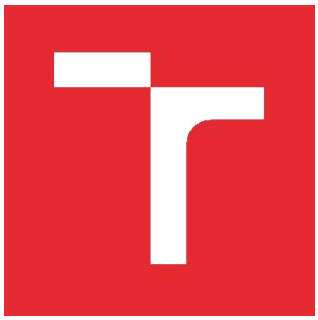


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI OBJEMOVÉHO MATERIÁLU Z HOŘČÍKOVÉHO PRÁŠKU

PREPARATION AND PROPERTIES OF BULK MATERIAL FROM MAGNESIUM POWDER

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Veronika Ruttkayová

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

BRNO 2016

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	**FCH-DIP0929/2015**	Akademický rok: **2015/2016**
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	**Bc. Veronika Ruttkayová**	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	**Ing. Pavel Doležal, Ph.D.**	
Konzultanti:	Ing. Matěj Březina	

Název diplomové práce:

Příprava a vlastnosti objemového materiálu z hořčíkového prášku

Zadání diplomové práce:

Tématem diplomové práce je příprava objemového materiálu z hořčíkového prášku procesem slinování při lisování za tepla a jeho následná charakterizace. Hlavním cílem diplomové práce je návrh a komplexní hodnocení vlivu parametrů procesu přípravy objemového materiálu na výslednou porozitu, strukturu a fyzikálně mechanické vlastnosti materiálu.

Termín odevzdání diplomové práce: 6.5.2016

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

- -	- -	- -
Bc. Veronika Ruttkayová Student(ka)	Ing. Pavel Doležal, Ph.D. Vedoucí práce	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

- -
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na přípravu a charakterizaci objemového materiálu z čistého hořčíkového prášku. Téma zahrnuje všechny etapy spojené s přípravou objemového materiálu, procesy slinování při lisování za tepla, difuzní děje a strukturně mechanické vlastnosti, s ohledem na výslednou porozitu materiálu. Řešení je zaměřeno na studium a řízení procesů při přípravě objemového materiálu a popis těchto dějů z fyzikálně-chemického hlediska tvorby struktury a výsledných vlastností materiálu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčík, prášková metalurgie, lisování za studena, lisování za tepla, pórovitost, mechanické vlastnosti.

ABSTRACT

Diploma thesis focuses on preparation and characterization of bulk material prepared from pure magnesium powder. The topic includes all the parts of process of bulk material preparation, sintering at hot pressing, diffusion processes and structurally-mechanical properties with respect to final material porosity of the produced material. Thesis solving focuses on study and control of processes during bulk material preparation and description of the processes from physically-chemical point of view of the structure creation and final material properties.

KEYWORDS

Magnesium, powder metallurgy, cold pressing, hot pressing, porosity, mechanical properties.

CITACE

RUTTKAYOVÁ, V. *Příprava a vlastnosti objemového materiálu z hořčíkového prášku.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 52 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Doležal, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych tímto poděkovala všem, co mi pomohli vypracovat tuto práci a zejména Ing. Pavlovi Doležalovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, vřelý přístup, cenné rady a připomínky a taktéž Ing. Matějovi Březinovi a Bc. Michaele Krystýnové. Zvláštní poděkování patří mojí rodině a přítelovi za podporu během celého období studia.

Tato práce byla podpořena projektem r.č. LO1211, Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně - udržitelnost a rozvoj (Národního programu udržitelnosti I, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy).

OBSAH

1. Úvod 6

2. Cíle práce 7

3. Literární přehled problematiky 8

3.1. Hořčík 8

3.2. Výroba a charakterizace kovových prášků 9

3.2.1. Výroba kovových prášků 9

3.2.2. Charakterizace práškových kovů 14

3.3. Prášková metalurgie 16

3.3.1. Zhutňování práškových materiálů 17

3.3.2. Slinování 20

3.4. Charakterizace objemového materiálu z práškového Mg 22

3.4.1. Tvar a velikost zrn 22

3.4.2. Pórovitost 23

3.4.3. Mechanické charakteristiky 24

4. Experimentální část 26

4.1. Základní materiál 26

4.2. Metodika a použité experimentální zařízení 27

4.3. Výsledky experimentu 28

4.3.1. Metalografické hodnocení 28

4.3.2. Mechanické charakteristiky 37

4.3.3. Fraktografické hodnocení 42

5. Diskuze výsledků 46

6. Závěry 48

7. Přehled použitých zkratek a symbolů 49

8. Seznam použité literatury 50

1. ÚVOD

Hořčík a jeho slitiny se v průmyslovém odvětví využívá zejména pro specifické aplikace. Se svou hexagonální strukturou (Hexagonal Close Packing, HCP) je málo tvárný vzhledem k nízkému počtu skluzových rovin a je obtížné z něj za studena vyrábět tvářené předměty se složitější konstrukcí. Přednosti hořčíkových materiálů jsou nízká měrná hmotnost (1,74 $g \cdot cm^{-3}$) a vzhledem k ní i dobré mechanické vlastnosti. Vysoka reaktivita hořčíku má negativní vliv na jeho konečné vlastnosti a proto je potřeba s ním pracovat v inertní atmosféře [1-4, 9].

Hořčík má vhodné vlastnosti jako biomateriál, protože může degradovat ve fyziologickém prostředí za vzniku netoxických oxidů a hydroxidů, které podporují aktivitu buněk vytvářejících kostní tkáň. Jeho mechanická odolnost je mnohem lepší než u biologicky odbouratelných polymerů. Modul pružnosti čitého Mg se nachází v blízkosti hodnot modulu lidské kosti. Léčené místo není tak namáháno, než tomu je v případě běžných kovových implantátů. Vzhledem k nízké korozní odolnosti hořčíkový materiál ztrácí integritu a mechanické vlastnosti dřív, než se stihne organismus úplně uzdravit. K Mg jsou pečlivě vybírané legující prvky, které zajistí dostatečně nízkou korozní rychlost, vyhovující mechanické vlastnosti po celou dobu léčby a minimální nežádoucí účinky produktů degradace. V aktuálních studiích se jako vhodná volba jeví přídavek zinku a vápniku, jakožto prvků důležitých pro biologické funkce. Dále se uvažuje o kombinaci s hydroxyapatitem, který je obsažený v lidské kosti jako anorganická složka mezibuněčné matrice [6, 7, 8].

V několika posledních desetiletích je velmi rozvíjeným odvětvím prášková metalurgie. Touto technologii bylo připraveno mnoho nových materiálu, které by nebylo možné vyrobit konvenčním způsobem. Jednou z mnoha výhod technologie práškové metalurgie je příprava tvarově přesných výrobků, s minimální produkcí odpadního materiálu. V principu se práškový kov tvaruje lisováním do požadovaných rozměrů, následně se zahřeje, aby došlo k procesu slinování, při kterém se jednotlivé kovové částice propojí, až splynou v kompaktní celek. Ve srovnání se slévárenskou technologii, lze u práškové metalurgie lépe korigovat počáteční množství a složení vstupních surovin. Tak lze jednodušší cestou docílit zlepšených konečných vlastností. Taktéž menší časová náročnost a vyšší úspora energie řadí tuto technologií mezi preferovanou oblast zpracování kovových materiálů [9, 10, 11].

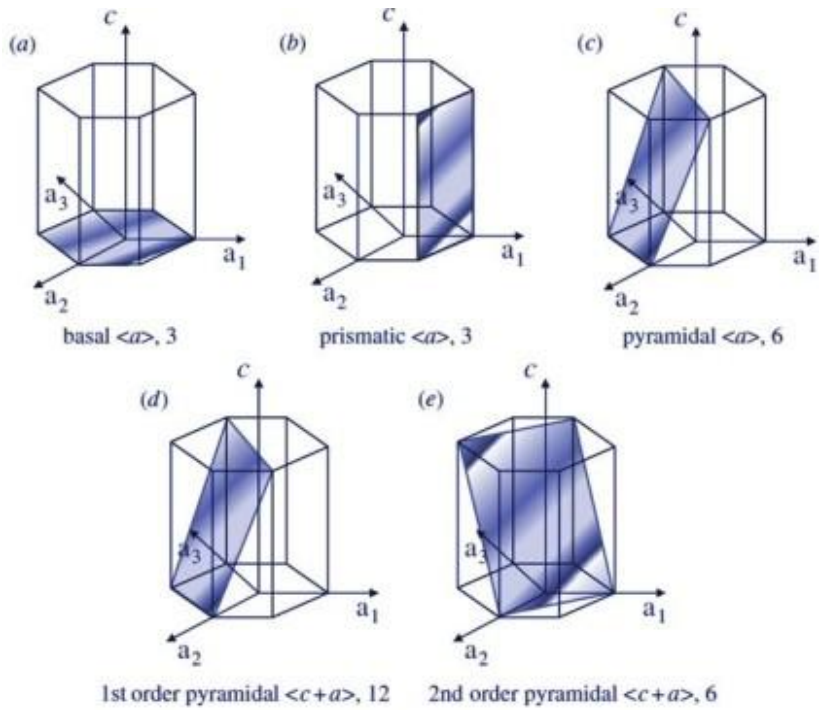
2. CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce je příprava objemového materiálu z hořčíkového prášku procesem slinování při lisování za tepla a jeho následná charakterizace. Dílčím cílem práce je zpracování literární rešerše zabývající se problematikou práškové metalurgie, zpracování práškových materiálů a jejich charakterizace. Cílem experimentální části je návrh přípravy objemového hořčíkového materiálu metodou lisování za tepla, výroba experimentálního materiálu za různých podmínek přípravy a jeho charakterizace z hlediska struktury a mechanických vlastností. Nedílnou části diplomové práce bude komplexní hodnocení vlivu parametrů procesu přípravy objemového materiálu na výslednou pórovitost, strukturu a fyzikálně mechanické vlastnosti materiálu.

3. LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY

3.1. Hořčík

Čistý hořčík je stříbrolesklý nepolymorfní kov. Vzhledem k dvěma valenčním elektronům je vysoce reaktivní a v přirozeném prostředí ho není možné najít v čistém stavu. Jeho standardní elektrodový potenciál je −2,4 V (vztaženo k vodíkové elektrodě), ochotně reaguje s kyslíkem za vzniku energeticky stabilnějšího MgO. Samotný hořčík krystalizuje v HCP soustavě. Ideální mřížkový osový poměr HCP je c/a = 1,633, a Mg je s c/a = 1,623 této hodnotě značně blízko. Při laboratorní teplotě je špatně tvárný, protože se deformuje podél jediné skupiny bazálních skluzových rovin {0001}. Při vyšších teplotách se aktivují další skluzové roviny (Obr. 3.1). Doporučené rozmezí teplot pro tvarování je 350 až 450 °C. Teplota tání Mg za atmosférického tlaku je 650 °C. Hořčík se svojí měrnou hmotností 1,738 $g \cdot cm^{-3}$, se řadí mezi nejlehčí technicky využívané kovy. V litém stavu dosahuje pevnosti 98 MPa a v tvářeném 198 MPa. Younguův modul pružnosti v tahu nabývá hodnot kolem 45 GPa. Mechanické vlastnosti hořčíku se zlepšují přidáním legujících prvků (např´klad Al, Zn) [1-4].



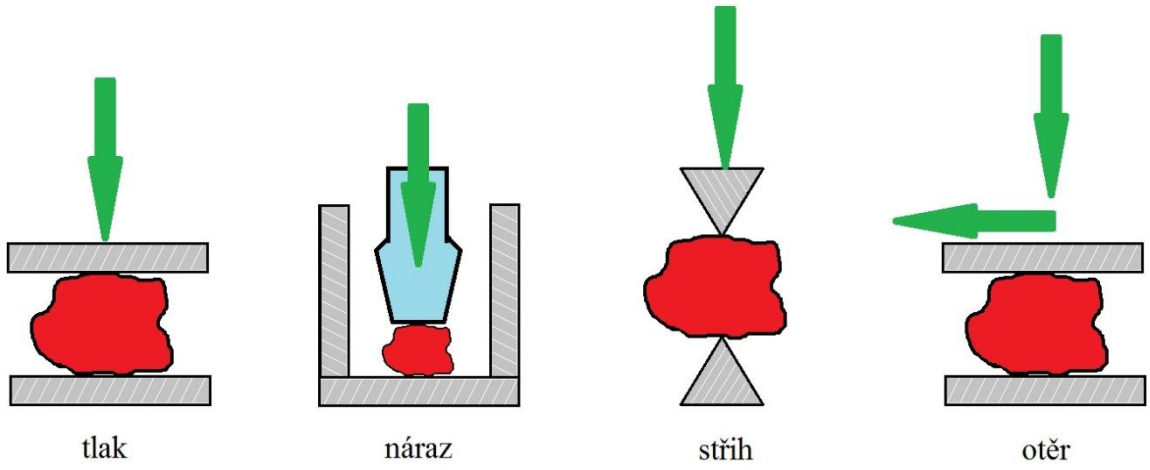
Obr. 3.1 Skluzové roviny hořčíku: bazální skluz (a), prizmatický skluz (b), pyramidální skluz (c), pyramidální skluz prvního druhu (d), pyramidální skluz druhého druhu (e) [5]

3.2. Výroba a charakterizace kovových prášků

3.2.1. Výroba kovových prášků

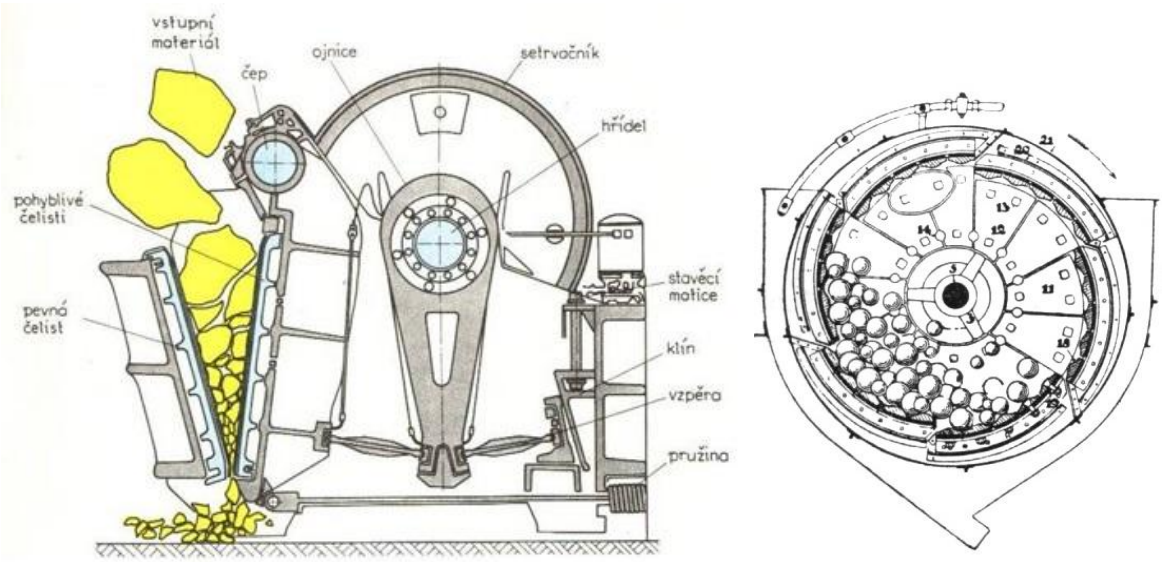
Zpracování základní suroviny: drcení a mletí

Hlavními technologickými vlastnostmi prášků je jejich sypná hmotnost, lisovatelnost, slinovatelnost. Tyto vlastnosti jsou určeny vztahem mezi povrchem částic k jejich objemu a taktéž hustotou výskytů vnitřních poruch. Získávání prášků ze vstupní suroviny je založeno na lomové mechanice základní suroviny, která je rozmělňována. Jde o přenos mechanické energie mlecích agregátů na rozmělňovaný materiál, jehož krystaly jsou pod mechanickým napětím. Přenos energie způsobuje šíření trhlin, které jsou následované lomem. Tímto mechanismem je zvýšen měrný povrch částic (zmenšen průměr velikosti částic), což má za následek zvýšení kapilárních sil v objemu materiálu (označováno jako „geometrická aktivita" prášku). Další pojem, který je spojen s vlastnostmi prášku, je „strukturní aktivita". Tím je míněna vysoká celková povrchová energie vzniklých částic prášku, která ve srovnání s kompaktním materiálem zvyšuje reakční schopnost těchto částic. Existují čtyři základní rozmělňovací procesy: tlak, náraz, střih a otěr (Obr. 3.2). V praxi se většinou využívá kombinace těchto procesů pro vyšší efektivitu výroby [9, 10].



Obr. 3.2 Základní rozmělňovací procesy

Drcení je proces, při němž se základní surovina rozmělňuje na menší části a výsledním produktem je hrubý prášek. Jeden z nejpoužívanějších drtičů je čelisťový drtič (Obr. 3.3, vlevo), kde se materiál drtí mezi pevnou a pohyblivou čelistí. Rozdrcený materiál se dál domílá v mlýnu. Existují různé typy mlýnů jako: planetové-kulové (nejrozšířenější, Obr. 3.3 vpravo), vířivé, kladívkové nebo vibrační [9].



Obr. 3.3 Čelisťový drtič (vlevo) [12], planetový-kulový mlýn (vpravo) [13]

Mletí bylo dříve považováno za samostatnou metodu výroby práškových materiálů. V současnosti je spíše metodou doplňkovou sloužící k rozemílání polotovarů. Proces přípravy prášku mletím lze realizovat v běžné atmosféře nebo v inertní atmosféře, existují i přípravy v reaktivních plynných atmosférách. Mlít lze jak za sucha, tak za mokra, záleží na charakteru mletého materiálu. Často se do procesu mletí přidávají povrchově aktivní látky, které zmenšují povrchovou energii částic a tím zabraňují jejich aglomeraci a tvorbě klastrů, zároveň je urychlován proces rozměrové redukce [9, 10].

Způsoby výroby práškových kovů

Základní způsoby výroby kovových prášku lze rozdělit do tří kategorií:

1) fyzikálně mechanické (mletí, atomizace – rozprašování tekutého kovu, kondenzace z plynné fáze);
2) chemické a elektrochemické (chemická redukce, chemický rozklad, elektrolytická redukce, selektivní rozpouštění);
3) fyzikálně chemické (plazmovým obloukem) [10].

Pro výrobu práškového hořčíku se využívá fyzikálně mechanických metod, při nichž je možnost použití inertního plynu, co je pro vysoce reaktivní práškový hořčík nutná podmínka. Metodou chemické redukce se práškový Mg nevyrábí. Tímto způsobem by byla výroba neefektivní a nákladná.

Atomizace

Atomizace neboli rozprašování taveniny je jedna z nejlevnějších a nejproduktivnějších metod výroby kovových prášků. Principem metody je působení tlaku plynu (kapaliny), případně odstředivé síly, na taveninu kovu. Vzniklé kapky kovu jsou poté rychle ochlazovány a tuhnou. Podle použitých podmínek atomizace (teplota, viskozita a povrchové napětí taveniny, podmínky ochlazovaní) lze vlastnosti prášků do jisté míry korigovat. Vyšším přehřátím a působením větší mechanické energie na taveninu je dosaženo jemnějšího podílu kovových částic. Homogenní distribuce částic a jemnozrnnost prášku se docílí rychlým chlazením atomizovaného kovu [9, 10].

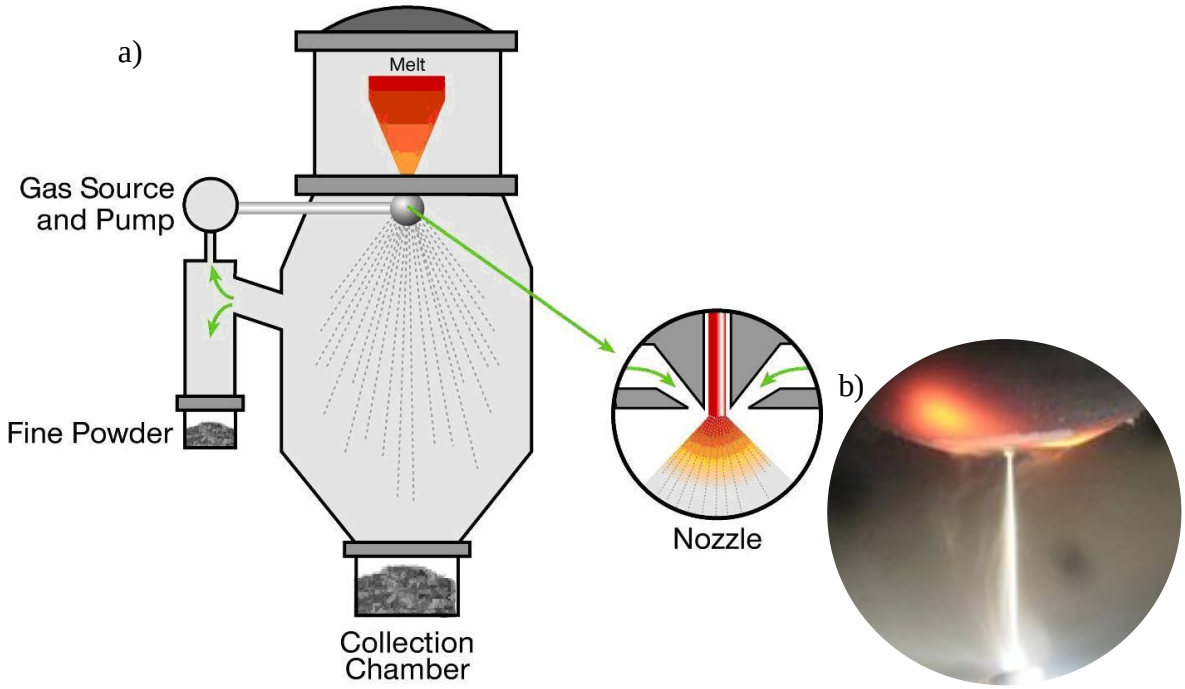
Nejběžněji využívanou atomizací je s použitím vody. Tavenina kovu je umístněna do kelímku, na jehož dně je otvor ústící do žáruvzdorné trysky. Roztavený kov teče gravitačně, bez aplikace vnějšího tlaku. Kolem proudící taveniny jsou zasazené tlakové trysky

s vodou. Tlak zde dosahuje 5 až 20 MPa a rychlost proudění vody je 15 až 40 $m \cdot s^{-1}$. Vysokotlaký proud vody rozbíjí taveninu na drobné kapky, které se při letu prudce ochladí. Na dno atomizéru dopadají kovové prachové částice nepravidelných tvarů. Kolem 95 % nepřesahuje rozměr 150 μm. V mnoha případech jsou pokryté vrstvou oxidů, které jsou následně odstraněny v dalším kroku redukcí. Pro minimalizaci vzniku oxidových filmů, proces probíhá v inertní atmosféře. Nejběžněji používaným inertním plynem je argon [11, 14, 19].

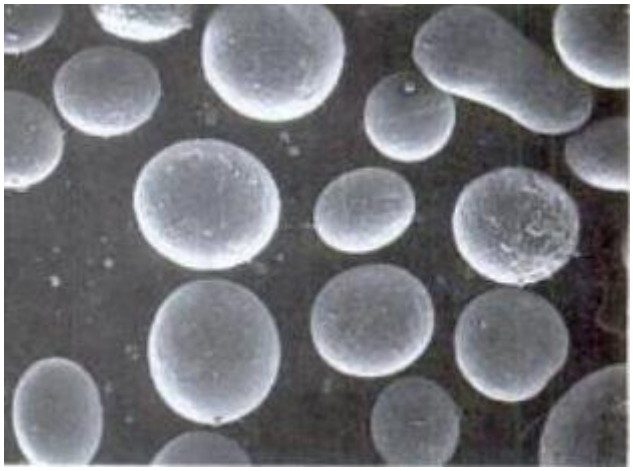
Atomizace plynem (Obr. 3.7) je metoda specifická zejména pro reaktivní kovy jako hořčík (Obr. 3.8), hliník a titan. Při výrobě hořčíkového prachu jsou vhodnými plyny helium a argon. Méně vhodným plynem je dusík, který při zvýšené teplotě (cca 550°C) reaguje s hořčíkem za vzniku nitridu Mg_3N_2. Nevýhodou u atomizace plynem je nižší účinnost chlazení, ve srovnání s chlazením vodou. Aby se zabránilo ztuhnutí kapek na stěnách nádoby, je potřeba instalace větší chladící komory. Tvar částic bývá pravidelný a jejich velikost je úměrná čtverci rychlosti proudu plynu. Z toho důvodu jsou běžně používané rychlosti proudu plynu od 50 do 150 $m \cdot s^{-1}$. Typicky používané tlaky se pohybují v rozmezí od 1,4 do 4,2 MPa [11, 14, 19, 20].

Velký důraz je kladen na odolnost žáruvzdorné trysky, přes kterou proudí tavenina kovu. Při procesu se z ní mohou do taveniny uvolňovat částice, které se ve formě vměstků negativně podílí na dlouhodobých vlastnostech práškového materiálu. U atomizace plynem může zhoršení vlastností prášku způsobit zabudovávání atomů plynu do struktury materiálu. Zvýší se pórovitost a zhorší se mechanické vlastnosti. Pro omezení obsahu plynu v materiálu se využívá atomizace s působením odstředivých sil. V tomto případě zde není kelímek s roztaveným kovem, ale kovová tyč z materiálu, kterého prášek chceme získat. Její konec je lokálně taven plazmovým výbojem z wolframové elektrody. Tyč rotuje ve vysokých otáčkách od 10 000 do 20 000 ot./min. Kapky vzniklé odstředivou silou o velikost 50 až 400 μm jsou unášeny do prostoru, kde se postupně zchladí [11, 14].

Jako perspektivní metoda atomizace se jeví SWAP (Spinning Water Atomization Process). Jedná se o spojení atomizace vodou a atomizace plynem s použitím odstředivé síly. Působením této trojkombinace se dosahuje vysoké účinné rychlosti chlazení až 10^6 $K \cdot s^{-1}$. Výsledkem je práškový materiál s velmi jemnou mikrostrukturou. Pomocí této atomizace byla připravená hořčíková slitina Mg-Al-Mn-Ca v práci [16]. Prášek slitiny byl lisován za studena tlakem 400 MPa a extrudován při teplotě 300-350 °C s rychlostí 0,5 $mm \cdot s^{-1}$. Velikost zrn α tuhého roztoku Mg dosahovala 0,8 – 1,0 μm. Pro srovnání byly použité vzorky té samé slitiny připravené gravitačním litím, extrudované slitiny bez předešlé atomizace a extrudované slitiny AZ31B. U slitiny připravené metodou SWAP bylo prosycení legujícími prvky mnohem vyšší než u srovnávacích vzorků. Zvýšila se i její korozní odolnost, v jednom případě až 10 násobně [15, 16].



Obr. 3.7 Atomizace plynem, gas source and pump – zdroj plynu a čerpadlo, fine powder – jemný prach, melt – tavenina, collection chamber – sběrná komora, noozle – tryska (a) detail trysky (b) [17, 18]

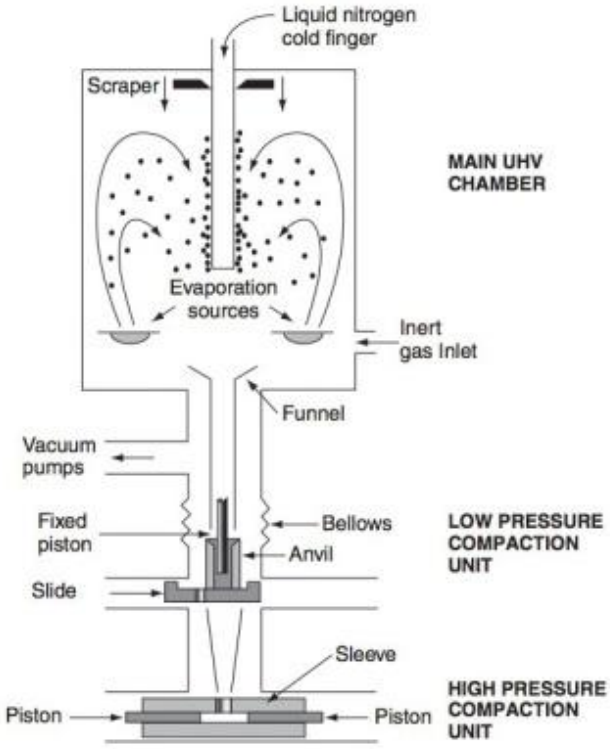


Obr. 3.8 Snímek SEM hořčíkového prášku připraveného atomizací plynem [19]

Kondenzační metoda v inertním plynu

Tato technika je založena na vypařování kovu z odporově vytápěného kelímku uvnitř komory, která je evakuována na tlak asi 10^{-11} bar. Posléze je komora naplněna inertním plynem. Odpařené atomy kovu se srážejí s atomy plynu, ztrácejí svou kinetickou energii a kondenzují ve formě malých částic. Ke kondenzaci dochází na zařízení kolektoru v důsledku konvekce způsobené rozdílem teplot ohřátého inertního plynu a chladícího sběrného zařízení plněného N_2. Pro udržení čistoty povrchů částic a minimalizaci množství uvězněných plynů je prášek seškrabován pod ultra-vysokým vakuem. Velikost částic závisí na rychlosti odpařování a na tlaku a složení použitého plynu. Rozměry částic nabývají hodnot typicky několik nanometrů a distribuce velikosti je úzká. Schéma metody je na Obr. 3.9. Yu Wen a Dehong Xia využili této techniky pro výrobu ultrajemného hořčíkového prachu z ingotu o vysoké

čistotě (99,98 %). Jako inertní plyn byl použit argon a vzniklé částice dosahovali velikosti 30 až 90 nm [21, 22, 23].



Obr. 3.9 Schéma kondenzační metody v inertním plynu: Liquid nitrogen cold finger – kolektor chlazený kapalným dusíkem, scraper – škrabka, evaporation sources – zdroje vypařování, funnel – nálevka, main UHV (ultra-high-vacuum) chamber – hlavní komora ultra-vysokého vakua, vakuum pumps – vývěvy, low pressure compaction unit – nízkotlaká zhutňovací jednotka, fixed piston – fixní píst, bellows – měchy, anvil – kovadlina, slide – posuvný kryt, high pressure compaction unit – vysokotlaká zhutňovací jednotka, sleeve – objímka, piston – píst [22]

3.2.2. Charakterizace práškových kovů

Tvar částic

Tvarem částic se rozumí rozměrovost a reliéf jejich povrchu. Ke každé metodě přípravy prášků existuje charakteristický soubor typů vzniklých částic. Při atomizaci jsou produktem většinou sférické, nepravidelné nebo kulovité částice. Mechanickými metodami vznikají především nepravidelné nebo destičkovité částice (viz Tab. 3.1) [11].

Tab. 3.1 Systém charakterizace tvaru částic [11]

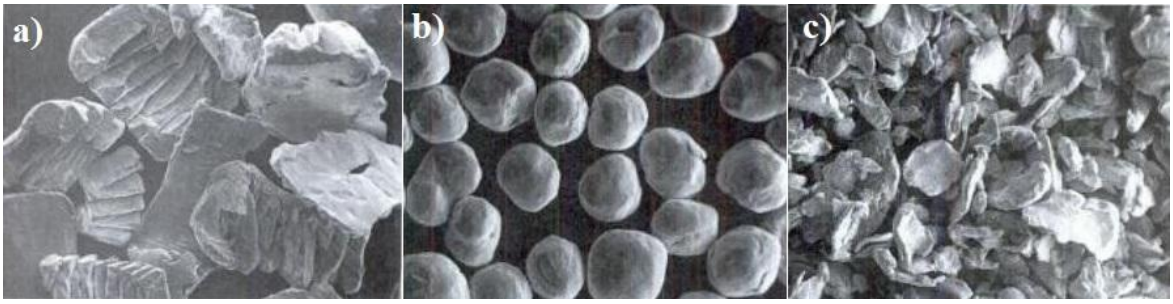
Tvar a metoda přípravy částic	**Ilustrace**
Jednorozměrné, jehlicové Chemický rozklad	
Dvourozměrné, dendritické Elektrolyticky	
Trojrozměrné, sférické Atomizace	
Nepravidelné Atomizace a chemický rozklad	
Hranaté Mechanické štěpení	
Nepravidelné, tyčovité Chemický rozklad a mechanické rozmělnění	
Vločkovité Mechanické rozmělnění	
Okrouhlé Atomizace a chemický rozklad	
Pórovité Redukce oxidů	

Výroba práškového Mg soustružením z ingotu je využívaná pro přípravu prášku obsahujícího drsné a hrubé částice (Obr. 3.6 a$_{)}$). Takto připravený prášek je dál zpracován pro výrobu Grinardova činidla [19].

Hořčíkový ingot je zpracován v drtiči a následně v mlýně. Tímto způsobem se produkují částice velmi nepravidelných tvarů, ale i částice sférické (Obr. 3.6 b$_{)}$). Využití takto

připravených částic se uplatňuje ve výrobě zápalných prášků, světlic, nebo při produkci uranu [19].

Částice destičkovitého tvaru se připravují výše uvedeným způsobem s následným rozmělněním (Obr. 3.6 c)) [19].



Obr. 3.6 Snímky SEM hořčíkových prášků připravených: soustružením (a), mletím (b), rozmělněním (c) [19]

Velikost a distribuce velikosti částic

Stejně důležitým parametrem jako tvar je velikost částic. Pro určení velikosti se využívá různých metod, jako je například sítování (pro částice větší než 40 μm), sedimentace nebo vzdušná separace (pro částice v rozmezí 5 až 60 μm) [10].

Při zhutnění prášku je nutné zjistit optimální hmotnost vsázky a lisovatelnost daného materiálu. Distribuce částic by neměla být široká, protože částice se deformují rozdílně a v materiálu vzniká pnutí. Z toho důvodu je vstupní materiál obvykle rozdělen na jednotlivé frakce o určitých distribucích velikostí částic [10].

Stlačitelnost práškových materiálů

Stlačitelnost je míra zhutnění práškového materiálu za působení vnějšího tlaku. Parametry, které stlačitelnost zahrnuje, jsou: tvar, velikost a distribuce částic, měrný povrch, vnitřní pórovitost a zejména měrná hmotnost prášku. Měrnou hmotnost lze definovat dvěma způsoby a to jako zdánlivou hustotu anebo jako setřesnou hmotnost vztahující se k materiálu po jeho setřepání na vibrační desce. Zdánlivá hustota hořčíkového prášku se běžně pohybuje od 0,3 do 0,8 g·cm^{-3}. Faktor zhutnění je dán vztahem: $f_{zh} = \frac{\rho_m - \rho_z}{\rho_t - \rho_z}$, kde f_{zh} je faktor zhutnění, ρ_m je měrná hmotnost, ρ_z je zdánlivá hustota a ρ_t je teoretická hustota [9, 11, 14, 19].

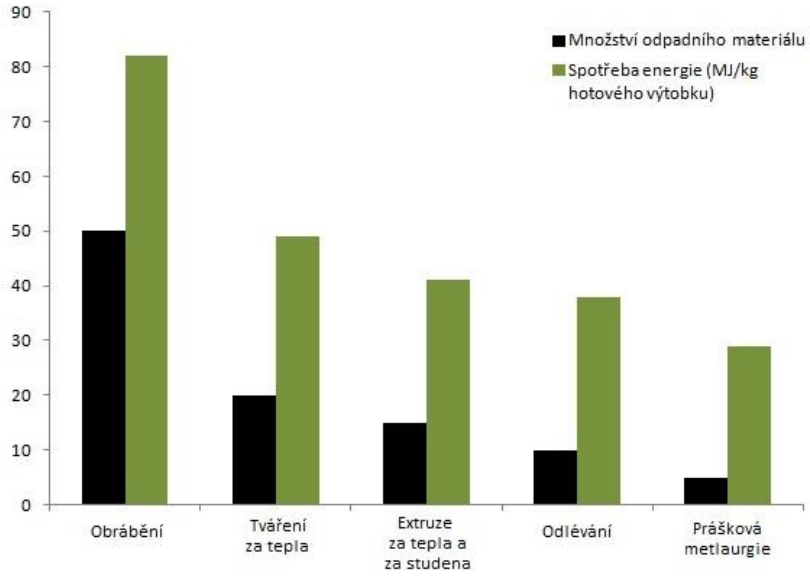
Složení a čistota prášků

V práškových kovových materiálech se často nachází cizorodé částice, ať už anorganického nebo organického původu. Můžou se do materiálu dostat během zpracování nebo při manipulací s ním. Vnitřní nebo povrchové inkluze mohou negativně ovlivňovat výsledné vlastnosti práškového materiálu. Pojem čistota neznamená jen chemické složení, ale kromě obsahu cizorodých částic a povrchově adsorbovaných látek zahrnuje i morfologii a velikost částic [10].

Nejčastějším znečištěním kovových práškových materiálu je kyslík, který vytváří na povrchu částic oxidovou vrstvu již při velmi nízkých koncentracích. Parciální tlak kyslíku za laboratorní teploty, při které se tvoří MgO, je podle Ellinghamova diagramu doplněného Richardsnovými stupnicemi přibližně 10^{-29} Pa. Vrstva oxidu na částicích Mg je nežádoucí a může snížit efektivitu slinování. Jak už bylo zmíněno v úvodu, při práci s práškovým Mg je vhodné použít inertní atmosféru [24].

3.3. Prášková metalurgie

Prášková metalurgie je metoda zabývající se výrobou práškových kovů, polokovů, nekovů případně jejich sloučenin nebo slitin s následním zpracováním těchto materiálů v konkrétní výrobky bez roztavení hlavních složek daného materiálu. Potenciál práškové metalurgie je ve snížení energetických nákladů. Nachází se zde možnost výroby nových materiálů se specifickými vlastnostmi, které by klasickým odléváním nebylo možné dosáhnout. Srovnání práškové metalurgie s ostatními technologiemi výroby je na Obr. 3.3. Při této technologii tvoří množství odpadního materiálu méně než 4 %, ostatní hodnoty jsou k ní vztažené. Dalšími výhodami práškové metalurgie jsou rozměrově stále a chemicky homogenní výrobky, malé množství odpadního materiálu a reprodukovatelnost výsledků [9].



Obr. 3.3 Srovnání spotřeby energie a množství odpadního materiálu pro různé technologie výroby [9]

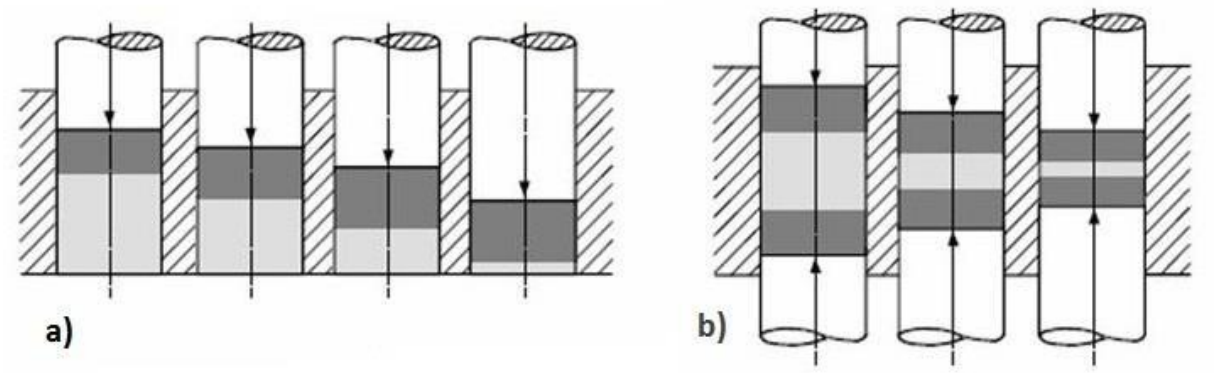
3.3.1. Zhutňování práškových materiálů

Pro výrobu produktů z práškových materiálů s určitou funkčností je potřeba práškový materiál zhutnit, aby bylo dosaženo manipulační pevnosti a konečných rozměrů výrobku. Obecným cílem je snaha o dosažení homogenity zhutnění v celém objemu materiálu s minimální pórovitostí po slinování.

Lisování za studena

Lisování je nejběžnější způsob zhutňování práškových materiálů. Existuje několik provedení lisovacích zařízení, buď to s hydraulickou, nebo s mechanickou raznicí. Podle směru působícího tlaku lze lisování rozdělit na jednostranné, oboustranné (Obr. 3.9) nebo izostatické. Při lisování prášku v matrici, na který působí lisovací tlak, profil tlaku klesá od okraje lisovacího nástroje k spodnímu okraji výlisku. U oboustranného lisování působí lisovací tlak shora i zdola a rozložení tlaku ve výlisku je homogennější. Ve střední části výlisku je zhutnění materiálu nižší. Taktéž ale závisí i na tření mezi samotnými částicemi a na tření mezi částicemi a stěnami formy. Na Obr. 3.9 je zobrazené ideální rozložení tlaku v případě zanedbání tření. V některých případech se do formy pro jeho snížení přidávají lubrikanty nebo pojiva. V důsledku anizotropie působícího tlaku dochází i k nerovnoměrnému rozdělení hustoty ve výlisku [9, 10].

Po naplnění matrice práškovým kovem se částice dotýkají jen bodově. Vyplnění prostoru póry bývá víc než 50%. Závisí na distribuci velikosti částic. Při široké distribuci částic je dosaženo menší počáteční pórovitosti, protože menší částice vyplní prostor mezi většími. Při lisování práškového hořčíku za studena se hodnoty lisovacího tlaku běžně pohybují od 40 do 500 MPa [9, 10, 32, 37].

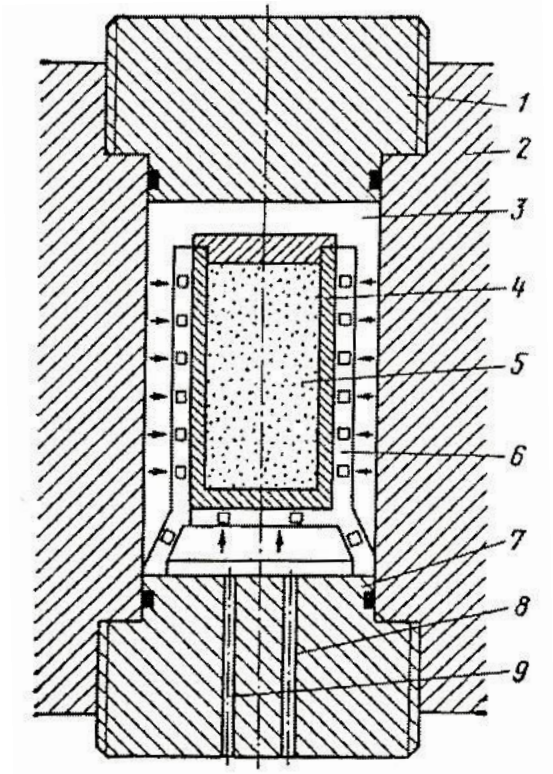


Obr. 3.9 Způsoby lisování v matricích: jednosměrné lisování (a); obousměrné lisování (b) [9]

Izostatické lisování za studena

Pro zvýšení homogenity a rovnoměrnosti hustoty výlisku byla rozvinuta metoda izostatického lisování (v angl. literatuře označována jako Cold Isostatic Pressing – CIP). Důležitou součásti metody je pouzdro, ve kterém lisování probíhá. Za atmosférického tlaku musí pouzdro naplněné těžkým práškovým materiálem udržet svůj tvar kvůli požadovanému tvaru výlisku. Při zvýšeném tlaku se musí pouzdro chovat jako kapalina, která pomocí okolního lisovacího média přenáší tlak na lisovaný materiál izostaticky (Obr. 3.10). Běžný lisovací tlak vyvinutý při této metodě se pohybuje kolem 400 MPa. Prodleva výdrže na hodnotě maximálního tlaku je v řádu několika sekund. Při zpětném vyrovnávání tlaku s okolním, musí být proces pomalý, aby nedošlo k tvorbě trhlin v materiálu. Ve srovnání

s běžným lisováním za studena a s použitím stejného tlaku se metodou CIP může hustota výlisku zvýšit až o 15 %. Taktéž je dosaženo vysoké manipulační pevnosti výlisku a vnitřní pnutí v materiálu je nižší, než v případě konvenčního lisování. Výhodou této metody je možnost lisování bez použití pojiv nebo lubrikantů. Lze lisovat i tvarově náročnější výrobky. Cena forem je nízká [10, 11].



Obr. 3.10 Schéma izostatického lisování za studena:1-horní uzávěr, 2-vysokotlaká komora, 3-prostor tlakové kapaliny, 4-tlaková kapalina, 5-plastické pouzdro, 6-perforovaná forma, 7-spodní uzávěr, 8-přívod tlakové kapaliny, 9-odvod tlakové kapaliny [10]

Lisování za tepla

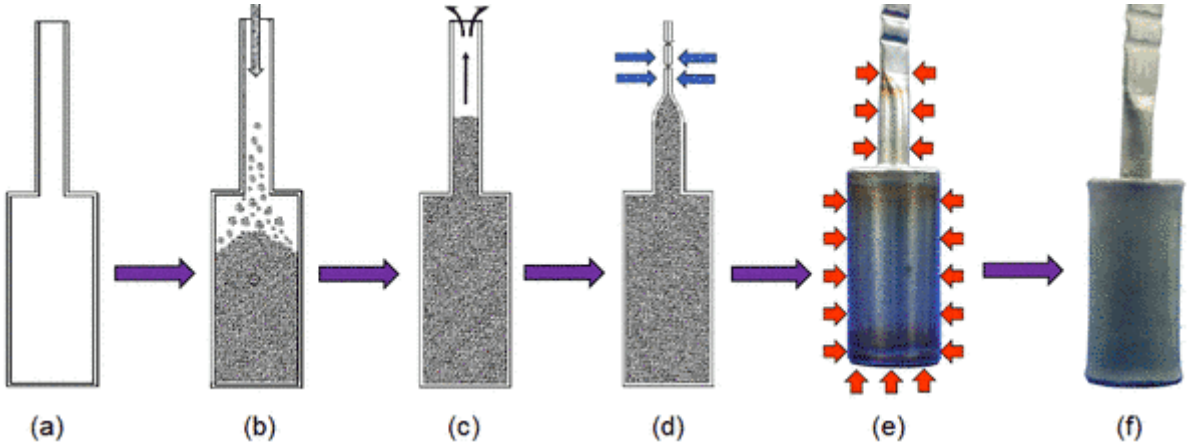
Tato metoda je kombinací lisování prášku tlakem se slinováním. Lisování za tepla je vhodné pro zhutnění materiálů se špatnými slinovacími vlastnostmi. Při simultánním působení tlaku a teploty je dosažení teoretické hustoty pro širokou oblast těžce zpracovatelných materiálů jednodušší, než za použití běžného lisování za studena s následným slinováním. Při zvyšující teplotě se odpor kovových částic vůči plastické deformaci rapidně snižuje, tudíž postačuje při tomto typu lisování použít nižší tlak. U lisování za studena jsou důležitými parametry tvar, velikost a distribuce částic zhutňovaného prášku. Při lisování za tepla není ani tak kladen důraz na charakter prášku, jako spíše na teplotu, tlak, dobu procesu a použitou okolní atmosféru. Technologie zahrnuje následovní kroky:

1. Prášek nebo předlisek je umístněn do formy.
2. Forma je odporově nebo indukčně vytápěná na předurčenou teplotu.
3. Na prášek umístněný v dutině zápustky je působeno zvoleným tlakem.
4. Teplota během lisování nepřetržitě vzrůstá až do dosažení maxima.
5. Během procesu jsou požadovanou dobu udržovány zhutňovací tlak a slinovací teplota.
6. Forma je za stálého tlaku postupně chlazena pod teplotu, při které by ještě mohlo dojít k reakci materiálu s okolní atmosférou.

Reaktivní žáruvzdorné materiály jsou lisovány v inertním plynu. Lze využít i možnosti vakua, které odsává přebytečný plyn. Ten se může zabudovat do materiálu a zvýši se tím konečná pórovitost. Vakuum taktéž napomáhá odplynění samotného kovu při vyšších teplotách [11].

Izostatické lisování za tepla

Metoda izostatického lisování za tepla (v angl. literatuře označována jako Hot Isostatic Pressing – HIP). Běžně zpracovávaným materiálem jsou slinuté karbidy s vysokou teplotou tání. Proces je provozován při teplotách kolem 1000 až 1750 °C a tlacích 100 až 320 MPa. Konstrukční provedení je obdobné jako u CIP, navíc je uvnitř tlakové nádoby pod ocelovým pláštěm nainstalováno ohřívací zařízení a tepelně izolační válec. Běžným médiem pro přenos tlaku bývá argon. Prášek je místo plastického pouzdra umístněn do ocelového nebo titanového plechového pouzdra, které se po ukončení cyklu odstraní obráběním nebo loužením v kyselině. Technologický postup této metody je uveden na Obr. 3.11 [9, 11].



Obr. 3.11 Proces izostatického lisování za tepla: výroba pouzdra (a), plnění práškem (b), evakuace (c), těsnění pouzdra (d), působení vysoké teploty a tlaku (e), zhutněný materiál (f) [25]

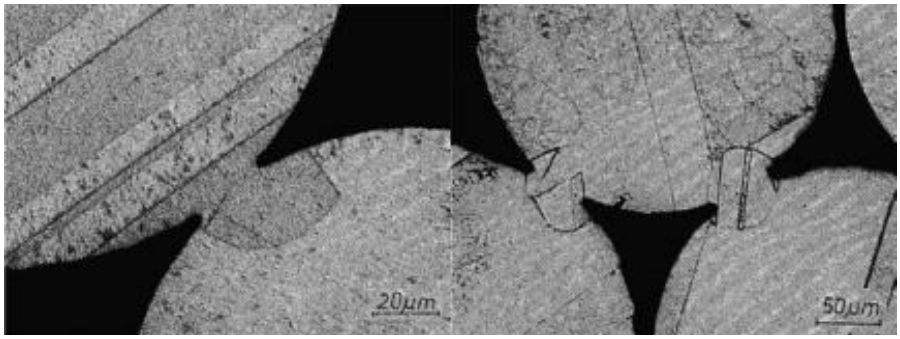
3.3.2. Slinování

Slinování, někdy označováno jako spékání nebo sintrování, je proces, při němž přechází zhutněný práškový materiál v kompaktní celek bez dosažení teploty tání hlavní složky. Slinování je obvykle prováděno při teplotě, která se nachází kolem ¾ hodnoty teploty tání slinovaného materiálu. Slinováním se zvětšuje styčná plocha mezi jednotlivými částicemi, snižuje se pórovitost a v případě vícesložkového systému se pomocí difuze a jiných transportních dějů vytvářejí nové slitiny či sloučeniny. Výlisek tak nabývá konečných mechanických vlastností. Je-li v materiálu složka, u které je převýšena teplota tání během procesu, jedná se o slinování za vzniku kapalné fáze. Při nepřevýšení teploty tání ani jedné ze složek materiálu, probíhá slinování v tuhé fázi [9, 10].

Slinování v tuhé fázi

Podle měnící se ho meziprostoru mezi slinovanými částicemi, lze tento proces rozdělit do dvou stádií. V prvním kroku se v místech dotyku částic začíná tvorba krčku (Obr. 3.12), která postupně přechází do druhého stádia uzavírání a zmenšování celkového objemu pórů. Hnací sílou celého děje je snížení volné povrchové energie systému. Transportní mechanizmy, které mohou probíhat, jsou:

- objemová difuze,
- difuze hranic zrn,
- povrchová difuze,
- viskózní nebo plastický tok (v důsledku povrchového napětí nebo vnitřního pnutí),
- vypařování/kondenzace atomů na povrchu.



Obr. 3.12 Tvorba krčku mezi částicemi Cu [26]

Slinování v přítomnosti kapalné fáze

Slinovaní za vzniku kapalné fáze probíhá v přítomnosti dvou a více rozdílných složek, přičemž je překročena teplota tání minimálně jedné ze složek. Vzniklá tavenina je tažena kapilárními silami do úzkých mezer mezi pevnými částicemi a tím je zvýšena styčná plocha mezi kapalnou a pevnou fází. Proces je rychlejší a je realizován přes celou kapalnou fázi a ne povrchovou difuzí jako v případě dvou pevných látek. Je to dáno vyšší aktivační energií na rozhraní kov-kapalina než na rozhraní pevných látek. Důležitým parametrem je rozpustnost pevné složky v okolní kapalné fázi, protože její příznivý vliv trvá jen do doby, než se stane nasycenou základním kovem. Parametr související s rozpustností je smáčivost. Je důležité, aby smáčivost pevné fáze kapalinou byla co největší [10, 26].

Slinování plazmovým výbojem (Spark Plasma Sintering, SPS)

Jedna z novějších metod slinování je pomocí plasmového (jiskrového) výboje. Práškový materiál je umístněn v grafitové formě, do které je přiváděn pulzní stejnosměrný proud v řádu

několika tisíc ampérů. Elektrický proud teče přímo do slinovaného materiálu, což umožní vznik plazmy s vysokou lokální teplotou v prostoru mezi částicemi nebo v místě jejich kontaktu. Hlavní výhoda SPS je vysoká účinnost ohřevu v poměrně krátkém časovém intervalu, což urychlí proces slinování na několika minutový proces. Rychlost ohřevu se může pohybovat v řádu stovek $K \cdot min^{-1}$. Touto metodou lze získat kvalitní slinutý materiál při nižší slinovací teplotě za kratší dobu než konvenčním způsobem [27, 28].

Této metody bylo využito v práci Zadara a kol. při výrobě slinutého hliníkového materiálu, kterého vlastnosti a morfologie lomu byly velmi podobné vlastnostem čistě žíhaného tvářeného hliníku [29].

Na práci [29] navázal Muhammad a kol., který se zabýval mikrostrukturou a mechanickými vlastnostmi hořčíkových kompozitů připravených SPS metodou. Pro výrobu prvního kompozitu bylo použito čistého hořčíkového prášku o zrnitosti 180 μm, druhý kompozit byl zhotoven z prášku hořčíkové slitiny AZ31 o zrnitosti 10 až 200 μm. Jako výztuž jednotlivých kompozitů byl použit prášek karbidu křemíku o zrnitosti 0,5 až 25 μm. Výsledkem bylo určení ideální slinovací teploty kompozitu na 585 °C s čistým hořčíkem a 552 °C se slitinou AZ31. Rozložení SiC bylo rovnoměrné podél hranice mezi částicemi matrice. Tvrdost a pevnost v tahu se zvyšovala s rostoucím obsahej SiC do 10 hm. %. Při vyšším obsahu SiC docházelo k aglomeraci těchto částic a pevnost materiálu se snížila. Maximálních hodnot pevností v tahu, kterých bylo dosaženo, byly 140 MPa pro kompozit Mg-SiC a 170 MPa pro AZ31-SiC [30].

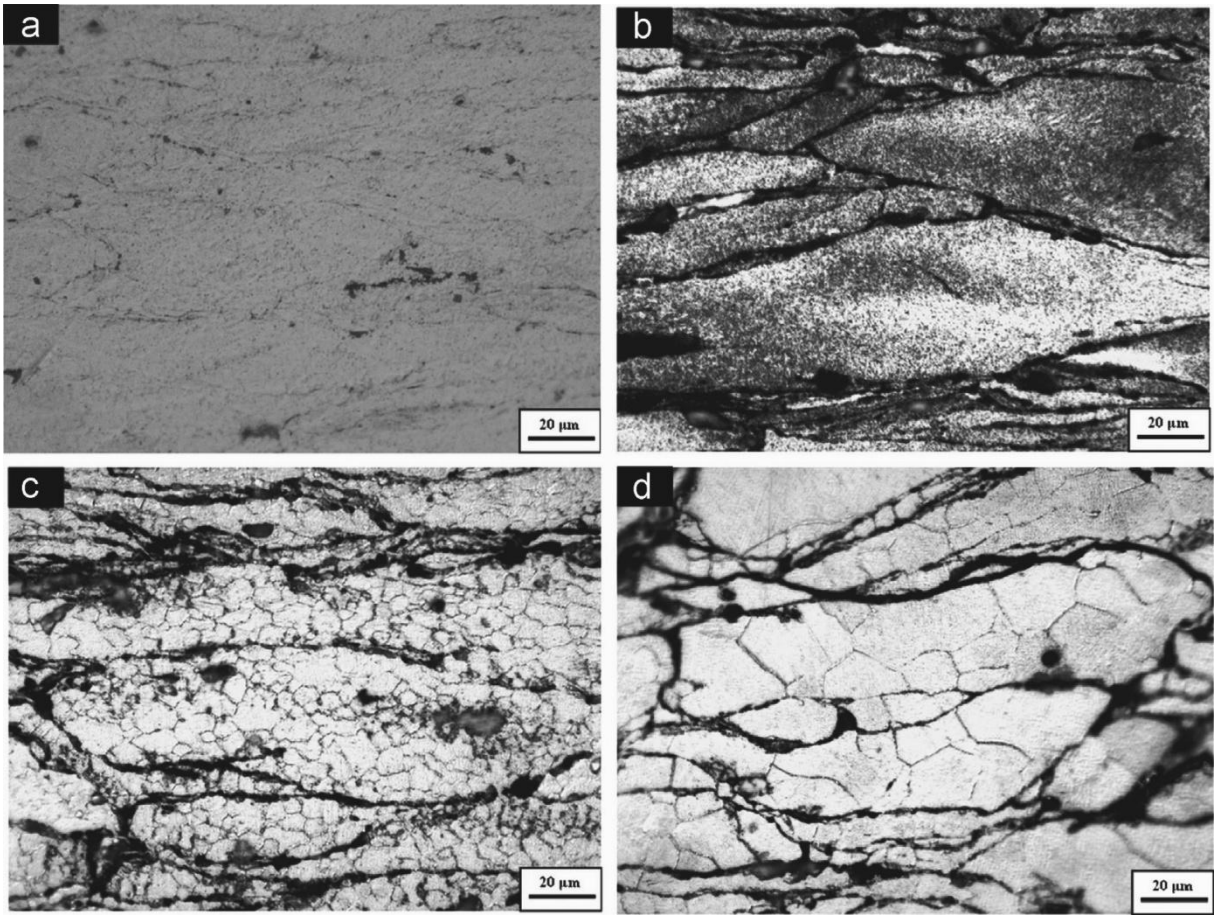
3.4. Charakterizace objemového materiálu z práškového Mg

3.4.1. Tvar a velikost zrn

Podle metody přípravy práškového materiálu a jeho následném zpracování a zhutnění v objemový celek se mění i konečná struktura, tvar a velikost zrn. Záleží i na přítomnosti a typech póru, které jsou v materiálu obsaženy v různém množství.

V práci Iwaoka a Nakamura byla smíchaná dvojice prášků Mg a Al (12 hm. %) s přibližně stejnou velikostí částic (150 μm). Prášky byly lisované za studena tlakem 489 MPa. Další vzorky byli lisované za horka při stejném tlaku a teplotě 150 °C, následně byli slinované při teplotách 400 °C a 450 °C. Velikost zrn kompaktního materiálu odpovídala velikosti částic původního prášku. Tvar zrn byl pozměněn v důsledku plastické deformace při lisování a difúzních procesů během slinování [32].

Pozorování mikrostruktury zhutněné práškové hořčíkové slitiny AZ91 provedl Jabbari Taleghani a Torralba. Byl použit prášek slitiny AZ31, který byl vyroben mechanickým odbrušováním litého ingotu. Velikost částic dosahovala průměrných hodnot 100 μm. Poté byl prášek lisován za studena tlakem 600 MPa. Zhutněný materiál dosáhl 93% hustoty kompaktního materiálu. Byla pozorována pevnost v tlaku v závislosti na použité teplotě a rychlosti zatížení. Výsledná mikrostruktura se měnila v závislosti na použitých podmínkách (Obr 3.13). Výsledkem měření bylo zpracování procesní mapy, ve které byly zobrazeny oblasti nestability, lomu a bezpečných domén pro deformaci za horka. Jako optimální se jevili podmínky při teplotách v rozmezí 275 až 325 °C s rychlostí zatížení 0,001 až 0,01 s^{-1} [33].



Obr. 3.13 Mikrostruktura Mg slitiny AZ31 po zkoušce pevnosti v tlaku s rychlostí zatíženi 0,001 s^{-1} při 200 °C a) leptané vzorky při 200 °C b) při 300 °C c) při 400 °C d) [33]

3.4.2. Pórovitost

V průběhu slinování souběžně s růstem zrn póry procházejí velkým změnami a celková pórovitost se sníží. Vývoj struktury pórů souvisí nejen s kinetikou zhutnění materiálu ale taktéž má rozhodující vliv na vývoj mikrostruktury a mechanické vlastnosti [34].

Podle distribuce a geometrie póru je proces slinování rozdělen do tří fází. V první fázi se předpokládá, že zhutňování materiálu probíhá jednoduchým smršťováním pórů (snižuje se jejich příčný průřez). Po dosažení určité velikosti se póry stanou nestabilními a dál se nezvětšují. Tvorba izolovaných pórů je začátkem poslední fáze slinování. Tato fáze tvoří největší část slinovacího procesu. Nastává izolace póru na hranicích zrn a jejich následné zaniknutí [35].

Částečně zhutněný práškový materiál je tvořen komplexní sítí vzájemně propojených pórů, které jsou ohraničeny na povrchu částic. Jedná se o otevřenou pórovitost a hustota se v tomto případě pohybuje od 70 až do 95 % plně slinutého materiálu. Vyšší pórovitost je žádoucí u pěnových materiálů, kde je snaha dosáhnout co nejnižší hustotu výrobku. Nicméně, vlivem otevřených pórů se zhoršují mechanické a korozní vlastnosti. Výsledné vlastnosti materiálů slinutých nad 95 % hustoty litého materiálu nejsou pórovitostí výrazně ovlivněny. Vyskytuje se u nich uzavřená pórovitost, kde póry jsou sférických tvarů a jsou izolované ve vnitřní struktuře [11, 31].

V práci od Yanze a kol. je pozorována pórovitost a s ní související mechanické vlastnosti slinutého porézního Mg prášku připraveného smícháním s práškem PMMA, jakožto výplň prostoru. Cílem bylo dosáhnout porézního materiálu s odpovídajícími mechanickými vlastnostmi blízkými lidské kosti a budoucí aplikací tohoto materiálu jako dobře odbouratelného tkáňového nosiče. Vzorky byly připraveny smícháním Mg prášku s 5 až 30 hm. % prášku PMMA. Taktéž byl připraven referenční vzorek z čistého Mg prášku. Směs prášků byla lisována za studena jednoosým tlakem 300 MPa. Následné slinování probíhalo ve dvou krocích. Prvně při 400 °C (2h ve vakuu), pak při 550 °C (2h v čistém argonu). Chlazení vzorků probíhalo při laboratorní teplotě v čistém argonu. Po rozkladu PMMA (od 260 °C) na těkavé produkty byla měrná hmotnost materiálu po slinování snížena z 1,72 na 1,05 $g \cdot cm^{-3}$. S rostoucím obsahem PMMA se pórovitost zvýšila o 40% a pevnost v tlaku se snížila ze 170 MPa na 25 MPa [31].

Přípravou porézního hořčíkového materiálu se ve své práci zabývali Čapek a Vojtěch. Pro experiment bylo využito čistého hořčíkového prášku se sférickými částicemi o průměrech 75 až 150 μm a prášku hedrogenuhličitan amonného a zrnitosti 250 až 500 μm. Prášky byly míchány v různých poměrech (0-20 obj. % hydrogenuhličitan amonného). Směs byla lisována za studena tlakem 265 MPa. Poté byl NH_4HCO_3 rozložen při teplotě 130 °C po dobu 4 h v peci. Vzorek byl slinován při teplotě 550 °C po dobu 6 h v argonové atmosféře. Výsledný materiál z čistého hořčíku měl pórovitost 12 obj. %, a vzorek s maximálním množstvím NH_4HCO_3 dosáhl pórovitosti až 38 obj. %. Ve srovnání s litým hořčíkem porézní vzorky vykazovaly nižší pevnost v ohybu a korozní odolnost. Ve srovnání s konvečně implantovatelnými materiály jako je porézní hydroxyapatit vzorek s pórovitostí 28 obj. % vykazoval vyšší pevnost v ohybu. Přínosem vyšší pevnosti byla i sféricita částic použitého Mg prášku [36].

3.4.3. Mechanické charakteristiky

Mechanické vlastnosti práškových materiálů poskytují minimálně ekvivalentní hodnoty pevnosti ve srovnání s širokým rozsahem ostatních běžně zpracovaných materiálů. Výhodou je, že lze dosáhnout obdobných mechanických vlastností vyvíjením odlišného chemického složení, použitím částic různé povahy, dosažením určité hustoty, nebo použitím jiné technologie zpracování. Zkušební metody a přístrojové vybavení v případě charakterizace mechanických vlastností lze využívat jako v případě hodnocení tvářených materiálů.

Tvrdost

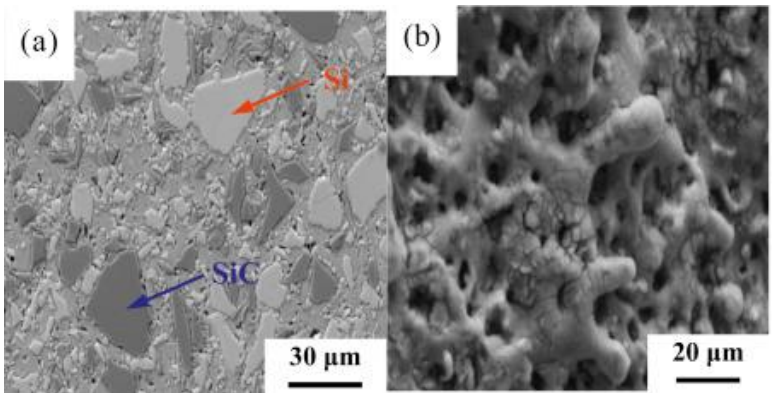
Významný vliv na tvrdost materiálu má hustota. Přítomné póry ve struktuře materiálu snižují hodnoty tvrdosti. Problém nastává při zjišťování skutečné tvrdosti pro vícesložkový systém. V místě vpichu se může nacházet měkčí nebo tvrdší složka než je kostra samotného materiálu a tím zjištěná hustota nemusí odpovídat funkčním parametrům materiálu (např. otěr). Nejlepším vyjádřením skutečné tvrdosti takového materiálu je mikrotvrdost pro konkrétní složku [11].

Ve studii od Kazhana a kol. byl projednáván vliv zhutňovacího tlaku a jeho doby působení na vlastnosti slinuté hořčíkové práškové slitiny AZ91D. Prášky byly lisovány za horka při tlacích 25 a 40 MPa a při teplotě 150 °C. Poté byly vzorky slinovány po dobu 30 až 150 min při teplotě 380 °C. Při zvýšeném lisovacím tlaku bylo dosaženo vyšších hodnot relativní hustoty, pevností v tahu a tvrdosti hořčíkového materiálu. Doba slinování neměla vliv na relativní hustotu a pevnost v tahu. Hodnoty tvrdosti se zvyšovaly s délkou doby slinování [37].

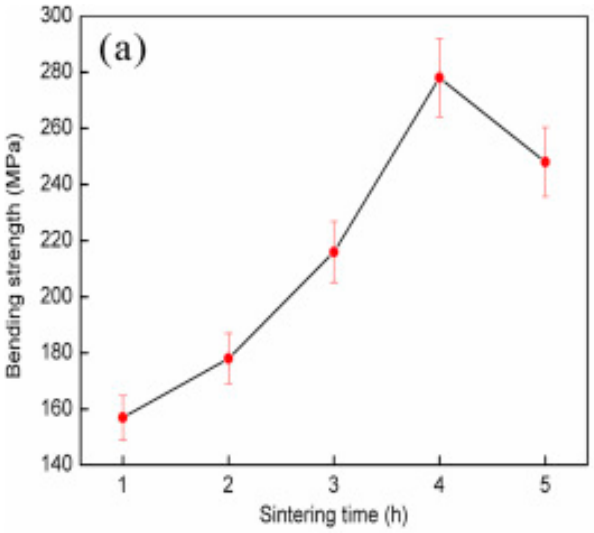
Pevnost v ohybu

Z jednotlivých literárních zdrojů je zřejmé, že pro standardní charakterizaci mechanických vlastností materiálů připravených metodami práškové metalurgie se běžně využívá zkouška tlakem, ale pro přesnější posouzení odezvy materiálu vůči mechanickému zatěžování je vhodnější zkouška 3-bodovým ohybem.

Vliv doby slinování na pevnost v ohybu kompozitního materiálu SiC/Al–35Si byla studována Zengleiem a kol. Materiál byl připraven smícháním prášku SiC (20 μm) a prášku hliníkové slitiny s 35% obsahem křemíku (10 μm) ve vysokorychlostním planetárním mlýnu po dobu 3 hodin s rychlosti otáčení 250 ot./min. Směs byla vložena do vakuové difuzní pece po dobu 1 až 5 hodin, při teplotě 590 °C a lisovacího tlaku 65 MPa. Vyztužující částice SiC byly rovnoměrně rozmístněné v matrici hliníkové slitiny. Různorodé křemíkové fáze, které precipitovaly z přesyceného roztoku křemíku v Al α-fázi dosahovali velikostí 0,1 až 30 μm (Obr. 3.14 a)). V předešlých studiích se při zkoušce ohybem uvádělo, že trhliny by měli projít skrz křemíkové fáze a povrch SiC částic by měl nabývat smrštění v důsledku okolních mezifázových reakčních produktů. Ze snímku pořízeného na SEM (Obr. 3.14 b)) se ukázalo, že nebyly vedeny žádné trhlinky přes křemíkové fáze ani přes mezifázová propojení mezi SiC/matricí a Si/matricí. Vazby byly poměrně silné a distribuce velikosti Si částic precipitovaných z hypereutektické slitiny Al–35Si se jevila po 4 h slinování jako optimální. Důkazem bylo dosažení maximální pevnosti kompozitu po uplynuté době slinování 4 h (Obr 3.15) [38].



Obr. 3.14 Kompozit SiC/Al–35Si mikrostruktura (a) povrch lomu (b) [38]



Obr. 3.15 Vliv doby slinování na pevnost v ohybu kompozitu SiC/Al–35Si [38]

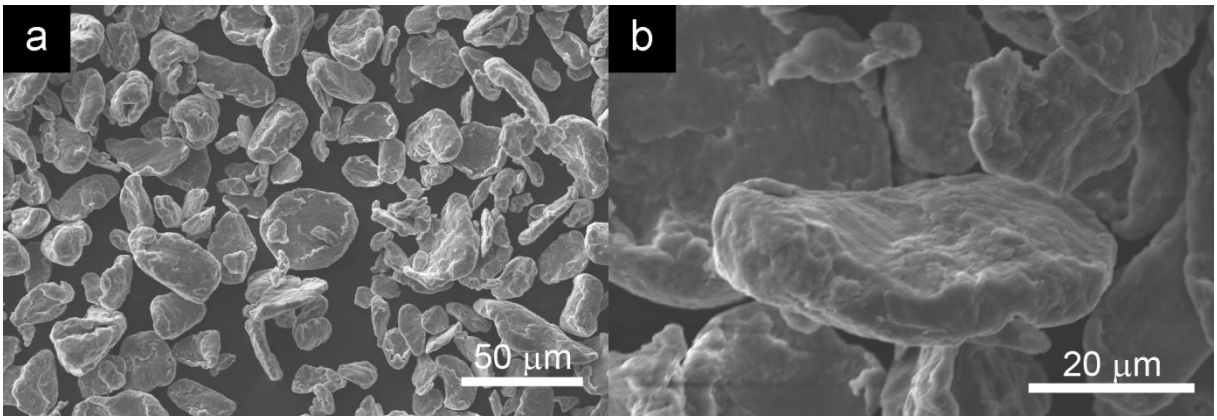
Lomové vlastnosti

Charakter lomu ve slinutém materiálu je dán stupněm jeho zhutnění. Vliv má i pórovitost materiálu, která je zodpovědná ze včasný nástup lomu. Velké póry jsou místy koncentrace napětí, které urychlují šíření trhlin. Chování slinutého materiálu vůči šíření lomu úzce souvisí s formou zhutnění a distribucí a tvarem přítomných pórů. Interkrystalické a transkrystalické trhliny vznikají v případě nedokonalého slinutí zrn v místě tvorby krčku (např. při segregaci nečistot k rozhraní). Jestliže jsou na povrchu lomu vytažené částice, může to být znakem interkrystalového šíření trhliny [11].

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Základní materiál

Pro experiment bylo využito hořčíkového prášku od firmy Goodfellow. Analýza chemického složení materiálu byla provedena na rastrovacím elektronovém mikroskopu ZEISS EVO LS 10 (SEM) metodou energiově disperzní spektroskopie (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS). Podle Tab. 3.1 lze tvar částic Mg charakterizovat jako okrouhlé a sférického tvaru, podobnost lze nalézt i s vločkovitými částicemi, část základního materiálu má nepravidelný tvar. Chemické složení práškového hořčíku je uvedené v Tab. 4.1. Naměřené hodnoty z EDS ukázali přítomnost přibližně 6 hm. % kyslíku. Tento fakt lze přisoudit mírně zoxidovanému povrchu částic.



Obr. 4.1 Částice hořčíkového prášku, SEM (a), detail částice (b)

Tab. 4.1: Naměřené prvkové složení pomocí EDS hořčíkového prášku

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
Mg	94,1 ± 1,3	91,4 ± 1,8
O	5,9 ± 1,3	8,6 ± 1,8

4.2. Metodika a použité experimentální zařízení

Lisování Mg prášku bylo prováděno obousměrně ve válcové lisovnici s vnitřním průměrem 20 mm, s navážkou přibližně 2,7 g Mg prášku. Plnění lisovnic bylo prováděno v Glove-boxu v ochranné atmosféře dusíku. Lisovnice byly pouhličené, aby se zabránilo lepení materiálu na stěny formy. Poté byly lisovnice umístněny do univerzálního trhacího stroje Zwick Z250 Allround-Line. Pro stanovení optimálních podmínek výroby Mg tablet z prášku byly navržené lisovací tlaky 100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 400 MPa a 500 MPa. Byla navržena laboratorní teplota lisování a dále teplota lisování 300, 400 a 500 °C. Doba lisování jednotlivých vzorků trvala 1 hodinu. Nalisované tablety s průměrem 20 mm a výškou přibližně 5 mm byly dále separovány na univerzálním rozbrušovacím přístroji Secotom 50 na menší části.

Pro metalografické vyhodnocení byla vybrána středová oblast vzorku, která byla zalita epoxidovou pryskyřicí při laboratorní teplotě. Takto připravený vzorek byl broušen na automatické brusce Tegramin-25 brusnými kotouči o zrnitostech 320, 600, 1200 a 9 μm a leštěn diamantovými pastami o zrnitosti 3, 1 a 0,25 μm. Jako smáčedlo byl při broušení použit iso-propanol, stejně tak i pro oplach vzorků. Byl vybrán z důvodu vysoké reaktivity Mg. Hořčík se při kontaktu s běžnými smáčedly, jakými jsou voda nebo ethanol, oxiduje. Vyleštěné vzorky byly pozorovány na světelném mikroskopu Axio Observer Z1m a na SEM. Snímky byly pořizovány ze střední oblasti vzorku, vzhledem k neměnné pórovitosti a vzhledu částic v celém průřezu vzorku.

Bylo provedeno měření mikrotvrdosti dle Vickerse podle normy ČŠN EN ISO 6507-1 [39] na mikrotvrdoměru LM 248at společnosti LECO při zatížení 25 g. Měření bylo vyhodnoceno pomocí programu AMH43-Series.

Na další středové části vzorku, která byla zbroušená do tvaru kvádru o rozměrech 4×4×18 mm, byla provedena ohybová zkouška podle normy ČSN EN ISO 7438 [40] na zařízení Zwick Z020 s rychlostí zatěžování 1 mm/min. Vzdálenost podpěr byla 16 mm. Poloměr trnu a podpěr byl 2,5 mm. Fraktografické vyhodnocení vzorků bylo provedeno pomocí SEM.

Pórovitost vzorků byla vyhodnocena výpočtem, vztaženým k teoretické hustotě čistého litého hořčíku.

4.3. Výsledky experimentu

Metodou lisováním za studena bylo připraveno 5 vzorků při lisovacích tlacích 100, 200, 300, 400 a 500 MPa. Metodou lisováním za tepla při teplotě 300 °C, 400 a 500°C bylo vždy připraveno 5 vzorků při lisovacích tlacích 100, 200, 300, 400 a 500 MPa. V případě vzorků lisovaných za tepla při teplotě 500 °C a lisovacím tlaku 400 a 500 MPa došlo k deformaci materiálu v lisovnici a charakterizace experimentálního materiálu byla provedena v omezené formě. Přehled připravených vzorků z hořčíkového prášku spolu s podmínkami lisování je uveden v Tab. 4.1.

Tab 4.1: Přehled připravených experimentálních materiálů Mg

Podmínky lisování	**Lisovací teplota [°C]**			
Lisovací tlak [MPa]	**23**	**300**	**400**	**500**
100	✓	✓	✓	✓
200	✓	✓	✓	✓
300	✓	✓	✓	✓
400	✓	✓	✓	✓
500	✓	✓	✓	✓

4.3.1. Metalografické hodnocení

Experimentální materiál Mg připravený lisováním za studena

Lisováním za studena byly připraveny vzorky při lisovacím tlaku 100, 200, 300, 400 a 500 MPa. Na Obr. 4.2 je mikrostruktura experimentálního materiálu připraveného lisováním za studena při tlaku 100 MPa. Pouze ojediněle u některých částic byla pozorována jejich plastická deformace. Tvar a velikost částic byly shodné s původním základním materiálem použitého hořčíkového prášku. Pórovitost připraveného experimentálního materiálu dosahovala cca 23 %.

Na Obr. 4.3 je mikrostruktura experimentálního materiálu připraveného lisováním za studena při tlaku 200 MPa. Bylo pozorováno, že u některých částic materiálu došlo k plastické deformaci. Tvar a velikost částic vykazovaly charakter původních částic základního hořčíkového prášku. Pórovitost připraveného experimentálního materiálu se vlivem tlaku snížila na cca 11 %.

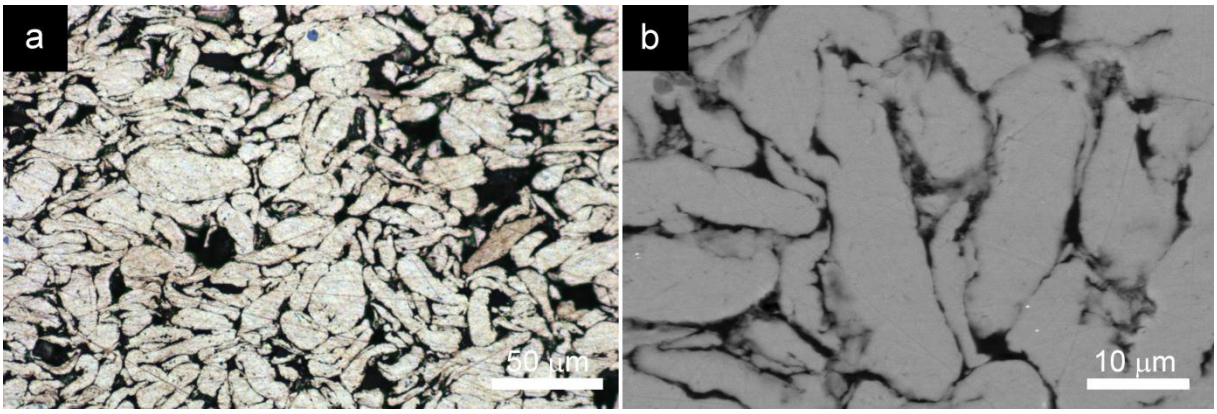
Mikrostruktura experimentálního materiálu připraveného lisováním za studena při tlaku 300 MPa je zobrazena na Obr. 4.4. Bylo pozorováno, že u většiny částic došlo k plastické deformaci. Pórovitost materiálu se v důsledku zvýšeného lisovacího tlaku snížila na 5,4 %.

Experimentální materiál připravený lisováním za studena při tlaku 400 MPa a jeho mikrostruktura je zobrazena na Obr. 4.5. Z mikrostruktury je patrné, že u většiny částic došlo k plastické deformaci a pórovitost materiálu se v důsledku zvýšeného lisovacího tlaku snížila na hodnotu 3,5 %.

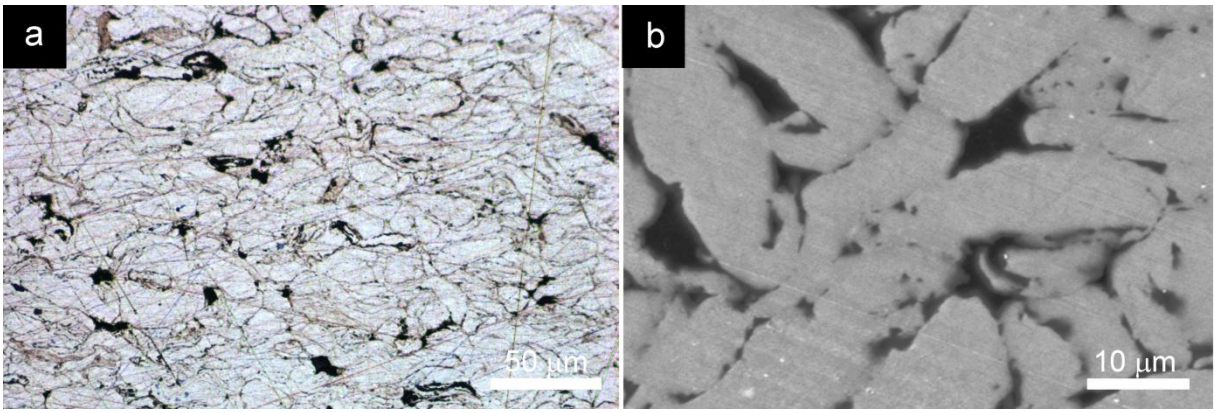
Na Obr. 4.6 je mikrostruktura experimentálního materiálu připraveného lisováním za studena při tlaku 500 MPa. Lze hodnotit výskyt plastické deformace u všech částic experimentálního materiálu. V důsledku zvýšeného lisovacího tlaku se pórovitost vzorku snížila na 2,6 %.

Z výsledků u experimentálních materiálů připravených lisováním za studena lisovacími tlaky 100 a 200 MPa vyplývá, že vlivem lisovacího tlaku došlo k výraznému poklesu

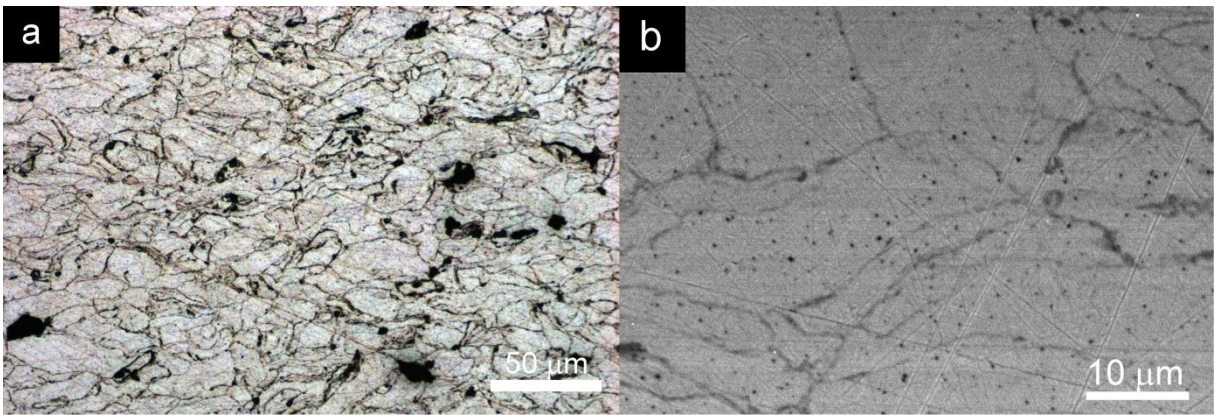
pórovitosti. U experimentálních materiálů připravených lisováním za studena lisovacími tlaky 300, 400 a 500 MPa byla mikrostruktura materiálu prakticky shodná a odpovídala dosažené pórovitosti. Přehled výsledných pórovitostí vzorků lisovaných za studena je uveden v Tab 4.2.



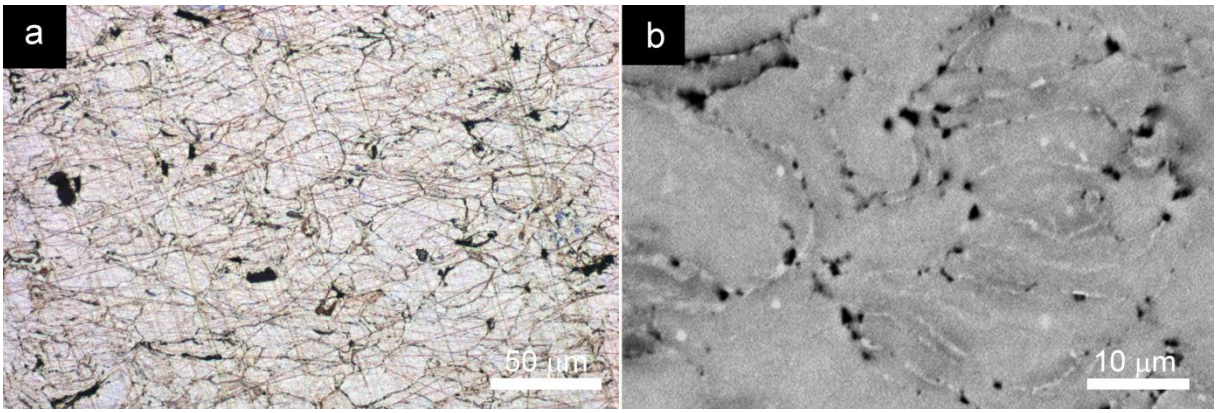
Obr. 4.2 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za studena při tlaku 100 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



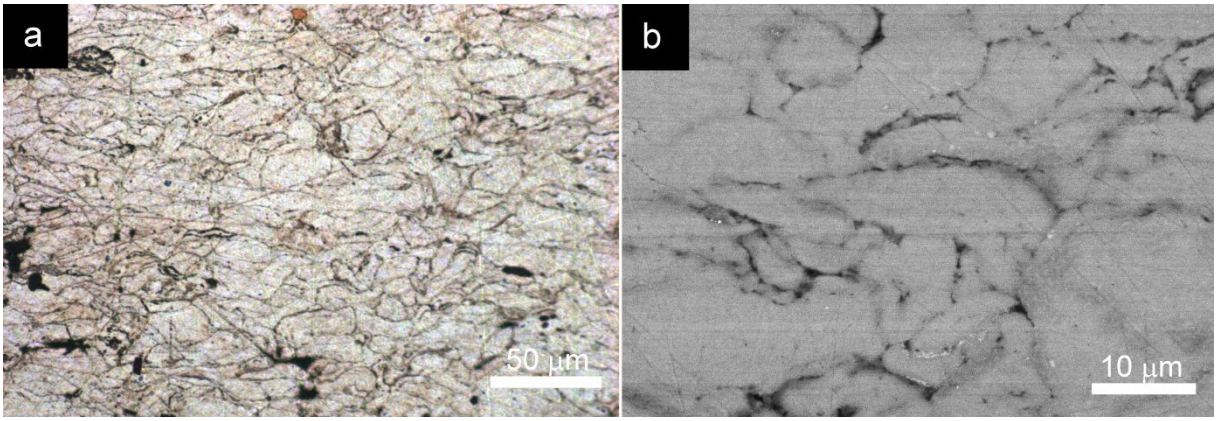
Obr. 4.3 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za studena při tlaku 200 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



Obr. 4.4 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za studena při tlaku 300 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



Obr. 4.5 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za studena při tlaku 400 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



Obr. 4.6 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za studena při tlaku 500 MPa, LM (a), detail, SEM (b)

Tab. 4.3 Pórovitost experimentálního materiálu Mg lisovaného za studena

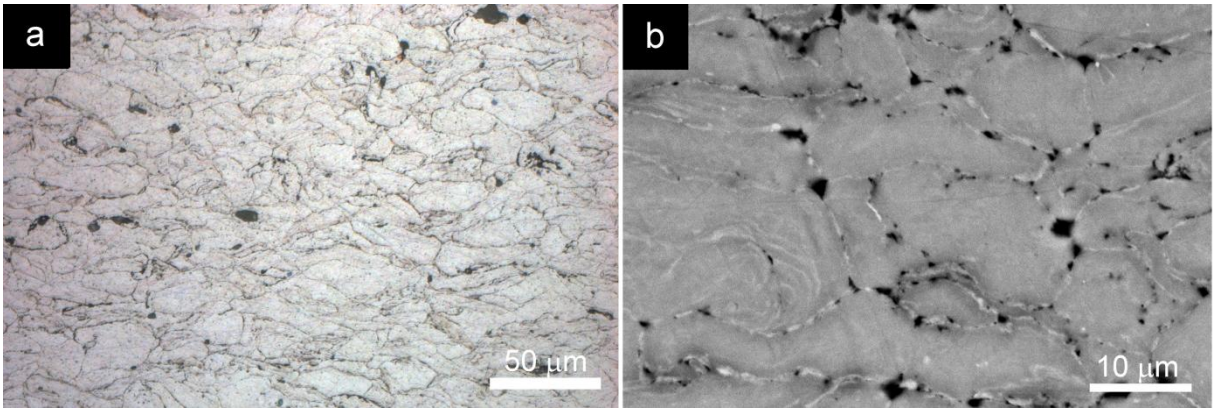
Lisovací tlak [MPa]	**Pórovitost [%]**
100	23,3
200	11,2
300	5,4
400	3,5
500	2,6

Experimentální materiál Mg připravený lisováním za tepla

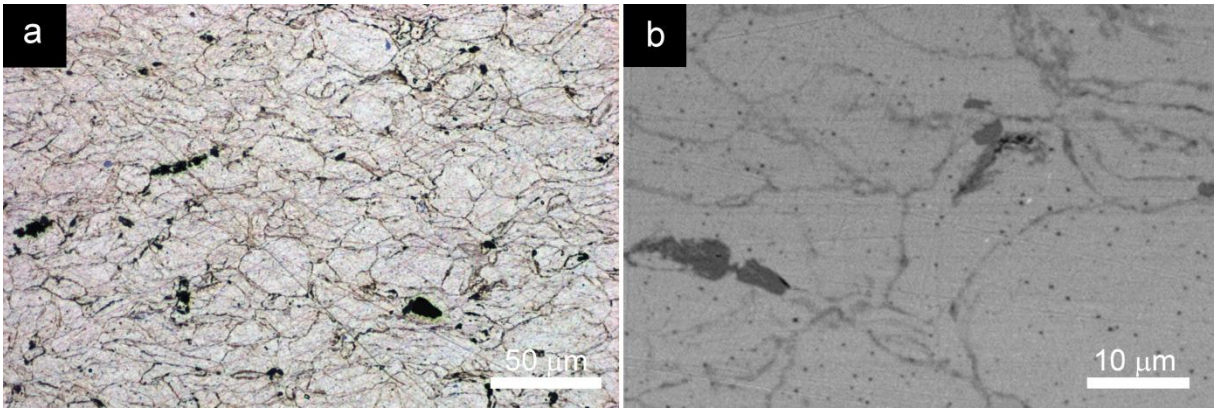
Teplota lisování 300°C

Lisováním za tepla při 300 °C byly připraveny vzorky při lisovacím tlaku 100, 200, 300, 400 a 500 MPa. Na Obr. 4.7 je zobrazena mikrostruktura experimentálního materiálu připraveného lisováním za tepla při tlaku 100 MPa a teplotě 300 °C. Lze hodnotit, že u většiny částic došlo k plastické deformaci a k jejich slinutí. Vlivem vyšší teploty se pórovitost materiálu snížila na 1,5 %.

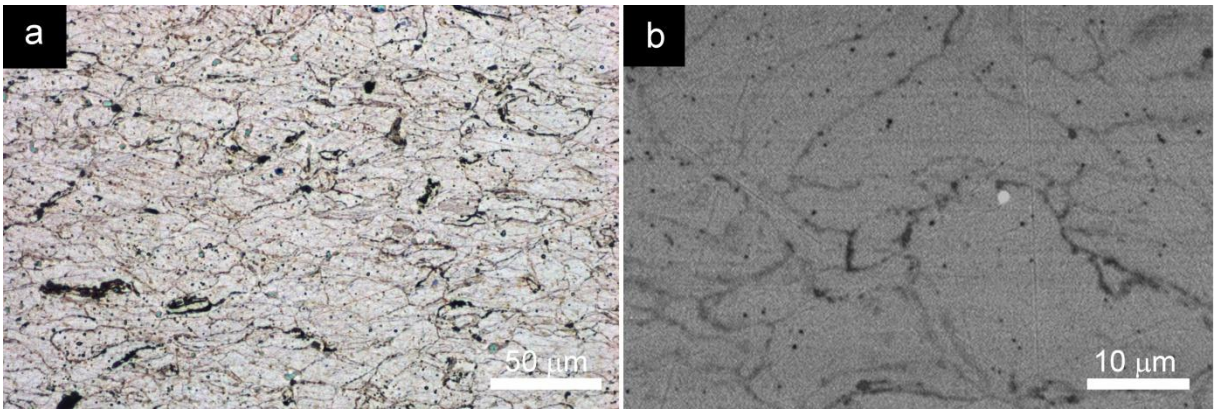
Mikrostruktury jednotlivých vzorků připravených při teplotě 300 °C lisovacími tlaky 200 až 500 MPa jsou uvedené na Obr. 4.8 až 4.11. V závislosti na zvyšujícím se tlaku nebyla na jednotlivých snímcích pozorována výrazná změna ve struktuře vzorku. Ve všech případech experimentálních materiálů byly hořčíkové částice slinuté a plasticky deformované. Jednotlivé hodnoty pórovitosti se snížily pod mez stanovitelnosti použité metody, tj. méně než 0,5 %.



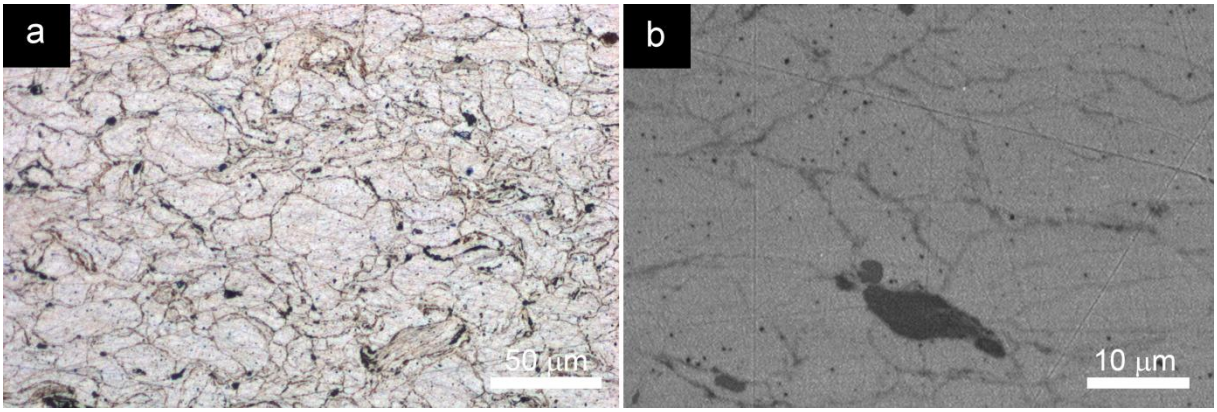
Obr. 4.7 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 300 °C při tlaku 100 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



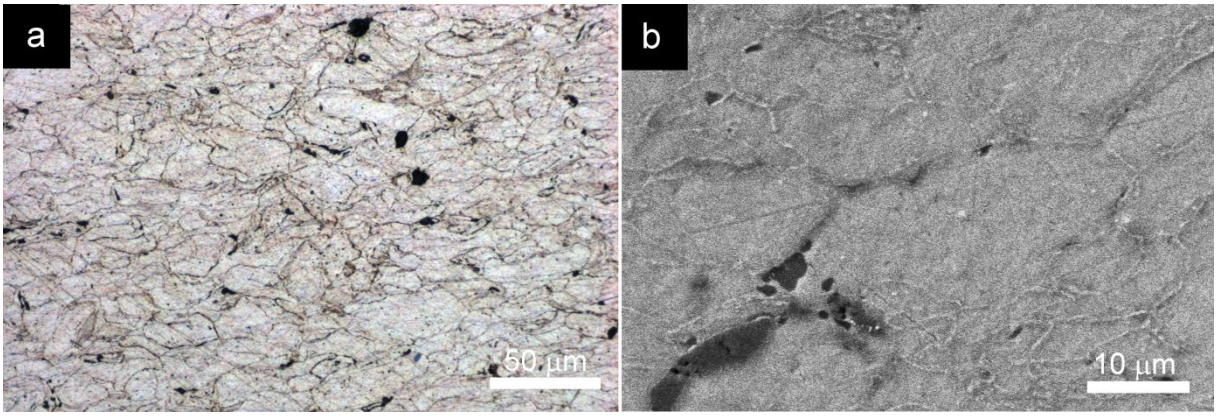
Obr. 4.8 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 300 °C při tlaku 200 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



Obr. 4.9 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 300 °C při tlaku 300 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



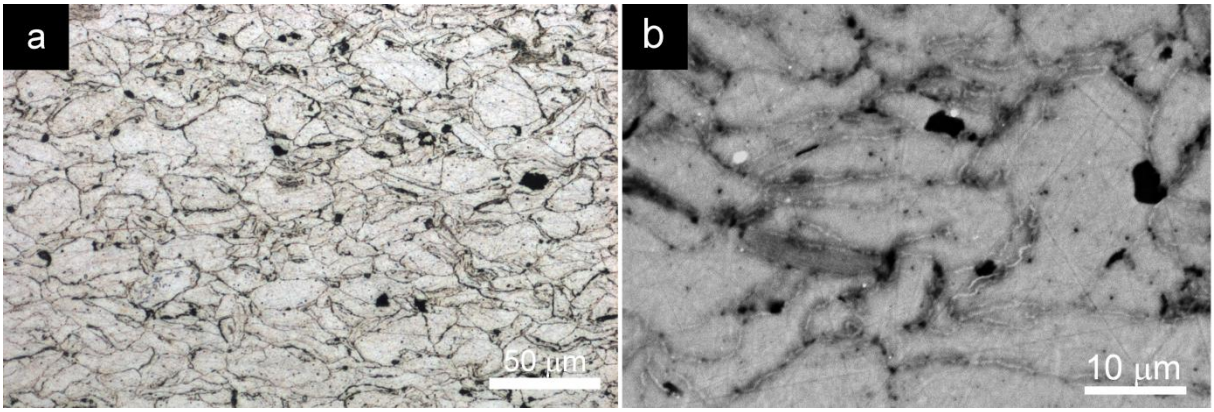
Obr. 4.10 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 300 °C při tlaku 400 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



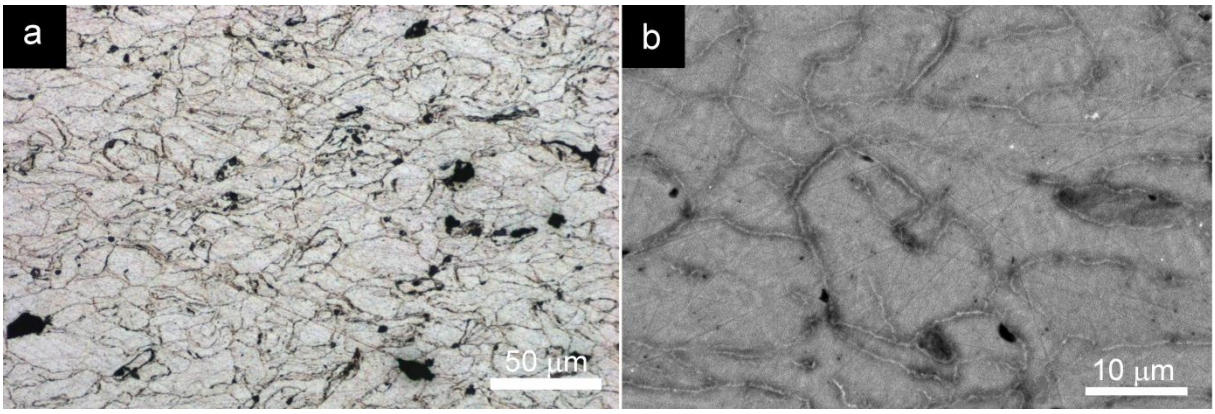
Obr. 4.11 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 300 °C při tlaku 500 MPa, LM (a), detail, SEM (b)

Teplota lisování 400°C

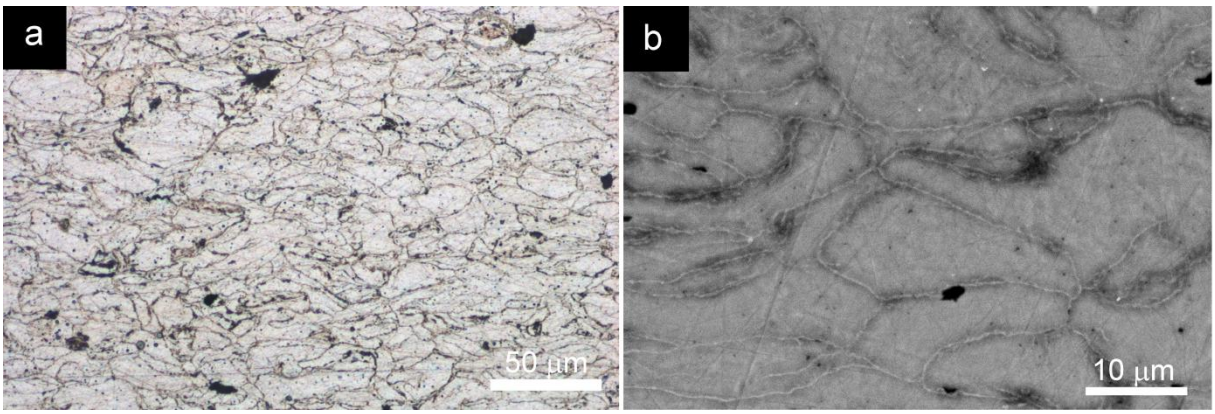
Lisováním za tepla při 400 °C byly připraveny vzorky při lisovacím tlaku 100, 200, 300, 400 a 500 MPa. Jednotlivé mikrostruktury připravených vzorků při teplotě 400 °C a lisovacích tlaků 100 až 500 MPa jsou uvedené na Obr. 4.12 až 4.16. Vlivem zvyšujícího se tlaku, při dané teplotě lisování 400 °C, se struktura experimentálního materiálu prakticky nelišila. Lze pozorovat, že v materiálu docházelo ke slinutí jednotlivých částic a jejich plastické deformaci. Při této lisovací teplotě byla pórovitost všech experimentálních materiálů nižší než 0,5 %.



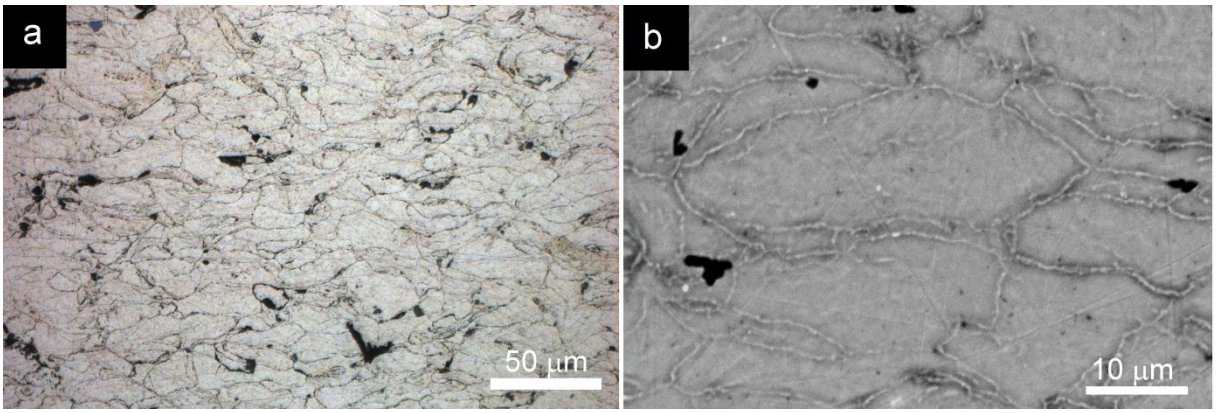
Obr. 4.12 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 400 °C při tlaku 100 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



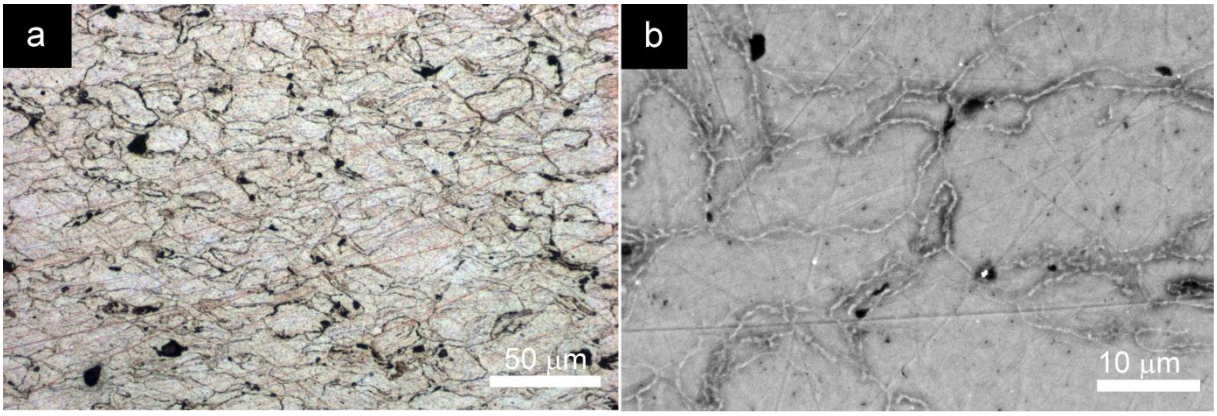
Obr. 4.13 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 400 °C při tlaku 200 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



Obr. 4.14 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 400 °C při tlaku 300 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



Obr. 4.15 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 400 °C při tlaku 400 MPa, LM (a), detail, SEM (b)

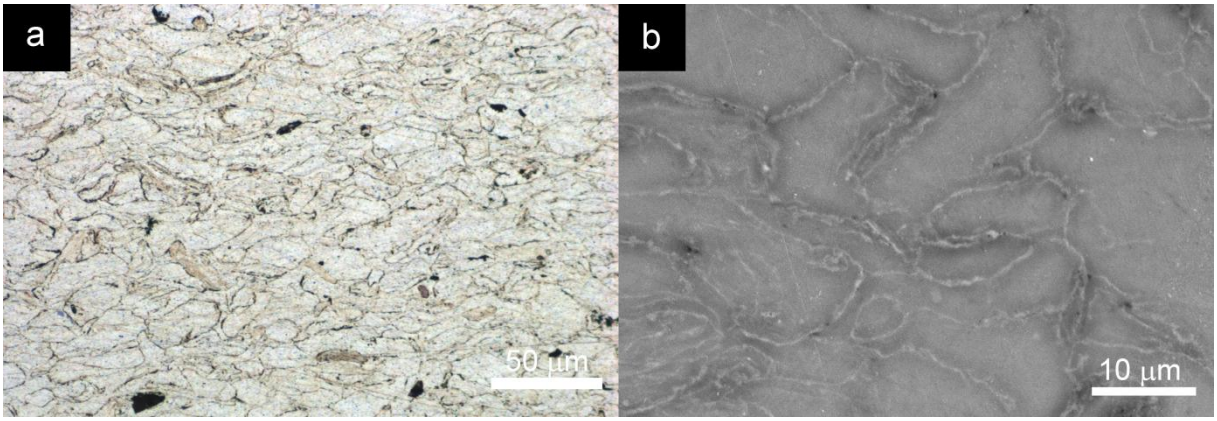


Obr. 4.16 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 400 °C při tlaku 500 MPa, LM (a), detail, SEM (b)

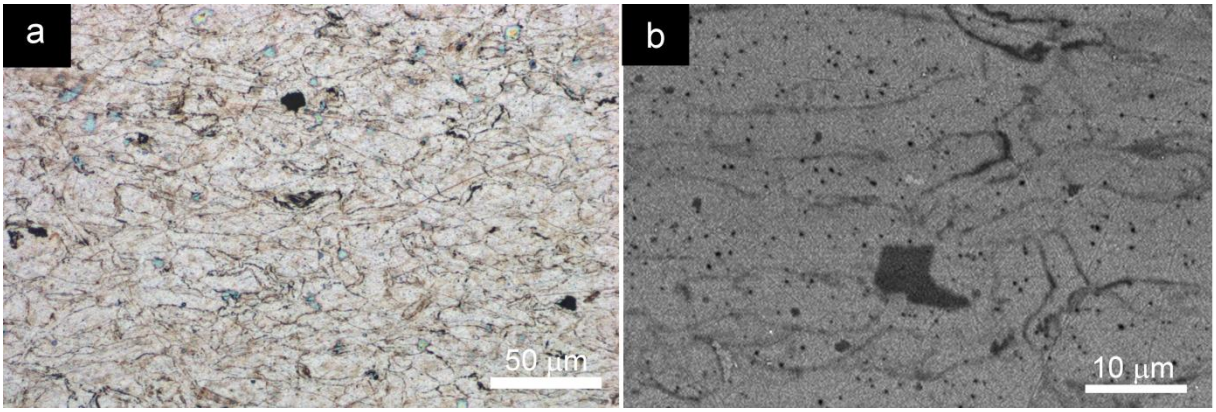
Teplota lisování 500°C

Lisováním za tepla při 500 °C byly připraveny vzorky při lisovacím tlaku 100, 200, 300 a 500 MPa. Na Obr. 4.17 až 4.20 jsou zobrazené mikrostruktury vzorků připravených při teplotě 500 °C lisovacím tlakem 100 až 500 MPa. U vzorků lisovaných tlaky 100 až 300 MPa byla mikrostruktura prakticky shodná. Ve všech případech tak lze pozorovat přítomnost plasticky deformovaných a slinutých částic hořčíku. Změna mikrostruktury byla zaznamenána u vzorku lisovaného tlakem 500 MPa (Obr. 4.20). Lze hodnotit, že za maximálních podmínek lisování (500 °C a 500 MPa) se struktura experimentálního materiálu změnila v důsledku velké plastické deformace částic. Vzhledem k předešlým výsledkům pórovitosti experimentálních materiálů bylo zřejmé, že se i v tomto případě pórovitost snížila pod 0,5 %.

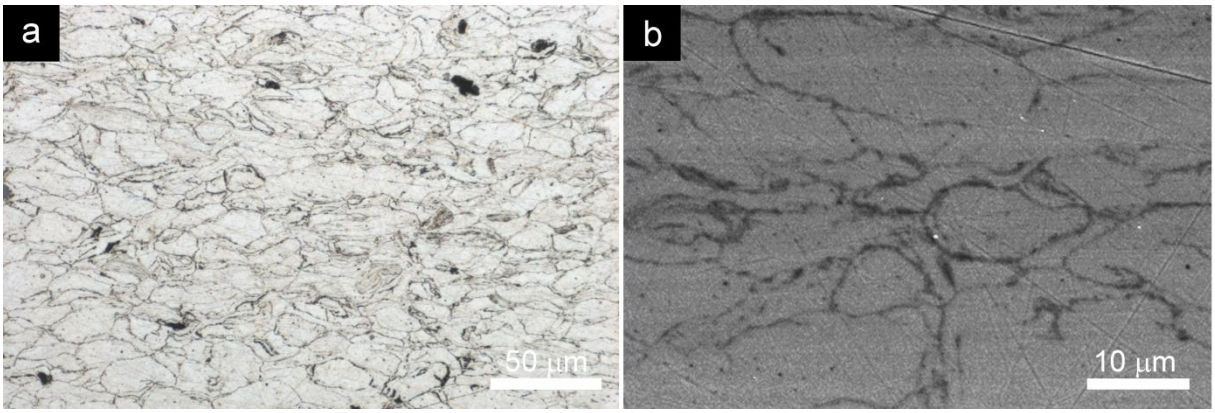
Přehled výsledků pórovitostí všech vzorků připravených lisováním za tepla je uveden v Tab. 4.3.



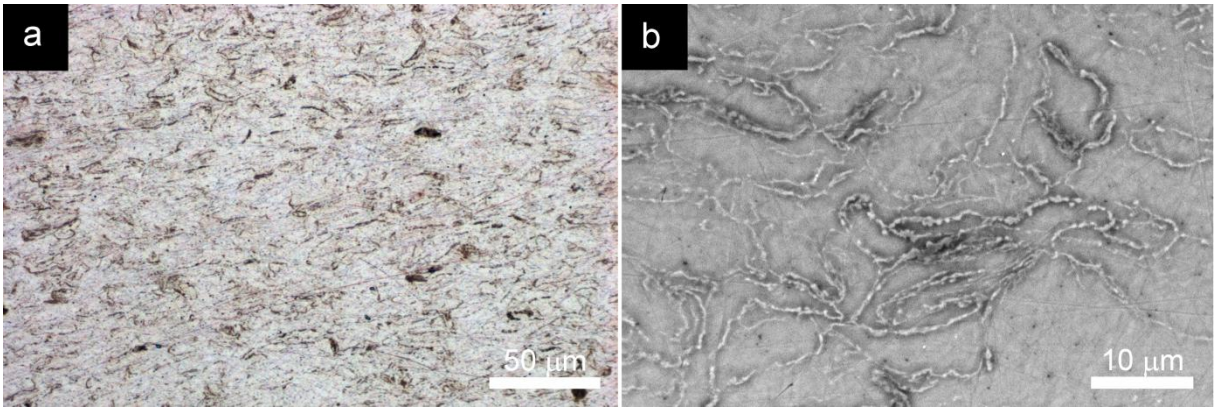
Obr. 4.17 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 500 °C při tlaku 100 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



Obr. 4.18 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 500 °C při tlaku 200 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



Obr. 4.19 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 500 °C při tlaku 300 MPa, LM (a), detail, SEM (b)



Obr. 4.20 Mikrostruktura experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla při teplotě 500 °C při tlaku 500 MPa, LM (a), detail, SEM (b)

Tab. 4.3 Přehled výsledních pórovitostí experimentálního materiálu Mg lisovaného za tepla

Podmínky lisování	**Lisovací teplota [°C]**		
Lisovací tlak [MPa]	**300**	**400**	**500**
100	1,5 %	<0,5 %	<0,5 %
200	<0,5 %	<0,5 %	<0,5 %
300	<0,5 %	<0,5 %	<0,5 %
400	<0,5 %	<0,5 %	—
500	<0,5 %	<0,5 %	<0,5 %

4.3.2. Mechanické charakteristiky

Mikrotvrdost

Vzorky byly měřeny ve střední části tablety od kraje směrem ke středu. Nebyl pozorován žádný trend závislosti mikrotvrdosti od povrchu do středu vzorku. Zkouška byla prováděna při zatížení 25 g a s výdrží 10 vteřin. Pomocí Grubbsova statistického modelu byly vyloučené extrémní hodnoty měření. Přehled naměřených mikrotvrdostí je uveden v Tab. 4.4. U vzorků lisovaných při teplotách 25 °C a 300 °C se mikrotvrdost s rostoucím tlakem zvyšovala. U vzorků lisováných při 400 °C a 500°C nebyl pozorován výrazný nárůst mikrotvrdosti s rostoucím tlakem. Nevyšší mikrotvrdosti bylo dosaženo u vzorku lisovaného tlakem 400 MPa při teplotě 400 °C.

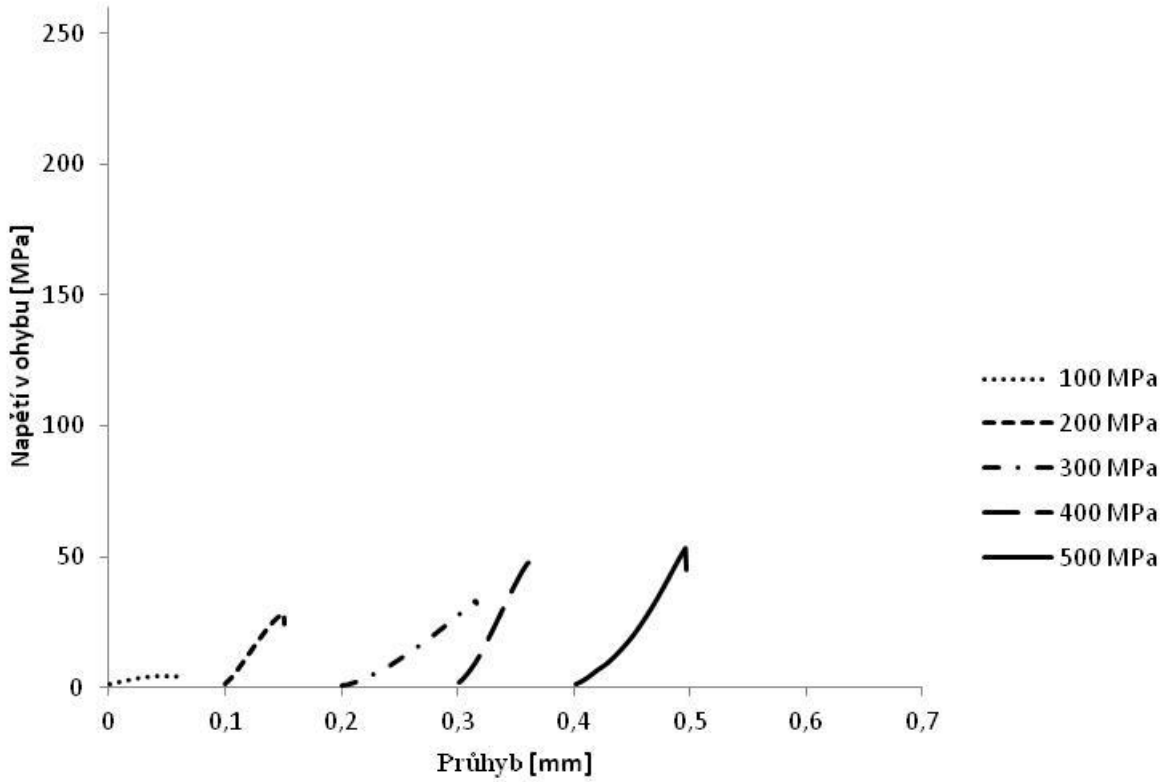
Tab 4.4 Mikrotvrdost HV0,025 lisovaných Mg vzorků

Podmínky lisování	25 °C	300 °C	400 °C	500 °C
100 MPa	22 ± 1	54 ± 1	58 ± 1	58 ± 1
200 MPa	37 ± 3	63 ± 1	63 ± 1	60 ± 1
300 MPa	39 ± 2	67 ± 1	68 ± 1	53 ± 1
400 MPa	47 ± 1	67 ± 1	69 ± 1	—
500 MPa	50 ± 1	67 ± 1	68 ± 1	62 ± 1

Pevnost v ohybu

Experimentální materiál Mg připravený lisováním za studena

Záznamy z měření průběhu 3-bodové zkoušky v ohybu experimentálního materiálu připraveného lisováním za studena při tlaku 100, 200, 300, 400 a 500 MPa jsou uvedeny na Obr. 4.21. Výsledky z jednotlivých zkoušek jsou uvedeny v Tab. 4.5. Ze záznamu a výsledku zkoušek je zřejmé, že vlivem zvyšujícího se tlaku ze 100 MPa na 500 MPa dochází ke zvýšení pevnosti v ohybu z 4 na 53 MPa. Z jednotlivých výsledků je patrné, že k největšímu nárůstu pevnosti dochází při zvyšování lisovacího tlaku z 100 MPa až na 400 MPa. Při lisování vzorku tlakem 500 MPa nedochází k již výraznému zvýšení pevnosti v ohybu.



Obr. 4.21 Záznam měření 3-bodového ohybu vzorků Mg lisovaných tlaky 100 až 500 MPa při teplotě 23 °C

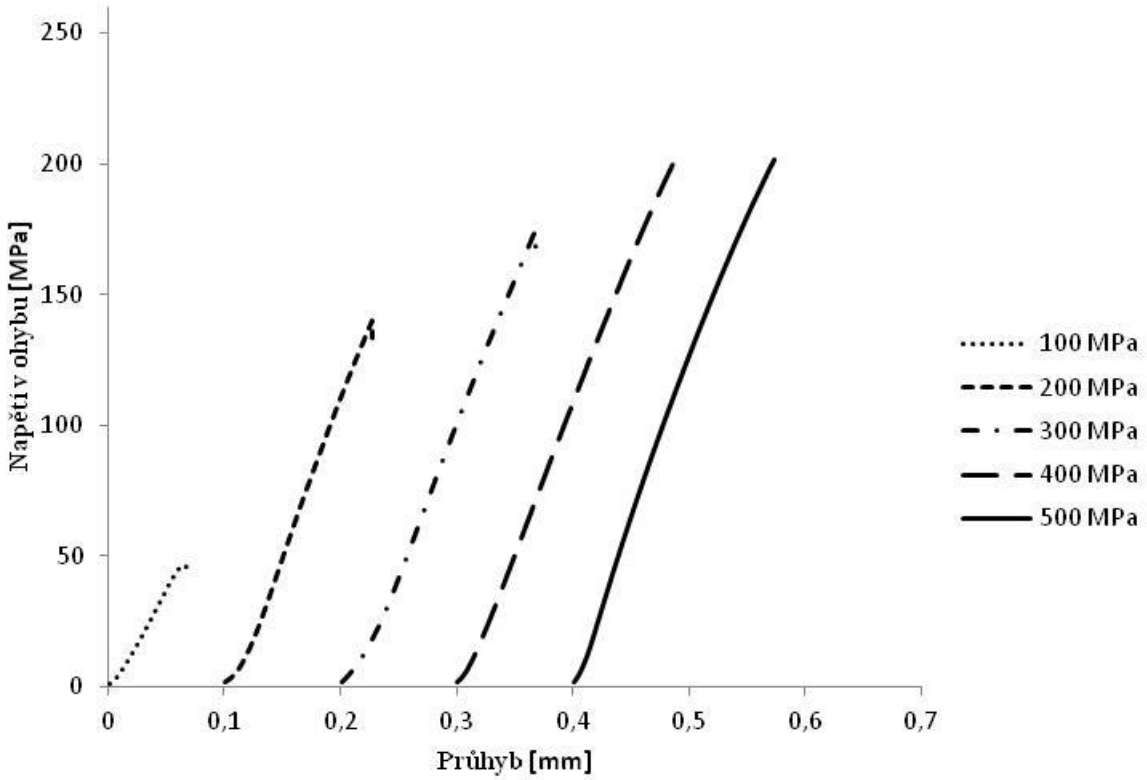
Tab. 4.5 Výsledky zkoušky v ohybu experimentálního materiálu Mg lisovaného za studena

Lisovací tlak [MPa]	Pevnost v ohybu [MPa]	Průhyb [mm]
100	4,1	0,05
200	28,5	0,05
300	28,6	0,09
400	47,4	0,06
500	53,4	0,10

Experimentální materiál Mg připravený lisováním za tepla

Teplota lisování 300°C

Záznamy z měření průběhu 3-bodové zkoušky v ohybu experimentálního materiálu připraveného lisováním za tepla při lisovací teplotě 300 °C a při tlaku 100, 200, 300, 400 a 500 MPa jsou uvedeny na Obr. 4.22. Průběh křivek záznamu měření má lineární charakter. Výsledky z jednotlivých zkoušek jsou uvedeny v Tab. 4.6. Ze záznamu a výsledku zkoušek je zřejmé, že vlivem zvyšujícího se tlaku ze 100 MPa na 500 MPa dochází ke zvýšení pevnosti v ohybu z 47 na 202 MPa. Z jednotlivých výsledků je patrné, že k největšímu nárůstu pevnosti dochází při zvýšení lisovacího tlaku z 100 MPa na 200 MPa a dále k mírnému nárůstu pevnosti při zvyšování lisovacího tlaku na 400 MPa. Při lisování vzorků při tlaku 500 MPa nabývala pevnost v ohybu téměř stejných hodnot, jako při lisovacím tlaku 400 MPa.



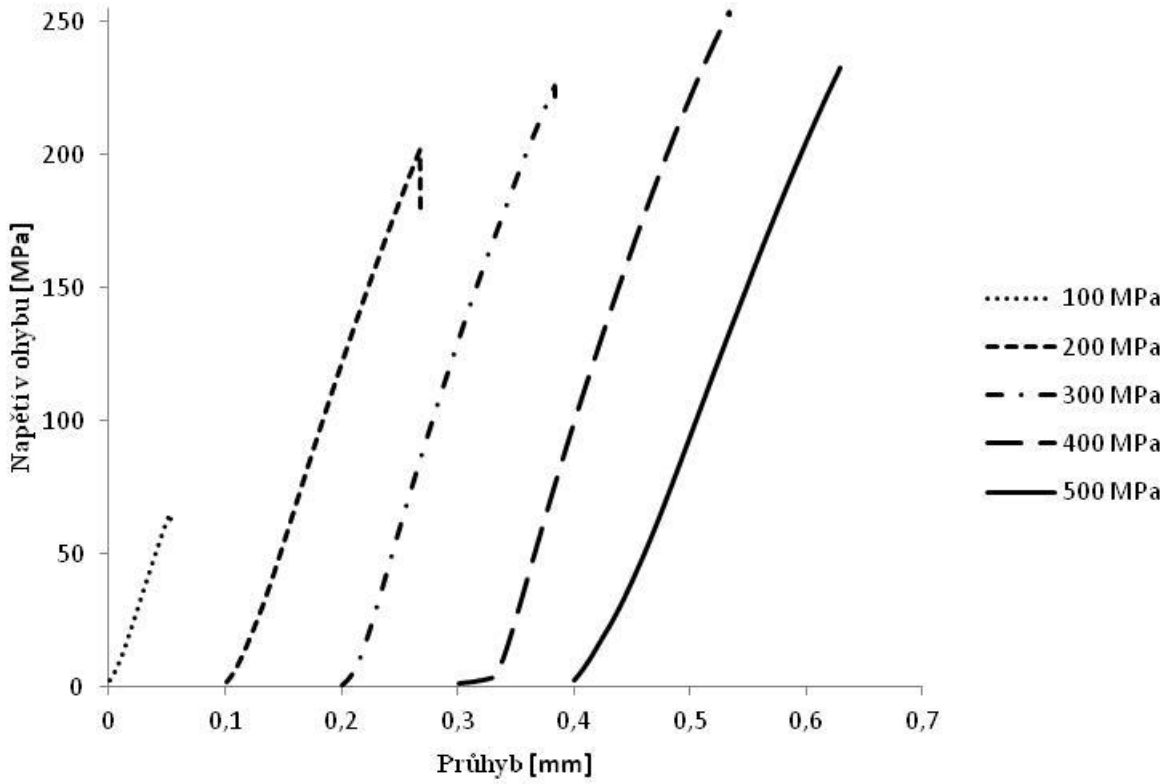
Obr. 4.22 Záznam měření 3-bodového ohybu vzorků Mg lisovaných tlaky 100 až 500 MPa při teplotě 300 °C

Tab. 4.6 Výsledky zkoušky v ohybu experimentálního materiálu Mg lisovaného za horka lisovací teplotou 300 °C

Lisovací tlak [MPa]	Pevnost v ohybu [MPa]	Průhyb [mm]
100	46,5	0,07
200	140,0	0,13
300	174,5	0,17
400	201,5	0,19
500	201,7	0,17

Teplota lisování 400°C

Na Obr. 4.23 jsou uvedeny záznamy z měření průběhu 3-bodové zkoušky v ohybu experimentálního materiálu připraveného lisováním za tepla při lisovací teplotě 400 °C a při tlaku 100, 200, 300, 400 a 500 MPa. Charakter průběhu křivek je opět u všech lisovacích tlaků lineární. Výsledky z jednotlivých zkoušek jsou uvedeny v Tab. 4.7. Vysokého nárůstu pevnosti lze pozorovat mezi vzorkem lisovaným při 100 MPa s pevností 65 MPa a vzorkem lisovaným při 200 MPa s pevností 202 MPa. Postupný narůst pevnosti se zvyšujícím se tlakem je patrný mezi vzorky připravenými lisovacími tlaky 200 až 400 MPa. Nejvyšší meze pevnosti 254MPa bylo dosaženo u experimentálního materiálu lisovaného tlakem 400 MPa U vzorku lisovaného tlakem 500 MPa došlo ke snížení hodnoty pevnosti v ohybu na 233MPa.



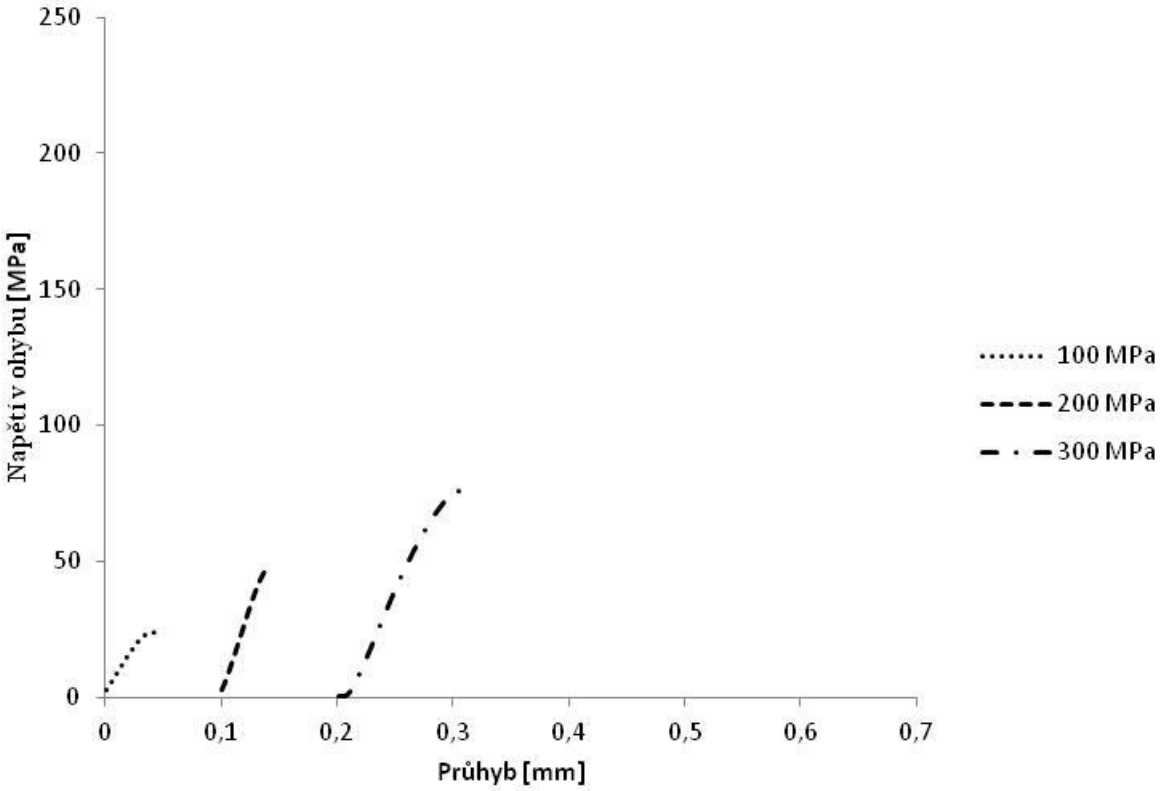
Obr. 4.23 Záznam měření 3-bodového ohybu vzorků Mg lisovaných tlaky 100 až 500 MPa při teplotě 400 °C

Tab. 4.7 Výsledky zkoušky v ohybu experimentálního materiálu Mg lisovaného za horka lisovací teplotou 400 °C

Lisovací tlak [MPa]	**Pevnost v ohybu [MPa]**	**Průhyb [mm]**
100	64,8	0,05
200	202,0	0,17
300	225,9	0,18
400	253,7	0,24
500	233,0	0,23

Teplota lisování 500°C

Záznamy z měření průběhu 3-bodové zkoušky v ohybu experimentálního materiálu připraveného lisováním za tepla při lisovací teplotě 500 °C a při tlaku 100, 200 a 300 MPa jsou uvedeny na Obr. 4.24. Výsledky z jednotlivých zkoušek jsou uvedeny v Tab. 4.8. Ze záznamu a výsledku zkoušek je zřejmé, že vlivem zvyšujícího se tlaku ze 100 MPa na 300 MPa dochází ke zvýšení pevnosti v ohybu z 24 na 76 MPa.



Obr. 4.24 Záznam měření 3-bodového ohybu vzorků Mg lisovaných tlaky 100 až 300 MPa při teplotě 500 °C

Tab. 4.8 Výsledky zkoušky v ohybu experimentálního materiálu Mg lisovaného za horka lisovací teplotou 500 °C

Lisovací tlak [MPa]	**Pevnost v ohybu [MPa]**	**Průhyb [mm]**
100	24,0	0,04
200	46,2	0,04
300	75,5	0,11

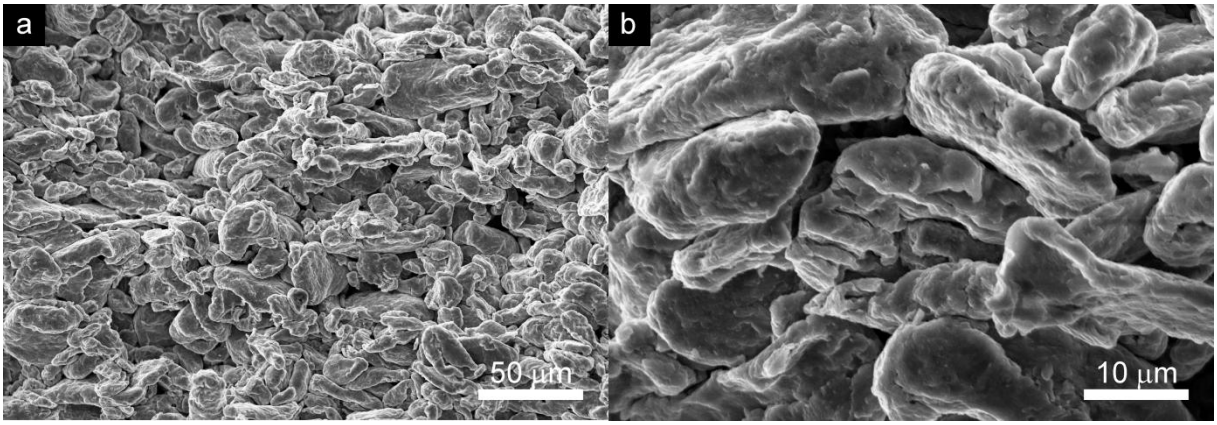
4.3.3. Fraktografické hodnocení

Pro posouzení charakteru průběhu zkoušky 3-bodového ohybu bylo následně provedeno fraktografické hodnocení pomocí SEM.

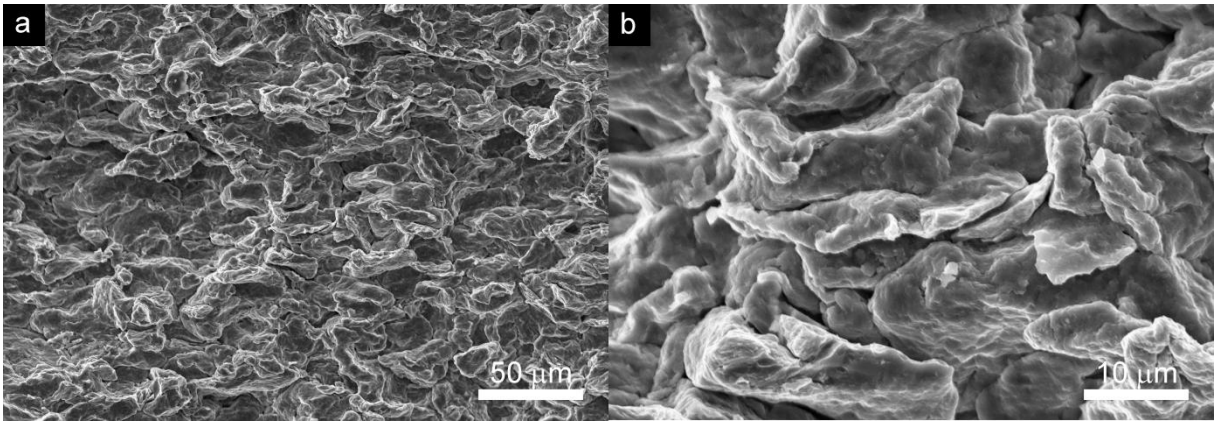
Experimentální materiál Mg připravený lisovaním za studena

Na Obr. 4.25 je lomová plocha experimentálního materiálu připraveného lisováním za studena při tlaku 100 MPa. Částice jsou částečně plasticky deformovány. V některých místech jsou do sebe mechanicky uzamčeny. V případě vzorku lisovaného při 100 MPa bylo dosaženo jen manipulační pevnosti. Vyskytovala se zde vysoká pórovitost, která ulehčila porušení materiálu. Částice se v místě porušení experimentálního materiálu během mechanické zkoušky pouze od sebe oddělily bez patrné přítomnosti lomu.

Na Obr. 4.26 je lomová plocha experimentálního materiálu připraveného lisováním za studena při tlaku 500 MPa. Lze hodnotit, že většina částic byla do sebe mechanicky uzamčena a byla plasticky deformována. Pórovitost se výrazně snížila. V ploše lomu došlo k šíření trhliny podél hranic částic, tedy interkrystalicky.



Obr. 4.25 Lomová plocha experimentálního materiálu lisovaného za studena při 100 MPa (a) detail (b)



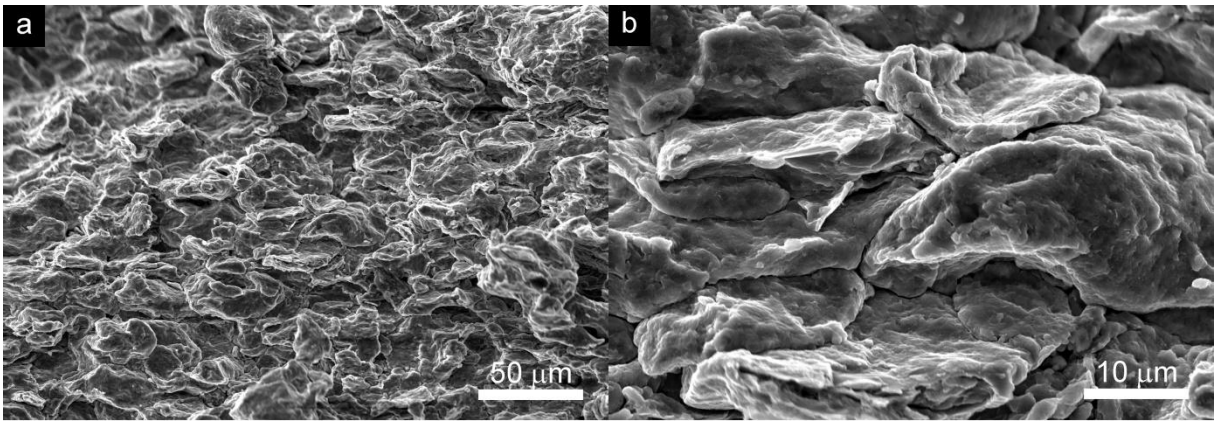
Obr. 4.26 Lomová plocha experimentálního materiálu lisovaného za studena při 500 MPa (a) detail (b)

Experimentální materiál Mg připravený lisováním za tepla

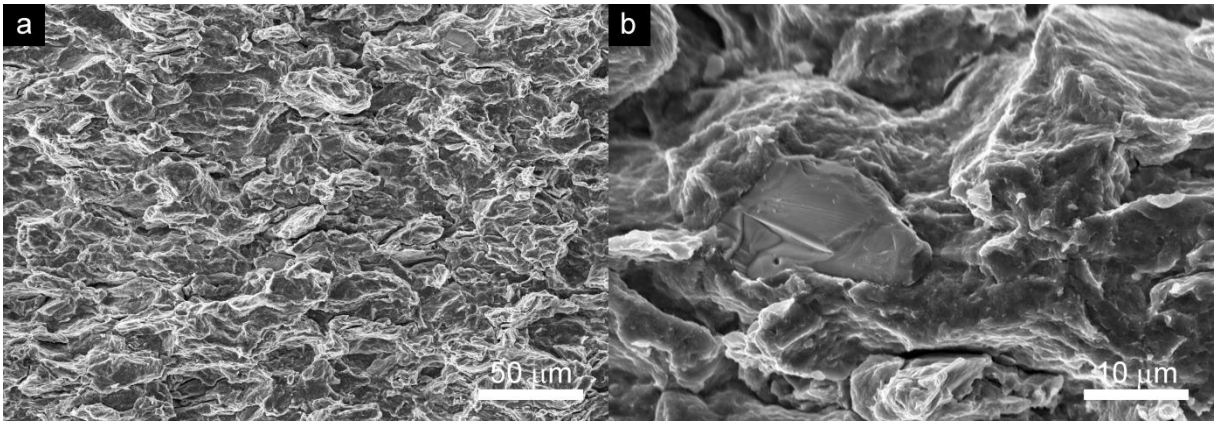
Teplota lisování 300°C

Na Obr. 4.27 je lomová plocha experimentálního materiálu připraveného lisováním za tepla při tlaku 100 MPa a při teplotě 300 °C. Částice jsou plasticky deformovány. Vlivem zvýšené teploty došlo při procesu slinování k částečnému difuznímu spojení jednotlivých částic. Většina částic byla do sebe jen mechanicky uzamčena. Pórovitost v tomto případě byla nižší než u vzorků lisovaných za studena, ale její příspěvek v šíření lomu nebyl zanedbatelný. Charakter lomu lze hodnotit jako interkrystalický.

Na Obr. 4.28 je lomová plocha experimentálního materiálu připraveného lisováním za tepla při tlaku 500 MPa a při teplotě 300 °C. na lomové ploše byl pozorován minimální podíl pórů. Vzhledem ke kombinaci vysokého tlaku a zvýšené teploty docházelo k velké plastické deformaci jednotlivých částic a vzhledem k slinutí byly částice difúzně spojené. Lomová plocha je velkým podílem tvořena interkrystalickým lomem a pouze ojediněle lze pozorovat transkrystalické porušení částic hořčíku (Obr. 4.28 b).



Obr. 4.27 Lomová plocha experimentálního materiálu lisovaného za tepla při 300 °C a 100 MPa (a) detail (b)

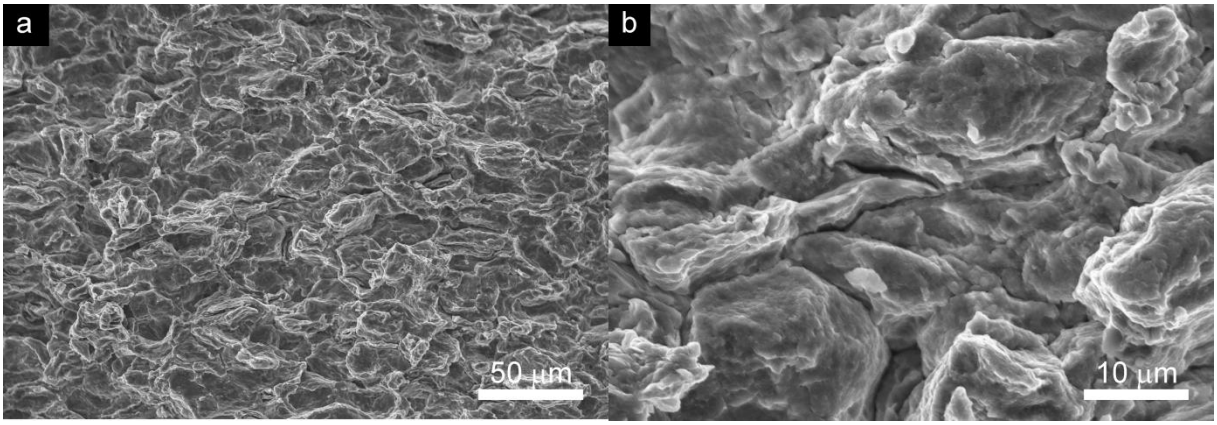


Obr. 4.28 Lomová plocha experimentálního materiálu lisovaného za tepla při 300 °C a 500 MPa (a) detail (b)

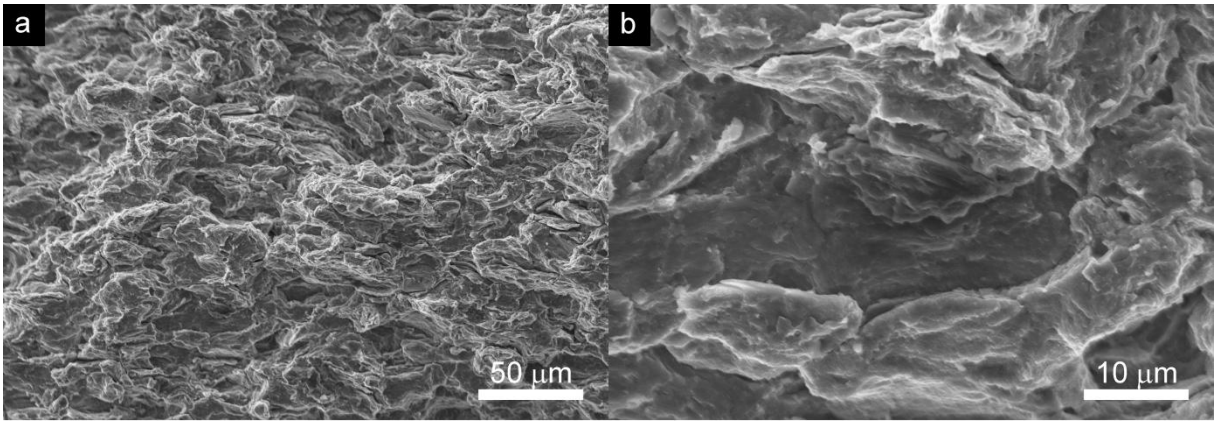
Teplota lisování 400°C

Lomová plocha experimentálního materiálu připraveného lisováním za tepla při tlaku 100 MPa a při teplotě 400 °C je zobrazena na Obr. 4.29 je. Částice jsou plasticky deformovány. Vlivem zvýšené teploty došlo při procesu slinování k difuznímu spojení jednotlivých částic. Lom se šířil převážně po hranicích částic, místy docházelo i k transkrystalickému štěpení částic (Obr. 4.29 a).

Na Obr. 4.30 je lomová plocha experimentálního materiálu připraveného lisováním za tepla při tlaku 500 MPa a při teplotě 400 °C. Na lomové ploše se snížil podíl interkrystalického lomu a byl pozorován podíl transkrystalického štěpení Mg částic (Obr. 4.30 b).



Obr. 4.29 Lomová plocha experimentálního materiálu lisovaného za tepla při 400 °C a 100 MPa (a) detail (b)

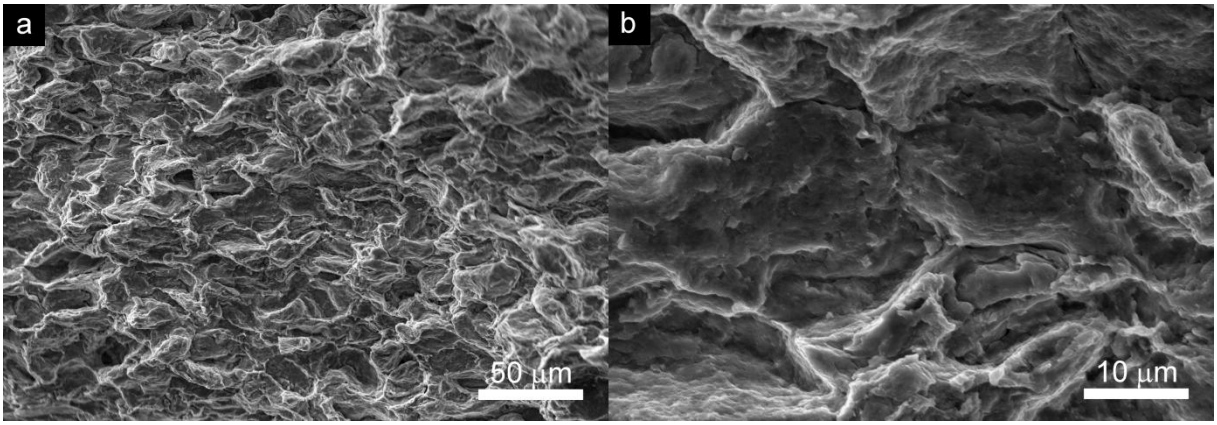


Obr. 4.30 Lomová plocha experimentálního materiálu lisovaného za tepla při 400 °C a 500 MPa (a) detail (b)

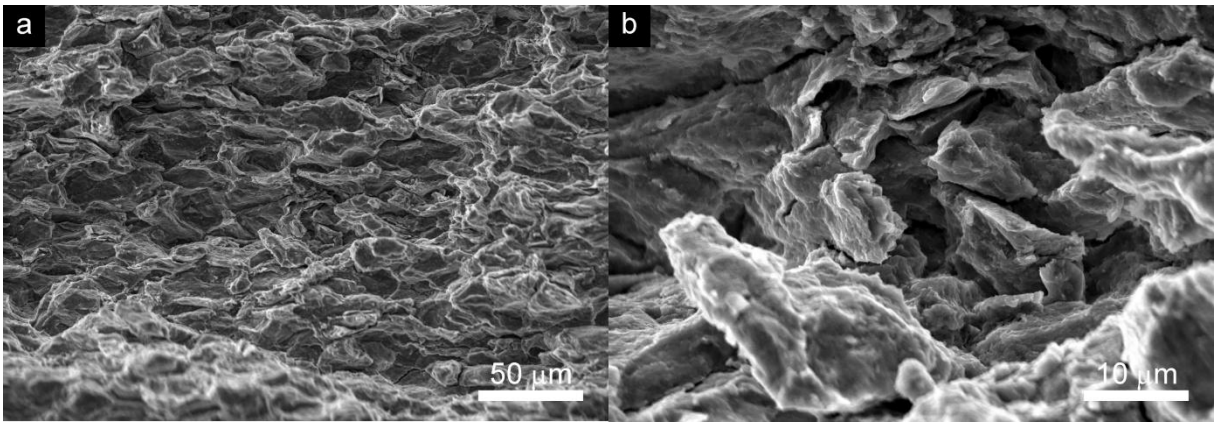
Teplota lisování 500°C

Struktura lomové plochy experimentálního materiálu připraveného lisováním za tepla při tlaku 100 MPa a při teplotě 500 °C je na Obr. 4.31. Lze hodnotit nárůst počtu míst, kde docházelo k transkrystalickému štěpení. Ojediněle lze ještě pozorovat interkrystalický lom.

Na Obr. 4.32 je lomová plocha experimentálního materiálu připraveného lisováním za tepla při tlaku 300 MPa a při teplotě 500 °C. Je znatelný minimální obsah póru. Proto jejich podíl na šíření lomu byl zanedbatelný. Byly zaznamenány větší lomové plochy, přes které se šířil transkrystalický lom napříč vysoce plasticky deformovanými částicemi Mg.



Obr. 4.31 Lomová plocha experimentálního materiálu lisovaného za tepla při 500 °C a 100 MPa (a) detail (b)



Obr. 4.32 Lomová plocha experimentálního materiálu lisovaného za tepla při 500 °C a 300 MPa (a) detail (b)

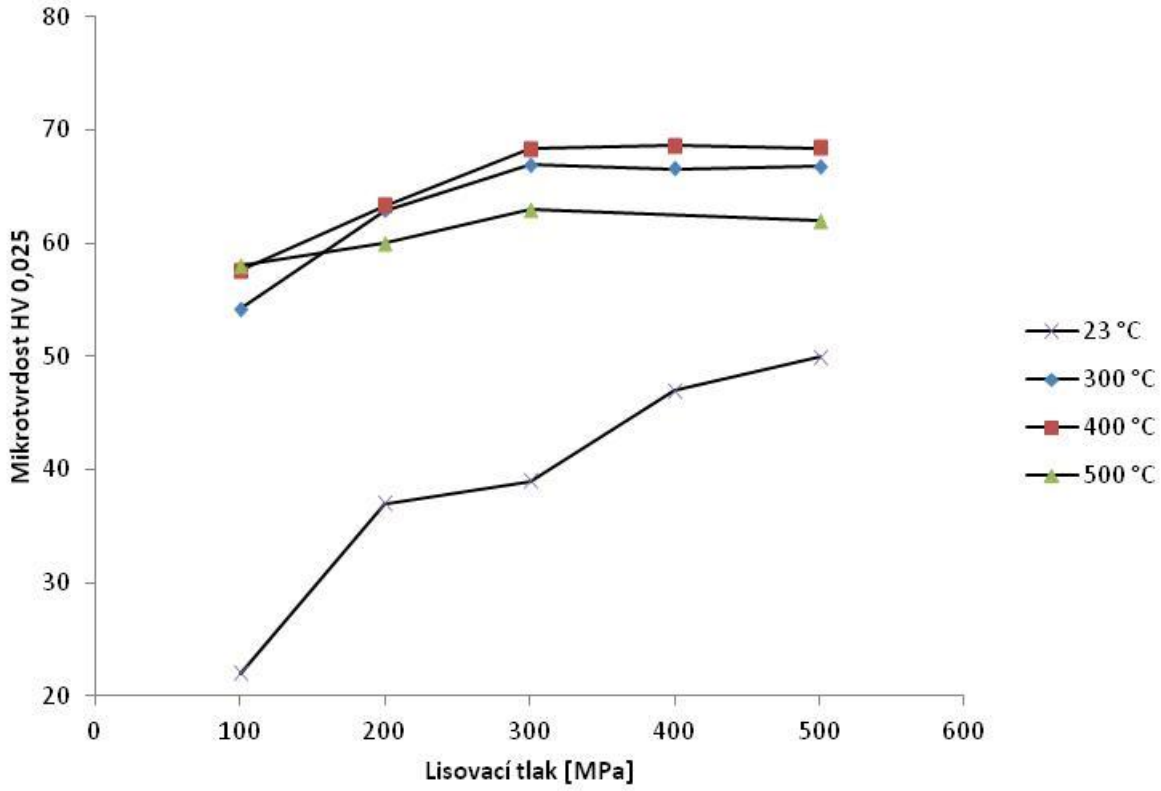
5. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Pomocí SEM byla ověřena velikost částic, která odpovídala deklarovaným hodnotám dodavatele, tzn. do maximální hodnoty 50 μm (Obr. 4.1). Čistota hořčíkového prášku stanovena metodou EDS byla nižší, než bylo uvedeno dodavatelem. Protože se jedná o povrchovou metodu, mohl být rozdíl ve složení způsobený zkreslením výsledků vzhledem k přítomnosti oxidické vrstvy na povrchu částic.

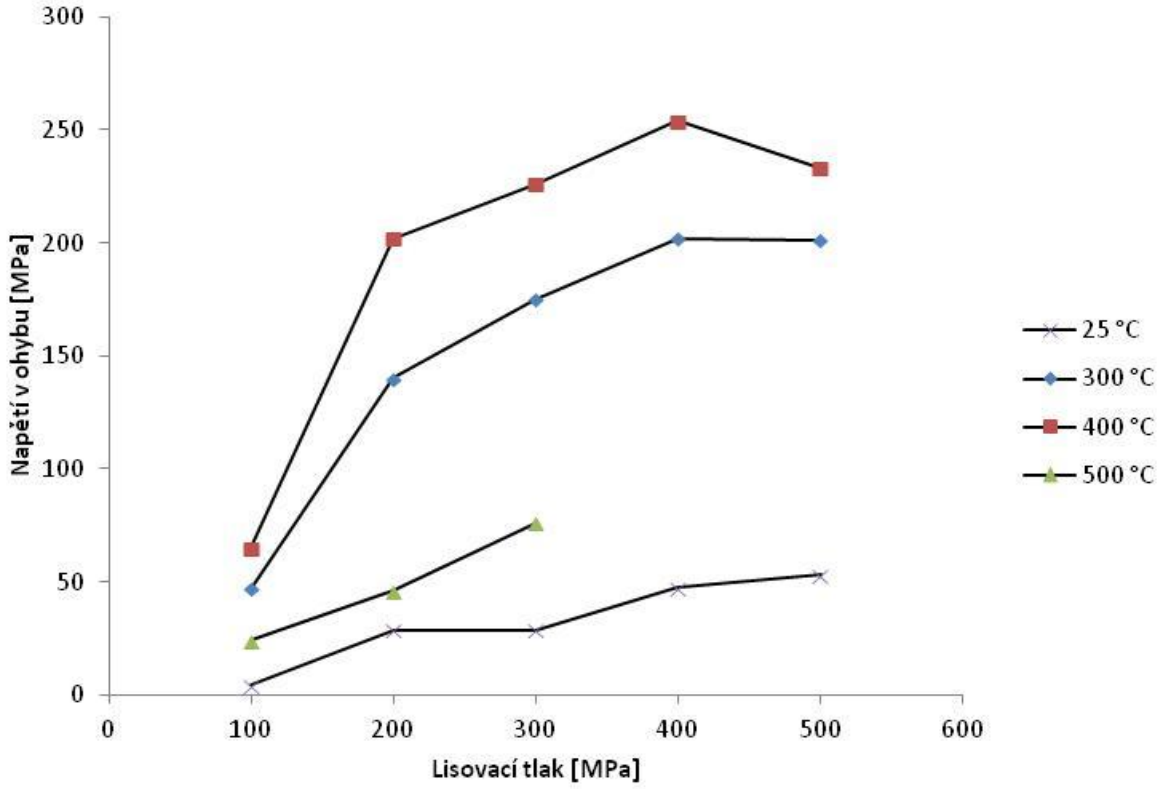
U vzorku lisovaných za studena dochází k plastické deformaci částic v závislosti na aplikovaném tlaku, přičemž se zvyšujícím tlakem se zvyšuje jejich deformace. Zatímco u vzorků lisovaných za studena došlo pouze k mechanickému spojení jednotlivých částic, v případě série vzorků lisovaných za tepla dochází také k jejich slinutí vlivem difuze a vlivem zvýšené teploty lisování. Teplota lisování měla významný vliv i na snížení pórovitosti experimentálního materiálu. Pórovitost vzorku připraveného za tepla při nejnižším tlaku 100 MPa a lisovací teplotě 300 °C byla nižší, než v případě vzorku připraveného lisováním za studena maximálním lisovacím tlakem 500 MPa. U vzorků lisovaných za tepla lisovacími tlaky 200, 300, 400 a 500 MPa a teplotě 300 °C docházelo ke slinutí jednotlivých částic a tím se snížila pórovitost pod 0,5 %. Stejného trendu bylo pozorováno u vzorků lisovaných za tepla při teplotě 400 a 500 °C veškerými lisovacími tlaky.

Na Obr. 5.1 je zobrazena závislost mikrotvrdosti na lisovacím tlaku při teplotách lisování 23 °C, 300 °C, 400 °C a 500 °C. Nejnižších hodnot mikrotvrdosti bylo z důvodu nízké plastické deformace částic materiálu dosaženo u experimentálních materiálů lisovaných za studena. Ve srovnání s experimentálním materiálem lisovaným za tepla, mikrotvrdost tepelně upravených vzorků výrazně vzrostla. Vzhledem k aplikovanému lisovacímu tlaku byl nárůst mikrotvrdosti u vzorků připravených lisováním za tepla pozorován do 300 MPa. U vzorků připravených lisováním za tepla lisovacími tlaky 300, 400 a 500 MPa mikrotvrdost nabývala obdobných hodnot. To mohlo být způsobeno dosažením maximální plastické deformace částic materiálu a z toho důvodu se již při vyšším tlaku než 300 MPa mikrotvrdost experimentálního materiálu téměř nezvyšovala.

Na Obr. 5.2 je zobrazena závislost pevnosti v ohybu na lisovacím tlaku při teplotách lisování 23 °C, 300 °C, 400 °C a 500 °C. Nejnižších hodnot pevností v ohybu bylo dosaženo u vzorků lisovaných za studena. Odpovídá to i fraktografickému hodnocení, kde bylo pozorováno, že mechanicky spojené částice byly odděleny pouze v místech jejich hranic. Na charakteru lomové plochy a naměřených hodnot meze pevnosti v ohybu se podílel vysoký obsah pórů v experimentálním materiálu. U vzorků lisovaných za tepla při teplotě 300 °C a 400°C byl stanoven stejný charakter nárůstu pevnosti se zvyšujícím se tlakem až do hodnoty 400 MPa. U vzorků lisovaných za tepla při teplotách 300 a 400 °C v rámci série při lisovacím tlaku 400 MPa bylo tedy dosaženo maximálnich hodnot pevností a při tlaku 500 MPa došlo k poklesu hodnot pevnosti v ohybu. Vyplývá to z fraktografického hodnocení vzorků lisovaných tlakem 500MPa, kde na lomové ploše experimentálních materiálů lisovaných při teplotách 300 a 400 °C převažuje transkrystalický lom. Výrazné je snížení pevnosti vzorků lisovaných za tepla při teplotě 500 °C oproti vzorkům lisovaných za tepla při 300 a 400 °C. U fraktografického hodnocení byl pozorován transkrystalický štěpný lom napříč celou lomovou plochu. Z tohoto předpokladu vychází zjištěné snížení pevnosti za použití lisovací teploty 500 °C. Hodnoty pevnosti v ohybu pro jednotlivé experimentální materiály korelují s naměřenými hodnotami mikrotvrdosti.



Obr. 5.1 Závislost mikrotvrdosti na lisovacím tlaku při teplotách lisování 23 °C, 300 °C, 400 °C a 500 °C



Obr. 5.2 Závislost pevnosti v ohybu na lisovacím tlaku při teplotách lisování 23 °C, 300 °C, 400 °C a 500 °C

6. ZÁVĚRY

Byl připraven objemový materiál z hořčíkového prášku lisováním za studena a lisováním za tepla při různých podmínkách lisování. Byla pozorována mikrostruktura a pórovitost a od ní se odvíjející mechanické vlastnosti. Pro posouzení mechanických vlastností byla navržena zkouška tříbodovým ohybem, protože z hlediska zatěžování se projevuje tahová i tlaková složka napětí.

Při lisování za studena bylo manipulační pevnosti experimentálního materiálu dosaženo již při lisovacím tlaku 100 MPa, kdy došlo pouze k mechanickému spojení částic hořčíku bez pozorovatelné plastické deformace. Pórovitost materiálu se pohybovala kolem 23 %, mikrotvrdost byla 22 HV 0,025, mez pevnosti dosahovala pouze hodnoty 4 MPa, při které bylo dosaženo hodnoty průhybu 0,05 mm. Zvýšením lisovacího tlaku až na 500 MPa docházelo k plastické deformaci jednotlivých částic hořčíku, tím ke zvýšení mikrotvrdosti materiálu až na hodnotu 50 HV 0,025, snížení pórovitosti na 2,6 % a dosažení výsledné pevnosti v ohybu 53 MPa a průhybem 0,10 mm.

Lisováním za tepla při teplotě 300 °C došlo, v porovnání s lisováním za studena, ke změně mikrostruktury experimentálního materiálu. Vzhledem ke snížení pórovitosti na hodnotu 1,5 % při tlaku 100 MPa se zvýšila mikrotvrdost na 54 HV 0,025 a mez pevnosti na 47 MPa. Vlivem zvyšujícího se tlaku se u vzorků lisovaných 200 až 500 MPa snížila pórovitost pod hodnotu 0,5 %. Nejlepších mechanických vlastností bylo dosaženo při lisovacím tlaku 500 MPa, kde mez pevnosti v ohybu byla 201 MPa při průhybu 0,17 mm a mikrotvrdost nabývala hodnoty až 67 jednotek HV 0,025.

Při zvýšení teploty lisování z 300 na 400 °C nedocházelo k výrazné změně struktury ani vlivem zvyšujícího se lisovacího tlaku. Mechanické vlastnosti u vzorku lisovaného nejnižším tlakem 100 MPa se ve srovnání s experimentálním materiálem lisovaným stejným tlakem ze série vzorků připravených při 300 °C zlepšily. Mikrotvrdost se zvýšila na hodnotu 58 HV 0,025 a pevnost v ohybu na 65 MPa. Při lisovacím tlaku 400 MPa bylo dosaženo nejlepších mechanických vlastností, kde mikrotvrdost byla 69 HV 0,025 a mez pevnosti 254 MPa při průhybu vzorku 0,24 mm. Pórovitost v celé sérii vzorků lisovaných při teplotě 400 °C byla nižší než 0,5 %.

K výraznému snížení hodnot meze pevnosti došlo u série vzorků lisovaných při teplotě 500 °C, což odpovídalo převažujícímu podílu transkrystalického lomu analyzovaného při fraktografickém hodnocení. Hodnota mikrotvrdosti byla v případě vzorku lisovaného tlakem 100 MPa shodná se vzorkem lisovaným stejným tlakem při teplotě lisování 400 °C. Nejvyšší hodnoty mikrotvrdosti 62 HV 0,025 bylo dosaženo u vzorku lisovaného tlakem 500 MPa. Nejvyšší mez pevnosti byla pouze 76 MPa a průhyb 0,11 mm u vzorku lisovaného tlakem 300 MPa. Pórovitost u všech vzorků byla pod 0,5 %.

Byly nalezeny optimální podmínky pro zpracování materiálu z práškového hořčíku. Z provedených experimentů vyplývá, že z hlediska pevnosti v ohybu jsou nejvhodnější podmínky lisování při lisovacím tlaku 400 MPa a lisovací teplotě 400°C, kde bylo dosaženo pevnosti v ohybu až 254 MPa při průhybu vzorku 0,24 mm.

7. PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

CIP	Cold Isostatic Pressing, izostatické lisování za studena
EDS	energetický disperzní rentgenový spektrometr
HCP	Hexagonal Close Packing
HIP	Hot Isostatic Pressing, izostatické lisování za tepla
LM	Light microscope, světelný mikroskop
SEM	rástrovací elektronový mikroskop
SPS	Spark plasma sintering, slinování plazmovým výbojem
SWAP	Spinning water atomization process

8. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. BENEŠ, Antonín. Nauka o kovech. Praha: SNTL, 1974, 355 s.
2. MORDIKE, B.L., EBERT, T.: *Magnesium: Properties — applications — potential*, Materials Science and Engineering: A, Volume 302, Issue 1, 15 April 2001, Pages 37-45, ISSN 0921-5093
3. PÍŠEK, F., JENÍČEK, L., RYŠ, P.: *Nauka o materiálu I: Nauka o kovech. 3. svazek. Neželezné kovy*. 1. vyd. Praha: Academia, 1972. 595s.
4. DRÁPALA, J.: *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík–prímes*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola baňská–Technická univerzita, 2004. 172s. ISBN 80-248-0579-0.
5. *Dierk Raabe* [online]. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: http://www.dierk-raabe.com/magnesium-alloys/
6. KANG, Min-Ho, Hyun-Do JUNG, Sung-Won KIM, Sung-Mi LEE, Hyoun-Ee KIM, Yuri ESTRIN a Young-Hag KOH. Production and bio-corrosion resistance of porous magnesium with hydroxyapatite coating for biomedical applications. *Materials Letters* [online]. 2013, **108**, 122-124 [cit. 2016-04-13]. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.06.096. ISSN 0167577x.
7. LI, Hui, Qiuming PENG, Xuejun LI, Kun LI, Zengsheng HAN a Daqing FANG. Microstructures, mechanical and cytocompatibility of degradable Mg–Zn based orthopedic biomaterials. *Materials* [online]. 2014, **58**, 43-51 [cit. 2016-04-13]. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.01.031. ISSN 02613069.
8. TIAN, P. a X. LIU. Surface modification of biodegradable magnesium and its alloys for biomedical applications. *Regenerative Biomaterials* [online]. 2015, **2**(2), 135-151 [cit. 2016-04-13]. DOI: 10.1093/rb/rbu013. ISSN 2056-3418.
9. SKOTNICOVÁ, Kateřina a Miroslav KURSA. *PRÁŠKOVÁ METALURGIE*. Ostrava, 2013. Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství VŠB - TU Ostrava.
10. KRAUS, Václav. *Tepelné zpracování a slinování*. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2013, 270 s. ISBN 978-80-261-0260-1.
11. UPADHYAYA, G. *Powder metallurgy technology.* Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002. str. 160 p.
12. *Strojírenství: engineering* [online]. [cit. 2015-11-23]. Dostupné z: http://www.strojirenstvi.wz.cz/stt/rocnik1/01zelezo.php
13. Hornická skripta. *Hornictví* [online]. [cit. 2015-11-25]. Dostupné z: http://www.hornictvi.info/prirucka/up_rudy/03.htm
14. BEDDOES, Jonathan a M BIBBY. *Principles of metal manufacturing processes.* London: Arnold publishers, 1999. str. 3236. ISBN 0340731621.
15. AYMAN, Elsayed, Umeda JUNKO a Kondoh KATSUYOSHI. *Application of rapid solidification powder metallurgy to the fabrication of high-strength, high-ductility Mg–Al–Zn–Ca–La alloy through hot extrusion* [online]. [cit. 2016-04-22]. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.09.031. ISBN 10.1016/j.actamat.2010.09.031.
16. 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* [online]. [cit. 2016-04-22]. DOI: 10.1016/j.msea.2012.02.046. ISBN 10.1016/j.msea.2012.02.046.
17. *LPWtechnology: Metal Powders for Additive Manufacturing* [online]. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: http://www.lpwtechnology.com/technical-library/technical-information/methods-of-powder-production/

18. *Magnesium-electron: ATOMIZED MAGNESIUM POWDERS* [online]. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: http://www.magnesium-elektron-powders.com/index.php/atomized-magnesium
19. AVEDESIAN, M a Hugh BAKER. *Magnesium and magnesium alloys.* . Materials Park, OH: ASM International, 1999, ix, 314 p. str. 314 s. Sv. ix, 0-87170-657-1. ISBN 0871706571.
20. ZONG Fujian, Chunzhan MENG, Zhiming GUO, Feng JI, Hongdi XIAO, Xijian ZHANG, Jin MA, Honglei MA, *Synthesis and characterization of magnesium nitride powder formed by Mg direct reaction with N_2*, Journal of Alloys and Compounds, Volume 508, Issue 1, 15 October 2010, Pages 172-176, ISSN 0925-8388.
21. *KIT: Karlsruhe Institute of Technology* [online]. Germany: Karlsruhe Institute of Technology, 2015 [cit. 2016-03-04]. Dostupné z: http://www.kit.edu
22. INERT GAS CONDENSATION METHOD. *Shellzero Wordpress* [online]. 2012 [cit. 2016-04-22]. Dostupné z: https://shellzero.wordpress.com/2012/05/14/inert-gas-condensation-method.jpg
23. YU WEN, DEHONG XIA, *Influence of thermal process on particle size distribution of ultrafine magnesium powder prepared by inert gas condensation method*, Powder Technology, Volume 286, December 2015, Pages 16-21, ISSN 0032-5910.
24. LEITNER, Jindřich a Petr VOŇKA. *Termodynamika materiálů* [online]. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992, s. 185 [cit. 2016-03-15]. ISBN 80-7080-167-0. Dostupné z: http://old.vscht.cz/ipl/termodyn/termmatpdf/Kapitola%205.pdf
25. *Determine creep and rheological parameters for Hot Isostatic Pressing (HIP) model of 316L*. [online]. Aachen [cit. 2016-04-27]. Dostupné z: http://www.iwm.rwth-aachen.de/index.php?id=549
26. *Production of Sintered Components* [online]. In: . 2013 [cit. 2016-03-18]. Dostupné z: https://www.hoganas.com/globalassets/media/sharepoint-documents/HandbooksAllDocuments/Handbook2_Production_of_Sintered_Components_December_2013_0675HOG_interactive.pdf
27. KANG, Suk-Joong L. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure* [online]. London: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005 [cit. 2016-03-22]. ISBN 0750663855.
28. XIE, G, O. OHASH, N. YAMAGUCHI a A. WANG. Effect of surface oxide films on the properties of pulse electric-current sintered metal powders. *Metallurgical and material transactions* [online]. 2003, (34A), 2655-2661 [cit. 2016-03-22].
29. ZADRA, M., F. CASARI, L. GIRARDINI a A. MOLINARI. Spark plasma sintering of pure aluminium powder: mechanical properties and fracture analysis. *Powder Metallurgy* [online]. 2007, 50(1), 40-45 [cit. 2016-03-22]. DOI: 10.1179/174329007X186417. ISSN 0032-5899.
30. 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 [cit. 2016-03-22]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.153. ISSN 09258388.
31. Yanze Bi, Yang Zheng, Yan Li, Microstructure and mechanical properties of sintered porous magnesium using polymethyl methacrylate as the space holder, Materials Letters, Volume 161, 15 December 2015, Pages 583-586, ISSN 0167-577X.

32. 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 [cit. 2016-03-23]. DOI: 10.2320/matertrans.L-MZ201129. ISSN 1347-5320.
33. JABBARI TALEGHANI, M.A. a J.M. TORRALBA. Hot deformation behavior and workability characteristics of AZ91 magnesium alloy powder compacts—A study using processing map. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2013, **580**, 142-149 [cit. 2016-03-23]. DOI: 10.1016/j.msea.2013.04.071. ISSN 09215093.
34. SUBBANNA, Manjunath; KAPUR, P. C.; PRADIP; MALGHAN, S. G. Population balance model for solid state sintering I. Pore shrinkage and densification. *Ceramics International*, Volume 27, Issue 1, 2001, Pages 57-62.
35. RAHAMAN, Mohamed N. Sintering of Ceramics Boca Raton CRC Press ;Taylor & Francis, 2007. 388 s., ISBN 0-8493-7286-0
36. ČAPEK, Jaroslav a Dalibor VOJTĚCH. Properties of porous magnesium prepared by powder metallurgy.*Materials Science and Engineering: C* [online]. 2013, **33**(1), 564-569 [cit. 2016-03-23]. DOI: 10.1016/j.msec.2012.10.002. ISSN 09284931.
37. KAYHAN, Said Murat, Aydin TAHMASEBIFAR, Muammer KOÇ, Yusuf USTA, Ayşen TEZCANER a Zafer EVIS. Experimental and numerical investigations for mechanical and microstructural characterization of micro-manufactured AZ91D magnesium alloy disks for biomedical applications. *Materials* [online]. 2016,**93**(1), 397-408 [cit. 2016-03-23]. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.12.177. ISSN 02641275.
38. NI, Zenglei, Hongjian ZHAO, Pengbo MI a Fuxing YE. Effect of sintering time on the bending strength and CTE of SiC/Al–35Si composite. *Vacuum* [online]. 2016, **124**, 28-31 [cit. 2016-03-30]. DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.11.013. ISSN 0042207x.
39. ISO 6507-1: zavedena v ČSN EN ISO 6507-1 (42 0374) Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Vickerse
40. *Kovové materiály - Zkouška ohybem* - ČSN EN ISO 7438 Nahrazení předchozích norem. Praha: Český normalizační institut, 2005.