

PŘÍPRAVA ULTRAJEMNOZRNÝCH A NANOKRYSTALICKÝCH MATERIÁLŮ MECHANICKÝM LEGOVÁNÍM A SLINOVÁNÍM V PLAZMATU

FILIP PRŮŠA, DALIBOR VOJTĚCH, VOJTĚCH KUČERA a ADRIANA BERNATIKOVÁ

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 166 28 Praha 6
Filip.Prusa@vscht.cz

Došlo 1.6.16, přijato 19.9.16.

Klíčová slova: mechanické legování, slinování v plazmatu, mikrostruktura, tvrdost, pevnost v tlaku

Obsah

1. Úvod
2. Mechanické legování
 - 2.1. Typy zařízení
 - 2.2. Rychlost a doba legování
 - 2.3. Materiál mlecí nádoby a mlecích koulí
 - 2.4. Atmosféra
 - 2.5. Látky ovlivňující proces
 - 2.6. Teplota
3. Slinování v plazmatu
4. Vlastnosti ultra-jemnozrných a nanokrystalických materiálů
5. Závěr

1. Úvod

Slitiny připravené obvyklými způsoby zahrnujícími postupy klasické tavné metalurgie již v řadě aplikací nevyhovují svými vlastnostmi. Využití tak nacházejí perspektivní postupy umožňující připravit ultrajemnozrné až nanokrystalické materiály, u kterých je možné dosáhnout poměrně unikátních vlastností zahrnujících vysokou pevnost, tvrdost, ořezuvzdornost a řadu dalších. Tyto materiály je možné připravit postupy zahrnujícími rychlé tuhnutí^{1–8} i postupy intenzivní plastické deformace, případně mechanickým legováním^{9–12}, které nachází v současnosti stále širší uplatnění. V průběhu přípravy materiálů touto metodou dochází nejprve k plastické deformaci, deformačnímu zpevnění a následnému mělnění legovaných prášků za současného zjemnění mikrostruktury tvořené požadovanými fázemi. Připravené prášky je v dalším kroku nutné zkompaktizovat metodami, které maximalizují snahu zachovat tyto pozitivní vlastnosti připravených prášků a mezi které patří především technologie slinování v plazmatu.

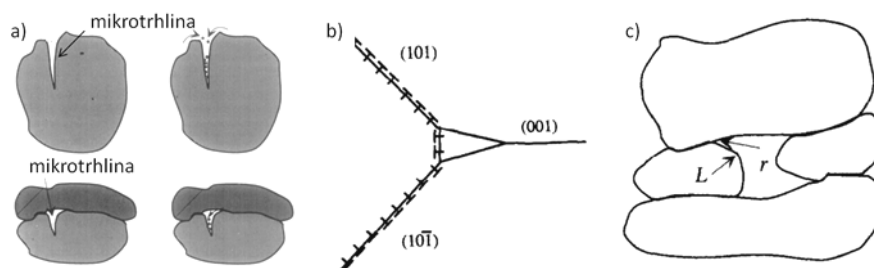
2. Mechanické legování

Jako počátek mechanického legování jsou označovány na pozdní 60. léta 20. století, kdy John Benjamin studoval kombinaci technik vedoucích k precipitačnímu zpevnění a oxidy iniciovaném vytvrzení niklových a železných superslitin^{13,14}. Hlavní přínos mechanického legování lze nalézt v možnosti přípravy oxidy zpevněných slitin, nano- nebo kvazikrystalických materiálů při současném zvýšení rozpustnosti legujících prvků, tvorbě amorfních fází, nebo v přeměně uspořádaných intermetalických fází na neuspořádané^{13,15–20}. U takto připravených materiálů dochází následně k významnému zlepšení mechanických vlastností v porovnání s hrubozrnými materiály připravenými konvenčními metodami tavné metalurgie.

Principem mechanického legování je smísení výchozích prášků v požadovaných poměrech a jejich následné umístění do mlecí nádoby naplněné mlecími koulemi. Z makroskopického hlediska dochází vlivem intenzivních srážek mezi koulemi a materiálem k několika sousledným dějům zahrnujícím plastickou deformaci částic prášků a jejich deformační zpevnění, tvorbu rovnoosých částic mechanismem studeného svařování a vznik intermedieálních fází^{13,14,16}. Tyto fáze jsou neustálými nárazy mělněny a výsledná mikrostruktura je tak velmi jemnozrná. Dále pak dochází k nárůstu hustoty dislokací a hranic zrn²¹. Z mikroskopického hlediska je možné mechanické legování rozdělit na tři typy difuzních procesů. Prvním z nich je tvorba mikrotrhlin vlivem lomu (obr. 1a) nebo nahromaděním dislokací (obr. 1b) umožňující difuzi atomů do trhliny za účelem snížení povrchové energie. Druhým typem je studeným svařováním umožněná difuze atomů v plynné fázi makrotrhlinou do míst s nižším tlakem par (obr. 1c). Třetím typem je difuze atomů v mechanicky spojené vrstvě dvou částic prášku způsobující vymizení stop po tomto spojení²².

Homogenní distribuce jemných intermedieálních fází zabraňuje hrubnutí mikrostruktury mechanicky legovaných materiálů během kompaktizace některou z metod zahrnujících např. jednoosé lisování za tepla, izostatické lisování, nebo perspektivní metodu slinování v plazmatu²³. Podobného stavu může být v některých případech dosaženo i prostým přidáním vhodných nanočástic k výchozímu mletému materiálu¹⁴. Proces, kdy dochází k pouhému zmenšování částic nebo zrn výchozího materiálu bez současného vzniku nových intermedieálních fází, bývá označován v literatuře jako mechanické mletí¹⁴.

V počátcích mechanického legování byly připravovány materiály s alespoň 15 obj.% tvárného materiálu fungujícím jako hostitel, případně jako pojivo. V současnosti jsou již známy případy přípravy slitin mechanickým legováním dvou či více výlučně křehkých výchozích složek¹⁶.



Obr. 1. **Tvorba mikrotrhliny:** a) lomem částice; b) pohybem dislokací v bcc struktuře; c) tvorbou makrotrhliny vlivem studeného svaření rozdílných částic²². (L a r – poloměr zakřivení)

Mechanické legování je možné provádět bez nebo i s účastí kapalného média, které usnadňuje získání jemnějších produktů vzhledem k jeho adsorpci na povrchu mletých částic a snížení jejich povrchové energie¹⁶. Přítomnost kapalného média v některých případech urychluje vznik amorfních fází²⁴. Nevýhodou je však možná kontaminace vzniklých práškových slitin použitým médiem.

Proces mechanického legování je silně závislý na mnoha podmínkách, kdy i jejich minimální změna může u zcela identických materiálů v konečném důsledku vést k tvorbě naprosto odlišných fází¹⁸. Je tak nutné rozlišovat zejména typ použitého zařízení a z toho vyplývající rychlost a dobu mletí, materiál mlecí nádoby a mlecích elementů, atmosféru, látky ovlivňující proces (PAC, Process Control Agent) a teplotu, při které dochází k mechanickému legování.

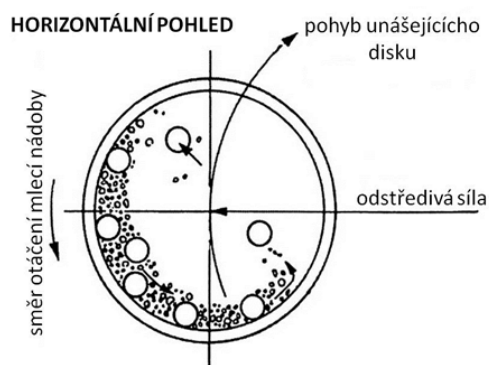
2.1. Typy zařízení

Mezi základní typy zařízení, určené k mechanickému legování, patří bezesporu mlýny typu SPEX, určené zejména pro laboratorní provoz. Směs prášků o hmotnosti 10–20 g, je společně s mlecími koulemi, umístěna do mlecí nádoby^{13,16}. Následným kmitáním a oscilací konců nádoby dochází v jejich čele k vysokoenergetickým srážkám mezi mlecími koulemi pohybujícími se rychlostí až 5 m s^{-1} a částicemi prášku. Planetové kulové mlýny, umožňující přípravu i několika stovek gramů mechanicky legovaných prášků, kombinují pohyb jednotlivých nádob (až 4 nádoby) kolem své osy s pohybem rotujícího unašeče. Odstředivé síly, vznikající pohybem nádoby při současném působení opačných odstředivých sil vlivem pohybu rotujícího podkladu, mají za následek kombinaci tření a nárazů mezi mlecími koulemi, práškem a stěnou mlecí nádoby (obr. 2). Ačkoliv je při tomto typu mletí dosahováno vysoké lineární rychlosti mlecích koulí, frekvence jejich dopadů na stěny nádoby a tudíž i energie mletí je v porovnání s mlýny typu SPEX nižší. Mezi další zařízení určená k mechanickému legování patří i mlýny kombinující spolupůsobení mlecích koulí a míchací hřídele zvyšující jejich kinetickou energii. Typicky je v mlýnech tohoto typu možné připravit i 40–50 kg materiálu^{13,16}. Tento typ zařízení je

charakterizován jako vůbec nejméně energetické mletí v porovnání s předchozími typy. Komerční typy těchto zařízení jsou však schopné zpracovat až 1250 kg materiálu v rámci jednoho mletí. Obecně lze říci, že se vzrůstající energií dodanou materiálu během mletí dochází současně ke snižování celkové doby potřebné ke vzniku slitin. Ve mlýnech typu SPEX dochází ke vzniku požadovaných slitin již po uplynutí několika úvodních minut mechanického legování v porovnání s často i několikadenním nízkoenergetickým mletím¹⁶.

2.2. Rychlost a doba legování

Rychlost otáčení je dalším důležitým parametrem ovlivňujícím celkovou účinnost mechanického legování. V případě planetových kulových mlýnů dochází při překročení kritické rychlosti otáčení ke snížení až zániku nárazové složky celého procesu. Mlecí koule vlivem odstředivé síly konají pouze pohyb po obvodu mlecí nádoby a dochází pouze k roztírání materiálu při současně významném snížení energie dodávané mletému materiálu. Doba legování je optimálně volena tak, aby bylo dosaženo ustáleného stavu mezi drcením a studeným svařováním jednotlivých částic. Kratší doby legování omezují případ-



Obr. 2. Schéma interakce mlecích koulí a prášků v planetovém kulovém mlýně¹⁶

nou nežádoucí kontaminaci legovaného materiálu prvky obsaženými v materiálu mlecích koulí a nádoby při současném snižování celkových nákladů. Delší doba legování je volena s ohledem na možné zvýšení rozpustnosti legujících prvků v základním materiálu vlivem zvýšené difuze. Například u hliníkových slitin legovaných železem lze postupy mechanického legování zvýšit rozpustnost z 0,03 at.% až na 5 at.% (cit.¹⁶). U slitin hliníku legovaných niklem bylo pozorováno ještě výraznější zvýšení rozpustnosti v tuhém stavu odpovídající změně z původních 0,11 at.% až na 10 at.% (cit.¹⁶). V závislosti na zvoleném typu zařízení se rychlost a doba legování mění.

2.3. Materiál mlecí nádoby a mlecích koulí

Volba vhodného materiálu použitého ke konstrukci mlecí nádoby a náplně je velmi důležitá. V případech, kdy složení připravované slitiny je zcela odlišné od složení materiálu mlecí nádoby a mlecích elementů, dochází k nežádoucí kontaminaci. Tomuto lze zabránit vhodným výběrem použitých materiálů. Mezi materiály nejčastěji používané ke konstrukci mlecích nádob patří zušlechtnuté oceli, nástrojové oceli, korozivzdorné oceli, případně se jedná o slitiny WC-Co a další¹⁶. Mimo tyto, pro mechanické legování typické materiály, nacházejí v některých speciálních případech využití také nádoby z mědi, titanu, korbundu, achátu, safíru a dalších²⁵. Rovněž dno mlecí nádoby pak zvyšuje účinnost mletí¹⁶. S cílem eliminovat kontaminaci mletého materiálu nežádoucími prvky jsou koule nejčastěji voleny tak, aby jejich složení odpovídalo materiálu použitému ke konstrukci nádoby. Preferovány jsou ty materiály, které se vyznačují dostatečnou hustotou a dokáží tak během dopadu předat mletému materiálu dostatečné množství své kinetické energie. Maxima kinetické energie předané mletému prášku bývá dosaženo v případě kombinace koulí o různých průměrech, umožňujících efektivní odstraňování prášku ze stěn nádoby a jeho kontinuální mletí. Vznik metastabilních, nebo amorfních fází je v některých případech usnadněn, když jsou použity koule o menších rozměrech¹⁶.

2.4. Atmosféra

Hlavním zdrojem kontaminace mletého prášku kromě samotné nádoby a mlecích koulí je zejména plynné prostředí. Z tohoto důvodu je mletí nejčastěji prováděno v evakuovaných, nebo inertním plynem (hélium, argon) naplněných nádobách. V případech, kdy je jako ochranná atmosféra použit dusík, dochází k tvorbě nitridů zejména vysoce reaktivních kovů, jako je titan a hliník, což může být v některých případech nežádoucí¹⁶. V případech, kdy je místo inertního plynu použit vzduch, dochází během mletí ke vzniku homogenně dispergovaných částic oxidů kovů, které společně s matricí materiálu tvoří kompozit.

2.5. Látky ovlivňující proces

Mezi látky ovlivňující proces (Process Control Agent, PAC) mechanického legování patří nejčastěji organické sloučeniny, jejichž přidávkem v rozmezí od 0,3–4 hm.% dochází k omezení případné aglomerace mletých prášků. Mezi tyto látky patří zejména kyselina stearová, hexan, kyselina šťavelová, methanol, ethanol, toluen a další. Během mechanického legování dochází v některých případech k rozkladu těchto látek a k jejich interakci s práškem za vzniku sloučenin. Příkladem může být například reakce hliníku a jeho slitin s isopropylalkoholem za vzniku organokovových sloučenin, případně částečná tvorba karbidu Al_4C_3 v α -Al, jehož přítomnost pozitivně ovlivňuje mechanické vlastnosti¹³.

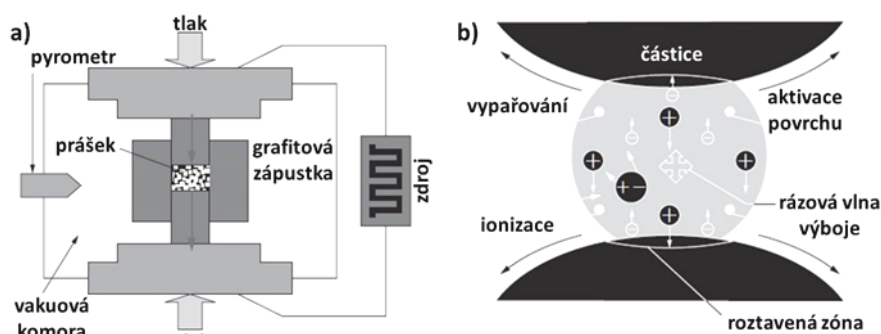
2.6. Teplota

Vzhledem k difuznímu charakteru mechanického legování má teplota zásadní vliv na samotný proces. Není-li mechanické legování prováděno v přítomnosti chladicího média ochlazujícího plášť mlecí nádoby (voda), nebo přímo mleté prášky (tekutý dusík, hélium), dochází v závislosti na nastavení provozních podmínek k zahřívání. Hlavním zdrojem tepla je zejména zahřívání materiálu vlivem intenzivní plastické deformace a třením, v menší míře reakční teplo odpovídající tvorbě nových fází²². Hodnota výsledné rovnovážné teploty závisí zejména na typu mlýna a rychlosti otáčení. Se zvyšující se teplotou se zvyšuje rozpustnost legujících prvků při současném růstu velikosti zrna. Byly však pozorovány i případy, kdy bylo za zvýšené teploty dosaženo zcela amorfní, nebo plně polykrystalické struktury a naopak¹⁶. Zvýšení teploty procesu umožňuje efektivní přípravu slitin tvořených křehkými výchozími materiály, jako jsou systémy²² Si + Ge a Mn + Bi).

3. Slinování v plazmatu

Mezi perspektivní metody kompaktizace práškových materiálů je možné zařadit i metodu kompaktizace slinováním v plazmatu (SPS, Spark Plasma Sintering). První zmínky o této metodě, dříve nazývané jen jako Spark Sintering (SS), pochází z počátků 60. let 20. století od doktora Kiyoshi Inoue²⁶. Tato metoda, obecně známá jako první generace, se v průběhu let vyvinula v několik následných variant zahrnujících např. plazmatem aktivované slinování (PAS, Plasma Activated Sintering)²⁷. Poslední, již pátá generace SPS, je nyní využívána zejména vzhledem k její schopnosti připravit kompaktní materiály s téměř teoretickou hustotou při současném zachování výchozí jemnozrné mikrostruktury^{26,28,29}. Z tohoto důvodu je používána zejména při kompaktizaci ultrajemnozrných a amorfních kovových materiálů, keramiky, nebo kompozitních materiálů s kovovou, nebo keramickou matricí^{15,30}.

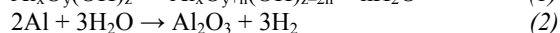
Uvedenou metodu lze popsat jako kontrolovaný průchod elektrického proudu³¹ (až 20 000 A) vodivou zápusťkou (nejčastěji grafit, WC) a v ní umístěným práškem při



Obr. 3. Schématické zobrazení technologie: a) SPS; b) teoretického mechanismu SPS (cit.²⁷)

současném stlačování definovaným tlakem (obr. 3a) (cit.^{27,28,32–36}). Mezi částicemi prášku může docházet ke vzniku plazmatických výbojů, jejichž v minulosti rozporná přítomnost^{28,32–35,37} byla potvrzena teprve relativně nedávno³⁰. Vysoká tepelná účinnost při současně vysoké rychlosti ohřevu a možnosti samočištění povrchu částic prášků v konečném důsledku umožňuje kompaktizaci již při relativně nízkých teplotách^{15,28,31,33,38}. V některých případech je tak možné kompaktizovat materiály při teplotách o 200–300 °C nižších než by tomu bylo v případě konvenčních metod^{35,39–41}.

Proud procházející elektricky vodivým vzorkem se mění výhradně na Jouleovo teplo³⁴, zatímco vysoká rychlost ohřevu dosahující v některých případech až 1000 °C min⁻¹ (cit.^{33,42}) je způsobena vysokým pulzním výkonem zdroje³³. Mezi částicemi prášku, u kterých není v počátcích procesu dosaženo dokonalého kontaktu, dochází vlivem vysoké proudové hustoty k intenzifikaci ohřevu vlivem Jouleova tepla. Povrch, zejména větších částic, tak dosahuje významně vyšších teplot v porovnání s jejich jádry⁴³. K samočištění povrchu částic prášků, nejčastěji kontaminovaných oxidy, dochází vlivem silného elektrického pole indukovaného mezi částicemi za vzniku volných elektronů, kationtů a aniontů interagujících s elektricky opačnými částicemi (obr. 3b) (cit.^{27,31}). Rozkladem oxidů-hydroxidů hliníku v hliníkových slitinách (1) dochází ke vzniku molekulárního vodíku (2), což může vést v některých případech až k porušení vodivé zápustky³².



Ke snižování objemového podílu oxidů přítomných na povrchu jednotlivých částic přispívá i vyšší konečná teplota, při které je prováděna sintrace²⁹. V některých případech dochází také ke zvýšení transportu hmoty vlivem elektromigrace, nebo vznikem a pohybem bodových poruch^{33,44}. Velmi krátká doba potřebná ke kompaktizaci práškových materiálů, pohybující se nanejvýš v jednotkách minut, zabraňuje nežádoucímu hrubnutí mikrostruktury. Současně s tlakovým působením během kompaktizace pak vznikají bezpórézní materiály s téměř teoretickou hustotou.

SPS je tedy velmi perspektivní metodou kompaktizace práškových materiálů schopnou zachovat původní jemnozrnnou mikrostrukturu a z toho vyplývající příznivé mechanické vlastnosti. V porovnání s konvenčními postupy kompaktizace práškových materiálů nedochází během této metody k oxidaci částic prášků. Možnou nevýhodou je pak nerovnoměrné rozložení teploty uvnitř vzorku vyznačujícího se nízkou tepelnou vodivostí zejména při vyšších rychlostech ohřevu a z toho plynoucích rozdílů v mikrostrukturu a mechanických vlastnostech napříč takto připraveným kompaktním vzorkem³¹. SPS nachází uplatnění například i při kompaktizaci a současně reaktivní sintraci, kdy je možné připravit nanokompozitní materiály prostým smíšením výchozích prášků. Příkladem tak může být např. příprava Al₂O₃+TiN nanokompozitu smíšením Ti, AlN a TiO₂, nebo TiC+Ti₃Si₃ nanokompozitu smíšením Ti a SiC (cit.⁴⁵).

4. Vlastnosti ultra-jemnozrnných a nanokrystalických materiálů

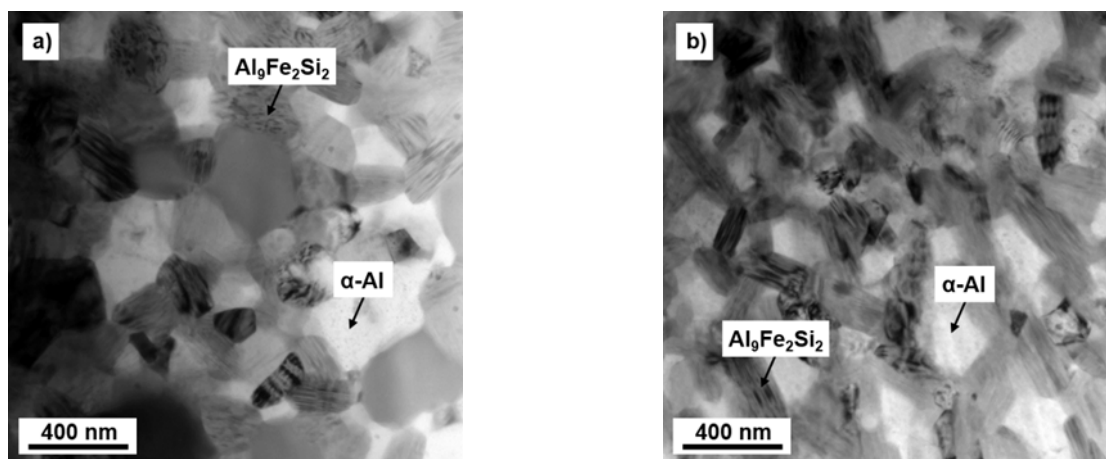
V rámci výzkumu byla na Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství Vysoké školy chemicko-technologické v Praze připravena řada slitinových systémů, jejichž mechanické vlastnosti jsou velmi působivé. Za tímto účelem byla použita kombinace mechanického legování v kulovém mlýnu RETSCH PM-100 následovaná kompaktizací slinováním v plazmatu na přístroji FCT-Systeme HP-D 10, který je dle dostupných informací teprve druhým obdobným zařízením určeným k ultrarychlému zkompaktizování práškových vzorků v České republice. Kombinace těchto technik vyústila v přípravu materiálů, jejichž mikrostruktura si zachovala mechanickým legováním iniciovaný jemnozrnný charakter. Z řady připravených materiálů je možné zmínit například velmi zajímavé hliníkové slitiny, kobaltové slitiny nebo niklové slitiny.

U hliníkových slitin se jednalo o slitiny Al-21Si-16Fe a Al-10Si-21Fe (hm.%), které byly připraveny krátkodobým mechanickým legováním následovaným slinováním

v plazmatu⁹. V tomto okamžiku je nutné zdůraznit, že obvykle se mechanické legování provádí po dobu alespoň několika desítek hodin, tedy po dobu výrazně převyšující 8 hodinové legování použité k přípravě uvedených materiálů. Připravené kompaktní materiály se vyznačovaly velikostí zrn jednotlivých přítomných fází pod 200 nm, které byly u obou slitin identifikovány jako tuhý roztok α -Al (světlé) a jako intermetalická fáze $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ (tmavé) obsahující zvýšenou koncentraci poruch krystalové mřížky (obr. 4).

Kombinací jemnozrnné mikrostruktury a z toho vyplývajícího zpevnění hranicemi zrn, deformačním zpevněním a zpevněním tuhým roztokem bylo u slitin dosaženo velmi vysoké tvrdosti ($\approx 400 \text{ HV } 5$) a pevnosti v tlaku, která v případě slitiny Al-10Si-21Fe dosahovala v základním stavu po kompaktizaci slinováním v plazmatu na hliníkové slitiny neobvykle vysokých 1033 MPa (tab. I). Současně se tyto slitiny vyznačovaly vynikající tepelnou stabilitou, která byla způsobena přítomností tepelně stabilních inter-

metalických Al-Fe-Si fází a tuhým roztokem α -Al obsahujícím zvýšené množství Fe (až 2 at.%). Přítomnost Fe v jednotlivých strukturních komponentách je vzhledem k jeho velmi nízké hodnotě difuzního koeficientu v tuhém hliníku velmi žádoucí. V důsledku uvedeného došlo po 100 hodinách žihání při 400 °C u těchto materiálů pouze k velmi nepatrné změně tvrdosti, která dosahovala u obou slitin stále velmi vysokých 390 HV 5. Vynikající tepelnou stabilitu těchto materiálů dokládá i velmi malá změna hodnot pevnosti v tlaku, kdy oba materiály dosahovaly pevnosti přibližně 850 MPa. Zkoušky v tlaku prováděné při zvýšené teplotě 400 °C opět prokázaly vynikající vlastnosti připravených materiálů (tab. I). V porovnání s uvedenými výsledky dosahovala srovnávací slitina Al-12Si-1Cu-1Mg-1Ni (hm.%), běžně používaná v automobilovém průmyslu z důvodu její dobré tepelné stability, velmi nízkých hodnot tvrdosti a pevnosti, které dále při vystavení dlouhodobému žihání při 400 °C velmi významně poklesly. Dosažené hodnoty mechanických vlastností připravených



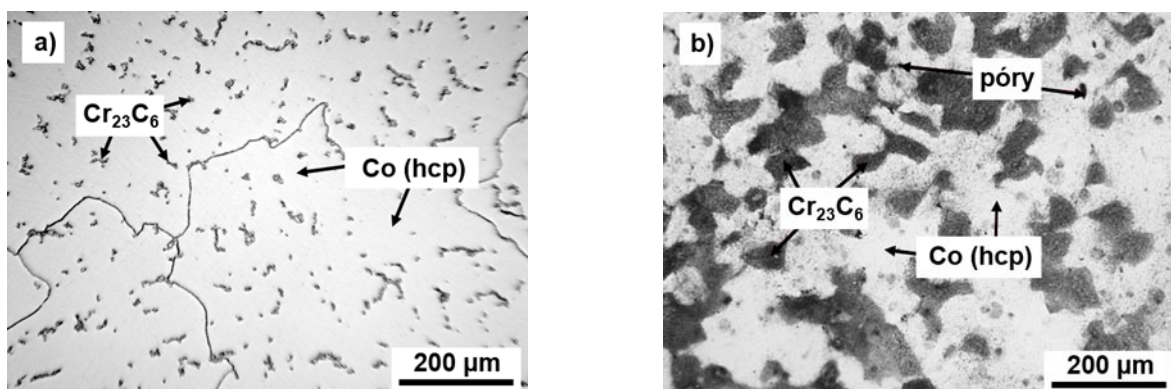
Obr. 4. TEM mikrostruktura mechanicky legovaných slitin: a) Al-10Si-21Fe; b) Al-20Si-16Fe po kompaktizaci slinováním v plazmatu při teplotě 500 °C s rychlostí ohřevu 200 °C min⁻¹ (cit. ⁹)

Tabulka I

Mechanické vlastnosti připravených materiálů a referenční slitiny ve výchozím stavu, po žihání při 400 °C po dobu 100 hodin a při 400 °C (cit. ⁹)

Slitina	Výchozí stav			Žiháno 400 °C/100 h			Při 400 °C/10 min		
	HV5	R_m	$R_p0,2$	HV5	R_m	$R_p0,2$	HV5	R_m	$R_p0,2$
Al-10Si-21Fe (ML+SPS)	384±15	1033	– ^a	392±9	846	– ^a	– ^b	– ^b	640
Al-20Si-16Fe (ML+SPS)	411±12	758	– ^a	390±16	869	– ^a	– ^b	– ^b	480
Al-12Si-1Cu-1Mg-1Ni (litá slitina, T6)	121±2	680	430	63±2	498	180	– ^b	– ^b	100

^a Mez kluzu $R_p0,2$ nebylo možné stanovit vzhledem k absenci plasticity; ^b pevnost R_m nebylo možné stanovit při teplotě 400 °C z důvodu absence lomového porušení



Obr. 5. Mikrostruktura slitiny Co-26Cr-6Mo-0,25C: a) lity stav; b) po mechanickém legování a slinování v plazmatu při teplotě 1000 °C s rychlostí ohřevu 200 °C min⁻¹ (cit.¹⁰)

slitin tak jasně dokládají výraznou převahu připravených materiálů nad referenční slitinou.

V případě kobaltových slitin byl ověřen vliv přípravy slitiny chemického složení Co-28Cr-6Mo-0,25C na výsledné mechanické vlastnosti¹⁰. Tato slitina byla zvolena z důvodu jejího, v současnosti poměrně rozšířeného, používání jako biomateriálu pro výrobu např. kloubních implantátů. Přípravou, která se skládala z krátkodobého mechanického legování (4 h) a následného slinování v plazmatu, bylo dosaženo významného zjemnění mikrostruktury a změny morfologie přítomných karbidů Cr₂₃C₆ (obr. 5).

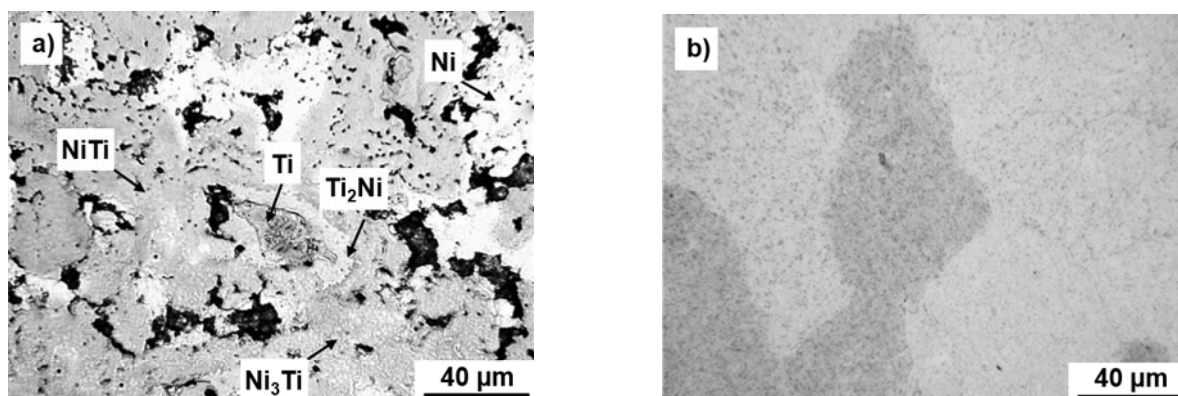
Tyto byly v případě lité slitiny, použité jako referenční materiál, přítomny přednostně v mezidendritických prostorech tuhých roztoků α-Co s FCC a HCP krystalovými mřížkami (obr. 5a). Následnou přípravou krátkodobým mechanickým legováním a kompaktizací slinováním v plazmatu došlo k intenzivnímu zjemnění mikrostruktury a změně morfologie přítomných karbidů, které tvořily nepravidelné shluky v tuhém roztoku α-Co s HCP krystalovou mřížkou (obr. 5b). Výsledkem byla výrazná změna dosažené tvrdosti, meze kluzu a pevnosti v tlaku, které výrazně překonaly hodnoty pozorované v případě lité slitiny identického složení. Připravená slitina se nově vyznačovala velmi nízkou porozitou (0,1 obj.%), tvrdostí 650±4 HV 30, mezi kluzu 2200 MPa a pevností v tlaku dosahující více jak 3100 MPa. Jednalo se tak o významné zlepšení mechanických vlastností lité slitiny ekvivalentního chemického složení, která dosahovala tvrdosti 298±4 HV 30, meze kluzu 550 MPa a pevnosti v tlaku 1060 MPa (cit.¹⁰).

Mechanickým legováním byly připraveny i slitiny Ni-Ti známé též jako Nitinol, které jsou charakteristické svou tvarovou pamětí¹¹. Nacházejí uplatnění zejména jako materiály pro medicínské aplikace v podobě dentálních implantátů a stentů, nebo jako materiály pro ryze technické využití v podobě akčních členů mechatronických soustav¹¹. Tyto slitiny bývají nejčastěji připravovány postupy vakuového indukčního tavení, vakuového obloukového

přetavování, případně bývá k jejich přípravě využíváno reaktivní sintrace směsi čistých prášků Ni a Ti při vysoké teplotě ≈ 900 °C. Při poslední zmiňované technologii dochází silně exotermickou reakcí ke vzniku intermetalických Ni-Ti fází, nicméně problémem je porozita připravených materiálů, kterou zvyšuje zejména přítomnost fáze Ti₂Ni a dále i přítomnost nezreagovaných částic výchozích prášků (obr. 6a).

Krátkodobé mechanické legování po dobu alespoň 120 min však umožňuje připravit materiály identického fázového složení při současném intenzivním zjemnění mikrostruktury. Velikost přítomných NiTi a Ti₂Ni intermetalických fází se dle Rietveldovy analýzy pohybovala po mechanickém legování v rozmezí 4–7 nm. Během následné kompaktizace, ke které bylo zvoleno slinování v plazmatu, došlo k mírnému zhrubnutí mikrostruktury na ≈ 30 nm. Současně byl pozorován vznik nových fází Ni₄Ti₃ a Ni₃Ti. Ke vzniku první z uvedených fází došlo expozicí zvýšeným teplotám při současném tlakovém působení, druhá z těchto fází vznikla reakcí zbytkového Ni s NiTi fází. Dále byl vlivem tlakového působení během kompaktizace slinováním v plazmatu pozorován vznik NiTi fáze s monoklinickou krystalovou strukturou, jejíž obsah dle Rietveldovy analýzy dosahoval přibližně 4 hm.%. Výsledné kompaktní vzorky se vyznačovaly velmi nízkou hodnotou porozity < 1 obj.% (obr. 6b) (cit.¹¹). Uvedenými postupy tedy byl naznačen směr, kterým by bylo možné připravovat tyto slitiny s nanokrystalickou mikrostrukturou a tedy i vynikajícími mechanickými vlastnostmi v porovnání s materiály, které by byly připraveny konvenčními metodami kombinujícími vakuové indukční nebo obloukové tavení, případně reaktivní sintraci za zvýšených teplot.

Vysoce energetické mechanické legování se dále ukázalo jako způsob jak připravit slitinu Al-24Cu-13Fe obsahující podíl ikosaedrické kvazikrystalické fáze Al₆₀Cu₃₀Fe₁₀, jejíž vznik byl doposud pozorován jen při dobách legování v rozmezí 20–30 hodin (cit.¹²). Tohoto



Obr. 6. Mikrostruktura ekvatomární slitiny Ni-Ti: a) připravené reaktivní sintrací při teplotě 900 °C s rychlostí ohřevu 20 °C min⁻¹; b) připravené mechanickým legováním po dobu 120 min a slinováním v plazmatu při teplotě 900 °C s rychlostí ohřevu 300 °C min⁻¹ (cit.¹¹)

bylo dosaženo velmi rozsáhlou optimalizací provozních podmínek mechanického legování. Za tímto účelem byl zejména měněn čas mechanického legování, rychlost otáčení, poměr hmotnosti mlecích koulí a připravovaného prášku a v neposlední řadě byl studován i vliv přidavku látky omezující ulpívání mletého prášku na stěnách a povrchu mlecích koulí. Ze změny těchto parametrů byla zjištěna optimální kombinace podmínek, která se skládala z rychlosti otáčení alespoň 400 ot min⁻¹, poměru hmotnosti koulí a prášku 70:1 při celkové době trvání procesu alespoň 90 min. Při nižších rychlostech otáčení nedocházelo k intenzivním srážkám a otěru koulí se stěnami mlecí nádoby, což nevedlo ke vzniku kvazikrystalické fáze. Obdobný vliv byl pozorován i v případě snižujícího se poměru hmotnosti mlecích koulí a legovaného prášku. Se zvyšující se dobou procesu docházelo k nárůstu podílu kvazikrystalické fáze Al₆₀Cu₃₀Fe₁₀. Obdobného efektu bylo dosaženo i v případě kompaktizace slinováním v plazmatu, kdy při teplotě v rozmezí 700–800 °C docházelo k fázové transformaci fáze Al₇Cu₂Fe na kvazikrystalickou Al₆₀Cu₃₀Fe₁₀, jejíž obsah se zvyšoval s rostoucí teplotou slinování. Při nižších teplotách slinování však docházelo k opačnému procesu, tedy transformaci kvazikrystalické fáze Al₆₀Cu₃₀Fe₁₀ na Al₇Cu₂Fe.

5. Závěr

Krátkodobé vysoce-energetické mechanické legování představuje perspektivní technologii, kterou je možné dosáhnout lepších mechanických vlastností připravených materiálů v porovnání s jejich ekvivalenty připravenými klasickými metalurgickými postupy. U těchto slitin dochází k intenzivnímu zjemnění mikrostruktury, deformačnímu zpevnění a zvýšení rozpustnosti legujících prvků, které zpevňují tuhé roztoky a dále tak zlepšují mechanické vlastnosti připravených slitin. Následná kompaktizace metodou slinování v plazmatu umožňuje zachovat příznivý charak-

ter ultra-jemnozrné nebo i nanokrystalické mikrostruktury při současně intenzivním snížení porozity, což je silně žádoucí. Mechanické vlastnosti takto připravených materiálů dosahují zcela unikátních hodnot, a mohou tak nalézt uplatnění i v aplikacích, kde to dříve nebylo již možné.

Výzkum, jehož výsledky jsou prezentovány v této práci, byl finančně podpořen Grantovou agenturou České republiky (projekt P108/12/G043).

LITERATURA

- Dám K., Průša F., Vojtěch D.: *Mater. Sci. Eng.*, A 610, 197 (2014).
- Průša F., Vojtěch D., Michalcová A., Marek I.: *Mater. Sci. Eng.*, A 603, 141 (2014).
- Voděrová M., Novák P., Průša F., Vojtěch D.: *Mater. Technol.* 48, 771 (2014).
- Dám K., Vojtěch D., Průša F.: *Mater. Sci. Eng.*, A 560, 705 (2013).
- Průša F., Vojtěch D.: *Mater. Sci. Eng.*, A 565, 13 (2013).
- Vojtěch D., Průša F.: *Mater. Technol.* 46, 339 (2012).
- Průša F., Vojtěch D., Dám K.: *Kovove Mater.* 50, 399 (2012).
- Vojtěch D., Průša F., Michalcová A.: *J. Alloys Compd.* 506, 581 (2010).
- Průša F., Vojtěch D., Bláhová M., Michalcová A., Kubatík T. F., Čížek J.: *Mater. Des.* 75, 65 (2015).
- Marek I., Novák P., Mlynář J., Vojtěch D., Kubatík T. F., Málek J.: *Acta Phys. Pol.*, A 128, 597 (2015).
- Novák P., Moravec H., Salvetr P., Průša F., Draho-koupil J., Kopeček J., Karlík M., Kubatík T. F.: *Mater. Sci. Technol.* 31, 1886 (2016).
- Novák P., Kubatík T., Vystřel J., Hendrych R., Kříž J., Mlynář J., Vojtěch D.: *Intermetallics* 52, 131 (2014).
- Neikov O. D.: *Chapter 3 – Mechanical Alloying in*

- Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*. Elsevier, Oxford 2009.
14. Suryanarayana C., Al-Aqeeli N.: *Prog. Mater. Sci.* 58, 383 (2013).
 15. Gu J., Gu S., Xue L., Wu S., Yan Y.: *Mater. Sci. Eng., A* 558, 684 (2012).
 16. Suryanarayana C.: *Prog. Mater. Sci.* 46, 1 (2001).
 17. Neikov O. D.: *Chapter 4 – Nanopowders in Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*. Elsevier, Oxford 2009.
 18. Krasnowski M., Kulik T.: *Mater. Chem. Phys.* 116, 631 (2009).
 19. Novák P.: *Chem. Listy* 106, 884 (2012).
 20. Vojtěch D., Knotek V., Čapek J., Kubásek J.: *Chem. Listy* 105, 678 (2011).
 21. Mukai T., Suresh S., Kita K., Sasaki H., Kobayashi N., Higashi K., Inoue A.: *Acta Mater.* 51, 4197 (2003).
 22. Lu L., Lai M. O.: *Mater. Des.* 16, 33 (1995).
 23. Libardi S., Zadra M., Casari F., Molinari A.: *Mater. Sci. Eng., A* 478, 243 (2008).
 24. Dolgin B. P., Vanek M. A., McGory T., Ham D. J.: *J. Non-Cryst. Solids* 87, 281 (1986).
 25. Koch C. C.: *Mater. Sci. Eng., A* 244, 39 (1998).
 26. Tokita M.: *Chapter 11.2.3 – Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications in Handbook of Advanced Ceramics* (2. vyd.). Academic Press, Oxford 2013.
 27. Sergueeva A. V., Hulbert D. M., Mara N. A., Mukherjee A. K.: *Chapter 3 – Mechanical Properties of Nanocomposite Materials in Frontiers of Nanoscience*. Elsevier, 2009.
 28. Omori M.: *Mater. Sci. Eng., A* 287, 183 (2000).
 29. Kwon H., Park D., Park Y., Silvain J., Kawasaki A., Park Y.: *Met. Mater. Int.* 16, 71 (2010).
 30. Zhang Z.-H., Liu Z.-F., Lu J.-F., Shen X.-B., Wang F.-C., Wang Y.-D.: *Scr. Mater.* 81, 56 (2014).
 31. Yucheng W., Zhengyi F.: *Mater. Sci. Eng., B* 90, 34 (2002).
 32. Le G. M., Godfrey A., Hansen N.: *Mater. Des.* 49, 360 (2013).
 33. Chen W., Anselmi-Tamburini U., Garay J. E., Groza J. R., Munir Z. A.: *Mater. Sci. Eng., A* 394, 132 (2005).
 34. Sweet G. A., Brochu M., Hexemer Jr R. L., Donaldson I. W., Bishop D. P.: *Mater. Sci. Eng., A* 608, 273 (2014).
 35. Orrù R., Licheri R., Locci A. M., Cincotti A., Cao G.: *Mater. Sci. Eng., R* 63, 127 (2009).
 36. Sasaki T. T., Hono K., Vierke J., Wollgarten M., Barnhart J.: *Mater. Sci. Eng., A* 490, 343 (2008).
 37. Hulbert D. M., Anders A., Andersson J., Lavernia E. J., Mukherjee A. K.: *Scr. Mater.* 60, 835 (2009).
 38. Muhammad W. N. A. W., Sajuri Z., Mutoh Y., Miyashita Y.: *J. Alloys Compd.* 509, 6021 (2011).
 39. Bogomol I., Borodianska H., Zhao T., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylykiv O.: *Scr. Mater.* 71, 17 (2014).
 40. Lee S. H., Oh H. C., An B. H., Kim H. D.: *Scr. Mater.* 69, 135 (2013).
 41. Zhang Z.-H., Shen X.-B., Wang F.-C., Lee S.-K., Fan Q.-B., Cao M.-S.: *Scr. Mater.* 66, 167 (2012).
 42. Demuynck M., Erauw J.-P., Van der Biest O., Delannay F., Cambier F.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 32, 1957 (2012).
 43. Diouf S., Molinari A.: *Powder Technol.* 221, 220 (2012).
 44. Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J. E., Munir Z. A.: *Mater. Sci. Eng., A* 394, 139 (2005).
 45. Wang L., Zhang J., Jiang W.: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 39, 103 (2013).

F. Průša, D. Vojtěch, V. Kučera, and A. Bernatíková (*Department of Metals and Corrosion Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Preparation of Ultrafine-Grained and Nanocrystalline Materials by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering**

Mechanical alloying and subsequent compaction via spark plasma sintering belongs to prospective combination of two methods capable to produce materials with enhanced mechanical properties, as compared with their conventionally cast equivalents. During this processes, a maximum effort is focused to maintain refined microstructure and to preserve this character even after compaction. Resulting materials are characterized by high hardness, compressive strength or excellent thermal stability. From several materials prepared at our Department, the Al-20Si-16Fe and Al-10Si-21Fe alloys achieved hardness of 400 HV 30 and compressive strength of ca. 1000 MPa; moreover, these materials exhibited quite a unique anomaly of the yield drop during the compressive test at elevated temperatures. The cobalt-based alloy represented by the Co-26Cr-6Mo-0,25C alloy showed an even higher hardness (650 HV 30) and compressive strength reaching 3100 MPa. The positive influence of short-term mechanical alloying was demonstrated by the first observation of quasicrystalline phase present in the Al-24Cu-13Fe alloy, which arose after 90 minutes of the process. The procedures mentioned can be used even to prepare the Ni-Ti alloys, till now usually prepared by vacuum induction or arc melting, with required phase compositions and intensively refined microstructure with a very low value of porosity.