



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**PŘÍPRAVA STRUKTUR DUPLEXNÍHO TYPU CESTOU  
MECHANICKÉHO LEGOVÁNÍ A SPS**

DUPLEX MICROSTRUCTURES PREPARATION BY MECHANICAL ALLOYING AND SPARK PLASMA  
SINTERING

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Oksana Neboha**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Igor Moravčík, Ph.D.**

**BRNO 2020**

# Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka:	<b>Bc. Oksana Neboha</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	<b>Ing. Igor Moravčík, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

## **Příprava struktur duplexního typu cestou mechanického legování a SPS**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Přes poměrně dlouhou historii aplikací představuje prášková metalurgie velmi progresivní metodu přípravy materiálů kompozitního typu. Novost spočívá v pokročilých metodách přípravy výchozích prášků, zejména na bázi mechano–chemických reakcí při mechanickém mletí, ale i v nových přístupech k tvorbě materiálů založených např. na zkušenostech s deformačním a lomovým chováním přírodních materiálů. Předmětem práce bude příprava struktury duplexního typu z prášku slitiny výrazně houževnaté v kombinaci s práškem slitiny výrazně pevné. Diplomant pod odborným vedením zvládne základní postupy mechanického legování a další úpravy prášků, mikrostrukturní analýzu prášků a připravených objemových materiálů a vyhodnocení základních mechanických vlastností.

### **Cíle diplomové práce:**

Cílem práce je připravit metodami práškové metalurgie materiál s duplexní strukturou a vyhodnotit jeho mikrostrukturní parametry, případně v kombinaci s vybranými mechanickými vlastnostmi.

### **Seznam doporučené literatury:**

EL-ESKANDARANY, M. S. Mechanical Alloying: For Frabrication of Advanced Engineering Materials. Elsevier Science, 2001. ISBN: 081551462X.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science [online]. 2001, 46(1-2), 1-184 [cit. 2018-11-16]. DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9. ISSN 00796425. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642599000109>

GAUTHIER, M. et al. Volume 7 of ASM Handbook Powder Metal Technologies and Applications. ASM International, 1998. ISBN 0-87170-387-4

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

# Abstrakt

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu materiálu s duplexní strukturou metodami práškové metalurgie. Kombinací dvou nebo více existujících materiálů v různých geometriích lze vytvořit hybridní materiál. Takto nově vzniklý kompozit může zajistit superpozici vlastností výchozích materiálů (prášků), tj. mít zlepšenou kombinaci požadovaných vlastností.

V teoretické části jsou detailně popsány hybridní materiály a také architekturované materiály, které obsahují vysoce řízené struktury. Řízení struktury umožňuje měnit rozmanitost možných geometrií a otevírá celou řadu dalších užitečných vlastností. Získat kompozitní materiály lze pomocí mechanického legování, a proto se tato diplomová práce také věnuje mechanickému legování a slinovací metodě SPS. V experimentální části je pak popsán postup přípravy čtyř vzorků kompozitů s duplexní strukturou z prášku slitiny výrazně houževnaté (austenitická ocel 316L) v kombinaci s práškem slitiny výrazně pevné (karbonitrid titanu). Podstatnou částí této práce je charakterizace těchto čtyř vzorků metodami elektronové mikroskopie (SEM, TEM, EDS) doplněná měřením tvrdosti.

## Klíčová slova

materiál s duplexní mikrostrukturou, hybridní materiál, architekturovaný materiál, bioinspirovaný materiál, mechanické legování, SPS

## Abstract

This master's thesis focuses on duplex microstructures preparation by powder metallurgy. A hybrid material can be created by combining two or more existing materials in different geometries, and thus the newly formed composite can provide a superposition of the properties of the starting materials (powders). This means that it will have an improved combination of the required properties.

The theoretical part describes in detail the hybrid materials and the architected materials that contain highly controlled structures. Structure control allows to change the variety of possible geometries and opens up a number of other useful properties. Therefore, this thesis also deals with the mechanical alloying and SPS. The experimental part describes procedures of preparation of four samples of composites with a duplex structure from a powder of a significantly tough alloy (austenitic steel 316L) in combination with a powder of a significantly strong alloy (titanium carbonitride). A crucial part of this thesis is characterization of these four samples by electron microscopy methods (SEM, TEM, EDS) and supported by hardness measuring.

## Key words

material with duplex microstructures, hybrid material, architected material, mechanical alloying, SPS.

## **Bibliografická citace**

Citace tištěné práce:

NEBOHA, Oksana. Příprava struktur duplexního typu cestou mechanického legování a SPS. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/121641>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Igor Moravčík.

Citace elektronického zdroje:

NEBOHA, Oksana. Příprava struktur duplexního typu cestou mechanického legování a SPS [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/121641>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Igor Moravčík.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci na téma "Příprava struktur duplexního typu cestou mechanického legování a SPS " vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

..... června 2020

.....

Bc. Oksana Neboha

## Poděkování

Chtěla bych poděkovat zejména vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Igoru Moravčíkovi, Ph.D za pomoc, důležité rady, ochotný přístup a trpělivost.

Další poděkování patří lidem, kteří mi pomáhali s analýzou vzorků pomocí TEM pro tuto diplomovou práci, je to Dr. Petro Minárik a Dr. Jozefa Veselý.

Dále bych chtěla poděkovat celému kolektivu ÚMVI za důležité rady a přátelské prostředí.

Také velké poděkování patří mé rodině a kamarádům za podporu a trpělivost během zpracování diplomové práce.

# Obsah

1 ÚVOD .....	7
2 MECHANICKÉ LEGOVÁNÍ .....	8
2.1 Zásady mechanického legování .....	8
2.2 Druhy zařízení pro mletí prášků .....	10
2.2.1 Mlýn typu SPEX .....	10
2.2.2 Planetové mlýny .....	11
2.2.3 Atritor .....	12
2.3 Mlecí nádoby .....	13
2.4 Rychlost mletí .....	13
2.5 Čas mletí .....	13
2.6 Mlecí medium .....	14
2.7 Hmotnostní poměr koulí a prášku .....	14
2.8 Mlecí atmosféra .....	15
3 ZHUTŇOVACÍ METODY .....	16
3.1 Jiskrové plazmové slinování (Spark plasma sintering – SPS) .....	16
3.2 Izostatické lisování za tepla (Hot isostatic pressing – HIP) .....	18
4 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY .....	20
4.1 Kompozitní materiály s kovovou maticí .....	22
4.2 Architekturované materiály a materiály inspirované přírodou .....	24
4.3 Příklady kompozitů s architekturovanou strukturou připravených metodami práškové metalurgie .....	30
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	39
5.1 Vstupní prášky .....	39
5.2 Příprava vzorků .....	40
5.2.1 Příprava prášku čisté oceli AISI 316L .....	40
5.2.2 Příprava práškové směsi s karbonitridy .....	41
5.2.3 Metalografická příprava vzorků .....	42
5.2.4 Příprava práškových směsí pro zhutňování pomocí SPS .....	44
5.2.5 Slinování pomocí SPS metody .....	44
5.3 Analýza připravených vzorků .....	46
6 VÝSLEDKY .....	49
6.1 Analýza výchozího prášku .....	49
6.1.1 Mikrostruktura prášků .....	49
6.2 Analýza slinutých prášků .....	54
6.2.1 Mikrostruktura slinutých prášků .....	54
6.2.2 EDS analýza .....	59



6.2.3 Mikrotvrdost slinutých prášků .....	62
6.2.4 Nanoindentace slinutých prášků.....	63
7 DISKUZE.....	66
7.1 Vliv změny parametrů mechanického legování/smíchaní prášků .....	66
7.2 Vliv žíhání .....	69
7.3 Mikro a nanotvrdosti získaných materiálů s duplexní strukturou .....	69
8 ZÁVĚR .....	71
Seznam použité literatury.....	72
Příloha A .....	76

# 1 ÚVOD

V současné době mohou být vyráběny prášky prakticky všech kovů. Různé procesy výroby prášku umožňují přesnou kontrolu jejich chemického složení a fyzikálních vlastností, což umožňuje jejich přizpůsobení pro cílené aplikace. Výrobní procesy z práškových materiálů vždy zahrnují alespoň dva kroky: prvním je samotná výroba prášku a následným jeho konsolidace [1-4].

S rozvojem lidstva vzniká naléhavá potřeba vynálezu nových lehkých konstrukčních materiálů, které jsou schopny podporovat účinnější technologie, které slouží řadě strategických oblastí, jako je doprava, konstruování, stavebnictví a skladování nebo přeměna energie. Aby bylo možné tuto výzvu řešit, musejí být vyvinuté materiály, které by nabídly bezprecedentní kombinace tuhosti, pevnosti a houževnatosti při nízké hustotě, které je navíc možné zpracovat do objemných komplexních tvarů a vyrobit s velkým objemem a nízkými náklady.

Tradiční materiály, které se dnes používají, nejsou schopny dosáhnout takových vlastností. Jedná se o klasický problém při navrhování materiálů, kdy se obě klíčové strukturální vlastnosti – pevnost a houževnatost – vzájemně vylučují; pevné materiály jsou vždy křehké, zatímco tvrdé materiály jsou často slabé. Alternativou je použití práškové metalurgie, kde kombinací dvou nebo více existujících materiálů v různých geometriích lze dosáhnout superpozice jejich vlastností a tím pádem vytvořit hybridní materiál.

Pro vynález nových kompozitních materiálů jsou bohatým zdrojem inspirace přírodní organismy. Přirozené strukturální materiály jsou obvykle tvořeny tvrdými a měkkými fázemi uspořádanými ve složitých hierarchických architekturách, s charakteristickými rozměry sahajícími od nanorozměrů k makrorozměrům. Výsledné materiály jsou lehké a často vykazují jedinečné kombinace síly a houževnatosti. Ukázalo se však, že synteticky napodobovat přírodu a vyvinout biomimetické kompozity je obtížné a vyžaduje důkladné zkoumání.

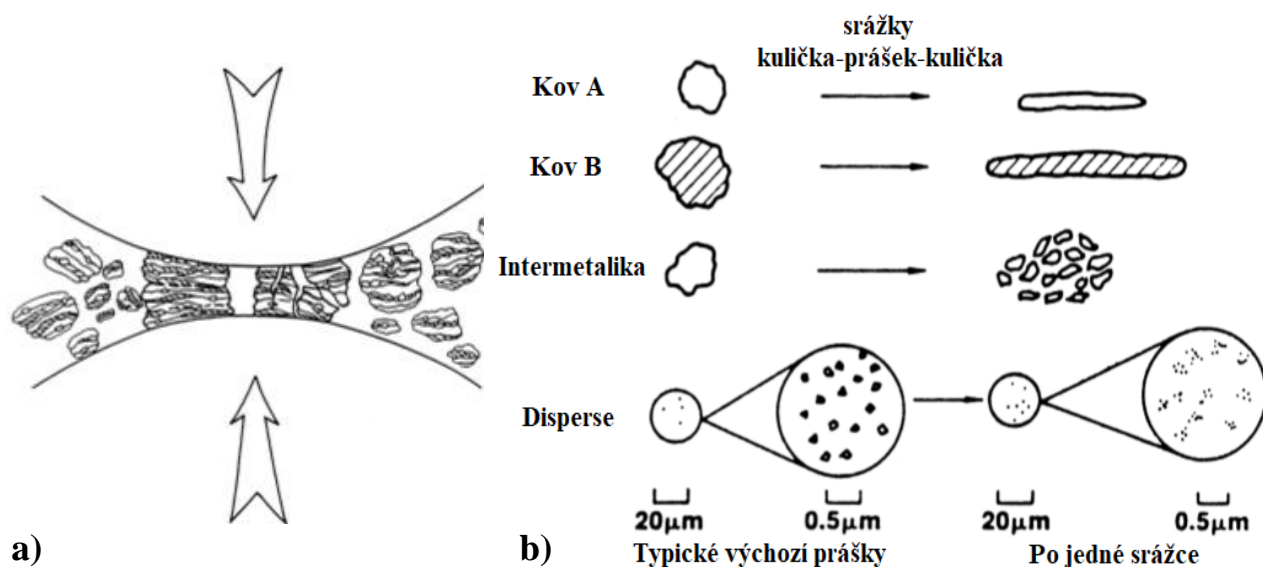
## 2 MECHANICKÉ LEGOVÁNÍ

Mechanické legování je technologie zpracování prášku v pevné fázi, která zahrnuje opakované svařování, štěpení a opětovné svařování práškových částic ve vysokoenergetickém kulovém mlýně [1]. Mechanické legování je jednoduchá a variabilní technika pro syntézu rovnovážných a nerovnovážných fází komerčně použitelných materiálů vyráběných z elementárních prášků. Jedná se také o ekonomický proces s důležitými technickými výhodami. Jednou z největších výhod mechanického legování je možnost syntézy nových slitin, které nejsou možné vyrábět žádnou jinou technikou (například jako je legování normálně nemísitelných prvků) [2,4-6].

### 2.1 Zásady mechanického legování

Mechanické legování je jednou z metod, ve které se používají mechanické principy pro zpracování prášků. Samotný proces mechanického legování se začíná smícháním prášků (buď kovových, nebo keramických) ve vysokoenergetických kulových mlýnech pro tvorbu částic daného chemického složení a struktury. Tohoto lze dosáhnout velmi intenzivním, dlouhodobým mletím, aby vyvolaly nadměrnou plastickou deformaci prášků. Nejčastěji jsou mechanickým legováním vyráběny práškové směsi nanokrystalických materiálů (s krystalitovou velikostí několika nanometrů, obvykle <math><100\text{ nm}</math>). Dále bylo zjištěno, že tato technika může být použita pro vyvolání chemických reakcí v práškových směsích při pokojové teplotě nebo při teplotách srovnatelně nižších, než je obvykle nutné pro syntézu čistých kovů [3,7]. Často je přidáváno přibližně 1 - 2 hmot. % činidla regulujícího proces (kyselina stearová, metanol atd.), aby se zabránilo nadměrnému svařování za studena mezi částicemi prášku, stejně jako přilepení prášků do mlecího média a stěn mlecí misky, za předpokladu, že mlecí prášky jsou tvárné kovy [1,4].

Během vysoko-energetického mlecího procesu jsou prachové částice rozdraceny a poté studené svařeny ve stěnách mlecí nádoby opakovanými nárazy mlecích kuliček (obr. 1) [1].

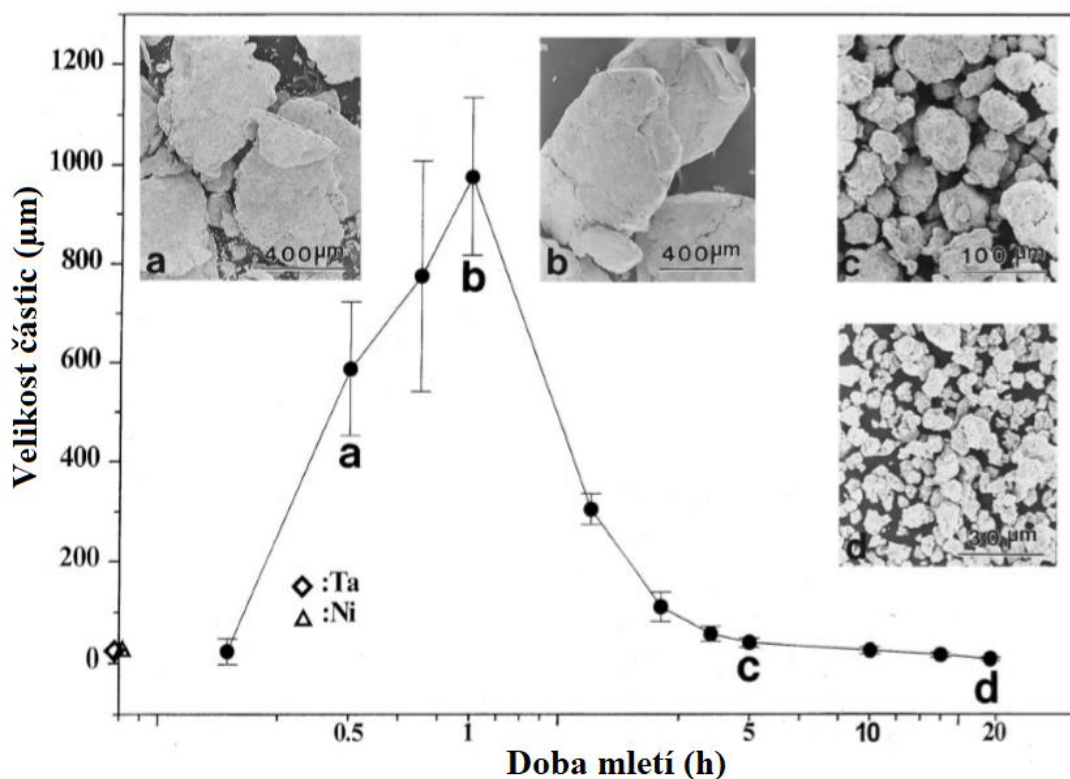


Obr. 1 a) Schéma kolize koulí a práškové směsi; b) Schéma deformací různých složek během mechanického legování [1]

Během každé srážky dvou koulí, nebo koule a stěny mlecí mísy, vznikají mezi nimi práškové částice. Opakované srážky způsobují silnou plastickou deformaci prášků, a tudíž výrazné zvýšení dislokační hustoty. Tvrdost částic se zvyšuje, nicméně jejich plasticita klesá až do bodu úplného

vyčerpání. Potom částice nejsou schopny odolávat nárazům a začínají se lámat. Výsledkem je vytvoření nových povrchů umožňujících nové svařování za studena [1].

Na začátku mletí kovových materiálů jsou práškové částice obvykle měkké, s vysokou schopností pro plastickou deformaci a svařování za studena. V těchto fázích jsou částice obvykle zploštělé (obr. 2 část do b) a jejich velikost významně stoupá (někdy mohou částice růst až na trojnásobek původní velikosti) [1,8]. Objeví se lamelární mikrostruktura složená ze střídajících se vrstev původních prášků – první fáze mechanického legování.



Obr. 2 Závislost velikosti částic na době mletí [1]

Druhá fáze procesu je charakterizována rostoucí plastickou deformací prášků. To má za následek zvýšení tvrdosti a křehkosti, což nakonec končí ve štěpení částic (únavový mechanismus). Rychlost spojování částic je nižší než jejich rychlost rozlamování, a tím pádem průměrná velikost částic klesá (obr. 2 b až c). Proto se lamelární struktura stává jemnější. Vysoká dislokační hustota pak spolu s teplem (vyvolaným nárazy) způsobují zvýšení rychlosti difúze. Po určité době se dosáhne homogenní disperze prvků v prášcích, čímž se vytvoří homogenní prášky, které nepotřebují žíhání [1,7,8].

Kvůli konstantním nárazům kuliček je krystalická velikost prášku více vyrovnaná a homogenní; avšak průměrná velikost částic je relativně stabilní. V tomto okamžiku tento proces dosáhl třetího konečného stavu a morfologie částic se stává sférickou [9].

Prášková směs je rozemleta na požadovaný stav, který se obvykle vztahuje na stav s homogenní distribucí legujících prvků uvnitř práškových částic, tj. každá prášková částice má stejné chemické složení jako požadovaný materiál [1,9]. Mletý prášek se potom zhutňuje a tepelně zpracovává, aby získal požadované mikrostruktury a vlastnosti. Proces mechanického legování má mnoho forem a variací, a tím v závislosti na aplikaci umožňuje dosáhnout požadované mikrostruktury

prášku. Důležitými součástmi procesu mechanického legování jsou tedy suroviny, mlýn a procesní proměnné [1,6,9]. Některé z důležitých parametrů, které mají vliv na konečné složení prášku, jsou:

- druhy mlýnů,
- mlecí nádoby,
- rychlost mletí,
- čas mletí,
- typ, velikost a rozložení velikosti mlecího média,
- hmotnostní poměr koulí a prášku,
- rozsah plnění mlecí nádoby,
- mlecí atmosféra,
- činidlo kontroly procesu a
- mlecí teplota.

Všechny tyto procesní proměnné nejsou zcela nezávislé. Například optimální doba mletí závisí na typu mlýna, velikosti mlecího média, teplotě mletí, hmotnostnímu poměru koulí a prášku atd. V následujících odstavcích budeme diskutovat o účinku těchto proměnných (předpokládáme převážně, že jiné proměnné nemají žádný významný vliv na konkrétní proměnnou, o níž se diskutuje) na konečném produktu získaném po mechanickém legování [1,5,6].

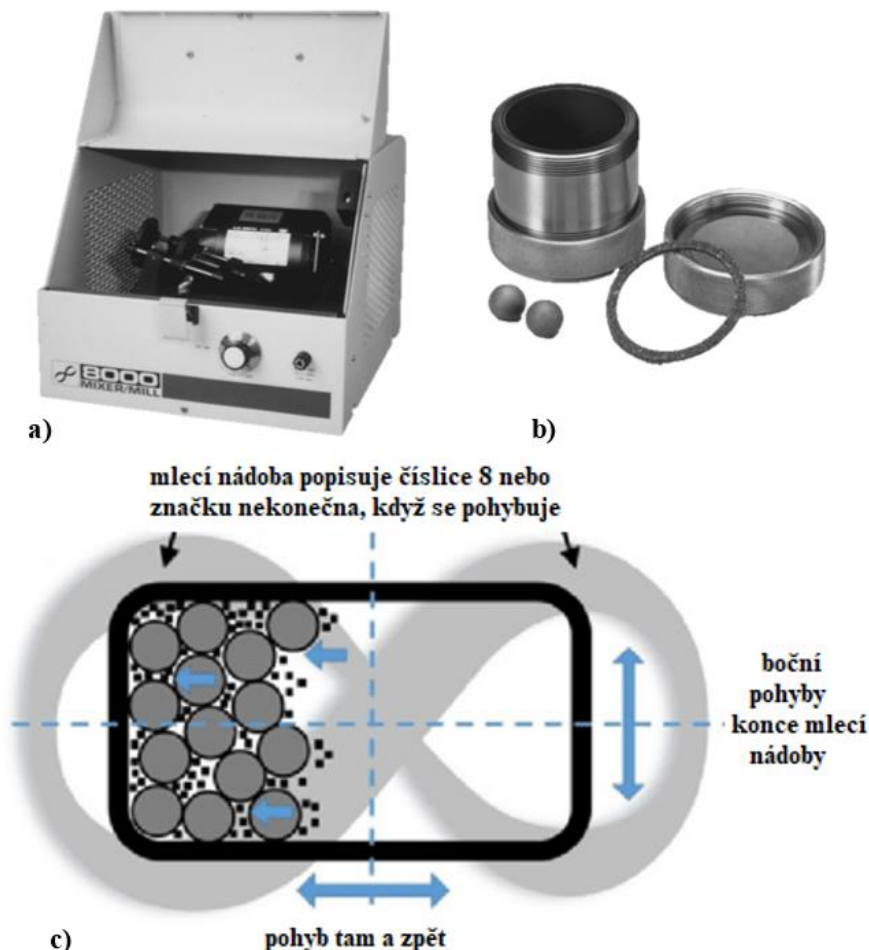
## **2.2 Druhy zařízení pro mletí prášků**

Pro výrobu mechanicky legovaných prášků se používají různé typy vysokoenergetických mlecích zařízení. Liší se jejich kapacitou, efektivností mletí, a dalšími opatřeními pro chlazení, nahřátí atd.

### **2.2.1 Mlýn typu SPEX**

Mlýny typu SPEX (obr. 3 a) najednou umelou asi 10–20 g prášku a nejčastěji jsou používány pro laboratorní výzkum. Obecně mlýny tohoto typu obsahují jednu horizontálně umístěnou válcovou mlecí nádobu, uvnitř které jsou vzorky a mlecí koule, a která se energicky otáčí několikrát za minutu.

Vertikální pohyb mlecí nádoby tam a zpět se kombinuje s horizontálními pohyby, takže se zdá, že mlecí nádoba opisuje číslici 8 nebo značku nekonečna, když se pohybuje. Při každém otočení mlecí nádoby míčky působí na její dno a vzorek, přičemž mele a míchá zkušební prášek. Kvůli amplitudě (asi 5 cm) a rychlosti (asi 1200 ot/min) pohybu nádoby je rychlost míče vysoká (v řádu 5 m/s) a následek je neobvykle velká síla nárazu míče. Proto tyto mlýny lze považovat za vysoce energetické. Nejnovější konstrukce mlýnů SPEX zajišťuje současné mletí prášku ve dvou mlecích nádobách pro simultánní mletí dvou druhů prášků, aby se zvýšila výkonnost. V důsledku zvýšení výkonnosti vzniká nežádoucí zahřívání, a proto toto zařízení obsahuje nucené chlazení, které umožňuje prodloužení doby mletí [4].

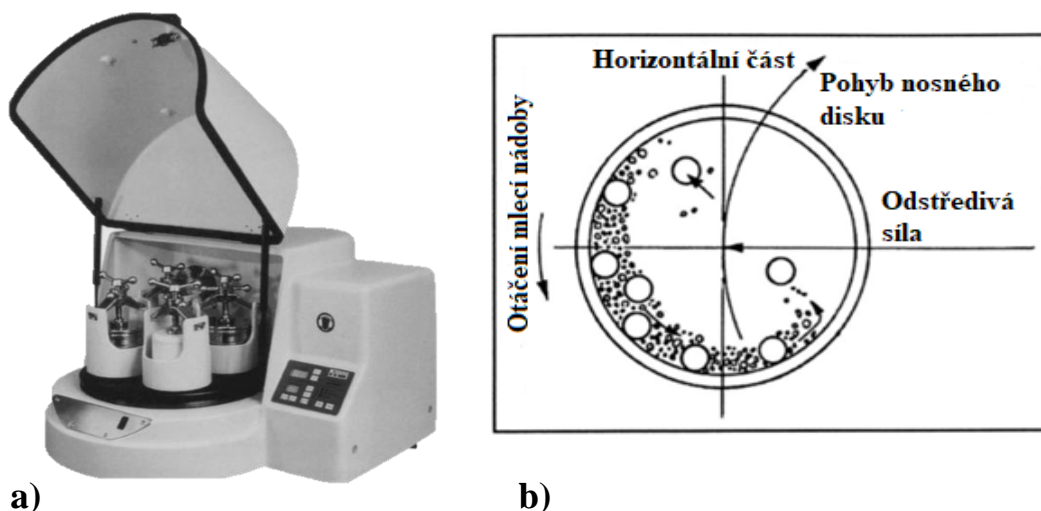


Obr. 3. a) mlýn typu SPEX 8000 ve smontovaném stavu; b) Mlecí nádoby z karbidu wolframu, víčko, těsnění a mlecí kuličky; c) Schéma znázorňující míčový pohyb uvnitř mlýnu (PEX CertiPrep, Metuchen, NJ.) [1]

### 2.2.2 Planetové mlýny

Dalším mlýnem pro provádění mechanického legování je planetový mlýn, ve kterém lze mlít až několik stovek gramů prášku v závislosti na velikosti mlýnu (obr. 4 a).

Planetární kulový mlýn dluží svůj název planetárnímu pohybu svých mlecích nádob (opisuje epicykloidu). Nádoby jsou upevněny na rotujícím nosném disku a speciální hnací mechanismus (planetový přechod) způsobuje otáčení kolem jejich os. Odstředivá síla vyvolaná nádobami, které se otáčejí kolem svých os a druhá odstředivá síla způsobená rotací nosného disku, působí na obsah nádoby sestávající z materiálu, který má být rozemlet, a mlecích kuliček [4]. Vzhledem k tomu, že nádoby a nosný disk se otáčejí v opačných směrech, odstředivé síly střídavě působí stejným a opačným směrem. To způsobí dva efekty. První z nich je třecí efekt – ten vzniká skluzem mlecích koulí po stěně, kdy odstředivá síla přitlačuje materiál i koule na stěnu mlecí nádoby. A druhý je efekt nárazu, ke kterému dochází při změně orientace odstředivých sil a volnému přemístění napříč nádobou materiálu i mlecích koulí dopadajících na protější stranu (obr. 4 b).

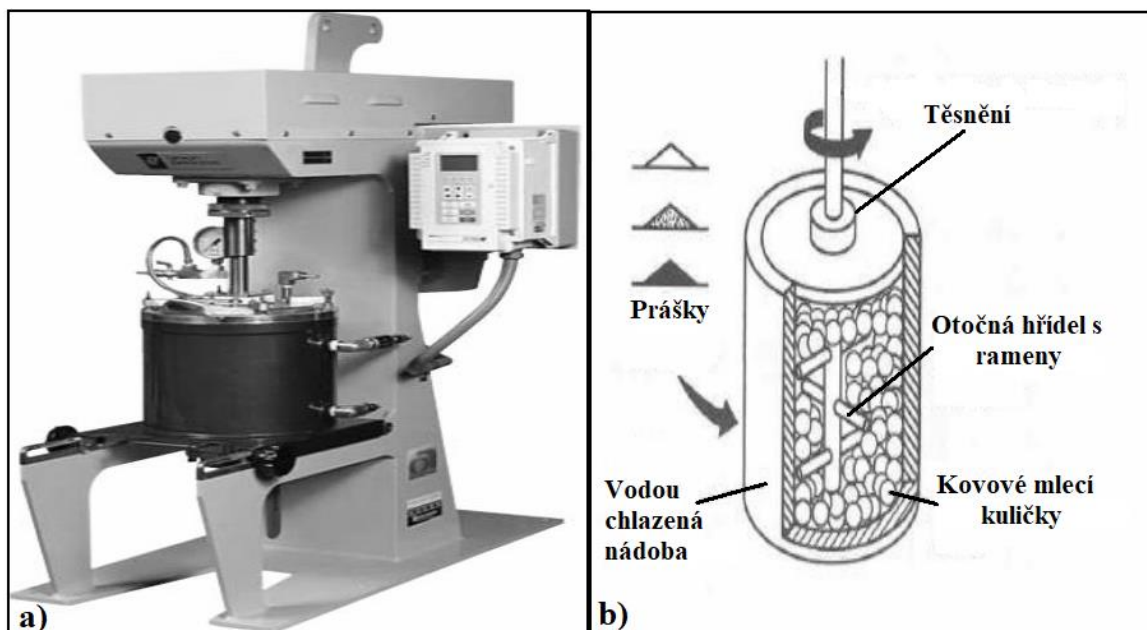


Obr. 4. a) Planetový mlýn se čtyřmi mlecími stanicemi; b) Schéma znázorňující míčový pohyb uvnitř mlýnu (Gilson Company, Inc., Worthington, OH.) [1]

I když je lineární rychlost mlecích koulí v tomto typu mlýnu vyšší než v mlýnech typu SPEX, frekvence dopadů je mnohem větší právě v SPEX. V důsledku toho planetové mlýny ve srovnání s mlýny typu SPEX lze považovat za méně energetické.

### 2.2.3 Atritor

Atritor (kulový mlýn schopný generovat vyšší energii) sestává z vertikálního bubnu uvnitř kterého rotuje hřídel s řadou kolmých ramen (obr. 5 b). Tato ramena se nastavují kolmo k sobě a ony předávají energii mlecím koulím při rotaci hřídele, což způsobuje snížení velikosti prášku kvůli nárazům mezi kuličkami; mezi kuličkami a stěnou nádoby; mezi kuličkami a hřídelí; a mezi kuličkami i rameny. Někdy také může dojít ke zmenšování velikosti částic kvůli mezi částicovým srážkám a skluzu koulí po sobě [1].



Obr. 5. a) Atritor; b) Uspořádání rotujících ramen na hřídeli v atritoru [10]

Atritory jsou mlýny, ve kterých je možné současně mlít velké množství prášku (od 0,5 do 40 kg) (obr. 5 a). Hřídel, která působí na tento prášek, se otáčí vysokou rychlostí (až 250 ot/min). To podmiňuje působení dopadových a smykových sil na materiál. U atritoru rychlost brousícího média je mnohem nižší (asi 0,5 m/s) než v planetových mlýnech nebo mlýnech typu SPEX a následně je nižší energie. Avšak laboratorní atritory pracují zhruba desetkrát rychleji než konvenční kulové mlýny [4].

### 2.3 Mlecí nádoby

Materiál používaný pro mlecí nádobu je důležitý, protože v důsledku nárazu brousícího média na vnitřní stěny mlecí nádoby se nějaký materiál uvolní a dostane se do prášku. To může znečistit prášek nebo změnit chemické vlastnosti prášku, pokud se materiál mlecí nádoby liší od materiálu prášku. Na druhou stranu, jsou-li oba materiály stejné, chemie prášku také může být změněna, pokud nebudou přijata náležitá opatření k vyrovnání dodatečného množství prvku obsaženého v prášku [1,4,5]. Nejčastěji se používá k výrobě mlecí nádoby kalená ocel, nástrojová ocel, kalená chromová ocel, nerezová ocel, WC-Co atd. Pro speciální účely se používají také speciální materiály, jako jsou například měď, titan, slinovaný korund, safír, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Cu-Be atd. [5,6,15-17].

### 2.4 Rychlost mletí

Představujeme si, že čím rychleji se mlýn otáčí, tím vyšší energie je potřebná k mletí prášku. Ale v závislosti na konstrukci mlýna existují určité omezení maximální rychlosti, která by mohla být použita. Například v konvenčním kulovém mlýně, se zvýšením rychlosti otáčení, se také zvýší rychlost, se kterou se pohybují mlecí kuličky, ale najednou za takzvané kritické rychlosti výrazně vzroste odstředivá síla kuliček, že zabrání jejich volnému pohybu. To znamená, že nad kritickou rychlostí budou mlecí tělesa přitlačeny k vnitřním stěnám nádoby a tím pádem nebudou vyvinuty síly nárazu, které jsou nutné k pomletí prášků. Maximální rychlost by proto měla být těsně pod touto kritickou hodnotou, takže koule padají z maximální výšky a vznikne maximální nárazová energie [18].

Další omezení maximální rychlosti je zvýšení teploty mlecí nádoby. To může být výhodné v některých případech, kdy je vyžadována difúze pro podporu homogenizace a / nebo legování prášků. Avšak toto zvýšení teploty také může být nevýhodou, protože zvýšená teplota urychluje proces transformace a vede k rozpadu přesycených tuhých roztoků nebo ke vzniku jiných nežádoucích metastabilních fází během mletí. Navíc vysoké teploty mohou znečišťovat prášky. Pro každý druh mlýnů existuje vlastní maximální dosažená teplota [1].

### 2.5 Čas mletí

Jedním z nejdůležitějších parametrů je čas mletí. Obvykle je doba zvolena tak, aby se dosáhlo rovnovážného stavu mezi štěpením a studeným svařováním práškových částic. Požadovaný čas se liší v závislosti na typu použitého mlýna, intenzitě mletí, hmotnostnímu poměru koulí, prášku a teplotě mletí. Tato doba musí být určena pro každou kombinaci výše uvedených parametrů a pro konkrétní práškový systém. Je však třeba si uvědomit, že překročení času mletí vede ke zvýšení úrovně kontaminace a vytváření některých nežádoucích fází. Proto je nutné dodržování času mletí [1,3,4].



## 2.6 Mlecí médium

Mlecí koule jsou vyráběny ze stejného materiálu jako mlecí nádoby. Proto jsou nejběžnější typy materiálů používaných pro mlecí médium kalená ocel, nástrojová ocel, kalená chromová ocel, nerezová ocel, WC-Co a ložisková ocel. Avšak stejně jako v případě mlecí nádoby, někdy se používají pro koule některé speciální materiály, mezi něž patří měď, titan, niob, ZrO<sub>2</sub>, achát, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a Cu-Be. Vždy, když je to možné, je žádoucí, aby mlecí nádoba a mlecí médium byly vyrobeny ze stejného materiálu jako prášek, aby se zabránilo křížové kontaminaci [15-17].

Pro dostatečnou sílu nárazu mlecí koule na prášek je potřebné mít dostatečně vysoký objem a hmotnost mlecího média. Velikost mletého média má také vliv na efektivnost mletí. Jinak řečeno, velké množství (a vysoká hmotnost) mlecího média je užitečná, protože větší hmotnost kuliček přenáší větší množství nárazové energie na částice prášku. Na druhou stranu menší mlecí kuličky produkují intenzivnější třecí účinek, který podporuje tvorbu amorfní fáze. Tak "mírné" podmínky mletí (malé velikosti mlecích koulí, nižší energie a nižší hmotnostní poměry koule k prášku) vedou k amorfizaci prášků nebo ke tvorbě metastabilních fází [1].

Také existují články, ve kterých se předpokládalo, že nejvyšší nárazové energie může být dosaženo za použití kuliček s různými průměry. Předpokládalo se, že použití kuliček s různou velikostí umožní větší přenos energie. V prvních stádiích mletí jsou mlecí koule obaleny práškem a ten se díky nárazům koulí do sebe začíná svařovat za studena. Je to výhodné, protože je tak ochráněn povrch mlecího média. Nedochozí tak k poškození mlecího média a také je zabráněno kontaminaci prášku. Na druhou stranu musí být tloušťka této vrstvy co nejmenší, aby nedocházelo ke vzniku heterogenních fází. Nevýhodou vzniku tohoto povlaku je obtížné odstranění prášku z koulí a z toho plynoucí malá produkce výsledné práškové směsi. Bylo zjištěno, že při použití koulí různých velikostí je omezeno množství vniklých studených spojů a množství prášku přichyceného na povrchu koulí [5,22,23]. Ačkoliv nebylo podáno žádné konkrétní vysvětlení, které by potvrdilo nárůst produkce prášku za těchto podmínek, je možné, že mezi menšími a většími koulemi vzniká smykové napětí, které uvolňuje přichycený prášek. Také použití mlecích kuliček stejné velikosti vede k tomu, že ony se pohybují podél dobře definované trajektorie namísto náhodného nárazu na zkoušející prášek. Proto je nutné použít několik koulí různé velikosti. Obecně je to kombinace menších a větších mlecích koulí, které umožňují porušování ustálených trajektorií a vzniku náhodného pohybu mlecích koulí [7,8,21].

## 2.7 Hmotnostní poměr koulí a prášku

Hmotnostní poměr koulí k prášku je důležitou proměnnou v procesu mletí. Tento poměr se může pohybovat od 1:1 [24] do 220:1 [25]. Nejčastěji se používá poměr 10:1 při mletí malého množství prášku, například v mlýně typu SPEX. Ale když je nutné mletí velkého množství prášku, jak to je možné v atritoru, používá se vyšší hmotnostní poměr koulí k prášku až 50:1 nebo dokonce i 100:1. Hmotnostní poměr koulí k prášku má významný vliv na čas potřebný k dosažení žádoucích charakteristik prášku. Čím vyšší je hmotnostní poměr koulí k prášku, tím kratší je požadovaný čas. Jak již bylo uvedeno výše, "měkké" podmínky (např. nízké hodnoty hmotnostního poměru koulí k prášku, nízké otáčky atd.) způsobují metastabilní fáze, zatímco "tvrdé" podmínky vytvářejí rovnovážné fáze [1,24,25].

## 2.8 Mlecí atmosféra

Hlavním důvodem pro použití mlecí atmosféry je zabránění znečištění prášku. Proto se mletí prášků provádí v nádobách, které jsou vakuované nebo naplněny inertním plynem, jako je argon nebo hélium. Bylo zjištěno, že dusík reaguje s kovovými prášky a v důsledku toho nemůže být použit k zabránění kontaminace během mletí, pokud není cílem vyrábět nitridy. Argon s vysokou čistotou je nejběžnějším prostředím, které zabraňuje oxidaci a/nebo znečištění prášku [1].

Za normálních podmínek se naplnění a vyprázdnění prášků do mlecí nádoby provádí uvnitř boxu s kontrolovanou atmosférou. Boxy jsou vakuovány a naplněny stejným plynem, který je použitý jako mlecí atmosféra. V některých pracích dokonce byly prováděny mlecí operace v mlýnech, ve kterých byly umístěny mlecí nádoby uvnitř evakuovaných plnicích boxů.

Pro specifické účely v průběhu mletí byly použity různé atmosféry. Pro získávání nitridů byly použity atmosféry dusíku nebo amoniaku. Na výrobu hydridů byla použita vodíková atmosféra. Bylo prokázáno, že přítomnost vzduchu v mlecí nádobě vede k tvorbě oxidů a nitridů v prášku, zejména pokud jsou prášky reaktivní povahy. Proto je třeba věnovat pozornost používání inertní atmosféry při mletí [1-6,13,14,17].

### 3 ZHUTŇOVACÍ METODY

Operace zhutňování (tváření a slinování) prášků jsou konečnou operací technologického cyklu vyrábění práškových produktů. Právě v průběhu této části výrobního cyklu práškové metalurgie se vytvářejí hlavní vlastnosti práškových materiálů. Zhutňovací metody získávání produktů na bázi prášků kovů a žáruvzdorných sloučenin vyžadují přípravu za použití určitých podmínek. Takových jako je příprava výchozích vsázkových materiálů, výběr nejúčinnějších způsobů tváření a odpovídajících teplotních a časových parametrů procesu slinování. Výroba práškových materiálů metodami zhutňování zahrnuje řadu operací, které předcházejí nebo doplňují operace tváření a slinování prášků:

- příprava prášků pro tváření (výběr frakčního složení prášků, směšování, zavádění mazadla, zasypávání prášku do formy, odstraňování plynů, granulace apod.);
- dodělání výrobků po tváření (čištění povrchu, odstranění nekvalitní části apod.);
- zpracování slinutého materiálu (mechanické, chemické atd.);
- kontrola vlastností získaného materiálu [27].

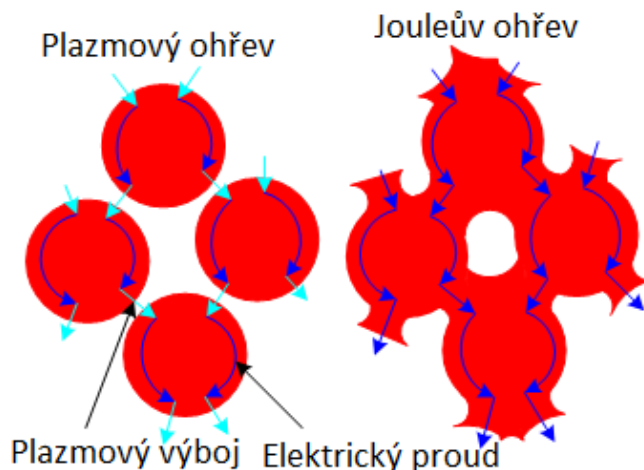
#### 3.1 Jiskrové plazmové slinování (Spark plasma sintering – SPS)

Pro přípravu objemových vzorků z práškových produktů musí být zvolena vhodná technologie zhutňování s ohledem na požadované vlastnosti. Je-li cílem dosažení plné hustoty nebo téměř plné hustoty (s co nejmenším počtem pórů), je nutné použít proces zhutnění, který zahrnuje aplikaci vnějšího tlaku a vysoké teploty [28].

Jedním z takových procesů, který splňuje tyto podmínky, je SPS. Jiskrové plazmové slinování (SPS) je slinování impulzním elektrickým proudem a impulsním tlakem ze speciálního generátoru na prachové částice. Kombinace vysokého tlaku (až 100 MPa) a velmi rychlého ohřevu Joulovým teplem (které je generované elektrickým proudem) umožňuje velmi vysoké rychlosti zhutnění (obvykle je dosažena plná hustota v minutách ve srovnání s desítkami hodin při běžném beztlakém slinování nebo v hodinách při lisování za tepla) [29].

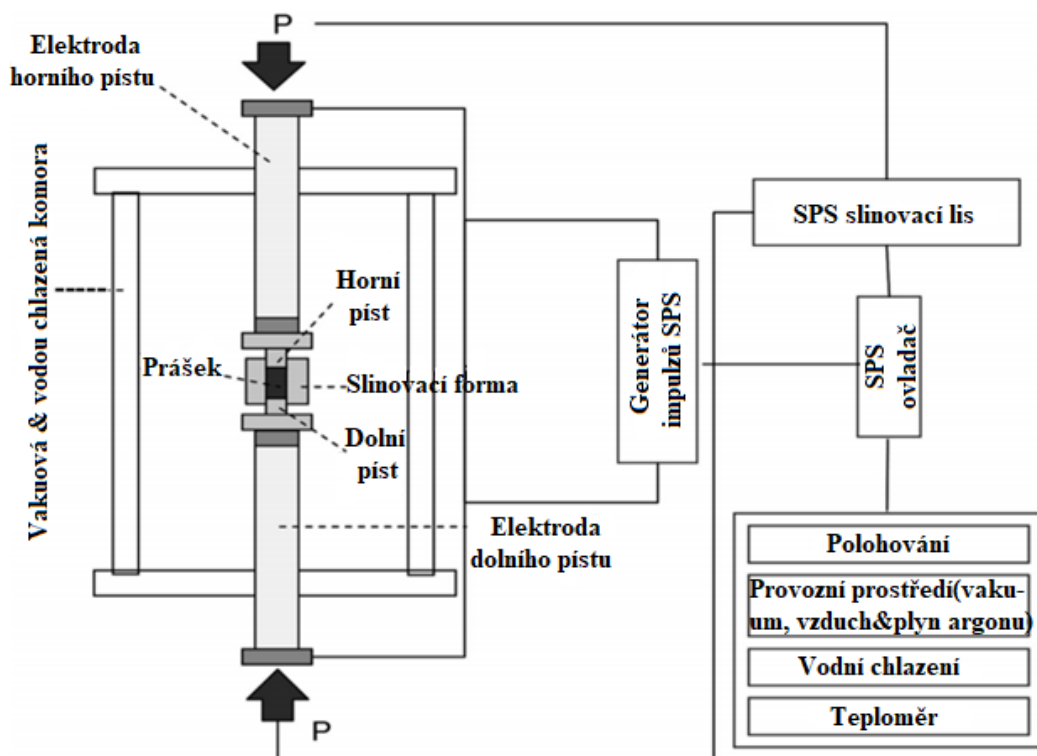
Kromě faktorů které jsou popsány výše, se při slinování pomocí SPS podílí na slinování také výboj mezi prachovými částicemi, které se vyskytují v počátečním stádiu pulsního buzení. Vysoká teplota odprašování generovaná jiskrovým plazmatem a dynamickým tlakem jisker eliminuje adsorbovaný plyn a nečistoty existující na povrchu prachových částic. Proces elektrického slinování probíhá na mikroskopické úrovni a urychluje difúzi materiálu spojenou s vysokou rychlostí migrací iontů. Na obrázku 6 je ukázáno, jak pulzní proud prochází prachovými částicemi uvnitř formy [30].

Pro SPS obvykle vnější tlak je 30-200 MPa a rychlost ohřevu je 100-1000 °C/min [29]. Taková vysoká rychlost zhutňování zabraňuje nadměrnému růstu zrna, který je poháněn difúzí během slinování. SPS proces je velmi účinný pro výrobu velmi jemnozrnných materiálů, na rozdíl od konvenčního slinování, kde dochází k nadměrnému růstu zrna. Do určitého momentu je dokonce možné zachovat jemnozrnnou mikrostrukturu mechanicky mletých prášků. Proto za pomoci metody SPS je možné vyrábět materiály se speciálními vlastnostmi, jako jsou nanorozměrové kompozity nebo keramiky, které mají větší zhutnění, a menší množství defektů. Tyto nanostrukturované kompozity vykazují vynikající mechanické vlastnosti, jako je vysoká pevnost, vysoká tvrdost atd. [29,31,32].



Obr. 6. Cesta pulzního proudu skrz práškový materiál [30].

Obrázek 7 ukazuje základní konfiguraci typického systému SPS. V SPS je prášek většinou umístěn přímo do grafitových forem s požadovanými rozměry. Pro zajištění funkčnosti procesu forma musí být vyrobená z materiálu, který je alespoň částečně elektricky vodivý a mechanicky dostatečně pevný, aby odolal aplikaci tlaku – nejčastěji používaným materiálem je grafit [33]. Aby se zabránilo znečištění uhlíkem nebo jakýmkoliv jiným nepředvídatelným reakcím, je mezi stěny formy a práškovou náplní vložena ochranná grafitová fólie pokrytá nitridem boritým. Během celého procesu lisování působí síla na prášky odshora dolů pomocí dvou pístů. Současně se generuje impulsní stejnosměrný proud, který protéká přes formu do prášků. Teplo, které vzniká ve formě, je způsobené elektrickými ztrátami. Potom se prášky zahřívají vedením tepla z horké formy a také elektrickým proudem v případě vodivého materiálu. Vnější termočlánek je připojen přímo k formě, což slouží k přesnému procesu monitorování a kontroly [29,31-33].



Obr. 7. Základní konfiguraci typického systému SPS [33]

### 3.2 Izostatické lisování za tepla (Hot isostatic pressing – HIP)

V průběhu procesu HIP je prášek současně stlačován (tlak až 200 MPa) a slinován (teploty 1500 až 2000 °C), čímž se vytvoří ztuhlý materiál s hustotou blízkou teoretickým hodnotám s vysokými mechanickými vlastnostmi.

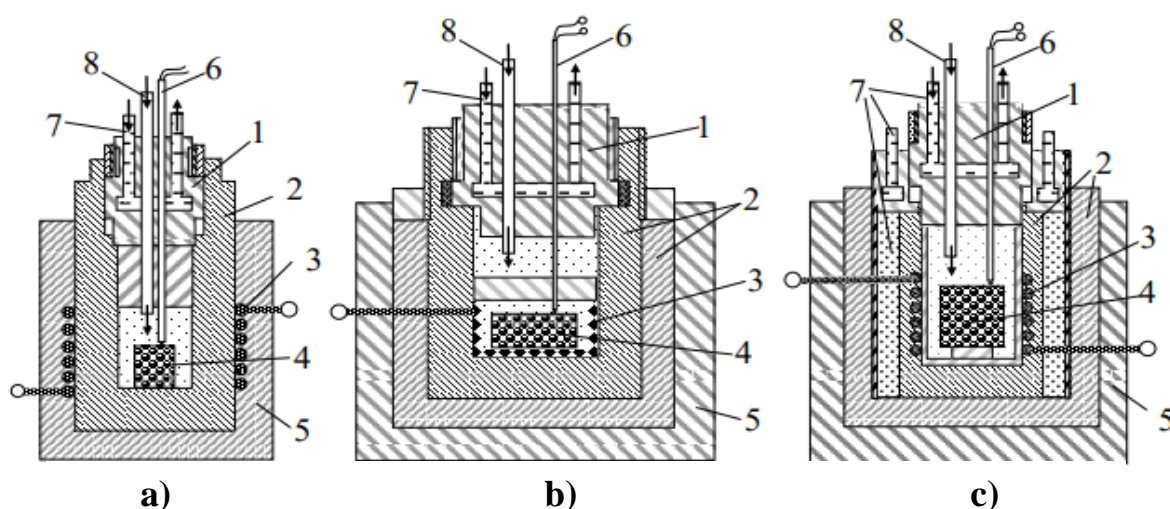
Hlavní výhody způsobu HIP práškových materiálů zahrnují:

- Možnost měnit parametry zpracování (tlak, teplota, čas), což umožní výrobu polotovarů a výrobků na stejném zařízení z materiálů různého chemického složení.
- Snížená pórovitost materiálů obdržených HIP umožňuje lepší mechanické vlastnosti a zvýšenou zpracovatelnost. Proces HIP eliminuje vnitřní dutiny a vytváří jemné, homogenní mikrostruktury. Co není možné získat svařováním nebo odléváním.
- Konvenční výrobní metody obsahují pouze 10-30 % použitého materiálu v konečném výrobku, zbytek se během obrábění odstraňuje. Když HIP obvykle používá 80-90 % materiálu. Výsledkem je výrazné snížení času a nákladů na obrábění.
- Vzhledem k tomu, že práškové kovy nemají směrové vlastnosti výkovků, proces HIP může produkovat materiály z kovových kompozic, které jsou obtížné nebo nemožné odlít. Prášky ztuhlé HIP se používají při výrobě brusných hrotů.

Objektivní nevýhody HIP jsou: poměrně nízké tlaky; relativně nízká produktivita; vysoká cena zařízení; poměrně jednoduchá forma výsledných produktů.

Nejčastěji používaná pracovní média pro HIP jsou argon, helium nebo dusík (zřídka). V některých případech se používá vodík, oxidy uhlíku nebo sirovodík.

Tvarování produktů v zařízení pro HIP nastává při použití deformovatelných kontejnerů. Takový kontejner musí být vyrobený z materiálu, který nereaguje s práškem a má potřebnou plasticitu při provozní teplotě procesu [34]. Nejčastěji se pro výrobu kontejnerů používají plechy vyrobené z nerezové oceli, niklu, molybdenu, mědi, titanu atd. Hlavními konstrukčními prvky zařízení pro HIP jsou: vysokotlaký pracovní kontejner s topným zařízením; systémy generování vysokotlakého plynu v pracovním kontejneru; řídicí systémy a systémy kontroly i automatické ochrany (Obr. 8)



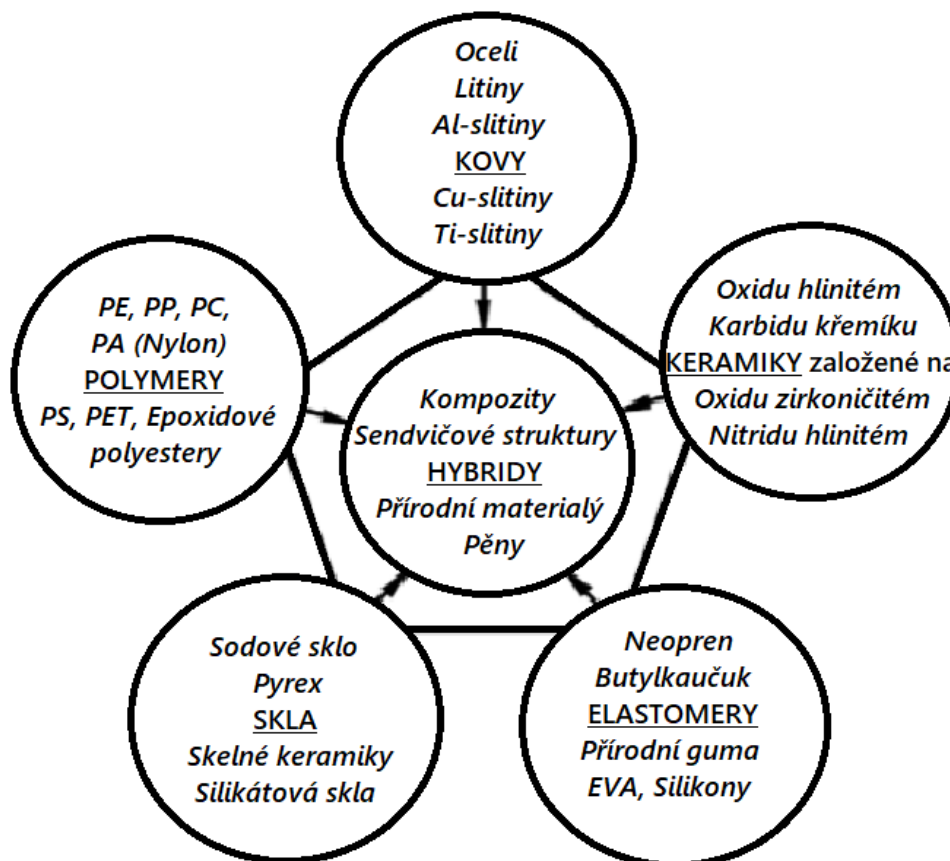
Obr. 8. Schémata zařízení pro izostatické lisování za tepla (podle ohřevu kontejneru mohou být: a) s vnějším ohřevem; b) s vnitřním ohřevem; c) s vnitřním ohřevem a chlazenými stěnami):  
1 – uzavírací víčko; 2 – vysokotlaký kontejner; 3 – topné těleso; 4 – ztuhovací prášek; 5 – vnější izolace; 6 – termočlánek; 7 – systém chlazení; 8 – systém zásobování plynem [35]

V závislosti na maximální pracovní teplotě zařízení pro HIP může být jeho kontejner jedním ze tří typů (obr. 8):

- a) s vnějším ohřevem (ohřívač je umístěn mimo kontejner, pracovní teplota uvnitř kontejneru je 700-800 °C);
- b) s vnitřním ohřevem (ohřívač je umístěn uvnitř kontejneru, maximální provozní teplota je 1100 °C);
- c) s vnitřním ohřevem a chlazenými stěnami (pracovní teplota 1500-2000 °C).

## 4 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Tradiční materiály, které se dnes používají, nejsou schopny dosáhnout pevnosti, houževnatosti nebo tažnosti nad určitou hranici, a to ani vhodnou kombinací těchto vlastností. Jednou z možností, jak vyřešit tento problém, je vývoj nových kovových slitin, polymerů, skel a keramik, který budou mít nové přizpůsobené chemické složení [36]. Tento postup zlepšení vlastností může být nákladným a nejistým procesem. Alternativou je kombinovat dva nebo více existujících materiálů v různých geometriích tak, aby se zajistila superpozice jejich vlastností a tím pádem vytvořit hybridní materiál (obr. 9).



Obr. 9. Schémata vzniku hybridů

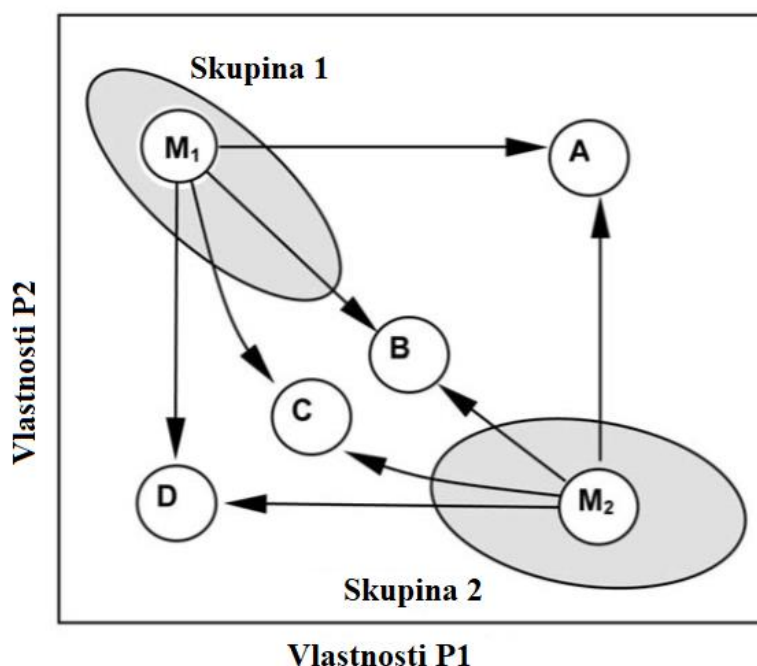
Z obrázku 9 je vidět, že hybridní materiály kombinují v sobě vlastnosti dvou (nebo více) tradičních materiálů. Podle dominující složky je možné rozdělit všechny hybridní materiály do tří skupin: keramické, polymerní a kovové. Keramické hybridní materiály jako dominující složku obsahují keramiku nebo směsi keramiky a kovů (např. oxid hliníku, křemíku, hořčíku a jejich směsi s chromem). U polymerních hybridních materiálů používají jako dominující složku polymerní materiály: epoxidové polyestery, nylonové, silikonové a polyamidové pryskyřice. Výběr materiálu je určen pracovními podmínkami: teplotou, zatížením, a také toxicitou a technologickou účinností při výrobě. V kovových hybridních materiálech jako dominující složku používají kovy a jejich slitiny, jako je ocel, hliník, hořčík, titan, měď, nikl, kobalt, žáruvzdorné kovy a jejich slitiny [37,38].

Hybridy – materiály sestávající z několika, často zcela odlišných složek, které dávají zlepšenou kombinaci požadovaných vlastností v nově vytvořeném materiálu. Důležitou roli zde hraje nejen chemické složení jednotlivých složek, ale také jejich mikrostruktura a vzájemné uspořádání, tj.

vnitřní struktura hybridu. Řízení struktury umožňuje měnit vlastnosti získaného materiálu a rozmanitost možných geometrií otevírá celou řadu dalších vlastností [39].

Při vytváření hybridu ze dvou materiálů existují čtyři scénáře (obr. 10), z nichž každý je typický pro jinou třídu hybridů:

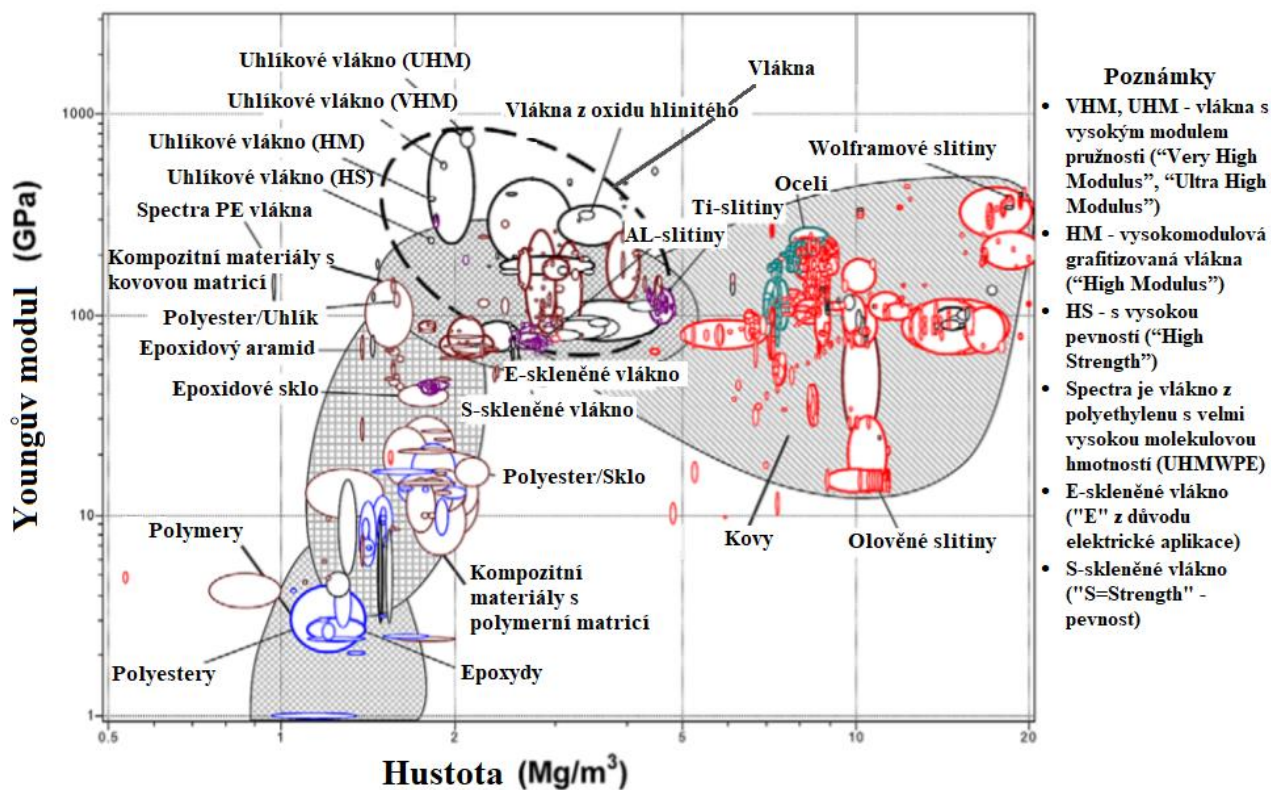
- 1) Je ideální vytvořit hybrid s nejlepšími vlastnostmi obou komponent (oblast A na obr. 10). Nejčastěji, když je objemová vlastnost jednoho materiálu kombinována s vlastnostmi povrchu druhého. Například ocel se zinkovým povlakem má pevnost a houževnatost oceli a korozní odolnosti zinku. Glazovaná keramika využívá tvarovatelnost a nízké náklady hlíny s nepropustností a trvanlivostí skla.
- 2) "Pravidlo směsí" (oblast B na obr. 10). Když se v hybridu skombinují objemové vlastnosti obou komponent, stejně jako u strukturních kompozitů, nejlepší co lze získat, je aritmetický průměr vlastností složek, vážený jejich objemovými frakcemi. Tedy kompozit s jednosměrnými vlákny mají axiální modul (jeden paralelní s vlákny), který leží blízko "pravidla směsí". Například jako jsou kompozity z plastové matrice vyztužené uhlíkovými vlákny (CFRP – Carbon fibre reinforced plastics) který mají vysokou pevnost a nízkou hmotnost.
- 3) Také se může stát, že hybridní vlastnosti klesnou pod hranici pravidla směsí a budou se nacházet blíže k harmonickému než k aritmetickému průměru vlastností (oblast C na obr. 10). Ale i přesto, že dostáváme menší kompromis vlastností nových získaných hybridů, ony mohou být stále užitečné.
- 4) Nejhorší scénář je, když výsledek není to, co chceme, a výsledný hybrid má horší vlastnosti než původní materiály (oblast D na obr. 10) [36].



Obr. 10. Různé možnosti vzniku nového hybridu kombinací materiálů patřících do různých skupin a s odlišnými vlastnostmi [36].

Tak vznikla nová skupina materiálů – kompozitní materiály, ve kterých lze dosáhnout vyšší kvality a lepších vlastností v porovnání s tradičně používanými materiály (obr. 11).





Obr. 11. Youngův modul a hustota pro 1850 polymerů, kovů a vláken (čárkovaná elipsa). Kombinace těchto materiálů při výrobě kompozitů s kovovou maticí dává možnost zaplnit dříve prázdnou díru v prostoru materiál-vlastnost [36]

Obrázek 11 zobrazuje moduly a hustoty kovů, polymerů, skel a oblast obklopenou zlomenou elipsou, vysoce výkonných uhlíkových, aramidových, PE a skleněných vláken. Také na obr. 11 je znázorněná rodina kompozitních materiálů s polymerní maticí, které leží ve stínu elipsy s tímto názvem, a rodina kompozitních materiálů s kovovou maticí, které leží v elipse nad ní. Obě elipsy zabírají plochy prostoru, které byly dříve neobsazeny skupinami jiných tradičních materiálů, a to je důležité, protože umožňuje navrhování nových lehkých konstrukcí s vynikajícími mechanickými vlastnostmi [40].

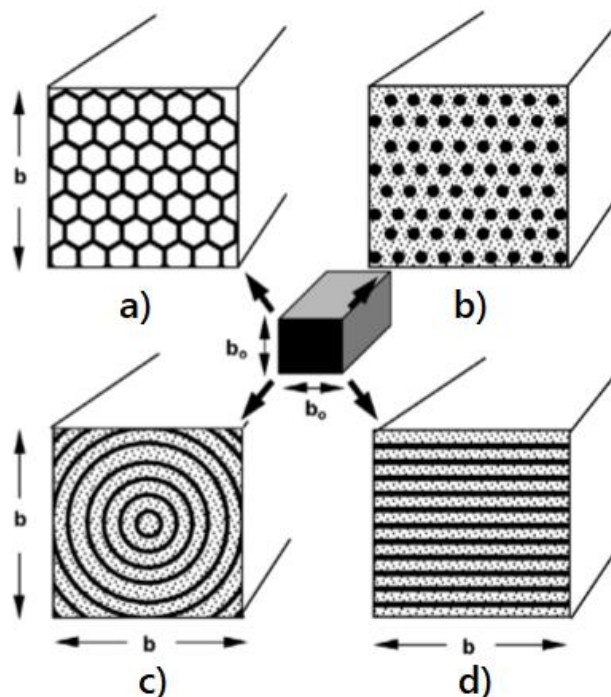
#### 4.1 Kompozitní materiály s kovovou maticí

Materiály s vysokou specifickou pevností a tuhostí zaznamenaly rostoucí poptávku použití v různých aplikacích. To si vyžádalo vývoj nové třídy materiálů známých jako kompozity. Díky svému designu mohou mít kompozitní materiály vysokou pevnost, houževnatost, tvrdost, zvýšenou odolnost proti únavovému lomu, nízkou citlivost vůči koncentrátorům napětí. Tyto vlastnosti kompozitních materiálů umožňuje jejich efektivní použití v různých oblastech materiálového inženýrství, zejména i pro zvláštní účely. Obvykle se kompozitní materiály skládají ze dvou konstrukčních složek: matrice, která je spojitá v celém objemu kompozitního materiálu a výztuže, která je přerušovaná a rovnoměrně rozložená v objemu kompozitu. Kompozity s kovovou maticí jsou kompozity, u kterých maticí je kov nebo kovová slitina [41].

Již v prvním období tvorby kompozitních materiálů byla zjištěna možnost významného zvýšení jejich vlastností ve srovnání s vlastnostmi tradičních slitin. Tak se v kompozitních materiálech s kovovou maticí zvyšuje pevnost a odolnost nízkocyklové únavě o 50-100 %, vzrůstá modul pružnosti a součinitel tuhosti o 2-3 krát, tendence ke tvorbě trhlin klesá a tím pádem se zvyšuje

spolehlivost dílů. Také například kompozity s kovovou maticí ve srovnání s kompozity s polymerní maticí mají dvě hlavní výhody: ony mohou být použity při mnohem vyšších teplotách a ony jsou účinnější v relativně malých, silně zatížených součástích konstrukcí [42].

Tvar a konfigurace komponent A a B hybridu hrají klíčovou roli při určování jeho vlastností (obr. 12). Tvar lze použít k zesílení nebo zmenšení tuhosti a pevnosti, aby bylo dosaženo tolerance poškození [40].

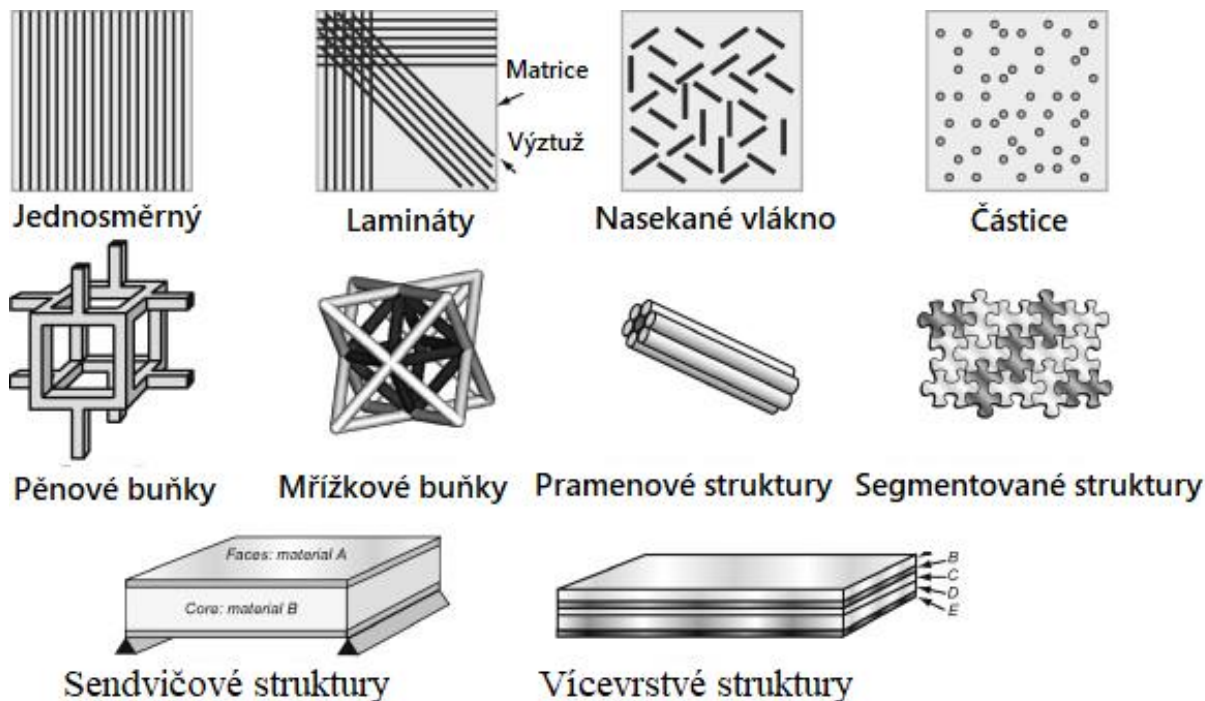


Obr. 12. Čtyři extenzivní mikrostrukturované materiály, které jsou mechanicky účinné:  
a) prismatické buňky, b) vlákna vložené do matrice, c) soustředné válcové vrstvy a d) paralelní desky co tvoří sendvičovou strukturu [40]

V podstatě jakékoliv dva materiály mohou být kombinovány a smíchány v mnoha geometriích (obr. 13), aby se vytvořil kompozitní materiál [43].

Kombinace dvou materiálů ve specifikované geometrii a hierarchii – jeden tvoří výztuž a druhý matici, strukturu s vysokou tuhostí a pevností při nízké hmotnosti. Výztuž nese většinu zatížení, takže musí být tuhou a silnou a také musí tolerovat podmínky pracovního prostředí. Většinu objemu zabírá lehká, dostatečně tuhá a silná matrice, která musí překonávat stříhové napětí, aby celý panel působil jako nosná jednotka [40, 43].

Typické kompozity s kovovou maticí mají matrice s neželezných kovů, takových jako je hliník, hořčík, nikl nebo jejich slitiny. Struktura kompozitů také závisí na použité výztuži. Často to jsou vlákna karbidů, nitridů nebo karbonitridů, uhlíková vlákna, oxidová vlákna a borová vlákna [41].

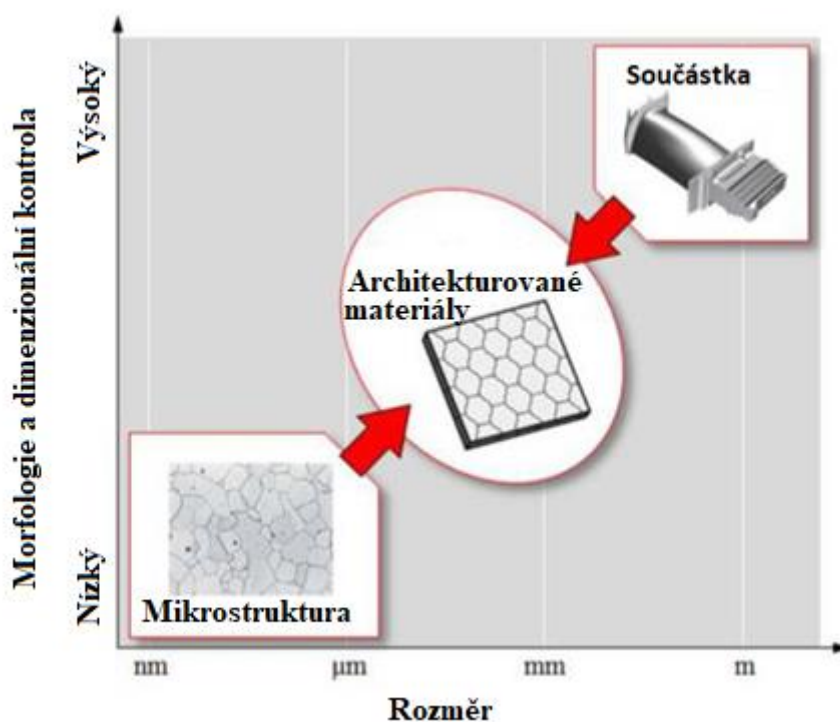


Obr. 13 Schéma hybridů s různými konfiguracemi a vazbami [43]

## 4.2 Architekturované materiály a materiály inspirované přírodou

Stále rostoucí požadavky na strukturální výkony pohánějí výzkum a vývoj pevnějších, houževnatějších a lehčích materiálů. Hybridy jsou používány tam, kde je důležitá úspora hmotnosti: u letadel, vlaků, nákladních a osobních automobilů, přenosných konstrukcí atd. Příroda také používá sendvičové struktury: lidské kosti, křídla ptáků a listy mnoha rostlin mají jádro s nízkou hustotou a oddělující pevné plochy. Speciální mikrostruktury, heterogenita nebo hybridní kompozice se nyní používají v moderních součástích pro vytváření vysoce výkonných struktur. Tyto koncepce vedou k rozvoji materiálů, které obsahují vysoce řízené struktury v rozměrech, které jsou mezi mikroskopickými rozměry a velikostí součástky (obr. 14) [44].

Architekturované materiály mají vnitřní struktury v délkových škálách, které jsou menší než velikost součástky, ale které jsou větší než délkové stupnice tradičně spojené s mikrostrukturami materiálů (např. velikost zrna, mřížková konstanta). Tyto hodnoty odpovídají rozmezí od 100  $\mu\text{m}$  až 100 mm. Metody výroby v těchto středně dlouhých měřících umožňují vysokou geometrickou přesnost a vysokou morfologickou kontrolu a z tohoto důvodu je pojem "architektura" upřednostňován před termíny "mikrostruktura" nebo "mezostruktura". Strukturální periodicitu se často používá v architekturovaných materiálech a jejich struktura a mechanika jsou často popsány jednotkovými buňkami. Periodické buněčné materiály nebo "mřížkové materiály" jsou typickými příklady architekturovaných materiálů vyrobených z tenkých pevných prvků (vzpěry nebo desky).

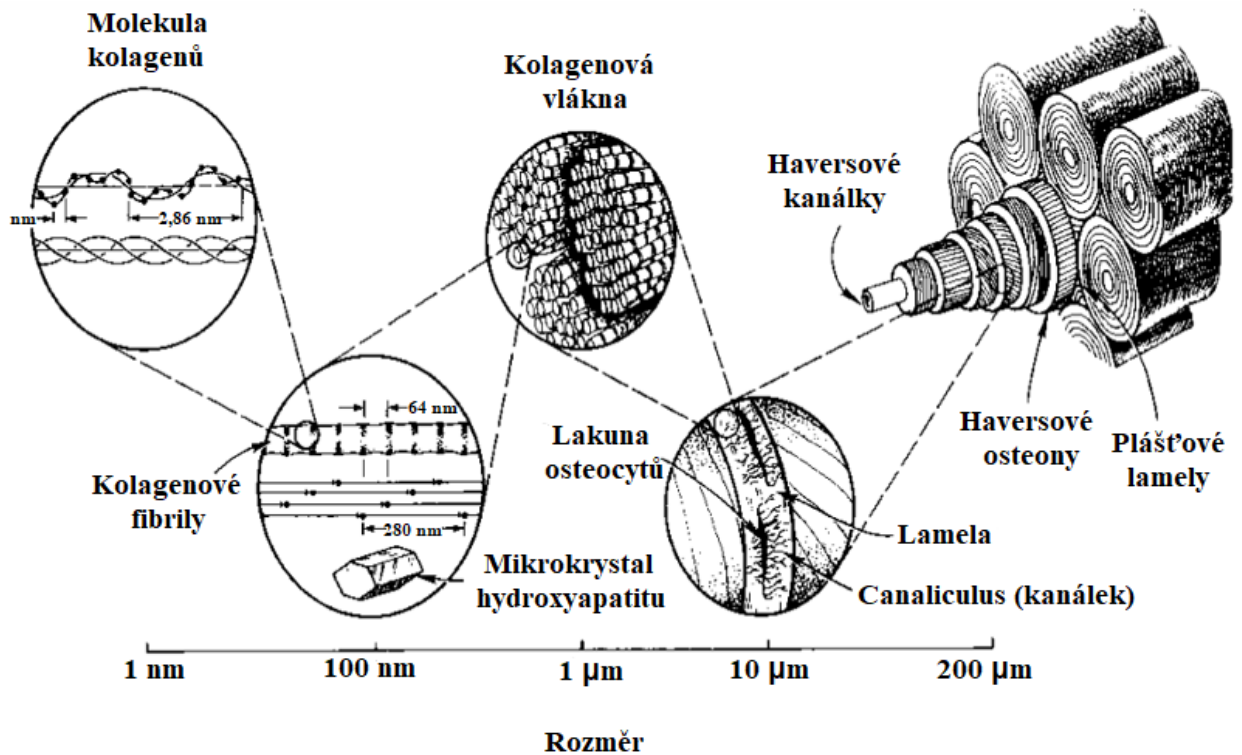


Obr. 14. Architekturované materiály spojují délku škály mikrostruktur a větší délkové stupnice co odpovídají velikosti součástky [44]

Příroda předbílá inženýry u využití architekturovaných materiálů. Tak zejména tvrdé biologické materiály, jako jsou kosti, zuby nebo skořápky měkkýšů, dosahují mimo své poměrně slabé složky vynikající mechanické vlastnosti. Tyto materiály mohou také kombinovat vlastnosti, které jsou obvykle konfliktní, jako je tuhost a houževnatost. Existují nápadné podobnosti mezi konstruovanými architekturovanými materiály a biologickými architekturovanými materiály. Přírodní materiály jsou také vyrobeny z tuhých stavebních prvků s dobře definovanými rozměry a tvary, spojené dohromady mnohem měkčími a deformovatelnějšími matricemi. Z hlediska mikrostrukturních vlastností je architektura biologických materiálů uspořádána v několika měřítkách v hierarchickém stylu [44].

Hierarchické uspořádání struktury nebo materiálu může být definováno jako počet  $n$  stupnic mír s uznávanou strukturou:  $n = 0$  odpovídá materiálu považovanému za kontinuum pro analýzu fyzikálních vlastností;  $n = 1$  (první řád) může být atomová mřížka krystalu. V přírodních a umělých materiálech může dojít k vzniku hierarchické struktury. Ve druhém případě může být strukturální hierarchie úmyslná nebo neúmyslná. Na každé úrovni strukturální hierarchie je možné simulovat materiál jako kontinuum pro analýzu. Takový předpoklad je oprávněný pouze tehdy, když velikost struktury na každé úrovni hierarchie je velmi odlišná. Nakonec myšlenka hierarchické struktury může být základem pro syntézu nových mikrostruktur, které vedou ke zvýšeným nebo užitečným fyzikálním vlastnostem. Výhody hierarchické struktury mohou zahrnovat zvýšenou pevnost a pružnost nebo neobvyklé fyzikální vlastnosti, jako je negativní Poissonův poměr [45].

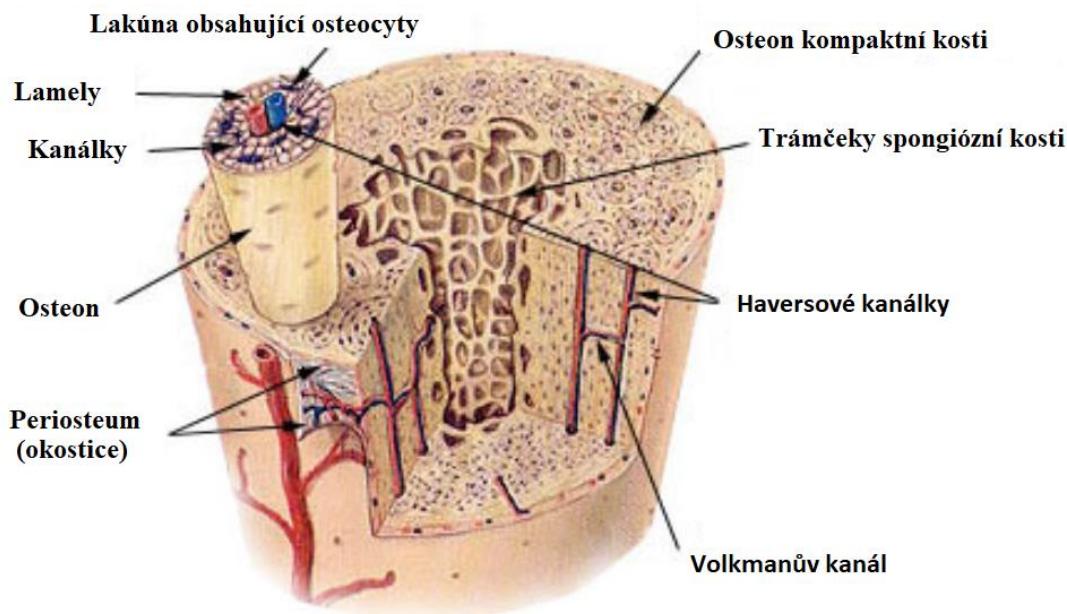
Příkladem architekturovaného přírodního kompozitu je kompaktní lidská kost, která má bohatou hierarchickou strukturu (obr. 15). Kosti mají úroveň strukturální hierarchie od nanometrů po velikost celé kosti [46].



Obr. 15 Hierarchická struktura v lidské kompaktní kosti; vláknité, laminární, částečné a porézní struktury přítomné v různých měřítcích [46]

Pokud jsou kostní lamely uspořádány koncentricky, vytvářejí trubice zasunuté jedna do druhé. Mluvíme o kompaktní (osteonální) kosti (obr. 15). Koncentrickým uspořádáním lamel vznikají tzv. osteony (Haversové systémy), které jsou základní stavební jednotkou kompaktu. Dutina v jejich středu se nazývá Haversův kanálek, ve kterém probíhají cévy a nervy upevněny řídkým vazivem. Haversové kanálky jsou navzájem pospojovány spojovacími kanálky, mezi lamelami i v nich jsou lakuny osteocytů. Prostor mezi osteony je vyplněn intersticiálními lamelami. Na povrchu kompaktu z jeho vnitřní i vnější strany jsou tzv. plášťové lamely [46,47].

Hlavními minerálními složkami kosti jsou: hydroxyapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), hydrogenfosforečnan vápenatý ( $\text{CaHPO}_4$ ), hydrogenfosforečnan hořečnatý ( $\text{MgHPO}_4$ ) a uhličitán vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ ). Minerální složka představuje až 65% hmotnosti kosti. Přítomnost vláken kolagenu dodává kostní tkáni potřebnou pružnost. Kostní buňky – osteocyty jsou uloženy v dutinkách (obr. 16), které jsou navzájem pospojovány jemnými kanálky. Osteocyt představuje klidové stádium dalšího typu kostních buněk – osteoblastů. Osteoblasty se účastní na tvorbě základní kostní hmoty, kterou produkují v podobě granulí, a po vytvoření mezibuněčné hmoty, kterou se obklopí, se mění na osteocyt. Osteoblasty jsou obrovské buňky, které jsou schopny rozpouštět a resorbovat kostní tkáň [47].

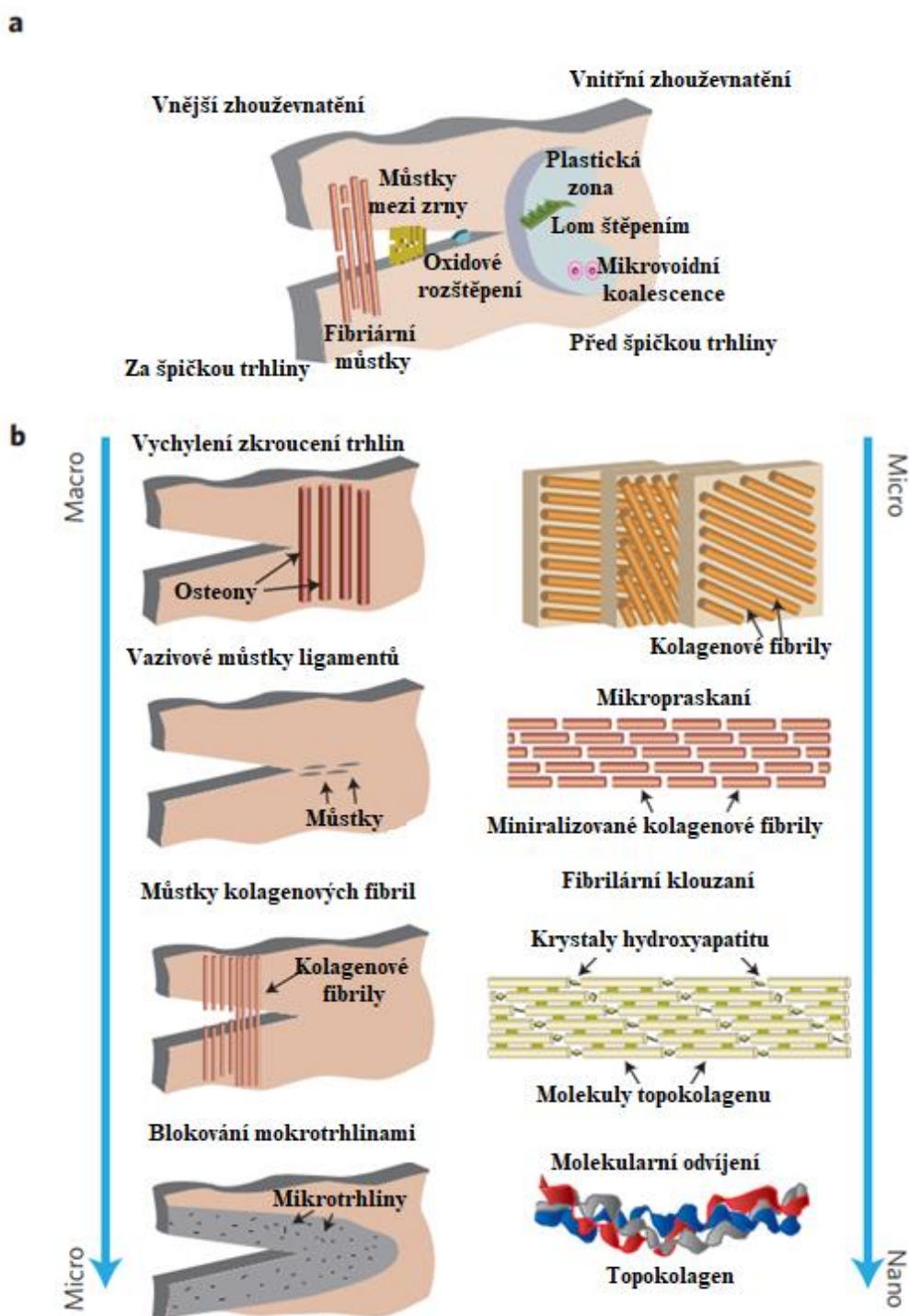


Obr. 16 Schéma složení kostní tkáně [46]

Původ zlomeniny u zdravé lidské kortikální kosti lze pohodlně rozdělit na vnitřní mechanismy, které podporují tažnost a vnější mechanismy, které brání růstu trhlin (obr. 3). Vnitřní mechanismy zhouževnatění jsou primárně způsobené plasticitou. V kostech pocházejí od mechanismů při práci na nejmenších délkových stupnicích, včetně molekulárního odvíjení mineralizovaných složek kolagenu a, co je nejdůležitější, procesu fibrilárního klouzání. Při zatížení se napětí přenáší v minerálních destičkách a mezi nimi za pomoci posunu kolagenní matrice. Tento fibrilární posuvný mechanismus je důležitý pro podporu plasticity v této délkové stupnici. Mnoho aspektů struktury kolagenové fibrily, jako je rozhraní hydroxyapatit/kolagen a intermolekulární zasíťování hrají roli v schopnosti účinně podporovat fibrilární klouzání. Tyto vlastnosti omezují molekulární roztažení a poskytují základ pro zvýšenou sílu kolagenu. Jako ve většině materiálů, plasticita a výsledná tažnost poskytují hlavní příspěvek k vnitřní houževnatosti rozptylem energie a vytvářením plastických zón obklopujících počáteční trhliny, což dále slouží k blokování trhlin, čímž se snižuje hnací síla praskání [47].

Ještě větší příspěvek k odolnosti kosti proti zlomeninám však je vznik mechanismů vnějšího ztužení ve stupnicích s větší délkou v rozmezí ~10–100  $\mu\text{m}$ . A to znamená, že jakmile trhlina začne růst, jsou aktivovány mechanismy v rámci mikrostruktury, aby se zabránilo dalšímu praskání. Lze identifikovat dva mechanismy zhouževnatění: blokování trhlin a vychýlení/zkroucení trhlin (obr. 17). K blokování trhlin dochází, když se před trhlinou vytvoří mikrotrhliny, primárně podél hypermineralizovaných rozhraní na hranici osteonů, a produkují takzvané můstky neporušených vazů, které fungují jako oblasti blokující trhliny, které brání jejich šíření. Vychýlení trhlin je zvláště silné v příčné orientaci, kde jsou trhliny vyrovnány kolmo k osteonům. Jak trhlina začíná růst, strukturální vlastnosti, jako jsou mezery v osteocytech a porozita, mohou odklonit cestu trhliny. Největší vlastnosti, jako sekundární osteony a zejména jejich křehká rozhraní (pojivové linie), jsou však nejúčinnější při šíření trhlin. Toto vychýlení trhliny zpevňuje normální kost tím, že odkloní směr jejího šíření z roviny maximálního tahového napětí, tím se intenzita napětí na konci trhliny snižuje a pro další šíření trhliny je zapotřebí vynaložení větší aplikované síly. Ve skutečnosti je to proto, že lomová houževnatost kosti, která je v podélném směru obvykle  $1\text{--}5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ , může být mnohokrát vyšší v příčném směru, kde se trhliny deformují v pojivových liniích. Kost je velmi pevná, její

odolnost se snižuje až ve vyšším věku. Kosti snášejí velmi vysokou statickou zátěž: ve směru dlouhé osy ty nejsilnější snesou přes 100 Pa; odolnost na tah je ještě vyšší. Horší je to ve směru krátké osy, odolnost je zhruba poloviční. Nejmenší odolnost mají kosti vůči působení torzní síly. Právě takové vnější ztvrdnutí, které má za následek zvýšenou odolnost vůči iniciovaným i rostoucím trhlinám, se tak efektivně používá v přírodních materiálech [47, 48].

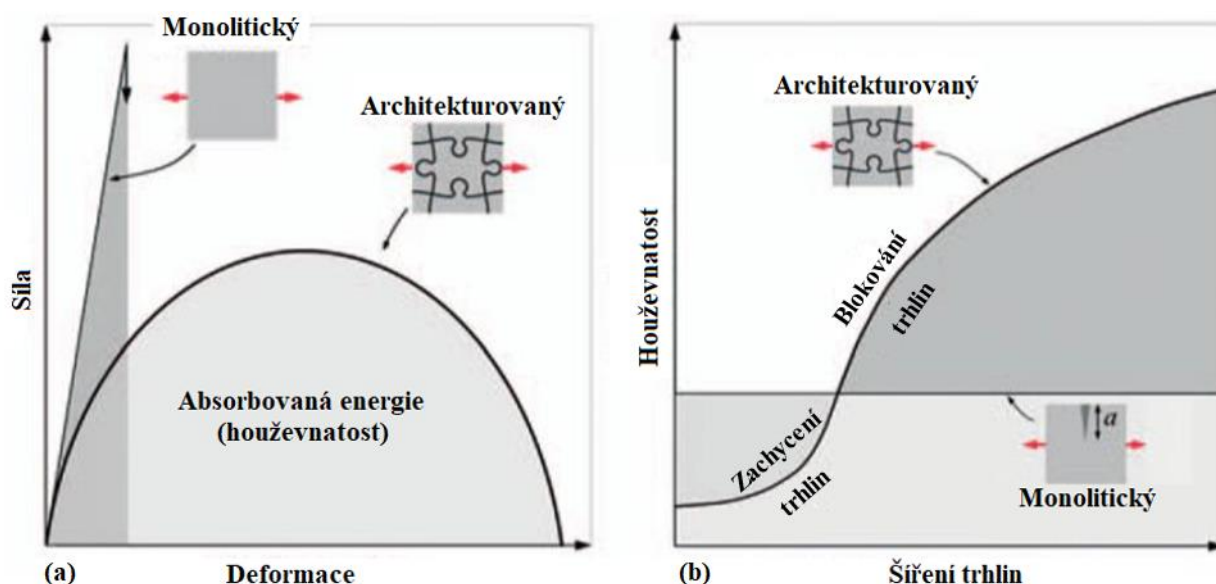


Obr. 17. Zdravá lidská kortikální kost (hierarchická struktura): a) Zpevňovací mechanismy, které podporují plasticitu; b) Vnitřní zpevňovací mechanismy, které se vyskytují před špičkou trhliny a působí primárně na nanoměřítku, zatímco vnější zpevňovací mechanismy, působí ve větších délkách (mikrometrů) a většinou za špičkou trhliny [48].

Zkoumání konstrukčních a přírodních architekturovaných materiálů odhaluje společné charakteristiky z hlediska struktury, mechaniky a výkonu. Je užitečné identifikovat tyto charakteristiky a určit jejich podobnosti a rozdíly, které jsou základem pro vývoj nových materiálů.

V konstrukčních a přírodních architekturovaných materiálech jsou stavební bloky z tuhých a tvrdých materiálů: tuhé polymery, kovy, inženýrská keramika nebo biominerály. Materiál stavebních bloků má vlastní mikrostrukturu, která je podstatně menší než velikost bloků (např. zrna hliníkové slitiny). Tvar a uspořádání stavebních bloků se liší od jednoduchých vícevrstevných přes vrstvené segmenty až po složitější trojrozměrné uspořádání. V konstrukčních materiálech jsou velikost a tvar stavebních bloků vysoce stejnoměrné, s pravidelným uspořádáním stavebních bloků ve dvou nebo třech rozměrech. Architektura přírodních materiálů není tak stejnoměrná, ale vykazuje vysoký stupeň pravidelnosti a periodicity. V hustých architekturovaných materiálech budovy zablokují téměř celý objem materiálů s malým nebo žádným rozhraním mezi bloky. Deformace jednotlivých bloků zůstává malá a v mezích lineární elasticity, a to i v případě velkých deformací a extrémních zatížení.

Obrázek 18 (a) znázorňuje křivku síly a deformace pro křehký monolitický materiál a pro architektonický materiál na základě stejné komponenty. V Architekturovaném materiálu se jednotlivé bloky nedeformují významně. Namísto toho jsou generovány velké deformace kolektivním pohybem bloků vůči sobě navzájem, podobně jako hranice zrn, co klouzavá do polykrystalických kovů. Mechanická odezva je proto do značné míry řízena strukturou, složením a formou rozhraní. Důležité je, že tyto procesy jsou nelineární a rozptýlí mechanickou energii (oblast pod křivkou síly-deformace). Zpevňování může být zajištěno zaseknutím stavebních bloků, když se pohybují vzájemně vůči sobě, geometrická interakce mezi stavebními kameny je absorbována pružnou deformací bloků. V dalších složitějších architekturách může být vzájemné blokování dosaženo vyvážením tlakových blokovacích napětí (která se vyskytují v kluzných oblastech) a působením tahového namáhání v jiných oblastech. Také můžeme dosáhnout zpevnění zavedením materiálu do rozhraní, který může samo o sobě vykazovat deformační zpevnění [44].

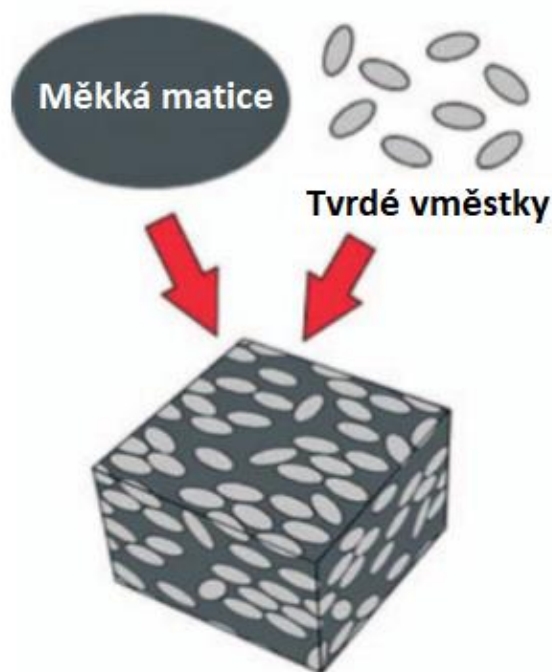


Obrázek 18. Klíčové pojmy v architekturovaných materiálech: a) Deformace: rozhraní v architekturovaných materiálech výrazně mění způsob deformace v porovnání s křehkými materiály. Zejména jsou možné velké deformace a absorpce energie; b) Praskání: trhliny jsou zachyceny do slabších rozhraní, z kterých pak jsou přiváděny do více pevných konfigurací [44]



Deformační mechanismy popsané výše také způsobují silné mechanismy zpevnění. A proto se trhlinka musí šířit po rozhraní namísto propagace skrz stavební bloky. Jakmile jsou trhlinky "zachyceny" do slabších rozhraní, začíná druhá řada zpevňovacích mechanismů, které mohou zahrnovat odchýlení trhlín, blokování, tření nebo kombinaci těchto mechanismů. Jak trhlinka postupuje podél rozhraní, architektura materiálu tlačí praskliny do konfigurace, kde je jejich další šíření více obtížné. Výsledkem toho je, že celková houževnatost materiálů vzrůstá na úroveň, které mohou být výrazně větší než monolitické materiály (obr. 18 b). Uspořádání rozhraní je proto nesmírně důležité pro optimalizaci architekturovaných materiálů: rozhraní musí být dostatečně slabá, aby "zachycovala" trhlinky, ale dostatečně silná, aby poskytovala koheze mezi bloky a celkovou pevností.

V oblasti biologicky inspirovaných materiálů dominuje strategie zhotovení "zdola nahoru", která spočívá v sestavení neuspořádané složky do uspořádaných mikrostruktur (obr. 19). Nejjednodušší způsob výroby spočívá v tom, že se smíchají tvrdé inkluze mikro nebo náno-rozměru s jemnými maticemi a uspořádají se tyto inkluze do blokových struktur [44].



Obrázek 19. Metoda "zdola nahoru" pro výrobu architekturovaných materiálů [44]

Mechanická výkonnost architekturovaných materiálů závisí na přesně naladěných mechanismech deformace a praskání. To je zase závislé na řízené architektuře materiálu.

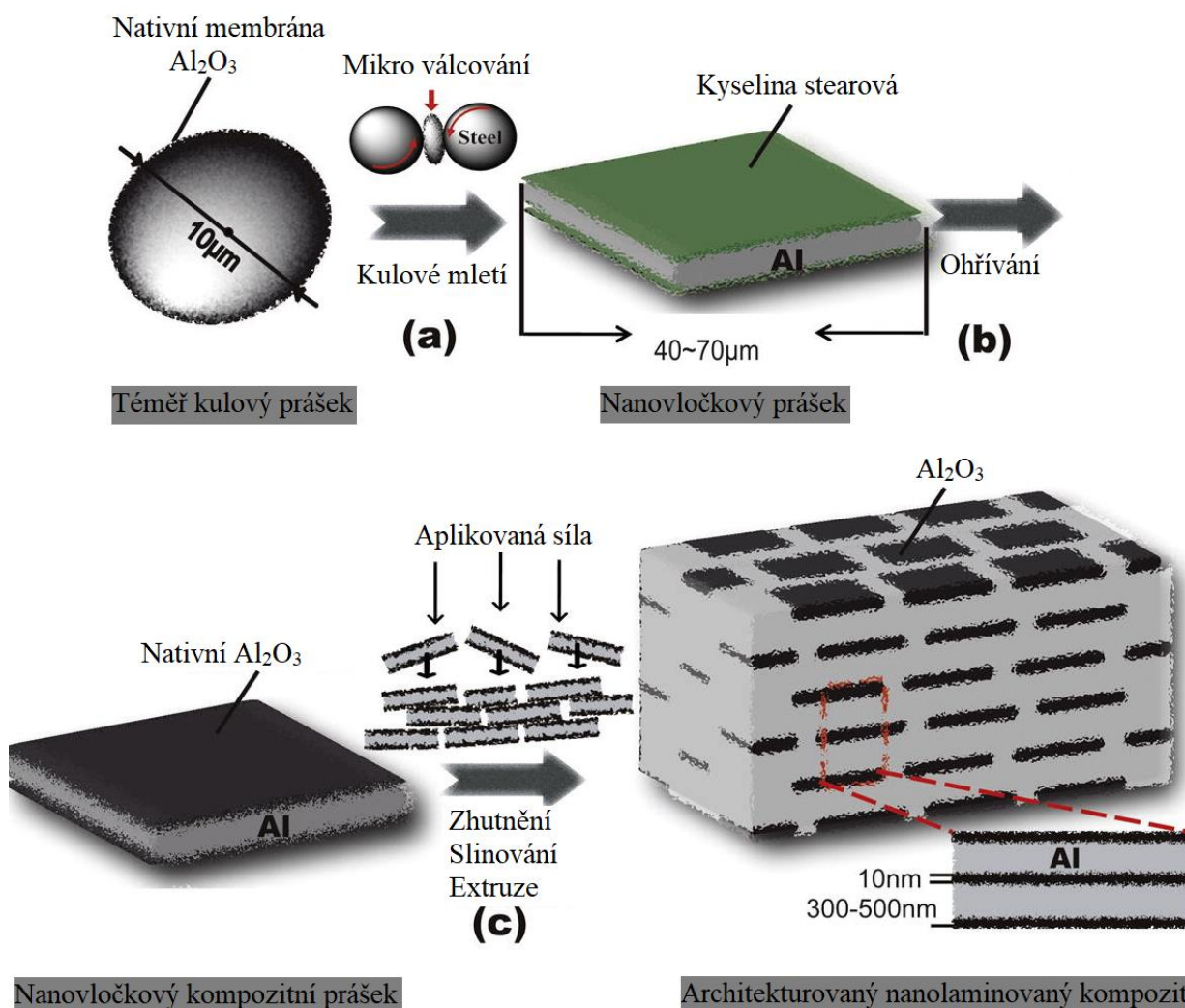
### 4.3 Příklady kompozitů s architekturovanou strukturou připravených metodami práškové metalurgie

Tak například v práci [49] pro výrobu biomimetických kompozitů  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  byla použita jednoduchá, hierarchická metoda, která se nazývá: "metalurgie vločkového prášku" (flake powder metallurgy). Je tedy prokázáno, že pomocí práškové metalurgie lze dosáhnout v biomimetických kompozitech s kovovou maticí. Na základě studia biomechaniky je vyvozen závěr, že nanorozměr je klíčovým faktorem pro vynikající vlastnosti takových biologických materiálů, jako je kost a perla,

při které dochází k poruše materiálu při teoretické pevnosti, bez ohledu na přítomnost případných trhlin.

V této technologii (vločkovité práškové metalurgii) se používají stavební bloky Al s nativními povlaky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pro vytvoření kompozitů  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ . Malá pozornost je věnována kontrole tvaru a režimu skladování kovových prášků, takže struktura kompozitů s kovovou maticí se ponechá vyvíjet náhodně během následného konsolidačního procesu. Navržená technologie vločkové práškové metalurgie v podstatě využívá ten fakt, že stavební bloky ve tvaru vloček (destiček) mohou být uspořádány do architekturovaných makroskopických sestav i za běžných a časově efektivních procesů, jako je lisování za tepla a vytlačování. Primární výsledek ukazuje, že použitím práškové metalurgie, mohou být dosaženy nanolaminované kompozity  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  se zvýšenou plasticitou v tahu 22,9 % při pevnosti 262 MPa.

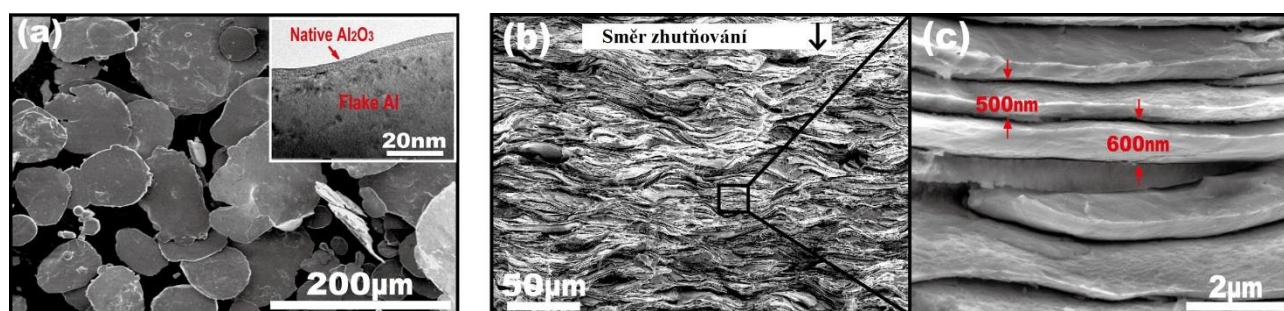
V typickém procesu vločkové práškové metalurgie se jedná o tři kroky. Prvním je příprava vločkových prášků. Prášky z vločkového hliníku mohou být snadno získány mletím prášku v atritoru, jak je znázorněno na obr. 20 (a) [49].



Obrázek 20. Schéma samo-sestavení pro přípravu biomimetických nanolaminovaných kompozitů  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ : a) příprava vločkového prášku; b) *in situ* vytvoření nativní membrány  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; c) konsolidace [49]

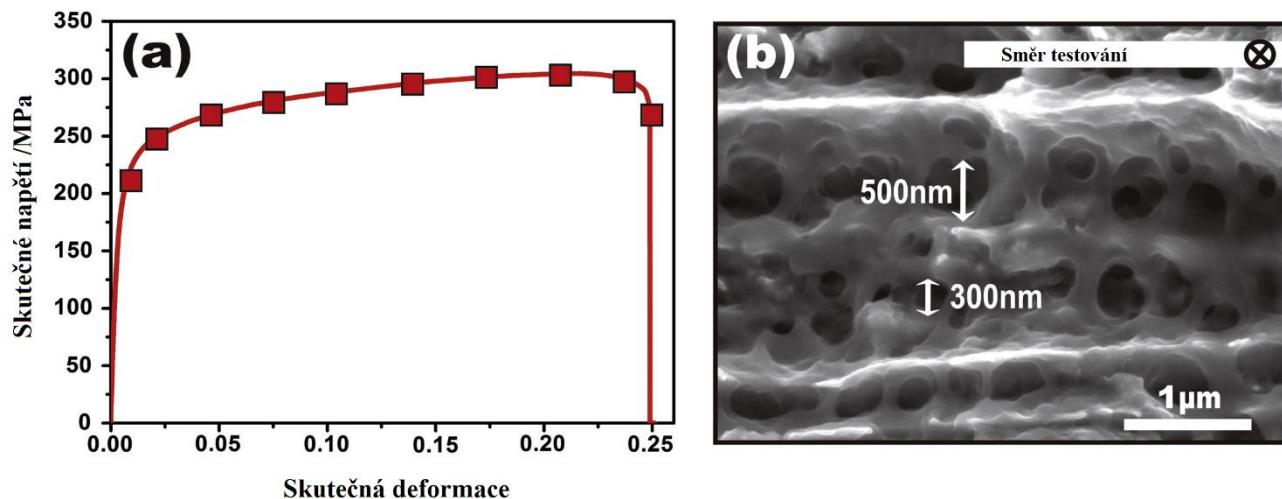
Druhým krokem bylo vytvoření přirozené membrány  $\text{Al}_2\text{O}_3$  *in situ*, jak je znázorněno na obrázku 20 b. A třetím, posledním, krokem je zhutnění a konsolidace vločkového prášku. Jak je znázorněno na obr. 20 c, vločkové prášky s nativní membránou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mají tendenci ležet na sobě nepravidelným způsobem tak, že vlivem gravitační síly je minimalizována potenciální energie. Po zhutnění lze dosáhnout laminované struktury s relativně nízkou hustotou (70-85 %). Po vytlačování je dosaženo hustoty vzorků větší než 99 % a také je zvýšeno vyrovnání vrstev. Směr vytlačování je rovnoběžný s osou sloupu, takže směr vrstvy konečného produktu se mění rovnoběžně s osou tyčí. Konečný průměr vytlačovaných tyčí je 8 mm a na povrchu tyčí nedochází k trhlinám. Kromě toho neexistuje žádný zřejmý rozdíl v periodicitě vrstev mezi středem a okrajem tyčí.

Jak je vidět z obr. 21 (a), hliníkové vločky připravené z prášku mají 2-D rovinnou morfologii se středním průměrem 70  $\mu\text{m}$ , což dává velký poměr stran 140 (průměr k tloušťce). Kromě toho, v důsledku použití kyseliny stearové během kulového mletí, mají takto vytvořené vločkové prášky tendenci být jednotlivými destičkami, jak je vidět na obr. 21 (a), což je užitečné pro vyrovnání a zpevnění vločkového prášku. Při pozorování vločkového prášku při vysokém zvětšení (obr. 21 (a) vložka) je vidět, že existuje velmi tenká vnější vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , která vykazuje zcela odlišný kontrast od Al jádra. Jak je vidět na obrázku 21 (b), zhutněný agregát vločkových prášků vykazuje strukturu s nápadným vyrovnáním vločkových prášků a SEM obraz s vysokým rozlišením (obr. 21c) odhaluje dobře definované a vysoce vyrovnané architekturované struktury s periodicitou 500-600 nm [49].



Obrázek 21. FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy – Polární emisní skenovací elektronová mikroskopie): a) vločkového Al prášku (vložka ukazuje nativní povlak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na Al povrchu); b) architekturovaná nanolaminovaná struktura po zhutnění; c) zvětšený obraz (b) [49]

Tahová křivka napětí-deformace nanolaminovaných kompozitů  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  je znázorněna na obr. 22 a, který vykazuje plasticitu 22,9 % při pevnosti v tahu 262 MPa. Ještě důležitější je, že nanolaminované kompozity  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  mají rovnoměrné prodloužení 16,5 %, což je mnohem vyšší než kritická tažnost (5 %), která je vyžadována pro mnoho konstrukčních aplikací. Předpokládá se, že takové rovnoměrné prodloužení pochází z nanočástic  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , které charakterizují laminovanou strukturu. Vrstvy nanočástic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mohou působit tak, že brání procesu regenerace a rekrytalizace hliníkové matrice, čímž se výrazně zvyšuje schopnost materiálu překonávat deformace. Tvarný lom nanolaminovaných kompozitů  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  lze také pozorovat z lomové plochy znázorněné na obrázku 22 b: podlouhlé jamky (velikosti asi 300 - 500 nm), což je podobné tloušťce vrstvených hliníkových vrstev [49].



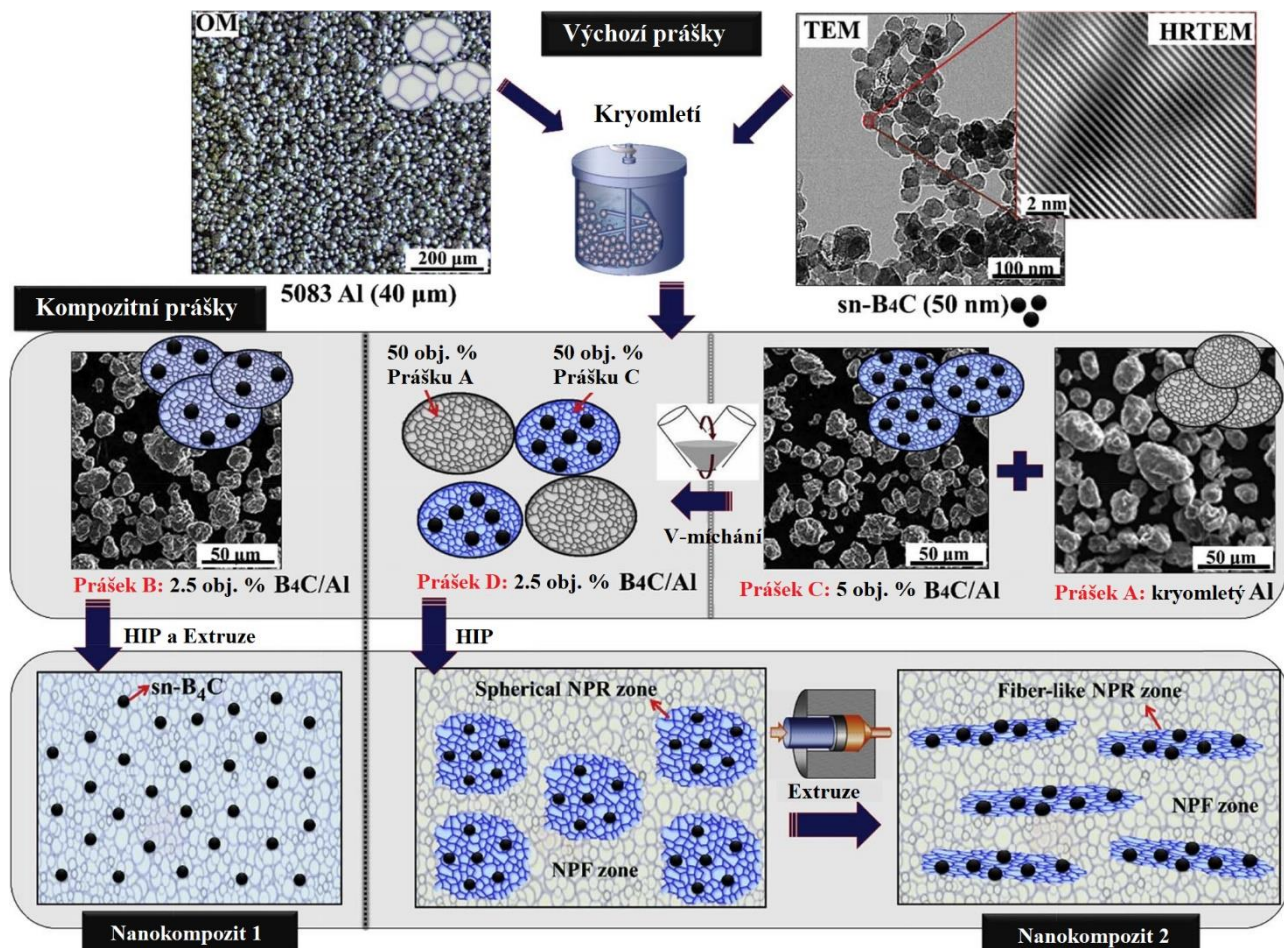
Obrázek 22. a) Tahová křivka napětí-deformace kompozitů Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al; b) Lomová plocha nanolaminovaného kompozitů Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al [49]

Biomimetické kompozity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al vykazovaly vynikající kombinace pevnosti a tvárnosti, což naznačuje, že navrhovaná prášková metalurgie je velmi účinným způsobem výroby kompozitu s biomimetickou nanolaminovanou kovovou maticí s vyváženými mechanickými vlastnostmi [49].

V dalším případě pro zvýšení houževnatosti nanokompozitů s kovovou maticí autory práce [50] byla použita strategie, která zahrnuje zavedení prostorových aglomerací nanočástic. Autoři popsaly přístup k syntéze mikrostruktury s aglomeracemi vláknitých zón bohatých na nanočástice (nanoparticle-rich – NPR), které obsahují sférické nanočástice karbidu boru (sn-B<sub>4</sub>C) zabudovaného v matici ze slitiny hliníku s ultra jemnou zrnitostí. Pro získání této mikrostruktury byla použita kombinace kryomletí a extrudování za tepla.

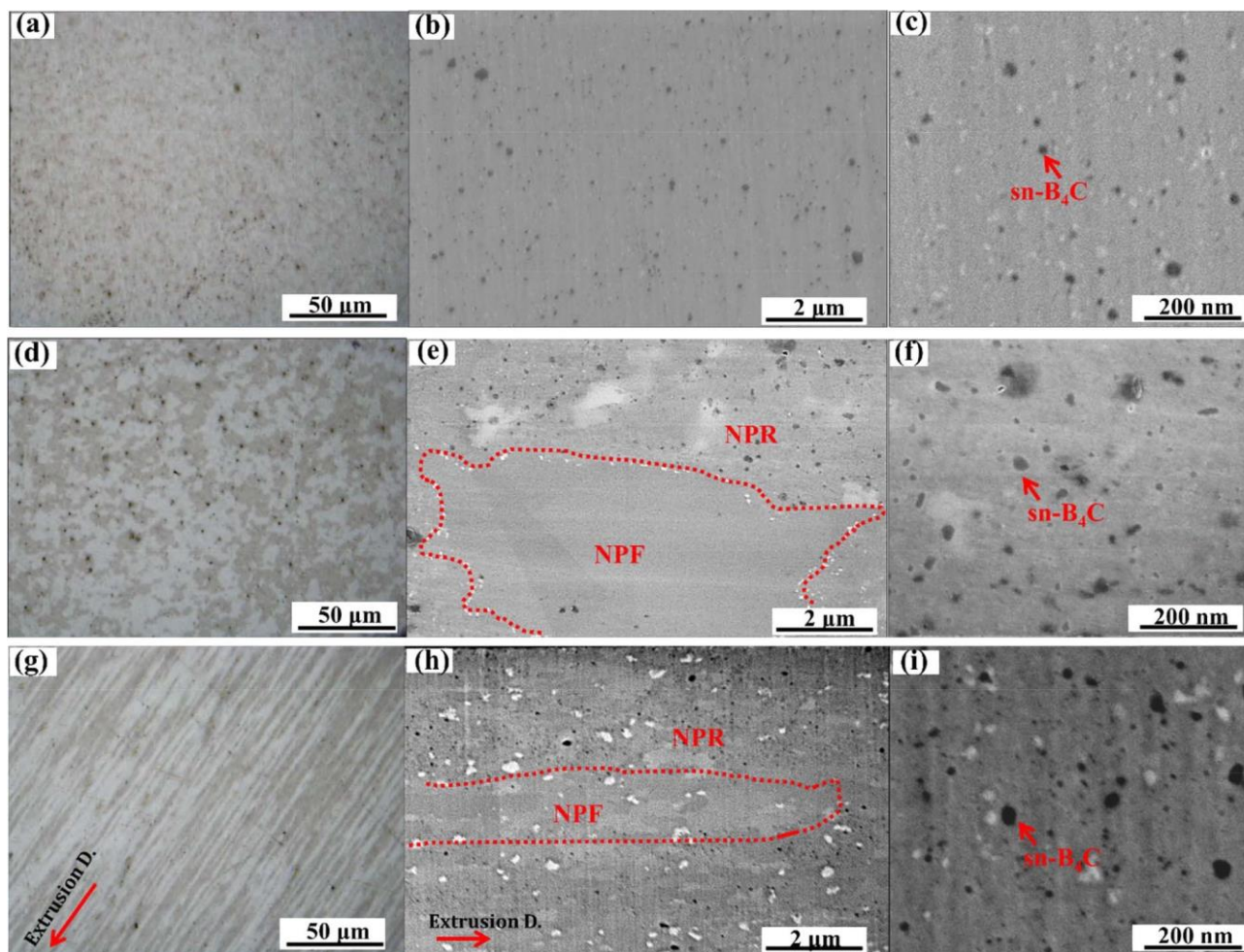
Jak je znázorněno na obrázku 23, tři různé prášky byly připraveny kryomletím v artritru po dobu 12 hodin: a) 5083 Al prášek (dále označovaný jako prášek A); b) 2,5 obj. % kompozitního prášku sn-B<sub>4</sub>C/5083 Al (dále označovaného jako prášek B); c) 5 obj. % kompozitního prášku sn-B<sub>4</sub>C/5083 Al (dále označovaného jako prášek C). Padesát (50) obj. % Prášku A a 50 obj. % Prášku C bylo smícháno ve V-mísíči, aby se získal prášek D. Prášek D má stejný obsah karbidu boru (2,5 obj. %) jako prášek B [50].

Dva typy nanokompozitů byly připraveny za použití stejných konsolidačních procesů, ale různých výchozích kryomletých prášků, jak je schematicky znázorněno na obr. 23. Prášek A, to je kryomletý hliník, který byl konsolidován jako základní vzorek pro srovnání s dalšími nanokompozity. Prášek B byl konsolidován do objemových nanokompozitů s homogenně distribuovaným karbidem boru sn-B<sub>4</sub>C (nanokompozit 1). Prášek D byl konsolidován do objemových nanokompozitů s vláknitými zónami bohatými na sn-B<sub>4</sub>C (nanokompozit 2). Odplyněné prášky A, B a D byly konsolidovány izostatickým lisováním za tepla (HIP) při teplotě 400 °C a tlaku 124 MPa, následovaným extruzí při teplotě 400 °C s extruzním poměrem 10:1.



Obrázek 23. Schéma přípravy nanokompozitů s různými strukturami. Optická mikroskopie (OM) byla použita k charakterizaci morfologie výchozího prášku 5083 Al. SEM byl použit pro charakterizaci prášků A, B a C. TEM byl použit pro charakterizaci sférického B<sub>4</sub>C prášku nanočástic (sn-B<sub>4</sub>C) a HRTEM byl použit pro charakterizaci mřížky prášku sn-B<sub>4</sub>C. (NPR: bohaté na nanočástice; NPF: bez nanočástic) [50]

Mikrostruktury SEM a TEM nanokompozitů s různými výztužnými geometrickými aglomeracemi jsou uvedeny na obrázku 24. V nanokompozitu 1 jsou sn-B<sub>4</sub>C homogenně rozděleny v celém materiálu matrice. Tato náhodná distribuce pochází z kryomletí prášku B a ukazuje účinnost kryomletí pro dispergování nanočástic v kovové matrici. V nanokompozitu 2 (obr. 2 g–i) je koncentrace sn-B<sub>4</sub>C v celém objemu stejná jako v homogenní struktuře (2,5 obj. % sn-B<sub>4</sub>C), ale zóny bohaté na vlákno typu sn-B<sub>4</sub>C jsou lokálně obohaceny koncentrací (5 obj. % sn-B<sub>4</sub>C). Oblasti bohaté na sn-B<sub>4</sub>C (tmavě šedé oblasti na obr. 24 d a g) pocházejí z kryomletého prášku C a zóny které neobsahují sn-B<sub>4</sub>C (světle šedé oblasti na obr. 24 d a g) pocházejí z kryomletého prášku A. Naproti tomu oblastí sférické aglomerace jsou bohaté na sn-B<sub>4</sub>C a získané izostatickým lisováním za tepla prášku D (50 obj. % Prášku A a 50 obj. % Prášku C), jak je schematicky znázorněno na obrázku 23.

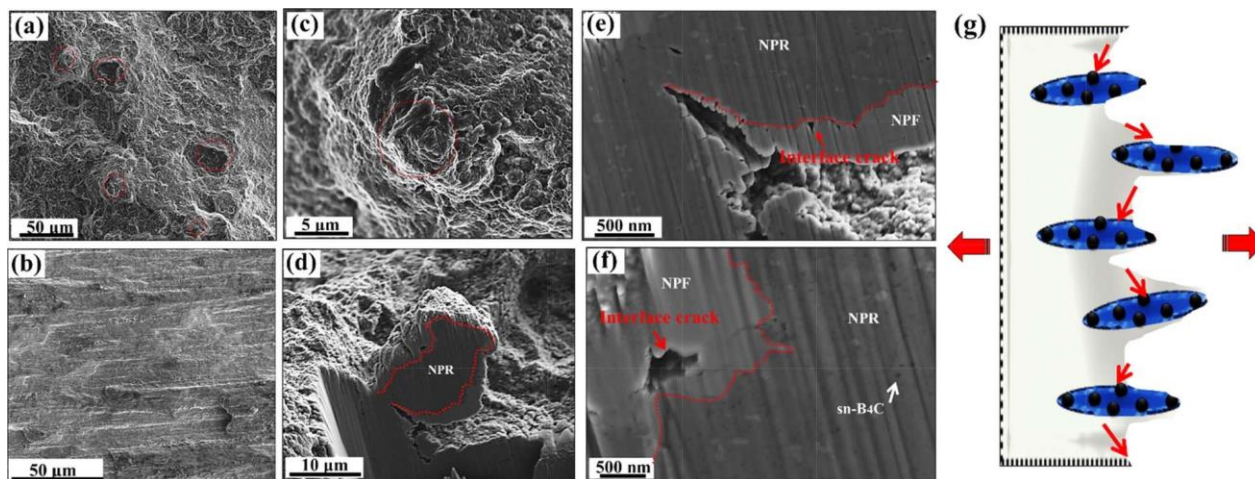


Obrázek. 24. Reprezentativní SEM obrazy: a) - c) nanokompozity s náhodně rozmístěnými  $\text{sn-B}_4\text{C}$  (nanokompozit 1); d) - f) se sférickými aglomeracemi  $\text{sn-B}_4\text{C}$  a nanokompozity g) - i) s vláknovými poli  $\text{sn-B}_4\text{C}$  (nanokompozit 2). Částice karbidu boru  $\text{sn-B}_4\text{C}$  jsou rovnoměrně rozloženy v zónách NPR. (NPR: bohaté na nanočástice; NPF: bez nanočástic) [50]

Jak je vidět na obrázku 24 (d–f), průměrný průměr aglomerací nanočástic bohatých na karbid boru  $\text{sn-B}_4\text{C}$  je přibližně  $30 \mu\text{m}$ . Po vytlačování (tj. v nanokompozitu 2) se tyto NPR zóny protáhnou, což má za následek struktury podobné vláknům se střídajícími se oblastmi NPR a oblastí bez nanočástic (NPF), jak je vidět na obr. 24 (g–i). Vzdálenost mezi zónami NPR se pohybuje v rozmezí  $2\text{--}10 \mu\text{m}$ . Je důležité, že částice  $\text{sn-B}_4\text{C}$  jsou stále dobře dispergovány v zónách NPR a že většina  $\text{sn-B}_4\text{C}$  v aglomeracích jsou jednotlivé částice, jak je vidět na obr. 24 (f a i).

Detailně byly zkoumány mechanické vlastnosti a mechanismy mechanického zpevnění a deformace. Ve srovnání s ekvivalentním nevyztuženým materiálem přítomnost řady zón NPR přispěla k 26% zvýšení pevnosti v tahu. Navíc, ve srovnání s nanokompozitem obsahujícím homogenní distribuci nanočástic, bylo pozorováno 30% zvýšení houževnatosti.

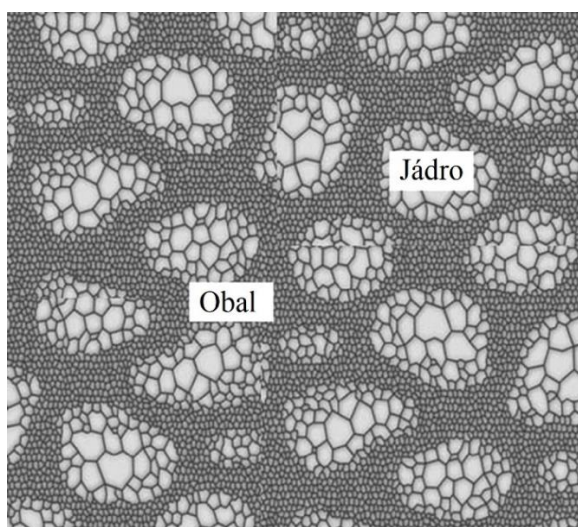
Povrchy nanokompozitu 2 v tahu, znázorněné na obrázku 25, ukazují několik zajímavých vlastností. Za prvé, lomový povrch je vysoce nepravidelný, vykazuje důkazy o prodloužení (obr. 25 a a c). To je narušeno od toho, když jsou výztužné částice rovnoměrně rozloženy, přičemž v tomto případě je lomová plocha relativně hladká (obr. 25 b). Za druhé, zkoumání průřezů z vytahovacích zón naznačuje, že tyto oblasti obsahují vysokou koncentraci  $\text{sn-B}_4\text{C}$  (černé tečky na obr. 25 e, f). Za třetí, trhliny byly pozorovány na rozhraní mezi zónami NPR a NPF, jak je znázorněno na obr. 25 e, f.



Obrázek 25. Reprezentativní lomový povrch nanokompozitu 2: a), c) červené kruhy označují prodloužené vláknité NPR zóny; d) - f) řezy prodloužených vláknitých NPR zón, které indikují vznik trhlin na rozhraní zón NPR a NPF; b) povrch lomu nanokompozitu 1; g) schéma přenosu zatížení z NPF do zón NPR a vytvoření prodloužených zón, které jsou bohaté na  $sn-B_4C$  [50]

Vysoké hodnoty nanopevnosti získané pro NPR zóny a pozorování „prodlužovacích“ jevů na lomových plochách naznačují, že zóny NPR se chovají jako "tvrdé" vláknité jednotky, které mohou zvýšit účinnost zesílení  $sn-B_4C$ . Přítomnost NPR zón obklopených zónami bez nanočástic (NPF) vedla ke zvýšení pevnosti s omezenou ztrátou tažnosti. Toto chování bylo racionalizováno na základě nízké hodnoty Schmidova faktoru v oblastech sousedících s NPR zónami, spolu s lehkostí dislokačního pohybu v zónách NPF. Konečně, poměr velikosti plastické zóny k velikosti "tvrdých" NPR zón je navržen jako důležitý faktor, který řídí celkovou houževnatost nanokompozitu [50].

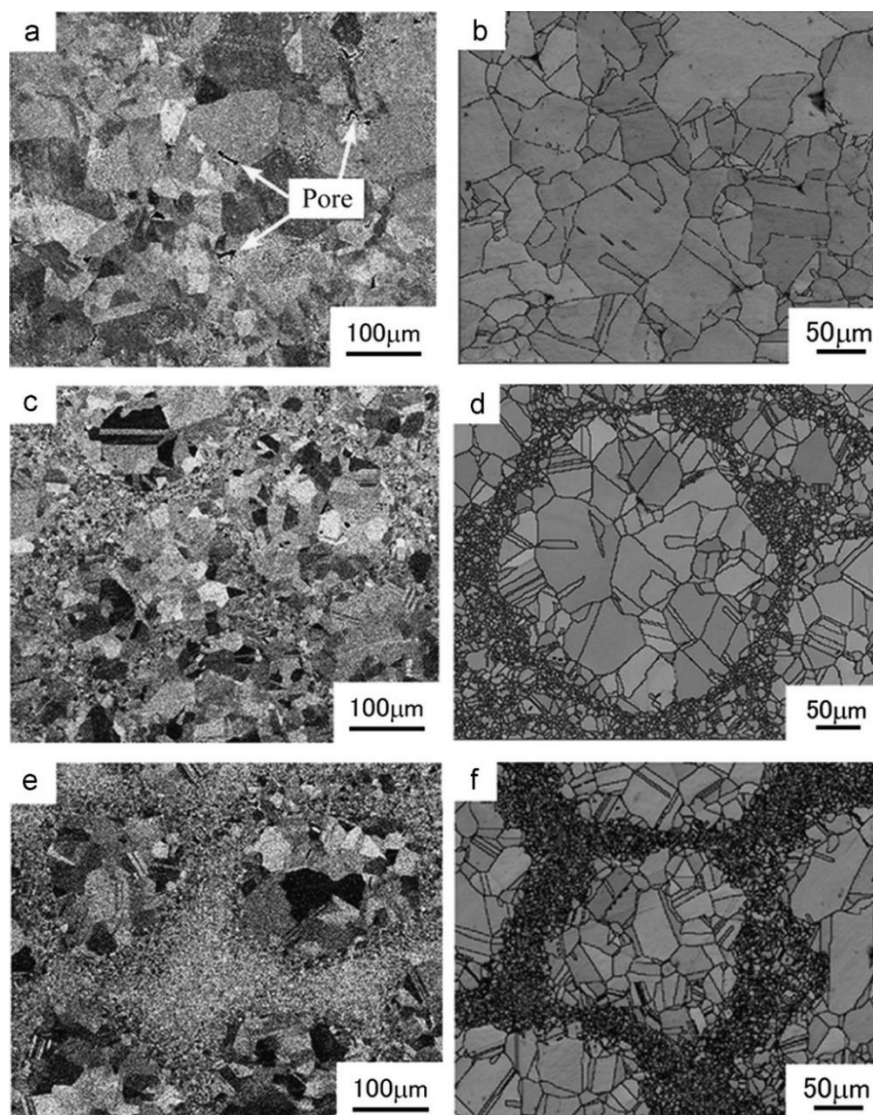
Také provádějí výzkum kompozitu, kde v roli kovové matrice používají ocel a ne hliník. Tak předkládaná práce [51] se zabývá zlepšením mechanických vlastností nerezové oceli SUS304L použitím jedinečného mikrostrukturního návrhu nazývaného "Harmonická struktura" a navázáním vzájemného vztahu mezi různými mikrostrukturními a mechanickými vlastnostmi. Harmonická struktura v podstatě znamená bimodální distribuci velikosti zrna se specifickým periodickým uspořádáním frakcí hrubých a ultra jemných zrn viz obrázek 26.



Obrázek. 26. Schéma harmonicky strukturovaného materiálu [51]

"Hrubé" a "velmi jemné" se vztahují k velikosti zrna v rozmezí  $\geq 10 \mu\text{m}$  a  $\leq 5 \mu\text{m}$ . Koncept designu harmonické struktury byl úspěšně aplikován v různých materiálech, jako je čistý Ti, a Cu, slitina Ti-6Al-4V a dvoufázová ocel SUS329J1. Všechny tyto materiály prokázaly vítěznou kombinaci pevnosti a tažnosti ve srovnání s jejich protějšky, které mají hrubá zrna, nebo naopak velmi jemnou nanozrnou strukturu.

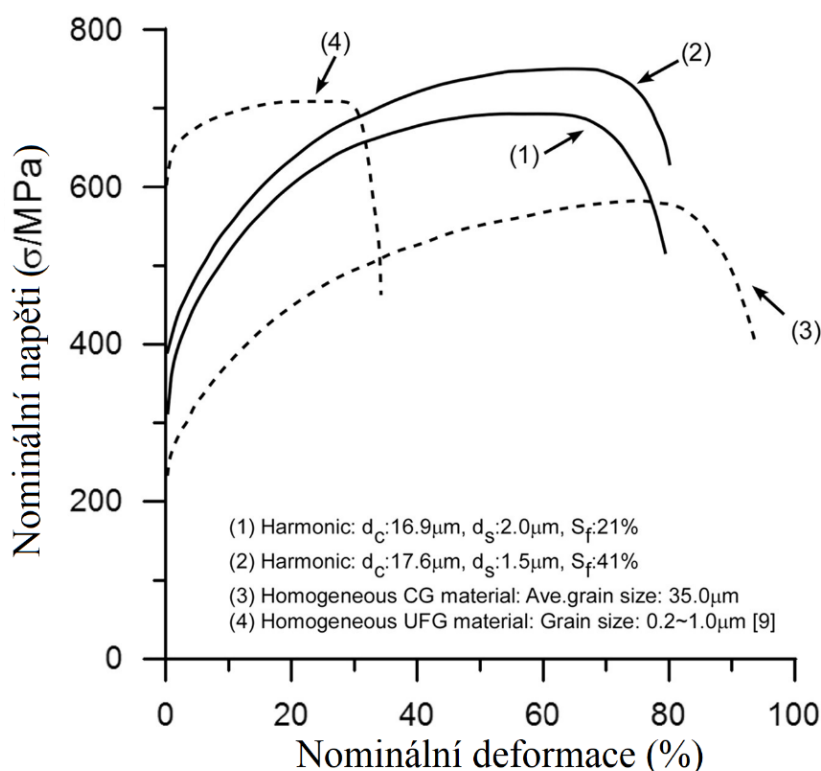
Vzorky nerezové oceli SUS304L, které mají takovou mikrostrukturu, byly vyrobeny metodou práškové metalurgie zahrnující mechanické mletí předem legovaného ocelového prášku s následným jiskrovým plazmovým spékáním. Spékání mletých prášků vede ke kompakům s téměř plnou hustotou, jak je vidět na obrázku 27 (c) a (e). Lze také poznamenat, že mikrostruktury práškových kompaků MM180 ks (prášek mletý 180 ks) a MM360 ks (prášek mletý 360 ks) se skládají ze dvou různých typů oblastí: hrubozrnné plochy nebo "jádro" a oblasti s velmi jemnými zrny nebo "obaly" (Obr. 27 c–f). Kromě toho slinuté vzorky připravené z mletých prášků mají zvláštní mikrostrukturu, ve které jsou jádrové oblasti uzavřeny v trojrozměrné kontinuálně propojené síti oblastí obalu, která se nazývá "harmonická struktura". Z obrázku 27 je také zřejmé, že zvyšující se doba mletí vede ke zvýšené frakci obalu ve slinutých kompaktech (obr. 27 c–f).



Obrázek 27. Mikrostruktury SUS304L kompaků spěkaných z výchozích prášků (a a b); z prášku MM180 ks (c a d); z prášku MM360 ks (e a f); a), c) a e) jsou mikrostruktury z BSE-SEM a b), d) a f) jsou mapy kvality obrazu EBSD překryté HABS [51]



Obrázek 28 ukazuje křivky napětí – deformace získané z tahových zkoušek ocelových vzorků SUS304L s různými konstrukcemi. Nižší tažnost vzorků spékanych z výchozího prášku lze vysvětlit přítomností významného množství pórů. Je zajímavé, že mez plasticity 0,2% a mez pevnosti v tahu oceli SUS304L s harmonickou strukturou (křivka 1: kompaktní prášek MM180 ks; křivka 2: kompaktní prášek MM360 ks) jsou lepší než jeho hrubé zrnitý protějšek (křivka 3). Současně má rovnoměrné a celkové prodloužení pouze o 20 % nižší než u hrubozrnného materiálu. Kromě toho harmonicky strukturované slinuté vzorky získané z prášku MM360 ks mají vyšší pevnost a více než dvojnásobné prodloužení při poruše ve srovnání s homogenní ultra jemnou zrnitou ocelí SUS304L (obr. 28 křivka 4). Homogenní materiály získané pomocí ECAP, které mají nejmenější velikost zrna (0,2–0,5  $\mu\text{m}$ ) mají vyšší pevnost, ale extrémně nižší tažnost ve srovnání s harmonicky strukturovanou strukturou.



Obrázek 28. Reprezentativní tahové křivky napětí – deformace oceli SUS304L s různými konstrukcemi; ( $d_c$  a  $d_s$  znamenají průměrnou velikost zrna v oblasti jádra a oblasti obalu, zatímco  $S_f$  pro zlomek v oblasti obalu) [51]

Na závěr lze říct, že harmonicky strukturovaná ocel SUS304L vykazuje nejlepší kombinaci vysoké pevnosti, velkého rovnoměrného prodloužení a velkého celkového prodloužení při porušení. Bylo také zjištěno, že zlomek oblasti obalu (trojrozměrně spojitě propojená síť s velmi jemnou nanozrnou strukturou) je důležitým parametrem, který řídí rovnováhu mechanických vlastností ocelových kompakťů SUS304L s harmonickou strukturou.

Jak je vidět z výše uvedených příkladů, přírodní materiály vykazují složité trojrozměrné architektury s vysokou homogenitou a periodicitou. Vzhledem k vysokým mechanickým vlastnostem jsou přírodní materiály stále zdrojem inspirace pro vývoj nových bio-inspirovaných materiálů. Snaha o vytvoření nejvíce podobného materiálu k přirozenému je cílem lékařského průmyslu [44].

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této části diplomové práce jsou popsány pokročilé metody přípravy a analýzy výchozích kompozitních prášků a z nich vyrobených hutných těles.

### 5.1 Vstupní prášky

V rámci této diplomové práce všechny prášky byly připraveny pomocí metody mechanického legování. Základní prášky byly dodány firmami Höganäs S.A., Belgie a H.C. Starck, Německo. Podrobnosti o chemickém složení a morfologii suroviny jsou uvedeny níže:

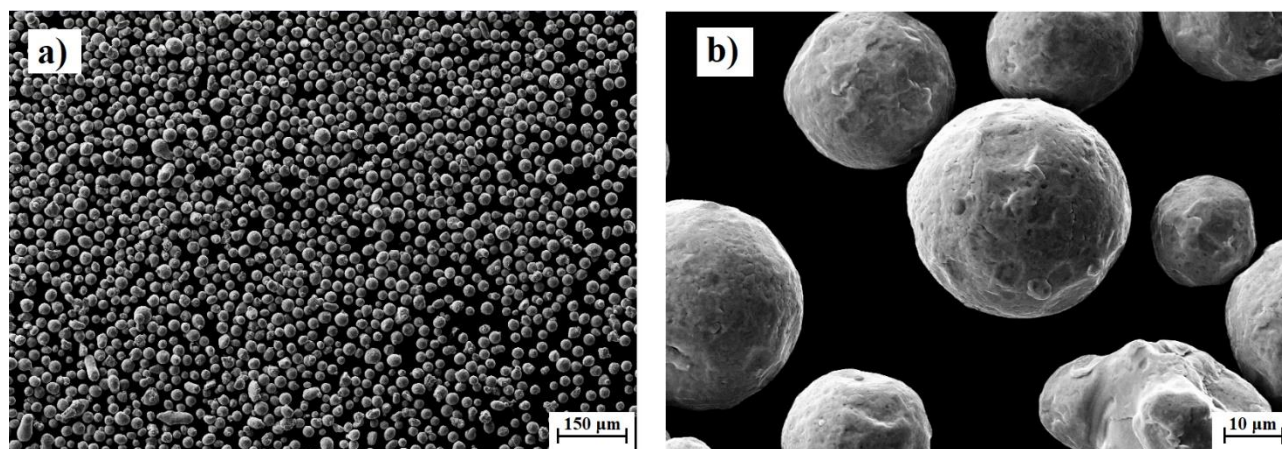
#### Ocel AISI 316L

Jako matrice byly použity prášky austenitické oceli AISI 316L s velikostí částic pod 53  $\mu\text{m}$ . Velikost těch částic byla stanovena oddělováním různých frakcí prášku pomocí prosetí přes speciální síta. Chemické a fyzikální vlastnosti této oceli jsou uvedené v tabulce 1.

Tabulka 1. Chemické a fyzikální vlastnosti oceli AISI 316L.

Ocel AISI 316L								
Chemické vlastnosti (Hmotnostní zlomek v %)							Fyzikální vlastnosti	
C	Si	Mn	O	Ni	Cr	Mo	Velikost částic ( $\mu\text{m}$ )	Hustota ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
0,014	0,80	1,6	0,059	12,30	17,00	2,40	20-53	4,31

Morfologie prášku austenitické oceli AISI 316L je znázorněna na obr. 29.



Obr. 29. Morfologie prášku austenitické oceli AISI 316L a) zvětšení 60 $\times$ , b) zvětšení 1000 $\times$

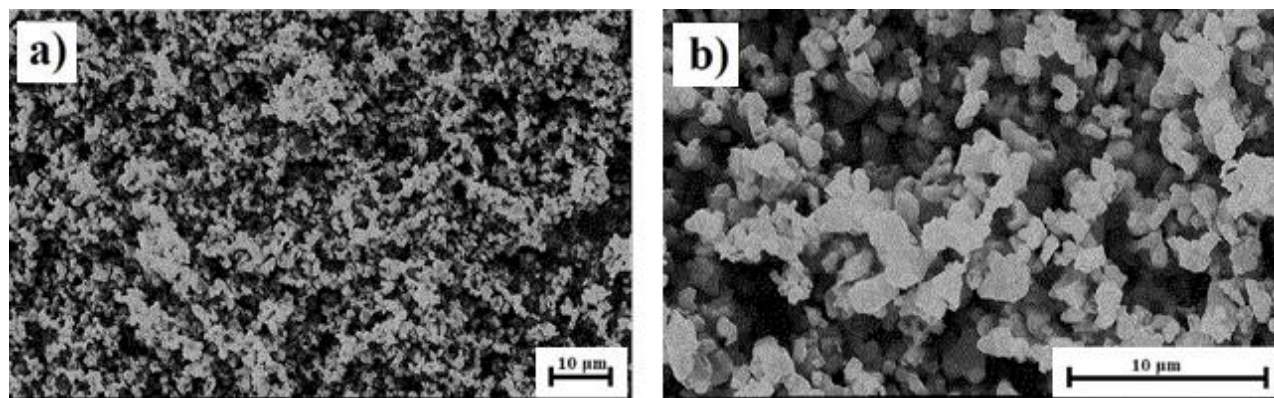
#### Karbonitrid titanu (Ti(CN) poměr C a N je 50/50)

Jako výztuž byly použity prášky karbonitridu titanu s velikostí částic pod 1,5  $\mu\text{m}$  (také jsou stanovené pomocí prosetí). Ti(CN) se používá pro černou keramiku. Tento výrobek je součástí tvrdokovových směsí. Použité prášky s úzkou distribucí velikosti zrna a nízkým obsahem kyslíku jsou speciálně vyrobené pro pokročilé materiály. Chemické a fyzikální vlastnosti Ti(CN) jsou uvedené v tabulce 2.

Tabulka 2. Chemické a fyzikální vlastnosti Ti(CN).

Karbonitrid Ti(CN)				
Chemické vlastnosti (Hmotnostní zlomek v %)				Fyzikální vlastnosti
C (celkový)	C (volný)	N	O	Velikost částic ( $\mu\text{m}$ )
$9,8 \pm 0,3$	max. 0,2	$11,5 \pm 0,5$	max. 0,7	1,0 - 1,5

Morfologie prášku karbonitridu titanu Ti(CN) 50/50 je znázorněna na obr. 30.



Obr. 30 Morfologie použitého prášku Ti(CN) a) zvětšení 1000 $\times$ , b) zvětšení 3500 $\times$  [52]

## 5.2 Příprava vzorků

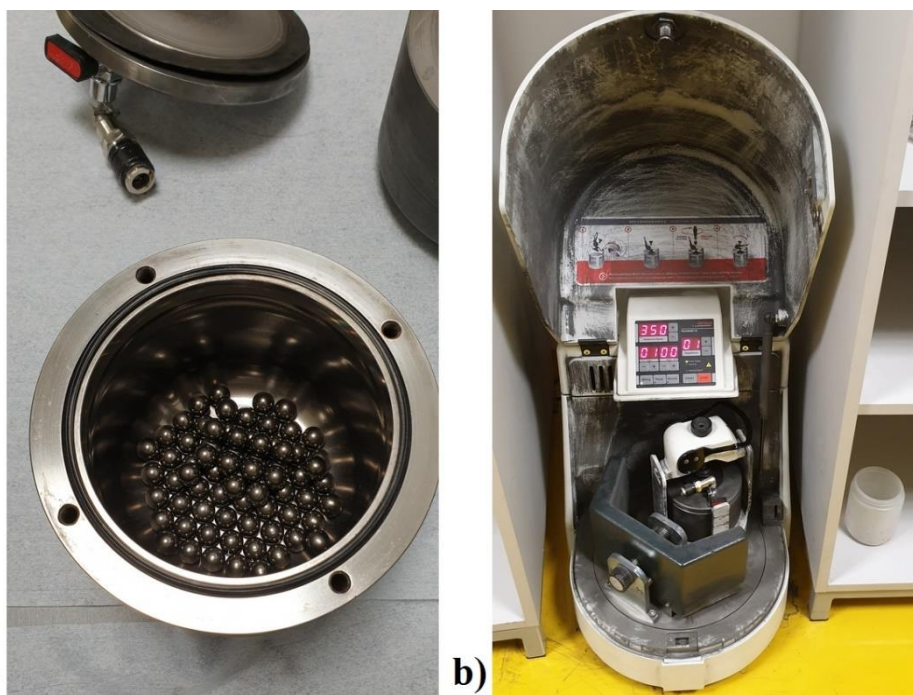
Příprava struktur duplexního typu cestou mechanického legování a SPS se skládala z několika etap. Zprvce bylo nutné připravit výchozí práškovou směs o daném složení. Následně proběhlo samotné mechanické legování dané práškové směsi. Nakonec bylo provedeno zhutnění směsi pomocí SPS metody. Postup výroby všech vzorků byl stejný.

### 5.2.1 Příprava prášku čisté oceli AISI 316L

Pro dosažení změny morfologie prášků oceli AISI 316L bylo provedeno mechanické mletí za pomoci planetového mlýnu Fritsch Pulverisette 6 (obr. 31 b). V každém ze třech provedených mletí bylo použito po 20 gramů výchozího prášku oceli AISI 316L. Prášek byl vsypán do mlecí nádoby (viz obr. 31 a). Poté byla mlecí nádoba vzduchotěsně uzavřena. Podmínky mechanického mletí byly stejné a lišili se jenom dobou samotného mletí, která se skládala na jednu, tři a pět hodin (po každé hodině mletí byla půlhodinová pauza). Jako mlecí médium byly použity ocelové kuličky o průměru 10 mm a hmotnosti 100 g. Hmotnostní poměr prášku a koulí (BPR) byl 1:5 a otáčky nádoby byly 350 ot./min (RPM). Jako ochranná atmosféra byl použit plyn dusík ( $\text{N}_2$ ). Souhrn všech parametrů mechanického mletí výchozích prášků oceli je uveden v tabulce 3. Pro další použití byla odebrána jenom vločková morfologie prášku AISI 316L (3 hod).

Tabulka 3. Parametry mechanického mletí výchozích prášků oceli.

Vzorek	RPM	BPR	Mlecí čas [min]	Průměr kuliček [mm]	Ochranná atmosféra
AISI 316L (1 hod)	350	1:5	60	10	$\text{N}_2$
AISI 316L (3 hod)	350	1:5	180	10	$\text{N}_2$
AISI 316L (5 hod)	350	1:5	300	10	$\text{N}_2$



Obr. 31. a) Mlecí miska s mlecím mediem; b) Planetový mlýn (Fritsch Pulverisette 6).

### 5.2.2 Příprava práškové směsi s karbonitridy

První etapa spočívá v přípravě výchozích práškových směsí o daném složení. Pro přípravu prášku K1 bylo použito 50 obj. % oceli AISI 316L, která vystupuje v roli matrice a 50 obj. % prášku TiCN, který vystupuje v roli výztuže. Tehdy jak pro přípravu prášku K2 bylo použito 80 obj. % oceli AISI 316L a 20 obj. % prášku Ti(CN). Parametry smíchání prášků K1 a K2 jsou uvedené v tabulce 4.

Tabulka 4. Parametry smíchání prášků K1 a K2.

			Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	Objemová procenta [%]	Hmotnost prášku [g]	Celková hmotnost prášku [g]
K1	Matrice	AISI 316L	7,9	50	61	100
	Výztuž	Ti(CN)	5,05	50	39	
K2	Matrice	AISI 316L	7,9	80	86	100
	Výztuž	Ti(CN)	5,05	20	14	

Po smíchání prášků K1 a K2 bylo následně provedené jejich mechanické legování (pomocí stejného planetového mlýnu Fritsch Pulverisette 6). V obou případech bylo použito směsi prášků o celkové hmotnosti 100 g a jako mlecí médium – ocelové kuličky o průměru 15 mm (500 g) a 20 mm (500 g) o celkové hmotnosti 1000 g. Hmotnostní poměr prášku a koulí (BPR) byl 1:10 a otáčky nádoby byly 300 ot./min (RPM). Celková doba legování byla 50 hodin. Proces byl po každé hodině legování zastaven na 0,5 hodiny pro snížení zahřívání misky. Jako ochranná atmosféra byl použit plyn dusíku (N<sub>2</sub>) a 2 g toluenu. Nakonec práškové směsi byly mleté 5 minut v etanolu. Souhrn všech parametrů mechanického legování prášků K1 a K2 je uveden v tabulce 5.

Tabulka 5. Parametry mechanického legování prášků K1 a K2.

Vzorek	RPM	BPR	Mlecí čas [min]	Průměr kuliček [mm]	Ochranná atmosféra
K1	300	1:10	3000	15, 20	2 g toluenu + N <sub>2</sub>
K2	300	1:10	3000	15, 20	2 g toluenu + N <sub>2</sub>

Prášky K1 a K2 později byly použity pro přípravu vzorkové směsi. Ale před tím částice těchto směsí byly odseparované na velikosti 20 až 75  $\mu\text{m}$  pomocí vibračního síta Fritsch Analysette 3 Spartan Pulverisette 0 (obr. 32)



Obr. 32. Vibračního síta Fritsch Analysette 3 Spartan Pulverisette 0

### 5.2.3 Metalografická příprava vzorků

Na začátku byly odebrány vzorky prášků čisté oceli a práškových směsí K1 a K2, které následně byly použité ke sledování mikrostruktury jak bez metalografické úpravy, tak i po zalisování do polymerních pryskyřic a zpracovány standartními metalografickými postupy.

Vzorky slinutého materiálu ve tvaru disků (průměr 20 mm, výška 6 mm) bylo nejprve nutné očistit od grafitové formy ze SPS. Vzorky kompozitních prášků po SPS byly naděleny na menší části řezáním na vodou chlazené pile Brillant 220 (obr. 33.).



Obr. 33. Vodou chlazená pila Brillant 220

Pro pozorování mikrostruktury pomocí světelného a rastrovacího elektronového mikroskopu byly vzorky zality pomocí lisovacího přístroje LECO Corporation PR-4X Mounting System (obr. 34 a) do termosetových pryskyřic a zpracovány standartními metalografickými postupy pomocí brusného a leštícího stroje Struers Pedemin Dap-u polisher (obr. 34 b). Poté byly vzorky lehce naleptány finálním, mechano-chemickým leštěním pomocí slabě zásadité suspenze obsahující disperzi SiO<sub>2</sub> OP-S (použit stejný přístroj Struers Pedemin Dap-u polisher).



a)



b)

Obr. 34. a) Lisovací přístroj LECO Corporation PR-4X; b) Brusný a leštící stroj Struers Pedemin Dap-u polisher

## 5.2.4 Příprava práškových směsí pro zhutňování pomocí SPS

Pro přípravu vzorků 1 a 2 bylo použito 14 gramů prášku oceli AISI 316L (která vystupuje v roli matrice) a 6 gramů prášku K1 (který vystupuje v roli výztuže). Pro přípravu vzorku číslo 2 byly zachované všechny parametry smíchání vzorkových prášků, jak i pro vzorek číslo 1 kromě času smíchání který je vysvětlený dál (viz tab. 7). Pro vzorek 3 bylo naváženo a smícháno 14 gramů prášku oceli AISI 316L, 3 gramy prášku K1 a 3 gramy prášku K2. A pro vzorek 4 bylo použito 14 gramů prášku oceli AISI 316L (3 hod) a 6 gramů prášku K2. Parametry smíchání vzorkových prášků (1 až 4) jsou uvedené v tabulce 6. Jednotlivé atomární prášky byly naváženy na váze a následně smíchány. Poměry prášků při výrobě vzorků 1-4 byly vybrány v průběhu práce na základě predešlých analýz a testů provedených na UMVI.

Tabulka 6. Parametry smíchání vzorkových prášků

Číslo vzorku	Matrice		Výztuž		Celková hmotnost prášku [g]
	Použitý prášek	Hmotnost prášku [g]	Použitý prášek	Hmotnost prášku [g]	
1	AISI 316L	14	K1	6	20
2	AISI 316L	14	K1	6	20
3	AISI 316L	14	K1 + K2	3 + 3	20
4	AISI 316L (3 hod)	14	K2	6	20

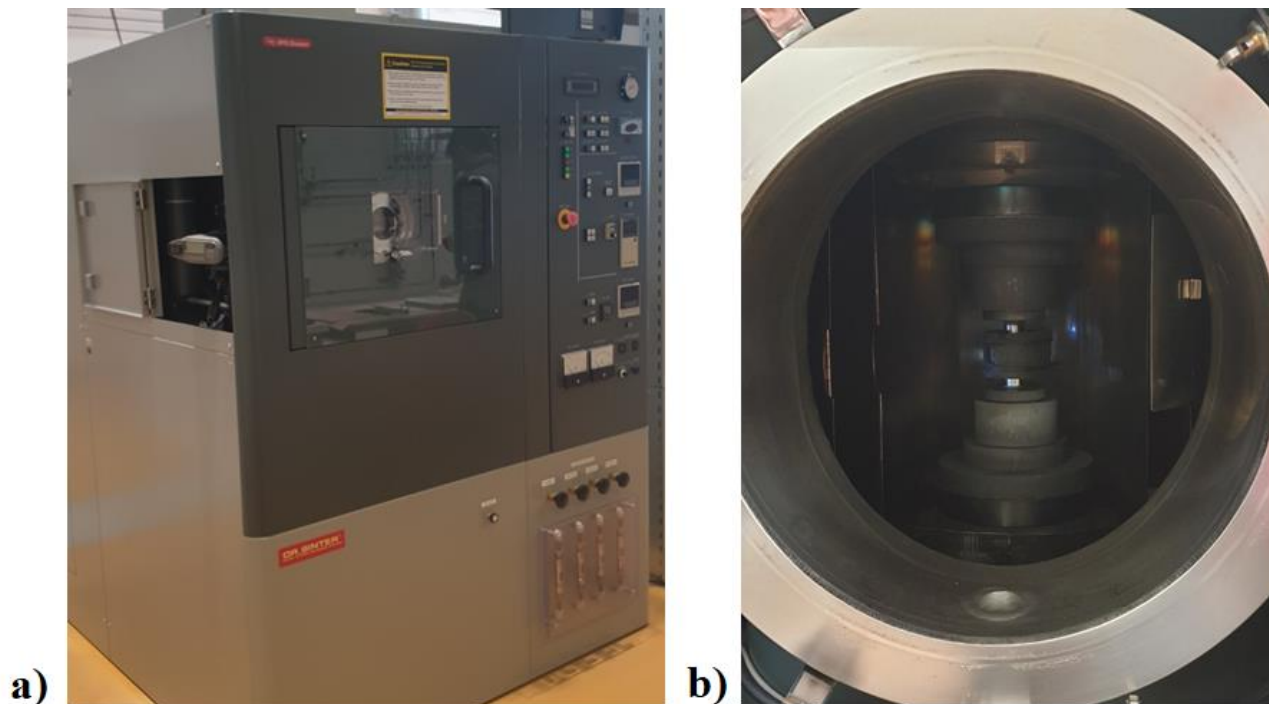
Dál bylo provedené mechanické mletí připravených práškových směsí z tabulky 6, pro dostatečné promíchání jednotlivých složek kompozitu a docílení homogenní disperze. Postup daného procesu je následující: zaprvé prášková směs o celkové hmotnosti 20 g (vzorky 1 až 4) byla vsypána do mlecí nádoby (viz Obr. 31 a). Poté byla mlecí nádoba vzduchotěsně uzavřena. Jako mlecí médium byly použity ocelové kuličky o průměru 10 mm a hmotnosti 100 g. Hmotnostní poměr prášku a koulí (BPR) byl 1:5. Mlecí nádoba byla poté upnuta do unášecího disku planetového mlýnu (Fritsch Pulverisette 6) a otáčky nádoby byly 250 ot. /min (RPM). Pro vzorkovou směs číslo 2 byla použita ochranná atmosféra dusíku (N<sub>2</sub>). Souhrn všech parametrů mechanického mletí připravených prášků je uvedený v tabulce 7.

Tabulka 7. Parametry mechanického mletí připravených prášků.

Vzorek	RPM	BPR	Mlecí čas [min]	Průměr kuliček [mm]	Ochranná atmosféra
1	250	1:5	10	10	-
2	250	1:5	60	10	N <sub>2</sub>
3	250	1:5	10	10	-
4	250	1:10	10	10	-

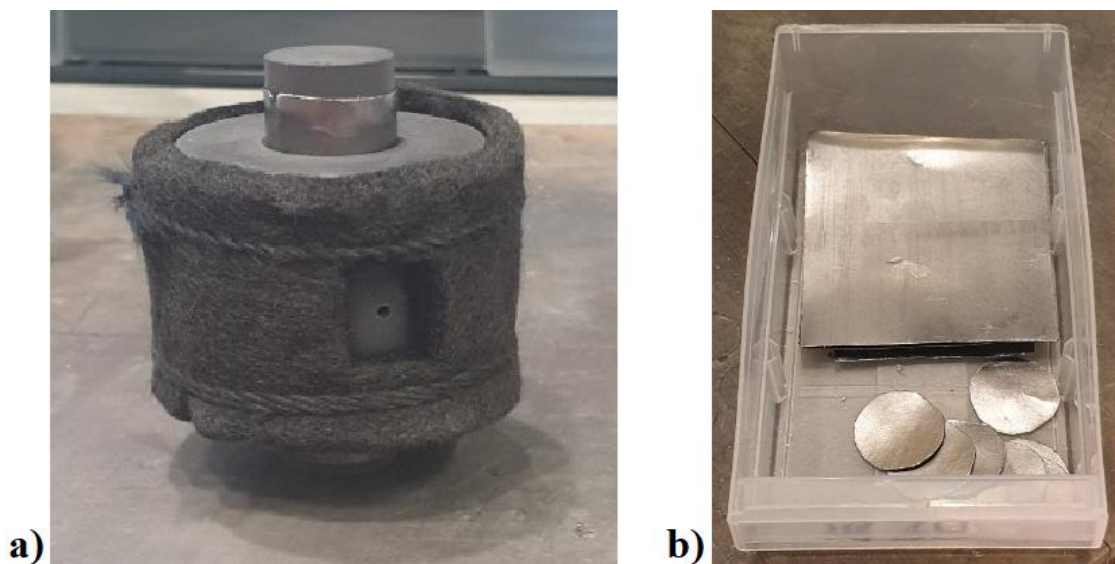
## 5.2.5 Slinování pomocí SPS metody

Zhutnění práškové směsi do objemového tělesa bylo provedeno ve Středoevropském technologickém institutu (CEITEC) pomocí technologie SPS (viz obr. 35).



Obr. 35. a) Použité zařízení pro jiskrové plazmové slinování (SPS); b) Vakuová komora s uvnitř umístěnou grafitovou formou

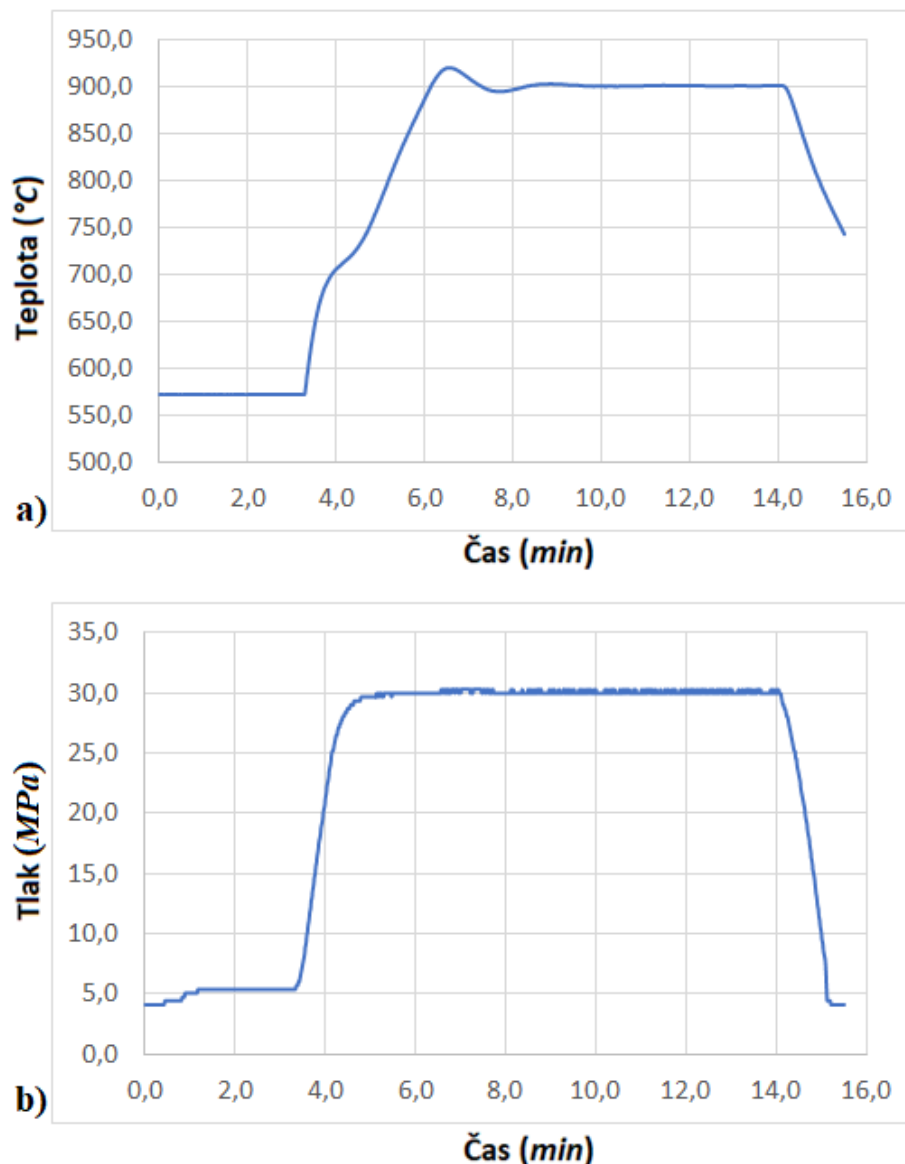
Prášek byl přímo umístěn do grafitové formy o průměru 20 mm (obr. 36 a). Pro snadné vyjmutí a také aby se zabránilo znečištění uhlíkem nebo jakýmkoliv jinými nepředvídatelnými reakcemi mezi stěnami formy a práškovou náplní, uvnitř formy byla umístěna ochranná grafitová fólie (obr. 36 b).



Obr. 36. a) Grafitová forma; b) Ochranné grafitové fólie

Pro slinování byla použita teplota 900 °C s tlakem 30 MPa a časem výdrže 8 minut. Byla použita rychlost ohřevu 100 °C/min. Grafy procesu SPS je znázorněny na obr. 37.





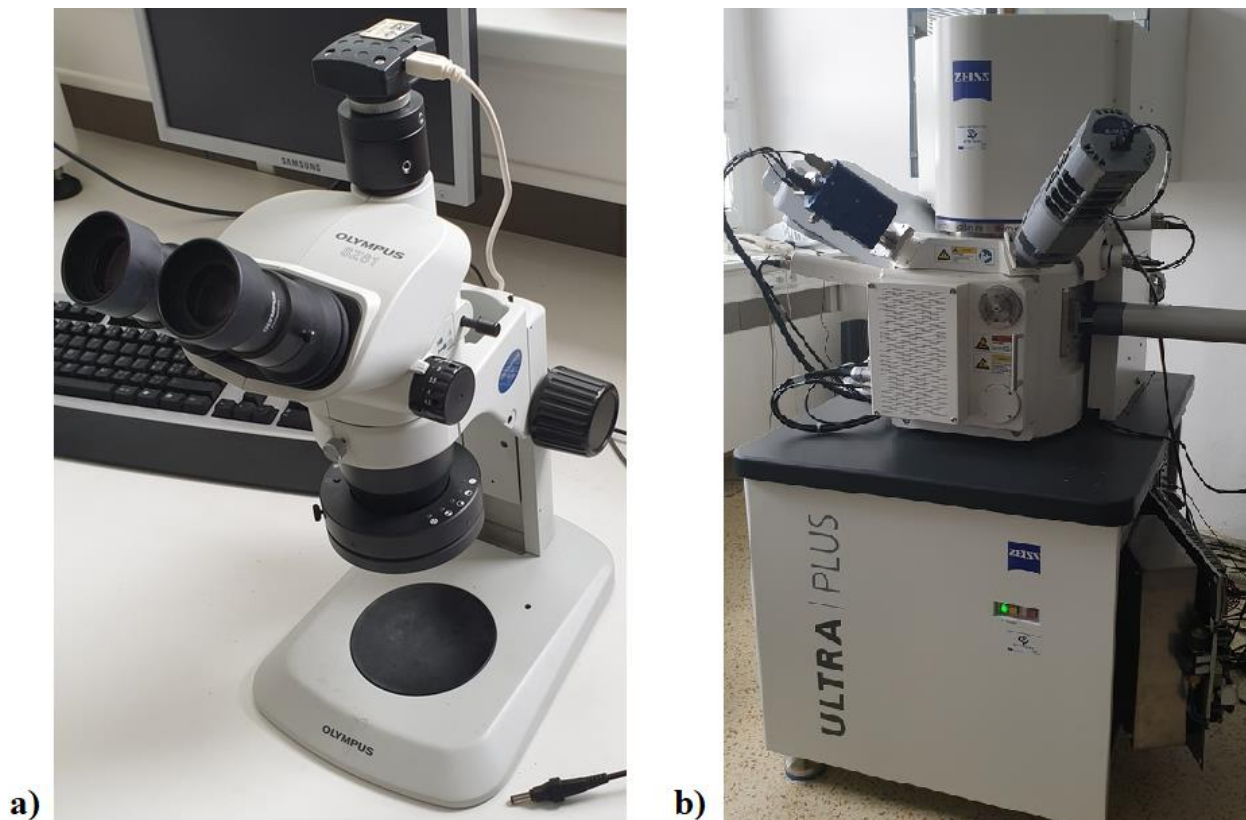
Obr. 37. Grafy procesu SPS pro a) Teplotní závislost; b) Tlaková závislost

### 5.3 Analýza připravených vzorků

V průběhu procesu mechanického legování byly odebrány vzorky prášku AISI 316L po určité době mletí (1 hod, 3 hod a 5 hod). Také byly připravené prášky K1 a K2 a 4 vzorkové práškové směsi. Tyto prášky následně sloužily k analýze:

1) **Pomocí stereolupy Olympus SZ 61 (obr. 38 a).** Byly pozorované změny morfologie prášků AISI 316L (mletý 1 hod, 3 hod a 5 hod) a také pozorován vnější vzhled směsi prášků s karbonitridy K1 a K2, které následně byly použité pro přípravu vzorků 1 až 4.

2) **Pomocí SEM (Rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop) Ultra Plus (Zeiss) (obr. 38 b) a TEM (Transmisní elektronový mikroskop) Jeol 2200 FS** byl pozorován vnější vzhled jak výchozích prášků, tak i směsi prášků pro vzorky 1 až 4. Na TEM mikroskopu (na Katedře fyziky materiálů MFF UK) bylo získáno difraktogramy výchozích prášků pro stanovení jejich krystalické struktury a také pomocí EDX analyzátoru bylo provedeno mapování chemického složení výchozích prášků pro kontrolu jejich chemických složení.



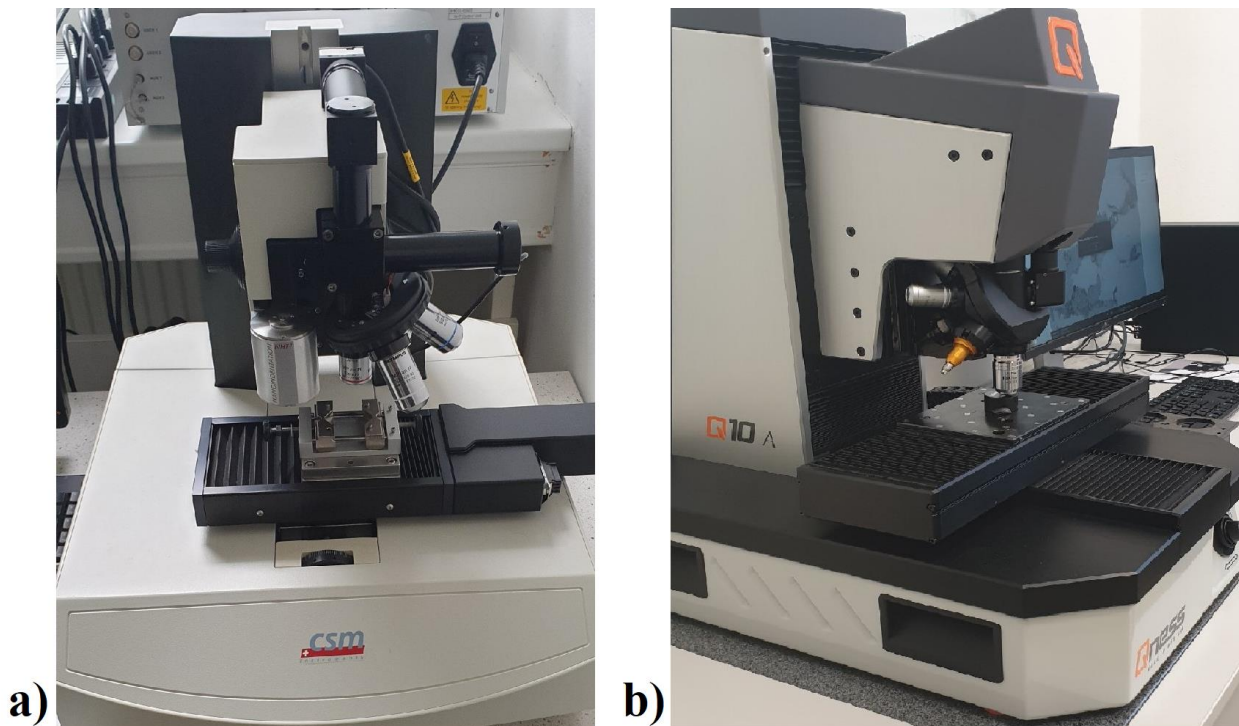
Obr. 38. a) Stereolupa; b) Skenovací elektronový mikroskop (SEM Ultra Plus (Zeiss))

Po zhutnění práškových směsí do objemového tělesa na vzorcích byly následně provedeny analýzy:

**1) Detailní analýza mikrostruktury pomocí SEM.** Byl použitý mikroskop Ultra Plus (Zeiss) (obr. 38 b) pro detailní analýzu mikrostruktury vzorků.

**2) Nanoindentace.** Pomocí nanoindentoru Ultra Nanoindentation Tester CSM Instruments (obr. 39 a) byla provedena indentace vzorku 3 pro měření tvrdosti jak vložkovité oceli AISI 316L, tak i tvrdosti matrice Ti(CN). Také byly získané jejich Youngové moduly. V průběhu nanoindentace byl použit indentor Berkoviche, při zatížení 30 mN a s časem indentace 3 sekundy.

**3) Mikrotvrdost.** Pro měření mikrotvrdosti byl použit tvrdoměr QNESS Q10 (obr. 39 b). Byly naměřené mikrotvrdosti pro všechny vzorky za stejných podmínek: jako indentor byl použit diamantový jehlan (měření podle Vickersa), při zatížení 0,025 kg (24,5 mN) a s časem indentace 3 sekundy.



Obr. 39. a) Nanoindentor Ultra Nanoindentation Tester CSM Instruments;  
b) Tvrdoměr QNESS Q10

**4) Žihání vzorku.** Dále proběhlo žihání vzorku 4, za podmínek: žihání na 900 °C, bez použití ochranné atmosféry v komorové peci LAC, po dobu 3 hodiny a následném ochlazení do vody. Po žihání struktura vzorku byla pozorovaná pomocí elektronového mikroskopu Ultra Plus (Zeiss) (obr. 38 b).

## 6 VÝSLEDKY

V této části diplomové práce jsou uvedené výsledky, které byly získané pomocí pokročilých metod přípravy výchozích prášků, zejména na bázi mechano-chemických reakcí při mechanickém mletí přírodních materiálů a analýz vstupních práškových materiálů, kompozitních prášků a z nich vyrobených hutných těles. Prezentace výsledků se drží pořadí uvedeného v experimentální části.

### 6.1 Analýza výchozího prášku

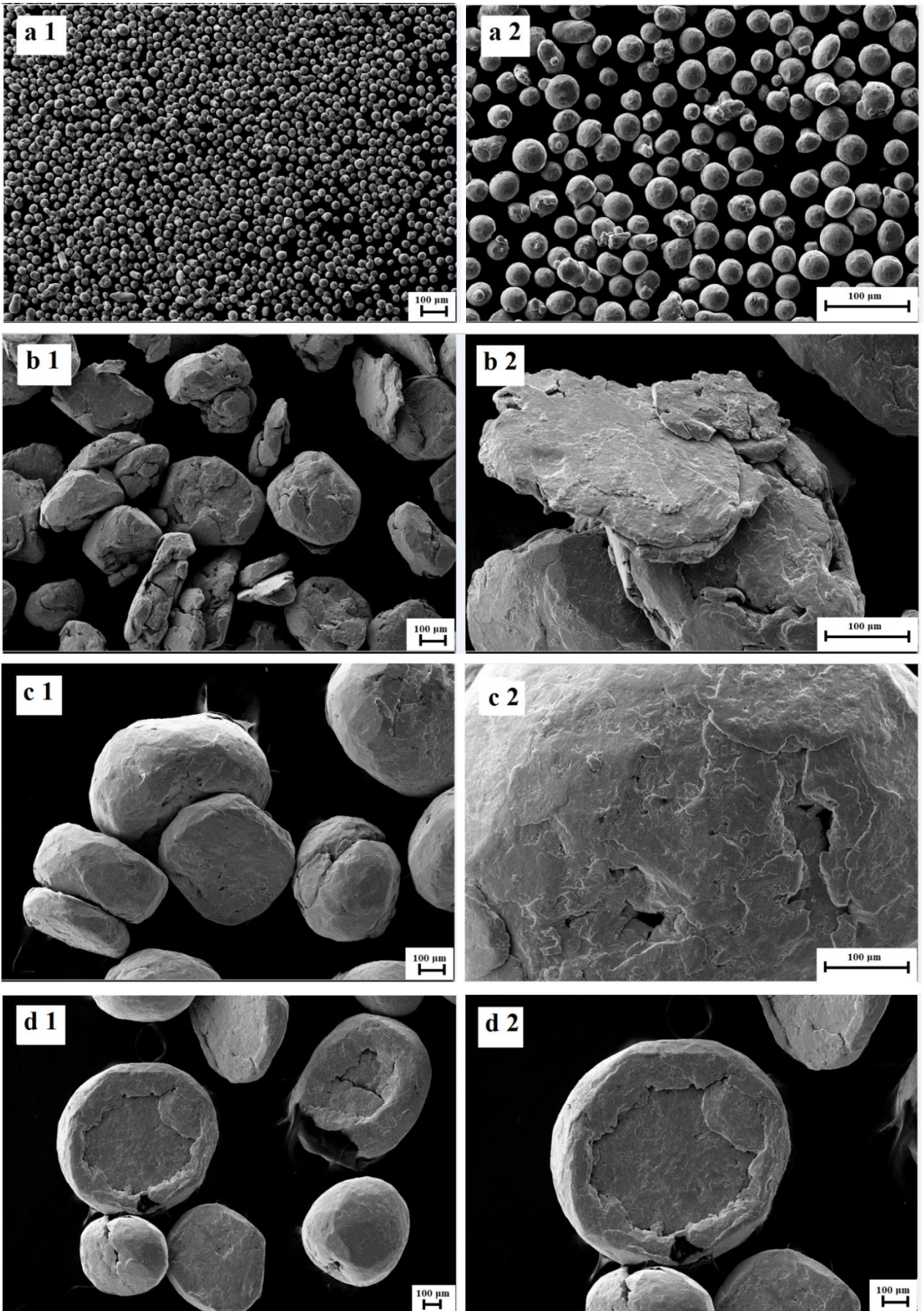
#### 6.1.1 Mikrostruktura prášků

Pro pozorování změn morfologie prášků v závislosti na době mletí v průběhu procesu mechanického legování byly odebrány vzorky prášku oceli AISI 316L po určité době mletí (0 hod, 1 hod, 3 hod a 5 hod), které následně sloužily k analýze pomocí SEM.

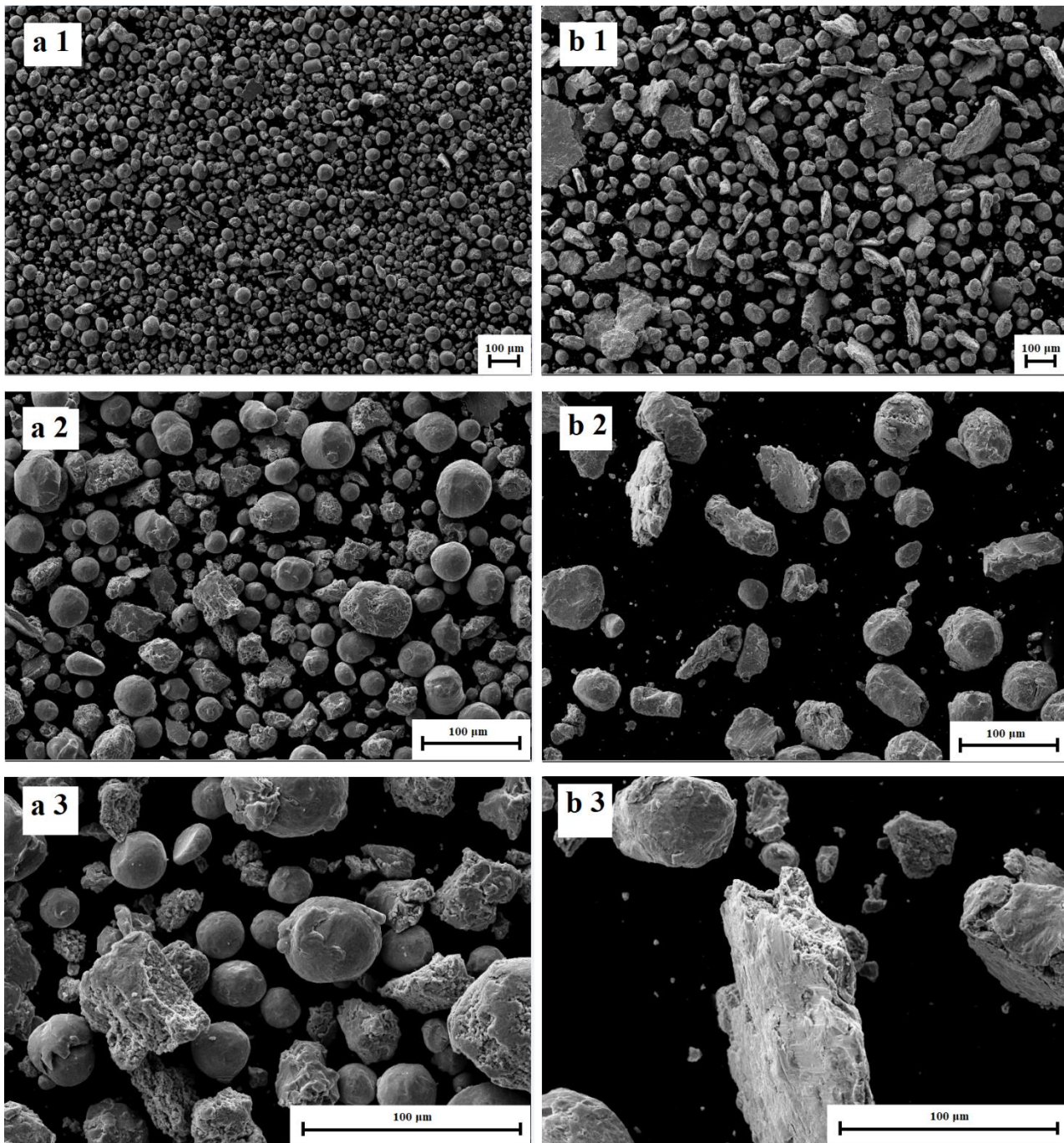
Z obrázku 40 je vidět, jak se mění morfologie prášků oceli 316L v závislosti od času mletí. Nemletý prášek má kulovitý tvar (byl vyroben atomizací). Avšak během vysoko-energetického mlecího procesu se prášky podrobují silné plastické deformaci a zároveň dochází ke studenému svařování ve stěnách mlecí nádoby opakovanými nárazy mlecích kuliček. A proto už po jedné hodině mletí v kulovém mlýnu je viditelné, že prášek začíná mít zploštěný tvar a velikost částic stoupá. Tak vzniká lamelární struktura s viditelnými vrstvami. Ze zvětšení doby mletí do 5 hodin stoupá velikost a počet vločkovitých částic, které mají destičkovou 2-D rovinnou morfologii, což je užitečné pro vyrovnání a zpevnění kompozitu prášku.

Pomocí SEM byla také pozorována morfologie směsi prášků s karbonitridy K1 (50 obj. % oceli AISI 316L a 50 obj. % prášku Ti(CN), mlecí čas 50 hod) a K2 (80 obj. % oceli AISI 316L a 20 obj. % prášku Ti(CN), mlecí čas 50 hod). Na obrázku 41 můžeme vidět, že částice práškové směsi K1 jsou menší, mají více kulatý, a ne vločkový tvar a také mají menší rozptyl velikosti v porovnání s částicemi práškové směsi K2. To je způsobené tím že Ti(CN) je více tvrdý a křehký v porovnání s austenitickou ocelí AISI 316L. Směs K2 (ve které je poměr oceli ke karbonitridu větší) je teda méně tvrdá a má větší schopnost pro plastickou deformaci a svařování za studena. To vede k výraznějšímu nárůstu částic práškové směsi K2 ve srovnání s práškovou směsí K1 a také k převaze zploštělých částic. Avšak čím vyšší je tvrdost a křehkost směsi, tím rychlejší je drcení částic a jejich štěpení. Protože rychlost spojování částic je nižší, než jejich rychlost rozlamování a tím pádem průměrná velikost částic klesá – proto je prášek K1 jemnější v porovnání s K2.

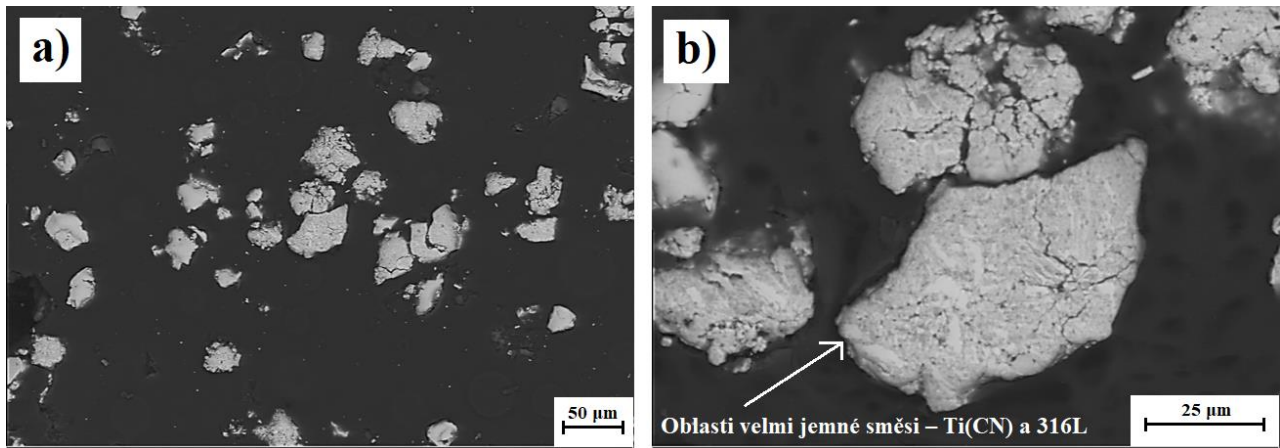
Pro další analýzu pomocí SEM byl připraven metalografický výbrus práškové směsi K1 (velikosti 20 až 75  $\mu\text{m}$ ) pro studium vnitřní mikrostruktury. V průběhu vizuální analýzy mikrostruktury prášku (obr. 42), nebyly pozorovány žádné výrazné heterogenity. Z toho můžeme posoudit, že z 50hodinového mletí stačilo pro vytvoření dostatečně promísené velmi jemné práškové směsi oceli AISI 316L a karbonitridu titanu. Také můžeme pozorovat, že po 50 hodinách mechanického legování je velikost jednotlivých částic řádově shodná a že částice jsou popraskané. V důsledku extrémní jemnozrnnosti prášku K1 byla provedena analýza pomocí TEM.



Obr. 40. Morfologie prášků oceli AISI 316L v závislosti od času mletí. Nemletý prášek: a1); a2). Prášek po 1 hodině mletí: b1); b2). Prášek po 3 hodinách mletí: c1); c2). Prášek po 5 hodinách mletí: d1); d2).



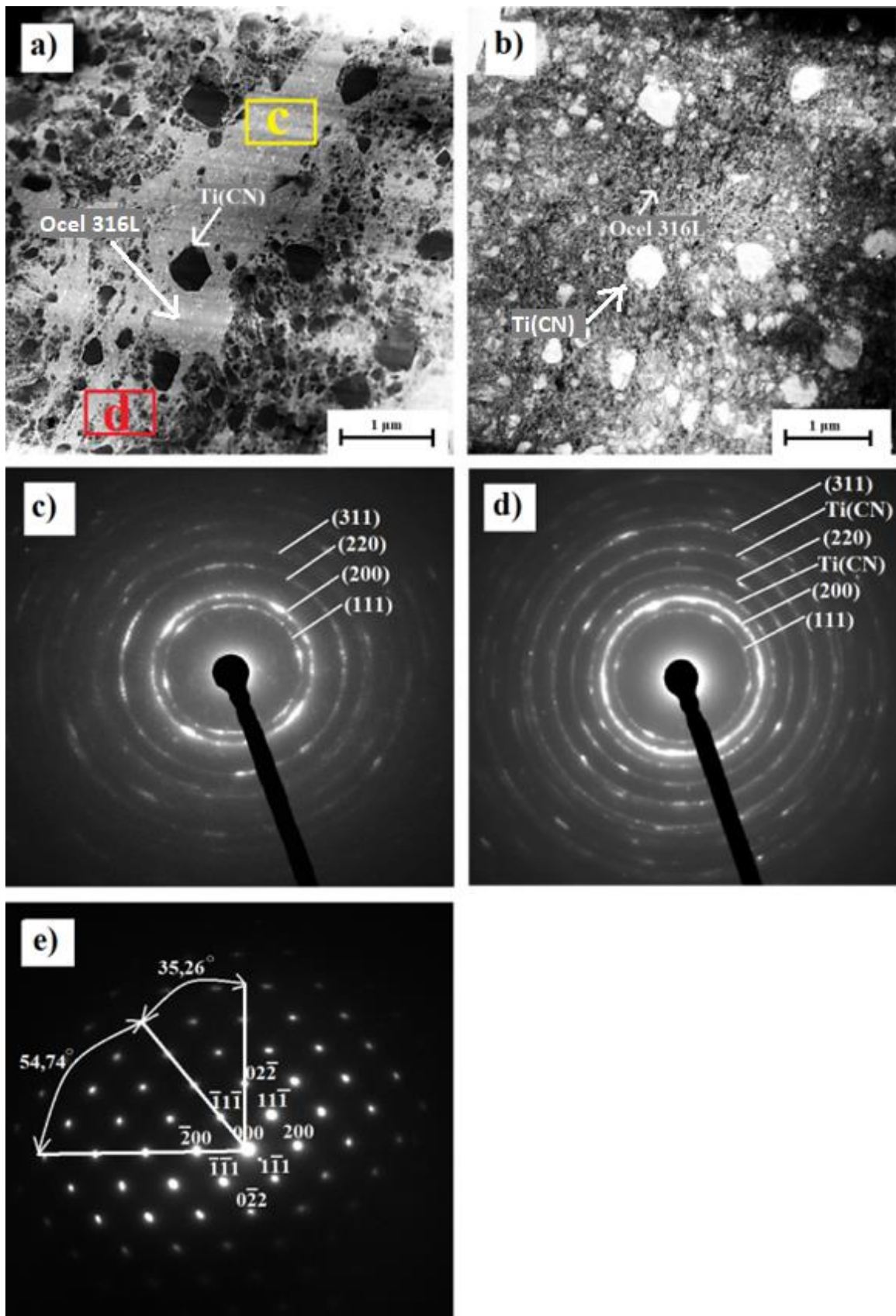
Obr. 41. Morfologie připravených směsí prášků s karbonitridy  
a1-a3 – K1 (50 obj. % oceli AISI 316L a 50 obj. % prášku Ti(CN), mlecí čas 50 hod);  
b1-b3 – K2 (80 obj. % oceli AISI 316L a 20 obj. % prášku Ti(CN), mlecí čas 50 hod).



Obr. 42. Rez mikrostrukturou SEM v režimu BSE (zpětné odražených elektronů) připravené a metalograficky vybroušené směsi prášků s karbonitridy K1.

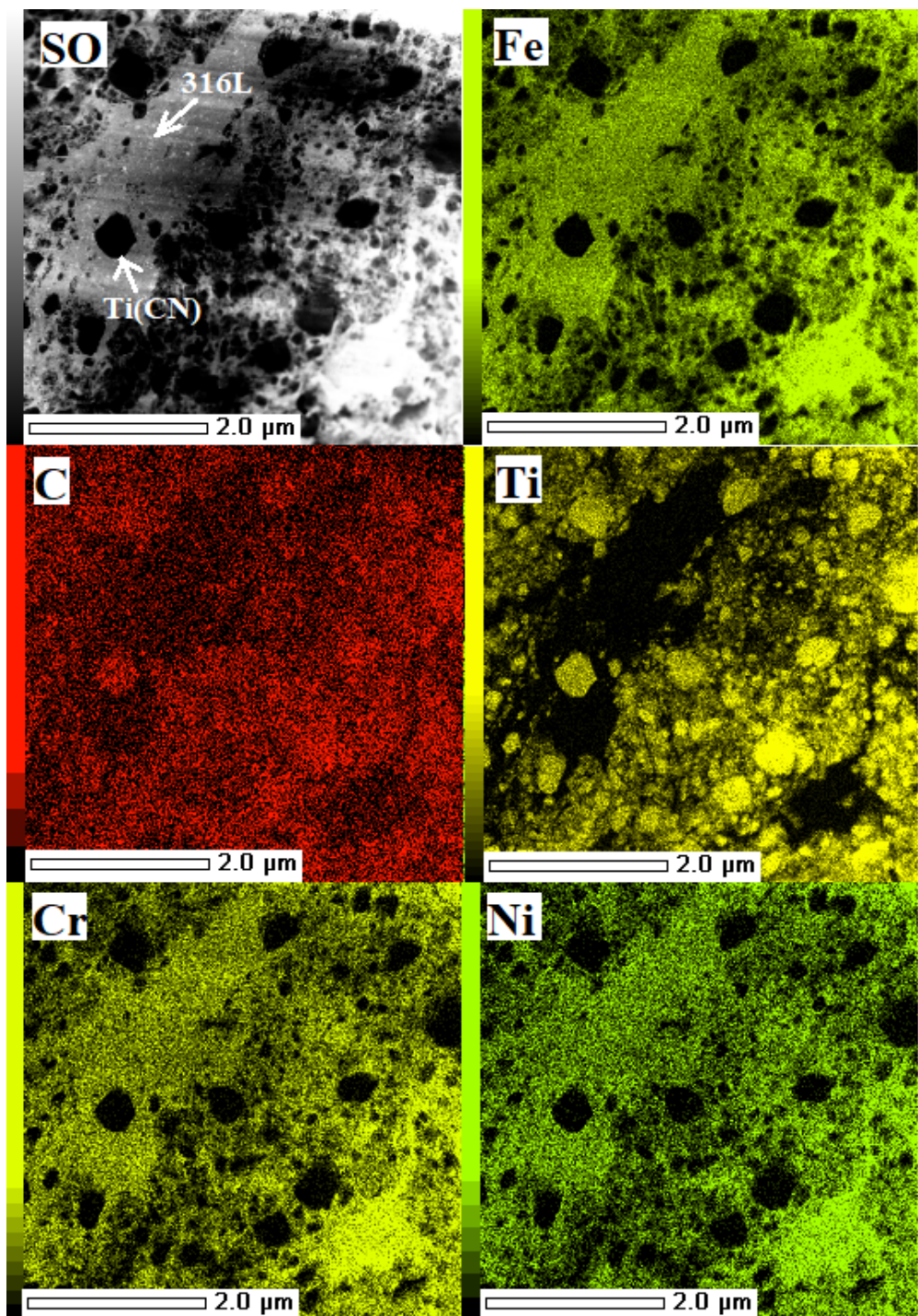
Výsledky TEM difrakční analýzy pro vzorek práškové směsi K1 (obr. 43) jsou v dobré shodě s výsledky vizuální analýzy pomocí SEM. Mikrostruktura je složena ze dvou hlavních fází, tj. oblast odpovídající austenitické oceli 316L, která je obohacena o železo a uhlík (viditelná jako šedé oblasti na obrázcích 43 a, b) a oblast – Ti(CN) obohacená o titan a uhlík (viditelná jako černé oblasti na obrázku 43 a), nebo jako bílé oblasti na obrázku 42 b). Difrakční obrázek 43 c) byl získán v oblasti, které je znázorněna na obrázku 43 a) žlutým čtvercem. Tato oblast odpovídá skoro čisté fázi oceli 316 L čemu odpovídají indexované difrakční kroužky. Další difrakční obrázek 42 d) byl získán v oblasti, která je znázorněna na obrázku 43 a) červeným čtvercem. Tady můžeme vidět difrakční kroužek navíc, který pravděpodobně patří Ti(CN) FCC (face centered cubic – plošně centrovaná) fázi. V dané oblasti jsou dvě FCC fáze: oceli 316 L a Ti(CN). Při pořizování obrázků ale nebyly pořizeny kalibrované míry, proto je přesné určení mřížkových parametrů z difrakčních obrázků nemožné. Z literatury je ale známo že mřížkové parametry jsou  $a_{Ti(CN)} = 0,43 \text{ nm}$  pro karbonitrid titanu, a pro austenitickou ocel  $a_{316L} = 0,36 \text{ nm}$  [53,54]. V oblasti c) a d) se při bodové difrakci došlo k vzniku difrakčních kroužků, namísto bodů, co napovídá o nano-rozměrech zrn v daných oblastech v důsledku extrémní plastické deformace prášků v průběhu mletí.

Pro ověření chemického složení práškové směsi K1 byla provedena EDS analýza. Výslednou EDS mapu rozložení prvků práškové směsi s karbonitridy K1 znázorněno na obrázku 44. Z tohoto obrázku je patrné, že prášková směs K1 se opravdu skládá z ocelové matrice a karbonitridu, přičemž jak už bylo řečeno dříve, šedá oblast na obrázku 44 odpovídá oceli 316L a černé částice – karbonitridu titanu (Ti(CN)). Z rozložení Ti je vidět, že Ti se nachází ne jenom v částicích Ti(CN), ale i v okolí Ti(CN) částic. Je teda možné, že v průběhu mechanického legování došlo k parciálnímu rozpouštění jemných částic Ti(CN) do matrice oceli.



Obr. 43. TEM analýza mikrostruktury připravené směsi prášků s karbonitridy K1:  
 a) mikrostruktura se značenými oblastmi ve světlém poli, b) mikrostruktura ve tmavém poli,  
 c) bodová difrakce z oblasti s nanometrickými zrny (v místě zvýrazněném žlutým obdélníkem),  
 d) bodová difrakce (v místě zvýrazněném červeném obdélníkem); e) bodová difrakce z FCC 316L  
 zrna ve směru  $\langle 011 \rangle$  s vyznačenými body rovin





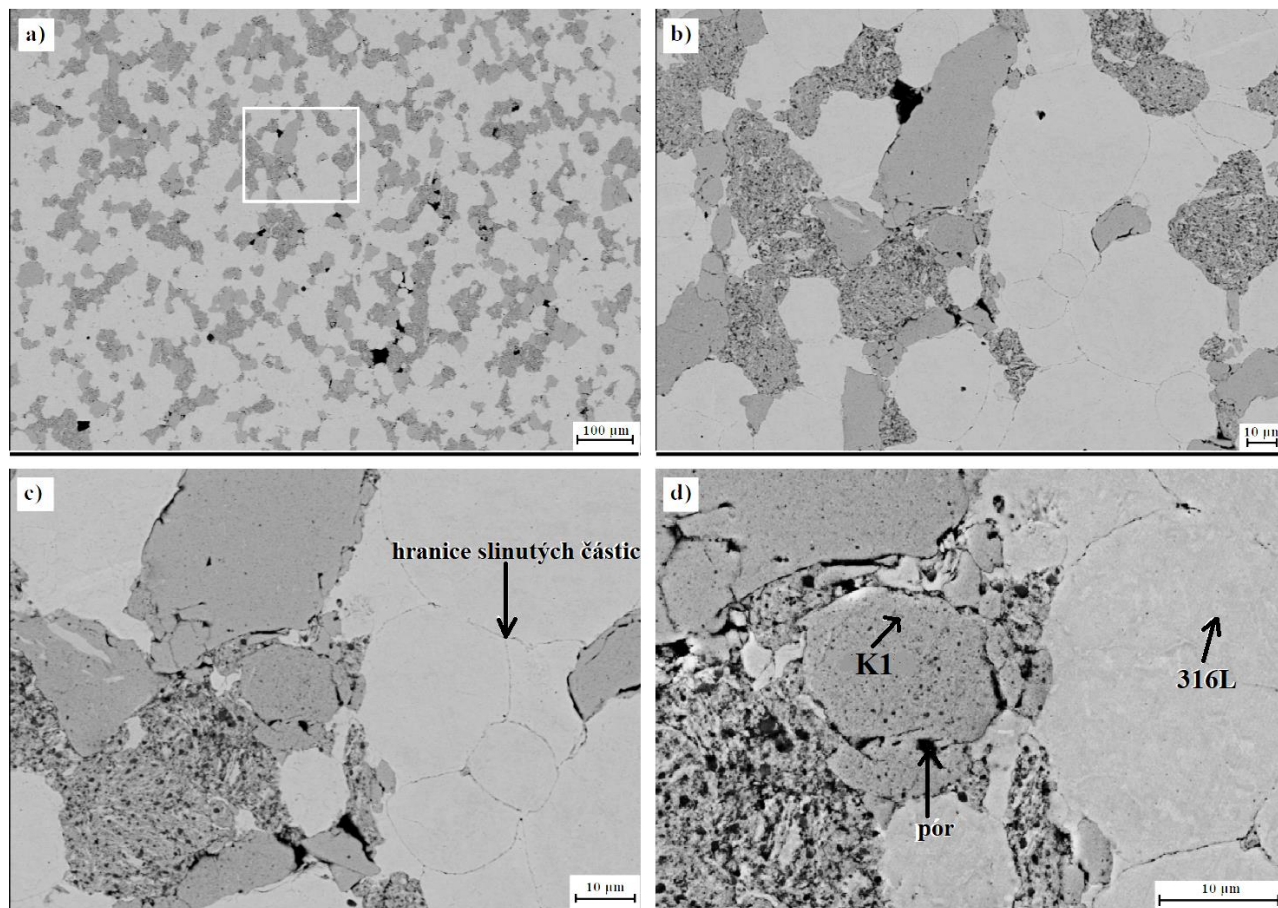
Obr. 44. Rozložení prvků v částici práškové směsi s karbonitridy K1 (SO – sledovaná oblast totožná s obr. 42).

## 6.2 Analýza slinutých prášků

### 6.2.1 Mikrostruktura slinutých prášků

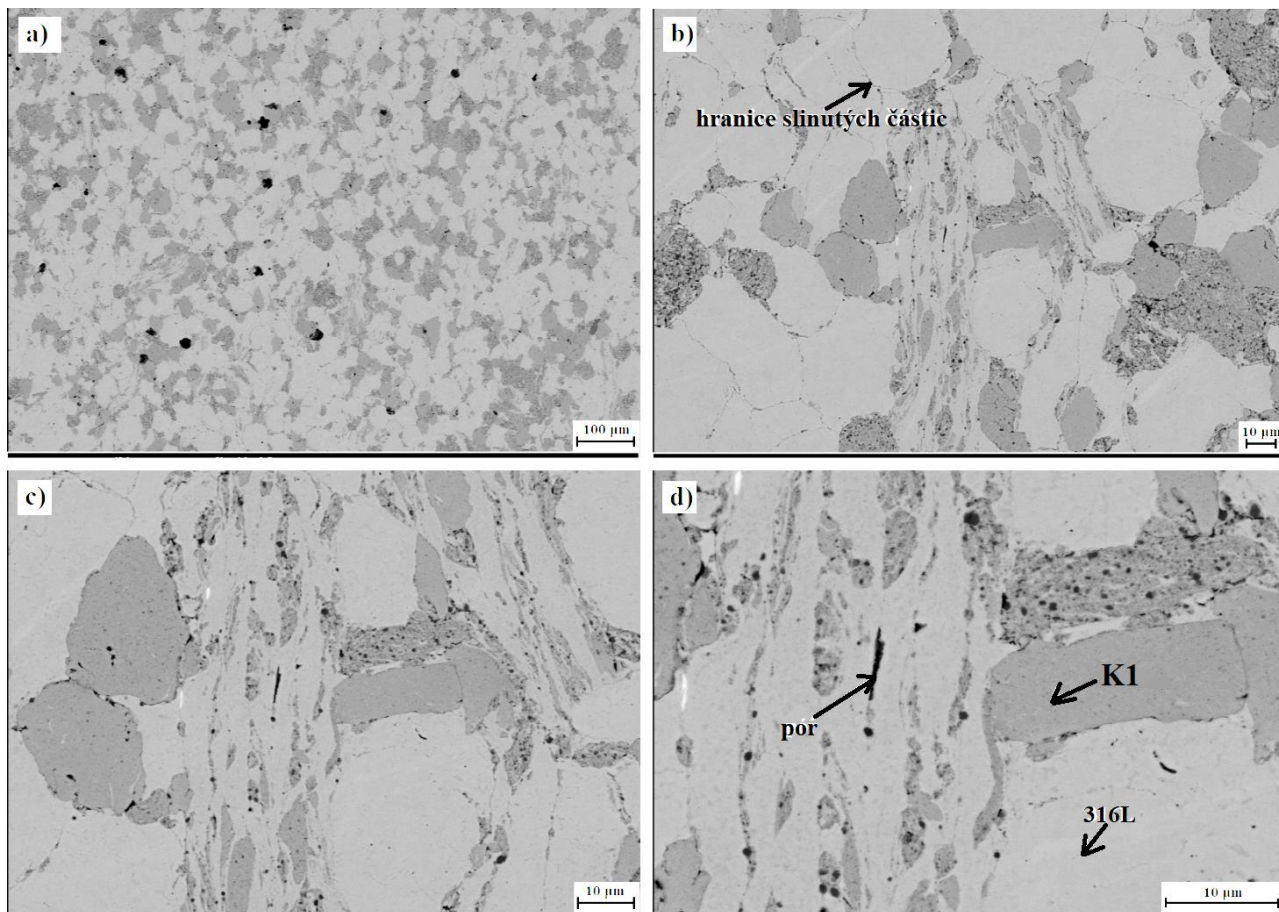
Pro další analýzu bylo nutné provést zhuštění práškové směsi do objemového tělesa. V této diplomové práci pro zhuštění byla použita metoda SPS. Jak bylo analyzováno pozorováním SEM, pomocí SPS byli obdrženy slinuté prášky s plnou hustotou a s přítomností pouze několika pórů, viditelných jako černé tečky na obrázcích 45, 46. Dále budou představené mikrofotografie všech čtyř vzorků získaných pomocí SEM.

Na obrázku 46 jsou reprezentované mikrofotografie různých zvětšení vzorku číslo 1 (316L+K1 (50/50 316L a Ti(CN)), mlecí čas 10 min). Jak už bylo, řečeno černé tečky na obrázku 6 odpovídají pórům, ale jejich počet je dost malý, a proto můžeme posoudit, že slinutí vzorku proběhlo dostatečně pro potřeby této práce. Na mikrofotografiích jsou také vidět ještě dvě další oblasti: tmavě šedé oblasti, které odpovídají směsi oceli a karbonitridu titanu (částicím prášku K1) a světle šedé – oblasti čisté austenitické oceli 316L. Bílý čtverec na obrázku 45 a) ukazuje oblast, která byla potom postupně zvětšovaná a zobrazená na obrázcích 45 (b - d).



Obr. 45. SEM mikrofotografie v režimu BSE (zpětné odražených elektronů) vzorku číslo 1.

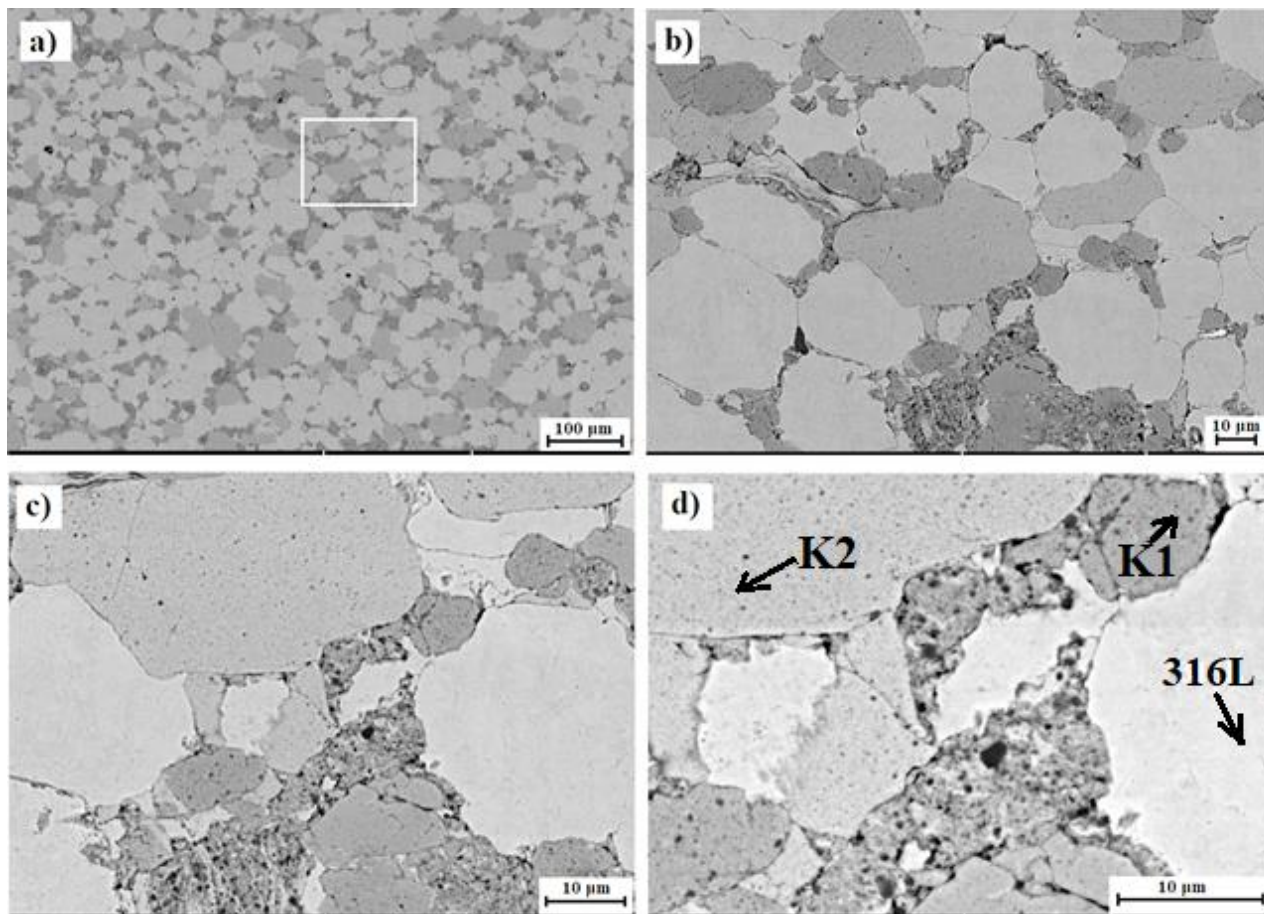
Mikrofotografie různých zvětšení vzorku číslo 2 (316L+K1 (50/50 316L a Ti(CN)), mlecí čas 60 min) jsou znázorněné na obrázku 46. Mikrostruktura vzorku číslo 2 je skoro podobná do mikrostruktury vzorku číslo 1, tady se také vyskytují stejné oblasti: tmavě šedé – směs 316L a karbonitridu titanu, světle šedé – čistá ocel 316L, černé – póry. Odlišnost je v tom, že na mikrofotografiích lze vidět řádkovité oblasti směsi 316L a Ti(CN), a také je vidět že velikost jednotlivých oblastí je menší v porovnání se vzorkem číslo 1. Toto může být způsobené delší dobou smíchání (mletím) těchto prášků v průběhu čehož došlo ke štěpení a zmenšení velikosti částic prášků, které následně byly slinované.



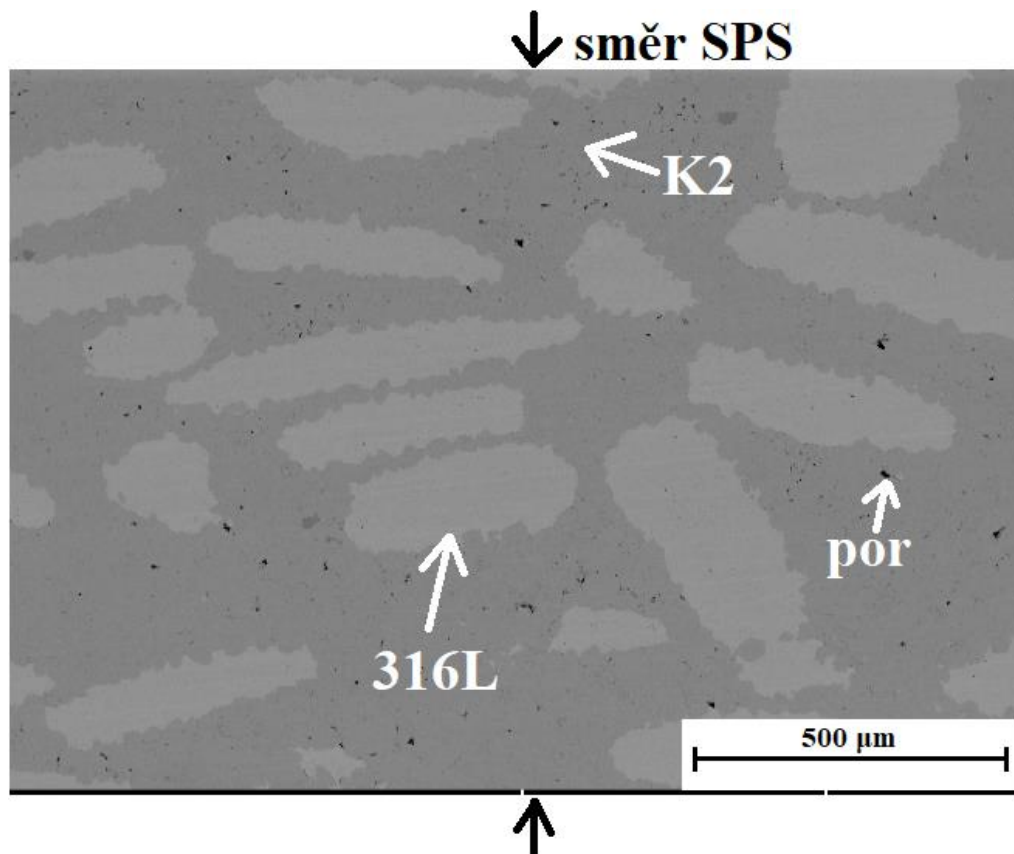
Obr. 46. SEM mikrofotografie v režimu BSE (zpětné odražených elektronů) vzorku číslo 2.

Další mikrofotografie byly získané v režimu BSE pomocí SEM. Obrázek 48 reprezentuje mikrostruktury různých zvětšení vzorku číslo 3 (316L + K1 (50/50 316L a Ti(CN)) + K2 (80/20 316L a Ti(CN))), mlecí čas 10 min). V tomto případě na rozdíl od dvou minulých vzorků na mikrofotografiích můžeme vidět tři různé oblasti: světle šedé – ocel 316L a tmavě šedé – směsi karbonitridu titanu, který se zároveň s tím rozděluje na dvě oblasti, jedna je více tmavá, což odpovídá směsi K1, a druhá je světlejší – oblast směsi K2, která má větší množství oceli. Jako i v minulých případech černé tečky odpovídají pórům. Bílý čtverec na obrázku 48 a) ukazuje oblast, která pak postupně byla zvětšovaná a zobrazená na obrázcích 47 (b - d).

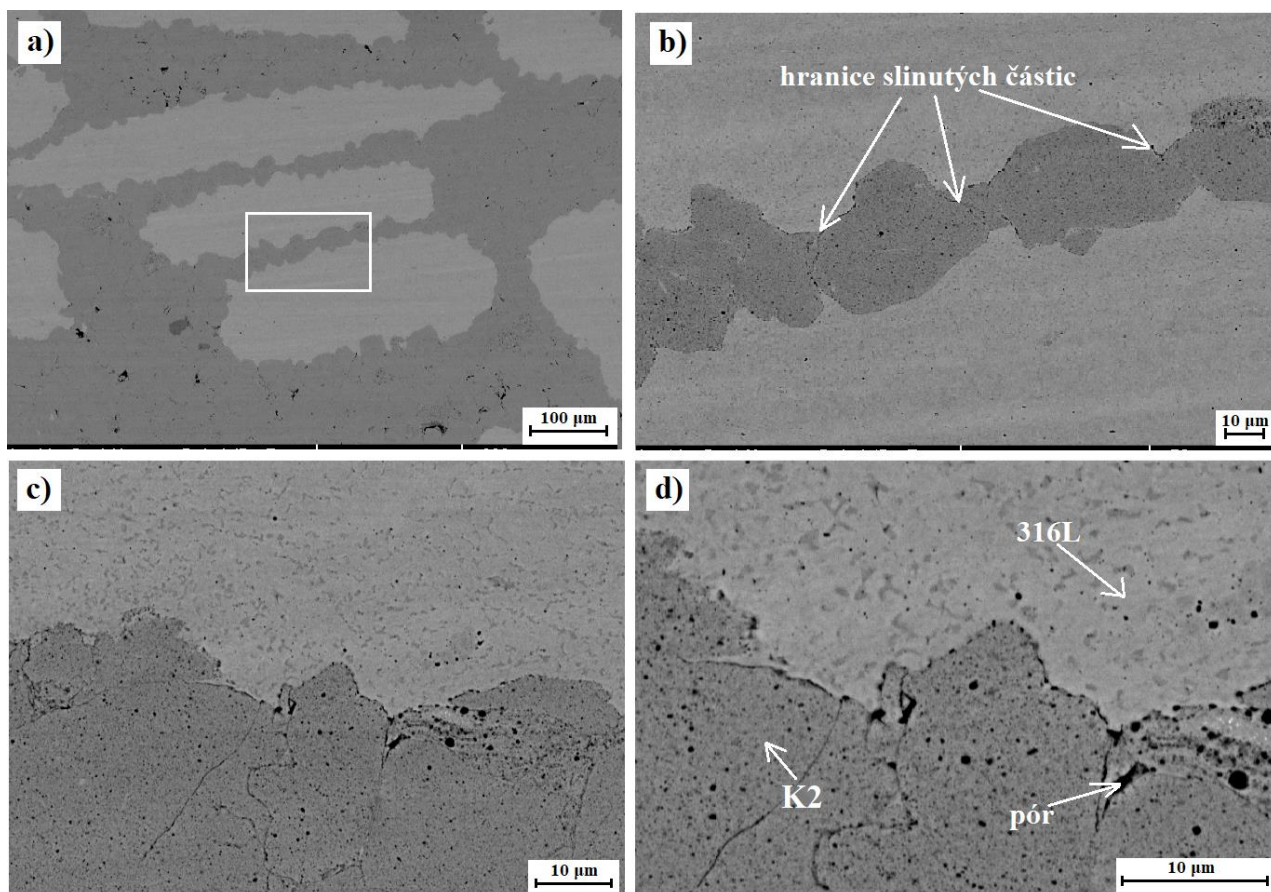
Poslední vzorek 4 má úplně jinou strukturu odlišnou od předchozích třech. Z obrázku 49 můžeme vidět, že v tomto případě matricí je směs K2 (80/20 316L a Ti(CN)), mlecí čas 10 min) a prodloužené vměstky jsou austenitickou ocelí 316L (po době 3 hod mletí). Ke vzniku takové struktury po SPS přispíval vložkovitý zploštěný tvar částic použitých prášků. Také z obrázku 48 můžeme posoudit, že v průběhu slinovacího procesu došlo k usměrňování a uspořádání částic austenitické oceli 316L kolmě ke směru lisování. Díky takovému uspořádání částic vznikla laminovaná architekturovaná struktura. Na obrázku 49 jsou znázorněné mikrofotografie různých zvětšení vzorku číslo 4. Bílý čtverec na obrázku 49 a) ukazuje oblast, která pak postupně byla zvětšovaná a zobrazená na obrázcích 49 (b - d). Při větších zvětšení vidíme, že každá oblast čisté oceli 316L je tvořena jednou částicí tehdy, když je matrice tvořena z několika menších částic směsi K2.



Obr. 47. SEM mikrofotografie v režimu BSE (zpětné odražených elektronů) vzorku číslo 3.



Obr. 48. SEM mikrofotografie v režimu BSE (zpětné odražených elektronů) vzorku číslo 4.

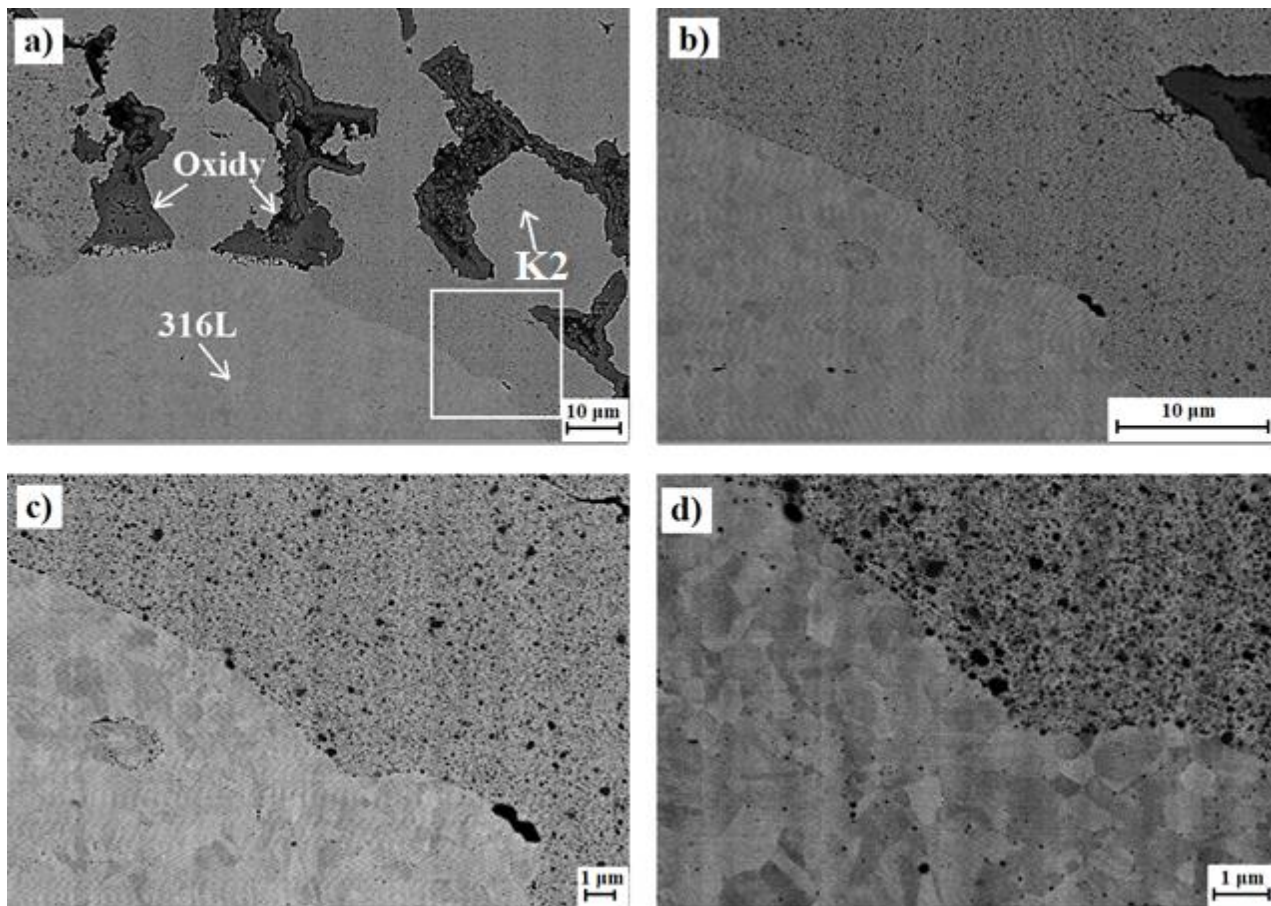


Obr. 49. SEM mikrofotografie v režimu BSE (zpětné odražených elektronů) vzorku číslo 4.

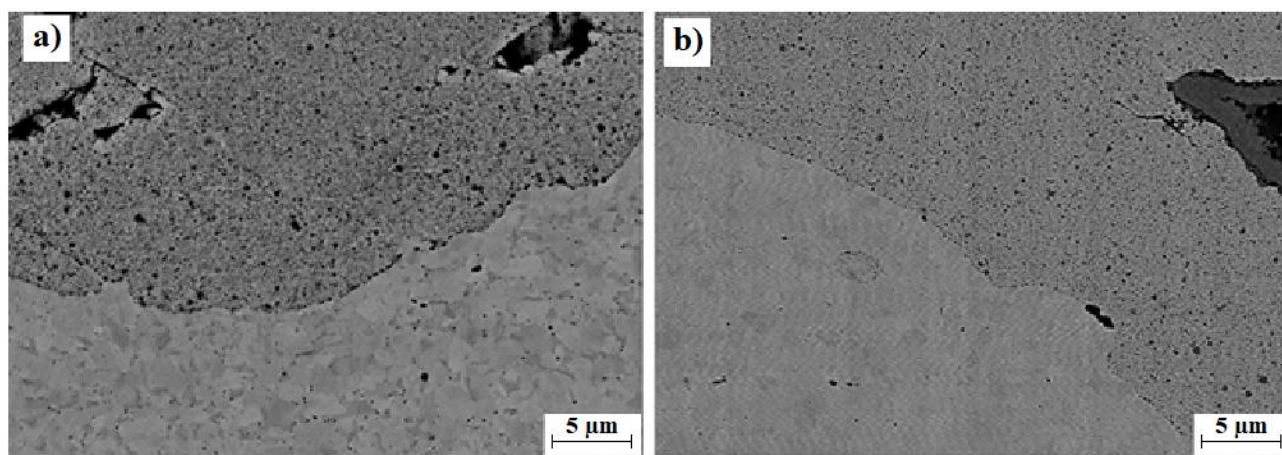
Pro zjištění teplotní stability vzorku 4 bylo provedeno žihání ve vzduchu po dobu 3 hodin a při teplotě 900 °C. Po žihání struktura vzorku byla pozorovaná pomocí SEM. Výsledné mikrofotografie struktury vzorku 4 po žihání jsou znázorněné na obrázku 50, kde jsou popsány jednotlivé oblasti, a bílý čtverec na obrázku 50 a) ukazuje oblast, která pak postupně byla zvětšovaná a zobrazená na obrázcích 50 (b - d).

Z obrázku 51 můžeme posoudit, že morfologie prodloužených vměstků tvořených austenitickou ocelí 316L a zároveň i velikost částic karbonitridu titanu K2 po žihání nebyly změněny. A to znamená, že struktura materiálu je stabilní i za zvýšených teplot.

Jak už bylo řečeno: matrice je tvořena z částic směsi s karbonitridy titanu K2, a tak v průběhu žihání ve vzduchu došlo ke vzniku oxidu po hranicích částic K2. Ale našim úkolem nebylo zabránit vzniku oxidu, ale jenom prozkoumat, jestli dojde ke změnám morfologie oblastí a stabilitu struktury materiálu v důsledku žihání.



Obr. 50. SEM mikrofotografie v režimu BSE (zpětné odražených elektronů) vzorku číslo 4 po žihání za podmínek 900/3 h/voda.



Obr. 51. Porovnání struktury vzorku číslo 4 do žihání (a) a po žihání za podmínek 900/3 h/voda (b).

### 6.2.2 EDS analýza

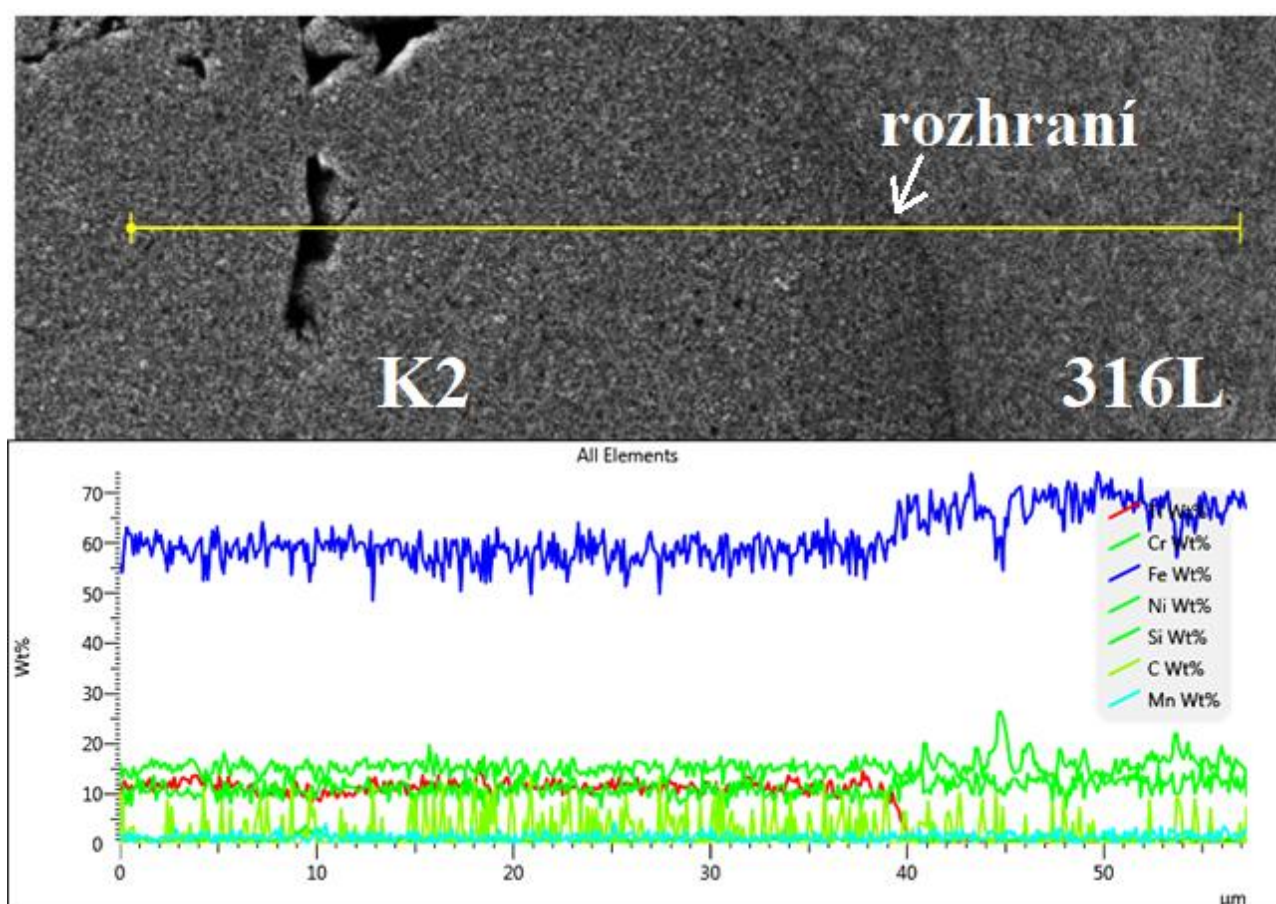
EDS analýza vzorků 3 a 4 byla provedena pomocí přístroje Zeiss ULTRA plus. Měření proběhlo vždy na několika místech, zprůměrované výsledky bodových EDS měření jsou uvedeny v tabulkách 8 a 9.

V tabulkách 8 a 9 je uveden i rozdíl měřeného složení od předpokládaného. Hodnoty Cr, Ni a Mo jsou velmi přesné a odchylky pro Ti a Fe jsou poměrně malé. Tento rozdíl je způsoben především

zahrnutím bodových EDS spekter do celkové statistiky a také je tento rozdíl způsoben nečistotami, které se nacházely již v použitých prášcích kovů.

V příloze A jsou uvedeny příklady výběru místa pro měření jak bodového EDS všech fází pro vzorky 3 (obr. A 1) a 4 (obr. A 5), tak i přímkového EDS vzorku 4 (obr. A 5). Také tam jsou znázorněná EDS spektra pro každou fázi vzorku 3 (obr. A 2 - A 4) a vzorku 4 (obr. A 6 - A 7).

Na obrázku 52 znázorněné přímkové spektrum EDS pro vzorek 4, které ukazuje změnu chemického složení při průchodu z jedné oblasti (směs s karbonitridy K2) do druhé (ocel 316L). Tak můžeme vidět, že se z levé strany, která odpovídá matici (směs s karbonitridy K2) vyskytuje více než 10 Hm % titanu (červená křivka). Ale když se budeme pohybovat zleva doprava, a to na vzdálenost 40  $\mu\text{m}$  od začátku přímkového spektra množství titanu prudce klesá na nulu, zatímco množství železa stoupá (modrá křivka) a také málo stoupá množství niklu (horní zelená křivka). Což potvrzuje to, že zprava máme prodlouženou oblast čistě mleté oceli 316L. Také je důležité to, že chemické složení na rozhraní se prudce mění a to znamená, že přechod mezi oblastmi zůstává ostrý i po žíhání.



Obr. 52. Přímkové spektrum EDS (vzorek číslo 4) pro sledování změny chemického složení při průchodu z jedné oblasti (směs s karbonitridy K2) do druhé (316L).

Tabulka 8. Výsledky EDS analýzy vzorku 3.

Chemický prvek	Hm (%)	Cílové složení (Hm %)	Rozdíl (Hm %)
Ocel 316L			
Fe	65,61	65,83	-0,22
Cr	16,89	17,00	-0,11
Ni	13,68	12,30	1,38
Mn	1,80	1,60	0,20
Si	0,81	0,80	0,01
K1			
Fe	50,12	43,80	6,32
Ti	25,82	33,00	-7,18
Cr	11,18	11,80	-0,62
Ni	7,56	8,00	-0,44
Mo	1,81	1,70	0,11
Mn	1,02	1,00	0,02
Si	0,53	0,70	-0,17
K2			
Fe	55,23	58,50	-3,27
Ti	12,01	13,20	-1,19
Cr	14,46	14,60	-0,14
Ni	9,94	11,50	-1,56
Mo	1,51	1,60	-0,09
Mn	1,16	1,60	-0,44
Si	0,59	0,60	-0,01

Tabulka 9. Výsledky EDS analýzy vzorku 4.

Chemický prvek	Hm (%)	Cílové složení (Hm %)	Rozdíl (Hm %)
Ocel 316L			
Fe	65,75	65,83	-0,08
Cr	16,60	17,00	-0,40
Ni	12,36	12,30	0,06
Mn	1,70	1,60	0,10
Si	0,77	0,80	-0,03
K2			
Fe	58,88	58,50	0,38
Ti	11,13	13,20	-2,07
Cr	14,79	14,60	0,19
Ni	10,59	11,50	-0,91
Mo	1,89	1,60	0,29
Mn	1,52	1,60	-0,08
Si	0,69	0,60	0,09

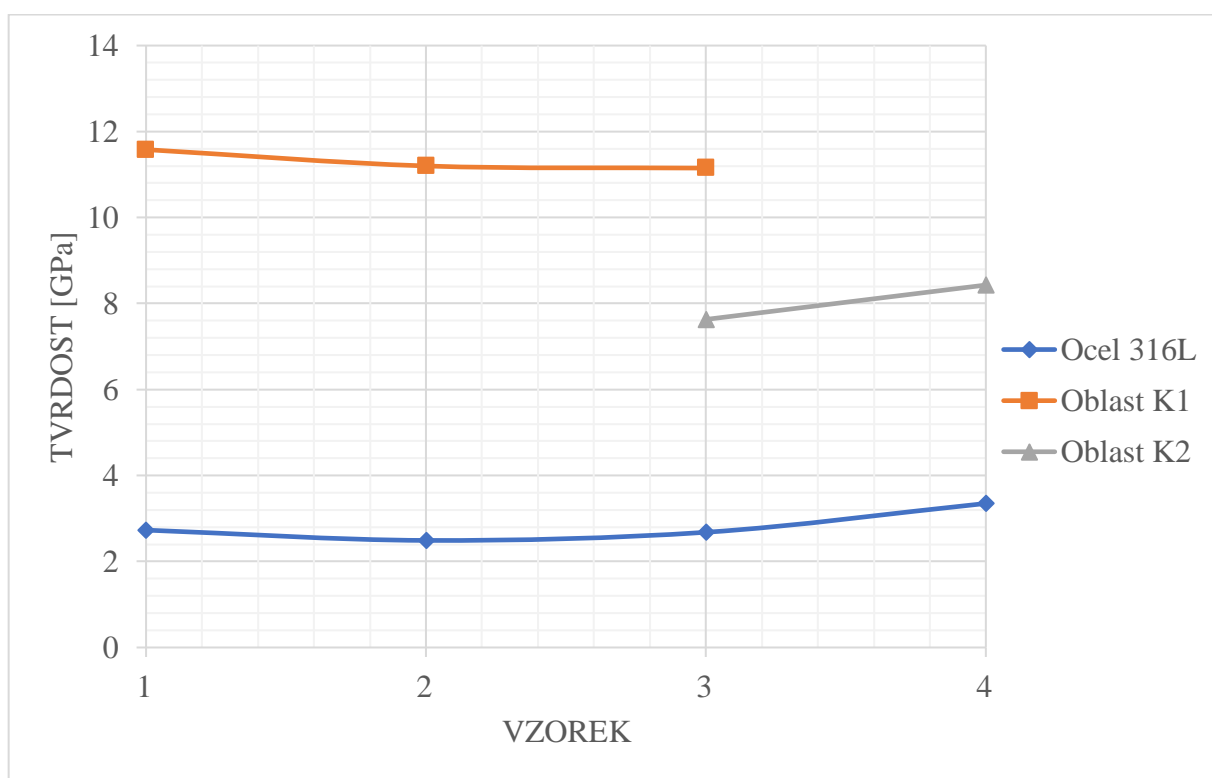


### 6.2.3 Mikrotvrdość slinutých prášků

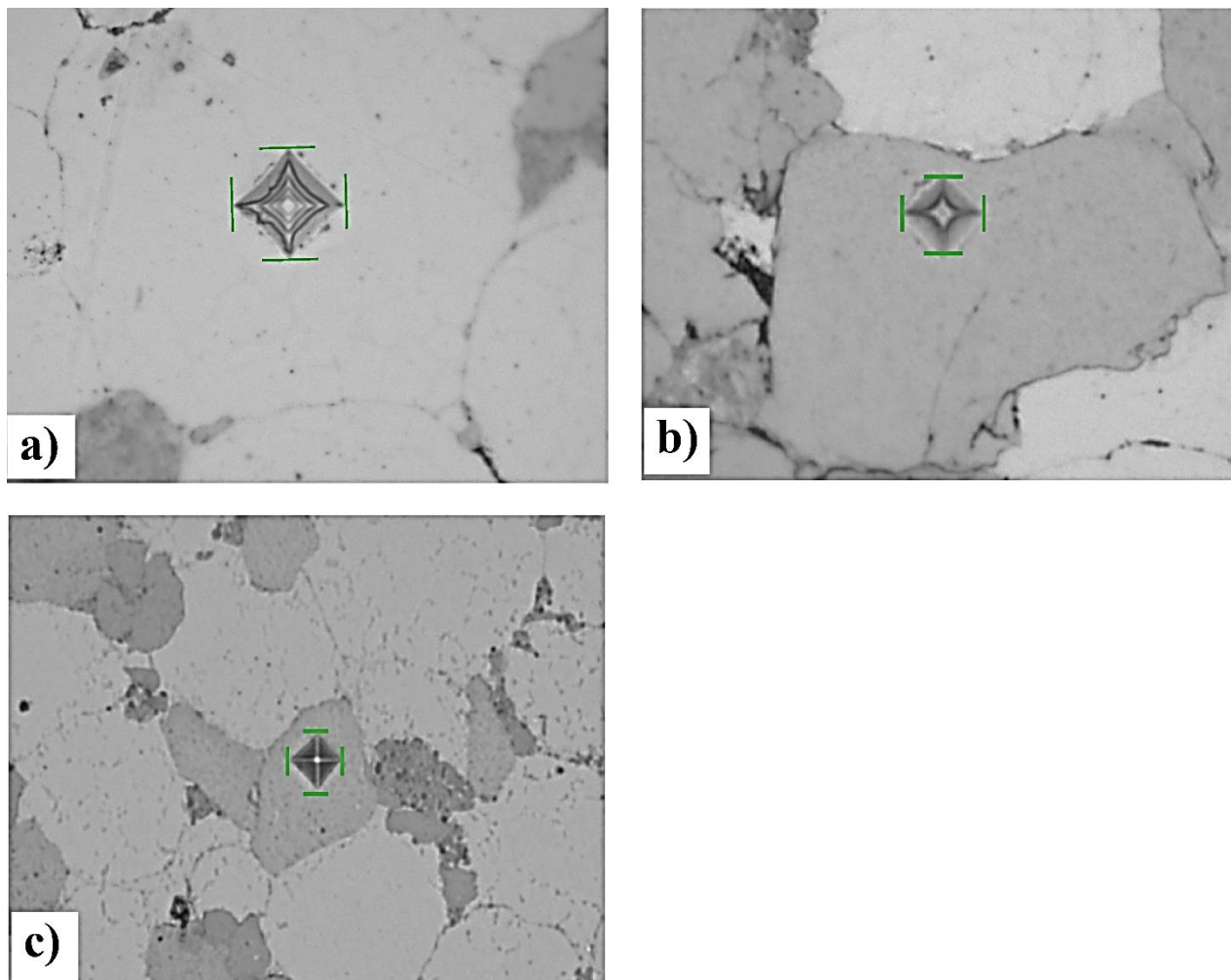
Mikrotvrdość slinutých vzorků byla naměřena pomocí tvrdoměru QNESS Q10A a při zatížení 0,025 kg s expozicí 5 s. Je třeba zdůraznit, že vzdálenost mezi jakýmikoli dvěma měřenými body byla nejméně pětkrát větší než Vickersová úhlopříčka, a tak bylo možné se vyhnout vzájemnému ovlivňování mezi testovanými body. Je třeba poznamenat, že tester mikrotvrdości měří Vickersovu tvrdost (HV), zatímco jednotkou naměřené nanotvrdości je GPa. Pro jednoduché srovnání jsou jednotky převedeny pomocí rovnice  $1 \text{ GPa} = 102 \text{ HV}$ . Pevnostní vlastnosti pro stejné oblasti ale u různých vzorků jsou podobné, což ještě jednou potvrzuje minulé tvrzení a odhalení oblastí u zkoumaných vzorků. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 10 a grafu 53. Také na obrázku 54 jsou znázorněny vpichy pro všechny oblasti.

Tabulka 10. Mikrotvrdość vzorků 1 – 4.

Vzorek	Ocel 316L		Oblast K1		Oblast K2	
	HV 0,025	GPa	HV 0,025	GPa	HV 0,025	GPa
1	278	2,73	1181	11,58	-	-
2	254	2,49	1142	11,20	-	-
3	273	2,68	1137	11,15	778	7,63
4	342	3,35	-	-	860	8,43



Obr. 53. Mikrotvrdość vzorků 1 – 4.



Obr. 54. Vpichy mikrotvrdoměru: a) pro oblast oceli 316 L vzorku číslo 1; b) pro oblast K1 vzorku číslo 1; c) pro oblast K2 vzorku číslo 3.

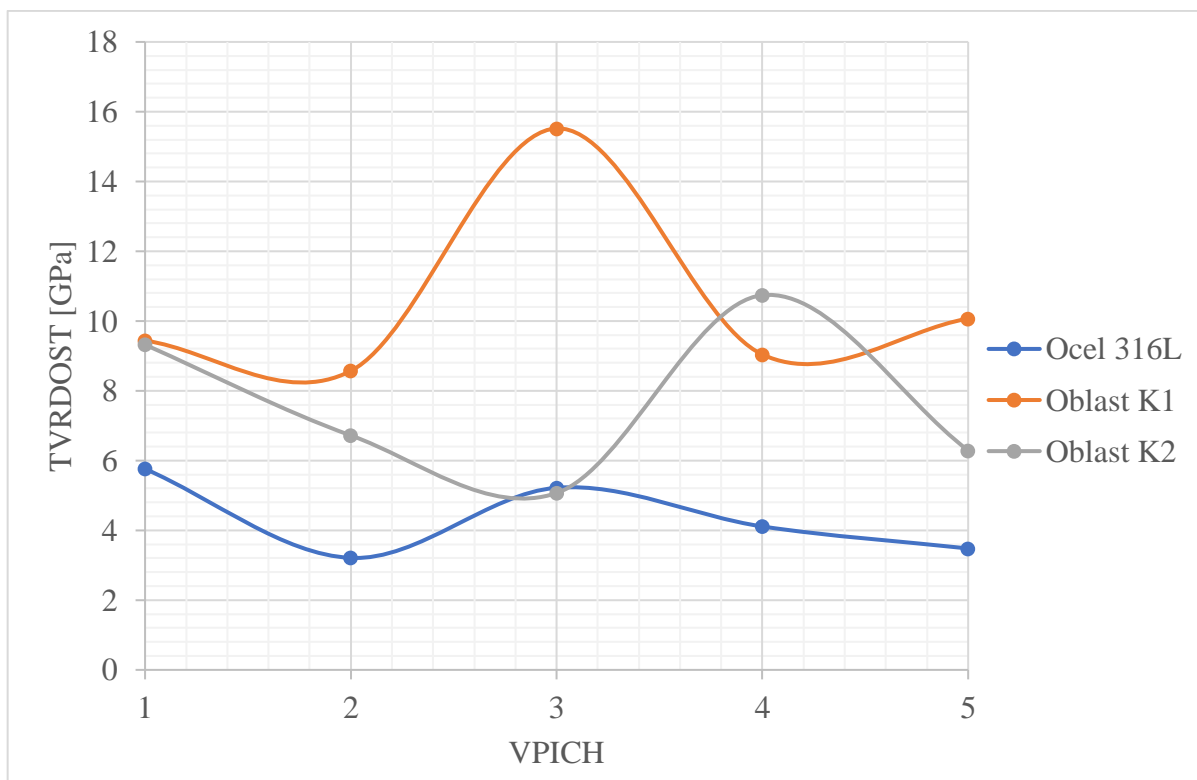
#### 6.2.4 Nanoindentace slinutých prášků

Pomocí nanoindentoru Ultra Nanoindentation Tester CSM Instruments a při zatížení 30 mN byla provedena indentace vzorku 3 pro měření tvrdosti všech tří oblastí: austenitické oceli 316L, směsi prášků s karbonitridy K1 (50 obj. % oceli AISI 316L a 50 obj. % prášku Ti(CN), mlecí čas 5 hod) a K2 (80 obj. % oceli AISI 316L a 20 obj. % prášku Ti(CN)). Výsledky tvrdosti jsou shrnuty v tabulce 11 a grafu 55.

Mezi naměřenými hodnotami nanoindentace pro různé vpichy existuje větší rozptyl v porovnání s výsledky pro mikrotvrdost, je to způsobeno tím, že řada experimentálních faktorů může významně ovlivnit výsledky nanoindentace. Platí, že čím menší objem materiálu lze prozkoumat touto metodou, tím větší rozptyl budou obsahovat její výsledky. Ale i přes to houževnaté oblasti s čistou ocelí 316L jsou méně tvrdé než oblasti K1 a K2, které obsahují velmi pevné částice Ti(CN). Například 55 a tab. 11 vidíme, že poměr 316L a Ti(CN) ovlivňuje výsledné hodnoty mechanických vlastností. Rovněž nanotvrdost oblasti K2 (která obsahuje větší množství oceli 316L) je uprostřed mezi nanotvrdostí oblasti 316L (nejvíc houževnatá) a K1(nejvíc pevná, díky většímu množství zpevňující složky Ti(CN)).

Tabulka 11. Výsledky tvrdosti vzorku 3.

Vpich	Tvrdost [GPa]		
	Ocel 316L	Oblast K1	Oblast K2
1	5,76	9,44	9,32
2	3,21	8,57	6,72
3	5,22	15,52	5,07
4	4,11	9,04	10,74
5	3,48	10,07	6,29
Průměr	4,36	10,53	7,63

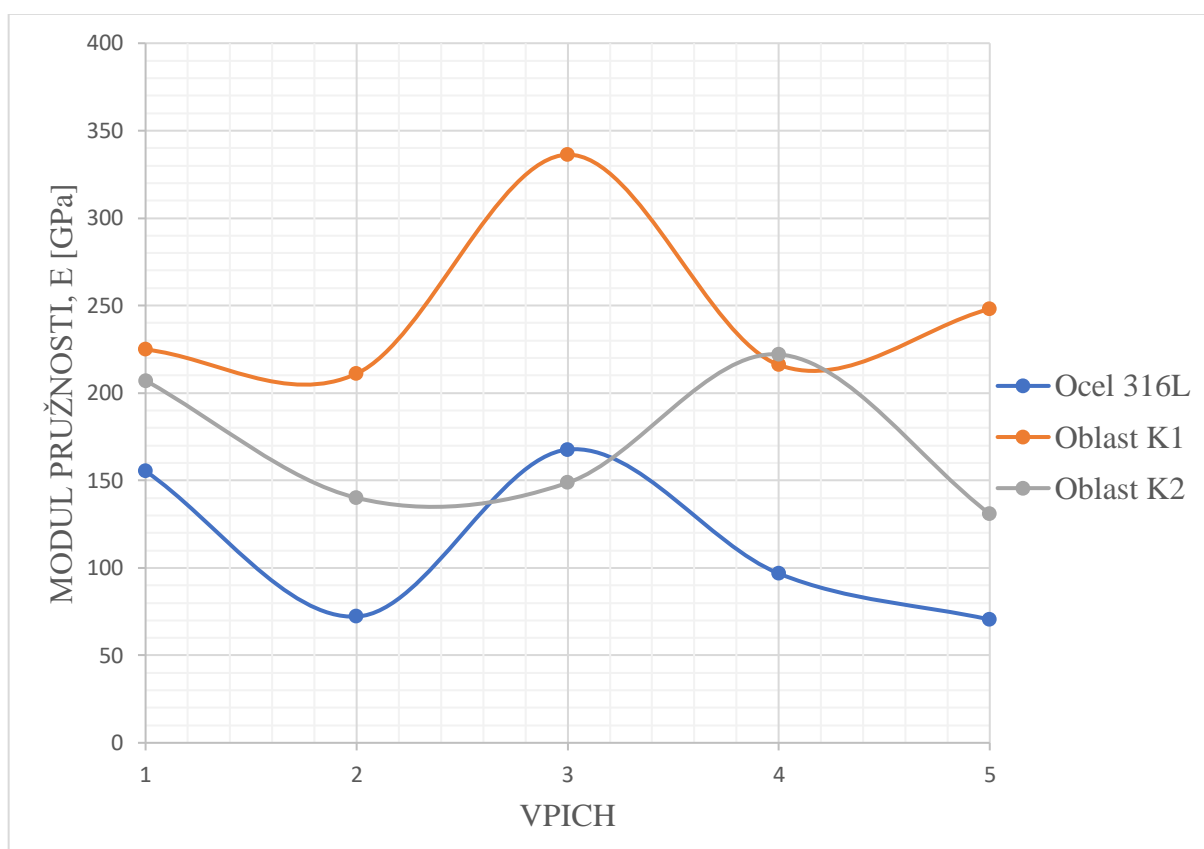


Obr. 55. Výsledky tvrdosti vzorku 3.

Také byli získané Moduly pružnosti ( $E$ ) pro každou fázi vzorku číslo 3, které jsou shrnuté v tabulce 12 a jsou znázorněné na grafu 57. Vyhodnocování modulu pružnosti  $E$  probíhá ze stejného grafu "zatížení vzorku-průnik indentoru do vzorku" jak i pro zjištění nanotvrdosti a proto graf 56 je přímo související a vypadá podobně jako graf 55. Samotný karbonitrid titanu má velký modul pružnosti, a proto čím větší množství  $Ti(CN)$  bude obsahovat směs, tím její modul pružnosti také bude větší. Díky tomu má směs K1, která obsahuje 50%  $Ti(CN)$  má největší modul pružnosti v porovnání se směsí K2, která obsahuje 20%  $Ti(CN)$  a také v porovnání s čistou ocelí 316L, která je houževnatá a vůbec neobsahuje  $Ti(CN)$ , kvůli čemuž má nejmenší modul pružnosti.

Tabulka 12. Moduly pružnosti (E) vzorku 3.

Vpich	Modul pružnosti E [GPa]		
	Ocel 316L	Oblast K1	Oblast K2
1	155,34	224,88	207,13
2	72,18	211,09	140,06
3	167,68	336,26	148,70
4	96,82	216,10	222,07
5	70,48	248,09	130,88
Průměr	112,50	247,28	169,77



Obr. 56. Moduly pružnosti (E) vzorku 3.

## 7 DISKUZE

### 7.1 Vliv změny parametrů mechanického legování/smíchaní prášků

Přes poměrně dlouhou historii aplikací představuje prášková metalurgie velmi progresivní metodu přípravy materiálů kompozitního typu. Novost spočívá v pokročilých metodách přípravy výchozích prášků, zejména na bázi mechano-chemických reakcí při mechanickém mletí, ale i v nových přístupech k tvorbě materiálů založených např. na zkušenostech s deformačním a lomovým chováním přírodních materiálů. Cílem této práce bylo připravit metodami práškové metalurgie materiál s duplexní strukturou z prášku slitiny výrazně houževnaté (austenitická ocel 316L) v kombinaci s práškem slitiny výrazně pevné (karbonitrid titanu).

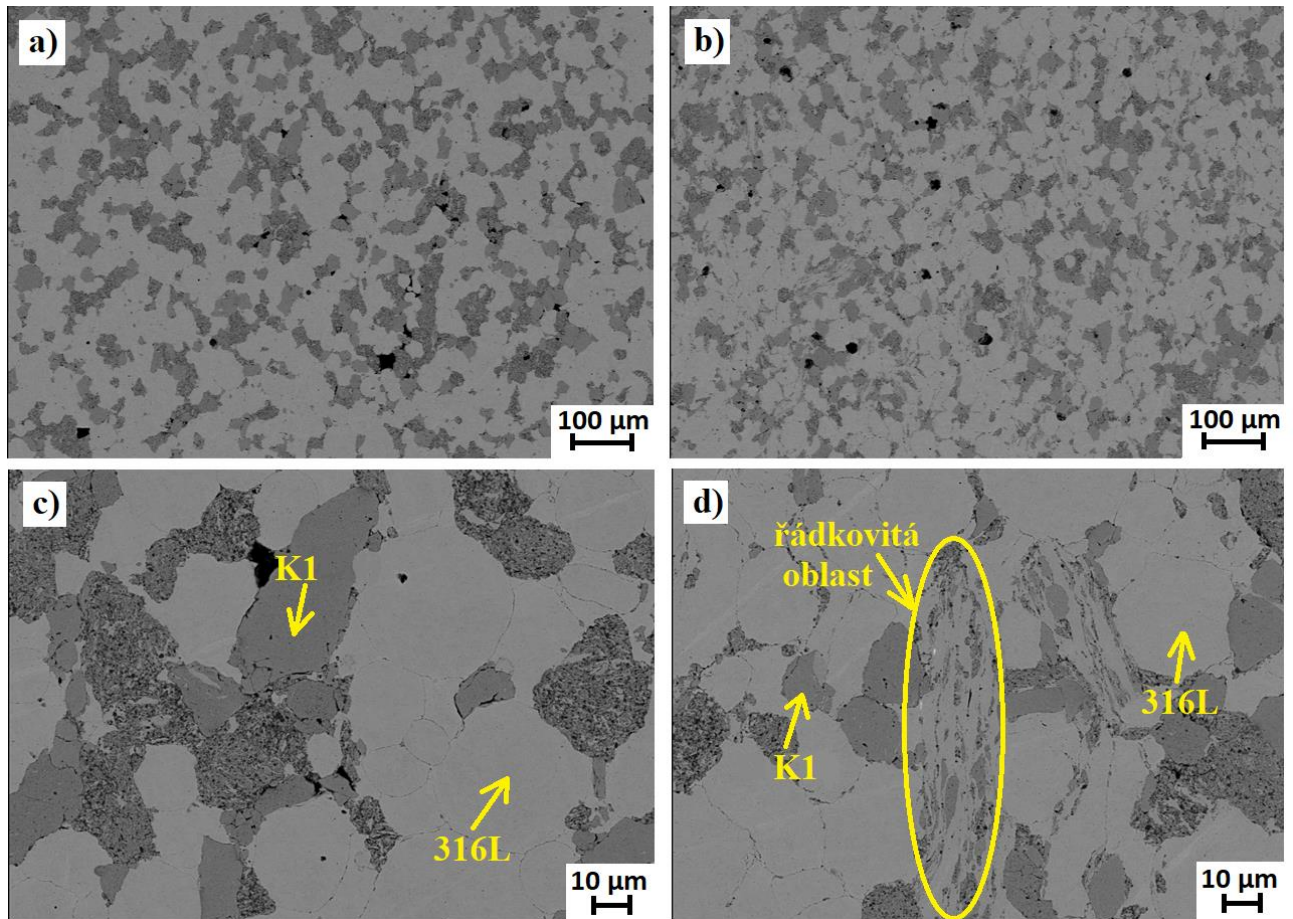
V posledních několika desetiletích se mechanické legování pomocí kulového mletí objevilo jako jedna z nejvíc univerzálních metod zpracování materiálů v pevném stavu pro získání nerovnovážných materiálů, jako jsou nanostrukturované fáze, což potvrzuje velké množství různých zkoumání v této oblasti [1, 3, 7, 55, 56]. Byly však pozorovány velké rozdíly ve fázích tvoření/transformace jak reakce na změnu chemického složení, tak i při použití stejných složek výchozích směsí [57].

V této kapitole porovnáme vzorky získané v průběhu práce. První vzorek bude sloužit jako základní, protože každý další vzorek byl obdrženy změnou podmínek, tak jak byly vzorky připravované, na rozdíl od prvního. Vzorek číslo 1 byl připraven klasickou metodou mechanického legování v kulovém mlýnu a následným zhutňováním pomocí SPS jak to už bylo popsáno dříve v této práci. Z pozorování vnějšího vzhladu, mikrostruktury (viz obr. 45) a chemického složení kompozitního prášku je vidět, že v rámci tohoto experimentu byla připravena duplexní struktura.

Pro přípravu vzorku číslo 2 byly zachovány všechny parametry smíchaní vzorkových prášků, stejně tak i pro vzorek číslo 1 kromě času smíchaní, který byl zvětšený z 10 min na 60 min. Na obrázku 57 můžeme porovnat mikrostruktury obou vzorků. Na obr. 57 není vidět výrazných odlišností mikrostruktury, z čehož můžeme posoudit, že zvětšení času smíchaní neovlivňuje výslednou mikrostrukturu. Na malém zvětšení (100×) mikrostruktury vzorků číslo 1 a číslo 2 vypadají totiž podobně. To můžeme vysvětlit tím, že v obou případech došlo k rovnoměrnému rozdělení částic prášků během míchaní. V tabulce 13 jsou uvedené charakteristiky, které ovlivňují čas a uniformitu smíchaní. Z čehož můžeme posoudit, že díky malé rozdílnosti hodnot hustoty a velikosti částic jednotlivých složek stačilo 10 min pro dosažení dostatečně rovnoměrně smíchané práškové směsi. Vliv doby smíchaní můžeme pozorovat při větších zvětšeních (500×), kde je vidět že velikost jednotlivých oblastí jak K1, co obsahuje částice Ti(CN), tak i oblasti čisté oceli 316L u vzorku číslo 2 jsou menší v porovnání se vzorkem číslo 1. Zvětšení času smíchaní těchto prášků pro vzorek číslo 2 vedlo nejen k rovnoměrnému rozdělení částic ale i zároveň k jejich štěpení a zmenšení velikosti [1, 7, 8, 59, 60]. Také je vidět, že mletí, ke kterému docházelo v průběhu smíchaní prášků vzorku 2, způsobilo vznik řádkovitých oblastí Ti(CN).

Tabulka 13. Charakteristiky ovlivňující smíchaní prášků

Charakteristika materiálu	Ocel 316L	Ti(CN)
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	7,7	5,6
Průměrná velikost částic [μm]	31	35
Teplota tání	~ 1200 °C	~ 2900 °C



Obr. 57. Mikrostruktury vzorků číslo 1 (a, c) a číslo 2 (b, d).

Pro vzorek číslo 3 bylo rozhodnuto změnit složení práškové směsi a v porovnání se vzorkem číslo 2 do oceli 316L byla přidána nejen směs K1 ale i směs K2, obě tyto směsi obsahují měkkou matici a zpevňovací složku Ti(CN) jenom o odlišném hmotnostním poměru. Výsledná mikrostruktura (viz obr. 47) ukazuje, že došlo k zachování všech třech oblastí i po SPS. Taková separace oblastí je docela typický jev za použití zpevňujících přísad v mechanických práškových směsích, a může být spojený s řadou fyzikálně-chemických charakteristik materiálů (hustota, velikost částic, rozdílné teploty tání, koeficienty tepelné roztažnosti atd.) díky kterým karbonitrid titanu je nerozpustný v matrice (oceli 316L) [57-58]. Charakteristiky surových materiálů oceli 316L a Ti(CN) jsou uvedené v tabulce 13. Dalším ovlivňujícím faktorem je koncentrace karbonitridu titanu ve směsích, právě to také vedlo ke vzniku tří separovaných oblastí, což potvrzují i výsledky EDS analýzy (viz tab. 8 a obr. A 1 – A 4).

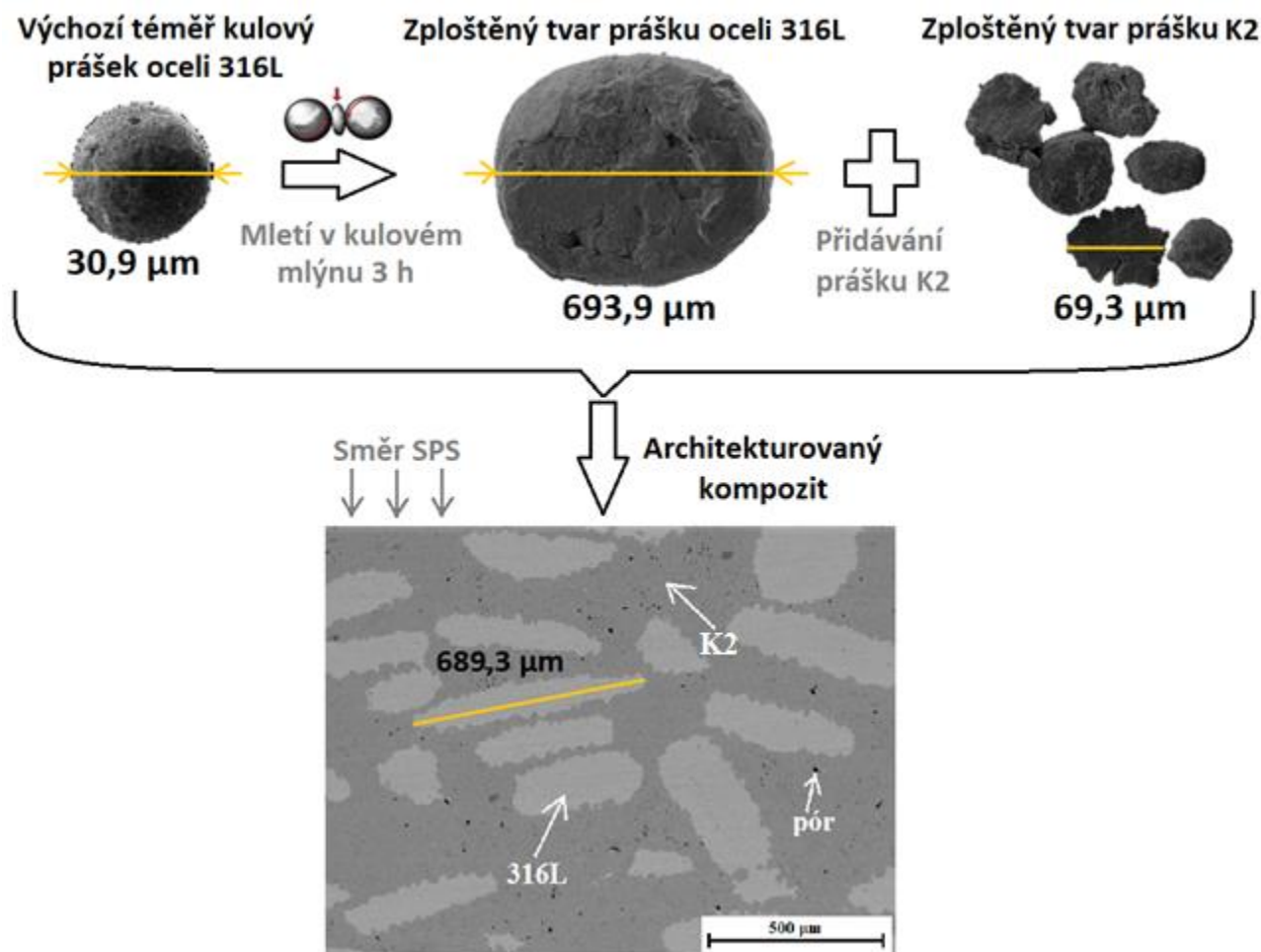
S tím že změna složení nezpůsobila změnu morfologie kompozitu pro vytvoření dalších vzorků, byl změněn další důležitý parametr – čas mletí prášků v kulovém mlýnu.

Zkoumání odborné literatury [44-48] ukazuje, že prvním krokem pro získání architekturovaných materiálů je příprava vločkových prášků. Navržená technologie vločkové práškové metalurgie v podstatě využívá ten fakt, že stavební bloky ve tvaru vloček (destiček) mohou být uspořádány do architekturovaných makroskopických sestav i za běžných a časově efektivních procesů, jako je lisování za tepla. Ale pro vznik vločkového tvaru částic docela důležitým parametrem je čas mletí. V typickém procesu vločkové práškové metalurgie se jedná o tři kroky.

Prvním je příprava vločkových prášků. Prášky z vločkové oceli mohou být snadno získány mletím v kulovém mlýnu, jak je znázorněno na obr. 58. Tím se v průběhu vysoko-energetického mlecího procesu ve stěnách mlecí nádoby opakovanými nárazy mlecích kuliček začínají prášky

studeně svařovat mezi sebou a zároveň se i plasticky deformují. A proto už po jedné hodině mletí v kulovém mlýnu vidíme, že prášek začíná mít zploštěný tvar a jejich velikost stoupá (viz obr. 40). Se zvětšením doby mletí stoupá nejenom počet částic prášku, které mají vložkovitý tvar, ale i jejich velikost. Jak už bylo řečeno výše, nesmí složky práškové směsi mít velký rozdíl velikosti částic, protože ta velká odlišnost v průběhu smíchání bude bránit dosažení dostatečně rovnoměrného smíchání práškové směsi. Z těchto důvodů jako první složka pro vzorek číslo 4 byl zvolený prášek oceli 316L mletý 3 h (má kombinaci dostatečného množství vložkovitých částic a menší velikost částic, která je více konzistentní s velikostí částic směsi s karbonitridy titanu). Jako druhá složka, ze stejných důvodů, byla zvolena prášková směs K2 (má jak větší počet zploštělých částic, tak i větší velikost částic v porovnání s K1 viz obr. 41). Je to tím, že K2 obsahuje větší poměr oceli 316L k Ti(CN), proto je méně tvrdá a má větší schopnost pro plastickou deformaci a svařování za studena co přispívá ke vzniku vložkovitého tvaru.

Druhým krokem bylo smíchání prášků. A třetím, posledním, krokem je zhutnění a konsolidace vložkového prášku pomocí metody SPS. Jak je znázorněno na obr. 58, vložkové prášky mají tendenci ležet na sobě nepravidelným způsobem tak, že vlivem gravitační síly je minimalizována potenciální energie. Po zhutnění lze dosáhnout laminované struktury, kde většina částic budou kolmé ke směru SPS.



Obrázek 58. Schéma sestavení pro přípravu architekturovaného kompozitu oceli 316L + K2 u vzorku číslo 4.

## 7.2 Vliv žíhání

Z aplikačních důvodů je důležité zjistit, jestli získaný architekturovaný kompozit (vzorek 4) je možné používat za zvýšených teplot. Žíhání vzorku 4 vedlo k mírnému zhrubnutí zrna a vylučování oxidů po hranicích částic K2. Mechanismus růstu zrn může být vyložen snížením mezifázové energie mikrostruktury při zvýšené teplotě. A ten fakt, že mezi komponentami daného kompozitu má titan nejvyšší afinitu ke kyslíku, vysvětluje vznik oxidů po hranicích zrn K2 [61, 62]. Ale i přes to můžeme říct, že morfologie prodloužených vměstků tvořených austenitickou ocelí 316L po žíhání nebyla změněná (viz obr. 51). Je to proto, že směs Ti(CN) a 316L byla zvolená z toho důvodu, že ony spolu nijak nereagují a mezi nimi nedochází k difuzi, která by mohla výrazně změnit strukturu materiálu. A tím pádem získaný architekturovaný kompozit (vzorek 4) je tepelně stabilním materiálem.

## 7.3 Mikro a nanotvrdosti získaných materiálů s duplexní strukturou

Tabulková mikrotvrdost práškového materiálu 316L by měla být 1,86 GPa (190 HV) a 12,36 GPa pro Ti(CN) (hodnoty z [63, 64]). Průměrná hodnota mikrotvrdosti naměřená v této práci pro oblast čisté austenitické oceli 316L je 2,81 GPa, tedy o cca 1 GPa vyšší (tab. 14). Takové odlišnosti mikrotvrdostí můžeme vysvětlit tím, že prášky mohly mít menší velikosti zrn, které byly dále zjemněné v důsledku mletí, tj. plastické deformace.

Tvrdosti oblastí K1 i K2 jsou podobné ve všech vzorcích, což naznačuje dobrou stabilitu a reprodukovatelnost zvoleného procesu přípravy. Tvrdosti oblastí obsahující karbonitrid titanu K1, a K2 jsou 11,3 GPa a 8,03 GPa. Zvýšení tvrdosti v oblastech K1 a K2 vůči oblasti s čistou 316L bylo způsobeno obsahem Ti(CN) disperze. Je zajímavé, že oblasti K1 obsahující 50 obj.% Ti(CN) a 50 obj.% FCC 316L jsou tvrdostí skoro odpovídající čistému Ti(CN) (11,3 GPa vůči 12,36 GPa). Takto vysoká tvrdost oblasti K1 je způsobena extrémní jemnozrnností struktury obsahující nano částice Ti(CN) obklopené nano zrny FCC fáze, která vznikla v důsledku 50 hodinového mletí směsi K1.

Nanoindentace je nejúčinnějším nástrojem pro měření mechanických vlastností nanočástic a moderní nástroje pro nanoindentaci jsou velmi přesné. Výsledky z měření nano-tvrdosti se ale lišily od výsledku mikrotvrdosti. To je způsobené hlavně tím, že zatěžovací síly u nanoindentace a mikroindentace byly odlišné, což zároveň vedlo i k rozlišení získaných tvrdosti získaných pomocí těchto metod. V tabulce 14 můžeme porovnat hodnoty tvrdosti obdržených pomocí nano i mikroindentoru. Takovou velkou odlišnost v naměřených hodnotách tvrdosti můžeme vysvětlit i tím, že nanoindentace houževnatého materiálu je více náchylná na kvalitu povrchu. Také čím menší objem materiálu je zkoumaný (nano tvrdost oproti mikrotvrdosti), tím větší bude rozptyl výsledků.

Tabulka 14. Porovnání hodnot naměřených pomocí nanoindentace.

	Tvrdost [GPa]		
	Ocel 316L	Oblast K1	Oblast K2
Nanoindentor	4,36	10,53	7,63
Mikroindentor	2,81	11,31	8,03
Modul pružnosti E [GPa]			
Nanoindentor	112,5	247,28	169,77
Tabulky	210	251 – Ti(CN)	



Z tabulky 14 je vidět, že moduly pružnosti získané metodou nanoindentace u 316L jsou odlišné od tabulkových hodnot. Jedním z důvodů je to, že moduly pružnosti získané pomocí nanoindentace a pomocí tahové zkoušky se můžou lišit. A to z důvodu, že v průběhu nanoindentace může docházet k praskání materiálu po hranicích částic, nebo indentor může trefit pór, čímž dojde k poklesu modulu pružnosti.

Zkoumané oblasti K1 a K2 obsahují houževnatou ocel 316L, modul pružnosti je tedy významně menší než modul pružnosti čistého Ti(CN). Také vysoký modul pružnosti karbonitridu titanu vysvětluje souvislost mezi množstvím Ti(CN) ve směsi a její modulem pružnosti. Modul pružnosti oblasti K2 (poměr 316L k Ti(CN) je 80/20 obj. %) je proto stejně menší než modul u K1, díky většímu množství zpevňující složky karbonitridu titanu (poměr 316L k Ti(CN) je 50/50 obj. %).

## 8 ZÁVĚR

V rámci této práce zabývající se kompozitními materiály, byly připraveny metodami práškové metalurgie kompozitní práškové a ztuhlé materiály složené z dvou fází. Dal byla na nich provedena analýza mikrostruktury a chemického složení vzorků, zkouška tvrdosti podle Vickerse a tepelné zpracování za účelem ověření mikrostrukturní stability. Z výsledků zkoumání vyplývají tyto závěry:

- Technologií mechanického legování s následujícím slinováním metodou SPS je možné úspěšně připravit inspirovaný přírodou materiál s duplexní uspořádanou strukturou. Který je složený z výrazně houževnaté FCC fáze (austenitická ocel 316L) v kombinaci s výrazně pevným práškem (karbonitrid titanu).
- Mikrostrukturní parametry a hierarchické uspořádání fází je možné měnit volbou vstupních prášků a parametrů mechanického mletí. Tento postup představuje alternativu ke klasickým metodám ovlivňování mikrostruktur pomocí tváření a tepelného zpracování.
- Tvorba duplexní struktury je spojená s řadou fyzikálně-chemických charakteristik výchozích směsí (hustota, velikost částic, rozdílné teploty tání, koeficienty tepelné roztažnosti atd.)
- Zvětšení času smíchání v planetovém mlýně z 10 min. na 60 min. výrazně neovlivňuje výslednou mikrostrukturu. Už po 10 min. došlo k rovnoměrnému promísení prášků během míchání.
- Změnou množství pevné fáze (Ti(CN)) v práscích mletých s FCC maticí (K1 a K2) a její následným smícháním s práškem obsahujícím jenom čistou FCC fází (ocel 316L) je možné připravit mikrostrukturu ve které jsou přítomny oblasti s různými mechanickými vlastnostmi.
- Kombinací vločkovitých bloků získaných mletím prášků čisté FCC fáze a dvou-fázových kompozitních směsí lze jednoduše získat architekturované makroskopické sestavy.
- Architekturovaná struktura materiálu, která byla připravená technologií vločkové práškové metalurgie vykazuje vynikající mikrostrukturní stabilitu za zvýšených teplot (900 °C).

## Seznam použité literatury

- [1] SURYANARAYANA, C., Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science* 46(1–2) 2001 1-184.
- [2] HOWARD, I., Powder metal technologies and applications. *ASM Handbook*, vol. 7. Materials Park, OH: ASM International 1998 20±70.
- [3] SURYANARAYANA, C., E., Ivanov, V.V., Boldyrev, The science and technology of mechanical alloying, *Materials Science and Engineering: A* 304–306 2001 151-158.
- [4] SURYANARAYANA, C., In: Powder metal technologies and applications. *ASM Handbook*, vol. 7. Materials Park, OH: ASM International, 1998. p. 80±90.
- [5] MO, L., L., Lu, Mechanical alloying, Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [6] BENJAMIN, J.S., T.E., Volin, The Mechanism of Mechanical Alloying, *Met. Trans.*, Vol 5, Aug 1974, p 1929.
- [7] JOARDAR, J., S.K. Pabi, B.S. Murty, Milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds* 429(1–2) (2007) 204-210.
- [8] TAKACS, L., Self-sustaining reactions induced by ball milling, *Progress in Materials Science* 47(4), 2002, p 355-414.
- [9] LEE, PY, J-L., Yang, H-M., Lin, Amorphization behaviour in mechanically alloyed Ni—ta powders. *J Mater Sci*, 1998, p. 33:235–239.
- [10] BOTERO, F., J. Renteria, J.G. Torres, Diseño de un molino de bolas tipo atritor, *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 2009; S1 (4): 1425-1431.
- [11] EL-ESKANDARANY, M.S, Solid state nitridation reaction of amorphous tantalum aluminium nitride alloy powders: the role of amorphization by reactive ball milling, *Original Research Article Journal of Alloys and Compounds*, Volume 203, 4 January 1994 117-126.
- [12] EL-ESKANDARANY, M.S, K. Sumiyama, K. Aoki, T. Masumoto, K. Suzuki, Mechanism of solid-gas reaction for formation of metastable niobium-nitride alloy powders by reactive ball milling, *J Mater Res* 1994;9:2891±8M.
- [13] CHU, B-L, C-C., Chen, T-P. Perng, Amorphization of Ti1-XMNX Binary Alloys by Mechanical Alloying, *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 1992, A23, 2105-10.
- [14] TOKUMITSU, K., Synthesis of metastable Fe<sub>3</sub>C, Co<sub>3</sub>C and Ni<sub>3</sub>C by mechanical alloying method. *Mater Sci Forum* 1997;235-238:127±32.
- [15] EL-ESKANDARANY, M.S., *J Alloys and Compounds* 1994;203:117±26.
- [16] ABE, O., Y., Suzuki, Mechanically assisted preparation of BaTiO<sub>3</sub> powder, *Mater Sci Forum* 1996;225-227:563±8.
- [17] SAKURAI, K., C.H., Lee, N., Kuroda, T., Fukunaga, U., Mizutani, Nitrogen effect in mechanical alloying of immiscible Cu-V: Extended x-ray absorption fine structure study, *J Appl Phys* 1994;75:7752±5.

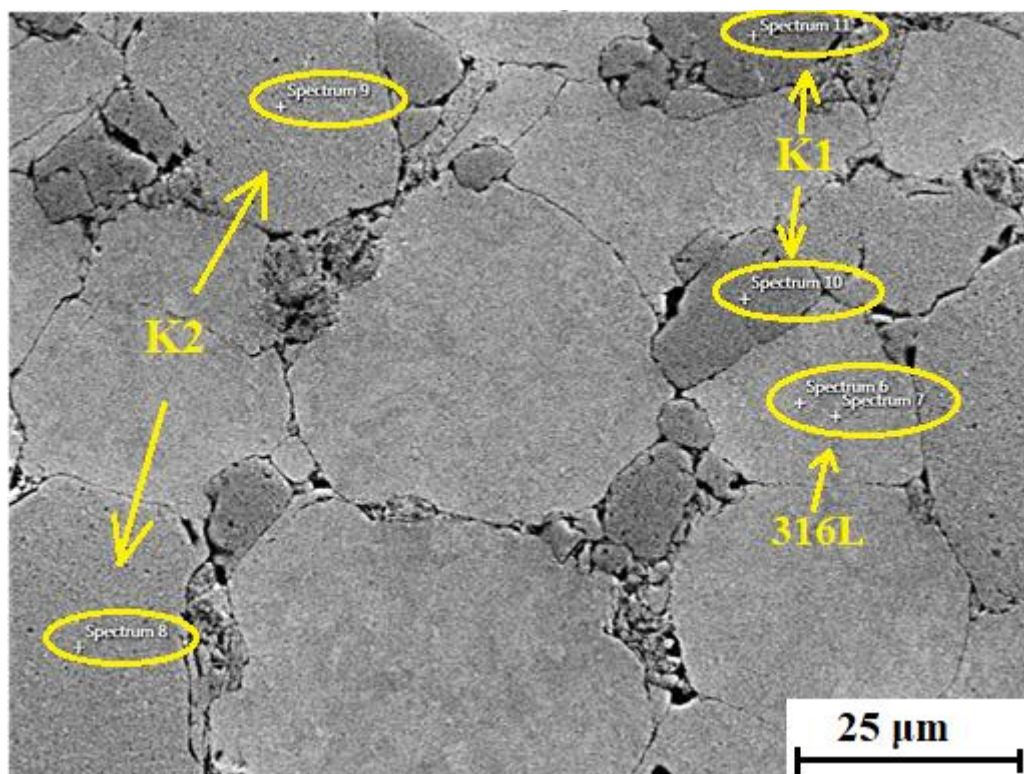
- [18] KUHRT, C., H., Schropf, L., Schultz, E., Arzt, Mechanical alloying for structural applications, Materials Park, OH: ASM International, 1993. p. 269±73.
- [19] ATZMON, M., Phys Rev Lett 1990 64:487±90.
- [20] GAVRILOV, D., O., Vinogradov, WJD., Shaw, editors. Proc. Inter. Conf. on Composite Materials, ICCM-10, vol. III. Woodhead Publishing, 1995 10±20.
- [21] TAKACS, L., C., Suryanarayana, et al., editors. Processing and properties of nanocrystalline materials. Warrendale, PA: TMS, 1996. p. 453±64.
- [22] WATANABE, R., H., Hashimoto, Y-H., Park, In: Pease III LF, Sansoucy RJ, editors. Advances in powder metallurgy 1991, vol. 6. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 1991. p. 119±30.
- [23] GAVRILOV, D., O., Vinogradov, W.J.D., Shaw, In: Poursartip A, Street K, editors. Proc. Inter. Conf. on Composite Materials, ICCM-10, vol. III. Woodhead Publishing, 1995, p. 11.
- [24] CHIN, Z.-H., T.-P., Perng, Amorphization of Ni-Si-C Powder by Mechanical Milling with SiC, Mater. Sci. Forum, 235-238, 121-126 (1997).
- [25] KIS-VARGA, M., D.L., Beke, Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling, Materials Science Forum, 225-227, 465-70, (1996).
- [26] GOODWIN, P.S, D.K., Mukhopadhyay, C., Suryanarayana, F.H., Froes, C.M., Ward-Close, Blenkinsop P, Titanium '95, vol. 3. London: Institute of Materials, 1996. p. 2626± 33.
- [27] SKOTNICOVÁ, KateUina. Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáUe, testy. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 9788024833781.
- [28] LEE, P.W., e. all, ASM Metal Handbook: Volume 7 Powder Metal Technologies and Applications, ASM International, 1997.
- [29] JINGKUN, G., L., Jiang, K., Huamin, Chemical Preparation of Advanced Ceramic Materials, Modern Inorganic Synthetic Chemistry, 2011, p. 429-454.
- [30] GRASSO, S., Y., Sakka, G., Maizza, Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906-2008, Sci. Technol. Adv. Mater., 2009, vol. 10, pp. 1.
- [31] NOUARI, S., Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review, in: I. Zafar (Ed.) Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanomaterials, 2012, p. 13.
- [32] MENÉNDEZ, J.L., R., Torrecillas, H.U., Kessel, J., Hennicke, R., Kirchner T., Kessel, Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials, Sintering Applications, Dr. Burcu Ertug (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/53706. in: F.n. A (Ed.) Burcu Ertug (Ed.), InTech, 2013, p. 20.
- [33] MASAO, T., Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications, Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition), 2013.
- [34] VISWANATHAN, V., T., Laha, K., Balani, A., Agarwal, S., Seal, Challenges and advances in nanocomposite processing techniques, Materials Science and Engineering, 2006, 121–285.
- [35] BAYKINA, I.N., Protsessy poroshkovoy metallurgii: Elektronnyy uchebno-metodicheskiy kompleks po distsipline «Protsessy poroshkovoy metallurgii», L.G. Semu-khina –

Krasnoyarsk: Izdatel'stvo – FGOU VPO SFU, 2007. Dostupné z: [http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/63/u\\_lectures.pdf](http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/63/u_lectures.pdf).

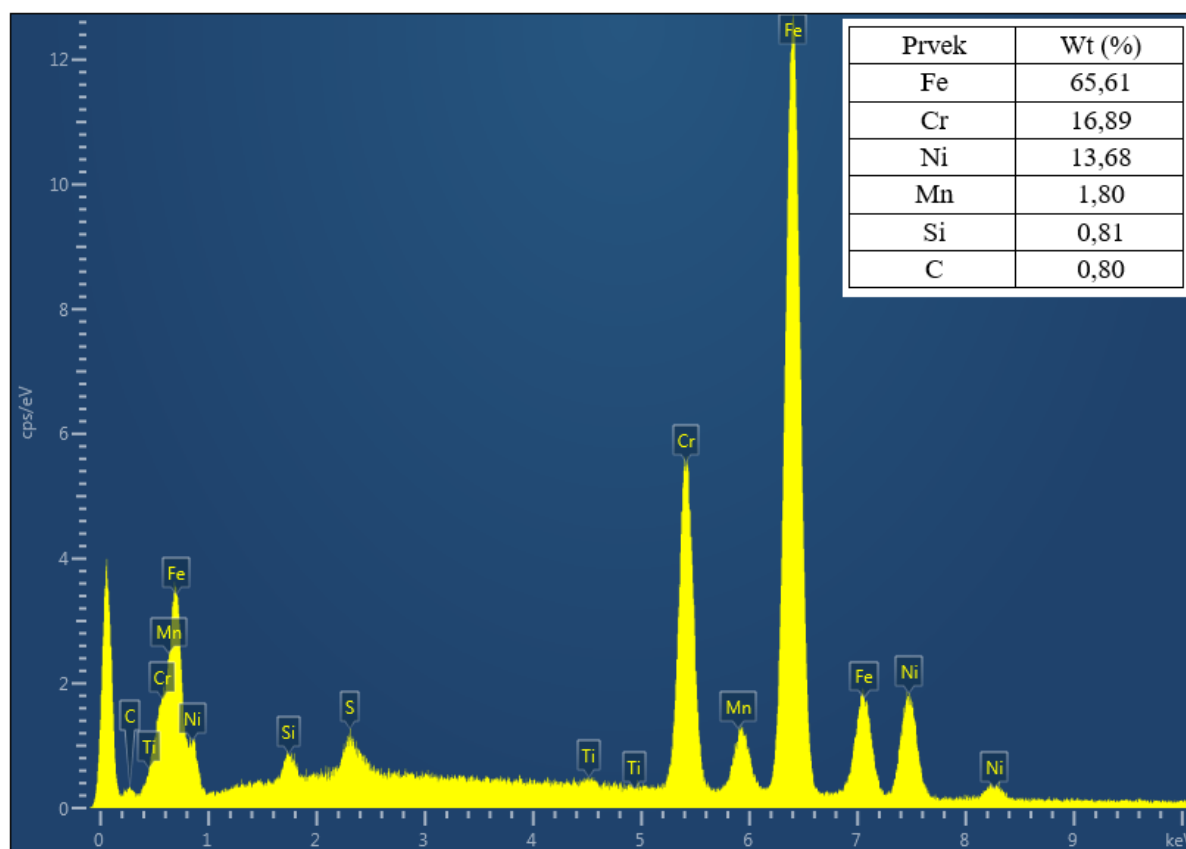
- [36] ASHBY, M.F., Y.J.M., Brechet, Designing hybrid materials, *Acta Materialia*, 51, 5801–5821, 2003.
- [37] MILEIKO, S.T., Metal and Ceramic Based Composites, Part I Toward Composites, Volume 12, 1997.
- [38] LIBENSON, G.A., Proizvodstvo spechennykh izdelij, *Metalurgie*, 1982, p. 256.
- [39] BABURAJAA, K., D., Kambagowni, V., Subbaiahb, R., Kalluric, Hybrid materials of aluminium, *Materials Today: Proceedings*, 3, 4140–4145, 2016.
- [40] ASHBY, M.F., Criteria for selecting the components of composites, *Acta Mater* 1993.
- [41] BAURI, R., D., Yadav, Metal Matrix Composites by Friction Stir Processing, Chapter 1, 2018, p. 1-16.
- [42] FRINDLJANDER, I.N., K.I., Portnoj, V.F., Stroganov, S.E., Salibekov, V.M., Chubarov, Kompozicionnyje materialy s metalicheskoy matricoj, *Aviacionnaja promyslenost*, №5, 1984, Dostupné z: <https://www.viam.ru/public/files/1983/1983-198956.pdf>
- [43] ASHBY, M., Designing architected materials, *Scripta Materialia*, Volume 68, Issue 1, January 2013, p. 4-7.
- [44] BARTHELAT, F., Architected materials in engineering and biology: fabrication, structure, mechanics and performance, *International Materials Reviews*, Volume 60, Issue 8, 2015.
- [45] RAMAKRISHNA, S., Z.-M. Huang, Biocomposites, *Comprehensive Structural Integrity*, Volume 9, 2003, p. 215-296.
- [46] LAKES, R., "Materials with structural hierarchy", *Nature*, 361, 1993, p. 511-515.
- [47] HRIVŇÁK, I., Progresívne materiály a technologic Biokompatibilné materiály, *Technická univerzita Košice/Emilena, s.r.o.*, 2010, p. 5-26.
- [48] ULRIKE, G.K., Wegst, H., Bai, E., Saiz, A.P., Tomsia, R.O., Ritchie, Bioinspired structural materials, *Nature materials*, Oktober 2014.
- [49] LIN, J., L., Zhiqiang, F., Genlian, Z., Di, A flake powder metallurgy approach to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al biomimetic nanolaminated composites with enhanced ductility, *Scripta Materialia*, Volume 65, Issue 5, September 2011, p. 412-415.
- [50] JIANGA, L., H., Yanga, J.K., Yeea, X., Moa, T., Toppingab, E.J., Laverniaa, J.M., Schoenunga, Toughening of aluminum matrix nanocomposites via spatial arrays of boron carbide spherical nanoparticles, *Acta Materialia*, Volume 103, 15 January 2016, p. 128-140.
- [51] ZHANG, Z., S.K., Vajpai, D., Orlov, K., Ameyama, Improvement of mechanical properties in SUS304L steel through the control of bimodal microstructure characteristics, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 598, 26 March 2014, p. 106-113.
- [52] STARCK, H.C., Titanium carbonitride Ti (C,N) 50/50 (grade D), powders for high performance parts, Number PD-1500, Issue 3-06.12., 2004.

- [53] FENG, X., Li-Yi, Shi, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 94, Issue 1, 15 November 2005, p. 58-61.
- [54] CHU, C.M., H., Huang, P.W., Kao, D., Gan, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Volume 30, Issue 4, 15 February 1994, p. 505-508.
- [55] MURTY, B.S., S., Ranganathan, Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling, *International Materials Reviews*, Volume 43, Issue 3, 1998, p. 101-141.
- [56] GLEITER, H., Nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science*, Volume 33, Issue 4, 1989, p. 223-315.
- [57] JOARDAR, J., S.K., Pabi, B.S., Murty, Milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 429, Issues 1–2, 21 February 2007, p. 204-210.
- [58] HAMEDY, M.J., M.J., Torkamany, J., Sabbaghzadeh, Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment. *Optics and Lasers in Engineering*, 2011, Vol.49, p. 2891-2895.
- [59] LV, J., Q., Wang, P., Chena, H., Liu, Z., Su, J., Zhao, W., Liu, J., Hou, S., Gao, Effect of ball-milling time and Pd addition on electrochemical hydrogen storage performance of Co<sub>2</sub>B alloy, *Solid State Sciences* 103, 2020.
- [60] MOJISOLAA, T., M.M., Ramakokovhu, J., Raethel, P.A., Olubambi, W.R., Matizamhuka, In-situ processing and characterization of Fe–TiCN composite produced via enhanced carbonitrothermic reduction of low grade ilmenite concentrate, *Solid State Sciences*, Volume 103, May 2020.
- [61] MOJISOL, T., M.M., Ramakokovhu, J., Raethel, P.A., Olubambi, W.R., Matizamhuka, In-situ processing and characterization of Fe–TiCN composite produced via enhanced carbonitrothermic reduction of low grade ilmenite concentrate, *Materials Today Communications*, 2019.
- [62] RAGOTHUMAN, A., G.V.K., Natarajan, B.P., Shanmugavel, Wear and thermal stability of TiCN-WC-Co-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> cermets modified by TiN, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 84, November 2019.
- [63] ZHANG, W., X., Wang, Y., Hu, S., Wang, Predictive modelling of microstructure changes, micro-hardness and residual stress in machining of 304 austenitic stainless steel, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, Volumes 130–131, August 2018, p. 36-48.
- [64] AKINRIBIDE, O.J., B.A., Obadele, S.O., Akinwamide, H., Bilal, O.O., Ajibola, O.O., Ayeleru, S.P., Ringer, P.A., Olubambi, Sintering of binderless TiN and TiCN-based cermet for toughness applications: Processing techniques and mechanical properties: A review, *Ceramics International*, Volume 45, Issue 17, Part A, 1 December 2019, p. 21077-21090.

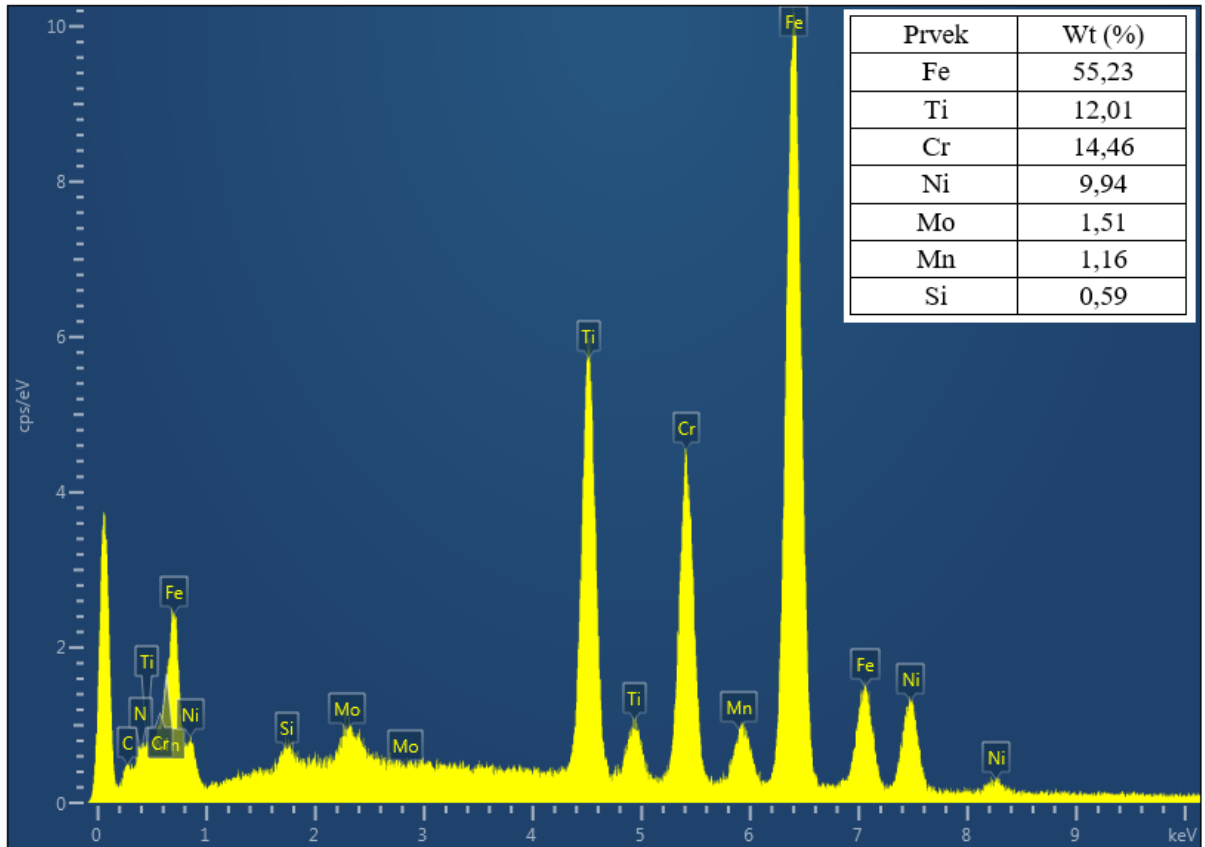
## Příloha A



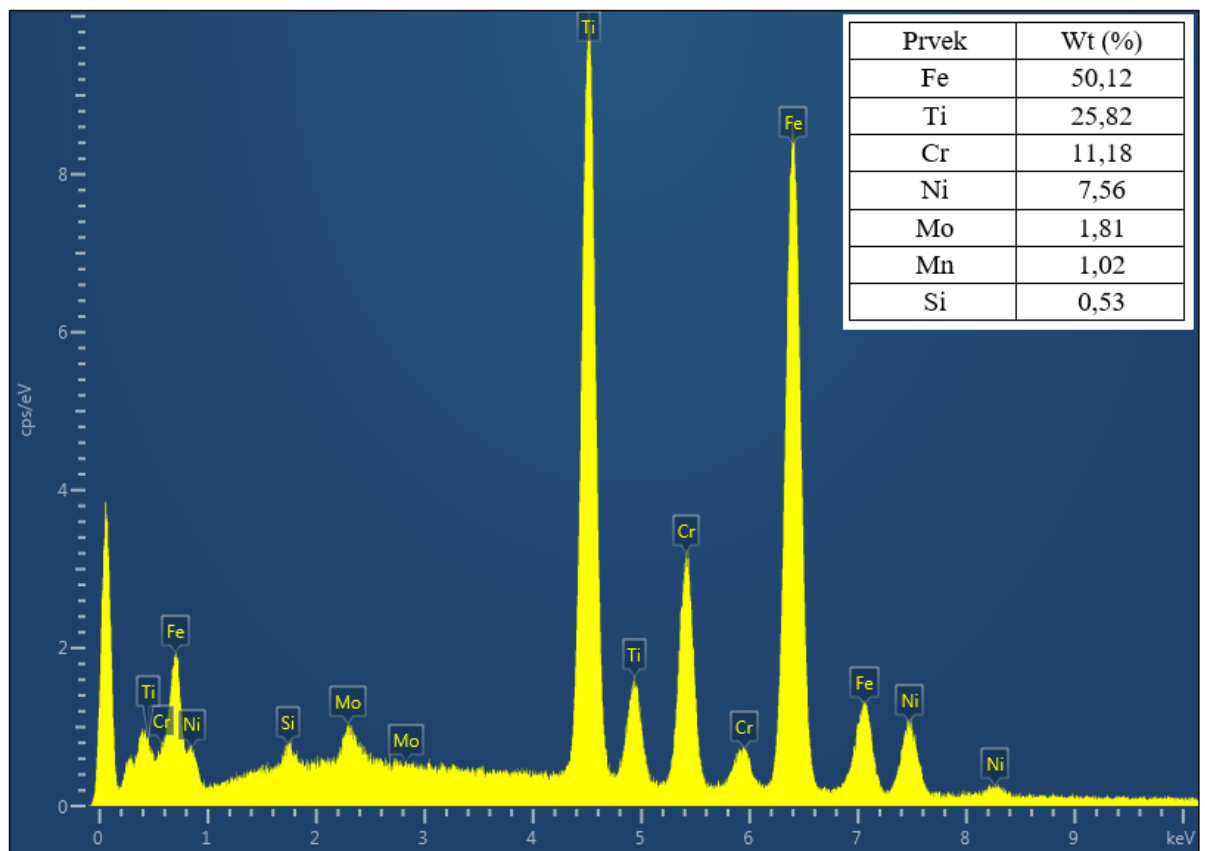
Obr. A 1. Příklad volby bodových spekter pro měření obsahu prvků jak v matrici (ocel 316 L), tak i v směsích s karbonitridy K1 a K2.



Obr. A 2. EDS spektrum 6 z obrázku 50.

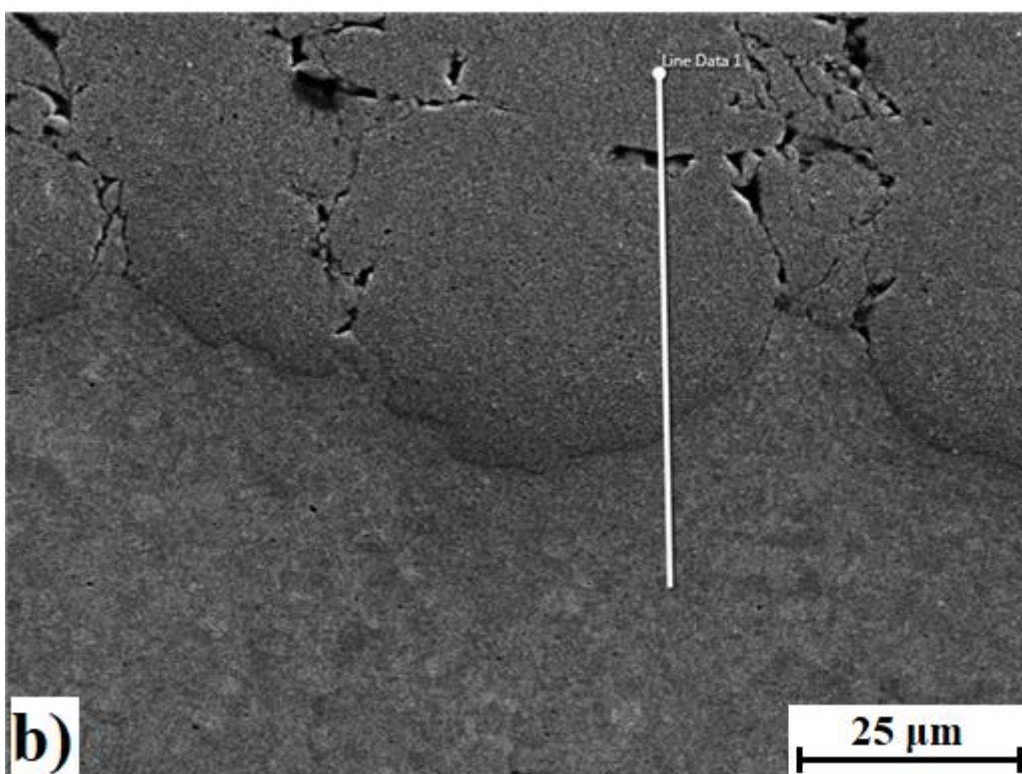
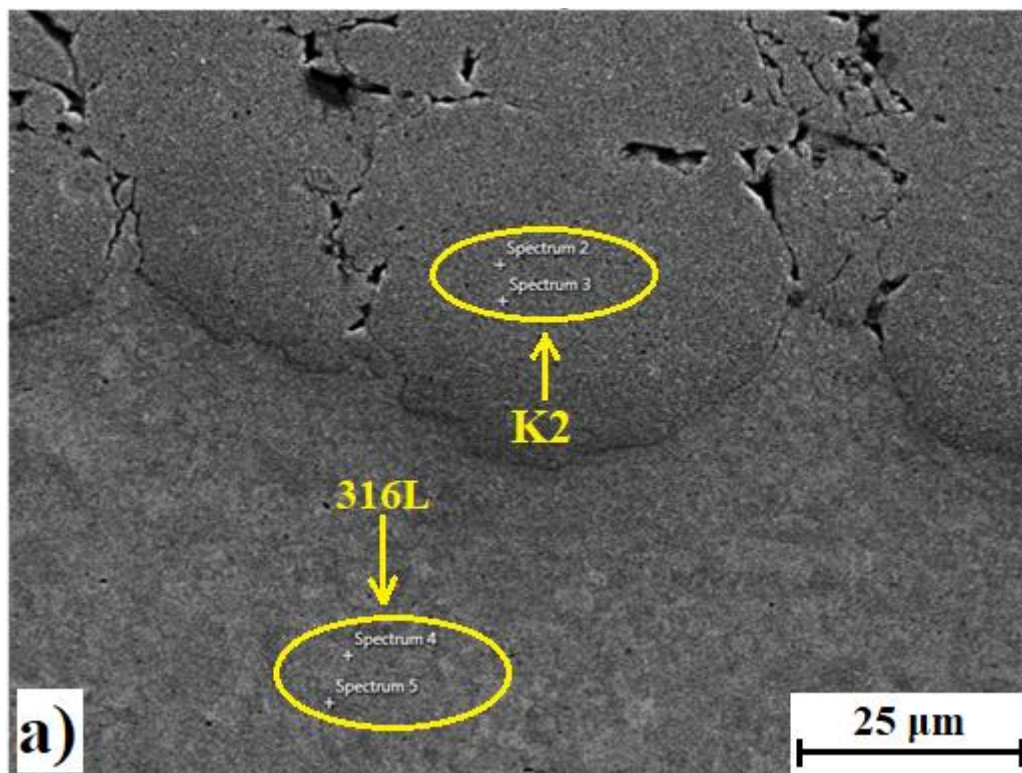


Obr. A 3. EDS spektrum 9 z obrázku 50.

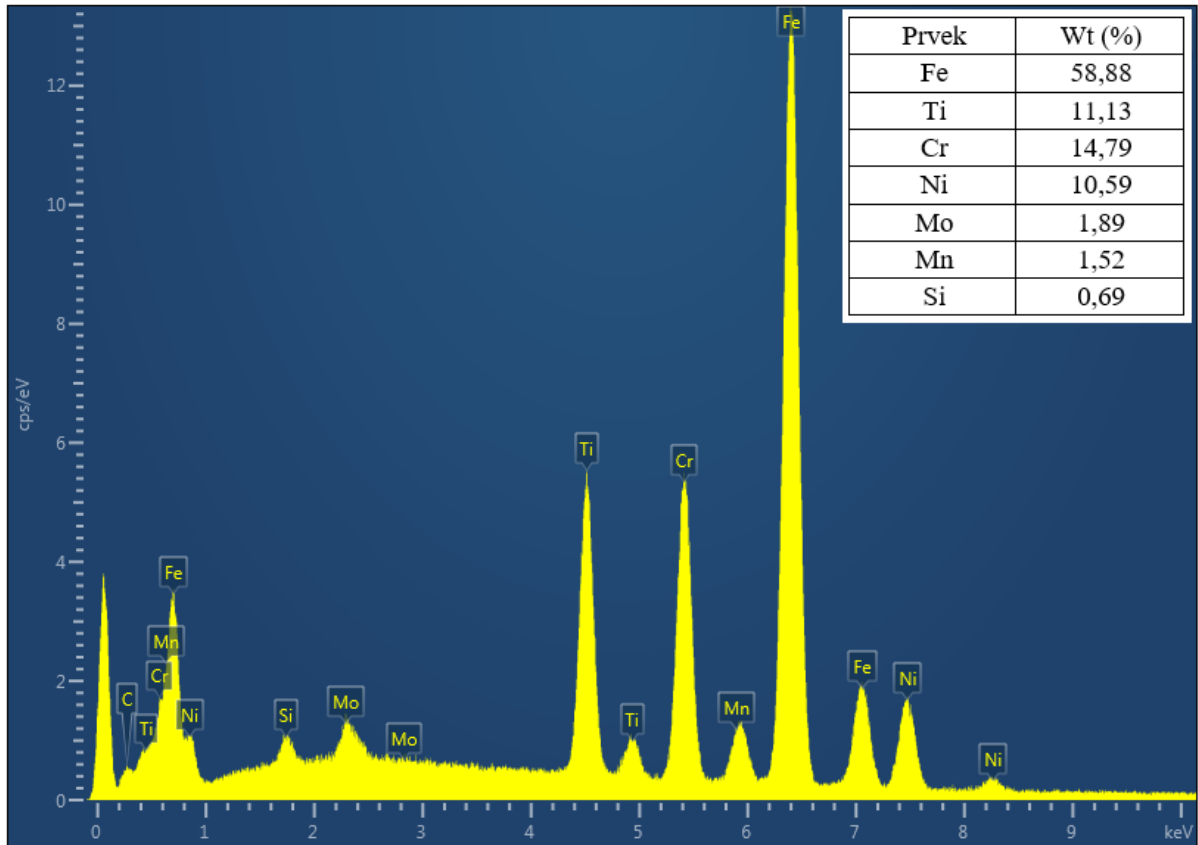


Obr. A 4. EDS spektrum 11 z obrázku 50.

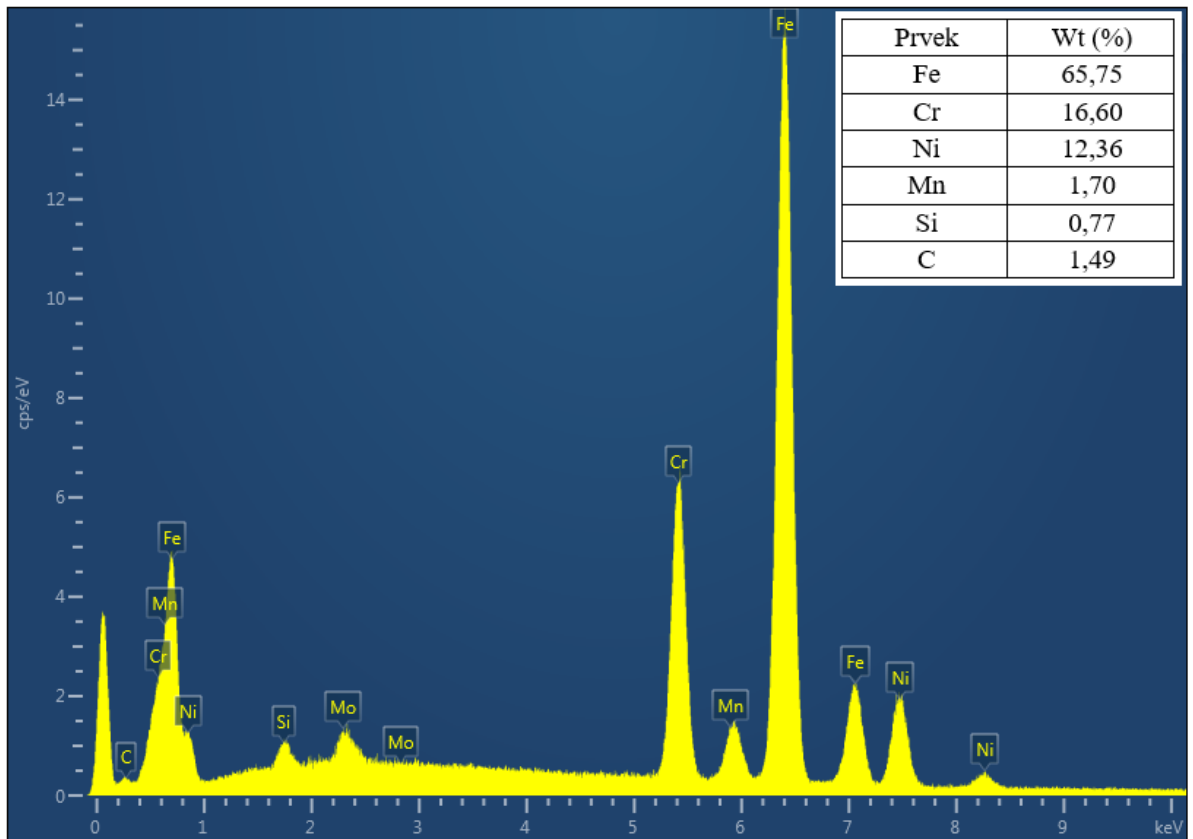




Obr. A 5. a) Příklad volby bodového spektra pro měření obsahu prvků jak v matrici (směs s karbonitridy K2), tak i pro prodloužené vměstky oceli 316L; b) Příklad volby přímkového spektra EDS pro sledování změny chemického složení při průchodu z jedné fáze do druhé.



Obr. A 6. EDS spektrum 2 z obrázku 54.



Obr. A 7. EDS spektrum 4 z obrázku 54.