

Hliník a jeho slitiny v kontinuitě času

“Od objevu k novým konstrukčním materiálům“

Jaromír Sodomka, ČVUT – Fakulta dopravní – Ústav letecké dopravy

Po starověku a středověku, kdy bylo známo pouze 12 chemických prvků, nastal ve století 18., 19. a 20. doslova objevitelský shon po nových prvcích. V 19. století bylo objeveno prvků nejvíce, celkem 48. Mezi nimi bylo i aluminium objevené v roce 1825. Český název nově objevenému prvku dal později přírodovědec Jan Svatopluk Presl (1791–1849).

Latinský název aluminium pochází z latinského slova „alumen“, které označovalo náš kamenec. V polovině 18. století byla v kamenci objevena tzv. kamencová zemina, tedy Al_2O_3 . Až za dalších 50 let, v roce 1808, se o tuto zeminu začal zajímat anglický chemik sir Humphry Davy (1778–1829). Bylo to zřejmě na podnět Antoine Lavoisiera (1743–1794), který předpokládal, že kamenec obsahuje význačný neznámý kov. Humphry Davy se snažil elektrochemickými pokusy o vyloučení hliníku z roztavené směsi oxidu hlinitého a drasla K_2CO_3 . Jeho pokus byl však neúspěšný.

Jinou cestou se dal dánský chemik Hans Christian Ørsted (1777–1851). Po neúspěších se vzdal další práce a své pokusy předal Fridrichu Wöhlerovi (1800–1882). Při reprodukci Ørstedových pokusů Wöhler zjistil, že jeho předchůdce v minulosti hliník sice získal, ale pouze velmi znečištěný draslíkem. Vyloučení hliníku ve formě slitky se Wöhlerovi podařilo až v roce 1825. Wöhler se tak stal uznávaným objevitelem tohoto nového prvku, který už od 20 let dříve pojmenoval Humphry Davy [6].

Výroba hliníku byla drahá, a to bránilo jejímu rozšíření. Cena hliníku v té době převyšovala cenu zlata. Teprve v roce 1854 mohl francouzský chemik Henri Étienne Sainte-Claire Deville (1818–1881) uplatnit svůj vynález a mohl již na druhé Světové výstavě v Paříži roku 1855 vystavit malé bloky hliníku. Jeho výroba byla však stále drahá. Až v roce 1886 se podařilo Francouzi Paulu Héroultovi (1863–1914) a nezávisle na něm Američanu Charlesu Martinu Hallovi (1863–1914) uskutečnit průmyslovou výrobu elektrolýzou. Hall-Héroultův proces se k výrobě hliníku používá dodnes. Hlavní surovinou výroby se stal bauxit. Tím byl dán základ pro výrobu všech konstrukčních produktů – plechů, profilů, drátů a tyčí, jejichž výroba sahá až do naší současnosti.

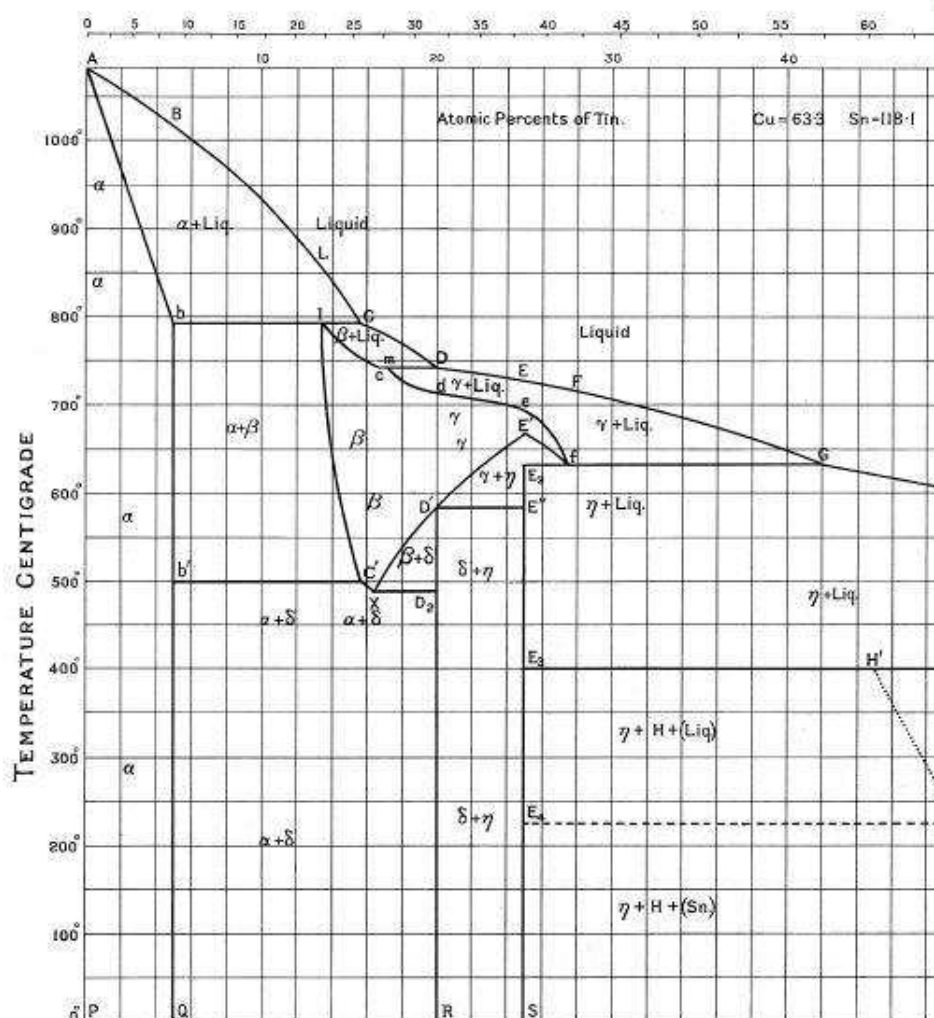
Hall začal s výrobou v „Pittsburgh Reduction Company“. V Německu byla dána do provozu hliníkárna v Rheinfeldenu. Švýcarská metalurgická společnost postavila zkušební zařízení v Neuhausenu a v roce 1888 byla ve Francii založena „Société électro-métallurgique française“. Evropský trh byl plně satureován hliníkem v ohromných množstvích. Aplikace hliníku jako konstrukčního materiálu si vyžádala rozvoj letectví, nejdříve to byla stavba vzducholodí a později letadel [23].

Konec století se zaměřil na výrobu slitin neželezných kovů, stal se obdobím pro metalurgii, kdy se vedle ocelí a litin začaly studovat i dříve opomíjené slitiny. Byly to především slitiny na bázi mědi tj. Cu–Sn a Cu–Zn. Prvními tvůrci rovnovážného binárního diagramu Cu–Sn byli metalurgové z Cambridge, Charles Thomas Heycock (1858–1931) a Francis Henry Neville (1847–1915) [3].

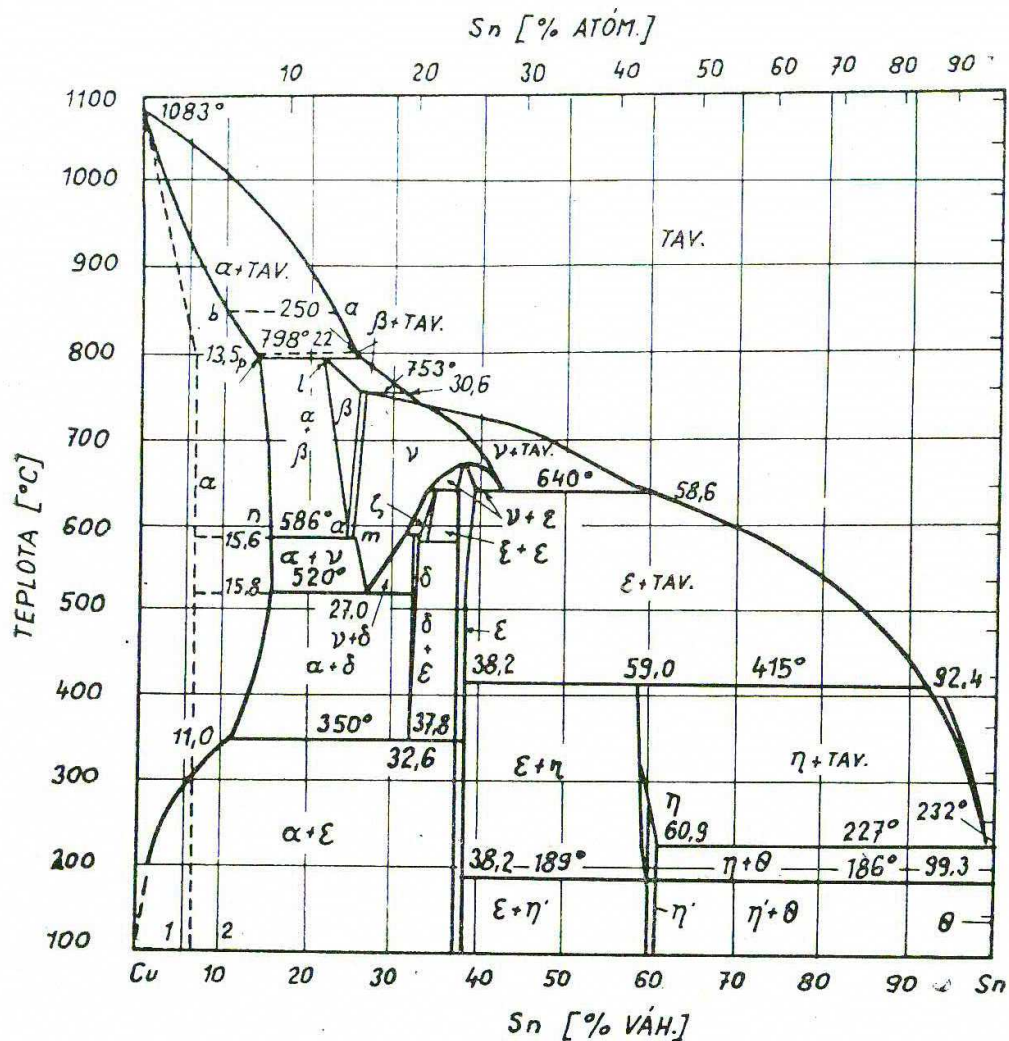


Německý metalurg a chemik Alfred Wilm (1869–1937) vykonal převratnou práci ve výrobě slitin hliníku v závodě Dürener Metallwerke Aktien Gesellschaft. U slitin hliníku objevil zcela nový druh tepelného zpracování, kterému říkáme precipitační vytvrzování (age hardening, precipitation hardening). Na konci 19. a začátkem 20. století byl prováděn v různých evropských státech výzkum neželezných kovů a slitin. Tento výzkum byl prováděn i na pracovišti Wilma v Prusku. Je pozoruhodné, že tento výzkum byl veden jako vojenské tajemství. Zde po několika letech výzkumné práce iniciován martenzitickou transformací ocelí, při které po rychlém ochlazení z teploty austenitu do vody dojde ke zvýšení tvrdosti (1903–1909) [12].

Mezi konstruktéry bylo všeobecně známo, že čisté kovy se nehodí pro konstrukce, které jsou namáhány externě působící silou. Nastala doba, kdy metalurgové začali intenzivně studovat slitiny neželezných kovů s více komponentami. V této době byl zkonstruován binární diagram Cu–Sn. Do této doby se datuje vznik metalografie neželezných kovů [3].



Obr. 1. a) První fázový diagram neželezných kovů Cu–Sn. Heycock a Neville's – 1908. Sestrojen termickou analýzou s novým odporovým teploměrem z Pt. Práce respektovala Gibbsovu termodynamiku a jeho zákon fází. Diagram Al–Cu Wilm, Guinier a Preston neuvádějí [3].



Obr. 1. b) Rovnovážný diagram Cu–Sn po šedesáti letech [16].

Wilm k experimentálním účelům vybral nejdříve výše uvedenou modelovou slitinu Al–Cu a později slitinu Al–Cu–Mg–Mn, kterou patentoval v roce 1906 pod názvem Duralumin. Po rozpouštěcím ohřevu, na teplotě homogenního tuhého roztoku, tyto slitiny rychle ochlazoval ve vodě o teplotě 20°C. Zjistil, že tyto slitiny po ochlazení nezpevňují (nevykazují zvýšenou tvrdost), ale nabývají vyšší mechanické vlastnosti až za několik dnů (v podobě odležení – stárnutí). Tento jev nedokázal sám vysvětlit a nikdy se vysvětlení výše uvedeného způsobu zpevňování jevů do své smrti nedočkal. Profesor Guy ve své knize „Elements of Physical Metallurgy“ uvádí Wilmova slova

„...I can speak only of the effect of the hardening process on aluminum alloys ...without being able to give an Explanation of its nature“

Alfred Wilm, 1911

Výše uvedený jev se stal téměř 35 let záhadou a výzvou k řešení, neboť k odhalení této záhady klasický metalografický Sorbyho světelný mikroskop nestačil.

Vše se počalo měnit až po význačných úspěších fyziky koncem 19. a začátkem 20. století. Zde je nutné jmenovat nositele Nobelových cen za fyziku a chemii, neboť se svými objevy nastínili cestu k budoucímu řešení záhady duralu, ale i cestu k řešení týkajících se mnoha vlastností nových budoucích materiálů, viz příloha 2. Byli to:

<i>Röntgen Wilhem Konrad</i>	1845–1923
<i>Laue Max Theodor Felix von</i>	1879–1960
<i>Braggs sir William Henry</i>	1862–1942
<i>Braggs sir William Lawrence</i>	1890–1971
<i>Siegbahn Karl Mannegorg</i>	1886–1978
<i>Debye Peter</i>	1884–1966
<i>Ruska Ernst</i>	1906–1988

Z porovnání životopisných údajů uvedených nositelů Nobelových cen je zřejmé, že téměř všichni pocházeli z druhé poloviny 19. století. Odkaz mužů z této doby pro naši současnost zůstává obrovský. Proto je účelné se stručně zmínit o objevu každého uvedeného vědce a zvlášť uvést rok udělení Nobelovy ceny. Ještě více mohou vyniknout také jejich výjimečné osobnosti.

Je zde účelné se stručně zmínit o objevu každého uvedeného vědce zvlášť a uvést rok udělení Nobelovy ceny [21].

Röntgen W. C. – objevil paprsky neznámého původu, které nazval X. O svém objevu publikoval v letech 1895, 1896 a 1897 celkem tři články. U nás paprsky nazýváme rentgenovými. V anglosaských zemích a ve Francii byl ponechán původní název paprsky X. Objev rtg. záření byl nejen předzvěstí revoluce ve fyzice ale i předzvěstí rodící se materials science ve 20. století [3]. U Röntgena je zajímavé, že jako jediný nositel Nobelovy ceny neměl svoji Nobelovskou přednášku. U každého nositele Nobelovy ceny bude rok uveden zvlášť [NC 1901]



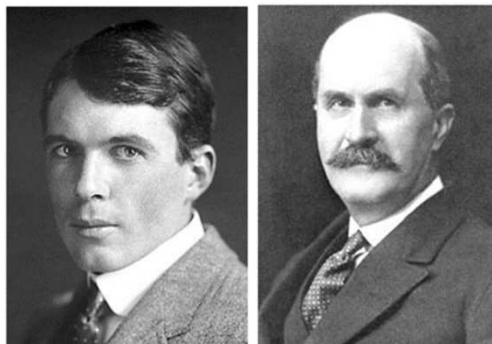
Laue M. T. F. – Jako teoretický fyzik se zabýval o řešení všech problémů tehdejší fyziky. Úspěchy získával ve fyzice rtg. záření a má zásluhu o spojení krystalové fyziky a fyziky rtg. záření. Usoudil, že lze dokázat vlnovou podstatu rtg. záření a navrhl svým spolupracovníkům W. Fridrichovi a P. Knippingovi provést difrakci rtg. záření na krystalové mřížce. Laue usoudil, že pravidelné uspořádání atomů v krystalu ve své podstatě tvoří přirozenou mřížku o vzdálenosti 10^{-8} cm. ($1\text{Å} = 0,1\text{nm}$) Fridrich a Knipping prokázali, že rtg. záření je zářením elektromagnetickým, a tedy že má vlnovou podstatu. Ti Nobelovou cenou nebyli odměněni. [NC 1914]



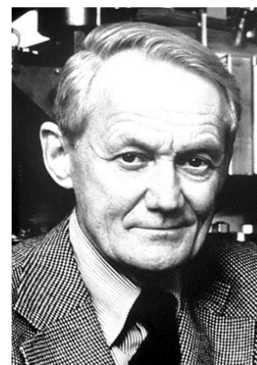
Braggs W. H. a W. L. – fyzikové otec a syn. Oba byli vedle fyziky znalí krystalografie a krystalové fyziky. Když spolupracovníci Laue-ho uskutečnili difrakci rtg. záření na krystalech podařilo se jim odvodit rovnici

$$2d \sin\theta = n\lambda,$$

kteřá vyjadřuje vztah, za jakých podmínek dojde na krystalové struktuře k difrakci. Vztah udává vlnovou délku záření λ , polovinu úhlu mezi dopadajícím a difraktovaným zářením 2θ a d mezivrstevné (meziatomové) vzdálenosti atomárních rovin v krystalu, n je celé přirozené číslo, řád difrakce. Pomocí Braggova úhlu lze i vyučovat vlnovou délku rtg. záření. Udělení Nobelovy ceny je zvláštní tím, že se na ní podíleli otec se synem. [NC 1915]



Siegbahn K. M. G. – profesorem v Lundu 1920 a Upsale r. 1923. Jeho činnost byla zaměřena na fyziku rtg. záření. Navázal na práce již zmíněných Röntgena, Lauea-ho, a Braggů. Sestrojil rentgenový spektrometr. Za objevy v rtg. spektroskopii mu byla udělena Nobelova cena za fyziku. První objevil charakteristická rtg. spektra série M, ze kterých se určuje protonové číslo Z. [NC 1924]

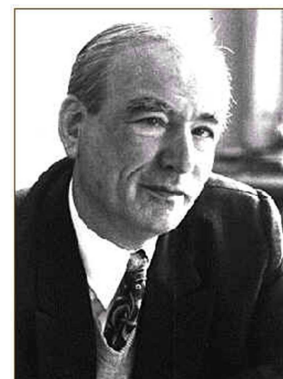


Debye P. J. W. – Holandsko-americký fyzikální chemik a fyzik. Studoval u teoretického fyzika Arnolda Sommerfelda. Se Sommerfeldem pracoval později v Mnichově a stal se jeho prvním asistentem. V roce 1913 rozšířil strukturu atomu Nilse Bohra. Uvedl eliptické orbitály, jejichž koncept byl již uveden Arnoldem Sommerfeldem 1914-13. Vypočítal vliv teploty na rentgenové difrakční záznamy u krystalů. V letech 1934-39 byl ředitelem fyzikální sekce na prestižním Kaiser Wilhelm Institute. V roce 1939 odjel do USA. Zde přednášel na amerických univerzitách. [NC 1936]



Ruska E. – patří mezi objevitele elektronového mikroskopu (1936). K zobrazování objektů využil vlnových vlastností elektronů, které se urychlují vysokým napětím a teoreticky mohou mít neomezeně krátké vlnové délky. Jeho zásluhou došlo k prudkému rozvoji elektronových mikroskopů po celém světě.

Ruska čekal na udělení ceny celých 50 let. O Nobelovu cenu se dělil s Gerdem Binnigem a Heinrichem Rohrerem a je možná jejich zásluhou, že se na Ruska nezapomnělo. Rohrer pracoval na konstrukci řádkovacího tunelového mikroskopu společně u IBM s Binnigem. Tunelový mikroskop je aplikací kvantovaného tunelového jevu. [NC 1986]



Záhadu vytvrzování vyřešili až v roce 1938, nezávisle na sobě, G. B. Preston a A. J. Guinier.

Preston George Dawson – V mládí pracoval ve výzkumných laboratořích v Cambridge, kde byl v roce 1921 jmenován prvním výzkumným pracovníkem. Později pracoval National Physical Laboratory (NPL), kde se věnoval intenzivně (od roku 1917) určování struktury kovů a minerálů pomocí rentgenografických metod. Měl bohaté zkušenosti i se slitinami kovů, které mají vždy složitější struktury, než kovy čisté. Rovněž se zabýval určováním substitučních a intersticiálních tuhých roztoků pomocí měření mřížkových parametrů. S úspěchem experimentoval se zpevňováním slitin tuhým roztokem a legováním. Se svými spolupracovníky určil substituční roztoky Cu–Al, Al–Mg, a Cu–Ni. Nepodařilo se mu určit tuhý roztok Al–Cu pro tak malou koncentraci (4hm % Cu). U této experimentální slitiny došel ke stejným závěrům při vytvrzování stárnutím jako francouz A. J. Guinier. Při komplexní precipitaci objevil precipitační zóny stejně jako Guinier.



V roce 1943 byl Preston jmenován profesorem fyziky na univerzitě v Dundee ve Skotsku. Zde Preston pracoval také na prototypu transmisního elektronového mikroskopu stejně jako dříve v NPL. Pracoval s nadějí, že získá obraz GP zón. To se však podařilo až Raimondu Castaingovi (1921-1998), studentu profesora Guiniera [18].

Guinier André Jean – Byl francouzský fyzik, který se intenzivně zabýval rentgenovou difrakcí a fyzikou pevných látek. Pracoval na Conservatoire National des Arts et Metiers, učil na univerzitě v Paříži a také na Uiverzitě Paris-Sud v Orsay. Zde spolu s kolegy založil laboratoře pro studium pevných látek. V roce 1971 byl zvolen do Francouzské akademie věd.

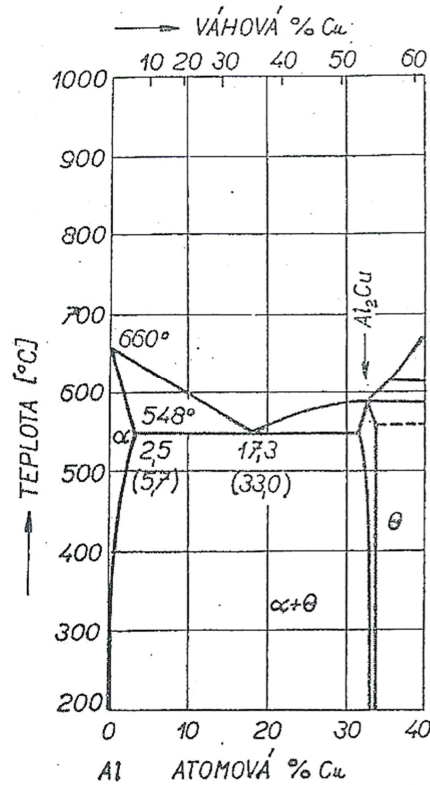


Studoval na École Normal Supérieure. Zde byl nejlepším studentem. Po absolutoriu si zvolil spolupráci s krystalografem Charlesem Mauguinem, aby mohl dále intenzivně studovat vše, co souviselo s rtx experimenty a s Braggovou difrakcí. Ke studiu navrhl speciální komůrku, která nese jeho jméno. Komůrka sloužila ke studiu drobných zrn o velikosti 10–100 Å, využíval difúzi rozptylu rentgenových paprsků pod malými úhly. V roce 1938 podal řešení o zpevňování slitin Al–Cu. Zpevňování vysvětlil pomocí zón, které dnes nesou jméno spolu s Prestonem. Zóny nazýváme tedy Guinire-Prestonovými stručně GP-zóny[18].

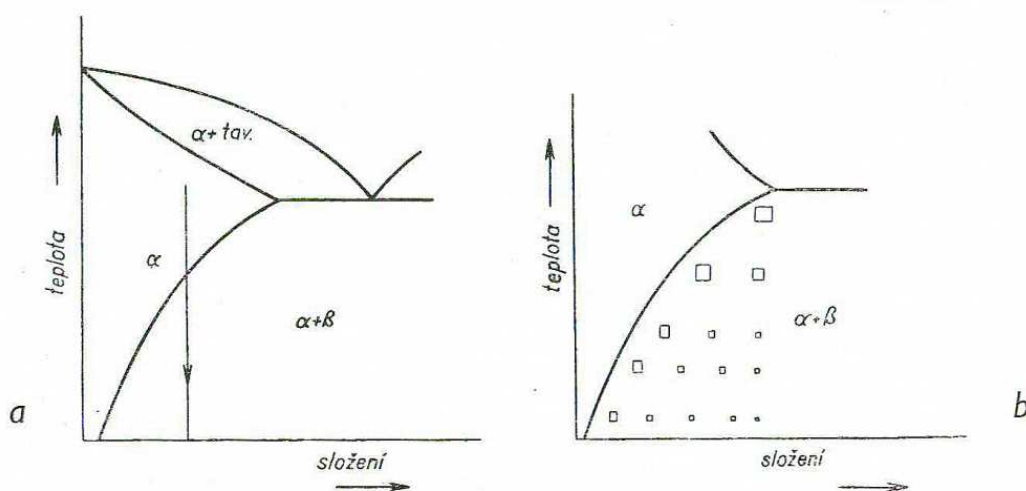
Vytvrzování Al slitin stárnutím se stalo průmyslově velmi důležitým, a proto mu byla věnována velká pozornost. Zprvu se soudilo, že vytvrzováním stárnutím je způsobováno zablokováním skluzovými částicemi, které precipitovali z přesyceného tuhého roztoku matečného krystalu. Od této teorie se ustoupilo, když se některým badatelům nedařilo najít na slitinách Al–Cu, nebo v duralu žádné precipitáty po stárnutí za nízkých teplot k dosažení maximální tvrdosti [2]. Teprve práce Guinierra a Prestona podali vysvětlení. Důležitost vytvrzování slitin stárnutím potvrzuje roku 1940 symposium „Age Hardening of Metals“ v Clevelendu, Ohio, USA [8].

Galerie diagramů s výkladem k problematice zpevňování kovů precipitací

Obr.1 a), b) – viz. strana 2, 3.

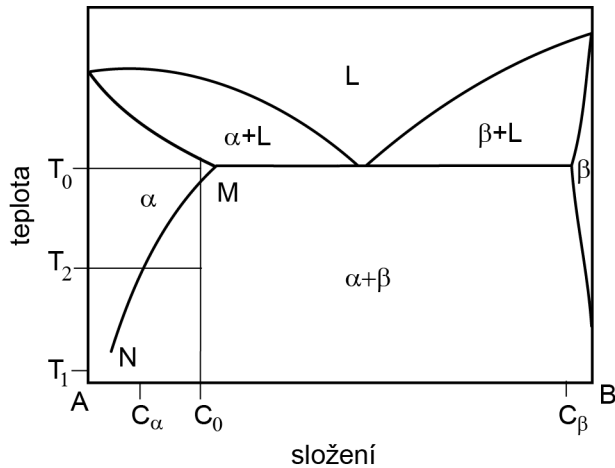


Obr. 2. Část fázového diagramu Al-Cu s vyznačenou homogenní oblastí (α) a dvoufázovou oblastí $\alpha + \theta$. θ je intermediální sloučeninou Al_2Cu . [11]



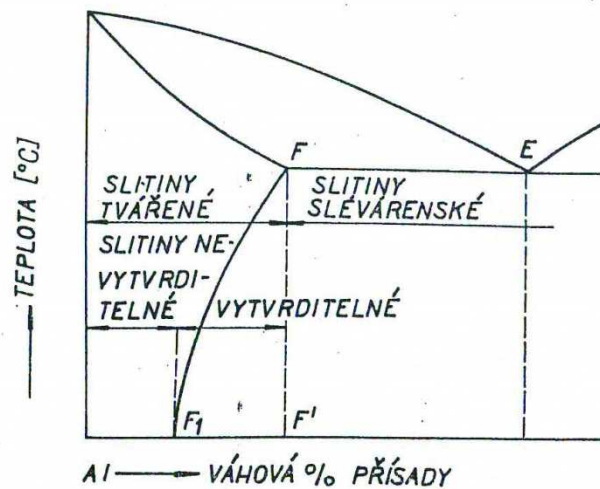
Obr. 3 a) soustava schopná precipitačního vytvrzování
b) změna velikosti precipitátů s teplotou stárnutí [20]

Paul Dyer Merica (1889-1957) a další v roce 1920 poprvé poukázali na to, že slitina určená k vytvrzování musí vykazovat změnu rozpustnosti s teplotou. U slitin Al s jinými prvky existuje asi dvacet diagramů s podobným tvarem solvu. Pouhá změna rozpustnosti s teplotou nejsou k vytvrzování postačující [2].

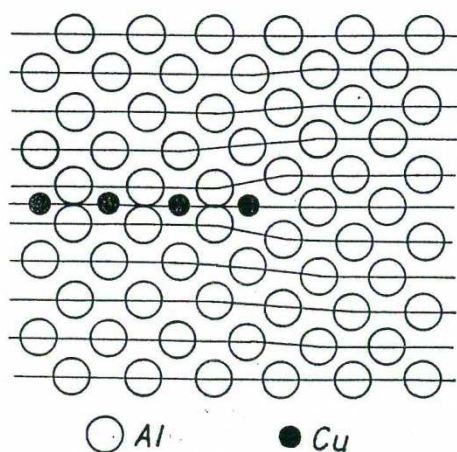


- T0 – homogenizační teplota
- T1 – teplota přirozeného stárnutí
- T2 – teplota umělého stárnutí
- N C₀ – přesycení slitiny α

Obr. 4. Hypotetický diagram pro precipitační vytvrzování



Obr. 5. Vytvrditelné slitiny jsou v rozmezí $F_1 - F'$. Podeutektické slévarenské slitiny v oblasti nad F jsou vytvrditelné částečně. Teplota ohřevu maximální rozpustnosti nesmí přesáhnout teplotu eutektickou [17].



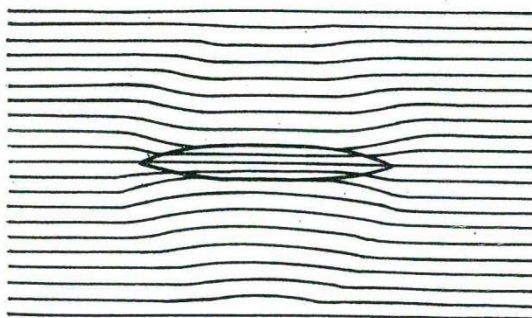
Obr. 6. Řez koherentní monoatomovou zónou Cu vměstnanou mezi řady atomů Al.

Z bočního pohledu je zóna v podobě plošného kruhového disku. Vlastnosti vměstnaných atomů Al–Cu krystalizují ve struktuře FCC typ A1.

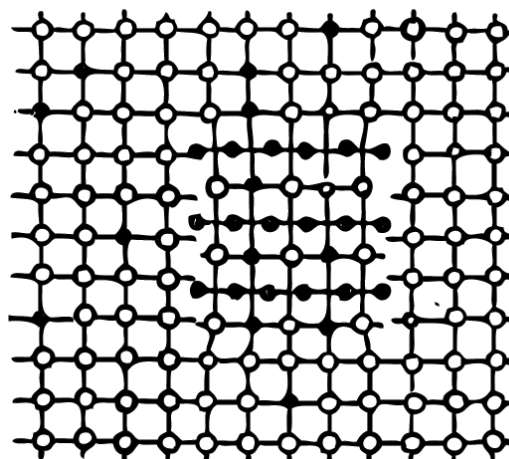
Al s buňkou 4,0490 Å

Cu s buňkou 3,6153 Å.

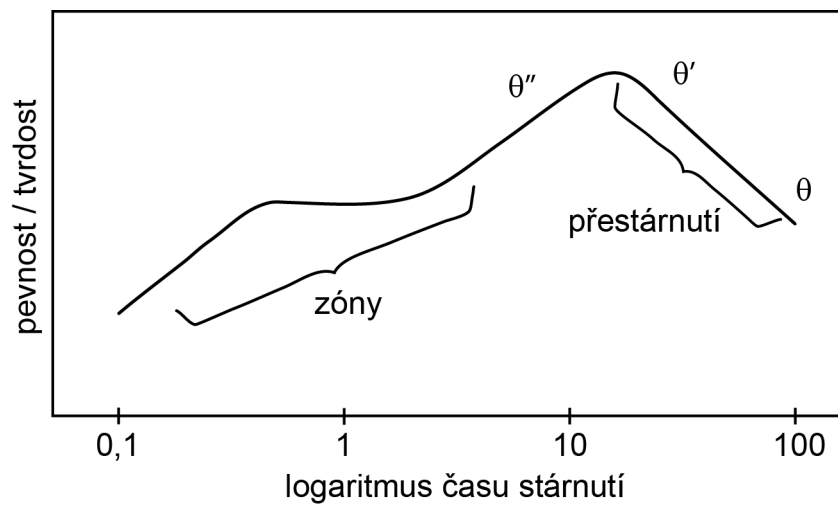
Vzdálenost nejtěsnějšího přiblížení u Al = 2,862 Å, u Cu = 2,556 Å [8].



Obr. 7. Znáznorňuje vícevrstvou koherentní zónu ve tvaru prostorového disku. Je zde patrná koherence s Al atomovými vrstvami [8]

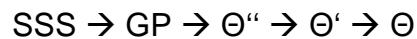


Obr. 8. Vznik přechodového precipitátu s částečnou koherencí a s tvorbou nové hranice [17]



Obr. 9. Schématický diagram ukazuje závislost pevnosti a tvrdosti jako funkci stárnutí (ve dnech) pro konstantní teplotu během precipitace [7]

Schéma komplexního pochodu precipitace se dá zapsat:



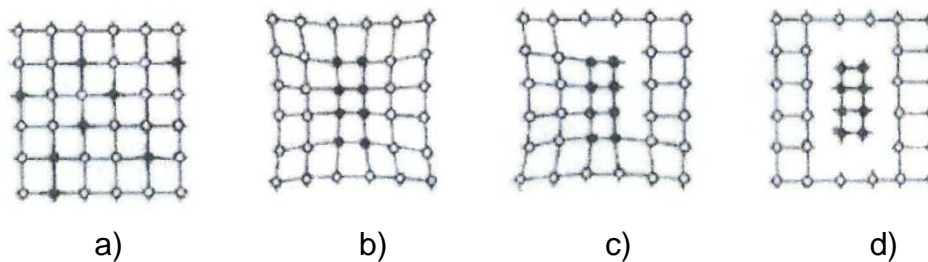
SSS – přesycený tuhý roztok

GP – tvorba zón – předprecipitace

Θ'' – koherentní precipitace

Θ' – semikoherentní precipitace

Θ – přestárnutí - nekoherentní



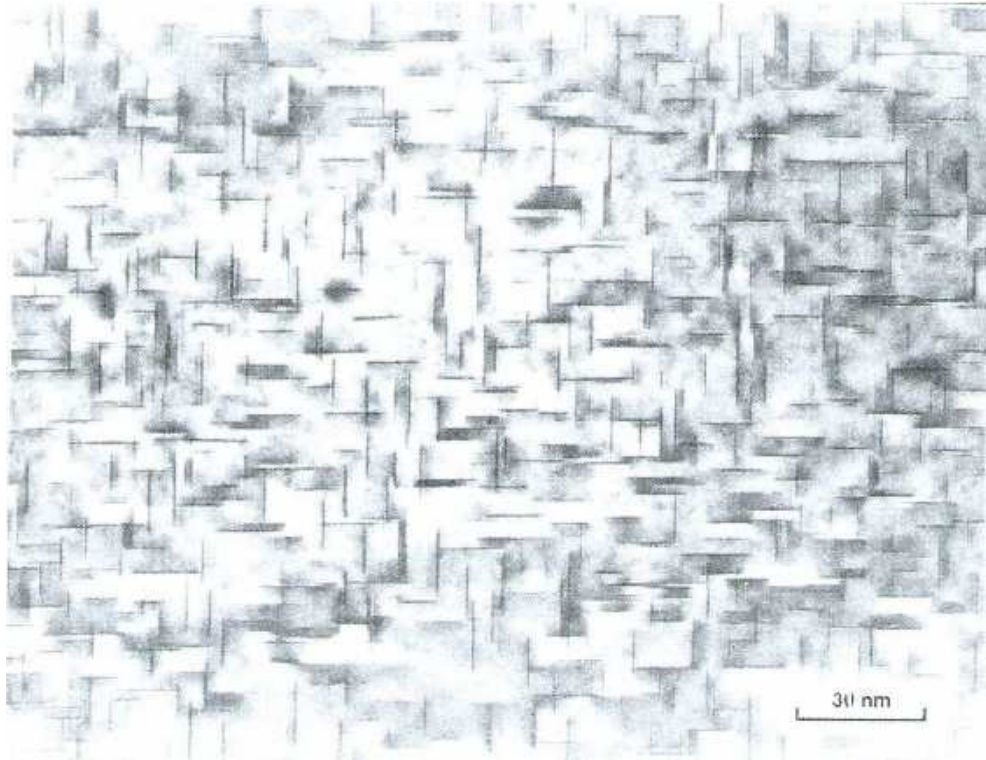
Obr. 10. Stavy krystalických struktur při stárnutí kde je vidět ztráta koherence []

a) přesycený tuhý roztok

b) koherentní precipitát

c) částečně koherentní precipitát

d) nekoherentní precipitát



Obr. 11. zobrazení GP zón v rovinách {100} – elektronový mikroskop [15].

Příloha 1: Požadavky na vlastnosti precipitačně vytvrzovatelných slitin

1. Fázový diagram slitiny musí vykazovat pokles rozpustnosti s klesající teplotou. Slitina musí být v jednofázové oblasti (nad solvem) před vstupem do dvofázové oblasti během rychlého ochlazení. Slitiny hliníku vykazují nejméně 20 takových diagramů.
2. Matrice by měla být tvárná a precipitát křehký. Často bývá intermediální intermetalickou fází.
3. Slitina musí být schopná rychlého ochlazení. Rychlým ochlazením vzniká vnitřní pnutí, které způsobuje distorzi součástí. Minimum zbytkových vnitřních pnutí u hliníkových slitin vzniká při ochlazení do vody o teplotě 80°C.
4. Musí vznikat koherentní pnutí.

Příloha 2: Některé precipitační vytvrzovatelné slitiny

Al slitiny série 2000 – zejména 2004 a 2019 dále slitina Y a Hiduminium

Al slitiny série 6000 – zejména 6061

Al slitiny série 7000 – důležité příklady 7075 a 7475

Slitina 17 – 4PH – korozivzdorná ocel

Oceli Maraging

Inconel slitina na bázi Ni a Cr

Slitina Alloy X-750 – superslitina Ni 70, Cr 14, Fe 9

Slitina René 41 – superslitina Ni a Cr

Slitina Waspaloy – vysokoteplotní superslitina (do 980°C)

Poznámka: V oblasti mezi dvěma válkami se staly precipitačně vytvrditelné slitiny strategickým materiálem. Jejich výzkumy byly utajovány. V utajení vyvinula japonská společnost Sumi moto Metal. V roce 1936!! Slitinu 7075 pro bojový letoun pro Imperial Navy, který byl užíván již v roce 1940.

Literatura

1. ASKELAND, D. R. *The science and engineering of materials*. 2nd Ed. London.
2. BARRETT, Ch. *Structure Of Metals: Crystallographic methods, principles, and data*. Horney Press, 580 p. 2007.
3. CAHN, R. *The coming of materials science*. 1st ed. Amsterdam: Pergamon, xvii, 568 p. 2001.
4. CALLISTER, W. D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. John Wiley, 2012.
5. COBDEN, R., BANBURY, A. Aluminium: Physical Properties, Characteristics and Alloys. *EEA: European Aluminium Association*. p. 60. 1994.
6. ENGELS, S., NOSÁK, A.: *Chemické prvky - historie a současnost*. SNTL, Praha 1977.
7. GUINIER, A. *Heterogeneities in solid solutions*. New York, 1959. (Ruský překlad)
8. GUINIER, A. *Théorie et technique de la radiocristallographie*. 2. éd., Paris, Dunod, 736 p. 1956.
9. GUY, A. G. *Elements of physical metallurgy*. Calcutta, second Indian Reprint: Oxford & IBH Publishing CO., 1967, 528 p.
10. HANEMANN, H., SCHRADER, A. *Ternäre Legierungen des Aluminium*. Düsseldorf, 1952.
11. HANSEN, M., ANDERKO K. *Constitution of binary alloys*. New York: McGraw-Hill, 1958.
12. HARDOUIN DUPARC, O. „Alfred Wilm and the beginnings of duralumin“, *Zeitschrift für Metallkunde*. 96 (4), 2005.
13. JAREŠ, V. *Lehké kovy*. Praha: Česká matice technická, 1944.
14. JAREŠ, V. *Metalografie neželezných kovů*. 1. vyd. Praha: ČMT, 1950.
15. KARLÍK, M. *Atomic resolution investigation of Guinier-Preston zones in Al-Cu based alloys = Studium Guinier-Prestonových zón ve slitinách na bázi Al-Cu v atomovém rozlišení*. V Praze: České vysoké učení technické, 2009.
16. MALCEV, M. V, BARSUKOVA, T. A. *Metalografia neželezných kovov a zliatin*. Bratislava, 364 s. SNTL, 1963.
17. PÍŠEK, F., JENÍČEK, L., RYŠ, P. *Nauka o materiálu I, Nauka o kovech 3. svazek. Neželezné kovy*. Praha, Academia, 1973.

18. POLMEAR, I. J. Aluminium Alloys: A Century of Age Hardening. *Materials Forum Volume 28*. 2004.
19. SMALLMAN, R. *Modern physical metalurgy and materials engineering: science, process, aplications*.
20. SMALLMAN, R. *Moderní nauka o kovech*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 317 s. 1964.
21. SODOMKA, L., SODOMKOVÁ, M . *Nobelovy ceny za fyziku 1901–1997*. 1. vyd. Praha, 158 s.
22. STARKE, E.A., J.T. STALEY, J.A. NOCK, G. D. WELTY, E.A. STARKE a J.T. STALEY. Application of modern aluminum alloys to aircraft. *Progress in Aerospace Sciences*. 1996, vol. 32, 2–3.
23. WRIGHT, O. C., WRIGHT, W. *The early history of the airplane*. Dayton, O.: The Dayton-Wright airplane co, 24 p. 1922