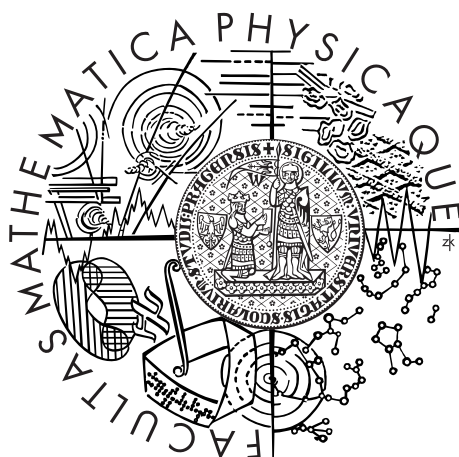


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jiří Kozlík

Titan a slitiny titanu připravené kryogenním mletím

Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: PhDr. RNDr. Josef Stráský, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2016

Na tomto místě bych chtěl především poděkovat svému vedoucímu, Dr. Josefu Stráskému, za sintrování vzorků a za všechny poskytnuté rady, připomínky a vylepšení. Dále pak RNDr. Petru Hrcubovi za nedocenitelnou technickou pomoc a instruktáž k práci na skenovacím elektronovém mikroskopu, Dr. Hance Becker za měření obsahu plynů a Ing. Janě Kálalové za pomoc a zaškolení při přípravě vzorků.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 24. května 2016

Jiří Kozlík

Název práce: Titan a slitiny titanu připravené kryogenním mletím

Autor: Jiří Kozlík

Katedra: Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: PhDr. RNDr. Josef Stráský, Ph.D., Katedra fyziky materiálů

Abstrakt: Ultrajemnozrné materiály jsou v současnosti intenzivně zkoumány, neboť vykazují ve srovnání s hrubozrnnými materiály lepší mechanické vlastnosti. Kryogenní mletí je jednou z metod, které umožňují tyto materiály vyrobit. Titanový prášek byl zpracován kryogenním mletím v kapalném dusíku a argonu a následně kompakťován metodou sintrování elektrickým proudem. V této práci byl zkoumán vliv podmínek mletí (kapalný dusík vs. kapalný argon, materiál kuliček, doba a rychlost mletí, přidání kyseliny stearové) na velikost a tvar částic, kontaminaci a mechanické vlastnosti. Obecně nedošlo ke zjemnění částic prášku, jejich tvar se však výrazně změnil. Použití kapalného dusíku jako chladicího média vede k silné kontaminaci výsledného materiálu, jeho vytvrzení a zkřehnutí. Kyselina stearová brání svařování částic během mletí a zvyšuje jeho efektivitu. Aby nekontaminovala výsledný materiál, lze ji před sintrováním odstranit acetonem. Mikrotvrдость se zvýšila v závislosti na efektivitě mletí (v kapalném argonu) z původních 178 HV na 200–300 HV. Při tlakových zkouškách bylo pozorováno zvýšení meze kluzu i meze pevnosti při zachování tvárnosti.

Klíčová slova: prášková metalurgie, kryomletí, velikost částic, plastická deformace

Title: Titanium and titanium alloys prepared by cryogenic milling

Author: Jiří Kozlík

Department: Department of Physics of Materials

Supervisor: PhDr. RNDr. Josef Stráský, Ph.D., Department of Physics of Materials

Abstract: Ultra-fine grained materials are presently thoroughly investigated due to their enhanced mechanical properties. Cryogenic milling is one of the severe plastic deformation methods, which allow production of these materials. Titanium powder was processed by cryogenic milling in liquid nitrogen and argon and consequently consolidated via spark plasma sintering method. In this work, the influence of milling conditions (liquid nitrogen vs. liquid argon, material of balls, duration and speed of milling, usage of stearic acid) on size and shape of powder particles, contamination and mechanical properties was investigated. Particle size reduction was generally not observed, while their morphology changed significantly. Using liquid nitrogen as a cooling medium leads to strong contamination of prepared material and consequently to its hardening and embrittlement. Stearic acid suppresses cold welding of particles during milling and enhances its efficiency. It is possible to eliminate stearic acid from powder by cleaning in acetone before sintering, to prevent contamination of processed material. Microhardness increased, depending on milling efficiency (in liquid argon), from original 178 HV to 200–300 HV range. Increase of yield and ultimate strength was observed in compression tests while maintaining ductility.

Keywords: powder metallurgy, cryomilling, particle size, plastic deformation

Obsah

1 Úvod	2
1.1 Titan	2
1.1.1 Historie	2
1.1.2 Struktura a vlastnosti	3
1.1.3 Výroba	4
1.2 Prášková metalurgie	5
1.2.1 Výroba prášků	6
1.2.2 Kryogenní mletí	7
1.2.3 Sintrování elektrickým proudem	9
1.3 Kryogenní mletí a kompaktizace titanu a jeho slitin	10
2 Experimentální metody	11
2.1 Příprava materiálu	11
2.1.1 Kryogenní mletí	11
2.1.2 SPS	14
2.2 Metody experimentální charakterizace	15
2.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie	15
2.2.2 Mikrotvrdost	16
2.2.3 Tlakové zkoušky	16
3 Výsledky a diskuze	17
3.1 Velikost a morfologie částic	17
3.2 Mikrostruktura	23
3.3 Kontaminace	24
3.3.1 Obsah kyslíku, dusíku a vodíku	24
3.3.2 Obsah ostatních prvků	26
3.4 Mikrotvrdost	27
3.5 Tlakové zkoušky	29
4 Závěr	31
Seznam použité literatury	33
Seznam použitých zkratk	38

Kapitola 1

Úvod

Současné konstrukční aplikace (zejména v leteckém průmyslu) vyžadují materiály o vysoké pevnosti při zachování nízké hmotnosti. Titan a jeho slitiny se k tomuto účelu jeví jako velmi vhodné, nevýhodou je však jejich vysoká cena a obtížná zpracovatelnost. Prášková metalurgie umožňuje jednodušší výrobu dílů i velmi komplikovaných tvarů za současného snížení množství odpadu a energetické náročnosti.

1.1 Titan

1.1.1 Historie

Titan byl objeven již roku 1791, kdy vikář a amatérský geolog William Gregor zkoumal vzorek černého písku (dnes jej nazýváme *ilmenit* (FeTiO_3)), který ho zaujal svými magnetickými vlastnostmi. Správně určil, že magnetismus způsobovala přítomnost magnetitu, který však tvořil jen necelou polovinu celkové hmotnosti.[1] Zbylou část považoval za dosud neznámý minerál, který pojmenoval podle místa nálezu *menachanit*, a svůj objev publikoval [2, 3]. Nezávisle na něm objevil roku 1795 pruský chemik Martin Heinrich Klaproth ve vzorku rutilu neznámý prvek, nebyl jej však schopen izolovat: [4]

„(...) Diesem zufolge will ich den Namen für die gegenwärtige metallische Substanz, gleichergestalt wie bei dem Uranium geschehen, aus der Mythologie, und zwar von den Ursöhnen der Erde, den Titanen, entlehnen, und benenne also diese neue Metallgeschlecht: Titanium;...“

„(...) Na základě toho dávám jméno přítomné kovové látce – jako bylo učiněno i v případě uranu – vycházející z mytologie, konkrétně podle prvních synů Země, Titánů; pojmenovávám tedy tento nový kov titan;...“

Když se Klaproth dozvěděl o dřívějším objevu Williama Gregora, obstaral si vzorek menachanitu a potvrdil i v něm přítomnost titanu.

Ačkoli je titan 10. nejhojněji zastoupeným prvkem zemské kůry s koncentrací 0,57 hm.% [5] a vyskytuje se v několika minerálech, jako např. *rutil*, *anatas* a

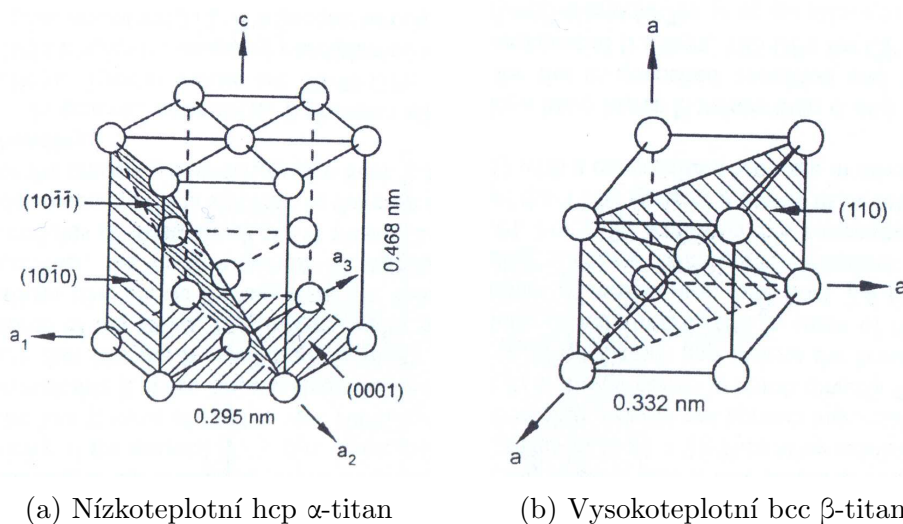
brookit (TiO_2), *perovskit* (CaTiO_3) nebo *ilmenit* (FeTiO_3), čistý kovový titan (99,9%) dokázal izolovat až v roce 1910 Matthew A. Hunter.

Historicky byl titan využíván v oblasti letecké a kosmické techniky, zejména vojenské. Výborná odolnost vůči korozi nachází uplatnění při výrobě součástek a konstrukcí vystavených chemicky agresivnímu prostředí (chemické továrny, hlubokomořské vrty), kde není možná jejich výměna. Velmi dobrá biokompatibilita pak umožňuje výrobu implantátů v medicíně, zejména kloubních (kyčelní klouby).

1.1.2 Struktura a vlastnosti

Titan je lehký, světle šedý kov s protonovým číslem 22 a preferovaným oxidačním číslem + IV. S kyslíkem tvoří velmi stabilní oxid titaničitý TiO_2 , který pasivuje jeho povrch. Teplota tání je $t_m = 1670\text{ °C}$ [5].

Za normálních podmínek má titan hexagonální těsně uspořádanou (hcp) strukturu (α -Ti). Nad teplotou tzv. β přechodu $t_\beta = 882\text{ °C}$ dochází k fázové transformaci na kubickou prostorově centrovanou (bcc) mřížku (β -Ti).

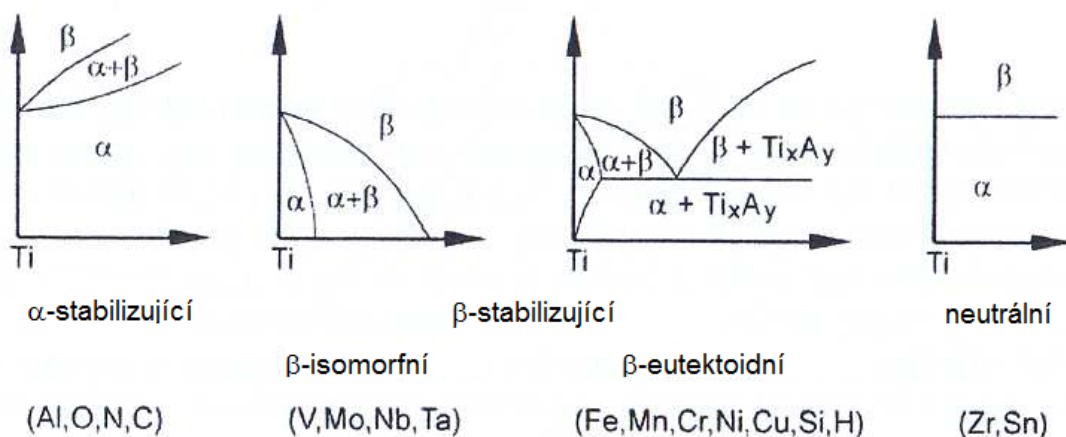


Obrázek 1.1: Elementární buňky titanu [6]

Strukturu a fázové složení (a tím také mechanické vlastnosti) lze významně ovlivnit přidáním příměsí. Ty se také dělí podle toho, jak ovlivní fázový diagram na α -stabilizující, β -stabilizující a neutrální (viz obr. 1.2). Zatímco čistý titan má poměrně nízkou pevnost ($\approx 500\text{ MPa}$), některé jeho slitiny (např. nejpoužívanější Ti-6Al-4V) mohou po správném zpracování dosahovat pevnosti až $3\times$ větší. Pro dosažení požadovaných vlastností se často kombinují α - i β -stabilizující prvky.

Během zpracování může docházet ke kontaminaci intersticiálními atomy C, O a N, které tvoří silnou překážku pro pohyb dislokací. To vede ke zvýšení tvrdosti, avšak ve větších koncentracích způsobuje nežádoucí křehkost [7].

Základními vlastnostmi určujícími využití titanu a jeho slitin jsou vysoká specifická pevnost (téměř $2\times$ větší než u oceli, viz tab. 1.1) a vynikající odolnost vůči korozi.



Obrázek 1.2: Nejpoužívanější příměsové prvky a jejich vliv na fázový diagram titanu [6]

Tabulka 1.1: Základní mechanické vlastnosti titanu a jejich srovnání s jinými materiály. ρ je hustota, σ_{UTS} mez pevnosti v tahu, $\sigma_{\text{UTS}}^{\text{spec}}$ specifická mez pevnosti v tahu, E Youngův modul pružnosti. Přesné hodnoty závisí na konkrétní slitině a jejím zpracování. Uhlíkový kompozit ve složení 61 obj.% vlákna (jednoose), 39 obj.% epoxid. \parallel/\perp značí hodnoty v ose, resp. kolmo na osu vláken. [5, 8]

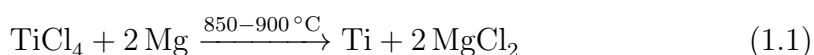
	ρ [$10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$]	σ_{UTS} [MPa]	$\sigma_{\text{UTS}}^{\text{spec}}$ [$10^3 \frac{\text{MPa}}{\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}$]	E [GPa]
titan	4,5	400–1400	89–311	116
ocel	7,8	400–1500	51–192	210–215
hliník	2,7	90–150	33–56	70
uhlíkový kompozit (\parallel/\perp)	1,6	2400/76	1500/48	146/9,9

1.1.3 Výroba

Zatímco titanová ruda je relativně běžná a levná (např. pro TiO_2 uvádí [5] 0,9 hm.% v zemské kůře), masovému rozšíření titanu brání zejména náročná výroba. Oxidy titanu jsou za pokojových teplot chemicky velmi stálé, přímou redukci uhlíkem (jako v případě Fe) za zvýšených teplot nelze použít, neboť s ním titan ochotně tvoří karbidy TiC . Probíhá-li zahřívání na vzduchu, dochází ke kontaminaci intersticiály O a N (viz 1.1.2), jakékoliv zpracování tedy vyžaduje inertní atmosféru.

Krollův proces

Krollův proces, který vznikl zdokonalením původní Hunterovy metody, je v současnosti nejrozšířenější metodou výroby Ti. Primární surovinou jsou minerály rutil a ilmenit, ze kterých se chlorací vyrábí chlorid titaničitý. Vlastní Krollův proces pak spočívá v jeho redukcí hořčíkem v ochranné atmosféře He či Ar [6].



Výsledkem je titanová houba (*sponge*), která se dále lisuje a přetavuje v obloukové peci do podoby ingotu.

Mezi největší nevýhody Krollovy metody patří velká energetická i surovinová náročnost a nemožnost kontinuální výroby.

FFC proces

Velmi perspektivní způsob výroby (nejen) titanu byl publikován v roce 2000 v *Nature* [9]. Spočívá v přímé elektrolytické redukci pelet TiO_2 za teploty $950\text{ }^\circ\text{C}$ s taveninou CaCl_2 jako elektrolytem. FFC proces odstraňuje prakticky všechny nedostatky Krollova procesu – je méně energeticky náročný, umožňuje kontinuální výrobu a jako surovinu lze použít přímo granule rutilu [10].

Touto metodou je také možné kromě čistého titanu vyrobit jeho slitiny [10], případně i jiné kovy.

1.2 Prášková metalurgie

Prášková metalurgie je souborem metod výroby kovových předmětů, při které se jako výchozí surovina nepoužívá ingot či tavenina, ale kovový prášek, který se dále kompaktizuje. Tento přístup má několik zásadních výhod:

1. Umožňuje připravit více druhů materiálů než konvenčními metodami (dva prvky například není možné libovolně slévat, ale je možné libovolně smíchat jejich prášky).
2. Některé materiály s velmi vysokou teplotu tání (např. karbid wolframu WC, $2870\text{ }^\circ\text{C}$ [8]), je možné v podobě větších dílů připravit pouze kompaktizací prášku.
3. Při obrábění ingotů vzniká velké množství odpadu, což zvláště u drahých materiálů značně zvyšuje náklady. Prášková metalurgie naproti tomu umožňuje v jednom kroku výrobu téměř finálního tvaru (tzv. *near net shape processing*) vyplněním formy práškem a následnou kompaktizací.

Konkrétně v případě titanu a jeho slitin je dalším problémem při obrábění velmi nízká tepelná vodivost ($20\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [5]), která při řezání či soustružení vynucuje intenzivní chlazení.

4. Některé metody výroby čistých kovů (např. FFC, viz 1.1.3) produkují přímo prášek, který není nutné lisovat a přetavovat do podoby ingotů.

Mezi nevýhody práškové metalurgie patří zejména vyšší cena prášků, zvláště u některých kovů pak kvůli zvětšení povrchu také zvýšené nebezpečí požáru a kontaminace při manipulaci.

V následujícím textu se užívají pojmy *částice*, *zrno* a *krystalit*. Vzhledem k tomu, že v odborné literatuře není jejich používání zcela ustáleno, je uvedena jejich definice, jak je chápána v této práci.

částice (*particle*) – kompaktní objekt, z nichž se skládá prášek; může se skládat z více zrn,

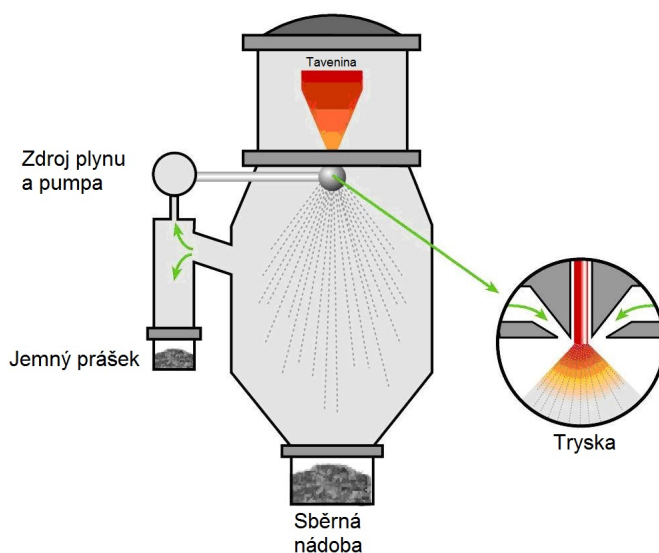
zrno (*grain*) – monokrystalická oblast v polykrystalu kovu (jak práškového, tak kompaktního), může být složená z více subzrn oddělených dislokačními stěnami, dvě samostatná zrna mají misorientaci alespoň 15° ; jeho velikost se určuje elektronovou mikroskopií

krystalit (*crystallite*) – koherentně difraktující oblast materiálu, několik krystalitů může tvořit jedno zrno; velikost se určuje rentgenovou difrakcí.

1.2.1 Výroba prášků

Plynové rozprašování

Tato metoda, známější pod anglickým názvem *gas atomization* je v několika různých modifikacích jednou z nejrozšířenějších metod výroby práškových kovů. Základním principem je roztavení materiálu v indukční peci a jeho následné rozstříkování úzkou tryskou do komory s proudícím inertním plynem, kde drobné kapičky kovu téměř okamžitě tuhnou. Schematické znázornění je na obr. 1.3. Hotový prášek se usazuje na dně komory. Jako surovinu je možné použít jakýkoliv předmět z daného materiálu, je-li možné jej v peci roztavit.



Obrázek 1.3: Schéma zařízení pro gas atomization. Zdroj: LPW Technology Ltd.

Výsledkem je prášek složený z téměř dokonale kulových částic s poměrně širokou distribucí velikostí, s typickým mediánem průměru (pro Ti) $d_{50} = 100 \mu\text{m}$, který se snadno sype a dosahuje 60–70 % hustoty objemového materiálu [11].

Proces je možno modifikovat, například místo pece s taveninou lze použít posunující se pevnou tyč, která je na jednom konci lokálně tavena indukčními cívkami (plynové rozprašování s lokální tavbou (*Electrode Induction-melting Gas Atomization, EIGA*)). Touto metodou je možné vyrobit částice titanu s mediánem $d_{50} = 60–65 \mu\text{m}$ (v závislosti na průměru výchozí tyče) [11].

Podobnou metodu – zakulacování indukčním plazmatem (*induction plasma spheroidization*) – lze také použít k úpravě již vyrobených prášků nepravidelných tvarů (např. produkty FFC procesu 1.1.3) na kulovitý tvar, vhodnější pro některé

aplikace [10]. Částice jsou při průletu v určitém místě roztaveny plazmatem indukovaným vysokofrekvenční cívkou; následně ihned tuhnou, ale už v kulovitém tvaru.

1.2.2 Kryogenní mletí

Prvotním určením mlýnů (například na obilí či rudu) vždy bylo rozdrčení či zjemnění částic výchozí suroviny. Při mletí kovů dochází kromě změny velikosti částic také k jejich plastické deformaci. V průběhu se uplatňují hlavně tyto procesy [12]:

Svařování za studena

Během mletí může dojít ke spojení částic, jsou-li k sobě dostatečně silně přitlačeny. Tendence ke svařování roste s rostoucí tvárností materiálu. Výhodné je také, vznikají-li během mletí nové čisté povrchy (např. fragmentací částic, nedochází-li k adsorpci nečistot na jejich povrch), které se mohou snadno spojovat s dalšími.

Fragmentace

Opak svařování; částice může být v průběhu mletí deformována tak silně, že se rozpadne na několik fragmentů. Projevuje se zejména u materiálů tvrdých a křehkých, příp. těch, které už v průběhu mletí prošly zpevněním.

Plastická deformace

Během mletí v materiálu dochází ke vzniku velkého množství dislokací, jejichž vzájemné interakce přispívají k *dislokačnímu (deformačnímu) zpevnění*. Současně dochází ke zmenšení velikosti zrn a zvětšení celkové plochy jejich hranic, které slouží jako efektivní překážka pohybu dislokací. Toto *zpevnění hranicemi zrn* vyjadřuje Hallův-Petchův vztah [13, 14]

$$\sigma_{YS} = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}, \quad (1.2)$$

kde σ_{YS} je výsledná mez kluzu, σ_0 třecí napětí (minimální napětí nutné k uvedení dislokace do pohybu), k materiálová konstanta a d střední velikost zrn.

Možný způsob, jakým dochází během mletí ke zjemňování struktury, byl popsán v [15]. Skládá se ze tří částí: 1) ukládání deformace do skluzových pásů s vysokou hustotou dislokací, 2) změny těchto pásů na nízkoúhlové hranice zrn a 3) vývoji náhodné orientace těchto zrn. Tímto způsobem je možné dosáhnout u široké palety materiálů velikosti krystalitů dokonce pod 25 nm [16], avšak za použití velmi dlouhých časů mletí (až 100 h).

Tyto vlastnosti umožňují přípravu *ultrajemnozrnných* (UFG, s velikostí zrna $d < 1 \mu\text{m}$) a *nanokrystalických* (NC, s velikostí zrna $d < 100 \text{ nm}$) materiálů a řadí mletí mezi metody intenzivní plastické deformace (*severe plastic deformation*, SPD). Mezi tyto metody dále patří např. protlačování lomeným kanálem (*equal-channel angular pressing*, ECAP) či torze za vysokého tlaku (*high pressure torsion*, HPT) [17]. Obě posledně jmenované se uplatňují při zpracování objemových materiálů.

Mechanismus zjemňování částic

Na počátku mletí mají nedeformované nezpevněné částice spíše tendenci ke vzájemnému svařování a růstu. Postupně dojde k jejich deformačnímu zpevnění, zkřehnutí a opětovnému zmenšení [12]. Po určité době je pak dosaženo rovnovážného stavu mezi rychlostí svařování a fragmentace částic, jejich střední velikost dále zůstává zhruba konstantní a distribuce úzká, částice jsou přibližně rovnoosé [12]. Dalším faktorem ovlivňujícím tento proces je pak přidání povrchově aktivní látky (*process control agent*, PCA), která brání příliš silnému svařování, což vede ke zjemnění částic, příp. i vyšší výtěžnosti mletí.

Běžně se používá několik základních typů mlýnů [12]:

vibrační mlýn SPEX uzavřená nádobka s práškem a kuličkami se vysokou rychlostí (~ 1 kHz) třese; vhodný pro laboratorní přípravu malých množství (~ 10 g), vysoká energie a účinnost mletí,

planetární mlýn nádobky rotující kolem svislé osy na disku, který rotuje opačným směrem; k mletí dochází třením a nárazy mezi kuličkami a stěnami nádobek; větší množství prášku (~ 100 g), ale nižší energie a účinnost než vibrační mlýn,

atritor směs kuliček a prášku v nádobě je poháněna ponořenými lopatkami, k mletí dochází mezi nimi, kuličkami i stěnami; velká množství (až ~ 10 kg), střední účinnost a energie mletí.

Průmyslově používané mlýny s mírně odlišnou konstrukcí dokáží najednou produkovat až několikasetkilogramové dávky, nevýhodou je však nižší účinnost, a tedy delší časy mletí.

Kryogenní mlýn byl původně vyvinut pro mletí za pokojových teplot měkkých látek (např. biologické vzorky, pružná vlákna, . . .), které po ochlazení pod teplotu skelného přechodu křehnou. Jedno z prvních mletí kovů tímto typem mlýna provedl M. Luton v roce 1988 s hliníkem v kapalném dusíku (LN) [18]. Kromě změn mikrostruktury zřejmě přispěly ke zpevnění materiálu také rozptýlené drobné částice nitridu AlN.

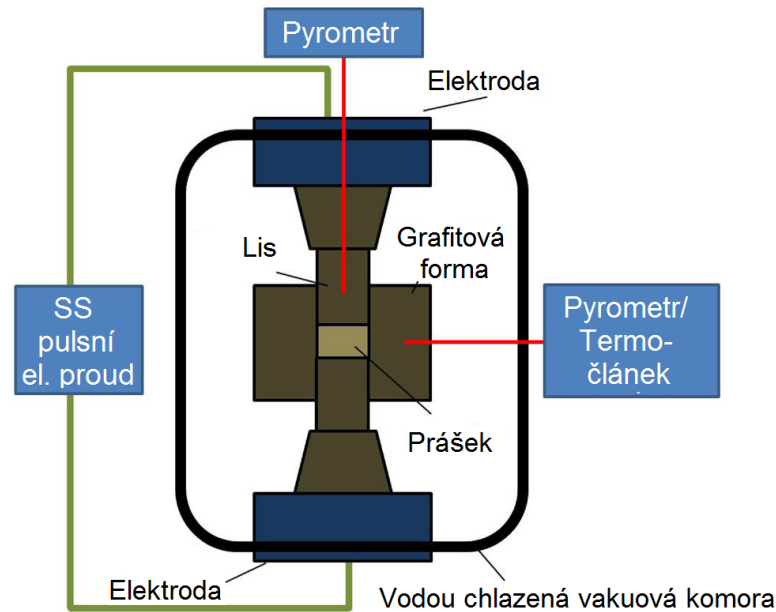
Při mletí za dusíkových teplot bylo pozorováno významné zkrácení časů potřebných pro dosažení dostatečně malé velikosti zrn (např. [19, 20]). Za to je podle [12, 21] zodpovědné zejména významné zpomalení růstu zrn a zotavovacích procesů.

Kulové mletí je umožňuje nejen výrobu jemnozrnných materiálů, ale nabízí také možnost přípravy slitin mechanickým legováním (*mechanical alloying*) [12]. Směs prášků prvků (i běžně neslévatelných) je v požadovaném poměru vsypána do mlýna, kde dojde k rozmíchání a opakovanou fragmentací a svařováním ke vzniku částic prášku s požadovaným složením. Kompaktizací a dalším tepelným zpracováním lze dosáhnout cílové mikrostruktury.

V posledních letech bylo kryogenním mletím připraveno již značně široké spektrum materiálů, např. Al [22], Al-Mg [23, 24], Al-Mg-Sc [21], Al-Zn-Mg-Cu [25], Zn-Al [20], Fe-Al [26], Ni-Cr (Inconel 625) [19] a další (viz např. přehledovou práci [27]), u nichž bylo dosaženo velikosti zrn blízké teoretické minimální hodnotě podle modelu [28, 29] v řádu hodin.

1.2.3 Sintrování elektrickým proudem

Anglicky *Spark Plasma Sintering* (příp. též *Field Assisted Sintering Technology*) (zkr. SPS, příp. FAST). Jedná se o metodu kompaktizace práškových vzorků sintrováním za působení vnějšího tlaku, kdy je vzorek ohříván Jouleovým teplem vzniklým při průchodu pulsního elektrického proudu (1–10 kA). Základní schéma je na obr. 1.4. Prášek je vsypán do válcové grafitové formy, umístěn do lisu a uzavřen do evakuované nádoby. Ohřev probíhá současně se zatěžováním. Po dokončení sintrování a vypnutí proudu dojde k rychlému ochlazení vzorku. Průmyslová zařízení v současnosti umožňují vyrobit vzorky o průměru až 400 mm.



Obrázek 1.4: Schéma zařízení pro SPS/FAST. Převzato z [30].

Mezi další používané metody vhodné ke kompaktizaci prášků patří např. tyto:

lisování za horka (*hot pressing*, HP) aparatura je podobná jako pro SPS, ale k ohřevu dochází zvnějšku pomocí indukčních cívek,

isostatické lisování za horka (*hot isostatic pressing*, HIP) prášek není stlačován jednoosou v hydraulickém lisu, ale ve všech směrech prostřednictvím pracovního plynu, který se při zahřívání rozpíná v tlakové nádobě,

kvaziisostatické kování (*quasi-isostatic forging*, QIF) předeříváný vzorek je umístěn do nádoby s keramickými částicemi, které přenášejí tlak z hydraulického lisu.

Hlavní rozdíl mezi těmito metodami a SPS je způsob ohřevu vzorku. Výše uvedené metody používají ohřev zvnějšku, zatímco při SPS dochází k ohřívání uvnitř, zejména na místech dotyku částic prášku (kde je velká plošná hustota proudu), tedy na místě žádoucím pro průběh difuze [30]. To spolu s vyššími rychlostmi ohřevu (až $1000 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ [30]) umožňuje zkrátit celý proces na řádově minuty až desítky minut při dosažení téměř 100% hustoty (pro HP jsou typickým řádem hodiny).

SPS titanu a jeho slitin

Podle [31] začíná pro titan vlastní proces sintrování při teplotě okolo 480 °C nezávisle na použitém tlaku. Hustoty > 99 % bylo dosaženo při teplotě 730 °C a tlaku 100 MPa. Nad teplotou 900 °C se pak výrazně zrychluje růst zrn. Výhodou oproti metodě QIF je také nižší obsah nečistot. [31] Ukazuje se také, že při sintrování slitin (např. Ti-6Al-4V; výchozím materiálem byla směs prášků Ti a 40V-60Al) je SPS vhodnější k dosažení homogenní mikrostruktury a složení než HP, pravděpodobně díky lokálnímu zvýšení teploty podporujícímu difuzi [31].

1.3 Kryogenní mletí a kompaktizace titanu a jeho slitin

Kryogennímu mletí komerčně čistého Ti bylo v poslední době věnováno několik prací, zabývajících se vlastnostmi prášků a vývojem jejich tvaru během mletí [32], mikrostrukturou [32]–[33], tepelnou stabilitou [34] a mechanickými vlastnostmi po kompaktizaci metodami QIF [35, 36, 33] a SPS [37, 33].

V práci [32] byl pozorován vývoj velikosti a tvaru částic v závislosti na době mletí v LN. Velikost klesala i s rostoucím poměrem hmotnosti kuliček a prášku (*ball-to-powder ratio*, BPR). Velikost krystalitů určená pomocí rentgenové difrakce se pohybovala v rozmezí 16–20 nm [32, 34, 36].

Někteří autoři dále upozorňují na problém kontaminace vzdušným kyslíkem a dusíkem (ze vzduchu a chladicího média), příp. Fe a C (ocelová nádoba a kuličky). Kontaminace je však nižší než při použití mlýnu SPEX [32].

V [34] Byl vyšetřován také stav mikrostruktury mletého materiálu (LN) po žíhání (2 min, 60 min) za různých teplot. Pro nižší teploty do cca 400 °C došlo k výraznému růstu krystalitů (z 21 nm až na 80 nm), v oblasti 400–450 °C došlo k rekrystalizaci a zmenšení krystalitů až na 15 nm. Pro vyšší teploty k jejich růstu sice došlo, avšak pomaleji než při nižších teplotách.

V nedávných pracích [36, 37, 33] byly dále zkoumány možnosti zlepšení mechanických vlastností (zejm. tvárnosti) pomocí vytvoření bimodální struktury smícháním mletého (ultrajemnozrného) a nemletého (hrubozrného) prášku. Při použití LAr místo LN byla nepřekvapivě pozorována nižší kontaminace dusíkem. V [36] bylo dosaženo až $\sigma_{UTS} = 902$ MPa při maximálním prodloužení 27,5 %. Vlivem parametrů sintrování na mechanické vlastnosti se zabývala práce [37], vzorky sintrované při vyšším tlaku a teplotě, pomalejším ohřevu a po kratší dobu vykazovaly lepší mechanické vlastnosti. Ve srovnání se vzorky připravenými metodou QIF měly nižší pevnost, avšak vyšší tvárnost. Studium vlivu různých poměrů ultrajemnozrného a hrubozrného prášku, spolu se srovnáním mletí v LAr a LN, se věnovala práce [33]. Se zvyšujícím se podílem ultrajemnozrného prášku (mletého v LAr) oproti hrubozrnému se mírně zvyšovala pevnost a snižovala tažnost, zatímco směs ultrajemnozrných prášků mletých v LAr i LN dosahovala vysokých hodnot meze kluzu (přes 2 GPa), ovšem za cenu značné křehkosti.

Obdobných výsledků bylo dosaženo i při experimentech s bimodální strukturou u slitiny Ti-6Al-4V [38, 39].

Kapitola 2

Experimentální metody

2.1 Příprava materiálu

Titanový prášek byl dodán firmou TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG. K jeho výrobě byla použita metoda *EIGA*, jejich chemické složení je uvedeno v tab. 2.1.

Tabulka 2.1: Chemické složení výchozího prášku (Ti do 100 %). Údaje podle výrobce, v závorkách uvedeny přípustné hodnoty podle normy ASTM B 861.

	Ti	N	C	H	Fe	O
	[hm.%]	[hm.%]	[hm.%]	[hm.%]	[hm.%]	[hm.%]
Ti Grade 2	bal.	0,004 (< 0,03)	0,006 (< 0,08)	0,001 (< 0,015)	0,08 (< 0,30)	0,14 (< 0,25)

2.1.1 Kryogenní mletí

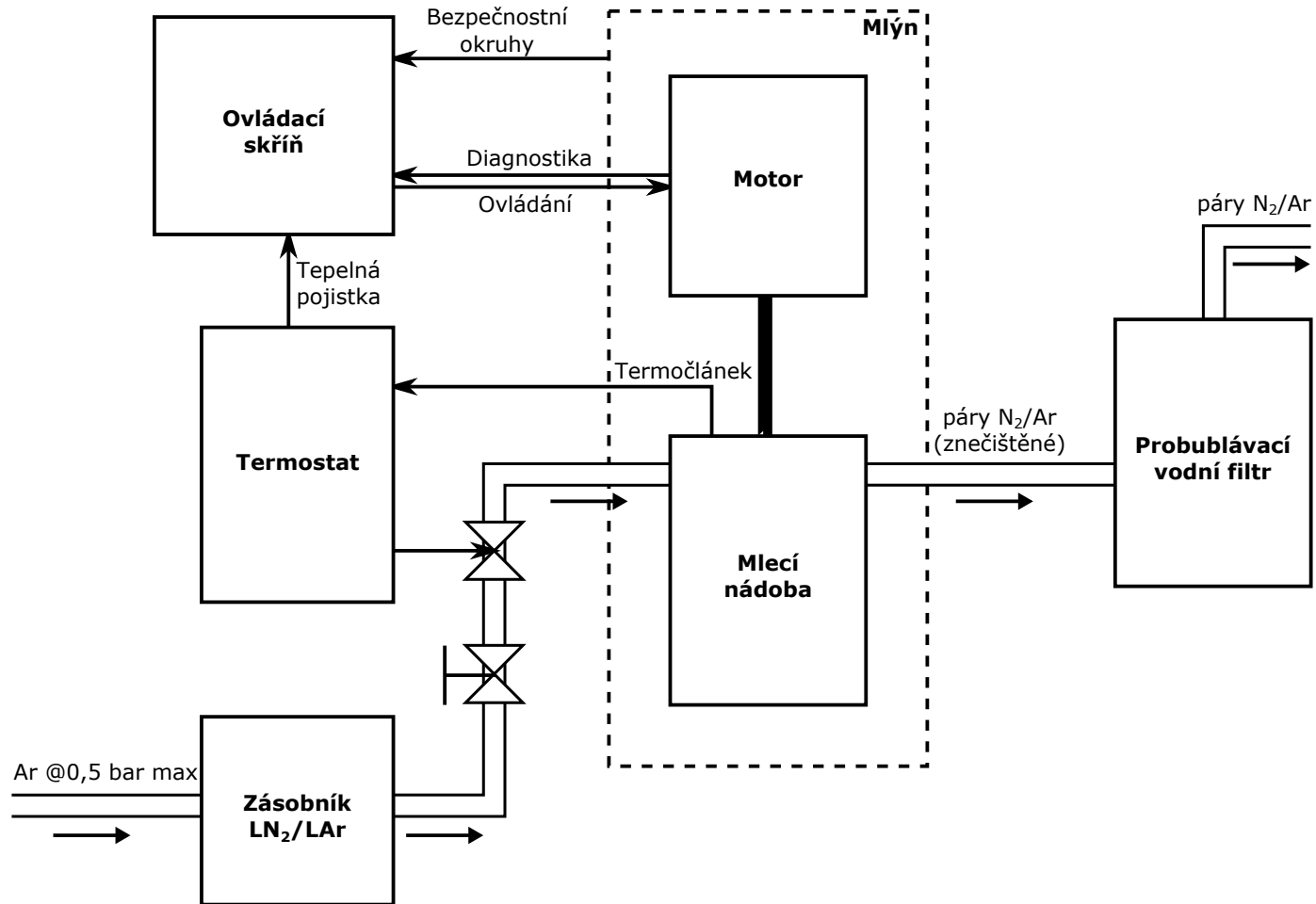
Pro přípravu materiálu byl použit mlýn Union Process 01-HD typu *attritor*. Mletí probíhalo v nádobě z nerezové oceli o objemu 1400 cm³. Přehledové schéma je na obr. 2.1. Mlýn umožňuje regulaci otáček v rozsahu 71–705 ot/min.

Mlecí médium

Běžně se používají kuličky z různých materiálů (kovy, sklo, keramika, plast) o různých průměrech, podle požadovaných vlastností. V této práci byly použity kuličky o průměru 6,35 mm (1/4 in) z následujících materiálů:

nerezová ocel 440C (ozn. SS) hustota 7,8g/cm³, dávka 3,5 kg; po problémech se silnými vibracemi a velkou spotřebou chladicího média snížena na 2,8 kg (při zachování BPR)

karbid wolframu v Co matrici (ozn. WC) hustota 15,6g/cm³, dávka 7 kg (stejný objem jako 3,5 kg SS); vysoká hustota WC je důvodem dvojnásobného BPR v tab. 2.3.



Obrázek 2.1: Blokové schéma mlýna při mletí za nízkých teplot

Chlazení

Chlazení je realizováno pomocí kapalného dusíku (LN) a argonu (LAr) přímo v nádobě s kuličkami a práškem, jedná se tedy o „mokré“ mletí. V zásobní Dewarově nádobě je udržován mírný přetlak $\approx 0,5$ bar (hnacím plynem je argon 6.0). Řídicí ventil mezi zásobníkem a nádobou je ovládán pomocí termočlánku umístěného přímo v nádobě a termostatu. Odváděné páry jsou zbaveny mechanických nečistot v probublávacím vodním filtru. Mlým byl v průběhu používání také doplněn o kontrolní okruh, který zastaví mletí při přílišném zvýšení teploty (např. přerušení přívodu LN/LAr). Schéma na obr. 2.1.

Tabulka 2.2: Přehled vlastností chladicích kapalin. t_b bod varu za normálního tlaku, ρ hustota kapaliny při t_b , l_b skupenské teplo varu (na jednotkový objem kapaliny), S spotřeba při mletí. Vysoká spotřeba LN 15 l/h pouze při použití WC kuliček.

	t_b [°C]	ρ [10 ³ kg/m ³]	l_b [kJ/l]	S [l/h]
LN	-196	0,808	160	5–15
LAr	-186	1,395	228	3,6–6

Spotřeba chladicí kapaliny závisí zejména na rychlosti mletí, hmotnosti náplně (zejm. kuliček) a čistotě (resp. drsnosti) kuliček a vnitřního povrchu nádoby. Kromě průběžného dochlazování třeba počítat s počátečním prochlazením celého zařízení (LN cca 5 l, LAr cca 4 l). Vysoká spotřeba LN je také důvodem kratší doby mletí při použití WC kuliček, zamýšleny byly 4 h (viz tab. 2.3).

Ztráty

Během mletí dochází ke ztrátám v zásadě dvojitým způsobem:

1. Při prvotním prochlazování nádoby dochází k intenzivnímu vypařování LN/LAr. Vzniknou cca 3–4 m³ plynu, který s sebou i přes filtraci odnese část prášku (nádobu nemůže být z principu utěsněná). Tyto ztráty se pohybují okolo 5–20 %.
2. Ke svařování (viz 1.2.2) dochází nejen vzájemně mezi částicemi, ale i mezi částicemi a nádobou, kuličkami a lopatkami. Svařování lze výrazně ovlivnit (potlačit i zesílit) rychlostí a trváním mletí, použitou chladicí kapalinou a (ne)použitím PCA (viz níže). Při mletí ozn. jako 8/700-SS-Ar (tab. 2.3) dosahovaly celkové ztráty až 90 %, zejména kvůli svařování.

Z výše uvedených důvodů je tedy třeba uvedené hodnoty BPR považovat za velmi orientační.

Kyselina stearová jako PCA

Kvůli potlačení svařování a snížení souvisejících ztrát byla jako povrchově aktivní látka použita kyselina stearová ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, SA), která vytvoří na

Tabulka 2.3: Seznam provedených mletí s přehledem parametrů.

vzorek	chlazení	kuličky	BPR	délka [h:min]	rychlost [ot/min]	SA [g]
4/700-SS-N	LN	SS	16	4	700	—
3/650-WC-N	LN	WC	31	3:15	650	—
4/700-SS-Ar	LAr	SS	16	4	700	—
8/700-SS-Ar	LAr	SS	16	8	700	—
4/700-SS-Ar+SA	LAr	SS	16	4	700	15
4/350-SS-Ar+SA	LAr	SS	16	4	350	15
8/350-SS-Ar+SA	LAr	SS	16	8	350	15
8/700-SS-Ar+SA	LAr	SS	16	8	700	15
4/350-SS/31-Ar+SA	LAr	SS	31	4	350	7,5



Obrázek 2.2: Efekt použití kyseliny stearové: vlevo čistá kulička po mletí s SA, vpravo pokrytá vrstvou Ti po mletí bez SA.

povrchu částic vrstvu zabraňující jejich vzájemnému svařování částic [12, 36, 40]. Efekt použití je ilustrován na obr. 2.2.

Kyselina stearová (SA) je za vyšších teplot nestabilní a rozkládá se. Aby nedocházelo ke kontaminaci materiálu a znečištění sintrovací aparatury, je před dalším krokem třeba odstranit maximální možné množství. Jako úspěšné se ukázalo opakované promývání organickým rozpouštědlem (acetone) a následná filtrace této suspenze. SA, pokrývající převážně povrch částic, je rozpuštěna a odfiltrována. Nakonec je zbylé rozpouštědlo vysušeno ve vakuu.

Ještě lepších výsledků bylo dosaženo při použití kombinace ethanolu a ultrazvukového čištění po dobu 10 min (není již obsaženo v této práci). Jde zřejmě o kombinaci lepší rozpustnosti SA v ethanolu, zvýšení teploty a lepšího rozpouštění díky použití ultrazvuku.

2.1.2 SPS

Sintrování probíhalo na TU Bergakademie Freiberg v peci typu HPD 25 výrobce FCT Systeme GmbH za použití grafitové formy. Hmotnost jedné dávky je cca 9 g, výsledným produktem byla tableta o průměru 20 mm a výšce přibližně 6 mm.

Samotný proces sintrování probíhá v několika krocích:

1. ohřev na 600 °C rychlostí 100 K/min,
2. zvýšení tlaku pístu na 80 MPa (1 min, konstantní teplota 600 °C),
3. ohřev na 750 °C rychlostí 100 K/min,
4. 3 min vlastní sinterování při 750 °C,
5. rychlé ochlazení vodou (rychlost chlazení nebyla kontrolována, do 600 °C cca 200 K/min, poté pomaleji).

2.2 Metody experimentální charakterizace

2.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie byla použita pro mikrostrukturní pozorování vyhodnocení velikosti a morfologie částic. Vzhledem k velikosti částic by sice bylo možné použít i světelný mikroskop, ale pomocí SEM lze pořídit kontrastnější snímky, což usnadňuje následné automatizované vyhodnocování, a současně provést např. EDX analýzu.

Ke snímkování byl použit mikroskop FEI Quanta 200F s autoemisním zdrojem elektronů (FEG). Elektrony jsou urychleny vysokým napětím (použito 20 kV) a zaostřeny soustavou elektromagnetických čoček na jeden bod vzorku. Pomocí vychylovacích cívek je tímto svazkem skenována vybraná část povrchu vzorku, odtud název *skenovací* (též *rastrovací*) elektronová mikroskopie. Interakcí dopadajících elektronů s materiálem vzniká několik druhů signálu, které je možno detekovat:

Sekundární elektrony (SE) jsou nízkenergetické ($\sim 10\text{--}100\text{ eV}$) elektrony vyražené z elektronového obalu atomů vzorku. Pocházejí z nejmenší hloubky a poskytují informace především o topografii povrchu.

Zpětně odražené elektrony (BSE) jsou (témeř) elasticky rozptýlené elektrony původního svazku. Intenzita signálu roste s rostoucím nábojem, resp. protonovým číslem rozptylujícího jádra (*kompoziční kontrast*) a je závislá na orientaci zrna (*channeling kontrast*).

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) zkoumá spektrum charakteristického rentgenového záření emitovaného při přeskocích v elektronovém obalu atomů vzorku, kdy elektrony z vyšších hladin zaplňují díry po elektronech vyražených z nižších hladin. Z polohy a intenzity spektrálních čar je možné určit kvalitativně i kvantitativně prvkové složení vzorku.

Pro pozorování v SEM byly práškové vzorky rozmíchány ve vodivé pryskyřici PolyFast a zaláty v zalévacím lisu. Tyto vzorky byly následně broušeny a leštěny postupně SiC brusnými papíry (do zrnitosti 4000), diamantovou suspenzí 3 μm a roztokem o složení 86,2 % OP-S suspenze 13,3 % H_2O_2 , 0,3 % HNO_3 a 0,2 % HF.

2.2.2 Mikrotvrдость

K měření mikrotvrđosti byl použit automatický mikrotvrđoměr Qness 10A s vyhodnocovacím programem Qpix. Zkouška tvrdosti podle Vickerse se provádí vtlačením diamantového hrotu do studovaného materiálu konstantní silou po dobu 10 s a následným měřením velikosti vpichu. Hrot má tvar jehlanu s vrcholovým úhlem mezi stěnami 136° , parametrem velikosti vpichu je průměr dělek jeho úhlopříček d . Plochu vpichu A je pak možné určit podle vzorce

$$A = \frac{d^2}{2 \sin(136^\circ/2)} \approx \frac{d^2}{1,8544}. \quad (2.1)$$

Tvrđost podle Vickerse HV je pak definována vztahem

$$\text{HV} = \frac{F}{A} \approx \frac{1,8544F}{d^2}, \quad (2.2)$$

kde F je aplikovaná tíha (v kilogramech) a d úhlopříčka (v milimetrech).

Pro měření mikrotvrđosti byly uříznuty plátky o tloušťce cca 2 mm a naleštěny pomocí brusných papírů a suspenze Al_2O_3 . Pro každý vzorek bylo naměřeno 20 vpichů použitou silou odpovídající tíze 0,5 kg.

2.2.3 Tlakové zkoušky

Vzorky pro tlakové zkoušky mají tvar kvádrů s podstavou $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, výška je cca 5,5 mm (podle výšky výchozí sintrované tablety). Vzorky byly zatěžovány ve stejném směru jako v průběhu SPS.

Tlakové zkoušky byly prováděny na univerzálním zařízení Instron 5882, které umožňuje dělat tlakové i tahové zkoušky za různých podmínek. Pro studovaný materiál byla zvolena konstantní rychlost deformace 10^{-4} s^{-1} . Na styčné plochy bylo nanášeno grafitové plastické mazivo s úmyslem snížit tření a zabránit soudkovatění. Při zpracování byla provedena korekce na vlastní deformaci aparatury.

V technické praxi se pro vyhodnocování používá zpravidla *smluvní napětí* (*engineering stress*) σ_E v závislosti na *poměrném prodloužení* (*engineering strain*) e :

$$\sigma_E = \frac{F}{S_0} \quad (2.3)$$

$$e = \frac{l - l_0}{l_0}. \quad (2.4)$$

Zde F je působící síla, S_0 počáteční průřez a l resp. l_0 aktuální resp. počáteční délka vzorku. Tato deformační křivka však neuvažuje změnu průřezu a délky vzorku v průběhu měření. Zvláště pro velké deformace je vhodnější použít křivku *skutečného napětí* (*true stress*) σ_T v závislosti na *skutečném prodloužení* (*true strain*) ϵ , které lze (za předpokladu dokonale plastické deformace) určit ze vztahů

$$\sigma_T = \sigma_E(1 + e) \quad (2.5)$$

$$\epsilon_T = \ln(1 + e). \quad (2.6)$$

Významnými charakteristikami materiálů určovanými z deformační křivky jsou *mez kluzu* (*yield strength*) $\sigma_{0,2}$, která, nemá-li materiál ostrou mez kluzu, je dohodou stanovena jako napětí potřebné k plastické deformaci 0,2%, a *mez pevnosti* (*ultimate strength*) σ_{\max} jako maximální dosažené napětí během deformační zkoušky.

Kapitola 3

Výsledky a diskuze

3.1 Velikost a morfologie částic

Zalité prášky byly analyzovány na výbrusu pomocí kontrastních BSE snímků s malým zvětšením. Uvedené velikosti jsou tedy pouze zdánlivými velikostmi částic na tomto řezu. Lze je však použít pro vzájemné srovnání prášků. Pro zpracování byl použit program ImageJ.

Částice byly charakterizovány pomocí tří veličin:

ekvivalentní průměr průměr kruhu o stejném plošném obsahu S jako daná částice

$$d_{\text{eqv}} = \sqrt{\frac{4S}{\pi}}, \quad (3.1)$$

kruhovitost v rozsahu 0–1, kde 1 odpovídá dokonalému kruhu, 0 nekonečně protaženému objektu; vypočítá se z plochy S a obvodu o

$$C = 4\pi \frac{S}{o^2}, \quad (3.2)$$

protazení poměr největšího f_{max} a nejmenšího f_{min} průmětu částice

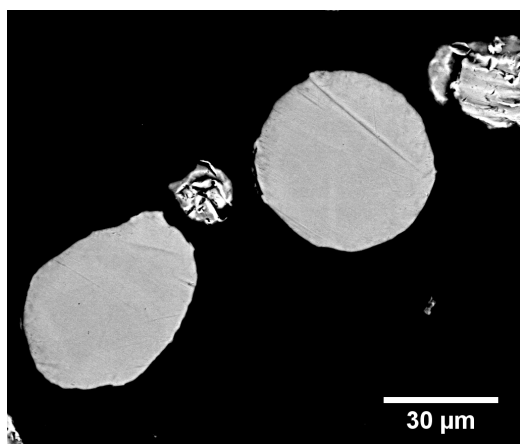
$$E = \frac{f_{\text{max}}}{f_{\text{min}}}. \quad (3.3)$$

Z distribucí těchto tří veličin byly vytvořeny histogramy (obr. 3.2–3.4), kde na svislé ose je relativní plocha (normovaná celkovou plochou všech částic). V případě logaritmického binování (grafy ekv. průměru a protažení) byla výška binů korigována na různou šířku. Do statistického zpracování nebyly zahrnuty částice s $d_{\text{eqv}} < 3 \mu\text{m}$, neboť je obtížné je odlišit od nečistot a šumu.

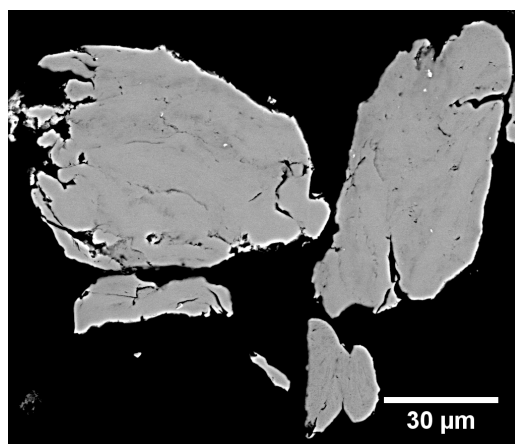
Použití relativní plochy místo frekvence pro vyhodnocování potlačuje vliv velmi malých částic, které ve výsledném materiálu zaujímají jen zlomkový objem a u kterých je leckdy obtížné rozlišit, zda se jedná o částici prášku nebo o nečistotu.

Pro určení střední hodnoty a směrodatné odchylky velikosti částic byla experimentálními daty fitována logaritmicko-normální distribuce, z jejíž parametrů byly tyto hodnoty vypočítány (tab. 3.1).

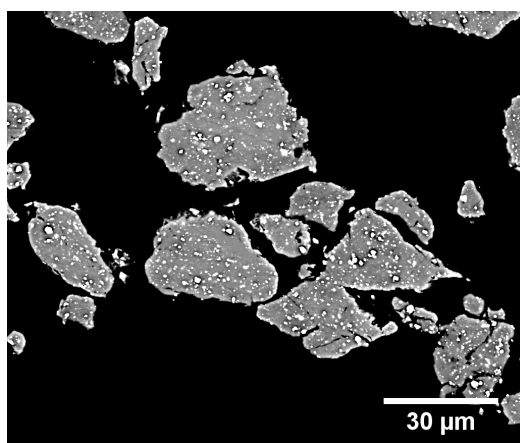
Detailní obrázky typických částic po jednotlivých mletích je možné vidět na obr. 3.1a–3.1j.



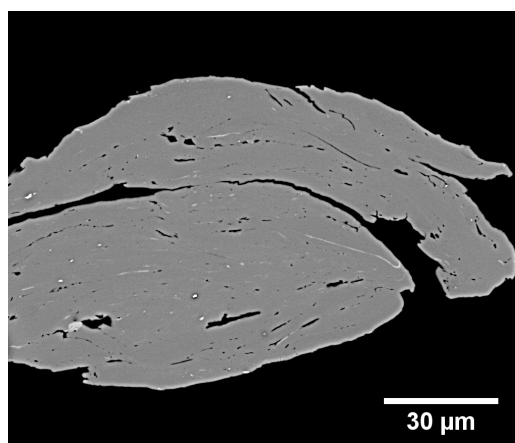
(a) výchozí prášek; téměř dokonale kulovité částice



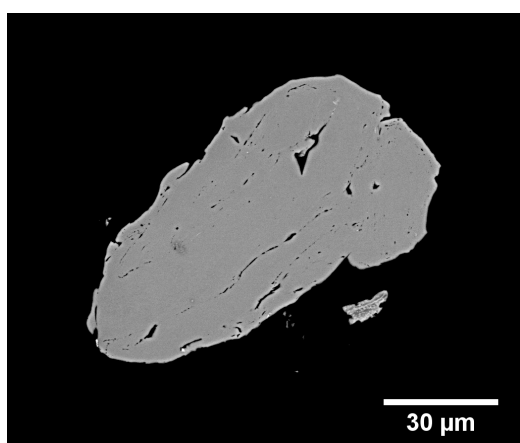
(b) 4 h, 700 ot/min, SS, LN; středně velké částice, na okrajích praskliny



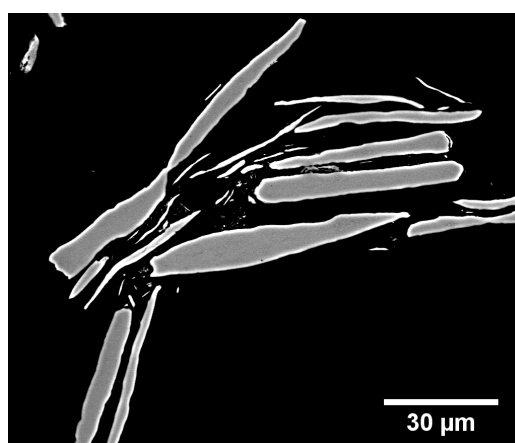
(c) 3:15 h, 650 ot/min, WC, LN; středně velké částice, uvnitř úlomky WC



(d) 4 h, 700 ot/min, SS, LAr; velké částice s vrstevnatou strukturou

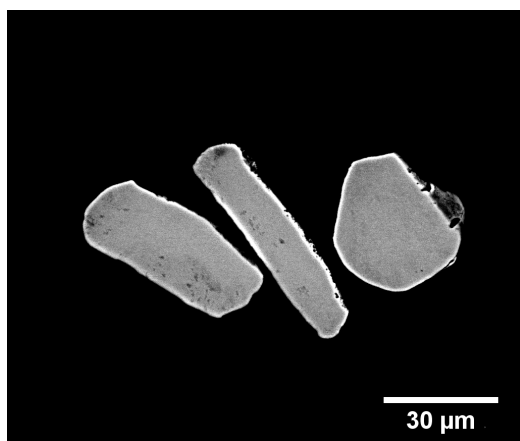


(e) 8 h, 700 ot/min, SS, LAr; velké částice s vrstevnatou strukturou

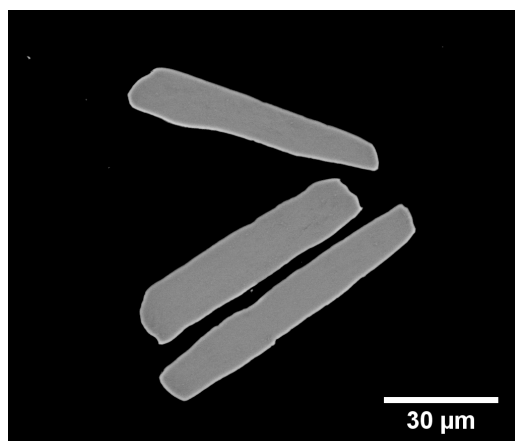


(f) 4 h, 700 ot/min, SS, LAr + SA; malé, silně zploštělé částice

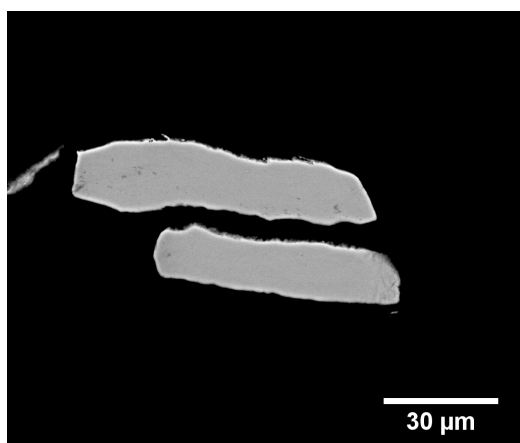
Obrázek 3.1: Typické velikosti a tvary částic (SEM)



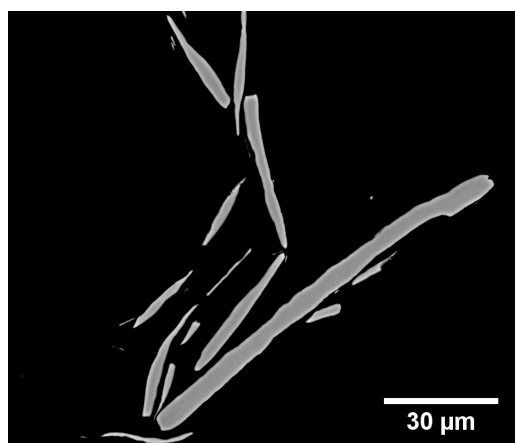
(g) 4 h, 350 ot/min, SS, LAr + SA; malé, mírně zploštělé částice



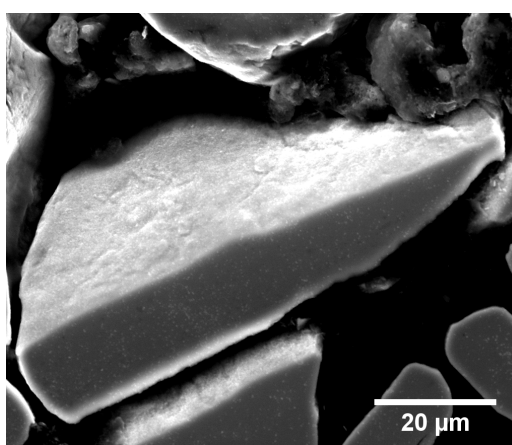
(h) 8 h, 350 ot/min, SS, LAr + SA; malé, středně zploštělé částice



(i) 4 h, 350 ot/min, SS/31 BPR, LAr + SA; malé, středně zploštělé částice



(j) 8 h, 700 ot/min, SS, LAr + SA; malé, silně zploštělé částice



(k) skutečný tvar zploštělé deformované částice

Obrázek 3.1: Typické velikosti a tvary částic (SEM)

Jak již bylo popsáno v části 1.2.2, velikost a tvar částic po mletí závisí na intenzitě *fragmentace*, *svařování* a *plastické deformace*. Z naměřených dat (tab. 3.1 a obr. 3.2) lze vidět, že střední velikost částic se po mletí výrazněji snížila pouze v jediném případě – 8/700-SS-Ar+SA. V LAr bez SA se dokonce výrazně zvýšila, v LN došlo zejména k rozšíření distribuce. Při mletí v LAr při 350 ot/min zůstala distribuce prakticky nezměněna ve srovnání s výchozím práškem. Zejména z obr. 3.1a–3.1j je však patrné, že došlo k výrazné změně tvaru původně kulovitých částic (obr. 3.1a). Dále budeme diskutovat vliv jednotlivých parametrů (jejich souhrn lze nalézt v tab. 2.3).

Vliv chladicí kapaliny

Tento efekt můžeme pozorovat při srovnání vzorků 4/700-SS-N (● —) a 4/700-SS-Ar (▼ —). Při mletí v LN dochází k silné kontaminaci intersticiálním N (viz obr. 3.6b), který značně zvyšuje tvrdost a křehkost [7], křehké částice jsou pak snadněji fragmentovány (jako důsledek křehkosti lze pozorovat praskliny na jejich okrajích). Tento mechanismus není při použití LAr přítomen, materiál je tvárný a svařování převládá. Částice jsou nejprve plasticky deformovány do zploštělých tvarů (viz obr. 3.1f a dále), které jsou svařovány k sobě. To se na řezu (obr. 3.1d a 3.1e) projeví vrstevnatou strukturou s řetízky pórů v místech, kde nedošlo k dokonalému spojení.

Vliv SA

Použití kyseliny stearové má na průběh mletí a výslednou podobu částic značný vliv. Rozdíl lze ilustrovat na vzorcích 4/700-SS-Ar (▼ —) a 4/700-SS-Ar+SA (◀ —). Při jinak identických podmínkách mletí bylo při použití SA dosaženo přibližně čtvrtinové střední velikosti částic (tab. 3.1). Názorné je pak zejména srovnání obr. 3.1d a 3.1f.

Mletí v LAr probíhá stejně, jako bylo popsáno výše, ale SA téměř úplně potlačí svařování deformovaných částic dohromady. Velikost tedy zůstává zhruba stejná nebo klesá, v závislosti na ostatních parametrech, zejm. rychlosti mletí (viz obr. 3.2). Částice jsou deformovány jednotlivě, mají tvar destiček (obr. 3.1k) a na řezu se jeví podlouhlé (obr. 3.4, obr. 3.1f a dále).

Vliv rychlosti mletí

Rozdíl mezi mletím při 700 ot/min a 350 ot/min lze nejlépe vidět na obr. 3.2. Zatímco při 350 ot/min se šířka ani poloha distribuce velikostí oproti výchozímu stavu (■ —) nezměnila, při 700 ot/min již ano. Při nižších rychlostech zřejmě není energie nárazu dvou kuliček dostatečná k fragmentaci částice, dochází tedy pouze k její plastické deformaci. Z obr. 3.3 a obr. 3.1f–3.1j lze též vidět větší deformaci částic při vyšších rychlostech.

Vliv doby mletí

S rostoucí dobou mletí dochází k postupnému deformačnímu zpevnění částic a fragmentaci. Tento proces lze dobře ilustrovat na vzorcích 4/700-SS-Ar+SA (◀ —) a 8/700-SS-Ar+SA (★ ---) na obr. 3.2, kde se se vzrůstající dobou mletí

zvyšuje podíl jemné frakce částic. Z obr. 3.3 a 3.4 lze také vyčíst, že částice jsou protaženější (resp. plošší).

U vzorků mletých při 350 ot/min (4/700-SS-Ar+SA (▶ —) a 8/700-SS-Ar+SA (◊ ---)) nepozorujeme změnu velikosti (viz výše), pouze plošší tvar (obr. 3.3 a 3.4).

Tento vývoj tvaru a velikosti částic s časem mletí je ve shodě s [12]. Indikátorem dosažení rovnovážné velikosti jsou rovnoosé částice s úzkou distribucí velikostí, mezistádiem pak velké zploštělé částice. Délka mletí je tedy dosud nedostatečná a jejím prodloužením by bylo lze dosáhnout ještě dalšího zjemnění prášku. Podobný vývoj pozoroval i Sun v [32] při mletí v LN, ovšem v kratších časech způsobených zkřehnutím materiálu (viz výše).

Vliv BPR

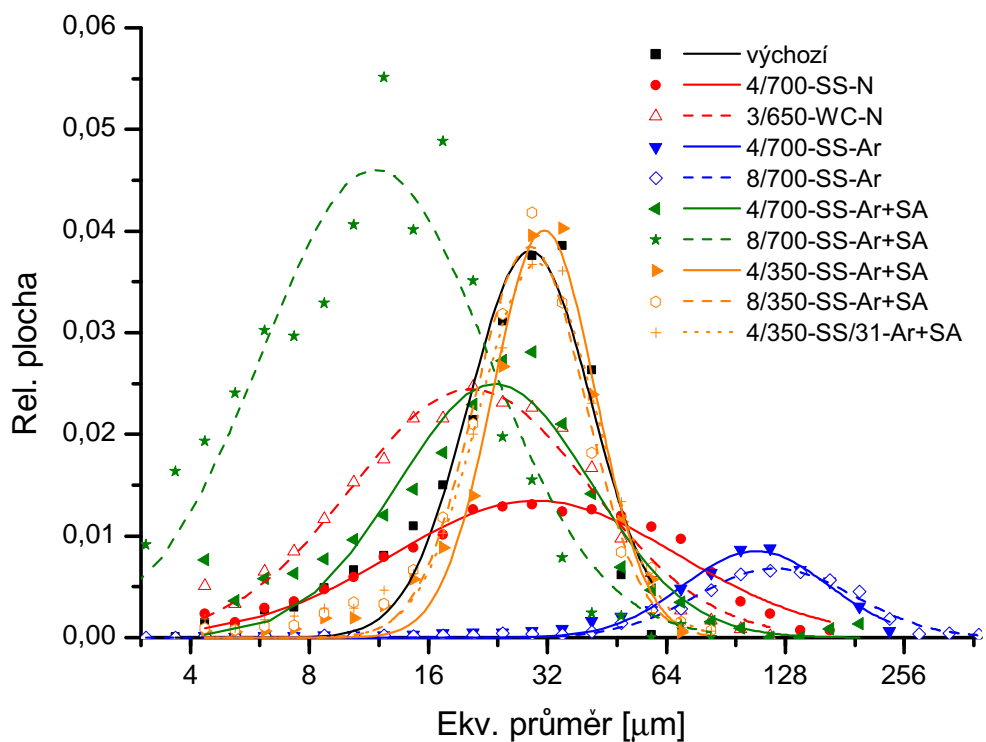
Změna BPR byla realizována dvěma způsoby: 1) použitím WC kuliček místo SS, 2) snížením množství prášku na polovinu.

Použití WC kuliček (3/650-WC-N (△ ---)) vede k menším částicím s užší distribucí velikostí než při mletí (4/700-SS-N (● —)), i přes kratší dobu a nižší rychlost mletí. Vysoká energie nárazů způsobuje silnější fragmentaci jednak sama o sobě, jednak nepřímo tím, že vede k vyšší kontaminaci dusíkem (viz obr. 3.6b) a dalšímu zkřehnutí materiálu.

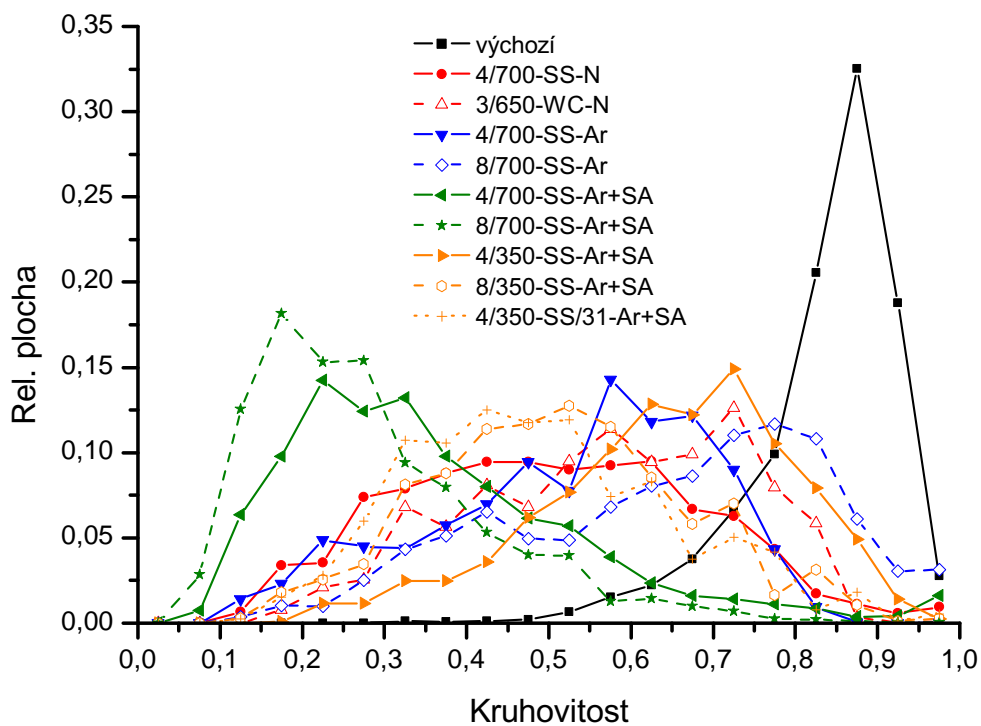
Ze srovnání vzorků 4/350-SS-Ar+SA (▶ —), 8/350-SS-Ar+SA (◊ ---) a 4/350-SS/31-Ar+SA (+) na obr. 3.3 a 3.4 vyplývá, že zdvojnásobení BPR má podobný efekt jako zdvojnásobení doby mletí. To si lze snadno představit tak, že při polovičním množství prášku prodělá za stejnou dobu částice zhruba dvojnásobný počet kolizí s kuličkami a tedy zhruba dvojnásobnou deformaci. Protože energie jedné srážky je však stále nízká, nedojde k rozbití částice a velikost zůstává zachována (viz tab. 3.1).

Tabulka 3.1: Střední velikost a směrodatná odchylka velikosti částic prášků (na řezu) vypočítaná z fitovaných logaritnicko-normálních distribucí (obr. 3.2).

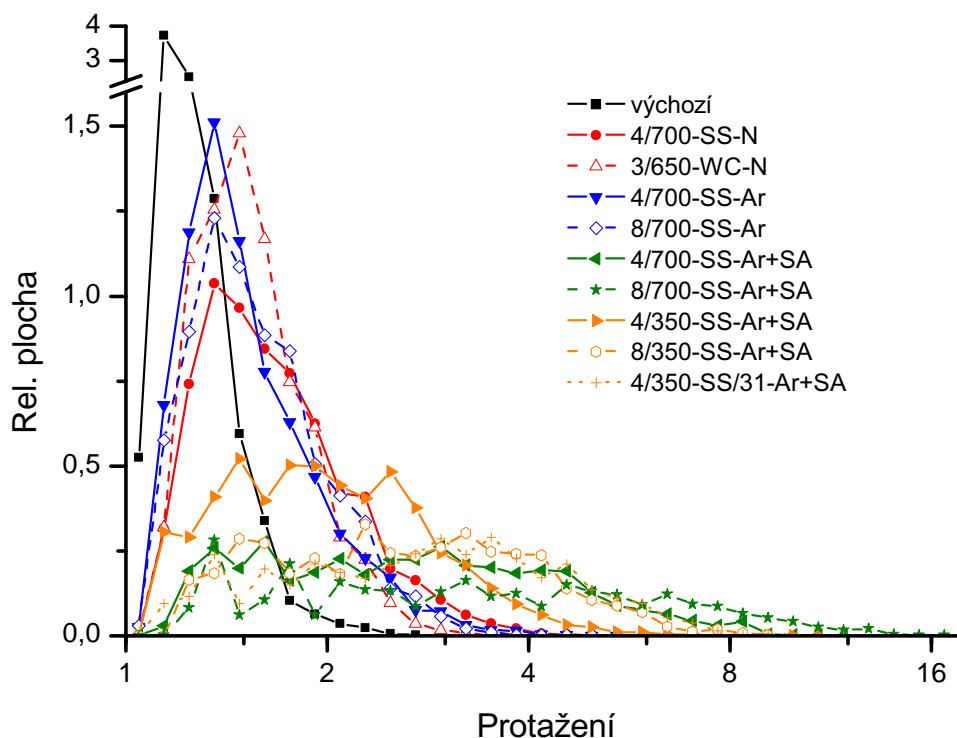
vzorek	d_{eqv} [μm]
■ — výchozí	35 ± 13
● — 4/700-SS-N	83 ± 83
△ --- 3/650-WC-N	42 ± 33
▼ — 4/700-SS-Ar	140 ± 62
◊ --- 8/700-SS-Ar	165 ± 80
◀ — 4/700-SS-Ar+SA	37 ± 24
★ --- 8/700-SS-Ar+SA	22 ± 17
▶ — 4/350-SS-Ar+SA	36 ± 11
◊ --- 8/350-SS-Ar+SA	34 ± 12
+ 4/350-SS/31-Ar+SA	36 ± 13



Obrázek 3.2: Distribuce velikostí částic. Černě výchozí stav, červeně mletí v LN, modře v LAr bez SA, zeleně v LAr, 700 ot/min s SA, oranžově v LAr, 350 ot/min s SA.



Obrázek 3.3: Distribuce kruhovitosti částic. Černě výchozí stav, červeně mletí v LN, modře v LAr bez SA, zeleně v LAr, 700 ot/min s SA, oranžově v LAr, 350 ot/min s SA.

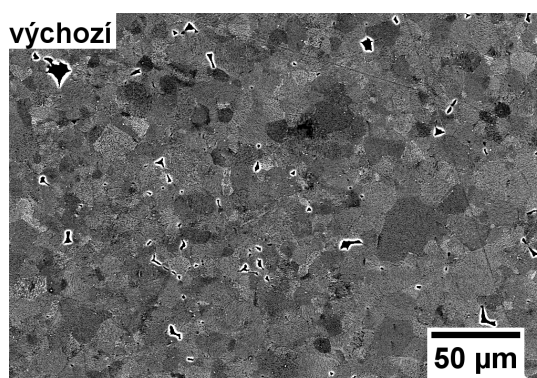


Obrázek 3.4: Distribuce protažení částic. Černě výchozí stav, červeně mletí v LN, modře v LAr bez SA, zeleně v LAr, 700 ot/min s SA, oranžově v LAr, 350 ot/min s SA.

3.2 Mikrostruktura

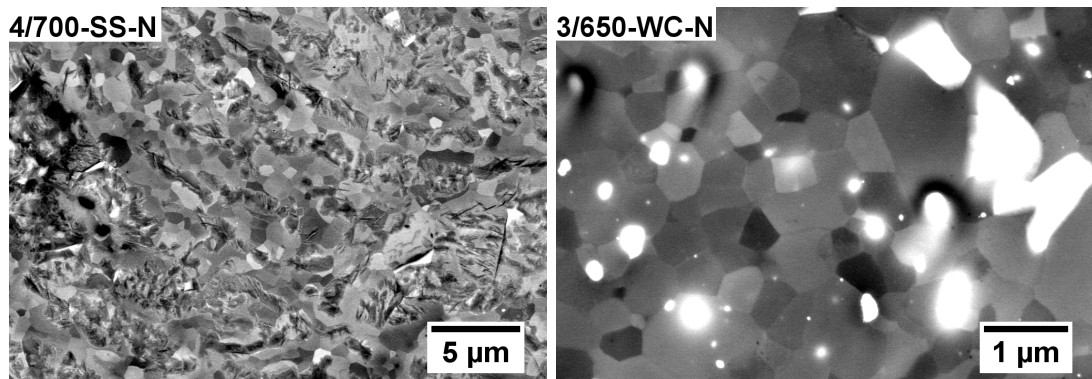
Mikrostrukturní pozorování byla provedena pomocí SEM na sintrovaných vzorcích výchozího prášku a prášků mletých v LN (obr. 3.5a–3.5c).

Na obr. 3.5b vidíme světlá zrna fáze β -Ti s vyšším obsahem Fe. Obdobně na obr. 3.5c velmi jasně svítí částice WC, které byly během mletí vpraveny do materiálu. Kontaminace je tedy při mletí závažným problémem, který bude podrobněji diskutován dále.



(a) Výchozí prášek. Malé tmavé částice uvnitř zrn pocházejí z leštění vzorku.

Obrázek 3.5: SEM/BSE snímky sintrovaných vzorků.



(b) Mletí s použitím SS kuliček. Světlé oblasti jsou zrna fáze β -Ti. (c) Mletí s použitím WC kuliček. Světlé oblasti jsou částice WC.

Obrázek 3.5: SEM/BSE snímky sintrovaných vzorků

Navzdory tomu, že velikost částic se v průběhu mletí nezměnila, došlo k řádovému zjemnění zrn. Střední velikost ve výchozím materiálu (obr. 3.5a) je $10\ \mu\text{m}$, ve vzorku 4/700-SS-N obr. 3.5b $1,2\ \mu\text{m}$ a ve vzorku 3/650-WC-N až $410\ \text{nm}$. Vliv mletí na mikrostrukturu je tedy velmi silný, zejména při použití WC kuliček s vysokou hustotou (a vysokou energií mletí). Ultrajemnozrná struktura (velikost zrn $< 1\ \mu\text{m}$) byla při mletí 3/650-SS-N zachována i po kompaktizaci materiálu, při mletí 4/700-SS-N se této velikosti blížíme. Po kryomletí a kompaktizaci metodou QIF uvádí [35] distribuci velikostí zrn $0,6\text{--}1,2\ \mu\text{m}$, po kompaktizaci pomocí SPS v [37] $0,2\text{--}5\ \mu\text{m}$. Kryogenní mletí tedy lze zařadit mezi ostatní SPD metody, jako např. HPT [41] nebo ECAP [42], neboť bylo dosaženo srovnatelné velikosti zrn.

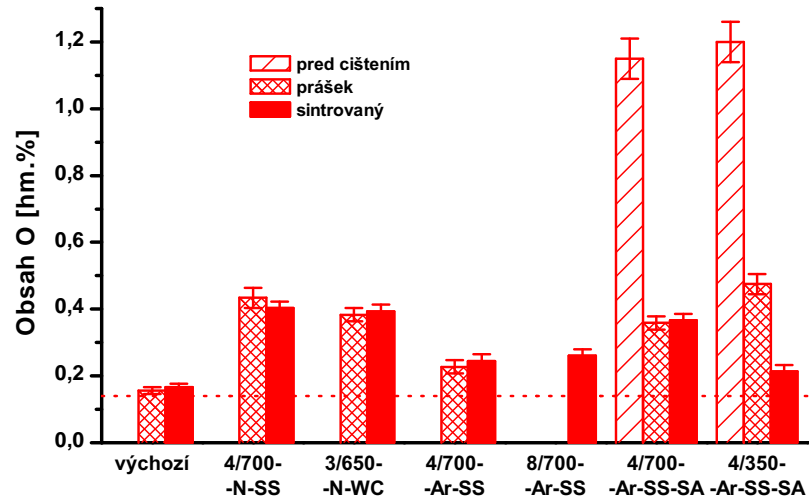
3.3 Kontaminace

Kontaminace materiálu během mletí a manipulace s práškem je nevyhnutelným doprovodným jevem. Důvodem je malá velikost, a tudíž velký povrch částic prášku, usnadňující adsorpci a difuzi, jakož i vznik čistých čerstvých povrchů během mletí. Možnými zdroji kontaminace jsou: 1) chladicí kapalina (přímo či prostřednictvím v ní rozpuštěných látek), 2) kuličky a mlecí nádoba, 3) PCA a 4) okolní prostředí (vzduch, použité nádoby a nástroje).

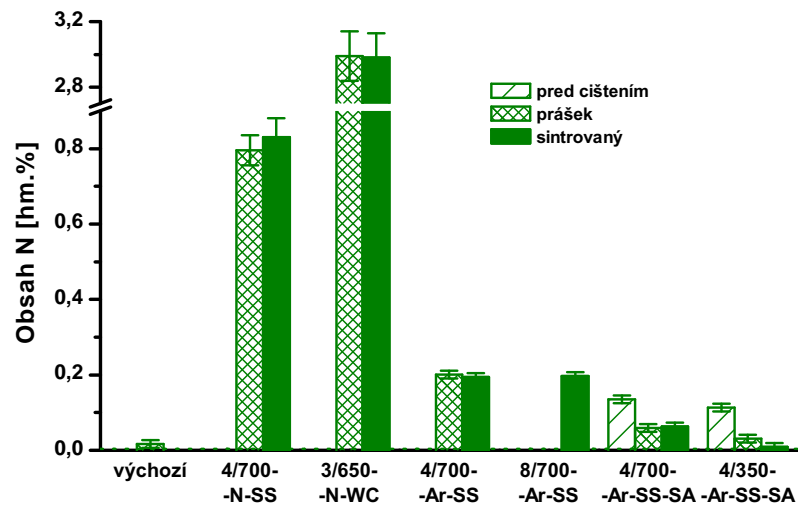
3.3.1 Obsah kyslíku, dusíku a vodíku

Analýza obsahu plynů (O, N a H) byla provedena na TU Bergakademie Freiberg metodou extrakce horkým plynem (*carrier gas hot extraction*, CGHE). Výsledky jsou uvedeny v obr. 3.6a–3.6c, relativní chyba měření je vzhledem k nízkým koncentracím odhadnuta na 5 %, absolutní chyba však činí nejméně $0,01\ \text{hm.}\%$. Plyny nebyly analyzovány na vzorku 8/700-SS-Ar, neboť mletí mělo v důsledku silného svařování jen velmi malý výtěžek a veškerý prášek byl použit k sintrování.

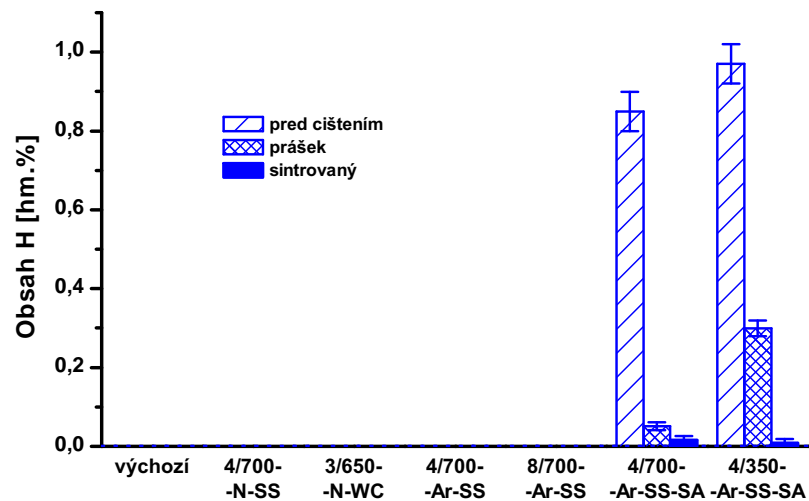
Naměřený obsah O i N ve výchozím prášku je mírně vyšší než deklarovaný výrobcem; pravděpodobnou příčinou je manipulace s práškem na vzduchu. Z tohoto zvýšení lze také zhruba odhadnout míru kontaminace O způsobenou touto manipulací – řádově v setinách $\text{hm.}\%$ – zatímco po mletí dojde ke zvýšení v řádu desetin $\text{hm.}\%$. V [35] byl změřen vysoký obsah O a N, i když bylo před chemickou



(a) obsah kyslíku



(b) obsah dusíku



(c) obsah vodíku

Obrázek 3.6: Obsah nečistot v jednotlivých vzorcích. Přerušované čáry značí hodnoty změřené výrobcem (viz tab.2.1), u (b) a (c) téměř splývají s vodorovnou osou.

analýzou s prášky manipulováno v inertní atmosféře, ke kontaminaci tedy zřejmě dochází přímo při mletí. Po sintrování nebylo pozorováno výrazné zvýšení obsahu nečistot ve vzorcích, zřejmě díky tomu, že SPS probíhá ve vakuu.

Vliv kapalného dusíku (LN)

Mletí v LN vede (nepřekvapivě) ke značně vysoké kontaminaci dusíkem, zejména jsou-li použity WC kuličky. Vysoká energie mletí vede ke zmenšení částic, zvětšení povrchu a intenzivnější plastické deformaci. Všechny tyto jevy pak napomáhají difuzi N do krystalové mřížky. Podobně vysoké hodnoty byly pozorovány např. v [32, 34, 35]. Související zvýšení tvrdosti a křehkosti [7] je důvodem pro použití LAr místo LN.

Vliv kyseliny stearové (SA)

Měřitelné koncentrace vodíku (obr. 3.6c) byly pozorovány pouze u vzorků mletých s SA, ze které tento vodík pochází. Proces čištění prášků je popsán v 2.1.1. Protože SA je jediný zdroj H, může být jeho obsah použit k měření efektivity čištění.

Vzorek 4/350-SS-Ar+SA s 0,30 hm.% vodíku (obr. 3.6c) nebyl vyčištěn dostatečně, což může být jedním z důvodů jeho nízké tvrdosti (viz 3.4). V sintrovaném vzorku je již kontaminace výrazně nižší, neboť SA se za zvýšených teplot rozkládá (232 °C při 2 kPa) a produkty se v průběhu sintrování vypaří. Podobně se snížil i obsah O a N (obr. 3.6a a 3.6b).

U vzorku 4/700-SS-Ar+SA zůstala kontaminace po SPS prakticky nezměněna (obr. 3.6a–3.6c). Z toho lze soudit, že v tomto případě (kdy byla vyšší energie mletí) se jedná o O a N rozpuštěný v krystalové mřížce, odkud jej nelze takto odstranit.

Zajímavé je také zjištění, že použitím SA lze snížit kontaminaci dusíkem (při mletí v LAr). Možným vysvětlením je, že SA na povrchu částic tvoří jakýsi film, který zachycuje N a brání jeho pronikání do hloubky materiálu. Při čištění je pak tento rozpuštěný dusík umyt spolu se zbytky SA. I přes použití relativně velkého množství SA tedy lze, za předpokladu důkladného vyčištění, dosáhnout nižší ([35], jako PCA použita SA) nebo srovnatelné ([37], jako PCA použity saze) kontaminace N.

3.3.2 Obsah ostatních prvků

Obsah ostatních prvků (zejm. C, Fe, W a Co) byl analyzován pomocí EDX. Vzhledem k (většinou) nízkým koncentracím však není možné uvést kvantitativní výsledky.

Obsah C

Obsah uhlíku byl prokazatelně vyšší pouze u vzorku 3/650-WC-N, což lze vysvětlit obrušováním WC kuliček, které kontaminují materiál. U ostatních nebylo zvýšení detekováno. Měření pomocí EDX je však velmi nepřesné a zvýšený obsah C lze předpokládat zejména u vzorků mletých s použitím SA (pozorováno v [35, 37]).

Obsah Fe

Naměřený obsah Fe ($\approx 0,3$ hm.%) se liší od hodnoty udané výrobcem (0,08 hm.%). Důvodem kvantitativní nesrovnalosti je nejspíš nepřesnost měření bezstandardovou metodou EDX. Z porovnání jednotlivých vzorků však lze říci, že během mletí se tedy obsah Fe pravděpodobně nezvýšil (příp. pouze v řádu desetin hm.%). Možnými mechanismy bránícími kontaminaci železem může být tzv. *seasoning*, kdy byly během testovacích mletí nádoba i kuličky pokryty vrstvou mletého materiálu, a použití PCA [12]. Pro podrobnější diskusi by byla třeba přesnější kvantitativní analýza prášků před sintrováním a kompakťů po sintrování.

Mletí s WC kuličkami

Jak bylo již uvedeno dříve, při použití WC kuliček došlo při nízké teplotě a vysoké rychlosti mletí k jejich částečnému zkřehnutí, lámání a kontaminaci materiálu těmito úlomky (světlé částice na obr. 3.1c). To bylo potvrzeno i EDX analýzou: byly naměřeny 4,1 hm.% W a 1 hm.% Co. Také obsah uhlíku byl prokazatelně vyšší pouze v tomto vzorku.

3.4 Mikrotvrdot

Měření mikrotvrdoti probíhalo na sintrovaných vzorcích, výsledky jsou uvedeny v tab. 3.2 ve sloupci HV (změřená). Velký rozdíl je mezi vzorky mletými v LN a LAr.

Tabulka 3.2: Měřená a teoretická mikrotvrdot sintrovaných vzorků.

vzorek	HV (změřená)		HV _{Ogd}
výchozí	178 ±	6	205
4/700-SS-N	467 ±	25	510
3/650-WC-N	834 ±	55	856
4/700-SS-Ar	243 ±	17	312
8/700-SS-Ar	261 ±	21	315
4/700-SS-Ar+SA	245 ±	12	282
4/350-SS-Ar+SA	199 ±	5	213

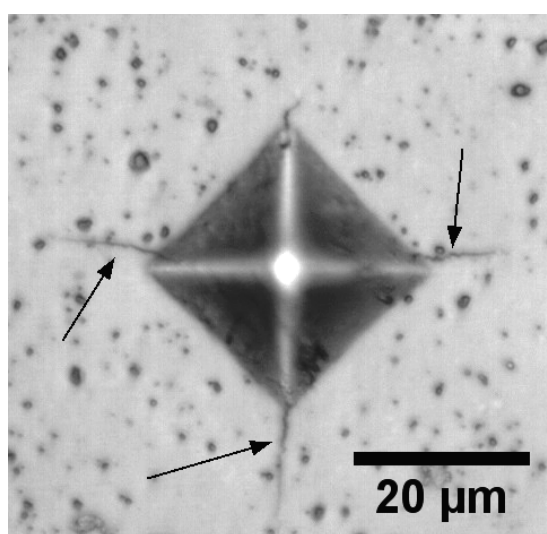
Mletí v LN

Za vysokou mikrotvrdot vzorků mletých v LN je zodpovědná vysoká kontaminace dusíkem [7]. Tyto hodnoty mikrotvrdoti jsou dokonce vyšší, než v případě vysokopevnostních slitin Ti (např. [43]), a srovnatelné s tvrdostí nástrojových ocelí. Doprovodným negativním jevem je však značná křehkost materiálu, která omezuje jeho použití. Křehkost se projevila už při samotném měření tvorbou prasklin na okrajích vpichu (obr. 3.7). Podobně vysoká tvrdost doprovázená vznikem povrchových prasklin při kompaktizaci byla pozorována v [35] také v souvislosti s vysokým obsahem dusíku. U vzorku 3/650-WC-N pak k tvrdosti může přispívat i zpevnění částicemi WC (viz obr. 3.1c).

Mletí v LAr

Nejvyšší tvrdosti mezi vzorky mletými v LAr bylo dosaženo po 8 h při 700 ot/min, kdy bylo dosaženo největšího deformačního zpevnění a zjemnění zrna. Nižší tvrdost vzorku 4/350-SS-Ar+SA může být způsobena nejen nižší energií mletí, ale také zbytkem nevyčištěné SA (obr. 3.6c), která zůstala na povrchu částic a měla negativní vliv na průběh sintrování. Při důkladném vyčištění není zřejmě vliv SA na mikrotvrdost významný (4/700-SS-Ar vs. 4/700-SS-Ar+SA).

V [35] byly při mírně jiných podmínkách zpracování (dvojnásobný BPR, 8 h, 180 ot/min, kompaktizace metodou QIF) pozorovány hodnoty až ≈ 350 HV, ovšem spolu s vyšším obsahem kyslíku ($\approx 0,5$ hm.%) a dusíku ($\approx 0,6$ hm.%). Sintrovaný prášek s nižší kontaminací [37] dosahoval v závislosti na podmínkách sintrování srovnatelných hodnot mikrotvrdosti v rozsahu 239–249 HV.



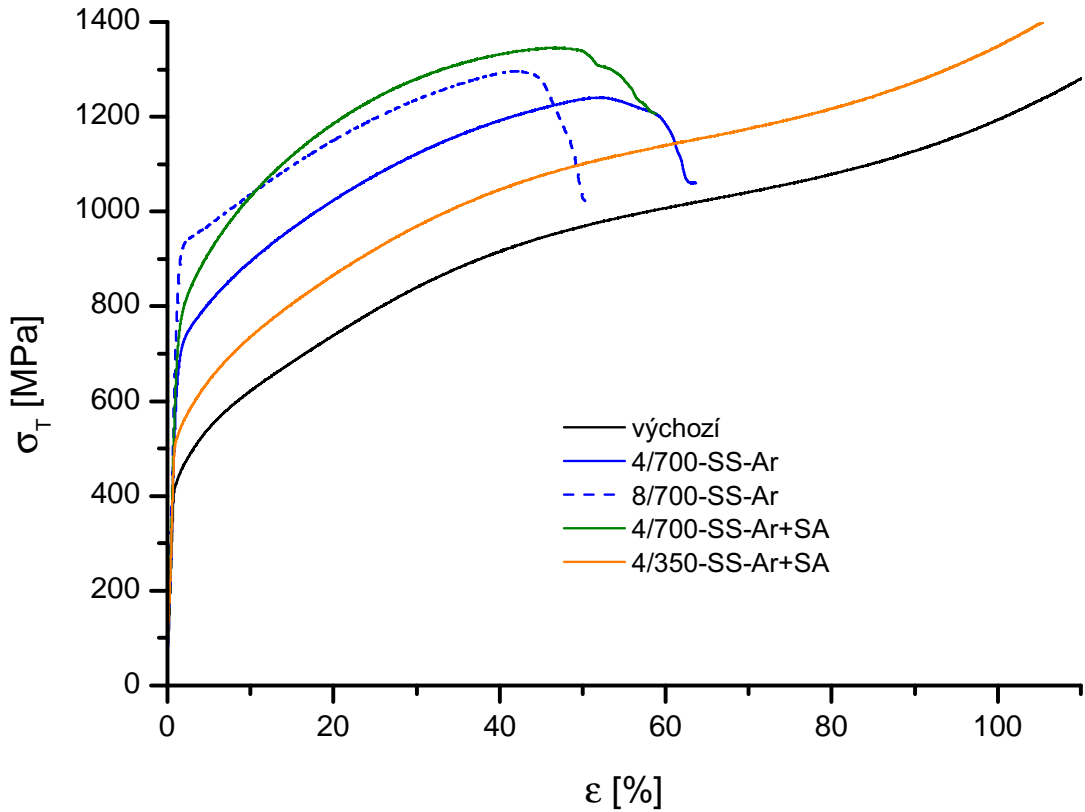
Obrázek 3.7: Praskliny okolo vpichu ve vzorku 3/650-WC-N.

Podle modelu navrženého Ogdenem [7] lze mikrotvrdost titanu v důsledku zpevnění intersticiálními atomy spočítat podle následujícího empirického vztahu:

$$HV_{\text{Ogd}} = 65 + 310 \sqrt{\frac{2}{3}c_C + c_O + 2c_N}, \quad (3.4)$$

kde c_X je koncentrace příslušného prvku (ve hm.%). Vypočítané hodnoty jsou pro srovnání také uvedeny v tab. 3.2. Srovnáním těchto hodnot s naměřenými lze kvalitativně dobře vysvětlit vysokou tvrdost po mletí v LN, interpretace výsledků mletí v LAr už je obtížnější. Naměřená mikrotvrdost je jednak důsledkem kontaminace, jednak podmínek mletí a rozlišení těchto dvou vlivů je obtížné.

Jedním z důvodů neshody modelu (3.4) s experimentem může být také fakt, že model předpokládá zcela homogenní a kompaktní materiál, v němž jsou prvky C, O a N výhradně v intersticiálních polohách. Ve skutečnosti však v sintrovaném materiálu existují póry a koncentrace příměsí bude rozložena nerovnoměrně. Vyšší obsah plynů po mletí lze očekávat blízko povrchu částic a při krátkém čase sintrování zřejmě nedojde k plné homogenizaci. Rozptyly naměřených hodnot (jak lze vidět v tab. 3.2) přesahují obvyklou nepřesnost metody a také svědčí o nehomogenním rozložení kontaminace.



Obrázek 3.8: Tlakové deformační křivky: závislost skutečného napětí σ_T na skutečné deformaci ε . Vzorky 4/350-SS-Ar+SA a výchozí bez pozorovaného prasknutí materiálu.

3.5 Tlakové zkoušky

Pro tlakové zkoušky byly vybrány pouze vzorky mleté v LAr a vzorek z výchozího prášku pro porovnání. I vzhledem k výsledkům měření mikrotvrdosti lze u vzorků mletých v LN očekávat (opět zejména z důvodu vysoké kontaminace) vysokou mez kluzu a malou tvárnost (např. [33] uvádí $\sigma_{02} = 1880$ MPa, max. deformace v tlaku pouze 7 %).

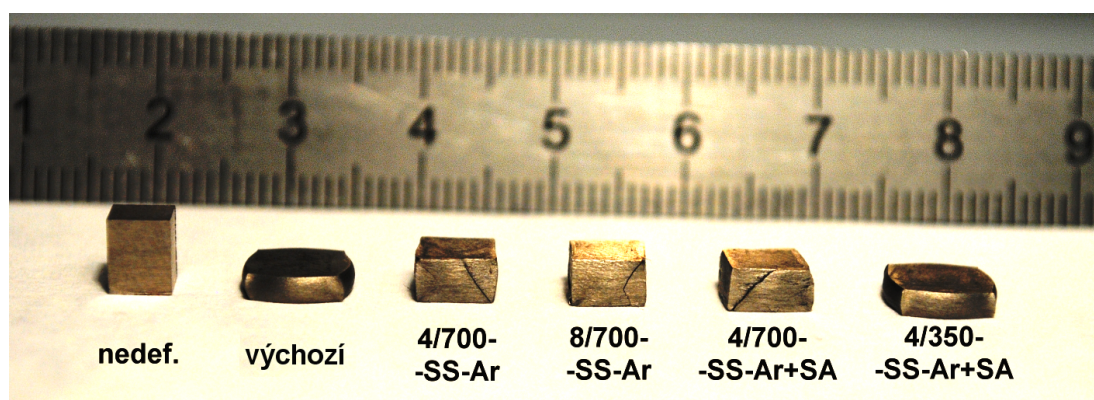
Získané deformační křivky jsou na obr. 3.8. Zkouška byla ukončena v případě selhání (prasknutí) vzorku, příp. u vzorků 4/350-SS-Ar+SA a vzorku z výchozího prášku při dosažení smluvního napětí $\sigma_E = 4$ GPa. Při jeho překročení by mohlo dojít k poškození aparatury. Z deformačních křivek byla určena mez kluzu σ_{02} , mez pevnosti v tlaku σ_{UCS} a skutečná deformace na mezi pevnosti ε_{UCS} , hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.3.

Vzorek 4/350-SS-Ar vykazuje při tlakové zkoušce velmi podobnou deformační křivku jako vzorek z výchozího prášku, pouze s nepatrně vyšší mezí kluzu, což naznačuje pouze malé zpevnění při mletí při rychlosti 350 ot/min, příp. vyšší kontaminaci. U těchto dvou vzorků také během tlakové zkoušky nedošlo k lomu (viz obr. 3.9).

Je známo, že ultrajemnozrné materiály vykazují v důsledku omezené schopnosti akumulace dislokací v zrně menší deformační zpevnění (např. [44], [45]). Podobný tvar deformační křivky ultrajemnozrného Ti byl pozorována např. v [45]. Vzorek 8/700-SS-Ar vykazuje zejména díky zpevnění hranicemi zrn vyšší mez

Tabulka 3.3: Výsledky tlakových zkoušek (obr. 3.8): mez kluzu σ_{02} , mez pevnosti v tlaku σ_{UCS} a deformace na mezi pevnosti ε_{UCS} .

vzorek	σ_{02} [MPa]	σ_{UCS} [MPa]	ε_{UCS} [%]
výchozí	423	—	—
4/700-SS-Ar	661	1240	52
8/700-SS-Ar	883	1296	42
4/700-SS-Ar+SA	721	1345	47
4/350-SS-Ar+SA	520	—	—



Obrázek 3.9: Nedeformovaný vzorek (vlevo) a vzorky po tlakové zkoušce.

kluzu než vzorek 4/700-SS-Ar+SA (zpevněný převážně intersticiálním O (viz obr. 3.6a) [6]). Ten však během deformace prochází výraznějším zpevněním a dosahuje nakonec vyšší meze pevnosti i maximální deformace.

Srovnáme-li vzorky 4/700-SS-Ar a 4/700-SS-Ar+SA, vyšší mez kluzu i pevnosti pozorujeme u vzorku mletého s použitím SA. To může mít několik důvodů: vyšší kontaminaci a z toho vyplývající zpevnění intersticiály (viz 3.3), účinnější mletí jemnějších částic, případně i nižší porozitu (která je u vzorku 4/700-SS-Ar patrná na obr. 3.1d).

Obdobně jako v případě mikrotvrdosti je i zde podrobná diskuse obtížná, zejména kvůli potřebě oddělit vliv kontaminace a vývoje mikrostruktury během mletí.

Kapitola 4

Závěr

Kompaktní komerčně čistý titan (Ti Grade 2) byl úspěšně připraven kombinací metod kryogenního mletí a SPS. V závislosti na podmínkách mletí byla zkoumána velikost a morfologie částic prášků, kontaminace a mechanické vlastnosti. Nejdůležitější závěry lze shrnout do několika bodů:

- Při kryogenním mletí dochází ke změnám velikosti i tvaru částic. Jejich výsledná velikost je výsledkem současného působení fragmentace, svařování a plastické deformace. Nedochozí k řádovému zmenšení velikosti částic.
- Mletí pomocí wolfram-karbidových kuliček je účinnější než pomocí ocelových, dochází však ke kontaminaci materiálu úlomky WC.
- Po mletí v kapalném dusíku bylo pozorováno řádově snížení velikosti zrn. U vzorku 3/650-WC-N byla zachována ultrajemnozrná struktura i v sinterování.
- Použití kapalného dusíku jako chladicího média je nevhodné z důvodu značné kontaminace materiálu dusíkem (až 3 hm.‰), která způsobuje vysokou tvrdost, ale i křehkost. Pro mletí Ti je vhodnější použít jako chladicí médium kapalný argon.
- SA zabraňuje svařování částic a zvyšuje výtěžnost mletí, ale také kontaminuje materiál kyslíkem a vodíkem. Po mletí ji lze úspěšně odstranit promýváním prášku v acetonu. Při použití kyseliny stearové byla pozorována snížená kontaminace dusíkem.
- Hlavním zdrojem kontaminace O a N je samotné mletí, nikoliv manipulace s práškem. Kontaminace roste s energií a dobou mletí.
- Mikrotvrdost mletých vzorků je vyšší než vzorku z výchozího prášku. Na tomto zpevnění se podílí jak intersticiální N a O, tak zpevnění hranicemi zrn. Rozlišení různých mechanismů je obtížné. Empirický model popisující zpevnění intersticiály lze aplikovat pouze kvalitativně, neboť nejsou splněny předpoklady homogenního rozložení intersticiálních atomů a kompaktního materiálu.
- U všech vzorků se po mletí zvýšila mez kluzu (opět jako důsledek kontaminace a zpevnění hranicemi zrn). U vzorku 8/700-SS-Ar byla pozorována mez

kluzu 883 MPa, což je více než dvojnásobek výchozího materiálu. Současně bylo pozorováno omezené deformační zpevnění typické pro jemnozrné materiály. Všechny vzorky vykazují značnou tvárnost v tlaku (min. 40 %).

Jako pokračování této práce by bylo vhodné či zajímavé se zaměřit na následující oblasti:

- dosažení maximálního zjemnění částic (delším mletím, zvýšením BPR),
- mikrostrukturní pozorování na všech vzorcích,
- separace jednotlivých mechanismů zpevnění (zpevnění intersticiály a zpevnění hranicemi zrn),
- zkoumání vlivu parametrů mletí a sintrování na mikrostrukturu a porozitu a s tím související mechanické vlastnosti
- studium mikrostrukturní stability při zvýšených teplotách,
- mletí a sintrování slitin titanu (Ti-6Al-4V, Ti-15Mo), vliv zpracování na průběh fázových transformací v těchto slitinách.

Seznam použité literatury

- [1] KREBS, R. E. *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements*. 2nd ed. 2006. ISBN 978-0-313-33438-2.
- [2] GREGOR, W. Beobachtungen und Versuche über den Menakanit, einen in Cornwall gefundenen magnetischen Sand. *Chemische Annalen*. 1791, roč. 1, s. 40–54, 103–119.
- [3] GREGOR, W. Sur le menakanite, espèce de sable attirable par l'aimant, trouvé dans la province de Cornouilles. *Observations et Mémoires sur la Physique*. 1791, roč. 39, s. 72–78, 152–160.
- [4] KLAPROTH, M. H. Chemische Untersuchung des sogenannten hungarischen rothen Schörls. *Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper*. 1795, roč. 1, s. 233–244.
- [5] MIKULČÁK, J. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky a vzorce pro střední školy*. 1. vyd. Praha: Prometheus, 2003. ISBN 80-719-6264-3.
- [6] LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. *Titanium*. 2nd ed. Berlin Heidelberg: Springer, 2007. ISBN 978-3-540-71397-5.
- [7] OGDEN, H. R.; JAFEE, R. I. *Effects of carbon, oxygen, and nitrogen on mechanical properties of titanium and titanium alloys*. 1955. (<http://dx.doi.org/10.2172/4370612>).
- [8] *Tables of Physical & Chemical Constants*. [cit. 2015-11-11]. [online](<http://www.kayelaby.npl.co.uk>).
- [9] CHEN, G. Z.; FRAY, D. J.; FARTHING, T. W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. *Nature*. 2000, roč. 407, č. 6802, s. 361–4. (<http://dx.doi.org/10.1038/35030069>).
- [10] MELLOR, I.; GRAINGER, L.; RAO, K. et al. 4 – Titanium powder production via the Metalysis process. In QIAN, M.; FROES, F. H. (ed.). *Titanium Powder Metallurgy*. 2015, s. 51–67. (<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00004-6>). ISBN 978-0-12-800054-0.
- [11] YOLTON, C. F.; FROES, F. H. 2 – Conventional titanium powder production. In QIAN, M.; FROES, F. H. (ed.). *Titanium Powder Metallurgy*. 2015, s. 21–32. (<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00002-2>). ISBN 978-0-12-800054-0.
- [12] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. 2001, roč. 46, č. 1–2, s. 1–184. ([http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)).

- [13] HALL, E. O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. *Proceedings of the Physical Society. Section B*. 1951, roč. 64, č. 9, s. 747–53. [⟨http://dx.doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303⟩](http://dx.doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303).
- [14] PETCH, N. J. The cleavage strength of polycrystals. *Journal of the Iron and Steel Institute*. 1953, roč. 174, s. 25–28.
- [15] FECHT, H.-J. Nanostructure formation by mechanical attrition. *Nanostructured Materials*. 1995, roč. 6, č. 1–4, s. 33–42. [⟨http://dx.doi.org/10.1016/0965-9773\(95\)00027-5⟩](http://dx.doi.org/10.1016/0965-9773(95)00027-5).
- [16] KOCH, C. C. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities. *Nanostructured Materials*. 1997, roč. 9, č. 1–8, s. 13–22. [⟨http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00014-7⟩](http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00014-7).
- [17] HUANG, Y.; LANGDON, T. G. Advances in ultrafine-grained materials. *Materials Today*. 2013, roč. 16, č. 3, s. 85–93. [⟨http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2013.03.004⟩](http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2013.03.004).
- [18] LUTON, M. J.; JAYANTH, C. S.; DISKO, M. M.; MATRAS, S.; VALLONE, J. Cryomilling of Nano-Phase Dispersion Strengthened Aluminum. In. *Symposium G – Multicomponent Ultrafine Microstructures*. 1988. MRS Proceedings. [⟨http://dx.doi.org/10.1557/PROC-132-79⟩](http://dx.doi.org/10.1557/PROC-132-79).
- [19] HE, J.; LAVERNIA, E. J. Development of nanocrystalline structure during cryomilling of Inconel 625. *Journal of Materials Research*. 2001, roč. 16, s. 2724–2732. [⟨http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2001.0372⟩](http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2001.0372).
- [20] XUN, Y.; MOHAMED, F. A.; LAVERNIA, E. J. Synthesis of nanocrystalline Zn-22 Pct Al using cryomilling. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004, roč. 35, č. 2, s. 573–581. [⟨http://dx.doi.org/10.1007/s11661-004-0368-1⟩](http://dx.doi.org/10.1007/s11661-004-0368-1).
- [21] ZHOU, F.; NUTT, S. R.; BAMPTON, C. C.; LAVERNIA, E. J. Nanostructure in an Al-Mg-Sc alloy processed by low-energy ball milling at cryogenic temperature. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2003, roč. 34, č. 9, s. 1985–1992. [⟨http://dx.doi.org/10.1007/s11661-003-0163-4⟩](http://dx.doi.org/10.1007/s11661-003-0163-4).
- [22] ZHOU, F.; WITKIN, D.; NUTT, S. R.; LAVERNIA, E. J. Formation of nanostructure in Al produced by a low-energy ball milling at cryogenic temperature. *Materials Science and Engineering: A*. 2004, roč. 375–377, s. 917–921. [⟨http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.235⟩](http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.235).
- [23] TELLKAMP, V. L.; MELMED, A.; LAVERNIA, E. J. Mechanical behavior and microstructure of a thermally stable bulk nanostructured Al alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2001, roč. 32, č. 9, s. 2335–2343.
- [24] LAVERNIA, E. J.; HAN, B. Q.; SCHOENUNG, J. M. Cryomilled nanostructured materials: Processing and properties. *Materials Science and Engineering: A*. 2008, roč. 493, č. 1–2, s. 207–214. [⟨http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.06.099⟩](http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.06.099).
- [25] CHEN, H.-B.; TAO, K.; YANG, B.; ZHANG, J.-S. Nanostructured Al-Zn-Mg-Cu alloy synthesized by cryomilling and spark plasma sintering. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009, roč. 19, č. 5, s. 1110–1115. [⟨http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60415-X⟩](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60415-X).

- [26] HUANG, B.; PEREZ, R. J.; LAVERNIA, E. J. Grain growth of nanocrystalline Fe–Al alloys produced by cryomilling in liquid argon and nitrogen. *Materials Science and Engineering: A*. 1998, roč. 255, č. 1–2, s. 124–132. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00765-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00765-5).
- [27] WITKIN, D. B.; LAVERNIA, E. J. Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling. *Progress in Materials Science*. 2006, roč. 51, č. 1, s. 1–60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.04.004>.
- [28] MOHAMED, F. A. A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling. *Acta Materialia*. 2003, roč. 51, č. 14, s. 4107–4119. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00230-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00230-1).
- [29] MOHAMED, F. A. Correlation between the behavior of nanocrystalline {HCP} metals and the dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling. *Materials Science and Engineering: A*. 2010, roč. 527, č. 9, s. 2157–2162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2009.10.012>.
- [30] GUILLON, O.; GONZALEZ-JULIAN, J.; DARGATZ, B. et al. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. *Advanced Engineering Materials*. 2014, roč. 16, č. 7, s. 830–849. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.201300409>.
- [31] YANG, Y. F.; QIAN, M. 13 – Spark plasma sintering and hot pressing of titanium and titanium alloys. In QIAN, M.; FROES, F. H. (ed.). *Titanium Powder Metallurgy*. 2015, s. 219–235. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00013-7>. ISBN 978-0-12-800054-0.
- [32] SUN, F.; ROJAS, P.; ZÚÑIGA, A.; LAVERNIA, E. J. Nanostructure in a Ti alloy processed using a cryomilling technique. *Materials Science and Engineering: A*. 2006, roč. 430, č. 1–2, s. 90–97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.136>.
- [33] YIN, W. H.; XU, F.; ERTORER, O. et al. Mechanical behavior of microstructure engineered multi-length-scale titanium over a wide range of strain rates. *Acta Materialia*. 2013, roč. 61, č. 10, s. 3781–3798. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.03.011>.
- [34] SUN, F.; ZÚÑIGA, A.; ROJAS, P.; LAVERNIA, E. J. Thermal stability and recrystallization of nanocrystalline Ti produced by cryogenic milling. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2006, roč. 37, č. 7, s. 2069–2078. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02586127>.
- [35] ERTORER, O.; ZÚÑIGA, A.; TOPPING, T.; MOSS, W.; LAVERNIA, E. J. Mechanical Behavior of Cryomilled CP-Ti Consolidated via Quasi-Isostatic Forging. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2008, roč. 40, č. 1, s. 91–103. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-008-9688-x>.
- [36] ERTORER, O.; TOPPING, T.; LI, Y.; MOSS, W.; LAVERNIA, E. J. Enhanced tensile strength and high ductility in cryomilled commercially pure titanium. *Scripta Materialia*. 2009, roč. 60, č. 7, s. 586–589. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.12.017>.

- [37] ERTORER, O.; TOPPING, T. D.; LI, Y.; MOSS, W.; LAVERNIA, E. J. Nanostructured Ti Consolidated via Spark Plasma Sintering. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011, roč. 42, č. 4, s. 964–973. [⟨http://dx.doi.org/10.1007/s11661-010-0499-5⟩](http://dx.doi.org/10.1007/s11661-010-0499-5).
- [38] LONG, Y.; ZHANG, H.; WANG, T. et al. High-strength Ti–6Al–4V with ultrafine-grained structure fabricated by high energy ball milling and spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*. 2013, roč. 585, s. 408–414. [⟨http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2013.07.078⟩](http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2013.07.078).
- [39] LONG, Y.; WANG, T.; ZHANG, H. Y.; HUANG, X. L. Enhanced ductility in a bimodal ultrafine-grained Ti–6Al–4V alloy fabricated by high energy ball milling and spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*. 2014, roč. 608, s. 82–89. [⟨http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.04.057⟩](http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.04.057).
- [40] LIU, J.; KHAN, A. S.; TAKACS, L.; MEREDITH, C. S. Mechanical behavior of ultrafine-grained/nanocrystalline titanium synthesized by mechanical milling plus consolidation: Experiments, modeling and simulation. *International Journal of Plasticity*. 2015, roč. 64, s. 151–163. [⟨http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.08.007⟩](http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.08.007).
- [41] WANG, C. T.; GAO, N.; GEE, M. G.; WOOD, R. J.; LANGDON, T. G. Processing of an ultrafine-grained titanium by high-pressure torsion: An evaluation of the wear properties with and without a TiN coating. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2013, roč. 17, s. 166–175. [⟨http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.08.018⟩](http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.08.018).
- [42] ZHAO, X.; YANG, X.; LIU, X.; WANG, X.; LANGDON, T. G. The processing of pure titanium through multiple passes of {ECAP} at room temperature. *Materials Science and Engineering: A*. 2010, roč. 527, č. 23, s. 6335–6339. [⟨http://dx.doi.org/j.msea.2010.06.049⟩](http://dx.doi.org/j.msea.2010.06.049).
- [43] JANEČEK, M.; STRÁSKÝ, J.; ČÍŽEK, J. et al. Mechanical Properties and Dislocation Structure Evolution in Ti6Al7Nb Alloy Processed by High Pressure Torsion. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2013, roč. 45, č. 1, s. 7–15. [⟨http://dx.doi.org/10.1007/s11661-013-1763-2⟩](http://dx.doi.org/10.1007/s11661-013-1763-2).
- [44] JIA, D.; WANG, Y. M.; RAMESH, K. T. et al. Deformation behavior and plastic instabilities of ultrafine-grained titanium. *Applied physics letters*. 2001, roč. 79, č. 5, s. 611–613. [⟨http://dx.doi.org/10.1063/1.1384000⟩](http://dx.doi.org/10.1063/1.1384000).
- [45] YANG, D. K.; CIZEK, P.; FABIJANIC, D.; WANG, J. T.; HODGSON, P. D. Work hardening in ultrafine-grained titanium: Multilayering and grading. *Acta Materialia*. 2013, roč. 61, č. 8, s. 2840–2852. [⟨http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.018⟩](http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.018).

Seznam tabulek

1.1	Základní mechanické vlastnosti titanu a dalších materiálů	4
2.1	Chemické složení výchozího prášku	11
2.2	Vlastnosti chladicích kapalin	13
2.3	Přehled a parametry provedených mletí	14
3.1	Velikost částic prášků	21
3.2	Mikrotvrdost	27
3.3	Výsledky tlakových zkoušek	30

Seznam použitých zkratek

BPR poměr hmotnosti kuliček a prášku (*ball-to-powder ratio*)

ECAP protlačování lomeným kanálem (*equal-channel angular pressing*)

EIGA plynové rozprašování s lokální tavnou (*electrode induction-melting gas atomization*)

GA plynové rozprašování (*gas atomization*)

HP lisování za horka (*hot pressing*)

HPT torze za vysokého tlaku (*high pressure torsion*)

LAr/LN kapalný argon/kapalný dusík (*liquid argon/liquid nitrogen*)

PCA povrchově aktivní látka (*process control agent*)

QIF kvaziisostatické kování (*quasi-isostatic forging*)

SA kyselina stearová (*stearic acid*)

SPD intenzivní plastická deformace (*severe plastic deformation*)

SPS/FAST sintrování elektrickým proudem (*spark plasma sintering/field-assisted sintering technology*)

UFG ultrajemnozrnný (*ultra-fine grained*)