



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Stanislav Šašek

Mechanické vlastnosti a mikrostruktura ultrajemnozrnných hořčíkových slitin s obsahem neodymu a zinku

Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jitka Stráská, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2019

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 má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 17. 5. 2019

Podpis autora

V první řadě bych chtěl poděkovat své vedoucí Jitce Stráské za velkou trpělivost a konstruktivní připomínky k dané tématice. Dále děkuji Petrovi Minárikovi za odborné konzultace a pomoc při měření pomocí skenovacího elektronového mikroskopu a Márii Zemkové za pořízení snímků transmisním elektronovým mikroskopem. Nakonec bych chtěl poděkovat rodičům za podporu v průběhu celého studia.

Název práce: Mechanické vlastnosti a mikrostruktura ultrajemnozrných hořčíkových slitin s obsahem neodymu a zinku

Autor: Stanislav Šašek

Katedra: Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jitka Stráská, Ph.D., Katedra fyziky materiálů

Abstrakt: V této bakalářské práci byly zkoumány dvě hořčíkové slitiny obsahující neodym a zinek (Mg-5Nd-1Zn a Mg-1Nd-1Zn). Experimentální materiál byl zpracován metodou intenzivní plastické deformace - metodou ECAP. Vliv na mikrostrukturu původně extrudovaného, resp. litého stavu byl zkoumán světelnou mikroskopií, transmisní elektronovou mikroskopií a skenovací elektronovou mikroskopií včetně difrakce zpětně odražených elektronů. Vlivem osmi průchodů metodou ECAP došlo k výraznému zjemnění zrna u obou zkoumaných slitin a bylo dosaženo ultrajemnozrné mikrostruktury. Vliv změny mikrostruktury na mechanické vlastnosti byl zkoumán pomocí tlakových zkoušek a měření mikrotvrdosti. Zjemnění zrna mělo velký vliv na všechny zkoumané parametry, včetně meze kluzu $\sigma_{0,2}$, meze pevnosti σ_P i mikrotvrdosti.

Klíčová slova: hořčík, metoda ECAP, mikrostruktura, difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD), mechanické vlastnosti

Title: Mechanical properties and microstructure of ultrafine-grained magnesium alloys containing neodymium and zinc

Author: Stanislav Šašek

Department: Department of Physics of Materials

Supervisor: RNDr. Jitka Stráská, Ph.D., Department of Physics of Materials

Abstract: Two experimental magnesium alloys containing neodymium and zinc (Mg-5Nd-1Zn and Mg-1Nd-1Zn) were processed by severe plastic deformation (SPD) method - equal channel angular pressing (ECAP). The influence of the processing on the microstructure was studied by light optical microscopy (LOM), transmission electron microscopy (TEM) and also scanning electron microscopy (SEM) including electron backscatter diffraction (EBSD). A significant grain refinement was observed after the final stage of ECAP in both alloys resulting in homogenous ultra-fine grained condition. Microstructure development had a significant influence on mechanical properties which were investigated by microhardness measurements and compression deformation tests. Both the yield compression strength $\sigma_{0,2}$ and the microhardness significantly increased compared to the extruded/as-cast counterparts.

Keywords: magnesium, equal channel angular pressing (ECAP), microstructure, electron backscatter diffraction (EBSD), mechanical properties,

Obsah

1	Teoretický úvod	2
1.1	Základní vlastnosti hořčíku, jeho výskyt a využití	2
1.2	Krystalická struktura a skluzové systémy	2
1.3	Základní mechanismy zpevňování	3
1.4	Vliv neodymu a zinku na mechanické vlastnosti hořčíkových slitin	4
1.5	Extruze	5
1.6	ECAP	6
2	Cíle práce a experimentální metody	8
2.1	Cíle práce	8
2.2	Skenovací elektronová mikroskopie	8
2.3	Difrakce zpětně odražených elektronů	10
2.4	Transmisní elektronová mikroskopie	11
2.5	Měření tlakových zkoušek	13
2.6	Měření mikrotvrdomosti	14
3	Materiál, výsledky měření a jejich diskuse	16
3.1	Materiál	16
3.2	Příprava vzorků	17
3.2.1	LOM a SEM	17
3.2.2	TEM	17
3.2.3	Tlakové zkoušky	18
3.2.4	Mikrotvrdomost	18
3.3	Mikrostruktura	18
3.3.1	LOM a SEM	18
3.3.2	TEM	22
3.4	Mechanické vlastnosti	23
3.4.1	Tlakové zkoušky	23
3.4.2	Mikrotvrdomost	27
	Závěr	29
	Seznam použité literatury	30
	Seznam obrázků	34
	Seznam tabulek	35
	Seznam použitých zkratk	36

1. Teoretický úvod

1.1 Základní vlastnosti hořčíku, jeho výskyt a využití

Hořčík (chemická značka Mg) je prvek patřící do skupiny kovů alkalických zemin. Jeho atomové číslo je 12 a vyskytuje se ve třech stabilních izotopech (^{24}Mg , ^{25}Mg a ^{26}Mg). Atomová hmotnost hořčíku je $A_r = 24,3050(6)$ a elektronovou konfiguraci lze zkráceně zapsat $[\text{Ne}] 3s^2$. Teplota tání hořčíku je $T_M = (650 \pm 1)^\circ\text{C}$ a teplota varu $T_B = (1090 \pm 1)^\circ\text{C}$ (při atmosférickém tlaku) [1,2].

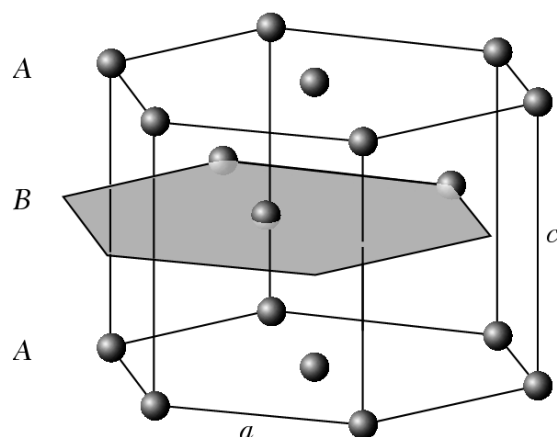
Je to kov s nejnižší hustotou ($\rho = 1740 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) mezi konstrukčními kovy, což je vhodné pro průmyslová odvětví kladoucí důraz na úsporu hmotnosti, jako např. letecký, kosmický nebo automobilový průmysl [3]. Mezi další výhody patří vysoká specifická pevnost, která je definována jako podíl pevnosti a hustoty. Hořčík je dále snadno recyklovatelný a dostupný. Naopak mezi nevýhody můžeme zařadit nízký modul pružnosti, nízkou pevnost a odolnost proti tečení za zvýšených teplot, vysokou chemickou afinitu nebo nízkou odolnost vůči korozi [4]. Nízká odolnost vůči korozi nemusí být vždy nevýhoda a využívá se při výrobě tzv. biodegradabilních implantátů. Tyto implantáty jsou tělem postupně absorbovány a není nutná další operace pro jejich vyjmutí. To je možné díky dobré biokompatibilitě hořčíku [1].

Hořčík je šestý nejrozšířenější prvek v zemské kůře a zároveň třetí co do množství obsaženého v oceánech [1]. Čistý hořčík se v přírodě nevyskytuje vzhledem k jeho vysoké afinitě. Nachází se většinou v minerálech (vždy s oxidačním číslem +2). Hořčík poprvé izoloval anglický chemik Humphry Davy v roce 1808 pomocí elektrolýzy roztaveného oxidu hořečnatého (MgO) [5].

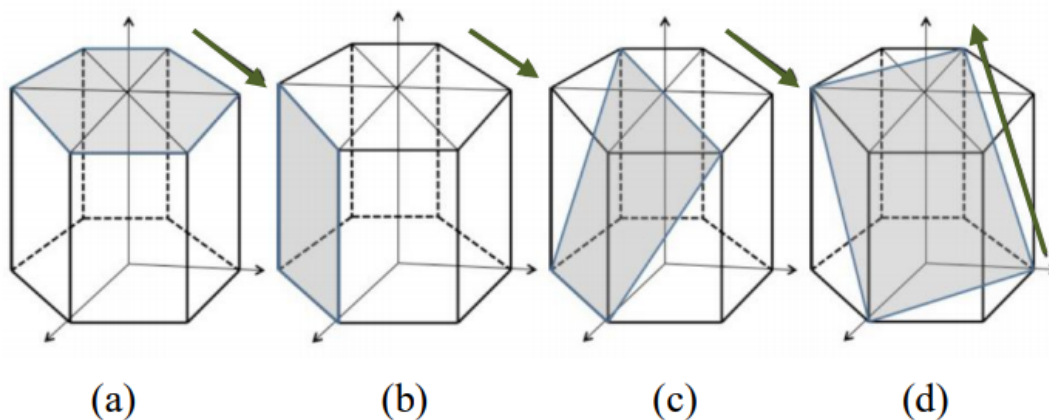
1.2 Krystalická struktura a skluzové systémy

Hořčík krystalizuje v hexagonální těsně uspořádané krystalické mřížce (HCP) s parametry $a = 320 \text{ nm}$, $c = 520 \text{ nm}$ a z toho plynoucí poměr $c/a = 1,624$. V hexagonální mříži rozlišujeme roviny bazální, prismatické, pyramidální I. typu a pyramidální II. typu [5]. Schéma HCP mříže je zobrazeno na Obrázku 1.1.

Základní mechanismy plastické deformace v kovových materiálech jsou dvojčatění a skluz. Skluzem se na atomové úrovni rozumí posun jedné roviny atomové roviny a to o celý násobek meziatomové vzdálenosti. Rovina, na které ke skluzu dochází, se nazývá skluzová rovina a směr, ve kterém k němu dochází, se nazývá směr skluzu. Ke skluzu dochází, pokud tlak překoná kritickou hodnotu pro jeho aktivaci. Skluz se uskutečňuje pohybem dislokací [7]. Skluzové roviny krystalické mříže jsou zobrazeny na Obrázku 1.2.



Obrázek 1.1: Schéma HCP struktury [6].



Obrázek 1.2: Skluzové roviny hexagonální krystalické mříže: (a) bazální, (b) prismatická, (c) pyramidální I. druhu, (d) pyramidální druhého druhu. Zelená šipka značí směr skluzu [8].

Při plastické deformaci za pokojové teploty nejčastěji dochází k bazálnímu skluzu. Pro homogenní plastickou deformaci je však potřeba pět nezávislých skluzových systémů. Této podmínce se říká von Misesovo kritérium [9]. Z tohoto důvodu je pro homogenní plastickou deformaci nutný další deformační mechanismus - dvojčatění [7]. Z důvodu omezeného počtu skluzových systémů má hořčík za pokojové teploty horší tvárnost [10].

1.3 Základní mechanismy zpevnování

Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, makroskopická plastická deformace je způsobena hromadným pohybem dislokací. Pro zpevnění materiálů je tedy nutné využít mechanismy, které tomuto pohybu zabraňují. Existují čtyři základní mechanismy zpevnování - dislokační zpevnění, zpevnění tuhého roztoku příměsovými atomy, zpevnění částicemi jiných fází (precipitáty) a zpevnění hranicemi zrn [3, 11].

Dislokační zpevnění - mechanismus způsobený interakcí dislokací a to pohybivých se zakotvenými v matici. Nepohybivé dislokace představují překážky

pro pohyb dislokací a k jejich překonání je třeba zvýšit vnější napětí. Tento jev nazýváme zpevnění [11].

Zpevnění tuhého roztoku příměsovými atomy - přidáním atomů jiného prvku do matrice vytvoříme tzv. tuhý roztok. Tyto atomy mohou zaujímat polohu v mřížovém bodě krystalické mříže (substituční poloha), nebo mimo ni (intersticiální poloha). Takto vložené atomy způsobují ve svém okolí napětové pole. Toto napětí brání pohybu dislokací, což má za následek zpevnění materiálu [11].

Zpevnění částicemi jiných fází (precipitáty) - existují dva typy precipitátů - koherentní a nekoherentní. Koherentní precipitát má jiné složení než matrice, ale jeho krystalová struktura je téměř totožná s matricí a krystalové roviny a směry jsou rovnoběžné s těmi v okolní matrici. Nekoherentní precipitát má tyto roviny a směry odlišné, nebo má jinou krystalovou strukturu. V případě koherentního precipitátu je pohyb dislokací skrz precipitát možný. V případě nekoherentních precipitátů je pohyb dislokací skrz precipitát nemožný. Existují však způsoby, jak mohou dislokace nekoherentní precipitát překonat - Orowanův a Friedelův mechanismus. Orowanův mechanismus je jev, při kterém zůstává dislokace v jedné skluzové rovině a dochází k jejímu ohybu okolo precipitátu. U Friedelova mechanismu se opět dislokace ohýbá okolo precipitátu, nezůstává však v jedné rovině a v okolí precipitátu dochází ke skluzu. Všechny tyto jevy vyžadují vyšší aktivační napětí, což zpevňuje daný materiál [11, 12].

Zpevnění hranicemi zrn - mechanismus, který hraje zásadní roli v polykrystalických materiálech. Hranici zrn nemůže dislokace překonat, protože Burgersův vektor musí být translačním vektorem krystalu, což až na výjimky u sousedních zrn neplatí kvůli jejich rozdílné orientaci. Dislokace se tedy hromadí na hranicích zrn a vytváří napětí, které působí proti aplikovanému napětí [3].

Ačkoliv jsou mechanické vlastnosti polykrystalických materiálů určeny mnoha faktory, jednu z nejvýznamnějších rolí hraje velikost zrn. Velikost zrn a mez kluzu dává do souvislosti Hallův-Petchův vztah [13, 14]:

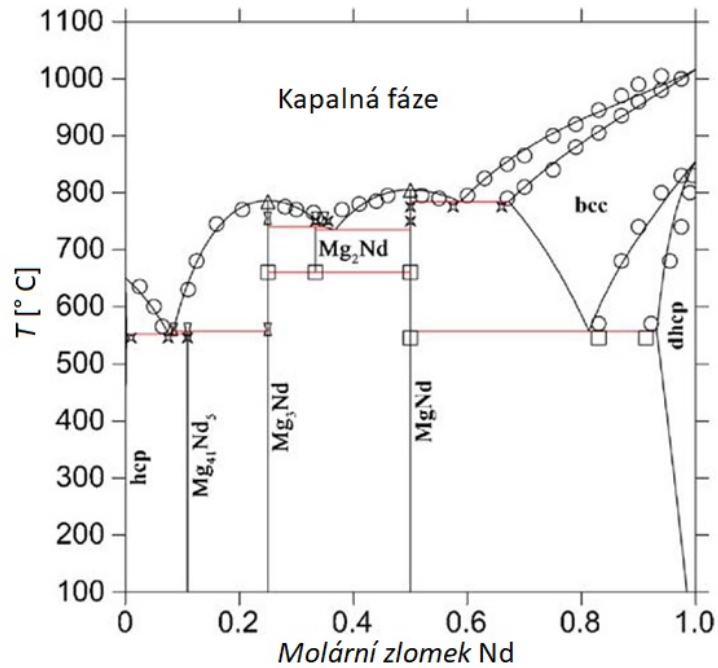
$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + k_y d^{-\frac{1}{2}}, \quad (1.3.1)$$

kde $\sigma_{0,2}$ je mez kluzu, σ_0 frikční napětí, k_y kladná konstanta a d velikost zrna. Ze vztahu je na první pohled patrné, že s klesající velikostí zrna roste mez kluzu materiálu.

1.4 Vliv neodymu a zinku na mechanické vlastnosti hořčíkových slitin

Zinek bývá do hořčíkových slitin přidáván velice často, obvykle v kombinaci s hliníkem, což má za následek zvýšení pevnosti bez ztráty tvárnosti. Zinek v kombinaci s niklem a železem může také zvýšit odolnost vůči korozi [1, 15].

Přidáním neodymu do hořčíku se zvyšuje pevnost. To je způsobeno vznikem precipitátů uvnitř i na hranicích zrn. Samotný vznik precipitátů je podporován omezenou rozpustností neodymu v hořčíkové matrici, viz fázový diagram (Obrázek 1.3) [1]. Neodym též může mít pozitivní vliv na odolnost vůči korozi [16]. Dále v nízkých koncentracích nemá žádné negativní účinky na životaschopnost, zánětlivost a apoptózu buněk [17-19].

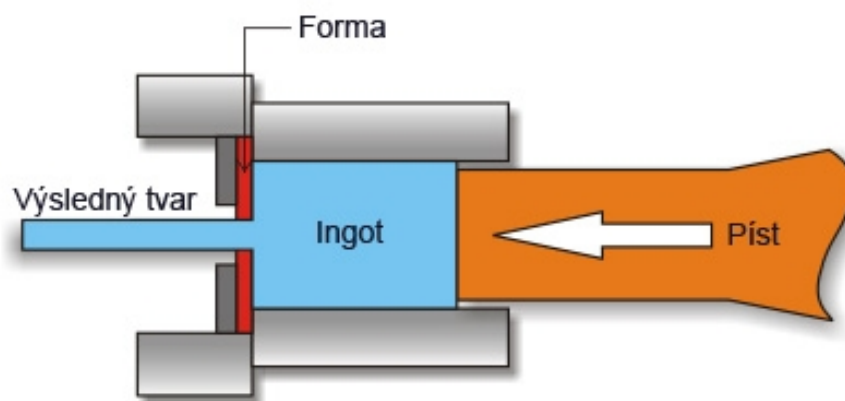


Obrázek 1.3: Fázový diagram Mg-Nd s dostupnými experimentálními daty [20].

1.5 Extruze

Extruze je proces, při němž je materiál protlačován formou o menším průřezu, než je původní průřez materiálu. Tvar formy určuje konečný tvar produktu. Extruze může probíhat za pokojové teploty i za vyšších teplot, v závislosti na materiálu a metodě. K hlavním výhodám extruze patří schopnost vytvořit tyče se složitým průřezem a též relativní jednoduchost procesu [21, 22].

Při extruzi za vyšších teplot se nejprve materiál zahřeje a přidá se lubrikant pro snížení tření. Následně píst materiál stlačí a ten je protlačen formou do výsledného tvaru. Schéma procesu je uvedeno na Obrázku 1.4 [22, 23].



Obrázek 1.4: Schéma znázorňující princip extruze [23].

Jednou z důležitých veličin je extruzní poměr ER , který je definován takto:

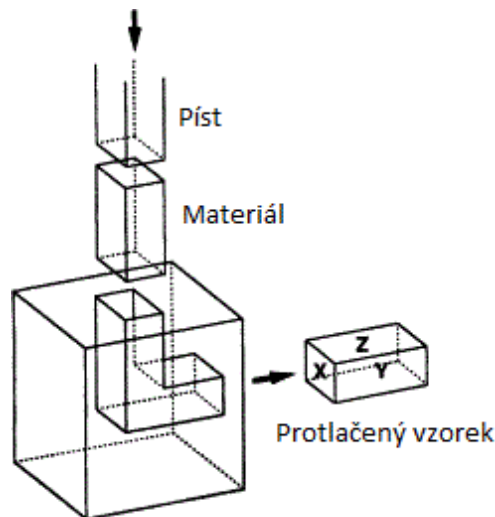
$$ER = \frac{S_N}{S_F}, \quad (1.5.1)$$

kde S_N je průřez původního materiálu a S_F je průřez výsledného tvaru [21].

1.6 ECAP

K zajištění jemnější struktury se mimo jiné využívají metody intenzivní plastické deformace (zkr. SPD z angl. Severe Plastic Deformation). Princip těchto metod spočívá v uložení vysokého stupně deformace do materiálu při zachování jeho původních rozměrů. Silně deformovaný materiál obsahuje vysokou hustotu poruch, zejména dislokací, jejichž postupným přeuspořádáním dochází postupně k zjemňování mikrostruktury a tvorbě malých zrn s významně menší velikostí, než v nedeformovaném materiálu. Jednou z těchto metod je protlačování lomeným kanálem (zkr. ECAP z angl. Equal Channel Angular Pressing). Tato metoda byla vynalezena v osmdesátých letech v bývalém Sovětském svazu [24].

Forma metody ECAP se obvykle skládá ze dvou kanálů. Ty jsou charakterizovány třemi parametry - průřezem, úhlem, který tyto dva kanály svírají (Φ), a zakřivením (popsáno úhlem Ψ). Obvykle užívaná forma se čtvercovým průřezem a úhlem $\phi = 90^\circ$ je zobrazena na Obrázku 1.5. Schéma formy obecnějšího tvaru s vyznačenými úhly je pak zobrazena na Obrázku 1.6 [3]. U kovů s horší tvárností probíhá deformace obvykle za zvýšených teplot a rychlost posunu pístu bývá řádově $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$.



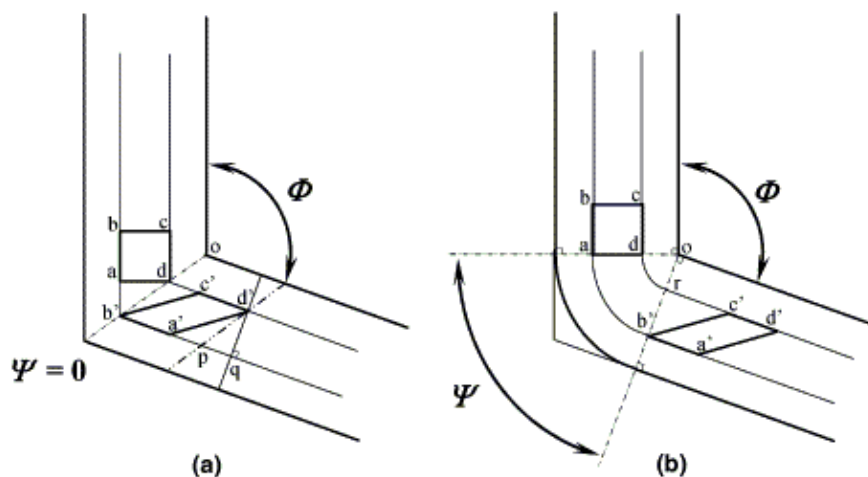
Obrázek 1.5: Schéma znázorňující princip metody ECAP [24].

Deformace po N průchodech ε_N můžeme obecně vyjádřit vztahem [24]:

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2 \cot \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \csc \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right]. \quad (1.6.1)$$

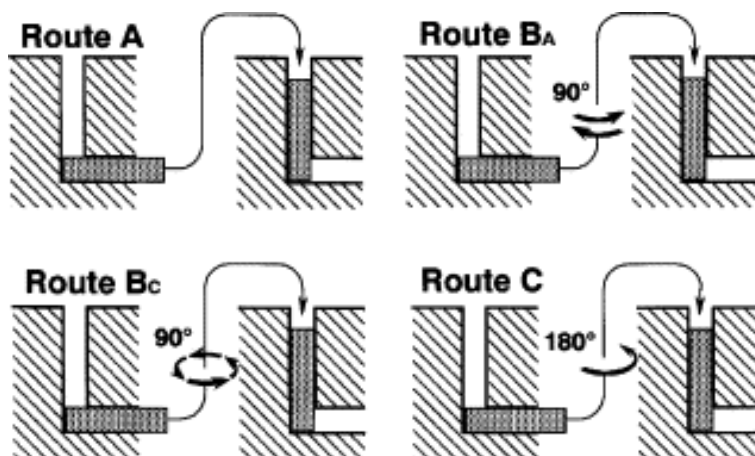
Mezi hlavní výhody metody ECAP patří jednoduchost a fakt, že při protlačení nedochází ke změně průřezu vzorku, což umožňuje opakované použití této

metody. Ze vztahu 1.6.1 plyne, že opakováním procesu ECAP ekvivalentní deformace vložená do vzorku roste lineárně s počtem protlačení. Na druhou stranu existuje i několik nevýhod. Mezi ty největší patří omezená velikost vzorku (ingotu). Ta se obvykle pohybuje mezi 5 až 15 cm (délka) a 5 - 20 mm (poloměr, resp. délka hrany). Navíc konce ingotů obvykle nevykazují homogenní mikrostrukturu [3].



Obrázek 1.6: Schéma formy metody ECAP s a) $\psi = 0^\circ$ b) $\psi \neq 0^\circ$ [24].

Jak bylo zmíněno výše, protlačování formou ECAP můžeme opakovat a protlačovat tedy jednotlivé vzorky vícenásobně. Existují čtyři základní způsoby (tzv. cesty), jak tento proces opakovat. Při každém z nich se aktivují jiné skluzové systémy, což vede k rozdílné mikrostruktúře. Při cestě A není ingot mezi jednotlivými průchody otočen. Při cestě B_A je ingot po průchodu otočen o 90° , přičemž se směr rotace po jednotlivých průchodech mění. Cesta B_C je obdobná cestě B_A , ale směr otáčení vzorku zůstává stejný. Při cestě C je ingot mezi průchody otočen o 180° . Jednotlivé cesty je možno kombinovat [24]. V případě této práce byla při protlačování metodou ECAP zvolena varianta B_C . Schéma jednotlivých cest je zobrazeno na Obrázku 1.7.



Obrázek 1.7: Schéma znázorňující čtyři základní varianty opakovaného procesu ECAP [24].

2. Cíle práce a experimentální metody

2.1 Cíle práce

Hlavní cíle bakalářské práce jsou:

- Studium mikrostruktury a mechanických vlastností dvou hořčíkových slitin obsahujících neodym a zinek.
- Analýza vlivu deformace metodou ECAP na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti studovaných slitin.
- Porovnání vlastností zkoumaných slitin v různých fázích přípravy.

Mikrostruktura a mechanické vlastnosti byly zkoumány těmito experimentálními metodami:

- Mikrostruktura
 - Světelná mikroskopie (zkr. LOM z angl. light optical microscopy)
 - Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)
 - Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)
- Mechanické vlastnosti
 - Tlakové zkoušky
 - Mikrotvrdost

Jednotlivé metody jsou stručně popsány v následujících podkapitolách.

2.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je zařízení využívající vlnové povahy elektronů k zobrazování předmětů s velkým rozlišením. Tzv. de Broglieho vlnová délka elektronu je dána vztahem:

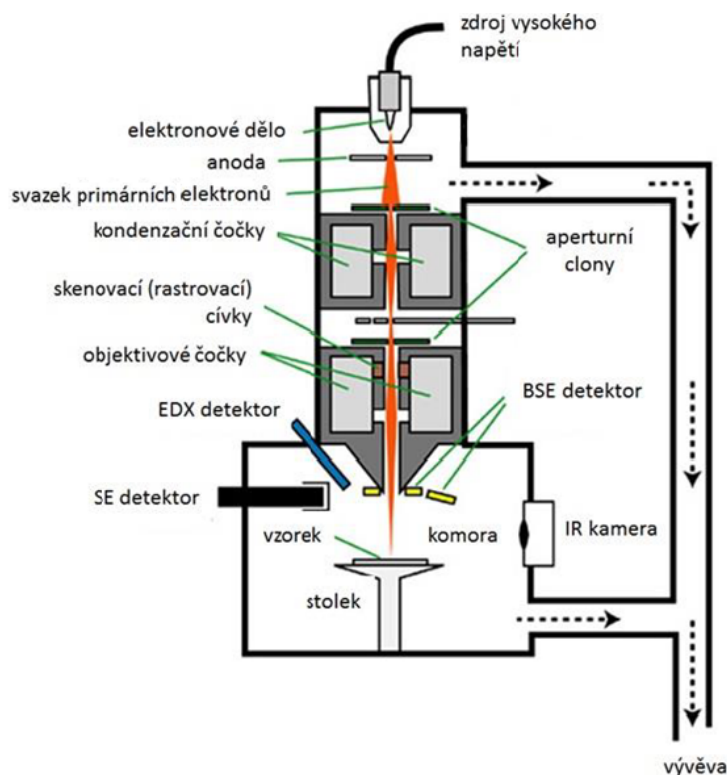
$$\lambda = \frac{h}{m_e v}, \quad (2.2.1)$$

kde $h \doteq 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ je Planckova konstanta, m_e hmotnost elektronu a v jeho rychlost [25, 26].

Samotný elektronový mikroskop se skládá ze tří částí, viz Obrázek 2.1:

1. Elektronové dělo
2. Soustava clon a cívek
3. Komora (pro studované vzorky) s detektory signálu a zobrazovací technikou

Elektrony z elektronového děla (primární elektrony - PE) jsou urychleny elektrickým polem (řádově jednotky až desítky kV) a jsou fokusovány soustavou cívek a clon. Tyto elektrony mají řádově menší vlnovou délku než viditelné světlo. Rastrovací cívka má za úkol fokusovat svazek PE na konkrétní místo vzorku. Primární elektrony interagují se vzorkem a signály vzniklé z těchto interakcí jsou detekovány soustavou detektorů. Výsledný signál je softwarem zpracován a zobrazen.

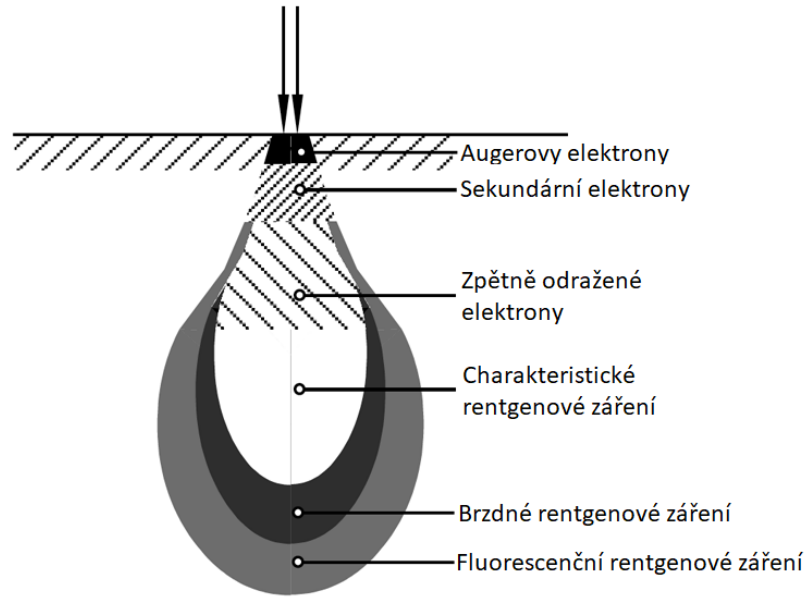


Obrázek 2.1: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu [27].

Signály vzniklé interakcí elektronů s materiálem (viz Obrázek 2.2) mohou být následující [28]:

1. Augerovy elektrony
2. Sekundární elektrony (SE)
3. Zpětně odražené elektrony (BSE)
4. Charakteristické a brzdné rentgenové záření

Při interakci primárního elektronu s elektronovým obalem atomu může dojít k ionizaci a uvolnění sekundárního elektronu. Ionizovaný atom následně přejde do stavu s nejnižší možnou energií, přičemž se uvolní kvantum energie - buď v podobě charakteristického rentgenového záření, nebo Augerova elektronu. Jelikož jsou energetické hladiny v atomech přesně určeny a liší se pro jednotlivé prvky, využívá se charakteristické rentgenové záření pro chemickou analýzu. Zpětně odražené elektrony jsou původně primární elektrony, které interagovaly s jádry atomů a došlo k výrazné změně jejich směru ven ze vzorku.



Obrázek 2.2: Schematické znázornění oblastí, ze kterých můžeme detekovat jednotlivé typy signálů [29].

Každý z těchto signálů nese informaci z jiné hloubky vzorku. Skenovací elektronový mikroskop použitý pro tuto bakalářskou práci využívá k analýze sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony a charakteristické rentgenové záření.

V případě, kdy není možné určit průměrnou velikost zrn softwarem mikroskopu, se pro tento účel používá tzv. kruhová metoda. Ta spočívá v určení počtu profatých zrn n kružnicí o průměru D . Pro střední velikost zrna d platí [30]:

$$d = \frac{3\pi D}{2n} \quad (2.2.2)$$

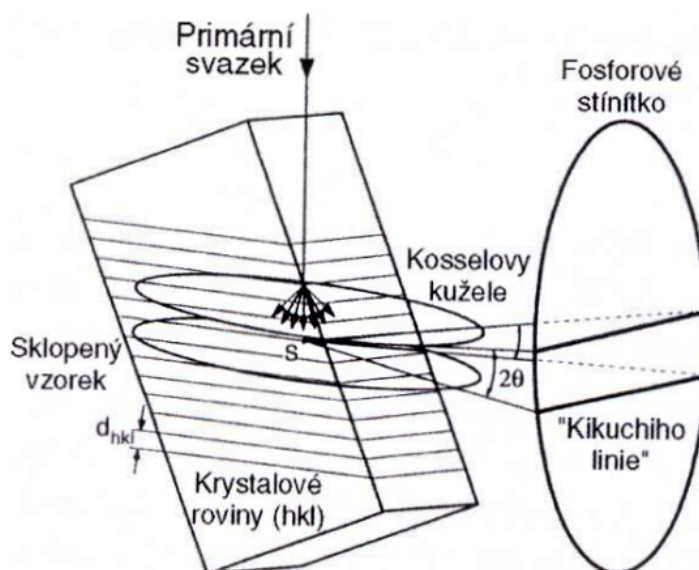
2.3 Difrakce zpětně odražených elektronů

Difrakce zpětně odražených elektronů (zkr. EBSD z angl. electron backscatter diffraction) je krystalografická metoda, kterou typicky používáme pro měření orientace a velikosti zrn v polykrystalických materiálech. Primární elektrony urychlené elektrickým polem proniknou pod povrch vzorku. Část z nich je nepružně rozptýlena do všech směrů. Nepružně rozptýlené elektrony (zpětně odražené elektrony) mají menší energii, z čehož též plyne delší vlnová délka. Takto rozptýlené elektrony se šíří vzorkem a difraktují tehdy, dopadnou-li na soustavu rovin vyhovující Braggově difrakční podmínce:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.3.1)$$

kde d_{hkl} je vzdálenost příslušných rovin, θ úhel dopadu elektronů na tyto roviny, n řád difrakce a λ jejich vlnová délka. Řešením této rovnice je v trojrozměrném prostoru povrch kuželů (Kosselovy kužely), jejichž průsečík s rovinným stínítkem jsou dvě hyperboly. Vzhledem k velkému vrcholovému úhlu kuželů je zakřivení hyperbol tak malé, že je lze aproximovat přímkami. Tyto přímky se nazývají

Kikuchiho linie [31, 32]. Schéma vzniku Kikuchiho linií je zobrazeno na Obrázku 2.3.



Obrázek 2.3: Schéma difrakce elektronů na soustavě atomových rovin [31].

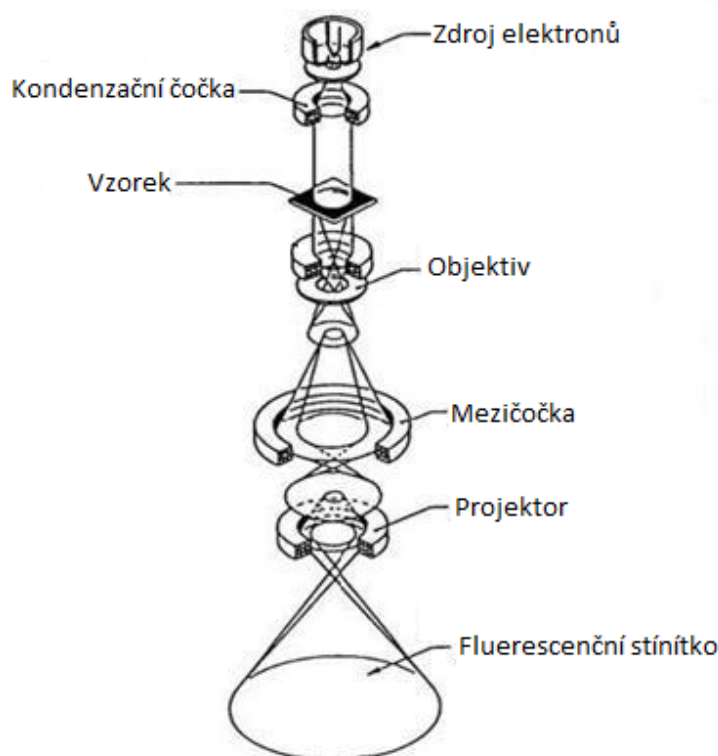
Každému systému rovin odpovídají dvě rovnoběžné linie. Pro snadnější analýzu dat se Kikuchiho linie přetransformují tzv. Houghovou transformací, která každé přímce přiřadí dva parametry: vzdálenost od počátku a úhel svírající s libovolně zvolenou osou x . Přímkou popsanou těmito parametry lze zapsat do dvou-dimenzionálního Houghova prostoru jako jeden bod [33]. V takto získaném Houghově prostoru se vytvoří maxima (odpovídající jednotlivým Kikuchiho liniím, tj. jednotlivým difrakčním rovinám), jejichž polohy se využijí k určení krystalografické orientace zkoumaného bodu.

Pro názornější zobrazení jednotlivých zrn a jejich orientací slouží tzv. IPF mapa (z angl. inverse pole figure). Orientace krystalografických rovin ve zkoumaném bodě, tj. stereografická projekce roviny rovnoběžné s povrchem vzorku v daném místě se obvykle zobrazuje barevným kódem charakterizujícím její polohu v orientačním trojúhelníku. Při automatickém skenování v předdefinované síti poloh ve vybrané ploše vzorku se následně vytvoří barevná mapa orientací. [34].

2.4 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM), stejně jako skenovací elektronová mikroskopie, využívá vlnové vlastnosti elektronů. Jak název napovídá, urychlené elektrony prochází samotným vzorkem, což je rozdíl oproti SEM. Z toho plyne podmínka na rozměry vzorku, který musí být velice tenký. Pomocí TEM jsme díky vysokému rozlišení (jednotky až desetiny nm) schopni velmi detailně pozorovat strukturu materiálu, např. dislokace, hranice zrn apod. Dále může být provedena chemická analýza vzorku [35].

Elektrony emitované elektronovým dělem (obvykle katoda z wolframového vlákna) urychlené elektrickým polem (řádově stovky kV) jsou fokusovány systémem kondenzorových cívek (čoček). Tenký svazek pak interaguje se vzorkem. Část prošlých elektronů je dále fokusována objektivem, mezičočkou a projektorem, konkrétně prostorové rozložení intenzity primárního svazku na spodním povrchu tenkého vzorku je zvětšeno systémem mezičočka a projektor na stínítko, resp. CCD kameru. Všechny zmíněné čočky jsou elektromagnetického typu. Uvnitř samotného mikroskopu je samozřejmě udržované vysoké vakuum ($10^{-3} - 10^{-5}$ Pa), aby volná dráha elektronů byla dostatečně velká. V okolí elektronového děla a vzorku může být udržován tlak ještě nižší [36]. Zjednodušené schéma transmisního elektronového mikroskopu je vyobrazeno na Obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Schéma transmisního elektronového mikroskopu [37].

Elektrony mohou se vzorkem interagovat stejně, jako bylo popsáno v kapitole 2.1. Na rozdíl od SEM však některé elektrony projdou vzorkem bez interakce, nebo při průchodu difraktují (v případě krystalického vzorku). Difraktogram, který nese informace o struktuře zkoumaného materiálu, může být rovněž zobrazen na stínítku mikroskopu, pokud přístroj pracuje v režimu difraktografu [36].

2.5 Měření tlakových zkoušek

Jednou z nejužívanějších metod zkoumání mechanických vlastností materiálů jsou deformační zkoušky, a to především tlakové a tahové zkoušky. Samotné měření spočívá v deformování vzorku o známých rozměrech a zaznamenávání síly F , ze které se počítá smluvní napětí σ pomocí rozměrů vzorku:

$$\sigma = \frac{F}{S_0}, \quad (2.5.1)$$

kde S_0 je počáteční průřez vzorku. Síla, resp. napětí se zaznamenává v závislosti na relativním prodloužení (smluvní deformaci) ε definovaném vztahem:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}, \quad (2.5.2)$$

kde Δl značí změnu délky (rozměru ve směru působící síly) a l_0 původní délku aktivní části, tj. délku části vzorku podléhající deformaci. Takto zavedená deformace však nezohledňuje změnu délky vzorku způsobené předchozím deformováním. Chceme-li vyjádřit relativní prodloužení vzhledem k okamžité délce l , musíme zavést tzv. skutečnou deformaci ε_T :

$$\varepsilon_T = \int_{l_0}^l \frac{dl'}{l'} = \ln \frac{l}{l_0} = \ln(\varepsilon + 1). \quad (2.5.3)$$

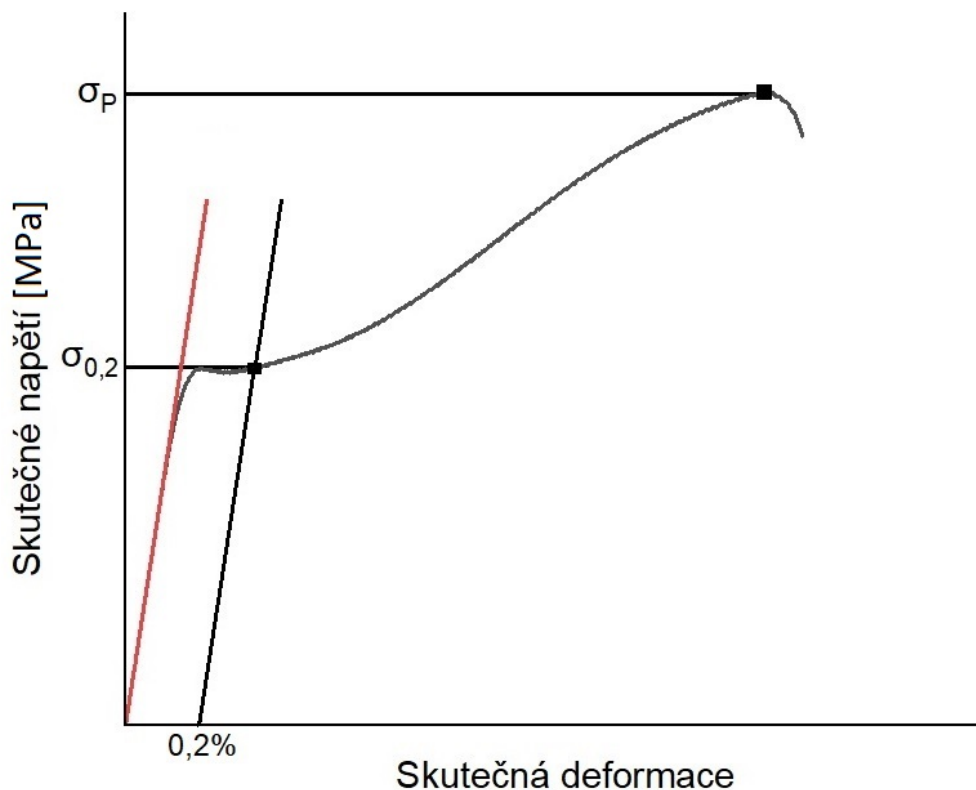
Během elastické deformace nedochází k zachování objemu, neboť napětí způsobí změnu parametrů krystalické mříže. Elastická deformace je vratná, tj. při odstranění síly způsobující deformaci se deformovaný předmět vrátí do původního tvaru. Při plastické deformaci (nevratná) dochází k mechanismům (popsaných v teoretické části) u kterých můžeme zachování objemu předpokládat. V takovém případě však při deformování dochází ke změně průřezu vzorku, neboť se mění jeho délka. Proto zavádíme skutečné napětí σ_T :

$$\sigma_T = \frac{F}{S_0} \frac{l}{l_0} = \sigma(1 + \varepsilon), \quad (2.5.4)$$

kde jsme využili vztah [12]:

$$\frac{l}{l_0} = \frac{l_0 + l_0\varepsilon}{l_0} = 1 + \varepsilon. \quad (2.5.5)$$

Závislost napětí na deformaci nazýváme deformační křivkou. Na této křivce jsou význačné dva body: mez kluzu $\sigma_{0,2}$ a mez pevnosti σ_P . Mez kluzu je definována jako skutečné napětí odpovídající skutečné plastické deformaci 0,2 %. Mez pevnosti je maximální hodnota skutečného napětí, viz Obrázek 2.5 [32]. Vzhledem k omezenému množství materiálu byly v rámci této práce provedeny pouze tlakové zkoušky.



Obrázek 2.5: Deformační křivka s vyznačenou mezí kluzu $\sigma_{0,2}$ a pevnosti σ_p .

2.6 Měření mikrotvrlosti

Mikrotvrdot je charakteristika materiálu, která je vhodným parametrem charakterizujícím mechanické vlastnosti zkoumaného materiálu. Měření spočívá ve vtlačení diamantového hrotu do (vyleštěného) povrchu vzorku silou F a v následném změření plochy vpichu S . Podle tvaru hrotu rozlišujeme více metod (např. Knoop, Brinell, Vickers). K měření mikrotvrlosti v této práci byla využita Vickersova metoda, jejíž hrot má tvar čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem (mezi stěnami) 136° [38].

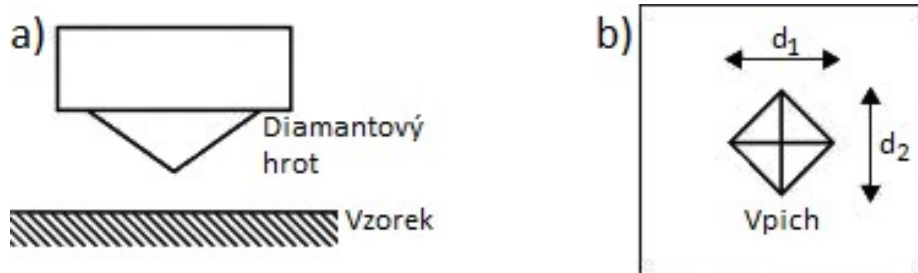
Plocha, na kterou působí hrot mikrotvrdoměru, plyne z geometrie čtyřbokého jehlanu:

$$S = \frac{d^2}{2 \sin(136^\circ/2)} \doteq \frac{d^2}{1,8544}, \quad (2.6.1)$$

z čehož plyne vztah pro mikrotvrdot:

$$HV = \frac{F}{S} \doteq \frac{1854,4F}{d^2} [\text{kgf} \cdot \text{mm}^{-2}], \quad (2.6.2)$$

kde F je síla vyjádřena v jednotkách hmotnosti (gramů) vynásobena převodním faktorem $g = 9,80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ [39] (standardizované tíhové zrychlení) a d je aritmetický průměr délek diagonál vyjádřený v mikrometrech [38]. Schéma měření mikrotvrlosti Vickersovou metodou je zobrazeno na Obrázku 2.6.



Obrázek 2.6: Schéma měření mikrotvrdosti Vickersovou metodou a) pohled z boku, b) pohled shora [38].

3. Materiál, výsledky měření a jejich diskuse

3.1 Materiál

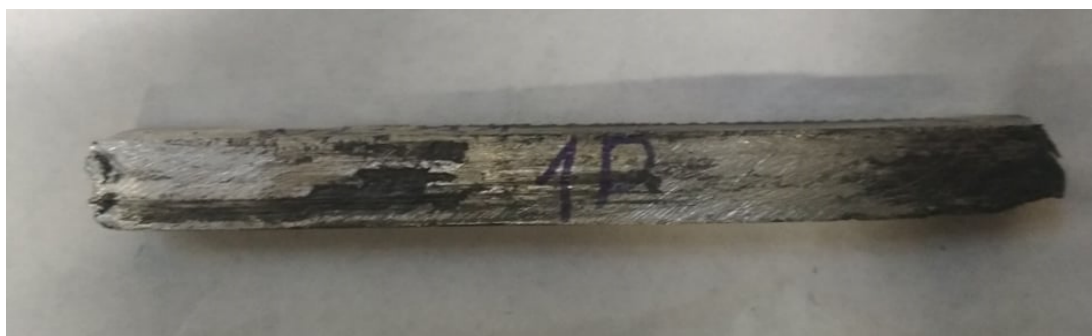
Předmětem zkoumání byly dvě slitiny hořčíku: ZN11 (1 % hm. Zn a 1 % Nd) a NZ51 (1 % hm. Zn a 5 % Nd). Jejich složení bylo určeno XRF spektrometrem (z angl. X-ray fluorescence spectrometry) na Akademii věd ČR. V obou slitinách se objevily stopové prvky. Přesné složení zkoumaných materiálů je uvedeno v Tabulce 3.1. Slitinu ZN11 dodal Jan Bohlen z Helmholtz Zentrum Geesthacht, slitinu NZ51 Jiří Kubásek z Vysoké školy chemicko-technologické v Praze.

Prvek	ZN11	NZ51
Mg	96,69 %	93,91 %
Nd	1,33 %	4,70 %
Zn	1,47 %	0,95 %
Si	0,12 %	0,12 %
S	0,19 %	0,13 %
Ca	0,08 %	0,06 %
Mn	0,10 %	-
Mo	0,02 %	0,03 %

Tabulka 3.1: Složení výchozích slitin (koncentrace jsou uvedeny v hm. %).

Slitina ZN11 byla původně v extrudovaném stavu. Extruze probíhala za teploty 300 °C rychlostí 2 mm.s⁻¹ a extruzním poměrem $ER = 30$. Extrudovaný materiál byl protlačen metodou ECAP (způsob popsán v teoretické části) a byly vytvořeny dva ingoty - ZN11 1P (jedno protlačení metodou ECAP) a ZN11 8P (osm protlačení metodou ECAP). Protlačování metodou ECAP ZN11 1P probíhalo při teplotě 250 °C rychlostí 5 mm.min⁻¹. ZN11 8P při teplotách 280 (poslední protlačení) až 340 °C (první protlačení) a rychlostech protlačování 3 - 10 mm.min⁻¹ (rostoucí s počtem protlačení).

NZ51 byla původně v litém stavu a z důvodu nedostatečného množství nebylo možné provést extruzi. Pro dosažení homogenní struktury s precipitáty podstoupil primární litý stav rozpouštěcí žíhání při 530 °C po dobu 24 hodin a následné zakalení do vody, což mělo za následek rozpuštění sekundární fáze do hořčíkové matrice. Výsledný stav následně podstoupil precipitační žíhání při teplotě 250 °C po dobu 16 hodin. Stejně jako u ZN11 byly vytvořeny dva ingoty - 1P a 8P. NZ51 1P byl protlačován metodou ECAP při teplotě 355 °C rychlostí posuvu 2 mm.min⁻¹, NZ51 8P při teplotách 320-355 °C (klesající s počtem protlačení) a rychlostech protlačování 2 - 7 mm.min⁻¹ (rostoucí s počtem protlačení). Snímek ingotu po jednom průchodu metodou ECAP je na Obrázku 3.1.



Obrázek 3.1: Ingot po jednom protlačení metodou ECAP.

3.2 Příprava vzorků

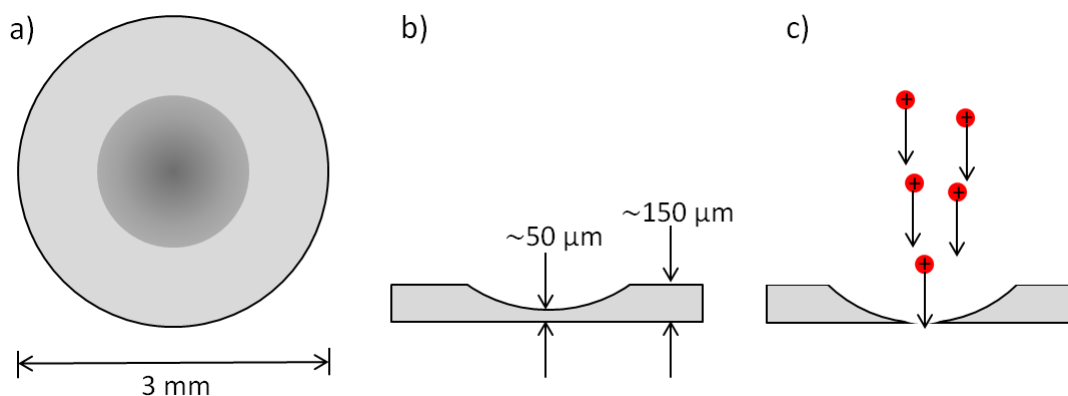
3.2.1 LOM a SEM

Vzorky pro světelnou mikroskopii byly nejprve vyleštěny na SiC papírech a poté na diamantových pastách (do hrubosti $1/4 \mu\text{m}$). Následně byly naleptány kyselinou pikrovou, což má za následek zvýraznění jednotlivých zrn, protože dojde k vyleptání hranic zrn.

Vzorky určené k elektronové mikroskopii, konkrétně EBSD, byly opět vyleštěny na SiC papírech a diamantových pastách (do hrubosti $1/4 \mu\text{m}$), následně byly slešťeny iontovým slešťovačem Leica.

3.2.2 TEM

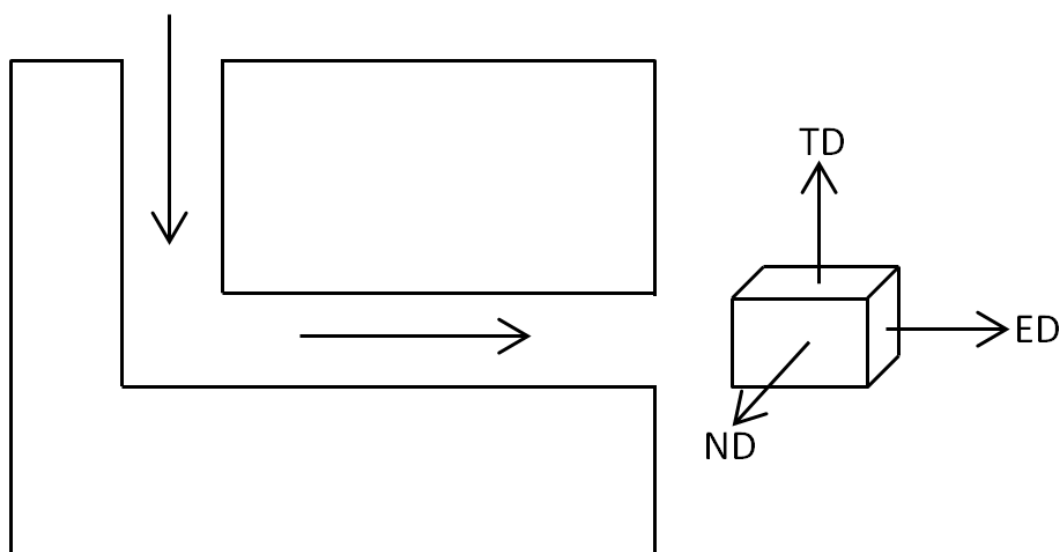
Z ingotu byly uříznuty plátky o tloušťce 1 mm tak, aby rovina vzorku byla kolmá na směr TD, viz obrázek 3.3 v následující podkapitole. Vzorek byl následně slešťen z obou stran na tloušťku přibližně $150 \mu\text{m}$ a byly z něj vyraženy kruhové disky o průměru 3 mm. Do těchto disků byl z jedné strany vybroušen důlek o hloubce přibližně $100 \mu\text{m}$. Nakonec byl vzorek vložen do iontového slešťovače Leica a proudem iontů bylo dosaženo vytvoření otvoru uprostřed vzorku. Na okraji tohoto otvoru je vrstva materiálu dostatečně silná na pozorování pomocí TEM. Proces úpravy vzorku je schematicky zobrazen na Obrázku 3.2.



Obrázek 3.2: Schéma přípravy vzorku pro TEM a) vzorek s vybroušeným důlkem (pohled shora), b) vzorek s vybroušeným důlkem (pohled z boku), c) finální podoba vzorku (pohled z boku).

3.2.3 Tlakové zkoušky

Vzorky měly tvar kvádrů s poměrem délek stran 2:2:3. Vzhledem k omezenému množství materiálu u vzorků protlačovaných metodou ECAP byly rozměry přizpůsobeny velikosti ingotu ($4 \times 4 \times 6 \text{ mm}^3$). U litého stavu slitiny NZ51, kde bylo materiálu dostatek, byly vzorky naopak nařezány v co největších rozměrech ($8 \times 8 \times 12 \text{ mm}^3$) kvůli nezanedbatelné velikosti zrn vůči rozměrům vzorku. Od každého materiálu byly nařezány a deformovány čtyři vzorky. U ZN11 8P byl též zkoumán vliv textury, tudíž byly tlakové zkoušky provedeny u vzorků tří různých orientací (vyznačeno na Obrázku 3.3). Materiálu NZ51 8P nebylo dostatečné množství, byly tedy tlakové zkoušky měřeny pouze ve směru ED.



Obrázek 3.3: Znázornění směrů v ingotu protlačeným metodou ECAP.

3.2.4 Mikrotvrdotost

Vzorky na mikrotvrdotost byly připraveny vyleštěním na SiC papírech a diamantových pastách (do hrubosti $1/4 \mu\text{m}$). U materiálů zpracovaných metodou ECAP byl vzorek vždy uříznut tak, aby rovina vzorku byla kolmá na směr ED, viz Obrázek 3.3.

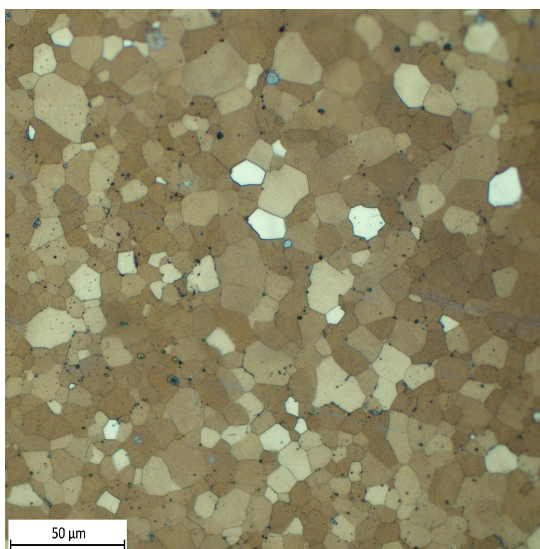
3.3 Mikrostruktura

3.3.1 LOM a SEM

Mikrostruktura byla zkoumána světelnou i elektronovou mikroskopií. Snímky světelným mikroskopem byly pořízeny na mikroskopu Zeiss Axio Observer Inverted microscope. Pro měření EBSD byl použit mikroskop FEI Quanta a pro vyhodnocení a zpracování dat program TSL-OIM Analysis 7.0. Mapa EBSD byla vytvořena na ploše $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ s krokem $0,1 \mu\text{m}$ a byla měřena v hexagonální mřížce. Pro zlepšení kvality dat byly užity dvě metody: confidence index standardization a grain dilatation.

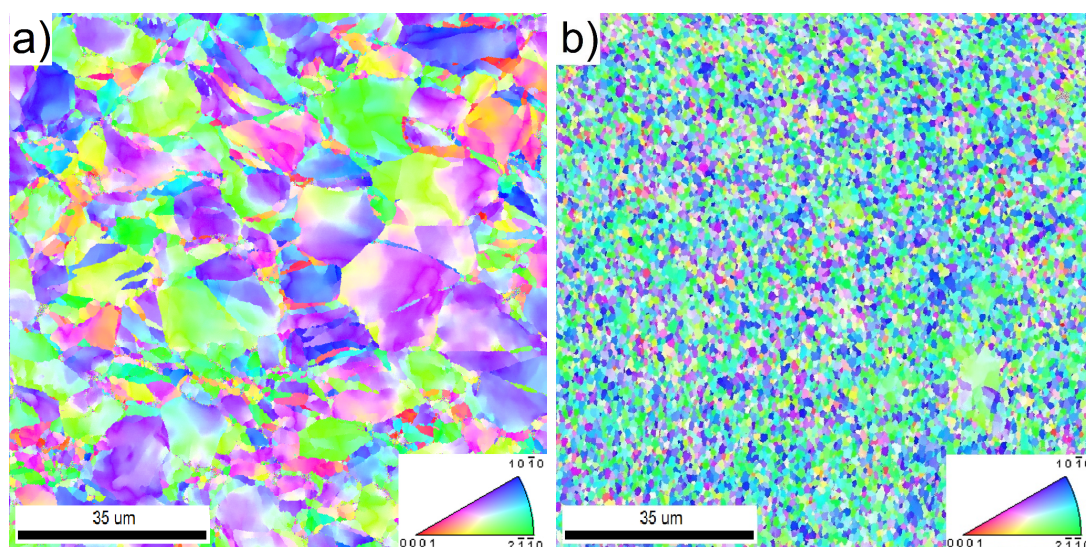
Confidence index standardization přiřadí každému měřenému bodu nejvyšší confidence index z daného zrna. Grain dilatation přiřadí měřeným bodům, které nepatří k žádnému zrně, stejnou orientaci, jakou má zrně s nejvyšším počtem sousedících měřených bodů. Z naměřených dat byla určena průměrná velikost zrna a podíl vysokoúhlových hranic zrn (zkr. HAGB z angl. high-angle grain boundaries, úhel misorientace $> 15^\circ$).

Mikrostruktura extrudovaného ZN11 byla studována světelnou mikroskopií, viz Obrázek 3.4. Na obrázku vidíme poměrně homogenní mikrostrukturu s průměrnou velikostí zrn $d = 13 \pm 1 \mu\text{m}$. Ta byla určena kruhovou metodou.



Obrázek 3.4: Mikrostruktura extrudovaného ZN11.

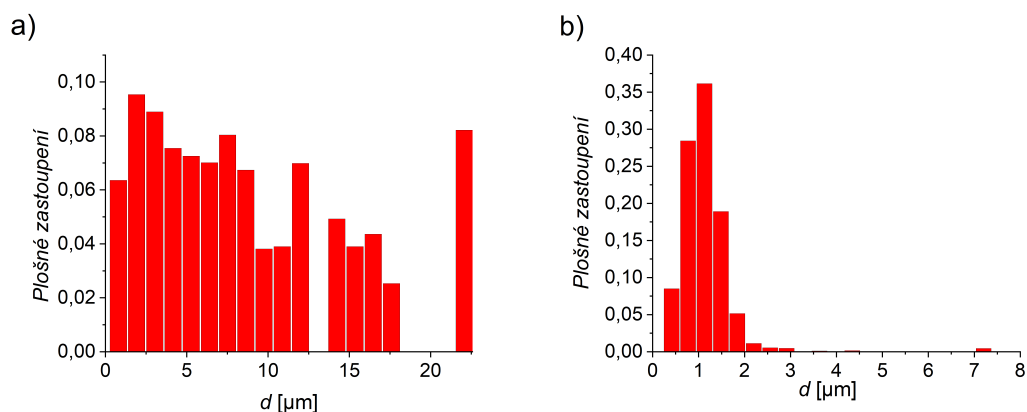
Stavy ZN11 1P i ZN11 8P byly zkoumány pomocí EBSD, viz Obrázek 3.5. U ZN11 1P je patrná změna struktury po jednom průchodu. Zatímco u extrudovaného vzorku byla mikrostruktura homogenní, u ZN11 1P je struktura bimodální - zrna o velikosti často větší než $10 \mu\text{m}$ jsou obklopena menšími zrny o průměru řádově jednotky μm .



Obrázek 3.5: IPF mapa ZN11 a) 1P, b) 8P.

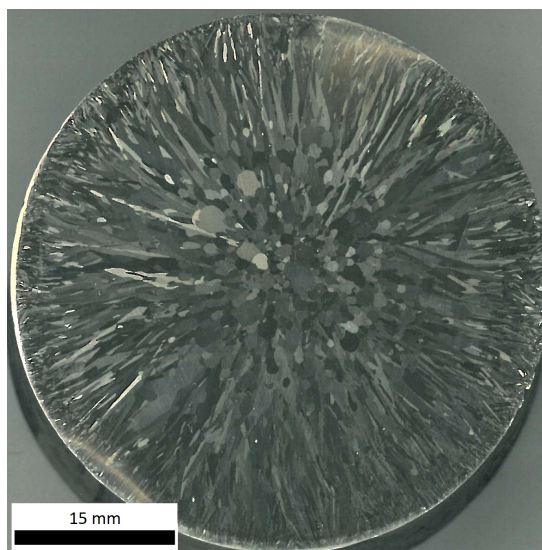
Po osmi průchodech je mikrostruktura téměř homogenní s průměrnou velikostí zrna $d = 1,1 \mu\text{m}$. Ve srovnání se vzorkem ZN11 1P je v tomto případě podíl vysokoúhlových hranic o více než 30% vyšší. Přesná data včetně chyb jsou uvedena v Tabulce 3.2 na konci této kapitoly.

Histogramy zobrazující distribuci velikostí zrn jsou zobrazeny na Obrázku 3.6. Z nich je též patrné, že vzorek ZN11 1P obsahoval zrna o různých velikostech, a to přibližně ve stejném plošném zastoupení. Histogram distribuce velikostí zrn pro ZN11 8P naopak vykazuje výrazné maximum lehce nad hranicí $d = 1 \mu\text{m}$, což odpovídá hodnotě průměrné velikosti zrn vypočítané softwarem mikroskopu, viz Tabulka 3.2.



Obrázek 3.6: Distribuce velikostí zrn ZN11 a) 1P, b) 8P.

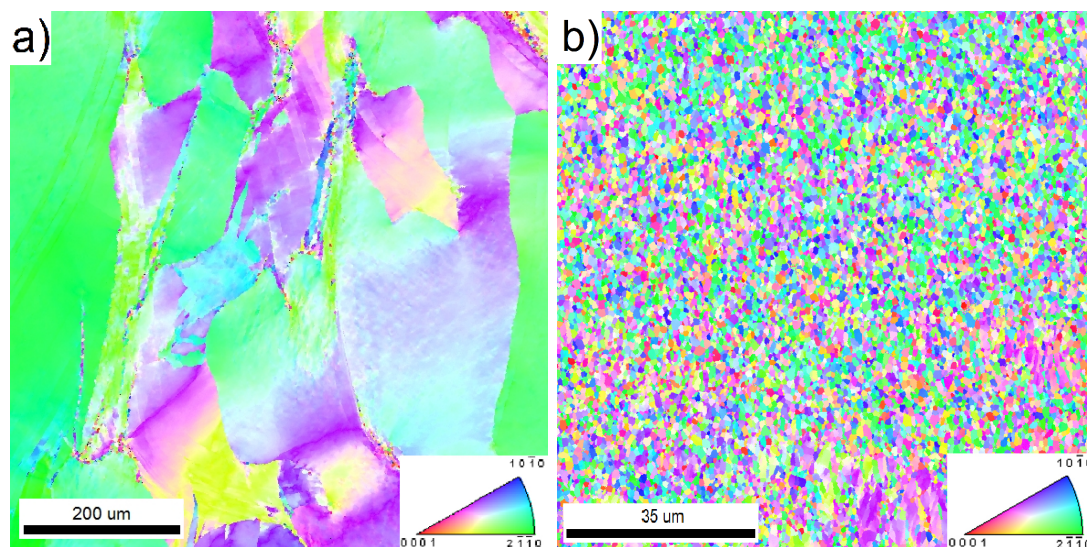
Pro zkoumání mikrostruktury litého NZ51 nebylo nutné použít mikroskop - zrna byla viditelná pouhým okem. Obrázek 3.7 byl pořízen skenerem a jsou na něm patrná zrna větší než 1 mm. Dále je patrná nehomogenita, uprostřed válce jsou zrna přibližně rovnoosá, zatímco na kraji jsou protáhlá. Pro zkoumání mechanických vlastností byl použit vždy materiál z prostřední části válce.



Obrázek 3.7: Mikrostruktura litého NZ51.

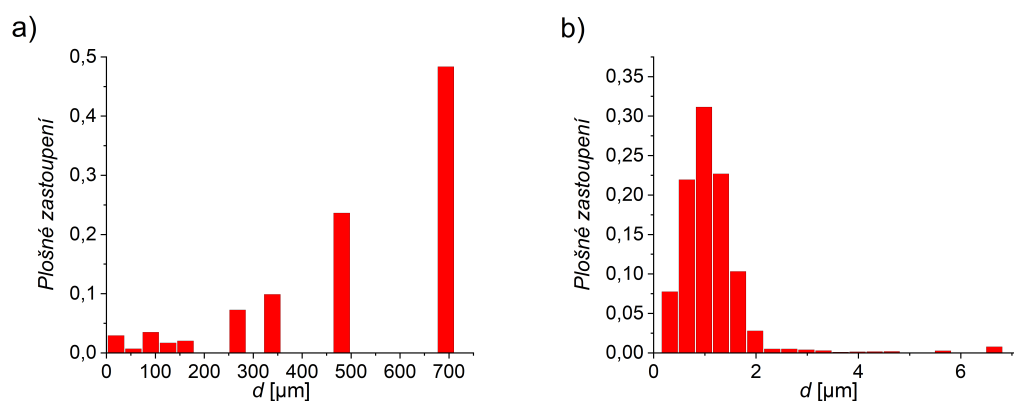
Na Obrázku 3.8 jsou IPF mapy NZ51 1P, resp. 8P. Mikrostruktura NZ51 1P je stejně jako v případě ZN11 1P bimodální, obsahuje však zrna větší než 0,5 mm.

Tato zrna jsou silně deformovaná a ve srovnání s litým materiálem došlo ke změně jejich tvaru. S ohledem na velikost zrn byla EBSD mapa vytvořena na ploše $1000 \times 1200 \mu\text{m}^2$ s krokem $0,75 \mu\text{m}$, ale ani to nebylo dostatečné. Hodnoty průměrné velikosti zrn a podílu vysokoúhlových hranic uvedených v Tabulce 3.2 jsou spíše orientační, neboť pro přesnější vyhodnocení by byl nutný větší statistický soubor, tj. vytvořit mapu na větší ploše. Ačkoliv měl výchozí litý stav zrna řádově větší než v případě extrudovaného ZN11, výsledná mikrostruktura po osmi průchodech je velice podobná té u ZN11 8P - je téměř homogenní s průměrnou velikostí zrna $d = 1,2 \mu\text{m}$ a podílem vysokoúhlových hranic přes 80 %.



Obrázek 3.8: IPF mapa NZ51 a) 1P, b) 8P.

Histogramy zobrazující distribuci velikostí zrn jsou na Obrázku 3.9. Histogram týkající se NZ51 1P nemá příliš vypovídající hodnotu o opravdové distribuci velikostí zrn z důvodu nedostatečného statistického vzorku. Naopak u NZ51 8P můžeme stejně jako v případě ZN11 8P pozorovat výrazné maximum lehce nad hranicí $d = 1 \mu\text{m}$.



Obrázek 3.9: Distribuce velikostí zrn NZ51 a) 1P, b) 8P.

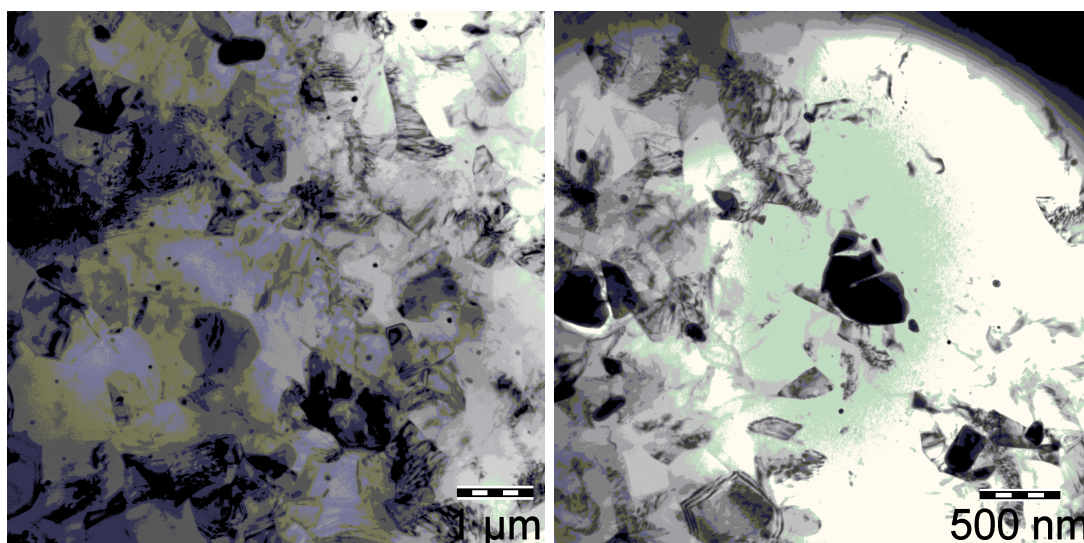
Materiál	d [μm]	Podíl HAGB [%]
ZN11 1P	$8,6 \pm 6,2$	50,5
ZN11 8P	$1,1 \pm 0,6$	83,6
NZ51 1P	520 ± 260	37,8
NZ51 8P	$1,2 \pm 0,7$	82,6

Tabulka 3.2: Průměrná velikost zrna d (uvedená chyba je statistická) a procentuální podíl vysokoúhlových hranic.

U obou slitin došlo již po jednom průchodu metodou ECAP k výrazné změně mikrostruktury. Po osmi průchodech byla průměrná velikost zrna přibližně $1 \mu\text{m}$, což je horní hranice pro definici ultrajemnozrnných materiálů (zkr. UFG z angl. ultrafine-grained) [40]. Zkoumaný vliv metody ECAP na velikost zrn a podíl vysokoúhlových hranic u dvou hořčíkových slitin s obsahem neodymu a zinku je obdobný jako u jiných hořčíkových slitin, např. AE21, AE42 [5], LAE442 [41].

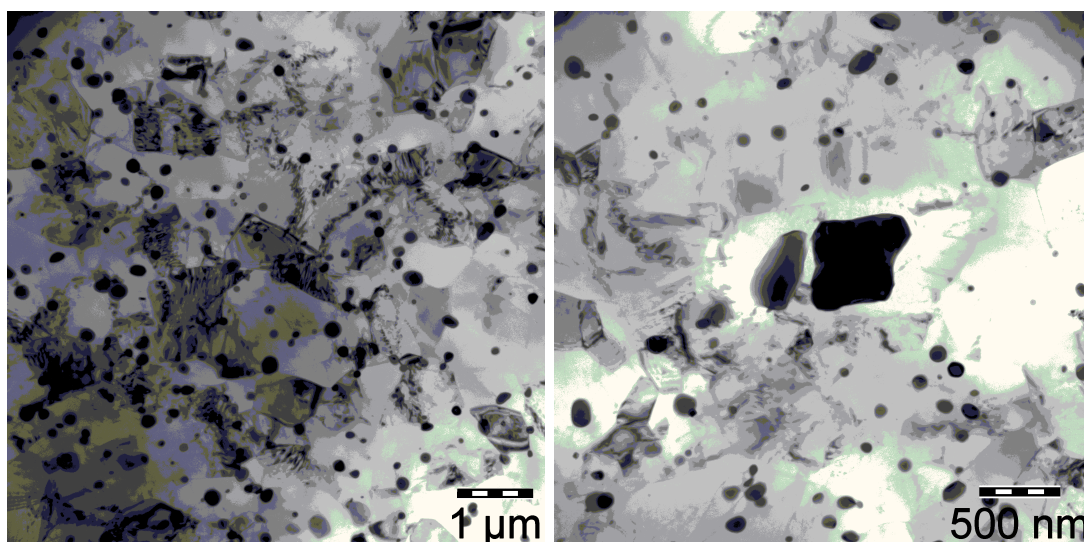
3.3.2 TEM

Pro pořízení snímků byl použit mikroskop JEOL JEM 2000FX. Předmětem zkoumání byly pouze slitiny po osmi průchodech, tj. ZN11 8P a NZ51 8P. Na Obrázku 3.10 je zobrazena mikrostruktura ZN11 8P. Na obrázku jsou patrné precipitáty dvou různých velikostí. Malé - o poloměru řádově desítky nanometrů, a velké - řádově stovky nanometrů.



Obrázek 3.10: Snímky pořízené pomocí TEM (ZN11 8P).

Snímky NZ51 8P pořízené pomocí TEM jsou na Obrázku 3.11. Opět můžeme pozorovat precipitáty dvou různých velikostí. Ve srovnání se slitinou ZN11 pozorujeme v tomto materiálu výrazně více malých precipitátů, které jsou ale větší. Větší rozměry měly též precipitáty druhého typu. Díky jejich velikosti jsme mohli pomocí EDS určit jejich chemické složení, viz Tabulka 3.3. Uvedené hodnoty jsou spíše orientační, podíl hořčíku bude pravděpodobně menší, dochází totiž k ovlivnění měření okolní hořčíkovou maticí. Větší vypovídající hodnotu má poměr koncentrací neodymu a zinku.



Obrázek 3.11: Snímky pořízené pomocí TEM (NZ51 8P).

Prvek	Koncentrace [at. %]
Mg	83
Nd	13
Zn	4

Tabulka 3.3: Chemické složení precipitátu v NZ51 8P.

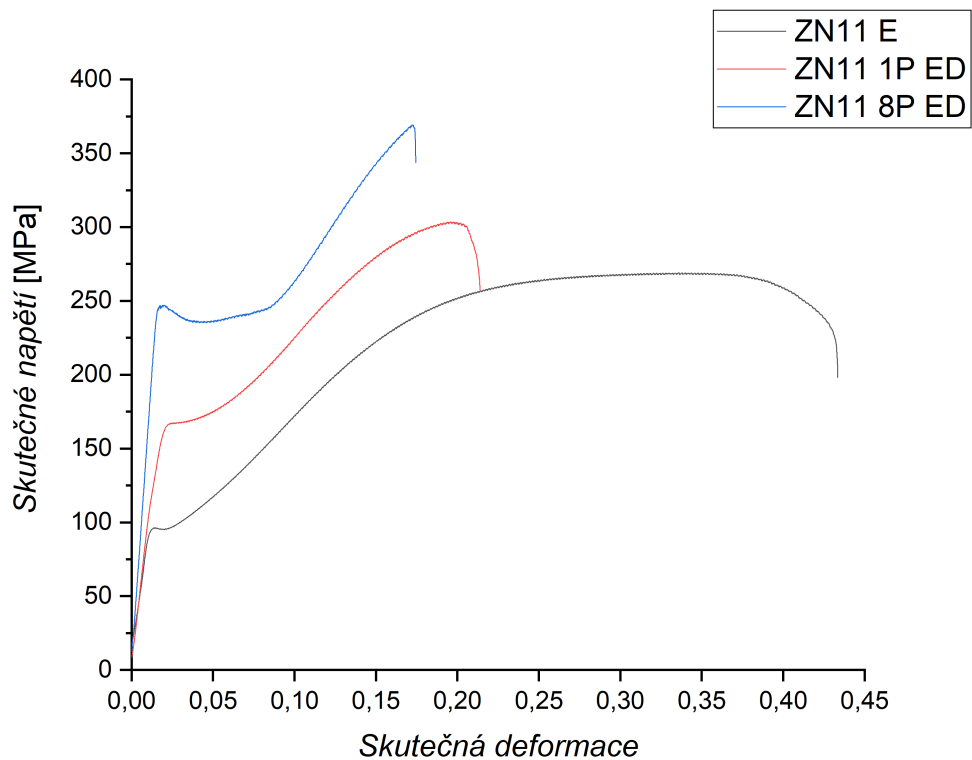
Z naměřených údajů se nepodařilo určit konkrétní fázi, k čemuž by bylo nutné určit strukturu včetně strukturních parametrů z difraktografu.

3.4 Mechanické vlastnosti

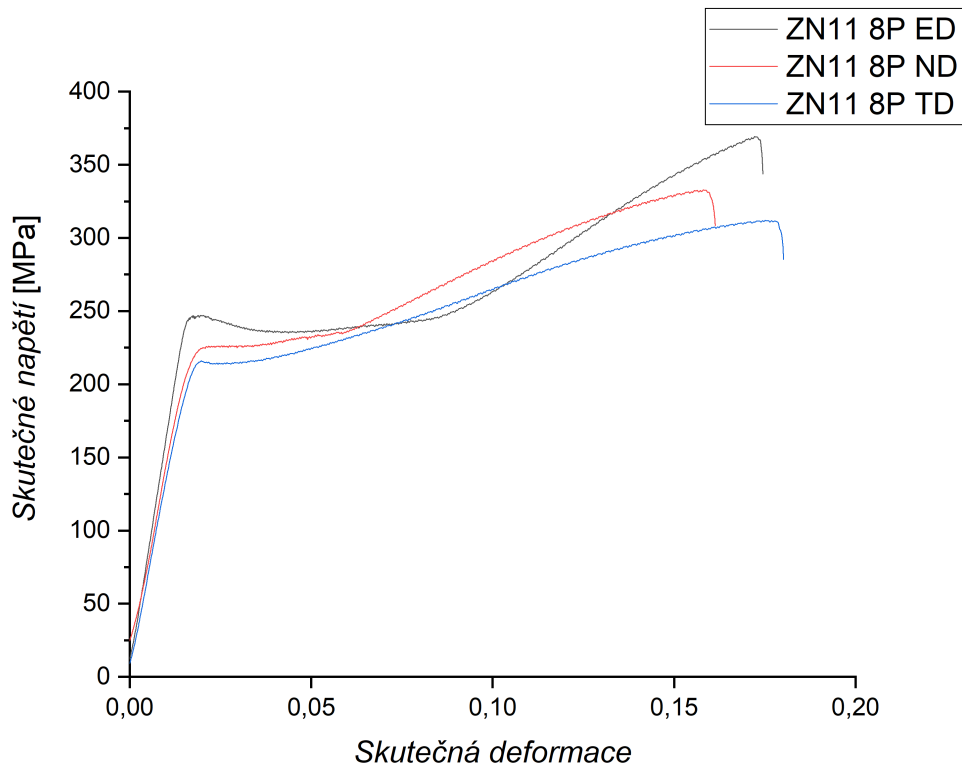
3.4.1 Tlakové zkoušky

Tlakové zkoušky byly provedeny na deformačním stroji Instron 5882. Jak je patrné z obrázku 3.12 a 3.14, zjemnění mikrostruktury mělo výrazný vliv na mechanické vlastnosti. V Tabulce 3.4 jsou uvedeny číselné hodnoty mezí kluzu a pevnosti slitiny ZN11. Již po jediném průchodu se mez kluzu téměř zdvojnásobila (z 95 MPa na 173 MPa) a po osmi průchodech (směr ED) se zvýšila o více než 60 MPa (236 MPa). U ZN11 8P je zřejmý vliv textury - hodnoty $\sigma_{0,2}$ se liší v závislosti na směru deformace, viz Tabulka 3.4 a Obrázek 3.13.

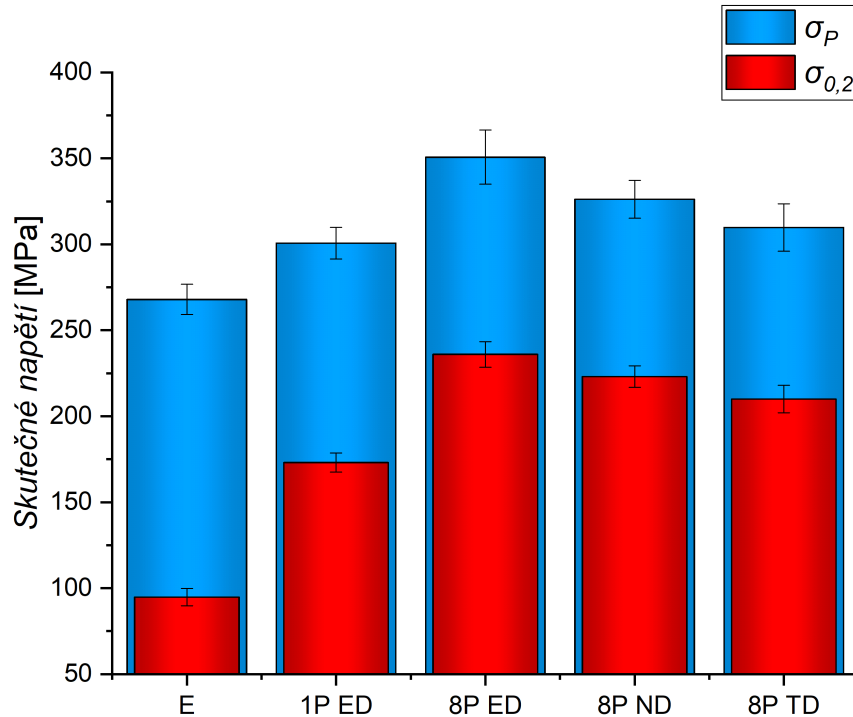
Podobný trend můžeme sledovat i u meze pevnosti, přestože nejsou rozdíly napětí tak velké. Z Obrázku 3.12 je zřetelné, že změna mikrostruktury také velmi ovlivnila skutečnou deformaci, při které dochází k lomu - u extrudovaného vzorku došlo k lomu při přibližně dvojnásobné skutečné deformaci, než tomu bylo u vzorku po osmi průchodech. Za povšimnutí stojí zřetelná ostrá mez kluzu u ZN11 8P, která může být způsobena precipitáty. Podobné výsledky byly pozorovány u Mg4Y3RE [42]. Na druhou stranu precipitáty pozorované pomocí TEM nevykazovaly žádnou anizotropii, nepodařilo se nám tudíž vysvětlit absenci meze kluzu ve směrech ND i TD.



Obrázek 3.12: Deformační křivky ZN11 E, ZN11 1P ED a ZN11 8P ED.



Obrázek 3.13: Deformační křivky ZN11 8P pro různé orientace vzorku.



Obrázek 3.14: Porovnání mezi kluzu $\sigma_{0,2}$ a pevnosti σ_P (ZN11).

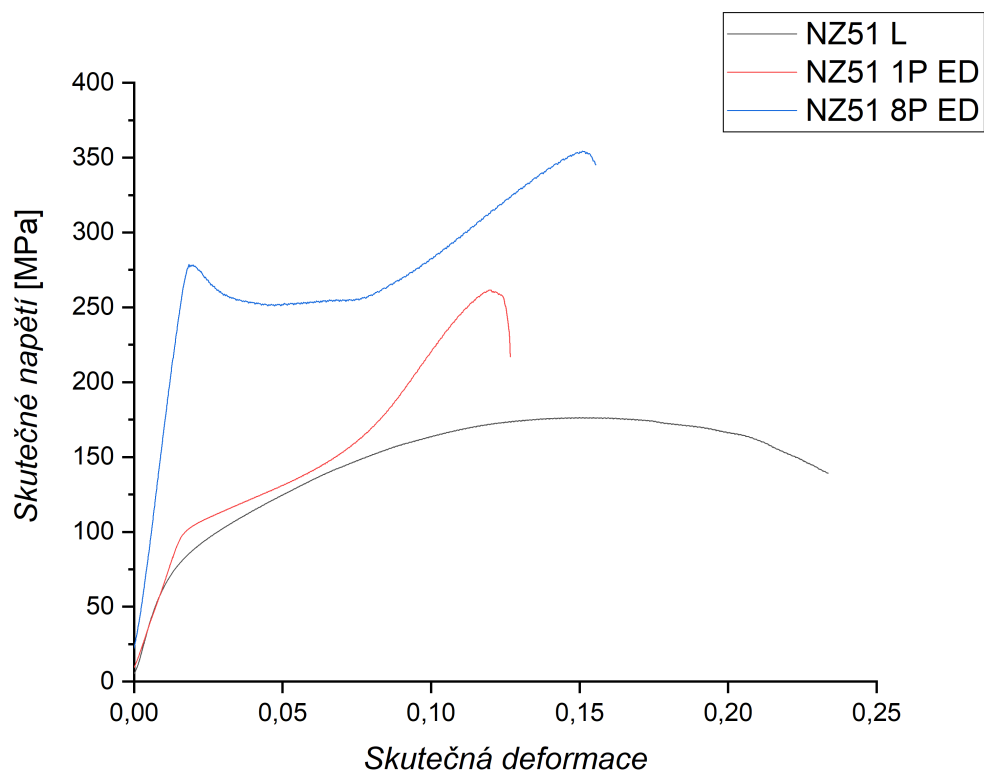
Materiál	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	σ_P [MPa]
ZN11 E	95 ± 5	268 ± 9
ZN11 1P ED	173 ± 6	301 ± 9
ZN11 8P ED	236 ± 7	351 ± 16
ZN11 8P ND	223 ± 6	326 ± 11
ZN11 8P TD	210 ± 8	310 ± 14

Tabulka 3.4: Meze kluzu $\sigma_{0,2}$ a pevnosti σ_P (ZN11).

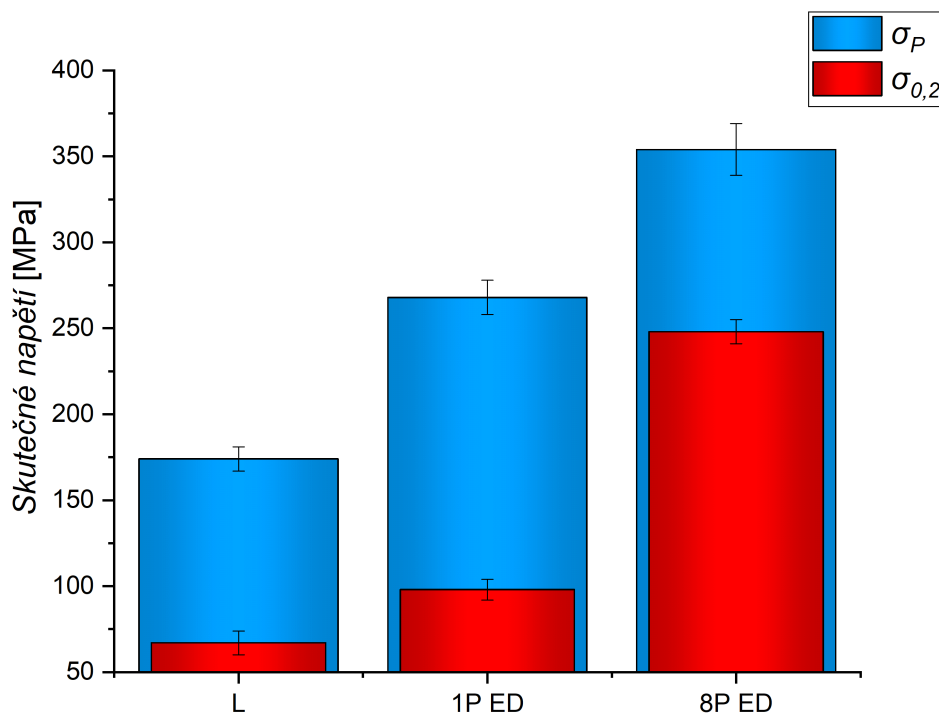
Obdobně jako u ZN11, i u NZ51 měla změna mikrostruktury výrazný vliv na mechanické vlastnosti. Na Obrázku 3.15 jsou zobrazeny deformační křivky litého stavu NZ51 L a NZ51 1P ED, resp. NZ51 8P ED. Jak je patrné z grafu, došlo již po jednom průchodu metodou ECAP ke zvýšení meze kluzu $\sigma_{0,2}$, ačkoliv ne tak výrazným jako u slitiny ZN11. Na druhou stranu mez pevnosti σ_P vzrostla o téměř 100 MPa, což je více než u ZN11. Rozdíly vlivu jednoho průchodu metody ECAP na zkoumané slitiny můžeme vysvětlit rozdílným počátečním stavem. Zatímco slitina ZN11 byla původně v extrudovaném stavu s průměrnou velikostí zrn řádově jednotky μm , NZ51 byla původně v litém stavu s průměrnou velikostí zrn přibližně 1 mm. To mělo výrazný vliv na mikrostrukturu po jednom průchodu, což je popsáno v kapitole o mikrostruktuře. Grafické znázornění mezí kluzu a pevnosti jednotlivých stavů NZ51 jsou zobrazeny na Obrázku 3.16.

Deformační křivka NZ51 8P je velice podobná té ZN11 8P, což odpovídá mikrostruktuře, neboť hodnoty velikostí zrn u obou materiálu jsou téměř stejné. Mez kluzu $\sigma_{0,2}$ i mez pevnosti σ_P se v případě těchto materiálů shodují v rámci chyby, viz Tabulka 3.4 a 3.5. U ZN11 8P můžeme opět pozorovat výraznou ostrou

mez kluzu, která je výraznější než v případě ZN11 8P. To by odpovídalo našemu vysvětlení - neboť stav NZ51 8P obsahoval větší množství precipitátů.



Obrázek 3.15: Deformační křivky NZ51 L, NZ51 1P ED a NZ51 8P ED.



Obrázek 3.16: Porovnání mezi kluzu $\sigma_{0,2}$ a pevnosti σ_P (NZ51).

Materiál	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	σ_P [MPa]
NZ51 L	67 ± 7	174 ± 7
NZ51 1P ED	98 ± 6	268 ± 10
NZ51 8P ED	248 ± 7	354 ± 15

Tabulka 3.5: Meze kluzu $\sigma_{0,2}$ a pevnosti σ_P (NZ51).

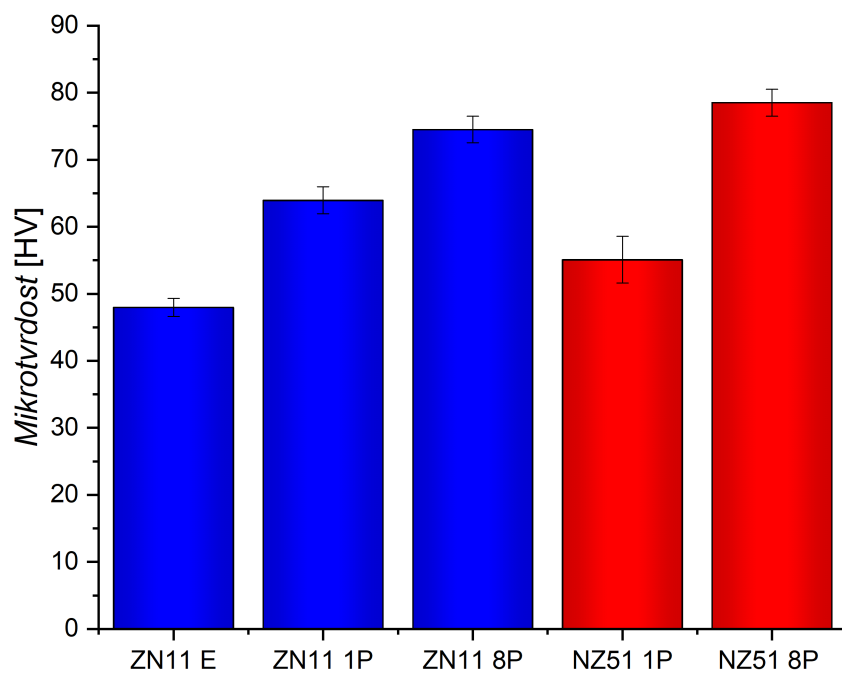
Hodnoty mezi kluzu u jednotlivých slitin vykazují opačný trend jako průměrná velikost zrn - s klesající velikostí roste mez kluzu, což odpovídá Hall-Petchovu vztahu, viz rovnice 1.6.1. Zajímavé je porovnání ZN11 E a NZ51 1P. Jak bylo ukázáno v kapitole o mikrostruktuře, ZN11 E má řádově menší zrna než NZ51 1P, přesto se jejich mez kluzu i pevnosti shodují v rámci chyby. Důležitou roli tedy hrají i ostatní mechanismy zpevňování uvedené v kapitole 1.3. Ačkoliv se obě slitiny shodují ve zmíněných parametrech, velký rozdíl je ve skutečném prodloužení, při kterém došlo k lomu vzorku. Zatímco u ZN11 E došlo k lomu při skutečném prodloužení větším než 0,40, u NZ51 1P to bylo přibližně 0,12.

Při porovnání ZN11 8P a NZ51 8P má druhá jmenovaná slitina vyšší mez kluzu, ačkoliv hodnota průměrné velikosti zrna je vyšší než u ZN11 8P. To můžeme vysvětlit větším vlivem precipitačního zpevnění - NZ51 obsahuje větší množství neodymu, z čehož plyne i větší množství precipitátů, viz kapitola 3.3.2. Na druhou stranu se hodnoty mezi kluzu překrývají v rámci svých chyb a rozdíl v průměrné velikosti zrn je pouze 0,1 μm .

3.4.2 Mikrotvrдость

K měření mikrotvrdomosti jsme použili mikrotvrdoměr Qness Q10 A+, který celý proces měření provádí automaticky, včetně měření rozměrů vpichu pomocí mikroskopu. Na každém vzorku bylo provedeno a vyhodnoceno 100 vpichů silou odpovídající tíže závaží o hmotnosti 0,5 kg v tíhovém poli Země (uvažováno pro standardizované tíhové zrychlení). U vzorku slitiny NZ51 nebyla vzhledem k velikosti zrn mikrotvrdomost měřena.

Jak je vidět z Obrázku 3.17, resp. Tabulky 3.6 metoda ECAP měla výrazný vliv na mikrotvrdomost. Stejně jako v případě tlakových zkoušek, mikrotvrdomost u jednotlivých materiálu roste s klesající průměrnou velikostí zrn. Jediný případ, kdy výsledky mikrotvrdomosti neodpovídají výsledkům měření meze pevnosti, je v případě ZN11 E a NZ51 1P. Zatímco u tlakových zkoušek se hodnoty shodovaly v rámci chyby, mikrotvrdomost NZ51 1P je vyšší než u ZN11 E. To můžeme vysvětlit větší deformací, při které došlo k lomu u ZN11 E. Při stejném napětí byla deformace větší než u NZ51 1P, což odpovídá většímu vpichu, tudíž menší mikrotvrdomosti. Naopak při porovnání mikrotvrdomost ZN11 8P a NZ51 8P docházíme k analogickému závěru jako u tlakových zkoušek - hodnoty u NZ51 8P jsou vyšší, nicméně se stále ještě shodují v rámci chyby.



Obrázek 3.17: Porovnání mikrotvrdoostí zkoumaných slitin.

Materiál	Mikrotvrdoost [HV]
ZN11 E	48±1
ZN11 1P	64±2
ZN11 8P	75±2
NZ51 1P ED	55 ± 3
NZ51 8P ED	79 ± 2

Tabulka 3.6: Mikrotvrdoosti zkoumaných slitin (uvedená chyba je statistická).

Závěr

Cílem této práce bylo zkoumat mikrostrukturu a mechanické vlastnosti dvou hořčíkových slitin - ZN11 a NZ51, a to především vliv metody ECAP na zkoumané vlastnosti. Výsledky jsou shrnuty v následujících částech.

Mikrostruktura

- Po jednom průchodu metodou ECAP došlo u slitiny ZN11 ke změně mikrostruktury - z původně homogenní mikrostruktury s rovnoosými zrny se stala bimodální s velkými silně deformovanými zrny a malými na jejich hranicích.
- Jeden průchod metodou ECAP měl za následek změnu mikrostruktury z homogenní na bimodální i u NZ51. Opět jsme mohli pozorovat velká silně deformovaná zrna s malými na jejich hranicích.
- Po osmi průchodech měly obě slitiny téměř homogenní strukturu s průměrnou velikostí zrn $d = 1,1 \mu\text{m}$ (ZN11 8P), resp. $d = 1,2 \mu\text{m}$ (NZ51 8P), což je jen o málo více, než je horní hranice pro definici UFG materiálů. Obě slitiny měly velmi podobnou mikrostrukturu i přesto, že výchozí materiál ZN11 E měl řádově menší zrna než NZ51 L. Vlivem osmi průchodů též došlo k výraznému zvýšení podílu vysokoúhlových hranic.
- Oba stavy po osmi průchodech metodou ECAP (ZN11 8P, NZ51 8P) obsahovaly precipitáty dvou různých velikostí, přičemž stav NZ51 8P obsahoval větší množství precipitátů menšího typu, které byly větší než v případě ZN11 8P.

Mechanické vlastnosti

- Po jednom průchodu metodou ECAP došlo ke zvýšení meze kluzu i pevnosti u obou zkoumaných slitin. K dalšímu zvýšení došlo po osmi průchodech. To koresponduje s mikrostrukturou a Hall-Petchovým vztahem.
- U ZN11 8P ve směru ED byla mez kluzu i pevnosti vyšší, než ve směrech ND a TD. Též deformační křivka ZN11 8P ED vykazovala výraznou ostrou mez kluzu (na rozdíl ZN11 8P ND, resp. TD). Ostrou mez kluzu jsme též pozorovali u NZ51 8P.
- Hodnoty mikrotvrdomosti dobře korelují s hodnotami mezí kluzu, resp. pevnosti. S rostoucím počtem průchodů došlo k jejímu zvyšování. Pouze při porovnání ZN11 E a NZ51 1P byly hodnoty mikrotvrdomosti u NZ51 1P vyšší, ačkoliv v mezích kluzu i pevnosti se shodovaly v rámci chyb.
- Ve všech sledovaných parametrech mechanických vlastností ($\sigma_{0,2}$, σ_P , mikrotvrdomost) se hodnoty NZ51 8P a ZN11 8P shodovaly v rámci chyb.

Seznam použité literatury

- [1] GUPTA, M. a Mui Ling Sharon NAI. *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites*. New York: John Wiley, c2011. ISBN 978-047-0494-172.
- [2] BREWER, Aaron, Fang-Zhen TENG a David DETHIER. Magnesium isotope fractionation during granite weathering. *Chemical Geology*. 2018, (Volume 501), 95-103. ISSN 0009-2541.
- [3] STRÁSKÁ, Jitka. *Physical properties of ultrafine-grained magnesium based alloys prepared by various severe plastic deformation techniques*. Praha, 2014. Disertační práce. MFF UK.
- [4] MORDIKE, B. L. a T. EBERT. Magnesium: Properties — applications — potential. *Materials Science and Engineering*. 2001, (A, Volume 302, 1), 37-45. ISSN 0921-5093.
- [5] MINÁRIK, Peter. *Effect of Composition and Microstructure on Mechanical and Corrosion Properties in Magnesium Alloys with a Potential for Medical Applications*. Praha, 2014. Disertační práce. MFF UK.
- [6] KITTEL, Charles. *Introduction to solid state physics*. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, c2005. ISBN 04-714-1526-X.
- [7] DROZDENKO, Daria. *Study of novel magnesium alloys with controlled microstructure and texture*. Praha, 2016. Disertační práce. MFF UK.
- [8] ILLKOVÁ, Kseniya. *Influence of Solid Solution Elements and Precipitate Formation on the Mechanical Behaviour of Magnesium Alloys*. Praha, 2013. Disertační práce. MFF UK.
- [9] MISES, R. von. Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen. *Z Angew Math Mech* 8, 1928, s. 161-185
- [10] ZHENG, Xun, Peter MINÁRIK, Patrik DOBRŮŇ, Dietmar LETZIG, Karl Ulrich KAINER a Sangbong YI. Role of deformation mechanisms and grain growth in microstructure evolution during recrystallization of Mg-Nd based alloys. *Scripta Materialia*. 2019, (166). ISSN 1359-6462.
- [11] SRBA, Ondřej. *Komplexní studium jemnozrnných polykrystalů Cu a slitiny CuZr připravených metodami equal channel angular pressing a high pressure torsion*. Praha, 2012. Disertační práce. MFF UK.
- [12] GOTTSTEIN, G. *Physical foundations of materials science*. New York: Springer, 2004. ISBN 35-404-0139-3.
- [13] HALL, E.O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. *Proceedings of the Physical Society. Section B*. 1951, vol. 64, no. 9, pp. 747-753.

- [14] PETCH, N.J. The cleavage strength of polycrystals. *Journal of the Iron and Steel Institute London*. 1953, vol. 173 pp. 25-28.
- [15] YANG, Z., J. P. LI, J. X. ZHANG, G. W. LORIMER a J. ROBSON. Review on Research and Development of Magnesium Alloys. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2008, (21), 313-328. ISSN 1006-7191.
- [16] CHEN, Y., Z. XU, C. SMITH a J. SANKAR. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. *Acta Biomater*. 2014, , 4561-4573.
- [17] FEYERABEND, F., J. FISCHER, J. HOLTZ, R. WILLUMEIT, H. DRÜCKER, C. VOGT a N. HORT. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines. *Acta Biomater*. 2010, , 1834-1842.
- [18] DRYNDA, A., N. DEINET, N. BRAUN a M. PEUSTER. Rare earth metals used in biodegradable magnesium-based stents do not interfere with proliferation of smooth muscle cells but do induce the upregulation of inflammatory genes. *Biomed Mater Res A*. 2009, , 360-369.
- [19] DING, Yubin, Leilei SHI a Hui WEI. Protein-directed approaches to functional nanomaterials: a case study of lysozyme. *J. Mater. Chem. B*. 2014, 1912.
- [20] DELFINO, S., A. SACCONI a R. FERRO. Phase relationships in the neodymium-magnesium alloy system. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 21. 1990, s. 2109–2114.
- [21] SAHA, Pradip K. *Aluminum extrusion technology*. Materials Park, OH: ASM International, 2000. ISBN 978-0-87170-644-7.
- [22] GOSH, Alok Kumar. Extrusion of Multicomponent Product. *Multicomponent Polymeric Materials*. Springer, 2016, (223), 79-108.
- [23] Technologie současného a budoucího chlazení. *Svět hardware* [online]. [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: <https://www.svehardware.cz/technologie-soucasneho-a-budouciho-chlazení/12967-2>
- [24] VALIEV, R. Z. a T. G. LANGDON. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in Materials Science*. 51. 2006, s. 881-981.
- [25] ZAMASTIL, Jaroslav a Jakub BENDA. *Kvantová mechanika a elektrodynamika*. Praha: Univerzita Karlova v Praze, nakladatelství Karolinum, 2016. ISBN 978-80-246-3223-0.
- [26] SEDLÁK, Bedřich a Ivan ŠTOLL. *Elektrina a magnetismus*. Vyd. 3., V nakl. Karolinum 2. Praha: Karolinum, 2012. ISBN 978-80-246-2198-2.
- [27] Určování chemického složení materiálů pomocí energiově disperzní analýzy rentgenových spekter. *Základní fyzikální praktikum* [online]. [cit. 2019-04-17]. Dostupné z: <https://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/media/zadani/texty/txt424.pdf>

- [28] GOLDSTEIN, Joseph. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 3rd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, c2003. ISBN 03-064-7292-9.
- [29] Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS). *Canadian Centre for Welding + Joining* [online]. [cit. 2019-04-17]. Dostupné z: <https://sites.ualberta.ca/ccwj/teaching/microscopy/>
- [30] Určování strukturních parametrů krystalických látek metodami skenovací elektronové mikroskopie (SEM). *Základní fyzikální praktikum* [online]. [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: https://physics.mff.cuni.cz/vyuuka/zfp/media/zadani/texty/txt_418.pdf
- [31] Metoda EBSD v řádkovací elektronové mikroskopii. In: NITSCH, K. a M. RODOVÁ. *Škola růstu krystalů*. Praha: Maxdorf, 2010, s. 39-48. ISBN 978-80-254-7238-5.
- [32] VRÁTNÁ, Jitka. *Physical Properties of Ultrafine-grained Polycrystals of Magnesium Based Alloys*. Praha, 2010. Diplomová práce. MFF UK.
- [33] Basics of Automated Indexing. *EBSD Electron Backscatter Diffraction Analysis* [online]. [cit. 2019-03-21]. Dostupné z: http://www.ebsd.com/ebsd-explained/basics-of-automated-indexing?fbclid=IwAR2CWQXsOXzwr7_vJLSgYtZCoDWC9a6OCx-vuKdJHBnEe9tb2AWFP OGY3ps
- [34] SCHWARTZ, Adam J. *Electron backscatter diffraction in materials science*. 2nd ed. New York: Springer, c2009. ISBN 978-0-387-88135-5.
- [35] WILLIAMS, David. B a C. Barry CARTER. *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science*. Springer, 2009. ISBN 978-0-387-76501-3.
- [36] KARLÍK, Miroslav. *Úvod do transmisní elektronové mikroskopie*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011. ISBN 978-800-1047-293.
- [37] Transmission Electron Microscopy (TEM). *Warwick* [online]. [cit. 2019-04-16]. Dostupné z: <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/tem/>
- [38] *Encyclopedia of materials: science and technology*. New York: Elsevier, 2001, s. 3728-3736. ISBN 9780080431529.
- [39] TAYLOR, B. N. *The international system of units (SI)*. 2001 ed. Washington: For sale by the Supt. of Docs., U.S. G.P.O., 2001. NBS special publication, 330.
- [40] YANG, Cao, Ni SONG, Liao XIAOZHOU, Song MIN a Zhu YUNTIAN. Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering*. Volume 133. 2018, s. 1-59.
- [41] MINÁRIK, Peter, Robert KRÁL, Josef PEŠIČKA a František CHMELÍK. Evolution of mechanical properties of LAE442 magnesium alloy processed by extrusion and ECAP. *Journal of Materials Research and Technology*. Volume 4. 2015, s. 75-78.

- [42] MINÁRIK, Peter, Jozef VESELÝ, Robert KRÁL, Jan BOHLEN, Jiří KUBÁSEK a Miloš JANEČEK. Exceptional mechanical properties of ultra-fine grain Mg-4Y-3RE alloy processed by ECAP. *Materials Science and Engineering*. 2017, 193-198.

Seznam obrázků

1.1	Schéma HCP struktury [6].	3
1.2	Skluzové roviny hexagonální krystalické mříže: (a) bazální, (b) prismatická, (c) pyramidální I. druhu, (d) pyramidální druhého druhu. Zelená šipka značí směr skluzu [8].	3
1.3	Fázový diagram Mg-Nd s dostupnými experimentálními daty [20].	5
1.4	Schéma znázorňující princip extruze [23].	5
1.5	Schéma znázorňující princip metody ECAP [24].	6
1.6	Schéma formy metody ECAP s a) $\psi = 0^\circ$ b) $\psi \neq 0^\circ$ [24].	7
1.7	Schéma znázorňující čtyři základní varianty opakovaného procesu ECAP [24].	7
2.1	Schéma skenovacího elektronového mikroskopu [27].	9
2.2	Schematické znázornění oblastí, ze kterých můžeme detekovat jednotlivé typy signálů [29].	10
2.3	Schéma difrakce elektronů na soustavě atomových rovin [31].	11
2.4	Schéma transmisního elektronového mikroskopu [37].	12
2.5	Deformační křivka s vyznačenou mezí kluzu $\sigma_{0,2}$ a pevnosti σ_P	14
2.6	Schéma měření mikrotvrdomosti Vickersovou metodou a) pohled z boku, b) pohled shora [38].	15
3.1	Ingot po jednom protlačení metodou ECAP.	17
3.2	Schéma přípravy vzorku pro TEM a) vzorek s vybroušeným důlkem (pohled shora), b) vzorek s vybroušeným důlkem (pohled z boku, c) finální podoba vzorku (pohled z boku).	17
3.3	Znázornění směrů v ingotu protlačeném metodou ECAP.	18
3.4	Mikrostruktura extrudovaného ZN11.	19
3.5	IPF mapa ZN11 a) 1P, b) 8P.	19
3.6	Distribuce velikostí zrn ZN11 a) 1P, b) 8P.	20
3.7	Mikrostruktura litého NZ51.	20
3.8	IPF mapa NZ51 a) 1P, b) 8P.	21
3.9	Distribuce velikostí zrn NZ51 a) 1P, b) 8P.	21
3.10	Snímky pořízené pomocí TEM (ZN11 8P).	22
3.11	Snímky pořízené pomocí TEM (NZ51 8P).	23
3.12	Deformační křivky ZN11 E, ZN11 1P ED a ZN11 8P ED.	24
3.13	Deformační křivky ZN11 8P pro různé orientace vzorku.	24
3.14	Porovnání mezí kluzu $\sigma_{0,2}$ a pevnosti σ_P (ZN11).	25
3.15	Deformační křivky NZ51 L, NZ51 1P ED a NZ51 8P ED.	26
3.16	Porovnání mezí kluzu $\sigma_{0,2}$ a pevnosti σ_P (NZ51).	26
3.17	Porovnání mikrotvrdomostí zkoumaných slitin.	28

Seznam tabulek

3.1	Složení výchozích slitin (koncentrace jsou uvedeny v hm. %). . . .	16
3.2	Průměrná velikost zrna d (uvedená chyba je statistická) a procentuální podíl vysokoúhlových hranic.	22
3.3	Chemické složení precipitátu v NZ51 8P.	23
3.4	Meze kluzu $\sigma_{0,2}$ a pevnosti σ_P (ZN11).	25
3.5	Meze kluzu $\sigma_{0,2}$ a pevnosti σ_P (NZ51).	27
3.6	Mikrotvrdosti zkoumaných slitin (uvedená chyba je statistická). .	28

Seznam použitých zkratek

ZN11 - Mg-1Nd-1Zn (hm. %)

NZ51 - Mg-5Nd-1Zn (hm. %)

X YP - slitina X po Y průchodech metodou ECAP

X E (L) - slitina X extrudovaný stav (litý stav)

SPD - intenzivní plastická deformace

ECAP - konkrétní SPD metoda

LOM - světelná mikroskopie

SEM - skenovací elektronová mikroskopie

TEM - transmisní elektronová mikroskopie

EBSD - difrakce zpětně odražených elektronů

HCP - hexagonální těsně uspořádaná mřížka

PE - primární elektrony

SE - sekundární elektrony

BSE - zpěně odražené elektrony

ED, TD, ND - orientace vzorků v ingotu po metodě ECAP, viz Obrázek 3.3

IPF mapa - EBSD orientační mapa, viz kapitola 2.3