

# Hořčík – materiál budoucnosti (?)

Univerzita třetího věku 2018



**Zdeněk Drozd**

**KDF MFF UK, V Holešovičkách 2, 182 00 Praha 8**

**e-mail: [zdenek.drozd@mff.cuni.cz](mailto:zdenek.drozd@mff.cuni.cz)**

# **Sloupy podpírající lidskou civilizaci**

- materiály**
- komunikace**
- informace**

# Kovy s nimiž se běžně setkáváme



**převážně  
slitiny**



# Proč slitiny a ne čisté kovy?

- **větší mechanická pevnost**
- **lepší slévárenské vlastnosti**
- **větší tvrdost**
- **lepší tvarovatelnost za studena**



# Lehké kovy

- Titan a jeho slitiny
- Hliník a jeho slitiny
- Hořčík a jeho slitiny

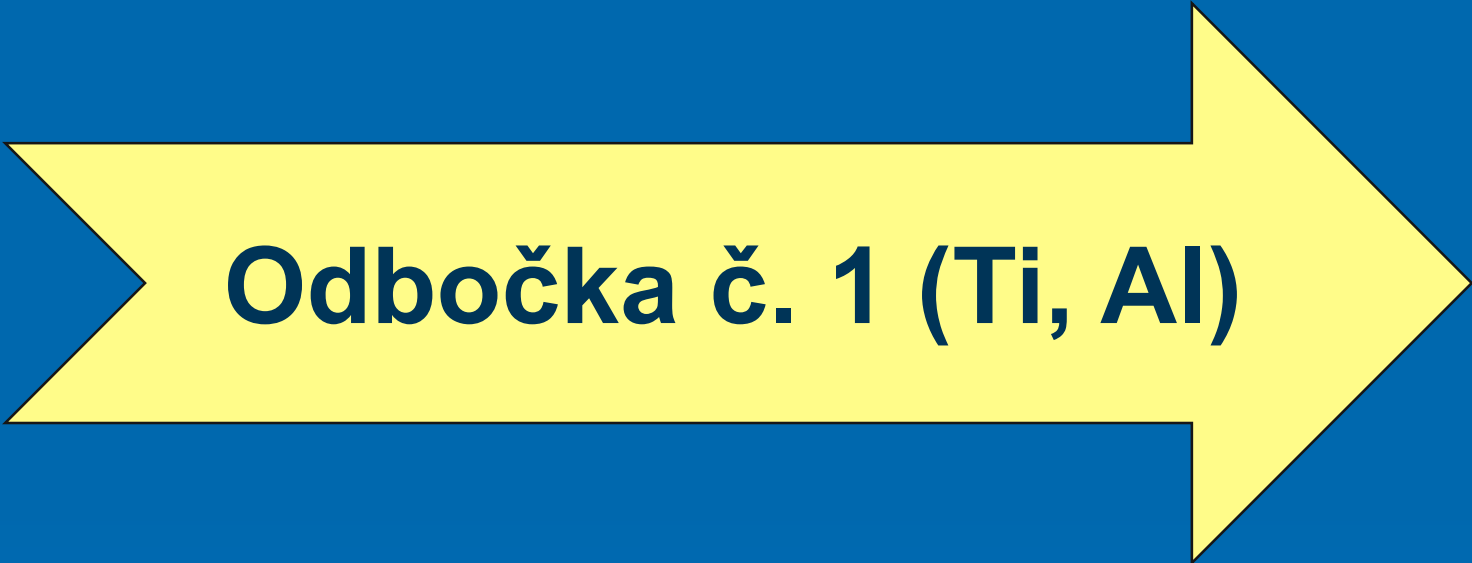
|           | $\rho$<br>kg/m <sup>3</sup> | $T_t$<br>°C |
|-----------|-----------------------------|-------------|
| <b>Ti</b> | <b>4510</b>                 | <b>1660</b> |
| <b>Al</b> | <b>2699</b>                 | <b>660</b>  |
| <b>Mg</b> | <b>1739</b>                 | <b>649</b>  |

# Proč zkoumáme lehké kovy

## **Náročné požadavky na nové materiály**

- malá hmotnost
- velká pevnost
- dobrá odolnost vůči nepříznivým vlivům vnějšího prostředí
- přijatelná cena
- dostatečné zásoby surovin pro jejich výrobu

- **nutnost snížení emisí „skleníkových plynů“ do ovzduší**
- **zprísnění ekologických požadavků v automobilové a letecké dopravě**
- **nové aplikace (v lékařství apod.)**



**Odbočka č. 1 (Ti, Al)**



# Titan

- izolován před více než 200 lety (*ilmenit, rutil*)
- poměrně drahý
- *složitá několikastupňová výroba*
- tenké oxidové povlaky
  - duhové efekty (*moderní šperky*)
- odolnost proti korozi
- výborné mechanické vlastnosti

# Titanové slitiny

- hustota  $\rho = (4\,400 - 4\,800) \text{ kg/m}^3$
- mez kluzu až 1,4 GPa
- velká pevnost při vysokých teplotách
- vysoká specifická pevnost
- výborná odolnost vůči korozi a erozi tvrdými částicemi
- dobrá tepelná vodivost

- letecké motory (lopatky turbín a kompresorů)
- nosné části letadel
- až čtvrtina hmotnosti některých vojenských letounů

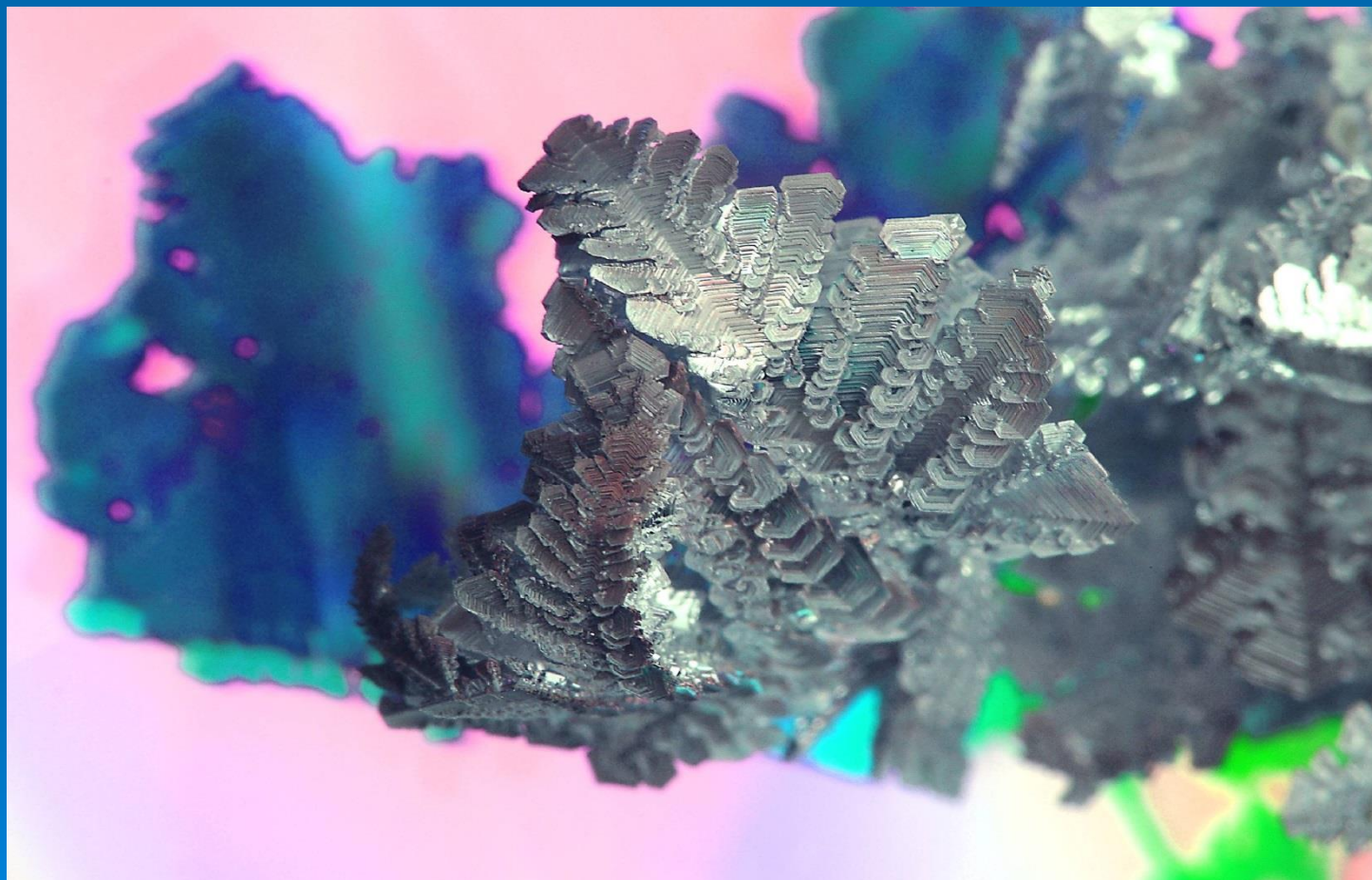
# Hliníkové slitiny

- dural (náhodný objev v první čtvrtině 20. století)
- 1916 – první letadla z duralu (Junkers)
- 1993 – celohliníkový luxusní automobil Audi A8
- 1997 – na autosalonu ve Frankfurtu nad Mohanem představena studie vozu Audi Al<sub>2</sub> (4 litry benzínu na 100 km jízdy)
- jemnozrnné superplastické slitiny

| <b>Aplikace hliníku</b>      | <b>Podíl v %</b> |
|------------------------------|------------------|
| Plechovky na pivo a limonády | 40               |
| Pozemní dopravní prostředky  | 24               |
| Elektrotechnické aplikace    | 12               |
| Budovy, střešní krytiny      | 8                |
| Dráty                        | 5                |
| Letectví                     | 3                |
| Nádobí                       | 3                |
| Obaly                        | 3                |
| Speciální slitiny            | 2                |

**Údaje z roku 2000**

# Hořčík – podivuhodný a krásný kov





# Z historie hořčíku

- 1618 – hořká voda v Epsonu (Anglie)  
→ *Epson salt* (vyhledávaná léčivá sůl)
- 1700 – v Římě je z mořské vody vyráběna sůl  
*magnesia alba* (obdoba *Epson salt*)
- 1755 – Joseph Black → v *magnesia alba* je sůl  
nového doposud neznámého kovu
- 1760 – Andreas Marggraf připravil z hornin  
nalezených v Sasku krystaly shodné  
s krystaly *Epson salt*
- 1808 – Humprey Davy izoloval z *magnesia alba*  
malé množství kovu (nazval jej *magnium*)

# Z historie hořčíku

- 1831 – Antoine Bussy připravil Mg žíháním chloridu hořečnatého v parách draslíku
- 1833 – Michael Faraday připravil Mg elektrolýzou roztoku chloridu hořečnatého
- 1852 – Robert Bunsen ověřil v Heidelbergu Faradayův experiment  
→ sestrojil aparaturu pro elektrolytickou výrobu hořčíku

# Hořčík v přírodě

- osmý nejrozšířenější prvek v zemské kůře (2,1 %)
- mořská voda (průměrně 1,4 g v 1 litru)
- slaná jezera (např. Great Salt Lake v Utahu)
- Mrtvé moře
- podzemní solné roztoky

→ v podstatě nevyčerpatelné zásoby

# Hlavní zdroje hořčíku

| <i>minerál</i> | <i>chemická značka</i>                                     | <i>původ názvu</i>                |
|----------------|--|-----------------------------------|
| Dolomit        | $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$                        | Dieudonné de Dolomieu (1750-1801) |
| Magnezit       | $\text{MgCO}_3$  | narážka na chemické složení       |
| Brucit         | $\text{Mg}(\text{OH})_2$                                   | Archibald Bruce (1777-1818)       |
| Karnalit       | $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | Rudolf von Carnall (1804-1874)    |
| Kiesserit      | $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                   | Dietrich Georg Kieser (1779-1862) |
| Bischofit      | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                  | Karl Gustav Bischof (1792-1870)   |
| Kainit         | $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | z řečtiny – kainos = nový         |
| Langbeinit     | $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$                | A. Langbein                       |

# První výrobci hořčíku

**1886** – Aluminium-Magnesium Fabrik  
(Hemelingen - Německo)

→ elektrolýza roztaveného karnalitu

**90. léta 19. století** – Bitterfeld (poblíž Lipska)

→ Chemische Fabrik Griesheim Elektron

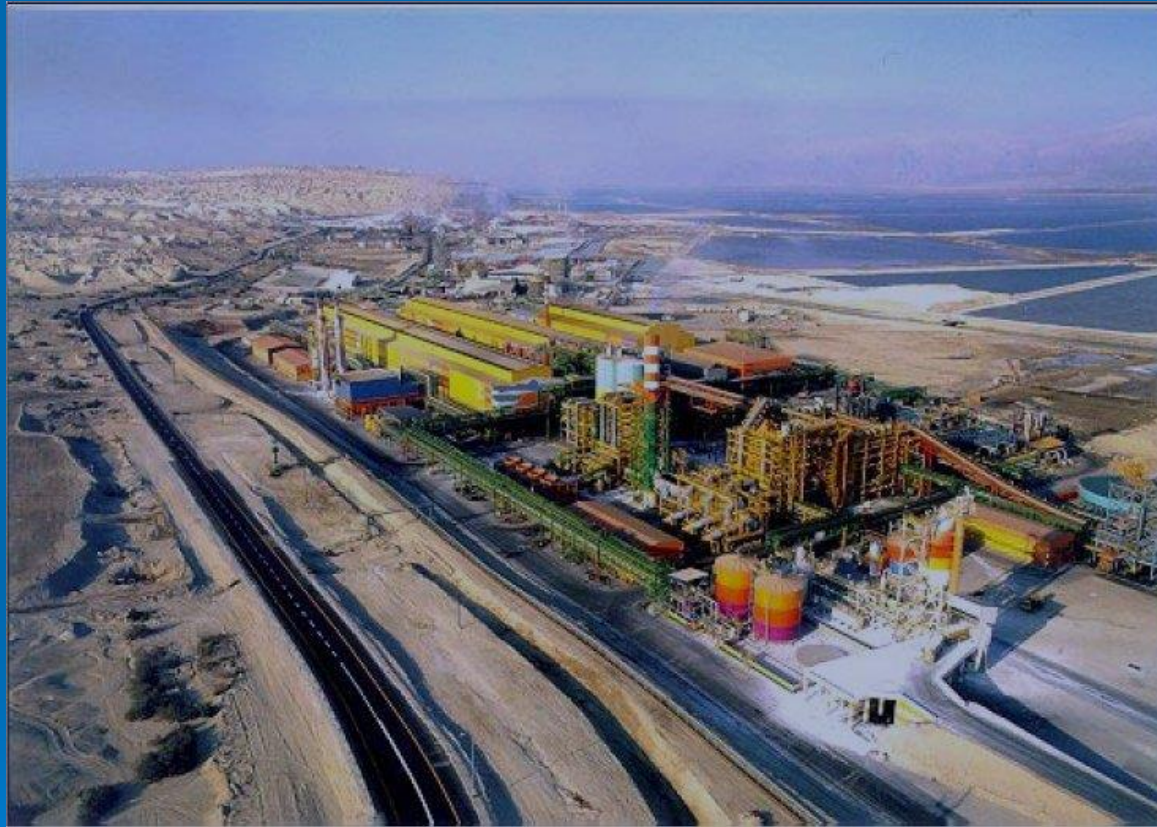
**1895** – Dow Chemical Company (Midland, Michigan)

→ z podzemních solných roztoků

**1916** – spojení německých výrobců

→ od r. 1925 – IG Farbenindustrie

# Dead Sea Magnesium



# Světová produkce hořčíku na přelomu tisíciletí

| Země          | Výroba hořčíku (1000 t) |            |            |            |
|---------------|-------------------------|------------|------------|------------|
|               | 1996                    | 1998       | 2000       | 2002       |
| USA           | 142                     | 117        | 74         | 74         |
| Brazílie      | 9                       | 9          | 9          | 9          |
| Kanada        | 42                      | 57         | 55         | 107        |
| Čína          | 60                      | 120        | 195        | 205        |
| Izrael        | -                       | 25         | 25         | 34         |
| Indie         | 1                       | 1,5        | 1          | 1          |
| Francie       | 10                      | 16         | 17         | -          |
| Norsko        | 35                      | 49         | 50         | 20         |
| Srbsko        | 1                       | 3          | 2          | 4          |
| Ukrajina      | 8                       | 6          | 2          | 10         |
| Rusko         | 51                      | 53         | 40         | 62         |
| Kazachstán    | 12                      | 15         | 10         | 15         |
| <b>Celkem</b> | <b>371</b>              | <b>485</b> | <b>480</b> | <b>541</b> |



# Některé vlastnosti hořčíku

- hustota za pokojové teploty:  $\rho = 1,738 \text{ g/cm}^3$
- teplota tání při normálním tlaku:  $t_t = 650 \text{ }^\circ\text{C}$
- teplota varu (normální tlak):  $t_v = 1090 \text{ }^\circ\text{C}$
- součinitel délkové roztažnosti (RT):  $\alpha = 26,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- maximální napětí (odlévaný hořčík): 90 MPa
- měrná tepelná kapacita (20°C):  $c_p = 1,025 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- tepelná vodivost: 148-171  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- mez kluzu v tahu (odlévaný Mg): 21 MPa
- mez kluzu v tlaku (odlévaný hořčík): 21 MPa
- relativní permeabilita:  $\mu_r = 1,000012$



# Přednosti a nevýhody hořčíku

- malá hustota
  - (výhledově) nízká cena
  - (v podstatě) nevyčerpatelné zásoby
  - dobře tlumí vibrace
  - malá pevnost
  - snadno koroduje
- } +
- } -

↑  
(+/-)

# Cesty ke zlepšení vlastností hořčíku

- slitiny s jinými kovy
- zmenšování zrna
- zpevňování vlákný nebo částicemi (keramika, kov)

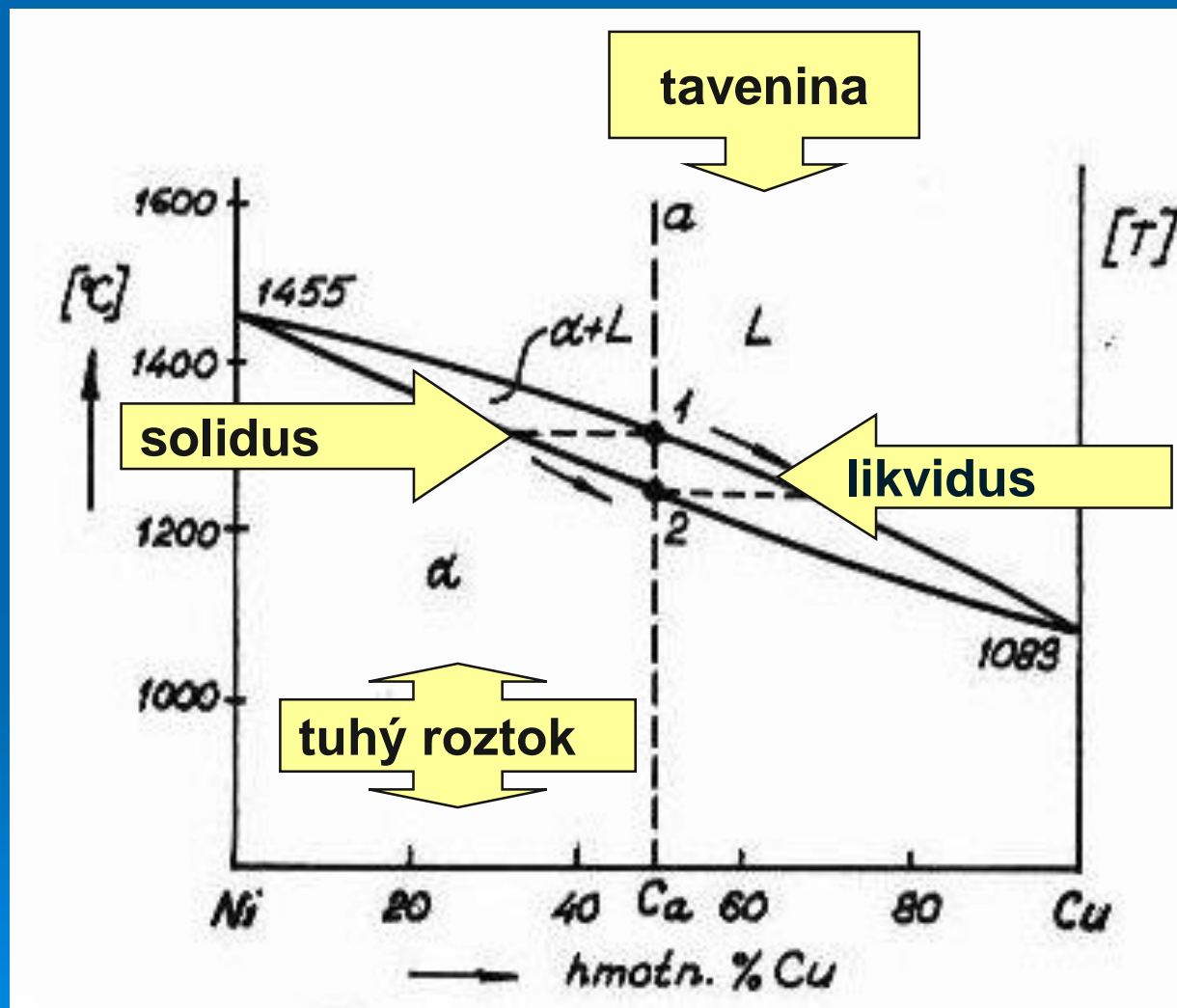


**Odbočka č. 2  
(slitiny)**

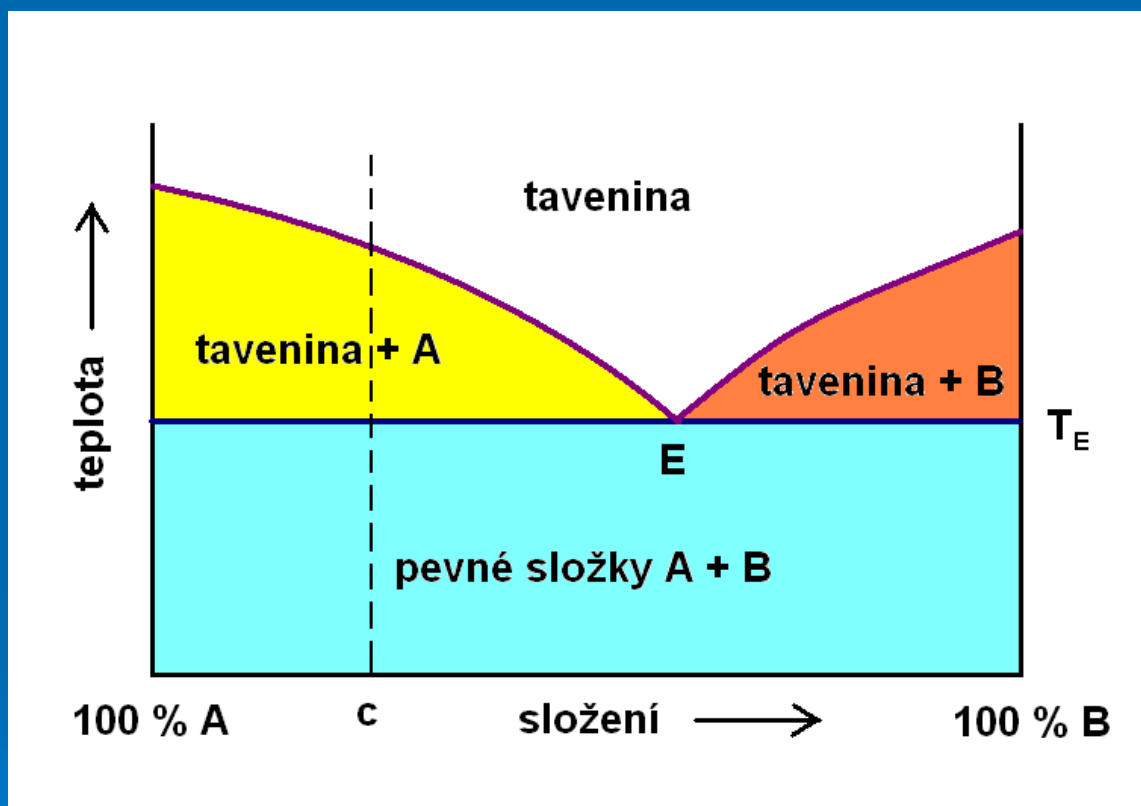
# Typy binárních slitin

- **tuhý roztok obou prvků**
- **směs krystalů obou čistých prvků**
- **směs krystalů tuhých roztoků obou prvků**
- **krystaly sloučenin obou prvků**

# Složky dokonale rozpustné v tekutém i tuhém stavu

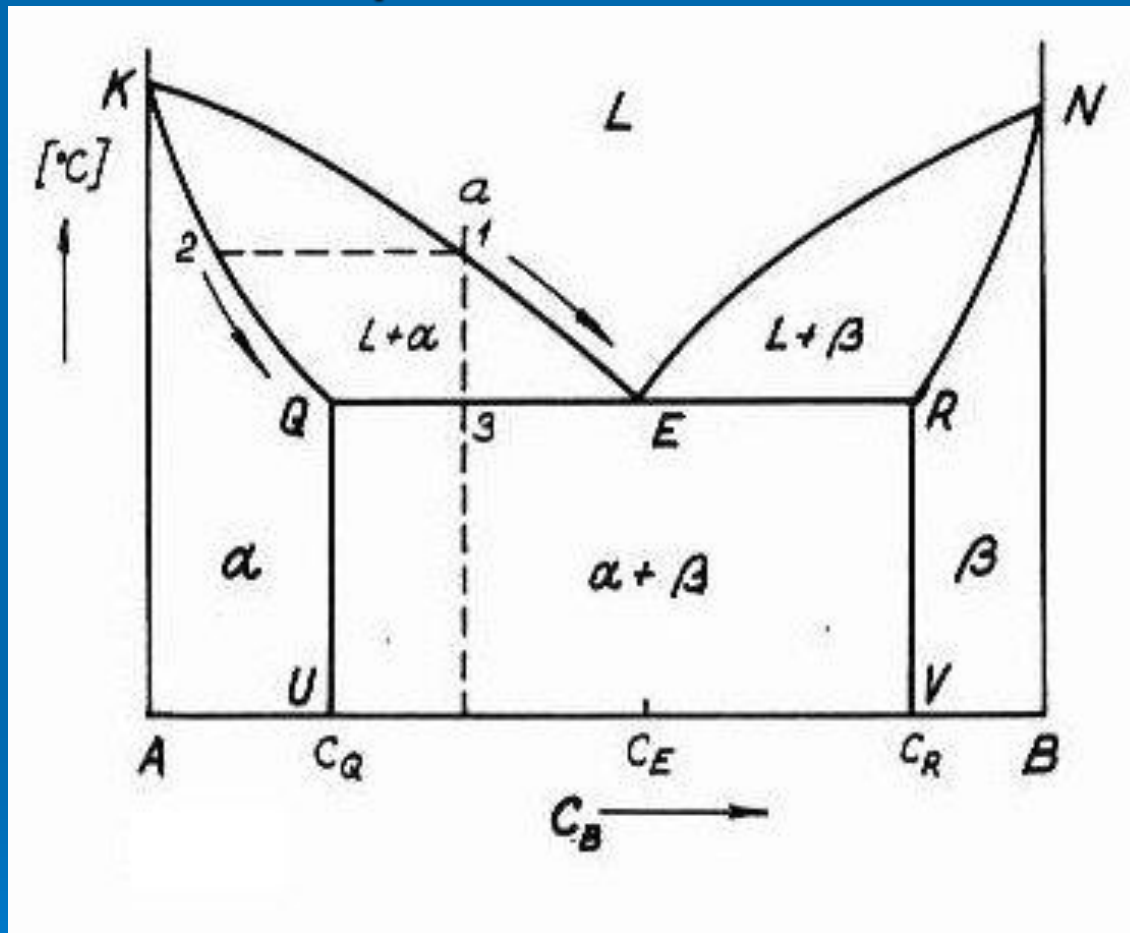


# Kovy v pevném stavu navzájem nerozpustné



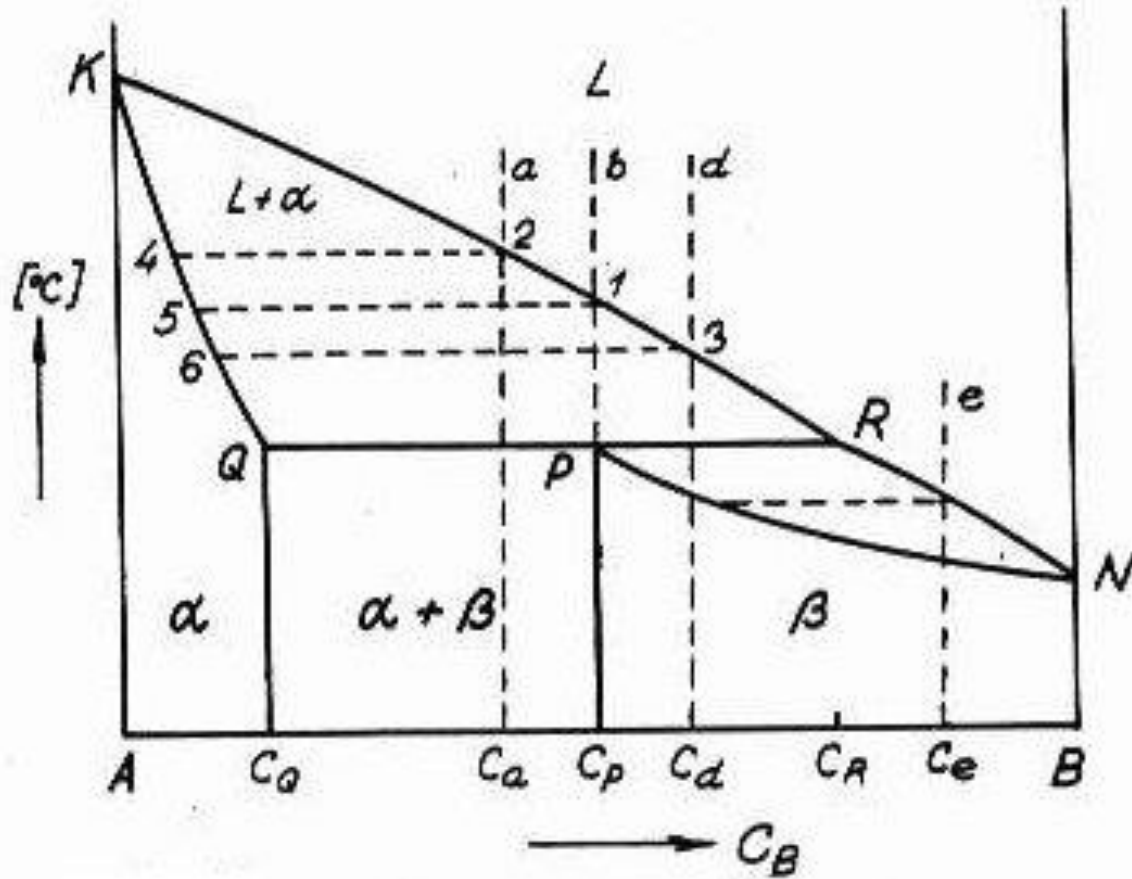
např. olovo-antimon

# Eutektická přeměna



- dokonalá rozpustnost v tekutém stavu
- částečná rozpustnost v tuhém stavu

# Peritektická přeměna





# Z historie hořčíkových slitin

- První slitiny: Mg -Al -Zn; Mg -1,5% Mn
- 1925: ~ 0,2 hm.% Mn zlepšuje korozní odolnost
- Hanawalt et. al.:  
Rychlost koroze roste při překročení obsahu:
  - Ni ... 5 ppm
  - Fe ... 170 ppm
  - Cu ... 1300 ppm



**1937**

**Sauerwald et al. :**

- **Přidání Zr zamezuje růstu zrn**
- **Po několika letech**
  - **vývoj nové řady Mg slitin:**

**AM503 (Mg-1,5%Zr)**

**ZK61 (Mg-6%Zn-0,8%Zr)**

**HZ11 (Mg-0,6%Zn-0,6%Zr-0,8%Th)**

**Označení slitin je založeno na systému ASTM z roku 1948 a je stejné jak pro lité slitiny, tak i pro tvářené.**

**Příklad:**

**Slitina AZ31D-F: 3%Al+1%Zn ve stavu tak, jak byla připravena**

**Písmeno po číslicích = specifikace (D je pozdější spec. než B)**

**F = tak, jak byl připraven, O = žíhaný, H = zpevněný, T = tepelně zpracovaný**

| Písmeno | Legující prvek           |
|---------|--------------------------|
| A       | hliník (Al)              |
| C       | měď (Cu)                 |
| E       | kovy vzácných zemin (RE) |
| H       | thorium (Th)             |
| K       | zirkonium (Zr)           |
| L       | lithium (Li)             |
| M       | mangan (Mn)              |
| Q       | stříbro (Ag)             |
| S       | křemík (Si)              |
| W       | yttrium (Y)              |
| Z       | zinek (Zn)               |
| X       | vápník (Ca)              |
| J       | stroncium (Sr)           |
| T       | cín (Sn)                 |

# První aplikace Mg slitin

poprvé před 100 lety

Později:



**Volkswagen - Brouk**  
**- kliková skříň**  
**- skříň převodovky**

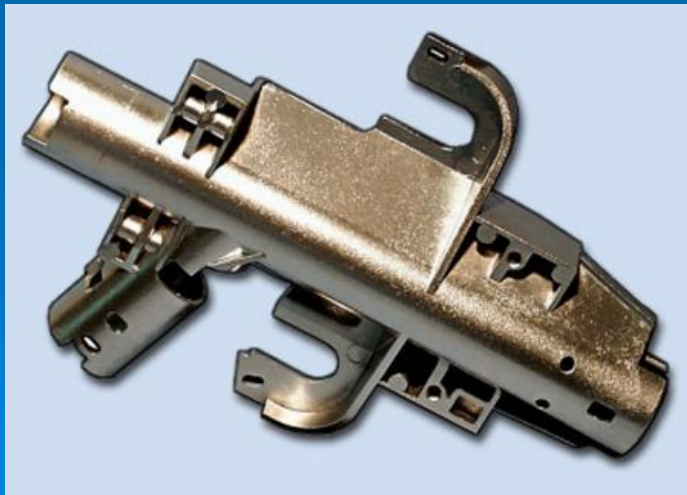
# Komerčně úspěšné hořčíkové slitiny

|             | <u>Al</u><br>hm.% | <u>Zn</u><br>hm.% | <u>Mn</u><br>hm.% | <u>Si</u><br>hm.% | <u>RE</u><br>hm.% | <u>Cu</u><br>hm.% | $\sigma_{02}$<br>MPa | $\sigma_{max}$<br>MPa | $\epsilon_f$<br>% |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|
| <b>AZ91</b> | <b>9,2</b>        | <b>0,7</b>        | <b>0,2</b>        |                   |                   |                   | <b>150</b>           | <b>250</b>            | <b>7</b>          |
| <b>AM20</b> | <b>2,0</b>        | <b>0,01</b>       | <b>0,5</b>        | <b>0,01</b>       |                   |                   | <b>90</b>            | <b>215</b>            | <b>19</b>         |
| <b>AM50</b> | <b>4,8</b>        | <b>0,01</b>       | <b>0,3</b>        | <b>0,01</b>       |                   |                   | <b>120</b>           | <b>230</b>            | <b>15</b>         |
| <b>AM60</b> | <b>5,8</b>        | <b>0,01</b>       | <b>0,3</b>        | <b>0,01</b>       |                   |                   | <b>130</b>           | <b>250</b>            | <b>14</b>         |
| <b>AS21</b> | <b>2,0</b>        | <b>0,2</b>        | <b>0,2</b>        | <b>1,0</b>        |                   |                   | <b>125</b>           | <b>225</b>            | <b>15</b>         |
| <b>AS41</b> | <b>4,5</b>        | <b>0,2</b>        | <b>0,2</b>        | <b>1,0</b>        |                   |                   | <b>130</b>           | <b>250</b>            | <b>15</b>         |
| <b>AE42</b> | <b>3,8</b>        |                   | <b>0,2</b>        |                   | <b>2,5</b>        |                   | <b>130</b>           | <b>230</b>            | <b>12</b>         |
| <b>ZC63</b> |                   | <b>6,0</b>        | <b>0,2</b>        |                   |                   | <b>2,7</b>        | <b>125</b>           | <b>210</b>            | <b>4,0</b>        |
| <b>ZE41</b> |                   | <b>4,2</b>        |                   |                   | <b>1,2</b>        |                   | <b>104</b>           | <b>205</b>            | <b>3,5</b>        |

# Hořčíkové slitiny se Zr a vzácnými zeminami

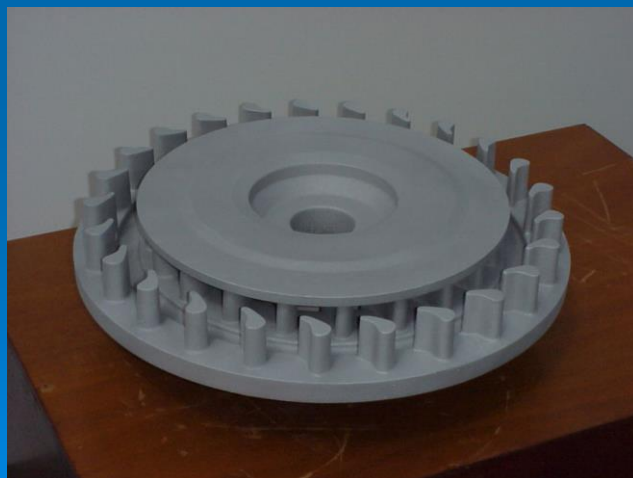
|             | <u>Zr</u><br>hm.% | <u>Zn</u><br>hm.% | <u>RE</u><br>hm.% | <u>Ag</u><br>hm.% | <u>Y</u><br>hm.% | <u><math>\sigma_{02}</math></u><br>MPa | <u><math>\sigma_{max}</math></u><br>MPa | <u><math>\epsilon_f</math></u><br>% |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|--|---|-------------------------------------|
| <b>EZ33</b> | <b>0,6</b>        | <b>2,7</b>        | <b>3,3</b>        |                   |                  | <b>110</b>                             | <b>160</b>                              | <b>2</b>                            |
| <b>QE22</b> | <b>0,7</b>        |                   | <b>2,1</b>        | <b>2,5</b>        |                  | <b>195</b>                             | <b>260</b>                              | <b>3</b>                            |
| <b>WE43</b> | <b>0,7</b>        |                   | <b>3,4</b>        |                   | <b>4,0</b>       | <b>165</b>                             | <b>250</b>                              | <b>2</b>                            |
| <b>WE54</b> | <b>0,7</b>        |                   | <b>3,0</b>        |                   | <b>5,2</b>       | <b>170</b>                             | <b>250</b>                              | <b>2</b>                            |

# Výrobky z hořčíkových slitin





# Výrobky z hořčíkových slitin





A large yellow arrow pointing to the right, centered on a blue background. The arrow has a black outline and a small notch on its left side. Inside the arrow, the text is centered.

**Odbočka č. 2**  
**Deformační vlastnosti materiálů**

## **Mechanické vlastnosti hořčíku jsou ovlivněny:**

- ❖ legujícími prvky;
- ❖ tepelným a mechanickým zpracováním;
- ❖ metodou přípravy.

## **Pevnost hořčíkových slitin může být zlepšena:**

- ❖ substitučním zpevněním,
- ❖ precipitačním zpevněním,
- ❖ zjemněním zrna,
- ❖ zpevňujícími fázemi,
- ❖ termomechanickým zpracováním.

# Deformační napětí

Napětí :  $\sigma = \frac{F}{S}$   $[\sigma] = \text{MPa}$

**$F$**  – deformační síla  
(kolmá ke směru namáhání)

**$S$**  – plocha průřezu vzorku

počáteční plocha – smluvní (tzv. inženýrské) napětí

aktuální plocha – skutečné napětí

# Charakteristická napětí

- napětí na mezi kluzu  $\sigma_{02}$   
(materiál se začíná deformovat plasticky)
- maximální napětí  $\sigma_{\max}$   
(největší napětí v průběhu deformace)

# Vliv velikosti zrna na vzrůst charakteristického napětí slitiny

$$\Delta\sigma_{GS} = \frac{K}{\sqrt{d}}$$

**Hallův – Petchův  
vztah**

***K*** – konstanta  
***d*** – rozměr zrna

# Deformace

Relativní deformace  $\varepsilon_r$  :

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta l}{l_0}$$

$\Delta l$  – prodloužení vzorku

$l_0$  – počáteční délka vzorku

Skutečná deformace  $\varepsilon$  :

$$\varepsilon = \int_{l_0}^{l'} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l'}{l_0} = \ln \frac{l_0 + \Delta l}{l_0} = \ln(1 + \varepsilon_r)$$

- při deformaci jednoosým tahem

Deformace do lomu  $\varepsilon_f$  : při dosažení deformace  $\varepsilon_f$  dochází k lomu (porušení) vzorku.

# Typy deformace

## **Elastická deformace**

- vratná deformace, kdy po zániku deformačního napětí nabývá deformovaný vzorek materiálu původních rozměrů

## **Anelastická deformace**

- časově závislá složka elastické deformace

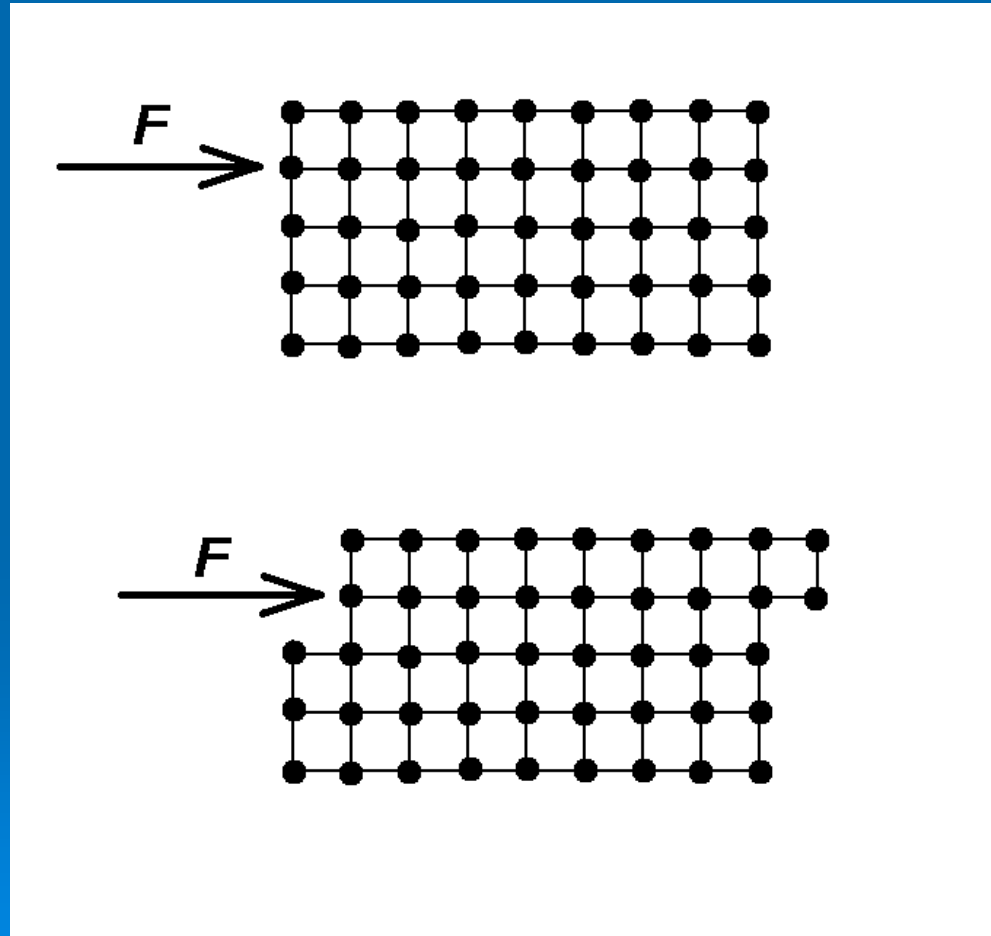
## **Plastická Deformace**

- způsobuje nevratné změny rozměrů deformovaného vzorku materiálu

## **Creep**

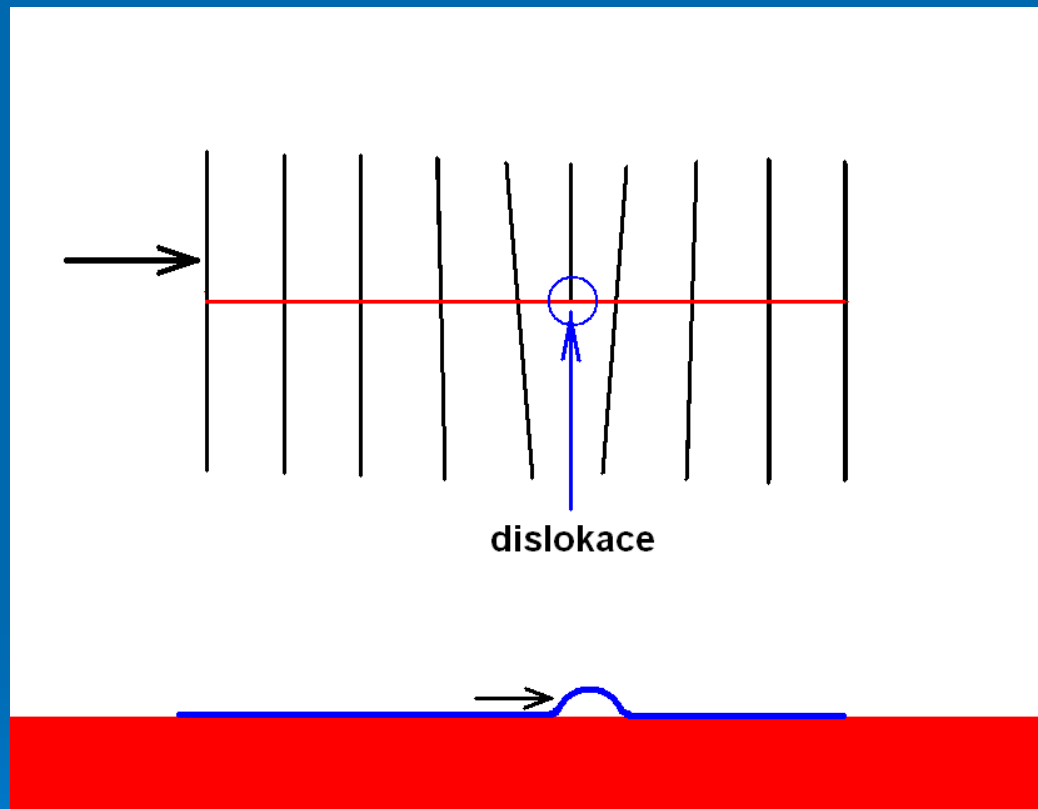
- časově závislá složka plastické deformace

# Deformace dokonalého krystalu



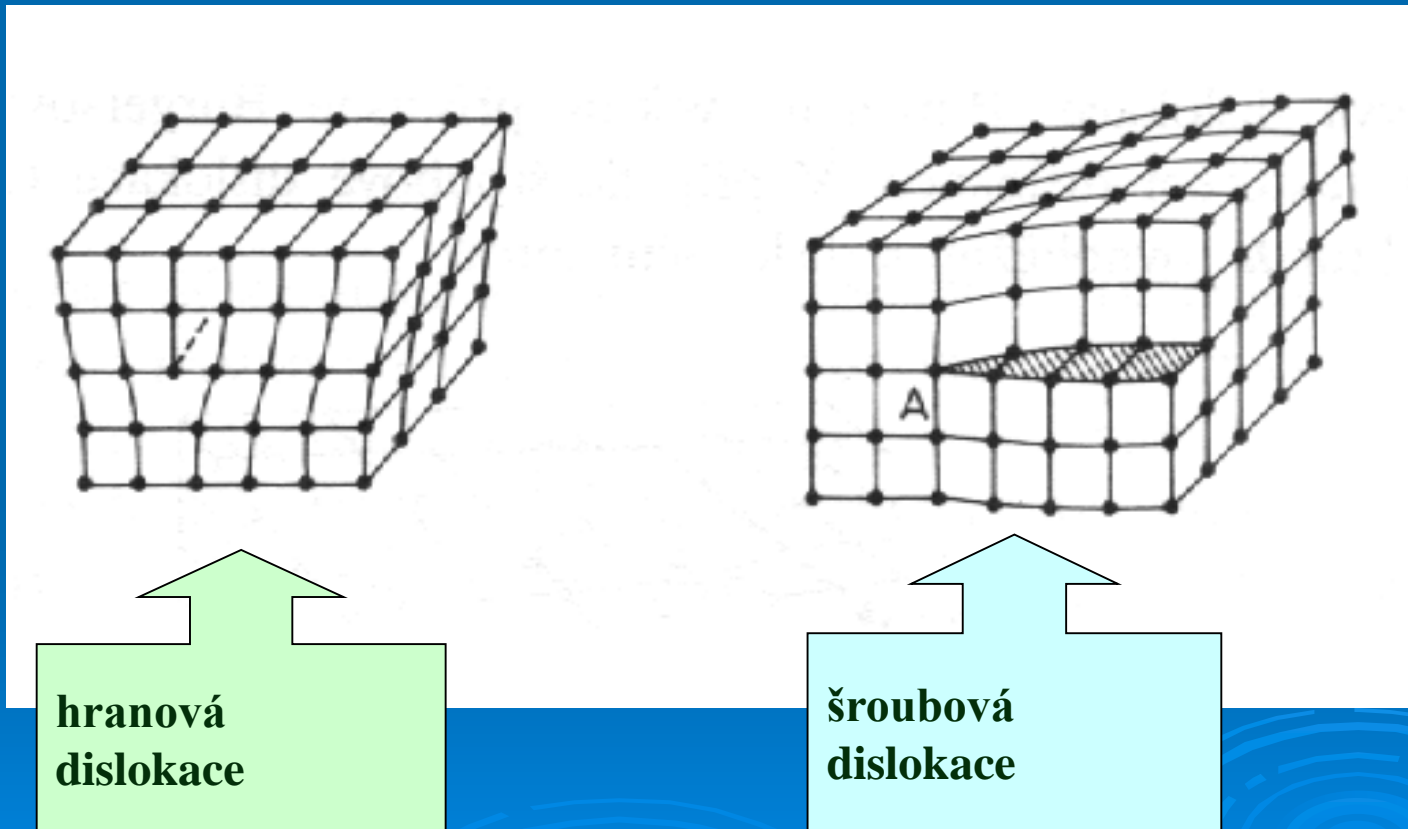


# Deformace krystalu s dislokací



# Čárové poruchy

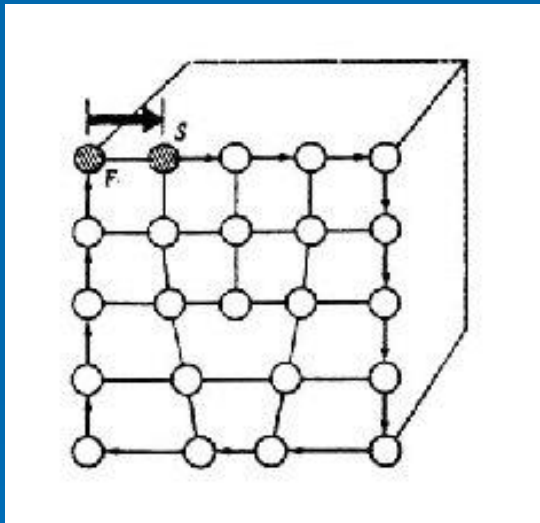
## - dislokace



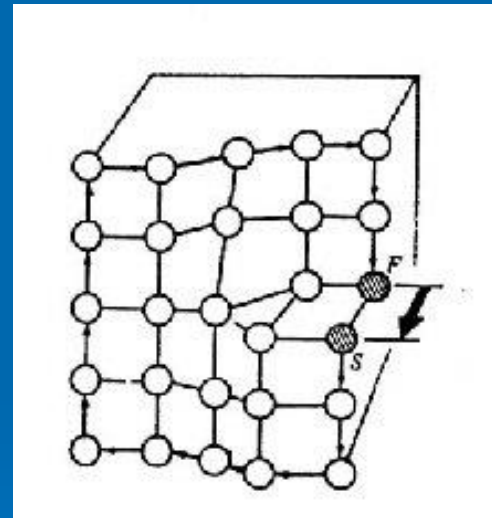
1934: Taylor (Orowan, Polanyi)  
1938: Burgers

} teorie (experimentální důkaz 1948)

# Burgersův vektor

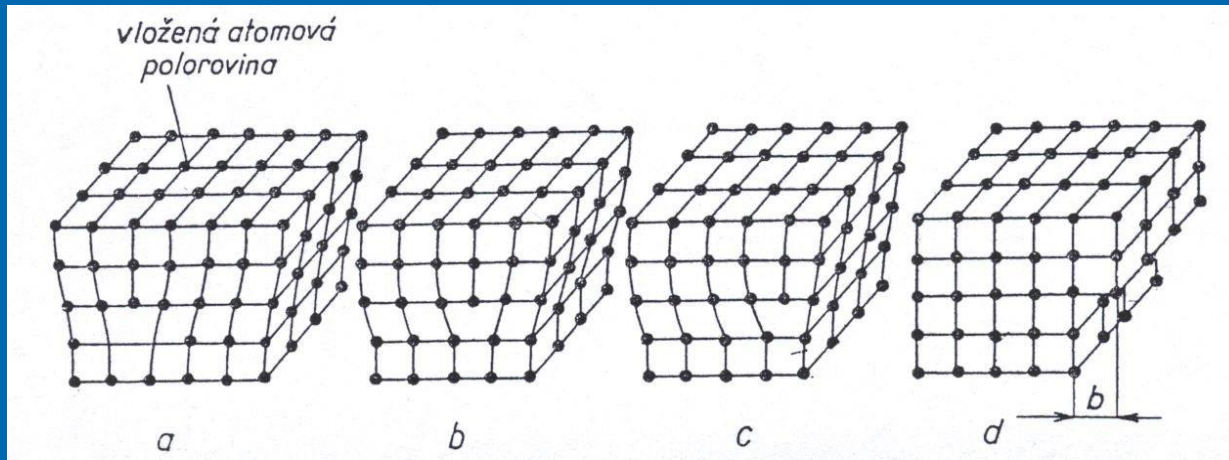


hranová dislokace



šroubová dislokace

# Skluzový pohyb dislokace

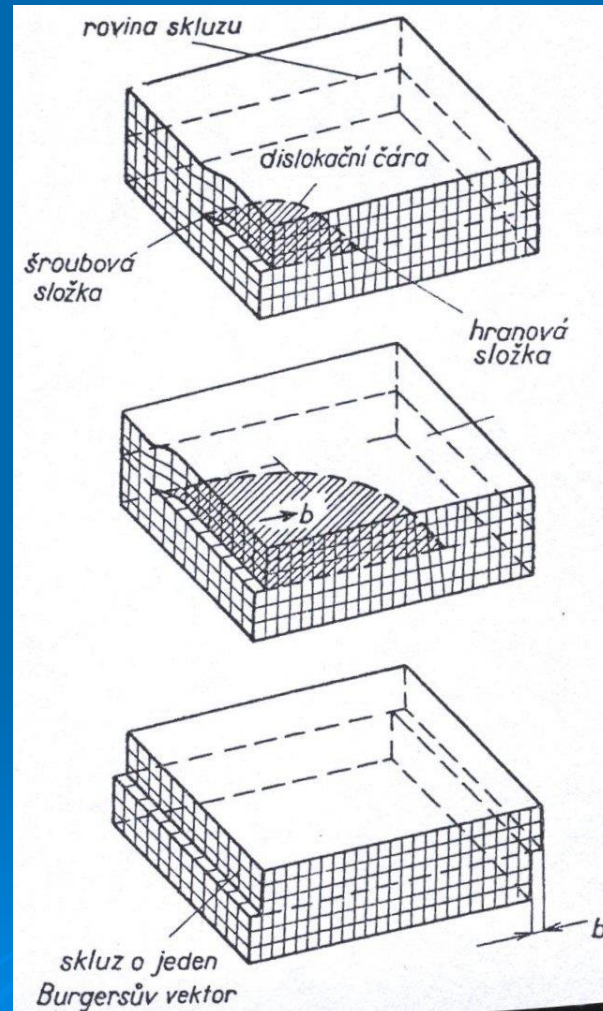


hranová dislokace

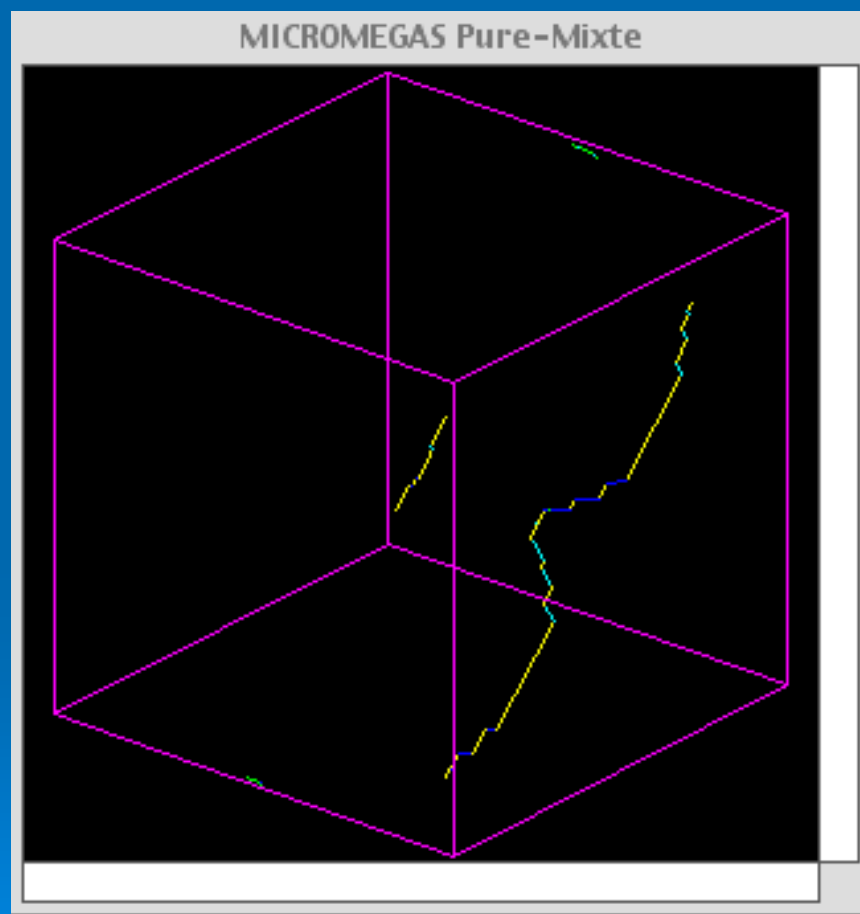


šroubová dislokace

# Skluzový pohyb smíšené dislokace

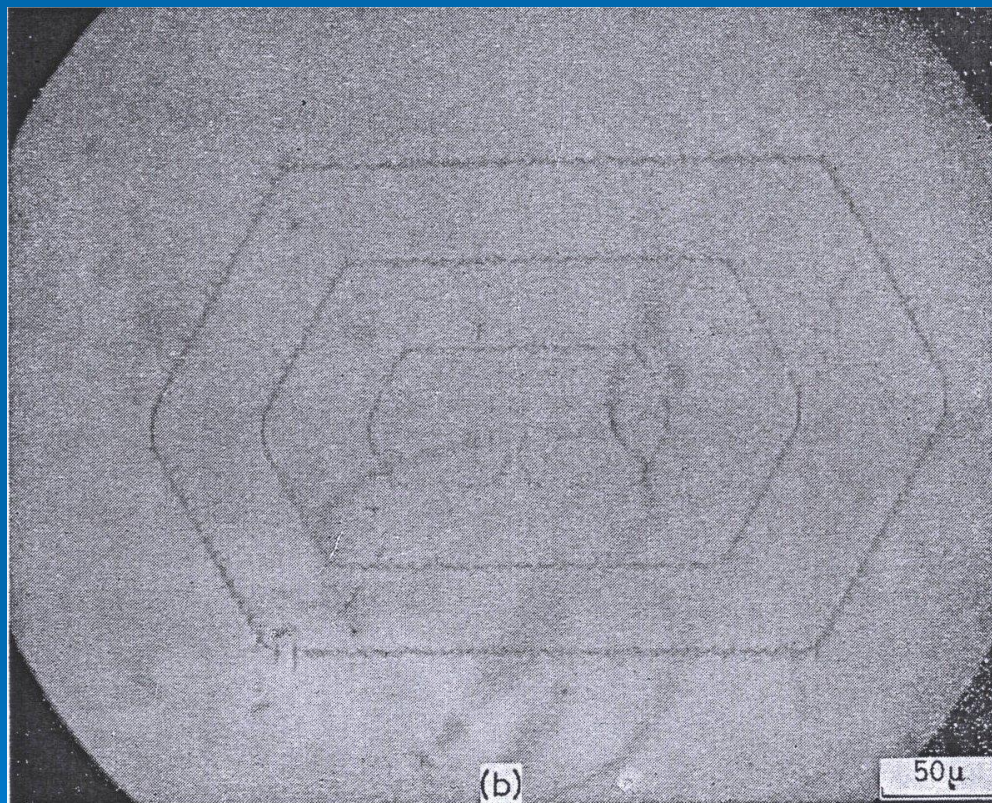


# Frankův – Readův zdroj

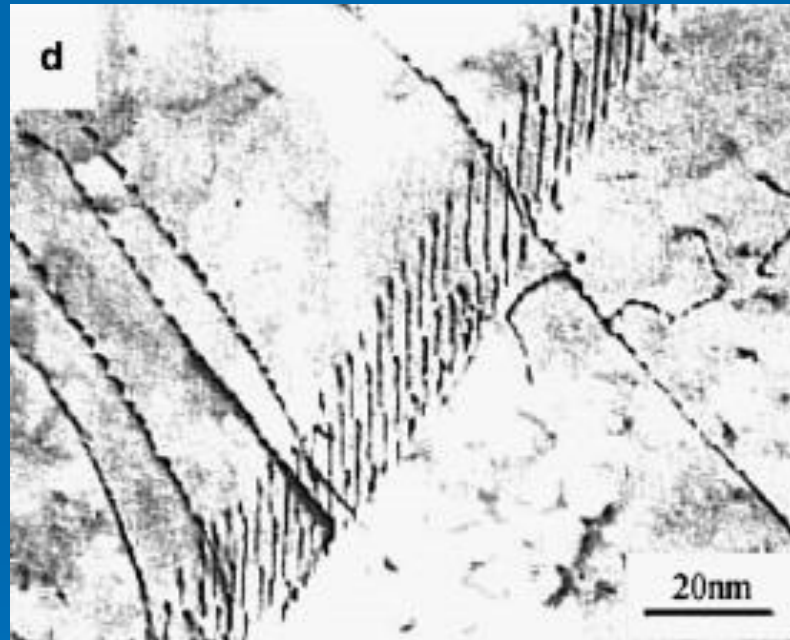




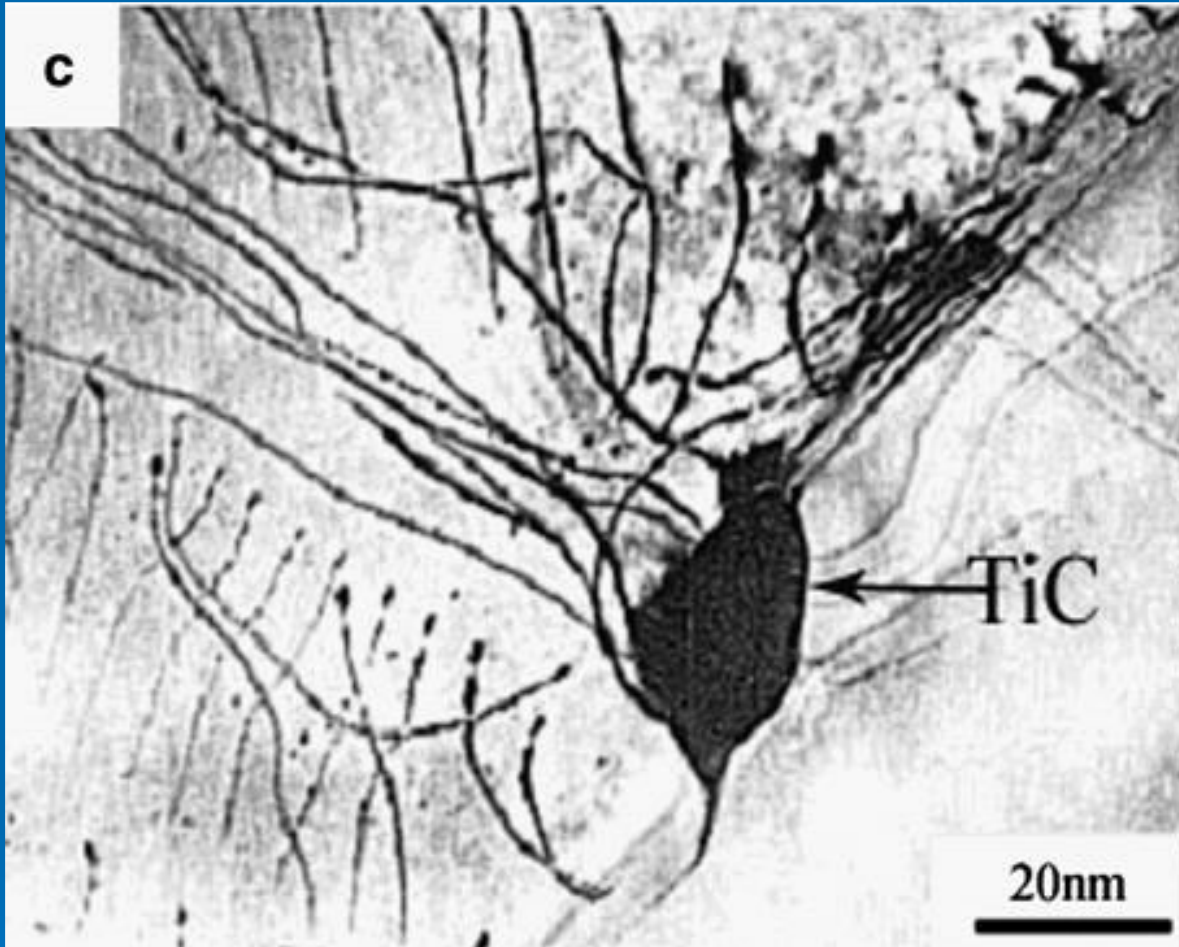
# Frankův – Readův zdroj



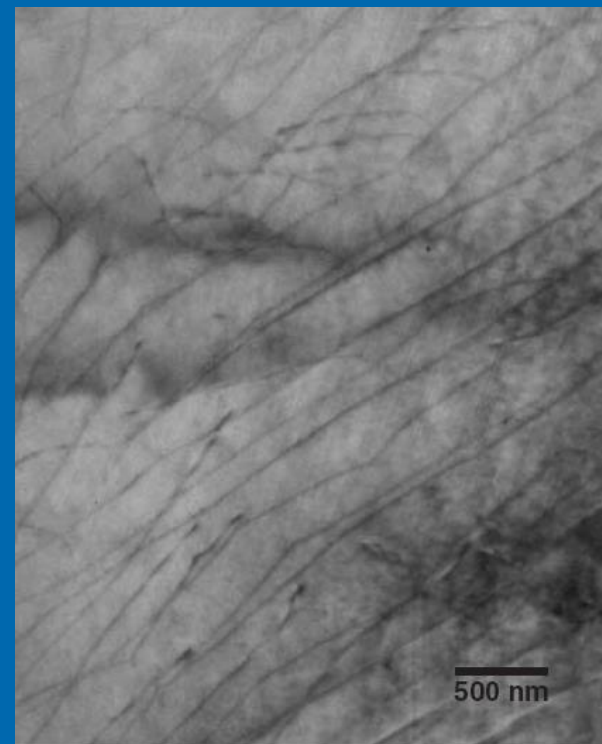
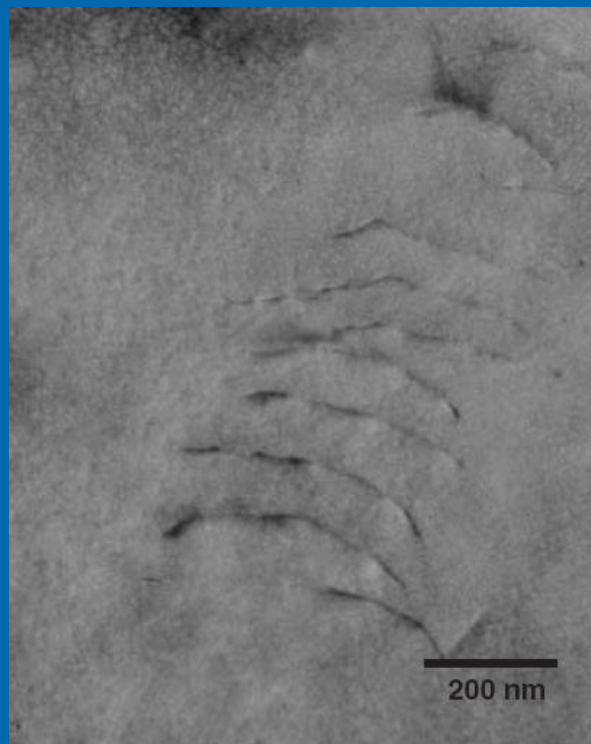
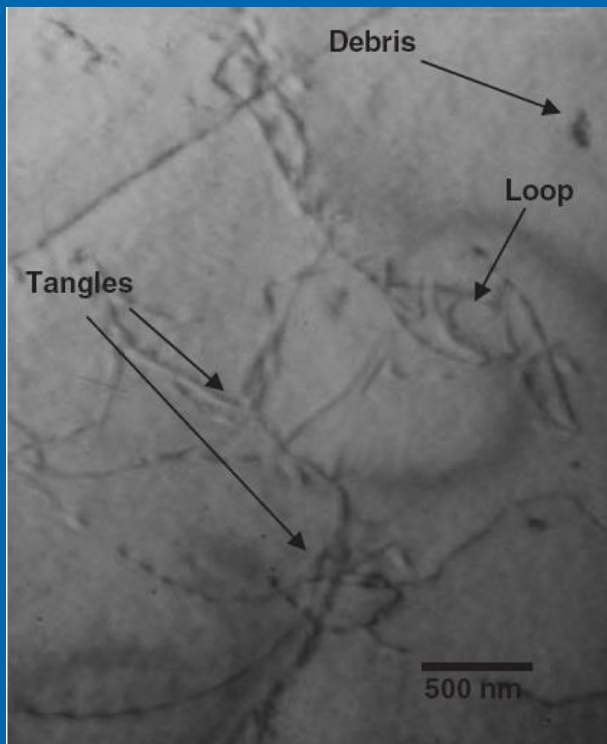
# Dislokační nakupení u rozhraní AZ91/TiC







AZ91/TiC

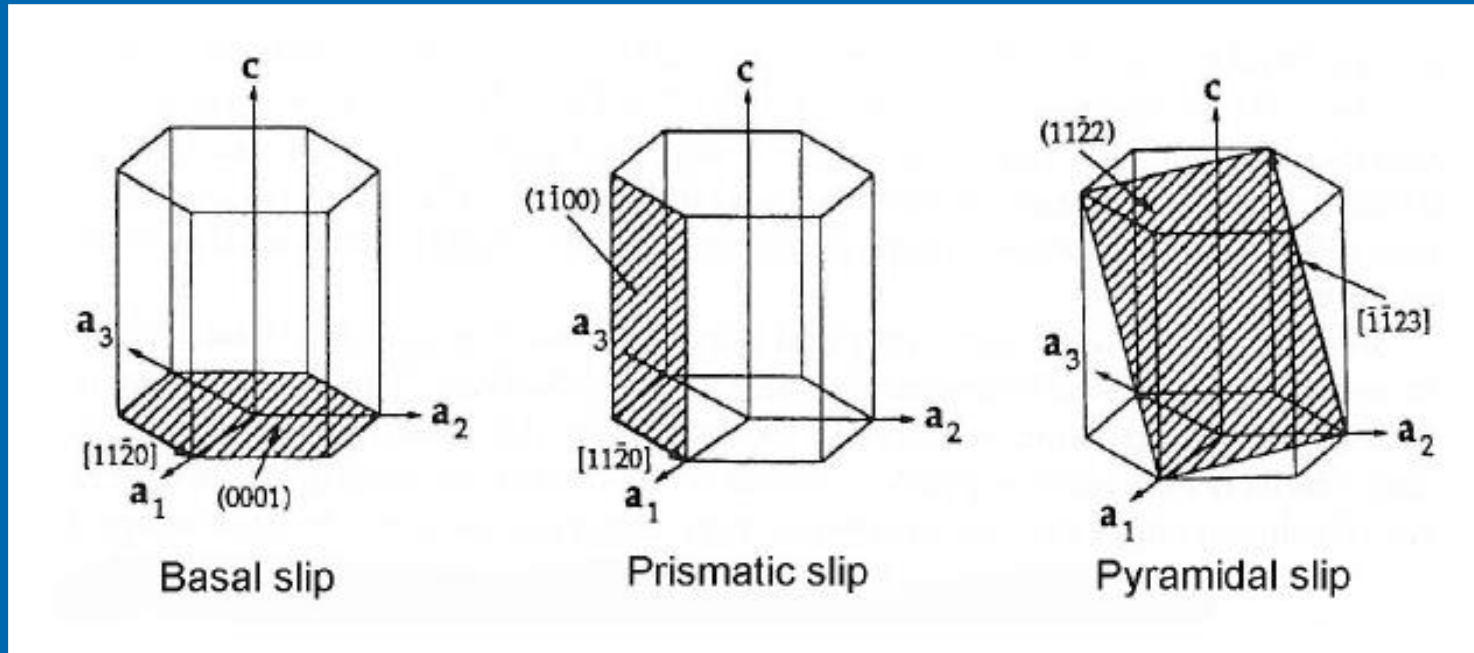


Mg+0.5obj.%MgO

Dislokační substruktura po protlačování při teplotě 350°C

# Von Misesovo kritérium: 5 nezávislých skluzových systémů

KPLC kovy: 12 skluzových systémů:  $\{111\} \langle 10\bar{1} \rangle$



$\langle a \rangle$

$\langle a \rangle$

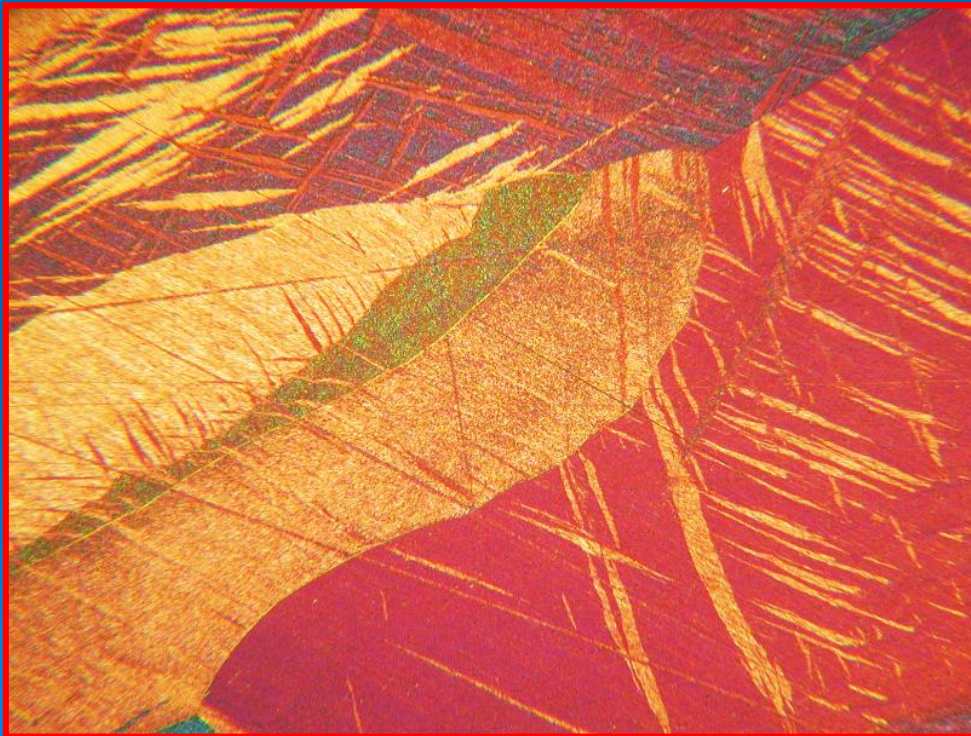
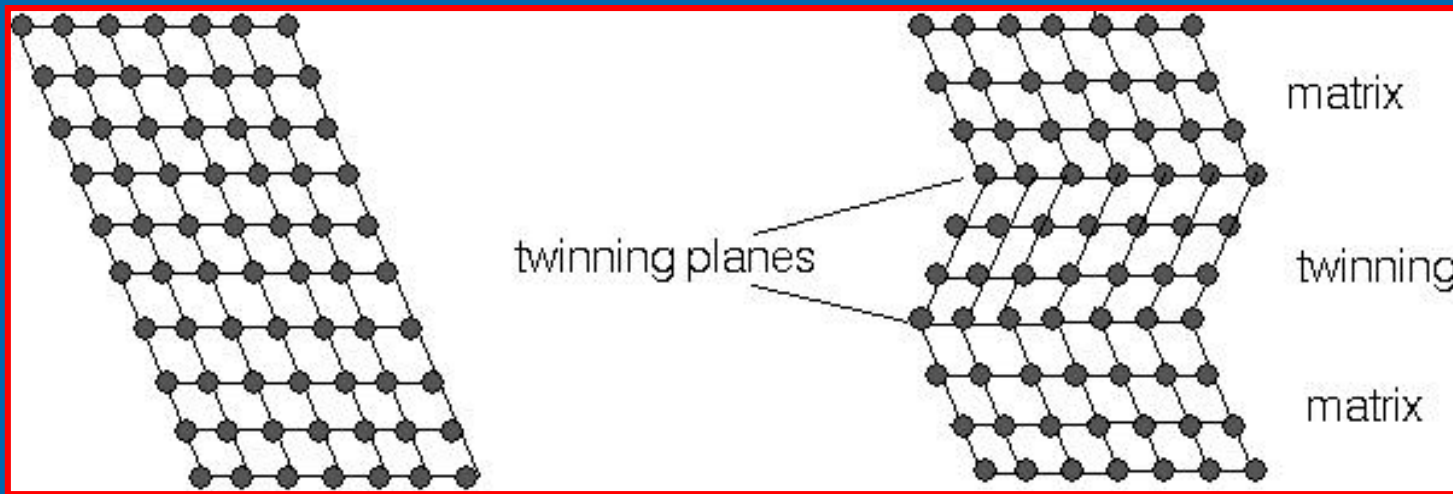
$\langle a+c \rangle$

$\langle a+c \rangle$

Primární deformační mechanismus je bazální skluz.

Nebazální skluz je realizován  $\langle a \rangle$  dislokacemi v prizmatických rovinách a pyramidálních rovinách prvního druhu a  $\langle c+a \rangle$  dislokacemi v pyramidálních rovinách druhého druhu. Předpokládá se také příčný skluz  $\langle a \rangle$  dislokací v prizmatických rovinách.





Roviny dvojčatění:  $\{10\bar{1}2\}$

Směr dvojčatění:  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$

Sekundární roviny:  $\{30\bar{3}4\}$

Vysoké teploty:  $\{10\bar{1}3\}$



**Hořčíkové  
bioslitiny**

V posledních dvou dekádách jsou hořčíkové materiály zvažovány také pro medicínské účely.



Tyto materiály jsou celosvětově intenzivně zkoumány, neboť mohou být potenciálně využity v medicíně pro výrobu **implantátů**, které se po splnění své funkce v organismu rozloží. Takovými implantáty jsou např. šrouby a dlahy pro fixace kostí.


#### Motivace:

- Zlepšení kvality života pacientů
- Není třeba reoperace
- Snížení nákladů

#### Výhody:

- Degradabilita
- Mg je bioprvekem

# Kardiovaskulární stenty

**Stent**  mechanická výztuž tvořená nejčastěji jemnými drátky nebo sítkou vyřezanou laserem.

V současnosti představují jednu z nejúčinnějších metod pro řešení akutních uzávěrů a zúžení cév.

Vývoj jde ale dál a v současnosti se velké naděje vkládají do výroby stentů z biodegradabilních materiálů.

Stent by se měl plně absorbovat v určité, předem dané době, aniž by došlo ke vzniku krevní sraženiny, restenózy nebo náhlé srdeční smrti.

Biodegradabilní stent pomůže navrátit cévní stěnu do původního stavu a ochránit ji před trombózou. Elasticita cév by se měla po vstřebání stentu plně obnovit.

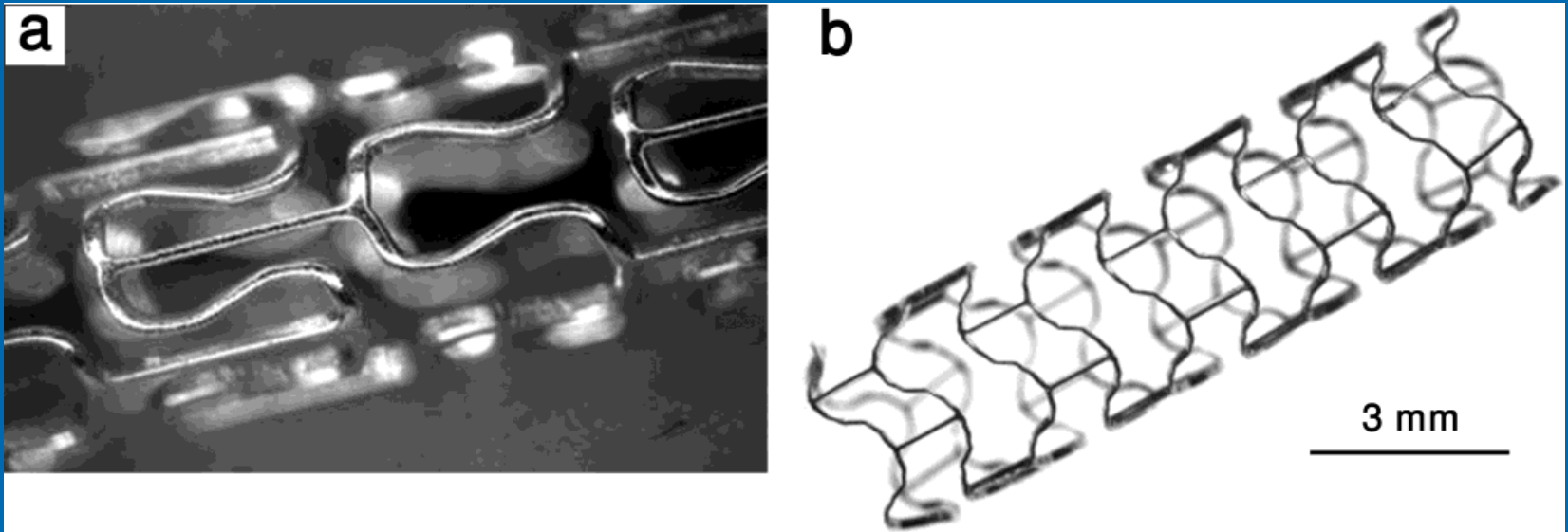
## Ideální stent:

1. zajištění akutní průchodnosti tepny;
2. akutní zvětšení lumen;
3. kontrola restenózy;
4. stent nebude přítomný více než 6 měsíců po implantaci a tím teoreticky minimalizuje riziko pozdní trombózy ve stentu a dalších limitací plynoucích z jeho přpřítomnosti;
5. dále by měl mít mechanické vlastnosti, které jsou pro současnou generaci metalických stentů zcela standardní, jako je nízký profil, snadnost zavedení, radiální pevnost, rtg. viditelnost, kompatibilita se zaváděcími katetry apod.

**Stenty z biodegradalních Mg slitin mají potenciál tyto podmínky splnit.**

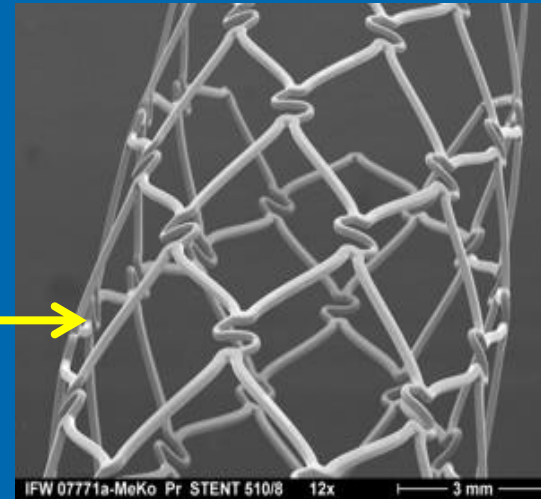


## Mg slitina

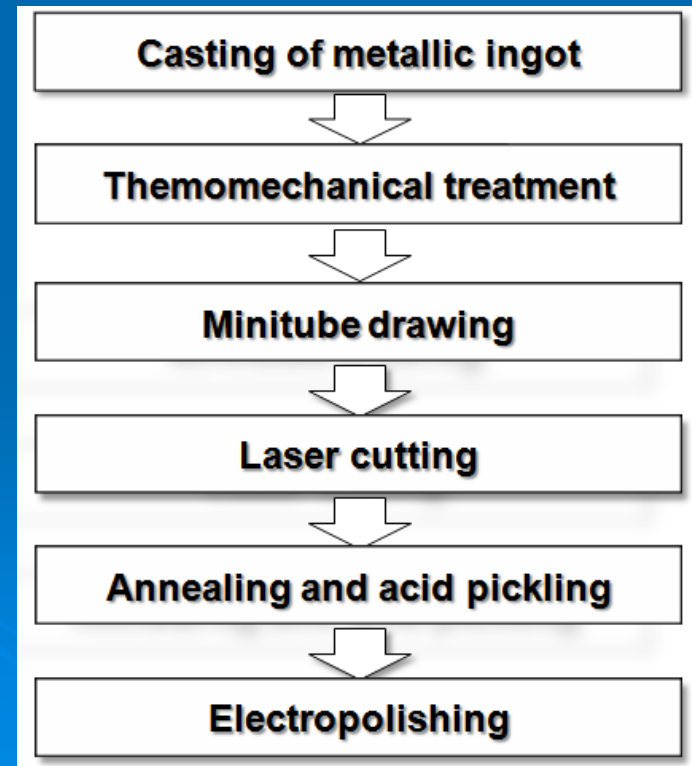


Stent Lekton Magic: (a) neroztažený, (b) roztažený

U stentů z Fe-Cr a Cr-Co slitin se používají tenké drátky.



U Mg slitin je třeba zvolit jiné technologie.



# Pro biomedicínské účely je třeba nalézt slitiny s vhodnými vlastnostmi:

- Mechanické vlastnosti (elastický modul, únavové vlastnosti, pevnost) by se měly co nejvíce blížit vlastnostem kostí;
- dostatečná plasticita slitiny, aby mohly být formovány i tvarově bohaté komponenty;
- korozní vlastnosti musí být takové, aby se implantát vstřebal za předem definovanou dobu;
- materiál a zplodiny korozního procesu nesmí být toxické.

Těchto vlastností lze dosáhnout:

- Vhodnou volbou legujících prvků;
- volbou metody přípravy (volné lití, tlakové lití, metody práškové metalurgie, ...);
- nalézt vhodné termomechanické zpracování (metody intenzivní plastické deformace, ....)

## Jaké slitiny?

Legující prvky: Ca, Zn, Sr, Ag, Li, Y, RE (Gd, Ne, Ce, La...)

Kompozity: Mg slitiny + hydroxyapatit, nanokompozity

**Velkou roli hraje termomechanické zpracování**



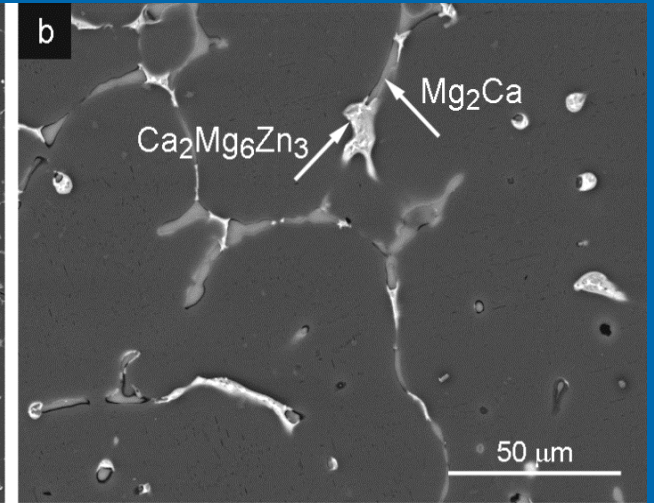
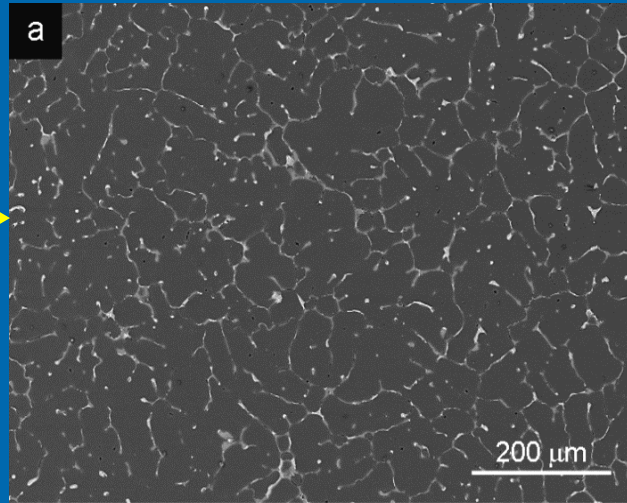
# Slitina ZX32 (Mg-3%Zn-2%Ca)

Vliv technologie přípravy a tepelného zpracování na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti. Materiály byly připraveny různými technikami:

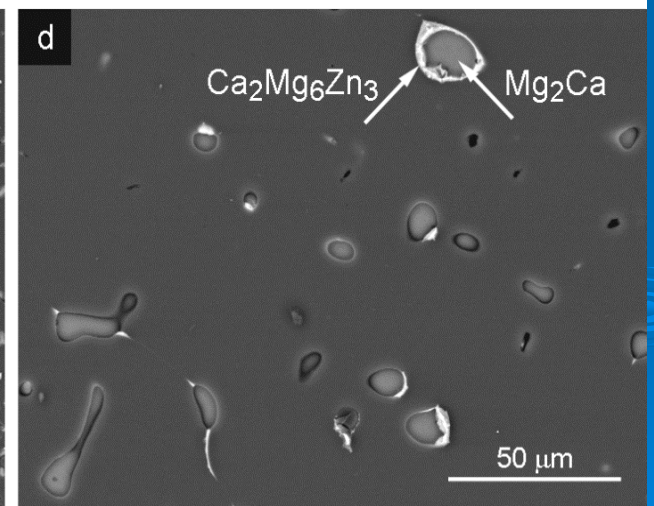
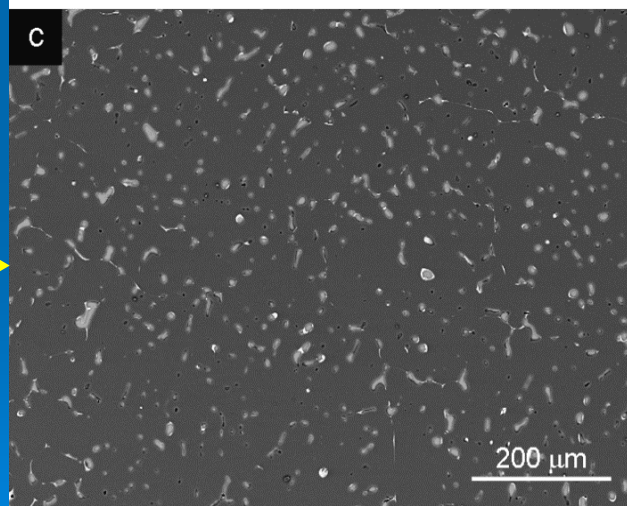
- Volné lití (GC)
- Tlakové lití z taveniny (SCL)
- Tlakové lití z polotekutého stavu (SCS)
- ECAP volně lité slitiny

Tepelné zpracování: 24h/450 °C, kalení do vody pokojové teploty

GC

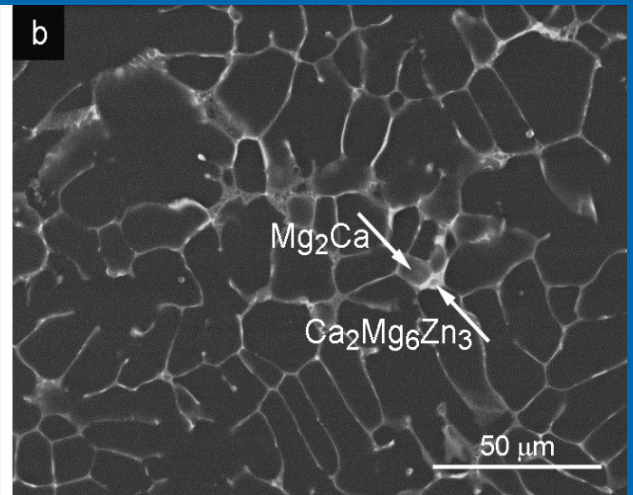
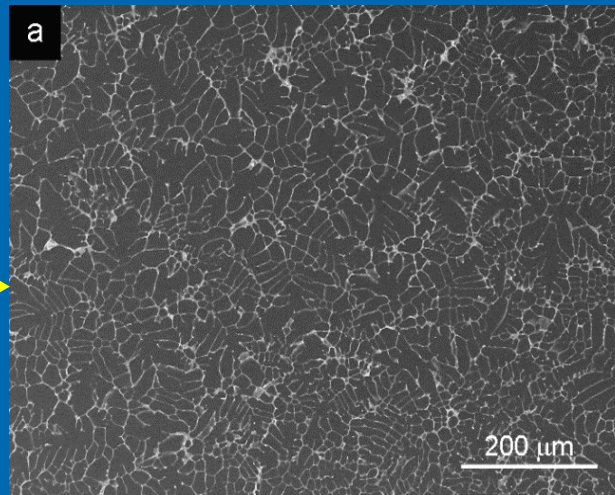


GC+HT

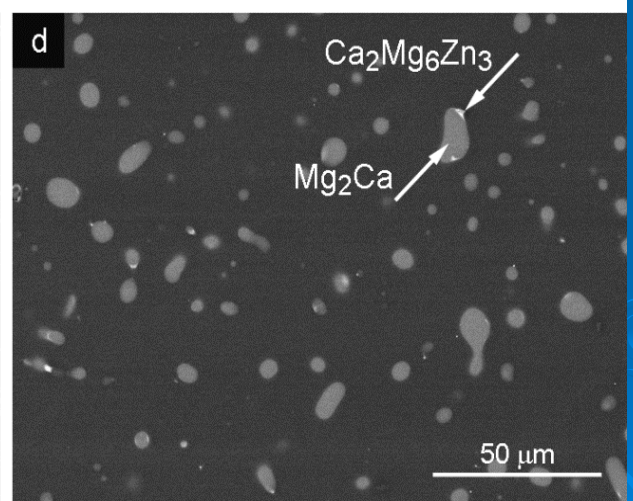
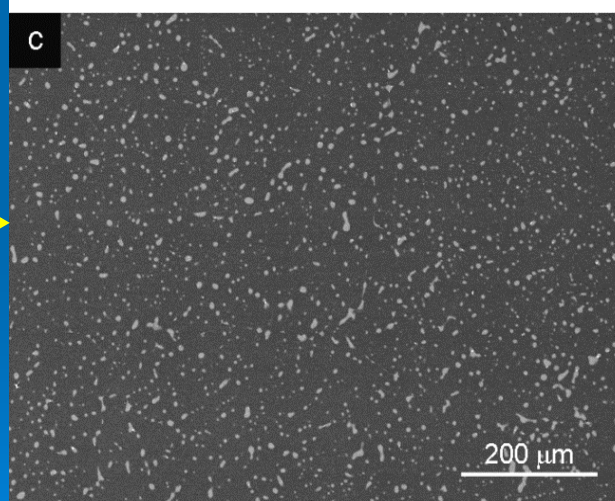




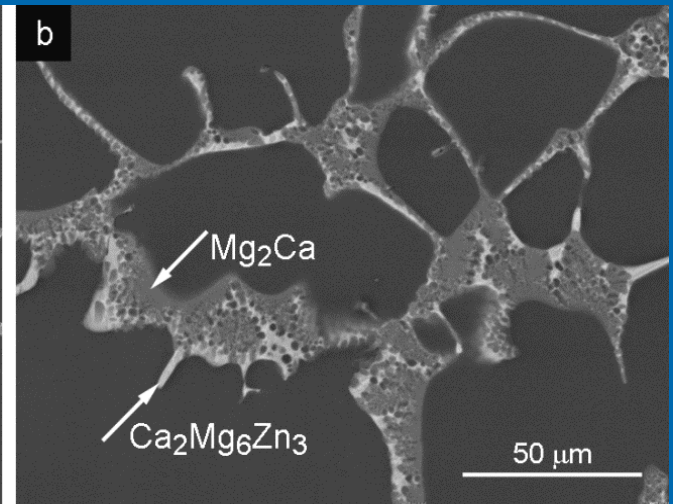
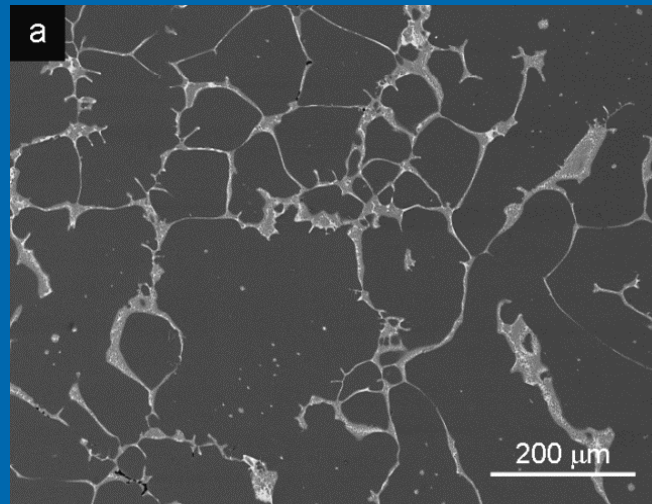
SCL



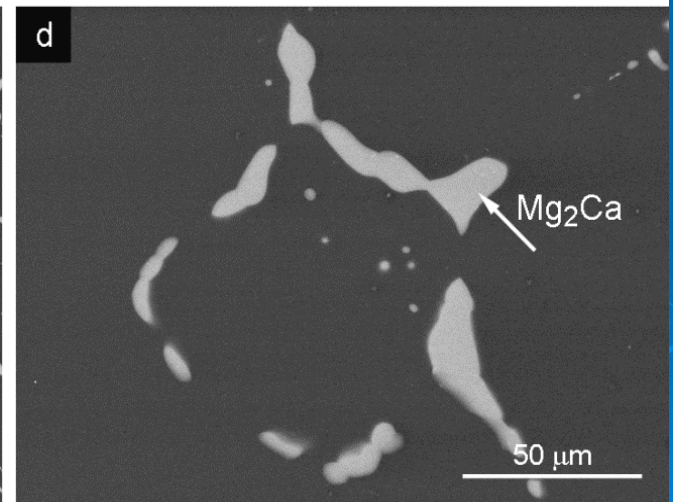
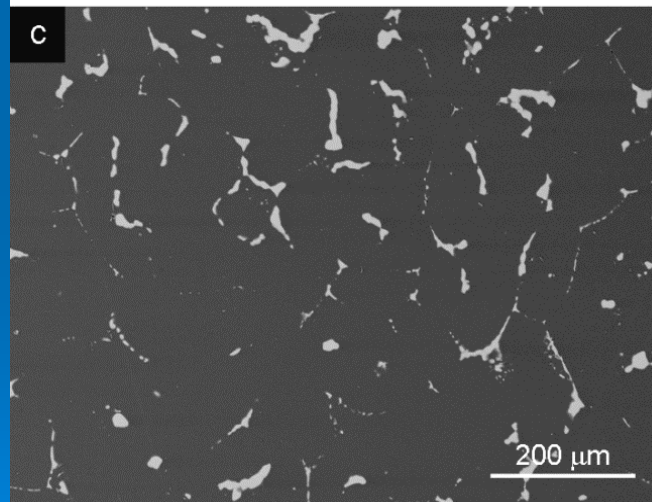
SCL+HT



SCS

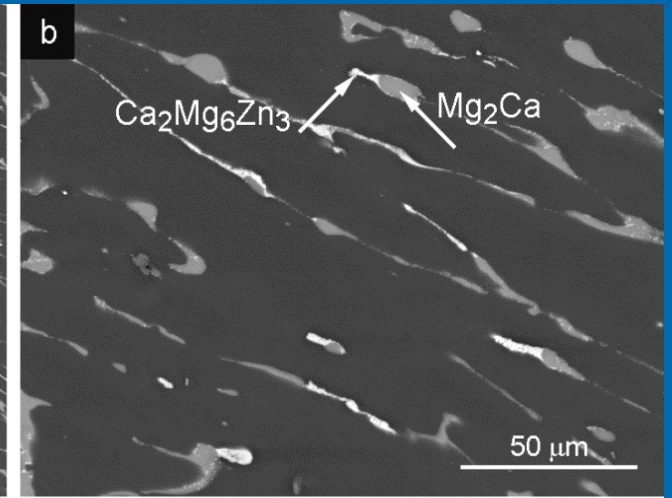
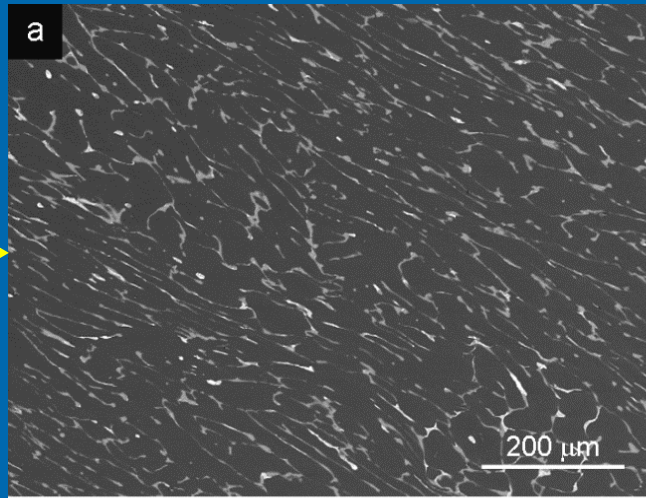


SCS+HT

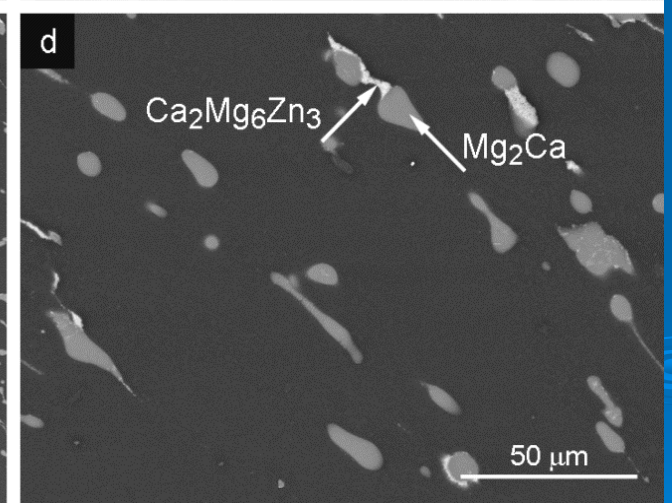
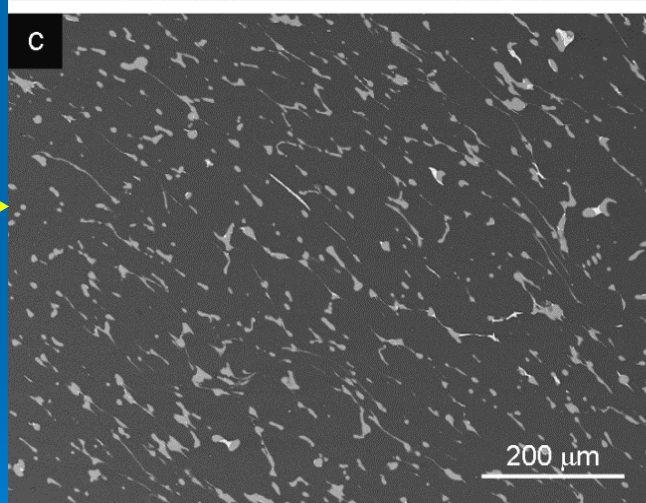




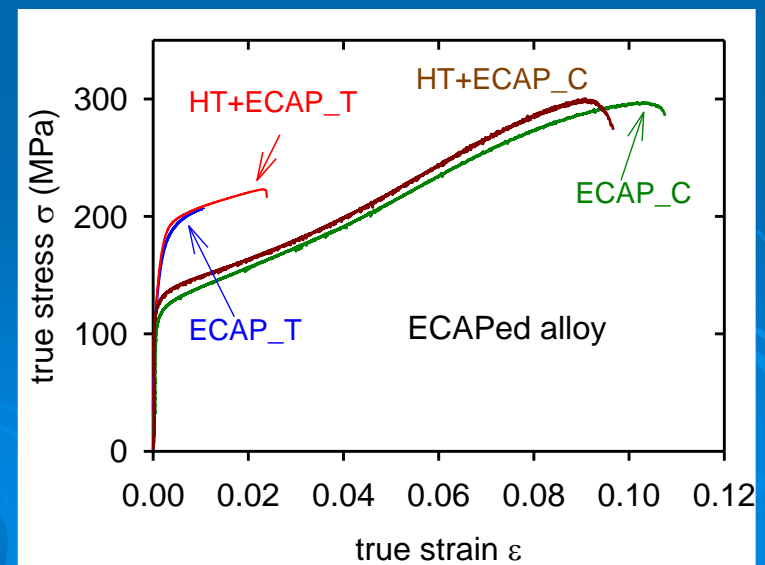
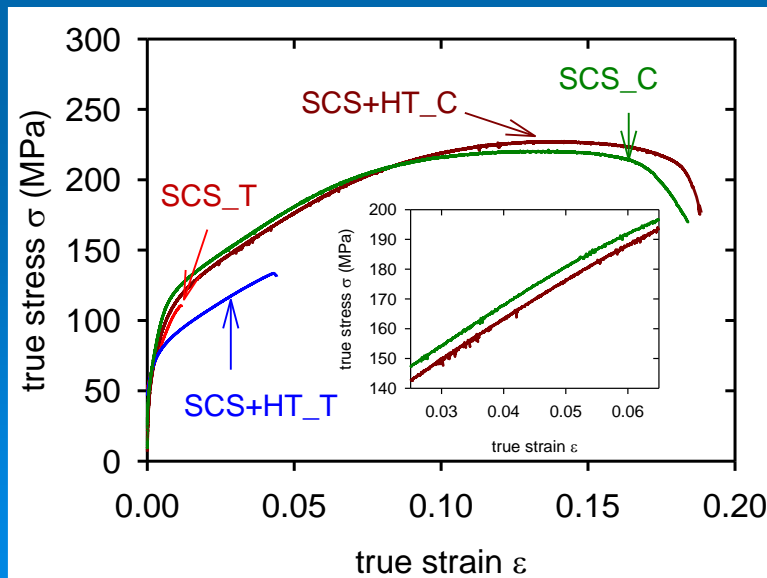
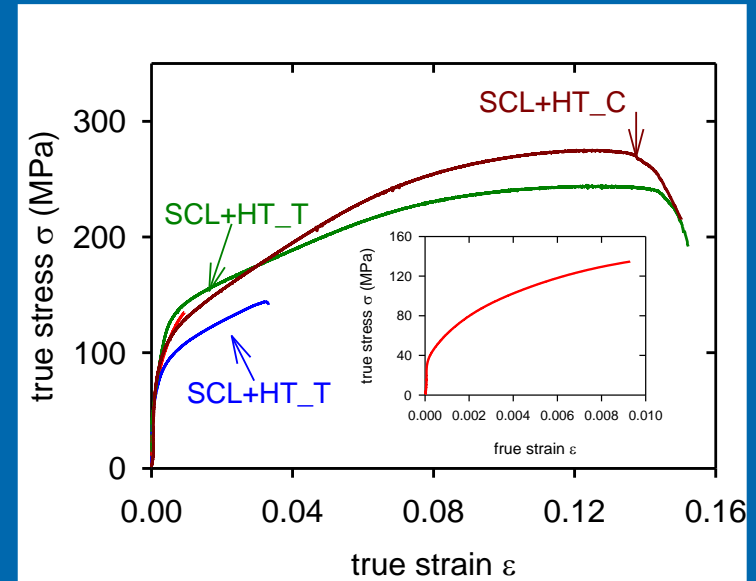
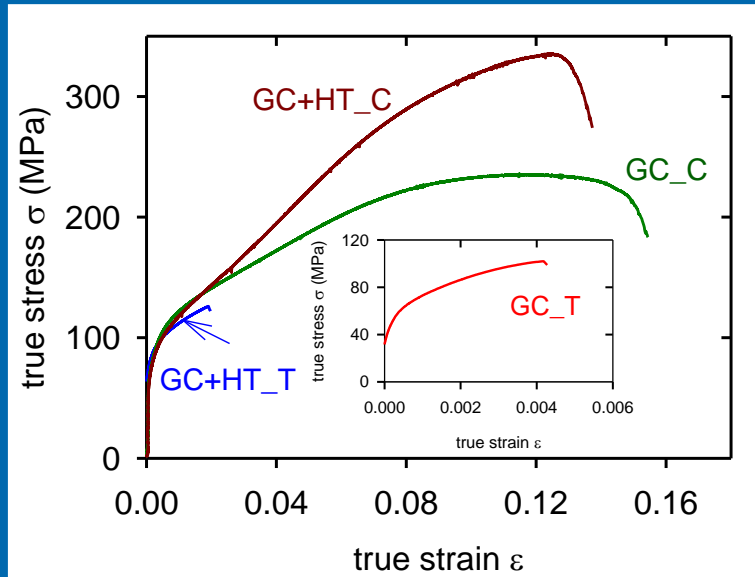
ECAP



ECAP+HT



# Tahové a tlakové křivky napětí deformace



## Tah:

| Alloy State | $\sigma_{0.2}$ (MPa) | $\sigma_{UTS}$ (MPa) | e (%) |
|-------------|----------------------|----------------------|-------|
| GC          | 89.8                 | 101.0                | 0.4   |
| GC + HT     | 87.8                 | 126.0                | 2.0   |
| SCL         | 79.7                 | 134.8                | 0.9   |
| SCL + HT    | 74.2                 | 144.1                | 3.3   |
| SCS         | 67.0                 | 110.6                | 1.2   |
| SCS + HT    | 67.6                 | 133.5                | 4.4   |
| ECAP        | 166.1                | 206.4                | 1.1   |
| HT + ECAP   | 173.5                | 223.0                | 2.4   |

## Tlak:

| Alloy State | $\sigma_{0.2}$ (MPa) | $\sigma_{UCS}$ (MPa) | $\epsilon_B$ (%) |
|-------------|----------------------|----------------------|------------------|
| GC          | 83.4                 | 234.6                | 15.5             |
| GC + HT     | 80.1                 | 334.9                | 13.7             |
| SCL         | 84.5                 | 243.2                | 15.2             |
| SCL + HT    | 85.3                 | 273.2                | 15.0             |
| SCS         | 71.2                 | 219.5                | 18.4             |
| SCS + HT    | 73.4                 | 220.2                | 18.3             |
| ECAP        | 119.6                | 296.8                | 10.8             |
| HT + ECAP   | 131.6                | 299.6                | 9.7              |

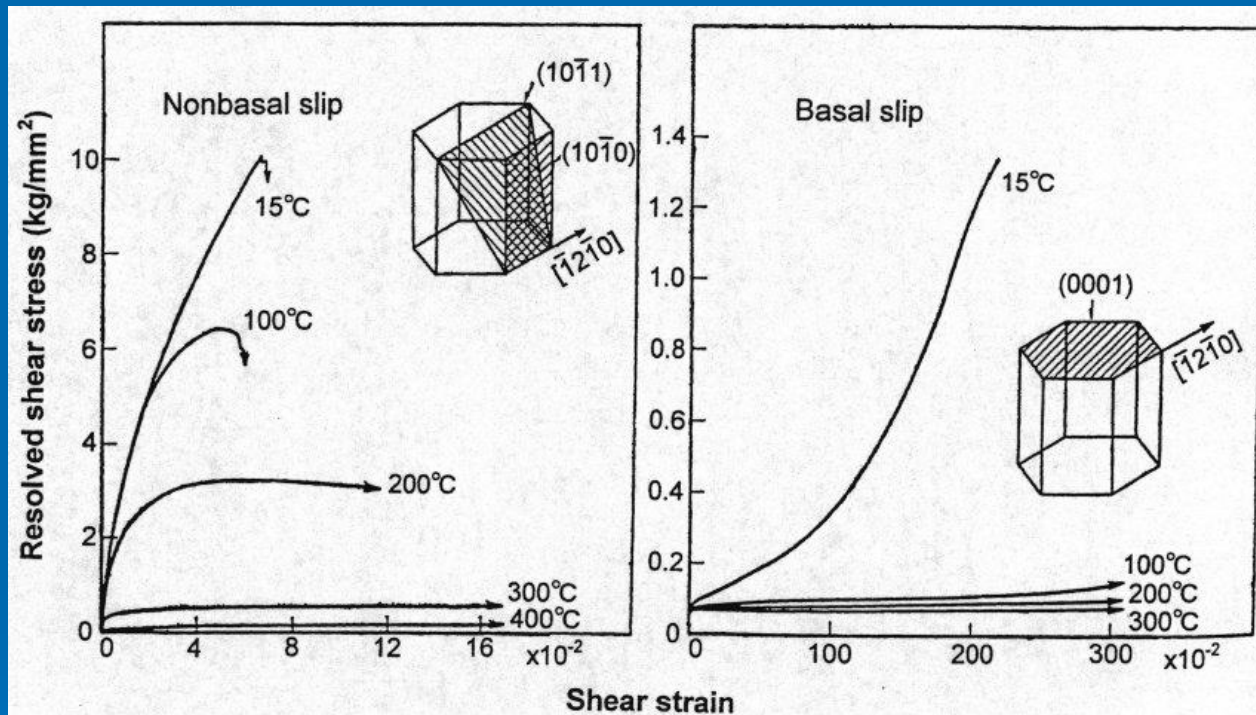


**SUPERLEHKÉ SLITINY**

# Slitiny Mg-Li

- Nižší hustota než hustota samotného Mg
- Li v Mg → jen malé substituční zpevnění
- Legování dalším prvkem (Al, Zn, Si, ...)  
- precipitační zpevnění
- Zpevnění kovovými, nebo keramickými vlákny

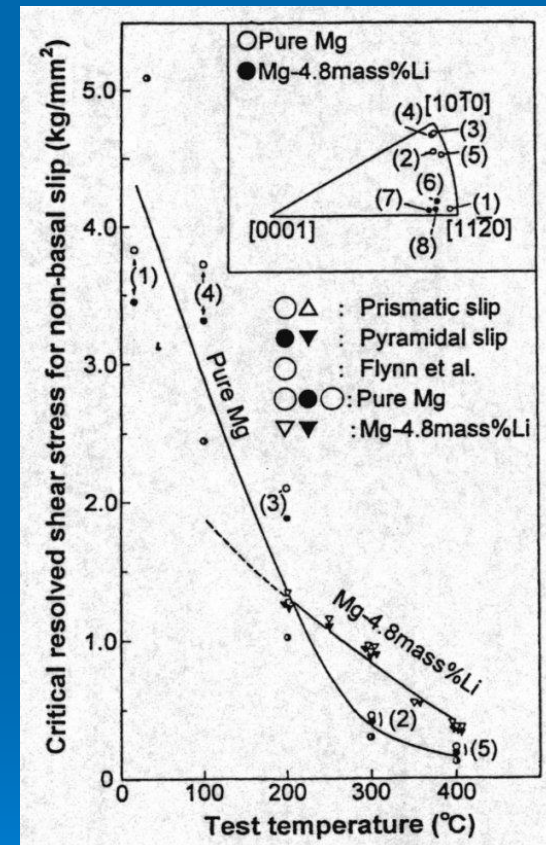
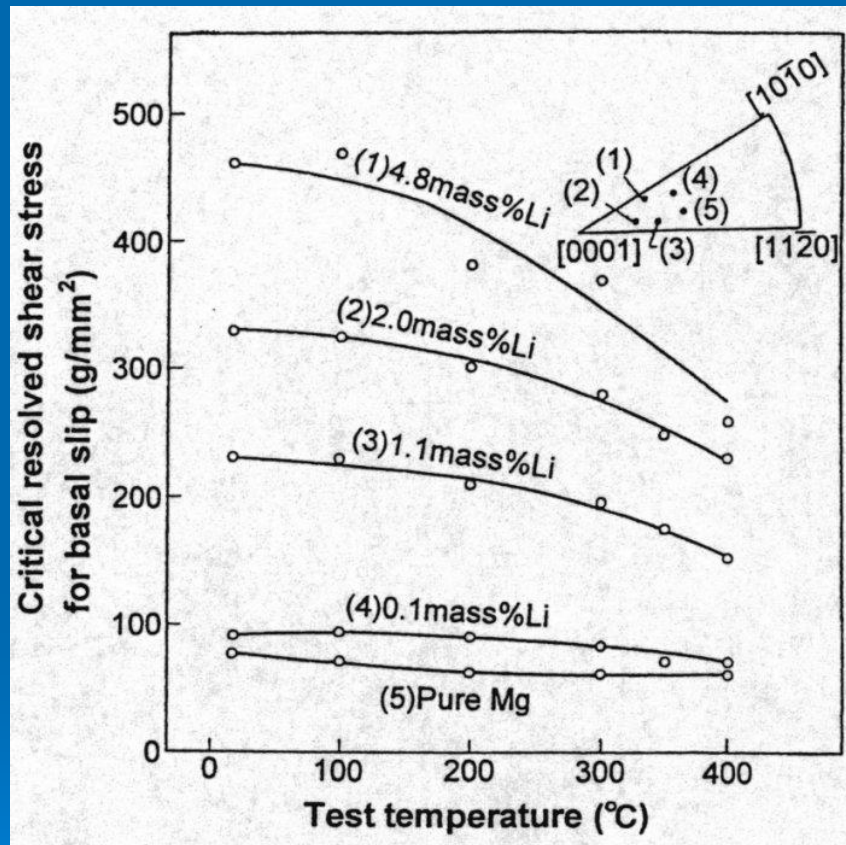
# Kritické skluzové napětí v čistém Mg



Kamado S., Kojima J.: Metall. Sci. Technol. 16 (1998) 45.

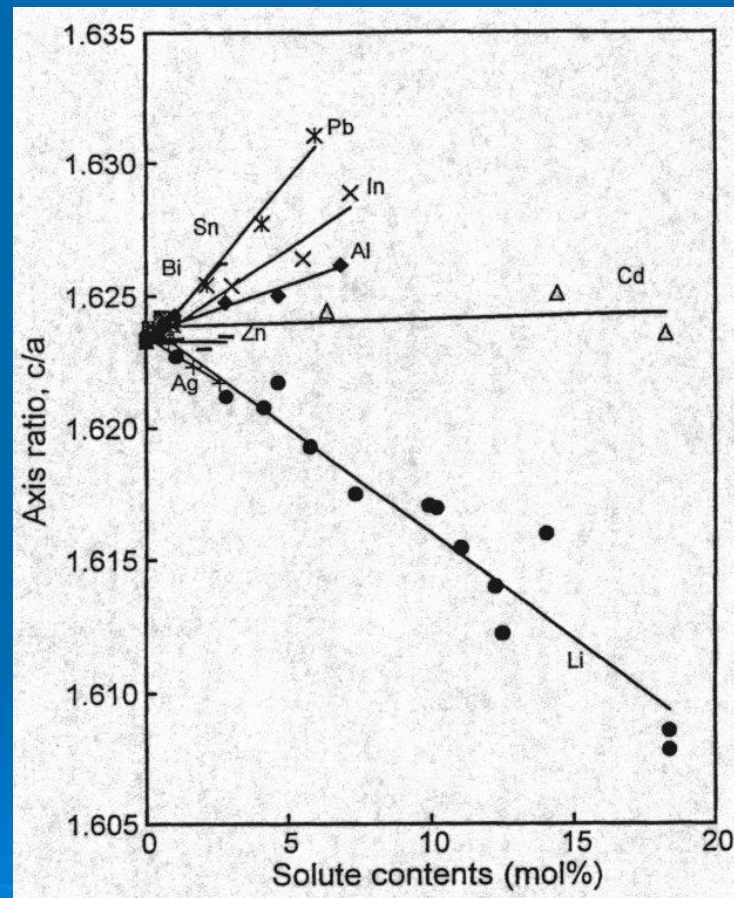
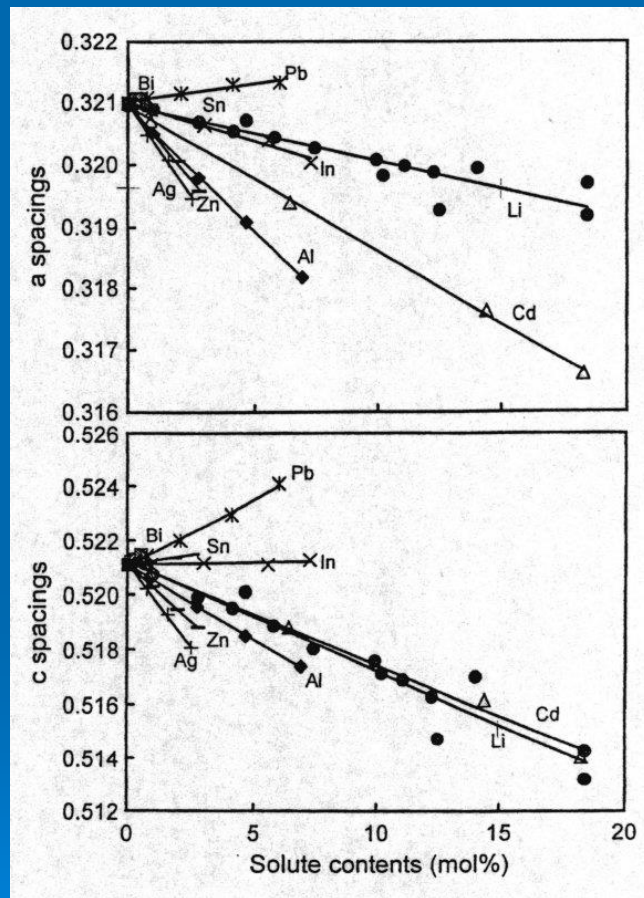


# Vliv Li na kritické skluzové napětí



Yoshinaga H., Horiuchi R.: Trans JIM 4 (1963) 134.

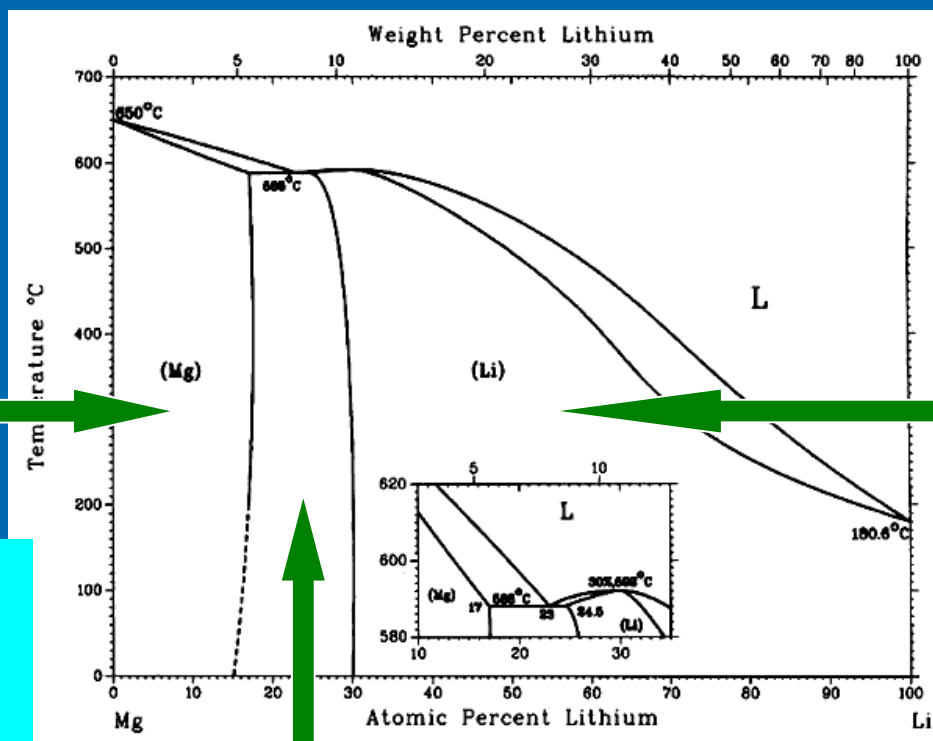
# Vliv různých příměsových atomů na mřížkové parametry $a$ , $c$



Kamado S., Kojima J.: Metall. Sci. Technol. 16 (1998) 45.

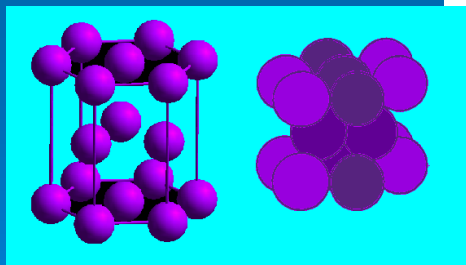


# Binární diagram soustavy Mg-Li



do 5,5 hm.% Li

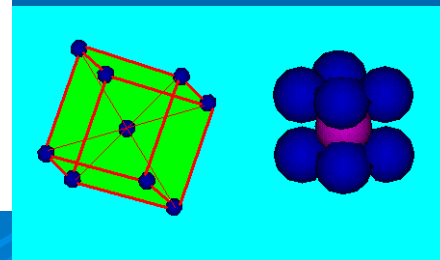
fáze  $\alpha$



hexagonální  
(h.c.p.)

nad 11 hm.% Li

fáze  $\beta$



kubická prostorově  
centrovaná (b.c.c.)

$\alpha + \beta$

# Zkoumané materiály

## *Slitiny*

**Mg-4Li**

**Mg-4Li-3Al**

**Mg-4Li-5Al**

**Mg-8Li**

**Mg-8Li-3Al**

**Mg-8Li-5Al**

**Mg-12Li**

**Mg-12Li-3Al**

**Mg-12Li-5Al**

## *Kompozity*

**Mg-4Li + 10 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Mg-4Li-3Al + 10 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Mg-4Li-5Al + 10 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Mg-8Li + 10 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Mg-8Li-3Al + 10 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Mg-8Li-5Al + 10 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Mg-12Li + 10 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Mg-12Li-3Al + 10 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Mg-12Li-5Al + 10 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

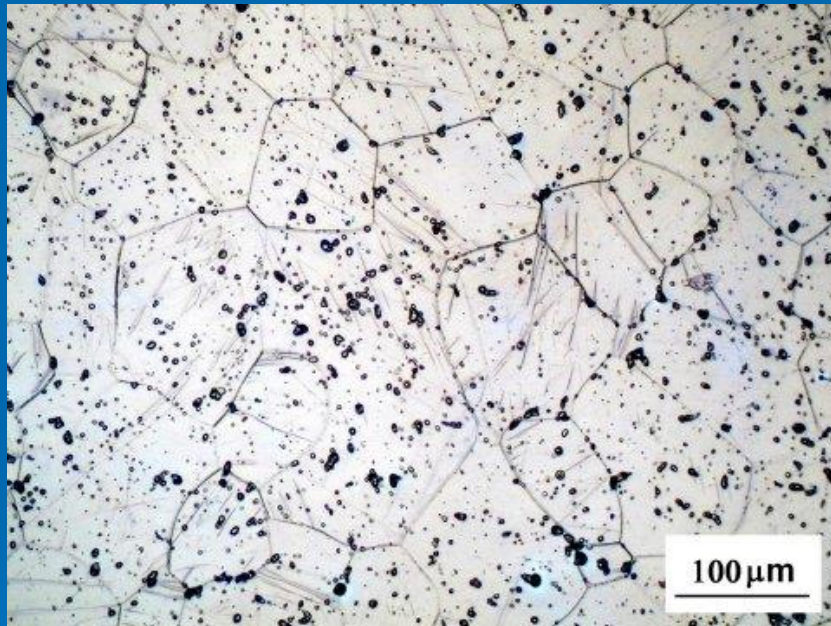
# Výroba slitin

- **Ústav materiálů a mechaniky strojů SAV (RNDr. Stanislav Kúdela, CSc.)**
- **tavení a odlévání v indukční vakuové peci Degusa (STU Bratislava) v ocelovém kelímku v ochranné Ar atmosféře po předchozím evakuování**
- **Mg - čistota 99,95 % - VÚK Panenské Břežany**
- **Li - čistota 99 % - Aldrich**
- **Al - čistota 99,95 % - Slovaco, Žiar nad Hronom**
- **technologický postup podle:**  
**Kamado S., Kojima Y.: *Metal. Sci. Techn.* 16 (1998) 45**

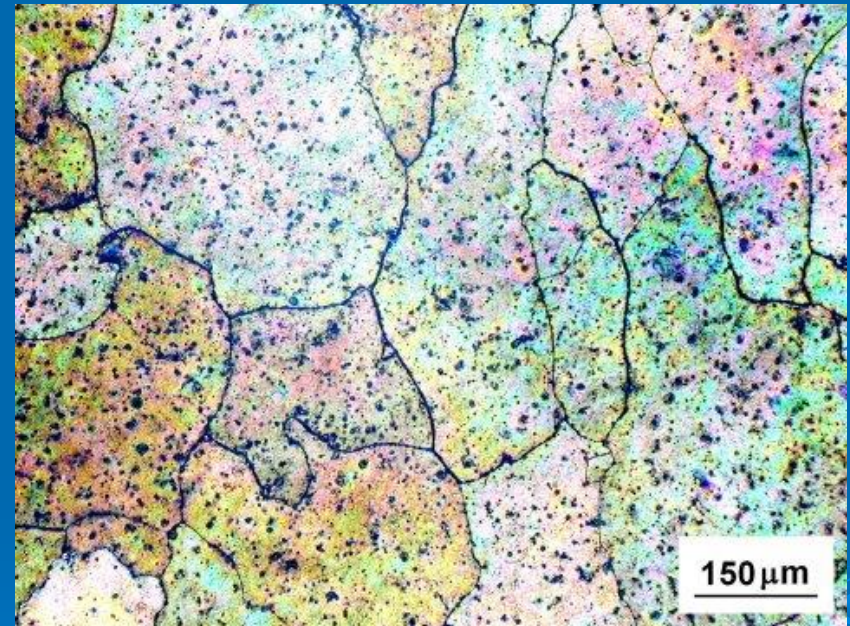
# Charakteristiky jednotlivých typů slitin Mg-Li

- **$\alpha$ -fáze** (h.c.p.)
  - vyšší deformační napětí, menší tažnost
- **$\beta$ -fáze** (b.c.c.)
  - pokles pevnosti, dobrá obrobitelnost
  - velká chemická aktivita
- **$\alpha+\beta$** 
  - vykazuje dobré mechanické vlastnosti a lepší odolnost vůči korozi

# Mikrostruktura výchozího stavu slitin Mg-Li



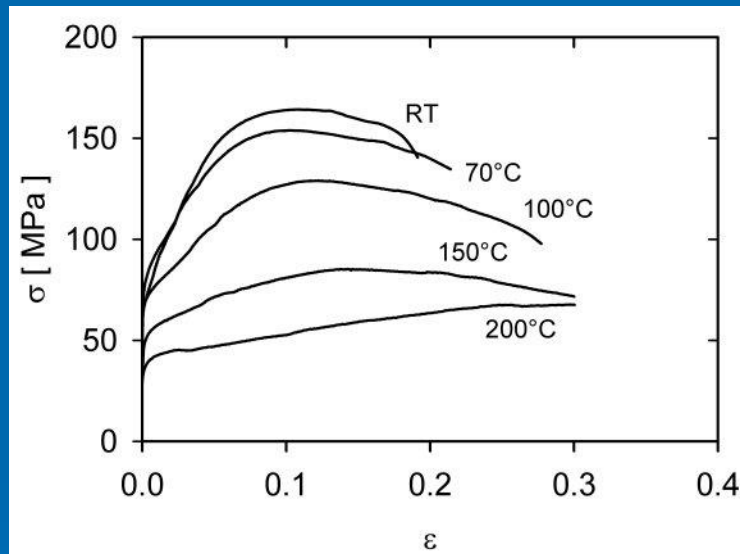
$\alpha$ -fáze (Mg -4hm.% Li)



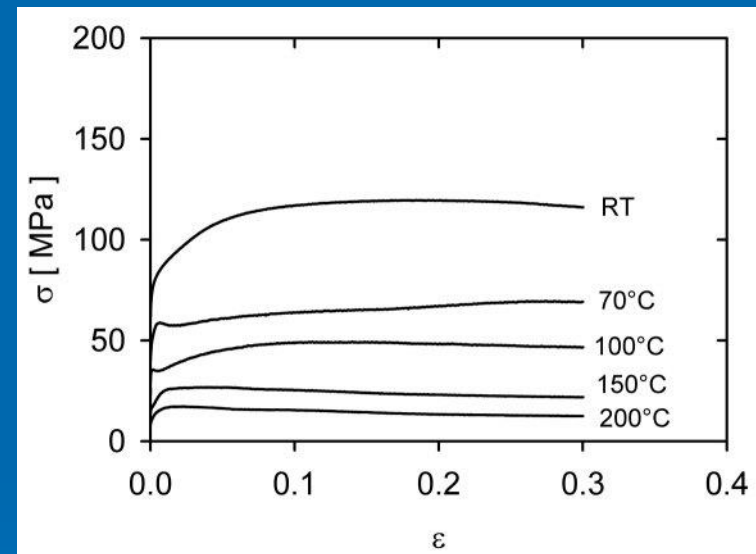
$\beta$ -fáze (Mg -12hm.% Li)



# Slitiny Mg-Li při deformaci jednoosým tlakem

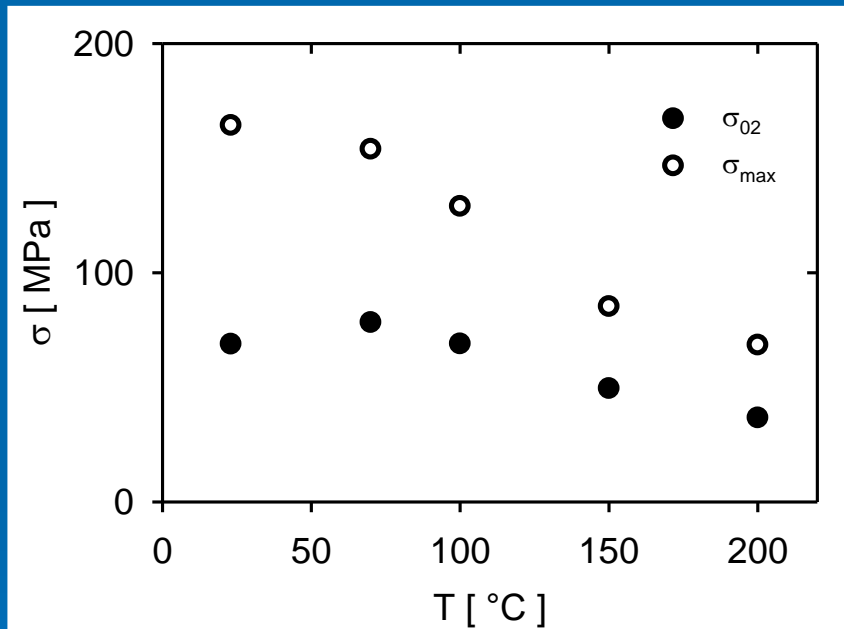


$\alpha$ -fáze (Mg -4hm.% Li)

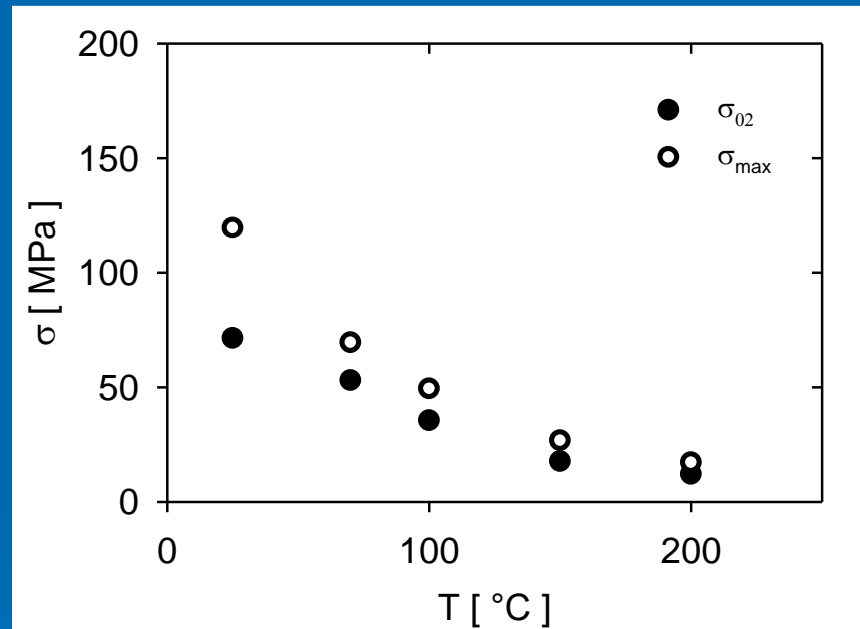


$\beta$ -fáze (Mg -12hm.% Li)

# Charakteristická napětí při deformaci jednoosým tlakem



$\alpha$ -fáze (Mg -4hm.% Li)



$\beta$ -fáze (Mg -12hm.% Li)



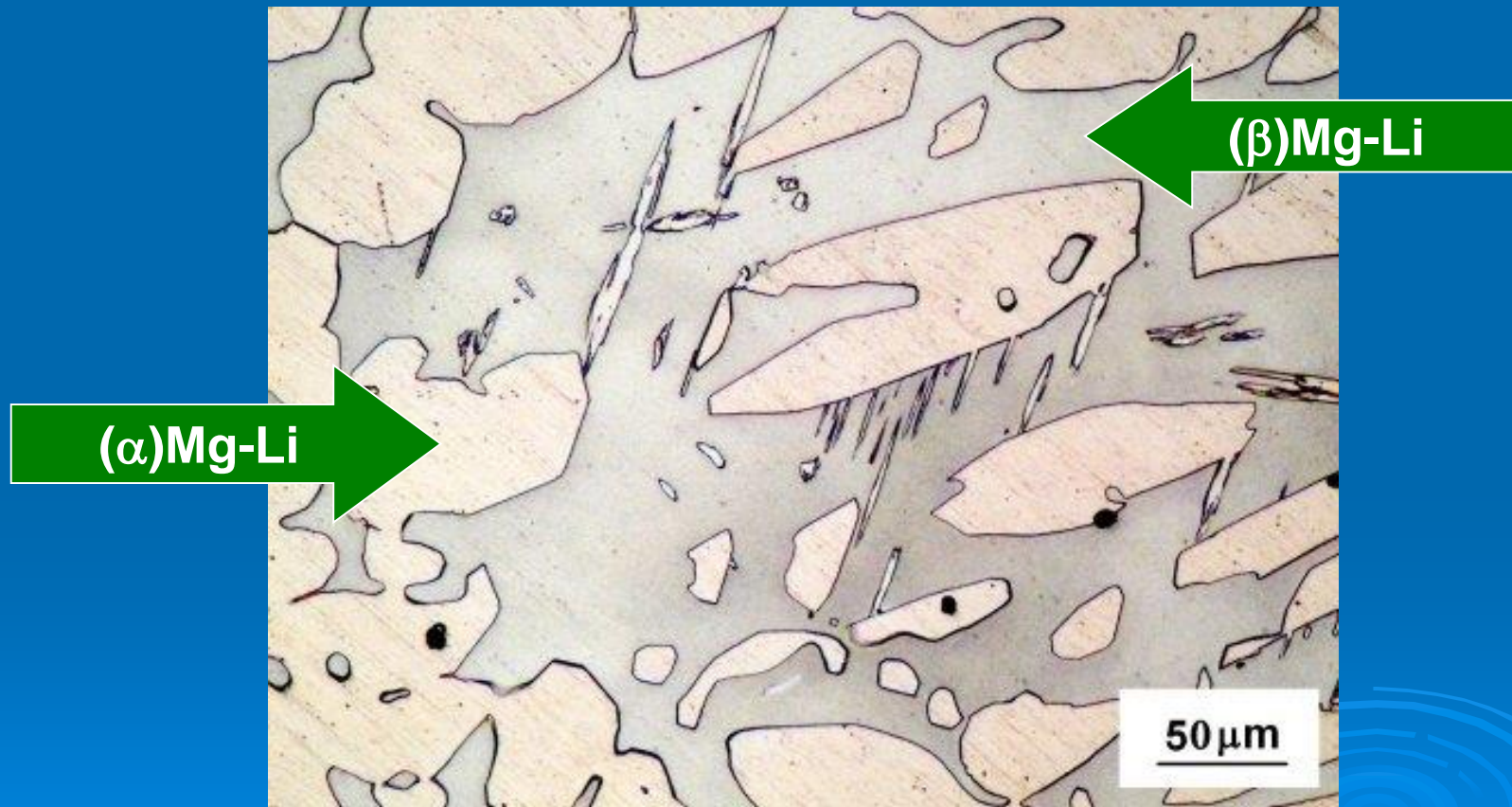
# Různé deformační vlastnosti fází ( $\alpha$ )Mg-Li a ( $\beta$ )Mg-Li

- přechod  $\alpha \rightarrow \beta$ 
  - růst tažnosti
  - pokles deformačních napětí
- v obou případech
  - pokles charakteristických napětí s teplotou
  - s rostoucí teplotou klesá deformační zpevnění

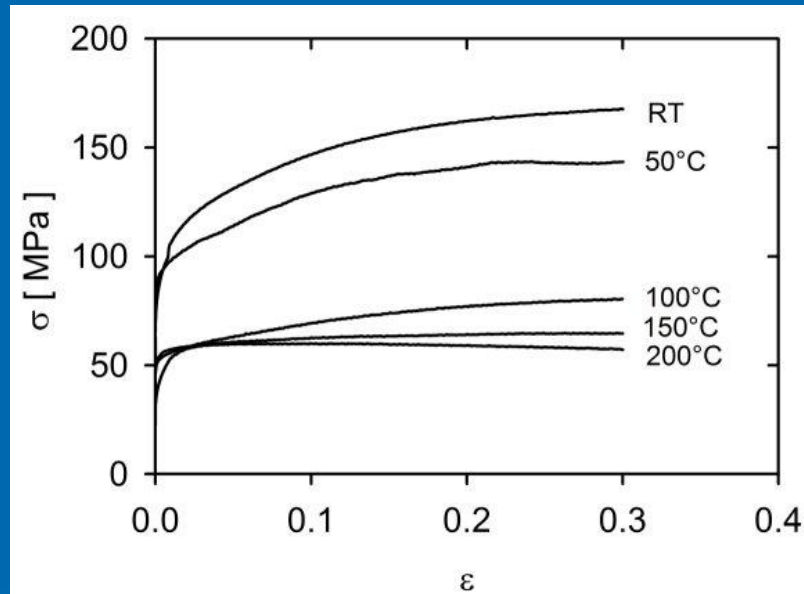
## Různé vlastnosti jsou důsledkem

- různé struktury (h.c.p., b.c.c.)
- větší velikosti zrna v ( $\beta$ )Mg-Li
- vysoké difuzivity Li v krychlové struktuře fáze ( $\beta$ )Mg-Li

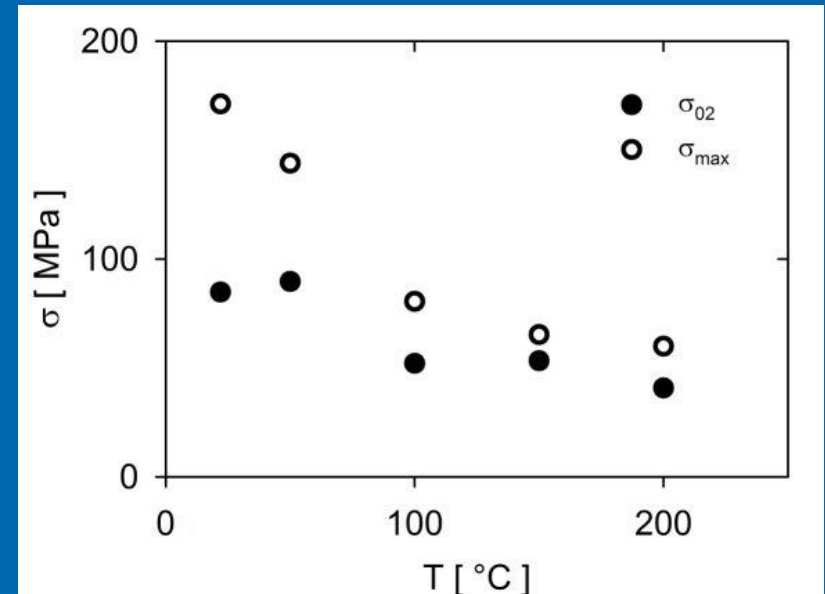
# Mikrostruktura výchozího stavu slitiny Mg -8 hm.% Li ( $\alpha+\beta$ )



# Deformace slitiny Mg-8%Li ( $\alpha+\beta$ )



- deformace jednoosým tlakem



- charakteristická napětí

Dvoufázová slitina ( $\alpha+\beta$ )Mg-Li nabízí zajímavou kombinaci vlastností obou fází – velkou deformovatelnost a jenom malé zmenšení deformačních napětí a deformačního zpevnění.

# Slitiny Mg-Li-X

- $X = \text{Al, Cd, Zn, Ag, ...}$
- precipitace koherentní tranzitní fáze  $\theta$
- stabilní precipitáty LiX

**V našem případě  
 $X = \text{Al}$**

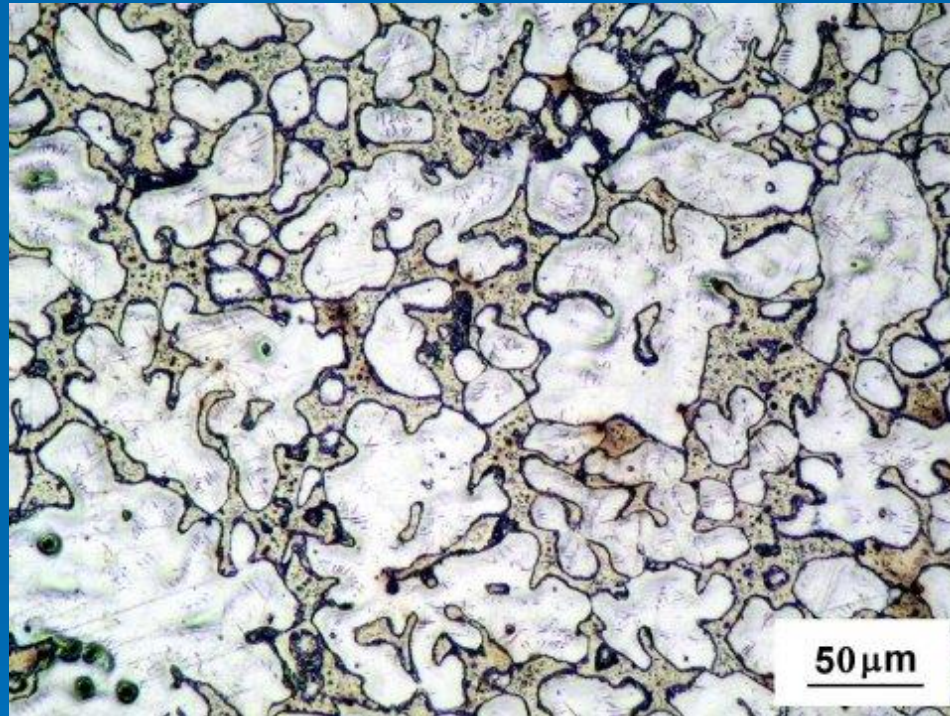
# Precipitace ve slitině Mg- 31at.%Li- 1at.%Al

| Teplota stárnutí<br>[ K ] | Čas než se objevil<br>náznak $\theta$ -fáze | Doba do max. vývoje |           | Maximální čas<br>stárnutí |
|---------------------------|---|---------------------|-----------|---------------------------|
|                           |   | $\theta$            | $\alpha$  |                           |
| 293                       | 15 dní                                      | 30 dní              | 20-30 dní | 1 rok                     |
| 328                       | 18 h  | 40 h                | 60 h      | 12 dní                    |
| 373                       | 100 min                                     | -                   | -         | 46 dní                    |
| 423                       | 5 min                                       | -                   | -         | 2 h                       |

Alamo A., Banchik A.D.: Journal of Material Science 15 (1980) 222.



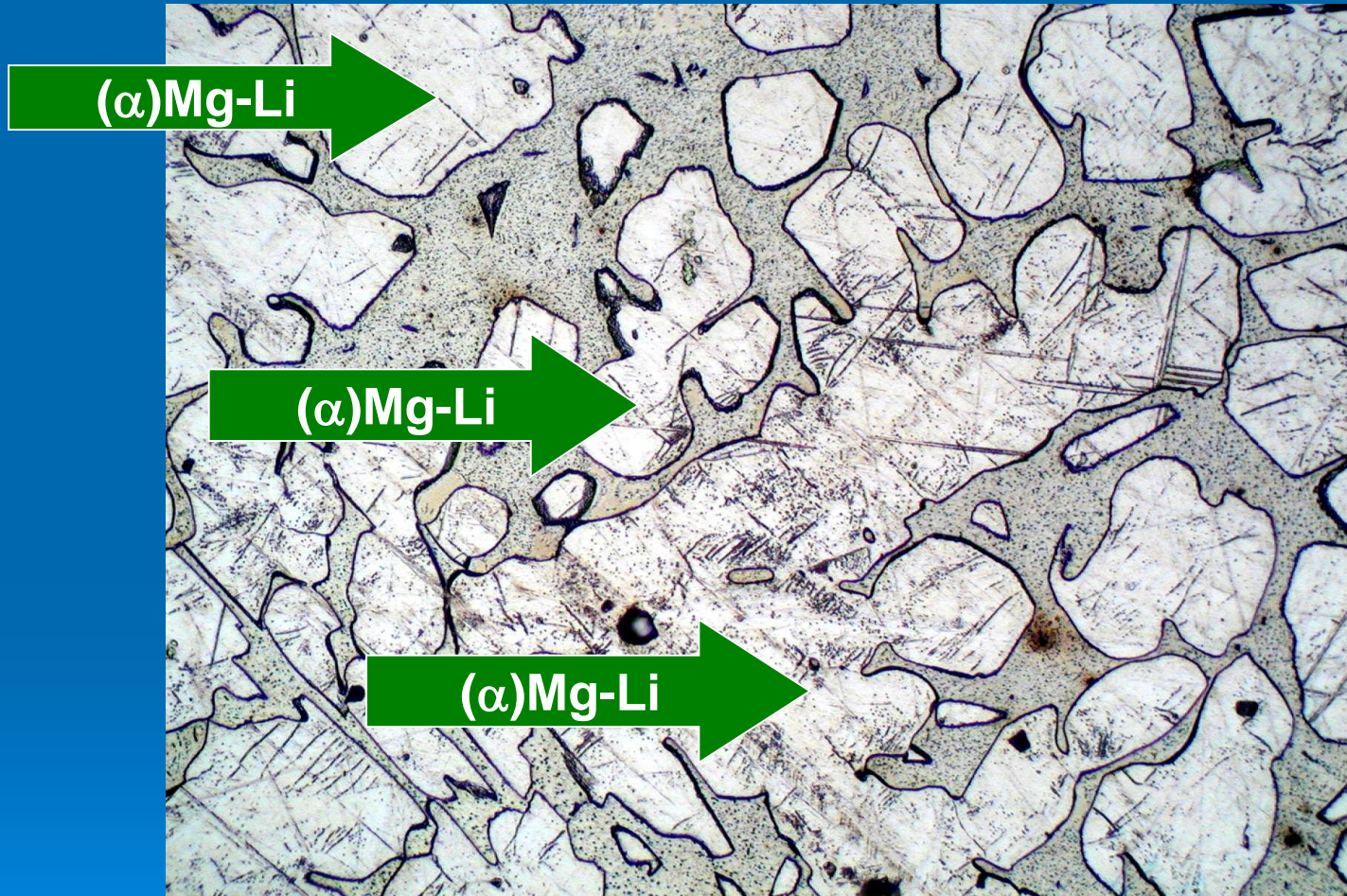
# Slitiny Mg-Li legované hliníkem



**Výchozí stav slitiny Mg-8Li-5Al**

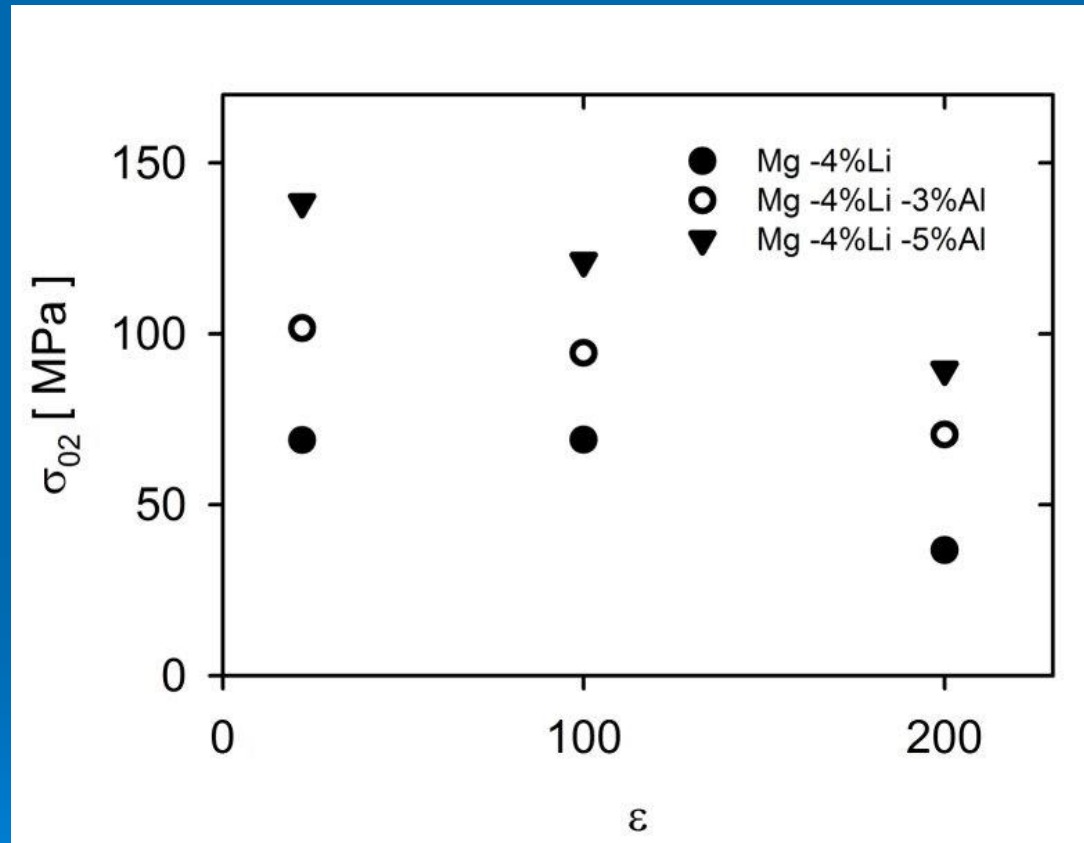
- ve srovnání s binární slitinou Mg-8Li vzrostl podíl fáze  $\alpha$

# Stabilizace fáze $\alpha$ ve slitině Mg-12%-Li-3%Al





# Vzrůst napětí na mezi kluzu ve slitinách Mg-4%Li legovaných 3% Al a 5% Al



Vliv legování hliníkem na napětí na mezi kluzu

# Zpevnění ve slitinách Mg-Li-Al

→ **precipitační zpevnění**

$(\alpha)$ Mg-Li(-Al) – precipitáty  $\text{Al}_2\text{Li}$  a  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$

$(\beta)$ Mg-Li(-Al)

- stabilní precipitáty LiAl

- submikronové nestabilní precipitáty  $\text{MgLi}_2\text{Al}$   
[hrají roli při RT, rozpadají se při (60-80) °C]

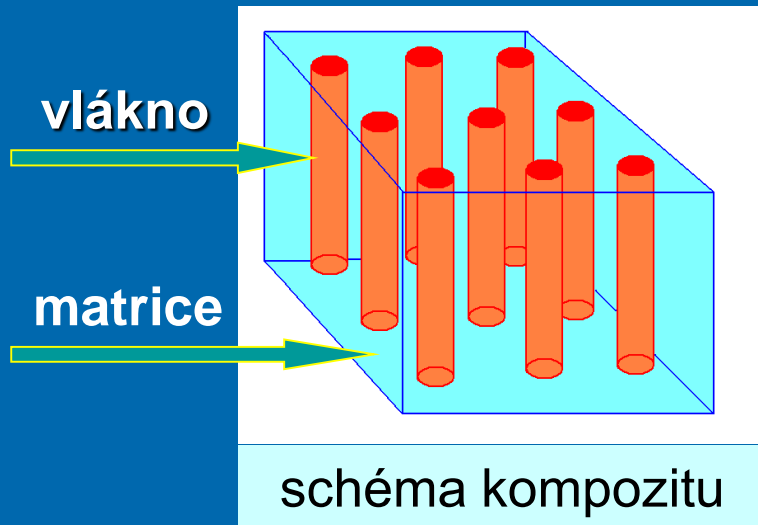
→ **stabilizace fáze  $\alpha$  hliníkem** ve slitinách

$(\alpha+\beta)$ Mg-Li(-Al) a  $(\beta)$ Mg-Li(-Al)



**KOMPOZITY**

# Kompozity



## Typy kompozitů:

- vláknové
- částicové
- hybridní

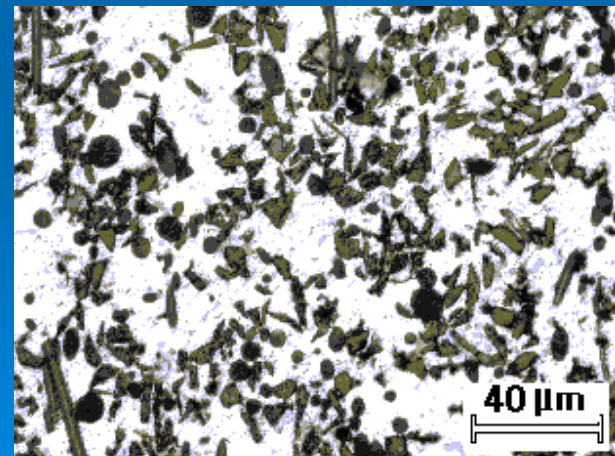
dlouhá vlákna  
krátká vlákna

diskontinuální zpevnění

kontinuální zpevnění

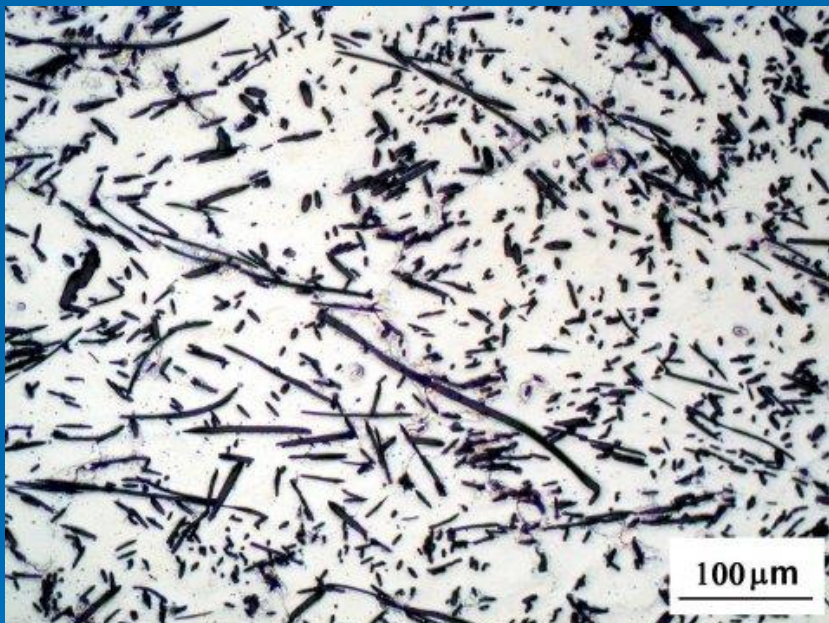
Yellow arrows point from the text 'dlouhá vlákna' and 'krátká vlákna' to the 'diskontinuální zpevnění' and 'kontinuální zpevnění' labels respectively.

Příklady mikrostruktury kompozitů s kovovou maticí:

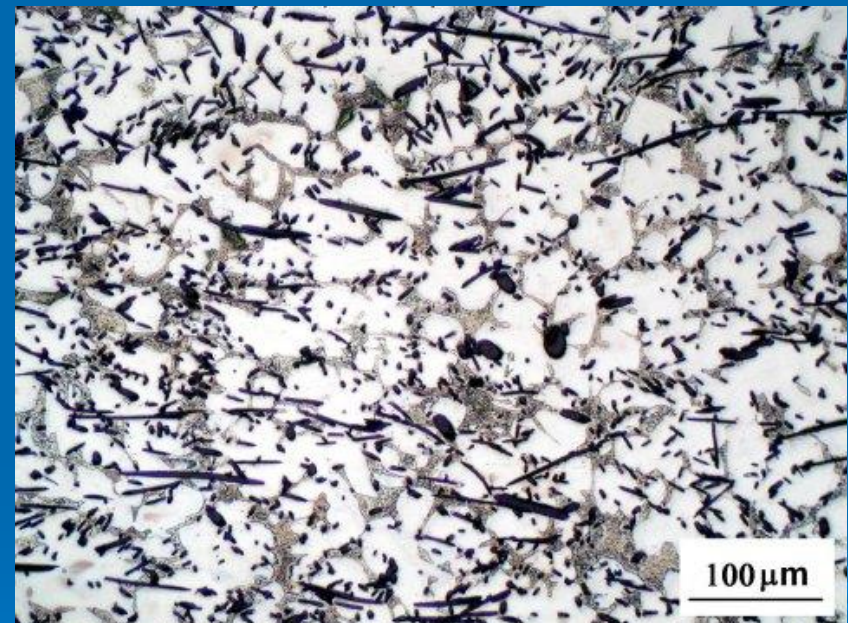




# Příklady mikrostruktury slitin Mg-Li zpevněných krátkými vlákny $\text{Al}_2\text{O}_3$



**Mg -4hm% Li + 10 obj.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$**



**Mg -8hm.% Li + 10 obj.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

# Výhody kompozitů

- kombinací dvou nebo více materiálů, (pořípadě několika fází) lze vhodně kombinovat i jejich vlastnosti
- často se podaří dosáhnout lepších výsledných vlastností než by odpovídalo pouhému součtu vlastností složek (jakoby složky spolupracovaly)
- zvýšení pevnosti a tuhosti
- vyšší houževnatost, tepelná odolnost, rozměrová stálost, otěruvzdornost
- vyšší modul pružnosti

# Nevýhody kompozitů

- druhotné zpracování
- menší tažnost (v některých případech)
- složitější technologie výroby



# Proč dochází ke zlepšení

- přenos síly (napětí) z matrice na výztuž (nutno zajistit dobrou adhezi)
- rozptylování energie nárazu (pokud je to hlavní cíl, snižuje se adheze)
  - rozptyl energie třením a lokální plastickou deformací v matrici
- rozhraní matrice/zpevnující fáze působí jako překážka pro šířící se trhlinu
  - odklánění trhlín, otupování čela trhliny, brzdění rozevírání trhliny

# Kde např. kompozity používáme

## ➤ pneumatiky

- kaučuková matrice plněná sazemi vyztužená polyamidovým, nebo ocelovým kordem (resp. tkaninou)

## ➤ letecká technika

## ➤ lodě, automobily, autobusy, sportovní výzbroj

- epoxydové a polyesterové lamináty

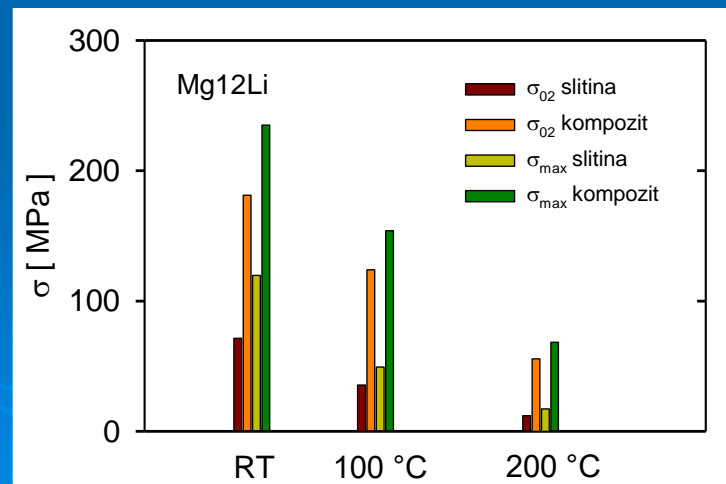
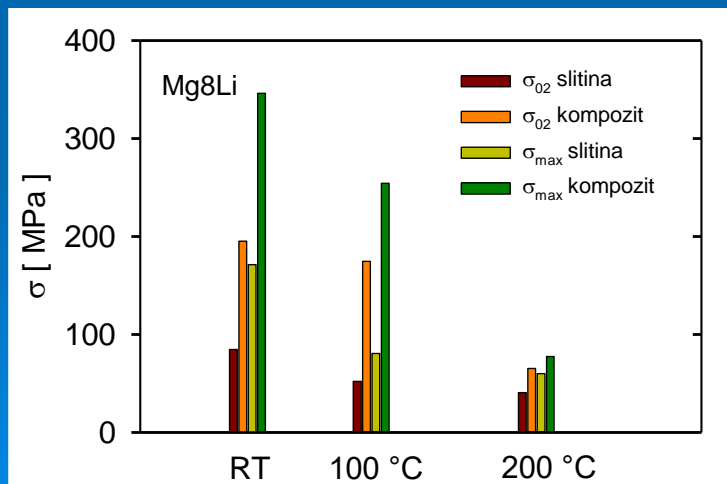
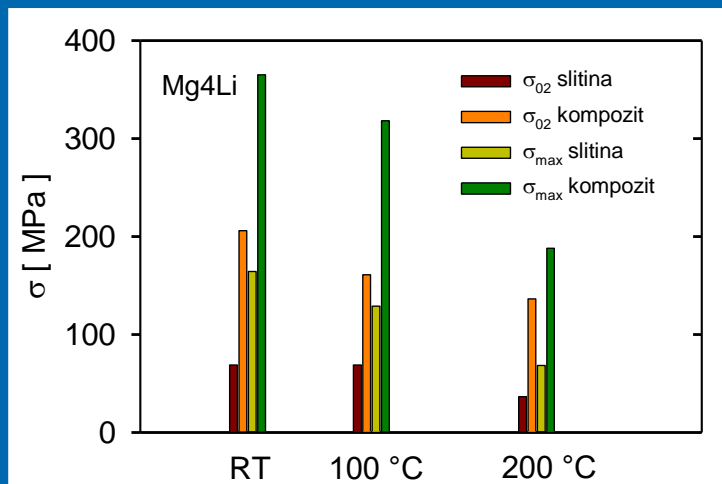
## ➤ nárazníky automobilů

- polypropylen s kaučukovými částicemi (rázuvzdorný kompozit)

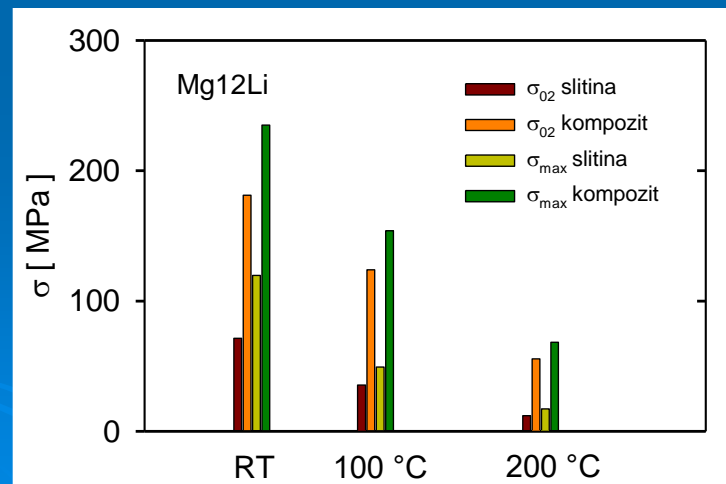
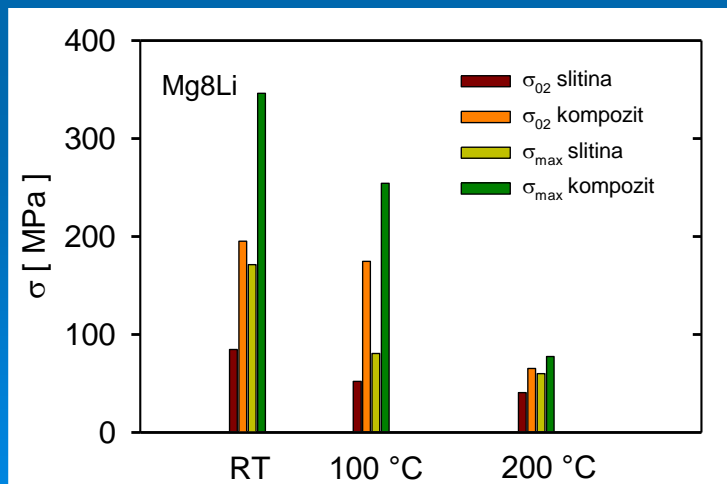
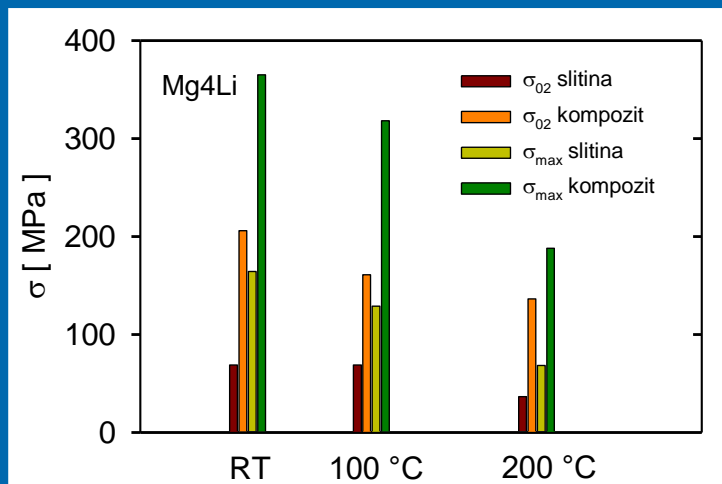
# Mechanismy zpevnění v kompozitech s kovovou maticí

| Mechanismus                                       | Rovnice   | Poznámky  |
|---|---|---|
| Přenos napětí z matrice na vlákna                 | $\sigma_{LT} = \sigma_m \left[ 1 + \frac{(L+t)A}{4L} \right] f + \sigma_m (1-f)$                      | $L$ - délka vlákna, $t$ - průměr vlákna, $A=L/t$ , $f$ - objemový podíl vláken, $\sigma_m$ - napětí v matrici |
| Termické dislokace                                | $\rho_T = \frac{Bf\Delta\alpha\Delta T}{b(1-f)t}$   | $b$ - Burgersův vektor, $B$ - konstanta, $\Delta\alpha\Delta T$ - termická deformace                          |
| Dislokace geometricky nutné                       | $\rho_G = \frac{8f\varepsilon_p}{bt}$   | $\varepsilon_p$ - plastická deformace   |
| Zvýšená hustota dislokací                         | $\Delta\sigma_D = \alpha_1 \psi G b \sqrt{\rho_T + \rho_G}$   | $\alpha_1$ - konstanta, $\psi$ - Taylorův faktor, $G$ - modul pružnosti ve smyku                              |
| Orowanovo zpevnění                                | $\Delta\sigma_{OR} = \left( \frac{Gb}{\Lambda} + \frac{5}{2\pi} G f \varepsilon_p \right)$            | $\Lambda$ - vzdálenost mezi vlákny  |
| Zjemnění velikosti zrn                            | $\Delta\sigma_{GS} = \frac{K_y}{d_2^{1/2} - d_1^{1/2}}$   | $K_y$ - konstanta<br>$d_2, d_1$ - rozměry zrna  |
| Zbytková termická pnutí v rozhraní vlákno-matrice | $\sigma_{TS} = \frac{E_f E_m}{(E_f f + E_m (1-f))} f \Delta\alpha\Delta T$                            | $E_f$ - Youngův modul vláken,<br>$E_m$ - Youngův modul matrice  |
| Průměrná zbytková napětí v matrici                | $\langle \sigma_m \rangle_{\max} = \frac{2}{3} \sigma_y \frac{f}{1-f} \ln \left( \frac{1}{f} \right)$ | $\sigma_y$ - napětí na mezi kluzu v matrici   |

# Srovnání charakteristických napětí slitin Mg-Li a kompozitů Mg-Li + 10 obj.% krátkých vláken $\text{Al}_2\text{O}_3$




# Srovnání charakteristických napětí slitin Mg-Li a kompozitů Mg-Li + 10 obj.% krátkých vláken $\text{Al}_2\text{O}_3$





**NANOKOMPOZITY**

# Nanokompozity

Nanokompozity  dvě nebo více složek (částice, vlákna, whiskery, destičky) alespoň jedna ze složek má velikost v nano oboru (10-100 nm).

Nanočástice mají zpravidla zajímavé mechanické, magnetické, elektrické vlastnosti. Hlavním problémem je rovnoměrné rozdělení částic v matrici.

Nanočástice  aktivní prvek s odlišnými vlastnostmi od materiálu matrice.

Výsledné vlastnosti nanokompozitů závisí na:

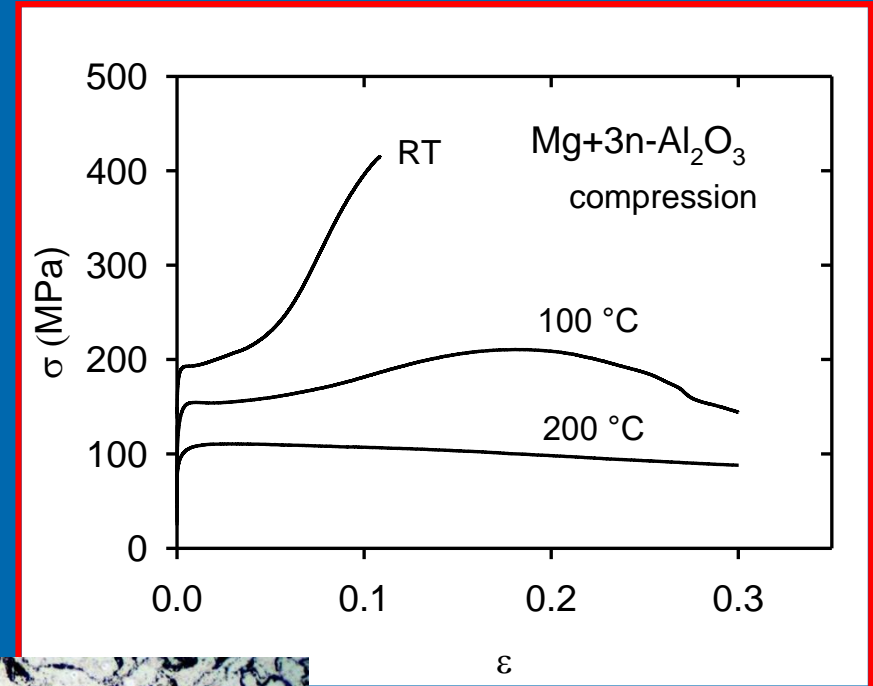
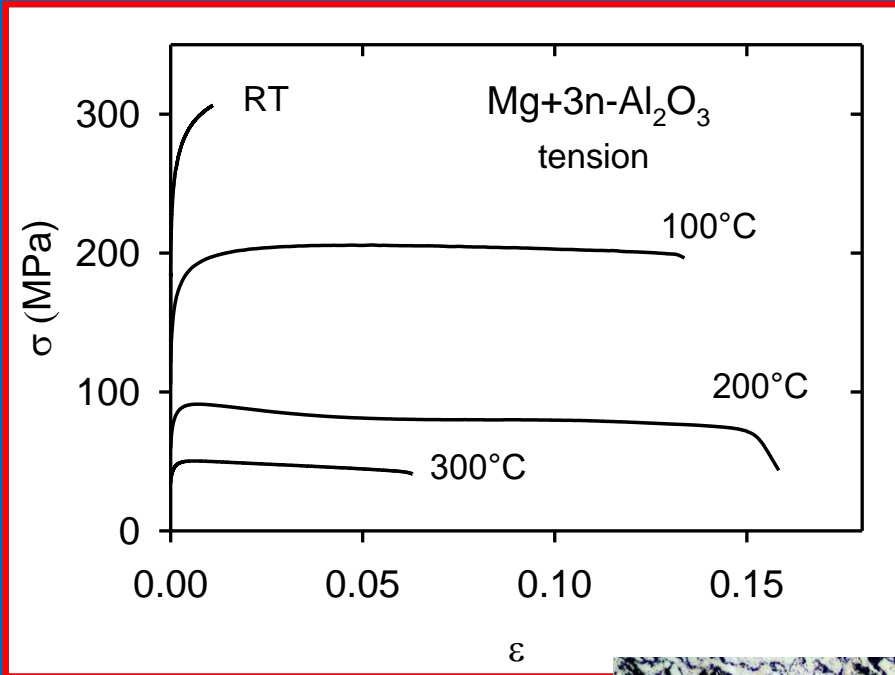
- objemovém podílu částic,
- geometrii částic,
- morfologii částic a orientaci,
- vazbě mezi matricí a částicemi.



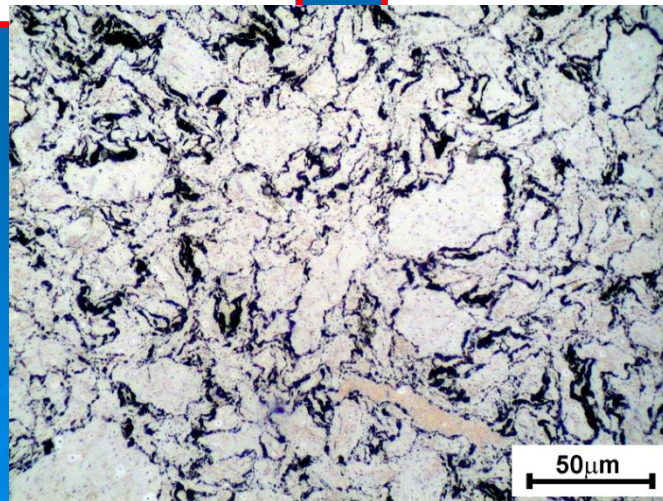
## Příprava nanokompozitů na basi Mg s částicemi $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ a SiC metodou mletí.

- ❖ Mg prášek (about 20  $\mu\text{m}$ ) – atomizace pomocí inertního plynu
- ❖  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  a SiC nanoprášek (velikost částic ~ 14 nm) – příprava pomocí pulsního laseru (1000 W Nd:YAG laser)
- ❖ Smíchání Mg s keramickými nanočásticemi mícháním po dobu 8 hod. v asymetricky se pohybujícím mixeru.
- ❖ Mletí směsi prášků dohromady po dobu 1-8 hod. v kulovém mlýnu.
- ❖ Kompaktování směsi. Odčerpání plynů a protlačování při teplotě 350-450 °C a tlaku 150 MPa.
- ❖ TEM: keramické nanočástice leží v blízkosti hranicích zrn

# Mg+3n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



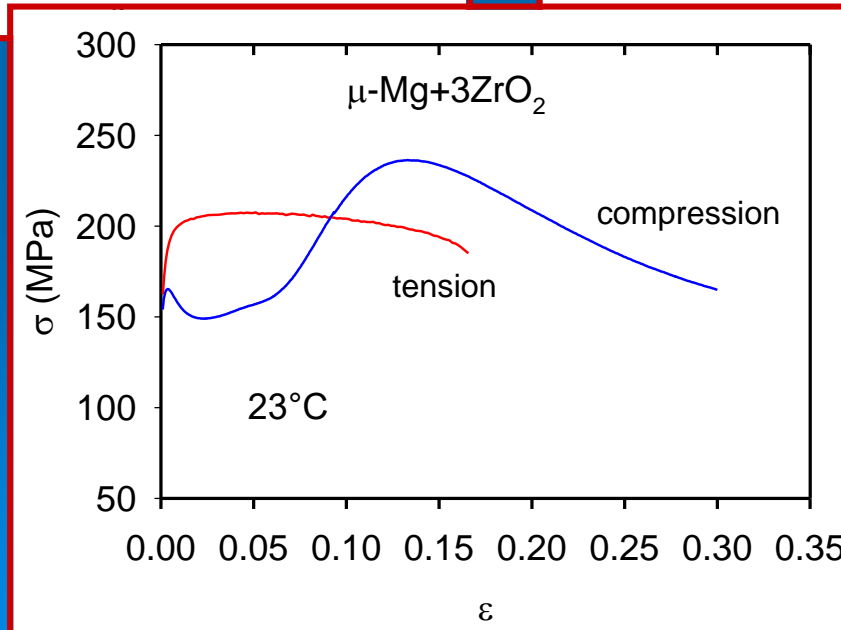
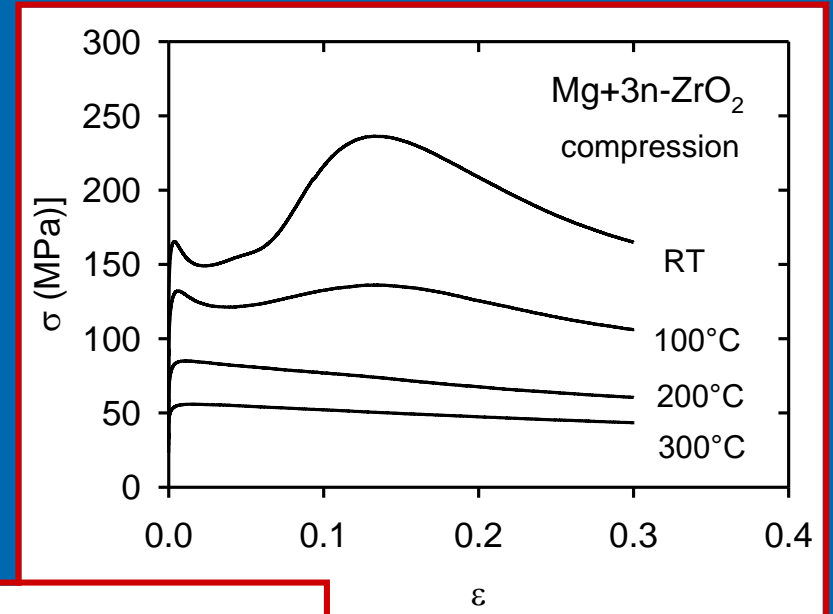
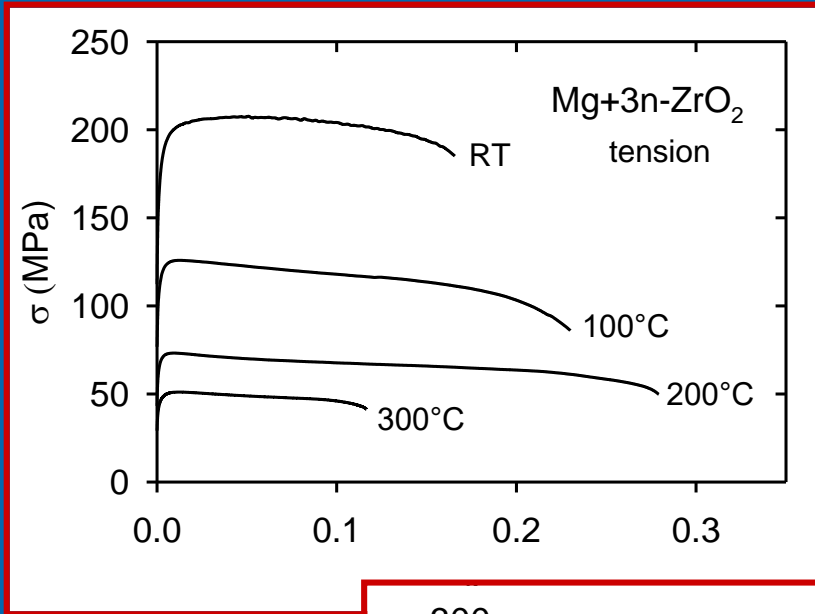
mletí 1h



Elíptická zrna

$d_p$  → 3 μ  
→ 6-8 μ

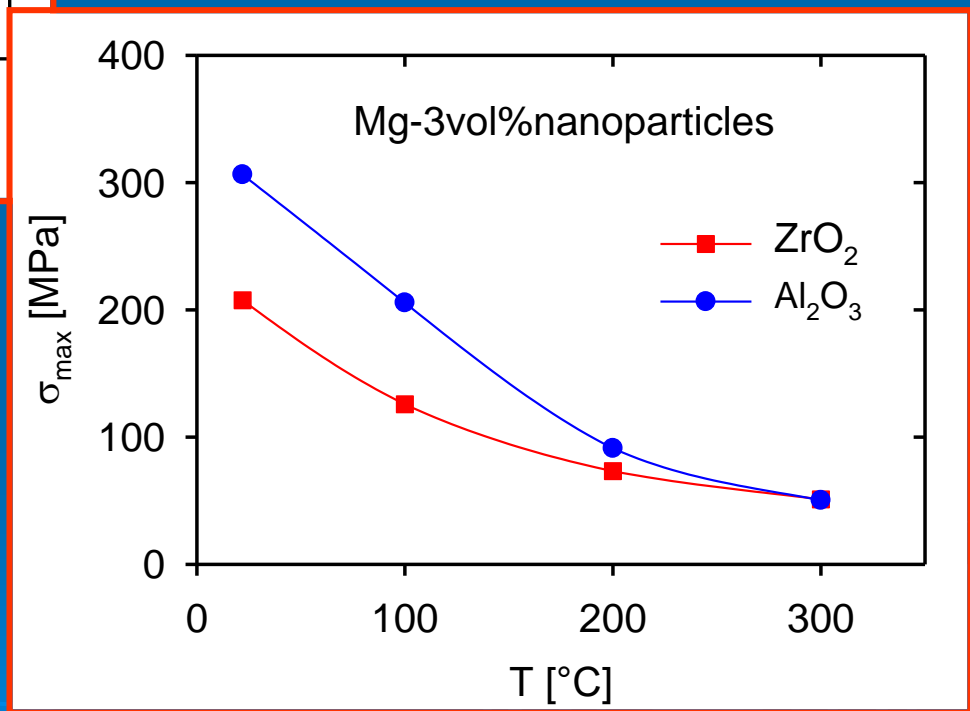
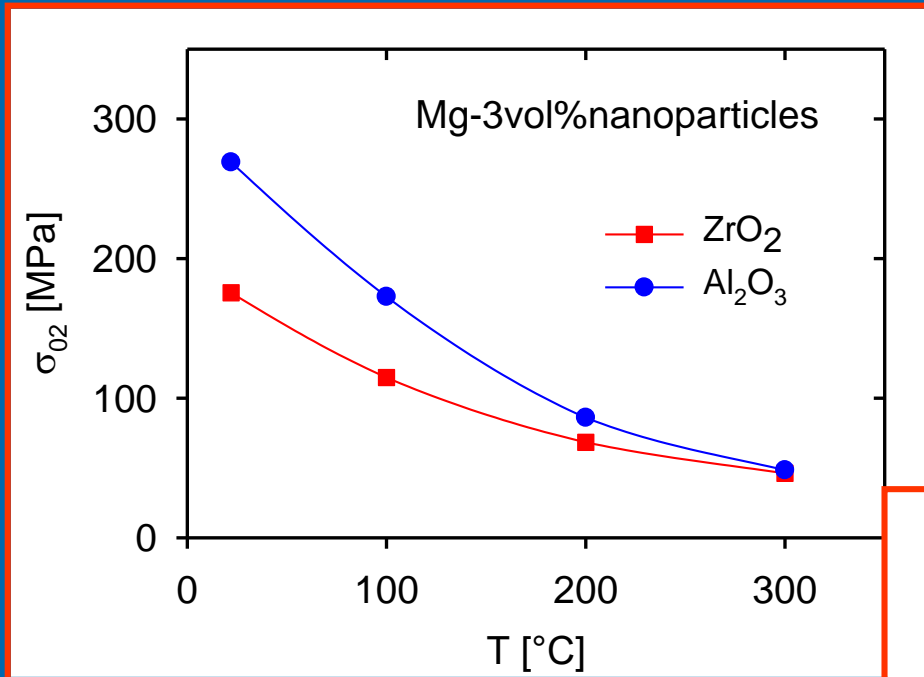
# Mg+ZrO<sub>2</sub>



↑  
**Tah**

↑  
**Tlak**

# Teplotní závislost maximálního napětí

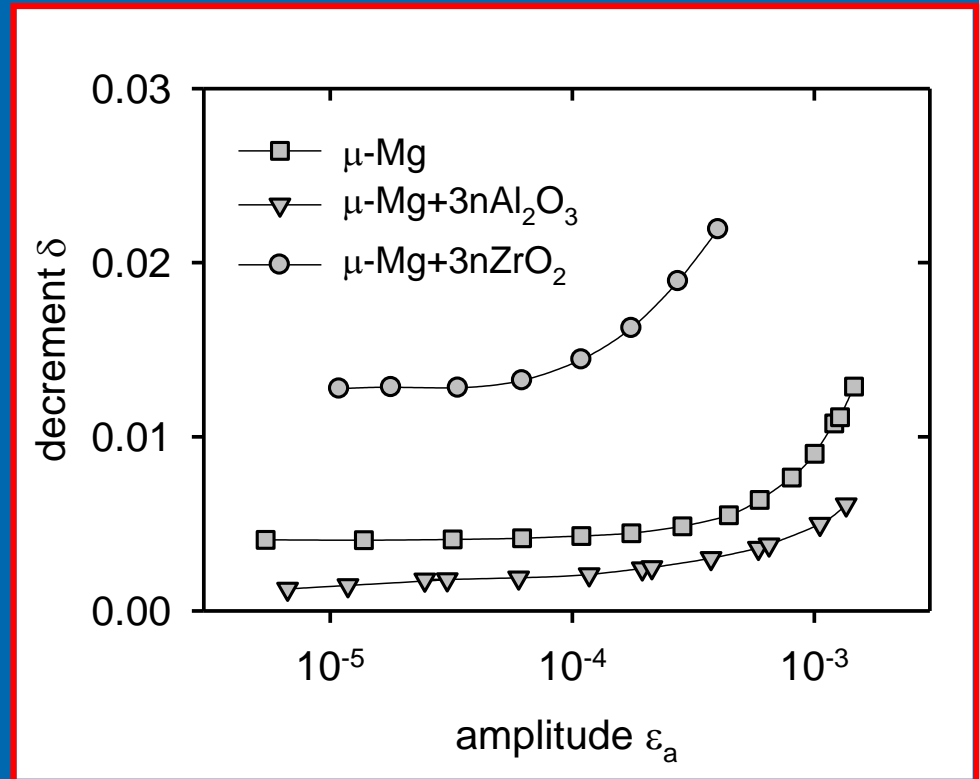


# Teplotní závislost napětí na mezi kluzu



## Vitřní tlumení

$$\delta(\varepsilon) = \delta_0 + \delta_H(\varepsilon)$$



## Mechanismy vnitřního tlumení v kompozitech:

- Dislokace;
- Pokluz po hranicích zrn;
- Skluz v rozhraní;
- Difúze v rozhraní;
- Lokální disipativní procesy.

# Závěry

- Hořčíkové slitiny a kompozity s matricemi z těchto slitin mají vlastnosti, které je předurčují k technickým a medicínským aplikacím.
- V automobilovém, leteckém a elektrotechnickém průmyslu již hořčíkové materiály úspěšně konkurují ostatním materiálům.
- Další výzkum hořčíkových materiálů a vývoj jejich aplikací může mít příznivé ekonomické a ekologické důsledky.



# Děkuji za pozornost



Pane Bože, dej, aby už ten Drozd skončil !