



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## ROZPUSTNOST TITANU V HOŘČÍKOVÝCH SLITINÁCH

SOLUBILITY OF TITANIUM IN MAGNESIUM ALLOYS

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jakub Šmíd

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Matěj Březina, Ph.D.

BRNO 2025

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP2035/2024 Akademický rok: 2024/25  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Jakub Šmíd**  
Studijní program: Chemie a technologie materiálů  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **Ing. Matěj Březina, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Rozpustnost titanu v hořčíkových slitinách

### Zadání diplomové práce:

Provedení literární rešerše na téma legování hořčíku s důrazem na možnosti legování titanem  
Provedení experimentů s cílem stanovit vliv legovacích prvků na rozpustnost titanu v hořčíkových slitinách  
Ověření složení slitin pomocí strukturních SEM/EDS a XRD metod a metalografie  
Vyhodnocení vlivu legur na rozpustnost titanu

### Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2025:

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

-----  
Bc. Jakub Šmíd  
student

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

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

V Brně dne 3.2.2025

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

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá vlivem legovacích prvků, především zinku, na rozpustnost titanu v hořčíku.

V teoretické části jsou popsány základní poznatky o hořčíku, titanu a jejich slitinách. Důraz byl kladen hlavně na systémy Mg-Ti, Mg-Al, Mg-Zn a Ti-Zn. Dále je zde popsána metoda práškové metalurgie. Teoretickou část zakončuje literární rešerše o současném výzkumu v oblasti legování hořčíku titanem.

V experimentální části jsou popsány postupy přípravy vzorků a postupy jejich následné analýzy. Ta byla provedena pomocí SEM/EDS a XRD. Z mechanického hlediska byly vzorky testovány na pevnost v tlaku a tvrdost.

Ve výsledcích a diskuzi jsou rozebrány získané poznatky o připravených vzorcích. Bylo zjištěno, že zinek má vliv jak na mechanické vlastnosti (zlepšuje pevnost a tvrdost), tak i na strukturu a fázové složení materiálu, kdy dochází k lepšímu zakomponování titanových částic do struktury.

## **ABSTRACT**

This thesis deals with the effect of alloying elements, especially zinc, on the solubility of titanium in magnesium.

The theoretical part describes the basic knowledge about magnesium, titanium and their alloys. Emphasis was mainly placed on the Mg-Ti, Mg-Al, Mg-Zn and Ti-Zn systems. Furthermore, the powder metallurgy method is described. The theoretical part concludes with a literature search on current research in the field of magnesium-titanium alloying.

The experimental part describes the procedures for sample preparation and subsequent analysis. The latter was carried out by SEM/EDS and XRD. From a mechanical point of view, the samples were tested for compressive strength and hardness.

The results and discussion present the findings obtained on the prepared samples. It has been found that zinc affects both the mechanical properties (improving strength and hardness) as well as the structure and phase composition of the material, with better incorporation of titanium particles into the structure.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Hořčík, hořčíkové slitiny, titan, titanové slitiny, zinek, prášková metalurgie, rozpustnost, Mg-Ti

## **KEY WORDS**

Magnesium, magnesium alloys, titanium, titanium alloys, zinc, powder metallurgy, solubility, Mg-Ti

## CITACE

ŠMÍD, Jakub. *Rozpustnost titanu v hořčíkových slitinách*. Online, diplomová práce. Matěj BŘEZINA (vedoucí práce). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2025. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/164136>.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....

Podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval Ing. Matěji Březinovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, ochotu, věcné připomínky a čas, které mi během tvorby této diplomové práce věnoval.

# Obsah

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
2.1 Hořík.....	8
2.2 Slitiny hoříku .....	8
2.2.1 <i>Lité slitiny hoříku</i> .....	9
2.2.2 <i>Tvářené slitiny hoříku</i> .....	9
2.3 Titan .....	10
2.4 Slitiny titanu .....	11
2.4.1 <i>Slitiny alfa</i> .....	11
2.4.2 <i>Slitina alfa + beta</i> .....	11
2.4.3 <i>Slitiny beta</i> .....	12
2.5 Systém Mg-Ti.....	13
2.6 Systém Mg-Al .....	14
2.7 Systém Mg-Zn.....	15
2.8 Systém Ti-Zn.....	16
2.9 Prášková metalurgie .....	16
2.9.1 <i>Technologie výroby práškových kovů</i> .....	17
2.9.2 <i>Legování prášků</i> .....	19
2.9.3 <i>Mikrostruktura prášků</i> .....	19
2.9.4 <i>Zhutňování práškových kovů</i> .....	20
2.9.5 <i>Slinování práškových kovů</i> .....	23
2.10 Současný stav výzkumu .....	24
<b>3. CÍLE PRÁCE</b> .....	<b>33</b>
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>34</b>
4.1 Přístroje a pomůcky.....	34
4.2 Použité chemikálie .....	34
4.3 Experimentální materiál .....	34
4.4 Postup.....	35
4.4.1 <i>Příprava směsí prášků</i> .....	35
4.4.2 <i>Příprava vzorků</i> .....	35
4.4.3 <i>Měření pevnosti v tlaku</i> .....	37
4.4.4 <i>Měření tvrdosti</i> .....	37
4.4.5 <i>Pozorování mikrostruktury</i> .....	37
4.4.6 <i>Rentgenová difrakční analýza (XRD)</i> .....	37
<b>5. VÝSLEDKY</b> .....	<b>38</b>
5.1 Pevnost v tlaku .....	38
5.2 Tvrdost .....	39

5.3	Mikrostruktura.....	39
5.5	Rentgenová difrakční analýza .....	46
<b>6.</b>	<b>DISKUZE.....</b>	<b>48</b>
<b>7.</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>50</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....</b>	<b>51</b>
	<b>SEZNAM LITERATURY .....</b>	<b>52</b>

# 1. ÚVOD

Hořčíkové slitiny jsou moderními a perspektivními materiály s mnoha výjimečnými vlastnostmi, jako je nízká hustota a vysoká měrná pevnost. Slitiny hořčíku úspěšně nahrazují hliník a ocel v automobilovém a leteckém průmyslu. Zároveň se jedná o materiál ekologický a pro člověka netoxický. Nevýhodou hořčíku je špatná korozní odolnost.

V hořčíkových slitinách se vyskytuje celá řada legovacích prvků, mezi nejběžnější patří hliník či zinek. Titan je prvek, který je lehký, pevný, a narozdíl od hořčíku dobře odolává korozi. Má hexagonální mřížku stejně jako hořčík. Nabízí se tedy, že by kombinace hořčíku s titanem mohla přinést materiál vynikajících vlastností. Vzájemná rozpustnost těchto prvků je ovšem velmi nízká a jejich teplota tání vzdálená.

Jako možné řešení se nabízí kombinace s dalším legovacím prvkem, který by zprostředkoval lepší spojení systému hořčík-titan. S rozdílnou teplotou tání by mohla být nápomocna metoda práškové metalurgie, která je obecně využívána pro systémy, které nelze připravit klasickou metodou odlitku.

V této práci byl jako doplňující prvek k systému hořčík-titan zvolen zinek. Účelem této práce je tedy prostudovat vliv přídatku zinku na rozpustnost titanu v hořčíku, vliv na strukturu a mechanické vlastnosti.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Hořčík

Hořčík je lehký kov s hustotou  $1,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a teplotou tání  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Má hexagonální krystalovou mřížku s pouze jednou skluzovou rovinou. To omezuje tváritelnost hořčíku za studena. Hořčík a jeho slitiny je tedy možné tvářit pouze za tepla, obvykle již při teplotách  $300$  až  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Technicky čistý hořčík má pevnost v tahu do  $190 \text{ MPa}$ , což je pro konstrukční využití poměrně nízká hodnota a je tedy vhodné hořčík používat ve slitinách. Hořčík má vysokou afinitu ke kyslíku, nicméně vrstva oxidu nemá dostatečný ochranný účinek před korozi, proto je nutné hořčík a jeho slitiny chránit umělými povlaky [1], [2].

Hořčík se v současnosti vyrábí dvěma základními procesy. Prvním je elektrolýza bezvodé taveniny  $\text{MgCl}_2$  získaného z magnezitu, solanky nebo mořské vody, přičemž tento proces pokrývá asi  $80 \%$  výroby. Druhým je tepelná redukce  $\text{MgO}$  (získaného z uhličitanových rud) ferrosiliciem. Za zmínku stojí třetí, relativně nový proces, který využívá elektrolýzy  $\text{MgCl}_2$  získaného ze serpentinitových rud [3].

### 2.2 Slitiny hořčíku

Slitiny hořčíku si zachovávají nízkou hustotu (obvykle  $1,76$  až  $1,99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), dosahují však měrné pevnosti slitin hliníku i řady ocelí. Disponují vysokým útlumem vibrací a jsou dobře obrobitelné [2]. Hořčík bývá kombinován s prvky jako je hliník, zinek, mangan, křemík, měď, zirkonium a prvky vzácných zemin (REE). Modul pružnosti v tahu u těchto slitin se pohybuje okolo  $45 \text{ GPa}$  a pevnost v tahu v rozmezí  $160$  až  $365 \text{ MPa}$  [4].

Díky výše zmíněným vlastnostem nachází tyto slitiny uplatnění v leteckém a automobilovém průmyslu. Svoji pozornost si zaslouží i možnost uplatnění ve zdravotnictví. Hořčík disponuje podobnou hustotou jako lidské kosti a je obecně biokompatibilním prvkem, který je důležitý v mnoha biologických pochodech. Je též kompletně biodegradabilní [4].

Výroba je obtížnější a nákladnější než u slitin hliníku, a to vlivem vysoké reaktivity hořčíku za vyšších teplot, malé tvárnosti za nižších teplot a pomalých difuzních pochodů při tepelném zpracování. Mezi další nežádoucí vlastnosti stále patří nízká korozní odolnost. Dále také obtížnější svařitelnost, nízká pevnost ve střihu ( $120$  až  $150 \text{ MPa}$ ) a nízká tvrdost. Pro obtížnější tváření je upřednostňováno použití na odlitky [2].

Hořčíkové slitiny jsou běžně rozlišovány dle normy ASTM. Každá ze slitin je označena písmeny indikujícími hlavní legující prvky (viz tabulka 1). Následující zaokrouhlené číslice značí obsah prvku ve slitině v procentech, a to dle pořadí prvku. Například slitina AZ91 obsahuje  $9 \%$  hliníku a  $1 \%$  zinku [5].

Tabulka 1: Značení prvků v hořčíkových slitinách dle normy ASTM

Značící písmeno	Legující prvek	Značící písmeno	Legující prvek
A	Al	N	Ni
B	Bi	P	Pb
C	Cu	Q	Ag
D	Cd	R	Cr
E	REE	S	Si
F	Fe	T	Sn
H	Th	W	Y
K	Zr	Y	Sb
L	Li	Z	Zn
M	Mn		

### 2.2.1 Lité slitiny hořčíku

Odlévání obecně znamená lití roztaveného kovu do formy, ve které kov ztuhne v požadovaném tvaru. Na základě chemického složení můžeme tyto slitiny Mg rozdělit do dvou skupin.

První skupina zahrnuje slitiny Mg-Al s přídavkem Zn a Mn, ve kterých množství hliníku nepřesahuje 10 %. Pro tyto slitiny je typická nízká cena. Nejběžněji komerčně používanými jsou slitiny AM50 pro tlakové lití a AZ91 pro tlakové lití a odlévání do pískových forem. Nevýhodami těchto slitin je nízká provozní teplota (pod 120 °C). Pevnost, slévatelnost, zpracovatelnost, korozní odolnost, svařitelnost a další vlastnosti těchto slitin je možné upravit dalšími prvky (Ce, Nd, Y, Si, Ca, Ti, B, Sr, Sb, Bi).

Druhá skupina neobsahuje Al, ale obsahuje převážně Zn, Re a Y s přídavkem Zr. Tyto slitiny je možné používat až do teploty 250 °C, nicméně zmíněné prvky zvyšují cenu výsledného materiálu. Komerčně se nejběžněji používají slitiny WE43 a WE54, a to pro lití do pískových forem [4].

### 2.2.2 Tvářené slitiny hořčíku

Tvářené slitiny jsou určeny k mechanickému zpracování jako je například kování, protlačování nebo válcování. Dělí se na tepelně zpracovatelné a nezpracovatelné. Hlavními legurami jsou Al, Mn a Zn. Tyto slitiny tvoří méně než 10 % produkce. To je způsobeno především vlivem hexagonální krystalické mřížky hořčíku, která velmi omezuje zpracování za pokojové teploty [4]. Tvářené hořčíkové slitiny mají ve srovnání se svými odlitky lepší mikrostrukturu homogenitu a obecně lepší mechanické vlastnosti. To umožňuje jejich použití v širokém spektru aplikací. Jejich lepší mechanické vlastnosti se připisují termomechanickému způsobu výroby. Tvářené slitiny jsou svými vlastnostmi zajímavé zejména pro použití v automobilovém průmyslu [6], [7].

## 2.3 Titan

Titan je lehký kov s hustotou  $4,505 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a teplotou tání  $1668 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vyskytuje se ve dvou alotropických modifikacích. Do  $882 \text{ }^\circ\text{C}$  je stabilní modifikace titanu  $\alpha$  s hexagonální krystalickou mřížkou. Nad tuto teplotu je stabilní vysokoteplotní modifikace titanu  $\beta$ , kterou charakterizuje kubická prostorově centrovaná mřížka. Čistý titan dosahuje pevnosti v tahu  $250 \text{ MPa}$  a disponuje dobrou korozní odolností.

Výroba a zpracování titanu je poměrně nákladné, jelikož nad  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  je vysoce reaktivní – dochází k reakcím s plyny a žárovzdornými materiály. Vysokoteplotní procesy je tedy nutné provádět v ochranné argonové atmosféře nebo ve vakuu.

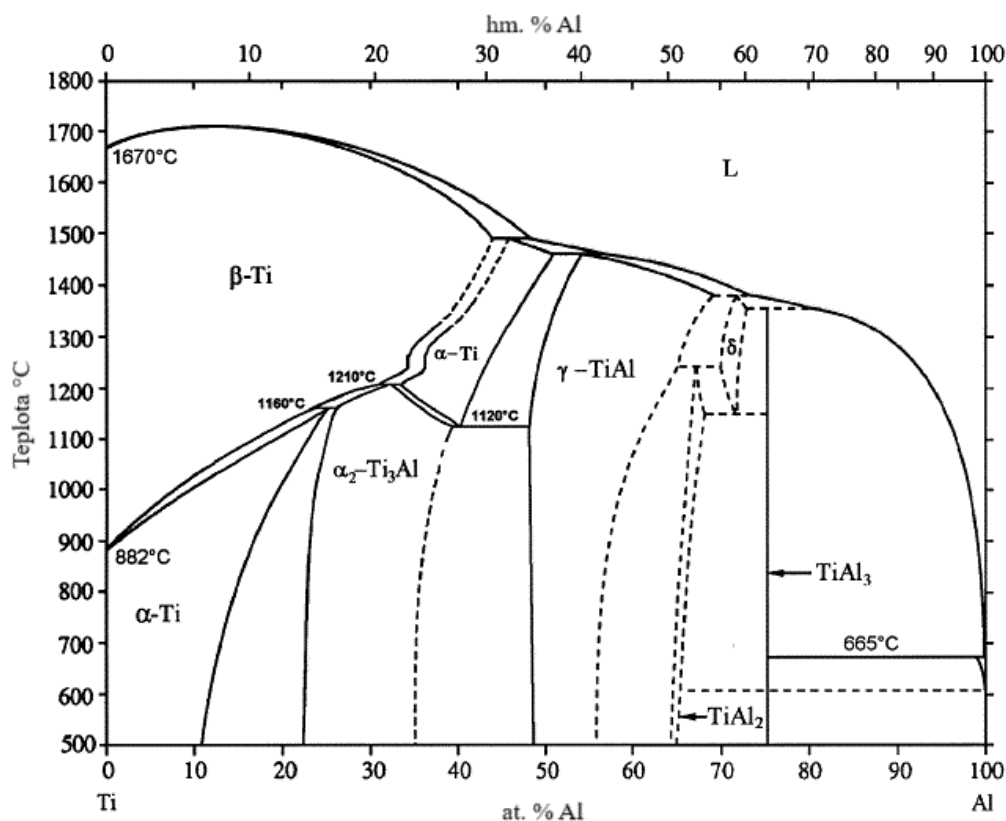
Titan jako konstrukční materiál je vhodný zejména v aplikacích, kde dochází ke kontaktu s chlórem a jeho sloučeninami – chemický, papírenský průmysl. Je zdravotně nezávadný – využití v lékařství a potravinářském průmyslu. Pro nízkou hmotnost je ceněný pro letecký průmysl a dopravu [1], [2].

## 2.4 Slitiny titanu

### 2.4.1 Slitiny alfa

Slitiny obsahující ve struktuře hexagonální modifikaci  $\alpha$  vznikají legováním titanu prvky, které tuto modifikaci stabilizují – zvyšují teplotu přeměny na  $\beta$  modifikaci. Nejdůležitější legurou v tomto případě je hliník, viz obrázek 1.

Binární slitiny titanu s hliníkem se obvykle nepoužívají a praktické využití nachází slitiny s přísadou cínu Ti-Al-Sn, nejběžněji TiAl5Sn2,5 (číslo za prvkem značí obsah prvku v hm. %). Obsah hliníku v těchto slitinách nepřekračuje 8 hm.%, jelikož při vyšší obsahu dochází k výraznému zhoršení tvářitelnosti. Přísada cínu vede ke zvýšení pevnosti v tahu slitiny (až 1000 MPa). Mají dobrou žárovevnost do 300 °C. Pro aplikace za vyšších teplot jsou vyvíjeny i složitější slitiny se zirkoniem nebo s těžkotavitelnými kovy (TiAl6Zr4V1, TiAl8Mo1V1), které dosahují ještě vyšších pevností [1], [2].



Obrázek 1: Fázový diagram Ti-Al [8]

### 2.4.2 Slitina alfa + beta

Slitiny s fázemi  $\alpha$  i  $\beta$  přítomnými ve struktuře obsahují kromě hliníku, který stabilizuje fázi  $\alpha$ , také prvky stabilizující fázi  $\beta$ . Těmito prvky jsou vanad, molybden, niob, tantal, mangan, chrom a případně železo. Tyto prvky snižují teplotu přeměny na  $\beta$  modifikaci. Tyto prvky lze dále rozdělit do dvou skupin, viz Obrázek 2. Do první patří prvky V, Mo a Nb, které v dostatečném množství stabilizují fázi  $\beta$  i za normální teploty. Do druhé patří prvky Mn, Cr a Fe, které

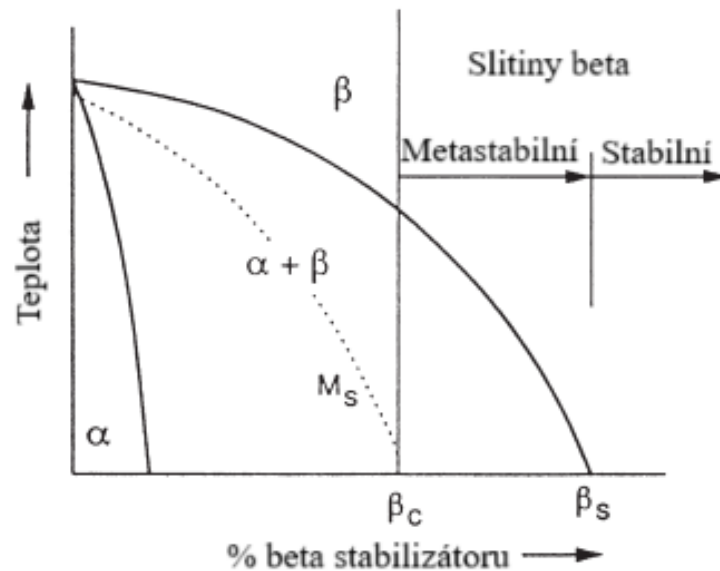
způsobí, že za nižších teplot dochází k eutektoidní reakci za vzniku eutektoidu  $\alpha + \gamma$ . V tomto případě  $\gamma$  označuje intermetalickou fázi bohatou na přísadový prvek.

Nejrozšířenější slitinou typu  $\alpha + \beta$  je TiAl6V4, která je tvárná a dobře svařitelná. Dosahuje pevnosti v tahu až 1125 MPa. Další je například slitina TiAl7Mo4, která je pevnější než předchozí slitina, ale hůře svařitelná [1], [2].

### 2.4.3 Slitiny beta

V případě slitin  $\beta$  jsou stabilizující přísady přítomny v takovém množství, aby tato fáze byla stabilní i při teplotě okolí, viz obrázek 2.

Nejrozšířenější jsou slitiny TiAl3Mo8Cr11 a TiAl3V13Cr11. Kombinací tváření za studena a tepelného zpracování dosahují pevností až 1500 MPa. Nedostatkem těchto slitin je vyšší hmotnost a vyšší cena [1], [2].

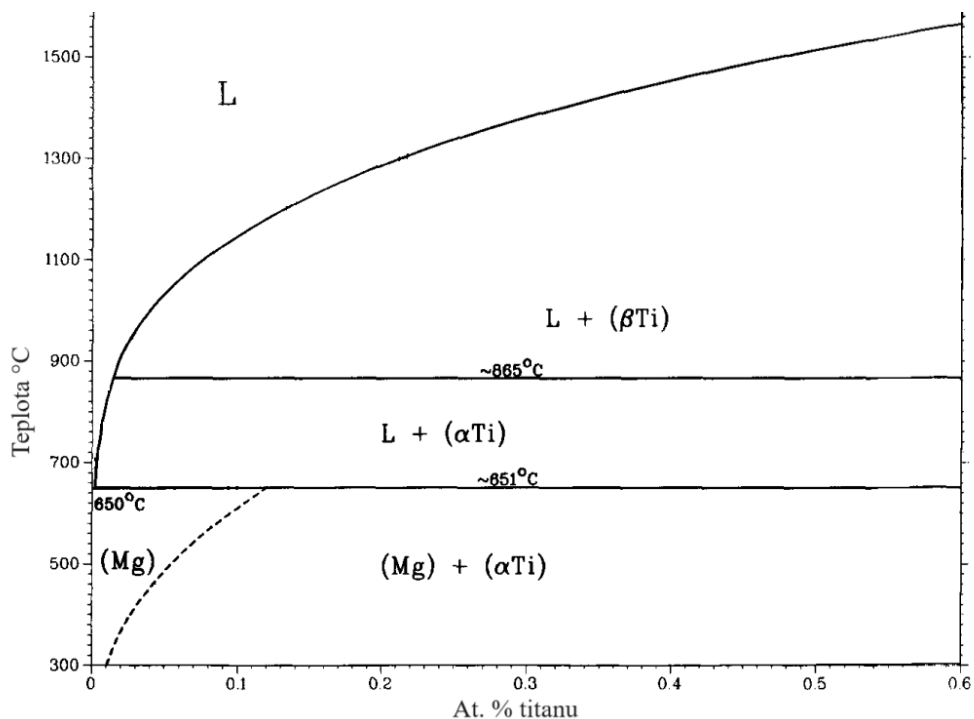


Obrázek 2: Fázový diagram zobrazující metastabilitu a stabilitu slitin  $\beta$  [9]

## 2.5 Systém Mg-Ti

Teplota tání titanu (1668 °C) velmi převyšuje teplotu tání (650 °C) i varu (1090 °C) hořčíku, vyrobit tedy slitinu konvenčními metodami je velmi náročné [10], [11]. Dalším problémem je nízká vzájemná rozpustnost titanu a hořčíku, nedochází k tvorbě žádných intermetalických sloučenin, viz obrázek 3 [12].

Slibné výsledky přineslo použití Ti a Mg při vývoji materiálů, které kombinují výhody těchto dvou kovů, jako je jejich nízká hustota a absence škodlivých sekundárních fází, což je činí atraktivními pro letecké a biomedicínské aplikace i pro skladování vodíku [13]. Přídavek titanu výrazně zlepšuje mechanické vlastnosti a odolnost proti korozi. Slitiny Mg-Ti se vyrábějí například mechanickým legováním a metodou spark plasma sintering (SPS). Materiály založené na systému Mg-Ti jsou velmi perspektivní jako biodegradabilní materiály [14].



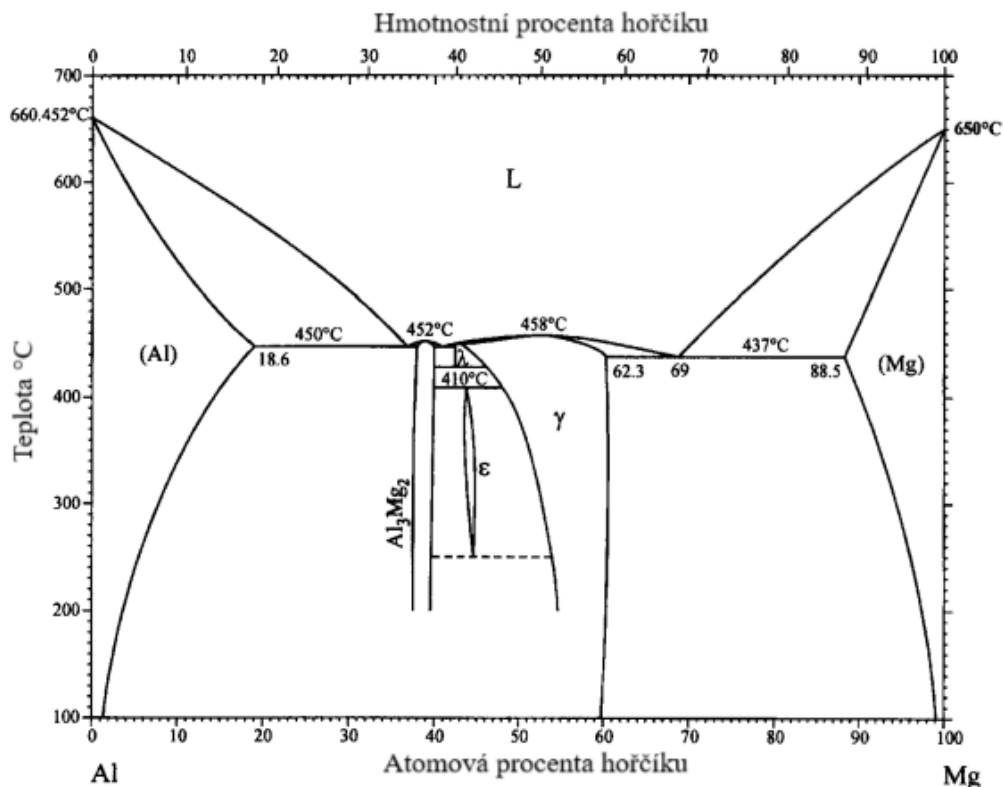
Obrázek 3: Mg-Ti fázový diagram [12]

## 2.6 Systém Mg-Al

Hliník je nejefektivnějším legujícím prvkem hořčíku. Zlepšuje pevnost, kujnost a slévateľnost [3].

Maximální rozpustnost hliníku v hořčíku je 12,7 % při teplotě 437 °C. Tato rozpustnost s teplotou klesá až na hodnotu 2 % při pokojové teplotě, viz obrázek 4. V odlitém stavu se vytváří na hranici zrn fáze  $\beta$  ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ), nejčastěji vzniká při pomalém chladnutí ve formách. Žíhání při teplotách okolo 430 °C způsobí, že fáze  $\beta$  se zcela či částečně rozpustí. Navzdory předpokladu, že následné kalení a vytvrzování by mělo způsobit precipitační vytvrzení materiálu, se tomu tak neděje. Během vytvrzování dochází k transformaci přesyceného tuhého roztoku přímo na hrubě dispergovaný rovnovážný precipitát  $\beta$ , aniž by došlo ke vzniku Guinier-Prestonových (GP) zón nebo přechodných precipitátů. V některých případech může docházet i k diskontinuální precipitaci fáze  $\beta$ , a tedy ještě k vzniku ještě hrubších zrn. Slitiny založené na systému Mg-Al se z těchto důvodů používají v takovém stavu, jak byly odlity [15].

Pokud je hliník přítomen v množství nad 6 hm. %, umožňuje tepelné zpracování. Zároveň je toto množství hliníku optimální z hlediska pevnosti a kujnosti. V množství od 1 do 9 % zmenšuje velikost zrn a zvyšuje mikrotvrdot. Zvyšuje tendenci k tvorbě mikropórů. Obsah Al nad 10 hm. % se komerčně využívá jen zřídka. Nejčastěji se používá ve slitinách Mg-Al-Zn (AZ) a Mg-Al-Mn (AM) [3], [4], [5].



Obrázek 4: Fázový diagram Al-Mg [16]

## 2.7 Systém Mg-Zn

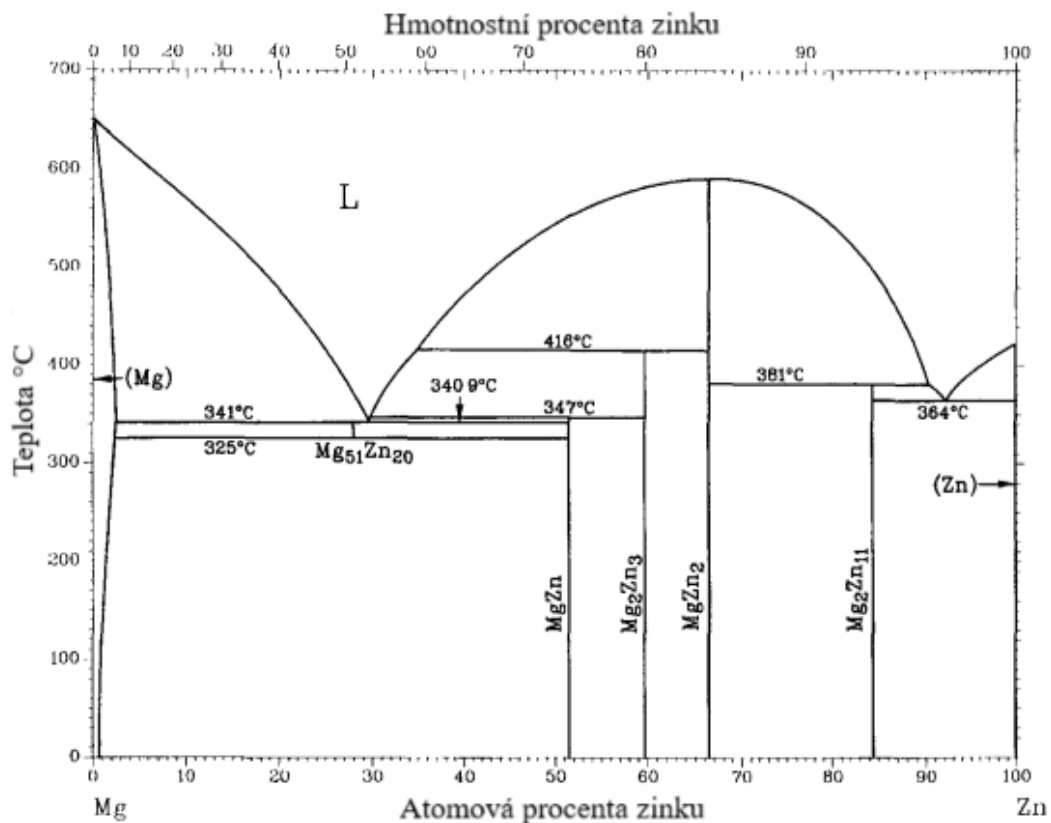
Zinek je po hliníku druhým nejefektivnějším legujícím prvkem hořčkových slitin. Zinek zlepšuje pevnost v tahu, nad 1 % dochází ke zpevnění tvorbou tuhého roztoku. Ve větším množství způsobuje praskání za tepla a snižuje kujnost [3], [4].

Binární slitiny Mg-Zn lze precipitačně vytvrdit a na rozdíl od Mg-Al dochází ke vzniku GP zón a přechodných precipitátů [15].

Běžně se využívá v kombinaci s hliníkem. Zinek se také používá v kombinaci se zirkoniem, prvky vzácných zemin nebo thoriem k výrobě precipitačně vytvrditelných hořčkových slitin s dobrou pevností. Zinek také pomáhá překonat škodlivý korozivní účinek příměsí železa a niklu, které mohou být přítomny ve slitině hořčíku, přičemž rostoucím obsahem zinku klesá rychlost koroze [3], [4].

Analýza mikrostruktury ukazuje snížení velikosti zrn s rostoucím obsahem zinku, což je pravděpodobně způsobeno HCP strukturou obou kovů. Vlivem rychlé difuze atomů Zn v mřížce Mg dochází k snadné tvorbě tuhých roztoků a intermetalik. Fázový diagram zobrazen na obrázku 5. Mikrotvrdost pro různé Mg-Zn slitiny roste s obsahem Zn.

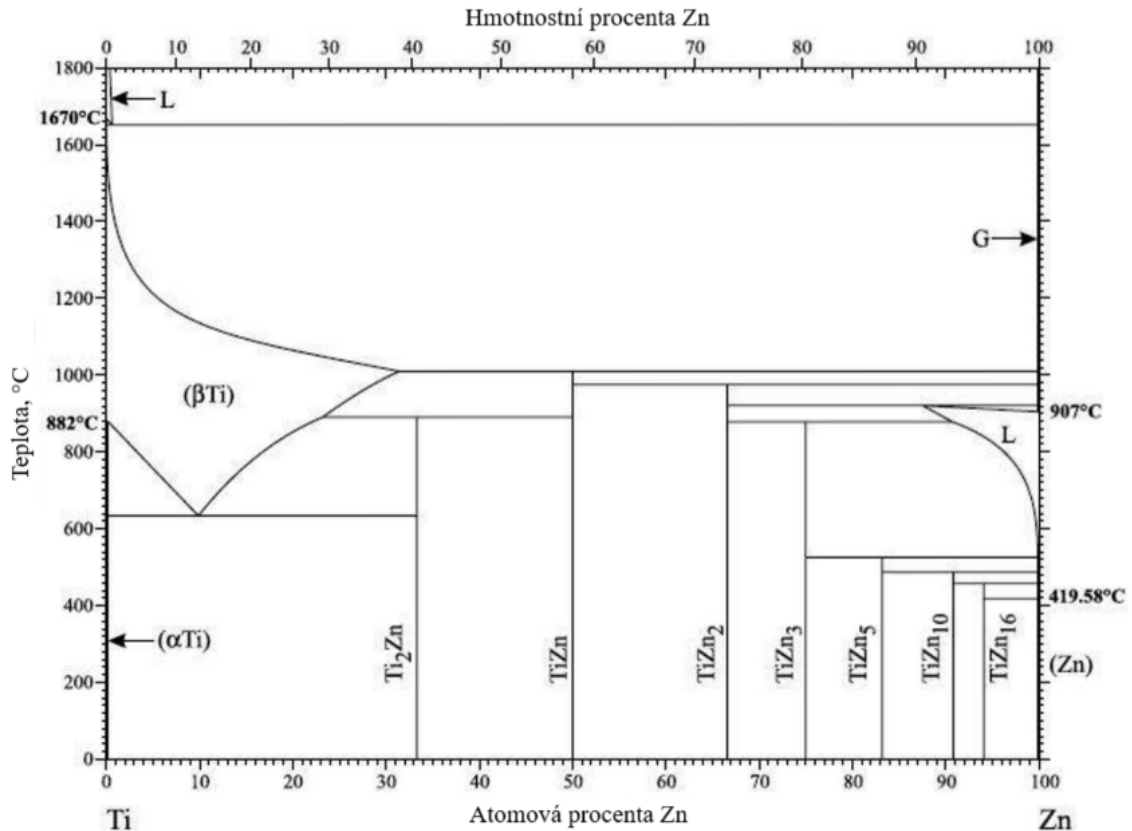
Jednou z oblastí výzkumu je použití těchto slitin jakožto biodegradabilních materiálů ve zdravotnictví. Je obecně známo, že Zn je přirozeným stopovým prvkem v lidském těle, kde podporuje růst, stimuluje hojení a podílí se na tvorbě enzymů [4].



Obrázek 5: Fázový diagram Mg-Zn [17]

## 2.8 Systém Ti-Zn

Titan je jedním z hlavních legujících prvků používaných ke zpevnění korozivzdorných slitin zinku. S rostoucím obsahem titanu klesá rychlost koroze. Titan lze požit ke zjemnění zrn slitin obsahujících zinek. Rozpustnost titanu v zinku je přibližně 0,007 až 0,015 hm. % při 300 °C [18], [19], [20]. Titan se zinkem tvoří řadu intermetalických směsí, viz obrázek 6.



Obrázek 6: Fázový diagram Ti-Zn [21]

## 2.9 Prášková metalurgie

Prášková metalurgie (PM) je metoda zabývající se výrobou práškových kovů, polokovů, kovových slitin a jejich zpracováním na konečný výrobek, přičemž nedochází k roztavení hlavních složek. Technologie PM je aplikovatelná na výrobky z prakticky všech kovových materiálů.

Předností PM je výroba přesných součástek složitých tvarů, běžně bez nutnosti finálního obrobení, což poskytuje materiální a energetickou úsporu. Materiál vyrobený pomocí PM svými vlastnostmi často předčí obdobný materiál vyrobený konvenčními metodami. Velkou výhodou PM je možnost slinováním kombinovat kovy a slitiny, které lze jen obtížně nebo nelze vůbec vyrobit za využití konvenční metalurgie odlitku. Obzvláště vhodná je pro komponenty s rozdílnými teplotami tání, s omezenou vzájemnou rozpustností či velmi rozdílnými hustotami.

Kromě zmíněných předností PM skýtá i svá omezení. Tvar výrobku je dán možnostmi lisovací techniky a jeho velikost závisí na maximální lisovací síle zařízení, přičemž je třeba brát

v úvahu zákony šíření tlaku v prášku. Hustota finálního výrobku vyrobeného PM jen těžko dosáhne hodnot odlévaných výrobků [22].

### **2.9.1 Technologie výroby práškových kovů**

Základní technologie výroby práškových kovů jsou:

1. Mechanické
2. Fyzikálně-mechanické
3. Chemické
4. Fyzikálně-chemické

Kromě těchto základních způsobů existují i různé speciální. Pro tuto práci mají hlavní význam mechanické a fyzikálně-mechanické, proto jim bude věnována hlavní pozornost.

#### **2.9.1.1 Mechanické technologie**

Mezi mechanické technologie výroby práškových kovů můžeme zařadit drcení, mletí a mechanické legování.

Při mechanickém rozměňování dochází k přenosu energie z mechanického pohybu na rozměňovaný materiál. Způsobené mechanické napětí v krystalech materiálu, s ohledem na fyzikální vlastnosti daného materiálu, vede k jejich porušení. Tyto procesy rozměrové redukce jsou založeny na lomovém mechanismu. Ten spočívá v nukleaci a šíření trhlin, následované lomem, jenž doprovází vznik nových povrchů. Dochází k nárůstu měrného povrchu částic. Deformaci mřížky a zvyšující se hustota vakancí, interstic a dislokací mají za následek vnitřní pnutí. Tyto vlastnosti zůstávají přítomné až do vysokých teplot. Mezi mechanické rozměňovací procesy patří tlak, náraz, otěr a stříh.

Pro drcení jsou využívány zejména čelistové a kladivové drtiče. Jedná se o první stupeň rozměňování, kdy se získá hrubý prášek. Pro mletí je běžně používán kulový mlýn, kde k mletí dochází mechanickými nárazy mlecích těles (koule, válečky) vynášených rotačním pohybem bubny na rozměňovaný prášek. Mletí může být prováděno za sucha i za mokra. Pro velmi intenzivní mletí za mokra je využíváno tzv. atritorů. Zde se pohybu mletého materiálu dosahuje pomocí míchadel a oběhového čerpadla.

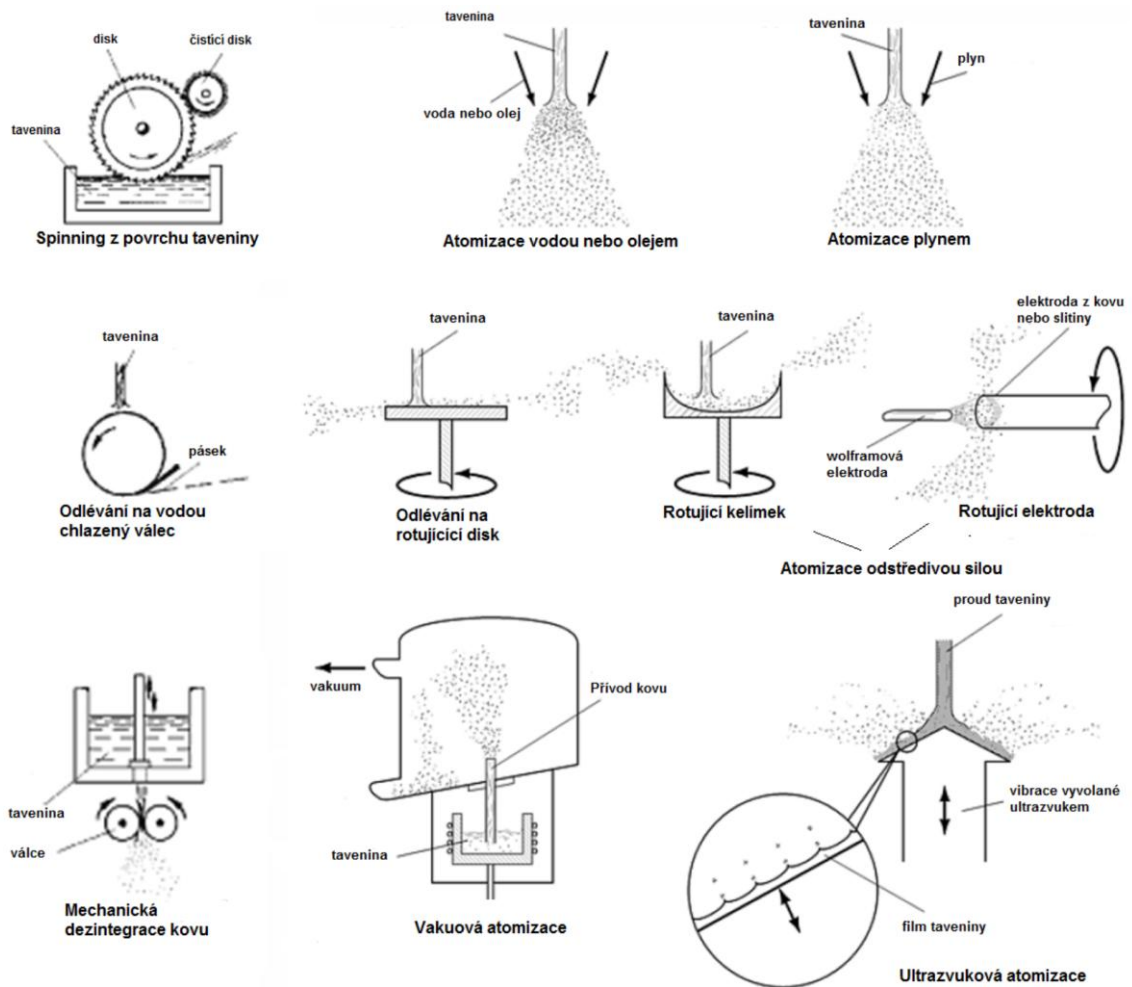
Podstatou mechanického legování je výroba kompozitů s rovnoměrnou distribucí složek. Proces spočívá v dlouhodobém mletí směsi prášků, ve kterém je hlavní složkou tvárná matrice. Vlivem intenzivní vysokoenergetické interakce mezi mlecími tělesy a práškem dochází k opakované plastické deformaci, lomu a opětovnému spojení (svaření) částic. Výsledkem je implementace jemných disperzoidů do objemu matrice. Tento proces umožňuje přípravu metastabilních materiálů v nanometrickém rozsahu. Tento proces může vyvolat chemické reakce v závislosti na použité směsi [22].

Nevýhodou mechanické výroby prášků je potenciální kontaminace ze samotného procesu mletí, kdy dochází k uvolňování materiálů z mlecích těles či stěn mlýnu [23].

### 2.9.1.2 Fyzikálně-mechanické technologie

Hlavním z těchto způsobů výroby práškových kovů a slitin je rozstříkávání neboli atomizace. Podstatou atomizace je působení tlakového plynu, proudu tekutiny nebo odstředivé síly na tekutý kov. Vzniklé kapky tuhnou vlivem prudkého ochlazení v atomizačním médiu. Čím větší je teplota taveniny a mechanická energie působící na taveninu, tím větší je podíl jemného prášku. Rychlé ochlazení taveniny umožňuje kvalitní distribuci složek slitiny v částicích, které by se jinak kvůli rozdílné hmotnosti odměšovali [22].

Výhodami atomizovaných prášků jsou tedy uniformní složení, kontrola nad tvarem, velikostí a strukturou částic, vyšší čistota a nízké náklady na výrobu [23]. Různé metody atomizace jsou znázorněny na obrázku 7.



Obrázek 7: Schématické znázornění různých způsobů atomizace [22]

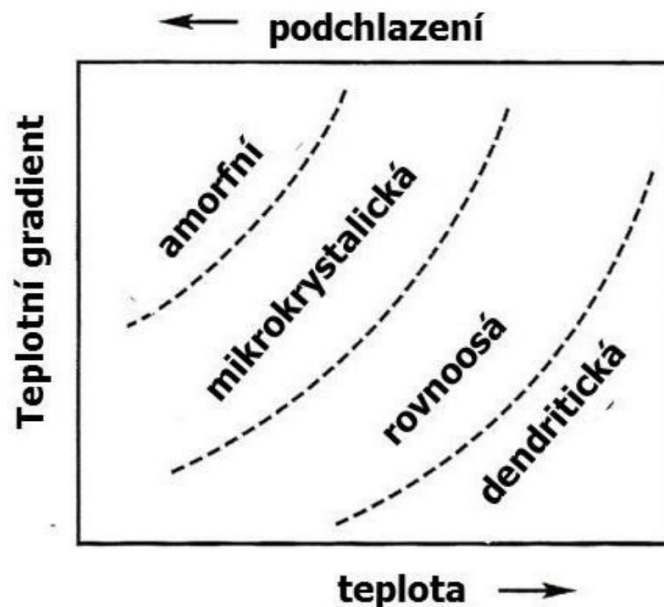
## 2.9.2 Legování prášků

Legování prášku má vliv na jednotlivé fáze procesu zpracování a jsou hlavně patrné na vlastnostech konečného výrobku. Existuje několik způsobů legování:

1. Mechanické mísení komponent slitiny – dobře lisovatelná směs s možností snadné změny chemického složení. Dochází k vyšší segregaci a prašnosti. Metoda vhodná pro výrobky s nízkými nároky na pevnost.
2. Předlegované prášky – příprava atomizací taveniny a mechanickým legováním (potlačení segregáčních jevů). Vyšší tvrdost vlivem legur zhoršuje lisovatelnost. Jsou vhodné pro homogenní polotovary.
3. Částečně (difuzně) legované prášky – příprava mísením čistých nebo předlegovaných prášků s následným difuzním žíháním. Mají dobrou lisovatelnost a nízkou segregaci.
4. Hybridní prášky – příprava mísením předlegovaných prášků s čistými pro dosažení požadovaného chemického složení [22].

## 2.9.3 Mikrostruktura prášků

Prášky připravené rychlým ochlazením (např. atomizace) mají jinou strukturu než materiály připravené za rovnovážných podmínek krystalizace. Takto vzniklé prášky mohou obsahovat nové fáze i amorfní struktury, viz obrázek 8. Vyznačují se menšími rozměry v mikrostruktuře, nerovnovážným složením a nízkou segregací [22].



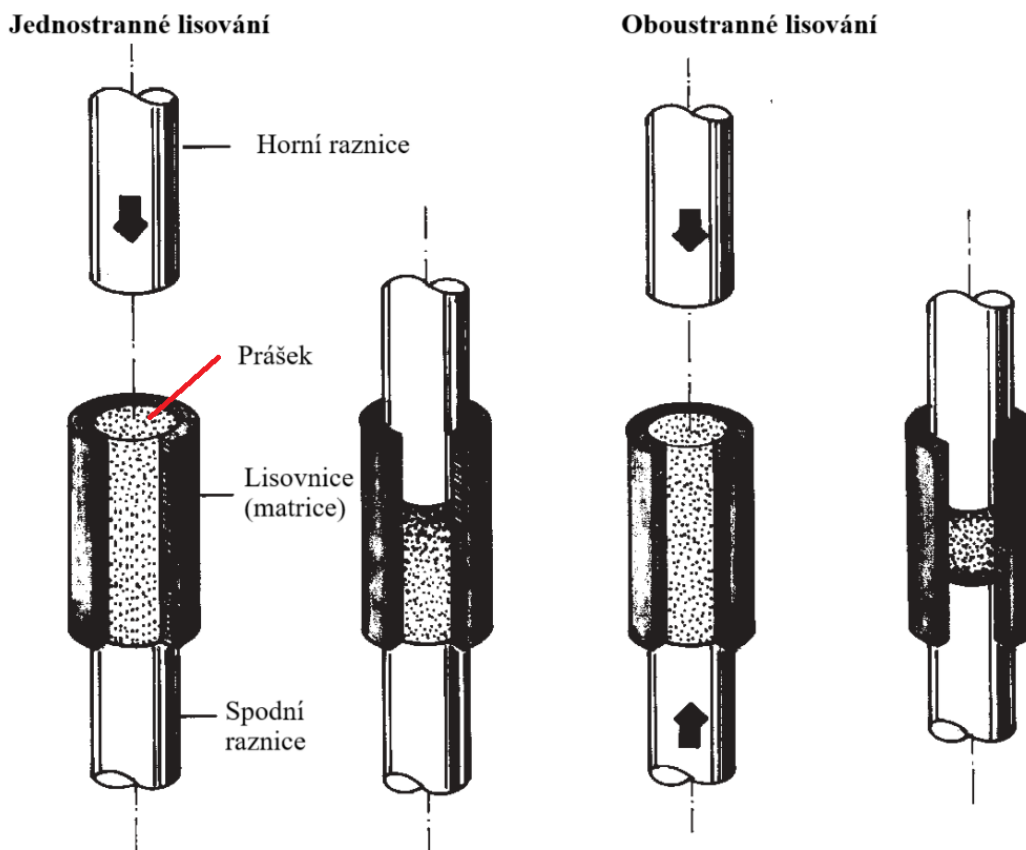
Obrázek 8: Vliv podchlazení a teplotního gradientu na vznik různé struktury částic [22]

## 2.9.4 Zhutňování práškových kovů

Abychom získali z prášku určitý tvar, tak je nutné jej nejprve zhutnit. Metody zhutňování práškových kovů můžeme rozdělit do dvou skupin. První skupinou je beztlaké zhutňování, kdy dochází pouze k volnému zásypu, střešení či vibračnímu zhutnění. Druhou skupinou je zhutňování pomocí statického nebo dynamického tlaku při pokojové či zvýšené teplotě. Druhá z metod nám obvykle zajistí i dostatečnou pevnost pro následnou manipulaci. Největší technické uplatnění má lisování v maticích. To se provádí obvykle při tlaku 350 až 700 MPa. Při lisování dochází k uspořádání částic a zaplnění dutin. V důsledku plastické deformace se zvětšuje kontakt a adheze mezi částicemi [22], [23], [24].

### 2.9.4.1 Lisování za studena

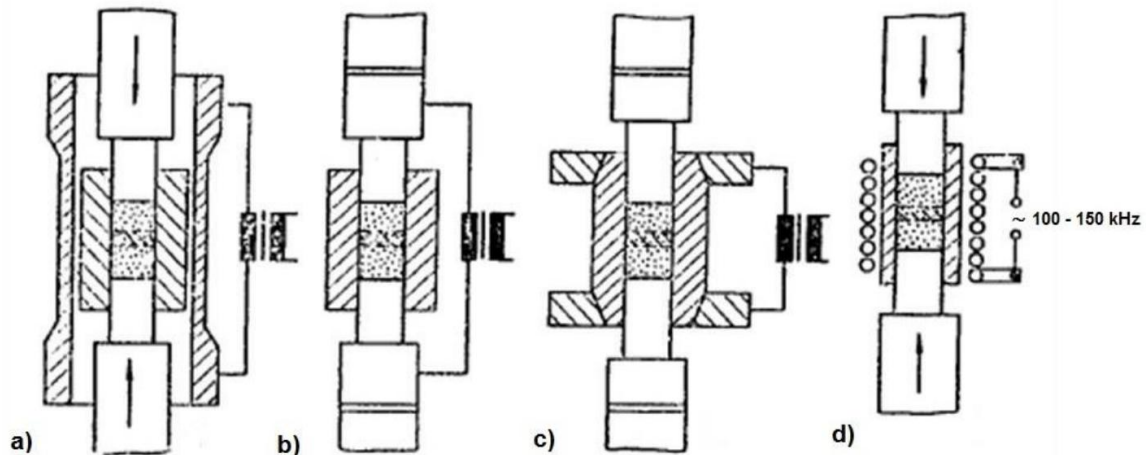
Při lisování za studena v matici je možné využít jednostranného či oboustranného lisování. To znamená, že na prášek působíme tlakem z jedné nebo dvou stran, viz obrázek 9. Jednostranné lisování způsobuje vyšší hustotu vylisku v blízkosti místa působení tlaku, proto se obvykle upřednostňuje oboustranné lisování, které umožňuje rovnoměrnější rozložení tlaku. Ani tak se ale nevyhneme tření prášku se stěnami matrice, které snižuje uniformitu vylisku. K lisování je možné použít různé druhy lisů [23].



Obrázek 9: Schéma jednostranného a oboustranného lisování [23]

### 2.9.4.2 Lisování za tepla

Zde při lisování probíhá zároveň i ohřívání prášku či lisovacího nástroje, viz obrázek 10. Kromě formování prášku tedy probíhá i proces slinování. Při lisování do 600 °C se využívá nástrojů z žárovevné oceli, při vyšší pak keramika či grafit (až 3000 °C). Při teplotách nad 800 °C se používá přímý ohřev nástroje nebo výlisku. Aby se zamezilo oxidaci prášku, je nutné zařízení umístit do inertní atmosféry. Tato technologie je vhodná pro obtížně lisovatelné prášky nebo prášky které špatně slinují. Nevýhodou je vyšší opotřebení matric [22].



Obrázek 10: Schéma zařízení k lisování za tepla: a) nepřímý ohřev ohřívací trubkou či spirálkou; b) přímý ohřev průchodem proudu přes razníky; c) přímý ohřev matrice; indukční ohřev matrice nebo výlisku [22]

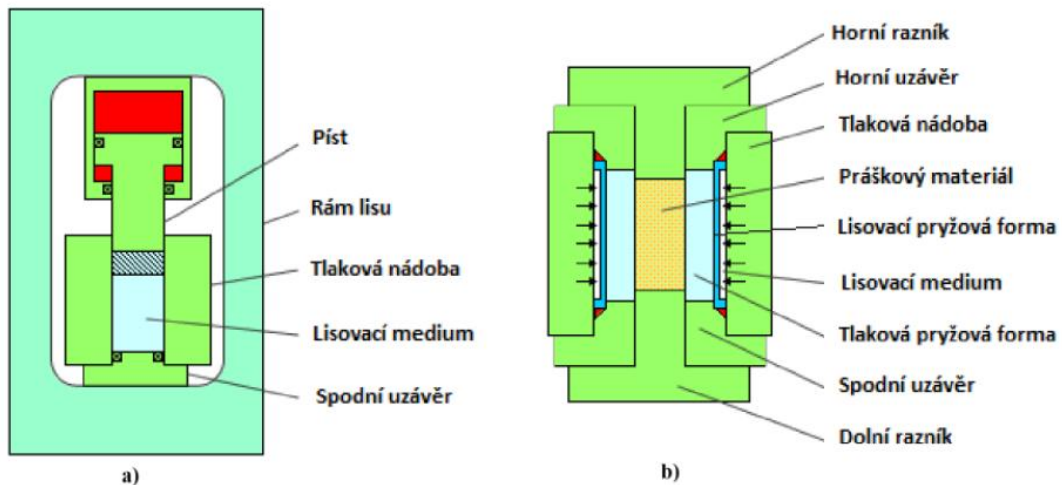
### 2.9.4.3 Izostatické lisování za studena

Při izostatickém lisování za studena (CIP) se prášek uzavře do elastického pouzdra, na které následně působí tlak přenášený plynem či kapalinou. Je možné dosáhnout tlaku až 1400 MPa, standartně se ovšem provádí do 350 MPa. Při této metodě se odstraní tření mezi práškem a stěnami formy. Tlak je rovnoměrně rozložen, díky čemuž je hustota výrobku uniformní. Z konstrukčního hlediska existují dvě koncepce – s mokrým pouzdrém a suchým pouzdrém. Oba systémy jsou znázorněny na obrázku 11.

V systému s mokrým pouzdrém se plní elastická forma práškem mimo vysokotlakou nádobu. Následně je forma utěsněna a vložena do pracovního prostoru, kde dojde k vylisování do požadovaného tvaru izostatickým tlakem kapaliny.

V systému se suchým pouzdrém se prášek plní do pružné trubice spojené s lisovací komorou. Po uzavření je tlak přenášen kapalinou obklopující pružné těleso. Systém se suchým pouzdrém poskytuje vyšší lisovací výkon.

Výhodou CIP je možnost vyrobit komplexní tvary. Mezi nevýhody patří náročnější kontrola rozměrů výlisku, hrubší povrch výlisku a nižší živostnost elastických pouzder oproti kovovým [22], [23].



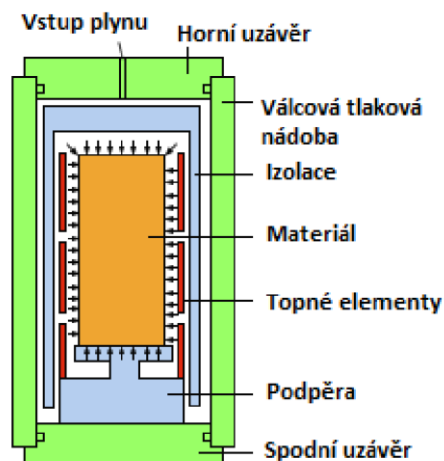
Obrázek 11: Schéma CIP – a) s mokrým pouzrdem; b) se suchým pouzrdem [22]

#### 2.9.4.4 Izostatické lisování za tepla

Izostatické lisování za tepla (HIP), viz obrázek 12, se provádí při teplotách až 2000 °C. Při této metodě je v tepelně izolované tlakové nádobě instalováno ohřívací zařízení. Izolace je důležitá zejména za účelem udržení pevnostních vlastností ocelové nádoby. Jako přenosové médium se používá argon a obvykle se pracuje s tlaky do 200 MPa.

Prášek se umístí do pouzdra a odplyní vakuováním. Hermeticky uzavřené pouzdro je vloženo do pracovního prostoru lisu. Po vylisování je pouzdro odstraněno obráběním nebo loužením v kyselině.

Technologie je vhodná pro nástrojové oceli, slitiny Ti a superslitiny. Výhodou je nízká výsledná pórovitost výrobku [22].

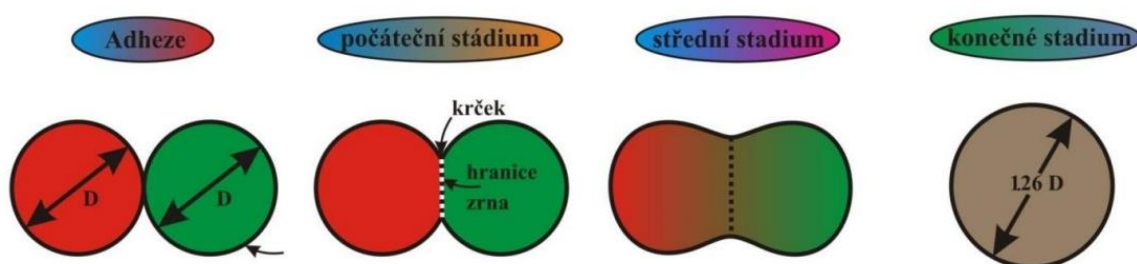


Obrázek 12: Schéma HIP [22]

## 2.9.5 Slinování práškových kovů

Slinování (či spékání) je proces, kdy dochází k převodu materiálu z práškového stavu s velkým měrným povrchem do stavu kompaktního, aniž by bylo dosaženo teploty tání (znázorněno na obrázku 13). Dochází k zvýšení pevnosti a snížení pórovitosti. Jednosložkové systémy se běžně slinují za teploty 0,6 až 0,75 teploty tání. Vícesložkové se slinují při teplotách blízkých nebo o něco vyšších, než je teplota tání složky s nejnižší teplotou tání [22]. Vlivem těchto zvýšených teplot dochází k tomu, že přítomné částice se chemicky spojí v souvislé těleso. Během slinování může docházet k zhuštění či smrštění slinovaného tělesa. Není to ovšem pravidlem a může docházet i ke slinování bez rozměrových změn tělesa, což je obvykle žádoucí [23].

Proces slinování může být jednostupňový nebo vícestupňový. Pokud jsou požadavky na pevnost nízké, stačí jednostupňové slinování bez dalších zhutňovacích operací. Při vyšších požadavcích na pevnost může následovat dodatečné zhutňování a spékání za účelem zvýšení hustoty, pevnosti a tažnosti. Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, může být využito kombinace tepelně-mechanického zpracování jako je lisování za tepla nebo HIP. V případě lisování bez tlaku je hnací silou slinování zmenšení celkové povrchové energie [22].



Obrázek 13: Schematické znázornění procesu slinování na dvou sférických částicích [22]

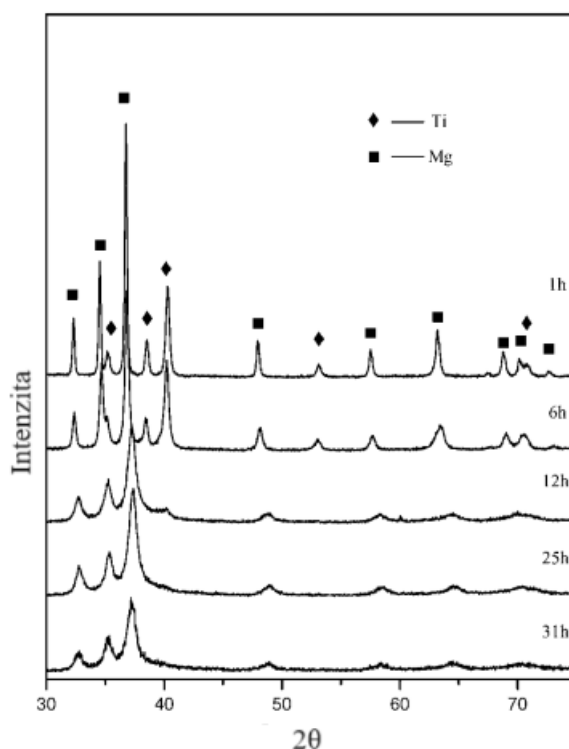
Široce používaná varianta slinování spočívá ve vytvoření kapaliny během slinovacího cyklu. Slinování s kapalnou fází se používá u slitin a kompozitů, které se taví při různých teplotách. V typickém případě jsou pevná zrna rozpustná v kapalině. Tato rozpustnost způsobuje, že kapalina smáčí pevnou látku a vytváří kapilární sílu, která přitahuje zrna k sobě. Vysoká teplota zároveň změkčuje pevnou látku, což dále napomáhá zhušťování. S kapalinami jsou spojeny vysoké rychlosti difúze, které umožňují rychlé slinování nebo nižší teploty slinování [25].

Velmi důležitá je během slinování okolní atmosféra, jelikož většina kovů technického významu reaguje s plyny z okolí již při pokojové teplotě. Tato reaktivita je umocněna s rostoucí teplotou. V procesu slinování je tedy obvykle nutné využívat ochranné atmosféry, která zabrání oxidačním procesům u slinovaných práškových kovů. Redukcí oxidů může atmosféra vytvářet vysoce mobilní atomy kovů. Plyny z atmosféry mohou také vstupovat do spékaného tělesa přes propojené póry. Plyn zachycený v uzavřených pórech může bránit smršťování těchto pórů. Atomy plynu mohou rovněž difundovat do kovu a tvořit sloučeniny. Mezi používané atmosféry se řadí vodíková (redukční), uhlovodíková, dusíková, argonová a heliová, přičemž vždy záleží na konkrétním zařízení a slinovaném materiálu. V některých aplikacích je vhodné využít vakuum, čímž se odstraní výše zmíněné nevýhody plynů, a také je často ekonomičtější, než plyn v lahvích [23].

## 2.10 Současný stav výzkumu

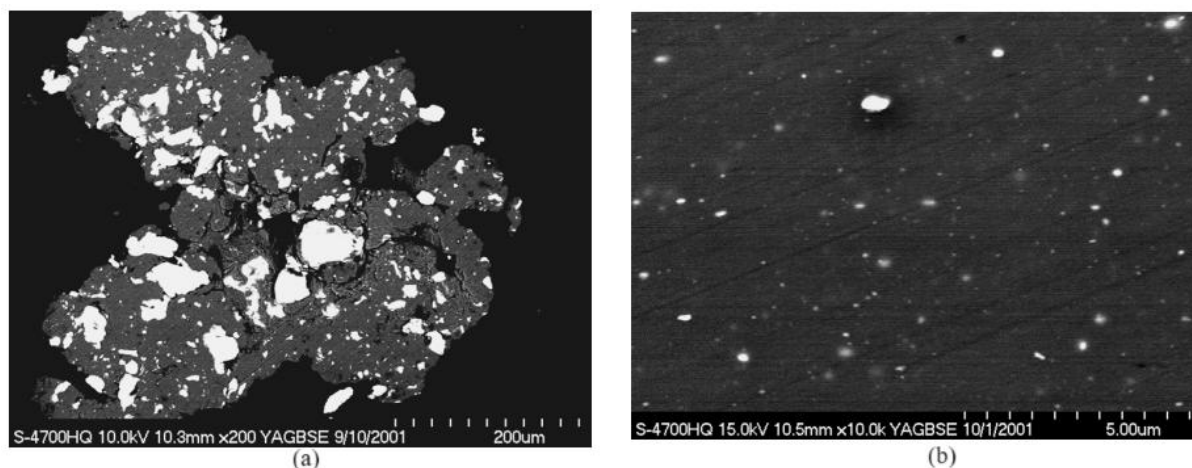
Liang a Schulz ve své práci [10] zabývají přípravou Mg-Ti slitin mechanickým legováním. Jako výchozí materiály použili komerčně vyráběný titanový prášek s čistotou přes 99 % a hořčíkový prášek s čistotou přes 99,8 %. Mechanické legování bylo provedeno pomocí kulového mlýnu v ochranné argonové atmosféře. Mlecí nádoba i tělesa byla vyrobena z oceli. Poměr hmotnosti mlecích těles a prášku byl 10:1. V různém časovém intervalu bylo odebíráno malé množství prášku za účelem sledování strukturních změn. Vzorky byly zkoumány pomocí XRD, DSC a SEM.

Na obrázku 14 je možné sledovat jednotlivé difrakční křivky pro různé časy. Po 1 hodině legování byly dobře viditelné všechny píky pro Mg i Ti. Píky obou fází se ovšem s dobou mletí snižují, přičemž po 25 h už není patrný žádný pík náležící Ti. To naznačuje rozpuštění Ti v Mg.



Obrázek 14: XRD spektra Mg-20 at. % Ti mechanicky legovaného různou dobu [10]

Na obrázku 15 byla pozorována přítomnost Ti (bílá barva) pomocí zpětně odražených elektronů. Je patrné rozpouštění Ti, ale i po 31 h mletí jsou stále přítomny jemné částice Ti.



Obrázek 15: Snímek SEM Mg-20 at. % Ti mechanicky legované po dobu 1 h (a) a 31 h (b) [10]

Z mřížkových parametrů zjistili obsah okolo 8 at. % v Mg-10Ti a 12,5 at. % v Mg-20Ti rozpuštěného v Mg ve formě tuhého roztoku. Ten byl relativně stabilní při teplotách pod 250 °C, ale při 300 °C docházelo k rychlému rozkladu. Hydrogenace urychlovala rozklad fází, vznikala  $MgH_2$  a  $TiH_2$ .

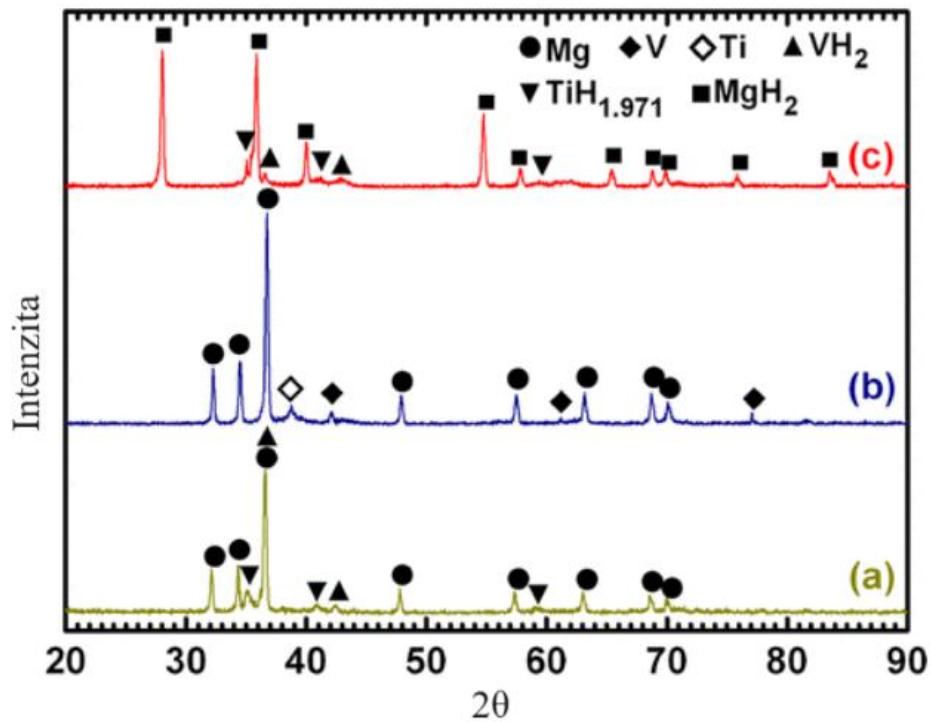
Liu a kolektiv se v publikaci [26] zabývají přípravou Mg-Ti-V nanokompozitu vhodného k uchování vodíku.

V první fázi připravili slitinu  $Ti_{50}V_{50}$  roztavením pomocí obloukového výboje v argonové atmosféře (0,1MPa). Použitý výchozí Ti a V dosahovali >99,9% čistoty. Následně byl připraven nanokompozit Mg-Ti-V za použití 15 g Mg o >99,9% čistotě a 10 g  $Ti_{50}V_{50}$  slitiny. To bylo provedeno v prostředí Ar a  $H_2$  (0,05 MPa). Během zpracování byl proud udržován na 260 A. Nanočástice byly shromážděny po pasivaci směsí argonu a vzduchu. Stejnou metodou byly připraveny i nanočástice samotného Mg.

V Sievertsově aparátu otestovali absorpci a desorpci vodíku. Před měřením bylo 100 mg Mg-Ti-V nanokompozitu zahřáto na 673 K v plynném vodíku (4 MPa) a ve vakuu ( $10^{-3}$  Pa), aby proběhl jeden cyklus absorpce/desorpce. Následně byl tento systém zahříván na teplotu 373, 473, 523, 573, 623 a 673 K. Hydrogenace zde probíhala v plynném vodíku (4 MPa) a následná dehydrogenace evakuováním komory na 100 Pa. Stejný postup byl proveden i pro nanočástice Mg. Vzorčky byly analyzovány pomocí XRD, TEM a EDS.

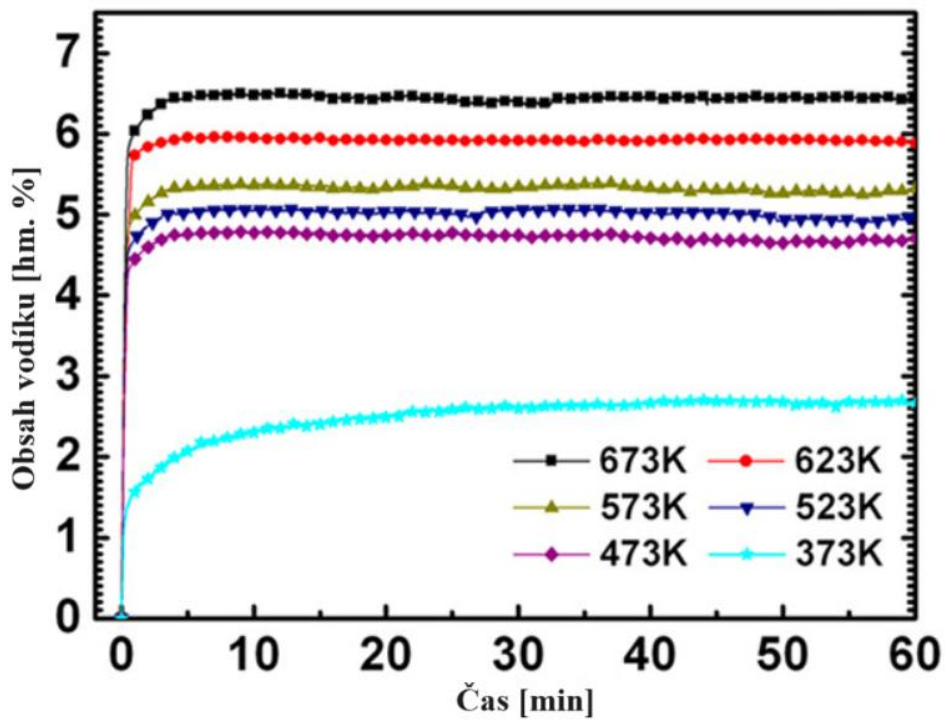
Pomocí TEM zjistili, že Ti a V zmenšuje nanočástice Mg z průměrně 155 nm na částice o velikosti přibližně 23 nm. EDS ukázala, že nanokompozit obsahuje 9,6 hm. % Ti a 2,9 hm. % V.

XRD analýza ukázala (viz obrázek 16, křivka a), že výchozí nanokompozit se skládá převážně z  $\alpha$ -Mg a malého množství  $TiH_{1,971}$  a  $VH_2$ . Po jednom cyklu hydrogenace/dehydrogenace (křivka b) došlo k úplné přeměně  $MgH_2$  na  $\alpha$ -Mg,  $VH_2$  na V a  $TiH_{1,971}$  překvapivě na Ti, jelikož jiné studie uvádějí rozklad při této teplotě pouze na  $TiH_{1,5}$ , což by mohlo být způsobeno katalytickou funkcí částic V. Při hydrogenaci (křivka c) se Mg mění na  $MgH_2$ , Ti a V na  $TiH_{1,971}$  a  $VH_2$



Obrázek 16: Připravený nanokompozit (a), po hydrogenaci/dehydrogenaci při 673 K (b), po hydrogenaci při 4 MPa a 673 K (c) [26]

Částice Mg absorbují pouze 1,5 hm. % H<sub>2</sub> za 2 h při 673 K. Nanokompozit Mg-Ti-V dosáhl pozoruhodných absorpčních vlastností, viz obrázek 17.



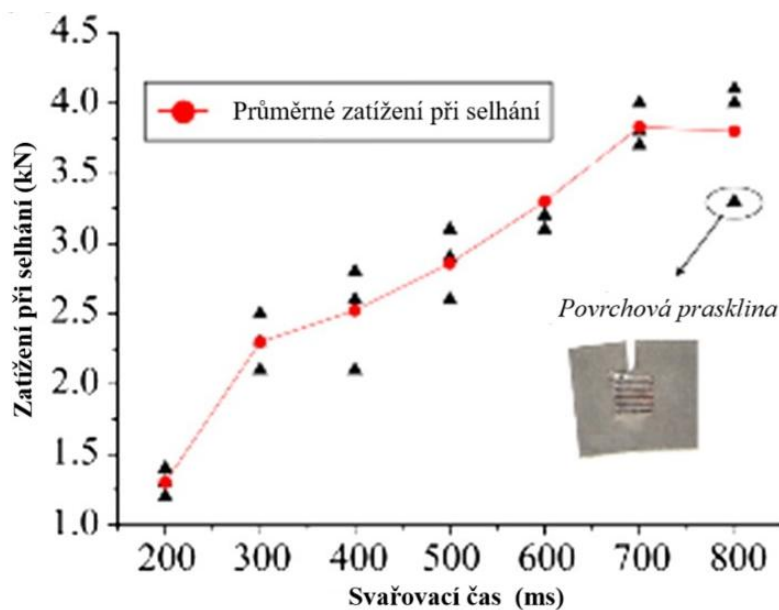
Obrázek 17: Křivky hydrogenace při 4 MPa [26]

Ren a kolektiv ve své studii [27] zkoumali spojování hořčkových a titanových slitin za pomoci ultrazvukového bodového svařování. Jeden z popsaných problémů svařování těchto odlišných slitin je tvorba velkého množství tvrdých a křehkých intermetalik systému Al/Mg a Al/Ti, které ovlivňují celkové mechanické vlastnosti. Výše zmíněná metoda svařování by tvorbu těchto intermetalik efektivně snižuje.

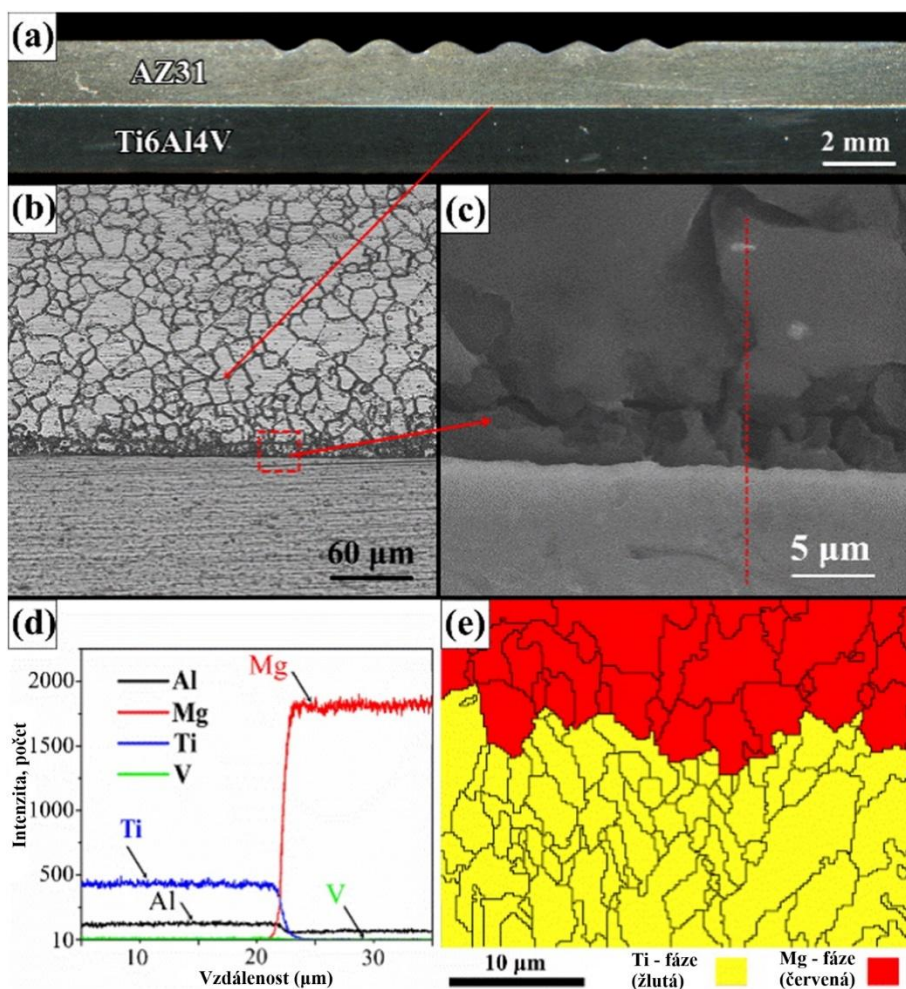
Pro svařování byli vybrány 1,5 mm tlusté plátky hořčkové slitiny AZ31B a titanové slitiny Ti6Al4V. Vzorky byly 80 mm dlouhé a 25 mm široké, před svařováním byly obroušeny smirkovým papírem. Byly očištěny etanolem, následně acetonem a vysušeny. Svařování probíhalo na ploše o rozměrech 10 × 10 mm za podmínek svíracího tlaku 0,35 MPa, frekvence 20 kHz a amplitudě 30 μm. Čas svařování byl v rozmezí 200 až 800 ms s intervaly po 100 ms.

K posouzení mechanické pevnosti spojů a určení optimálních podmínek svařování byly provedeny tahové zkoušky ve smyku. Vzniklé lomové plochy byly analyzovány pomocí OM, SEM, EDS, EBSD a EPMA.

Na obrázku 18 je možno pozorovat, že křivka zatížení při selhání se stabilizuje nad 600 ms svařování. Obrázek 19 zobrazuje příčný řez svárem v čase 700 ms. Přestože hořčík a titan obtížně reagují, bylo dosaženo kvalitního spoje. Při svařování v čase 300 až 600 ms odpovídá mikrostruktura hořčkové slitiny základnímu kovu. Svařovací čas 600 až 700 ms vyvolává změny mikrostruktury hořčkové slitiny v centru svaru. Část obrázku (e) naznačuje, že nedošlo ke vzniku reakční vrstvy mezi Mg a Ti. Výsledky EDS analýzy ukazují, že lom nastává v hořčkové fázi spoje.



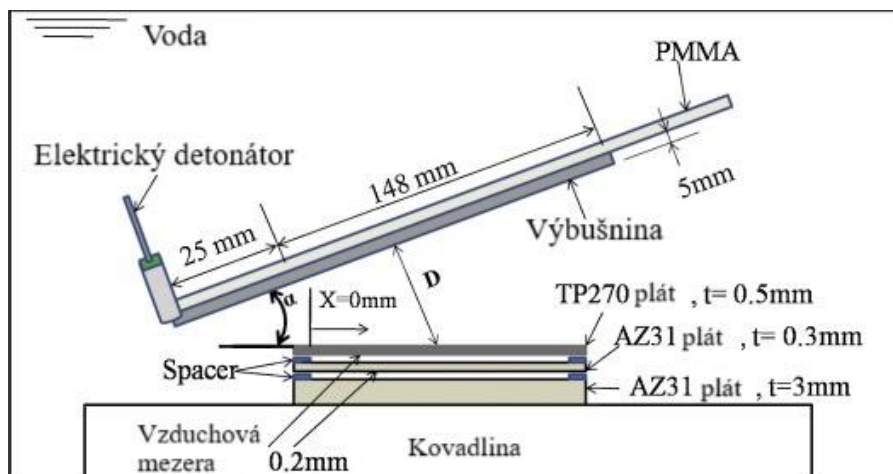
Obrázek 18: Pevnost spoje Mg/Ti [27]



Obrázek 19: Morfologie Mg-Ti svaru; (a) příčný řez, (b) zvětšení 200×, (c) zvětšení 5000×, (d) výsledek EBSD [27]

Zjištění částečně roztavených a lokálně zjemněných zrn hořčikové slitiny ve svaru způsobuje částečné roztavení hořčikové slitiny během svařování. Toto zjištění se opírá i o změřenou teplotu, která dosahovala až 563 °C při 800 ms svařování. Hliník se na fázovém rozhraní koncentruje a v tomto případě pomáhá v tavení. Také reaguje jak s Mg tak s Ti, čímž umožňuje metalurgické spojení obou slitin. Hliník vysrážený z Mg fáze tedy funguje jako most mezi dvěma nesoudržnými slitinami.

Habib a kolektiv se ve své práci [28] zabývají svařováním titanu a hořčikové slitiny AZ31 explozí pod vodou. Schéma experimentu je znázorněno na obrázku 20. Délka plátků byla 70 mm. V experimentu se v jednotlivých pokusech měnil úhel  $\alpha$  a vzdálenost D, viz tabulka 2. Pro úhel 20° byly otestovány 2 druhy prostředního plátku AZ31 – deformačně zpevněný a žíhaný. Rozhraní bylo pozorováno v různých vzdálenostech X. Výbušnina měla složení 65 hm. % pentritu a 35 hm. % parafinu.



Obrázek 20: Schéma experimentu [28]

Tabulka 2: Proměnné v experimentu [28]

Číslo vzorku	$\alpha$	D (mm)	Prostřední plátek AZ31
1		35	Výchozí stav –
2	20°	45	deformačně
3	30°	35	zpevněný
4		35	Žíhaný (260 °C;
5	20°	45	1,5h)

U vzorku číslo 1 byla na rozhraní pozorována přítomnost roztavené oblasti ve vzdálenosti  $X = 5$  mm o velikosti přibližně  $10 \mu\text{m}$ . Spojení bylo dostatečně pevné, vydrželo následné řezání a leštění. Vzorek 2 nevykazoval žádné tavení. U vzorku 3 došlo k dobrému spojení rozhraní ve vzdálenostech  $X = 5$  až  $30$  mm, od vzdálenosti  $X = 45$  mm došlo k separaci. U vzorku 4, kde byl použit žíhaný plátek, došlo k vytvoření velkého množství roztavených oblastí, většího než u vzorku 1. U vzorku 5 nebyla tavenina na rozhraní přítomna.

Na rozhraní Ti a Mg byla změřena vyšší tvrdost způsobená pravděpodobně deformací materiálu, nicméně tvrdost nenaznačuje tvorbu intermetalik. Pomocí EPMA bylo zjištěno, že v roztavených oblastech byla zvýšená přítomnost kyslíku.

Yu a kolektiv ve své studii [29] zabývají žíháním směsi nanokrystalické slitiny AZ31 (průměrná velikost zrna  $95 \text{ nm}$ ) s přidávkem  $18 \text{ hm. \% Ti}$ . Tento výchozí materiál ve formě prášku měl dle XRD rozpuštěný v Mg matrici veškerý Al a  $0,72 \text{ at. \% Ti}$ . Prášek byl lisován za studena při  $1500 \text{ MPa}$ . Kompaktní materiál byl následně žíhán v elektrické odporové peci při teplotách  $300, 325, 350, 375$  a  $400 \text{ °C}$  po dobu  $30, 60, 120, 180$  a  $300$  minut. Rychlost ohřevu byla  $10 \text{ K/min}$ . Ochlazování probíhalo za pokojové teploty.

Žíhání vyvolalo zhrubnutí zrna, změny v tuhých roztocích a fázové přeměny. Velikost zrn rostla s teplotou a časem žíhání. Pro  $300$  minut v teplotním rozsahu rostla na průměrnou velikost  $120, 138, 153, 176$  a  $200 \text{ nm}$ . Tyto hodnoty poukazují na významnou stabilitu zrn v porovnání s jinými nanokrystalickými Mg slitinami. Obsah tuhého roztoku Ti v Mg matrici

se s teplotou snížil od 0,71 do 0,46 at. %, část tedy precipitovala. Rozměry zrn Ti fáze se vlivem žíhání významně nezměnily. Mikrotvrдость materiálu se žíháním snížila vlivem růstu velikosti zrn.

Buha se ve své studii [30] zabývá systémem Mg-Zn-Ti. K tomu použil ternární slitinu Mg-Zn-Ti a binární Mg-Zn. Slitiny byly připraveny v indukční peci v ochranné argonové atmosféře a následně vylity do formy. U obou slitin byla provedena homogenizace a tepelné zpracování v roztoku. Složení a zpracování slitin je uvedeno v tabulce 3. Stárnutí při teplotách 70, 95 a 160 °C bylo provedeno v olejových lázních. U vzorků byla změřena mikrotvrдость a provedena analýza pomocí SEM, EDS, TEM A HRTEM.

Tabulka 3: Složení slitin a jejich tepelné zpracování (po homogenizaci a zpracování v roztoku proběhlo kalení do studené vody) [30]

Složení slitiny	Homogenizace	Zpracování v roztoku	Stárnutí
Mg-2,8Zn (at. %); Mg-7Zn (hm. %)	335 °C; 96 h	340 °C; 5 h	Při 160 °C a při pokojové teplotě
Mg-2,4Zn-0,4Ti (at. %); Mg-6Zn-0,8Ti (hm. %)	340 °C; 24h	340 °C; 4 h	Při 160 °C, 70 °C, 95 °C a při pokojové teplotě

Autor v této studii zjistil, že rozpustnost Ti v tuhém hořčíku za přítomnosti Zn je minimálně o řád vyšší než bez přítomnosti Zn. Částice ve slitině Mg-Zn-Ti jsou složením a morfologií podobné eutektické fázi Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub> a mohou obsahovat až přibližně 0,1 % Ti. Nejvyššího stupně zpevnění u slitiny Mg-Zn-Ti lze dosáhnout stárnutím při 70 °C po dobu kratší než 3 týdny, což odpovídá binárním slitinám Mg-Zn. Mikrostruktura vzniklá stárnutím při 70 °C se skládala nejméně z pěti různých typů precipitátů.

Zhang a kolektiv se v článku [31] zabývají slitinou Zn-3Mg-1Ti připravenou pomocí ultrazvuku. Jako výchozí materiál použili ingoty čistého (99,995 %) zinku a hořčíku. Tyč z čistého titanu o průměru 30 mm a délce 130 mm byla použita jako tyč pro ultrazvukové vysílání. Ultrazvuková tyč byla přehřáta při 660 °C po dobu 60 s v roztaveném zinku. Současně bylo určité množství hořčíku rozpuštěno v tavenině zinku při 600 °C v ochranné argonové atmosféře. Tavenina Zn-Mg byla ošetřena ultrazvukem po dobu 60 s při frekvenci přibližně 19000 Hz. Po ultrazvukovém zpracování byla tavenina Zn-Mg-Ti nalita do ocelové formy. Pro srovnání byla ultrazvukem zpracována i tavenina čistého zinku, aby se získala slitina Zn-Ti. Chemické složení těchto slitin bylo určeno pomocí XRF, viz tabulka 4.

Tabulka 4: Složení vzorků dle XRF [31]

Vzorek	Mg (hm. %)	Ti (hm. %)	Zn (hm. %)
Zn-1Ti	0	1,01	Zbytek
Zn-3Mg-1Ti	3,03	0,94	Zbytek

Mikrostruktura vzorků byla zkoumána pomocí OM, SEM, EDS a TEM. Slitina Zn-3Mg-1Ti se skládá převážně z laminárních a tyčinkovitých eutektických směsí. Autoři usuzují, že eutektické směsi jsou složeny z  $\alpha$ -Zn a  $Mg_2Zn_{11}$ , fáze bohatá na Ti může být  $TiZn_{16}$ .

Mechanické testy zahrnovaly měření mikrotvrdomosti a zkoušku v tlaku. Pevnost v tlaku a mikrotvrdomost slitiny Zn-1Ti dosahují hodnot 265,1 MPa a 71,3 HV. Slitina Zn-3Mg-1Ti dosahuje 625,1 MPa a 226,4 HV. Výsledky ukazují, že slitina Zn-3Mg-1Ti má vynikající pevnost v tlaku a mikrotvrdomost. Plasticita slitiny Zn-3Mg-1Ti je však nízká. To může souviset s tvorbou intermetalické sloučeniny ( $Mg_2Zn_{11}$ ) ve slitině.

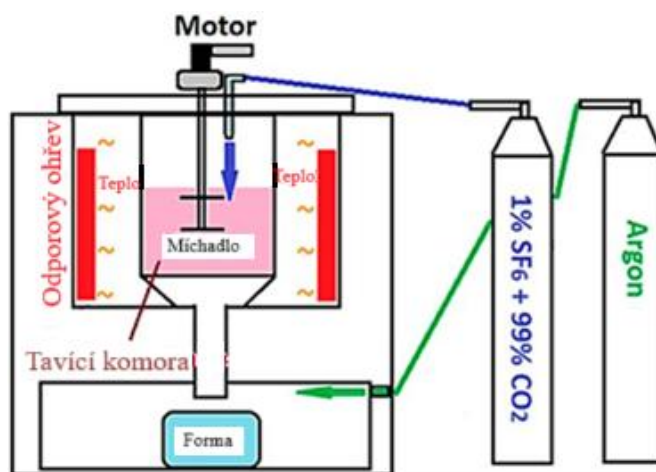
Dále provedli potenciodynamická měření v Hankově roztoku při 37 °C. Korozní potenciál slitiny Zn-3Mg-1Ti je blízký koroznímu potenciálu slitiny Zn-1Ti, ale nižší než u čistého Zn. Korozní rychlost slitiny Zn-3Mg-1Ti (78,5  $\mu\text{m}/\text{rok}$ ) je vyšší než u čistého Zn (35,1  $\mu\text{m}/\text{rok}$ ) a nižší než u slitiny Zn-1Ti (145,9  $\mu\text{m}/\text{rok}$ ).

Ke zjištění cytotoxicity vzorků byly použity fibroblasty myši. Výsledky naznačují, že biokompatibilita slitiny Zn-3Mg-1Ti je lepší než u slitiny Zn-1Ti a čistého Zn.

Huang a kolektiv ve své práci [32] připravovali kompozit skládající se z čistého Mg a Zn a slitiny TiAl6V4, složení uvedeno v tabulce 5. Schéma pece, ve které probíhala příprava slitin gravitačním litím je na obrázku 21. Kelímek byl zahřát na 400 °C a následně do něj byly vpuštěna směs  $SF_6$  a  $CO_2$  jako ochranný plyn. Po dosažení 650 °C byl použit argon. Při 760 °C bylo zapnuto míchadlo po dobu 10 minut. Tavenina byla následně vylita do formy. Následně bylo provedeno tepelné zpracování při 150 °C po dobu 24 h.

Tabulka 5: Složení směsí [32]

Slitina	Mg (hm. %)	Zn (hm. %)	Ti (hm. %)
1	96	4	0
2	95	4	1
3	93	4	3



Obrázek 21: Schematické znázornění pece [32]

Vzorky byly analyzovány pomocí SEM, EDS a XRD. Zde bylo zjištěno, že Zn precipitoval na hranicích zrn. Zinek precipitoval z Mg matrice, zvláště výrazně to bylo pozorováno u tepelně zpracovaných vzorků. Hliník difundoval na hranici zrn slitiny titanu, zatímco Ti a V zůstal v objemu. Dle XRD zjistili, že krystalová struktura zůstala tepelným zpracováním téměř nedotčena.

Mechanické zkoušky zahrnovali zkoušku pevnosti v tahu a měření mikrotvrdomosti. Nejvyšších pevností dosahovala slitina obsahující 1 % TiAl6V4 v nevytvrzené (211 MPa) i vytvrzeném (214 MPa) stavu. Obdobné výsledky byly i u tvrdosti (58 a 75 HV).

Elektrochemické testy se skládaly z OCP a EIS. Slitina s 1 % TiAl6V4 dosahovala nejvyššího potenciálu, což implikuje, že slitina je odolnější vůči oxidaci základních kovů Mg, Zn a Al.

Dále byly provedeny ponorové testy v Hankově roztoku. Slitina obsahující 1 % TiAl6V4 způsobila v roztoku po 14 dnech nejvyšší nárůst pH.

Pérez a kolektiv se v práci [33] zabývá stanovením mechanických vlastností kompozitu Mg-Ti (10 obj. %) při 25–300 °C. Materiál byl připraven práškovou metalurgií, konkrétně smícháním čistého titanového a hořčíkového prášku v planetovém mlýně po dobu 1 h a jejich následnou extruzí při teplotě 400 °C. Připravený materiál byl charakterizován pomocí OM, SEM, XRD a tahových testů.

Titan po extruzi vykazoval dvě morfologie: silně deformované protáhlé částice a nedeformované hrubé částice. Připravený kompozit projevoval při pokojové teplotě pevnost 160 MPa s prodloužením 8 %. Titanové částice zpevnily matrici přenosem zatížení, který se projevovalo lomem titanových částic. Kromě toho vedl postup trhlin skrze tvrdé titanové částice ke zvýšení tažnosti, protože šíření trhliny bylo zpožděno nebo dokonce zastaveno. Účinnost titanové výztuže klesala se zvyšující se teplotou.

V práci [13] byly prášky Ti a Mg smíchány pomocí vysokoenergetického kulového mlýna a následně byly tyto směsi za různých podmínek slinovány izostatickým lisováním za tepla (HIP), aby se získaly slitiny Ti-Mg s hmotnostním podílem Mg blízkým hranici rozpustnosti ( $x < 2$  hm. %).

Lisování probíhalo tlakem 1000 MPa po dobu 15 minut, slinování pomocí HIP probíhalo v argonové atmosféře při teplotě 800 °C a 1050 °C, při tlaku 193 MPa po dobu 1 až 2 hodin. Vzorky byly analyzovány pomocí OM, SEM, TEM, XRF a XRD.

Bylo prokázáno, že je možné získat slitiny Ti-Mg s nízkým množstvím Mg pomocí vysokoenergetického kulového mletí ve spojení s izostatickým lisováním za tepla, což nabízí nový způsob výroby metastabilní slitiny. Množství Mg zavedené do slitiny se blížilo uváděné hranici rozpustnosti. Mikrostruktura titanové slitiny a interakce v atomárním měřítku mezi Ti a Mg pak umožňují předpokládat, že za popsaných podmínek zpracování měl materiál blíže ke slitině než ke kompozitnímu materiálu.

### **3. CÍLE PRÁCE**

Cíle této diplomové práce jsou shrnuty takto:

- Literární rešerše v oblasti legování hořčíku s důrazem na legování titanem
- Provedení experimentu s cílem stanovit vliv legovacích prvků na rozpustnost titanu v hořčíkových slitinách
- Ověření složení slitin pomocí SEM/EDS a XRD metod a metalografie
- Vyhodnocení vlivu legur na rozpustnost titanu

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Přístroje a pomůcky

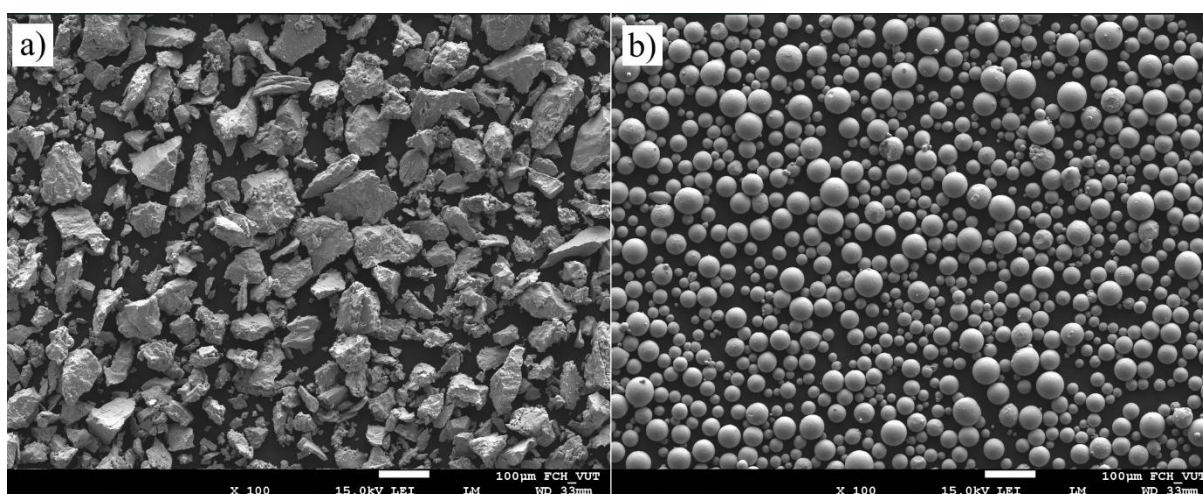
Glove box (Plas Labs)  
Univerzální testovací přístroj Instron 5985 (Instron)  
Laboratorní trubková pec (Classic)  
Metalografická bruska Tegramin-25 (Struers)  
Mikrotvrdoměr LM 248 AT (LECO)  
SEM JEOL JSM-7600F (JEOL) s EDS analyzátozem Ultim Max (Oxford)  
Rentgenový difrakční analyzátor SmartLab (Rigaku) s databází JCPDS PDF-4 (NIST)  
Plastové formy FixiForm (Struers)  
Ocelové lisovnice a lisovníky  
Laboratorní váhy  
Kompozitní brusné kotouče (Struers)  
SiC brusné kotouče  
Leštící plátna 3 a 1  $\mu\text{m}$  (Struers)

### 4.2 Použité chemikálie

Isopropanol (Nanobala)  
Ethanolový lubrikant Blue (Struers)  
Dvousložková pryskyřice Aka-Resin a tvrdidlo Aka-Cure Slow (Struers)

### 4.3 Experimentální materiál

Jako experimentální materiál byly použity hořčík, titan, slitina titanu TiAl6V4 a zinek, všechny ve formě prášku od společnosti Goodfellow Cambridge Limited. Snímky ze SEM jsou zobrazeny na obrázku 22.



Obrázek 22: Snímky ze SEM – a) čistý Ti; b) slitina TiAl6V4

## 4.4 Postup

### 4.4.1 Příprava směsí prášků

Bylo připraveno několik směsí kovových prášků, viz tabulka 6. Práce s kovovými prášky probíhala v glove boxu v inertní dusíkové atmosféře, aby bylo zabráněno oxidaci kovových prášků vlivem vzdušného kyslíku. Kovové prášky byly naváženy v plastovém kelímku, přičemž celková hmotnost směsi byla vždy 10 g. Následně byl prášek přesypán do mlecí misky obsahující mlecí tělesa. Mlecí miska byla vyjmuta z glove boxu a umístěna do mlýnu. Mletí a zároveň homogenizace probíhala při 300 otáčkách za minutu po dobu 30 minut. Miska byla opět přemístěna do glove boxu a rozemletý prášek přesypán zpět do plastového kelímku. Takto nachystaný prášek byl použit v následující přípravě vzorků.

Tabulka 6: Seznam připravených směsí kovových prášků

Směs	Typ Ti	Obsah Ti [hm. %]	Obsah Zn [hm. %]	Obsah Mg [hm. %]
S1		10	5	85
S2	TiAl6V4	10	10	80
S3		10	15	75
S4		10	5	85
S5	Ti	10	10	80
S6		10	15	75
S7		10	1	89
S8	Ti	10	-	90
S9	-	-	-	100
S10	-	-	1	99
S11	-	-	5	95
S12	-	-	10	90
S13	-	-	15	85

### 4.4.2 Příprava vzorků

Vzorky byly připravovány v glove boxu v dusíkové atmosféře. Kovové prášky byly naváženy do ocelových lisovnic. Na vzorky o rozměrech 10×4 mm bylo použito 0,7 g práškového materiálu a na vzorky o rozměrech 10×10 mm bylo použito 1,75 g práškového materiálu. Prášek v lisovnicích byl oboustranně vylisován pomocí přístroje Instron 5985 postupně narůstajícím tlakem až na hodnotu 400 MPa, který byl udržován 1 minutu. Tím byly připraveny kompaktní vzorky válcového tvaru o výše uvedených rozměrech.

Vylisované vzorky byly zabaleny do grafitové fólie. Grafitová forma měla 4 otvory pro umístění vzorků. Do otvorů v grafitové formě bylo nasypáno malé množství práškového hořčíku, který by v případě přítomnosti zbytkového kyslíku v peci přednostně oxidoval. Následně byly zabalené vzorky vloženy do formy. Forma se vzorky byla následně umístěna do grafitového válce. Grafitový válec s formou byl vložen do trubkové pece, ve které proběhlo slinování. Vzorky o rozměrech 10×4 mm byly slinovány programem uvedeným v tabulka 7.

Tabulka 7: Program slinování vzorků 10×4 mm

Rychlost ohřevu [°C/min]	Teplota [°C]	Výdrž na teplotě [min]
5	200	60
20	800	1
2	900	1

Vzorky S1 až S9 o rozměrech 10×10 mm byly slinovány programem uvedeným v tabulce 8. Krok s teplotou 350 °C byl přidán do programu, jelikož vzorky o těchto rozměrech slinované předchozím programem během slinování praskaly. Kvůli přidanému kroku ve slinování nebyly vzorky 10×4 mm použity, ale z důvodu důležitého zjištění v chování během slinování jsou zde tyto postupy uvedeny.

Tabulka 8: Program slinování vzorků S1 až S9, 10×10 mm

Rychlost ohřevu [°C/min]	Teplota [°C]	Výdrž na teplotě [min]
5	200	60
20	350	60
20	800	1
2	900	1

Vzorky S10 až S13 byly slinovány programem uvedeným v tabulce 9. Program byl navržen na základě fázového diagramu Mg-Zn. Nižší teplota byla použita, protože vzorky neobsahovaly titan.

Tabulka 9: Program slinování vzorků S10 až S13, 10×10 mm

Rychlost ohřevu [°C/min]	Teplota [°C]	Výdrž na teplotě [min]
5	200	60
20	350	60
5	400	1
2	450	10

Vzorky o rozměrech 10×10 mm byly zkoušeny na pevnost v tlaku. Po zkoušce byly, umístěny do plastové formy a zality pryskyřicí. Po zatvrdnutí pryskyřice byly vzorky vyjmuty z formy a byl proveden metalografický výbrus na přístroji Tegamin-25 s finálním leštěním na jemnost 1 μm. Jako chladivo a lubrikant byl během výbrusu použit ethanol Blue. Vzorky byly mezi jednotlivými kroky broušení a leštění opláchnuty isopropanolem a vysušeny proudem vzduchu. Připravené vzorky byly použity k sledování mikrostruktury a k měření tvrdosti. Po zaznamenání mikrostruktury a změření tvrdosti byly vzorky zbroušeny na tloušťku 5 mm a použity k měření XRD.

#### **4.4.3 Měření pevnosti v tlaku**

Měření pevnosti v tlaku proběhlo na přístroji Instron 5985 podle normy ASTM E9 upravené na vzorky 10×10 mm.

#### **4.4.4 Měření tvrdosti**

Měření tvrdosti vzorků proběhlo na přístroji Leco LM 248 AT. Tvrdost válcových vzorků byla měřena na podstavě, kde bylo provedeno 10 indentů. První indent byl proveden 400 μm od okraje a následující 1000 μm od sebe. Bylo použito zatížení o hmotnosti 500 g.

#### **4.4.5 Pozorování mikrostruktury**

Pozorování mikrostruktury vzorků proběhlo na přístroji SEM JEOL JSM-7600F s EDS analyzátozem. Byly zaznamenány prvkové mapy. Urychlovací napětí bylo 15 kV.

#### **4.4.6 Rentgenová difrakční analýza (XRD)**

XRD analýza byla provedena na přístroji SmartLab. Přístroj byl vybaven Cu rentgenkou s charakteristickým zářením  $\text{CuK}_{\alpha 1, 2}$ . Skenování bylo provedeno kontinuálně v rozsahu úhlů 4,5° až 90° s krokem 0,013°.

## 5. VÝSLEDKY

### 5.1 Pevnost v tlaku

Vzorky o rozměrech 10×10 mm byly zkoušeny na pevnost v tlaku. Naměřená data jsou uvedena v tabulce 10, spolu s relevantními informacemi o složení. Výsledky s odchylkou pochází ze třech různých měření.

Z naměřených dat je patrné, že s rostoucím obsahem zinku rostlo i maximální napětí, při kterém vzorek selhal. Zároveň je možné pozorovat vyšší pevnosti při použití čistého titanu oproti slitině TiAl6V4. Prodloužení v maximu napětí naopak s vyšším obsahem zinku klesalo. Výjimkou je zde pouze vzorek S8, který přes absenci zinku dosáhl v porovnání s ostatními malého prodloužení. Na tomto vzorku je také možné pozorovat významný pokles pevnosti oproti vzorku S7, tedy i nízké obsahy zinku vedou k významnému zvýšení pevnosti.

Vzorek S9 je čistý hořčík, který v tomto případě slouží jako reference, především ke směsím S1 až S8 (jsou slinovány stejně) a lze usoudit, že tyto směsi vykazovaly větší pevnost a zároveň menší prodloužení oproti čistému hořčíku.

Pro srovnání byly připraveny i směsi S10 až S13, které neobsahovaly titan. Zde je patrný významný pokles v pevnosti oproti vzorkům obsahujícím titan. Nicméně stále je zde trend rostoucí pevnosti a klesajícího prodloužení s rostoucím obsahem zinku.

Tabulka 10: Naměřené hodnoty pevnosti v tlaku

Vzorek	Typ Ti	Zn [hm. %]	Maximální napětí [MPa]	Prodloužení v maximu napětí [mm]
S1	TiAl6V4	5	330 ± 8	1,29 ± 0,08
S2		10	347 ± 5	0,99 ± 0,02
S3		15	370 ± 12	0,79 ± 0,03
S4	Ti	5	358 ± 6	1,19 ± 0,07
S5		10	373 ± 8	1,13 ± 0,07
S6		15	396 ± 2	0,83 ± 0,04
S7	Ti	1	247 ± 13	1,65 ± 0,10
S8		-	200 ± 11	1,20 ± 0,03
S9		-	-	170
S10	-	1	166 ± 13	1,08 ± 0,04
S11		5	167 ± 8	0,97 ± 0,04
S12		10	184 ± 10	0,90 ± 0,03
S13		15	192 ± 4	0,79 ± 0,08

## 5.2 Tvrdość

Naměřené hodnoty tvrdosti vzorků jsou uvedeny v tabulce 11.

Z průměrných hodnot je patrné, že se rostoucím obsahem zinku roste tvrdost vzorků. Typ titanu v tomto případě zdánlivě nemá významný vliv. Jak je vidět na vzorku S7, i malé množství Zn má vliv na tvrdost vzorku v porovnání se vzorkem S8.

Vzorek S9 opět slouží jako reference, přičemž ukazuje vyšší tvrdost u všech připravených směsí oproti čistému Mg.

Vzorky bez obsahu titanu dosahovaly výrazně nižší tvrdosti, ale je zde opět patrný trend rostoucí tvrdosti s rostoucím podílem zinku.

Vyšší odchylka je způsobena větší tvrdostí při okraji vzorku, kde došlo ke většímu zhutnění během lisování.

Tabulka 11: Tvrdość dle Vickerse (\* hodnota vyřazena, chyba v měření)

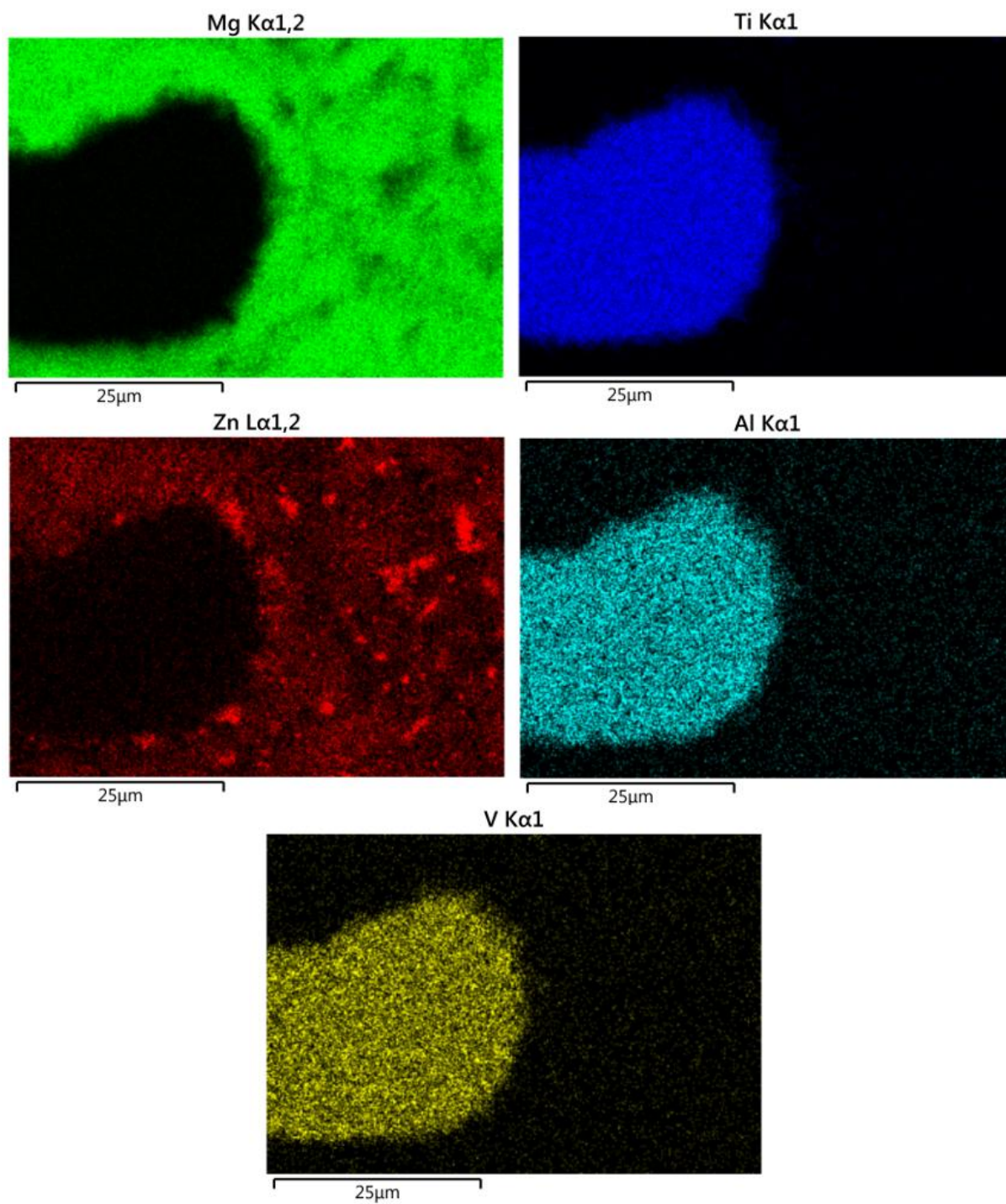
	Vzorek												
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
Tvrdość HV	102	96	126	98	97	108	64	71	53	49	69	51	65
	84	97	93	84	89	98	70	52	43	45	43	48	50
	80	94	72	97	85	100	50	57	37	42	60	56	54
	72	78	89	94	86	75	54	60	36	41	47	58	67
	71	82	79	74	83	87	59	48	40	49	40	54	53
	87	72	98	68	77	102	50	48	37	45	38	53	64
	79	97	145	77	101	93	67	44	43	39	41	61	50
	94	81	85	93	90	99	60	48	49	51	51	45	52
	85	87	86	82	86	104	60	55	47	47	53	44	71
	104	99	120	99	89	107	80	59	52	41	64	46	64
Průměr:	85,8	88,3	94,2	86,6	88,3	97,2	61,3	54,2	43,7	44,9	50,5	51,7	58,9
Odchylka:	10,8	9,0	17,0	10,5	6,3	9,5	8,7	7,5	5,7	4,0	10,1	5,5	7,5

## 5.3 Mikrostruktura

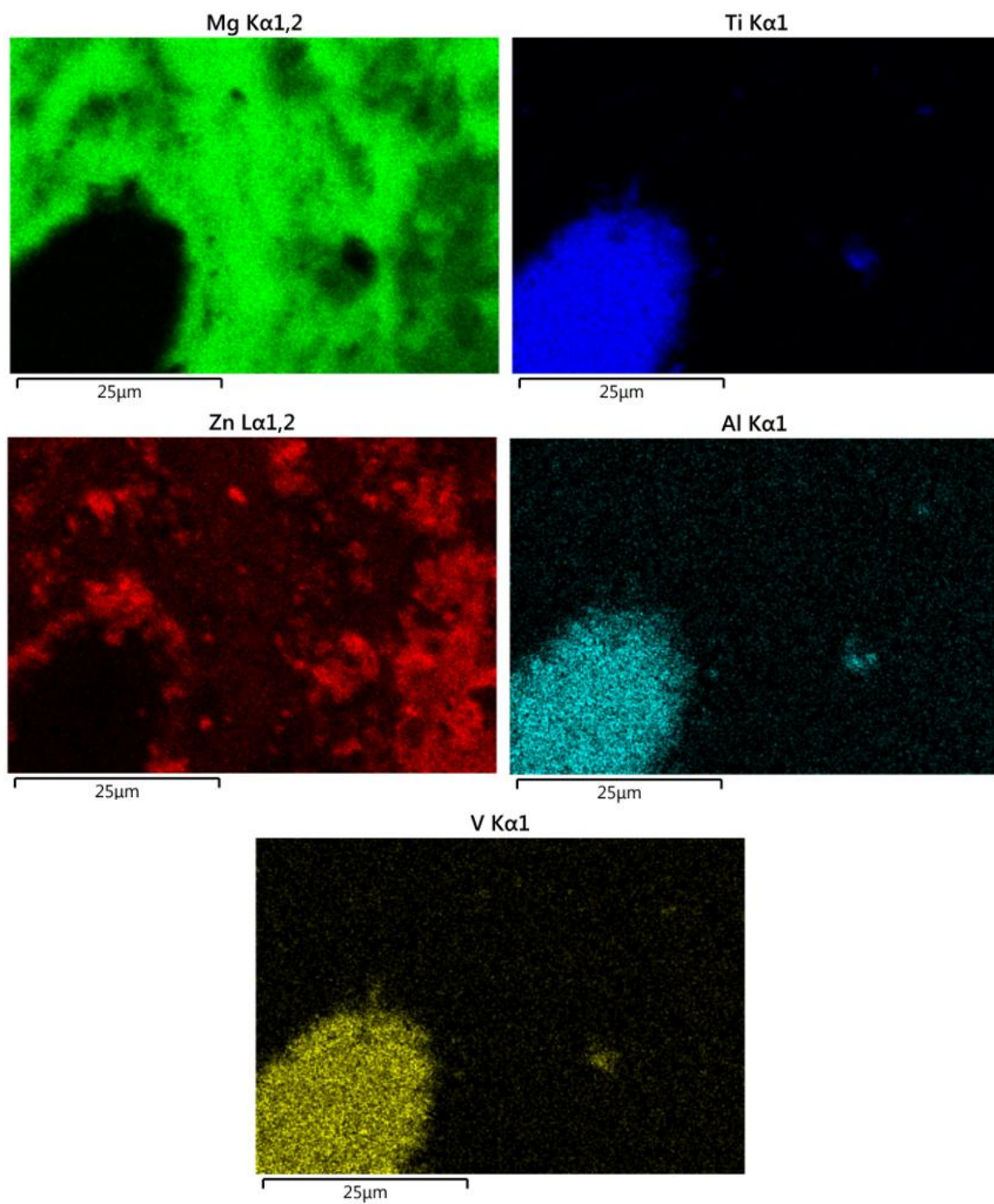
Mikrostruktura vzorků byla pozorována pomocí SEM a EDS. Obrázky 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 a 30 zobrazují prvkové mapy vzorků S1 až S8.

U vzorků obsahujících slitinu TiAl6V4 (S1 až S3) nebo čistý titan (S4 až S6) lze pozorovat, že přítomný zinek se koncentruje na hranici částice titanu. Velikost této vrstvy Zn roste s obsahem Zn. Zároveň je možné pozorovat, že v případě čistého titanu je zinek okolo titanové částice mnohem výrazněji zastoupený a zasahuje hlouběji do struktury. Pro srovnání u vzorku S7 nebyla vrstva Zn okolo titanové částice pozorována. Vzorek S8 (bez Zn) nevykazuje propojení titanu s hořčíkem.

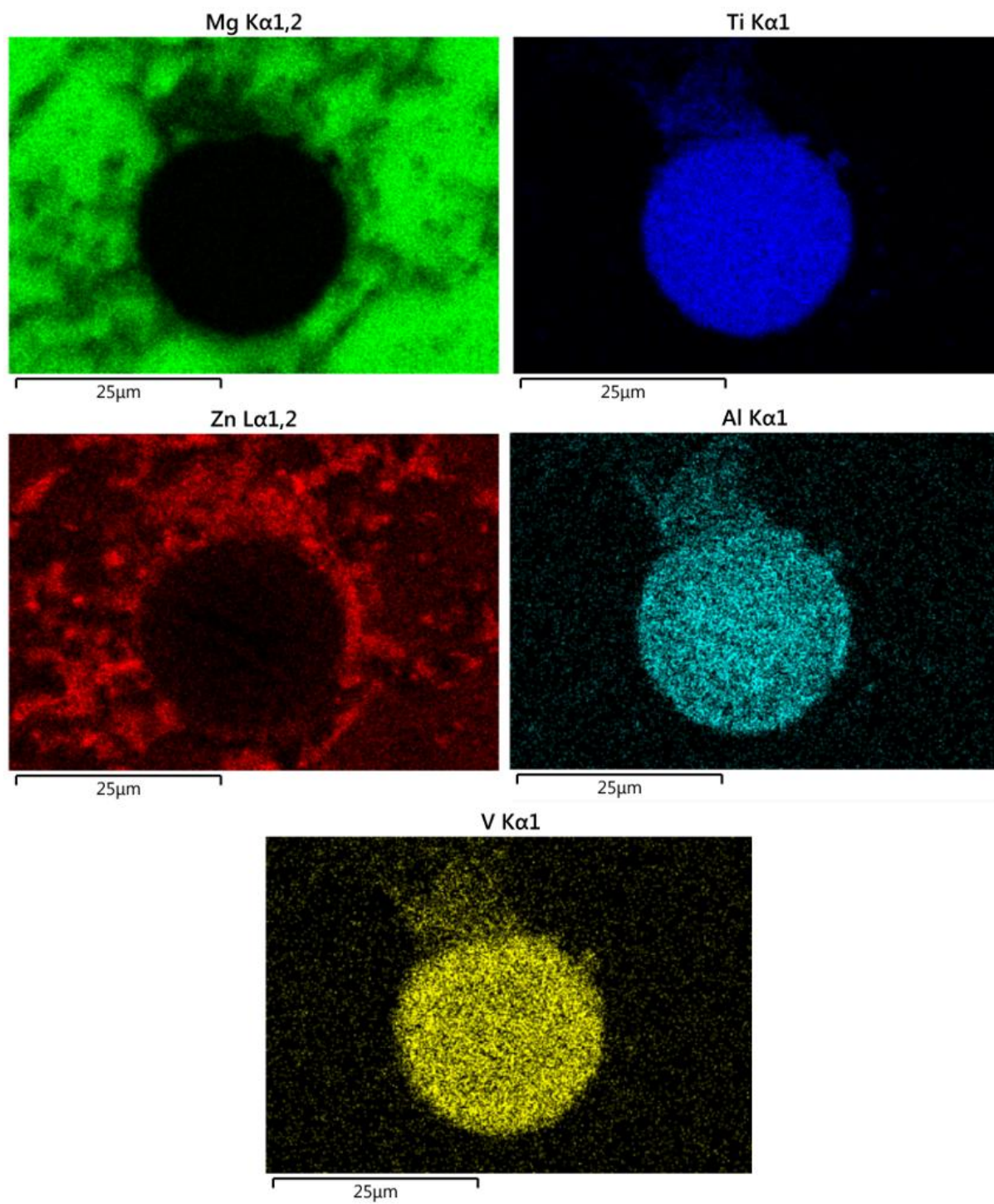
Vanad a hliník, které jsou přítomny ve slitině TiAl6V4, zůstávají v objemu částic této slitiny.



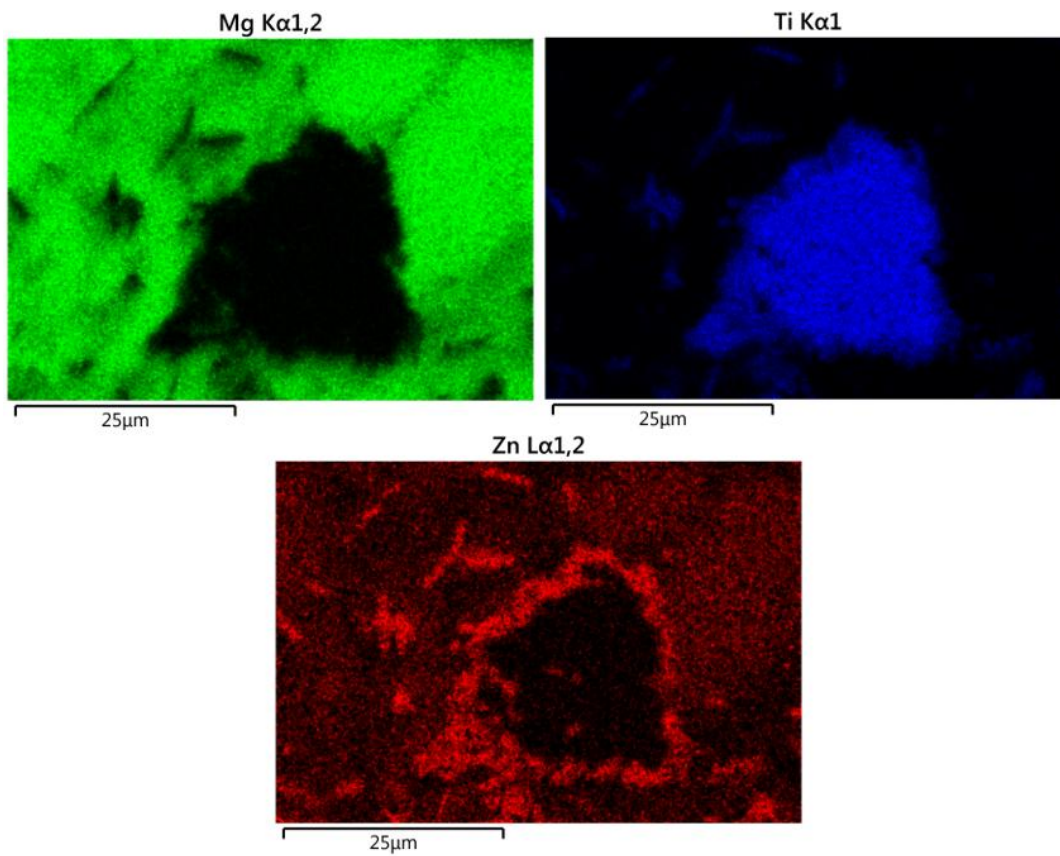
Obrázek 23: Prvková mapa vzorku S1 (původní zvětšení 2000×)



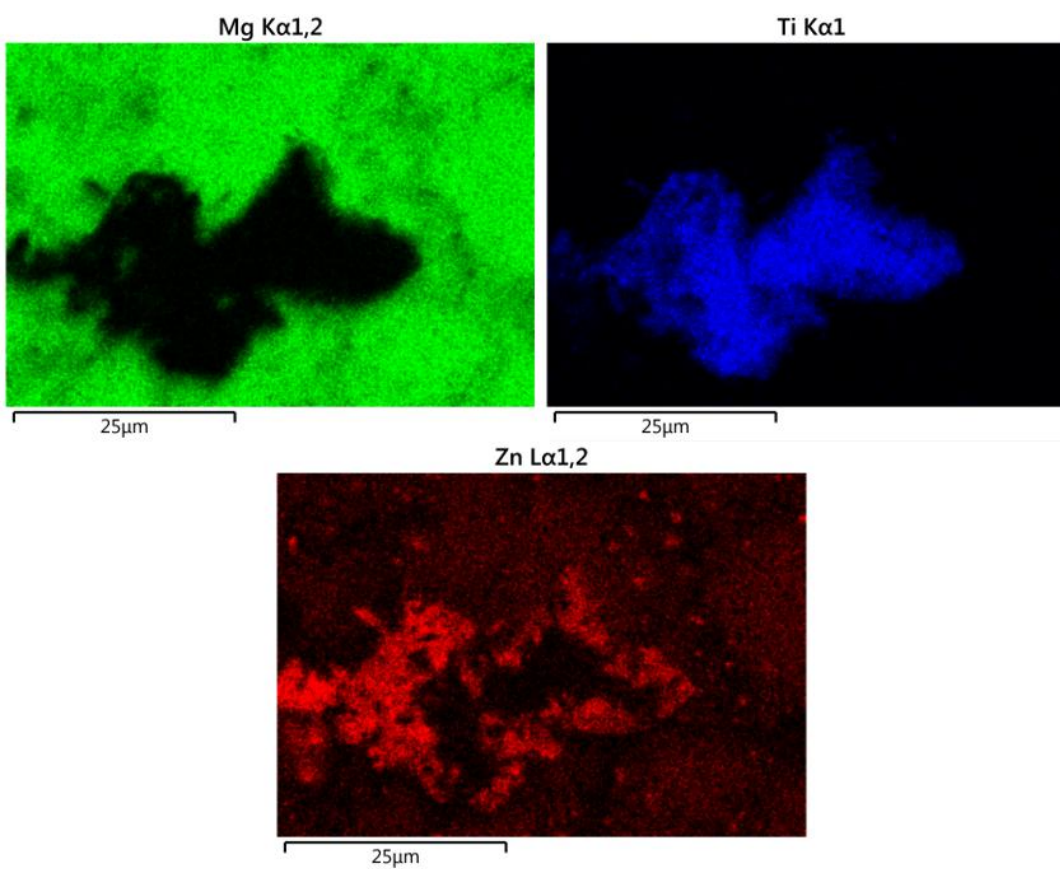
Obrázek 24: Prvková mapa vzorku S2 (původní zvětšení 2000×)



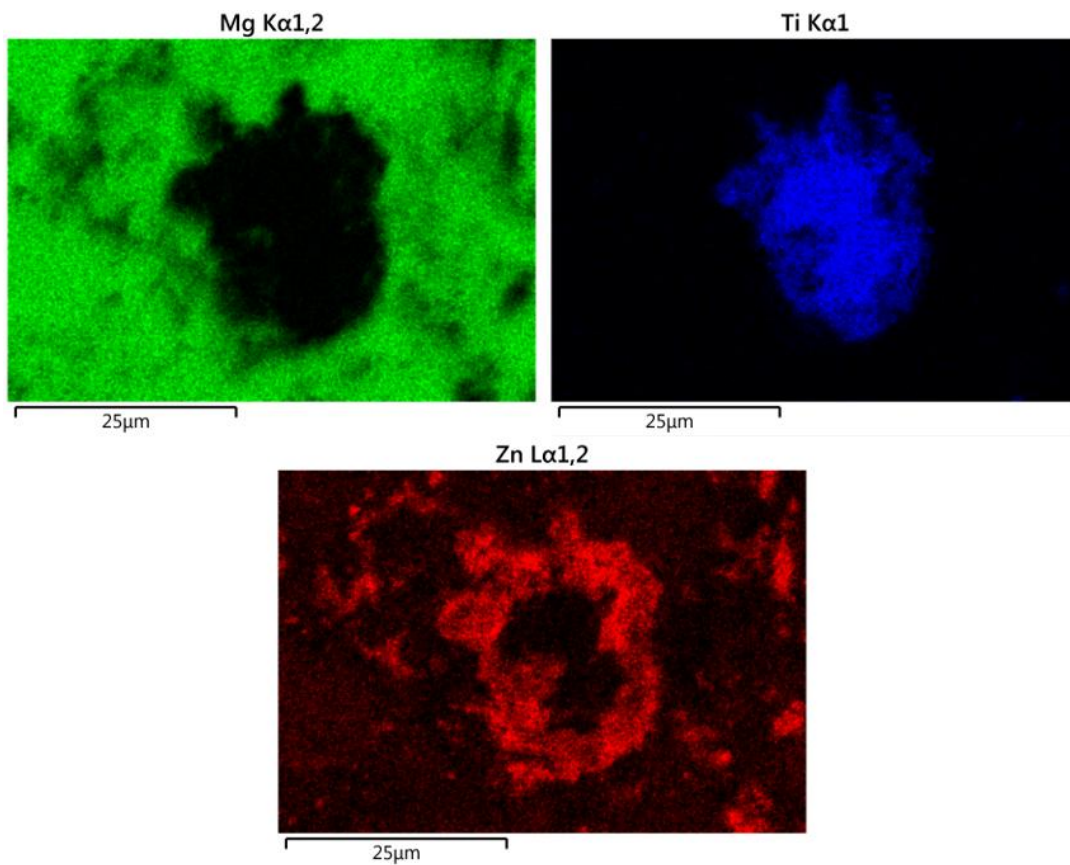
Obrázek 25: Prvková mapa vzorku S3 (původní zvětšení 2000 $\times$ )



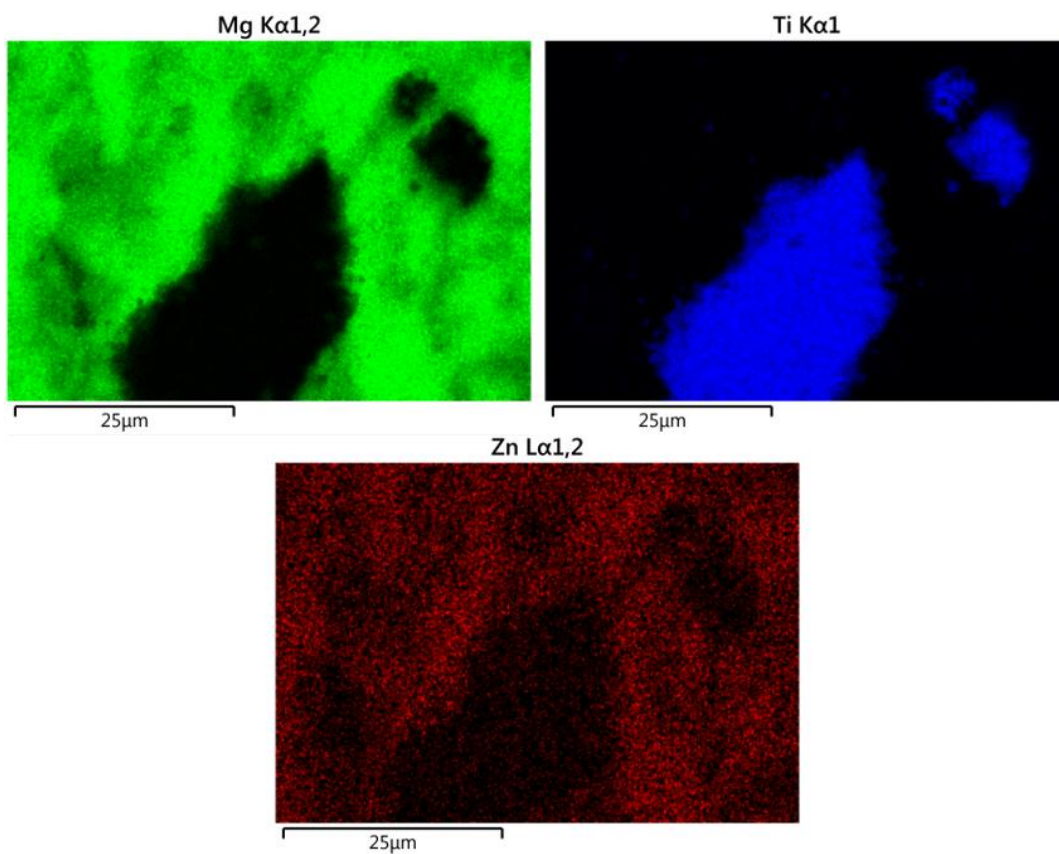
Obrázek 26: Prvková mapa vzorku S4 (původní zvětšení 2000×)



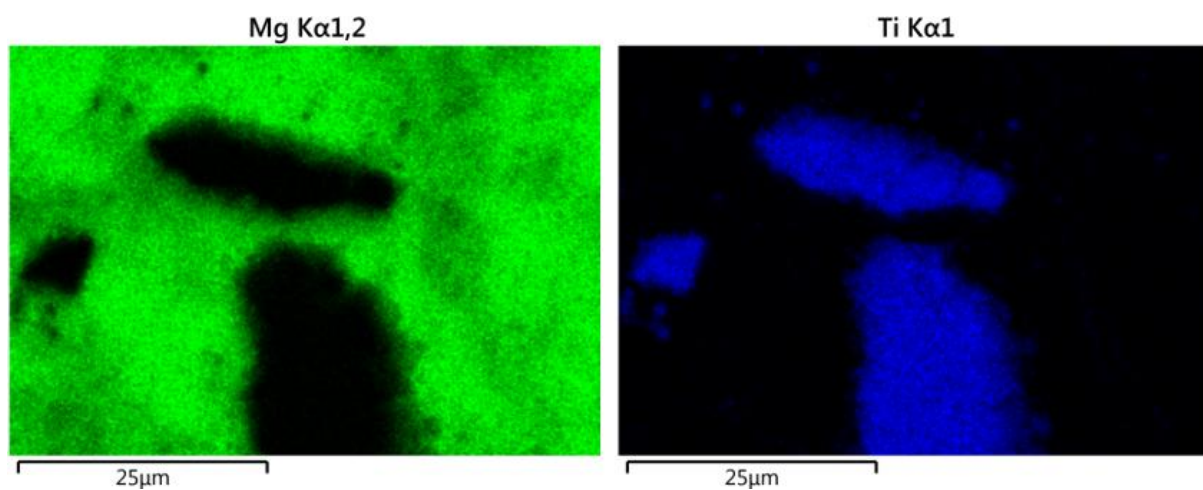
Obrázek 27: Prvková mapa vzorku S5 (původní zvětšení 2000×)



Obrázek 28: Prvková mapa vzorku S6 (původní zvětšení 2000×)



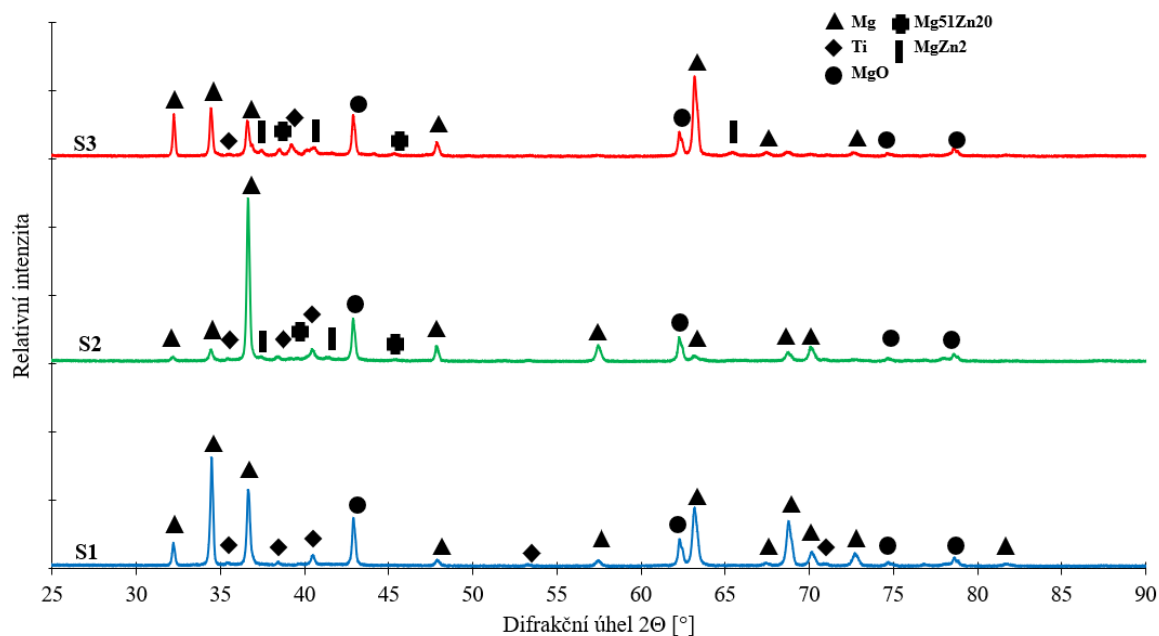
Obrázek 29: Prvková mapa vzorku S7 (původní zvětšení 2000×)



Obrázek 30: Prvková mapa vzorku S8 (původní zvětšení 2000 $\times$ )

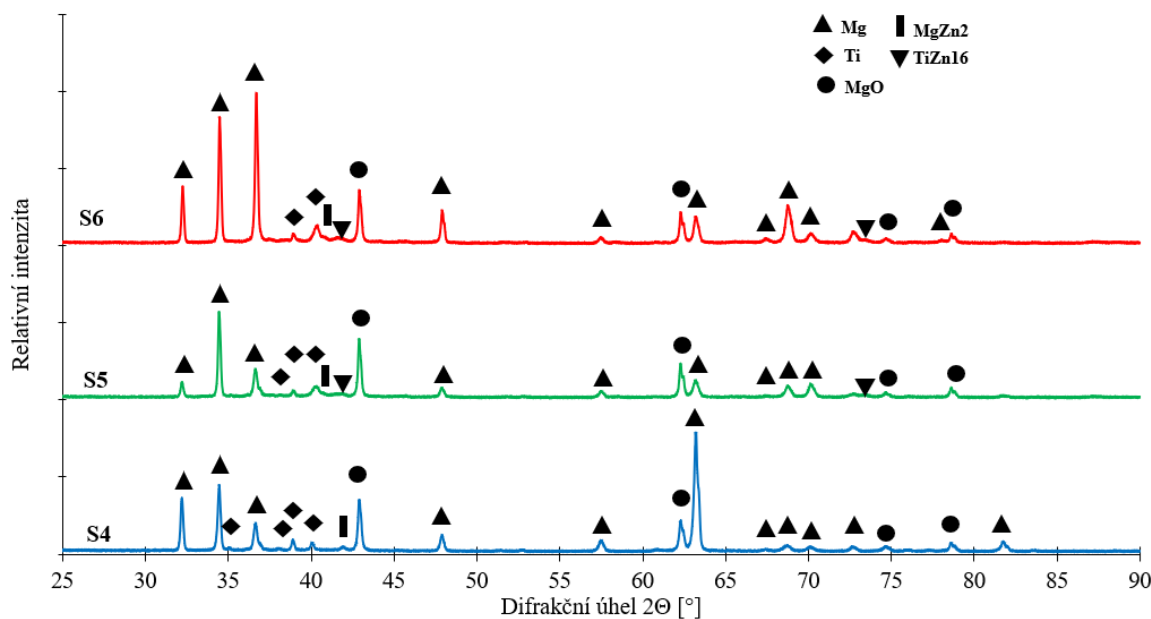
## 5.5 Rentgenová difrakční analýza

Spektra z XRD analýzy jsou zobrazena na obrázcích 31, 32, 33 a 34. Vzorky S1 až S3 (se slitinou TiAl6V4) obsahují Mg, Ti a MgO. Od vzorku S2 se začínají objevovat fáze MgZn<sub>2</sub> a Mg<sub>51</sub>Zn<sub>20</sub>, přičemž intenzita těchto fází se zvyšuje u vzorku S3, rostou tedy s podílem zinku.



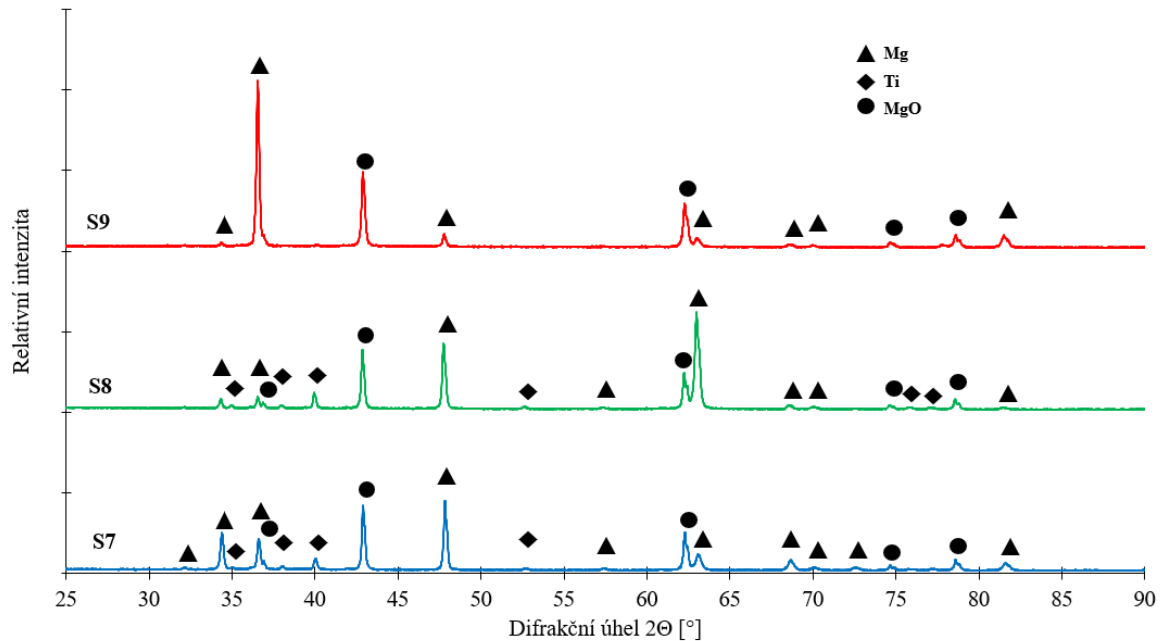
Obrázek 31: XRD spektrum vzorků S1 až S3

Vzorky S4 až S6 (s čistým Ti) opět obsahují Mg, Ti a MgO. U vzorku S4 se objevuje fáze MgZn<sub>2</sub>. U vzorků S5 a S6 i fáze TiZn<sub>16</sub>, jejíž intenzita roste s obsahem zinku. Vzorky S5 a S6 jsou tedy prvními, které neobsahují titan pouze v čisté formě, ale i ve formě intermetalické fáze.



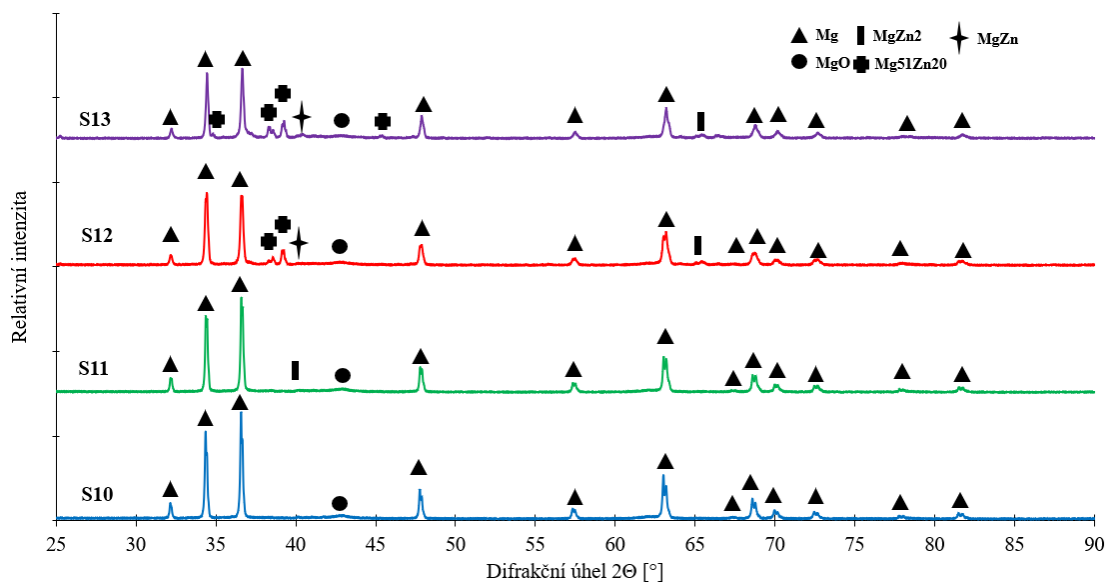
Obrázek 32: XRD spektrum vzorků S4 až S6

Vzorky S7 a S8 vykazují přítomnost pouze Mg, Ti a MgO. Vzorek S9 (čistý hořčík) pouze fáze Mg a MgO.



Obrázek 33: XRD spektrum vzorků S7 až S9

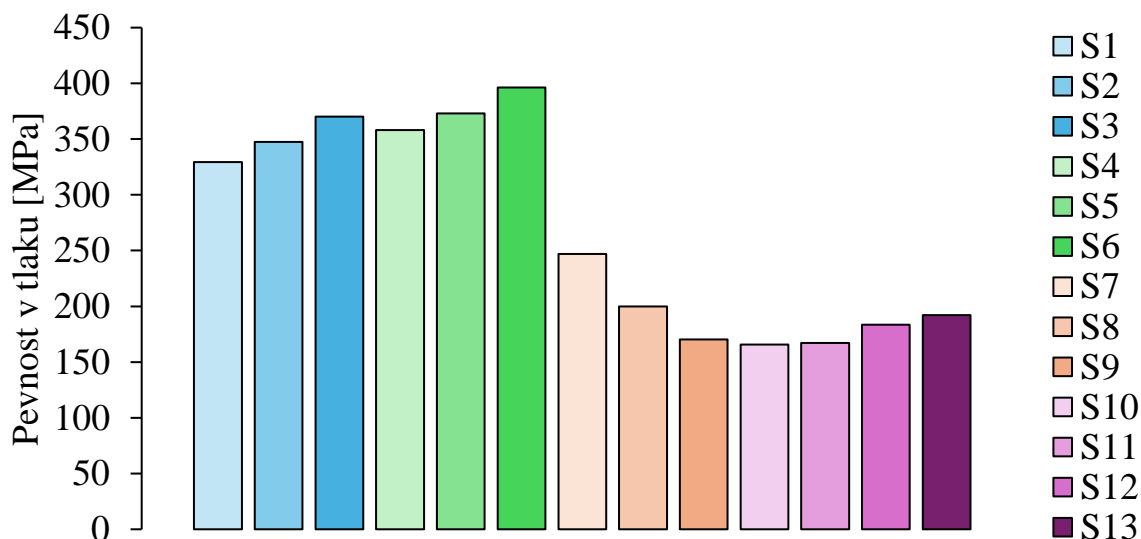
Vzorek S10 obsahuje Mg, Ti a MgO. Ve vzorku S11 je přítomna i fáze MgZn<sub>2</sub> a ve vzorcích S12 a S13 i fáze MgZn a Mg<sub>51</sub>Zn<sub>20</sub>. Intenzita těchto fází opět roste s obsahem zinku.



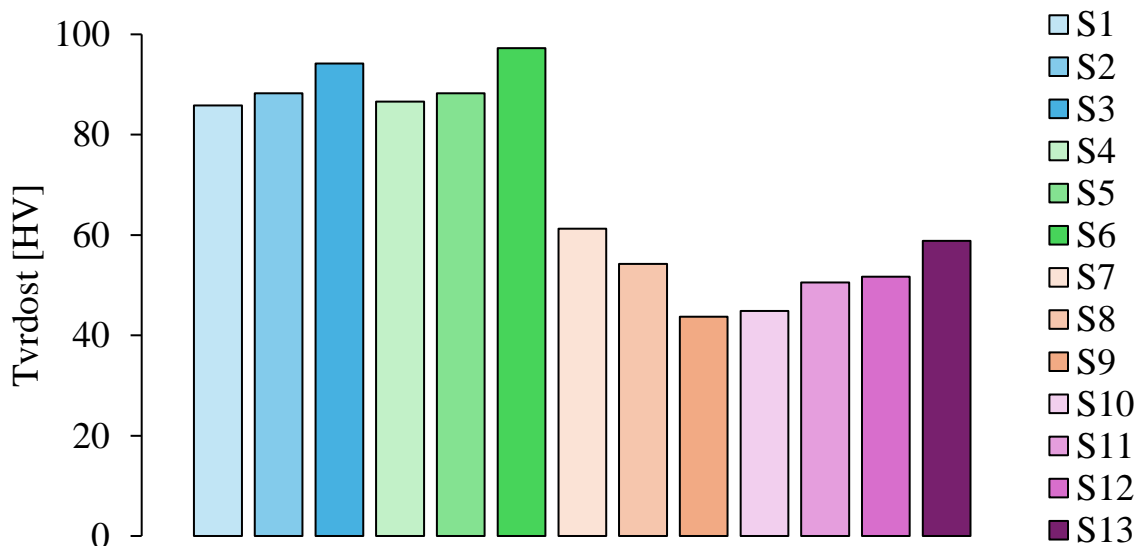
Obrázek 34: XRD spektrum vzorků S10 až S13

## 6. DISKUZE

Pro přehlednost byly data z měření pevnosti a tvrdosti zobrazena v grafech, viz obrázek 35 a 36. Zde je patrné, že data z obou měření spolu poměrně dobře korelují. Zinek tedy zvyšuje pevnost i tvrdost vzorků. To naznačuje i lepší propojení titanových částic s hořčíkem, jak bylo pozorováno na mikrostruktuře, a také výskyt intermetalických fází, které byly zjištěny pomocí XRD. Tato pozorování naznačují, že zinek může zprostředkovávat spojení hořčíkové matrice s titanovou složkou.



Obrázek 35: Grafické znázornění výsledků pevnosti v tlaku



Obrázek 36: Grafické znázornění výsledků měření tvrdosti

Z XRD analýzy bylo zjištěno, že zinek se v nízkých množstvích (1 hm. %) rozpouští v Mg matici a nedochází k tvorbě intermetalik (S7 a S10). Ve vzorcích S4 a S11 (5 hm.% Zn) došlo ke vzniku měřitelného množství  $MgZn_2$ , ale ve vzorku S1 nikoliv. Hodnota 5 hm.% Zn

je tedy v tomto ohledu hraniční a v případě vzorků s titanem záleželo na typu titanu. S vyšším obsahem zinku (S2, S3, S5, S6, S12 a S13) dochází již k vyšší tvorbě intermetalik s hořčíkem, a to  $Mg_{51}Zn_{20}$  u vzorků S2 a S3 které obsahují slitinu TiAl6V4 a  $MgZn_2$  u vzorků S5 a S6 obsahujících čistý titan. Vzorky S12 a S13 bez titanu obsahovaly  $Mg_{51}Zn_{20}$ ,  $MgZn_2$  a  $MgZn$ . V případě vzorků S5 a S6 došlo i ke tvorbě intermetalika zinku s titanem  $TiZn_{16}$ . Toto zjištění navazuje i na pozorování většího množství Zn na hranici čistých titanových zrn. Chování čistého titanu a TiAl6V4 se tedy od sebe opět liší. Hliník má pravděpodobně vliv na interakci titanové částice se zinkem, kterou blokuje. To by vysvětlovalo, proč čistý titan se zinkem reaguje a vzniká  $TiZn_{16}$ , zatímco v případě TiAl6V4 intermetalikum titanu se zinkem nevzniká a vzniká intermetalikum  $Mg_{51}Zn_{20}$ .

Zlepšení interakce titanových částic v hořčíku vlivem přidavku zinku, které bylo možné pozorovat na mikrostruktuře podporuje tvrzení v článku [30], kde autor popisuje zlepšení rozpustnosti o jeden řád.

V článku [32] se zabývají velmi podobným systémem, nicméně s menšími obsahy Ti i Zn. Popsané vzorky dosahovaly pevnosti až 214 MPa a tvrdosti až 75 HV. Výsledky článku v porovnání s výsledky této práce potvrzují, že vyšší přidavky titanu a zinku mají významný vliv na pevnost i tvrdost. Autoři svůj systém popisují jako kompozitní, takže se dá předpokládat, že nedosáhli významnějšího rozpouštění Ti částic v Mg. Také v článku popisují precipitaci Al na hranici titanové částice, k čemuž v našem případě nedošlo a Al zůstal rovnoměrně dispergovaný v částici slitiny Ti.

V článku [33] se autoři zabývají systémem Mg-10 obj. % Ti, což odpovídá 22,35 hm. % Ti. Tyto vzorky byly slinovány při teplotě 400 °C a dosahovaly pevnosti 160 MPa. Vzorky S8 v této práci, které obsahují 10 hm. % Ti dosahují pevnosti 200 MPa. Vyšší pevnost vzorků S8 by mohla být způsobena jak vyšší teplotou slinování (900 °C), tak i jiným poměrem složení.

## 7. ZÁVĚR

V teoretické části byly shrnuty poznatky o hořčíku a jeho slitinách a o titanu a jeho slitinách. Zvláštní pozornost byla věnována systémům Mg-Ti, Mg-Al, Mg-Zn a Ti-Zn. Dále zde byla rozebrána prášková metalurgie, přičemž tato kapitola zahrnovala hlavní části práškové metalurgie: výroba prášků, jejich legování, formování a slinování. Teoretická část byla zakončena rešerší současné literatury v oblasti Mg-Ti.

Experimentální část se věnovala přípravě vzorků definovaných směsí technologií práškové metalurgie a analýze těchto vzorků. V experimentální části bylo připraveno 13 typů vzorků s různým obsahem zinku a titanu. Vzorky byly analyzovány pomocí SEM, EDS a XRD. Z mechanického hlediska byla změřena tvrdost a pevnost v tlaku.

Propojením výsledků získaných v experimentální části práce byly učiněny tyto závěry shrnuté v bodech:

- Úspěšně byl připraven hořčíkový materiál pomocí práškové metalurgie obsahující částice titanu nebo slitiny TiAl6V4
- Z prvkových map lze usoudit, že s rostoucím obsahem zinku se titanové částice lépe propojují s hořčíkovým materiálem, přičemž čistý titan reaguje lépe než slitina TiAl6V4
- XRD analýza ukázala existenci intermetalických fází na bázi Mg-Zn i Ti-Zn, kdy intermetalická fáze  $TiZn_{16}$  byla přítomná ve vzorcích s čistým titanem a koncentrací zinku 10 a 15 hm. %
- S rostoucím obsahem zinku rostla tvrdost a pevnost materiálů, zároveň klesala tvárnost; vzorek S6 s 10 hm. % čistého titanu a 15 hm. % zinku dosáhl nejvyšší pevnosti ( $396 \pm 2$  MPa) a tvrdosti ( $97,2 \pm 9,5$  HV); z hlediska mechanických vlastností, mikrostruktury a fázového složení se jeví nejlépe vzorek S6, je tedy vhodné přidávat čistý titan

V této diplomové práci bylo dosaženo všech vytyčených cílů. Perspektivním pokračováním pro materiály připravené v rámci této diplomové práce by mohlo být otestování korozního chování. Dále by bylo vhodné lépe prozkoumat složení intermetalických fází na hranicích titanových zrn pomocí TEM.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ASTM	Americká společnost pro testování a materiály
CIP	Izostatické lisování za studena
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
EBS	Mikroanalýza s elektronovou sondou
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
EPMA	Elektronová mikrosondová analýza
GP	Guinier-Preston (zóny)
HCP	Nejtěsnější hexagonální uspořádání
HIP	Izostatické lisování za tepla
HRTEM	Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie
HV	Zkouška tvrdosti dle Vickerse
OCP	Potenciál otevřeného obvodu
OM	Optický mikroskop
PM	Prášková metalurgie
REE	Prvky vzácných zemin
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
SPS	Jiskrové plazmové slinování
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
XRD	Rentgenová difrakce
XRF	Rentgenová fluorescence

## SEZNAM LITERATURY

- [1] VOJTĚCH, Dalibor. Kovové konstrukční materiály II. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. ISBN 80-708-0350-9.
- [2] PTÁČEK, Luděk. Nauka o materiálu II. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-720-4248-3.
- [3] AVEDESIAN, Michael a Hugh BAKER. ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys. 1999. Materials park, Ohio: ASM International. ISBN 0-87170-657-1
- [4] LOUKIL, Nouha. Alloying Elements of Magnesium Alloys: A Literature Review. *Magnesium Alloys Structure and Properties* [online]. IntechOpen, 2022, 2022-3-23 [cit. 2024-07-22]. ISBN 978-1-83962-458-2. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.96232
- [5] KAINER, K. U. a Frank KAISER. *Magnesium alloys and technologies*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, viii, 285 s. : il. ISBN 3-527-30570-X.
- [6] GUPTA, M. a Mui Ling Sharon NAI. *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites: a guide* [online]. New York: John Wiley, 2011 [cit. 2025-03-23]. ISBN 9780470905081. Dostupné z: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/natl-ebooks/detail.action?docID=675046>
- [7] STALMANN, A., W. SEBASTIAN, H. FRIEDRICH, S. SCHUMANN a K. DRÖDER. Properties and Processing of Magnesium Wrought Products for Automotive Applications. *Advanced engineering materials* [online]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2001, 3(12), 969-974 [cit. 2025-03-23]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/1527-2648(200112)3:12969::AID-ADEM9693.0.CO;2-9
- [8] MISHIN, Y. a Chr. HERZIG. Diffusion in the Ti–Al system. *Acta Materialia* [online]. 2000, 48(3), 589-623 [cit. 2025-03-05]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-6454(99)00400-0
- [9] POLMEAR, I.J. *Light alloys*. 4th ed. Elsevier, 2006. ISBN 0-7506-6371-5.
- [10] LIANG, G. a R. SCHULZ. Synthesis of Mg-Ti alloy by mechanical alloying. *Journal of Materials Science* [online]. 2003, 38(6), 1179-1184 [cit. 2024-07-26]. ISSN 00222461. Dostupné z: doi:10.1023/A:1022889100360
- [11] *Ptable* [online]. aktualizováno 12.10.2022 [cit. 2024-07-26]. Dostupné z: <https://ptable.com/#Properties>
- [12] MURRAY, J. L. The Mg–Ti (Magnesium-Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* [online]. 1986, 7(3), 245-248 [cit. 2024-07-26]. ISSN 0197-0216. Dostupné z: doi:10.1007/BF02868999
- [13] CARVAJAL, Alex Humberto Restrepo, Jesús María RÍOS, Alejandro Alberto ZULETA, et al. Development of low content Ti-x%wt. Mg alloys by mechanical milling plus hot isostatic pressing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [online]. 2023, 126(3-4), 1733-1746 [cit. 2025-03-25]. ISSN 0268-3768. Dostupné z: doi:10.1007/s00170-023-11126-5
- [14] SHARMA, Sachin Kumar, Sandra GAJEVIĆ, Lokesh Kumar SHARMA, Reshab PRADHAN, Slavica MILADINOVIĆ, Aleksandar AŠONJA a Blaža STOJANOVIĆ. Magnesium-Titanium Alloys: A Promising Solution for Biodegradable Biomedical

- Implants. *Materials* [online]. 2024, **17**(21) [cit. 2025-03-25]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma17215157
- [15] POLMEAR, I. J. Magnesium alloys and applications. *Materials science and technology* [online]. London, England: Taylor & Francis, 1994, **10**(1), 1-16 [cit. 2025-02-01]. ISSN 0267-0836. Dostupné z: doi:10.1179/mst.1994.10.1.1
- [16] OKAMOTO, H. Al-Mg (aluminum-magnesium). *Journal of Phase Equilibria* [online]. MATERIALS PARK: Asm International, 1998, **19**(6), 598-598 [cit. 2025-02-01]. ISSN 1054-9714. Dostupné z: doi:10.1361/105497198770341815
- [17] OKAMOTO, H. Comment on Mg-Zn (magnesium-zinc). *Journal of phase equilibria* [online]. Materials Park, OH: American Society for Metals, 1994, **15**(1), 129-130 [cit. 2025-02-01]. ISSN 1054-9714. Dostupné z: doi:10.1007/BF02667700
- [18] DENG, Zixuan, Kai XU, Yueyan TIAN, Ming LOU, Renhao XUE, Ligang ZHANG, Libin LIU a Keke CHANG. Experimental investigation and thermodynamic re-assessment of the Ti–Zn system and atomic mobility of its bcc phase. *Calphad* [online]. 2022, **76** [cit. 2025-04-03]. ISSN 03645916. Dostupné z: doi:10.1016/j.calphad.2022.102392
- [19] ŞUTIC, Alexandra-Tamara, Romeu CHELARIU, Ramona CIMPOEŞU, et al. Corrosion Behavior and Mechanical Properties of Zn–Ti Alloys as Biodegradable Materials. *Metals* [online]. 2024, **14**(7) [cit. 2025-04-03]. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met14070764
- [20] WANG, Kun, Xian TONG, Jixing LIN, Aiping WEI, Yuncang LI, Matthew DARGUSCH a Cuie WEN. *Binary Zn–Ti alloys for orthopedic applications: Corrosion and degradation behaviors, friction and wear performance, and cytotoxicity* [online]. 2021, **74**, 216-229 [cit. 2025-04-03]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2020.10.031
- [21] BOCZKAL, G. Structure and Properties of Zn-Ti<sub>0.2</sub>-Cu<sub>0.15</sub> Single Crystal Containing Eutectic Precipitates. *Archives of Metallurgy and Materials* [online]. 2013, 2013-12-1, **58**(4), 1019-1022 [cit. 2025-03-25]. ISSN 1733-3490. Dostupné z: doi:10.2478/amm-2013-0120
- [22] SKOTNICOVÁ, Kateřina a Miroslav KURSA. *Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáře, testy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3378-1.
- [23] UPADHYAYA, G. S. *Powder metallurgy technology*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002. ISBN 18-983-2640-1.
- [24] *ASM handbook: Powder Metal Technologies and Applications*. Volume 7. Materials Park: ASM International, 1998. ISBN 08-717-0387-4.
- [25] GERMAN, Randall M., Pavan SURI a Seong Jin PARK. Review: liquid phase sintering. *Journal of Materials Science* [online]. 2009, **44**(1), 1-39 [cit. 2025-04-23]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-008-3008-0
- [26] LIU, Tong, Chunguang CHEN, Hui WANG a Ying WU. Enhanced Hydrogen Storage Properties of Mg–Ti–V Nanocomposite at Moderate Temperatures. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2014, 2014-10-02, **118**(39), 22419-22425 [cit. 2024-08-20]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp5061073

- [27] REN, Daxin, Kunmin ZHAO, Min PAN, Ying CHANG, Song GANG a Dewang ZHAO. Ultrasonic spot welding of magnesium alloy to titanium alloy. *Scripta Materialia* [online]. 2017, **126**, 58-62 [cit. 2024-11-15]. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2016.08.003
- [28] HABIB, M. Ahasan, Hiroki KENO, Ryota UCHIDA, Akihisa MORI a Kazuyuki HOKAMOTO. Cladding of titanium and magnesium alloy plates using energy-controlled underwater three layer explosive welding. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2015, **217**, 310-316 [cit. 2024-11-16]. ISSN 09240136. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmatprotec.2014.11.032
- [29] YU, Huan, Haiping ZHOU, Yu SUN, Lianxi HU a Zhipeng WAN. Microstructure thermal stability of nanocrystalline AZ31 magnesium alloy with titanium addition by mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **722**, 39-47 [cit. 2024-11-17]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.098
- [30] BUHA, J. Characterisation of precipitates in an aged Mg–Zn–Ti alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, **472**(1-2), 171-177 [cit. 2025-03-06]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2008.05.019
- [31] ZHANG, Shuo, Pengkai YUAN, Xin WANG, Tiebao WANG, Lichen ZHAO a Chunxiang CUI. Fabrication and Properties of Zn-3Mg-1Ti Alloy as a Potential Biodegradable Implant Material. *Materials* [online]. 2022, **15**(3) [cit. 2025-03-12]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15030940
- [32] HUANG, Song-Jeng, Chuan LI, Jun-Hang FENG, Sivakumar SELVARAJU a Murugan SUBRAMANI. Mechanical and Corrosion Tests for Magnesium–Zinc/Ti-6Al-4V Composites by Gravity Casting. *Materials* [online]. 2024, **17**(8) [cit. 2025-03-13]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma17081836
- [33] PÉREZ, P., G. GARCÉS a P. ADEVA. Mechanical properties of a Mg–10 (vol.%)Ti composite. *Composites Science and Technology* [online]. 2004, **64**(1), 145-151 [cit. 2025-03-23]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/S0266-3538(03)00215-X