

# Přirozené stárnutí slitiny MgTb4Nd2 a jeho vliv na precipitační zpevnění

## 1. Úvod do problematiky

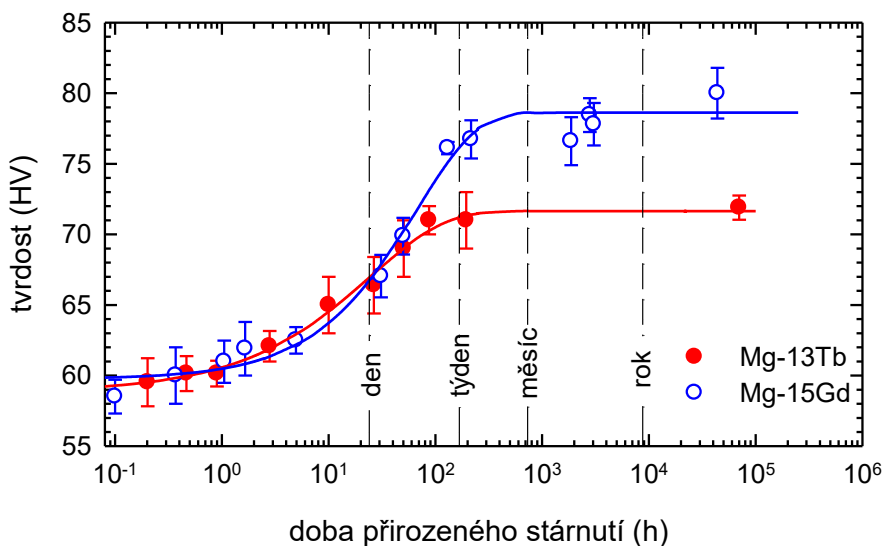
Lehké vytvrditelné hořčíkové slitiny představují velmi perspektivní materiály pro aplikace v dopravě, např. v automobilovém průmyslu [1] a v medicíně, např. jako biodegradabilní ortopedické implantáty [2]. Horčík (Mg) je velmi dostupný kov díky výrobě z mořské vody a Mg slitiny se vyznačují velmi nízkou hmotností při dostatečné pevnosti (hustota Mg je o 36% nižší než hustota Al a o 78% nižší než hustota Fe). Velmi nízká hustota společně s biokompatibilitou a recyklovatelností vede k tomu, že Mg slitiny jsou výborným řešením všude tam, kde je nízká hmotnost kritickým faktorem. Mechanické vlastnosti Mg slitin se ale rapidně zhoršují při zvýšených teplotách. Například velmi rozšířená Mg slitina AZ91 (Mg-Al-Zn-Mn) ztrácí pevnost při teplotách nad 150°C [3]

Pevnost Mg-slitin je možné zvýšit přidáním prvků vzácných zemin [4]. Navíc prvky vzácných zemin výrazně zlepšují teplotní stabilitu mechanických vlastností Mg slitin [4] a rozšiřují použitelnost těchto materiálů až do 300°C [5]. Prvky vzácných zemin mají omezenou rozpustnost v Mg matici, která výrazně klesá s teplotou. To umožňuje dosáhnout ve Mg slitinách s prvky vzácných zemin významného precipitačního vytvrzení. Po odlití jsou Mg slitiny podrobeny rozpouštěcímu žihání při teplotě okolo 500°C, které vede k rozpuštění příměsí v Mg matici. Rozpouštěcí žihání je ukončeno rychlým zakalením slitiny, které způsobí „zamrznutí“ příměsí rozpuštěných v matici ve formě přesyceného tuhého roztoku. Protože se jedná o termodynamicky metastabilní stav přesycený tuhý roztok se rozpadá shlukováním atomů příměsí. To ale vyžaduje difúzi příměsí na dlouhou vzdálenost a jedná se tedy o tepelně aktivovaný proces. Rozpad přesyceného tuhého roztoku při ohřevu slitiny probíhá většinou sekvencí metastabilních fází. Například v systému Mg-Nd probíhá následující sekvence [6]: přesycený tuhý roztok → GP zóny →  $\beta'''$  →  $\beta_1$  (Mg<sub>3</sub>Nd) →  $\beta$  (Mg<sub>12</sub>Nd) →  $\beta_e$  (Mg<sub>41</sub>Nd<sub>5</sub>). Částice metastabilní fáze  $\beta'''$ , které rostou v prismatických rovinách a jsou koherentní s Mg maticí, způsobují maximální precipitační zpevnění slitiny [7].

Počátek rozpadu přesyceného tuhého roztoku může nastat již při pokojové teplotě. Mobilita příměsí je ale při pokojové teplotě příliš nízká na vznik precipitátů stabilních nebo metastabilních fází s definovanou strukturou. Na pokojové teplotě dochází tedy pouze k lokálnímu shlukování příměsí na atomární úrovni a vznikají velmi drobné klastry bohaté na příměšové atomy. Přestože jsou tyto klastry velmi malé a jsou velmi obtížně pozorovatelné i transmisním elektronovým mikroskopem s vysokým rozlišením způsobují významné zpevnění materiálu. Proces shlukování rozpuštěných atomů příměsí na pokojové teplotě vedoucí k vytvrzení materiálu se nazývá přirozené stárnutí. Klíčovou roli v přirozeném stárnutí hrají vakance zakalené ve vzorku po rozpouštěcím žihání, protože umožňují transport atomů příměsí do klastrů.

Přirozené stárnutí je dobře popsáno u Al slitin, např. slitiny řady 6000 (Al-Mg-Si) [8,9]. Dlouho panovalo přesvědčení, že u Mg slitin k přirozenému stárnutí nedochází kvůli mnohem pomalejší difúzi příměsí. Ale v poslední době se ukázalo, že binární Mg slitiny s prvky vzácných zemin Mg-Tb a Mg-Gd vykazují přirozené stárnutí v časové škále dnů až týdnů [10] viz Obr. 1. Stále zůstává otevřená otázka, zda je přirozené stárnutí společnou vlastností všech Mg slitin s prvky vzácných zemin nebo nastává je pro některé vzácné zeminy.

Ještě zajímavější než samotné přirozené stárnutí Mg slitin s prvky vzácných zemin je vliv přirozeného stárnutí na následné precipitační vytvrzení při vyšších teplotách. V Al slitinách má přirozené stárnutí negativní vliv na následné precipitační zpevnění. Maximální dosažitelná tvrdost Al slitin, v kterých proběhlo přirozené stárnutí, je nižší než tvrdost slitin, které neprošly přirozeným stárnutím [11]. V Al slitinách je proto žádoucí přirozené stárnutí maximálně potlačit [12]. Naproti tomu ve slitině Mg-Gd bylo zjištěno, že přirozené stárnutí má pozitivní efekt na precipitační zpevnění při zvýšených teplotách [13]. Přirozené vystárnutí Mg-Gd slitin tedy umožňuje dosáhnout vyššího precipitačního zpevnění. Pokud se jedná o společnou vlastnost Mg slitin s prvky vzácných zemin, je tento poznatek velmi důležitý pro další vývoj lehkých vytvrditelných Mg slitin.



**Obr. 1** Přirozené stárnutí slitin Mg-13Tb a Mg-15 Gd.

## 2. Cíl projektu

Ternární slitina Mg-4wt.%Tb-2wt.%Nd (MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub>) je perspektivní lehká vytvrditelná slitina s velmi dobrou odolností vůči tečení za zvýšených teplot [14]. V rámci tohoto studentského projektu bude prozkoumáno přirozené stárnutí slitiny MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub> a zjištěn jeho vliv na precipitační zpevnění slitiny při zvýšených teplotách.

## 3. Postup řešení časový plán

Projekt bude realizován na katedře fyziky nízkých teplot v laboratoři pozitronové anihilační spektroskopie. Slitina MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub> již byla odlita tlakovým litím a je k dispozici pro navrhovaný projekt. Precipitační zpevnění slitiny bude studováno pomocí měření mikrotvrdosti na zařízení Duramin 5 (Struers). Výzkum vakancí a jejich interakce s atomy Tb a Nd bude prováděn pomocí pozitronové anihilační spektroskopie (PAS) [15,16]. Budou použity dvě navzájem komplementární techniky PAS: (i) spektroskopie dob života pozitronů, která umožňuje identifikaci typu poruch krystalické mřížky a zjištění jejich koncentrace. Měření dob života pozitronů bude prováděno na digitálním spektrometru [17] s časovým rozlišením 145 ps.

(ii) koincidenční měření Dopplerovského rozšíření fotopíku, které přináší informaci o lokálním chemickém okolí defektů. V tomto projektu umožní tato metoda zjistit jestli vakance vytváří komplexy s atomy Tb nebo Nd. Koincidenční měření Dopplerovského rozšíření bude realizováno na spektrometru [18] vybaveném dvěma HPGe detektory s energetickým rozlišením 0.9 keV na energii 511 keV.

Řešení projektu bude probíhat v následujících krocích:

1. Příprava vzorků slitiny MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub> pro měření mikrotvrdosti a PAS.
2. Rozpouštěcí žíhání vzorků slitiny MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub> na teplotě 525°C.
3. Studium přirozeného stárnutí slitiny MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub>, zjištění zda ve slitině dochází k přirozenému stárnutí a v jaké časové škále. Vyjasnění role zakalených vakancí v tomto procesu.
4. Výzkum vlivu přirozeného stárnutí na precipitační vytvrzení při zvýšených teplotách. Vzorky slitiny MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub> budou izochroně žíhány a bude srovnáno precipitační zpevnění vzorku ve stavu hned po rozpouštěcím žíhání a ve stavu po přirozeném stárnutí.
5. Vyhodnocení výsledků o vlivu přirozeného stárnutí na precipitační zpevnění slitiny MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub>.

## 4. Očekávané výstupy projektu

Navrhovaný projekt přinese cenné výsledky pro vývoj lehkých hořčíkových vytvrditelných slitin. Pokud se prokáže pozitivní vliv přirozeného stárnutí na precipitační zpevnění MgTb<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub> umožní to

zlepšit vlastnosti této slitiny. Výsledky získané v tomto projektu budou publikovány ve významném mezinárodním odborném časopise.

## 5. Literatura

- [1] B.L. Mordike, T. Ebert, *Mater. Sci. Eng. A* 302 (2001) 37.
- [2] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, *Biomaterials* 27 (2006) 1728.
- [3] I.J. Polmear in: *Magnesium Alloys and Their Applications*, eds. B.L. Mordike, F. Hehmann, DGM Informationsgesellschaft, Oberursel 1995, p. 201.
- [4] B.L. Mordike, *Mat. Sci. Eng. A* 324 (2002) 103.
- [5] W. Unsworth, J.F. King, S.L. Bradshawe, US Patent 4401621, 30.8 1983. L.S. Toropova, *Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium: Structure and Properties*, Taylor&Francis, Amsterdam, 1998.
- [6] A.R. Natarajan, E.L.S. Solomon, B. Puchala, E.A. Marquis, A. Van der Ven, *Acta Mater.* 108 (2016) 367.
- [7] J.F. Nie, *Scripta Mater.* 48 (2003) 1009.
- [8] J. Banhart, M. D. H. Lay, C. S. T. Chang and A. J. Hill, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 014101.
- [9] M. Liu, J. Čížek, C.S.T. Chang, J. Banhart, *Acta Mater.* 91 (2015) 355.
- [10] J. Čížek, B. Smola, I. Stulíková, P. Hruška, M. Vlach, M. Vlček, O. Melikhova, I. Procházka, *Phys. Stat. Sol. A* 209 (2012) 2135.
- [11] M. Werinos, H. Antrekowitsch, T. Ebner, R. Prillhofer, W.A. Curtin, P.J. Uggowitzer, S. Pogatscher, *Acta Mater.* 118 (2016) 296.
- [12] S. Pogatscher, H. Antrekowitsch, M. Werinos, F. Moszner, S.S.A. Gerstl, M. F. Francis, W.A. Curtin, J.F. Löffler, P.J. Uggowitzer, *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014) 225701.
- [13] I. Stulíková, B. Smola, J. Čížek, T. Kekule, O. Melikhova, H. Kudrnová, *J. Alloys Compd.* 738 (2018) 173.
- [14] B. Smola, I. Stulíková, J. Černá, J. Čížek, M. Vlach, *Phys. Stat. Sol. A* 208 (2011) 2741.
- [15] P. Hautojärvi, P. Hautojärvi (Ed.), *Positrons in Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1979, pp. 1–24.
- [16] J. Čížek, *Mater. Sci. Technology* 34 (2018) 577.
- [17] F. Bečvář, J. Čížek, I. Procházka, J. Janotová, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 539 (2005) 372.
- [18] J. Čížek, M. Vlček, I. Procházka, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A* 623 (2010) 982.