



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PŘÍPRAVA OBJEMOVÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI
Mg-Al METODAMI PRÁŠKOVÉ METALURGIE**

PREPARATION OF Mg-Al BASED BULK MATERIALS VIA POWDER METALLURGY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Zdeněk Jakůbek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Matěj Březina, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1501/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Zdeněk Jakůbek**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Matěj Březina, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Příprava objemových materiálů na bázi Mg–Al metodami práškové metalurgie

Zadání diplomové práce:

Cílem práce je příprava a strukturně–mechanický popis nových lehkých hořčíkových slitin. Dílčím cílem bude rešerše současné problematiky binárních systémů na bázi Mg–Al. Hlavním cílem je pak příprava a charakterizace nových lehkých hořčíkových slitin.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

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

Bc. Zdeněk Jakůbek
student(ka)

Ing. Matěj Březina, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu objemových materiálů na bázi Mg-Al metodami práškové metalurgie. Objemové materiály byly připraveny lisováním za studena, lisováním za studena s následným slinováním, lisováním za studena s následným slinováním a umělým stárnutím, metodou SPS (slinování pomocí jiskrového výboje), metodou SPS s následným rozpouštěcím žíháním, metodou SPS s vytvrzováním. Připravené materiály byly hodnoceny z hlediska mikrostruktury a fyzikálně mechanických vlastností. Vlastnosti připravených materiálů se lišily v závislosti na způsobu přípravy a na obsahu Al. Všechny materiály po tepelném zpracování byly tvořeny tuhým roztok $\alpha(\text{Mg})$, intermetalickou fází $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a MgO . Složení jednotlivých materiálů záviselo na obsahu Al. Slinování metodou SPS vedlo k získání materiálu s lepšími mechanickými vlastnostmi oproti materiálům, jejichž výchozím bodem přípravy bylo lisování za studena.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on preparation of Mg-Al based bulk materials via powder metallurgy. The bulk materials were prepared by cold pressing, cold pressing followed by sintering, cold pressing followed by sintering and artificial aging, SPS (spark plasma sintering), SPS followed by solution annealing, SPS followed by solution annealing and artificial aging. The prepared materials were characterized in terms of microstructure and physical and mechanical properties. The properties of the prepared materials differed depending on the method of preparation and Al content. All materials after heat treatment were consisted of solid solution $\alpha(\text{Mg})$, intermetallic phase $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ and MgO . The composition of the materials depended on Al content. Sintering by the SPS method resulted in material with better mechanical properties compared to materials whose first step of preparation was cold pressing.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořík, hliník, lisování za studena, slinování, SPS, mechanické vlastnosti

KEYWORDS

Magnesium, aluminium, cold pressing, sintering, SPS, mechanical properties

JAKŮBEK, ZDENĚK. *Příprava objemových materiálů na bázi Mg-Al metodami práškové metalurgie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2020. 86 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Matěj Březina, Ph.D.

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

Rád bych poděkoval vedoucímu své diplomové práce Ing. Matěji Březinovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, vstřícnost, trpělivost a čas, který mi věnoval při řešení této práce.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	CÍLE PRÁCE	8
3	LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY	9
3.1	Základní vlastnosti hořčíku	9
3.2	Hořčíkové slitiny.....	10
3.2.1	Značení hořčíkových slitin	11
3.2.2	Vliv legujících prvků na vlastnosti hořčíkových slitin.....	11
3.2.3	Binární systém Mg-Al	12
3.2.4	Slitiny na bázi Mg-Al	13
3.3	Prášková metalurgie.....	14
3.3.1	Příprava práškových směsí	14
3.3.2	Lisování za studena	15
3.3.3	Lisování za tepla	16
3.3.4	Slinování.....	18
3.3.5	SPS.....	24
3.3.6	Vytvrzování	26
4	SOUČASNÝ VÝZKUM	28
4.1	Slitiny Mg-Al připravené běžnými technologiemi práškové metalurgie.....	28
4.2	Slitiny Mg-Al připravené metodou SPS	35
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	49
5.1	Metodika	49
5.2	Základní materiál	50
5.3	Příprava experimentálního materiálu	51
5.3.1	Lisování za studena	51
5.3.2	SPS.....	51
5.3.3	Slinování, rozpouštěcí žíhání a umělé stárnutí	52
5.4	Struktura a vlastnosti připraveného materiálu	53
5.4.1	Lisování za studena	53
5.4.2	Lisování za studena s následným slinováním.....	56
5.4.3	Lisování za studena s následným slinováním a umělým stárnutím.....	60
5.4.4	SPS.....	63
5.4.5	SPS s následným rozpouštěcím žíháním	67

5.4.6	SPS s následným vytvrzováním	70
6	DISKUZE VÝSLEDKŮ	74
7	ZÁVĚRY	80
8	SEZNAM LITERATURY	81
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	86

1 ÚVOD

Čistý hořčík se vyznačuje špatnou tvárností za studena, vysokou reaktivitou (nízkou odolností proti korozi), nízkou pevností, tvrdostí a tažností za laboratorních i zvýšených teplot. Z tohoto důvodu není v průmyslových aplikacích použitelný. Ke zlepšení vlastností hořčíku je potřeba využít legovacích prvků. Nejběžnějšími hořčíkovými slitinami jsou slitiny typu Mg-Al-Zn.

Hořčíkové slitiny nachází uplatnění jako konstrukční materiál zejména v automobilovém a leteckém průmyslu. Vzhledem k nízké měrné hmotnosti hořčíku se jedná o nejlehčí konstrukční materiály, které se ovšem vyznačují vysokou měrnou pevností a dobrou obrobitelností. Díly z hořčíkových slitin se používají v dopravních prostředcích za účelem redukce jejich hmotnosti. To vede k snížení spotřeby paliva a tím i omezení emise plynů škodlivých pro životní prostředí. Některé slitiny hořčíku naopak nacházejí uplatnění v lékařství jako tělní implantáty. V těchto případech se využívá legování biogenními prvky, aby slitina byla biokompatibilní a biodegradabilní. Mechanické vlastnosti jsou podobné vlastnostem lidské kosti.

Prášková metalurgie umožňuje připravit materiály takových struktur a mechanických vlastností, které nejsou dosažitelné konvenčními technikami. Technika umožňuje přípravu materiálů rozmanitých tvarů o přesných rozměrech. Není tedy potřeba dalšího obrábění, což vede k úspoře času, materiálu i energií. Během technik práškové metalurgie nikdy nedochází k úplnému roztavení základního práškového materiálu, díky čemuž může mít konečný produkt jemnozrnnou strukturu. Volbou techniky a procesních parametrů může být také řízena výsledná pórovitost materiálu. Produkty rozličných vlastností pak nacházejí uplatnění v různých odvětvích průmyslu.

2 CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem diplomové práce je příprava a charakterizace nových hořčíkových slitin na bázi Mg-Al. Dílčím cílem je řešerše současné problematiky binárních systémů na bázi Mg-Al. K přípravě slitin budou využity různé metody práškové metalurgie, jako je lisování za studena, SPS, slinování a vytvrzování (rozpuštěcí žíhání + umělé stárnutí). Připravené slitiny budou charakterizovány z hlediska struktury a fyzikálně mechanických vlastností. Dále bude zhodnocen vliv obsahu hliníku a vliv způsobu přípravy hořčíkových slitin na všechny zkoumané aspekty.

3 LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY

3.1 Základní vlastnosti hořčíku

Hořčík je hojně se vyskytující stříbrolesklý nepolymorfní kov. Je obsažen v zemské kůře, ale i v mořské vodě, zejména ve formě $MgCl_2$ a $MgSO_4$. Vyznačuje se vysokou reaktivitou, proto se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách (např. dolomit – $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, magnezit – $MgCO_3$, karnalit – $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, bischofit – $MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Vykazuje vysokou afinitu ke kyslíku. Na suchém vzduchu se pokrývá vrstvou MgO , která zpomaluje další oxidaci. Výroba Mg musí být tedy prováděna v inertní atmosféře, což zvyšuje jeho cenu. S vodou reaguje za vzniku $Mg(OH)_2$. Významné vlastnosti čistého Mg jsou uvedeny v tab. 3.1 [1, 2, 3].

Tab. 3.1: Fyzikální a chemické vlastnosti čistého Mg [3, 4]

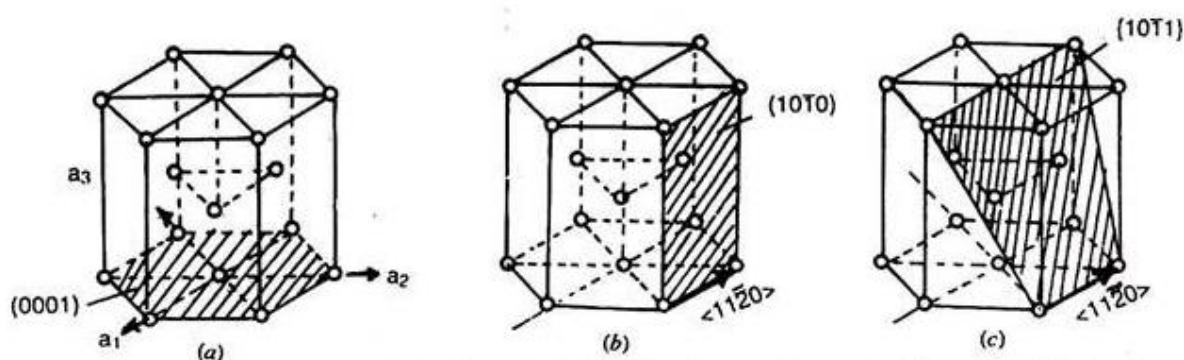
Teplota tání	650 °C
Teplota varu	1090 °C
Standardní elektroodový potenciál	-2,372 V
Mřížkový parametr c	0,52105 nm
Mřížkový parametr a	0,32092 nm
Osový poměr c/a	1,6236
Změna objemu při tuhnutí	4,2 %
Změna objemu při chlazení z 650 °C na 20 °C	5 %

Hořčík vyniká svou nízkou měrnou hmotností ($1,738 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) a zároveň vysokou měrnou pevností, což z něj činí nejlehčí konstrukční kov. Díky nízkému modulu pružnosti (45 GPa) má vysokou schopnost útlumu vibrací. Čistý Mg je však kvůli nedostatečným mechanickým vlastnostem (viz tab. 3.2) a nízké korozní odolnosti nevhodný materiál pro zátěžové konstrukce. Hořčík krystalizuje v hexagonálním nejtěsnějším uspořádání (HCP), což způsobuje, že jeho tvárnost za studena je špatná. Při mechanickém zatížení se hořčík deformuje dvojčatěním, což může vést k následnému křehkému interkrystalickému lomu v rovině dvojčatění. Ke skluzu pohybem dislokací a k lomu jinak dochází v bazálních rovinách $\{0001\}$ ve směru $\langle 11 \bar{2} 0 \rangle$. Zvýšením teploty nad 225 °C dochází k aktivaci dalších skluzových systémů v bazálních rovinách. Nejlepší tvárnosti se dosahuje při teplotách 300–400 °C, kdy jsou aktivovány skluzové systémy v prizmatických a pyramidálních rovinách (obr. 3.1) [1, 3, 4, 5].

Kromě výroby lehkých hořčíkových slitin může být hořčík použit jako redukční činidlo k výrobě titanu, k dezoxidaci nebo odsíření ocelí nebo jako katodická protikorozní ochrana kovových konstrukcí. V neposlední řadě se uplatňuje jako významný legující prvek slitin hliníku. Své upotřebení nachází i v pyrotechnice [1, 2].

Tab. 3.2: Mechanické vlastnosti čistého Mg [4]

Forma zpracování	Pevnost v tahu [MPa]	Mez kluzu v tahu [MPa]	Mez kluzu v tlaku [MPa]	Prodloužení [%]
odlévání	90	21	21	2–6
extruze	165–205	69–105	34–55	5–8
válcování	180–220	115–140	115–140	2–10
žihání	160–195	90–105	69–83	3–15

**Obr. 3.1:** Skluzové systémy Mg, a) bazální skluz, b) prizmatický skluz, c) pyramidální skluz [6]

3.2 Hořčíkové slitiny

Legováním hořčíku lze získat slitiny s lepšími užitnými vlastnostmi. Největší předností hořčíkových slitin je jejich nízká měrná hmotnost ($1,76\text{--}1,99\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), která je přibližně o třetinu nižší než v případě slitin hliníku se srovnatelnou pevností. Další výhodou je velmi dobrá obrobitelnost. Slitiny hořčíku se nejčastěji zpracovávají odléváním. Hořčík je však za zvýšených teplot vysoce reaktivní, proto je nutno využít při jeho tepelném zpracování ochranné atmosféry (SO_2 , SF_6 nebo N_2) nebo rafinačních solí (chloridy alkalických kovů a kovů alkalických zemin), které zabraňují jeho oxidaci. Další nevýhodou je nízká odolnost proti korozi [3, 7].

3.2.1 Značení hořčkových slitin

Hořčkové slitiny jsou standardně značeny podle americké normy ASTM (American Society for Testing and Materials). Označení legujících prvků je uvedeno v tab. 3.3. Tyto symboly jsou v zápisu následovány zaokrouhlenými čísly, které udávají obsah legujících prvků. Například slitina s označením AZ31 obsahuje 3 hm. % hliníku a 1 hm. % Zn [3, 8].

Tab. 3.3: Označení legujících prvků v hořčkových slitinách podle normy ASTM [3, 8]

Symbol	Legující prvek	Symbol	Legující prvek
A	Hliník (Al)	N	Nikl (Ni)
B	Bismut (Bi)	P	Olovo (Pb)
C	Měď (Cu)	Q	Stříbro (Ag)
D	Kadmium (Cd)	R	Chrom (Cr)
E	Kovy vzácných zemin (RE)	S	Křemík (Si)
F	Železo (Fe)	T	Cín (Sn)
H	Thorium (Th)	V	Gadolinium (Gd)
J	Stroncium (Sr)	W	Yttrium (Y)
K	Zirkonium (Zr)	X	Vápník (Ca)
L	Lithium (Li)	Y	Antimon (Sb)
M	Mangan (Mn)	Z	Zinek (Zn)

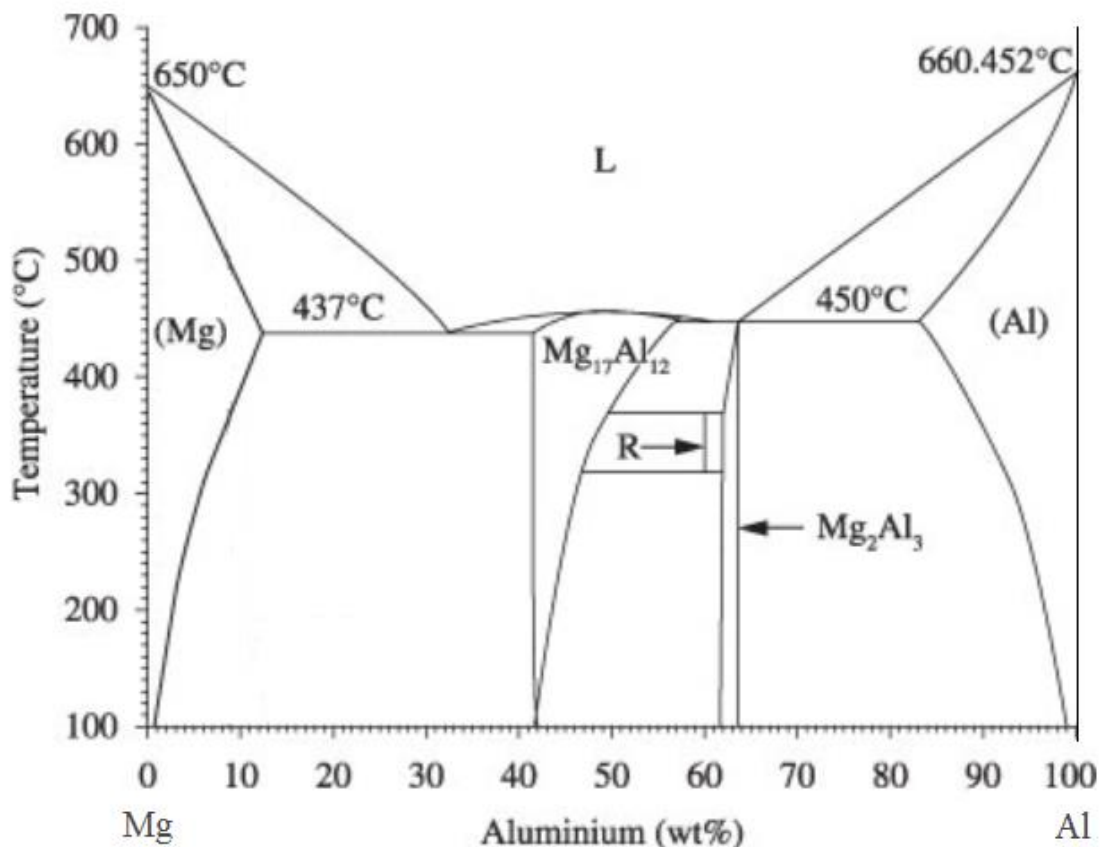
3.2.2 Vliv legujících prvků na vlastnosti hořčkových slitin

Hliník je legující prvek s nejpříznivějším efektem na vlastnosti hořčkových slitin. Zlepšuje jejich pevnost i tvrdost, navíc usnadňuje jejich slévateľnost. Slévářenské slitiny obvykle obsahují 3–9 hm. % Al. Na povrchu výrobků se tvoří oxid hlinitý, který má ochranný účinek. Slitiny obsahující více než 6 hm. % Al jsou dobře tepelně vytvrditelné. Ke slitinám Mg-Al se často přidává zinek, který zlepšuje slévateľnost, pevnost slitin a také mírně zvyšuje odolnost vůči korozi. U hořčkových slitin s vyšším obsahem Al způsobuje vznik mikropórů. U hořčkových slitin se zinkem (Mg-Zn) je obvyklou přísadou zirkonium, které se přidává v množství 0,2 až 0,7 hm. % za účelem zjemnění zrn, a tím i ke zlepšení pevnostních charakteristik. Malým přídatkem beryllia (0,001 až 0,2 hm. % Be) lze snížit náchylnost k oxidaci při tavení, odlévání a svařování. Odolnost vůči oxidaci může být také zvýšena malým přídatkem vápníku (do 0,2 hm. % Ca). Přídatkem nad 0,2 hm. % Ca naopak odolnost proti korozi zhoršuje. Vápník se využívá i ke zvýšení creepové odolnosti. K legování lze rovněž využít lithium, které se vyznačuje dobrou rozpustností v hořčíku (až do 5,5 hm. % při 588 °C). Díky nízké hustotě lithia ($0,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) je možno redukovat hmotnost hořčkových slitin. Pokud je obsah lithia větší než 11 hm. %, dochází tvorbě β fáze s tělesně centrovanou kubickou mřížkou (BCC), jejíž přítomnost napomáhá k lepší tvárnosti slitiny. Nevýhodou je ovšem snížení pevnosti. Významnou přísadou je mangan, který sice významně neovlivňuje pevnostní vlastnosti hořčíku, ale značně zlepšuje korozní odolnost. Mangan totiž tvoří s nečistotami (železo a další těžké kovy) intermetalické fáze (např. Al_6MnFe , Al_3MnFe),

keré mohou být ze slitiny odstraněny v průběhu tavení. Každopádně tyto fáze již nezpůsobují korozi. Mn se přidává v malém množství, protože je v Mg málo rozpustný. U slitin Mg-Al se rozpustnost Mn v Mg ještě snižuje. Použitím cínu se zlepšuje kujnost. Stříbro, křemík i kovy vzácných zemin zlepšují mechanické vlastnosti za zvýšených teplot. Creepová odolnost může být kromě vápníku vylepšena také prostřednictvím křemíku, thoria nebo yttria. Křemík však mírně snižuje odolnost proti korozi. Negativní efekt na hořčikové slitiny má železo, nikl a měď, které již v malém výrazně snižují korozi odolnost. Z tohoto důvodu by se ve slitinách nemělo vyskytovat více než 0,05 hm. % Cu, 0,005 hm. % Fe a 0,005 hm. % Ni [3, 4, 7, 9].

3.2.3 Binární systém Mg-Al

Z binárního diagramu Mg-Al (obr. 3.2) je patrná dobrá rozpustnost Al v Mg, která při eutektické teplotě 437 °C dosahuje maximální hodnoty 12,7 hm. %. Snižováním teploty dochází k poklesu rozpustnosti až k 1 hm. % při pokojové teplotě. Eutektikum je tvořeno tuhým roztokem $\alpha(\text{Mg})$ a intermetalickou fází $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, která se vyznačuje vyšším modulem pružnosti, vyšší tvrdostí, ale i křehkostí oproti čistému Mg. Intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ má (stejně jako Al) plošně centrovanou kubickou mřížku (FCC) a liší se tedy strukturně od tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ s HCP [3, 4, 10].



Obr. 3.2: Binární diagram Mg-Al [11]

3.2.4 Slitiny na bázi Mg-Al

Mg-Al-(Zn, Mn)

Slitiny typu Mg-Al-Zn (označení AZ) jsou nejrozšířenějšími hořčíkovými slitinami. Jsou vhodné jak pro odlévání, tak i pro tváření. Je v nich obvykle obsaženo 2–9 hm. % Al a 0,5–3 hm. % Zn, přičemž slitiny obsahující více než 6 hm. % Al jsou tepelně vytvrditelné. S rostoucím obsahem zinku roste velikost zrna a klesá tažnost i houževnatost slitiny, proto se obsah Zn pohybuje nejčastěji okolo 1 hm. %. Malý přídavek manganu slouží ke zvýšení korozní odolnosti. Slitiny jsou tvořeny zejména tuhým roztokem $\alpha(\text{Mg})$ a eutektikem $\alpha(\text{Mg}) + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ se v závislosti na obsahu Al a rychlosti chlazení (popřípadě podmínkách precipitačního vytvrzování) může vytvářet jak spojitě, tak i nespojitě. Nespojitý precipitát má lamelární strukturu a běžně se tvoří na hranicích zrn, zatímco spojitý vzniká přímo uvnitř zrn. Často dochází k tomu, že se ve slitině objevují oba typy precipitátů. Obsah a rozložení intermetalické fáze pak ovlivňuje mechanické vlastnosti připravených slitin. Zinek se převážně rozpouští v hořčíku, popřípadě dochází k tvorbě intermetalické fáze $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Zn}_3$ (pokud platí, že Zn/Al je 1/3). Tradiční slitinou pro tlakové lití je tzv. elektron, který obsahuje 7–10 hm. % Al. Mezi další významné slitiny patří AZ31, AZ61, AZ63 a AZ91 [1, 2, 3, 12, 13].

Slitiny se zvýšeným obsahem manganu (0,2–0,6 hm. %) a zároveň sníženým obsahem zinku (do 0,2 hm. %) mají vyšší tažnost a houževnatost. Nejběžnější slitiny tohoto typu nesou označení AM20, AM50 a AM60 [3].

Mg-Al-Si

Jedná se o slitiny, které se vyznačují zlepšenými mechanickými vlastnostmi za zvýšených teplot a vyšší odolnosti proti creepu. Kromě intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ještě dochází k tvorbě intermetalické fáze Mg_2Si , která vykazuje dobrou stabilitu za zvýšených teplot. Teplota tání této fáze je 1085 °C, zatímco fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ taje již při 455 °C. Mezi typické zástupce patří slitiny AS21 a AS41 [2, 3].

Mg-Al-Ca

Tyto slitiny se vyznačují lepšími mechanickými vlastnostmi za zvýšených teplot. Tvorba intermetalických fází je závislá na poměru Ca/Al. Je-li poměr Ca/Al roven přibližně 4/5, dochází ke vzniku precipitátů Mg_2Ca a Al_2Ca . Jedná se tedy o Lavesovy fáze, které se vyznačují vysokou tvrdostí. Na druhou stranu jsou velmi křehké, což může negativně ovlivňovat ostatní mechanické vlastnosti slitin. Pokud obsah Al výrazněji převyšuje obsah Ca, dochází výhradně k tvorbě precipitátu Al_2Ca . Obě fáze se vyskytují v okolí hranic zrn a jejich obsah roste s koncentrací příměsí a rostoucím poměrem Ca/Al [2, 3, 14].

Mg-Al-RE

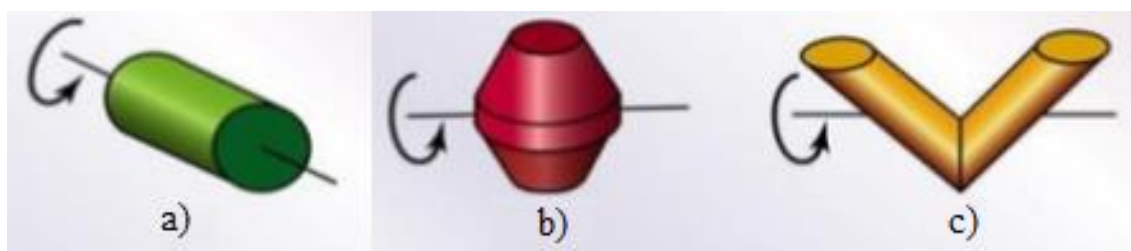
Podobně jako slitiny typu Mg-Al-Ca vynikají dobrými vlastnostmi za zvýšených teplot a odolnosti vůči creepu. Tvorba fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ je v těchto slitinách značně omezena. Místo ní vznikají intermetalické fáze typu Al-RE (RE = kovy vzácných zemin). Příprava těchto slitin vyžaduje rychlé chlazení, aby bylo zabráněno vzniku hrubých precipitátů Al_2RE [2, 3].

3.3 Prášková metalurgie

Prášková metalurgie je technika, která se zabývá přípravou kovů, kovových slitin, ale i nekovových výrobků z práškového materiálu. Během procesu nedochází k úplnému roztavení hlavních složek. Připravené výrobky mají svůj konečný tvar a z velké části i konečné vlastnosti. Jednou z výhod této technologie je právě tvarová rozmanitost a rozměrová přesnost výrobků, které pak není potřeba dále obrábět. Materiály připravené práškovou metalurgií v mnoha případech dosahují lepších vlastností než materiály připravené konvenčními technologiemi. Díky tomu pak tyto výrobky nacházejí uplatnění v automobilovém a leteckém průmyslu a ve strojírenství [12].

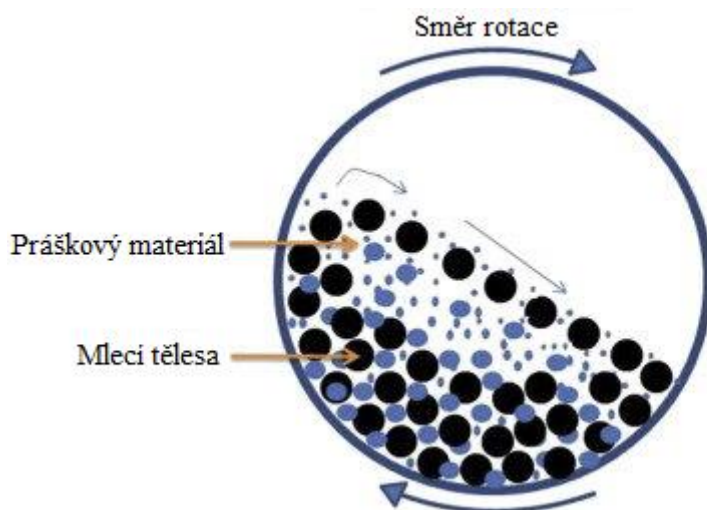
3.3.1 Příprava práškových směsí

Pro homogenizaci práškových směsí se využívají míchací zařízení, jako je válcová míchačka, V-mixér nebo dvojitý kuželový mixér (obr. 3.3). Aby byla účinnost těchto zařízení co největší, měl by prášek zaujímat 50–60 % objemu mixéru. Volba doby míchání, rychlosti míchání i dalších procesních parametrů závisí na typu použitého mixéru a na vlastnostech míchaného práškového materiálu. Míchání se často provádí za kontrolovaných podmínek (použití inertní atmosféry nebo kapalného média), aby bylo zabráněno kontaminaci prášku [15, 16, 17].



Obr. 3.3: Schéma míchacích zařízení, a) válcová míchačka, b) dvojitý kuželový mixér, c) V-mixér [18]

Pro přípravu práškových slitin lze využít mechanické legování. Princip metody spočívá v mletí práškové směsi ve vysokoenergetických kulových mlýnech. Během procesu dochází ke srážkám mezi mlecími tělesy (obvykle ve tvaru koulí) a práškovými částicemi (obr. 3.4). To vede k jejich plastické deformaci, spojování prostřednictvím studených svarů a rozměňování. Tyto dílčí děje se opakují až do dosažení rovnovážného stavu, kdy všechny částice ve směsi mají stejné složení, které odpovídá poměru prvků ve výchozí práškové směsi. S časem dochází také ke zmenšování velikosti částic. K získání materiálu požadovaných vlastností je opět potřeba optimalizovat procesní parametry, jako je rychlost, doba a teplota mletí, mlecí atmosféra, poměr hmotností mlecích těles a práškových částic a další [19, 20].

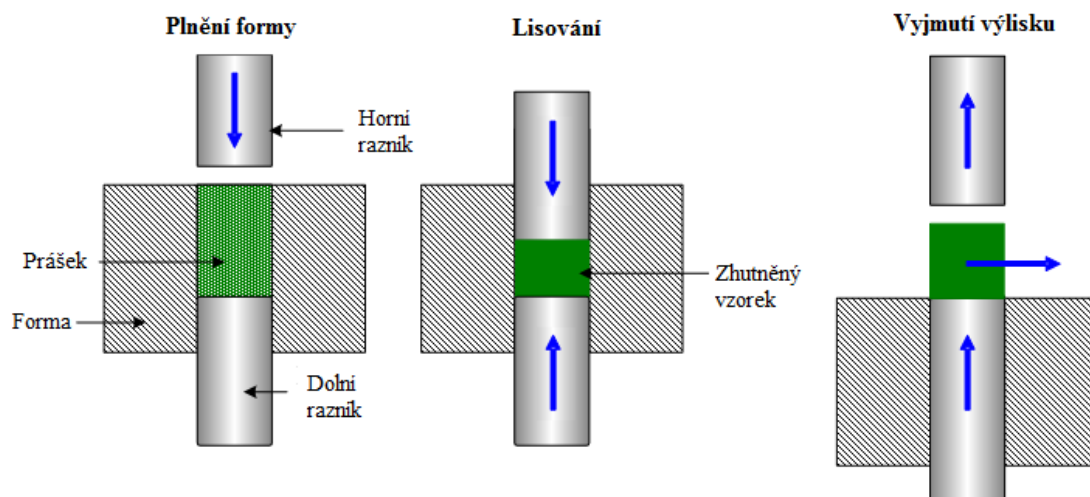


Obr. 3.4: Schéma mletí v kulovém mlýně [21]

3.3.2 Lisování za studena

Jedná se o proces, při kterém dochází ke zhutňování práškového materiálu prostřednictvím vnějších tlakových sil. Výsledkem je kompaktní výlisek, který může v závislosti na aplikovaném tlaku dosahovat až 90 % teoretické hustoty. Výlisek má rozměry a tvar konečného produktu. Proto je nutno umístit do lisovací formy takové množství práškové směsi, aby byly požadované aspekty splněny. Obvykle je výlisek určen k následnému tepelnému zpracování, tudíž je potřeba brát v úvahu i smrštění, ke kterému dojde během této operace [16, 22].

Lisování může být prováděno dvěma způsoby, a to jednosměrně nebo obousměrně (obr. 3.5). V případě jednosměrného lisování dochází pouze k pohybu horního razníku, zatímco dolní razník je stacionární. U obousměrného lisování se oba razníky pohybují proti sobě. Lisovací tlak je zpravidla nastaven na hodnotu v rozmezí 150–900 MPa. Během lisování se nejdříve přeuspořádávají částice, díky čemuž dochází k zaplnění dutin, a tedy i k snížení porozity. Dále dochází k plastické deformaci, popřípadě až k rozměňování částic, což vede k nárůstu specifické plochy. Mezi částicemi roste adheze, což vede až k tvorbě mechanického spoje mezi nimi. Tyto jevy mají pozitivní vliv na proces slinování, a tím i na konečné vlastnosti finálního produktu. Ani jeden ze způsobů lisování však nezaručuje rovnoměrné rozložení hustoty ve výlisku. Tření částic o stěny formy totiž způsobuje, že se tlak nepřenáší rovnoměrně. K omezení tření lze využít různá maziva. U jednosměrného lisování je zvýšený tlak v blízkosti horního razníku a u stěn formy. V případě obousměrného lisování je hustota ve výlisku rozložena rovnoměrněji. Avšak nejvyšší tlak na částice práškového materiálu působí v blízkosti obou razníků, a proto je v těchto místech i vyšší hustota [16, 22, 23].

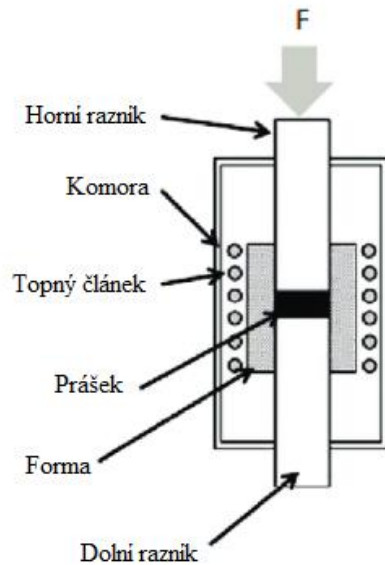


Obr. 3.5: Schéma lisování za studena [24]

Rovnoměrné hustoty lze dosáhnout využitím izostatického lisování. Prášek se umístí do flexibilní pryžové formy. Tato forma je následně prostřednictvím tlakového média vystavena tlaku až 400 MPa v tlakové nádobě. Jako stlačovací médium se u izostatického lisování za studena nejčastěji využívá olej nebo voda. Při této technice je tlak aplikován rovnoměrně všemi směry a nedochází ke ztrátám třením o stěny formy. Tato metoda také poskytuje získání vylisku s vyšší hustotou (až 95 % teoretické hustoty) než je tomu u ostatních lisovacích technik prováděných za studena. Dále umožňuje výrobu tvarově složitějších vylisků ovšem s horší kvalitou povrchu a nižší rozměrovou přesností. Vylisky připravené za studena jsou obvykle dále slinovány za účelem získání dobrých mechanických vlastností [16, 22, 23, 25].

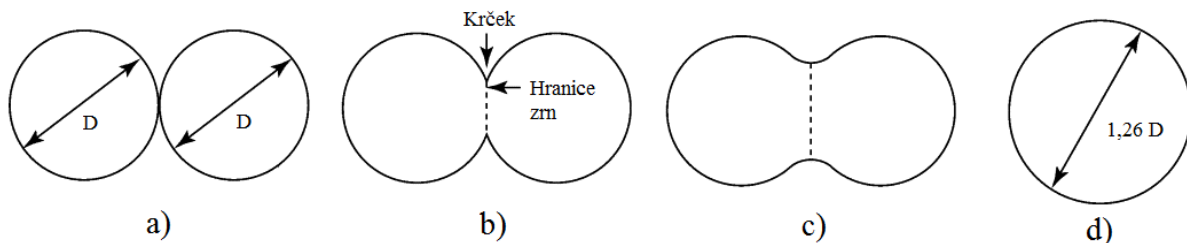
3.3.3 Lisování za tepla

Při této technice je práškový materiál vystaven zároveň působení tlaku i tepla (obr. 3.6). Nejdříve je forma s práškem vyhřívána na teplotu, která je nižší než teplota tání práškového materiálu (70–90 % teploty tání). Během toho je materiál stlačován požadovaným tlakem prostřednictvím razníků. Posledním krokem je chlazení, které také probíhá za stálého tlaku. Celý proces se provádí ve vakuu nebo v ochranné atmosféře (dusík, vodík nebo oxid uhelnatý u grafitových lisovnic), aby bylo zabráněno oxidaci. K ohřevu se používají indukční nebo elektrické ohříváče. Pokud je prováděn ohřev do 600 °C využívají se lisovnice z nástrojové oceli. Do 900 °C jsou vhodné lisovnice ze slitin kobaltu nebo ze slitin niklu. Pro vyšší teploty je nutno použít lisovnice z grafitu [5, 16, 22, 23].



Obr. 3.6: Schéma lisování za tepla [26]

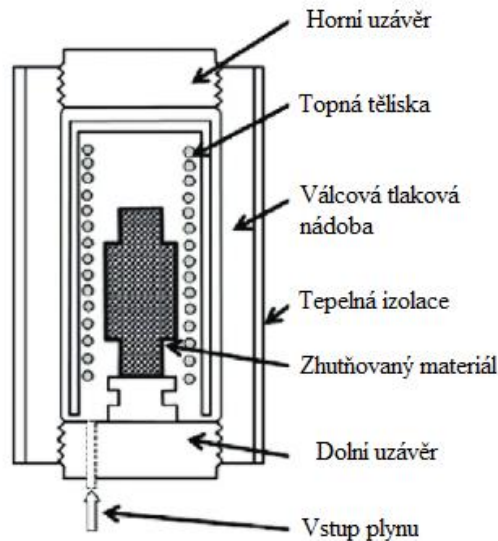
Při lisování se částice uspořádávají, zvětšuje se mezi nimi kontakt a dochází k plastické deformaci. To přispívá k urychlení procesu slinování, jehož hnací silou je samo o sobě snižování povrchové energie, tedy zmenšování měrného povrchu. Když je mezi částicemi dostatečná adheze může se začít uplatňovat difúze. Nejdříve dochází k povrchové difúzi, která se projevuje vznikem krčků mezi částicemi. Velikost krčků se zvětšuje s časem až v určitém okamžiku dojde k objemové difúzi, hranice mezi zrny přestane být patrná a vznikne nové homogenní zrno (obr. 3.7). Zvýšená teplota způsobuje, že práškové částice měknou (zvyšuje se jejich plasticita), což celý proces usnadňuje [5, 22, 27].



Obr. 3.7: Schéma průběhu slinování dvou sférických částic, a) adheze, b) vznik krčku, c) růst krčku, d) vznik nového zrna [28]

Použitím kombinace tlaku a tepla se eliminuje vliv velikosti a tvaru částic na vlastnosti finálního výlisku, což je výhodou oproti tomu, kdy je lisování a slinování odděleno do dvou nezávislých procesů. Faktory, které ovlivňují vlastnosti výlisku, jsou pak teplota, tlak, doba procesu a atmosféra. Zejména teplota a tlak určují rozsah a rychlost změn ve struktuře materiálu. Lisování za tepla vede k získu materiálů dosahujících takřka teoretické hustoty. To souvisí i se zlepšením mechanických vlastností, jako je pevnost a tvrdost výlisku. Tato technologie umožňuje i přípravu výlisků z obtížně lisovatelných a slinovatelných prášků [5, 22, 24].

Na podobném principu jako izostatické lisování za studena funguje i izostatické lisování za tepla. Vzhledem k aplikaci vysokých teplot se při této technice místo pryžové formy používá forma plechová. Jako stlačovací médium se místo kapalin volí inertní plyn, a to argon nebo helium. Práškový materiál se ohřívá společně s atmosférou plynu. Po dosažení požadované teploty se nastaví tlak plynu působícího na kovovou formu. Při této metodě se běžně aplikují tlaky v rozmezí 100–300 MPa a teploty do 2 000 °C. Výhodou je možnost přípravy výlisků tvrdých špatně zpracovatelných materiálů za současného dosažení nulové porozity a jemného zrna [5, 16].



Obr. 3.8: Schéma izostatického lisování za tepla [26]

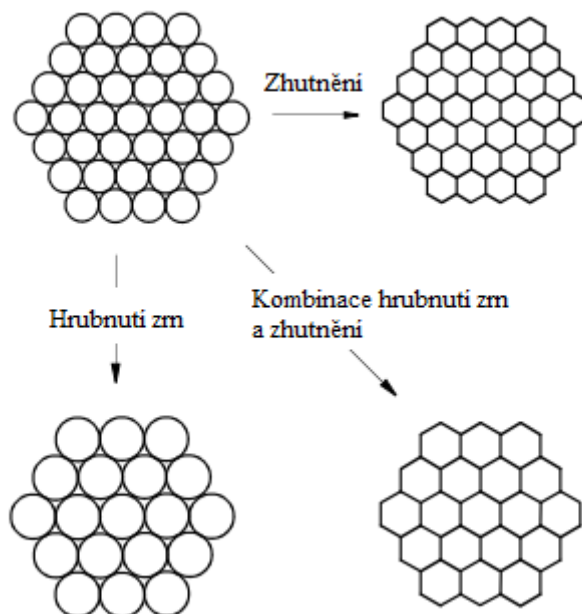
3.3.4 Slinování

Při slinování dochází k tepelnému zpracování práškového kompaktu. Práškové polotovary připravené za studena obvykle nemají dostatečné mechanické vlastnosti, proto se přikračuje k využití této metody. Slinování vede ke zvýšení soudržnosti výlisku a zlepšení jeho mechanických vlastností. Materiál získává požadovanou mikrostrukturu, tedy požadovanou hustotu, velikost zrn, velikost a distribuci pórů nebo jiných fází. Častým cílem tohoto procesu je příprava materiálu o teoretické hustotě a jemnozrnné struktuře. Během slinování se uplatňují mechanismy přenosu hmoty (zejména difúze), díky kterým se zvětšují styčné plochy mezi částicemi a vytvářejí slitiny v místech kontaktu (u heterogenních materiálů). Rozsah změn je závislý na volbě procesních parametrů. Mezi nejvýznamnější parametry patří teplota, čas a atmosféra slinování. Slinování vždy probíhá za teploty, která je nižší než teplota tání hlavní složky. Volba teploty také ovlivňuje, zda bude slinování probíhat pouze v tuhé fázi nebo v přítomnosti kapalně fáze. K přítomnosti kapalně fáze dochází, pokud zvolená teplota převyšuje teplotu tání některé ze složek obsažených v systému [22, 29, 30].

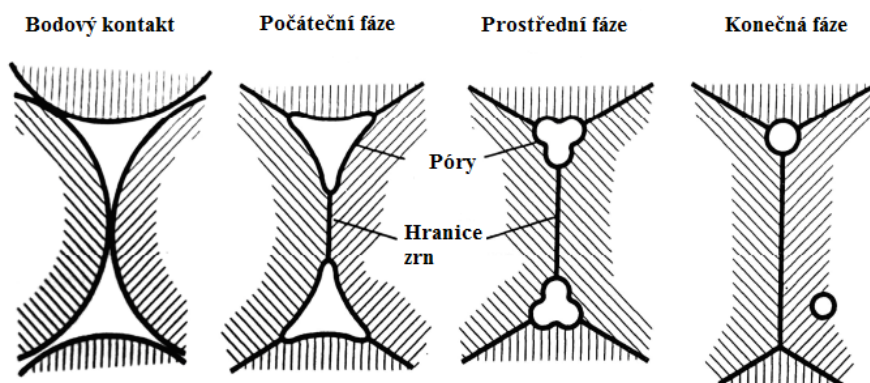
Slinování se provádí ve vsádkových (skříňových, zvonových) nebo kontinuálních (s pásovým nebo válečkovým dopravníkem) pecích s ochrannou atmosférou. Volba a regulace ochranné atmosféry je důležitá, protože slouží k zabránění oxidace materiálu. Pro velkoobjemovou výrobu se používají kontinuální pece, přičemž materiál prochází třemi hlavními zónami. V první zóně dochází k předehřevu, který slouží k odstranění zhutňovacích maziv (vosků, stearátů apod.) z práškového kompaktu. Tyto maziva se rozkládají přibližně při teplotách nad 220 °C, ale teplota předehřevu musí být vyšší, aby došlo k jejich úplnému odstranění před vstupem do další zóny. Rychlost ohřevu musí být regulována, aby bylo zamezeno tvorbě prasklin v důsledku rozpouštění a odpařování maziv. V druhé zóně se dosahuje maximální (slinovací) teploty a dochází ke slinování. V poslední zóně dochází k ochlazení slinutého kompaktu na teplotu, při které nedochází k jeho oxidaci na vzduchu [15, 16].

Slinování v tuhé fázi

Jedná se o tepelně aktivovaný proces, který prostřednictvím transportních mechanismů umožňuje spojování práškových částic, a tím i zvýšení soudržnosti celého kompaktu. Všechny složky se v průběhu procesu nachází v tuhé fázi. V případě jednosložkové soustavy se tedy jedná o jediný způsob slinování. Hnací silou slinování je snižování celkové povrchové energie. Čím jsou částice práškového materiálu jemnější, tím větší je celková povrchová energie systému, což souvisí s nárůstem rychlosti slinování. Při slinování dochází k redukci měrného povrchu (povrchové energie), což se projevuje zhutněním (snížením pórovitosti) a růstem (hrubnutím) zrn (obr. 3.9). Průběh slinování lze rozdělit do 3 částí. V počáteční části se částice přibližují a postupně se mezi nimi vytvářejí krčky, které dále narůstají. V této fázi dochází k 2–3% smrštění. Prostřední stádium je spojeno s největším smrštěním a tvorbou polyedrické struktury. Dochází ke zmenšování rozměrů pórů, které se vyskytují ve formě souvislých válcovitých pórů (otevřené póry). V poslední fázi dochází vlivem zvětšování hranic zrn ke vzniku uzavřených pórů (obr. 3.10), které mohou dále zanikat. V prostředním a posledním stádiu může docházet k hrubnutí zrn (zanikají hranice mezi zrny a vznikají nová větší zrna). K tomuto jevu snadněji dochází, pokud je v systému široká distribuce velikostí zrn. Rychlost dějů probíhajících při slinování je závislá na teplotě. S rostoucí teplotou se zvyšuje pohyblivost atomů, což urychluje transportní procesy, na kterých je slinování založeno. Transport hmoty je zprostředkován povrchovou difúzí, difúzí hranicemi zrn, objemovou difúzí, evaporací a kondenzací a plastickým tokem (pohybem dislokací) [22, 29, 30, 31, 32].



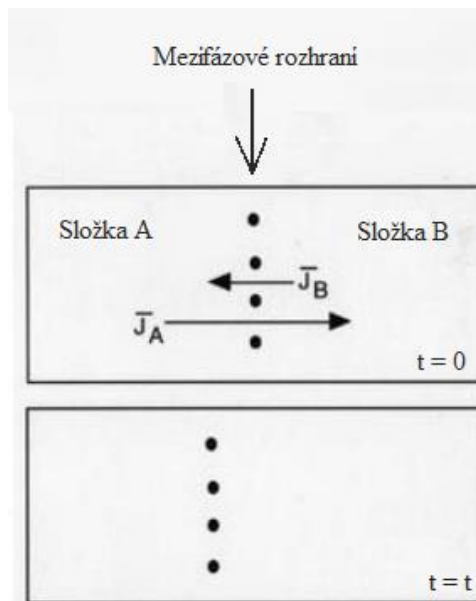
Obr. 3.9: Základní jevy snižující povrchovou energii systému při slinování [29]



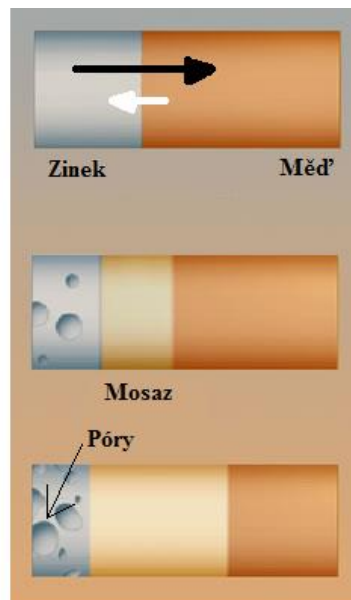
Obr. 3.10: Schéma zmenšování pórů v průběhu slinování [33]

Při slinování vícekomponentních systémů může docházet ke vzniku tuhých roztoků a intermetalických sloučenin, jejichž přítomnost může kladně, ale i negativně ovlivnit vlastnosti produktu. V průběhu slinování se, kromě již zmíněných mechanismů, uplatňuje heterogenní difúze, jejíž princip spočívá ve vyrovnání koncentračního gradientu, což vede k přiblížení k rovnovážnému stavu, a tedy ke snížení volné energie systému. Heterogenní difúze může narušovat proces smršťování. Jednotlivé složky mají různé difúzní koeficienty, což může například znamenat, že rychlost difúze složky A do složky B bude výrazně vyšší než rychlost difúze složky B do složky A. V důsledku toho se pak ve složce A tvoří póry, zatímco složka B zvětšuje svůj objem. Dále také dochází k posunu mezifázového rozhraní směrem ke složce s vyšším difúzním koeficientem, tedy ve výše popsaném příkladu ke složce A (obr. 3.11). Tento jev se označuje jako Kirkendallův efekt. Vyšší difúzní koeficient má obvykle složka s nižší teplotou tání. Příkladem může být systém Cu-Ni (Cu má vyšší difúzní koeficient), kdy v mědi vznikají póry a částice niklu nabírají na objemu. V systému Zn-Cu (obr. 3.12) vzniká na rozhraní nová fáze (mosaz), která se tvoří ve směru pohybu

atomů složky s vyšším difúzním koeficientem (Zn). Kromě heterogenní difúze ($A \leftrightarrow B$) probíhá i samodifúze jednotlivých složek ($A \rightarrow A$, $B \rightarrow B$). Rychlosti těchto difúzí se opět liší, což způsobuje rozdílnou rychlost nárůstu krčků mezi částicemi. Kvůli tomu může v materiálu vznikat napětí, které vede k plastické deformaci nebo i k oddělování částic. Vliv na vlastnosti připraveného materiálu mají i koeficienty teplotní roztažnosti jednotlivých fází. Rozdílné koeficienty teplotních roztažností mohou při chlazení materiálu způsobit vznik trhlin na mezifázových rozhraních [22, 30, 34, 35].



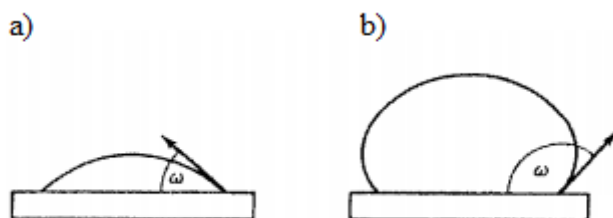
Obr. 3.11: Znárodnění posunu mezifázového rozhraní v důsledku Kirkendallova efektu [36]



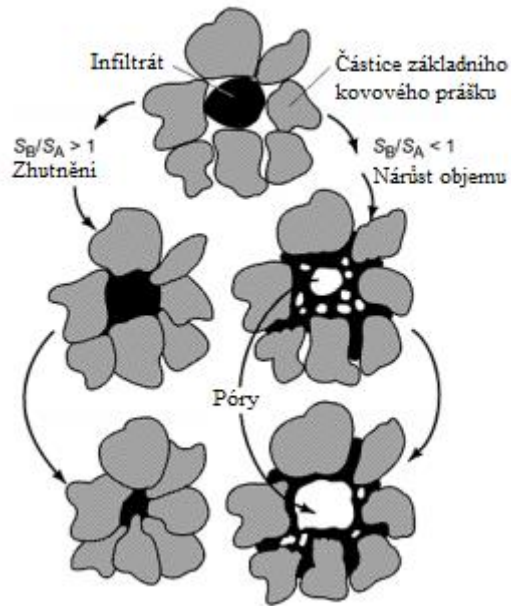
Obr. 3.12: Kirkendallův efekt v systému Zn-Cu [37]

Slinování v přítomnosti kapalné fáze

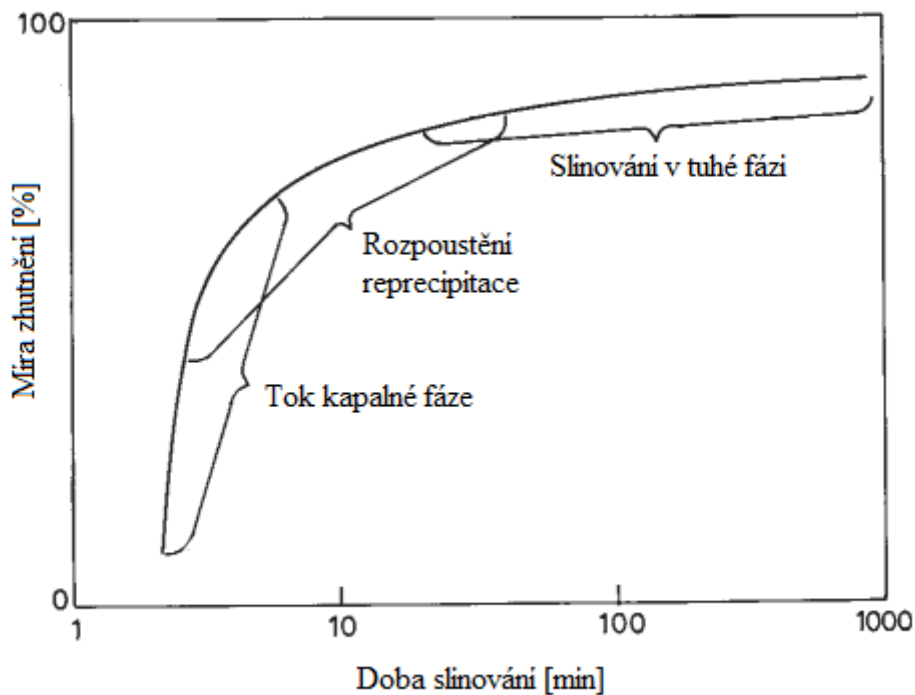
Na rozdíl od slinování v tuhé fázi se v systému kromě pevné fáze nachází také fáze kapalná. V porovnání se slinováním v tuhé fázi se jedná o rychlejší proces, jehož průběh lze rozdělit do tří částí. Nejdříve dochází k ohřevu práškového materiálu na slinovací teplotu, při které vzniká kapalná fáze. Tokem kapalné fáze dochází k přeuspořádávání částic v systému, smáčení povrchu pevných částic a vyplňování pórů účinkem kapilárních sil. Zaniká rozhraní pevná fáze-plyn a vzniká rozhraní pevná fáze-kapalná fáze, čímž se snižuje povrchová energie. Smáčivost tuhé fáze by měla být co největší, tedy úhel smáčivosti ω by měl být menší než 90° , v ideálním případě se blížit 0° (obr. 3.13). Pokud je úhel smáčení větší než 90° , tak tavenina neproniká mezi práškové částice a dochází k její izolaci. Tavenina není v systému homogenně rozložena a její účinek je omezen. V případě, že je smáčivost vyhovující, realizuje se transport taveniny skrz celý základní materiál. V druhé části dochází k rozpouštění a opětovnému srážení pevné fáze (reprecipitace), což vede ke zvětšování velikosti zrn a nárůstu zhutnění. Je tedy důležité, aby pevná fáze byla rozpustná ve fázi kapalné. To umožňuje lepší spojení zrn, a tím i vyšší zhutnění (obr. 3.14 vlevo). Oproti tomu je nežádoucí, aby byla kapalná fáze dobře rozpustná ve fázi pevné. Kapalná fáze difunduje dovnitř zrn, přičemž za sebou zanechává poměrně velké póry, což má za následek zvětšení objemu (obr. 3.14 vpravo). Tyto póry jsou v dalších částech slinovacího procesu obtížně odstranitelné. Z tohoto důvodu se zavádí parametr rozpustnosti, což je poměr mezi rozpustností pevné fáze ve fázi kapalné a rozpustností kapalné fáze ve fázi pevné. Pokud je tento poměr menší než 1, dochází k nárůstu objemu. V opačném případě dochází k žádoucímu zhutnění. V poslední části dochází ke slinování v tuhé fázi. Vývoj zhutnění materiálu v průběhu jednotlivých fází znázorňuje obr. 3.15 [15, 16, 30, 38].



Obr. 3.13: Schéma úhlu smáčení, a) smáčivá kapka taveniny na pevném povrchu, b) nesmáčivá kapka taveniny na pevném povrchu [30]



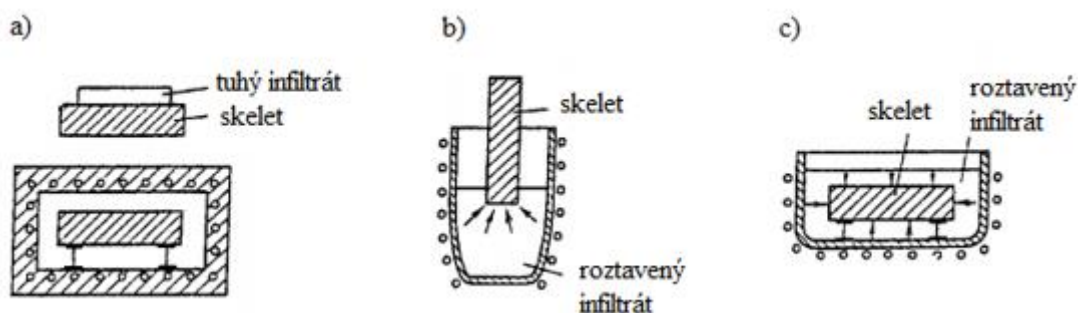
Obr. 3.14: Schéma vlivu rozpustnosti na strukturu materiálu při slinování v kapalně fázi [15]



Obr. 3.15: Vývoj zhutnění materiálů v průběhu jednotlivých fázích slinování [16]

Ke vzniku kapalně fáze nemusí docházet jen rozpuštěním jedné nebo více složek obsažených v kompaktu. Často se také využívá infiltrace, což znamená, že komponenta tvořící kapalnou fázi je připravena mimo kompak a do systému se přidává až dodatečně. Hlavní složka s vysokou teplotou tání se nejdříve slinuje odděleně, čímž vzniká pórovitý skelet (kompakt). Ten se následně nasycuje kapalnou fází, která do něj proniká působením kapilárních sil. Teplota slinování při infiltraci musí být taková, aby infiltrát dosáhl vhodné viskozity. Reakce základního skeletu s kapalnou fází mohou být nežádoucí, protože může docházet ke zvýšení

viskozity kapalné fáze, a tím následně i k nedokonalému prosycení celého kompaktu. Infiltrace může být provedena několika způsoby. Často se využívá částečného nebo úplného ponoření pórovitého skeletu do lázně s taveninou (obr. 3.16 b, c). Při jiném způsobu se využívá kovový plíšek, který se umístí na pórovitý skelet. Kovový plíšek má nižší teplotu tání než základní kov tvořící skelet. Při ohřevu na slinovací teplotu dochází k roztavení plíšku a následné infiltraci taveniny do výrobku (obr. 3.16 a). Využitím infiltrace lze zabránit ke smrštění výrobku. U materiálů se špatnou smáčivostí může být k zintenzivnění procesu použita infiltrace za zvýšeného tlaku nebo ve vakuu. Vlastnosti připraveného materiálu závisí na vlastnostech základního kovu, infiltrátu a velikosti a množství pórů [16, 30].



Obr. 3.16: Schéma způsobů infiltrace, a) tavení příločky, b) částečné ponoření, c) úplné ponoření [30]

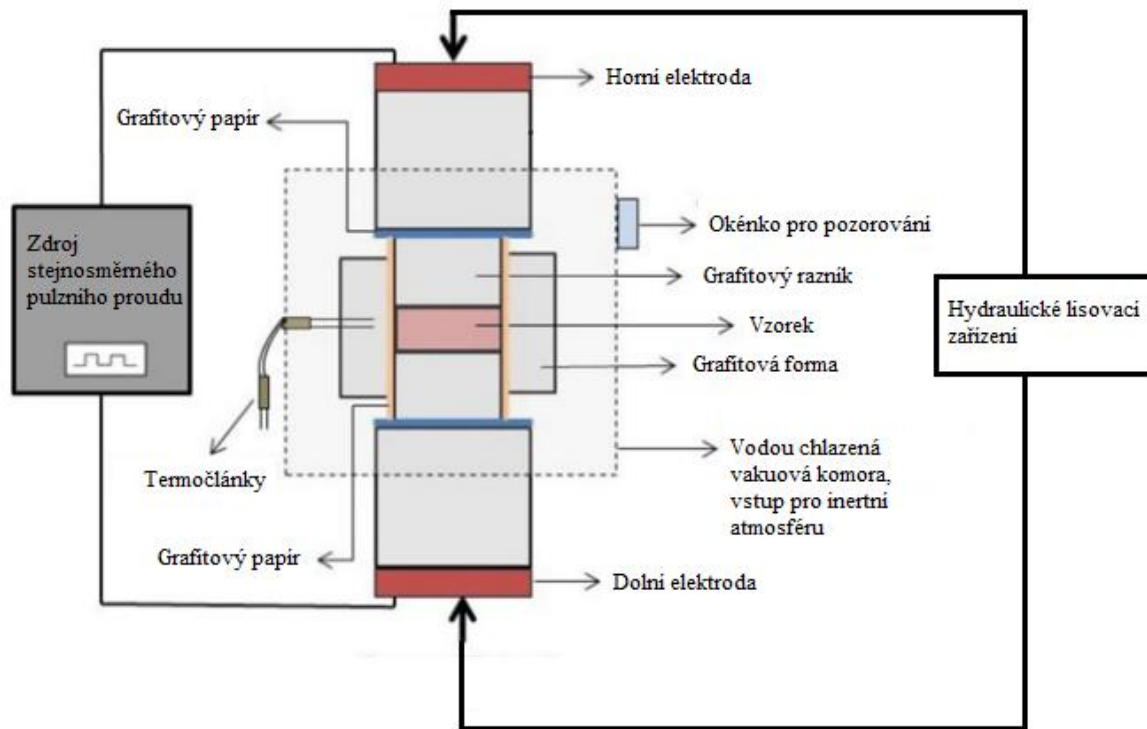
3.3.5 SPS

Slinování prostřednictvím elektrického výboje (SPS – Spark plasma sintering) je technika určená pro přípravu slinutých kompaků ze základní práškové (kovové nebo keramické) směsi. Uplatnění nachází především při zpracování tepelně odolných materiálů, které vykazují nízkou plasticitu. Mezi další výhody patří vysoká rychlost ohřevu, přičemž ke slinování dochází při nižších teplotách (až o 200–250 °C v porovnání s lisováním za tepla). Celý proces slinování pak trvá kratší dobu, a to 5–30 min. Vysoká rychlost ohřevu a chlazení a krátká doba slinování způsobuje, že materiály připravené metodou SPS jsou obvykle jemnozrné, což má pozitivní vliv na jejich vlastnosti. Tato technika je nevhodná pro práškový materiál, jehož částice jsou menší než 100 nm. Může zde dojít k teplotnímu gradientu, což vede k nerovnoměrnému zhutnění materiálu [39, 40].

Podobně jako u lisování za tepla i tato technika poskytuje lisování a slinování materiálu v jednom kroku. Aplikace vnějšího tlaku je u obou technik stejná. Rozdíl se nachází ve způsobu přenosu tepla na materiál. Zatímco u lisování za tepla je k ohřevu použit externí zdroj tepla, metoda SPS využívá pulzního stejnosměrného proudu, který prochází lisovnicí z vodivého materiálu (obvykle z grafitu) a také práškovým vzorkem. Teplo se tedy generuje uvnitř materiálu [39, 40].

Přístroj pro techniku SPS je tvořen zejména vakuovou komorou, lisovacím zařízením a zdrojem stejnosměrného pulzního proudu (obr. 3.17). Kromě vakua lze využít i ochrannou atmosféru (dusík, argon). K vytvoření vnějšího tlaku se používá jednoosý lis, přičemž zdroj elektrického proudu je připojen k jeho hornímu a dolnímu razníku. Hodnoty aplikovaného vnějšího tlaku jsou u této metody 20–150 MPa. Zdroj stejnosměrného proudu je možno

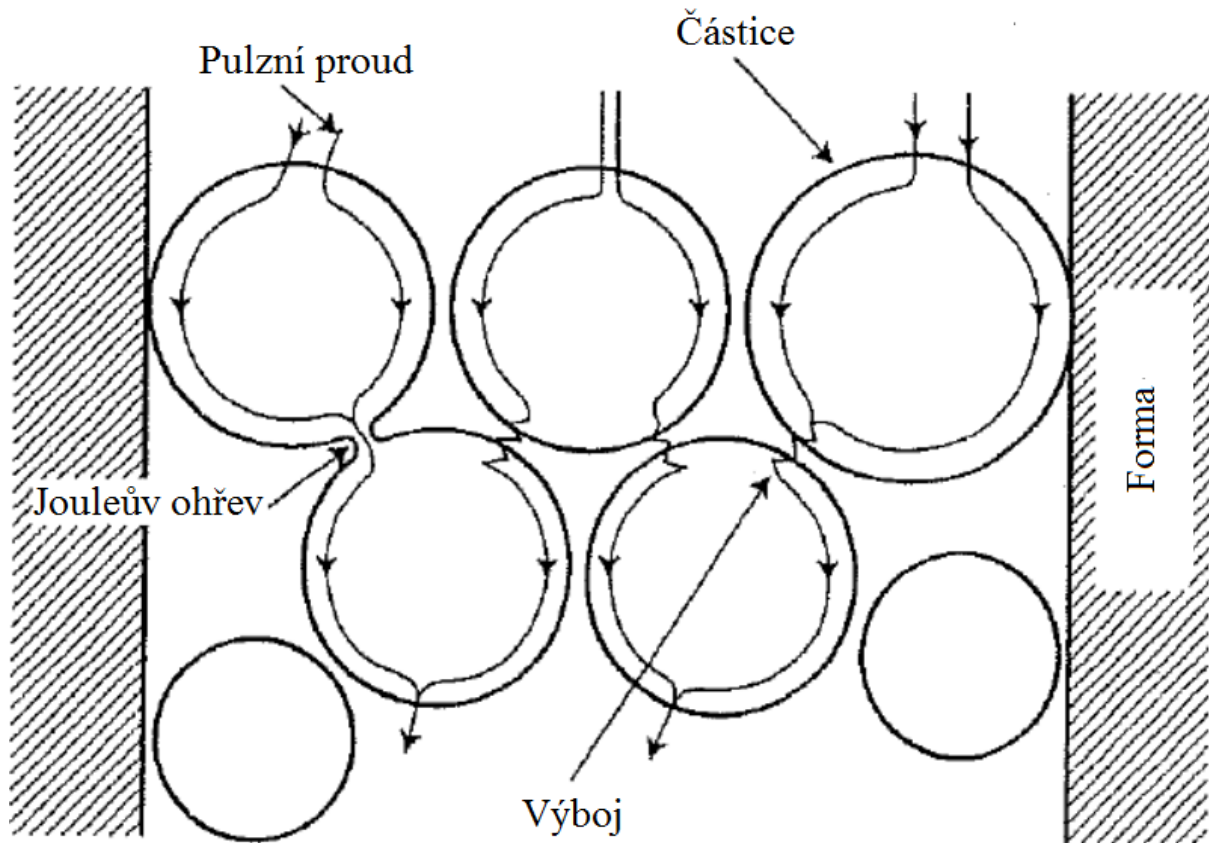
naprogramovat tak, aby vytvářel pravidelné impulzy o vysokém proudu (až do 10 000 A) a nízkém napětí (1–20 V). Doba jednoho impulzu je také nastavitelná, a to v rozmezí 5 až 250 ms. Volba těchto parametrů ovlivňuje rychlost ohřevu, a tím i průběh slinování. Rychlost ohřevu se obvykle pohybuje v rozmezí 100 až 600 °C/min, ale lze dosáhnout i rychlosti 1 000 °C/min a maximální teploty 2 200 °C [39, 40].



Obr. 3.17: Schéma slinování jiskrovým výbojem [40]

Ohledně mechanismu slinování u metody SPS se vede řada teorií. Nejvíce podporovanou je teorie generování plazmatu, přestože dosud nebyla jednoznačně potvrzena. Pulzní stejnosměrný elektrický proud prochází všemi částicemi materiálu (obr. 3.18), vytváří se tedy elektrické pole. V mezerách mezi částicemi nebo na jejich kontaktních plochách může dojít k jiskrovému výboji. Tento výboj se projevuje lokálním nárůstem teploty (výrazně vyšší teplota než ve zbytku systému), která způsobuje roztavení, vypaření a ionizaci povrchových vrstev práškových částic. Ionizované atomy a záporně nabitě elektrony se označují jako plazma. Tyto ionty a elektrony jsou pak usměřňovány elektrickým a magnetickým polem. Ionty materiálu pak kondenzují na povrchu práškových částic. Těmito ději jsou urychlovány slinovací mechanismy, jako je difúze, formování krčků a uzavírání pórů. U kovů vlivem těchto dějů dochází k odstranění oxidové vrstvy, což umožňuje přímý kontakt kovových atomů, což opět napomáhá difúzi. Navíc aplikací vnějšího tlaku jsou částice práškového materiálu plasticky deformovány, což poskytuje nárůst kontaktních ploch a napomáhá tak k uzavírání pórů. Celý objem práškového materiálu je zahříván odporově (Jouleův ohřev). Při průchodu elektrického proudu dochází k pohybu elektronů ve vodivém materiálu. Pohybující se elektrony narážejí do částic v krystalové mřížce, čímž dochází k přenosu části jejich kinetické energie. Kinetická energie uspořádaného pohybu nabitých volných částic se

mění na kinetickou energii neuspořádaného pohybu částic látky, tedy na teplo. Vodivý materiál se tedy průchodem elektrického proudu zahřívá. V případě, že je použitý práškový materiál nevodivý, dochází k ohřevu přenosem tepla z lisovnice a lisovacích razníků, které jsou z vodivého materiálu [39, 40].



Obr. 3.18: Mechanismus slinování u metody SPS [41]

3.3.6 Vytvrzování

Jedná se řízený proces rozpadu tuhého roztoku slitin. Využívá se zejména u slitin hliníku, hořčíku a titanu za účelem zlepšení jejich mechanických vlastností (především pevnosti a tvrdosti). V těchto slitinách se rozpustnost jednoho nebo více legovacích prvků zvyšuje s rostoucí teplotou. Proces vytvrzování se skládá z několika technologických úkonů. Prvním krokem je rozpouštěcí žihání (ohřev s výdrží), následuje rychlé ochlazení a posledním krokem je stárnutí. Při rozpouštěcím žihání dochází k úplnému rozpuštění intermetalických fází obsahujících vytvrzující legující prvky a k homogennímu rozmístění atomů legujících prvků ve slitině. U slitin hořčíku a hliníku je teplota žihání obvykle volena 10–15 °C pod eutektickou teplotou a je udržována po dobu několika hodin pro úplné rozpuštění intermetalických fází. Při překročení optimální teploty dochází k natavení slitiny na hranicích zrn, zhrubnutí zrn, a tím i k jejímu znehodnocení. Při nižších teplotách naopak hrozí, že rozpouštění intermetalických fází bude nedokonalé. Účelem rychlého ochlazení je zamezit opětovnému vyloučení intermetalické fáze. Dochází tedy ke vzniku přesyceného tuhého

roztoku. Při stárnutí pak dochází k vylučování intermetalické fáze (rozpadu tuhého roztoku) ve formě velmi jemných koherentních a semikoherentních precipitátů, které při namáhání představují překážku pro skluz dislokací (nárůst pevnosti a tvrdosti). Stárnutí může být přirozené (za normální teploty) nebo umělé (za zvýšené teploty, obvykle poloviční teplota oproti teplotě rozpouštěcího žíhání). Umělé stárnutí umožňuje značné urychlení tvorby precipitátů [1, 3, 42, 43].

Při rozpouštěcím žíhání dojde k vymizení intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$ a k rovnoměrnému rozmístění atomů hliníku v hořčíku. Rychlým ochlazením vznikne přesycený tuhý roztok $\alpha(Mg)$. Při stárnutí dochází ke tvorbě a růstu zárodků intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$, a tím i k odstranění přesyceného tuhého roztoku $\alpha(Mg)$. Vytvrzený materiál vykazuje lepší mechanické vlastnosti [42, 43].

4 SOUČASNÝ VÝZKUM

4.1 Slitiny Mg-Al připravené běžnými technologiemi práškové metalurgie

K. Matsuzaki a kolektiv se ve své práci zabývali mechanickými vlastnostmi slitiny AZ31, která byla připravena práškovou metalurgií. Základní práškový materiál byl vyroben atomizací plynem. Ingoty ze slitiny AZ31 byly roztaveny v grafitovém kelímku v atmosféře argonu. Tavenina o teplotě 870 °C byla atomizována směsí argonu a 0,25 % O₂. Připravené práškové částice měly sférický tvar a velikost do 75 μm. Následně bylo provedeno lisování za tepla při tlaku 410 MPa a teplotě 480 °C. Tyto podmínky byly udržovány po dobu 10 min. Připravené výlisky byly dále extrudovány s extruzními poměry 10:1 a 20:1 při teplotách 275–350 °C [44].

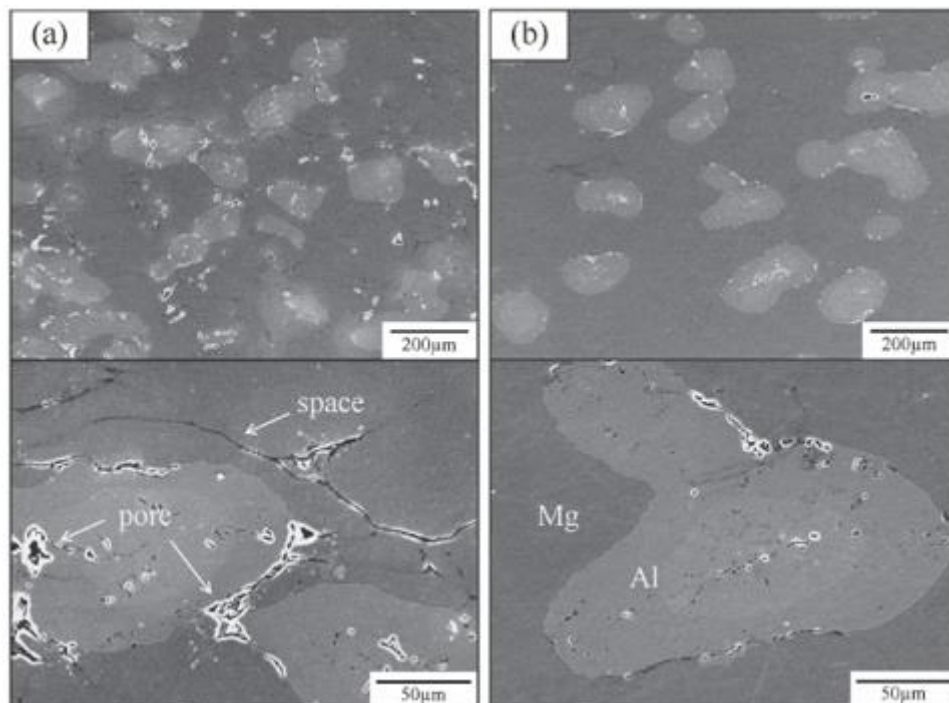
Vzorky extrudované za tepla vykazovaly jemnozrnnou homogenní strukturu. Průměrná velikost zrna u vzorku extrudovaného při 300 °C a extruzního poměru 20:1 byla 10 μm. S rostoucí teplotou extruze se velikost zrn mírně zvyšovala. V případě extruzního poměru 20:1 byla velikost zrn menší než v případě extruzního poměru 10:1. Mechanické vlastnosti připravených vzorků jsou uvedeny v tab. 4.1. Všechny připravené vzorky vykazovaly vyšší hodnoty meze kluzu v tahu, meze pevnosti v tahu i mikrotvrdosti v porovnání s komerční extrudovanou slitinou AZ31. Hodnoty meze kluzu i pevnosti v tahu klesaly s rostoucí teplotou extruze a naopak narůstaly s extruzním poměrem. Zjemněním zrn dochází k nárůstu obou zmíněných charakteristik. Mikrotvrdost vzorků se pohybovala v rozmezí 75–78 HV 0,05, vliv podmínek extruze zde nebyl patrný. S rostoucím extruzním poměrem a teplotou extruze docházelo k nárůstu hodnoty prodloužení při přetržení, což bylo pravděpodobně způsobeno lepším vzájemným spojením jednotlivých zrn. Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) byly pozorovány lomové plochy. Vzorek extrudovaný při 275 °C a extruzním poměru 10:1 vykazoval křehký lom, zatímco u vzorku extrudovaného při 350 °C a extruzním poměru 20:1 byl pozorován lom tvárný [44].

Tab. 4.1: Mechanické vlastnosti slitin AZ31 [44]

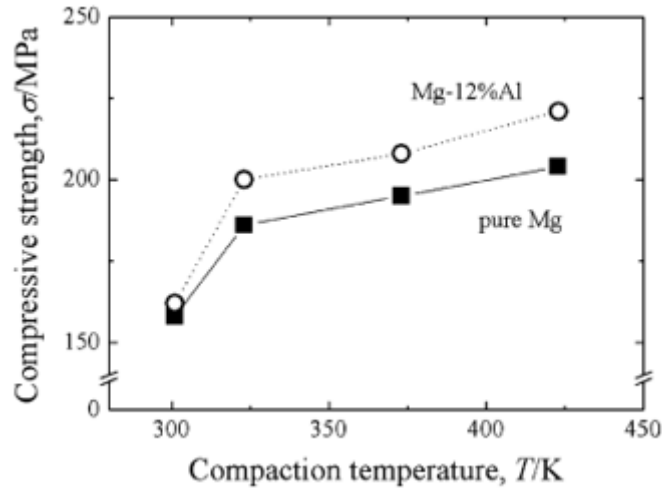
Podmínky extruze		Mez kluzu v tahu [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Tvrdość HV 0,05
Teplota [°C]	Vytl. poměr				
275	10:1	264	340	13	78
300	10:1	215	300	15	75
300	20:1	250	340	18	78
350	20:1	220	310	21	76
Odlévaná slitina		175	260	15	50

Taku Iwaoka a Mitsuru Nakamura zkoumali vliv teploty lisování na slinovatelnost práškových směsí na bázi Mg-Al. Pro přípravu vzorků byl použit Mg prášek o čistotě 99,8 % a Al prášek o čistotě 99,7 %, přičemž střední velikost Mg částic byla 140 μm a Al částic 122 μm . Z prášků byla připravena směs obsahující 12 hm. % Al, která byla míchána po dobu 10 min. Směs byla oboustranně lisována tlakem 489 MPa při teplotách 28–150 $^{\circ}\text{C}$. Zhutněný kompak byl následně slinován v atmosféře argonu při teplotách 400–460 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 h. Stejným způsobem byly připraveny vzorky z čistého Mg prášku. Pro srovnání byly připraveny vzorky, které byly pouze oboustranně lisovány tlakem 489 MPa při teplotách 28–150 $^{\circ}\text{C}$ [45].

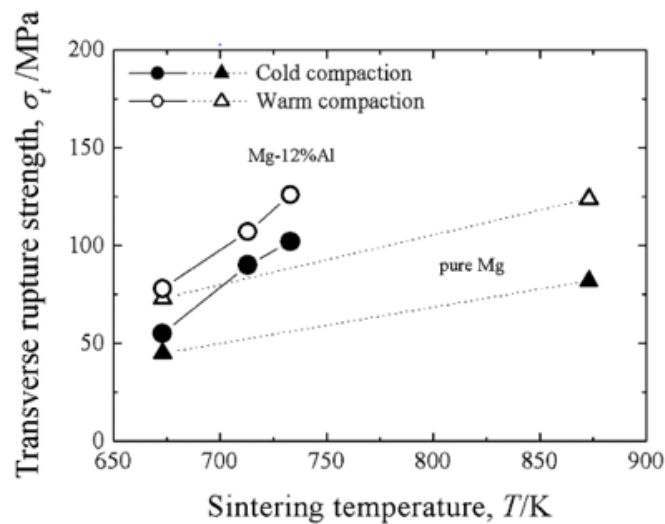
Mikrostruktura připravených vzorků byla pozorována pomocí světelného mikroskopu (OM). U vzorků, které byly pouze slisovány, byl pozorován výskyt rovnoměrně rozložených pórů. Pórovitost se snižovala s rostoucí teplotou lisování. U vzorků obsahujících Al byla pórovitost nižší díky lepší tvárnosti Al oproti Mg. Po slinutí byla zjištěna přítomnost intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Dále byl potvrzen vliv teploty lisování na slinovatelnost práškového materiálu. Vzorky, které byly před slinováním lisovány za studena, obsahovaly póry a kontakt jednotlivých částic nebyl zcela dostatečný, což se projevilo výskytem trhlin ve struktuře (obr. 4.1 a). Oproti tomu vzorky, které byly před slinováním lisovány za tepla, již póry ani trhliny téměř neobsahovaly (obr. 4.1 b), což se také projevilo na mechanických vlastnostech. S rostoucí teplotou lisování dochází k nárůstu meze pevnosti v tlaku i meze pevnosti v ohybu (obr. 4.2). Mez pevnosti v ohybu se také zvyšovala s rostoucí teplotou slinování (obr. 4.3). Vzorky obsahující Al vykazovaly vyšší pevnosti v porovnání se vzorky z čistého Mg [45].



Obr. 4.1: Mikrostruktura vzorků slinovaných při 400 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 h, a) slisované za studena, b) slisované za tepla [45]



Obr. 4.2: Graf závislosti meze pevnosti v tlaku na teplotě lisování [45]



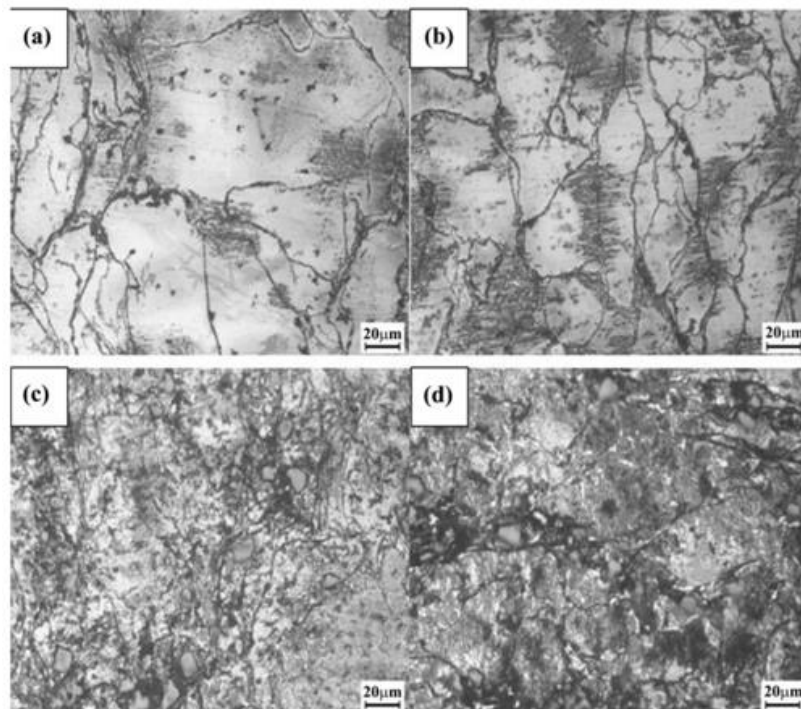
Obr. 4.3: Graf závislosti meze pevnosti v ohybu na teplotě slinování [45]

Legan Hou a kolektiv studovali mikrostrukturu a mechanické vlastnosti za zvýšených teplot slitin na bázi Mg-Al a Mg-Al-Ni. Pro přípravu slitin byl použit Mg prášek o střední velikosti částic 75 μm , Al prášek – 38 μm a Ni – 1,5 μm . Čistota všech prášků byla vyšší než 99,9 %. Lisování bylo prováděno ve vakuové peci tlakem 25 MPa při teplotě 450 °C po dobu 30 min. Následovalo slinování při teplotě 600 °C po dobu 20 min. V tab. 4.2 je uvedeno složení připravených práškových směsí [46].

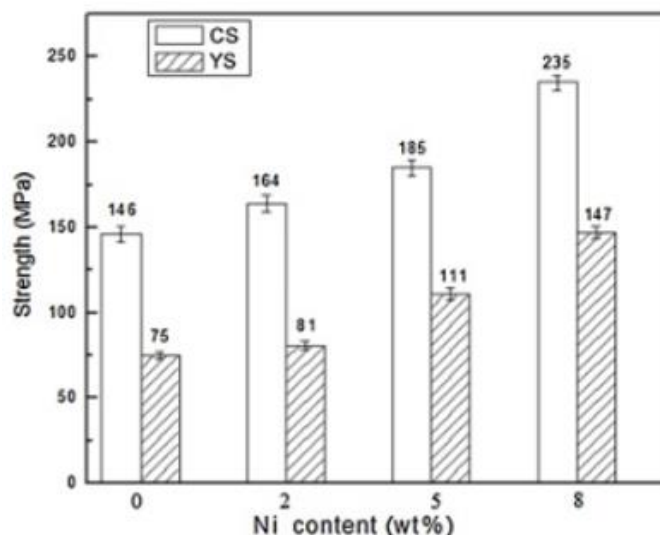
Tab. 4.2: Složení připravených práškových směsí [46]

Označení směsi	Mg [hm. %]	Al [hm. %]	Ni [hm. %]
Mg-9Al	91	9	0
Mg-11,3Al-2Ni	86,7	11,3	2
Mg-14,8Al-5Ni	80,2	14,8	5
Mg-18,3Al-8Ni	73,7	18,3	8

Pomocí rentgenové difrakce (XRD) bylo zjištěno složení připravených slitin. Slitina Mg-9Al byla tvořena tuhým roztokem $\alpha(\text{Mg})$ a intermetalickou fází $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Slitiny na bázi Mg-Al-Ni obsahovaly kromě $\alpha(\text{Mg})$ a $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ také intermetalickou fází Al_3Ni_2 a AlNi . S rostoucím obsahem Ni se zvyšoval obsah těchto intermetalických fází (zejména fáze AlNi , jejíž výskyt je při nízkém obsahu Al nepatrný). Ve vzorcích nedocházelo k tvorbě intermetalik na bázi iMg-Ni. Hodnoty Gibbsovy energie Al_3Ni_2 a AlNi jsou nižší ($-59,59$ a $-64,68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) než hodnoty Gibbsovy energie Mg_2Ni a MgNi_2 ($-51,9$ a $-56,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), proto se intermetalika Al_3Ni_2 a AlNi tvořila přednostně. Pozorováním pomocí OM (viz obr. 4.4) bylo zjištěno, že intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ se vytvářela na hranicích zrn kolem tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$. Přídavkem Ni docházelo ke zjemnění zrn $\alpha(\text{Mg})$. Intermetalická fáze Al_3Ni_2 se vyskytovala na hranicích zrn ve formě precipitátů o velikosti cca $10 \mu\text{m}$. Oproti tomu intermetalická fáze AlNi byla jemně rozptýlena uvnitř zrn. Obsah těchto obou fází se zvyšoval s obsahem Ni. Na obr. 4.5 jsou znázorněny hodnoty meze kluzu v tlaku a meze pevnosti v tlaku při $150 \text{ }^\circ\text{C}$ v závislosti na obsahu Ni. S rostoucím obsahem Ni docházelo k nárůstu těchto mechanických charakteristik. Ke zlepšení vlastností docházelo díky přítomnosti intermetalických fází Al_3Ni_2 a AlNi , které představují překážku pro pohyb dislokací [46].



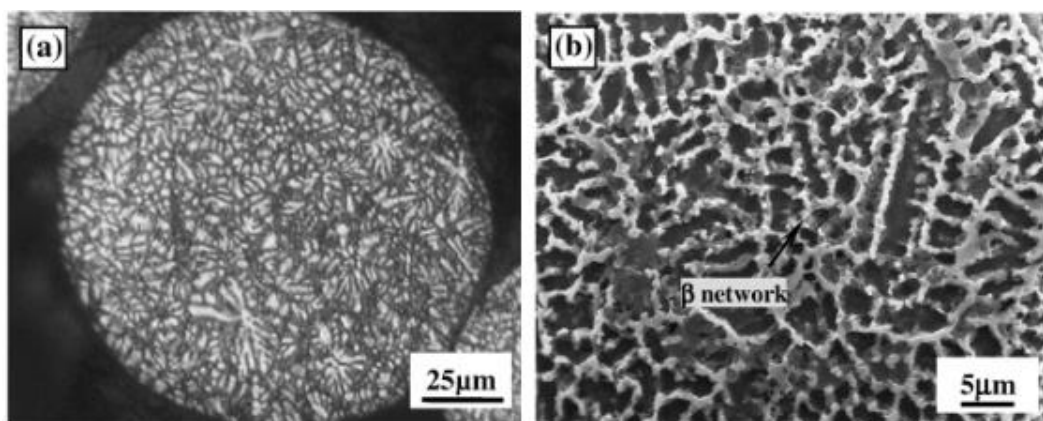
Obr. 4.4: Mikrostruktura připravených slitin na bázi Mg-Al-Ni, a) Mg-9Al, b) Mg-11,3Al-2Ni, c) Mg-14,8Al-5Ni, d) Mg-18,3Al-8Ni [46]



Obr. 4.5: Graf závislosti mechanických vlastností v tlaku na obsahu Ni [46]

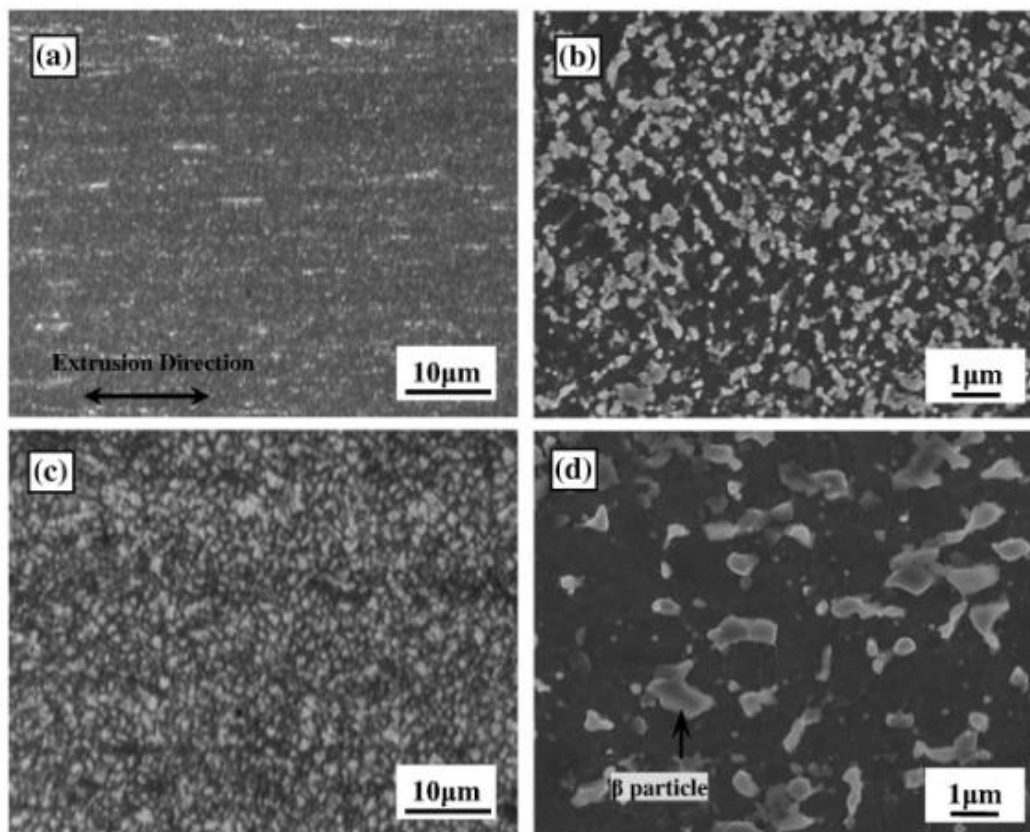
Zhenya Zhang a kol. se zabývali vlivem mikrostruktury na vlastnosti slitiny AZ91, která byla připravena práškovou metalurgií. Prášek pro experiment byl připraven ze slitiny AZ91 atomizací argonem (složení práškového materiálu: Mg-8,93Al-0,43Zn-0,19Mn, hm. %). Průměrná velikost částic byla 129 μm . Zhutnění probíhalo ve vakuu 10^{-1} Pa při teplotě 200 $^{\circ}\text{C}$. Zhutněný vzorek o průměru 48 mm a výšce 50 mm byl následně extrudován při teplotách 200, 250, 300 a 350 $^{\circ}\text{C}$ při extruzním poměru 25:1. Extrudované vzorky byly poté ještě vytvrzovány při teplotě 100 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 8 h [47].

Na obr. 4.6 a je zobrazena mikrostruktura výchozího prášku připraveného atomizací. Jednotlivé částice měly sférický tvar a byly složeny ze dvou fází vytvářejících dendritickou strukturu, a to tuhým roztokem $\alpha(\text{Mg})$ a intermetalickou fází $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Tuhý roztok $\alpha(\text{Mg})$ tvořil zrna o střední velikosti cca 4 μm , která byla ohraničena intermetalickou fází $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, která vytvářela kontinuální síť (viz obr. 4.6 b) [47].



Obr. 4.6: Mikrostruktura výchozího práškového materiálu AZ91, a) SEM, b) SEM detail [47]

Extruzí došlo k rozdělení kontinuální intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$ na malé částice homogenně distribuované v tuhém roztoku $\alpha(Mg)$ (viz obr. 4.7). Ze získaných dat bylo zjištěno (viz 4.3), že s rostoucí teplotou extruze klesal objemový podíl intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$ a zároveň tedy docházelo k nárůstu průměrné velikosti zrn $\alpha(Mg)$ a také precipitátů $Mg_{17}Al_{12}$. Pokles podílu intermetalické fáze byl způsoben vyšší rozpustností v Mg za zvýšených teplot. Nárůst střední velikosti zrn $\alpha(Mg)$ dále souvisel s poklesem objemového podílu fáze $Mg_{17}Al_{12}$, která bránila růstu zrn $\alpha(Mg)$. Za zvýšených teplot byla intermetalická fáze $Mg_{17}Al_{12}$ během extruze rozdělena do menšího počtu precipitátů (vlivem lepšího plastického toku) než při teplotách nižších. V důsledku toho byly pak precipitáty intermetalické fáze větší, přestože byl její objemový podíl nižší. Platí tedy, že čím vyšší je teplota extruze, tím hrubší jsou precipitáty intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$. Dalším vytvrzováním nedošlo k viditelnému nárůstu zrn. Uvnitř zrn tuhého roztoku byl po vytvrzení v důsledku předešlého přesycení patrný výskyt hustě distribuovaných precipitátů, které dosahují velikosti desítek nm [47].

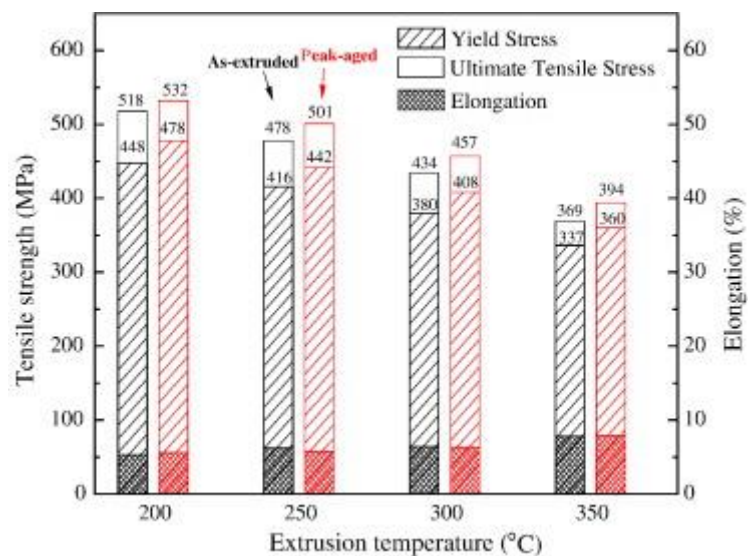


Obr. 4.7: Mikrostruktura slitin AZ91 extrudovaných za různých teplot, a) 200 °C, b) 200 °C, detail c) 400 °C, d) 400 °C, detail [47]

Tab. 4.3: Velikost zrn $\alpha(\text{Mg})$ a velikost a obsah precipitátu $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ v závislosti na teplotě extruze [47]

Teplota extruze [°C]	Průměrná velikost zrna $\alpha(\text{Mg})$ [μm]	Střední velikost precipitátu [μm]	Objemový zlomek precipitátu $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ [%]
200	0,29	$0,21 \pm 0,04$	$49,7 \pm 0,09$
250	0,46	$0,28 \pm 0,07$	$47,0 \pm 0,04$
300	0,62	$0,52 \pm 0,02$	$31,8 \pm 0,08$
350	1,32	$0,47 \pm 0,09$	$24,1 \pm 0,06$

Mez kluzu i mez pevnosti slitiny AZ91 v tahu klesala s rostoucí teplotou extruze (viz obr. 4.8), zatímco prodloužení při přetržení zůstávalo přibližně konstantní (6–8 %). Nejlepší vlastnosti měla slitina extrudovaná při 200 °C díky své struktuře, kdy měla nejjemněji homogenně rozptýlenou intermetalickou fázi. Intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ byla křehká a její výskyt v podobě hrubých částic byl nežádoucí, protože obvykle iniciuje vznik trhliny (nebo trhlina často vzniká na rozhraní tuhého roztoku a intermetalické fáze). Z grafu dále vyplývá, že vytvrzování při 100 °C vedlo k dalšímu zlepšení sledovaných vlastností, což bylo vysvětleno výskytem nanoprecipitátů uvnitř zrn tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ [47].

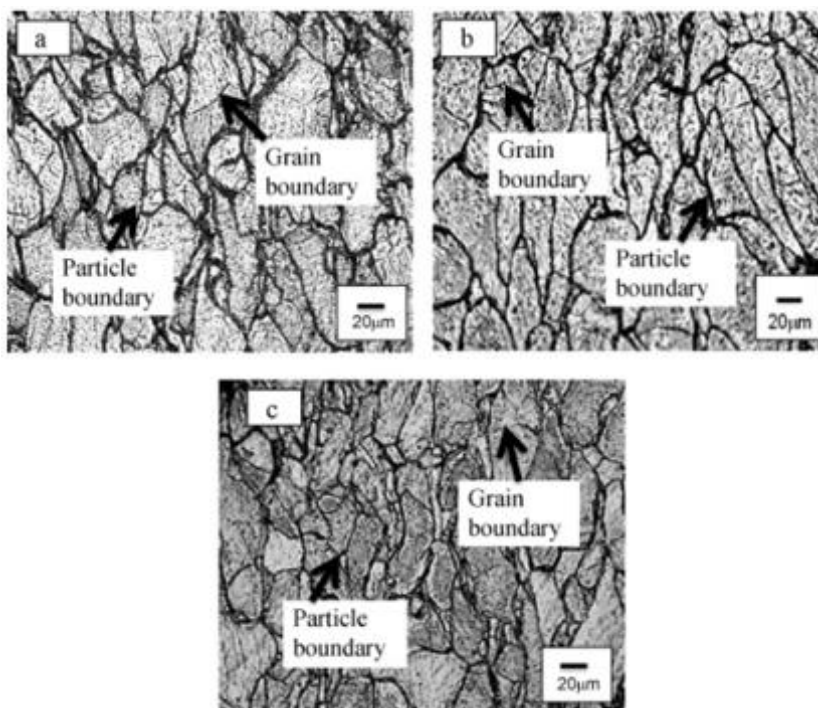


Obr. 4.8: Graf závislosti meze pevnosti v tahu na teplotě extruze [47]

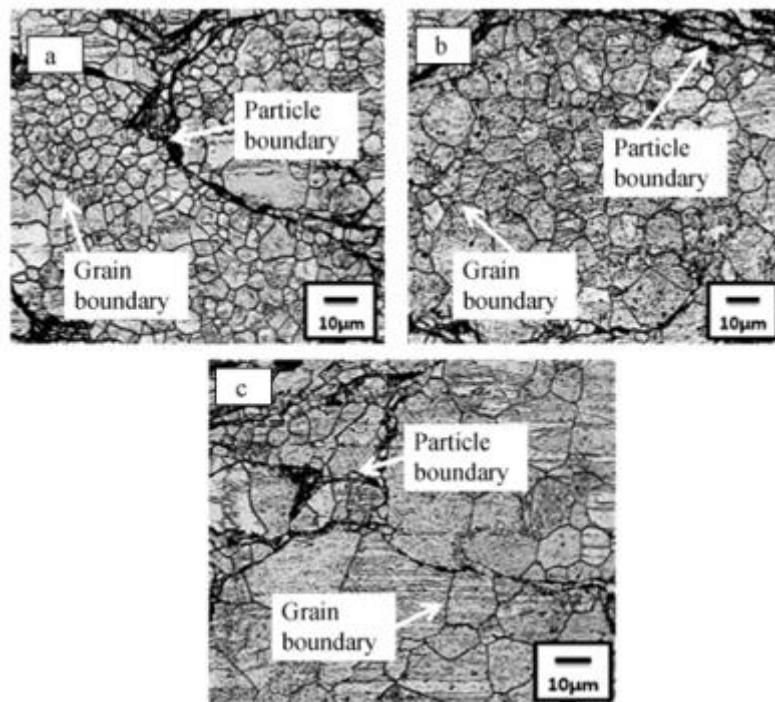
4.2 Slitiny Mg-Al připravené metodou SPS

W. N. A. W. Muhammad a kol. se zabývali vlastnostmi hořčkových slitin připravených metodou SPS. Vzorky byly připraveny z Mg prášku o čistotě 99,9 % a střední velikosti částic 180 μm . Dále byl použit prášek vyrobený ze slitiny AZ31 s distribucí částic od 10 do 200 μm . Před použitím metody SPS byly prášky nejdříve předlisovány tlakem 10 MPa v grafitových lisovnicích o průměru 30 mm. Tyto lisovnice byly následně umístěny do přístroje pro SPS, kde bylo provedeno slinování při teplotách v rozmezí 455–552 $^{\circ}\text{C}$ pro vzorek ze slitiny AZ31 a 525–585 $^{\circ}\text{C}$ pro vzorek z čistého Mg. Tlak byl v obou případech 60 MPa. Rychlost ohřevu byla 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a doba výdrže při maximální teplotě činila 5 min [48].

Na obr. 4.9 je zobrazena mikrostruktura slinovaného Mg při teplotách 525–585 $^{\circ}\text{C}$. Ve struktuře nebyly pozorovány žádné výrazné póry. Zřetelné ovšem byly hranice částic původního prášku, což bylo vysvětleno přítomností oxidu na povrchu těchto částic. S rostoucí teplotou slinování se hranice částic ze struktury vytrácely. Při vyšších teplotách pravděpodobně docházelo k porušení oxidové vrstvy a jejímu postupnému zániku. Ve struktuře AZ31 (viz obr. 4.10) se také nevyskytovaly žádné póry, hranice částic původního prášku byly opět viditelné. U všech připravených slitin byla dosažena téměř teoretická hustota. Oproti čistému Mg vykazovala slitina AZ31 menší velikost zrn. Velikost zrn se ale zvyšovala s rostoucí teplotou slinování [48].

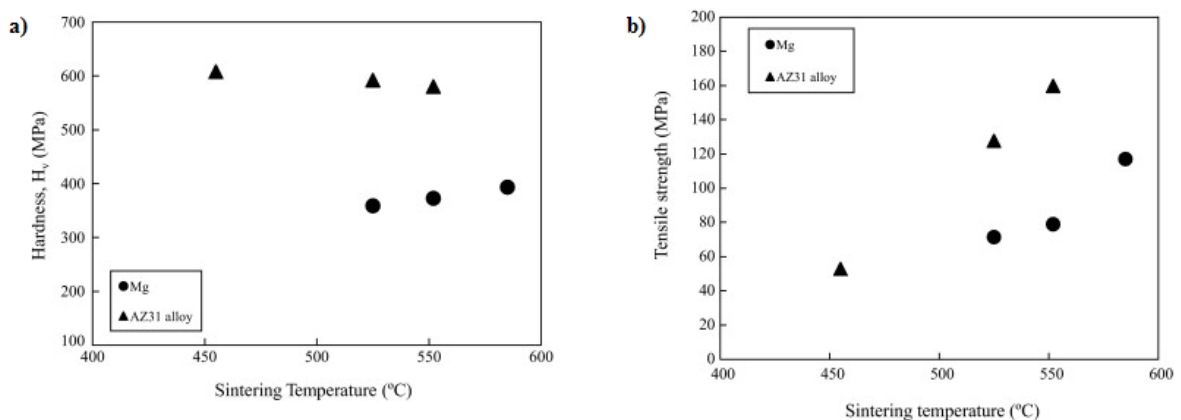


Obr. 4.9: Mikrostruktura Mg slinovaného metodou SPS, a) 525 $^{\circ}\text{C}$, b) 552 $^{\circ}\text{C}$, c) 585 $^{\circ}\text{C}$ [48]



Obr. 4.10: Mikrostruktura slitiny AZ31 slinované metodou SPS, a) 455 °C, b) 525 °C, c) 552 °C [48]

Vzorky z čistého Mg vykazovaly mikrotvrdotost o hodnotě 35–40 HV 0,005, zatímco mikrotvrdotost vzorků ze slitiny AZ31 se pohybovala okolo 60 HV 0,005. Vzorky stejného složení dosahovaly při různých teplotách slinování téměř totožné mikrotvrdotosti, vliv teploty slinování na mikrotvrdotost tedy nebyl významný (obr. 4.11 a). Vyšší mez pevnosti v tahu (obr. 4.11 b) také vykazovaly vzorky ze slitiny AZ31. U vzorků z čistého Mg i ze slitiny AZ31 docházelo ke značnému nárůstu pevnosti v tahu s rostoucí teplotou slinování. Vyšší teplota slinování pravděpodobně přispěla k odstranění oxidových vrstev, a tím i ke vzniku rozhraní kov/kov, které poskytuje pevnější spojení částic. Všechny připravené vzorky vykazovaly tvárný (tažný) lom [48].

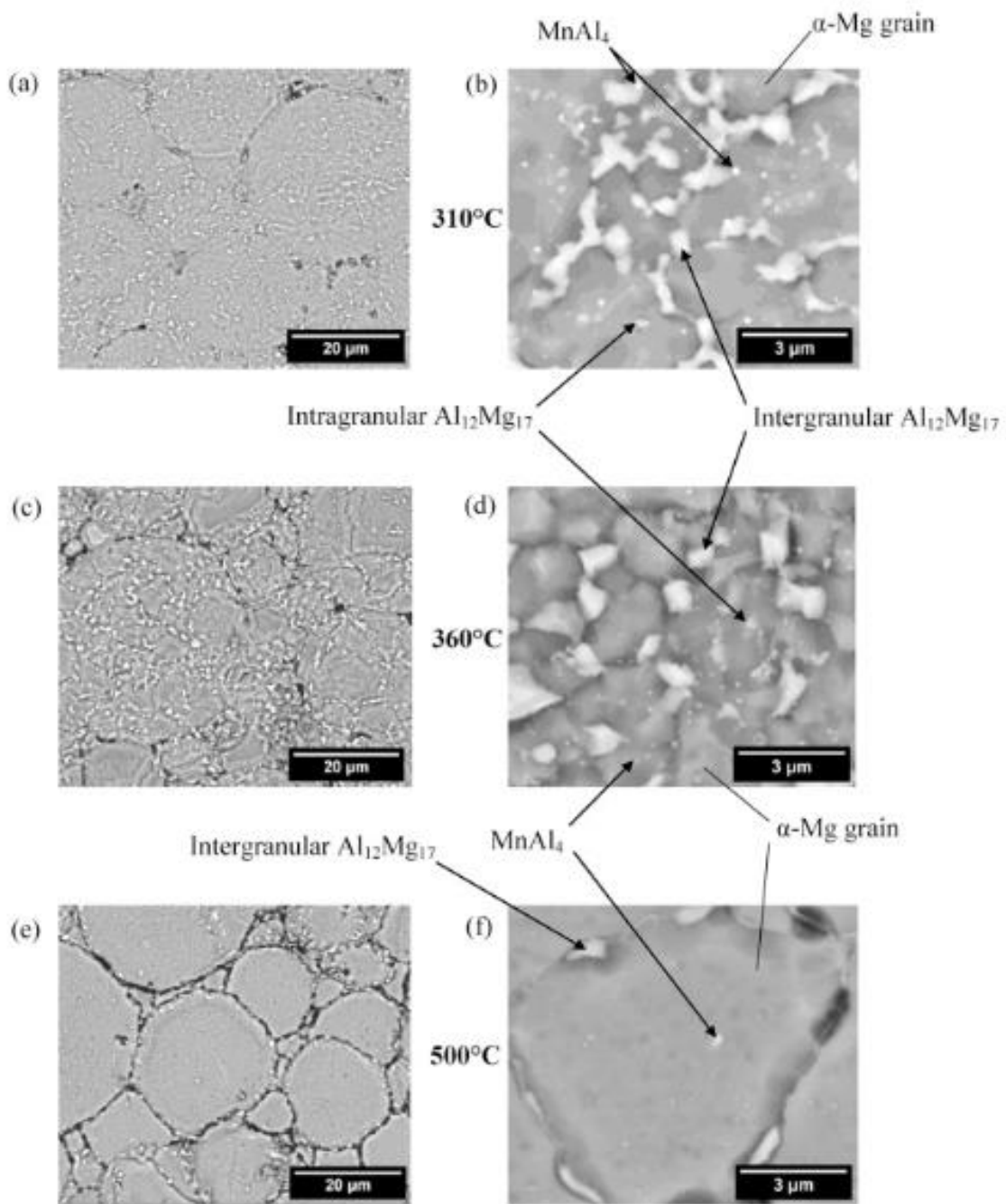


Obr. 4.11: Grafy závislosti mechanických vlastností Mg a AZ31 na slinovací teplotě, a) mikrotvrdotost, b) mez pevnosti v tahu [48]

Mathieu Mondet a kol. zkoumali ve své práci mikrostrukturu a mechanické vlastnosti slitiny AZ91, která byla připravena metodou SPS. Základním materiálem pro přípravu vzorků byl prášek ze slitiny AZ91 připravený atomizací plynem (složení práškového materiálu: Mg-8,10Al-0,60Zn-0,26Mn, hm. %). Částice prášku měly kulový tvar, přičemž jejich střední velikost byla 22 μm . Metodou SPS byly připraveny vzorky ve tvaru válce o průměru 30 mm a výšce 7 mm. Bylo využito různých slinovacích cyklů, přičemž maximální teplota slinování se v jednotlivých cyklech měnila v rozsahu od 310 °C do 500 °C. Rychlost ohřevu byla nastavena na 20 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ s 5 min výdrže při maximální teplotě [49].

Analýza výchozího práškového materiálu odhalila přítomnost precipitátů fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ podél hranice zrn. Dále byl pozorován výskyt ještě jemnějších precipitátů uvnitř zrn tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ a v místech kontaktu tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ s precipitáty fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Tyto precipitáty o velikosti 98 ± 23 nm a obsahu 0,11 obj. % byly identifikovány jako fáze MnAl_4 . Velikost precipitátů fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ byla 125 ± 50 nm a obsah 4,2 obj. %. Z výzkumu Y. Tamury vyplývá, že fáze MnAl_4 se při rychlém ochlazení vytváří dříve než fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, což vede k domněnce, že fáze MnAl_4 by mohla sloužit jako nukleační centrum pro fázi $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Při rychlém ochlazení navíc dochází k segregaci jednotlivých složek, což vede k obohacení tuhého roztoku hliníkem na hranicích zrn. V důsledku těchto jevů se pak intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ tvoří podél hranice zrn [49, 50].

Slinováním metodou SPS za různých teplot byl ve všech případech připraven homogenní materiál, který dosahoval téměř teoretické hustoty. Na obr. 4.12 jsou uvedeny mikrostruktury materiálů připravených při 310 °C, 360 °C a 500 °C. U všech vzorků byl pozorován výskyt intermetalických fází $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a MnAl_4 podél hranice zrn (intergranulární precipitáty). Vzorky slinované při 310–360 °C obsahovaly ještě jemnější precipitáty $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, které byly situovány uvnitř zrn tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$. S rostoucí teplotou se obsah těchto intragranulárních precipitátů snižoval a při slinovací teplotě 360 °C již takřka vymizel. Obsah intergranulárních precipitátů se snižoval s rostoucí teplotou slinování. Velikost zrn tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ se naopak s rostoucí teplotou slinování zvyšovala. Precipitáty fáze MnAl_4 zůstaly neměnné. V tab. 4.4 jsou uvedeny velikosti zrn tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ a obsahy a velikosti precipitátů intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ v závislosti na slinovací teplotě. Pro srovnání jsou zde dále uvedeny tyto charakteristiky pro výchozí práškový materiál a pro odlitky slitiny AZ91, které byly podrobeny tepelnému zpracování T4 (rozpuštěcí žíhání s následným přirozeným stárnutím) a T6 (rozpuštěcí žíhání s následným umělým stárnutím). Velikost zrn tuhého roztoku byla u odlitků mnohem vyšší v porovnání s materiálem připraveným metodou SPS, což mělo vliv i na mechanické vlastnosti [49].



Obr. 4.12: Mikrostruktura (SEM BSE) slitiny AZ91 slinované za různých teplot, a, b) 310 °C, c, d) 360 °C, e, f) 500 °C [49]

Tab. 4.4: Velikost zrn $\alpha(\text{Mg})$ a velikost a obsah precipitátu $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ v závislosti na teplotě slinování [49]

Podmínky slinování	Tuhý roztok $\alpha(\text{Mg})$	Intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$		
		Teplota slinování [$^{\circ}\text{C}$]	Velikost zrn [μm]	Objemový zlomek [%]
310	$2,8 \pm 0,3$	8,0	238 ± 57	177 ± 31
325	$3,4 \pm 0,6$	6,7	219 ± 56	137 ± 29
340	$4,1 \pm 0,4$	4,3	204 ± 68	110 ± 21
360	$5,8 \pm 0,3$	2,2	253 ± 64	67 ± 17
380	$6,6 \pm 0,3$	1,9	186 ± 70	0
400	$7,2 \pm 1,0$	–	–	–
415	$7,5 \pm 0,3$	1,0	191 ± 58	0
450	$9,6 \pm 0,9$	1,2	146 ± 46	0
470	$12,2 \pm 0,9$	–	–	–
500	$14,6 \pm 0,9$	0,8	131 ± 64	0
Výchozí prášek	$1,5 \pm 0,7$	4,2	125 ± 50	0
AZ91-T4	223 ± 45	0,7	1149 ± 1307	–
AZ91-T6	207 ± 15	8,5	79 ± 27	–

Mechanické vlastnosti připravených slitin jsou uvedeny v tab. 4.5. Pro srovnání jsou opět uvedeny i vlastnosti odlévaných slitin. S rostoucí teplotou slinování lineárně klesala tvrdost ($90 \pm 1 \text{ HV } 5$ při $310 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $70 \pm 1 \text{ HV}$ při $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Podobný trend vykazovala také mez kluzu v tlaku ($230 \pm 2 \text{ MPa}$ při $310 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $148 \pm 3 \text{ MPa}$ při $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Hodnoty meze pevnosti v tlaku a deformace při porušení narůstaly v intervalu $310\text{--}380 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Dalším zvýšením teploty docházelo ke snížení meze pevnosti v tlaku. Deformace při porušení dosáhla maximální hodnoty $13,7 \pm 0,1 \%$ při slinovací teplotě $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Nad teplotou $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ nebyl u deformace při porušení zřetelný žádný vývojový trend. Mez pevnosti v tlaku nabyla nejvyšší hodnoty $327 \pm 1 \text{ MPa}$ při slinovací teplotě $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$, čehož bylo dosaženo díky optimální kombinaci velikosti zrn, obsahu sraženiny a soudržnosti materiálu. Hodnoty tvrdosti a mez kluzu v tlaku byly výrazně vyšší v porovnání s odlévanými materiály. Ke zlepšení těchto vlastností přispěly 3 mechanismy (Hall-Petchův efekt, Orowanův efekt, přítomnost tuhého roztoku), které brání pohybu dislokací. S rostoucí velikostí zrn klesá celková plocha hranic zrn, což umožňuje snazší pohyb dislokací. Tento jev se označuje jako Hall-Petchův efekt. Orowanův efekt souvisí s přítomností precipitátů $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a MnAl_4 , které vykazují větší tvrdost a větší modul pružnosti v porovnání s tuhým roztokem $\alpha(\text{Mg})$. Dislokace jsou pak nuceny tyto precipitáty

obejít. Dále vede ke zlepšení vlastností přítomnost tuhého roztoku. Legující prvek v krystalické mřížce základního kovu způsobuje vznik elastického napětí (kvůli rozdílné velikosti atomů nebo rozdílnému modulu pružnosti), což opět vede k omezení pohybu dislokací [49].

Tab. 4.5: Mechanické vlastnosti slitin AZ91 připravených za různých slinovacích teplot [49]

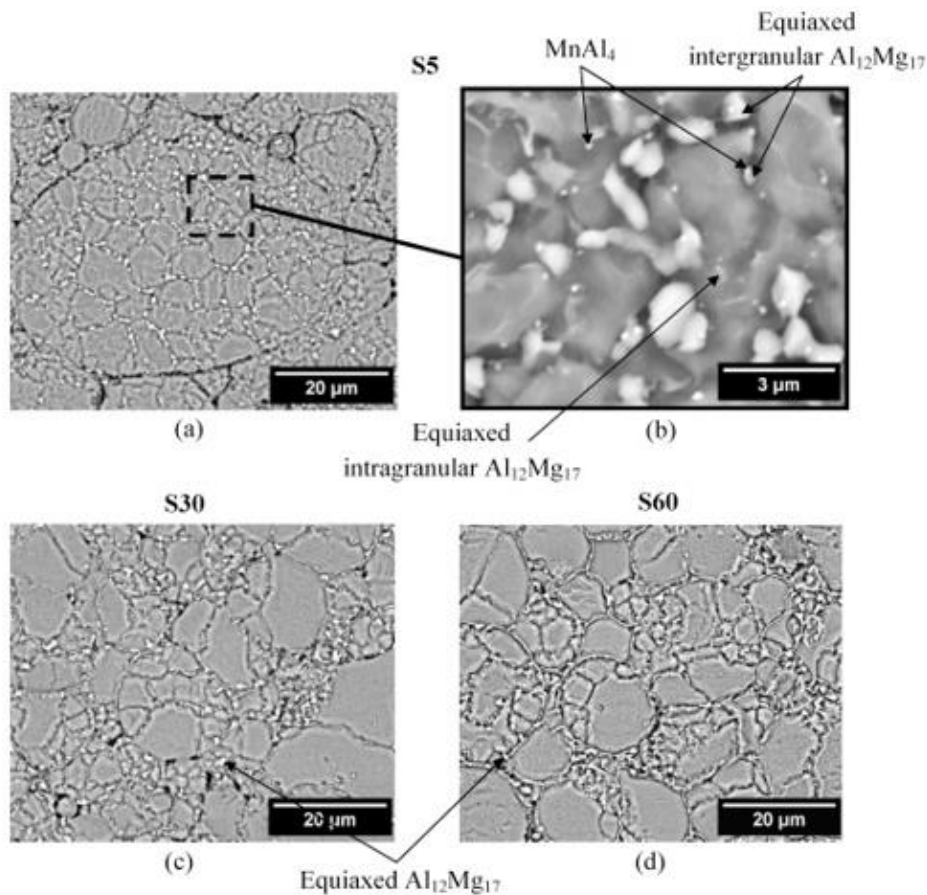
Podmínky slinování	Tvrdost slitin	Mechanické vlastnosti v tlaku		
Teplota slinování [°C]	Tvrdost HV 5	Mez kluzu v tlaku [MPa]	Mez pevnosti v tlaku [MPa]	Deformace při porušení [%]
310	90 ± 1	230 ± 2	311 ± 2	8,3 ± 0,2
325	90 ± 1	230 ± 11	319 ± 4	9,0 ± 0,1
340	–	210 ± 5	311 ± 7	10,0 ± 0,5
360	86 ± 1	216 ± 3	325 ± 4	11,6 ± 0,3
380	82 ± 1	203 ± 2	327 ± 1	13,7 ± 0,1
400	81 ± 1	186 ± 4	309 ± 1	12,5 ± 0,1
415	–	193 ± 1	307 ± 2	13,0 ± 0,2
450	75 ± 1	170 ± 3	279 ± 2	12,4 ± 0,3
470	–	168 ± 2	264 ± 5	11,7 ± 0,4
500	70 ± 1	148 ± 3	227 ± 1	12,4 ± 0,1
AZ91-T4	56 ± 1	87 ± 1	269 ± 5	22,6 ± 0,4
AZ91-T6	76 ± 4	137 ± 4	283 ± 4	12,4 ± 0,2

Ve své další studii se Mathieu Mondet a kol. zabírali optimalizací technologických parametrů SPS a následného precipitačního vytvrzování slitiny AZ91. K experimentu využili totožný práškový materiál jako ve své předešlé práci, rozměry vzorků byly taktéž totožné. Pro slinování metodou SPS byla zvolena teplota 360 °C, protože při ní nedocházelo k úplnému rozpuštění precipitátů $Mg_{17}Al_{12}$. Tyto precipitáty se měly uplatnit jako zárodky pro růst intermetalické fáze při následném precipitačním vytvrzování. Dále předpokládali, že přítomnost jemných precipitátů $Mg_{17}Al_{12}$ by mohla omezit růst zrn tuhého roztoku $\alpha(Mg)$. Rychlost ohřevu byla opět 20 °C/min, přičemž výdrž při maximální teplotě byla volena v rozmezí od 5 do 120 min. Některé vzorky byly dále vytvrzovány při 200 °C po dobu 60–120 min. Rychlost ochlazování z teploty slinování na teplotu vytvrzování byla 20 °C/min. Ochlazování vzorků na laboratorní teplotu již nebylo nijak řízeno. V tab. 4.6 je uveden přehled připravených vzorků. Pro srovnání mikrostruktury a mechanických vlastností použili odlitek slitiny AZ91 (o složení: Mg-8,9Al-0,63Zn-0,22Mn, hm. %), který podrobili tepelnému zpracování T6. Rozpouštěcí žíhání bylo prováděno při 400 °C po dobu 24 h a bylo ukončeno prudkým ochlazením. Umělé stárnutí probíhalo 16 h při 200 °C a také bylo zakončeno prudkým ochlazením [51].

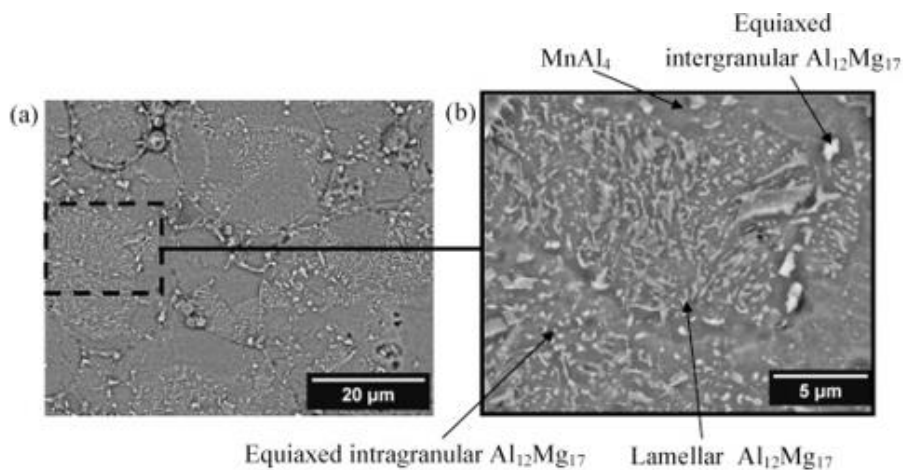
Tab. 4.6: Přehled připravených slitin AZ91 [51]

Označní vzorku	Podmínky slinování		Podmínky vytvrzování	
	Teplota [°C]	Čas [min]	Teplota [°C]	Čas [min]
S5	360	5	–	–
S30	360	30	–	–
S60	360	60	–	–
S60P60	360	60	200	60
S120P120	360	120	200	120

Všechny připravené vzorky dosahovaly téměř teoretické hustoty. Na obr. 4.13 je zobrazena mikrostruktura slinovaných vzorků. Kromě tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ byla ve struktuře potvrzena přítomnost intermetalických fází $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a MnAl_4 . Fáze MnAl_4 se vyskytovala ve formě malých precipitátů. Fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ se vyskytovala ve formě intergranulárních a jemnějších intragranulárních precipitátů. S rostoucí dobou výdrže při slinovací teplotě klesal obsah intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, zatímco obsah fáze MnAl_4 zůstal nezměněn. Velikost zrn tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ se s rostoucí dobou výdrže mírně zvyšovala (z $5,6 \mu\text{m}$ až na $6,6 \mu\text{m}$). Na obr. 4.14 je zobrazena mikrostruktura slinovaných vzorků po následném vytvrzování. Vytvrzením došlo k nárůstu obsahu intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, obsah fáze MnAl_4 opět zůstal stejný. Ve struktuře se vyskytovaly 3 typy precipitátů $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Kromě již zmíněných intragranulárních a intergranulárních precipitátů se zde objevily také lamelární precipitáty. K nukleaci těchto precipitátů došlo při vytvrzování na hranicích zrn, poté dále prorůstaly dovnitř zrn, čímž se vytvářela lamelární struktura. S rostoucí dobou výdrže při vytvrzovací teplotě narůstal obsah intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Vytvrzováním nedošlo k dalšímu růstu zrn tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ ($6,6 \mu\text{m}$ u vzorku S60 a $6,7 \mu\text{m}$ u vzorku S60P60). Tyto hodnoty byly výrazně nižší ve srovnání s vytvrzenou odlévanou slitinou AZ91 s velikostí zrn $207 \pm 15 \mu\text{m}$ [51].



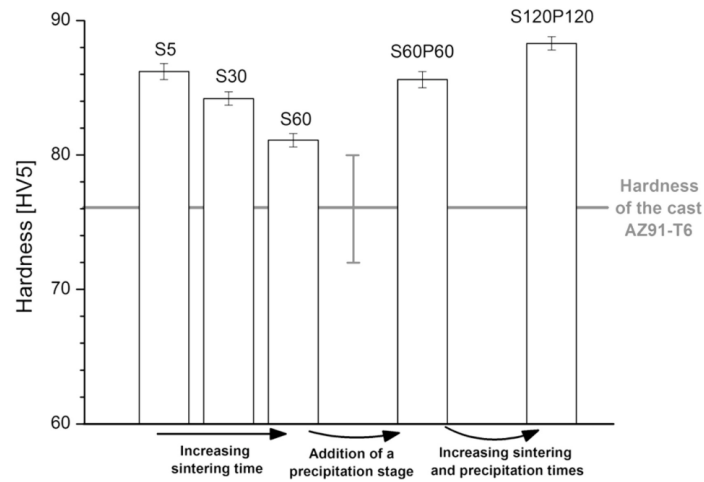
Obr. 4.13: Mikrostruktura (SEM BSE) slitin AZ91 slinovaných po různou dobu, a, b) 5 min, c) 30 min, d) 60 min [51]



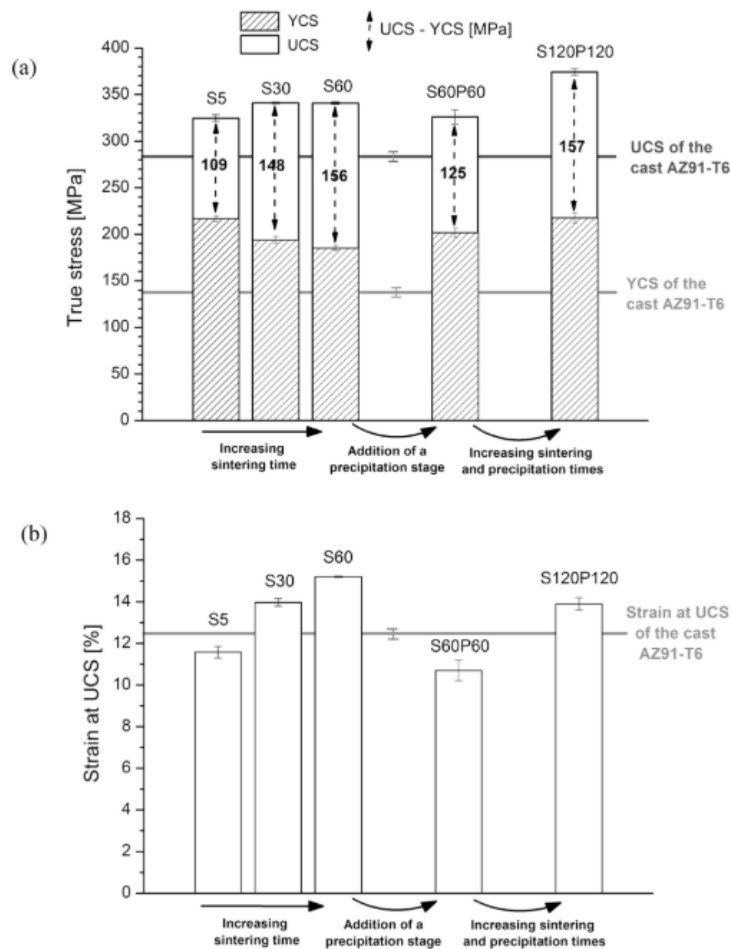
Obr. 4.14: Mikrostruktura slitiny AZ91 – vzorek S120P120, a) SEM BSE, b) detail [51]

Tvrdość připravených slitin znázorňuje obr. 4.15, mez kluzu v tlaku a mez pevnosti v tlaku je zobrazena na obr. 4.16 a. Z grafů je patrné, že s rostoucí dobou slinování se tvrdość a mez kluzu v tlaku snižovala, což bylo pravděpodobně způsobeno rozpouštěním intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$. Precipitačním vytvrzováním se naopak v důsledku zvýšení obsahu fáze $Mg_{17}Al_{12}$ tvrdość i mez kluzu v tlaku zvyšovala. Na obr. 4.16 b jsou uvedeny hodnoty deformace materiálu při porušení. Mez pevnosti v tlaku i deformace při porušení narůstala s rostoucí

dobou slinování, což bylo způsobeno lepší soudržností materiálu. Následné precipitační vytvrzování vedlo ke snížení meze pevnosti v tlaku i deformace při porušení, což byl důsledek zvýšení obsahu intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$. Všechny připravené slitiny vykazovaly vyšší hodnoty tvrdosti, meze kluzu v tlaku i meze pevnosti v tlaku v porovnání s odlévaným materiálem [51].



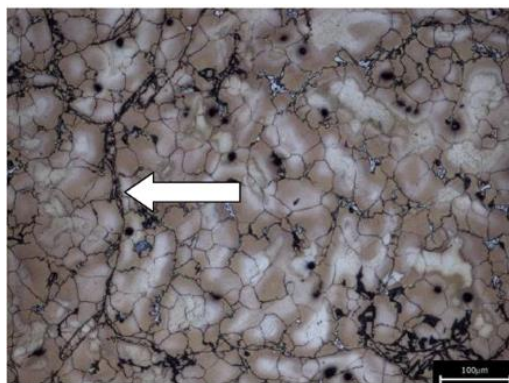
Obr. 4.15: Graf závislosti tvrdosti slitin AZ91 na podmínkách přípravy [51]



Obr. 4.16: Grafy závislosti mechanických vlastností v tlaku slitin AZ91 na podmínkách přípravy [51]

Giovanni Straffelini a kol. se zabývali strukturou a vlastnostmi slitiny AZ91 připravené metodou SPS. Jako výchozí materiál použili prášek AZ91 (složení: Mg-9Al-1Zn, hm. %) připravený mletím. Průměrná velikost práškových částic činila 200 μm , přičemž největší částice nepřesahovaly velikost 500 μm . V grafitových lisovnicích byly technologií SPS připraveny vzorky o průměru 30 mm a výšce 15 mm. Rychlost ohřevu byla nastavena na 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ s výdrží 1 min při maximální teplotě. Slinování probíhalo při tlaku 60 MPa a při teplotách 400 $^{\circ}\text{C}$ a 450 $^{\circ}\text{C}$ (vzorky A400 a A450). U některých vzorků byla před slinováním aplikována teplota 420 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 min za účelem rozpuštění intermetalické fáze a homogenizace systému (vzorek A450S) [52].

Bylo zjištěno, že částice výchozího práškového materiálu měly nepravidelný tvar, byly složeny z tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$, z intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, která se vyskytovala na hranicích zrn, a z precipitátů Mg_2Si . Tuhý roztok $\alpha(\text{Mg})$ a intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ spolu vytvářely lamelární strukturu. Obsah fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ byl stanoven na 29,7 hm. % a obsah fáze Mg_2Si na 3,2 hm. %. Práškový materiál byl podroben diferenciální kompenzační kalorimetrii (DSC), díky níž bylo zjištěno, že při teplotě těsně nad 420 $^{\circ}\text{C}$ se začínala vytvářet tavenina. To bylo potvrzeno i změnou rychlosti posuvu pístu lisovacího zařízení nad 420 $^{\circ}\text{C}$. Při této teplotě a daném složení slitiny by se měl v systému vyskytovat pouze tuhý roztok $\alpha(\text{Mg})$. Výskyt taveniny byl vysvětlen tím, že při rychlém ohřevu nedošlo k úplnému vymizení intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (eutektická teplota 437 $^{\circ}\text{C}$). Z DSC křivek vyplývá, že k úplnému vymizení intermetalické fáze docházelo po 30 min rozpouštěcího žíhání při 420 $^{\circ}\text{C}$. Na základě DSC křivek bylo dále určeno, že vzorek A400 byl slinován bez přítomnosti taveniny (teplota pod 420 $^{\circ}\text{C}$) a vzorek A450 s přítomností taveniny. Vzorek A450S byl slinován bez přítomnosti taveniny, jelikož při rozpouštěcím žíhání došlo k úplnému vymizení intermetalické fáze. Po slinování byl obsah intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ u vzorku A400 22,1 hm. %, u vzorku A450 7,1 hm. % a u vzorku A450S 18 hm. %. Intermetalická fáze se vyskytovala zejména na hranicích zrn. Nízký obsah u vzorku A450S byl vysvětlen přítomností kapalné fáze bohaté na Al, která byla vzhledem k aplikovanému tlaku ze vzorku vytlačena a nepřispěla tak k procesu slinování. Obsah fáze Mg_2Si byl u všech vzorků přibližně 4 hm. %. Pozorováním mikrostruktury (viz obr. 4.17) bylo prokázáno, že v připravených materiálech se nevyskytují téměř žádné póry. Přestože materiály vykazovaly takřka teoretickou hustotu, spojení jednotlivých částic nebylo silné, jelikož byly dobře zřetelné jejich hranice (viz obr. 4.17). To mohlo být způsobeno poměrně velkými rozměry částic výchozího prášku nebo oxidovou vrstvou na povrchu částic, která zde působila jako difúzní bariéra. V tab. 4.7 jsou uvedeny tvrdosti materiálu a mikrotvrdosti tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$. Tvrdost intermetalické fáze byla určena na 210 HV 0,05. Nejvyšší tvrdost vykazoval vzorek A450S, u kterého bylo pravděpodobně rozpuštěno nejvíc Al v tuhém roztoku $\alpha(\text{Mg})$ [52].



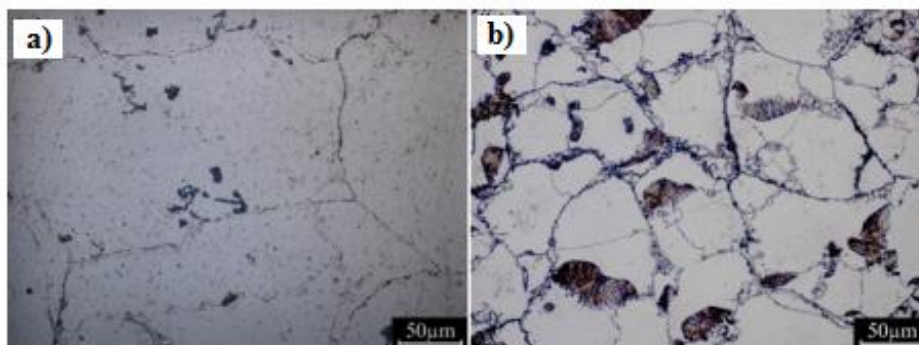
Obr. 4.17: Mikrostruktura slitiny AZ91 – vzorek A450 (šipka označuje hranici mezi dvěma práškovými částicemi) [52]

Tab. 4.7: Tvrdost a mikrotvrdost připravených slitin AZ91 [52]

Označení vzorku	Tvrdost HV 5	Mikrotvrdost tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ HV 0,02
A400	69 ± 3	64 ± 1
A450	63 ± 8	67 ± 5
A450S	75 ± 4	96 ± 7

Ve své další práci Giovanni Straffellini a kol. zkoumali vlastnosti slitin připravených metodou SPS s následnou extruzí. Výchozím materiálem byl prášek AZ91 připravený mletím (složení: Mg-9,58Al-0,65Zn-0,22Mn-0,029Si, hm. %). Průměrná velikost částic byla 100 μm . Práškový materiál obsahoval 29,7 hm. % intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Před samotným slinováním byla aplikována teplota 420 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 60 min, aby došlo k rozpuštění této fáze a k následné homogenizaci. Slinování metodou SPS probíhalo při teplotě 470 $^{\circ}\text{C}$ a tlaku 60 MPa. Rychlost ohřevu byla nastavena na 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ s výdrží 10 min při maximální teplotě. Nakonec bylo provedeno chlazení vzduchem na pokojovou teplotu. Při použití teploty 470 $^{\circ}\text{C}$ se nezměnila poloha pístu lisovacího zařízení, z čehož bylo usuzováno, že slinování proběhlo beze vzniku kapalné fáze. Z připravených vzorků o průměru 30 mm a výšce 15 mm byly při teplotě 350 $^{\circ}\text{C}$ extrudovány tyče o průměru 5 mm [53].

Ve struktuře slinovaného materiálu se nevyskytovaly téměř žádné póry. Průměrná velikost zrna byla v rozmezí od 60 do 80 μm . Dále byla pozorována přítomnost malých precipitátů bohatých na Si a Mn, což bylo prokázáno analýzou EDS. Na hranicích zrn se vyskytovala kontinuální oxidová vrstva, která již byla přítomna na povrchu výchozího práškového materiálu. Slinovaný materiál obsahoval kromě tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ 6,2 hm. % intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a 0,8 hm. % MgO. Struktura je zobrazena na obr. 4.18 [53].



Obr. 4.18: Mikrostruktura slitiny AZ91 připravené metodou SPS, a) OM, b) po naleptání 3% nitalem [53]

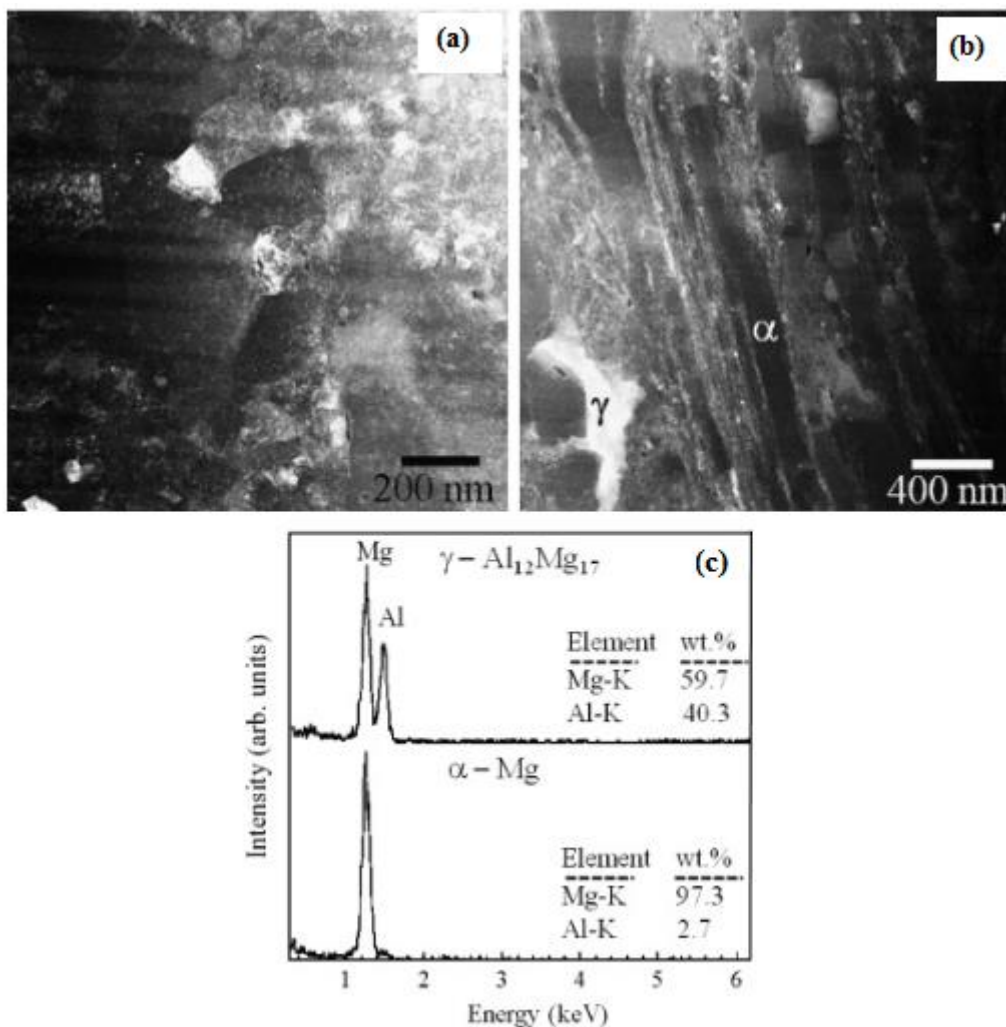
Struktura vzorků, které byly po slinování ještě extrudovány, je zobrazena na obr. 4.19. Došlo ke zmenšení zrn na průměrnou velikost v rozmezí od 20 do 40 μm . Intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ se rozpadla na drobné precipitáty orientované ve směru extruze. Obsah intermetalické fáze se zvýšil na 15 hm. %, z čehož bylo usuzováno, že při extruzi při 350 $^{\circ}\text{C}$ docházelo k další precipitaci této fáze. Tvrdost materiálu slinovaného metodou SPS byla 75 HV 30. Extruzí materiálu došlo ke zvýšení tvrdosti na 79 HV 30, což koresponduje s tím, že došlo ke zmenšení zrn. Tento materiál navíc vykazoval mez kluzu v tahu 170 MPa, mez pevnosti v tahu 300 MPa a prodloužení při přetržení 8,3 %, zatímco u slinutého materiálu nemohla být zkouška v tahu ani provedena kvůli jeho vysoké křehkosti (vzorek se ihned rozpadl). Zpracování extruzí tedy vedlo ke zvýšení tažnosti materiálu [53].



Obr. 4.19: Mikrostruktura slitiny AZ91 po extruzi [53]

Marta Pozuelo a kol. studovali strukturu a mechanické vlastnosti extrudované slitiny Mg-10Al (s 10 hm. % Al). Základním materiálem pro přípravu vzorků byly komerčně dostupné Mg a Al prášky. Směs prášků požadovaného složení byla kryogenně mleta pod dobu 8 h v atmosféře kapalného dusíku v mlýnu Szegvariho typu. Jako mlecí médium byly použity mlecí kuličky z nerezové oceli o průměru 6 mm. Hmotnostní poměr koulí ku prášku byl 30:1. Dále bylo provedeno slinování metodou SPS. Pomletý prášek byl umístěn do grafitové lisovnice s grafitovou fólií. Slinování bylo provedeno ve vakuu při tlaku 100 MPa a teplotě 360 $^{\circ}\text{C}$. Rychlost ohřevu byla 75 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a výdrž při maximální teplotě trvala 5 min. Ze slinutého materiálu byly připraveny vzorky o průměru 20 mm a výšce 10 mm tak, aby mohly být dále podrobeny extruzi. Extruze byla provedena při teplotě 260 $^{\circ}\text{C}$, přičemž extruzní poměr byl 2:1 [54].

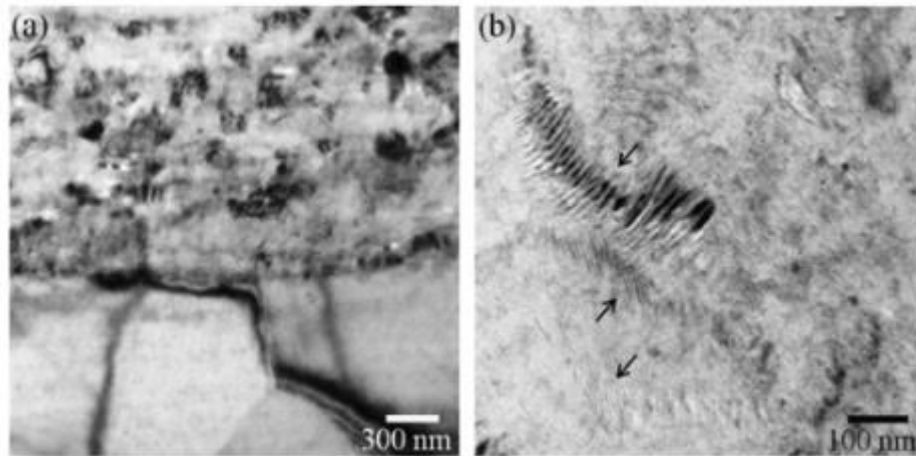
Prášky připravené kryogenním mletím byly podrobeny analýze SEM. Bylo zjištěno, že průměrná velikost částic je $27 \pm 14 \mu\text{m}$. Nanostruktura prášků i připravených vzorků byla analyzována transmisním elektronovým mikroskopem (TEM). Průměrná velikost zrn byla stanovena na 30 nm. Materiál připravený metodou SPS obsahoval jemná i hrubá zrna. Průměrná velikost jemných zrn byla $35 \pm 17 \text{ nm}$ a průměrná velikost hrubých zrn $400 \pm 164 \text{ nm}$. Energoivě disperzní spektroskopii (EDS) byla v místech bohatých na Al nalezena intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (obr. 4.20 a, b – světlé oblasti). Precipitáty této fáze měly podlouhlý tvar a dosahovaly velikosti přes 800 nm. Tuhý roztok $\alpha(\text{Mg})$ je identifikován na obr. 4.20 a, b v tmavých oblastech. Na obr. 4.20 c je EDS spektrum znázorňující složení fází označených v obr. 4.20 b [54].



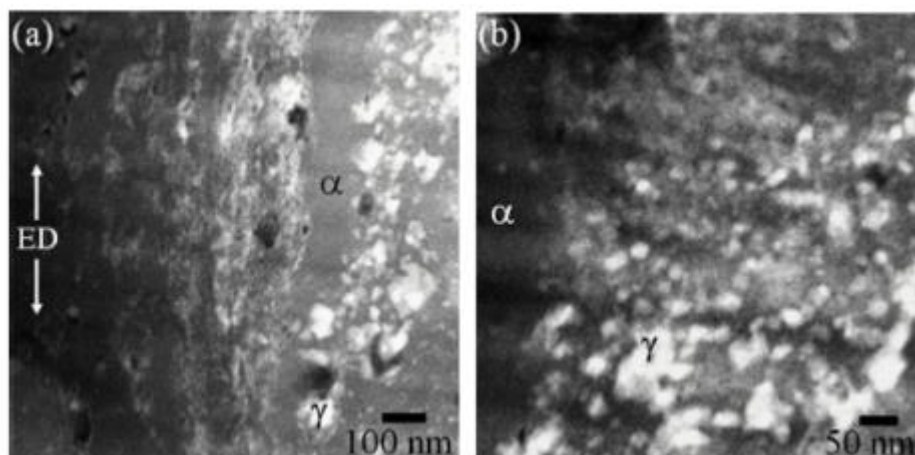
Obr. 4.20: Mikrostruktura slitiny Mg-10Al připravené metodou SPS, a, b) STEM HAADF, c) EDS spektrum [54]

Po extruzi materiálu slinovaného metodou SPS zůstala distribuce zrn bimodální. Jemná zrna měla průměrnou velikost $38 \pm 18 \text{ nm}$ (obr. 4.21 a – horní část) a hrubá zrna $500 \pm 290 \text{ nm}$ (obr. 4.21 a – spodní část). Na hranicích zrn větších než 200 nm byl pozorován vznik nanotrhlín (obr. 4.21 b). Na obr. 4.22 a je zachycena struktura pomocí rastrovacího transmisivního elektronového mikroskopu s prstencovým detektorem elektronů

difraktovaných pod velkými úhly s zobrazením v tmavém poli (STEM HAADF). Zrna tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ se protáhla rovnoběžně se směrem extruze (v obrázku šipky ED). Intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ se vyskytovala ve formě malých precipitátů uspořádaných ve směru extruze (obr. 4.22 b). Průměrná velikost precipitátů byla určena na 28 ± 15 nm, což byla přibližně 30krát menší velikost než před extruzí. Prostřednictvím XRD bylo ověřeno složení připravených prášků a slitin. Prášky podle očekávání obsahovaly Mg a Al, u slitin byla navíc obsažena intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. U vzorků byly dále zkoumány mechanické vlastnosti v tlaku. Vzorky slinované metodou SPS vykazovaly mez kluzu v tlaku 397 MPa, mez pevnosti v tlaku 466 MPa a deformaci při porušení 2,3 %. Vzorky, které byly následně extrudovány, dosáhly meze kluzu v tlaku 549 MPa, meze pevnosti v tlaku 576 MPa a deformace při porušení 2,3 %. K dobrým mechanickým vlastnostem přispívá bimodální distribuce velikosti zrn. K dalšímu zlepšení pak vede rozdělení intermetalické fáze na drobné precipitáty [54, 55].



Obr. 4.21: Mikrostruktura extrudované slitiny Mg-10Al, a) TEM, b) TEM, detail vzniku dislokací [54]



Obr. 4.22: Mikrostruktura extrudované slitiny Mg-10Al, a) STEM HAADF, b) STEM HAADF, detail [54]

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Metodika

Velikost, tvar a chemické složení kovových prášků bylo ověřeno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu ZEISS ECO LS 10 (SEM) ve spojení s energiově disperzním analyzátozem (EDS).

Experimentální materiál ve tvaru tablet byl rozdělen za sucha pomocí univerzálního rozbrušovacího přístroje Setecom-50. Vzorky byly zality do epoxidové pryskyřice a následně vybroušeny a vyleštěny na brusce Tegramin-25. K broušení byly použity kompozitní kotouče o zrnitosti 220, 600 a 1200. Jemné broušení bylo provedeno kompozitním kotoučem s velikostí zrna 9 μm . K leštění byly použity diamantové pasty o střední velikosti zrn 3 μm , 1 μm a 0,25 μm . Za účelem co nejnižší oxidace vzorků byl jako smáčedlo během přípravy použit isopropanol. Metalografické hodnocení mikrostruktury bylo uskutečněno na inverzním světelném mikroskopu Axio Observer Z1M.

Tvrdoost HV 1 a mikrotvrdoost HV 0,025 byla měřena dle normy ČSN EN ISO 6507-1 na mikrotvrdoměru LM 248AT od firmy LECO a vyhodnocena programem Cornerstone. Pro určení tvrdosti HV 1 bylo naměřeno 10 hodnot, ze kterých byla vypočítána průměrná tvrdost. Mikrotvrdoosti HV 0,025 byly určeny z 10–20 naměřených hodnot. Odlehlé hodnoty byly vyřazeny pomocí Dixon-Deanova testu. Ze zbylých hodnot byla vypočtena průměrná hodnota. Rozptyl hodnot mikrotvrdoosti byl i přesto často značný. Měření bylo totiž ovlivněno heterogenitou mikrostruktury (množství, velikost a distribuce precipitátů intermetalické fáze a přítomnost oxidů na hranicích práškových zrn).

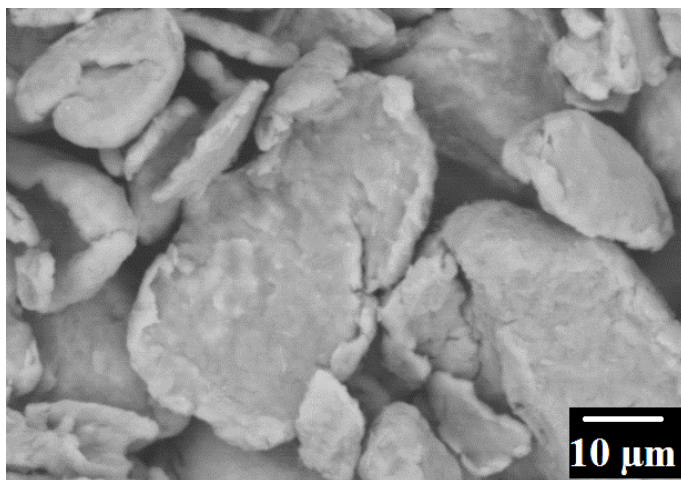
Na univerzálním trhacím stroji Zwick Z020 byl proveden 3-bodový ohyb dle normy ČSN EN 7438. Aby mohla být zkouška uskutečněna, musely být z experimentálního materiálu připraveny vzorky o rozměrech 4×4–18 mm. Poloměr podpěr a trnu byl 2,5 mm a vzdálenost podpěr byla 16 mm. Zkouška 3-bodovým ohybem byla provedena vždy pouze na jednom zkušebním tělese, které bylo na požadované rozměry vybroušeno manuálně brusnými papíry o zrnitosti 800, 1 200 a 2 500. Při manuální přípravě bylo obtížné získat zkušební těleso požadovaných rozměrů s dokonalou hladkostí a kolmostí jednotlivých stran. Nedokonalosti připravených zkušebních těles mohly vést k ovlivnění naměřených mezí pevnosti. Následné fraktografické hodnocení bylo provedeno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu ZEISS ECO LS 10 (SEM).

Strukturální a fázová analýza byla provedena pomocí rentgenové difrakce (XRD) na přístroji SmartLab. Zdrojem rentgenového záření byla rentgenka s charakteristickým $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ zářením s filtrem v primárním svazku. XRD byla měřena v rozsahu úhlů 5–90° s velikostí kroku 0,02° a rychlostí otočení 0,01° za sekundu. Získané difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí programu HighScore Plus a databáze JCPDS PDF–4. Analýza struktury byla také realizována pomocí rastrovacího elektronové mikroskopu ZEISS ECO LS 10 (SEM) ve spojení s energiově disperzním analyzátozem (EDS).

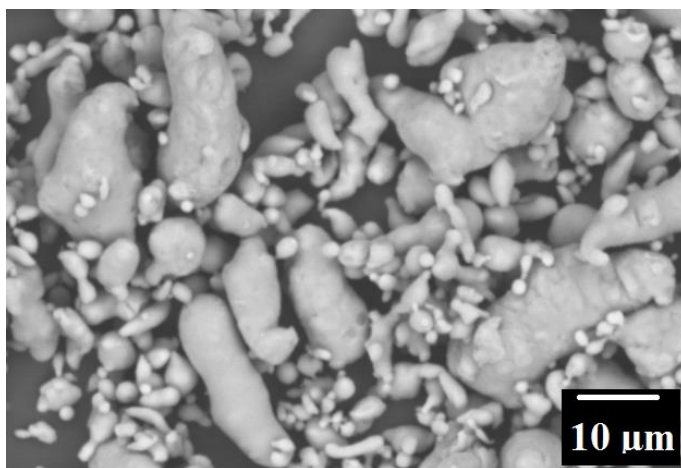
5.2 Základní materiál

Základním materiálem pro experiment byl Mg prášek o čistotě 99,8 % a Al prášek o čistotě 99 % od společnosti Goodfellow Cambridge Limited. U Mg prášku byla garantována maximální velikost částic 50 μm . Maximální velikost částic Al prášku neměla podle výrobce přesahovat 25 μm .

Velikost a tvar částic obou prášků byl hodnocen pomocí SEM. Částice Mg prášku měly nepravidelný tvar a jejich velikost nepřesahovala 50 μm (obr. 5.1). Většina Mg částic byla větších než 10 μm . Práškový Al byl tvořen nepravidelnými částicemi o velikosti do 30 μm (obr. 5.2). Značné množství Al částic bylo menší než 5 μm . Tvar těchto částic byl kulovitý a nepravidelný.



Obr. 5.1: Částice Mg prášku – SEM



Obr. 5.2: Částice Al prášku – SEM

5.3 Příprava experimentálního materiálu

Ze základních kovových prášků byly v rukavicovém boxu Nitrogen Dry Box 850-NB/110 v ochranné atmosféře dusíku připraveny směsi s různým obsahem Al (5, 10 a 15 hm. %). Do míchacích nádob bylo postupně přidáno potřebné množství obou prášků a nádoby byly neprodyšně uzavřeny. Směsi byly míchány po dobu 30 min rychlostí $100 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$. Experimentální materiál byl připraven kombinací různých metod práškové metalurgie, jako je lisování za studena, SPS, slinování a vytvrzování (rozpouštěcí žíhání + umělé stárnutí). Přehled připravených vzorků je uveden v tab. 5.1.

Tab. 5.1: Metody přípravy experimentálního materiálu

Metoda přípravy	Mg-5Al	Mg-10Al	Mg-15Al
Lisování za studena	✓	✓	✓
Lisování za studena + slinování	✓	✓	✓
Lisování za studena + slinování + umělé stárnutí	✓	✓	✓
SPS	✓	✓	✓
SPS + rozpouštěcí žíhání	✓	✓	✓
SPS + vytvrzování	✓	✓	✓

5.3.1 Lisování za studena

Do ocelové lisovnice ve tvaru válce bylo naváženo 2,7–2,9 g směsi (množství se lišilo v závislosti na obsahu Al). Vzorky byly následně podrobeny jednoosému oboustrannému lisování na přístroji Instron 5985 s řídicím programem Bluehill. Bylo lisováno rychlostí $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ až do dosažení tlaku 400 MPa. Výdrž při tomto tlaku činila 30 s. Připravené vzorky měly tvar válcových tablet o průměru cca 20 mm a výšce cca 5 mm.

5.3.2 SPS

Příprava vzorků metodou SPS byla provedena na přístroji FCT Systeme HP-D 10 na Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHT v Praze. Byla použita grafitová lisovnice ve tvaru válce s grafitovými písty opatřenými grafitovou folií. Mezi dva kousky grafitové folie bylo do lisovnice odváženo příslušné množství směsi. Lisovnice s experimentálním materiálem byla vložena do slinovací komory přístroje. Komora přístroje byla evakuována a na vzorek byl aplikován tlak. Po dosažení tlaku 5 MPa byl zahájen ohřev přívodem elektrického proudu až na teplotu 400 °C. Po dosažení této teploty byl vzorek lisován tlakem 80 MPa po dobu 10 min. Rychlost ohřevu byla $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a rychlost lisování byla $20 \text{ MPa}\cdot\text{min}^{-1}$. Po ukončení výdrže byl tlak snižován rychlostí $20 \text{ MPa}\cdot\text{min}^{-1}$ a vzorek byl ponechán v komoře přístroje ke zchladnutí na cca 50 °C. Po vyjmutí z přístroje byla lisovnice se vzorkem ponechána na vzduchu k volnému ochlazení. Připravené vzorky měly stejný tvar i rozměry jako v případě lisování za studena.

5.3.3 Slinování, rozpouštěcí žíhání a umělé stárnutí

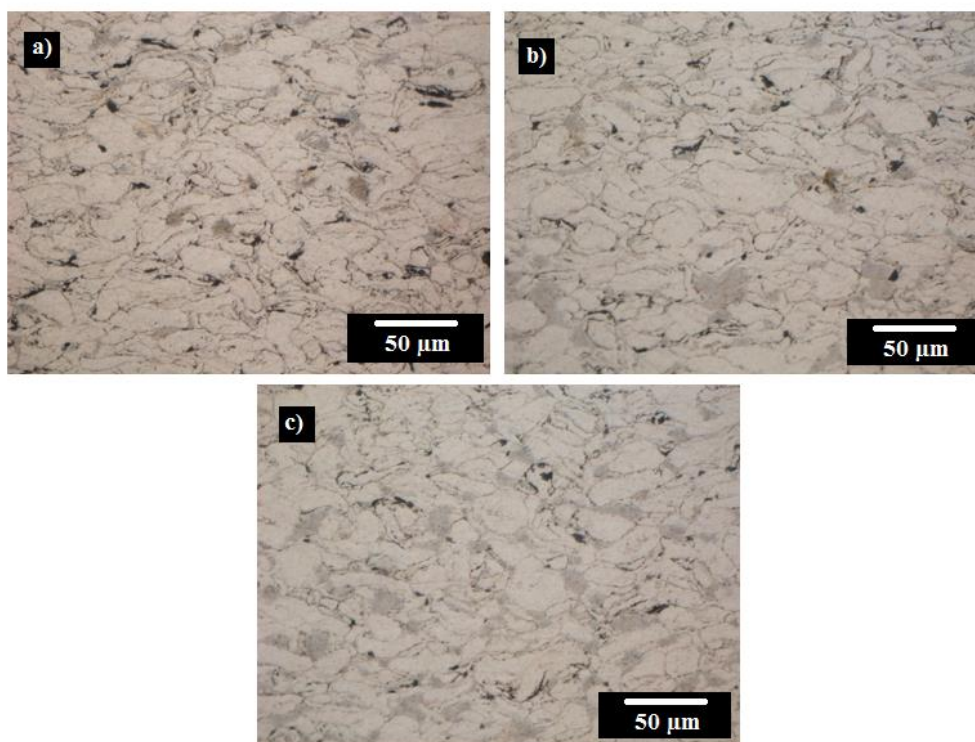
Vzorky připravené lisováním za studena byly vloženy do skleněných ampulí. Ampule byly evakuovány, zataveny a vloženy do pece vytemperované na 400 °C. Slinování při této teplotě trvalo 10 h, poté byly ampule se vzorky ponechány na vzduchu k volnému ochlazení na laboratorní teplotu. U vzorků připravených metodou SPS bylo provedeno rozpouštěcí žíhání, jehož podmínky byly shodné s procesem slinování. Vzorky, které byly určeny i k následnému umělému stárnutí, byly opět ve skleněných evakuovaných ampulích vloženy do pece, která byla tentokrát vytemperována na 220 °C. Doba umělého stárnutí byla 5 h, ochlazení probíhalo opět volně na vzduchu až na laboratorní teplotu.

5.4 Struktura a vlastnosti připraveného materiálu

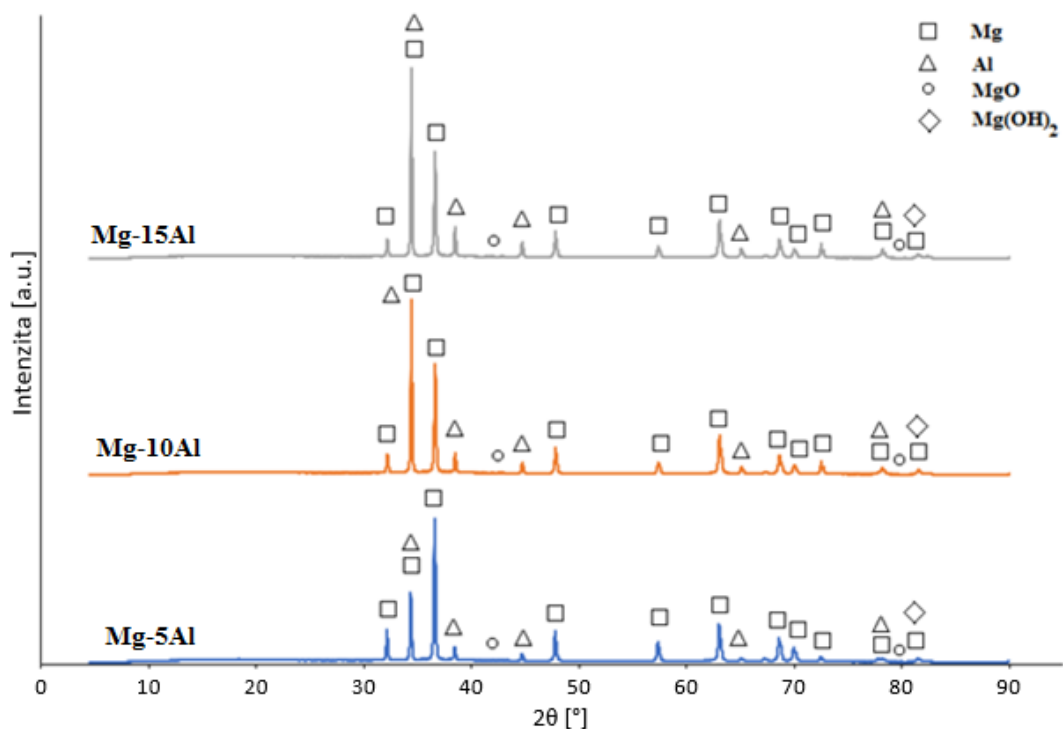
5.4.1 Lisování za studena

Analýza struktury

Na obr. 5.3 je znázorněna mikrostruktura materiálů lisovaných za studena tlakem 400 MPa. Materiály se lišily obsahem Al (5, 10 a 15 hm. %), což je ze snímku patrné (částice Al jsou na snímku tmavší než částice Mg). Působením tlaku došlo k deformaci částic. Dále se v připravených materiálech vyskytovalo malé množství pórů. Jednotlivé materiály se nelišily pórovitostí ani deformací částic. Prostřednictvím XRD analýzy (obr. 5.4) bylo zjištěno, že materiály kromě Mg a Al obsahovaly také v malém množství MgO a Mg(OH)₂. Částice Al byly v připravených materiálech rozloženy rovnoměrně, což bylo potvrzeno pomocí SEM EDS mappingu (tab. 5.2). Výskyt oxidů byl patrný na hranicích práškových zrn. Dále byly pozorovány větší shluky oxidů, které pravděpodobně odpovídají vyskytujícím se pórům.



Obr. 5.3: Mikrostruktura materiálů připravených lisováním za studena – OM, a) Mg-5Al, b) Mg-10Al, c) Mg-15Al



Obr. 5.4: XRD difraktogramy materiálů připravených lisováním za studena

Tab. 5.2: Distribuce Al a O v materiálech slisovaných za studena – SEM EDS mapping

	Mg-5Al	Mg-10Al	Mg-15Al
Al			
O			

Mechanické vlastnosti a fraktografické hodnocení

V tab. 5.3 jsou uvedeny tvrdosti HV 1 a mikrotvrdosti HV 0,025 materiálů připravených lisováním za studena. Čistý Mg vykazoval tvrdost 47 ± 1 HV 1. Hodnoty tvrdosti se s rostoucím obsahem Al mírně snižovaly. Mikrotvrdost u všech připravených materiálů dosahovala hodnoty cca 47 HV 0,025. Hodnoty mezí pevnosti v ohybu připravených vzorků

jsou uvedeny v tab. 5.4. Materiály obsahující Al vykazovaly vyšší pevnosti v porovnání s čistým Mg. Ohybové křivky připravených materiálů zachycuje obr. 5.5.

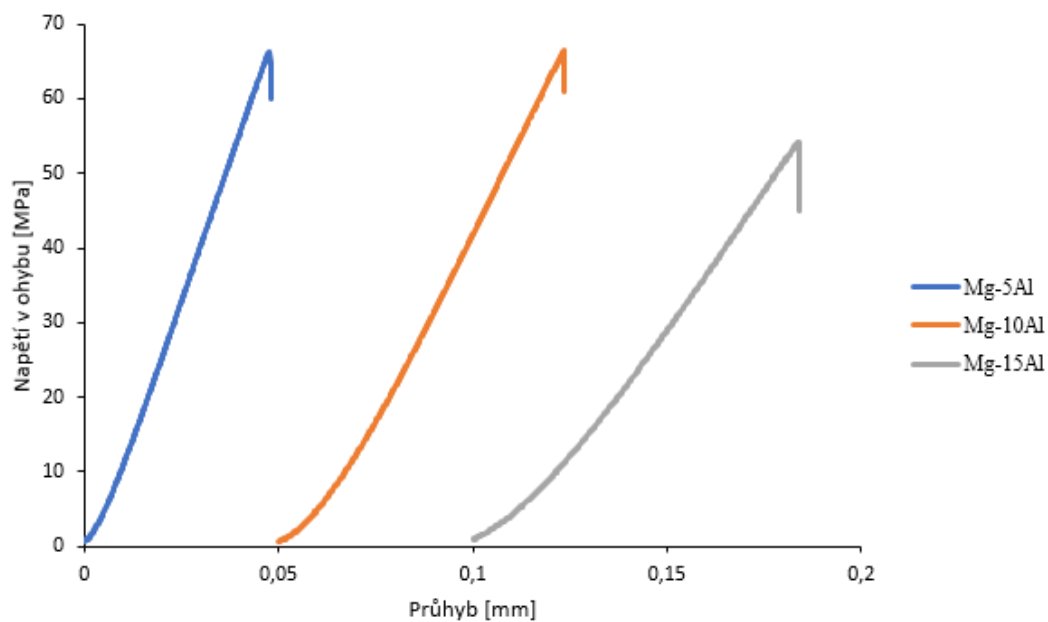
Lomové plochy připravených materiálů se výrazně nelišily. Na obr. 5.6 je zobrazena lomová plocha materiálu Mg-15Al. K lomu docházelo po hranicích práškových zrn. Hranice práškových zrn byly dobře zřetelné. Na lomových plochách také zaznamenán výskyt pórů. Přítomné póry interkrystalický lom pravděpodobně iniciovaly.

Tab. 5.3: Tvrdosti a mikrotvrdosti materiálů připravených lisováním za studena

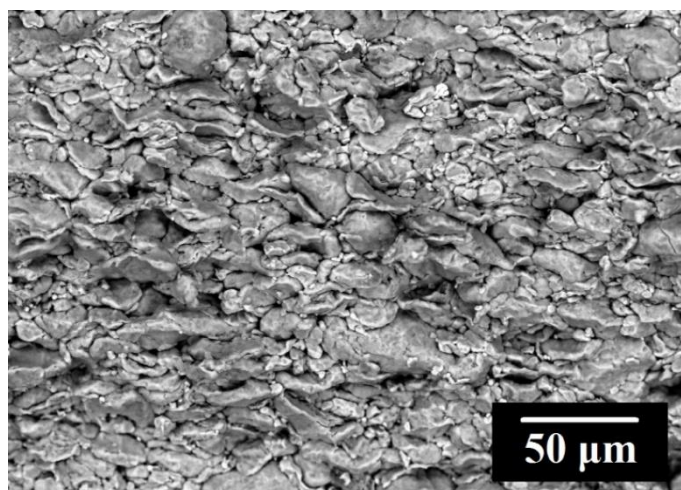
Vzorek	Tvrdost HV 1	Mikrotvrdost HV 0,025
Mg ^[56]	47 ± 1	47 ± 2
Mg-5Al	45 ± 1	49 ± 2
Mg-10Al	44 ± 1	47 ± 1
Mg-15Al	42 ± 1	46 ± 1

Tab. 5.4: Výsledky ohybové zkoušky materiálů připravených lisováním za studena

Vzorek	Pevnost v ohybu R _{mo} [MPa]	Průhyb y _{max} [mm]
Mg ^[56]	47	0,06
Mg-5Al	66	0,05
Mg-10Al	67	0,07
Mg-15Al	54	0,08



Obr. 5.5: Ohybové křivky materiálů lisovaných za studena

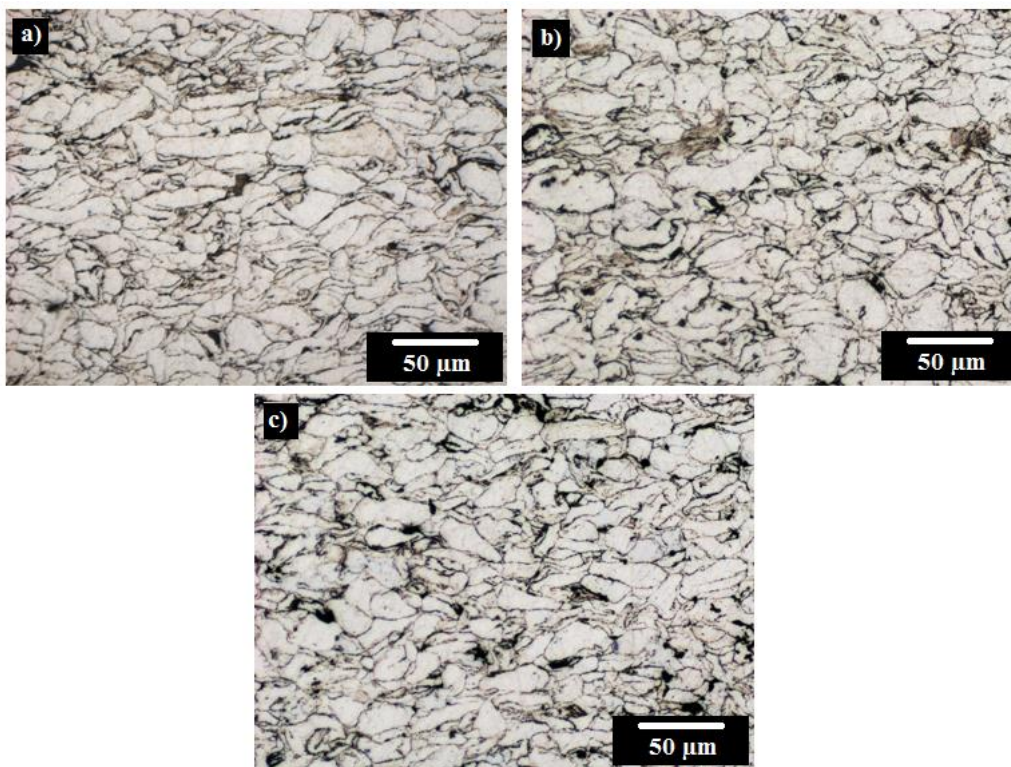


Obr. 5.6: Lomová plocha vzorku Mg-15Al připraveného lisováním za studena

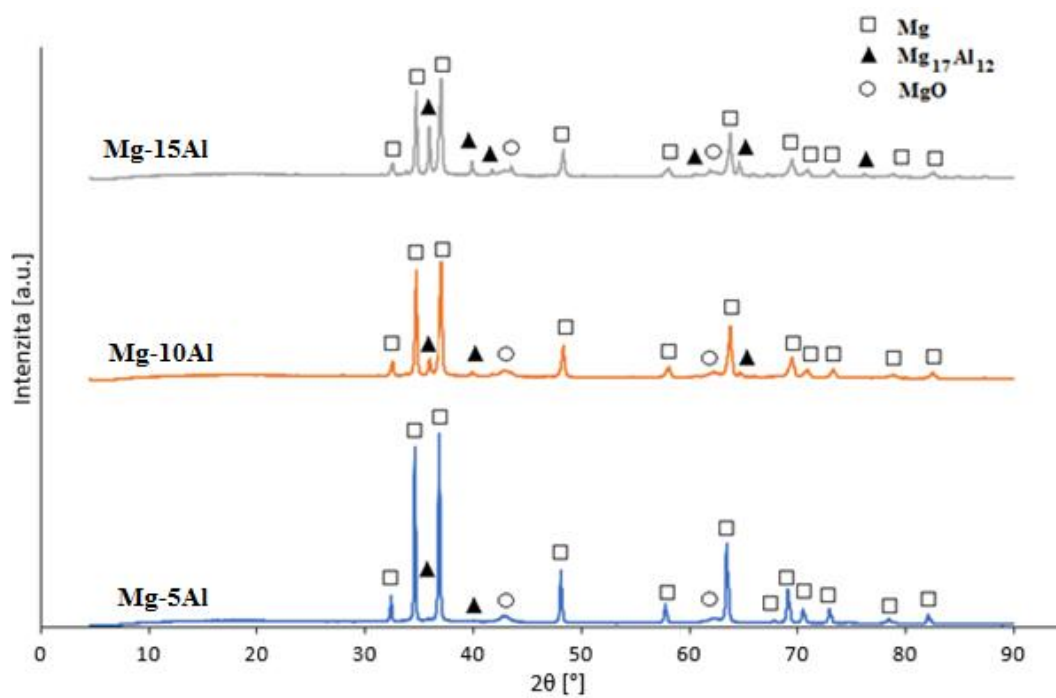
5.4.2 Lisování za studena s následným slinováním

Analýza struktury

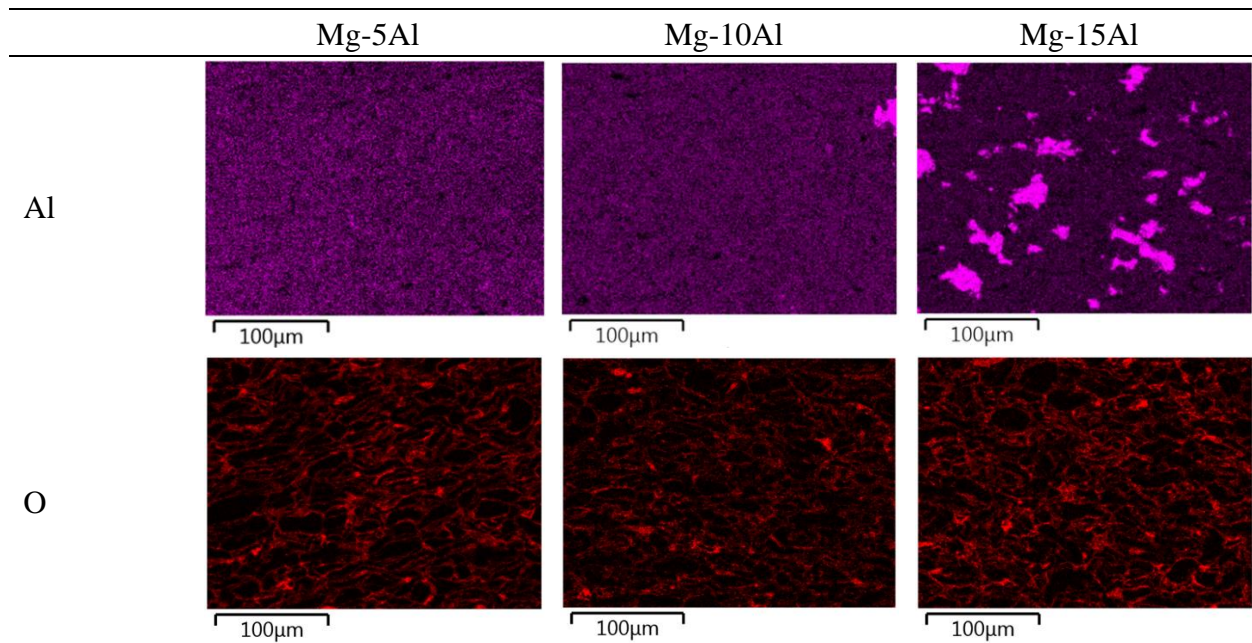
Mikrostruktura materiálů připravených lisováním za studena s následným slinováním je zobrazena na obr. 5.7. Na snímcích z OM byly pozorovány deformované částice a nízká pórovitost. Ve struktuře jednotlivých materiálů nebyly zřetelné žádné rozdíly. Analýza XRD (obr. 5.8) prokázala u všech vzorků výskyt tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$, intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a MgO . Na OM nebyly jednotlivé fáze rozlišitelné. Obsah intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ se zvyšoval s rostoucím obsahem Al. U vzorku Mg-5Al se podařilo rozpustit téměř veškerý Al do tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$, výskyt intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ byl tedy nepatrný. Z SEM EDS mappingu (tab. 5.5) vyplývá, že u tohoto vzorku došlo k rovnoměrnému rozmístění Al v tuhém $\alpha(\text{Mg})$. Z mappingu je dále zřetelné, že i u ostatních vzorků je Al distribuován v celém jejich objemu, což prokazuje přítomnost tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$. U vzorku Mg-10Al byly ojediněle pozorovány oblasti bohaté na Al, které odpovídají precipitátům intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Vzorek Mg-15Al obsahoval značné množství těchto diskontinuálních precipitátů o velikosti od jednotek μm do $50 \mu\text{m}$. Tvar precipitátů byl nepravidelný. Precipitáty místy vytvářely shluky. U všech materiálů byl pozorován výskyt oxidů podél hranic práškových zrn. V oblastech s vyšším kontrastem se pravděpodobně nacházely póry.



Obr. 5.7: Mikrostruktura slinutých materiálů – OM, a) Mg-5Al, b) Mg-10Al, c) Mg-15Al



Obr. 5.8: XRD difraktogramy slinutých materiálů

Tab. 5.5: Distribuce Al a O ve slinutých materiálech – SEM EDS mapping

Mechanické vlastnosti a fraktografické hodnocení

Hodnoty tvrdosti HV 1 a mikrotvrdosti HV 0,025 materiálů připravených lisováním za studena s následným slinováním jsou uvedeny v tab. 5.6. S rostoucím obsahem Al ve vzorcích se hodnoty tvrdosti i mikrotvrdosti zvyšovaly. Značný rozptyl hodnot mikrotvrdosti u vzorku Mg-15Al byl způsoben značnou heterogenitou mikrostruktury. V tab. 5.7 jsou uvedeny získané hodnoty mezí pevnosti v ohybu. Nejvyšší pevnost 61 MPa vykazoval čistý Mg. Meze pevnosti ostatních připravených materiálů se pohybovaly těsně nad 50 MPa. Na obr. 5.9 jsou znázorněny ohybové křivky připravených materiálů.

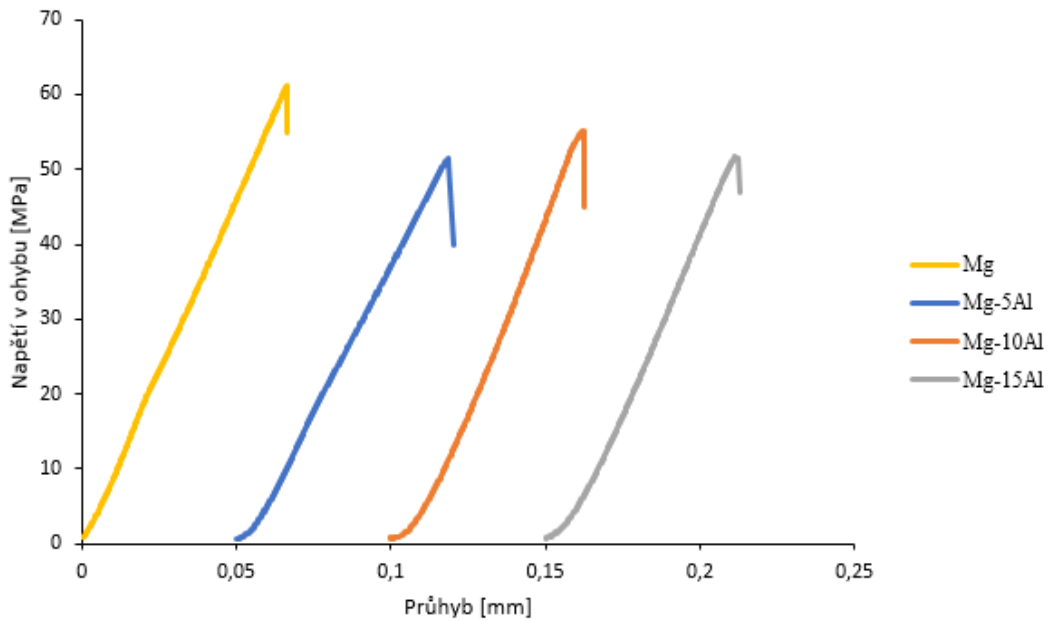
U slinutých materiálů byl pozorován interkrystalický lom (obr. 5.10 – Mg-15Al), který byl iniciován přítomnými póry. Jednotlivé vzorky se lišily množstvím a velikostí precipitátů intermetalické fáze, která se štěpila křehce (některé z oblastí výskytu precipitátů jsou označeny šipkami).

Tab. 5.6: Tvrdosti a mikrotvrdosti slinutých materiálů

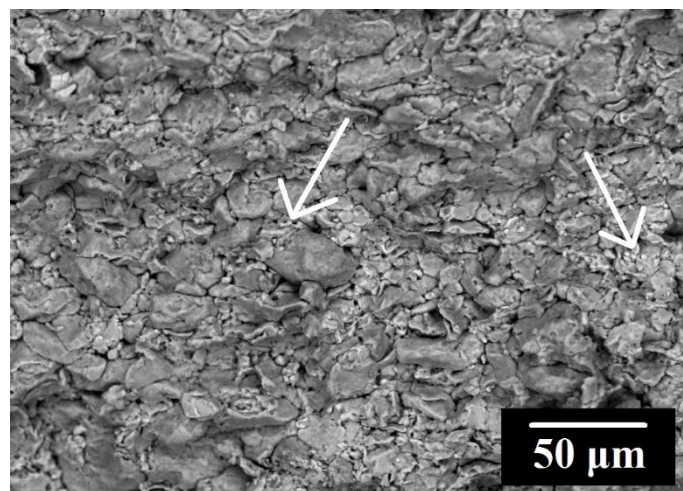
Vzorek	Tvrdost HV 1	Mikrotvrdost HV 0,025
Mg	47 ± 1	56 ± 2
Mg-5Al	57 ± 1	74 ± 2
Mg-10Al	71 ± 1	86 ± 3
Mg-15Al	79 ± 1	107 ± 25

Tab. 5.7: Výsledky ohybové zkoušky slinutých materiálů

Vzorek	Pevnost v ohybu R_{mo} [MPa]	Průhyb y_{max} [mm]
Mg	61	0,07
Mg-5Al	51	0,07
Mg-10Al	55	0,06
Mg-15Al	52	0,06



Obr. 5.9: Ohybové křivky slinutých materiálů

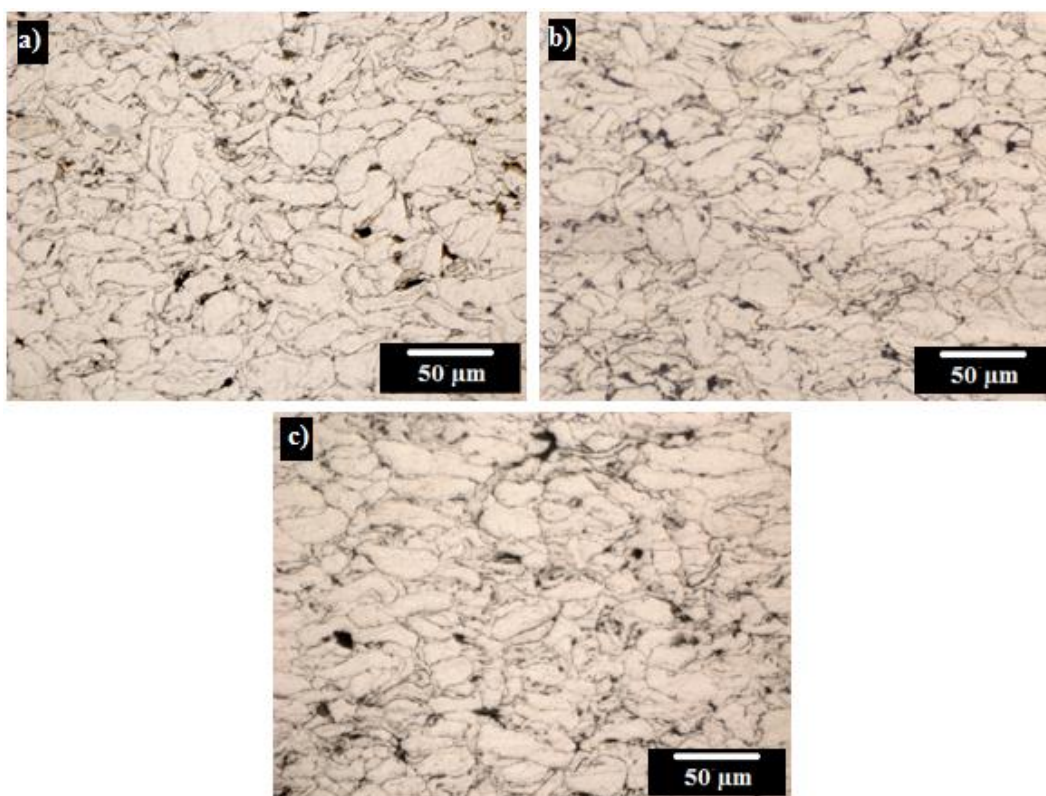


Obr. 5.10: Lomová plocha vzorku Mg-15Al připraveného lisováním za studena s následným slinutím

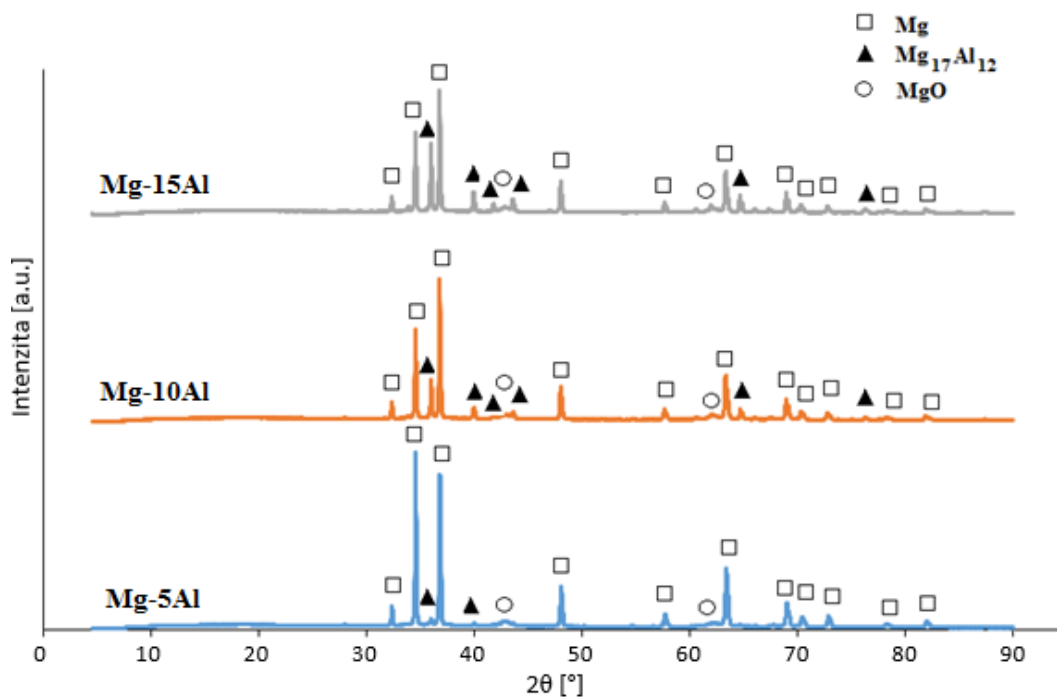
5.4.3 Lisování za studena s následným slinováním a umělým stárnutím

Analýza struktury

Mikrostruktura materiálů připravených lisováním za studena s následným slinováním a umělým stárnutím se na snímcích z OM (obr. 5.11) výrazně nelišila. Materiály vykazovaly nízkou pórovitost, částice byly deformované. Z XRD analýzy (obr. 5.12) vyplývá, že jsou připravené materiály tvořeny tuhým roztokem $\alpha(\text{Mg})$, intermetalickou fází $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a MgO . S rostoucím obsahem Al v materiálu se zvyšoval obsah intermetalické fáze. Distribuce Al ve vzorku Mg-5Al byla rovnoměrná, většina Al tedy zůstala v tuhém roztoku $\alpha(\text{Mg})$ a podíl intermetalické fáze byl nadále nízký (tab. 5.8). U vzorků Mg-10Al a Mg-15Al se obsah intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ mírně zvýšil. Vzorek Mg-10Al obsahoval malé množství drobných precipitátů. U vzorku Mg-15Al byl výskyt precipitátů četnější, navíc docházelo k shlukování a spojování v souvislejší útvary. Výskyt oxidů byl patrný zejména na hranicích práškových zrn. V oblastech bohatých na oxidy se pravděpodobně vyskytovaly póry.

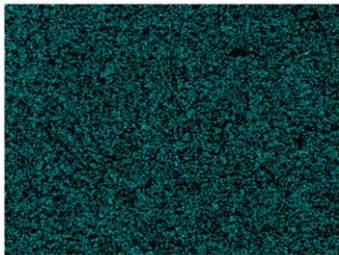
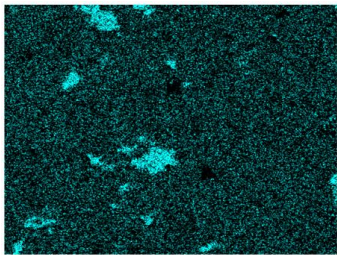
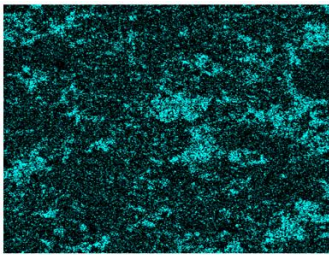
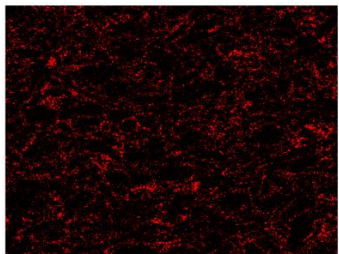
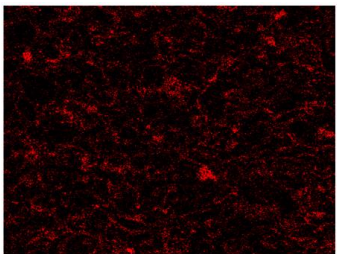
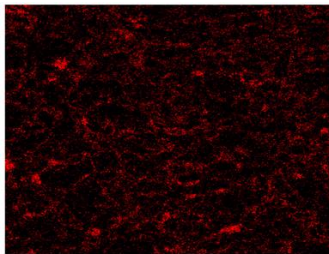


Obr. 5.11: Mikrostruktura lisovaných materiálů po slinutí a umělém stárnutí – OM, a) Mg-5Al, b) Mg-10Al, c) Mg-15Al



Obr. 5.12: XRD difraktogramy materiálů po slinutí a umělém stárnutí

Tab. 5.8: Distribuce Al a O ve vytvrzených materiálech – SEM EDS mapping

	Mg-5Al	Mg-10Al	Mg-15Al
Al			
O			

Mechanické vlastnosti a fraktografické hodnocení

Naměřené hodnoty tvrdosti HV1 a mikrotvrdosti HV 0,025 materiálů připravených lisováním za studena s následným slinováním a umělým stárnutím jsou uvedeny v tab. 5.9. Čistý Mg vykazoval tvrdost 44 ± 1 HV 1 a mikrotvrdost 52 ± 2 HV 0,025. S rostoucím obsahem Al až do 10 hm. % se tvrdost HV 1 zvyšovala. U vzorku Mg-15Al zvýšení tvrdosti pozorováno nebylo. Mikrotvrdost HV 0,025 se zvyšovala s rostoucím obsahem Al. Značný rozptyl hodnot

mikrotvrlosti u některých vzorků byl způsoben výraznou heterogenitou mikrostruktury. Meze pevnosti připravených materiálů jsou uvedeny v tab. 5.10 a ohybové křivky na obr. 5.13. Nejvyšší pevnosti 56 MPa dosahoval čistý Mg. Pevnosti zbylých vzorků (kromě Mg-5Al) dosahovaly hodnoty cca 50 MPa.

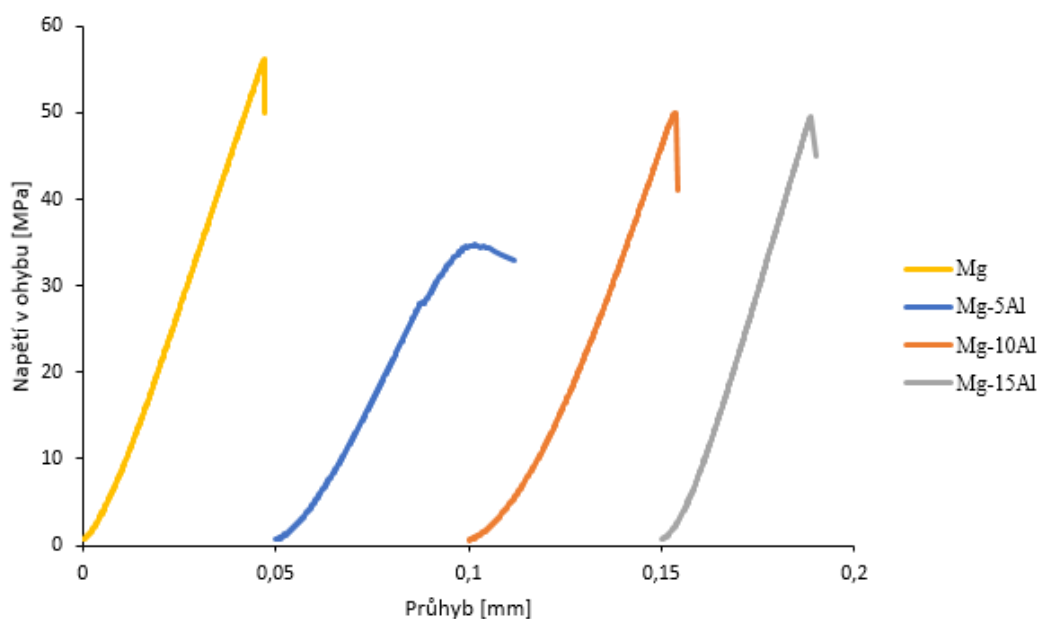
Na lomových plochách (obr. 5.14 – Mg-15Al) vytvrzených materiálů byl pozorován interkrystalický lom. Dále byl zřetelný výskyt pórů. Hranice jednotlivých práškových zrn byly rozeznatelné. Jednotlivé vzorky se lišily množstvím a velikostí precipitátů intermetalické fáze, která se štěpila křehce (některé z oblastí výskytu precipitátů jsou označeny šipkami).

Tab. 5.9: Tvrlosti a mikrotvrlosti lisovaných materiálů po slinutí a umělém stárnutí

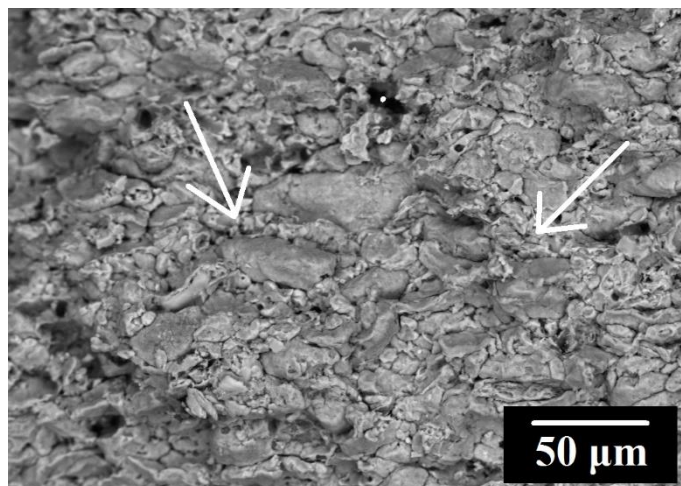
Vzorek	Tvrдость HV 1	Mikrotvrдость HV 0,025
Mg	44 ± 1	52 ± 2
Mg-5Al	56 ± 1	75 ± 2
Mg-10Al	67 ± 1	81 ± 12
Mg-15Al	66 ± 2	103 ± 28

Tab. 5.10: Výsledky ohybové zkoušky lisovaných materiálů po slinutí a umělém stárnutí

Vzorek	Pevnost v ohybu R _{mo} [MPa]	Průhyb y _{max} [mm]
Mg	56	0,05
Mg-5Al	35	0,06
Mg-10Al	50	0,05
Mg-15Al	50	0,04



Obr. 5.13: Ohybové křivka lisovaných materiálů po slinování a umělém stárnutí

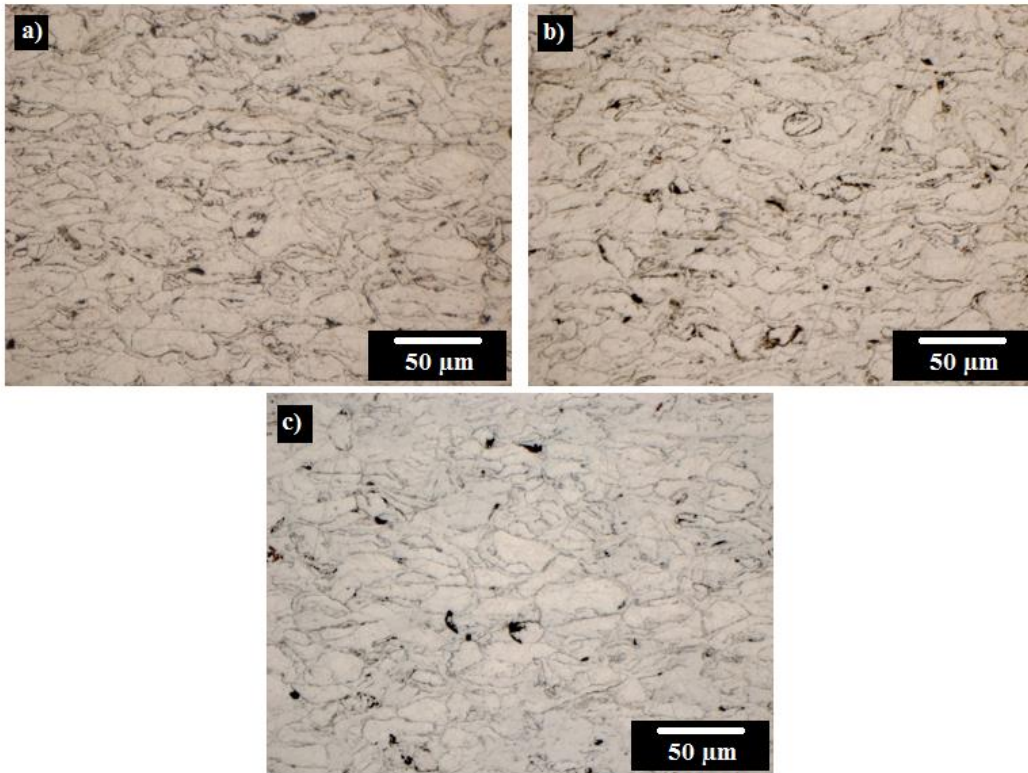


Obr. 5.14: Lomová plocha vzorků Mg-15Al připraveného lisováním za studena s následným slinováním a umělým stárnutím

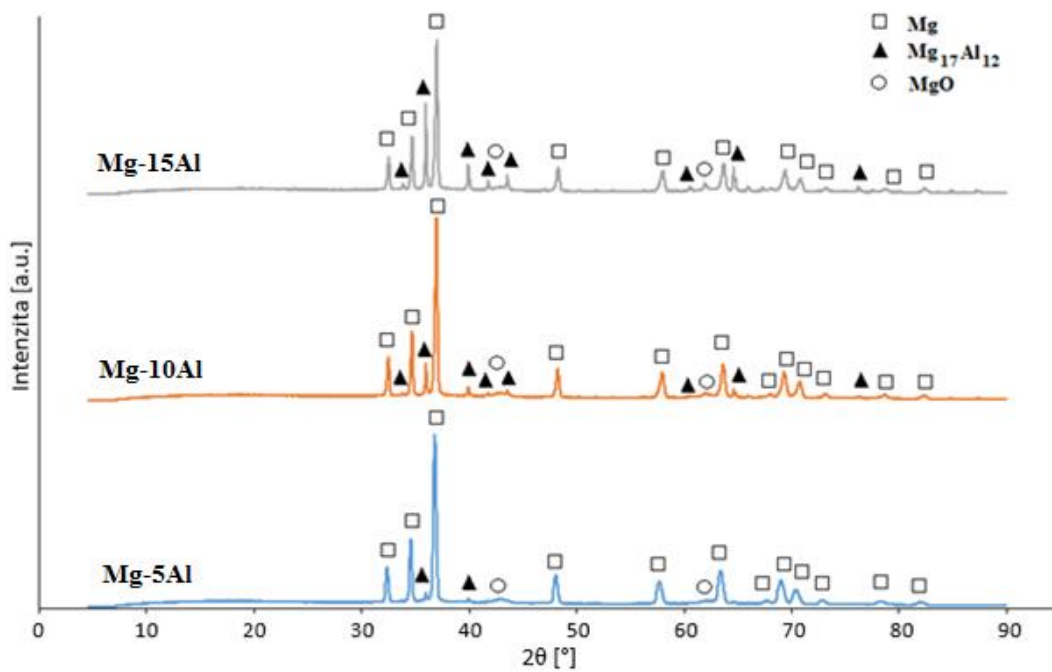
5.4.4 SPS

Analýza struktury

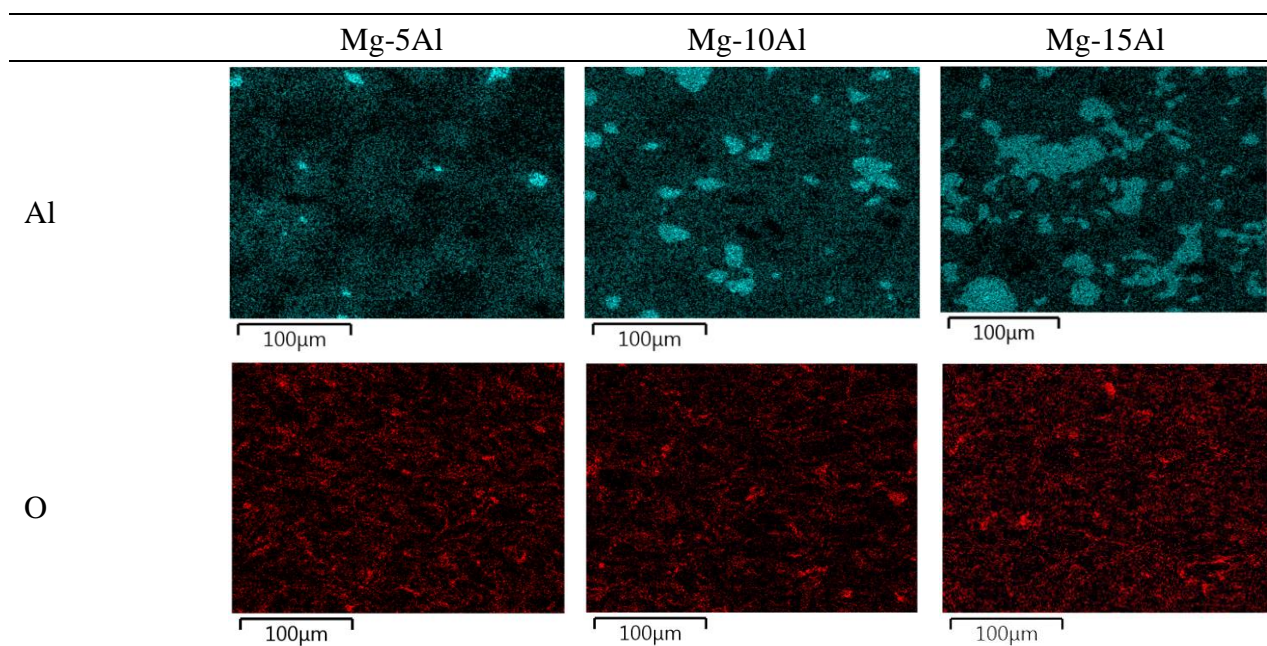
Mikrostruktura materiálů připravených metodou SPS je zobrazena na obr. 5.15. Všechny připravené vzorky se vyznačovaly nízkou pórovitostí. Částice byly plasticky deformovány. Využitím analýzy XRD (obr. 5.16) byla prokázána přítomnost tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$, intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a MgO . Obsah intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ se zvyšoval s rostoucím obsahem Al. U všech materiálů byl Al distribuován v celém jejich objemu (tab. 5.11), což potvrzuje přítomnost tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$. Všechny vzorky také obsahovaly oblasti bohaté na Al. V těchto oblastech se nacházely precipitáty intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Precipitáty byly diskontinuální a měly nepravidelný tvar. Množství i velikost těchto precipitátů se zvyšovala s rostoucím obsahem Al ve vzorcích. Zatímco u vzorku Mg-5Al se velikost precipitátů pohybovala do 10 μm , u vzorku Mg-15Al místy dosahovala až 100 μm . Rozložení oxidů bylo náhodné, nebylo možné určit oblast, kde se oxidy vyskytovaly nejčastěji.



Obr. 5.15: Mikrostruktura materiálů připravených metodou SPS – OM, a) Mg-5Al, b) Mg-10Al, c) Mg-15Al



Obr. 5.16: XRD difraktogramy materiálů připravených metodou SPS

Tab. 5.11: Distribuce Al a O v materiálech připravených metodou SPS – SEM EDS mapping

Mechanické vlastnosti a fraktografické hodnocení

V tab. 5.12 jsou uvedeny tvrdosti HV 1 a mikrotvrdosti HV 0,025 materiálů připravených metodou SPS. Tvrdost i mikrotvrdost připravených materiálů se výrazně zvyšovala s rostoucím obsahem Al. Materiál z čistého Mg připravený metodou SPS za stejné teploty a vyššího tlaku (100 MPa) vykazoval tvrdost 58 ± 1 HV 1 a mikrotvrdost 65 ± 4 HV 0,025. Všechny materiály obsahující Al vykazují vyšší hodnoty obou charakteristik, i když byly připraveny za nižšího tlaku. Značný rozptyl hodnot mikrotvrdosti byl způsoben výraznou heterogenitou mikrostruktury. V tab. 5.13 jsou uvedeny meze pevnosti připravených vzorků. Nejvyšší pevnosti dosahoval vzorek Mg-10Al. Obr. 5.17 zachycuje ohybové křivky připravených materiálů.

Materiály připravené metodou SPS vykazovaly dobré spojení jednotlivých práškových zrn. Jejich hranice byly obtížně rozlišitelné, místy se vytrácely úplně (obr. 5.18). Na lomových plochách převládal interkrystalický tvárný lom (prášková zrna byla deformována). Místy bylo také pozorovatelné transkrystalické štěpné porušení zrn (označeno šipkami). Precipitáty intermetalické fáze se štěpily křehce.

Tab. 5.12: Tvrdosti a mikrotvrdosti materiálů připravených metodou SPS

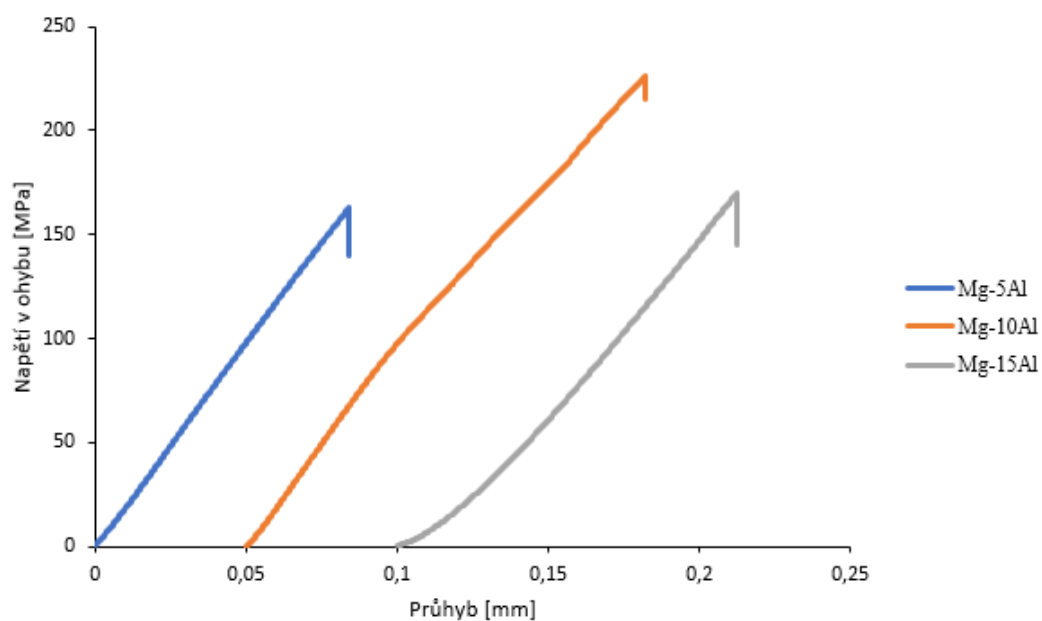
Vzorek	Tvrdost HV 1	Mikrotvrdost HV 0,025
*Mg ^[56]	58 ± 1	65 ± 4
Mg-5Al	84 ± 1	90 ± 7
Mg-10Al	101 ± 1	111 ± 12
Mg-15Al	120 ± 2	124 ± 34

*tlak SPS 100 MPa

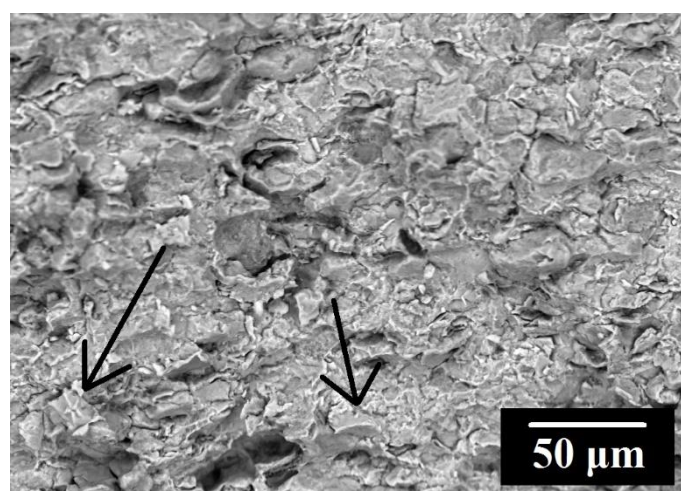
Tab. 5.13: Výsledky ohybové zkoušky materiálů připravených metodou SPS

Vzorek	Pevnost v ohybu R_{mo} [MPa]	Průhyb y_{max} [mm]
*Mg ^[56]	138	0,12
Mg-5Al	163	0,08
Mg-10Al	227	0,13
Mg-15Al	170	0,11

*tlak SPS 100 MPa



Obr. 5.17: Ohybové křivky materiálů připravených metodou SPS

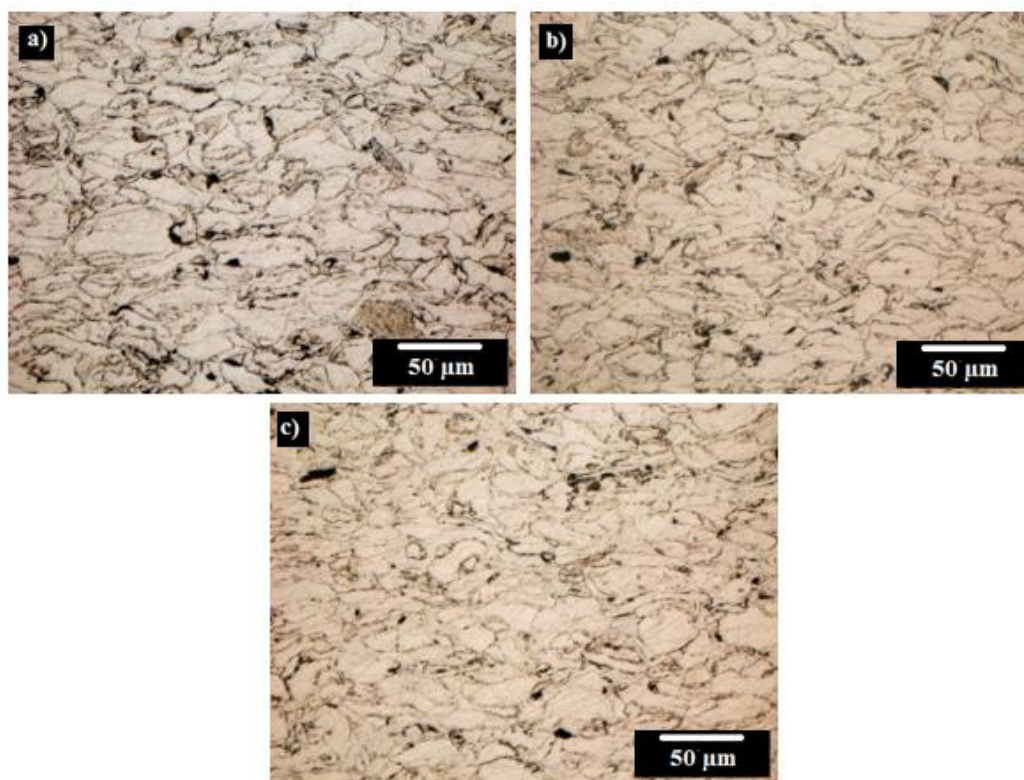


Obr. 5.18: Lomová plocha vzorku Mg-15Al připraveného metodou SPS

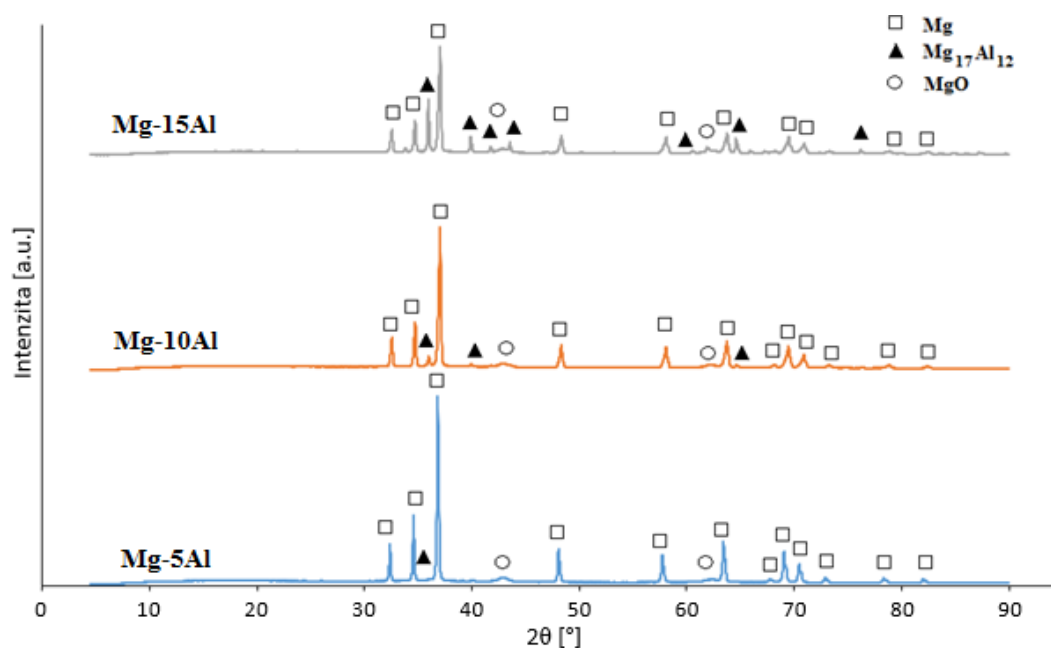
5.4.5 SPS s následným rozpouštěcím žháním

Analýza struktury

Na obr. 5.19 je zobrazena mikrostruktura materiálů připravených metodou SPS s následným rozpouštěcím žháním. Všechny připravené materiály vykazovaly nízkou pórovitost. Analýza XRD (obr. 5.20) potvrdila přítomnost tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$, intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a MgO . Obsah intermetalické fáze se zvyšoval s obsahem Al. U vzorku Mg-5Al se rozpouštěcím žháním podařilo převést téměř veškerý Al do tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$. Obsah intermetalické fáze byl nízký také u vzorku Mg-10Al. Podle SEM EDS mappingu (tab. 5.14) bylo rozložení Al ve vzorku Mg-5Al rovnoměrné. Přítomnost precipitátů intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ tedy nebyla patrná. U vzorku Mg-10Al se precipitáty vyskytovaly ojediněle. Četný výskyt precipitátů nepravidelného tvaru byl pozorován u vzorku Mg-15Al. Precipitáty dosahovaly velikosti až 100 μm . Rozložení oxidů v připravených vzorcích bylo náhodné.

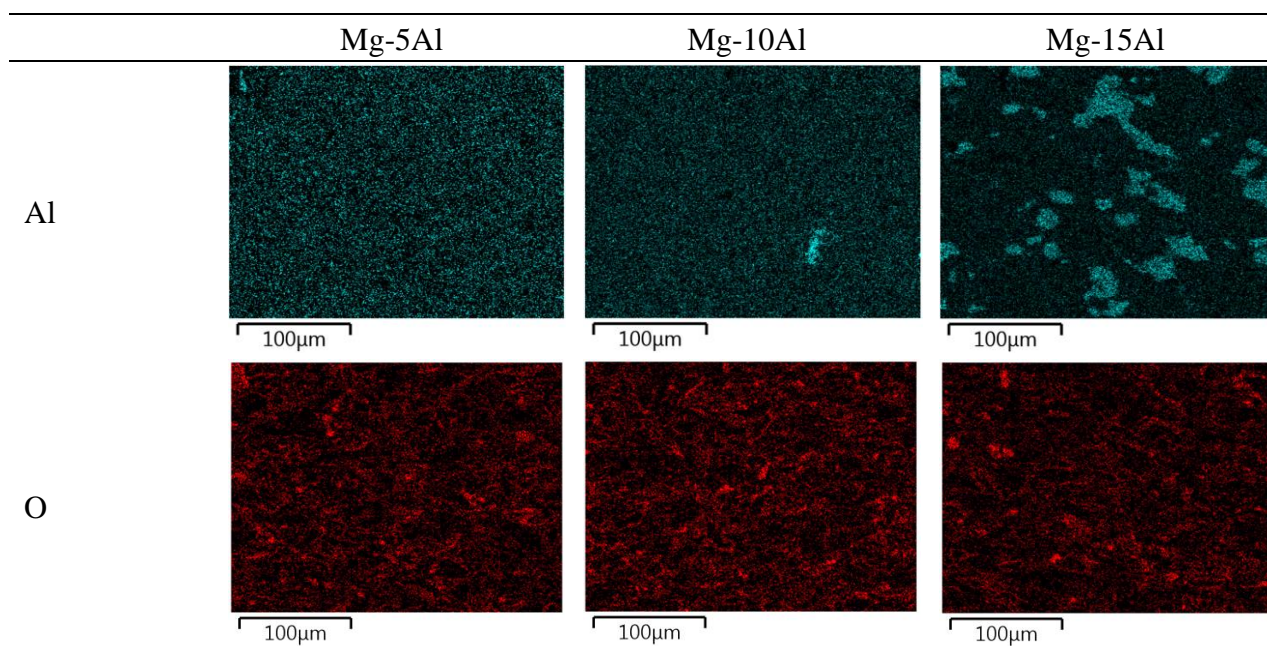


Obr. 5.19: Mikrostruktura materiálů připravených metodou SPS s následným rozpouštěcím žháním – OM, a) Mg-5Al, b) Mg-10Al, c) Mg-15Al



Obr. 5.20: XRD difraktogramy materiálů připravených metodou SPS s následným rozpouštěcím žháním

Tab. 5.14: Distribuce Al a O v materiálech po rozpouštěcím žhání – SEM EDS mapping



Mechanické vlastnosti a fraktografické hodnocení

Hodnoty tvrdosti HV 1 a mikrotvrdosti HV 0,025 materiálů připravených metodou SPS s následným rozpouštěcím žháním jsou uvedeny v tab. 5.15. S rostoucím obsahem Al se hodnoty obou charakteristik výrazně zvyšovaly. Značný rozptyl hodnot mikrotvrdosti jsou

zatíženy značnou byl způsoben výraznou heterogenitou mikrostruktury. Naměřené hodnoty meze pevnosti v ohybu jsou uvedeny v tab. 5.16. Nejvyšší pevnosti dosáhl vzorek Mg-10Al. Ohybové křivky připravených vzorků zachycuje obr. 5.21.

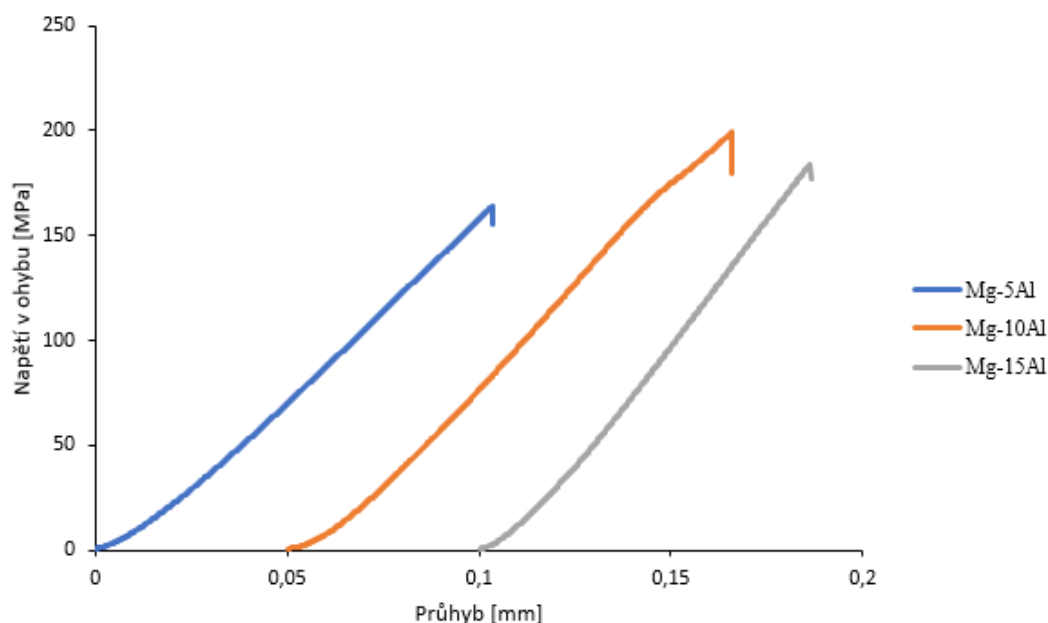
Lomové plochy materiálů po rozpouštěcím žhání vykazovaly převážně interkrystalický tvárný lom (obr. 5.22). Precipitáty intermetalické fáze se štěpily křehce. Místy bylo také patrné transkrystalické štěpné porušení práškových zrn.

Tab. 5.15: Tvrdosti a mikrotvrdosti materiálů po SPS s následným rozpouštěcím žháním

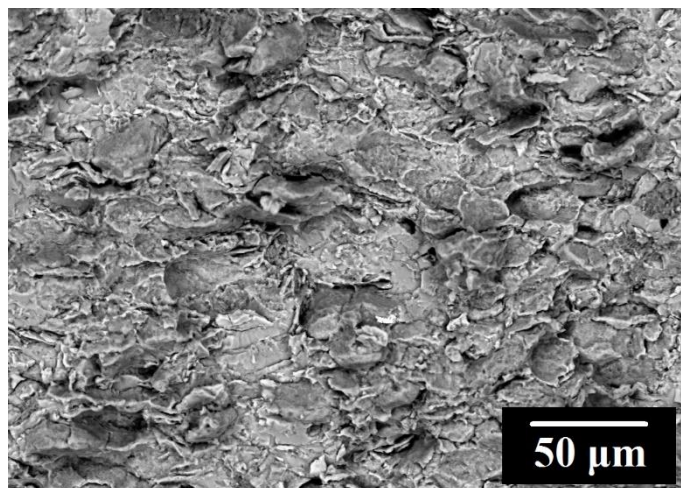
Vzorek	Tvrdost HV 1	Mikrotvrdost HV 0,025
Mg-5Al	80 ± 1	87 ± 2
Mg-10Al	96 ± 1	113 ± 6
Mg-15Al	114 ± 2	123 ± 17

Tab. 5.16: Výsledky ohybové zkoušky materiálů po SPS s následným rozpouštěcím žháním

Vzorek	Pevnost v ohybu R _{mo} [MPa]	Průhyb y _{max} [mm]
Mg-5Al	164	0,10
Mg-10Al	199	0,12
Mg-15Al	184	0,09



Obr. 5.21: Ohybové křivky materiálů připravených metodou SPS s následným rozpouštěcím žháním

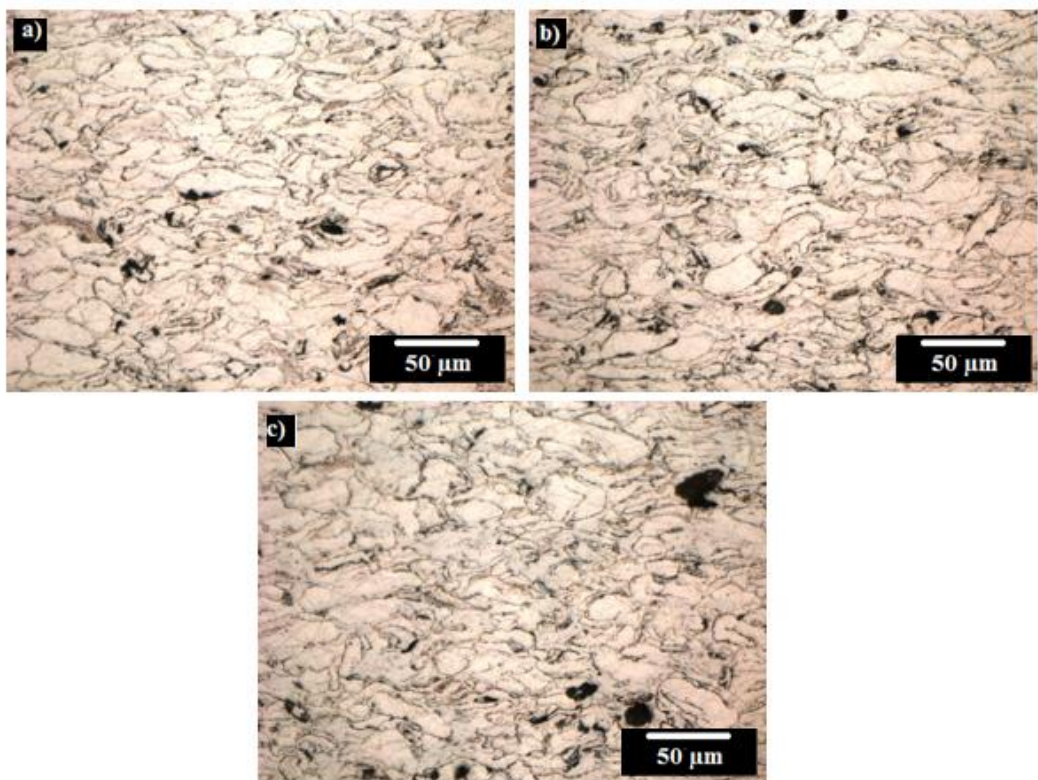


Obr. 5.22: Lomová plocha vzorku Mg-15Al připraveného metodou SPS s následným rozpouštěcím žiháním

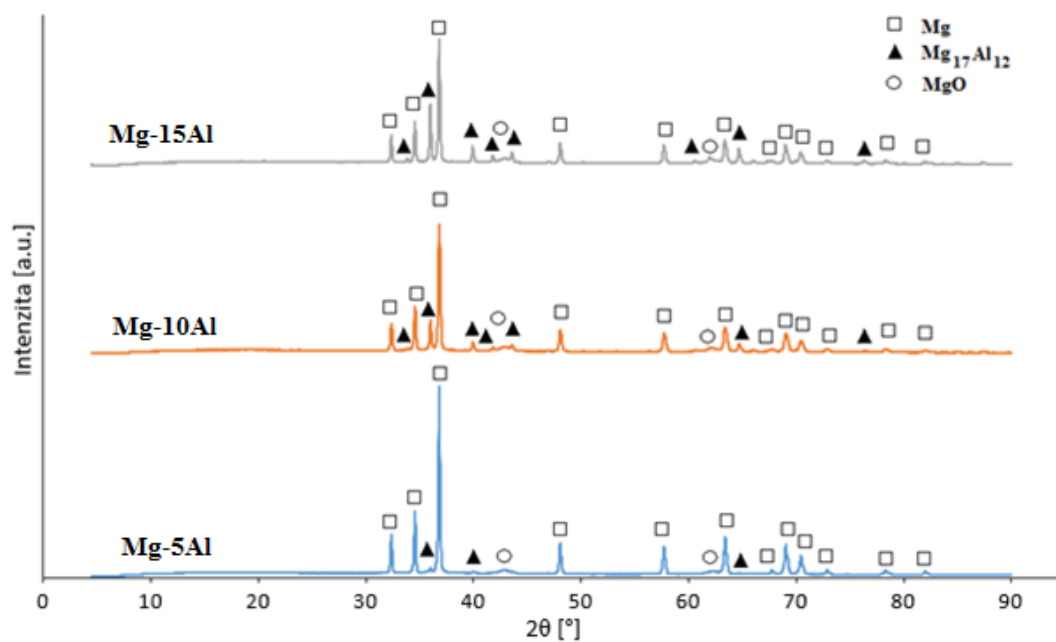
5.4.6 SPS s následným vytvrzováním

Analýza struktury

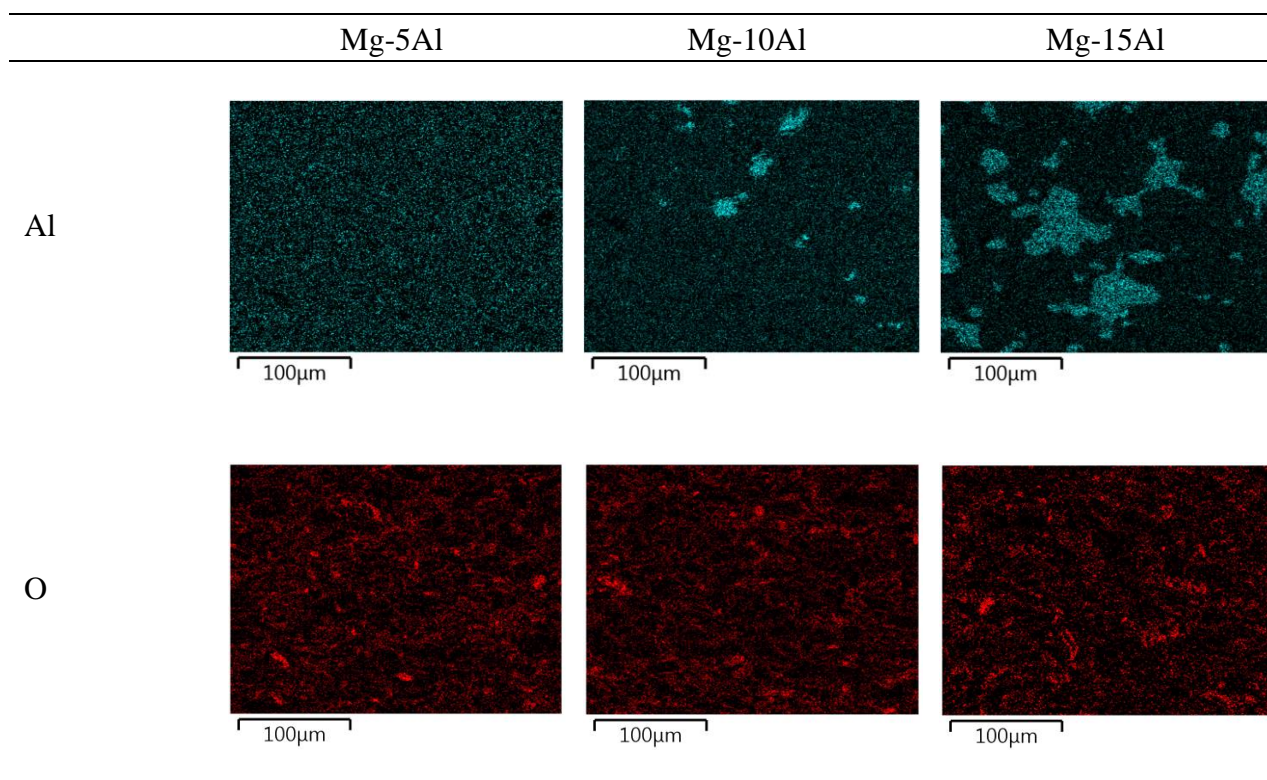
Mikrostruktura materiálů připravených metodou SPS s následným vytvrzováním (rozpuštěcí žihání + umělé stárnutí) je znázorněna na obr. 5.23. U všech materiálů byl pozorován výskyt malého množství pórů. Přítomnost tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$, intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a MgO byla prokázána pomocí XRD analýzy (obr. 5.24). Obsah intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ se zvyšoval s rostoucím obsahem Al. U vzorku Mg-5Al zůstal obsah intermetalické fáze nízký. Distribuce Al (tab. 5.17) zůstala rovnoměrná, precipitáty intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ nebyly zřetelné. U vzorku Mg-10Al došlo vytvrzením k nárůstu obsahu intermetalické fáze. Na snímcích z SEM EDS mappingu bylo u tohoto vzorku pozorováno značné množství oblastí bohatých na Al, které právě odpovídají precipitátům intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Precipitáty měly nepravidelný tvar a jejich velikost se pohybovala cca do 30 μm . Vzorek Mg-15Al vykazoval vyšší četnost precipitátů, které navíc místy dosahovaly velikosti až 100 μm . Rozložení oxidů v připravených vzorcích bylo náhodné.



Obr. 5.23: Mikrostruktura materiálů připravených metodou SPS s vytvrzováním – OM, a) Mg-5Al, b) Mg-10Al, c) Mg-15Al



Obr. 5.24: XRD difraktogramy materiálů připravených metodou SPS s následným vytvrzováním

Tab. 5.17: Distribuce Al a O ve vytvrzených materiálech – SEM EDS mapping

Mechanické vlastnosti a fraktografické hodnocení

V tab. 5.18 jsou uvedeny tvrdosti HV 1 a mikrotvrdosti HV 0,025 materiálů připravených metodou SPS s následným vytvrzováním. Hodnoty tvrdosti i mikrotvrdosti se výrazně zvyšovaly s rostoucím obsahem Al. Značný rozptyl hodnot mikrotvrdosti byl způsoben výraznou heterogenitou mikrostruktury. V tab. 5.19 jsou uvedeny získané hodnoty meze pevnosti v ohybu. Na obr. 5.25 jsou znázorněny ohybové křivky připravených materiálů. Nejvyšší meze pevnosti dosáhl vzorek Mg-10Al.

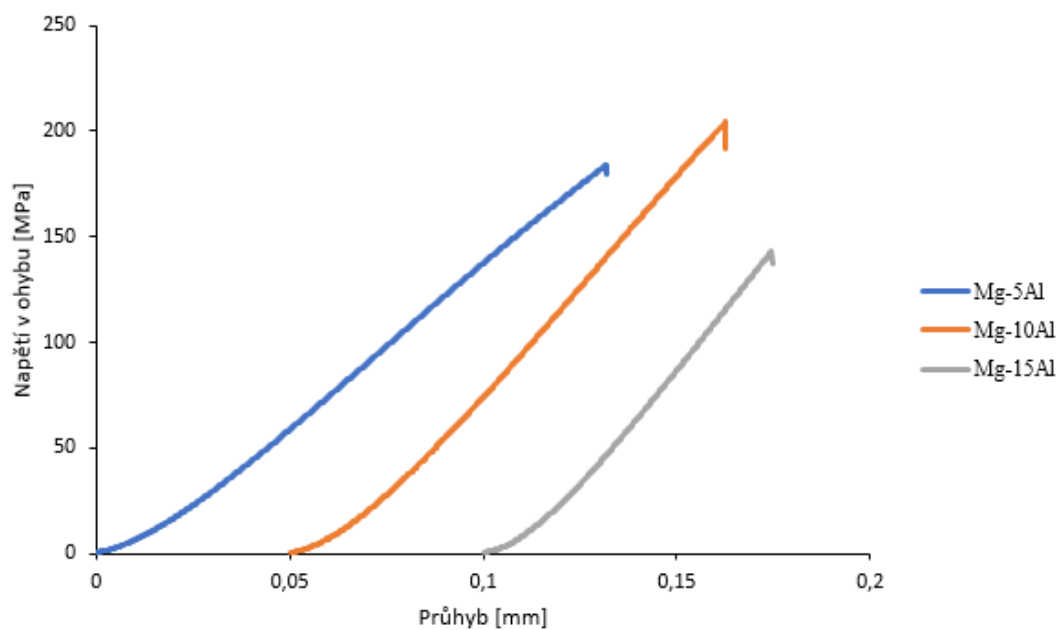
Lomové plochy vytvrzených materiálů vykazovaly převážně interkrystalický tvárný lom (obr. 5.26), místy bylo také zřetelné transkrystalické štěpné porušení práškových zrn. Precipitáty intermetalické fáze se štěpily křehce.

Tab. 5.18: Tvrdosti a mikrotvrdosti materiálů po SPS s následným vytvrzením

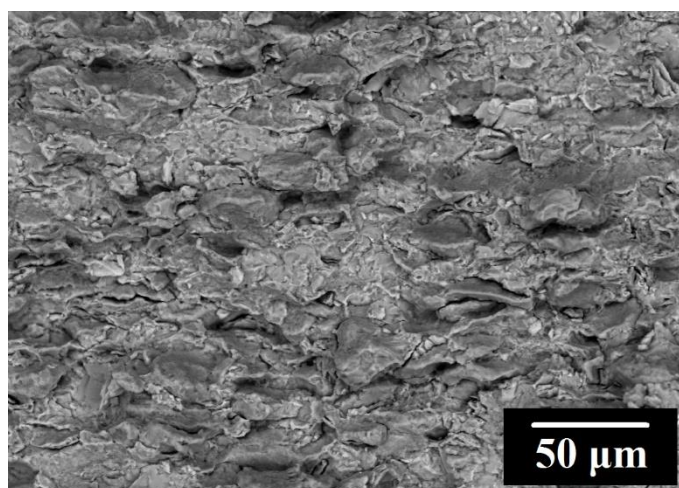
Vzorek	Tvrdost HV 1	Mikrotvrdost HV 0,025
Mg-5Al	80 ± 1	90 ± 10
Mg-10Al	104 ± 2	118 ± 10
Mg-15Al	118 ± 3	130 ± 23

Tab. 5.19: Výsledky ohybové zkoušky materiálů po SPS s následným vytvrzením

Vzorek	Pevnost v ohybu R_{mo} [MPa]	Průhyb y_{max} [mm]
Mg-5Al	184	0,13
Mg-10Al	204	0,11
Mg-15Al	143	0,07



Obr. 5.25: Ohybové křivky materiálů připravených metodou SPS s následným vytvrzením



Obr. 5.26: Lomová plocha vzorku Mg-15Al připraveného metodou SPS s následným vytvrzením

6 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Materiály připravené lisováním za studena

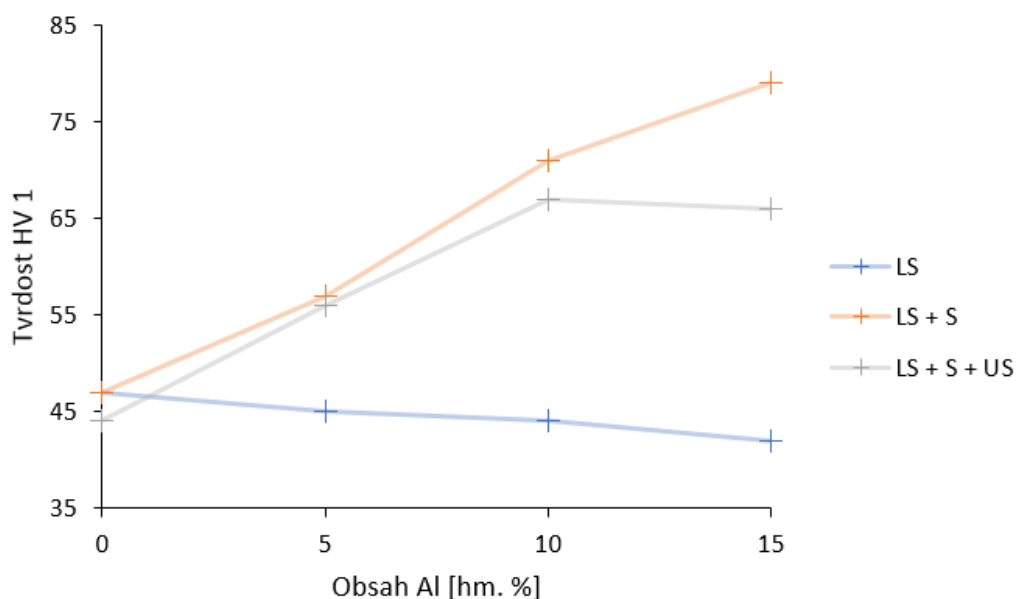
Jednoosé oboustranné lisování za studena tlakem 400 MPa vedlo k získání kompaktního materiálu s nízkou pórovitostí. Částice Al byly v připravených materiálech rovnoměrně rozloženy, z čehož je možno usoudit, že míchání během přípravy bylo účinné. Ve struktuře byla kromě Mg a Al částic sledována přítomnost oxidů zejména na hranicích práškových zrn. K oxidaci mohlo dojít během přípravy materiálu. Práškové materiály mohly být také zoxidovány z výroby.

Slinování bylo provedeno při teplotě 400 °C. Teplota procesu byla volena tak, aby slinování probíhalo v pevné fázi a zároveň rozpustnost Al v Mg byla co největší (cca 11 hm. % při 400 °C). Po slinování byly materiály tvořeny tuhým roztokem $\alpha(\text{Mg})$, intermetalickou fází $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a MgO . Materiály vykazovaly nadále nízkou pórovitost, která se ovšem oproti slisovaným materiálům zvýšila. Tento nárůst byl způsoben Kirkendallovým efektem. Obsah intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ se zvyšoval s rostoucím obsahem Al. Vzorek Mg-5Al intermetalickou fází téměř neobsahoval. U vzorku Mg-10Al byly precipitáty fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ pozorovány jen ojediněle. Značné množství precipitátů nepravidelného tvaru se vyskytovalo u vzorku Mg-15Al. Výskyt intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ u vzorku Mg-15Al byl vzhledem k rozpustnosti Al v Mg očekávaný. Ojedinělý výskyt intermetalické fáze u ostatních vzorků byl pravděpodobně způsoben lokálním přesycením tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$. To mohlo být způsobeno tím, že se v některých místech vzorku mohly vyskytovat shluky Al částic, což ztížilo rozpouštění a homogenní rozložení Al v Mg. Dále mohlo dojít k nukleaci intermetalické fáze během chlazení.

Mírně zvýšená pórovitost zůstala v materiálech i po umělém stárnutí při 220 °C. Strukturu materiálů nadále tvořil tuhý roztok $\alpha(\text{Mg})$, intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a MgO . Obsah intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ se podle analýzy XRD mírně zvýšil oproti materiálům, které byly pouze slinuty. U vzorku Mg-5Al nebyl zřetelný výskyt precipitátů intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, což odpovídá tomu, že slitiny na bázi Mg-Al jsou do obsahu 6 hm. % Al obtížně vytvrditelné. Vzorky Mg-10Al i Mg-15Al vykazovaly mírně zvýšený obsah precipitátů oproti vzorkům slinutým. U vzorku Mg-15Al se navíc precipitáty shlukovaly a spojovaly v rozsáhlejší celky. V případě slinutých i vytvrzených vzorků byl patrný zvýšený výskyt oxidů zejména podél hranic práškových zrn.

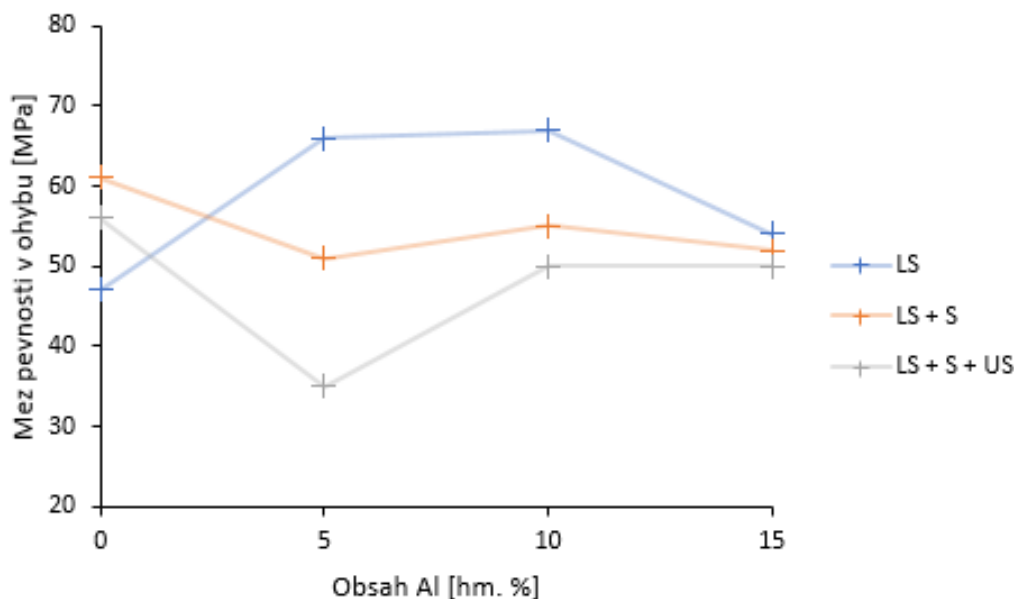
Materiály lisované za studena vykazovaly nízké tvrdosti i mikrotvrdosti (obr. 6.1). Tvrdost čistého hořčíku byla 47 ± 1 HV 1. S rostoucím obsahem Al se tvrdost připravených materiálů mírně snižovala. To bylo pravděpodobně zapříčiněno nižším deformačním zpevněním Al. Kovy s FCC (Al) se totiž deformačně zpevňují výrazně pomaleji než kovy s HCP (Mg). Mikrotvrdosti připravených vzorků dosahovaly hodnoty cca 47 HV 0,025. Slinování při 400 °C vedlo ke zvýšení tvrdosti i mikrotvrdosti všech připravených vzorků obsahujících Al. U vzorku obsahujícího čistý Mg zůstala tvrdost neměnná, tedy 47 ± 1 HV 1. Mikrotvrdost se u tohoto vzorku zvýšila na 56 ± 2 HV 0,025, k čemuž pravděpodobně došlo díky lepšímu spojení jednotlivých práškových zrn. Zároveň také došlo k rekystalizaci a zhrubnutí zrn, čímž si lze vysvětlit nezměněná tvrdost HV 1. Vzorky obsahující Al dosahovaly vyšších hodnot tvrdostí i mikrotvrdostí. Tvrdost vzorku Mg-5Al byla 57 ± 1 HV 1 a mikrotvrdost

74 ± 2 HV 0,025. S rostoucím obsahem Al se hodnoty obou charakteristik značně zvyšovaly až na 79 ± 1 HV 1 a 107 ± 25 HV 0,025 u vzorku Mg-15Al. Růst tvrdosti i mikrotvrdosti oproti vzorkům, které nebyly slinovány, je způsoben vznikem tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ a intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. S rostoucím obsahem Al pak roste stupeň nasycení tuhého roztoku, popřípadě i množství intermetalické fáze, což zapříčiňuje další nárůst tvrdosti a mikrotvrdosti. Intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ se vyznačuje výrazně vyšší tvrdostí oproti tuhému roztoku $\alpha(\text{Mg})$. Její přítomnost má tak pozitivní vliv na tyto zmíněné mechanické vlastnosti. Vytvrzené materiály vykazovaly nižší tvrdosti HV 1 v porovnání s materiály slinutými. Nárůst velikosti zrn v důsledku rekystalizace patrně potlačil vytvrzovací efekt mírně zvýšeného obsahu intermetalické fáze. Z toho se dá usoudit, že volba podmínek umělého stárnutí (teplota, čas) nebyla ideální. Vliv umělého stárnutí na mikrotvrdost nebyl vzhledem k značnému rozptylu hodnot prokázán.



Obr. 6.1: Přehled tvrdostí HV 1 materiálů připravených lisováním za studena (LS), s následným slinutím (LS + S), s následným slinutím a umělým stárnutím (LS + S + US)

Mez pevnosti v ohybu čistého Mg lisovaného za studena dosahovala hodnoty 47 MPa. Vzorky obsahující Al vykazovaly vyšší meze pevnosti (obr. 6.2). Vývojový trend vzhledem k obsahu Al nebyl zjevný. Slinování vedlo ke zvýšení meze pevnosti u čistého Mg na 61 MPa, k čemuž pravděpodobně došlo díky intenzivnějšímu propojení práškových částic. U ostatních vzorků obsahujících Al se meze pevnosti pohybovaly mírně nad 50 MPa. Oproti vzorkům, které byly pouze slisovány za studena, se pevnost dokonce snížila. To bylo pravděpodobně způsobeno zhrubnutím zrn v důsledku rekystalizace a zejména zvýšením pórovitosti v důsledku Kirkendallova efektu. Umělé stárnutí pak vedlo k dalšímu nárůstu velikosti zrn, což způsobilo další mírné snížení meze pevnosti v ohybu u všech vzorků (včetně čistého Mg – pokles na 56 MPa). Závislost meze pevnosti slinutých a vytvrzených materiálů na množství Al v jednotlivých vzorcích nebyla prokázána, přestože se materiály strukturně lišily.



Obr. 6.2: Meze pevnosti v ohybu materiálů připravených lisováním za studena (LS), s následným slinutím (LS + S), s následným slinutím a umělým stárnutím (LS + S + US)

U materiálů lisovaných za studena docházelo k lomu po hranicích práškových zrn, které byly dobře rozlišitelné. Z toho vyplývá, že příprava materiálů lisováním za studena vede pouze k mechanickému spojení částic. Na lomových plochách byl také zřetelný výskyt pórů, které pravděpodobně interkrystalický lom iniciovaly. Slinované a vytvrzené materiály vykazovaly taktéž lom po hranicích práškových částic, který byl opět iniciován přítomnými póry. Na lomových plochách byly navíc sledovány křehce se štěpící precipitáty intermetalické fáze.

Materiály připravené metodou SPS

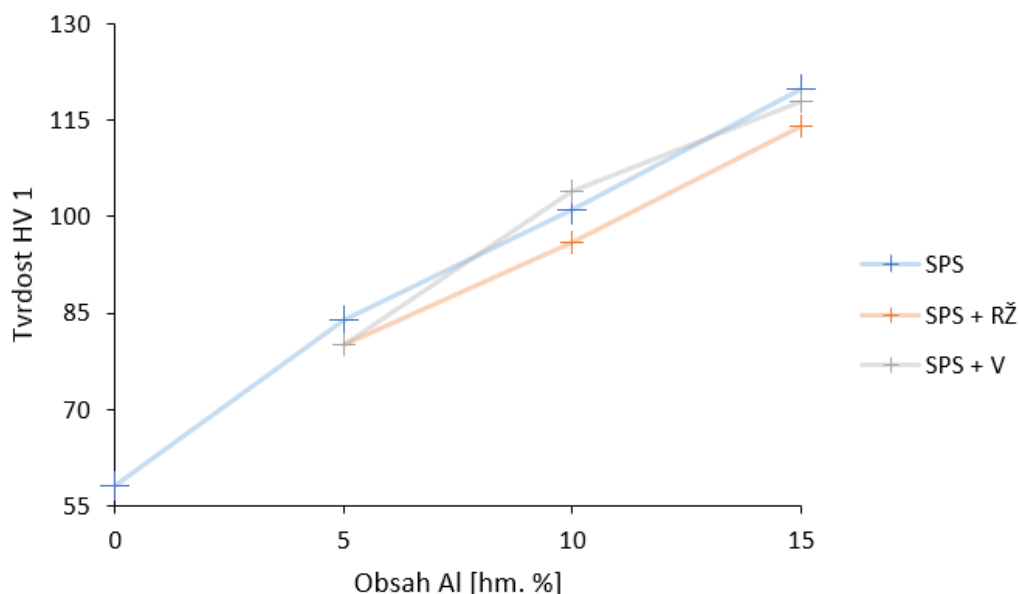
Metodou SPS při tlaku 80 MPa a teplotě 400 °C byly připraveny kompaktní materiály s nízkou pórovitostí. Pórovitost byla nižší v porovnání s materiály, které byly připraveny obyčejným slinováním. Vznik pórů v důsledku Kirkendallova efektu zde byl totiž potlačen aplikací tlaku 80 MPa. Struktura byla opět tvořena tuhým roztokem $\alpha(\text{Mg})$, intermetalickou fází $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a MgO . U všech připravených vzorků se vyskytovaly precipitáty $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ nepravidelného tvaru, jejichž množství i velikost se zvyšovala s obsahem Al. Za přítomnost precipitátů intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ i u vzorků s nižším obsahem Al může pravděpodobně krátká výdrž (10 min) při slinovací teplotě. V tomto krátkém časovém úseku se nepodařilo Al rovnoměrně rozložit v celém objemu materiálu. V oblastech bohatých na Al vznikly precipitáty fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Rozložení oxidů bylo rovnoměrnější než v případě materiálů, jejichž výchozím bodem přípravy bylo lisování za studena. To bylo způsobeno porušením oxidové vrstvy na povrchu práškových zrn, ke kterému během slinování metodou SPS dochází.

Rozpouštěcí žíhání při teplotě 400 °C vedlo ke snížení obsahu $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ve všech vzorcích. Podle XRD analýzy tuto fázi obsahovaly všechny vzorky. Rozložení Al ve vzorku Mg-5Al bylo však rovnoměrné, a tak precipitáty u tohoto vzorku nebyly pozorovány. U vzorku Mg-10Al se také podařilo převést většinu Al do tuhého roztoku, ale již bylo možné pozorovat

ojediněle se vyskytující oblasti bohaté na Al, které odpovídají intermetalické fázi. Důvodem přítomnosti této fáze u těchto vzorků může být opět lokální přesycení tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ nebo nukleace intermetalické fáze během chlazení. Vzorek Mg-15Al vykazoval pouze mírné snížení obsahu fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, z čehož vyplývá, že tuhý roztok $\alpha(\text{Mg})$ byl téměř zcela nasycen již po použití metody SPS.

Následné umělé stárnutí při teplotě 220 °C vedlo ke zvýšení obsahu $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ u vzorků Mg-5Al a Mg-10Al. Analýza XRD prokázala přítomnost této fáze ve všech vzorcích. Ve vzorku Mg-5Al bylo rozložení Al však opět rovnoměrné, a tak precipitáty nebyly pozorovány. Obsah fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ byl u tohoto vzorku nižší v porovnání s původním vzorkem, který byl podroben pouze SPS. Naopak vzorek Mg-10Al vykazoval vyšší obsah intermetalické fáze ve srovnání s původním vzorkem připraveným metodou SPS. Obsah intermetalické fáze u vzorku Mg-15Al zůstal přibližně stejný. Rozpouštěcí žíhání ani umělé stárnutí nemělo na tento vzorek v tomto ohledu výrazný vliv. Všechny zmíněné vzorky vykazovaly nízkou pórovitost. Rozložení oxidů ve vzorcích po rozpouštěcím žíhání i umělém stárnutí bylo podobné jako u vzorků, k jejichž přípravě byla použita pouze metoda SPS.

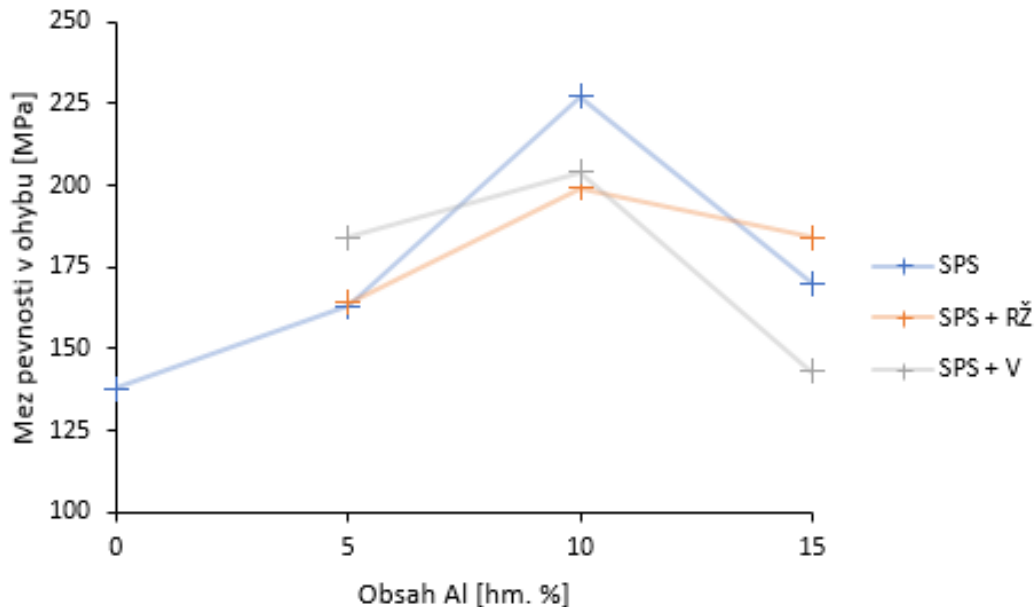
Materiály připravené metodou SPS vykazovaly zvýšené hodnoty tvrdosti i mikrotvrdosti (obr. 6.3). U vzorku Mg-5Al byla stanovena tvrdost na $84 \pm 1 \text{ HV } 1$ a mikrotvrdost na $90 \pm 7 \text{ HV } 0,025$. Hodnoty obou charakteristik se zvyšovaly s rostoucím obsahem Al až na $120 \pm 2 \text{ HV } 1$ a $124 \pm 34 \text{ HV } 0,025$ u vzorku Mg-15Al. Hodnoty tvrdosti i mikrotvrdosti se zvyšovaly s rostoucím obsahem intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Zmíněné charakteristiky byly dále ovlivněny stupněm nasycení tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$. Technikou SPS byly připraveny materiály, které měly výrazně vyšší hodnoty tvrdosti a mikrotvrdosti než materiály, které byly připraveny lisováním za studena s následným slinováním, popřípadě umělým stárnutím (o $20\text{--}40 \text{ HV } 1$ a $15\text{--}25 \text{ HV } 0,025$). U vzorků Mg-5Al a Mg-10Al mohlo být zvýšení tvrdosti částečně způsobeno přítomností precipitátů intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Vzhledem krátké době aplikace techniky SPS pravděpodobně nedošlo k rekrytalizaci zrn. Jemnozrnná struktura a lepší vzájemné spojení práškových částic zřejmě vedlo ke zmíněným vyšším hodnotám tvrdosti a mikrotvrdosti. Vzorky připravené metodou SPS byly následně podrobeny rozpouštěcímu žíhání při 400 °C, které způsobilo mírné snížení tvrdosti (cca o 5 HV 1 u všech vzorků). Mírné zhoršení tvrdosti mohlo být zapříčeno snížením obsahu intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Během rozpouštěcího žíhání mohlo také dojít k rekrytalizaci, která způsobila zhrubnutí zrn. Vytvrzování vedlo k mírnému nárůstu hodnot tvrdosti u vzorků Mg-10Al a Mg-15Al, u vzorku Mg-5Al se tvrdost nezměnila. U vytvrzených vzorků Mg-10Al a Mg-15Al byly hodnoty tvrdostí přibližně stejné jako u vzorků Mg-10Al a Mg-15Al připravených pouze metodou SPS. Vliv rozpouštěcího žíhání ani umělého stárnutí na mikrotvrdost nebyl vzhledem k výraznému rozptylu získaných hodnot prokázán.



Obr. 6.3: Přehled tvrdostí HV 1 materiálů připravených metodou SPS, s následným rozpouštěcím žiháním (SPS + RŽ), s následným rozpouštěcím žiháním a vytvrzením (SPS + V)

Materiály připravené metodou SPS vykazovaly výrazně vyšší pevnosti v porovnání s materiály, jejichž výchozím bodem přípravy bylo lisování za studena. Toto zlepšení souvisí s jemnozrnnější strukturou a intenzivnějším vzájemným spojením práškových částic, které metoda SPS poskytuje. Nejnižší mez pevnosti, 138 MPa, měl čistý Mg, přestože byl připravován za vyššího tlaku SPS oproti ostatním vzorkům (obr. 6.4). Ke zvýšení pevnosti vzorků obsahujících Al pravděpodobně vedla zejména tvorba tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ a rovnoměrná distribuce intermetalické fáze. Nejvyšší meze pevnosti dosáhl vzorek Mg-10Al, a to 227 MPa. Oproti vzorku Mg-5Al by měl tento vzorek obsahovat nasycenější tuhý roztok $\alpha(\text{Mg})$. Na rozdíl od vzorku Mg-15Al byl u vzorku Mg-10Al nižší obsah, menší velikost a rovnoměrnější distribuce precipitátů křehké intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Rozpouštěcím žiháním vzorku Mg-10Al došlo ke snížení meze pevnosti na 199 MPa, což by mohlo být způsobeno zhrubnutím zrn v důsledku rekrytalizace a dále snížením obsahu intermetalické fáze (omezení Hall-Petchova a Orowanova efektu). Vytvrzení vedlo k mírnému nárůstu pevnosti (204 MPa), k čemuž pravděpodobně došlo díky zvýšení obsahu intermetalické fáze ve formě drobných precipitátů (Orowanův efekt). Vzhledem k další rekrytalizaci a zhrubnutí zrn však materiál nevykazoval takové hodnoty pevnosti, jako materiál, který byl připraven pouze metodou SPS. Z dalších získaných hodnot mezi pevnosti u vzorků Mg-5Al a Mg-15Al není jednoznačně prokazatelné, že by následné rozpouštěcí žihání nebo umělé stárnutí pozitivně či negativně ovlivnilo vlastnosti vzorků. K určitým změnám pevnosti u těchto vzorků docházelo, tyto změny však většinou nijak nekorespondovaly s jejich strukturálními vlastnostmi. Nicméně vzorek Mg-10Al vykazoval nejvyšší pevnost z těchto materiálů jak po rozpouštěcím žihání, tak i po umělém stárnutí.

Pro ověření výsledků ohybové zkoušky by u všech vzorků bylo nutno provést více měření. Zhotovení zkušebních těles by se mělo provádět na specializovaném brousícím přístroji, který umožní získat tělesa požadovaného tvaru, rozměrů a dostatečné kvality povrchu. Manuální příprava v těchto ohledech zaostává, což mohlo ovlivnit získané hodnoty. Ty mohly být také ovlivněny i jiným typem defektu, který se mohl v některých tělesech nacházet. Jedno měření není v tomto ohledu zcela průkazné.



Obr. 6.4: Meze pevnosti materiálů připravených metodou SPS, s následným rozpouštěcím žiháním (SPS + RŽ), s následným vytvrzením (SPS + V)

Lomové plochy materiálů připravených metodou SPS se výrazně lišily od lomových ploch materiálů připravených lisováním za studena. Mezi jednotlivými práškovými zrny bylo patrné výrazně lepší spojení, hranice práškových zrn nebyly mnohdy rozlišitelné a materiál působil homogenněji. Charakter lomu byl převážně interkrystalický tvárný, ale místy bylo možno pozorovat i transkrystalicky porušená prášková zrna, což vypovídá o vyšší soudržnosti materiálu. Precipitáty intermetalické fáze se štěpily křehce. Rozpouštěcí žihání ani umělé stárnutí nevedlo ke změnám vzhledu lomových ploch.

7 ZÁVĚRY

K přípravě materiálů na bázi Mg-Al bylo využito různých metod práškové metalurgie. Materiály byly připraveny lisováním za studena, lisováním za studena s následným slinováním, lisováním za studena s následným slinováním a umělým stárnutím, metodou SPS (slinováním pomocí jiskrového výboje), metodou SPS s následným rozpouštěcím žíhání, metodou SPS s následným vytvrzováním. Kromě způsobu přípravy se materiály lišily obsahem Al. Konkrétně byly připraveny materiály obsahující 5, 10 a 15 hm. % Al. Pro srovnání byly také připraveny materiály z čistého Mg. Připravené materiály byly charakterizovány z hlediska mikrostruktury a mechanických vlastností (tvrdost, mikrotvrdost a pevnost v ohybu). Z nashromážděných dat lze vyvodit následující závěry:

- Lisování za studena tlakem 400 MPa vede k zisku kompaktních materiálů s nízkou pórovitostí. Čistý Mg vykazuje tvrdost 47 ± 1 HV 1. S rostoucím obsahem Al se tvrdost mírně snižuje. Meze pevnosti v ohybu materiálů lisovaných za studena dosahují nízkých hodnot.
- U materiálů slisovaných za studena obsahujících Al dochází následným slinováním (400 °C, 10 h) ke tvorbě tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})$ a intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Ve struktuře je také přítomný MgO vyskytující se zejména podél hranic práškových zrn. S rostoucím obsahem Al se zvyšuje obsah intermetalické fáze (tím také četnost a velikost precipitátů), což pozitivně ovlivňuje tvrdost připravených materiálů. Nejvyšší tvrdosti 79 ± 1 HV 1 tak dosahuje vzorek Mg-15Al. U materiálů obsahujících Al způsobuje slinování pokles pevnosti v ohybu. Během slinování dochází totiž ke zvýšení pórovitosti v důsledku Kirkendallova jevu, která iniciuje lom materiálu při zkoušce 3-bodovým ohybem. Čistý Mg vykazuje vzhledem lepšímu vzájemnému spojení částic mírný nárůst pevnosti v ohybu.
- Umělé stárnutí těchto slinutých materiálů při 220 °C po dobu 5 h nevede ke zvýšení tvrdosti ani ke zlepšení pevnostních charakteristik. Naopak v důsledku zhrubnutí zrn se zmíněné vlastnosti mírně zhoršují.
- Materiály slinované metodou SPS při teplotě 400 °C a tlaku 80 MPa po dobu 10 min vykazují výrazně lepší mechanické vlastnosti v porovnání s materiály, jejichž výchozím bodem přípravy bylo lisování za studena. To je způsobeno jemnozrněnější strukturou, rovnoměrnější distribucí oxidů a intenzivnějším vzájemným propojením práškových zrn. Struktura materiálů je tvořena tuhým roztokem $\alpha(\text{Mg})$ a intermetalickou fází $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a MgO. Obsah, četnost i velikost precipitátů jsou závislé na obsahu Al. Nejvyšší tvrdost 120 ± 2 HV 1 vykazuje materiál Mg-15Al. Materiál Mg-10Al dosahuje nejvyšší meze pevnosti v ohybu, a to 227 MPa.
- Následné rozpouštěcí žíhání (400 °C, 10 h) i umělé stárnutí (220 °C, 5 h) materiálů připravených metodou SPS způsobuje mírné změny v mikrostruktuře (obsah intermetalické fáze, četnost a velikost precipitátů), které však nevedou ke zlepšení sledovaných mechanických vlastností.

8 SEZNAM LITERATURY

- [1] VOJTĚCH, Dalibor, 2006. *Kovové materiály*. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 80-708-0600-1.
- [2] DRÁPALA, Jaromír, 2004. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs: Magnesium, its alloys and Mg-admixture binary systems*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita. ISBN 80-248-0579-0.
- [3] ROUČKA, Jaromír, 2004. *Metalurgie neželezných slitin*. Brno: Akademické nakladatelství CERM. ISBN 80-214-2790-6.
- [4] AVEDESIAN, M. M. a Hugh. BAKER, 1999. *Magnesium and magnesium alloys*. Materials Park, OH: ASM International. ISBN 08-717-0657-1.
- [5] PTÁČEK, Luděk, c2002. *Nauka o materiálu II. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: CERM. ISBN 978-807-2042-487.
- [6] Plastic Deformation of Metals: 3 Modes | Metallurgy, 2018. *Engineering notes* [online]. [cit. 2019-11-09]. Dostupné z: <http://www.engineeringenotes.com/metallurgy/metal-deformation/plastic-deformation-of-metals-3-modes-metallurgy/43724>
- [7] JÖNSSON, Martin, 2007. *Atmospheric corrosion of magnesium alloy*. Stockholm, Sweden: KTH Chemical Science and Engineering. ISBN 978-91-7178-799-6.
- [8] KAINER, K. U., c2003. *Magnesium alloys and technology*. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN 35-273-0570-X.
- [9] MEZBAHUL-ISLAM, Mohammad, Ahmad Omar MOSTAFA a Mamoun MEDRAJ, 2014. Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data. *Journal of Materials*. 2014, 1-33. DOI: 10.1155/2014/704283. ISSN 2314-4866. Dostupné také z: <https://www.hindawi.com/archive/2014/704283/>
- [10] FRIEDRICH, Horst E. a Barry L. MORDIKE, c2006. *Magnesium technology: metallurgy, design data, applications*. New York: Springer. ISBN 978-3-540-20599-9.
- [11] MASSALSKI, T.B., H. OKAMOTO, P.R. SUBRAMANIAN a L. KACPRZAK, 1990. *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd edition. Materials Park, Ohio: ASM International. ISBN 978-0-87170-403-0.
- [12] PTÁČEK, Luděk, 2001. *Slitiny hořčíku – současný stav vývoje a použití* [online]. Ostrava: Metal [cit. 2019-09-14]. Dostupné z: http://metal2013.tanger.cz/files/proceedings/metal_01/papers/204.pdf
- [13] BRASZCZYSKA-MALIK, Katarzyna, 2011. Precipitates of Gamma-Mg17Al12 Phase in Mg-Al Alloys. *Magnesium Alloys – Design, Processing and Properties*. InTech, 2011-01-14. DOI: 10.5772/13115. ISBN 978-953-307-520-4. Dostupné také z: <http://www.intechopen.com/books/magnesium-alloys-design-processing-and-properties/precipitates-of-gamma-mg17al12-phase-in-mg-al-alloys>
- [14] KORECKÝ, Jan, 1954. *Přehled technických materiálů*. 2. vyd. Praha: Statní nakladatelství technické literatury.
- [15] EISEN, W. B., B. L. FERGUSON, R. M. GERMAN, R. IACOCCA a P. W. LEE, 1998. *ASM Handbook, Volume 7 : Powder Metal Technologies and Applications*. 2nd. ASM International. ISBN 0-87170-387-4.
- [16] UPADHYAYA, G. S., 2002. *Powder metalurgy technology*. Cambridge International Science Publishing. ISBN 1898326401.

- [17] *Powder Metallurgy-Module III* [online], 2014. [cit. 2019-11-09]. Dostupné z: <https://www.slideshare.net/rejeeshcrajendran/module-iii-32259859>
- [18] ANGELO, P. C. a R. SUBRAMANIAN, 2008. *Powder metallurgy: science, technology and applications*. 2. print. New Delhi: Prentice-Hall of India. ISBN 9788120332812.
- [19] SURYANARAYANA, C., c2004. *Mechanical alloying and milling*. New York: Marcel Dekker. Materials engineering (Marcel Dekker). ISBN 08-247-4103-X.
- [20] SONI, P. R., 2001. *Mechanical alloying: Fundamentals and application*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing. ISBN 1 898326568.
- [21] KHADKA, Prakash, Jieun RO, Hyeongmin KIM, et al., 2014. Pharmaceutical particle technologies: An approach to improve drug solubility, dissolution and bioavailability. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 9(6), 304-316. DOI: 10.1016/j.ajps.2014.05.005. ISSN 18180876. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1818087614000348>
- [22] SKOTNICOVÁ, Kateřina a Miroslav KURSA, 2013. *Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáře, testy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava. ISBN 978-80-248-3378-1.
- [23] BEDDOES, J. a M. J. BIBBY, 1999. *Principles of metal manufacturing processes*. London: Arnold. ISBN 03-407-3162-1.
- [24] *Methods of shape forming ceramic powders* [online], 2012. [cit. 2019-11-11]. Dostupné z: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=methods_of_shape_forming_ceramic_powders
- [25] GROOVER, M. P., 2010. *Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes and systems*. 4th. USA: John Wiley & Sons. ISBN 978-0470-467002.
- [26] *Powder Metallurgy - Fundamentals and Case Studies*, 2017. InTech. ISBN 978-953-51-3053-6. Dostupné také z: <http://www.intechopen.com/books/powder-metallurgy-fundamentals-and-case-studies/fabrication-technologies-of-the-sintered-materials-including-materials-for-medical-and-dental-applic>
- [27] GUPTA, H. N., R. C. GUPTA a A. MITTAL, 2009. *Manufacturing processes*. 2nd. New Delhi: New Age International (P) Ltd. Publisher. ISBN 978-81-224-2844-5.
- [28] GERMAN, R.M., 2010. Thermodynamics of sintering. *Sintering of Advanced Materials*. Elsevier, 2010, 3-32. DOI: 10.1533/9781845699949.1.3. ISBN 9781845695620. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845695620500017>
- [29] KANG, Suk-Joong L., 2005. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann. ISBN 07-506-6385-5.
- [30] KRAUS, Václav, 2013. *Tepelné zpracování a slinování*. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita. ISBN 978-80-261-0260-1.
- [31] MAXIMENKO, Andrey L. a Eugene A. OLEVSKY, 2004. Effective diffusion coefficients in solid-state sintering. *Acta Materialia*. 52(10), 2953-2963. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.02.042. ISSN 13596454. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645404001326>
- [32] *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001. Elsevier. ISBN 9780080431529. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0080431526015643>

- [33] GERMAN, Randall M., 1996. *Sintering theory and practice*. New York: Wiley. ISBN 978-047-1057-864.
- [34] PTÁČEK, Luděk, c2003. *Nauka o materiálu I. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM. ISBN 80-720-4283-1.
- [35] S.L. KAKANI AND AMIT KAKANI., 2004. *Material science*. New Delhi: New Age International (P) Limited, Publishers. ISBN 978-812-2415-285
- [36] *The Kirkendall Effect* [online], [cit. 2019-11-11]. Dostupné z: <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/kirkendall.html>
- [37] *Science Beat: Hollow Nanocrystals and How to Mass Produce Them* [online], 2004. [cit. 2019-11-11]. Dostupné z: <https://www2.lbl.gov/Science-Articles/Archive/sb/May-2004/02-MSD-hollow-nanocrystals.html>
- [38] GERMAN, R. M., 1985. *Liquid phase sintering*. New York: Springer Science & Business Media. ISBN 978-1-4899-3601-1.
- [39] CAVALIERE, Pasquale, B. SADEGHI a A. SHABANI, 2019. Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals. *Spark Plasma Sintering of Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2019-02-19, 3-20. DOI: 10.1007/978-3-030-05327-7_1. ISBN 978-3-030-05326-0. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-05327-7_1
- [40] SHARMA, N., S. N. ALAM a B. C. RAY, 2019. Fundamentals of Spark Plasma Sintering (SPS): An Ideal Processing Technique for Fabrication of Metal Matrix Nanocomposites. *Spark Plasma Sintering of Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2019-02-19, 21-59. DOI: 10.1007/978-3-030-05327-7_2. ISBN 978-3-030-05326-0. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-05327-7_2
- [41] SUAREZ, M., A. FERNANDEZ, J.L. MENENDEZ, R. TORRECILLAS, H. U., J. HENNICKE, R. KIRCHNER a T. KESSEL, 2013. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. *Sintering Applications*. InTech, 2013-02-06. DOI: 10.5772/53706. ISBN 978-953-51-0974-7. Dostupné také z: <http://www.intechopen.com/books/sintering-applications/challenges-and-opportunities-for-spark-plasma-sintering-a-key-technology-for-a-new-generation-of-mat>
- [42] WASSERBAUER, Jaromír, Jakub TKACZ a Matěj BŘEZINA, 2017. *Praktikum z kovových materiálů: soubor návodu 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.
- [43] KŘÍŽ, Antonín, 2009. Precipitace. *Katedra materiálů a strojírenské metalurgie* [online]. [cit. 2019-11-14]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/download_sma.html
- [44] MATSUZAKI, K., K. HATSUKANO, K. HANADA, M. TAKAHASHI a T. SHIMIZU, 2003. Mechanical Properties and Formability of PM Mg-Al Based Alloys. *Magnesium*. Weinheim, FRG, 2005-04-22, 170-175. DOI: 10.1002/3527603565.ch25. ISBN 9783527603565. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/3527603565.ch25>
- [45] IWAOKA, Taku a Mitsuru NAKAMURA, 2011. Effect of Compaction Temperature on Sinterability of Magnesium and Aluminum Powder Mixtures by Warm Compaction Method. *MATERIALS TRANSACTIONS*. 52(5), 943-947. DOI: 10.2320/matertrans.L-MZ201129. ISSN 1345-9678. Dostupné také z: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/52/5/52_L-MZ201129/_article

- [46] HOU, Legan, Bingcheng LI, Ruizhi WU, et al., 2017. *Microstructure and mechanical properties at elevated temperature of Mg-Al-Ni alloys prepared through powder metallurgy*. 33(9), 947-953. DOI: 10.1016/j.jmst.2017.02.002. ISSN 10050302. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1005030217300518>
- [47] ZHANG, Zhenya, Huashun YU, Gang CHEN, Hui YU a Changzheng XU, 2011. Correlation between microstructure and tensile properties in powder metallurgy AZ91 alloys. *Materials Letters*. 65(17-18), 2686-2689. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.05.089. ISSN 0167577X. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X11006082>
- [48] MUHAMMAD, Wan Nur Azrina Wan, Zainuddin SAJURI, Yoshiharu MUTOH a Yukio MIYASHITA, 2011. Microstructure and mechanical properties of magnesium composites prepared by spark plasma sintering technology. *Journal of Alloys and Compounds*. 509(20), 6021-6029. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.153. ISSN 09258388. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838811005330>
- [49] MONDET, M., E. BARRAUD, S. LEMONNIER, J. GUYON, N. ALLAIN a T. GROSDIDIER, 2016. Microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy developed by Spark Plasma Sintering. *Acta Materialia*. 119, 55-67. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.006. ISSN 13596454. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645416305845>
- [50] TAMURA, Y., Y. KIDA, H. TAMEHIRO, N. KONO, H. SODA a A. MCLEAN, 2008. The effect of manganese on the precipitation of Mg₁₇Al₁₂ phase in magnesium alloy AZ 91. *Journal of Materials Science*. 43(4), 1249-1258. DOI: 10.1007/s10853-007-2276-4. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-007-2276-4>
- [51] MONDET, Mathieu, Elodie BARRAUD, Sébastien LEMONNIER, Nathalie ALLAIN a Thierry GROSDIDIER, 2017. Optimisation of the mechanical properties of a Spark Plasma Sintered (SPS) magnesium alloy through a post-sintering in-situ precipitation treatment. *Journal of Alloys and Compounds*. 698, 259-266. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.066. ISSN 09258388. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838816339780>
- [52] STRAFFELINI, G, A P NOGUEIRA, P MUTERLLE a C MENAPACE, 2013. Spark plasma sintering and hot compression behaviour of AZ91 Mg alloy. *Materials Science and Technology*. 27(10), 1582-1587. DOI: 10.1179/1743284710Y.0000000007. ISSN 0267-0836. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284710Y.0000000007>
- [53] STRAFFELINI, G., L. DIONE DA COSTA, C. MENAPACE, C. ZANELLA a J. M. TORRALBA, 2014. Properties of AZ91 alloy produced by spark plasma sintering and extrusion. *Powder Metallurgy*. 56(5), 405-410. DOI: 10.1179/1743290113Y.0000000060. ISSN 0032-5899. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743290113Y.0000000060>
- [54] POZUELO, M., Y.W. CHANG a J.-M. YANG, 2014. Enhanced compressive strength of an extruded nanostructured Mg–10Al alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 594, 203-211. DOI: 10.1016/j.msea.2013.11.056. ISSN 09215093. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509313012847>

- [55] YE, Jichun, Leonardo AJDELSZTAJN a Julie M. SCHOENUNG, 2006. Bulk nanocrystalline aluminum 5083 alloy fabricated by a novel technique: Cryomilling and spark plasma sintering. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 37(8), 2569-2579. DOI: 10.1007/BF02586229. ISSN 1073-5623. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02586229>
- [56] BŘEZINA, Matěj, 2018. *Příprava a charakterizace porézních materiálů na bázi hořčíku*. Brno. Disertace. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

HCP	hexagonální nejtěsnější uspořádání
ASTM	American Society for Testing and Materials
FCC	kubická plošně centrované uspořádání
SPS	slinování prostřednictvím elektrického výboje
SEM	rastrovací elektronový mikroskop (elektronová mikroskopie)
OM	světelná mikroskopie
XRD	rentgenová difrakce
BSE	zpětně odražené elektrony
DSC	diferenciální kompenzační kalorimetrie
TEM	transmisní elektronový mikroskop (elektronová mikroskopie)
EDS	energieově disperzní spektroskopie
STEM	rastrovací transmisní mikroskopie
HAADF	prstencový detektor elektronů difraktovaných pod velkými úhly s zobrazením v tmavém poli
Mg-5Al	hořčík s 5 hm. % hliníku
Mg-10Al	hořčík s 10 hm. % hliníku
Mg-15Al	hořčík s 15 hm. % hliníku
R_{mo}	mez pevnosti v ohybu [MPa]
y_{max}	maximální průhyb [mm]
LS	lisování za studena
S	slinování
US	umělé stárnutí
RŽ	rozpouštěcí žíhání
V	vytvrzování