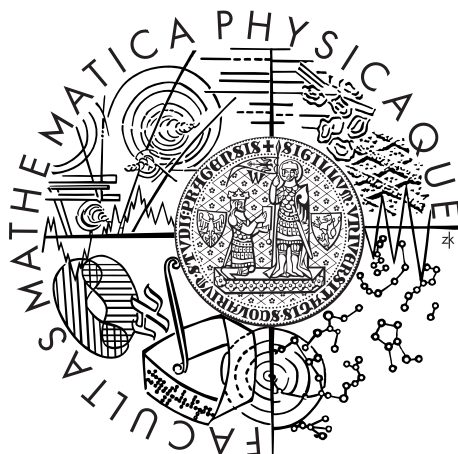


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Bohumil Hornát

Fázové transformace v biokompatibilních Mg-slitinách

Kabinet výuky obecné fyziky

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Martin Vlach, Ph.D.

Konzultanti: doc. RNDr. Ivana Stulíková, CSc.
RNDr. Tomáš Kekule, Ph.D.
doc. RNDr. Bohumil Smola, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FAF

Praha 2015

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. července 2015

Bohumil Hornát

Název práce: Fázové transformace v biokompatibilních Mg-slutinách

Autor: Bohumil Hornát

Katedra: Kabinet výuky obecné fyziky

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Martin Vlach, Ph.D., Kabinet výuky obecné fyziky

Abstrakt: Současný materiálový výzkum pokračuje ve zlepšování vlastností lehkých hořčíkových slitin, které mají široké využití, zejména v transportním průmyslu a v moderní medicíně. Slitiny na bázi Mg-RE-Sc-Mn lze považovat za velmi slibný materiál pro tyto aplikace. V předkládané práci byl studován vývoj fázových transformací ve slitinách Mg-RE-Sc-Mn (RE = Gd a Y) pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie a měření mikrotvrdomosti. Byly pozorovány tepelné odezvy v různých rychlostech žíhání a spočteny aktivační energie pozorovaných reakcí. Těmto odezvám byly na základě srovnání s literaturou přiřazeny jednotlivé precipitační nebo rozpouštěcí procesy. Byla pozorována rozpadová řada systému Mg-Gd v materiálech Mg₅Gd₁Sc₁Mn a Mg₁₀Gd₁Sc₁Mn. Byla pozorována rozpadová řada systému Mg-Y ve slitině Mg₄Y₁Sc₁Mn. U studovaných materiálů byla zjištěna precipitace částic Mn₂Sc a částic obsahujících Mn a RE. Vytvrzení slitin nebylo pozorováno, nicméně nedošlo k výraznému poklesu hodnot tvrdosti v průběhu žíhání do teplot 510 °C.

Klíčová slova: diferenční skenovací kalorimetrie, fázové přechody, aktivační energie, Mg slitiny, vzácné zeminy

Title: Phase transformation in bio-compatible Mg-based alloys

Author: Bohumil Hornát

Department: Kabinet výuky obecné fyziky

Supervisor: RNDr. Martin Vlach, Ph.D., Kabinet výuky obecné fyziky

Abstract: Current material research is going in improving behavior of lightweight magnesium alloy which have a wide use especially in a transport industry and a medicine. Mg-RE-Sc-Mn based alloys can be considered as a promising material for these applications. In the present work, there was studied thermal evolution of the phase transformations in Mg-RE-Sc-Mn based alloys by differential scanning calorimetry and measuring microhardness. The thermal responses at different heating rates were observed and the activation energies of the processes were calculated. The thermal responses were associated with individual precipitation or solvent processes based on a comparison with literature. Precipitation sequence of system Mg-Gd were observed in materials Mg₅Gd₁Sc₁Mn and Mg₁₀Gd₁Sc₁Mn. Precipitation sequence of system Mg-Y were observed in the material Mg₄Y₁Sc₁Mn. Precipitation of particles Mn₂Sc and particles containing Mn and RE were detected in studied alloys. Hardening were not observed nevertheless there were not significant decreases of hardness in the during annealing up to 510 °C.

Keywords: differential scanning calorimetry, phase transformation, activation energy, Mg-based alloys, rare earth

Obsah

1	Úvod	3
2	Teoretické základy	4
2.1	Struktura kovů a slitin	4
2.1.1	Struktura čistých kovů	4
2.1.2	Struktura slitin	6
2.2	Základní pojmy z termodynamiky	7
2.2.1	Stavové parametry a stavové funkce	8
2.2.2	Stav termodynamické rovnováhy	8
2.2.3	První zákon termodynamiky	9
2.2.4	Druhý zákon termodynamiky	9
2.2.5	Třetí zákon termodynamiky	10
2.3	Termodynamické potenciály	10
2.3.1	Vnitřní energie U	10
2.3.2	Entalpie H , volná energie F , Gibbsův potenciál G	11
2.3.3	Gibbsův paradox	11
2.4	Fázové přechody	12
2.4.1	Gibbsovo fázové pravidlo	12
2.4.2	Fázové diagramy	13
2.4.3	Fázové přechody prvního druhu	14
2.4.4	Fázové přechody druhého druhu	15
2.4.5	Jiné fázové přechody	15
2.5	Fázové přeměny v pevné fázi	15
2.5.1	Nukleace v pevné fázi	16
2.5.2	Izotermický rozpad tuhého roztoku	16
2.6	Kinetika fázových přeměn	19
3	Hořčík a jeho slitiny	21
3.1	Použití hořčíku	21
3.1.1	Biokompatibilita	21
3.1.2	Biodegradace	22
3.2	Základní charakteristiky slitin	22
3.3	Rozpadové řady slitin Mg-RE	25
4	Metody měření	29
4.1	Studované materiály	29
4.2	Metody měření	29
4.2.1	Kalorimetrie	29
4.2.2	Měření tvrdosti	32
5	Popis výsledků měření	34
5.1	DSC	34
5.1.1	Přehled aktivační energií studovaných slitin	40
5.2	Mikrotvrdot	40

6	Diskuze výsledků	43
6.1	Mg ₅ Gd ₁ Sc ₁ Mn	43
6.2	Mg ₁₀ Gd ₁ Sc ₁ Mn	46
6.3	Mg ₄ Y ₁ Sc ₁ Mn	50
7	Závěr	54

1. Úvod

Bakalářská práce je zaměřena na základní studium slitin na bázi hořčíku. Navazuje na dlouholetý výzkum v této oblasti na MFF UK. Cílem tohoto výzkumu je vývoj hořčíkových slitin s vhodnými užitnými vlastnostmi použitelnými v mnoha oblastech.

Ukazuje se, že je výhodné hořčík legovat dalšími přísadami. Jako velmi vhodné se jeví vzácné zeminny, které umožňují dostatečné vytvrzení slitiny a vyznačují se dobrou tepelnou stabilitou.

Text bakalářské práce je rozdělen do osmi kapitol. Po úvodu jsou ve druhé kapitole shrnuty základní poznatky z termodynamiky a struktury kovů, které jsou potřebné pro popis fázových přeměn ve studovaných slitinách. Třetí kapitola shrnuje základní vlastnosti a použití hořčíku a hořčíkových slitin zejména v medicíně. Zvláštní důraz je kladen na slitiny hořčíku se vzácnými zeminami. Ve čtvrté kapitole jsou popsány metody měření a postup práce. Pátá kapitola je věnována experimentálním výsledkům. V následující kapitole jsou výsledky diskutovány a srovnávány s publikovanými výsledky na stejném typu slitin. Text je uzavřen sedmou kapitolou, kde jsou shrnuty dosažené výsledky a diskuze. Práci ukončuje seznam použité literatury.

2. Teoretické základy

2.1 Struktura kovů a slitin

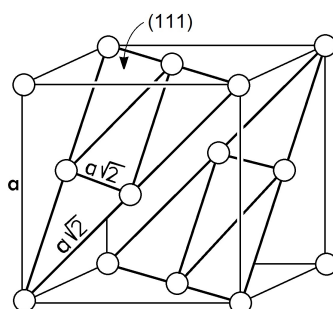
Rozložení příměsí v materiálu, existence a typ fází a v neposlední řadě uspořádání mříže popisuje strukturu materiálu. Ze základních termodynamických úvah o stabilitě systému v závislosti na stavových proměnných (teplota T , objem V , počet molů n , tlak p a koncentrace složek c) můžeme získat řadu informací o struktuře materiálu. Kovovým materiálem obecně nazveme takový materiál, který má dobrou tvárnost a dobrou elektrickou vodivost, která klesá se vzrůstající teplotou. Tento jev vysvětluje existence volných vodivostních elektronů v kovové mříži. Vlastnosti kovů mohou mít i slitiny více prvků, z nichž je alespoň jeden kov [1].

2.1.1 Struktura čistých kovů

Charakteristické kovy často mají struktury vzniklé tzv. *nejtěsnějším uspořádáním*. Při vzniku slitin s prvky o malém rozměru atomu (vodík, dusík, uhlík, bor apod.) se prvky uspořádají do *intersticiální polohy* [1].

Krychlová plošně centrovaná struktura (fcc)

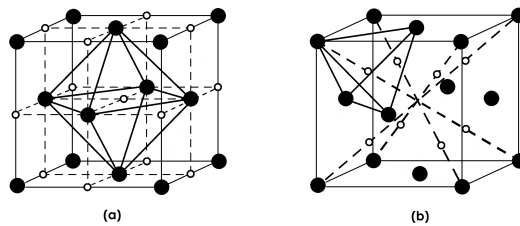
Tato struktura je zobrazena na Obrázku 2.1, kde je vidět prostorová mříž s koordinačním číslem 12. Toto číslo představuje počet nejbližších sousedů každého atomu/iontu. Typické kovy s touto strukturou jsou např. Al, Cu, Ni, Pb, Pt, Ag, Au, γ -Fe. Meziatomová vzdálenost je rovna $a/\sqrt{2}$, kde a je mřížková konstanta. Na Obrázku 2.2 jsou znázorněny možné intersticiální polohy.



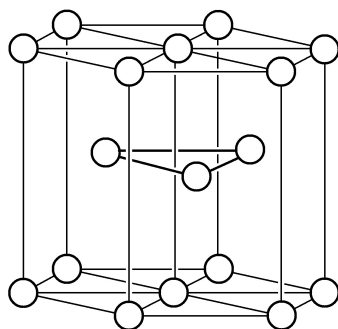
Obrázek 2.1: Krychlová plošně centrovaná struktura [1].

Hexagonální struktura s těsným uspořádáním (cph)

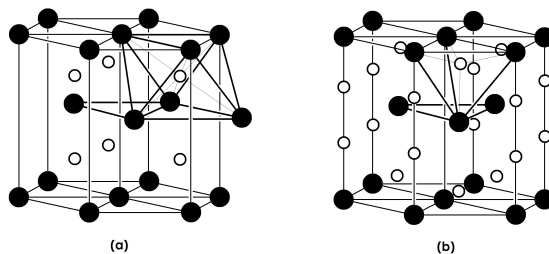
Tato struktura zobrazena na Obrázku 2.3 má koordinační číslo také 12, ale meziatomová vzdálenost je rovna a . Tato prostorová mříž je charakteristická např. pro Zn, Mg, Cd, α -Ti, Co, Be, Zr. Možné intersticiální polohy jsou znázorněny na Obrázku 2.4



Obrázek 2.2: Intersticiální polohy v fcc struktuře (a) oktaedrální poloha, (b) tetraedrální poloha [1].



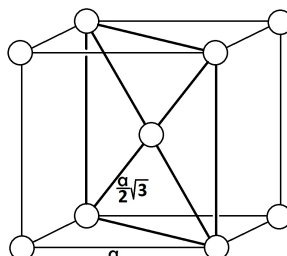
Obrázek 2.3: Hexagonální struktura s těsným uspořádáním [1].



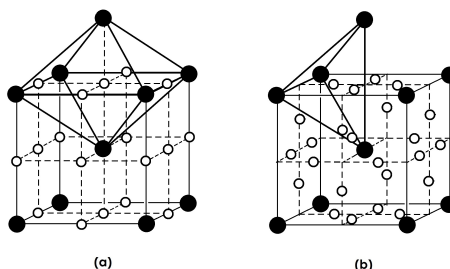
Obrázek 2.4: Intersticiální polohy v cph struktuře s ideálním poměrem os $c/a = \sqrt{8/3}$ (a) oktaedrální poloha, (b) tetraedrální poloha [1].

Krychlová prostorově centrovaná struktura (bcc)

Krychlová prostorově centrovaná struktura je zobrazena na Obrázku 2.5. Koordinační číslo je rovno 8 a meziatomová vzdálenost je rovna $a\sqrt{3}/2$. Charakteristické kovy s touto strukturou jsou např. α -Fe, δ -Fe, Nb, Mo, V, W, Ta, Cr, Na, K. Intersticiální polohy jsou znázorněny na Obrázku 2.6.



Obrázek 2.5: Krychlová prostorově centrovaná plošná mříž [1].



Obrázek 2.6: Intersticiální polohy v bcc struktuře (a) oktaedrální poloha, (b) tetraedrální poloha [1].

2.1.2 Struktura slitin

Před popisem vlastností slitin v závislosti na stavových veličinách začneme tzv. *binárními slitinami*. To je slitina obsahující dva druhy atomů A a B s počtem N_A a N_B . Množství atomů můžeme vyjádřit pomocí *hmotnostní koncentrace* c_W (procentní vyjádření jednoho druhu atomů v určitém k celkové hmotnosti všech částic v tomto objemu), *atomové koncentrace* c (procentní vyjádření počtu jednoho druhu atomů v určitém objemu k celkovému počtu atomů v tomto objemu) nebo *elektronové koncentrace* c_e (poměr vodivosti k celkovému počtu atomů v systému). Základní termodynamické poznatky lze nalézt např. v [1]. Při nízkých teplotách je dominantní *vnitřní energie* U (vnitřní energie je energie všech částic, z nichž se těleso skládá) a pokud se atomy přitahují vzniká tzv. *uspořádaný roztok*. Pokud se atomy odpuzují vzniká *nahodilé uspořádání*. S rostoucí teplotou roste vliv *entropie* S (míra neuspořádanosti), která zvýhodňuje neuspořádané stavy a u uspořádaných tuhých roztoků se poruší pořádek. Více o entropii je uvedeno v sekci 2.2.4.

Substituční tuhé roztoky

Tuhé roztoky jsou binární slitiny, kde atomy B nahrazují v některých polohách atomy A (substituční tuhý roztok) nebo kde atomy B jsou umístěny do intersticiálních poloh atomů A (intersticiální tuhý roztok). Mez rozpustnosti, vyjádřena koncentrací, udává množství atomů B, které je schopna mříž přijmout.

Některé kovy (např. Cu-Ni, Au-Ag apod.) jsou navzájem mísitelné v pevném stavu. Mezi rozpustnosti se zabývají tzv. *Hume-Rotheryho* pravidla. Ta říkají, že rozpustnost závisí na rozdílu atomových poloměrů obou složek, dále, že čím je větší rozdíl *elektronegativit* (elektronegativita je schopnost poutat vazebné elektronové páry při vzniku chemické vazby), tím je větší tendence k tvorbě chemických sloučenin, a nakonec, že prvky s vyšším mocenstvím se lépe rozpouštějí v prvcích s mocenstvím nižším. Nesplnění těchto pravidel vede většinou ke vzniku určitého typu tzv. *intermediální fáze*. Tyto fáze nenavazují na čisté složky, mají samostatnou krystalovou mřížku a často se liší vlastnostmi od mechanické směsi (směs dvou a více fází) i tuhého roztoku.

Uspořádané tuhé roztoky

Slitina se uspořádává postupně malými odchylkami od nahodilosti neuspořádaného tuhého roztoku a poté atomy obsazují více nebo méně pravidelně určité polohy v krystalové mříži. Během tohoto procesu se krystalová mříž deformuje málo nebo vůbec. Při tomto procesu za relativně nízkých teplot vzniká uspořádaný tuhý roztok. Pod *kritickou teplotou* T_c se atomy uspořádávají a stupeň uspořádání roste s klesající teplotou.

Intersticiální tuhé roztoky

Tyto roztoky vznikají při umístění malých atomů do intersticiálních poloh. Ve většině případů dochází k expanzi mřížky a to způsobí změnu mřížových konstant.

Intermediální fáze

Tyto fáze vznikají, protože je energeticky výhodnější vznik dvou fází při překročení meze rozpustnosti, než udržet přesycený roztok. Často se tyto fáze označují jako *sekundární tuhé roztoky*.

2.2 Základní pojmy z termodynamiky

Z chemického hlediska definujeme *látku* jako rozpoznatelné individuum, které se liší od ostatních chemickým, popřípadě strukturním, vzorcem [2]. Homogenní části vzorku, které mají stejné intenzivní fyzikální a chemické vlastnosti, eventuálně se mění spojitě, nazýváme *fáze* [1,2]. Fáze jsou od sebe rozděleny *fázovým rozhraním*. *Homogenní systém* nazveme systém tvořený jedinou fází. *Heterogenní systém* nazveme systém tvořený více než jednou fází [3]. *Fázová přeměna* je děj, při kterém přechází jedna nebo více látek z jednoho skupenství do jiného či strukturní modifikace z jedné do druhé [2]. Dále *složku* definujeme jako chemicky čistou látku, která může přecházet z jedné fáze do druhé [3]. Stejně látky se můžou od sebe

lišit různou *modifikací*. Pevný, plynný či kapalný stav, popřípadě různé krystalické stavy, představují různé modifikace [4]. Pod pojmenováním *termodynamická soustava* rozumíme systém, obsahující jednu nebo více fází (podsystemů), který je vymezen určitým objemem [4]. Systém vystavený působení vnějších neměnných se podmínek po určitém čase dospěje do stavu zvaném *termodynamická rovnováha* [5].

2.2.1 Stavové parametry a stavové funkce

Stav systému je určen souhrnem všech vnějších podmínek a souhrnem jeho nezávislých vlastností [6]. Stavové proměnné nazýváme parametry, kterými charakterizujeme stav systému. Funkce okamžitých hodnot stavových proměnných nazýváme *stavové funkce* [6]. Souhrnem vlastností a stav všech částic určuje stav systému. Zde zavádíme jednotlivé makroskopické veličiny, zvané *vnější a vnitřní parametry* [6]. Z následujících definic je obecně zřejmé, že vnitřní parametry závisejí na vnějších parametrech. Počet nezávislých stavových parametrů určuje počet nezávislých vztahů mezi stavovými parametry [6].

Vnější parametry

Tímto rozumíme veličiny, jenž jsou funkcemi pouze zobecněných souřadnic vnějších těles, s nimiž je zkoumaný systém v interakci [6]. Mezi tyto parametry se řadí např. objem, povrchové síly a další silová pole.

Vnitřní parametry

Vnitřní parametry daného systému jsou makroskopické veličiny, které jsou při stejných vnějších parametrech charakteristické jen pro daný systém. Říkáme, že vnitřní parametry jsou závislé na všech stavech všech molekul daného systému [6]. Mezi tyto parametry patří např. hustota, chemické složení, elektrická polarizace, magnetizace, energie, tlak a další.

2.2.2 Stav termodynamické rovnováhy

Nultý zákon termodynamiky říká, že stav homogenního systému je jednoznačně určen souborem všech vnějších parametrů a jediným parametrem vnitřním [7]. *Nevratný děj* je děj, který probíhá bez vnějšího působení pouze v jednom směru. Při vystavení vzorku konstantním vnějším podmínkám pozorujeme, že po určité době vnitřní parametry vzorku nabyly konstantních hodnot. Tento stav nazýváme stavem termodynamické rovnováhy [1]. Zde se často mluví o podmínce rovnováhy a vyskytuje se pojem *entropie* S . Entropie nerovnovážného izolovaného systému samovolně pouze vzrůstá a v rovnováze nabývá svého maxima [7].

Princip zachování energie

Princip zachování energie neboli *zákon zachování energie* říká, že energii nelze vyrobit ani zničit, lze ji pouze přeměnit.

2.2.3 První zákon termodynamiky

První zákon termodynamiky zavádí pojem *tepla*. Zde využijeme princip zachování energie v termodynamice, a to na všechny děje *stacionární* i *nestacionární* [7]. Každému izolovanému systému můžeme přiřadit *vnitřní energii* U . Tato energie izolovaného systému je s časem konstantní a aditivní. Při interakci dvou systémů, každý se svou vnitřní energií, se součet vnitřních energií nemění. Hustotu energie u definujeme jako

$$U = \int u dV \quad (2.1)$$

kde V je objem v stacionárním i nestacionárním stavu [7].

Teplo

Při interakci dvou systémů probíhá přenos energie, kterému říkáme přenos tepla. energii dodanou tímto způsobem nazýváme teplo [7].

Formulace prvního termodynamického zákona

Energii systému lze zvýšit dodáním tepla nebo dodáním práce nebo obojím [7]:

$$\Delta U \equiv U_2 - U_1 = Q + W \quad (2.2)$$

nebo diferenciálně

$$dU = dQ + dW. \quad (2.3)$$

2.2.4 Druhý zákon termodynamiky

Konání práce a přenos tepla jsou dva různé přenosy energie. Druhý zákon termodynamiky zavádí teplotu, entropii a osvětluje, jak můžeme systému dodat teplo a on bude konat práci. Nelze sestrojít cyklický stroj, který bude konat práci jen na základě ochlazování systému. Abychom mohli konat práci, musejí zde být dvě lázně a při přenosu tepla z teplejší lázně do chladnější cyklický stroj může konat práci. Druhý zákon termodynamiky říká, že nelze sestrojít perpetuum mobile druhého druhu [7].

Termodynamická teplota

Jakmile se začneme bavit o účinnosti tepelného stroje η , je zde otázka, jak ji jednoduše vypočítat. Existuje funkce $T(\tau)$ empirické teploty τ , že účinnost [7]:

$$\eta_{21} \equiv \eta(\tau_2, \tau_1) = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (2.4)$$

kde $T_k \equiv T(\tau_k)$.

Entropie

Pro vratné děje platí tzv. *Clausiova rovnost* [7]:

$$\oint_{\Gamma} \frac{dQ_{vr}}{T} = 0, \quad (2.5)$$

kde Q_{vr} je teplo ve vratném ději a T je teplota. Jelikož účinnost η (poměr vykonané práce a dodané energie) pro nevratné stroje je nižší než účinnost vratného stroje pracující se stejnými lázněmi, tak nám plyne nerovnost $\eta_{nevr} < 1 - T_1/T_2$ ze které jednoduše odvodíme Clausiovu nerovnost pro nevratné děje [7].

$$\oint_{\Gamma} \frac{dQ_{nevr}}{T} < 0 \quad (2.6)$$

Jestliže platí rovnost v rovnici (2.5) pro jakoukoliv dráhu Γ , tak to znamená, že výraz $\frac{dQ_{vr}}{T}$ je totálním diferenciálem pro vratné děje. Zde definujeme entropii S jako totální diferenciál [7]:

$$dS = \frac{dQ_{vr}}{T}. \quad (2.7)$$

2.2.5 Třetí zákon termodynamiky

Tento zákon stanovuje nedosažitelnost absolutní nuly, jelikož je entropie S rovna nule. Neboli konečným počtem kroků nelze dosáhnout teploty $T = 0$ K [7]. Z Maxwellových vztahů víme, že

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2.8)$$

a že

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (2.9)$$

kde V značí objem a p značí tlak. Při $T \rightarrow 0$ K se oba výrazy (2.8) a (2.9) blíží k nule. Tedy entropie S se stává nezávislou na p, V pro vratné změny při teplotách jdoucích k nule [7]. Formulace se omezuje na čisté látky, jelikož entropie směsi dvou různých látek je větší než součet entropií těchto látek nesmíchaných [7].

2.3 Termodynamické potenciály

2.3.1 Vnitřní energie U

Při spojení prvního (2.3) a druhého (2.7) zákona termodynamiky pro vratné děje můžeme psát

$$dU = TdS + dW, \quad (2.10)$$

resp.

$$dU = TdS - pdV, \quad (2.11)$$

kde $dW = -pdV$. Pro nevratné děje platí nerovnost

$$dU < TdS + dW, \quad (2.12)$$

resp.

$$dU < TdS - pdV. \quad (2.13)$$

2.3.2 Entalpie H , volná energie F , Gibbsův potenciál G

Pomocí Legendrovy transformace můžeme přejít od $U(S, V)$ k entalpii $H(S, p)$ [7]

$$H(S, p) = U + pV. \quad (2.14)$$

Diferenciální zápis potenciálu se zapíše ve tvaru

$$dH = Vdp + TdS. \quad (2.15)$$

Podobně odvodíme i další termodynamické potenciály. Volná energie

$$F(V, T) = U - TS \quad (2.16)$$

zapsaná v diferenciálním zápisu jako

$$dF = -pdV - SdT. \quad (2.17)$$

Nakonec stejným způsobem lze odvodit i Gibbsův potenciál

$$G(p, T) = F + pV = H - TS = U - TS + pV \quad (2.18)$$

zapsaný v diferenciálním zápisu jako

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (2.19)$$

2.3.3 Gibbsův paradox

Uvažujme ideální plyn daný rovnicí

$$pV = nR_m T; U = nC_{V_m} T (+U_0), \quad (2.20)$$

kde značíme molární plynovou konstantu R_m a molární tepelná kapacita C_{V_m} nezávisí na teplotě. Po dosazení (2.20) do rovnice (2.11) a vyjádřením dS dostaneme

$$dS = nC_{V_m} \frac{dT}{T} + \frac{pV}{T} = nC_{V_m} \frac{dT}{T} + nR_m \frac{dV}{V}. \quad (2.21)$$

Po integraci píšeme

$$S(V, T) = nC_{V_m} \ln T + nR_m \ln V + S_1 \quad (2.22)$$

kde S_1 je integrační konstanta. Kdybychom rovnici (2.22) napsali bez této konstanty, vedlo by to k tzv. *Gibbsovu paradoxu* [7]. Při difúzi (nevratný děj) dvou plynů stejné teploty a tlaku musí entropie vzrůst. Po výpočtu z rovnice (2.22) bez integrační konstanty dostaneme tzv. *směšovací entropii*

$$\Delta_{mix} S = 2nR_m \ln 2, \quad (2.23)$$

která neodpovídá skutečnosti, že při smíchání identických plynů se nic neděje. Tento rozpor je znám pod jménem Gibbsův paradox [7].

Řešení Gibbsova paradoxu

Ve výpočtu byla zanedbána závislost S_1 z (2.22) na počtu částic n . Zavedeme-li molární objem $V_m = V/n$, jenž nezávisí na počtu částic, a integrační konstantu $S_1(n) = -nR_m \ln n + nS_{m2}$ nevolíme rovnou nule, tak

$$S(V, T, n) = n(C_{V_m} \ln T + R_m \ln \left(\frac{V}{n}\right) + S_{m2}) \quad (2.24)$$

vystihuje správný nárůst entropie při míchání různých plynů [7].

Při pohledu na rovnici (2.24) vidíme, že bychom měli logaritmovat bezrozměrné veličiny, proto volíme konstantu S_{m2} tak, aby rovnice (2.24) byla korektní:

$$S_{m2} = -C_{V_m} \ln T_0 - R_m \ln V_0 + R_m \ln n_0 + S_{m0}. \quad (2.25)$$

Po dosazení (2.25) do (2.24) dostaneme výsledný vzorec pro entropii id. plynu s konstantní C_{V_m}

$$S(V, T, n) = n \left(C_{V_m} \ln \frac{T}{T_0} + R_m \ln \frac{V/n}{V_0/n_0} + S_{m0} \right) \quad (2.26)$$

kde T_0, V_0, n_0, S_{m0} jsou integrační konstanty.

2.4 Fázové přechody

2.4.1 Gibbsovo fázové pravidlo

Jestliže mohou mezi látkami probíhat chemické reakce, tak počet nezávislých složek s (může být zadán libovolně) není identický s počtem látek M . To lze napsat jako [7]:

$$s = M - m, \quad (2.27)$$

kde m je počet možných chemických reakcí, M je počet látek a s je počet nezávislých složek. Na rozhraní dvou fází vzniká povrchové napětí (tzv. Laplaceův tlak), které je nepřímo úměrné poloměru křivosti stykové plochy [6]. Následující rovnice platí pouze pro rovinná rozhraní, kde tento tlak vymizí. Ve stavu termodynamické rovnováhy tlaky a chemické potenciály jednotlivých komponent nabývají stejných hodnot [6]. Chemický potenciál je obecně funkcí teploty a tlaku. Počet koncentrací je $s - 1$ v každé fázi, jelikož splňují normovací podmínku:

$$\sum_{j=1}^s c_j = 1. \quad (2.28)$$

Při dané teplotě T a tlaku p je celkem $(s - 1)f$ nezávislých rovnic rovnováhy [6]. Podmínku řešitelnosti rovnic rovnováhy můžeme napsat pomocí nerovnosti

$$(f - 1)s \leq 2 + (s - 1). \quad (2.29)$$

Po zjednodušení dostaneme

$$f \leq s + 2. \quad (2.30)$$

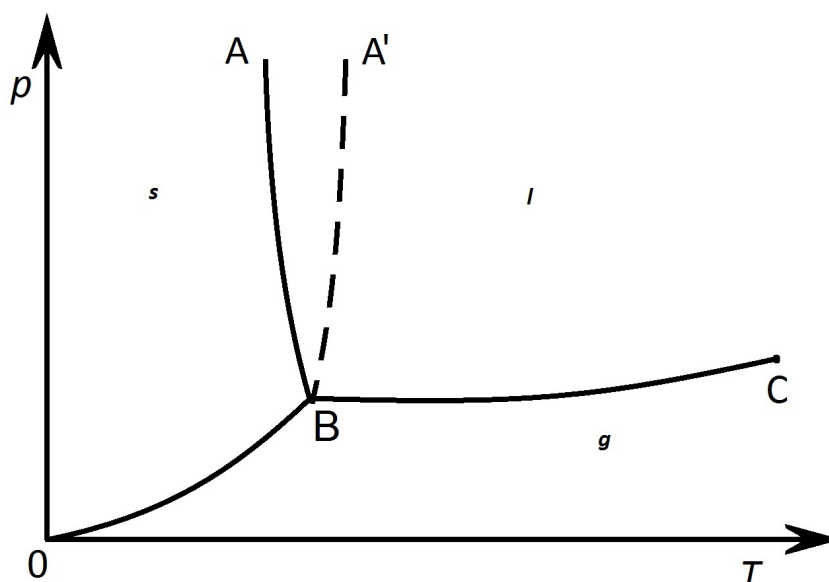
V heterogenním systému obsahujících s nezávislých komponent může být nejvíce $s + 2$ fází. *Gibbsovo fázové pravidlo* lze vyjádřit pomocí počtu stupňů volnosti v

$$v \equiv s - f + 2 \geq 0. \quad (2.31)$$

2.4.2 Fázové diagramy

Z Gibbsova fázového pravidla plyne, že lze zkonstruovat prostor o $s + (f - 1)$ souřadnicích, kterým body rovnováhy vytvářejí nadplochy [8]. Fázové diagramy znázorňujeme podle povahy zkoumaného problému.

Jednosložkové systémy



Obrázek 2.7: Zjednodušený fázový diagram skupenství látky.

Typický fázový diagram pro jednosložkový systém je rovinný v souřadnicích teploty T a tlaku p . Stav látky se zakreslí do plošného fázového diagramu (Obrázek 2.7), který závisí na souřadnicích teploty T a tlaku p . Tento typ diagramu nazýváme p - V diagram. Zde je znázorněn trojný bod B látky, který určuje, při jaké teplotě a tlaku se mohou vedle sebe vyskytovat všechna tři skupenství v rovnováze. Rozhraní křivky BC odděluje oblast plynu g a kapaliny l . Bod C nazýváme kritický bod. Tekutina s teplotou vyšší než kritická se vždy nazývá plyn [7]. Při teplotě vyšší než je kritická teplota rozdíly (index lomu n , molární objem V_m, \dots) mezi skupenstvími zaniknou. Dále na Obrázku 2.7 vidíme křivku BA , která říká, že teplota tání vody s tlakem klesá. Křivka BA' platí pro systémy, kde teplota tání s tlakem roste. Pro průběhy křivek lze odvodit obecný diferenciální vztah

$$dG^{(1)} = dG^{(2)} \quad (2.32)$$

kde $dG^{(i)}$ je odpovídající změna Gibbsovy (volné) energie a indexy představují jednotlivé fáze. Po dosazení (2.19) dostaneme

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (2.33)$$

Teplu, při přechodu z jedné fáze do druhé, je rovno molární entalpii fázového přechodu ΔH . Při konstantním tlaku p z rovnice (2.15) plyne $\Delta S = \Delta H/T$.

Po dosazení do předchozí rovnice dostaneme

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (2.34)$$

diferenciální rovnici křivek fázové rovnováhy tzv. Clapeyronovu rovnici [8].

Dvousložkové systémy

Volba souřadnic závisí na konkrétním studiu systému. Zde většinou studujeme fázové rovnováhy v závislosti na složení c a teplotě T . Tento typ fázových diagramů za konstantního tlaku p nazýváme izobarický [8].

2.4.3 Fázové přechody prvního druhu

Transformace, při kterých v bodě přeměny T_c existuje konečný skok derivací Gibbsovy energie v uvažovaných fázích 1 a 2

$$\left(\frac{dG_{m1}}{dT} \right)_{T_c} \neq \left(\frac{dG_{m2}}{dT} \right)_{T_c}, \quad (2.35)$$

nazveme *fázovým přechodem prvního druhu* [1]. Mezi tyto přechody patří většina přechodů mezi krystalickými fázemi a všechny skupenské přechody [7]. Z rovnice (2.19) plynou následující vztahy

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad (2.36)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \quad (2.37)$$

ze kterých ve spojení s předešlou rovnicí (2.35) plyne, že entropie S a objem V se při těchto přeměnách mění nespojitě [1]. Teď provedeme přibližný odhad závislosti $p(T)$ pro var, resp. sublimaci. Vyřešíme Clapeyronovu diferenciální rovnici (2.34), kde plynou fází popíšeme jako ideální, a zanedbáme objem kondenzované fáze V^A vůči plyné V^B . Rozdíl objemů ΔV , budeme značit V , je tedy rovný V^B . Rovnici ideálního plynu (2.20) dosadíme do Clapeyronovy rovnice (2.34)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} = \frac{\Delta H}{TV} = \frac{\Delta H}{R_m} \frac{p}{T^2} \quad (2.38)$$

a odtud plyne Clausiova rovnice [7]

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta H}{R_m T^2}. \quad (2.39)$$

Po separaci proměnných a integraci za předpokladu $\Delta H = \text{konst.}$ vyjde

$$p = p_0 \exp \frac{-\Delta H}{R_m T}. \quad (2.40)$$

2.4.4 Fázové přechody druhého druhu

Změna tlaku ani teploty není skoková pro fázové přechody druhého druhu [6]. Mezi fázový přechod druhého druhu se řadí např. přechod mezi paramagnetikem a feromagnetikem v okolí Curieova bodu [7]. Dále se sem řadí změny symetrie krystalové mříže [7]. To se děje např. když se anisotropní mříž roztahuje z obdélníku na čtverec, tak přibývá osa symetrie. Zde jde o hladký přechod, ale v jasně daný okamžik přibývá nová symetrie. Nedochozí ke skoku ani molárního objemu ani latentního tepla. Stále musí platit rovnice (2.34) fázové rovnováhy.

Ehrenfestovy rovnice

Podíl v *Clapeyronovi rovnici* (2.34) vede na tvar typu $\frac{0}{0}$, proto využijeme l'Hospitalovo pravidlo a upravujeme podle obou proměnných.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p} = \frac{\frac{\Delta C_p}{T}}{V \Delta \gamma} = \frac{\Delta C_{mp}}{TV_m \Delta \gamma} \quad (2.41)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T} = \frac{-\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\Delta \gamma}{\Delta K} \quad (2.42)$$

kde podle [7] značíme $K \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T$ koeficient izotermické stlačitelnosti; C_{mp} molární tepelná kapacita; $\gamma \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ koeficient teplotní roztažnosti za konstantního tlaku.

2.4.5 Jiné fázové přechody

Přechod tekutého hélia do supravodivého stavu není fázový přechod prvního druhu, jelikož změna molárního objemu a změna entalpie je rovna nule [7] a ani fázový přechod druhého druhu, jelikož ΔC_V není konečná a má logaritmický průběh [7]. Tento přechod nazýváme λ -přechod, kvůli charakteristické závislosti C_V na T .

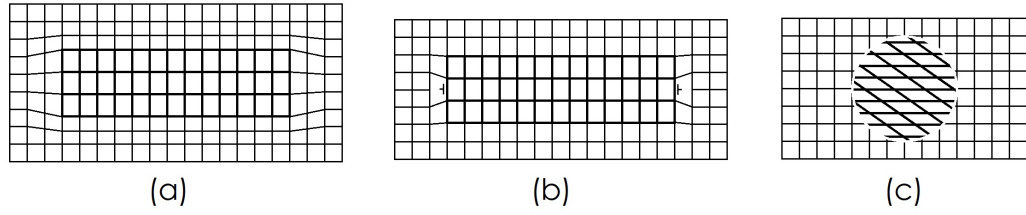
2.5 Fázové přeměny v pevné fázi

Precipitace je fázová transformace, při níž vzniká nová fáze v původní fázi [9]. *Precipitát* nazýváme částici nové fáze. Opačný proces nazýváme *homogenizační* (rozpouštěcí) *žihání*. Rozdílné molární objemy fází vedou ke vzniku pnutí v krystalové mříži [1]. Tento fakt je třeba zohlednit dalším členem ΔG_{EV} v Gibbsově potenciálu ΔG

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S \quad (2.43)$$

kde G_V představuje objemovou složku a G_S představuje povrchovou složku. Nukleační centrum je místo vzniku nové fáze [1, 9]. Homogenní fázové přeměny jsou takové přeměny, kde nastávají malé změny v uspořádání atomů uvnitř velkých objemů [9]. Nehomogenní fázové přeměny jsou takové přeměny, kde nastávají výrazné změny v uspořádání atomů v malých objemech [9].

2.5.1 Nukleace v pevné fázi



Obrázek 2.8: Rozhraní a částice v základní mříži (a) koherentní (b) semikoherentní (c) nekoherentní.

Místa styku dvou fází rozdělujeme na *koherentní*, *semikoherentní* a *nekoherentní* [1]. Tyto rozdíly jsou znázorněny na Obrázku 2.8. Koherentní rozhraní je takové rozhraní, kde jsou malé relativní rozdíly $\delta_{\alpha\beta}$ mezi mřížovými parametry a (pro zjednodušení uvažujeme pouze kubické soustavy), které jsou rozděleny fázovým α a β rozhraním.

$$\delta_{\alpha\beta} \equiv \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\beta} \leq 0, 1 \quad (2.44)$$

Pokud $\delta_{\alpha\beta}$ je větší než 0,1, tak rozhraní, které obsahuje dislokace, nazýváme *semikoherentní* [1]. Nekoherentní rozhraní je takové rozhraní, kde hodnota $\delta_{\alpha\beta}$ je vysoká a odpovídá např. dislokacím. Tento parametr má vliv na hodnotu měrného povrchového Gibbsova potenciálu γ a také na elastické pnutí v přilehlých oblastech krystalových mříží [1]. Další člen Gibbsova potenciálu, který je potřeba zahrnout má tvar:

$$\Delta G_{EV} \approx \delta_{\alpha\beta}^2 ((x_\alpha - x_\beta)^2 F_3. \quad (2.45)$$

F_3 je faktor, který závisí na tvaru zárodku (nukleačního centra). Růst $\delta_{\alpha\beta}$ má v první řadě za následek růst ΔG . Vzrůst ΔG má za následek zvýhodnění heterogenní nukleace oproti nukleaci homogenní [1]. Dále na hodnotě $\delta_{\alpha\beta}$ závisí tvar zárodku (nukleačního centra). A nakonec vznik zárodku s rozdílnou krystalovou mříží se může ukázat jako energeticky výhodný [1]. Právě rozpad přesyceného tuhého roztoku Cu v Al je typickým příkladem.

Příklad rozpadu přesyceného tuhého roztoku Cu v Al

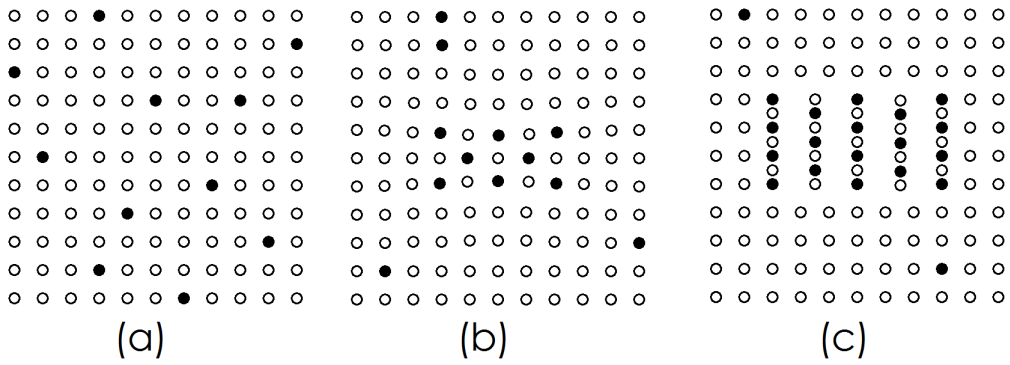
Nejprve atomy Cu obohacují jednotlivé oblasti přesyceného tuhého roztoku (tzv. Guinierovy-Prestonovy zóny). Později precipitují a vznikají koherentní částice nerovnovázné fáze, semikoherentní částice nerovnovázné fáze a nakonec nekoherentní částice stabilní fáze přesně jak je znázorněno na Obrázku 2.9 [1].

2.5.2 Izotermický rozpad tuhého roztoku

Při dané konstantní teplotě látka (tuhý roztok) může transformovat do jiné fáze bez dalšího přičinění. Základní obecný rys kinetiky *izotermického rozpadu* (probíhá při konstantní teplotě) je, že u homogenní transformace je pravděpodobnost přeměny jistého objemu systému v celém netransformovaném objemu stejná [1]:

$$\frac{dV_z}{dt} = KV_a = K(V - V_z). \quad (2.46)$$

• atom příměsi ◦ atom rozpouštědla



Obrázek 2.9: Stádia rozpadu přesyceného binárního tuhého roztoku: a) přesycený tuhý roztok, b) koherentní zóna obohacena atomy příměsi, c) nekoherentní částice nové fáze [1].

Tato diferenciální rovnice říká, že velikost transformovaného objemu V_z za jednotku času (rychlost transformace) je úměrná velikosti zbytku objemu V_a . Neboli rychlost transformace s rostoucím časem klesá. Celkový objem systému značíme V . Po vyřešení rovnice dostaneme integrací

$$\xi \equiv \frac{V_z}{V} = 1 - \exp(-Kt), \quad (2.47)$$

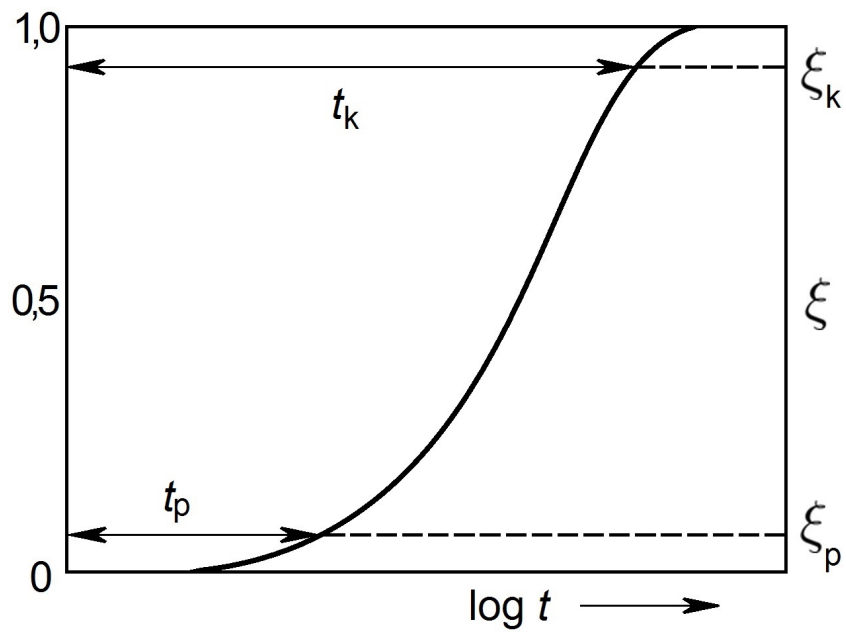
kde K je konstanta a ξ je transformovaná objemová frakce [1]. Transformace může probíhat nukleací a růstem zárodků (nukleačních center). Zde musí nejdříve vzniknout zárodek (tzv. nukleační centrum) kritické velikosti r^* . Čas potřebný na vznik zárodka nazýváme inkubační dobou τ . Můžeme předpokládat obecnou rovnici podle [1], kterou zapíšeme ve tvaru

$$\xi = 1 - \exp(-\kappa t^n), \quad (2.48)$$

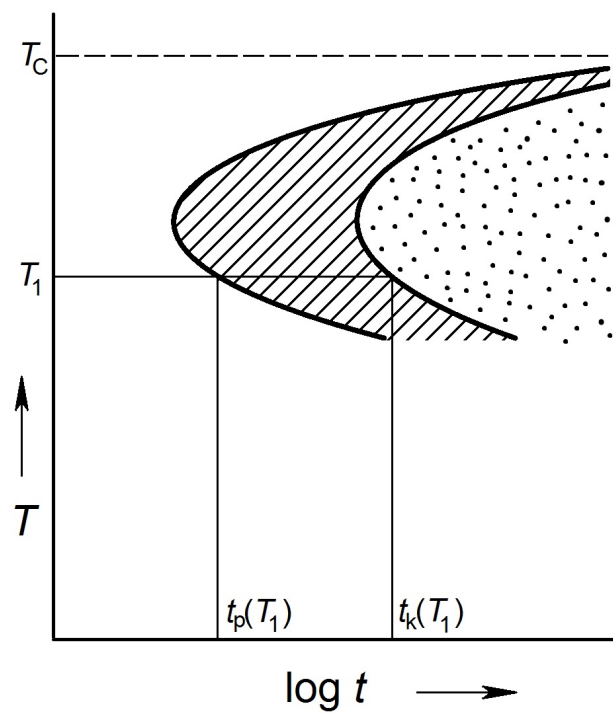
kde koeficienty κ a n závisí na zvoleném mikroskopickém modelu. Nejčastější tvar závislosti ξ je znázorněn na Obrázku 2.10. Tuto křivku nazýváme S-křivka [9]. Rovnice (2.48) říká, že celá transformace probíhá neomezeně dlouho, proto měříme čas počátku transformace t_p a čas jejího konce t_k které jsou zobrazeny v Obrázku 2.10. Tyto časy měříme pomocí dosažených hodnot ξ_p resp. ξ_k , které jsou předem dohodnuté [1].

Izotermický transformační diagram

Z rovnice (2.48) lze určit t_p a t_k pro danou teplotu T . Pro každou teplotu T tedy budou časy t_p a t_k nabývat jiných hodnot. Tyto časy v závislosti na teplotě T můžeme znázornit na Obrázku 2.11, který nazýváme *Izotermický transformační diagram*, neboli TTT diagram (time-temperature-transformation) [9]. Křivky t_p a t_k ohraničují 3 oblasti. Neoznačená oblast odpovídá výchozí fázi, šrafovaná oblast odpovídá probíhající transformaci a tečkovaná oblast odpovídá vzniklé fázi. V praxi lze získat také anizotermické transformační diagramy, které jsou získávány při daném průběhu ochlazování, resp. ohřívání. TTT diagramy se používají zejména při určení průběhu teploty vzorku, aby materiál dosáhl žádaných vlastností (složení fází) [1].



Obrázek 2.10: Křivka izotermického rozpadu [1, 4, 5, 9].



Obrázek 2.11: Izotermický transformační diagram [1, 4, 5, 9].

2.6 Kinetika fázových přeměn

Pro přípravu a další zpracování materiálů je důležitá znalost parametrů krystalizačních procesů. Naším cílem je z naměřených dat určit aktivační energii probíhajícího děje. K tomu pomůže tzv. Kissingerova metoda výpočtu aktivační energie. Abychom mohli použít Kissingerovu metodu, tak předpokládáme, že transformační rychlost precipitace $\frac{d\alpha}{dT}$ lze separovat na součin dvou funkcí [1]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = f(\alpha)k(T). \quad (2.49)$$

Funkce $f(\alpha)$ závisí na stupni přeměny α a funkce $k(T)$ závisí na teplotě. Tuto funkci předpokládáme v Arrheniově typu [9, 10]:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2.50)$$

kde Q odpovídá molární aktivační energii a R je molární plynová konstanta. Kissingerovu metodu výpočtu můžeme využít právě tehdy, když je rychlost ohřevu ϕ lineární [9, 10]. Pro teplotu můžeme psát

$$T_i = T_0 + \phi t \quad (2.51)$$

kde t představuje čas a předpokládáme, že rychlost ohřevu ϕ je lineární. Podle [10] vedou rovnice (2.49), (2.50) a (2.51) na vztah

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\phi} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dT, \quad (2.52)$$

kde po integraci dostáváme tzv. teplotní integrál

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{T_f} \frac{k_0}{\phi} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dT. \quad (2.53)$$

Po zvolení vhodné substituce $y = \frac{Q}{RT}$, $y_f = \frac{Q}{RT_f}$ [9, 10] dostaneme tvar

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0 Q}{\phi R} \int_{y_f}^\infty \frac{-y}{y^2} dy = p(y_f). \quad (2.54)$$

V rovnici (2.54) označujeme teplotní integrál $p(y_f)$. Pro většinu látek předpokládáme $y_f \gg 1$ [10]. Po zlogaritmování (2.53) a použitím (2.54) dostaneme

$$\ln \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln\left(\frac{k_0 Q}{\phi R}\right) + \ln\left(\frac{1}{\phi y_k^2}\right) - y_f. \quad (2.55)$$

Jestliže předpokládáme konstantní objem transformace, pak dostaneme

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_f^2}\right) = -\frac{Q}{RT_f} + C \quad (2.56)$$

kde T_f je maximum krystalizačního píku a C je aditivní konstanta, která nezávisí ani na teplotě T ani na rychlosti ohřevu ϕ [10]. Abychom vypočetli aktivační

energii použijeme tzv. Kissingerovu metodu, která spočívá ve volbě souřadnicové soustavy kde osy volíme jako $\ln\left(\frac{T_f^2}{\phi}\right)$ a $\frac{1}{T_f}$. Zobrazení experimentálních bodů vede na lineární závislost, kde směrnice této závislosti bude rovna $\frac{Q}{R}$ [9]. Takto můžeme vypočítat aktivační energii z naměřených dat. V případě, že tato závislost není lineární, má tento proces složitější povahu.

3. Hořčík a jeho slitiny

Hořčík neboli magnesium patří do II. A skupiny kovů, často se chybně zařazuje mezi kovy alkalických zemin (vápník (Ca), stroncium (Sr), baryum (Ba) a radium (Ra)) [11]. Hořčík, tak jako ostatní kovy 2. skupiny, se vyskytuje v přírodě pouze ve sloučeninách: dolomit (uhličitan hořečnatovápenatý) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, magnezit (uhličitan hořečnatý) MgCO_3 , karnalit (hexahydrát chloridu draselnohořečnatého) $\text{KMgCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ a různé křemičitany hořečnaté [11]. Elektrolýzou roztaveného chloridu hořečnatého lze vyrobit kovový hořčík [11]. Mezi výhody hořčíku můžeme zahrnout nízkou cenu, jelikož hořčík tvoří velkou část (cca 2 %) zemské kůry, přesto je cena vyšší v porovnání se slitinami hliníku [4, 5, 9]. Další výhodou je hustota $\rho_{\text{Mg}} \doteq 1,738 \text{ g/cm}^3$, která je stejná jako u uhlíkových vláken, tj. o 35 % nižší než u hliníku [4, 5, 9]. Naopak největší nevýhodou je pevnost, která je z pohledu dnešních nároků příliš nízká, a dále je hořčík příliš náchylný ke korozi a má anizotropní vlastnosti [4, 5, 9]. Všechny tyto vlastnosti můžeme měnit přidáním dalších prvků, termomechanickým zpracováním atd. [4, 5].

3.1 Použití hořčíku

Pro nízkou hustotu hořčíku se nabízí použití v dopravě, především v letectví a kosmonautice, za účelem snížení spotřeby paliva. Snížení spotřeby má za následek snížení emisí ekologicky zatěžujících látek. Zprvu se hořčíkové slitiny používaly v automobilech v interiéru, jelikož zde nejsou takové požadavky na mechanické vlastnosti (např. tvrdost). Tvrdost ale není jediný důležitý parametr. Dále je potřeba znát tažnost, elastické moduly, korozní chování v různých podmínkách, rychlost degradace a jiné. V současnosti se hořčíkové slitiny používají i pro ostatní části automobilu [9]. Tomuto pokroku pomohla metoda tlakového lití hořčíkových slitin, kdy můžeme vyrábět tenkostěnné součástky složitých tvarů [5]. S komerčním použitím hořčíkových slitin se pojí otázka recyklace, která není jednoznačně vyřešena [5]. Hořčíkové slitiny se často používají na výrobu rámu cyklistických kol, jelikož dobře tlumí vibrace [9, 12]. Mimo jiné má hořčík využití v pyrotechnice a v raketovém inženýrství [12]. Při hoření s kyslíkem můžeme dosahovat až 2000 °C. V neposlední řadě bude mít zřejmě hořčík využití v lékařství, jelikož je biokompatibilní a biodegradabilní [13]. Mnoho studií se zabývá hořčíkovými slitinami (hliníku, zinku, manganu, lithia, kovů vzácných zemin a yttria) a chováním těchto slitin v simulovaných tělesných tekutinách [13]. Závěr těchto studií je, že tyto slitiny jsou potenciální implantační materiály [13].

3.1.1 Biokompatibilita

Biokompatibilní materiál je jakýkoliv syntetický materiál, který je v přímém kontaktu s tkání a jeho vliv na tkáň není smrtící [14]. Z vědeckého hlediska je studium biokompatibility důležité především pro medicínské účely, kde jakýkoliv nástroj po sterilizaci nesmí být toxický pro pacienta. Při výzkumu materiálu se zkoumá vzájemná interakce tkáně a biokompatibilního materiálu [14]. Zde se podle potřeby hledá užitečný materiál a způsob jeho výroby [13]. Biokompatibilní materiály se rozdělují na *biotolerantní*, *bioinertní* a *bioaktivní* [14].

Biotolerantní materiály je tolerantní vůči živé tkáni [14]. To znamená, že ji nijak neovlivňuje, ať už pozitivně, tak i negativně. Hlavní překážkou biotolerance je koroze materiálů ve fyziologickém prostředí. Mezi poslední materiály používaný jako biotolerantní se používá slitin na bázi Co. Vývoj biotolerantních materiálů je víceméně uzavřený [14].

Bioinertní materiály jsou takové materiály, které jsou tkání plně akceptovány tj. nevzniká vazivová vrstva. [14] Nejpoužívanější materiál je titan.

Bioaktivní materiály jsou naopak materiály, které mají za úkol interagovat s tkání bez negativních účinků. Je snaha dosáhnout co nejlepšího zotavení po operaci a přijmutí implantátu, který nahrazuje ztracenou tkáň [14]. Tyto materiály by mohly být využívány při implantaci do kostí, kde by pomocí biointergace (vazební oseogeneze) přirostla kost k implantátu [14].

Biokompatibilní materiály tvoří jistou budoucnost, a proto se hledají nejlepší materiály, které nás nemůžou ohrozit na životě a zdraví.

Hořčík a biokompatibilní materiály

Chemické složení slitin ovlivňuje výslednou mikrostrukturu a vlastnosti degradace [13]. Ve skupině zvané bioaktivní keramika se nacházejí oxidy hliníku (aluminiumoxidová keramika, cca 85 hm.% Al_2O_3 + zbytek MgO). Tyto materiály je možné použít na nosné konstrukce či jako povlakový materiál kovů. Dále se hořčík vyskytuje v kompozitech [14]. To jsou dvoufázové materiály, které se skládají z matrice a zpevňujících vláken. Mezi kompozity můžeme najít keramické kompozitní materiály na bázi MgAl_2O_4 a bioskla (BG) s výztuží z nerez ocelí nebo jiných kovových slitin [14]. Tyto materiály se používají v ortopedii jako náhrady a spojovací elementy [14].

3.1.2 Biodegradace

I když koroze je většinou nežádoucí jev v technických aplikacích, tak se ukazuje možnost, jak bychom mohli využít korozi v praxi. Degradální procesy způsobené živou tkání, které vedou k chemickému rozkladu, popř. posléze i k fyzikálnímu znehodnocení nazýváme *biodegradace* [14]. Cílem je nahradit současné odbouratelné polymery slitinami hořčíku [15]. Jelikož hořčík rychle degraduje, tak se výzkum zaměřuje na hledání určitých slitin, které budou mít požadovanou rychlost degradace a budou mít tolerantní rychlost uvolňování vodíku [15]. Biodegradace hořčíku a hořčíkových slitin je totiž doprovázena uvolňováním vodíku, což je problematické v mnoha biologických aplikacích [16]. Dále je co největší snaha snížit rychlost biodegradace, aby se mohly materiály použít při ortopedických aplikacích [17]. Některé studie se zabývají nanášením tenkých vrstev za nízkého vakua na hořčíkové slitiny a snížit rychlost degradace materiálu [17].

3.2 Základní charakteristiky slitin

Hořčík krystalizuje v šesterečné soustavě ($a = 0,321$ nm, $c = 5,21$ nm), další vlastnosti jsou uvedené v Tabulce 3.1. Hořčík je relativně měkký, aby mohl být použit v technickém průmyslu. Hořčík je také velice křehký (okolo 200 °C), to je způsobeno šesterečnou (hexagonální) krystalovou soustavou. Má pouze jeden

protonové (atomové) číslo	12
výskyt stabilních nuklidů	24 - 78,60 % 25 - 10,11 % 26 - 11,29 %
elektronová konfigurace atomu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
relativní atomová hmotnost	24,3050(6)
oxidační číslo	2
teplota tání	650 °C
teplota varu za atmosferického tlaku	1090 °C
první ionizační energie	737,7 kJ/mol
elektronegativita	1,23
rok objevu	1808
hustota (20 °C)	$1740 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
součinitel teplotní délkové roztažnosti	$0,026\cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$
měrná tepelná kapacita	$1,017 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
tvrdost (Mohsova stupnice)	2,0
měrná elektrická vodivost	$25,3\cdot 10^6\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
měrná tepelná vodivost	$172 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
rezistivita při 0 °C	$44\cdot 10^{-9}\Omega\cdot\text{m}$
teplotní součinitel odporu	$4,25\cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$
mez pevnosti v tahu	110 - 120 MPa

Tabulka 3.1: Základní vlastnosti hořčíku [4, 5, 18].

skluzový systém (a z toho plynou anizotropní vlastnosti) a do tvárného stavu přechází kolem 225 °C. a tento přechod je velmi ostrý [5].

Studium hořčíkových slitin je důležité pro dosažení požadovaných vlastností. Současný výzkum hořčíkových slitin se zaměřuje zejména na slitiny s prvky vzácných zemin (RE) [9]. Mezi kovy vzácných zemin řadíme skandium (Sc), yttrium (Y) a všechny lanthanoidy (atomové číslo 57-71).

Jako další vhodné prvky jsou považovány hliník (Al), vápník (Ca), lithium (Li), mangan (Mn), křemík (Si), stříbro (Ag), thorium (Th) a zirkonium (Zr) [9, 12]. Seznam mezinárodního značení příměsí hořčíkových slitin je uveden v Tabulce 3.2. Podle této tabulky můžeme říct, že slitinu obsahující 8 hm.% Al a 1 hm.% Zn označíme AZ81 a slitina WE43 je název pro slitinu obsahující 4 hm.% yttria a 3 hm.% zinku [12]. V Tabulce 3.3 jsou popsány charakteristiky jednotlivých příměsí v hořčíkových slitinách.

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

Tabulka 3.2: Označení prvků v Mg slitinách [4, 5, 9, 18].

Al hliník	při eutektické teplotě (437 °C) rozpustnost až 12,7 hm.%, odolnost vůči creepu, zvyšuje pevnost, snižuje náchylnost ke korozi
Ca vápník	zlepšuje odolnost vůči creepu, snižuje křehkost, antioxidačnost při tavení, při koncentraci nad 0,3 hm.% snižuje svařitelnost
Li lithium	snižuje hustotu, snižuje pevnost, zvyšuje kujnost, při zastoupení nad 5,5 hm.% se objevuje beta fáze, při zastoupení nad 11 hm.% beta fáze dominuje, následek beta fáze je větší tvárnost, odolnost vůči korozi, jsou svařitelné, nevhodné pro vyšší teploty
Mn mangan	snižuje rozpustnost dalších příměsí, vyšší pevnost, vyšší odolnost vůči solným roztokům, zjemňuje zrno, rozpustnost do 2 hm.%
Si křemík	zvyšuje tekutost, s Fe snižuje korozi
Ag stříbro	zvyšují vytvrzení slitin s Th nebo RE za vyšších teplot
Th thorium	maximální obsah thoria 3 hm.%, zlepšuje odolnost vůči creepu, zlepšuje odlévatelnost, zlepšuje svařitelnost, radioaktivní
Zn zinek	snižuje korozi, vytvrzuje slitinu, nadměrné množství zinku snižuje houževnatost slitiny, dobrá rozpustnost do 4 hm.%
Zr zirkonium	zjemňuje zrno, zvyšuje pevnost za vysokých teplot

Tabulka 3.3: Základní charakteristiky příměsí ve slitinách hořčíku [4, 12].

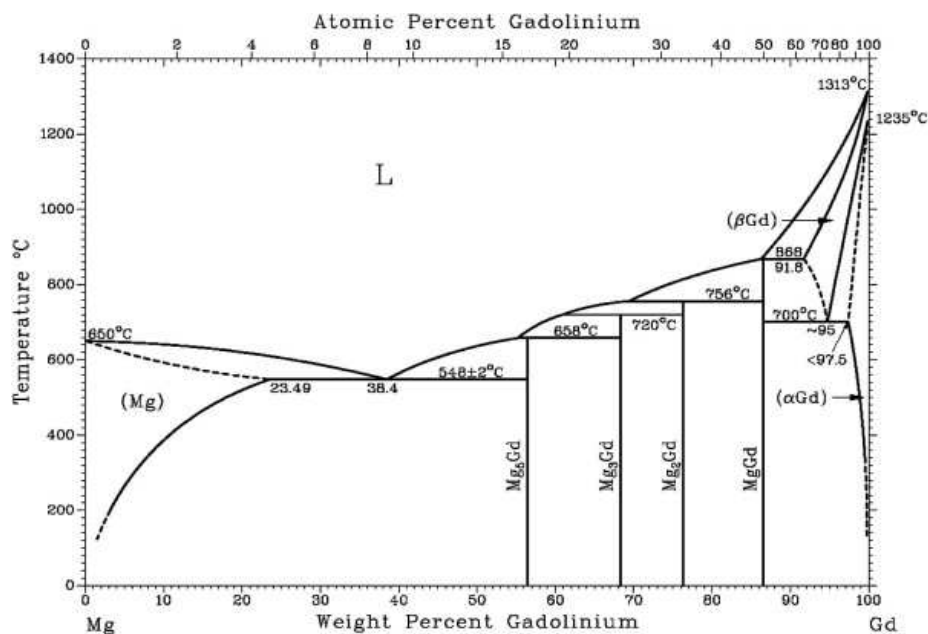
3.3 Rozpadové řady slitin Mg-RE

Studium Mg slitin se vzácnými zeminami (RE) je vhodné začít studiem binárních slitin Mg-RE. Tyto slitiny dělíme do tří základních skupin podle typu rozpadové řady [4, 5, 9].

- Mg-Gd typ, pro prvek Gd (resp. slitiny řady WE)
 - α' (cph) \rightarrow β'' (D0₁₉) \rightarrow β' (cbco) \rightarrow β (Mg₅Gd, fcc)
- Mg-Y typ, pro prvky Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu
 - α' (cph) \rightarrow β'' (cbco) \rightarrow β' (cbco) \rightarrow β (Mg₂₄Y₅, bcc)
- Mg-Ce typ, pro prvky Ce, Nd
 - α' (cph) \rightarrow G-P zóny \rightarrow β'' (D0₁₉) \rightarrow β' (fcc) \rightarrow β (Mg₁₂Ce, bct)

Přesycený tuhý roztok α přechází přes metastabilní fáze β'' a β' do stabilní β fáze. G-P zóny značí Guinier – Prestonovy zóny. Ortorombická (kosočtverečná) struktura bazálně centrovaná ve straně c se značí cbco. Tertragonální (čtverečná) prostorově centrovaná struktura se značí bct. Hexagonální (šesterečná) struktura s těsným uspořádáním se značí cph. Kubická plošně centrovaná struktura se značí fcc. Kubická prostorově centrovaná struktura se značí bcc. Hexagonální (šesterečná) struktura s parametry $a = 2.a_{\text{Mg}} = 0,641$ nm, $c = c_{\text{Mg}} = 0,521$ nm, která je koherentní s α fází Mg [9].

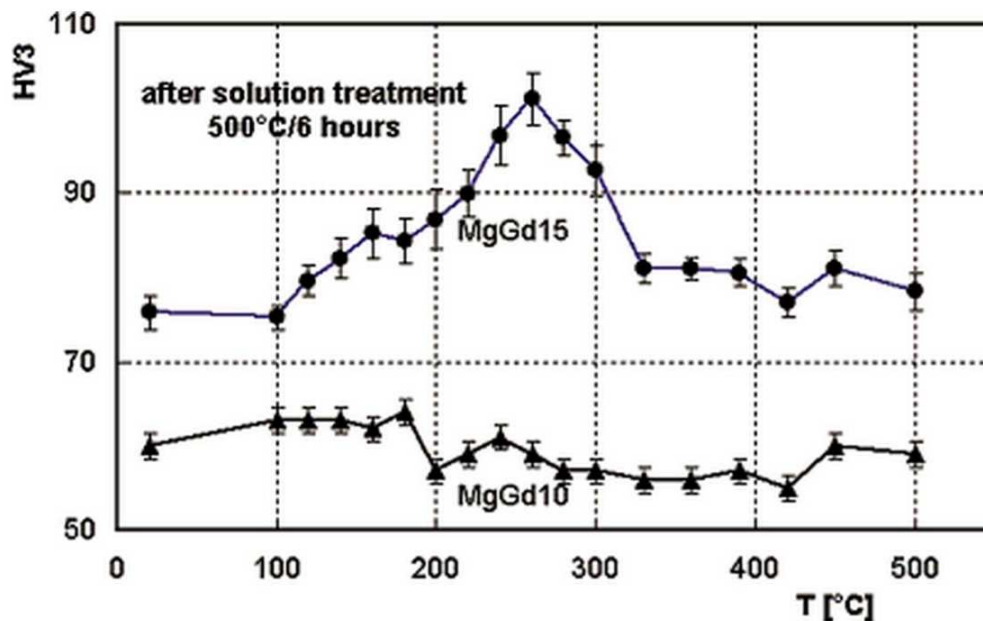
Mg-Gd



Obrázek 3.1: Binární fázový diagram Mg-Gd [13].

Z Obrázku 3.1 je patrné, že gadolinium má vysokou rozpustnost v hořčíku, a to až 23.49 hm.% [13]. Koncentrace gadolinia a metoda přípravy má podstatný

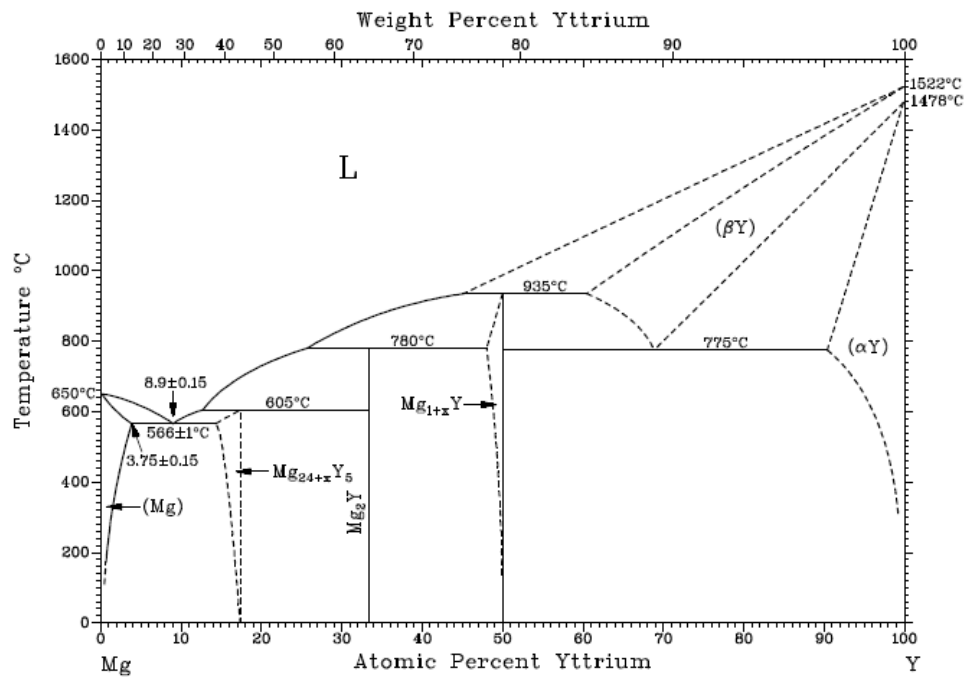
vliv na tvrdost materiálu [13]. Toxicita gadolinia je pouze mírná a slitiny na bázi Mg-Gd by šly použít jako implantační materiál v lidském těle [13]. Pomocí elektrické rezistivity u homogenizovaných (500 °C/6h) slitin bylo zjištěno, že fázové přeměny se vyskytují od teplot 100 °C až do 420 °C [19]. Na Obrázku 3.2 vidíme, že u slitin MgGd15 bylo pozorováno výrazné vytvrzení oproti slitinám MgGd10 a MgGd5 [19]. Tvorbě metastabilní fáze β'' pravděpodobně předchází shlukování (klastrování) atomů gadolinia, jak bylo nepřímo pozorováno např. v [20, 21]. Precipitace metastabilní fáze β'' (cbco, $a = 0,641$ nm, $b = 2,223$ nm, $c = 0,521$ nm, velikost částic 10-15 nm) má za následek maximální tvrdost při 260 °C u slitiny MgGd15 [19]. Metastabilní fáze β'' je koherentní s krystalovou mříží Mg a podle práce Čížka a dalších [21] vede ve slitině MgGd10 precipitace fáze této fáze k maximální tvrdosti. Tento režim metastabilní fáze přetrvává pouze do 330 °C, kde se transformuje na stabilní β fázi (fcc, $a = 2,234$ nm) [19]. Tyto β' precipitáty jsou efektivní inhibitory (látka zpomalující reakci) dislokací během "creepu" [19].



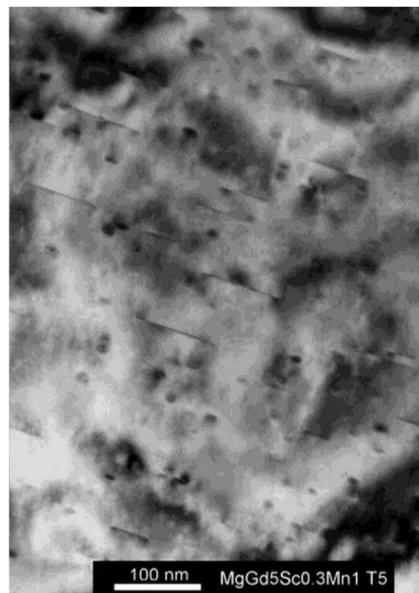
Obrázek 3.2: Tvrdost HV3 MgGd slitin při izochroním žihání [19].

Mg-Y

Yttrium se v hořčíku dobře rozpouští (viz Obrázek 3.3), proto je binární systém Mg-Y často legován dalšími prvky (např. Zr či Mn). Tyto prvky snižují rozpustnost yttria [22]. Z Obrázku 3.3 je patrná existence tří stabilních fází - $Mg_{24}Y_5$, Mg_2Y a MgY . Rovnovážná fáze $Mg_{24}Y_5$ má kubickou, prostorově centrovanou strukturu s parametrem $a = 2,2158$ nm. Tato fáze nemá velký vytvrzovací efekt [22]. V raných stádiích dochází ke vzniku dvou nerovnovážných fází β'' a β' , jejichž precipitace k vytvrzení naopak vést může [23].



Obrázek 3.3: Binární fázový diagram Mg-Y.

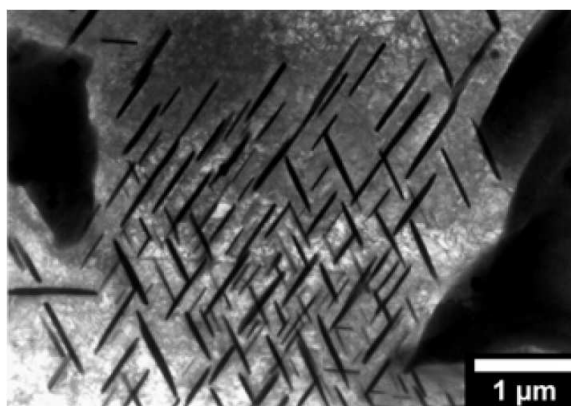


Obrázek 3.4: α -Mg rovina spolu s malými částicemi Mg_2Sc fáze ve slitině MgGd5Sc0.3Mn1 [19].

Mg-Gd-Sc-Mn

Přidání Sc (~ 1 hm.%) a Mn ($\sim 1,5$ hm.%) snižuje rozpustnost gadolinia v hořčíku [19]. Kombinace přítomnosti stabilních částic fáze Mg_2Sc , precipitace metastabilní fáze β' a částic s obsahem Mn a Gd je důvodem pro velmi dobré creepové vlastnosti (odolnost proti tečení) v porovnání s binárními Mg slitinami či dokonce s komerční slitinou WE43 [19]. Vyšší množství Sc významně nezlepšuje vlastnosti slitin na bázi Mg-Gd, proto se práce (např. [19, 23–26]) zaměřují spíše na snižování obsahu drahých příměsí. Výpočty naznačují, že plně homogenizovaný je systém Mg-Gd-Sc-Mn jen ve velmi specifických koncentracích Mn [19]. Nicméně fáze Mg_2Sc (viz Obrázek 3.4), která je stabilní minimálně do teplot ~ 570 °C, naopak přispívá k teplotní stabilitě mikrostruktury kvaternární slitiny.

Největšího vytvrzení bylo ve slitinách Mg-Gd-Sc-Mn dosaženo díky precipitaci metastabilní ortorombické fáze β' . Zde byla pozorována závislost na obsahu Gd, podobně jako u binárních slitin Mg-Gd [20, 21]. Metastabilní fáze β' se při vyšších teplotách žhání transformuje na stabilní fázi β typu Mg_5Gd , jak bylo pozorováno (viz Obrázek 3.5) při teplotách žhání nad teplotou ~ 350 °C [23].



Obrázek 3.5: Destičky stabilní fáze Mg_5Gd ve slitině $MgGd_{10}Sc_1Mn_1$ po izochronním žhání do 360 °C [23].

Mg-Y-Sc-Mn

Vzhledem k relativně velké rozpustnosti yttria v hořčíku je binární systém Mg-Y legován [22]. Podobně jako ve slitině Mg-Gd-Sc-Mn dochází v průběhu ohřevu systému Mg-Y-Sc-Mn do teplot ~ 360 °C nejprve k formování metastabilní fáze β'' a následně precipitaci třech různých fází: metastabilní ortorombické fáze β' systému Mg-Y, k formování termálně stabilních disků Mg_2Sc a precipitaci hexagonální fáze obsazující Mn a Y [20]. Při teplotách vyšších než 360 °C probíhají následující procesy: dochází k precipitaci a následnému rozpouštění stabilní fáze β spolu s dodatečným růstem částic fáze Mg_2Sc [19, 20, 23]. Zdá se, že tento proces nevede v těchto slitinách výraznému vytvrzení.

4. Metody měření

4.1 Studované materiály

Slitina	Gd [hm.%]	Y [hm.%]	Sc [hm.%]	Mn [hm.%]
Mg5Gd1Sc1Mn AC	5,08	—	0,34	1,49
Mg10Gd1Sc1Mn AC	9,63	—	0,91	1,30
Mg4Y1Sc1Mn AC	—	3,88	0,73	1,11

Tabulka 4.1: Složení studovaných laboratorních slitin [23, 24].

Předmětem studia jsou tři laboratorní slitiny Mg4Y1Sc1Mn, Mg5Gd1Sc1Mn a Mg10Gd1Sc1Mn. Všechny tři slitiny byly zkoumány ve stavu po odlití (AC = as-cast) a jejich složení je napsáno v Tabulce 4.1.

Vzorky byly nařezány na pomaloběžné kotoučové pile BUEHLER typ ISOMET s kapalinovým ISOCUT FLUID chlazením pro kalorimetrické měření. Před měřením byly zbaveny nečistot v ultrazvukové čističce s acetonovou lázní.

Pro potřeby měření tvrdosti byly vzorky nařezány kotoučovou pilou s vodním chlazením a to pouze jeden kus od každého materiálu o velikosti přibližně 1 cm x 1 cm x 0,3 cm.

4.2 Metody měření

Ke studiu fázových přechodů bylo použito dvou experimentálních metod. Primární metodou byla zvolena *diferenciální skenovací kalorimetrie* a sekundární metodou bylo *měření tvrdosti*. Diferenciální skenovací kalorimetrie byla změřena v sedmi rychlostech ohřevu pro každý vzorek, naopak tvrdost byla měřena pomocí izochronního žihání při jedné efektivní rychlosti žihání.

4.2.1 Kalorimetrie

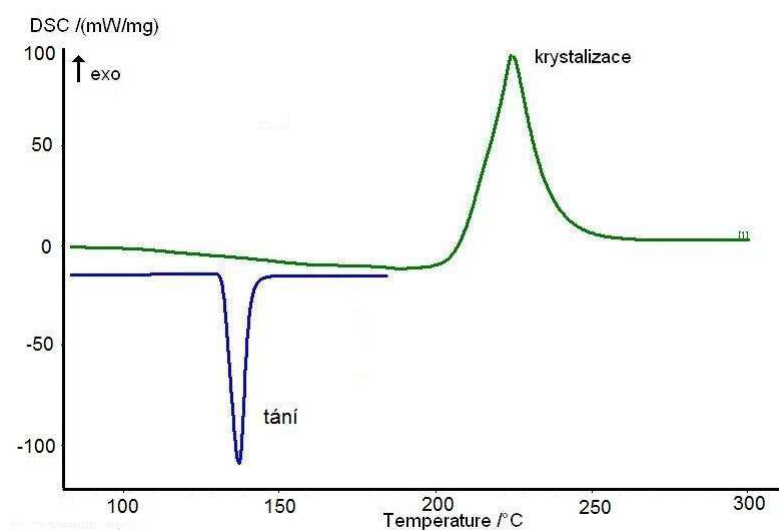
Kalorimetrie se zabývá měřením tepla. S měřením tepla se pojí tepelný tok a změna teploty v daném objektu. Kalorimetrie zjišťuje, kolik energie je potřeba na ohřání určité látky dané hmotnosti. Každá látka má určitou tepelnou kapacitu, která se dá změřit. Kalorimetrie také zkoumá chemické reakce, které jsou doprovázeny výměnou tepla. Princip kalorimetrického měření se používá už poloviny 18. století [27].

Diferenciální skenovací kalorimetrie

Moderní diferenciální skenovací kalorimetrie se používá až od 60. let 20. století [27]. Tuto metodu vyvinuli S. E. Watson a M. J. O'Neill kolem roku 1962 [9]. Základem této metody měření je přístroj, který umožňuje měřit rozdíl teplot při zahřívání vzorku a referenčního vzorku. Na základě přesného měření rozdílu teplot může přístroj při zahřívání vzorku kontrolovat ohřívání (tepelný tok). Slovo diferenciální v názvu metody napovídá, že tato metoda měří změnu tepelného

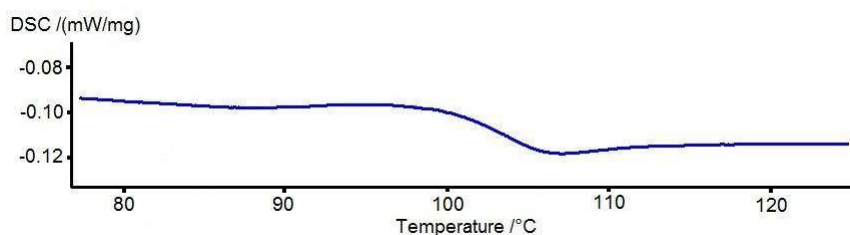
toku vzorku v porovnání s referenčním vzorkem, zatímco se oba subjekty kontrolovaně zahřívají [27]. V praxi se vzorek vkládá do kelímku, který má dobře definovanou tepelnou kapacitu v celém oboru měřených teplot. Jako referenční vzorek se používá prázdný kelímek nebo čistý materiál v kelímku [4, 5, 9]. Rozdíl tepelného toku měříme jako rozdíl příkonu [9].

Výsledkem každého měření je soubor dat, který tvoří křivku v prostoru tepelného toku a relativního času od počátku měření. Jelikož máme definovanou rychlost žhání, lze tento čas přepočítat na teplotu. Při zahřívání může měřený vzorek procházet fázovým přechodem, což může být exotermický nebo endotermický proces. Příklady procesů jsou znázorněny na Obrázku 4.1, kde pozorujeme naměřené křivky. Po integraci těchto efektů můžeme určit množství přijatého nebo odevzdaného tepla. Při exotermickém procesu pozorujeme konkávní část na křivce



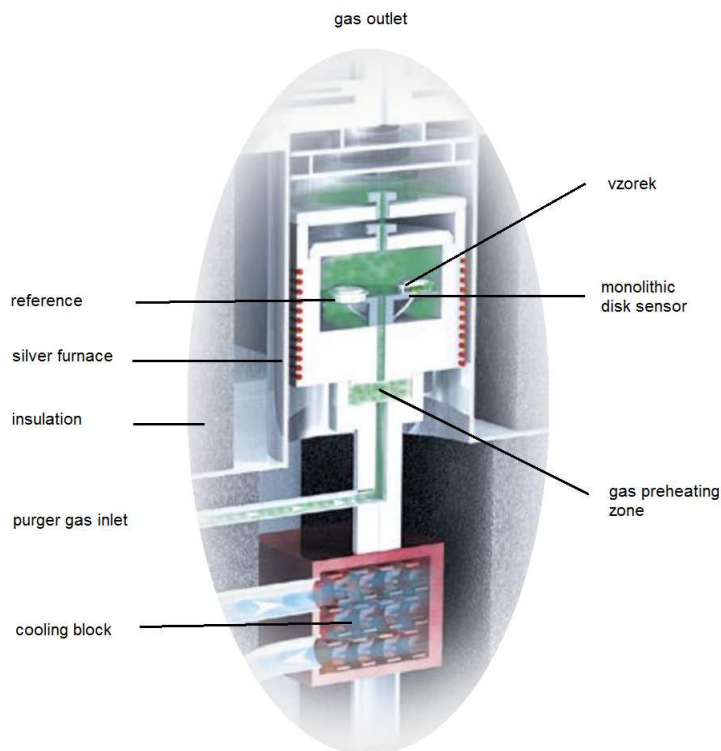
Obrázek 4.1: Příklady fázových přechodů na křivkách DSC [9].

a při endotermickém procesu pozorujeme konvexní část křivky [9]. Aby byla dodržena stálá rychlost žhání, je nutno při exotermickém procesu dodat více energie, s tím je spojen i větší tepelný tok. Naopak při endotermickém procesu je potřeba snížit příkon tepelného toku. Skelným přechodem (Obrázek 4.2) nazýváme náhlý přechod naměřené křivky bez navrácení na původní hladinu. Po studiu těchto experimentálních dat je možnost zjistit aktivační energie fázových transformací pomocí rovnice (2.56).



Obrázek 4.2: Příklad skelného přechodu na křivce DSC [9].

Přístroj Netzsch DSC 200 F3 Maia



Obrázek 4.3: Řez píčky kalorimetru Netzsch DSC 200 F3 Maia [28].

teplotní rozsah	-170 °C až 600 °C
rychlost ohřevu	0,001 K/min až 100 K/min
rychlost chlazení	0,001 K/min až 100 K/min
měřicí rozsah	0 mW až ± 600 mW
přesnost	0,1 K
přesnost určení energie	< 1%

Tabulka 4.2: Technické specifikace [28].

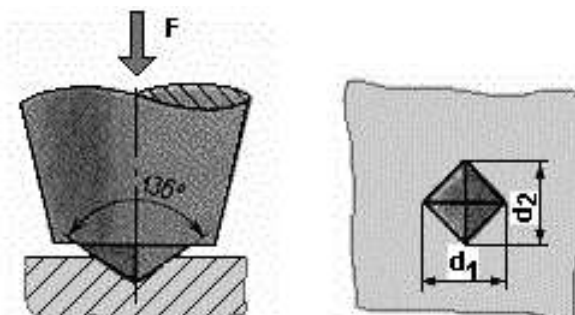
Experimenty byly provedeny s přístrojem Netzsch DSC 200 F3 Maia. Základem tohoto diferenčního skenovací kalorimetru je temperovatelná deska, na které jsou umístěny dva kelímky. Kelímek je opatřen speciálním víčkem. Kelímky jsou vyrobeny tak, aby oba byly totožné, jelikož jeden slouží jako reference. Pro výrobu kelímků se používá daných materiálů (MgO, Al₂O₃, keramika,...) a výběr materiálu závisí na daném experimentu [9]. Při měření této práce byly použity Al₂O₃ kelímky. Pro zjištění rozdílu teplot jednotlivých kelímků se využívá Peltier-Seebeckův (termoelektrický) jev. Aby bylo možné začít měřit samotný vzorek danou rychlostí, je potřeba přístroj nakalibrovat a změřit referenční křivku pro danou rychlost ohřevu. Celá tato soustava je umístěna v pínce, která je vhodně izolována pro účely experimentu. Aby bylo možné vkládat vzorky, je píčka přístupna shora. Zde se nacházejí 3 víčka, které brání přístupu okolního vzduchu

a následné kontaminaci. Dále je do pícky přiveden zdroj inertního plynu, který zamezuje přístupu vzduchu. V tomto experimentu byl použit dusík s průtokovou rychlostí 40 ml/min. Řez píckou je znázorněn na Obrázku 4.3.

Základní specifikace kalorimetru jsou popsány v Tabulce 4.2, která je převzata z příručky přístroje [28]. Kalorimetr se ovládá pomocí počítače s nainstalovaným softwarem od výrobce kalorimetru. Experimentální data byla vyhodnocena v programu Proteus Analysis, dodávaného výrobcem.

Při tomto experimentu jsou vzorky zahřívány konstantní rychlostí. Všechny vzorky byly změřeny v rychlostech 0,5 K/min, 1 K/min, 2 K/min, 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min a 30 K/min. Tento typ žíhání koresponduje s podkapitolou 2.6 - Kinetika fázových přeměn, a umožňuje určit aktivační energie fázových přechodů.

4.2.2 Měření tvrdosti



Obrázek 4.4: Schéma zkoušky tvrdosti dle Vickerse s použitím čtyřbokého diamantového jehlanu [5].

Pro praktické využití slitin je tvrdost jedna z nejdůležitějších mechanických vlastností. Tvrdost je definována jako mechanický odpor, která klade materiál vůči vnikání cizího tělesa [5]. Při studium tvrdosti můžeme využít vzorky téměř libovolné velikosti.

Pro potřeby práce byla využita zkouška tvrdosti dle Vickerse. Vtlačujeme danou silou diamantový čtyřboký jehlan do zkoumaného materiálu po danou dobu v našem případě 10 sekund [5]. Tento jehlan má vrcholové úhel 136° . Po zatlačení danou silou po danou dobu přeměříme vpich a určíme střední délku vpichu d . Měří se pouze uhlopříčky u_1 a u_2 , jak je znázorněno na Obrázku 4.4. Tvrdost se vypočte jako podíl zatížení F a povrchu vtisku P

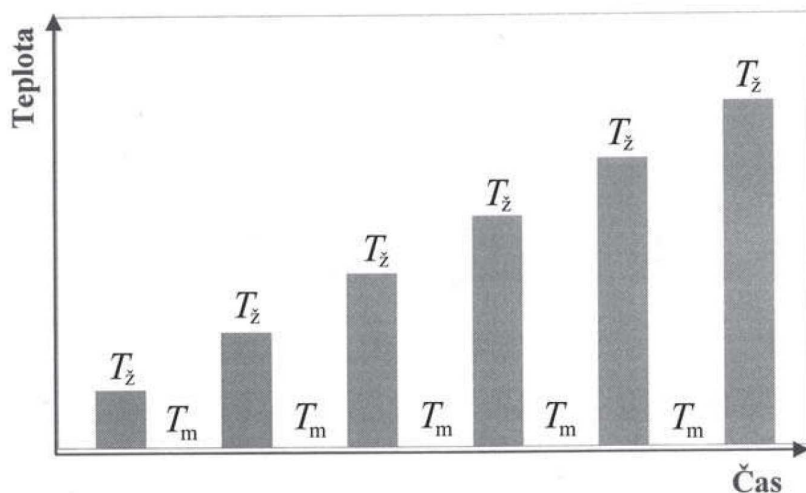
$$HV = \frac{F}{P}. \quad (4.1)$$

Povrch vtisku P se vypočítá ze základů geometrie

$$P = \frac{d^2}{2 \sin \frac{136}{2}} \approx \frac{d^2}{1,8544}. \quad (4.2)$$

Experiment byl proveden na mikrotvrdoměru typu 401MVD od firmy WILSON WOLPERT.

Izochronní žihání



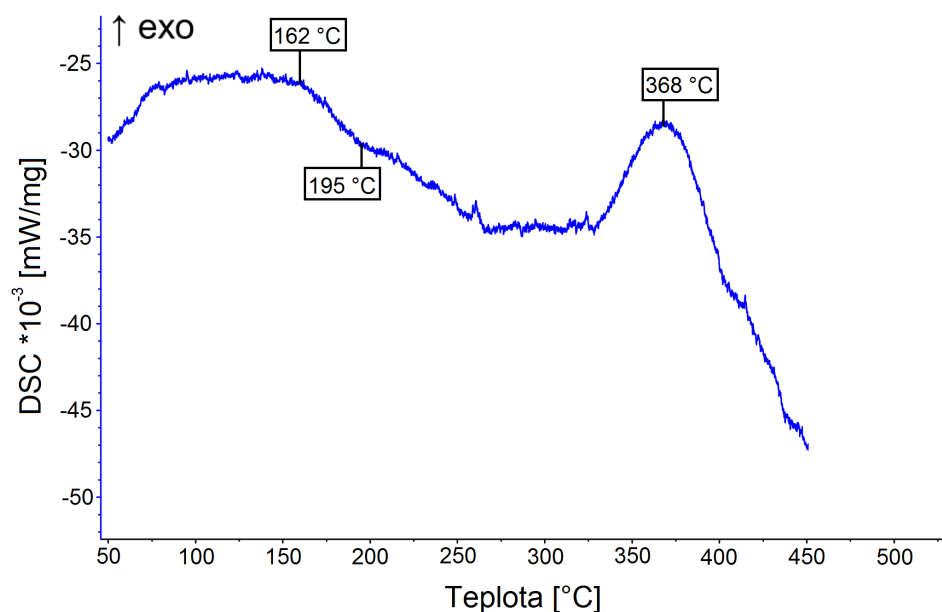
Obrázek 4.5: Schéma izochronního žihání [5].

Samozřejmě při měření tvrdosti nelze lineárně zvyšovat teplotu a sledovat závislost tvrdosti na aktuální teplotě. Pro vyřešení tohoto problému byla použita metoda izochronního žihání viz Obrázek 4.5. Tato metoda spočívá ve vystavení vzorku dané konstantní teplotě T_z po danou dobu. Po vytažení z lázně je vzorek zakalen v kapalném dusíku a při žihání nad 240 °C je vzorek zakalen ve vodě. Po provedení experimentu (měření tvrdosti) při teplotě T_m (pokojová teplota) je vzorek znovu žihán na vyšší teplotě. Teplota byla zvyšována o 30 K a doba žihání byla stanovena na 30 minut. Tento postup zaručuje, že efektivní rychlost žihání je 1 K za 1 minutu a je srovnatelný s měřením z DSC o rychlosti 1 K/min. Po zakalení byly vzorky měřeny po nezbytně dlouhou dobu (cca 20 minut). Když se vzorky nebylo manipulováno, byly uloženy do kapalného dusíku z důvodu omezení přirozeného stárnutí, které bylo pozorováno u jiných hořčíkových slitiny s RE [9, 20]. Tvrdost byla měřena od pokojové teploty až do 510 °C. Proto muselo být použito dvou různých zařízení, a to termostatu MLW4 s termoregulátorem TLK 48, který byl použit do 240 °C a pec LAC s termoregulátorem HT industry pro žihání nad 240 °C.

5. Popis výsledků měření

5.1 DSC

Mg₅Gd₁Sc₁Mn



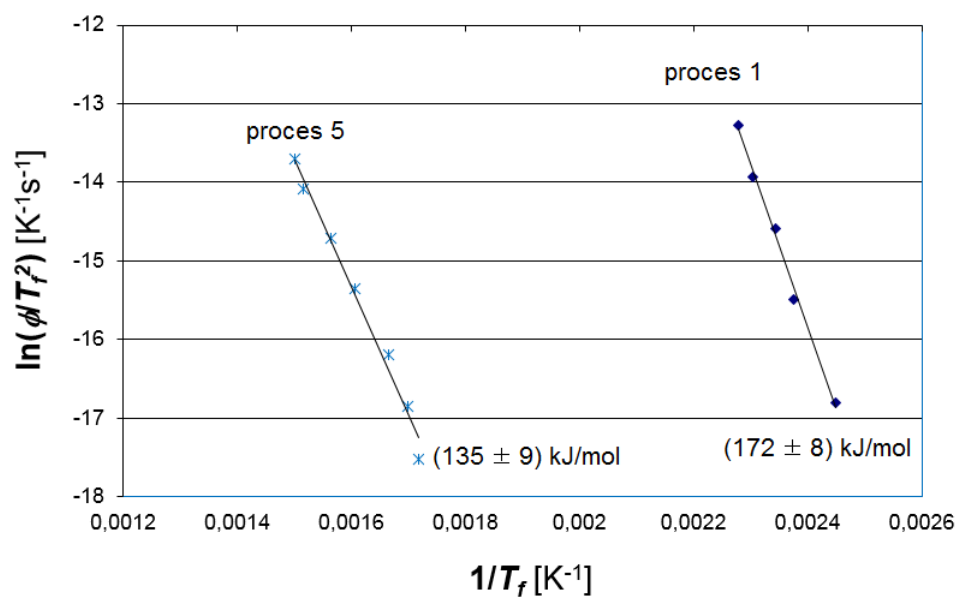
Obrázek 5.1: DSC křivka materiálu Mg₅Gd₁Sc₁Mn pro rychlost ohřevu 10 K/min.

Ve slitině Mg₅Gd₁Sc₁Mn byly pozorovány dva exotermické tepelné procesy (označeny jako proces 1 a 5) a jeden proces endotermický (označený jako proces 2). Na obrázku 5.1 je znázorněna pro ilustraci DSC křivka při rychlosti ohřevu 10 K/min. Tato rychlost žíhání byla vybrána z důvodu nejlepší čitelnosti všech tepelných procesů. Měření byla zatížena náhodnou chybou, jenž se projevila na křivkách DSC. Viditelné statistické chyby pozorovatelné na Obrázku 5.1 (~ 260 °C, ~ 325 °C, ~ 410 °C) byly zřejmě zapříčiněny otřesy, jelikož skokové změny tepelného toku nemohou být zapříčiněné fázovým přechodem. Proces 1 nebyl pozorovatelný ve všech rychlostech a kvůli malé tepelné odezvě nemohl být vyhodnocen při rychlostech žíhání 1 K/min a 30 K/min. Maxima procesu 1 byla pozorovatelná při teplotách od 136 °C (rychlost ohřevu 0,5 K/min) do 167 °C (pro rychlost ohřevu 20 K/min). Následující endotermický proces 2 nebyl jednoznačně identifikovatelný ve všech rychlostech ohřevu. Minima tohoto procesu bylo možné nalézt v intervalu teplot od 175 °C do 226 °C. Proces 2 se výrazně neprojevil svojí tepelnou odezvou. Proces 5 naopak byl výrazný a bylo možné ho pozorovat ve všech rychlostech ohřevu. Maxima procesu 5 byla vyhodnocena při teplotách 310 °C (rychlost žíhání 0,5 K/min) až 395 °C (rychlost žíhání 30 K/min). Jiné tepelné procesy pro svojí malou výraznost nebylo možné vyhodnotit. Vyhodnocené hodnoty T_f procesů 1 a 5 jsou uvedena v Tabulce 5.1.

	proces 1	proces 5
0,5 K/min	136 °C	310 °C
1 K/min	—	317 °C
2 K/min	149 °C	329 °C
5 K/min	154 °C	351 °C
10 K/min	162 °C	368 °C
20 K/min	167 °C	388 °C
30 K/min	—	395 °C

Tabulka 5.1: Přehled vyhodnocených teplot T_f procesů 1 a 5 pro slitinu Mg5Gd1Sc1Mn.

Teploty z Tabulky 5.1 jsou znázorněny na Obrázku 5.2, kde jsou tyto hodnoty převedeny do souřadnicové soustavy $[\ln(\phi/T_f^2), 1/T_f]$ dle Kissingera [10]. Body jsou proloženy lineárními regresními přímkami a následně popsány rovnicemi. Pro výpočet aktivační energie procesu je nutné vzít zápornou směrnici přímkou, která je úměrná hodnotě aktivační energie podle rovnice (2.56).



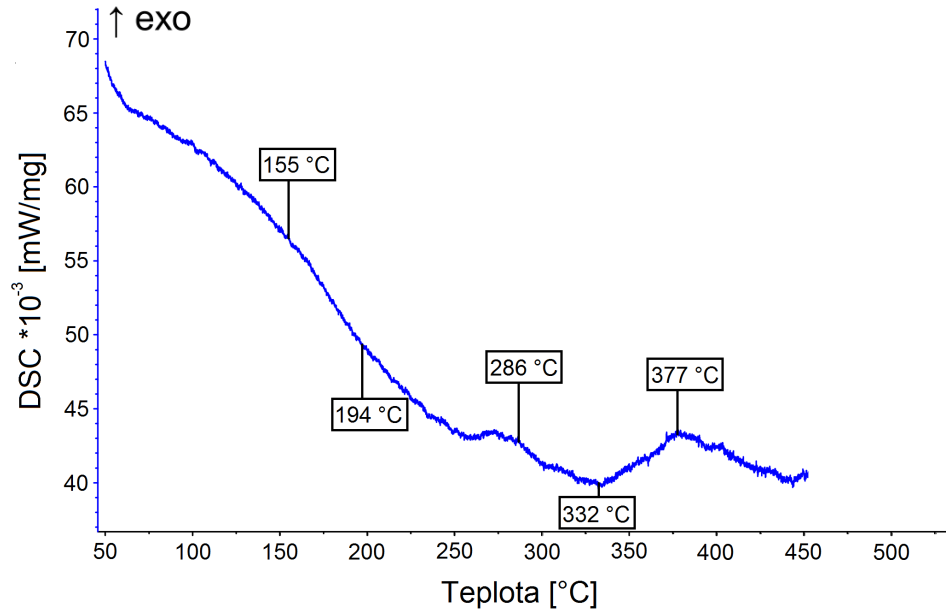
Obrázek 5.2: Grafické znázornění vyhodnocených maxim tepelné odezvy procesů slitiny Mg5Gd1Sc1Mn. T_f označuje termodynamickou teplotu a ϕ označuje rychlost ohřevu.

Aktivační energie byly vypočteny Kissingerovou metodou a zapsány do Tabulky 5.2. Chyba aktivační energie je určena jako standardní chyba určení směrnice přímkou lineární regrese. Hodnota aktivační energie exotermického procesu 1 byla vypočtena jako (172 ± 8) kJ/mol. Hodnota aktivační energie endotermického procesu 2 nemohla být stanovena, kvůli malé výraznosti tepelné odezvy. Aktivační energie exotermického procesu 5 byla vyhodnocena (135 ± 7) kJ/mol.

proces	energie [kJ/mol]
proces 1	172 ± 8
proces 5	135 ± 7

Tabulka 5.2: Aktivační energie procesů pro slitinu Mg5Gd1Sc1Mn.

Mg10Gd1Sc1Mn



Obrázek 5.3: DSC křivka materiálu Mg10Gd1Sc1Mn pro rychlost ohřevu 5 K/min.

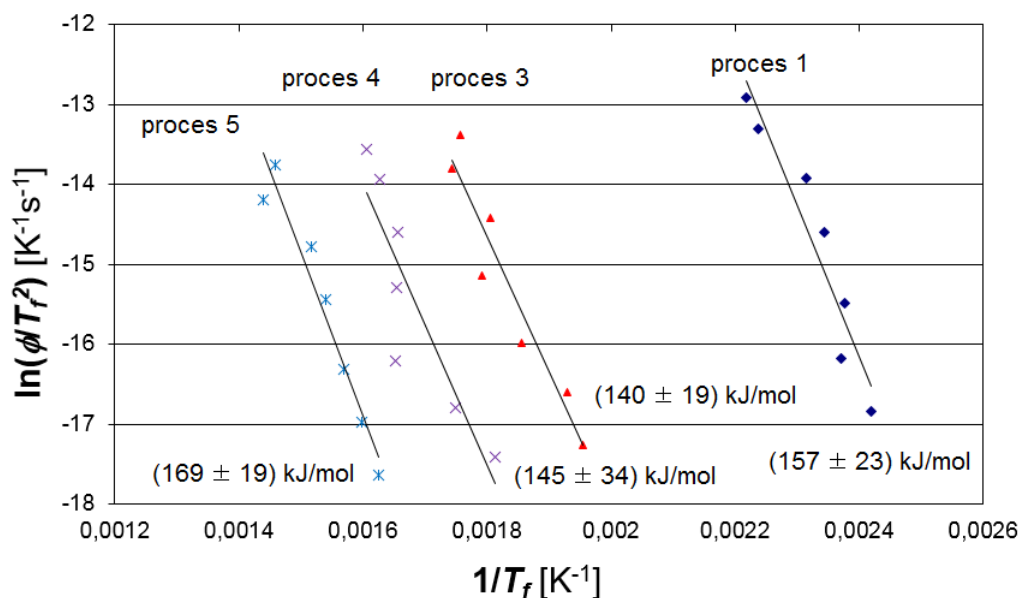
Ve slitině Mg10Gd1Sc1Mn byly pozorovány 3 exotermické procesy (označeny jako proces 1, 3 a 5) a dva endotermické procesy (označeny jako proces 2 a 4). Na Obrázku 5.3 je pro názornost zobrazena křivka DSC při rychlosti žíhání 5 K/min. Proces 1 byl pozorovatelný od teplot 141 °C při rychlosti 0,5 K/min až do teploty 179 °C při rychlosti žíhání 30 K/min. Malá tepelná odezva procesu 1 umožnila určení teploty T_f tohoto procesu jen s velkou neurčitostí. Proces 2 bylo sice možné pozorovat v širokém intervalu teplot (165 °C až 261 °C), ale kvůli malé tepelné odezvě nebylo možné jednoznačně určit v DSC křivkách minimum tohoto procesu. Proces 3 byl pozorovatelný ve všech rychlostech žíhání, a to v intervalu od 240 °C (rychlost žíhání 0,5 K/min) do 300 °C (rychlost žíhání 30 K/min). Minima procesu 4 byla identifikovatelná v intervalu teplot od 279 °C do 350 °C v závislosti na rychlosti žíhání. Poslední pozorovatelný proces byl exotermický proces 5. Tento proces byl jasně identifikovatelný ve všech rychlostech žíhání a to v intervalu teplot od 343 °C do 423 °C v závislosti na rychlosti žíhání. Vyhodnocené hodnoty T_f procesů 1, 3, 4 a 5 jsou uvedena v Tabulce 5.1.

Hodnoty z Tabulky 5.3 jsou znázorněny na Obrázku 5.4, kde jsou tyto hodnoty převedeny do souřadnicové soustavy $[\ln(\phi/T_f^2), 1/T_f]$ dle Kissingera [10]. Body jsou proloženy lineárními regresními přímkami a následně popsány rovnicemi.

	proces 1	proces 3	proces 4	proces 5
0,5 K/min	141 °C	240 °C	279 °C	343 °C
1 K/min	150 °C	246 °C	300 °C	354 °C
2 K/min	149 °C	267 °C	333 °C	365 °C
5 K/min	155 °C	286 °C	332 °C	377 °C
10 K/min	160 °C	281 °C	332 °C	387 °C
20 K/min	175 °C	302 °C	342 °C	423 °C
30 K/min	179 °C	297 °C	351 °C	413 °C

Tabulka 5.3: Přehled vyhodnocených teplot T_f procesů 1, 3, 4 a 5 pro slitinu Mg10Gd1Sc1Mn.

Pro výpočet aktivační energie procesu je nutné vzít zápornou směrnici přímky, která je úměrná hodnotě aktivační energie podle rovnice (2.56).



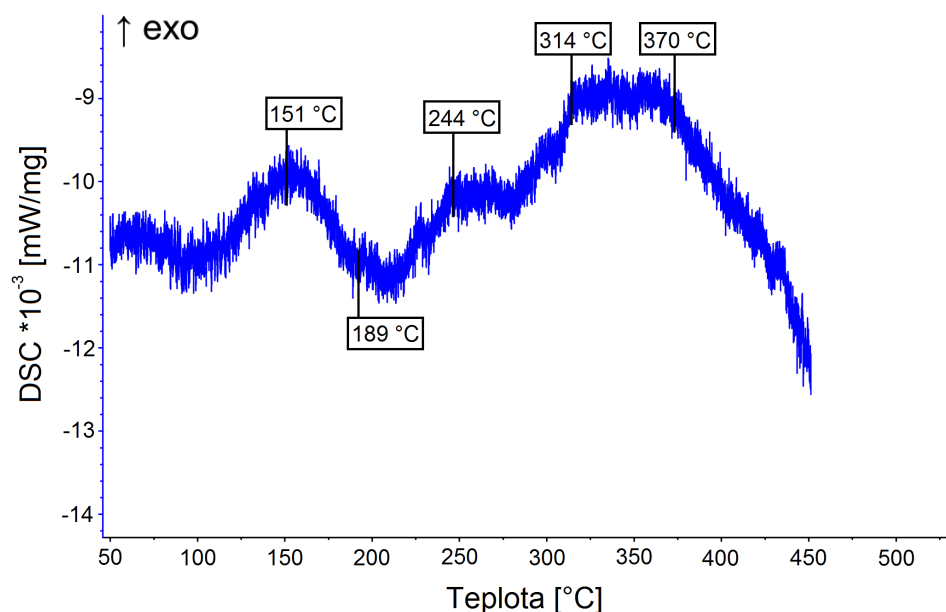
Obrázek 5.4: Grafické znázornění vyhodnocených maxim tepelné odezvy procesů slitiny Mg10Gd1Sc1Mn. T_f označuje termodynamickou teplotu a ϕ označuje rychlost ohřevu.

Aktivační energie byly vypočteny Kissingerovou metodou a zapsány do Tabulky 5.4. Chyba aktivační energie je určena jako standardní chyba určení směrnice přímky lineární regrese. Hodnota aktivační energie exotermického procesu 1 byla vypočtena jako (157 ± 23) kJ/mol. Hodnota aktivační energie endotermického procesu 2 nemohla být stanovena, kvůli malé tepelné odezvě. Aktivační energie exotermického procesu 3 byla vyhodnocena jako (140 ± 19) kJ/mol. Hodnota aktivační energie endotermického procesu 4 byla stanovena na (145 ± 34) kJ/mol. Aktivační energie posledního procesu 5 byla vyhodnocena na (169 ± 19) kJ/mol.

proces	energie [kJ/mol]
proces 1	157 ± 23
proces 3	140 ± 19
proces 4	145 ± 34
proces 5	169 ± 19

Tabulka 5.4: Aktivační energie procesů pro slitinu Mg10Gd1Sc1Mn.

Mg4Y1Sc1Mn



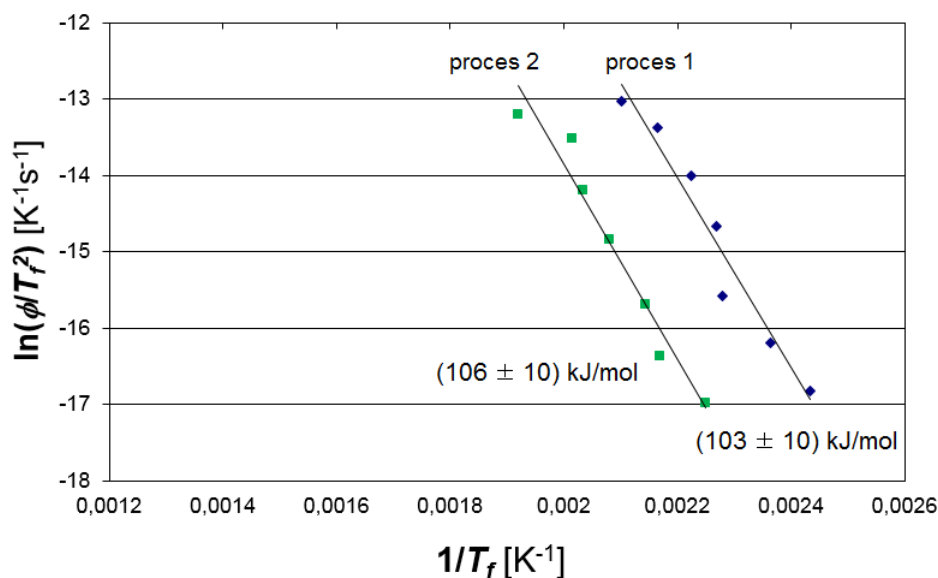
Obrázek 5.5: DSC křivka materiálu Mg4Y1Sc1Mn pro rychlost ohřevu 1 K/min.

Ve slitině Mg4Y1Sc1Mn byly vyhodnoceny v DSC křivkách čtyři exotermické procesy (označeny jako proces 1, 3, 4 a 5) a jeden proces endotermický (označen jako proces 2). Na Obrázku 5.5 je znázorněna pro ilustraci naměřená DSC křivka pro rychlost ohřevu 1 K/min. Na křivkách DSC při nižší rychlosti žíhání byla pozorována větší systematická chyba (šum). Exotermický proces 1 bylo možné pozorovat ve všech měřených rychlostech a svých maxim nabývá při teplotě od 138 °C (rychlost žíhání 0,5 K/min) až po teplotu 204 °C (rychlost žíhání 30 K/min). Proces 2 následuje hned po prvním procesu. Tento proces byl vyhodnocen ve všech rychlostech a jeho minima jsou pozorovatelná od teploty 172 °C až po teplotu 249 °C v závislosti na rychlosti žíhání. Proces 3 nešlo jednoznačně určit pro všechny rychlosti žíhání kvůli malé tepelné odezvě. Maxima tohoto procesu se nacházejí mezi 240 °C a 305 °C v závislosti na rychlostech žíhání. Proces 4 také nešlo jednoznačně identifikovat pro všechny rychlosti žíhání, jelikož při vyšších rychlostech žíhání se tento proces překrýval s následujícím procesem 5. Pouze procesy 1 a 2 šlo tedy jednoznačně vyhodnotit a vypočítat jejich aktivační energii. Vyhodnocené hodnoty T_f procesů 1 a 2 jsou uvedena v Tabulce 5.5.

	proces 1	proces 2
0,5 K/min	139 °C	172 °C
1 K/min	151 °C	189 °C
2 K/min	167 °C	194 °C
5 K/min	169 °C	208 °C
10 K/min	177 °C	220 °C
20 K/min	190 °C	224 °C
30 K/min	204 °C	249 °C

Tabulka 5.5: Přehled vyhodnocených teplot T_f procesů 1 a 2 pro všechny rychlosti ohřevu pro slitinu Mg4Y1Sc1Mn.

Na obrázku 5.6 jsou graficky znázorněna maxima tepelných odezvy procesů z Tabulky 5.5 v souřadnicovém systému $[\ln(\phi/T_f^2), 1/T_f]$ podle Kissingera (viz 2.6 Kinetika fázových přeměn) [10]. Body v Obrázku 5.6 jsou proloženy regresními přímkami. Záporně vzaté směrnice přímek jsou přímo úměrné aktivačním energiím příslušných procesů podle rovnice (2.56). Chyba určení aktivační energie je určena jako standardní chyba určení směrnice přímky lineární regrese.



Obrázek 5.6: Grafické znázornění vyhodnocených maxim tepelné odezvy procesů ve slitině Mg4Y1Sc1Mn. T_f označuje termodynamickou teplotu a ϕ označuje rychlost ohřevu.

Kissingerovou metodou byly stanoveny a zapsány do Tabulky 5.6 hodnoty aktivační energie exotermického procesu 1 a endotermického procesu 2. Aktivační energie procesu 1 slitiny Mg4Y1Sc1Mn byla vyhodnocena jako $(103 \pm 10) \text{ kJ/mol}$. Hodnota aktivační energie u druhého tepelného procesu, téže slitiny, byla stanovena na $(106 \pm 10) \text{ kJ/mol}$.

proces	energie [kJ/mol]
proces 1	103 ± 10
proces 2	106 ± 10

Tabulka 5.6: Aktivační energie procesů pro slitinu Mg4Y1Sc1Mn.

5.1.1 Přehled aktivační energií studovaných slitin

	Mg5Gd1Sc1Mn	Mg10Gd1Sc1Mn	Mg4Y1Sc1Mn
Q_1 [kJ/mol]	172 ± 8	157 ± 23	103 ± 10
Q_2 [kJ/mol]	—	—	106 ± 10
Q_3 [kJ/mol]	—	140 ± 19	—
Q_4 [kJ/mol]	—	145 ± 34	—
Q_5 [kJ/mol]	135 ± 9	169 ± 19	—

Tabulka 5.7: Přehled aktivačních energií procesů studovaných slitin.

V Tabulce 5.7 je přehled vypočtených aktivačních energií procesů všech studovaných materiálů, které byly jednoznačně určeny. Procesy 1 a 5 jsou ve všech materiálech exotermické. Proces 2 je ve všech materiálech endotermický. Proces 4 ve slitině Mg10Gd1Sc1Mn je endotermický a ve slitině Mg4Y1Sc1Mn je exotermický. Procesy 3 a 4 ve slitině Mg5Gd1Sc1Mn nebyly pozorovány.

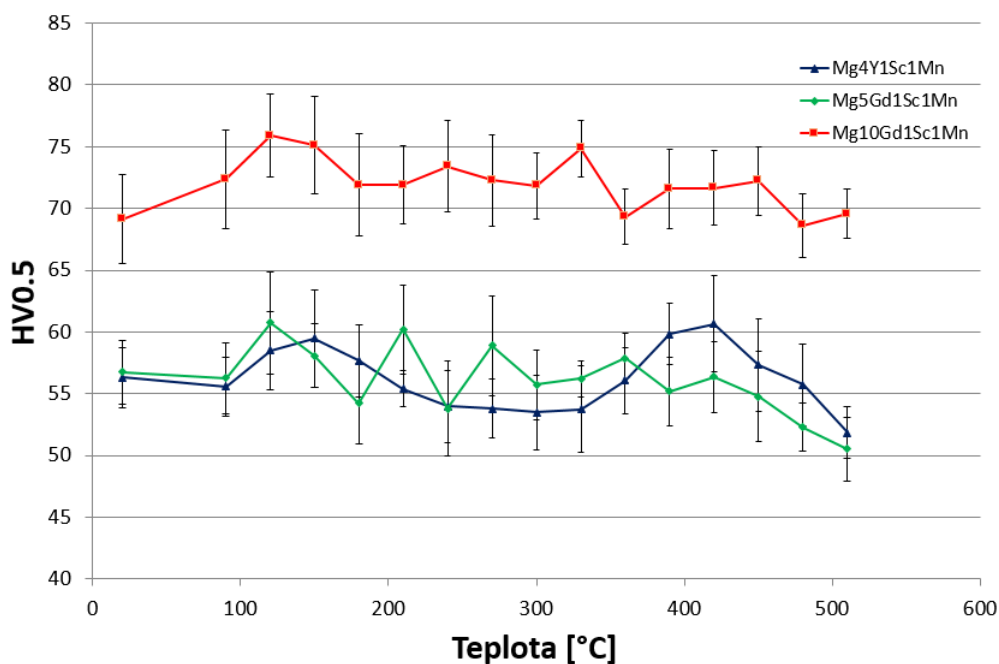
Exotermický proces 1 byl ve všech materiálech pozorovatelný a byla vypočtena jeho aktivační energie. Endotermický proces 2 byl pozorovatelný ve všech materiálech, avšak kvůli jeho malé tepelné výraznosti hodnota aktivační energie byla vypočtena pouze u slitiny Mg4Y1Sc1Mn. Výraznost exotermického procesu 3 byla natolik malá, že aktivační energie byla vypočtena pouze u slitiny Mg10Gd1Sc1Mn. Endotermický proces 4 byl pozorovatelný pouze ve slitině Mg10Gd1Sc1Mn. Ve slitinách Mg4Y1Sc1Mn a Mg5Gd1Sc1Mn nebyl obdobný endotermický proces pozorován. Exotermický proces 5 byl pozorovatelný v studovaných slitinách obsahující gadolinium a v obou slitinách mohla být vypočtena aktivační energie. Ve slitině Mg4Y1Sc1Mn v teplotní oblasti od 300 °C do 450 °C byly pozorovány dva překrývající se exotermické procesy 4 a 5, které nešlo jednoduše separovat, a proto nemohla být vypočtena jejich aktivační energie.

5.2 Mikrotvrdość

Na Obrázku 5.7 jsou vyneseny výsledky měření mikrotvrdości HV_{0,5} materiálů Mg5Gd1Sc1Mn, Mg10Gd1Sc1Mn a Mg4Y1Sc1Mn. Chyby měření znázorněné chybovými úsečkami odpovídají směrodatné odchylce jednotlivých měření. Každá hodnota je průměrem z 10 měření.

Mg5Gd1Sc1Mn

Výchozí hodnota mikrotvrdości HV_{0,5} materiálu Mg5Gd1Sc1Mn byla 56 ± 3. Po žíhání při teplotě 120 °C hodnota mikrotvrdości HV_{0,5} vzrostla na hodnotu



Obrázek 5.7: Izochronní žíhací křivka mikrotvrlosti v režimu 20 K/20 min.

61 ± 4 , která určuje lokální vytvrzení. Při dalších teplotách žíhání 270 °C až 420 °C se hodnota tvrdosti v rámci chyby nemění. Potom hodnota tvrdosti začala klesat se vzrůstající teplotou žíhání a při teplotě 510 °C mikrotvrdot $HV_{0,5}$ tohoto materiálu nabývá svého minima, a to přibližně 51 ± 3 , což je opět srovnatelné se slitinou $Mg_4Y_1Sc_1Mn$.

Mg10Gd1Sc1Mn

Hodnoty mikrotvrlosti $HV_{0,5}$ materiálu $Mg_{10}Gd_1Sc_1Mn$ jsou největší ze všech měřených materiálů a výchozí hodnota je 69 ± 4 . Při žíhání na teplotě 120 °C je patrné vytvrzení materiálu a hodnota mikrotvrlosti $HV_{0,5}$ zde nabývá svého maxima, a to 76 ± 3 , což je maximální vytvrzení tohoto materiálu. Následně mikrotvrdot $HV_{0,5}$ klesá až do teploty žíhání 180 °C na hodnotu 72 ± 4 . Dále se mikrotvrdot v rámci chyby nemění až do teploty žíhání 300 °C . Při teplotě 330 °C mikrotvrdot $HV_{0,5}$ vzroste na hodnotu 75 ± 2 a následně při teplotě 360 °C klesne na hodnotu 69 ± 2 . Hodnoty mikrotvrlosti $HV_{0,5}$ na teplotách 390 °C , 420 °C a 450 °C jsou v rámci chyby stejné a nabývají hodnoty 72 ± 3 . Po žíhání při teplotě na 480 °C a 510 °C mikrotvrdot $HV_{0,5}$ klesla pod hodnotu 70 , což je srovnatelné s výchozí hodnotou mikrotvrlosti tohoto materiálu.

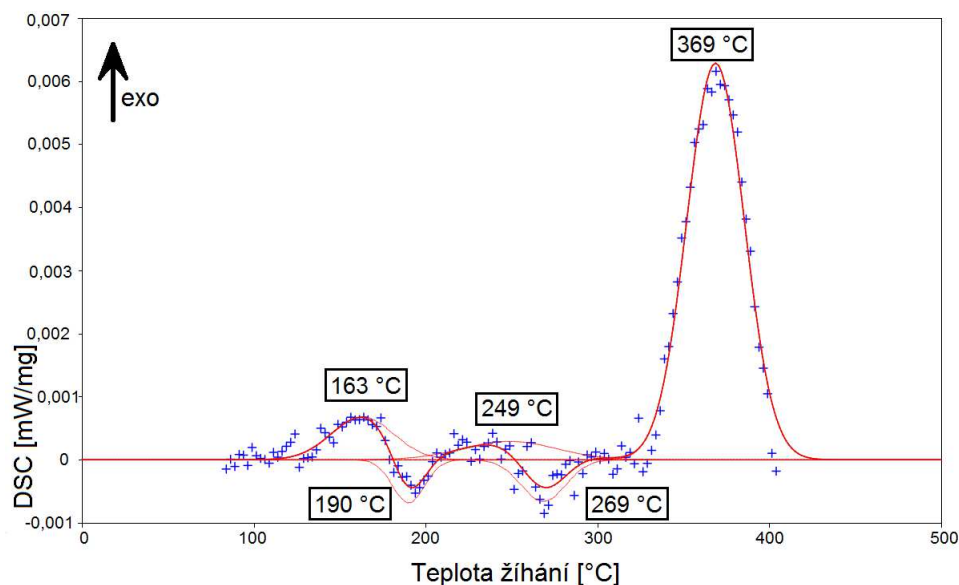
Mg4Y1Sc1Mn

Výchozí hodnota mikrotvrlosti $HV_{0,5}$ materiálu $Mg_4Y_1Sc_1Mn$ byla srovnatelná se slitinou $Mg_5Gd_1Sc_1Mn$ a to 56 ± 3 . U materiálu $Mg_4Y_1Sc_1Mn$ bylo pozorováno lokální maximum mikrotvrlosti $HV_{0,5}$ o hodnotě 59 ± 4 na teplotě žíhání 150 °C . Při dalších žíháních hodnota tvrdosti klesla a byla srovnatelná s výchozí hodnotou. Hodnota mikrotvrlosti $HV_{0,5}$ při žíhacích teplotách 240 °C , 270 °C , 300 °C a 330 °C se v rámci chyby nemění a odpovídá hodnotě 54 ± 3 . Při teplotě

tách 360 °C, 390 °C a 420 °C hodnota mikrotvrlosti HV_{0,5} rostla až na 60 ± 4 , což je maximální vytvrzení tohoto materiálu. Při dalších žhání hodnota tvrdosti klesá a při teplotě žhání 510 °C klesla na nižší hodnotu než byla výchozí hodnota mikrotvrlosti.

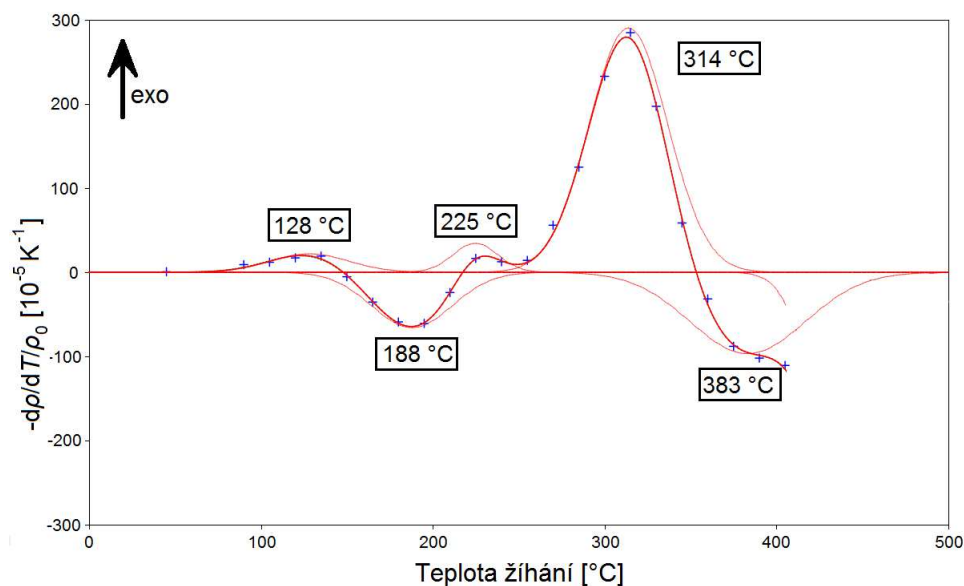
6. Diskuze výsledků

6.1 Mg₅Gd₁Sc₁Mn



Obrázek 6.1: Nafitovaná DSC křivka po odečtení pozadí polynomickou funkcí pro rychlost ohřevu 10 K/min pro slitinu Mg₅Gd₁Sc₁Mn.

Na Obrázku 6.1 je modrými body znázorněna DSC křivka při rychlosti žhání 10 K/min. Tato rychlost žhání byla vybrána kvůli nejvýraznější tepelné odezvě u tepelných procesů. Křivka DSC byla exportována z naměřených dat programem Proteus Analysis po 2,5 °C a polynomicky bylo odečteno pozadí křivky. Červenými křivkami jsou znázorněny Gaussovy křivky, jež byly nafitovány metodou nejmenších čtverců na křivku DSC. Silná červená křivka je součtem Gaussových křivek. Obrázek 6.1 zřetelně znázorňuje dva exotermické procesy (pojmenované jako proces 1 a 5 v kapitole 5) na teplotách ~ 163 °C a ~ 369 °C. Od teploty 180 °C do 300 °C byla pozorovatelná skupina procesů, avšak pro jejich malou tepelnou odezvu a šum DSC nemají Gaussovy křivky jednoznačnou fyzikální interpretaci. Vypočtené teploty touto metodou nabývají rozdílných hodnot o 1 °C oproti teplotám vypočtenými programem Proteus Analysis v Tabulce 5.1, avšak v rámci chyby souhlasí. Na Obrázku 6.2 je modře zobrazena záporně vzatá derivace relativních změn rezistivity (tzv. žhací spektrum rezistivity) slitiny Mg₅Gd₁Sc₁Mn v krocích měření 30 K/30 min (efektivní rychlost žhání 1 K/min) [23]. Žhací spektrum bylo pro potřeby práce nafitováno Gaussovými křivkami (viz červené křivky) metodou nejmenších čtverců. Dle [29] jsou spektra křivek součtem derivací tzv. S-křivek, které reflektují objemový podíl vzniku jednotlivých precipitátů, a spektrum lze nahradit Gaussovými křivkami, resp. jejich součtem. Pomocí Gaussových křivek lze nafitovat i křivku diferenciální skenovací kalorimetrie [9,29]. Silná červená křivka je součtem Gaussových křivek. Na Obrázku 6.2 jsou pozorovatelná maxima pozitivních jednotlivých stádií na teplotách ~ 128 °C, ~ 225 °C a ~ 314 °C. Výrazné negativní stadium bylo pozorováno při teplotě ~ 188 °C.



Obrázek 6.2: Žihací spektrum rezistivity v krocích měření 30 K/30 min pro slitinu Mg₅Gd₁Sc₁Mn [23].

Při teplotách nad teplotou žihání 350 °C (podobně jako u slitiny Mg₄Y₁Sc₁Mn a Mg₁₀Gd₁Sc₁Mn - viz dále) křivka derivace relativních změn rezistivity nabývá záporných hodnot, které by zřejmě šly proložit několika Gaussovými křivkami představující záporné stádia.

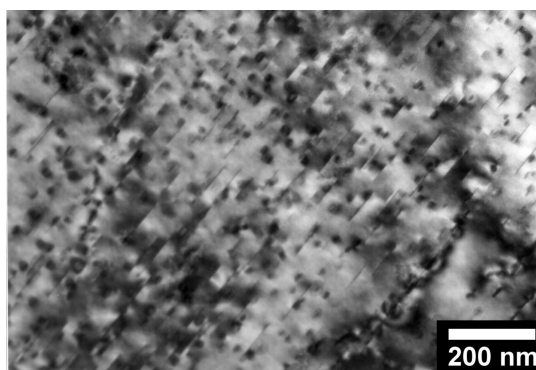
Ze srovnání Obrázků 6.1 (rychlost žihání 10 K/min) a 6.2 (efektivní rychlost žihání 1 K/min) je pozorovatelný posun stádií k vyšším teplotám při vyšší rychlosti žihání, avšak tato skutečnost je v souladu s měřením DSC v rychlostech žihání 1 K/min a 10 K/min, kde posun stádií je taktéž pozorovaný. Teplotní oblasti exotermických procesů na Obrázku 6.1 (~ 163 °C a ~ 369 °C) odpovídají polohám pozitivních stádií na Obrázku 6.2 (~ 128 °C a ~ 314 °C). Tepelná odezva endotermický procesu 2 nebyla na křivce DSC příliš výrazná, avšak v žihacím spektru rezistivity bylo pozorováno výraznější negativní stádium v okolí teploty ~ 188 °C. To může být dáno rozdílnou odezvou probíhajících procesů na změny rezistivity nebo tepelné vlastnosti.

V transmisní elektronové mikroskopii ani v elektronové difrakci nebyly po žihání v rychlosti 1 K/min do teploty 180 °C pozorovány odpovídající mikrostrukturní změny [23]. Nicméně se dá předpokládat, že tento proces 1, jak v DSC křivkách, tak v prvním stádiu z žihacím spektru rezistivity, je spojen s tvorbou částic metastabilní fáze β'' (D₀₁₉). Přítomnost fáze D₀₁₉ je tradičně zachycována v tomto teplotním intervalu ve slitinách typu Mg-Gd jak u rezistometrických izochronních měření, tak i u měření pomocí DSC [4, 20, 21]. Precipitace metastabilní fáze β'' je obecně spojena s vytvrzením [23], které v měření mikrotvrdomosti HV_{0,5} (Obrázek 5.7), jenž bylo předmětem této práce, není příliš pozorovatelné. Malá výraznost vytvrzení v okolí teploty žihání 120 °C je dána pravděpodobně relativně nízkou koncentrací odpovídajících příměsí ve slitině Mg₅Gd₁Sc₁Mn. Dle [19, 20] v průběhu precipitace částic metastabilní fáze β'' bylo pozorováno, že vyšší koncentrace příměsí ve slitinách na bázi Mg-Gd (MgGd₁₅) způsobuje větší vytvrzení (viz Obrázek 3.2) a u nižší koncentrace příměsí (MgGd₁₀) vy-

tvrzení nebylo pozorovatelné, což je v souladu s měřením mikrotvrlosti HV0,5 v předkládané práci.

Aktivační energie procesu 1 ve slitině Mg₅Gd₁Sc₁Mn byla v předkládané práci vypočtena na (172 ± 8) kJ/mol. Pokud přijmeme předpoklad, že proces 1 odpovídá precipitaci metastabilní fáze β'' , je to v souladu s hodnotou aktivační energie tvorby metastabilní fáze β'' dostupnou v literatuře ((177 ± 24) kJ/mol) ve slitině MgGd₁₅ [4].

Rozpouštění částic fáze β'' pravděpodobně odpovídá negativnímu stádiu na ~ 188 °C ve spektru rezistivity, avšak obdobný proces v měření DSC nemohl být vyhodnocen kvůli malé tepelné odezvě. Proto nebyla vypočtena aktivační energie tohoto procesu.

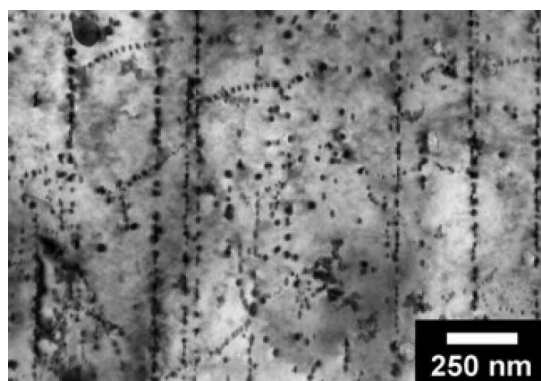


Obrázek 6.3: TEM Mg₅Gd₁Sc₁Mn po izochronním žíhání rychlost 1 K/min do 360 °C. Viditelné jsou Disky Mn₂Sc fáze a tenké destičky obsahující Mn a Gd [23].

Po izochronním žíhání do teploty 360 °C rychlostí 1 K/min byl mikrostrukturním zkoumáním (Obrázek 6.3) prokázán v teplotním intervalu $\sim 250 - 360$ °C souběh tří probíhajících procesů: precipitace částic metastabilní fáze β' (cbco), další precipitace stabilní fáze Mn₂Sc a precipitace částic (ve tvaru destiček) obsahující Mn a Gd o průměru od 30 nm do 100 nm a tloušťce $\sim 1,5$ nm [23]. Průběh DSC křivek a žíhacího spektra rezistivity při teplotách nad 200 °C je poměrně komplikovaný a je zřejmé, že výrazné stádium (proces 5) nelze jednoznačně přiřadit k jedné precipitaci daného procesu, poněvadž se proces 5 pravděpodobně skládá z více tepelných odezvě. Podobná situace, čili překryv několika procesů, byl pozorován i u materiálu MgYNdMnSc [9], kde se také nepodařilo separovat jednotlivé procesy, protože všechny tři procesy probíhaly během relativně krátkého teplotního intervalu.

Zdá se, že u měřeného materiálu Mg₅Gd₁Sc₁Mn precipitace částic β' , precipitace částic Mn₂Sc a precipitace částic obsahujících Mn a Gd nevedou k vytvrzení (viz Obrázek 5.7). Naopak u jiných slitin, např. MgGd₁₅ (viz Obrázek 3.2) v literatuře [19], precipitace metastabilní fáze β' vede k vytvrzení, což je zřejmě dáno vyšší koncentrací příměsových atomů ve slitině MgGd₁₅ než u námi měřených slitin. Aktivační energie exotermického procesu procesu 5 je (135 ± 7) kJ/mol. Precipitace částic fáze β' slitiny MgGd₁₅ v literatuře má srovnatelnou hodnotu aktivační energie, a to (153 ± 41) kJ/mol [4]. Srovnatelné hodnoty aktivační energie by mohly být vysvětleny nejvyšší tepelnou odezvou právě od precipitace částic fáze β' v měřeném materiálu Mg₅Gd₁Sc₁Mn. Avšak na základě dosud známých poznatků a našeho měření nelze jednoznačně říci, že aktivační energie procesu 5

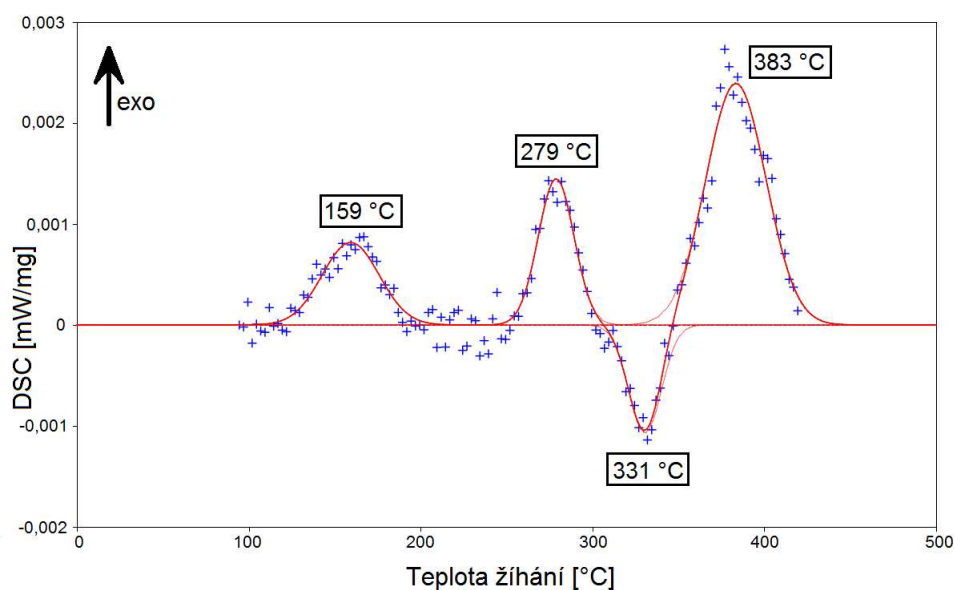
odpovídá aktivační energii precipitaci částic metastabilní fáze β' .



Obrázek 6.4: TEM $\text{Mg}_5\text{Gd}_1\text{Sc}_1\text{Mn}$ po izochronním žhání do teploty 420°C . Jemné disky Mn_2Sc fáze [23].

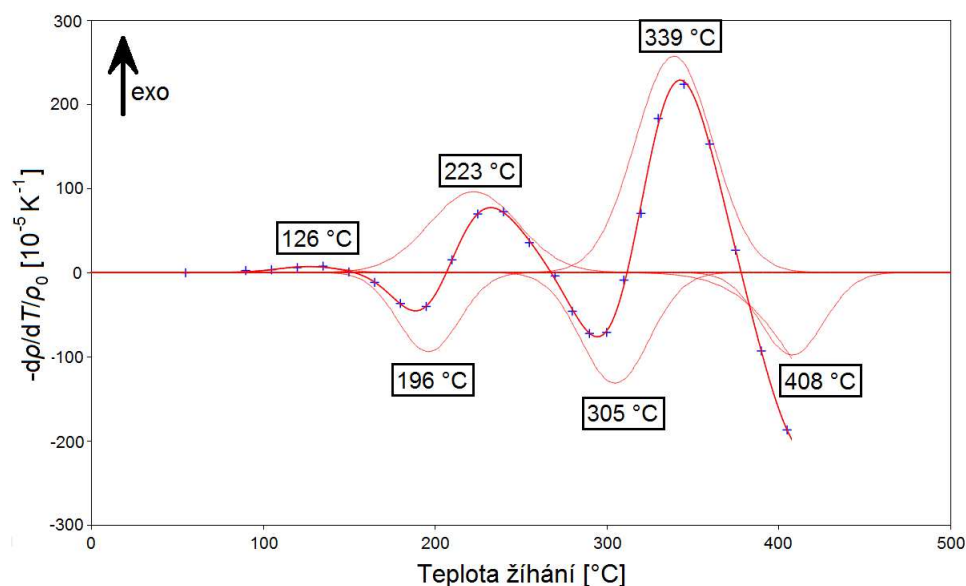
Přímé pozorování po žhání nad teplotou 360°C prokázalo rozpouštění částic fáze β' (cbco) a rozpouštění částic obsahujících Mn a Gd [23]. Zároveň byla pozorována precipitace částic stabilní fáze β (Mg_5Gd) [23]. Při těchto teplotách žhání také docházelo k růstu (tzv. hrubnutí) částic fáze Mn_2Sc (viz Obrázek 6.4). Nad teplotou 480°C docházelo k rozpouštění stabilní fáze β [23]. Při teplotách nad 400°C se nepodařilo jednoduše rozložit ani DSC křivky ani žhací spektrum rezistivity. Při úsilí rozložit tyto části křivek nebylo řešení jednoznačné a ztrácelo fyzikální interpretaci. Z důvodu mnoha probíhajících procesů současně by rozložení této části vyžadovalo další dlouhodobé studium.

6.2 $\text{Mg}_{10}\text{Gd}_1\text{Sc}_1\text{Mn}$



Obrázek 6.5: Nafitovaná DSC křivka po odečtení pozadí polynomičnou funkcí pro rychlost ohřevu 5 K/min pro slitinu $\text{Mg}_{10}\text{Gd}_1\text{Sc}_1\text{Mn}$.

Na Obrázku 6.5 je modrými body znázorněna křivka DSC při rychlosti žíhání 5 K/min. Pro potřeby práce byla vybrána právě tato rychlost z důvodu nejlepší výraznosti všech tepelných procesů. Křivka DSC byla exportována z naměřených dat programem Proteus Analysis po 2,5 °C a polynomicky bylo odečteno pozadí křivky. Červené křivky představují Gaussovy křivky nafitované na křivku DSC metodou nejmenších čtverců. Silná červená křivka představuje součet Gaussových křivek. Na Obrázku 6.5 jsou pozorovány 3 exotermické procesy a jejich maxima byla určena na ~ 159 °C (proces 1), ~ 279 °C (proces 3) a ~ 383 °C (proces 4). Byl pozorován jeden endotermický proces na teplotě ~ 331 °C (proces 4). Od teploty ~ 190 °C do teploty ~ 250 °C nebyly z pochopitelných důvodů vyhodnoceny žádné procesy.



Obrázek 6.6: Žíhací spektrum rezistivity v krocích měření 30 K/30 min pro slitinu Mg10Gd1Sc1Mn [23].

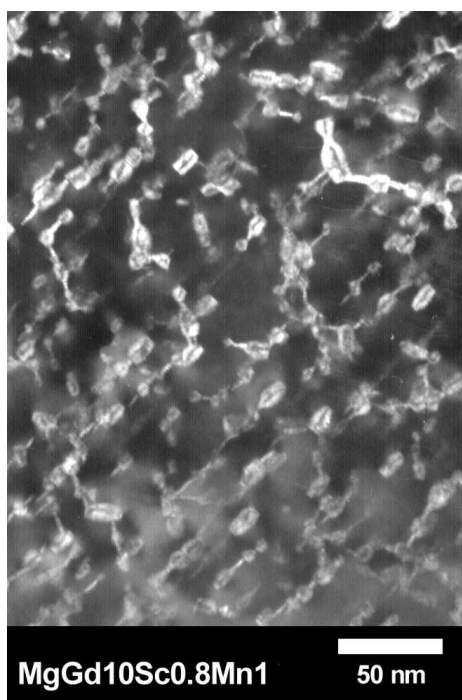
Na Obrázku 6.6 je modře zobrazena záporně vzatá derivace relativních změn rezistivity tzv. žíhací spektrum rezistivity slitiny Mg10Gd1Sc1Mn v krocích měření 30 K/30 min [23]. Žíhací spektrum bylo nafitováno červenými Gaussovými křivkami metodou nejmenších čtverců. Silná červená křivka představuje opět součet Gaussových křivek. Na Obrázku 6.6 jsou vidět tři stádia s maximem o hodnotách ~ 126 °C, ~ 223 °C a ~ 339 °C. Na teplotách ~ 196 °C a ~ 305 °C byla vyhodnocena minima negativních stádiích. Nad teplotou vyšší než 390 °C se vyskytuje negativní stádium, které se pravděpodobně skládá z více negativních stádiích (~ 408 °C).

Ze srovnání Obrázků 6.5 (rychlost žíhání 5 K/min) a 6.6 (efektivní rychlost žíhání 1 K/min) byl pozorovaný posun stádií, který je zapříčiněn rozdílnou rychlostí žíhání. Teplotní intervaly exotermických procesů na Obrázku 6.5 (~ 159 °C, ~ 279 °C a ~ 383 °C) odpovídají polohám pozitivních stádií v žíhacím spektru rezistivity na Obrázku 6.6 (~ 126 °C, ~ 223 °C a ~ 339 °C). Teplotní interval endotermického procesu 4 na Obrázku 6.5 (~ 331 °C) odpovídá negativnímu stádium žíhací křivky v Obrázku 6.6 při teplotě ~ 305 °C. Teplotní interval endotermického procesu 2 na cca 200 °C, odpovídající negativnímu stádium při ~ 196 °C z

Obrázku 6.6, nebyl kvůli malé tepelné odezvě v Obrázku 6.5 určen.

Pokud srovnáme měření mikrotvrdomosti (Obrázek 5.7) slitin Mg₅Gd₁Sc₁Mn a Mg₁₀Gd₁Sc₁Mn, tak je vidět, že slitina Mg₁₀Gd₁Sc₁Mn má vyšší tvrdost, což může být dáno vyšší koncentrací příměsí ve slitině Mg₁₀Gd₁Sc₁Mn. Podobně jako u slitiny Mg₅Gd₁Sc₁Mn transmisní elektronová mikroskopie ani elektronová difrakce přímo neprokázaly přítomnost částic β'' (D₀₁₉), avšak ze stejného důvodu lze předpokládat v tomto intervalu (do 150 °C) tvorbu částic β'' .

Aktivační energie procesu 1, jenž by měl odpovídat precipitaci částic fáze β'' , byla vypočtena na (157 ± 23) kJ/mol, a to opět souhlasí v rámci chyby s literaturou [4], kde aktivační energie precipitace částic fáze β'' ve slitině MgGd₁₅ nabývá hodnoty (177 ± 24) kJ/mol a s hodnotou aktivační energie materiálu Mg₅Gd₁Sc₁Mn měřeným v předkládané práci (172 ± 8) kJ/mol. V tomto materiálu precipitace metastabilních β'' částic má za následek lokální vytvrzení na teplotě žíhání 120 °C oproti slitině Mg₅Gd₁Sc₁Mn, kde vytvrzení nebylo výrazné. V žíhacím spektru rezistivity bylo pozorováno negativní stádium, které by mohlo odpovídat následnému rozpouštění metastabilních částic β'' (endotermický proces 2 nebyl v DSC měření pozorován). Rozpouštění metastabilních částic β'' by mohlo mít za následek pokles mikrotvrdomosti HV_{0,5} v intervalu 120 °C až 210 °C na Obrázku 5.7.

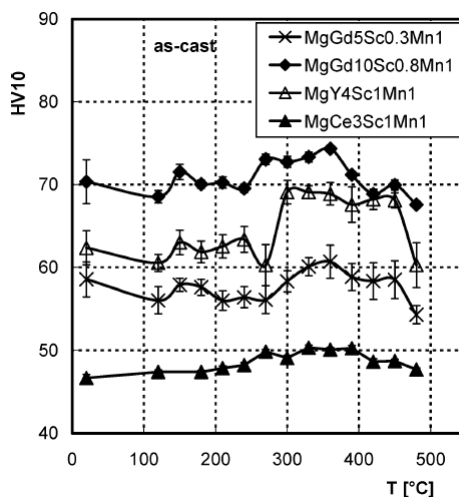


Obrázek 6.7: TEM Mg₁₀Gd₁Sc₁Mn do teploty žíhání 280°C rychlostí 1 K/min. [30].

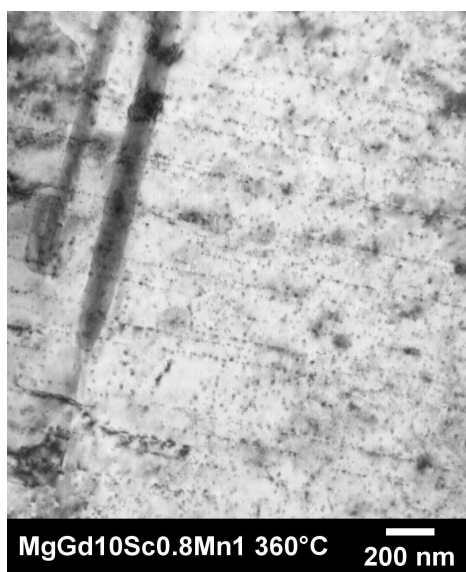
Po izochronním žíhání do teploty 280 °C byla mikrostrukturním zkoumáním (Obrázek 6.7) prokázána přítomnost částic metastabilní fáze β' (cbco), a proto právě exotermický proces 3 přiřazujeme na základě transmisní elektronové mikroskopie právě k tvorbě částic β' .

Aktivační energie procesu 3 byla stanovena na (140 ± 19) kJ/mol, a to je v souladu s literaturou [4], kde hodnota aktivační energie precipitace částic metastabilní fáze β' u slitiny MgGd₁₅ byla (153 ± 41) kJ/mol. V tomto teplotním

intervalu nebylo pozorováno vytvrzení, které by odpovídalo procesu precipitace částic metastabilní fáze β' a situace je obdobná i v literatuře (Obrázek 6.8), kde je sice patrné vytvrzení, které je však v rámci chyby srovnatelné s hodnotami naměřenými v předkládané práci.



Obrázek 6.8: Mikrotvrdość HV10 v izochronním režimu žíhání [23].



Obrázek 6.9: TEM Mg10Gd1Sc1Mn po teplotě žíhání 360 °C rychlostí 1 K/min [30].

Přímé pozorování (Obrázek 6.9) do teploty žíhání 360 °C prokázalo přítomnost prizmatických destiček v trojúhelníkovém uspořádání stabilní fáze β (Mg_5Gd) a precipitaci částic Mn_2Sc . Tepelná odezva precipitační fáze Mn_2Sc v materiálu $MgYNdMnSc$ v literatuře [9] byla nevýrazná a proto předpokládáme, že tepelná odezva procesu 5 je dána především tvorbou částic stabilní fáze β . Aktivační energie byla vyhodnocena jako (169 ± 19) kJ/mol, což v rámci chyby odpovídá publikovaným výsledkům v literatuře (viz Tabulka 6.1) [9,31].

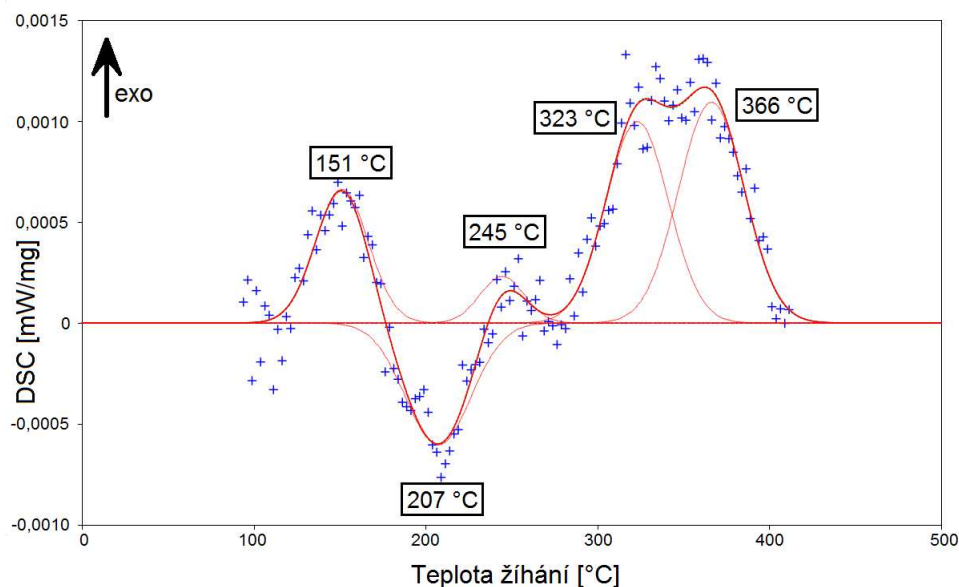
slitina	precipitace částic β
MgYNd hom	(152 \pm 14) kJ/mol
MgYNd AC	(158 \pm 19) kJ/mol
WE43 hom	(154 \pm 15) kJ/mol
WE43 AC	(177 \pm 33) kJ/mol
MgYNdScMn SQ	(147 \pm 10) kJ/mol

Tabulka 6.1: Přehled aktivačních energií tvorby částic stabilní fáze β v různých slitinách. AC = as cast (po odlití), hom = homogenizace na 525 °C po dobu 8 hodin (MgYNd), resp. 4 hodin (WE43), SQ = squeeze cast (tlakové lití) [9,31].

Podle výše uvedených skutečností je plausibilní závěr, že endotermický proces 4 v DSC a negativní stádium v rezistivitě na ~ 300 °C a jeho energie byla vypočtena na (145 \pm 34) kJ/mol, tak se domníváme, že tento proces odpovídá rozpouštění částic β' .

Ze srovnání Mg5Gd1Sc1Mn a MG10Gd1Sc1Mn je vidět, že precipitace částic fází β' (~ 90 °C) a precipitace stabilních částic β fáze (~ 100 °C) dochází při nižších teplotách, což je dáno pravděpodobně vyšší koncentrací příměsových atomů a tudíž větším přesycením tuhého roztoku.

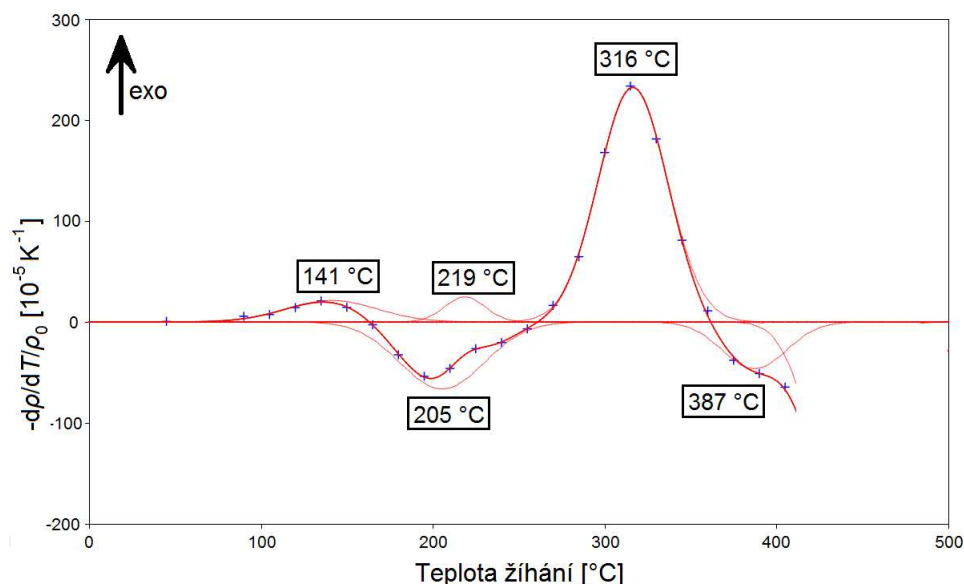
6.3 Mg4Y1Sc1Mn



Obrázek 6.10: Nafitovaná DSC křivka po odečtení pozadí polynomickou funkcí pro rychlost ohřevu 1 K/min pro slitinu Mg4Y1Sc1Mn.

Na Obrázku 6.10 je zobrazena modrými body DSC křivka pro rychlost 1 K/min. DSC křivka byla vyexportována z naměřených dat programem Proteus Analysis po 2,5 °C a polynomicky bylo odečteno pozadí křivky. Červené křivky na Obrázku 6.10 jsou Gaussovy křivky nafitované metodou nejmenších čtverců a silná červená křivka je součtem Gaussových křivek. Obrázek 6.10 ukazuje čtyři exotermické

procesy, které mají svá maxima při ~ 151 °C (proces 1), ~ 245 °C (proces 3), ~ 325 °C (proces 4) a ~ 367 °C (proces 5). Dále byl pozorován jeden proces endotermický (proces 2), který nabývá svého minima v okolí teplot 200 °C. Hodnoty extrémů se nepatrně liší oproti Tabulce 5.5, jelikož je použita rozdílná metoda pro hledání extrémů. Nicméně v rámci chyby určení velmi dobře souhlasí.



Obrázek 6.11: Žihací spektrum rezistivity v krocích měření 30 K/30 min pro slitinu Mg4Y1Sc1Mn [23].

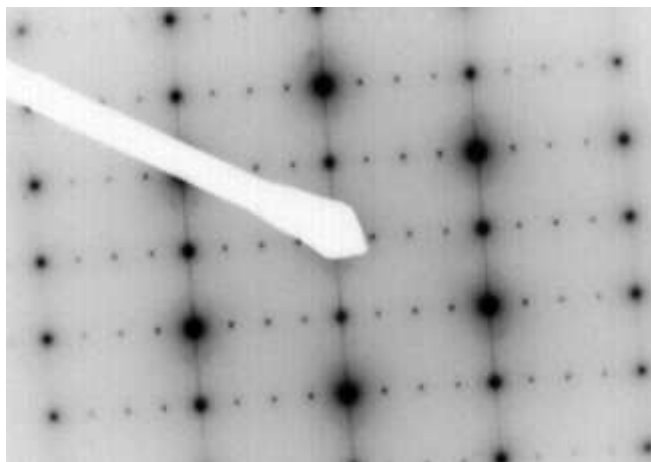
Na Obrázku 6.11 je modrými body zobrazena záporně vzatá derivace relativních změn rezistivity (tzv. žihací spektrum rezistivity) slitiny Mg4Y1Sc1Mn v krocích měření 30 K/30 min (efektivní rychlost žihání 1 K/min) [23]. Žihací spektrum rezistivity bylo také pro potřeby této práce nafitováno Gaussovými křivkami (zobrazeny jako červené křivky na Obrázku 6.11) metodou nejmenších čtverců. V Obrázku 6.11 jsou 2 zřetelná pozitivní stádia s maximem na teplotách ~ 141 °C a ~ 316 °C. Další možné pozitivní stadium bylo na teplotě ~ 219 °C. V tomto spektru byly pozorovány negativní stádia při teplotách ~ 205 °C a ~ 387 °C.

Ze srovnání Obrázků 6.10 a 6.11 byla možné pozorovat, že teplotní interval exotermického procesu 1 v okolí teploty ~ 151 °C odpovídá poloze pozitivního stádia v žihací křivce při ~ 141 °C. Teplotní interval endotermického procesu 2 v okolí teploty ~ 210 °C odpovídá poloze negativního stádia v žihacím spektru rezistivity při ~ 205 °C. Teplotní interval exotermického procesu 3 v okolí teploty ~ 245 °C odpovídá poloze pozitivního stádia při teplotě ~ 219 °C. Teplotní interval exotermického procesu 4 v okolí teploty ~ 323 °C odpovídá poloze pozitivního stádia při teplotě ~ 316 °C.

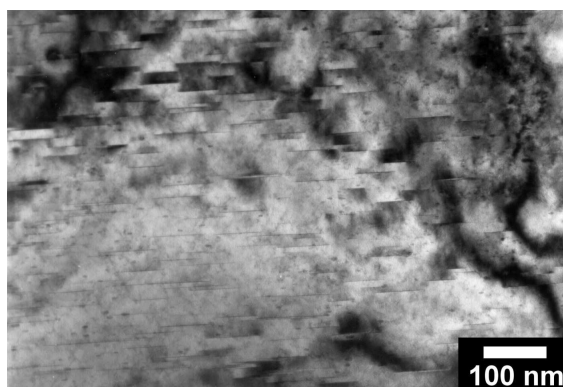
Přímé pozorování neprokázalo po žihání do teploty 360 °C precipitaci částic metastabilní fáze β'' (D0₁₉), nebyly pozorovány mikrostrukturní změny, které by odpovídaly tepelné odezvě procesu 1 v DSC a prvnímu pozitivnímu stádiu v okolí teploty ~ 141 °C, nicméně tyto procesy jsou zodpovědné za vytvrzení materiálu na teplotě 150 °C, kde mikrotvrdość HV_{0,5} nabývá lokálního maxima. Ze srovnání s literaturou [?, 5, 23] je možné se domnívat, že se jedná o vznik nerovnovážné fáze β'' a následující endotermický proces 2, jemuž přísluší negativní stádium v žihacím

spektru relativních změn rezistivity, je dán rozpouštěním částic metastabilní fáze $D0_{19}$, a to vede k poklesu tvrdosti zpět na výchozí hodnotu.

Aktivační energie procesu 1 (103 ± 10 kJ/mol) a procesu 2 (106 ± 10 kJ/mol) jsou nižší než u námi měřených materiálů. Obdobné hodnoty aktivační energie byly naměřeny ve slitinách MgYNd (118 ± 7 kJ/mol) pro tvorbu částic fáze β'' , ve slitinách WE43 (107 ± 7 kJ/mol) a ve slitinách MgYNdMnSc (119 ± 10 kJ/mol) [9]. Proto je možné předpokládat, že exotermický proces 1 odpovídá precipitaci částic metastabilní fáze β'' a následující endotermický proces 2 je rozpouštění částic metastabilní fáze β'' .



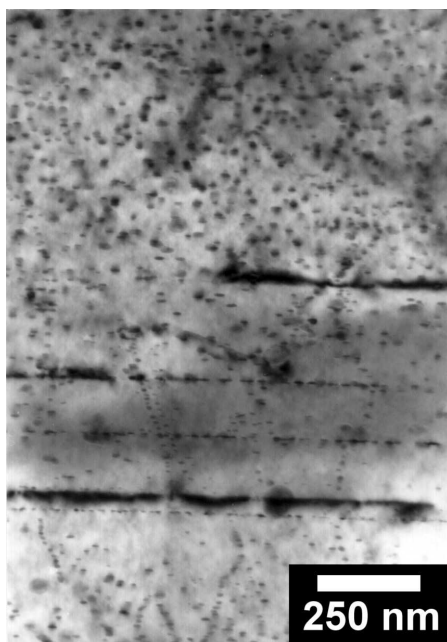
Obrázek 6.12: Elektronová difrakce Mg4Y1Sc1Mn po žihání na teplotě 360 °C rychlosti žihání 1 K/min. Difrakční obraz cbco fáze a difuzní stopy hexagonálních částic Mn a Y [23].



Obrázek 6.13: TEM Mg4Y1Sc1Mn po žihání na teplotě 360 °C rychlost žihání 1 K/min [23].

Velmi podobně jako u slitiny Mg5Gd1Sc1Mn byl pozorován po izochronním žihání do teploty 360 °C rychlostí 1 K/min (Obrázek 6.12 a 6.13) souběh tří procesů: precipitace částic metastabilní fáze β' (cbco), precipitace stabilních částic fáze Mn_2Sc a precipitace částic (ve tvaru destiček) obsahující Mn a Y o průměru od 30 nm do 100 nm a tloušťce ~ 1.5 nm [23]. Precipitace těchto fází nevede k výraznému vytvrzení podobně jako u slitiny Mg5Gd1Sc1Mn [23]. To odpovídá měření mikrotvrlosti HV_{0,5} v této práci, kde v rámci chyby v tomto teplotním intervalu

210 - 360 °C neproběhla výrazná změna mikrotvrlosti. V intervalu nad teplotou 250 °C se nepodařilo stádia jednoduše rozseparovat a zároveň zachovat správnou fyzikální interpretaci. Z tohoto důvodu nemohli být stanoveny aktivační energie těchto procesů. U měřené slitiny Mg₄Y₁Sc₁Mn je patrné vytvrzení na teplotě 390 °C, což je pravděpodobně dáno precipitací částic β' . Dle literatury [23] víme, že β' vytvrzuje a naopak Mn₂Sc ani pravděpodobně částice Mn a Y nevytvvrzují.



Obrázek 6.14: TEM Mg₄Y₁Sc₁Mn po žíhání na teplotě 480 °C. [23].

Mikrostrukturní zkoumání nad teplotou žíhání 360 °C prokázalo rozpouštění částic fáze β' (cbco) a rozpouštění částic Mn a Y a zároveň precipitaci stabilní fáze β (Mg₂₄Y₅) [23]. Při teplotách žíhání nad 360 °C stále hrublo rozložení částic Mn₂Sc a nad teplotou žíhání 480 °C už docházelo k rozpouštění β fáze (viz Obrázek 6.14) [23]. Při teplotách nad 400 °C se nepodařilo křivky DSC ani žíhací spektrum rezistivity jednoduše rozložit a z důvodu mnoha probíhajících procesů současně by rozložení vyžadovalo další dlouhodobé studium.

7. Závěr

Hlavní dosažené výsledky lze shrnout do následujících bodů:

- Vzorky byly připraveny pro kalorimetrické měření a měření mikrotvrdoti.
- Byla provedena kalibrace diferenciálního skenovacího kalorimetru Netzsch DSC 200 F3 Maia.
- Lité slitiny Mg₅Gd₁Sc₁Mn, Mg₁₀Gd₁Sc₁Mn a Mg₄Y₁Sc₁Mn byly proměřeny diferenciálním skenovacím kalorimetrem v rychlosti ohřevu 0,5, 1, 2, 5, 10, 20 a 30 K/min v oboru teplot 25 °C až 450 °C. V programu Proteus Analysis byla vyhodnocena maxima, resp. minima tepelných odezev exotermických, resp. endotermických procesů.
- Extrémy tepelných odezev se posouvají směrem do vyšších teplot se zvyšující rychlostí žíhání.
- Z extrémů tepelných odezev byly Kissingerovou metodou vypočteny aktivační energie procesů.
- Žíhací spektra rezistivity převzaté z literatury byla porovnána s naměřenými křivkami DSC na základě rozložení daných křivek, resp. spekter Gaussovými křivkami.
- Materiály byly izochronně žíhány krokem 30 K/30 min v intervalu teplot 20 °C – 510 °C a zároveň byla měřena mikrotvrdość HV_{0,5} podle Vickersse. Případná vytvrzení a poklesy tvrdosti byly porovnány s jednotlivými procesy.
- Ve slitině Mg₅Gd₁Sc₁Mn byla pozorována rozpadová řada systému Mg-Gd, precipitace Mn₂Sc částic a částic obsahujících Mn a Gd. Aktivační energie tvorby částic metastabilní fáze β'' (D0₁₉) byla stanovena na (172 ± 8) kJ/mol. Precipitace těchto částic ani metastabilních částic β' nevede k výraznému vytvrzení materiálu, to je pravděpodobně dáno nízkou koncentrací příměsí ve slitině. V intervalu teplot $\sim 250 - 360$ °C byl pozorován souběh tří procesů: precipitace metastabilní fáze β' (cbco), precipitace částic Mn₂Sc a precipitace částic obsahujících Mn a Gd. Částice obsahujících Mn a Gd se při teplotách žíhání nad 420 °C rozpouštějí. Nad teplotou žíhání 480 °C se rozpouštěly částice stabilní fáze β . Z důvodu mnoha překrývajících fází nemohly být DSC křivky nad teplotou ~ 250 °C jednoznačně vyhodnoceny.

Mg ₅ Gd ₁ Sc ₁ Mn AC	aktivační energie
precipitace částic metastabilní fáze β'' (D0 ₁₉)	(172 ± 8) kJ/mol
rozpuštění částic metastabilní fáze β'' (D0 ₁₉)	—
precipitace částic metastabilní fáze β' (cbco)	—
rozpuštění částic metastabilní fáze β' (cbco)	—
precipitace částic stabilní fáze β (Mg ₅ Gd)	—

Tabulka 7.1: Přehled aktivačních energií tvorby částic předpokládaných jednotlivých procesů ve slitině Mg₅Gd₁Sc₁Mn.

- Ve slitině Mg₁₀Gd₁Sc₁Mn byla pozorována rozpadová řada systému Mg-Gd. Na základě kalorimetrického měření byla aktivační energie precipitace částic β'' (D0₁₉) stanovena na (157 ± 23) kJ/mol. Oproti námi měřené slitině Mg₅Gd₁Sc₁Mn má precipitace částic metastabilní fáze β'' za následek mírné vytvrzení v okolí teploty 120 °C. Precipitace částic metastabilní fáze β' a precipitace částic stabilní fáze β nezpůsobily žádné vytvrzení v tomto materiálu Mg₁₀Gd₁Sc₁Mn. Byla také pozorována precipitace částic fáze Mn₂Sc. Na základě paralelního výzkumu mikrostruktury byla pozorovanému exotermickému procesu 3 na teplotě ~ 279 °C přiřazena tvorba částic metastabilní fáze β' . Byla vypočtena aktivační energie tvorby částic metastabilní fáze β' (cbco) na (140 ± 19) kJ/mol. Aktivační energie rozpuštění částic metastabilní fáze β' byla stanovena na (145 ± 34) kJ/mol. Byla určena hodnota aktivační energie precipitace stabilní fáze β (Mg₅Gd) na (169 ± 19) kJ/mol. Oproti Mg₅Gd₁Sc₁Mn byla rozpadová řada systému Mg-Gd (zejména fáze β' a β) posunuta k nižším teplotám, a to až o 100 °C v rychlosti žhání 1 K/min.

Mg ₁₀ Gd ₁ Sc ₁ Mn AC	aktivační energie
precipitace částic metastabilní fáze β'' (D0 ₁₉)	(157 ± 23) kJ/mol
rozpuštění částic metastabilní fáze β'' (D0 ₁₉)	—
precipitace částic metastabilní fáze β' (cbco)	(140 ± 19) kJ/mol
rozpuštění částic metastabilní fáze β' (cbco)	(145 ± 34) kJ/mol
precipitace částic stabilní fáze β (Mg ₅ Gd)	(169 ± 19) kJ/mol

Tabulka 7.2: Přehled aktivačních energií tvorby částic předpokládaných jednotlivých procesů ve slitině Mg₁₀Gd₁Sc₁Mn.

- Ve slitině Mg₄Y₁Sc₁Mn byla pozorována rozpadová řada systému Mg-Y. Precipitace částic metastabilní fáze β'' (D0₁₉) a částic metastabilní fáze β' (cbco) vedou k mírnému vytvrzení. Exotermický proces 1 v kalorimetrickém měření byl přiřazen ke tvorbě částic metastabilní fáze β'' (D0₁₉). Aktivační energie tohoto procesu byla určena na (103 ± 10) kJ/mol. Rozpuštění částic metastabilní fáze β'' odpovídá endotermickému procesu 2. Aktivační energie rozpuštění částic metastabilní fáze β'' byla vypočtena na (106 ± 10) kJ/mol. V intervalu žhání ~ 250 - 360 °C byl taktéž jako u slitiny Mg₅Gd₁Sc₁Mn pozorován souběh tří procesů: precipitace částic metastabilní fáze β' (cbco), dodatečná precipitace částic fáze Mn₂Sc a precipitace

částic obsahujících Mn a Y, které se při teplotách žhání nad 420 °C rozpouštějí. Souběh více probíhajících procesů znemožnil jednoznačné vyhodnocení kalorimetrického měření nad teplotou ~ 250 °C. Lokální vytvrzení na teplotě ~ 390 °C je pravděpodobně dáno precipitací částic metastabilní fáze β' .

Mg4Y1Sc1Mn AC	aktivační energie
precipitace částic metastabilní fáze β'' (D0 ₁₉)	(103 ± 10) kJ/mol
rozpuštění částic metastabilní fáze β'' (D0 ₁₉)	(106 ± 10) kJ/mol
precipitace částic metastabilní fáze β' (cbco)	—
rozpuštění částic metastabilní fáze β' (cbco)	—
precipitace částic stabilní fáze β (Mg ₂₄ Y ₅)	—

Tabulka 7.3: Přehled aktivačních energií tvorby částic předpokládaných jednotlivých procesů ve slitině Mg4Y1Sc1Mn.

Seznam použité literatury

- [1] Petr Kratochvíl, Pavel Lukač, Boris Spušil. *Úvod do fyziky kovů I*. SNTL/ALFA, Praha, 1984.
- [2] Jindřich Leitner, Petr Voňka. *Termodynamika materiálů*. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 2006.
- [3] Martin Vlach, Naďa Žaludová. *Teorie a experimenty pro výuku fázových transformací*. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Kabinet výuky obecné fyziky, 2009.
- [4] Adam Stíbal. *Fázové transformace ve slitinách Mg-Gd*. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Kabinet výuky obecné fyziky, Praha, 2011. Bakalářská práce. vedoucí práce: RNDr. Martin Vlach, Ph.D.
- [5] Martin Vlach. *Studium precipitační dějů ve slitinách na bázi Mg resp. Al*. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Kabinet výuky obecné fyziky, Praha, 2004. Diplomová práce. vedoucí práce: doc. RNDr. Ivana Stulíková, CSc.
- [6] Josef Kvasnica. *Termodynamika*. SNTL/ALFA, Praha, 1965.
- [7] Jan Obdržálek, Alois Vaněk. *Termodynamika a molekulová fyzika*. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem, Praha, 1996.
- [8] Boris Sprušil. *Termodynamika pevných látek*. Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1971.
- [9] Veronika Kodetová. *Vliv minoritních příměsí na tepelné vlastnosti slitin typu MgYNd*. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Kabinet výuky obecné fyziky, Praha, 2014. Bakalářská práce. vedoucí práce: RNDr. Martin Vlach, Ph.D.
- [10] M.J Starink. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim. Acta*, 404:163–176, 2003.
- [11] Josef Kavina. *Základy průmyslové chemie*. Práce - vydavatelství ROH, Praha, 1953.
- [12] Vladimír Hrouda. *Slitiny hořčíku a jejich aplikace ve velkopřůmyslu*. České vysoké učení v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, Brno, 2010. Bakalářská práce. vedoucí práce: Ing. Karel Němec, Ph.D.
- [13] N. Hort, Y. Huang, D. Fechner, M. Störmer, C. Blawert, F. Witte, C. Vogt, H. Drücker, R. Willumeit, K.U. Kainer, F. Feyerabend. Magnesium alloys as implant materials – principles of property design for Mg–RE alloys. *Acta Biomaterialia*, 6(5):1714 – 1725, 2010.

- [14] Ondřej Klusák. *Biokompatibilní materiály na bázi kovů a jejich aplikační využití*. České vysoké učení v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, Brno, 2010. Bakalářská práce. vedoucí práce: Ing. Lenka Klakurková, Ph. D.
- [15] Guang-Ling Song. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science*, 49(4):1696 – 1701, 2007.
- [16] Bruno Zberg, Peter J. Uggowitzzer, Jorq F. Loffler. Mg-Zn-Ca glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants. *Nature Materials*, 8:887 – 891, 2009.
- [17] Mostafa Yazdimamaghani, Mehdi Razavi, Daryoosh Vashae, Lobat Tayebi. Surface modification of biodegradable porous Mg bone scaffold using polycaprolactone/bioactive glass composite. *Materials Science and Engineering: C*, 49:436 – 444, 2015.
- [18] Jiří Mikulčák, Bohdan Klimeš, Jaromír Široký, Václav Šůla, František Zemánek. *Matematické fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. Prometheus, Praha, 2008.
- [19] I. Stulíková, B. Smola, F. von Buch, B. L. Mordike. Development of creep resistant Mg-Gd-Sc alloys with low Sc content. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 32(1):20–24, 2001.
- [20] Jakub Čížek, Bohumil Smola, Ivana Stulíková, Petr Hruška, Martin Vlach, Marián Vlček, Oksana Melikhova, Ivan Prochazka. Natural aging of Mg-Gd and Mg-Tb alloys. *Physica status solidi*, 209(11):2135–2141, 2012.
- [21] Tomáš Kekule, Ivana Stulíková, Bohumil Smola, Martin Vlach, Hana Kudrnová, Jakub Čížek, Oksana Melikhova. Precipitation kinetics in Mg-Gd alloy after natural ageing. *Metal 2014*, Brno.
- [22] L.L. Rokhlin, N.I. Nikitina. Recovery after ageing of Mg-Y and Mg-Gd alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 279(2):166–170, 1998.
- [23] Bohumil Smola, Ivana Stulíková, Jitka Pelcová, Frank von BUCH, Barry Leslie Mordike. Phase transformations due to isochronal annealing of Mg–rare earth–Sc–Mn squeeze cast alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*, 94(5):553–558, 2003.
- [24] Ivana Stulíková, Bohumil Smola, Frank von Buch, Barry Leslie Mordike. Mechanical properties and creep of Mg – rare earth – Sc – Mn squeeze cast alloys. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 34(1):102–108, 2003.
- [25] X.Y. Fang, D.Q. Yi, J.F. Nie. Influence of solution treatments on the age-hardening response of Mg–Gd(–Mn–Sc) alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 486(1–2):900 – 904, 2009.
- [26] X.Y. Fang, D.Q. Yi, J.F. Nie, X.J. Zhang, B. Wang, L.R. Xiao. Effect of Zr, Mn and Sc additions on the grain size of Mg–Gd alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 470(1–2):311 – 316, 2009.

- [27] G. Höhne, W. Hemminger, H. J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer, 2003.
- [28] NETZSCH - Gerätebau HmbH, Wittelsbacherstraße 42 95100 Selb Germany. *Differential Scanning Calorimetry - DSC*, 2013. [cit. 27.4.2015]. Dostupné z: www.netzsch.com/n25894.
- [29] Ivana Stulíková, Bohumil Smola. Identification and characterization of phase transformations by the resistivity measurements in Mg-RE-Mn alloys. *Solid State Phenomena*, 138:57 – 62, 2008.
- [30] Bohumil Smola, Ivana Stulíková. Nепublikované výsledky.
- [31] Veronika Kodetová, Martin Vlach, Ivana Stulíková, Bohumil Smola, Bohumil Hornát, Tomáš Kekule. Response of squeeze-cast Mg-Y-Nd-Sc-Mn alloy to annealing with constant heating rates. *Metal 2014*, Brno.