



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE PORÉZNÍCH MATERIÁLŮ NA BÁZI HOŘČÍKU

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POROUS MAGNESIUM BASED MATERIALS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Matěj Březina

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

ŠKOLITEL SPECIALISTA

SUPERVISOR SPECIALIST

Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: Ing. Matěj Březina
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
Akademický rok: 2018/19

Název dizertační práce:

Příprava a charakterizace porézních materiálů na bázi hořčíku

Zadání dizertační práce:

Hlavním cílem dizertační práce je příprava objemových materiálů na bázi hořčíku. Cílem práce je návrh, příprava a charakterizace objemových materiálů na bázi hořčíku. Objemové materiály budou charakterizovány z pohledu struktury a fyzikálně mechanických charakteristik. Z hlediska experimentální části bude kladen důraz na přípravu materiálu konvenčními i nekonvenčními metodami práškové metalurgie (lisování za studena, lisování za tepla, slinování, SPS – Spark Plasma Sintering – slinování jiskrovým výbojem). Cílem práce je také hodnocení a interpretace výsledků pro stanovení optimálních parametrů procesu přípravy objemových materiálů a následného zpracování.

Termín odevzdání dizertační práce: 30.11.2018

Ing. Matěj Březina
student(ka)

doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

V současnosti zkoumané hořčíkové materiály připravované práškovou metalurgií vycházejí ze značně obsáhlého technologického spektra, díky čemu je možné vytvářet širokou škálu materiálů. Tato práce se zaměřuje na přípravu objemových materiálů z hořčíkového prášku metodami lisování za studena a za tepla, slinováním a polem aktivovaným slinováním. Objemové materiály byly připravovány v sérii lisovacích tlaků 100 MPa až 500 MPa a slinovací teploty byly voleny v rozsahu 300 °C až 600 °C s cílem charakterizovat vliv podmínek přípravy a technologie na výsledné vlastnosti připravovaných materiálů. Připravené materiály byly hodnoceny z hlediska mikrostruktury, tvrdosti, mikrotvrdosti, tříbodového ohybu a fraktografie. Objemové materiály byly připraveny pomocí všech testovaných metod, ovšem vlastnosti těchto materiálů se značně lišily v závislosti na použité technologii. Z materiálů lisovaných za tepla měly nejvyšší pevnost a tvrdost ty, které byly připraveny při tlaku 400 a 500 MPa a teplotě 400 °C. Klasické slinování hořčíku v muflové peci a argonové atmosféře se ukázalo jako neefektivní z důvodu oxidické vrstvy na povrchu a přítomnosti kyslíku v technickém argonu. Slinování pomocí technologie SPS (Spark Plasma Sintering – slinování pomocí jiskrového výboje) bylo tím efektivnější, čím nižší byl lisovací tlak použitý na výrobu předlisků a čím vyšší byl aplikovaný tlak během samotného procesu SPS. Nejvyšší pevnosti a tvrdosti dosáhly v tomto případě materiály slinované při teplotě 600 °C připravené z volně sypaného prášku a z nejporéznějšího předlisku (100 MPa).

ABSTRACT

Bulk magnesium materials produced nowadays via powder metallurgy are based on a vastly extensive technological spectrum, which makes it possible to create a wide range of materials. This work focuses on the preparation of bulk materials from magnesium powder by cold pressing and hot pressing, sintering and field assisted sintering. The bulk materials were prepared in a series of compacting pressures from 100 MPa to 500 MPa and the sintering temperatures were selected in the range of 300 ° C to 600 ° C in order to characterize the influence of the manufacturing conditions and technology on the final properties of bulk materials. Prepared materials were evaluated in terms of microstructure, hardness, microhardness, three-point bend test, and fractography. From the hot pressed materials, the samples prepared at 400 and 500 MPa and 400 °C had the highest strength and hardness. The classic sintering of magnesium in the furnace with argon atmosphere proved to be ineffective due to the oxide layer on the surface and the presence of oxygen in technical argon. The SPS sintering (Spark Plasma Sintering) was the more effective with the lower applying pressure used to make the preforms and with the higher applied pressure during the SPS process itself. Highest strength and hardness were achieved in this case of materials sintered at 600 ° C prepared from free powder and the most porous preform (100 MPa). The bulk materials were prepared using all methods used, but the properties of these materials varied considerably depending on the technology used.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčík, prášková metalurgie, lisování za studena, lisování za tepla, slinování, SPS, pevnost v ohybu, tvrdost, mikrotvrdost, mikrostruktura, porozita

KEYWORDS

Magnesium, powder metallurgy, cold compaction, hot compaction, sintering, SPS, three-point bending, hardness, microhardness, microstructure, porosity

CITACE

BŘEZINA, M. *Příprava a charakterizace porézních materiálů na bázi hořčíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 131 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

„Thank you.“

Alfred Hitchcock, 1968

OBSAH

1 ÚVOD.....	9
2 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI HOŘČÍKU	10
2.1 Příprava a vlastnosti práškového hořčíku	10
2.2 Příprava směsí prášků	11
2.2.1 Práškové směsi na bázi hořčíku.....	11
2.2.2 Mechanické legování.....	11
2.3 Zhutňování práškových kovů	13
2.3.1 Lisování za studena.....	13
2.3.2 Lisování za tepla	14
2.4 Slinování	17
2.4.1 Slinování v tuhé fázi	17
2.4.2 Slinování jiskrovým výbojem (Spark Plasma Sintering SPS).....	20
2.5 Metody intenzivní plastické deformace hořčíkových materiálů.....	25
2.5.1 Protlačování za zvýšené teploty.....	25
2.5.2 Úhlové protlačování (Equal Channel Angular Pressing – ECAP).....	25
2.5.3 Torze za vysokého tlaku (High Pressure Torsion - HPT)	26
3 VLASTNOSTI HOŘČÍKOVÝCH MATERIÁLŮ PŘIPRAVENÝCH PRÁŠKOVOU METALURGIÍ.....	28
3.1 Objemové hořčíkové materiály	28
3.2 Porézní materiály na bázi hořčíku	34
3.3 Kompozitní materiály na bázi hořčíku	38
4 CÍLE PRÁCE.....	46
5 METODIKA A POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ.....	47
5.1 Základní materiál.....	49
5.2 Metody přípravy experimentálního materiálu.....	50
5.2.1 Lisování za studena.....	50
5.2.2 Lisování za studena s následným slinováním	51
5.2.3 Lisování za tepla.....	52
5.2.4 SPS.....	54
6 VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ	60

6.1	Hořčíkové materiály připravené lisováním za studena.....	60
6.1.1	<i>Strukturní analýza připravených materiálů.....</i>	<i>60</i>
6.1.2	<i>Fraktografické hodnocení</i>	<i>63</i>
6.1.3	<i>Mechanické charakteristiky.....</i>	<i>64</i>
6.2	Hořčíkové materiály připravené lisováním za studena s následným slinováním.....	67
6.3	Hořčíkové materiály připravené lisováním za tepla.....	70
6.3.1	<i>Strukturní analýza připravených materiálů.....</i>	<i>70</i>
6.3.2	<i>Fraktografické hodnocení</i>	<i>73</i>
6.3.3	<i>Mechanické charakteristiky.....</i>	<i>75</i>
6.4	Hořčíkové materiály připravené metodou SPS	82
6.4.1	<i>Strukturní analýza připravených materiálů.....</i>	<i>82</i>
6.4.2	<i>Fraktografické hodnocení</i>	<i>92</i>
6.4.3	<i>Mechanické charakteristiky.....</i>	<i>97</i>
7	DISKUSE.....	106
8	ZÁVĚR.....	115
9	SEZNAM ZKRATEK	117
10	LITERATURA.....	119

1 ÚVOD

Hořčík a jeho slitiny jsou moderní materiály používané v nejrůznějších odvětvích průmyslu díky svým specifickým vlastnostem. V oblasti dopravního průmyslu jsou materiály na bázi hořčíku používány především díky kombinaci nízké měrné hmotnosti, výborné specifické pevnosti a jednoduché recyklovatelnosti. Z hlediska materiálů pro lékařské účely jsou pak hořčíkové materiály vhodné především díky biokompatibilitě, biodegradabilitě a mechanickým vlastnostem blízkým lidské kosti. Čistý hořčík, podobně jako většina kovů, je ovšem v technické praxi takřka nepoužitelný. Problematický je zejména díky vysoké reaktivitě, nízké tvrdosti a špatné tvárnosti za studena. Pro zlepšení mechanických vlastností se využívá především legování hořčíku dalšími kovy např.: Al, Zn, Mn a Zr, případně zjemněním zrna metodami intenzivní plastické deformace jako je protlačování, torze za vysokého tlaku a úhlové protlačování. Moderním přístupem v případě hořčíku je pak použití práškové metalurgie.

Prášková metalurgie je technologie, kterou se běžně vyrábějí tvarově přesné kovové součásti do nejrůznějších odvětví průmyslu. Jedná se o proces, při kterém se z kovového prášku lisováním vytvaruje přímo daný tvar požadovaného výrobku a následným tepelným zpracováním dojde ke slinování, kterým dojde ke spojení jednotlivých práškových částic v kompaktní celek. Změna rozměrů součásti před a po slinování je zpravidla minimální, případně se s ní počítá, ve většině případů tedy odpadá nutnost dalšího opracování výrobku. Hlavní výhodou práškové metalurgie je tedy velká úspora materiálu, vysoká chemická homogenita výrobku a jemná mikrostruktura. Další výhodou je možnost přípravy výrobků s unikátní strukturou a složením, které by nebylo možné připravit běžnými slévárenskými technologiemi.

Využití práškové technologie pro přípravu materiálů na bázi hořčíku poskytuje možnosti přípravy unikátních materiálů s velmi jemnou mikrostrukturou, kontrolovanou porozitou a unikátními vlastnostmi, ovšem vzhledem k charakteru hořčíku ve formě jemného prášku vyvstávají pro tento postup jistá omezení. Příprava a zejména tepelné zpracování těchto materiálů musí probíhat v inertní atmosféře tak, aby nedocházelo k výrazné kontaminaci kovového prášku povrchovou oxidací. Technologie přípravy hořčíkových prášků používaných na výrobu hořčíkových materiálů jsou především mletí, produkující prášky nepravidelných tvarů, a atomizace produkující obvykle sférické částice. Nejběžnější metodou zhutňování je pak jednoosé dvousměrné lisování, méně časté je pak izostatické lisování. Finalizace vylisků do materiálů s konečnými vlastnostmi se provádí obvykle klasickým slinováním v inertní atmosféře (nejčastěji Argon) případně polem metodami polem aktivovaného slinování. Slinutý materiál je možné dále tvářet metodami intenzivní plastické deformace, jako jsou extruze, torze za vysokého tlaku nebo úhlové protlačování.

2 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI HOŘČÍKU

2.1 PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI PRÁŠKOVÉHO HOŘČÍKU

Nejběžnější metodou pro přípravu kovových prášků z čistých kovů je mletí v kulových mlýnech. Touto metodou je možné připravit i hořčíkový prášek, ovšem proces je nutno provádět v inertní atmosféře. V současnosti široce využívané metody přípravy hořčíkového prášku jsou procesy atomizace, především díky možnosti přípravy velmi jemných prášků a nízké kontaminaci připraveného prášku oxidickými vrstvami, protože všechny atomizační procesy probíhají za sníženého tlaku v inertní atmosféře [1–3].

Tvar, velikost i distribuce velikostí kovových prášků se liší dle použité technologie jejich výroby. Při atomizačních procesech se vytváří především kulovité částice s velikostí 6 – 400 μm [3, 4] mechanickými metodami jsou vytvářeny prášky nepravidelného tvaru o velikosti 10 – 1000 μm . Nejběžnější velikosti používaných hořčíkových prášků jsou v rozsahu 40 až 150 μm [5–16]. Velký rozsah velikostí kovových prášků je nežádoucí z hlediska dalšího zpracování. Pro práškovou metalurgii materiálů na bázi hořčíku jsou v současnosti využívány prášky připravené především atomizací a mletím [6, 17–19]. Pro rozdělení na jednotlivé frakce s úzkým rozptylem distribucí se používá řada technologií v závislosti na požadované jemnosti výsledné frakce. Pro dělení práškových směsí s nejmenší velikostí částic 50 μm je možné použít síťovou metodu, pro dělení směsí s menší zrnitostí je nutné použít vzdušných separátorů, které jsou pro hořčík nevhodné z hlediska reaktivity, nebo sedimentační metodu, těmito postupy je možné oddělit prášky o velikosti 5 μm [3].

Úroveň znečištění kovového prášku může mít významný vliv na zpracování a výsledné vlastnosti finálního materiálu. Nečistoty se do kovového prášku mohou dostat nejčastěji při výrobě, ale také při následném zpracování. Vysoká afinita hořčíku ke kyslíku způsobuje okamžité pokrytí čistého kovu vrstvou oxidů již při velmi nízkých koncentracích kyslíku. Parciální tlak kyslíku, při kterém se za laboratorních podmínek vytvoří na povrchu hořčíku vrstva oxidu hořečnatého, dosahuje hodnoty přibližně 10^{-100} baru. Silná vrstva oxidů na povrchu kovu by mohla bránit slinování, manipulaci s práškovým hořčíkem je tedy vhodné provádět v inertní atmosféře argonu nebo dusíku. Znečištění hořčíku nitridem hořečnatým je za laboratorních podmínek zanedbatelné, výrazný nárůst tvorby nitridu hořečnatého při atmosférickém tlaku a čisté dusíkové atmosféře začíná až za teplot vyšších než 550 °C [20].

2.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ PRÁŠKŮ

Metodami práškové metalurgie je možné připravit širokou škálu materiálů, které nejsou běžnými slévárenskými metodami nevyrobitelné. Základem výroby těchto materiálů je příprava homogenní směsi prášků bez vzniku aglomerátů. Nejčastější metody přípravy takovýchto směsí jsou buď homogenizace práškových směsí v mlýnech, mozdířích nebo agitátorech, těmito metodami je možné připravit homogenní směsi hořčického prášku s kovovými, keramickými nebo organickými sloučeninami bez změny velikosti nebo tvaru výchozích částic. Další možností je mechanické legování, při kterém vlivem vysokého smykového namáhání dochází k rozemílání a následnému spojování mísených materiálů, čímž dochází k výrazné změně velikostí, tvarů a mikrostruktúře jednotlivých částic.

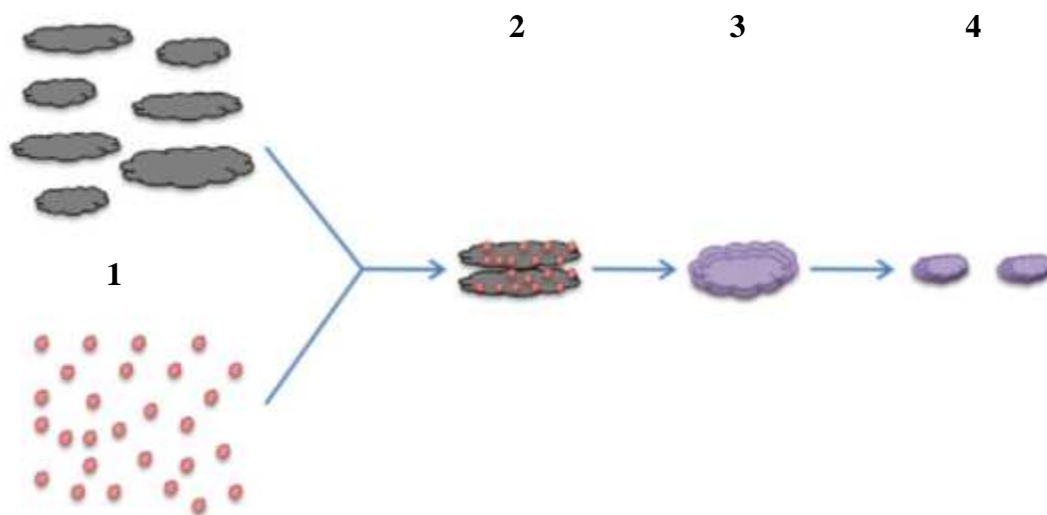
2.2.1 Práškové směsi na bázi hořčíku

Pro homogenizace práškových se využívá řada mísících technik od nejjednodušších jako je mísení v třecí misce nebo míchání v kádince, po složité postupy vyžadující nákladné laboratorní vybavení jako jsou planetové mlýny (bez mlecích těles), dvojitý kuželovitý mixér nebo V-mixér. Pro docílení homogenních práškových směsí byly v nejrůznějších pracích úspěšně využity všechny tyto techniky. V práci [16] bylo k přípravě několika směsí prášků Mg (střední vel. částic 100 μm) a hydrogenuhličitanu amonného (střední vel. částic 375 μm) použito jednoduchého míchání zkoumaných směsí v inertním prostředí hexanu po dobu 30 min. Podobně jednoduchým, přesto efektivním způsobem bylo postupováno i v dalších pracích [21, 22]. V práci [23] byla homogenizace Mg prášku (střední vel. částic 144,9 μm) a siliky (několik velikostí) prováděna v třepací mísícím zařízení RM-05: SEIWA GIKEN. V práci [9] byl použit typ V-mixéru pro homogenizaci směsí prášků Mg (střední vel. částic 45 μm) a HAP (střední vel. částic 150 μm) po dobu 6 h. Z výsledků těchto prací je patrné, že není zcela zásadní, jaká homogenizační technika byla zvolena, ale hlavní problematikou je správné nastavení procesních parametrů pro danou techniku a směs prášků. Samozřejmostí je v případě všech použitých technik, vzhledem k práci s práškovým hořčíkem, práce v inertním prostředí. V případě, že se jedná o plynné inertní prostředí, je možné připravenou směs prášků okamžitě dále zpracovávat, pracuje-li se ovšem v kapalném inertním prostředí (hexan, izopropanol) je důležité toto médium před slinováním odstranit, čehož bývá docíleno odpařením ve vakuu, případně zahřátím směsi nad teplotu varu daného rozpouštědla po dobu obvykle v řádu jednotek hodin [24].

2.2.2 Mechanické legování

Termín mechanické legování je obecný název pro procesy probíhající při rozmělnování prášků ve vysoce energetických kulových mlýnech. Jedná se o proces, při kterém se v kulovém mlýnu

společně rozemílá směs prášků z různých slitin, případně i z různých kovů. Při mletí těchto směsí dochází k rozměňování prášků na drobné částice (Obr. 2-1, 1), které se následně mechanicky spojí, dochází tak ke vzniku studených svarů (2). Vzniklé částice jsou dále rozměňovány a opět se spojují ve větší celky (3). S delším mlecím časem tak dochází ke vzniku částic s rovnoměrným rozdělením všech použitých komponent a zmenšováním částic (4), doba homogenizace je nejčastěji 12 h [6, 25–28].



Obr. 2-1 Princip mechanického legování [29]

Pro přípravu práškových směsí je nutná důkladná homogenizace před přípravou samotného výlisku. Pro docílení dokonalého promísení je důležitá volba vhodné homogenizační technologie a délky míchání. Pro různé velikosti prášků a různé typy přísad (legovací prvky, mazadla, heterogenní přísady pro přípravu kompozitů) se doby míchání mohou značně lišit, obecně se doby míchání pohybují v rozmezí 5 až 30 minut, pro složité systémy to však mohou být i desítky hodin [3, 27–29].

Další možností přípravy legovaného prášku je příprava slitiny o požadovaném chemickém složení, prášek je z této slitiny pak připraven běžnými metodami pro přípravu kovových prášků jako je atomizace či mletí [30].

2.3 ZHUTŇOVÁNÍ PRÁŠKOVÝCH KOVŮ

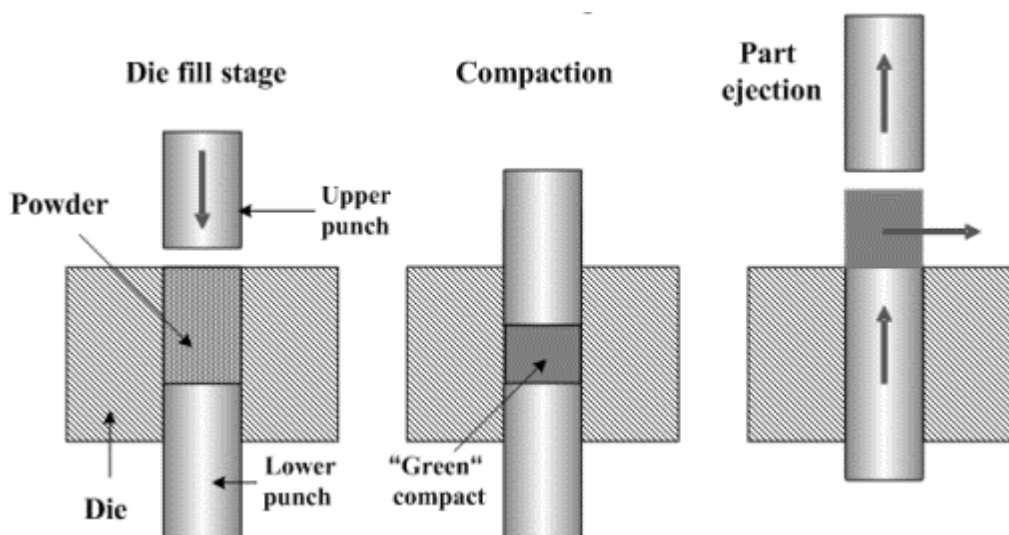
Stlačení práškových kovů je možné provádět lisováním za studena s následným slinováním, případně při použití zvýšené teploty je možné docílit slinování a lisování v jednom kroku. Cílem zhutňování je připravit polotovár, který má již tvar konečného produktu a dostatečné mechanické vlastnosti pro další operace – manipulační pevnost.

2.3.1 Lisování za studena

Lisování za studena je nejpoužívanější metoda zhutňování kovových prášků. V této metodě je prášek zhutňován v kovové formě pomocí mechanických nebo hydraulických lisů. Hustota výlisků dosahuje až 90 % hustoty kompaktního materiálu, přičemž doba působení tlaku na formu se pohybuje v řádu desítek sekund. Tlaky používané při lisování za studena se pohybují v rozmezí 300 až 600 MPa v závislosti na tvaru výlisku, materiálu formy, velikosti prášku, složení prášku a požadované konečné hustotě výlisku. Při použití jednosměrného lisování nedochází k ideálnímu přenosu tlaku ve formě vlivem vysokého tření částic o sebe a především o stěny formy, stlačení je nejvyšší u pohyblivého pístu a na stěnách formy, v objemu materiálu bývá stlačení nižší. Při použití oboustranného lisování dochází k lepšímu rozložení tlaku ve formě, velké stlačení je dosaženo u pístů a u stěn formy, ovšem v centrální části výlisku je stlačení stále nižší [31]. Tento efekt je možné omezit použitím dostatečně vysokého lisovacího tlaku [13, 17, 32, 33].

Práškové materiály nereagují na působení tlaku stejně jako kapaliny, v objemu zhutňovaného materiálu nedochází k rovnoměrnému rozložení tlaků působením tření částic mezi sebou a mezi stěnami formy. Lepší rozložení tlaku ve formě lze docílit vhodnou volbou lisovací techniky, typem formy, nebo vhodnou kombinací lisovaného materiálu a lubrikantu, ovšem pro přípravu materiálů na bázi Mg se obvykle lubrikanty nepoužívají [10, 12].

Lisovací techniku lze charakterizovat pomocí pohybu lisovacích pístů, pokud přenos tlaku v lisu vykonává pouze horní píst, jedná se o jednosměrné lisování, při pohybu obou pístů se jedná o dvousměrné lisování (Obr. 2-2).



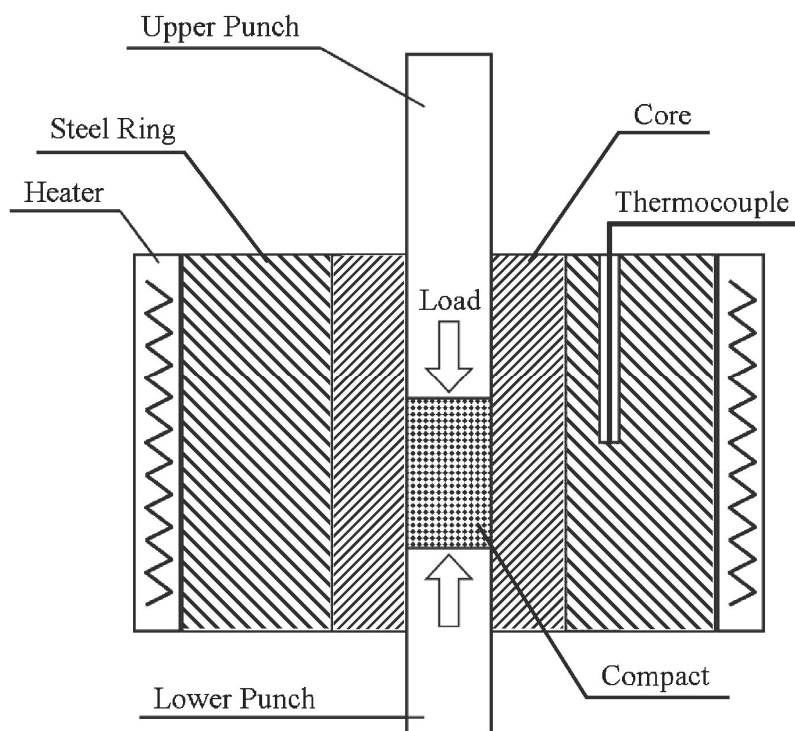
Obr. 2-2 Schéma jednoosého lisování za studena; die fill stage – plnění formy, compaction – zhutňování, part ejection – vyjmutí vzorku, powder – prášek, upper punch – horní píst, lower punch – spodní píst, die – forma, green compact – zhutněný vzorek [34]

Izostatické lisování za studena (Cold isostatic pressing- CIP)

Použitím techniky izostatického lisování za studena lze do značné míry odstranit nerovnoměrné rozložení tlaků ve výlisku při lisování. V této technice je prášek lisován ve flexibilní formě, na kterou je tlak rovnoměrně pomocí kapaliny přenášen ze všech stran, nejčastěji je využíván olej nebo voda. Hustota výlisků je díky této technice rovnoměrná v celém objemu a stlačení je až o 15 % vyšší, než při použití jednoosého lisování za studena při stejném tlaku. Díky tomu mají výlisky výbornou manipulační pevnost a nízké vnitřní pnutí. Touto metodou je možné dosáhnout lisovacích tlaků až 1400 MPa, ovšem běžně je využíváno tlaků okolo 350 MPa. Použitím pružné formy je možné vytvářet výrobky složitých tvarů [8, 35].

2.3.2 Lisování za tepla

Tato metoda spojuje klasické zhutňování tlakem se slinováním. Lisování za tepla je ideální metoda pro zhutňování prášků se špatnými slinovacími vlastnostmi. Aplikací teploty při lisování je možné docílit téměř 100% stlačení i u velmi tvrdých materiálů. Obecné schéma lisování za tepla je uvedeno na Obr. 2-3.



Obr. 2-3 Princip metody lisování za tepla. Upper Punch – horní píst; Steel ring – ocelový plášť; Heater – ohřev; Lower Punch – spodní píst; Core – jádro formy; Thermocouple – termočlánek; compact – výlisek [35];

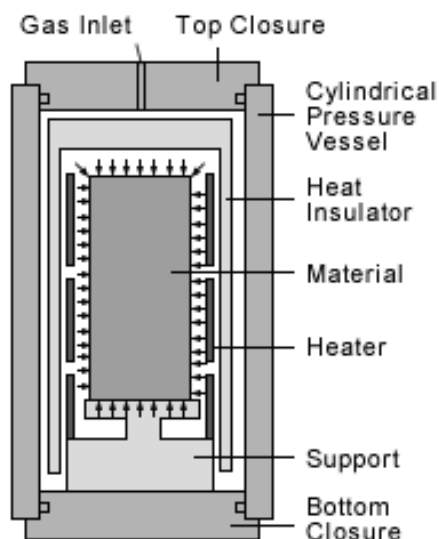
Při vysoké teplotě také klesá odpor materiálů k plastické deformaci, díky tomu je možné používat nižší tlaky oproti zhutňování za laboratorní teploty. Hlavními sledovanými parametry jsou teplota, tlak, čas a pracovní atmosféra, velikost, tvar a distribuce velikostí lisovaných částic nehrají tak významnou roli jako u lisování za studena. Kovový prášek ve formě je zahříván na požadovanou teplotu až po stlačení daným tlakem, po ukončení slinování je vzorek ochlazován na laboratorní teplotu ve vypnutém přístroji pro minimalizaci oxidace vzorku. Pro hořčikové materiály jsou používány tlaky nejčastěji v rozsahu 100 až 800 MPa při teplotách přibližně 300 až 600 °C [10, 35–38].

Pro lisování reaktivních a žáruvzdorných materiálů je nutné pracovat v inertním plynu nebo vakuu. Vakuum má tu výhodu, že z lisovaného prášku odsává přebytečný plyn, který by mohl způsobovat pórovitost ve výlisku, případně napomáhá k odplynění samotného kovu při vyšších teplotách [3].

Izostatické lisování za tepla (Hot isostatic pressing – HIP)

Tato metoda byla vyvinuta pro zpracování prášků, které se za normálních podmínek zhutňují velmi obtížně, případně by ke stlačení došlo až za vysokých tlaků. Technika spočívá v aplikaci hydrostatického tlaku při zvýšené teplotě. Tlakové médium je zde inertní plyn, nejčastěji argon,

pomocí kterého je v lisovací komoře vytvořen tlak 70 MPa, zvýšením teploty pak dojde ke zvýšení tlaku až na 320 MPa. Zhutňovaný hořčíkový materiál je uzavřen v neprodyšné nádobě s teplotní odolností v rozsahu 100 až 600 °C, musí odolávat tlakům až 320 MPa a zároveň nesmí reagovat se zhutňovaným materiálem, Obr. 2-4.



Obr. 2-4 Schématické znázornění zařízení HIP. Gas inlet – vstup plynu, top closure – vrchní uzávěr, cylindrical pressure vessel – válcová tlaková nádoba, heat insulator – tepelná izolace, material – material, heater – topné těleso, support – podstavec, bottom closure – spodní uzávěr

[39]

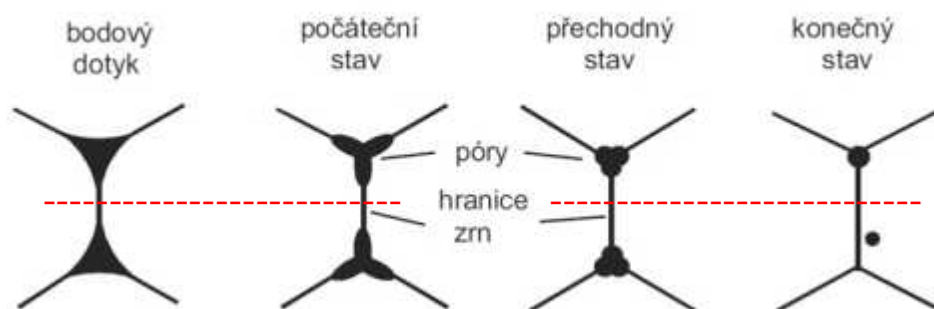
HIP procesem je možné dosáhnout stlačení a slinutí v jednom kroku, vakuováním formy s práškovým materiálem se navíc eliminuje možnost znečištění výrobku. Další výhodou této metody je možnost dosažení až 100% stlačení [40–42].

2.4 SLINOVÁNÍ

Slinování je proces, při kterém zhutněný práškový materiál přechází v soudržný kompaktní materiál při teplotě nižší než je teplota tání hlavní složky. Při slinování jsou jednotlivé částice spojovány pomocí difuze a jiných transportních mechanismů a výsledný materiál nabývá konečných mechanických vlastností. Pokud jsou při slinování všechny složky přítomny v tuhé fázi, jedná se o klasické slinování v tuhé fázi. Je-li jedna z přídavných složek přítomna ve fázi kapalné, jedná se o slinování s pomocí kapalné fáze.

2.4.1 Slinování v tuhé fázi

Slinováním v tuhé fázi se označuje proces spojování práškového materiálu pomocí difuzních procesů v tuhém stavu za teploty nižší než je teplota nejdříve tající složky systému. Vazba mezi sousedními částicemi vede k tvorbě krčku (Obr. 2-5), což vede ke zvýšení pevnosti zhutněného materiálu [43].



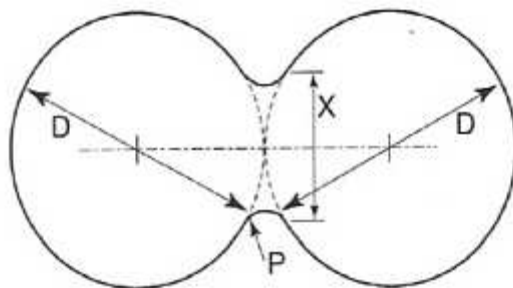
Obr. 2-5 Tvorba krčku při slinování, [43]

Hnací silou slinování je snižování povrchové energie částic a pohyb atomů za zvýšené teploty. Volná povrchová energie částice je nepřímo úměrná velikosti částice, hnací síla slinování je tedy větší pro menší částice, s tím je spojena i vyšší rychlost slinování u menších částic. Povrchová energie definovaná pomocí zakřivení povrchu částice je tedy hnací silou přesunu hmoty a mechanismus slinování je udáván způsobem pohybu atomů (přesunu hmoty) mezi částicemi.

Mobilita atomů, a tím i rychlost slinování, je silně závislá na teplotě. Zvýšením teploty se zvýší i počet atomů, které se mohou uvolnit ze své vazby a mohou přeskocit na novou pozici. Zvýšením teploty se tedy zvyšuje šance na přeskok atomu z povrchu částice do oblasti dotyku dvou částic, kde vazba mezi těmito částicemi způsobuje snížení povrchové energie. Intenzita vazby mezi částicemi tedy stoupá s počtem atomů, které se dostaly do oblasti styku těchto částic vlivem zvýšení teploty. Pohyb atomů ke krčku se uskutečňuje několika mechanismy. Povrchovou difuzí,

difuzí hranicemi zrn, difuzí skrz krystalickou mřížku materiálu, vypařováním nebo pohybem dislokací (plastická deformace) [3, 44].

Množství atomů, které se během slinování nahromadilo na styku dvou částic, významně ovlivňuje mikrostrukturu vznikajícího kompaktního materiálu. Průběh slinování lze sledovat pomocí vývoje růstu krčku. Parametr, který popisuje růst krčku, je definován jako poměr průměru krčku X s průměrem částice D (Obr. 2-6). S delším časem slinování, a také s vyšší teplotou, dochází ke zvětšování průměru velikosti krčku a tím ke zvyšování poměru krček-částice.



Obr. 2-6 Tvorba krčku mezi dvěma slinovanými částicemi [40]

Vlastnosti kompaktního materiálu, jako jsou hustota, rozměry atp., podléhají během slinování změnám, díky tomu je tyto vlastnosti možné využít pro sledování slinovacích pochodů. Ze sledování změn rozměrů slinovaného materiálu se dá odvodit změna v hustotě a porovnáním takto získané hustoty s hustotou kompaktního materiálu je možné sledovat stupeň slinutí slinovaného materiálu [44].

Slinování práškového hořčíku se setkává s řadou problémů, které u keramických, ale i většiny kovových materiálů nehrají významnou roli, případně se vůbec neprojevují. Prvním, a hlavním problémem, je přítomnost velmi stabilní oxidické vrstvy na povrchu hořčíkového prášku, která velmi efektivně brání difuzi kovového Mg, čímž prakticky znemožňuje difuzi [45]. Dalším problémem je velmi vysoká afinita hořčíku ke kyslíku, což vede k nutnosti provádět slinovací operace ve velmi čisté inertní atmosféře, případně za sníženého tlaku, v tomto případě vyvstává další problém, kterým je sublimace hořčíku při nízkém tlaku za zvýšené teploty. Jako optimální postup pro přípravu materiálů na bázi práškového hořčíku se tedy efektivně využívají metody, které oxidickou vrstvu na povrchu prášku porušují a zároveň zabráňují zoxidování nového kovového povrchu, těmito metodami jsou nejčastěji lisování za studena a lisování za tepla prováděné v inertní atmosféře [16, 35, 36, 46, 47].

Slinování heterogenních práškových směsí

Při slinování směsi dvou různých kovů, dojde v místě tvorby krčku mezi těmito rozdílnými kovy k tvorbě slitiny. Procesy tvorby krčku a interakce daných dvou kovů mezi sebou se mohou navzájem ovlivňovat. Na jedné straně již není rychlost tvorby krčku závislá pouze na difuzních rychlostech jednoho kovu, ale také na rozdílných difuzních rychlostech mezi jednotlivými fázemi slitin vytvářených na obou stranách vznikajícího krčku. Na druhé straně, samotný průměr krčku ovlivňuje rychlost tvorby těchto slitin. Výsledný účinek kombinace těchto procesů se může lišit v závislosti na chemické povaze daných kovů. Rychlost růstu krčku se může díky těmto procesům zvýšit, zpomalit, ale také nemusejí mít legovací pochody na růst krčku žádný vliv.

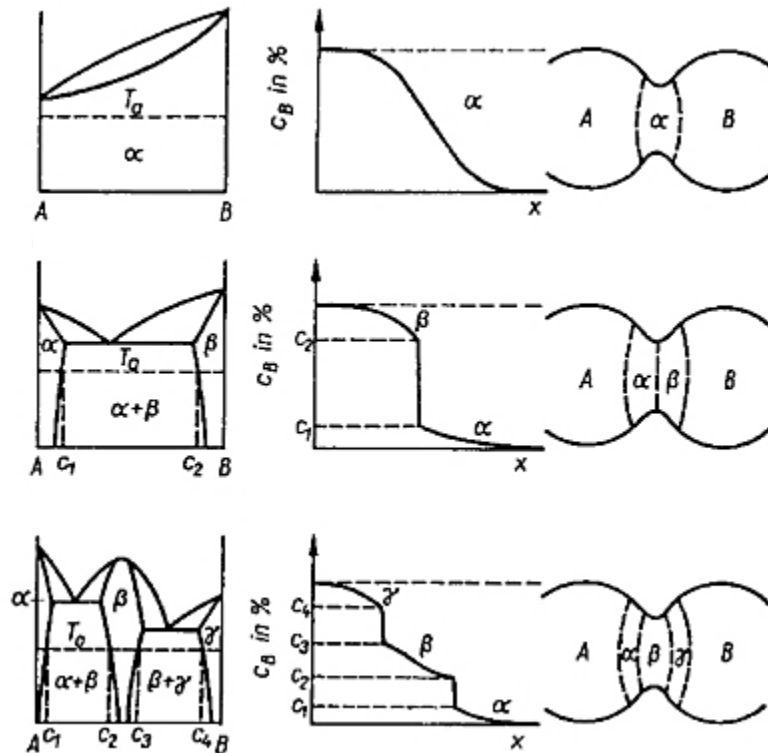
Ostrá hranice mezi hořčkovou matricí a kompozitním plnivem je fázové rozhraní, na kterém se odehrávají reakce, které vedou ke spojení plniva s matricí. Při ideálním spojení dochází k přenosu napětí z matrice na plnivo. Na rozhraní se vzájemně doplňují dva mechanismy spojování, kterými jsou fyzikální a chemická interakce mezi matricí a plnivem. Pod pojmem fyzikální interakce se především uvádí smáčitelnost a chemická interakce znamená chemickou interakci mezi matricí a plnivem, která zabezpečuje vazebnou energii. Fyzický kontakt mezi plnivem a matricí by měl být maximální, pro docílení co největší kontaktní plochy, na které se může odehrávat chemické spojení matrice s plnivem. Tato reakce by měla být naopak minimální, aby bylo docíleno spojení a zároveň nedošlo k degradaci plniva. V současnosti často zkoumané kompozitní materiály na bázi hořčíku jsou vyráběny z SiC, kovových nebo anorganických nanočástic a HAP v kombinaci s čistým Mg případně práškovými slitinami [14, 38, 45, 48–51].

Slinování za přítomnosti kapalné fáze

Při slinování heterogenních práškových směsí může dojít při ohřevu na slinovací teplotu k roztavení složek, které mají nižší teplotu tání než daná slinovací teplota (nižší, než teplota tání hlavní složky), v takovém případě hovoříme o slinování v kapalné fázi. V první fázi slinování dochází ke vzniku a toku taveniny. Vzniklá tavenina začne s tuhou fází vytvářet tuhé roztoky a po spotřebování taveniny dochází ke koalescenci legovaných částic vlivem slinování v tuhé fázi (Obr. 2-7).

Vzniklá tavenina je kapilárními silami nasávána do úzkých štěrbin mezi zhutněnými zrny materiálu, čímž dojde k vytvoření co možná největší kontaktní plochy mezi kapalnou a pevnou fází. V případě, že je rozpouštění kapalné fáze v částicích zhutněného materiálu omezeno, tavenina rozvrstvená mezi jednotlivými zrny tuhé fáze způsobí oddělení částic tuhé fáze.

Pokud na rozhraní kapalné a pevné fáze začíná docházet k legování a množství kapalné fáze je menší než je maximální možná rozpustnost daného prvku v pevné fázi, dojde po čase k úplnému adsorbování kapalné fáze. Celkový objem materiálu tak naroste v důsledku zvětšení objemu jednotlivých zrn o množství absorbované kapalné fáze a přítomnosti velkých pórů zbylých po adsorbované tavenině [3].



Obr. 2-7 Možné způsoby legování v průběhu slinování dvou různých kovů; v prvním případě jsou kovy neomezeně mísitelné, vzniká jeden tuhý roztok; druhý případ zobrazuje omezenou mísitelnost kovů a vznik dvou tuhých roztoků; v třetím případě dochází ke vzniku intermetalické fáze a dvou tuhých roztoků [44]

2.4.2 Slinování jiskrovým výbojem (Spark Plasma Sintering SPS)

Slinování jiskrovým výbojem je slinovací technika charakteristická rychlým nárůstem teploty, krátkými časy slinování a rovnoměrným ohřevem slinovaného materiálu a vyvolává velkou pozornost v materiálovém inženýrství, kde byla úspěšně použita při přípravě nanokompozitů, funkčních materiálů, keramiky, cermetů, intermetalických sloučenin atp. [23, 52–55]. Rozdíl od konvenčních technik spékání, které obvykle využívají k ohřevu externí zdroj tepla nebo střídavý proud [33, 56–58], využívá SPS stejnosměrný proud v pulzním, nebo kontinuálním režimu pro přímý ohřev grafitové lisovnice. Pokud jde o mechanismus slinování SPS, většinou se předpokládá, že během slinování vzniká elektrické pole mezi práškovými zrny a materiál je na

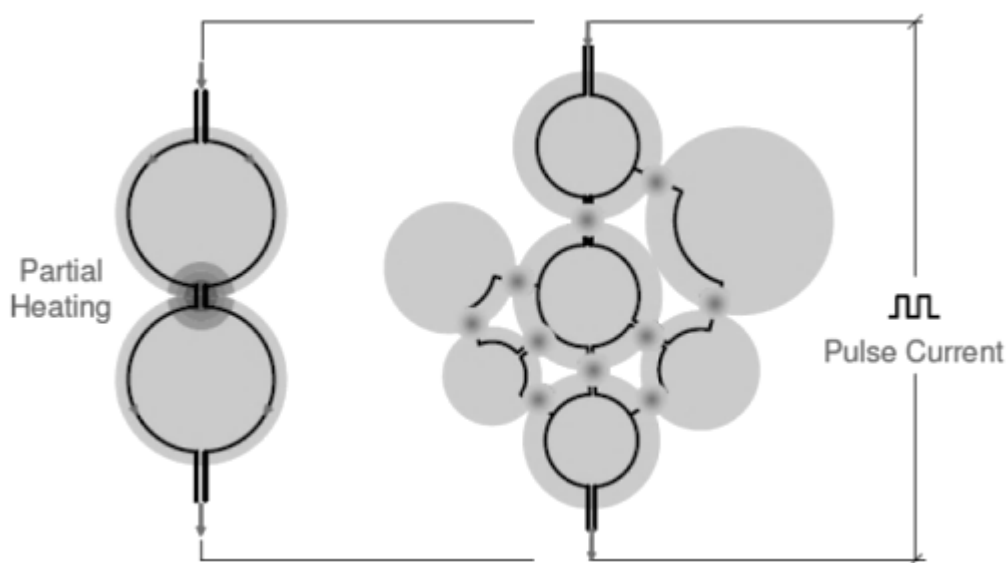
vysokoteplotní plazma excitován působením intenzivního elektrického proudu, vzniklé plazma pak má čisticí účinek na povrch částic, což vede k slinování, ovšem stále existuje mnoho sporných výkladů, protože výskyt plazmových výbojů nebyl dosud jednoznačně potvrzen [59, 60]. Vysokoteplotní plazma je druh silně ionizované plynné směsi, která se skládá z pozitivních iontů materiálu a elektronů z atomů slinované látky uvolněných vlivem vysokých teplot. Avšak mechanismus vzniku plazmy v SPS je komplikovaný.

Proces slinování se obvykle skládá ze dvou etap: (1) počáteční aktivace aplikací pulzního (nebo kontinuálního) napětí a (2) následné zahřívání a zhuštění pomocí stejnosměrného proudu (DC). Během celého procesu se aplikuje jednostupňový tlak, který může být konstantní po celou dobu slinování, nebo je v prvním stupni mírný (<20 MPa) a v druhém dochází k nárůstu (<100 MPa).

Teoretické podmínky pro dosažení impulsu je aplikací proudu o nízkém napětí do 30 V a 600 až 1000 A. U některých technik se k dosažení řízeného stejnosměrného pulsu používá střídavý proud a usměrňovač. Výsledkem je proud s čtvercovými vlnami s nastavitelnými impulzy zapnutí a vypnutí. Doba trvání každého impulsu se může měnit od 1 do 300 ms. Celková doba pulsování je obvykle 30 s, ale může trvat až 300 s. V některých metodách FAST (Field Assisted Sintering Techniques – Techniky polem aktivovaného slinování) se používá stejnosměrný proud pro aktivaci práškových částic. Ve druhém stupni, kdy dochází ke klasickému slinování, je proud v podstatě stejnosměrný na úrovni, která závisí na typu prášku a lisovnice. Vodivé prášky jsou hlavně ohřívány díky Joulově efektu. U nevodivých prášků dochází k ohřevu přenosem tepla z lisovnice a pístů. V tomto případě se lisovnice a písty ohřívají svým vlastním odporem [3].

Slinováním pomocí jiskrového výboje se pro přeměnu prášku do zhuštěného materiálu o požadovaných rozměrech a hustotě kombinuje elektrická energie s jednosměrným mechanickým tlakem. Jedná se o metodu rychlého slinování, při níž je tepelná energie nejen homogenně rozdělena v celém objemu práškového kompaktu v makroskopickém měřítku, ale navíc dochází i k lokálnímu ohřevu v mikroskopickém měřítku, konkrétně na kontaktních místech práškových částic (Obr. 2-8). Difuzní procesy a plastický tok jsou hlavními faktory, které přispívají ke stlačení materiálu během kontinuálního ohřevu. Nejvyšší ohřev materiálu nastává v oblasti krčků vytvořených výbojem. Difuze je tedy aktivována průchodem proudu. Nejvyšší teploty dosažené v oblasti krčků zajišťují nejvyšší rychlost difúze a tím zlepšují transport materiálu do této oblasti. Jedná se o místa, ve kterých se uskutečňuje většina přenosu hmoty potřebné pro slinování. Proto použití proudu zvyšuje rychlost slinování. Kromě toho je plastický tok kovových částic také zvýšen kombinací aplikovaného tlaku a vysokých teplot. Plastický tok se může projevit v celých částicích, případně pouze v lokalizovaných oblastech vzniku krčku. V obou případech plastický tok významně přispívá k uzavření pórů, a tím zvyšuje celkovou míru stlačení. V důsledku toho

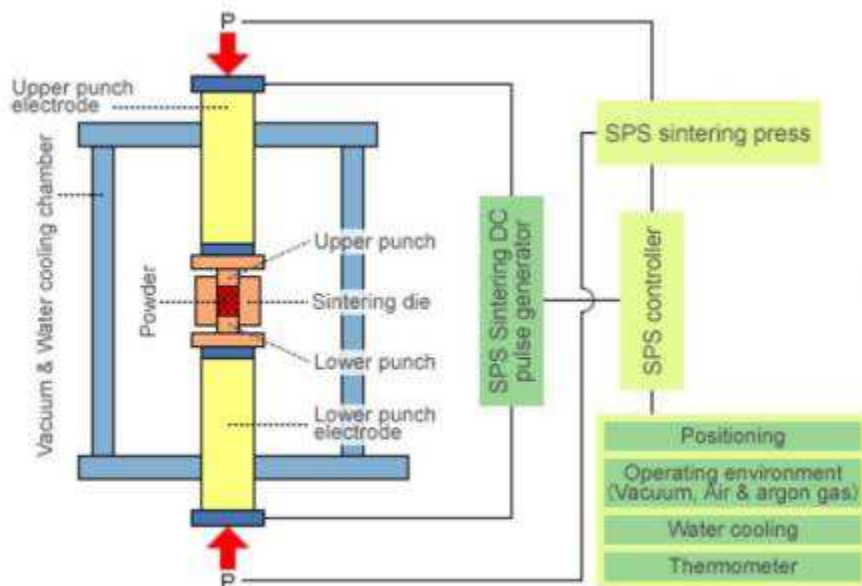
může být dosažena vysoká hustota v kratších časech nebo při nižší teplotě než bez aplikovaného proudu. Konečným výsledkem je ztuhlý kompak s dobrou vazbou částic. Díky tomu dochází k urychlení slinovacího procesu s minimálním růstem kovového zrna. Generování plazmatu během tohoto procesu byla původně předpokládána, ovšem jednoznačné experimentální potvrzení přítomnosti plazmatu stále chybí. Jako hlavní faktor urychlení procesu slinování kovů je uvažován efekt narušení či vypaření oxidové vrstvy na povrchu prášku, difuze na styčných plochách práškových částic pak není bržděna oxidickou bariérou [3, 26, 42, 61, 62].



Obr. 2-8 Mechanismus slinování při SPS; tmavé oblasti označují místa intenzivního zahřívání při SPS; *Partial heating* – částečné zahřívání, *pulse current* – pulsní výboj, [61]

Slinovaný materiál ve formě prášku nebo předlisku je umístěn do grafitové lisovnice, která je následně umístěna do komory SPS přístroje. Proces probíhá ve vakuu, na vzduchu, v inertní argonové nebo redukční atmosféře. Výhodou této metody je homogenní zahřívání celého obsahu formy na vysokou teplotu za velmi krátkou dobu, rychlost ohřevu materiálu dosahuje až 1000 °C za minutu. Teplotní rozsah pro slinování materiálů na bázi hořčíku je obvykle 200 °C až 600 °C, při tlaku v rozsahu 30 až 100 MPa a době působení proudu obvykle 10 minut. Ohřev materiálu je zajišťován odporově (Joulovský ohřev) [3, 19, 63–65].

Základní schéma typického přístroje SPS je znázorněno na Obr. 2-9. Systém sestává z SPS slinovacího zařízení s vertikálním jednoosým lisem, ovládáním atmosféry, podtlaku a generátoru pulzů proudu. Slinovaný materiál je uložen v lisovnici mezi razníky, které zároveň slouží jako elektrody.



Obr. 2-9 Obecné schéma slinování jiskrovým výbojem; [61]

Generování plazmatu

Generování plazmatu při SPS metodě nebyla plně potvrzena, ovšem jedná se o jeden z možných mechanismů vedoucích k efektivnímu slinutí materiálu [61]. Vznik plazmatu je předpokládán v mezerách mezi práškovými částicemi, kde díky vysokému proudu dojde k jiskrovému výboji. Tímto výbojem dojde k lokálnímu vypaření, ionizaci a následné kondenzaci excitovaného materiálu na hranicích slinovaných částic. Opakováním tohoto děje pak dochází k tvorbě krčku mezi částicemi. U kovů je tento jev spojován s odprýsknutím nebo vypařením oxidické vrstvy na povrchu částic [19, 62].

Elektroplastický efekt

U kovů byl také pozorován efekt snížení meze kluzu při vysokých proudových hustotách. Elektroplastická deformace a její aplikace ke zlepšení tvarovatelnosti kovových materiálů je tedy jedním z dalších možných aspektů slinování pomocí SPS. Experimentální výsledky ukazují, že aplikace pulzního elektrického proudu během plastické deformace zvyšuje houževnatost (tažnost) materiálu [66, 67].

Joulovský ohřev

Joulovský ohřev je forma odporového ohřevu kdy kovem procházející proud generuje vlivem odporu materiálu teplo. Odpor mezi dvěma částicemi závisí na jejich geometrii. Odpor je nepřímo úměrný velikosti kontaktní plochy dvou částic a průřezu částic. Pokud je velikost kontaktů dvou částic menší než jejich průřez, na hranici částic vzniká více tepla. Joulovský ohřev je zodpovědný za velmi rychlé ohřev na slinovací teploty, protože ke vzniku tepla dochází v samotném materiálu

a v grafitové lisovnici a není nutný ohřev žádné vyzdívky pece. Tento jev by mohl být jedním z mechanismů růstu krčku v raném stádiu slinování [59, 62, 68–70].

Pulzní efekt

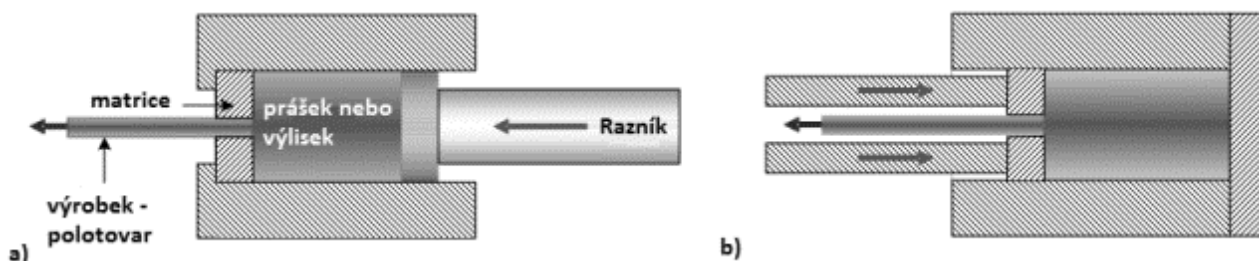
Aplikace elektrického proudu je při SPS možná v kontinuálním nebo pulzním režimu. Jednoznačný význam aplikace elektrické energie v pulzech (řádově desítky ms) nebo v kontinuálním režimu nebyl dosud plně popsán [59, 60, 64].

2.5 METODY INTENZIVNÍ PLASTICKÉ DEFORMACE HOŘČÍKOVÝCH MATERIÁLŮ

2.5.1 Protlačování za zvýšené teploty

Touto technologií je stlačení materiálu dosaženo protlačením vstupního materiálu přes matici o průměru požadovaného výlisku. Protlačování se obvykle provádí za zvýšené teploty, kdy při stlačení dochází zároveň ke slinování. Vstupní materiál může být ve formě prášku, zhutněného objemového materiálu nebo slinutého materiálu. Při protlačování se uplatňují vysoké hydrostatické síly; pohyb prášku přes matici je zajišťován pomocí izostatického lisu nebo šneku.

Dle pohybu protlačovaného materiálu vůči matici lze tuto technologii dělit na přímé a nepřímé protlačování (Obr. 2-10). U přímého protlačování je pohyb přes matici zajišťován razníkem, který působí tlakem na celý vzorek. Nepřímé protlačování je prováděno pomocí pohybu matrice vůči fixnímu vzorku. V prvním případě jsou tedy pro posun vzorku potřebné vyšší tlaky, protože dochází k výraznému tření vzorku o stěny formy. V druhém případě tento problém odpadá, protože matrice působí tlakem pouze na čelo vzorku [43].



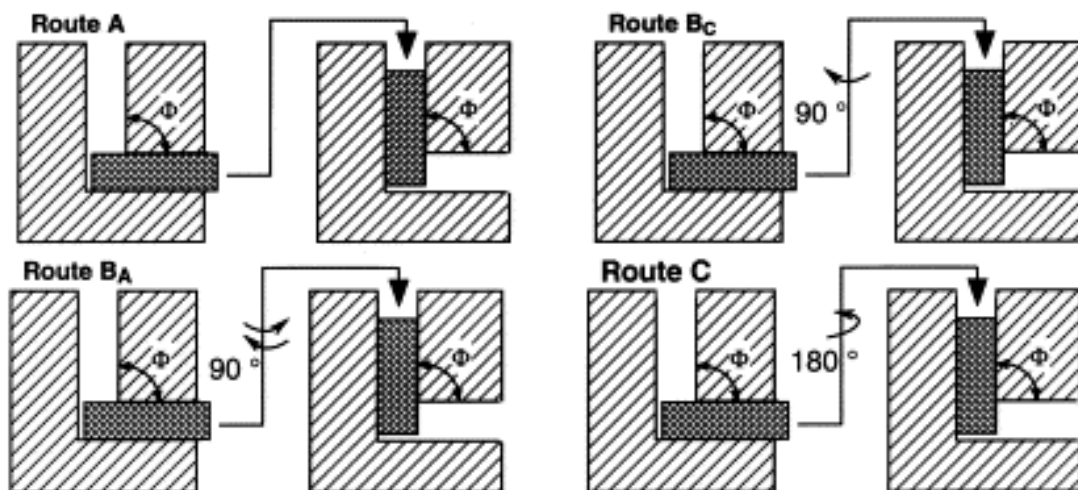
Obr. 2-10: Schéma a) přímého protlačování, b) nepřímého protlačování

Důležitými parametry při této technologii jsou extruzní poměr, který je dán podílem průměru vzorku (formy) a průměru matrice, rychlost a teplota extruze. Hlavním parametrem ovlivňujícím výslednou mikrostrukturu protlačovaného materiálu je extruzní poměr, kdy se zvyšující se hodnotou extruzního poměru dochází k výraznějšímu zjemnění zrna. Pro materiály na bázi hořčíku se nejčastěji využívá extruzních poměrů v rozsahu 10:1 až 40:1, rychlost protlačování se pohybuje v rozmezí $0,15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ až $0,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ a teploty jsou voleny v rozsahu 250 až 400 °C [22, 32, 38, 71–76].

2.5.2 Úhlové protlačování (Equal Channel Angular Pressing – ECAP)

Úhlové protlačování je v podstatě speciálním případem protlačování. Zařízení je složeno ze dvou kanálů o stejném vnitřním průřezu, které jsou spojeny pod určitým úhlem Φ (Obr. 2-11). Protlačovaný díl je v kanálu posouván tlakem pístu směrem k ohybu, kde dochází ke smykové deformaci. Proces může být několikrát opakován, mezi jednotlivými průchody je možné vzorek otáčet kolem své osy o 90° nebo 180°. Značení dle otáčení mezi následnými průchody jednoho

vzorku ECAPem je znázorněno na Obr. 2-11. Vliv rozdílných postupů při otáčení vzorku mezi jednotlivými průchody na výslednou mikrostrukturu a vlastnosti protlačovaného materiálu se liší v závislosti na krystalické mřížce kovu a obsahu a charakteru intermetalických fází. Tímto postupem dochází k výraznému zjemnění mikrostruktury protlačovaného materiálu a tím ke zlepšení mechanických vlastností [74, 77–83].



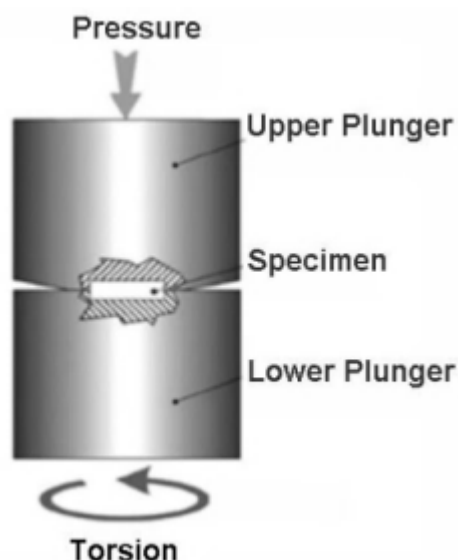
Obr. 2-11 Schéma otáčení vzorku při vícenásobném ECAPování; route – cesta/postup při otáčení [78]

Jemná mikrostruktura tvářených materiálů se nejčastěji sleduje pomocí EBSD (Electron Back Scattered Diffraction – difrakce zpětně odražených elektronů) nebo světelné a elektronové mikroskopie. Metodou EBSD je možné rozlišit velikost a orientaci krystalové mřížky v zrnech o velikosti i desítek nm.

2.5.3 Torze za vysokého tlaku (High Pressure Torsion - HPT)

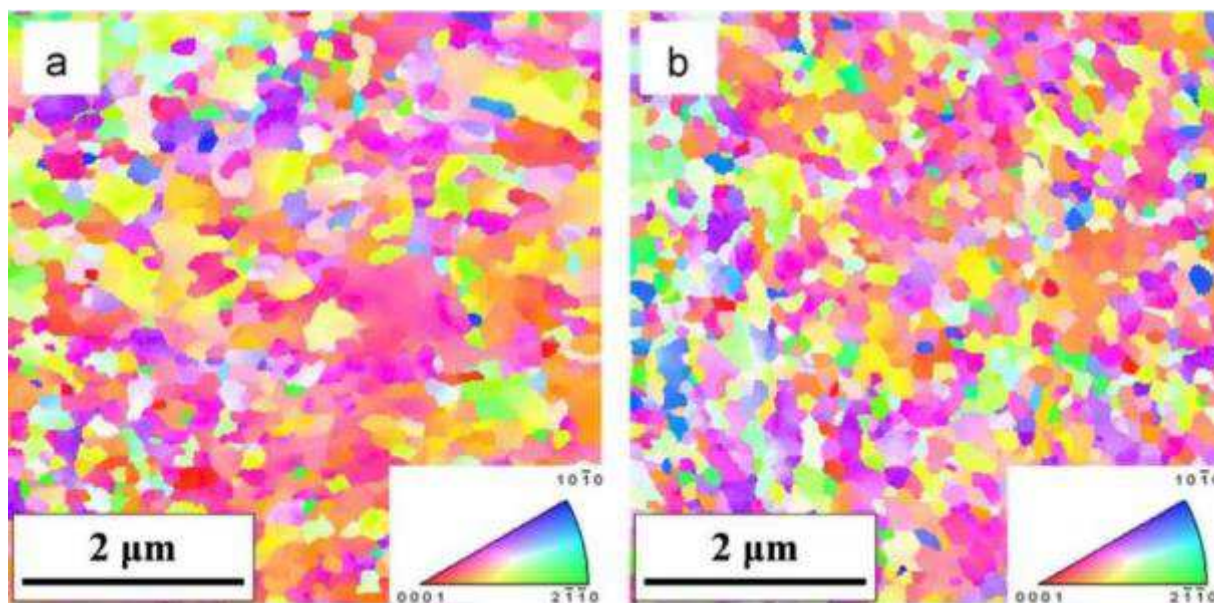
Při torzi za vysokého tlaku je vzorek umístěn mezi písty s následnou aplikací tlaku v řádu jednotek GPa za současného otáčení jednoho z pístů kolem své osy (Obr. 2-12). Sledované parametry při této metodě jsou rychlost otáčení pístu, aplikovaný tlak a počet otáček. Pracovní tlak pro hořčikové materiály je obvykle do 10 GPa. Rychlost otáčení 1 otáčka za minutu. Počet otočení je volen od čtvrt otáčky do 20 otočení [84–89].

Vzhledem k způsobu umístění vzorku a velmi intenzivnímu smykovému namáhání zpracovávaného materiálu není obvykle nutné proces provádět za zvýšené teploty. Tato metoda je vhodná i pro jinak obtížně tvářitelné materiály za laboratorní teploty jako je hořčík a titan. Tvářením těchto kovů za laboratorní teploty dochází k výrazné přednostní orientaci jednotlivých kovových zrn ve směru tváření. Textura po tváření kovů s HCP mřížkou je způsobena aktivací pouze dvou skluzových rovin za nízkých teplot. V případě hořčíku se další skluzové roviny aktivují až od teploty cca 220 °C [1].



Obr. 2-12 Schéma torze za vysokého tlaku HPT, Pressure – tlak, Upper plunger – horní píst, Specimen – vzorek, Lower plunger – dolní píst, Torsion – torze, [88]

Touto metodou jsou připravovány hořčikové materiály s velmi jemnou mikrostrukturou, kde zrna mohou mít rozměry na úrovni stovek nanometrů. Pro dosažení takto jemné mikrostruktury v celém průřezu vzorku je ovšem nutné provést dostatečné množství otáček, pro hořčikové materiály je to obvykle 5 a více otočení. Důvodem je nerovnoměrné rozložení napětí ve vzorku. Toto nehomogenní rozložení napětí způsobuje rozdíly v mikrostruktuře, kde v ose otáčení dochází k minimálním změnám, kdežto na okraji vzorku je deformace zrn maximální [9, 90]. Na Obr. 2-13 je zobrazena struktura hořčikové slitiny AZ31 po jedné (a) a po 15 (b) otáčkách HPT při tlaku 2,5 GPa. Po jedné otáčce HPT jsou v mikrostruktuře přítomny poměrně velká zrna, kdežto po 15 otočeních je struktura homogenní s velikostí zrn v rozmezí 150 – 200 nm.



Obr. 2-13 Mikrostruktura slitiny AZ31 pozorovaná pomocí EBSD, a) jedno otočení; b) 15 otočení

3 VLASTNOSTI HOŘČÍKOVÝCH MATERIÁLŮ PŘIPRAVENÝCH PRÁŠKOVOU METALURGIÍ

Hlavním faktorem, který u hořčíku a kovů obecně zlepšuje mechanické vlastnosti bez použití legujících prvků nebo plniv u kompozitních materiálů, je zjemňování kovového zrna [70, 81, 91–94]. Vhodnou metodou pro přípravu hořčíkových materiálů s jemnou mikrostrukturou je prášková metalurgie s konvenčními lisovacími postupy, polem asistované slinování, případně kombinace PM s tvářecími metodami jako HPT a ECAP. Kombinací hořčíku s plnivem na bázi kovů, keramiky nebo polymerních látek lze dále mechanické vlastnosti zlepšovat. Používanými plnivy jsou nejčastěji kovy (hliník, zinek, vápník a mangan), ale také anorganická plniva (karbidy kovů či polokovů, nanostruktury uhlíku, hydroxyapatit – HAP, fluorapatit – FA), které také mohou výrazně ovlivnit vlastnosti výsledného materiálu. Oproti přípravě kompozitních materiálů běžnými slévárenskými metodami má prášková metalurgie navíc výhodu v jednoduché volbě poměrů plniva a v dobré kontrole dispersity (rozložení) přidávaných materiálů [10, 21, 33, 38, 74, 95–100].

3.1 OBJEMOVÉ HOŘČÍKOVÉ MATERIÁLY

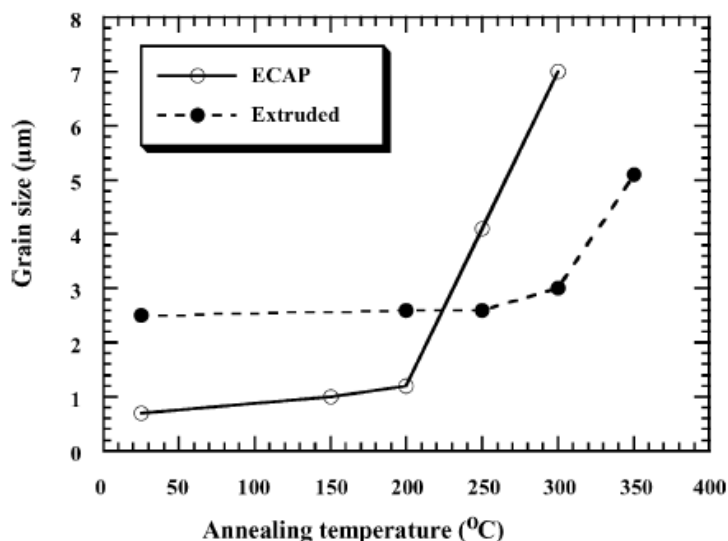
Velikost a tvar zrn, přítomnost pórů, jejich tvar, typ a množství, všechny tyto charakteristiky objemového materiálu jsou závislé na vlastnostech kovového prášku a jeho následném zpracování.

V práci [101] byl pro přípravu objemového materiálu použit hořčíkový prášek o velikosti částic přibližně 150 μm v čistém stavu i ve směsi s hliníkovým práškem o stejné velikosti. Lisováním směsi s 12 % hliníku za studena tlakem 489 MPa, stejně tak lisováním stejným tlakem za teploty 150 $^{\circ}\text{C}$ s následným slinováním za teplot 400 $^{\circ}\text{C}$ a 450 $^{\circ}\text{C}$, odpovídala velikost zrn objemového materiálu velikosti částic výchozích kovových prášků, došlo pouze ke změně tvaru zrn vlivem plastické deformace při lisování a difuzních pochodů při slinování.

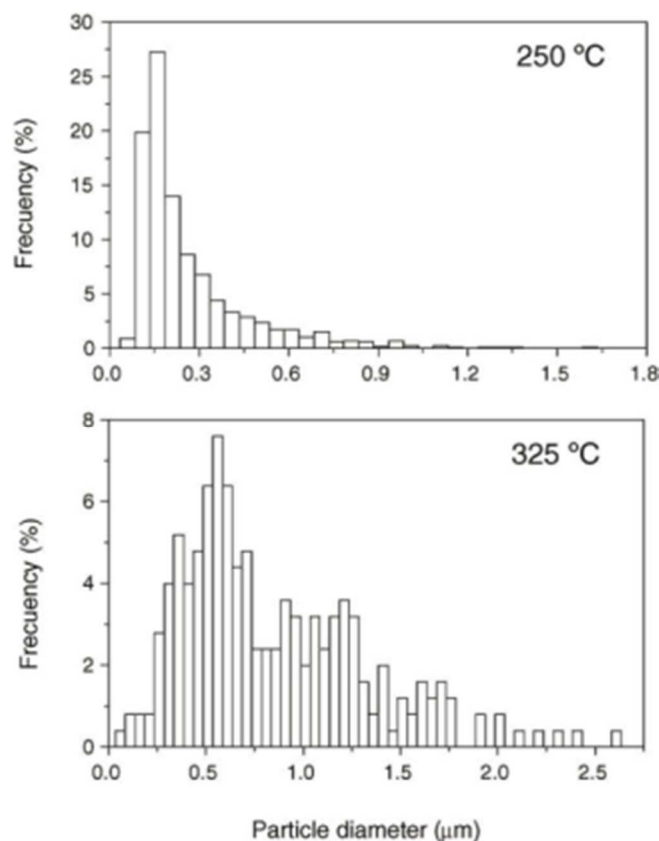
Jako biodegradabilní skafoldy a implantáty se v posledních letech začínají uplatňovat hořčíkové pěny, hlavně díky své biokompatibilitě a mechanickým vlastnostem podobným kostní tkáni. Metodou práškové metalurgie je možné docílit porosity do přibližně 10 % pouze mírným stlačením hořčíkového prášku, ovšem pro dosažení porosity vyšší je nutné u této metody použít takzvané „spaceholder“ částice, což jsou anorganické či organické látky, které se při slinování, nebo ještě před slinováním při nižší teplotě, kompletně rozloží a zanechají po sobě porositu odpovídající objemu použitých částic.

Při použití metod výroby jako je protlačování, HPT nebo ECAP, nemá již velikost výchozího kovového prášku na tvar a velikost zrn objemového materiálu takový vliv. Hlavním faktorem ovlivňujícím charakter mikrostruktury je zde teplota a extruzní poměr u protlačování, počet

otočení při HPT a počet průchodů a způsob otáčení vzorku mezi průchody v případě metody ECAP. V článku [102] bylo dosaženo zjemnění zrna slitiny AZ31 ze 75 μm na 2,5 μm po jednom protlačení za teploty 300 $^{\circ}\text{C}$, dalšího zjemnění struktury až na 0,7 μm bylo dosaženo osmi průchody ECAP při teplotě 200 $^{\circ}\text{C}$. Velmi jemná zrna mají ovšem tendenci se za zvýšené teploty spojovat ve větší celky, což vede k hrubnutí mikrostruktury (Obr. 3-1). Tento jev byl pozorován i v práci [14], kde docházelo ke spojování zrn do větších celků při protlačování objemového materiálu připraveného z prášku slitiny AZ92. Prášek byl slisován do tablet tlakem 340 MPa, slinutí materiálu bylo provedeno protlačováním při teplotě 250 a 325 $^{\circ}\text{C}$. Při protlačování za teploty 325 $^{\circ}\text{C}$ docházelo na hranicích zrn ke snížení obsahu fáze γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), zrnům tuhého roztoku hliníku v hořčíku (α fáze) tedy nebránily ve spojování se ve větší celky. Za teploty 250 $^{\circ}\text{C}$ bylo ovšem na hranicích přítomno větší množství γ fáze, k hrubnutí zrna tedy nedocházelo. Četnost velikostí zrn po protlačování při různých teplotách je na Obr. 3-2.

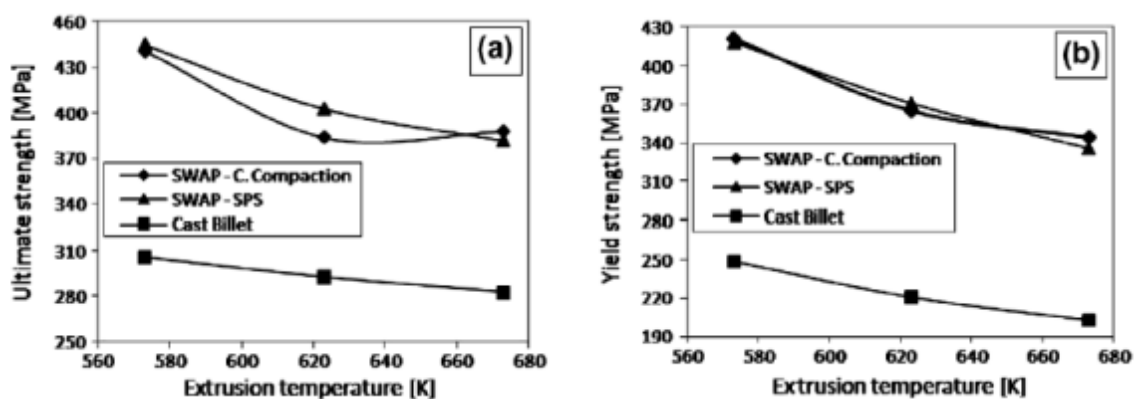


Obr. 3-1 Vliv teploty na hrubnutí zrna po protlačování a ECAP. Grain size – velikost zrn, annealing temperature – žíhací teplota, extruded - protlačovaná [102]



Obr. 3-2 Četnost velikostí zrn v závislosti na protlačovací teplotě, frequency – frekvence; particle diameter – velikost částic; [14]

Objemový materiál z prášku hořčkové slitiny legované 6 % Al, 0,3 % Mn a 2 % Ca byl před protlačováním zhutněn metodou SPS a lisováním za studena. Prášek byl z hořčkové slitiny připraven metodou atomizace SWAP (spinning water atomisation process), průměrná velikost částic byla přibližně 0,5 μm. Litá slitina, slinutý objemový materiál pomocí SPS a zhutněný prášek lisováním za studena byl protlačován za zvýšené teploty pro zjemnění zrna. Výsledné mechanické vlastnosti jednotlivých materiálů při teplotách 300 °C, 350 °C a 400 °C jsou zobrazeny na Obr. 3-3. Nejlepších mechanických vlastností dosahoval objemový materiál po protlačování za teploty 300 °C. Hodnoty meze kluzu a meze pevnosti jsou v obou případech přibližně o 50 % vyšší, než hodnoty pro litou slitinu. Snižování hodnot mechanických vlastností se zvyšující se teplotou protlačování je spojeno s hrubnutím zrna, což vede ke snížení obsahu hranic zrn v objemu materiálu.

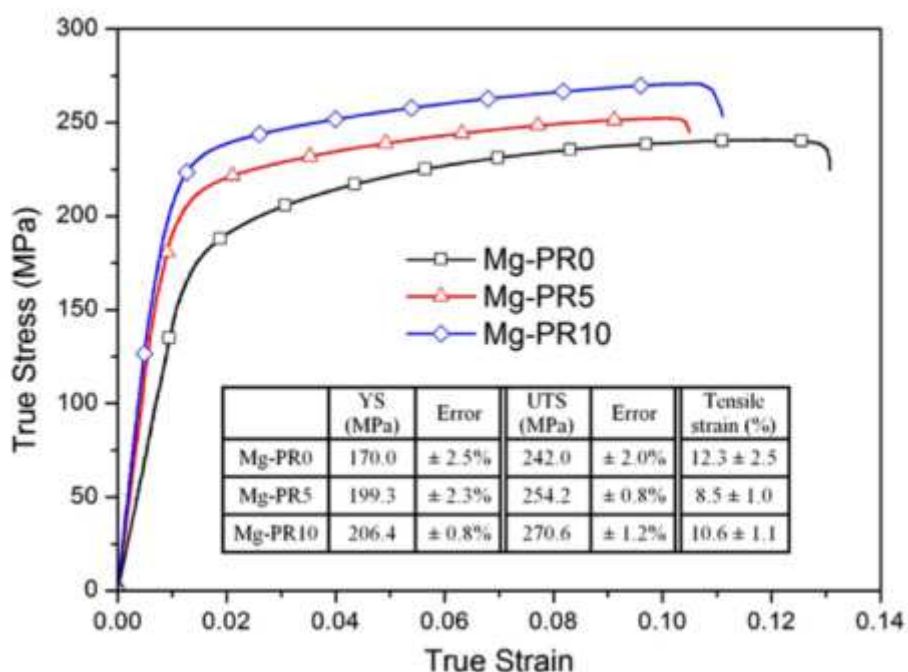


Obr. 3-3 Meze kluzu a meze pevnosti v tlaku vytlačované a lité hořčkové slitiny při různých teplotách. Ultimate strength – mez pevnosti, yield strength – mez kluzu, extrusion temperature – vytlačovací teplota, cast billet – litá slitina

V práci [30] byl pozorován stejný vliv teploty protlačování na mechanické vlastnosti. Prášek z hořčkové slitiny Mg-Zn-Y o velikosti 100 μm byl zhutněn jednoosým lisováním za studena tlakem 340 MPa do tvaru tablety. Tablety byly protlačovány při teplotách 260 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$, 350 $^{\circ}\text{C}$ a 400 $^{\circ}\text{C}$. Nejjemnější mikrostruktury spolu s nejvyššími hodnotami meze kluzu a meze pevnosti bylo dosaženo při protlačování za teploty 260 $^{\circ}\text{C}$. Tvorbě jemné mikrostruktury za nižších teplot napomáhaly intermetalické fáze na hranicích zrn obdobně jako v článku [102].

V práci [62] Cheng a kolektiv zabývali vlivem velikosti práškových částic hořčíku na stlačitelnost a tvrdost materiálů připravených metodou SPS. Střední velikost použitých prášků byla 23,5 μm , 110,8 μm a 394,5 μm . Slinování probíhalo v grafitové lisovnici s vnitřním průměrem 20 mm. Prášek byl v lisovnici předlisován tlakem 5 MPa, po tomto počátečním stlačení byl lisovací tlak zvýšen na 40 MPa spolu s ohřevem na 480 $^{\circ}\text{C}$ rychlostí 50 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Slinování probíhalo po dobu 5 minut. Stlačení bylo sledováno pomocí změny polohy pístů při lisování a mikrostruktura byla sledována pomocí světelné a elektronové mikroskopie. Výsledná porozita připravených materiálů byla velmi blízká litému hořčíku, ve všech případech dosahovala hodnoty vyšší než 97 %. Nejvyšší tvrdost $42 \pm 2 \text{ HV}_{0,1}$ měl materiál připravený z nejmenších práškových částic, větší výchozí velikosti prášků vykazovaly nižší hodnoty tvrdostí ($35 \pm 1 \text{ HV}_{0,1}$ střední velikost a $32 \pm 2 \text{ HV}_{0,1}$ pro největší práškové částice). Jako hlavní faktory vedoucí k vytvoření kompaktního materiálu byly stanoveny reorganizace částic vlivem lisovacího tlaku v počátečním stádiu lisování a plastická deformace částic spojená s Joulovským ohřevem během samotného slinování. Největší deformovatelnost vykazoval materiál připravovaný z největších práškových částic.

V další práci [63] byl sledován vliv válcování prášků na výsledné vlastnosti objemových hořčkových materiálů připravených metodou SPS s následnou extruzí. Výchozí hořčkové částice o velikosti 180 μm byly válcováním zhutněny na tenký plátek, který byl rozlámán a znovu válcován. Pro přípravu experimentálních materiálů byl použit výchozí prášek, pětkrát válcovaný prášek a desetkrát válcovaný prášek. Slinování jiskrovým výbojem probíhalo při lisovacím tlaku 30 MPa a teplotě 560 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 10 minut. Extruze byla u takto připravených materiálů prováděna při teplotě 400 $^{\circ}\text{C}$ s extruzním poměrem 37:1 rychlostí 3 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Výsledné mechanické vlastnosti jsou shrnuty na Obr. 3-4. Nejvyšších hodnot meze kluzu a pevnosti v tahu dosáhl materiál připravený z desetkrát válcovaného prášku. Vyšší hodnoty meze kluzu a pevnosti pro materiály připravené z válcovaného prášku jsou připisovány jemnější mikrostruktuře a tedy dobře korespondují s hall-petch efektem.



Obr. 3-4: Mechanické vlastnosti objemových materiálů připravených v práci [63], PR – pre rolled – předválcovaný, true stress- skutečné napětí, true strain – skutečné prodloužení

Přípravou objemového materiálu z prášku hořčkové slitiny AZ91 pomocí SPS se zabývali v práci [65]. Atomizované sférické částice slitiny AZ91 o velikosti 22 μm byly slinovány pomocí SPS při teplotě 360 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 5 min, 30 min až 60 min, delší časy byly použity pouze v kombinaci s umělým stárnutím. Prodloužení doby slinování z 5 min na 60 min vedlo ke snižování tvrdosti z 86 HV5 na 81 HV5, tento trend je připisován kombinaci hrubnutí zrna a rozpouštění intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Snižování tvrdosti materiálu bylo ovšem kompenzováno zvýšením hodnot meze pevnosti a tažnosti, hodnoty meze kluzu vykazovaly stejný trend jako hodnoty tvrdosti. Všechny mechanické charakteristiky slinovaných materiálů pomocí SPS vykazovaly

vyšší hodnoty tvrdosti, meze kluzu a pevnosti a tažnosti, s jedinou výjimkou snížení tažnosti v případě materiálu slinovaného 5 minut.

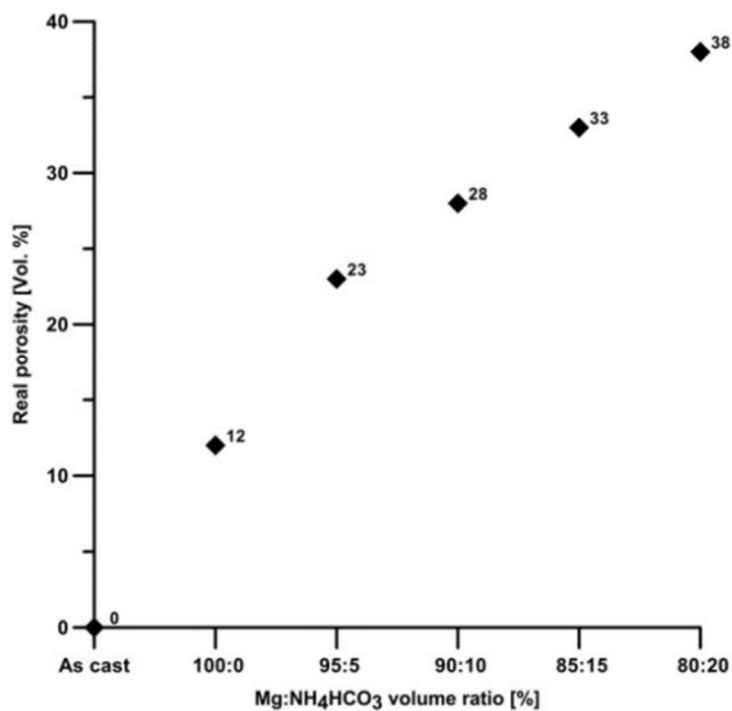
Recyklací hořčíkových třísek po obrábění ingotů se zabývali v práci [19]. Z litých ingotů čistého hořčíku a slitiny AZ31 byly obráběním připraveny třísky s délkou 2 – 4 mm a šířkou přibližně 0,1 mm. Třísky byly za studena lisovány do tvaru potřebného pro možnost slinování pomocí SPS. Tlak v slinovací komoře byl snížen na přibližně 1 Pa, poté byl předlisek zatížen tlakem 3 MPa a byl zahájen ohřev pulsním stejnosměrným elektrickým proudem na teplotu 505 °C při současném zvyšování lisovacího tlaku na 33 MPa. Při dosažení těchto podmínek byly teplota a tlak udržovány po dobu 5 min, po tomto čase byly teplota a tlak pozvolna snižovány až na laboratorní teplotu. Takto připravené materiály z třísek litých ingotů měly značně jemnější mikrostrukturu což je způsobeno výraznou plastickou deformací mikrostruktury třísek z obrábění. Během slinování došlo k částečnému zhrubnutí mikrostruktury vlivem rekrystalizace za zvýšené teploty, ovšem vzniklá struktura byla stále značně jemnozrnější než výchozí materiál. Lepší mechanické vlastnosti těchto materiálů je pak možné vysvětlit právě přítomností jemnější mikrostruktury a s tím spojeného Hall-Petch efektu [93, 94].

3.2 PORÉZNÍ MATERIÁLY NA BÁZI HOŘČÍKU

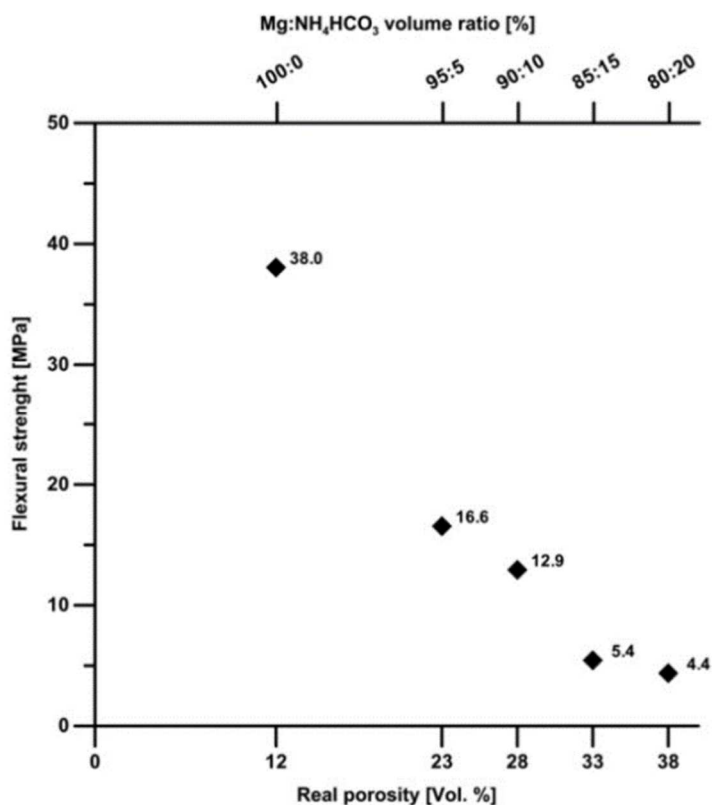
Podobně jako u tvaru a velikosti zrn objemového materiálu mají zásadní vliv na výslednou pórovitost vstupní parametry. Velikost a tvar zrn hraje zásadní roli především u klasických postupů lisování za studena s následným slinováním, případně u lisování za zvýšené teploty. U těchto metod je zapotřebí značně vyšších teplot (přibližně 400 °C ve srovnání s 200 °C při protlačování) pro odstranění většiny pórů. Při použití metod protlačování, ECAP a SPS přebírají hlavní roli ve výsledné pórovitosti procesní parametry, u metody SPS jsou hlavními parametry lisovací tlak a doba slinování [101].

Dle obsahu a typu pórů jsou rozlišovány dva základní typy pórovitosti. Otevřená pórovitost se vyskytuje u objemových materiálů, které mají hustotu v rozmezí 70 až 95 % plně slinutého materiálu. Jednotlivé póry jsou v tomto případě propojeny a mohou vytvářet síť kanálků skrze celý materiál. Tyto struktury jsou žádoucí při výrobě pěnových materiálů, u kterých je vysoká pórovitost žádoucí a hlavním parametrem těchto materiálů je velmi nízká hustota, ovšem u objemového materiálu způsobuje tento typ pórovitosti značné snížení mechanických a korozních vlastností. Druhým typem je uzavřená pórovitost, kde jsou jednotlivé póry, obvykle sférického tvaru, izolovány ve struktuře materiálu. Tento typ pórovitosti se vyskytuje u objemových materiálů slinutých nad 95 % hustoty kompaktního materiálu a na výsledné vlastnosti již nemají takový vliv [3, 35].

V práci [16] se Čapek a Vojtěch zabývali přípravou porézního hořčíkového materiálu metodou práškové metalurgie za použití spaceholder částic z hydrogenuhličitanu amonného. Množství použitého hydrogenuhličitanu amonného bylo 5 %, 10 %, 15 % a 20 %. Směs hořčíkového prášku o velikosti 75 – 150 μm a hydrogenuhličitanu amonného o velikosti 250 – 500 μm byla homogenizována mícháním po dobu 30 minut v hexanu. Připravené směsi byly zhutněny lisováním za studena tlakem 265 MPa. Připravené zhutněné kompozity byly vloženy do pece, kde byl po dobu 4 hodin při teplotě 130 °C odpařen hexan a došlo také k rozkladu hydrogenuhličitanu amonného. Slinování takto připravených porézních materiálů probíhalo při teplotě 550 °C po dobu 6 h v argonové atmosféře. Mechanické vlastnosti jednotlivých pěn se zhoršovaly se zvyšující se porositou (Obr. 3-5 a Obr. 3-6). Ovšem stále byly tyto hodnoty meze pevnosti srovnatelné s mechanickými vlastnostmi kosti. Korozní chování těchto pěn bylo sledováno v roztoku simulujícím tělní tekutiny. V tomto prostředí bylo sledováno rozpouštění kovu v závislosti na porositě. Jak bylo očekáváno, s rostoucí porositou roste i korozní rychlost. U porézních materiálů se korozní médium dostávalo do struktury pěny, koroze tedy probíhala na podstatně větší ploše než u plně slinutého materiálu.

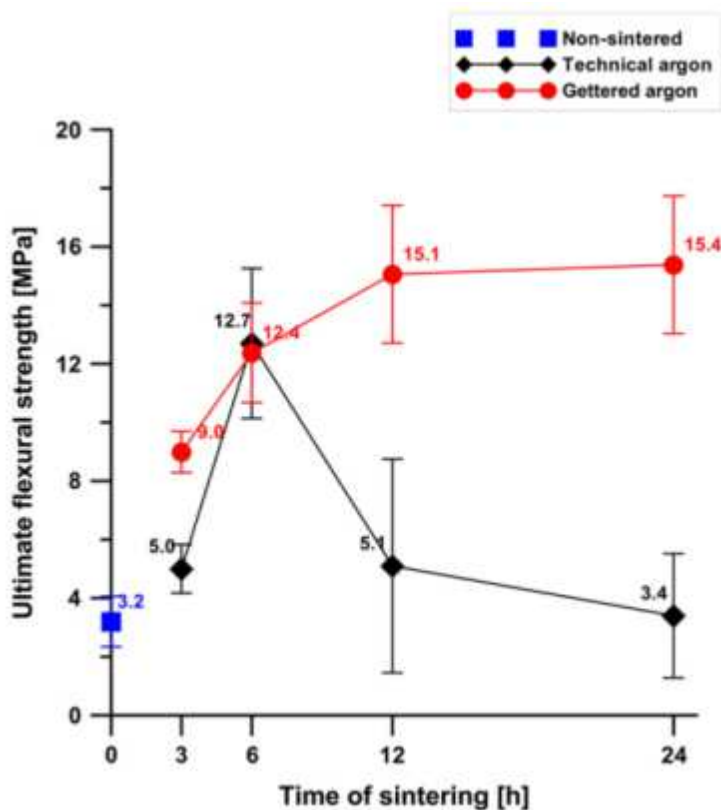


Obr. 3-5 Závislost porosity připravených pěn na objemovém zlomku použitých částic, Real porosity – skutečná porozita; Volume ratio – objemový zlomek [16]



Obr. 3-6 Závislost meze pevnosti na porositě připravených pěn; Flexural strenght – pevnost v ohybu, Real porosity – skutečná pórovitost [16]

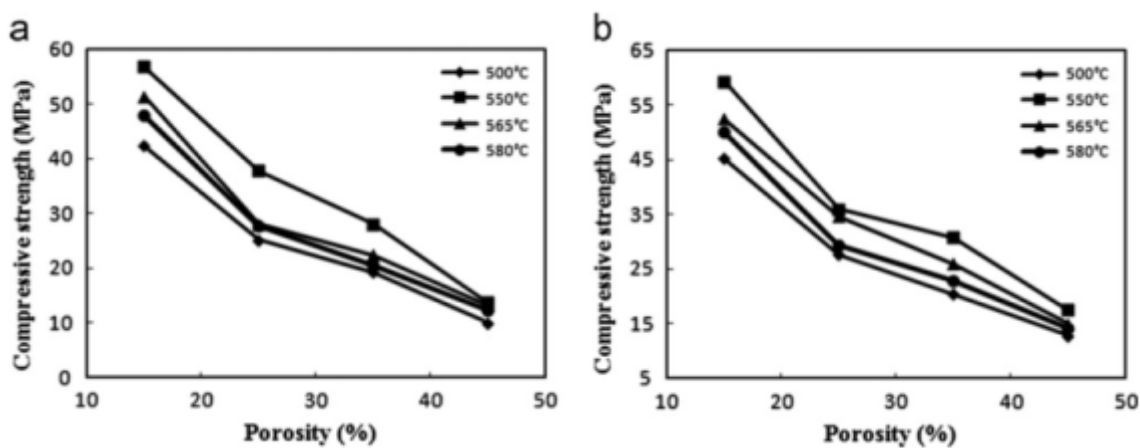
V další práci [24] se Vojtěch a Čápek věnovali vlivu podmínek slinování na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti porézních hořčikovými materiálu. Podmínky přípravy a částice hydrogenuhličitanu amonného a částice hořčíku byly použity stejné jako v předešlé studii, ovšem byla připravena pouze jedna pěna s objemovým zlomkem 10 % spaceholder částic. Byly připraveny vzorky slinované 3, 6, 12 a 24 hodin v atmosféře technického argonu a argonu, který byl zbaven případných reaktivních látek pomocí volného práškového hořčíku rozmístěného kolem slinovaného vzorku. Z naměřených mechanických vlastností bylo zjištěno, že při slinování do 6 h nemá čistota argonu vliv na mechanické vlastnosti, ovšem s rostoucím časem slinování docházelo ke snižování pórovitosti u čištěného argonu, což vedlo ke zvyšování mechanických vlastností, ovšem při delším slinování v atmosféře technického argonu docházelo k značné oxidaci na povrchu i ve struktuře pěny. Vznik oxidů narušoval difuzní spojení jednotlivých částic hořčíku, což vedlo k horší soudržnosti, a proto po delším čase slinování docházelo ke snižování mechanických vlastností (Obr. 3-7).



Obr. 3-7 Vliv doby slinování a čistoty argonu na mez pevnosti v ohybu; Ultimate flexural strength – mez pevnosti v ohybu; Time of sintering – doba slinování; Non-sintered – neslinovaný, Technical argon – technický argon, Gettered argon – přechištěný argon [24]

V článku [46] se Seyedraoufi a Mirdamadi zabývali mechanickými vlastnostmi porézního materiálu z hořčíku a zinku v závislosti na porositě připravených materiálů. Zinek byl k hořčíku

přidán v množství 4 % a 6 %, k těmto směsím byla přidána močovina jako spaceholder s velikostí částic v rozsahu 200 – 400 μm . Spaceholder částice byly přidány v množství 15 %, 25 % a 35 %. Homogenní směsi prášků byly zhuťnány jednoosým lisováním za studena tlakem 100 MPa. Tepelné zpracování probíhalo ve dvou stupních, v prvním kroku byla odstraněna močovina zahřátím na teplotu 250 °C po dobu 2 h, slinování následně probíhalo při teplotách 500 °C, 550 °C, 565 °C a 580 °C po dobu 2 hodin. Nejlepších mechanických vlastností bylo dosaženo u porézního materiálu s 6 % zinku slinovaného při teplotě 550 °C (Obr. 3-8). Vyšší obsah zinku v hořčíku vedl k tvorbě intermetalických fází, které vedly ke zjemňování zrna, a tím docházelo ke zpevnění slitiny. Analýzou mikrostruktury bylo zjištěno, že při teplotách slinování 565 °C a 580 °C docházelo k hrubnutí zrna, což vedlo ke zhoršování mechanických vlastností.

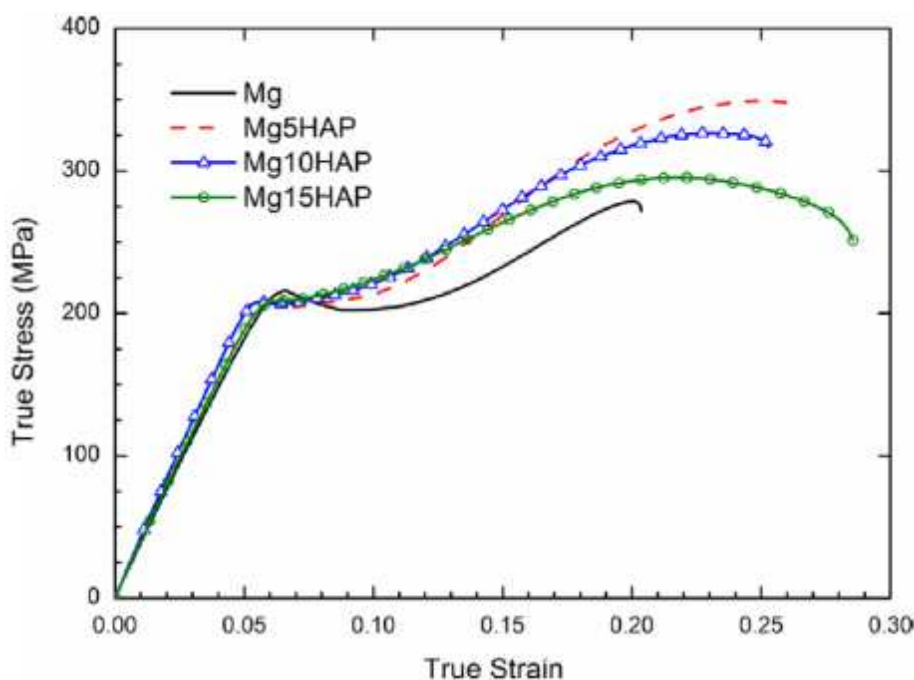


Obr. 3-8 Mez pevnosti v tlaku porézního hořčíku s a) 4 % Zn, b) 6 % Zn; Compressive strength – pevnost v tlaku; Porosity – porozita [46]

3.3 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY NA BÁZI HOŘČÍKU

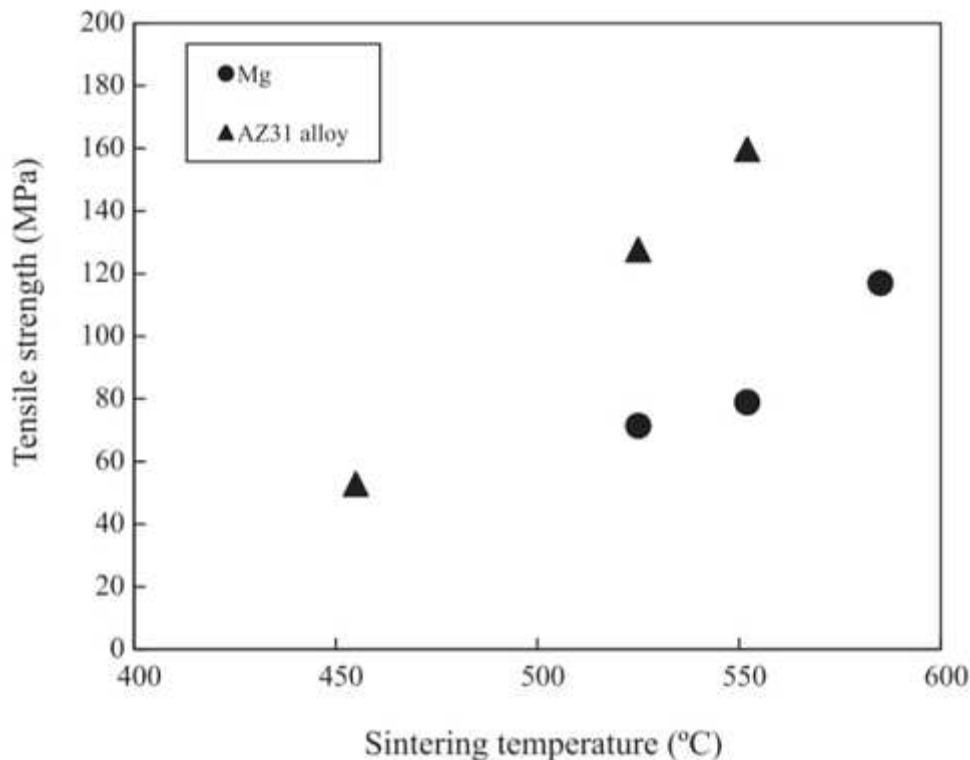
Vlivem nanočástic na mechanické vlastnosti hořčíkových kompozitů se zabývali v práci [14] Zhong a kolektiv. Výzkum byl zaměřen na přípravu hořčíkového kompozitu s obsahem 0,25 %, 0,5 %, 0,75 % a 1 % nanočástic hliníku. Jednotlivé směsi kovových prášků byly připraveny 5 h mícháním při 50 otáčkách za minutu v homogenizačním zařízení. Připravené směsi prášků a čistý hořčíkový prášek byly zhutněny jednoosým lisováním za studena tlakem 500 MPa. Slinování bylo prováděno při teplotě 500 °C po dobu 2 h v argonové atmosféře. Připravené kompozity byly protlačovány za teploty 350 °C s extruzním poměrem 25:1, před protlačováním byly kompozity hodinu předehřívány na teplotu 400 °C. Přídavek nanočástic hliníku do struktury hořčíkového kompozitu měl pozitivní vliv na snižování porozity a na mechanické vlastnosti. Podobně jako v předchozím případě nedocházelo vlivem přítomnosti částic, v tomto případě nanočástice hliníku, na hranicích zrn hořčíku ke spojování zrn za zvýšené teploty do větších celků. Tím bylo při protlačování za tepla dosaženo jemnější mikrostruktury, z čehož vyplývá i zlepšení mechanických vlastností. S rostoucím obsahem nanočástic ve struktuře klesala pórovitost připravených kompozitů, s obsahem 0,75 % a 1 % nanočástic ve struktuře bylo dosaženo 100 % teoretické hodnoty stlačení. Nejvyšších hodnot meze kluzu a pevnosti a prodloužení při porušení materiálu bylo dosaženo při 0,5% obsahu hliníkových nanočástic, pouze tvrdost rostla lineárně s přídavkem hliníku, což může být vysvětleno mírně vyšší tvrdostí samotného hliníku oproti hořčíkové matici, případně tvorbou intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$ na hranicích zrn Mg a Al. Při vyšším obsahu nanočástic ve struktuře docházelo opět k aglomeraci těchto částic na hranicích zrn.

V práci [10] Campo a kolektiv připravili práškovou metalurgií kompozitní materiály s hořčíkovou maticí a hydroxyapatitovým (HAP) plnivem, u kterých byla sledována mikrostruktura, mechanické vlastnosti a korozní vlastnosti v závislosti na obsahu hydroxyapatitu. Kompozity byly připraveny z čistých prášků hořčíku a HAP o velikosti 50 μm respektive 150 μm . Homogenizace práškových směsí byla zajištěna šestihodinovým mícháním v Turbula wax homogenizátoru, po kterém byla směs zhutněna pomocí izostatického lisování za studena, slinování bylo provedeno pomocí protlačování s extruzním faktorem 11 při teplotě 400 °C. Tímto postupem byly připraveny válečky o průměru 10 mm. Připravené kompozity měly složení 5 %, 10 % a 15 % HAP a pro porovnání byl stejnou metodou připraven i vzorek z čistého hořčíku. Hodnota meze pevnosti klesala se zvyšujícím se obsahem HAP v kompozitu, ovšem nejnižší hodnoty dosahoval objemový materiál z čistého hořčíku (Obr. 3-9) a nejvyšší hodnotu meze pevnosti má tedy kompozit s 5 % HAP a to 452 MPa.



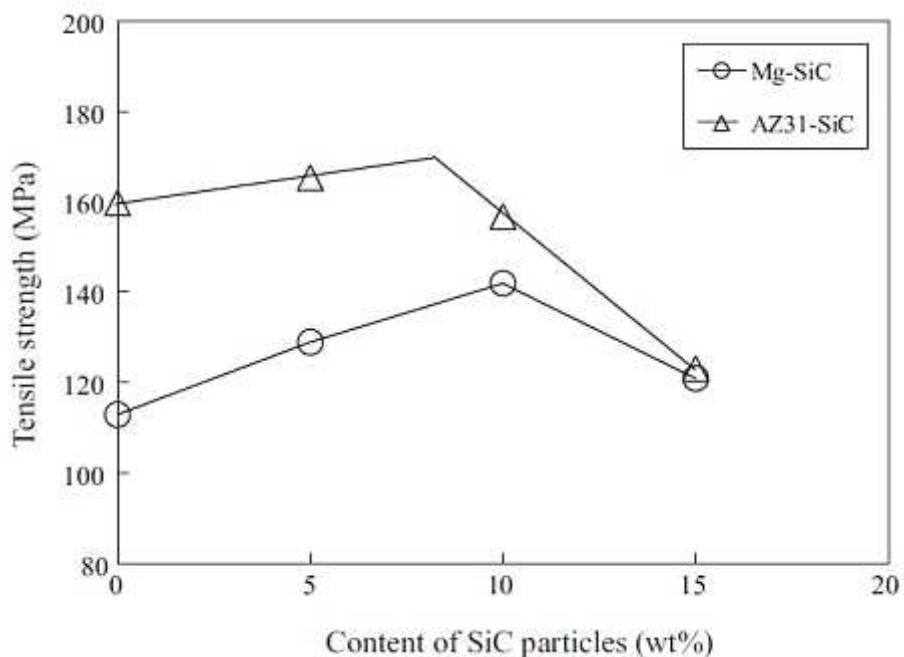
Obr. 3-9 Graf závislosti deformace v tlaku na prodloužení jednotlivých kompozitů a hořčíkového objemového materiálu, True Stress – reálné napětí, True Strain – reálné protažení [10]

Vlastnostmi objemových materiálů na bázi hořčíku a kompozitů s hořčíkovou maticí připravených pomocí SPS se zabývali v práci [98]. V této práci byly metodou práškové metalurgie připraveny objemový materiál z hořčíku a slitiny AZ31 a kompozitní materiály s maticí z hořčíku a slitiny AZ31 s SiC plnivem. Výchozí velikost hořčíkového prášku byla 180 μm , částice slitiny AZ31 byly v rozsahu 10 μm až 200 μm a SiC částice byly v rozsahu 0,5 μm až 25 μm . Množství plniva bylo v obou případech voleno 5 %, 10 % a 15 % SiC. Prvním krokem v této práci bylo slinování čistého hořčíkového prášku a prášku ze slitiny AZ31 v rozsahu teplot od 455 $^{\circ}\text{C}$ do 585 $^{\circ}\text{C}$ s cílem nalézt teplotu slinování, při které bude mít výsledný materiál ideální mechanické vlastnosti (nízká porozita, vysoká mez pevnosti). Prášky byly zhutněny na manipulační pevnost tlakem 10 MPa. Slinování bylo prováděno pomocí SPS při tlaku 60 MPa, s rychlostí ohřevu 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a výdrží na teplotě 5 min. Z výsledků měření pevnosti v tahu (Obr. 3-10) je zřejmé, že se zvyšující se teplotou slinování dochází ke zvyšování meze pevnosti připravených materiálů. Vyšší teplota slinování také vedla k hrubnutí zrna připravovaných materiálů, což na první pohled nesouhlasí s Hall-Petch vztahem. Hrubnutí kovového zrna je v tomto případě doprovázeno vytrácením hranic práškových zrn, což nasvědčuje intenzivnímu difuznímu spojení jednotlivých práškových částic, mírné hrubnutí zrna tak má ve výsledku menší vliv na pevnost připravených materiálů oproti kompletnímu difuznímu spojení jednotlivých práškových částic v homogenní materiál.



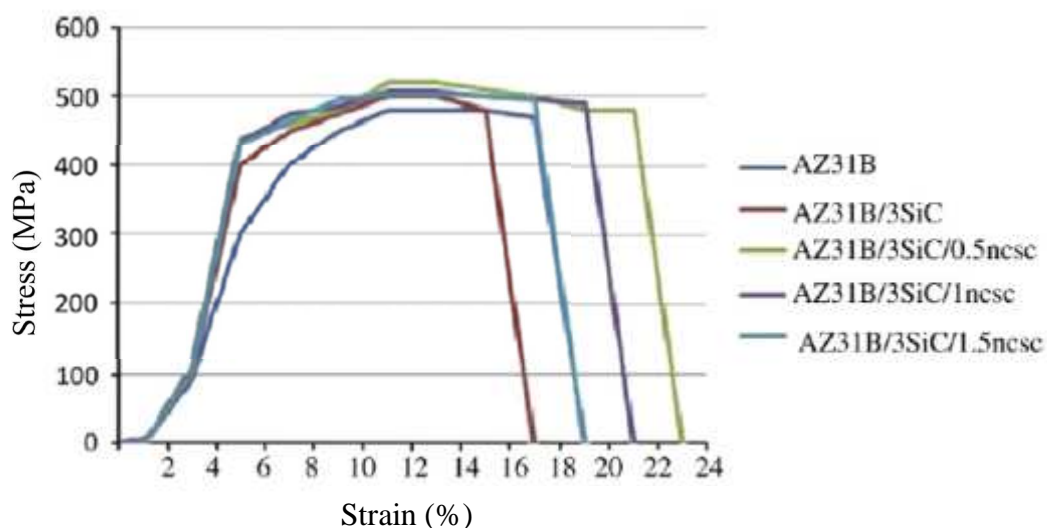
Obr. 3-10: Závislost pevnosti v tahu čistého hořčíku a slitiny AZ31 na slinovací teplotě; Tensile strength – pevnost v tahu; Sintering temperature – slinovací teplota

Práškové směsi pro přípravu kompozitů byly homogenizovány v planetovém mlýnu bez mlecích těles, pro docílení rovnoměrného rozložení jednotlivých složek bez změny velikosti částic. Jako optimální slinovací teplota byla stanovena 585 °C pro kompozitní hořčíkový materiál a 552 °C pro kompozitní materiál s maticí AZ31. Slinovací teploty pro kompozity byly zvoleny dle nejvyšších dosažených hodnot meze pevnosti slinutého čistého hořčíku a slitiny AZ31 slinované v uvedeném rozsahu teplot. Tvrdost připravených kompozitů rovnoměrně rostla se zvyšujícím se obsahem částic karbidu křemíku. Tento trend může být vysvětlen vysokou tvrdostí částic plniva oproti matici, se zvyšujícím se obsahem SiC částic se tedy zvyšuje počet těchto částic v ploše indentu a tím se zvýší i výsledná hodnota tvrdosti. Hodnoty meze pevnosti již lineární trend nevykazují. Nejvyšší hodnota meze pevnosti byla dosažena s 5% přídatkem plniva pro slitinu AZ31 a 10% obsahem plniva pro čistý hořčík (Obr. 3-11). Ke snížení meze pevnosti po překročení uvedených hodnot vedlo pravděpodobně shlukování částic plniva, což má za následek tvorbu pórů a nehomogenních oblastí ve struktuře kompozitu. Z daných výsledků vyplývá, že ideální přídatvek SiC částic do hořčíkové matrice je 10 % a 5 % v případě matrice slitiny AZ31.



Obr. 3-11 Změna meze pevnosti se vzrůstajícím obsahem SiC částic v kompozitu, Tensile strength – pevnost v tahu, Content of SiC particles – obsah SiC částic [98]

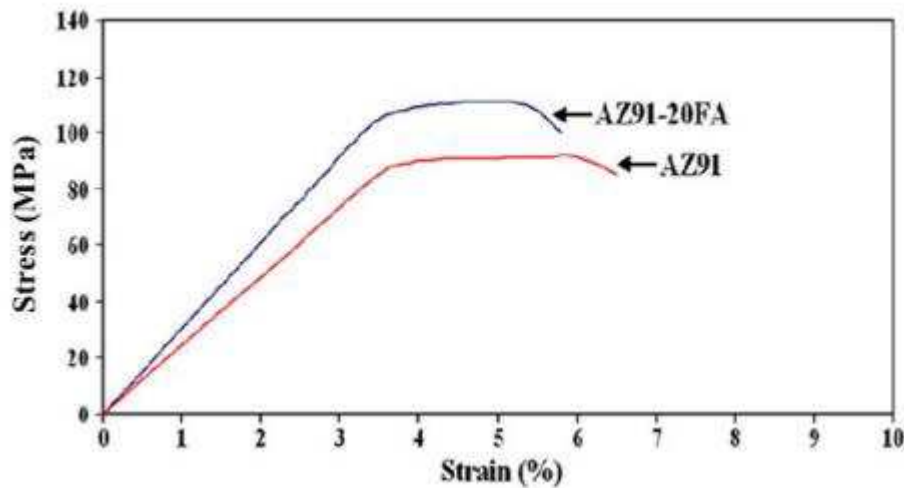
Práce [103] se zabývá vlivem obsahu SiC částic, podobně jako předchozí článek, a nanostrukturálního dřevěného uhlí z kokosových slupek (nano coconut shell charocoal – ncsc) na mechanické vlastnosti kompozitních materiálů s matricí AZ31B. Směs kovových a anorganických prášků byla homogenizována v planetovém mlýnu po dobu 1 h při 350 otáčkách za minutu. Metodou práškové metalurgie bylo připraveno 5 objemových materiálů: objemový materiál odpovídající slitině AZ31B, kompozitní materiál s obsahem 3 % SiC v matrici AZ31B, a dále kompozitní materiály s 3 % SiC a 0,5%, 1% a 1,5% obsahem ncsc v matrici AZ31B. Homogenizované směsi prášků byly zhutněny za laboratorní teploty tlakem 690 MPa, slinování bylo prováděno v argonové atmosféře při teplotě 400 °C. Slinuté materiály byly protlačovány při teplotě 350 °C a extruzním poměru 15:1. Pro uvolnění vnitřního pnutí byly vzorky na závěr 15 minut zahřívány v argonové atmosféře při teplotě 260 °C. Mechanické vlastnosti byly hodnoceny především z křivek naměřených při zkoušce v tahu (Obr. 3-12). Nejvyšší hodnoty meze kluzu a pevnosti a také houževnatosti dosahoval kompozitní materiál s 3% obsahem SiC a 0,5% obsahem ncsc, tento kompozit také vykazoval po kompozitním materiálu AZ31B nejnižší pórovitost. Zvýšení mechanických vlastností u kompozitu s 0,5 % ncsc je způsobeno zachováním jemnozrnné struktury po extruzi, kdy nanočástice na hranicích brání spojení jednotlivých zrn kovu do větších celků. Vyšší obsah nanočástic vedl ke zhoršení mechanických vlastností. Při vyšším obsahu těchto částic ve struktuře již převládají velmi špatné mechanické vlastnosti tohoto materiálu.



Obr. 3-12 Křivky připravených kompozitních materiálů, Stress – napětí, Strain - prodloužení

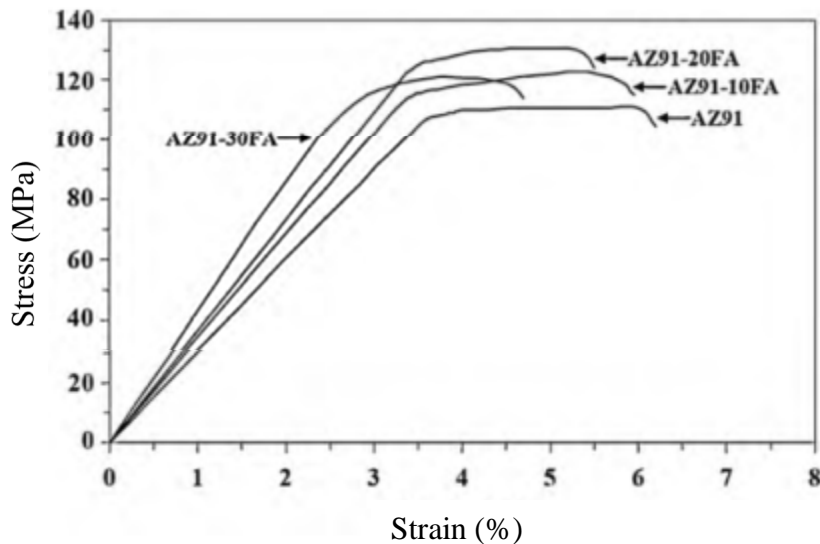
[103]

V práci [104] se Razavi a kolektiv zabývali vlivem přídavku nanočástic fluorapatitu na mechanické vlastnosti, mikrostrukturu a in vitro degradaci hořčíkové slitiny AZ91 v roztoku simulujícím tělní tekutiny (simulated body fluid – SBF). Kompozit tvořený 20 % fluorapatitu v matrici hořčíkové slitiny AZ91 byl připraven metodou práškové metalurgie. Částice fluorapatitu s práškem hořčíkové slitiny byly homogenizovány v planetovém mlýnu 15 minut při 150 otáčkách za minutu, prášková směs byla následně zhutněna jednoosým lisováním za studena tlakem 880 MPa, zhutněný objemový materiál byl slinován 1,5 hodiny v argonové atmosféře při 400 °C. Pro porovnání byl touto metodou připraven i objemový materiál bez přídavku fluorapatitu, tedy čistě slitina AZ91. Měřením pevnosti v tlaku obou připravených materiálů bylo zjištěno, že mechanické vlastnosti připraveného kompozitu dosahují vyšších hodnot oproti slinuté AZ91, Obr. 3-13.



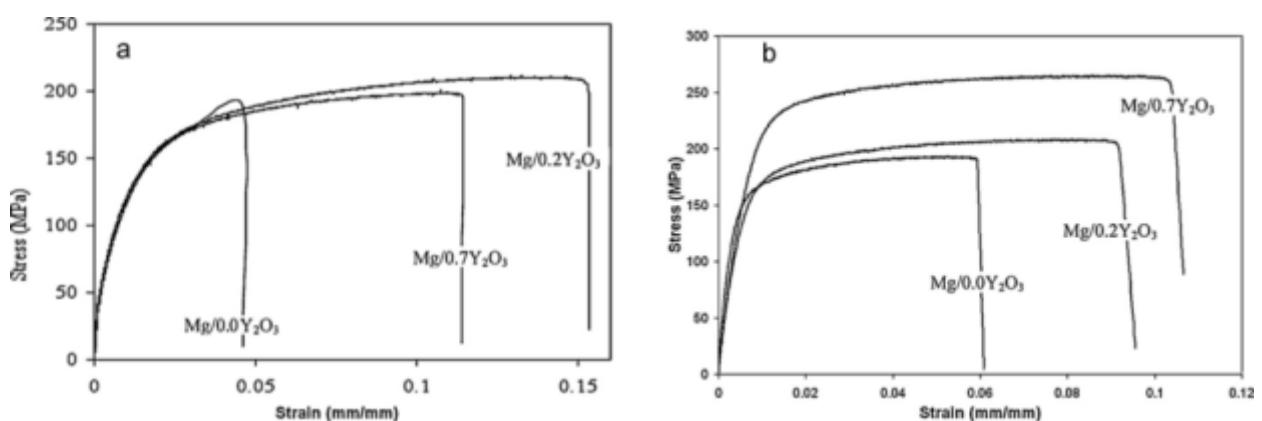
Obr. 3-13 Výsledky měření pevnosti v tlaku slitiny AZ91 a AZ91 kompozitu s obsahem 20 % fluorapatitu, Stress – napětí, Strain - prodloužení [104]

Dalším krokem pro Razaviho a jeho kolektiv bylo ověření vlastností hořčíkového kompozitu s obsahem fluorapatitových nanočástic s jinými přísadkami daného plniva v práci [105]. Opět byl sledován vliv přísadky plniva na mechanické vlastnosti, mikrostrukturu a biodegradabilitu připravených kompozitů. Parametry přípravy kompozitů zůstaly nezměněny, k 20% hořčíkovému kompozitu s fluorapatitem (FA) byly připraveny ještě kompozity s obsahem 10 % FA a 30 % FA. Mechanické vlastnosti připravených kompozitů a objemového materiálu z prášku slitiny AZ91 jsou znázorněny na Obr. 3-14. Nejvyšší hodnoty meze pevnosti v tlaku dosahoval kompozitní materiál s obsahem 20 % FA, nejvyšší hodnoty meze kluzu a mikrotvrdosti dosahoval kompozit s obsahem 30 % FA. Růst hodnot meze kluzu a mikrotvrdosti s rostoucím obsahem FA byl způsoben vyšším modulem pružnosti a tvrdostí fluorapatitového plniva. Snížení meze pevnosti s obsahem 30 % FA bylo pravděpodobně způsobeno aglomerací jednotlivých částic, což vedlo ke vzniku pórů a defektů ve struktuře.



Obr. 3-14 Výsledky měření pevnosti v tlaku pro kompozity s různým obsahem FA a pro slitinu AZ91 připravenou PM, Stress – napětí, Strain – prodloužení [105]

V práci [33] vlivem přidavku nanočástic Y_2O_3 na mechanické vlastnosti připravených kompozitů pomocí různých metod PM. Vstupní velikosti prášků byly v rozsahu 60 – 300 μm v případě hořčíku a 30 – 50 nm v případě Y_2O_3 . Směsi s 0,2 a 0,7 obj. % byly připraveny 6h homogenizací ve V-mlýnu. Homogenní směsi a čistý hořčík byly lisovány za studena tlakem 520 MPa. Slinování vytvořených kompaktních bylo provedeno v trubkové peci při teplotě 500 °C a také v mikrovlnné peci blízko teploty tání Mg. Po slinování byly materiály extrudovány při teplotě 350 °C s extruzním poměrem 25:1. Mez pevnosti připravených materiálů byla nejvyšší (244 MPa) pro materiál slinovaný s mikrovlnné peci s obsahem 0,7 obj. % Y_2O_3 , ovšem nejvyšší tažnosti dosáhl materiál s 0,2 % obj. Y_2O_3 (16 %) viz Obr. 3-15.



Obr. 3-15 graf tahových křivek materiálů připravených a) slinováním v trubkové peci, b) mikrovlnným slinováním; Stress – napětí; Strain - prodloužení

Zpevňující účinek nanočástic je připisován přítomnosti těchto tvrdých částic na hranicích práškových zrn, kde pomáhají brzdit pohyb dislokací. Druhým efektem je zjemnění zrna

kompozitních materiálů, kdy zejména při extruzi za zvýšené teploty nedochází k intenzivní dynamické rekrytalizaci díky přítomnosti homogenní disperze nanočástic v objemu materiálu. Dalším možným zpevňujícím mechanismem je zvýšený hustoty dislokací díky rozdílu v elastických modulech a teplotní roztažnosti Mg/ Y_2O_3 .

Přípravou kompozitních materiálů na bázi hořčíku a hydroxyapatitu se zabývali v práci [50]. Střední velikost hořčíkových částic byla 150 μm a plnivem byly částice HAP o velikosti 32 nm. Homogenizace směsí prášků s obsahem 8 %, 10 % a 15 % HAP probíhala v planetovém mlýnu s mlecími tělesy z karbidu wolframu po dobu 20 h při 200 $ot \cdot min^{-1}$. Po mletí byl hořčíkový prášek obalen částicemi HAP. Homogenizované prášky byly slinovány pomocí SPS při lisovacím tlaku 50 MPa po dobu 10 min při teplotě 450 $^{\circ}C$ v pulzním režimu stejnosměrného proudu. Připravené materiály měly lamelární strukturu zapříčiněnou intenzivním mletím výchozích prášků. Mechanické charakteristiky připravených materiálů nevykazovaly žádné výrazné změny s měnícím se obsahem HAP. Se zvyšujícím se obsahem HAP částic docházelo pouze k mírnému poklesu modulu pružnosti. Výsledky tvrdosti jsou také velmi podobné, bereme-li v potaz chybu měření. Mírné zvýšení tvrdosti v případě kompozitu s 10 % HAP je možné vysvětlit optimálním poměrem nanočástic hydroxyapatitu v hořčíku, kdy na hranicích částic hořčíku blokují pohyb dislokací, s dalším zvýšením obsahu HAP pak dochází k poklesu tvrdosti. Toto snížení tvrdosti je možné vysvětlit shlukováním přidaných částic na hranicích zrn, díky čemu nedochází k dokonalému slinutí materiálu.

4 CÍLE PRÁCE

To co je v literatuře opomíjeno, alespoň dle prostudované literatury, je komplexní zhodnocení objemových hořčkových materiálů připravených z jednoho typu prášku několika zhutňovacími a slinovacími metodami při testování vlivu technologických parametrů použitých technik na výsledné vlastnosti připravených materiálů. Hlavním cílem disertační práce je tedy příprava porézních objemových materiálů na bázi hořčíku. Cílem práce je návrh, příprava a charakterizace objemových materiálů na bázi hořčíku, z hlediska struktury a fyzikálně mechanických charakteristik. Z hlediska experimentální části bude kladen důraz na přípravu materiálu konvenčními i nekonvenčními metodami práškové metalurgie (lisování za studena, lisování za tepla, slinování, SPS – Spark Plasma Sintering – slinování jiskrovým výbojem). Cílem práce je také hodnocení a interpretace výsledků pro stanovení optimálních parametrů procesu přípravy objemových materiálů a následného zpracování. Konkrétně lze jednotlivé body práce charakterizovat takto:

- Komplexní shrnutí současného stavu přípravy hořčkových materiálů práškovou metalurgií
- Důkladná charakterizace vlastností materiálů lisovaných za studena – zjištění základního stavu
- Posouzení vlivu lisovacího tlaku a teploty na vlastnosti materiálů lisovaných za tepla a srovnání s materiály lisovanými za studena
- Posouzení vlivu teploty, lisovacího tlaku a času na vlastnosti materiálů slinovaných v argonové atmosféře a srovnání s materiály lisovanými za studena
- Posouzení vlivu lisovacího tlaku a teploty během slinování pomocí SPS na vlastnosti připravených materiálů a srovnání s materiály lisovanými za studena

5 METODIKA A POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ

Při všech experimentech byl použit jeden typ hořčkového prášku (Obr. 5-1). Experimentální materiál byl připravován do tvaru tablety o průměru 20 mm s výškou přibližně 5 mm. Množství prášku pro přípravu jedné tablety bylo vypočítáno na 2,7 g (hmotnost tablet z čistého hořčiku o zmíněných rozměrech).

Ověření chemického složení, velikosti a tvaru částic prášku bylo provedeno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS 10 (SEM) s energiově disperzním analyzátozem (EDS) a analyzátozem částic HELOS (H2568). Dělení experimentálního materiálu pro přípravu trámeček na tříbodový ohyb a pro přípravu metalografického výbrusu bylo prováděno pomocí rozbrušovací pily Secotom 50 za sucha.

Vzorky pro pozorování mikrostruktury a měření mikrotvrdomosti a tvrdosti byly zality do epoxidové pryskyřice, vybroušeny a vyleštěny na automatické brusce Tegamin-25. Pro broušení byly využity kompozitní brusné kotouče o zrnitosti 220 a 1200 a kompozitní kotouč pro jemné broušení s velikostí zrna 9 μm . Leštění bylo provedeno na leštících plátnech s diamantovými pastami o střední velikosti částic 3 μm , 1 μm a 0,25 μm . Pro minimalizaci oxidace vzorků během metalografické přípravy byl jako smáčedlo a oplach použit izopropanol.

Metalografické hodnocení mikrostruktury bylo provedeno pomocí světelného mikroskopu (SM) ZEISS Axio Observer Z1M a elektronového mikroskopu (SEM). Pomocí světelného mikroskopu byla sledována změna mikrostruktury při malých zvětšeních pro získání představy o struktuře v makroměřítku (původní zvětšení 500x). Pomocí SEM byla focena naleptaná mikrostruktura (5% nital 10x potíráno) při velkém zvětšení pro sledování změny na rozhraní jednotlivých částic (původní zvětšení 5000x).

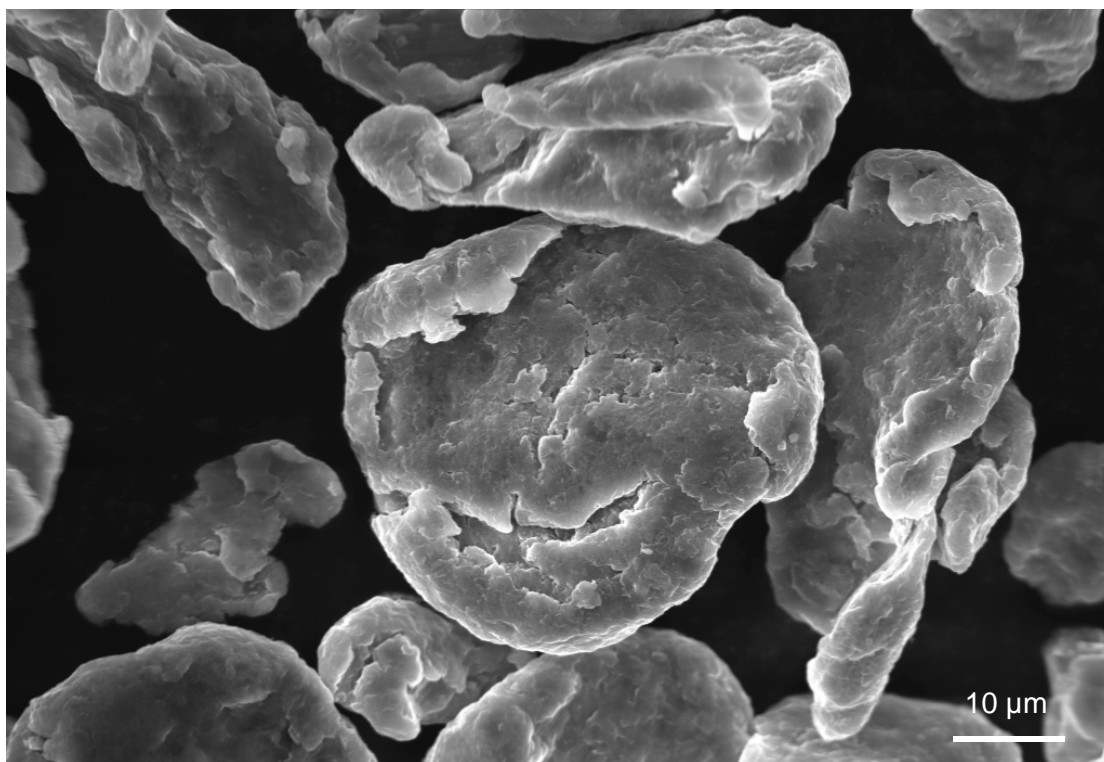
Mikrotvrdomost a tvrdost dle Vickerse byla měřena pomocí mikrotvrdoměru LM 248at společnosti LECO dle normy ČSN EN ISO 6507-1. Výsledky měření byly vyhodnoceny pomocí programu Cornerstone od firmy LECO. Tvrdomostní mapy byly provedeny na metalografickém výbrusu při zatížení 1 kg, všechny vzorky byly proměřeny tak, aby levá strana mapy odpovídala okraji vzorku a pravá strana středu vzorku. Šířka mapy tak vždy odpovídá poloměru měřeného vzorku. Z tvrdostních map byla vypočítána průměrná tvrdost vzorku, směrodatná odchylka tak vypovídá o homogenitě materiálu, tzn. se zvyšující se hodnotou směrodatné odchylky je materiál více heterogenní. Mikrotvrdomost byla měřena při zatížení 25 g ve středu vzorku, průměrná hodnota byla stanovena ze sedmi měření, naměřené hodnoty byly prověřeny testem odlehlých hodnot. Velikost vtisku je řádově shodná s velikostí práškového hořčiku (v závislosti na tvrdosti se pohybuje od 50 μm do 25 μm), tyto hodnoty tedy vypovídají o stavu kovu v práškových částicích, zároveň budou výrazně ovlivněny přítomností a stavem oxidů na hranicích práškových zrn.

Porozita vzorků byla určena porovnáním teoretické hustoty 100% zhutněného prášku (teoretická hodnota brána jako hodnota čistého hořčíku) s naměřenou hustotou experimentálního materiálu. Ověřování porozity pomocí obrazové analýzy se ukázalo jako nepřesné, vzhledem k tomu, že na obrázcích ze světelného i elektronového mikroskopu nebylo možné odlišit zoxidované hranice zrn a větší shluky oxidů od přítomné porozity a testování pomocí rtuťového porozimetru vedlo k degradaci vzorků během měření. Porozita byla tedy vyhodnocena vztahem objemové hustoty vzorku k teoretické hustotě materiálu.

Vzorky pro tříbodový ohyb byly připraveny ze středové oblasti experimentálního materiálu, ze kterého byly vybroušeny trámečky o rozměrech 4×4-16 mm. Zkouška byla provedena na univerzálním trhacím stroji Zwick Z020 dle normy ČSN EN 7438 (vzdálenost podpěr byla 16 mm, jejich poloměr a poloměr trnu byl 2,5 mm). Na lomových plochách bylo pomocí elektronové mikroskopie provedeno faktografické hodnocení. Dokumentace byla prováděna ve shodné orientaci se směrem šíření lomu (tahová oblast trámečku). Vzhledem k charakteru vzorků, byly pro hodnocení materiálových vlastností brány v potaz pouze hodnoty pevnosti, modul pružnosti a tažnost materiálu nebylo možné přesně vyhodnotit.

5.1 ZÁKLADNÍ MATERIÁL

Hořčíkový prášek (Obr. 5-1) použitý v této práci byl pořízen od dodavatele Goodfellow. Střední velikost částic prášku byla 27,5 μm (modus 29 μm , median 26 μm , stanoveno pomocí přístroje laserového analyzátoru částic HELOS (H2568), s deklarovanou čistotou 99,8 hm. %, ovšem dle dalšího popisu od výrobce byl prášek povrchově oxidován pro bezpečnější manipulaci, což bylo také potvrzeno EDS analýzou. Tvar částic je nepravidelný což je možné očekávat u prášku připraveného mletím [6, 27, 42]. Práce s hořčíkovým práškem byly prováděny v dusíkové atmosféře v glove boxu pro zamezení další kontaminace prášku kyslíkem. Chemická reakce hořčíkového prášku s plynným dusíkem je za laboratorní teploty zcela minimální a v případě povrchově oxidovaného prášku je zcela zanedbatelná [106].



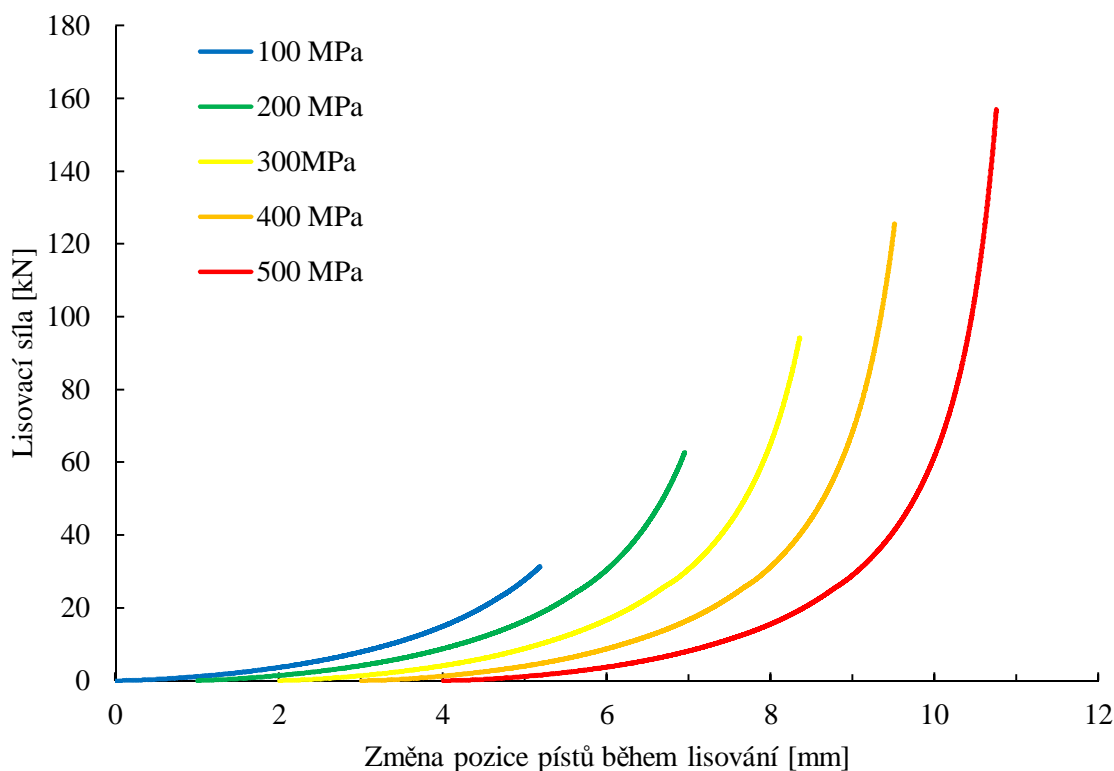
Obr. 5-1 Detail použitého hořčíkového prášku

5.2 METODY PŘÍPRAVY EXPERIMENTÁLNÍHO MATERIÁLU

Experimentální materiál byl připravován jednoosým obousměrným lisováním za studena, lisováním za studena s následným slinováním v argonové atmosféře, lisováním za tepla a lisováním za studena s následnou přípravou metodou SPS. Lisování za studena a za tepla bylo prováděno pomocí Zwick Z250 Allround-Line s extenzometrem MultiXtens na Fakultě strojního inženýrství VUT. Metoda SPS byla prováděna pomocí přístroje SPS 10-4 na Ústavu fyziky plazmatu AV ČR. Příprava experimentálních materiálů probíhala v lisovnicích znázorněných na Obr. 2.2. Pro lisování za studena a za tepla byly použity ocelové lisovnice a při metodě SPS byly lisovnice grafitové.

5.2.1 Lisování za studena

Navážené množství 2,7 g hořčíkového prášku v ocelové lisovnici bylo stlačeno (sledováno pomocí změny polohy pístů během stlačování) požadovaným tlakem do kompaktní tablety. Použité lisovací tlaky byly 100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 400 MPa a 500 MPa. Lisovací rychlost byla $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, průběh stlačování je znázorněn na Obr. 5-2, křivky jsou pro přehlednost navzájem posunuty o 1 mm.



Obr. 5-2 Průběh stlačování hořčíkového prášku

V Tab. 5-1 jsou uvedeny hodnoty stlačení prášku po lisování. Se zvyšujícím se tlakem dochází sice k mírnému, ale znatelnému nárůstu stlačení připravovaných materiálů. Materiál lisovaný tlakem 100 MPa dosahoval nejnižší hodnoty stlačení s poměrně výrazným rozdílem oproti dalšímu lisovacímu tlaku. Další hodnoty stlačení narůstají s rostoucím lisovacím tlakem již pouze o přibližně 0,3 mm. K nejintenzivnějšímu stlačení tedy dochází do hodnoty tlaku 200 MPa. S rostoucím lisovacím tlakem již nedochází k výrazné změně rozměrů lisovaného materiálu, což je možné pozorovat i z téměř lineárních částí lisovacích křivek v oblasti největší lisovací síly.

Tab. 5-1: hodnoty stlačení v závislosti na použitém lisovacím tlaku

Lis. Tlak [MPa]	Stlačení [mm]
100	4,98
200	6,03
300	6,20
400	6,44
500	6,76

5.2.2 Lisování za studena s následným slinováním

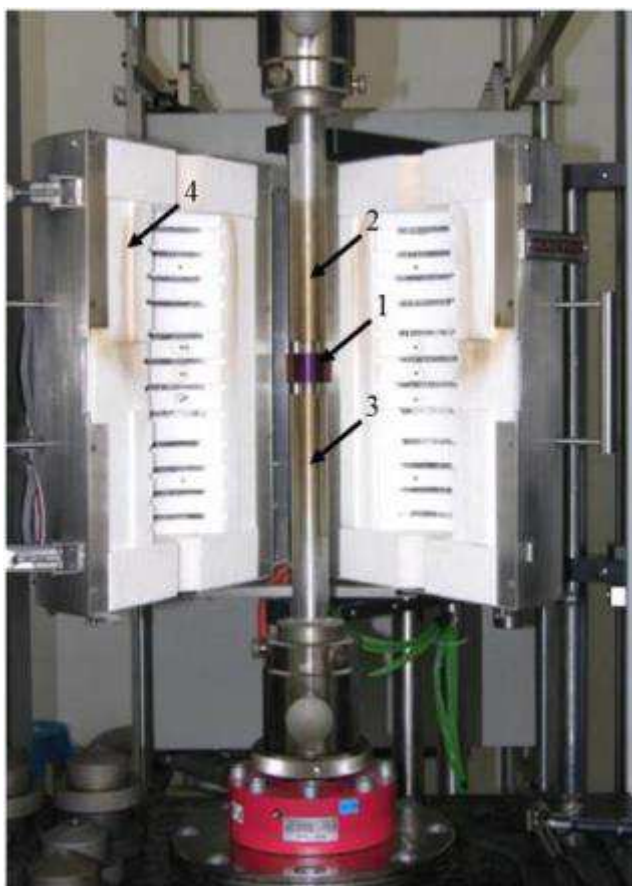
Vzorky připravené lisováním za studena tlakem 100 MPa až 500 MPa byly vloženy do skleněné ampule s technickým argonem (Obr. 5-3). Zatavené ampule byly vloženy do pece vytemperované na teplotu 300 °C, 400 °C, 500 °C nebo 600 °C na jednu hodinu s následným volným zchladnutím na laboratorní teplotu. Pro ověření slinovacích pochodů v delších časových úsecích byla připravena série vzorků lisovaných za studena tlakem 500 MPa, v následných časech slinování 2, 4, 6, 8 a 10 h při teplotě 500 °C.



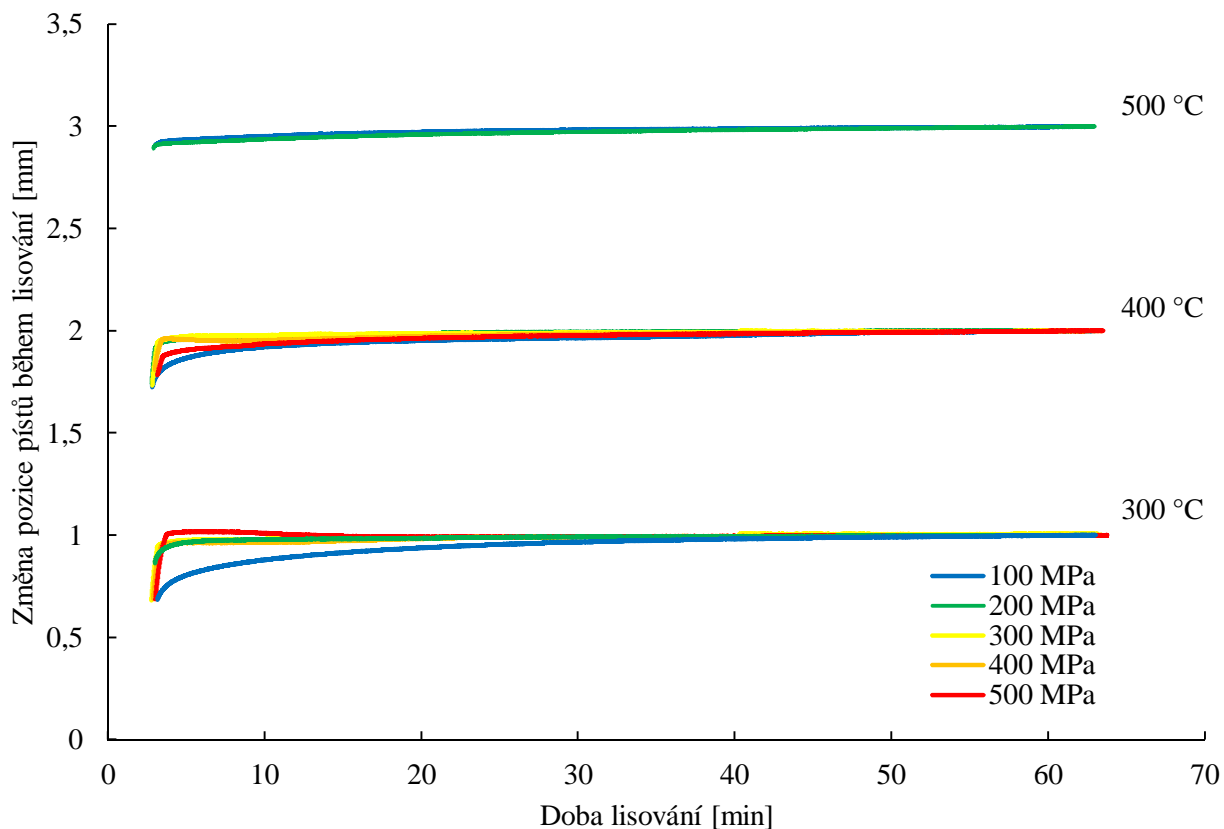
Obr. 5-3: Zatavený vzorek ve skleněné ampuli s argonovou atmosférou

5.2.3 Lisování za tepla

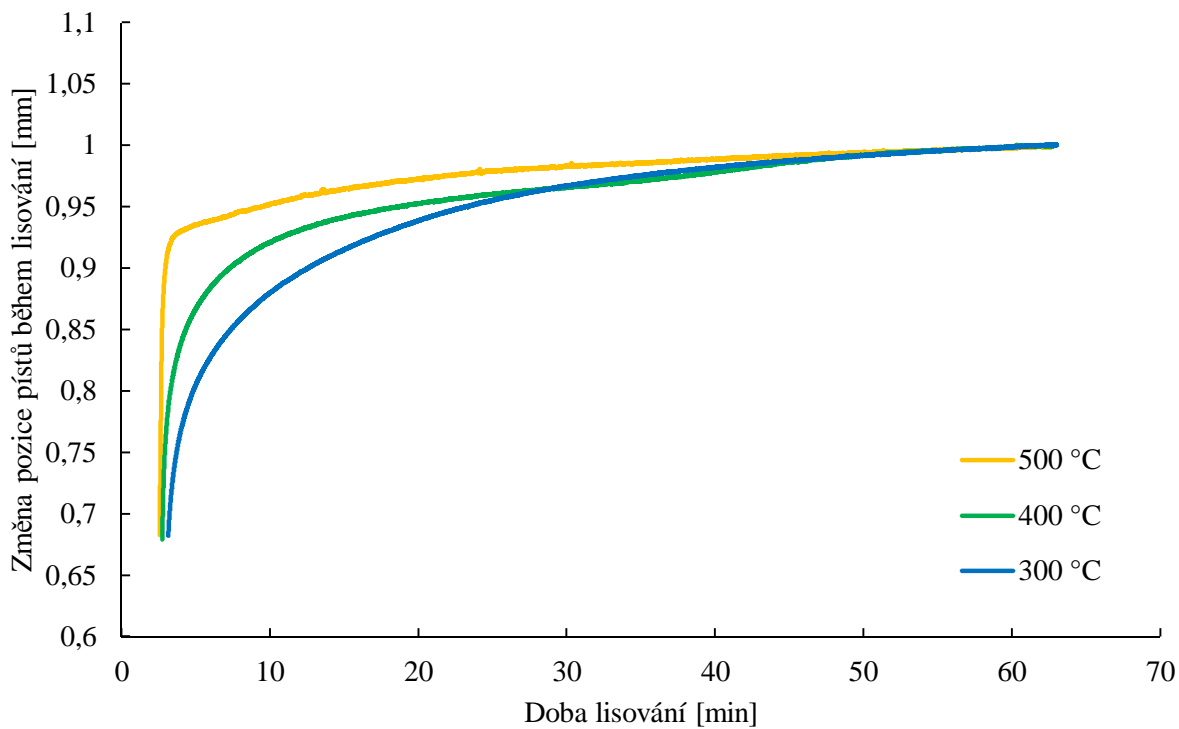
Lisování za tepla bylo provedeno ve stejné sérii tlaků jako lisování za studena, tedy v rozsahu 100 MPa až 500 MPa. Zvolené lisovací teploty byly 300 °C, 400 °C a 500 °C. Experimentální materiál v ocelové lisovnici byl stlačován v peci zobrazené na Obr. 5-4. Experimentální materiál byl v lisovnici zatížen tlakem 5 MPa, a po vytemperování pece na požadovanou teplotu byl materiál při dané teplotě a tlaku lisován 60 min. Poté byla lisovnice i se vzorkem ponechána volně ke zchladnutí při laboratorní teplotě. Průběh lisování při jednotlivých teplotách je znázorněn na Obr. 5-5, křivky jsou posunuty o 1 mm na ose y; 1 – 300 °C, 2 – 400 °C, 3 – 500 °C. Na Obr. 5-6 jsou znázorněny pouze křivky materiálů lisovaných při tlaku 100 MPa. Z těchto křivek je patrné, že se zvyšující se teplotou se lisovaný materiál stává plastičtějším a maximálního stlačení je dosaženo v podstatně kratším čase.



Obr. 5-4 Lisování za tepla; 1 – lisovnice se vzorkem; 2, 3 – lisovací táhla; 4 – pec



Obr. 5-5: Průběh stlačování experimentálního materiálu při 300 °C, 400 °C a 500 °C



Obr. 5-6: Změna průběhu stlačení vzorků lisovaných tlakem 100 MPa při teplotách 300 °C, 400 °C a 500 °C

Z těchto křivek je patrné, že ke zhutňování materiálu dochází nejintenzivněji během počáteční aplikace lisovacího tlaku, ovšem v případě nejnižších lisovacích tlaků dochází ke zhutňování během celého procesu lisování. K ustálení dochází až v posledních přibližně 10 minutách lisování. Rychlejší nárůst deformace lisovaného prášku se zvyšující se teplotou lisování odpovídá snižující se mezi kluzu hořčíku se zvyšující se teplotou [1].

5.2.4 SPS

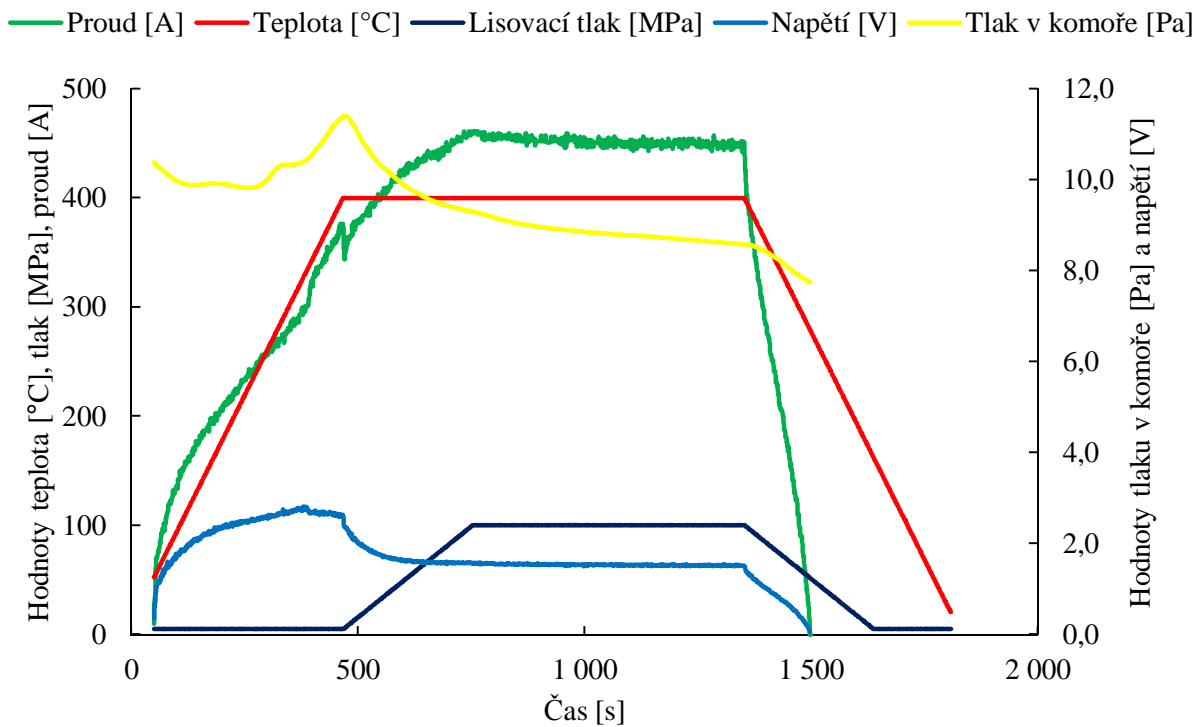
Metoda SPS byla aplikována na volně sypaném prášku a za studena předlisovaných vzorcích tlakem v rozsahu 100 MPa až 500 MPa. Experimentální materiál byl vložen do grafitové lisovnice mezi dva kousky grafitové fólie na které byly umístěny grafitové píсты. Lisovnice se vzorkem byla umístěn do slinovací komory přístroje (SPS přístroj Obr. 5-7, komora SPS Obr. 5-8), ze které byl následně odsát vzduch, slinování probíhalo při tlaku přibližně 10 Pa. Po dosažení této hodnoty byl spuštěn ohřev pomocí přívodu elektrického proudu (Joulovský ohřev). Po dosažení zvolené teploty (400 °C, 500 °C, 600 °C) bylo zahájeno lisování materiálu zvoleným tlakem (20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa). Během vakuování komory a nárůstu teploty byl na vložený vzorek aplikován tlak 5 MPa. Lisování za ohřevu při průchodu elektrického proudu probíhalo 10 min. Nárůst a snižování lisovacího tlaku probíhalo při 20 MPa·min⁻¹ a změna teploty byla stanovena na 50 °C·min⁻¹. Obecný průběh parametrů při metodě SPS je znázorněn na Obr. 5-9. Po uplynutí 10 min byl vypnut přívod proudu a vzorek byl ponechán v komoře přístroje ke zchladnutí na teplotu přibližně 50 °C, poté byl do komory přiveden vzduch a lisovnice i se vzorkem byla ponechána k volnému zchladnutí na vzduchu. Změna pozice pístů během lisování je znázorněna na Obr. 5-10, Obr. 5-11, Obr. 5-12 a Obr. 5-13.



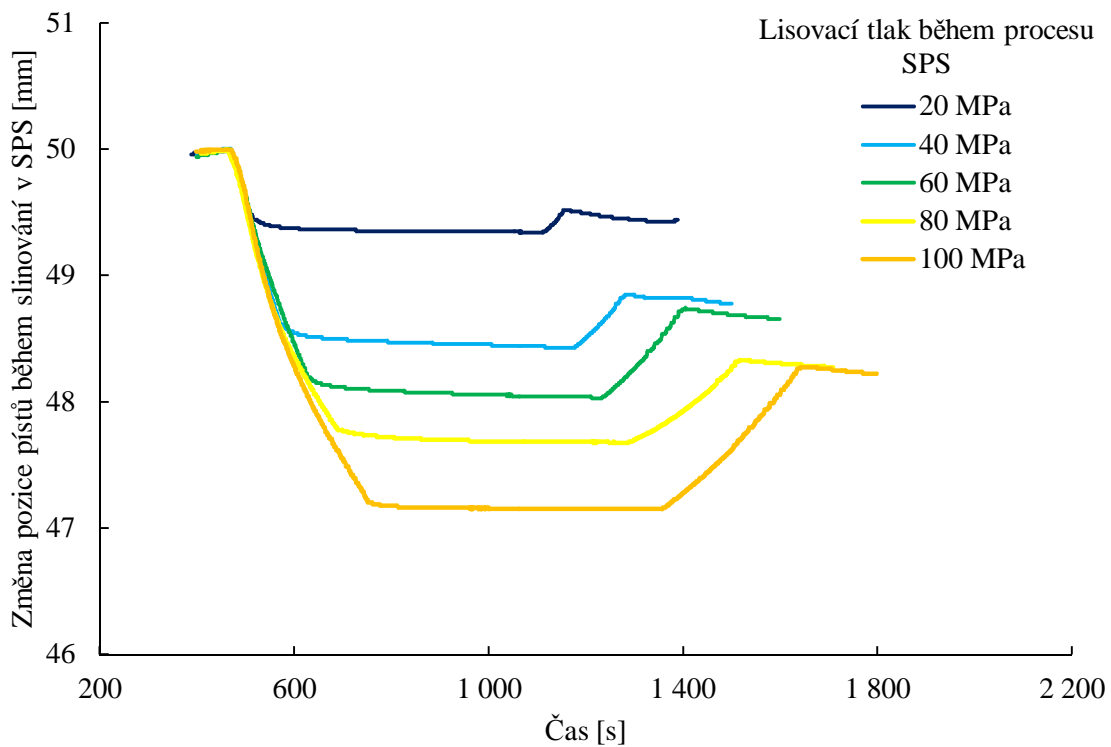
Obr. 5-7 Příklad přístroje SPS 10-4



Obr. 5-8 komora přístroje SPS 10-4 s vloženou grafitovou lisovnicí [107], 1 – horní grafitový píst; 2 – lisovnice se vzorkem; 3 – termočlánek; 4 – komora SPS; 5, 6 - ocelové písky lisu; 7 – spodní grafitový píst



Obr. 5-9: Změny hodnot jednotlivých veličin během slinování pomocí SPS (ukázka pro teplotu 400 °C a 100 MPa)

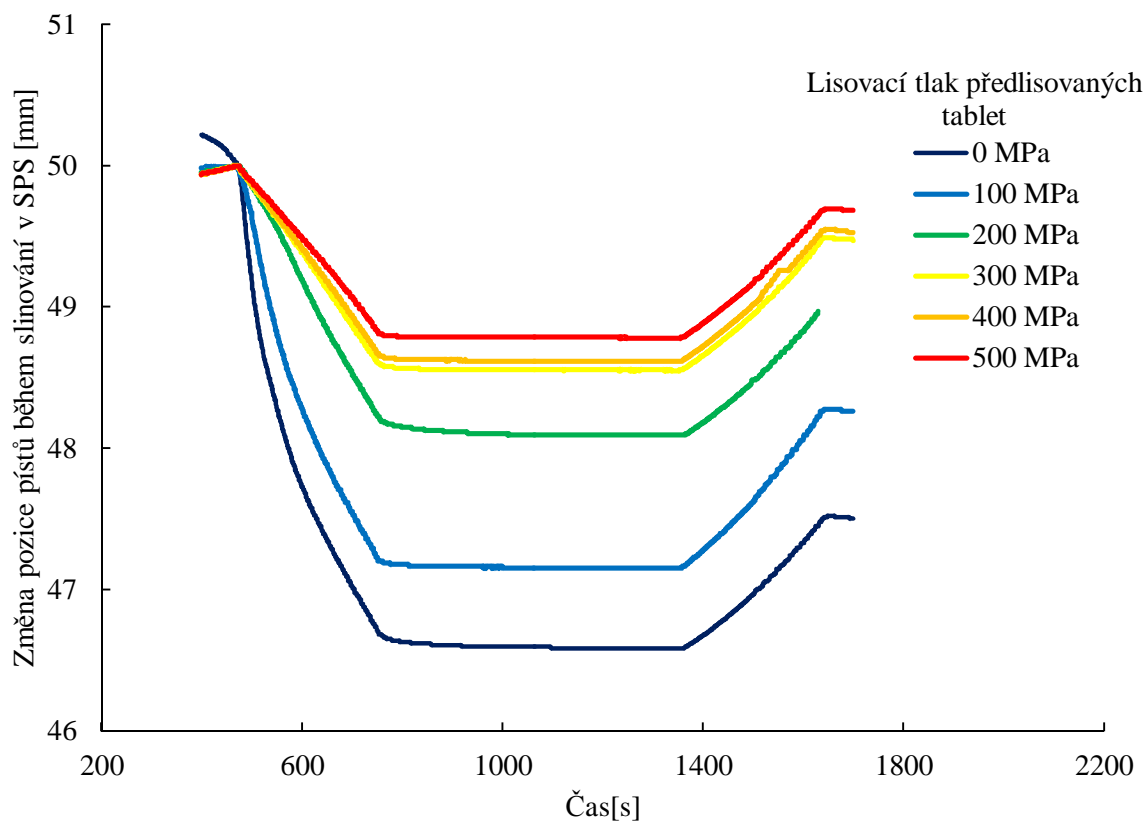


Obr. 5-10 Průběh stlačování během metody SPS při teplotě 400 °C a různých lisovacích tlacích

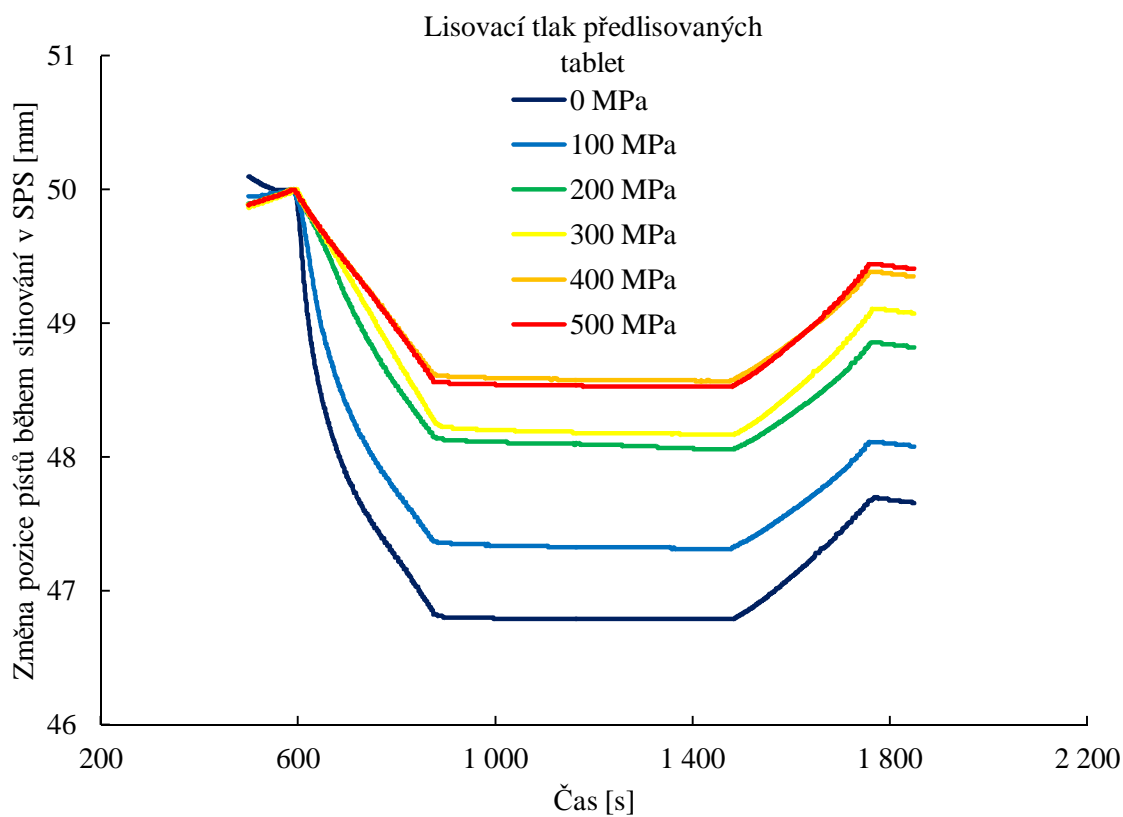
Z Obr. 5-10 je patrná výrazná závislost polohy pístů na aplikovaném lisovacím tlaku během slinování pomocí SPS. Maximální hodnoty stlačení je dosaženo při lisovacím tlaku 100 MPa. Kolébkovitý tvar křivek je způsoben záznamem polohy po celou dobu vzorku v SPS, tedy po dobu, kdy byl vzorek předzatížen tlakem 5 MPa po dobu výhřevu lisovnice se vzorkem na požadovanou teplotu. Výchozím bodem pro lisování je tedy bod s hodnotou na svislé ose s hodnotou 50 mm. Po tomto bodě je zahájeno lisování vzorku požadovaným tlakem rychlostí $20 \text{ MPa} \cdot \text{min}^{-1}$, navazující téměř lineární oblast odpovídá 10min době kdy je na vzorek aplikován požadovaný tlak a teplota. Další změna polohy pístů je způsobena ukončením ohřevu a snižováním lisovacího tlaku na počátečních 5 MPa.

Z Obr. 5-11, Obr. 5-12 a Obr. 5-13 je možné vyčíst shodný trend pro všechny aplikované teploty, a to, že se zvyšujícím se lisovacím tlakem předlisků, je změna polohy pístů během lisování menší. Tento jev je možné vysvětlit rozdílnou mírou stlačení předlisků a tedy rozdílnou mírou porozity přítomné v těchto vzorcích. Nejvýraznější změny jsou u vzorků předlisovaných tlakem 100 a volně sypaným práškem. U těchto vzorků je také maximální míra porozity. Vzorky předlisované tlakem 300 MPa 400 MPa a 500 MPa vykazují pouze minimální změny během lisování, což odpovídá minimální míře porozity těchto vzorků. Vzorek předlisovaný tlakem 200 MPa vykazuje mírně vyšší stlačení během SPS než vzorky připravené vyššími lisovacími tlaky, ovšem oproti 100 MPa je míra změny minimální.

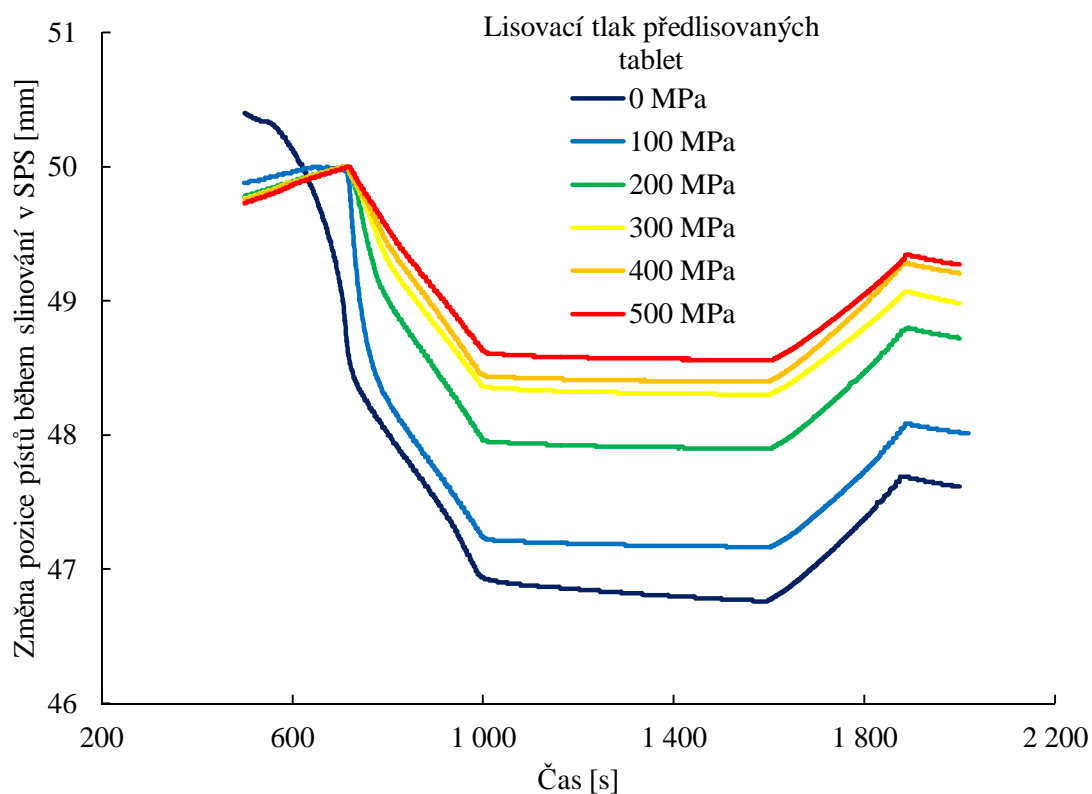
V Tab. 5-2 a Tab. 5-3 jsou uvedeny maximální změny polohy pístů během slinování v SPS. Změna byla vypočítána z rozdílu polohy pístů při počáteční aplikaci požadovaného tlaku (hodnota 50 mm na svislé ose) a koncové hodnoty slinování před vypnutím ohřevu (konce téměř lineární části křivek). Vzhledem k tomu, že získané hodnoty se liší pouze minimálně, nebyla hlavním faktorem ovlivňujícím změnu polohy pístů teplota slinování, ale míra stlačení předlisků, tzn. lisovací tlak při předlisování tablet, tedy počáteční porozita. Mírně odlišný trend je možné sledovat u volně sypaných prášků, kdy dochází k výrazné změně polohy pístů ještě před dosažením požadované slinovací teploty. Nemožnost aplikace extenzometru a tedy přesného měření polohy pístů spolu s mírným tečením vzorků mezi lisovnicí a písty během slinování v SPS jsou faktory, kvůli kterým jsou údaje vedené v Tab. 5-2 a Tab. 5-3 a v grafech na Obr. 5-11, Obr. 5-12 a Obr. 5-13 porovnatelné pouze mezi sebou, protože jsou zatíženy statistickou chybou.



Obr. 5-11: Změna polohy pístů během slinování pomocí SPS při teplotě 400 °C



Obr. 5-12: Změna polohy pístů během slinování pomocí SPS při teplotě 500 °C



Obr. 5-13: Změna polohy pístů během slinování pomocí SPS při teplotě 600 °C

Tab. 5-2 Orientační hodnoty stlačení materiálů připravených při různém lisovacím tlaku během slinování metodou SPS

Lisovací tlak předlisků [MPa]	Lisovací tlak [MPa]	Stlačení [mm]
100	100	2,9
	80	2,3
	60	2,0
	40	1,6
	20	0,7

Tab. 5-3 Orientační hodnoty stlačení materiálů připravených při pomoci SPS při tlaku 100 MPa

Lisovací tlak předlisků [MPa]	Stlačení [mm]		
	400 °C	500 °C	600 °C
-	3,4	3,2	3,6
100	2,9	2,7	2,9
200	1,9	1,9	2,1
300	1,5	1,8	1,7
400	1,4	1,4	1,6
500	1,2	1,5	1,4

6 VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ

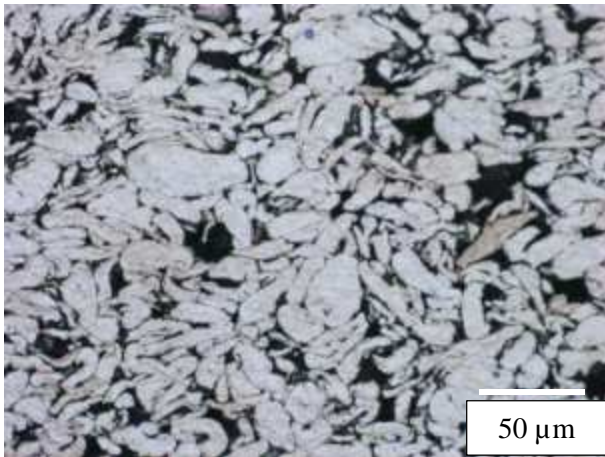
6.1 HOŘČÍKOVÉ MATERIÁLY PŘIPRAVENÉ LISOVÁNÍM ZA STUDENA

6.1.1 Strukturní analýza připravených materiálů

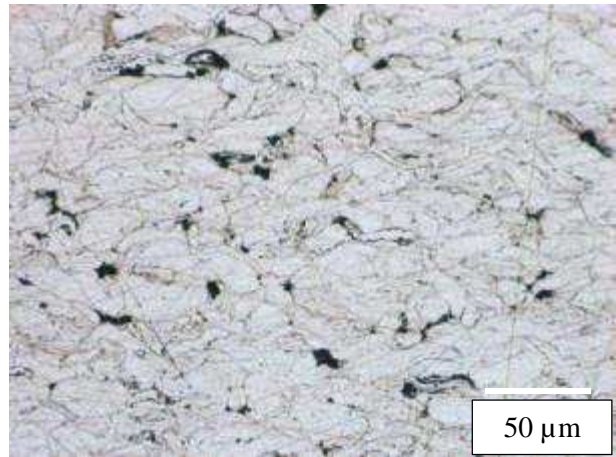
Mikrostruktura materiálů lisovaných za studena lisovacím tlakem 100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 400 MPa a 500 MPa je znázorněna na Obr. 6-1 (SM) a Obr. 6-2 (SEM). Míra deformace práškových částic je z mikrostruktury pozorované pomocí světelné mikroskopie odlišná pouze u vzorku připraveného tlakem 100 MPa. Další materiály se z tohoto pohledu výrazně neliší. Materiál lisovaný tlakem 100 MPa vykazuje také značnou porozitu a to až 23 %. Materiál stlačený tlakem 200 MPa je již značně kompaktnější ovšem pořád obsahuje značné množství pórů, zatímco tlakem 300 MPa, 400 MPa a 500 MPa připravené vzorky obsahují již pouze malé množství pórů, které je u materiálů připravených lisováním za studena možné očekávat. Pórovitost připravených materiálů je značně závislá na použitém lisovacím tlaku (Tab. 6-1). Leptáním struktury pomocí 5% nitalu a sledováním pomocí elektronového mikroskopu byly odhaleny další rozdíly ve struktuře vzorků. U vzorku lisovaného tlakem 100 MPa je patrná metalografická pryskyřice ve struktuře, což dokazuje vysokou otevřenou porozitu tohoto materiálu. Vzorky připravené lisovacím tlakem 200 MPa a 300 MPa obsahují také porozitu, ovšem bez pryskyřice. U vzorků připravených tlakem 400 MPa a 500 MPa jsou póry ve struktuře minimální.

Tab. 6-1: Vypočítaná porozita připravených materiálů

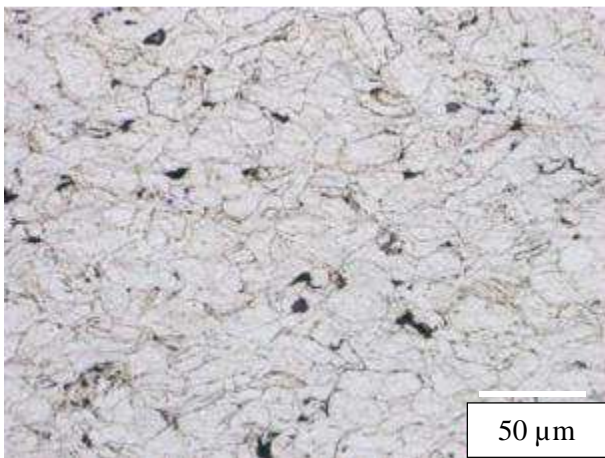
Lisovací tlak [MPa]	Pórovitost [%]
100	24 ± 1
200	12 ± 1
300	6 ± 1
400	5 ± 1
500	4 ± 1



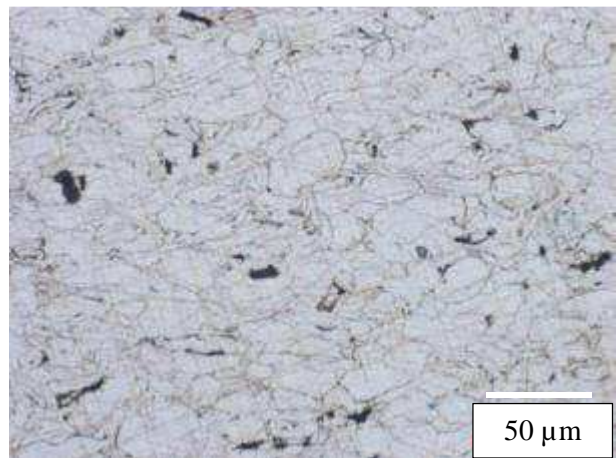
100 MPa



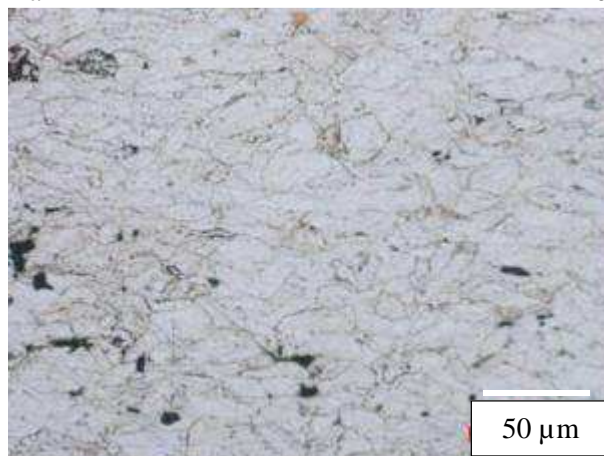
200 MPa



300 MPa

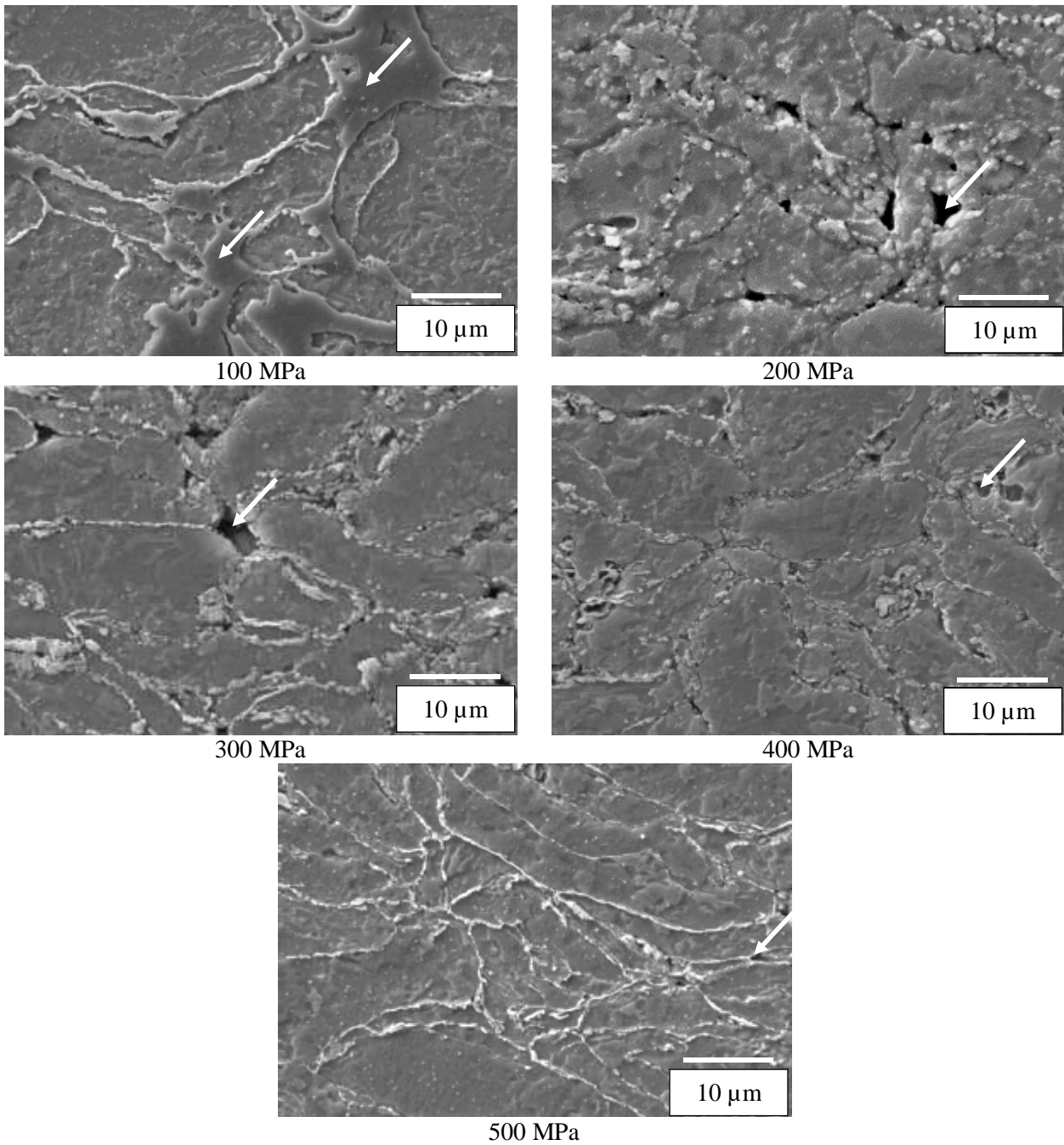


400 MPa



500 MPa

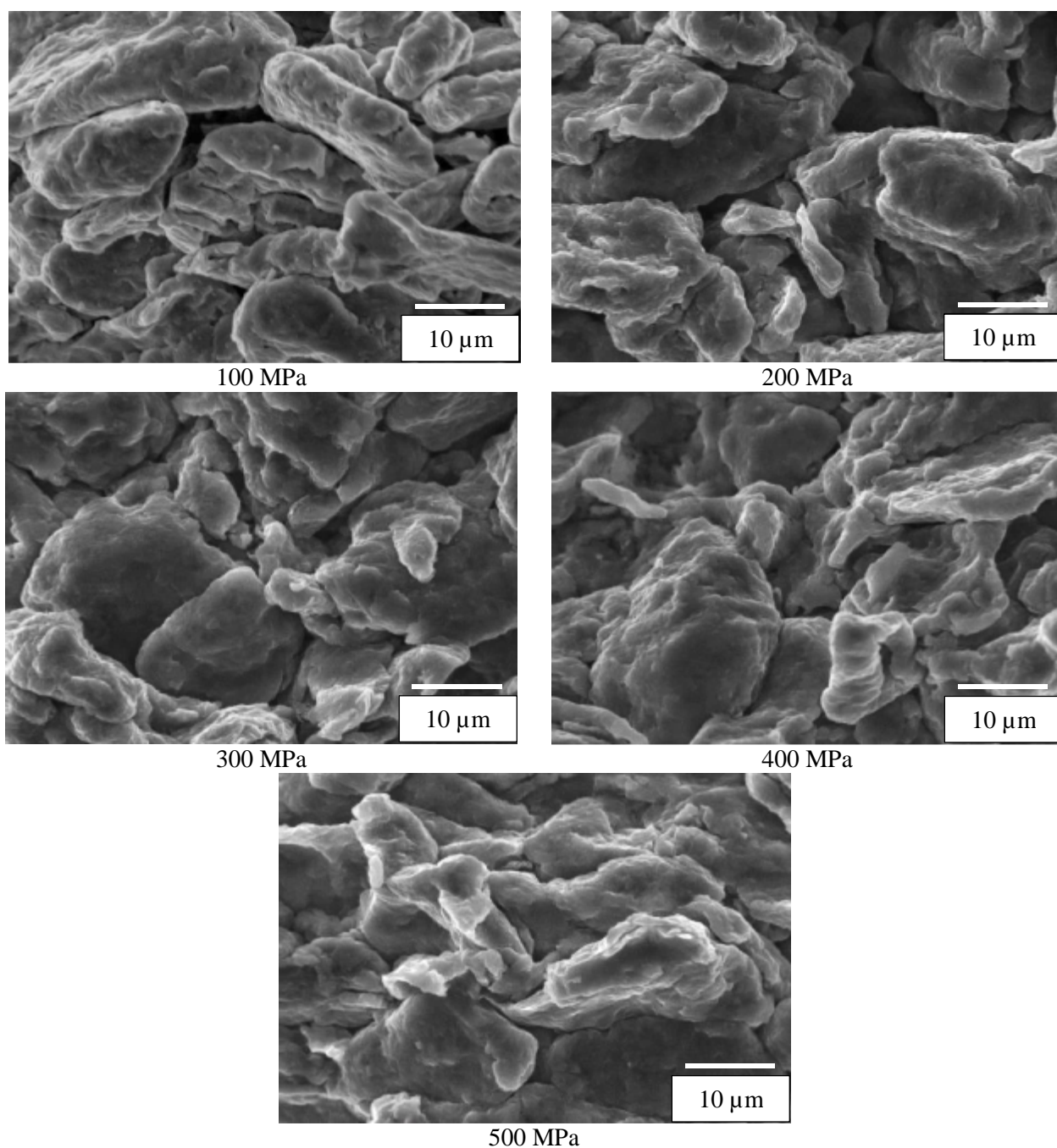
Obr. 6-1: Struktura připravených materiálů lisovaných za studena, SM



Obr. 6-2: Mikrostruktura připravených materiálů lisovaných za studena, SEM, leptáno 5% nitalem, šipky označují porozitu materiálu, v případě materiálu lisovaného tlakem 100 MPa je porozita vyplněna metalografickou pryskyřicí

6.1.2 Fraktografické hodnocení

Během lisování za studena nedochází k difuznímu spojování jednotlivých práškových částic, ale dochází pouze k mechanickému zamknutí jednotlivých částic, které je intenzivnější se vrůstajícím lisovacím tlakem. To je možné pozorovat i na lomové ploše jednotlivých materiálů Obr. 6-3. U materiálu připraveného tlakem 100 MPa jsou stále jasně patrné jednotlivé práškové částice a značný obsah porozity, se zvyšujícím se tlakem postupně dochází k vyšší deformaci práškových částic. Materiál připravený tlakem 500 MPa obsahuje deformované částice a minimální porozitu.



Obr. 6-3: Lomová plocha materiálů lisovaných za studena 100 MPa až 500 MPa

6.1.3 Mechanické charakteristiky

Tvrdość a mikrotvrdość pŕipravených maeriálů

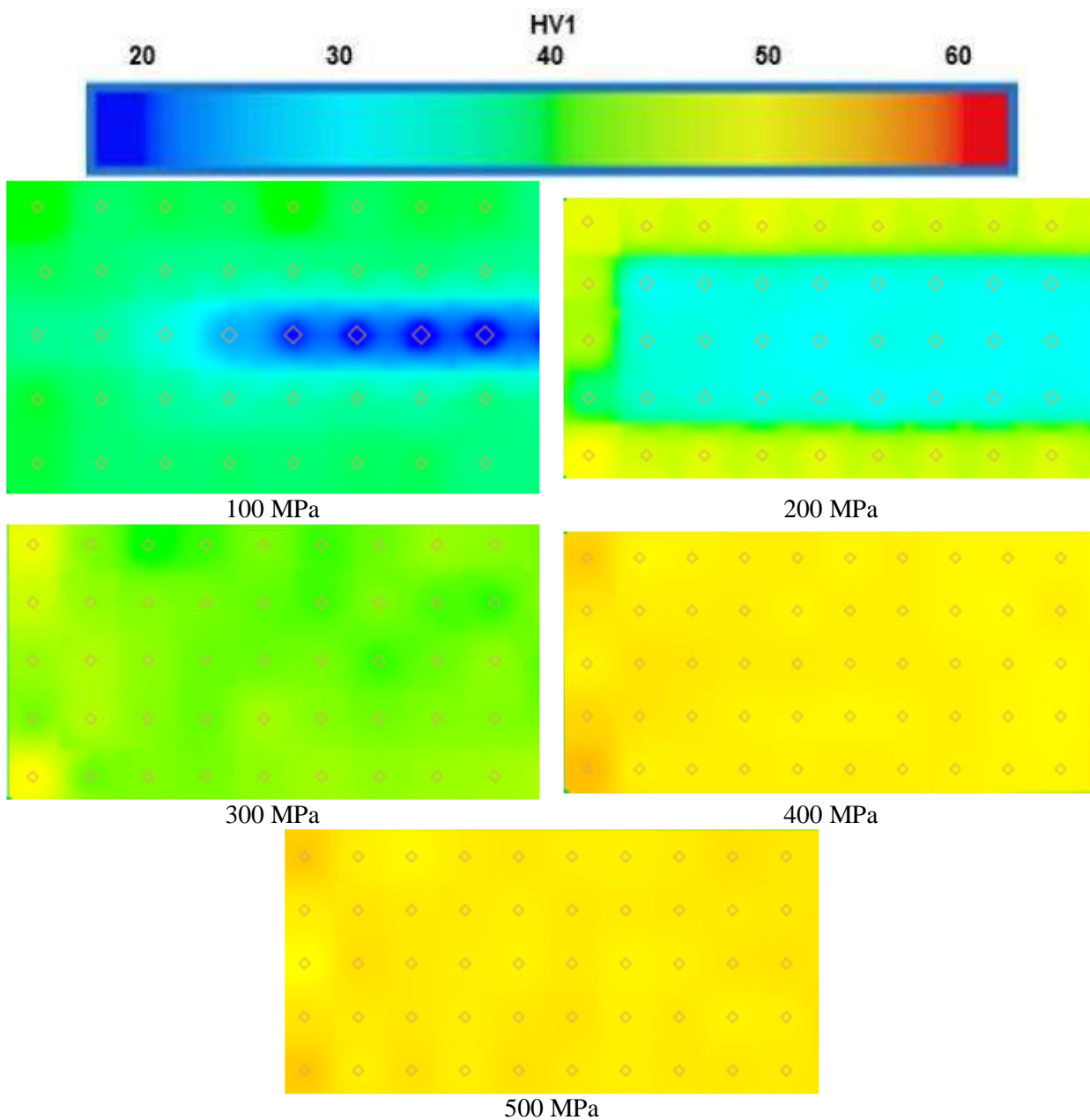
Hodnoty tvrdořtí i mikrotvrdořtí rostly se zvyšujícím se lisovacím tlakem. Velká hodnota chyby je způsobena značným rozptylem tvrdořtí maeriálů pŕipravených pŕi tlacích do 300 MPa. Velká chyba v hodnotách tvrdořtí v pŕípadě maeriálů lisovaných tlakem 100 MPa a 200 MPa poukazuje na heterogenitu v rozložení lisovacího tlaku těchto maeriálů.

Tab. 6-2: Tvrdość a mikrotvrdość pŕipravených maeriálů lisovaných za studena

Podmínky lisování	HV1	HV0,025
100 MPa	34 ± 6	22 ± 2
200 MPa	34 ± 7	36 ± 7
300 MPa	39 ± 1	39 ± 5
400 MPa	47 ± 1	47 ± 2
500 MPa	49 ± 1	50 ± 2

Tvrdořtní mapy pŕipravených maeriálů

Z výsledků mikrotvrdořtí je patrná změna rozložení tlaku během lisování (Obr. 6-4). Pŕi lisování pŕáškových maeriálů dochází ke tření mezi jednotlivými částicemi a mezi částicemi a lisovnicí, což vede k nerovnoměrnému rozložení aplikovaného tlaku v objemu lisovaného maeriálu. Nejvýraznější tření je v oblasti kontaktu pŕášku s lisovnicí, což je patrné z tvrdořtních map vzorků lisovaných 100 MPa a 200 MPa. U těchto vzorků došlo vlivem nízkého tlaku pouze k částečnému, ale pŕedevším heterogennímu stlačení maeriálu, což má za následek rozdílnou tvrdořť okrajů a středu vzorku. Zvýšením lisovacího tlaku na 300 MPa již došlo k téměř homogennímu rozložení tlaků, ovšem hodnoty tvrdořtí jsou oproti vzorkům pŕipraveným 400 MPa a 500 MPa nižší o pŕibližně 10 HV1. Mezi vzorky pŕipravenými tlakem 400 MPa a 500 MPa je již pouze minimální rozdíl v tvrdořtním profilu maeriálu, pouze v rozích vzorku lisovaného tlakem 400 MPa se nacházejí lokální maxima naznačující mírnou nehomogenitu v maeriálu.



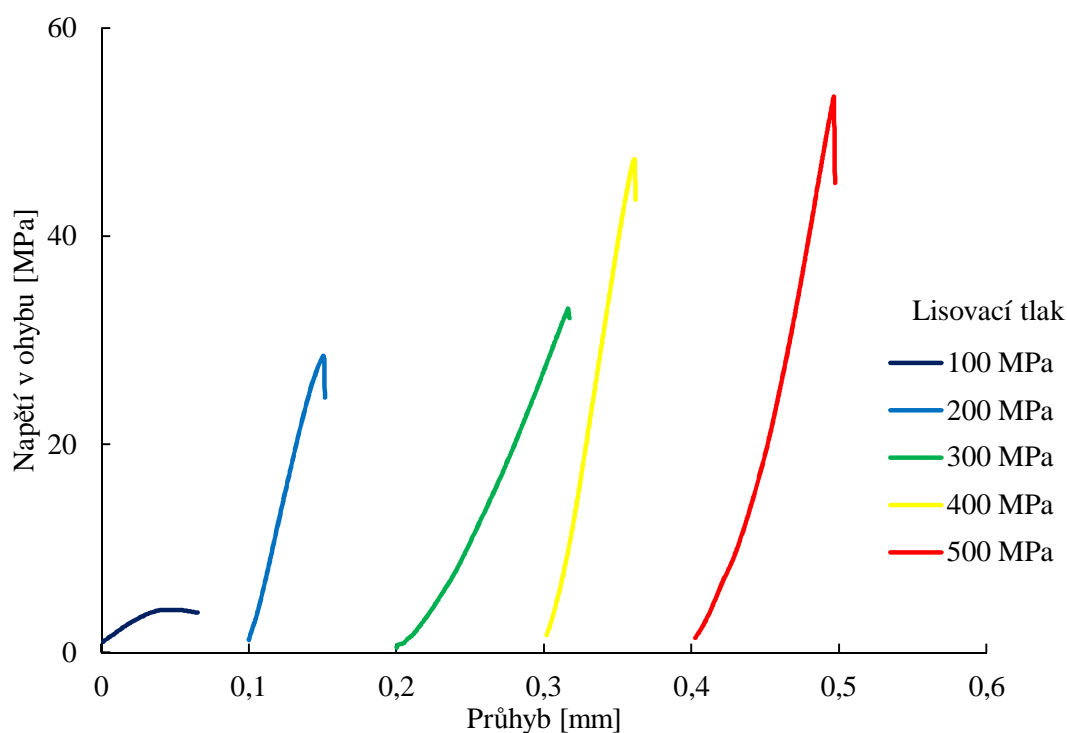
Obr. 6-4: Tvrdostní mapy materiálů připravených lisováním za studena

Pevnost v ohybu připravených materiálů

Pevnosti v ohybu připravených materiálů lisovaných za studena jsou maximálně 53 MPa, což odpovídá pouze mechanickému zamknutí částic. Materiál lisovaný tlakem 100 MPa vykazoval zcela minimální pevnost v ohybu, tzn. materiál je na hraně manipulační pevnosti. Se zvyšujícím se lisovacím tlakem pevnost v ohybu připravených materiálů rostla (Obr. 6-5 a Tab. 6-3).

Tab. 6-3: Výsledné pevnosti v ohybu materiálů lisovaných za studena

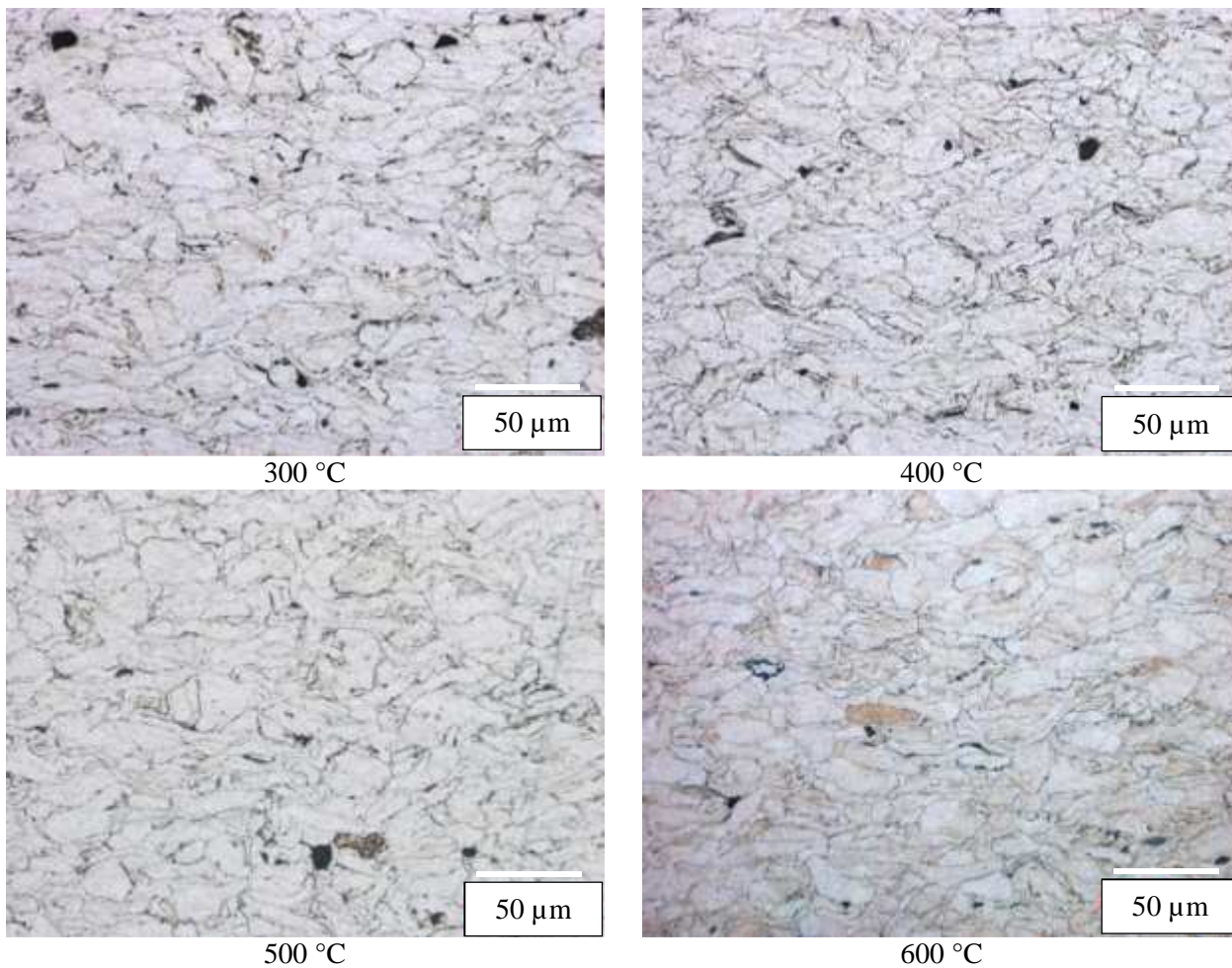
Podmínky lisování [MPa]	R_{m0} [MPa]
100	4
200	28
300	29
400	47
500	53



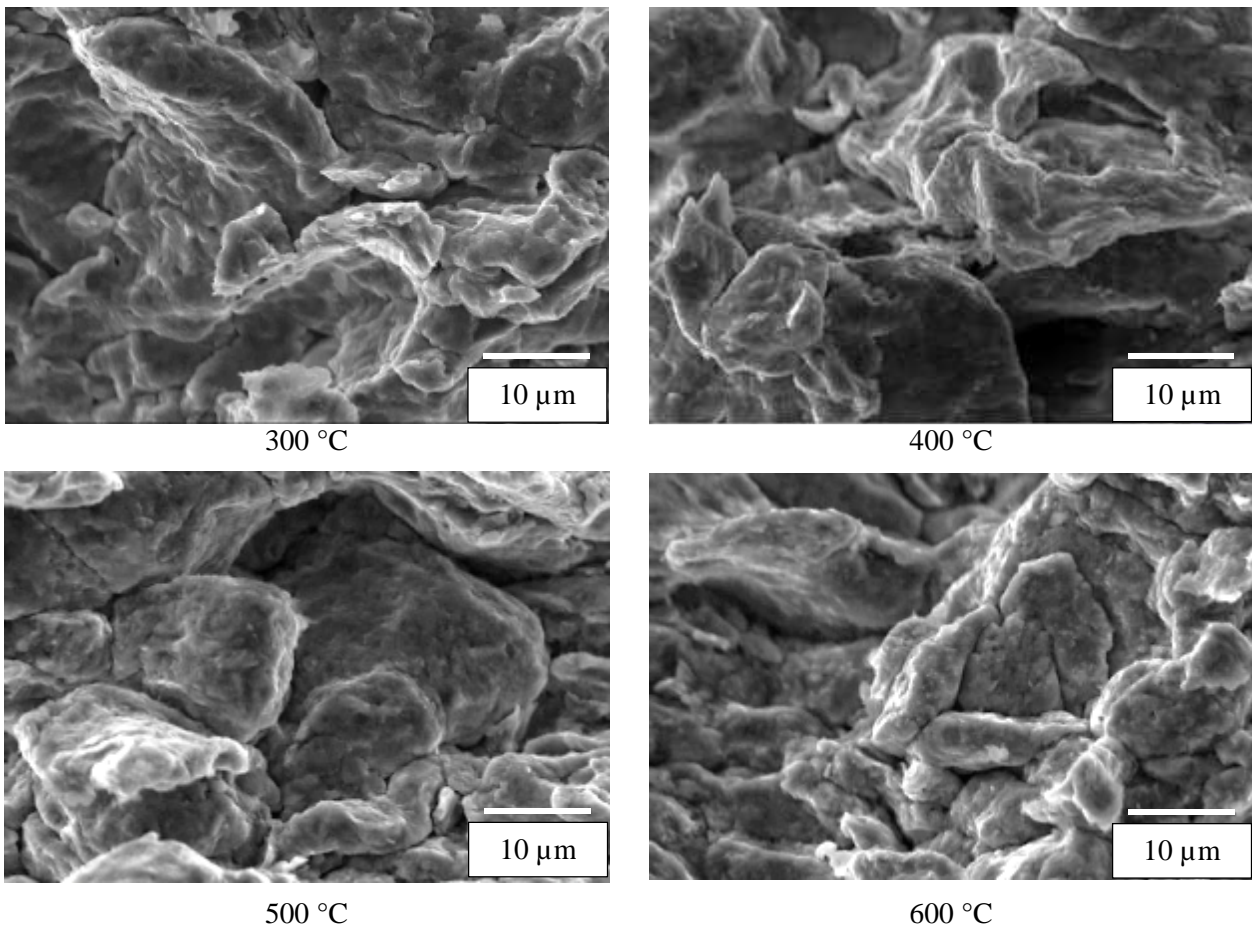
Obr. 6-5: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených lisováním za studena lisovacími tlaky v rozsahu 100 MPa až 500 MPa

6.2 HOŘČÍKOVÉ MATERIÁLY PŘIPRAVENÉ LISOVÁNÍM ZA STUDENA S NÁSLEDNÝM SLINOVÁNÍM

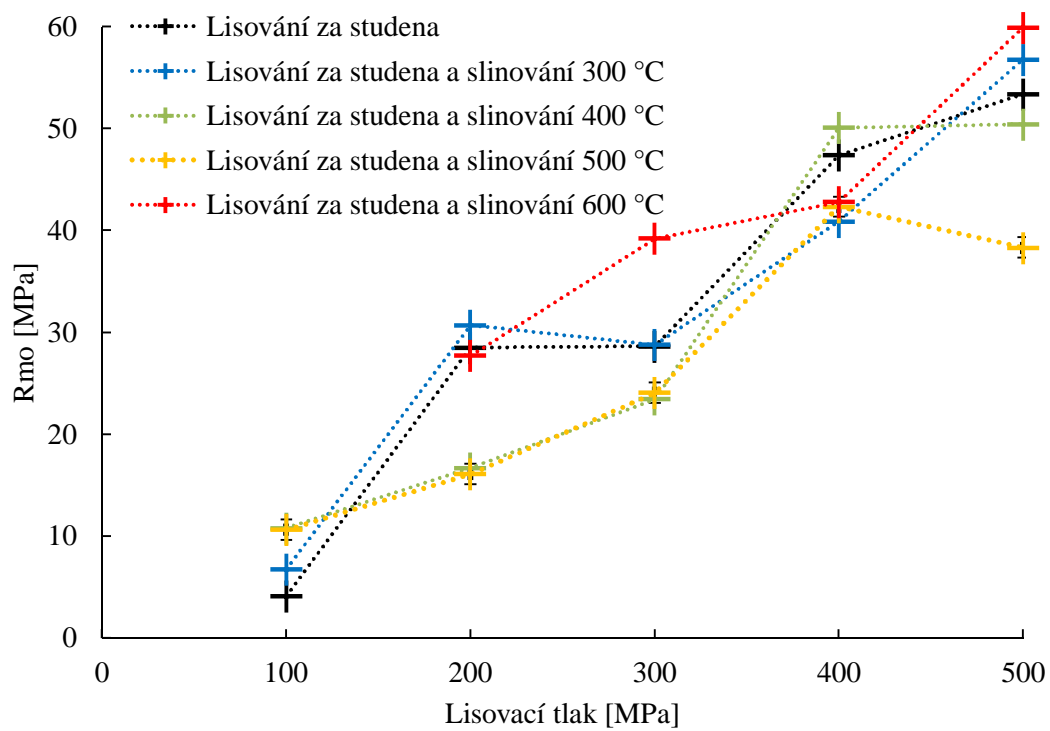
Na Obr. 6-6 je znázorněna struktura vzorků připravených za studena lisovacím tlakem 500 MPa a slinovaných při teplotě 300 °C, 400 °C, 500 °C a 600 °C (SM). Z mikrostrukturního hlediska nebyl zjištěn rozdíl mezi materiály lisovanými za studena a slinovanými materiály při všech teplotách a časech, a ani fraktografické hodnocení lomových ploch neodhalilo rozdíly v materiálech (Obr. 6-7). Struktura slinovaných materiálů se v podstatě nelišila od materiálů lisovaných za studena, proto jsou na Obr. 6-6 a Obr. 6-7 uvedeny pouze snímky materiálů lisovaných tlakem 500 MPa. Z výsledků měření pevností v ohybu je patrné, že slinování po dobu jedné hodiny v argonové atmosféře nemá na pevnosti materiálů pozitivní vliv nezávisle na zvolené teplotě (Obr. 6-8). Pro ověření slinovacích pochodů byla předlisována série vzorků za studena tlakem 500 MPa, a doba slinování těchto vzorků byla prodloužena na 2 h, 4 h, 6 h, 8 h a 10 h. Delší časy slinování nevedly ke zlepšení mechanických vlastností, naopak došlo k degradaci vzorků, případně k snížení pevnosti přibližně na polovinu pevnosti materiálu lisovaného za studena.



Obr. 6-6 Struktura vybraných slinovaných materiálů, předlisování 500 MPa, slinovací teploty 300 °C, 400 °C, 500 °C a 600 °C.



Obr. 6-7: Fraktografické hodnocení lomových ploch vybraných slinovaných materiálů, tlak předlisování 500 MPa, slinovací teploty 300 °C, 400 °C, 500 °C a 600 °C.



Obr. 6-8 Výsledky pevností v ohybu slinovaných materiálů

6.3 HOŘČÍKOVÉ MATERIÁLY PŘIPRAVENÉ LISOVÁNÍM ZA TEPLA

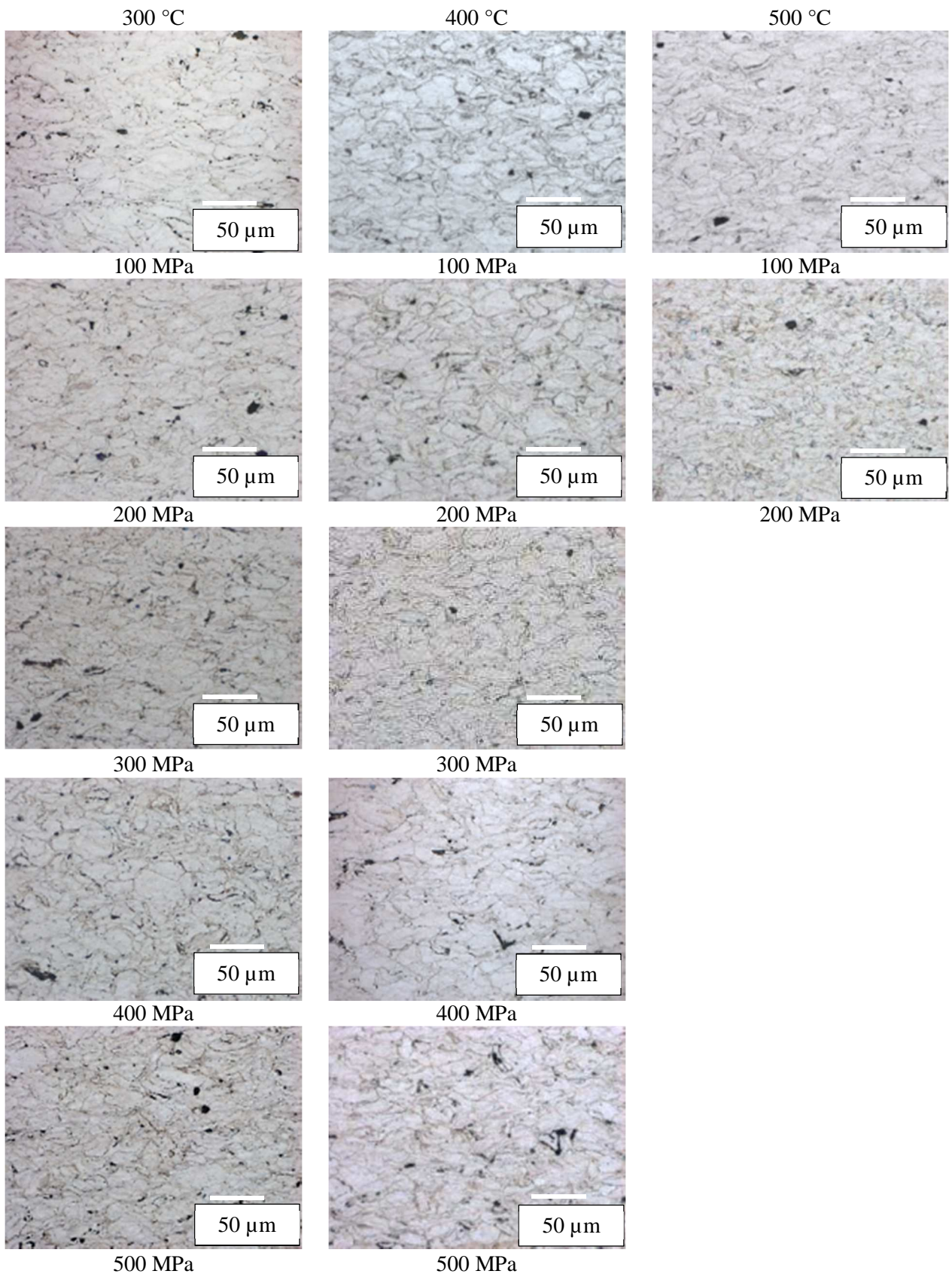
6.3.1 Strukturní analýza připravených materiálů

Materiály připravené lisováním za tepla byly připraveny v sérii tlaků 100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 400 MPa a 500 MPa při teplotě 300 °C, 400 °C a 500 °C. Struktura všech vzorků lisovaných za tepla je znázorněna na Obr. 6-9 (SM) a Obr. 6-10 (SEM). Ve všech případech jsou patrné deformované práškové částice s malým množstvím pórů ve struktuře. Světelnou mikroskopií nenaleptaných vzorků lisovaných za tepla nebyl pozorován žádný vliv lisovacího tlaku a teploty na mikrostrukturu. Po naleptání vzorků a pomocí elektronové mikroskopie jsou již patrné drobné rozdíly ve struktuře vzorků lisovaných tlakem 100 MPa při teplotě 300 °C a 400 °C. Při těchto parametrech lisování je viditelné větší množství pórů ve struktuře.

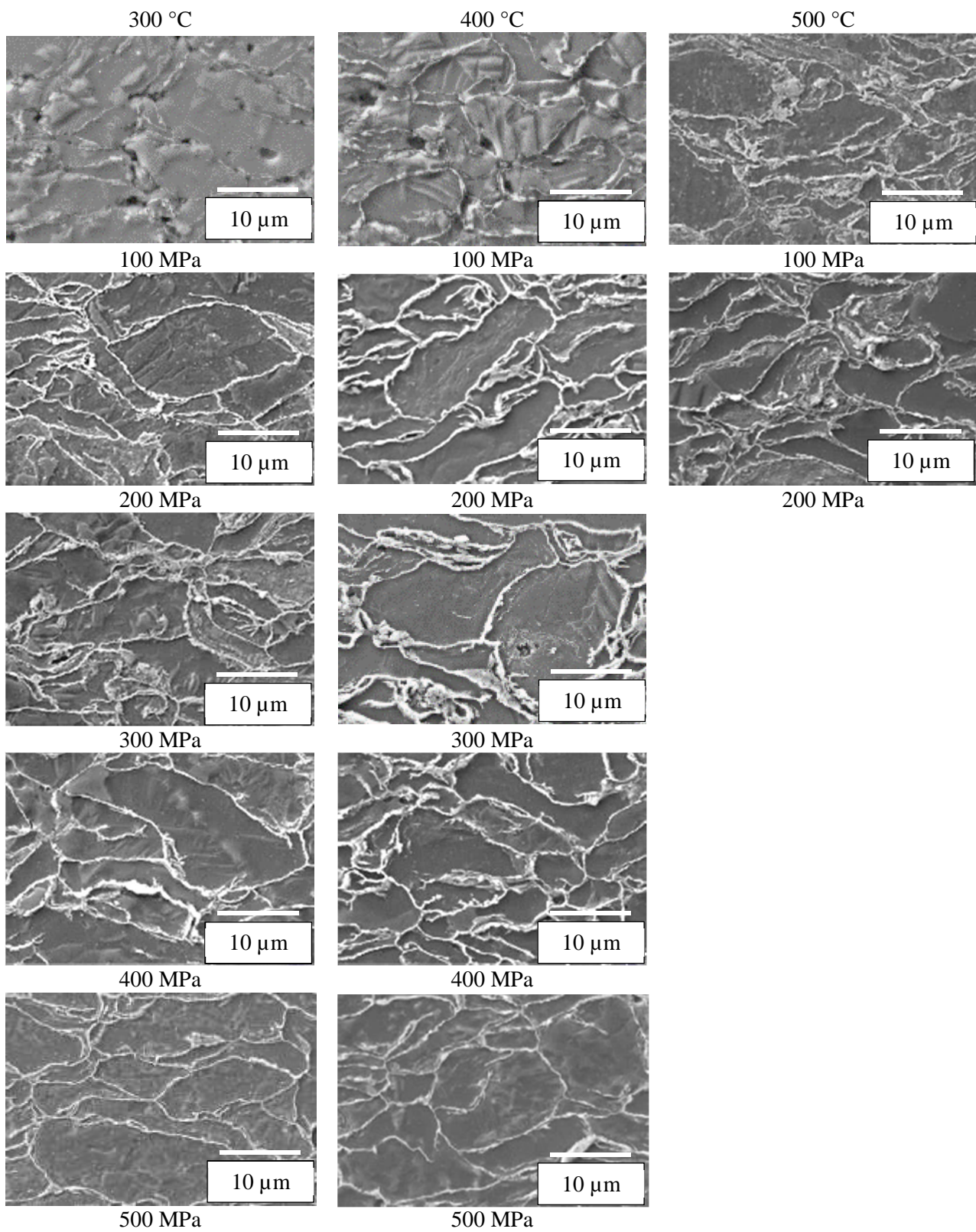
Vypočítané hodnoty porozity pro materiály lisované za tepla jsou uvedeny v Tab. 6-4. Získané hodnoty jsou ve všech případech pod hodnotou 1 %. Toto je hodnota chyby výpočtu porozity z hmotnosti a rozměrů. Jediná výjimka v hodnotě porozity je v případě materiálu lisovaného tlakem 100 MPa při 300 °C.

Tab. 6-4: Vypočítaná porozita připravených materiálů

Podmínky lisování	Lisovací teplota [°C]		
	300	400	500
Lisovací tlak [MPa]	Porozita [%]		
100	1,5 ± 1	<1	<1
200	<1	<1	<1
300	<1	<1	—
400	<1	<1	—
500	<1	<1	—



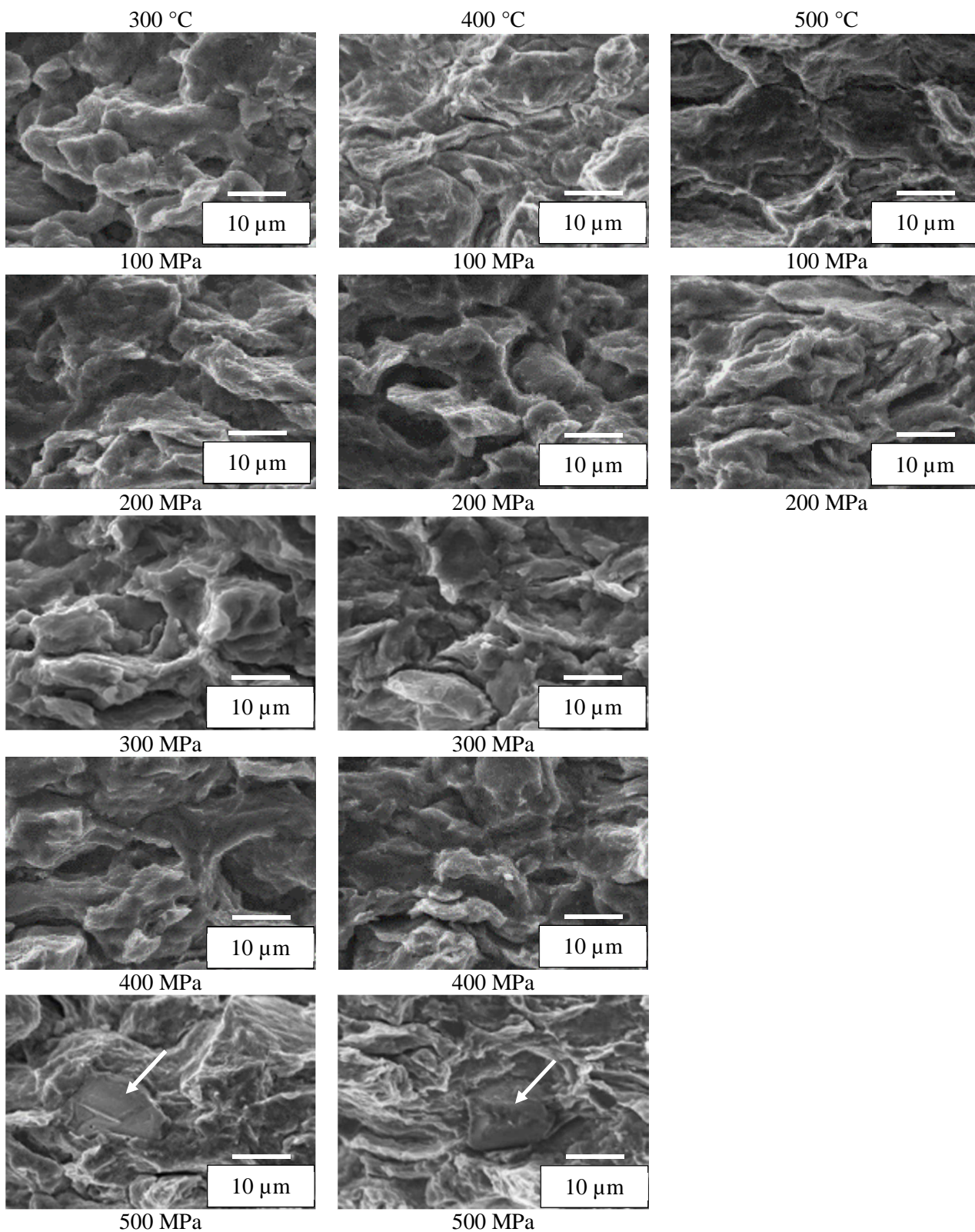
Obr. 6-9: Mikrostruktura materiálů připravených lisováním za tepla, SM



Obr. 6-10: Mikrostruktura materiálů připravených lisováním za tepla, SEM, leptáno 5% nitalem,

6.3.2 Fraktografické hodnocení

Na lomové ploše po tříbodovém ohybu jsou patrné změny oproti lisovaným materiálům za studena (Obr. 6-3) již u prvních vzorků. Lisování za tepla vede k výrazně vyšší deformaci práškových částic, jak je vidět ze série snímků na Obr. 6-11. U všech vzorků je patrný štěpný interkrystalický lom, který naznačuje difuzní spojení částic. U vzorků lisovaných tlakem 500 MPa byl navíc na lomové ploše pozorován transkrystalický lom částic, který naznačuje vyšší soudržnost materiálu.



Obr. 6-11: Detaily lomových ploch vybraných vzorků lisovaných za tepla (šipky označují transkrystalické lom)

6.3.3 Mechanické charakteristiky

Tvrdość a mikrotvrdość pŕipravených materiáluů

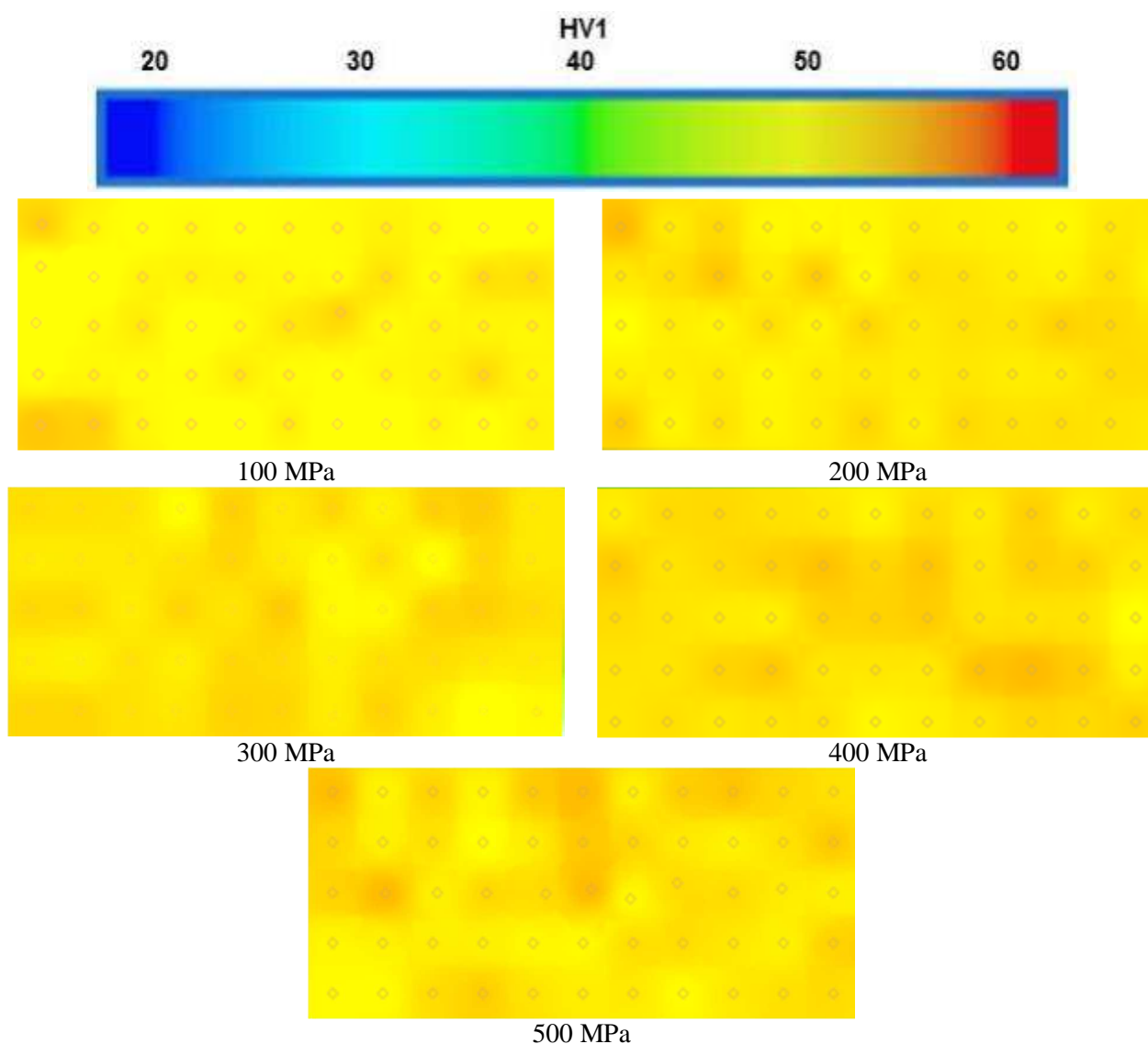
V Tab. 6-5 jsou uvedeny výsledky měření tvrdości a mikrotvrdości včetně chyby měření 1σ . Tvrdości pŕipravených materiáluů lisovaných pŕi 400 °C a 500 °C dosahují pŕibližně stejné hodnoty 61 HV1, lisování pŕi nižší teplotě (300 °C) vede k nižším hodnotám pŕibližně 53 HV1. Hodnoty mikrotvrdości jsou velmi podobné hodnotám tvrdości pro materiály lisované pŕi teplotě 400 °C a 500 °C, ovšem u materiáluů lisovaných pŕi 300 °C se hodnoty odlišují. Se zvyšujícím se lisovacím tlakem se hodnoty tvrdości v rámci chyby mění pouze minimálně, ale hodnoty mikrotvrdości se se zvyšujícím se tlakem výrazně zvyšují.

Tab. 6-5: Tvrdość a mikrotvrdość pŕipravených materiáluů

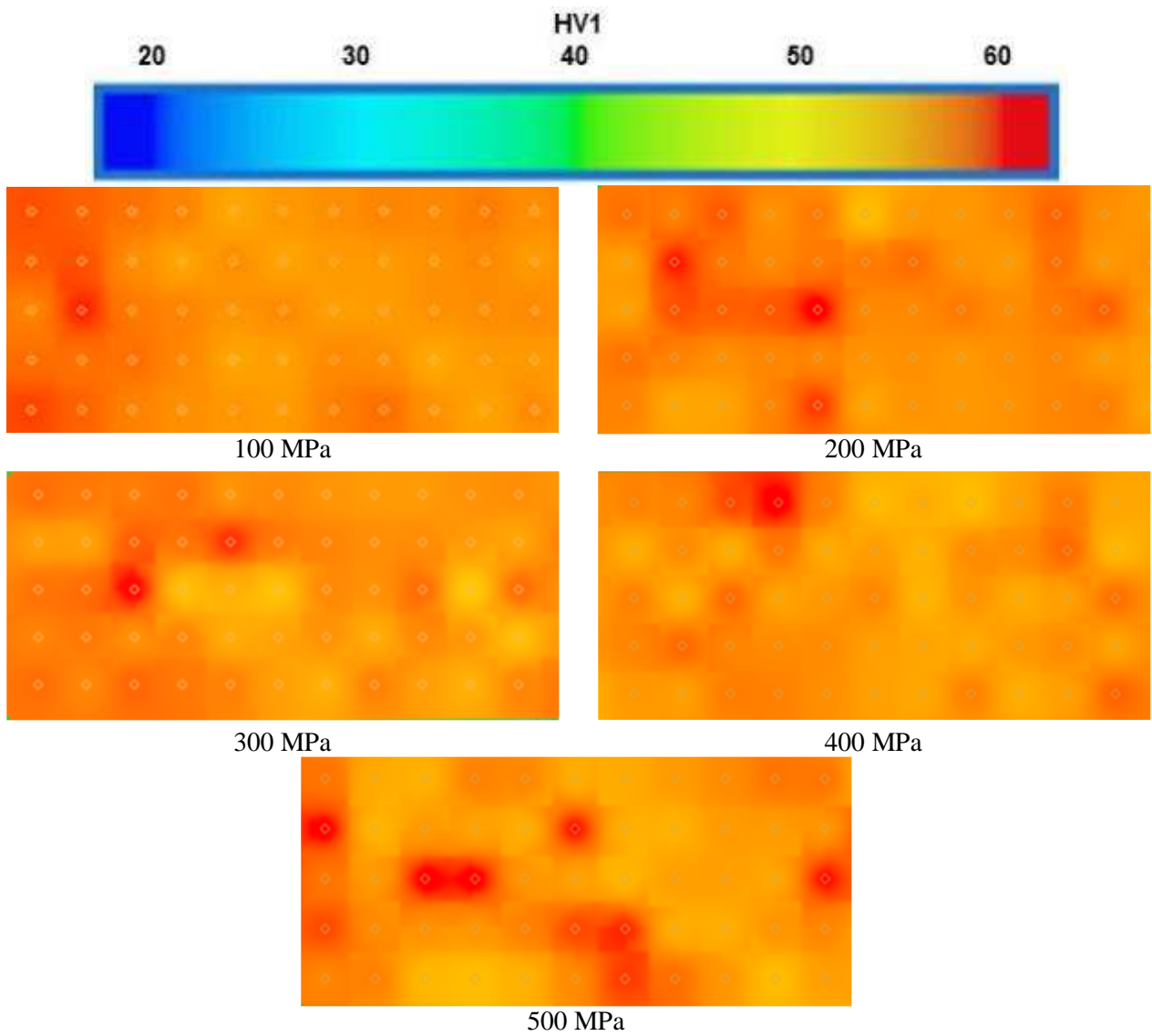
Podmínky lisování	300 °C		400 °C		500 °C	
	HV1	HV0,025	HV1	HV0,025	HV1	HV0,025
100 MPa	47 ± 1	54 ± 3	62 ± 1	56 ± 2	58 ± 1	58 ± 3
200 MPa	52 ± 1	60 ± 3	61 ± 1	61 ± 2	60 ± 1	60 ± 3
300 MPa	55 ± 1	67 ± 2	61 ± 1	66 ± 5	—	—
400 MPa	54 ± 1	73 ± 6	60 ± 1	60 ± 4	—	—
500 MPa	53 ± 1	76 ± 3	61 ± 1	61 ± 1	—	—

Tvrdoštní mapy pŕipravených materiáluů

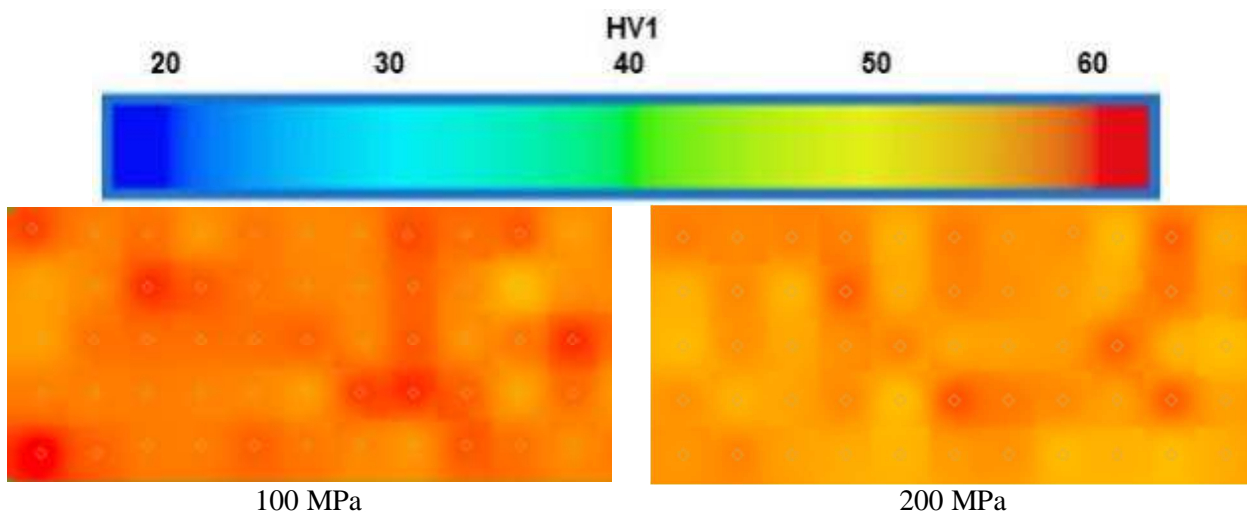
Na Obr. 6-12 jsou znázorněny tvrdoštní mapy materiáluů lisovaných pŕi teplotě 300 °C, na Obr. 6-13 jsou znázorněny tvrdoštní mapy materiáluů lisovaných pŕi teplotě 400 °C a na Obr. 6-14 jsou znázorněny tvrdoštní mapy materiáluů lisovaných pŕi teplotě 500 °C. Tvrdoštní mapy materiáluů lisovaných za tepla vykazují velmi rovnoměrné rozložení tvrdoštností v celém objemu materiálu, což naznačuje homogenní rozložení síly v materiálu během lisování. Rozložení tvrdoštností materiáluů pŕipravených lisováním pŕi teplotě 400 °C je podobné jako u teploty 300 °C ovšem hodnoty jsou vyšší pŕibližně o 5 HV1 (Obr. 6-13). Snížením meze kluzu pŕi vyšší teplotě mohlo dojít k vyšší deformaci pŕáškových částic. Materiály pŕipravené pŕi teplotě 500 °C rozložení i hodnotami tvrdoštností v podstatě odpovídají materiáluům lisováním pŕi teplotě 400 °C.



Obr. 6-12: Tvrdoštní mapy materiáluů lisovaných pŕi teplotě 300 °C



Obr. 6-13: Tvrdoštní mapy materiálů lisovaných při teplotě 400 °C



100 MPa 200 MPa
Obr. 6-14 Tvrdostní mapy materiálů lisovaných při teplotě 500 °C

Pevnost v ohybu připravených materiálů

Záznamy měření tříbodového ohybu vzorků připravených lisováním za tepla lisovacími tlaky v rozsahu 100 MPa až 500 MPa jsou znázorněny na Obr. 6-15 pro materiály lisované při teplotě 300 °C, na Obr. 6-16 pro materiály lisované při teplotě 400 °C a na Obr. 6-17 pro materiály lisované při teplotě 500 °C. Souhrn pevností v ohybu všech materiálů lisovaných za tepla je uveden v Tab. 6-6.

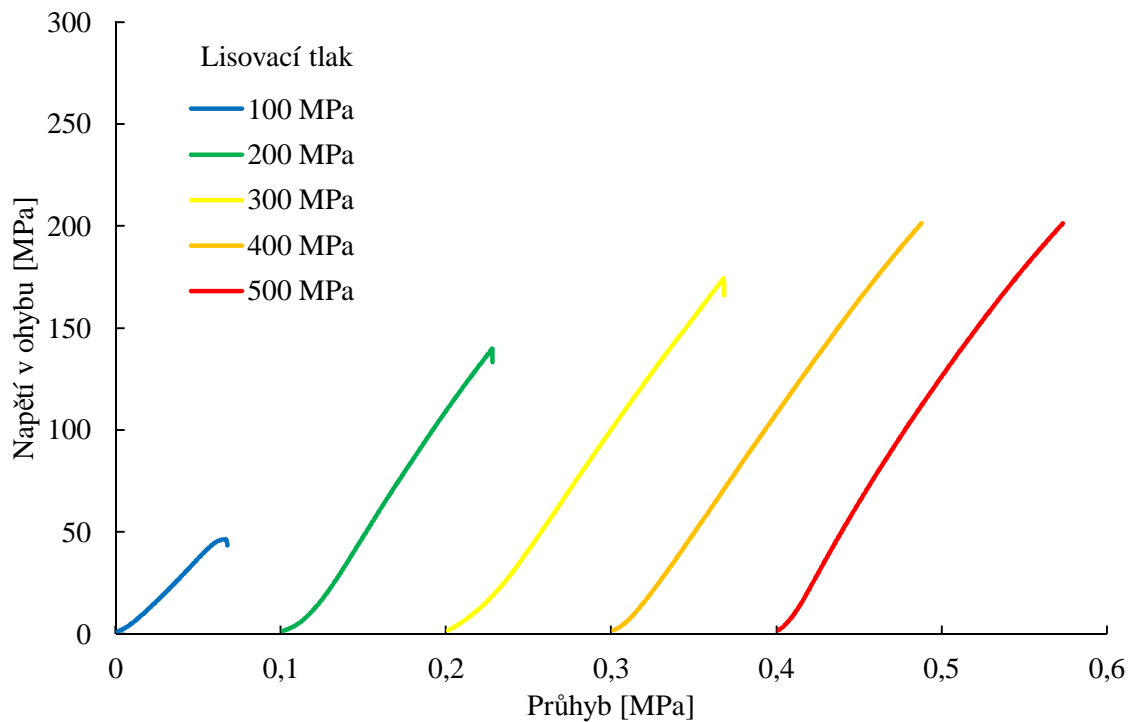
Z těchto výsledků je zcela patrná závislost pevnosti materiálu na použitém lisovacím tlaku, kdy se zvyšujícím se tlakem roste i pevnost v ohybu. Materiál lisovaný tlakem 100 MPa dosahoval pouze minimální pevnosti 50 MPa, což je srovnatelné s materiálem lisovaným za studena tlakem 500 MPa. Se zvyšujícím se lisovacím tlakem při lisování za tepla (300 °C) již však dochází k výrazným změnám v pevnosti připravených materiálů, přičemž při tlacích 400 MPa a 500 MPa dosahoval experimentální materiál pevnosti přibližně 200 MPa. Minimální nebo zanedbatelné změny z mikrostruktury a tvrdostních map nekorelují s výsledky měření pevnosti tříbodovým ohybem.

Zvýšením teploty při lisování na 400 °C došlo k dalšímu zvýšení mezí pevnosti experimentálních materiálů (Obr. 6-16). Materiál připravený při 100 MPa vykazuje minimální změnu pevnosti, ovšem dalším zvýšením tlaku při této teplotě došlo k výraznému posunu pevností (až na hodnotu 254 MPa, při lis. tlaku 400 MPa) oproti materiálu lisovanému za studena.

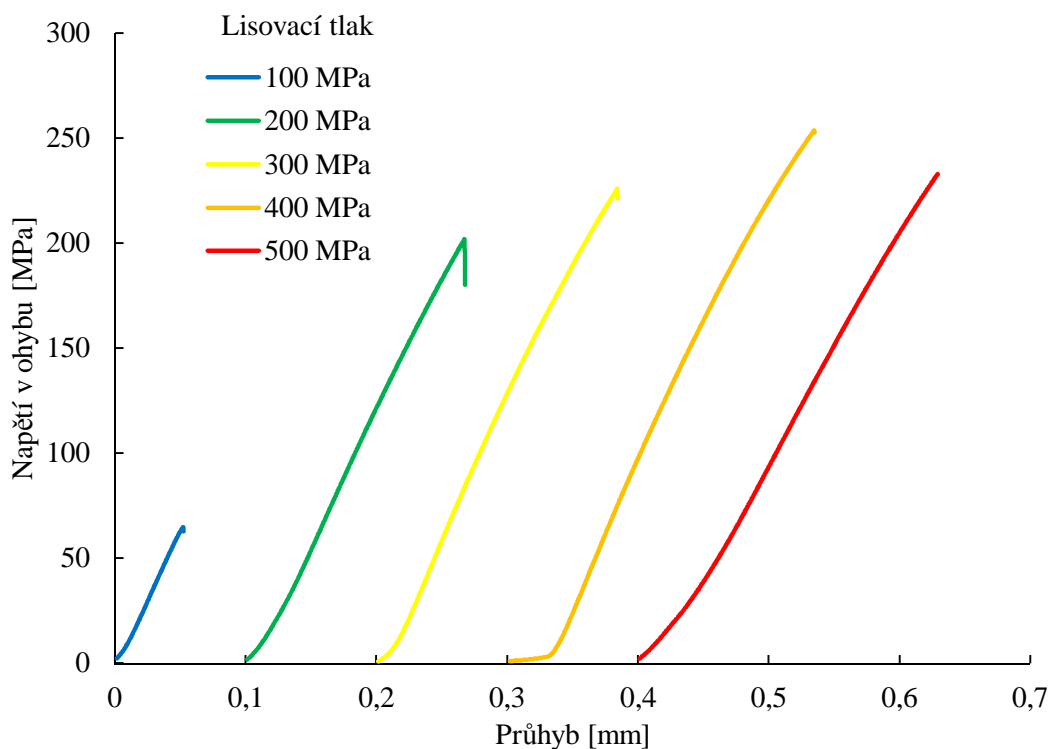
Další navýšení teploty při lisování již nevedlo ke zlepšení mechanických vlastností materiálu, ale naopak ke snížení. Navíc při tlacích 400 MPa a 500 MPa došlo k deformaci ocelové lisovnice. Pevnosti materiálů připravených tlakem 100 MPa a 200 MPa vykazují výrazný pokles oproti materiálům připraveným při teplotách 300 °C a 400 °C.

Tab. 6-6: Pevnosti v ohybu materiálů připravených lisováním za tepla

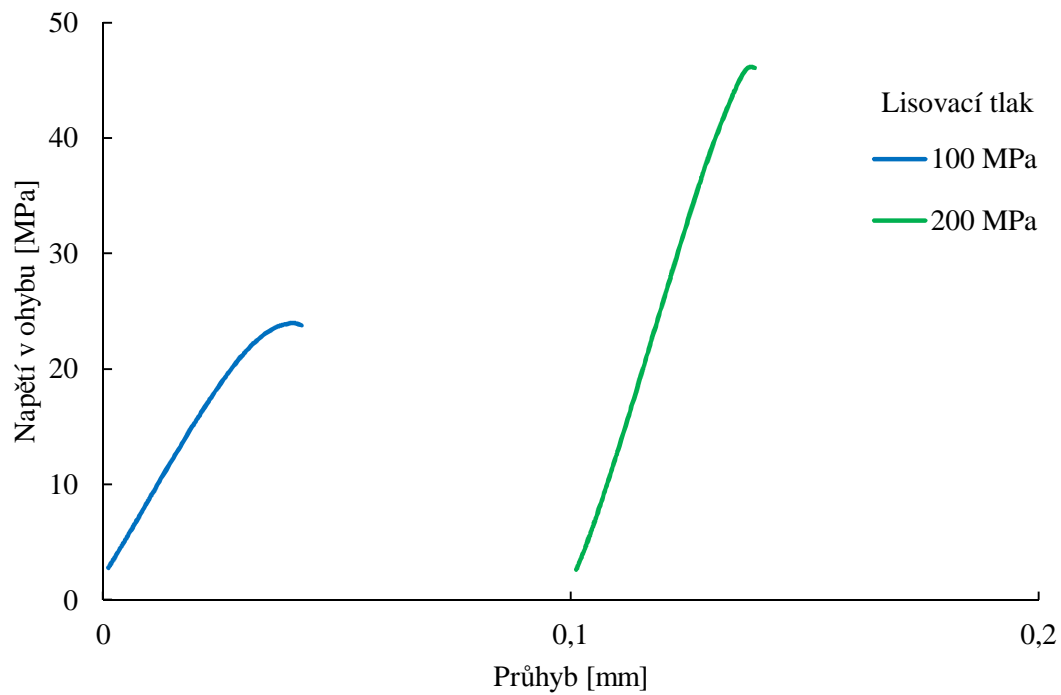
Podmínky lisování [MPa]	T [300 °C]	T [400 °C]	T [500 °C]
	Pevnost v ohybu R_{m0} [MPa]		
100	47	65	24
200	140	202	46
300	174	226	-
400	202	254	-
500	202	233	-



Obr. 6-15: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených lisováním za tepla lisovacími tlaky v rozsahu 100 MPa až 500 MPa při teplotě 300 °C



Obr. 6-16: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených lisováním za tepla lisovacími tlaky v rozsahu 100 MPa až 500 MPa při teplotě 400 °C



Obr. 6-17: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených lisováním za tepla lisovacími tlaky v rozsahu 100 MPa a 200 MPa při teplotě 500 °C

6.4 HOŘČÍKOVÉ MATERIÁLY PŘIPRAVENÉ METODOU SPS

6.4.1 Strukturní analýza připravených materiálů

Metodou SPS byly připraveny čtyři sady vzorků. Výchozím materiálem pro přípravu materiálů pomocí SPS byly materiály lisované za studena a volně sypaný prášek. První série vzorků byla předlisována za studena tlakem 100 MPa, teplota slinování byla 400 °C a lisovací tlak během procesu SPS byl 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa (Tab. 6-7). Struktura těchto materiálů je znázorněna na Obr. 6-18 (SM) a Obr. 6-22 (SEM). Pro další série vzorků připravovaných pomocí SPS byly předlisky lisované za studena připraveny v rozsahu lisovacích tlaků 100 MPa až 500 MPa, slinování jednotlivých sérií pak probíhalo při teplotě 400 °C, 500 °C a 600 °C a lisovacím tlaku při SPS 100 MPa (Tab. 6-8), při každé teplotě byl také slinován volně sypaný prášek bez předchozího zhutňování za studena. Struktura materiálů připravená pomocí SPS při teplotě 400 °C je znázorněna na Obr. 6-19 (SM) a Obr. 6-23 (SEM), při teplotě 500 °C je znázorněna na Obr. 6-20 (SM) a Obr. 6-24 (SEM) a při teplotě 600 °C na Obr. 6-21 (SM) a Obr. 6-25 (SEM).

Z pohledu světelné mikroskopie nenaleptaných vzorků se z mikrostrukturního hlediska vzorky připravené metodou SPS neliší. Uzavřená porozita je přítomná u všech vzorků. Po naleptání vzorků byly odhaleny značné rozdíly v mikrostruktuře vzorků lisovaných různým tlakem během SPS (Obr. 6-22). Vzorek lisovaný tlakem 20 MPa vykazuje značnou porozitu, která na neleptané struktuře není patrná, podobně vzorek lisovaný tlakem 40 MPa vykazuje značné množství pórů ve struktuře, ovšem ze snímků ze světelné mikroskopie není tato porozita pozorovatelná.

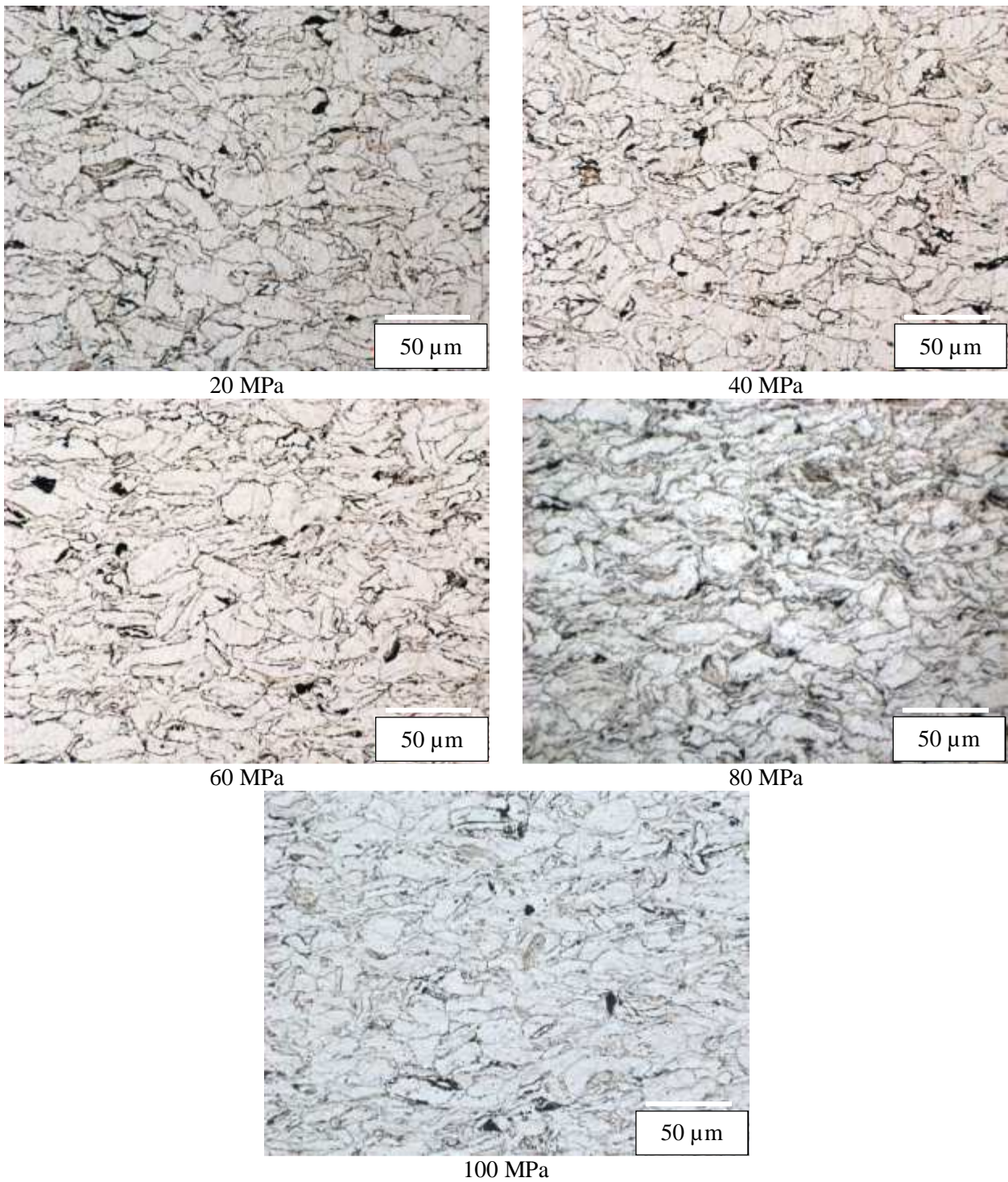
Na Obr. 6-23, Obr. 6-24 a Obr. 6-25 jsou znázorněny struktury materiálů po naleptání a zdokumentované pomocí SEM. Na těchto obrázcích je patrná porozita pouze u vzorků předlisovaných tlakem 200 MPa až 500 MPa slinovaných při teplotě 400 °C. Ostatní vzorky mají na hranicích částic pouze shluky oxidů, které se při světelné mikroskopii jeví jako černé.

Tab. 6-7: Porozita materiálů připravených různým tlakem během procesu SPS

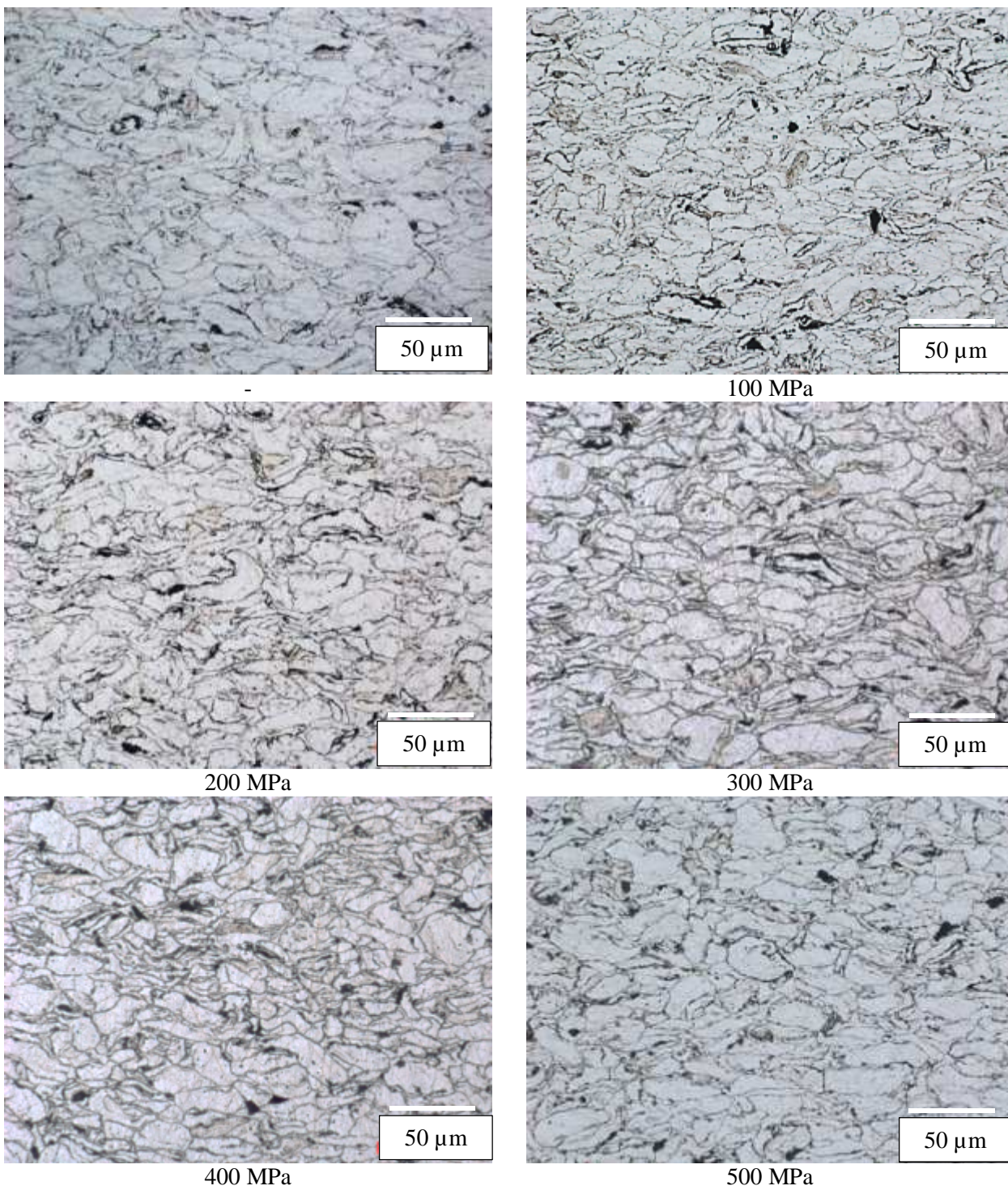
Podmínky předlisování [MPa]	SPS tlak [MPa]	porozita [%]
100	20	24 ± 1
	40	12 ± 1
	60	8 ± 1
	80	5 ± 1
	100	6 ± 1

Tab. 6-8: Porozita materiálů připravených různým předlisovacím tlakem za konstantních podmínek SPS

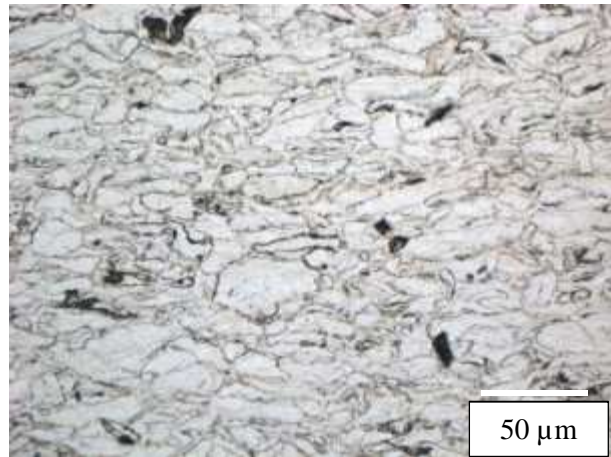
Podmínky lisování [MPa]	SPS tlak [Mpa]	Porozita [%]		
		SPS T [400 °C]	SPS T [500 °C]	SPS T [600 °C]
-	100	7 ± 1	5 ± 1	2 ± 1
100		6 ± 1	3 ± 1	1 ± 1
200		4 ± 1	4 ± 1	1 ± 1
300		4 ± 1	3 ± 1	1 ± 1
400		4 ± 1	4 ± 1	2 ± 1
500		4 ± 1	4 ± 1	2 ± 1



Obr. 6-18: Mikrostruktura materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa, teplota při SPS 400 °C, tlak při SPS 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa



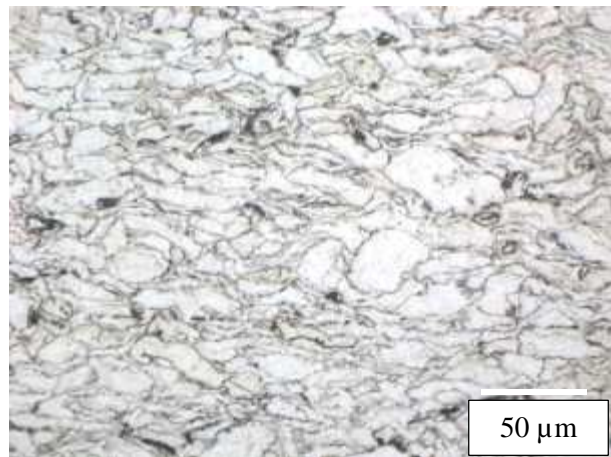
Obr. 6-19: Mikrostruktura materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 400 °C, tlak při SPS 100 MPa



100 MPa



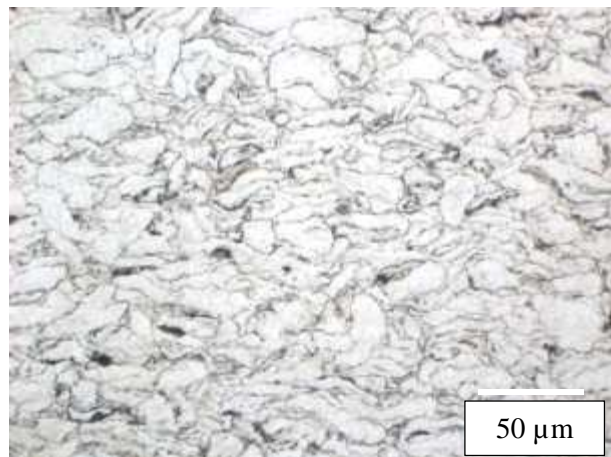
200 MPa



300 MPa

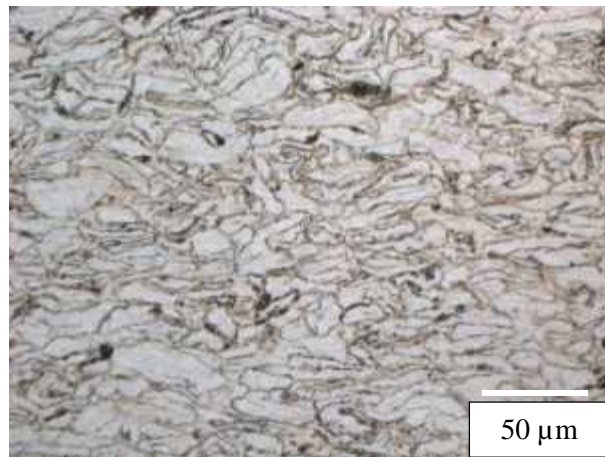


400 MPa



500 MPa

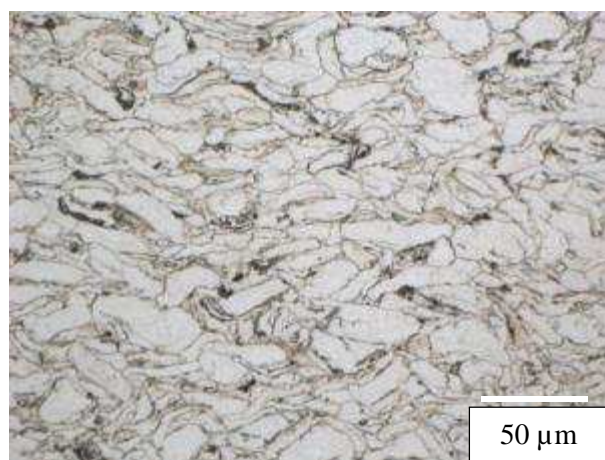
Obr. 6-20: Mikrostruktura materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 500 °C, tlak při SPS 100 MPa



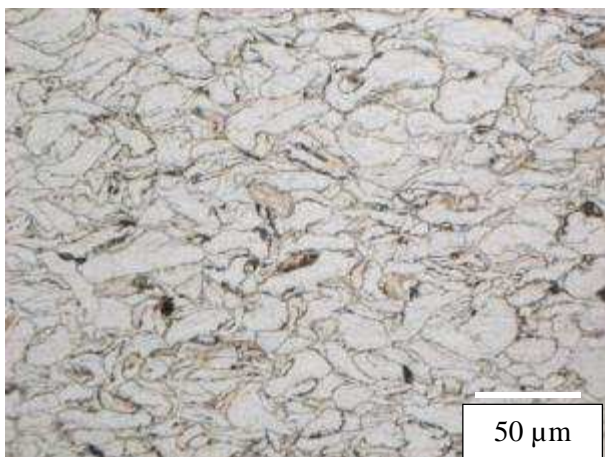
100 MPa



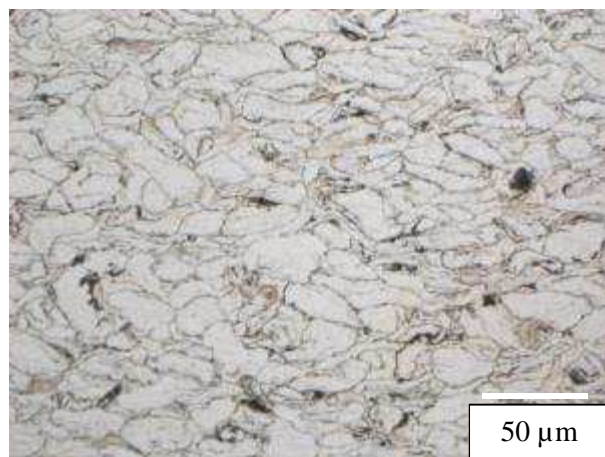
200 MPa



300 MPa

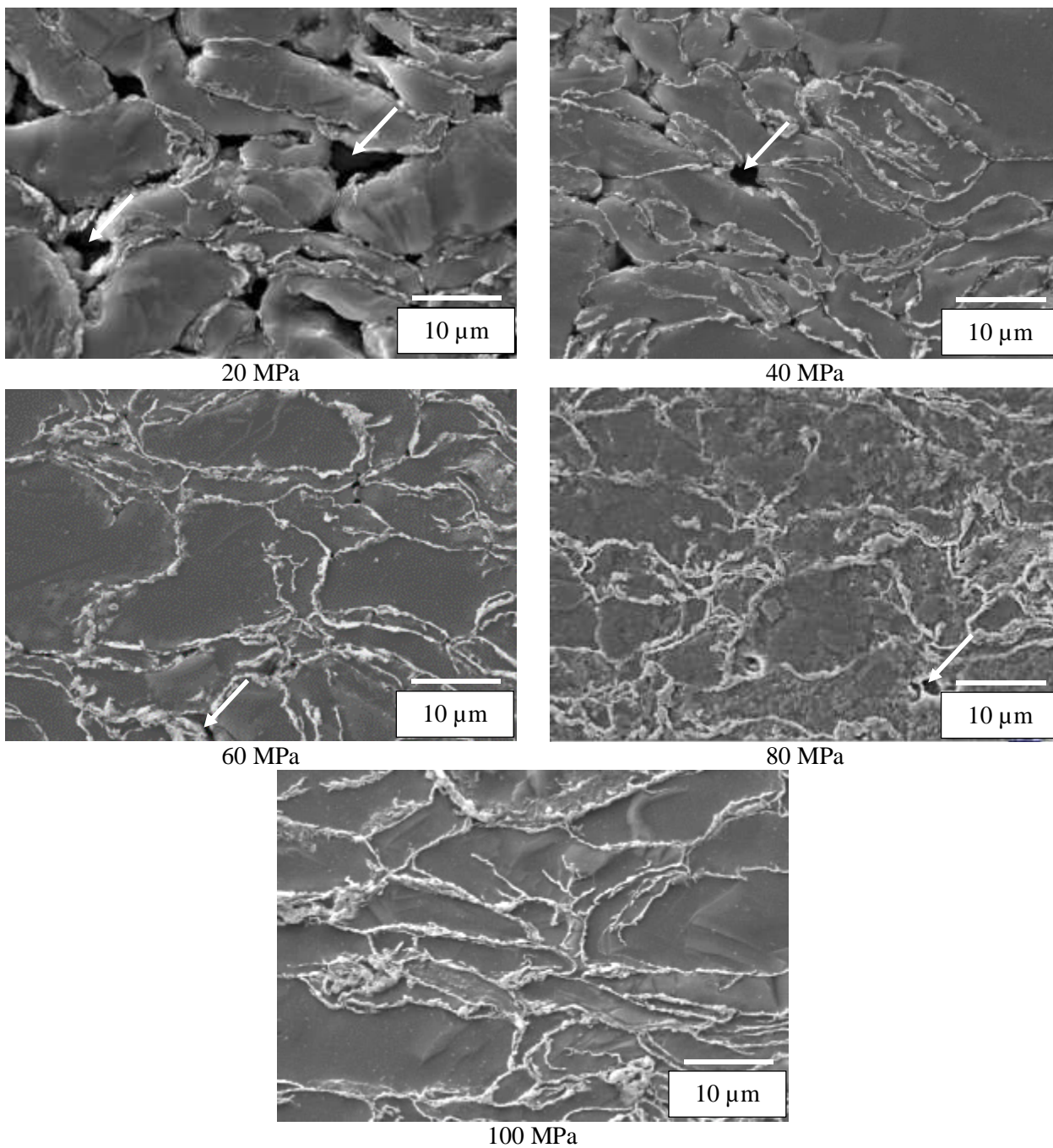


400 MPa

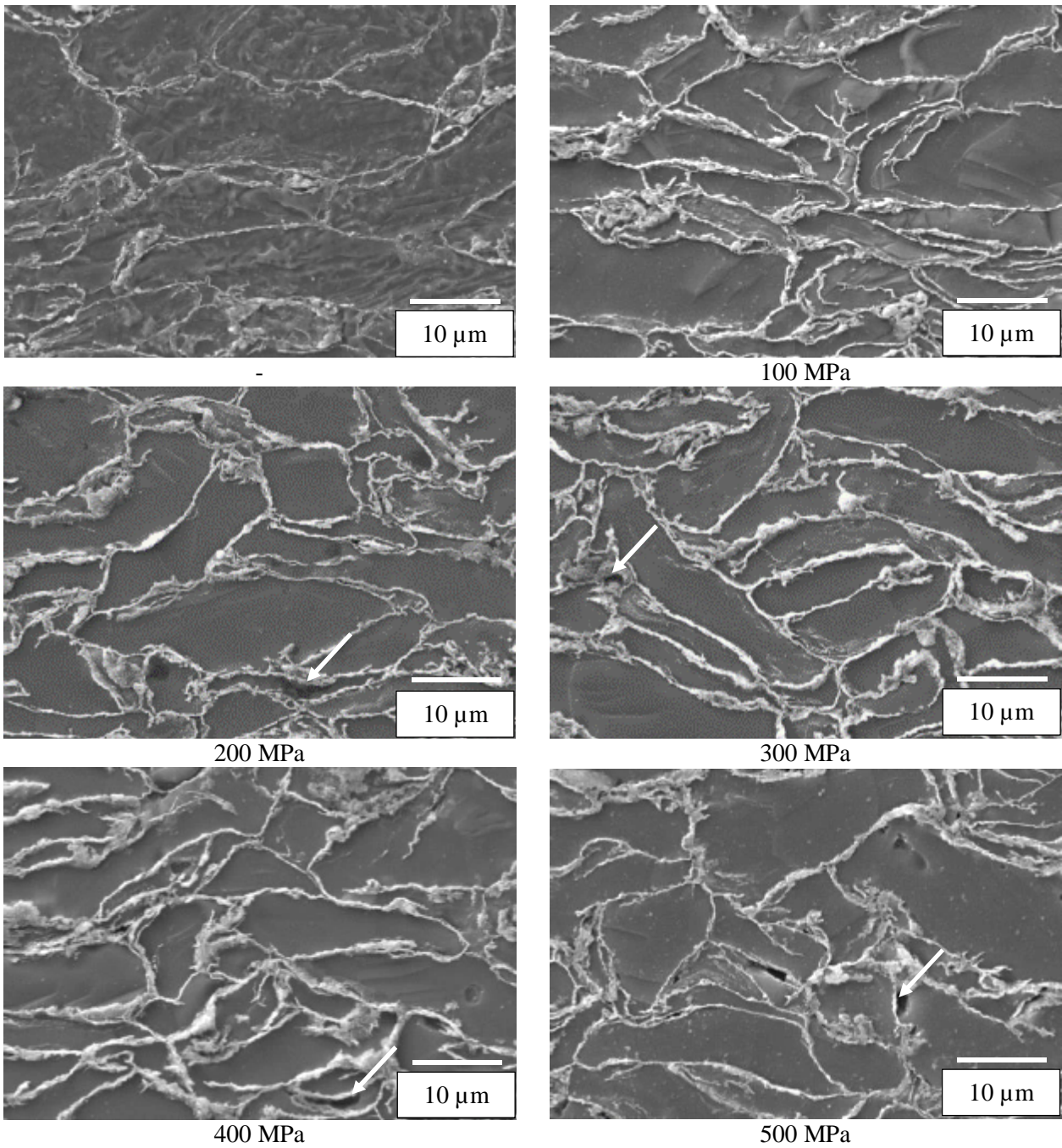


500 MPa

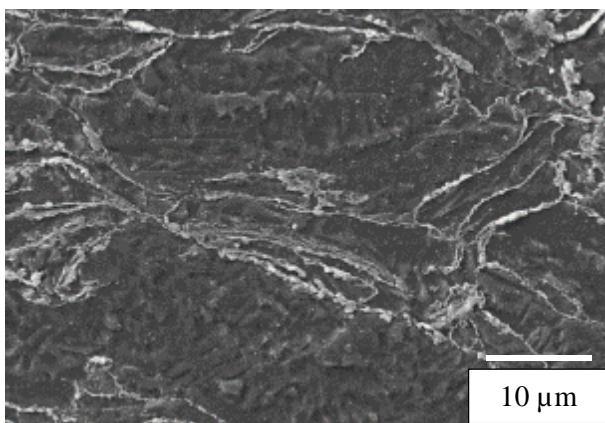
Obr. 6-21: Mikrostruktura materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 600 °C, tlak při SPS 100 MPa



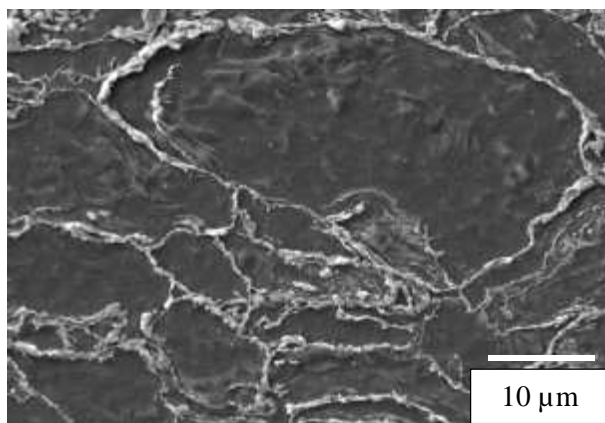
Obr. 6-22 Mikrostruktura materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa, teplota při SPS 400 °C, tlak při SPS 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa, leptáno, SEM



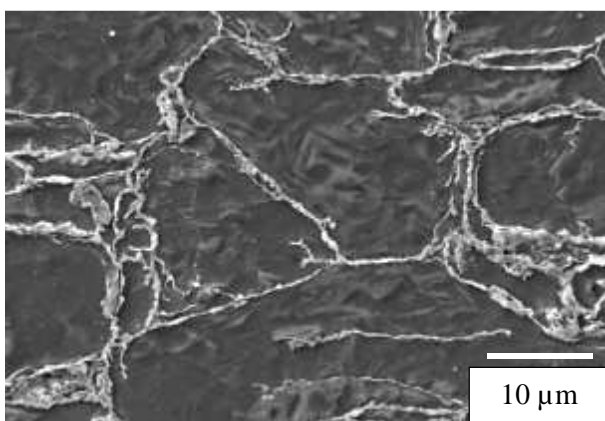
Obr. 6-23 Mikrostruktura materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 400 °C, tlak při SPS 100 MPa, leptáno, SEM



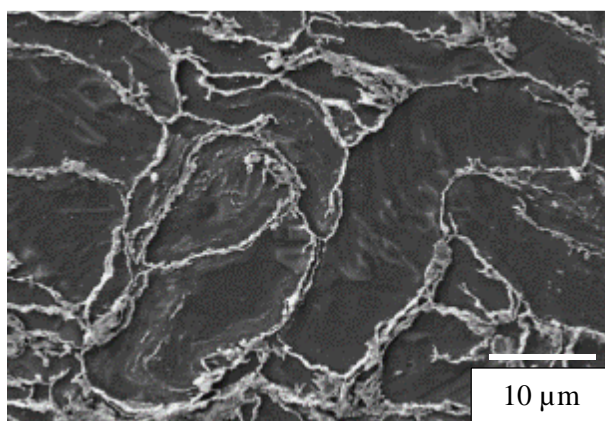
-



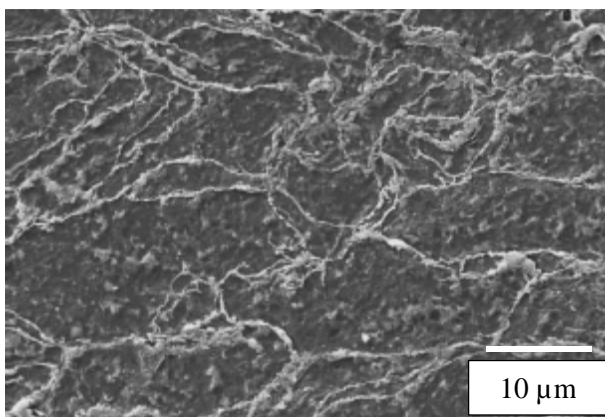
100 MPa



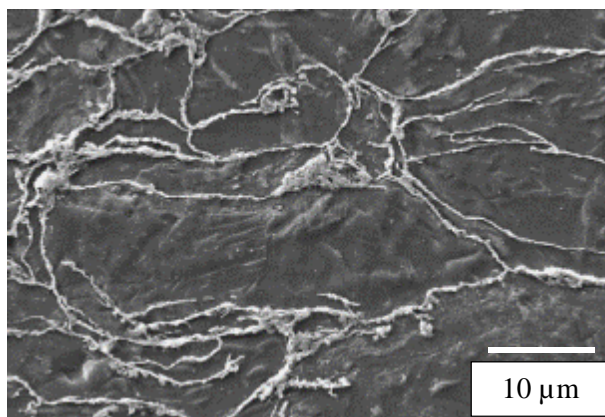
200 MPa



300 MPa

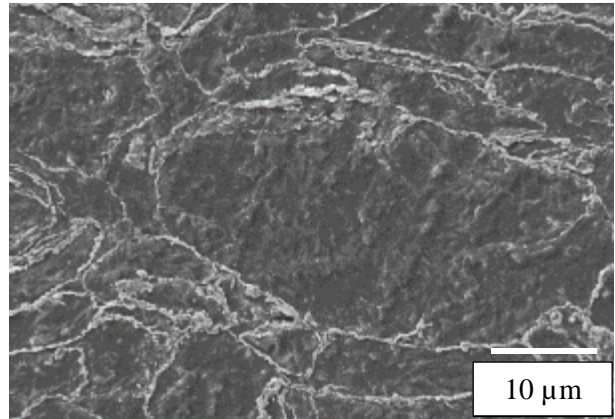
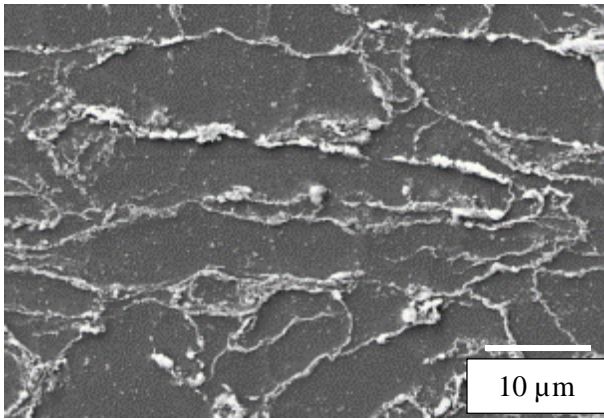


400 MPa

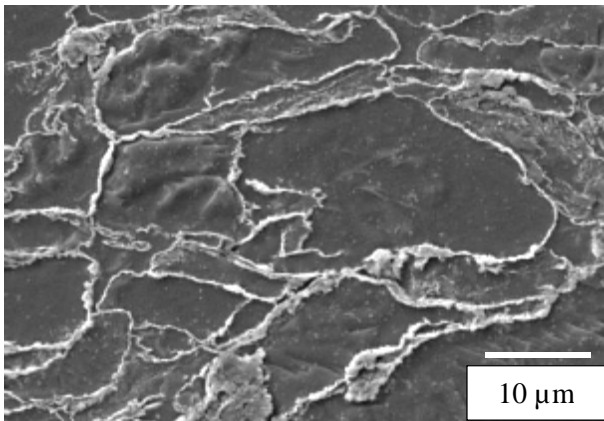


500 MPa

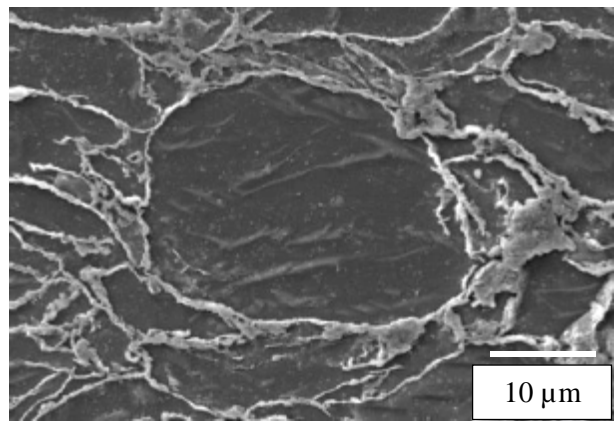
Obr. 6-24: Mikrostruktura materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 500 °C, tlak při SPS 100 MPa, leptáno, SEM



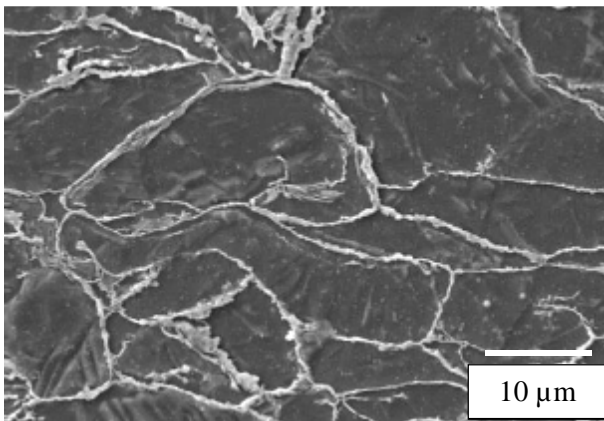
100 MPa



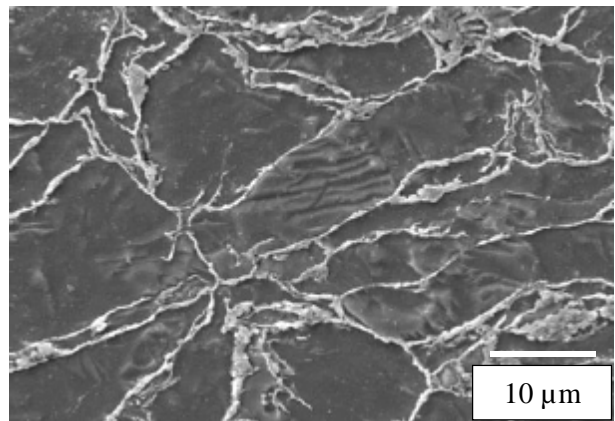
200 MPa



300 MPa



400 MPa



500 MPa

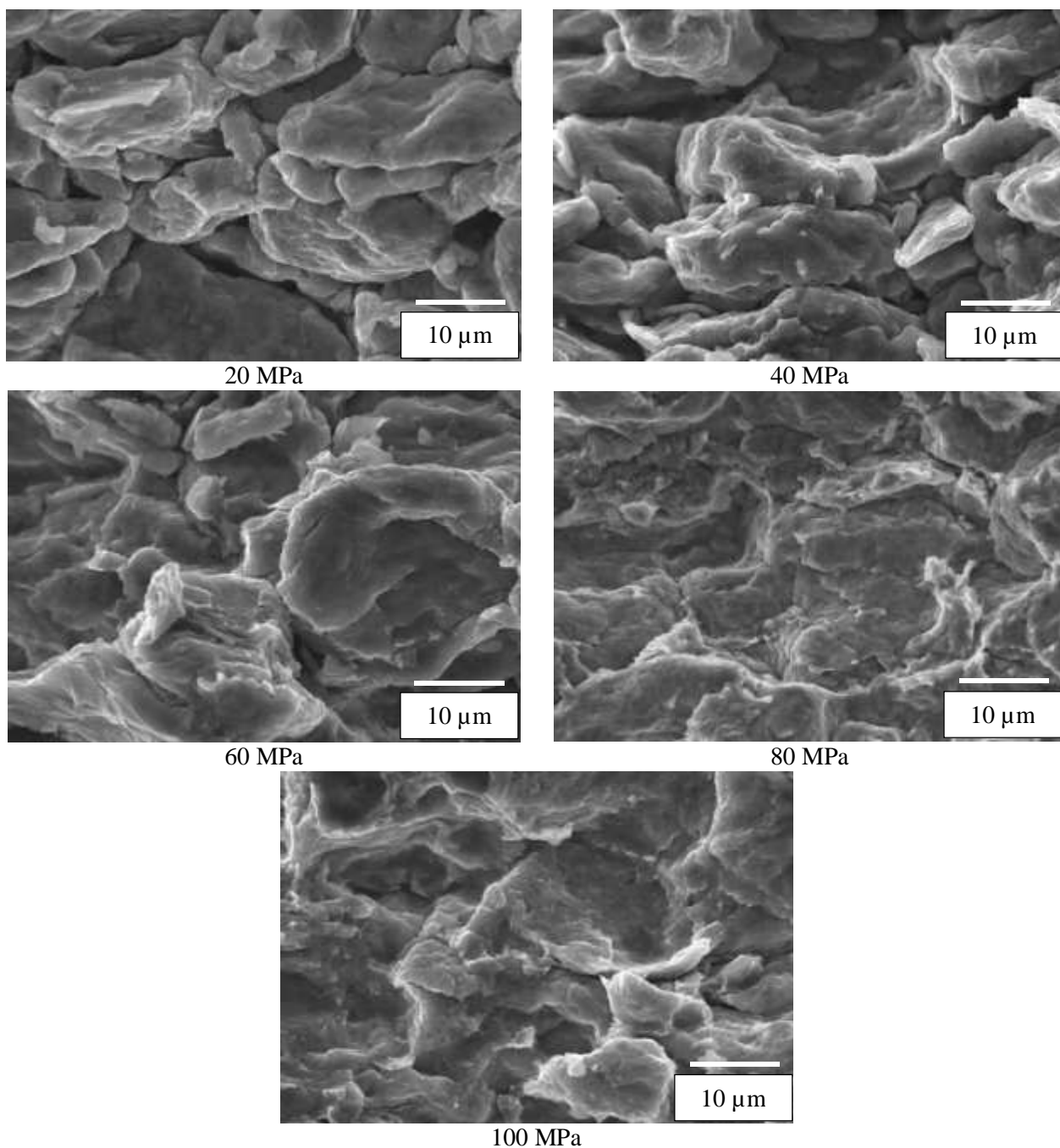
Obr. 6-25: Mikrostruktura materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 600 °C, tlak při SPS 100 MPa, leptáno, SEM

6.4.2 Fraktografické hodnocení

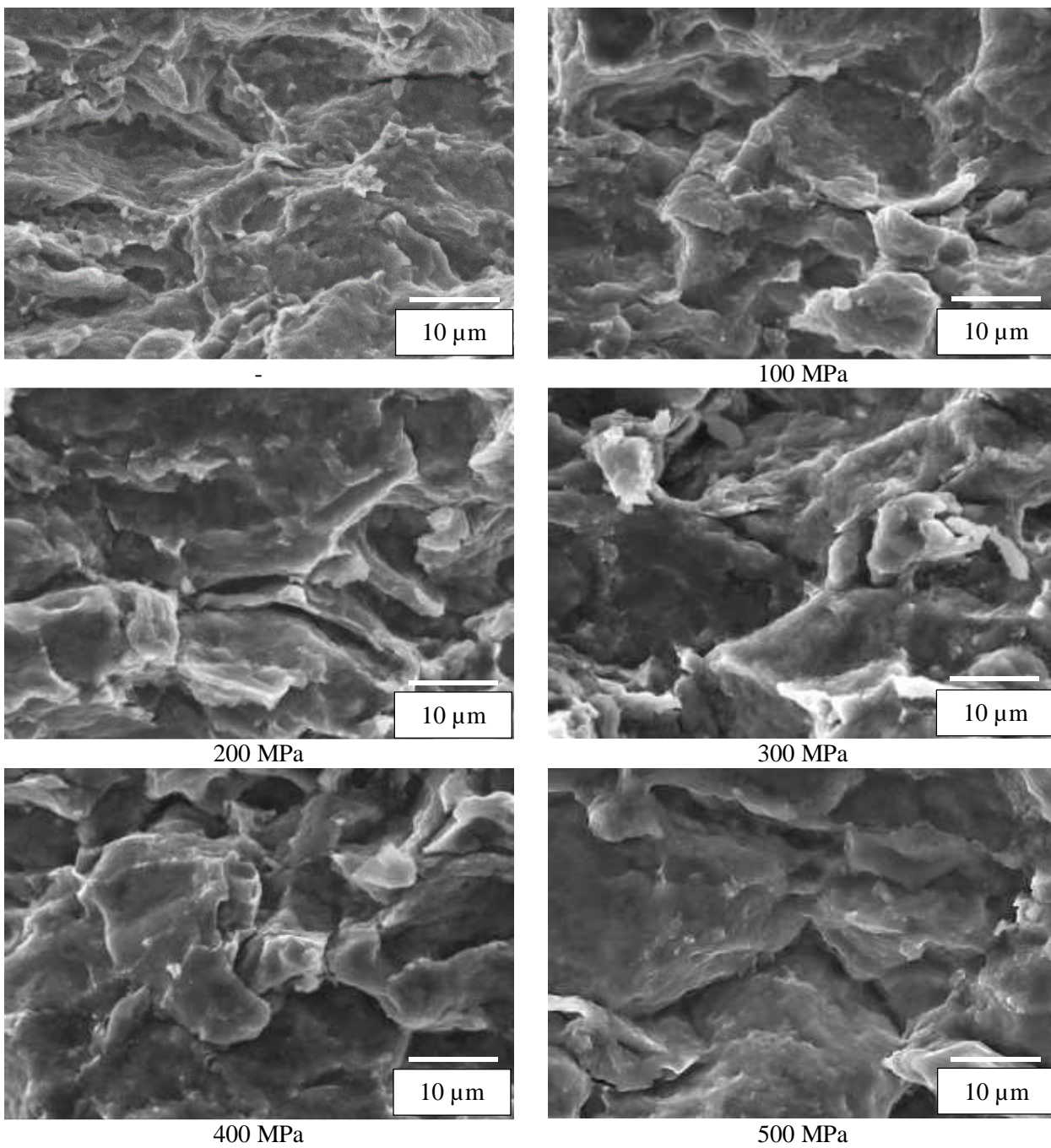
Na Obr. 6-26 jsou znázorněny detaily lomových ploch materiálů připravených pomocí SPS z materiálů předlisovaných za studena tlakem 100 MPa. Teplota slinování byla 400 °C a lisovací tlak během procesu SPS byl 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa. Další vzorky připravované pomocí SPS byly předlisovány za studena v rozsahu lisovacích tlaků 100 MPa až 500 MPa, teplota během SPS pak byla 400 °C, 500 °C a 600 °C při lisovacím tlaku během SPS 100 MPa, při každé teplotě byl také slinován volně sypaný prášek. Lomové plochy materiálů připravených pomocí SPS při teplotě 400 °C jsou znázorněny na Obr. 6-27, při teplotě 500 °C jsou znázorněny na Obr. 6-28 a při teplotě 600 °C jsou znázorněny na Obr. 6-29.

Lomové plochy vzorků slinovaných metodou SPS při různých tlacích (řada 20 MPa až 100 MPa) se od sebe výrazně liší, což koresponduje se snímky leptané mikrostruktury ze SEM, oproti zanedbatelným změnám z pohledu sledované mikrostruktury pomocí světelné mikroskopie. Se zvyšujícím se lisovacím tlakem při SPS se vytrácí hranice jednotlivých práškových zrn a materiál působí homogenně. Materiál připravený tlakem 20 MPa se výrazně podobá původnímu materiálu lisovanému za studena. Práškové částice jsou pouze mírně deformované a nevykazují známky spojení se sousedními částicemi. Se zvyšujícím se tlakem je postupně více patrné spojení práškových zrn až do téměř homogenního materiálu v případě vzorku lisovaného 100 MPa.

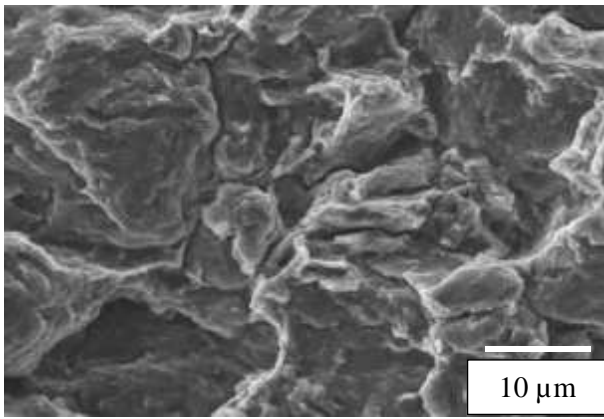
Materiály slinované při teplotách 400 °C a 500 °C (Obr. 6-27 a Obr. 6-28) jsou lomovou plochou srovnatelné s materiály lisovanými za tepla nižšími tlaky než 500 MPa. K lomu u těchto materiálů vždy dochází po hranicích práškových zrn. Materiály připravené při teplotě 600 °C (Obr. 6-29) již vykazují přítomnost transkrystalického lomu (označeno šipkami).



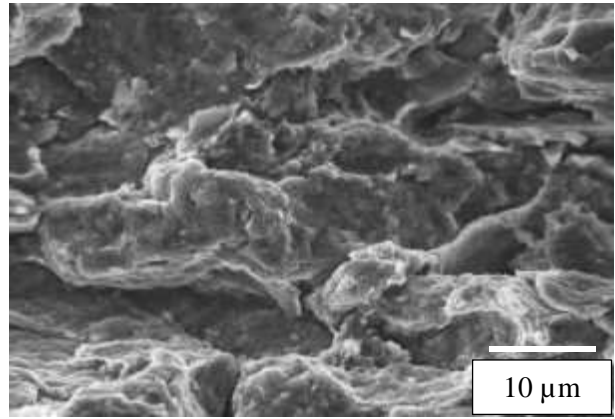
Obr. 6-26 Detail lomových ploch materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa, teplota při SPS 400 °C, tlak při SPS 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa



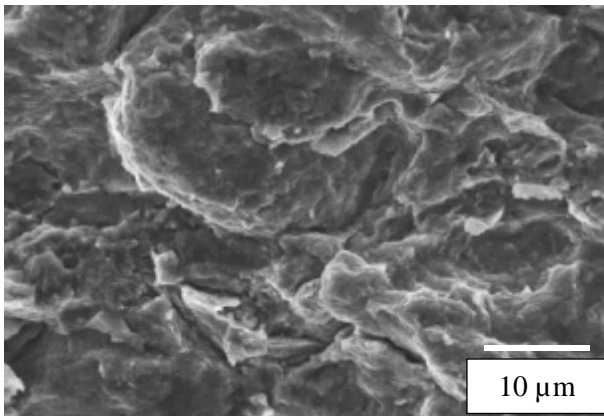
Obr. 6-27 Detail lomových ploch materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 400 °C, tlak při SPS 100 MPa



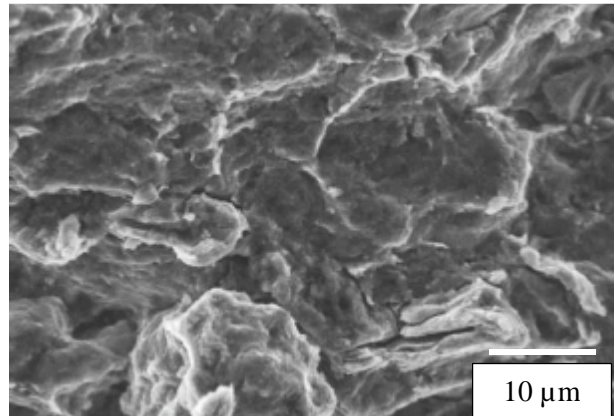
-



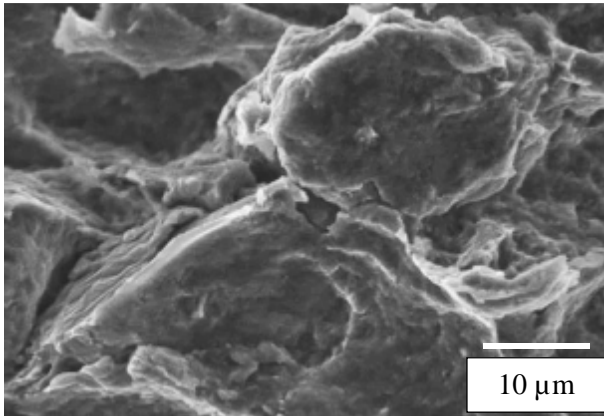
100 MPa



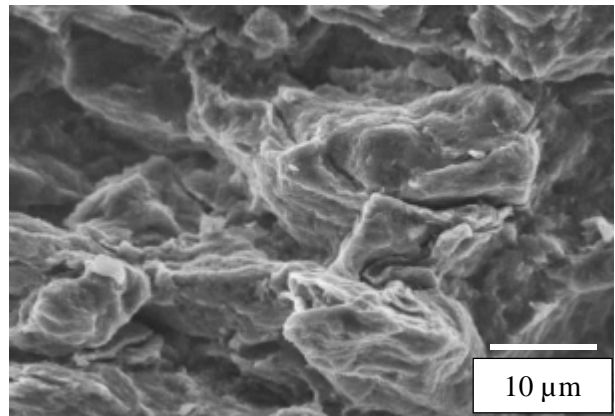
200 MPa



300 MPa

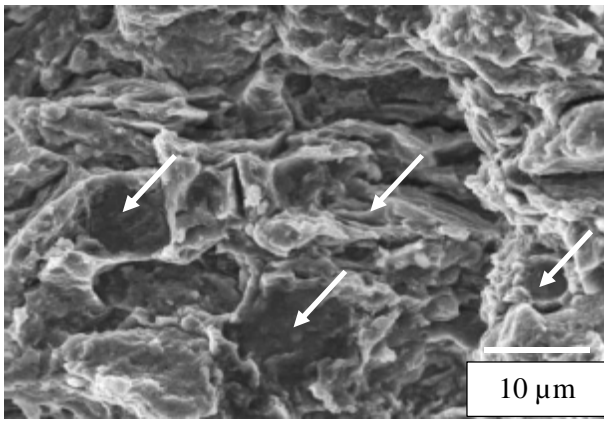


400 MPa

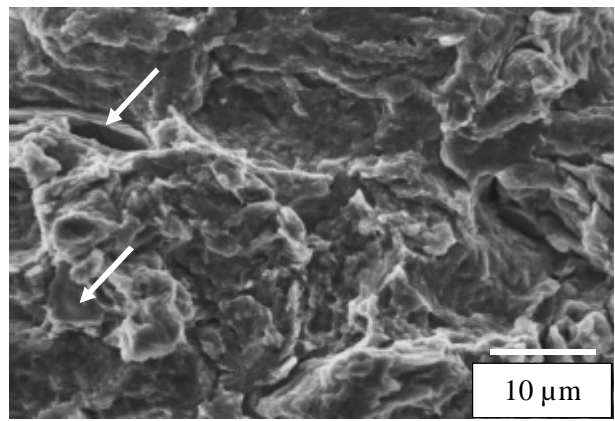


500 MPa

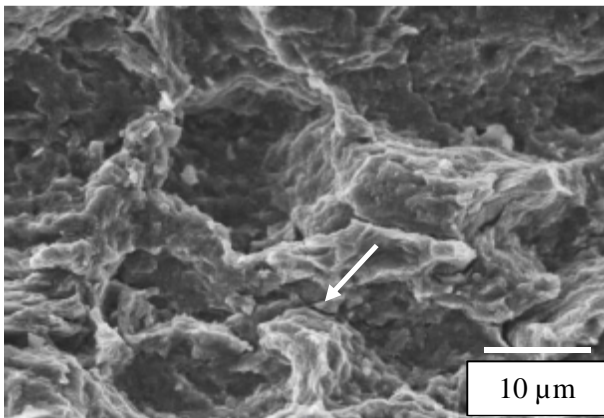
Obr. 6-28: Detail lomových ploch materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 500 °C, tlak při SPS 100 MPa



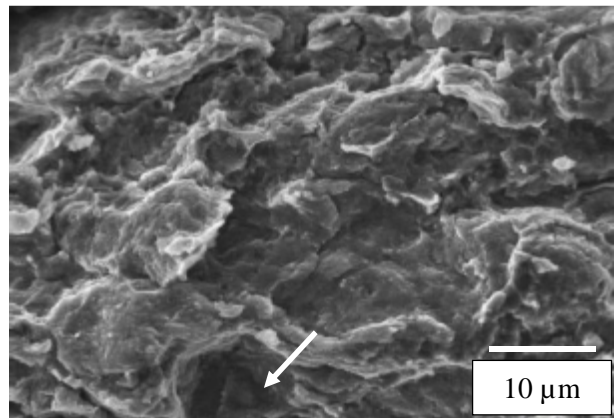
-



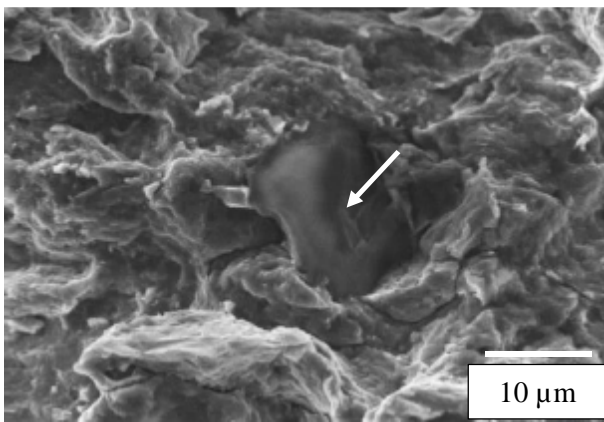
100 MPa



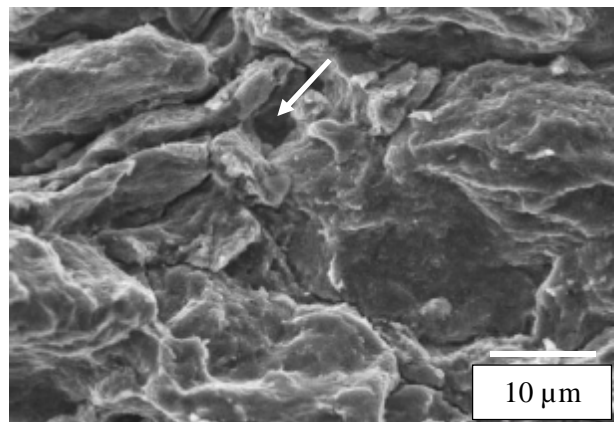
200 MPa



300 MPa



400 MPa



500 MPa

Obr. 6-29: Detail lomových ploch materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 600 °C, tlak při SPS 100 MPa

6.4.3 Mechanické charakteristiky

Tvrdość a mikroťvrdość pŕipravených materiálů

Tvrdość i mikroťvrdość materiálů lisovaných pŕi SPS tlakem v rozsahu 20 MPa až 100 MPa se lineárně zvyšovala až do lisovacího tlaku 100 MPa (Tab. 6-9). Tento trend je možné sledovat i z tvrdośćních map pŕipravených materiálů. V sérii materiálů pŕipravovaných pomocí SPS pŕi tlaku 100 MPa za teplot 400 °C se hodnoty tvrdośćí a mikroťvrdośćí se zvyšujícím se lisovacím tlakem pŕedlisků mění jen minimálně. S vyšší teplotou slinování dochází k mírnému zvýšení tvrdośćí v celé sérii (100 MPa až 500 MPa) rovnoměrně. S výjimkou materiálu pŕipraveného z volně sypaného pŕášku pŕi teplotě 600 °C (Tab. 6-10). Tento materiál vykazuje vyšší hodnoty mikroťvrdośći i tvrdośći oproti zbývajícím materiálům pŕipravených z pŕedlisků.

Tab. 6-9: Tvrdość a mikroťvrdość materiálů slinovaných pomocí SPS pŕi různých tlacích

Podmínky lisování [MPa]	SPS tlak [MPa]	SPS 400 °C	
		HV1	HV0,025
100	20	32 ± 7	34 ± 4
	40	39 ± 2	49 ± 3
	60	49 ± 3	59 ± 3
	80	56 ± 1	64 ± 3
	100	59 ± 2	62 ± 5

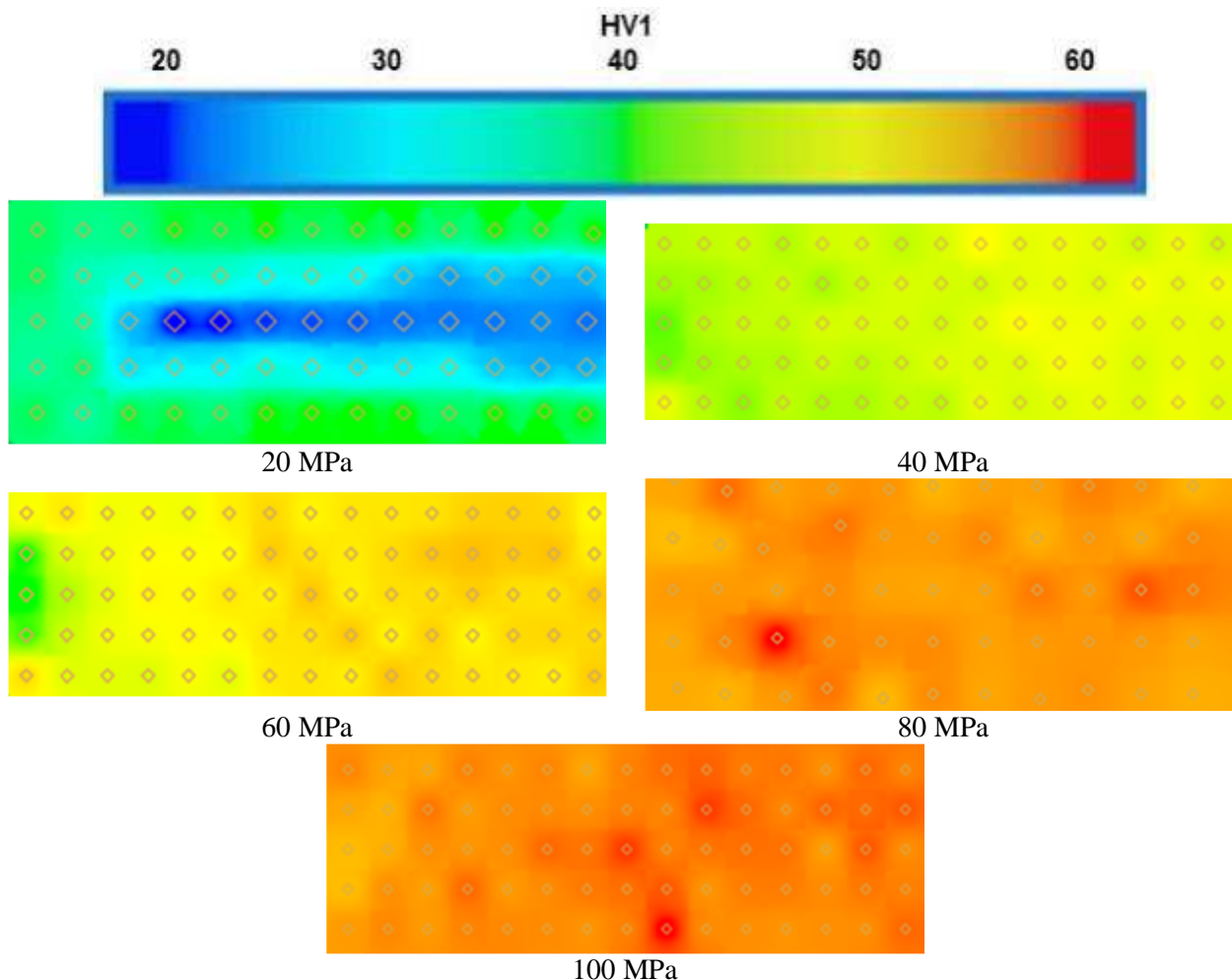
Tab. 6-10: Tvrdość a mikroťvrdość materiálů slinovaných pomocí SPS pŕi různých teplotách

Podmínky lisování [MPa]	SPS tlak [MPa]	SPS 400 °C		SPS 500 °C		SPS 600 °C	
		HV1	HV0,025	HV1	HV0,025	HV1	HV0,025
-		58 ± 1	65 ± 4	62 ± 1	69 ± 3	71 ± 1	77 ± 6
100	100	59 ± 2	62 ± 5	64 ± 1	65 ± 5	62 ± 1	69 ± 3
200		60 ± 2	68 ± 2	61 ± 1	67 ± 2	61 ± 1	69 ± 4
300		59 ± 2	68 ± 4	61 ± 1	66 ± 2	60 ± 1	64 ± 5
400		61 ± 2	68 ± 3	60 ± 1	64 ± 3	58 ± 1	64 ± 4
500		58 ± 1	65 ± 4	59 ± 1	64 ± 2	58 ± 1	64 ± 4

Tvrdośćní mapy pŕipravených materiálů

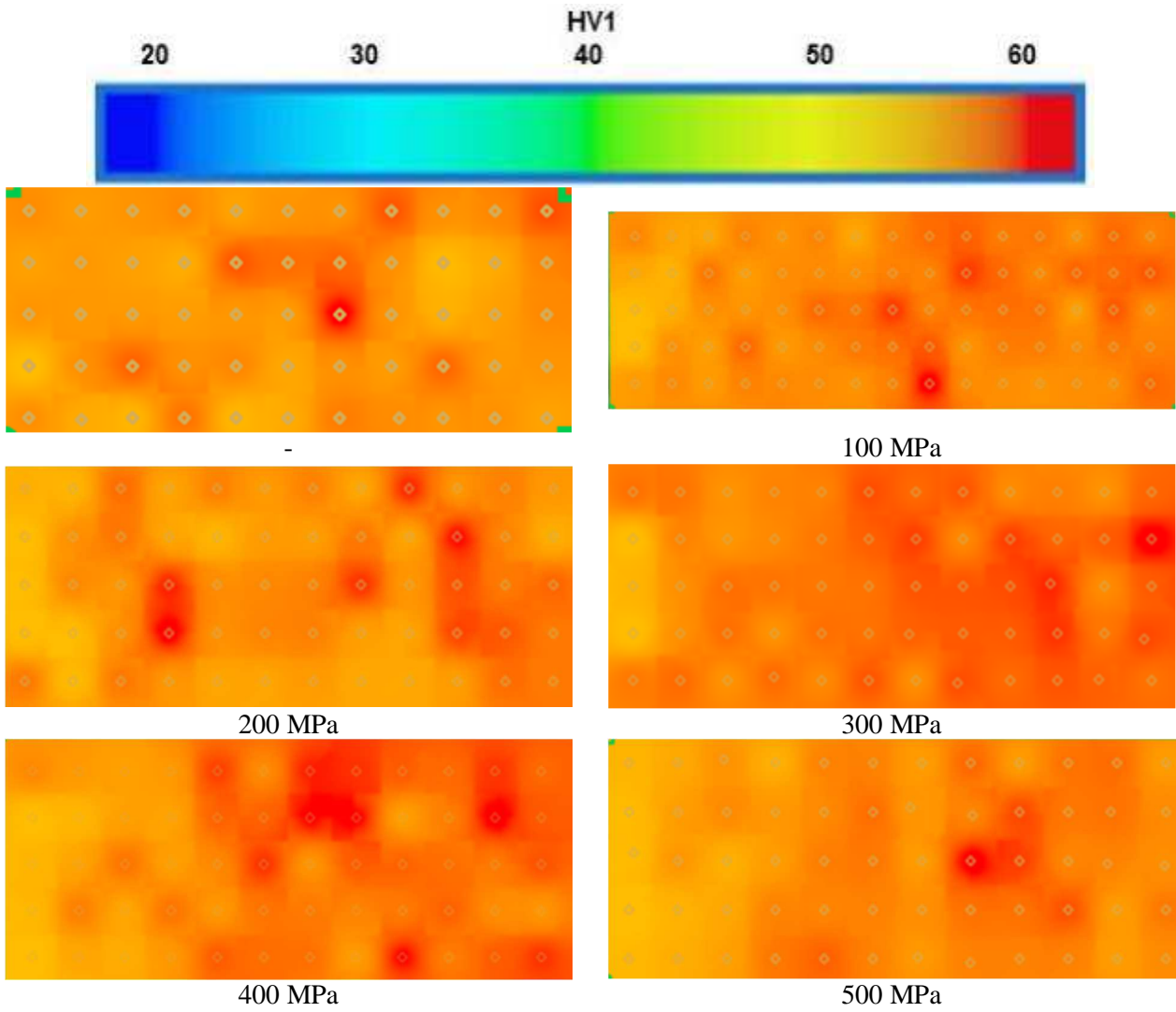
Lisovací tlak pŕi SPS má výrazný vliv na výsledné vlastnosti pŕipravených materiálů. Nízký lisovací tlak 20 MPa neměl na výslednou tvrdość materiálu, v porovnání s materiálem lisovaným za studena, téměř žádný vliv. Zvýšením lisovacího tlaku na 40 MPa jsou již změny oproti za studena lisovanému materiálu jasně patrné. Pŕipravený materiál vykazuje téměř homogenní rozložení tvrdośćí v celém pŕůřezu s výjimkou kraje, kde došlo jen k mírnému zvýšení tvrdośći. Další navýšení lisovacího tlaku na 60 MPa se výrazně projevilo na středu materiálu. Tato oblast materiálu vykazovala značnou porozitu a pouze zcela minimální tvrdość, ovšem pŕi slinování

metodou SPS při tlaku 60 MPa a teplotě 400 °C se právě tato oblast výrazně mění. Tento trend zvyšující se tvrdosti v oblasti původně porézního středu je možné sledovat i u vzorku lisovaného tlakem 100 MPa. U tohoto vzorku navíc dochází i ke zvýšení tvrdosti v oblasti kraje vzorku (Obr. 6-30). Zvýšením teploty na 500 °C (Obr. 6-32) a 600 °C (Obr. 6-33) během procesu SPS nejsou na řezu patrné již žádné výrazné změny, výsledný materiál je z tvrdostního pohledu zcela homogenní. Znatelná změna v celkové hodnotě tvrdosti je patrná u vzorku připraveného z volně nasypaného prášku do grafitové lisovnice a slinovaného při teplotě 600 °C.

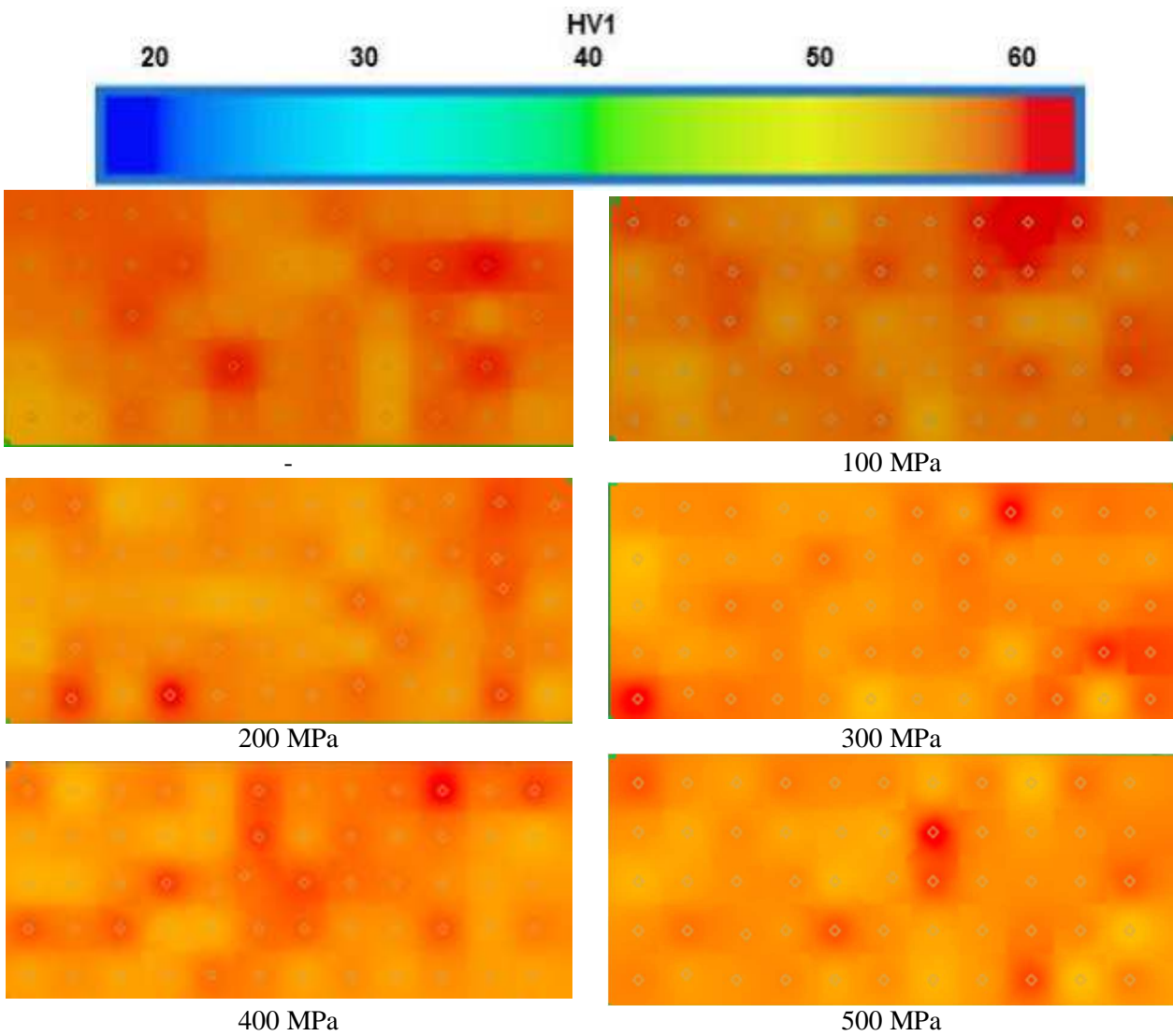


Obr. 6-30: Tvrdostní mapy materiálů slinovaných metodou SPS při různých lisovacích tlacích

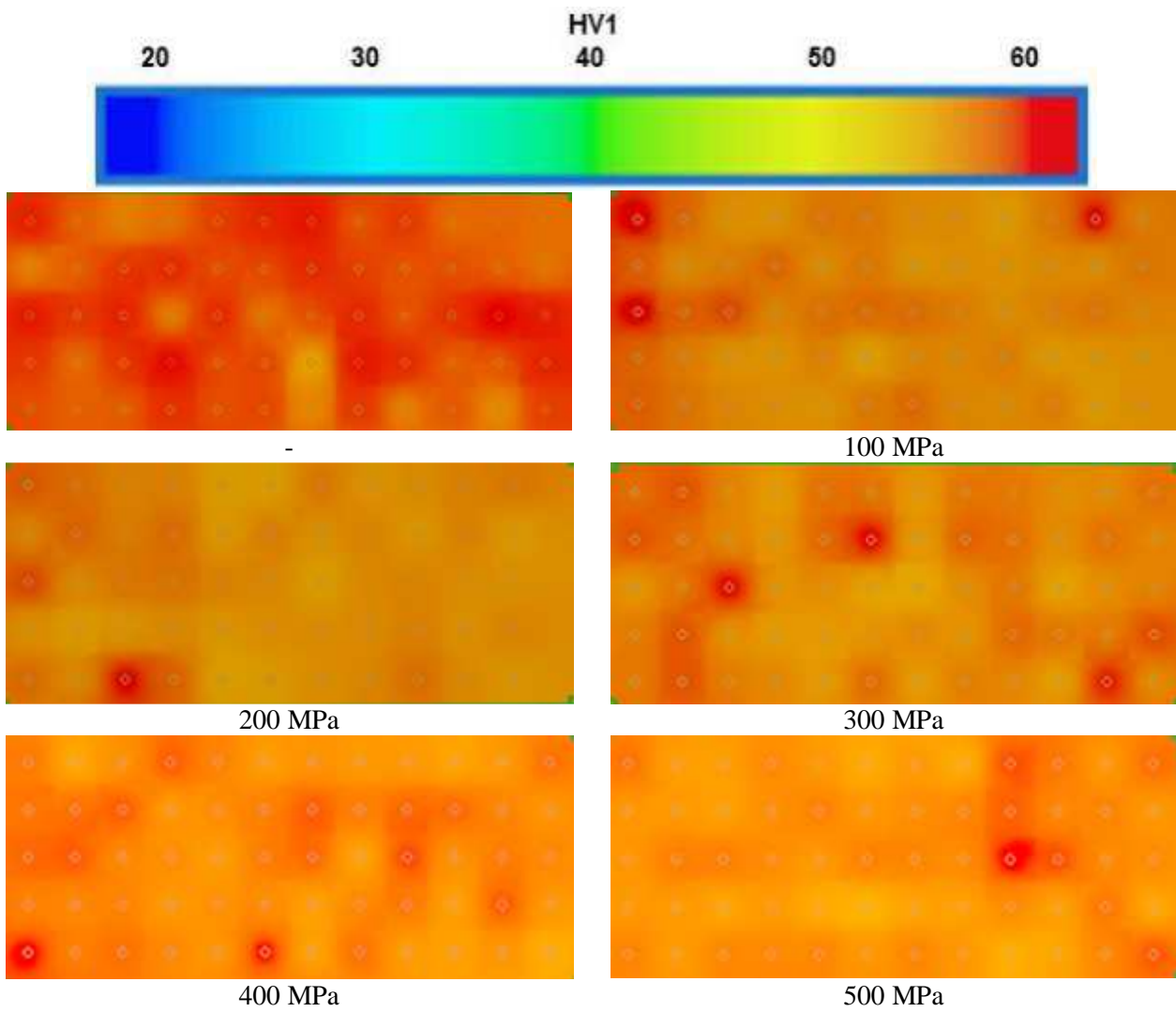
Tvrdostní mapy série materiálů slinovaných při stejných parametrech SPS, které byly připraveny lisováním za studena tlakem 100 MPa až 500 MPa se výrazně liší od původního rozložení tvrdostí. V rámci této série jsou ovšem rozdíly zcela minimální. Mírně nižší hodnoty tvrdostí se nacházejí opět u kraje vzorků (Obr. 6-31).



Obr. 6-31 Tvrdoštní mapy materiálů připravených různými tlaky slinovaných metodou SPS při 400°C



Obr. 6-32: Tvrdostní mapy materiálů připravených různými tlaky slinovaných metodou SPS při 500°C



Obr. 6-33: Tvrdostní mapy materiálů připravených různými tlaky slinovaných metodou SPS při 600°C

Pevnost v ohybu připravených materiálů

Záznamy z měření tříbodového ohybu vzorků připravených pomocí SPS z předlisovaných tablet připravených lisovacím tlakem 100 MPa, zpracovávaných při SPS teplotě 400 °C, tlak při SPS 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa jsou znázorněny na Obr. 6-34.

Výsledné hodnoty pevností materiálů připravených pomocí SPS při teplotě 400 °C, 500 °C a 600 °C jsou uvedeny v Tab. 6-11 a Tab. 6-12. Ohybové křivky těchto materiálů jsou znázorněny na Obr. 6-35 (400 °C), Obr. 6-36 (500 °C) a Obr. 6-37 (600 °C). Z uvedených tabulek a křivek je možné sledovat trend zvyšující se meze pevnosti se snižujícím se lisovacím tlakem předlisků. Nejvyšších hodnot pevností v ohybu dosahovaly vždy materiály připravené z volně nasypného prášku do grafitové lisovnice a materiály předlisované tlakem 100 MPa.

Materiály připravené lisováním za studena tlakem 100 MPa vykazovaly výraznou změnu pevností při slinování pomocí SPS při tlacích 20 MPa až 100 MPa (Obr. 6-34). Při tlaku 20 MPa došlo k degradaci slinovaného vzorku. Se zvyšujícím se tlakem při SPS již docházelo ke zvyšování pevnosti připravovaných materiálů, pevnost v ohybu vzrostla z 25 MPa (při lisovacím tlaku 40 MPa) na 140 MPa (při lisovacím tlaku 100 MPa).

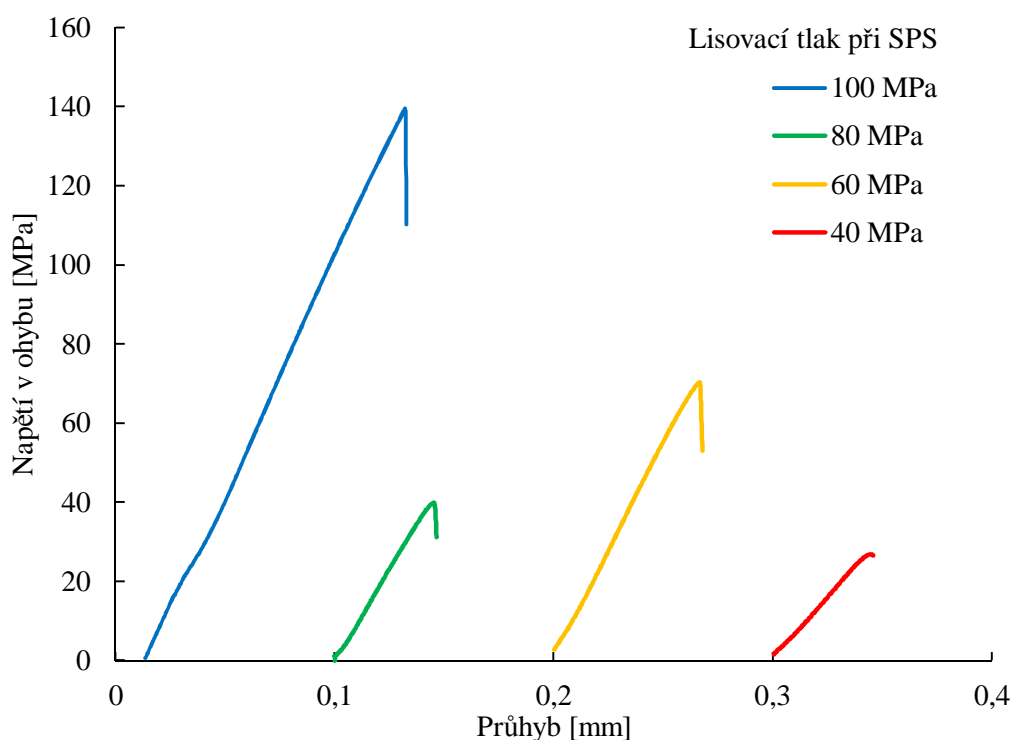
Trend ve změnách pevností je možné pozorovat při všech teplotách stejný a to se snižujícím se předlisovacím tlakem roste výsledná mez pevnosti materiálů po SPS. Zároveň dochází ke zvyšování pevností připravených materiálů se zvyšující se teplotou během SPS. Také změnu charakteru elasticko-plastických vlastností je možné sledovat se zvyšující se slinovací teplotou. Všechny materiály připravené při teplotě 400 °C vykazují, alespoň dle ohybových křivek, křehký lom s minimální, nebo žádnou oblastí plasticity, ovšem při teplotě 500 °C a 600 °C vykazují materiály připravené z volně sypaného prášku a materiály připravené z předlisků (100 MPa) již zřetelnou plastickou oblast. Materiál připravený při teplotě 600 °C z volně nasypného prášku do grafitové lisovnice dosahuje nejen nejvyšší hodnoty meze pevnosti (422 MPa), ale také vykazuje i značně výraznou plasticitu.

Tab. 6-11: Pevnosti v ohybu materiálů připravených pomocí SPS při různých tlacích během slinování při teplotě 400 °C

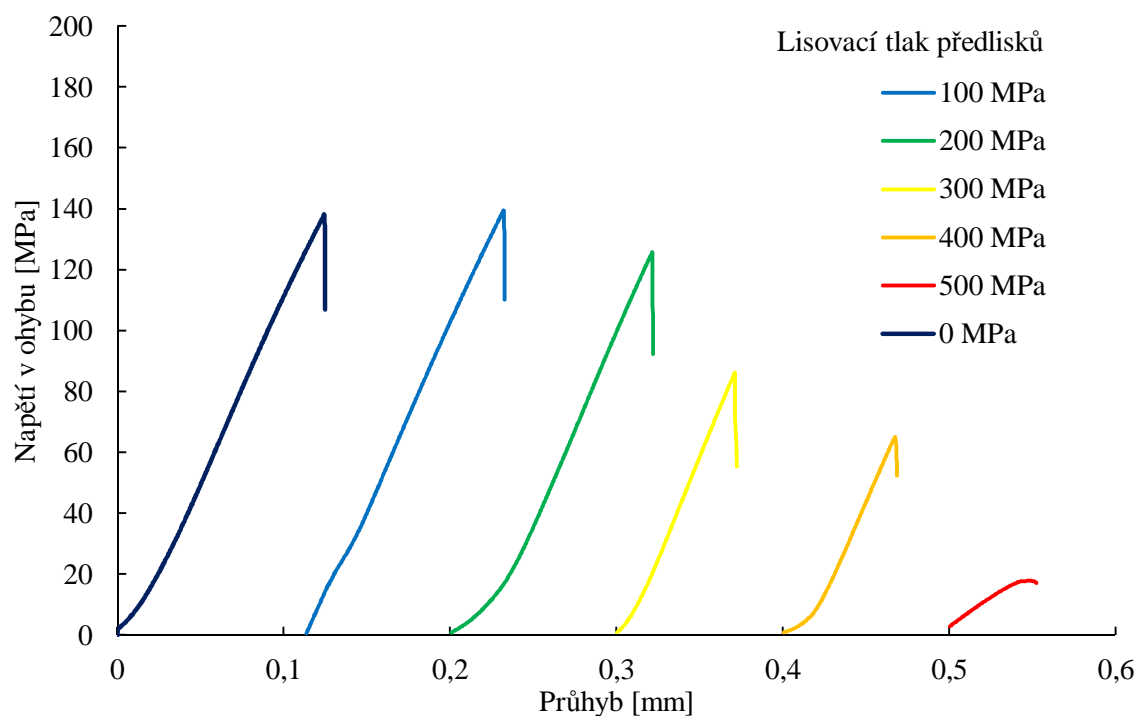
Podmínky lisování [MPa]	SPS tlak [MPa]	R _{m0} [MPa]
100	20	0
	40	27
	60	70
	80	40
	100	140

Tab. 6-12: Pevnosti v ohybu materiálů připravených pomocí SPS při různých teplotách

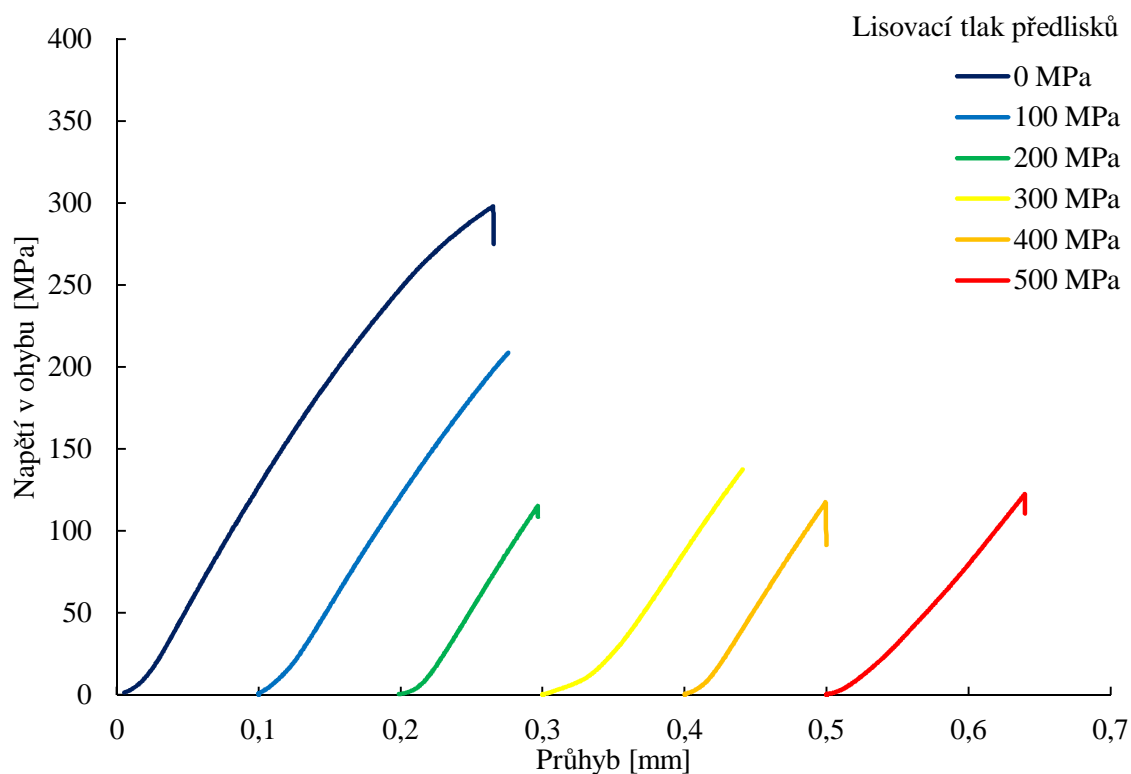
Podmínky lisování [MPa]	SPS tlak [MPa]	SPS T [400 °C]	SPS T [500 °C]	SPS T [600 °C]
		Pevnost v ohybu [MPa]		
-		138	265	422
100	100	140	209	297
200		126	115	272
300		86	139	226
400		65	118	210
500		18	123	189



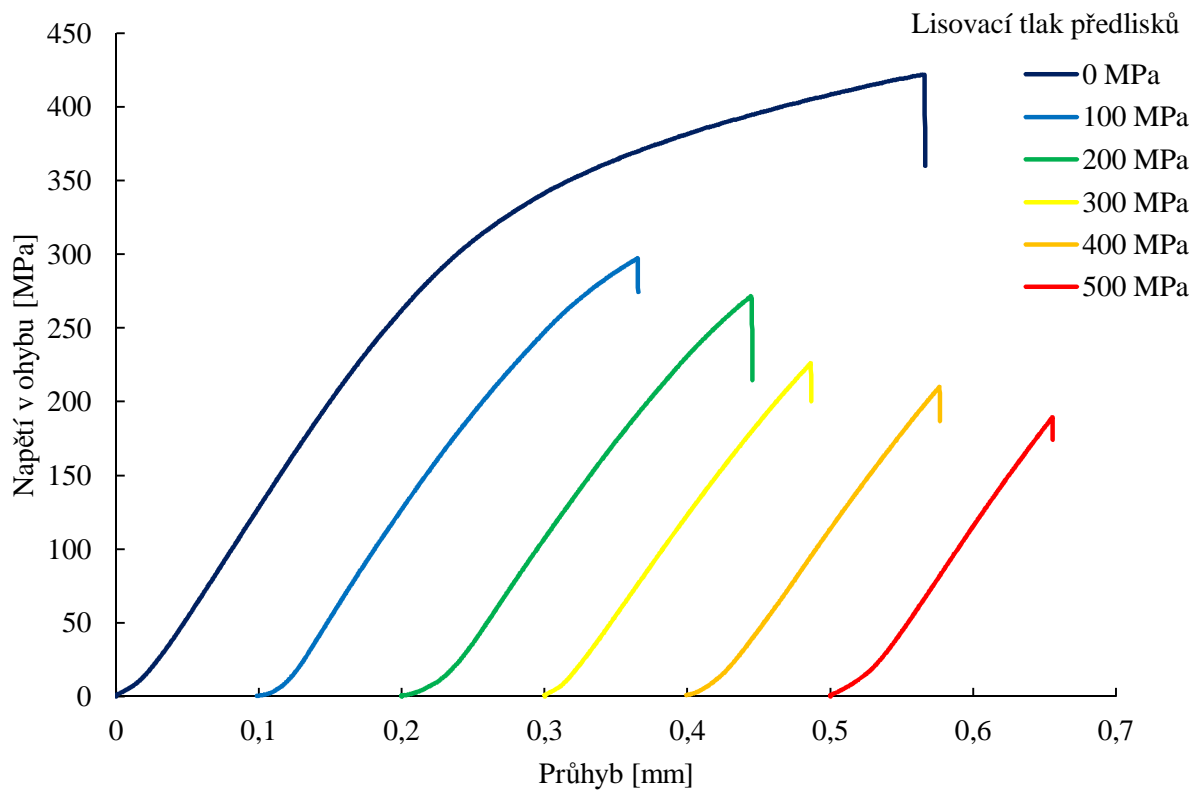
Obr. 6-34: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa, teplota při SPS 400 °C, tlak při SPS 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa



Obr. 6-35: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených pomocí SPS, předlisovací tlak 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 400 °C, tlak při SPS 100 MPa



Obr. 6-36: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených pomocí SPS, předlisovací tlak 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 500 °C, tlak při SPS 100 MPa



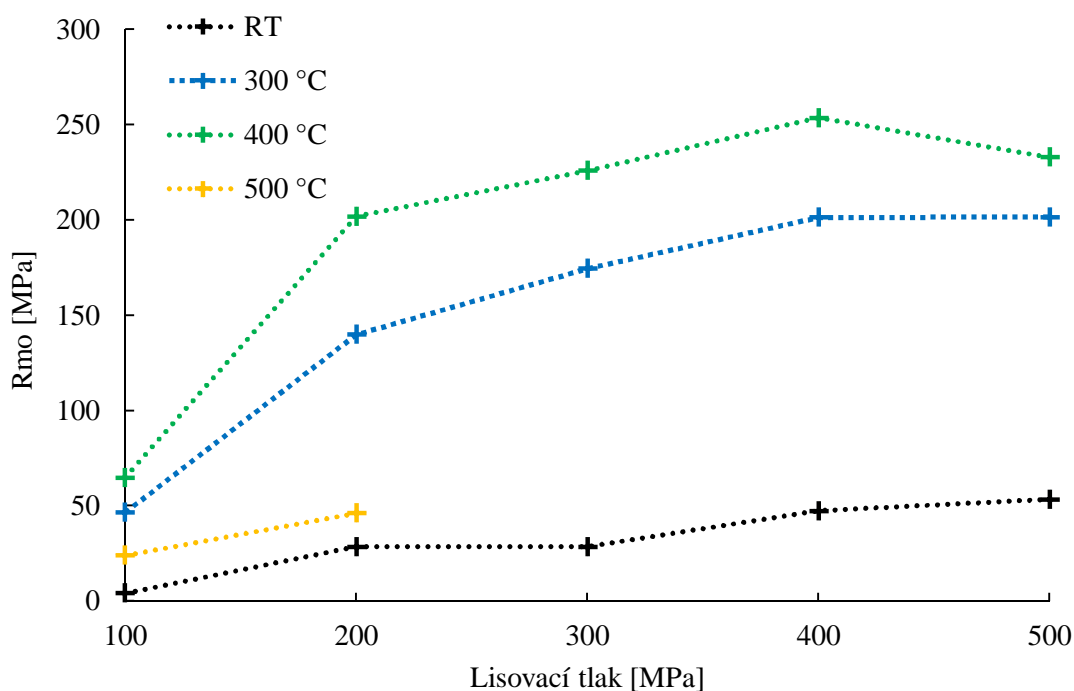
Obr. 6-37: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených pomocí SPS, předlisovací tlak 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 600 °C, tlak při SPS 100 MPa

7 DISKUSE

Jednoosým dvousměrným lisováním hořčíkového prášku za studena byl získán objemový materiál s rozdílnými mechanickými vlastnostmi a strukturou. Ze strukturního hlediska byl materiál připravený lisováním tlakem 100 MPa a 200 MPa značně heterogenní což je patrné především z tvrdostních map na Obr. 6-4, hodnot pórovitosti a naleptané mikrostruktury. Nejvyšší tvrdost těchto materiálů je soustředěna v oblasti kontaktu prášku s lisovnicí a jednotlivými písty, nejnižší tvrdost materiálu je soustředěna ve střední části. Se zvyšujícím se tlakem je již tvrdost v připravených materiálech téměř homogenní, přičemž materiály připravené lisováním při 400 MPa a 500 MPa mají v podstatě shodné hodnoty tvrdostí i porozity. Mírné odchylky je možné vidět na kraji materiálu, kde dochází k nejintenzivnějšímu zhutňování vlivem kombinace působení tření vlivem formy a pístů. Mikrostruktura těchto materiálů, pozorovaná pomocí světelné mikroskopie, je, až na vzorek lisovaný nejnižším tlakem, srovnatelná, přičemž od vzorku připraveného tlakem 200 MPa jsou ve struktuře patrné pouze uzavřené póry, otevřená porozita se nachází pouze u vzorku připraveného lisováním při 100 MPa, i když dle výpočtu by měl vzorek připravený tlakem 200 MPa také otevřenou porozitu obsahovat. Z naleptané mikrostruktury je patrná otevřená porozita vzorku připraveného tlakem 100 MPa a uzavřená porozita vzorků připravených tlakem 200 MPa a 300 MPa. Vzhledem k tomu, že tato porozita není pomocí světelné mikroskopie patrná, nemusí se jednoznačně jednat o porozitu, ale mohlo dojít k vypadnutí drobných práškových částic během leptání, což je vzhledem k nízké hodnotě pevností těchto materiálů pravděpodobné. Pevnosti v ohybu těchto materiálů vykazují stejný rostoucí trend jako naměřené tvrdosti, tedy se zvyšujícím se lisovacím tlakem dochází k zvýšení pevnosti v ohybu (Obr. 7-1). Z fraktografického hodnocení těchto materiálu je také jasně patrný vliv lisovacího tlaku na deformaci práškových částic. S nejnižším lisovacím tlakem došlo pouze k mírnému zdeformování prášku a tedy pouze k mírnému mechanickému zamknutí částic. Se zvyšujícím se tlakem dochází k intenzivnější deformaci jednotlivých částic, což má za následek výraznější deformaci práškových částic a tím i lepší soudržnost materiálu. Výrazná deformace lisovaných částic je patrná až od lisovacího tlaku 400 MPa, což podporuje možnost vypadávání částic ze struktury během leptání. Důkladnějšímu spojení jednotlivých částic také brání oxidická vrstva přítomná na povrchu prášku. Díky přítomnosti této vrstvy je úplné spojení jednotlivých práškových částic studenými spoji v kompaktní materiál velmi nepravděpodobné. Pro spojení prášku za laboratorní teploty by bylo nutné použít značně intenzivnější metody lisování, které zahrnují i smykové namáhání materiálu (HPT, ECAP).

Další možností jak zajistit vyšší poměr kovových spojů v materiálu je zvýšení teploty, čímž dojde k uvolnění dalších skluzových rovin hořčíku, deformace jednotlivých práškových částic

během lisování je pak výraznější. Se zvýšenou mírou deformace pak souvisí i větší míra narušení oxidické vrstvy, dochází tak k výraznějšímu kontaktu kovových ploch. Zvýšená teplota také výrazně urychluje difuzi atomů kovu. Lisováním za tepla bylo tedy možné připravit homogenní materiály už při nejnižším lisovacím tlaku. Při lisování hořčkového prášku při 300 °C došlo k výrazné změně v rozložení tvrdostí v materiálu i pevností v ohybu v porovnání s materiály připravenými lisováním za studena. Z mikrostrukturního hlediska se připravené materiály neliší od materiálů připravených za studena tlakem vyšším než 200 MPa v případě neleptané struktury. Ve struktuře je přítomna pouze uzavřená porozita a to v minimální míře (cca do 0,5 %, s výjimkou materiálu lisovaného tlakem 100 MPa při 300 °C – 1,5%). Naleptáním struktury byla odhalena vyšší míra pórovitosti materiálů lisovaných tlakem 100 MPa při teplotách 300 °C a 400 °C, ovšem dle vypočítaných hodnot porozity a nízkých hodnot pevností těchto materiálů se může jednat o vypadnutá drobná prášková zrna vlivem leptání mikrostruktury (podobně jako u materiálů lisovaných za studena). Z tvrdostních map je patrné, že materiály jsou homogenní v celém objemu pouze s minimálními rozdíly u krajů, které jsou opět způsobeny intenzivnějším třením částic u kontaktu lisovnice s písty. V pevnostech se ovšem materiály liší výrazně (Obr. 7-1).

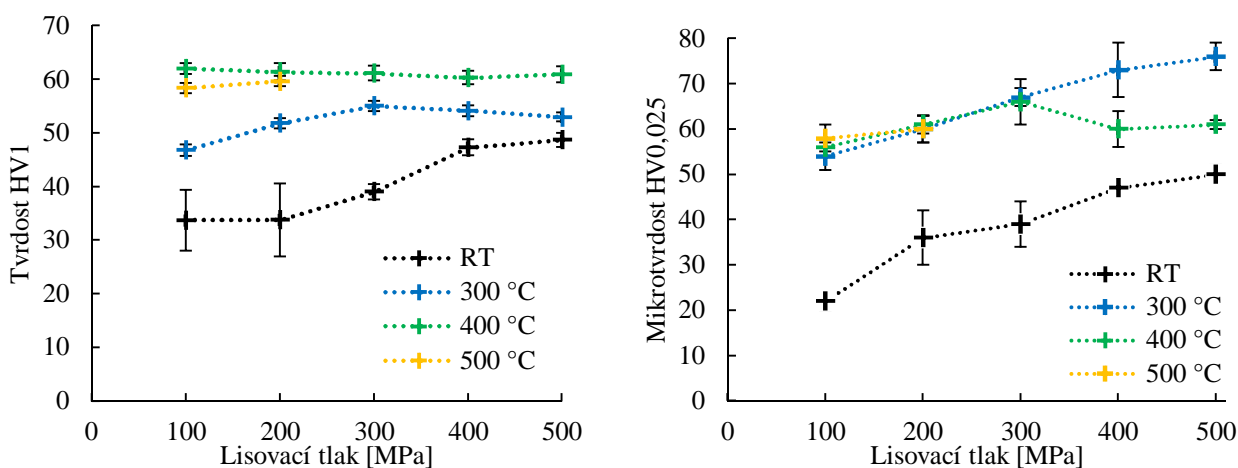


Obr. 7-1: Shrnutí mezí pevností v ohybu lisovaných materiálů

S rostoucím lisovacím tlakem rostou značně i hodnoty mezí pevnosti připravených materiálů. S vyšším lisovacím tlakem tak pravděpodobně dochází k intenzivnějšímu narušování oxidické vrstvy na povrchu částic a tím k výraznějšímu vystavování kovových ploch bez bariéry vrstvy oxidu, difuzní spojování částic prášku tak může probíhat na větší ploše. S navýšením teploty na

400 °C nedošlo k pozorovatelné změně mikrostruktury nebo porozity připravených materiálů, ovšem posun v mezích pevnosti a rozložení tvrdostí v materiálu k vyšším hodnotám je jasně patrný. Co se týče rozložení tvrdostí v materiálu, jsou trendy velmi podobné pro materiály lisované při teplotě 300 °C a 400 °C, ovšem hodnoty jsou přibližně o 5 HV1 vyšší (Obr. 7-2) u materiálů lisovaných za vyšší teploty. Hodnoty pevností v ohybu vykazují shodný zvyšující se trend se zvyšujícím se lisovacím tlakem. Vyšší hodnoty pevností i tvrdostí je možné vysvětlit intenzivnější mírou spojení jednotlivých práškových částic vlivem výraznější deformace a také vyšší mírou difuze za vyšší teploty. Vzhledem k tomu, že průměrné hodnoty tvrdostí se od sebe výrazně neliší, s výjimkou materiálů lisovaných za studena, nelze tyto hodnoty srovnávat s hodnotami pevností připravených materiálů.

Dalším zvýšením lisovací teploty došlo k výrazné změně ve vlastnostech připravených materiálů. Lisování materiálu tlakem 300 MPa při teplotě 500 °C vedlo k intenzivnímu tečení materiálu a při lisování tlakem 400 MPa při 500 °C došlo k deformaci ocelové lisovnice vlivem téměř tekutého hořčíku, který za těchto podmínek vznikl (hodnota meze kluzu čistého hořčíku při těchto teplotách je v jednotkách MPa [1]). Mechanické vlastnosti čistého hořčíku jsou při zvýšených teplotách značně sniženy. Pevnost v tahu litého hořčíku klesá při 200 °C na hodnotu přibližně 25 MPa a se zvyšující se teplotou se tato hodnota dále snižuje. Při teplotě 500 °C pak může být pevnost hořčíku již tak nízká, že dojde k tečení v tuhém stavu (creep) lisovaného materiálu.



Obr. 7-2 Mikrotvrdości materiálů lisovaných za studena a za tepla

Vzhledem k tomu, že materiály připravené lisováním tlakem 100 MPa a 200 MPa při 500 °C vykazovaly značně nižší hodnoty mezí pevnosti než materiály připravené lisováním při nižších teplotách, nebyl experiment s novými lisovnicemi pro tyto hodnoty zopakován. I v případě hodnot tvrdostí měly tyto materiály nižší hodnoty než materiály lisované při 400 °C. Trend snížení mezí pevností a tvrdostí je možné vysvětlit zhrubnutím kovového zrna, ke kterému dochází při

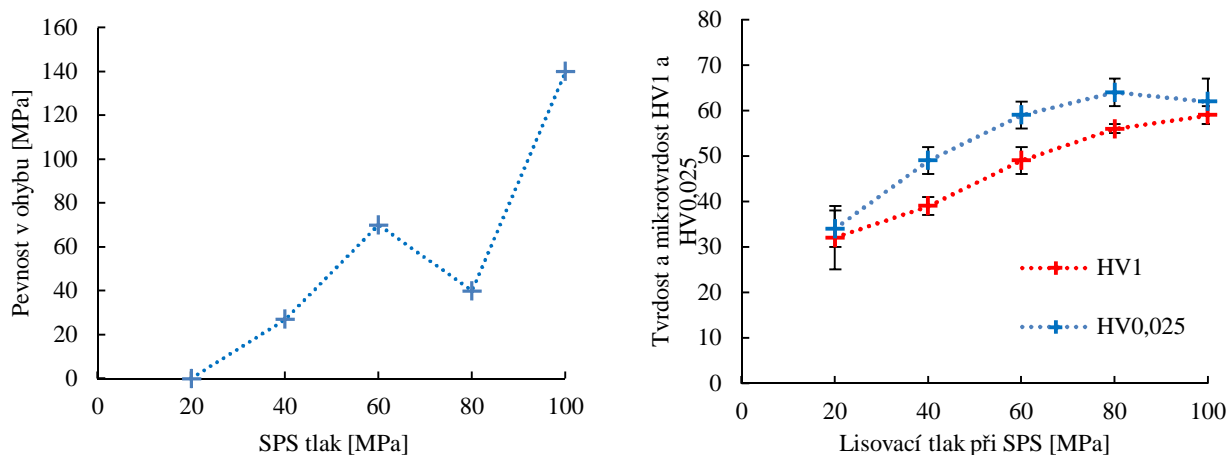
zvýšených teplotách [18, 108]. Při teplotě 400 °C je tedy teplota již dostatečná na intenzivní deformaci práškových částic a oxidické vrstvy na povrchu a zároveň není tak vysoká, aby docházelo k přílišnému hrubnutí zrna. Zároveň je tak možné vysvětlit vysoké hodnoty mikrotvrdosti materiálů lisovaných při 300 °C tlakem 400 MPa a 500 MPa. Při těchto tlacích a teplotě dochází k intenzivnímu stlačení materiálu, ovšem teplota není dostatečně vysoká na kompletní propojení částic prášku, zároveň nedochází k hrubnutí kovového zrna, naopak může vlivem vysokého lisovacího tlaku docházet k deformačnímu zpevnění kovového hořčíku, což má za následek zvýšení mikrotvrdosti. Nedostatečné propojení práškových částic se pak projeví nižšími pevnostmi a tvrdostmi těchto materiálů oproti sérii lisované při 400 °C.

Z těchto výsledků je možné konstatovat, že při lisování práškového hořčíku (mletý stav, velikost přibližně 30 μm) za tepla v rozsahu tlaků 100 MPa až 500 MPa dochází se zvyšujícím se lisovacím tlakem a teplotou také ke zvyšování pevnosti v ohybu připravených materiálů s maximem při tlaku 400 MPa a 500 MPa a teplotě lisování 400 °C. Dosažení maxima pevnosti při těchto lisovacích tlacích naznačuje, že materiál již nelze daným způsobem dále zhutňovat, ve struktuře se totiž pravděpodobně nevyskytuje již téměř žádná porozita, případné drobné uzavřené póry se již dále nezmenšují. Vyšší teplota (500 °C) sice vede k vytvoření homogenního materiálu (dle výsledků tvrdostních map a mikrostruktury) ovšem při této teplotě také dochází k intenzivnímu růstu kovového zrna, což má za následek snížení pevností připravených materiálů.

Materiály připravené slinováním v argonové atmosféře nevykazovaly žádný výrazný posun v hodnotách pevností oproti výchozím materiálům lisovaným za studena. Tento jev je pravděpodobně způsoben přítomností oxidické vrstvy na povrchu prášku, která se vlivem lisování za studena poruší pouze nepatrně, nedojde tedy k dostatečnému odhalení a kontaktu kovových ploch nutných k efektivnímu difuznímu spojení jednotlivých hořčíkových částic. Dalším jevem, který zabránil spojení materiálu, je přítomnost zbytkového kyslíku v ampuli, způsobná jednak nedokonalým odstraněním vzduchu ale hlavně z obsahu kyslíku v technickém argonu což potvrzuje předchozí výzkum v této oblasti [16, 24].

Slinováním materiálů pomocí SPS byly připraveny objemové materiály s velmi rozlišnými vlastnostmi v závislosti na teplotě slinování, použitém lisovacím tlaku předlisků a změně lisovacího tlaku při slinování. Materiály předlisované za studena tlakem 100 MPa vykazovaly značnou závislost meze pevnosti na použitém lisovacím tlaku během slinování (Obr. 7-3). U materiálu lisovaného tlakem 20 MPa nedošlo ke spojení práškových částic, ale k narušení soudržnosti tohoto materiálu, což se projevilo degradací vzorku během přípravy na tříbodový ohyb, z tvrdostní mapy tohoto materiálu je také patrná velmi vysoká heterogenita v rozložení tvrdostí materiálu, srovnatelná s původním materiálem lisovaným za studena. Nízký lisovací tlak

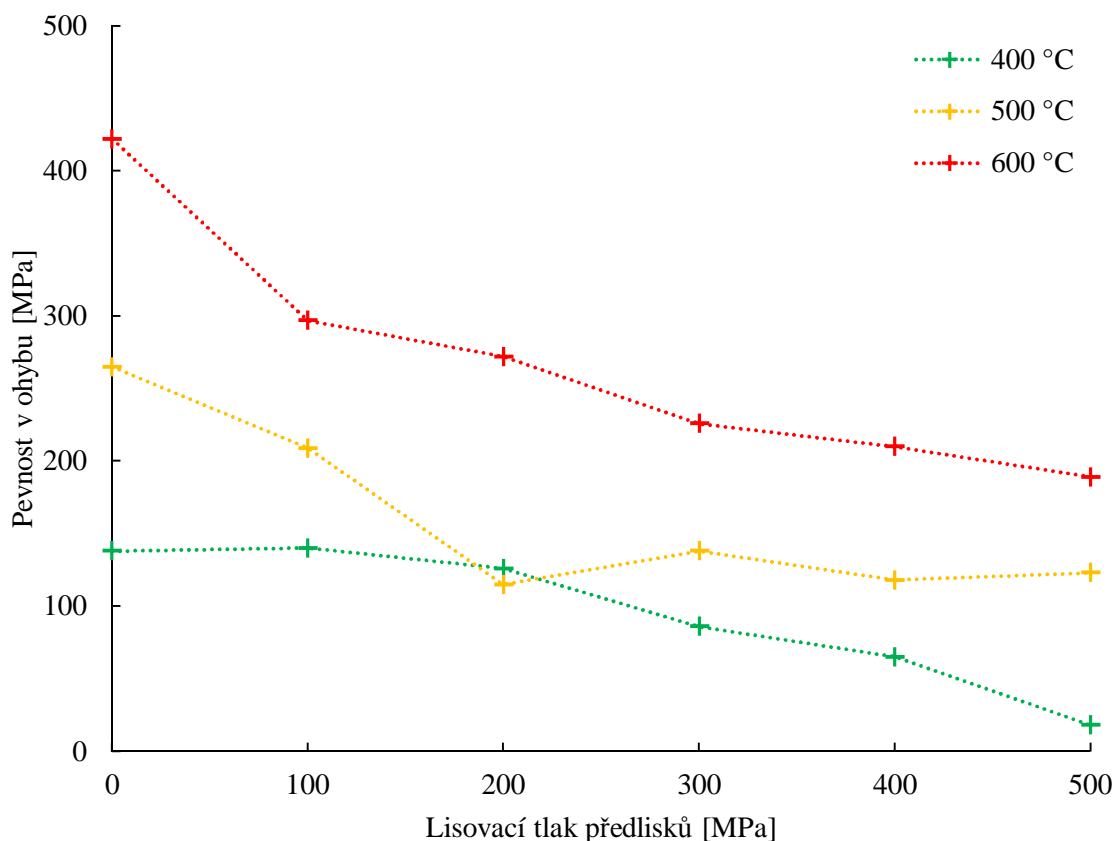
při slinování pravděpodobně nebyl dostatečný ke stlačení slinovaného materiálu, zvýšená teplota pak mohla vlivem heterogenity tohoto vzorku vést k tvorbě vnitřního pnutí, kvůli kterému pak vzorek praskl.



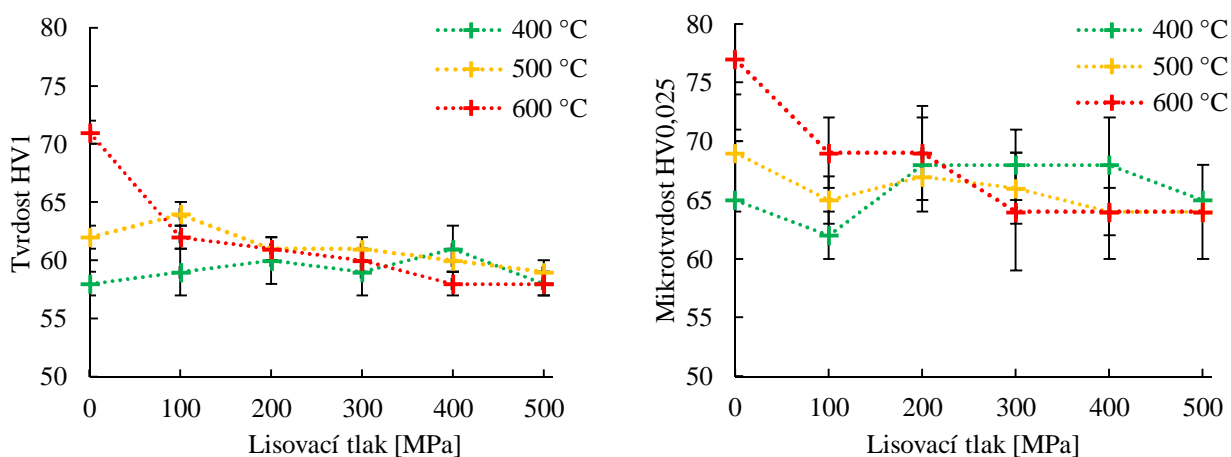
Obr. 7-3: Pevnost v ohybu, mikrotvrdość a tvrdość materiálů slinovaných pomocí SPS při 400 °C s rozdílným lisovacím tlakem

Se zvyšujícím se lisovacím tlakem během SPS již nedošlo k degradaci vzorku, ale k postupné homogenizaci připravovaných materiálů, což je především patrné z tvrdostních map a naleptané mikrostruktury. Srovnáním neleptané a leptané mikrostruktury jsou patrné rozdíly u vzorků lisovaných během SPS tlakem 20 MPa a 40 MPa. Ze světelné mikroskopie (neleptaná struktura) není patrný rozdíl mezi jednotlivými vzorky, ovšem po naleptání je pozorovatelná porézní struktura vzorku lisovaného tlakem 20 MPa a 40 MPa, což nasvědčuje nízké soudržnosti práškových částic v takto připravených materiálech. I z fraktografického hodnocení těchto materiálů je možné usuzovat na nízkou soudržnost práškových částic materiálů lisovaných tlakem 20 MPa a 40 MPa, neboť hranice jednotlivých zrn jsou na lomové ploše stále jasně rozeznatelné. Při vyšších lisovacích tlacích jsou již rozdíly v mikrostrukturu minimální, materiály se ovšem stále značně liší v hodnotách tvrdostí a pevností (Obr. 7-3). Jako ideální tlak při slinování pomocí SPS se tedy jeví hodnota 100 MPa. Při tomto tlaku došlo ke zvýšení pevnosti oproti materiálu lisovaného za tepla o více než dvojnásobek (64 MPa při lisování za tepla a 140 MPa při SPS, obojí při 400 °C) a ve srovnání s výchozím materiálem lisovaným za studena je rozdíl v pevnostech 136 MPa. Vzhledem k tomu, že došlo i ke zvýšení tvrdosti na úroveň materiálů lisovaných za tepla při 400 °C a hodnoty mikrotvrdości jsou dokonce vyšší, byla tato hodnota použita pro další přípravu vzorků pomocí SPS (volně sypané prášky do lisovnice a řady předlisované za studena tlakem 100 MPa až 500 MPa a slinovaná pomocí SPS při 400 °C, 500 °C a 600 °C).

Z výsledků pevností materiálů připravených lisováním za studena a volně sypaný prášek (v grafech 0 MPa) s následným slinováním pomocí SPS při tlaku 100 MPa je patrné, že mechanismus spojování práškových částic v kompaktní materiál je odlišný od metody lisování za tepla. Z řad slinovaných materiálů dosahovaly nejvyšších hodnot pevnosti materiály předlisované tlakem 100 MPa a volně sypaný prášek, kdežto materiály předlisované tlakem vyšším dosahovaly vždy hodnot nižších (Obr. 7-4).



Obr. 7-4: Meze pevností materiálů slinovaných metodou SPS při 400 °C, 500 °C a 600 °C



Obr. 7-5 Tvrdości a mikrotvrdości materiálů slinovaných pomocí SPS při 400 °C, 500 °C a 600 °C

Nejvyšší hodnoty meze pevnosti dosáhl materiál připravený z volně sypaného prášku slinovaný pomocí SPS při teplotě 600 °C. Pevnost tohoto materiálu byla 422 MPa, zároveň vykazoval tento materiál i nejvyšší hodnoty mikrotvrdosti (77 ± 6 HV_{0,025}) a tvrdosti (71 ± 1 HV₁). Obecným trendem pro všechny teplotní řady je zvyšování meze pevnosti materiálů slinutých pomocí SPS se snižujícím se lisovacím tlakem předlisků s nejvyššími pevnostmi u materiálů připravených pouze z volně nasypného prášku do grafitové lisovnice před SPS. Změny v trendu pevností v případě vzorků připravených při parametrech: předlisovací tlak 100 MPa, SPS tlak 80 MPa, SPS teplota 400 °C a předlisovací tlak 200 MPa, SPS tlak 100 MPa, SPS teplota 500 °C; byly pravděpodobně způsobeny chybou při přípravě trámečků na tříbodový ohyb, struktura a tvrdosti totiž nevykazují žádné výrazné odlišnosti.

Z těchto výsledků je patrné, že pro docílení ideálních podmínek slinování metodou SPS je potřebné, aby výchozí materiál byl značně porézní. V porézním materiálu se pravděpodobně uplatňují slinovací pochody, které se ve zhutněném materiálu uplatnit nemohou. Jedná se především o spekulovaný princip jiskrového výboje a s ním spojná možnost odprýsknutí oxidické vrstvy z povrchu prášku [53, 55, 59–61, 63, 65]. Materiál s pouze manipulační pevností připravený metodou lisování za studena tlakem 100 MPa je zpevněn pouze minimálně a obsahuje značnou porozitu. Pouze minimum studených spojů v tomto materiálu má pravděpodobně za následek přehřátí takovýchto míst a může dojít ke vzniku jiskrového výboje, díky kterému dojde k odprýsknutí oxidické vrstvy MgO na povrchu materiálu, spolu s aplikací lisovacího tlaku a teploty pak dojde ke stlačení a difuznímu spojení takto odhalených kovových ploch [19]. Tyto pochody jsou pravděpodobně ještě umocněny u volně sypaného prášku do grafitové lisovnice, protože takto nasypný materiál neobsahuje kovové spoje takřka žádné, díky zmíněné oxidické vrstvě na povrchu částic. V materiálu lisovaném za studena za vyšších tlaků je porozita značně snížena, což snižuje pravděpodobnost takovýchto výbojů ve struktuře a materiál je tak zhutňován pouze lokálně, výsledným produktem je pak velmi málo zpevněný materiál o pevnostech srovnatelných s výchozím stavem. Lisovací tlak při SPS hraje také významnou roli ve zhutňování materiálu. Příliš nízký tlak při SPS nevede k deformaci práškových částic, kovové plochy odhalené v důsledku jiskrového výboje tak zůstávají odděleny porozitou a k homogenizaci materiálu nedochází, se zvyšujícím se tlakem se tak zvyšuje plastická deformace částic, čímž dochází k napojení kovových ploch hořčíku a difuznímu spojení materiálu. Vysoké hodnoty meze pevnosti, tvrdosti a mikrotvrdosti u takřka všech materiálů připravených pomocí SPS při teplotě 600 °C mohou být způsobeny značně plastickými vlastnostmi hořčíku při této teplotě. Je otázkou, jestli se zvyšující se teplotou dochází také ke zvýšení pravděpodobnosti jiskrových výbojů v materiálu, nebo se při vyšších teplotách začínají více uplatňovat difuzní pochody a zvýšená

plasticita hořčíku. Jako nejpravděpodobnější se jeví souhra všech těchto pochodů, kdy se během první fáze lisování prášku v lisovnici uplatní zvýšené množství výbojů na odkrytí kovové struktury hořčíku, který se vlivem zvýšené plasticity při vysoké teplotě velice rychle zdeformuje, a jednotlivá zrna prášku se dostávají do kontaktu, načež se může maximálně uplatnit difuzní spojování částic.

Z uvedeného výčtu výsledků je možné odvodit, že pro charakterizaci hořčíkových PM materiálů nejsou všechny běžné techniky, používané pro lité/tvářené kovové materiály, vhodné. Především pozorování kovové mikrostruktury a z ní odvozování pevnosti materiálu je v případě práškové metalurgie hořčíku velmi nepřesné. Velikost kovového zrna roste se zvyšující se teplotou, dle Hall-Petch efektu [70, 81, 92–94] by se tedy měly hodnoty pevnosti a tvrdosti materiálu snižovat, získané výsledky tomu ovšem neodpovídají. Odvozování materiálových vlastností z velikosti kovového zrna je možné pro materiály, u kterých není zásadní kvalitní spojení práškových částic, v těchto případech by totiž, dle získaných výsledků, měl nejvyšších hodnot tvrdosti a pevnosti dosahovat materiál lisovaný za studena, u kterého je předpoklad velmi jemné mikrostruktury nejpravděpodobnější. Se zvyšující se teplotou by se pak měly tyto hodnoty pouze snižovat.

Podobně lze uvažovat o obecném vztahu tvrdosti k pevnosti u kovových materiálů, dle kterého se uvádí $(2,5 - 3) \cdot HV \sim R_m$ [64]. Tento vztah dle získaných výsledků není možné aplikovat na objemové hořčíkové materiály, protože neodpovídá materiálům lisovaným za studena, materiálům připraveným pomocí SPS a materiálům lisovaným při teplotě 500 °C. U materiálů lisovaných za studena je tvrdost přibližně 45 HV1 způsobena vysokou plastickou deformací lisovaných částic prášku, což na pevnost tohoto materiálu nemá zásadní vliv, neboť jednotlivé práškové částice nejsou dostatečně spojeny. U materiálů slinovaných pomocí SPS odpovídá tomuto vztahu jediný vzorek (předlisování 100 MPa, lisování během SPS 100 MPa). Vzorky lisované při teplotě 500 °C jsou hodnotami tvrdostí a porozitou již homogenní materiál, ovšem pevnost těchto materiálů značně klesla právě vlivem vysoké lisovací teploty.

Pro hodnocení hořčíkových materiálů připravených práškovou metalurgií je tedy potřebné porovnat několik materiálových parametrů zároveň, samostatné hodnoty mechanických vlastností, případně snímky mikrostruktury jsou nedostatečné, ani aplikace běžných vztahů pro charakterizaci materiálu není vhodná.

Ideálními charakteristikami práškových materiálů pro zhodnocení mechanických vlastností, homogenity a struktury jsou pevnost (v tomto případě v ohybu) spojená s fraktografií, tvrdostní mapy a z nich vycházející průměrné hodnoty tvrdosti a fotodokumentace naleptané mikrostruktury

pomocí SEM. Těmito metodami je možné získat komplexní představu o připravených materiálech ze strukturního hlediska a mechanických vlastností.

Pevnost v ohybu poskytuje základní materiálovou charakteristiku určující, zda došlo k dostatečnému spojení práškových částic, ovšem v případě materiálů lisovaných při teplotě 500 °C by samotná hodnota pevnosti nedostatečně charakterizovala tyto materiály, neboť z mikrostrukturního hlediska, lomové plochy a tvrdostních map došlo k dostatečnému spojení práškových částic i za takovýchto podmínek přípravy. Tvrdostní mapy spolu s pozorováním mikrostruktury také dostatečně nedokreslují vlastnosti připravených materiálů, vysokých hodnot tvrdostí a homogenní strukturu vykazovaly i materiály lisované za studena tlakem 400 MPa a 500 MPa.

Kompletní charakterizace materiálů lisovaných za studena se ukázala jako zásadní krok pro dostatečné hodnocení vlivu procesních parametrů lisování za tepla, slinování a SPS. Srovnáním materiálů připravených různými technikami s pouze zhutněným materiálem může jednoznačně ukázat pozitivní i negativní vlivy jednotlivých procesních parametrů. V odborné literatuře jsou tyto výchozí hodnoty často opomíjeny, publikované výsledky tak nemusí jednoznačně znamenat, že použitím dané techniky dochází k výrazným změnám v materiálu. Naměřené hodnoty pevností a tvrdostí v pracích [24, 62, 109] jsou velmi podobné hodnotám naměřeným materiálům lisovaným za studena uvedeným v této práci. V pracích, kde jsou kombinovány slinovací metody s metodami intenzivní plastické deformace, jsou nedostatečně hodnoceny jednak základní materiál (pouze zhutněný), ale také vlastnosti materiálu po slinování a často se uvádí až finální vlastnosti [5, 9, 63].

8 ZÁVĚR

V teoretické části práce je shrnuta současná problematika přípravy a vlastností materiálů na bázi hořčíku připravených metodami práškové metalurgie. Praktická část se zaměřuje na komplexní přípravu a charakterizaci materiálů na bázi hořčíku. Použité metody přípravy byly lisování za studena, lisování za studena s následným slinováním, lisování za tepla a lisování za studena s následným slinováním pomocí SPS. Hodnocení připravených materiálů bylo prováděno pomocí světelné a elektronové mikroskopie na metalografickém výbrusu a lomu, z mechanických charakteristik byly použity tříbodový ohyb a měření tvrdosti a mikrotvrdosti. Porézní hořčíkové materiály byly připraveny všemi testovanými technologiemi, výsledky sledovaných materiálových vlastností se značně lišily v závislosti na zvolených technologických parametrech. Získané výsledky je možné shrnout v následujících bodech:

- Lisováním za studena je možné připravit objemové materiály z hořčíkového prášku. Nízké lisovací tlaky vedou k tvorbě velmi porézních materiálů s heterogenní strukturou, se zvyšujícím se tlakem dochází k homogenizaci tvrdostí v objemu materiálu a ke zvyšování pevností materiálů až na hodnotu 52 MPa při lisovacím tlaku 500 MPa.
- Lisováním za tepla dochází k výrazným změnám mechanických vlastností připravených materiálů. Tvrdostní mapy ukazují homogenní rozložení tvrdostí ve všech připravených materiálech, s těmito výsledky korelují vypočítané hodnoty porozity, které jsou pod 0,5 %. Materiály lisované tlakem 400 MPa a 500 MPa při teplotě 400 °C dosahují pevností v ohybu až 250 MPa. Lisování při teplotě 500 °C vede k výraznému zhoršení pevností.
- Slinování materiálů lisovaných za studena v argonové atmosféře při teplotách 300 °C, 400 °C, 500 °C a 600 °C po dobu 1 h nevede ke spojení práškových částic hořčíku pravděpodobně vlivem přítomnosti oxidické vrstvy na povrchu použitého prášku a přítomnosti zbytkového kyslíku v použitém technickém argonu. Delší časy slinování vedly až k degradaci připravených materiálů.
- Lisovací tlak během slinování pomocí SPS má zásadní vliv na výsledné mechanické vlastnosti připravených materiálů. V řadě lisovacích tlaků 20 MPa až 100 MPa při slinovací teplotě 400 °C se mez pevnosti a tvrdost připravených materiálů zvyšovala až na hodnotu 140 MPa a 59 ± 2 HV1. Výrazná změna je pozorovatelná i v mikrostruktuře a tvrdosti.

- Slinování pomocí SPS má odlišný trend vývoje pevností oproti lisování za tepla. Nejlepších výsledků dosáhly materiály připravené z předlisovaného materiálu tlakem 100 MPa a z volně nasypaného prášku do grafitové lisovnice, s rostoucím lisovacím tlakem předlisků výsledné pevnosti klesaly. Zároveň vyšší teplota slinování má pozitivní vliv na pevnost, tvrdost i mikrotvrdost připravených materiálů.
- Vynikající hodnoty mechanických vlastností dosáhly materiály připravené pomocí SPS při teplotě 600 °C, kdy nejnižší hodnota meze pevnosti 189 MPa byla naměřena u materiálu předlisovaného tlakem 500 MPa. Se snižující se hodnotou předlisovacího tlaku pevnosti materiálů lineárně narůstaly až k hodnotě pevnosti 297 MPa při předlisovacím tlaku 100 MPa a nejvyšší hodnota pevnosti v ohybu byla dosažena u materiálu připraveného z volně sypaného prášku a to 422 MPa.

9 SEZNAM ZKRATEK

PM	prášková metalurgie
HAP	hydroxyapatit
CIP	izostatické lisování za studena
HIP	izostatické lisování za tepla
X	průměr krčku
D	průměr částice
DC	Stejnoseměrný proud
FAST	polem aktivované techniky slinování
SPS	slinování jiskrovým výbojem
ECAP	úhlové protlačování
SM	světelný mikroskop (světelná mikroskopie)
SEM	rastrovací elektronový mikroskop (elektronová mikroskopie)
EBS	difrakce zpětně odražených elektronů
HPT	torze za vysokého tlaku
HCP	šesterečná těsně uspořádaná mřížka
AZ31	hořčíková slitina s 3 % Al a 1 % Zn
AZ31B	hořčíková slitina s 3 % Al a 1 % Zn
AZ91	hořčíková slitina s 9 % Al a 1 % Zn
AZ92	hořčíková slitina s 9 % Al a 2 % Zn
FA	fluorapatit
EDS	energieově dispersní spektroskopie
ncsc	nanostrukturní dřevěné uhlí z kokosových slupek
SBF	roztok simulovaných tělesných tekutin
AV ČR	Akademie věd ČR
σ	chyba měření
α	tuhý roztok hliníku v hořčíku
γ	intermetalická fáze $Mg_{17}Al_{12}$
HV0,025	Tvrдость podle Vickerse při zatížení 0,025 kg
HV0,1	Tvrдость podle Vickerse při zatížení 0,1 kg
HV1	Tvrдость podle Vickerse při zatížení 1 kg
HV5	Tvrдость podle Vickerse při zatížení 5 kg
YS	mez kluzu
UTS	mez pevnosti

SWAP

atomizace vodou

10 LITERATURA

- [1] AVEDESIAN, Michael M a Hugh BAKER. *ASM specialty handbook: magnesium and magnesium alloys*. 1999. ISBN 0871706571
- [2] CHUNG, S.H., S. J. PARK a R.M. GERMAN. Modeling and simulation of press and sinter powder metallurgy. *ASM Handbook- Metals Process Simulation*. 2010, **22B**(2009), 323–334.
- [3] LEWANDOWSKI, Clare M., New CO-INVESTIGATOR a Clare M. LEWANDOWSKI. Powder Metal Technologies and Applications. *ASM International: Materials Park, OH* [online]. 2015, **7**, 2762. ISSN 1098-6596. Dostupné z: doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- [4] OTSUKA, Isamu, Kimio WADA, Yu MAETA, Takeshi KADOMURA a Masaaki YAGI. Magnetic properties of Fe-based amorphous powders with high-saturation induction produced by spinning water atomization process (SWAP). *IEEE Transactions on Magnetics* [online]. 2008, **44**(11 PART 2), 3891–3894. ISSN 00189464. Dostupné z: doi:10.1109/TMAG.2008.2002249
- [5] PEREDA, M. D., C. ALONSO, L. BURGOS-ASPERILLA, J. A. DEL VALLE, O. A. RUANO, P. PEREZ a M. A. FERNÁNDEZ LORENZO DE MELE. Corrosion inhibition of powder metallurgy Mg by fluoride treatments. *Acta Biomaterialia* [online]. 2010, **6**(5), 1772–1782. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2009.11.004
- [6] HWANG, S., C. NISHIMURA a P. G. MCCORMICK. Mechanical milling of magnesium powder. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2001, **318**(1–2), 22–33. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(01)01767-1
- [7] HERNÁNDEZ-ALVARADO, L. A., L. S. HERNÁNDEZ, M. A. LOMELÍ, J. M. MIRANDA, L. NARVÁEZ, I. DIAZ a M. L. ESCUDERO. Phytic acid coating on Mg-based materials for biodegradable temporary endoprosthetic applications. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2016, **664**, 609–618. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2016.01.011
- [8] STULIKOVA, Ivana, Bohumil SMOLA, Martin VLACH, Hana KUDRNOVA a Jaroslava PIESOVA. Materials Characterization Influence of powder metallurgy route on precipitation processes in MgTbNd alloy. *Materials Characterization* [online]. 2016, **112**, 149–154. ISSN 1044-5803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2015.12.020
- [9] CAMPO, R. del, B. SAVOINI, A. MUÑOZ, M. A. MONGE a G. GARCÉS. Mechanical properties and corrosion behavior of Mg-HAP composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2014, **39**, 238–246. ISSN 18780180. Dostupné

z: doi:10.1016/j.jmbbm.2014.07.014

- [10] ZHENG, Y. F., X. N. GU, Y. L. XI a D. L. CHAI. In vitro degradation and cytotoxicity of Mg/Ca composites produced by powder metallurgy. *Acta Biomaterialia* [online]. 2010, **6**(5), 1783–1791. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2009.10.009
- [11] XIE, Wen, Yue LIU, De Song LI, Jian ZHANG, Zhen Wei ZHANG a Jing BI. Influence of sintering routes to the mechanical properties of magnesium alloy and its composites produced by PM technique. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2007, **431**(1–2), 162–166. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2006.05.076
- [12] CARBONERAS, M., B. T. PERÉZ-MACEDA, J. A. DEL VALLE, M. C. GARCÍA-ALONSO, R. M. LOZANO a M. L. ESCUDERO. In vitro performance of magnesium processed by different routes for bone regeneration applications. *Materials Letters* [online]. 2011, **65**(19–20), 3020–3023. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2011.06.041
- [13] GU, Xuenan, Weirui ZHOU, Yufeng ZHENG, Limin DONG, Yulin XI a Donglang CHAI. Microstructure, mechanical property, bio-corrosion and cytotoxicity evaluations of Mg/HA composites. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2010, **30**(6), 827–832. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2010.03.016
- [14] ZHONG, X. L., W. L. E. WONG a M. GUPTA. Enhancing strength and ductility of magnesium by integrating it with aluminum nanoparticles. *Acta Materialia* [online]. 2007, **55**(18), 6338–6344. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2007.07.039
- [15] CAY, Henry, Huiru XU a Qizhen LI. Mechanical behavior of porous magnesium/alumina composites with high strength and low density. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2013, **574**, 137–142. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2013.03.012
- [16] ČAPEK, Jaroslav a Dalibor VOJTĚCH. Effect of sintering conditions on the microstructural and mechanical characteristics of porous magnesium materials prepared by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2014, **35**(1), 21–28. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2013.10.014
- [17] LIAO, Jinsun, Makoto HOTTA a Yoichi MORI. Improved corrosion resistance of a high-strength Mg-Al-Mn-Ca magnesium alloy made by rapid solidification powder metallurgy. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2012, **544**, 10–20. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2012.02.046
- [18] KONDOH, Katsuyoshi, EL Sayed Ayman HAMADA, Hisashi IMAI, Junko UMEDA a Tyrone JONES. Microstructures and mechanical responses of powder metallurgy non-

- combustive magnesium extruded alloy by rapid solidification process in mass production. *Materials and Design* [online]. 2010, **31**(3), 1540–1546. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2009.10.001
- [19] PARASKEVAS, Dimos, Sasan DADBAKHS, Jef VLEUGELS, Kim VANMEENSEL, Wim DEWULF a Joost R. DUFLOU. Solid state recycling of pure Mg and AZ31 Mg machining chips via spark plasma sintering. *Materials and Design* [online]. 2016, **109**, 520–529. ISSN 18734197. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2016.07.082
- [20] ZONG, Fujian, Chunzhan MENG, Zhiming GUO, Feng JI, Hongdi XIAO, Xijian ZHANG, Jin MA a Honglei MA. Synthesis and characterization of magnesium nitride powder formed by Mg direct reaction with N₂. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2010, **508**(1), 172–176. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2010.07.224
- [21] HUAN, Z. G., M. A. LEEFLANG, J. ZHOU a J. DUSZCZYK. ZK30-bioactive glass composites for orthopedic applications: A comparative study on fabrication method and characteristics. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* [online]. 2011, **176**(20), 1644–1652. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2011.07.022
- [22] SHEN, J., K. KONDOH, T. L. JONES, S. N. MATHAUDHU, L. J. KECSKES a Q. WEI. Effect of strain rate on the mechanical properties of magnesium alloy AMX602. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2016, **649**, 338–348. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2015.10.022
- [23] UMEDA, Junko, Katsuyoshi KONDOH, Masashi KAWAKAMI a Hisashi IMAI. Powder metallurgy magnesium composite with magnesium silicide in using rice husk silica particles. *Powder Technology* [online]. 2009, **189**(3), 399–403. ISSN 00325910. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2008.08.007
- [24] JAROSLAV, Čapek a Dalibor VOJTĚCH. Characterization of porous magnesium prepared by powder metallurgy - influence of powder shape. *Manufacturing Technology* [online]. 2014, **14**(3), 271–275. ISSN 12132489. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2012.10.002
- [25] TODD, Iain a Alfred T. SIDAMBE DR. *Advances in Powder Metallurgy* [online]. 2013. ISBN 9780857094209. Dostupné z: doi:10.1533/9780857098900.1.109
- [26] PARK, Kwangjae, Jehong PARK a Hansang KWON. Effect of intermetallic compound on the Al-Mg composite materials fabricated by mechanical ball milling and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2018, **739**, 311–318. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.054
- [27] MANNE, Bhaskar, Srikanth BONTA, M.R. RAMESH, Munishamaiah KRISHNA a

- Vamsi Krishna BALLA. Solid state amorphization of Mg-Zn-Ca system via mechanical alloying and characterization. *Advanced Powder Technology* [online]. 2016, **28**(1), 223–229. ISSN 09218831. Dostupné z: doi:10.1016/j.apr.2016.09.032
- [28] MARTÍNEZ, C., S. ORDOÑEZ, D. GUZMÁN, D. SERAFINI, I. ITURRIZA a O. BUSTOS. Phase evolution and thermal stability of 2 Mg-Cu alloys processed by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2013, **581**, 241–245. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.064
- [29] DUAN, Cuiyuan, Cheng CHEN, Jiaping ZHANG, Yifu SHEN a Xiaomei FENG. Nitriding of Fe-18Cr-8Mn stainless steel powders by mechanical alloying method with dual nitrogen source. *Powder Technology* [online]. 2016, **294**, 330–337. ISSN 1873328X. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2016.02.048
- [30] ELSAYED, Ayman, Katsuyoshi KONDOH, Hisashi IMAI a Junko UMEDA. Microstructure and mechanical properties of hot extruded Mg–Al–Mn–Ca alloy produced by rapid solidification powder metallurgy. *Materials & Design* [online]. 2010, **31**(5), 2444–2453. ISSN 02613069. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2009.11.054
- [31] BEDDOES, J. a M.J. BIBBY. Principles of Metal Manufacturing Processes. *Principles of Metal Manufacturing Processes* [online]. 1999, 232–269. Dostupné z: doi:10.1016/B978-034073162-8/50012-6
- [32] ELSAYED, Ayman, Junko UMEDA a Katsuyoshi KONDOH. The texture and anisotropy of hot extruded magnesium alloys fabricated via rapid solidification powder metallurgy. *Materials and Design* [online]. 2011, **32**(8–9), 4590–4597. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2011.03.066
- [33] HASSAN, S. F., Khin Sandar TUN a M. GUPTA. Effect of sintering techniques on the microstructure and tensile properties of nano-yttria particulates reinforced magnesium nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2011, **509**(11), 4341–4347. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.064
- [34] YUAN, Zewei, Zhuji JIN, Renke KANG a Quan WEN. Tribochemical polishing CVD diamond film with FeNiCr alloy polishing plate prepared by MA-HPS technique. *Diamond and Related Materials* [online]. 2012, **21**, 50–57. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2011.10.015
- [35] IWAOKA, Taku a Mitsuru NAKAMURA. Effect of Compaction Temperature on Sinterability of Magnesium and Aluminum Powder Mixtures by Warm Compaction Method. *Materials Transactions* [online]. 2011, **52**(5), 943–947. ISSN 1347-5320. Dostupné z: doi:10.2320/matertrans.L-MZ201129

- [36] ZHAO, Y. F., J. J. SI, J. G. SONG a X. D. HUI. High strength Mg-Zn-Ca alloys prepared by atomization and hot pressing process. *Materials Letters* [online]. 2014, **118**, 55–58. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2013.12.053
- [37] ZHANG, Xue, Xiao Wu LI, Ji Guang LI a Xu Dong SUN. Preparation and mechanical property of a novel 3D porous magnesium scaffold for bone tissue engineering. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2014, **42**, 362–367. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2014.05.044
- [38] LABIB, F., R. MAHMUDI a H.M. GHASEMI. Impression creep behavior of extruded Mg–SiCp composites. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2015, **640**, 91–97. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2015.05.090
- [39] GARCÍA, José, Sven ENGLUND a Fredrik HAGLÖF. Controlling cobalt capping in sintering process of cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. 2016. ISSN 22133917. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijrmhm.2016.06.008
- [40] MICHNA, Štefan, Ivan LUKÁČ, Vladivoj OČENÁŠEK, Rudolf KOŘENÝ, Jaromír DRÁPALA, Heinz SCHNEIDER, Andrea MIŠKUFOVÁ a Michna IVAN. *Encyklopedie Hliníku*. 2005. ISBN 80-89041-88-4.
- [41] YAPICI, G. G. a I. KARAMAN. Common trends in texture evolution of ultra-fine-grained hcp materials during equal channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2009, **503**(1–2), 78–81. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2008.01.098
- [42] ZHENG, Baolong, Osman ERTORER, Ying LI, Yizhang ZHOU, Suveen N. MATHAUDHU, Chi Y.A. TSAO a Enrique J. LAVERNIA. High strength, nano-structured Mg-Al-Zn alloy. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2011, **528**(4–5), 2180–2191. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2010.11.073
- [43] TAHIR, AM. Alloy element redistribution during sintering of powder metallurgy steels [online]. 2014, (May 2014). Dostupné z: <http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2:717356>
- [44] GERMAN, Randall M. Fundamentals of sintering. *ASM International, Engineered Materials Handbook*. 1991, **4**, 260–269.
- [45] FRIEDRICH, Horst E. a Barry L. MORDIKE. *Magnesium technology: Metallurgy, design data, applications* [online]. 2006. ISBN 3540205993. Dostupné z: doi:10.1007/3-540-30812-1
- [46] SEYEDRAOUFI, Z. S. a Sh MIRDAMADI. Synthesis, microstructure and mechanical properties of porous Mg-Zn scaffolds. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical*

- Materials* [online]. 2013, **21**, 1–8. ISSN 17516161. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2013.01.023
- [47] YUAN, Xiaomin a Shouqiang HUANG. Microstructural characterization of MWCNTs/magnesium alloy composites fabricated by powder compact laser sintering. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, **620**, 80–86. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2014.09.128
- [48] Z. ZULKOFFLI, J. Syarif and Sajuri. Fabrication of Az61 / Sic Composites By Powder Metallurgy Process. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering (IJMME)*. 2009, **4**(2), 156–159.
- [49] PARDO, A., S. MERINO, M. C. MERINO, I. BARROSO, M. MOHEDANO, R. ARRABAL a F. VIEJO. Corrosion behaviour of silicon-carbide-particle reinforced AZ92 magnesium alloy. *Corrosion Science* [online]. 2009, **51**(4), 841–849. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2009.01.024
- [50] RATNA SUNIL, B., C. GANAPATHY, T. S. SAMPATH KUMAR a Uday CHAKKINGAL. Processing and mechanical behavior of lamellar structured degradable magnesium-hydroxyapatite implants. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2014, **40**, 178–189. ISSN 18780180. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2014.08.016
- [51] RASHAD, Muhammad, Fusheng PAN, Huanhuan HU, Muhammad ASIF, Shahid HUSSAIN a Jia SHE. Enhanced tensile properties of magnesium composites reinforced with graphene nanoplatelets. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2015, **630**, 36–44. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2015.02.002
- [52] ZHANG, Faming, Carmen MIHOC, Furqan AHMED, Christian LATHE a Eberhard BURKEL. Thermal stability of carbon nanotubes, fullerene and graphite under spark plasma sintering. *Chemical Physics Letters* [online]. 2011, **510**(1–3), 109–114 [vid. 2018-05-25]. Dostupné z: doi:10.1016/J.CPLETT.2011.05.013
- [53] WEI, Sai, Zhao-Hui ZHANG, Fu-Chi WANG, Xiang-Bo SHEN, Hong-Nian CAI, Shu-Kui LEE a Lu WANG. Effect of Ti content and sintering temperature on the microstructures and mechanical properties of TiB reinforced titanium composites synthesized by SPS process. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2013, **560**, 249–255 [vid. 2018-05-25]. Dostupné z: doi:10.1016/J.MSEA.2012.09.064
- [54] HUNGRÍA, T., H. AMORÍN, M. ALGUERÓ a A. CASTRO. Nanostructured ceramics of BiScO₃–PbTiO₃ with tailored grain size by spark plasma sintering. *Scripta Materialia* [online]. 2011, **64**(1), 97–100 [vid. 2018-05-25]. Dostupné

z: doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2010.09.023

- [55] ARAI, Koya, Asumi SASAKI, Yuto KIMORI, Miharuru IIDA, Tomoyuki NAKAMURA, Yuki YAMAGUCHI, Kenjiro FUJIMOTO, Ryuji TAMURA, Tsutomu IIDA a Keishi NISHIO. Thermoelectric properties of Sb-doped Mg₂(Si_{0.95}Ge_{0.05}) synthesized by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* [online]. 2015, **195**, 45–49. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2015.01.008
- [56] EDMONTON, Alberta a CANADA. *PARTICLE PACKING, COMPACTION AND SINTERING IN POWDER METALLURGY* [online]. B.m., 1998 [vid. 2018-05-17]. UNIVERSITY OF ALBERTA. Dostupné z: http://www.collectionscanada.gc.ca/obj/s4/f2/dsk2/tape17/PQDD_0014/NQ34746.pdf
- [57] DUTTA, Goutam a Dipankar BOSE. Effect of Sintering Temperature on Density, Porosity and Hardness of a Powder Metallurgy Component. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering Website: www.ijetae.com*. 2012, **2**(8), 121–123.
- [58] HABIBI, Meisam K., Abdelmagid S. HAMOUDA a Manoj GUPTA. Hybridizing boron carbide (B₄C) particles with aluminum (Al) to enhance the mechanical response of magnesium based nano-composites. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2013, **550**, 83–93. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2012.09.128
- [59] SONG, Shi-Xue, Zhi WANG a Guo-Pu SHI. Heating mechanism of spark plasma sintering. *Ceramics International* [online]. 2013, **39**(2), 1393–1396 [vid. 2018-05-25]. Dostupné z: doi:10.1016/J.CERAMINT.2012.07.080
- [60] ZHANG, Zhao-Hui, Zhen-Feng LIU, Ji-Fang LU, Xiang-Bo SHEN, Fu-Chi WANG a Yan-Dong WANG. The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge. *Scripta Materialia* [online]. 2014, **81**, 56–59 [vid. 2018-05-25]. Dostupné z: doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2014.03.011
- [61] SUÁREZ, M, A FERNÁNDEZ a JI MENÉNDEZ. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. *Sintering Applications* [online]. 2013, 319. ISSN 978-953-51-0974-7. Dostupné z: doi:<http://dx.doi.org/10.5772/53706>
- [62] CHENG, Yinlong, Zeqin CUI, Linxin CHENG, Dianqing GONG a Wenxian WANG. Effect of particle size on densification of pure magnesium during spark plasma sintering. *Advanced Powder Technology* [online]. 2017, **28**(4), 1129–1135. ISSN 15685527. Dostupné z: doi:10.1016/j.apt.2017.01.017
- [63] SHEN, J., H. IMAI, B. CHEN, X. YE, J. UMEDA a K. KONDOH. Deformation

- mechanisms of pure Mg materials fabricated by using pre-rolled powders. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2016, **658**, 309–320. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2016.02.027
- [64] MUHAMMAD, Wan Nur Azrina Wan, Zainuddin SAJURI, Yoshiharu MUTOH a Yukio MIYASHITA. Microstructure and mechanical properties of magnesium composites prepared by spark plasma sintering technology. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2011, **509**(20), 6021–6029. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.153
- [65] MONDET, Mathieu, Elodie BARRAUD, Sébastien LEMONNIER, Nathalie ALLAIN a Thierry GROSDIDIER. Optimisation of the mechanical properties of a Spark Plasma Sintered (SPS) magnesium alloy through a post-sintering in-situ precipitation treatment. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **698**, 259–266. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.066
- [66] KRISHNASWAMY, Hariharan, Moon Jo KIM, Sung-Tae HONG, Daeyong KIM, Jung-Han SONG, Myoung-Gyu LEE a Heung Nam HAN. Electroplastic behaviour in an aluminium alloy and dislocation density based modelling. *Materials & Design* [online]. 2017, **124**, 131–142 [vid. 2018-05-28]. Dostupné z: doi:10.1016/J.MATDES.2017.03.072
- [67] CONRAD, Hans. Thermally activated plastic flow of metals and ceramics with an electric field or current. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2002, **322**(1–2), 100–107 [vid. 2018-05-28]. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(01)01122-4
- [68] ANDANI, Mohsen Taheri, Narges SHAYESTEH MOGHADDAM, Christoph HABERLAND, David DEAN, Michael J. MILLER a Mohammad ELAHINIA. Metals for bone implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering. *Acta Biomaterialia* [online]. 2014, **10**(10), 4058–4070. ISSN 18787568. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2014.06.025
- [69] HENDRICKX, P., J. MILLIGAN a M. BROCHU. Consideration of particle rearrangement during the modeling of spark plasma densification of Al-Mg alloy powders. *Scripta Materialia* [online]. 2015, **102**, 7–10. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2015.01.003
- [70] MONDET, M., E. BARRAUD, S. LEMONNIER, J. GUYON, N. ALLAIN a T. GROSDIDIER. Microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy developed by Spark Plasma Sintering. *Acta Materialia* [online]. 2016, **119**, 55–67. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.08.006
- [71] SUWAS, Satyam, G. GOTTSTEIN a R. KUMAR. Evolution of crystallographic texture during equal channel angular extrusion (ECAE) and its effects on secondary processing of

- magnesium. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2007, **471**(1–2), 1–14. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2007.05.030
- [72] SOMEKAWA, Hidetoshi a Toshiji MUKAI. Effect of grain refinement on fracture toughness in extruded pure magnesium. *Scripta Materialia* [online]. 2005, **53**(9), 1059–1064. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2005.07.001
- [73] DIXIT, Neha, Kelvin Y. XIE, Kevin J. HEMKER a K. T. RAMESH. Microstructural evolution of pure magnesium under high strain rate loading. *Acta Materialia* [online]. 2015, **87**, 56–67. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2014.12.030
- [74] LIN, H. K., Jacob C. HUANG a T. G. LANGDON. Relationship between texture and low temperature superplasticity in an extruded AZ31 Mg alloy processed by ECAP. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2005, **402**(1–2), 250–257. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2005.04.018
- [75] ANTONOVA, O.V., A.Y. VOLKOV, D.A. KOMKOVA a B.D. ANTONOV. Microstructure and texture of pure magnesium after room-temperature lateral extrusion. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2017, **706**(May), 319–329. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2017.08.080
- [76] CABEZA, Sandra, Gerardo GARCÉS, Pablo PÉREZ a Paloma ADEVA. Properties of WZ21 (% wt) alloy processed by a powder metallurgy route. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2015, **46**, 115–126. ISSN 18780180. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2015.02.022
- [77] ZHU, Yuntian Theodore a Terry C. LOWE. Observations and issues on mechanisms of grain refinement during ECAP process. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2000, **291**(1), 46–53. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(00)00978-3
- [78] PARSHIKOV, R A, A I RUDSKOY, A M ZOLOTOV a O V TOLOCHKO. Technological Problems of Equal Channel Angular Pressing. 2013, **34**, 26–36.
- [79] XIAO, Tong. Equal-Channel Angular Pressing as a New Processing to Control the Microstructure and Texture of Metallic Sheets. *Materials Sciences and Applications* [online]. 2012, **3**(September), 600–605. ISSN 2153-117X. Dostupné z: doi:10.4236/msa.2012.39086
- [80] YAMASHITA, A., Z. HORITA a T.G. LANGDON. Improving the mechanical properties of magnesium and a magnesium alloy through severe plastic deformation. *Mater. Sci. Eng.* 2001, **300**(1), 142.
- [81] LIU, Huan, Jia JU, Jing BAI, Jiapeng SUN, Dan SONG, Jingli YAN, Jinghua JIANG a Aibin MA. Preparation, Microstructure Evolutions, and Mechanical Property of an Ultra-

- Fine Grained Mg-10Gd-4Y-1.5Zn-0.5Zr Alloy. *Metals* [online]. 2017, **7**(10), 398. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met7100398
- [82] BAKER, I., D. ILIESCU a Y. LIAO. Containerless Consolidation of Mg Powders Using ECAE. *Materials and Manufacturing Processes* [online]. 2010, **25**(12), 1381–1384. ISSN 1042-6914. Dostupné z: doi:10.1080/10426914.2010.495031
- [83] YU, Xia, Yulong LI a Li LI. Fracture mechanism of AZ31 magnesium alloy processed by equal channel angular pressing comparing three point bending test and tensile test. *Engineering Failure Analysis* [online]. 2015, **58**, 322–335. ISSN 13506307. Dostupné z: doi:10.1016/j.engfailanal.2015.04.020
- [84] STRÁSKÁ, Jitka, Miloš JANEČEK, Jenő GUBICZA, Tomáš KRAJŇÁK, Eun Yoo YOON a Hyoung Seop KIM. Evolution of microstructure and hardness in AZ31 alloy processed by high pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2015, **625**, 98–106. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2014.12.005
- [85] MALHEIROS, Livia Raquel C, Roberto Braga FIGUEIREDO a Terence G. LANGDON. Grain size and microhardness evolution during annealing of a magnesium alloy processed by high-pressure torsion. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2015, **4**(1), 14–17. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2014.10.008
- [86] MENG, Fanqiang, Julian M. ROSALIE, Alok SINGH, Hidetoshi SOMEKAWA a Koichi TSUCHIYA. Ultrafine grain formation in Mg-Zn alloy by in situ precipitation during high-pressure torsion. *Scripta Materialia* [online]. 2014, **78–79**, 57–60. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2014.01.036
- [87] EDALATI, Kaveh, Akito YAMAMOTO, Zenji HORITA a Tatsumi ISHIHARA. High-pressure torsion of pure magnesium: Evolution of mechanical properties, microstructures and hydrogen storage capacity with equivalent strain. *Scripta Materialia* [online]. 2011, **64**(9), 880–883. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2011.01.023
- [88] LEE, Han Joo, Sang Kyung LEE, Ki Ho JUNG, Geun An LEE, Byungmin AHN, Megumi KAWASAKI a Terence G. LANGDON. Evolution in hardness and texture of a ZK60A magnesium alloy processed by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2015, **630**, 90–98. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2015.02.011
- [89] AL-ZUBAYDI, Ahmed S J, Alexander P. ZHILYAEV, Shun C. WANG a Philippa A S REED. Superplastic behaviour of AZ91 magnesium alloy processed by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2015, **637**, 1–11. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2015.04.004
- [90] SAKAI, Genki, Zenji HORITA a Terence G. LANGDON. Grain refinement and

- superplasticity in an aluminum alloy processed by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2005, **393**(1–2), 344–351. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2004.11.007
- [91] OPPEDAL, A. L., H. EL KADIRI, C. N. TOMÉ, G. C. KASCHNER, Sven C. VOGEL, J. C. BAIRD a M. F. HORSTEMEYER. Effect of dislocation transmutation on modeling hardening mechanisms by twinning in magnesium. *International Journal of Plasticity* [online]. 2012, **30–31**, 41–61. ISSN 07496419. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijplas.2011.09.002
- [92] DEL VALLE, J. A., P. REY, D. GESTO, D. VERDERA, J. A. JIMÉNEZ a O. A. RUANO. Mechanical properties of ultra-fine grained AZ91 magnesium alloy processed by friction stir processing. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2015, **628**, 198–206. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2015.01.030
- [93] CHOI, H. J., Y. KIM, J. H. SHIN a D. H. BAE. Deformation behavior of magnesium in the grain size spectrum from nano- to micrometer. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2010, **527**(6), 1565–1570. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2009.10.035
- [94] HAHN, Eric N. a Marc A. MEYERS. Grain-size dependent mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2015, **646**, 101–134. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2015.07.075
- [95] RASHAD, Muhammad, Fusheng PAN, Jianyue ZHANG a Muhammad ASIF. Use of high energy ball milling to study the role of graphene nanoplatelets and carbon nanotubes reinforced magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, **646**, 223–232. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.051
- [96] FENG, Ailing a Yong HAN. The microstructure, mechanical and corrosion properties of calcium polyphosphate reinforced ZK60A magnesium alloy composites. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2010, **504**(2), 585–593. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2010.06.013
- [97] GUPTA, M. a W. L E WONG. Magnesium-based nanocomposites: Lightweight materials of the future. *Materials Characterization* [online]. 2015, **105**, 30–46. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2015.04.015
- [98] ANISH, R., M. SIVAPRAGASH a G. ROBERTSINGH. Compressive behaviour of SiC/ncsc reinforced Mg composite processed through powder metallurgy route. *Materials and Design* [online]. 2014, **63**, 384–388. ISSN 18734197. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2014.06.040

- [99] RASHAD, Muhammad, Fusheng PAN, Muhammad ASIF, Jia SHE a Ahsan ULLAH. Improved mechanical proprieties of „magnesium based composites" with titanium-aluminum hybrids. *Journal of Magnesium and Alloys* [online]. 2015, **3**(1), 1–9. ISSN 22139567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jma.2014.12.010
- [100] YAZDIMAMAGHANI, Mostafa, Mehdi RAZAVI, Daryoosh VASHAEE a Lobat TAYEBI. Surface modification of biodegradable porous Mg bone scaffold using polycaprolactone/bioactive glass composite. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2015, **49**, 436–444. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2015.01.041
- [101] WANG, Xin, Lianxi HU, Kai LIU a Yinling ZHANG. Grain growth kinetics of bulk AZ31 magnesium alloy by hot pressing. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2012, **527**, 193–196. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2012.03.006
- [102] GARCÉS, G., F. DOMÍNGUEZ, P. PÉREZ, G. CARUANA a P. ADEVA. Effect of extrusion temperature on the microstructure and plastic deformation of PM-AZ92. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2006, **422**(1–2), 293–298. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2005.11.069
- [103] RAZAVI, M., M. H. FATHI a M. MERATIAN. Fabrication and characterization of magnesium-fluorapatite nanocomposite for biomedical applications. *Materials Characterization* [online]. 2010, **61**(12), 1363–1370. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2010.09.008
- [104] RAZAVI, M., M. H. FATHI a M. MERATIAN. Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion evaluation of biodegradable AZ91-FA nanocomposites for biomedical applications. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2010, **527**(26), 6938–6944. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2010.07.063
- [105] ZHOU, Tao, Mingbo YANG, Zhiming ZHOU, Jianjun HU a Zhenhua CHEN. Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified/powder metallurgy Mg-6Zn and Mg-6Zn-5Ca at room and elevated temperatures. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2013, **560**, 161–166. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2013.01.066
- [106] CHUNMIAO, Yuan, Yu LIFU, Li CHANG, Li GANG a Zhong SHENGJUN. Thermal analysis of magnesium reactions with nitrogen/oxygen gas mixtures. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2013, **260**, 707–714. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2013.06.047
- [107] *Laboratory of Plasma Technologies* [online]. [vid. 2018-07-09]. Dostupné z: http://www.ipp.cas.cz/vedecka_struktura_ufp/materialove-inzenyrstvi/galerie/04-

LPT.html

- [108] WANG, Lifei, Ehsan MOSTAED, Xiaoqing CAO, Guangsheng HUANG, Alberto FABRIZI, Franco BONOLLO, Chengzhong CHI a Maurizio VEDANI. Effects of texture and grain size on mechanical properties of AZ80 magnesium alloys at lower temperatures. *Materials and Design* [online]. 2016, **89**, 1–8. ISSN 18734197. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2015.09.153
- [109] ZHUANG, Huaye, Yong HAN a Ailing FENG. Preparation, mechanical properties and in vitro biodegradation of porous magnesium scaffolds. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2008, **28**(8), 1462–1466. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2008.04.001