# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE


# PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE PORÉZNÍCH MATERIÁLŮ NA BÁZI HOŘČÍKU
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POROUS MAGNESIUM BASED MATERIALS

TEZE
THESIS


AUTOR PRÁCE — Ing. Matěj Březina
AUTHOR

ŠKOLITEL — doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
SUPERVISOR

ŠKOLITEL SPECIALISTA — Ing. Pavel Doležal, Ph.D.
SUPERVISOR SPECIALIST



BRNO 2018

„Drink is the curse of the land. It makes you fight with your neighbor. It makes you shoot at your landlord and it makes you miss him.“

Irish Proverb

# OBSAH

1 ÚVOD ... 3

2 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI HOŘČÍKU ... 4

2.1 Zhutňování práškových kovů ... 4

*2.1.1 Lisování za studena ... 4*

*2.1.2 Lisování za tepla ... 4*

*2.1.3 Slinování jiskrovým výbojem (Spark Plasma Sintering SPS) ... 5*

3 CÍLE PRÁCE ... 8

4 METODIKA A POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ ... 9

4.1 Základní materiál ... 10

4.2 Metody přípravy experimentálního materiálu ... 10

*4.2.1 Lisování za studena ... 10*

*4.2.2 Lisování za studena s následným slinováním ... 11*

*4.2.3 Lisování za tepla ... 11*

*4.2.4 Příprava materiálů metodou SPS ... 12*

5 VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ ... 14

5.1 Hořčíkové materiály připravené lisováním za studena ... 14

*5.1.1 Strukturní analýza připravených materiálů ... 14*

*5.1.2 Fraktografické hodnocení ... 16*

*5.1.3 Mechanické charakteristiky ... 17*

5.2 Hořčíkové materiály připravené lisováním za studena s následným slinováním ... 19

5.3 Hořčíkové materiály připravené lisováním za tepla ... 20

*5.3.1 Strukturní analýza připravených materiálů ... 20*

*Fraktografické hodnocení ... 20*

*5.3.2 Mechanické charakteristiky ... 23*

5.4 Hořčíkové materiály připravené metodou SPS ... 26

*5.4.1 Strukturní analýza připravených materiálů ... 26*

*5.4.2 Fraktografické hodnocení ... 31*

*5.4.3 Mechanické charakteristiky ... 34*

6 DISKUSE ... 39

7 ZÁVĚR ... 46

8 LITERATURA ... 47

# 1 ÚVOD

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

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

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

# 2 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI HOŘČÍKU

## 2.1 ZHUTŇOVÁNÍ PRÁŠKOVÝCH KOVŮ

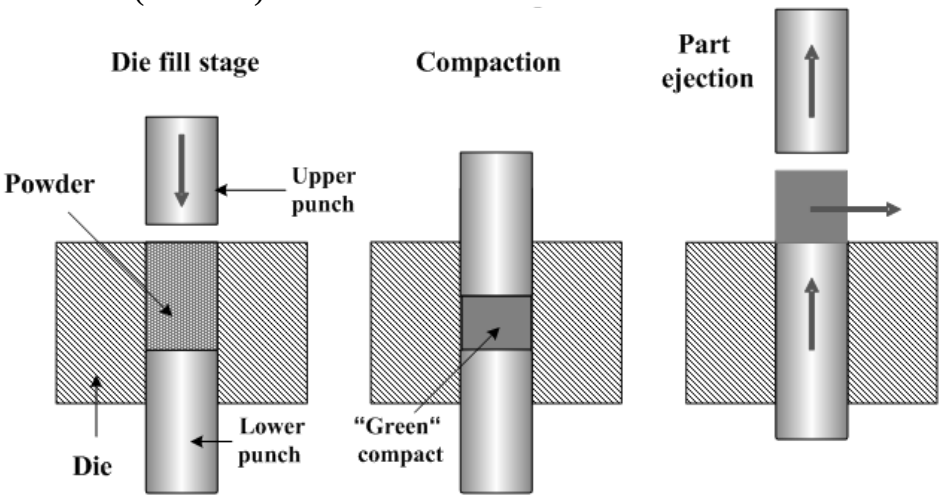
Stlačení práškových kovů je možné provádět lisováním za studena s následným slinováním, případně při použití zvýšené teploty je možné docílit slinování a lisování v jednom kroku. Cílem zhutňování je připravit polotovar, který má již tvar konečného produktu a dostatečné mechanické vlastnosti pro další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

### 2.1.1 Lisování za studena

Lisování za studena je nejpoužívanější metoda zhutňování kovových prášků. V této metodě je prášek zhutňován v kovové formě pomocí mechanických nebo hydraulických lisů. Hustota výlisků dosahuje až 90 % hustoty kompaktního materiálu, přičemž doba působení tlaku na formu se pohybuje v řádu desítek sekund. Tlaky používané při lisování za studena se pohybují v rozmezí 300 až 600 MPa v závislosti na tvaru výlisku, materiálu formy, velikosti prášku, složení prášku a požadované konečné hustotě výlisku. Při použití jednosměrného lisování nedochází k ideálnímu přenosu tlaku ve formě vlivem vysokého tření částic o sebe a především o stěny formy, stlačení je nejvyšší u pohyblivého pístu a na stěnách formy, v objemu materiálu bývá stlačení nižší. Při použití oboustranného lisování dochází k lepšímu rozložení tlaku ve formě, velké stlačení je dosaženo u pístů a u stěn formy, ovšem v centrální části výlisku je stlačení stále nižší [1]. Tento efekt je možné omezit použitím dostatečně vysokého lisovacího tlaku [2–4].

Práškové materiály nereagují na působení tlaku stejně jako kapaliny, v objemu zhutňovaného materiálu nedochází k rovnoměrnému rozložení tlaků působením tření částic mezi sebou a mezi stěnami formy. Lepší rozložení tlaku ve formě lze docílit vhodnou volbou lisovací techniky, typem formy, nebo vhodnou kombinací lisovaného materiálu a lubrikantu, ovšem pro přípravu materiálů na bázi Mg se obvykle lubrikanty nepoužívají [5, 6].

Lisovací techniku lze charakterizovat pomocí pohybu lisovacích pístů, pokud přenos tlaku v lisu vykonává pouze horní píst, jedná se o jednosměrné lisování, při pohybu obou pístů se jedná o dvousměrné lisování (Obr. 2-1).




*Obr. 2-1 Schéma jednoosého lisování za studena; die fill stage – plnění formy, compaction – zhutňování, part ejection – vyjmutí vzorku, powder – prášek, upper punch – horní píst, lower punch – spodní píst, die – forma, green compact – zhutněný vzorek* [7]

### 2.1.2 Lisování za tepla

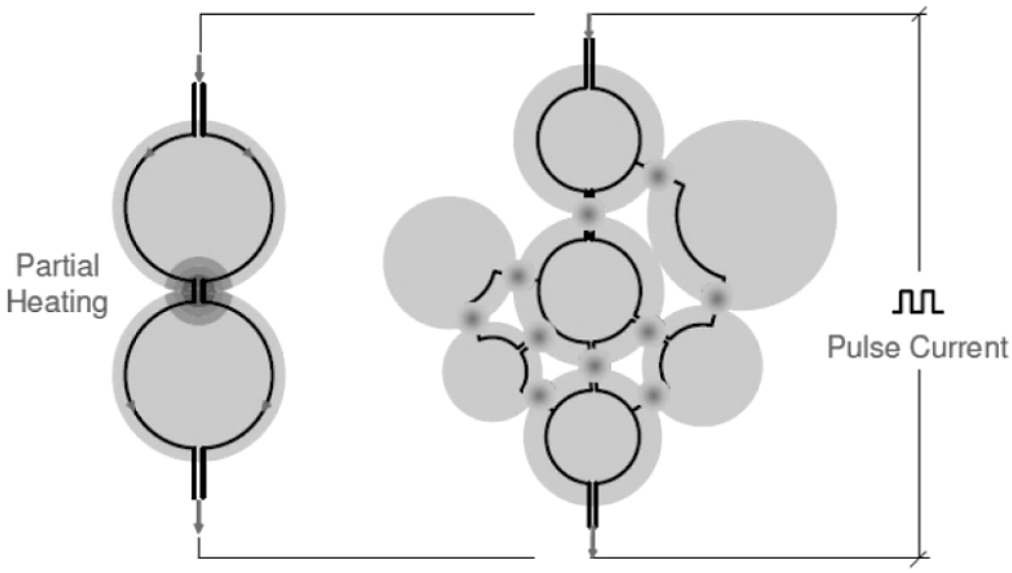
Tato metoda spojuje klasické zhutňování tlakem se slinováním. Lisování za tepla je ideální metoda pro zhutňování prášků se špatnými slinovacími vlastnostmi. Aplikací teploty při lisování je možné

docílit téměř 100% stlačení i u velmi tvrdých materiálů. Obecné schéma lisování za tepla je uvedeno na Obr. 2-1. Při vysoké teplotě také klesá odpor materiálů k plastické deformaci, díky tomu je možné používat nižší tlaky oproti zhutňování za laboratorní teploty. Hlavními sledovanými parametry jsou teplota, tlak, čas a pracovní atmosféra, velikost, tvar a distribuce velikostí lisovaných částic nehrají tak významnou roli jako u lisování za studena. Kovový prášek ve formě je zahříván na požadovanou teplotu až po stlačení daným tlakem, po ukončení slinování je vzorek ochlazován na laboratorní teplotu ve vypnutém přístroji pro minimalizaci oxidace vzorku. Pro hořčíkové materiály jsou používány tlaky nejčastěji v rozsahu 100 až 800 MPa při teplotách přibližně 300 až 600 °C [5, 8–11].

Pro lisování reaktivních a žáruvzdorných materiálů je nutné pracovat v inertním plynu nebo ve vakuu. Vakuum má tu výhodu, že z lisovaného prášku odsává přebytečný plyn, který by mohl způsobovat pórovitost ve výlisku, případně napomáhá k odplynění samotného kovu při vyšších teplotách [12].

### 2.1.3 Slinování jiskrovým výbojem (Spark Plasma Sintering SPS)

Slinování jiskrovým výbojem je slinovací technika charakteristická rychlým nárůstem teploty, krátkými časy slinování a rovnoměrným ohřevem slinovaného materiálu a vyvolává velkou pozornost v materiálovém inženýrství, kde byla úspěšně použita při přípravě nanokompozitů, funkčních materiálů, keramiky, cermetů, intermetalických sloučenin atp. [13–17]. Rozdíl od konvenčních technik spékání, které obvykle využívají k ohřevu externí zdroj tepla nebo střídavý proud [4, 18–20], využívá SPS stejnosměrný proud v pulzním, nebo kontinuálním režimu pro přímý ohřev grafitové lisovnice. Pokud jde o mechanizmus slinování SPS, většinou se předpokládá, že během slinování vzniká elektrické pole mezi práškovými zrny (Obr. 2-2) a materiál je na vysokoteplotní plazma excitován působením intenzivního elektrického proudu, vzniklé plasma pak má čisticí účinek na povrch částic, což vede k slinování, ovšem stále existuje mnoho sporných výkladů, protože výskyt plazmových výbojů nebyl dosud jednoznačně potvrzen [21, 22]. Vysokoteplotní plazma je druh silně ionizované plynné směsi, která se skládá z pozitivních iontů materiálu a elektronů z atomů slinované látky uvolněných vlivem vysokých teplot. Avšak mechanismus vzniku plazmy v SPS je komplikovaný.




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

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

Teoretické podmínky pro dosažení impulzu je aplikací proudu o nízkém napětí do 30 V a 600 až 1000 A. U některých technik se k dosažení řízeného stejnosměrného pulsu používá střídavý proud a usměrňovač. Výsledkem je proud s čtvercovými vlnami s nastavitelnými impulzy zapnutí a vypnutí. Doba trvání každého impulzu se může měnit od 1 do 300 ms. Celková doba pulsování je obvykle 30 s, ale může trvat až 300 s. V některých metodách FAST (Field Assisted Sintering Techniques – Techniky polem aktivovaného slinování) se používá stejnosměrný proud pro aktivaci práškových částic. Ve druhém stupni, kdy dochází ke klasickému slinování, je proud v podstatě stejnosměrný na úrovni, která závisí na typu prášku a lisovnice. Vodivé prášky jsou hlavně ohřívány díky Joulově efektu. U nevodivých prášků dochází k ohřevu přenosem tepla z lisovnice a pístů. V tomto případě se lisovnice a písty ohřívají svým vlastním odporem [12].

Slinováním pomocí jiskrového výboje se pro přeměnu prášku do zhutněného materiálu o požadovaných rozměrech a hustotě kombinuje elektrická energie s jednosměrným mechanickým tlakem. Jedná se o metodu rychlého slinování, při níž je tepelná energie nejen homogenně rozdělena v celém objemu práškového kompaktu v makroskopickém měřítku, ale navíc dochází i k lokálnímu ohřevu v mikroskopickém měřítku, konkrétně na kontaktních místech práškových částic. Difuzní procesy a plastický tok jsou hlavními faktory, které přispívají ke stlačení materiálu během kontinuálního ohřevu. Nejvyšší ohřev materiálu nastává v oblasti krčků vytvořených výbojem. Difúze je tedy aktivována průchodem proudu. Nejvyšší teploty dosažené v oblasti krčků zajišťují nejvyšší rychlost difúze a tím zlepšují transport materiálu do této oblasti. Jedná se o místa, ve kterých se uskutečňuje většina přenosu hmoty potřebné pro slinování. Proto použití proudu zvyšuje rychlost slinování. Kromě toho je plastický tok kovových částic také zvýšen kombinací aplikovaného tlaku a vysokých teplot. Plastický tok se může projevit v celých částicích, případně pouze v lokalizovaných oblastech vzniku krčku. V obou případech plastický tok významně přispívá k uzavření pórů, a tím zvyšuje celkovou míru stlačení. V důsledku toho může být dosažena vysoká hustota v kratších časech nebo při nižší teplotě než bez aplikovaného proudu. Konečným výsledkem je zhutněný kompakt s dobrou vazbou částic. Díky tomu dochází k urychlení slinovacího procesu s minimálním růstem kovového zrna. Generování plazmatu během tohoto procesu byla původně předpokládána, ovšem jednoznačné experimentální potvrzení přítomnosti plazmatu stále chybí. Jako hlavní faktor urychlení procesu slinování kovů je uvažován efekt narušení či vypaření oxidové vrstvy na povrchu prášku, difuze na styčných plochách práškových částic pak není brzděna oxidicku bariérou [12, 23–26].

Slinovaný materiál ve formě prášku nebo předlisku je umístěn do grafitové lisovnice, která je následně umístěna do komory SPS přístroje. Proces probíhá ve vakuu, na vzduchu, v inertní argonové nebo redukční atmosféře. Výhodou této metody je homogenní zahřívání celého obsahu formy na vysokou teplotu za velmi krátkou dobu, rychlost ohřevu materiálu dosahuje až 1000 °C za minutu. Teplotní rozsah pro slinování materiálů na bázi hořčíku je obvykle 200 °C až 600 °C, při tlaku v rozsahu 30 až 100 MPa a době působení proudu obvykle 10 minut. Ohřev materiálu je zajišťován odporově (Joulovský ohřev) [12, 27–30].

***Generování plasmatu***

Generování plazmatu při SPS metodě nebyla plně potvrzena, ovšem jedná se o jeden z možných mechanismů vedoucích k efektivnímu slinutí materiálu [23]. Vznik plazmatu je předpokládán v mezerách mezi práškovými částicemi, kde díky vysokému proudu dojde k jiskrovému výboji. Tímto výbojem dojde k lokálnímu vypaření, ionizaci a následné kondenzaci excitovaného materiálu na hranicích slinovaných částic. Opakováním tohoto děje pak dochází k tvorbě krčku mezi částicemi. U kovů je tento jev spojován s odprýsknutím nebo vypařením oxidické vrstvy na povrchu částic [25, 30].

***Elektroplastický efekt***

U kovů byl také pozorován efekt snížení meze kluzu při vysokých proudových hustotách. Elektroplastická deformace a její aplikace ke zlepšení tvarovatelnosti kovových materiálů je tedy jedním z dalších možných aspektů slinování pomocí SPS. Experimentální výsledky ukazují, že aplikace pulzního elektrického proudu během plastické deformace zvyšuje houževnatost (tažnost) materiálu [31, 32].

***Joulovský ohřev***

Joulovský ohřev je forma odporového ohřevu kdy kovem procházející proud generuje vlivem odporu materiálu teplo. Odpor mezi dvěma částicemi závisí na jejich geometrii. Odpor je nepřímo úměrný velikosti kontaktní plochy dvou částic a průřezu částic. Pokud je velikost kontaktů dvou částic menší než jejich průřez, na hranici částic vzniká více tepla. Joulovský ohřev je zodpovědný za velmi rychlé ohřev na slinovací teploty, protože ke vzniku tepla dochází v samotném materiálu a v grafitové lisovnici a není nutný ohřev žádné vyzdívky pece. Tento jev by mohl být jedním z mechanismů růstu krčku v raném stádiu slinování [21, 25, 33–35].

***Pulzní efekt***

Aplikace elektrického proudu je při SPS možná v kontinuálním nebo pulzním režimu. Jednoznačný význam aplikace elektrické energie v pulzech (řádově desítky ms) nebo v kontinuálním režimu nebyl dosud plně popsán [21, 22, 28].

# 3 CÍLE PRÁCE

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

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

# 4 METODIKA A POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ

Při všech experimentech byl použit jeden typ hořčíkového prášku (Obr. 4-1). Experimentální matriál byl připravován do tvaru tablety o průměru 20 mm s výškou přibližně 5 mm. Množství prášku pro přípravu jedné tablety bylo vypočítáno na 2,7 g (hmotnost tablet z čistého hořčíku o zmíněných rozměrech).

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

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

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

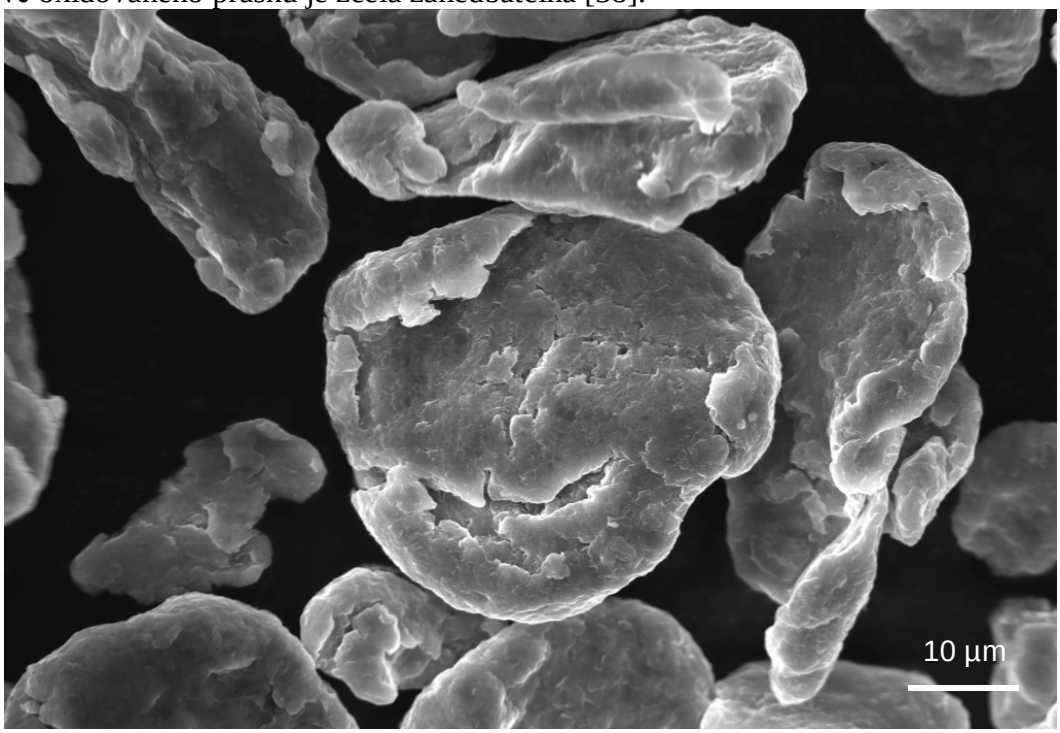
Mikrotvrdost a tvrdost dle Vickerse byla měřena pomocí mikrotvrdoměru LM 248at společnosti LECO dle normy ČSN EN ISO 6507-1. Výsledky měření byly vyhodnoceny pomocí programu Cornerstone od firmy LECO. Tvrdostní mapy byly provedeny na metalografickém výbrusu při zatížení 1 kg, všechny vzorky byly proměřeny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

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

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

## 4.1 ZÁKLADNÍ MATERIÁL

Hořčíkový prášek (Obr. 4-1) použitý v této práci byl pořízen od dodavatele Goodfellow. Střední velikost částic prášku byla 27,5 µm (modus 29 µm, median 26 µm, stanoveno pomocí přístroje laserového analyzátoru částic HELOS (H2568), s deklarovanou čistotou 99,8 hm. %, ovšem dle dalšího popisu od výrobce byl prášek povrchově oxidován pro bezpečnější manipulaci, což bylo také potvrzeno EDS analýzou. Tvar částic je nepravidelný což je možné očekávat u prášku připraveného mletím [26, 36, 37]. Práce s hořčíkovým práškem byly prováděny v dusíkové atmosféře v glove boxu pro zamezení další kontaminace prášku kyslíkem. Chemická reakce hořčíkového prášku s plynným dusíkem je za laboratorní teploty zcela minimální a v případě povrchově oxidovaného prášku je zcela zanedbatelná [38].



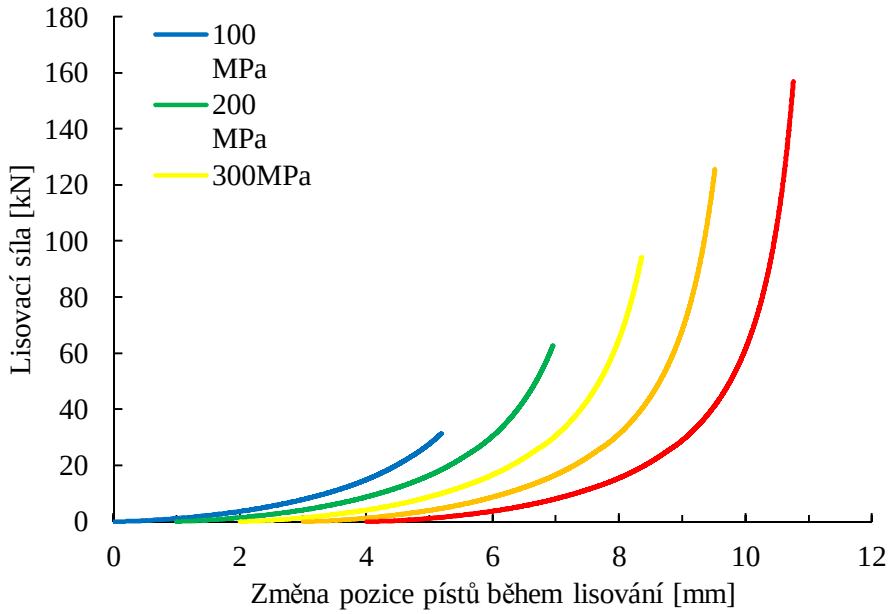

*Obr. 4-1 Detail použitého hořčíkového prášku*

## 4.2 METODY PŘÍPRAVY EXPERIMENTÁLNÍHO MATERIÁLU

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

### 4.2.1 Lisování za studena

Navážené množství 2,7 g hořčíkového prášku v ocelové lisovnici bylo stlačeno (sledováno pomocí změny polohy pístů během stlačování) požadovaným tlakem do kompaktní tablety. Použité lisovací tlaky byly 100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 400 MPa a 500 MPa. Lisovací rychlost byla 2 $mm \cdot min^{-1}$, průběh stlačování je znázorněn na Obr. 4-2, křivky jsou pro přehlednost navzájem posunuty o 1 mm.




*Obr. 4-2 Průběh stlačování hořčíkového prášku*

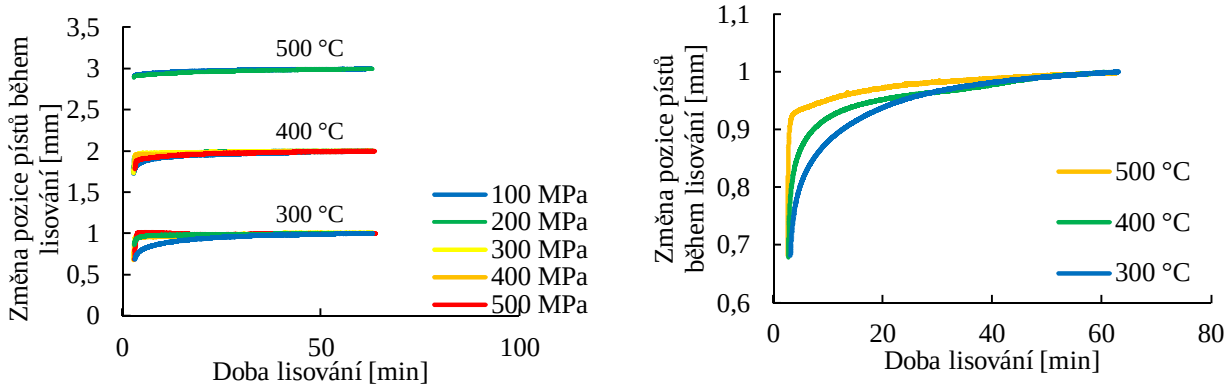
Se zvyšujícím se tlakem dochází sice k mírnému, ale znatelnému nárůstu stlačení připravovaných materiálů. Materiál lisovaný tlakem 100 MPa dosahoval nejnižší hodnoty stlačení s poměrně výrazným rozdílem oproti dalšímu lisovacímu tlaku. Další hodnoty stlačení narůstají s rostoucím lisovacím tlakem již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

### 4.2.2 Lisování za studena s následným slinováním

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

### 4.2.3 Lisování za tepla

Lisování za tepla bylo provedeno ve stejné sérii tlaků jako lisování za studena, tedy v rozsahu 100 MPa až 500 MPa. Zvolené lisovací teploty byly 300 °C, 400 °C a 500 °C. Experimentální materiál byl v lisovnici zatížen tlakem 5 MPa, a po vytemperování pece na požadovanou teplotu byl materiál při dané teplotě a tlaku lisován 60 min. Poté byla lisovnice i se vzorkem ponechána volně ke zchladnutí při laboratorní teplotě. Průběh lisování při jednotlivých teplotách je znázorněn na Obr. 4-3, křivky jsou posunuty o 1 mm na ose y; 1 – 300 °C, 2 – 400 °C, 3 – 500 °C. Na stejném obrázku jsou také znázorněny křivky materiálů lisovaných při tlaku 100 MPa. Z těchto křivek je patrné, že se zvyšující se teplotou se lisovaný materiál stává plastičtějším a maximálního stlačení je dosaženo v podstatně kratším čase. Ke zhutňování materiálu dochází nejintenzivněji během počáteční aplikace lisovacího tlaku, ovšem v případě nejnižších lisovacích tlaků dochází ke zhutňování během celého procesu lisování. K ustálení dochází až v posledních přibližně 10 minutách lisování. Rychlejší nárůst deformace lisovaného prášku se zvyšující se teplotou lisování odpovídá snižující se mezi kluzu hořčíku se zvyšující se teplotou [39].




*Obr. 4-3: Průběh stlačování experimentálního materiálu při 300 °C. 400 °C a 500 °C a detail změny průběhu stlačení vzorků lisovaných tlakem 100 MPa při teplotách 300 °C, 400 °C a 500 °C*

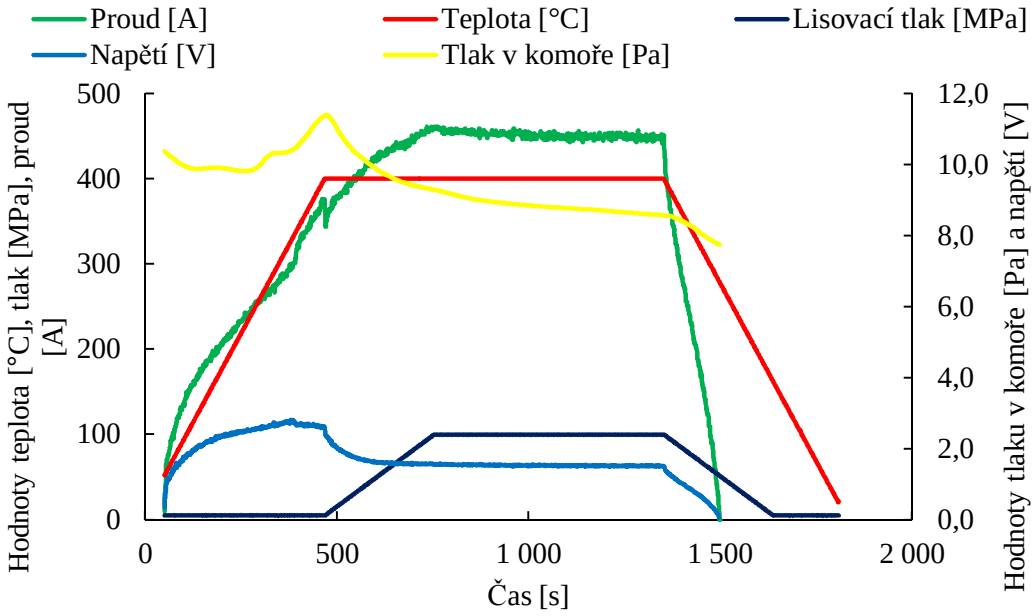
### 4.2.4 Příprava materiálů metodou SPS

Metoda SPS byla aplikována na volně sypaném prášku a za studena předlisovaných vzorcích tlakem v rozsahu 100 MPa až 500 MPa. Experimentální materiál byl vložen do grafitové lisovnice mezi dva kousky grafitové fólie na které byly umístěny grafitové písty. Lisovnice se vzorkem byla umístěn do slinovací komory přístroje, ze které byl následně odsát vzduch, slinování probíhalo při tlaku přibližně 10 Pa. Po dosažení této hodnoty byl spuštěn ohřev pomocí přívodu elektrického proudu (Joulovský ohřev). Po dosažení zvolené teploty (400 °C, 500 °C, 600 °C) bylo zahájeno lisování materiálu zvoleným tlakem (20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa). Během vakuování komory a nárůstu teploty byl na vložený vzorek aplikován tlak 5 MPa. Lisování za ohřevu při průchodu elektrického proudu probíhalo 10 min. Nárůst a snižování lisovacího tlaku probíhalo při 20 $MPa \cdot min^{-1}$ a změna teploty byla stanovena na 50 $°C \cdot min^{-1}$. Obecný průběh parametrů při metodě SPS je znázorněn na Obr. 4-4. Po uplynutí 10 min byl vypnut přívod proudu a vzorek byl ponechán v komoře přístroje ke zchladnutí na teplotu přibližně 50 °C, poté byl do komory přiveden vzduch a lisovnice i se vzorkem byla ponechána k volnému zchladnutí na vzduchu. Změna pozice pístů během lisování je znázorněna na Obr. 4-5.

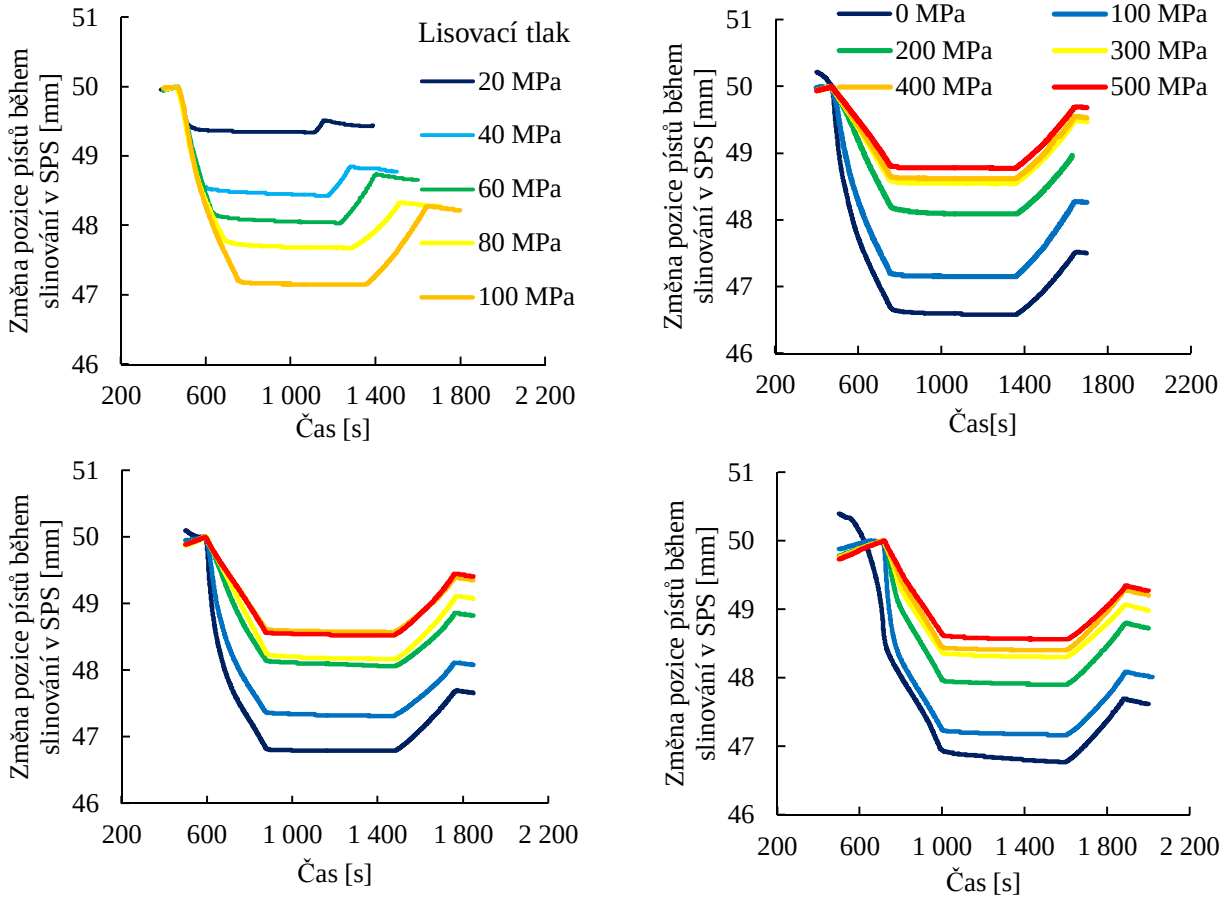
Z Obr. 4-5 je patrná výrazná závislost polohy pístů na aplikovaném lisovacím tlaku během slinování pomocí SPS. Maximální hodnoty stlačení je dosaženo při lisovacím tlaku 100 MPa. Kolébkovitý tvar křivek je způsoben záznamem polohy po celou dobu vzorku v SPS, tedy po dobu, kdy byl vzorek předzatížen tlakem 5 MPa po dobu výhřevu lisovnice se vzorkem na požadovanou teplotu. Výchozím bodem pro lisování je tedy bod s hodnotou na svislé ose s hodnotou 50 mm. Po tomto bodě je zahájeno lisování vzorku požadovaným tlakem rychlostí 20 $MPa \cdot min^{-1}$, navazující téměř lineární oblast odpovídá 10min době kdy je na vzorek aplikován požadovaný tlak a teplota. Další změna polohy pístů je způsobena ukončením ohřevu a snižováním lisovacího tlaku na počátečních 5 MPa. Z obrázku je možné vyčíst shodný trend pro všechny aplikované teploty, a to, že se zvyšujícím se lisovacím tlakem předlisků, je změna polohy pístů během lisování menší. Tento jev je možné vysvětlit rozdílnou mírou stlačení předlisků a tedy rozdílnou mírou porozity přítomné v těchto vzorcích. Nejvýraznější změny jsou u vzorků předlisovaných tlakem 100 a volně sypaným práškem. U těchto vzorků je také maximální míra porozity. Vzorky přelisované tlakem 300 MPa 400 MPa a 500 MPa vykazují pouze minimální změny během lisování, což odpovídá minimální míře porozity těchto vzorků. Vzorek předlisovaný tlakem 200 MPa vykazuje mírně vyšší stlačení během SPS než vzorky připravené vyššími lisovacími tlaky, ovšem oproti 100 MPa je míra změny minimální.

Změna byla vypočítána z rozdílu polohy pístů při počáteční aplikaci požadovaného tlaku (hodnota 50 mm na svislé ose) a koncové hodnoty slinování před vypnutím ohřevu (konce téměř lineární části křivek). Vzhledem k tomu, že získané hodnoty se liší pouze minimálně, nebyla hlavním faktorem ovlivňujícím změnu polohy pístů teplota slinování, ale míra stlačení předlisků, tzn. lisovací tlak při předlisování tablet, tedy počáteční porozita. Mírně odlišný trend je možné

sledovat u volně sypaných prášků, kdy dochází k výrazné změně polohy pístů ještě před dosažením požadované slinovací teploty.




*Obr. 4-4: Změny hodnot jednotlivých veličin během slinování pomocí SPS (ukázka pro teplotu 400 °C a 100 MPa)*




*Obr. 4-5 Průběh stlačování během metody SPS při teplotě 400 °C a různých lisovacích tlacích*

# 5 VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ

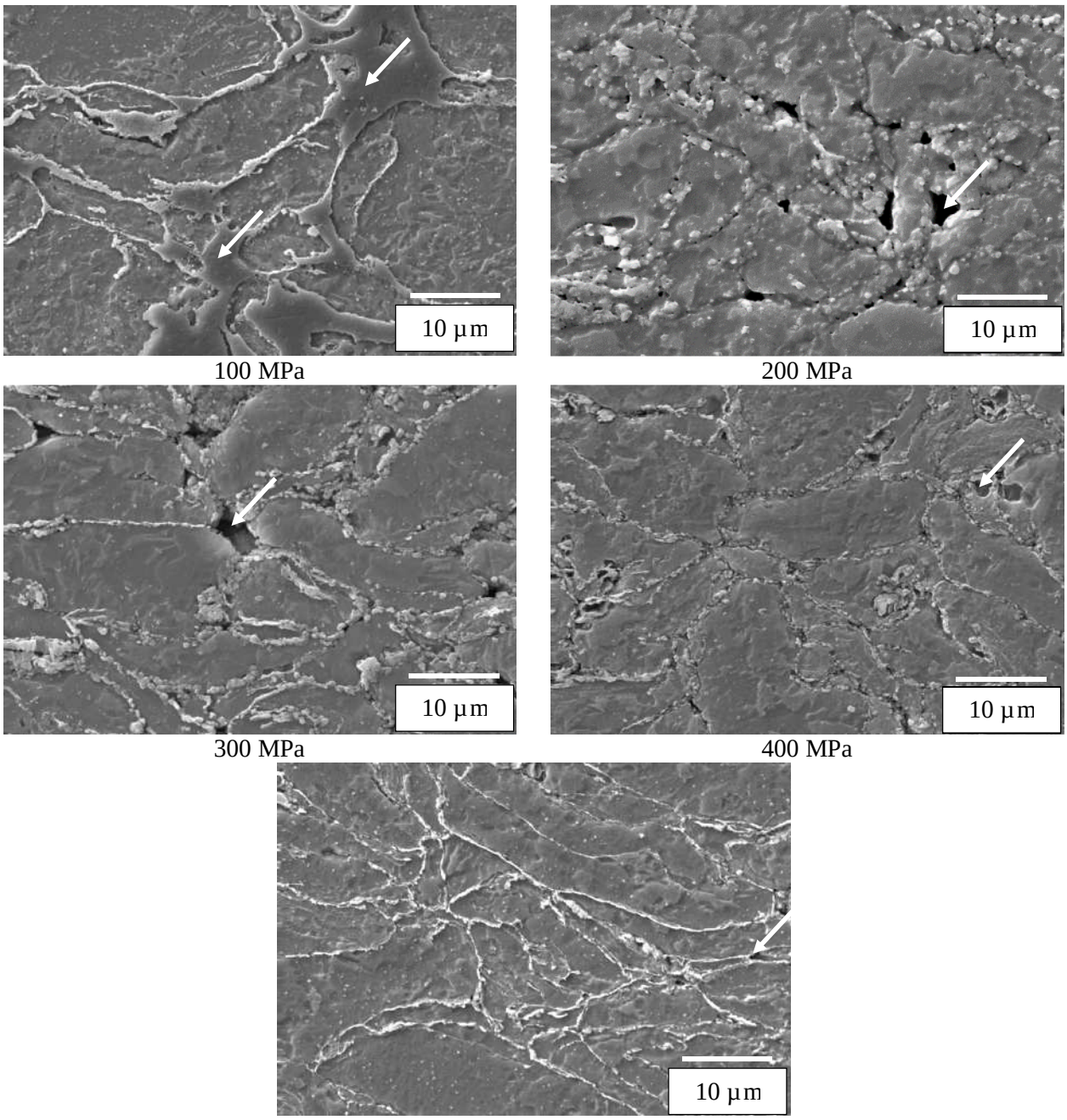
## 5.1 HOŘČÍKOVÉ MATERIÁLY PŘIPRAVENÉ LISOVÁNÍM ZA STUDENA

### 5.1.1 Strukturní analýza připravených materiálů

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

*Tab. 5-1: Vypočítaná porozita připravených materiálů*

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




100 MPa 200 MPa

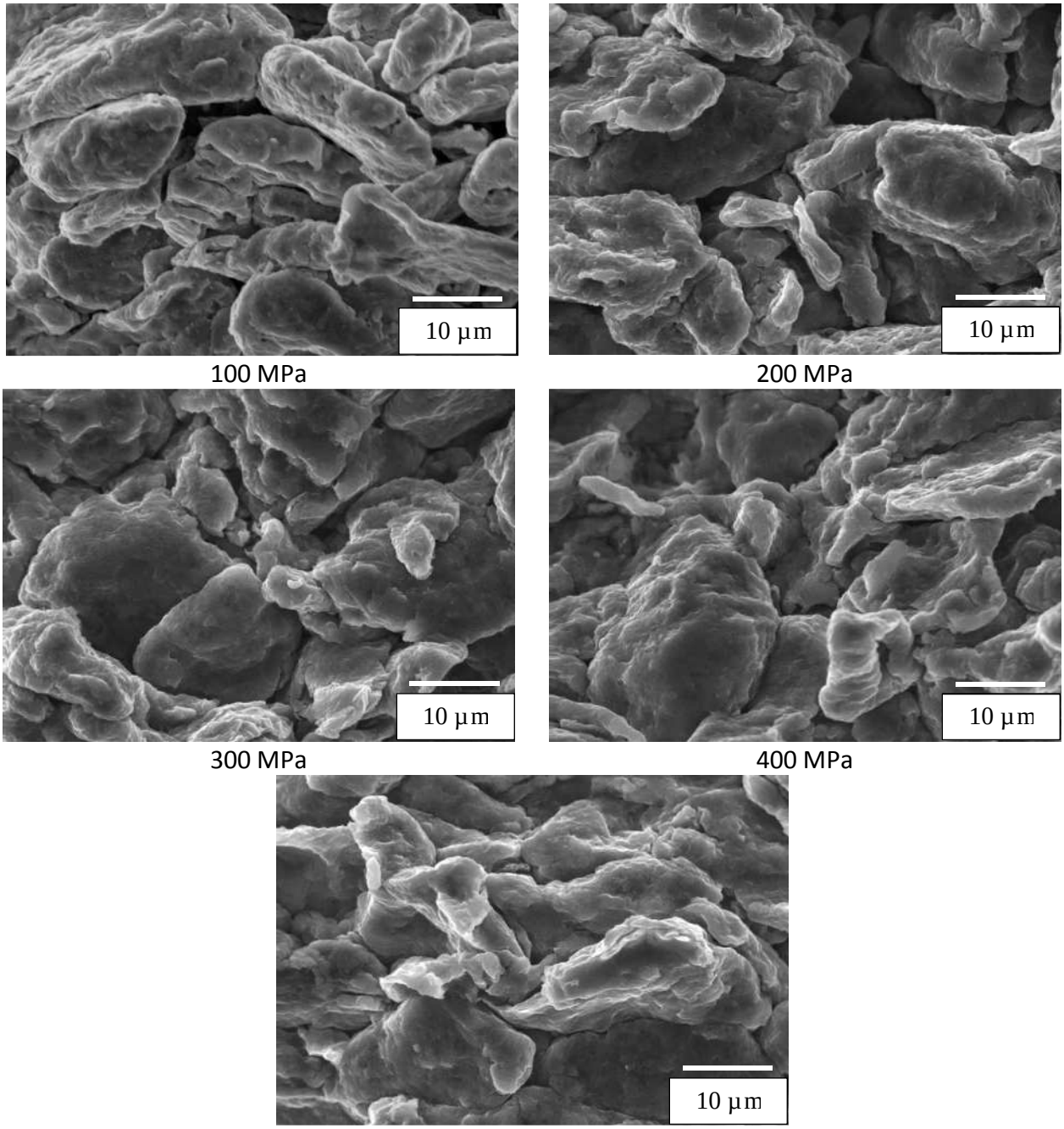
300 MPa 400 MPa

500 MPa

*Obr. 5-1: Mikrostruktura připravených materiálů lisovaných za studena, SEM, leptáno 5% nitalem, šipky označují porozitu materiálu, v případě materiálu lisovaného tlakem 100 MPa je porozita vyplněna metalografickou pryskyřicí*

### 5.1.2 Fraktografické hodnocení

Během lisování za studena nedochází k difuznímu spojování jednotlivých práškových částic, ale dochází pouze k mechanickému zamknutí jednotlivých částic, které je intenzivnější se vrůstajícím lisovacím tlakem. To je možné pozorovat i na lomové ploše jednotlivých materiálů Obr. 5-2. U materiálu připraveného tlakem 100 MPa jsou stále jasně patrné jednotlivé práškové částice a značný obsah porozity, se zvyšujícím se tlakem postupně dochází k vyšší deformaci práškových částic. Materiál připravený tlakem 500 MPa obsahuje deformované částice a minimální porozitu.




*Obr. 5-2: Lomová plocha materiálů lisovaných za studena 100 MPa až 500 MPa*

### 5.1.3 Mechanické charakteristiky

***Tvrdost a mikrotvrdost připravených maeriálů***

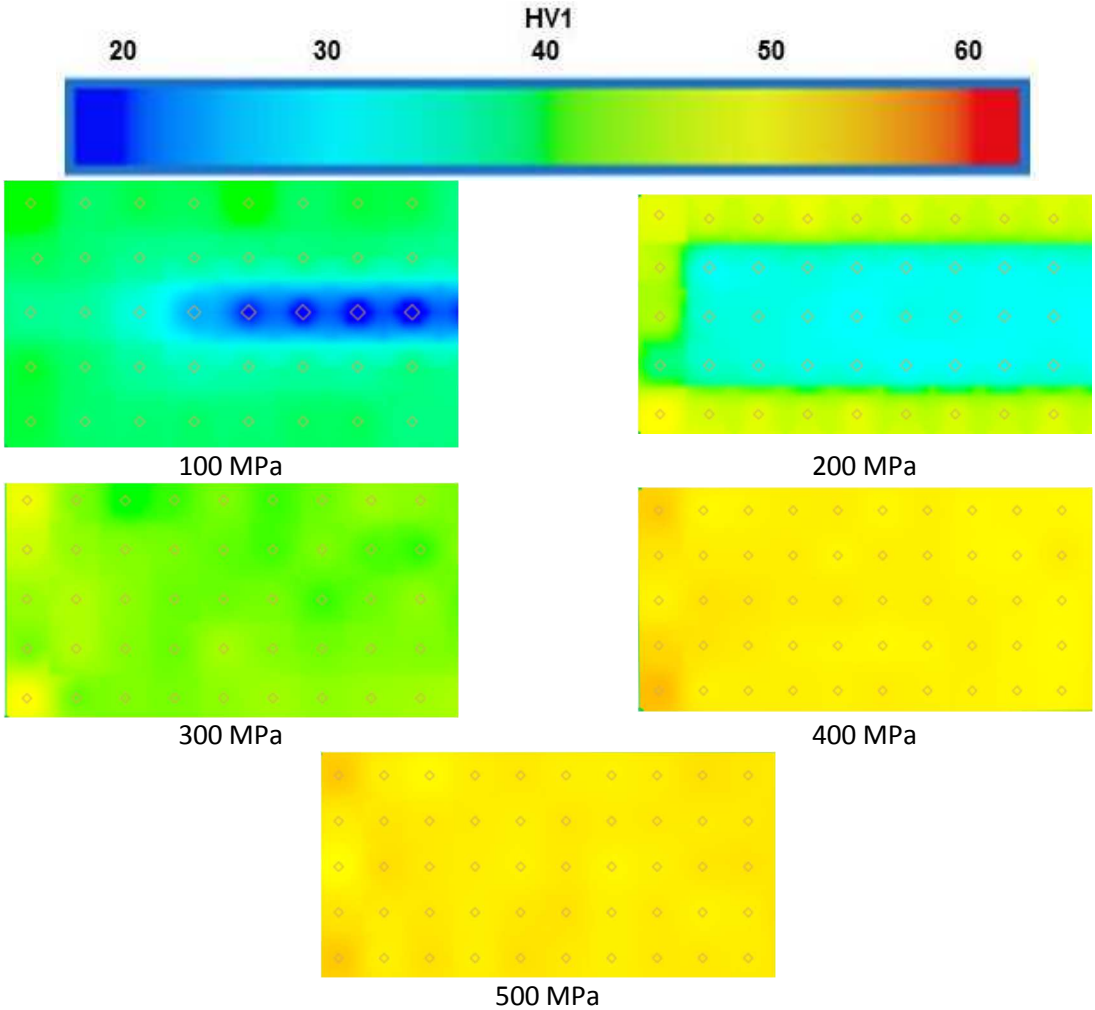
Hodnoty tvrdostí i mikrotvrdostí rostly se zvyšujícím se lisovacím tlakem (Tab. 5-2). Velká hodnota chyby je způsobena značným rozptylem tvrdostí materiálů připravených při tlacích do 300 MPa. Velká chyba v hodnotách tvrdosti v případě materiálů lisovaných tlakem 100 MPa a 200 MPa poukazuje na heterogenitu v rozložení lisovacího tlaku těchto materiálů.

*Tab. 5-2: Tvrdost a mikrotvrdost připravených materiálů lisovaných za studena*

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

***Tvrdostní mapy připravených materiálů***

Z výsledků mikrotvrdosti je patrná změna rozložení tlaku během lisování (Obr. 5-3). Při lisování práškových materiálů dochází ke tření mezi jednotlivými částicemi a mezi částicemi a lisovnicí, což vede k nerovnoměrnému rozložení aplikovaného tlaku v objemu lisovaného materiálu. Nejvýraznější tření je v oblasti kontaktu prášku s lisovnicí, což je patrné z tvrdostních map vzorků lisovaných 100 MPa a 200 MPa. U těchto vzorků došlo vlivem nízkého tlaku pouze k částečnému, ale především heterogennímu stlačení materiálu, což má za následek rozdílnou tvrdost okrajů a středu vzorku.




*Obr. 5-3: Tvrdostní mapy materiálů připravených lisováním za studena*

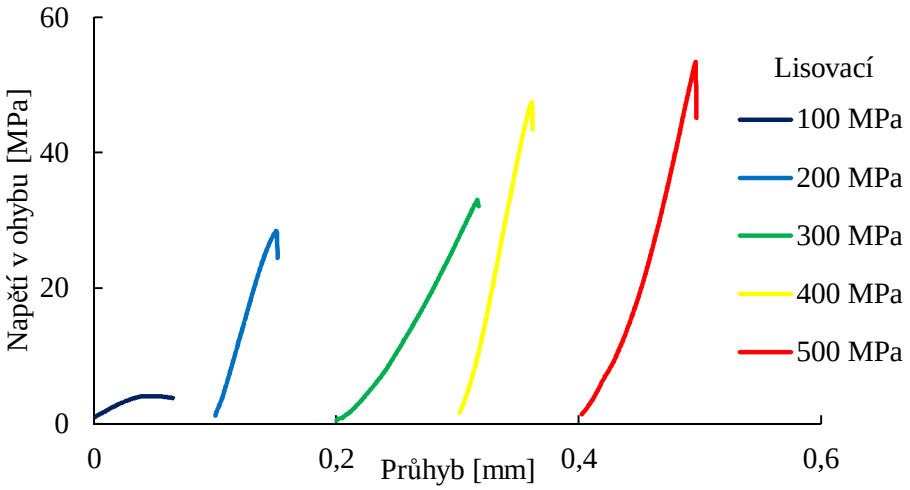
Zvýšením lisovacího tlaku na 300 MPa již došlo k téměř homogennímu rozložení tlaků, ovšem hodnoty tvrdosti jsou oproti vzorkům připraveným 400 MPa a 500 MPa nižší o přibližně 10 HV1. Mezi vzorky připravenými tlakem 400 MPa a 500 MPa je již pouze minimální rozdíl v tvrdostním profilu materiálu, pouze v rozích vzorku lisovaného tlakem 400 MPa se nacházejí lokální maxima naznačující mírnou nehomogenitu v materiálu.

***Pevnost v ohybu připravených materiálů***

Pevnosti v ohybu připravených materiálů lisovaných za studena jsou maximálně 53 MPa, což odpovídá pouze mechanickému zamknutí částic. Materiál lisovaný tlakem 100 MPa vykazoval zcela minimální pevnost v ohybu, tzn. materiál je na hraně manipulační pevnosti. Se zvyšujícím se lisovacím tlakem pevnost v ohybu připravených materiálů rostla (Tab. 5-3, Obr. 5-4).

*Tab. 5-3: Výsledné pevnosti v ohybu materiálů lisovaných za studena*

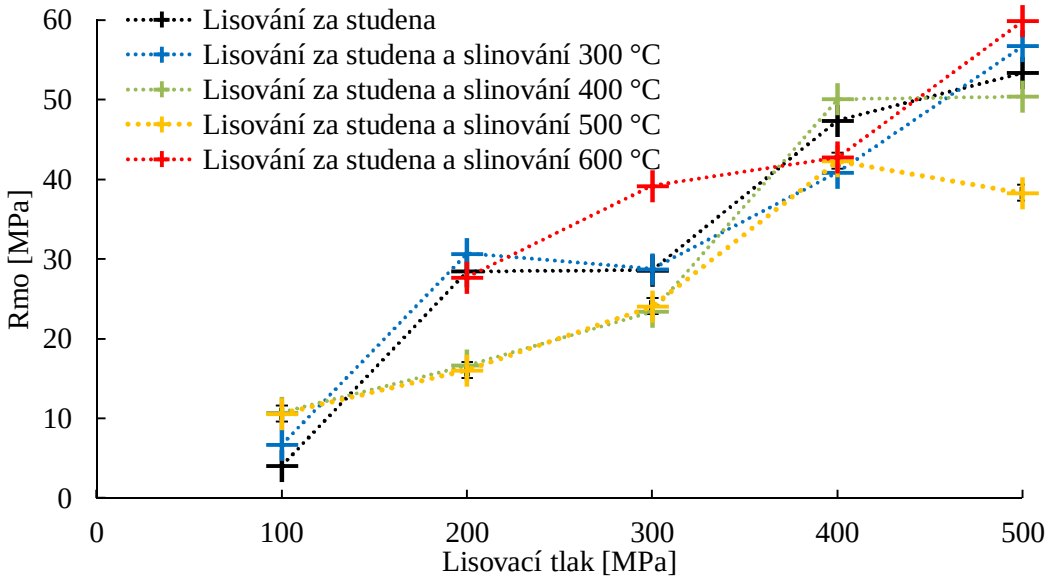
| Podmínky lisování [MPa] | Rmo [MPa] |
|---|---|
| **100** | 4 |
| **200** | 28 |
| **300** | 29 |
| **400** | 47 |
| **500** | 53 |




*Obr. 5-4: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených lisováním za studena lisovacími tlaky v rozsahu 100 MPa až 500 MPa*

## 5.2 HOŘČÍKOVÉ MATERIÁLY PŘIPRAVENÉ LISOVÁNÍM ZA STUDENA S NÁSLEDNÝM SLINOVÁNÍM

Z mikrostrukturního hlediska nebyl zjištěn rozdíl mezi materiály lisovanými za studena a slinovanými materiály při všech teplotách a časech, a ani fraktografické hodnocení lomových ploch neodhalilo rozdíly v materiálech. Struktura slinovaných materiálů se v podstatě nelišila od materiálů lisovaných za studena. Z výsledků měření pevností v ohybu je patrné, že slinování po dobu jedné hodiny v argonové atmosféře nemá na pevnosti materiálů pozitivní vliv nezávisle na zvolené teplotě (Obr. 5-5). Pro ověření slinovacích pochodů byla předlisována série vzorků za studena tlakem 500 MPa, a doba slinování těchto vzorků byla prodloužena na 2 h, 4 h, 6 h, 8 h a 10 h. Delší časy slinování nevedly ke zlepšení mechanických vlastností, naopak došlo k degradaci vzorků, případně k snížení pevnosti přibližně na polovinu pevnosti materiálu lisovaného za studena.




*Obr. 5-5 Výsledky pevností v ohybu slinovaných materiálů*

## 5.3 HOŘČÍKOVÉ MATERIÁLY PŘIPRAVENÉ LISOVÁNÍM ZA TEPLA

### 5.3.1 Strukturní analýza připravených materiálů

Materiály připravené lisováním za tepla byly připraveny v sérii tlaků 100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 400 MPa a 500 MPa při teplotě 300 °C, 400 °C a 500 °C. Struktura všech vzorků lisovaných za tepla je znázorněna na Obr. 5-6. Ve všech případech jsou patrné deformované práškové částice s malým množstvím pórů ve struktuře. Světelnou mikroskopií nenaleptaných vzorků lisovaných za tepla nebyl pozorován žádný vliv lisovacího tlaku a teploty na mikrostrukturu. Po naleptání vzorků a pomocí elektronové mikroskopie jsou již patrné drobné rozdíly ve struktuře vzorků lisovaných tlakem 100 MPa při teplotě 300 °C a 400 °C. Při těchto parametrech lisování je viditelné větší množství pórů ve struktuře.

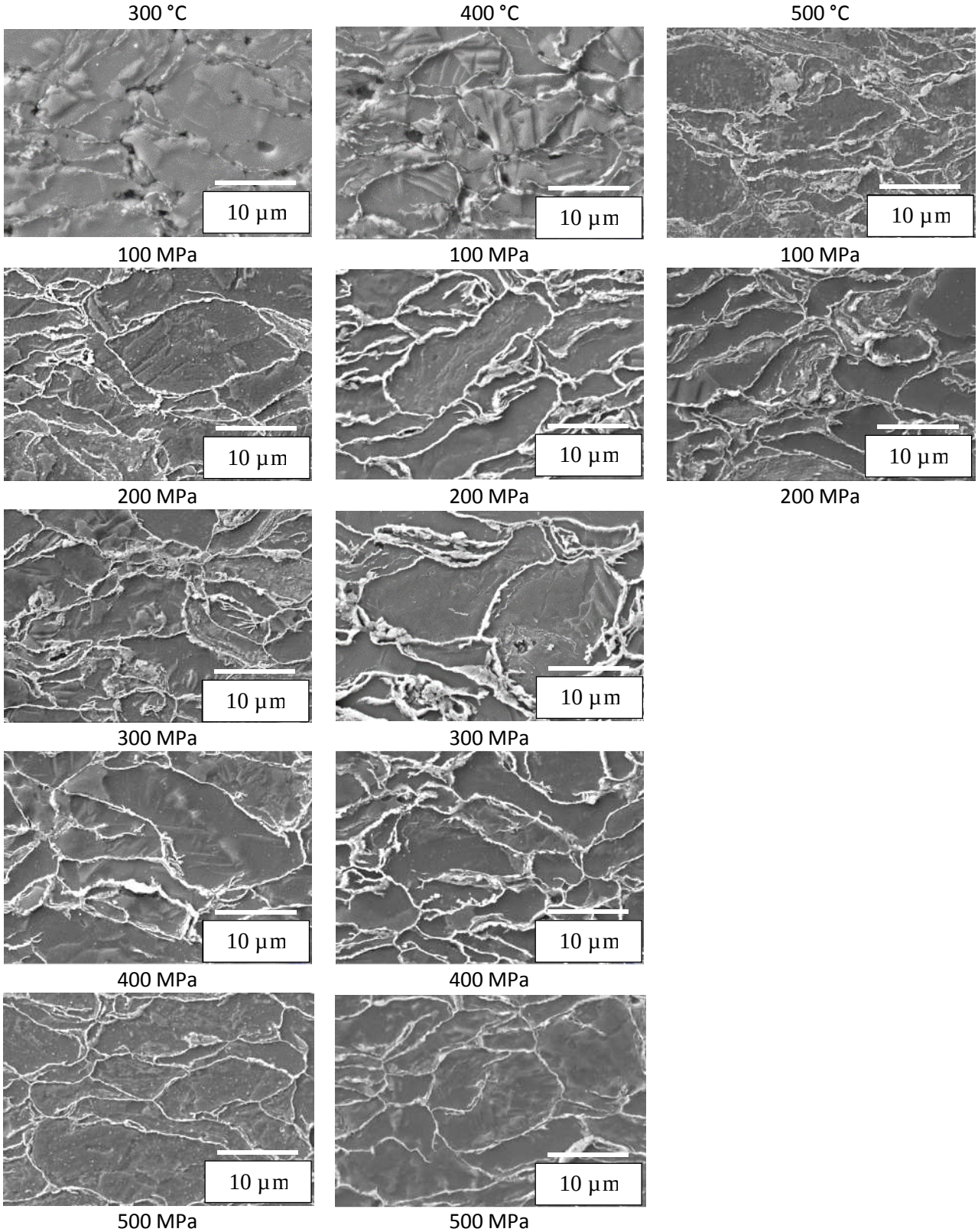
Vypočítané hodnoty porozity pro materiály lisované za tepla jsou uvedeny v Tab. 5-4. Získané hodnoty jsou ve všech případech pod hodnotou 1 %. Toto je hodnota chyby výpočtu porozity z hmotnosti a rozměrů. Jediná výjimka v hodnotě porozity je v případě materiálu lisovaného tlakem 100 MPa při 300 °C.

*Tab. 5-4: Vypočítaná porozita připravených materiálů*

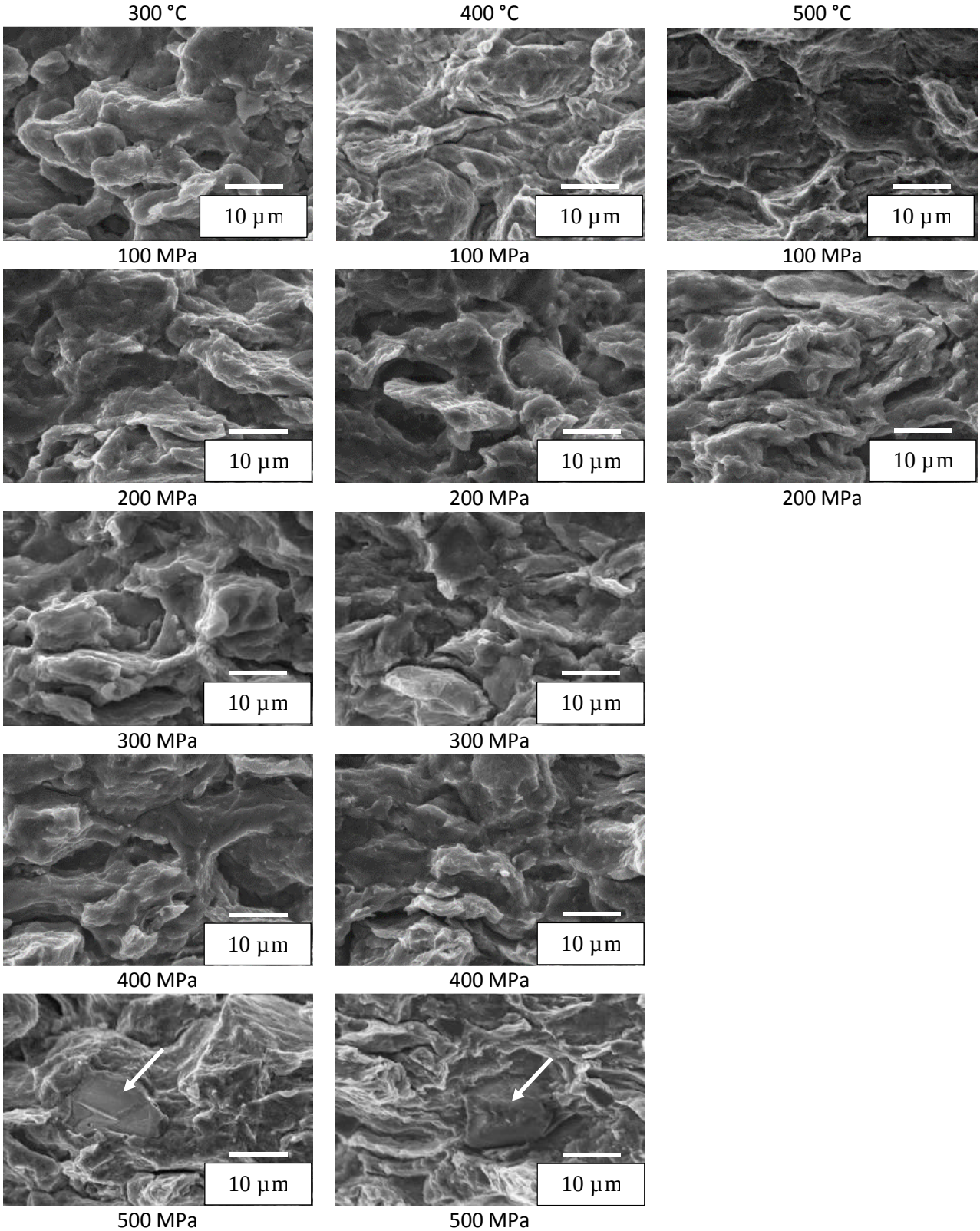
| **Podmínky lisování** | **Lisovací teplota [°C]** | | |
|---|---|---|---|
| **Lisovací tlak [MPa]** | **300** | **400** | **500** |
| | **Porozita [%]** | | |
| **100** | 1,5 ± 1 | <1 | <1 |
| **200** | <1 | <1 | <1 |
| **300** | <1 | <1 | — |
| **400** | <1 | <1 | — |
| **500** | <1 | <1 | — |

**Fraktografické hodnocení**

Na lomové ploše po tříbodovém ohybu jsou patrné změny oproti lisovaným materiálům za studena (Obr. 5-2) již u prvních vzorků. Lisování za tepla vede k výrazně vyšší deformaci práškových částic, jak je vidět ze série snímků na Obr. 5-7. U všech vzorků je patrný štěpný interkrystalický lom, který naznačuje difuzní spojení částic. U vzorků lisovaných tlakem 500 MPa byl navíc na lomové ploše pozorován transkrystalický lom částic, který naznačuje vyšší soudržnost materiálu.




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




*Obr. 5-7: Detaily lomových ploch vybraných vzorků lisovaných za tepla (šipky označují transkrystalické lom)*

### 5.3.2 Mechanické charakteristiky

***Tvrdost a mikrotvrdost připravených materiálů***

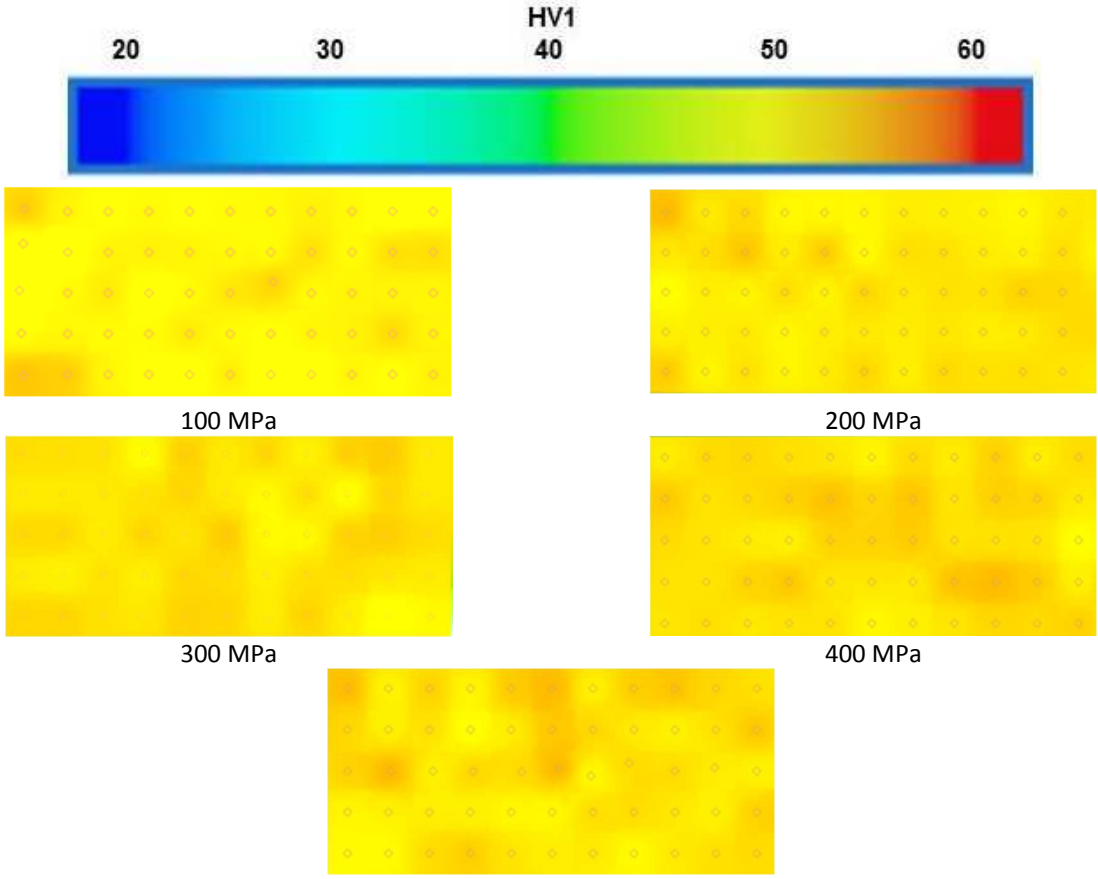
V Tab. 5-5 jsou uvedeny výsledky měření tvrdosti a mikrotvrdosti včetně chyby měření 1 σ. Tvrdosti připravených materiálů lisovaných při 400 °C a 500 °C dosahují přibližně stejné hodnoty 61 HV1, lisování při nižší teplotě (300 °C) vede k nižším hodnotám přibližně 53 HV1. Hodnoty mikrotvrdosti jsou velmi podobné hodnotám tvrdostí pro materiály lisované při teplotě 400 °C a 500 °C, ovšem u materiálů lisovaných při 300 °C se hodnoty odlišují. Se zvyšujícím se lisovacím tlakem se hodnoty tvrdostí v rámci chyby mění pouze minimálně, ale hodnoty mikrotvrdosti se se zvyšujícím se tlakem výrazně zvyšují.

*Tab. 5-5: Tvrdost a mikrotvrdost připravených materiálů*

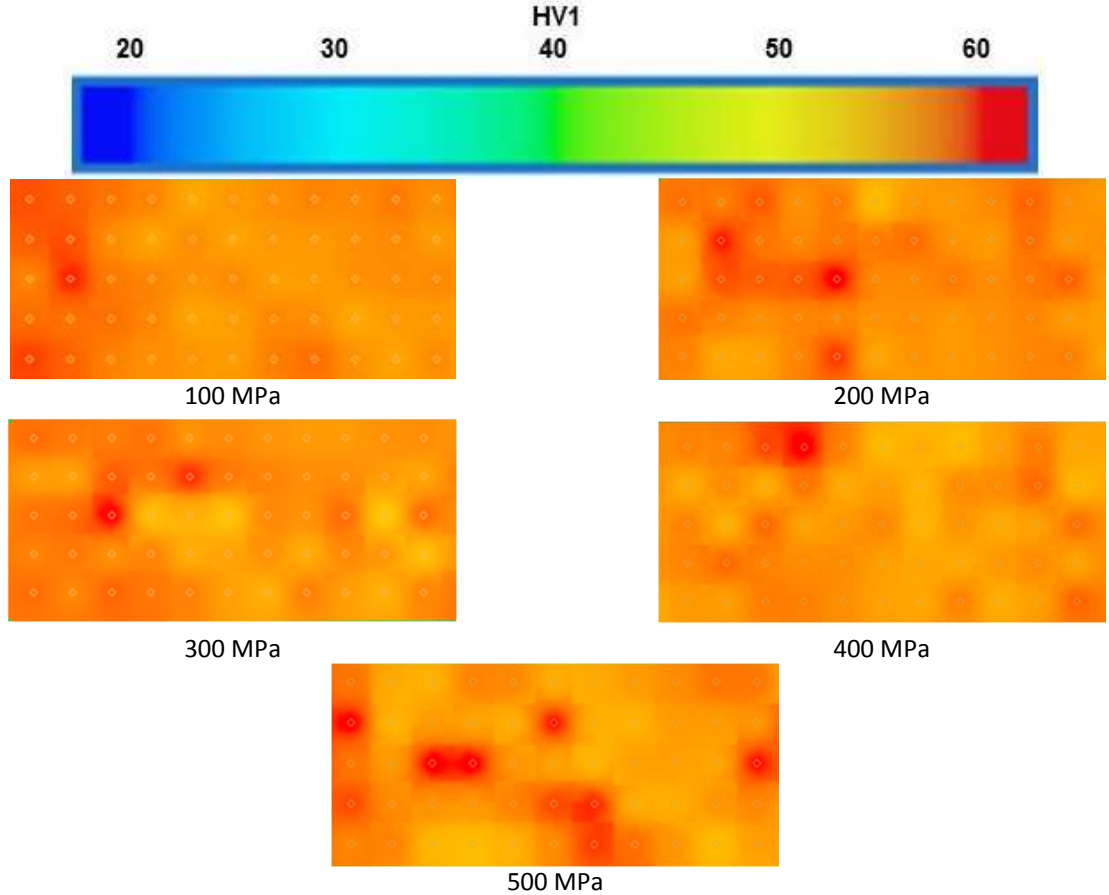
| **Podmínky lisování** | **300 °C** | | **400 °C** | | **500 °C** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | HV1 | HV0,025 | HV1 | HV0,025 | HV1 | HV0,025 |
| **100 MPa** | 47 ± 1 | 54 ± 3 | 62 ± 1 | 56 ± 2 | 58 ± 1 | 58 ± 3 |
| **200 MPa** | 52 ± 1 | 60 ± 3 | 61 ± 1 | 61 ± 2 | 60 ± 1 | 60 ± 3 |
| **300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

***Tvrdostní mapy připravených materiálů***

Na Obr. 5-8 jsou znázorněny tvrdostní mapy materiálů lisovaných při teplotě 300 °C, na Obr. 5-9 jsou znázorněny tvrdostní mapy materiálů lisovaných při teplotě 400 °C. Tvrdostní mapy materiálů lisovaných za tepla vykazují velmi rovnoměrné rozložení tvrdostí v celém objemu materiálu, což naznačuje homogenní rozložení síly v materiálu během lisování. Rozložení tvrdostí materiálů připravených lisováním při teplotě 400 °C je podobné jako u teploty 300 °C ovšem hodnoty jsou vyšší přibližně o 5 HV1 (Obr. 5-9). Snížením meze kluzu při vyšší teplotě mohlo dojít k vyšší deformaci práškových částic. Materiály připravené při teplotě 500 °C rozložením i hodnotami tvrdostí v podstatě odpovídají materiálům lisovaným při teplotě 400 °C.




*Obr. 5-8: Tvrdostní mapy materiálů lisovaných při teplotě 300 °C*




*Obr. 5-9: Tvrdostní mapy materiálů lisovaných při teplotě 400 °C*

***Pevnost v ohybu připravených materiálů***

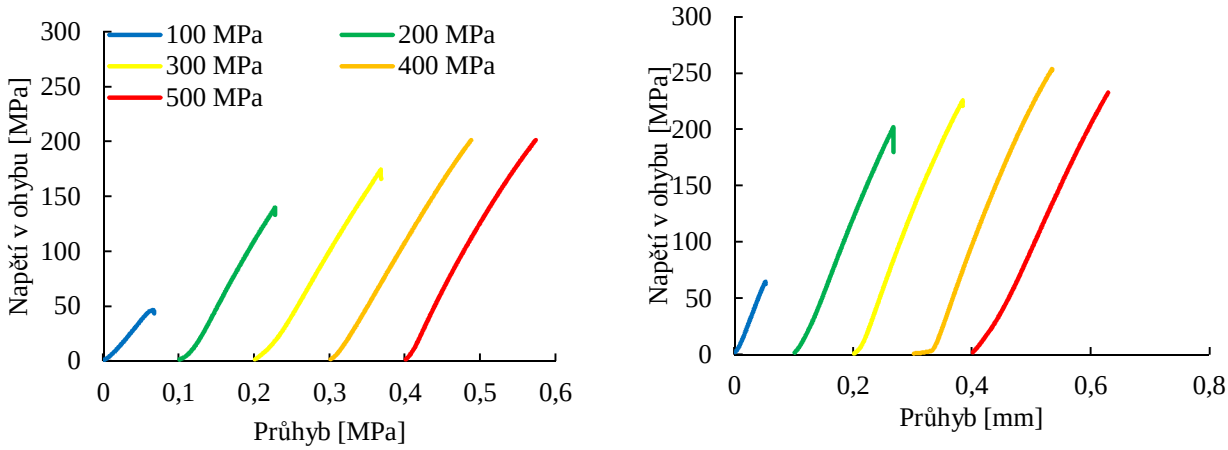
Souhrn pevností v ohybu všech materiálů lisovaných za tepla je uveden v Tab. 5-6. Z těchto výsledků je zcela patrná závislost pevnosti materiálu na použitém lisovacím tlaku, kdy se zvyšujícím se tlakem roste i pevnost v ohybu. Materiál lisovaný tlakem 100 MPa dosahoval pouze minimální pevnosti 50 MPa, což je srovnatelné s materiálem lisovaným za studena tlakem 500 MPa. Se zvyšujícím se lisovacím tlakem při lisování za tepla (300 °C) již však dochází k výrazným změnám v pevnosti připravených materiálů, přičemž při tlacích 400 MPa a 500 MPa dosahoval experimentální materiál pevnosti přibližně 200 MPa. Minimální nebo zanedbatelné změny z mikrostruktury a tvrdostních map nekorelují s výsledky měření pevnosti tříbodovým ohybem.

Zvýšením teploty při lisování na 400 °C došlo k dalšímu zvýšení mezí pevnosti experimentálních materiálů. Materiál připravený při 100 MPa vykazuje minimální změnu pevnosti, ovšem dalším zvýšením tlaku při této teplotě došlo k výraznému posunu pevností (až na hodnotu 254 MPa, při lis. tlaku 400 MPa viz Obr. 5-10) oproti materiálu lisovaném za studena.

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

*Tab. 5-6: Pevnosti v ohybu materiálů připravených lisováním za tepla*

| **Podmínky lisování [MPa]** | **T [300 °C]** | **T [400 °C]** | **T [500 °C]** |
|---|---|---|---|
| | Pevnost v ohybu Rmo [MPa] | | |
| **100** | 47 | 65 | 24 |
| **200** | 140 | 202 | 46 |
| **300** | 174 | 226 | - |
| **400** | 202 | 254 | - |
| **500** | 202 | 233 | - |




*Obr. 5-10: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených lisováním za tepla lisovacími tlaky v rozsahu 100 MPa až 500 MPa při teplotě 300 °C a 400 °C*

## 5.4 HOŘČÍKOVÉ MATERIÁLY PŘIPRAVENÉ METODOU SPS

### 5.4.1 Strukturní analýza připravených materiálů

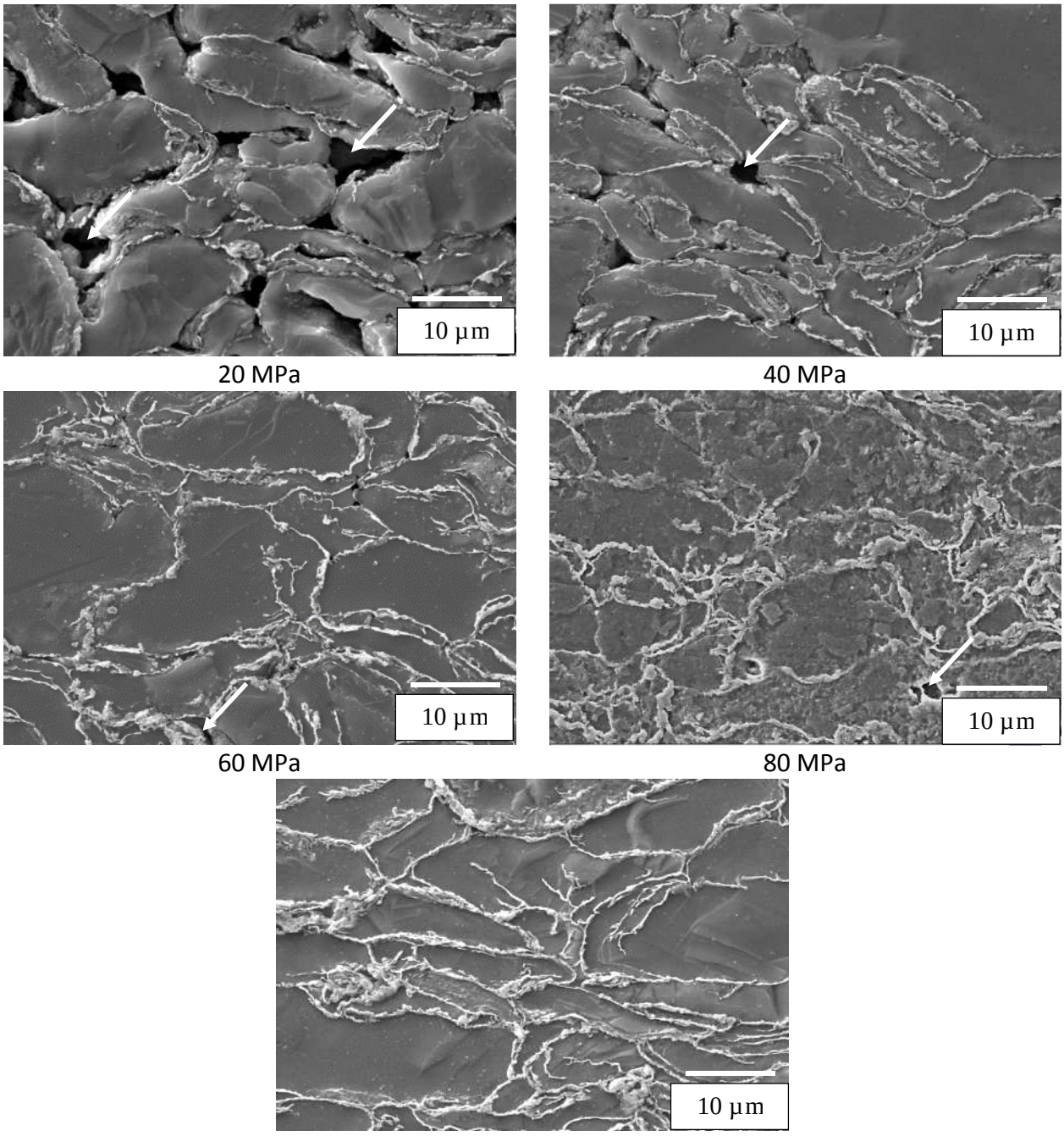
Metodou SPS byly připraveny čtyři sady vzorků. Výchozím materiálem pro přípravu materiálů pomocí SPS byly materiály lisované za studena a volně sypaný prášek. První série vzorků byla předlisována za studena tlakem 100 MPa, teplota slinování byla 400 °C a lisovací tlak během procesu SPS byl 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa (Tab. 5-7). Struktura těchto materiálů je znázorněna na Obr. 5-11. Pro další série vzorků připravovaných pomocí SPS byly předlisky lisované za studena připraveny v rozsahu lisovacích tlaků 100 MPa až 500 MPa, slinování jednotlivých sérií pak probíhalo při teplotě 400 °C, 500 °C a 600 °C a lisovacím tlaku při SPS 100 MPa (Tab. 5-8), při každé teplotě byl také slinován volně sypaný prášek bez předchozího zhutňování za studena. Struktura materiálů připravená pomocí SPS při teplotě 400 °C je znázorněna na Obr. 5-12, při teplotě 500 °C je znázorněna na Obr. 5-13 a při teplotě 600 °C na Obr. 5-14.

Uzavřená porozita je přítomná u všech vzorků. Po naleptání vzorků byly odhaleny značné rozdíly v mikrostruktuře vzorků lisovaných různým tlakem během SPS (Obr. 5-11). Vzorek lisovaný tlakem 20 MPa vykazuje značnou porozitu, která na neleptané struktuře není patrná, podobně vzorek lisovaný tlakem 40 MPa vykazuje značné množství pórů ve struktuře, ovšem ze snímků ze světelné mikroskopie není tato porozita pozorovatelná.

Na Obr. 5-12, Obr. 5-13 a Obr. 5-14 jsou znázorněny struktury materiálů po naleptání a zdokumentované pomocí SEM. Na těchto obrázcích je patrná porozita pouze u vzorků předlisovaných tlakem 200 MPa až 500 MPa slinovaných při teplotě 400 °C. Ostatní vzorky mají na hranicích částic pouze shluky oxidů, které se při světelné mikroskopii jeví jako černé.

*Tab. 5-7: Porozita materiálů připravených různým tlakem během procesu SPS*

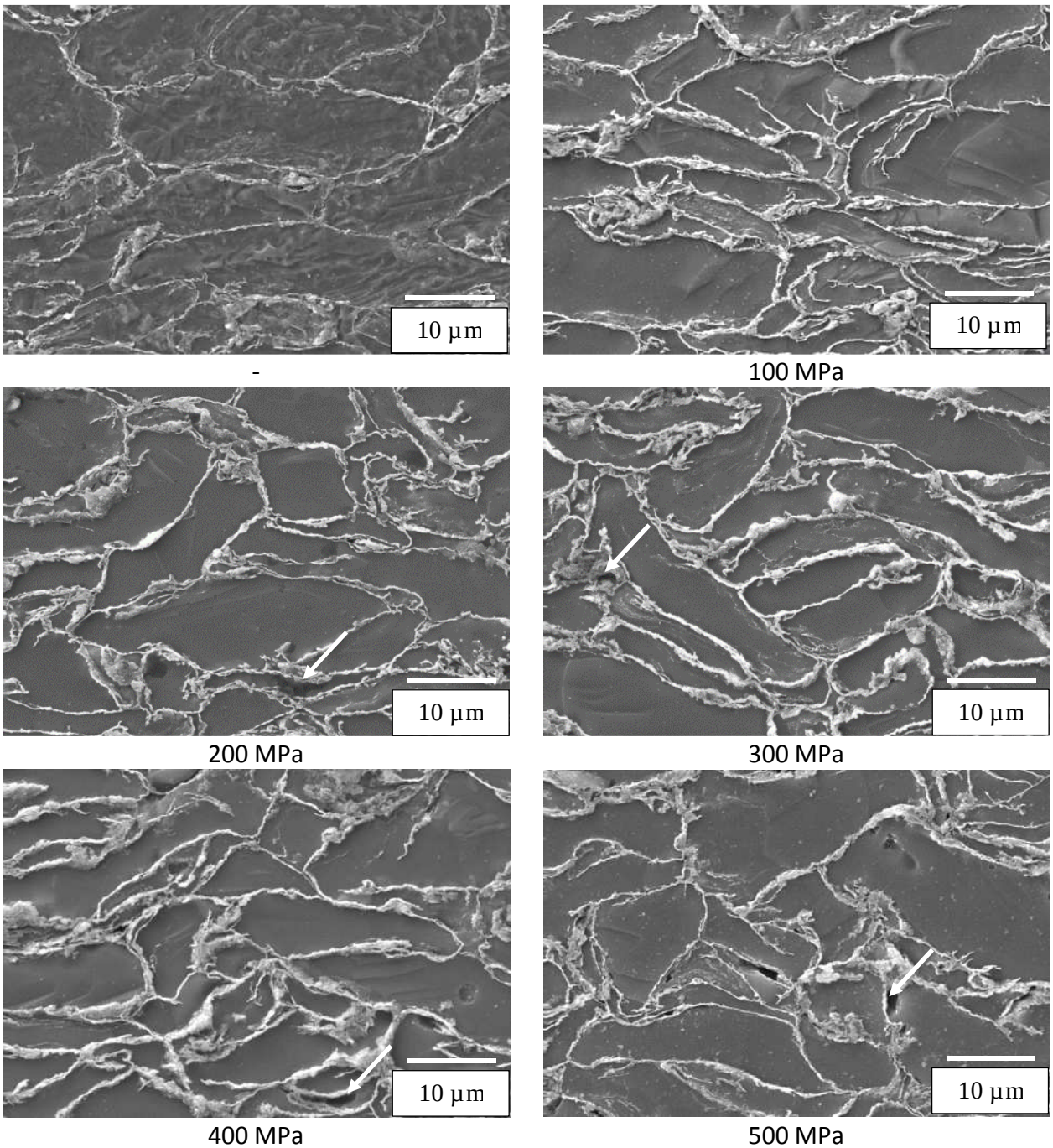
| Podmínky předlisování [MPa] | SPS tlak [MPa] | porozita [%] |
|---|---|---|
| 100 | **20** | 24 ± 1 |
| | **40** | 12 ± 1 |
| | **60** | 8 ± 1 |
| | **80** | 5 ± 1 |
| | **100** | 6 ± 1 |



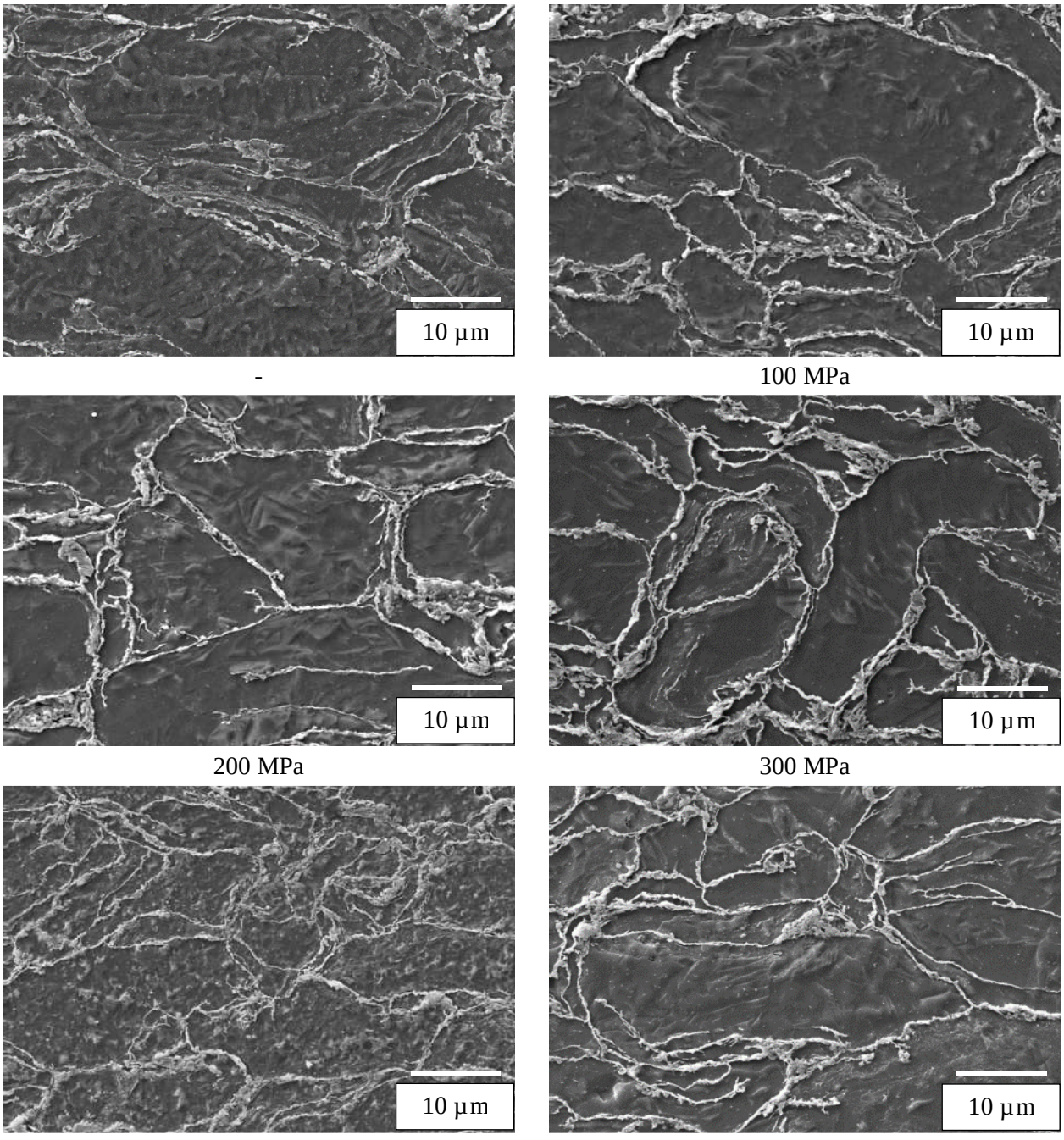

*Obr. 5-11 Mikrostruktura materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa, teplota při SPS 400 °C, tlak při SPS 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa, leptáno, SEM*

*Tab. 5-8: Porozita materiálů připravených různým předlisovacím tlakem za konstantních podmínek SPS*

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




*Obr. 5-12 Mikrostruktura materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 400 °C, tlak při SPS 100 MPa, leptáno, SEM*




-

100 MPa

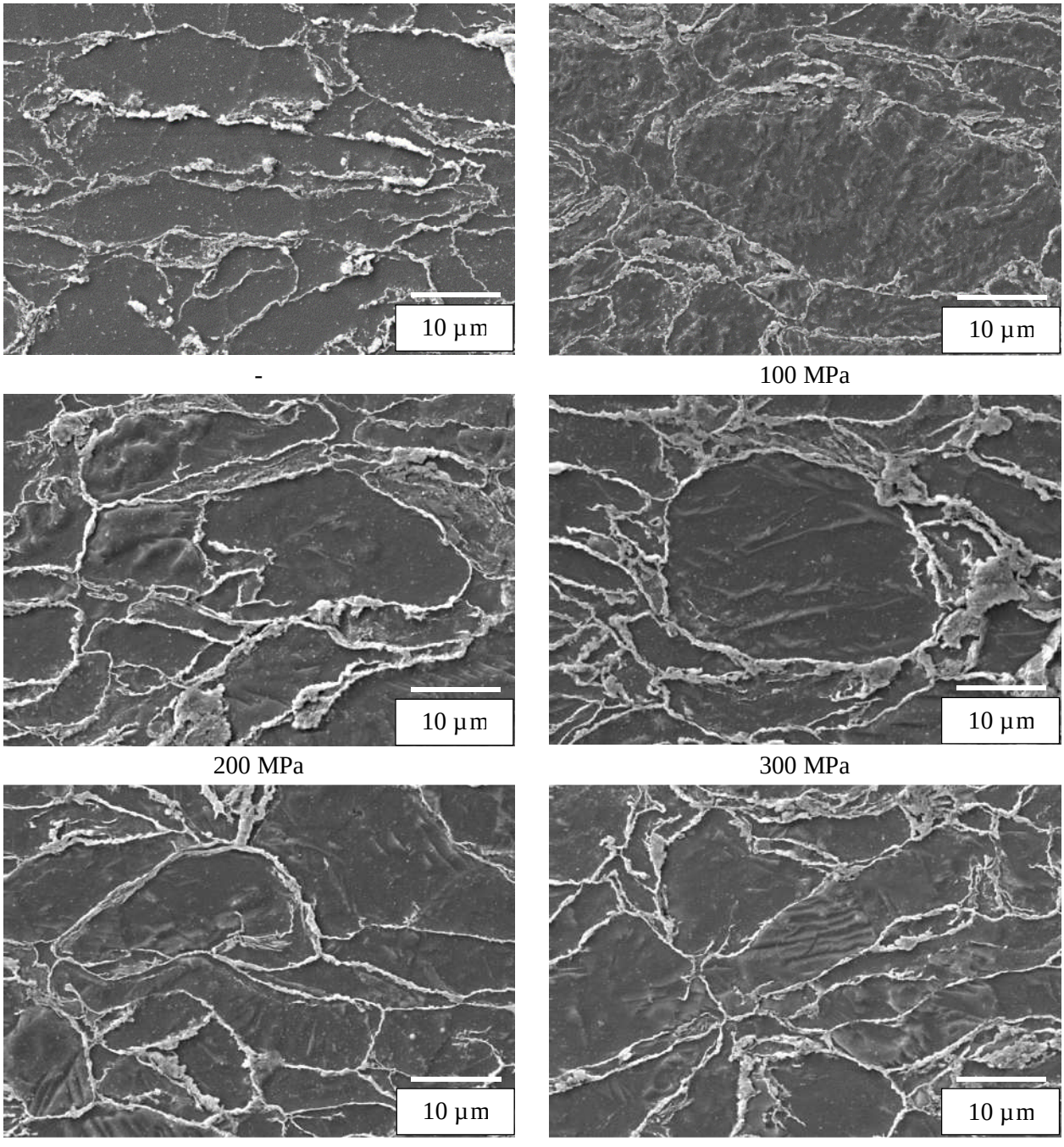
200 MPa

300 MPa

400 MPa

500 MPa

*Obr. 5-13: Mikrostruktura materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 500 °C, tlak při SPS 100 MPa, leptáno, SEM*




-

100 MPa

200 MPa

300 MPa

400 MPa

500 MPa

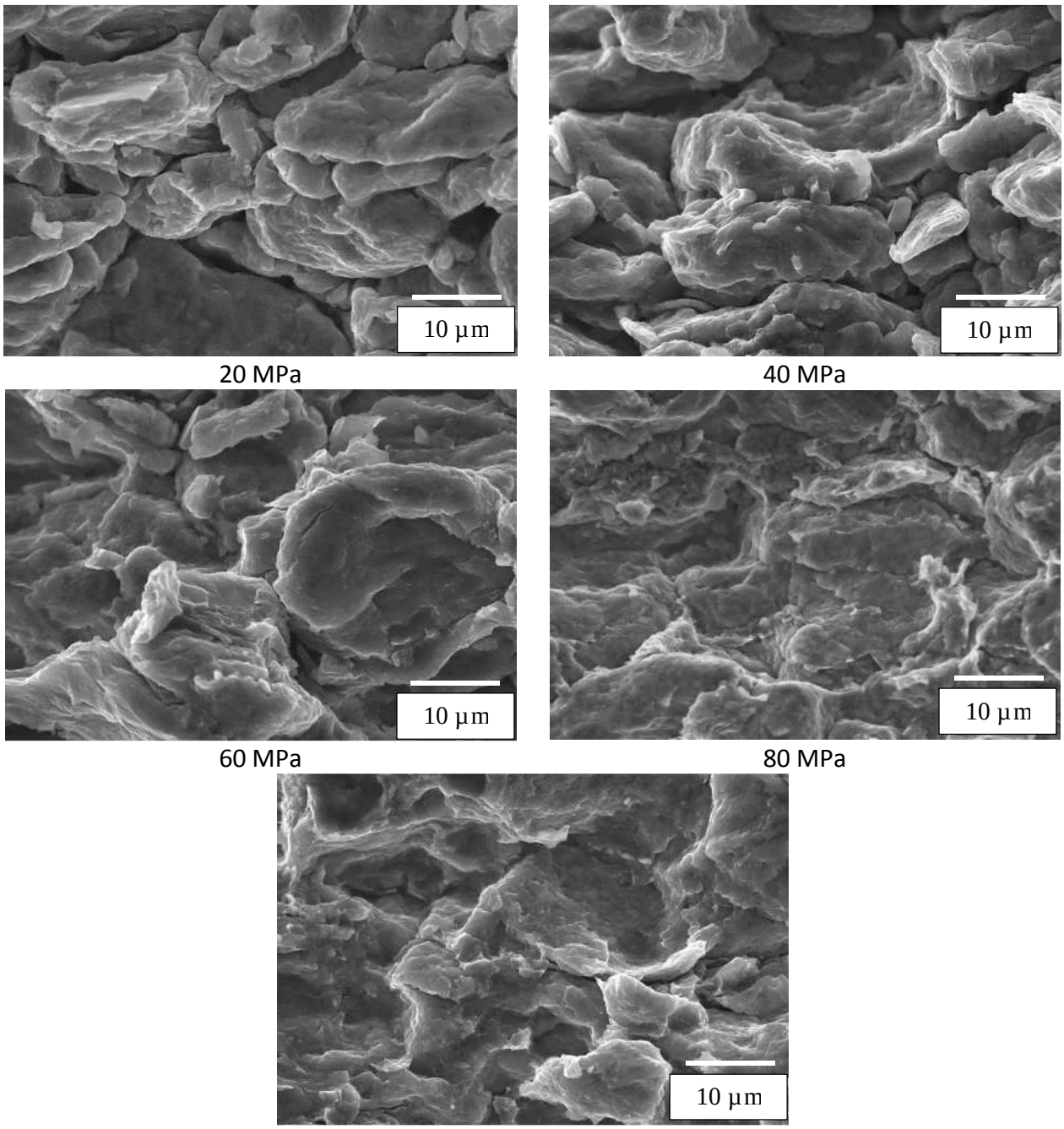
*Obr. 5-14: Mikrostruktura materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 600 °C, tlak při SPS 100 MPa, leptáno, SEM*

### 5.4.2 Fraktografické hodnocení

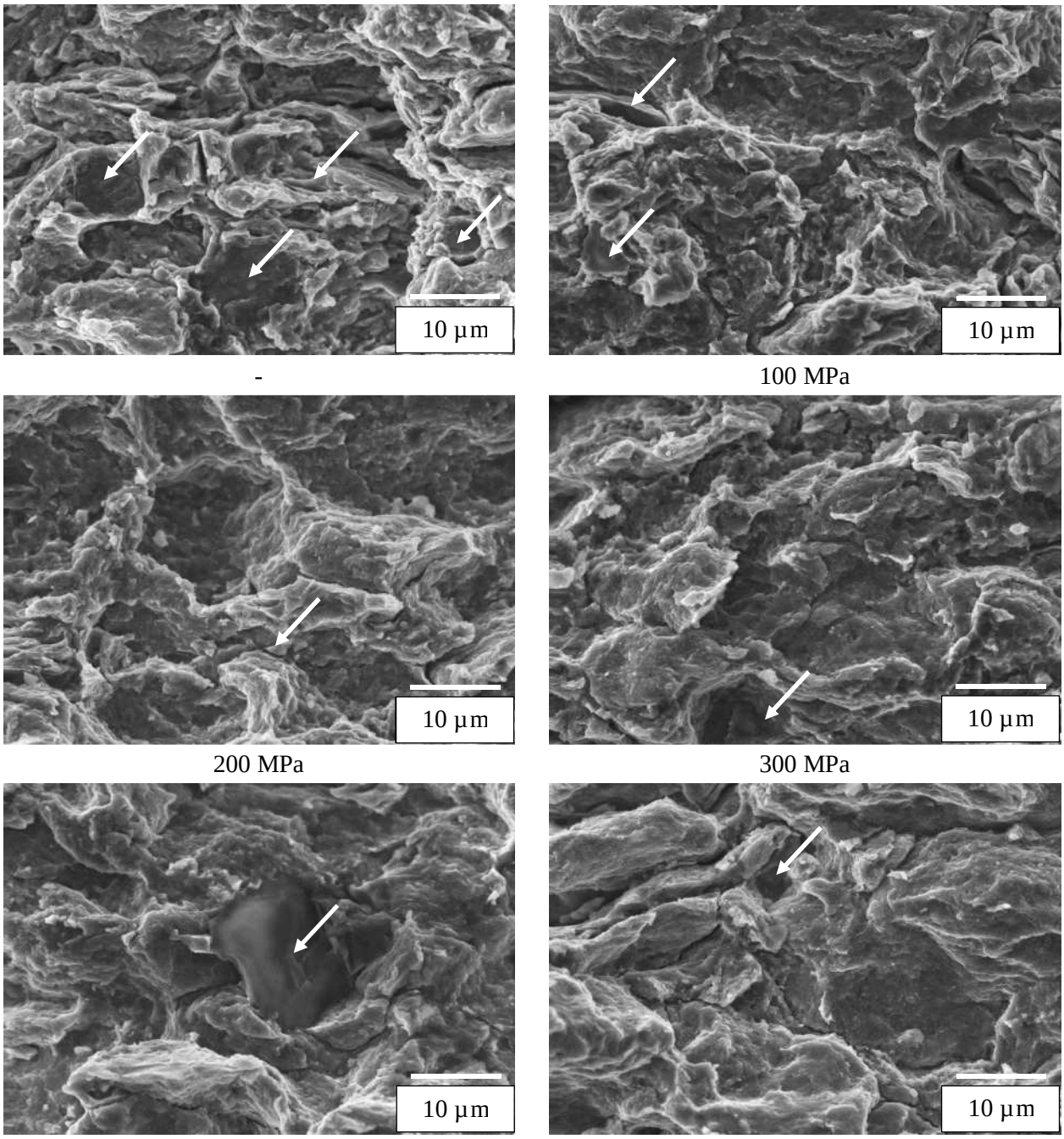
Na Obr. 5-15 jsou znázorněny detaily lomových ploch materiálů připravených pomocí SPS z materiálů předlisovaných za studena tlakem 100 MPa. Teplota slinování byla 400 °C a lisovací tlak během procesu SPS byl 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa. Další vzorky připravované pomocí SPS byly předlisovány za studena v rozsahu lisovacích tlaků 100 MPa až 500 MPa, teplota během SPS pak byla 400 °C, 500 °C a 600 °C při lisovacím tlaku během SPS 100 MPa, při každé teplotě byl také slinován volně sypaný prášek. Lomové plochy materiálů připravených pomocí SPS při teplotě 600 °C jsou znázorněny na Obr. 5-16.

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

Materiály slinované při teplotách 400 °C a 500 °C jsou lomovou plochou srovnatelné s materiál lisovanými za tepla nižšími tlaky než 500 MPa. K lomu u těchto materiálů vždy dochází po hranicích práškových zrn. Materiály připravené při teplotě 600 °C (Obr. 5-16) již vykazují přítomnost transkrystalického lomu (označeno šipkami).




*Obr. 5-15 Detail lomových ploch materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa, teplota při SPS 400 °C, tlak při SPS 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa*




-

100 MPa

200 MPa

300 MPa

400 MPa

500 MPa

*Obr. 5-16: Detail lomových ploch materiálů připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 600 °C, tlak při SPS 100 MPa*

### 5.4.3 Mechanické charakteristiky

***Tvrdost a mikrotvrdost připravených materiálů***

Tvrdost i mikrotvrdost materiálů lisovaných při SPS tlakem v rozsahu 20 MPa až 100 MPa se lineárně zvyšovala až do lisovacího tlaku 100 MPa (Tab. 5-9). Tento trend je možné sledovat i z tvrdostních map připravených materiálů. V sérii materiálů připravovaných pomocí SPS při tlaku 100 MPa za teplot 400 °C se hodnoty tvrdostí a mikrotvrdostí se zvyšujícím se lisovacím tlakem předlisků mění jen minimálně. S vyšší teplotou slinování dochází k mírnému zvýšení tvrdostí v celé sérii (100 MPa až 500 MPa) rovnoměrně. S výjimkou materiálu připraveného z volně sypaného prášku při teplotě 600 °C (Tab. 5-10). Tento materiál vykazuje vyšší hodnoty mikrotvrdosti i tvrdosti oproti zbývajícím materiálům připravených z předlisků.

*Tab. 5-9: Tvrdost a mikrotvrdost materiálů slinovaných pomocí SPS při různých tlacích*

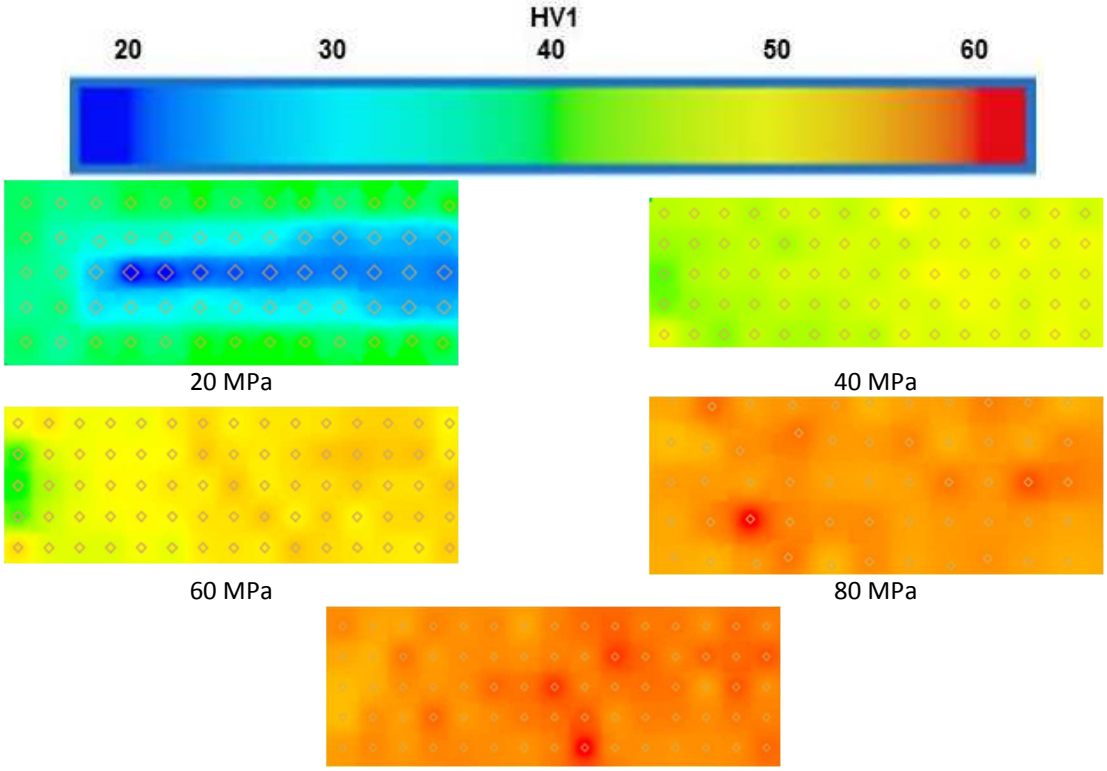
| **Podmínky lisování [MPa]** | **SPS tlak [MPa]** | **SPS 400 °C** | |
|---|---|---|---|
| | | HV1 | HV0,025 |
| **100** | **20** | 32 ± 7 | 34 ± 4 |
| | **40** | 39 ± 2 | 49 ± 3 |
| | **60** | 49 ± 3 | 59 ± 3 |
| | **80** | 56 ± 1 | 64 ± 3 |
| | **100** | 59 ± 2 | 62 ± 5 |

*Tab. 5-10: Tvrdost a mikrotvrdost materiálů slinovaných pomocí SPS při různých teplotách*

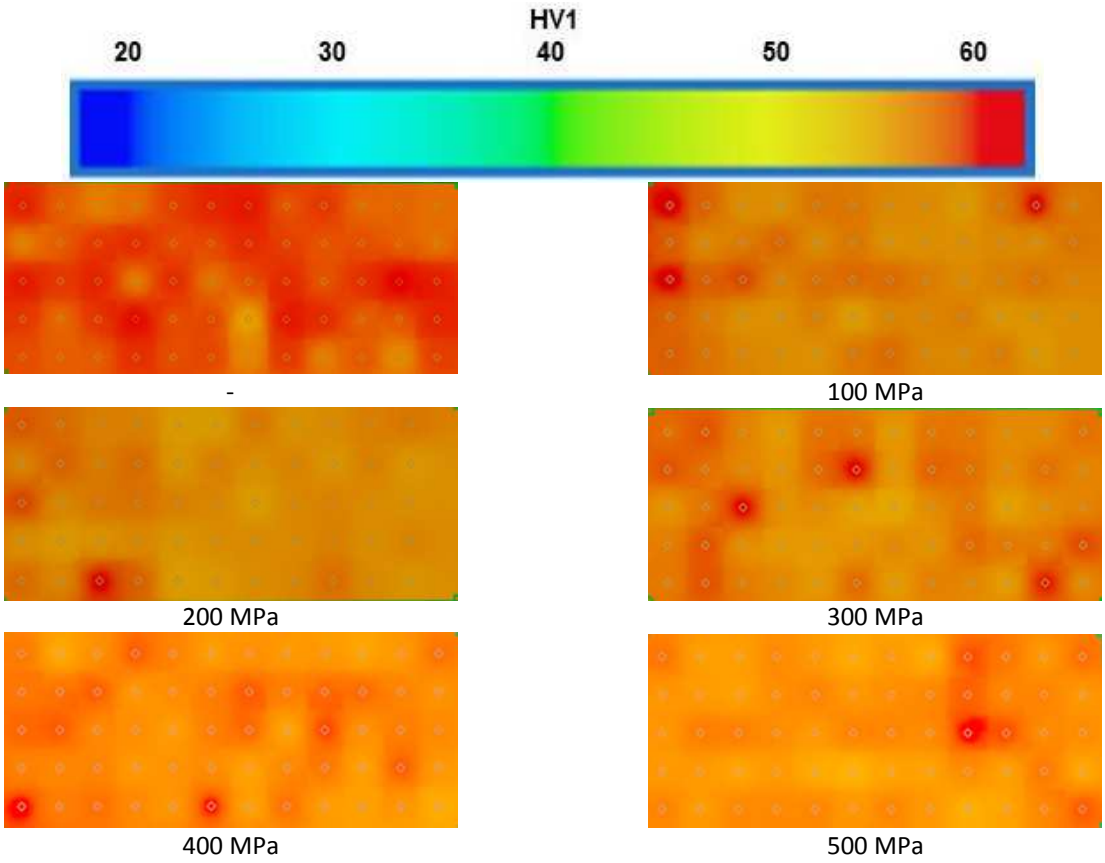
| **Podmínky lisování [MPa]** | **SPS tlak [MPa]** | **SPS 400 °C** | | **SPS 500 °C** | | **SPS 600 °C** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | HV1 | HV0,025 | HV1 | HV0,025 | HV1 | HV0,025 |
| **-** | **100** | 58 ± 1 | 65 ± 4 | 62 ± 1 | 69 ± 3 | 71 ± 1 | 77 ± 6 |
| **100** | | 59 ± 2 | 62 ± 5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

***Tvrdostní mapy připravených materiálů***

Lisovací tlak při SPS má výrazný vliv na výsledné vlastnosti připravených materiálů. Nízký lisovací tlak 20 MPa neměl na výslednou tvrdost materiálu, v porovnání s materiálem lisovaným za studena, téměř žádný vliv. Zvýšením lisovacího tlaku na 40 MPa jsou již změny oproti za studena lisovanému materiálu jasně patrné. Připravený materiál vykazuje téměř homogenní rozložení tvrdostí v celém průřezu s výjimkou kraje, kde došlo jen k mírnému zvýšení tvrdosti. Další navýšení lisovacího tlaku na 60 MPa se výrazně projevilo na středu materiálu. Tato oblast materiálu vykazovala značnou porozitu a pouze zcela minimální tvrdost, ovšem při slinování metodou SPS při tlaku 60 MPa a teplotě 400 °C se právě tato oblast výrazně mění. Tento trend zvyšující se tvrdosti v oblasti původně porézního středu je možné sledovat i u vzorku lisovaného tlakem 100 MPa. U tohoto vzorku navíc dochází i ke zvýšení tvrdosti v oblasti kraje vzorku (Obr. 5-17). Zvýšením teploty na 500 °C a 600 °C (Obr. 5-18) během procesu SPS nejsou na řezu patrné již žádné výrazné změny, výsledný materiál je z tvrdostního pohledu zcela homogenní. Znatelná změna v celkové hodnotě tvrdosti je patrná u vzorku připraveného z volně nasypaného prášku do grafitové lisovnice a slinovaného při teplotě 600 °C. Tvrdostní mapy série materiálů slinovaných při stejných parametrech SPS, které byly připraveny lisováním za studena tlakem 100 MPa až 500 MPa se výrazně liší od původního rozložení tvrdostí. V rámci této série jsou ovšem rozdíly zcela minimální. Mírně nižší hodnoty tvrdostí se nacházejí opět u kraje vzorků.




*Obr. 5-17: Tvrdostní mapy materiálů slinovaných metodou SPS při různých lisovacích tlacích*




*Obr. 5-18: Tvrdostní mapy materiálů připravených různými tlaky slinovaných metodou SPS při 600°C*

***Pevnost v ohybu připravených materiálů***

Výsledné hodnoty pevností materiálů připravených pomocí SPS při teplotě 400 °C, 500 °C a 600 °C jsou uvedeny v Tab. 5-11 a Tab. 5-12. Z uvedených tabulek je možné sledovat trend zvyšující se meze pevnosti se snižujícím se lisovacím tlakem předlisků. Nejvyšších hodnot pevností v ohybu dosahovaly vždy materiály připravené z volně nasypaného prášku do grafitové lisovnice a materiály předlisované tlakem 100 MPa. Graficky znázorněný průběh měření tříbodového ohybu všech materiálů připravených pomocí SPS je uveden na Obr. 5-19, Obr. 5-20, Obr. 5-21 a Obr. 5-22.

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

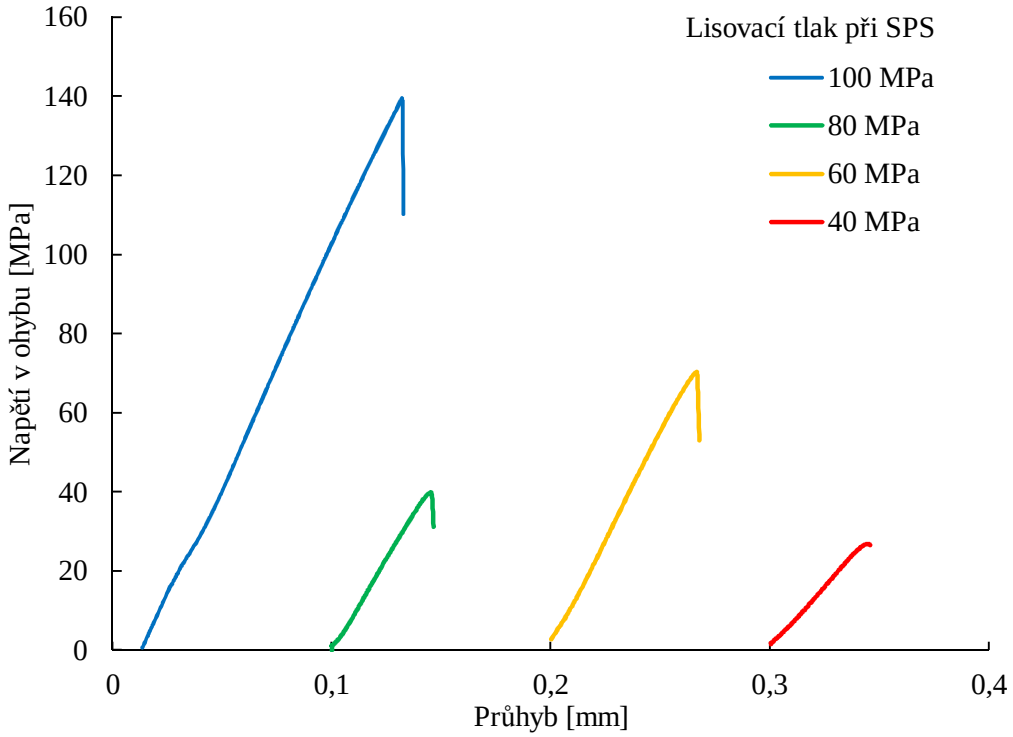
Trend ve změnách pevností je možné pozorovat při všech teplotách stejný a to se snižujícím se předlisovacím tlakem roste výsledná mez pevnosti materiálů po SPS. Zároveň dochází ke zvyšování pevností připravených materiálů se zvyšující se teplotu během SPS. Také změnu charakteru elasticko-plastických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

*Tab. 5-11: Pevnosti v ohybu materiálů připravených pomocí SPS při různých tlacích během slinování při teplotě 400 °C*

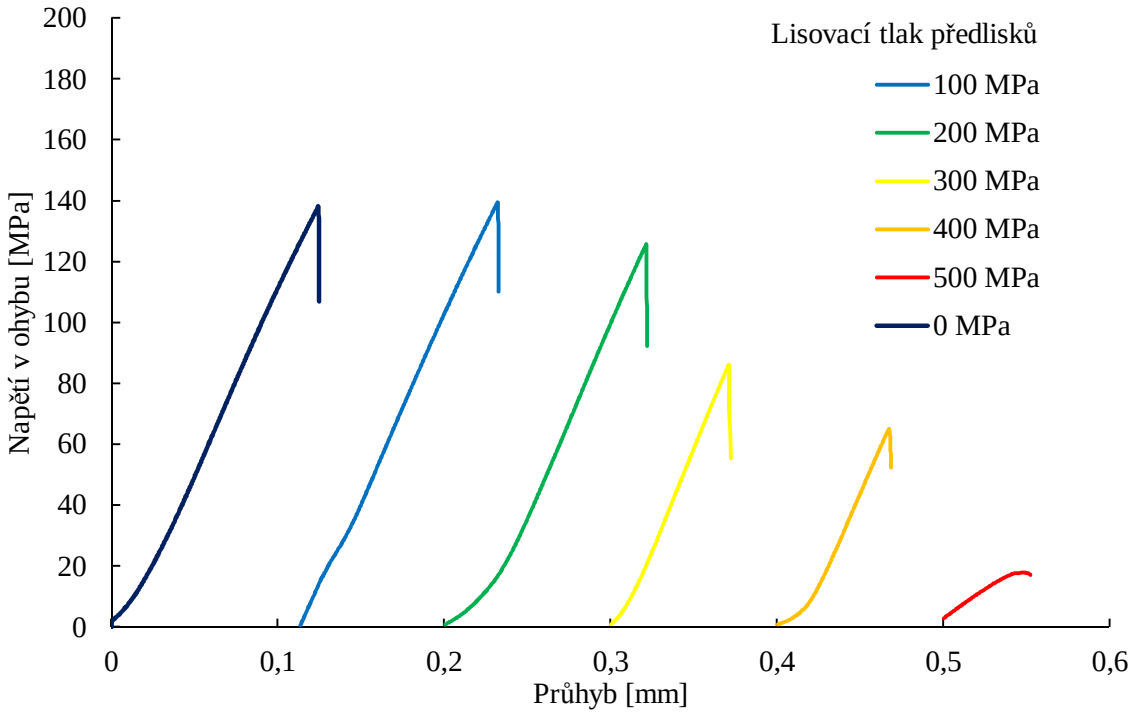
| **Podmínky lisování [MPa]** | **SPS tlak [MPa]** | **Rmo [MPa]** |
|---|---|---|
| **100** | **20** | 0 |
| | **40** | 27 |
| | **60** | 70 |
| | **80** | 40 |
| | **100** | 140 |

*Tab. 5-12: Pevnosti v ohybu materiálů připravených pomocí SPS při různých teplotách*

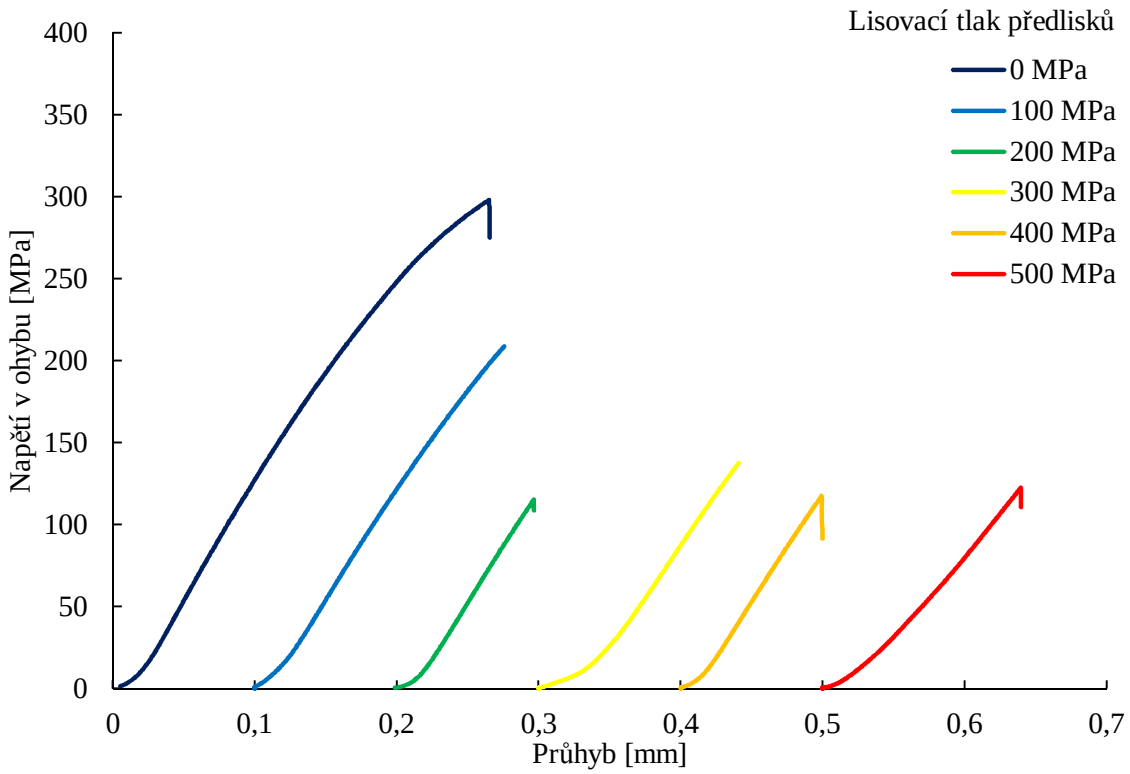
| **Podmínky lisování [MPa]** | **SPS tlak [MPa]** | **SPS T [400 °C]** | **SPS T [500 °C]** | **SPS T [600 °C]** |
|---|---|---|---|---|
| | | Pevnost v ohybu [MPa] | | |
| **-** | **100** | 138 | 265 | 422 |
| **100** | | 140 | 209 | 297 |
| **200** | | 126 | 115 | 272 |
| **300** | | 86 | 139 | 226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



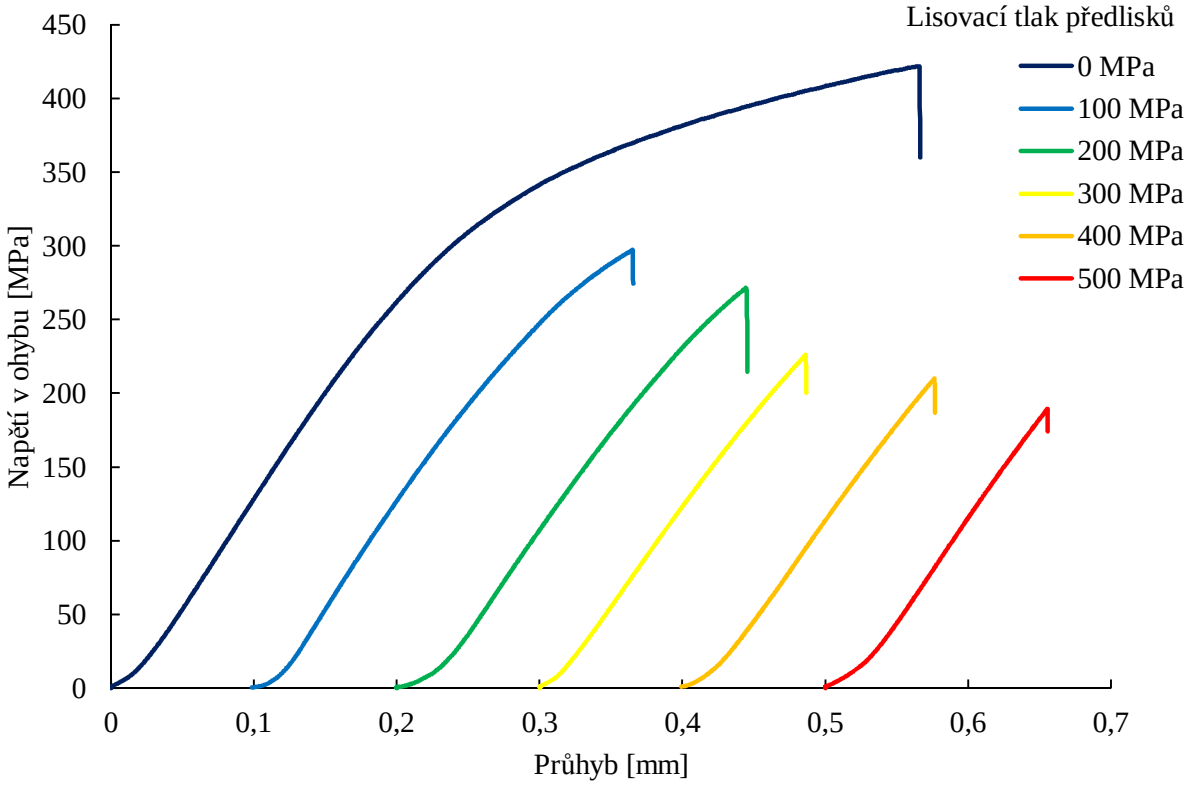

*Obr. 5-19: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených pomocí SPS, předlisovací tlak tablet 100 MPa, teplota při SPS 400 °C, tlak při SPS 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa, 80 MPa a 100 MPa*




*Obr. 5-20: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených pomocí SPS, předlisovací tlak 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 400 °C, tlak při SPS 100 MPa*




*Obr. 5-21: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených pomocí SPS, předlisovací tlak 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 500 °C, tlak při SPS 100 MPa*

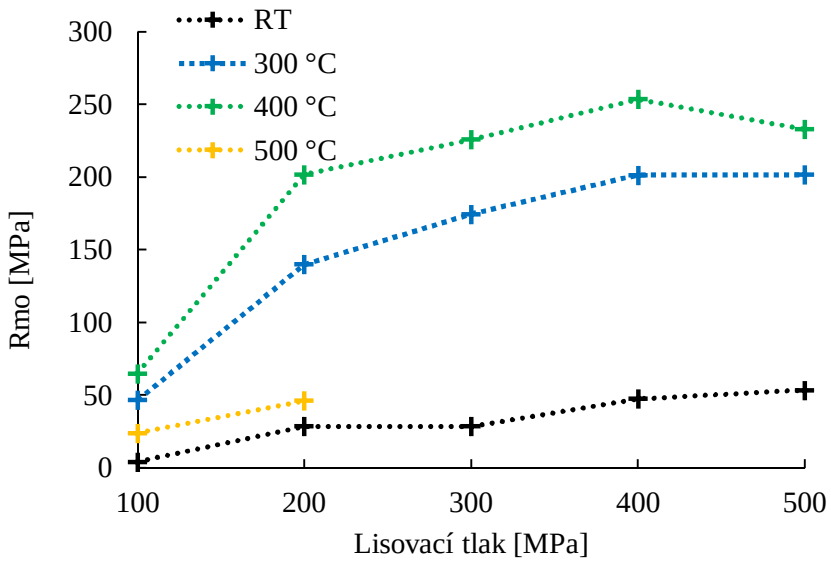



*Obr. 5-22: Záznam měření tříbodového ohybu vzorků připravených pomocí SPS, předlisovací tlak 100 MPa až 500 MPa a volně sypaný prášek, teplota při SPS 600 °C, tlak při SPS 100 MPa*

# 6 DISKUSE

Jednoosým dvousměrným lisováním hořčíkového prášku za studena byl získán objemový materiál s rozdílnými mechanickými vlastnostmi a strukturou. Ze strukturního hlediska byl materiál připravený lisováním tlakem 100 MPa a 200 MPa značně heterogenní což je patrné především z tvrdostních map na Obr. 5-3, hodnot pórovitosti a naleptané mikrostruktury. Nejvyšší tvrdost těchto materiálů je soustředěna v oblasti kontaktu prášku s lisovnicí a jednotlivými písty, nejnižší tvrdost materiálu je soustředěna ve střední části. Se zvyšujícím se tlakem je již tvrdost v připravených materiálech téměř homogenní, přičemž materiály připravené lisováním při 400 MPa a 500 MPa mají v podstatě shodné hodnoty tvrdostí i porozity. Mírné odchylky je možné vidět na kraji materiálu, kde dochází k nejintenzivnějšímu zhutňování vlivem kombinace působení tření vlivem formy a pístů. Mikrostruktura těchto materiálů, pozorovaná pomocí světelné mikroskopie, je, až na vzorek lisovaný nejnižším tlakem, srovnatelná, přičemž od vzorku připraveného tlakem 200 MPa jsou ve struktuře patrné pouze uzavřené póry, otevřená porozita se nachází pouze u vzorku připraveného lisováním při 100 MPa, i když dle výpočtu by měl vzorek připravený tlakem 200 MPa také otevřenou porozitu obsahovat. Z naleptané mikrostruktury je patrná otevřená porozita vzorku připraveného tlakem 100 MPa a uzavřená porozita vzorků připravených tlakem 200 MPa a 300 MPa. Vzhledem k tomu, že tato porozita není pomocí světelné mikroskopie patrná, nemusí se jednoznačně jednat o porozitu, ale mohlo dojít k vypadnutí drobných práškových částic během leptání, což je vzhledem k nízké hodnotě pevností těchto materiálů pravděpodobné. Pevnosti v ohybu těchto materiálů vykazují stejný rostoucí trend jako naměřené tvrdosti, tedy se zvyšujícím se lisovacím tlakem dochází k zvýšení pevnosti v ohybu (Obr. 6-1). Z fraktografického hodnocení těchto materiálu je také jasně patrný vliv lisovacího tlaku na deformaci práškových částic. S nejnižším lisovacím tlakem došlo pouze k mírnému zdeformování prášku a tedy pouze k mírnému mechanickému zamknutí částic. Se zvyšujícím se tlakem dochází k intenzivnější deformaci jednotlivých částic, což má za následek výraznější deformaci práškových částic a tím i lepší soudržnost materiálu. Výrazná deformace lisovaných částic je patrná až od lisovacího tlaku 400 MPa, což podporuje možnost vypadávání částic ze struktury během leptání. Důkladnějšímu spojení jednotlivých částic také brání oxidická vrstva přítomná na povrchu prášku. Díky přítomnosti této vrstvy je úplné spojení jednotlivých práškových částic studenými spoji v kompaktní materiál velmi nepravděpodobné. Pro spojení prášku za laboratorní teploty by bylo nutné použít značně intenzivnější metody lisování, které zahrnují i smykové namáhání materiálu (HPT, ECAP).

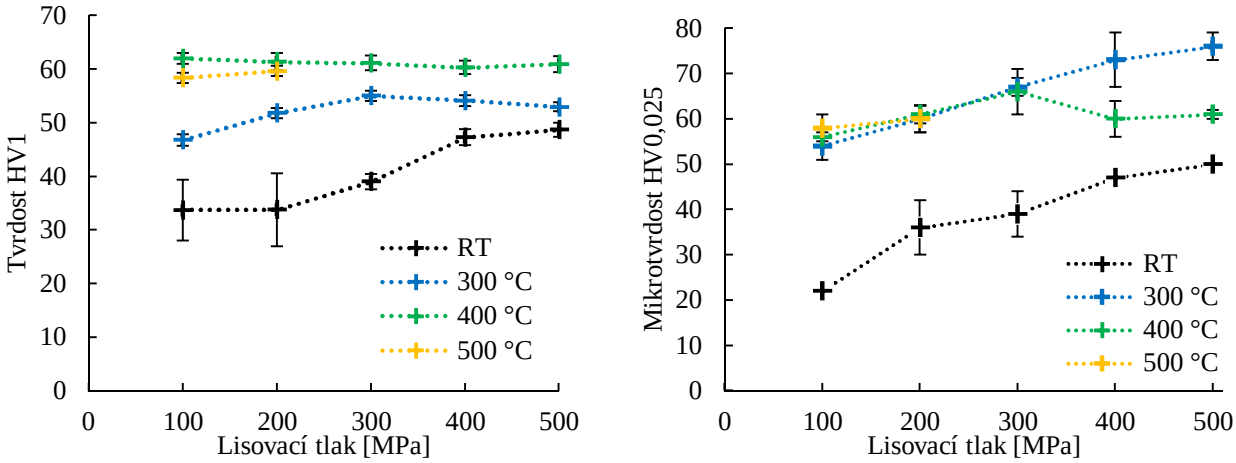
Další možností jak zajistit vyšší poměr kovových spojů v materiálu je zvýšení teploty, čímž dojde k uvolnění dalších skluzových rovin hořčíku, deformace jednotlivých práškových částic během lisování je pak výraznější. Se zvýšenou mírou deformace pak souvisí i větší míra narušení oxidické vrstvy, dochází tak k výraznějšímu kontaktu kovových ploch. Zvýšená teplota také výrazně urychluje difuzi atomů kovu. Lisováním za tepla bylo tedy možné připravit homogenní materiály už při nejnižším lisovacím tlaku. Při lisování hořčíkového prášku při 300 °C došlo k výrazné změně v rozložení tvrdostí v materiálu i pevností v ohybu v porovnání s materiály připravenými lisováním za studena. Z mikrostrukturního hlediska se připravené materiály neliší od matriálů připravených za studena tlakem vyšším než 200 MPa v případě neleptané struktury. Ve struktuře je přítomna pouze uzavřená porozita a to v minimální míře (cca do 0,5 %, s výjimkou materiálu lisovaného tlakem 100 MPa při 300 °C – 1,5%). Naleptáním struktury byla odhalena vyšší míra pórovitosti materiálů lisovaných tlakem 100 MPa při teplotách 300 °C a 400 °C, ovšem dle vypočítaných hodnot porozity a nízkých hodnot pevností těchto materiálů se může jednat o vypadnutá drobná prášková zrna vlivem leptání mikrostruktury (podobně jako u materiálů lisovaných za studena). Z tvrdostních map je patrné, že materiály jsou homogenní v celém objemu pouze s minimálními rozdíly u krajů, které jsou opět způsobeny intenzivnějším třením částic u kontaktu lisovnice s písty. V pevnostech se ovšem materiály liší výrazně (Obr. 6-1).




*Obr. 6-1: Shrnutí mezí pevností v ohybu lisovaných materiálů*

S rostoucím lisovacím tlakem rostou značně i hodnoty mezí pevnosti připravených materiálů. S vyšším lisovacím tlakem tak pravděpodobně dochází k intenzivnějšímu narušování oxidické vrstvy na povrchu částic a tím k výraznějšímu vystavování kovových ploch bez bariéry vrstvy oxidu, difuzní spojování částic prášku tak může probíhat na větší ploše. S navýšením teploty na 400 °C nedošlo k pozorovatelné změně mikrostruktury nebo porozity připravených materiálů, ovšem posun v mezích pevnosti a rozložení tvrdostí v materiálu k vyšším hodnotám je jasně patrný. Co se týče rozložení tvrdostí v materiálu, jsou trendy velmi podobné pro materiály lisované při teplotě 300 °C a 400 °C, ovšem hodnoty jsou přibližně o 5 HV1 vyšší (Obr. 6-2) u materiálů lisovaných za vyšší teploty. Hodnoty pevností v ohybu vykazují shodný zvyšující se trend se zvyšujícím se lisovacím tlakem. Vyšší hodnoty pevností i tvrdostí je možné vysvětlit intenzivnější mírou spojení jednotlivých práškových částic vlivem výraznější deformace a také vyšší mírou difuze za vyšší teploty. Vzhledem k tomu, že průměrné hodnoty tvrdostí se od sebe výrazně neliší, s výjimkou materiálů lisovaných za studena, nelze tyto hodnoty srovnávat s hodnotami pevností připravených materiálů.

Dalším zvýšením lisovací teploty došlo k výrazné změně ve vlastnostech připravených materiálů. Lisování materiálu tlakem 300 MPa při teplotě 500 °C vedlo k intenzivnímu tečení materiálu a při lisování tlakem 400 MPa při 500 °C došlo k deformaci ocelové lisovnice vlivem téměř tekutého hořčíku, který za těchto podmínek vznikl (hodnota meze kluzu čistého hořčíku při těchto teplotách je v jednotkách MPa [39]). Mechanické vlastnosti čistého hořčíku jsou při zvýšených teplotách značně snížené. Pevnost v tahu litého hořčíku klesá při 200 °C na hodnotu přibližně 25 MPa a se zvyšující se teplotou se tato hodnota dále snižuje. Při teplotě 500 °C pak může být pevnost hořčíku již tak nízká, že dojde k tečení v tuhém stavu (creep) lisovaného materiálu.




*Obr. 6-2 Mikrotvrdosti materiálů lisovaných za studena a za tepla*

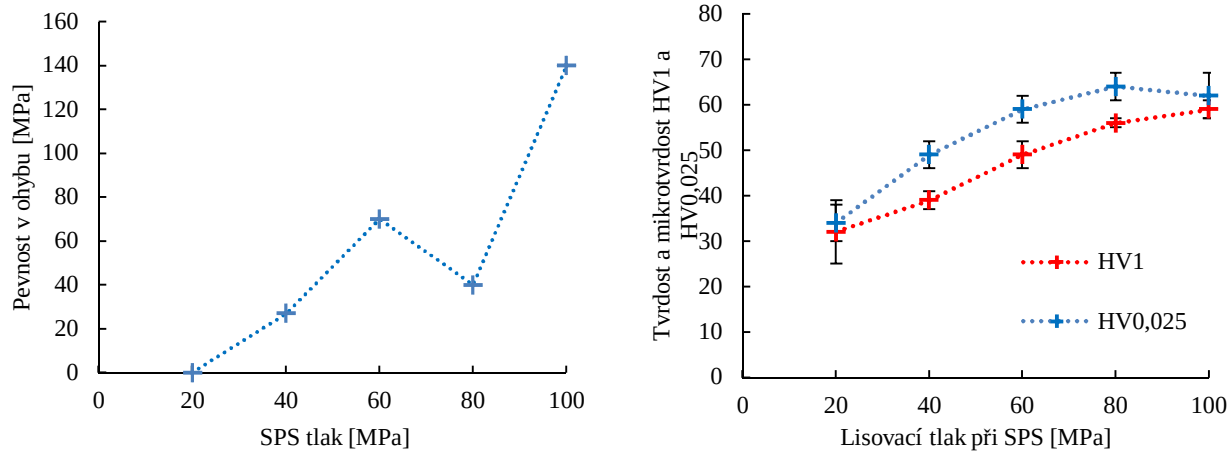
Vzhledem k tomu, že materiály připravené lisováním tlakem 100 MPa a 200 MPa při 500 °C vykazovaly značně nižší hodnoty mezí pevnosti než materiály připravené lisováním při nižších teplotách, nebyl experiment s novými lisovnicemi pro tyto hodnoty zopakován. I v případě hodnot tvrdostí měly tyto materiály nižší hodnoty než materiály lisované při 400 °C. Trend snížení mezí pevností a tvrdostí je možné vysvětlit zhrubnutím kovového zrna, ke kterému dochází při zvýšených teplotách [40, 41]. Při teplotě 400 °C je tedy teplota již dostatečná na intenzivní deformaci práškových částic a oxidické vrstvy na povrchu a zároveň není tak vysoká, aby docházelo k přílišnému hrubnutí zrna. Zároveň je tak možné vysvětlit vysoké hodnoty mikrotvrdosti materiálů lisovaných při 300 °C tlakem 400 MPa a 500 MPa. Při těchto tlacích a teplotě dochází k intenzivnímu stlačení materiálu, ovšem teplota není dostatečně vysoká na kompletní propojení částic prášku, zároveň nedochází k hrubnutí kovového zrna, naopak může vlivem vysokého lisovacího tlaku docházet k deformačnímu zpevnění kovového hořčíku, což má za následek zvýšení mikrotvrdosti. Nedostatečné propojení práškových částic se pak projeví nižšími pevnostmi a tvrdostmi těchto materiálů oproti sérii lisované při 400 °C.

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

Materiály připravené slinováním v argonové atmosféře nevykazovaly žádný výrazný posun v hodnotách pevností oproti výchozím materiálům lisovaným za studena. Tento jev je pravděpodobně způsoben přítomností oxidické vrstvy na povrchu prášku, která se vlivem lisování za studena poruší pouze nepatrně, nedojde tedy k dostatečnému odhalení a kontaktu kovových ploch nutných k efektivnímu difuznímu spojení jednotlivých hořčíkových částic. Dalším jevem, který zabránil spojení materiálu, je přítomnost zbytkového kyslíku v ampuli, způsobná jednak nedokonalým odstraněním vzduchu ale hlavně z obsahu kyslíku v technickém argonu což potvrzuje předchozí výzkum v této oblasti [42, 43].

Slinováním materiálů pomocí SPS byly připraveny objemové materiály s velmi rozlišnými vlastnostmi v závislosti na teplotě slinování, použitém lisovacím tlaku předlisků a změně lisovacího tlaku při slinování. Materiály předlisované za studena tlakem 100 MPa vykazovaly značnou závislost meze pevnosti na použitém lisovacím tlaku během slinování (Obr. 6-3).

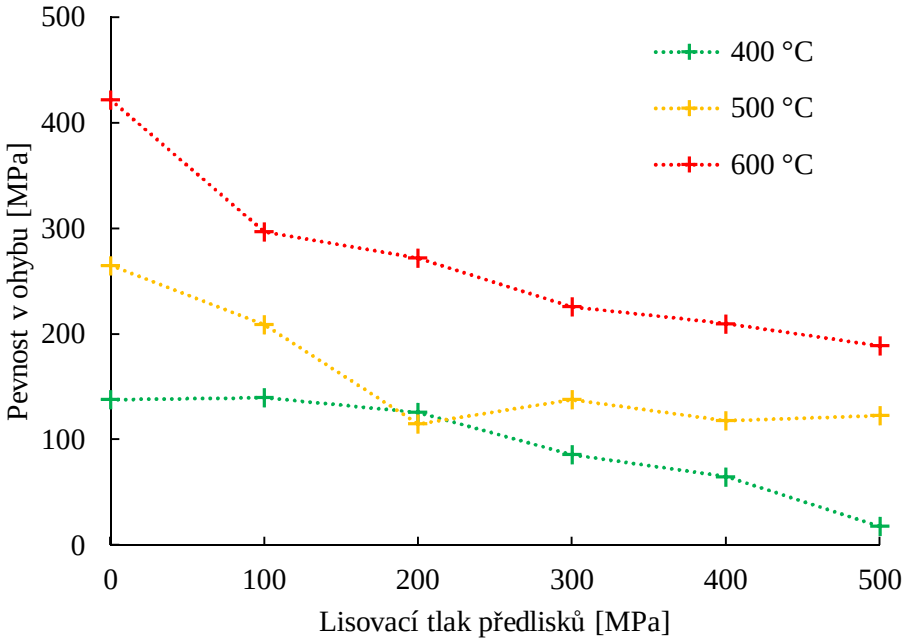
U materiálu lisovaného tlakem 20 MPa nedošlo ke spojení práškových částic, ale k narušení soudržnosti tohoto materiálu, což se projevilo degradací vzorku během přípravy na tříbodový ohyb, z tvrdostní mapy tohoto materiálu je také patrná velmi vysoká heterogenita v rozložení tvrdostí materiálu, srovnatelná s původním materiálem lisovaným za studena. Nízký lisovací tlak při slinování pravděpodobně nebyl dostatečný ke stlačení slinovaného materiálu, zvýšená teplota pak mohla vlivem heterogenity tohoto vzorku vést k tvorbě vnitřního pnutí, kvůli kterému pak vzorek praskl.



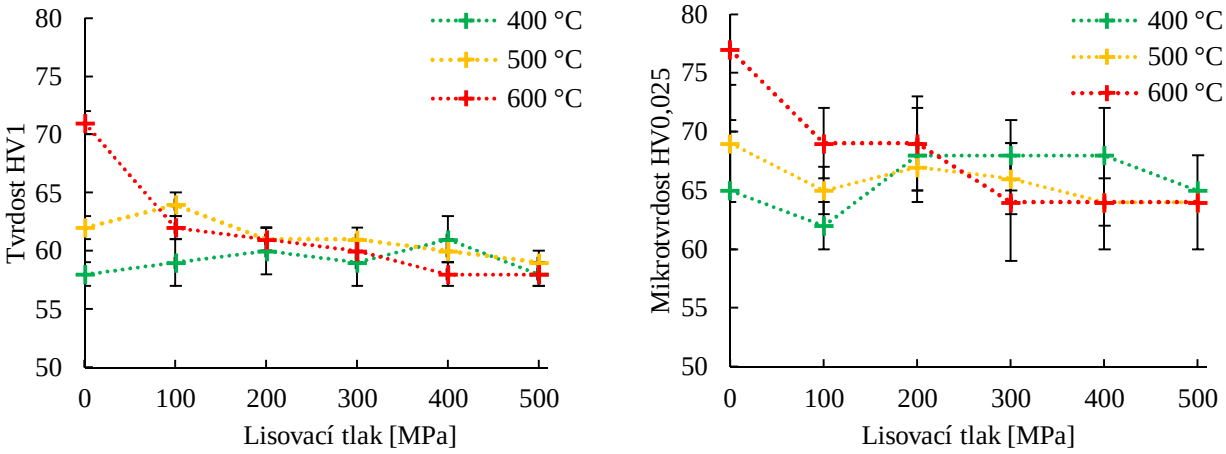

*Obr. 6-3: Pevnost v ohybu, mikrotvrdost a tvrdost materiálů slinovaných pomocí SPS při 400 °C s rozdílným lisovacím tlakem*

Se zvyšujícím se lisovacím tlakem během SPS již nedošlo k degradaci vzorku, ale k postupné homogenizaci připravovaných materiálů, což je především patrné z tvrdostních map a naleptané mikrostruktury. Srovnáním neleptané a leptané mikrostruktury jsou patrné rozdíly u vzorků lisovaných během SPS tlakem 20 MPa a 40 MPa. Ze světelné mikroskopie (neleptaná struktura) není patrný rozdíl mezi jednotlivými vzorky, ovšem po naleptání je pozorovatelná porézní struktura vzorku lisovaného tlakem 20 MPa a 40 MPa, což nasvědčuje nízké soudržnosti práškových částic v takto připravených materiálech. I z fraktografického hodnocení těchto materiálů je možné usuzovat na nízkou soudržnost práškových částic materiálů lisovaných tlakem 20 MPa a 40 MPa, neboť hranice jednotlivých zrn jsou na lomové ploše stále jasně rozeznatelné. Při vyšších lisovacích tlacích jsou již rozdíly v mikrostruktuře minimální, materiály se ovšem stále značně liší v hodnotách tvrdostí a pevností (Obr. 6-3). Jako ideální tlak při slinování pomocí SPS se tedy jeví hodnota 100 MPa. Při tomto tlaku došlo ke zvýšení pevnosti oproti materiálu lisovaného za tepla o více než dvojnásobek (64 MPa při lisování za tepla a 140 MPa při SPS, obojí při 400 °C) a ve srovnání s výchozím materiálem lisovaným za studena je rozdíl v pevnostech 136 MPa. Vzhledem k tomu, že došlo i ke zvýšení tvrdosti na úroveň materiálů lisovaných za tepla při 400 °C a hodnoty mikrotvrdosti jsou dokonce vyšší, byla tato hodnota použita pro další přípravu vzorků pomocí SPS (volně sypané prášky do lisovnice a řady předlisované za studena tlakem 100 MPa až 500 MPa a slinovaná pomocí SPS při 400 °C, 500 °C a 600 °C).

Z výsledků pevností materiálů připravených lisováním za studena a volně sypaný prášek (v grafech 0 MPa) s následným slinováním pomocí SPS při tlaku 100 MPa je patrné, že mechanismus spojování práškových částic v kompaktní materiál je odlišný od metody lisování za tepla. Z řad slinovaných materiálů dosahovaly nejvyšších hodnot pevnosti materiály předlisované tlakem 100 MPa a volně sypaný prášek, kdežto materiály předlisované tlakem vyšším dosahovaly vždy hodnot nižších (Obr. 6-4).




*Obr. 6-4: Meze pevností materiálů slinovaných metodou SPS při 400 °C, 500 °C a 600 °C*




*Obr. 6-5 Tvrdosti a mikrotvrdosti materiálů slinovaných pomocí SPS při 400 °C, 500 °C a 600 °C*

Nejvyšší hodnoty meze pevnosti dosáhl materiál připravený z volně sypaného prášku slinovaný pomocí SPS při teplotě 600 °C. Pevnost tohoto materiálu byla 422 MPa, zároveň vykazoval tento materiál i nejvyšší hodnoty mikrotvrdosti (77 ± 6 HV0,025) a tvrdosti (71 ± 1 HV1). Obecným trendem pro všechny teplotní řady je zvyšování meze pevnosti materiálů slinutých pomocí SPS se snižujícím se lisovacím tlakem předlisků s nejvyššími pevnostmi u materiálů připravených pouze z volně nasypaného prášku do grafitové lisovnice před SPS. Změny v trendu pevností v případě vzorků připravených při parametrech: předlisovací tlak 100 MPa, SPS tlak 80 MPa, SPS teplota 400 °C a předlisovací tlak 200 MPa, SPS tlak 100 MPa, SPS teplota 500 °C; byly pravděpodobně způsobeny chybou při přípravě trámečků na tříbodový ohyb, struktura a tvrdosti totiž nevykazují žádné výrazné odlišnosti.

Z těchto výsledků je patrné, že pro docílení ideálních podmínek slinování metodou SPS je potřebné, aby výchozí materiál byl značně porézní. V porézním materiálu se pravděpodobně uplatňují slinovací pochody, které se ve zhutněném materiálu uplatnit nemohou. Jedná se především o spekulovaný princip jiskrového výboje a s ním spojná možnost odprýsknutí oxidické vrstvy z povrchu prášku [14, 17, 21–23, 27, 29]. Materiál s pouze manipulační pevností připravený metodou lisování za studena tlakem 100 MPa je zpevněn pouze minimálně a obsahuje značnou

porozitu. Pouze minimum studených spojů v tomto materiálu má pravděpodobně za následek přehřátí takovýchto míst a může dojít ke vzniku jiskrového výboje, díky kterému dojde k odprýsknutí oxidické vrstvy MgO na povrchu materiálu, spolu s aplikací lisovacího tlaku a teploty pak dojde ke stlačení a difuznímu spojení takto odhalených kovových ploch [30]. Tyto pochody jsou pravděpodobně ještě umocněny u volně sypaného prášku do grafitové lisovnice, protože takto nasypaný materiál neobsahuje kovové spoje takřka žádné, díky zmíněné oxidické vrstvě na povrchu částic. V materiálu lisovaném za studena za vyšších tlaků je porozita značně snížena, což snižuje pravděpodobnost takovýchto výbojů ve struktuře a materiál je tak zhutňován pouze lokálně, výsledným produktem je pak velmi málo zpevněný materiál o pevnostech srovnatelných s výchozím stavem. Lisovací tlak při SPS hraje také významnou roli ve zhutňování materiálu. Příliš nízký tlak při SPS nevede k deformaci práškových částic, kovové plochy odhalené v důsledku jiskrového výboje tak zůstávají odděleny porozitou a k homogenizaci materiálu nedochází, se zvyšujícím se tlakem se tak zvyšuje plastická deformace částic, čímž dochází k napojení kovových ploch hořčíku a difuznímu spojení materiálu. Vysoké hodnoty meze pevnosti, tvrdosti a mikrotvrdosti u takřka všech materiálů připravených pomocí SPS při teplotě 600 °C mohou být způsobeny značně plastickými vlastnostmi hořčíku při této teplotě. Je otázkou, jestli se zvyšující se teplotou dochází také ke zvýšení pravděpodobnosti jiskrových výbojů v materiálu, nebo se při vyšších teplotách začínají více uplatňovat difuzní pochody a zvýšená plasticita hořčíku. Jako nejpravděpodobnější se jeví souhra všech těchto pochodů, kdy se během první fáze lisování prášku v lisovnici uplatní zvýšené množství výbojů na odkrytí kovové struktury hořčíku, který se vlivem zvýšené plasticity při vysoké teplotě velice rychle zdeformuje, a jednotlivá zrna prášku se dostávají do kontaktu, načež se může maximálně uplatnit difuzní spojování částic.

Z uvedeného výčtu výsledků je možné odvodit, že pro charakterizaci hořčíkových PM materiálů nejsou všechny běžné techniky, používané pro lité/tvářené kovové materiály, vhodné. Především pozorování kovové mikrostruktury a z ní odvozování pevnosti materiálu je v případě práškové metalurgie hořčíku velmi nepřesné. Velikost kovového zrna roste se zvyšující se teplotou, dle Hall-Petch efektu [35, 44–47] by se tedy měly hodnoty pevnosti a tvrdosti materiálu snižovat, získané výsledky tomu ovšem neodpovídají. Odvozování materiálových vlastností z velikosti kovového zrna je možné pro materiály, u kterých není zásadní kvalitní spojení práškových částic, v těchto případech by totiž, dle získaných výsledků, měl nejvyšších hodnot tvrdosti a pevnosti dosahovat materiál lisovaný za studena, u kterého je předpoklad velmi jemné mikrostruktury nejpravděpodobnější. Se zvyšující se teplotou by se pak měly tyto hodnoty pouze snižovat.

Podobně lze uvažovat o obecném vztahu tvrdosti k pevnosti u kovových materiálů, dle kterého se uvádí (2,5 - 3)·HV ~ Rm [28]. Tento vztah dle získaných výsledků není možné aplikovat na objemové hořčíkové materiály, protože neodpovídá materiálům lisovaným za studena, materiálům připraveným pomocí SPS a materiálům lisovaným při teplotě 500 °C. U materiálů lisovaných za studena je tvrdost přibližně 45 HV1 způsobena vysokou plastickou deformací lisovaných částic prášku, což na pevnost tohoto matriálu nemá zásadní vliv, neboť jednotlivé práškové částice nejsou dostatečně spojeny. U materiálů slinovaných pomocí SPS odpovídá tomuto vztahu jediný vzorek (předlisování 100 MPa, lisování během SPS 100 MPa). Vzorky lisované při teplotě 500 °C jsou hodnotami tvrdostí a porozitou již homogenní materiál, ovšem pevnost těchto materiálů značně klesla právě vlivem vysoké lisovací teploty.

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

Ideálními charakteristikami práškových materiálů pro zhodnocení mechanických vlastností, homogenity a struktury jsou pevnost (v tomto případě v ohybu) spojená s fraktografií, tvrdostní

mapy a z nich vycházející průměrné hodnoty tvrdosti a fotodokumentace naleptané mikrostruktury pomocí SEM. Těmito metodami je možné získat komplexní představu o připravených materiálech ze strukturního hlediska a mechanických vlastností.

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

Kompletní charakterizace materiálů lisovaných za studena se ukázala jako zásadní krok pro dostatečné hodnocení vlivu procesních parametrů lisování za tepla, slinování a SPS. Srovnáním materiálů připravených různými technikami s pouze zhutněným materiálem může jednoznačně ukázat pozitivní i negativní vlivy jednotlivých procesních parametrů. V odborné literatuře jsou tyto výchozí hodnoty často opomíjeny, publikované výsledky tak nemusí jednoznačně znamenat, že použitím dané techniky dochází k výrazným změnám v materiálu. Naměřené hodnoty pevností a tvrdostí v pracích [25, 43, 48] jsou velmi podobné hodnotám naměřeným materiálům lisovaným za studena uvedeným v této práci. V pracích, kde jsou kombinovány slinovací metody s metodami intenzivní plastické deformace, jsou nedostatečně hodnoceny jednak základní materiál (pouze zhutněný), ale také vlastnosti materiálu po slinování a často se uvádí až finální vlastnosti [27, 49, 50].

# 7 ZÁVĚR

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

- Lisováním za studena je možné připravit objemové materiály z hořčíkového prášku. Nízké lisovací tlaky vedou k tvorbě velmi porézních materiálů s heterogenní strukturou, se zvyšujícím se tlakem dochází k homogenizaci tvrdostí v objemu materiálu a ke zvyšování pevností materiálů až na hodnotu 52 MPa při lisovacím tlaku 500 MPa.
- Lisováním za tepla dochází k výrazným změnám mechanických vlastností připravených materiálů. Tvrdostní mapy ukazují homogenní rozložení tvrdostí ve všech připravených materiálech, s těmito výsledky korelují vypočítané hodnoty porozity, které jsou pod 0,5 %. Materiály lisované tlakem 400 MPa a 500 MPa při teplotě 400 °C dosahují pevností v ohybu až 250 MPa. Lisování při teplotě 500 °C vede k výraznému zhoršení pevností.
- Slinování materiálů lisovaných za studena v argonové atmosféře při teplotách 300 °C, 400 °C, 500 °C a 600 °C po dobu 1 h nevede ke spojení práškových částic hořčíku pravděpodobně vlivem přítomnosti oxidické vrstvy na povrchu použitého prášku a přítomnosti zbytkového kyslíku v použitém technickém argonu. Delší časy slinování vedly až k degradaci připravených materiálů.
- Lisovací tlak během slinování pomocí SPS má zásadní vliv na výsledné mechanické vlastnosti připravených materiálů. V řadě lisovacích tlaků 20 MPa až 100 MPa při slinovací teplotě 400 °C se mez pevnosti a tvrdost připravených materiálů zvyšovala až na hodnotu 140 MPa a 59 ± 2 HV1. Výrazná změna je pozorovatelná i v mikrostruktuře a tvrdosti.
- Slinování pomocí SPS má odlišný trend vývoje pevností oproti lisování za tepla. Nejlepších výsledků dosáhly materiály připravené z předlisovaného materiálu tlakem 100 MPa a z volně nasypaného prášku do grafitové lisovnice, s rostoucím lisovacím tlakem předlisků výsledné pevnosti klesaly. Zároveň vyšší teplota slinování má pozitivní vliv na pevnost, tvrdost i mikrotvrdost připravených materiálů.
- Vynikající hodnoty mechanických vlastností dosáhly materiály připravené pomocí SPS při teplotě 600 °C, kdy nejnižší hodnota meze pevnosti 189 MPa byla naměřena u materiálu předlisovaného tlakem 500 MPa. Se snižující se hodnotou předlisovacího tlaku pevnosti materiálů lineárně narůstaly až k hodnotě pevnosti 297 MPa při předlisovacím tlaku 100 MPa a nejvyšší hodnota pevnosti v ohybu byla dosažena u materiálu připraveného z volně sypaného prášku a to 422 MPa.

# 8 LITERATURA


[1] BEDDOES, J. a M.J. BIBBY. Principles of Metal Manufacturing Processes. *Principles of Metal Manufacturing Processes* [online]. 1999, 232–269. Dostupné z: doi:10.1016/B978-034073162-8/50012-6

[2] ELSAYED, Ayman, Junko UMEDA a Katsuyoshi KONDOH. The texture and anisotropy of hot extruded magnesium alloys fabricated via rapid solidification powder metallurgy. *Materials and Design* [online]. 2011, **32**(8–9), 4590–4597. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2011.03.066

[3] LIAO, Jinsun, Makoto HOTTA a Yoichi MORI. Improved corrosion resistance of a high-strength Mg-Al-Mn-Ca magnesium alloy made by rapid solidification powder metallurgy. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2012, **544**, 10–20. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2012.02.046

[4] HASSAN, S. F., Khin Sandar TUN a M. GUPTA. Effect of sintering techniques on the microstructure and tensile properties of nano-yttria particulates reinforced magnesium nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2011, **509**(11), 4341–4347. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.064

[5] ZHENG, Y. F., X. N. GU, Y. L. XI a D. L. CHAI. In vitro degradation and cytotoxicity of Mg/Ca composites produced by powder metallurgy. *Acta Biomaterialia* [online]. 2010, **6**(5), 1783–1791. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2009.10.009

[6] CARBONERAS, M., B. T. PERÉZ-MACEDA, J. A. DEL VALLE, M. C. GARCÍA-ALONSO, R. M. LOZANO a M. L. ESCUDERO. In vitro performance of magnesium processed by different routes for bone regeneration applications. *Materials Letters* [online]. 2011, **65**(19–20), 3020–3023. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2011.06.041

[7] YUAN, Zewei, Zhuji JIN, Renke KANG a Quan WEN. Tribochemical polishing CVD diamond film with FeNiCr alloy polishing plate prepared by MA-HPS technique. *Diamond and Related Materials* [online]. 2012, **21**, 50–57. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2011.10.015

[8] ZHAO, Y. F., J. J. SI, J. G. SONG a X. D. HUI. High strength Mg-Zn-Ca alloys prepared by atomization and hot pressing process. *Materials Letters* [online]. 2014, **118**, 55–58. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2013.12.053

[9] ZHANG, Xue, Xiao Wu LI, Ji Guang LI a Xu Dong SUN. Preparation and mechanical property of a novel 3D porous magnesium scaffold for bone tissue engineering. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2014, **42**, 362–367. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2014.05.044

[10] IWAOKA, Taku a Mitsuru NAKAMURA. Effect of Compaction Temperature on Sinterability of Magnesium and Aluminum Powder Mixtures by Warm Compaction Method. *Materials Transactions* [online]. 2011, **52**(5), 943–947. ISSN 1347-5320. Dostupné z: doi:10.2320/matertrans.L-MZ201129

[11] LABIB, F., R. MAHMUDI a H.M. GHASEMI. Impression creep behavior of extruded Mg–SiCp composites. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2015, **640**, 91–97. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2015.05.090

[12] LEWANDOWSKI, Clare M., New CO-INVESTIGATOR a Clare M. LEWANDOWSKI. Powder Metal Technologies and Applications. *ASM International: Materials Park, OH* [online]. 2015, **7**, 2762. ISSN 1098-6596. Dostupné z: doi:10.1017/CBO9781107415324.004

[13] ZHANG, Faming, Carmen MIHOC, Furqan AHMED, Christian LATHE a Eberhard BURKEL. Thermal stability of carbon nanotubes, fullerene and graphite under spark plasma sintering. *Chemical Physics Letters* [online]. 2011, **510**(1–3), 109–114 [vid. 2018-05-25]. Dostupné z: doi:10.1016/J.CPLETT.2011.05.013

[14] WEI, Sai, Zhao-Hui ZHANG, Fu-Chi WANG, Xiang-Bo SHEN, Hong-Nian CAI, Shu-Kui LEE a Lu WANG. Effect of Ti content and sintering temperature on the microstructures and mechanical properties of TiB reinforced titanium composites synthesized by SPS process. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2013, **560**, 249–255 [vid. 2018-05-25]. Dostupné z: doi:10.1016/J.MSEA.2012.09.064

[15] UMEDA, Junko, Katsuyoshi KONDOH, Masashi KAWAKAMI a Hisashi IMAI. Powder metallurgy magnesium composite with magnesium silicide in using rice husk silica particles. *Powder Technology* [online]. 2009, **189**(3), 399–403. ISSN 00325910. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2008.08.007

[16] HUNGRÍA, T., H. AMORÍN, M. ALGUERÓ a A. CASTRO. Nanostructured ceramics of BiScO3–PbTiO3 with tailored grain size by spark plasma sintering. *Scripta Materialia* [online]. 2011, **64**(1), 97–100 [vid. 2018-05-25]. Dostupné z: doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2010.09.023

[17] ARAI, Koya, Asumi SASAKI, Yuto KIMORI, Miharu IIDA, Tomoyuki NAKAMURA, Yuki YAMAGUCHI, Kenjiro FUJIMOTO, Ryuji TAMURA, Tsutomu IIDA a Keishi NISHIO. Thermoelectric properties of Sb-doped Mg2(Si0.95Ge0.05) synthesized by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* [online]. 2015, **195**, 45–49. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2015.01.008

[18] EDMONTON, Alberta a CANADA. *PARTICLE PACKING, COMPACTION AND SINTERING IN POWDER METALLURGY* [online]. B.m., 1998 [vid. 2018-05-17]. UNIVERSITY OF ALBERTA. Dostupné z: http://www.collectionscanada.gc.ca/obj/s4/f2/dsk2/tape17/PQDD_0014/NQ34746.pdf

[19] DUTTA, Goutam a Dipankar BOSE. Effect of Sintering Temperature on Density, Porosity and Hardness of a Powder Metallurgy Component. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering Website: www.ijetae.com*. 2012, **2**(8), 121–123.

[20] HABIBI, Meisam K., Abdelmagid S. HAMOUDA a Manoj GUPTA. Hybridizing boron carbide (B4C) particles with aluminum (Al) to enhance the mechanical response of magnesium based nano-composites. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2013, **550**, 83–93. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2012.09.128

[21] SONG, Shi-Xue, Zhi WANG a Guo-Pu SHI. Heating mechanism of spark plasma sintering. *Ceramics International* [online]. 2013, **39**(2), 1393–1396 [vid. 2018-05-25]. Dostupné z: doi:10.1016/J.CERAMINT.2012.07.080

[22] ZHANG, Zhao-Hui, Zhen-Feng LIU, Ji-Fang LU, Xiang-Bo SHEN, Fu-Chi WANG a Yan-Dong WANG. The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge. *Scripta Materialia* [online]. 2014, **81**, 56–59 [vid. 2018-05-25]. Dostupné z: doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2014.03.011

[23] SUÁREZ, M, A FERNÁNDEZ a Jl MENÉNDEZ. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. *Sintering Applications* [online]. 2013, 319. ISSN 978-953-51-0974-7. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.5772/53706

[24] PARK, Kwangjae, Jehong PARK a Hansang KWON. Effect of intermetallic compound on the Al-Mg composite materials fabricated by mechanical ball milling and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2018, **739**, 311–318. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.054

[25] CHENG, Yinlong, Zeqin CUI, Linxin CHENG, Dianqing GONG a Wenxian WANG. Effect of particle size on densification of pure magnesium during spark plasma sintering. *Advanced Powder Technology* [online]. 2017, **28**(4), 1129–1135. ISSN 15685527. Dostupné z: doi:10.1016/j.apt.2017.01.017

[26] ZHENG, Baolong, Osman ERTORER, Ying LI, Yizhang ZHOU, Suveen N.

MATHAUDHU, Chi Y.A. TSAO a Enrique J. LAVERNIA. High strength, nano-structured Mg-Al-Zn alloy. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2011, **528**(4–5), 2180–2191. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2010.11.073

[27] SHEN, J., H. IMAI, B. CHEN, X. YE, J. UMEDA a K. KONDOH. Deformation mechanisms of pure Mg materials fabricated by using pre-rolled powders. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2016, **658**, 309–320. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2016.02.027

[28] MUHAMMAD, Wan Nur Azrina Wan, Zainuddin SAJURI, Yoshiharu MUTOH a Yukio MIYASHITA. Microstructure and mechanical properties of magnesium composites prepared by spark plasma sintering technology. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2011, **509**(20), 6021–6029. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.153

[29] MONDET, Mathieu, Elodie BARRAUD, Sébastien LEMONNIER, Nathalie ALLAIN a Thierry GROSDIDIER. Optimisation of the mechanical properties of a Spark Plasma Sintered (SPS) magnesium alloy through a post-sintering in-situ precipitation treatment. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **698**, 259–266. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.066

[30] PARASKEVAS, Dimos, Sasan DADBAKHSH, Jef VLEUGELS, Kim VANMEENSEL, Wim DEWULF a Joost R. DUFLOU. Solid state recycling of pure Mg and AZ31 Mg machining chips via spark plasma sintering. *Materials and Design* [online]. 2016, **109**, 520–529. ISSN 18734197. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2016.07.082

[31] KRISHNASWAMY, Hariharan, Moon Jo KIM, Sung-Tae HONG, Daeyong KIM, Jung-Han SONG, Myoung-Gyu LEE a Heung Nam HAN. Electroplastic behaviour in an aluminium alloy and dislocation density based modelling. *Materials & Design* [online]. 2017, **124**, 131–142 [vid. 2018-05-28]. Dostupné z: doi:10.1016/J.MATDES.2017.03.072

[32] CONRAD, Hans. Thermally activated plastic flow of metals and ceramics with an electric field or current. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2002, **322**(1–2), 100–107 [vid. 2018-05-28]. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(01)01122-4

[33] ANDANI, Mohsen Taheri, Narges SHAYESTEH MOGHADDAM, Christoph HABERLAND, David DEAN, Michael J. MILLER a Mohammad ELAHINIA. Metals for bone implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering. *Acta Biomaterialia* [online]. 2014, **10**(10), 4058–4070. ISSN 18787568. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2014.06.025

[34] HENDRICKX, P., J. MILLIGAN a M. BROCHU. Consideration of particle rearrangement during the modeling of spark plasma densification of Al-Mg alloy powders. *Scripta Materialia* [online]. 2015, **102**, 7–10. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2015.01.003

[35] MONDET, M., E. BARRAUD, S. LEMONNIER, J. GUYON, N. ALLAIN a T. GROSDIDIER. Microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy developed by Spark Plasma Sintering. *Acta Materialia* [online]. 2016, **119**, 55–67. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.08.006

[36] HWANG, S., C. NISHIMURA a P. G. MCCORMICK. Mechanical milling of magnesium powder. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2001, **318**(1–2), 22–33. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(01)01767-1

[37] MANNE, Bhaskar, Srikanth BONTHA, M.R. RAMESH, Munishamaiah KRISHNA a Vamsi Krishna BALLA. Solid state amorphization of Mg-Zn-Ca system via mechanical alloying and characterization. *Advanced Powder Technology* [online]. 2016, **28**(1), 223–229. ISSN 09218831. Dostupné z: doi:10.1016/j.apt.2016.09.032

[38] CHUNMIAO, Yuan, Yu LIFU, Li CHANG, Li GANG a Zhong SHENGJUN. Thermal analysis of magnesium reactions with nitrogen/oxygen gas mixtures. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2013, **260**, 707–714. ISSN 03043894. Dostupné

z: doi:10.1016/j.jhazmat.2013.06.047
[39] AVEDESIAN, Michael M a Hugh BAKER. *ASM specialty handbook: magnesium and magnesium alloys*. 1999. ISBN 0871706571
[40] WANG, Lifei, Ehsan MOSTAED, Xiaoqing CAO, Guangsheng HUANG, Alberto FABRIZI, Franco BONOLLO, Chengzhong CHI a Maurizio VEDANI. Effects of texture and grain size on mechanical properties of AZ80 magnesium alloys at lower temperatures. *Materials and Design* [online]. 2016, **89**, 1–8. ISSN 18734197. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2015.09.153
[41] KONDOH, Katsuyoshi, EL Sayed Ayman HAMADA, Hisashi IMAI, Junko UMEDA a Tyrone JONES. Microstructures and mechanical responses of powder metallurgy non-combustive magnesium extruded alloy by rapid solidification process in mass production. *Materials and Design* [online]. 2010, **31**(3), 1540–1546. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2009.10.001
[42] ČAPEK, Jaroslav a Dalibor VOJTĚCH. Effect of sintering conditions on the microstructural and mechanical characteristics of porous magnesium materials prepared by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2014, **35**(1), 21–28. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2013.10.014
[43] JAROSLAV, Čapek a Dalibor VOJTĚCH. Characterization of porous magnesium prepared by powder metallurgy - influence of powder shape. *Manufacturing Technology* [online]. 2014, **14**(3), 271–275. ISSN 12132489. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2012.10.002
[44] CHOI, H. J., Y. KIM, J. H. SHIN a D. H. BAE. Deformation behavior of magnesium in the grain size spectrum from nano- to micrometer. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2010, **527**(6), 1565–1570. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2009.10.035
[45] DEL VALLE, J. A., P. REY, D. GESTO, D. VERDERA, J. A. JIMÉNEZ a O. A. RUANO. Mechanical properties of ultra-fine grained AZ91 magnesium alloy processed by friction stir processing. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2015, **628**, 198–206. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2015.01.030
[46] LIU, Huan, Jia JU, Jing BAI, Jiapeng SUN, Dan SONG, Jingli YAN, Jinghua JIANG a Aibin MA. Preparation, Microstructure Evolutions, and Mechanical Property of an Ultra-Fine Grained Mg-10Gd-4Y-1.5Zn-0.5Zr Alloy. *Metals* [online]. 2017, **7**(10), 398. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met7100398
[47] HAHN, Eric N. a Marc A. MEYERS. Grain-size dependent mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2015, **646**, 101–134. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2015.07.075
[48] ZHUANG, Huaye, Yong HAN a Ailing FENG. Preparation, mechanical properties and in vitro biodegradation of porous magnesium scaffolds. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2008, **28**(8), 1462–1466. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2008.04.001
[49] PEREDA, M. D., C. ALONSO, L. BURGOS-ASPERILLA, J. A. DEL VALLE, O. A. RUANO, P. PEREZ a M. A. FERNÁNDEZ LORENZO DE MELE. Corrosion inhibition of powder metallurgy Mg by fluoride treatments. *Acta Biomaterialia* [online]. 2010, **6**(5), 1772–1782. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2009.11.004
[50] CAMPO, R. del, B. SAVOINI, A. MUÑOZ, M. A. MONGE a G. GARCÉS. Mechanical properties and corrosion behavior of Mg-HAP composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2014, **39**, 238–246. ISSN 18780180. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2014.07.014