

Zdeněk Drozd; Zuzana Trojanová; Pavel Lukáč
Hořčíkové nanokompozity - materiály se slibnou budoucností

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 68 (2023), No. 4, 227–245

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/152029>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2023

Institute of Mathematics of the Czech Academy of Sciences provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This document has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library*
<http://dml.cz>

Hořčíkové nanokompozity – materiály se slibnou budoucností

Zdeněk Drozd, Zuzanka Trojanová, Pavel Lukáč

Abstrakt. Článek seznamuje čtenáře s moderními materiály na bázi hořčíku, které lze oprávněně považovat za materiály, jimž bude patřit budoucnost. Kromě stručné historie objevu hořčíku a jeho využívání lidstvem je zde ve stručnosti pojednáno o základních typech hořčíkových materiálů. Druhá část článku pojednává o některých výsledcích, které autoři získali při výzkumu nanokompozitů s hořčíkovou maticí, což je typický příklad pokročilých hořčíkových materiálů se zajímavými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi.

1. Úvod

Přestože autoři článku mají v patřičné úctě všestranného génia Járu Cimrmana, dovolují si polemizovat s jeho výrokem „Budoucnost patří aluminium“. Materiály na bázi hliníku jsou bezpochyby jedny z nejdůležitějších konstrukčních materiálů, výše uvedený výrok by ale měl spíše znít: „Budoucnost patří magnéziu.“

Hořčík a materiály na jeho bázi jsou již řadu let intenzivně studovány kvůli některým svým jedinečným vlastnostem. V první řadě je to hustota hořčíku, která činí pouhých $1,74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (prve zmíněný hliník má hustotu přibližně o $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ větší). Mezi tzv. konstrukčními kovy má hořčík hustotu nejmenší. Hořčíkové slitiny mají v průměru o 33 % menší hustotu než slitiny hliníku, o 61 % menší než titanové slitiny a ve srovnání s nerezovou ocelí je to dokonce o 77 % méně. To je samozřejmě velkou výzvou pro případné nahrazování těžších slitin. K dalším zajímavým vlastnostem hořčíkových materiálů patří velká schopnost tlumit vibrace, snadná recyklovatelnost hořčíkových slitin, vysoká specifická pevnost (poměr napětí na mezi kluzu a hustoty), hořčíkové materiály se snadno obrábí, energetická náročnost jejich výroby je menší ve srovnání se slitinami hliníku a jedním z důvodů, proč se hořčíkovým materiálům věnovat, je fakt, že světové zásoby hořčíku jsou neobyčejně velké (s menší nadsázkou bychom mohli říct, že jsou nevyčerpatelné). Hořčík je šestým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře, představuje zhruba 2,1 % její hmotnosti. V mořské vodě je hořčík třetím v pořadí mezi rozpuštěnými minerály, průměrně je ho zde 1,1 kg v krychlovém metru, ve slaných jezerech a podzemních solných roztocích je hořčíku rovněž obrovské množství – v této souvislosti lze jmenovat Mrtvé moře, nebo třeba jezero Great Salt Lake v Utahu.

Pokud porovnáme vlastnosti hliníkových slitin se slitinami hořčíku, zjistíme, že mají podobnou teplotu tání, specifickou pevnost a tažnost.

Doc. RNDr. ZDENĚK DROZD, Ph.D., KDF MFF UK, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8, e-mail: zdenek.drozd@mff.cuni.cz, prof. RNDr. ZUZANKA TROJANOVÁ, DrSc., KFM MFF UK, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2, e-mail: zuzanka.trojanova@mff.cuni.cz, prof. RNDr. PAVEL LUKÁČ, DrSc., dr. h. c., KFM MFF UK, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2, e-mail: pavel.lukac@mff.cuni.cz

Samotný hořík má samozřejmě i nepříznivé vlastnosti. Snadno podléhá vlivům okolního prostředí, jeho elastický modul je malý podobně jako tažnost. Jeho vysoká náchylnost ke korozi je na jedné straně nevýhodou, dá se ale naopak s úspěchem využít v biodegradabilních slitinách, kterým bude pravděpodobně patřit budoucnost v medicínské oblasti. Hoříkové slitiny se přímo nabízejí jako vhodný materiál pro implantáty, které se pomalu rozpouští v lidském organismu a poté, co splní svou úlohu např. při fixaci zlomenin, zmizí, aniž by je bylo nutné operativně vyjmát. Tím se sníží zásahy do organismu pacienta a celá léčba se také zlevní. Hořík, který se během rozpouštění implantátu uvolňuje do organismu, nepředstavuje pro pacienta žádné nebezpečí – organismus ho velmi účinně dokáže vyloučit. Můžeme zmínit i to, že hoříkové slitiny mají podobnou hustotu, elastický modul a tahovou pevnost jako lidské kosti.

Některé důležité fyzikální vlastnosti hoříku jsou uvedeny v tabulce 1. Srovnání vlastností důležitých konstrukčních materiálů (Mg, Al, Ti a nerezová ocel) uvádíme v tabulce 2 [2].

parametr	hodnota
atomové číslo	12
molární hmotnost	24,31 g · mol ⁻¹
krystalová struktura	HCP
hustota	1,74 g · cm ⁻³
teplota tání (normální tlak)	650 °C
teplota varu (normální tlak)	1 090 °C
koeficient teplotní roztažnosti (RT)	26,1 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹
koeficient teplotní vodivosti	148–171 W · m ⁻¹ · K ⁻¹
měrná elektrická vodivost	2,34 · 10 ⁻⁷ S · m ⁻¹
měrná tepelná kapacita (RT)	1 025 J · kg ⁻¹ · K ⁻¹
relativní permeabilita	1,000 012
elastický modul v tahu	45 GPa

Tab. 1. Vybrané fyzikální vlastnosti čistého hoříku

vlastnost	Mg slitiny (odlévané)	Al slitiny (odlévané)	Ti slitiny (odlévané)	nerezová ocel (stainless steel)
hustota (g · cm ⁻³)	1,75–1,87	2,5–2,9	4,4–4,8	7,6–8,1
teplota tání (°C)	447–649	475–677	1 480–1 680	1 370–1 450
E modul (GPa)	42–47	72–89	110–120	189–210
specifická tuhost*	22–27	25–36	23–27	23–28
specifická pevnost**	37–123	17–132	156–273	21–132
mez kluzu (MPa)	70–215	50–330	750–1 200	170–1 000
tažnost (%)	1–10	0,4–10	5–10	5–70

* poměr elastického modulu a hustoty

** poměr maximálního napětí pro deformaci a hustoty

Tab. 2. Srovnání vybraných charakteristik důležitých konstrukčních materiálů

Hořčíkové slitiny našly své významné uplatnění např. v dopravním průmyslu. Přední automobilky je s výhodou využívají ke snížení hmotnosti vozidel. Např. u motorů V6 vozů BMW vedlo nahrazení tradičních materiálů hořčíkovými slitinami ke snížení jejich hmotnosti z 86 kg na pouhých 30 kg, což je nezanedbatelným příspěvkem ke snížení spotřeby i emisí těchto vozů [17]. Použití hořčíkových materiálů ve VW Passat, nebo Audi A4, A6 vedlo ke snížení hmotnosti o zhruba 20–25 % [2].

Dříve, než se začneme věnovat moderním hořčíkovým materiálům, podívejme se v krátkosti na historii poznávání hořčíku.

2. Z historie poznávání hořčíku

Lidstvo se s hořčíkem seznámilo na počátku 17. století zásluhou anglického farmáře z hrabství Surrey v jihozápadní Anglii. Ten rozšiřoval svá stáda na nových pastvinách poblíž městečka Epsom. K chovu skotu je nutný dostatek vody, a tak farmář hloubil na svých pozemcích nové studny. Vodu brzy našel, ale ke svému nemilému překvapení zjistil, že dobytek ji odmítá pít. Farmář vodu ochutnal a zjistil příčinu, byla nechutně hořká. Rozšiřování chovu nepřípadalo v úvahu, ale farmář projevil značné podnikatelské vlohly. Prohlásil nalezenou hořkou vodu za léčivou a v okolí studní začal budovat lázně. Šťastnou shodou náhod se první „pacienti“, kteří epsomskou vodu popíjeli, začali uzdravovat ze svých neduhů, voda začala být známou a vyhledávalo ji stále více zájemců. Brzy se na trhu objevila sůl, kterou farmář, nyní již majitel lázní, z epsomské vody získával. Epsomská sůl, kterou si dodnes můžete koupit, se stala velmi oblíbeným medikamentem. Okolo roku 1700 se objevila podobná sůl, která byla získávána z mořské vody. Na trh byla uvedena v Římě pod názvem *magnesia alba*.

Roku 1755 došel Joseph Black k závěru, že *magnesia alba* obsahuje sůl nového, doposud neznámého chemického prvku, pravděpodobně kovu. O pět let později připravil Andreas Marggraf z hornin nalezených v Sasku krystaly shodné s krystaly epsomské soli. Roku 1808 nakonec Humphry Davy izoloval z magnésie alba malé množství kovu, který nazval *magnium*. Další vývoj byl v podstatě přípravou na komerční výrobu hořčíku. Antoin Bussy připravil roku 1831 hořčík žíháním chloridu hořečnatého v parách draslíku, o dva roky později vyrobil hořčík také Michael Faraday, tentokrát elektrolýzou chloridu hořečnatého. Roku 1852 nakonec sestrojil Robert Bunsen v Heidelbergu aparaturu pro elektrolýtickou výrobu hořčíku.

Komerční výroba nového kovu začala v Německu roku 1886. Bylo to v Hemelingen, kde byla vybudována Aluminium-Magnesium Fabrik. Hořčík se zde vyráběl elektrolýzou roztaveného karnalitu. V devadesátých letech 19. století poté v městečku s příhodným názvem Bitterfeld, poblíž Lipska, vznikla továrna Chemische Fabrik Griesheim Elektron. S výrobou hořčíku se začalo také na druhé straně oceánu – v Michiganu vznikla roku 1895 Dow Chemical Company. Roku 1916 došlo ke spojení německých výrobců, které od roku 1925 nese jméno IG Farbenindustrie.

Hořčík byl zpočátku používán hlavně pro výrobu světlic a jiné pyrotechniky. Brzy se uplatnil také v nové, rychle se rozvíjející oblasti – ve fotografování. Zde se využívalo toho, že hořčíkový prášek je velmi dobře hořlavý a je zdrojem intenzivního světla – šlo tedy o náplň do prvních fotoblesků. V průběhu druhé světové války byl hořčík používán v trupech, kolech a částech motorů stíhaček Messerschmitt a střemhlavých bombardérů Stuka. Americký bombardér Convair B-36 obsahoval dokonce 8 600 kg

hořčíkových slitin [5], [10]. S mírumilovnější aplikací přišla v padesátých letech minulého století firma Volkswagen. Jejich legendární model *Brouk* obsahoval přibližně 25 kg hořčíkových slitin, z nichž byla vyrobena kliková skříň a skříň převodovky. V současné době jsou hořčíkové materiály používány v automobilovém i leteckém průmyslu, v elektrotechnice, při výrobě špičkového sportovního náradí a jako velmi slibné se zdají být biomedicínské aplikace.

3. Hořčíkové slitiny

Nepříznivé vlastnosti hořčíku, o kterých jsme se zmínili, se postupně podařilo potlačit výrobou vhodných slitin. Základními legujícími prvky v hořčíkových slitinách jsou hliník (Al), zinek (Zn), zirkonium (Zr), mangan (Mn), křemík (Si) a vzácné zemin (RE). Hliník zlepšuje slévatelnost a pevnost, slitiny MgAl mají ale špatnou odolnost vůči creepu (tečení) a nemají příliš dobré mechanické vlastnosti za vyšších teplot. Pro zlepšení vlastností výsledné slitiny se k hliníku přidává zinek. Dalšího zlepšení se dosahuje přidáním zirkonia a vzácných zemin, které způsobují vznik precipitátů, jejichž vlivem se mechanické vlastnosti dále zlepšují. Zirkonium zjemňuje velikost zrna, která ovlivňuje pevnostní charakteristiky. Často se používá v kombinaci se zinkem a vzácnými zeminami. Mangan pomáhá ze slitiny odstranit železo a některé těžké kovy a mírně zlepšuje korozní odolnost. Křemík napomáhá ke zvýšení tekutosti slitiny v roztaveném stavu. Podrobný popis vlivu dalších legujících prvků lze nalézt např. v [15]. Velká pozornost byla také věnována slitinám hořčíku s lithiem. To snižuje hustotu tak, že slitiny obsahující více než 33 atomových procent lithia mají hustotu menší než $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a plavou na vodě. Mechanické vlastnosti těchto slitin jsou poněkud horší ve srovnání s jinými slitinami hořčíku, a proto se používají ve specifických oblastech, např. v kosmickém průmyslu, kde záleží na každém gramu.

Hořčík krystalizuje v hexagonální struktuře s těsným uspořádáním (HCP) s osovým poměrem $c/a = 1,623$. Atomový poloměr je 0,320 nm. Vzájemná rozpustnost prvků ve slitině je určena tzv. velikostním faktorem. Rozdíl ve velikosti atomu základního kovu a přísady by neměl být větší než $\pm 15 \%$. Omezujícím faktorem je také rozdíl valencí prvků slitiny. Hořčík vykazuje vysokou chemickou afinitu, která vede ke tvorbě stabilních sloučenin např. s cínem nebo křemíkem.

Mnoho konstrukčních prvků (součástek) na bázi hořčíkových slitin je připraveno technologií tlakového lití. Ta se vyznačuje vysokou produktivitou a velkou přesností odlitků, které mohou mít velmi složité tvary. Rychlým ochlazením odlitků lze dosáhnout mikrostruktury s malým zrnem. To se používá při výrobě tenkých plošných dílů, jakými jsou např. pouzdra a kryty různých elektronických zařízení. Výběr metody lití je ovlivněn řadou faktorů, jako je výsledný tvar odlitku, počet vyráběných odlitků a slévatelnost slitiny. Pro většinu nenáročných aplikací se používá lití do písku, odlitky pro náročnější aplikace se vyrábí kontinuálním litím, nebo již zmíněným tlakovým litím. U odlitků určených pro velmi náročné aplikace se můžeme setkat s pokročilými metodami, jako je např. dvojstupňové lití a tixotropní odlévání. Mnohé užitečné informace o hořčíkových slitinách je možné najít v monografii [6].

4. Kompozity a nanokompozity

Kompozity jsou materiály, ve kterých jsou spojeny dvě nebo více složek s odlišnými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Vlastnosti kompozitu závisí na složení, geome-

trii zpevňující fáze, jejího uspořádání a morfologii a vazbě mezi složkami. Ačkoliv se zdá, že se jedná o materiály moderní doby, zmínka o kompozitech je již v Bibli. Židé v Egyptě vyráběli cihly, kde byla hlína cihel zpevněna stébly slámy.

Díky velkému množství důmyslných technologií přípravy máme dnes k dispozici širokou škálu hořčkových slitin s velkým aplikačním potenciálem. Hlavním nedostatkem většiny komerčně dostupných hořčkových slitin jsou jejich limitované vlastnosti při teplotách vyšších než zhruba 150 °C. Zlepšení lze dosáhnout např. zpevněním keramickými vlákny a částicemi, tedy přípravou kompozitů. Délka zpevňujících vláken může být různá, dobrých výsledků se dosahuje např. s vlákny délky několika desítek mikrometrů a tloušťkou několika mikrometrů. Pokud je kompozit zpevněn částicemi, ty mívají často rozměry řádu mikrometrů. Dalšího, a to poměrně výrazného, zlepšení vlastností kompozitních materiálů s hořčkovou maticí (maticí samozřejmě může být i hořčková slitina) se dosahuje zmenšením rozměrů zpevňující fáze na stovky nebo dokonce i pouze na desítky nanometrů. V takovém případě mluvíme o nanokompozitech.

Hlavními mechanismy, které přispívají k dobrým vlastnostem kompozitů jsou:

- a) přenos napětí z matrice na zpevňující fázi,
- b) tepelná zbytková napětí,
- c) zvýšení hustoty dislokací,
- d) zjemnění velikosti zrna,
- e) Orowanův zpevňující mechanismus.

Pouze velmi stručně tyto mechanismy přiblížíme.

4.1. Přenos napětí z matrice na zpevňující vlákna (částice)

Předpokládá se, že zatímco se matrice deformuje plasticky, zpevňující fáze je deformována pouze elasticky. Zpevnění přenosem napětí z relativně „měkké“ matrice na tvrdou zpevňující fázi (v tomto konkrétním případě na krátká vlákna) lze popsat vztahem [3], [11]

$$\Delta\sigma_{LT} = V_r\sigma_m \frac{(L+t)A}{4L} + \sigma_m(1 - V_r), \quad (1)$$

kde σ_m je napětí na mezi kluzu matrice, V_r je objemový podíl zpevňující fáze, L , t je délka, resp. tloušťka zpevňujících vláken ve směru deformace, A představuje poměr L/t .

4.2. Vznik dislokací v důsledku velkého rozdílu mezi koeficienty teplotní roztažnosti (CTE)

Obvykle je rozdíl koeficientů teplotní roztažnosti zpevňující fáze a kovové matrice velký. Při ochlazování z teploty přípravy kompozitů na pokojovou teplotu dochází ke vzniku tepelných pnutí. Vznik nových dislokací (nositelů plastické deformace), které akomodují termická pnutí na rozhraní matrice a vláken, zvyšuje i napětí na mezi kluzu kompozitu [1] o hodnotu

$$\Delta\sigma_{CTE} = \alpha_1\psi Gb \left(\frac{BV_r\Delta\alpha\Delta T}{(1 - V_r)b\tau} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

kde α_1 je konstanta, $\Delta\alpha$ je absolutní hodnota rozdílu CTE mezi maticí a vlákny, ΔT je rozdíl teploty, B geometrická konstanta závislá na tvaru zpevňujících částic (vláken), τ je minimální rozměr částic zpevňující fáze, b je velikost Burgersova vektoru a ψ je faktor související s krystalografickou strukturou slitiny. Z uvedeného vztahu plyne, že největší zpevňující efekt mají vlákna orientovaná do směru působícího napětí. Pokud mají kompozity vlákna orientovaná jedním směrem, případně je takto orientovaná rovina vláken, vykazují značnou anizotropii mechanických vlastností vzhledem ke směru působícího napětí.

4.3. Tepelná zbytková napětí

Tepelná pnutí menší, než je napětí potřebné pro generaci nových dislokací, zůstávají v matici, případně jsou modifikována změnami teploty např. v oblasti vyšších teplot nebo teplotním cyklováním. Tepelná napětí přímo na rozhraní matrice–vlákno mohou být počítána v jednoduché aproximaci pomocí vztahu [4]

$$\Delta\sigma_{TS} = \frac{E_f E_m}{(E_f V_r + E_m(1 - V_r))} V_r \Delta\alpha \Delta T, \quad (3)$$

kde E_f , E_m jsou elastické moduly vláken a matrice, $\Delta\alpha\Delta T$ je teplotní deformace.

4.4. Tvorba dislokací geometricky nutných

Nekompatibilita mezi maticí a zpevňující fází způsobuje tvorbu dislokací geometricky nutných k zachování kompatibility, jejímž výsledkem je zvýšení deformačního zpevnění. Zvýšení napětí tímto mechanismem lze vyjádřit vztahem [13]

$$\Delta\sigma_{GEO} = \alpha_2 \psi G b \left(\frac{8V_r \varepsilon_p}{bt} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

kde α_2 je konstanta a ε_p plastická deformace.

4.5. Zjemnění velikosti zrna

Kompozity mívají zpravidla menší zrna než maticí slitina. Příspěvek ke zpevnění v důsledku zjemnění zrna lze vyjádřit pomocí Hallova–Petchova vztahu

$$\Delta\sigma_{GS} = K_y \left(d_2^{-1/2} - d_1^{-1/2} \right), \quad (5)$$

kde $\Delta\sigma_{GS}$ je příspěvek ke zpevnění při zmenšení zrna, kdy lineární rozměr zrna klesne z d_1 na d_2 . K_y je konstanta, např. pro hořčík platí $K_y = 0,28 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$. Vztah byl ověřen mnoha experimenty a ukazuje se, že je platný i v ultrajemnozrných materiálech s rozměrem zrn o velikosti stovek nm. Hranice použitelnosti vztahu (5) se udává pro velikost zrn v rozmezí 20 až 30 nm (viz např. [16]).

4.6. Orowanovo zpevnění

Zpevňující vlákna a částice působí jako překážky pro pohyb dislokací a tím přispívají ke zpevnění. Vzhledem k tomu, že pro Orowanovo zpevnění jsou kritickými hodnotami rozměr a vzdálenost překážek, významněji se projevuje u submikronových částic

a u nanočástic [12], přičemž platí

$$\Delta\sigma_{\text{OR}} = \frac{0,13bG}{d \left(\sqrt[3]{\frac{1}{2}V_r} - 1 \right)} \ln \left(\frac{d}{2b} \right), \quad (6)$$

kde G je smykový modul matrice a V_r je objemový podíl zpevňující fáze.

Ačkoli zpevňující částice a vlákna velikosti mikrometrů výrazně zlepšují teplotní stabilitu, elastický modul, tuhost a pevnost výsledných materiálů, vykazují tyto kompozity poměrně malou tažnost za pokojové teploty. Ta bývá pouze několik procent, což je problém, který limituje potenciální aplikace. Zmenšení rozměrů zpevňující fáze do nanometrové oblasti, což přináší větší poměr jejich povrchu a objemu, je doprovázeno zlepšením mechanických vlastností a také zvýšením tažnosti. Za předpokladu dobré vazby mezi maticí a zpevňujícími částicemi se významně projevuje přenos napětí z matrice na zpevňující fázi a zvyšuje se hustota dislokací z důvodu velkého rozdílu teplotní roztažnosti matrice a zpevňujících částic. Také Orowanovo zpevnění a zjemnění zrna hrají v nanokompozitech důležitou roli.

U nanokompozitů je velmi důležitá technologie jejich přípravy, což ale samozřejmě platí i pro kompozity zpevněné částicemi a vlákny z mikrometrové oblasti.

5. Technologie výroby hořčíkových kompozitů a nanokompozitů

Pro oba typy kompozitních materiálů se používají podobné výrobní technologie. Lze je rozdělit na výrobu z taveniny (kapalná fáze), nebo na bázi pevné fáze. Jedná se převážně o tyto výrobní postupy [6]:

Promíchávání: Částice jsou vpraveny do roztavené matriční slitiny, což je doprovázeno promícháváním.

Infiltrace: Tavenina je infiltrována do formy vytvořené z částic nebo vláken pod tlakem inertního plynu.

Rozprašování: Roztavená slitina je rozprašována inertním plynem do evakuované nádoby, čímž vznikají malé kapičky. Zpevňující fáze se přidává injektorem v rozprašovači. Obě složky potom společně tuhnou na substrátu.

Tlakové lití: Slitina se roztaví a dvoustupňovou aplikací tlaku se natlačí do předehřáté formy, v níž je předem připravena struktura zpevňujících vláken, resp. částic.

Rheocasting: Jde o tlakové lití v polotekutém stavu do formy s připravenou strukturou zpevňující fáze.

Prášková metalurgie: Materiál matrice i zpevňující fáze jsou promíchány ve formě prášků. Směs je promíchána, kompakována a poté protlačována za zvýšené teploty.

Příprava in situ: (Nano)kompozity jsou připravovány mletím s vhodným oxidantem, promícháváním, případně smícháním taveniny s vhodnou předslutinou, která obsahuje částice vytvořené chemickou reakcí.

Hlavním problémem nanokompozitů připravovaných z tekuté fáze je obtížné získávání homogenního a izotropního rozložení nanočástic v matici. Nanočástice mají tendenci vytvářet klastry, což je způsobeno jejich velkou povrchovou energií. Dalším problémem je vzrůst viskozity taveniny po přidání nanočástic. To limituje jejich objemovou koncentraci na 2–3 %. Problémem je také malá smáčivost nanočástic taveninou. Příčinou tvorby klastrů nanočástic jsou také poměrně významné van der Waalovy síly

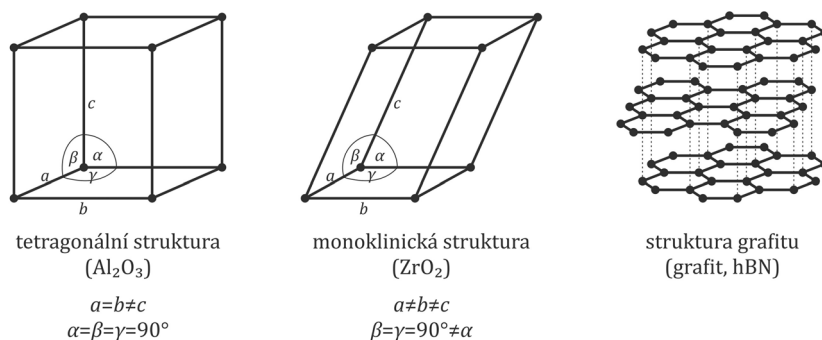
mezi nanočásticemi. Je tedy extrémně obtížné homogenně rozmístit nanočástice v tavenině a je to velkou technologickou výzvou s ohledem na případnou průmyslovou výrobu nanokompozitů v budoucnosti.

6. Konkrétní příklady

V další části představíme výsledky, které jsme získali na čtveřici hořčíkových nanokompozitů zpevněných keramickými a grafitovými nanočásticemi, jichž byly ve všech případech 3 objemová procenta. Všechny čtyři nanokompozity byly připraveny technologií práškové metalurgie a následného mletí v kulovém mlýnu. Konkrétně jde o kompozit zpevněný 3 objemovými procenty nanočástic Al_2O_3 (budeme jej označovat Mg+3vol% n Al_2O_3), hořčík zpevněný 3 objemovými procenty nanočástic ZrO_2 (Mg+3vol% n ZrO_2), hořčík zpevněný 3 objemovými procenty nanočástic hexagonálního nitridu boritého (Mg+3vol% n hBN) a hořčík zpevněný 3 objemovými procenty grafitových nanočástic (Mg+3vol% nGr). Experimenty provedené na vzorcích těchto nanokompozitů ukázaly, že ačkoli se liší jen materiálem nanočástic, kterých je v nich obsaženo pouze malé množství, jejich mechanické a fyzikální vlastnosti se výrazně liší. Ukazuje se tedy, že vhodnou volbou malého množství zpevňující fáze s charakteristickým rozměrem desítek až stovek nanometrů lze „nastavit“ vlastnosti připravovaného materiálu podle požadavků, které na něj budou při aplikacích kladeny.

6.1. Použité nanočástice

Struktura použitých nanočástic je znázorněna na obrázku 1.



Obr. 1. Struktura použitých nanočástic

Nanočástice Al_2O_3 (oxid hlinitý, známý jako korund) a ZrO_2 (oxid zirkoničitý) jsou osvědčenými keramickými zpevňujícími materiály, které se používají v kompozitech s kovovou maticí ve formě vláken nebo částic. Vyznačují se velkou pevností, vysokou teplotou tání a poměrně malou hustotou. Použité nanočástice můžeme rozdělit do dvou skupin (resp. dvojic). První dvojici tvoří nanočástice korundu a oxidu zirkoničitého s tetragonální (Al_2O_3), resp. monoklinickou (ZrO_2) strukturou. Na obrázku 1 jde o první dva nákresy vlevo. Druhou dvojicí jsou nanočástice hBN (hexagonálního nitridu boritého) a grafitové nanočástice. Vyznačují se shodnou strukturou. Ta je tvořena rovinami se šesterečným uspořádáním, v nichž jsou atomy vázány kovalentními

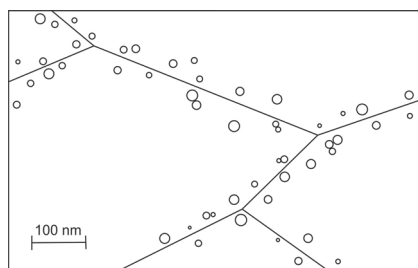
vazbami, tedy relativně velkými silami. Jednotlivé roviny jsou přitom navzájem vázány poměrně slabými van der Waalsovými silami. Charakteristickou vlastností této struktury je to, že jednotlivé roviny po sobě mohou snadno klouzat a případně se od sebe oddělovat. Díky tomu můžeme např. psát tužkou – vrstvičky tuhy, která obsahuje grafit, se od sebe snadno oddělí otěrem o papír, na kterém ulpívají. Grafit je z tohoto důvodu také účinným mazadlem strojů. Atomy v jednotlivých rovinách jsou atomy uhlíku v případě grafitových částic a atomy bóru a dusíku v nanočásticích hBN. Jak již bylo zmíněno, ve všech čtyřech typech představovaných nanokompozitů byla shodně obsažena 3 objemová procenta nanočástic. Některé vlastnosti těchto nanočástic jsou uvedeny v tabulce 3.

nanočástice	struktura	hustota ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	teplota tání ($^{\circ}\text{C}$)
Al_2O_3	tetragonální	3,95	2 977
ZrO_2	monoklinická	5,73	2 715
hBN	struktura grafitu	2,29	2 730
grafit	struktura grafitu	2,20	$\sim 3\,000$

Tab. 3. Vlastnosti použitých nanočástic

6.2. Příprava nanokompozitů

Všechny nanokompozity byly připraveny technologií práškové metalurgie. V případě $\text{Mg}+3\text{vol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{Mg}+3\text{vol}\% \text{ZrO}_2$ byl použit hořčíkový prášek s částicemi o průměru přibližně $40 \mu\text{m}$, který byl připraven rozprášením hořčíkové taveniny vysoké čistoty v argonové atmosféře obsahující 1 % kyslíku pro pasivaci vzniklého prášku. Oba typy nanočástic (Al_2O_3 a ZrO_2) s velikostí 14 nm byly získány odpařením korundu, resp. oxidu zirkoničitého pulsním Nd:YAG laserem o výkonu 1 000 W a následnou kondenzací těchto laserem vytvořených par. Detaily přípravy nanočástic lze nalézt např. v [9], [14]. Hořčíkový prášek byl smícháván s nanočásticemi v asymetrickém mixéru po dobu 8 hodin a směs prášků byla poté hodinu mleta v kuličkovém mlýnu. Směs byla následně kompaktována stlačením tlakem 65 MPa ve válcovém hořčíkovém pouzdře, které bylo po zavíčkování a zahřátí na teplotu $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ protlačeno 600 t horizontálním lisem (rychlost protlačování byla $1,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, extruzní poměr 1 : 5,8). Výsledkem byla tyč o průměru 12 mm. Transmisní elektronová mikroskopie ukázala, že distribuce nanočástic nebyla homogenní. Částice byly situovány převážně na hranicích zrn, jenom několik nanočástic bylo nalezeno uvnitř zrn. Výsledný produkt je schematicky znázorněn na obr. 2.



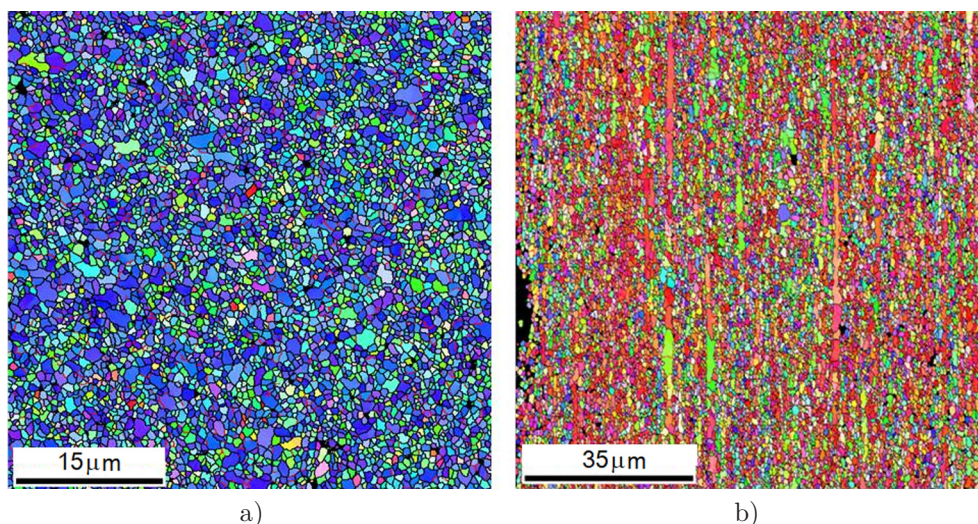
Obr. 2. Výsledná mikrostruktura nanokompozitů (schematicky znázorněno)

Příprava nanokompozitu s grafitovými nanočásticemi byla podobná. Hořčíkový prášek byl získán rozprašováním hořčíkové taveniny o vysoké čistotě argonem obsahujícím 1 % kyslíku pro pasivaci částecek. Průměrná velikost částic Mg prášku byla i zde přibližně $40\ \mu\text{m}$. Částice grafitového prášku měly střední průměr $1\text{--}2\ \mu\text{m}$. Oba prášky (hořčíkový a grafitový) byly po dobu 8 hodin smíchávány v asymetrickém mixéru. Po dobu 8 hodin byla potom směs mleta v planetárním kuličkovém mlýnu (Retsch PM400) rychlostí 200 otáček za minutu v ochranné argonové atmosféře. Mlecí korundová nádobka měla objem 500 ml, mlecí kuličky o průměru 11 mm byly z tvrzené oceli (100Cr6). Směs byla následně uzavřena do válcového Mg pouzdra o průměru 70 mm, vše bylo zahřáto na $350\ ^\circ\text{C}$ a při této teplotě bylo pouzdro se směsí prášků protlačeno horizontálním extruzním 400 t lisem kruhovým kanálkem o průměru 14 mm. Kompozit byl tedy opět připraven ve tvaru tyče. Následná analýza ukázala, že nedošlo k žádné kontaminaci nanokompozitu materiálem mlecích kuliček, ani mlecí nádoby.

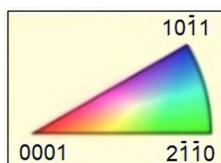
Nanokompozit zpevněný nanočásticemi hBN byl připraven smícháním komerčně dostupného Mg prášku s částeckami o velikosti $45\ \mu\text{m}$ s hBN práškem (zrnka s průměrem 500 nm). Směs byla opět mleta v planetárním kuličkovém mlýnu Retsch PM400 ve vzduchové atmosféře. Během mletí docházelo k oxidaci, plastické deformaci a drcení Mg částecek. Výsledkem mletí bylo homogenní rozložení nanočástec BN v plasticky zdeformovaném hořčíkovém prášku. Jako v předchozích případech byl prášek zapouzdřen, kompaktován a protlačen extruzním lisem. Protlačování probíhalo rychlostí $1,5\ \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ při teplotě $350\ ^\circ\text{C}$. Extruzní poměr byl $1 : 5,8$. Výsledkem byla tyč o průměru 12 mm. Zcela stejným postupem byla připravena i tyč z čistého hořčíku, která potom sloužila pro srovnávací testy.

6.3. Mikrostruktura

Jako příklad mikrostruktury je na obrázcích 3a a 3b mikrostruktura nanokompozitu Mg+3vol% hBN. Snímky byly získány metodou EBSD (Electron Back Scatter Dif-



Obr. 3. a) Mikrostruktura nanokompozitu Mg+hBN v řezu kolmém ke směru extruze [18]. b) Mikrostruktura nanokompozitu Mg+hBN v řezu rovnoběžném se směrem extruze [18]

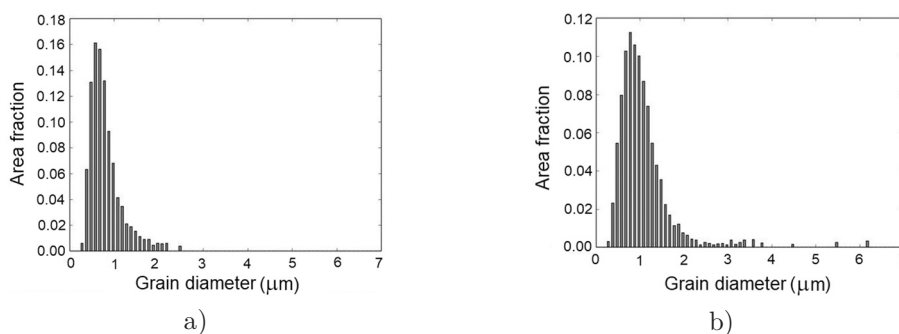


Obr. 4. Orientační trojúhelník k obrázkům 3, 6

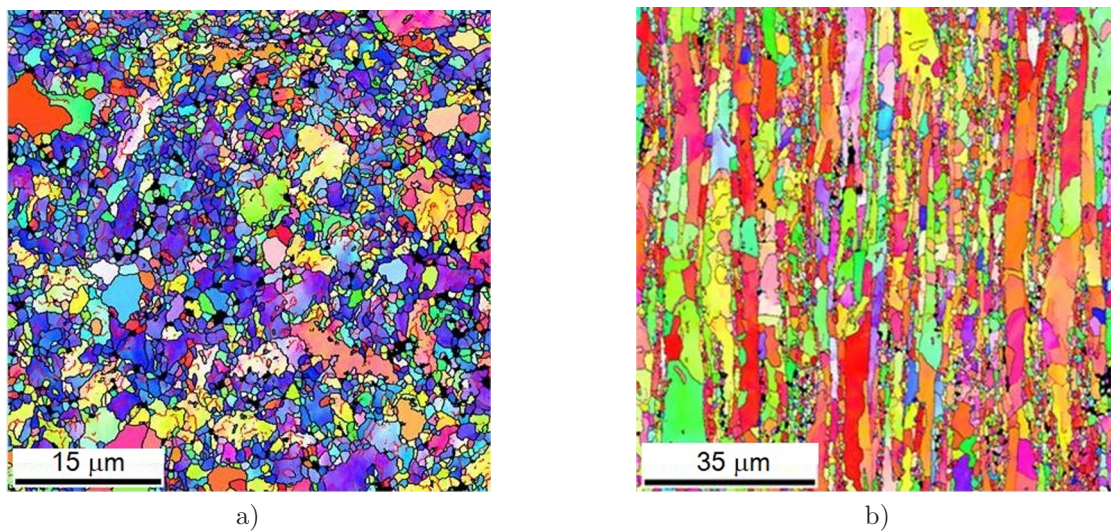
fraction) z řezů kolmo ke směru extruze (obrázek 3a) a rovnoběžně s tímto směrem (obrázek 3b). Zatímco kolmo ke směru extruze pozorujeme víceméně rovnoosá zrna s průměrnou velikostí okolo 600 nm, v podélném řezu jsou zrna ve směru extruze protažená (průměrná velikost je přibližně 1 μm). Rozložení velikosti zrn odpovídající obrázkům 3a, 3b je znázorněno v obrázcích 5a, 5b. Rozdílná barva obrázků (3a, 3b) je dána texturou vzorků, která se utvořila při protlačování. Metoda EBSD rozlišuje barvou orientaci zrna vzhledem k ose protlačování.

Vliv nanočástic na strukturu můžeme posoudit srovnáním obrázků 3, 5 s obrázky 6, 7, na nichž je mikrostruktura (zviditelněná toutéž metodou – EBSD) vzorků hořčíku získaného stejnou technologií jako nanokompozit Mg+hBN. Můžeme si všimnout, že charakteristickým rysem mikrostruktury jsou zde větší zrna obklopená zrny s mnohem menší velikostí. Jde pravděpodobně o důsledek neúplné rekrystalizace během protlačování při teplotě 350 °C. Odpovídající rozložení velikosti zrn je znázorněno na obrázcích 7a, 7b. Jde o tzv. ekvivalentní průměr zrna, který je definován jako průměr kruhu o ploše shodné s plochou zrna nepravidelného tvaru. Je zřejmé, že zrna jsou větší, než v případě nanokompozitu. Z uvedeného příkladu je vidět, že přidání nanočástic způsobilo zjemnění velikosti zrn výsledného materiálu. EBSD analýza vzorků také ukázala, že ve všech případech zkoumaných nanokompozitů došlo k vytvoření textury, kde bazální roviny (0001) ve většině zrn jsou orientovány přibližně rovnoběžně se směrem extruze a s jejich osami c kolmo k tomuto směru. Takováto textura je typická pro extrudované hořčíkové slitiny.

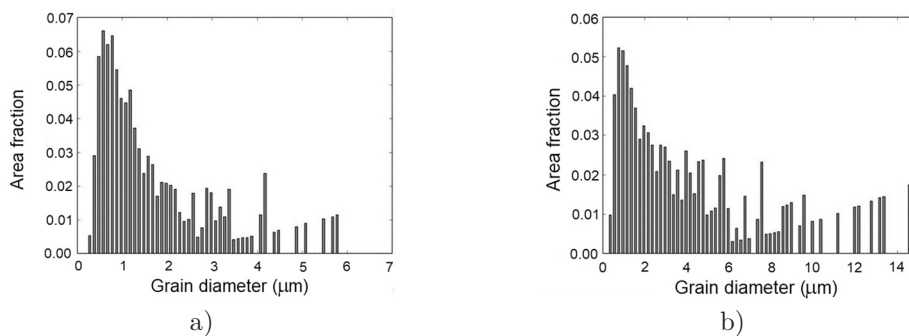
Ukázka mikrostruktury nanokompozitu zpevněného 3 objemovými procenty grafitových nanočástic získaná transmisí elektronovou mikroskopií je uvedena na obrázku 8. Nanočástice v tomto případě vytvářely shluky umístěné v hranicích zrn [8].



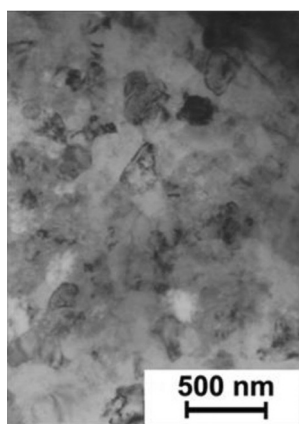
Obr. 5. a) Rozložení velikosti zrn odpovídající obrázku 3a [18]. b) Rozložení velikosti zrn odpovídající obrázku 3b [18]



Obr. 6. a) Mikrostruktura Mg v řezu kolmém ke směru extruze [18]. b) Mikrostruktura Mg ve směru rovnoběžném se směrem extruze [18]



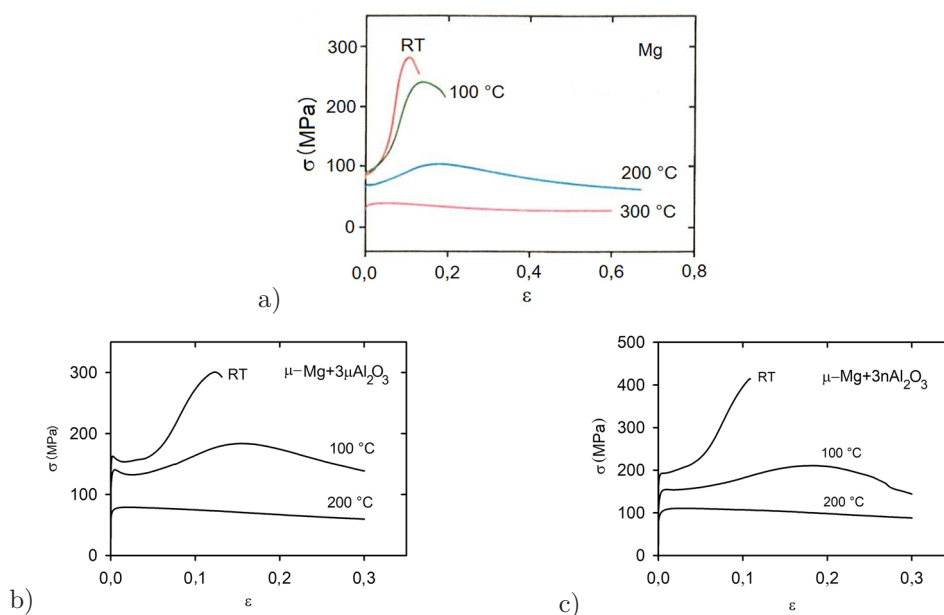
Obr. 7. a) Rozložení velikosti zrn odpovídající obrázku 6a [18]. b) Rozložení velikosti zrn odpovídající obrázku 6b [18]



Obr. 8. Mikrostruktura nanokompozitu zpevněného grafitem zobrazená TEM

6.4. Deformační vlastnosti

Zmenšení zpevňujících částic má vliv jak na mechanické, tak na fyzikální vlastnosti kompozitů. Jako příklad jsou na obrázcích 9a, 9b, 9c uvedeny křivky napětí–deformace mikrokrystalického hořčíku získané pro různé teploty při deformování vzorků mikrokrystalického hořčíku jednoosým tlakem (obr. 9a), mikrokrystalického hořčíku zpevněného mikročásticemi Al_2O_3 s velikostí jednotek μm (obr. 9b) a mikrokrystalického hořčíku zpevněného nanočásticemi Al_2O_3 se střední velikostí 14 nm. V grafech jsou vynesena skutečná napětí proti skutečným deformacím a jde o křivky plastické deformace (elastická část deformace je odečtena). Je vidět, že v případě nanokompozitu dosahuje plastická deformace největších hodnot.



Obr. 9. a) Křivky napětí–deformace pro mikrokrystalický hořčík (deformace jednoosým tlakem). b) Křivky napětí–deformace pro kompozit zpevněný mikročásticemi Al_2O_3 (jednoosý tlak). c) Křivky napětí–deformace pro kompozit zpevněný nanočásticemi Al_2O_3 (jednoosý tlak)

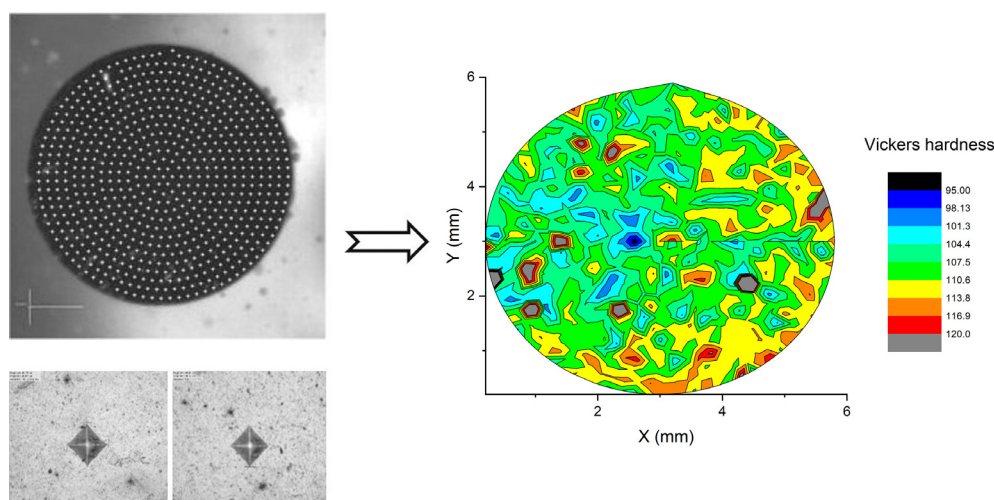
Srovnání charakteristických napětí naměřených pro všechny čtyři nanokompozity při deformaci jednoosým tlakem ve směru osy protlačování je uvedeno v tabulce 4. Jsou zde hodnoty napětí na mezi kluzu (CYS) a maximální napětí (UCS). Je vidět, že charakteristická napětí jednotlivých nanokompozitů se výrazně liší, i když jediný rozdíl mezi nimi je v tom, že obsahují jiný druh nanočástic, kterých jsou pouhá 3 procenta.

nanokompozit	Mg+3vol% n Al_2O_3	Mg+3vol% n ZrO_2	Mg+3vol% nGr	Mg+3vol% nhBN
CYS (MPa)	189	162	259	399
UCS (MPa)	413	236	293	406

Tab. 4. Charakteristická napětí nanokompozitů měřená při deformaci jednoosým tlakem

6.5. Mikrotvrдость

Další charakteristikou nanokompozitů, kterou uvádíme, je mikrotvrдость. Byla měřena Vickersova mikrotvrдость, jejíž měření spočívá v tom, že do materiálu je stálou silou po vždy stejnou dobu vtlačén drobný diamantový hrot s předepsanou geometrií (hrot má tvar malé pyramidy). Po odtížení vznikne vpich, u kterého se měří rozměr jeho úhlopříček a následně je vypočítána Vickersova tvrdost. Měření proběhlo za pokojové teploty. V našem případě byl použit tvrdoměr Qness 10a, použitá síla na hrot byla 1 N, doba vpichu 10 s. Přístroj provádí řadu vpichů z nichž sestaví „mapu mikrotvrđosti“. Na obrázku 10 je pro ilustraci fotografie vpichů do plochy vzorku, fotografie dvou konkrétních vpichů a mapa mikrotvrđosti vzorku. Různé hodnoty Vickersovy mikrotvrđosti jsou v mapě znázorněny různými barvami.

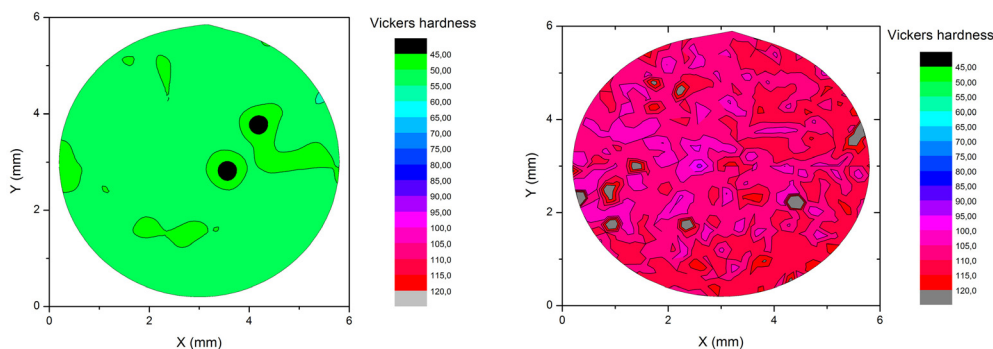


Obr. 10. Princip měření Vickersovy mikrotvrđosti. Vlevo soustava vpichů a jejich detaily, vpravo mapa mikrotvrđosti

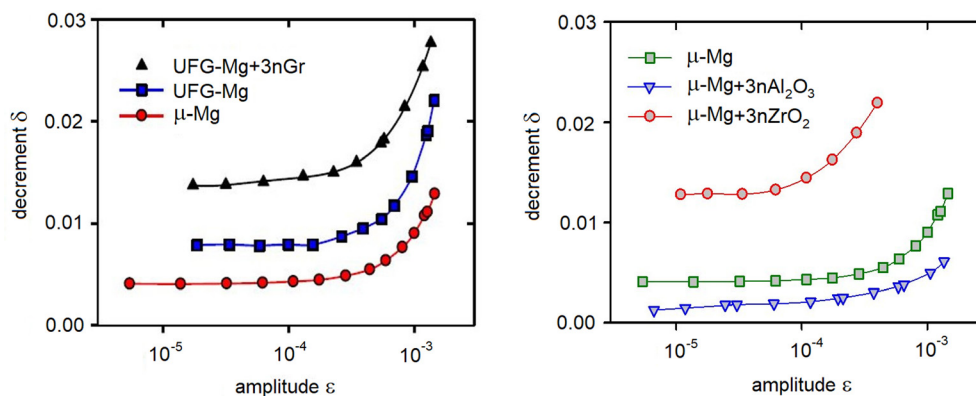
Čtyři nanokompozity, které jsme vybrali jako konkrétní ukázkou, se v mikrotvrđosti výrazně lišily. Nejmenší hodnota byla naměřena pro vzorek zpevněný nanočásticemi ZrO_2 ($HV = 51$), největší pro nanokompozit zpevněný hBN ($HV = 110$). Rozdílné hodnoty mikrotvrđosti jsou způsobeny různou kvalitou vazby mezi hořčikovou maticí a nanočásticemi. Zatímco v případě hexagonálního BN došlo k vytvoření velmi dobré vazby s hořčikovou maticí, v případě ZrO_2 je vazba částice–matrice horší. Mapy mikrotvrđosti obou materiálů jsou na obrázku 11 [8].

6.6. Vnitřní tlumení

Vnitřní tlumení bylo měřeno za pokojové teploty na vzorku tvaru trámku, který byl na jednom konci upevněný a na druhém konci byl uveden do stavu vynucených příčných kmitů. Za tímto účelem byl na volném konci vzorku upevněn permanentní magnet, na který působilo harmonicky proměnné magnetické pole. Změnou frekvence tohoto magnetického pole bylo dosaženo rezonančních kmitů trámku. Po přerušení pole byl



Obr. 11. Mapa mikrotvrlosti pro Mg+3vol% nZrO₂ (vlevo, HV = 51) a pro Mg+3vol% nBN (vpravo, HV = 110)



Obr. 12. Příklady křivek závislosti dekrementu útlumu na amplitudě deformace

snímán útlum kmitů vzorku. Vnitřní tlumení je v tomto případě charakterizováno logaritmickým útlumem volných kmitů tráčku $\delta = \ln(A_n/A_{n+1})$, kde A_n , A_{n+1} jsou amplitudy po sobě následujících kmitů vzorku (kmitů n a $n + 1$).

Na obrázku 12 jsou uvedeny dva příklady naměřených závislostí logaritmického dekrementu útlumu vzorku na amplitudě deformace. Vlevo jsou výsledky měření pro mikrokrytalický hořčík (dolní křivka) s velikostí zrn v řádu jednotek μm , pro ultrajemnozrný hořčík s velikostí zrn přibližně 150 nm (druhá křivka zdola) a pro nanokompozit Mg+3vol% nGr (horní křivka) [7]. Je vidět, že na velikost útlumu má vliv zmenšující se zrno u nezpevněného materiálu. To je spojeno se zvětšením plochy rozhraní mezi částicemi a maticí. Ve větší ploše potom dochází k pokluzu mezi částicemi a materiálem matrice, což znamená zvětšení vnitřního tření v kompozitu. Největší útlum je pozorován u nanokompozitu. Vysoká hodnota dekrementu (řádu 10^{-2}) je způsobena velkým příspěvkem tření v rozhraní nanočástic a matrice kvůli špatné vazbě těchto dvou složek nanokompozitu.

Graf vpravo na obrázku 12 ukazuje vnitřní tlumení v případě mikrokrystalického hořčíku (druhá křivka v pořadí zdola) a pro nanokompozity Mg+3vol% nAl₂O₃ (dolní křivka) a Mg+3vol% nZrO₂ (horní křivka) [8]. Nejmenšího vnitřního tlumení je dosaženo u vzorku s nanočásticemi Al₂O₃, výrazně větší je vnitřní tlumení v případě materiálu zpevněného nanočásticemi ZrO₂. I zde jde o důsledek různé vazby mezi nanočásticemi a maticí. Zatímco mezi nanočásticemi Al₂O₃ a hořčíkovou maticí dochází k velmi dobré vazbě, ZrO₂ se s maticí váže špatně, dochází k pokluzu v rozhraní nanočástic a matrice a tím k velkému vnitřnímu tření v materiálu nanokompozitu.

Opět si uvědomme, že porovnávané materiály připravené stejnou technologií, tvořené hořčíkovou maticí a lišící se pouze malým množstvím různých nanočástic.

6.7. Teplotní roztažnost

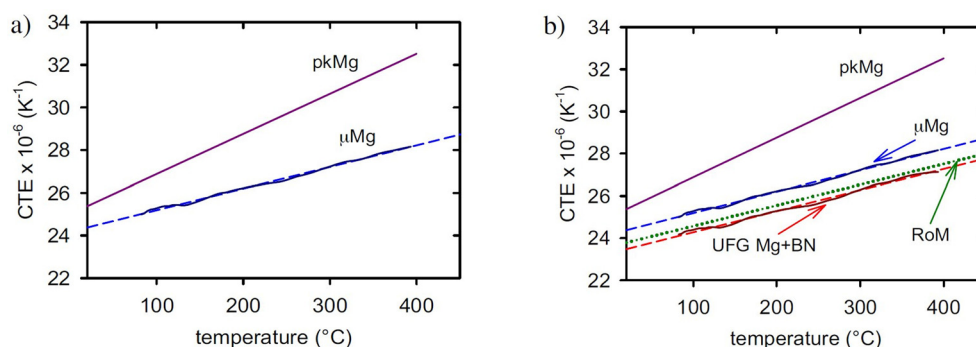
Nanočástice mají vliv také na teplotní roztažnost nanokompozitů. Ukážeme si to na příkladu kompozitu s nanočásticemi hBN.

Lineární délková roztažnost byla měřena na vzorcích tvaru válečků s délkou 50 mm a průměrem 6 mm. Měření bylo provedeno dilatometrem Netzsch 410 v ochranné argonové atmosféře v teplotním rozsahu od pokojové teploty až do 400 °C. Rychlost ohřevu byla 0,9 K/min a pro každý vzorek byly změřeny čtyři teplotní cykly: ohřev z pokojové teploty na 400 °C následovaný chlazením zpět na pokojovou teplotu. Z naměřených hodnot byl počítán koeficient teplotní roztažnosti (CTE), resp. jeho změna s teplotou. Vzorky nanokompozitu byly použity v nedeformovaném stavu a předdeformované v tlaku do hodnoty plastické deformace 0,5 % a 1 %. Předdeformace byla provedena deformačním strojem Instron 5582 deformační rychlostí 10⁻⁴ s⁻¹.

Na obrázku 13 můžeme porovnat teplotní závislost CTE pro mikrokrystalický a polykrystalický hořčík [18]. Dobře patrná je rozdílná směrnice obou závislostí. Je to důsledek anizotropie hexagonální struktury hořčíku. Velikost mřížkových parametrů *a*, *c* hexagonální buňky hořčíku lze při změně teploty ΔT vůči teplotě 0 °C vyjádřit jako

$$a = 0,320\ 75 + (7,045\Delta T) \times 10^{-6}\ \text{nm},$$

$$c = 0,520\ 76 + (11,758\Delta T) \times 10^{-6}\ \text{nm}.$$



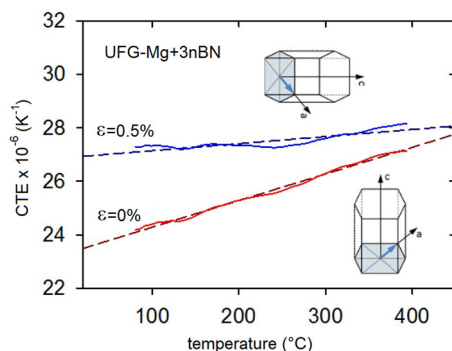
Obr. 13. Teplotní závislost CTE měřená při ohřevu pro mikrokrystalický a polykrystalický hořčík (a) a pro nanokompozit Mg+3vol% hBN (b)

Podél osy c je tedy CTE větší než podél osy a . Vzhledem k textuře extrudovaného hořčíku (μMg), kdy jsou osy c orientovány zhruba kolmo ke směru extruze, a teplotní deformaci tedy probíhá spíše ve směru a , je menší nárůst CTE s teplotou u mikrokrystalického Mg snadno vysvětlitelný. Teplotní závislost CTE naměřená pro nanokompozit Mg+hBN je znázorněna na obrázku 13b [18]. Je zde vynesena i teoretická závislost vypočítaná pomocí pravidla směsi (označeno RoM). Tato teoretická závislost je v dobrém souhlasu s naměřenými daty. Pravidlo směsi lze zapsat pomocí vztahu

$$\alpha_c = (1 - V_p)\alpha_m + V_p\alpha_p, \quad (7)$$

kde α_c , α_m , α_p jsou koeficienty teplotní roztažnosti kompozitu, matrice a částic, V_p je objemový podíl zpevňujících částic. To, že naměřená závislost CTE leží pod teoreticky předpovězenou závislostí, nasvědčuje, že vazba mezi částicemi a matricí je velmi dobrá, i když ne dokonalá.

Měření teplotní závislosti CTE pro předdeformované vzorky ukázalo vzrůst CTE vůči nedeformovanému materiálu. Toto lze vysvětlit tím, že při tlakové deformaci materiálu s výše zmíněnou texturou dochází ke dvojčetění, a tedy k překlápění osy c hexagonálních buněk téměř o 90° (přesněji o $86,3^\circ$). Osy c se tak dostávají do směru více méně rovnoběžného s osou vzorku, jak je znázorněno na obrázku 14 [7].



Obr. 14. Teplotní závislost CTE pro nedeformovaný a předdeformovaný nanokompozit Mg+3vol% hBN

7. Závěr

Uvedené příklady vlastností nanokompozitů připravených stejnou technologií a lišících se pouze druhem zpevňujících částic, kterých byla ve všech případech použita 3 objemová procenta, názorně ukazují, že „nepatrná změna“ zpevňující fáze dokáže výrazně změnit vlastnosti výsledného materiálu. Nanokompozity, díky svým v mnoha ohledech výjimečným vlastnostem, patří k materiálům s velkou perspektivou. Obzvláště v tomto článku představené hořčíkové nanokompozity sehraji jistě velmi významnou roli v budoucím vývoji nových materiálů a technologií.

Poděkování. Autoři děkují dr. Marii Snětinové za nakreslení obrázku 1.

L i t e r a t u r a

- [1] ARSENAULT, R. J., SHI, N.: *Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion*. Mat. Sci. Eng. 81 (1986), 175–187.
- [2] CES EduPack 2014 [online], [cit. 27. 12. 2023].
Dostupné z: <https://www.cambridge-network.co.uk/node/476624>
- [3] CLYNE, T. W.: *A simple development of the shear lag theory appropriate for composites with a relatively small modulus mismatch*. Mater. Sci. Eng. A 122 (1989), 183–192.
- [4] CLYNE, T. W., WHITHERS, P. J.: *An introduction to metal matrix composites*. Cambridge University Press, 1993.
- [5] COLE, C. D.: *Magnesium*. Chem. Eng. News Archive 81 (2003), 52–53.
- [6] DRÁPALA, J., KUCHAR, L., TOMÁŠEK, K., TROJANOVÁ, Z.: *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík-příměs*. VŠB-TU Ostrava, 2004.
- [7] DROZD, Z., TROJANOVÁ, Z., ARLIC, U., KASAKEWITSCH, A., DASH, K.: *Effect of hexagonal boron nitride and graphite nanoparticles on the mechanical and physical properties of magnesium*. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 219 (2017), article no. 012017.
- [8] DROZD, Z., TROJANOVÁ, Z., LUKÁČ, P., KUČERÁKOVÁ, M., VÁCLAVŮ, T.: *Mechanical and physical properties of selected magnesium base nanocomposites*. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 372 (2018), article no. 012004.
- [9] FERKEL, H., MORDIKE, B. L.: *Magnesium strengthened by SiC nanoparticles*. Mater. Sci. Eng. A 298 (2001), 193–199.
- [10] FRIEDRICH, H. E., MORDIKE, B. L.: *Magnesium technology: Metallurgy, design data, applications*. Springer, 2006.
- [11] FUKUDA, H., CHOU, T. W.: *An advanced shear-lag model applicable to discontinuous fiber composites*. J. Compos. Mater. 15 (1981), 79–91.
- [12] LLOYD, D. J.: *Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites*. Int. Mater. Rev. 39 (1994), 1–23.
- [13] LUSTER, J. W., THUMANN, M., BAUMANN, R.: *Mechanical properties of aluminium alloy 6061-Al₂O₃ composites*. Mater. Sci. Technol. 9 (1993), 853–862.
- [14] NASER, J., RIEHEMANN, W., FERKEL, H.: *Dispersion hardening of metals by nanoscaled ceramic powders*. Mater. Sci. Eng. A 234–236 (1997), 467–469.
- [15] SEETHARAMAN, S., TEKUMALLA, S., GUPTA, M.: *Magnesium based nanocomposites. Advances and applications*. IOP Publishing, 2020.
- [16] SRBA, O.: *Komplexní studium jemnozrnných polykrystalů Cu a slitiny CuZr připravených metodami ECAP a HTP*. Disertační práce. MFF UK, 2010.
- [17] THERUMARAJAH, A., KOLTUN, P.: *Is there an environmental advantage of using magnesium components for light-weighting cars?* J. Clean. Prod. 15 (2007), 1007–1013.

- [18] TROJANOVÁ, Z., DROZD, Z., MINÁRIK, P., LUKÁČ, P., KASAKEWITSCH, A.: *Influence of texture on the thermal expansion coefficient of Mg/BN nanocomposite*. Thermochimica Acta 644 (2016), 69–75.
- [19] TROJANOVÁ, Z., LUKÁČ, P., SZÁRAZ, Z., DROZD, Z.: *Mechanical and acoustic properties of magnesium alloys based (nano) composites prepared by powder metallurgical routs*. In: W. A. Monteiro (ed.): Light Metal Alloys Applications, IntechOpen, 2014, 163–197.