



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## STUDIUM VLIVU LEGOVACÍCH PRVKŮ NA ROZPUSTNOST TITANU V HOŘČÍKU

STUDY OF THE INFLUENCE OF ALLOYING ELEMENTS ON THE SOLUBILITY OF TITANIUM IN MAGNESIUM

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Staněk

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Matěj Březina, Ph.D.

BRNO 2023

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1823/2022 Akademický rok: 2022/23  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Jan Staněk**  
Studijní program: Chemie a technologie materiálů  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **Ing. Matěj Březina, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Studium vlivu legovacích prvků na rozpustnost titanu v hořčíku

### Zadání diplomové práce:

Provedení literární rešerše v oblasti práškové metalurgie hořčíku se zaměřením na legování titanem

Příprava víceprvkových materiálů na bázi hořčíku práškovou metalurgií

Základní strukturně mechanická charakterizace připravených materiálů

Zhodnocení vlivu legovacích prvků na rozpustnost titanu v hořčíku

### Termín odevzdání diplomové práce: 8.5.2023:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu.  
Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Jan Staněk  
student

-----  
Ing. Matěj Březina, Ph.D.  
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2023

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá studiem vlivu hliníku a zinku na rozpustnost titanu v hořčíku. V teoretické části jsou shrnuty základní poznatky o hořčíku a o hořčíkových slitinách se zaměřením na systémy obsahující hliník, zinek a titan. Dále je zde popsána technologie práškové metalurgie, konkrétně příprava, zhutňování a slinování kovových prášků. Teoretickou část uzavírá rešerše o současném výzkumu ternárních a kvaternárních hořčíkových slitin.

Experimentální část je zaměřena na přípravu hořčíkového materiálu legovaného titanem, zinkem a hliníkem pomocí práškové metalurgie a základní strukturně-mechanickou charakterizaci připravených materiálů. Byl sledován vliv legovacích prvků a teploty na rozpustnost titanových částic v hořčíku.

Bylo zjištěno, že hlavní podmínkou rozpouštění titanu v hořčíku je teplota 800 °C a přítomnost hliníku, který zahajuje reakci tvorbou intermetalických sloučenin s titanem. Po začlenění titanu do struktury materiálu došlo vedle popsaných struktur také ke vzniku nových intermetalických sloučenin se všemi prvky, které dosud nebyly v literatuře popsány.

## **ABSTRACT**

This master's thesis deals with the study of the influence of aluminium and zinc on the solubility of titanium in magnesium. The theoretical part summarizes the basic knowledge about magnesium and magnesium alloys with a focus on systems containing aluminium, zinc and titanium. It also describes powder metallurgy technology, specifically the preparation, compaction and sintering of metal powders. The theoretical part ends with literature review on the current research of ternary and quaternary magnesium alloys.

The experimental part focuses on the preparation of magnesium materials alloyed with titanium, zinc and aluminium by powder metallurgy and the basic structural and mechanical characterisation of the prepared materials. The effect of alloying elements and temperature on the solubility of titanium particles in magnesium was investigated.

It was found that the main condition for the dissolution of titanium in magnesium is the temperature of 800 °C and the presence of aluminium, which initiates the reaction by forming intermetallic compounds with titanium. After incorporation of titanium into the material structure, new intermetallic compounds were formed with all elements not previously described in the literature, in addition to the structures described.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Hořčík, hliník, zinek, titan, prášková metalurgie, intermetalická sloučenina, rozpustnost, alotropické modifikace titanu

## **KEY WORDS**

Magnesium, aluminium, zinc, titanium, powder metallurgy, intermetallic compound, solubility, allotropic modifications of titanium

## **CITACE**

STANĚK, Jan. *Studium vlivu legovacích prvků na rozpustnost titanu v hořčíku*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/147832>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Matěj Březina.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....  
Podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych rád poděkoval Ing. Matěji Březinovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, cenné rady, ochotu, trpělivost a čas, který mi věnoval při tvorbě této diplomové práce.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	7
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	8
2.1	Hořčík.....	8
2.2	Hořčíkové slitiny.....	9
2.2.1	Značení hořčíkových slitin.....	10
2.2.2	Systém Mg-Al.....	10
2.2.3	Systém Mg-Al-Zn.....	11
2.2.4	Systém Mg-Ti.....	12
2.2.5	Systém Mg-Al-Ti.....	13
2.3	Prášková metalurgie.....	14
2.3.1	Výroba kovových prášků.....	15
2.3.1.1	Mechanické metody.....	15
2.3.1.2	Fyzikálně-mechanické metody.....	17
2.3.1.3	Chemické metody.....	20
2.3.2	Zhutňování práškových kovů.....	20
2.3.2.1	Lisování za studena.....	21
2.3.2.2	Izostatické lisování za studena.....	22
2.3.2.3	Lisování za tepla.....	22
2.3.2.4	Izostatické lisování za tepla.....	23
2.3.2.5	Protlačování.....	24
2.3.3	Slinování.....	25
2.3.3.1	Slinování v jednosložkovém systému.....	25
2.3.3.2	Slinování ve vícesložkovém systému.....	27
2.4	Současný stav výzkumu.....	30
<b>3</b>	<b>CÍLE PRÁCE</b> .....	37
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	38
4.1	Přístrojové vybavení a pomůcky.....	38
4.2	Chemikálie.....	39
4.3	Experimentální materiál.....	39
4.4	Metodika.....	40
4.4.1	Příprava experimentálních vzorků.....	40
4.4.2	Lisování za studena.....	40
4.4.3	Slinování.....	40

4.4.4	Přípravné operace před analýzami .....	41
4.4.5	Mikrostrukturní a prvková analýza .....	41
4.4.6	Rentgenová difrakční analýza .....	41
4.4.7	Stanovení tvrdosti vzorků.....	41
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>42</b>
5.1	Struktura a chemické složení .....	42
5.2	Fázové složení .....	49
5.3	Tvrdost.....	52
<b>6</b>	<b>ZÁVĚRY.....</b>	<b>55</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>57</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>61</b>

# 1 ÚVOD

Hořčíkové slitiny jsou moderní a stále více využívané materiály pro konstrukční účely díky svým velmi dobrým vlastnostem, jako jsou nízká měrná hmotnost, vysoká specifická pevnost a snadná recyklovatelnost. Uplatnění nalézají především v dopravním průmyslu, kde účinně snižují celkovou hmotnost vozidel, tím snižují spotřebu paliva a jsou tak šetrnější k životnímu prostředí. Pokročilejší materiály na bázi hořčíku se používají také v leteckém a vesmírném průmyslu. Po nalegování vhodnými biogenními prvky je lze využít v medicíně jako implantáty díky jejich biokompatibilitě a biodegradabilitě. Hořčíkové slitiny legované hliníkem a zinkem jsou v současnosti již hojně využívány jako slitiny typu AZ, navíc kombinované s dalšími legurami. Titan se pro svou vynikající pevnost a korozní odolnost nabízí jako další vhodný přísadový prvek do těchto typů slitin, které by při kombinaci výhodných vlastností všech komponent vykazovaly velmi zajímavé vlastnosti. Hlavním problémem, který se pojí s tímto systémem, je prakticky nulová rozpustnost titanu v hořčíku. Možným řešením se však stává metoda práškové metalurgie.

Prášková metalurgie patří mezi technologie výroby slitin z kovových prášků. Tento proces se zpravidla skládá ze tří kroků, kterými jsou výroba prášků nejrůznějšími mechanickými nebo fyzikálně-mechanickými metodami, zhutnění prášků lisováním do podoby polotovaru konečného tvaru a nakonec slinování, kdy dojde vlivem vysoké teploty ke spojení práškových částic a výsledkem je materiál o velmi vysoké rozměrové přesnosti a jednotné a jemné mikrostruktúře. Prášková metalurgie je však díky své podstatě především využitelná u materiálů, které nelze připravit tradičními technologiemi odlévání. Ty se totiž pojí s problémy jako jsou omezená vzájemná rozpustnost kovů v tekutém stavu nebo příliš rozdílné teploty tání požadovaných kovů.

Hliník a zinek jsou v materiálech na bázi hořčíku běžnými legurami a hliník je navíc jedním ze základních legujících prvků v titanových slitinách. Použití technologie práškové metalurgie a kombinace těchto kovů by tak mohlo vést k jejich efektivnímu spojení a tvorbě nové slitiny. Tato diplomová práce si tak klade za cíl studovat vliv hliníku a zinku na rozpustnost titanu v hořčíkové matici.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Hořčík

Hořčík je měkký, stříbrolesklý a lehký kov patřící mezi kovy alkalických zemin, v periodické soustavě prvků se nachází ve II. skupině spolu s beryliem, vápníkem, stronciem, baryem a radiem. Hořčík je nejvíce zajímavý tím, že ho jako jediný z kovů alkalických zemin lze využít jako konstrukční materiál. Je šestým nejrozšířenějším prvkem planety, zaujímá přibližně 2,5 % hmoty zemské kůry. Je to velmi reaktivní prvek, a proto se v přírodě vyskytuje výhradně ve sloučeninách, mezi nejdůležitější rudy patří např. dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), magnezit ( $\text{MgCO}_3$ ) nebo karnalit ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Významným zdrojem hořčíku je mořská voda, která obsahuje cca 0,14 % Mg, což lze přibližně vyjádřit jako 1,1 kg hořčíku na 1 m<sup>3</sup> mořské vody [1], [2], [3]. Základní fyzikální a chemické vlastnosti hořčíku jsou shrnuty v Tab. 1 [2], [4].

**Tab. 1:** Základní fyzikální a chemické vlastnosti hořčíku [2], [4]

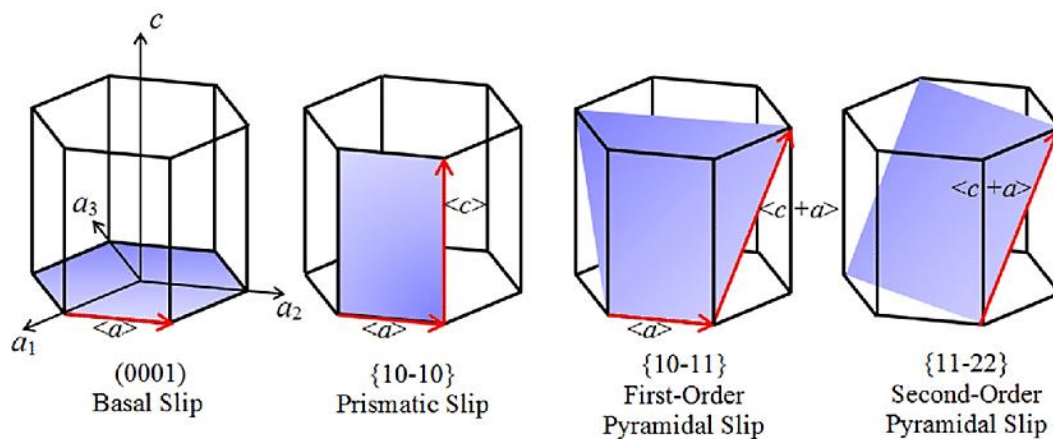
Protonové číslo	12
Relativní atomová hmotnost	24,305 0
Elektronegativita	1,31
Hustota (při 20 °C)	1 738 kg·m <sup>-3</sup>
Standardní elektroodový potenciál	-2,372 V
Teplota tání	650 °C
Teplota varu	1 107 °C
Skupenské teplo tání	372 kJ·kg <sup>-1</sup>
Tepelná vodivost (při 20 °C)	155 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Elektrická vodivost (při 20 °C)	22,4·10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>
Modul pružnosti v tahu	45 GPa
Mřížková konstanta <i>a</i>	0,320 92
Mřížková konstanta <i>c</i>	0,521 05
Osový poměr <i>c/a</i>	1,623

Hořčík se ze svých rud vyrábí nejčastěji elektrolýzou roztaveného bezvodého chloridu hořečnatého získaného kalcinací karnalitu nebo pálením dolomitu s následnou hydratací a kalcinací. Elektrolýza probíhá při teplotách cca 750 °C, přičemž vzniklý surový hořčík musí být následně podroben rafinaci v inertní atmosféře. Dalším způsobem výroby hořčíku je silikotermická redukce oxidu hořečnatého křemíkem nebo ferosiliciem při teplotách kolem 1 200 °C. Oxid hořečnatý se nejčastěji získává vypálením dolomitu [3]. Hořčík vykazuje vysokou afinitu ke kyslíku, a tudíž musí být veškerá manipulace prováděna v ochranné inertní atmosféře, což zvyšuje ekonomickou náročnost výroby [5].

Hořčík je nepolymorfní kov, při tepelném zpracování neprodělává žádné změny své krystalické mřížky, nemá tedy schopnost krystalizovat v různých krystalografických soustavách. Krystalizuje pouze v jedné, a to v hexagonální (šesterečné) těsně uspořádané soustavě (HCP). Hodnoty mřížkových konstant jsou  $a = 0,320\ 92\ \text{nm}$  a  $c = 0,521\ 05\ \text{nm}$  za laboratorní teploty. Z těchto parametrů je možné vypočítat osový poměr  $c/a$ , který dosahuje



hodnoty 1,623, což se velmi blíží ideálnímu osovému poměru s hodnotou 1,633 [4]. Pro mechanické vlastnosti materiálu mají velký význam tzv. čárové poruchy mřížky neboli dislokace. Působením vnějšího napětí dochází v materiálu ke vzniku a následnému pohybu dislokací [6]. Jedním z možných typů pohybu je pohyb skluzem, který probíhá v rovině, přičemž každý typ krystalografické soustavy má odlišný počet skluzových rovin. Např. prostorově centrovaná kubická mřížka (BCC) má 48 skluzových rovin, HCP pouze tři, všechny znázorněny na Obr. 1. Nízký počet skluzových rovin a aktivace skluzu až při zvýšených teplotách je důvodem, proč je hořčík velmi špatně tvářitelný při laboratorní teplotě, při mechanickém namáhání dochází k deformaci dvojčatěním, v rovině dvojčatění dochází ke spojování interkrystalických trhlin a to může vést až ke křehkému lomu. Kolem teploty 220 °C dochází k aktivaci skluzu v nových bazálních rovinách a tvářitelnost hořčíku se zlepšuje [2], [4]. Při dalším zvyšování teploty nad 300 °C se aktivují skluzové systémy i v prizmatických a pyramidálních rovinách [4], [5].



**Obr. 1:** Znázornění skluzových systémů hořčíku; basal slip-bazální skluz, prismatic slip-prizmatický skluz, first-order pyramidal slip-pyramidální skluz prvního druhu, second-order pyramidal slip-pyramidální skluz druhého druhu [7]

## 2.2 Hořčíkové slitiny

Hořčík v čistém stavu nemá v technické praxi kvůli své nízké tvrdosti a odolnosti žádné využití, a tak je nutné ho legovat jinými kovy, se kterými vytváří slitiny s výrazně lepšími užitnými vlastnostmi. Mezi hlavní patří vynikající poměr pevnosti k hmotnosti, dobrá únavová a rázová pevnost, schopnost tlumit vibrace, dobrá svařitelnost, obrobitelnost a recyklovatelnost. Hořčíkové slitiny se vyznačují především velmi nízkou měrnou hmotností (1760–1990 kg·m<sup>-3</sup>), což z nich dělá atraktivní materiály pro použití v automobilovém, leteckém a kosmickém průmyslu. Hustota hořčíku je totiž 1 738 kg·m<sup>-3</sup>, což je přibližně 22 % hustoty železa a 65 % hustoty hliníku. Slitiny hořčíku se tak stávají možnými alternativami ke slitinám hliníku a ocelím. Jejich hlavními nevýhodami jsou nízká odolnost proti korozi, kterou však lze ovlivnit přidávkou vhodných legovacích prvků, nízká pevnost ve stříhu a nízká odolnost proti opotřebení. [1], [8], [9], [10].

### 2.2.1 Značení hořčíkových slitin

Pro značení hořčíkových slitin se v současnosti využívá již téměř výhradně klasifikace podle americké normy ASTM (American Society for Testing and Materials). Značení se skládá ze tří částí. První částí je písemná značka legujícího prvku, přičemž písmena jsou v názvu slitiny seřazena sestupně podle obsahu daného prvku. Následuje druhá část, což jsou číselné indexy udávající obsah daného prvku v hmotnostních procentech zaokrouhlené na nejbližší celé číslo, seřazené opět sestupně. Třetí část obsahuje opět písmena, která slouží k rozlišení slitin se stejným označením, nebo jen obsahuje písmeno X znamenající, že slitina je zatím experimentální. Někdy se za celým označením ještě vyskytuje pomlčka a další písemná značka udávající tepelné zpracování [4]. Podle tohoto systému např. slitina AZ61A-F obsahuje 6 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku, je to první registrovaná slitina s tímto složením a je tepelně neupravená. Seznam značek vybraných prvků a tepelného zpracování je uveden v Tab. 2 [4].

**Tab. 2:** Značky důležitých legur v hořčíkových slitinách a značky tepelného zpracování podle normy ASTM [4]

Písmeno	Legující prvek	Písmeno	Tepelné zpracování
A	hliník	O	rekrytalizační žíhání
Z	zinek	H	deformační zpevnění
M	mangan	W	rozpuštěcí žíhání
C	měď	T	jiné než výše zmíněné
L	lithium	F	bez
S	křemík		
K	zirkonium		
E	kovy vzácných zemin		
H	thorium		

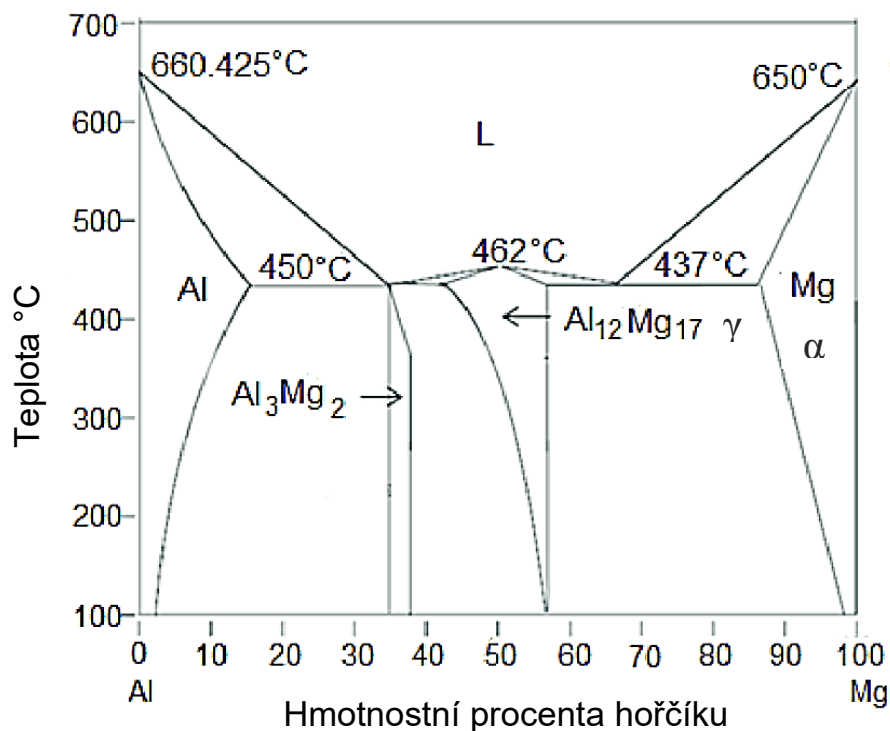
### 2.2.2 Systém Mg-Al

Hliník je v hořčíkových slitinách hlavním zpevňujícím prvkem, usnadňuje slévatelnost, zlepšuje zabíhavost (schopnost přesně vyplnit formu) a pozitivně působí i na korozní odolnost, jelikož vytváří vrstvu oxidu hlinitého na povrchu materiálů. Se zvyšujícím se obsahem hliníku ale dochází ke snížení tažnosti [2], [5], [10]. Mg slitiny obvykle obsahují 3 až 9 hm. % Al, nejideálnější kombinace pevnosti a tažnosti materiálu se v praxi dosahuje přidávkem cca 6 hm. % hliníku. Od této hodnoty se také slitina stává tepelně vytvrditelná [4].

Poměr relativních atomových poloměrů hliníku a hořčíku je přibližně 1,12, což naznačuje vysokou vzájemnou rozpustnost v tuhém stavu [8]. Při nižších koncentracích se hliník v hořčíku rozpouští a vytváří tuhý roztok s HCP, který se zpravidla označuje  $\alpha(\text{Mg})$ . Maximální rozpustnost hliníku v hořčíku je 12,7 hm. % při eutektické teplotě 437 °C, se snižující se teplotou rozpustnost klesá až ke 2 % při laboratorní teplotě [2], [4]. Při ochlazování z teploty eutektika dochází při vyšších koncentracích hliníku k precipitaci intermetalické fáze  $\gamma$  se stechiometrickým složením  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , která má plošně centrovanou kubickou mřížku (FCC).

Tato fáze může v závislosti na obsahu hliníku a podmínkách při tuhnutí precipitovat nespojitě (diskontinuálně) nebo spojitě (kontinuálně). Rozdíly mezi těmito dvěma typy jsou ve struktuře, místě nukleace a způsobu růstu. Nespojitý precipitát má lamelární strukturu, ve které se střídají destičky fáze  $\alpha$  a  $\gamma$ , a roste na hranicích zrn. Oproti tomu spojitý precipitát vzniká a roste uvnitř zrn. Oba typy se ve slitinách často objevují současně. Bylo ale zjištěno, že hranice zrn jsou preferovaná místa nukleace precipitátů [11]. Binární fázový diagram Mg-Al je zobrazen na Obr. 2 [12].

Intermetalická fáze má přibližně dvakrát vyšší modul pružnosti než čistý hořčík a také se vyznačuje vyšší tvrdostí [11]. To lze vysvětlit tím, že atomy hliníku mají oproti atomům hořčíku odlišný rozměr, což ztíží pohyb dislokací při mechanickém namáhání (dislokace se totiž nejlépe pohybují homogenním prostorem mřížky čistého hořčíku, ten byl však přidavkem hliníku narušen). Intermetalikum je dále křehčí než fáze  $\alpha$  a je z důvodu nízké teplotní stability také náchylnější ke creepu [9].

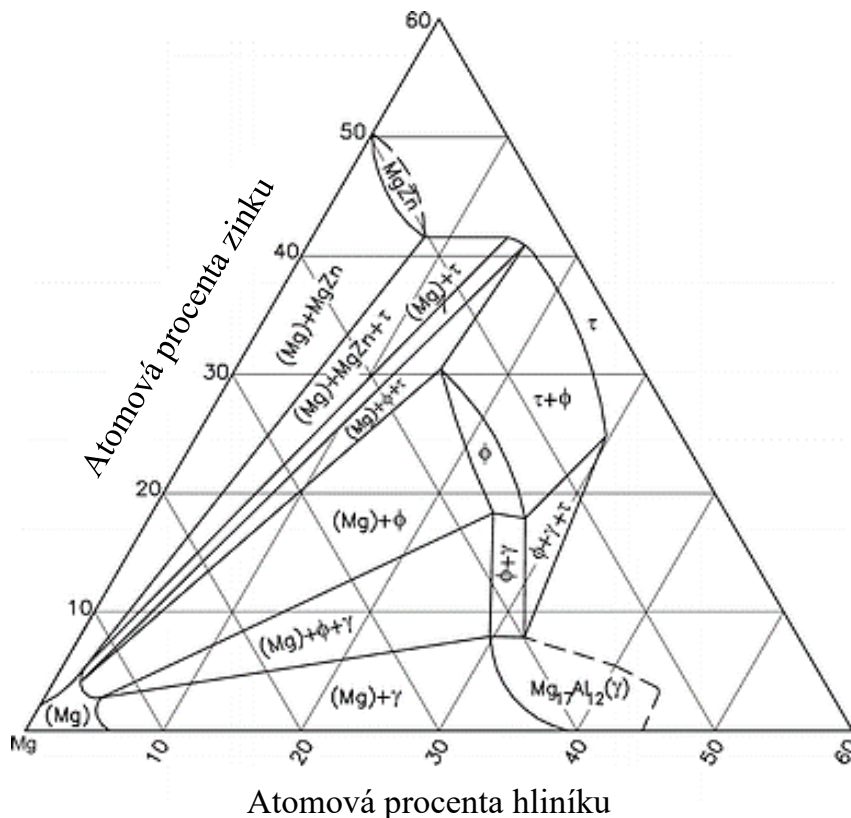


Obr. 2: Rovnovážný fázový diagram Mg-Al [12]

### 2.2.3 Systém Mg-Al-Zn

Zinek není majoritní legující prvek v Mg slitinách, v drtivé většině případů se přidává spolu s dalšími prvky jako jsou hliník, mangan nebo zirkonium. Funkce zinku je podobná jako funkce hliníku, zvyšuje pevnost a slévatelnost, ale při obsahu vyšším než 1 hm. % se zvyšuje křehkost za zvýšených teplot a snižuje se houževnatost slitiny. Zinek také pomáhá snižovat korozivní účinek železa a niklu, které se mohou v hořčíkových materiálech objevovat jako nečistoty [4]. Nejrozšířenějšími a nejvíce používanými jsou slitiny na bázi Mg-Al-Zn, obsah hliníku se obvykle pohybuje od 2 do 9 hm. % a obsah zinku od 0,5 do 3 hm. %. Lze je zpracovávat odléváním i tvářením. Průmyslově nejdůležitějšími slitinami na této bázi jsou AZ31, AZ61, AZ91 a AZ63 [5].

Mikrostruktura slitin na bázi Mg-Al-Zn je při nízkém obsahu zinku obecně charakterizována tuhým roztokem  $\alpha(\text{Mg})$  a intermetalickou fází  $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ , popřípadě fází  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ . Zinek se totiž převážně rozpouští v hořčíku [3]. Bylo zjištěno, že nové ternární fáze v těchto slitinách nemohou existovat, dokud není poměr Zn:Al vyšší než 1:3 [9], [11]. Po překročení tohoto koncentračního poměru se v materiálu mohou vytvořit ternární intermetalické fáze  $\tau$  o stechiometrickém složení  $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$  a  $\phi$  o stechiometrickém složení  $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Zn}_2$ . Tyto fáze jsou tepelně stabilnější než fáze  $\gamma$ , a tak zvyšují odolnost slitiny proti creepu [3], [13], [14]. Ternární fázový diagram Mg-Al-Zn je zobrazen na Obr. 3 [13].

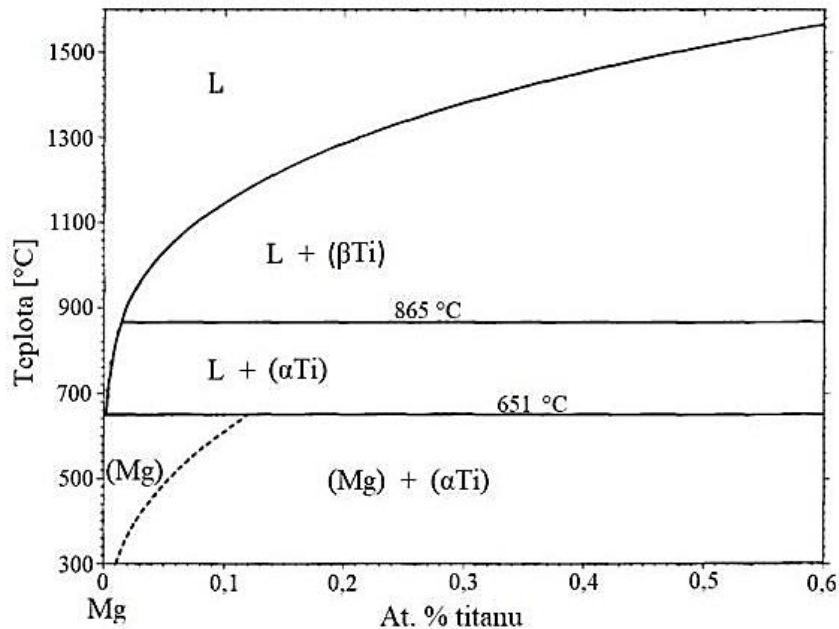


**Obr. 3:** Ternární fázový diagram systému Mg-Al-Zn [13]

#### 2.2.4 Systém Mg-Ti

Titan se díky svým výborným mechanickým vlastnostem, jako je velmi dobrá pevnost, tvrdost a nízká hustota, jeví jako velice vhodná legura do hořčíkových materiálů. Titan je polymorfní kov podléhající při teplotě 883 °C přeměně z  $\alpha$  modifikace s HCP na  $\beta$  modifikaci s BCC, má tedy při laboratorní teplotě stejnou krystalografickou soustavu jako hořčík. Tento fakt dle Hume-Rotheryho pravidel nasvědčuje vzájemné rozpustnosti. Velké rozdíly v atomových poloměrech, elektronegativitě a počtu valenčních elektronů ji však výrazně omezují, maximální rozpustnost titanu v hořčíku je pouze 0,24 hm. % [15]. Z binárního fázového diagramu Mg-Ti (Obr. 4) dále vyplývá, že tyto dva kovy spolu nevytváří žádnou intermetalickou sloučeninu. Dalším významným problémem pro vytvoření slitiny hořčíku a titanu tradičními postupy je výrazně vyšší teplota tání titanu (cca 1 670 °C) oproti hořčíku (cca 650 °C) [16], [17]. Jedním z možných metod přípravy slitiny Mg-Ti se tak stala prášková metalurgie. Bylo zjištěno, že

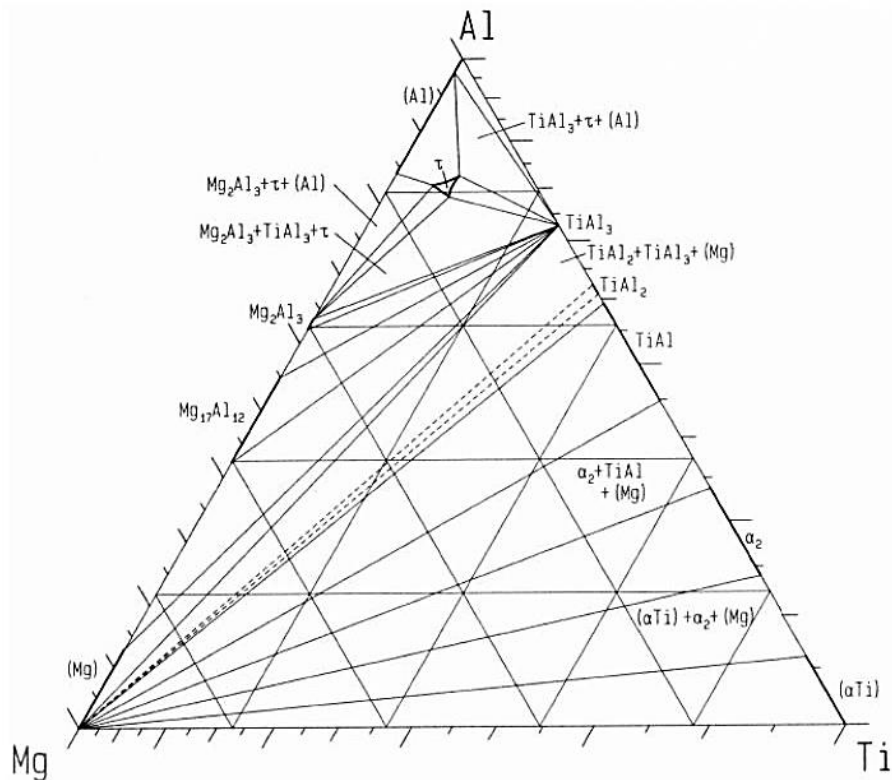
částice titanu jsou v hořčikové matici zpravidla přítomny v podobě kulovitých částic, které mají zpevňující účinek, zvyšují modul pružnosti, mez kluzu a tvrdost. Tyto vlastnosti jsou ale závislé na velikosti a obsahu částic Ti. Vyšší obsah titanových částic vede ke snížení tažnosti materiálu. Při tahovém namáhání totiž vzniká mezi Ti částicemi a Mg maticí vnitřní napětí, které může po překročení limitní hodnoty vést až k praskání matrice [18], [19].



**Obr. 4:** Binární fázový diagram Mg-Ti [16]

### 2.2.5 Systém Mg-Al-Ti

Jak bylo zmíněno výše, hořčík a titan společně nevytváří žádnou intermetalickou sloučeninu, výsledky experimentů však naznačily, že přidávkem některých legujících prvků lze dosáhnout určitého zlepšení. Hliník je jedním z těchto prvků, jeho přítomnost vede k precipitaci ternárních intermetalických sloučenin o stechiometrickém složení  $TiAl_3$  a  $Ti_2Mg_3Al_{18}$  (označované jako  $\tau$ ) na rozhraní mezi částicemi Ti a Mg maticí a zlepšuje tak jejich vazbu [15], [20]. Z ternárního fázového diagramu Mg-Al-Ti (Obr. 5) je zřejmé, že čistá intermetalická fáze  $\tau$  je jen obtížně dosažitelná. Intermetalika obecně zvyšují tvrdost slitin, ale při jejich příliš vysoké koncentraci snižují pevnost v tahu kvůli jejich křehkosti. Slitiny tohoto typu však stále vyžadují podrobnější výzkum [15], [21].



**Obr. 5:** Ternární fázový diagram systému Mg-Al-Ti [21]

### 2.3 Prášková metalurgie

Práškovou metalurgii (PM) lze definovat jako technologii výroby kovů a kovových slitin ze surovin ve formě prášků. Jejimi hlavními kroky jsou výroba prášků, jejich zhutnění (kompaktizace) a nakonec slinování. Příprava prášků může probíhat mechanickými, fyzikálně-mechanickými nebo chemickými metodami, přičemž každá má svá specifika. Zhutnění probíhá zpravidla různými způsoby lisování, přičemž výsledkem je polotovar finálního tvaru, který se nakonec podrobí slinování, při kterém dojde působením zvýšené teploty ke spojení jednotlivých částic v kompaktní celek. Slinování má čtyři stádia a může probíhat v tuhé, nebo v kapalně fázi [22], [23].

Výroba materiálů připravených práškovou metalurgií zaznamenává v posledním desetiletí značný nárůst díky pokroku v technologiích výroby práškových kovů a kontroly struktury a vlastností prášků. Díky tomu je možné zpracovávat obtížněji zpracovatelné materiály a vytvářet produkty s jednotnou mikrostrukturou. PM ze své podstaty eliminuje dokončovací operace obrábění, které jsou nutnými kroky v případě výrobků připravených odléváním. Produkty práškové metalurgie tak neobsahují vady běžné pro odlévané produkty, jako jsou staženiny, dutiny, prasklinky nebo vměstky. Materiály tak vykazují vysokou rozměrovou přesnost [22]. Důležitou výhodou PM je možnost vytvářet materiály se specifickým složením a tím i vlastnostmi, které nelze připravit tradičními technologiemi odlévání. Důvodů je několik. Některé kovy lze odlévat jen těžko, jelikož mají velmi vysokou teplotu tání (zejména wolfram) nebo by pro roztavení kovu muselo být využito značné množství energie. Další problém nastává, když jsou teploty tání požadovaných kovů příliš rozdílné. Neméně důležitým důvodem je omezená vzájemná rozpustnost kovů v tekutém stavu [22], [23], [24]. Nespornou výhodou

práškové metalurgie je také hospodárnost, pro velkovýrobu je cenově výhodnější než ostatní technologie zpracování kovů a nižší spotřeba materiálu i energie dělá metodu PM ekologicky příznivější [24]. Mezi nevýhody patří především vyšší náklady na speciální zařízení pro slinovací procesy. Výrobky připravené práškovou metalurgií nalézají uplatnění především v automobilovém a leteckém průmyslu, ve vojenství, v elektrotechnice a ve strojírenství [22], [23].

### **2.3.1 Výroba kovových prášků**

Prvním stupněm práškové metalurgie je výroba prášků, kterou lze realizovat mechanickými metodami, mezi které patří drcení a mletí, fyzikálně-mechanickými metodami, jako jsou především různé typy atomizace, nebo chemickými metodami, např. redukce kovových sloučenin pomocí různých činidel nebo elektrolytické způsoby. Volba metody závisí na vlastnostech požadovaného kovu, požadované čistotě a samozřejmě také na ceně. Obecně platí, že chování práškových kovů při následném zhutňování a slinování je závislé na způsobu přípravy prášku. Zmenšování průměrné velikosti částic prášku způsobuje zvýšení jeho měrného povrchu, značná povrchová energie oproti kompaktnímu tělesu má za následek zvýšenou reakční schopnost prášku [22], [25], [26]. Příprava materiálu je tak klíčovým krokem pro dosažení kvalitního výrobku.

#### **2.3.1.1 Mechanické metody**

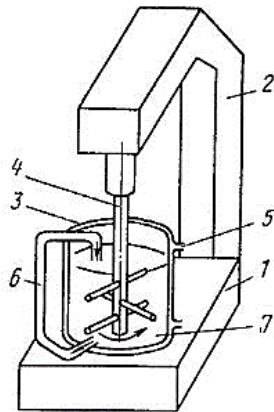
Do této skupiny přípravy prášků kovů patří drcení a mletí. Principem těchto metod je přenos energie mechanického pohybu na rozměňovaný materiál, ta způsobí mechanické napětí ve struktuře, které následně vede k porušení materiálu. Materiál je nejčastěji namáhán čtyřmi základními mechanizmy nebo jejich kombinacemi, jedná se o náraz, tlak, stříh a ořez. Mletí se uskutečňuje v různých typech mlýnů [23], [26].

Běžným a často používaným je kulový mlýn skládající se z válcové nádoby rotující vodorovně podél osy a obsahující mlecí tělesa. Při nižších rychlostech se mlecí tělesa převálují po dně mlýnu a mletý materiál je rozdrobován zejména třením. Častěji se používá tzv. kataraktní režim mletí, kdy jsou mlecí tělesa rotačním pohybem vynášena do horní části mlýna, odkud padají na mletý materiál, který je tak rozměňován nárazem. Mlecí tělesa jsou vyrobena z oteruvzdorných materiálů, používají se korozivzdorné oceli, slinuté karbidy, porcelán nebo achát [25], [27]. Důležitým faktorem je rychlost otáčení bubnu. Při příliš nízkých otáčkách je pohyb mlecích těles v bubnu nedostačující k efektivnímu rozdrobování částic, příliš vysoké otáčky zas způsobí, že mlecí tělesa i mletý materiál budou kvůli vysokým odstředivým silám přitlačeny ke stěnám bubnu a jejich pohyb tak bude velmi omezen [22]. Tímto typem mletí je možné získat částice o průměrné velikosti větší než 100  $\mu\text{m}$ . I přes použití kvalitních materiálů hrozí u tohoto způsobu kontaminace prášků z důvodu opotřebení mlecích těles a stěn mlýna [24].

Dalším velmi využívaným typem mlýnu je tzv. attritor, který se často používá pro mletí materiálu za mokra za použití povrchově aktivních kapalin. Ty usnadňují rozměňování, jelikož snižují povrchovou energii mletého materiálu. Mokrá vsázka mletého materiálu je v nádobě s mlecími tělesy uváděna do pohybu hřídelí míchadla, zdrobňování probíhá opět třením mezi



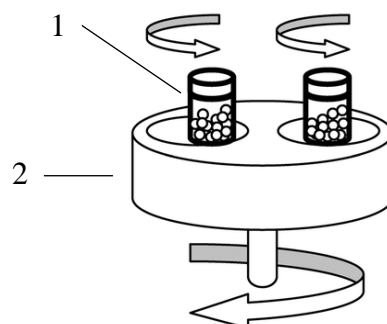
melivem a mlecími tělesy [24], [25]. Oproti mletí v kulovém mlýnu se tento postup vyznačuje vyšší účinností a rychlostí zdrobňování díky výraznějšímu povrchovému kontaktu mezi částicemi způsobeným odlišným pohybem v mlecí nádobě. Pomocí mletí v attritorech je možné dosáhnout velikosti částic pod 10  $\mu\text{m}$  [25], [26]. Schéma zařízení je zobrazeno na Obr. 6.



**Obr. 6:** schéma attritoru; 1-základová deska, 2-stojan s pohonem, 3-mlecí nádoba, 4-hřídel míchadla, 5-oběh chladicí vody, 6-oběh mlecí kapaliny, 7-vsázka a mlecí tělesa [25]

Sofistikovanější zařízení představuje tryskový mlýn. Do komory mlýnu je rotačním pohybem přiváděn vysokou rychlostí nosný plyn spolu s částicemi prášku. Částice se v prostoru komory srážejí, což vede k jejich fragmentaci. Dostatečně malé částice jsou odváděny středem komory, zatímco větší částice jsou zadržovány, dokud se nerozdrobí na požadovanou velikost. Hlavní výhodou je výrazné omezení kontaminace prášku, protože při tomto typu mletí nejsou potřeba žádná mlecí tělesa [24].

Planetové mlýny nalézají uplatnění především tam, kde jsou potřeba velmi jemné částice, tento typ zařízení dokáže vyprodukovat částice o velikosti až v submikronové oblasti. Skládají se z podpěrného disku, na kterém jsou připevněny dvě až čtyři mlecí nádoby naplněné mlecími tělesy. Během mletí se nádoby a disk otáčejí v opačných směrech, takže na mletý materiál v nádobách působí dvě různé odstředivé síly, což má za následek získání velmi jemných částic. Mlecí cykly jsou krátké díky vysoké energii rozmělnění, materiál se rozmělnuje především otěrem a nárazem. Mlecí tělesa mají v těchto mlýnech až dvanáctkrát vyšší rychlost než v tradičních kulových mlýnech [22]. Schéma zařízení je znázorněno na Obr. 7.



**Obr. 7:** schéma planetového mlýnu; 1-mlecí nádoba, 2-podpěrný disk [28]



Tvar částic získaných mletím materiálu bývá z podstaty tohoto způsobu zdobňování zpravidla nepravidelný, lístečkovitý, vločkovitý nebo často s členitým povrchem. Distribuce velikostí je široká, pohybuje se od cca 10 až do cca 2 000  $\mu\text{m}$  (bez zahrnutí planetových mlýnů). Z tohoto důvodu je nutné částice třídit na různé velikostní frakce. K tomu slouží např. vibrační prosévání přes soustavu sít o různé velikosti oka (zpravidla pro částice větší než 40  $\mu\text{m}$ ), sedimentační metody nebo vzdušné třídění (pro částice o velikostech 5 až 60  $\mu\text{m}$ ) [22], [23], [25].

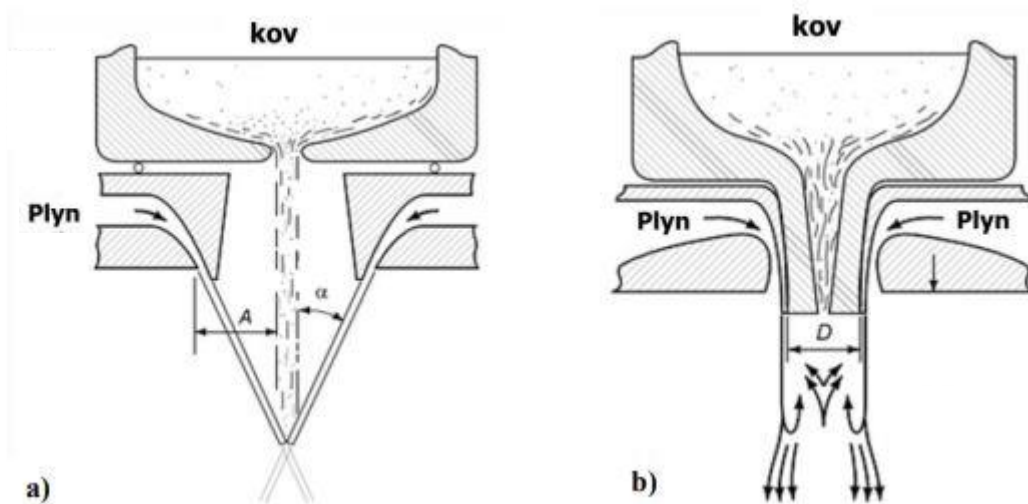
Práškový hořčík, zinek i hliník lze připravit různými způsoby mletí, procesy však musí probíhat v určitých podmínkách zvyšující ekonomickou náročnost. První z nich je nutnost žíhání prášků po rozmělnění z důvodu odstranění vnitřního pnutí v částicích a oxidické vrstvy na povrchu částic. Především hořčík má vysokou afinitu ke kyslíku a tudíž ochotně a rychle oxiduje. Žíhání probíhá nejčastěji v redukční atmosféře vodíku a při minimálních možných teplotách, aby se zabránilo spékání částic. Dále u kovů, které se vyznačují vyšší plastičností, jako je hořčík nebo zinek, dochází při mletí také k rozestírání, což způsobuje ulpění materiálu na mlecích tělesech. Z tohoto důvodu je nutné mletí provádět v kryogenních podmínkách za použití kapalného dusíku nebo argonu, čímž lze dosáhnout lepší dezintegrace [23], [26], [29].

### **2.3.1.2 Fyzikálně-mechanické metody**

Dominantní metodou z této skupiny je tzv. atomizace (rozstříkování) taveniny, jejíž podstatou je dezintegrace proudu taveniny kovu na malé kapičky působením tlakového média nebo odstředivých sil. Vzniklé kapičky následně tuhnou v důsledku rychlého ochlazení. Atomizace patří mezi nejproduktivnější a nejčastěji používané metody přípravy kovových prášků. Z podstaty procesu je možné atomizovat jakýkoliv materiál, který lze roztavit [22], [25]. Hlavními rozdíly oproti jiným metodám přípravy jsou dobrá kompaktnost a nízká porozita vzniklých částic, což má za následek dobrou stlačitelnost. O velikosti získaných částic rozhoduje především teplota taveniny a podmínky ochlazování. Obecně se velikost částic prášku snižuje s rostoucí teplotou taveniny, a tedy i klesající viskozitou. Tvar částic je ovlivněn zejména rychlostí ochlazování [23], [26]. Atomizace se dělí na několik typů podle charakteru rozstříkovacího média.

Podstatou atomizace vodou je roztržení taveniny kovu vysokotlakým paprskem vody. Vzniklé kapičky rychle tuhnou a shromažďují se v chlazené sběrné nádobě, poté jsou filtrovány a sušeny. Velikost vzniklých částic je významně ovlivněna tlakem vody. Obvyklými tlaky do 15 MPa lze získat částice o velikosti od 50 do 150  $\mu\text{m}$ , pro získání jemných prášků v rozsahu velikostí 10 až 20 mikronů je zapotřebí tlaků až 60 MPa [24]. Atomizace vodou se vyznačuje vysokou rychlostí ochlazování, což způsobuje tvorbu částic nepravidelných tvarů. Povrchové napětí kapalných kovů je zpravidla vysoké a kapka má po vytvoření tendenci nabývat kulovitého tvaru. Čím je však rychlost chlazení vyšší, tím kratší je doba, během které mohou síly povrchového napětí působit na zakulacování kapky, a tím nepravidelnější je tedy tvar částic [22]. Výhodami tohoto procesu jsou především nízká ekonomická náročnost díky nízké ceně vody a vysoká produktivita. Hlavní nevýhodou je vytváření oxidické vrstvy na povrchu vzniklých částic. Z tohoto důvodu není tato metoda vhodná pro reaktivní kovy jako jsou právě hořčík nebo hliník, nejčastěji se proto využívá pro oceli a obecně železné kovy [24], [27].

Druhým často využívaným typem je atomizace plynem, kdy je tavenina kovu rozstříkována vzduchem, dusíkem, heliem nebo argonem proudícím z trysek pod tlakem velmi vysokou rychlostí. Principem je, na rozdíl od atomizace vodou, přenos kinetické energie z atomizačního média na kov. Dominantním faktorem rozhodujícím o velikosti částic je v tomto případě poměr mezi množstvím plynu a kovu. Důvodem je rozdílné chování kapaliny a plynu při zvyšování rychlosti daného média s rostoucím tlakem. V případě plynů vede zvýšení tlaku nad 0,1 MPa, což je tlak, při kterém je dosaženo rychlosti zvuku (označení Mach 1), pouze k velmi malým přírůstkům rychlosti plynu. Zatímco u vodního paprsku je k dosažení rychlosti zvuku zapotřebí tlak cca 40 MPa a rychlost se rovnoměrně zvyšuje jako druhá odmocnina z tlaku [26]. Zařízení pro atomizaci plynem mohou mít různé konstrukce, zpravidla se využívají dva typy podle umístění trysek. První z nich je konfigurace volného pádu, kdy proud taveniny kovu vytéká ze zásobníku a působením gravitace padá do atomizační komory, kde je rozstříkovan atomizačním médiem. Druhým typem je konfigurace uzavřené trysky, kdy je kov atomizován již na výstupu z trysky zásobníku [22], [23]. Obě konfigurace jsou znázorněny na Obr. 8.



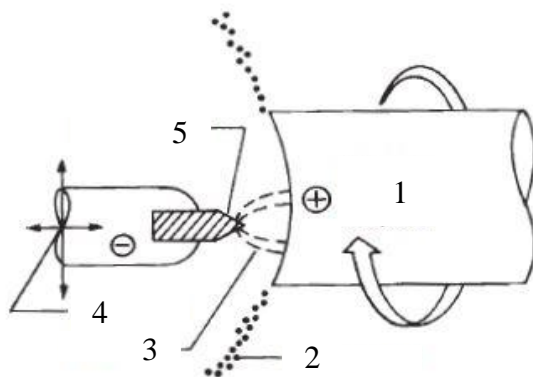
**Obr. 8:** Schéma uspořádání při atomizaci plynem; a) konfigurace volného pádu: A-vzdálenost mezi roztaveným kovem a tryskou,  $\alpha$ -úhel mezi proudem kovu a rozprašovacím médiem, b) konfigurace uzavřené trysky: D-průměr trysky s roztaveným kovem [23]

V případě konfigurace volného pádu dojde k výraznému snížení rychlosti proudu plynu před dopadem na padající taveninu kovu, což prakticky neumožňuje přípravu prášků s velikostí pod 50  $\mu\text{m}$ . Rychlost proudění atomizačního média při dopadu dosahuje jen cca 50–150  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Zařízení s konfigurací uzavřené trysky jsou schopné produkovat jemnější částice (kolem 10 mikronů) díky maximalizaci rychlosti a hustoty plynu při kontaktu s kovem, což je dělá účinnějšími v porovnání s první konfigurací. Tato výhoda je však vyvážena značnou nevýhodou v podobě rizika zatuhnutí roztaveného kovu na konci trysky s atomizačním médiem, což může způsobit ucpání trysky. Zde se rychlosti plynu pohybují od Mach 1 do Mach 3. Atomizační tlaky se u obou konfigurací většinou pohybují v rozmezí od 0,5 do 4 MPa [26]. Typický tvar prášků atomizovaných plynem je kulovitý díky pomalejší rychlosti chlazení v porovnání s atomizací vodou. Kapky tak mají dost času vytvořit kulovitý tvar [24].

Atomizace plynem se používá především v případě kovů, které jsou reaktivní a mají tendenci k oxidaci. Při výrobě prášků z těchto materiálů se tedy používají inertní plyny jako je dusík, helium nebo argon, přičemž se v případě použití posledních dvou jmenovaných instalují do zařízení cirkulační systémy, aby bylo možné tyto plyny recyklovat a opět použít v procesu. V případě argonu dále hrozí zachycení jeho malého množství uvnitř částic prášku, což může způsobit nežádoucí mikroporozitu [24], [26]. Kovy atomizované těmito inertními plyny mají obsah kyslíku cca 100 ppm. Atomizace inertními plyny je velmi používaná metoda pro výrobu prášků hořčíku, hliníku i zinku. V případě hořčíku nesmí být jako atomizační médium použit dusík kvůli jeho chemické reakci s taveninou za vzniku nitridů [22], [26].

Pro výrobu práškového hliníku lze také využít metodu vakuové atomizace. Při této metodě je zapotřebí rozpustit v tavenině kovu příslušný plyn, zpravidla se využívá vodík nebo směs vodíku a argonu. Takto upravená surovina je poté přivedena do evakuované komory. Roztavený kov přesycený plynem pod tlakem je tak náhle vystaven vakuu, dojde k prudkému poklesu tlaku v okolí taveniny, plyn se začne rozpínat a uvolňovat do okolí, což způsobí atomizaci kovu. Vzniklé částice mají kulovitý tvar a vyznačují se vyšší čistotou oproti jiným typům atomizace [22], [27].

Pokročilejším a ekonomicky náročnějším typem atomizace je atomizace odstředivými silami. Ta je založena na fragmentaci roztaveného kovu prostřednictvím poměrně silných odstředivých sil. Uspořádání zařízení může být dvoustupňové, kdy je v prvním kroku požadovaný materiál roztaven a poté atomizován vymrštěním taveniny z rychle rotující desky nebo disku [23], [27]. Častěji je využíváno uspořádání jedностupňové, kam lze zařadit metodu rotující elektrody (REP-Rotation Electrode Process). Zařízení se skládá ze dvou elektrod, z wolframové katody a anody z materiálu, který má být atomizován. Vnější napětím je vytvořen mezi elektrodami elektrický oblouk, který postupně taví anodu, která se otáčí rychlostí 15 000–20 000 ot·min<sup>-1</sup>. Roztavený kov je odstředivými silami vymršťován ve formě kapiček, které ztuhnou ještě před dopadem na stěny atomizační komory naplněné inertním plynem, většinou argonem [25], [26]. Vzniklé částice mají kulovitý tvar, homogenní povrch a vysokou čistotu. Rozsah velikostí se pohybuje od 100 do 250 μm. Distribuce velikostí částic je určena především podmínkami otáčení anody, a proto musí být parametry přesně řízeny [22]. Schéma zařízení metody REP je znázorněno na Obr. 9.



**Obr. 9:** Schéma metody rotující elektrody (REP); 1-rotující anoda z atomizovaného materiálu, 2-vznikající kovový prášek, 3-elektrický oblouk, 4-pohyb katody, 5-špička katody [22]

Nevýhodou tohoto procesu je riziko kontaminace prášku částicemi wolframu, jelikož v procesu dochází i k částečnému odpařování katody. Modifikací omezující tuto nevýhodu je metoda rotující elektrody za použití plazmy (PREP-Plasma Rotation Electrode Process), při které je k natavování anody využit heliový plazmový oblouk [25]. Kromě čistoty a homogenity částic je u metod REP i PREP výhodou eliminace jakéhokoliv kontaktu taveniny s okolním materiálem jako jsou trysky, desky nebo stěny a dna nádob jako u jiných metod. Z tohoto důvodu jsou metody rotujících elektrod často využívány k výrobě titanového prášku [24], [26].

### **2.3.1.3 Chemické metody**

Jednou z nejvýznamnějších metod této skupiny je redukce kovových sloučenin prostřednictvím redukčního činidla v pevné nebo plynné fázi. Využívá se především pro výrobu prášků z prvků triády železa nebo pro těžkotavitelné kovy jako je wolfram a molybden (redukčními činidly jsou nejčastěji uhlík nebo vodík), ale v menší míře ji lze využít i pro přípravu titanového prášku. V tomto případě je nutné využít silných kovových redukovadel jako jsou sodík, vápník nebo draslík, které mají vyšší afinitu ke kyslíku, chloru nebo fluoru, se kterými tvoří titan sloučeniny podrobené redukci. Jedním z používaných procesů je vyredukování titanu z oxidu titaničitého pomocí hydridu vápenatého, u kterého bylo zjištěno, že má vyšší efektivitu než kovový vápník. Další možností je redukce titanu z chloridu titaničitého, kdy v několika krocích postupně vznikají nižší chloridy titanu, které se nakonec redukují na práškový titan. Nevýhodou těchto procesů je nutnost čištění získaného produktu [23], [25].

Další metodou pro přípravu titanového prášku je chemický rozklad jeho hydridu. Proces spočívá v hydridaci titanu ve formě kovové houby, třísek nebo podobného odpadového materiálu zahříváním ve vodíku při teplotách v rozmezí od 300 do 500 °C. Vzniklý  $TiH_2$  je značně křehký a lze ho rozemlít na prášek požadované jemnosti, který se poté převede na titan zahříváním ve vakuu při stejné teplotě, při které vznikl hydrid [22].

### **2.3.2 Zhutňování práškových kovů**

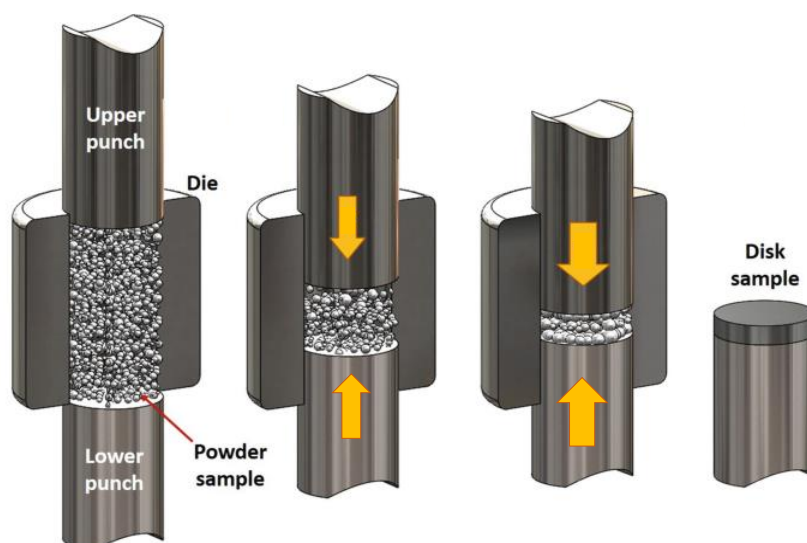
Hlavními účely zhutňování jsou kompaktizace výchozího sypkého prášku do požadovaného konečného tvaru a dodání materiálu dostatečné pevnosti pro následné zpracování, tzv. manipulační pevnost. Dominantní metodou zhutňování je lisování prášků vnějšími tlakovými silami za studena nebo za tepla. Hlavním problémem je, že práškové materiály nereagují na lisovací procesy stejně jako kapaliny, prášky nejsou schopny zatéct do všech částí formy. Tření mezi práškem a stěnami lisovacích forem a mezi samotnými částicemi prášku brání rovnoměrnému přenosu působícího tlaku. To má za následek nerovnoměrnou deformaci částic a nerovnoměrné rozložení pórů. Pro kvalitní zhutnění je tak nutné vybrat vhodnou techniku lisování, vhodné nástroje nebo použít maziva [22], [25]. Maziva významně omezují účinky tření a přidávají se buď ve formě prášku vmíchaného do zhutňovaného prášku, nebo v podobě tenkých filmů na kontaktních plochách lisovnice a lisovníků. Jejich obsah by neměl přesáhnout 1 hm. % aby nepříznivě neovlivňovala maximální dosažitelnou hustotu výlisků. Zpravidla se jedná o organické sloučeniny na bázi stearanů, mastek, grafit nebo sulfid molybdeničitý [24], [27].

Při lisování dochází současně k několika jevům. V prvním stádiu dochází k uspořádávání částic, ty se otáčejí a přemísťují tak, aby došlo k co nejdokonalejšímu zaplnění pórů. V dalším stádiu dochází ke zvětšování kontaktních ploch mezi částicemi, jejich povrch se vyrovnává a začínají se tvořit shluky částic. V posledním stádiu již částice vlivem stále se zvyšujícího tlaku mění svůj tvar a některé už nejsou schopny se plasticky deformovat, a tak dojde k jejich rozrušení [23], [25].

### 2.3.2.1 Lisování za studena

Podle směru působícího tlaku lze lisování za studena rozdělit na axiální a izostatické. V případě axiálního působí tlak pouze v jednom směru a dále se rozděluje na jednosměrné a obousměrné podle toho, jaké prvky lisovacího systému se pohybují. V průmyslu se využívají dva typy lisů, a to mechanické a hydraulické [22]. Aplikované tlaky se při axiálním lisování většinou pohybují v rozmezí od 150 do 700 MPa. Lisovací nástroje jsou obvykle vyrobeny z nástrojové oceli, v případě tvrdších prášků jsou pracovní plochy vyloženy slinutými karbidy s vysokou otěruvzdorností [10], [27].

V případě jednosměrného lisování jsou lisovnice a spodní lisovník nepohyblivé a zhutnění se dosahuje pouze vertikálním pohybem horního lisovníku. Tento proces je sice technologicky nejjednodušší, ale výsledný materiál je také nejvíce nehomogenní. V důsledku zmiňovaného tření mezi práškem a stěnami matrice je napětí ve směru zhutňování větší v oblastech kontaktu s pohyblivým razníkem než v jiných částech lisovnice. Důsledkem je, že vzniklý kompak má nejvyšší hustotu materiálu v horní části, tedy v oblasti pohyblivého lisovníku a nejnižší hustotu v oblasti lisovníku zafixovaného. Hustota vzniklého výlisku se tak zpravidla pohybuje mezi 75 a 85 procenty teoretické hustoty [24]. U obousměrného lisování dochází k pohybu obou lisovníků současně, což má za následek lepší rozdělení tlaku a vysokou hustotu materiálu v blízkosti obou razníků. V tomto případě vzniká oblast nižší hustoty uprostřed vzniklého kompaktu, celkově však lze tímto typem dosáhnout až 90 % teoretické hustoty [22]. Schéma uspořádání obousměrného lisování je znázorněno na Obr. 10.



**Obr. 10:** Schéma obousměrného lisování za studena; upper punch-horní lisovník, lower punch-dolní lisovník, die-lisovnice, powder sample-práškový vzorek, disk sample-vzorek v podobě tabletky [30]

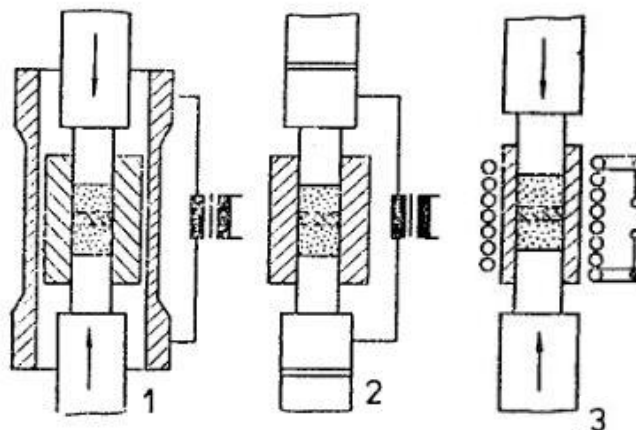
### **2.3.2.2 Izostatické lisování za studena**

Podstatou izostatického lisování za studena (CIP-Cold Isostatic Pressing) je zhuštění prášku za laboratorní teploty v uzavřeném flexibilním pouzdře za působení izostatického tlaku, tedy tlaku působícího rovnoměrně ve všech směrech. Tlak na formu vyvíjí okolní plyn nebo častěji kapalina, zpravidla se jedná o vodu nebo hydraulický olej [24]. Zařízení pro CIP může opět být ve dvou konstrukčních uspořádáních. V případě systému s mokrým pouzdrém se kovový prášek plní do formy mimo vysokotlakou nádobu, vak se poté utěsňuje a ponoří do kapaliny. Izostatickému tlaku vyvinutému kapalinou je tak vystaven celý vnější povrch pouzdra. Toto konstrukční řešení se vyznačuje horší produktivitou, jelikož se elastická forma po každém cyklu musí z vysokotlaké nádoby vyndat za účelem vyjmutí kompaktu a doplnění prášku [23], [24], [27]. U systému se suchým pouzdrém je forma trvale připevněna k tlakové nádobě a po naplnění se uzavře víkem. Tlak je do formy přenášen přes membránu, takže forma zůstává suchá. I vyjmutí výlisku probíhá bez nutnosti odstraňování formy ze systému, což činí tento systém automatizovatelným a s výrazně rychlejšími výrobními cykly. Systém se suchým pouzdrém se tak více hodí pro velkovýrobu [22], [24]. Pouzdra bývají vyrobená z přírodního nebo umělého kaučuku, neoprenu nebo silikonu a používané tlaky se pohybují kolem 400 MPa. Izostatickým lisováním je možné dosáhnout až 97 % teoretické hustoty [27].

Ve srovnání s klasickým axiálním lisováním se výlisky připravené izostatickým lisováním vyznačují homogennějším rozložením hustoty, obecně vyšší hustotou a lepšími pevnostními i plastickými vlastnostmi díky všesměrnému tlaku a odstranění vlivu tření o stěny lisovnice. Izostatickým lisováním je možné zhušťovat tělesa složitých tvarů a není nutné využívat mazací přísady, což snižuje riziko kontaminace výlisků. Mezi nevýhody patří méně přesná kontrola rozměrů a horší geometrická přesnost kompaktních kvůli použití elastické formy, méně hladké povrchy výlisků a kratší životnost pouzder [22], [24], [25].

### **2.3.2.3 Lisování za tepla**

Tato technika prakticky kombinuje lisování prášku a slinování do jedné operace, a proto se často nazývá slinováním pod tlakem. Nalézá uplatnění především u materiálů, které jsou za běžných podmínek obtížně slinovatelné. Práškový materiál je při procesu vystaven působení tlaku i teploty, čímž je možné dosáhnout hustoty velmi blízké teoretické hustotě [22]. Prvním krokem je umístění zhušťovaného materiálu do formy. Při této technice se forma může naplnit nejen kovovým práškem, ale také porézním předliskem, který se využívá z důvodu omezení rizika oxidace [26]. Naplněná forma je poté ohřata na požadovanou teplotu, ta musí být vyšší než rekrystalizační teplota práškového materiálu, zpravidla se pohybuje kolem 80 % teploty tání [24]. Ohřev může být realizován několika způsoby, nepřímo např. pomocí ohřívací spirály, přímo průchodem tepla přes lisovnice nebo indukčním ohřevem formy [23]. Tyto metody jsou znázorněny na Obr. 11. Po ohřevu následuje stlačení prášku lisovnicí, výdrž na dané teplotě a tlaku a poté chlazení, které probíhá také pod tlakem. Celý proces musí probíhat v kontrolované atmosféře, aby bylo zabráněno kontaminaci a oxidaci výlisku, jedná se buď o vakuum nebo inertní atmosféru argonu. Ten se využívá při lisování kovů obzvláště citlivých na kontaminaci kyslíkem nebo dusíkem, jako např. titanu [22], [26].



**Obr. 11:** Schéma metod ohřevu systému při lisování za tepla; 1-nepřímý odporový ohřev, 2-přímý odporový ohřev, 3-indukční ohřev [25]

Při zvyšování teploty se u kovů snižuje odolnost proti plastické deformaci, a tak se při lisování za tepla uplatňují některé její mechanismy, především pohyb dislokací a difuze. Díky tomu není pro tento proces nutné vyvinout tak vysoké tlaky jako v případě lisování za studena, pohybují se jen kolem 50 MPa. Dále jsou vlastnosti vzniklého kompaktu méně citlivé na tvar a distribuci velikostí částic [22], [26]. Na druhou stranu jsou na materiál formy a lisovníků kladeny výrazně vyšší nároky, jelikož jsou vystaveny tlaku a vysoké teplotě po mnoho cyklů. Grafit je možné použít až do teploty 2 500 °C, ale jeho mechanické vlastnosti nejsou v některých případech dostačující. Nástroje se tak dále vyrábí ze slitin molybdenu, z wolframu, žárovzdorných ocelí nebo superslitin [24], [26].

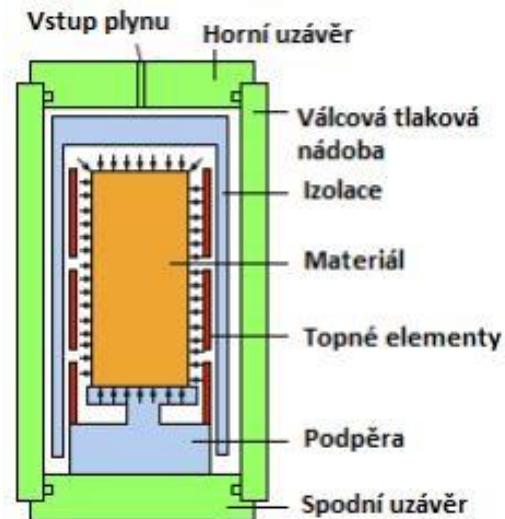
#### 2.3.2.4 Izostatické lisování za tepla

Princip izostatického lisování za tepla (HIP-Hot Isostatic Pressing) je obdobný jako u CIP, v tomto případě je však zařízení sofistikovanější kvůli využívání vysokých teplot. Teplo se přivádí vysokoteplotní pecí, která se nachází uvnitř tlakové nádoby a je od ní oddělena izolačním válcem [22], [23]. Zhutňovaný prášek nemůže být v tomto případě zapouzdřen v elastické polymerní formě, protože ta by při vysokých teplotách degradovala. Z tohoto důvodu se využívají tenké kovové formy vyrobené z nízkouhlíkové nebo korozivzdorné oceli. Pouzdro se při provozní teplotě plasticky deformuje, ale zůstává nepropustné pro tlakové médium, kterým je inertní plyn, nejčastěji argon, helium nebo dusík [22], [24]. Schéma zařízení je zobrazeno na Obr. 12.

Prášek se naplní do formy, systém se evakuuje, forma se poté hermeticky uzavře a vloží do pracovního prostoru s tlakovým médiem a pecí. Následuje ohřev pouzdra s práškem a po dosažení požadované teploty se nastaví tlak plynu pomocí kompresoru. Působením tlaku rovnoměrně ve všech směrech tak dojde ke zhutnění materiálu. Kovové pouzdro je nutné po lisování odstranit, v případě výlisků jednodušších tvarů se toho dosahuje mechanickým obrobením, tvarově komplexnější kompakty vyžadují loužení v kyselinách [10], [23]. Jeden cyklus může trvat v závislosti na složitosti a velikosti dílu až čtyři hodiny. Používané tlaky se pohybují od 50 do 300 MPa a teploty silně závisí na lisovaném kovu, ale mohou se pohybovat



od 500 až do 1 700 °C [24], [27]. Izostatické lisování za tepla umožňuje dosáhnout hustoty vyšší než 98 % teoretické hustoty, výlisky mají téměř nulovou porozitu a jemnozrnnou mikrostrukturu, což vede k velmi dobrým mechanickým vlastnostem. Z tohoto důvodu produkty této techniky, především slitiny titanu a niklu, vyváží vysoké investiční náklady a využívají se v náročnějších aplikacích, jako jsou letecký, ropný a petrochemický průmysl nebo v jaderné energetice [24], [26].



**Obr. 12:** Schéma zařízení HIP [23]

### 2.3.2.5 Protlačování

Další metodou zhutňování je protlačování (extruze) předlisku nebo zapouzdřeného prášku ústím protlačovací formy do podoby bezešvých trubek, tyčí, drátů a složitějších profilů, které mají obecně vysoký poměr délky k průřezu, a bylo by je tedy složité nebo nemožné připravit jinými postupy kompaktizace. Jako u jiných metod, i zde existuje více typů konstrukčního uspořádání protlačovacího stroje. U přímého vytlačování je materiál tlačěn pístem v nepohyblivé formě do požadovaného tvaru, v tomto případě tak dochází ke tření mezi výliskem a stěnami formy. Zatímco u nepřímé extruze vyvíjí protlačovací nástroj tlak na zpracovávaný materiál díky dopřednému pohybu formy, zde tak nedochází k nežádoucímu tření [26]. Extruze dále může probíhat za laboratorní, nebo zvýšené teploty. Při protlačování za studena je nutné využívat maziva, které zvyšují plasticitu hmoty určené k extruzi, zpravidla se jedná o parafin nebo metylcelulózu [25]. Při protlačování za zvýšené teploty se podobně jako u technologie HIP prášek umísťuje do měkkého, snadno deformovatelného pouzdra, většinou z nízkouhlíkové oceli. Pouzdro s práškem je evakuováno, utěsněno a podrobno extruzi. Zapouzdření se provádí za účelem izolace citlivých prášků od atmosféry a extruzních maziv a tím eliminuje riziko kontaminace. Výhodou tohoto procesu je, že vysoké smykové síly, kterých je v průběhu procesu dosaženo, narušují oxidické vrstvy na povrchu částic materiálů s vysokou afinitou ke kyslíku, zajišťují tak kontakt mezi částicemi a tím usnadňují zhutnění a zajišťují vysokou hustotu vzniklých kompakťů. Proto se protlačování používá pro přípravu výlisků z hliníku, hořčíku i titanu [23], [24], [26].

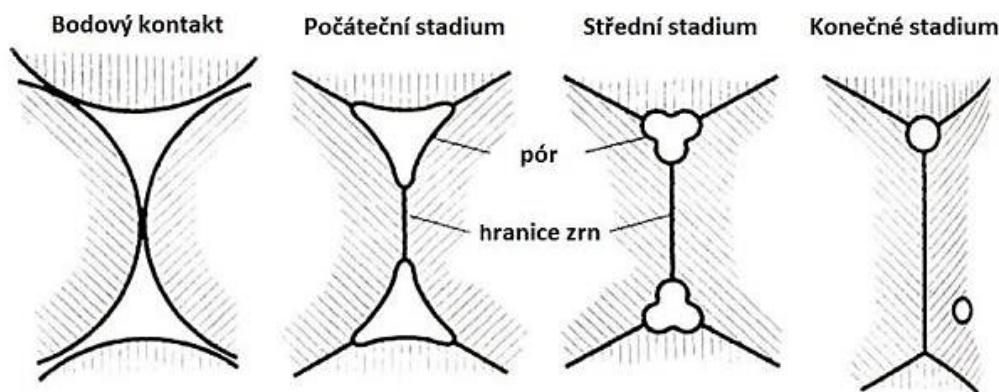


### 2.3.3 Slinování

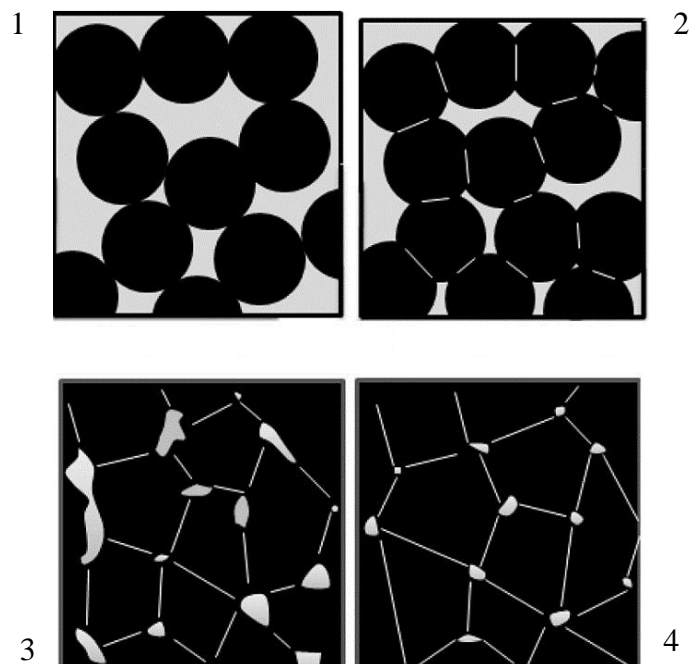
Slinování neboli sintrace je proces, při kterém dochází vlivem zvýšené teploty k metalurgickému spojení částic ve zhutněném tělese v kompaktní celek, což má za následek zvýšení pevnosti a snížení pórovitosti tělesa. Zvyšování soudržnosti probíhá mechanismem zvětšování styčných ploch mezi jednotlivými částicemi, a odstraňováním deformačního zpevnění, ke kterému došlo během zhutňování. Používaná teplota se pohybuje mezi 0,6 až 0,8 teploty tání hlavní složky materiálu. Hnací silou procesu je snižování celkové povrchové energie vlivem teploty, času a dalších faktorů [23], [25], [26]. Proces je srovnatelný se slinováním keramiky, ale v případě kovů je velmi důležitým rozdílem to, že kovy nejsou v rovnováze s okolní atmosférou, a tedy že sintrace na vzduchu by měla za následek rychlou a nebezpečnou oxidaci z důvodu velkého specifického povrchu [24]. Slinování kovových materiálů proto musí probíhat v ochranné atmosféře, nejčastěji se využívá vodík, argon nebo vakuum. Slinovací pece se zpravidla rozdělují na periodické vsádkové pece (neboli komorové) a pece s kontinuálním provozem, mezi které patří různé druhy trubkových nebo tunelových zařízení [22], [23].

#### 2.3.3.1 Slinování v jednosložkovém systému

V případě jednosložkových soustav probíhá slinování pouze v tuhém stavu, tedy všechny složky systému se nachází po celou dobu procesu v tuhé fázi. Na začátku ohřevu dochází nejdříve k rekrytalizačnímu žhání, při kterém se odstraňuje deformační zpevnění vzniklé při procesech zhutňování, slinutá mikrostruktura vzniká až při vyšší teplotách [26]. Průběh procesu lze rozdělit na tři stádia. Na počátku se ve zhutněném materiálu částice dotýkají pouze v bodech nebo ve velmi deformovaných kontaktech, v prvním stádiu slinování dochází ke vzniku mezičásticových kovových spojení, a tedy ke vzniku větších styčných ploch mezi částicemi. Tyto plochy se nazývají krčky a v průběhu prvního stádia slinování rostou. Pórovitost mezi jednotlivými částicemi je stále provázaná a otevřená. Ve druhém stádiu dochází k tomu, že částice postupně ztrácejí svůj tvar vlivem nárůstu velikosti krčku a začínají se spojovat do polyedrické struktury, vznikající zrna rostou a uzavírají mezi sebou póry, které se tak stávají izolovanými. Toto stádium je spojeno s největším smrštěním. Ve finálním stádiu se zvětšuje množství uzavřených pórů a postupně dochází k jejich sferoidizaci a zmenšování, při kterém jich část zcela mizí, což se projeví dalším hrubnutím zrn [23], [24], [25]. Na obrázcích 13 a 14 jsou znázorněny všechny stádia slinování a změny, které prodělávají póry v průběhu dějů.



**Obr. 13:** Schématické znázornění změny struktury pórů v průběhu slinování [23]



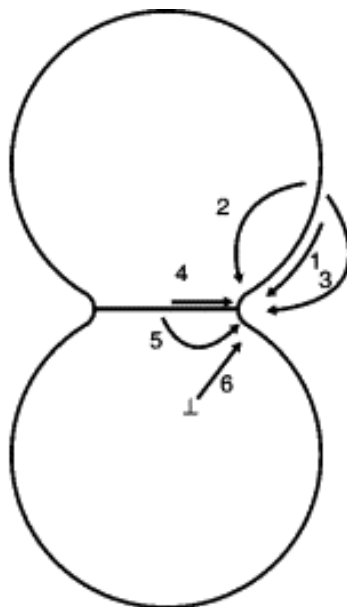
**Obr. 14:** Stádia slinování; 1-počáteční zhutněný materiál, 2-počáteční stádium, 3-střední stádium, 4-konečné stádium [31]

Ke vzniku krčků je zapotřebí přenosu hmoty v rámci zúčastněných částic na atomární úrovni, atomy putují na vzdálenosti přesahující rozměry krystalické mřížky. Mobilita atomů nutná k realizaci transportních procesů je silně závislá na teplotě, se zvyšující se teplotou roste a usnadňuje tak jejich průběh. Transportních mechanismů je mnoho druhů, obecně se však rozdělují na povrchové a objemové transportní procesy [23], [26].

Povrchové transportní mechanismy začínají a končí při povrchu částic a mají za následek růst krčku bez zhutnění materiálu, patří mezi ně povrchová difuze a mechanismus vypařování-kondenzace. Povrchová difuze obvykle nastává při nižších teplotách, jelikož je její aktivační energie v porovnání s ostatními mechanismy nižší. Tento děj je charakterizován rychlým náhodným pohybem atomů mezi jednotlivými defektními místy, které se přirozeně vyskytují na površích krystalických látek. Jedná se o různé výstupky, rohy, povrchové vakance a další [23]. Mechanismus vypařování-kondenzace je založen na tom, že rovnovážný tlak páry na konkávním (vydutém) povrchu, jako je krček, je nižší v porovnání s tlakem na konvexním (vypuklém) povrchu, jako je povrch částic. Důsledkem je gradient tlaku páry způsobující transport atomů, kdy na vypuklých plochách dochází k odpařování a na vydutých ke kondenzaci [27]. Vzhledem k tomu, že většina kovů nemá při teplotách blízkých se teplotě tání vysoké tlaky par, tak se tento mechanismus vyskytuje jen velmi zřídka [26].

Při objemových transportních procesech dochází k přenosu hmoty z vnitřních oblastí materiálu ke krčku, a jsou tedy spojeny se smrštěním. Mezi tyto děje patří plastický tok, objemová difuze a difuze po hranicích zrn. Plastický tok zahrnuje pohyb dislokací, který se může uskutečňovat např. šplháním díky absorbování vakancí, které jsou emitovány z pórů, což má za následek jejich anihilaci. Mechanismus plastického toku má význam obvykle jen na začátku sintrace. Objemová difuze má ze všech procesů nejvyšší aktivační energii a probíhá

nejaktivněji při vyšších teplotách. Hranice zrn jsou amorfní oblasti mezi jednotlivými kovovými částicemi s vysokou koncentrací poruch a tudíž vysokou energií. Vznikají mezi částicemi z důvodu jejich krystalické nehomogenity a představují dominantní mechanismus aktivního přenosu hmoty [23], [25]. Objemová difuze i difuze po hranicích zrn hrají důležitou roli při smršťování materiálu. Když jsou atomy transportovány z hranice zrn ke krčku, vakance proudí opačným směrem, a jsou tak na hranicích zrn eliminovány. To vyvolá přiblížení středů obou částic a dojde ke smrštění [26]. Jednotlivé mechanismy transportu jsou zobrazeny na Obr. 15.



**Obr. 15:** Mechanismy přenosu hmoty; 1-povrchová difuze, 2-objemová difuze z povrchu částice, 3-mechanismus vypařování-kondenzace, 4-difuze po hranicích zrn, 5-objemová difuze z hranice zrna, 6-plastický tok [32]

### 2.3.3.2 Slinování ve vícesložkovém systému

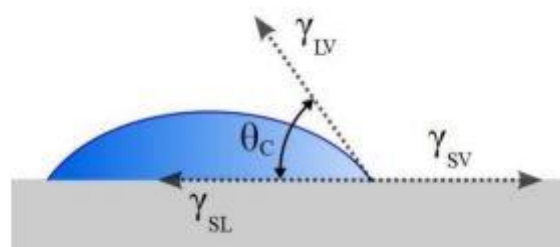
V případě vícekomponentních materiálů se v konečném slinutém tělese mohou nacházet nejen výchozí kovové složky, ale také produkty vzájemných reakcí, ať už v podobě tuhých roztoků nebo intermetalických sloučenin. Hnací silou se kromě procesů probíhajících v jednosložkových systémech dále stává heterogenní difuze, která spočívá ve vyrovnávání koncentračních gradientů, což vede ke snižování celkové volné energie systému. Dominantním mechanismem je v těchto systémech objemová difuze, ale v některých případech může dojít k jejímu omezení kvůli vzniku intermetalických fází na styku částic. Poté bude probíhat energeticky výhodnější difuze povrchová. U vícesložkových systémů se slinování rozděluje do dvou skupin, a to slinování bez přítomnosti a v přítomnosti kapalné fáze [25], [26], [27].

U sintrace bez tekuté fáze probíhá tvorba slitiny v místě kontaktu částic nejdříve vznikem fází, které odpovídají příslušnému rovnovážnému diagramu [23]. Jejich rozdělení je řízeno parametrem, který udává, jak snadno látka difunduje daným prostředím. Tato konstanta se nazývá difuzní koeficient, a u jednotlivých složek systému nabývá odlišných hodnot. V praxi to znamená, že jedna složka difunduje mnohem rychleji než druhá, v části druhé složky dojde

ke vzniku přetlaku, který se vyrovná posunem fázového rozhraní. Ve fázi s vyšším difuzním koeficientem dochází vlivem nahromadění migrujících vakancí ke vzniku difuzních pórů, zatímco ve složce s nižším difuzním koeficientem dojde ke zvětšení objemu. Tento jev se nazývá Kirkendallův efekt [24], [33]. Rychlost růstu krčku dále ovlivňují rozdílné koeficienty heterogenní difuze a samodifuze, což může vyvolat vznik nežádoucího napětí ovlivňující finální vlastnosti materiálu [23].

U systémů složených ze směsi prášků může také dojít ke vzniku kapalné fáze, a to v případě, kdy je teplota tání jednoho z kovů nižší než teplota, při které probíhá sintrace. V tomto případě se jedná o slinování v přítomnosti kapalné fáze [23]. Tato metoda je obecně v průmyslu hojně využívána, jelikož mechanismy přenosu hmoty probíhají v kapalné fázi rychleji než v tuhé, což má za následek zrychlení celého procesu. V průběhu zahřívání přispívá ke zhutnění nejdříve slinování v tuhé fázi a teprve poté dojde ke vzniku kapaliny. Ta může vzniknout prostým roztavením složky po překročení jejího bodu tání v průběhu slinování, nebo vznikem nízkotajícího eutektika mezi některými ze složek směsi v místech jejich styku. Existují dvě varianty tohoto procesu v závislosti na rozpustnosti složek, množství kapalné fáze a složení směsi, a to slinování s trvalou (perzistentní) kapalnou fází a slinování s přechodnou kapalnou fází [26], [34], [35].

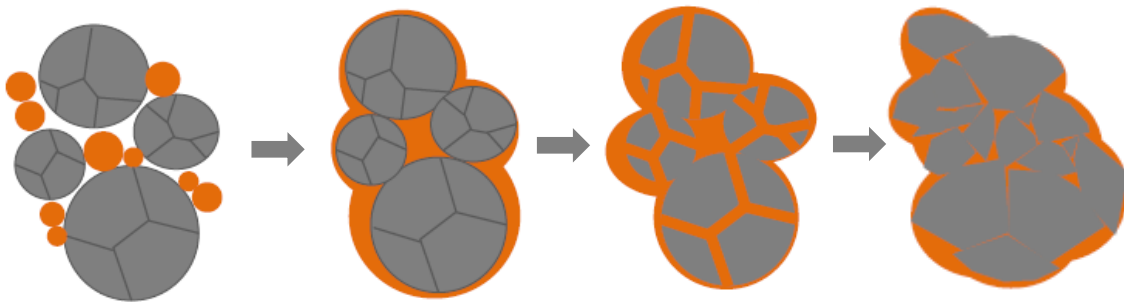
Pokud je při slinovací teplotě dosaženo termodynamické rovnováhy mezi kapalnou a pevnou fází, tekutá fáze bude přítomna po celou dobu sintrace a jedná se tedy o slinování s trvalou kapalnou fází (persistent liquid phase sintering, PLPS). Důležitým předpokladem umožňující tento typ je nízká rozpustnost kapalné fáze v pevné a naopak dobrá rozpustnost pevné látky v kapalině. Dalším důležitým kritériem je velmi dobré smáčení pevné fáze kapalinou. Míra smáčení je charakterizována tzv. kontaktním úhlem  $\theta$ , který je závislý na rovnováze mezi povrchovými napětími pevná fáze-kapalina ( $\gamma_{SL}$ ), kapalina-plynná fáze ( $\gamma_{LV}$ ) a pevná fáze-plynná fáze ( $\gamma_{SV}$ ). Čím nižší je tento úhel, tím lépe kapalina smáčí pevnou látku, neboli tím větší je kontaktní plocha mezi nimi. Pro smáčení je zapotřebí velikost kontaktního úhlu menší než  $90^\circ$ , v ideálním případě  $0^\circ$  [24], [25], [26], [35]. Znázornění smáčivosti je zobrazeno na Obr. 16.



**Obr. 16:** Schématické znázornění smáčivosti [23]

Pokud dochází k dostatečnému smáčení pevných částic kapalinou, slinování obvykle probíhá ve třech fázích. První z nich je fáze přeuspořádání, kdy dochází vlivem kapilárních sil k rozprostírání a šíření kapaliny po površích pevných částic a k zatékání tekuté fáze ke krčkům a do pórů, což vyvolá přeskupení částic a tím dojde k rychlému a výraznému zhutnění. Rychlost tohoto děje postupem času klesá a poté začne převládat proces označovaný jako rozpouštění-

reprecipitace charakteristický pro druhou fázi slinování. Rozpustnost pevného zrna v okolní tavenině roste se zakřivením zrna a tedy se zmenšením jeho velikosti. Menší zrna se tak přednostně rozpouštějí v kapalně fázi, rozpuštěné látky difundují tekutou fází k velkým zrnům, na kterých se opětovně srážejí (reprecipitují). Dochází tak k růstu větších zrn na úkor menších, což bývá označováno jako Ostwaldovo zrání. I v této fázi dochází ke zhutňování, jelikož tvary rostoucích zrn se přizpůsobují tak, aby vyplnily prostor zbylý po menších zrnech. Třetí a poslední fáze je charakterizována pomalým zhutňováním vytvořeného pevného skeletu [26], [34], [35]. PLPS se používá především v případech, kdy je zapotřebí dosažení vysoké hustoty materiálu, čehož je dosaženo zhutněním během těchto procesů [24].



**Obr. 17:** Schématické znázornění fází slinování s trvalou kapalnou fází [35]

V opačném případě, kdy je práškový kompak v termodynamické nerovnováze, složka přítomná v kapalně fázi mizí v důsledku rozpouštění v pevné látce nebo vzniku fáze nové. Kapalina je tak přítomna pouze v počáteční fázi slinování, a proto se tento typ nazývá slinování s přechodnou kapalnou fází (transient liquid phase sintering, TLPS). TLPS je pravděpodobný u práškových směsí skládajících se z kombinace většího množství práškových kovů. Na rozdíl od PLPS se jedná o složitější proces silně závislý na rychlosti ohřevu, ta totiž ovlivňuje množství tekuté fáze a dobu její přítomnosti. Dalším rozdílem je rozpustnost kapalně fáze v pevné, která je v tomto případě vysoká a kapalina je tak spotřebovávána pevnými částicemi. U slinování s trvalou kapalnou fází je nejdůležitějším aspektem proces zhutňování zajišťující vysokou hustotu dílce, TLPS se naopak vyznačuje mírným bobtnáním, což je způsobeno difuzí kapaliny do pevných zrn a tekutá fáze tak za sebou zanechává velké póry, které se při následném slinování zpravidla obtížně odstraňují [26], [35], [36]. Toto bobtnání je v některých případech vítané, jelikož pomáhá kompenzovat přirozené smrštění po lisování. Další výhodou TLPS je, při vhodných podmínkách smáčení, lepší rozložení a homogenizace jednotlivých prvků v mikrostruktuře slitiny. To je způsobeno tzv. infiltračním charakterem kapaliny, jehož principem je rychlý prostup tekuté fáze sítí pórů v materiálu ještě před jejím spotřebováním v pevně fázi. To má za následek transport prvků na velké vzdálenosti a tím podporu homogenizace mikrostruktury [24], [35].

## 2.4 Současný stav výzkumu

Medina a kol. ve své práci [37] studovali vliv vápníku na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti vysokopevnostních slitin na bázi Mg-Zn-Y připravených práškovou metalurgií. Slitina o složení Mg-6Zn-1Y-1Ca (v hm. %) byla připravena tavením čistých prvků v elektrické odporové peci a tavenina byla nalita do forem o průměru 42 mm. Prášky byly následně připraveny speciální technikou atomizace EIGA (Electrode Induction-Melting Gas Atomization), vzniklé částice měly sférický tvar a průměr menší než 200  $\mu\text{m}$ . Materiál byl následně podroben izostatickému lisování za studena a vzniklé výlisky nakonec vytlačovány při teplotě 250  $^{\circ}\text{C}$  s použitím extruzního poměru 18:1. Mikrostruktura byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) a transmisního elektronového mikroskopu (TEM) vybavených energiově disperzním spektrometrem (EDS). Tepelná stabilita jednotlivých fází byla sledována pomocí diferenčního kompenzačního kalorimetru (DSC). Mechanické vlastnosti extrudovaného materiálu byly vyhodnocovány pomocí tahových zkoušek.

Bylo zjištěno, že vysoká rychlost ochlazování dosažená během atomizace způsobila vznik přesycené metastabilní dendritické struktury, přičemž hořčikové dendrity obsahovaly v tuhém roztoku všechny legující prvky, výrazně větší množství jich však obsahovaly mezidendritické prostory. Předpokládá se, že vývoj této struktury probíhá během vytlačování. Výdrž na teplotě extruze způsobila rozpad přesyceného tuhého roztoku v dendritech i mezidendritických oblastech a došlo k jemnému vysrážení tzv. I-fáze (ikosaedrál ní fáze), která je v systémech Mg-Zn-Y dobře známá pro své vysoce zpevňující účinky. Výsledky ukázaly, že hořčiková matrice byla tvořena až na malá množství zinku výhradně hořčíkem, zatímco I-fáze obsahovala zinek, yttrium i vápník (Tab. 3). Ukázalo se, že vápník podporuje homogenní rozložení a precipitaci I-fáze, která omezuje růst rekrystalizovaných zrn hořčíku, což se projeví zjemněním mikrostruktury. Ze snímků TEM bylo zjištěno, že průměrná velikost zrn hořčikové matrice byla 444 nm. Z DSC analýzy bylo zjištěno, že do cca 350  $^{\circ}\text{C}$  byly hlavními fázemi Mg matrice a I-fáze, nad touto teplotou se ikosaedrál ní fáze změnila na stabilní  $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$  a  $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$  (W-fáze) fáze, přičemž první zmíněná mizela kolem teploty 390  $^{\circ}\text{C}$  a W-fáze byla stabilní až do cca 470  $^{\circ}\text{C}$ .

**Tab. 3:** Složení hořčikové matrice a I-fáze v připravené slitině [37]

	Mg [at. %]	Zn [at. %]	Y [at. %]	Ca [at. %]
Mg matrice	97,1	2,3	0,2	0,4
I-fáze	90,2	7,4	1,0	1,4

Hlavní mechanismus zpevňování v připraveném materiálu představovala jemnozrná mikrostruktura (mechanismus podle Hall-Petch teorie), která byla příčinou vysoké meze kluzu a pevnosti slitiny v tahu, představovala až 70 % celkové meze kluzu. Významný byl dále příspěvek částic I-fáze, který činil cca 20 % celkové meze kluzu. Vliv zpevňování tuhým roztokem a precipitačního zpevnění se ukázal jako zanedbatelný. Slitina dosahovala vynikající tažnosti a vysoké pevnosti při pokojové teplotě; mez kluzu byla 461 MPa, pevnost v tahu 469 MPa a tažnost 14 %. Pevnost materiálu se s rostoucí teplotou snižovala, při 150  $^{\circ}\text{C}$  byly

hodnoty stále poměrně vysoké, mez kluzu dosahovala hodnoty 279 MPa a mez pevnosti cca 300 MPa. Nad touto teplotou mechanická pevnost výrazně klesala, ale značně se zvyšovala schopnost plastické deformace, materiál dokonce vykazoval superplastické chování v rozmezí teplot 200 a 350 °C s maximálním prodloužením 477 % při 350 °C.

Kubásek a kol. se ve své práci [38] zaměřili na přípravu slitiny o složení Mg-4Y-3RE-Zr práškovou metalurgií (WE43-PM) a porovnání mechanických a korozních vlastností se stejnou slitinou vyrobenou vytlačováním z odlitého ingotu (WE43-IM). Kompakty atomizovaného prášku slitiny WE43 o průměru 30 mm a výšce 60 mm byly připraveny lisováním za tepla ve vakuu při tlaku 425 MPa a teplotě 350 °C po dobu jedné hodiny. Vzniklý výlisek byl poté extrudován při extruzním poměru 16 a teplotě 400 °C rychlostí 0,2 mm·s<sup>-1</sup>. Srovnávací vzorky o stejných rozměrech byly vyrobeny z odlitého ingotu WE43 a vytlačeny při totožných podmínkách. Korozní chování bylo studováno pomocí ponorových zkoušek v simulované tělní tekutině (SBF) složené především z NaCl, glukosy, KCl a NaHCO<sub>3</sub> po dobu 168 hodin při 37,5 °C. Mikrostruktura materiálů byla zkoumána pomocí optického mikroskopu (OM) a SEM vybaveného EDS, fázové složení bylo sledováno pomocí rentgenové difrakce (XRD) a mechanické vlastnosti byly charakterizovány pomocí tahových zkoušek a měření tvrdosti podle Vickerse. Korozní vlastnosti byly vyhodnocovány pomocí potenciodynamických testů a elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS).

Mikrostruktura slitiny WE43-PM i WE43-IM se skládala z tuhého roztoku  $\alpha$ (Mg) a několika sekundárních fází, které byly identifikovány jako Mg<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>Y, Mg<sub>24</sub>Y<sub>5</sub> a Mg<sub>42</sub>Nd<sub>5</sub>. V případě materiálu WE43-IM však tuhý roztok  $\alpha$ (Mg) obsahoval kolem 4 hm. % Y a 3 hm. % Nd, velikost zrn se pohybovala v rozmezí 0,5 a 4  $\mu$ m a sekundární fáze byly přítomny v podobě větších útvarů o velikosti až 2  $\mu$ m. Oproti tomu ve slitině WE43-PM tuhý roztok  $\alpha$ (Mg) obsahoval kolem 3,5 hm. % Y, 1,5 hm. % Nd a 0,5 hm. % Dy a Gd, velikost zrn byla menší, pohybovala se mezi 1 a 2  $\mu$ m a sekundární fáze byly výrazně jemnější a rovnoměrněji rozptýlené v hořčíkové matici. Z mechanických testů bylo zjištěno, že slitina WE43-PM dosahovala o cca 10 HV1 vyšší tvrdosti a o cca 25 MPa vyšší meze kluzu v porovnání s WE43-IM, hodnoty meze pevnosti byly téměř totožné. Zpevnění pomocí hranic zrn podle Hall-Petch teorie bylo v tomto případě považováno za zanedbatelné, jelikož rozdíl mezi velikostmi zrn obou materiálů byl malý. Zpevnění tuhým roztokem se zdá být reálnější, protože materiál WE43-PM obsahoval vyšší koncentraci legujících prvků v tuhém roztoku ve srovnání s WE43-IM. Význam dále mohlo mít i precipitační zpevnění, jelikož slitina WE43-PM obsahovala jemnější částice sekundárních fází. Tyto precipitáty mohly sloužit jako silné překážky pro pohyb dislokací, a proto mohly zlepšit mez kluzu a tvrdost. Výsledky ponorových zkoušek ukázaly, že korozní rychlost materiálu WE43-PM byla přibližně poloviční než u WE43-IM. Předpoklad vyšší korozní odolnosti materiálu připraveného práškovou metalurgií potvrdily výsledky EIS, kdy byly u WE43-PM naměřeny vyšší hodnoty korozního potenciálu.

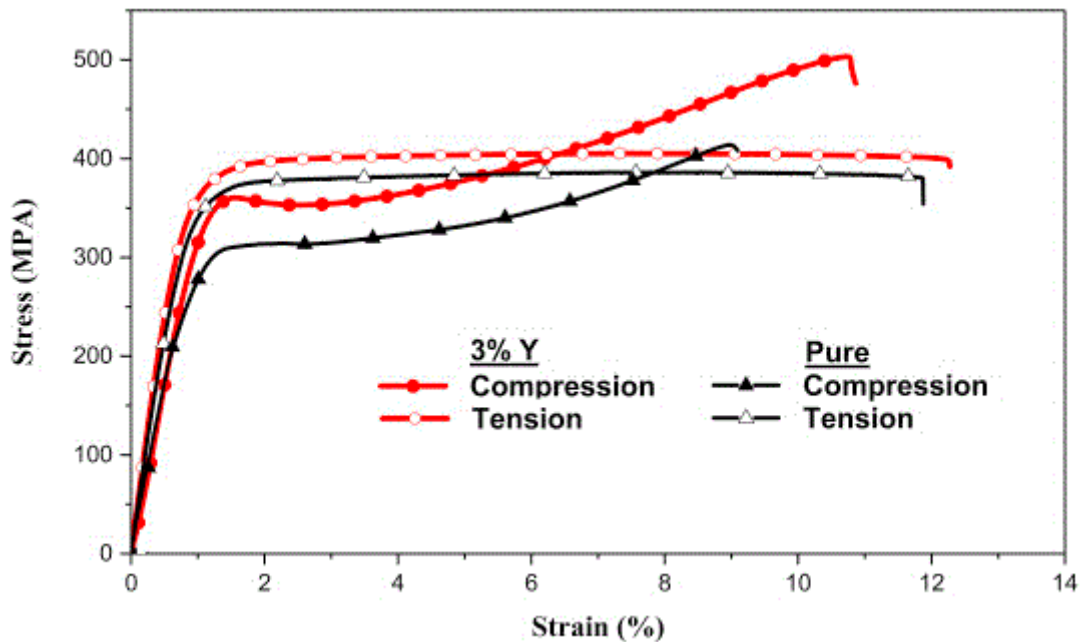
Li a kol. se ve své práci [39] zabývali přípravou bioaktivní titanové slitiny o složení Ti-13Nb-13Zr-1Mg technikami mechanického legování a slinování pomocí elektrického výboje. Byla zkoumána mikrostruktura, mechanické vlastnosti, degradační chování a bioaktivita in vitro. Mechanické legování bylo realizováno v planetovém kulovém mlýnu v atmosféře argonu po dobu 12 hodin při 250 otáčkách za minutu. Vzorky byly následně slinovány na 700, 800 a 900 °C při rychlosti ohřevu 50 °C·min<sup>-1</sup>. Korozní chování vzorků bylo testováno ve fosfátovém fyziologickém roztoku (PBS) složeného především z NaCl, KCl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> po dobu 1, 3, 7 a 14 dnů při 37 °C. K posouzení biologických vlastností byly na připravené slitiny nanášeny buňky podobné lidským buňkám kostních tkání a následně byly ponechány kultivovat po dobu 8 a 24 hodin. K charakterizaci mikrostruktury byly použity SEM a TEM s EDS, k identifikaci fází byla použita XRD, mechanické vlastnosti byly vyhodnocovány pomocí zkoušky tlakem a testování ultrazvukem. Množství uvolněného Mg<sup>2+</sup> v PBS bylo vyhodnocováno pomocí spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES). Korozní vlastnosti byly vyhodnocovány pomocí potenciodynamických testů a EIS.

Bylo zjištěno, že s rostoucí dobou mletí se zvyšovalo množství fáze  $\beta$ -Ti na úkor  $\alpha$ -Ti. Autoři usuzovali, že inkorporace Nb a Zr do matrice během mletí způsobuje nestabilitu fáze  $\alpha$  a podporuje přechod na fázi  $\beta$ . Výsledky XRD ukázaly, že během mechanického legování nedošlo ke vzniku žádných sloučenin. Vzorek slinovaný při 900 °C vykazoval v porovnání s ostatními vzorky rovnoměrnější distribuci Nb a Zr v důsledku větší difúze, na rozdíl od Mg, který byl rovnoměrněji rozložen ve vzorku slinutém při 700 °C. Z výsledků ICP-AES vyplynulo, že během SPS došlo ke ztrátám Mg, což lze pravděpodobně přisoudit odpařování a opětovnému vysrážení hořčíku. Se zvyšující se teplotou slinování docházelo k nárůstu meze kluzu a pevnosti v tlaku, což pravděpodobně souviselo se zvyšující se hustotou. Vzorek slinutý při 900 °C vykazoval dobrou pevnost v tlaku a modul pružnosti bližší lidské kosti než v současnosti využívané medicínské slitiny; modul pružnosti byl cca 69 GPa a pevnost v tlaku cca 1 417 MPa. Tento vzorek také vykazoval největší odolnost proti korozi, což bylo způsobeno nejnižší pórovitostí, nejvyšším obsahem fáze  $\beta$ -Ti a potenciodynamické testy ukázaly, že slitina slinutá při 900 °C také vykazovala nejvyšší hodnoty korozního potenciálu a nejnižší hodnoty korozního proudu. Bylo zjištěno, že v případě vzorku slinutého při 700 °C docházelo k nárazovému úbytku Mg<sup>2+</sup> iontů, což způsobilo horší adhezi nanesených buněk a po konci testu větší množství mrtvých buněk. Naopak mírné a trvalé uvolňování Mg<sup>2+</sup> typické pro slitiny slinuté při 800 a 900 °C podporovalo přilnavost a životaschopnost buněk. Vzorek slinutý při 900 °C tak vykazuje velký potenciál jako biomateriál.

Zhao a kol. se ve své práci [40] zaměřili na přípravu slitiny o složení Mg-5Zn-3Y-Zr práškovou metalurgií a porovnání mikrostruktury a mechanických vlastností se slitinou Mg-5Zn-Zr. Prášky byly nejdříve mlety v kulovém mlýnu po dobu 18 hodin při 200 otáčkách za minutu a poté slinovány v atmosféře argonu při 875 K po dobu čtyř hodin. Nakonec byl materiál extrudován při teplotě 623 K při extruzním poměru 20:1. Mikrostruktura byla zkoumána pomocí SEM a TEM vybavených EDS, fáze slitiny byly charakterizovány pomocí XRD a mechanické vlastnosti byly vyhodnocovány pomocí tahových a tlakových zkoušek.



Mikrostruktura obou slitin byla složena z tuhého roztoku  $\alpha(\text{Mg})$  a intermetalické fáze  $\text{MgZn}_2$ , přídavek Y do matrice však účinně zjemnil velikost zrn a homogenizoval mikrostrukturu. Průměrná velikost zrna ve slitině s yttriem byla  $0,8 \mu\text{m}$ . Bylo zjištěno, že přídavkem Y došlo k zániku poměrně velkého množství zrn s velkou deformací a že yttrium tak pozitivně působí na urychlení procesu rekrystalizace. Výsledky dále ukázaly, že jemnější a rovnoměrněji rozložená zrna potlačovala deformaci dvojčatěním. Tyto faktory vedly ke zvýšení mezí kluzu, slitina obsahující yttrium dosahovala o 21 MPa vyšší mez kluzu v tahu a o 87 MPa vyšší mez kluzu v tlaku než slitina  $\text{Mg-5Zn-Zr}$ . Tahové a tlakové křivky jsou zobrazeny na Obr. 18.

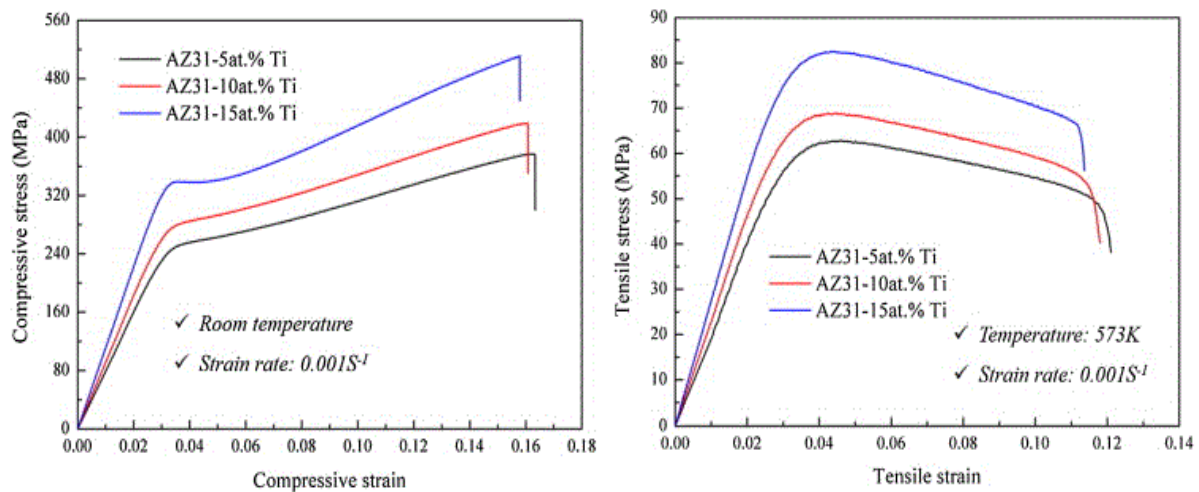


**Obr. 18:** Tahové a tlakové křivky slitin  $\text{Mg-5Zn-3Y-Zr}$  a  $\text{Mg-5Zn-Zr}$  [40]

V práci [41] se Yu a kol. zabývali přípravou hořčíkové slitiny AZ31 s jemně rozptýlenými částicemi titanu práškovou metalurgií a studiem mikrostruktury a mechanických vlastností tohoto materiálu. Prášky byly nejdříve předlisovány ve vakuu při tlaku 50 MPa a teplotě 523 K po dobu 30 minut ve vakuové peci, vzniklé polotovary byly umístěny do hliníkových pouzder a ty byly zahřáty na 523 K s výdrží jednu hodinu. Poté byl materiál extrudován při extruzním poměru 10,6 rychlostí  $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Po odstranění pouzder byly získány vzorky válcového tvaru o průměru přibližně 8 mm. Celkově byly připraveny tři sady vzorků; s obsahem titanu 5, 10 a 15 at. %. Mikrostruktura byla charakterizována pomocí SEM a TEM vybavených EDS a mechanické vlastnosti byly charakterizovány pomocí jednoosých tahových a tlakových zkoušek při laboratorní teplotě a teplotě 573 K při rychlosti deformace  $0,001 \text{ s}^{-1}$ .

Bylo zjištěno, že submikronové částice titanu omezují růst zrn hořčíkové matrice, a že tento efekt je výraznější s rostoucím obsahem titanu. Průměrná velikost zrn vzorku s 5 at. % Ti byla cca 1 240 nm, vzorku s 10 at. % Ti cca 980 nm a vzorku s 15 at. % Ti cca 800 nm. Dispergované částice Ti dosahovaly v drtivé většině velikosti pod 500 nm, průměrná velikost byla 310 nm. Pórovitost se zvyšovala s rostoucím obsahem Ti, což lze pravděpodobně přičíst zvyšující se odolnosti proti deformaci. Se zvyšujícím se podílem titanu docházelo při mechanických zkouškách za laboratorní teploty k nárůstu pevnosti, zatímco plasticita materiálu se snižovala.

To bylo pravděpodobně způsobeno hromaděním dislokací v okolí rozhraní Mg/Ti. Mez kluzu v tlaku byla v pořadí rostoucího obsahu Ti 229 MPa, 276 MPa a 341 MPa. Při laboratorní teplotě tak bylo dominantním zpevňovacím mechanismem zpevnění pomocí hranic zrn (Hall-Petch) díky velmi jemnozrné hořčíkové matici. Ostatní mechanismy se ukázaly být méně důležité. Za zvýšené teploty také došlo k nárůstu pevnosti, vzorky dosahovaly hodnot meze kluzu v tahu (při zachování stejného pořadí) 63 MPa, 69 MPa a 82 MPa. To bylo nejpravděpodobněji způsobeno tím, že submikronové částice titanu bránily skluzu po hranicích zrn, který je jedním z hlavních mechanismů deformace jemnozrných materiálů při zvýšené teplotě. Tahové a tlakové křivky jsou zobrazeny na Obr. 19.



**Obr. 19:** Tahové a tlakové křivky vzorků slitiny AZ31 s 5, 10 a 15 at. % Ti při laboratorní a zvýšené teplotě [41]

Ren a kol. ve své práci [42] připravili dva druhy slitin na bázi Al-Zn-Mg-Cu práškovou metalurgií a porovnávali jejich mikrostrukturu, fázové složení a mechanické vlastnosti. První slitina měla složení Al-8Zn-2Mg-2,3Cu a druhá Al-10,5Zn-2,5Mg-1,5Cu. Prášky byly z tavenin připraveny atomizací plynem za použití dusíku, následně byly předlisovány ve vakuu při tlaku 15 MPa a teplotě 380 °C do podoby vzorků o průměru 48 mm a výšce 60 mm. Konečným krokem byla extruze polotovarů při extruzním poměru 23:1 a teplotě 380 °C. K charakterizaci mikrostruktury byly využity OM, dále SEM a TEM s EDS, fázové složení bylo analyzováno pomocí XRD a mechanické vlastnosti byly charakterizovány pomocí tahových zkoušek a měření tvrdosti podle Brinella.

Po extruzi za zvýšené teploty vykazovaly obě slitiny velmi vysokou hustotu a orientaci zrn podél směru vytlačování. Zrna měla nepravidelný tvar a u obou druhů slitin dosahovala srovnatelné velikosti. Bylo zjištěno, že během vytlačování došlo k rozkladu přesyceného tuhého roztoku a vzniku velkého množství precipitátů, jejichž objemový podíl a velikost byly vyšší v případě slitiny č. 2, což bylo pravděpodobně způsobeno vyšším obsahem zinku a hořčíku. Výsledky XRD ukázaly, že se mikrostruktura slitiny 1 skládala z tuhého roztoku  $\alpha$ -Al a fází  $MgZn_2$ ,  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  a  $Al_2CuMg$ , zatímco slitina 2 postrádala fázi  $Al_2CuMg$ . Bylo potvrzeno, že precipitace této fáze je inhibována při nižším obsahu Cu. Hlavním důvodem je rozpustnost legujících prvků v Al matici. Při stejné teplotě je totiž rychlost difuze mědi mnohem nižší než rychlost difuze hliníku, zinku a hořčíku, a tedy teplota a doba potřebná k

opětovnému rozpuštění fáze  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  v hliníkové matici jsou vyšší než u ostatních fází. Výsledky mechanických testů ukázaly, že slitina 1 měla vyšší plasticitu a nižší pevnost než slitina 2. U slitiny 1 byla tvrdost 177 HB, pevnost v tahu 734 MPa, mez kluzu 644 MPa a tažnost 9,8 %. Slitina 2 dosahovala tvrdosti 192 HB, pevnosti v tahu 802 MPa, meze kluzu 752 MPa a tažnosti 5,3 %. Vzhledem k tomu, že mezi oběma slitinami nebyl zřejmý rozdíl ve velikosti zrn, tak bylo hlavním zpevňovacím mechanismem precipitační zpevnění.

Fida Hassan a kol. [43] se ve své studii zaměřili na přípravu mikrolegované slitiny Mg-6Zn-0,4Ca-0,5Cu práškovou metalurgií, popis její mikrostruktury a mechanických vlastností a srovnání s čistým hořčíkem. Jednotlivé kovové prášky byly smíchány v planetovém kulovém mlýnu, materiál byl poté podroben lisování za studena při tlaku 450 MPa a vznikly kompakty válcového tvaru o průměru 35 mm a výšce 40 mm. Slinování bylo provedeno v inertní atmosféře argonu nejdříve při 400 °C po dobu 60 minut a poté při 500 °C po dobu dalších 120 minut. Slinutý polotovár byl následně lisován za tepla, ohřát na teplotu 350 °C po dobu 120 minut a nakonec extrudován při extruzním poměru 19:1 a teplotě 300 °C. Technologický proces byl stejný i pro srovnávací vzorek čistého Mg. Mikrostruktura byla charakterizována pomocí OM a SEM vybaveného EDS, pro charakterizaci fází byla použita XRD a mechanické vlastnosti byly vyhodnocovány pomocí tahových zkoušek a měření tvrdosti podle Rockwella a Vickerse.

Vytvořená slitina se vyznačovala téměř nulovou pórovitostí a výrazně jemnější mikrostrukturou v porovnání s čistým hořčíkem díky schopnosti zinku a vápníku omezovat růst zrn. Legující prvky s velikostí částic kolem 100 nm se homogenně rozptýlily v matici, v některých případech došlo k jejich nahromadění na hranicích zrn. Intermetalika  $\text{MgZn}$ ,  $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$  nebo  $\text{MgZnCu}$  uváděné jinými autory se v tomto případě buď nevytvořila, nebo nebyla přesvědčivě identifikována pomocí XRD z důvodu extrémně nízkého objemového podílu. Bylo zjištěno, že mechanické vlastnosti připravené slitiny jsou v porovnání s čistým hořčíkem výrazně vyšší díky zpevňujícímu mechanismu zjemnění struktury. Mez kluzu slitiny byla o 81 % vyšší než mez kluzu čistého Mg a dosahovala hodnoty 224 MPa, pevnost v tahu o 50 % vyšší s hodnotou 275 MPa, tažnost o 76 % vyšší s hodnotou 9,5 % a mikrotvrdost o 28 % vyšší s hodnotou 51 HV. Připravená slitina se vyznačovala spíše tvárným charakterem lomu, na rozdíl od křehkého lomu typického pro nelegovaný hořčík. To bylo pravděpodobně způsobeno tím, že dislokace se ve slitině mohly díky nahromaděným legujícím prvkům ve struktuře snadněji pohybovat skluzem, což vedlo k iniciaci mikroduťin ve vzorcích po vzniku krčku při tahové zkoušce.

Ve studii [44] Luo a kol. připravili kompozity s maticí v podobě slitiny AZ91 vyztuženou částicemi Ti-6Al-4V (TC4) pomocí práškové metalurgie. Byl zkoumán vliv této výztuže na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti a porovnání kompozitů s čistou slitinou AZ91. Prášky AZ91 a TC4 byly po mletí v kulovém mlýně při 80 otáčkách za minutu po dobu 150 min lisovány za tepla při tlaku 15 MPa a teplotě 500 °C po dobu 30 min. Vzniklé kompakty o průměru 80 mm a výšce 20 mm byly následně homogenizovány při teplotě 300 °C po dobu jedné hodiny a poté vytlačovány za tepla s extruzním poměrem 25:1. Celkem byly připraveny čtyři sady vzorků; obsah výztuže byl 0, 5, 10 a 15 hm. %. K charakterizaci mikrostruktury byly využity OM, dále SEM a TEM s EDS, fázové složení bylo analyzováno pomocí XRD a

mechanické vlastnosti byly vyhodnocovány pomocí tahových zkoušek a měření tvrdosti podle Vickerse.

Výsledky XRD ukázaly, že mikrostruktura všech vzorků se skládala z hořčikové matrice a intermetalika  $Mg_{17}Al_{12}$ , přídavek částic TC4 vedl ke vzniku fází  $\alpha$ -Ti a  $TiAl_3$ . Bylo potvrzeno, že během vytlačování za zvýšené teploty došlo k dynamické rekrystalizaci matrice a velikost zrn matrice AZ91 se po přidání částic TC4 zjemnila z cca 1,7  $\mu m$  na cca 0,9  $\mu m$ . Z analýzy TEM bylo zjištěno, že došlo ke vzniku mezifázového rozhraní mezi matricí a výztuží v podobě koherentního rozhraní  $TiAl_3/Mg_{21}(Al,Zn)_{17}$  a semikoherentního rozhraní  $Mg_{21}(Al,Zn)_{17}/Mg$ . Tyto silné vazby napomáhaly přenosu zatížení z Mg matrice na částice TC4 a tím zlepšily mechanické vlastnosti kompozitů, což bylo ověřeno mechanickými testy. Mikrotvrdot podle Vickerse se zvyšovala s rostoucím obsahem vyztuzujících částic, pevnost v tahu, mez kluzu a tažnost však byla nejvyšší při 5% obsahu výztuže. Důvodem bylo podle autorů to, že s nárůstem obsahu částic výztuže se oslabují hranice zrn a to vede při příliš vysokém obsahu TC4 ke snížení pevnosti a plasticity. Kompozit s 5% obsahem výztuže dále vykazoval méně mikrotrhlinek a nižší míru oddělování částic od matrice. Dosahoval tak nejlepších vlastností; mez kluzu byla 211 MPa, pevnost v tahu 303 MPa a tažnost 18,7 %.

Současný výzkum se zaměřuje na studium mikrostruktury, mechanických, korozních a případně i biologických vlastností ternárních a kvaternárních slitin na bázi hořčíku připravených práškovou metalurgií. Bylo zjištěno zlepšení oproti jednodušším hořčikovým systémům a také oproti materiálům připravených jinými technologiemi zpracování kovů. Problematika začlenění titanu do struktury hořčikových materiálů a vliv dalších legur na tento proces však stále není v literatuře přesně definována. Tato diplomová práce se proto zaměřuje na studium této oblasti.

### 3 CÍLE PRÁCE

Cílem této diplomové práce je provést základní popis hořčíkového materiálu legovaného titanem, zinkem a hliníkem pomocí práškové metalurgie. Dále je provedeno srovnání několika sad vzorků připravených při různých podmínkách ze strukturně-mechanického hlediska. Cíle práce lze shrnout do těchto bodů:

- Provedení literární rešerše v oblasti práškové metalurgie hořčíkových materiálů se zaměřením na legování titanem.
- Příprava víceprvkových materiálů na bázi hořčíku práškovou metalurgií.
- Základní strukturně-mechanická charakterizace připravených materiálů.
- Zhodnocení vlivu teploty a výdrže na teplotě slinování na rozpustnost titanu v hořčíku.
- Zhodnocení vlivu legovacích prvků na rozpustnost titanu v hořčíku.
- Charakterizace vzniklých fází.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Z provedené rešerše vyplývá, že se titan v hořčíku absolutně nerozpouští při jakémkoli obsahu, jeho množství ve vzorcích tak bylo zvoleno na 5 hm. %. Hliník je běžný legující prvek v materiálech na bázi hořčíku i titanu, s titanem vytváří řadu intermetalik o různém stechiometrickém složení a různých vlastnostech, zároveň stabilizuje jeho alfa modifikaci. Zinek je také běžná legura v hořčíkových slitinách a navíc stabilizuje beta modifikaci titanu. Jedním z předpokladů tak bylo, že hliník i zinek by měly rozpouštět titan a zároveň reagovat s hořčíkem. Dále bylo předpokládáno, že  $\beta$  modifikace titanu bude podporovat rozpouštění zinku a tím se stabilizovat. Po tomto procesu by tak mělo snadněji docházet k reakcím hořčíku s titanem. Důvodem přípravy vzorku bez hliníku bylo ověření, zda reakce proběhne pouze přes beta modifikaci titanu. Experimenty probíhaly při třech slinovacích teplotách. Při 550 °C by mělo probíhat pouze slinování v tuhém stavu a cílem bylo ověřit, jestli nějaká reakce vůbec proběhne. Se zvyšující se teplotou roste rychlost difuze, proto byla dále zvolena teplota 600 °C a teplota 800 °C byla zvolena z důvodu podpořit difuzi v co největší míře a zároveň stabilizovat  $\beta$  modifikaci titanu.

### 4.1 Přístrojové vybavení a pomůcky

Metalografická pila Secotom-50 (Struers)

Univerzální zkušební přístroj Instron 5985 (Instron)

Glove box Nitrogen Dry Box 850-NB (Plas Labs)

Vakuová jednotka CitoVac (Struers)

Metalografická bruska Tegamin-25 (Struers)

Metalografická bruska MTH KOMPAKT 1031 (MTH Hrazdil)

Laboratorní třízónová trubková pec s regulační jednotkou CLARE 4.0 (CLASIC)

Mikrotvrdoměr LM 248 AT (LECO)

Zlatička Polaron SC7640 (Quorum)

Invertovaný světelný mikroskop Zeiss AXIO Observer Z1M (Zeiss)

Rastrovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F (Jeol) s EDS analyzátozem Ultim Max

Rentgenový difrakční analyzátor SmartLab (Rigaku), vyhodnocovací software HighScore Plus (PANalytical) s databází JCPDS PDF-4 (NIST)

Elektrický vysoušeč Remington D-5000 (Remington)

Laboratorní váhy KERN PCB (KERN)

Běžné laboratorní sklo

Ocelové lisovnice a lisovníky

Grafitová forma a grafitová trubice

Kompozitní brusné kotouče 220–1200, Largan (Struers)

SiC brusné papíry 600, 1200, 4000 (Struers)

Lešticí plátina 3, 1 a 1/4  $\mu\text{m}$  (Struers)

Diamantové lešticí pasty 3, 1 a 1/4  $\mu\text{m}$  (Struers)



## 4.2 Chemikálie

Ethanol (96%, Lihovar Kolín)

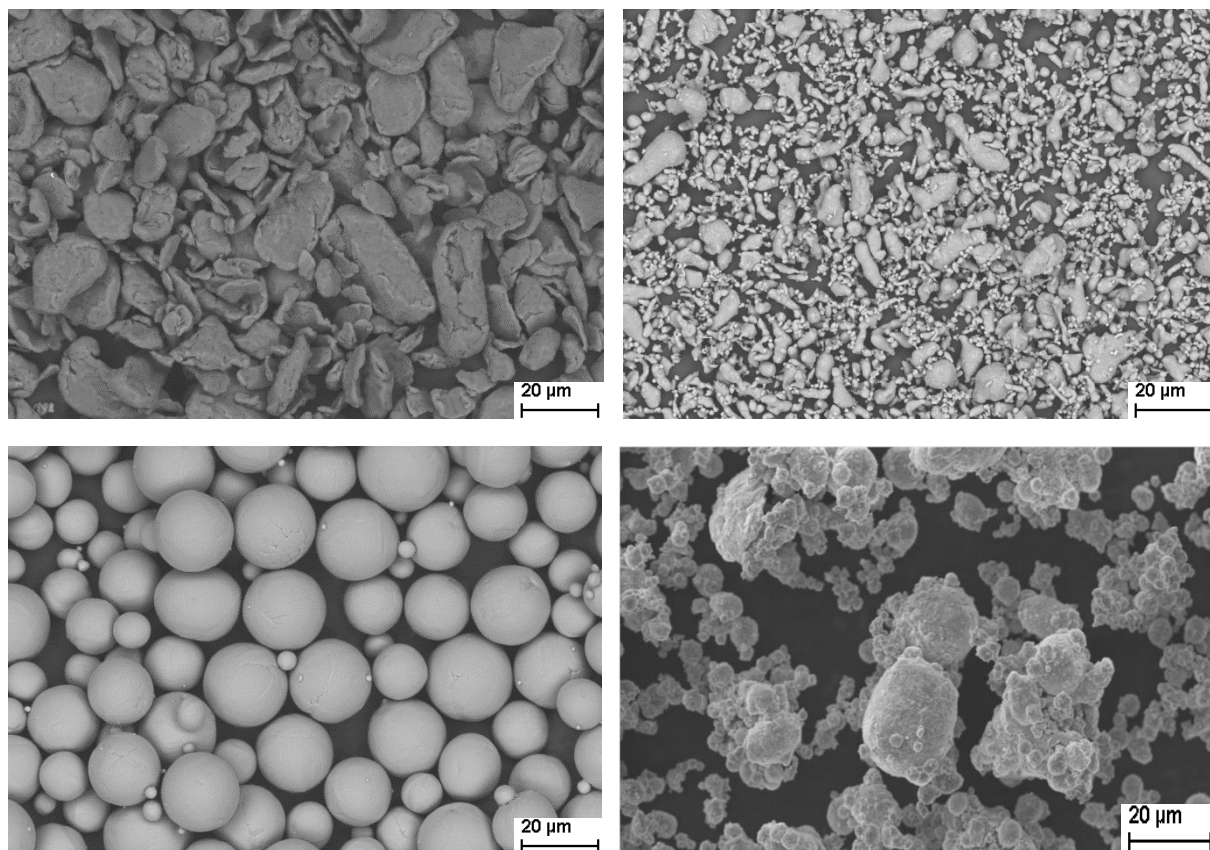
Isopropanol (KOVSHOP s.r.o.)

Dvousložková epoxidová pryskyřice Aka-Resin a tvrdidlo Aka-Cure Slow k zalévání vzorků za studena (Struers)

Dvousložková akrylátová pryskyřice ClaroCit powder a tvrdidlo ClaroCit Liquid k zalévání vzorků za studena (Struers)

## 4.3 Experimentální materiál

Výchozím materiálem pro přípravu vzorků byly práškový hořčík, hliník, titan a zinek od společnosti Goodfellow Cambridge Limited. Mg prášek o čistotě 99,8 % byl vyroben mletím, částice tak měly nepravidelný tvar s maximální velikostí 50  $\mu\text{m}$ , hliníkový prášek o čistotě 99 % byl připraven atomizací vzduchem a vzniklé částice měly nepravidelný válcovitý tvar s maximální velikostí 30  $\mu\text{m}$ . Ti prášek o čistotě 99,5 % byl vyroben atomizací plynem, tudíž částice byly kulovitého tvaru s maximální velikostí 75  $\mu\text{m}$  a částice práškového zinku o čistotě 99,8 % měly sférický tvar a maximální velikost 40  $\mu\text{m}$ . Snímky částic hořčíku, hliníku, titanu a zinku ze SEM jsou zobrazeny na Obr. 20.



**Obr. 20:** SEM snímky znázorňující tvar a velikost částic výchozího materiálu; zleva doprava: hořčík, hliník, titan, zinek

## 4.4 Metodika

### 4.4.1 Příprava experimentálních vzorků

S práškovými kovy bylo manipulováno v glove boxu v dusíkové atmosféře, aby se v co největší míře zabránilo oxidaci vzorků. Byly připraveny tři sady vzorků lišící se obsahem zinku, první sada byla složena z 5 hm. % titanu, 5 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku, zbytek byl tvořen hořčíkem. Druhá sada měla stejné složení, jen s 5 hm. % Zn a třetí s 10 hm. % Zn. Pro porovnání byl dále připraven vzorek bez hliníku pouze s 5 hm. % Ti a 10 hm. % Zn. Navážená směs prášků byla při přípravě nové sady pokaždé míchána 45 minut při 100 otáčkách za minutu. Zhomogenizovaná směs byla poté odvažována do lisovnic v množství  $0,47 \pm 0,01$  g.

### 4.4.2 Lisování za studena

Směs kovů v lisovnicích byla podrobena axiálnímu obousměrnému lisování za studena na univerzálním testovacím přístroji Instron 5985 s řídicím softwarem Bluehill. Vzorky byly zhuťovány rychlostí  $200 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$  na konečný tlak 400 MPa s výdrží 60 s na maximálním tlaku. Vzniklé kompakty měly válcový tvar s průměrem cca 10 mm a výškou cca 3 mm.

### 4.4.3 Slinování

Vzorky byly umístěny do grafitové formy, ta byla vložena do grafitové trubice, která byla z obou stran utěsněna dvěma kusy žárovzdorné hlinitokřemičité vaty Sibral, mezi které bylo nasypáno malé množství práškového hořčíku pro zachytávání zbytkového kyslíku v pecní atmosféře. V peci byla normální atmosféra odstraněna evakuováním a propláchnutím argonem o čistotě 5.0 celkem ve třech krocích. Systém byl poté podroben slinování v atmosféře argonu o čistotě 6.0 pro maximální možné zamezení oxidace. Prvotní krok byl u všech sérií stejný; ohřev na  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  rychlostí 2 stupně za minutu a výdrží na teplotě po dobu dvou hodin. Následující krok byl proveden celkem šesti různými způsoby; dvě série byly slinuty při  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  a rozdílné výdrží na teplotě, další dvě série při  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  opět s rozdílnou izotermální výdrží a analogicky poslední dvě série slinované při  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po slinování byly vzorky ponechány zchladnout v peci. Tyto podmínky jsou uvedeny v Tab. 4.

**Tab. 4:** Podmínky slinování připravených vzorků

Série	Teplota slinování [ $^\circ\text{C}$ ]	Rychlost ohřevu [ $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	Výdrž na teplotě [h]
První	550	1	12
Druhá	550	1	24
Třetí	600	1	12
Čtvrtá	600	1	24
Pátá	800	1	12
Šestá	800	1	24



#### 4.4.4 Přípravné operace před analýzami

Slinuté vzorky byly před analýzou XRD ručně vybroušeny na SiC brusných papírech o zrnitosti 600 a 1200 pro odstranění případných zoxidovaných částí a poté podrobeny analýze. Vzorky určené k pozorování mikrostruktury a prvkového složení byly rozděleny na poloviny na metalografické pile Secotom-50 a vzniklé řezy byly zality do pomalu tuhnoucí epoxidové pryskyřice. Po zatvrdnutí byly připraveny metalografické výbrusy postupným broušením zalitých vzorků na metalografické brusce Tegramin-25 na kompozitních brusných kotoučích o zrnitostech 220, 600 a 1200, na kotouči Largan pro jemné broušení a následně na SiC brusném papíru o zrnitosti 4000. Poté následovalo leštění na leštících plátnech za použití diamantových leštících past se středními velikostmi abrazivních částic 3, 1 a 1/4  $\mu\text{m}$ . Při procesech broušení i leštění byl jako lubrikant pro omezení oxidace použit isopropanol, vyleštěné vzorky byly vždy důkladně omyty a poté vysušeny horkým vzduchem.

#### 4.4.5 Mikrostrukturní a prvková analýza

Metalografické zhodnocení mikrostruktury bylo provedeno na invertovaném světelném mikroskopu Zeiss AXIO Observer Z1M ve světlém poli. Podrobnější analýza mikrostruktury, tvaru práškových částic a chemického složení slitiny byla provedena na rastrovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-7600F vybaveném energiově disperzním analyzátozem. Vzorky byly připraveny standardně pro pozorování pomocí SEM. Urychlovací napětí při analýze bylo 15 kV.

#### 4.4.6 Rentgenová difrakční analýza

Kvalitativní fázová analýza vzorků byla provedena prostřednictvím rentgenové difrakce na přístroji SmartLab. Zdrojem rentgenového záření byla rentgenová lampa s charakteristickým zářením  $\text{CuK}_{\alpha 1, 2}$ , měření bylo provedeno v rozsahu úhlů 5–90° s velikostí kroku 0,02° a rychlostí rotace 0,01° za sekundu. Získané difraktogramy byly vyhodnoceny programem HighScore Plus s databází JCPDS PDF-4. Série vzorků slinovaných při 800 °C byla kvůli poruše difraktometru měřena na jiném přístroji se stejným zdrojem rentgenového záření a velikostí kroku, ale měřícím v rozsahu úhlů 5–80°.

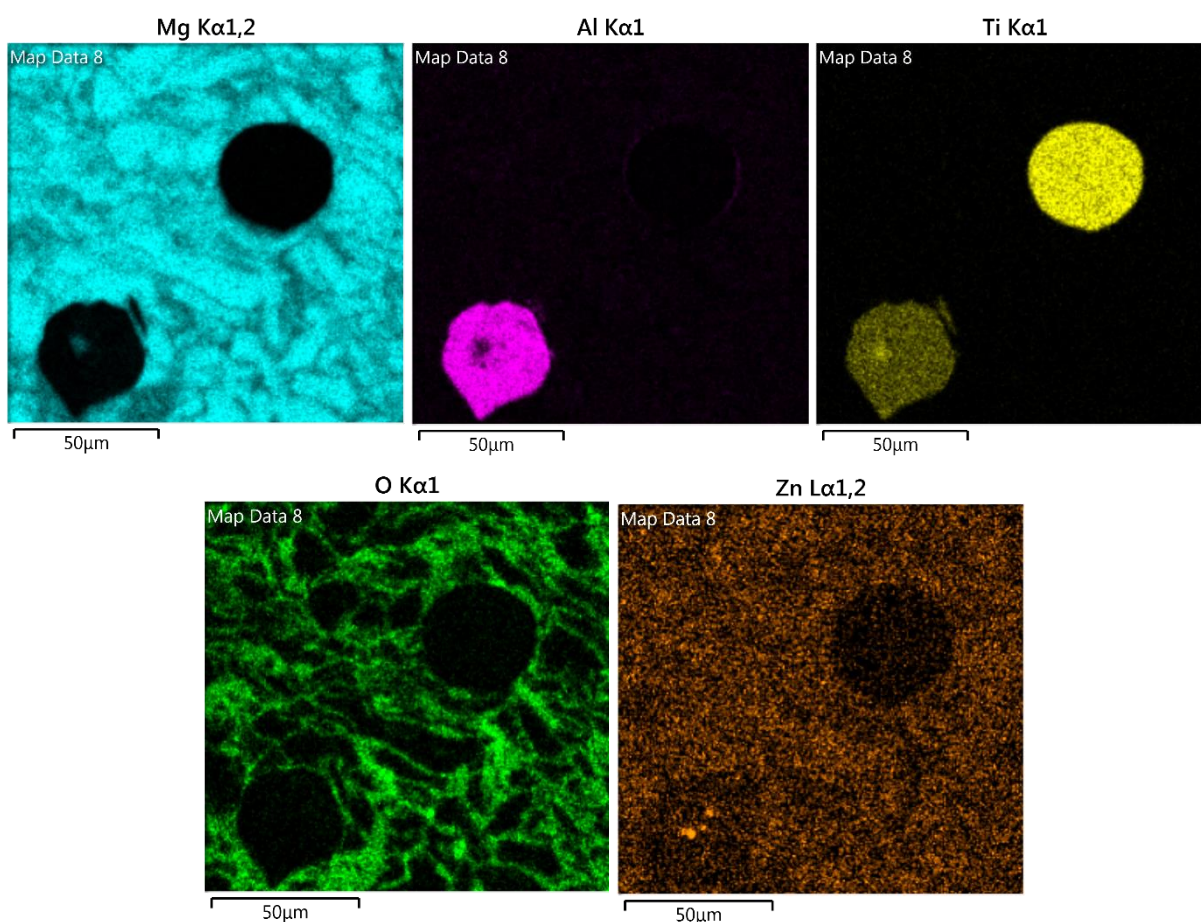
#### 4.4.7 Stanovení tvrdosti vzorků

Tvrdot vzorků byla měřena metodou podle Vickerse na mikrotvrdoměru LM 248 AT a vyhodnocena za použití softwaru Cornerstone. Síla zatížení byla 1 kgf (1 kilogram-force odpovídající přibližně 10 N) s výdrží 10 sekund. Tvrdot HV1 byla měřena na metalografických výbrusech vždy ve středu vzorku v počtu 10 indentů po celé délce výbrusu. Případné výrazně odlehle hodnoty byly ze souboru výsledků vyřazeny a ze zbylých dat byly vypočteny průměrné hodnoty a směrodatné odchylky.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

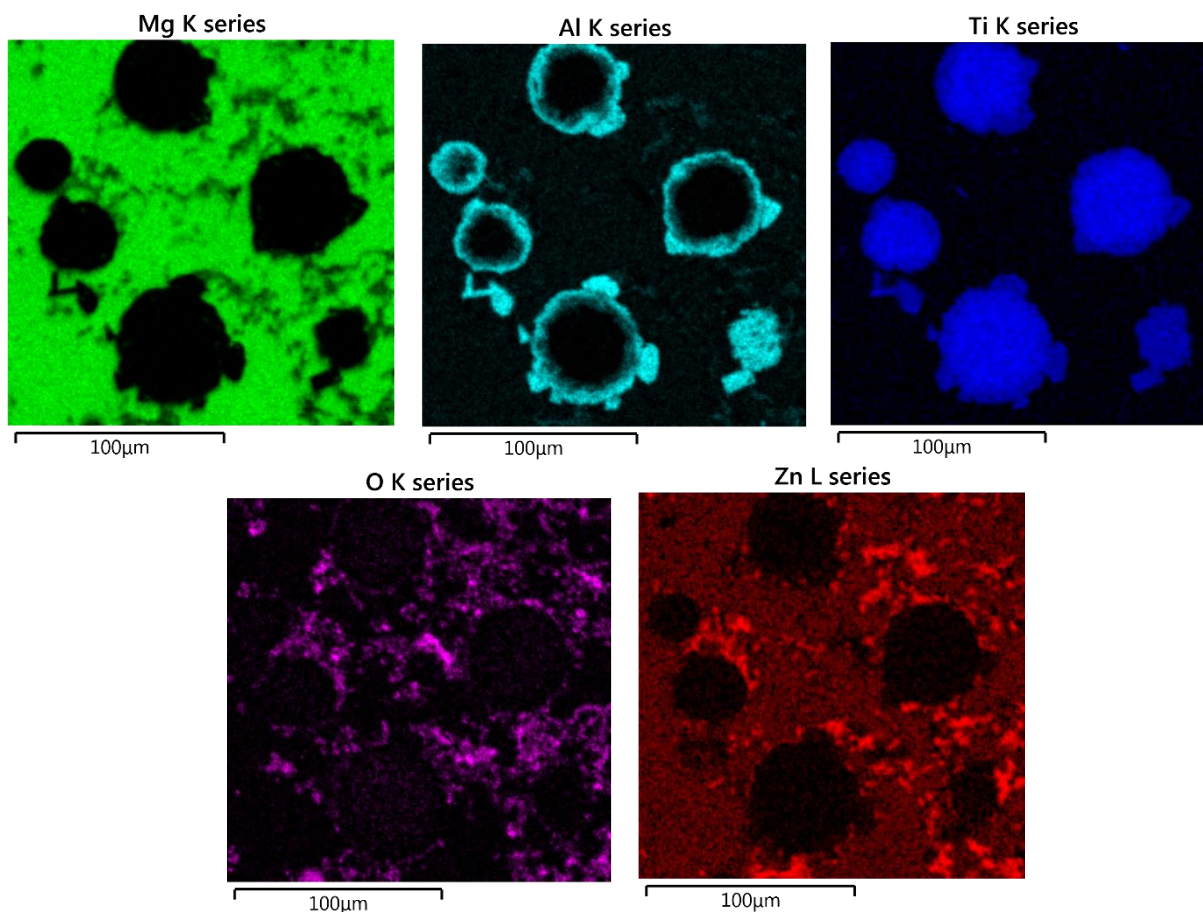
### 5.1 Struktura a chemické složení

Chemické složení vzorků bylo stanoveno pomocí prvkových map ze SEM EDS analýzy. Na Obr. 21 je znázorněn EDS mapping vzorku slinovaného při 550 °C po dobu 12 hodin s 1 hm. % zinku. Z analýzy vyplývá, že titanové částice neprodělávají žádnou změnu vedoucí k rovnoměrnému rozložení ve struktuře, k hořčikové matici jsou stále inertní. Bylo zjištěno, že některé titanové částice reagují pouze s hliníkem, se kterým vytváří intermetalickou sloučeninu. Zinek je přítomen rovnoměrně ve struktuře v tuhém roztoku  $\alpha(\text{Mg})$ . Na hranicích práškových zrn byl pozorován kyslík z důvodu oxidace vzorků. Ta mohla být i přes všechna opatření způsobena vzdušným kyslíkem nebo vzdušnou vlhkostí při manipulaci a skladování materiálu. Dalším důvodem je také zoxidování během výroby prášků.



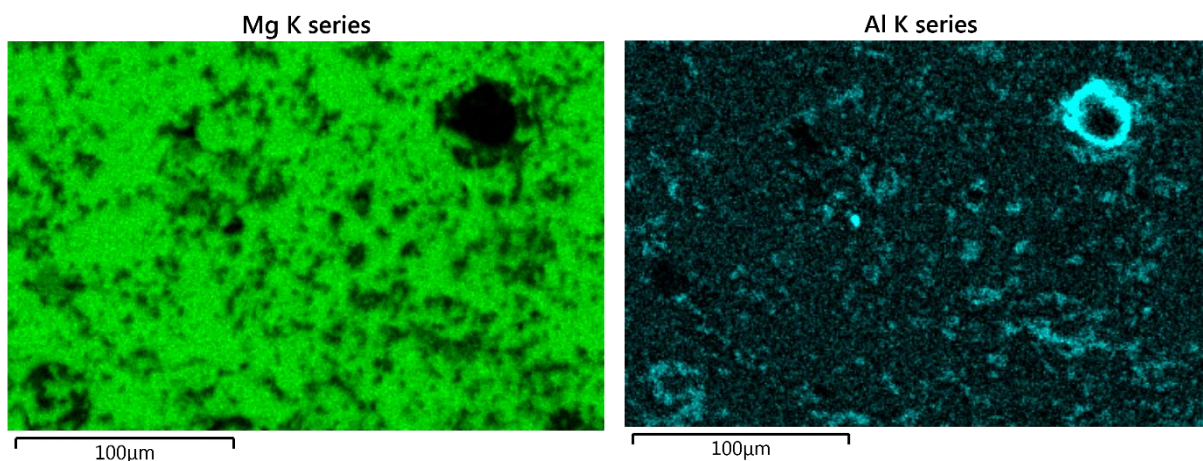
**Obr. 21:** Prvkové mapy vzorku s 1 hm. % Zn slinovaného při 550 °C po dobu 12 hodin

EDS prvkové mapy vzorku obsahujícího 10 hm. % Zn slinutého při 800 °C po dobu 12 hodin jsou znázorněny na Obr. 22, konkrétně se jedná o místo uprostřed vzorku. Z výsledků vyplývá, že při této teplotě již bylo zahájeno rozpouštění titanových částic, ty v této části vzorku reagují především s hliníkem a podle intenzity odezvy vytváří několik příslušných intermetalik. Podle rozmístění hliníku a zinku dochází také ke tvorbě intermetalik mezi těmito prvky. Zinek je dále rovnoměrně rozptýlen v tuhém roztoku  $\alpha(\text{Mg})$ . Kyslík je ve struktuře obsažen opět kvůli tvorbě oxidů.

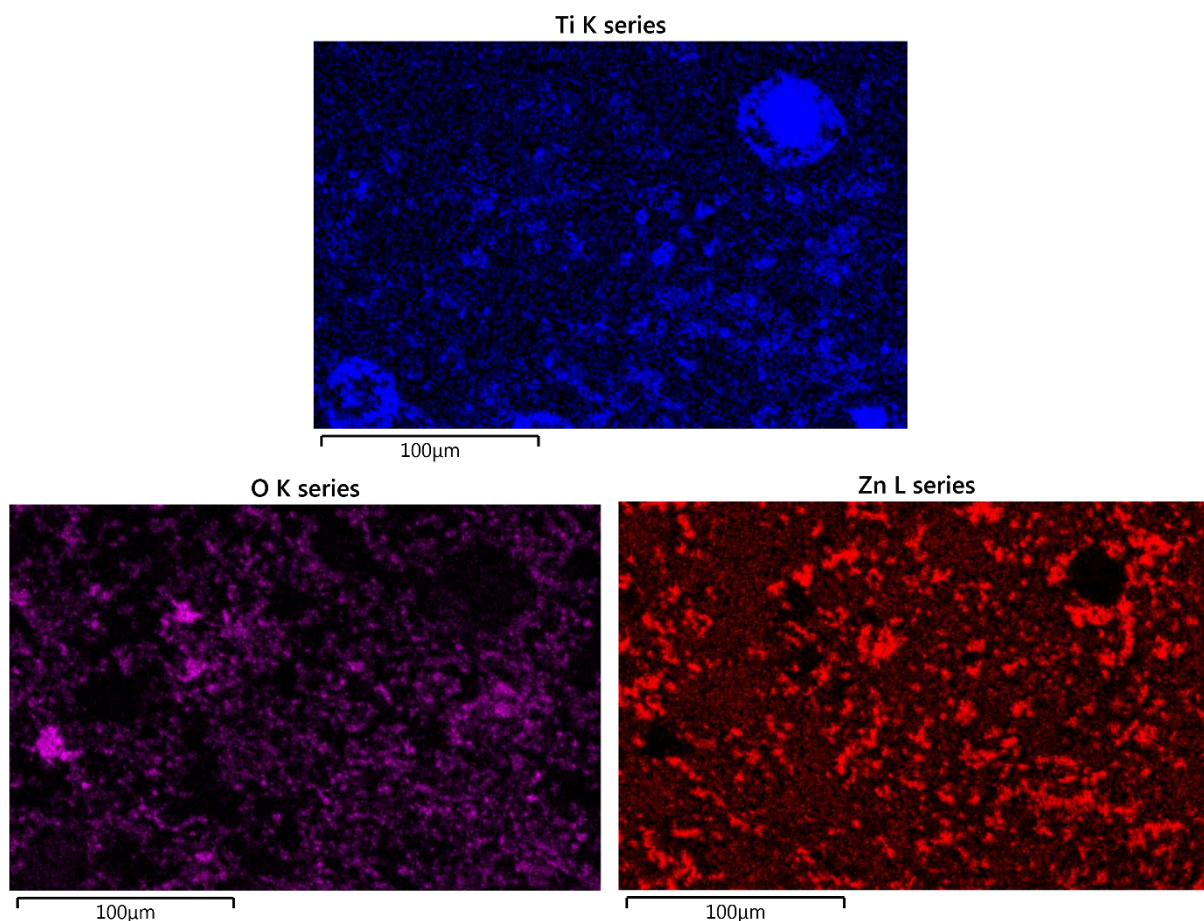


**Obr. 22:** Prvkové mapy středu vzorku s 10 hm. % Zn slinovaného při 800 °C po dobu 12 hodin

Na Obr. 23 jsou zobrazeny prvkové mapy stejného vzorku jako na Obr. 22, pouze s tím rozdílem, že tentokrát se jedná o krajní oblast vzorku odpovídající oblasti blízko povrchu materiálu. Výsledky ukázaly, že v této oblasti se již titanové částice rozpustily a došlo k rovnoměrnému rozvrstvení titanu v celé struktuře, v celé oblasti došlo k precipitaci ternárních intermetalických sloučenin s hliníkem a zinkem a pravděpodobně i ke vzniku tuhého roztoku všech prvků. Lze tedy předpokládat, že reakce je zahájena hliníkem, a jakmile je prvotní fáze titan-hliník vytvořena, k rozpouštění titanu ve struktuře začne přispívat i zinek a dojde ke vzniku zmíněného tuhého roztoku. Přítomnost kyslíku je opět způsobena tvorbou oxidů.



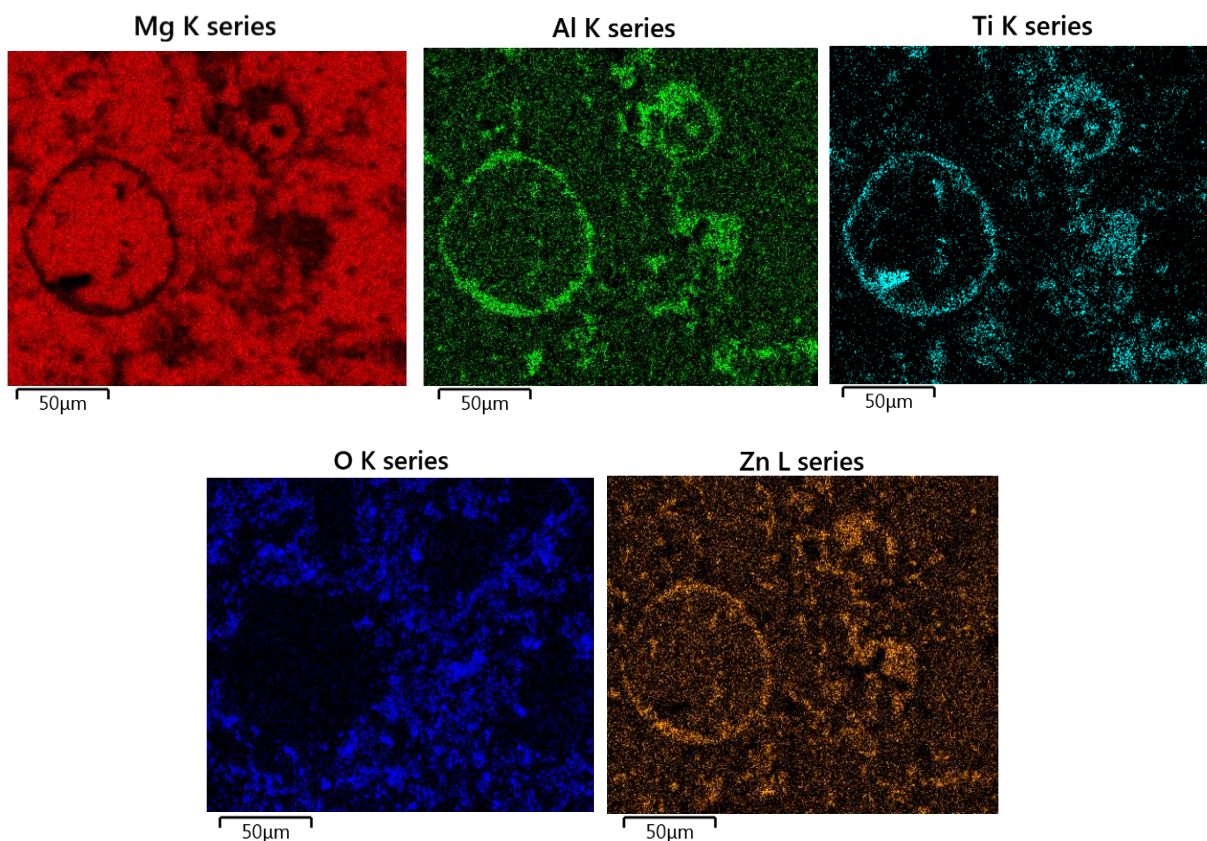




**Obr. 23:** Prvkové mapy kraje vzorku s 10 hm. % Zn slinovaného při 800 °C po dobu 12 hodin

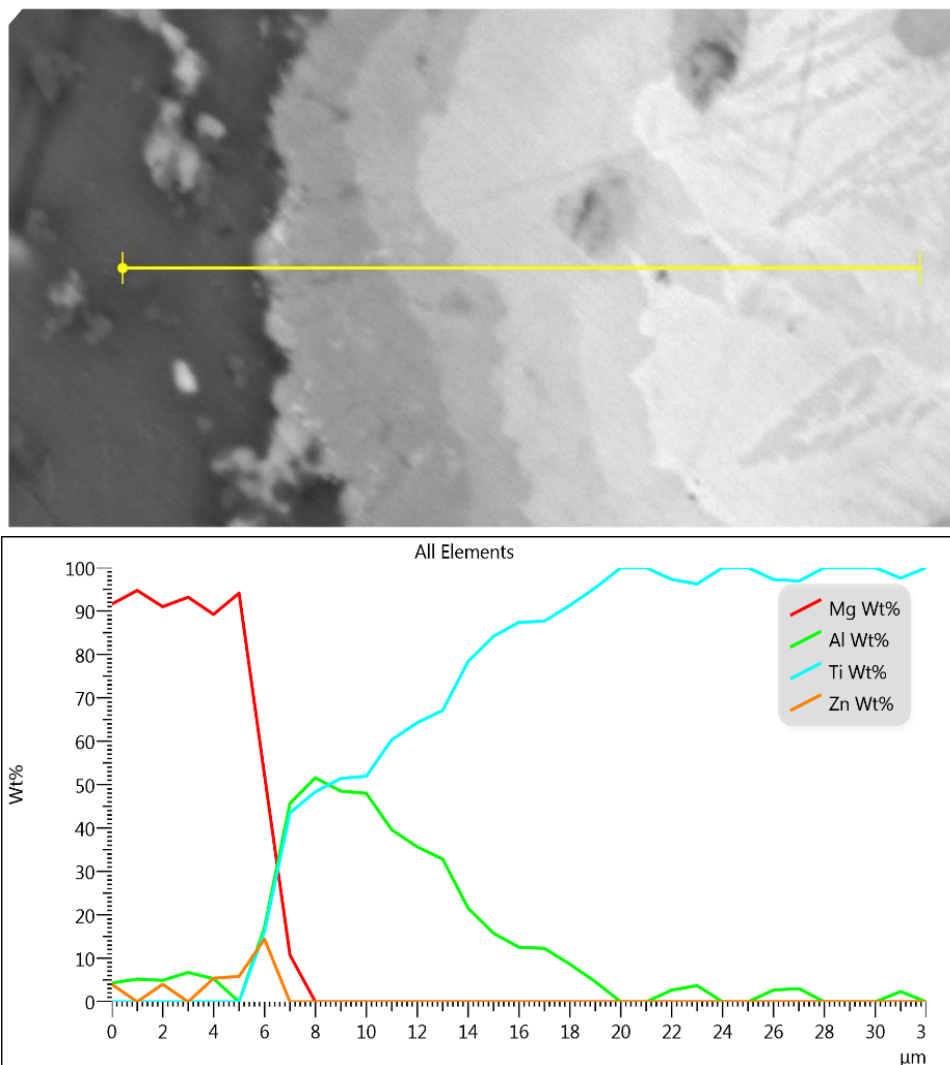
Řezy vzorků pozorované pomocí SEM EDS měly šířku přibližně 3 mm a z prvkových mappingů zobrazených na Obr. 22 a 23 vyplývá, že v rámci jednoho vzorku je i přes tyto malé rozměry struktura značně heterogenní, v oblastech ve středu a na kraji vzorku vzdálených od sebe cca 1 mm vznikla jiná intermetalika a míra rozpouštění titanu ve struktuře je taktéž výrazně odlišná, což vypovídá o nestandardním chování tohoto systému. V literatuře [44] jsou sice připraveny směsi na stejné bázi, ale popsán je vznik intermetalik hliník-titan na rozhraní mezi titanovými částicemi a hořčíkovou maticí, materiál je tedy vnímán jako kompozit, zatímco rozpouštění titanu ve struktuře není momentálně v literatuře ani v existujících fázových diagramech popsáno. Tyto mikrostrukturní rozdíly v rámci jednoho vzorku budou muset být do budoucna prozkoumány, např. za použití transmisní elektronové mikroskopie.

Obr. 24 zobrazuje EDS mapping vzorku s 1 hm. % Zn slinovaného 24 hodin při 800 °C na kraji vzorku. V tomto místě je zřetelně vidět, že se titanová částice kompletně rozpustila v matici, došlo ke vzniku ternárních intermetalických sloučenin s hliníkem a zinkem a objem původní částice byl zcela nahrazen hořčíkem. Z částice zbyla jen skořepina tvořená převážně intermetaliky s Al a Zn. Kyslík je přítomen ze stejných důvodů jako u ostatních vzorků.



**Obr. 24:** Prvkové mapy kraje vzorku s 1 hm. % Zn slinovaného při 800 °C po dobu 24 hodin

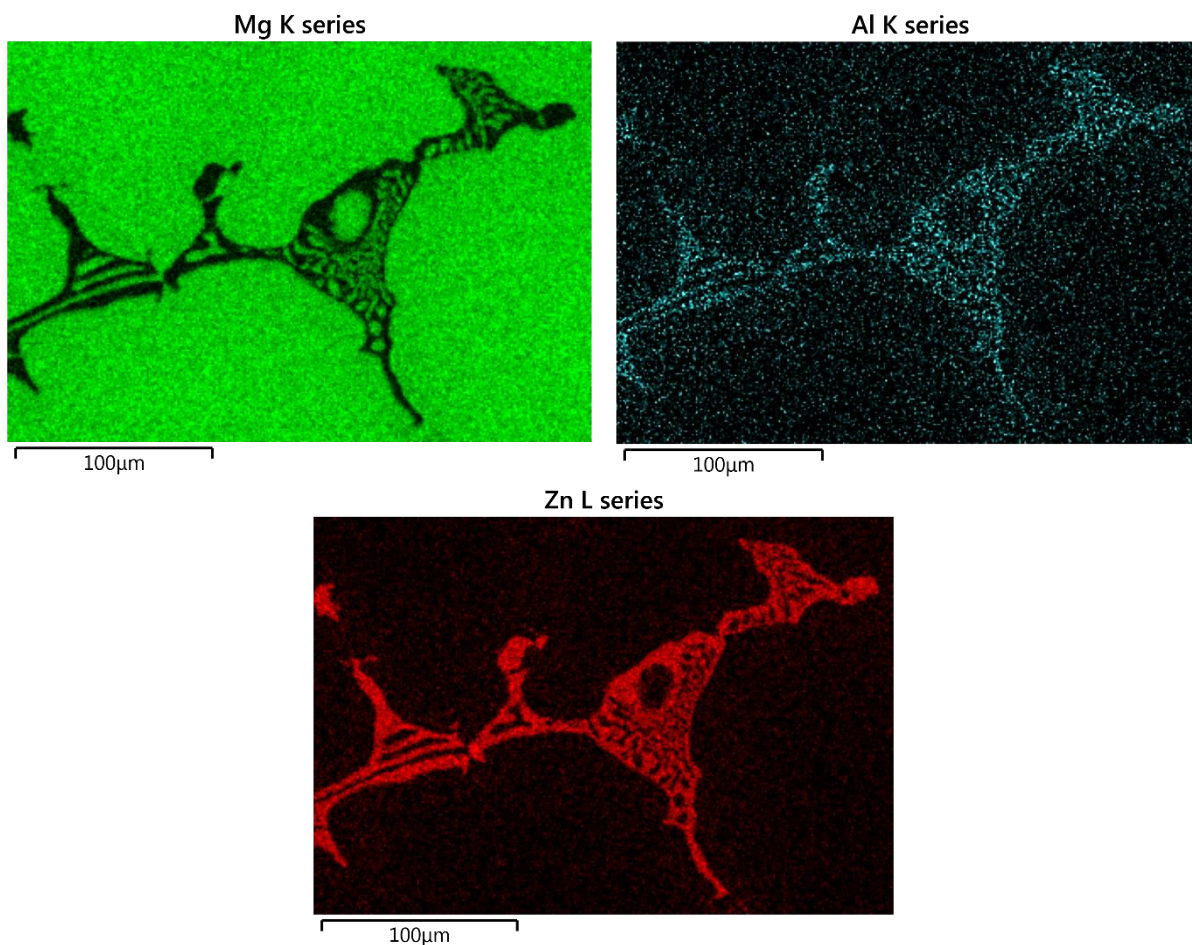
Na Obr. 25 je zobrazen detail titanové částice reagující s hliníkem. Částice se vyskytuje uprostřed vzorku obsahujícího 5 hm. % Zn slinovaného 24 hodin při 800 °C. Světlejší oblasti přirozeně reprezentují oblasti s vyšším obsahem titanu a s postupujícím tmavnutím dochází k jeho úbytku a k nárůstu obsahu hliníku, jak znázorňuje graf. Podle fázového diagramu [45] lze předpokládat, že od středu titanové částice ke kraji postupně dochází ke vzniku intermetalické fáze  $Ti_3Al$ , poté směsi  $Ti_3Al$  a  $TiAl$ , dále intermetalika  $TiAl$  a nakonec směsi  $TiAl$  a  $TiAl_2$ . Na kraji částice poté pravděpodobně dochází k prostupu zinku, který je doprovázen hořčíkem. Jelikož není rozpouštění dokončeno, zinek i hořčík se nacházejí pouze na tomto okraji titanové částice.



**Obr. 25:** Detail titanové částice podléhající reakci s hliníkem a příslušný graf složení

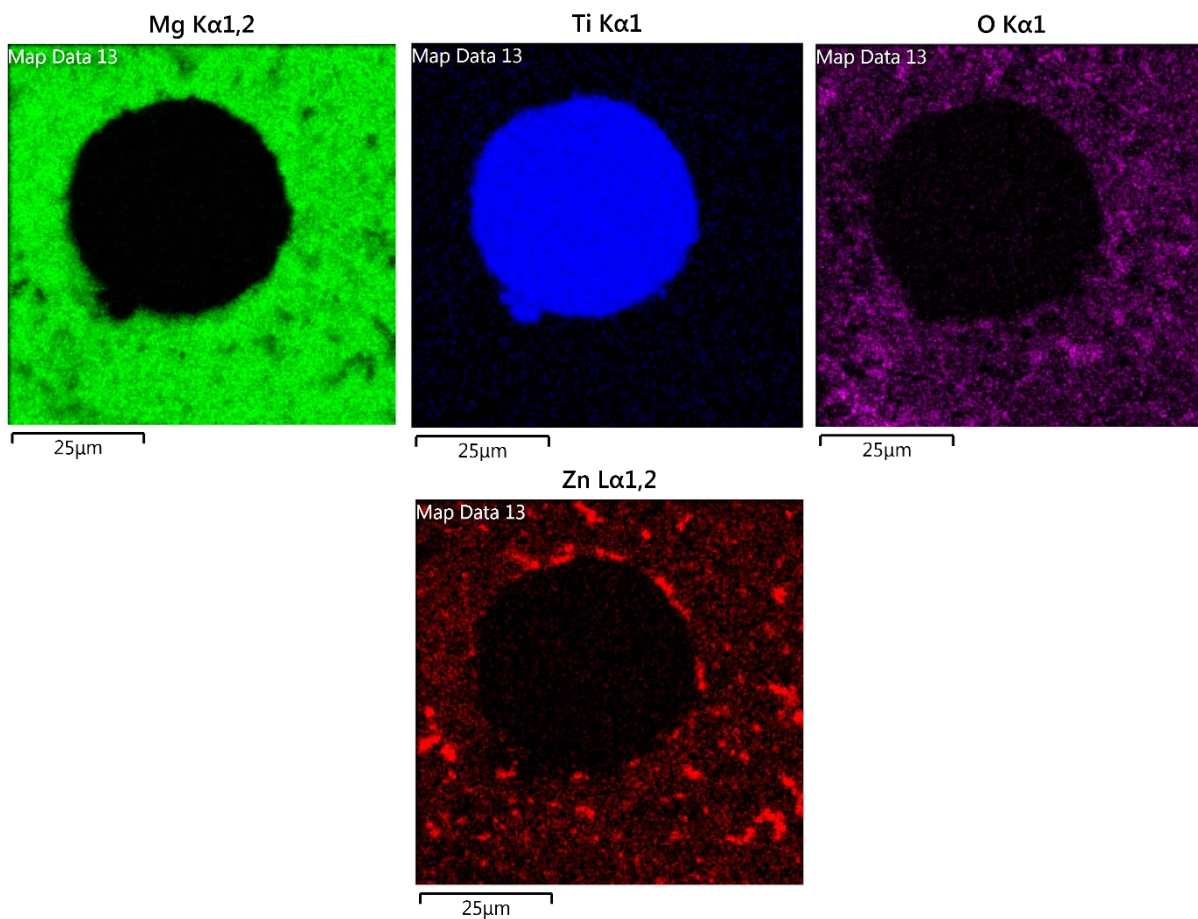
U vzorků všech složení slinovaných při 800 °C výsledky ukázaly, že rozpouštění titanu probíhá až při této teplotě a pravděpodobně stejným mechanismem, přičemž jiná struktura byla pozorována uprostřed vzorku a jiná v krajní oblasti. Ve středu vzorku byly pozorovány rozpouštějící se titanové částice a na kraji vzorků zbyly pouze skořepiny z již rozpuštěné částice titanu. Z pozorování vyplývá, že prvotním spouštěčem reakce je hliník, který s titanem vytváří řadu intermetalik a po vzniku těchto fází se začne na rozpouštění titanu podílet i zinek. Tyto prvky poté zřejmě vytváří ternární intermetalické sloučeniny. Bylo zjištěno, že na rozpouštění titanu nemá množství zinku žádný vliv, rozhodujícím faktorem je teplota. Vyšší obsah má nanejvýš za následek vznik většího množství intermetalik se zinkem. V některých případech došlo uprostřed vzorku k vytvoření homogenní struktury vzniklé z taveniny a byla pozorována lamelární eutektika hořčíku s hliníkem, popřípadě zinkem. Příklad této struktury je zobrazen na Obr. 26 u vzorku s 1 hm. % Zn slinovaného 12 hodin při 800 °C.





**Obr. 26:** Lamelární eutektika Mg s Al a Zn v oblasti krystalizace z taveniny vzorku s 1 hm. % Zn slinovaného při 800 °C po dobu 12 hodin

Obr. 27 zobrazuje EDS mapping vzorku bez hliníku pouze s 5 hm. % Ti a 10 hm. % Zn slinovaného 12 hodin při 800 °C. Bylo zjištěno, že bez přítomnosti hliníku se titanová částice nezačne rozpouštět, stále si z velké části zachovává kulovitý tvar. Zinek je rovnoměrně rozptýlen v tuhém roztoku  $\alpha(\text{Mg})$  a vytváří intermetalika patrně jen s hořčíkem, je přítomen na hranicích titanových částic, ale neprostupuje do nich. Jeho stabilita v tuhém roztoku hořčíku a v intermetaliku s hořčíkem je zjevně vyšší než v titanu. Mechanismus přes  $\beta$  modifikaci titanu se tedy dle výsledků zdá nepravděpodobný. Kyslík je ve struktuře přítomen opět kvůli tvorbě oxidů.

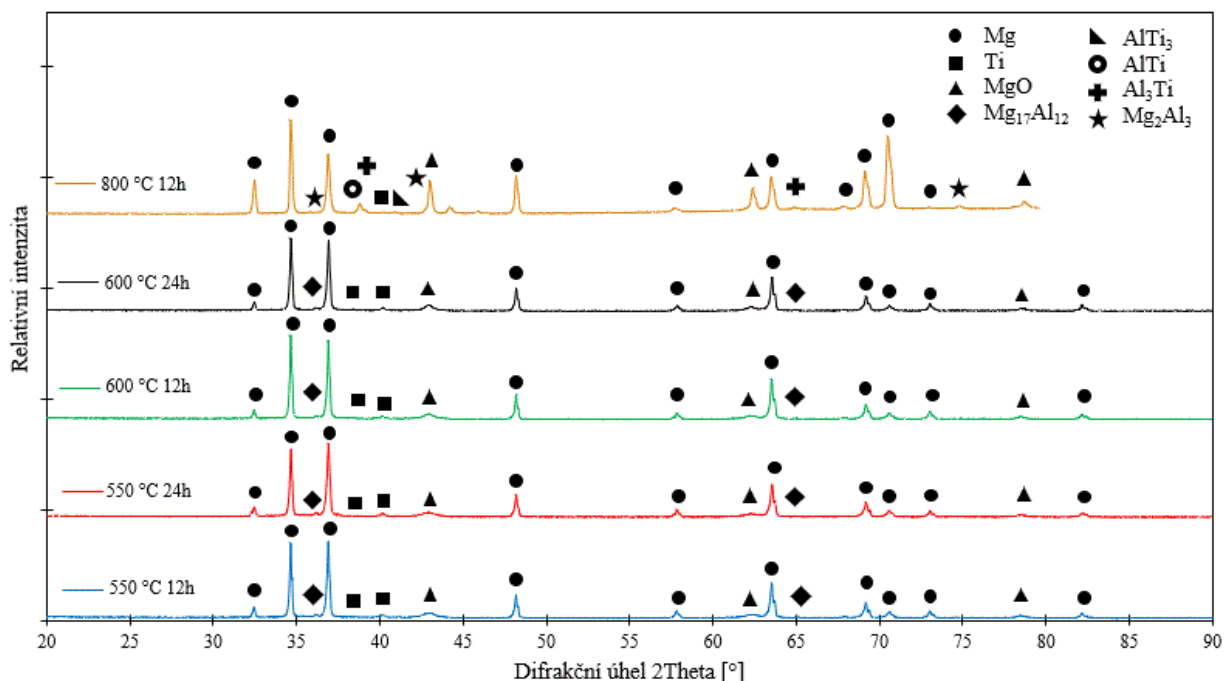


**Obr. 27:** Prvkové mapy vzorku bez hliníku slinovaného při 800 °C po dobu 12 hodin



## 5.2 Fázové složení

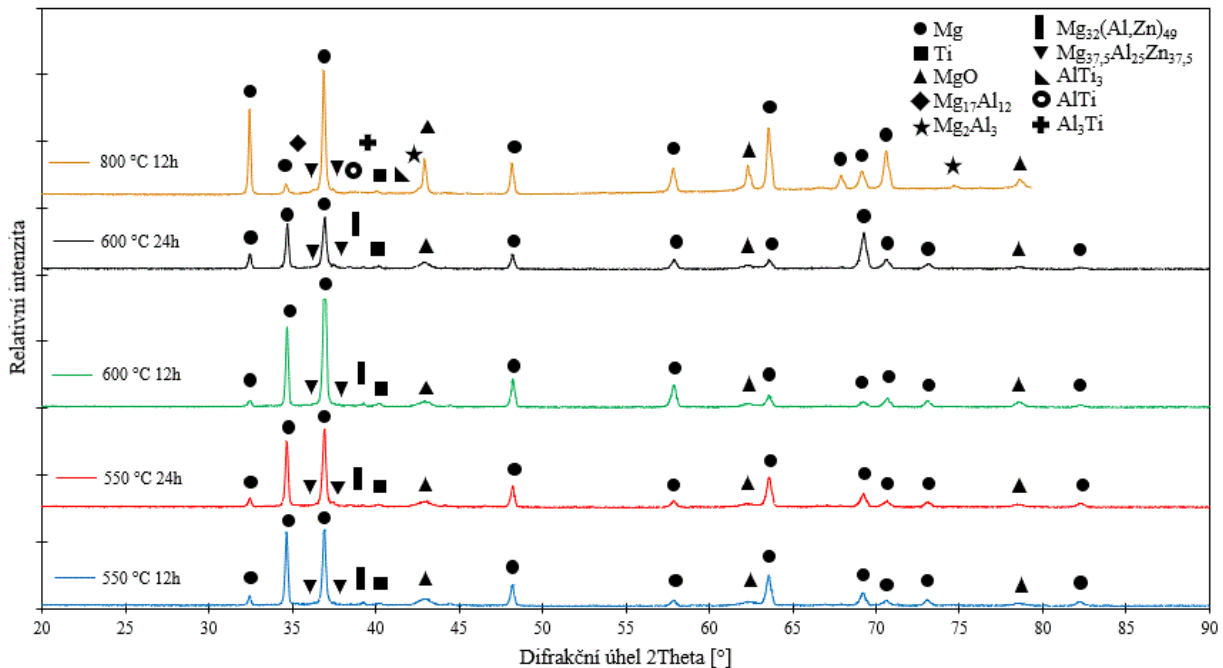
Kvantitativní informace z XRD analýzy mohou být zkresleny vlivem přednostní orientace vzhledem k tomu, že vzorky byly měřeny v podobě lisovaných tablet. Analýza XRD poslední série vzorků slinovaných při 800 °C byla z důvodu poruchy zařízení měřena na jiném rentgenovém difraktometru s jiným nastavením měřícím pouze do difrakčního úhlu 80 °, což je důvodem chybějících výsledků od tohoto úhlu v grafech. U vzorků obsahujících 5 hm. % titanu, 5 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku bylo z analýzy XRD zjištěno, že se v rozsahu teplot 550 až 600 °C skládají z tuhého roztoku  $\alpha(\text{Mg})$ , Ti, intermetalické fáze  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  a  $\text{MgO}$ . Titan byl přítomný v čisté formě a bylo tak potvrzeno, že nedochází k jeho rozpouštění. Zinek se při takto nízkém množství rozpustil v hořčikové matici a nevytvářel žádná intermetalika. Přítomnost oxidu hořečnatého je způsobena oxidací materiálu, navzdory proplachování argonem během celé doby slinování. Důvodem je to, že již původní prášek od dodavatele je sám o sobě zoxidovaný z procesu výroby. Z XRD analýzy dále vyplývá, že při 800 °C došlo ke vzniku několika intermetalických fází mezi hliníkem a titanem, což koresponduje s výsledky z EDS analýzy, ze které bylo při této teplotě zjištěno rozpouštění titanu. Dále došlo ke vzniku fáze  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ , která, jak se zdá, nahradila fázi  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . Tato přeměna může být pravděpodobně spojena s rozpouštěním titanové částice, která způsobila změnu rozložení obsahu hliníku ve struktuře. Kolem difrakčních úhlů 44 ° a 46 ° byly detekovány odezvy, které nebylo možné přiřadit k žádné fázi z databáze. Důvodem mohla být pouze příliš posunutá odezva jedné z definovaných fází nebo odezva nové fáze, která není dosud popsána.



Obr. 28: XRD spektra vzorků s 1 hm. % zinku

XRD analýza dále prokázala, že vzorky s 5 hm. % titanu, 5 hm. % hliníku a 5 hm. % zinku byly opět v rozmezí teplot od 550 do 600 °C tvořeny tuhým roztokem  $\alpha(\text{Mg})$ , Ti, intermetalickými fázemi  $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$  a  $\text{Mg}_{37,5}\text{Al}_{25}\text{Zn}_{37,5}$  a  $\text{MgO}$ . Titan byl opět přítomný v čisté formě. Vyšší obsah zinku měl za následek vznik nových ternárních intermetalických fází s hořčíkem a hliníkem. Hliník byl ve fázích nahrazován zinkem, jelikož došlo k překročení určité hodnoty jejich koncentračního poměru, což je v souladu s literaturou [9], [11]. Oxidace

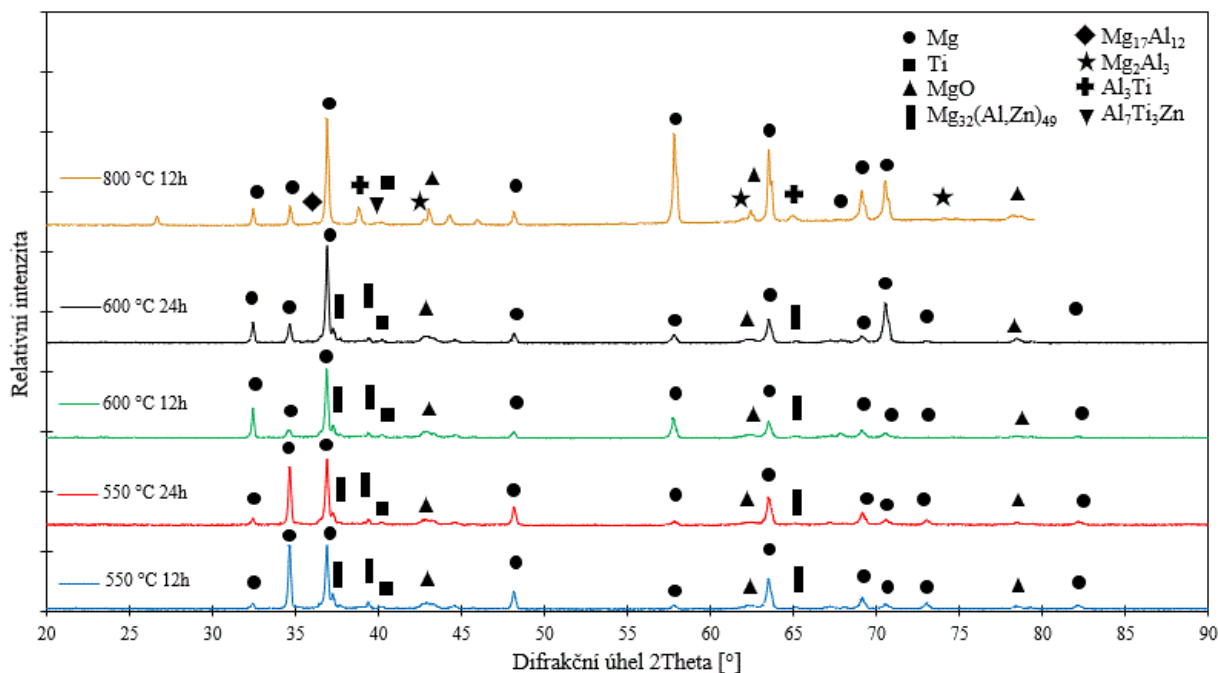
výchozího materiálu měla opět za následek tvorbu MgO. Z analýzy vzorků slinutých při 800 °C bylo opět zjištěno vytvoření intermetalik mezi hliníkem a titanem doprovázející rozpouštění titanových částic, v tomto případě však s nižší intenzitou. Při všech teplotách byly změřeny odezvy na sloučeninu  $Mg_{37,5}Al_{25}Zn_{37,5}$  a proto lze usuzovat, že při 5 hm. % zinku se primárně vytváří toto intermetalikum, které spotřebovává hliník, jehož tak zbyde méně na tvorbu intermetalických sloučenin s titanem, což by mohlo vysvětlit jejich nižší intenzitu. Odezva fáze  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  byla nahrazena jednou z fází hliník-titan a došlo opět ke vzniku fáze  $Mg_2Al_3$ , patrně opět kvůli změně v rozložení obsahu prvků ve struktuře. Neidentifikované fáze na úhlech přibližně 44 ° a 46 ° měly v porovnání se vzorky obsahující 1 hm. % Zn méně výrazné odezvy.



**Obr. 29:** XRD spektra vzorků s 5 hm. % zinku

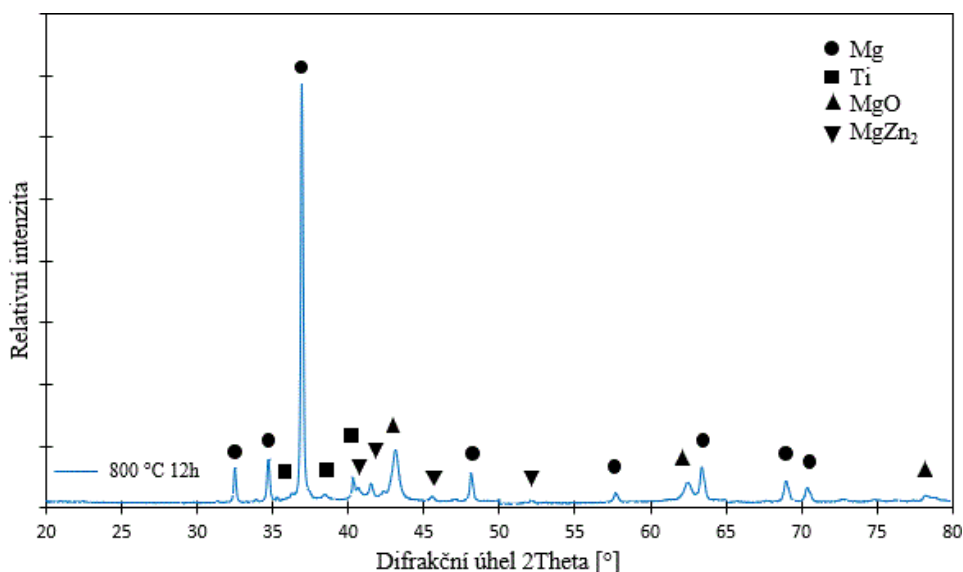
Vzorky obsahující 5 hm. % titanu, 5 hm. % hliníku a 10 hm. % zinku byly v rozsahu teplot 550 až 600 °C tvořeny tuhým roztokem  $\alpha(Mg)$ , Ti, intermetalickou fází  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  a MgO. Titan opět neprodělal žádnou změnu. Z XRD analýzy vyplývá, že při tomto složení převládá intermetalická fáze  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  nad fází  $Mg_{37,5}Al_{25}Zn_{37,5}$ , avšak píky těchto fází se při některých úhlech překrývaly, a tak by bylo výsledkem nutno ověřit dalšími analýzami. U vzorků slinovaných při 800 °C byly zjištěny odezvy pouze jednoho intermetalika hliník-titan, a to  $Al_3Ti$ , ale dále také ternární intermetalické sloučeniny  $Al_7Ti_3Zn$ . Při vyšším obsahu zinku se tedy pravděpodobně vytvořilo ve struktuře toto intermetalikum v množství zjištěném analýzou XRD. Ternární intermetalika hořčíku s hliníkem a zinkem byly opět nahrazeny fází hliník-titan a stejně jak v předchozích případech byla také přítomna odezva fáze  $Mg_2Al_3$ . Zároveň byly opět detekovány nepřiraditelné odezvy na úhlech cca 44 ° a 46 °, ke kterým se navíc přidala odezva na úhlu přibližně 27 °. Tyto odezvy patří patrně k jedné fázi. Výsledky naznačují, že oblast těchto materiálů vyžaduje podrobnější výzkum a následnou úpravu

příslušných fázových diagramů. Přítomnost MgO je způsobena jak v předešlých případech oxidací samotného prášku.



**Obr. 30:** XRD spektra vzorků s 10 hm. % zinku

Pro porovnání byla provedena XRD analýza vzorku slinutého při 800 °C po dobu 12 hodin neobsahujícího hliník, ale pouze 5 hm. % titanu a 10 hm. % zinku. Spektra jsou přirozeně zřetelně odlišná od výše zmíněných spekter vzorků s hliníkem. V tomto případě byl vzorek tvořen tuhým roztokem  $\alpha(\text{Mg})$ , Ti, intermetalickou fází  $\text{MgZn}_2$  a  $\text{MgO}$ . XRD analýza byla v souladu s výsledky z EDS prvkového mappingu a potvrdila, že bez přítomnosti hliníku není započato rozpouštění titanu. Intermetalickou sloučeninu vytvořil zinek pouze s hořčíkovou maticí. Oxid hořečnatý je přítomen opět ze stejného důvodu jak u předešlých vzorků.



**Obr. 31:** XRD spektrum vzorku bez hliníku

### 5.3 Tvrdost

Z naměřených výsledků vyplývá, že nejvyšší průměrné tvrdosti dosahoval vzorek slinutý při 800 °C po dobu 24 hodin s 5 hm. % titanu, 5 hm. % hliníku a 5 hm. % zinku, a to  $89,4 \pm 11,2$  HV1. Při tomto obsahu již došlo k překročení maximální rozpustnosti zinku v hořčíku a ke vzniku nových intermetalických fází, které se vyznačují vyšší tvrdostí než základní kov. Zároveň bylo při této teplotě dosaženo rozpouštění titanových částic a pravděpodobně vzniku intermetalik hořčíku se všemi legujícími prvky, které také výrazně zvýšily tvrdost materiálu. Nejnižších průměrných tvrdostí dosahovaly vzorky s 1 hm. % Zn. Hodnoty tvrdosti vzorku bez hliníku s největší pravděpodobností ovlivňovaly pouze intermetalika  $MgZn_2$ . Průměrné hodnoty tvrdosti však výrazně ovlivnil značný rozptyl naměřených hodnot, jelikož měření bylo do velké míry ovlivněno heterogenitou mikrostruktury, především množstvím, velikostí a rozmístěním precipitátů. Vzorky slinuté při 800 °C se dále vyznačovaly výraznou porozitou způsobenou Kirkendallovým efektem, která se s rostoucím obsahem zinku zvyšovala. To značně ovlivnilo naměřené hodnoty tvrdosti, především u vzorků slinovaných 12 hodin. U těchto vzorků tak byly odchylky ještě výraznější. I přesto lze konstatovat, že hlavním zpevňujícím mechanismem bylo precipitační vytvrzení. Ostatní mechanismy nebudou mít významný vliv, jelikož např. nebyly splněny žádné podmínky pro proces zjemňování zrn.

Z pohledu rozdílů hodnot tvrdosti mezi vzorky s konstantním množstvím zinku ale odlišnými teplotami slinování a výdrží při teplotě sintrace bylo zjištěno, že nejvyšší tvrdosti dosahovaly materiály slinované při 800 °C po dobu 24 hodin. To lze vysvětlit tím, že při 800 °C již došlo k rozpuštění titanu a vzniku intermetalik obsahující tento prvek, které výrazně zvýšily tvrdost materiálu. Vzorek s 10 hm. % Zn slinovaný 24 hodin při 800 °C se po vyjmutí z pece rozpadl, a proto nebylo možné změřit jeho tvrdost. U vzorků slinovaných při teplotě 800 °C po dobu 12 hodin byly ve struktuře pozorovány oblasti vzniklé krystalizací z taveniny, které se vyznačovaly velkými zrny, podle Hall-Petchova mechanismu zpevňování tak měly nižší hodnoty tvrdosti než oblasti, které nebyly v průběhu sintrace přetaveny. V těchto oblastech se navíc nevyskytovala žádná částice se zpevňujícím účinkem. Výrazně nižší hodnoty tvrdosti ovlivnila také již zmíněná porozita. Všechny tyto faktory tak výrazně ovlivnily naměřené hodnoty tvrdosti těchto vzorků. Naměřené hodnoty tvrdosti všech sad jsou uvedeny v Tab. 5, 6 a 7.

**Tab. 5:** Naměřené hodnoty tvrdosti vzorků s 1 hm. % Zn

Tvrdost podle Vickerse [HV1]					
550 °C 12h	550 °C 24h	600 °C 12h	600 °C 24h	800 °C 12h	800 °C 24h
57	63	67	76	70	75
59	66	71	77	57	84
61	69	74	71	67	74
57	64	67	53	73	81
65	64	69	76	67	66
61	63	68	72	64	65
61	63	74	78	66	54
62	63	64	59	69	75
62	63	77	72	53	75
56	61	66	81	70	87
$59,9 \pm 2,9$	$64,0 \pm 2,2$	$69,7 \pm 4,2$	$71,6 \pm 8,9$	$65,6 \pm 6,3$	$73,6 \pm 9,8$

**Tab. 6:** Naměřené hodnoty tvrdosti vzorků s 5 hm. % Zn

Tvrdost podle Vickerse [HV1]					
550 °C 12h	550 °C 24h	600 °C 12h	600 °C 24h	800 °C 12h	800 °C 24h
60	67	57	61	61	81
65	71	51	68	50	80
53	67	66	76	54	100
58	65	66	78	70	77
60	66	57	78	45	95
62	71	55	78	57	86
60	71	68	73	64	79
58	70	64	82		107
62	70	78	68		100
58	76	63	81		
$59,5 \pm 3,1$	$69,4 \pm 3,1$	$62,4 \pm 7,8$	$74,2 \pm 6,6$	$57,2 \pm 8,5$	$89,4 \pm 11,2$

**Tab. 7:** Naměřené hodnoty tvrdosti vzorků s 10 hm. % Zn a vzorku bez hliníku (5 hm. % Ti a 10 hm. % Zn)

Tvrdost podle Vickerse [HV1]					
10 hm. % Zn					Bez Al
550 °C 12h	550 °C 24h	600 °C 12h	600 °C 24h	800 °C 12h	*800 °C 12h
53	58	62	66	70	82
39	64	74	76	72	72
60	71	68	70	53	62
46	71	77	78	51	71
45	74	78	87	65	72
55	62	77	83	57	70
57	74	63	66	50	81
59	69	67	80	47	64
57	63	75	80	57	69
54	51	66	66	60	84
52,4 ± 6,9	65,4 ± 7,5	70,6 ± 6,2	75,3 ± 7,5	58,1 ± 8,5	72,6 ± 7,5

\* připraven byl pouze jeden vzorek při těchto podmínkách slinování

## 6 ZÁVĚRY

V teoretické části byly shrnuty základní informace o hořčíku a hořčíkových slitinách se zaměřením na systémy Mg-Al, Mg-Al-Zn, Mg-Ti a Mg-Al-Ti. Dále zde byly rozebrány jednotlivé kroky technologie práškové metalurgie s důrazem na metody přípravy a zhutňování používané v případě hořčíku, hliníku, zinku a titanu. Nejaktuálnější výzkum v oblasti ternárních a kvaternárních slitin hořčíku byl shrnut v rešeršní části.

Experimentální část byla zaměřena na přípravu hořčíkových materiálů legovaných hliníkem, titanem a zinkem a jejich základní strukturně-mechanickou charakterizaci. Celkem byly připraveny tři sady vzorků s rozdílným obsahem zinku; první byla složena z hořčíku a 5 hm. % titanu, 5 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku, druhá sada měla identické složení, jen s 5 hm. % Zn a třetí s 10 hm. % Zn. Dále byl připraven vzorek bez hliníku pouze s 5 hm. % Ti a 10 hm. % Zn. Slinování probíhalo při třech různých teplotách, a to 550, 600 a 800 °C, po dobu 12 a 24 hodin. Mikrostruktura a chemické složení bylo zkoumáno pomocí SEM EDS, fázové složení pomocí XRD a z mechanických charakteristik bylo provedeno měření mikrotvrdomosti. Ze získaných výsledků lze vyvodit následující závěry:

- Lisováním za studena a následným slinováním lze připravit víceprvkové materiály na bázi hořčíku s náhodně rozmístěnými částicemi titanu.
- Z EDS map vyplývá, že při slinovacích teplotách 550 a 600 °C neprodělávají titanové částice žádnou změnu a nereagují s žádnými prvky přítomnými ve struktuře. Až při teplotě 800 °C dochází k rozpouštění titanu v hořčíkové matici a vzniku ternárních intermetalik s ostatními legurami a pravděpodobně i ke vzniku tuhého roztoku všech prvků. EDS mappingy dále ukázaly, že reakci zahajuje hliník, který vytváří s titanem řadu intermetalik a jakmile jsou tyto fáze vytvořeny, k rozpouštění titanu do struktury začne přispívat i zinek. Ukázalo se, že doba slinování nemá na výslednou strukturu žádný vliv.
- EDS analýza dále ukázala, že na rozpouštění titanových částic nemá množství zinku žádný vliv, jeho rostoucí obsah má pouze za následek tvorbu většího množství precipitátů. Po analýze vzorku bez hliníku bylo zjištěno, že bez přítomnosti hliníku k rozpouštění titanových částic nedochází a zinek nijak neprostupuje do titanových částic ani s nimi nevytváří žádné intermetalické sloučeniny. Ukázalo se, že stabilita zinku v tuhém roztoku hořčíku, popřípadě v intermetalikách s hořčíkem, je vyšší než v titanu. Předpoklad mechanismu rozpouštění titanu přes  $\beta$  modifikaci tak byl vyvrácen.
- Mikrostruktura všech vzorků slinovaných při 800 °C vykazovala i v rámci tak malých analyzovaných oblastí (o velikosti cca 10x3 mm) značnou heterogenitu v charakteru intermetalik a míře rozpouštění titanu. Ve středu vzorků bylo pozorováno probíhající rozpouštění titanových částic, zatímco u krajů vzorků byly titanové částice kompletně začleněny do struktury matrice. Toto nestandardní chování systému není v literatuře ani v rámci fázových diagramů nijak popsáno a může sloužit jako podklad pro další výzkum.
- XRD analýza prokázala, že vzorky slinované při 550 a 600 °C byly tvořeny tuhým roztokem  $\alpha$ (Mg), MgO, titanem v čisté formě a intermetalickými fázemi hořčík-hliník, popřípadě hořčík-hliník-zinek v závislosti na obsahu zinku. U vzorků slinovaných při

800 °C byly zjištěny odezvy na intermetalické fáze hliník-titan, což bylo v souladu s výsledky z EDS analýzy. U vzorku s 10 hm. % zinku byla zjištěna také odezva na ternární intermetalickou fázi  $\text{Al}_7\text{Ti}_3\text{Zn}$ . U všech vzorků slinovaných při této teplotě byly dále zjištěny odezvy, které nebylo možné jednoznačně přiřadit k žádné fázi z databáze. Důvodem mohla být extrémně posunutá odezva některé z definovaných fází, překryv více difrakcí nebo také odezva nové, dosud nepopsané fáze. Vzorek neobsahující hliník, ale pouze 5 hm. % titanu a 10 hm. % zinku byl tvořen tuhým roztokem  $\alpha(\text{Mg})$ , Ti, intermetalickou fází  $\text{MgZn}_2$  a  $\text{MgO}$ . XRD analýza i zde prokázala, že k rozpouštění titanu bez přítomnosti hliníku nedochází.

- Nejvyšších hodnot tvrdosti dosahoval vzorek slinovaný při 800 °C po dobu 24 hodin s 5 hm. % zinku, konkrétně  $89,4 \pm 11,2$  HV1. To bylo pravděpodobně způsobeno přítomností intermetalických fází po dokončení rozpouštění titanu, které se vyznačovaly vyšší tvrdostí než hořčíková matrice. Průměrné hodnoty tvrdosti však výrazně ovlivnil značný rozptyl naměřených hodnot způsobený heterogenitou struktury, zejména množstvím, rozmístěním a velikostí intermetalik. Velkou roli v ovlivnění výsledků také hrála značná porozita způsobená Kirkendallovým efektem. Navzdory tomu lze konstatovat, že primárním zpevňujícím mechanismem bylo precipitační vytvrzení.



## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] FRIEDRICH, Horst E. a Barry L. MORDIKE, 2006. *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*. Berlín: Springer-Verlag. ISBN 978-3-540-20599-9.
- [2] ROUČKA, Jaromír, 2004. *Metalurgie neželezných slitin*. Brno: Akademické nakladatelství CERM. ISBN 80-214-2790-6.
- [3] USTOHAL, V. a L. PTÁČEK, 2001. Hořčíkové slitiny na odlitky: Slitiny hořčíku - současný stav vývoje a použití. *Slévárství*. (2-3), 103-114.
- [4] AVEDESIAN, Michael a Hugh BAKER, 1999. *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*. Materials park, Ohio: ASM International. ISBN 0-87170-657-1.
- [5] VOJTĚCH, Dalibor, 2006. *Kovové materiály*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 80-7080-600-1.
- [6] WASSERBAUER, Jaromír, Jakub TKACZ a Matěj BŘEZINA, 2017. *Praktikum z kovových materiálů: Soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod pro charakterizaci kovových materiálů - oceli, mosazi, hliníkových a jiných slitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. ISBN 978-80-214-5463-7.
- [7] FAN, Haidong a Jaafar A. EL-AWADY, 2015. Molecular Dynamics Simulations of Orientation Effects During Tension, Compression, and Bending Deformations of Magnesium Nanocrystals. *Journal of Applied Mechanics* [online]. **82**(10) [cit. 2022-10-02]. ISSN 0021-8936. Dostupné z: doi:10.1115/1.4030930.
- [8] MEZBAHUL-ISLAM, Mohammad, Ahmad Omar MOSTAFA a Mamoun MEDRAJ, 2014. Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data. *Journal of Materials* [online]. **2014**, 1-33 [cit. 2022-10-02]. ISSN 2314-4866. Dostupné z: doi:10.1155/2014/704283.
- [9] ZHONG, Wei Gu, Yafang HAN, Fu Sheng PAN, Xitao WANG, Duan WENG a Shaoxiong ZHOU, 2009. Mechanical Properties and Microstructures of Mg-Al-Zn Alloys with High Aluminum Contents. *Materials Science Forum* [online]. **610-613**, 801-805 [cit. 2022-10-02]. Dostupné z: <https://www.scientific.net/MSF.610-613.801>.
- [10] PTÁČEK, Luděk, 2002. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM. ISBN 80-720-4248-3.
- [11] BRASZCZYNSKA-MALIK, Katarzyna, 2011. Precipitates of Gamma-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> Phase in Mg-Al Alloys. *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties* [online]. InTech, 2011-01-14 [cit. 2022-10-09]. ISBN 978-953-307-520-4. Dostupné z: doi:10.5772/13115.
- [12] ANG, Hua Qian, 2017. *Mechanical Properties and Deformation Behaviour of High-Pressure Die-Cast Magnesium-Aluminium Based Alloys* [online]. [cit. 2022-10-09]. Dostupné z: doi:10.13140.
- [13] RAGHAVAN, V., 2010. Al-Mg-Zn (Aluminum-Magnesium-Zinc). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* [online]. **31**, 293-294 [cit. 2022-10-09]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11669-010-9684-x>.

- [14] ZHENG, Yan, Jiaxing SUN, Kaiming CHENG, et al., 2021. Experimental Investigation and Thermodynamic Verification for the Phase Relation around the  $\epsilon$ -Mg<sub>23</sub> (Al, Zn)<sub>30</sub> Intermetallic Compound in the Mg-Zn-Al System. *Materials* [online]. **14**(22) [cit. 2022-10-09]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14226892.
- [15] COOKE, Kavian Omar, 2020. Kinetics of Joint Formation During Diffusion Induced Solid State Bonding of Titanium and Magnesium Alloys. *Conference: Latin American and Caribbean Consortium of Engineering Institutions* [online]. [cit. 2022-10-23]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/342720032\\_Kinetics\\_of\\_Joint\\_Formation\\_During\\_Diffusion\\_Induced\\_Solid\\_State\\_Bonding\\_of\\_Titanium\\_and\\_Magnesium\\_Alloys](https://www.researchgate.net/publication/342720032_Kinetics_of_Joint_Formation_During_Diffusion_Induced_Solid_State_Bonding_of_Titanium_and_Magnesium_Alloys)
- [16] MURRAY, J. L., 1986. The Mg–Ti (Magnesium-Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* [online]. **7**(3), 245-248 [cit. 2022-10-23]. ISSN 0197-0216. Dostupné z: doi:10.1007/BF02868999
- [17] MEENASHISUNDARAM, Ganesh Kumar a Manoj GUPTA, 2014. Low volume fraction nano-titanium particulates for improving the mechanical response of pure magnesium. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. **593**, 176-183 [cit. 2022-10-23]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.157
- [18] PÉREZ, P., G. GARCÉS a P. ADEVA, 2004. Mechanical properties of a Mg–10 (vol.%)Ti composite. *Composites Science and Technology* [online]. **64**(1), 145-151 [cit. 2022-10-23]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/S0266-3538(03)00215-X
- [19] HASSAN, S.F. a M. GUPTA, 2002. Development of ductile magnesium composite materials using titanium as reinforcement. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. **345**(1-2), 246-251 [cit. 2022-10-23]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-8388(02)00413-9
- [20] DONG, Wen, Rongrong HUANG, Hongyun ZHAO, Xiangtao GONG, Bo CHEN a Caiwang TAN, 2020. Effect of Al Content in Magnesium Alloy on Microstructure and Mechanical Properties of Laser-Welded Mg/Ti Dissimilar Joints. *Materials* [online]. **13**(12) [cit. 2022-10-23]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13122743
- [21] SALMAN, Serdar, Halil Ibrahim KURT a Ibrahim H. GUZELBEY, 2018. An experimental study of investigating the relationships between structures and properties of al alloys included with high Mg and high Ti. *International Journal of Materials and Product Technology* [online]. **56**(3), 271 [cit. 2022-10-23]. ISSN 0268-1900. Dostupné z: doi:10.1504/IJMPT.2018.10010367
- [22] UPADHYAYA, G. S., 2002. *Powder metallurgy technology*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing. ISBN 18-983-2640-1
- [23] SKOTNICOVÁ, Kateřina a Miroslav KURSA, 2013. *Prášková metalurgie*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. ISBN 978-80-248-3378-1

- [24] DANNINGER, Herbert, Raquel de Oro CALDERON a Christian GIERL-MAYER, 2011. Powder Metallurgy and Sintered Materials. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Sedmé vydání. Weinheim, Germany: Wiley-VCH. ISBN 978-3-527-32943-4
- [25] KRAUS, Václav, 2013. *Tepelné zpracování a slinování*. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita. ISBN 978-80-261-0260-1
- [26] *ASM Handbook, Volume 7: Powder Metallurgy*, 2015. Druhé vydání. Ohio, USA: ASM International. ISBN 978-1-62708-089-3
- [27] NARAYANAN, R. Ganesh, c2022. Powder Metallurgy - basics & applications. *Academia.edu - Share research* [online]. San Francisco, USA: Academia [cit. 2022-11-06]. Dostupné z: [https://www.academia.edu/33801610/Powder\\_metallurgy\\_basics\\_and\\_application](https://www.academia.edu/33801610/Powder_metallurgy_basics_and_application)
- [28] PIRAS, Carmen C., Susana FERNÁNDEZ-PRIETO a Wim M. DE BORGGRAEVE, 2019. Ball milling: a green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives. *Nanoscale Advances* [online]. 1(3), 937-947 [cit. 2022-11-06]. ISSN 2516-0230. Dostupné z: doi:10.1039/C8NA00238J
- [29] EL-ESKANDARANY, M. Sherif, 2015. *Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy*. Second edition. Amsterdam: Elsevier. ISBN 978-1-4557-7752-5.
- [30] Methods of Compacting/Powder Metallurgy, c2022. *BlogMech - A Complete Online Guide For Every Mechanical Engineer* [online]. BlogMech [cit. 2022-11-20]. Dostupné z: <https://blogmech.com/methods-of-compacting-powder-metallurgy/>
- [31] LENKA, R.K., P.K. PATRO a T. MAHATA, 2022. Shape Forming and Sintering of Ceramics. In: TYAGI, A.K. a R.S. NINGTHOUJAM. *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials*. Singapore: Springer, s. 1-54. ISBN 978-981-16-1802-4.
- [32] RAHAMAN, M.N., c2010. Kinetics and mechanisms of densification. In: FANG, Z.Z. *Sintering of advanced materials: fundamentals and processes*. Oxford: Woodhead, s. 33-64. Woodhead publishing in materials. ISBN 9781845699949.
- [33] WOLLENBERGER, H.J., 1996. POINT DEFECTS. In: CAHN, R.W. a Peter HAASEN. *Physical metallurgy*. 4th Ed. Amsterdam: North-Holland, s. 1621-1721. ISBN 978-0-444-89875-3.
- [34] LEMOISSON, F. a L. FROYEN, 2005. Understanding and improving powder metallurgical processes. *Fundamentals of Metallurgy* [online]. Elsevier, 2005, 471-502 [cit. 2023-02-01]. ISBN 9781855739277. Dostupné z: doi:10.1533/9781845690946.2.471
- [35] DE ORO CALDERON, Raquel, Christian GIERL-MAYER a Herbert DANNINGER, 2022. Fundamentals of Sintering: Liquid Phase Sintering. *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys* [online]. Elsevier, 2022, 481-492 [cit. 2023-02-02]. ISBN 9780128197332. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-819726-4.00127-7

- [36] GERMAN, R.M., 2001. Liquid Phase Sintering: Metals. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* [online]. Elsevier, 2001, 4601-4603 [cit. 2023-02-02]. ISBN 9780080431529. Dostupné z: doi:10.1016/B0-08-043152-6/00802-0
- [37] MEDINA, J., P. PÉREZ, G. GARCÉS, A. STARK, N. SCHELL a P. ADEVA, 2018. High-strength Mg-6Zn-1Y-1Ca (wt%) alloy containing quasicrystalline I-phase processed by a powder metallurgy route. *Materials Science and Engineering: A* [online]. **715**, 92-100 [cit. 2023-02-18]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2017.12.111
- [38] KUBÁSEK, Jiří, Drahomír DVORSKÝ, Miroslav ČAVOJSKÝ, Dalibor VOJTĚCH, Nad'a BERONSKÁ a Michaela FOUSOVÁ, 2017. Superior Properties of Mg-4Y-3RE-Zr Alloy Prepared by Powder Metallurgy. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. **33**(7), 652-660 [cit. 2023-02-19]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2016.09.019
- [39] LI, Gen, Erdong SHEN, Luxin LIANG, et al., 2022. Microstructure and corrosion resistance of powder metallurgical Ti-Nb-Zr-Mg alloys with low modulus for biomedical application. *Materials Characterization* [online]. **192** [cit. 2023-02-20]. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2022.112223
- [40] ZHAO, Lei, Guojun MA, Peipeng JIN a Zihan YU, 2019. Role of Y on the microstructure, texture and mechanical properties of Mg-Zn-Zr alloys by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. **810** [cit. 2023-02-20]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2019.151843
- [41] YU, Huan, Haiping ZHOU, Yu SUN, Lili REN, Zhipeng WAN a Lianxi HU, 2018. Microstructures and mechanical properties of ultrafine-grained Ti/AZ31 magnesium matrix composite prepared by powder metallurgy. *Advanced Powder Technology* [online]. **29**(12), 3241-3249 [cit. 2023-02-24]. ISSN 09218831. Dostupné z: doi:10.1016/j.appt.2018.09.001
- [42] REN, Jian, Richu WANG, Chaoqun PENG a Yan FENG, 2021. Ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys with high zinc content prepared via powder hot extrusion. *Micron* [online]. **144** [cit. 2023-02-25]. ISSN 09684328. Dostupné z: doi:10.1016/j.micron.2021.103015
- [43] FIDA HASSAN, S., M.T. ISLAM, S. NOUARI, N. AL-AQEELI, M.M.A. BAIG a F. PATEL, 2019. Mg6Zn0.4Ca0.5Cu alloy: Physically blended microalloyed lightweight alloy with significantly high strength and ductility. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. **787**, 1015-1022 [cit. 2023-02-25]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2019.02.166
- [44] LUO, Huan, Jianbo LI, Junliu YE, et al., 2022. Influence of Ti-6Al-4V particles on the interfacial microstructure and strength-ductility synergetic mechanism of AZ91 magnesium alloy. *Materials Characterization* [online]. **191** [cit. 2023-02-26]. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2022.112154
- [45] COBBINAH, Prince V. a Wallace R. MATIZAMHUKA, 2019. Solid-State Processing Route, Mechanical Behaviour, and Oxidation Resistance of TiAl Alloys. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. **2019**, 1-21 [cit. 2023-04-01]. ISSN 1687-8434. Dostupné z: doi:10.1155/2019/4251953

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

HCP	Šesterečná těsně uspořádaná mřížka
$a$	Mřížkový parametr $a$
$c$	Mřížkový parametr $c$
BCC	Prostorově centrovaná kubická mřížka
ASTM	Americká společnost pro testování a materiály
$\alpha(\text{Mg})$	Tuhý roztok hliníku v hořčíku
$\gamma$	Intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$
FCC	Plošně centrovaná kubická mřížka
$\tau$	Intermetalická fáze $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$
$\phi$	Intermetalická fáze $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Zn}_2$
PM	Prášková metalurgie
REP	Metoda atomizace rotující elektrody
PREP	Metoda atomizace rotující elektrody za použití plazmy
CIP	Izostatické lisování za studena
HIP	Izostatické lisování za tepla
PLPS	Slinování s trvalou kapalnou fází
$\theta$	Úhel smáčení
$\gamma_{\text{SL}}$	Povrchové napětí mezi pevnou fází a kapalinou
$\gamma_{\text{LV}}$	Povrchové napětí mezi kapalinou a plynnou fází
$\gamma_{\text{SV}}$	Povrchové napětí mezi pevnou fází a plynnou fází
TLPS	Slinování s přechodnou kapalnou fází
EIGA	Electrode Induction-Melting Gas Atomization
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
EDS	Energiově disperzní spektrometrie
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
WE43-PM	Slitina Mg-4Y-3RE-Zr připravená práškovou metalurgií
WE43-IM	Slitina Mg-4Y-3RE-Zr vyrobená vytlačováním z odlitého ingotu
SBF	Simulovaná tělní tekutina
OM	Optická mikroskopie
XRD	Rentgenová difrakce
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
HV1	Tvrдость podle Vickerse při zatížení 1 kgf
PBS	Fosfátový fyziologický roztok
ICP-AES	Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
TC4	Slitina Ti-6Al-4V