



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

STRUKTURA A MECHANICKÉ VLASTNOSTI MATERIÁLŮ NA BÁZI HOŘČÍKU PŘIPRAVENÝCH METODOU SPS

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM MATERIALS PREPARED BY SPS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kateřina Pleskalová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka:	Bc. Kateřina Pleskalová
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Pavel Doležal, Ph.D.
Akademický rok:	2020/21

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:

Struktura a mechanické vlastnosti materiálů na bázi hořčíku připravených metodou SPS

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Podstatou práce je návrh a zpracování materiálů na bázi hořčíku metodou SPS (Spark Sintering Plasma). Práce bude zaměřena na posouzení metody SPS na strukturně mechanické charakteristiky hořčíkových materiálů.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je zpracování materiálů na bázi hořčíku metodou SPS, posouzení vlivu metody a jednotlivých parametrů zpracování na dosaženou strukturu a mechanické vlastnosti.

Seznam doporučené literatury:

AVEDESIAN, M. and H. BAKER. ASM Speciality Handbook – Magnesium and magnesium alloys. Ohio, USA: ASM International, 1999. 314s. ISBN 0871706571.

GUPTA, M. and N. M. L. SHARON. Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites: Wiley; 2011.

BAKER, H. Committee ASMIH. ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys: ASM International; 1999.

MANAKARI, V., G. PARANDE and M. GUPTA. Selective laser melting of magnesium and magnesium alloy powders: A review. In Metals, 7; 2017.

ZHANG, W., L. WANG, Z. FENG and Y. CHEN. Research progress on selective laser melting (SLM) of magnesium alloys: A review. Optik, 207; 2020.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá zpracováním hořčkových práškových materiálů s přídavkem zinku metodou slinování jiskrovým výbojem. Cílem je posouzení vlivu parametrů přípravy a obsahu zinku na strukturu materiálu a jeho mechanické vlastnosti. Teoretická část práce je rozdělena na dvě hlavní kapitoly. První kapitola popisuje materiály na bázi hořčíku a je zmíněno také jejich využití v oblasti medicíny. Druhá pak rozebírá práškovou metalurgii, konkrétně hořčíkové prášky a metodu slinování jiskrovým výbojem. V experimentální části byly vzorky slinuty při teplotách 300 °C a 400 °C a podrobeny analýze pomocí světelného a skenovacího elektronového mikroskopu, EDS analýze a měření tvrdosti, mikrotvrdosti a pevnosti v ohybu. Byl pozorován nárůst tvrdosti se zvyšujícím se obsahem zinku a se zvyšující se teplotou slinování. Pevnost v ohybu dosahovala vyšších hodnot pro materiály slinované při teplotě 400 °C.

Klíčová slova

Hořčík, slinování jiskrovým výbojem, zinek, prášková metalurgie, mikrostruktura, mechanické vlastnosti

Abstract

This diploma thesis deals with the processing of the magnesium-based powder materials with the addition of zinc by the spark plasma sintering. The aim of this thesis is to evaluate influence of sintering parameters and zinc content on the microstructure and mechanical properties of the material. First part of the thesis is literary research which is divided into two main chapters. The first chapter describes magnesium-based materials and mentions their use as biomaterials. The second chapter discusses powder metallurgy, specifically magnesium powders and spark plasma sintering. In the experimental part the powders were sintered at temperatures 300 °C and 400 °C and an analysis was performed using optical microscope, scanning electron microscope, then also EDS analysis and hardness, microhardness and three-point bending tests were performed. An increase in hardness was observed with increasing zinc content and with increasing sintering temperature. The flexural strength was higher for materials sintered at a temperature of 400 °C.

Keywords

Magnesium, Spark Plasma Sintering, Zinc, Powder Metallurgy, Microstructure, Mechanical Properties

Bibliografická citace

PLESKALOVÁ, Kateřina. *Struktura a mechanické vlastnosti materiálů na bázi hořčíku připravených metodou SPS*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132907>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Pavel Doležal.

Prohlášení

Tímto prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma *Struktura a mechanické vlastnosti materiálů na bázi hořčíku připravených metodou SPS* vypracovala samostatně s využitím uvedené odborné literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího diplomové práce.

V Brně dne: 21.5.2021

Podpis:

Kateřina Pleskalová

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu Ing. Pavlu Doležalovi Ph.D. za cenné rady, vedení, trpělivost a ochotu při zpracovávání této diplomové práce. Dále bych ráda poděkovala Ing. Michaele Hasoňové Ph.D. za pomoc při vyhodnocování vzorků a mnohé rady a konzultace. Na závěr děkuji svým blízkým za podporu během studia.

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Cíle práce.....	2
3	Literární rešerše.....	3
	3.1 Materiály na bázi hořčíku.....	3
	3.1.1 Struktura a vlastnosti čistého hořčíku.....	3
	3.1.2 Biomateriály na bázi hořčíku.....	6
	3.1.3 Materiály na bázi Mg-Zn.....	7
	3.2 Prášková metalurgie.....	10
	3.2.1 Výroba práškových materiálů.....	12
	3.2.2 Slinování jiskrovým výbojem (SPS).....	17
	3.2.3 Materiály na bázi hořčíku připravené metodou SPS.....	21
4	Experimentální část.....	28
	4.1 Metodika a použité experimentální zařízení.....	28
	4.2 Základní materiál.....	29
	4.3 Příprava experimentálního materiálu.....	30
	4.4 Výsledky experimentů.....	33
	4.4.1 Mikrostruktura slinutých vzorků.....	33
	4.4.2 Prvková a fázová analýza složení vzorků.....	37
	4.4.3 Pevnost v ohybu.....	41
	4.4.4 Tvrdost a mikrotvrdost.....	43
	4.4.5 Fraktografické hodnocení.....	44
5	Diskuze výsledků.....	47
6	Závěr.....	51
7	Literatura.....	52
8	Seznam zkratk a symbolů.....	59
9	Seznam obrázků a tabulek.....	61
10	Příloha.....	64

1 ÚVOD

Nízká hmotnost hořčíku ho předurčuje k využití zejména v automobilovém, leteckém a kosmickém průmyslu. Stále větší pozornost se však zaměřuje na použití hořčíku jako biomateriálu. K tomuto využití přispívá fakt, že se hořčík jako prvek běžně vyskytuje v lidském organismu a při rozkladu neuvolňuje do těla žádné toxické látky. Lze z něj tvořit biodegradabilní implantáty, které se postupně v těle zcela rozloží a tím zajistí, že není nutná druhá operace k vyjmutí implantátu. Druhá operace totiž představuje velkou zátěž pro pacienta a rostou s ní také náklady na léčbu. Z hlediska využití hořčíku jako implantátu jsou výhodné jeho vlastnosti jako již zmíněná nízká hustota, vysoká specifická pevnost a dobrá schopnost tlumit vibrace. Mechanické vlastnosti hořčíku jsou navíc bližší lidské kosti, než je tomu u většiny kovových materiálů využívaných pro tvorbu implantátů. Problémem, který brání v širokém využití hořčíku jako biodegradabilního materiálu je jeho rychlá koroze. Čistý hořčík by se v těle rozložil dříve, než by byla splněna podpurná funkce implantátu, proto je nutné omezit korozní rychlost hořčíku. K tomuto účelu se hořčík leguje dalšími prvky, případně se využívají povlaky. Tato práce se zabývá tvorbou materiálu ze směsí hořčíku a zinku. Právě zinek by měl zpomalovat korozi a zlepšovat pevnost hořčíku. Zinek se pak stejně jako hořčík běžně vyskytuje v lidském organismu a není pro něj škodlivý, proto je vhodným přísadovým prvkem při tvorbě biomateriálů. Z materiálů na bázi hořčíku lze vyrobit podpory, případně náhrady kostí jako jsou destičky a šrouby nebo například kardiovaskulární stenty [1, 2].

Hořčík krystalizuje v hexagonální těsně uspořádané mřížce. Za pokojové teploty má tak nedostatek skluzových systémů a jeho zpracování je omezeno nízkou tvařitelností za studena. Z tohoto důvodu je výhodné zpracování pomocí práškové metalurgie. Konkrétně metoda slinování jiskrovým výbojem (SPS) umožňuje velice rychlé slinování práškových materiálů. Celý proces slinování pomocí SPS je možno dokončit v řádu minut, oproti běžným metodám práškové metalurgie, kde se zpracování pohybuje v řádu hodin. Při slinování jiskrovým výbojem tak lze udržet jemné zrno a vytvořit materiál s dobrými mechanickými vlastnostmi. Vzhledem ke svým vlastnostem umožňuje slinování jiskrovým výbojem přípravu materiálů s unikátní strukturou a složením, které by běžnými metodami nebylo možné připravit. Je vhodné k tvorbě objemových materiálů, ale také porézních materiálů a kompozitů a lze takto vyrábět i biodegradabilní implantáty. Problémem u práškové metalurgie může být vysoká reaktivita hořčíku, kdy se na povrchu částic prášku tvoří vrstva oxidů, která působí jako překážka pro slinování [3, 4].

Tato práce se zabývá zpracováním práškových směsí hořčíku a zinku pomocí metody slinování jiskrovým výbojem. U slinutých vzorků bude zkoumána mikrostruktura a chemické složení, z mechanických vlastností pak tvrdost, mikrotvrdost a pevnost v ohybu. Teoretická část práce popisuje materiály na bázi hořčíku a slinování jiskrovým výbojem.

2 CÍLE PRÁCE

Podstatou práce je návrh a zpracování materiálů na bázi hořčíku s přídavkem zinku metodou SPS (Spark Plasma Sintering). Cílem práce je posoudit vliv metody, jednotlivých parametrů a obsahu zinku na dosaženou strukturu a mechanické vlastnosti materiálů. Metalografické hodnocení struktury bude provedeno pomocí světelného a elektronového mikroskopu a posouzení mechanických vlastností měřením pevnosti v ohybu, mikrotvrdosti, tvrdosti a fraktografického hodnocení lomových ploch po zkoušce v ohybu.

3 LITERÁRNÍ REŠERŠE

3.1 Materiály na bázi hořčíku

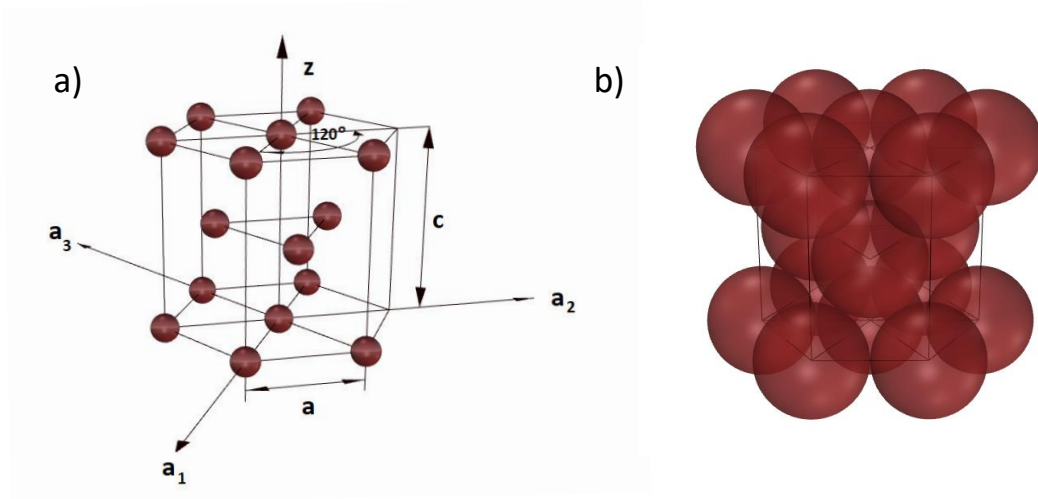
Hlavní předností materiálů na bázi hořčíku je jejich nízká hmotnost (v porovnání s hliníkem má hořčík jen 2/3 hustoty hliníku). Za další příznivé vlastnosti lze považovat především vysokou specifickou pevnost, dobrou obrobitelnost a dobré slévárenské vlastnosti. Výhodou hořčíku je také velká schopnost tlumit vibrace. Vzhledem k malé hustotě hořčíku mají součástky z něj vyrobené malou setrvačnost, jež umožňuje využití v aplikacích s vysokou rychlostí pohybu daných dílů. Naopak mezi hlavní negativní vlastnosti hořčíkových materiálů lze zařadit nízkou tažnost a malou tvařitelnost za studena, špatnou korozní odolnost, malou vrubovou houževnatost a vysokou reaktivitu hořčíku [3, 5–7].

Skutečnost, že se jedná o nejlhčí z používaných konstrukčních kovů, otevírá široké spektrum využití v leteckém, automobilovém, ale i kosmickém průmyslu. V běžném životě se se slitinami hořčíku lze potkat třeba u mobilních telefonů a počítačů, sportovních potřeb nebo šicích strojů. Často nachází uplatnění u automobilů a dalších dopravních prostředků, kde se hořčík využívá například pro rámy sedaček, skříně převodovek, kola, pedály brzd, bloky válců, olejové vany a držáky airbagů. Významně tedy roste využití hořčíku jako konstrukčního materiálu. Velká část vyprodukovaného čistého hořčíku však stále nachází využití hlavně v metalurgii, pyrotechnice, chemické výrobě a v elektrotechnických aplikacích. V metalurgii se hořčík používá například k odsiřování ocelí, při výrobě litin nebo jako významná legura slitin hliníku. Vzhledem k limitovanému tváření za studena a omezené tažnosti se většina hořčíkových slitin zpracovává odléváním a tváření slitin probíhá za tepla. Slitiny hořčíku lze dle typu zpracování rozdělit do dvou základních kategorií, a to na slitiny na odlitky a slitiny ke tváření [3, 5, 7, 8].

3.1.1 Struktura a vlastnosti čistého hořčíku

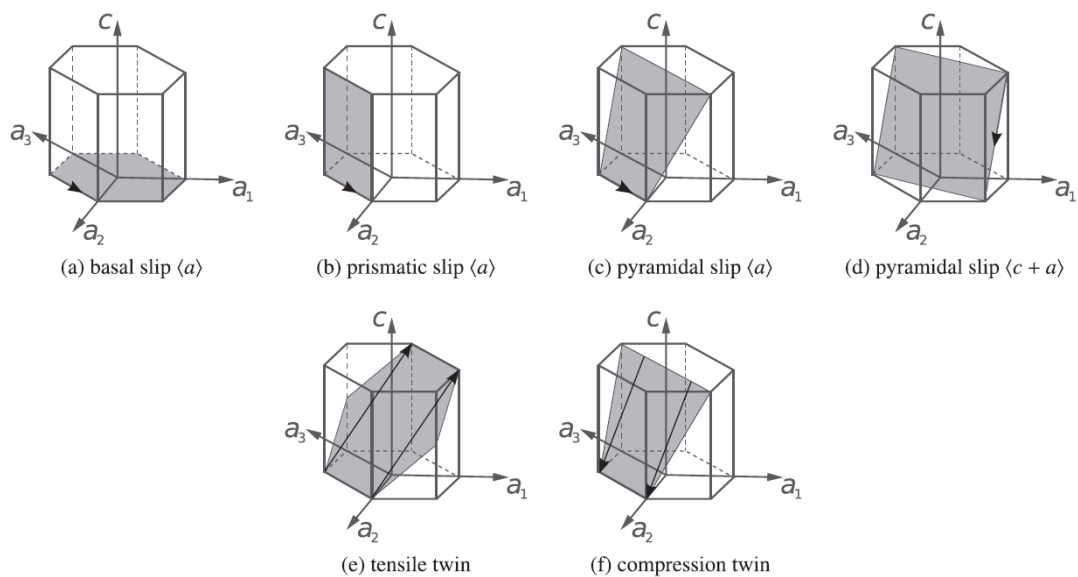
Hořčík je stříbrolesklý nezelezný kov, který se poměrně hojně vyskytuje v zemské kůře (zabírá 2,7 % zemské kůry). Vzhledem ke své vysoké reaktivitě se hořčík nenachází v přírodě jako čistý kov, ale pouze ve formě sloučenin. Mezi hlavní zdroje hořčíku patří rudy, a hlavně slaná mořská voda. Ač je v přírodě zdrojů hořčíku dostatek, výroba čistého hořčíku z jeho sloučenin není jednoduchá a je energeticky a finančně náročná. Výrobu také ovlivňuje fakt, že hořčík je velice reaktivní a na jeho povrchu se při ponechání na vzduchu za pokojové teploty tvoří stabilní vrstva oxidu hořečnatého (MgO). Tato oxidická vrstva ovšem není souvislá a nezabraňuje dalšímu pokračování koroze. Jak již bylo zmíněno, hořčík má nízkou korozní odolnost, která se ve většině aplikací řeší volbou vhodných legujících prvků, či vhodného povlaku [3, 5, 7].

Krystalová struktura hořčíku je hexagonální s nejtěsnějším uspořádáním (hcp). Hcp mřížka je popsána dvěma parametry $a = 0,32092 \text{ nm}$ a $c = 0,52105 \text{ nm}$. Poměr parametrů mřížky hořčíku je roven $c/a = 1,624$, z čehož vyplývá, že uspořádání je velmi blízké ideálnímu nejtěsnějšmu uspořádání hcp mřížky s poměrem parametrů $c/a = 1,633$. Hexagonální mřížka s nejtěsnějším uspořádáním je nejdříve schematicky s ukázkou osového systému a poté s ukázkou zaplnění prostoru atomy zobrazena na Obr. 3.1 a) a b). K popisu směrů a rovin se u hcp buňky využívá čtyřosý systém [3, 5, 6, 9].



Obr. 3.1 Hexagonální těsně uspořádaná mřížka hořčíku, a) schematické zobrazení s osami systému, b) zaplnění HCP mřížky atomy

Neboť hcp struktura neobsahuje dostatek skluzových systémů, je hořčík za normální teploty velmi těžko tvařitelný a má malou tažnost. Právě proto není vhodný pro tváření za studena a materiály na bázi hořčíku se zpracovávají za tepla. Za pokojové teploty dochází ke skluzu pouze v bazálních rovinách (0001) a ve směru nejhustěji obsazeném atomy $\langle 1120 \rangle$. Dále se může realizovat sekundární skluz v prizmatických rovinách $\{10\bar{1}0\}$ a opět v nejhustěji obsazeném směru. Teprve za vyšších teplot (nad 225 °C) se aktivuje skluz v pyramidálních rovinách $\{10\bar{1}1\}$ a hořčík začíná být tvárný. K deformaci u hořčíkových materiálů při mechanickém zatížení za pokojové teploty dochází často dvojčatěním v rovinách $\{10\bar{1}2\}$, dále nastává sekundární dvojčatění v rovinách $\{30\bar{3}4\}$ a za zvýšené teploty se přidají roviny $\{10\bar{1}3\}$. Systémy deformace hořčíku zachycuje Obr. 3.2 [3, 5, 6, 9].



Obr. 3.2 Skluzové roviny a roviny dvojčatění hořčíku, a) bazální skluz, b) prizmatický skluz, c) a d) pyramidální skluz, e) a f) dvojčatění [10]

Hořčík je nepolymorfní kov, který má teplotu tavení při atmosférickém tlaku 650 °C. Je vysoce reaktivní s kyslíkem, a pokud se vyskytuje v malých částech, může při vyšších teplotách na vzduchu docházet k samovznícení (při tloušťce nad 2 mm dojde k vznícení až při teplotě tavení). Jak bylo řečeno výše, jeho hlavní výhodou je nízká hmotnost, a tedy velmi nízká hustota. Při pokojové teplotě je hustota hořčíku $1,738 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ [7, 11].

Základní fyzikální, tepelné a elektrické vlastnosti hořčíku jsou zaznamenány v tabulce 3.1. Hořčík má relativně velký koeficient tepelné roztažnosti, který s teplotou dále narůstá. Vysoké tlumení vibrací v hořčíku je způsobeno vysokou pohyblivostí dislokací a vnitřním třením, zlepšuje dynamickou stabilitu a životnost a snižuje hluk, který součást způsobuje. Výhodou hořčíku je také jeho recyklovatelnost [3, 5, 8].

Tab. 3.1 Vlastnosti hořčíku [3, 5, 11]

Fyzikální vlastnosti	
Atomová hmotnost	24,31
Hustota při 20 °C	$1\,738 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Teplota tavení	$(650 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$
Teplota varu	1107 °C
Tepelné vlastnosti	
Lineární koeficient tepelné roztažnosti (20–100 °C)	$26,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Tepelná vodivost za pokojové teploty	$155 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Měrná tepelná kapacita c_p při 20 °C	$1,025 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Skupenské teplo tavení	$372 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
Elektrické vlastnosti	
Elektrická vodivost	38,6 % IACS
Elektrický odpor (pro polykrystal za teploty 20 °C)	44,5 nΩ·m

Mechanické vlastnosti hořčíku velmi závisí na tom, jakou metodou je hořčík zpracováván. U materiálů na bázi hořčíku tak lze ovlivňovat mechanické vlastnosti pro určité aplikace volbou způsobu zpracování. Základní mechanické vlastnosti vzhledem ke zpracování hořčíku ukazuje tabulka 3.2. Oproti kovům s mřížkou fcc má hořčík nízkou tažnost. Modul pružnosti v tahu také není příliš velký, jeho hodnota je $E = 45 \text{ GPa}$ za pokojové teploty, modul pružnosti ve smyku $G = 16,5 \text{ MPa}$ a $\mu = 0,35$. Ačkoli pevnostní charakteristiky na první pohled nejsou nijak vysoké, hořčík nejvíce vyniká v poměru pevnosti ku hmotnosti, tzv. specifické pevnosti, která je vysoká. Mechanické vlastnosti samozřejmě také závisí na mikrostruktuře, jemnozrnné materiály dosahují lepších mechanických vlastností [3, 5, 9, 12].

Tab. 3.2 Mechanické vlastnosti hořčíku [5]

	Mez kluzu v tahu [MPa]	Mez kluzu v tlaku [MPa]	Maximální napětí [MPa]	Prodloužení [%]	Tvrдость	
					HRC	HB (a)
Odlévaný Mg	21	21	90	2÷6	16	30
Protlačovaný Mg	69÷105	34÷55	165÷205	5÷8	26	35
Válcované plechy	115÷140	105÷115	180÷220	2÷10	48÷54	45÷47
Žíhané plechy	90÷105	69÷83	160÷195	3÷15	37÷39	40÷41

(a) Pro zátěž 500 kg a průměr kuličky 10 mm.

3.1.2 Biomateriály na bázi hořčíku

V posledních letech se probudil velký zájem o využití hořčíku a jeho slitin jako biodegradabilního biomateriálu. Na rozdíl od běžně používaných kovových implantátů, které jsou bioinertní, se hořčík používá jako biodegradabilní materiál, který je schopný se v lidském těle rozložit. Kovové materiály (korozivzdorné oceli, slitiny titanu a kobaltu) se v oblasti implantátů používají hlavně v aplikacích, kde se musí přenášet zatížení. Hořčík je v této oblasti velice slibným materiálem, neboť je biokompatibilní a jeho mechanické vlastnosti se blíží hodnotám lidské kosti. Z hořčíku tak vznikají biokompatibilní nosné a rozložitelné implantáty, které nejčastěji slouží jako náhrada nebo podpora poškozených a nemocných kostí. Hořčík má v tomto případě stejné benefity jako v jiných použitích – nízkou hmotnost, dobré tlumení vibrací a jednoduché obrábění. Prvky z materiálů s postupnou degradací nemusí sloužit pouze jako kostní implantáty, ale také třeba k vypouštění léčivých látek do organismu, nebo modulaci okolní tkáně implantátu. Kromě hořčíkových slitin se v medicíně používají také různé kompozity a porézní materiály na bázi hořčíku [1, 13, 14].

Youngův modul pružnosti a mez pevnosti je u hořčíku blíž hodnotám lidské kosti než u ostatních biomateriálů (ať už kovů, keramik, polymerů nebo kovových skel). Hodnoty modulu pružnosti odpovídající lidské kosti zabraňují efektu stínění zatížení, kdy se zatížení na kosti nerozloží rovnoměrně, ale naopak implantát s mnohem větším modulem pružnosti přenáší většinu zatížení a zbytek kosti poté slábne a chřadne. U materiálů na bázi hořčíku je tento efekt eliminován a nebrání se stimulaci růstu nové kosti. Tab. 3.3 ukazuje porovnání vlastností lidské kosti s běžně používanými materiály pro implantáty [1].

Tab. 3.3 Shrnutí fyzikálních a mechanických vlastností materiálů používaných na implantáty v porovnání s lidskou kostí [1]

Vlastnosti	Lidská kost	Hořčík	Ti slitiny	Co-Cr slitiny	Korozivzdorná ocel	Syntetický hydroxyapatit
Hustota [g/cm^3]	1,8–2,1	1,74–2,0	4,4–4,5	8,3–9,2	7,9–8,1	3,1
Modul pružnosti [GPa]	3–20	41–45	110–117	230	189–205	73–117
Mez kluzu v tlaku [MPa]	130–180	65–100	758–1117	450–1000	170–310	600
Lomová houževnatost [$\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$]	3–6	15–40	55–115	N/A	50–200	0,7

Díky tomu, že se hořčík běžně vyskytuje v lidském organismu, nevolňuje do organismu při rozkladu nebo otěru škodlivé ionty a částice. Dočasné hořčíkové implantáty se po určité době v organismu samy rozloží na neškodné ionty (stále se ovšem při aplikaci musí uvažovat o alergii nebo přecitlivělosti na tyto ionty). Hořčík a jeho slitiny se využívají u implantátů, kde je třeba krátký čas na podporu při hojení. Implantát během procesu hojení postupně ztrácí svoje mechanické vlastnosti a pokračuje proces degradace implantátu. Velká výhoda u rozložitelných implantátů je, že není nutná druhá operace na jeho vyjmutí. Značným problémem u hořčíkových implantátů je však rychlá a nepředvídatelná koroze. Degradací proces u dočasných implantátů musí být kontrolovaný a přizpůsobený dané aplikaci. Rychlost degradace nesmí být příliš velká, aby implantát stihl splnit svůj účel a také protože resorpční kapacita okolní tkáně je omezená. Pro kontrolu rychlosti korozního procesu musí být kladen důraz na výběr slitiny (vhodné legující prvky), kvalitu mikrostruktury, zpracování, případně na vhodný typ povlaku. Implantát se v těle sice musí zcela rozložit, ale většinou je třeba zpočátku omezit korozní rychlost. Při volbě legujících prvků je výběr omezen netoxicitou prvků pro lidský organismus. I prvky, které se neuvádějí ve složení slitiny, protože se v ní vyskytují pouze ve stopovém množství, mohou způsobit problémy při interakci s organismem [1, 13–15].

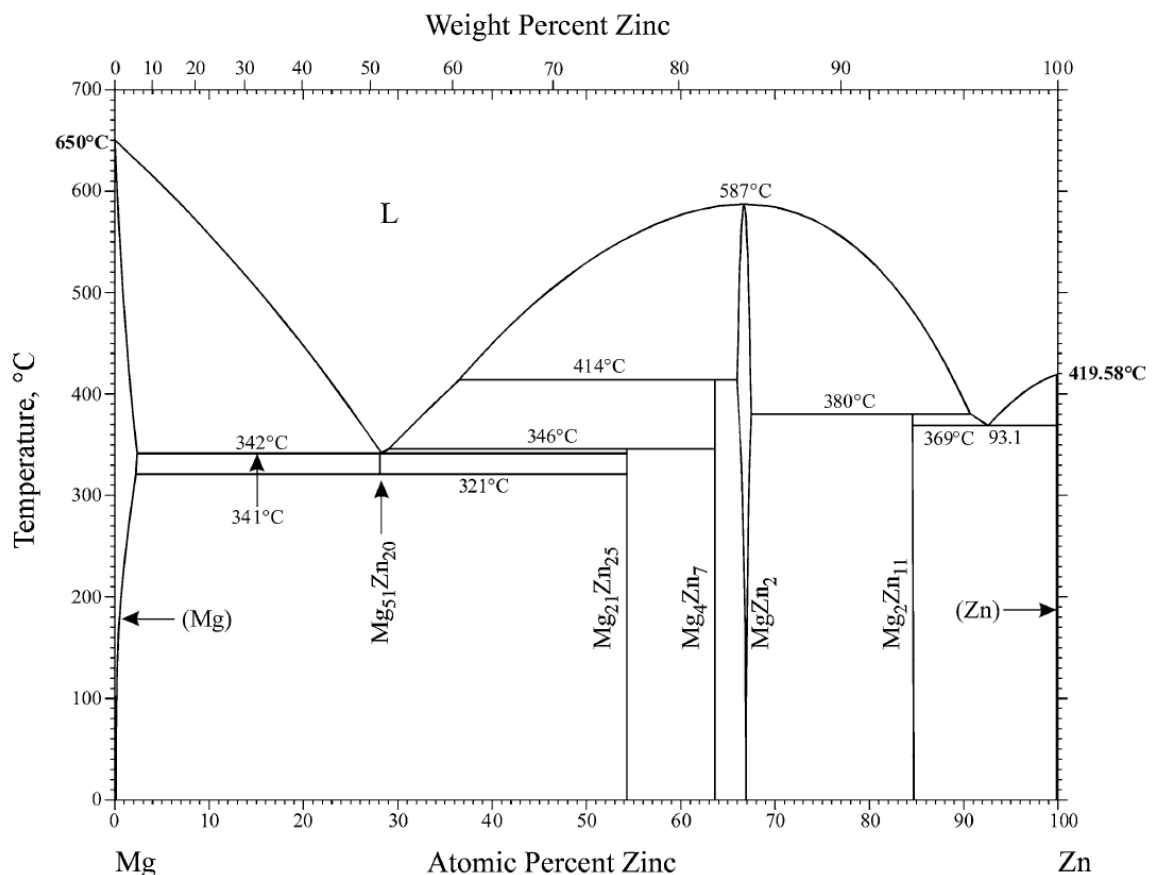
V posledních deseti letech se na trhu objevily komerčně dostupné implantáty z hořčíkových materiálů (např. šroub Magnezix® vytvořený práškovou metalurgií). Další výrobky jsou aktuálně v klinickém testování – biologicky odbouratelné kardiovaskulární hořčíkové stenty a kostní implantáty (šrouby, destičky atd.). Pro tvorbu těchto implantátů se často používá prášková metalurgie. Dle [13] slitina WZ21 vyrobená práškovou metalurgií měla jemnější a více homogenní strukturu oproti slitinám vyrobeným litím nebo extruzí. Díky jemné struktuře vykazovala také lepší mechanické vlastnosti a vyšší korozní odolnost [1, 13, 15].

3.1.3 Materiály na bázi Mg-Zn

Kromě hliníku je dalším velice často používaným legujícím prvkem pro hořčíkové slitiny zinek. U běžných konstrukčních hořčíkových slitin se zinek objevuje hlavně v kombinaci právě s hliníkem, pak se zirkoniem, manganem, thoriem a prvky vzácných zemin (RE). Tvoří tak například systémy Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr, Mg-Zn-RE, Mg-Zn-Mn, objevuje se také kombinace Mg-Zn-Cu. U hlavních aplikací hořčíkových slitin, jako je automobilový a letecký průmysl, bývá častá kombinace několika legujících prvků k dosažení požadovaných vlastností. Komerčně využívané slitiny hořčíku se zinkem jsou např. AZ91, AZ61, AZ31, AM50, AM20, AS21, ZK60, WE43. Většinou je tedy k systému Mg-Zn přidán další legující prvek. Avšak u slitin pro biodegradabilní medicínské implantáty je kladen velký důraz na výběr legujících prvků tak, aby nebyly škodlivé pro lidský organismus. Proto se zkoumá využití slitin čistě systému Mg-Zn, případně pak slitin s dalšími pro organismus neškodnými prvky. Legování zinkem je v tomto případě výhodné hlavně z důvodu, že lidský organismus zinek běžně obsahuje a pokud nepřekračuje nebezpečnou dávku, je pro lidské tělo stejně jako hořčík neškodný. Slitiny hořčíku se zinkem jsou bezpečné z hlediska biokompatibility a lze je proto použít jako biodegradabilní implantáty [2, 3, 11].

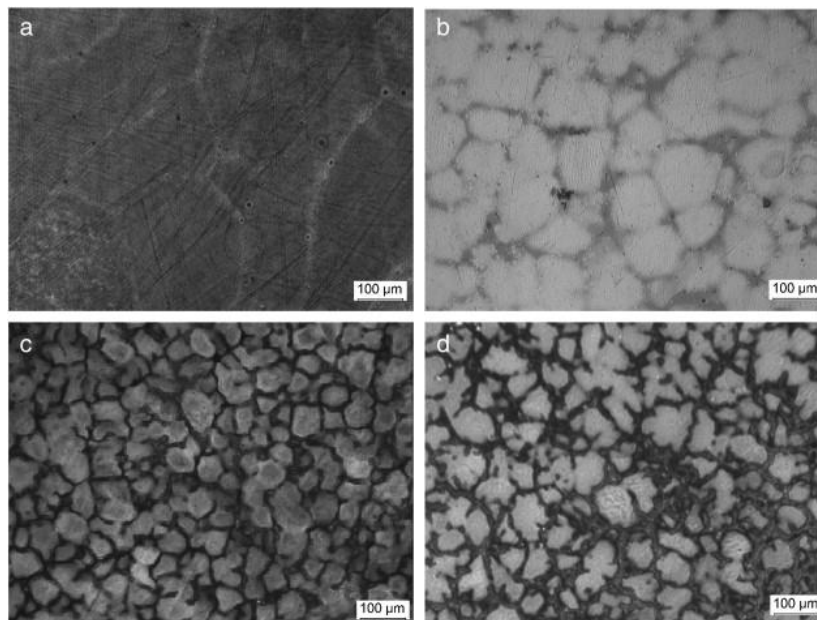
U hořčkových slitin zinek při přidání k hořčíku zvyšuje jeho pevnost za pokojové teploty. Zinek jednak při rozpuštění v hořčíku zpevňuje tuhý roztok, ale slitiny hořčíku se zinkem se mohou také precipitačně vytvrzovat (je u nich možné pouze umělé stárnutí). Hlavní výhodou přídavku zinku je posílení korozní odolnosti hořčíku tím, že zmírní vliv škodlivých přísad železa a niklu. Vysoký obsah zinku však redukuje tekutost taveniny a znesnadňuje odlévání ingotů. Struktury vyskytující se v systému hořčík-zinek lze popsat binárním diagramem (Obr. 3.3). Hořčík se zinkem tvoří eutektický systém a maximální rozpustnost zinku v hořčíku za eutektické teploty 341 °C je 6,2 hm. % (2,4 at. %). Za pokojové teploty při rovnovážných podmínkách je pak maximální rozpustnost zinku v hořčíku 1,6 hm. % [2, 3, 9].

Z binárního diagramu vyplývá, že zinek s hořčíkem tvoří pět intermetalických fází. Dle posledních studií [16] byly fáze určeny jako $Mg_{51}Zn_{20}$ (nestabilní za pokojové teploty), $Mg_{21}Zn_{25}$, Mg_4Zn_7 , $MgZn_2$, and Mg_2Zn_{11} . Výzkum v oblasti intermetalických fází v tomto binárním diagramu stále probíhá a vlastnosti některých fází jsou pořád nejisté (stechiometrie, krystalografie, rozpustnost). U fáze $Mg_{21}Zn_{25}$ byla zjištěna trigonální krystalografická soustava, u Mg_4Zn_7 pak monoklinická a u Mg_2Zn_{11} kubická soustava. $MgZn_2$ spadá pod tzv. Lavesovy fáze s hexagonální strukturou. Dle výzkumu [17] intermetalických fází $Mg_{21}Zn_{25}$, Mg_4Zn_7 , $MgZn_2$ a Mg_2Zn_{11} vykazují všechny tyto fáze vyšší tvrdost než čistý zinek nebo hořčík. U slitin hořčíku se zinkem může díky změně rozpustnosti docházet k umělému stárnutí. Při ohřevu se v tuhém roztoku α -Mg rozpouštějí intermetalické fáze a během stárnutí se tvoří Guinier–Prestonovy zóny a precipitáty typu MgZn [5, 17].



Obr. 3.3 Binární diagram systému Mg-Zn [16]

Studie [18, 19] potvrdily zjemňování zrna, zlepšování korozní odolnosti a mechanických vlastností (mez kluzu, mez pevnosti, tvrdost) u slitin hořčíku se zvyšujícím se obsahem zinku. Dle [20] se mikrostruktura odlévaných slitin hořčíku se zinkem skládá převážně ze zrn primární matrice α -Mg a dále pak intermetalických fází, které se vyskytují převážně na hranicích zrn. Se zvyšujícím se obsahem zinku sice klesá velikost zrna, ale zvyšuje se procento sekundární fáze ve slitině. Obrázek 3.4 ukazuje porovnání mikrostruktury slitin Mg-Zn se zvyšujícím se procentem zinku. Cai et al. [20] také potvrzuje zlepšení mechanických vlastností a zjemnění zrna u odlévaných slitin, pokud je obsah zinku ve slitině do 5 hm. %. Zpevnění vysvětluje zjemněním zrna, zpevněním tuhého roztoku a zesílením precipitací sekundární fáze. Slitina s 5 hm. % vykazovala nejlepší korozní odolnost a při dalším zvyšování obsahu zinku na 7 hm. % se již snižovala korozní odolnost i mechanické vlastnosti a nedocházelo k dalšímu výraznému zjemnění zrna. Při obsahu 7 hm. % Zn vytvořila sekundární fáze síťovitou strukturu s dendritickou segregací podél hranic zrn primární fáze (Obr. 3.4 d), což nejspíše vedlo ke zhoršení mechanických vlastností. Pokud je ve struktuře slitiny velký obsah sekundární fáze, může docházet ke zvyšování hustoty dislokací a ke tvorbě trhlin v sekundární fázi, a tím se zvyšuje náchylnost ke křehkému porušení. Koç et al. [19] studovali vliv malých obsahů zinku (0,5 až 3 hm. % Zn) na vlastnosti slitin, kde se vyskytovalo malé množství sekundární fáze ve struktuře. Doložili zlepšující se mechanické vlastnosti a korozní odolnost se zvyšujícím se procentem zinku, avšak lehce klesající prodloužení. Také studie [21] ukazuje, že přidavek zinku zjemňuje zrno a zpevňuje materiál u slitin lisovaných za horka. V této studii dosahovala nejvyšší pevnosti slitina s 4 hm. % Zn. Naopak lehce horší pevnost byla naměřena u slitiny s 4,4 hm. % Zn, která ovšem vykazovala lepší hodnoty prodloužení oproti slitině s 4 hm. % Zn [2, 19, 20].

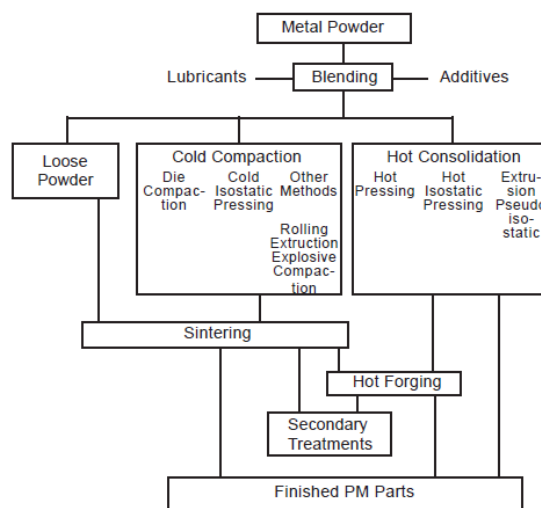


Obr. 3.4 Snímky mikrostruktury odlitých slitin Mg-Zn zobrazené světelným mikroskopem, a) struktura čistého Mg, b) struktura Mg-1Zn, c) Mg-5Zn a d) Mg-7Zn [20]

Mezi metody výroby Mg-Zn materiálů se běžně řadí gravitační a tlakové lití (musí se během lití chránit proti oxidaci). Lze je však zpracovávat i tvářením a práškovou metalurgií. Byly doloženy výhody tepelného zpracování jako například rozpouštěcího žíhání, kdy dojde ke zhomogenizování struktury, a tím ke zlepšení mechanických vlastností odlitků [2, 3].

3.2 Prášková metalurgie

V práškové metalurgii (PM) dochází k tvorbě komponent pomocí zhutňování a slinování práškových materiálů. Takto se mohou zpracovávat kovové, ale i nekovové prášky, např. keramiky. Mezi hlavní pozitiva práškové metalurgie lze zařadit to, že se jedná o proces velice ekonomický, nenáročný na energii a také rychlý a reprodukovatelný. U mnoha materiálů, které nemají dostatečnou tvařitelnost a jejich zpracování do požadovaných tvarů je obtížné (jako např. hořčík), se s výhodou využívá právě práškové metalurgie. Materiály zpracované PM mohou dosahovat unikátního chemického složení a v jejich struktuře se také mohou nacházet i fáze s nerovnovážnou strukturou (amorfní, mikrokryсталické či metastabilní). Některé vlastnosti materiálů vykazují lepší hodnoty po zpracování metodou PM, oproti konvenčním metodám výroby. Dobrou volbou je PM, pokud je potřeba pevnost, odolnost proti otěru a vysoké provozní teploty součástek. Práškovou metalurgií se dají vyrábět i velké součástky a výhodou je taktéž výroba na hotovo, kdy součásti nevyžadují žádné, případně velmi malé další zpracování a dokončovací operace. Vhodná je také pro výrobu multifázových kompozitů a kompozitů s kovovou maticí a uplatnění nachází i při výrobě porézních materiálů, které jsou používány například v medicínských aplikacích. Limitními faktory práškové metalurgie jsou maximální dosažitelná hustota výrobku a tvar a velikost výrobku závislé na dostupné formě a lisovací síle. Největší zastoupení má prášková metalurgie při výrobě součástek do automobilového, leteckého a elektrotechnického průmyslu, dále třeba při výrobě náradí a sportovních potřeb, armádních produktů a v lékařství. Mezi často používané materiály, které se zpracovávají PM, patří hlavně slitiny železa i dalších kovů nebo třeba slinuté karbidy. U hořčíku a jeho slitin je zpracování práškovou metalurgií výhodné hlavně z hlediska dosažení unikátního chemického složení a tím pádem vylepšení vlastností výrobku. Problémy může působit vrstva oxidů, která se tvoří na povrchu částic prášku hořčíku při jejich vystavení vlivu atmosféry [22–27].

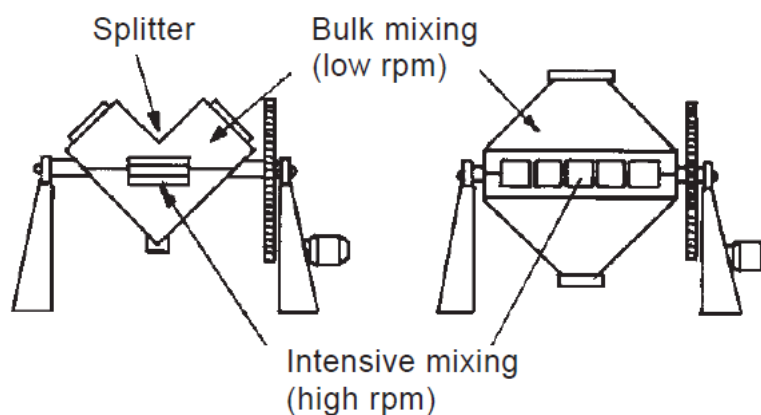


Obr. 3.5 Základní kroky v práškové metalurgii [23],

metal powder – kovový prášek, blending – míchání, loose powder – sypaný prášek, cold compaction – zhutnění za studena, die compaction – lisování za studena v matici, cold isostatic pressing – izostatické lisování za studena, other methods – další metody, rolling – válcování, extrusion – protlačování, explosive compaction – lisování explozí, hot consolidation – zhutnění prášku za tepla, hot pressing – lisování za tepla, hot isostatic pressing – izostatické lisování za tepla, extrusion pseudoisostatic – pseudoizostatická extruze, sintering – slinování, hot forging – kování za tepla, secondary treatments – sekundární zpracování, finished PM parts – konečné výrobky práškové metalurgie

Prášková metalurgie zpracovává materiály v tuhé fázi ve formě prášků. Práškový materiál se během procesu zahřeje na teplotu ve většině případů nižší, než je jeho teplota tavení. Celý proces výroby pomocí práškové metalurgie se skládá z výroby prášku a jeho následného míchání, pokračuje se zhutněním prášku do požadovaného tvaru a ve většině případů poté přichází slinování výrobku v peci. Dalším krokem může být sekundární zpracování (obrábění, povrchové úpravy, tepelné zpracování, ...). Hlavní body zpracování v práškové metalurgii jsou zachyceny na obrázku 3.5. Popsaný postup je nejčastější v práškové metalurgii, u jednotlivých metod se však může lišit [11, 23, 28].

Výroba prášků pro PM je detailněji popsána v následující podkapitole. Následuje jejich míchání, které může probíhat na sucho, nebo lze využít tzv. mokré míchání. Mokrý míchání probíhá za přídavku mísících aditiv (většinou na bázi alkoholu), které zabraňují tvorbě aglomerátů prášku. Míchání prášků nejčastěji zajišťují dvojité kužel mixéry, V-mixéry, bubnové mixéry, případně lopatkové mixéry. Dvojitý kužel mixér a V-mixér jsou na obrázku 3.6 [23, 25, 27].



Obr. 3.6 V-mixér a dvojitý kužel mixér pro míchání prášků [23],
bulk mixing (low rpm) – objemové míchání (nízké otáčky za minutu), intensive mixing (high rpm) – intenzivní míchání (vysoké otáčky za minutu), splitter – dělička prášku

Zhutňování prášků probíhá buď jednoosým tlakem pístu, nebo izostaticky tlakem plynu, kapaliny, gumy či plastické hmoty. Prášek je vsypán do formy a následně je na něj aplikován tlak. V případě izostatického lisování je díky tlaku působícímu ze všech stran hutnost tělesa rozložena více rovnoměrně. Lisování se odehrává za studena či za tepla. Technika izostatického lisování za tepla je známá jako HIP (Hot Isostatic Pressing) a izostatické lisování za studena jako CIP (Cold Isostatic Pressing). Po zhutnění materiálu je výsledkem kompaktní těleso, se kterým lze dobře manipulovat. Formovat práškové materiály, nebo polotovary z nich vytvořené, je možné také například extruzí (protlačováním), válcováním a kováním prášků, lisováním explozí či injekčním vstřikováním prášků [11, 27, 28].

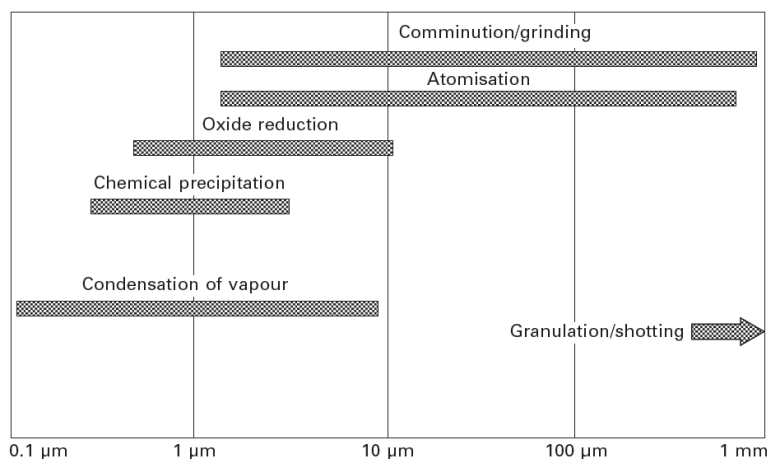
Při slinování dochází ke spojování práškových částic a homogenizaci vyráběné součásti. Transport látky, a tím pádem spojování částic probíhá za pomoci difúze. Difúze je umožněna ohřátím materiálu pod teplotu tavení a je časově a teplotně závislá. Slinování je typické vznikem krčků mezi částicemi v místě jejich dotyku, jejich následným růstem a poté vznikem

uzavřených pórů, které se následně zmenšují, a hustota tělesa se zvyšuje. Ke slinování dochází většinou v peci za přítomnosti ochranné atmosféry nebo ve vakuu. Hnací silou slinování je přebytek povrchové energie, neboť prášek s malými částicemi má větší povrch, a tím i větší povrchovou energii než výsledné kompaktní těleso. Slinování lze urychlit plastickou deformací, rychleji také probíhá za přítomnosti kapalné fáze. U součásti při slinování může (ale nemusí) dojít k rozměrovým změnám. Mezi metody slinování se řadí také slinování jiskrovým výbojem neboli SPS (Spark Plasma Sintering), které je detailně popsáno v podkapitole níže [11, 23, 28].

3.2.1 Výroba práškových materiálů

Metody výroby práškových materiálů lze rozdělit na mechanické, chemické a fyzikální. Metoda vytvoření práškového materiálu je vždy vybrána s ohledem na materiál, ze kterého chceme prášek vytvořit, ale také s ohledem na požadovanou strukturu, vlastnosti a výslednou aplikaci práškového materiálu. Pro kovové prášky (včetně hořčíku) se používají hlavně mechanické metody a atomizace. Komerčně se práškové materiály nevyrábí pouze pro práškovou metalurgii, ale také pro celou řadu dalších aplikací, jako jsou katalyzátory, barvy, pyrotechnika, výbušniny a další [23, 25, 27].

Při tvorbě práškového materiálu nemají vzniklé částice všechny stejnou velikost, ale velikosti částic se pohybují v určitém intervalu. Intervaly velikostí prášků pro některé z metod výroby se nacházejí na obrázku 3.7. Velikosti částic prášků používaných v práškové metalurgii lze rozdělit na hrubé prášky s velikostí zrn více než cca 150 μm , jemnější prášky s velikostí pod 150 μm a jemné prášky s velikostí pod 10 μm . V současné době lze vyrobit i nanoprášky s velikostí částic v nanometrech [29].



Obr. 3.7 Průměrné intervaly velikostí prášků produkovaných různými technikami [29],
comminution/grinding – drcení/mletí, atomisation – atomizace, oxide reduction – redukce oxidů, chemical precipitation – chemická precipitace, condensation of vapour – kondenzace z páry, granulation/shotting – granulace/rozstřelování prášku

Mezi mechanické metody přípravy prášku lze zařadit drcení a mletí. Tyto metody se s výhodou využívají hlavně u křehkých materiálů, neboť se snadno lámou, a také u reaktivních kovů. Chemické metody jsou založeny na procesech chemické redukce a dekompozice. Redukce prášku probíhá z jeho sloučeniny, a to buď z pevného stavu, plynné fáze nebo roztoku. Redukcí z pevného stavu lze vyrábět např. železné prášky redukcí oxidů železa uhlíkem

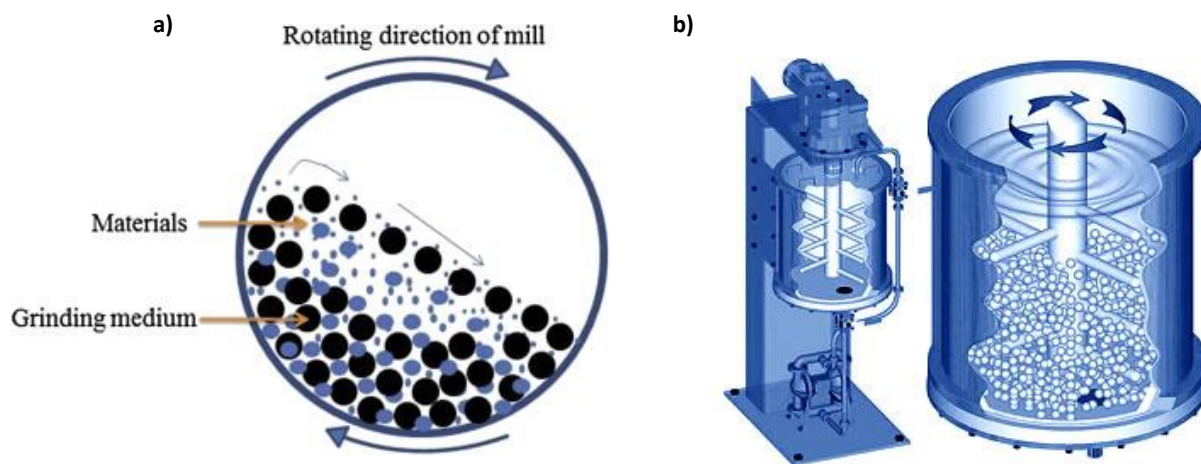
a wolframové prášky redukcí oxidu wolframového vodíkem. Z plynného stavu se redukcí chloridu titaničitého tekutým hořčíkem vyrábějí titanové prášky (tzv. Kroll proces). U chemické dekompozice dochází k rozkladu buď hydridů kovů, nebo karbonylů kovů. Chemickou dekompozicí se produkují např. prášky Ti, Zr, Hf, V atd. (hydridy) a Fe, Ni (karbonyly). Mezi fyzikální metody lze zařadit elektrolytickou metodu a atomizaci prášků. Elektrolytická metoda se využívá pro výrobu prášků Cu, Fe, Ni, Be, Ta. Elektrolýza probíhá buď z vodných roztoků, nebo roztavených solí, výsledkem jsou velice čisté prášky. Na katodě se vylučují částičky kovu s dendritickou strukturou, které se dále drtí. Atomizace je nejvýznamnější metodou výroby kovových prášků a lze ji provádět plynem, vodou, odstředivou silou, vakuem nebo tekutým plynem. Atomizace vzduchem se využívá např. pro prášky ocelí, superslitin, titanu, hliníku, mědi, vzácných kovů a jejich slitin. Vodní atomizace je použitelná pouze pro kovy s malou afinitou ke kyslíku. Odstředivá atomizace nachází využití u vysoce čistých titanových slitin a superslitin. Zvláštním příkladem je atomizace vakuem (pro slitiny Ni, Cu, Co, Fe, Al), kdy je roztavený kov supersaturovaný plynem pod tlakem a poté co je vystaven vakuu, plyn expanduje a způsobí atomizaci taveniny [23, 25, 27, 28].

Výroba práškového hořčíku

Hořčíkové prášky lze vyrábět z taveniny nebo přímo z tuhého kovu. Nejčastěji se vyrábí mechanickými metodami či metodami atomizace. Problém, při výrobě hořčíkových prášků a jejich následnému zpracování, je hlavně vysoká reaktivita hořčíku. Na povrchu částic prášku se tvoří při reakci s prostředím vrstva oxidů, ale v závislosti na prostředí může vrstva obsahovat také hydroxidy a uhlíkaté sloučeniny. Tato vrstva na povrchu prášků vytváří překážku pro difúzi a zhoršuje tak slinování. K narušení této vrstvy, a tím pádem zlepšení slinování prášků, dochází přidávkem legujících prvků, které vrstvu naruší. Další možností je práce v ochranné atmosféře, aby ke vzniku vrstvy nedošlo, případně aby byla vrstva co nejmenší. Vysoká reaktivita s kyslíkem způsobuje také hořlavost prášků, pokud se částice menší než 0,15 mm ocitne v proudu vzduchu, může dojít k samovznícení. Hořčíkový prášek lze charakterizovat dle tvaru zrn prášku, uniformity rozměrů, velikosti aktivního povrchu prášku a míry vznětlivosti [5, 22, 30].

Mechanické metody výroby hořčíkového prášku zahrnují drcení a mletí. Jedná se o hojně používané techniky pro výrobu hořčíkových prášků. Hořčík je pro tyto metody vhodný zejména díky hcp mřížce, s kterou souvisí malá tvařitelnost a malá plasticita. Při rozměňování částic probíhá přenos energie z mlecího zařízení na částice prášku a k rozměňování dochází nárazem, otěrem, stříhem a tlakem. Při štěpení částic se uplatňuje lomový mechanismus. Výchozí materiál pro výrobu prášku může být získán např. z ingotu, který se opracovává na třísky a špony, nebo z kovové houby získané redukcí nebo elektrolytickým procesem. Výsledné částice po drcení a mletí mají většinou různé nepravidelné tvary, ale mohou se vyskytnout i kulové částice. Nepravidelnost tvarů částic zajišťuje u lisování dobrou manipulační pevnost. Většinou se však u mechanických metod nepracuje v ochranné atmosféře a částice jsou tak pokryty povrchovou vrstvou oxidů [3, 5, 22, 23, 25, 27, 28].

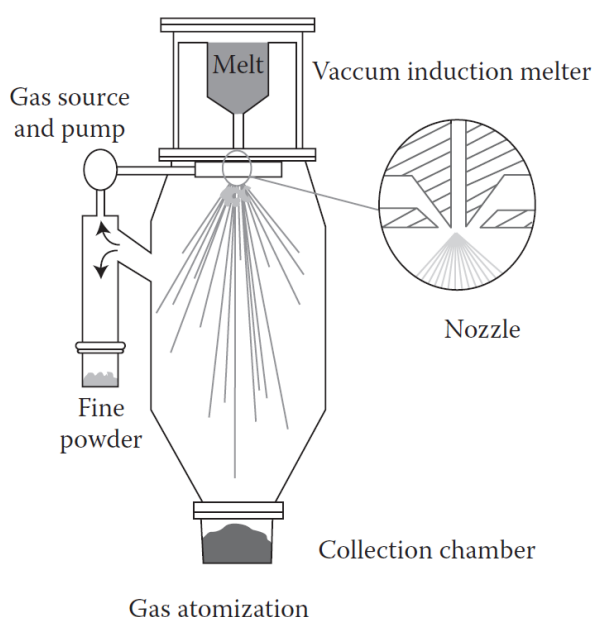
K drcení se využívají čelistové, kladivové a kolové drtiče. Po drcení je dalším krokem mletí, a to nejčastěji v kulových mlýnech (obrázek 3.8 a), ale také v mlýnech kladivových, vibračních, planetárních a v atritorech. V kulovém mlýnu dochází k mletí částic prášku pomocí nárazu otěruvzdorných kuliček z tvrdých materiálů (většinou ocelové kuličky), které spolu s práškem rotují ve válcovém bubnu mlýna. Buben nesmí rotovat moc pomalu, aby docházelo k pohybu mezi kuličkami a materiálem, ale zároveň ne moc rychle, jinak by odstředivá síla natlačila kuličky na stěnu bubnu a ke vzájemnému pohybu by také nedocházelo. Optimální rychlost se vyznačuje tím, že kuličky dosáhnou horní části mlýna a padají volným pádem dolů na materiál. Atritor (na obrázku 3.8 b) je mlýn sestávající se z válcové nádoby a rotačních ramen, které pomocí nárazů uvádějí do pohybu mlecí kuličky i mletý materiál a dochází k rozměňování materiálu. Mletí může probíhat na sucho, ale i v kapalině. Atritor má větší účinnost než kulové mlýny. Vibrační mlýny mají design podobný kulovým mlýnům, ale jsou připevněny k pružinám, které umožňují nastavit jejich amplitudu a frekvenci. U mlýnů může docházet ke kontaminaci prášku ze stěn mlýna a mlecích kuliček. Kromě drcení a mletí se částice prášku mohou získávat také urychlením hrubých částic hořčíku pod tlakem plynu v komoře a jejich roztržení na otěruvzdorné ocelové desce (Cold Stream Process). Velikost práškových materiálů vyrobených drcením a mletím je závislá na materiálu a podmínkách procesu. Většinou se nejmenší dosažitelná velikost částic pohybuje mezi 0,1 a 1 μm [3, 5, 22, 23, 25, 27, 28].



Obr. 3.8 a) Princip kulového mlýna [31], b) Schéma atritoru [32],
rotating direction of mill – směr rotace mlýnu, materials – mleté materiály, grinding medium – mlecí médium

Metody atomizace spočívají v rozstříku tekutého kovu na kapky, které následně tuhnou a vytvoří práškové částice. Výsledné částice mají kulatý tvar a jsou vysoce čisté. Na velikost získaných částic má vliv teplota taveniny – čím je vyšší, tím menší jsou částice. Atomizace vodou spočívá v rozstříkávání taveniny vysokotlakým proudem vody. Pro hořčíkové prášky však není atomizace vodou vhodná – vzhledem k vysoké afinitě hořčíku ke kyslíku by se na povrchu částic tvořila velice silná vrstva oxidů. Využívané metody atomizace u hořčíku a jeho slitin jsou tak atomizace plynem a odstředivou silou [23, 27].

Atomizace plynem využívá jako atomizační plyn dusík, argon, vodík nebo vzduch. Do proudu taveniny vytékajícího ze zásobníku naráží vysokou rychlostí plyn z trysek. Tavenina je tak roztržena na malé kapičky, které následně v atmosféře plynu tuhnou. Mezi procesní parametry se řadí rychlost plynu a taveniny, teplota taveniny, geometrie trysky, tlak plynu a vzdálenost trysky od taveniny a další řada parametrů. Pro dosažení jemných částic se použije velká rychlost atomizačního plynu a malý průměr proudu taveniny. Prášky vyrobené atomizací plynem mají kulový tvar a hladký povrch. Kulový tvar částic způsobuje malou manipulační pevnost při lisování. Schéma procesu atomizace plynem je na obrázku 3.9. Pracovní komora má velké rozměry, aby částice ztuhly před dopadem na stěnu komory, protože chlazení v atmosféře plynu je relativně pomalé. Střední velikost částic se u atomové atomizace pohybuje mezi 20 až 300 μm a na povrchu částic se díky inertní atmosféře netvoří vrstva oxidů [23, 25, 27].

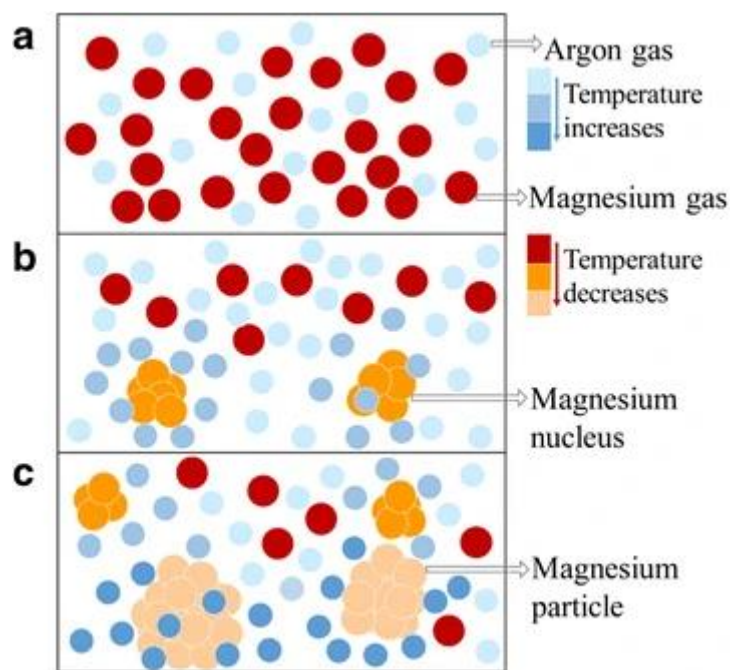


Obr. 3.9 Schéma plynové atomizace [33],

melt – tavenina, gas source and pump – zdroj plynu a pumpa, fine powder – jemný prášek, gas atomization – atomizace plynem, collection chamber – sběrná komora, nozzle – tryska, vacuum induction melter – vakuovaná indukční tavicí jednotka

Atomizace odstředivou silou může mít několik podob. Procesy se dají rozdělit na jednostupňové a dvoustupňové. Příkladem jednostupňového procesu jsou metody REP (Rotating Electrode Process) a PREP (Plasma Rotating Electrode Process). U metody REP výchozí materiál ve formě válcové elektrody rotuje, elektroda se na jednom konci natavuje a odšťikují tak z ní kapičky taveniny. K natavování dochází elektrickým obloukem a druhá elektroda (katoda) bývá vyrobena z wolframu. Vše probíhá v atmosféře inertního plynu. U metody PREP je pak mezi elektrodami vybuzen plazmový oblouk. Elektrody u obou metod rotují rychlostí až 15000 ot/min. Prášky vyrobené těmito metodami jsou kulaté a vysoce čisté s velikostí od 50 do 400 μm . U dvoustupňových metod se nejdříve roztaví tavenina, a poté teprve dochází k jejímu rozstříku odstředivou silou. Tavenina je dávkována na rychle se otáčející chlazené disky, desky, či do kelímků a z nich poté odšťikují malé kapky taveniny, které následně chladnou. Malých velikostí kapek lze dosáhnout zvyšující se rychlostí rotace, zvyšující se hustotou taveniny a snižující se rychlostí taveniny [23, 25].

Metodou pro výrobu velice jemných hořčkových prášků, dokonce až nanoprášků je *kondenzace v inertním plynu* neboli IGC (Inert Gas Condensation). V komoře dochází k odpaření hořčíku a jeho následné kondenzaci ve formě velice malých částic. Prášky vzniklé metodou IGC jsou jemnozrnné, vysoce čisté a mají úzkou distribuci velikosti částic. Metoda IGC je rychlá, avšak jedná se o metodu finančně náročnou. Hořčík ve formě ingotu, popřípadě hrubého prášku je vložen do válcové komory přístroje. V komoře je následně vytvořeno vysoké vakuum (až 10^{-5} Pa) a dochází tam k vaporizaci hořčíku. Vaporizace kovu může probíhat několika způsoby – často se používá indukční ohřev, ale lze využít také odporový ohřev, evaporaci elektronovým paprskem, laserovou ablaci, iontové odprašování a další metody. Po vytvoření páry hořčkových atomů je do komory zaveden nízkotlaký inertní plyn. Ten ochladí přítomnou páru a atomy hořčíku se začnou srážet s atomy inertního plynu a ztrácet tak kinetickou energii. Když atomy hořčíku již nebudou mít dostatečnou energii, aby zůstaly v plynném stavu, dojde k nukleaci zárodků částic hořčíku. Zárodky se nadále sráží mezi sebou i s ostatními volnými atomy, spojují se a vytváří částice hořčíku. Jakmile jsou vytvořeny dostatečně velké energeticky stabilní částice, dojde k depozici částic na chlazené podložce. Tento proces je ukázán na obrázku 3.10. Výsledné částice se z povrchu dají snadno seškrábnout. Jako inertní plyn bývá používán argon nebo helium, případně xenon [34–36].

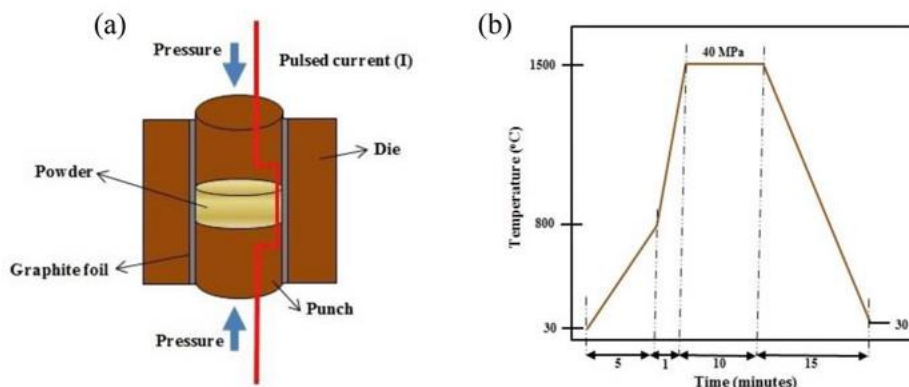


Obr. 3.10 Schéma vzniku částic hořčíku metodou IGC, a) hořčík ve formě páry (Magnesium gas) a do komory je vpuštěn inertní plyn (Argon gas), b) nukleace zárodků částic hořčíku a spojování v částice, ochlazování pomocí inertního plynu, c) depozice vzniklých částic na chlazené podložce [34], magnesium nukleus – zárodek částice hořčíku, magnesium particle – částice hořčíku, temperature increases/decreases – teplota stoupá/klesá

3.2.2 Slinování jiskrovým výbojem (SPS)

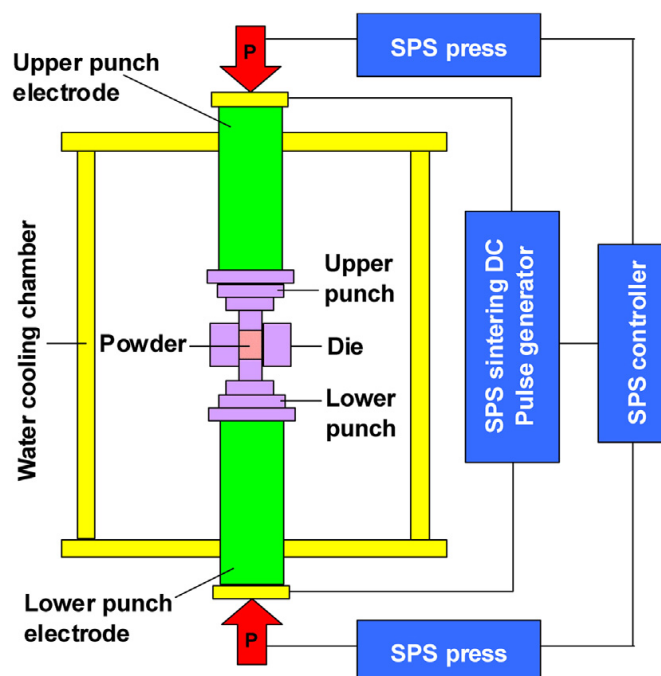
Slinování jiskrovým výbojem neboli SPS (Spark Plasma Sintering) je relativně nová, ale velice se rozvíjející technika slinování. Základy této metody byly položeny již ve 30. letech 20. století, ale k jejímu většímu rozvoji dochází až od 90. let (dnes používané SPS bylo představeno v roce 1989 v Japonsku). Techniku SPS lze v literatuře najít také pod jinými názvy, jako např. slinování aktivované elektrickým polem FAST (Field Assisted Sintering). Ke slinování u metody SPS dochází působením vnějšího tlaku a ohřevem pomocí elektrického proudu. Na vzorek může působit stejnosměrný elektrický proud v pulzním režimu, ale také konstantní stejnosměrný proud, případně střídavý elektrický proud. Hlavními výhodami SPS metody je její rychlost, stejnoměrné slinování a dosažení zhutnění materiálu při nižších teplotách než u běžných metod slinování např. v peci. SPS umožňuje vysoké rychlosti ohřevu i ochlazování a díky nižším slinovacím teplotám účinně potlačuje růst zrna u materiálů. Vzhledem k těmto unikátním vlastnostem lze pomocí SPS tvořit homogenní materiály s ultrajemnou strukturou, dokonce i nanostrukturou. Zrychleným procesem slinování se dosahuje zhutnění vysoce kvalitního vzorku v řádu minut, naproti tomu u konvenčních slinovacích technik se doba slinování pohybuje v řádu hodin. Slinování pomocí SPS probíhá v tuhém stavu, mezi částicemi se však během slinování může vyskytnout i malé množství kapalných fází. SPS je metoda vhodná ke slinování kovových i nekovových práškových materiálů. U materiálů zpracovaných SPS metodou je možno dosáhnout vysoké hustoty, na druhou stranu je však také možné vyrábět vysoce porézní materiály. Ve struktuře materiálů zpracovaných SPS se mohou objevovat nerovnovážné struktury. S výhodami ji lze použít při zpracování vysokoteplotních materiálů, které mají malou deformovatelnost, a jiné zpracování by tak bylo velice obtížné. SPS je tak technika vhodná ke zpracovávání kovových materiálů, funkčních materiálů, jemnozrnné keramiky, ale i kompozitů, materiálů odolných proti otěru, polovodičů a biomateriálů a získat lze i nové materiály s unikátními vlastnostmi [4, 23, 37, 38].

Slinování SPS je v mnoha ohledech podobné běžnému lisování za tepla. Teplo však u SPS nevychází z vnějšího zdroje, ale dochází k vnitřnímu ohřevu elektrickým proudem. Slinování vzorku do požadovaného tvaru a hustoty probíhá většinou ve vakuu, případně v atmosféře inertního plynu (dusík, argon), nebo na vzduchu. Práškový materiál je vsypán do formy, kde na něj působí konstantní jednoosý tlak pomocí pístů, což napomáhá slinování. Forma s práškem a razníky je vyobrazena na obrázku 3.11 a). K ohřevu dochází u metody SPS elektrickým proudem, který prochází přes formu a v případě vodivého prášku také přes vzorek. Vzorek je tak zahříván vnitřním ohřevem a zároveň na něj přenáší teplo forma. U SPS procesu se dosahuje vysokých rychlostí ohřevu až 1000 °C/min. Formy a nástroje používané u SPS bývají vyrobeny z grafitu, který je dobrým vodičem elektrického proudu a zároveň odolává vysokým teplotám až do 2400 °C, v některých případech se používají formy také z karbidu wolframu (WC). Mezi prášek a formu i písty se vkládají grafitové fólie, nebo se tam nastříká vrstva grafitu či nitridu bóru (BN), aby se ulehčilo vyjmutí vzorku z formy a byla zajištěna dobrá vodivost mezi součástmi a vzorkem. Ke zhutnění materiálu dochází působením tlaku pístů a ohřevem procházejícím elektrickým proudem. Tlak používaný při SPS je relativně nízký, většinou nepřekoná hranici 100 MPa. Hlavními proměnnými v procesu SPS je teplota, tlak a doba slinování, tyto hodnoty se vždy volí v závislosti na slinovaném materiálu. Typický průběh závislosti teploty na čase pro SPS je na obrázku 3.11 b) [4, 23, 37–42].



Obr. 3.11 a) detail formy, razníku a vzorku pro metodu SPS, b) typický průběh závislosti teploty na čase u SPS [38],
 pressure – tlak, pulsed current – pulzní proud, die – forma, punch – píst, graphite foil – grafitová fólie, powder – prášek

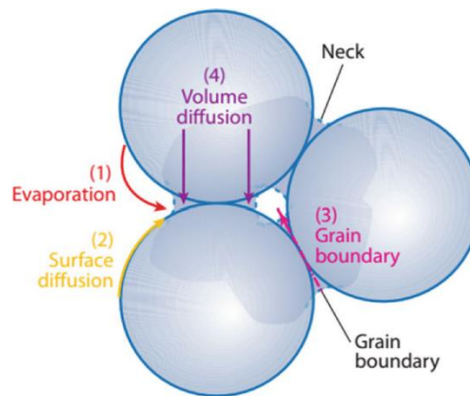
Zařízení na slinování jiskrovým výbojem se nachází schematicky zobrazené na obrázku 3.12. Hlavní částí je tlaková slinovací komora, kterou lze vakuovat, či napustit inertním plynem a ve které probíhá slinování. Komora musí být schopna vydržet vysoké teploty, a tak je nutné chlazení (většinou vodou). V komoře se nachází jednoosý tlakový mechanismus a speciální písty, které slouží zároveň jako elektrody pro přenos elektrického proudu. Důležitou součástí zařízení na SPS je zdroj elektrického proudu, ten musí být dostatečně výkonný, aby bylo možné rychle dosáhnout vysokých teplot. Další součástí zařízení je vakuovací systém, vybavený většinou rotační vakuovou vývěvou, případně difúzní vývěvou [4, 37, 38].



Obr. 3.12 Schématické znázornění přístroje pro slinování jiskrovým výbojem (SPS) [41],
 upper and lower punch electrode – horní a dolní písty sloužící zároveň jako elektrody, water cooling chamber – vodou chlazená komora, powder – prášek, die – forma, SPS press – tlak SPS, SPS controller – řídicí jednotka SPS, SPS sintering DC pulse generator – generátor pulzního stejnosměrného proudu

Proces SPS spočívá v nasypání prášku do formy, která je následně vložena do komory. Běžně vyráběné vzorky mají průměr mezi 10 a 20 mm a tloušťku 5 mm, vyrobeny mohou být však i kusy s průměrem až 400 mm. V komoře se vytvoří vakuum a na vzorek je aplikován tlak a dochází k odporovému ohřevu. Tlak může být aplikován najednou, nebo se nejdříve aplikuje menší tlak a dojde k ohřátí vzorku na slinovací teplotu a poté se tlak zvýší. Po výdrži za stálého tlaku a teploty po předepsaný čas slinování (v řádu několika desítek minut) přichází na řadu ochlazování vzorku, stále v přítomnosti ochranné atmosféry. Vakuum vzniklé v komoře má většinou hodnoty do několika desítek pascalů. K měření teploty během SPS procesu slouží termočlánky a IR pyrometry. Ty bývají většinou umístěné ve stěně formy či v pístech. Je proto nutné počítat s tím, že naměřená teplota nemusí přesně odpovídat teplotě vzorku při slinování. Nehomogenity v proudové hustotě mohou způsobit teplotní gradienty, proto je důležité dobré vyhodnocování teploty během experimentu. Bodové měření nemusí reprezentovat rozložení teploty vzorku, při popisu teploty ve vzorku se vychází hlavně z počítačových simulací a modelů [4, 38, 39, 42].

I přes to, že v posledních letech proběhlo značné množství výzkumných prací zabývajících se přesným mechanismem slinování jiskrovým výbojem, jsou mechanismy probíhající při slinování stále předmětem diskuze. V současnosti je navrženo velké množství teorií, které vysvětlují mechanismus slinování SPS procesu. Od začátku používanou a dodnes hojně rozšířenou teorií, podle které SPS získalo svůj název, je teorie vzniku jiskrových výbojů a plazmatu při SPS slinování. Při aplikaci vysoce energetického pulzního stejnosměrného elektrického proudu by mělo docházet k mikroskopickým výbojům (jiskrák) v mezerách mezi částicemi, nebo v místě kontaktu částic, a díky tomu k ionizaci plynů uvolněných ze vzorku a tvorbě plazmatu. Elektrický proud se šíří po povrchu částic a při přeskoku z jedné částice na druhou vznikne jiskra, která generuje lokální vysokoteplotní stav. Teploty mezi částicemi v tu chvíli mohou dosahovat až 1000 °C. Jiskrový výboj a plazma, které způsobí vysoké teploty, tak zajistí očištění povrchu od nečistot a také oxidických vrstev a následné odpaření a natavení povrchu částic. Mezi částicemi pak v další fázi díky natavení, odpaření a kondenzaci materiálu vznikají krčky, které postupně rostou. Ke slinování a růstu krčků dochází pomocí difúze. Na kontaktních místech částic nejdříve působí povrchová difúze a difúze přes hranice zrn a za vyšších teplot se přidává difúze objemová. Typické mechanismy přesunu hmoty při slinování a tvorba krčků je vidět na obrázku 3.13. Experimentální důkazy o přítomnosti plazmatu v průběhu SPS však stále chybí a přítomnost plazmatu během SPS nelze potvrdit. Doposud předložené studie přítomnost plazmatu potvrzují i vyvrací. Hulbert a kol. [40, 43] a Hitchcock a kol. [44] podali důkazy o nepřítomnosti jiskrového výboje a plazmatu během SPS. Na druhou stranu se objevily i studie [41, 45] podávající důkazy o přítomnosti plazmatu během SPS. Mezi další mechanismy popsané v literatuře, které by mohly přispívat ke slinování během SPS, patří také Jouleův ohřev, dynamický tlak výboje, čištění povrchu částic, lokální natavení a odpaření, difúze v přítomnosti elektrického pole, plastický tok, elektroplastický jev, elektromigrace a další [4, 28, 38–41, 46].

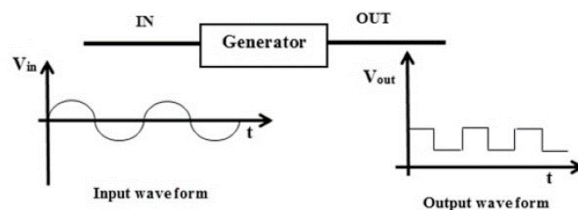


Obr. 3.13 Mechanismy přesunu hmoty při slinování a tvorba krčků během SPS [4],
neck – krček, grain boundary – hranice zrn, evaporation – evaporace, surface diffusion – povrchová difúze, volume diffusion – objemová difúze

Vrstvy oxidů na povrchu prášku nepříznivě ovlivňují difúzi i elektrickou vodivost kovového prášku. Bylo doloženo několik případů, kdy během SPS dochází aplikovaným tlakem a elektrickým proudem k čištění povrchu od nečistot a vrstev oxidů. Pokud se uvažuje výskyt plazmatu při procesu SPS, připisuje se efekt čištění povrchu právě přítomnosti plazmatu a jiskrového výboje. Kromě čištění povrchu dojde také k jeho aktivaci a urychlí se tak difúze částic. Čištění povrchu bylo experimentálně potvrzeno v pracích [47, 48]. Slinování u SPS podporuje také aplikovaný tlak, díky němuž se mohou aktivovat i nové mechanismy zhutňování jako plastická deformace a skluz po hranicích zrn. Přítomný tlak podporuje odstraňování pórů v materiálu, urychluje difúzi a pomáhá reorganizování částic, čímž se zlepšuje plastický tok [4, 38, 41, 42].

K ohřevu a slinování materiálu dochází také Jouleovým odporovým ohřevem. U vodivých materiálů se odporově ohřívá jak materiál, tak forma, u nevodivých pak dochází k přenosu tepla z ohřívané formy na práškový materiál. Forma i písty díky ohřevu slouží jako topné elementy a udržují homogenní teplotu během slinování. Jouleův ohřev je velice rychlý a způsobuje vysoké rychlosti ohřevu a rychlé slinování materiálu. Ke generování tepla dochází odporem materiálu proti průchodu elektrického proudu. Ve vodivých vzorcích prochází proud přes místa kontaktu částic a tam také dochází k největšímu zvýšení teploty. Jouleův ohřev a působení tlaku přispívá k tvorbě krčků a následnému uzavírání pórů, smršťování pórů a výslednému slinutí materiálu. Díky působení elektrického pole na materiál se zrychluje transport hmoty a dochází tak k urychlení slinování, což umožňuje omezení růstu zrn. Pokud je Jouleův ohřev na povrchu částic velice intenzivní, mohou částice dosáhnout na povrchu až bodu varu a může tak dojít k odpařování a čištění povrchu částic [4, 38, 41, 46].

U metody SPS se používá vysokoampérový pulzní či konstantní stejnosměrný elektrický proud. Pulzní elektrický proud je tvořen generátorem pulzů a je aplikován v ON-OFF režimu. Doporučovanou sekvencí je 12:2 ON-OFF časů, jednotlivé pulzy trvají řádově jednotky až desítky milionů milisekund (ms). Nejčastěji se v režimu ON-OFF využívají obdélníkové pulzy (Obr. 3.14). Aplikované napětí se pak pohybuje v jednotkách voltů a proud, jež prochází přes materiál a formu, bývá pár tisíc ampér. Zatím nebylo prokázáno, že by pulzní stejnosměrný proud zajišťoval při slinování jiné výsledky než konstantní stejnosměrný proud [4, 38, 42].



Obr. 3.14 Pulzní proud tvořený generátorem pulzního proudu [38],
input waveform – vstupní vlna, output waveform – výstupní vlna

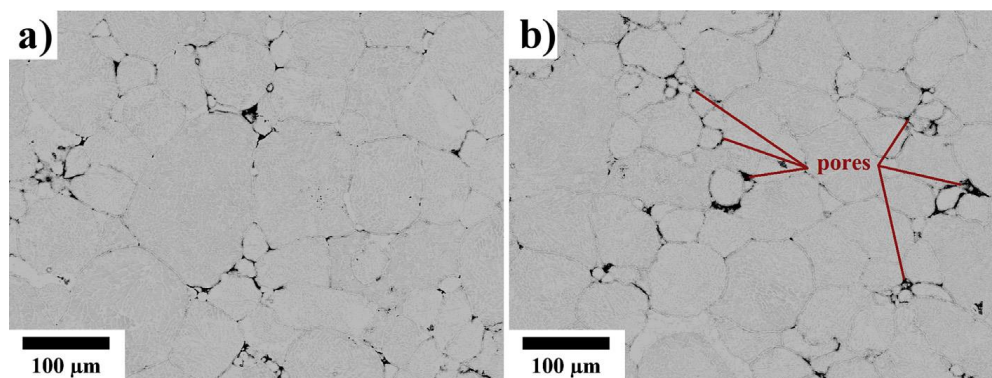
Slinování jiskrovým výbojem (SPS) je metoda zajišťující vysoce kvalitní a homogenně zhutněné materiály za velice krátké časy a při nižších teplotách než u ostatních typů slinovacích technik. Kratší slinovací časy umožňují kontrolu nad velikostí růstu zrn a díky menším zrnům mají materiály také lepší mechanické vlastnosti. Rychlý průběh metody je také ekonomicky výhodný. Parametry slinovacího procesu SPS lze velice dobře kontrolovat a proces je snadno reprodukovatelný. Za hlavní kvality materiálů vyrobených metodou SPS lze považovat vysokou pevnost, odolnost proti otěru a dobré magnetické vlastnosti. Běžnými SPS zařízeními lze tvořit pouze symetrické a relativně jednoduché tvary, postupný vývoj v technice SPS však dnes již u speciálně upravených přístrojů umožňuje tvořit i komplexnější tvary vzorků [4, 38].

3.2.3 Materiály na bázi hořčíku připravené metodou SPS

Komerční hořčíkové materiály se často vyrábějí odléváním, kování nebo extruzí. Využití práškové metalurgie při zpracování slitin hořčíku nabízí překonání překážek, jako je špatná tvaritelnost hořčíkových slitin, vysoká reaktivita hořčíku, případně obtížné další zpracování. Pomocí práškové metalurgie lze vyrábět díly s dobrou kvalitou povrchu a bez nutnosti dalšího velkého zpracování. Jak bylo popsáno výše, SPS je rychlá metoda, která umožňuje dosažení unikátních vlastností slitin. Díky dobré kontrole parametrů při slinování pomocí SPS lze zajistit i dobrou kontrolu nad výslednou strukturou slinovaného materiálu. U hořčíkových slitin je možno udržet velice jemnozrnnou strukturu (což je u odlévání velice složité), a zlepšit tak i mechanické vlastnosti. Prášková metalurgie slitin hořčíku nachází významné využití při tvorbě hořčíkových slitin pro biomedicínské účely. Pomocí SPS lze vyrábět také kompozity s hořčíkovou maticí, u kterých přídavek výplně vylepšuje mechanické, případně korozní vlastnosti. Metoda SPS je schopna vytvářet i porézní hořčíkové materiály. Díky tomu, že SPS probíhá ve vakuu nebo v ochranných atmosférách, lze pomocí něho vyrábět vysoce čisté hořčíkové slitiny [49, 50, 50–52].

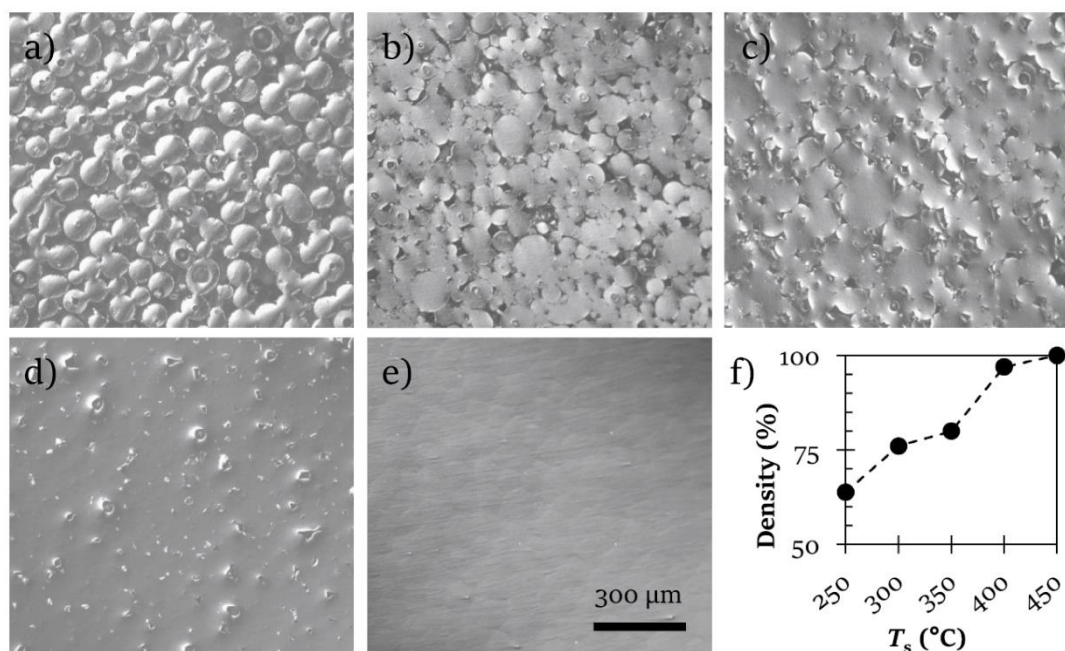
Při SPS je jedním z nejvýznamnějších slinovacích parametrů teplota slinování. Zvyšování této teploty většinou vede k menší pórovitosti výsledného materiálu, čímž se zlepší mechanické vlastnosti. Se zvyšující se teplotou však hrozí také hrubnutí zrna slitiny, což má na mechanické vlastnosti naopak negativní vliv. Muhammad a kol. [49] ve své práci určili jako ideální teplotu slinování pro čistý hořčík s průměrnou velikostí částic 180 μm teplotu 585 $^{\circ}\text{C}$. Pro slitinu AZ31 s průměrnou velikostí částic 200 μm pak teplotu 552 $^{\circ}\text{C}$. Dalším významným parametrem je tlak při slinování, ten, jak bylo dříve popsáno, napomáhá slinování a zrychluje difúzi částic. U slitiny Mg-6Al slinované na 530 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 20 minut došlo ke zlepšení pevnosti se zvyšujícím se tlakem. Kombinace vysoké teploty a vysokého tlaku během SPS může pomáhat k rozbití vrstvy oxidů na povrchu částic prášku [51].

Mezi materiály na bázi hořčíku zpracovávané v různých studiích pomocí SPS lze zařadit hořčíkové slitiny obsahující prvky vzácných zemin. Například Minárik a kol. [51] se zabývali efektem slinovacích parametrů při SPS na mikrostrukturu, precipitaci sekundárních fází a mechanické vlastnosti slitiny AE42 (4 hm. % Al, 2 hm. % RE), obsahující prvky vzácných zemin. Výchozí prášek s velikostí zrna pod 80 μm byl vyroben atomizací plynem a byl slinován při teplotách 450 $^{\circ}\text{C}$, 500 $^{\circ}\text{C}$ a 550 $^{\circ}\text{C}$ a tlaku 80 MPa po dobu 3 minut. Prokázalo se, že účinek teploty na růst zrn byl minimální, což potvrzuje vhodnost metody SPS pro výrobu jemnozrnných materiálů s vylepšenými mechanickými vlastnostmi. Výrazný vliv měla teplota na precipitaci sekundární fáze $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$. Ta je ve výsledné struktuře ve formě globulárních částic, které rostou se zvyšující se teplotou slinování. Částice precipitátů u hořčíkových slitin zpevňují materiál, teplota slinování proto měla výrazný vliv na mechanické vlastnosti materiálu. Precipitáty $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ také zajišťují mechanickou stabilitu slitiny AE42 za vysokých teplot. Ve struktuře slitiny AE42 byly po slinování zjištěny fáze: hexagonální Mg-fáze, $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$, Al_2RE , pak také oxid MgO a hydrid REH_2 . Jak je vidět na obrázku mikrostruktury (Obr. 3.15), po slinování bylo ve struktuře jen malé množství pórů a relativní hustota všech vzorků byla vysoká. Neprojevilo se výrazný vliv teploty, ani na pórovitost, ani na velikost zrna. Se zvyšující se teplotou se však snižovala mez kluzu a pevnost v tlaku a lehce se zvýšila deformace do lomu, což bylo přisouzeno zvýšení velikosti a snížení hustoty rozložení precipitátů. Mez kluzu u SPS vzorků byla porovnatelná, či vyšší než u vzorků připravených pomocí extruze [51].



Obr. 3.15 Mikrostruktura kompaktních vzorků slinovaných při teplotách a) 450 $^{\circ}\text{C}$, b) 550 $^{\circ}\text{C}$ s červeně vyznačenými póry (černá místa) [51]

Dalším, kdo zkoumal slitinu obsahující prvky vzácných zemin, byli Soderlind a kol. [52], kteří zpracovávali slitinu WE43 (4 hm. % yttria, 3 hm. % neodemu, 1 hm. % RE, 0,4 hm. % zirkonia). Zaměřovali se na udržení jemného zrna během slinování, a tím dosažení dobrých mechanických a korozních vlastností slitiny. Zkoumané teploty slinování se pohybovaly od 250 $^{\circ}\text{C}$ do 450 $^{\circ}\text{C}$, tlak byl nastaven na 25 MPa a výdrž na teplotě byla 10 minut. Dostatečná hustota byla pozorována až u vzorku slinovaného při teplotě 450 $^{\circ}\text{C}$ (Obr. 3.16), na kterém byla následně provedena tlaková zkouška. Pokus dokládá, že pomocí SPS lze vyrábět i porézní materiály, nedostatečná soudržnost takto vyrobených materiálů však omezuje jejich využití. Vzorky slinuté při 450 $^{\circ}\text{C}$ jsou bez pórů a lze říci, že mají 100% hustotu, zároveň se u nich neprojevilo růst zrna (velikost zrn je řádově menší než u běžných odlévaných hořčíkových slitin) [52].

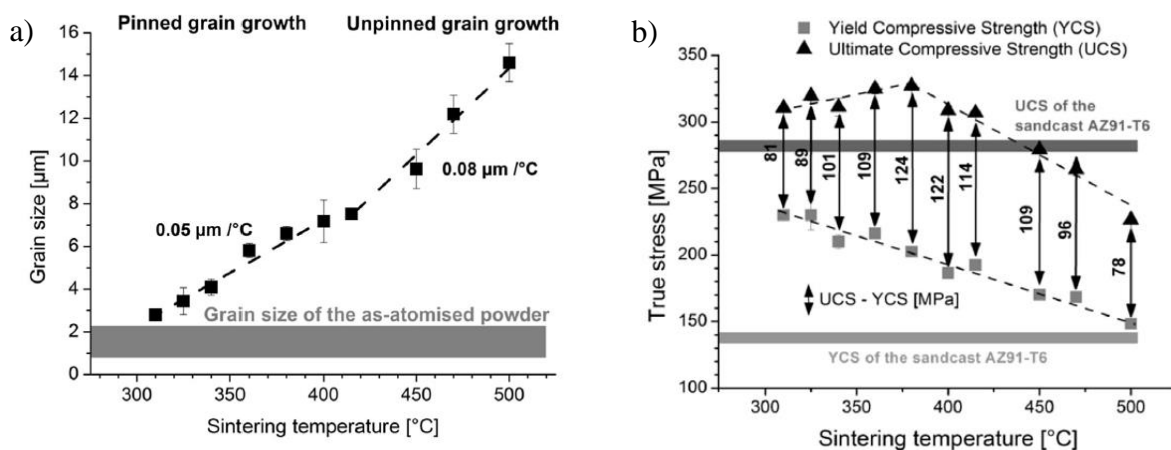


Obr. 3.16 Snímky struktury vzorků ze slitiny WE43 zachycené světelným mikroskopem. Teplota slinování byla a) 250 °C, b) 300 °C, c) 350 °C, d) 400 °C, e) 450 °C a f) graf výsledné hustoty v závislosti na teplotě slinování T_s [52]

Z měření mikrotvrdomosti vyplývá, že slitina zpracovaná SPS dosahuje podobných nebo vyšších hodnot tvrdosti jako odlévaná slitina WE43. Tvrdomost se zvyšovala se zvyšující se teplotou z 350 na 450 °C. Pevnost v tlaku byla určena na 367 ± 27 MPa a mez kluzu 200 ± 9 MPa. SPS se ukázala jako vhodná metoda ke zpracování hořčíkové slitiny, precipitáty byly malé a homogenně rozložené a nedošlo k růstu zrna [52].

Často používanými slitinami hořčíku jsou slitiny s hlavním legujícím prvkem hliníkem. Také slitiny Mg-Al se dají zpracovávat pomocí SPS, kdy je možné kontrolovat proces precipitace fází a zároveň zachovat jemné zrna ve struktuře. Prášek slitiny AZ91 (90 % Mg, 9 % Al a 1 % Zn) slinovali pomocí SPS například Mondet a kol. [53] a Straffelini a kol. [50]. Mondet a kol. [53] při slinování použili atomizací vyrobený prášek. V teplotním rozmezí od 310 do 500 °C byl pozorován růst zrna (Obr. 3.17 a), zrna po zpracování SPS metodou ale stále zůstávala jemná. Teplota slinování ovlivňovala také precipitaci fáze $Mg_{17}Al_{12}$ a další fázi vyskytující se ve struktuře byla také $MnAl_4$ [53].

U slitiny AZ91 byly po zpracování pomocí SPS naměřeny hodnoty tvrdosti 70–90 HV a meze kluzu v tlaku 148–230 MPa. Tvrdomost i mez kluzu v tlaku se zvyšující se teplotou slinování téměř lineárně klesaly. Hodnoty tvrdosti i meze kluzu byly srovnatelné, či vyšší než u běžně odlévané a vystárnuté slitiny AZ91-T6. Stejně tak byly s odlévanou slitinou AZ91-T6 porovnatelné hodnoty meze pevnosti v tlaku. Zaznamenané hodnoty meze kluzu a meze pevnosti v tlaku slitiny AZ91 zpracované SPS se nachází na obrázku 3.17 b). Maximální pevnost v tlaku (327 MPa) byla naměřena pro teplotu 380 °C. Jak vyplývá z porovnání v grafu, hodnoty meze pevnosti u slitiny vytvořené SPS byly vyšší než u odlévané a vystárnuté slitiny AZ91. Precipitáty $Al_{12}Mg_{17}$ zpevňují slitinu AZ91, její mechanické vlastnosti tedy závisí na množství, rozložení a morfologii těchto precipitátů [53].



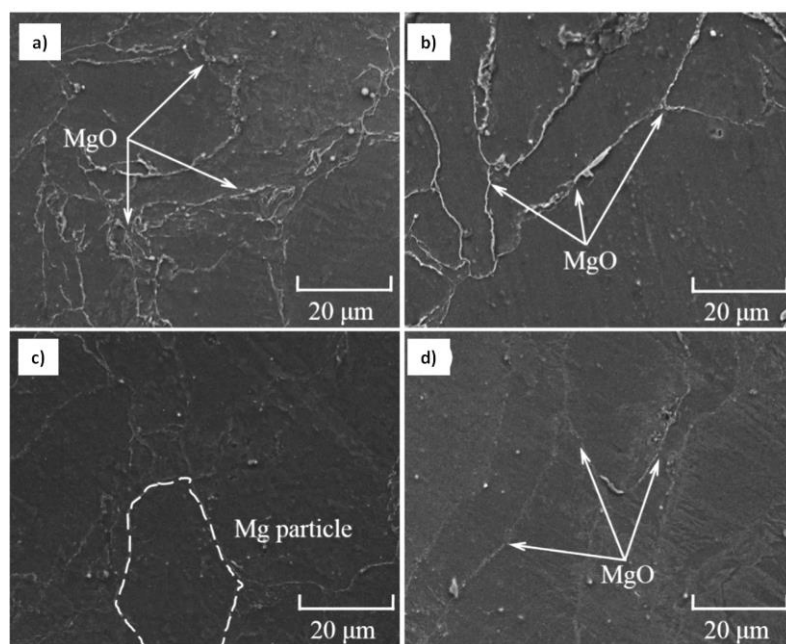
Obr. 17 a) Vliv teploty slinování na velikost zrna slitiny AZ91, b) Vlastnosti slinované AZ91 při zkoušce v tlaku – mez kluzu (YCS) a mez pevnosti (UCS) v tlaku v závislosti na teplotě slinování [53]

Straffelini a kol. [50] zkoumali slitinu AZ91 slinovanou při teplotách 400 °C a 450 °C. Vzorky se lišily v obsahu křehké zpevňující fáze $Mg_{17}Al_{12}$ – obsah fáze s rostoucí teplotou klesal. Výchozí materiál byl vyroben mletím a průměrná velikost částic byla 200 μm. Slinování probíhalo ohřevem na 400/450 °C a výdrží 1 minutu při tlaku 60 MPa. Zkoumání mikrostruktury prokázalo kompletní zhutnění materiálu, ale mezi částicemi se nevytvořily dostatečně silné vazby, což lze přičíst velkým počátečním rozměrům prášku a přítomnosti MgO na povrchu částic. V této práci SPS nedokázalo účinně odstranit vrstvu oxidů na povrchu částic a nebylo zajištěné dostatečné slinutí prášků [50].

Straffelini a kol. [54] v následující práci zpracovávali slitinu AZ91 (Mg-9,58Al-0,65Zn-0,22Mn-0,029Si) pomocí SPS a následné extruze. Původní velikost částic prášku byla průměrně 100 μm. Cyklus SPS se skládal z ohřevu na 420 °C při rychlosti ohřevu 50 °C/min, výdrži na teplotě 60 minut, ohřevu na 470 °C a výdrží 10 minut, následovalo chlazení na vzduchu na pokojovou teplotu. Tlak během cyklu byl 60 MPa. U vzorků po zpracování SPS byla pozorována křehkost, způsobená nedostatečným slinutím původních částic prášku. V mikrostruktuře se však nevyskytovaly žádné póry a došlo k téměř úplnému zhutnění materiálu. Extruze zajistila tvárné chování slitiny při tahových zkouškách [54].

Během SPS byl pozorován efekt čištění povrchu částic od nečistot a vrstev oxidů. V mikrostruktuře v případě přítomnosti oxidové vrstvy může vzniknout síťovitá struktura oxidů, která je křehká a způsobí při mechanickém zatížení šíření trhlin. Protože je hořčík velice reaktivní, vrstva oxidů na povrchu částic hořčíkového prášku může být velmi tlustá. K odstranění vrstvy oxidů z povrchu slinovaného hořčíkového prášku je proto potřebná dostatečně vysoká teplota a tlak během SPS, ale ani tak nemusí dojít k odstranění vrstvy oxidů z povrchu prášku. Liu a kol. [55] pozorovali u čistého hořčíku redukci vrstvy oxidů při SPS. Z jejich experimentálního modelu vyplývá, že teplota v místě kontaktu částic může být díky protékajícímu elektrickému proudu až 1979 °C a díky vysoké teplotě pak dochází k čištění povrchu částic prášku. Na obrázku 3.18 jsou vidět mikrostruktury čistého hořčíku po SPS s bílou fází na hranici zrn, která byla určena jako MgO (zobrazeno pomocí skenovací elektronové mikroskopie = SEM). Na hranicích zrn se částečně zachoval oxid z povrchu práškových částic, se zvyšující se teplotou však jeho obsah klesá. Experiment tak potvrzuje

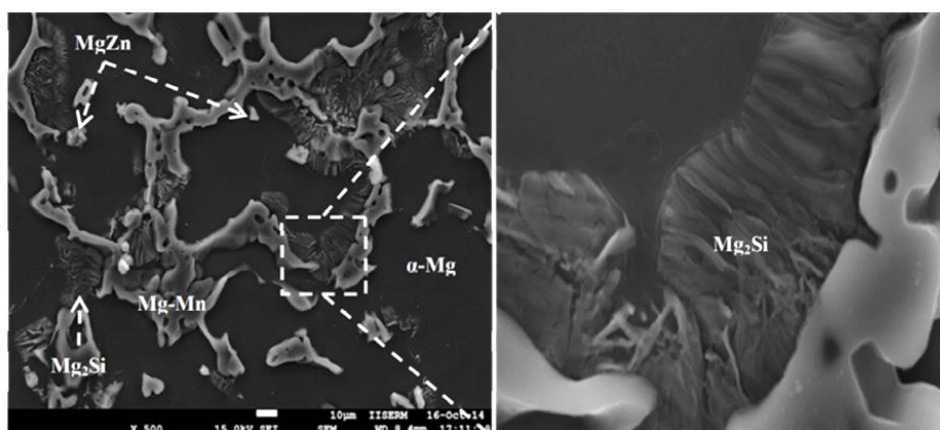
čištění povrchu prášku od oxidů během SPS. Během slinování na teploty 450, 520 a 590 °C se velikost zrna držela téměř konstantní a v mikrostruktuře nebyly viditelné žádné póry. Naměřená pevnost v ohybu rostla se zvyšující se teplotou slinování. Minárik a kol. [56] zkoumali efekt vysoké teploty a vysokého tlaku na konsolidaci Mg-4Y-3Nd prášku metodou SPS. Bylo zjištěno, že při použití teplot blízkých eutektickému bodu Mg-Y/Nd systému a vysokého tlaku difundují Y a Nd na hranice původního prášku. Lokální změna chemického složení na hranicích prášku pak vede k částečnému natavení prášku a skořápky z oxidů na povrchu částic se rozpadnou. Při slinování za teploty 400 °C a tlaku 100 MPa se lom jevil ještě jako štěpný, ale při zvýšení teploty na 550 °C a tlaku 100 MPa byl již pozorován transkrystalický tvárný lom. Při slinování slitin Mg-RE pomocí SPS vede kombinace vysokého tlaku a vysoké teploty k odstranění oxidů z povrchu prášku a zajištění silných vazeb mezi částicemi [55, 56].



Obr. 3.18 Zobrazení mikrostruktury čistého hořčíku slinovaného při teplotách: a) 530 °C, b) 550 °C, c) 570 °C, d) 590 °C pomocí SEM [55]

Často využívanou metodou předcházející SPS procesu je mechanické legování, pomocí kterého lze dosáhnout metastabilních, ale i amorfních struktur a nanostruktur. Při mechanickém legování dochází k mletí více druhů prášků dohromady a tvoří se legované kovové prášky. V mlýnu se nejdříve rozbijí částice na jemný prášek a následně se za studena svaří k sobě. Mechanicky legovanou slitinu Mg-Zn (50 hm. % Zn) zpracovanou pomocí SPS zkoumali Fousová a kol. [57]. Prášek byl podroben 8 hodinám mletí v planetárním mlýnu a výsledná struktura obsahovala homogenně rozložený hořčík a metastabilní fázi Mg_7Zn_3 . Takto zpracovaný prášek byl slinován jiskrovým výbojem (rychlost ohřevu 50 °C/min, teplota 270 °C a čas 10 minut). Struktura po zpracování SPS se od výchozí struktury lišila, protože fáze Mg_7Zn_3 se rozložila na nové fáze Mg, MgZn, $MgZn_2$ a Mg_2Zn_{11} . Naměřená tvrdost po SPS byla velmi vysoká – 285 HV. U vzorků byla testována krátkodobá teplotní stabilita žiháním při 100 a 200 °C. Během žihání nedošlo ke změně fázového složení, vzorky se tak projeví jako krátkodobě teplotně stabilní [57].

Slitinu hořčíku se zinkem jako hlavním legujícím prvkem s využitím mechanického legování studovali také Singh a kol. [58]. Předmětem jejich zájmu byla biodegradabilní slitina Mg-Zn-Mn-Si. Ve struktuře byla zjištěna přítomnost Mg₂Si, Mg-Zn fází, Mn-Si fází, SiO₂ a ZnO₂. Přídavek křemíku zjemnil strukturu slitiny a vytvořil eutektickou fázi Mg₂Si, díky které se zlepšila pevnost a korozní odolnost slitiny. Byly testovány různé parametry slinování a na vzorcích se pomocí nanoindentace zjišťovala tvrdost a modul pružnosti. Se zvyšujícím se tlakem při slinování rostl modul pružnosti, rostla tvrdost, křehkost a klesala porozita materiálu. Při zvýšení tlaku z 30 na 40 MPa se modul pružnosti zvedl z 23 na 39 GPa a tvrdost z 38 na 47 HV. Tvrdost rostla také se zvyšující se teplotou slinování z 37 na 47 HV při zvýšení teploty z 300 K na 400 K. Obrázek 13.9 zachycuje strukturu slitiny Mg-Zn-Mn-Si, která byla legována po dobu 12 hodin a slinována při teplotě 400 °C a tlaku 50 MPa, zobrazenou pomocí SEM. Na obrázku je vidět fáze Mg₂Si, která zvyšuje křehkost, tvrdost a korozní odolnost slitiny. Precipitáty výše popsaných fází ve struktuře zlepšují mechanické vlastnosti a korozní odolnost slitiny [58].



Obr. 3.19 Mikrostruktura slitiny Mg-Zn-Mn-Si zobrazená pomocí SEM [58]

Lesz a kol. [59] zkoumali syntézu slitiny Mg-Zn-Ca slinované jiskrovým výbojem (SPS), vhodnou pro medicínské aplikace. Výchozí slitina Mg₆₀Zn₃₅Ca₅ byla namíchána z vysoce čistých prášků Mg, Zn a Ca (60 at. % Mg, 35 at. % Zn, 5 at. % Ca). Po smíchání byly prášky mechanicky legovány po dobu 13 hodin, takže výchozí struktura obsahovala amorfní fázi. Slinování kompakťů o průměru 10 mm probíhalo při tlaku 51 MPa a teplotě 537 K (rychlost ohřevu 100 K/min), kde nastala výdrž 10 minut. Struktura po slinování byla krystalická s přítomností základní hexagonální těsně uspořádané Mg-fáze a fází MgZn₂, Mg₂Zn₃, Mg₇Zn₃, MgZn, Ca₂Mg₅Zn₁₃. Tabulka 3.4 ukazuje výsledné hodnoty hustoty, porozity a mechanických vlastností v tlaku slitiny Mg-Zn-Ca (všechny 3 vzorky byly vytvořeny za stejných podmínek) [59].

Tab. 3.4 Vypočtená hustota, absolutní hustota, porozita, pevnost v tlaku a modul pružnosti pro slitinu Mg-Zn-Ca (3 vzorky) [59]

Samples No.	Calculated density ρ_c (g/cm ³)	Absolute density ρ_a (g/cm ³)	Porosity P (%)	Compressive strength σ_c (MPa)	Young's modulus E (MPa)
1	3.2102	3.3365	4	300	6605
2	2.9792	3.3406	11	264	7042
3	3.1941	3.3327	4	297	6728

Výsledná slitina vykazovala relativně vysokou mez pevnosti v tlaku, a to 264 MPa až 300 MPa. Lze pozorovat korelaci mezi porozitou a pevností – nejmenší pevnost vykazuje vzorek s nejvyšší porozitou. Pozorování lomových ploch po tlakových zkouškách ukázalo štěpné porušení materiálu. Mechanické vlastnosti a hustota materiálů byly velice slibné pro využití v biomedicíně [59].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Metodika a použité experimentální zařízení

Jako základní materiál pro výrobu vzorků byl použit hořčíkový a zinkový prášek. Tyto prášky byly pozorovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS 10.

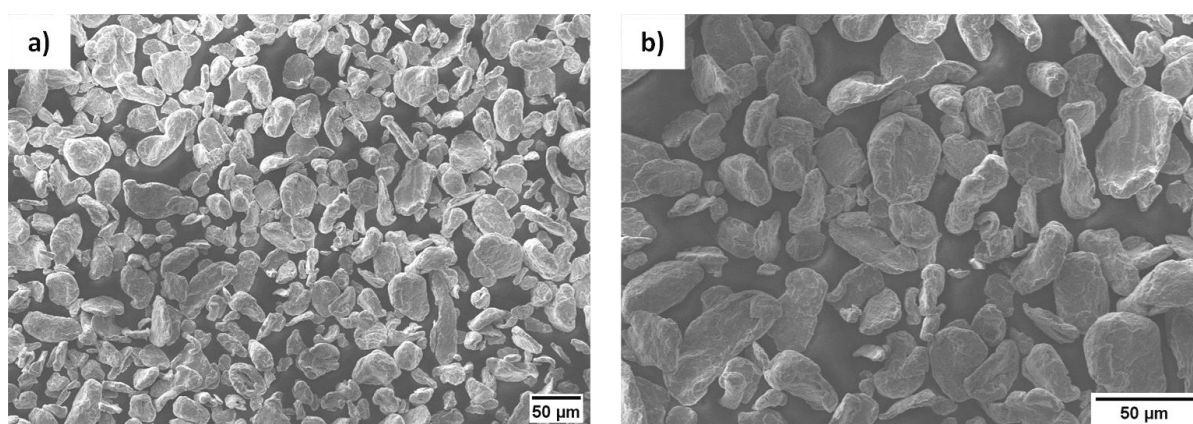
Experimentální materiál ve formě tablet byl dělen na univerzální rozbrušovací pile Secotom 50 (Struers). Byly vytvořeny vzorky pro metalografickou analýzu a zkoušky mechanických vlastností. Metalografické vzorky byly zality do epoxidové pryskyřice, vybrušeny a vyleštěny na automatické brusce Tegramin-25 (Struers) standartním metalografickým způsobem. Jako smáčedlo byl použit isopropanol. Posledním krokem při přípravě vzorků bylo leštění diamantovou pastou se střední velikostí zrna 0,25 μm . Hodnocení mikrostruktury takto připravených vzorků proběhlo na světelném mikroskopu ZEISS Axio Observer Z1M (SM). Pro zobrazení mikrostruktury pomocí skenovacího elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS 10 (SEM) byly vzorky leptány 3% roztokem Nitalu (kyseliny dusičné v etanolu).

Mechanické vlastnosti byly hodnoceny zkouškou tříbodovým ohybem. Vzorky pro ohybové zkoušky měly velikost $4 \times 4 \times 18$ mm a byly odebrány ze středové části tablety. Podle normy ČSN EN ISO 7438 byly provedeny zkoušky v ohybu na elektrodynamickém zkušebním stroji INSTRON E3000 [60]. Vzdálenost podpěr odpovídala 16 mm a rychlost posuvu příčnicku $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Lomové plochy po zkoušce v ohybu byly hodnoceny pomocí SEM. Tvrdost a mikrotvrdost dle Vickerse byla zjištěna pomocí přístroje LM 248AT od firmy LECO. Zkouška probíhala dle normy ČSN EN ISO 6507-1 [61]. Pro hodnocení tvrdosti bylo použito zatížení 1 000 g a mikrotvrdosti 25 g.

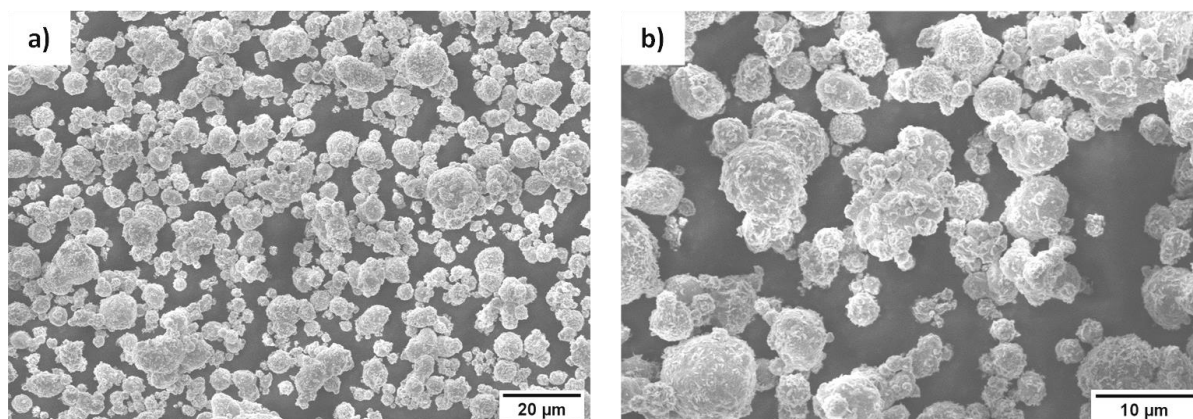
Pomocí metody EDS (energievě disperzní spektrometrie) byla zpracována prvková analýza a mapy prvkového složení vzorků na mikroskopu ZEISS EVO LS 10 s EDS analyzátozem OXFORDINSTRUMENTS X-MAX 80 mm^2 . Rentgenovou difrakční analýzou XRD bylo zjištěno fázové složení materiálů na přístroji SmartLab od společnosti Rigaku s Bragg-Brentanovým uspořádáním na odraz s geometrií θ/θ a charakteristickým zářením $\text{CuK}\alpha_{1,2}$. Kvalitativní vyhodnocení fázové analýzy bylo provedeno pomocí programu HighScore Plus od společnosti PANAnalytical a databáze JCPDS PDF-4 od firmy NIST.

4.2 Základní materiál

Pro experiment byl jako základní materiál použit hořčíkový a zinkový prášek. Hořčíkový prášek pocházel od společnosti Goodfellow Cambridge Limited (Huntingdon, VB) a měl deklarovanou čistotu 99,8 %. Uváděná maximální velikost částic prášku byla 50 μm a zjištěná střední velikost částic prášku byla 30 μm . Hořčíkový prášek byl připraven mechanickou metodou mletí, proto měly částice prášku nepravidelný tvar, jak dokládá i obrázek 4.1. Obrázky ukazují, že částice prášku měly kulový, či plochý a podlouhlý tvar. Zinkový prášek pocházel taktéž od společnosti Goodfellow a střední velikost částic měl 7,5 μm . Byl připraven elektrochemicky a jak je vidět na obrázku 4.2, částice měly kulovitý tvar a velikost se pohybovala v rozmezí od 1 μm do 20 μm . Výrobce deklarovaná čistota zinkového prášku byla 99,8 %. Jak ukazuje obrázek 4.2, menší částice zinkového prášku se shlukují k větším a vytváří tak shluky částic.



Obr. 4.1 a) Částice hořčíkového prášku, b) detail částic



Obr. 4.2 a) Částice zinkového prášku, b) detail částic

4.3 Příprava experimentálního materiálu

Experimentální materiál byl připraven z hořčíkového a zinkového prášku. Práce s prášky probíhala vzhledem k vysoké reaktivitě hořčíku s kyslíkem v rukavicovém boxu s inertní atmosférou dusíku o čistotě 5.0. Byly připraveny vzorky čistého hořčíku a práškové směsi hořčíku s obsahem 1, 2, 3 a 5 hm. % Zn, jak ukazuje tabulka 4.1. Práškové směsi byly míchány po dobu 1 hodiny rychlostí 100 ot/min.

Tab. 4.1 Složení slinovaných vzorků

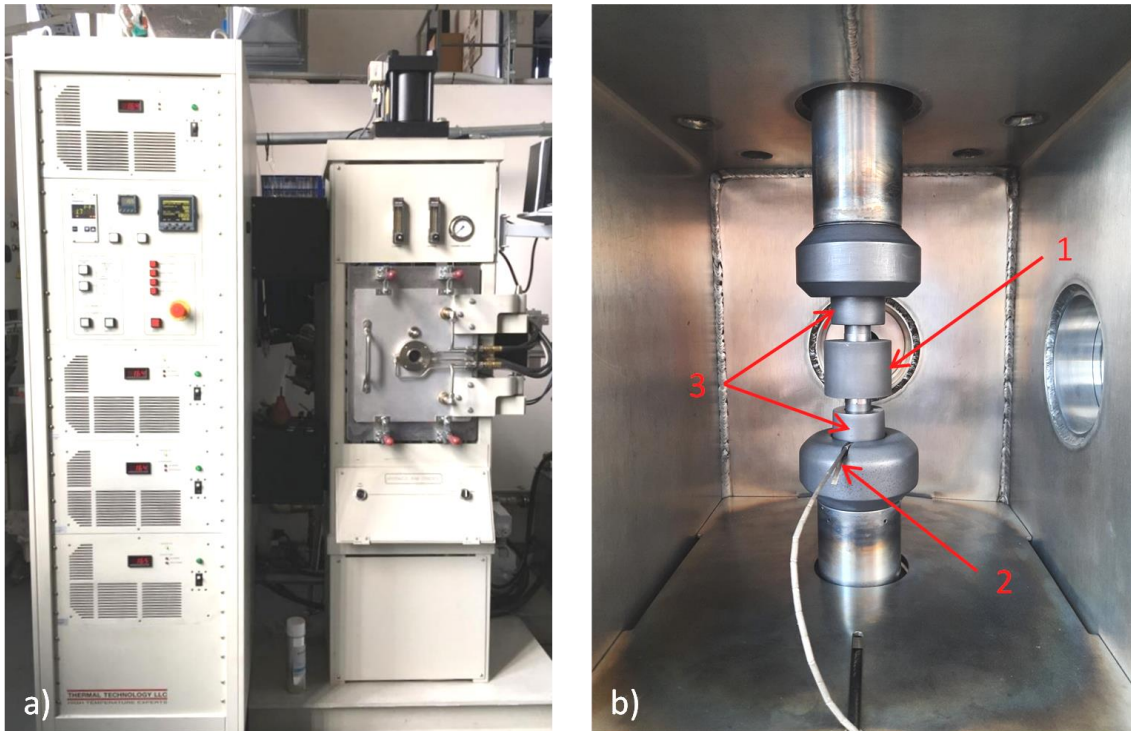
Číslo vzorku	Složení
1 a 6	Mg
2 a 7	Mg + 1 hm. % Zn
3 a 8	Mg + 2 hm. % Zn
4 a 9	Mg + 3 hm. % Zn
5 a 10	Mg + 5 hm. % Zn

Slinování volně sypaných prášků probíhalo ve válcové grafitové formě (Obr. 4.3). Navážka prášku pro jeden vzorek byla vypočítána na přibližně 2,7 g tak, aby výška připravené tablety po slinování byla cca 5 mm. Prášek byl od stěn formy i pístů oddělen vrstvou grafitové fólie, aby se usnadnilo vyjmutí vzorků z formy. Vzorky byly slinovány přístrojem pro slinování jiskrovým výbojem SPS 10-4 (Thermal Technology LLC, USA), který je na obrázku 4.3 a). Pro slinování byl použit kontinuální stejnosměrný proud bez pulzů.

Grafitová forma s práškem byla vložena mezi písty do komory přístroje (Obr. 4.3 b) a komora byla vakuována na tlak pod 24 Pa. Samotné slinování probíhalo při tlaku v komoře pohybujícím se cca 10 Pa. Poté, co byla komora vakuována, byl na vzorek aplikován tlak 5 MPa. Při tomto tlaku byl zahájen ohřev vzorku procházejícím elektrickým proudem. Ohřev probíhal rychlostí $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ až na požadovanou teplotu výdrže $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ či $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po ohřevu vzorku na danou teplotu na něj byl aplikován tlak 80 MPa (nárůst tlaku $20\text{ MPa}\cdot\text{min}^{-1}$) a následovala výdrž za stanoveného tlaku a teploty po dobu 10 minut. Vzorek byl následně ochlazován v atmosféře komory až na teplotu přibližně $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, poté byl vyňat z komory a dochlazen na vzduchu. Shrnutí parametrů procesu pro jednotlivé vzorky uvádí tabulka 4.2. Teplota vzorku během procesu byla kontrolována pomocí termočlánku (Obr. 4.3 b).

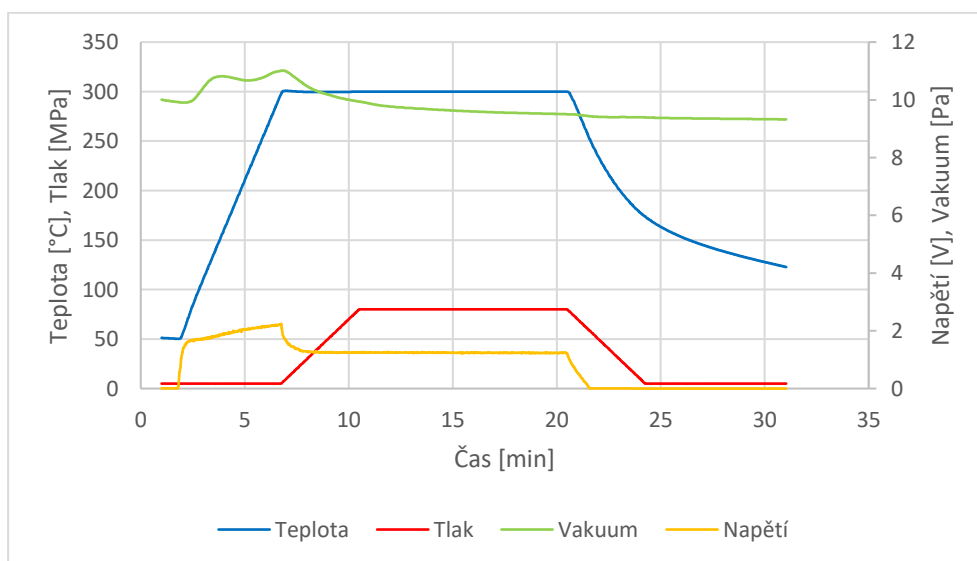
Tab. 4.2 Parametry procesu slinování SPS

	Teplota	Tlak	Čas
Vzorky 1 až 5	$300\text{ }^{\circ}\text{C}$	80 MPa	10 minut
Vzorky 6 až 10	$400\text{ }^{\circ}\text{C}$	80 MPa	10 minut



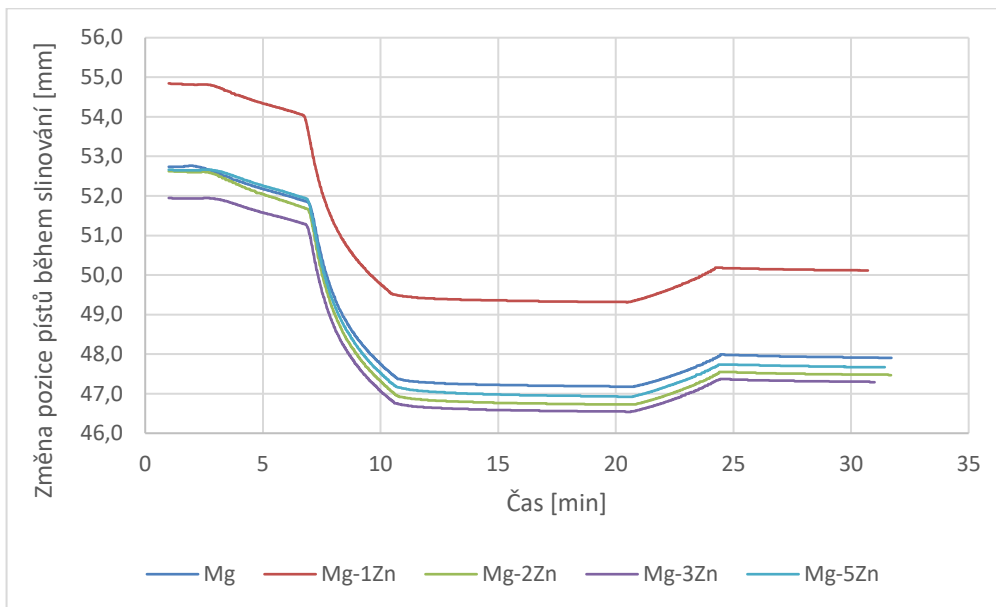
Obr. 4.3 a) Přístroj SPS 10-4 (Thermal Technology LLC, USA), b) Vakuová komora SPS přístroje, 1) forma na vzorek, 2) termočlánek, 3) grafitové písty

Po slinutí jiskrovým výbojem vznikly vzorky s průměrem 19,7 mm a výškou zhruba 5 mm. Jak ukazuje tabulka 4.2, byly pro slinování vzorků zvoleny teploty 300 °C a 400 °C. Podle binárního diagramu Mg-Zn (Obr. 3.3) by u směsi hořčíku a zinku mělo při teplotě 300 °C docházet ke slinování v tuhém stavu a při teplotě 400 °C ke slinování v přítomnosti malého množství taveniny. Při slinování je nutno počítat s teplotními výkyvy, vzhledem k ne zcela přesnému měření teploty vzorku během SPS. Teplota 400 °C byla zvolena tak, aby nebyla překročena teplota tavení čistého zinku (419 °C), jinak by mohlo hrozit vytečení zinku z formy. Průběh teploty, tlaku a také dalších parametrů během SPS slinování ukazuje obrázek 4.4 [62].

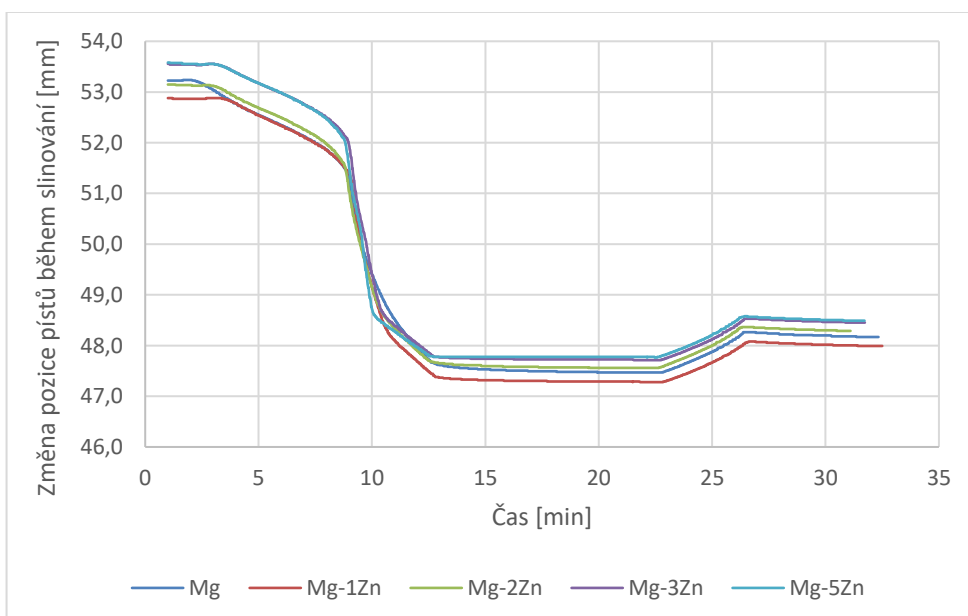


Obr. 4.4 Průběh veličin během slinování SPS (ukázka pro teplotu 300 °C, tlak 80 MPa, výdrž na teplotě 10 minut a obsah zinku 3 hm. %)

Obrázky 4.5 a 4.6 zaznamenávají změnu polohy pístů během slinování SPS pro teplotu 300 °C a 400 °C. Nejdříve se pozice pístů mění předzátížením vzorků na 5 MPa během ohřevu. Poté následuje počátek lisování, tedy postupné stoupaní tlaku až na 80 MPa. Na tomto tlaku nastala výdrž po dobu deseti minut, což na obrázku odpovídá středové téměř konstantní oblasti křivek. Po ukončení výdrže byl aplikovaný tlak postupně snižován, čemuž odpovídá koncová změna polohy pístů. Křivky se od sebe navzájem příliš neliší, což dokazuje, že obsah zinku neměl větší vliv na lisovatelnost vzorků.



Obr. 4.5 Změna polohy pístů během slinování SPS při teplotě 300 °C

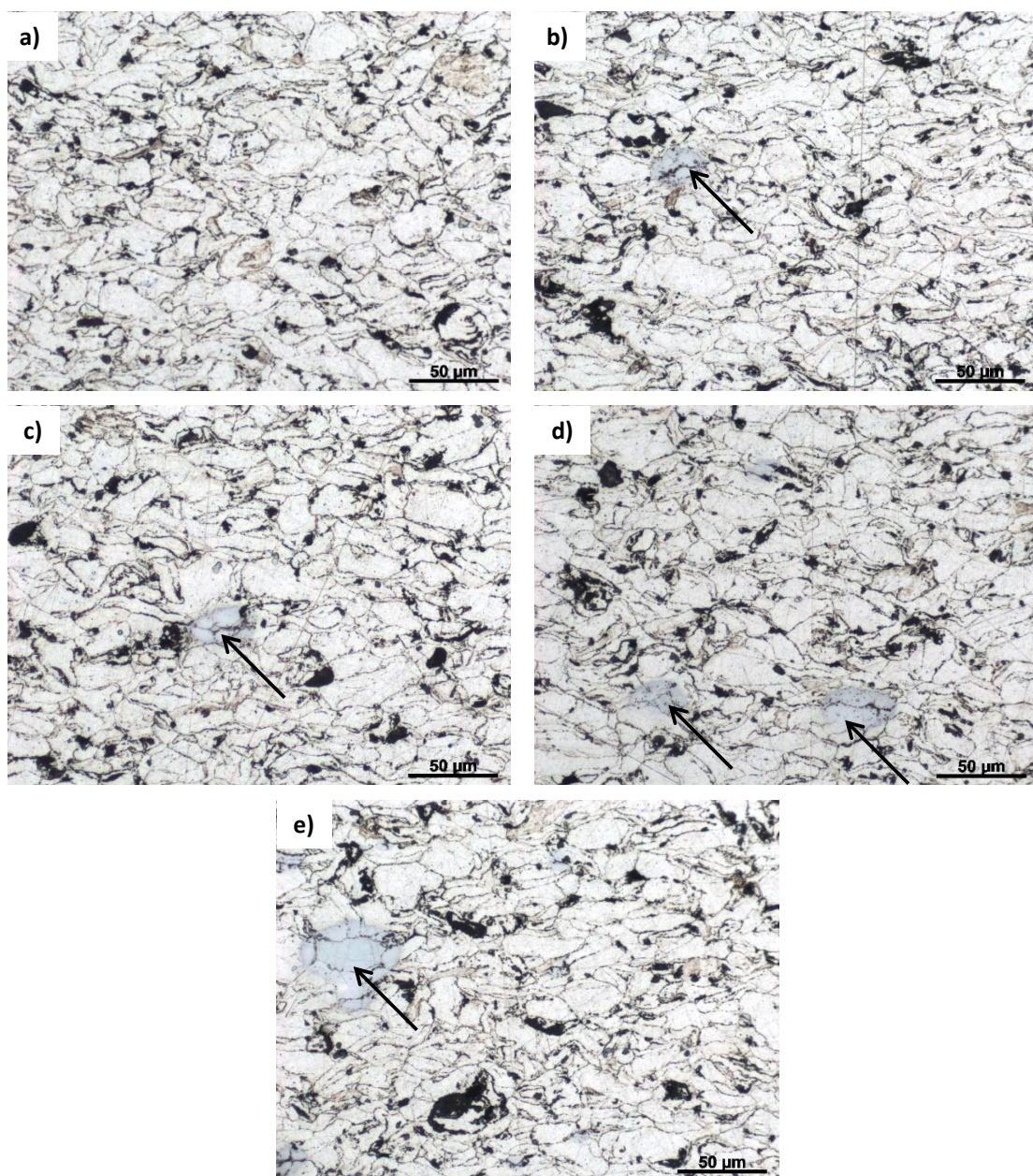


Obr. 4.6 Změna polohy pístů během slinování SPS při teplotě 400 °C

4.4 Výsledky experimentů

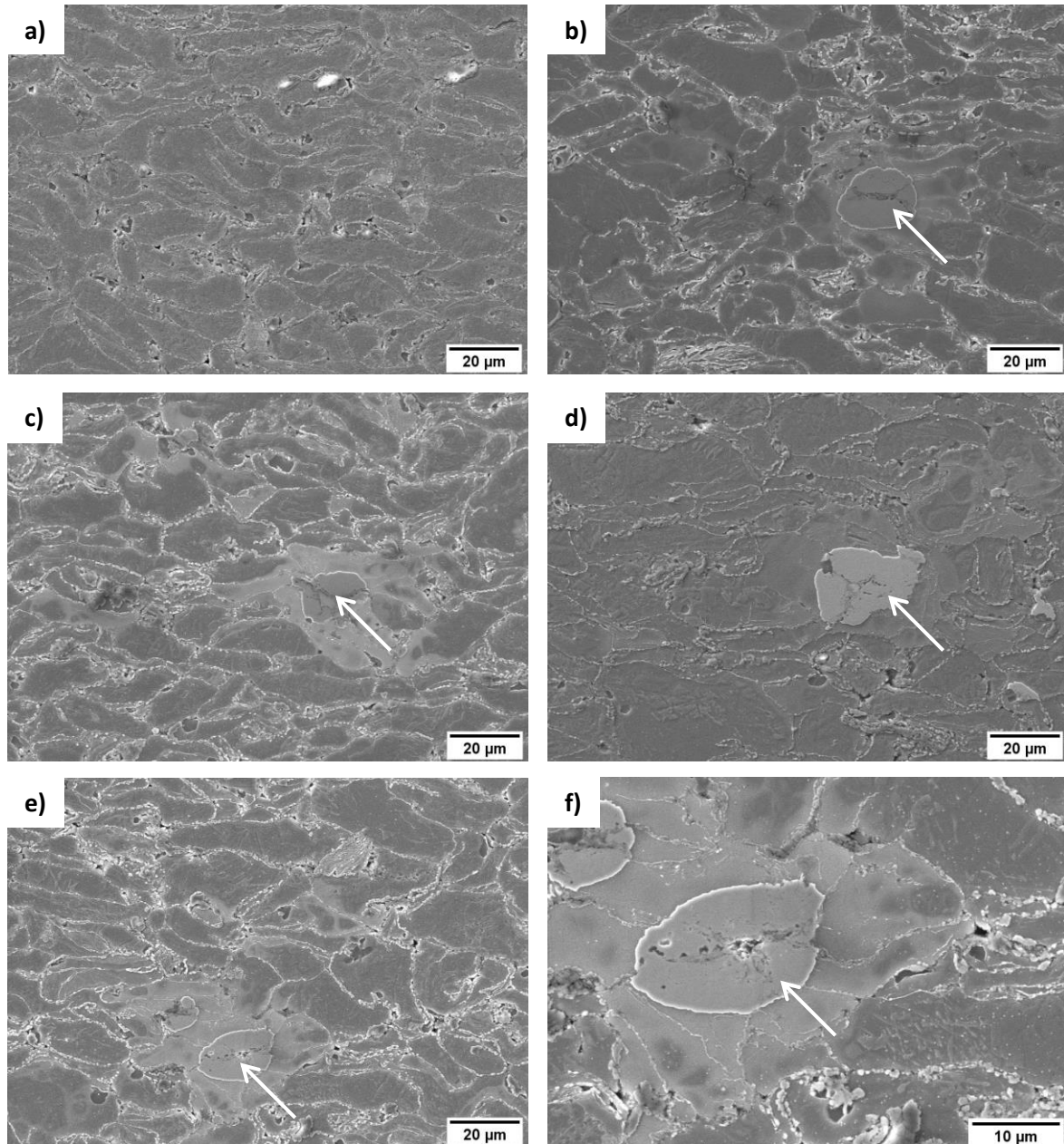
4.4.1 Mikrostruktura slinutých vzorků

Obrázky 4.7 a 4.9 zachycují mikrostrukturu vzorků slinovaných při teplotě 300 °C a 400 °C zobrazenou pomocí světelného mikroskopu. Ve struktuře jsou při obou teplotách jasně viditelné částice prášku, jejichž hranice zvýrazňují oxidy. Oxidy pokrývaly povrch prášku před slinováním a během slinování nedošlo k jejich odstranění. Černé útvary ve struktuře jsou tedy oxidy, případně póry. U vzorků slinovaných při teplotě 300 °C (Obr. 4.7 a 4.8) jsou ve struktuře viditelné částice hořčíkové matrice a částice intermetalické fáze, která vznikla na místě původních zinkových zrn (označené šipkami). Částice zinkového prášku mají tendenci tvořit shluky, proto jejich rozložení ve struktuře nemusí být zcela homogenní a dochází pak ke vzniku větších částic intermetalické fáze.



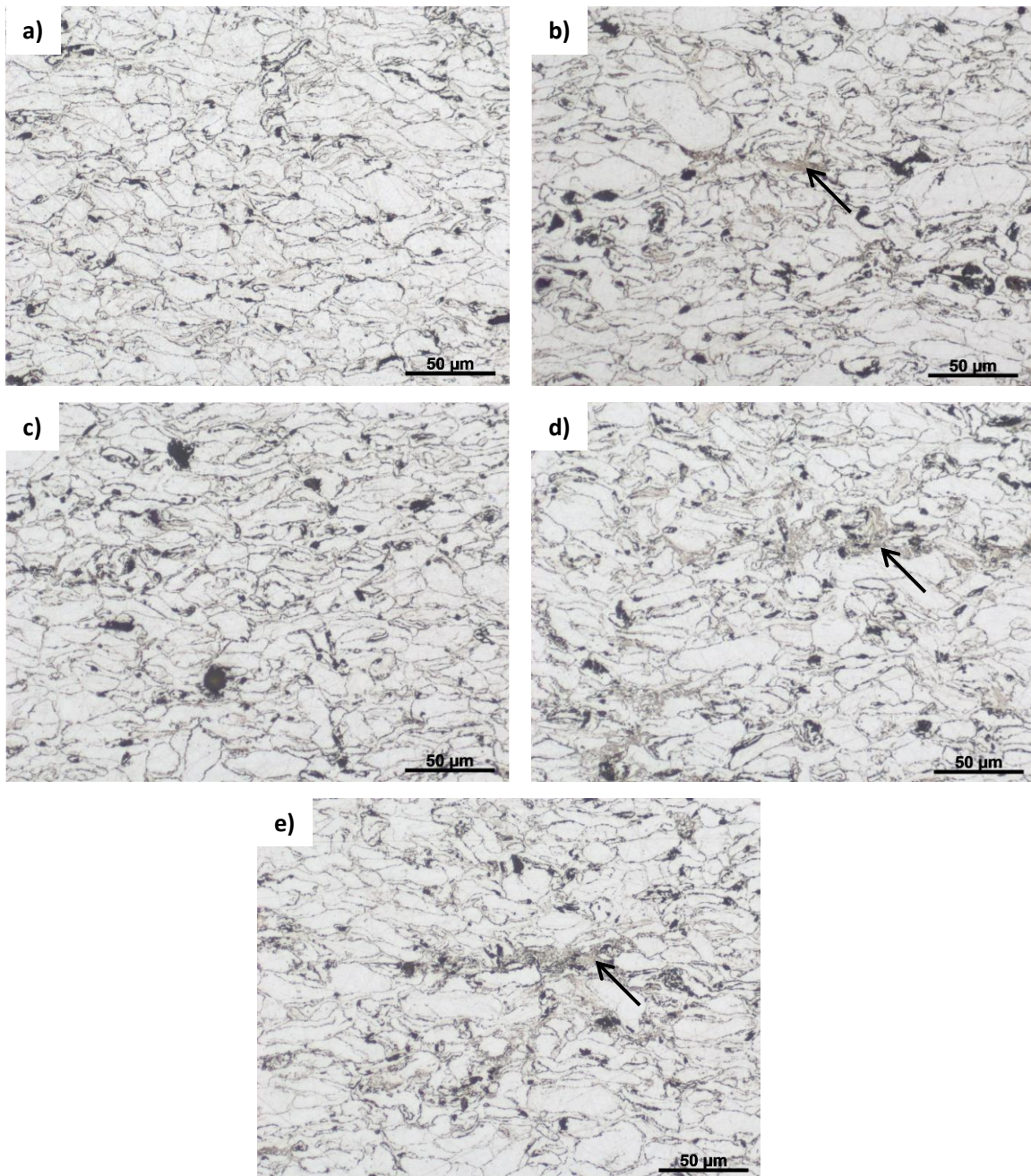
Obr. 4.7 Mikrostruktura vzorků slinovaných při teplotě 300 °C, SM, a) čistý Mg, b) Mg-1Zn, c) Mg-2Zn, d) Mg-3Zn, e) Mg-5Zn

Pro pozorování skenovacím elektronovým mikroskopem byl povrch vzorků naleptán. Strukturu naleptaných vzorků zachycenou skenovacím elektronovým mikroskopem pomocí sekundárních elektronů (SE) ukazují obrázky 4.8 a 4.10. Obrázek 4.8 zachycuje strukturu vzorků slinutých při teplotě 300 °C (intermetalická fáze je označena šipkami). Obrázky ukazují, že struktura vzorků obsahuje malé množství uzavřených pórů. U práškových materiálů se však špatně rozlišují póry od částic vytržených ze struktury během přípravy vzorků. Snímek 4.8 f) zachycuje detail částice intermetalické fáze ve struktuře.

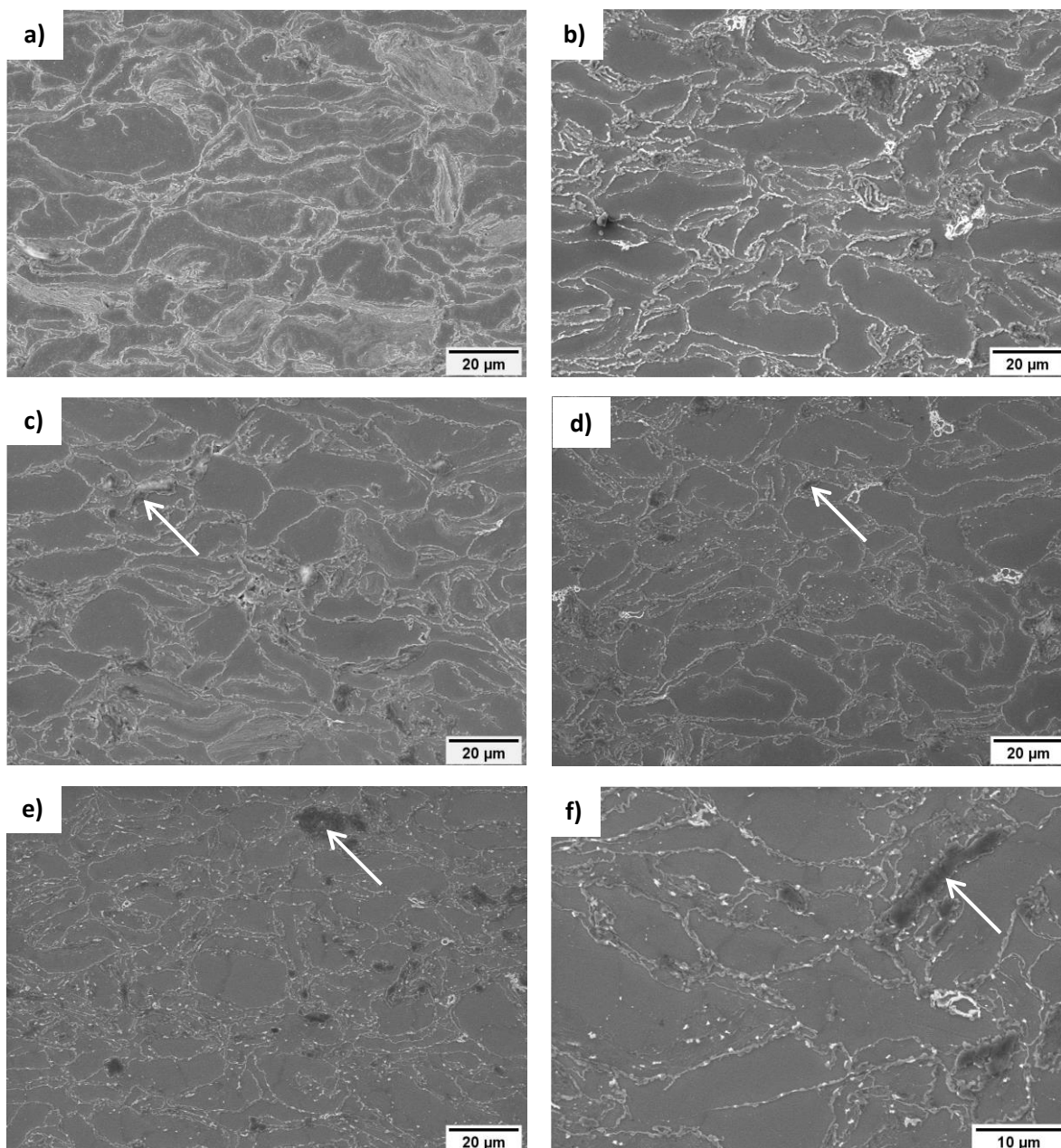


Obr. 4.8 Mikrostruktura vzorků slinovaných při teplotě 300 °C, SEM, SE a) čistý Mg, b) Mg-1Zn, c) Mg-2Zn, d) Mg-3Zn, e) Mg-5Zn, f) detail částice intermetalické fáze ve Mg-5Zn

U vzorků slinovaných při teplotě 400 °C (Obr. 4.9 a 4.10) jsou, stejně jako u teploty 300 °C, vidět hranice částic prášku zvýrazněné oxidy. Při této teplotě již zinek nevytvořil částice intermetalické fáze, ale intermetalická fáze se zinkem (označená šipkami) je rozložena podél hranic částic tvořených hořčíkovou maticí. Na snímcích z elektronového mikroskopu (Obr. 4.10) je opět patrné malé množství pórů, méně než u vzorků slinovaných při 300 °C. Na snímku 4.10 f) je detail hranice částic, na kterých se vyskytuje intermetalická fáze.



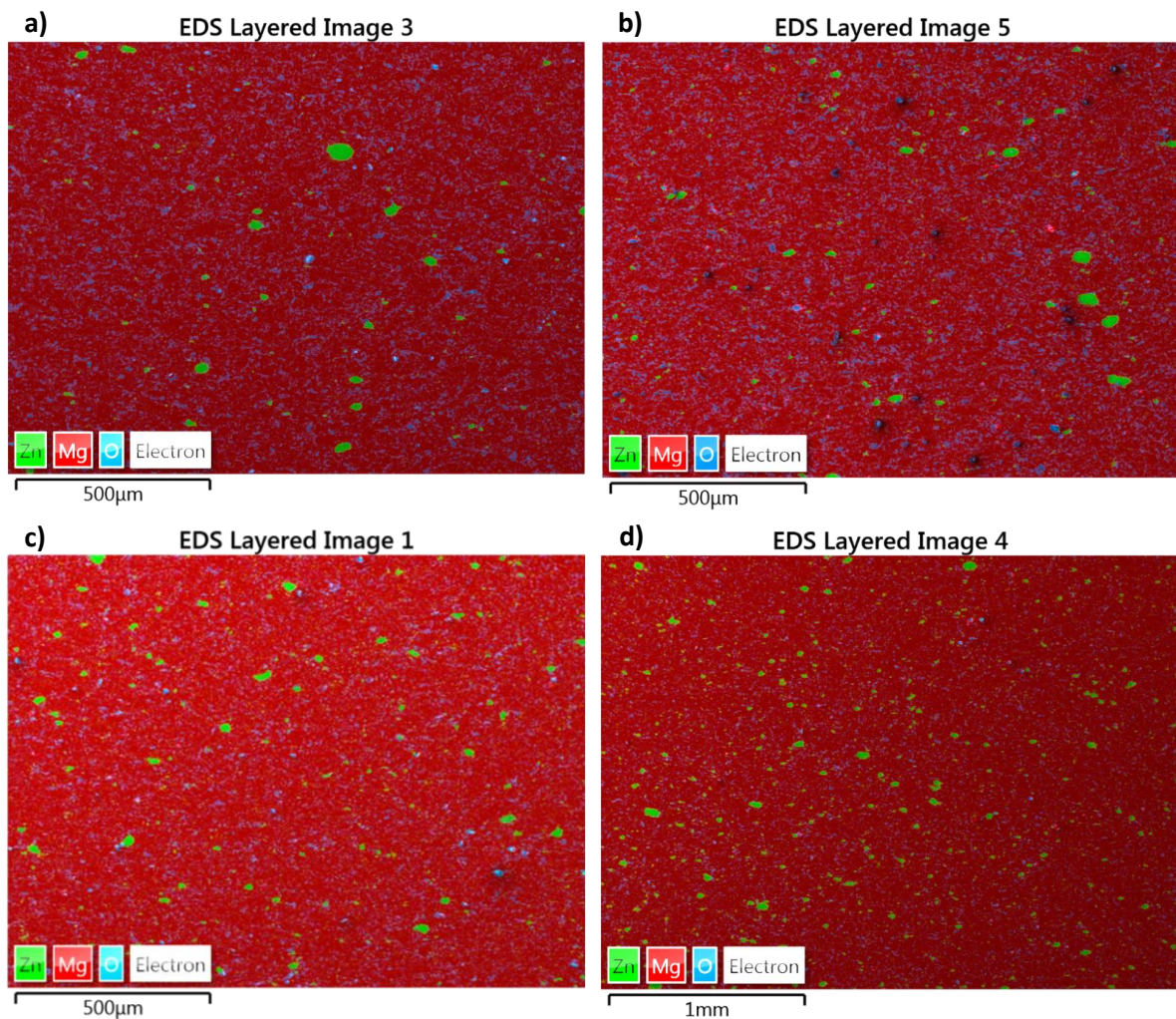
Obr. 4.9 Mikrostruktura vzorků slinovaných při teplotě 400 °C, SM, a) čistý Mg, b) Mg-1Zn, c) Mg-2Zn, d) Mg-3Zn, e) Mg-5Zn



Obr. 4.10 Mikrostruktura vzorků slinovaných při teplotě 400 °C, SEM, SE, a) čistý Mg, b) Mg-1Zn, c) Mg-2Zn, d) Mg-3Zn, e) Mg-5Zn, f) detail Mg-5Zn

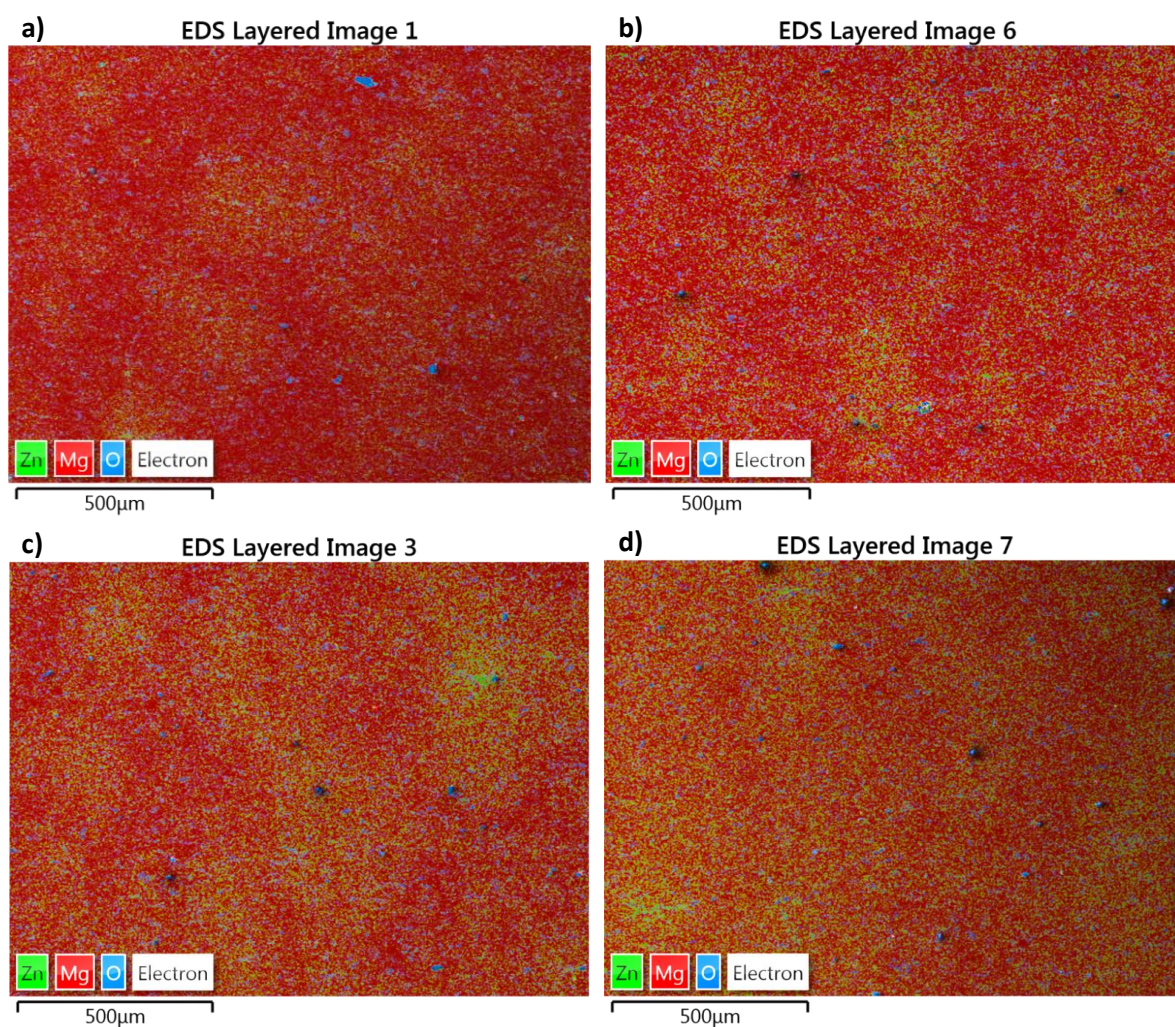
4.4.2 Prvková a fázová analýza složení vzorků

Pomocí EDS analýzy bylo zjištěno chemické složení vzorků a vytvořeny mapy prvkového složení. Ve slinutých materiálech se kromě hořčíku a zinku vyskytoval také kyslík, který byl převážně ve formě oxidů rozložen po hranicích částic. Na mapách lze pozorovat modře svítící částice oxidů ve struktuře. Kyslík je ve struktuře přítomen vzhledem k vysoké reaktivitě hořčíku. Na povrchu vzorků i hořčíkového prášku před slinutím se tvoří vrstva oxidů. Obrázek 4.11 zachycuje mapy chemického složení vzorků s obsahem zinku slinovaných při teplotě 300 °C. Z obrázku je patrné, že zinek není ve struktuře rozložen rovnoměrně, ale vyskytuje se zejména v částicích intermetalické fáze. Částice intermetalické fáze vznikly na místech původních zinkových částic. Obrázek 4.13 zachycuje ve větším detailu částici intermetalické fáze ve struktuře a je na něm patrný také výskyt kyslíku ve struktuře.

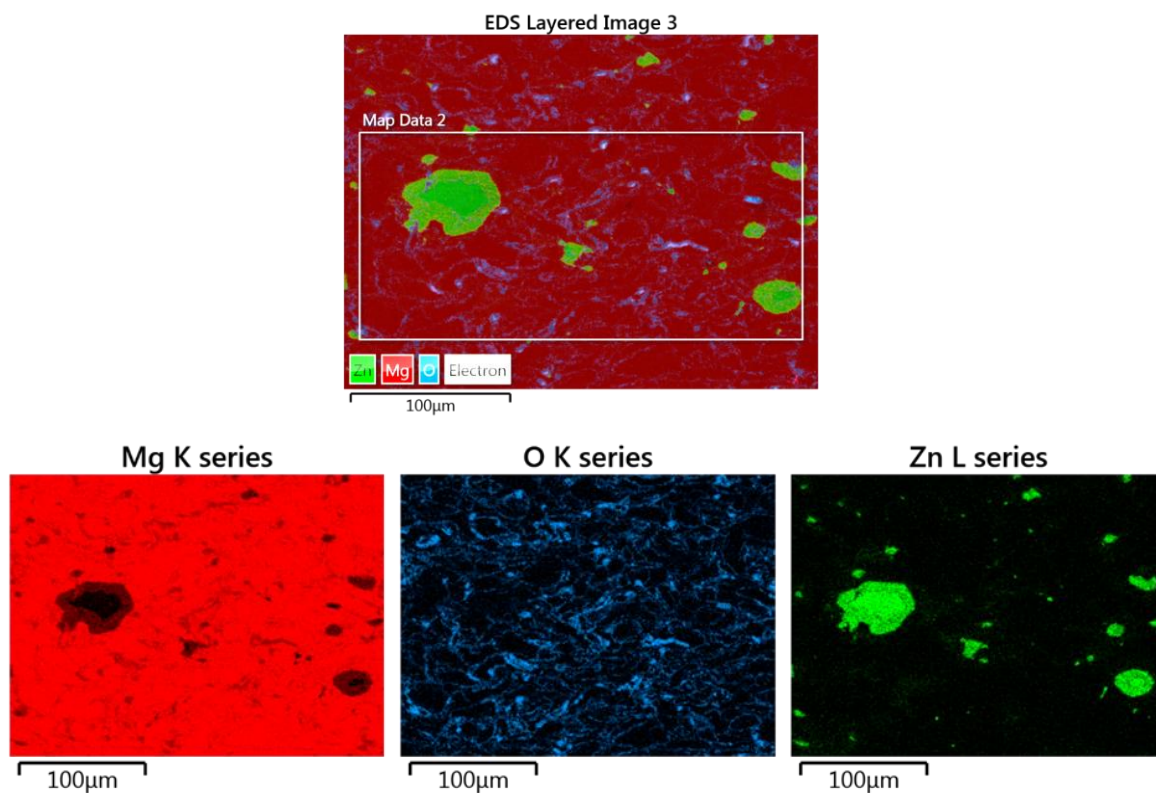


Obr. 4.11 Mapy chemického složení vzorků slinovaných při teplotě 300 °C a) 1 hm.% Zn, b) 2 hm. % Zn, c) 3 hm. % Zn, d) 5 hm. % Zn

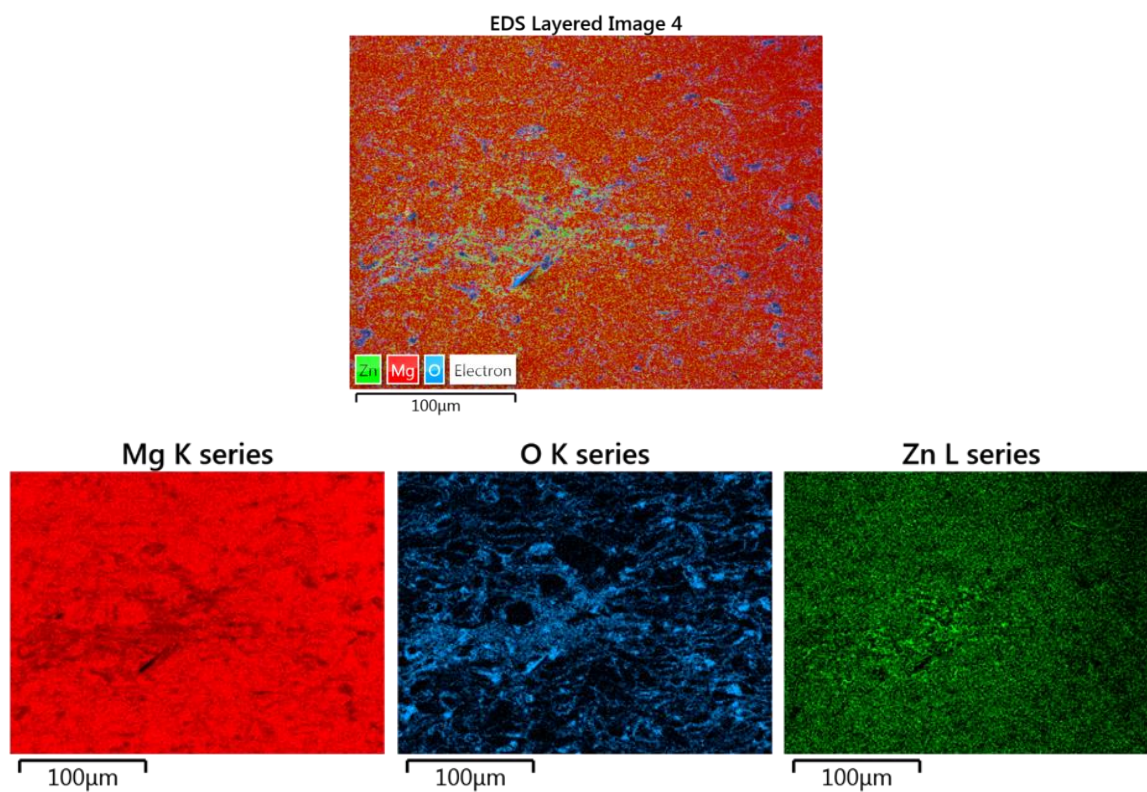
Na obrázku 4.12 jsou mapy chemického složení vzorků slinovaných při teplotě 400 °C. Rozložení zinku při teplotě 400 °C je více rovnoměrné než při teplotě 300 °C. Zinek při vyšší teplotě hlavně difunduje do hořčíku a tvoří s ním tuhý roztok. Při slinování došlo ke vzniku taveniny a díky tomu se intermetalická fáze rozložila podél hranic hořčíkových částic. Detail na obrázku 4.14 ukazuje, že v určitých místech je vyšší koncentrace zinku, což se shoduje se strukturou pozorovanou na světelném mikroskopu. I při této teplotě slinování je patrná přítomnost kyslíku ve struktuře, jak ukazuje obrázek 4.14.



Obr. 4.12 Mapy chemického složení vzorků slinovaných při 400 °C a) 1 hm.% Zn, b) 2 hm. % Zn, c) 3 hm. % Zn, d) 5 hm. % Zn (zvětšení 200×)

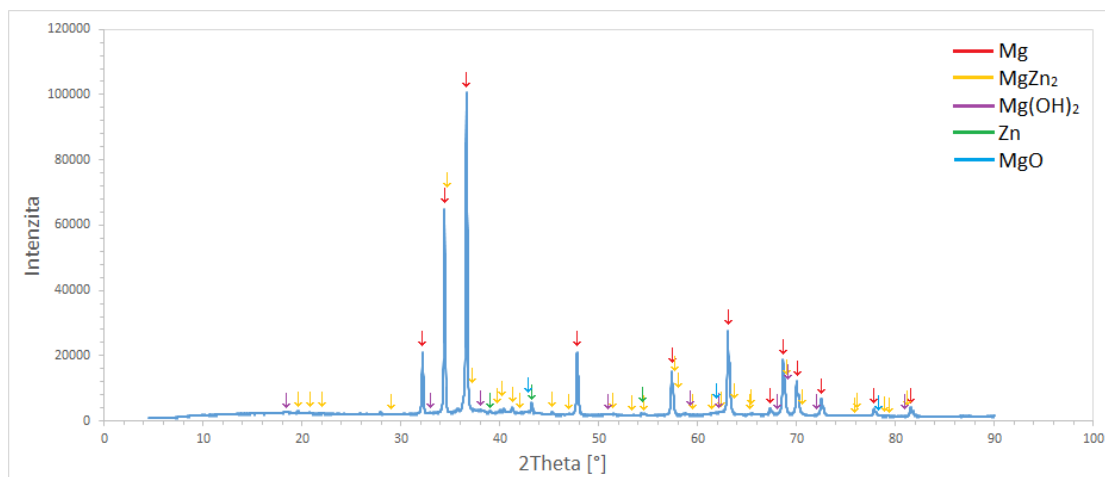


Obr. 4.13 Mapa chemického složení vzorku slinovaného při teplotě 300 °C a obsahem 5 hm. % Zn, detail

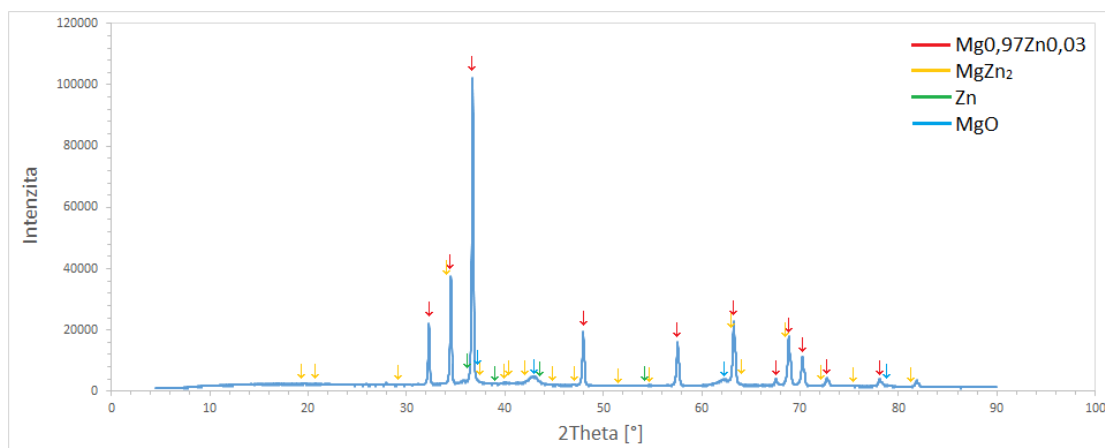


Obr. 4.14 Mapa chemického složení vzorku slinovaného při teplotě 400 °C a obsahem 3 hm. % Zn, detail

Pro zjištění, které intermetalické fáze se ve strukturách vyskytují, byla u vzorků s 5 hm. % Zn provedena analýza XRD. U vzorků slinovaných při 300 °C (Obr. 4.15) fázová analýza prokázala, že se struktura skládá převážně z hořčkové matrice a z částic intermetalické Lavesovy fáze $MgZn_2$. Vyskytovalo se zde také menší množství zinku, MgO a $Mg(OH)_2$. Fázové složení vzorků slinutých při 400 °C zachycuje spektrum na obrázku 4.16. Jak bylo patrné i z map chemického složení vytvořených metodou EDS, většina zinku u těchto vzorků vytvořila tuhý roztok zinku v hořčíku. Dále se pak ve struktuře vyskytoval čistý Zn a malý podíl intermetalické fáze $MgZn_2$ a MgO .



Obr. 4.15 XRD spektrum vzorku Mg-5Zn slinovaného při 300 °C



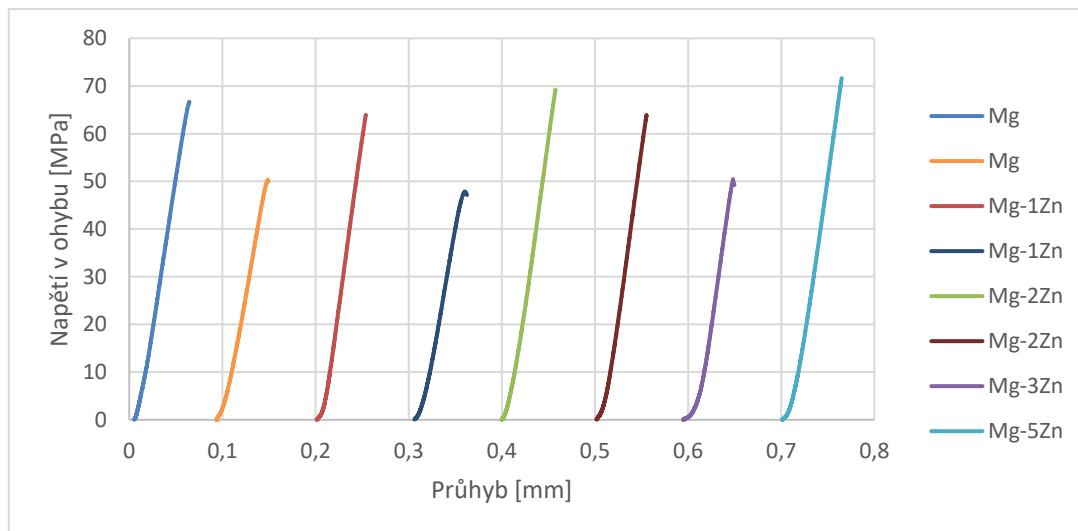
Obr. 4.16 XRD spektrum vzorku Mg-5Zn slinovaného při 400 °C

4.4.3 Pevnost v ohybu

Z každého materiálu byly připraveny dva vzorky pro zkoušku ohybem. U vzorků s obsahem 3 a 5 hm.% Zn slinutých při 300 °C došlo k prasknutí jednoho ze vzorků ještě před zkouškou, proto byl u těchto materiálů proveden test pouze na jednom vzorku. Průběh závislosti napětí na průhybu během ohybové zkoušky pro materiály slinované při teplotě 300 °C ukazuje obrázek 4.17 a naměřené hodnoty pevnosti v ohybu jsou zaznamenány v tabulce 4.3. Na hodnotách v tabulce 4.3 je patrné, že hodnoty meze pevnosti se pro jednotlivé vzorky se stejným složením liší. Nejvyšší hodnota meze pevnosti v ohybu 72 MPa byla u materiálů slinutých při 300 °C naměřena u vzorku s obsahem zinku 5 hm. % Zn.

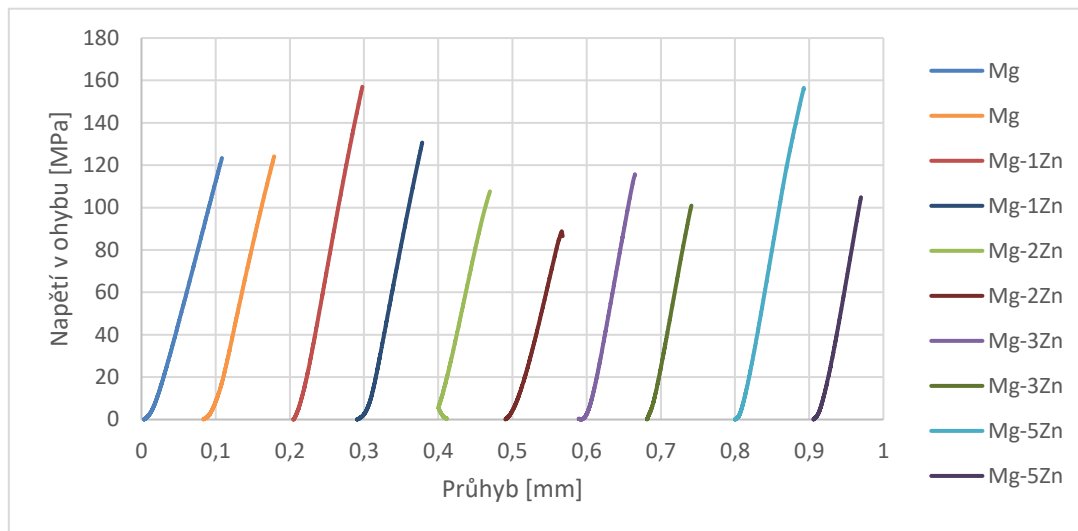
Tab. 4.3 Pevnosti v ohybu materiálů slinovaných při teplotách 300 °C a 400 °C

Složení vzorků	Mez pevnosti v ohybu R_{mo} [MPa]	
	300 °C	400 °C
Mg	50	124
	67	123
Mg-1Zn	64	157
	48	131
Mg-2Zn	70	108
	64	89
Mg-3Zn	50	116
	-	101
Mg-5Zn	72	105
	-	157



Obr. 4.17 Záznam měření tříbodového ohybu materiálů slinovaných při teplotě 300 °C

Obrázek 4.18 zachycuje průběh napětí v závislosti na průhybu během zkoušky v ohybu a vliv zinku na pevnost materiálů slinovaných při teplotě 400 °C. Výsledné meze pevnosti materiálů shrnuje tabulka 4.3. Data ukazují, že při slinování při teplotě 400 °C dosahují materiály vyšší pevnosti než při slinování při teplotě 300 °C. Nejvyšší hodnoty meze pevnosti v ohybu 157 MPa byly u materiálů slinovaných při 400 °C naměřeny u vzorků obsahujících 1 a 5 hm. % Zn. Při obsahu zinku 1 hm. % dochází ke zvýšení pevnosti oproti čistému hořčíku. Se zvyšujícím se obsahem zinku pak hodnoty klesají, až při obsahu 5 hm. % Zn dochází k navýšení, ovšem jen u jednoho vzorku.



Obr. 4.18 Záznam měření třibodového ohybu materiálů slinovaných při teplotě 400 °C

4.4.4 Tvrdość a mikrotvrdość

U vzorků byla na axiálním řezu naměřena mikrotvrdość a tvrdość dle Vickerse. Výsledky měření zachycují tabulky 4.4 a 4.5. Mikrotvrdość byla měřena při zatížení 5 g a tvrdość při zatížení 1 000 g. U vzorků slinovaných při teplotě 300 °C byla měřena mikrotvrdość v místě hořčkové matrice a pak také mikrotvrdość částic intermetalické fáze. U vzorků slinovaných při teplotě 400 °C byla intermetalická fáze v malém množství rozložena podél hranic částic hořčkové matrice a měření její tvrdości nebylo možné.

V tabulce 4.4 je patrné zvyšování mikrotvrdości se zvyšujícím se obsahem zinku ve vzorcích. Tento trend je shodný pro teplotu 300 °C i 400 °C. Z měření mikrotvrdości intermetalické fáze se ukazuje velký rozdíl v mikrotvrdości hořčkové matrice a intermetalických fází. Zatímco mikrotvrdość hořčkové matrice se pohybuje okolo 50 HV0,005, mikrotvrdość intermetalických částic dosahuje až hodnoty 479 HV0,005.

Tab. 4.4 Naměřené hodnoty mikrotvrdości HV0,005 vzorků slinovaných při 300 °C a 400 °C

Složení vzorků	300 °C		400 °C
	Oblast Mg	Oblast intermetalika	
Mg	45		57
Mg-1Zn	48	393	77
Mg-2Zn	50	393	76
Mg-3Zn	52	425	82
Mg-5Zn	55	479	89

Také z naměřených hodnot tvrdości (Tab. 4.5) vyplývá trend zvyšující se tvrdości materiálu se zvyšujícím se obsahem zinku pro obě slinovací teploty. Naměřené hodnoty tvrdości se blíží hodnotám mikrotvrdości hořčkové matrice pro teplotu 300 °C a hodnotám mikrotvrdości naměřených pro teplotu 400 °C.

Tab. 4.5 Naměřené hodnoty tvrdości HV1 vzorků slinovaných při 300 °C a 400 °C

Složení vzorků	300 °C	400 °C
Mg	45 ± 1	58 ± 2
Mg-1Zn	49 ± 1	78 ± 3
Mg-2Zn	50 ± 1	76 ± 4
Mg-3Zn	52 ± 2	82 ± 3
Mg-5Zn	55 ± 1	89 ± 2

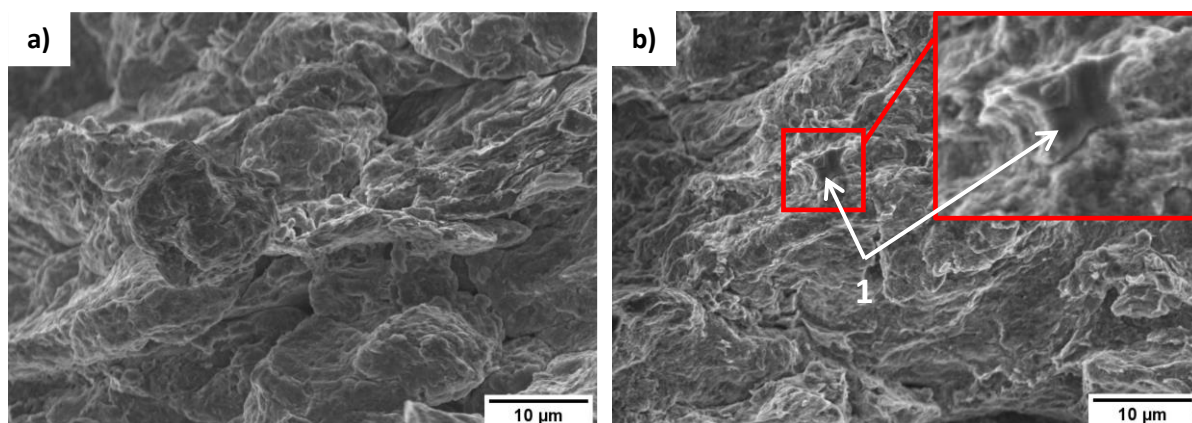
4.4.5 Fraktografické hodnocení

Na vzorcích ze zkoušky tříbodovým ohybem bylo provedeno fraktografické hodnocení lomových ploch pomocí SEM. K hodnocení byly vybrány vzorky čistého Mg a směsí Mg s obsahem zinku 2 a 5 hm. %. Charakter lomů materiálů slinovaných při 300 °C i 400 °C je štěpný. Na lomových plochách lze pozorovat lom interkrytalický, tedy podél hranic práškových částic a částečně také transkrytalické štěpné porušení některých částic. Lomové plochy materiálů jsou přiloženy v příloze 1 na obrázcích P1 a P2.

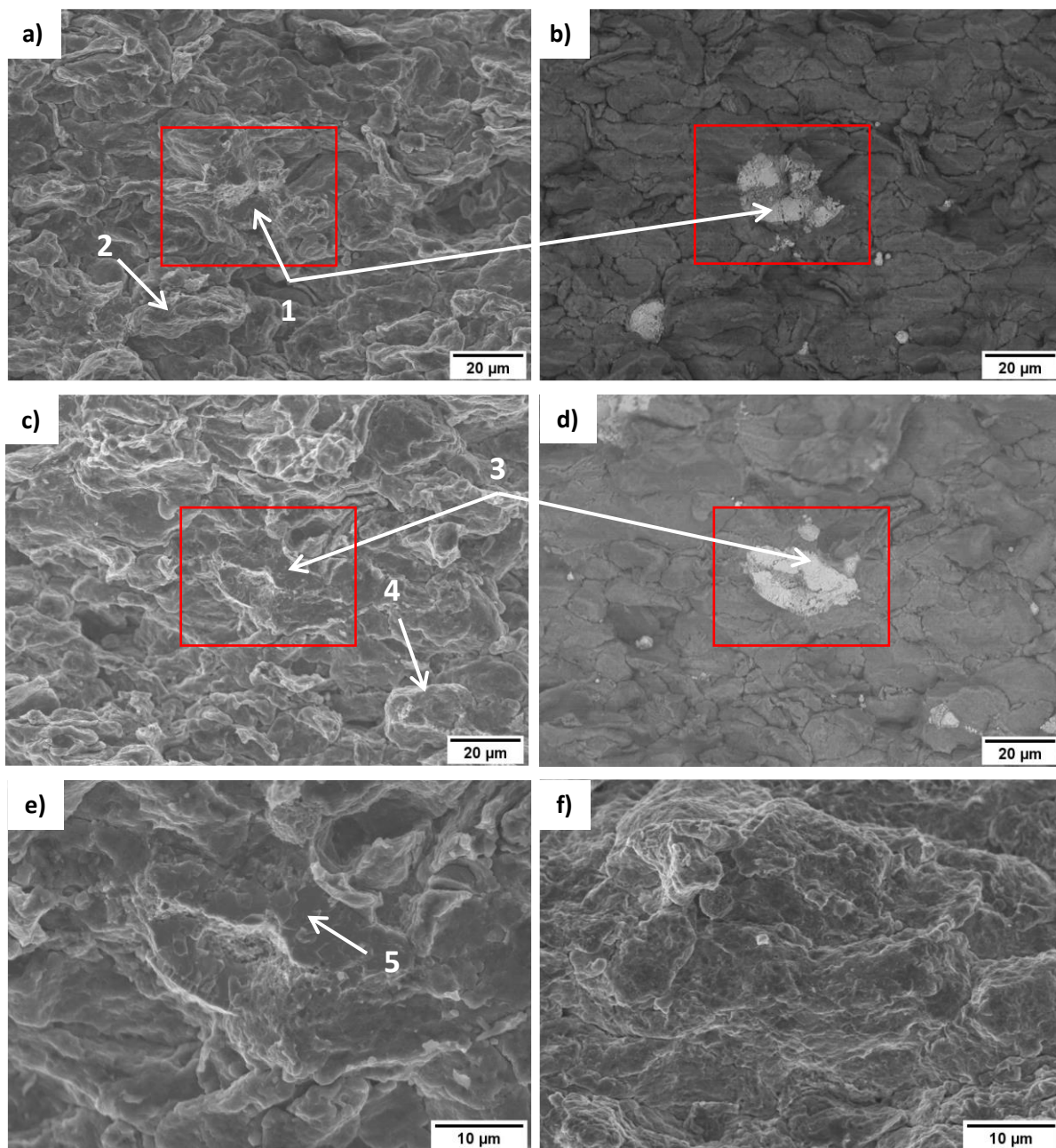
Obrázek 4.19 zachycuje lomové plochy čistého hořčíku slinutého při 300 °C a 400 °C. U čistého hořčíku slinutého při 300 °C (Obr. 4.19 a) lze na lomové ploše pozorovat interkrytalický štěpný lom po hranicích práškových částic a deformované částice původního prášku. Hořčík slinutý při teplotě 400 °C (Obr- 4.19 b) vykazoval také převážně interkrytalický štěpný lom, ale na lomové ploše se vyskytovala i místa, kde docházelo k transkrytalickému lomu (Obr. 4.19 b-1). Opět je možno pozorovat značně deformované částice původního prášku.

U vzorků slinutých při 300 °C s obsahem zinku 2 a 5 hm. % (Obr. 4.20) se vyskytuje taktéž interkrytalický štěpný lom po hranicích původních částic hořčíku. Lze pozorovat, že docházelo k vylomení částic prášku (Obr. 4.20 a-2, b-4). Částice byly oproti původnímu tvaru prášku také zdeformované (Obr. 4.20 f). Na lomových plochách jsou pak také patrná místa, kde docházelo k transkrytalickému štěpení (Obr. 4.20 a-1, b-3). Snímek ze stejného místa pořízený v režimu zpětně odražených elektronů (BSE) (Obr. 4.20 b, c) dokládá, že došlo k transkrytalickému štěpení částic intermetalické fáze vyskytujících se ve struktuře po slinování při teplotě 300 °C. Na detailu lomu intermetalické částice jsou patrné štěpné fazety typické pro transkrytalický štěpný lom (Obr.4.20 e-5).

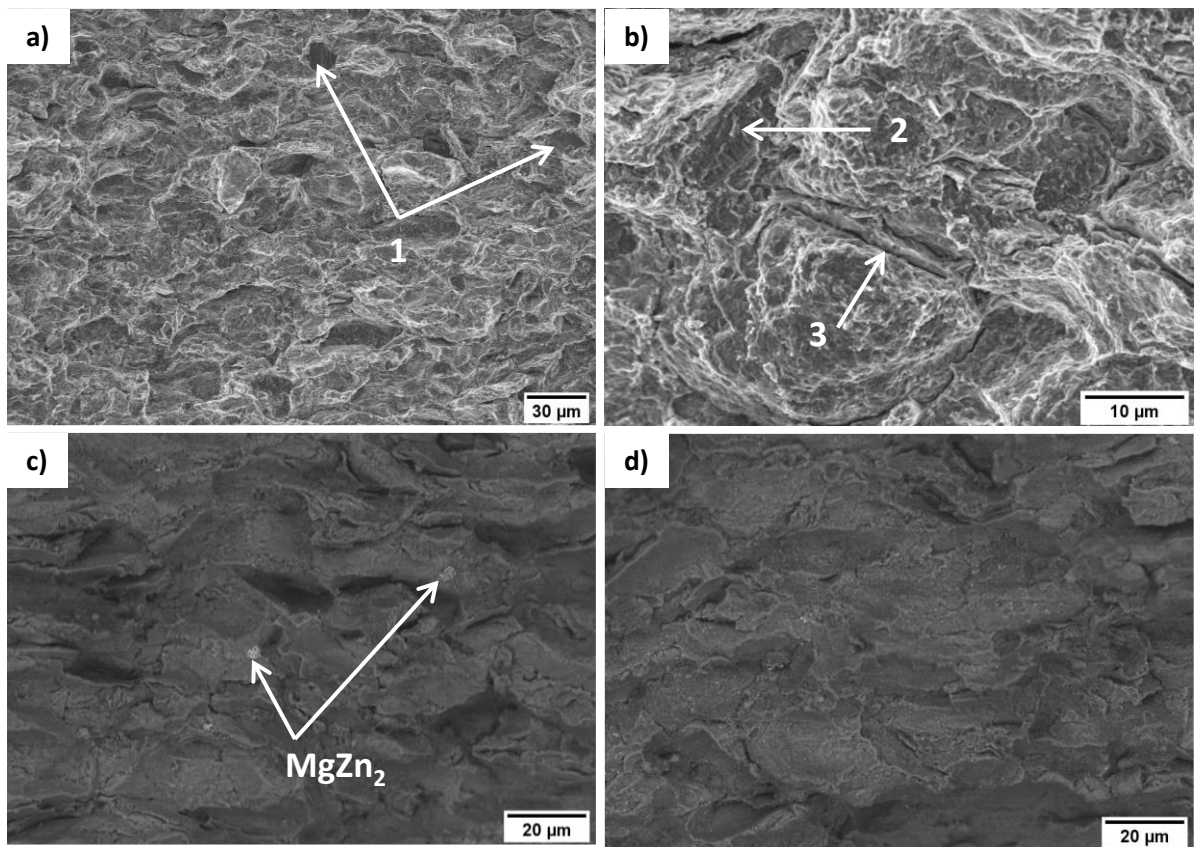
Vzorky slinuté při 400 °C vykazují větší deformace původních zrn a nejsou také tolik patrné hranice částic. Lomové plochy vzorků s obsahem 2 a 5 hm. % Zn slinutých při teplotě 400 °C (Obr. 4.21) vykazují opět převážně interkrytalický štěpný lom, ale vyskytuje se zde také transkrytalický štěpný lom (Obr. 4.21 a-1, b-2). Zobrazení lomové plochy pomocí zpětně odražených elektronů (Obr. 4.21 c, d) ukazuje, že se na lomové ploše vyskytují částice obsahující zinek. Na lomových plochách jsou viditelné trhliny mezi částicemi prášku (Obr. 4.21 f-3).



Obr. 4.19 Lomové plochy čistého hořčíku slinutého při a) 300 °C, b) 400 °C, zobrazené pomocí SEM



Obr. 4.20 Lomové plochy materiálu slinutých při teplotě 300 °C, zobrazeno pomocí SEM, a) Mg-2Zn, SE, b) Mg-2Zn, BSE, c) Mg-5Zn, SE, d) Mg-5Zn, BSE, e) detail částice intermetalické fáze v Mg-5Zn, SE, f) detail lomové plochy Mg-5Zn, SE



Obr. 4.21 Lomové plochy materiálu slinutých při teplotě 400 °C, zobrazeno pomocí SEM,
 a) Mg-2Zn, SE, b) Mg-5Zn, SE, c) Mg-2Zn, BSE, d) Mg-5Zn, BSE

5 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Slinováním jiskrovým výbojem byly připraveny dvě série vzorků z hořčíkového prášku s obsahem zinku 0, 1, 2, 3, a 5 hm. %. První série byla vytvořena za teploty 300 °C a druhá za teploty 400 °C, ostatní parametry byly u obou sérií stejné – a to tlak 80 MPa a výdrž na teplotě po dobu 10 minut.

Jak vyplývá ze snímků ze světelného mikroskopu, struktura materiálů s obsahem zinku připravených při teplotě 300 °C se skládá z hořčíkové matrice a částic intermetalické fáze $MgZn_2$ v místech původních částic zinku. Slinování při teplotě 300 °C probíhalo difúzí v tuhé fázi. Zinek za této teploty difunduje do hořčíkové matrice méně než při teplotě 400 °C. Dle EDS analýzy se vyskytuje zejména v částicích intermetalické fáze, která vzniká přednostně. Protože menší částice zinku mají tendenci se shlukovat a připojovat k větším částicím, vyskytují se ve struktuře větší částice intermetalické fáze. Částice intermetalické fáze jsou ve struktuře rozloženy rovnoměrně a jejich počet roste se zvyšujícím se obsahem zinku. Ve struktuře vzniká tuhý roztok zinku v hořčíku, ale z EDS analýzy vyplývá mnohem menší obsah zinku v tuhém roztoku, než je tomu u teploty 400 °C. Vznik intermetalické Lavesovy fáze $MgZn_2$ na rozhraní zinku a hořčíku potvrzuje také práce [63], kde byl připravován vrstevnatý materiál pomocí práškové metalurgie (lisování 500 MPa, slinování 300 °C).

Při slinování vzorků s obsahem zinku při teplotě 400 °C dle binárního diagramu Mg-Zn (Obr. 3.3) probíhá slinování za přítomnosti taveniny. Tavenina se během slinování rozšíří mezi hořčíkové částice a vytvoří strukturu intermetalické fáze na hranicích hořčíkových částic. Vyšší teplota slinování napomáhá difúzi. Na EDS prvkových mapách struktury i z XRD analýzy je patrné, že zinek při teplotě 400 °C především difundoval do hořčíkové matrice a tvořil tuhý roztok. Na hranicích částic hořčíkové matrice se pak vyskytovalo malé množství intermetalické fáze $MgZn_2$, ve struktuře byl také XRD analýzou zaznamenán čistý zinek. Rozložení zinku ve struktuře vzorků slinovaných při teplotě 400 °C je díky vyšší difúzi více homogenní než u vzorků slinovaných při teplotě 300 °C. Struktura tvořená částicemi hořčíkové matrice s intermetalickou fází rozloženou po hranicích těchto částic se vyskytuje také u vzorků vytvořených běžnými metodami práškové metalurgie, jako je lisování kompaktní a slinování v peci, jak dokládají zdroje [64, 65]. Práce [64] potvrzuje výskyt $MgZn_2$ fáze na hranicích částic α -Mg matrice u materiálů Mg-3Zn a Mg-4Zn lisovaných tlakem 100 MPa slinovaných při 620 °C. Ve studii [65] se pak na hranicích zrn vyskytovala intermetalická fáze MgZn nebo Mg_7Zn_3 při lisování tlakem 530 MPa a slinování při teplotě 575 °C. U vzorků s obsahem zinku 50 hm. % v práci [57], které byly připraveny mechanickým legováním a SPS procesem (270 °C, 5 minut), byla prokázána přítomnost Mg, MgZn, $MgZn_2$ a Mg_2Zn_{11} ve struktuře.

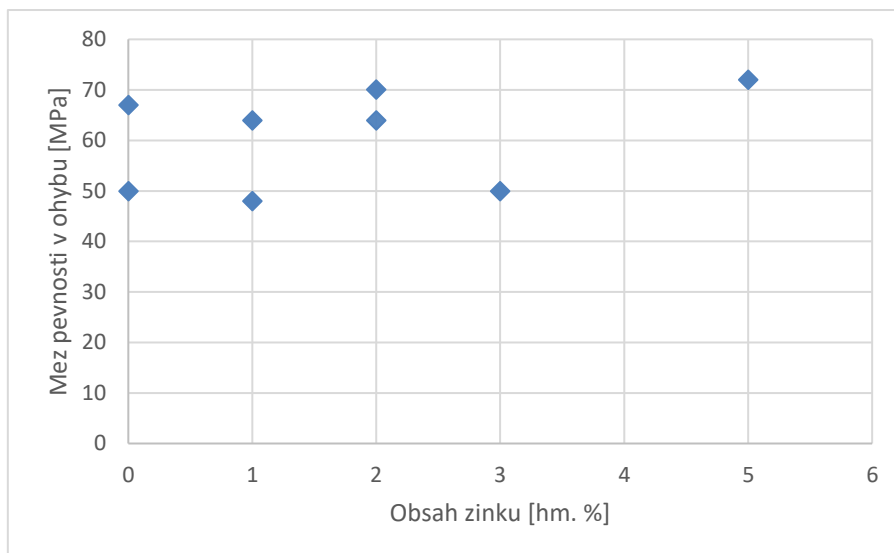
Na snímcích ze světelného mikroskopu i na EDS mapách složení lze pozorovat přítomnost kyslíku ve struktuře. Vzhledem k vysoké reaktivitě hořčíku s kyslíkem se na povrchu práškového materiálu tvoří vrstva oxidů, která brání slinování. Některé práce [47, 48] dokládají odstranění této vrstvy během SPS procesu. Efekt úplného čištění povrchu prášků od oxidické vrstvy se však při slinování Mg-Zn prášků při teplotě 300 °C i 400 °C nepotvrdil. Oxidy na povrchu částic během SPS působením tepla a tlaku popraskaly a umožnily tak slinutí materiálů, ale jsou stále přítomné ve struktuře na hranicích částic. Kvalitu slinutí materiálu je nutné posuzovat nejen podle struktury, ale především dle mechanických vlastností výsledného

materiálu. Ve struktuře totiž oxidy zvýrazňují hranice částic i pokud jsou jinak částice dobře propojené. Efekt čištění povrchu částic hořčíku při SPS byl vyvrácen také v práci [66], kde docházelo ke slinování čistého hořčíku při 605 °C při tlaku 60 MPa a času výdrže 5 minut; ve struktuře byly také patrné zbytky oxidů.

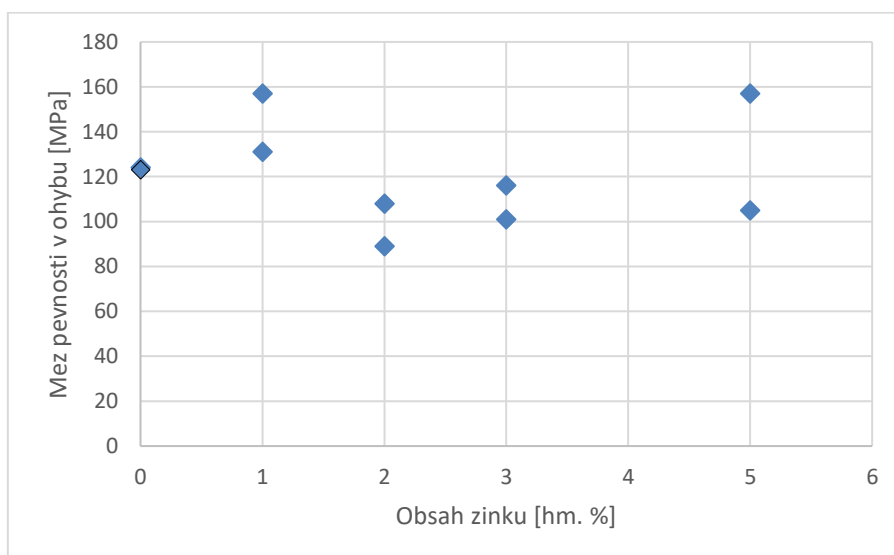
Ve struktuře vzorků zobrazené pomocí SEM je patrný výskyt malého množství mikropórů ve struktuře, které se však špatně odlišují od částic odštipnutých během přípravy vzorků. Atomy zinku mají menší poloměr než atomy hořčíku a také menší aktivační energii potřebnou k migraci než atomy hořčíku. Difúze zinkových atomů do hořčikové matrice je proto rychlejší než difúze atomů hořčíku do zinku. Zinek snadno difunduje do hořčikové matrice a tvoří tuhý roztok a intermetalické fáze směrem do hořčikové matrice. Rozdílná rychlost difúze atomů na rozhraní může způsobit tzv. Kirkendallův jev, kvůli kterému je možný vznik mikropórů ve struktuře. Na redukci mikropórů má však pozitivní vliv tlak působící na vzorek během slinování. Při zobrazení lomové plochy vzorků slinutých při teplotě 300 °C (Obr. 4.20) pomocí zpětně odražených elektronů byl uvnitř částice intermetalické fáze zaznamenán pór, který mohl vzniknout právě v důsledku Kirkendallova jevu [64, 67].

Zkouškou třibodovým ohybem byla zjištěna mez pevnosti v ohybu materiálů. Pro každý vzorek byly naměřeny dvě hodnoty mezí pevnosti v ohybu. Ze získaných výsledků vyplývá, že vyšší pevnosti dosahovaly materiály slinuté při teplotě 400 °C. U vzorků slinutých při teplotě 300 °C (Obr. 4.22) dosahoval vysoké pevnosti materiál s 2 hm. % Zn a nejvyšší pevnost v ohybu 71,6 MPa byla naměřena u vzorku s 5 hm. % Zn. U materiálů slinutých při teplotě 400 °C (Obr. 4.23) došlo ke zvýšení pevnosti s přidavkem 1 hm. % Zn oproti čistému hořčíku. Poté se zvyšujícím se obsahem zinku pevnost klesala a navýšení nastalo až u vzorku s 5 hm. % Zn. Nejvyšší hodnoty pevnosti v ohybu 157 MPa byly naměřeny pro vzorky obsahující 1 a 5 hm. % Zn. Zvyšování pevnosti s přidavkem zinku lze vysvětlit zpevnováním tuhého roztoku, kdy atomy zinku v hořčikové matici způsobí distorzi mřížky. Menší pevnosti materiálů mohou svědčit o nedokonalém slinutí práškových částic, kterému brání oxidická vrstva na povrchu prášků. Pevnost materiálu může ovlivňovat také přítomnost Lavesovy fáze $MgZn_2$ ve struktuře. Lavesova fáze je tvrdá, ale křehká a může mít negativní vliv na pevnosti materiálu [68]. Březina et al. [69] zaznamenali u čistého hořčíku lisovaného za tepla při teplotě 400 °C tlakem 400 C pevnost v ohybu 250 MPa. Rostoucí hodnoty pevnosti v ohybu se zvyšujícím se obsahem zinku do 3 hm. % Zn a pokles při obsahu 4 hm. % Zn byl zaznamenán v práci [64], kde byly vzorky připraveny lisováním při tlaku 100 MPa a slinováním v peci při teplotě 620 MPa. Naměřili pevnost v ohybu 123,6 MPa u vzorku Mg-3Zn.

Z pozorování lomových ploch lze konstatovat, že u vzorků docházelo k převážně interkrystalickému štěpnému lomu po hranicích práškových částic. U vzorků slinutých při teplotě 300 °C byl pozorován interkrystalický lom po hranicích hořčikových částic a transkrystalický štěpný lom částic křehké intermetalické fáze $MgZn_2$. U vzorků slinutých při teplotě 400 °C se vyskytoval interkrystalický štěpný lom hořčikové matrice a částečně také transkrystalické štěpení. Snímky lomových ploch pořízené v režimu zpětně odražených elektronů u vzorků slinutých při teplotě 400 °C (Obr. 4.21 c, d) dokládají na povrchu částic hořčikové matrice výskyt částic s obsahem zinku, jedná se nejspíše o intermetalickou fázi $MgZn_2$, potvrzenou XRD analýzou. Při porovnání lomových ploch je patrné, že u vzorků slinutých při 400 °C dochází k lepšímu slinutí částic a jejich větší deformaci.



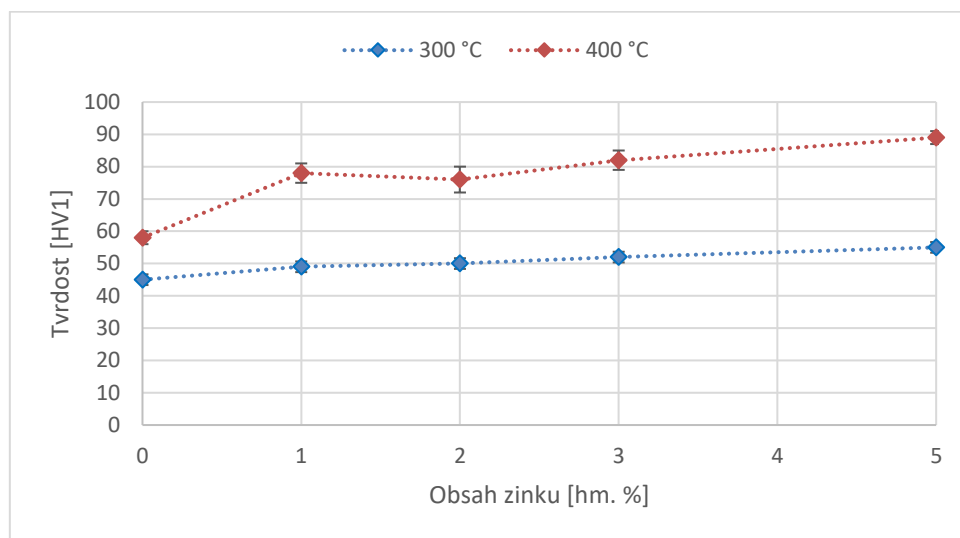
Obr. 4.22 Mez pevnosti materiálů slinovaných při teplotě 300 °C



Obr. 4.23 Mez pevnosti materiálů slinovaných při teplotě 400 °C

Z naměřených hodnot mikrotvrlosti lze vypožorovat zvýšení mikrotvrlosti hořčíkové matrice se zvyšujícím se obsahem zinku. Zvýšení mikrotvrlosti lze připsat vzniku tuhého roztoku zinku v hořčíku. Mikrotvrlost intermetalické fáze u vzorků slinovaných při teplotě 300 °C dosahuje až hodnoty 479 HV_{0,005} a je výrazně vyšší než mikrotvrlost hořčíkové matrice. Intermetalická fáze bude proto také přispívat ke zvyšování tvrdosti materiálu. Zvyšující se mikrotvrlost materiálu Mg-Zn se zvyšujícím se obsahem zinku od 0 do 4 hm. % dokládá také studie [64], kde byly materiály připraveny pomocí práškové metalurgie, konkrétně lisováním kompakťů při 100 MPa a slinováním v peci s argonovou atmosférou při 620 °C po dobu 2 hodin. V práci [70] byla naměřena mikrotvrlost mechanicky legované Mg-6Zn slitiny lisované při 400 MPa slinuté při 300 °C v peci s argonovou atmosférou přibližně 60 HV_{0,3}. Ve studii [68] slitina Mg-10Zn lisovaná za tepla tlakem 500 MPa a teplotou 300 °C vykazovala mikrotvrlost hořčíkové matrice 58 ± 1 HV_{0,025} a intermetalické fáze MgZn₂

323 ± 12 HV_{0,025}. U čistého hořčíku zpracovaného lisováním při tlaku 500 MPa a slinováním při teplotě 300 °C byla naměřena mikrotvrdość 65 HV_{0,025} [69]. Při porovnání těchto hodnot se vzorky vytvořené pomocí SPS, mají vzorky slinuté metodou SPS při teplotě 300 °C menší hodnoty mikrotvrdości. Spolehlivé srovnání hodnot však není možné vzhledem k rozdílnému obsahu zinku a rozdílným vlastnostem prášků.



Obr. 4.24 Závislost naměřené tvrdosti na obsahu zinku pro slinovací teploty 300 °C a 400 °C

Stejný trend jako hodnoty mikrotvrdości, tedy zvyšující se tvrdost se zvyšujícím se obsahem zinku, vykazují také naměřené hodnoty tvrdosti. Jak je vidět na obrázku 4.24, hodnoty tvrdosti pro vzorky slinované při teplotě 400 °C jsou vyšší než pro teplotu 300 °C. Rostoucí hodnoty tvrdosti s obsahem zinku lze připsat přítomnosti většího množství intermetalických fází ve struktuře a většímu vytvrzení hořčíkové matrice atomy zinku. Nejvyšší tvrdost 89 ± 2 HV₁ byla naměřena u vzorku obsahujícího 5 hm. % Zn slinutého při teplotě 400 °C. Zvyšující se tvrdost se zvyšujícím se obsahem zinku by také mohla souviset s pozitivním vlivem přídavku zinku na slinování hořčíkového materiálu. Materiál s lepším propojením práškových částic by měl vykazovat lepší mechanické vlastnosti. Ke slinutí materiálů přispívá také vyšší teplota slinování, která podporuje difúzi a umožňuje lepší deformaci hořčíkových částic. U slitiny Mg-3Zn slinuté při teplotě 400 °C byla naměřena tvrdost 82 ± 3 HV₁, což je hodnota vyšší, než které dosahovala slitina Mg-3Zn vytvořená ve studii [71]. V této studii byla slitina Mg-3Zn zpracována pomocí SPS při tlaku 80 MPa a výdrži 5 minut na teplotě 450 °C a 5 minut na teplotě 500 °C a materiál vykazoval tvrdost přibližně 75 HV₁. U mechanicky legované slitiny Mg-Zn s 50 hm. % Zn vytvořené ve studii [57] slinované pomocí SPS při 270 °C byla naměřena tvrdost dle Vickerse 258 HV₅. Tvrdość práškových materiálů však závisí kromě parametrů použitých při slinování také na velikosti a typu prášku, proto není možné spolehlivé porovnání hodnot tvrdosti.

6 ZÁVĚR

Tato práce se v teoretické části zabývala materiály na bázi hořčíku, jejich využitím jako biomateriálů a systémem Mg-Zn. Dále také zpracováním materiálů pomocí práškové metalurgie, kdy byla popsána příprava prášků a slinování jiskrovým výbojem. V experimentální části práce byly z hořčíkového prášku s přidavkem 0, 1, 2, 3 a 5 hm. % Zn vytvořeny vzorky pomocí slinování jiskrovým výbojem. Teplota slinování byla zvolena na 300 °C a 400 °C, tlak 80 MPa a výdrž na teplotě během slinování 10 minut. Při teplotě 300 °C probíhalo slinování v pevné fázi a při teplotě 400 °C slinování za přítomnosti kapalné fáze. SPS se ukázalo jako účinná metoda pro výrobu objemového materiálu z materiálů na bázi Mg-Zn.

Ve struktuře vzorků slinutých při teplotě 300 °C byly pozorovány částice hořčíkové matrice a částice intermetalické fáze $MgZn_2$ vzniklé na místě původních zinkových částic. EDS analýzou bylo potvrzeno nerovnoměrné rozložení zinku ve struktuře. Zinek nepřecházel ve velké míře do tuhého roztoku, ale vyskytoval se zejména ve formě intermetalické fáze. Při slinutí vzorku při teplotě 400 °C nebyla již pozorována intermetalická fáze $MgZn_2$ ve formě částic, ale její malé množství bylo rozloženo po hranicích hořčíkových částic. Ve struktuře byl XRD analýzou zaznamenán tuhý roztok zinku v hořčíku, čistý zinek, malé množství fáze $MgZn_2$ a MgO. Zinek za vyšší teploty lépe difundoval do hořčíkové matrice a jeho rozložení v materiálu tak bylo více homogenní než při teplotě slinování 300 °C.

Z mechanických vlastností byly měřeny pevnost v ohybu, tvrdost a mikrotvrdost. Materiály slinuté při teplotě 400 °C dosahovaly vyšších mechanických vlastností než materiály slinuté při teplotě 300 °C. Nejvyšší pevnost v ohybu 157 MPa byla naměřena u vzorků s obsahem 1 a 5 hm. % Zn slinutých při teplotě 400 °C. U vzorků slinutých při teplotě 300 °C byla zaznamenána nejvyšší pevnost v ohybu 72 MPa u vzorku obsahujícího 5 hm. % Zn. Po zkoušce v ohybu bylo provedeno fraktografické hodnocení lomových ploch. U vzorků slinutých při teplotě 300 °C došlo k interkystalickému štěpnému porušení hořčíkové matrice a transkystalickému štěpení částic intermetalické fáze $MgZn_2$. Vzorky slinuté při teplotě 400 °C se porušovaly také převážně interkystalickým štěpným lomem a částečně transkystalickým štěpením hořčíkové matrice.

Vliv obsahu zinku na mikrotvrdost a tvrdost vzorků byl pozitivní. Mikrotvrdost i tvrdost stoupaly se zvyšujícím se obsahem zinku. Také zvýšení teploty slinování z 300 °C na 400 °C způsobilo zvýšení tvrdosti i mikrotvrdosti. Zlepšení tvrdosti lze přisoudit přítomnosti velice tvrdé intermetalické fáze a vytvrzování tuhého roztoku atomy zinku. Nejvyšší tvrdosti $89 \pm HV1$ dosahoval materiál s obsahem 5 hm. % Zn slinutý při teplotě 400 °C.

7 LITERATURA

- [1] STAIGER, Mark P., Alexis M. PIETAK, Jerawala HUADMAI a George DIAS. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials* [online]. 2006, **27**(9), 1728–1734. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2005.10.003
- [2] ZHENG, Yufeng. *Magnesium alloys as degradable biomaterials*. Boca Raton London New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. ISBN 978-1-4665-9806-5.
- [3] AVEDESIAN, M. M., Hugh BAKER a ASM INTERNATIONAL, ed. *Magnesium and magnesium alloys*. Materials Park, OH: ASM International, 1999. ASM specialty handbook. ISBN 978-0-87170-657-7.
- [4] CAVALIERE, Pasquale, B. SADEGHI a A. SHABANI. Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals. In: Pasquale CAVALIERE, ed. *Spark Plasma Sintering of Materials* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019 [vid. 2021-04-03], s. 3–20. ISBN 978-3-030-05326-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-05327-7_1
- [5] DRÁPALA, Jaromír, VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA a rafinace a recyklace KATEDRA NEŽELEZNÝCH KOVŮ. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs = Magnesium, its alloys and Mg - admixture binary systems*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004. ISBN 978-80-248-0579-5.
- [6] ROUČKA, Jaromír, VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, a FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ. *Metalurgie neželezných slitin*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN 978-80-214-2790-7.
- [7] PÍŠEK, František, Ladislav JENÍČEK, Přemysl RYŠ a Mojmir CENEK. *Nauka o materiálu I: nauka o kovech. 3. svazek, Neželezné kovy*. Druhé rozšířené a zcela přepracované vydání. Praha: Academia, nakladatelství Československé akademie věd, 1973.
- [8] KAINER, K. U., ed. *Magnesium alloys and their applications*. Weinheim Chichester: Wiley-VCH, 2000. ISBN 978-3-527-30282-6.
- [9] GHALI, Edward. *Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing*. Hoboken, N.J.: John Wiley, 2010. Wiley series in corrosion. ISBN 978-0-471-71576-4.
- [10] CHANG, Yingrui a Dennis M. KOCHMANN. A variational constitutive model for slip-twinning interactions in hcp metals: Application to single- and polycrystalline magnesium. *International Journal of Plasticity* [online]. 2015, **73**, 39–61. ISSN 07496419. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijplas.2015.03.008
- [11] GUPTA, M. a Mui Ling Sharon NAI. *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites*. New York: John Wiley & Sons, 2011. ISBN 978-0-470-49417-2.
- [12] MORDIKE, B.L a T EBERT. Magnesium: Properties — applications — potential. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2001, **302**(1), 37–45. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(00)01351-4

- [13] SEZER, Nurettin, Zafer EVIS, Said Murat KAYHAN, Aydin TAHMASEBIFAR a Muammer KOÇ. Review of magnesium-based biomaterials and their applications. *Journal of Magnesium and Alloys* [online]. 2018, **6**(1), 23–43. ISSN 22139567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jma.2018.02.003
- [14] KIRKLAND, Nicholas Travis a Nick BIRBILIS. *Magnesium Biomaterials: Design, Testing, and Best Practice* [online]. 1st ed. 2014. Cham: Springer International Publishing: Imprint: Springer, 2014. SpringerBriefs in Materials. ISBN 978-3-319-02123-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-02123-2
- [15] SONG, Guang-Ling, ed. *Corrosion of magnesium alloys*. Oxford: WP, Woodhead Publ, 2011. Woodhead Publishing in materials. ISBN 978-0-85709-141-3.
- [16] OKAMOTO, Hiroaki. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Cs-In, Cs-K, Cs-Rb, Eu-In, Ho-Mn, K-Rb, Li-Mg, Mg-Nd, Mg-Zn, Mn-Sm, O-Sb, and Si-Sr. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* [online]. 2013, **34**(3), 251–263. ISSN 1547-7037, 1863-7345. Dostupné z: doi:10.1007/s11669-013-0233-2
- [17] KAMMERER, C.C., S. BEHDAD, L. ZHOU, F. BETANCOR, M. GONZALEZ, B. BOESL a Y.H. SOHN. Diffusion kinetics, mechanical properties, and crystallographic characterization of intermetallic compounds in the Mg–Zn binary system. *Intermetallics* [online]. 2015, **67**, 145–155. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2015.08.001
- [18] ZHANG, Shaoxiang, Xiaonong ZHANG, Changli ZHAO, Jianan LI, Yang SONG, Chaoying XIE, Hairong TAO, Yan ZHANG, Yaohua HE a Yao JIANG. Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial. *Acta Biomaterialia* [online]. 2010, **6**(2), 626–640. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2009.06.028
- [19] KOÇ, Erkan, M.Bobby KANNAN, Mehmet ÜNAL a Ercan CANDAN. Influence of zinc on the microstructure, mechanical properties and in vitro corrosion behavior of magnesium–zinc binary alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, **648**, 291–296. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.227
- [20] CAI, Shuhua, Ting LEI, Nianfeng LI a Fangfang FENG. Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg–Zn alloys. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2012, **32**(8), 2570–2577. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2012.07.042
- [21] BOEHLERT, C.J. a K. KNITTEL. The microstructure, tensile properties, and creep behavior of Mg–Zn alloys containing 0–4.4wt.% Zn. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2006, **417**(1–2), 315–321. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2005.11.006
- [22] BURKE, P, C PETIT, V VUAROQUEAUX, A DOYLE a G J KIPOUROS. Processing parameters and post-sintering operations effects in magnesium powder metallurgy. *Canadian Metallurgical Quarterly* [online]. 2011, **50**(3), 240–245. ISSN 0008-4433, 1879-1395. Dostupné z: doi:10.1179/1879139511Y.0000000013
- [23] UPADHYAYA, G. S. *Powder metallurgy technology*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 1997. ISBN 978-1-898326-40-3.

- [24] ČAPEK, Jaroslav a Dalibor VOJTĚCH. Properties of porous magnesium prepared by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2013, **33**(1), 564–569. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2012.10.002
- [25] THÜMMLER, F. a R. OBERACKER. *An introduction to powder metallurgy*. nedatováno. Book / The Institute of Materials, 490. ISBN 978-0-901716-26-2.
- [26] WOLFF, Martin, Thomas EBEL a Michael DAHMS. Sintering of Magnesium. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2010, **12**(9), 829–836. ISSN 14381656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.201000038
- [27] SKOTNICOVÁ, Kateřina a Miroslav KURSA. *Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáře, testy* [online]. Vyd. 1. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013 [vid. 2021-03-05]. ISBN 978-80-248-3378-1. Dostupné z: http://katedry.fmmi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/03_Materialov%C3%A9_inzenyrstvi/06_Praskova_metalurgie/Skotnicova_Praskova_metalurgie.pdf
- [28] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM, 2002. ISBN 978-80-7204-248-7.
- [29] CHANG, Isaac, ed. *Advances in powder metallurgy: properties, processing and applications*. Oxford: Woodhead Publ, 2013. Woodhead Publishing series in metals and surface engineering, 60. ISBN 978-0-85709-890-0.
- [30] ASM INTERNATIONAL, Peter W. LEE a ASM INTERNATIONAL, ed. *Powder metal technologies and applications*. [10. ed.], 2. print. Materials Park, Ohio: ASM International, 2002. ASM handbook, prepared under the direction of the ASM International Handbook Committee; Vol. 7. ISBN 978-0-87170-387-3.
- [31] KHADKA, Prakash, Jieun RO, Hyeongmin KIM, Iksoo KIM, Jeong Tae KIM, Hyunil KIM, Jae Min CHO, Gyiae YUN a Jaehwi LEE. Pharmaceutical particle technologies: An approach to improve drug solubility, dissolution and bioavailability. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2014, **9**(6), 304–316. ISSN 18180876. Dostupné z: doi:10.1016/j.ajps.2014.05.005
- [32] *Attritor, How attritor Works, Attritor working, Dry Grinding, Wet Grinding, Circulation Type Attritor, Ink Mixer, industrial attritors* [online]. [vid. 2021-03-24]. Dostupné z: https://attritor.in/attritor_working.html
- [33] AICH, Shampa, D SATAPATHY a J SHIELD. Rapidly Solidified Rare-Earth Permanent Magnets: Processing, Properties, and Applications. In: Sam ZHANG a Dongliang ZHAO, ed. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742: CRC Press, 2017 [vid. 2021-03-24], s. 453–508. ISBN 978-1-4987-0671-1. Dostupné z: doi:10.1201/9781315371573-8
- [34] WEN, Yu a Dehong XIA. Particle size prediction of magnesium nanoparticle produced by inert gas condensation method. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. 2018, **20**(1), 4. ISSN 1388-0764, 1572-896X. Dostupné z: doi:10.1007/s11051-017-4102-5

- [35] WEN, Yu a Dehong XIA. Influence of thermal process on particle size distribution of ultrafine magnesium powder prepared by inert gas condensation method. *Powder Technology* [online]. 2015, **286**, 16–21. ISSN 00325910. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2015.08.001
- [36] KOCH, C. C., ed. *Nanostructured materials: processing, properties, and applications*. 2nd ed. Norwich, NY: William Andrew Pub, 2007. ISBN 978-0-8155-1534-0.
- [37] TOKITA, Masao. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. In: *Handbook of Advanced Ceramics* [online]. B.m.: Elsevier, 2013 [vid. 2021-04-06], s. 1149–1177. ISBN 978-0-12-385469-8. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5
- [38] SHARMA, N., S. N. ALAM a B. C. RAY. Fundamentals of Spark Plasma Sintering (SPS): An Ideal Processing Technique for Fabrication of Metal Matrix Nanocomposites. In: Pasquale CAVALIERE, ed. *Spark Plasma Sintering of Materials* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019 [vid. 2021-04-03], s. 21–59. ISBN 978-3-030-05326-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-05327-7_2
- [39] MONCHOUX, Jean-Philippe. Sintering Mechanisms of Metals Under Electric Currents. In: Pasquale CAVALIERE, ed. *Spark Plasma Sintering of Materials* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019 [vid. 2021-04-05], s. 93–115. ISBN 978-3-030-05326-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-05327-7_4
- [40] HULBERT, Dustin M., André ANDERS, Dina V. DUDINA, Joakim ANDERSSON, Dongtao JIANG, Cosan UNUVAR, Umberto ANSELMINI-TAMBURINI, Enrique J. LAVERNIA a Amiya K. MUKHERJEE. The absence of plasma in “spark plasma sintering”. *Journal of Applied Physics* [online]. 2008, **104**(3), 033305. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Dostupné z: doi:10.1063/1.2963701
- [41] ZHANG, Zhao-Hui, Zhen-Feng LIU, Ji-Fang LU, Xiang-Bo SHEN, Fu-Chi WANG a Yan-Dong WANG. The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge. *Scripta Materialia* [online]. 2014, **81**, 56–59. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2014.03.011
- [42] KELLOGG, F. a C. HOFMEISTER MOCK. The Effect of Current Pathways on Spark Plasma Sintering. In: Pasquale CAVALIERE, ed. *Spark Plasma Sintering of Materials* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019 [vid. 2021-04-03], s. 61–92. ISBN 978-3-030-05326-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-05327-7_3
- [43] HULBERT, Dustin M., André ANDERS, Joakim ANDERSSON, Enrique J. LAVERNIA a Amiya K. MUKHERJEE. A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering. *Scripta Materialia* [online]. 2009, **60**(10), 835–838. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2008.12.059
- [44] HITCHCOCK, Dale, Roger LIVINGSTON a Donald LIEBENBERG. Improved understanding of the spark plasma sintering process. *Journal of Applied Physics* [online]. 2015, **117**(17), 174505. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Dostupné z: doi:10.1063/1.4919814

- [45] MARDER, R., C. ESTOURNÈS, G. CHEVALLIER a R. CHAIM. Plasma in spark plasma sintering of ceramic particle compacts. *Scripta Materialia* [online]. 2014, **82**, 57–60. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2014.03.023
- [46] DONG, Peng, Zhe WANG, Wenxian WANG, Shaoping CHEN a Jun ZHOU. Understanding the spark plasma sintering from the view of materials joining. *Scripta Materialia* [online]. 2016, **123**, 118–121. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2016.06.014
- [47] BONIFACIO, Cecile S., Troy B. HOLLAND a Klaus VAN BENTHEM. Evidence of surface cleaning during electric field assisted sintering. *Scripta Materialia* [online]. 2013, **69**(11–12), 769–772. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2013.08.018
- [48] ANDERSON, K.R., J.R GROZA, M FENDORF a C.J ECHER. Surface oxide debonding in field assisted powder sintering. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 1999, **270**(2), 278–282. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(99)00197-5
- [49] MUHAMMAD, Wan Nur Azrina Wan, Zainuddin SAJURI, Yoshiharu MUTOH a Yukio MIYASHITA. Microstructure and mechanical properties of magnesium composites prepared by spark plasma sintering technology. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2011, **509**(20), 6021–6029. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.153
- [50] STRAFFELINI, G, A. P. NOGUEIRA a Palloma MUTERLLE. Spark Plasma Sintering: Properties of the AZ91 Mg-alloy Produced by Spark Plasma Sintering. In: *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings* [online]. Shrewsbury: The European Powder Metallurgy Association, 2010, s. 1–7 [vid. 2021-04-10]. Dostupné z: <http://search.proquest.com/docview/923852918/>
- [51] MINÁRIK, Peter, Josef STRÁSKÝ, Jozef VESELÝ, František LUKÁČ, Branislav HADZIMA a Robert KRÁL. AE42 magnesium alloy prepared by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2018, **742**, 172–179. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2018.01.115
- [52] SODERLIND, Julie, Martina CIHOVA, Robin SCHÄUBLIN, Subhash RISBUD a Jörg F. LÖFFLER. Towards refining microstructures of biodegradable magnesium alloy WE43 by spark plasma sintering. *Acta Biomaterialia* [online]. 2019, **98**, 67–80. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2019.06.045
- [53] MONDET, M., E. BARRAUD, S. LEMONNIER, J. GUYON, N. ALLAIN a T. GROSDIDIER. Microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy developed by Spark Plasma Sintering. *Acta Materialia* [online]. 2016, **119**, 55–67. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.08.006
- [54] STRAFFELINI, G., L. DIONE DA COSTA, C. MENAPACE, C. ZANELLA a J. M. TORRALBA. Properties of AZ91 alloy produced by spark plasma sintering and extrusion. *Powder Metallurgy* [online]. 2013, **56**(5), 405–410. ISSN 0032-5899, 1743-2901. Dostupné z: doi:10.1179/1743290113Y.0000000060

- [55] LIU, Ruifeng, Wenxian WANG, Hongsheng CHEN, Zhen LU, Wei ZHAO a Tingting ZHANG. Densification of pure magnesium by spark plasma sintering-discussion of sintering mechanism. *Advanced Powder Technology* [online]. 2019, **30**(11), 2649–2658. ISSN 09218831. Dostupné z: doi:10.1016/j.apt.2019.08.012
- [56] MINÁRIK, P., M. ZEMKOVÁ, J. VESELÝ, F. LUKÁČ, J. BOHLEN, M. KNAPEK a R. KRÁL. Synergic effect of high temperature and high pressure on consolidation of Mg-4Y-3Nd powder by spark plasma sintering. *Materials Letters* [online]. 2021, **292**, 129647. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2021.129647
- [57] FOUŠOVÁ, Michaela, Jaroslav CAPEK a Dalibor VOJTECH. Magnesium-zinc alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. In: *METAL 2014 - 23rd International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings* [online]. 2014, s. 1057–1062. Dostupné z: <http://metal2013.tanger.cz/files/proceedings/17/reports/2592.pdf>
- [58] SINGH, Bhupinderpal, Ramandeep SINGH, J.S. MEHTA, Anjali GUPTA, Manjeet SINGH, Sunpreet SINGH a Chander PRAKASH. Nano-mechanical Characterization of Mg-Zn-Mn-Si Alloy Fabricated by Spark Plasma Sintering for Biomedical Applications. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2018, **5**(14), 27742–27748. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2018.10.009
- [59] LESZ, Sabina, Joanna KRACZLA a Ryszard NOWOSIELSKI. Synthesis of Mg–Zn–Ca Alloy by the Spark Plasma Sintering. In: Lucas F. M. da SILVA, ed. *Materials Design and Applications II* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019 [vid. 2021-04-09], *Advanced Structured Materials*, s. 85–96. ISBN 978-3-030-02256-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-02257-0_7
- [60] ČSN EN ISO 7438. *Kovové materiály - Zkouška ohybem*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2021.
- [61] ČSN EN ISO 6507-1 (420374): *Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Vickerse - Část 1: Zkušební metoda*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2018.
- [62] ANNUR, Dhyah, Franciska P. L., Aprilia ERRYANI, M. Ikhlasul AMAL, Lyandra S. SITORUS a Ika KARTIKA. The synthesis and characterization of Mg-Zn-Ca alloy by powder metallurgy process. In: *THE 3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY (ICAMST 2015)* [online]. 2016, s. 020032 [vid. 2021-05-14]. Dostupné z: doi:10.1063/1.4945486
- [63] DOLEŽAL, Pavel, Michaela KRYSTÝNOVÁ, Tomas MARADA a Helena DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ. Characterization of Mg-Zn Layered Bulk Materials Prepared by Powder Metallurgy Method. *Defect and Diffusion Forum* [online]. 2020, **405**, 385–390. ISSN 1662-9507. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.405.385
- [64] JINGYUAN, Yu, Wang JIANZHONG, Li QIANG, Shang JIAN, Cao JIANMING a Sun XUDONG. Effect of Zn on Microstructures and Properties of Mg-Zn Alloys Prepared by Powder Metallurgy Method. *Rare Metal Materials and Engineering* [online]. 2016, **45**(11), 2757–2762. ISSN 18755372. Dostupné z: doi:10.1016/S1875-5372(17)30035-8

- [65] SALVETR, Pavel, Pavel NOVÁK a Dalibor VOJTECH. Porous magnesium alloys prepared by powder metallurgy. *Materiali in tehnologije* [online]. 2016, **50**(6), 917–922. ISSN 15802949, 15803414. Dostupné z: doi:10.17222/mit.2015.226
- [66] MUHAMMAD, Wan Nur Azrina Wan, Yoshiharu MUTOH a Yukio MIYASHITA. Microstructure and Mechanical Properties of Magnesium Prepared by Spark Plasma Sintering. *Advanced Materials Research* [online]. 2010, **129–131**, 764–768. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.129-131.764
- [67] YAN, Yang, Hanwen CAO, Yijun KANG, Kun YU, Tao XIAO, Jie LUO, Youwen DENG, Hongjie FANG, Hanqing XIONG a Yilong DAI. Effects of Zn concentration and heat treatment on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of as-extruded Mg-Zn alloys produced by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **693**, 1277–1289. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2016.10.017
- [68] KRYSTÝNOVÁ, Michaela, Pavel DOLEŽAL, Stanislava FINTOVÁ, Josef ZAPLETAL, Tomas MARADA a Jaromír WASSERBAUER. Characterization of Brittle Phase in Magnesium Based Materials Prepared by Powder Metallurgy. *Key Engineering Materials* [online]. 2018, **784**, 61–66. ISSN 1662-9795. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.784.61
- [69] BŘEZINA, Matěj, Jozef MINDA, Pavel DOLEŽAL, Michaela KRYSTÝNOVÁ, Stanislava FINTOVÁ, Josef ZAPLETAL, Jaromír WASSERBAUER a Petr PTÁČEK. Characterization of Powder Metallurgy Processed Pure Magnesium Materials for Biomedical Applications. *Metals* [online]. 2017, **7**(11), 461. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met7110461
- [70] MOHAMAD RODZI, Siti Nur Hazwani, Hussain ZUHAILAWATI a B.K. DHINDAW. Mechanical and degradation behaviour of biodegradable magnesium–zinc/hydroxyapatite composite with different powder mixing techniques. *Journal of Magnesium and Alloys* [online]. 2019, **7**(4), 566–576. ISSN 22139567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jma.2019.11.003
- [71] DUBEY, Anshu, Satish JAISWAL, Swati HALDAR, Partha ROY a Debrupa LAHIRI. Mg-3Zn/HA Biodegradable Composites Synthesized via Spark Plasma Sintering for Temporary Orthopedic Implants. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 2019, **28**(9), 5702–5715. ISSN 1059-9495, 1544-1024. Dostupné z: doi:10.1007/s11665-019-04315-5

8 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

a [nm]	Parametr mřížky
AE42	Hořčíková slitina s 4 hm. % Al, 2 hm. % RE
AM20	Hořčíková slitina s 2 hm. % Al, pod 1 hm. % Zn a Mn
AM50	Hořčíková slitina s 5 hm. % Al, pod 1 hm. % Zn
AS21	Hořčíková slitina s 2 hm. % Al, 1 hm. % Si
AZ31	Hořčíková slitina s 3 hm. % Al, 1 hm. % Zn
AZ61	Hořčíková slitina s 6 hm. % Al, 1 hm. % Zn
AZ91	Hořčíková slitina s 9 hm. % Al, 1 hm. % Zn
BSE	Zpětně odražené elektrony (Back Scattered Electron)
c [nm]	Parametr mřížky
CIP	Izostatické lisování za studena (Cold Isostatic Pressing)
E [MPa]	Modul pružnosti v tahu
EDS	Energiově disperzní spektrometr
FAST	Slinování v přítomnosti elektrického pole (Field Assisted Sintering)
FCC	Kubická plošně centrovaná (Face Centered Cubic)
G [MPa]	Modul pružnosti ve smyku
HB	Tvrdost dle Brinella
HCP	Hexagonální těsně uspořádaná (Hexagonal Close Packing)
HIP	Izostatické lisování za tepla (Hot Isostatic Pressing)
HRC	Tvrdost dle Rockwella
IGC	Kondenzace v inertním plynu (Inert Gas Condensation)
IR	Infračervený (Infrared)
PM	Prášková metalurgie (Powder Metallurgy)
PREP	Metoda plazmové rotační elektrody (Plasma Rotating Electrode Process)
RE	Prvky vzácných zemin (Rare-Earth Elements)
REP	Metoda rotační elektrody (Rotating Electrode Process)
SE	Sekundární elektrony (Secondary Electrons)
SEM	Skenovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscopy)
SM	Světelná mikroskopie
SPS	Slinování jiskrovým výbojem (Spark Plasma Sintering)
T _m [°C]	Teplota tání (Melting Temperature)
WE43	Hořčíková slitina s 4 hm. % Y, 3 hm. % RE
WZ21	Hořčíková slitina s 2 hm. % Y, 1 hm. % Zn

XRD	Rentgenová difrakce (X-Ray Diffraction)
ZK60	Hořčíková slitina s 6 hm. % Zn, pod 1 hm. % Zr
α -Mg	Tuhý roztok zinku v hořčíku
μ [-]	Poissonův poměr

9 SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Seznam obrázků

Obr. 3.1 Hexagonální těsně uspořádaná mřížka hořčíku, a) schematické zobrazení s osami systému, b) zaplnění HCP mřížky atomy	4
Obr. 3.2 Skluzové roviny a roviny dvojčatění hořčíku, a) bazální skluz, b) prizmatický skluz, c) a d) pyramidální skluz, e) a f) dvojčatění [10]	4
Obr. 3.3 Binární diagram systému Mg-Zn [16]	8
Obr. 3.4 Snímky mikrostruktury odlitých slitin Mg-Zn zobrazené světelným mikroskopem, a) struktura čistého Mg, b) struktura Mg-1Zn, c) Mg-5Zn a d) Mg-7Zn [20]	9
Obr. 3.5 Základní kroky v práškové metalurgii [23],	10
Obr. 3.6 V-mixér a dvojitý kužel mixér pro míchání prášků [23],	11
Obr. 3.7 Průměrné intervaly velikostí prášků produkovaných různými technikami [29],	12
Obr. 3.8 a) Princip kulového mlýna [31], b) Schéma atritoru [32],	14
Obr. 3.9 Schéma plynové atomizace [33],	15
Obr. 3.10 Schéma vzniku částic hořčíku metodou IGC, a) hořčík ve formě páry (Magnesium gas) a do komory je vpuštěn inertní plyn (Argon gas), b) nukleace zárodků částic hořčíku a spojování v částice, ochlazování pomocí inertního plynu, c) depozice vzniklých částic na chlazené podložce [34],	16
Obr. 3.11 a) detail formy, razníku a vzorku pro metodu SPS, b) typický průběh závislosti teploty na čase u SPS [38],	18
Obr. 3.12 Schématické znázornění přístroje pro slinování jiskrovým výbojem (SPS) [41], ...	18
Obr. 3.13 Mechanismy přesunu hmoty při slinování a tvorba krčků během SPS [4],	20
Obr. 3.14 Pulzní proud tvořený generátorem pulzního proudu [38],	21
Obr. 3.15 Mikrostruktura kompaktních vzorků slinovaných při teplotách a) 450 °C, b) 550 °C s červeně vyznačenými póry (černá místa) [51]	22
Obr. 3.16 Snímky struktury vzorků ze slitiny WE43 zachycené světelným mikroskopem. Teplota slinování byla a) 250 °C, b) 300 C, c) 350 C, d) 400 C, e) 450 C a f) graf výsledné hustoty v závislosti na teplotě slinování T_s [52]	23
Obr. 17 a) Vliv teploty slinování na velikost zrna slitiny AZ91, b) Vlastnosti slinované AZ91 při zkoušce v tlaku – mez kluzu (YCS) a mez pevnosti (UCS) v tlaku v závislosti na teplotě slinování [53]	24
Obr. 3.18 Zobrazení mikrostruktury čistého hořčíku slinovaného při teplotách: a) 530 °C, b) 550 °C, c) 570 °C, d) 590 °C pomocí SEM [55]	25
Obr. 3.19 Mikrostruktura slitiny Mg-Zn-Mn-Si zobrazená pomocí SEM [58]	26
Obr. 4.1 a) Částice hořčíkového prášku, b) detail částic	29
Obr. 4.2 a) Částice zinkového prášku, b) detail částic	29

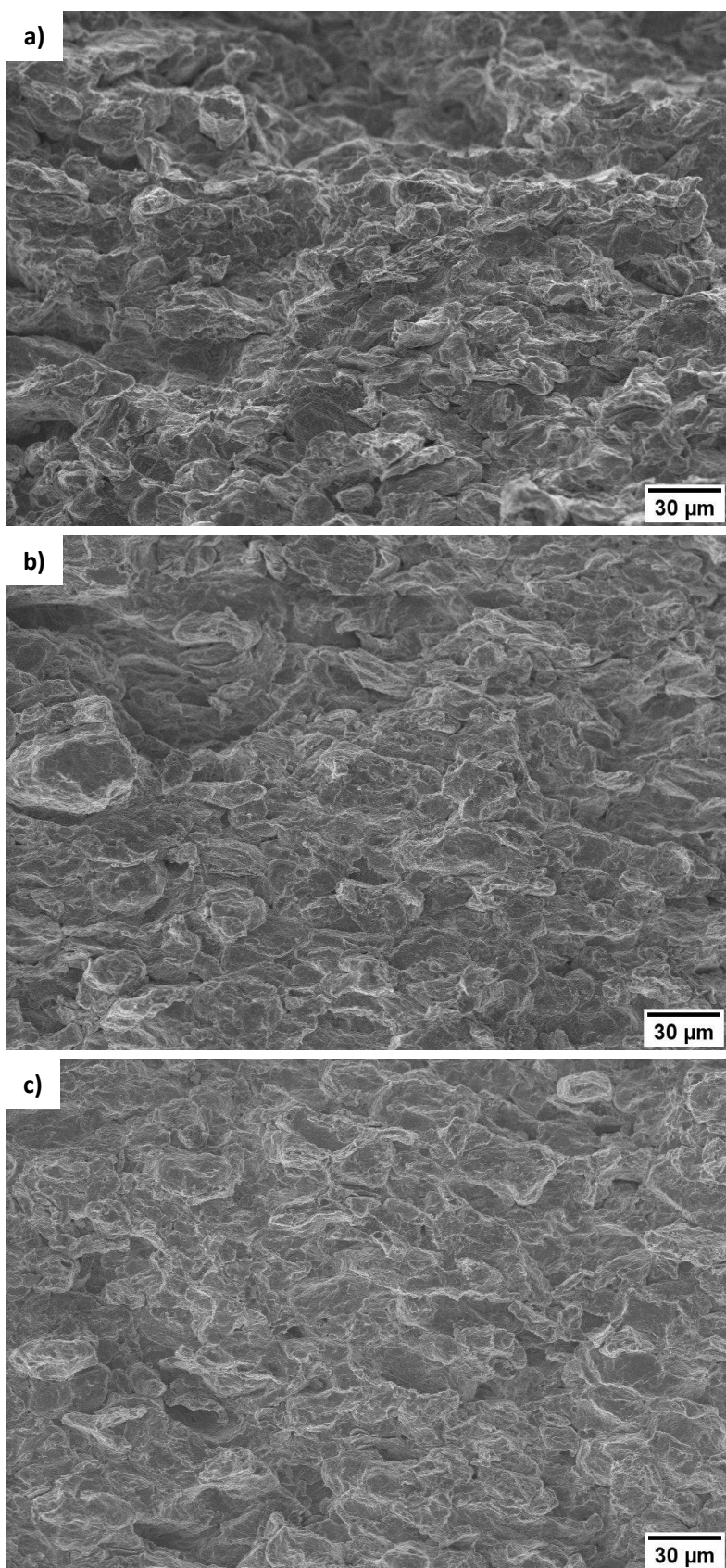
Obr. 4.3 a) Přístroj SPS 10-4 (Thermal Technology LLC, USA), b) Vakuová komora SPS přístroje, 1) forma na vzorek, 2) termočlánek, 3) grafitové písty	31
Obr. 4.4 Průběh veličin během slinování SPS (ukázka pro teplotu 300 °C, tlak 80 Mpa, výdrž na teplotě 10 minut a obsah zinku 3 hm. %)	31
Obr. 4.5 Změna polohy pístů během slinování SPS při teplotě 300 °C	32
Obr. 4.6 Změna polohy pístů během slinování SPS při teplotě 400 °C	32
Obr. 4.7 Mikrostruktura vzorků slinovaných při teplotě 300 °C, SM, a) čistý Mg, b) Mg-1Zn, c) Mg-2Zn, d) Mg-3Zn, e) Mg-5Zn	33
Obr. 4.8 Mikrostruktura vzorků slinovaných při teplotě 300 °C, SEM, SE a) čistý Mg, b) Mg-1Zn, c) Mg-2Zn, d) Mg-3Zn, e) Mg-5Zn, f) detail částice intermetalické fáze ve Mg-5Zn... ..	34
Obr. 4.9 Mikrostruktura vzorků slinovaných při teplotě 400 °C, SM, a) čistý Mg, b) Mg-1Zn, c) Mg-2Zn, d) Mg-3Zn, e) Mg-5Zn	35
Obr. 4.10 Mikrostruktura vzorků slinovaných při teplotě 400 °C, SEM, SE, a) čistý Mg, b) Mg-1Zn, c) Mg-2Zn, d) Mg-3Zn, e) Mg-5Zn, f) detail Mg-5Zn	36
Obr. 4.11 Mapy chemického složení vzorků slinovaných při teplotě 300 °C a) 1 hm.% Zn, b) 2 hm. % Zn, c) 3 hm. % Zn, d) 5 hm. % Zn	37
Obr. 4.12 Mapy chemického složení vzorků slinovaných při 400 °C a) 1 hm.% Zn, b) 2 hm. % Zn, c) 3 hm. % Zn, d) 5 hm. % Zn (zvětšení 200×)	38
Obr. 4.13 Mapa chemického složení vzorku slinovaného při teplotě 300 °C a obsahem 5 hm. % Zn, detail	39
Obr. 4.14 Mapa chemického složení vzorku slinovaného při teplotě 400 °C a obsahem 3 hm. % Zn, detail	39
Obr. 4.15 XRD spektrum vzorku Mg-5Zn slinovaného při 300 °C	40
Obr. 4.16 XRD spektrum vzorku Mg-5Zn slinovaného při 400 °C	40
Obr. 4.17 Záznam měření třibodového ohybu materiálů slinovaných při teplotě 300 °C	41
Obr. 4.18 Záznam měření třibodového ohybu materiálů slinovaných při teplotě 400 °C	42
Obr. 4.19 Lomové plochy čistého hořčíku slinutého při a) 300 °C, b) 400 °C, zobrazené pomocí SEM	44
Obr. 4.20 Lomové plochy materiálu slinutých při teplotě 300 °C, zobrazeno pomocí SEM, a) Mg-2Zn, SE, b) Mg-2Zn, BSE, c) Mg-5Zn, SE, d) Mg-5Zn, BSE, e) detail částice intermetalické fáze v Mg-5Zn, SE, f) detail lomové plochy Mg-5Zn, SE	45
Obr. 4.21 Lomové plochy materiálu slinutých při teplotě 400 °C, zobrazeno pomocí SEM, a) Mg-2Zn, SE, b) Mg-5Zn, SE, c) Mg-2Zn, BSE, d) Mg-5Zn, BSE	46
Obr. 4.22 Mez pevnosti materiálů slinovaných při teplotě 300 °C	49
Obr. 4.23 Mez pevnosti materiálů slinovaných při teplotě 400 °C	49
Obr. 4.24 Závislost naměřené tvrdosti na obsahu zinku pro slinovací teploty 300 °C a 400 °C	50

Seznam tabulek

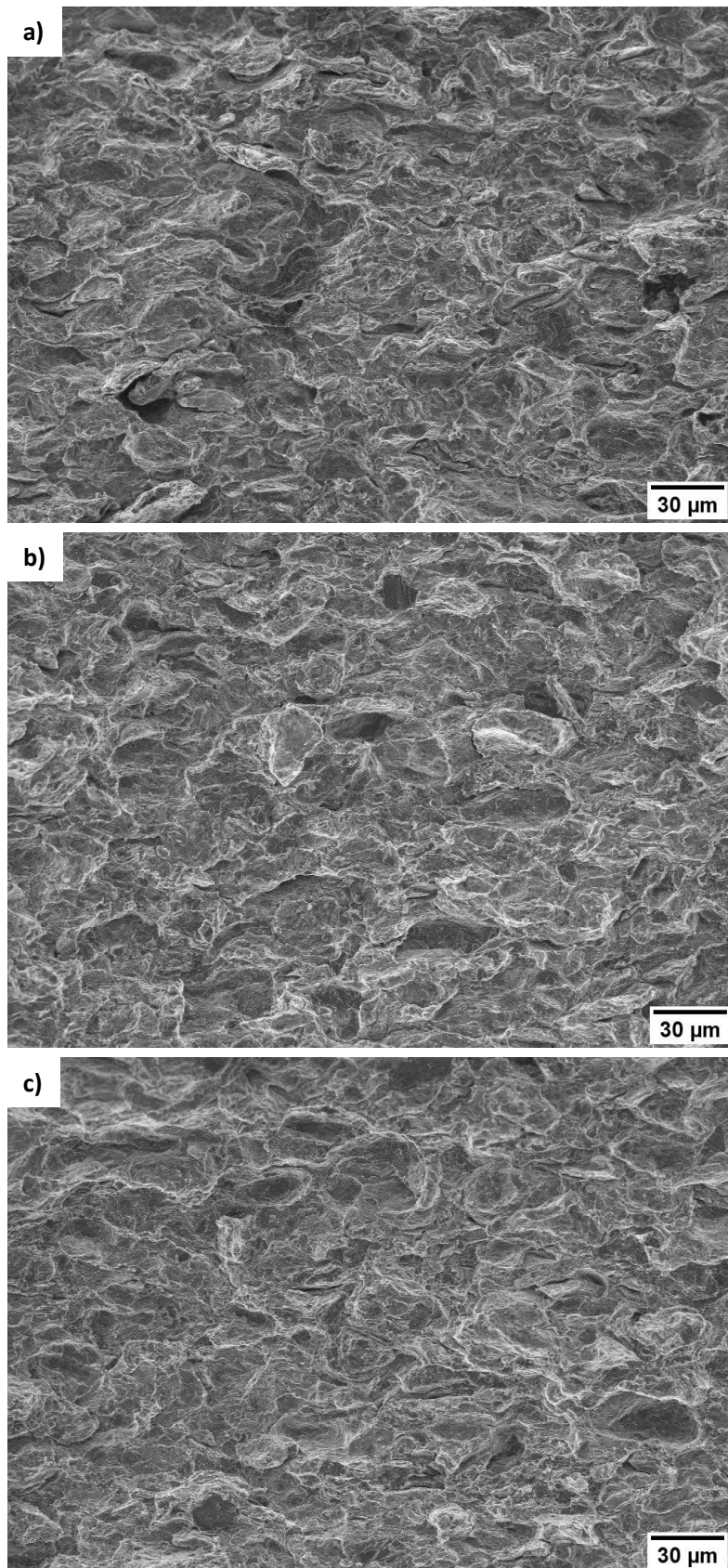
Tab. 3.1 Vlastnosti hořčíku [3, 5, 11].....	5
Tab. 3.2 Mechanické vlastnosti hořčíku [5]	6
Tab. 3.3 Shrnutí fyzikálních a mechanických vlastností materiálů používaných na implantáty v porovnání s lidskou kostí [1]	6
Tab. 3.4 Vypočtená hustota, absolutní hustota, porozita, pevnost v tlaku a modul pružnosti pro slitinu Mg-Zn-Ca (3 vzorky) [59]	27
Tab. 4.1 Složení slinovaných vzorků	30
Tab. 4.2 Parametry procesu slinování SPS	30
Tab. 4.3 Pevnosti v ohybu materiálů slinovaných při teplotách 300 °C a 400 °C	41
Tab. 4.4 Naměřené hodnoty mikrotvrdomosti HV0,005 vzorků slinovaných při 300 °C a 400 °C	43
Tab. 4.5 Naměřené hodnoty tvrdosti HV1 vzorků slinovaných při 300 °C a 400 °C	43

10 PŘÍLOHA

Příloha 1: Lomové plochy vzorků po zkoušce v ohybu



Obr. P1 Lomové plochy po zkoušce v ohybu materiálů slinutých při 300 °C, a) Mg, b) Mg-2Zn, c) Mg-5Zn



Obr. P2 Lomové plochy po zkoušce v ohybu materiálů slinutých při 400 °C, a) Mg, b) Mg-2Zn, c) Mg-5Zn