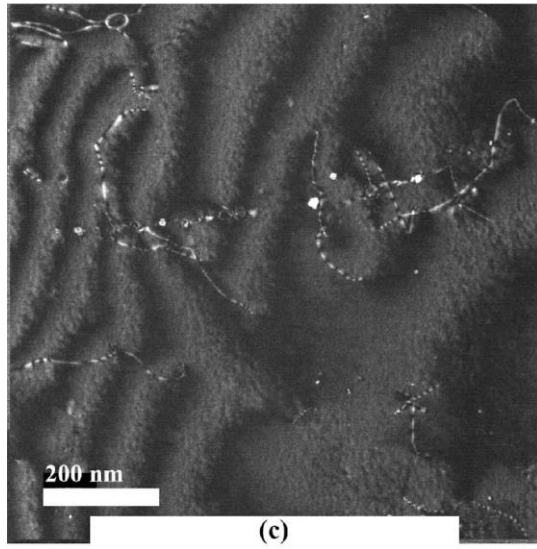
(b)



(b)



(c)



(c)

Obrázek 5.21: TEM snímky CR70 stavu po izochronním žihání do 390 °C.

Obrázek 5.22: TEM snímky CR70 stavu po izochronním žihání do 510 °C.

6. Závěr

V předkládané práci byly studovány mechanické a tepelné vlastnosti slitin Al–Er–Zr s různými koncentracemi Er a slitiny Al–Sc–Er–Zr a vývoj jejich mikrostruktury během izochronního a izotermického žíhání při teplotě 600 °C. V případě slitiny Al–Er–Zr s vyšší koncentrací Er byl také studován vliv válcování za studena na precipitační procesy probíhající během izochronního žíhání. Výsledky získané pomocí DSC, SEM, TEM a měření mikrotvrdomosti byly doplněny paralelním studiem pomocí měření rezistivity, XRD a EBSD. Dosažené výsledky lze shrnout do následujících bodů:

Výchozí stavy a izochronní žíhání:

- Přítomnost Sc má pozitivní vliv na velikost zrna, což se, patrně společně s příměsovým zpevněním odráží na vyšší výchozí hodnotě mikrotvrdomosti slitiny s příměsí Sc.
- Změny hodnot mikrotvrdomosti a rezistivity slitiny Al–0.25Er–0.15Zr během izochronního žíhání lze rozdělit do tří stádií. V prvním stadiu okolo teploty 220 °C by mohlo docházet ke shlukování Er. Ve druhém stadiu kolem 360 °C nejspíš dochází ke vzniku částic Al₃Er, kolem kterých se ve třetím stadiu kolem 500 °C formuje obálka bohatá na Zr.
- Podobně lze rozdělit i změny mikrotvrdomosti a rezistivity ve slitině Al–0,25Sc–0,25Er–0,15Zr. První stádium je zde nejspíš spojeno s tvorbou Er shluků a Sc shluků nebo Er,Sc shluků. Ve druhém stadiu pak vznikají částice Al₃(Er,Sc), které vedou k výraznému vytvrzení. Během třetího stadia pak vzniká obálka bohatá na Zr.
- Ve slitině Al–0,10Er–0,15Zr dochází během izochronního žíhání pouze k minimálnímu vytvrzení.
- V naměřených DSC křivkách byl pozorován tepelný proces pouze ve slitině Al–0,25Sc–0,25Er–0,15Zr. Teplotou odpovídá tento proces tvorbě částic Al₃(Sc,Er). Kissingerova i Starikova metoda výpočtu aktivační energie vedou v rámci chyby měření ke srovnatelné hodnotě $E = (98 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Izotermické žíhání při 600 °C:

- Ve slitině Al–0,25Er–0,15Zr byly pozorovány částice s jádrem tvořeným fází Al₃Er a slupkou tvořenou fází Al₃(Er,Zr). Pomocí Rietveldovy analýzy byly stanoveny mřížové parametry a objemové frakce obou fází. S dobou žíhání na teplotě 600 °C objemový podíl jader klesá a objemový podíl slupek roste.
- Na základě kombinace výsledků XRD a STEM se zdá, že mřížový parametr fáze Al₃(Er,Zr) je, alespoň v jistém intervalu atomových poměrů Er/Zr, nezávislý na tomto poměru.
- Ve slitině Al–0,25Sc–0,25Er–0,15Zr byly pozorovány dva typy částic: jeden se strukturou jádro–dvojslupka s jádrem bohatým na Er, vnitřní slupkou bohatou na Sc a vnější slupkou bohatou na Zr a druhý se středem bohatým na Sc.
- Přítomnost dvou typů částic je patrně způsoben různými místy nukleace (homogenní precipitace v objemu/heterogenní precipitace na dislokacích či hranicích zrn), neznámou příměsí, nebo tím, že jeden typ je pouze přechodovým vývojovým stádiem druhého typu.

Vliv válcování za studena na precipitační procesy ve slitině Al–0,25Er–0,15Zr:

- Deformační zpevnění se odráží na výchozích hodnotách mikrotvrdomosti, které rostou s vyšším stupněm deformace.
- Změny rezistivity během prvního stádia izochronního žíhání jsou ve válcované slitině výraznější. To je nejspíš způsobeno snazší difuzí atomů Er podél dislokací a hranic (sub)zrn.
- Změny rezistivity během formování částic Al₃Er jsou v deformovaném materiálu rovněž výraznější, navíc je tento proces rozdělen na dva podprocesy. První lze spojovat s difuzí atomů Er podél dislokací a hranic (sub)zrn, druhý pak s objemovou difuzí.
- Proces odpovídající tvorbě Zr obálky je vlivem deformace posunut směrem k nižším teplotám.

7. Seznam použité literatury

- [1] Kvasnica J.: Termodynamika, SNTL/SVTL, Praha 1965
- [2] Kratochvíl P., Lukáč P., Sprušil B.: Úvod do fyziky kovů I, SNTL, Praha, 1982.
- [3] Leibner M.: Vliv deformace na precipitační procesy v komerčních Al slitinách s přídavkem Sc a Zr, bakalářská práce, MFF UK, Praha, 2019.
- [4] Sedláček V., Králík F., Šejnoha R.: Difusní a precipitační procesy v kovových soustavách, Academia, Praha, 1968.
- [5] Ptáček L. a kolektiv: Nauka o materiálu I., Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2003.
- [6] Lukáč P.: Plastická deformace kovů a slitin, SPN, Praha, 1970.
- [7] Nie J., Muddle B. C.: Microstructural design of high-strength aluminum alloys, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 19 (1998), s 6–10.
- [8] Frost H.J., Ashby M.F.: Deformation-Mechanism maps: The plasticity and creep of metals and ceramics, Pergamon Press, New York, 1982.
- [9] Bansal U., Chattopadhyay K.: Newer Developments in Aluminium Alloys Through Ordered Precipitates and Segregation of Transition Elements, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 75 (2022), s. 1015–1030.
- [10] Lifshitz I.M., Slyozov V.V.: The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19 (1961), s. 35–50.
- [11] Calderon H.A., Voorhees P.W., Murray J.L., Kostorz G.: Ostwald ripening in concentrated alloys, *Acta Metallurgica et Materialia*, 42 (1994), s. 991–1000.
- [12] Starink M.J.: The determination of activation energy from linear rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochimica Acta*, 404 (2003), s. 163–176.
- [13] Bleistein N., Handelsman R.A.: Asymptotic Expansions of Integrals, Dover Publications, Dover, 1986.

- [14] A.W. Coats and J.P. Redfern: Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, *Nature*, 201 (1964), s. 68–69.
- [15] Kittel Ch.: Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha, 1985.
- [16] Vostrý P.: Zotavovací spektrum deformovaného hliníku, kandidátská disertační práce, MFF UK, Praha, 1976.
- [17] Michna Š., Lukáč I., Očenášek V., Kořený R., Drápala J., Schneider H., Palko M., Ďurišin J., Orolínová M., Ďurišinová K., Faltus J., Plaček K., Vojtěch D., Vrábel P., Jerz J., Zahradník L., Louda P., Miškuřová A.: Encyklopedie hliníku, Adin, Prešov, 2005.
- [18] www.webelements.com (stav ke dni 13.8.2021).
- [19] Mishra R.S.: Designing DRA Composites for High Creep Strength, *JOM*, 51 (1999), s. 65–68.
- [20] Toropova L.S., Eskin D.G., Kharakterova M.L., Dobatkina T.V.: Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium: Structure and Properties, Gordon & Breach Science Publishers, 1998.
- [21] Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N.: Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys – a review, *Zeitschrift für Metallkunde*, 97 (2006), s. 246–265.
- [22] Marquis E., Seidman D.N.: Nanoscale structural evolution of Al₃Sc precipitates in Al(Sc) alloys, *Acta Materialia*, 49 (2001), s. 1909–1919.
- [23] Seidman D.N., Marquis E.A., Dunand D.C.: Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys, *Acta Materialia*, 50 (2002), s. 4021–4035.
- [24] Norman A.F., Pragnell P.B., McEwen R.S.: The solidification behaviour of dilute aluminium–scandium alloys, *Acta Materialia*, 46 (1998), s. 5715–5732.

- [25] Røyset J., Ryum N.: Scandium in Aluminium Alloys, *International Materials Reviews*, 50 (2005), s. 19–44.
- [26] Massalski B.: *Binary alloy phase diagrams*, ASM, Metals Park, OH, 1993.
- [27] Hirsch J., Skrotzki B., Gottstein G.: *Aluminium alloys: their physical and mechanical properties*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [28] Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N.: Nucleation and precipitation strengthening in dilute Al-Ti and Al-Zr alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 38 (2007), s. 2552–2563.
- [29] Colinet C., Pasturel A.: Phase stability and electronic structure in ZrAl₃ compound, *Journal of Alloys and Compounds*, 319 (2001), s. 154–161.
- [30] www.mineralprices.com (12.2.2022)
- [31] Marquis E.A., Dunand D.C.: Model for creep threshold stress in precipitation-strengthened alloys with coherent particles, *Scripta Materialia*, 47 (2002), s. 503–508.
- [32] Vo N.Q., Dunand D.C., Seidman D.N.: Improving aging and creep resistance in a dilute Al–Sc alloy by microalloying with Si, Zr and Er, *Acta Materialia*, 63 (2014), s. 73–85.
- [33] van Dalen M.E., Karnesky R.A., Cabotaje J.R., Dunand D.C., Seidman D.N.: Erbium and ytterbium solubilities and diffusivities in aluminum as determined by nanoscale characterization of precipitates, *Acta Materialia*, 57 (2009), s. 4081–4089.
- [34] Okamoto, H.: Al-Er (Aluminum-Erbium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32 (2011), č. 261.
- [35] Wei Q., Rong M.H., Li S., Su D., Yao Q.R., Wang J., Rao G.H., Zhou H.Y.: Thermodynamic assessment of the RE-B (RE=Ho, Er, Tm) binary systems, *Calphad*, 70 (2020), č. 101796.
- [36] Jin L., Kang Y., Chartrand P., Fuerst C.D.: Thermodynamic evaluation and optimization of Al–Gd, Al–Tb, Al–Dy, Al–Ho and Al–Er systems using a Modified Quasichemical Model for the liquid, *Calphad*, 34 (2010), s. 456–466.
- [37] Meyer A.: Über die kubische und rhomboedrische form des Al₃Er, *Journal of the Less Common Metals*, 20 (1970), s. 353–358.

- [38] Gao C., Gao K., Ding Y., Li H., Wu X., Wen S., Gao M., Huang H., Nie Z., Zhou D.: The Phase Stability of Al₃Er Studied by the First-Principles Calculations and Experimental Analysis, *Metals*, 11 (2021), č. 759.
- [39] Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Marthinsen K.: Precipitation kinetic of Al₃(Sc,Zr) dispersoids in aluminium, *Journal of Alloys and Compounds*, 20 (2009), s. 107–110.
- [40] Vlach M., Čížek J., Melikhova O., Stulíková I., Smola B., Kekule T., Kudrnová H., Gemma R., Neubert V.: Early Stages of Precipitation Process in Al-(Mn-)Sc-Zr Alloy Characterized by Positron Annihilation, *Metallurgical and Materials Transaction A*, 46 (2015), s.1556–1564.
- [41] Fuller C., Seidman D.N.: Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys: Part II-coarsening of Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) precipitates, *Acta Materialia*, 53 (2005), s. 5415–5428.
- [42] Vlach M., Čížek J., Smola B., Stulíková I., Hruška P., Kodetová V., Daniš S., Tanprayoon D., Neubert V.: Influence of dislocations on precipitation processes in hot-extruded Al–Mn–Sc–Zr alloy, *International Journal of Materials Research*, 109 (2018), s. 583–592.
- [43] Wen S.P., Gao K.Y., Li Y., Huang H., Nie Z.R.: Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al–Er–Zr alloy, *Scripta Materialia*, 65 (2011), s. 592–595.
- [44] Song M., Du K., Huang Z.Y., Huang H., Nie Z.R., Ye H.Q.: Deformation-induced dissolution and growth of precipitates in an Al–Mg–Er alloy during high-cycle fatigue, *Acta Materialia*, 81 (2014), s. 409–419.
- [45] Li H., Bin J., Liu J., Gao Z., Lu X.: Precipitation evolution and coarsening resistance at 400°C of Al microalloyed with Zr and Er, *Scr. Materialia*, 67 (2012), s. 73–76.
- [46] Wen S.P., Xing Z.B., Huang H., Li B.L., Wang W., Nie Z.R.: The effect of erbium on the microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Mn–Zr alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 516 (2009), s. 42–49.
- [47] Booth-Morrison C., Dunand D.C., Seidman D.N.: Coarsening resistance at 400 °C of precipitation-strengthened Al–Zr–Sc–Er alloys, *Acta Materialia*, 59 (2011), s. 7029–7042.

- [48] De Luca A., Dunand D.C., Seidman D.N.: Mechanical properties and optimization of the aging of a dilute Al-Sc-Er-Zr-Si alloy with a high Zr/Sc ratio, *Acta Materialia*, 119 (2016), s. 35–42.
- [49] Booth-Morrison C., Mao Z., Diaz M., Dunand D.C., Wolverton C., Seidman D.N.: Role of silicon in accelerating the nucleation of Al₃(Sc,Zr) precipitates in dilute Al–Sc–Zr alloys *Acta Materialia*, 60 (2012), s. 4740–4752.
- [50] Höhne G., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.: *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [51] Stodolna J., Gainsforth Z., Leroux H., Butterworth A.L., Tyliszczak T., Jacob D., Westphal A.J.: Iron valence state of fine-grained material from the Jupiter family comet 81P/Wild 2 – A coordinated TEM/STEM EDS/STXM study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 122 (2013), s. 1–16.
- [52] Seilerová L., Brusová H., Kratochvíl B., Krejčík L.: Využití metod termické analýzy ve výzkumu a vývoji léčiv, *Chemické Listy*, 106 (2012), s. 890–895.
- [53] O. Melikhova, nepublikované výsledky.
- [54] V. Mára, nepublikované výsledky.
- [55] Leibner M., Vlach M., Kodetová V., Kudrnová H., Veselý J., Zikmund S., Čížek J., Melikhova O., Lukáč F.: Effect of deformation on evolution of Al₃(Er,Zr) precipitates in Al–Er–Zr-based alloy, *Materials Characterization*, 186 (2022), č. 111781.
- [56] Leibner M., Vlach M., Kodetová V., Kudrnová H., Veselý J., Čížek J., Lukáč F.: On the Sc rich core of Al₃(Er,Sc,Zr) precipitates, *Materials Letters*, 2022, v recenzním řízení.
- [57] Karnesky R.A.: Mechanical properties and microstructure of Al–Sc with rare-earth element or Al₂O₃ additions, Ph.D. dissertation, Northwestern University, 2007.
- [58] Vlach M., Stulíková I., Smola B., Žaludová N., Černá J.: Phase transformations in isochronally annealed mould-cast and cold-rolled Al–Sc–Zr-based alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 492 (2010), s. 143–148.

- [59] Zhang C., Yin D., Jiang Y, Wang Y.: Precipitation of L12-phase nano-particles in dilute Al-Er-Zr alloys from the first-principles, *Computational Material Science*, 162 (2019), s. 171–177.
- [60] Knipling K.E., Karnesky R.A., Lee C.P., Dunand D.C., Seidman D.N.: Precipitation evolution in Al–0.1Sc, Al–0.1Zr and Al–0.1Sc–0.1Zr (at.%) alloys during isochronal aging, *Acta Materialia*, 58 (2010), s. 5184–5195.
- [61] Liu L., Jiang J., Cui X., Zhang B., Zhen L., Ringer S.P.: Correlation between precipitates evolution and mechanical properties of Al-Sc-Zr alloy with Er additions, *Journal of Materials Science & Technology*, 99 (2022), s. 61–72.
- [62] Rossiter P.L.: *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [63] Zhang Y., Gao K., Wen S., Huang H., Wang W., Zhu Z., Nie Z., Zhou D.: Determination of Er and Yb solvuses and trialuminide nucleation in Al–Er and Al–Yb alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 590 (2014), s. 526–534.
- [64] Ferry M., Burhan N.: Structural and kinetic aspects of continuous grain coarsening in a fine-grained Al–0.3Sc alloy, *Acta Materialia*, 55 (2007), s. 3479–3491.