



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava



PROGRESIVNÍ MATERIÁLY

učební text

Monika Losertová

Ostrava 2012

Recenze: Ing. Dušan Nohavica, CSc.
Ing. Kateřina Kostolányová, Ph.D.

Název: Progresivní materiály
Autor: Monika Losertová
Vydání: první, 2012
Počet stran: 268
Náklad: 20

Studijní materiály pro studijní obory Neželezné kovy a speciální slitiny a Recyklace materiálů na
Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství
Jazyková korektura: nebyla provedena.

Určeno pro projekt:

Operační program Vzděláváním pro konkurenceschopnost
Název: Personalizace výuky prostřednictvím e-learningu
Číslo: CZ.1.07/2.2.00/07.0339
Realizace: VŠB – Technická univerzita Ostrava
Projekt je spolufinancován z prostředků ESF a státního rozpočtu ČR

© Monika Losertová
© VŠB – Technická univerzita Ostrava

ISBN 978-80-248-2575-5

POKYNY KE STUDIU

Progresivní materiály

Pro předmět Progresivní materiály 3. semestru oborů Neželezné kovy a speciální slitiny a Recyklace materiálů jste obdrželi studijní balík obsahující integrované skriptum pro distanční studium se zařazenými řešenými příklady a pokyny ke studiu s doplňkovými animacemi a videoprojekcemi pro vybrané části kapitol.

Prerekvizity

Pro studium tohoto předmětu se předpokládá absolvování předmětu Nauka o materiálu, Fázové přeměny a Fyzika pevné fáze.

Cíl předmětu

Hlavní metou předmětu je seznámit studenta se základním rozdělením materiálů používaných v oboru materiálového inženýrství, s jejich vlastnostmi a s fyzikálně-metalurgickými pojmy, používanými při jejich stanovení. Po prostudování tohoto modulu by měl být student schopen orientovat se v jednotlivých typech materiálů určených pro různé průmyslové i komerční aplikace, stanovit a definovat jejich vlastnosti, provést základní výběr pro vybrané aplikace, určit možné příčiny porušení životnosti nebo spolehlivosti a případně navrhnout optimalizaci vlastností či doporučit výběr jiného typu materiálu.

Pro koho je předmět určen

Modul je zařazen do posledního ročníku magisterského studia oborů Neželezné kovy a speciální slitiny a Recyklace materiálů studijního programu Materiálové inženýrství, ale může jej studovat i zájemce z kteréhokoliv jiného oboru, pokud disponuje znalostmi z předmětů odpovídajících svou náplní požadovaným prerekvizitám. V samotném textu je velké množství shromážděných jak encyklopedických, tak i technických informací, takže učebnice může sloužit i pro odborníky v inženýrské praxi, kteří mají zájem o kontinuitu svého vzdělání.

Členění skript

Skriptum se dělí na kapitoly, které odpovídají logickému dělení studované látky, ale nejsou stejně obsáhlé. Předpokládaná doba ke studiu kapitoly se může výrazně lišit, proto jsou velké kapitoly děleny dále na číslované podkapitoly a těm odpovídá struktura uvedená níže v obsahu.

Postup při studiu

Při studiu každé kapitoly doporučujeme následující postup:



Čas ke studiu: xx hodin

Na úvod kapitoly je uveden čas potřebný k prostudování látky. Čas je pouze orientační a měl by Vám sloužit jako hrubé vodítko pro rozvržení studia celého předmětu či kapitoly. Předem stanovený čas se může zdát někomu příliš dlouhý, protože má již v tomto oboru nějaké či dokonce bohaté zkušenosti, jinému naopak krátký, neboť se se studovanou problematikou ještě nikdy nesetkal.



Cíl: Po prostudování kapitoly budete umět

- popsat ...
- definovat ...
- vyřešit ...

V této tabulce jsou nastíněny hlavní cíle, kterých máte dosáhnout po prostudování dané kapitoly, tedy konkrétní dovednosti a znalosti.



Výklad

Následuje vlastní výklad studované látky, zavedení nových pojmů a jejich vysvětlení. Text je doprovázen obrázky, tabulkami, schémata a odkazy na animace nebo videosekvence. Vzhledem k již zmíněným požadavkům na předcházející vzdělání v oboru materiálového inženýrství, byly podrobněji objasněny jen pojmy nové nebo důležité pro pochopení dané nové látky, ostatní byly ponechány pro zopakování nebo samostudium. Obrázky a grafy zařazené v textu byly z velké většiny přepracovány z uvedené použité literatury, snímky mikrostruktur byly převzaty rovněž z literatury uvedené na konci kapitoly.



Průvodce studiem

Pod tímto znakem bude v některých kapitolách uveden text, který vysvětluje podstatu určitého jevu nebo procesu, případně doplňuje, rozšiřuje nebo oživuje informace k danému tématu.



Shrnutí pojmů

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit. Pokud některému z nich ještě nerozumíte, vraťte se k nim ještě jednou, případně se podívejte na doporučenou literaturu.



Otázky

Pro ověření, že jste dobře a úplně látku kapitoly zvládli, máte k dispozici několik teoretických otázek, jejich správné zodpovězení je důležité i pro testové otázky při absolvování předmětu, případně při řešení některých výpočtových příkladů, uvedených na konci učebnice. Odpovědi na otázky naleznete v textu příslušných kapitol. Pokud je v otázce termín „navrhněte..“, jedná se o požadavek na zamyšlení se a samostatný přístup k řešení problému, na který nemusí být vždy jednoznačná odpověď. Ta samozřejmě závisí na Vašich schopnostech uvažovat a logicky dávat do souvislosti získané poznatky nejen z tohoto předmětu.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

Na konci každé kapitoly je zařazen seznam literatury, z nichž převážná většina byla použita pro přípravu učebního textu. V uvedeném seznamu je málo publikací, které byste mohli studovat pouze v češtině, naprostá většina textu této učebnice byla čerpána z anglické literatury, která je veřejnosti obtížněji dostupná, protože v textu jsou zahrnuty ty nejnovější poznatky a výsledky výzkumů. Předpokladem studenta vysoké školy jsou však i znalosti cizího jazyka, proto by nemělo být pro Vás překážkou dostudovat některé vybrané pasáže z anglických textů. Publikace řazené na konci seznamu, včetně odkazů na webovské stránky, jsou většinou určeny k dalšímu samostatnému studiu.



Řešené úlohy

Většina teoretických pojmů i praktických poznatků v rámci tohoto předmětu má bezprostřední význam a využití při vývoji nových i optimalizaci stávajících materiálů, proto naleznete po prostudování jednotlivých kapitol v závěru učebnice ukázky řešených úloh.

Uvedené příklady jsou zařazeny na konec, protože z hlediska jejich jak teoretického, tak praktického charakteru je možné je obecně aplikovat na více probraných skupin materiálů. Některé úlohy, vztahující se na konkrétní příklad, jsou označeny v závorce příslušnou kapitolou. Při řešení těchto problémů si ukážeme, jak se poznatky z oblasti fyzikální i materiálově inženýrské vzájemně prolínají a doplňují při řešení různých reálných situací. To je také hlavním cílem předmětu.



CD-ROM

Na závěr učebnice jsou také uvedeny informace o pěti doplňujících animacích a třech videosekvencích, které vhodně doplňují výukový text a které si můžete spustit z CD-ROMu připojeného k tomuto materiálu.



Rejstřík

V rejstříku najdete vybrané základní pojmy používané v učebnici s odkazy na stránky, kde se tento pojem v textu objevuje nebo je vysvětlen.

Úspěšné a příjemné studium s touto učebnicí Vám přeje autorka výukového materiálu

Doc.Dr.Ing. Monika Losertová

V Ostravě 31.8.2010

OBSAH

1. Obecná charakteristika a rozdělení materiálů	8
1.1 Úvod	8
1.2 Vlastnosti materiálů	10
1.3 Vývoj a výběr materiálů	12
1.3.1 Projekt	12
1.3.2 Kritéria výběru materiálů	13
1.4 Vlastnosti a oblasti aplikací vybraných skupin materiálů	14
1.5 Mechanismy zpevnění	15
1.5.1 Zpevnění tuhým roztokem	15
1.5.2 Deformační zpevnění	17
1.5.3 Precipitační zpevnění	17
1.5.4 Zpevnění disperzními částicemi	22
1.5.5 Zpevnění hranicemi zrn	22
2. Slitiny niklu	25
2.1 Obecné charakteristiky niklu	25
2.1.1 Fyzikální vlastnosti niklu	25
2.1.2 Účinky legujících prvků na vlastnosti niklových slitin	25
2.1.3 Mechanické vlastnosti	26
2.1.4 Korozní vlastnosti	26
2.1.5 Oblasti a příklady použití niklu	27
2.2 Rozdělení slitin niklu	27
2.2.1 Technický nikl a nízkolegovaný nikl	29
2.2.2 Ni-Cu slitiny	29
2.2.3 Ni-Mo slitiny	32
2.2.4 Ni-Cr-(+Si, Mo, Fe) slitiny	33
2.2.5 Slitiny s elektromagnetickými vlastnostmi	33
2.2.6 Niklové superslitiny	34
3. Superslitiny	36
3.1 Základní rozdělení	36
3.1.1 Obecná charakteristika a základní rozdělení superslitin	36
3.1.2 Vývoj superslitin	36
3.1.3 Základní charakteristiky superslitin	37
3.1.4 Fázová struktura superslitin	38
3.1.5 Mechanické vlastnosti superslitin	39
3.1.6 Zpracování superslitin	41
3.1.7 Použití superslitin	42
3.2 Superslitiny na bázi Ni-Fe	42
3.3 Superslitiny na bázi Co	42
3.4 Superslitiny na bázi Ni	43
3.5 Principy zpevnění superslitin	44
3.5.1 Zpevnění matrice γ	45
3.5.2 Účinek fáze γ' na zpevnění	46
3.5.3 Teorie zpevnění	47
3.5.4 Rozdíly modulů pružnosti matrice γ a precipitátů γ'	50
3.5.5 Zpevnění vyvolané koherentní deformací	52
3.5.6 Stabilita γ' fáze	53
3.5.7 Topologicky těsně uspořádané fáze	53
3.5.8 Precipitace a stabilita karbidických fází	54
3.5.9 Modifikace vlastností hranic zrn	55

3.5.10	Optimalizace a trendy ve vývoji mikrostruktury Ni superslitin	55
3.6	Superslitiny nové generace	58
3.6.1	Slitiny na bázi Co-Al-W	58
3.6.2	Slitiny na bázi kovů platinové skupiny	59
4.	Slitiny titanu	63
4.1	Obecná charakteristika a základní vlastnosti titanu	63
4.1.1	Fyzikální vlastnosti titanu	63
4.1.2	Přednosti titanu a titanových slitin oproti ostatním kovovým materiálům	64
4.1.3	Mechanické a technologické vlastnosti titanu	64
4.1.4	Korozní vlastnosti titanu a slitin	65
4.1.5	Vliv prvků na vlastnosti titanu	65
4.2	Fázové přeměny v titanových slitinách	67
4.2.1	Precipitace sekundární fáze	68
4.2.2	Martenzitická přeměna	69
4.3	Slitiny titanu	70
4.3.1	Alfa slitiny	71
4.3.2	Alfa+beta slitiny	72
4.3.3	Beta slitiny	74
4.4	Zpracování slitin titanu	75
4.5	Příklady použití slitin titanu	78
5.	Slitiny na bázi intermetalických sloučenin	82
5.1	Definice slitin IMC	82
5.2	Struktura IMC	82
5.2.1	Zintlovy fáze	82
5.2.2	Hume-Rotheryho fáze	83
5.2.3	Frank-Kasparovy fáze	83
5.2.4	Kurnakovovy fáze	83
5.3	Poruchy mřížky IMC	83
5.3.1	Bodové poruchy	83
5.3.2	Struktura antifázových hranic a domén	83
5.3.3	Dislokace supermřížky	87
5.4	Struktura hranic zrn a křehkost IMC	88
5.5	Kritéria výběru konkrétních fází IMC	89
5.6	Výroba a zpracování IMC	89
5.7	Oblasti aplikací IMC slitin	89
5.7.1	Konstrukční aplikace	89
5.7.2	Elektromagnetické aplikace	90
5.7.3	Aplikace v chemii a metalurgii	91
5.7.4	Ostatní specifické aplikace	91
5.8	Vybrané slitiny	92
5.8.1	Aluminidy pro konstrukční aplikace	92
5.8.2	Silicidy	111
5.8.3	Slitiny IMC pro elektromagnetické aplikace	114
5.8.4	Slitiny IMC pro supravodiče	119
5.8.5	Hydridy a jejich aplikace	120
6.	Slitiny s jevem tvarové paměti	126
6.1	Základní charakteristika materiálů s jevem tvarové paměti	126
6.2	Termoelastický martenzit	127
6.3	Deformační martenzit	132
6.4	Projevy SME	134

6.4.1	Jev jednocestné tvarové paměti	134
6.4.2	Jev dvoucestné tvarové paměti	134
6.4.3	Tlumičí schopnost	135
6.5	Vybrané vlastnosti slitin SMA	136
6.5.1	Mechanické vlastnosti	136
6.5.2	Degradace a únava	137
6.6	Příprava a zpracování slitin SMA	137
6.7	Aplikace	139
7.	Biokompatibilní materiály	142
7.1	Základní charakteristika biokompatibilních materiálů	142
7.2	Požadavky na vlastnosti	143
7.2.1	Mechanické vlastnosti	143
7.2.2	Korozní vlastnosti	143
7.3	Typy biokompatibilních materiálů	143
7.3.1	Kovy a kovové slitiny	143
7.3.2	Bioinertní keramika	150
7.3.3	Polymerní materiály	151
7.3.4	Kompozity	151
7.3.5	Cementy	151
8.	Kompozitní materiály	154
8.1	Základní charakteristika kompozitních materiálů	154
8.2	Rozdělení kompozitů podle různých hledisek	155
8.2.1	Konstituční hledisko	155
8.2.2	Praktické využití	157
8.3	Základní fyzikálně metalurgické parametry přípravy složených materiálů	157
8.4	Materiály s kovovou maticí	161
8.4.1	Typy kompozitů s kovovou maticí	161
8.4.2	Mechanické vlastnosti	162
8.4.3	Chování kompozitů za vysokých teplot	166
8.4.4	Únava MMC	171
8.4.5	Koroze MMC	173
8.4.6	Výroba MMC	173
8.4.7	Aplikace kompozitních materiálů	174
9.	Funkčně gradientní materiály	179
9.1	Definice a princip FGM	179
9.2	Přehled metod přípravy FGM	181
9.3	Přehled aplikací	182
10.	Kovové pěny	184
10.1	Základní charakteristiky buněčných kovů	184
10.2	Vlastnosti kovových pěn	186
10.3	Metody přípravy	195
10.4	Přednosti kovových pěn	196
10.5	Nové směry a aplikace	198
10.5.1	Dodavatelé a odběratelé buněčných materiálů	199
11.	Kovová skla	201
11.1	Základní vlastnosti kovových skel	201
11.2	Podmínky vzniku a stabilita	205
11.3	Složení slitin	212
11.4	Strukturní vlastnosti kovových skel	216

11.4.1	Mikroskopický model	216
11.4.2	Model lokálního chemického uspořádání	217
11.4.3	Model mikrokystalické struktury	217
11.4.4	Proces krystalizace kovových skel	218
11.5	Metody přípravy kovových skel	221
11.6	Vlastnosti kovových skel a oblasti jejich technického použití	223
11.6.1	Mechanické vlastnosti	223
11.6.2	Korozní vlastnosti	228
11.6.3	Magnetické vlastnosti	228
12.	Řešené příklady	232
13.	Pokyny k použití CD ROM	247
14.	Rejstřík	249
15.	Veličiny, jednotky a zkratky	250
16.	Testy	252

1. OBECNÁ CHARAKTERISTIKA A ROZDĚLENÍ MATERIÁLŮ



Čas ke studiu: 3 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat základní charakteristiky různých typů materiálu
- popsat rozdíly mezi různými typy materiálů na základě jejich vlastností a vyplývajících aplikací
- charakterizovat vybrané aplikace materiálů vzhledem k jejich vlastnostem
- objasnit mechanismy zpevnění
- uvést rozdíly mezi mechanismy zpevnění a navrhnout jejich možné aplikace pro vybrané slitiny



Výklad

1.1 Úvod

Člověk odpradáвна využíval a postupně začal přetvářet přírodní materiály, které mu sloužily k získání obživy, zajištění obrany před nepřáteli a ke zlepšení svých podmínek pro život.

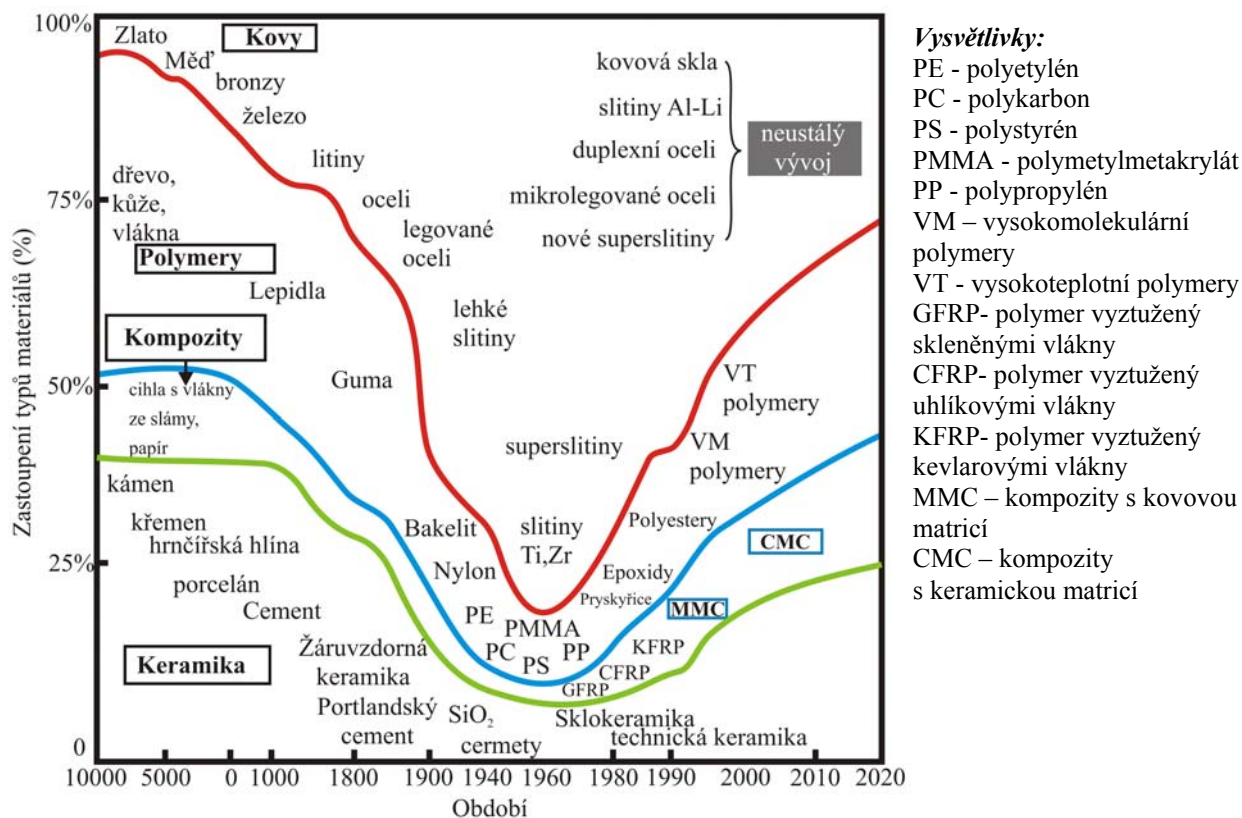
Vývoj a rozvoj lidské civilizace byl v minulosti stejně jako dnes ve velké míře odrazem vývoje používaných materiálů. Dokladem role materiálů v dějinách lidstva jsou názvy historických období, jako např. doba kamenná, měděná, bronzová nebo železná. Rovněž zavádění různých vynálezů do života a práce lidí bylo spojené s využitím odpovídajících materiálů. Na obr.1.1 je tento vývoj používání přehledně uveden spolu s názvy obecných skupin i konkrétních jednotlivých typů materiálů v různých historických etapách vývoje lidstva.

Současná doba je z hlediska používaných materiálů charakteristická rychlým zaváděním nových nebo vylepšených materiálů. Nové kovové materiály, polymery, elastomery, keramiky, kompozity, jakož i nové výrobní technologie se objevují rychleji než kdy předtím v průběhu vývoje lidstva. Impulsem pro vývoj nových materiálů jsou požadavky na účelové a speciální vlastnosti elektrické, optické, magnetické a/nebo mechanické. S miniaturizací přístrojů a zařízení se současně objevují i požadavky na vyšší pracovní teploty, nižší spotřebu energie a v neposlední řadě i na ochranu životního prostředí.

Byť by se mohlo zdát, že z hlediska zastoupení kovových materiálů převládá v průmyslu stále ocel, která bývá často prohlašována za královnu materiálů, můžeme při bližším pohledu na současné materiály konstatovat, že jsme již přešli z doby železné do doby progresivních materiálů, někdy také nazývané érou informačních technologií. Velmi rychlý nárůst různých typů používaných materiálů lze zaznamenat již od poloviny 17. století, takže dnes mají techničtí inženýři možnost vybírat z několika desítek tisíc materiálů, např. na webovské stránce <http://www.matweb.com> je evidováno přes 50 tisíc běžně dostupných materiálů. Díky rostoucí intenzitě materiálového výzkumu roste s časem téměř exponenciálně i množství definovaných vlastností a charakteristik materiálů. Navíc již dnes můžeme předpokládat, že za několik málo let budou dnešní progresivní materiály nahrazeny mnohem lepšími.

Vhodný výběr materiálu pro nejrůznější aplikace se tak stává pro konstruktéry a inženýry složitým problémem, ale i velkou výzvou.

Nové materiály, jakož i nové technologie byly v minulosti zaváděny bez jakýchkoli vědeckých podkladů. Například mnohé staré civilizace byly schopny vytepat zlato, stříbro nebo i cínový bronz do tenkých plíšků, aniž by měly základní znalosti o fyzikální podstatě tepelně-mechanického zpracování, vše bylo založeno na empirických zkušenostech a na jejich předávání z generace na generaci. Chování materiálu při tváření, tedy při plastické deformaci bylo objasněno až v roce 1934, kdy byla navržena teorie pohybu dislokací v pevných krystalech. Experimentálně však tento jev mohl být potvrzen až na základě pozorování přítomnosti dislokací pomocí transmisní elektronové mikroskopie počátkem 50. let. Teprve na základě důkazu existence dislokací mohly být navrženy mnohem složitější modely pro zpevnění slitin jak mechanismem zpevnění tuhého roztoku slitin pomocí překážek, které brání v jejich pohybu, tak precipitačním nebo disperzním zpevněním.



Obr. 1.1. Přehled vývoje používaných materiálů v průběhu tisíciletí.

Pro různé typy aplikací platí i různá pravidla a požadavky na výběr materiálů, jak z hlediska jejich složení, tak z hlediska jejich vlastností a zpracování. Nejlepším příkladem náročnosti na výběr materiálů je letecký a kosmický průmysl. Pro nadzvuková letadla a vesmírné dopravní prostředky se vyžadují lehké materiály, které však musí odolávat extrémně vysokým teplotám, a to v některých případech až do teplot 0,9 teploty tavení (T_m), a zároveň musí vykazovat výbornou pevnost. Dalším požadavkem při konstrukci těchto dopravních prostředků je možnost kombinace různých typů materiálů, včetně jejich svařování či povlakování. Během funkčního období v náročných podmínkách za zvýšených teplot mohou být tyto svary, spoje či rozhraní mezi různými typy materiálů příčinou různých nežádoucích fyzikálních jevů, jako je difuze nebo interdifuze a s nimi spojené nebezpečí Kirkendallova jevu, tečení, únava, vysokoteplotní koroze atd. Je tedy zřejmé, že i na tyto možné

důsledky vhodné či nevhodné volby materiálu musí být pamatováno při technickém projektu i při servisní údržbě jednotlivých konstrukčních prvků.

Materiály dnes nejsou používány pouze v technických průmyslových aplikacích, ale s postupem pokroku v lékařství nacházejí svá uplatnění rovněž v prostředí v kontaktu s živou tkání. Funkční podmínky těchto biokompatibilních materiálů se sice liší od materiálů zastoupených v průmyslu, avšak vyžadují stejně náročný přístup při jejich výzkumu a výběru komplikovaný navíc požadavkem na jejich snášenlivost živou tkání.

Systematická klasifikace materiálů a trendů jejich vývoje je náročná a složitá a není v silách jednoho člověka obsáhnout základní charakteristiky všech v současnosti známých materiálů. Tato skripta tedy podávají jen základní přehled materiálů na bázi kovových slitin jak běžně používaných, tak těch nejnovějších, které na své uplatnění v praxi v širším měřítku teprve čekají.

1.2 Vlastnosti materiálů

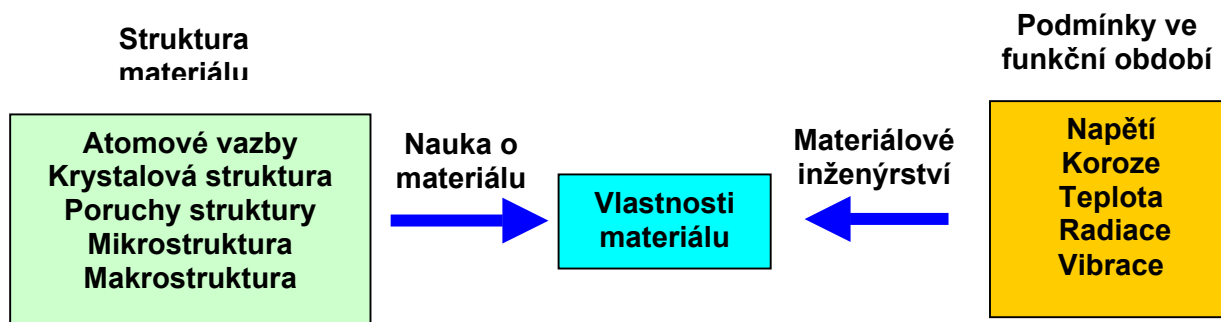
Prvním předpokladem pro objasnění vlastností různých materiálů je definování základní charakteristiky materiálu. Ve zjednodušené definici vzhledem k aplikacím představuje materiál hmotu, která splňuje svými vlastnostmi nároky na spolehlivou funkci a požadovanou životnost. Vlastnosti materiálů závisí primárně na elektronové stavbě atomů prvků, které ho tvoří, zejména na struktuře vnější (valenční) sféry elektronového obalu atomů materiálu a na typu vazeb mezi atomy.

V návaznosti na tyto základní charakteristiky vstupují do hry další faktory, které určují vlastnosti materiálu, a to chemické složení, struktura, mikrostruktura a makrostruktura. Z hlediska chemického složení se bude materiál chovat rozdílně, půjde-li například o slitinu anebo intermetalickou sloučeninu, obsahuje-li materiál nežádoucí příměsi anebo naopak legující prvky, atd. Pojem struktura zahrnuje v podstatě typ mřížky (uspořádání atomů na krátké (SRO) nebo dlouhé (LRO) vzdálenosti, amorfní stav) a s ní spojené její poruchy bodové, čárové, plošné nebo objemové (vakance, interstice, dislokace, vrstevné poruchy, hranice zrn, atd.), pohyb poruch mřížky (skluz nebo šplh dislokací, disociace dislokací za vzniku vrstevných poruch, atd.). Mikrostruktura je tvořena krystaly (zrny) nebo částicemi jednotlivých fází, a může tedy být jedno-, dvou- a vícefázová. Mikrostrukturu je možné ovlivnit chemickým složením (obsahem příměsí a legujících prvků), technologickými postupy přípravy, tepelným, mechanickým nebo tepelně-mechanickým zpracováním. Spolehlivost, funkčnost a životnost materiálu závisí rovněž na makrostruktuře, která v sobě zahrnuje charakter mikrostruktury v celém objemu součásti, stejnorodé, nestejnorodé nebo naopak cíleně gradované velikosti a rozdělení částic, přítomnost, velikost a množství technologických vad (staženiny, vměstky, pórovitost, aj.).

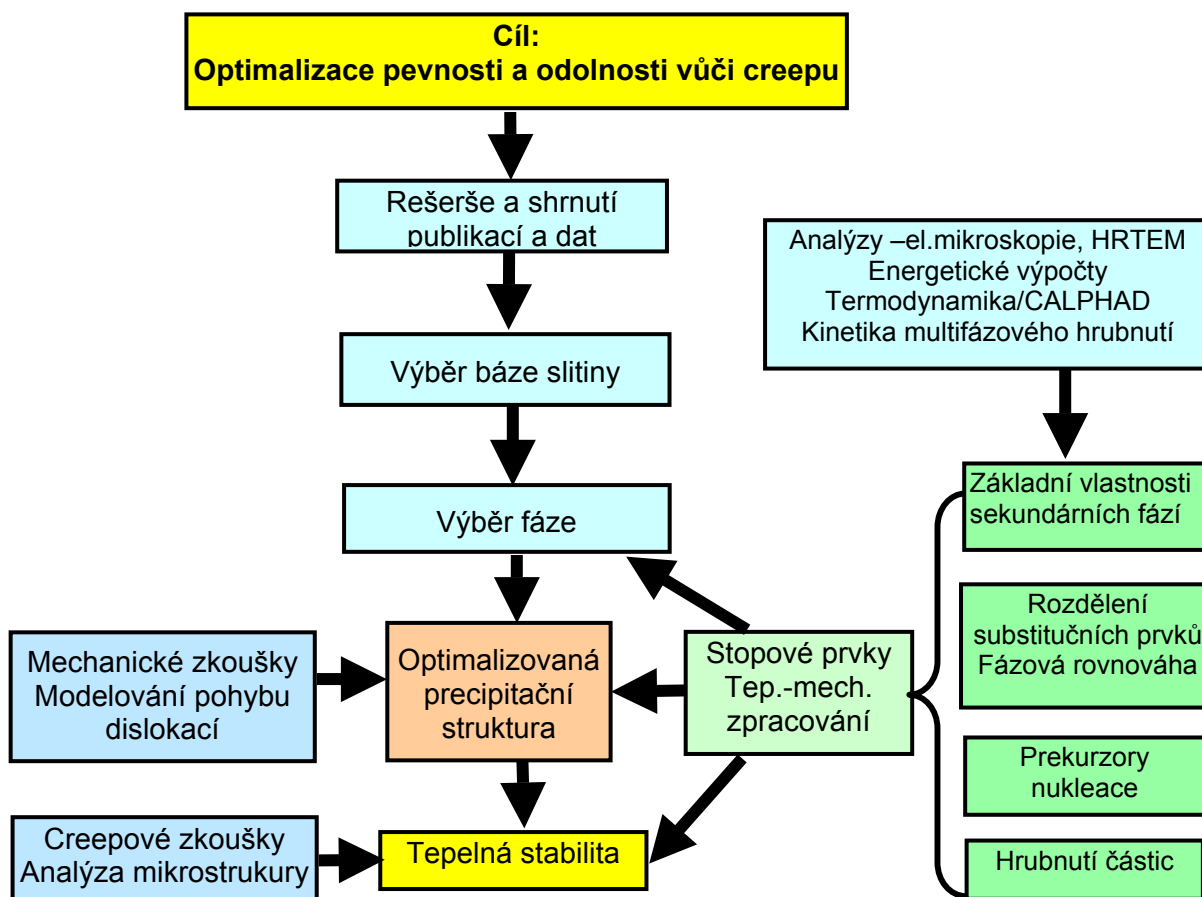
Z výše uvedeného komplexního rozboru charakteristik ovlivňujících funkčnost a životnost každého materiálu vyplývá, že sledované vlastnosti je možné rozdělit do několika základních skupin:

- **Fyzikální** - teplota tavení, interval tuhnutí, hustota, difuzivita, hustota poruch, aj.
- **Chemické** - afinita ke kyslíku, standardní elektroodový potenciál, rozpustnost příměsí nebo nečistot, schopnost tvořit roztoky nebo pouze sloučeniny s příměsemi, aj.
- **Mechanické** - pružnost (elasticita), tvárnost (plasticita), pevnost, houževnatost, mez elasticity, mez kluzu, mez pevnosti, lomová houževnatost, tvrdost, odolnost proti creepu, aj.
- **Tepelné** - tepelná kapacita, tepelná vodivost, odolnost proti tepelnému šoku, tepelná roztažnost, aj.
- **Elektrické** - elektrická vodivost, rezistivita, supravodivost, kapacita, dielektrické vlastnosti aj.
- **Magnetické** - paramagnetismus, diamagnetismus, ferromagnetismus, počáteční permeabilita, relativní permeabilita, magnetická susceptibilita, měrné ztráty v materiálu, Curiova teplota, aj.

- **Optické** - odrazivost záření, propustnost světla, index lomu, absorpce, transmise světla, emise světla materiálem, aj.
- **Jaderné** - radioaktivita, indukovaná radioaktivita, účinný průřez jádra, radiační stabilita, aj.
- **Technologické** - slévateľnost, tvařiteľnost, svařitelnost, obrobiteľnost, aj.



Obr.1.2 Vztahy mezi strukturou materiálu a požadavky na vlastnosti materiálů ve funkčním období



Obr.1.3 Schéma procesů při vývoji nového materiálu pro vysokoteplotní použití

Při výběru nového nebo již známého materiálu se tyto vlastnosti na základě znalosti vlivu prostředí ve funkčním období mohou optimalizovat, což je možné, pouze pokud známe strukturu

materiálu. V této souvislosti je nutná spolupráce odborníků jak z oblasti nauky o materiálu, tak z oblasti materiálového inženýrství, jak je znázorněno na Obr. 1.2. Z toho vyplývá, že období mezi konstrukčním návrhem, výběrem a vývojem materiálu a jeho odzkoušením v poloprovozu může být poměrně dlouhé. Schéma na Obr. 1.3 naznačuje jednotlivé etapy při řešení optimalizace pevnosti a odolnosti materiálu vůči tečení (creepu) za vysokých teplot, přestože zde nejsou uvedeny časové údaje, ze složitosti diagramu je zřejmá časová náročnost od výzkumu až po aplikaci výsledků.

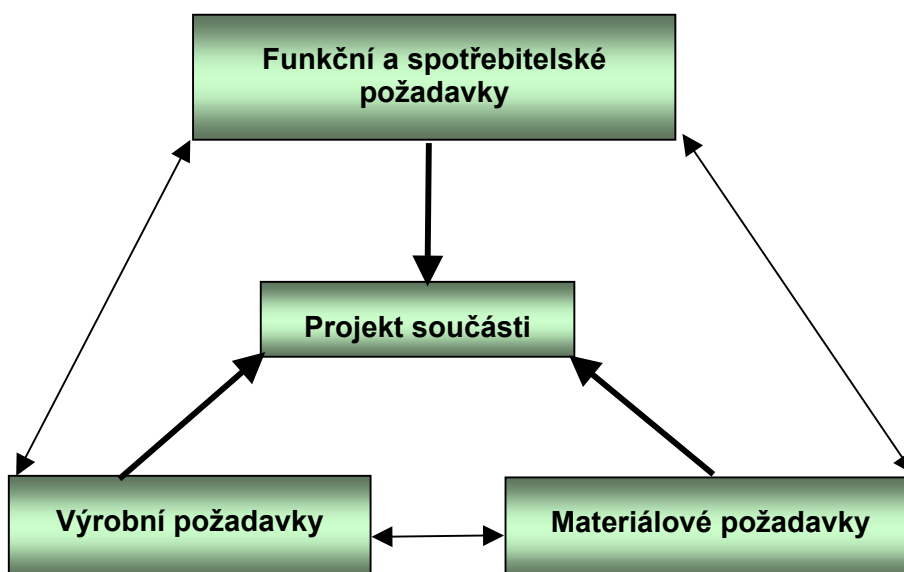
1.3 Vývoj a výběr materiálů

1.3.1 Projekt

Jak bylo již výše naznačeno, důležitou etapou při vývoji nového materiálu je konstrukční návrh zařízení, který je definován jako vývoj produktu splňující určité požadavky. Výsledkem dobrého projektu je produkt, který funguje účinně a ekonomicky v souladu s legislativními, společenskými, bezpečnostními a spolehlivostními požadavky. Pro splnění požadavků, funkčních, spotřebitelských, materiálových a výrobních musí konstruktér brát v úvahu následující faktory:

Funkční a spotřebitelské požadavky

Zahrnují dodávané množství, velikost hmotnost, bezpečnost, konstrukční předpisy, očekávaná životnost, spolehlivost, údržba, snadný provoz, poruchovost a opravitelnost, počáteční náklady, provozní a servisní náklady, provedení, lidské faktory, hluchost, znečištění, uvažované provozní prostředí, možnost využití po vyřazení z provozu.



Obr.1.4 Vztahy mezi skupinami požadavků při projektování součásti

Materiálové požadavky

Představují následující charakteristiky materiálu: pevnost, tažnost, houževnatost, moduly pružnosti (v tahu, ve smyku, v tlaku), strukturní stabilita, hustota, odolnost proti korozi, únavě, tečení a otěru, koeficient tření, teplota tavení, tepelná a elektrická vodivost, zpracovatelnost, recyklovatelnost, náklady, dostupné rozměry polotovaru, dodací lhůty.

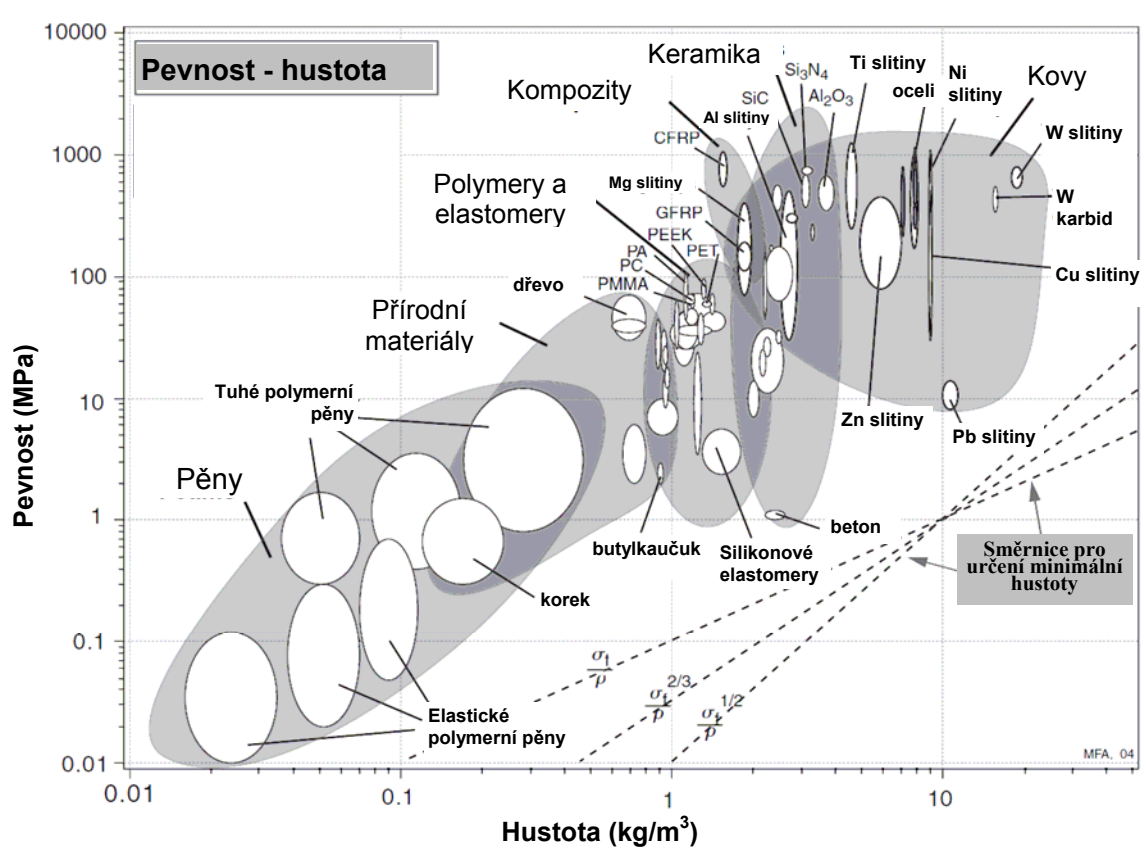
Výrobní požadavky

Znamenají dostupné výrobní procesy, přesnost, povrchovou úpravu, tvar, velikost, požadované množství, dodací lhůty, náklady, požadovanou kvalitu.

Z Obr.1.4 vyplývají jak vztahy mezi výše uvedenými skupinami požadavků, tak sekundární vztahy mezi vlastnostmi materiálů a výrobními procesy, mezi funkčními požadavky a výrobními procesy a mezi funkčními požadavky a vlastnostmi materiálů.

1.3.2 Kritéria výběru materiálů

Výběr správného materiálu je z konstrukčního hlediska klíčový krok, neboť na základě tohoto rozhodnutí jsou zadávány limitní podmínky pro konstrukční výpočty. Materiál i výrobní proces jsou tedy zahrnuti do technického projektu. V současnosti, kdy se množství technických materiálů pohybuje již přes 100 000, jsou podmínky výběru velmi náročné. V závislosti na typu aplikace by měl mít konstruktér přístup k informacím o 50-80 různých materiálech. Špatný výběr materiálu nevede jen k poruše součásti či zařízení, ale rovněž ke zvýšení ceny výrobku a v neposlední řadě i k poškození dobrého jména v komerčním světě a ke ztrátě klientů.



Obr.1.5 Příklad Ashbyho diagramu pro výběr materiálu na základě znalosti požadované pevnosti a hustoty (Upraveno podle [1]).

S rostoucím množstvím použitelných materiálů vzhledem k jejich vzájemné kombinaci a technologiím jejich příprav vzrůstá enormně nutnost zjednodušit a systemizovat jejich rozřídění. V současnosti je pro tyto účely využívána metoda selekce materiálů podle Ashbyho (z r. 1992), v prvním přiblížení při volbě materiálů však musí být rozhodnuto, zda pro danou aplikaci bude použit kov, plast, keramika kompozit nebo dřevo a sladit své požadavky s touto vybranou skupinou

materiálů. Příkladem přibližného výběru podle Ashbyho je Obr.1.5., který znázorňuje závislost pevnosti a hustoty různých materiálů, z nichž je možné na základě stanovených požadavků vytipovat skupinu materiálů.

Z tohoto schématického rozřídění je upřesnění požadovaných údajů o vlastnostech malé, takže pokud má být použit nový materiál, je to nutné uvést na počátku koncepčních kroků, aby nemusely být později během technické konstrukce provedeny radikální změny. Samozřejmě musí být známy velmi dobře a přesně vlastnosti vybraného materiálu. Pro zvýšení účinnosti při výběru materiálu proto navrhli Dixon a Poli (1995) čtyři úrovně přístupu při výběru materiálu:

- úroveň I: založena na kritických vlastnostech, určuje zda součást bude vyrobena z kovu, plastu, keramiky nebo kompozitu.
- úroveň II: určuje, zda kovová součást bude vyrobena deformačním procesem (tváření) nebo litím; pro plasty určuje, zda půjde o polymerní termoplasty nebo termosety (tvrditelné za tepla).
- úroveň III: upřesňuje podmínky v obsáhlé kategorii materiálů. Kovy jsou rozděleny do kategorií jako např. uhlíkové oceli, nerez oceli, slitiny mědi. Plasty jsou rozděleny dále na termoplasty a termosety jako např. polykarbonáty a polyestery.
- úroveň IV: vybírá specifický materiál v soulase se specifickou třídou nebo specifikací.

1.4 Vlastnosti a oblasti aplikací vybraných skupin materiálů

V předcházející kapitole jsem si ujasnil, že možnost použití daného typu materiálu závisí na jeho vlastnostech. V některých případech je při výběru určitého typu materiálu obtížné dohledat všechny požadované vlastnosti pro jeho konkrétní složení, v tom případě musí být tyto vlastnosti stanoveny na výzkumném pracovišti. V TAB.1.1 jsou přehledně shrnuty základní vlastnosti vybraných kovů a jejich slitin, které musí být uvažovány při aplikacích např. v automobilovém, leteckém nebo biolékařském odvětví. Některé kovy a slitiny uvedené v této tabulce vykazují velký rozptyl hodnot mechanických charakteristik, což je spojeno s obsahem nečistot, legujících prvků a tepelným, případně tepelně-mechanickým zpracováním.

TAB.1.1 Srovnání základních vlastností Fe, Al, Mg, Ni, Co, Ti a jejich slitin (v tahu)

Materiál	Hustota (g/cm ³)	Mez kluzu (MPa)	Mez pevnosti (MPa)	Tažnost A (%)	Youngův modul E (GPa)
Tvářené oceli EN10130	7,87	140	270	40	210
Oceli HSS EN 10292	7,87	300	400	26	210
UHSS oceli martenzitické	7,87	1050-1250	1350-1550	5	210
Hliník	2,69	30-100	100-135	do 50	70
Al slitiny 5XXX	2,69	40-405	125-435	24-26	69
Al slitiny 7XXX	2,69	95-540	380-620	24	69
Hořčík (odlitek)	1,75	21	90	2-6	45
Mg slitina AZ91	1,75	160	250	7	45
Nikl (Ni200)	8,91	148	462	47	204
Superslitina René 95	8,19	1310	1620	15	225
Kobalt	8,9	290-385 *	235-255	-	209
Superslitina MP35N	8,43	1620	2025	10	233
Vitallium F90	8,3	379	896	26	230
Stellit	8,4	635	1010	11	214
CP titan	4,5	170-480	240-550	5	110
Ti6Al4V	4,43	880	950	14	114

Pozn. * v tlaku, CP titan – komerčně čistý titan

Z porovnání materiálů uvedených v následujícím výčtu aplikačních oblastí zjistíme, že v některých oblastech průmyslu se používají stejné typy materiálů, které se však při konkrétnější specifikaci mohou zásadně lišit svými mechanickými, elektromagnetickými, chemickými nebo jinými vlastnostmi:

- **automobilový průmysl:** oceli, litiny, slitiny hliníku, hořčíku, niklu, titanu, mědi, kompozity, keramika, polymery, aj.
- **letecký a kosmický průmysl:** zejména slitiny hliníku, niklu a titanu, kompozity, oceli, keramika, polymery, uhlíkový materiál, kovová skla, aj.
- **strojírenství:** oceli, litiny, slitiny hliníku, niklu, mědi, polymery, kompozity, aj.
- **stavebnictví:** oceli, litina, keramika, beton, cement, hliník a jeho slitiny, polymery, aj.
- **energetika a materiály pro pohony:** oceli, keramika, měď a její slitiny, hliník a jeho slitiny, aj.
- **elektrotechnika a mikroelektronika:** slitiny mědi, hliníku, oceli, křemík, germanium, polovodičové sloučeniny, silicidy, keramika, polymery, intermetalické sloučeniny pro supravodiče, uhlík, kovová skla, aj.
- **spotřební průmysl:** oceli, slitiny hliníku, hořčíku, niklu, titanu, mědi, keramika, polymery, aj.
- **lékařství a biolékařství:** nerezavějící oceli, bezniklové oceli, slitiny titanu, Co-Cr, tantalu, zirkonia, NiCr, slitiny s jevem tvarové paměti na bázi TiNi, slitiny drahých kovů, amalgamy, keramika, gely, hydrogely, polymery, aj.
- **sportovní potřeby:** oceli, slitiny hliníku, hořčíku, niklu, titanu, mědi, keramika, polymery, uhlíkový materiál, kompozity, aj.

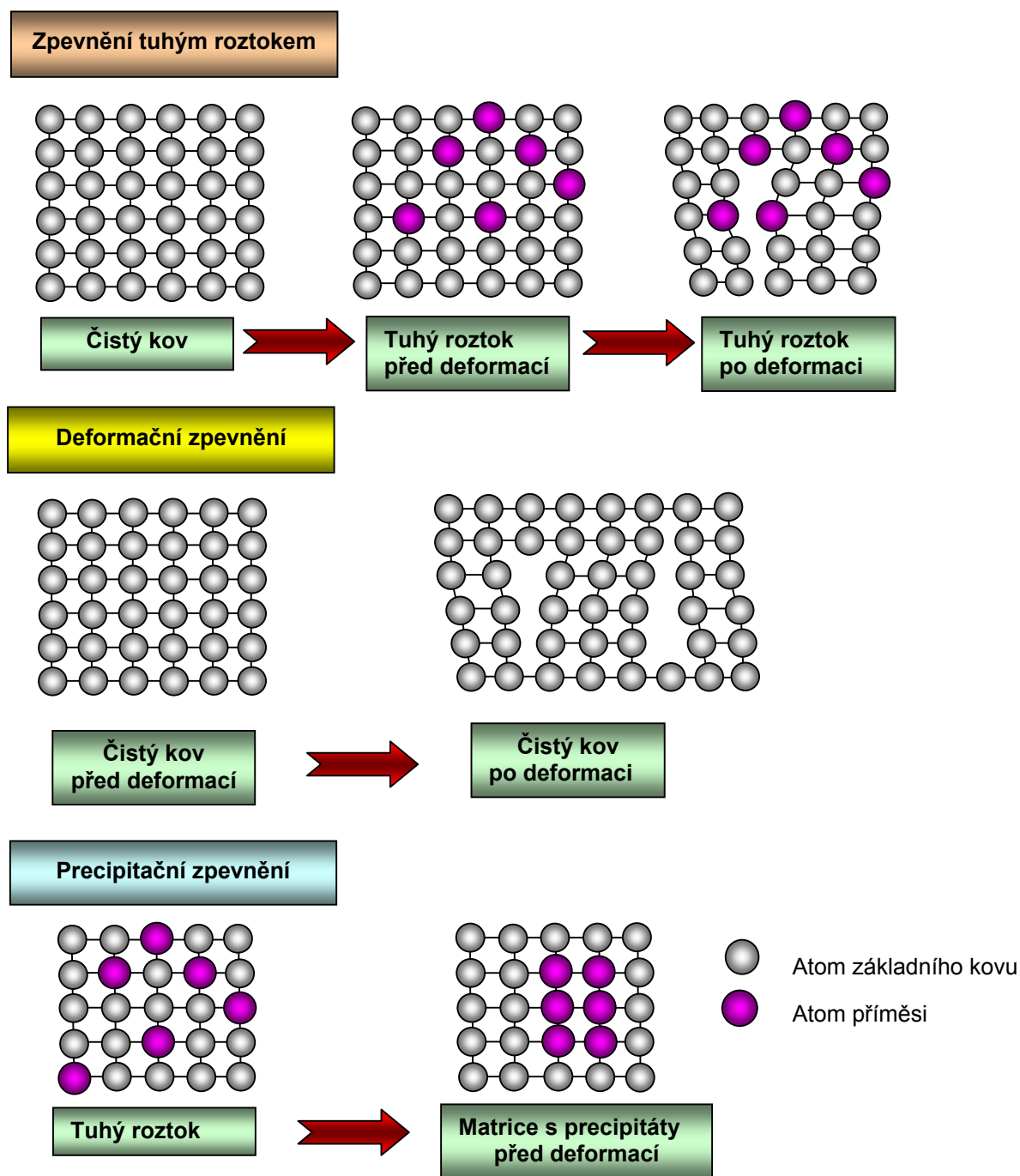
1.5 Mechanismy zpevnění

Použití některých typů materiálů by nebylo možné bez dodatečného zpracování, kterým se vyvolá následné zpevnění. V kapitole 1.2. jsme si uvedli, na kterých faktorech závisejí vlastnosti materiálů a že mikrostrukturu můžeme ovlivňovat mimo jiné i mechanickým nebo tepelně-mechanickým zpracováním (např. válcováním za tepla nebo za studena, rozpouštěcím žiháním s následným stárnutím a tvářením, atd.). Během těchto operací dochází k mechanické deformaci, na kterou odpovídá materiál různými mechanismy deformace a zpevnění, a to v závislosti na struktuře a mikrostruktuře, které souvisejí s chemickým složením a způsobem zpracování

V odpovědi na zatěžování probíhá nejprve pružná a poté plastická deformace, při které vznikají a pohybují se dislokace nebo vznikají vrstevné chyby (mechanická dvojčata). Mechanické charakteristiky materiálu můžeme řídit a optimalizovat na základě stavu zpevnění, mezi jehož základní mechanismy patří: **zpevnění tuhým roztokem** (angl. solid solution hardening), **deformační zpevnění** (angl. work hardening nebo strain hardening) a **precipitační zpevnění** (angl. age hardening), jak je uvedeno na Obr.1.6.

1.5.1 Zpevnění tuhým roztokem

Tento typ zpevnění můžeme vyvolat záměrným přidavkem (legováním) jedního nebo i více prvků do základního kovu. Prvky, které se rozpouštějí v tuhém roztoku, vyvolávají elastické storze mateřské mřížky, které následně působí jako překážky pro pohyb dislokací. Omezením pohybu dislokací ve struktuře slitiny zvýšujeme její pevnost.



Obr.1.6 Schématické znázornění mechanismů zpevnění materiálu

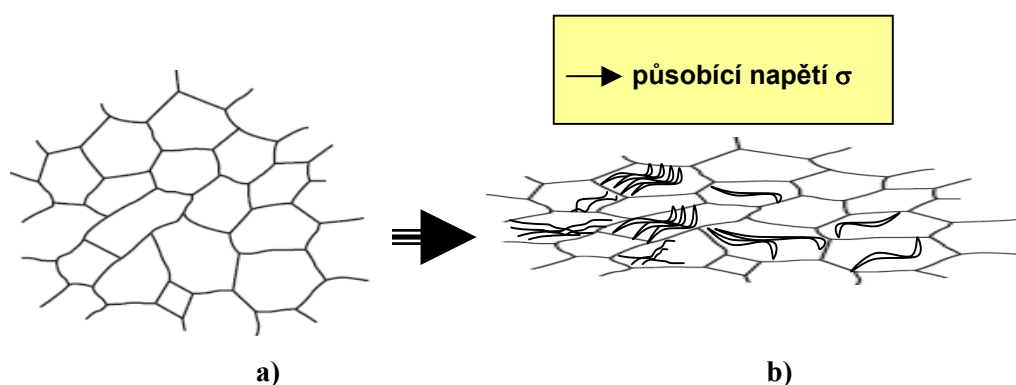
V podstatě můžeme říci, že zpevnění rozpuštěným atomem je způsobeno buď rozdílem velikosti atomu rozpuštěného prvku a atomu matrice, anebo rozdílem modulů elasticity. Účinek legujícího prvku na zpevnění závisí na množství přidávaného prvku a na velikosti jeho atomu. Znatelný vliv příměsi na zpevnění matrice je možné pozorovat například u superslitin niklu bez a s přidavkem wolframu, což vyplývá i ze srovnání velikosti atomů niklu a wolframu (poloměr atomu Ni $r_{\text{Ni}} = 0,149$ nm a poloměr atomu wolframu $r_{\text{W}} = 0,193$ nm).

1.5.2 Deformační zpevnění

Pevnost většiny kovů a slitin je možné účinně zvýšit pomocí mechanické deformace, při které probíhá tzv. deformační zpevnění. Musíme si uvědomit, že v důsledku tvářecího procesu za studena je do materiálu uložena energie, která přispívá ke zpevnění. Část energie z deformace se spotřebuje na zahřátí materiálu, ale její podstatná část je vložena do vzniku, pohybu a různých interakcí dislokací. Dislokace se při rostoucím napětí pohybují, vytvářejí různé shluky a nakupení nebo deformační (dislokační) pásy. Zrna (krystaly) se při rostoucí deformaci protahují ve směru působícího napětí (Obr.1.7) a snaží se zaujmout přednostní krystalografické orientace nebo "textury".

Velikost deformačního zpevnění slitin závisí tedy na velikosti deformace při řízeném mechanickém zpracování, při němž se mění tvar nebo průřez výrobku, a to při teplotách nižších než je teplota rekrytalizace. Větší deformace zvyšují zpevnění slitin, avšak snižují houževnatost. V závislosti na velikosti deformace při tváření za studena zařazeném po rozpouštěcím žíhání je takto možné získat materiály ze stejného typu slitin s různými mechanickými charakteristikami.

Stupeň deformačního zpevnění však závisí také na typu a množství zpevňujícího prvku (legující přísada nebo nečistoty) a zda prvek zůstává v roztoku nebo tvoří precipitáty či disperzní částice. V těchto případech se již nejedná pouze o deformační zpevnění, ale k velikosti zpevnění přispívají další mechanismy, které jsou popsány v následujících odstavcích.



Obr.1.7 Znázornění mikrostruktury před a po mechanickém tváření: a) nedeformovaná zrna a b) zrna po deformaci s dislokačními pásy

1.5.3 Precipitační zpevnění

Tepelné zpracování zvyšuje pevnost u tepelně zpracovatelných slitin a je účinnější než tváření za studena, snížení velikosti zrn nebo zpevnění tuhým roztokem. Ohřevem na rozpouštění je slitina nejprve převedena do oblasti výskytu jedné fáze (*tuhého roztoku*), dostatečná výdrž na této teplotě zajistí rozpuštění všech existujících rozpustných precipitátů, poté je slitina rychle zakalena do oblasti výskytu dvou fází (*viz Animace-1-vytvrzení*). Rychlé ochlazení zamezí rovnovážné precipitaci a vzniká tak přesycený tuhý roztok. Precipitace (*stárnutí*) jemných precipitátů probíhá při pokojové (*přirozené stárnutí*) nebo zvýšené teplotě (*umělé stárnutí*), avšak vždy pod teplotou rozpouštění.

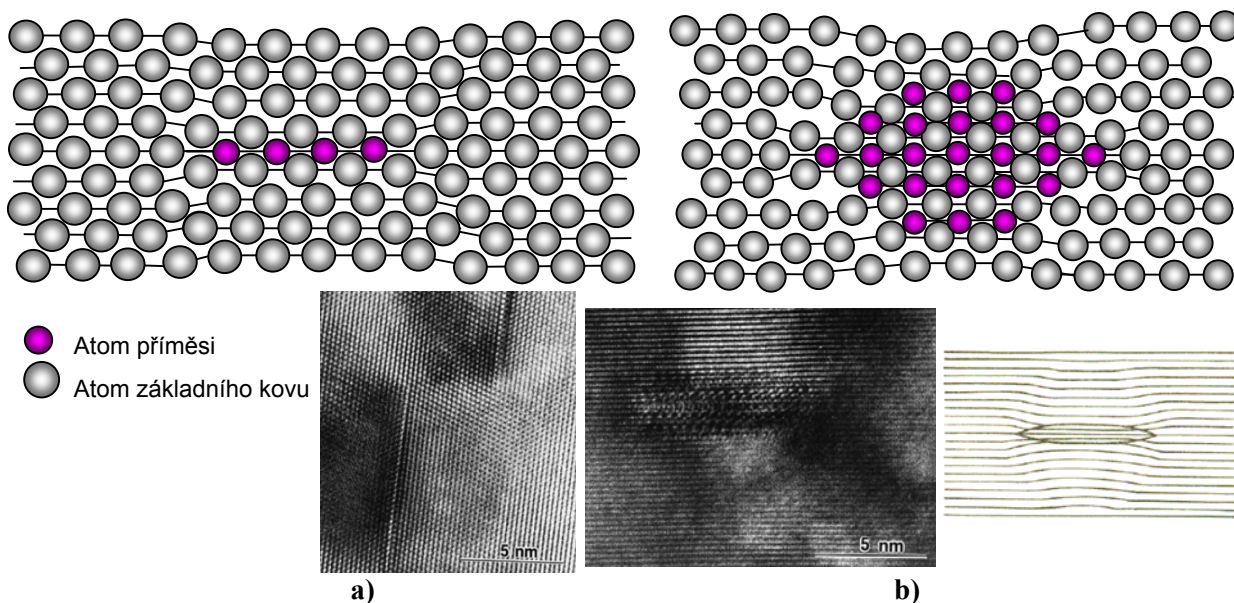
Při precipitačním zpevnění mohou vznikat u některých slitin dva zvláštní případy mikrostruktur, a to Guinier-Prestonovy zóny nebo dvě koherentní fáze spinodálním rozpadem.

Guinier-Prestonovy zóny

V mnoha slitinách, jako např. Al–Cu, Al–Zn, Al–Cu–Zn, Al–Ag, Al–Mg–Si, Cu–Be, Cu–Co, Fe–Mo a dalších, začíná proces precipitace vznikem koherentních metastabilních precipitátů o velikosti několika nanometrů, které jsou známy jako tzv. - *Guinier-Prestonovy zóny* (GP zóny).

Z hlediska velikosti byly v systému Al–Cu pozorovány dva typy GP zón. GP1 jsou velmi tenké disky, většinou s tloušťkou jedné nebo dvou vrstev mědi (jak uvádí Obr. 1.8a) a průměrem okolo 10 nm, s rozdělením v průměrné vzdálenosti 10 nm. Naopak GP2, které jsou někdy také považovány za metastabilní precipitáty θ'' , již obsahují v tloušťce několik vrstev mědi (Obr.1.8b).

Řídící síla pro precipitaci GP zón, odpovídající změně volné energie systému $\Delta G (= \Delta G_V - \Delta G_S)$, kde ΔG_V a ΔG_S jsou energie spojené se změnou objemu a povrchu, je menší než v případě vzniku rovnovážné fáze. Nukleační bariéra (tedy energie ΔG^* nutná pro vznik kritického zárodku) je rovněž menší, a tak zóny nukleují mnohem rychleji než rovnovážné precipitáty. To vysvětluje fakt, že jsou GP zóny pozorovány zároveň i s precipitáty, takže v tom případě bychom měli hovořit spíše o diskontinuální precipitaci. Diskuse kolem teorie vzniku GP zón a precipitace dalších fází θ'' , θ' , θ není stále ještě definitivně uzavřena. Pro nás jsou ale v tomto okamžiku podstatné účinky těchto fází na zpevnění materiálů. GP zóny jsou plně koherentní s mřížkou, a proto mají velmi nízkou energii fázového rozhraní, na rozdíl od fáze θ , která má komplexní tetragonální krystalovou strukturu a vzniká pouze s vyšší energií nekoherentního fázového rozhraní. Deformace mřížky (energie deformace) vlivem vzniku GP zón je minimalizována výběrem diskového tvaru (Obr.1.8b) kolmého k elasticky měkkému směru $\langle 100 \rangle$ v KPC mřížce.



Obr.1.8 Znázornění Guinier-Prestonových zón: a) monoatomární vrstva atomů příměsi ve struktuře základního kovu – GP1, b) víceatomární vrstva tvořící disk GP2 (nebo také θ'').

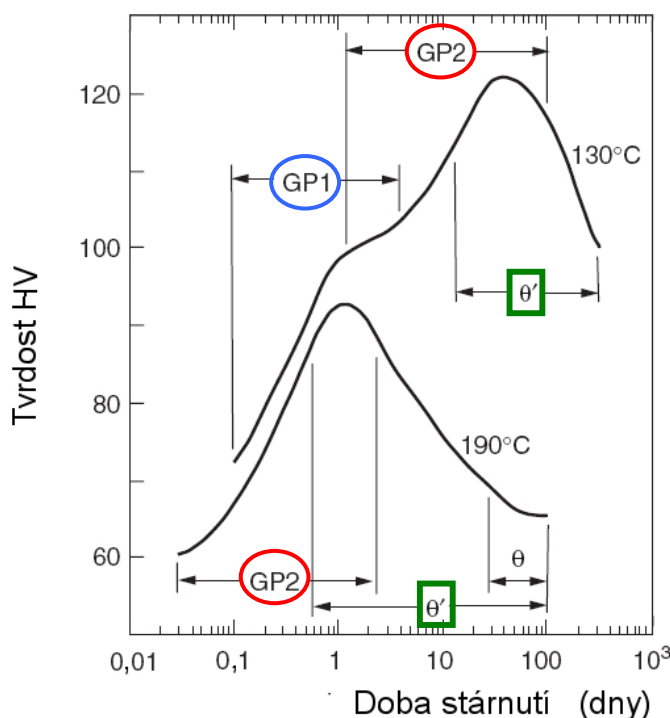
Přestože tyto zóny není možné pozorovat na optickém mikroskopu, v důsledku jejich vzniku dochází k velmi významnému zpevnění materiálu, takže představují klíčový prvek procesu precipitačního stárnutí. Vznik GP zón můžeme označit za pre-precipitační (neboli předprecipitační) stádium stárnutí, které tedy probíhá v následujících fázích v závislosti na teplotě a době:

- vznik Guinier-Prestonových zón bohatých na rozpuštěný prvek (GP1, GP2);
- vznik koherentních desek metastabilní intermediální fáze (γ'' , γ' , θ'' , θ' apod.);

- přestárnutí charakteristické vznikem rovnovážné fáze (γ , θ , apod.) - s uspořádanou strukturou, která tvoří částice uvnitř nebo podél hranic zrn.

tedy

přesycený tuhý roztok $\rightarrow$ GP1 $\rightarrow$ GP2 (někdy rovněž zvaná θ'') $\rightarrow$ θ' $\rightarrow$ θ

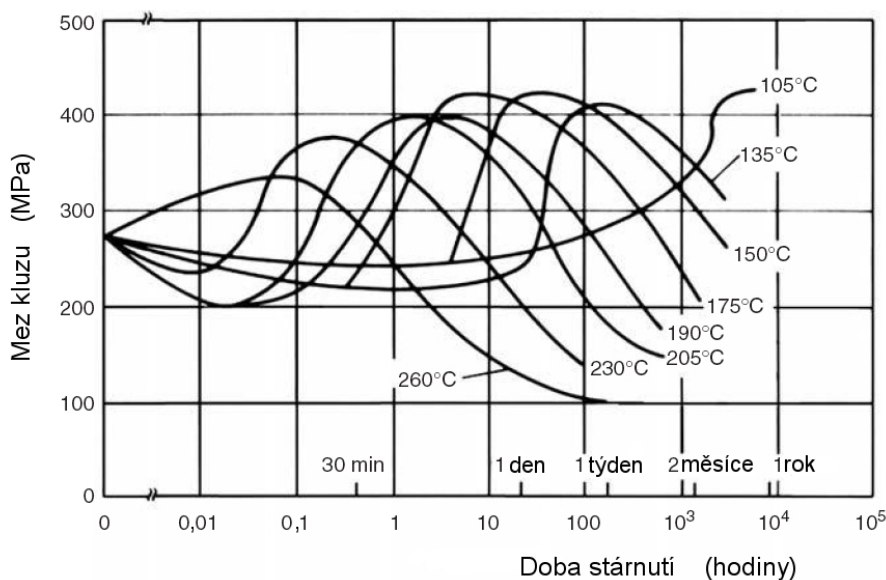


Obr.1.9 Schématické znázornění nárůstu tvrdosti HV v závislosti na době stárnutí pro dvě teploty (130 a 190°C) u binární slitiny Al-4hm.% Cu. Výskyt výsledných struktur po stárnutí je vyznačen na úsečkách (Upraveno podle [2]).

Vliv teploty umělého stárnutí můžeme pozorovat zřetelně z průběhu vytvrzení slitiny Al-4hm.% Cu, která byla podrobena rozpouštěcímu žihání, zakalena a stárnutá při dvou různých teplotách (Obr.1.9). Po tepelném zpracování při 130°C se dosahuje nejvyššího vytvrzení, vyššího, než je tomu při 190°C. V obou případech odpovídá maximální hodnota vytvrzení výskytu směsi struktur GP2 a θ' . Pokud vznikají pouze struktury θ' a θ (Al_2Cu), hovoříme už o přestárnuté slitině. Na Obr.1.10 je znázorněn průběh vytvrzení v závislosti na době stárnutí při osmi různých teplotách. Porovnáme-li křivky závislosti meze kluzu na době stárnutí při těchto teplotách, zjistíme, že nejvyššího vytvrzení se dosahuje při nižších teplotách (obdobu těchto dvou obrázků si spusťte na [Animace-1-vytvrzení](#)). S rostoucí dobou stárnutí dochází k poklesu vytvrzení, a to v souvislosti se vznikem dalších struktur ve slitině. Z obrázku tedy plyne i nutnost optimalizace tepelného zpracování pro dosažení maximálního vytvrzení.

Pohybuje-li se při deformacích dislokace slitinou, ve které se vyskytují GP zóny, je její pohyb výrazně zpomalen. Příspěvek ke zpevnění je možné přičítat rozdílu v mřížkových konstantách a modulech pružnosti GP zón a matrice. Rovněž musíme uvažovat, že vlivem změn v chemickém složení mají GP zóny matrice rozdílné energie vrstevných chyb a energie rozhraní, potom na skluzové

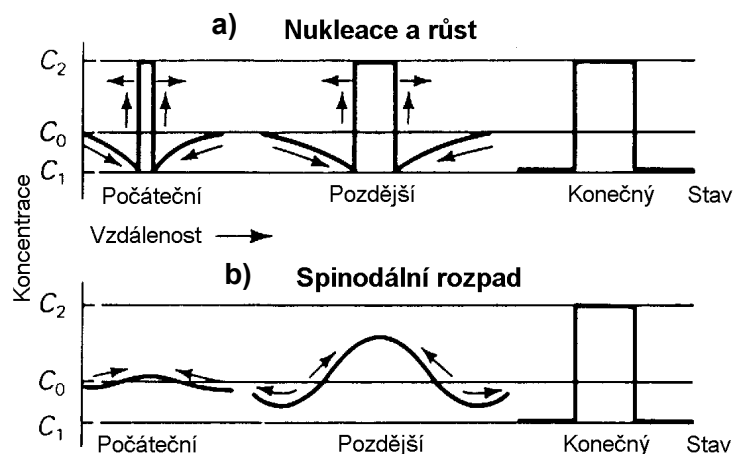
rovině podél pre-precipitátů musí vzniknout stupeň. Pohyb dislokací přes precipitáty θ' a θ se děje protínáním nebo obcházením, obdobně jako je tomu u superslitin, kompozitních materiálů zpevněných výztužemi. Tyto mechanismy jsou podrobněji přiblíženy v kapitole 3.



Obr.1.10 Schématické znázornění vlivu času a teploty na zpevnění (mez kluzu) u Al-Cu slitiny (třída 2014: Al-4,5% Cu-0,85% Si-0,8% Mn-0,7% Fe-0,5% Mg) během různých stádií stárnutí (Upraveno podle [2]).

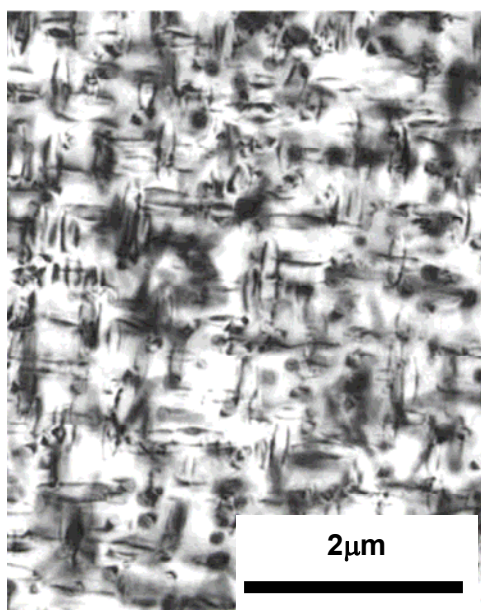
Spinodální rozpad

Jednou z variant precipitačního vytvrzování je zpevnění *spinodálním rozpadem*. Tento proces je důsledkem přeuspořádání atomů, kdy namísto vzniku precipitátů při nespojitém procesu precipitace nebo precipitačního vytvrzování (Obr.1.11a), probíhají periodické, řízené změny složení ve struktuře slitiny (Obr.1.11b).

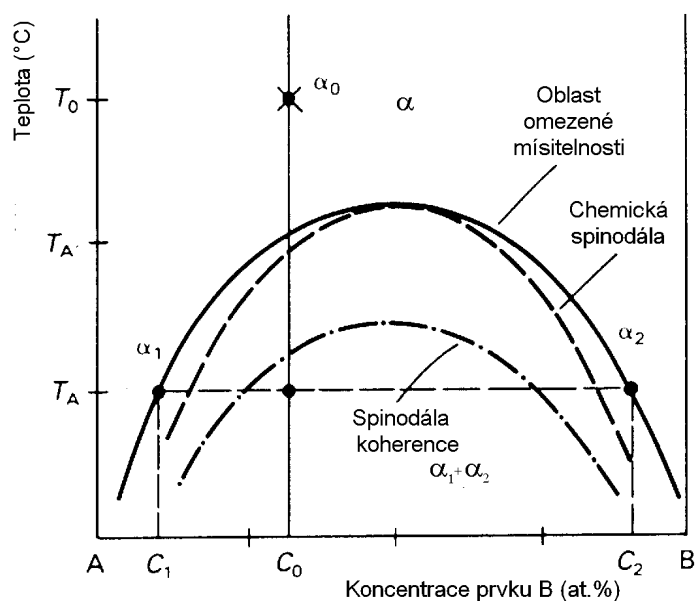


Obr.1.11 Schéma dvou etap vzniku dvoufázové směsi difuzním procesem: a) nukleace a růst, b) spinodální rozpad (Upraveno podle [3]).

Spinodální reakce je spontánní odmíšení nebo vznik shluků difuzním mechanismem, liší se od klasické nukleace a růstu v metastabilním roztoku α . Spinodální struktura (Obr.1.12a) vzniká za určitých teplotních a koncentračních podmínek a je tvořena homogenní směsí dvou fází α_1 a α_2 . Sdružené fáze vzniklé spinodálním rozpadem přesyceného tuhého roztoku se liší od mateřské fáze α svým chemickým složením, avšak mají stejnou krystalografickou strukturu. Precipitace spinodálním rozpadem může probíhat současně s reakcí uspořádání.



a)



b)

Obr.1.12 Spinodální rozpad: a) příklad mikrostruktury na TEM snímku a b) výřez binárního diagramu se schématicky vyznačenými mezemi mísitelnosti v tuhém stavu a spinodálou (chemická a koherentní) (Upraveno podle [3]).

Nejjednodušší fázová přeměna spinodálním rozpadem probíhá uvnitř stabilní nebo metastabilní oblasti omezené mísitelnosti (Obr.1.12b). Je-li tuhý roztok o složení c_0 tepelně zpracován při teplotě T_0 na rozpouštění v oblasti výskytu jedné fáze a poté vytvrzen při střední teplotě T_A (nebo T_A'), pak monofázová struktura má snahu se odmístit na dvoufázovou směs. Při teplotě T_A za rovnovážných podmínek mají sdružené fáze α_1 a α_2 složení c_1 a c_2 . Avšak přesycený tuhý roztok se může rozpadnout na dvě fáze dvěma různými reakcemi.

Při malých podchlazeních nebo malých přesyceních (T_A') je roztok metastabilní; vznik druhé fáze vyžaduje relativně velké místní změny složení. Jedná se o klasický proces za vzniku „kritického zárodku“, který může samovolně růst (Obr.1.11a). Částice nové fáze roste difuzí a složení mateřské fáze směřuje k rovnovážnému stavu. Při velkých přesyceních (T_A) je roztok nestabilní a postupně se objevuje dvoufázová směs vzniklá kontinuálním růstem původně malých výkyvů složení (Obr.1.11b). Rychlost reakce je řízena rychlostí přesunů atomů a vzdáleností, na které probíhá difuze, které jsou závislé na stupni rozpadu (tedy podchlazení).

Spinodální struktura je směs fází vzniklá specifickou kinetikou procesu, která řídí počáteční etapy separace fází. Spinodální čára (spinodála) není v tomto případě fázová hranice, ale mezní čára označující rozdíl v termodynamické stabilitě.

Spinodální rozpad, který představuje důležitý způsob fázové přeměny za vzniku velmi jemné dvoufázové směsi, umožňuje zlepšit fyzikální a mechanické vlastnosti v některých komerčních slitinách a dosáhnout významného zvýšení pevnosti bez makroskopických distorzí. Tepelné zpracování se spinodálním rozpadem je obdobou precipitačního vytvrzení a spočívá tedy v rozpouštění žíhání, kalení a popouštění. Tento typ zpevnění je úspěšně využíván při vytvrzování slitin na bázi Cu-Ni (např. Cu-15Ni-8Sn), a při přípravě permanentních magnetů s vysokou koercivitou (např. Alnico, Cu-Ni-Fe, Fe-Cr-Co), u kterých je struktura podrobena tepelně-mechanickému zpracování, vytvrzení a magnetickému vytvrzení.

1.5.4 Zpevnění disperzními částicemi

Při deformaci slitiny, která obsahuje nekoherentní a nedeformovatelné částice, dochází ke zpevnění s mnohem větší rychlostí než u slitin s precipitáty nebo při deformačním zpevnění pouze matrice. S rostoucím napětím při deformaci roste prudce hustota dislokací kolem těchto částic a vznikají neuspořádané a složité deformační obrazce vlivem nakupení dislokací. Dislokace okolo částice buď příčně sklouznou, anebo ji obejdou (Orowanův mechanismus, viz dále kapitola 3.5.3) a zanechávají po sobě v matrici smyčky. Napětí v částicích nebo v jejich okolí se může relaxovat aktivací sekundárního skluzového systému v matrici a dislokace, které se po nich začnou pohybovat, protínají nebo se zarážejí na dislokacích primárního skluzového systému, čímž dochází k ještě vyššímu zpevnění vlivem příspěvku deformačního zpevnění.

Příkladem disperzního zpevnění mohou být například částice CoSi_2 ve slitině Cu-2,8Al-1,8Si-0,4Co, které zároveň stabilizují velikost zrn, a tím zvyšují odolnost proti změkčení (odpevnění). V žíhaném stavu je u této slitiny mez pevnosti $R_m = 570$ MPa, po válcování a popouštění má $R_m = 660-900$ MPa. Zpevnění kovové matrice disperzními částicemi, např. Al_2O_3 , se z hlediska technologického provádí např. pomocí práškové metalurgie.

1.5.5 Zpevnění hranicemi zrn

K dalším typům zpevnění, kterého se využívá při tepelně-mechanickém zpracování slitin i kovů, je zpevnění pomocí velikosti zrn. Principiální úlohu zde hrají hranice zrn, které představují účinnou překážku pro pohyb dislokací a skluz (přenos skluzu) z jednoho zrna do druhého. Účinek velikosti zrn na zpevnění je vyjádřen známým Hall-Petchovým vztahem:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

kde σ_y je napětí na mezi kluzu pro danou slitinu, σ_0 je materiálová konstanta a představuje napětí nutné pro pohyb dislokace (neboli také odpor mřížky proti pohybu dislokace), k_y je materiálová konstanta zpevnění pro daný typ kovu nebo slitiny a vyjadřuje schopnost přenést skluz přes hranici do sousedního zrna, d je střední velikost zrna.

Materiál by měl být tím více zpevněn, čím menší jsou zrna a při nekonečně malých zrnech by mohl teoreticky dosáhnout nekonečně velkého zpevnění. Avšak prakticky to není možné, protože limitním omezením velikosti zrna je velikost elementární buňky mřížky materiálu. V případě, že velikost zrna je na úrovni velikosti elementární buňky a kdy tedy nemůžeme uvažovat uspořádání atomů na dlouhé vzdálenosti, pak už je možné hovořit o amorfním materiálu, ve kterém dislokace nemohou být definovány (zopakujte si Burgersův vektor). Experimentálně bylo pozorováno, že nejvyšší zpevnění bylo dosaženo pro velikosti zrn okolo 10 nm, u menších zrn již dochází k pokluzu po hranicích zrn.



Shrnutí pojmů

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy: projekt, vztahy mezi vlastnostmi a životností či funkčností materiálu, vytvrzení, zpevnění, deformační zpevnění, precipitace, spinodála, Guinier-Prestonovy zóny, Hall-Petchův vztah.

Je ovšem nutné, abyste si zopakovali z dalších předmětů, které jste absolvovali, případně dostudovali samostatně: binární diagramy, hranová a šroubová dislokace, Burgersův vektor, skluz a šplh dislokací, nukleace z pevné fáze, kritická velikost zárodku, energie nukleace, kinetika reakce.



Otázky

1. Co je to materiál?
2. Jaké znáte skupiny materiálu? Uveďte konkrétní příklady?
3. Jaké vlastnosti materiálu znáte?
4. Čím jsou určeny vlastnosti materiálu?
5. Jaké typy materiálů naleznete v automobilovém průmyslu?
6. Které materiály se v současnosti používají v letectví?
7. Které mechanismy zpevnění materiálu znáte?
8. Objašněte princip precipitačního zpevnění.
9. Jak se liší precipitační zpevnění od zpevnění tuhým roztokem?
10. Jaké jsou základní charakteristiky Guinier-Prestonových zón?
11. Definujte příspěvek GP zón ke zpevnění slitin.
12. Objašněte, co se děje při spinodálním rozpadu.
13. V čem spočívá rozdíl mezi spinodálním rozpadem a precipitací fáze?
14. Vysvětlete princip zpevnění hranicemi zrn.
15. Může se materiál zpevňovat vlivem zmenšování velikosti zrn do nekonečna? Co je hlavním omezením?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu:

- [1] Smallman R. E., Ngan A. H.W.: *Physical Metallurgy and Advanced Materials*. 7th edition, 2007, published by Elsevier Ltd., 660 s. ISBN: 978 0 7506 6906 1
- [2] Russell A.M., Lee K.L.: *Structure-Property Relations in Nonferrous Metals*. John Wiley & Sons, Inc., 2006, 499.s ISBN-13 978-0-471-64952-6
- [3] ASM Handbook, Volume 9, *Metallography and Microstructure*, 9th edition 2000, ASM International, 775 s. ISBN 0-87170-007-7
- [4] *Metal Handbook*. DESK Edition, ASM International, 1998, s.680-690, ISBN0-87170-654-7

- [5] Dobrzanski, L.A.: *Podstawy nauki o materialach i metaloznawstwo*. WNT, Warszawa, 2002, 1500 s. ISBN 83-204-2793-2.
- [6] Cardarelli F.: *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*. 2nd Edition 2008 Springer-Verlag London Limited ISBN 978-1-84628-668-1
- [7] Smallman R. E., Bishop R. J.: *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering. Science, process, applications*. 6th Edition. Reed Educational and Professional Publishing Ltd., 1995, 1999, 438 s. ISBN 0 7506 4564 4
- [8] Cahn R.W., Haasen P.: *Physical metallurgy*. 4th. revised and enhanced edition. Vol. I, II, III. 1996, Published by Elsevier Science B.V., 2740 s. ISBN 0 444 89875 1
- [9] Michna Š. a kol.: *Encyklopedie hliníku*. Adin s.r.o., Prešov, 2005, 700s. ISBN 80-89041-88-4
- [10] Pokluda J., Kroupa F., Obdržálek L.: *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek*. VÚT Brno, PC-DIR spol. s r.o.- Nakladatelství Brno, 1994, 385 s.
- [11] <http://www.webelements.com/>
- [12] <http://www.matweb.com/index.aspx>

2. SLITINY NIKLU



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat základní vlastnosti niklu a jeho slitin
- popsat základní rozdělení niklových slitin
- vysvětlit rozdíly v mikrostruktuře niklových slitin
- objasnit vlivy mikrostruktury na vlastnosti niklových slitin
- charakterizovat vybrané aplikace niklových slitin vzhledem k jejich vlastnostem



Výklad

2.1 Obecné charakteristiky niklu

2.1.1 Fyzikální vlastnosti niklu

Relativní atomová hmotnost	58,71 g/mol
Struktura	KPC
Mřížková konstanta	0,35168 nm
Hustota	$8,908 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
Teplota tavení	1453 °C
Skupenské teplo tání	309 kJ/kg
Elektrický odpor	$6,844 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (20°C)
Teplota Curieho bodu	357 °C

- těžký kov
- dobře kujný (lze jej kovat a válcovat na plech nebo vytahovat v dráty)
- na vzduchu stálý
- odolný vůči zásadám, málo odolný vůči kyselinám
- feromagnetický
- dobře svařitelný
- **POZOR:** karcinogenní, mutagenní, teratogenní a alergenní (v některých aplikacích je proto postupně omezován)

2.1.2 Účinky legujících prvků na vlastnosti niklových slitin

Nikl je schopný rozpouštět v sobě větší množství legujících prvků než železo, zejména chróm, molybden a wolfram, což umožňuje jeho aplikace i v mnohem agresivnějších prostředích než je tomu u nerezavějících ocelí. V následujícím výčtu vybraných příměsí jsou uvedeny konkrétní účinky na vlastnosti slitin niklu.

Měď zlepšuje odolnost vůči neoxidačním kyselinám; přídavek 30-40% Cu zvyšuje odolnost vůči neokysličené H_2SO_4 a HF; 2-3% Cu zvyšuje odolnost vůči HCl, H_2SO_4 a H_3PO_4 .

Chrom zvyšuje odolnost vůči oxidačním prostředím (HNO_3 , H_2CrO_4), rovněž však vůči H_3PO_4 , dále vůči vysokoteplotní oxidaci (vznik pasivačního filmu na povrchu). Obsahy Cr se pohybují do 50%, běžně je to okolo 15-30% Cr.

Železo snižuje především náklady a cenu slitiny, nezlepšuje však antikorozi vlastnosti niklu. Výjimkou je obsah nad 50% Fe, který je příčinou zvýšení odolnosti vůči H_2SO_4 . Železo také zvyšuje rozpustnost uhlíku v niklu a tím odolnost vůči vysokoteplotnímu nauhličení.

Kobalt obdobně jako Fe zvyšuje rozpustnost uhlíku v niklu, čímž zvyšuje odolnost vůči vysokoteplotnímu nauhličení, dále zvyšuje odolnost vůči vysokoteplotnímu nasíření (přičemž teplota tavení sulfidu Co je vyšší než sulfidu Ni).

Molybden zvyšuje odolnost vůči neoxidačním kyselinám. S obsahem do 28 % Mo (typ Hastelloy B) odolávají slitiny prostředí kyselin HCl, HF, H_3PO_4 a H_2SO_4 až do 60% koncentrace. Molybden zvyšuje odolnost vůči bodové a štěrbinové korozi. Molybden je důležitým zpevňujícím prvkem pro slitiny se zvýšenou pevností při vysokoteplotních aplikacích.

Wolfram zvyšuje obdobně jako Mo odolnost vůči neoxidačním kyselinám a lokální korozi. Je rovněž výrazně zpevňujícím prvkem, avšak má vyšší atomovou hmotnost a je dražší, proto se, pokud to není vyloženě nutné volí raději Mo, příp. kombinace W a Mo.

Křemík je v niklu přítomný jen v malých množstvích buď jako zbytkový prvek z dezoxidačního procesu, anebo jako záměrný přídavek pro zlepšení odolnosti vůči vysokoteplotní oxidaci. U slitin s vyššími obsahy Fe, Co, Mo, W a dalších těžkovatelných prvků jsou obsahy přísně kontrolovány, neboť Si stabilizuje karbidy a škodlivé intermetalické fáze. Naopak Si jako hlavní legura zvyšuje odolnost vůči horké koncentrované H_2SO_4 , v tom případě jsou slitiny niklu s vyšším obsahem Si (9-11 hm.%) jen odlévány a nejsou dále mechanicky zpracovávány.

2.1.3 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti niklu závisí na jeho čistotě, případně na dalším legování. Komerčně čistý nikl (Nikl 200) dosahuje meze kluzu v tahu 148 MPa a pevnosti v tahu 462 MPa při tažnosti 47 %. Modul elasticity (Youngův modul) je blízký ocelím (204 GPa). Srovnání mechanických vlastností různých zpracování niklu a jeho slitin uvádí TAB.2.1. Výhodou pro aplikace niklu je nejen dobrá zpracovatelnost za tepla i studena, ale zejména to, že si nikl i jeho slitiny zachovávají pevnostní charakteristiky do poměrně vysokých teplot (400-550°C u běžných slitin, u některých superslitin až do přibližně 800°C).

2.1.4 Korozi vlastnosti

Niklové slitiny jsou používány v různých redukčních nebo oxidačních korozních prostředích, jak si uvedeme níže v popisu vybraných slitin. Podle charakteru těchto prostředí a specifických dějů, které v nich probíhají, se provádí pro různé typy niklových slitin následující korozi zkoušky:

1. Atmosférická koroze;
2. Koroze ve vodě: mořská proudící, stojatá, mírný proud, spolupůsobení mořských organismů, aj.;
3. Koroze v kyselinách: H_2SO_4 , HCl, HF, H_3PO_4 , HNO_3 a ve vybraných organických;
4. Koroze v zásadách: NH_4OH , KOH, NaOH;
5. Koroze v solích: halogenidy (zejm. chloridy), dusičnany, uhličitany, sírany, octany;



Něco málo o korozi

Připomeňme si, že pojem redukční nebo oxidační se vztahuje na povahu reakce na katodických místech během koroze. Vlivem redukčních roztoků (např. HCl) dochází k vývoji vodíku na katodické poloze, oxidační roztoky (HNO_3) vyvolávají katodické reakce s vyšším potenciálem.

Korozi zkoušky se provádí při různých teplotách a různých koncentracích roztoků nebo činidel v plynném prostředí. V závislosti na účincích prostředí na materiál se charakterizují různé typy koroze: plošná (obecná), bodová, štěrbinová, mezikrystalová (interkrystalická), korozi praskání pod napětím.

2.1.5 Oblasti a příklady použití niklu

Přestože byly u niklu v nedávné minulosti potvrzeny *toxické vlastnosti*, je v moderním průmyslu stále široce používán, bez něj si v současnosti nedokážeme představit výrobu následujících materiálů moderní civilizace (zdrojem údaje z roku 1998 je *Nickel Development Institut*, procentuální zastoupení se v současnosti tedy může poněkud lišit:

⇒ nerezavějící oceli	62,7%
⇒ legované oceli	9%
⇒ slitiny na bázi Ni	11,9%
⇒ slitiny na bázi Cu	1,4%
⇒ poniklování	9,7%
⇒ slévarenství	3,5%
⇒ ostatní	1,8%

Vzhledem k aplikacím výše uvedených materiálů můžeme nikl nalézt v následujících odvětvích:

● automobilový průmysl	11%
● materiály pro letecký a kosmický průmysl	2%
● konstrukční materiály (stavebnictví)	15%
● spotřební zboží	16%
● železnice	3%
● námořnictví	2%
● chemický průmysl	10%
● naftařský průmysl	
● elektronika	
● ...a další	

2.2 Rozdělení slitin niklu

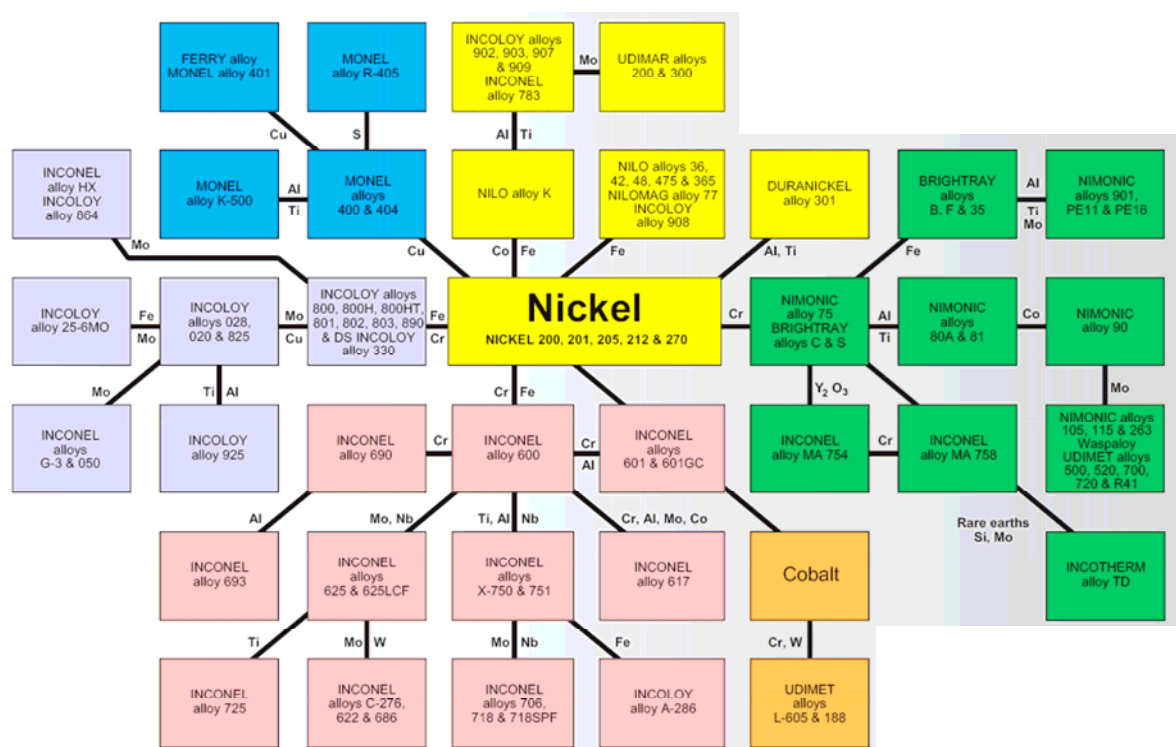
Slitiny niklu lze rozdělit na několik základních skupin, v některých zdrojích je skupina materiálů na bázi Ni-Mo ještě dále členěna podle přítomnosti ternárního prvku a jeho obsahu.

- 1) **technický nikl a nízkolegovaný nikl**
- 2) **Ni-Cu slitiny**
- 3) **Ni-Mo slitiny**
- 4) **Ni-Cr slitiny**
- 5) **slitiny se zvláštními vlastnostmi - magnetickými a jinými fyzikálními**
(Fe-Ni-Cr, Ni-Cr a Ni-Cr-Fe(-Mo) slitiny)
- 6) **niklové superslitiny**

V následujících odstavcích si uvedeme příklady, vlastnosti a použití k jednotlivým skupinám slitin niklu. Je třeba zdůraznit, že podstatnou charakteristikou u slitin v bodech 1-5 je, že se většinou jedná o slitiny s monofázovou strukturou, u nichž zpevnění je zajištěno tuhým roztokem příměsových atomů (tedy atomy jsou rozpuštěny v tuhém roztoku). Na rozdíl od 6. skupiny (superslitiny) se tepelné zpracování provádí za účelem rozpuštění nežádoucích sekundárních fází a je následováno kalením do vody. V některých případech (jako např. Duranikl 301 nebo Alloy K-500) se slitiny precipitačně vytvrzují.

V současnosti patří mezi hlavní světové výrobce Ni slitin společnosti **Haynes International** a **INCO Alloys International**, jejichž názvy se objevují i v názvech některých slitin, jak uvádí schématické rozdělení niklových slitin na Obr.2.1.

V TAB.2.1 jsou shrnuty mechanické vlastnosti vybraných slitin niklu z výše uvedených šesti skupin, které jsou v dalších kapitolách podrobněji rozebrány.



Obr.2.1 Rozdělení slitin niklu a jejich komerční názvy od světového výrobce INCO Alloys International

TAB.2.1 Vlastnosti vybraných slitin niklu při pokojové teplotě

Slitina	Mez kluzu (MPa)	Mez pevnosti (MPa)	Tažnost (%)	Modul elasticity (GPa)	Tvrdost
Nickel 200	148	462	47	204	109HB
Duranickel 301*	862	1170	25	207	30-40HRC
Ni-Cu					
Alloy-400	240	550	40	180	110-150HB
Alloy R-405	240	550	40	180	110-140HB
Alloy K-500*	790	1100	20	180	300HB
Ni-Cr-Fe-Mo					
Alloy 600	310	655	40	207	75HRB
Alloy-718*	1036	1240	12	211	36HRC
Alloy 800	295	600	44	193	138HB
Alloy 925*	815	1210	24	-	36,5HRC
Alloy B – odlévaná forma N-12MV	275	525	6		
Ni-Al-Cr superslitiny					
Inconel 718	1100	1375	25		
Haynes 230	390	860	47,7	211	
Nimonic 80A	780	1250	30		
Inconel 600	310	655	45		

*- precipitačně vytvrzená slitina

2.2.1 Technický nikl a nízkolegovaný nikl

Technický nikl je používán pod různými názvy, a to podle obsahu niklu a nečistot, případně malého obsahu příměsí:

93-99,9 hm.% Ni, 0,01- 0,25 hm.% Cu, 0,05-0,75 hm.% Fe, 0,003-5,25 hm.% Mn,
0,02-0,3 hm.% C, 0,005-1 hm.% Si, 0,008-0,015 hm.% S, a další (Mg, Ti, Al)

Příklady: A-nikl (nikl 200, nikl 205-elektronická forma), nikl 201, nikl 220, duranikl (s Al,Ti)

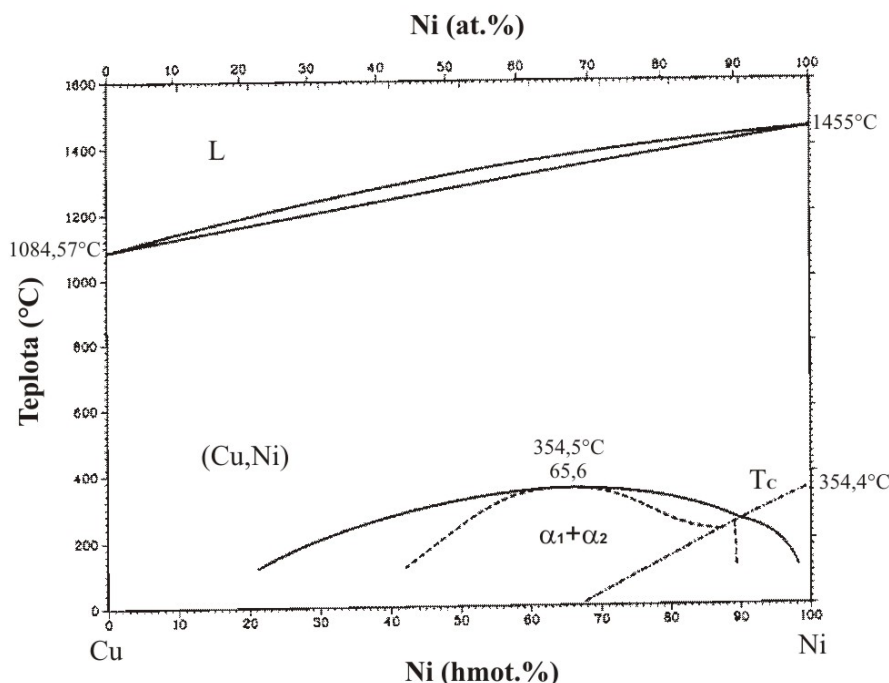
Vlastnosti: kombinace dobrých mechanických a elektrických vlastností s dobrou protikorozní a oxidační odolností

Použití

V závislosti na složení se nikl používá jako součásti zařízení v potravinářském průmyslu, přepravní kontejnery pro chemikálie, elektronické součástky (Ni 205 a 220), součásti v leteckém a raketovém průmyslu, pouzdra baterií, elektrody v doutnavkách, součásti pro vysoké teploty a prostředí se zvýšeným obsahem síry, lisovací součásti pro průtlačné lisování plastů, formy pro výrobu skleněných výrobků....

2.2.2 Ni-Cu slitiny

Slitiny niklu a mědi je možné rozdělit na dvě velké skupiny, a to podle převažujícího obsahu Ni nebo Cu, jak je patrné z níže uvedených podkapitol. Binární systém, který je uveden na Obr. 2.1, je charakteristický vzájemnou dokonalou rozpustností v tuhém stavu, což znamená, že nevznikají sekundární fáze a mikrostruktura je v celém rozsahu složení tvořena pouze jednou fází, tedy tuhým roztokem mědi v niklu nebo niklu v mědi. Tento typ mikrostruktury umožňuje dobrou tvařitelnost slitin za studena a přispívá k velké odolnosti vůči korozi. Od určité koncentrace Ni probíhá v systému spinodální rozpad tuhého roztoku, který jsme si blíže objasnili v kap.1.5.3 a výslednou mikrostrukturu uvedli na Obr.1.8.



Obr.2.1 Rovnovážný fázový diagram binárního systému Cu-Ni s dokonalou rozpustností v tuhém stavu a spinodální rozpadem při teplotách pod 345,5 °C. Čerchovaná čára T_c představuje Curieovu teplotu přechodu Ni z paramagnetického do feromagnetického stavu.

➤ **Převaha Ni (tzv. monely)**

Slitiny pod názvem **Monel** (registrovaná značka pod Special Metals Corporation) se používají již od počátku 20. století. První slitinu vyrobil již v r. 1901 R. C. Stanley a pojmenoval ji po tehdejšímu prezidentu firmy International Nickel Company (INCO) Ambrose Monellovi.

Vlastnosti: Monely, které obsahují 63-66 % Ni, do 34 % Cu + Fe, Mn, Si, Al, Ti jsou materiály s výbornými mechanickými vlastnostmi a chemickou odolností v náročném prostředí. Původně byly určeny pro mírně redukční prostředí, dnes se používají pro svou výbornou protikorozi odolnost vůči mořské vodě, kyselinám HF, H₂SO₄ a zásadám všude tam, kde již nedostačují vlastnosti nerezových ocelí, např. v dlouhodobém kontaktu se slanou vodou, ale i v chemickém průmyslu (viz TAB.2.4.)

Příklady: Monel alloy 400, Monel alloy R-405, Monel alloy K-500

Použití:

Monely se používají pro loďařský průmysl (lodní šrouby), zařízení pro výrobu chemikálií a uhlovodíků, plechy, trubky, ventily, čerpadla, hřídele, stěrky a škrabáky, armatury, výměníky tepla, nýty, šrouby...

➤ **Převaha Cu**

1) **konstantan** – 45 % Ni

Vlastnosti: vysoký elektrický odpor 0,49 μΩ·m, velmi nízký teplotní koeficient el. odporu při 20 °C 0,00001, nízký koeficient tepelné roztažnosti 0,000015/K

Použití: termočlánky

nikelin - 31 % Ni, 56 % Cu, 13 % Zn

Vlastnosti: vysoký elektrický odpor, velmi nízký teplotní koeficient el. odporu

Použití: odporové články

2) **niklové stříbro** – 55- 65 % Cu, 10-30 % Ni, zbytek Zn

Slitiny, které jsou známy i pod dalšími názvy: *argentan* či nejčastěji *alpaka*, se do Evropy dostaly z Číny v 18. století, ale mince se z nich začaly razit ve velkém až po 2. světové válce. Alpaka obsahuje 10-20 % Ni, 40-70 % Cu a 5-40 % Zn.

Vlastnosti: bílé zbarvení, dobrá tvařitelnost, střední pevnost, velmi dobrá korozivzdornost i vůči mořské vodě, vysoký obsah Ni brání odzinkování- nahrazuje mosazi v korozním prostředí slané vody, příznivé zbarvení (jako Ag).

Příklad složení: nejběžnější slitiny 65Cu-18Ni-17Zn a 55Cu-18Ni-27Zn

Použití:

Slitiny se používají na plátování, ventily, armatury, různé součásti běžného vybavení, dekorativní a architektonické prvky, mince.

3) **kupronikl** – 10 - 30 % Ni + do 1,5 % Fe, zbytek Cu

obsah Ni/Cu : 30/70 hm.% + Fe, Mn, Zn, Pb, Sn (S, C)

90/10 hm.% + Fe, Mn, Zn, Pb, Sn (S, C)

Dvě hlavní slitiny Cu-Ni určené pro tváření a pro provoz v mořské vodě obsahují 10 nebo 30 % Ni. Obě jsou legovány významným množstvím Fe a Mn, které jsou nutné pro zachování dobré korozní odolnosti. Jejich vývoj byl založen na pochopení vlivu těchto legur, zejména Fe, na vlastnosti slitiny. Výzkumné práce započaly ve 30. letech 20. století na požadavek britského námořnictva (British Navy) zlepšit materiál pro chladiče, protože dosud používaná mosaz 70-30 nedokázala dostatečně odolávat rychlosti proudu mořské vody.

Vlastnosti: Bylo zjištěno, že vlastnosti slitin Cu-Ni v poměru 70-30 se mění v závislosti na obsahu Fe a Mn, a tak se hledalo takové složení, které dává optimální odolnost vůči rychlostním vlivům, korozí vlivem nánosů a bodové korozi. Nakonec bylo připraveno typické složení 0,6 % Fe a 1,0 % Mn. U slitiny o složení s 10 % Ni je optimální obsah Fe vyšší a Mn nižší než v případě 70-30 slitiny, např. 1,5 % Fe a 0,8 % Mn.

Ze srovnání složení obou slitin Cu-Ni (TAB.2.2) označovaných podle mezinárodních norem vyplývá, že obsah prvků se nepatrně mění. Tyto změny mají v praxi malý vliv na celkovou funkčnost slitin. Železo je důležitý prvek u obou slitin, neboť zlepšuje odolnost vůči turbulentní korozi způsobené vlivy rychlosti proudu. Optimální obsah Fe vyplývá z jeho rozpustnosti v mědi v tuhém stavu. Dokud zůstává Fe v tuhém roztoku, lze při jeho rostoucím obsahu počítat se zlepšením korozní odolnosti slitiny. Limitní podmínky byly upraveny na základě experimentálních výsledků. Mangan je nezbytný prvek pro dezoxidaci při procesu tavení, ale jeho účinek na odolnost vůči korozi je zatím méně prozkoumán než v případě Fe. Při nižších obsazích Fe zlepšuje vyšší obsah Mn odolnost vůči turbulentní korozi.

TAB.2.2 Srovnání obsahů prvků různých Cu-Ni slitin (Maximální hodnoty s výjimkou, kde je rozmezí uvedeno).

Prvky/ Slitiny	Cu	Ni	Fe	Mn	Sn	C	Pb	P	S	Zn	Další nečistoty	Celkem nečistoty
Slitina 90-10 Cu-Ni												
ISO CuNi10Fe1Mn	Zb.	9,0- 11,0	1,2- 2,0	0,5- 1,0	0,02	0,05	0,03	-	0,05	0,5	0,1	-
BS CN 102	Zb.	10,0- 11,0	1,0- 2,0	0,5- 1,0	-	0,05	0,01	-	0,05	0,5	-	0,3
ASTM C70600	Zb.	9,0- 11,0	1,0- 1,8	- 1,0	-	0,05	0,03	0,02	0,02	0,5	-	-
DIN CuNi10Fe2.0872	Zb.	9,0- 11,0	1,0- 1,8	0,5- 1,0	-	0,05	0,03	-	0,05	0,5	0,1	-
Slitina 70-30 Cu-Ni												
ISO CuNi30Mn1Fe	Zb.	29,0- 32,0	0,4- 1,0	0,5- 1,5	- 0,02	0,06	0,03	-	0,06	0,5	0,1	-
BS CN 107	Zb.	30,0- 32,0	0,4- 1,0	0,5- 1,5	-	0,06	0,01	-	0,08	-	-	0,3
ASTM C71500	Zb.	29,0- 33,0	0,4- 1,0	- 1,0	-	0,05	0,02	0,02	0,02	0,5	-	-
DIN CuNi30Fe2.0882	Zb.	30,0- 32,0	0,4- 1,0	0,5- 1,0	-	0,06	0,03	-	0,05	0,5	0,1	-

TAB.2.3 Fyzikální a mechanické vlastnosti slitin Cu-Ni 90-10 a 70-30

Slitina	90 - 10	70 - 30
Fyzikální vlastnosti		
Měrná hmotnost (g/cm ³)	8,9	8,95
Specifické teplo (J/kg.K)	377	377
Interval tavení (°C)	1100-1145	1170-1240
Tepelná vodivost (W/m.K)	50	29
Koeficient lineární roztažnosti -180 do 10 °C 10 ⁻⁶ /K	13	12
10 do 300 °C 10 ⁻⁶ /K	17	16
Elektrický odpor (μΩ.cm)	19	34
Koeficient elektrického odporu (10 ⁻⁶)	70	50
Modul pružnosti (GPa) ve stavu žíhaném	135	152
ve stavu po tváření za studena	127	143
Modul tuhosti (GPa) ve stavu žíhaném	50	56
ve stavu po tváření za studena	47	53
Mechanické vlastnosti		
Mez kluzu (MPa)	140	170
Mez pevnosti v tahu (MPa)	320	420
Tažnost (%)	40	42

Ve slitinách musí být rovněž kontrolován obsah nečistot, neboť prvky jako např. Pb, S, C a P, mohou ovlivnit tažnost za tepla, svařitelnost a zpracovatelnost za tepla, i když mají minimální vliv na odolnost vůči korozi. Světoznámí dodavatelé si tohoto účinku jsou vědomi a snaží se vyrábět materiál se sníženým obsahem nečistot v soulase s normami. Slitiny se zpracovávají tvářením za tepla i za studena.

Slitiny vykazují příznivou odolnost vůči únavě, vysokou tepelnou vodivost, dobrou pevnost a plasticitu, odolnost vůči korozi a napadání mořskými organismy v mořské vodě (řasy, korýši) a s ní souvisejících prostředích, což je předurčuje zejména pro dlouhodobou exploataci v námořním průmyslu.

V TAB.2.3 jsou uvedeny typické fyzikální a mechanické vlastnosti v žíhaném stavu pro obě slitiny Cu-Ni. Oba typy slitin mají dobrou mechanickou pevnost a houževnatost, i když slitina s vyšším obsahem Ni vykazuje větší vlastní pevnost. Obě slitiny jsou monofázové tuhé roztoky a nemohou být zpevněny tepelným zpracováním. Pevnost však může být zvýšena deformačním zpevněním. Zatímco potrubí ze slitiny 90-10 Cu-Ni může mít konvenční mez kluzu 100-160 MPa v žíhaném stavu, v taženém stavu může dosahovat 345-485 MPa.

Z hlediska použití pro výměníky tepla a chladiče je důležitá tepelná vodivost a dilatace. Vodivost je u obou slitin dobrá, přičemž vyšších hodnot dosahuje slitina 90-10. Tím lze částečně vysvětlit vyšší popularitu této slitiny pro výměníky tepla a chladiče, kde není nejdůležitějším faktorem vyšší pevnost.

Slitina 70-30 je v podstatě nemagnetická a její magnetická permeabilita se blíží jedné. Slitina 90-10 s vyšším obsahem železa je rovněž nemagnetická, je-li u Fe během přípravy zachováno rozpuštění v tuhém roztoku. Pro zajištění nízké permeability slitiny 90-10 používané pro trubky na minolovkách, je precipitace sekundární fáze s obsahem Fe dostatečně potlačena pomocí ochlazování na vzduchu po konečném žíhání.

Příklady: Alloy 450, CuNi10Fe, CuNi10Fe1Mn

Použití:

Slitiny jsou používány na chladiče, kondenzátory, kondenzátorové plechy, destilační trubky, výparníky a tepelné výměníky, potrubí na mořskou vodu v obchodním i námořním loďstvu. Zatímco slitina 90-10 je častěji používána pro hladinové lodě, slitina 70-30 nachází uplatnění v ponorkách, neboť její vyšší pevnost umožňuje vydržet vyšší okolní tlaky. Tyto slitiny jsou rovněž používány pro chladiče v elektrárnách a pobřežní potrubí na vrtných plošinách (nafta/plyn), pro desalinační průmysl a pro plátování a opláštění námořních konstrukcí a zařízení.

2.2.3 Ni-Mo slitiny

Slitiny jsou určeny pro silně redukční prostředí. Jejich korozní vlastnosti jsou uvedeny ve srovnání se dvěma dalšími slitinami v TAB.2.4.

TAB.2.4 Srovnání korozní odolnosti tří Ni slitin (B-3, B-2, Monel 400) a nerezavějící oceli (316L)

kyselina	slitina	Průměrná rychlost koroze (mm/rok)			
		B-3	B-2	316L	Monel 400
50% kyselina octová		0,005	0,010	0,005	-
40% kyselina mravenčí		0,013	0,018	41,01	0,053
50-55% kyselina fosforečná		0,076	0,152	0,457	0,114
50% kyselina sírová		0,043	0,030	nad 500	4,699
20% kyselina chlorovodíková		0,305	0,381	nad 500	40,310

Složení: **68,5 hm.% Ni- 28,5 hm.% Mo, + Fe, Cr, Co, W, Si**

Vlastnosti: odolávají koroznímu praskání, bodové korozi i v prostředí HCl za zvýšených teplot a vysokých koncentrací

Příklad: Hastelloy B, Hastelloy B-2, Hastelloy B-3, (nebo také Alloy B)

Použití: v prostředích kyseliny HCl (uvolňování vodíku na katodách)

2.2.4 Ni-Cr- (+ Si, Mo, Fe) slitiny

Slitiny určeny pro silně oxidační prostředí.

Složení: **65 hm.% Ni-20 hm.% Cr-5 hm.% Si + Mo, Fe, Cu;**
78,1 hm.% Ni -7,9 hm.% Cr-4,2 hm.% Si + B, Cu, Mo, Nb

Vlastnosti: odolávají vysokým korozním potenciálům, koroznímu praskání pod napětím

Příklad: Hastelloy D-205, Colmonoy 98

Použití: v prostředích NaOH, slaná voda a H₂SO₄

2.2.5 Slitiny s elektromagnetickými vlastnostmi

Slitiny na bázi Fe-Ni-Cr, Ni-Cr a Ni-Cr-Fe jsou určeny pro mnohostranné použití. Lze je podle jejich specifických vlastností dále rozdělit následovně:

Magneticky měkké materiály

Složení: **35 - 79 hm.% Ni, do 21 hm.% Fe, + příp. Mo, Cr**

Vlastnosti: magneticky měkké materiály, počáteční permeabilita vysoká, malá koercitivní síla, nízké ztráty vířivými proudy, magn. charakteristiky náchylné na rychlost ochlazování (přídavek Cr, Mo tuto citlivost snižují)
 tvařitelné za tepla i za studena (zlepšení tvařitelnosti se dosahuje malou přísadou manganu).

Magnetické vlastnosti v slabých magnetických polích závisejí na chemickém složení, tepelném a mechanickém zpracování, obsahu příměsí, pečlivém dodržení postupu tavení (ve vakuu) a žíhání (ve vodíku). Největší maximální počáteční permeability lze dosáhnout při rychlosti chladnutí asi 20°C/s. Zvýší-li se rychlost ochlazování přibližně čtyřikrát, dosáhne se maximální permeability. Tepelné zpracování se provádí až po ukončeném mechanickém zpracování. Magnetizační křivka je velmi strmá, což odráží fakt, že slitina permalloy je nasycená při poměrně slabých magnetických polích.

Příklad: 50 permalloy, 36 permalloy, Magnetic compensating alloy, Superpermalloy, aj.

- Permalloy A – 78,5% Ni a 21,5% Fe, choulostivá na tepelné zpracování
- Permalloy C – 18,5% Ni, 18% Fe, 3% Mo, 0,5% Mn, náhrada Permalloy A, magneticky nejměkčím materiálem. Používá se ho ve sdělovací technice na malé transformátorky, tlumivky, relé, magnetická stínění, magnetické sondy.
- Hypernik, Conpernik, Invariant – asi 50% Ni, menší citlivost při tepelném zpracování, větší měrný odpor, Tyto slitiny mají menší $\mu_{poč} = \mu_{max}$, ale větší konstantnost permeability v rozsahu slabých magnetických polí. Dosahují však vyšších hodnot sycení, což umožňuje menší průřezy transformátorových jader.
- Mumetal – 76% Ni, 17% Fe, 5% Cu, 1% Mn, má větší elektrický odpor než Permalloy a je méně citlivý na mechanické a tepelné zpracování.
- Megaperm – 65%Ni, 10% Mn, zbytek Fe
- Supermalloy – 79% Ni, 5%Mo, 0,5% Mn, zbytek Fe, má $\mu_{max}=180000$

Použití: jádra magnetických hlav, tachometry, magnetické sensory, disketové jednotky, videorekordéry, videokamery,...

Slitiny s řízenou dilatací

Složení: **30-36 hm.% Ni, 53-64 hm.% Fe, příp. 17 %Cr**

Vlastnosti: koeficient roztažnosti - téměř jako sklo nebo porcelán, koeficient řízený v rozmezí určitých teplot

Příklady: Kovar, Invar, 42 alloy, 52 alloy, a další
 Použití: magnetrony, sluneční kolektory, TV elektronové dělo, Guarts oscilátor, bimetaly, obrazovky...

Slitiny s vysokou rezistivitou

Složení: **80-90 hm.% Ni, 10-19 hm.% Cr, + Fe, Mn, Si**
 Vlastnosti: vysoký měrný elektrický odpor při vysokých teplotách
 Příklady: Nichrome V, Chromel
 Použití: topné články

2.2.6 Niklové superslitiny

Složení: **50-70 hm.% Ni, 15-20 hm.% Cr, + Ti, Al, Mo, Co, Nb, Zr, V.....**
 Vlastnosti: zachovávají dobré mechanické vlastnosti (pevnost) a odolnost vůči oxidaci až do vysokých teplot, dobrá korozní odolnost, odolnost vůči creepu (zpevnění sekundární fázi)
 Příklady: Inconel 718, Inconel 600, Inconel X-750, Inconel 625
 Haynes 230, Haynes 625, Hastelloy S, Hastelloy X, Waspaloy
 Nimonic 75, Nimonic 90

Použití:

- součásti automobilových motorů,
- v jaderné energetice (reaktory, čerpadla, ..),
- nádoby pro chemický průmysl,
- tlakové nádoby,
- ochranná pouzdra termočlánků,
- letectví, reaktivní motory, spalovací systémy,
- námořní konstrukce,
- součásti pecních systémů, ...

Niklové superslitiny představují významný materiál pro většinu současných vysokoteplotních aplikací, proto si v následující kapitole základní charakteristiky a vlastnosti těchto slitin rozebereme detailněji.



Shrnutí pojmů

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy: korozní prostředí, slitiny s magnetickými vlastnostmi, superslitiny, kupronikl, niklové stříbro, konstantan, monely.

Zopakujte si spinodální rozpad z kapitoly 1.5.3.



Otázky

1. Jaké je základní rozdělení niklových slitin?
2. Uveďte charakteristické rozdíly mezi kupronikly a monely?
3. Jaké vlastnosti vykazují slitiny Kovar a Invar?
4. Které slitiny byste použili pro silně redukční prostředí?
5. Které vlastnosti předurčují slitiny typu Nichrome pro použití jako topné články?

6. Mezi které typy slitin patří materiály pod názvem Nimonic?
7. Objasněte pojem superslitiny, čím se liší od ostatních slitin niklu?
8. K jaké fázové transformaci dochází v systému Cu-Ni?
9. K jakému účelu se tato přeměna využívá?
10. Co se děje s elektrickou vodivostí mědi s rostoucím obsahem Ni?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu:

- [1] *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys* Edited by J.R. Davis, ASM International, 2000, s. 362-370. ISBN: 0-87170-685-7
- [2] *Metal Handbook*. DESK Edition, ASM International, 1998, s.609-615, ISBN0-87170-654-7
- [3] Russell A.M., Lee K.L.: *Structure-Property Relations in Nonferrous Metals*. John Wiley & Sons, Inc., 2006, 499.s ISBN-13 978-0-471-64952-6
- [4] Dobrzanski, L.A.: *Podstawy nauki o materialach i metaloznawstwo*. WNT, Warszawa, 2002, 1500 s. ISBN 83-204-2793-2.
- [5] ASM Handbook, Volume 9, *Metallography and Microstructure*, 9th edition 2000, ASM International, 775 s. ISBN 0-87170-007-7
- [6] Cardarelli F.: *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*. 2nd Edition 2008 Springer-Verlag London Limited ISBN 978-1-84628-668-1
- [7] Smallman, R. E., Bishop, R. J.: *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering. Science, process, applications*. 6th Edition. Reed Educational and Professional Publishing Ltd., 1995, 1999, 438 s. ISBN 0 7506 4564 4
- [8] Smallman, R. E., Ngan, A. H.W.: *Physical Metallurgy and Advanced Materials*. 7th edition. 2007. Published by Elsevier Ltd., 660 s. ISBN: 978 0 7506 6906 1
- [9] Cahn, R.W., Haasen, P.: *Physical metallurgy*. 4th. revised and enhanced edition. Vol. I, II, III. 1996, Published by Elsevier Science B.V., 2740 s. ISBN 0 444 89875
- [10] <http://www.webelements.com/>
- [11] <http://www.matweb.com/>

3. SUPERSLITINY



Čas ke studiu: 5 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat základní charakteristiky superslitin
- specifikovat strukturní složení superslitin
- vyvodit účinky legování na mechanické vlastnosti
- uvést základní rozdíly mezi superslitinami na bázi Co, Fe-Ni a Ni
- diskutovat mechanismy zpevnění superslitin na bázi Co, Fe-Ni a Ni
- určit škodlivé fáze v mikrostruktuře superslitin niklu
- rozčlenit aplikace superslitin na bázi Co, Fe-Ni a Ni



Výklad

3.1 Základní rozdělení

3.1.1 Obecná charakteristika a základní rozdělení superslitin

Superslitiny jsou slitiny na bázi niklu, železa-niklu nebo kobaltu pro použití při teplotách nad 540°C. První generace superslitin byla koncipována pro teploty do 700°C, superslitiny čtvrté generace se připravují a používají jako monokrystalický materiál a jsou legovány zvláštními prvky, např. rutheniem, a mohou být používány až do teplot 1100°C.

Podle hlavního prvku můžeme superslitiny rozdělit na následující skupiny

1. na bázi Fe-Ni (hustota $7,9-8,3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$)
2. na bázi Co (hustota $8,3-9,4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$)
3. na bázi Ni (hustota $7,8-8,9 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$)
4. na bázi Ni a Al s obsahem Ir a Rh (hustota $8,5-12,4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$) (čtvrtá generace)

3.1.2 Vývoj superslitin

Na tomto místě si přiblížíme historický vývoj superslitin, který započal už během 30. a 40. let.



Něco málo z historie vývoje superslitin

Mezi první tzv. superslitiny patřily do počátku 40. let slitiny na bázi Fe, které byly tvářeny za studena. Metoda přesného lití umožnila připravit slitiny na bázi kobaltu s vyššími operačními teplotami. Pomocí vakuového tavení mohlo být od 50. let řízeno přesněji chemické složení superslitin a snížena kontaminace, tato technologie byla využita rovněž při směrové krystalizaci a přípravě monokrystalů. V současnosti jsou v plynových turbinách využívány superslitiny jak v polykrystalické, tak monokrystalické formě (od přelomu 70. a 80. let).

Disky vysokotlakých turbín bývají z polykrystalického materiálu připraveného práškovou metalurgií nebo odléváním. Turbiny lopatek mohou mít jak polykrystalickou směrově krystalizovanou, tak monokrystalickou mikrostrukturu. Polykrystalické lopatky se sloupcovou usměrněnou strukturou se připravují litím do keramických forem, kdy zrna během směrové krystalizace rostou rovnoběžně s hlavní osou napětí. Pokud se použije modifikovaná metoda směrové krystalizace, mohou být připraveny superslitiny s monokrystalickou strukturou, tedy v materiálu se nevyskytují žádné hranice zrn.

Mechanické zpevnění u většiny slitin závisí na hranicích zrn, které se však při vyšších teplotách účastní creepu a jejich účinek na zpevnění musí být tedy nahrazen jiným mechanismem. U většiny těchto superslitin je struktura tvořena oblastmi s precipitáty uspořádané intermetalické fáze v neuspořádané matici, jak se dozvíte dále.

3.1.3 Základní charakteristiky superslitin

Hustota slitin je ovlivněna příměšovými prvky (TAB.3.1): Al, Ti, Cr, které ji snižují nebo W, Re, Ta, které ji naopak zvyšují. Korozní vlastnosti jsou ovlivněny jak příměšovými prvky, tak i charakterem pracovního prostředí.

TAB.3.1 Obsahy základních prvků v superslitinách

na bázi Fe-Ni										
Prvek	Ni	Fe	Ti	Al	Mo	Co	Cr	Nb	W	C
hm. %	9-44	29-67	0-3	0,3-1	0-3	0-20	0-25	0-5	0-2,5	<0,35
na bázi Co										
Prvek	Co	Ni	Ti	Al	Mo	Fe	Cr	Nb	W	C
hm. %	do 62	0-35	0-3	0-0,2	0-10	0-21	19-30	0-4	0-15	0-1
na bázi Ni										
Prvek	Ni	Ti	Al	Mo	Co	Cr	Nb	W	C	
hm. %	37-79,5	0-5	0-6	0-28	0-20	5-22	0-5,1	0-15	<0,30	

+ další prvky např. Zr, La, Mn, Si, Cu, B, Ce, Mg, V, Ta, Hf

Modul pružnosti dosahuje u polykrystalických slitin hodnoty 172-241 GPa, po směrové krystalizaci od 124 do 310 GPa. Elektrická, tepelná vodivost i tepelná roztažnost závisí na přechodových kovech a na přítomnosti vysokotavitelných kovů, je spíše nižší ve srovnání s ostatními kovovými soustavami.

Horní mez pro teplotu použití slitin je dána teplotou rozpouštění zpevňující fáze a počátkem tavení matrice (TAB.3.2 a 3.3). Na rozdíl od relativně dobré tvařitelnosti u superslitin na bázi Fe-Ni a Ni jsou kobaltové superslitiny hůře tvařitelné.

TAB.3.2 Kritické teploty tavení a precipitace pro vybrané superslitiny na bázi Ni

Slitina	Teplota tavení (°C)	Teplota precipitace (°C)
Alloy X	1260	760
Alloy 718	1260	845
Waspaloy	1230	980
Alloy 901	1200	980
Alloy X-750	1290	955
M-252	1200	1010
Alloy R-235	1260	1040
René 41	1230	1065
U500	1230	1095
U700	1230	1120
Astroloy	1230	1120

TAB.3.3 Strukturní fáze, jejichž přítomnost je ve slitině řízena, a rozsahy operačních teplot u vybraných superslitin

Slitina	Řízená strukturní fáze	Rozmezí operačních teplot (°C)
Slitiny na bázi Ni		
Waspaloy	γ' -Ni ₃ (Al,Ti)	955-1025
Astroloy	γ' -Ni ₃ (Al,Ti)	1010-1120
IN-100	γ' -Ni ₃ (Al,Ti)	1040-1175
René 95	γ' -Ni ₃ (Al,Ti)	1025-1135
Slitiny na bázi Fe-Ni		
Alloy 901	η -Ni ₃ Ti	940-995
Alloy 718	δ -Ni ₃ Nb	915-995
Pyromet CTX-1	η -Ni ₃ Ti, δ -Ni ₃ Nb nebo obě	855-915

3.1.4 Fázová struktura superslitin

Složení mikrostruktury superslitin závisí na legujících prvcích, které ovlivňují pevnost matrice, charakter precipitátů, vylučování karbidických částic, odolnost vůči oxidaci nebo vodíku, atd. Přehledně jsou účinky jednotlivých příměsí uvedeny v TAB.3.4. Struktura je tvořena austenitickou maticí γ s kubickou plošně centrovanou mřížkou (KPC) a dalšími sekundárními fázemi:

- ❖ γ' - struktura KPC - $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$
- ❖ γ'' -struktura D0_{22} (tetragonální prostorově centrovaná) – Ni_3Nb
- ❖ η - struktura D0_{24} (hexagonální uspořádaná) – Ni_3Ti
- ❖ δ - struktura ortorombická – Ni_3Nb
- ❖ karbidy (MC , M_{23}C_6 , M_6C a M_7C_3)

TAB.3.4 Vliv legujících příměsí na charakter mikrostruktury

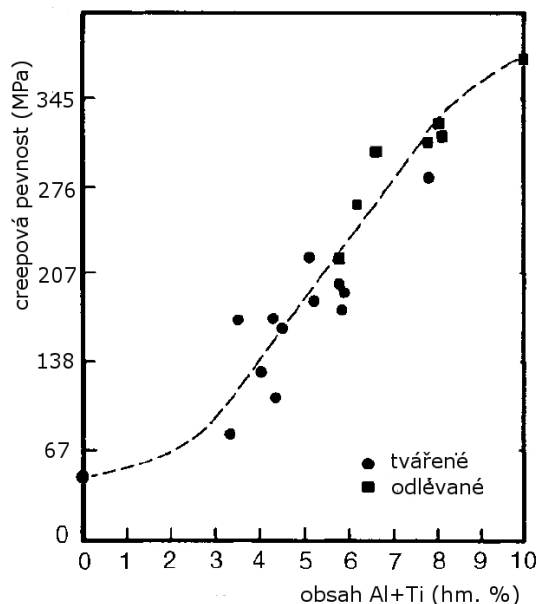
	Na bázi Fe-Ni	Na bázi Co	Na bázi Ni
Účinek	Prvek		
Zpevnění tuhého roztoku	Cr, Mo	Nb, Cr, Mo, Ni, W, Ta	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re
Stabilizace KPC matrice	C,W,Ni	Ni	...
Tvorba karbidů			
MC	Ti	Ti	W, Ta, Ti, Mo, Nb, Hf
M_7C_3	...	Cr	Cr
M_{23}C_6	Cr	Cr	Cr, Mo, W
M_6C	Mo	Mo, W	Mo, W, Nb
Karbonitridy M(CN)	C, N	C, N	C, N
Usnadňují celkovou precipitaci karbidů	P	...	...
Podporují vznik γ' -$\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$	Al, Ni, Ti	...	Al, Ti
Zpomalují tvorbu η -Ni_3Ti	Al, Zr		
Zvyšuje teplotu rozpustnosti γ'	...	...	Co
Precipitační vytvrzení	Al, Ti, Nb	Al,Mo, Ti, W, Ta	Al, Ti, Nb
Odolnost proti oxidaci	Cr	Al, Cr	Al, Cr, Y, La, Ce
Zlepšují odolnost proti vysokoteplotní korozi	La, Y	La, Y, Th	La, Th
Odolnost proti nasíření	Cr	Cr	Cr, Co, Si
Zlepšují creepové vlastnosti	B	...	B, Ta
Zvyšují napětí do lomu	B	B, Zr	B
Zjemňují zrna	...		B, C, Zr, Hf
Usnadňují zpracování	...	Ni_3Ti	...

Odolnost proti creepu závisí na snížení rychlosti pohybu dislokací uvnitř krystalové mřížky. V superslitinách na bázi Ni účinkuje jako koherentní překážka pro pohyb dislokací fáze γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$, která umožňuje precipitační zpevnění. V TAB.3.4 jsou uvedeny legující prvky a jejich účinky na strukturu superslitin. Vliv obsahu (Al+Ti) na odolnost proti creepu znázorňuje Obr. 3.1, z něhož můžeme sledovat příznivé účinky rostoucího obsahu těchto dvou prvků na creepovou pevnost jak u litých, tak u tvářených superslitin na bázi niklu.

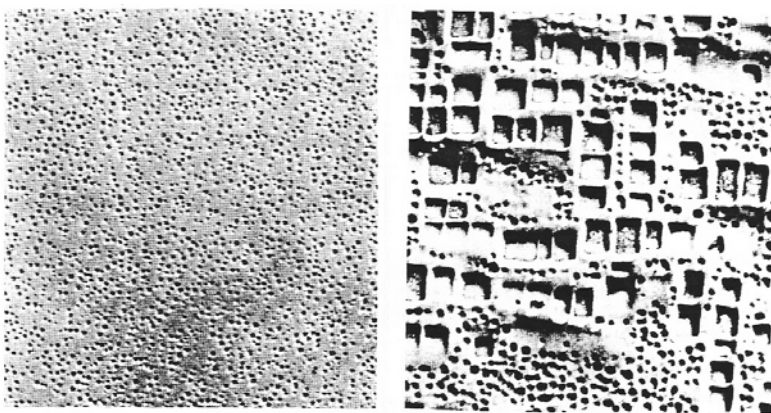
Zpevnění superslitin na bázi Fe-Ni a Ni je zajištěno pomocí legujících prvků (Cr, Co, Mo, W, Ta, Al, Ti, Zr, Nb, Re, C, B nebo Hf), které zpevňují tuhý roztok rozpuštěnými atomy, precipitací fází γ' a γ'' nebo vyvolávají vznik karbidů. Karbidy mohou přispět omezeně ke zpevnění buď přímo (precipitační zpevnění), nebo nepřímo (stabilizují hranice zrn proti nadměrnému smyku u tvářených slitin). Precipitace fází γ' a γ'' může být řízena tepelným zpracováním. Většina superslitin je zpracována dvoustupňovým tepelným zpracováním, vlivem kterého se částice γ' vylučují jako primární kvádrové a sekundární jemné kulové (Obr.3.2). Fáze η a δ jsou důležité při řízení struktury

tvářených superslitin během jejich výroby. Ke zpevnění mohou rovněž přispívat legující prvky: B, Zr a Hf. Pokud obsahuje slitina větší množství B, mohou se vylučovat boridy.

U superslitin na bázi Co zajišťují zpevnění rozpuštěné prvky v tuhém roztoku a karbidy, precipitáty γ' se ve slitinách nevyskytují a pokud ano, rozpouštějí se při teplotách 815-1050°C.



Obr.3.1 Vliv obsahu Al+Ti na creepovou pevnost tvářitelných a odlévaných Ni superslitin po 100 h při 870°C.



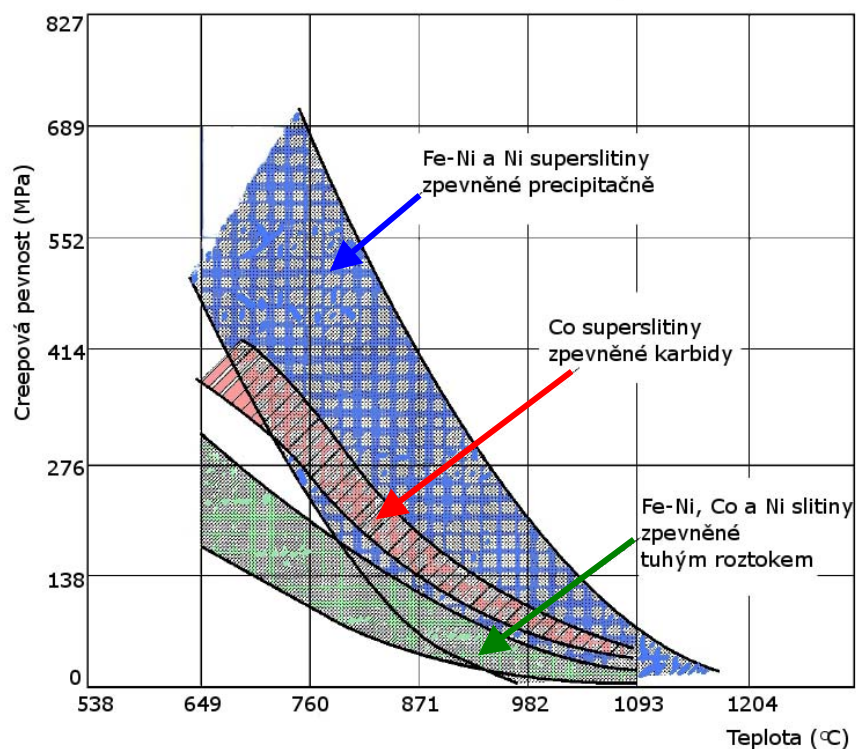
Obr.3.2 Tvařitelné Ni superslitiny s a) kulovou morfologií u slitin s nízkým obsahem fáze γ' a b) bimodální morfologií s vyšším obsahem fáze γ' ve tvaru kvádrovém i kulovém.

3.1.5 Mechanické vlastnosti superslitin

Mechanické vlastnosti v závislosti na teplotě jsou přehledně pro jednotlivé typy superslitin uvedeny v TAB.3.5, ze které jsou jasně patrné vysoké hodnoty meze kluzu i při 760°C např. u slitiny René 95, Astroloy nebo Udimet 720. Niklové superslitiny jsou používány při teplotách 760 až 890°C, zatímco Fe-Ni superslitiny jsou určeny pro nižší teploty 650-815°C (v závislosti na obsahu Ni) a dosahují nižších pevnostních charakteristik jak při nižších, tak při vyšších teplotách. Slitiny na bázi kobaltu mají při středních a nižších teplotách nižší hodnoty než Ni superslitiny, protože neobsahují fázi γ' . Tyto slitiny nalézají aplikace jako vysokoteplotní nízkotlaké součásti s dlouhou životností, jako jsou např. lopatky průmyslových turbin. Srovnání creepové pevnosti pro všechny tři typy superslitin s různým typem zpevnění naleznete na Obr.3.3.

TAB.3.5 Mechanické vlastnosti v závislosti na teplotě u vybraných superslitin na bázi Fe, Ni a Co

Slitina	Mez pevnosti (MPa) při teplotě			Mez kluzu (MPa) při teplotě			Prodloužení v tahu (%) při teplotě		
	21°C	540°C	760°C	21°C	540°C	760°C	21°C	540°C	760°C
Na bázi Ni									
Astroloy	1415	1240	1160	1050	965	910	16	16	21
Inconel 587©	1187	1035	830	705	620	605	28	22	20
Inconel 600	660	560	260	285	220	180	45	41	70
Inconel 718	1435	1275	950	1185	1065	740	21	18	25
Nimonic 75	745	675	310	285	200	160	40	40	67
Nimonic942©	1405	1300	900	1060	970	860	37	26	42
René 95	1620	1550	1170	1310	1255	1100	15	12	15
Udimet 720	1570	...	1455	1195	...	1050	13	...	9
Na bázi Fe-Ni									
A-286	1005	905	440	725	605	430	25	19	19
Alloy 901	1205	1030	725	895	780	635	14	14	19
Incoloy 801 ©	785	660	325	385	310	290	30	28	55
Incoloy 909	1310	1160	615	1020	945	540	16	14	34
Na bázi Co									
Haynes 188	960	740	635	485	305	290	56	70	43
MP159	2025	...	...	1620	...	...	10	...	...

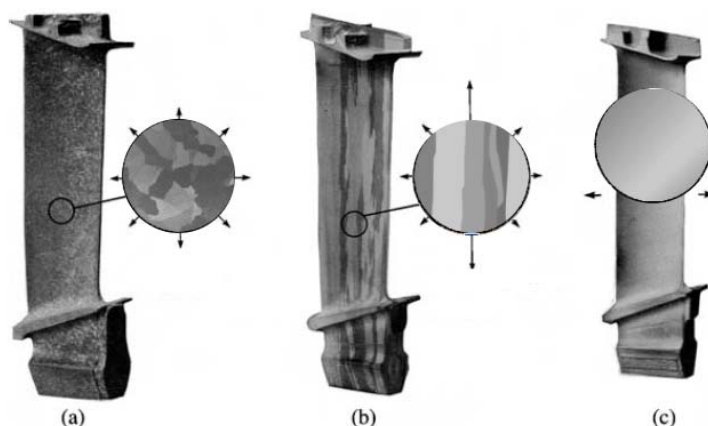


Obr.3.3 Srovnání creepové pevnosti pro superslitiny na bázi Ni, Fe-Ni a Co v závislosti na mechanismu zpevnění.

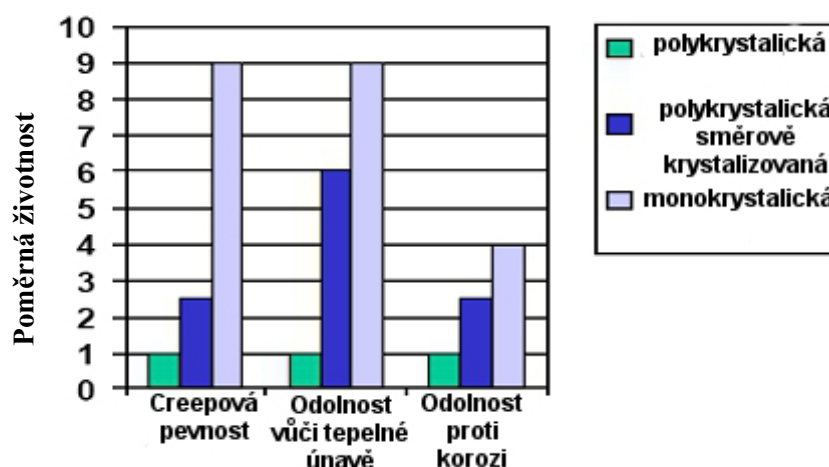
3.1.6 Zpracování superslitin

Superslitiny jsou obvykle zpracovány tak, že optimalizací se zajišťují určité přednostní vlastnosti oproti jiným. Z obecného hlediska jsou superslitiny buďto pouze odlévány nebo při vhodném složení dále tvářeny kováním, válcováním nebo lisováním. Jejich vlastnosti je dále možné optimalizovat, takže při stejném chemickém složení mohou být litém nebo tvářené slitiny zpracovány různým tepelným nebo tepelně mechanickým zpracováním. Pro vybraná složení může být superslitina připravena rovněž v monokrystalické formě (TAB.3.6). Můžeme se tak setkat s tím, že pro stejný tvarový produkt bylo pro dané nominální složení docíleno prostřednictvím optimalizovaného tepelného zpracování, tedy v závislosti na mikrostruktuře (Obr.3.4) a technologii přípravy, výrazně rozdílných vlastností, zejména pokud se týká např. meze kluzu a odolnosti vůči creepu (Obr.3.5).

Odlévané superslitiny mají hrubozrnnější mikrostrukturu, segregaci legujících prvků a vyšší odolnost vůči creepu a lomovému porušení, mohou být dále pouze svařovány nebo pájeny natvrdo. Tvářené superslitiny jsou obecně homogennější s jemnozrnnější strukturou a lepšími tahovými a únavovými vlastnostmi. Monokrystalické slitiny jsou schopny pracovat 100h při tlaku 140 MPa při teplotě o 50°C vyšší než běžné polykrystalické formy. Charakteristické rozdíly mezi mikrostrukturou polykrystalickou, kolumnární usměrněnou nebo monokrystalickou jsou uvedeny na Obr.3.4.



Obr.3.4 Srovnání tří typů mikrostruktury: a) polykrystalická, b) kolumnární usměrněná a c) monokrystalická.



Obr.3.5 Srovnání creepové pevnosti, odolnosti proti tepelné únavě a odolnosti proti korozi pro tři typy struktur superslitin: polykrystalickou, krystalickou sloupcovou a monokrystalickou.

TAB.3.6 Složení Ni superslitin, které jsou připravovány směrovou krystalizací nebo v monokrystalické formě

Slitina	Složení (hm.%)											
	Cr	Co	W	Mo	Ta	Nb	Ti	Al	Hf	B	Zr	C
Slitiny s kolumnárními krystaly												
MAR-M200+Hf	9	10	12			1	2	5	2	0,015	0,08	0,14
MAR-M246+Hf	9	10	10	2,5	1,5							0,15
MAR-M247	8,4	10	10	0,6	3							0,15
Rene 80H	14	9,5	4	4								0,08
Slitiny monokrystalické												
PWA 1480	10	5	4		12		1,5	5				
PWA 1484 (3% Re)	5	10	6	2	8,7			5,6	0,1			
CSMX-2	8	5	8	0,6	6		1	5,5				
CSMX-3	8	5	8	0,6	6		1	5,5	0,15			
SRR99	8,5	5	9,5		2,8		2,2	5,5				

3.1.7 Použití superslitin

Vzhledem k výše uvedeným vlastnostem jsou superslitiny určeny pro aplikace při vysokých teplotách v různých agresivních prostředích, jako např. součásti leteckých motorů, reaktivní motory, spalovací systémy, turbíny v energetice, námořní konstrukce, součásti pecních systémů, reaktory a čerpadla v jaderné energetice, nádoby pro chemický průmysl, tlakové nádoby, ochranná pouzdra termočlánků, atd.

Jednou z dnes již běžných aplikací jsou výfukové turbíny turbodmychadel ve spalovacích motorech automobilů (viz [video 1 - superslitiny](#)).

3.2 Superslitiny na bázi Ni-Fe

V těchto superslitinách je část dražšího niklu nahrazena levnějším železem, takže je možné je používat pouze při nižších teplotách (650-815°C). Jako vysokoteplotní materiál se svými vlastnostmi pohybují mezi martenzitickými oceli a superslitinami na bázi Ni nebo Co. Složení a vybrané vlastnosti superslitin na bázi Fe-Ni jsme si uvedli již dříve v TAB.3.1, 3.3 až 3.5.

Jejich mikrostruktura je tvořena maticí γ a precipitáty γ' . Vzhledem k tomu, že obsah železa se pohybuje obecně od 18 do 55%, mohou být některé superslitiny hodnoceny jako tvářené austenitické oceli s přidávkou prvků podporujících precipitaci fáze γ' (např. slitina A-286) nebo γ'' (např. Inconel 718) nebo precipitaci karbidů, nitridů, karbonitridů. Zpevnění tuhého roztoku je docíleno přidávkou Cr, Mo, W, Ti, Al, a Nb, přičemž poslední tři prvky podporují v kombinaci s Ni rovněž precipitaci intermetalických sloučenin γ' , γ'' a η .

3.3 Superslitiny na bázi Co

Superslitiny na bázi kobaltu vykazují výbornou odolnost proti vysokoteplotní korozi a pevnost až do teplot 980-1100°C. Někdy jsou používány i při nižších teplotách (750°C) místo Ni superslitin, které jsou dražší z důvodu jejich přípravy vakuovou metalurgií, na rozdíl od Co superslitin, které mohou být odlévány na vzduchu nebo pod argonem.

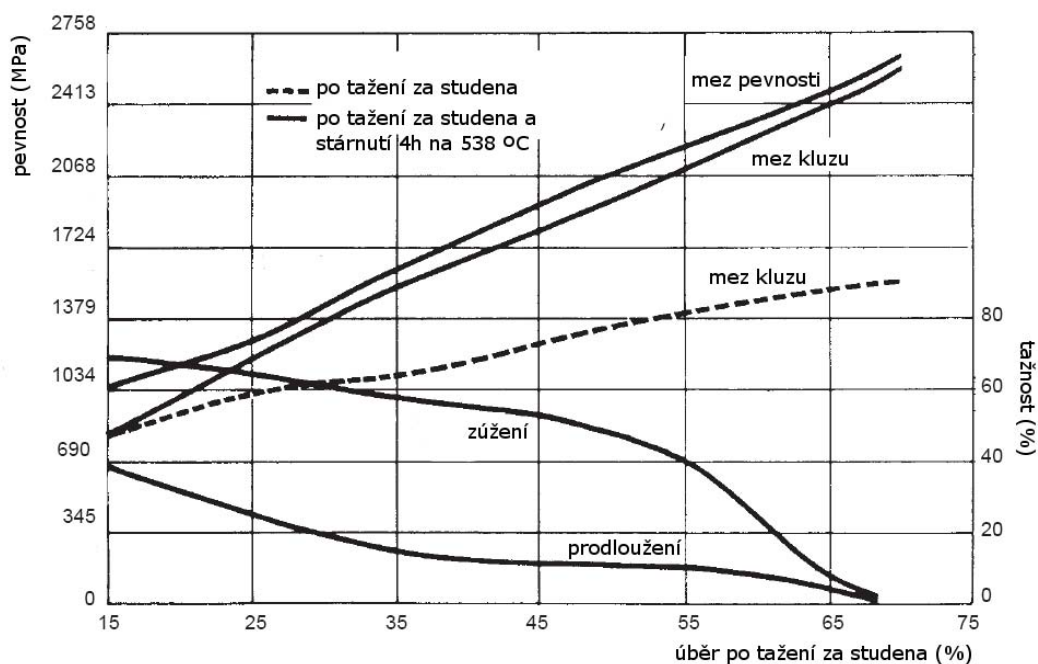
Kobalt má při pokojové teplotě HTU strukturu, která se při teplotě 417°C mění na KPC mřížku. Jak jsme si uvedli výše, superslitiny Co nejsou zpevněny precipitáty, ale pouze tuhým roztokem a karbidickými částicemi. Legujícími prvky zpevňujícími tuhý roztok jsou v tomto případě W, Mo, Ta, Nb, Ni a Cr, přičemž nejúčinněji zpevňuje W. Pokud ale např. u slitiny Mar-M918 se nahradí tantal wolframem, zvýší se rovněž oxidační odolnost bez poklesu pevnosti. Karbidické částice, které se v Co superslitině vyskytují, jsou MC, M_7C_3 , $M_{23}C_6$, a M_6C . Charakter karbidu, který se ve slitině vyloučí, je možné řídit poměrem Cr k C a množstvím Mo, Nb, Ta, Zr a Ti. Typické složení Co superslitiny je

50-60% Co, 20-30% Cr, 5-10% W a 0,1-1% C. Nepřítomnost fáze γ' -Ni₃(Al,Ti) vede k nižším pevnostem při středních teplotách.

I když nejsou Co superslitiny tak široce používány při vysokých teplotách jako Fe-Ni nebo Ni superslitiny, přesto hrají důležitou roli vzhledem k jejich vynikající odolnosti vůči nasíření, vysokoteplotní korozi a zachování pevnosti při vysokých teplotách, které jsou nad teplotami, při nichž se začínají rozpouštět precipitáty γ' a γ'' u Fe-Ni nebo Ni superslitin.

Pro aplikace při vyšších teplotách je nutné zajistit fázovou stabilitu KPC mřížky a zvýšit vysokoteplotní pevnost a odolnost vůči korozi a oxidaci, což se provádí pomocí přísady Ni, Fe, Mn, Ti, Zr, Cu, B, C a dalších prvků. Superslitiny na bázi Co, které vykazují vysokoteplotní pevnost, obsahují 10 a více % Ni. Slitiny MP35N a MP159, které patří mezi vícefázové (*angl.* multiphase alloys-MP) slitiny a jsou tepelně zpracovávány, obsahují právě větší procentuální zastoupení Ni a Fe, stabilizujících KPC mřížku, takže slitiny je možné tvářet zastudena. Tyto výše uvedené vícefázové slitiny nacházejí uplatnění jako spojovací prvky v letectví a kosmonautice pro svou vysokou pevnost, houževnatost a odolnost vůči korozi včetně vůči koroznímu praskání pod napětím. Původ zpevnění těchto slitin při tepelném zpracování spočívá v tom, že část matrice transformuje při tváření zastudena z KPC na HTU strukturu. Tato přeměna se vyskytuje při vysokých obsahích Co ve slitině a byla nazvána vícefázovou reakcí. Právě přítomnost dvou typů struktur představuje překážku pro pohyb dislokací, a dochází tak ke zvýšení meze kluzu a pevnosti (zpevnění), jak je znázorněno na Obr.3.6, ve srovnání stavu po tažení a po tažení a stárnutí 4h při 538°C.

Korozní a oxidační odolnost těchto superslitin závisí na obsahu Cr ve slitině, který je ve srovnání s Ni superslitinami mnohem vyšší. Přídavek La, Y nebo Th může zvýšit soudržnost povrchového ochranného povlaku, a tím i odolnost vůči oxidaci a korozi. Obecně je rozpustnost legujících prvků v Co superslitinách nižší než u Ni superslitin, proto je důležitá optimalizace složení, aby se zabránilo precipitaci nežádoucích intermetalických fází.



Obr.3.6 Mechanické vlastnosti v tahu superslitiny MP35N po tažení za studena a po následném stárnutí

3.4 Superslitiny na bázi Ni

Mezi nejdůležitější vlastnosti superslitin, jak jsme se již výše dověděli, patří odolnost proti vysokoteplotnímu creepu, oxidaci a korozi, únavová životnost a fázová stabilita. Vysokoteplotní

pevnost je u superslitin na bázi niklu zajištěna zpevněním tuhého roztoku γ (austenitická fáze) a precipitačním zpevněním vyloučenou fází γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, dále pak disperzním zpevněním karbidickými částicemi. Obr.3.7 představuje základní fyzikálně-metalurgické charakteristiky: kromě typické kvádrové (*angl.* cuboidal) formy precipitátů fáze γ' na snímku a) z transmisní elektronové mikroskopie (TEM), je uveden rovnovážný fázový diagram binárního systému Ni-Al (b) s oblastmi výskytu tuhého roztoku γ a fáze γ' a schéma koherence fáze γ' a tuhého roztoku γ (c).

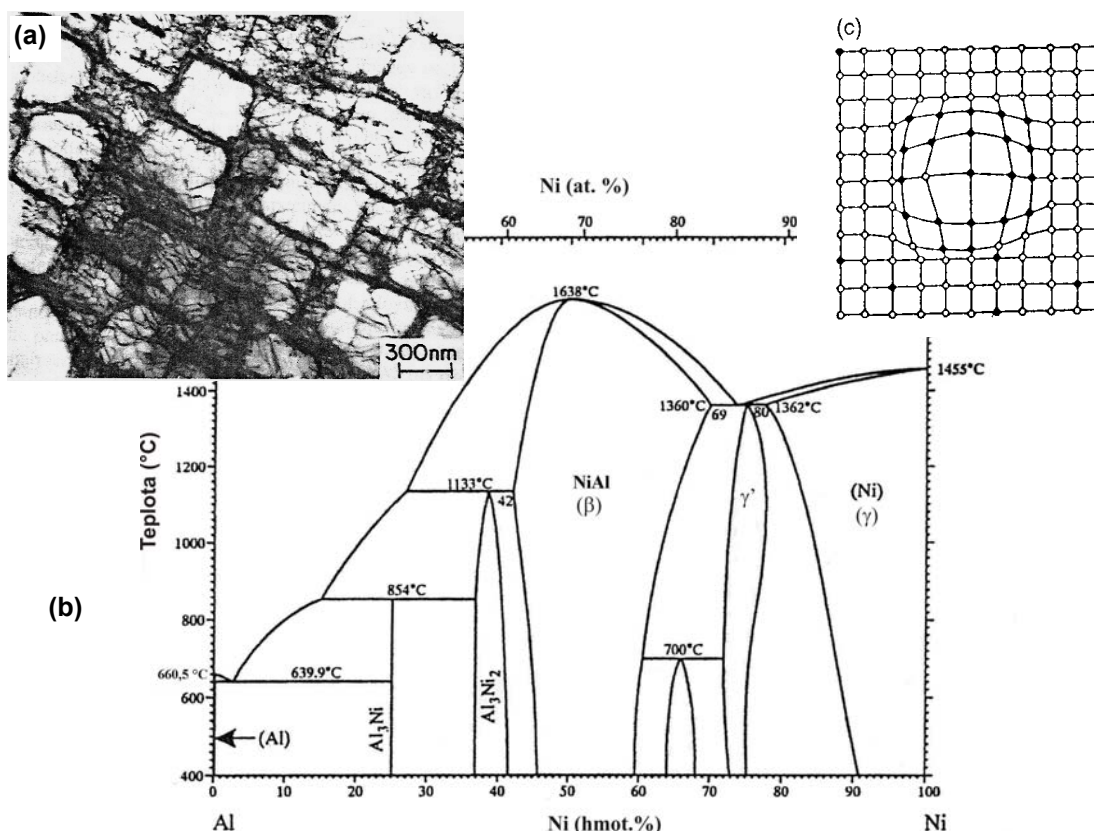
Odolnost proti oxidaci a korozi mají Ni superslitiny díky legování hliníkem a chromem, které tvoří ochrannou vrstvu oxidů Cr_2O_3 a Al_2O_3 okamžitě při kontaktu s pracovním prostředím, ve kterém se vyskytuje kyslík. Dalšími legujícími prvky mohou být: Co, Fe, W, V, Nb, Ta, B, Zr, Mg, Ti, Mo. Fázová stabilita Ni superslitin souvisí s vysokým zaplněním orbitu 3d elektrony u Ni.

3.5 Principy zpevnění superslitin

Jak jsme už v kapitole 3.1.3. probrali, zpevnění niklových superslitin můžeme vyvolat přísadou legujících příměsí, které mohou působit na:

- zpevnění matrice γ (zpevnění tuhým roztokem)
- precipitaci fáze γ' (případně γ'') a její stabilitu
- vyloučení karbidických částic na hranicích zrn
- vlastnosti hranic zrn

V následujících odstavcích si mechanismy zpevnění přiblížíme z hlediska fyzikální metalurgie.



Obr.3.7 Základní charakteristiky superslitin na bázi Ni: a) TEM snímek typické mikrostruktury matrice γ a precipitátů γ' ; b) binární diagram Ni-Al a c) schématické znázornění koherentní uspořádané částice γ' s pozitivní neshodou mřížky v neuspořádané matici γ .

3.5.1 Zpevnění matrice γ

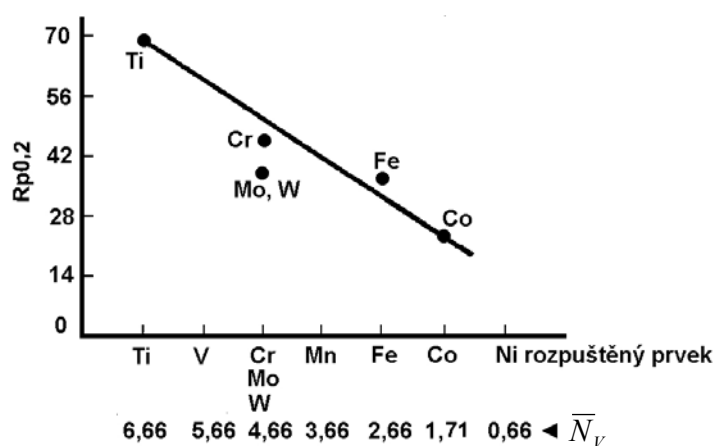
Základní tuhý roztok γ (KPC) je zpevněn přísadou atomů Co, Cr, Mo, Fe, W, V, Ti, Al. Rozdíl velikosti atomových poloměrů a příměsí a Ni ($\Delta a = 1-13\%$) umožňuje zachovat zpevnění až do 810°C ($0,6 T_m$).

Důležitým parametrem při zpevnění superslitiny je rovněž rozdíl v počtu elektronových vakancí $\bar{N}_V$ příměsí a niklu. Nejvyšších hodnot je dosaženo u Al (7,6) a Ti (6,6). Vliv velikosti $\bar{N}_V$ pro vybrané příměsi na zvýšení meze kluzu uvádíme na Obr.3.8, čím větší je $\bar{N}_V$, tím vyšší je příspěvek k jejímu zvýšení. Hodnota $\bar{N}_V$ je dána:

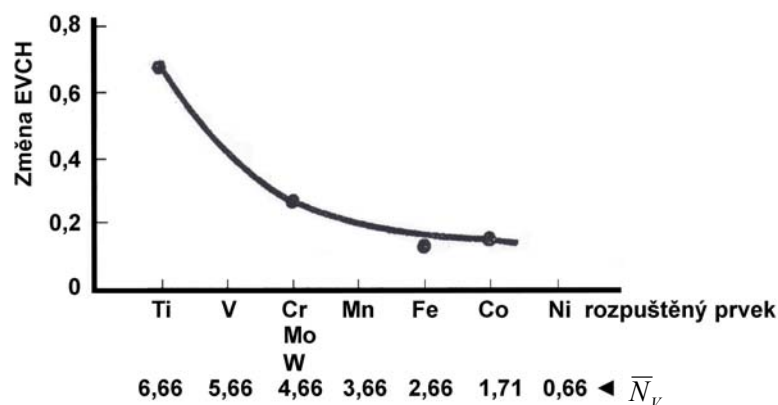
$$\bar{N}_V = \sum_{i=1}^n m_i (N_V)_i \quad (3.1)$$

kde m_i je atomární zlomek i -tého prvku s N_V počtem elektronových vakancí a n je počet prvků ve slitině. Stabilita γ fáze je omezena hodnotou $\bar{N}_V \approx 2,5$.

Přísady ovlivňují pevnostní úroveň i úroveň energie vrstevných chyb (EVCH) základního tuhého roztoku γ . S klesající EVCH dojde k omezení příčných skluzů v matici γ , a tím roste odolnost vůči creepu. Z Obr.3.9 je možné porovnat legující prvky z hlediska účinku na pokles EVCH, největší účinek vykazují např. Mo, W, Cr, Fe a Co.



Obr.3.8 Pokles meze kluzu $R_{p0.2}$ slitiny v závislosti na změně $\bar{N}_V$ pro 1 % příměsi.

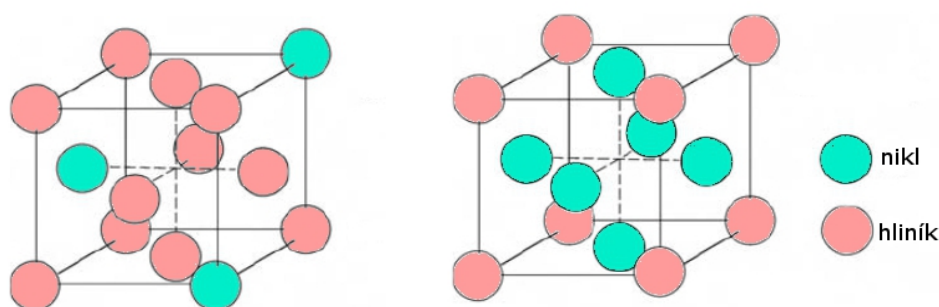


Obr.3.9 Změna energie vrstevných chyb EVCH tuhého roztoku γ v závislosti na změně $\bar{N}_V$ na 1 % příměsi.

3.5.2 Účinek fáze γ' na zpevnění

Vylučování fáze γ' -Ni₃(Al,Ti) je podmíněno vysokým obsahem Ni v základní matici a podpořeno rovněž nízkou kompresibilitou atomů Ni, což souvisí s vysokou hustotou elektronů na orbitu 3d. Atomy Fe mají naopak zvýšený počet elektronových vakancí N_V , což omezuje precipitaci fáze γ' . Z hlediska základní charakteristiky fáze γ' platí:

- k homogenní nukleaci precipitátů γ' s nízkou mezifázovou energií a o vysoké stabilitě dojde vlivem *koherence* γ' s γ fází (Obr.3.7c)
- γ' je intermetalická fáze s vysoce uspořádanou strukturou **L1₂** (KPC) (srovnej struktury na Obr.3.10), ke zpevnění přispívá zejména účinkem vzniku vrstevných poruch (APB-antifázová hranice, SISF, SESF, aj. podrobnější teorie a základy vzniku níže v kapitole 5 u Ni₃Al), přičemž s rostoucí teplotou se zpevňující účinek zvyšuje.
- γ' má vysokou základní plasticitu, takže potenciální zkřehávající účinky vlivem této fáze můžeme u Ni slitin zanedbat.



Obr.3.10 Struktura KPC matrice γ (vlevo) a L1₂ fáze γ' (vpravo).



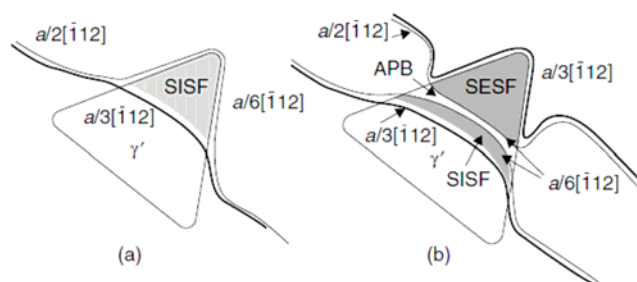
Vrstevné poruchy

Nejhustěji obsazené roviny v KPC nebo HTU mřížkách jsou uspořádány s různým vrstvením. Označíme-li si nejhustěji obsazenou rovinu jako *A*, pak vrstva nad ní může být umístěna ve dvou polohách –*B* nebo *C*, další vrstva je umístěna opět ve dvou možných polohách, atd. U dokonalého krystalu HTU je vrstvení rovin *ABABABA*, u KPC krystalu jsou roviny uspořádány ve sledu *ABCABCBCA*. Náhodná změna v tomto uspořádání rovin je nazývána **vrstevná chyba**.

Celková energie krystalu s pravidelným uspořádáním atomárních rovin je nižší než u krystalu s vrstevnou poruchou. Rozdíl energie se nazývá **energie vrstevné chyby** (EVCH). Jestliže atomární roviny jedna po druhé sklouznou, energie vrstevných chyb roste až na maximální hodnotu, která odpovídá nestabilní konfiguraci, při které spolu sousedí dvě stejné roviny (tzn. uspořádání *ABCCAB*). Pokud proběhne další skluz atomárních rovin, energie vrstevných chyb klesá až na minimum v místě, kde je mřížka stabilní, ovšem nikoli s dokonalým objemovým uspořádáním. Tato stabilní konfigurace je nazývána **intrinsická vrstevná chyba** (*SISF*), jako např. u KPC krystalu sekvence rovin *ABCBCABCABC* . . (tzn. vyjmutí jedné roviny z pravidelného uspořádání). Tuto vrstevnou chybu si můžeme představit jako jednu rovinu z uspořádání HTU v KPC mřížce, anebo obráceně KPC rovinu vloženou do HTU mřížky.

U kovů s KPC mřížkou je běžný skluz ve směru $[\bar{1}1\bar{2}]$ prostřednictvím parciálních dislokací, protože v tomto směru je nejnižší energie nestabilní konfigurace. V krystalech se může vyskytovat také **extrinsická vrstevná chyba** (*SESF*), která vzniká naopak vložením extra vrstvy do řazení rovin.

Energie vrstevných chyb ovlivňuje plastickou deformaci. Kov s nízkou EVCH (vrstevná chyba je široká) mnohem rychleji zpevňuje a snadněji vznikají dvojčata (žíhací a/nebo mechanická), zatímco u kovů s vysokou EVCH jsou vrstevné chyby úzké, nebo nevznikají vůbec. Obr.3.11 představuje schéma vzniku vrstevných chyb v precipitátech při creepu.



Obr.3.11 Schématické znázornění posmyku částic při primárním creepu, disociace dislokací a vzniku vrstevných chyb SISF, SESF a APB.

Působení vyloučené fáze můžeme uvažovat z hlediska:

- ⇒ modifikace energie vrstevné chyby
- ⇒ účinku APB v koherentní uspořádané fázi γ' v neuspořádaném roztoku γ
- ⇒ zpevnění vyvolané koherentní deformací
- ⇒ rozdílů v modulech pružnosti γ a γ' fáze
- ⇒ modifikace zpevnění v závislosti na objemovém podílu (f_V) a velikosti částic γ' (h)



příspěvky však nejsou aditivní

3.5.3 Teorie zpevnění (dle Gleitera a Hornbogena)

Účinkem APB

Dvě úplné dislokace typu $\vec{b} = \frac{a}{2} \langle 1 \bar{1} 0 \rangle$, které se dostanou do precipitátu z tuhého roztoku γ , se pohybují precipitátem pouze jako pár. První dislokace z páru musí ve vysoce uspořádané struktuře (supermřížka) nutně vytvořit vrstevnou poruchu APB, čímž se její skluz omezí. Druhá dislokace v páru se pohybuje za ní a může tuto APB anihilovat. Pro návrat do uspořádané struktury je tedy nutná *superdislokace* $\vec{b} = a \langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ s Burgersovým vektorem 2krát větším než je u dislokace v tuhém roztoku. Obě dislokace tak najednou vytvoří dvojici tzv. *superparciálních dislokací* a protože energie APB je v precipitátu relativně vysoká (přibližně 100 mJ(m²), pak pokud je hustota precipitátu velká, zůstává tento silně vázaný pár superparciálních dislokací zablokován v precipitátu.

Tento celý proces vyvolá **zpevnění**, které je v tomto případě možné uvažovat v závislosti na charakteristice fáze γ' , tedy jinými slovy zpevnění vzrůstá v závislosti na:

- a) obsahu fáze γ'
- b) velikosti fáze γ'
- c) velikosti energie APB

a lze jej vyjádřit pomocí změny smykového napětí:

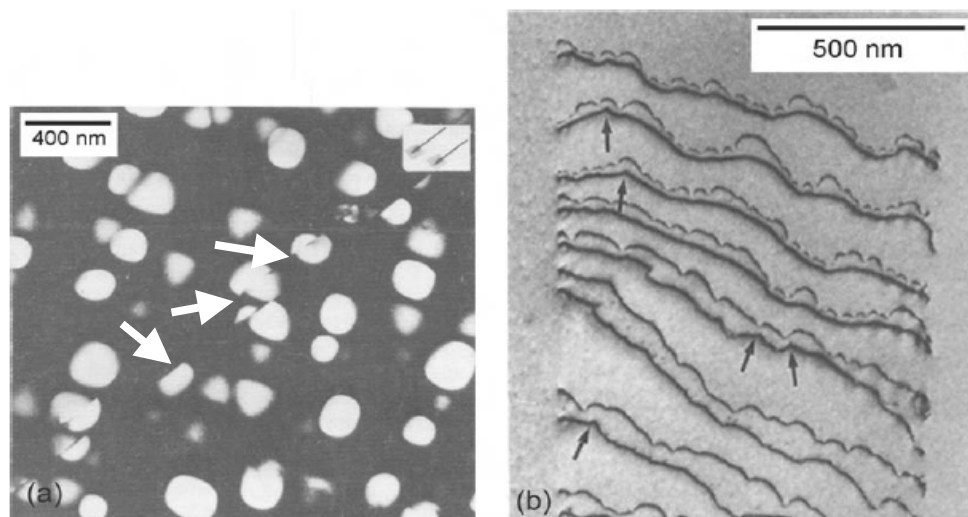
$$\Delta \tau_{APB} = \frac{\gamma_{APB}}{2b} \quad (3.2)$$

kde γ_{APB} .. energie antifázové hranice
 b ... Burgersův vektor

Přírůstek zpevnění tohoto druhu může činit okolo 300 MPa.

Efekt protnutí fáze γ' dislokacemi

V důsledku omezení pohybu dislokací ve fázi γ' dojde ke zvýšení napětí nutného pro překonání překážky v podobě precipitátu γ' . Pokud je při rostoucí teplotě dislokace při svém pohybu schopná precipitát γ' protnout, pak než se tak stane, může mez kluzu vzrůst až sedminásobně. Snímek z transmisní elektronové mikroskopie na Obr.3.12 představuje (a) výsledek procesu protínání, kdy došlo k posunu (posmyku) částí precipitátů a (b) detail pohybujících se párů dislokací v precipitátech.

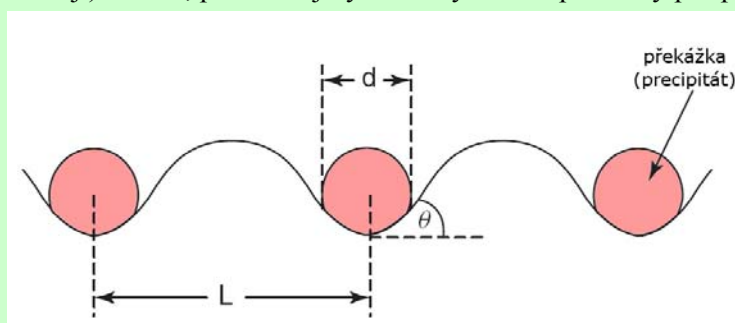


Obr.3.12 Snímky TEM superslitiny typu Nimonic po zatížení
a) matrice γ a precipitáty γ' po protnutí a smyku a b) páry hranových dislokací



Protínání nebo obcházení precipitátů/částic dislokacemi

V kap. 1.5.3 a 1.5.4 jsme si mezi mechanismy zpevnění uvedli zpevnění pomocí precipitátů nebo disperzních částic. Pokud se v matrici slitiny vyskytují vyloučené částice druhé fáze (založené na poklesu rozpustnosti příměsí v tuhém roztoku z klesající teplotou) nebo cíleně zavedené oxidické (karbidické aj.) částice, představují tyto útvary účinné překážky pro pohyb dislokací matricí.



Příspěvek k nárůstu meze kluzu závisí v podstatě na vlastnostech těchto částic, tedy na jejich pevnosti, struktuře, vzdálenosti mezi nimi, stupni koherence, orientaci, tvaru a rozdělení v matrici.

Při určitém aplikovaném napětí nad mezí kluzu se dislokace pohybují po skluzových rovinách matrice, potkávají částice a reagují s nimi. V závislosti na již zmiňovaných vlastnostech částice a na její krystalografické orientaci vzhledem k matrici mohou nastat různé případy interakcí:

1. Částice jsou pro dislokace prostupné a při jejich průchodu (protnutí) dojde k posmyku jedné části oproti druhé (Obr.3.12a). Tento zvláštní případ, tzv. **Friedelovo protínání**, nastane pouze, pokud je částice koherentní s matricí (viz **Animace-2-disloprot**).
2. Částice jsou pro dislokace neprostupné, při pohybu se vlivem působícího napětí prohýbají v okolí

částic, až je překonají a zanechávají okolo nich smyčky (tzv. Orowanovy smyčky). Tento případ překonání překážky je nazýván **Orowanovo obcházení částic dislokacemi** (viz *Animace-3-[orowan](#)*) a nastává tehdy, jsou-li částice příliš velké a/nebo nekoherentní s maticí.

Oba tyto mechanismy si můžeme znázornit pomocí výše uvedeného schématu, na kterém dislokace reaguje s rovnoběžnou řadou částic o průměru d a vzdáleností L od středu ke středu částice. Kritické smykové napětí, které dislokace potřebuje pro překonání této řady stejně vzdálených částic na skluzové rovině, můžeme vyjádřit na základě úvahy, že na dislokační čáru působí aplikované napětí, tlačí ji proti řadě částic a prohýbá ji mezi částicemi s úhlem θ . Úhel θ , který závisí na vzdálenosti L mezi částicemi, průměru částice d , přírůstku k působícímu smykovému napětí $\Delta\tau$ vlivem interakce s částicemi, Burgersově vektoru b a síle Γ na dislokační čáře působící na vyrovnání jejího prohnutí, můžeme popsat rovnicí:

$$\Delta\tau \cdot b \cdot (L - d) = 2\Gamma \cdot \sin \theta$$

Pravá strana rovnice popisuje sílu zakotvení, kterou každá částice působí na dislokaci:

$$f_{\text{kotv}} = 2\Gamma \cdot \sin \theta$$

Maximální síla, kterou částice může působit, závisí na vzdálenosti skluzové roviny od středu částice. Dosáhne-li úhel ohybu 90° dříve, než začne působit maximální síla f_{max} , obejde dislokace částici za vzniku dislokační smyčky (Orowanův mechanismus). Naopak, působí-li maximální síla f_{max} dříve než úhel ohybu dosáhne 90° , dislokace sklouzne přes částici. Předpokládejme, že začíná probíhat plastická deformace, potom pomocí následujících rovnic můžeme pro tuto reakci při 0K vyjádřit přírůstek ke kritickému smykovému napětí $\Delta\tau_0$:

a) **pro případ Friedelova protnutí**

$$\Delta\tau_0 = \frac{f_{\text{max}}}{b \cdot (L - d)} \quad \text{pro } f_{\text{max}} < 2\Gamma$$

b) **pro případ Orowanova obcházení**

$$\Delta\tau_0 = \frac{f_{\text{max}}}{b \cdot (L - d)} \quad \text{pro } f_{\text{max}} \geq 2\Gamma$$

Jsou-li precipitáty malé a koherentní, působí na dislokace silněji než rozpuštěné atomy. Interakce dislokací s překážkami se projevují pouze podél malé části z celkové délky dislokace. Částice pak tedy působí jako bodové nebo lokální překážky. Dosud jsme předpokládali, že částice jsou rozmístěny pravidelně, avšak v reálných kovech a slitinách je to spíše nepravidelně. Střední vzdálenost mezi částicemi ovlivní napětí a předcházející rovnice přejde na tvar:

$$f_{\text{max}} = \tau_c \cdot b \cdot L$$

Statistické řešení problému interakcí dislokace-překážka je dáno pomocí Friedlova vztahu:

$$L = \left(\frac{2\Gamma \cdot b}{\tau_c \cdot c} \right)^{1/3}$$

kde L je střední vzdálenost mezi překážkami a c je objemový podíl překážek. Kombinací obou předcházejících rovnic dostaneme:

$$\tau_c = \frac{f_{\text{max}}^{3/2} \cdot c^{1/2}}{b^2 \cdot (2\Gamma)^{1/2}}$$

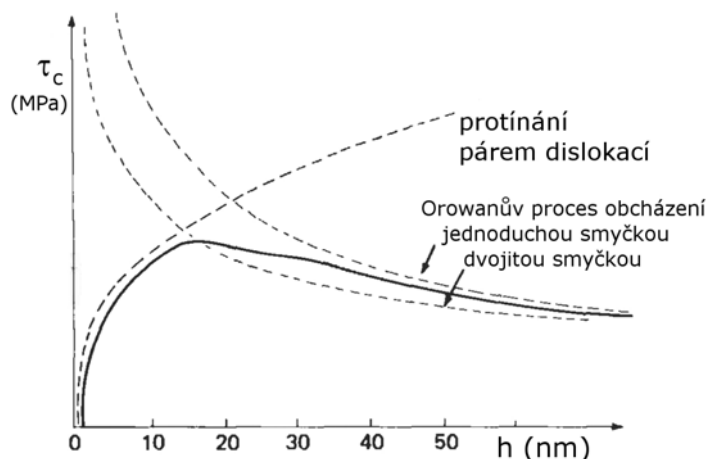
Tato rovnice popisuje příspěvek k mezi kluzu při 0K při náhodném rozmístění lokálních překážek. Při určitých teplotách se už musí počítat s tepelnou aktivací. Obecně se předpokládá, že proces obcházení není možné aktivovat tepelně, neprostupné částice mohou být v tom případě překonány šplhem.

3.5.4 Rozdíly modulů pružnosti matrice γ a precipitátů γ'

Matrice i zpevňující fáze mají různé moduly pružnosti a tento rozdíl se uplatní:

- při protínání precipitátů fáze γ' dislokacemi
- při omezení pohyblivosti dislokací fází γ'

Jsou-li vyloučené precipitáty větších rozměrů, pak je proces protínání nahrazen procesem obcházení dislokacemi, který je spojen se vznikem dislokačních smyček nebo šplhem dislokací (**modifikace Orowanova procesu**). Přechod z jednoho procesu na druhý je znázorněn pomocí závislosti kritického smykového napětí τ_c na velikosti h precipitátu na Obr.3.13.

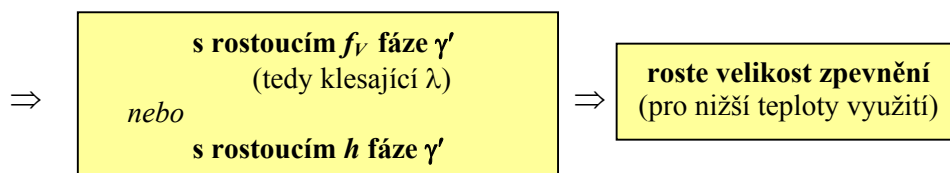


Obr.3.13 Schéma přechodu od protínání k obcházení precipitátů dislokacemi v závislosti na velikosti precipitátů. Plná čára představuje schématicky experimentální průběh, τ_c je kritické smykové napětí. (Podle Stoloffa, 1972).

Příslušný přírůstek k smykovému napětí:

$$\Delta\tau = 0,2 \cdot G \cdot b \cdot \Theta \cdot \frac{2}{\lambda} \cdot \ln \frac{h}{2b} \quad (3.3)$$

kde λ střední vzdálenost mezi precipitáty
 G modul pružnosti ve smyku
 b Burgersův vektor
 h velikost částic fáze γ'
 Θ úhel mezi b a tečnou k dislokační čáře



kde f_V - objemový podíl částic γ' a h - velikost částic γ'

Účinek rostoucího objemového podílu f_V částic γ' na zvyšující se creepovou pevnost je pro dané podmínky znázorněn na Obr. 3.14.

Aplikace rozdílů modulu pružnosti na vysokoteplotní použití slitin (creepová odolnost)

Řídicím procesem zpevnění je **snížená pohyblivost** (mobilita) **šplhajících dislokací**.

Přírůstek smykového napětí:
$$\Delta\tau \approx \alpha \cdot G \cdot b \sqrt{\rho_m} \quad (3.4)$$

kde ρ_m hustota dislokací
 α koeficient pro pevnost dislokační sítě, obvykle ~ 1

Z rovnice plyne, že zvýšení hustoty dislokací ρ_m (vyvolané před vlastním creepem) příznivě ovlivní pevnost. Je-li řídicím procesem creepu u dvoufázových slitin šplh dislokací okolo částic, pak mohou nastat dva případy:

a) působící napětí $\sigma > \frac{Gb}{\lambda}$

Dislokace se budou tedy pohybovat okolo precipitátů za vzniku dislokačních smyček, které indukují zpětná napětí. Tím brání tvorbě dalších smyček, aniž by proběhlo zotavení (to může proběhnout šplhem dislokačních smyček okolo částic γ').

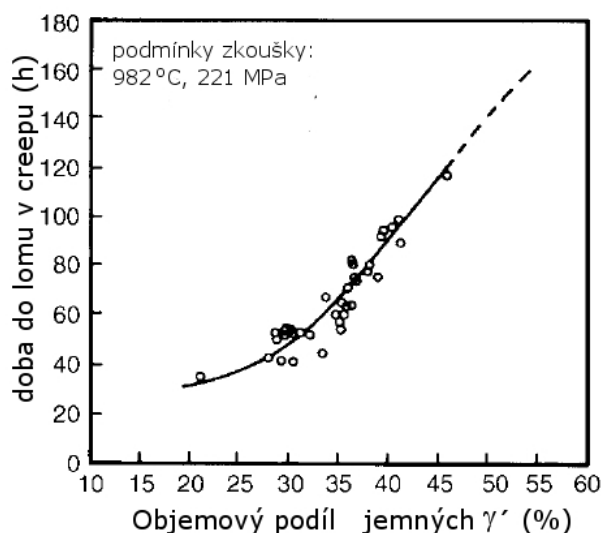
Kinetika reakce (rychlost creepu):
$$\dot{\epsilon} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot D}{h \cdot G^3 \cdot k \cdot T} \quad (3.5)$$

kde D koeficient samodifuze
 k Boltzmannova konstanta
 T teplota
 $\dot{\epsilon}$ rychlost creepu

✚ Faktory ovlivňující creep

Za těchto podmínek je možné dosáhnout zpomalení creepu, pokud se podaří

- snížit vzdálenost λ mezi precipitáty, tedy zvýšit objemový podíl f_V fáze γ'
- snížit koeficient samodifuze D legováním matrice γ
- zvýšit velikost částic h příslušným tepelným zpracováním (stárnutím)



Obr.3.14 Vliv obsahu f_V fáze γ' na zvýšení creepové pevnosti u Ni superslitiny PWA 1422 se sloupcovými zrny po směrové krystalizaci.

b) působící napětí $\sigma < \frac{Gb}{\lambda}$

Dislokace budou šplhat okolo precipitátu γ' , aniž dojde k jejich nahromadění u částice.

Kinetika reakce :

$$\dot{\mathcal{E}} = \frac{\pi \cdot \sigma \cdot b^3 \cdot D}{2 \cdot k \cdot T \cdot h^2} \quad (3.6)$$

✚ Faktory ovlivňující creep

Zpomalení creepu je možné dosáhnout, pokud se podaří

- snížit difuzní koeficient D ve fázi γ
- zvýšit velikost h částic fáze γ'

Příklad, kdy se bude uplatňovat protínání nebo obcházení:

a) objemový podíl f_V fáze γ' do 20 % a velikost precipitátů $h > 28 \text{ nm} \Rightarrow$ **obcházení precipitátů**

b) větší podíl f_V (např. až 50 %), velikost precipitátů h 20-30 nm $\Rightarrow$ **protínání precipitátů**

3.5.5 Zpevnění vyvolané koherentní deformací

Vlastnosti superslitin silně závisejí na koherenci rozhraní γ/γ' , která je zachována při velmi malém rozdílu mřížkových parametrů δ (*angl.* lattice misfit). Tento rozdíl δ je definován:

$$\delta = 2 \left(\frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}} \right) \quad (3.7)$$

a jeho hodnota je záporná, pokud $a_{\gamma'} < a_{\gamma}$

nebo kladná, pokud $a_{\gamma'} > a_{\gamma}$

Změny v mřížkových parametrech a_{γ} i $a_{\gamma'}$ jsou citlivé na molární zlomek rozpuštěného legujícího prvku a jeho polohou v periodické tabulce, jak můžete pozorovat na Obr.3.15. Rovněž závisí na přerozdělení legury mezi fáze γ a γ' . Pokud budou precipitáty γ' hrubnout, koherence bude klesat a poroste velikost δ .

Tento mechanismus působí jak v podmínkách protínání, tak při obcházení precipitátů dislokacemi. Velikost koherentní deformace ε závisí na velikosti δ , čím větší je, tím vyšší je tvrdost (Př.: při $\varepsilon = 0,6\%$ dojde ke zvýšení tvrdosti o 200 HV, což představuje přírůstek k mezi kluzu 200 MPa)

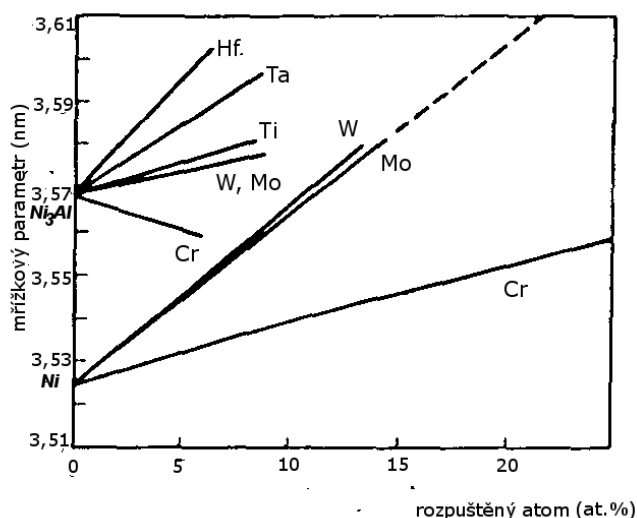
Příspěvek ke smykovému napětí:

$$\Delta \tau = 3 \cdot G \cdot \mathcal{E}^{3/2} \left(\frac{h \cdot f_V}{2 \cdot b} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

kde ε velikost koherentní deformace
 f_V ... objemový podíl částic γ'

Zvýšit příspěvek smykového napětí $\Delta \tau$ můžeme tedy zvýšením koherentní deformace ε , zvýšením objemového podílu částic f_V nebo zvýšením velikosti částic h . Můžeme to provést následujícími způsoby:

- 1) zvýšení ε při rostoucím $a_{\gamma'}$ - legováním Ti a Nb, které zvětšují parametr mřížky fáze γ'
- 2) snížení ε - při rostoucím a_{γ} - legováním Cr, Mo a Fe, které zvětšují parametr mřížky matrice γ
- 3) zvýšení ε - při klesajícím a_{γ} - přidavkem Ni, který nahrazuje Cr a Fe v γ a snižuje parametr mřížky matrice γ



Obr.3.15 Závislost mřížkových parametrů tuhého roztoku Ni a fáze Ni_3Al v závislosti na obsahu legujících prvků při pokojové teplotě.

3.5.6 Stabilita fáze γ'

Hrubnutí fáze γ' – při $T > 0,6 T_M$

Při růstu velikosti precipitátů dochází k poklesu hodnoty členu $\left(\frac{2}{\lambda} \cdot \ln \frac{h}{2b}\right)$, tím se usnadní proces obcházení těchto precipitátů dislokacemi a sníží úroveň creepové životnosti. Proto je pro maximální odolnost proti creepu při dlouhodobé expozici nutné omezit proces hrubnutí fáze.

Ostwaldova teorie hrubnutí:

$$h^3 = \frac{64 \cdot \gamma_C \cdot D \cdot c_0 \cdot V_m}{9 \cdot R \cdot T} \quad (3.9)$$

kde h střední rozměr precipitátu
 γ_C ... energie fázového rozhraní γ/γ'
 D ... difuzní koeficient prvků v γ fázi
 c_0 ... rovnovážná molární koncentrace prvků
 V_m ... molární objem fáze γ'

Máme-li proces hrubnutí fáze γ' modifikovat, můžeme provést následující opatření:

- 1) zvýšit objemový podíl f_V fáze γ'
- 2) přidat prvky přednostně se rozpouštějící ve fázi γ' a s nízkým koeficientem D v matici γ (Nb, Ta), přičemž Nb mírně zvyšuje γ_C

Problémem ale je, že při vyšším obsahu těchto prvků se matrice stává méně stabilní a může dojít k precipitaci fáze η (Ni_3X).

3.5.7 Topologicky těsně uspořádané fáze

Fáze η (Ni_3X)

Tyto fáze, které vznikají při vysokém obsahu Ti, Ta nebo Nb po dlouhodobé expozici za vysokých teplot, mohou precipitovat:

- a) buněčně na hranicích zrn, tím dojde ke snížení creepových charakteristik (doby do lomu)
- b) uvnitř zrn s Widmannstättenovou morfologií, což snižuje pevnost, ale tažnost není ovlivněna

Fáze η nukleuje na vrstevných poruchách fáze γ' . Na zvýšení úrovně mechanických charakteristik má příznivý vliv přidavek B, který rovnoměrně segreguje na hranicích zrn.

Precipitace σ fáze

Fáze σ je uspořádaná fáze s tetragonální mřížkou a jehlicovitou nebo blokovou morfologií. Tato křehká fáze, která může mít chemické složení FeCr, FeCrMo, CrFeMoNi, CrCo nebo CrNiMo, vzniká destabilizací austenitické matrice γ po dlouhodobé expozici při teplotách v rozmezí $<540; 980>^{\circ}\text{C}$. Snížení obsahu Ni ve prospěch prvků jako např. Fe, Cr nebo Mo podporujících vznik této fáze vede ke snížení creepové pevnosti a snížení tažnosti za normálních teplot. Náchylnost ke vzniku σ fáze roste s rostoucím počtem elektronových vakancí N_V (kap.3.5.1).

Precipitace Lavesových fází

Lavesovy fáze jsou elektronové sloučeniny prvků, u nichž je rozdíl poloměrů atomů 30 %. Je možné je popsat obecným vzorcem $(\text{Fe,Cr,Mn,Si})_2(\text{Mo,Ti,Nb})$ a vykazují acikulární morfologii. Mohou precipitovat v Ni superslitinách obsahujících Fe při teplotách v rozmezí $<650; 1100>^{\circ}\text{C}$, a to buď uvnitř zrn, anebo interkrystalicky.

K jejich precipitaci dochází, jestliže je $\bar{N}_V \geq 2,3$ a obsah Mo, resp. W (resp. společný obsah) je $>3\%$ nebo je ve slitině zvýšený obsah Ti, Nb, Mo a snížený obsah Ni. Vlivem těchto fází dojde ke snížení tažnosti a meze kluzu za normální teploty, vliv na creepové charakteristiky je zanedbatelný.

3.5.8 Precipitace a stabilita karbidických fází

Karbidické částice, které se vylučují na hranicích zrn, působí na jejich ukotvení, a tím zvýšení odolnosti proti jejich pokluzu a migraci při difuzním creepu. Avšak jestliže se karbidy vylučují ve formě kontinuálního povlaku při hranicích zrn, může se snížit lomová houževnatost spolu s tažností a pevností do lomu.

Karbidy mohou přispět k určitému zpevnění matrice superslitin (zejm. u Co superslitin) a jsou významné při řízení velikosti zrn u tvářených superslitin.

Karbidy v superslitinách mají obecný vzorec MC , M_{23}C_6 , Cr_7C_3 a M_6C , kde M je obecně kov. Jejich účinky souvisejí s morfologií a výskytem:

MC - poměrně hrubé, náhodně distribuovány v objemu matrice (TaC, NbC, TiC)

M_{23}C_6 - vylučují se interkrystalicky (Cr_{23}C_6 , $\text{Cr}_{21}(\text{Mo,W})_2\text{C}_6$)

nižší T ($760\text{--}870$) $^{\circ}\text{C}$ – kontinuální destičkový precipitát

vyšší T ($950\text{--}980$) $^{\circ}\text{C}$ – hrubší bloky, méně kontinuální

M_6C  bloky na hranicích zrn

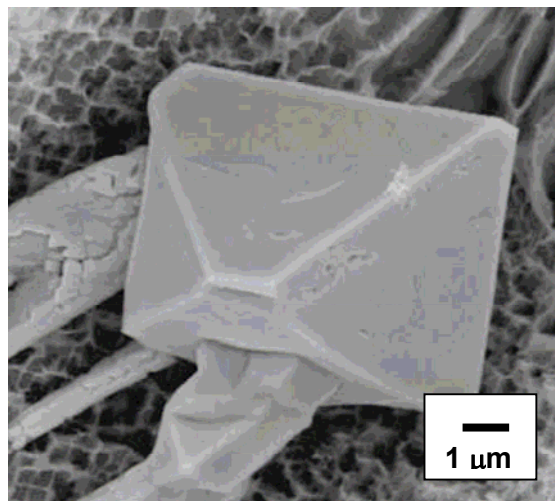
Widmanstättenova struktura uvnitř zrn

Cr_7C_3 - hrubé bloky na hranicích zrn

Karbidy se vyskytují často společně, ale vznikají postupnou reakcí v tuhém stavu rozpadem karbidů MC (Obr.3.16), které se vylučují už z tekuté fáze. Nejvýznamnější vliv mají interkrystalicky vyloučené karbidy, které snižují plastické vlastnosti superslitiny. Nejméně příznivá je kombinace interkrystalické precipitace M_{23}C_6 a precipitace M_6C v objemu zrn s Widmanstättenovou strukturou, protože klesá plasticita a doba do lomu při creepu za vysokých teplot. Při precipitaci karbidů však dojde k ochuzení základní matrice γ , a tím ke změně jejího složení se všemi ostatními důsledky.

Při vysokých teplotách dochází u karbidů k transformacím:





Obr.3.16 Mikrostruktura superslitiny s karbidickou částicí MC.

Na precipitaci karbidů mají vliv následující prvky (tzv. karbidotvorné prvky):

- | | | |
|---|---------------|------------------------------|
| ❖ | Co, Mo, W, Nb | – snižují výskyt $M_{23}C_6$ |
| ❖ | Mo, W | – podporují vznik M_6C |
| ❖ | Nb, Ta | – podporují vznik MC |

3.5.9 Modifikace vlastností hranic zrn

Vlastnosti hranic zrn jsou důležitým parametrem každého materiálu, zejména pokud se jedná o materiály určené pro vysokoteplotní aplikace. V případě superslitin, které musí odolávat creepu za vysokých teplot můžeme hranice zrn ovlivnit velmi malými přísadami B, Zr nebo Mg, čímž zvýšíme jejich životnost a plasticitu. Tyto prvky segregují vzhledem k jejich malé velikosti atomů ve srovnání s niklem přednostně na hranicích zrn a svým povrchově-aktivním účinkem zde brzdí difuzi.

Bylo ustaveno několik teorií vysvětlující pozitivní účinek na vlastnosti hranic zrn, jednou z nich byl předpoklad, že bór brání precipitaci karbidů na hranicích a naopak „odsouvá“ atomy uhlíku dovnitř zrn. Předpokládáme, že obdobně se chovají Mg a Zr. V každém případě ale se mění způsob lomu z interkrystalického na transkrystalický. Při větších koncentracích B nebo Zr (v závislosti na jejich rozpustnosti v dané slitině) vzrůstá nebezpečí, že mohou vznikat boridy nebo precipitáty Zr. Obsahy těchto prvků v superslitinách ale málokdy přesahují rozpustnost a pokud k tomu dojde, tak je to velmi většinou nepatrně nadlimitní, takže detekce malých částic precipitátů s obsahem těchto prvků ve struktuře bývá poměrně obtížná.

3.5.10 Optimalizace a trendy ve vývoji mikrostruktury Ni superslitin

Z rozboru vlastností superslitin na bázi Ni (a také Ni-Fe) je zřejmé, že jsou řízeny pomocí tří základních proměnných, a to:

- ❖ množství precipitátů γ' (Ni_3Al) a jejich morfologie
- ❖ velikost a tvar zrn
- ❖ rozdělení karbidů

Z Obr.3.17 můžeme vyvodit závěr o vlivu jednotlivých prvků a jejich obsahů na charakter mikrostruktury superslitiny, tedy na množství, distribuci a tvar fáze γ' , na rozložení a tvar karbidických částic, atd.

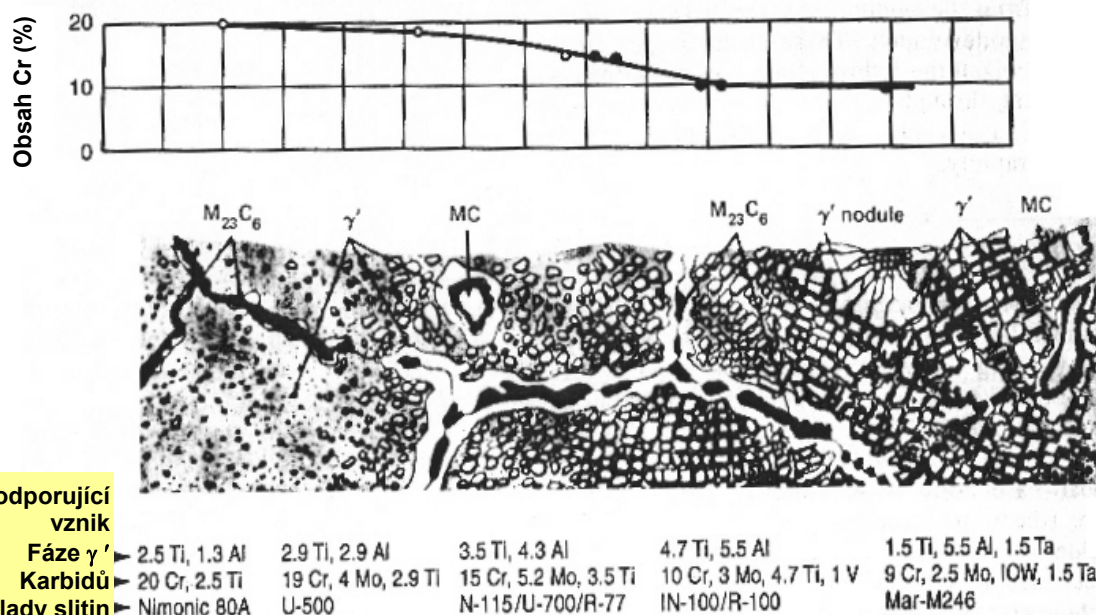
Z celkového výše uvedeného rozboru můžeme tedy závěrem stanovit kroky, kterými docílíme zvýšení úrovně pevnostních a plastických charakteristik superslitiny:

- 1) zpevnění matrice γ fáze (s rostoucím počtem N_V roste příspěvek k mezi kluzu $\Delta R_{p0,2}$)
- 2) zvýšení objemového podílu f_V fáze γ' , u všech typů Ni superslitin je přírůstek ke smykovému napětí $\Delta\tau = f(f_V)$
- 3) zvýšení energie APB v γ fázi, resp. energie vrstevných chyb v γ' (důležité pro creep)
- 4) zpevnění γ' fáze přísadou určitých prvků
- 5) zvýšení koherentní deformace (při $T < 0,6 T_m$)
$$\left(\varepsilon = \frac{a^{\gamma'} - a^{\gamma}}{a^{\gamma}} \right)$$
- 6) snížení rychlosti hrubnutí γ' fáze (pro $T > 0,6 T_m$)
- 7) omezení vzniku denudovaných oblastí, precipitace M_6C v objemu zrn s Widmanstättenovou strukturou a kontinuální precipitace $M_{23}C_6$ po hranicích zrn
- 8) omezení vzniku σ fáze, Lavesových fází a η fáze
- 9) stabilizace vlastností hranic zrn

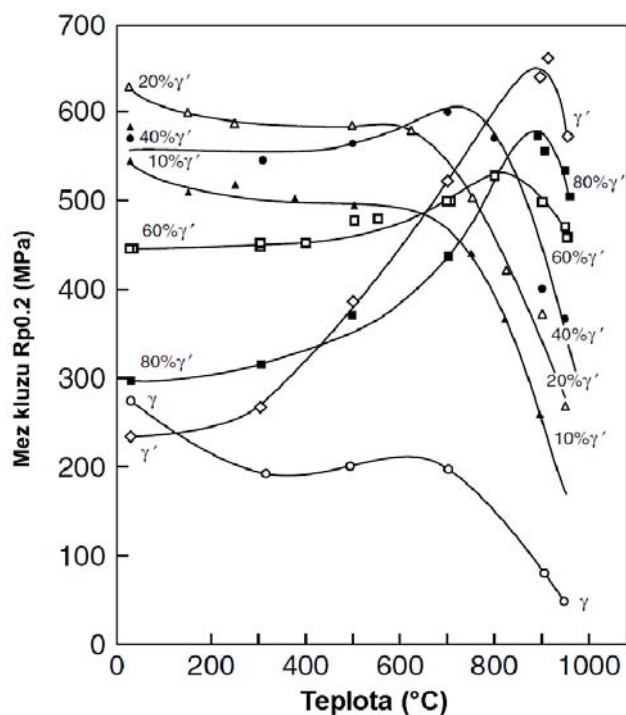
V průběhu vývoje superslitin na bázi Ni se zvyšoval procentuální objem precipitátů γ' , v současnosti dosahuje množství této fáze až 80% u moderních superslitin, které v důsledku tohoto obsahu vykazují rovněž zajímavou vlastnost, charakteristickou pro čistou intermetalickou fázi γ' (Ni_3Al), tedy pozitivní teplotní závislost meze kluzu (Obr.3.18). Blíže se na tuto vlastnost podíváme v kapitole 5.9.1.

Vysokoteplotní vlastnosti byly optimalizovány rovněž zvyšováním velikosti částic γ' až se zastavila na hodnotě okolo $1\mu m$, dále změnou tvaru částic na kvádrový (Obr.3.17). Následně bylo docíleno sekundární precipitace jemných částic γ' , takže mikrostruktura některých slitin je tvořena velkými kvádrovými precipitáty spolu s malými kulovými částicemi fáze γ' , tedy tzv. bimodální mikrostruktura (Obr.3.2).

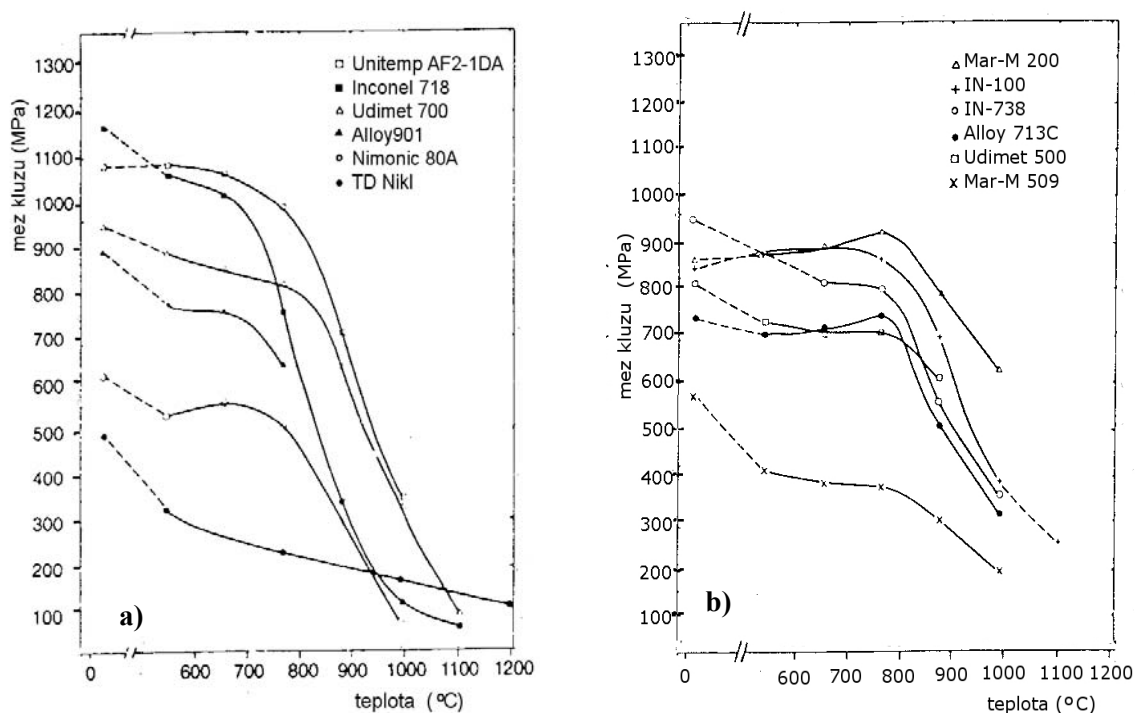
Morfologie karbidických částic byla optimalizována v závislosti na obsahu karbidotvorných prvků, jako např. Cr (koncentrační profil Cr na Obr.3.17). Výskyt karbidických částic zabraňuje pokluzu hranic zrn při creepu, přesto bylo zjištěno, že neoptimálnější je, na rozdíl od kontinuálních karbidických řetězců, diskontinuální rozmístění karbidů podél hranic zrn.



Obr.3.17 Schéma vývoje mikrostruktur v závislosti na obsahu Cr (od kulovitých po kvádrové γ' fáze).



Obr.3.18 Vliv teploty a obsahu fáze γ' na dosahovanou mez kluzu superslitin. Již při 40% γ' se projevuje anomální teplotní závislost meze kluzu.



Obr.3.19 Teplotní závislost napětí pro zpevnění u vybraných superslitin: a) tvářené a b) odlévané.

Výše uvedené obrázky srovnávají teplotní závislosti meze kluzu pro vybrané superslitiny, a to jak v souvislosti s objemovým podílem precipitátů (Obr.3.18), tak s technologií zpracování (Obr.3.19) pro různá složení slitin, tedy pro tvářené (a) a odlévané (b).

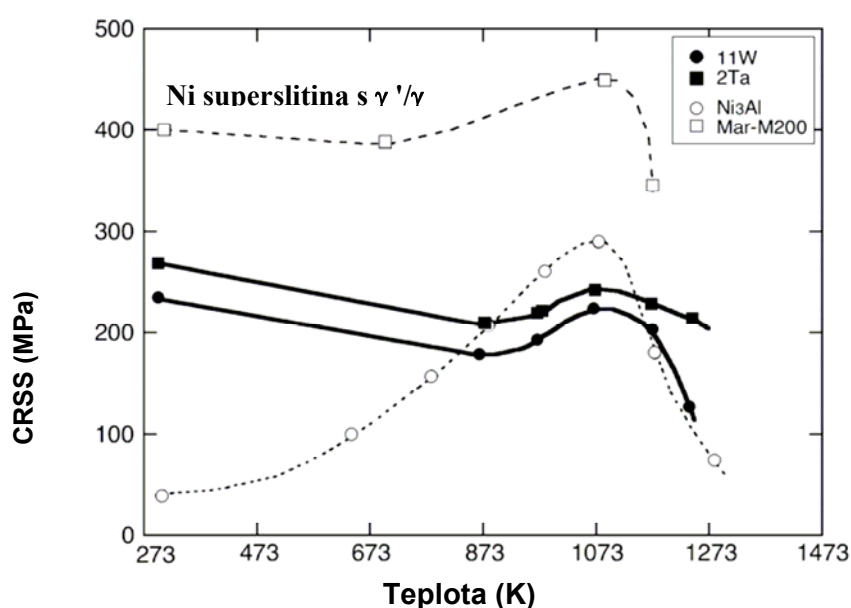
3.6 Superslitiny nové generace

3.6.1 Slitiny na bázi Co-Al-W

Poměrně novým objevem (Sato a kol., 2006) jsou superslitiny na bázi kobaltu, které obsahují ještě Al a W, případně další legující příměsi. Od běžných Co superslitin popsaných výše se odlišují precipitací ternární fáze γ' -Co₃(Al,W), která má strukturu L1₂ a je stabilní v systému do vysokých teplot. Rozdíl v mřížkových parametrech mezi maticí (tuhý roztok γ -Co s KPC strukturou) a fází γ' je malý, což umožňuje vznik koherentní dvoufázové struktury γ/γ' . Fáze γ' má kubickou morfologii se submikronovou velikostí a obdobně jako u Ni superslitin má pravidelné kontinuální uspořádání v matici (obdobně jako na Obr.3.3a).

Tradiční superslitiny na bázi Co, jak jsme si již uvedli dříve, jsou zpevněny pouze rozpuštěnými legujícími prvky v tuhém roztoku a precipitací malého objemu karbidických částic. Jejich nižší creepová pevnost (TAB.3.5) nedovoluje jejich aplikaci na rotující součásti, ale dobrá oxidační, korozní a abrazivní odolnost je předurčuje pro součásti odolné vůči účinkům prostředí, jako jsou např. lopatky turbín. Příprava nového materiálu s kombinací precipitátů γ' rozšiřuje možnosti pro aplikace jak z hlediska vysokoteplotní pevnosti, tak odolnosti vůči prostředí, zejména v energetice (prostředí se zvýšeným obsahem síry při zplyňování uhlí, méně kvalitních olejů, atd.).

Slitina na bázi Co-Al-W vykazuje obdobně jako Ni superslitiny anomální pozitivní nárůst meze kluzu s teplotou nad 600°C (Obr.3.20) a maximální pevnost dosahuje při 700°C nebo dokonce při 800°C, pokud je legována Ta. Tento jev je rovněž spojen s aktivací různých skluzových systémů.



Obr.3.20 Teplotní závislost kritického smykového napětí CRSS (111)[$\bar{1}01$] v tlaku pro superslitinu na bázi Ni a na bázi Co v monokrystalickém stavu ve srovnání s Ni₃Al a superslitinou Ni (Mar-M200) rovněž v monokrystalickém stavu. Tlakové zkoušky byly provedeny s rychlostí deformace 10⁻⁴ s⁻¹.

Přestože má Co-Al-W slitina teplotu tavení vyšší o 50°C než Ni superslitiny, neprokázala se vyšší fázová stabilita precipitátů γ' , naopak solvus této fáze je o 100°C níže. Klíčovou roli při zvyšování teplotní stability precipitátů γ' hrají legující prvky. Bylo potvrzeno, že významně tuto teplotu zvedají Nb, Ta a Ti, mírně působí Sc, V, Cr, Fe, Ni, Hf, Zr a Mo, zatímco Re vůbec nepůsobí. Atomy Nb, Ta a Ti obsazují polohy B v uspořádané fázi A₃B, což podporuje vznik fáze γ' a zvyšuje její objemový podíl. Pro zachování pevnosti i nad maximální teplotou (pík anomální teplotní závislosti meze kluzu) je důležitý smykový mechanismus ve fázi γ' . Předpokládá se, že Ta snižuje energii

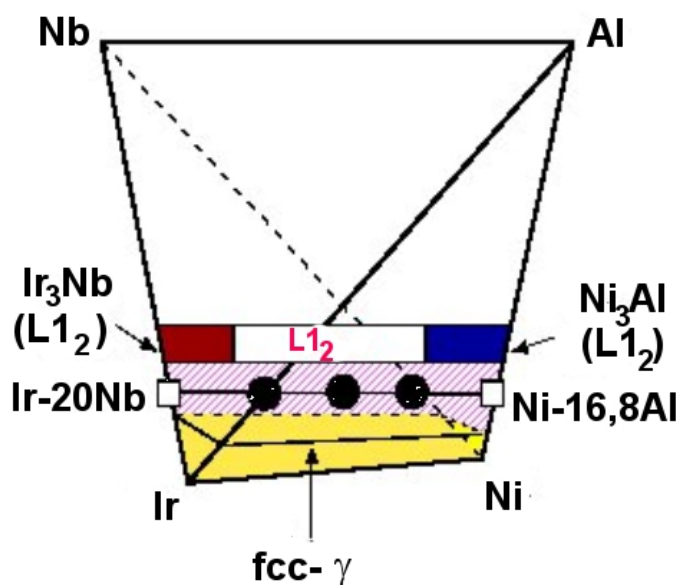
vrstevných chyb fáze γ' , a tím přispívá ke zpevnění i při vysokých teplotách. Výzkumy na těchto perspektivních slitinách stále pokračují.

3.6.2 Slitiny na bázi kovů platinové skupiny

Kvaternární vysokoteplotní materiály nové generace jsou koncipovány na bázi kovů platinové skupiny (Ir, Rh) a jsou určeny pro použití za extrémně vysokých teplot. Jak už jsme si uvedli výše, vysokou pevnost při vysokých teplotách Ni superslitin zajišťuje přítomnost fáze γ' ($L1_2$) s koherentním rozhraním. Tato fáze je účinnou překážkou pro pohyb dislokací, čímž je zaručena dostatečná odolnost vůči creepu za vysokých teplot.

Nové superslitiny na bázi Ir-Nb-Ni-Al jsou připraveny smícháním dvou binárních slitin: Ir-20 at.% Nb a Ni-16,8 at.% Al, která obsahuje fázi $L1_2$. Kovy platinové skupiny mají vyšší teplotu tavení (Ir: 2447 °C) a lepší odolnost vůči oxidaci. Cílem je kombinace žárupevnosti slitin na bázi Ir s dobrou houževnatostí, nízké hustoty (přibližně 8,5 g/cm³ ve srovnání s hustotou Ir 22,65 g/cm³), a relativně nízké ceny Ni superslitin. Schéma na Obr.3.21 představuje část kvaternárního rovnovážného diagramu soustavy Ir-Nb-Ni-Al. Lze očekávat, že oblasti $L1_2$ existují v celém rozsahu směšovacíh poměrů, od slitiny čistě na bázi Ni směrem ke slitině čistě na bázi Ir. Koexistence koherentních fází $L1_2$ -Ni₃Al a $L1_2$ -Ir₃Nb je u tohoto typu slitin žádoucí.

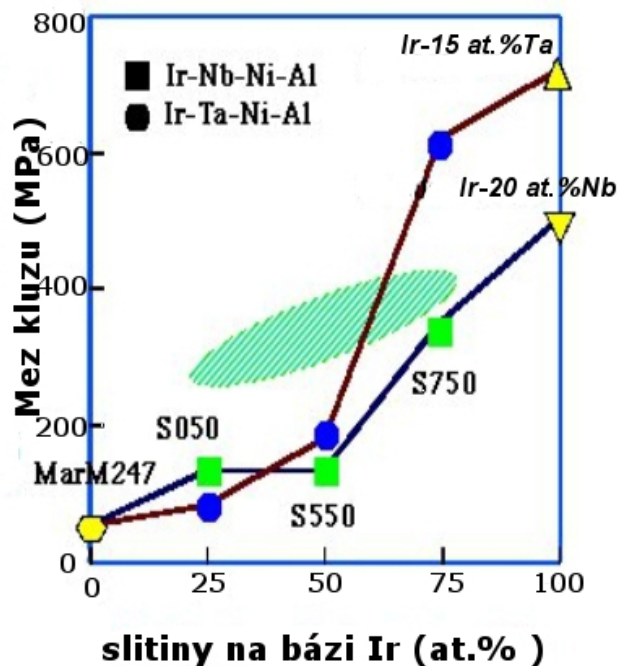
U slitin na bázi Ir-Nb/Ni-Al byla stanovena rovnováha mezi třemi fázemi Ir₃Nb ($L1_2$), Ni₃Al ($L1_2$) a maticí γ . Mez kluzu v tlaku se u slitiny Ir-3,1Nb-68,25Ni-6,75Al (at.%) při 1200°C pohybovala od 130 do 350 MPa (Obr.3.22), což je více než v případě komerční Ni-superslitiny MarM247 (50 MPa) a nižší než u binární slitiny na bázi Ir (500 MPa). Na Obr.3.22 je pro srovnání uvedena mez kluzu v tlaku pro kvaternární slitinu Ir-Ta-Ni-Al, připravenou kombinací Ir-Ta a Ni-Al binárních slitin. Ve srovnání s Ir-slitinami je mez kluzu u kvaternární slitiny výrazně lepší.



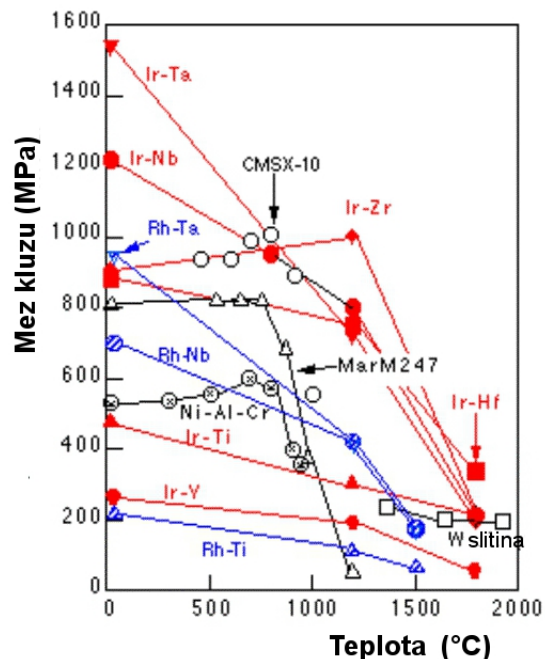
Obr.3.21 Schéma kvaternárního diagramu systému Ir-Nb-Ni-Al

Hustota superslitin na bázi Rh je sice vyšší (12,4 g/cm³) než u superslitin na bázi Ni, mají nižší teplotu tavení (1960°C), menší hustotu a lepší odolnost vůči oxidaci než Ir. Ačkoliv je pevnost u slitin na bázi Rh nižší než u slitin na bázi Ir (Obr.3.23), specifická pevnost obou typů slitin je téměř stejná.

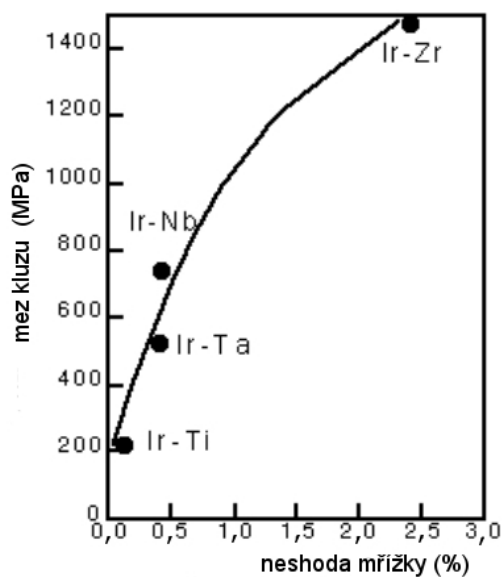
Ve stádiu výzkumů jsou také vlivy legujících prvků ve slitině na bázi Ir na příspěvek k vysokoteplotnímu zpevnění v závislosti na rozdílu mřížkových parametrů (lattice misfit), jak je uvedeno na Obr.3.24 a jak se tato neshoda mění s rostoucí teplotou (Obr.3.25).



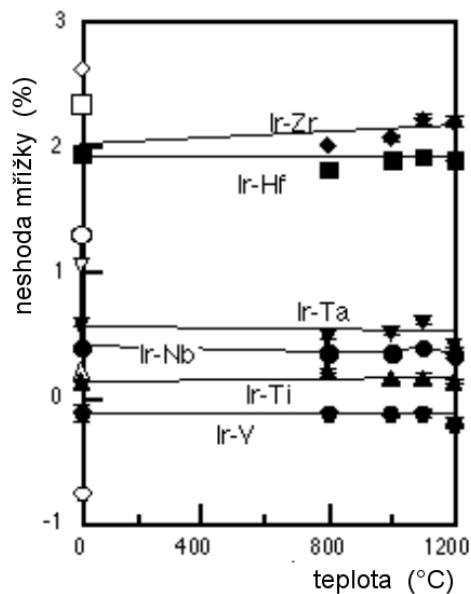
Obr.3.22 Mez kluzu v tlaku pro vybrané slitiny na bázi Ir ve srovnání s MarM247.



Obr.3.23 Teplotní závislost meze kluzu v tlaku litých slitin na bázi Ir a Rh s 15 at.% druhého prvku, a slitin na bázi Ni a W.



Obr.3.24 Závislost meze kluzu na velikosti neshody mřížky při zkoušce v tlaku lité slitiny na bázi Ir s 50 obj.% precipitátů.



Obr.3.25 Teplotní závislost neshody mřížky pro binární Ir slitiny.



Shrnutí pojmů

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy: superslitina na bázi Ni, superslitina na bázi Co, superslitina na bázi FeNi, kubická fáze γ' , typy mechanismů zpevnění, vliv obsahu precipitátů na creepové vlastnosti, hrubnutí zrn, optimalizace vlastností.

Je ovšem nutné, abyste si zopakovali z dalších předmětů, které jste absolvovali, případně dostudovali samostatně: Orowanův mechanismus, precipitace fází, disociace dislokací, vrstevné poruchy, parciální dislokace, koherence matrice a precipitátu, aj. pojmy, které souvisejí s fyzikální metalurgií superslitin a na které není v tomto textu prostor.



Otázky

1. Jaké je základní rozdělení superslitin?
2. Jaké vlastnosti vykazují superslitiny na bázi Fe-Ni a pro jaké teploty jsou určeny?
3. Jaké vlastnosti vykazují superslitiny na bázi Co a jakou strukturu mají?
4. Jaké vlastnosti a strukturu mají superslitiny na bázi Ni a pro jaké aplikace jsou určeny?
5. Čím je vyvoláno zpevnění u Ni superslitin?
6. Čím je zaručena odolnost proti creepu?
7. Které fáze jsou pro odolnost vůči creepu příznivé a které ji naopak zhoršují?
8. Které typy superslitin naleznete v turbínách automobilových a leteckých motorů?
9. Jak se liší mřížka fáze γ a fáze γ' ?
10. Které mechanismy zpevnění se u superslitin vyskytují?
11. Objasněte princip precipitačního zpevnění u superslitin.
12. Od kolika objemových procent fáze γ' je superslitina schopna vykazovat pozitivní teplotní závislost meze kluzu?
13. Který prvek se přidává do superslitin pro ochranu před vysokoteplotní oxidací?
14. Jaké jsou základní výhodné mechanické vlastnosti v případě superslitin s usměrněnou, příp. monokrystalickou mikrostrukturou oproti tradičně litým polykrystalickým superslitinám pro aplikace např. v plynových turbínách?
15. Které nové superslitiny znáte?
16. Čím je jejich aplikace oproti Ni superslitinám výhodnější?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu:

- [1] *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys* Edited by J.R. Davis, ASM International, 2000, s. 362-370. ISBN: 0-87170-685-7
- [2] *Metal Handbook*. DESK Edition, ASM International, 1998, s.394-414. ISBN0-87170-654-7
- [3] Russell A.M., Lee K.L.: *Structure-Property Relations in Nonferrous Metals*. John Wiley & Sons, Inc., 2006, 499.s ISBN-13 978-0-471-64952-6
- [4] Reed R. C.: *The Superalloys. Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press. 2006, 372 s. ISBN 0-521-85904-2

- [5] Donachie, M. Donachie J.: Superalloys. A technical guide. 2nd edition, ASM International, 2002, 408 s. ISBN 0-87170-749-7
- [6] Cardarelli F. *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*. 2nd Edition, Springer-Verlag London Limited, 2008. ISBN 978-1-84628-668-1
- [7] Smallman, R. E., Ngan, A. H.W.: *Physical Metallurgy and Advanced Materials*. 7th edition. 2007. Published by Elsevier Ltd., 660 s. ISBN: 978 0 7506 6906 1
- [8] Cahn, R.W., Haasen, P.: *Physical metallurgy*. 4th. revised and enhanced edition. Vol. I, II, III. 1996, Published by Elsevier Science B.V., 2740 s. ISBN 0 444 89875 1
- [9] Smallman, R. E., Bishop, R. J.: *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering. Science, process, applications*. 6th Edition. Reed Educational and Professional Publishing Ltd., 1995, 1999, 438 s. ISBN 0 7506 4564 4
- [10] Dobrzanski L.A.: *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*. WNT, Warszawa, 2002, 1500 s. ISBN 83-204-2793-2.
- [11] ASM Handbook, Volume 9, *Metallography and Microstructure*, 9th edition, ASM International, 2000, 775 s. ISBN 0-87170-007-7
- [12] <http://www.matweb.com/>
- [13] Fiala, J., Mentl, V., Šutta, P.: *Struktura a vlastnosti materiálů*. Academia, nakl. AV ČR, 2003, 572s. ISBN 80-200-1223-0.
- [14] Odborné publikace v časopisech Intermetallics, Acta Materialia, Advanced Materials and Processes, Progress in materials, JOM.

4. SLITINY TITANU



Čas ke studiu: 5 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat základní vlastnosti titanu a jeho slitin
- popsat základní rozdělení slitin titanu
- vysvětlit rozdíly v mikrostruktuře slitin titanu
- objasnit vlivy mikrostruktury na vlastnosti slitin titanu
- charakterizovat vybrané aplikace jednotlivých typů slitin titanu vzhledem k jejich vlastnostem
- definovat základní charakteristiky alfa, alfa+beta a beta slitin
- specifikovat fázové přeměny slitin titanu
- vyvodit účinky legování a tepelného zpracování na mechanické vlastnosti slitin titanu



Výklad

4.1 Obecná charakteristika a základní vlastnosti titanu

Titan se v posledních letech stal velmi důležitým technickým materiálem, ať už v podobě technicky čistého kovu nebo slitin. Titan byl objeven v roce 1791 (Angličanem W. Gregorem). V přírodě je desátým nejrozšířenějším prvkem, avšak jeho použití je omezeno zejména pro jeho velkou afinitu ke všem nekovům (kromě vzácných plynů). Přesto, že je chemicky velmi reaktivní, vykazuje výbornou odolnost proti korozi, neboť se, obdobně jako hliník, pokrývá oxidickou vrstvičkou (TiO_2).

Titan se vyskytuje ve dvou krystalografických strukturách. Čistý titan (komerční čistota) má při pokojové teplotě hexagonální těsně uspořádanou mřížku, která se označuje jako α -fáze. Při teplotě 882°C (dle různých autorů 880 nebo 885°C) se tato struktura přeměňuje na kubickou prostorově centrovanou mřížku označovanou jako β -fáze.

4.1.1 Fyzikální vlastnosti titanu

Relativní atomová hmotnost	47,9
Struktura	do 882°C HTU (α -Ti) nad 882°C KSC (β -Ti)
Mřížková konstanta	HTU: $a = 0,29503 \text{ nm}$, $c = 0,48631 \text{ nm}$ $c/a = 1,5873$ KSC: $a = 0,33132 \text{ nm}$
Hustota	$4,505 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
Teplota tavení	1670°C
Modul pružnosti v tahu	$112,5 \text{ GPa}$
Nemagnetický	
Netoxický, biologicky dobře snášený	
Vysoká odolnost proti korozi v prostředí kyselin a chloridů	

4.1.2 Přednosti titanu a titanových slitin oproti ostatním kovovým materiálům

Základní vlastnosti Ti ve srovnání s dalšími čistými kovy jsou uvedeny v TAB.4.1. Další přednosti Ti a jeho slitin je možné shrnout do následujících bodů:

- vysoký poměr pevnost/hustota daleko lepší než u většiny současně používaných kovů;
- vynikající korozní odolnost - vůči atmosféře, sladké i mořské vodě, většině průmyslových kyselin, zásad, korozně odolný v oxidačním nebo redukčním prostředí a v prostředí obsahujícím chloridy.
- velmi dobrá erozní odolnost - při srovnání s běžně používanými kovy.
- velmi dobrá kompatibilita s živočišnou tkání - předurčuje titan pro dentální a chirurgické implantáty.
- zpracování obdobné jako u nerezových nebo niklových slitin pro vysoké výkony.

TAB.4.1 Srovnání vlastností titanu s vybranými kovy

Vlastnosti	Ti	Mg	Al	Fe	Cu
Teplota tavení (°C)	1665	650	660	1535	1083
Hustota (g/cm ³)	4,51	1,74	2,7	7,86	8,94
Tepelná vodivost	0,0407	0,35	0,57	0,17	0,92
Elektrický odpor (μΩ·cm)	55,4	4,40	2,68	10,0	1,72
Tepelná kapacita	0,126	0,245	0,211	0,109	0,093
Koeficient tepelné roztažnosti · 10 ⁻⁶ (1/°C)	8,9	25,7	24,0	11,9	16,4
Youngův modul (GPa)	112	45	72,5	200	122,5

Základní rozdíly mezi titanovými, ocelovými a niklovými slitinami

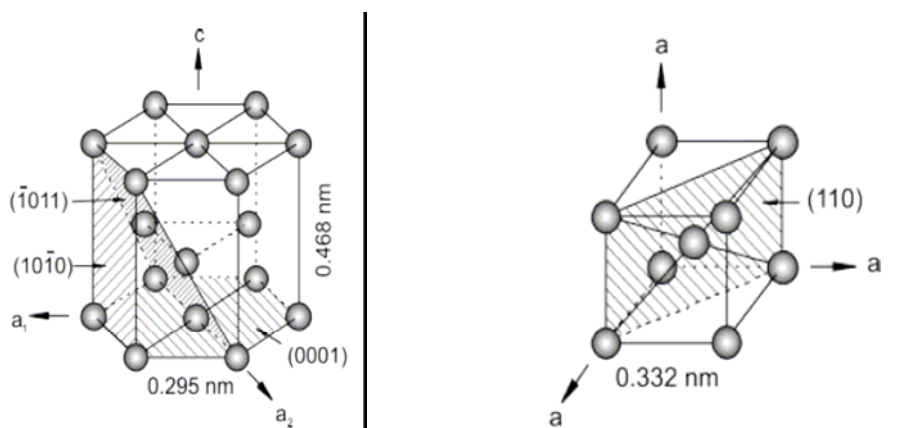
Titan vykazuje oproti ocelím a slitinám niklu následující vlastnosti, které ovlivňují i jeho aplikace v průmyslu:

- nižší modul pružnosti
- vyšší bod tavení
- nižší koeficient měrné tepelné vodivosti
- náchylnost k absorpci plynů za vyšších teplot

4.1.3 Mechanické a technologické vlastnosti titanu

Velmi dobrá tvařitelnost, svařitelnost, ale horší obrobitelnost. Tvařitelnost závisí na typu mřížky, což souvisí se skluzovým systémem (srovnej KSC a HTU mřížky na Obr.4.1).

Pevnost u technického Ti závisí na čistotě a pohybuje se v následujícím rozmezí: $R_{p0,2}$ 170-480 MPa, R_m 240-550 MPa, A_5 20-30 % (vysoce čistý až 70 %).



Obr.4.1 Strukturální modifikace titanu se skluzovými systémy a mřížkovými parametry
a) HTU mřížka a b) KSC mřížka.

4.1.4 Korozní vlastnosti titanu a slitin

Nelegovaný Ti je velmi odolný proti korozi v různých prostředích : mořská voda, tělní tekutiny, rostlinné i ovocné šťávy, solné roztoky chloridů, síranů, sulfidů, roztoky HNO_3 , vlhký chlór. Ti má omezenou odolnost proti oxidaci na vzduchu nad 540°C .

Slitiny v závislosti na složení a okolním prostředí mohou podléhat galvanické korozi (vznikají galvanické články), štěrbinové korozi (horké roztoky chloridů, jodidů, bromidů a síranů), erozi-korozi a kavitaci, koroznímu praskání pod napětím.

4.1.5 Vliv prvků na vlastnosti titanu

V souvislosti s existencí alotropické přeměny (882°C) α na β se příměsi v Ti dělí podle toho, zda snižují nebo zvyšují teplotu této přeměny, tedy kterou ze dvou uvedených fází stabilizují ve větším teplotním rozmezí (Obr.4.2 a 4.3). Tento vliv je úzce spojen s jejich větší rozpustností ve fázích, které stabilizují.

Škodlivé příměsi

jsou zejména intersticiální prvky kyslík, dusík, uhlík a vodík, které tvoří intersticiální tuhé roztoky (O, N a C jsou α - stabilizátory, H je β - stabilizátor) nebo křehké oxidy, karbidy, nitridy nebo hydridy. Tyto příměsi snižují úroveň plastických vlastností (klesá tažnost), zhoršují svařitelnost a zvyšují náchylnost ke korozi. Na druhé straně zvyšují pevnost a tvrdost (TAB.4.2 a 4.3).

TAB.4.2 Přehled obsahu nečistot a legujících prvků (hm.%) v technickém titanu a komerčních slitinách titanu. Hodnoty uvádějí max. povolený rozsah, ELI je velmi nízký obsah intersticiálních prvků (angl. extra low interstitial)

ASTM W.Nr.	Fe max	O max	N max	C max	H max	Al	V	Pd	Ti
Grade 1 3.7025	0,20 0,15	0,18 0,12	0,03 0,05	0,08 0,06	0,015 0,013	- -	- -	- -	zbytek
Grade 2 3.7035	0,30 0,20	0,25 0,18	0,03 0,05	0,08 0,06	0,015 0,013	- -	- -	- -	zbytek
Grade 3 3.7055	0,30 0,25	0,35 0,25	0,05 0,05	0,08 0,06	0,015 0,013	- -	- -	- -	zbytek
Grade 4 3.7065	0,50 0,30	0,40 0,35	0,05 0,05	0,08 0,06	0,015 0,013	- -	- -	- -	zbytek
Grade 7 3.7235	0,30 0,20	0,25 0,18	0,03 0,05	0,08 0,06	0,015 0,013	- -	- -	0,12-0,25 0,15-0,25	zbytek
Grade 11 3.7225	0,20 0,15	0,18 0,12	0,03 0,05	0,08 0,06	0,015 0,013	- -	- -	0,12-0,25 0,15-0,25	zbytek
Grade 5 (6Al-4V) 3.7165	0,40 0,30	0,20 0,20	0,05 0,05	0,08 0,08	0,015 0,015	5,5-6,75 5,5-6,75	3,5-4,5 3,5-4,5	- -	zbytek
Grade 5 (6Al-4V ELI) ASTM F136	0,25	0,13	0,05	0,08	0,015	5,5-6,5	3,5-4,5	-	zbytek

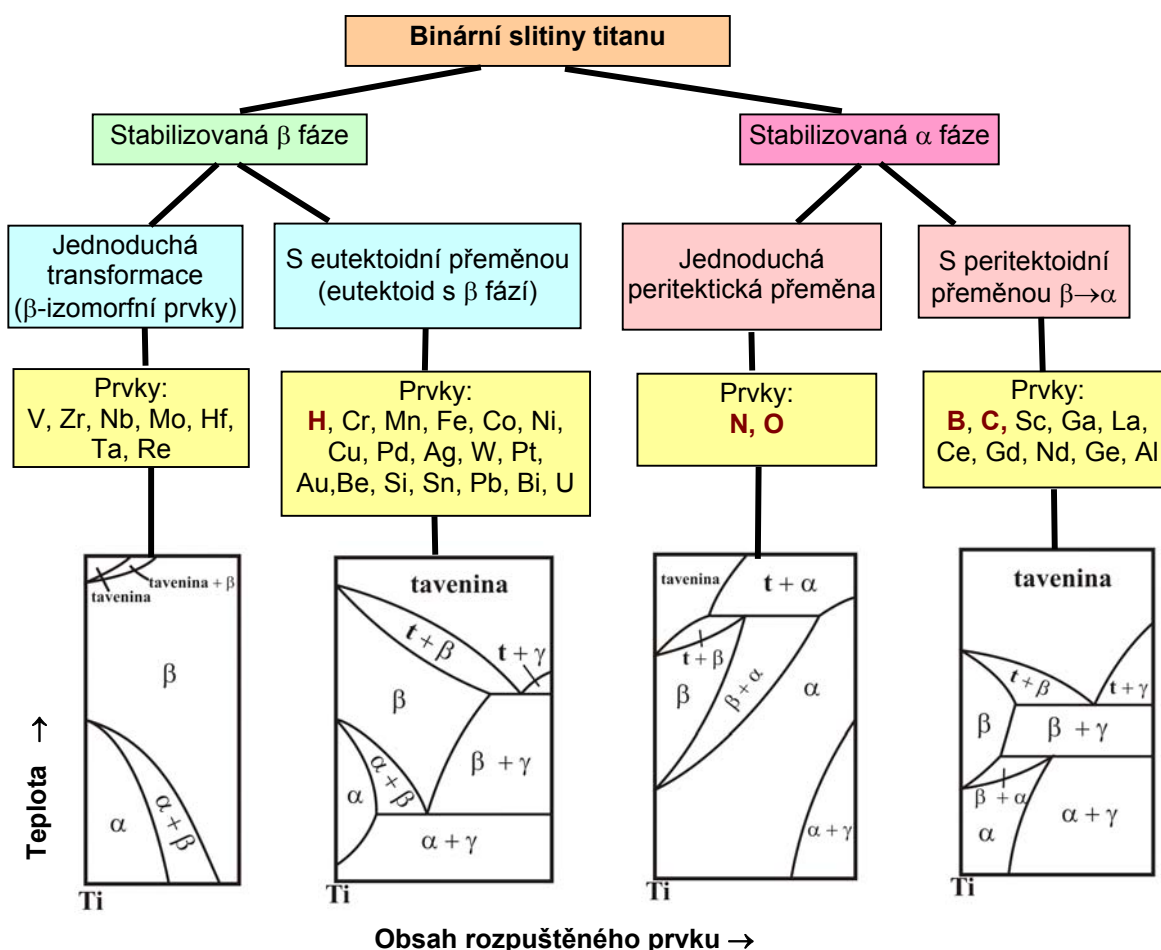
TAB.4.3 Mechanické vlastnosti v tahu tenkých plechů z Ti a jeho slitin podle obsahu O a Fe

Označení materiálu	Max.obsah (%)		Min.pevnost v tahu (MPa)	Min.mez kluzu (MPa)
	O	Fe		
Nelegovaný titan, grade 1	0,18	0,20	240	170
Nelegovaný titan, grade 2	0,25	0,30	345	275
Nelegovaný titan, grade 3	0,35	0,30	450	380
Nelegovaný titan, grade 4	0,40	0,50	655	485
Ti-6Al-4V	0,20	0,30	925	870
Ti-6Al-4V-ELI	0,13	0,25	900	830
Ti-5Al-2,5Sn	0,20	0,50	830	780
Ti-5Al-2,5Sn-ELI	0,12	0,25	690	655

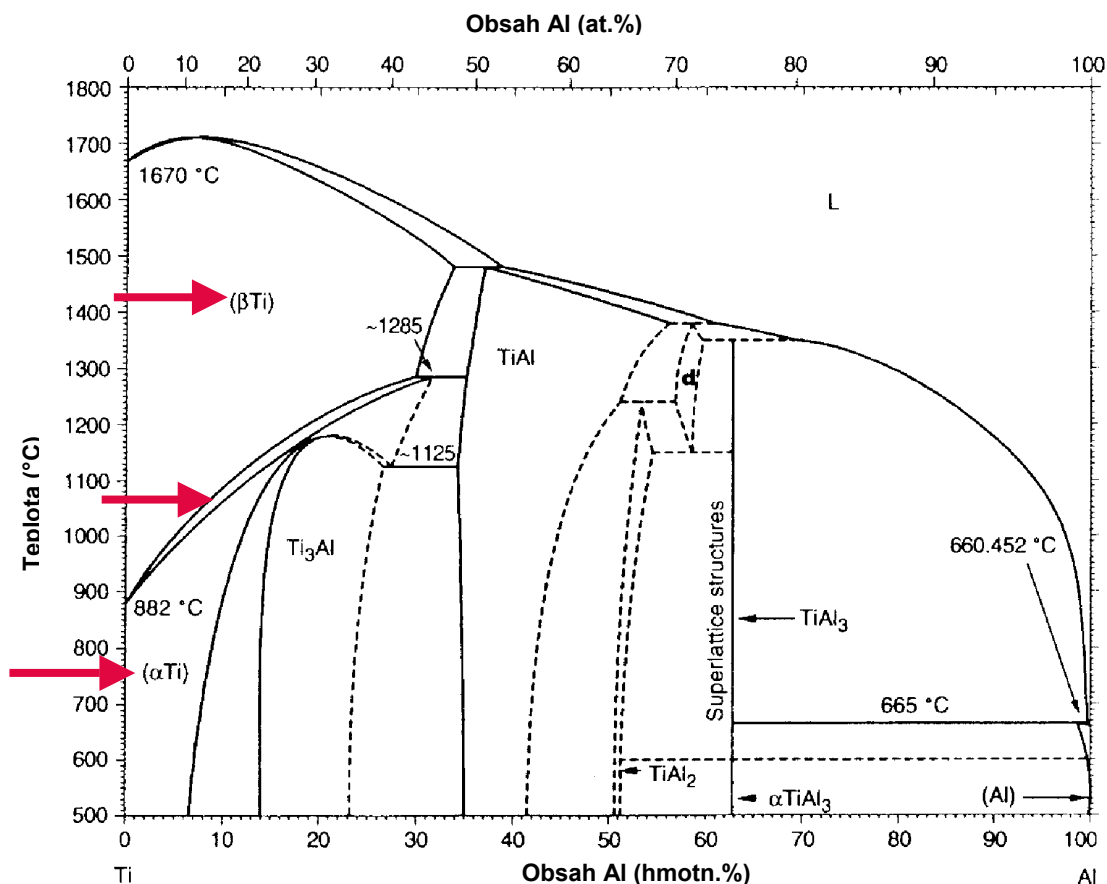
Legující příměsi

jsou substituční prvky **Ta, V, Mo a Nb**, které hrají důležitou úlohu při řízení mikrostruktury a vlastností slitin titanu. Jedná se o β -izomorfní prvky (KSC) s Ti, nevytvářejí s Ti intermetalické sloučeniny (proto jsou rovněž preferovány při legování), stabilizují tedy β fázi (Obr 4.2). Prvky jako **Cr, Fe, Cu, Ni, Pd, Co, Mn** a některé další přechodové kovy vytvářejí s Ti eutektoidní systém, mají sníženou rozpustnost v α -Ti, snižují teplotu přeměny a stabilizují β fázi. Přidávají se v kombinaci s β -izomorfními prvky za účelem stabilizace β -fáze a zamezení nebo snížení výskytu intermetalických sloučenin (vznikajících při tepelně-mechanickém zpracování, tepelném zpracování nebo vysokoteplotním použití).

- ❖ **Fe, Cr** jsou silné β -stabilizátory (slitiny $(\alpha+\beta)$, β).
- ❖ **Zr, Hf** – vynikající vlastnost : α - i β - izomorfní prvky.
- ❖ **Sn, Al** – velká rozpustnost v α - i β -fázi.
- ❖ **Al, Zr, Sn** - jsou téměř ve všech komerčně používaných slitinách Ti, neboť jsou rozpustné v obou fázích a zejména pro svůj příznivý účinek na zvýšení creepové pevnosti α -fáze (zpevnění tuhým roztokem).
- ❖ **Ni, Mo, Pd, Ru** – zvyšují odolnost proti korozi u technického Ti.



Obr.4.2 Vliv nečistot a legujících prvků na teplotu přeměny α na β v titanu: a), b) a c) přísady snižující teplotu fázové přeměny; c) a d) přísady zvyšující teplotu fázové přeměny.



Obr.4.3 Rovnovážný fázový diagram Ti-Al s vyznačenými strukturními modifikacemi α -Ti a β -Ti a oblastí výskytu obou fází ($\alpha+\beta$) (červené šipky).

4.2 Fázové přeměny v titanových slitinách

Základní typy fázových diagramů jsou uvedeny na Obr.4.2, z nich je možno odvodit vliv jednotlivých příměsí na teplotu přeměny α na β . Všechny technické slitiny Ti obsahují v různém stupni přísadu Al, takže binární soustava Ti-Al (Obr.4.3) má pro titanové slitiny obdobný význam jako pro Fe soustava Fe-Fe₃C. V TAB.4.4 jsou uvedeny teploty přeměny fáze β na α nebo $\alpha+\beta$ (tedy β transus- T_β) v souvislosti s legujícími prvky.

TAB.4.4 Teplota přeměny β fáze (T_β) pro komerčně čistý Ti a vybrané slitiny Ti

Slitina (komerční název)	Beta transus T_β (°C)
cp Ti-grade 2	910
cp Ti-grade 4	945
Ti-5Al-2.5Sn	1050
Ti-0.3Mo-0.8Ni (Ti-code12)	880
Ti-6Al-4V (6-4)	1000
Ti-6Al-7Nb (IMI367)	1100
Ti-8Mn	800
Ti-13V-11Cr-3Al (13-11-3)	720
Beta C (38-6-44)	795
Ti-10V-2Fe-3Al (10-2-3)	805

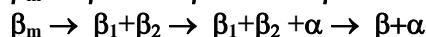
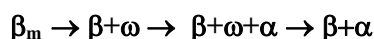
4.2.1 Precipitace sekundární fáze

V systému slitin s Ti mohou vznikat intermetalické sloučeniny a další sekundární fáze. Nejdůležitější jsou α_2 a ω .

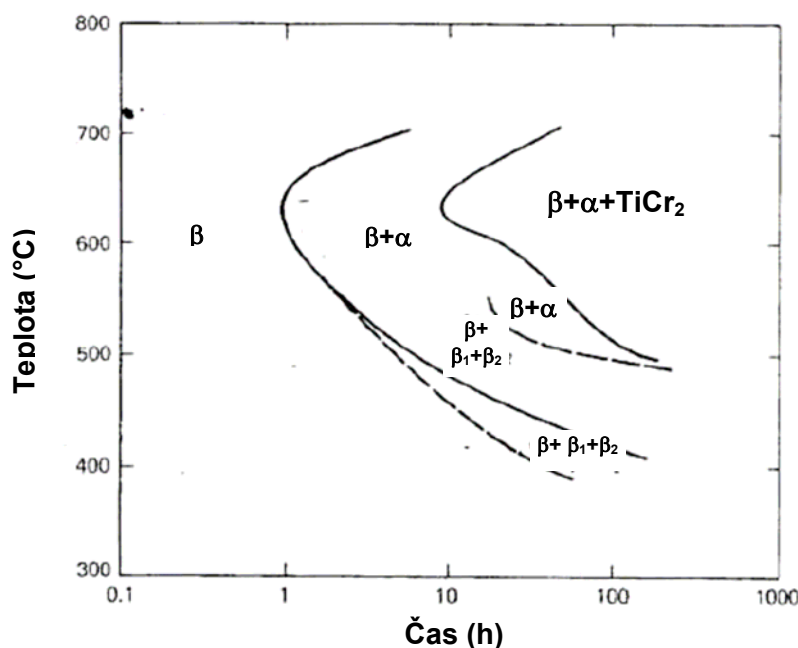
Ti_3Al (α_2) byla považována v některých případech jako příčina korozního praskání pod napětím. Dnes je tato fáze předmětem výzkumu intermetalik pro vysokoteplotní použití. Tato fáze je uspořádaná (HTU) a disperzně rozptýlená v základní matici (oblast 6-12 % Al při 575°C), proto nemívají slitiny Ti více než 8 % Al (Obr.4.3). Velikost a charakter vyloučené fáze závisí na tepelném zpracování slitiny. Fáze α i α_2 mají obdobné krystalografické struktury, precipitáty si zachovávají koherenci i při dosažení velkých rozměrů.

Disperzním vyloučením α_2 se zvyšuje mez kluzu, modul pružnosti, ale zhoršují se vlastnosti plastické. Nad 8 % Al slitina zkrhává. Tomu lze zabránit dodatečným žháním (50°C pod fázovým rozhraním ($\alpha+\alpha_2$)). Při tomto zpracování se mění mechanismus plastické deformace protínáním precipitátů dislokacemi na mechanismus obcházení dislokacemi, neboť dochází ke zvětšování volných drah mezi precipitáty, které hrubnou. Zlepšují se tak plastické vlastnosti. Na stabilitu a kinetiku vzniku fáze α_2 má velký vliv kyslík. Jeho zvýšený obsah snižuje rychlost vzniku α_2 . Vliv má rovněž přísada Zr a Si, které způsobují nekoherenci fází a prohlubují krystalografické neshody, Sn zvyšuje teplotu rozpouštění α_2 .

Při zakalení fáze β v některých případech vznikne metastabilní β_m , která se v závislosti na legujících prvcích a teplotě zpracování může rozpadnout. **Rozpad metastabilní β_m fáze** probíhá komplexně (Obr.4.5):

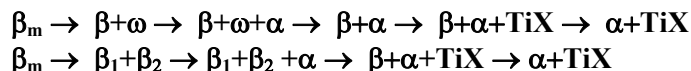


Struktura ω -fáze je HTU, vylučuje se buď ve tvaru krychlí nebo elipsoidů. Objem této fáze je velký, takže v některých případech je objemový podíl až 0,5. S rostoucím podílem se zvyšuje progresivně mez kluzu a pevnost (R_m 1500 MPa), ale výrazně klesá úroveň lomové houževnatosti (min. 20 MPa·m^{1/2}). Při optimální velikosti a nižším podílu této fáze lze zachovat dostačující úroveň tažnosti a lomové houževnatosti při zpevnění základní matrice. Výskyt fáze v binárním diagramu je schematicky vyznačen na Obr.4.6a.



Obr.4.5 Diagram TTT pro slitinu Ti-13V-11Cr-4Al během tepelného zpracování: rozpouštěcí žhání 2h při 760 °C, zakalená na vzduchu a stárnutá.

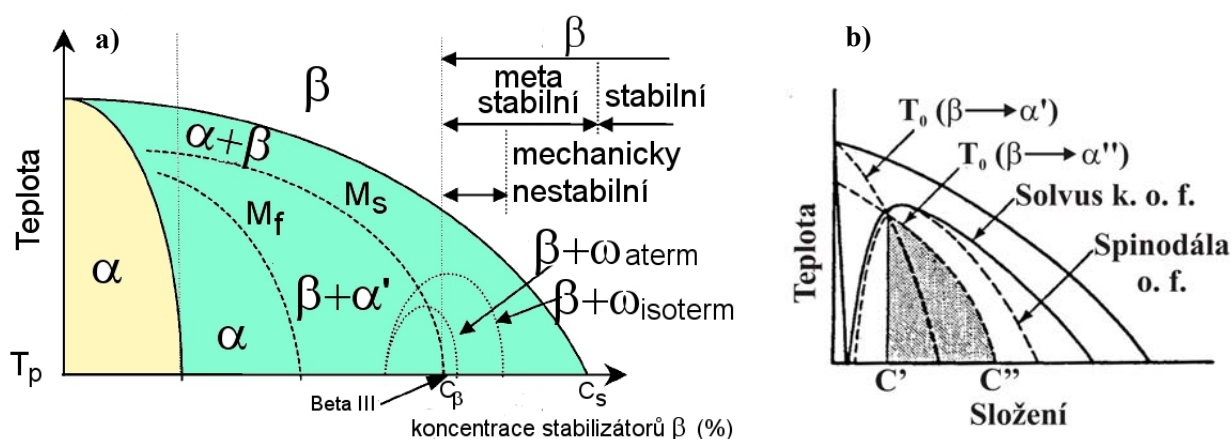
V případě, že vzniká eutektoid, rovnovážná struktura je složena z α -fáze a příslušné intermetalické fáze:



Přesný sled vznikajících fází v různých typech Ti slitin bude záviset na jejich složení a typu popouštěcího procesu (stárnutí). Fáze β_1 a β_2 jsou dva tuhé roztoky, z nichž jeden je na příměsový prvek bohatší a druhý naopak chudší. Morfologie $\alpha + \text{TiX}$ se mohou měnit podle typu legujících prvků.

4.2.2 Martenzitická přeměna

Výskyt martenzitické přeměny byl detekován u slitin titanu s výskytem fází ($\alpha + \beta$), které byly velmi rychle ochlazeny z oblasti výskytu β fáze (Obr.4.6). Touto přeměnou vzniká u kalených a/nebo kalených a stárnutých slitin jehlicovitá (acikulární) struktura. Zakalitelnost slitiny Ti ukazuje obecně na schopnost úplné transformace na martenzitickou fázi nebo zachování β struktury až do pokojových teplot. Mikrostruktury jsou však závislé na charakteru a množství legujících prvků, proto je zobecnění výskytu typů struktur a jednotlivých variant martenzitu poměrně obtížné.



Obr.4.6 Fázové přeměny α a β a martenzitická přeměna: a) s výskytem metastabilní β fáze, martenzitu a ω -fáze, b) výskyt dvou variant martenzitu α' a α'' .

Struktura martenzitu α' nebo α'' je výsledkem ochlazení (kalení) a při stárnutí se rozkládají na α a β fáze (Obr.4.7). Dle krystalografické struktury lze rozlišit **3 varianty martenzitické fáze**:

- 1) **HTU** - martenzit α' -
 - u slitin s vysokou teplotou M_s - morfologie je masivní;
 - u slitin s nízkou teplotou M_s (legury stabilizující β fázi) – morfologie je acikulární.
- 2) **Ortorombická** - martenzit α'' (Obr.4.6b) -
 - oblast jeho výskytu je shodná s minimem tvrdosti v závislosti na chemickém složení;
 - nestabilní – může docházet k vratné přeměně na β fázi nebo degeneruje na KPC mřížku, resp. tetragonální.
- 3) **KPC** - martenzit α''
 - byl detekován jen u některých slitin s Mo, V a Al.

Martenzit α' je charakterizován blokovým tvarem o nerovnoměrném (rozčleněném) povrchu. Tuto fázi tvoří blok rovnoběžných destiček shodné orientace, seskupených do jednoho tzv. paketu (kolonie). V rámci jednotlivých zrn výchozí β fáze vzniká více těchto kolonií, v žádném případě však nepřechází

hranici původní β fáze. Tato přeměna probíhá úplně, v masivní fázi není detekována zbytková netransformovaná β . U čistého Ti, resp. u slitin s nízkým obsahem přísad je fáze α' poměrně měkká a tvárná, ale silně zpevňuje při zvýšeném obsahu nečistot (O, N).

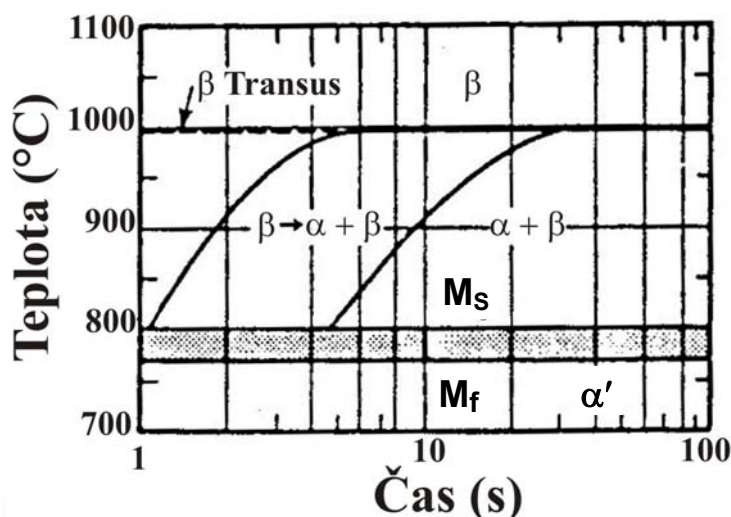
Teplota vzniku α' fáze závisí na obsahu legujících přísad. Např. Zr, Sn a Al mají malý, resp. zanedbatelný vliv na teplotu M_s α' fáze. Naopak přísady stabilizující β fázi (Mo, V, Nb) mají významný vliv na teplotu M_s α' fáze (snižují ji, takže se při ochlazování na vzduchu u slitin zachovává monofázová struktura β fáze).

Vznik martenzitu α'' je schématicky znázorněn na Obr.4.6b. Koncentrace C' a C'' v tomto obrázku udávají složení slitiny, ve které dochází ke vzniku ortorombické varianty martenzitu α'' . Výskyt této ortorombické fáze (o.f.) je vymezen spinodálou (pod kterou dochází k rozpadu na dvě koherentní fáze), a solvem koherentní ortorombické fáze (k.o.f.). Teploty T_0 udávají počátek martenzitické přeměny z β na α' nebo α'' .

Řada prvků stabilizujících β fázi ovlivňuje vznik eutektoidu:

- 1) podporují rychlý vznik eutektoidní reakce (Ni, Cu) – jen obtížně lze potlačit eutektoidní reakci;
- 2) zpomalují eutektoidní reakci – struktura β fáze se zachovává – vznikají tak metastabilní β slitiny titanu.

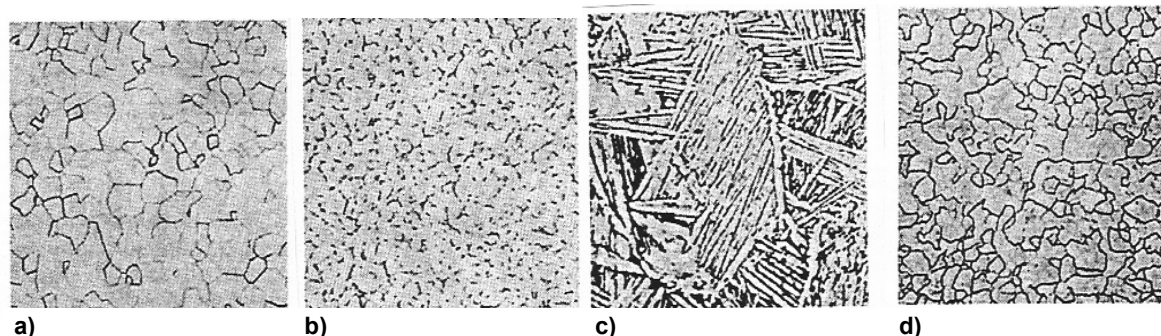
V řadě případů je však možný i vznik deformačně indukovaného martenzitu (např. při deformaci za normální teploty).



Obr.4.7 TTT diagram pro kalení $\alpha + \beta$ slitin z oblasti β fáze: vznik martenzitu α' , počátek martenzitické přeměny M_s , konec martenzitické přeměny M_f .

4.3 Slitiny titanu

Vývoj široké škály slitin titanu je založen na řízeném průběhu krystalografických přeměn pomocí legování a tepelně-mechanického zpracování. Podle výskytu výše uvedených fází rovněž slouží ke klasickému rozdělení titanových válcovaných produktů. Podle těchto fází mohou být tedy titanové slitiny klasifikovány jako α , β nebo $\alpha + \beta$ slitiny (Obr. 4.8). Nejrozšířenější a nejpoužívanější slitinou je Ti-6Al-4V (45% z celkové produkce Ti slitin), další je technický Ti (představuje 30% produkce) a ostatní slitiny představují dohromady jen 25% z produkce. Vybrané vlastnosti pro slitiny titanu, čistý titan a ocel jsou srovnány v TAB.4.5.



Obr.4.8 Typické schématické příklady mikrostruktury pro slitiny Ti (bez měřítka):
a) α , b) c) $\alpha+\beta$ a d) β

TAB.4.5 Srovnání hodnot hustoty, pevnosti a specifické pevnosti pro slitiny Ti a ocel při 20°C.

Kov, slitina	Hustota (g/cm ³)	Pevnost v tahu (MPa)	Specifická pevnost (pevnost/hustota) (MPa·cm ³ /g)
CP titan	4,51	400	89
Ti-6Al-4V	4,43	895	202
Ti-4Al-3Mo-1V	4,51	1380	306
Vysokopevnostní ocel (4340)	7,9	1980	251

4.3.1 Alfa slitiny

Alfa slitiny obsahují hliník a cín. Tyto prvky, stabilizující α oblast, buď brání změně teploty fázové transformace, anebo způsobují její růst. Tyto slitiny mají zpravidla lepší odolnost proti tečení než beta slitiny a jsou používány pro vysokoteplotní aplikace.

Alfa slitiny jsou většinou velmi tažné a pokud je obsah intersticiálních prvků velmi nízký, je tažnost a houževnatost zachována i při kryogenních teplotách. Na rozdíl od β slitin, pro které je charakteristický přechod křehký-houževnatý stav, jsou α slitiny tedy vhodné rovněž pro kryogenní aplikace (např. Ti-5Al-2,5Sn až pro -255°C).

Alfa slitiny se vyznačují dostatečnou pevností, houževnatostí a svařitelností, avšak horší kujností než β slitiny. Špatná kujnost je způsobena větší schopností tvořit vady při kování, výskyt těchto vad však lze snížit menšími úběry a častým ohřevem.

Alfa slitiny nemohou být na rozdíl od β slitin zpevněny tepelným zpracováním, protože α struktura je velmi stabilní. Jsou používány nejčastěji ve stavu žíhaném nebo rekrystalizovaném, tedy po odstranění zbytkových pnutí po opracování. Základním variabilním prvkem mikrostruktury α slitin je velikost zrn. Pro dané chemické složení lze pevnost (krátkodobá deformace) i creep (dlouhodobá deformace) ovlivnit velikostí zrna a vloženou deformační energií.

Alfa slitiny, jako např. Ti-5Al-2,5Sn, jsou méně odolné proti korozi, avšak mají vyšší pevnost než čistý titan.

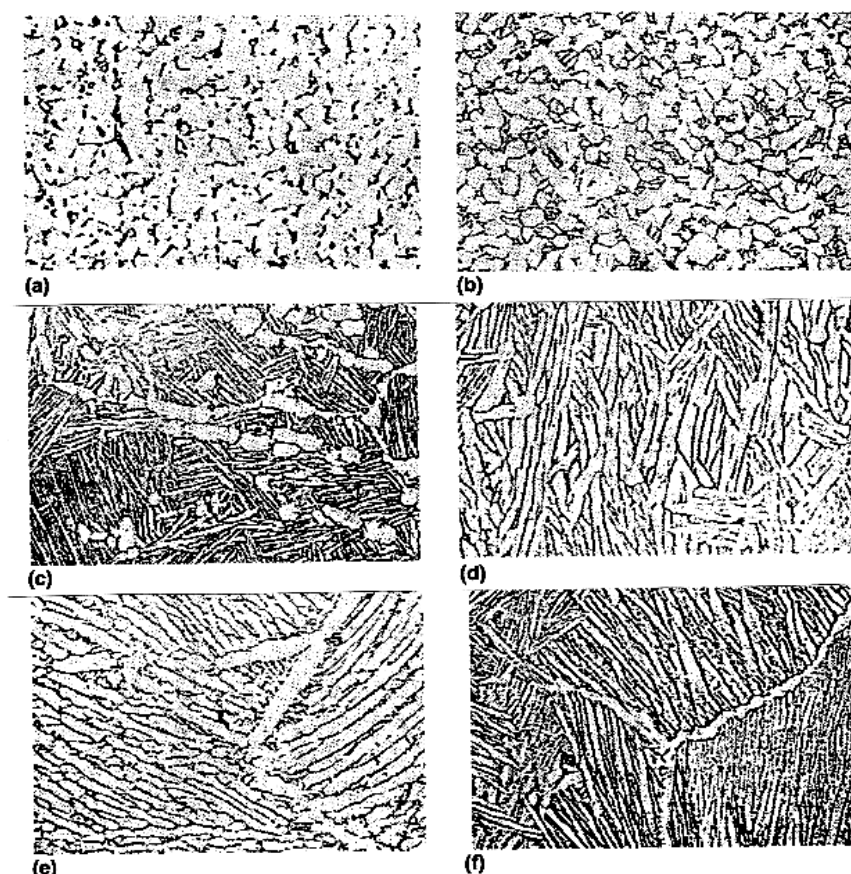
Hlavním legujícím prvkem v α slitinách je hliník, ale některé α slitiny a většina čistého komerčního titanu obsahují malá množství prvků stabilizujících oblast β . Alfa slitiny obsahující malá množství β stabilizátorů (např. Ti-8Al-1Mo-1V nebo Ti-6Al-2Nb-1Ta-0,8Mo) bývají někdy označeny jako "super- α ". Ačkoli obsahují určitou zbytkovou β fázi, jsou tyto slitiny tvořeny hlavně α fází a protože se při tepelném zpracování (vytvrzování stárnutím) chovají více jako α slitiny, posuzují se spíše jako klasické α slitiny než klasické $\alpha+\beta$ slitiny.

Protože "super- α " slitiny obsahují některé β stabilizátory, mohou vykazovat změny v mikrostruktuře obdobně jako $\alpha+\beta$ slitiny. Mikrostruktura se může měnit od rovnoosých α zrn, je-li připravována v oblasti $\alpha+\beta$, až po acikulární strukturu přeměněné β , je-li zpracovávána nad β přechodem.

Běžná teplotní mez použití titanových slitin se pohybuje kolem teploty 590°C pro slitiny IMI-834 a Ti-1100. Slitina IMI-834 má "super- α " strukturu s přísadou uhlíku. Je zpracovávána hluboko uvnitř $\alpha+\beta$ oblasti, aby se zamezilo hrubnutí zrn a bylo dosaženo směsné struktury α s acikulárním β . Tento přechodný typ mikrostruktury vykazuje dobrou creepovou pevnost, aniž by došlo k přílišnému poklesu únavové pevnosti. Vysoké creepové pevnosti u slitin Ti-1100 se dosahuje řízením obsahu molybdenu a železa.

4.3.2 Alfa + beta slitiny

Slitiny $\alpha+\beta$ mají chemické složení, které umožňuje vznik směsi α a β fáze, při pokojové teplotě mohou obsahovat 10-50% β fáze. Nejběžnější $\alpha+\beta$ slitinou je Ti-6Al-4V. Ačkoli je tato zajímavá slitina poměrně obtížně tvařitelná i v žíhaném stavu, mají obecně slitiny $\alpha+\beta$ dobrou tvařitelnost. Vlastnosti těchto slitin mohou být řízeny tepelným zpracováním, kterým lze měnit množství a typ přítomné β fáze. Rozpouštěcím žíháním s následným stárnutím při 480-650°C a precipitací α fáze je dosaženo jemnozrnné směsi $\alpha+\beta$ v matici zbytkové nebo přeměněné β fáze. Takto lze zvýšit pevnost u těchto slitin o 30-50%.



Obr.4.9 Mikrostruktura alfa-beta slitiny Ti-6Al-4V vyplývající z různých metalurgických podmínek:

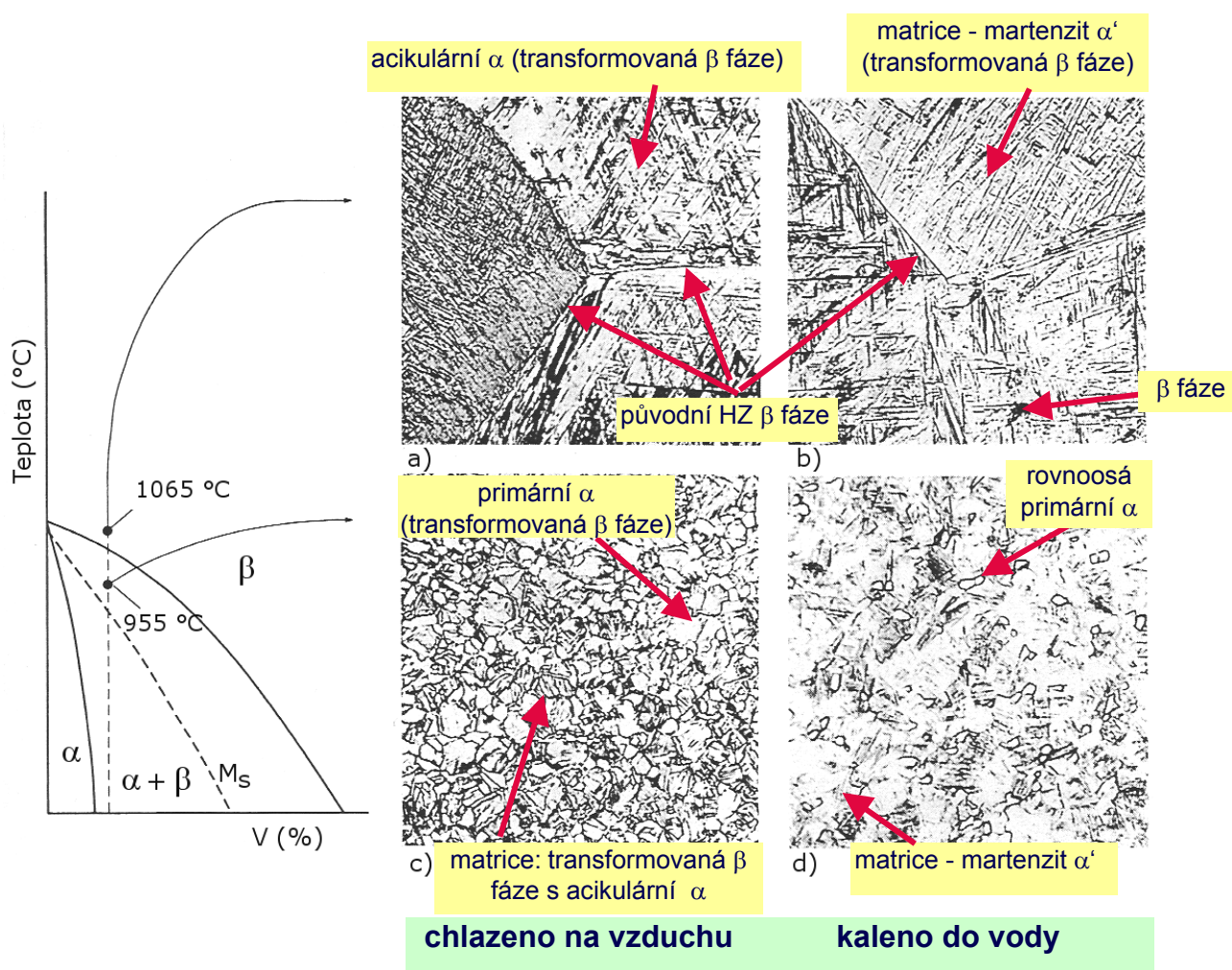
a) rovnoosá α a malé množství interkrystalické β , b) rovnoosá a jehlicovitá α a malé množství interkrystalické β , c) rovnoosá α v jehlicovité α (přeměněná β) matici, d) malé množství rovnoosé α v jehlicovité α (přeměněná β) matici, e) hrubší jehlice α (přeměněná β), α na původních hranicích zrn fáze β , f) desková a jehlicová (přeměněná β), α na původních hranicích zrn fáze β .

Pokud u slitin typu $\alpha+\beta$ převažuje fáze α nad β , je tato slitina označována *angl.* "near- α ". Rovněž se používají názvy "super- α " nebo " α s nízkým obsahem β ".

Tepelné zpracování nebo tepelně-mechanické zpracování může zpevnit $\alpha+\beta$ slitiny, pokud obsahují jeden nebo více α stabilizátorů a jeden nebo více β stabilizátorů. Pro zajištění zpevnění jsou slitiny rychle ochlazeny z teploty vysoko v oblasti $\alpha+\beta$ fáze nebo dokonce nad teplotou přechodu β fáze (T_β). Po tomto

rozpouštěcím žíhání následuje stárnutí při středních teplotách a vzniká vhodná směs α + transformované β . Chování slitiny při tepelném zpracování je funkcí rychlosti ochlazování z teploty rozpouštěcího žíhání, a proto může být ovlivněna velikostí příčného řezu produktu. Rovněž obsah stabilizátorů ovlivňuje výsledné vytvrzení, s jejich rostoucím obsahem roste schopnost vytvrzení i pro velké rozměry součástí.

Rovnoosá struktura vzniká při zpracování slitiny v α + β oblasti a žíháním při nižších teplotách. Jehlicovitá struktura vzniká při tepelném nebo tepelně-mechanickém zpracování nad β přechodem a rychlým ochlazením. Rychlé ochlazení z teplot uvnitř α + β oblasti vede ke struktuře tvořené rovnoosou primární α a jehlicovitou α vzniklou přeměnou fáze β . Typy mikrostruktury v závislosti na tepelném, případně tepelně mechanickém zpracování znázorňují Obr.4.9 a 4.10 (můžete se podrobněji seznámit i v  *Animace-4-Ti-TZ* ). V obrázku jsou vyznačeny původní hranice zrn (HZ). Každý typ struktury má své výhody i nevýhody, jak uvádí TAB.4.6.



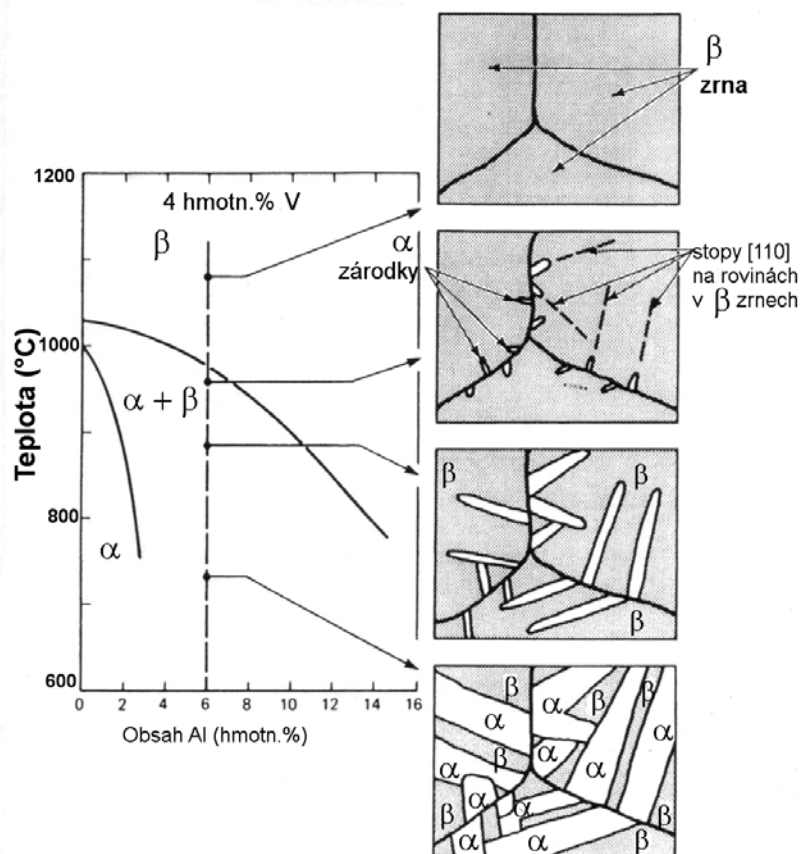
Obr.4.10 Diagram se složením a výskytem fází pro slitinu Ti-6Al-4V žíhanou ochlazenou na vzduchu nebo kalenou do vody z různých oblastí výskytu fází: β (1065°C) nebo α + β (955°C).

TAB.4.6 Relativní výhody rovnoosé a jehlicovité struktury

Rovnoosá struktura	Jehlicovitá struktura
Vyšší tažnost a tvařitelnost	Lepší vlastnosti při creepu
Vyšší kritické napětí pro korozi pod napětím v horkých solích	Nižší teplota pro přechod křehký – houževnatý lom
Vyšší pevnost (pro ekvivalentní TZ)	Vyšší odolnost proti šíření únavového lomu
Lepší tolerance k vodíku	
Lepší vlastnosti při nízkocyklové a vysokocyklové únavě	

Vhodnou volbou kování a tepelného zpracování lze dosáhnout ve slitinách $\alpha+\beta$ celé řady vlastností. Tyto slitiny mají vyšší schopnost stárnutí než "super- α " slitiny. U slitin "super- α " je schopnost stárnutí nižší, a pokud se složení blíží rovnovážnému, lze očekávat jen malé nebo žádné změny vlastností.

Podstatné zvýšení meze pevnosti a meze kluzu lze dosáhnout po vytvrzení, kdy vznikají ve slitinách $\alpha+\beta$ nestabilní fáze jako je martenzit α' nebo metastabilní β . Při kalení do vody z oblasti β fáze lze provést vhodné reakce na stárnutí, avšak významně se sníží houževnatost. Nejlepší kombinaci vlastností lze dosáhnout rozpouštěcím žíháním a rychlým zakalením z teploty těsně pod přechodem β fáze s následným vytvrzováním. Na Obr.4.11 je schématicky znázorněn vznik a růst Widmannstättenovy jehlicovité struktury u slitiny Ti-6Al-4V v závislosti na teplotě při tepelném zpracování.



Obr.4.11 Schématické znázornění vzniku a růstu Widmannstättenovy struktury ve slitině Ti-6Al-4V s poklesem teploty při pomalém ochlazování z teploty nad teplotou T_β .

4.3.3 Beta slitiny

Beta slitiny obsahují přechodové prvky jako je vanad, niob a molybden, které snižují teplotu přeměny z α na β . Takto podporují vznik KSC struktury β fáze. Ve srovnání s α slitinami mají výbornou kujnost v širokém intervalu kovacích teplot a tenké plechy z β slitiny jsou ve stavu po rozpouštěcím žíhání tvařitelné za studena.

Beta slitiny mají znamenitou prokalitelnost, snadno reagují na tepelné zpracování. Běžné tepelné zpracování zahrnuje rozpouštěcí žíhání s následným stárnutím při teplotách od 450 do 650°C. Při tomto tepelném zpracování vznikají jemné disperzní α částice ve zbytkové struktuře β .

Při tepelném zpracování Ti slitin nad přechodem β fáze (T_β) může vzniknout hrubozrnná β struktura (0,5-1,0 mm), která musí být brána na zřetel při dalším kování a/nebo tepelném zpracování. Strukturu β s velikostí zrn $\sim 0,1$ mm lze připravit zpracováním slitin "super- α " při teplotách vysoko v

oblasti $\alpha+\beta$ (v blízkosti β přechodu). Kalicí rychlost má rovněž významný vliv na produkty transformace. Pomalým ochlazováním se dosáhne uspořádání α desek, výsledkem je dobrá odolnost proti tečení, ale poněkud horší odolnost proti únavě ve srovnání s rychle zakalenými strukturami.

Beta slitiny jsou dostatečně bohaté na β stabilizátory (chudé na α stabilizátory), takže β struktura může být vhodnou rychlostí ochlazování zcela zachována do pokojových teplot. Beta slitiny jsou však metastabilní, precipitace α fáze v metastabilní β se používá při zpevnění slitiny. Beta slitiny obsahují malá množství α stabilizátorů, které přispívají ke zpevnění.

Ve srovnání se slitinami $\alpha+\beta$ mají slitiny β a „super β “ jako třída zvýšenou lomovou houževnatost při dané úrovni pevnosti. Ovšem pro získání optimálních vlastností těchto slitin je nutno provádět přísnou kontrolu jejich výroby a zpracování, což ne vždy může být dodrženo.

V minulosti měly beta slitiny spíše omezené použití, např. jako pružiny a upínací prvky, kdy byla požadována vysoká pevnost. V posledních letech beta slitiny získaly větší pozornost, protože jejich lomová houževnatost vyhovuje zvýšeným požadavkům na toleranci k poškození u vesmírných konstrukcí. Některé beta slitiny obsahující molybden mají navíc dobrou odolnost vůči korozi. Beta slitiny také vykazují lepší tvařitelnost při pokojové teplotě a lepší obrobiteľnosť než $\alpha+\beta$ slitiny; dále mají vyšší pevnost než $\alpha+\beta$ slitiny při teplotách, kdy je místo creepové pevnosti rozhodujícím kritériem mez kluzu; dále je jejich výhodou lepší schopnost tepelného zpracování (rozpouštěcí žíhání, kalení a stárnutí) u větších profilů než v případě slitin $\alpha+\beta$.

Beta slitina Ti-10V-2Fe-3Al je slitina typicky vhodná pro kování (konstrukční prvky letadel); slitina Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn je pro tenké plechy a slitina Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr je pro pružiny a protlačené války.

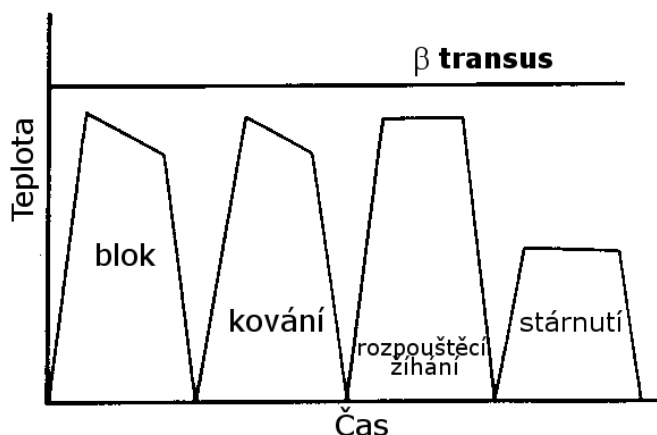
4.4 Zpracování slitin titanu

Při přípravě slitin titanu je možné využít Ti houbu, u kterého se musí kontrolovat obsahy O, N, C, Si a Fe, a příslušných legujících prvků, u kterých musí být rovněž zajištěna určitá čistota. Pokud se pro výrobu slitin Ti použije Ti-šrot, je nutné zařadit do technologie přípravy přetavení a čištění. Mezi nejčastější pyrometalurgické technologie přípravy slitin titanu patří vakuové indukční tavení, vakuové obloukové přetavení (dvojnásobné tavení), vakuové indukční tavení se studeným kelímkem a následné odlévání ve vakuu nebo v ochranné atmosféře.

TAB.4.7 Přehled tepelného zpracování pro $\alpha+\beta$ slitiny titanu

	Tepelné zpracování	Cyklus	Mikrostruktura
1	Duplexní žíhání	Rozpouštěcí žíhání 50-75°C pod T_{β} , ochlazení na vzduchu a stárnutí 2-8 h při 540-675°C	Primární α , plus oblasti s Widmannstättenovou α - β strukturou
2	Rozpouštěcí žíhání a stárnutí	Rozpouštěcí žíhání 40°C pod T_{β} , kalení do vody (ochlazení na vzduchu) a stárnutí 2-8h při 535-675°C	Primární α , plus temperovaný α' nebo β - α směs
3	Žíhání na Beta	Rozpouštěcí žíhání 15°C nad T_{β} , kalení na vzduchu a stabilizace 2h při 650-760°C	Widmannstättenovy α - β kolonie
4	Kalení na Beta	Rozpouštěcí žíhání 15°C nad T_{β} , kalení do vody a temperování 2h při 650-760°C	Temperovaný α'
5	Rekrytalizační žíhání	4h při 925°C, chlazení 50°C/h na 760°C, ochlazení na vzduchu	Rovnoosá α s β v trojných bodech hranic zrn
6	Válcování s žíháním	α - β tváření za tepla + žíhání 30 min. až několik h při 705°C, ochlazení na vzduchu	Neúplně překrytalizovaná α s malým objemovým podílem malých částic β

Mezi primární zpracování jsou zahrnuty operace válcování, kterými se získají profily, jako např. sochory, pásy, plechy, tyče, trubky, dráty, aj. Sekundární zpracování představuje operace jako kování v zápustcích, protlačování, tvarování za tepla i za studena, chemické frézování, obrábění a spojování. Po sekundárním zpracování se zařazuje tepelné zpracování, jejichž přehled je uveden v Tab.4.7. Schéma tepelného zpracování, které se provádí po kování v zápustcích např. u slitin $\alpha+\beta$ a které zahrnuje rozpouštěcí žíhání a stárnutí, je uvedeno na Obr.4.12.



Obr.4.12 Schématické znázornění kování v zápustce a následné tepelné zpracování na strukturu $\alpha+\beta$.

TAB.4.8 Přehled mechanických vlastností za pokojové teploty pro vybrané slitiny titanu v souvislosti s jejich tepelným zpracováním

Slitina	Složení	Stav	Mez pevnosti (MPa)	Mez kluzu (MPa)	Ťažnost (%)
5-2-5	Ti-5Al-2.5Sn	Ž (1/2-4h/700-870°C)	830-900	790-830	13-18
3-2-5	Ti-3Al-2.5Sn	Ž (1-3h/650-760°C)	650	620	22
6-2-1-1	Ti-6Al-2Nb-1Ta-1Mo	Ž (1/2-2h/700-930°C)	860	760	14
8-1-1	Ti-8Al-1Mo-1V	Ž (8h/790°C)	1000	930	12
Ti-17	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	Zpracování na α - β nebo β + stárnutí	1140	1070	8
6-4	Ti-6Al-4V	Ž (2h/700-870°C)	970	900	17
		S	1170	1100	12
6-6-2	Ti-6Al-6V-2Sn	Ž (3h/700-820°C)	1070	1000	14
		S	1280	1210	10
10-2-3	Ti-10V-2Fe-3Al	Ž (1h/760°C)	970	900	9
		S	1240-1340	1140-1240	7
β -III	Ti-4.5Sn-6Zr-11.5Mo	Ž (1/2h/700-870°C)	690-760	650	23
		S	1240	1170	7

Pozn.: Ž-rozpouštěcí žíhání, S- stárnutí

Tepelné zpracování (TZ) se zařazuje z různých důvodů:

1. snížení zbytkových pnutí vzniklých při výrobě (odstranění vnitřního pnutí)
2. získání vhodnější kombinace tažnosti, obrobitelnosti, a rozměrové a strukturní stability, zejm. pro slitiny $\alpha+\beta$ (žíhání)
3. zvýšení pevnosti rozpouštěcím žíháním a stárnutím

4. optimalizace speciálních vlastností, jako např. lomová houževnatost, mez únavy, mez pevnosti při creepu

Slitiny se tedy v závislosti na obsahu legujících prvků a výskytu fází zpracovávají následujícím způsobem:

- slitiny α a super- α se výrazně nemohou měnit s TZ, proto se zpracovávají pouze podle bodů 1. a 2.
- Slitiny β se zpracovávají tepelně podle bodů 1., 2. a 3.
- Slitiny $\alpha+\beta$ se tepelně zpracovávají dle bodů 2. a 3 (TAB.4.7).

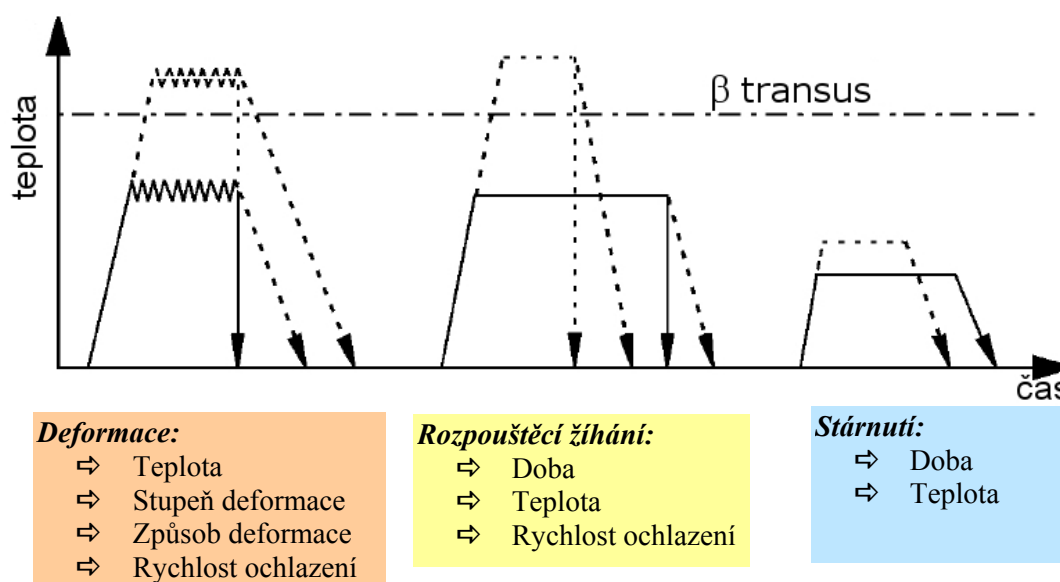
Charakteristiky tepelného zpracování pro vybrané Ti slitiny jsou uvedeny v souvislosti i s jejich mechanickými vlastnostmi v TAB.4.8. Vliv tepelného zpracování na výsledné mikrostruktury podle charakteru ochlazování u ($\alpha+\beta$) slitin jsou uvedeny názorně v [Animace-4-Ti-TZ](#).

Vztahy mezi strukturou, výrobou a vlastnostmi

Výsledná mikrostruktura slitiny je odrazem vlivu různých faktorů, jako je např.:

- celkové množství nečistot a legur
- tavicí proces pro přípravu primárního ingotu
- počet tavicích kroků
- způsoby mechanického zpracování ingotu na válcované produkty
- kovací postupy při tvarování
- lící procesy a objem odlitků, zhutňovací procesy (HIP) za účelem snížení lící pórovitosti
- procesy práškové metalurgie, včetně přípravy prášků
- spojovací procesy při přípravě konstrukcí
- finální tepelné zpracování nebo opracování
- obráběcí procesy nebo povrchové úpravy

Při optimalizaci procesů tepelného a tepelně mechanického zpracování musí být uvažovány různé parametry, jak je uvedeno v následujícím schématu na Obr.4.13.

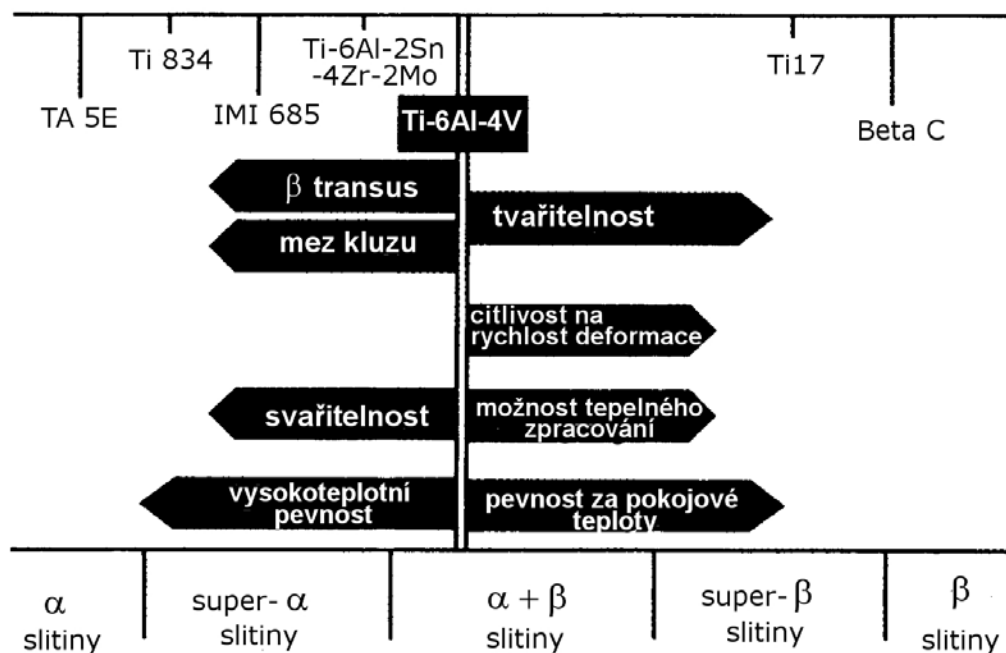


Obr.4.13 Schématické tepelně-mechanické zpracování a parametry pro optimalizaci procesu

Charakter mikrostruktury, která je výsledkem výše uvedené přípravy a tepelně mechanického zpracování (Obr.4.14) ovlivňuje následující mechanické charakteristiky slitin, a tím i jejich další aplikace:

- mez kluzu a mez pevnosti v tahu
- tažnost
- houževnatost
- cyklické vlastnosti – nízkocyklová únava a vysokocyklová únava
- šíření únavového lomu nebo lomu vlivem tlaku prostředí

Závěrem je tedy možné shrnout základní poznatky o vlastnostech slitin titanu z hlediska jejich základního rozdělení na slitiny α , $\alpha+\beta$ a β do schématu, uvedeného na Obr.4.14.



Obr.4.14 Základní materiálové charakteristiky v závislosti na struktuře pro různé skupiny Ti slitin

4.5 Příklady použití slitin titanu

Z podrobného rozboru vlastností jednotlivých typů slitin titanu vyplývá, že tyto materiály budou nalézat své aplikace ve dvou hlavních oblastech:

1. zařízení odolná proti korozi
2. konstrukce s vysokou pevností

Přehled oblastí aplikací

- 1) **Letectví** – motory s plynovou turbínou, letecké konstrukce, kosmické lodě, rotory helikoptér, ...
- 2) **Energetika** – plynové turbíny, proudové turbíny, potrubní systémy, výměníky tepla, zařízení pro odsířování spalin, ...
- 3) **Chemický průmysl** – tlakové a reakční nádoby, výměníky tepla, potrubí, pláště, ochranné trubky, čerpadla, chladiče, ventily, kanály, filtry, míchadla, ...
- 4) **Automobilový průmysl** – spojovací tyče, ventily, pružinové ventily, kyvná ramena, ...
- 5) **Námořní průmysl** – trupy hladinových lodí, ponorky, jachty a výletní lodě, palubní chladičové systémy, lodní šrouby, požární čerpadla, soustava pohonu vodních trysek, ...
- 6) **Módní doplňky** – brýle, šperkařství, hodinky, psací potřeby, ...
- 7) **Petrolejářský průmysl** – potrubní systémy, pláště, pružiny, ventily, ...
- 8) **Lékařství** – kloubní náhrady, srdeční chlopně, kardiostimulátory, zubní implantáty, spojovací dráty, chirurgické nástroje, invalidní vozíky, ...
- 9) **Architektura** – okenní rámy, střešní krytiny, převisy a štíty, ventilátory, zábradlí, ...

- 10) **Sport** – golfové hole, rámy a ložiska kol, podkovy, tenisové rakety, lyže, ...
 11) **Ostatní** - paměťové slitiny, kontrolní systémy znečištění, ruční nářadí, vojenské obrněné vozy, lovecké nože, ...

TAB.4.9 Vybrané slitiny Ti a jejich použití v letectví

Jmenovité složení (Komerční názvy)	Dodávané produkty	Všeobecný popis	Typické použití
Čistý Ti (CP Ti)	Tyče,ingoty,plechy,protlačené výlisky,tenké plechy, pásky,dráty, pruty,roury,trubky,odlitky	Pro protikorozi ochranu v chem. a námoř.průmyslu	
Ti-8Al-1Mo-1V (UNS R54810, 8-1-1)	Tyče,ingoty,plechy, protl.výlisky, tenké plechy,dráty, výkovky	Nízká hustota, výborná svařitelnost, vysoká pevnost	Lopatky plynových turbín
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (Ti-6242,UNS 54620)	Tenké plechy, pásky, tyče, ingoty, dráty,výkovky	Vysoká pevnost, tažnost, výborná creepová odolnost	Do 540°C; plynové turbíny, součásti konstrukce letadel
Ti-6Al-4V (UNS R56400, AECMA Ti-P63, 6-4)	Tyče,ingoty,pruty,dráty, plechy, pásky,průlisky	Nejrozšířenější slitina Ti; Aplikace do 315°C	Disky a lopatky turbín, součásti konstrukce draku letadel, protézy, implantáty
Ti-6Al-6V-2Sn (UNS T56620, 6-6-2)	Tyče,ingoty,průlisky,plechy, tenké plechy,dráty	Vysoká pevnost do 315°C	Konstrukce draku letadla
Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo (Beta C)	Tenké plechy, plechy, tyče, ingoty, dráty, roury, průlisky, odlitky		Spojovací prvky, zařízení pro geotermální vrty
Ti-10V-2Fe-3Al (10-2-3)	Tenké plechy, plechy, tyče, ingoty, dráty,výkovky	Vysoká pevnost a tažnost; Jen do 315°C	Pro požadavky na homogenní tahové vlastnosti na povrchu i v objemu materiálu
Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn (15-3-3-3)	Tenké plechy,pásky,plechy	Vysoká pevnost, tvařitelnost za studena, dobrá svařitelnost	Spony, konzoly, péra, láhve hasicích přístrojů,...
Ti-15Mo-3Al-2,7Nb- 0,2Si		Výborná odolnost proti oxidaci do 650°C a creepu	Části kabin a výfuků
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17)	Výkovky		



Ti jako materiál pro letectví

Vysoká specifická pevnost, dobrá odolnost proti únavě a tečení a dobrá lomová houževnatost jsou charakteristiky, pro které je titan preferovaným kovem při přípravě materiálů pro **letectví**. Titan se začal vyrábět a používat v roce 1952 pro motorové gondoly a protipožární přepážky dopravních letadel Douglas DC-7. Dnes jsou z titanových slitin vyrobeny konstrukční díly mnoha letadel. Titan je důležitým materiálem např. u Boeingu 757, nadzvukového SR-71 Blackbirdu, tryskových bojových letadel F-22 i u vesmírných satelitů a raket. Titan a slitiny se běžně používají na výrobu turbínových listů a lopatek pro letecké motory, různé odlitky a kované součásti, pláště draku letadla, protipožární přepážky, lopatky ventilátorů, výkovky pro vysokopevnostní součástky proudových motorů, plynové turbíny, nýty, šrouby, pružiny, vysokopevnostní součásti draku letadla, aj. Při výběru titanových slitin je nutno uvažovat, pro jaké aplikace budou určeny, a tedy které mechanické vlastnosti musí splňovat (od náročnosti požadavků na řízení struktury se odvíjí i cena):

- *rotující součásti*

Příklad: lopatky tryskových motorů, části plynových turbín

Vlastnosti: vysoká pevnost a metalurgická stabilita při vysokých teplotách; nízká rychlost creepu, možnost predikce chování vzhledem k mezi pevnosti při creepu a nízkocyklové únavě

Mikrostruktura: nutná homogenita a zamezení licích vad (segregace α , vměstky, apod.).

- *letecké tlakové nádrže*

Vlastnosti: optimalizovaná vysoká pevnost při nižších teplotách; svařitelnost, predikce lomové houževnatosti při teplotách od kryogenních po mírně zvýšené.

Mikrostruktura: řízená mikrostruktura a zamezení licích vad. Pro kryogenní aplikace jsou přísně kontrolovány obsahy intersticiálních prvků (O, N a C), které zhoršují tažnost a lomovou houževnatost (např. slitina Ti-6Al-4V ELI).

- *letecké konstrukční prvky (příp. námořní a automobilové aplikace)*

Vlastnosti: vysoká pevnost, vyšší odolnost vůči teplotním vlivům než hliníkové slitiny, větší korozní odolnost než mosazi a bronzы, svařitelnost, snadná příprava.



Shrnutí pojmů

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy: intersticiální prvky, polymorfie u titanu, alfa stabilizátor, beta stabilizátor, martenzitická přeměna u titanu, tepelné zpracování slitin titanu, kryogenní aplikace.

Je ovšem nutné, abyste si zopakovali z dalších předmětů, které jste absolvovali, případně dostudovali samostatně: přechod houževnatý-křehký stav, polymorfní přeměna, podstata martenzitické transformace, deformačně indukovaný martenzit.



Otázky

1. Jaké je základní rozdělení titanových slitin?
2. Uveďte charakteristické rozdíly mezi slitinami α a β ?
3. Jaké vlastnosti vykazují slitiny $\alpha+\beta$?
4. Známa slitina titanu obsahuje 6% Al a 4% V. Jaká je role těchto legujících prvků a jakou mikrostrukturu tato slitina má?
5. Objasněte, jak tepelné zpracování ovlivní výsledné vlastnosti slitin $\alpha+\beta$?
6. Jak můžeme ovlivnit mechanické vlastnosti u TiAlV slitin?
7. Jaké hlavní rozdíly spatřujete v martenzitické transformaci u slitin titanu a oceli?
8. Je možné zpevnit α slitiny tepelným zpracováním?
9. Vyberte slitinu, kterou byste volili pro letecký průmysl.
10. Které Ti slitiny vykazují vlastnosti vhodné pro kryogenní aplikace?
11. Která charakteristika umožňuje kryogenní aplikace?
12. Která mechanická vlastnost je žádaná u β slitin?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu:

- [1] Metal Handbook. *DESK Edition*, ASM International, 1998, s.576-588, ISBN 0-87170-654-7
- [2] Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications Ed. by Cristoph Leyens and Manfred Peters. Wiley-VCH GmbH&Co.KGaA, 2003. ISBN 3-527-30534-3
- [3] Boyer, R., et al.: Materials Properties Handbook: *Titanium Alloys*, ASM, Materials Park, USA, 1994, s. 94–111.
- [4] Moiseyev, V. N.: Titanium Alloys: Russian Aircraft and Aerospace Applications. 2006 by Taylor & Francis Group, LLC ISBN 0-8493-3273-7
- [5] Donachie, M.J.: Titanium. A Technical Guide. ASM International Park, Ohio 2000, 381 s. ISBN 0- 87 170-309-2
- [6] Dobrzanski, L.A.: *Podstawy nauki o materialach i metaloznawstwo*. WNT, Warszawa, 2002, 1500s. ISBN 83-204-2793-2.
- [7] ASM Handbook, Volume 9, *Metallography and Microstructure*, 9th edition 2000, ASM International 775 s. ISBN: 0-87170-007-7
- [8] ASM Handbook. Vol.2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Material. 10th edition, ASM International, 2000, 1328 p. ISBN 0-87170-378-5
- [9] Odborné publikace v časopisech Intermetallics, Acta Materialia, Advanced Materials and Processes, Progress in Material Science, Science and Technology of Advanced Materials, Materials Science Forum, Material Science and Engineering, aj.
- [10] <http://www.webelements.com/>
- [11] <http://www.matweb.com/index.aspx>
- [12] Cardarelli F. *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference* 2nd Edition 2008 Springer-Verlag London Limited ISBN 978-1-84628-668-1
- [13] Smallman R. E., Bishop R. J.: *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering*. Science, process, applications. 6th Edition. Reed Educational and Professional Publishing Ltd 1995, 1999 438 s. ISBN 0 7506 4564 4
- [14] Smallman R. E., Ngan A. H.W.: *Physical Metallurgy and Advanced Materials*. 7th edition. 2007. Published by Elsevier Ltd. 660 s. ISBN: 978 0 7506 6906 1
- [15] Cahn, R.W., Haasen, P.: *Physical metallurgy*. 4th. revised and enhanced edition. Vol. I, II, III. 1996, Published by Elsevier Science B.V., 2740 s. ISBN 0 444 89875 1
- [16] <http://www.matweb.com/>

5. SLITINY NA BÁZI INTERMETALICKÝCH SLOUČENIN

Slitiny, které jsou tvořeny intermetalickými sloučeninami (*angl.* intermetallic compounds- dále IMC), vykazují velmi rozdílné vlastnosti, jak fyzikální, mechanické, elektromagnetické, optické aj. Proto je vhodné si nejprve tuto skupinu charakterizovat z obecného hlediska, tedy vzhledem k jejich fyzikálně metalurgickým charakteristikám, na něž navazuje i možnost aplikace, a teprve potom se podívat podrobněji na vybrané slitiny. Tato velká kapitola je tedy rozdělena pro studium do dvou částí, které však nejsou rovnocenné z hlediska náročnosti na pochopení ani na čas studia. Pro některé pojmy je nutné mít dobré základy z fyzikální metalurgie.



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat struktury intermetalických fází
- popsat rozdílné vlastnosti intermetalických slitin
- vyjmenovat oblasti aplikací slitin na bázi intermetalických fází
- navrhnout slitinu pro vybrané aplikace
- objasnit příčiny křehkosti intermetalických fází
- vysvětlit vliv vodíku na vlastnosti fází



Výklad

5.1 Definice slitin IMC

Slitiny na bázi intermetalických sloučenin (IMC) tvoří zvláštní skupinu kovových materiálů s vynikajícími vlastnostmi využívanými v různých oblastech techniky, zejména pro vysokoteplotní aplikace.

V soulase s definicí (Schulze,1967, Girgis,1983) jsou IMC sloučeniny kovů, jejichž krystalografická struktura je odlišná od základních kovů a mají uspořádání na dlouhé vzdálenosti. Tyto uspořádané sloučeniny existují obvykle jen v úzkém rozmezí koncentrací okolo stechiometrického poměru.

5.2 Struktura IMC

Vazby mezi nestejnými atomy jsou pevnější než mezi atomy téhož druhu, IMC tak vytvářejí zvláštní krystalografické struktury, ve kterých jsou atomy stejného druhu uspořádány v určitých preferenčních polohách obklopeny atomy druhého prvku.

Krystalografická struktura je charakterizována pevností a charakterem vazby, které závisejí samozřejmě na elektronové konfiguraci. Vztah mezi typem struktury a vlastnostmi atomů základních prvků však není tak jednoduchý. Typy fází a struktur jsou určovány podle různých kritérií, která si probereme v následujících odstavcích.

5.2.1 Zintlový fáze

Jsou tvořeny mezi kovy na levé a pravé straně periodické tabulky a jsou charakterizovány úplným zaplněním elektronových orbitalů (elektronový oktet), jsou tedy nazírány jako valenční sloučeniny s iontovou vazbou, typické pro soli – NaI (kubická B32), MgSi_2 (kubická C1). Nicméně,

byly pozorovány všechny typy vazeb: iontová, kovová a kovalentní, příp. smíšená, což souvisí s konkrétním elektronovým rozdělením, tedy Zintlovy fáze mohou být považovány za elektronové sloučeniny, u nichž tvoří energie strukturních elektronových pásů velkou část celkové energie a typ struktury souvisí s konkrétní koncentrací valenčních elektronů.

5.2.2 Hume-Rotheryho fáze

Mezi ně patří nejznámější elektronové sloučeniny: kubická B2 struktura (typ β -mosaz, FeAl, NiAl, CoAl), komplexní A13 (Zn_3Co , Cu_5Si), HTU A3 (typ Mg) s elektronovou koncentrací $3/2$ (Cu_3Ga , Ag_3Al), nebo $7/4$ (CuZn_3 , Ag_5Al_3), komplexní kubická struktura D82 (typ γ mosaz) s elektronovou koncentrací $21/13$ (Cu_5Zn_8 , Fe_5Zn_2).

Vazby v těchto intermetalických nejsou čistě kovové, např. u NiAl byla pozorována převážně kovalentní s poněkud kovovým charakterem bez iontového podílu. Hume-Rotheryho pravidla popisují jen jednoduché případy vazeb.

5.2.3 Frank-Kasparovy fáze

Jsou charakterizovány velikostním faktorem a uspořádáním základních složek, tzn. topologicky těsné uspořádání:

- A15 struktura
- Lavesovy fáze se stechiometrií AB_2 – nejčtenější skupina s možnými typy struktur: hexagonální C14 (MgZn_2), kubická C15 (MgCu_2), hexagonální C36 (MgNi_2)

Vyznačují se vysokou symetrií, velkým koordinačním číslem, velkou hustotou. Jejich vznik je ovlivněn elektronovou koncentrací. Mají kovovou vazbu.

5.2.4 Kurnakovovy fáze

Vznikají při fázových přeměnách z tuhého roztoku konstitučního prvku při teplotě přeměny (ale pod teplotou tavení), jejich vznikem se sníží krystalová symetrie. V nejjednodušším případě vyplývá fázová přeměna z reakce uspořádání mřížky tuhého roztoku, při které vznikne supermřížka: Fe_3Al (D_{03}), Ni_3Fe (L_{12}), CuAu (L_{10}) Cu_3Au (L_{12}). Uspořádání atomů za vzniku supermřížky je výsledkem silnější vazby mezi atomy rozdílných prvků ve srovnání s atomy stejných prvků (interakční vazebná energie, energie uspořádání).

K předpovědi stability těchto fází nestačí však znát jen interakční energii, velikost atomů nebo koncentraci valenčních elektronů v závislosti na konstitučních prvcích. Predikce typů vazeb a krystalografické struktury musí být založena na výpočtech kvantové mechaniky (ab initio výpočty) pro konkrétní fáze se zřetelem na elektronovou konfiguraci konstitučních prvků.

Intermetalika netvoří tedy homogenní skupinu materiálů, zahrnují rozdílné fáze, které se liší vazbou, krystalografickou strukturou a vlastnostmi.

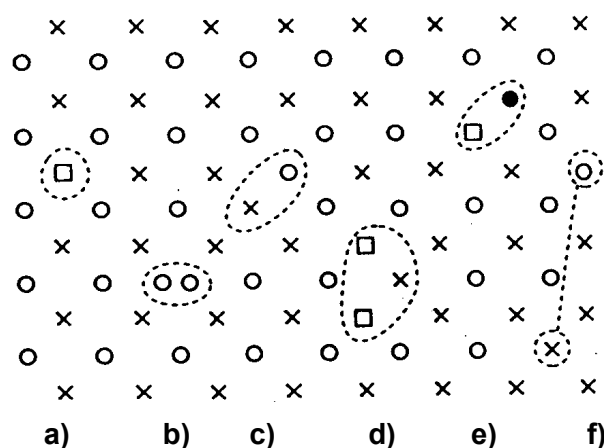
5.3 Poruchy mřížky

5.3.1 Bodové poruchy

V intermetalických fázích se vyskytují četné bodové poruchy, jmenujme např. vakance, interstice, nečistoty, antipolohy a jejich kombinace (Obr.5.1), jejichž migrační charakteristiky není vždy jednoduché stanovit.

5.3.2 Struktura antifázových hranic a domén

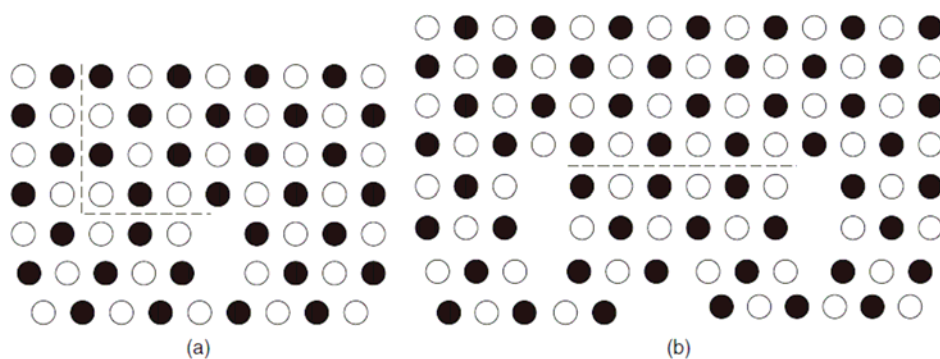
Antifázové hranice a domény (*angl.* antiphase boundary - APB a antiphase domain - APD) jsou charakteristické mikrostrukturní jevy u uspořádaných sloučenin, nelze je pozorovat u neuspořádaných slitin. V uspořádaných slitinách je pohyb dislokací řízen strukturou jádra dislokace, které může obsahovat APB (Obr.5.2). APB jsou efektivní bariéra pro pohyb dislokací.



Obr.5.1 Typické bodové poruchy u binárních IMC: a) vakance, b) dvojintersticiál, c) vazba dvou antipoloh, d) vazba mezi třemi poruchami (dvě vakance a jedna antipoloha), e) vazba mezi vakancí a nečistotou, f) volná vazba mezi nesprávnými atomy.

Pokud APB uzavřou určitou oblast, vznikne APD (Obr.5.3), jejíž morfologie ovlivňuje rovněž mechanické vlastnosti. Vznik APD je do určité míry možné řídit tepelným zpracováním a legováním.

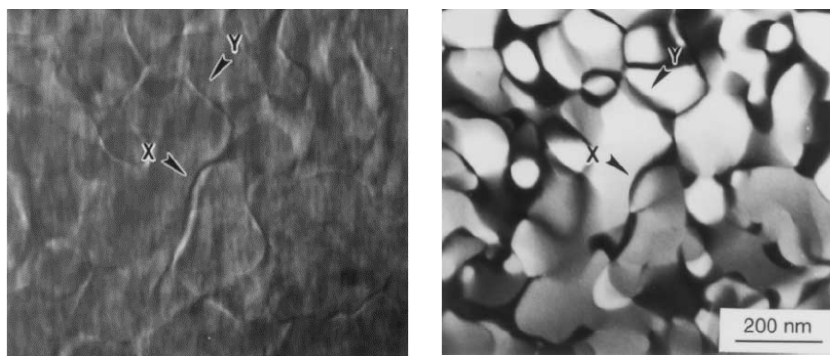
Rovněž elektromagnetické vlastnosti jsou významně ovlivněny APB a APD prostřednictvím účinku na pásovou strukturu.



Obr. 5.2 Dislokace v uspořádané struktuře: a) vznik APB po průchodu jedné dislokace; b) vznik vrstevné poruchy mezi dvěma superparciálními dislokacemi.

V podstatě se můžeme u IMC setkat s těmito různými situacemi ve struktuře:

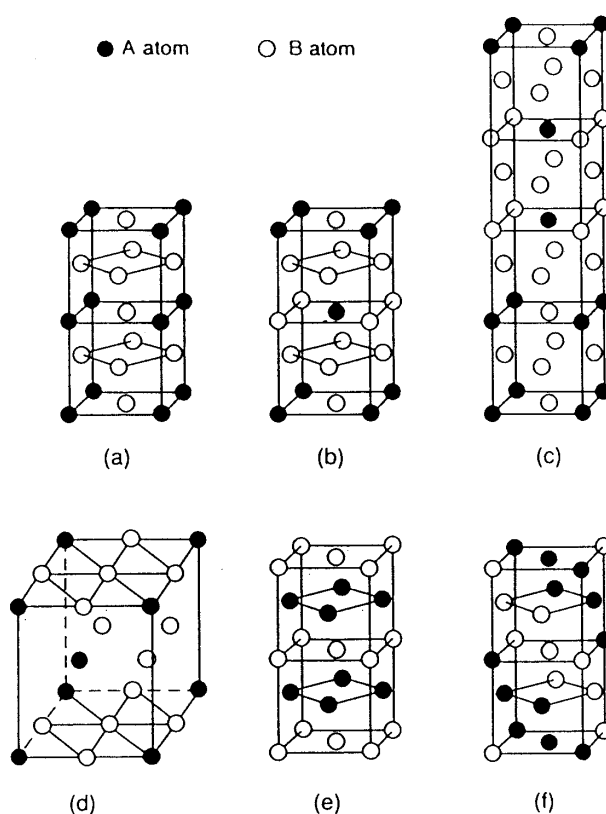
1. vznik APB a APD při tuhnutí slitiny
2. přechod z neuspořádaného do uspořádaného stavu (při ochlazování přes určitou přechodovou teplotu)
3. disociace dislokací a vznik APB ve tvaru úzkých pásů spojujících dvě a více superparciální dislokace (Obr.5.2)



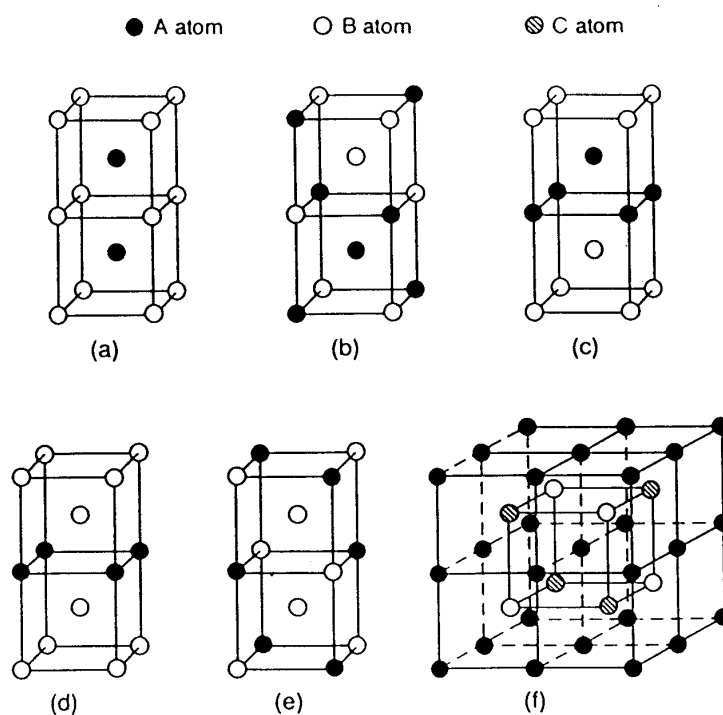
Obr. 5.3 TEM snímky antifázových domén v uspořádané struktuře

Pojem supermřížka a submřížka

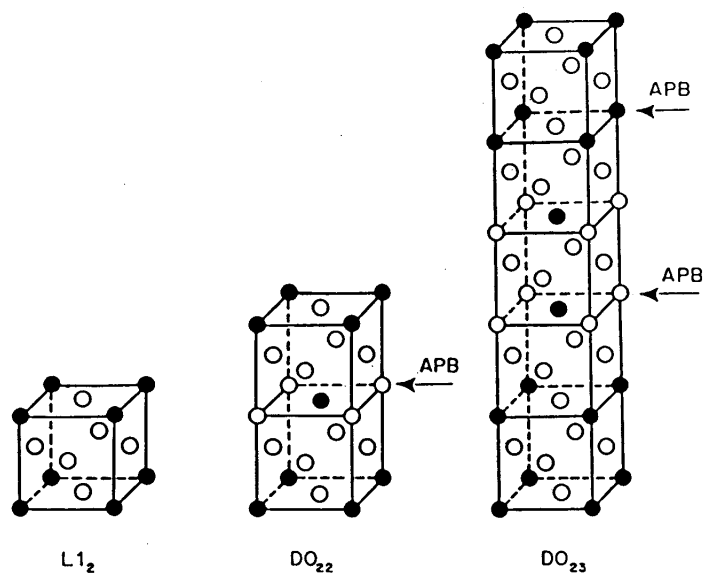
Uspořádání některých supermřížek (Obr. 5.4, 5.5 a 5.6) si můžeme představit tak, jako by jedna přecházela v druhou tím, že by na určité krystalografické roviny byly zavedeny periodicky APB, jak je to schematicky znázorněno na Obr. 5.6 ($L1_2 \Rightarrow D0_{22} \Rightarrow D0_{23}$).



Obr.5.4 Krystalografické mřížky intermetalických fází (na bázi KPC a HTU): a) sloučenina AB_3 se strukturou $L1_2$, b) AB_3 s $D0_{22}$, c) AB_3 s $D0_{23}$, d) AB_3 s $D0_{19}$, e) AB s $L1_0$ a f) AB s $L1_1$.



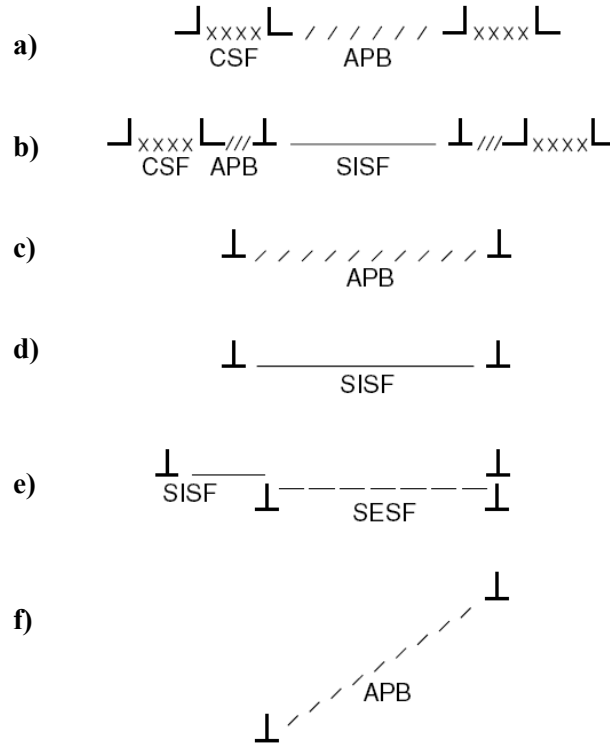
Obr.5.5 Krystalografické mřížky intermetalických fází (na bázi KSC) a) sloučenina AB se strukturou B2, b) AB s B32, c) AB s B11, d) AB_2 s C11_b, e) AB_3 s D0₃ a f) A_2BC s L2₁.



Obr.5.6 Krystalografické mřížky intermetalických fází-přechod mezi jednotlivými typy vlivem vzniku APB na rovinách {001}.

5.3.3 Dislokace supermřížky

Anomální růst meze kluzu s teplotou, který jsme již zmínili v případě superslitin na bázi Ni v souvislosti s výskytem fáze Ni_3Al s obsahem nad 40 obj.% (kapitola 3), je spojen se strukturou dislokací a skluzovými systémy aktivovanými při určitých teplotách. V uspořádané struktuře lze pozorovat dislokace supermřížky (tzv. superdislokace), pohyb těchto dislokací je snadnější, pokud dojde k jejich disociaci na superparciály za vzniku vrstevných chyb: SISF, CSF, SESF a APB (Obr.5.7).



Obr.5.7 Schéma disociace dislokací supermřížky za vzniku vrstevných chyb (upraveno podle [3])

- a) disociace dislokace supermřížky $[\bar{1}01]$ na rovině $\{111\}$ na čtyři Shockleyho parciální dislokace za vzniku APB a CSF:

$$a[\bar{1}01] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] + \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] \quad (5.1)$$

- b) dtto jako a), ale s dalšími parciálními dislokacemi stejnými ale s opačnými znaménky $1/6 \langle 112 \rangle$, které mění APB na SISF;

$$a[\bar{1}01] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] + \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{2}1] + \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] + \frac{a}{6}[\bar{2}11] \quad (5.2)$$

- c) disociace dislokace supermřížky $[\bar{1}01]$ na rovině $\{111\}$ na superparciální dislokace $1/2[\bar{1}01]$ za vzniku APB;

$$a[\bar{1}01] \rightarrow \frac{a}{2}[\bar{1}01] + \frac{a}{2}[\bar{1}01] \quad (5.3)$$

d) dislokace $[\bar{1}01]$ disociovaná na rovině $\{111\}$ na dvě superparciální dislokace $1/3 \langle 112 \rangle$ za vzniku SISF;

$$a[\bar{1}01] \rightarrow \frac{a}{3}[\bar{2}11] + \frac{a}{3}[\bar{1}\bar{1}2] \quad (5.4)$$

e) dislokace $[\bar{2}11]$ disociovaná na čtyři superparciální dislokace $1/3 \langle 112 \rangle$, za vzniku SISF a SESF na dvou přilehlých rovinách.

$$a[\bar{2}11] \rightarrow \frac{a}{3}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{3}[\bar{1}\bar{1}2] + \frac{a}{3}[\bar{2}11] + \frac{a}{3}[\bar{2}11] \quad (5.5)$$

f) disociace dislokace supermřížky $[\bar{1}01]$ na rovině $\{010\}$ na superparciální dislokace $1/2[\bar{1}01]$ za vzniku APB

$$a[\bar{1}01] \rightarrow \frac{a}{2}[\bar{1}01] + \frac{a}{2}[\bar{1}01] \quad (5.6)$$

V intermetalických fázích se vyskytují další strukturní jevy, které přispívají k plastické deformaci, a které si na tomto místě nebudeme dále podrobněji rozebírat (pro případné samostudium):

- dvojčatění
- zakotvené dislokace
- dislokační smyčky

5.4 Struktura hranic zrn a křehkost IMC

Velmi důležitou roli u mnoha vlastností polykrystalického materiálu na bázi IMC hraje struktura hranic zrn (krystalů). Čistota vstupního i konečného materiálu určuje chemické složení jak na hranicích zrn, tak v jejich blízkosti. Na hranicích zrn dochází k segregaci cizích prvků a příměsí (např. bór, síra, kyslík nebo vodík).

Normální vazby mezi různými atomy nemusí být na hranicích zrn zachovány, mohou být naopak deformovány nebo mohou vznikat vazby mezi stejnými atomy. Potom se uspořádání uvnitř zrna (LRO) liší od uspořádání na hranicích zrn. V důsledku toho představují hranice zrn nejslabší článek slitiny a mohou významně ovlivnit mechanické vlastnosti, procesy rekystalizace, elektrickou vodivost nebo odolnost vůči korozi.

Křehkost intermetalických polykrystalických sloučenin za pokojové teploty je kritickým problémem, který omezuje jejich zpracování a použití, řada intermetalik se obvykle snadno poruší za normální teploty při vrypu a při lehkém úderu kladiva. Nicméně křehkost u IMC je pořád mnohem nižší než u keramiky, neboť vazby mezi atomy u IMC jsou (alespoň částečně) kovové, zatímco u keramiky jsou primárně kovalentní nebo iontové.

Z důvodu existence silných atomových vazeb a z nich vyplývajících uspořádaných stavů a složitých krystalografických struktur je plastická deformace u IMC mnohem obtížnější než u kovů nebo klasických slitin. Obecně patří mezi tři hlavní příčiny porušení materiálu v pořadí klesající závažnosti: vysoké deformační napětí vzhledem ke štipnému napětí, neadekvátní aktivní systémy skluzu a "oslabení" hranic zrn.

Nedostatečný počet a/nebo malá pohyblivost dislokací a/nebo nedostatečný počet skluzových systémů je parametr závisející nejen na krystalografické symetrii, ale i na dalších specifických parametrech konkrétních fází, proto při výběru fáze a chemických změnách legováním je cílem získat dislokace s nízkou energií a vysokou pohyblivostí a alespoň pětí nezávislými deformačními módy (skluzové systémy, systémy dvojčatění), které jsou v souladu s von Misesovým kritériem nutným pro celkovou rovnoměrnou plastickou deformaci. U některých fází IMC bylo zjištěno, že jejich

monokrystaly jsou tvárné jen v určitých orientacích. Při hodnocení křehkosti je proto důležitým faktorem rovněž krystalová anizotropie, o kterou se opírají výpočty modulů elasticity.

„Oslabení“ hranic zrn a přítomnost mikrostrukturních nehomogenit vede k lokální koncentraci deformace a napětí, což může být další příčinou křehkosti IMC. Jako příklad si uvedeme právě Ni_3Al , jehož monokrystaly jsou za normální teploty tvárné ve všech orientacích, avšak u polykrystalického Ni_3Al vznikají lomy už při zanedbatelné plastické deformaci.

Byla přijata teorie, že nízká tažnost (téměř nulová) je výsledkem předčasných porušení hranic zrn, jejichž pevnost je nižší než pevnost v objemu krystalu, takže prasknou ještě dříve, než se vnitřek krystalu začne plasticky deformovat.

Intermetalické sloučeniny jsou citlivé rovněž na segregaci nečistot na hranicích zrn. Nečistoty, jako např. síra a kyslík mají vyšší elektronegativitu a zeslabují vazby kov - kov na hranici zrna, čímž se snižuje kohezní pevnost a podporuje interkrystalické porušení. Síra vyvolává zkřehnutí za normálních teplot, kyslík za vyšších teplot. Zcela specifickým faktorem ovlivňujícím hranice zrn je vodík, o tom ale pojednává až kapitola 5.8.1. Bylo ovšem prokázáno, že polykrystalická stechiometrická a nelegovaná slitina Ni_3Al vykazuje interkrystalické porušení, i když je připravena z kovů o vysoké čistotě. Jev "oslabení" hranic zrn tedy spíše souvisí s porušením mřížkové struktury v oblasti hranic zrn. Úlohu zde bude hrát energie hranic zrn, tzn. zda a jaký podíl zaujmou nízkoúhlové a vysokoúhlové hranice.

Musíme podotknout, že i přes významný pokrok ve sledovací technice není atomová struktura hranic zrn ve skutečnosti stále ještě tak dobře experimentálně prozkoumána, aby mohla být jejich úloha při křehkosti IMC uspokojivě objasněna. Pouze malý počet hranic byl zatím pozorován pomocí elektronové mikroskopie s vysokou rozlišitelností (HREM), která je dosud jediným, byť vnitřně technicky omezeným nástrojem pro studium tak malých objektů.

5.5 Kritéria výběru konkrétních fází IMC

Vývoj materiálu na bázi určitého intermetalika je prováděn se zřetelem na specifické použití, tzn. intermetalická fáze musí splňovat určité vlastnosti (mechanické, magnetické, funkční, fyzikální,...):

- dostatečně vysoká teplota tání (limitní teplota pro konstrukční aplikace je $0,75 T_M$ u tradičních materiálů, u nejprogresivnějších vysokoteplotních superslitin – provozní teplota cca 1100°C)
- příznivá hustota (příznivá specifická pevnost- poměr pevnosti a hustoty)
- odolnost vůči korozi – legování (Cr, Al, Si) a mikrolegování (Ti, Zr, Hf) – kompaktnost a odolnost vzniklých ochranných povlaků
- nepříznivá vlastnost – křehkost

5.6 Výroba a zpracování IMC

Pro přípravu slitin na bázi intermetalických sloučenin jsou možné následující způsoby přípravy: tvarové lití, ingoty, vakuové tavení a řízené tuhnutí, směrová solidifikace, růst monokrystalů, rychlá solidifikace, tepelné nástříky, CVD, PVD, elektrodepozice, epitaxní růst, interdifúze, mechanické legování, metody práškové metalurgie (reakční slinování, HIP), a další.

5.7 Oblasti aplikací slitin IMC

Následující přehled slitin na bázi sloučenin IMC je orientační, měl by poskytnout představu o četnosti a množství různých IMC v konstrukčních, magnetických, polovodičových a dalších slitinách.

5.7.1 Konstrukční aplikace

- Aluminidy – na bázi Ni_3Al , NiAl , Ti_3Al , TiAl , FeAl , Fe_3Al , Co_3Al
- Silicidy - na bázi MoSi_2 , V_3Si , Fe_3Si , Ni_3Si
- Kompozity s maticí na bázi intermetalické slitiny

5.7.2 Elektromagnetické aplikace

Magnety

Měkké magnety – vysoká permeabilita

Na bázi přechodových prvků Fe, Co, Ni v kombinaci s Al, Si:

- 78-Permalloy - s 78 hm.% Ni - složení blízké FeNi_3 ($L1_2$)
- Isoperm - FeNi, využívá se jeho anizotropie po válcování
- Alfenol - Fe_3Al - struktura DO_{19} , 12-16 hm.% Al
- Sendust - $\text{Fe}_3(\text{Al},\text{Si})$ - 5 hm.% Al, 10 hm.% Si, 85 hm.% Fe ; Fe_3Al i Fe_3Si mají stejnou strukturu
- Permendur - FeCo - struktura B2, magnetická jádra
- Boridy na bázi $\text{Co}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ - struktura D84, velmi vysoká tvrdost >1000 HV

Tvrdé magnety – vysoce výkonné

Na bázi Fe, Co, Ni nebo Mn v kombinaci s dalšími prvky:

- Cunife- 60 hm.% Cu, 20 hm.% Ni, 20 hm.% Fe
- Cunico - 60 hm.% Cu, 20 hm.% Ni, 20 hm.% Co
- Alnico – Fe, Al, Ni + Co, Cu, Ti, Nb
- Vicalloy – 37 hm.% Fe, 53 hm.% Co, 9,4 hm.% V, 0,6 hm.% Si
- FePt
- Silmanal – složení 86,6 hm.% Ag-8,8 hm.% Mn-4,4 hm.% Al
- MnAl
- MnAlGe
- Bismanol – MnBi
- CoZrB- 76 at.% Co, 18 at.% Zr, 3 at.% B

Na bázi přechodový kov-lantanid (kov vzácných zemin-KVZ):

- dvousložkové - Cu_7Tb , Co_5Sm
- vícesložkové s metaloidy - $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{C}$, $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{N}_x$, Co_3GdB_2

Polovodiče

- slitiny na bázi CdTe, GaAs pro fotovoltaické aplikace

Supravodiče

- slitiny na bázi Nb_3Sn , Ti_3Sb , V_3Si , ...

Optické aplikace

- GaAs, HgCdTe, LiTaO_3 , ...

Magnetooptické aplikace

-na bázi Fe-Ni, Fe-Co, GaMnN

Termoelektrické a elektrické aplikace

na bázi Pb-Te, Si-Ge, Bi-Te, ...

5.7.3 Aplikace v chemii a metalurgii

Hydridy a jejich aplikace

- na bázi Mg_2Ni , Ti_2Ni , $LaNi_5$ aj. pro akumulátorové baterie a materiály pro skladování vodíku

Vysokoteplotní povlaky pro plynové turbíny

- slitiny na bázi intermetalických sloučenin, které se nanášejí na substrát různými technologiemi (plazmový nástřik, metody CVD, PVD, aj.)

Metalurgická výroba kovů, předslitin, povlaků

- při pyrometalurgické výrobě, případně rafinaci kovů, jako např. v případě Ag, Au, Pb, Bi, Pt
- při hydrometalurgické výrobě
- pokovování (Pb, Sn, Al, Zn, Al-Zn, Ni-Cd, amalgamy, Au, Ni-Zn, IMC, ...)

5.7.4 Ostatní specifické aplikace

1. Slitiny s tvarovou pamětí - Ti-Ni, Ti-Nb, Cu-Al-Zn, Cu-Al-Ni, aj.
2. Zlatnictví – Au-Cu, Au-Ag, Ag-Cu, Au-Al, Au-Ni, ...
3. Dentální slitiny – na bázi Ag-Hg-Cu-Sn, Ni-Co-Cr-Mo, aj.
4. Difúzní bariéry – na bázi Al-Ni, Ta-Si-N
5. Akumulace tepla - Cu-Mg-Zn, Al-Cu-Si, Cu-P-Si, Ni-Si



Shrnutí pojmů

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy: křehkost, supermřížka, aluminidy, fázová stabilita, strukturní uspořádání.

Je ovšem nutné, abyste si zopakovali z dalších předmětů, které jste absolvovali, případně dostudovali samostatně: disociace dislokací, vrstevné poruchy, dvojčatění, dislokace hranic zrn, pohyb dislokací, typy vazeb.



Otázky

1. Jaké je základní rozdělení intermetalických fází?
2. Uveďte charakteristické rozdíly mezi jednotlivými typy struktur intermetalických fází?
3. Jaké znáte typy supermřížek?
4. Co je příčinou křehkosti intermetalických fází?
5. Objasněte pojem antifázová hranice, s čím souvisí její vznik?
6. Které intermetalické slitiny patří mezi materiály pro konstrukční aplikace?
7. Které intermetalické sloučeniny slouží pro elektromagnetické aplikace?
8. Jaká jsou kritéria pro výběr určitých intermetalických fází pro konkrétní aplikace?

5.8 Vybrané slitiny



Čas ke studiu: 4 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat základní vlastnosti vybraných intermetalických fází (příp.slitin)
- popsat příčiny křehkosti aluminidů
- vysvětlit princip anomální teplotní závislosti meze kluzu u struktury $L1_2$
- vyjmenovat slitiny na bázi intermetalických sloučenin pro vybrané aplikace



Výklad

5.8.1 Aluminidy pro konstrukční aplikace

Aluminidy přechodových kovů obsahují dostatečně vysoká množství Al (10-30 hm.%), aby mohla vznikat kontinuální oxidická vrstva Al_2O_3 na povrchu, je-li slitina vystavena působení vzduchu nebo kyslíku. Toto množství Al je mnohem vyšší než u tradičních slitin a superslitin. Vrstva Al_2O_3 je příčinou jejich vynikající odolnosti vůči oxidaci a nauhličení při vyšších teplotách (1000°C a příp. vyšších), a proto na rozdíl od klasických ocelí a Ni-superslitin není nutná pro ochranu před oxidací a korozí přítomnost Cr. Navíc Al_2O_3 je při vysokých teplotách stabilnější než Cr_2O_3 . Aluminidy mají chemické složení mnohem jednodušší než u superslitin, tvoří krystalové struktury s uspořádáním na dlouhé vzdálenosti (supermřížky), mají nižší hustotu, vyšší teplotu tavení než superslitiny a zajímavé vlastnosti, např. u některých IMC roste mez kluzu s teplotou, což činí z těchto slitin ideální materiál pro vysokoteplotní použití, u dalších je vynikající specifická pevnost a odolnost vůči nasíření, vysoký elektrický odpor.



Ni₃Al

Uspořádaná fáze Ni_3Al je základní složkou superslitin. Superslitiny byly posledních čtyřicet let základním vysokoteplotním konstrukčním materiálem, avšak kontinuální vývoj součástí a motorů v letectví a kosmonautice posunul pracovní teploty moderních turbomotorů k teplotám velmi blízkým teplotě tavení těchto slitin. Další vývoj v leteckém průmyslu si tedy vyžádal materiály, které mohou být využity při vyšších teplotách než superslitiny.

Základní fyzikální vlastnosti

binárního stechiometrického Ni_3Al :

Hustota:	$7,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Teplota tavení:	cca 1362 °C (při peritektické přeměně na Obr. 5.8)
Typ krystalické struktury:	$L1_2$ (uspořádaná KPC)

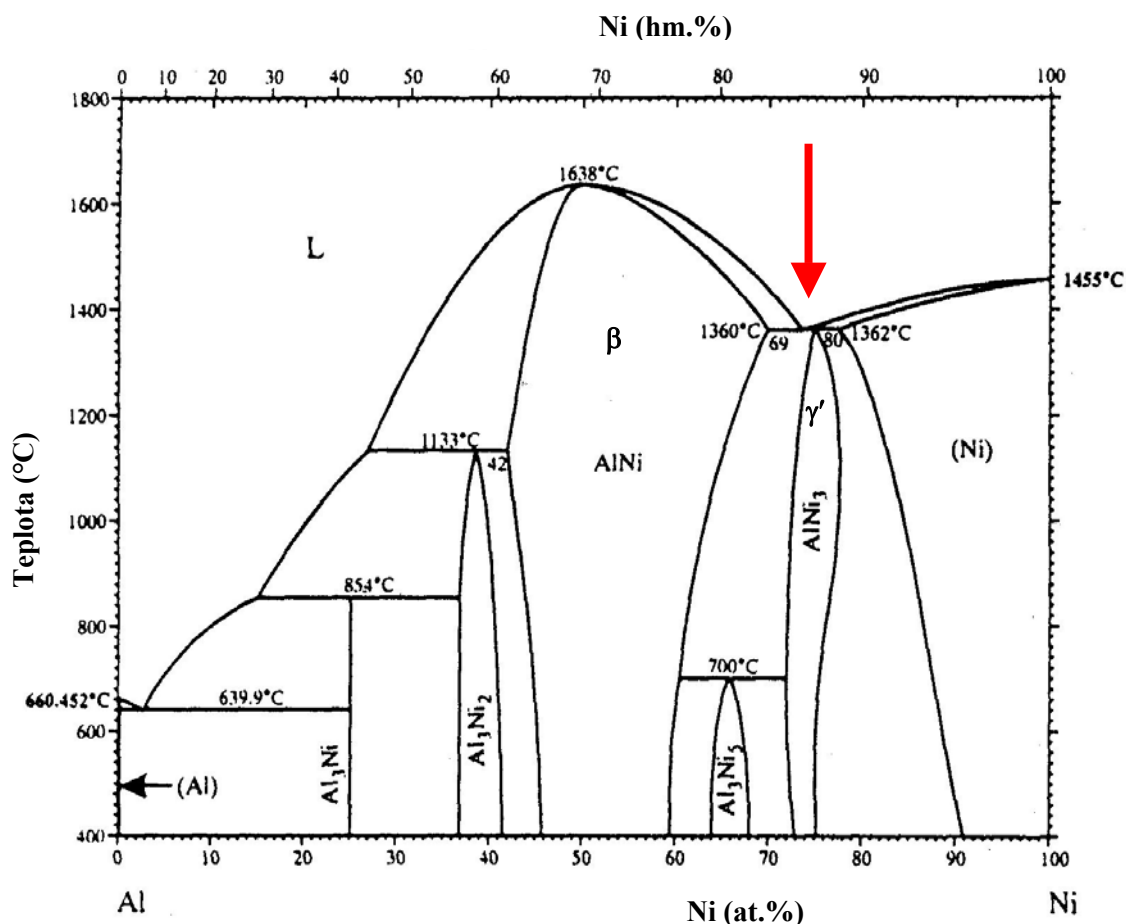
Pro určité stechiometrické podmínky jsou tyto slitiny odolné vůči oxidaci, neboť na jejich povrchu vzniká přilnavý ochranný oxidický film, fáze Ni_3Al zůstává uspořádaná v relativně širokém rozmezí složení a vykazuje značnou rozpustnost příměsí, pevnost Ni_3Al je srovnatelná s klasickými superslitinami, avšak jejich hustota je o 10% nižší.

Mechanické vlastnosti

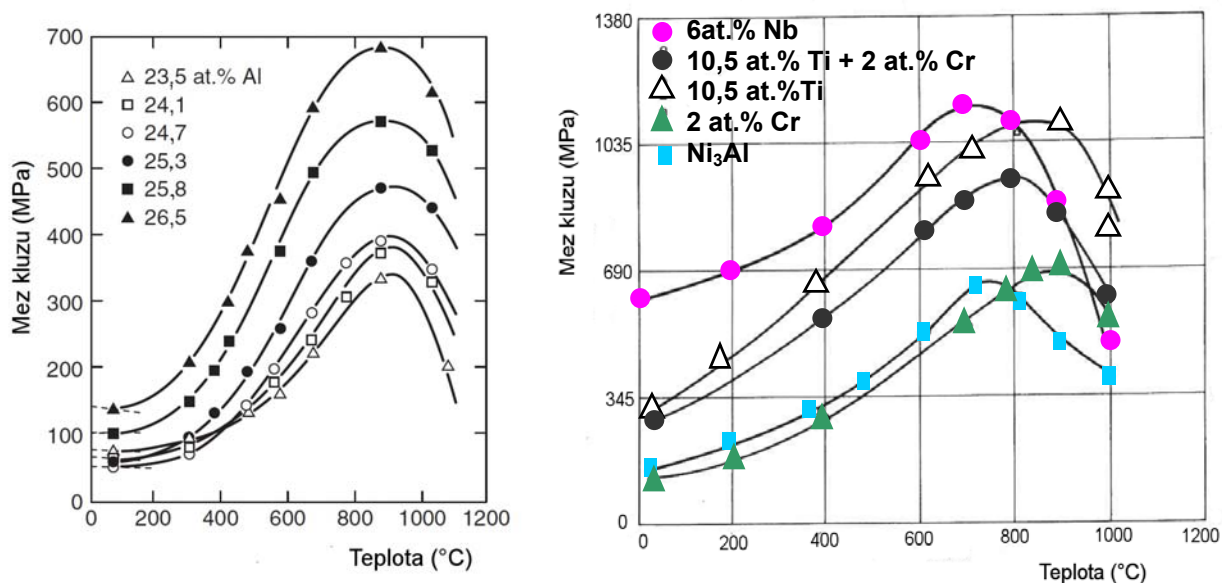
Mez kluzu je pro polykrystalické stechiometrické Ni_3Al nízká a pohybuje se od 50 MPa (při teplotě -204°C) do cca 70-80 MPa (při 25°C). Velmi přitažlivou charakteristikou materiálu je anomální nárůst meze kluzu s teplotou až do kritické teploty T_P (600 až 800°C pro polykrystalické i monokrystalické Ni_3Al) (Obr.5.9). Mikromechanismus této anomálie byl a je stále ještě předmětem mnoha studií. Zatím nejlepší objasnění anomální teplotní závislosti meze kluzu u Ni_3Al podává teorie založená na kombinaci primárně oktaedrického, kubického příčného a primárně kubického skluzu s rostoucí teplotou (Obr.5.10). Odchylka od stechiometrie, jakož i všechny substituční prvky, s výjimkou Cr, zvyšují mez kluzu (Obr.5.11). Avšak v některých případech je vlivem příměsí snížena kritická teplota T_P .

Byl studován rovněž vliv velikosti zrn na teplotní maximum meze kluzu. Někteří autoři uvádějí, že pro rozmezí 4-275 μm , resp. 12-70 μm nezávisí teplotní maximum na velikosti zrna. Weihs zjistil, že pro velikost zrna 2,9 μm může být anomální závislost meze kluzu zcela potlačena v souvislosti s pokluzem po hranicích zrn a přednostním výskytem skluzu na kubické rovině $\{010\}$.

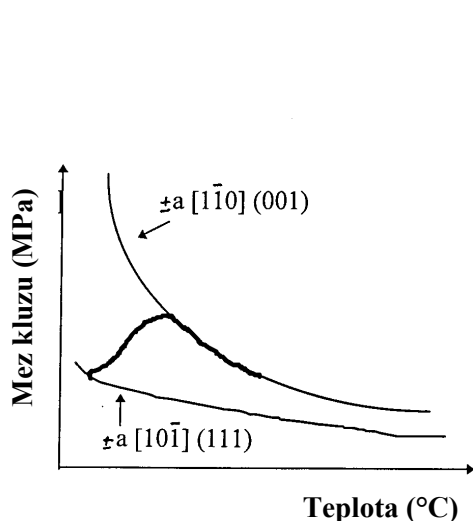
Polykrystalické stechiometrické nelegované slitiny Ni_3Al nedosahují za pokojové teploty, v souvislosti s dále diskutovanou křehkostí, příliš vysokých hodnot *meze pevnosti*, spíše naopak, jak uvádí Stoloff, dosahují jen řádově cca 200 MPa, vyšších hodnot je dosaženo opět vlivem legování ternárními prvky nebo vhodné metody přípravy (směrová krystalizace). Polykrystalická, nelegovaná a stechiometrická slitina vykazuje křehký interkrystalický lom po cca 2 % prodloužení.



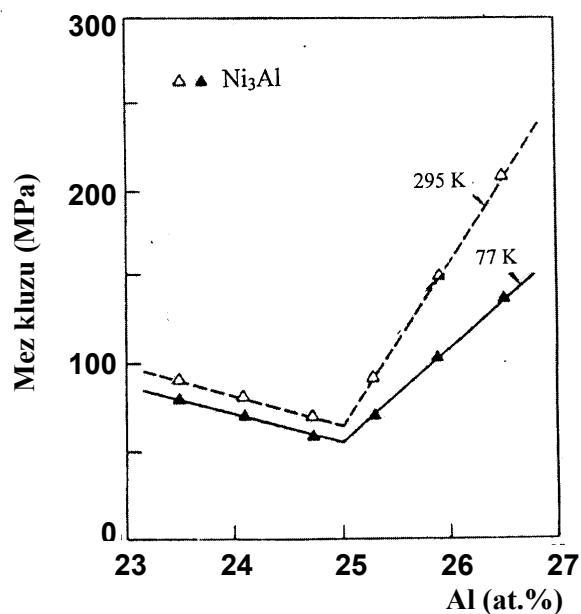
Obr.5.8 Binární diagram systému Ni-Al dle Okamota, 1993.



Obr.5.9 Anomální teplotní závislost meze kluzu pro různé odchylky od stechiometrického složení pro polykrystalické Ni₃Al: a) binární a b) legované.



Obr.5.10 Schématické znázornění teplotní závislosti meze kluzu na primárním oktaedrickém a primárním kubickém skluzovém systému



Obr.5.11 Vliv stechiometrie na mez kluzu u slitin Ni₃Al při 77 K a pokojové teplotě

Na mechanické vlastnosti a na typ deformačního porušení u slitin na bázi Ni₃Al mají velký vliv následující faktory:

- 1) změny v chemickém složení: odchylka od stechiometrie směrem k vyššímu nebo naopak nižšímu obsahu hliníku,
- 2) stav mikrostruktury :
 - polykrystalický nebo monokrystalický stav, orientace růstu zrn a jejich velikost,
 - stav monofázový nebo přítomnost další fáze (β nebo γ),

- přítomnost mikropórovitosti, příp. licích vad struktury,
 - příp. další charakteristiky (subzrna, maloúhlové hranice, APD)
- 3) přítomnost legujících prvků (B, Cr, Ti, Zr, Mo, Be, Fe, Hf ...), které zlepšují houževnatost nebo obrobitelnost slitiny,
 - 4) typ mechanického namáhání: slitina vykazuje při vyšších teplotách rozdílné meze pevnosti v tahu a tlaku,
 - 5) rychlost deformace (TAB.5.1),
 - 6) teplota a prostředí mechanického namáhání (TAB.5.1).

Bylo prokázáno podstatné zvýšení tvrdosti u slitiny Ni_3Al se změnou obsahu hliníku za pokojové teploty, tedy strmější nárůst tvrdosti při rostoucím obsahu hliníku. Při 800 °C však nestechiometrické slitiny vykazovaly nižší tvrdost než stechiometrické Ni_3Al . Obdobný vliv byl pozorován na hodnoty meze kluzu, kdy opět při pokojové teplotě rostlo zpevnění mnohem rychleji s rostoucím obsahem hliníku než pro obsahy hliníku nižší (obr.5.11). Přijatelným vysvětlením je zpevnění substitučními atomy.

Překážkou pro široké využití této intermetalické fáze se však stala její *křehkost* v polykrystalickém monofázovém stavu. K významnému pokroku došlo, když Aoki a Izumi experimentálně zjistili, že přídavek velmi malého množství boru k Ni_3Al (řádově v ppm) dramaticky ovlivňuje jeho tažnost za pokojové teploty v polykrystalickém stavu, a to ze 2 % až na 50 %. Následující výzkum zaměřený na tažnost Ni_3Al legovaného borem vedl k poznatku, že obsah hliníku se musí pohybovat něco málo pod 25 at.%, jedná se tedy o hypostechiometrické složení $\text{Ni}_{3+x}\text{Al}_{1-x}$.

Postupně byly předloženy dvě teorie, vysvětlující křehkost Ni_3Al :

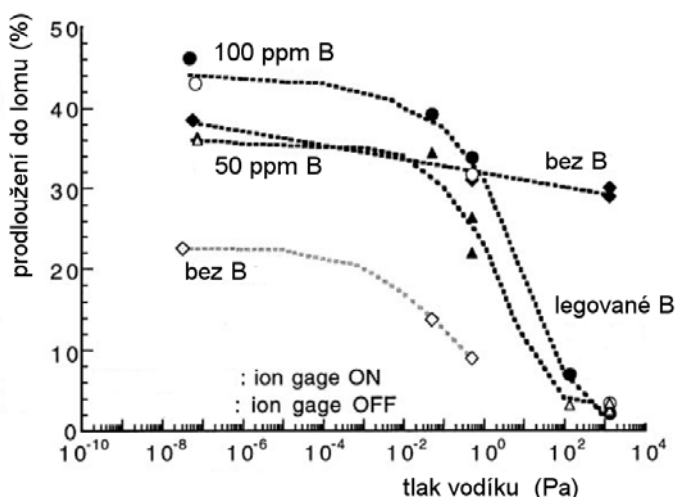
- jedna považuje křehkost intermetalika za vnitřní (intrinsickou) vlastnost hranic zrn, kdy se projevuje vysoké uspořádání uvnitř krystalů a naopak nízké uspořádání na hranicích zrn;
- druhá na základě empirických zkušeností, přičítá tuto nežádoucí vlastnost negativnímu působení prostředí, tedy zkřehávání vlivem vodíku pocházejícího z vlhkosti okolního prostředí.

Obě tyto teorie vysvětlují i příznivé působení boru na tvárnost této intermetalické fáze. Podle posledních poznatků je však nejpravděpodobnější, že oba tyto faktory budou spolupůsobit.

Druhou teorii podporují experimentální výsledky, neboť bylo zjištěno, že polykrystalický, stechiometrický Ni_3Al dosahuje v kyslíku relativně vysoké tažnosti (48-51%), která významně klesá na 11-13% na vzduchu a na 6-9% ve vodě. Pokles tažnosti však byl zaznamenán i u slitin Ni_3Al dopovaných borem, které byly vystaveny působení plynného vodíku nebo katodově syceny vodíkem, jak potvrzují výsledky v TAB.5.1 a na Obr.5.12.

TAB.5.1 Vliv bóru na křehnutí Ni_3Al (s 24 at.%) vlivem prostředí, zkoušeno na vzduchu při pokojové teplotě

Slitina	Rychlost deformace ($\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)	Zkušební prostředí	Prodloužení (%)	Mez kluzu (MPa)	Mez pevnosti (MPa)
IC-2: Ni-24 at.% Al					
	3,3	Kyslík	7,2	279	439
	3,3	Vzduch	2,6	280	333
IC-19: Ni-24 at.% Al +100 hm. % B					
	3,3	Kyslík	39,5	216	1310
	3,3	Vzduch	18,2	215	699
	3,3	Voda	12,6	208	518
IC-15: Ni-24 at.% Al +500 hm. % B					
	3,3	Kyslík	39,4	289	1320
	3,3	Vzduch	41,2	290	1260
	0,033	Vzduch	39,4	270	1220
	0,033	Voda	38,7	288	1200

Obr. 5.12 Vliv tlaku vodíku na tažnost při pokojové teplotě pro Ni₃Al s a bez bóru

Liu jako první upozornil, že reakce mezi vlhkostí běžného prostředí a hliníkovou složkou Ni₃Al uvolňuje atomový vodík podle rovnice:



Výsledkem reakce vodních par s reakčním prvkem na špičce trhliny je tedy vznik atomárního vodíku, který posléze difunduje s povrchu dovnitř slitiny a je příčinou křehnutí. Přesto, že plastizující účinek byl rovněž pozorován pro přídavky Zr, Hf a Re, nejefektivnější zůstává stále legování bórem.

Vysoká houževnatost slitiny, jak již bylo uvedeno výše, se zajišťuje mikrolegováním borem do 500 hm.ppm (při hypostechiometrickém složení, tedy do 24 at.% Al).

Vývoj v konstrukčních tvarech a v technologiích výroby vedl k přípravě slitin na bázi Ni₃Al, které jsou tvárné, mají vysokou pevnost a dají se dobře lít a svařovat. Tyto stručně vyjmenované charakteristiky však musí v sobě zahrnovat:

- odolnost vůči oxidačním a nauhličovacím prostředím při teplotách do 1100°C; vysoká pevnost a zároveň výborná odolnost vůči oxidaci při středních pracovních teplotách (od 700 do 900°C), kdy byl u mnoha slitin zjištěn pokles v tažnosti, se zajišťuje nahrazením části obsahu hliníku chromem, čímž se podpoří vznik ochranného oxidického filmu, který se při těchto teplotách tvoří dostatečně rychle.
- vysoká mez kluzu od 650 do 1100°C v tahu i tlaku oproti superslitinám
- vyšší odolnost vůči únavě materiálu než mají superslitiny, vyplývající z nepřítomnosti sekundárních fází (karbidů)
- vysoká pevnost při tečení, která závisí na velikosti zrn (požadavek hrubozrnné struktury)
- vynikající ořezuvzdornost při vysokých teplotách (nad 600°C), roste s teplotou
- vynikající odolnost vůči korozi, zajištěná díky ochrannému oxidickému povlaku, který se na povrchu slitiny tvoří.

Některé vybrané charakteristiky slitin na bázi Ni₃Al, jejichž složení je uvedeno v TAB.5.2, jsou uvedeny v TAB.5.3 a ve srovnání se superslitinami z TAB.5.4 na Obr.5.13 až 5.16.

Z hlediska technického využití výrobků ze slitin na bázi Ni₃Al si zajistila právo udělování licencí Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Tennessee v USA. V TAB.5.2 je uvedeno složení základní slitiny IC-50, která byla v těchto laboratořích vyvinuta a je komerčně využívána, jakož i dalších slitin, jejichž složení je modifikováno na základě částečného nahrazení obsahu hliníku chromem za účelem zvýšení houževnatosti při středních teplotách (600 až 800°C). Z těchto slitin, které obsahují dále ještě určité množství zirkonia, je nejlépe tvařitelná za tepla slitina IC-218LZr, ačkoliv vykazuje poněkud nižší pevnost než IC-218 a IC-221. Další slitina IC-357, která je rovněž

tvařitelná za tepla a obsahuje kromě Cr a Al ještě 11 hm.% Fe, však vykazuje nejnižší vysokoteplotní pevnost, protože přídavek Fe vede ke zvýšení podílu fáze β ve slitině. Vlivem přítomnosti této fáze je tato slitina méně tvařitelná za studena, než je tomu u slitin bez přídavku Fe. Slitina IC-396 je vysokopevnostní slitina pro odlitky obsahující kromě Al a Cr ještě 3 hm.% Mo.

TAB.5.2 Chemické složení slitin na bázi Ni₃Al vhodné pro komerční využití

	Obsah prvků (hm.%)						
Slitina	Al	Cr	Fe	Zr	Mo	B	Ni
IC-50	11,30	-	-	0,60	-	0,02	zb.
IC-218	8,50	7,80	-	0,80	-	0,02	zb.
IC-218LZr	8,70	8,10	-	0,20	-	0,02	zb.
IC-221	8,50	7,80	-	1,70	-	0,02	zb.
IC-357	9,54	6,95	11,20	0,35	1,28	0,02	zb.
IC- 369LZr	7,98	7,72	-	0,20	3,02	0,005	zb.
IC-396	7,98	7,72	-	0,85	3,02	0,005	zb.
IC-221M	8,00	7,70	-	1,70	1,43	0,008	zb.
IC-221W	8,00	7,70	-	1,50	3,0	0,003	zb.
IC-438	8,10	5,23	-	0,13	7,02	0,005	zb.

TAB.5.3 Obecné vlastnosti a charakteristiky vybraných slitin na bázi Ni₃Al

	Slitina				
Vlastnost	IC-50	IC-396LZr	IC-396	IC-221M	IC-438
Hustota (g/cm ³)	7,60	7,88	7,87	7,86	7,87
Teplota tavení (°C)	1395	-	-	1171* až 1353	1350
Fáze	γ/γ'	γ/γ'	γ/γ'	γ/γ' Ni ₃ Zr ₅ eutektikum	γ/γ'
Tavení na vzduchu	ano	ano	ano	ano	ano
Tváření litých ingotů zastudena	ne	ano	ne	ne	ne
Tváření litých tyčí a plechů zastudena	ano	ano	ano	ano	ano
odlévání	ano	ano	ano	ano	ano
Zhutnění prášku protlačováním	ano	ano	ano	ano	ano
Svařování	ne	ne	ne	ano	ne
Zkušební z provozu	nízké	žádné	málo	dostatečné	novinka
Údaje o vlastnostech	nízké	střední	nízké	dostatek	nízké
Dostupnost	nízká	žádná	nízká	dostatečná	nízká
Zpracovatelnost					
Elektrojiskrové obrábění	ano	ano	ano	ano	ano
Broušení	ano	ano	ano	ano	ano
Povrchové obrábění	špatné	špatné	špatné	špatné	špatné
Údaje o korozi	omezená	žádná	omezená	omezená	omezená
Údaje o nauhličení	ano	žádné	ano	ano	ano

Pozn.:*eutektická teplota

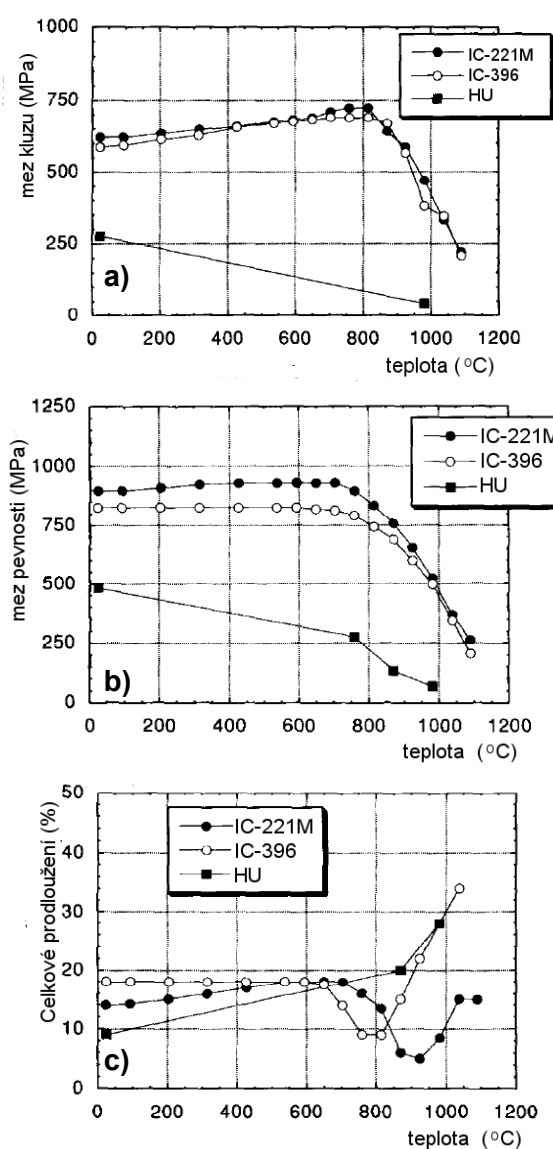
TAB. 5.4 Složení vybraných slitin na bázi Ni uvedených v obr. 5.13 až 5.15

	Obsah prvků (hm.%)						
Slitina	Al	Cr	Fe	Ti	C	Si; Y	Ni
HU	-	18,0	42,45	-	0,55	-	39,0
Haynes 214	4,5	16,0	3,0	-	0,03	0,1; 0,02	76,35
Alloy 800	0,4	21,0	45,5	0,4	0,05	-	32,5

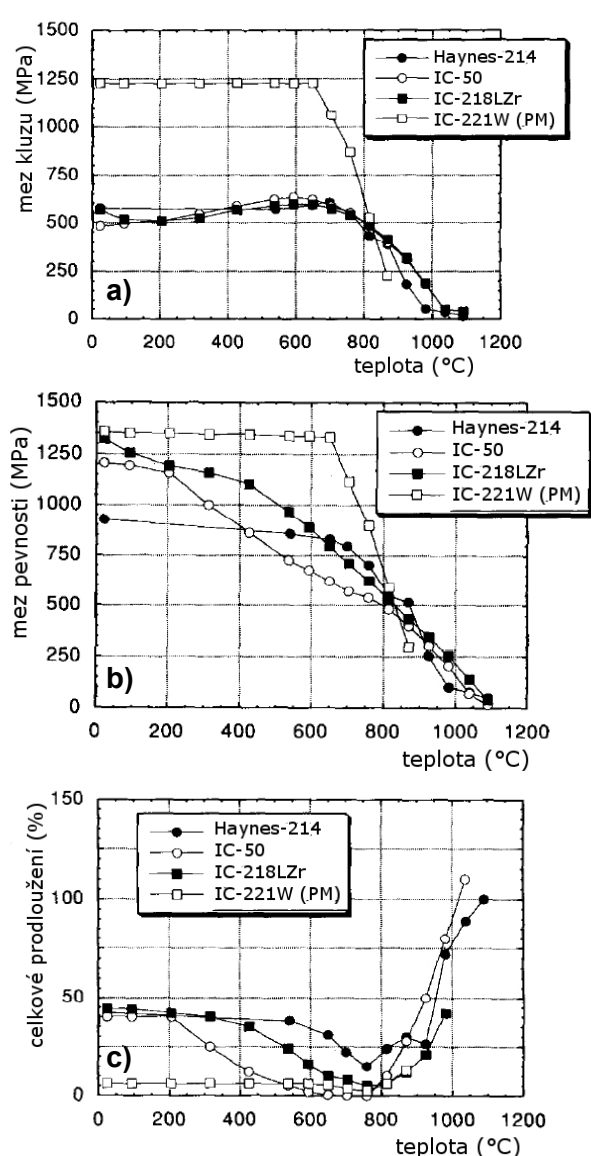
Slitiny na bázi Ni_3Al mohou být připraveny různými technologickými procesy, jako např. klasickou ingotovou metalurgií, obloukovým tavením a kapkovým litím, odstředivým litím, klasickou práškovou metalurgií, zhuťováním výbuchem, reakčním slinováním, atomizací rozstřikem a depozicí, směrovou krystalizací. Nejlepší výrobní metodou je podle zkušenosti ORNL vakuové indukční tavení, s následným elektrostruskovým přetavením (obdobně jako u superslitin), kdy jsou zajištěny u takto vyrobených slitin lepší únavové vlastnosti i tvařitelnost za tepla. Byla patentována metoda EXO-Melt, jejíž schéma je uvedeno na Obr. 5.17.

Nejlepší tvařitelnosti za tepla kováním se dosahuje za teplot 1100 až 1200°C při sníženém obsahu Zr. Tváření za tepla petchováním se provádí na slitinách uzavřených do pouzder z uhlíkaté oceli o tloušťce 3 mm při teplotách 1100 až 1200 °C. Se zjemněním mikrostruktury (zrna pod 10 μm) se objevuje u slitin i superplasticita, která umožňuje vyrobit tvářením za tepla (1100°C, rychlost deformace $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) disky do turbín.

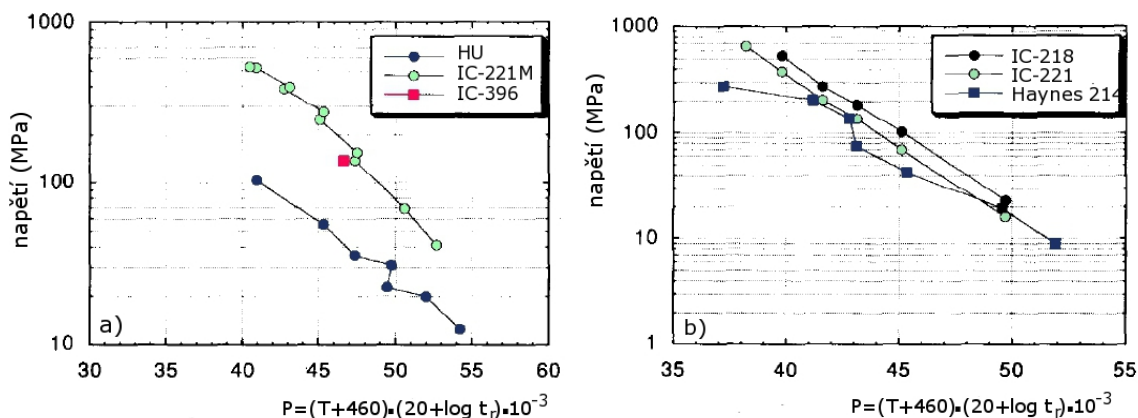
Tváření za studena se provádí se zařazeným žiháním při 1050 až 1100°C. Např. slitina IC-50 může být válcována za studena i bez žihání až na 60%. Z odlitků slitiny IC-396M se s mezižiháním při 1100°C dají vyrobit dráty o průměru 2 mm.



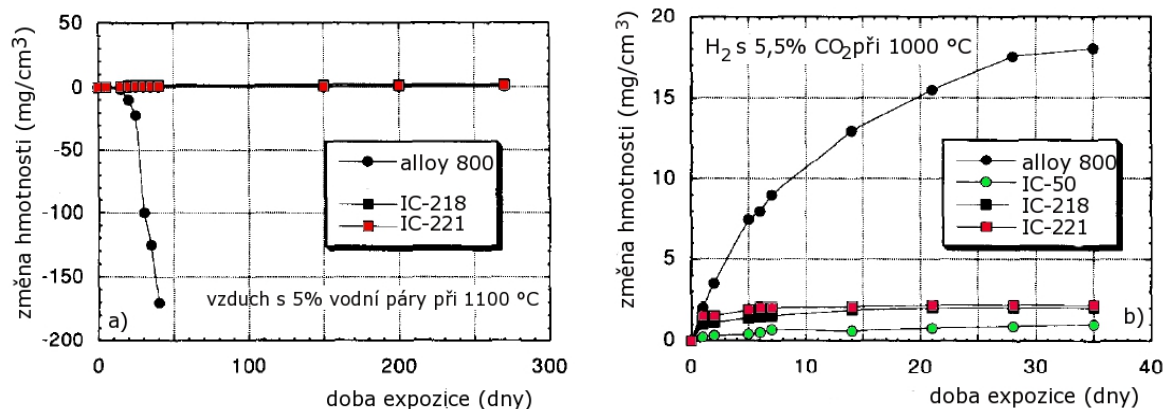
Obr.5.13 Srovnání mechanických vlastností v tahu vybraných slitin (Složení v TAB.5.2 a 5.4):
a) mez kluzu, b) mez pevnosti a c) celkové prodloužení



Obr.5.14 Srovnání mechanických vlastností v tahu u vybraných slitin (Složení v TAB.5.2 a 5.4) a) mez kluzu, b) mez pevnosti a c) celkové prodloužení



Obr.5.15 Srovnání odolnosti proti creepu u vybraných slitin na bázi IMC ve srovnání se superslitinami (Složení v TAB.5.2 a 5.4).



Obr.5.16 Srovnání odolnosti proti a) oxidaci a b) nauhličení u vybraných slitin (Složení v TAB.5.2 a 5.4).

Použití

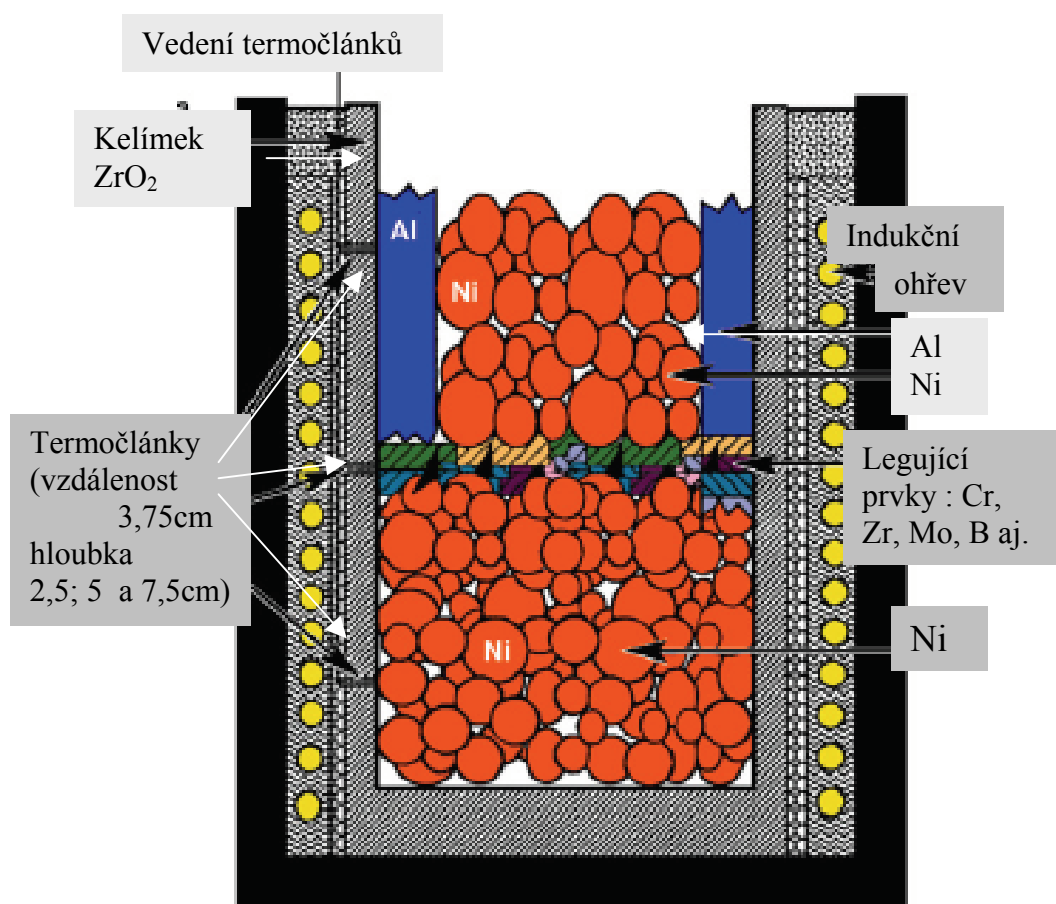
Slitiny na bázi Ni_3Al jsou dnes využívány hlavně jako:

- ohřívací prostředek (exotermická reakce při vzniku Ni_3Al)
- součásti pecí pro tepelná zpracování automobilových součástek (odolnost vůči nauhličovací atmosféře)
- válce v žíhacích pecích pro ocelové desky
- formy pro tlakové lití a kokily (příprava kovových skel)
- součásti dieselových motorů (písty a ventily, turbokompresory)
- speciální součásti pro letecký průmysl (lopatky turbín pro proudové motory)
- matrice pro lisování za tepla permanentních magnetických slitin
- Ni_3Al jako matrice pro kompozity s boridovými, karbidickými, oxidickými nebo uhlíkovými částicemi nebo vlákny (řezné nástroje)

V současnosti má licenci pro výrobu slitin na bázi Ni_3Al pět společností:

- 1) Armco, Inc., Middletown, Ohio
- 2) Hoskins Manufacturing Company, Hamburg, Michigan
- 3) Metallamics, Inc., Traverse City, Michigan
- 4) Cummins Engine Company, Columbus, Indiana
- 5) Valley-Todeco, Inc., Sylmar, California

Ve srovnání s mnoha superslitinami vykazují slitiny na bázi Ni_3Al lepší mechanické vlastnosti, jako je mez kluzu a tvařitelnost, zejména za vysokých teplot. Odolnost vůči únavě materiálu je rovněž vyšší při teplotách do 500°C než u Ni-superslitin, rovněž odolnost vůči creepu je srovnatelná s většinou superslitin, avšak je nižší než vykazuje monokrystalická Ni superslitina, která se používá pro lopatky turbín tryskových motorů. Svými vlastnostmi se tedy slitiny na bázi Ni_3Al podobají superslitinám a rozšiřují tak jejich spektrum. Nemohou však konkurovat (prozatím) superslitinám vyvinutým pro letecké a kosmické aplikace. Zde slitiny na bázi Ni_3Al nahrazují superslitiny jen při určitých aplikacích. Nicméně tento progresivní typ materiálu poskytuje slibnou perspektivu při méně náročných aplikacích, jako např. plynové, vodní a proudové turbíny, spínače v letectví, automobilové součástky, permanentní formy, prostě tam, kde je nutná kombinace pevnosti s dobrou odolností vůči únavě, otěru (erozi a kavitaci) a oxidaci.



Obr.5.17 Schéma plnění pece při EXO-MeltTM procesu tavení aluminidů železa a niklu



NiAl

Tato sloučenina představuje nejznámější příklad intermetalických sloučenin se strukturou B2, která je uvedena na Obr.5.18.

Fyzikální vlastnosti

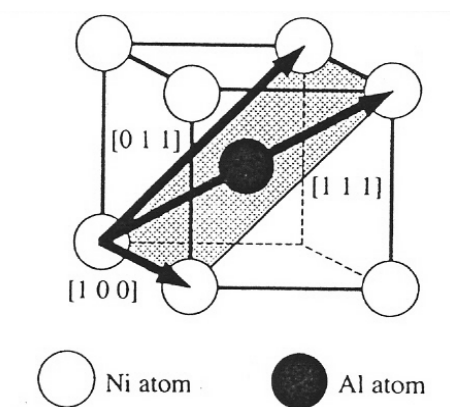
Teplota tavení	1638°C (kongruentně pro stechiometrické složení 50:50)
Typ krystalické struktury	B2 (modifikace KSC mřížky)
Hustota	$5,85 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (stechiometrie)
	od $5,35 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (s přebytkem Al)

Tepelná vodivost	do $6,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (s přebytkem Ni)
Typ vazby	76 W/m.K (za normální teploty)
Modul elasticity	smíšený – v. kovová s příspěvkem kovalentní a iontové v.
	235 GPa (pokojová teplota, stechiometrie)
	max. hodnotu dosahuje pro 48 at.% Al (souvislost s charakterem poruch v mřížce při odchylce od stechiometrie)

Vysoká odolnost vůči oxidaci

Poměrně široká oblast homogenní existence fáze (β -NiAl v Obr.5.7)

- Teplota tavení je mnohem vyšší než u konstitučních složek, což potvrzuje pevnou vazbu mezi Ni a Al a tím i vysokou fázovou stabilitu.
- Existence silné Ni *d* – Al *p* hybridizace podél směru $\langle 111 \rangle$ mezi nejbližšími sousedními páry Ni-Al dává vznik silné kovalentní vazbě podél tohoto směru a slabému iontovému odpuzování mezi druhými dvěma nejbližšími sousedními atomy podél směru $\langle 100 \rangle$. Tyto směrové vazby jsou superponovány kovovou vazbou. Tento typ vazby je pokládán i za příčinu anizotropie mechanických vlastností.

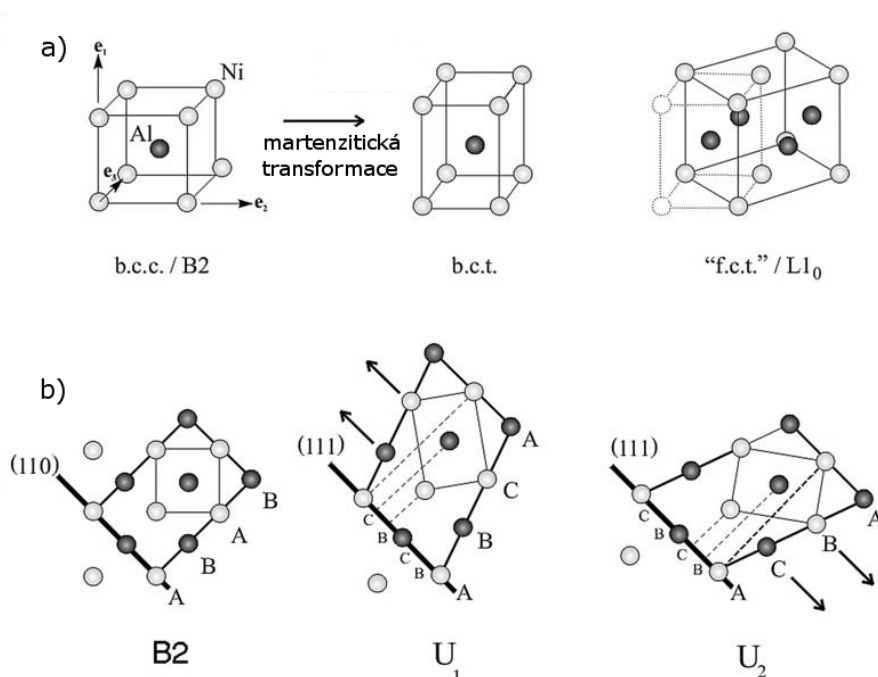


Obr.5.18 Krystalová struktura B2 NiAl s pozorovanými skluzovými vektory a $\langle 100 \rangle$, a $\langle 110 \rangle$ a a $\langle 111 \rangle$ na rovině (011)

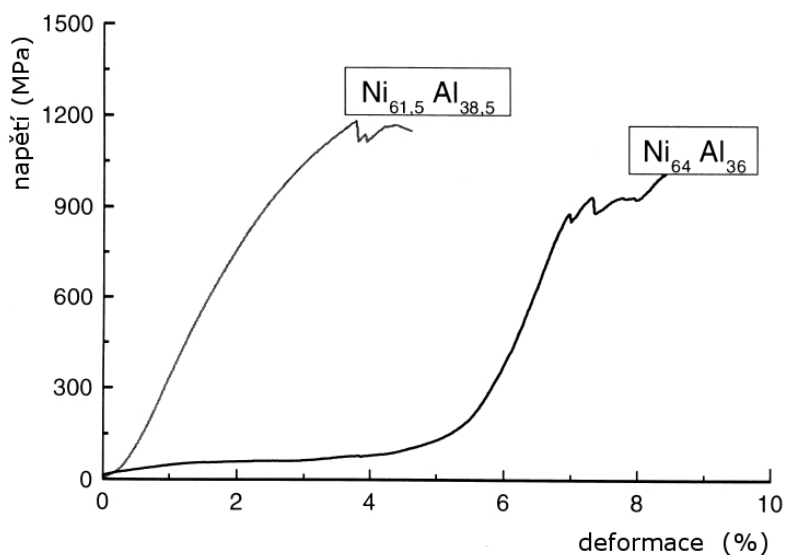
Martenzitická transformace

Po zakalení NiAl s přebytkem Ni dochází k martenzitické transformaci se strukturou buď $L1_0$ nebo romboedrickou buňkou s 7R vrstvením podle Ramsdellova značení (Obr.5.19).

Teplota M_s roste prudce s rostoucím obsahem Ni a pohybuje se od -200°C pro 61,5 at.% Ni do 900°C pro 69 at.% Ni. V NiAl vzniká rovněž napětově indukovaný martenzit s jehlicovitou morfologií, který jako jediný může přispět ke zlepšení houževnatosti u litého polykrystalického NiAl při a pod teplotou vzniku martenzitu. Tento jev je založen na tom, že lité struktura má nehomogenní rozdělení složení, což vede k lokálnímu vzniku termoelastického martenzitu v oblastech s vyšším obsahem Ni při dané teplotě. Slitina se chová jako duplexní struktura tvořená zrnny se strukturou B2 a martenzitem. Působení napětí přispěje ke vzniku dalšího martenzitu, a to nejen na čele trhliny, jak bylo pozorováno u monokrystalické slitiny (Obr.5.20), ale i v oblastech koncentrace napětí na rozhraních B2/martenzit. Samozřejmě toto vyšší množství napětově indukovaného martenzitu spolu s již existujícím termoelastickým martenzitem postačuje k tomu, aby vyvolalo mírné zvýšení houževnatosti slitiny.



Obr. 5.19 Schematické znázornění uspořádání austenitu a martenzitu v Ni-Al: a) mřížka s dvěma možnými elementárními buňkami; b) dvojrozměrná projekce vzniku těsného uspořádání ABC (nebo ACB) a pravoúhelníková symetrie mřížky martenzitu. Šipkami jsou označeny příslušné směry posuvu vzhledem k bazální rovině (110). (Podle Boulay P. et al.: *Acta Materialia*, 51, 2003, s. 1421–1436)



Obr. 5.20 Závislost napětí-deformace v tlaku (rychlost deformace 10^{-4} s^{-1}) pro monokrystalickou slitinu Ni_{61,5}-Al_{38,5} bez martenzitu a slitinu Ni₆₄-Al₃₆ s transformovaným martenzitem při 0°C (zonálně tavená, $M_s = 160^\circ\text{C}$). (Podle Sauthoff G.: *Intermetallics*, 8, 2000, s. 1101–1109)

Je nutno poznamenat, že NiAl martenzit vykazuje zvláštní zpevňující chování. Oproti B2 NiAl může být martenzit NiAl namáhán až do 5% s nízkým deformačním napětím za procesu přeuspořádání různých variant martenzitu s následným příkrým růstem zpevnění, jak můžete pozorovat na Obr.5.20 u

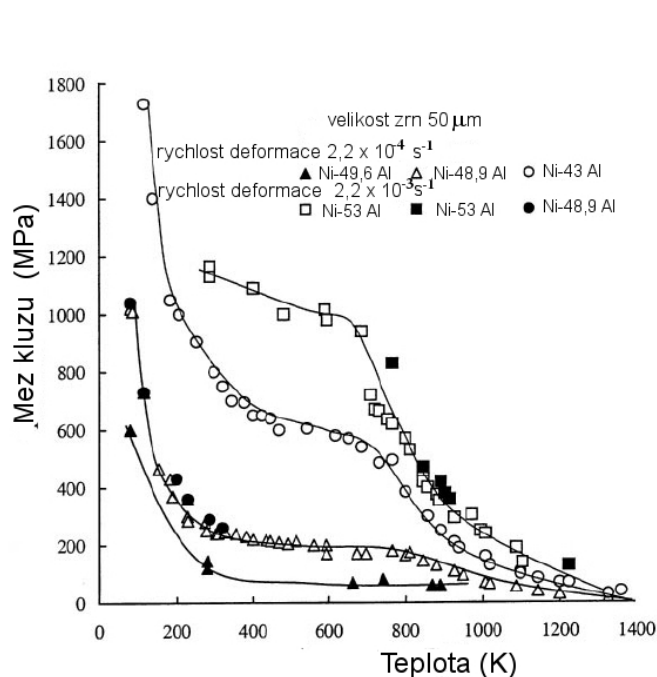
slitiny Ni-Al s 36%Al. Nicméně toto chování martenzitu v polykrystalickém NiAl nepostačuje ke zvýšení houževnatosti, jakou má monokrystalická slitina NiAl při teplotách pod M_s . Potom tedy k výraznějšímu zvýšení houževnatosti polykrystalické slitiny by byl nutný vznik napětově indukovaného martenzitu v dostatečném množství.

Fáze NiAl rovněž splňuje požadavky pro jev reverzibilní tvarové paměti (jak si probereme blíže v kapitole 6:

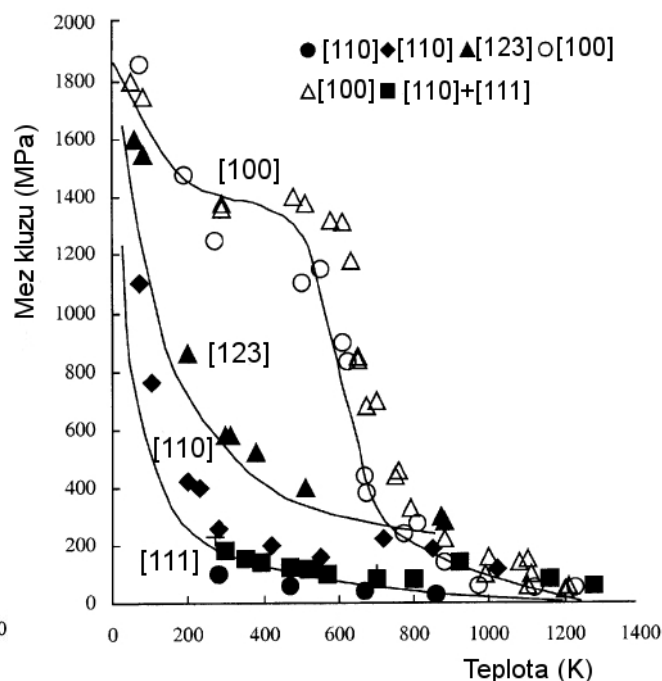
1. martenzitická transformace je termoelastická
2. původní i výsledná fáze je uspořádaná
3. martenzit je vnitřně dvojčatěný

Mechanické vlastnosti

Mez kluzu polykrystalického NiAl v závislosti na teplotě a složení je uvedena na Obr.5.21. Z průběhu je zřejmá normální *teplotní* závislost s vysokou mezí při nižších teplotách a s prudkým poklesem při středních teplotách (680°C), při vyšších teplotách probíhá další změkčení, které je spojeno s tepelnou aktivací procesu tečení. Pro příspěvek ternárního prvku ke zpevnění platí zpevnění tuhým roztokem.

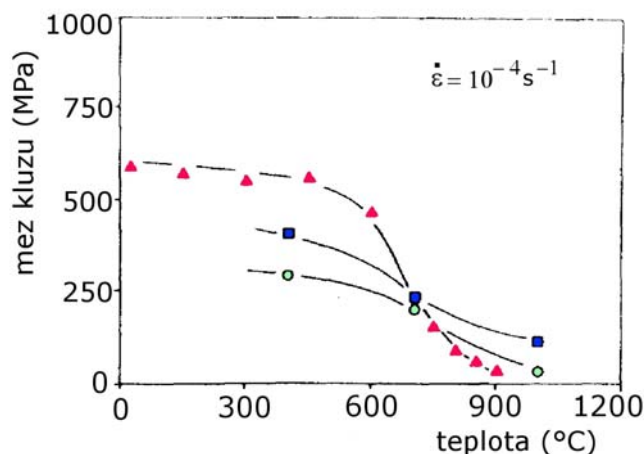


Obr.5.21 Teplotní závislost meze kluzu u polykrystalických slitin na bázi NiAl s velikostí zrna 50 μm



Obr.5.22 Teplotní závislost meze kluzu pro různé orientace monokrystalických slitin na bázi NiAl se složením blízkým stechiometrickému.

V závislosti na dostupnosti skluzových systémů jsou *pevnost* a *tažnost* velmi anizotropní (Obr.5.22 a 5.23): NiAl s orientací v „tvrdém“ směru $\langle 100 \rangle$ nevykazuje prakticky žádnou tažnost pod teplotou přechodu houževnatý-křehký (H-K) stav (350°C) (přesto jsou detekovány lokální plastické deformace); zatímco NiAl s „měkkými“ směry orientace $\langle 110 \rangle$ a $\langle 111 \rangle$ vykazuje tažnost do 2,5 % pod teplotou přechodu H-K stav (200°C). Příčinou tohoto jevu bude pravděpodobně malá pohyblivost dislokací s velkými dislokačními jádry. Nad teplotou přechodu H-K stav roste tažnost strmě s teplotou v důsledku tepelné aktivace procesu.



Obr.5.23 Mez kluzu (v tlaku, rychlost deformace 10^{-4} s^{-1}) v závislosti na teplotě binární a ternární fáze NiAl, kolečko – stechiometrické NiAl, čtvereček -stechiometrické $(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{Al}$, trojúhelník-nestechiometrické $(\text{Ni}_{1,0}\text{Fe}_{0,2})\text{Al}_{0,8}$

Rovněž lomová houževnatost závisí na orientaci a teplotě. Detaily lomového procesu nejsou zatím přesně prozkoumány. Lom binárních polykrystalických NiAl probíhá při pokojové teplotě interkrystalicky, při 400-500°C přechází na transkrystalický štěpný lom a nad 600°C má lom houževnatý charakter. Křehký lom při pokojových teplotách lze potlačit přidávkou $\geq 300 \text{ hm.ppm B}$. Plastické chování silně závisí na stechiometrii a obsahu nečistot a legur, zejm. intersticiálních prvků. Nízkocyklové i vysokocyklové únavové chování je obdobné jako u Ni superslitin.

Legování

Omezené pevnosti v tahu bylo dosaženo přidávkou Co (2% tažnost) a Fe (22% tažnost po protlačování za tepla a 10 % tažnost po rychlé solidifikaci).

Pevnost v creepu lze zvýšit precipitačním zpevněním přidávkou Ta, Nb a Hf (avšak snižují pevnost v tahu), nebo nahrazením niklu 15 at.% Fe. Lze rovněž ovlivnit příznivě zpevněním tuhým roztokem nebo zpevněním disperzní fází (AlN, α -Mo vlákna).

Korozní vlastnosti

Binární NiAl vytváří kontinuální ochrannou vrstvu Al_2O_3 v širokém rozmezí teplot a koncentrací v monofázové oblasti existence. Materiál byl dlouho využíván pro povlakování součástí pracujících v korozních prostředích. Odolnost proti oxidaci lze zvýšit přidávkou Y nebo dalších prvků (Hf, Zr).

Příprava

Vysoká tažnost a nízká mez kluzu binárních slitin na bázi NiAl při teplotách nad 600°C umožňuje přípravu tradičními termo-mechanickými postupy:

- o HIP
- o Lisování za tepla
- o Protlačování
- o Válcování, kování a pēchování za tepla
- o Směrová krystalizace a příprava monokrystalů (pro turbínové lopatky) - modifikace Bridgmanovy metody, FZ-UDS a Czochralski metody.

Příklad složení slitiny:

Ni - $(49,0 \pm 0,6)\text{Al}$ - $(1,0 \pm 0,8)\text{Mo}$ - $(0,7 \pm 0,5)\text{Nb/Ta/Zr/Hf}$ - $(0-0,5)\text{Fe}$ - $(0,01-0,03)\text{B/C}$

Tavení, lití, protlačování za tepla (900-1050°C) – výsledná pevnost R_m 700 MPa při pokojové teplotě a 350 MPa při 1000°C. Avšak creepová pevnost je při 816°C na vzduchu nižší než pro binární NiAl.

Pro NiAl jsou typické obsahy: 40-80 hm.ppm O a C, 1-5 hm.ppm S, P a N, 1000 hm.ppm Si, ≥ 300 hm.ppm B, C.

Použití

Využití slitin na bázi NiAl jako samostatného konstrukčního materiálu je omezeno ze dvou důvodů:

- nízká odolnost proti porušení za normální teploty
- nízká pevnost a odolnost proti creepu za zvýšených teplot

Ti₃Al

Sloučenina Ti₃Al je vlastně α_2 fáze v systému Ti-Al, jak uvádí binární diagram na Obr. 4.2.

Fyzikální vlastnosti

Teplota stability	do 1090°C (pro stechiometrické složení 25 at.% Al)
Typ krystalické struktury	hexagonální D0 ₁₉
Hustota	4,2·10 ³ kg·m ⁻³ (stechiometrie)
	4,1 až 4,7·10 ³ kg·m ⁻³ (pro slitiny na bázi Ti ₃ Al)
Tepelná vodivost	7 W/m·K
Modul elasticity	149 GPa (26 at.% Al)

Poměrně široká oblast homogenní existence fáze (22-39 at.% Al) (Obr.4.2 v kap.4), který podobně jako pro systém Ni-Al je stále ještě ve stavu upřesňování reakcí a oblastí existence některých fází.

Mechanické vlastnosti

Specifická pevnost a lomové chování je příznivější než u Ni-superslitin a klasických Ti-slitin i při teplotách 500-700°C.

Tažnost při T_{pokoj} - lze zvýšit přidávkem Nb (nad 10 at.%) nebo dalších stabilizátorů fáze β (Mo, Ta, V), jak uvádí TAB.5.5. V ternárním systému Ti-Al-Nb, jehož řez pro Ti₃Al-Nb je uveden na Obr. 5.24, vznikají v závislosti na obsahu Nb a teplotě různé typy struktur:

- dvoufázová – fáze $\alpha_2 + \beta$
- trojfázová – fáze $\alpha_2 + \beta + O$ (distorzní forma fáze α_2 na bázi Ti₂AlNb)
- dvoufázová – fáze $O + \beta$

Použití

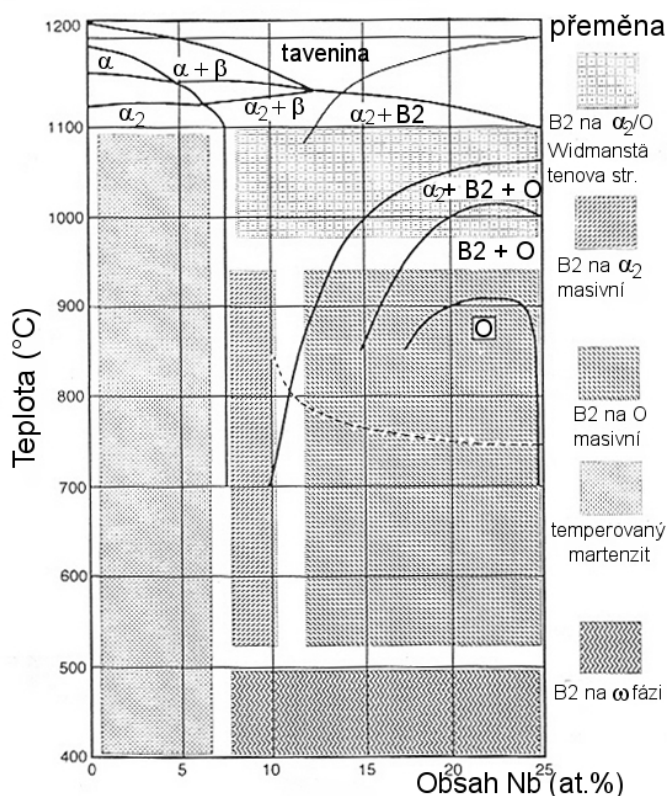
I když je tažnost za pokojové teploty možno ovlivnit legováním, lomová houževnatost a tolerance k rázům je nepříznivá, lomovým mechanismem poškození struktury α_2 je štěpení.

Dalším omezením je silný vliv prostředí, kdy vlivem oxidace na povrchu (i u slitin na bázi Ti-Al-Nb) dochází k napětově indukovanému praskání.

TAB.5.5 Typické vlastnosti aluminidů Ti₃Al

Slitina	Mez pevnosti (MPa)	Mez kluzu (MPa)	Tažnost (%)	K_{Ic} (MPa·m ^{1/2})	Creepové porušení ^a (h)
Ti-25Al	538	538	0,3		
Ti-24Al-11Nb	824	787	0,7		
Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo	1042	825	2,2	13,5	44,7
Ti-24Al-14Nb-3V-0,5Mo			26,0 ^b		360

^a při 650°C, 38MPa; ^b speciální metoda výroby



Obr.5.24 Vertikální řez ternárním diagramem $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ s výskytem fází α_2 , β a O v mikrostruktuře slitin v závislosti na obsahu Nb a na teplotě

TiAl

γ fáze v systému Ti-Al (Obr.4.2)

Fyzikální vlastnosti

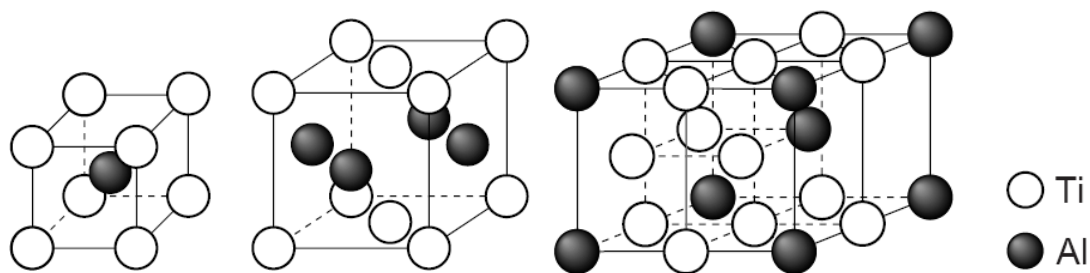
Teplota tavení	1440 °C
Typ krystalické struktury	$L1_0$ (obr.5.4e)
Hustota	$3,7-4,0 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (stechiometrie)
Tepelná vodivost	22 W/m·K
Modul elasticity	160-180 GPa (závisí na teplotě)

Mechanické vlastnosti

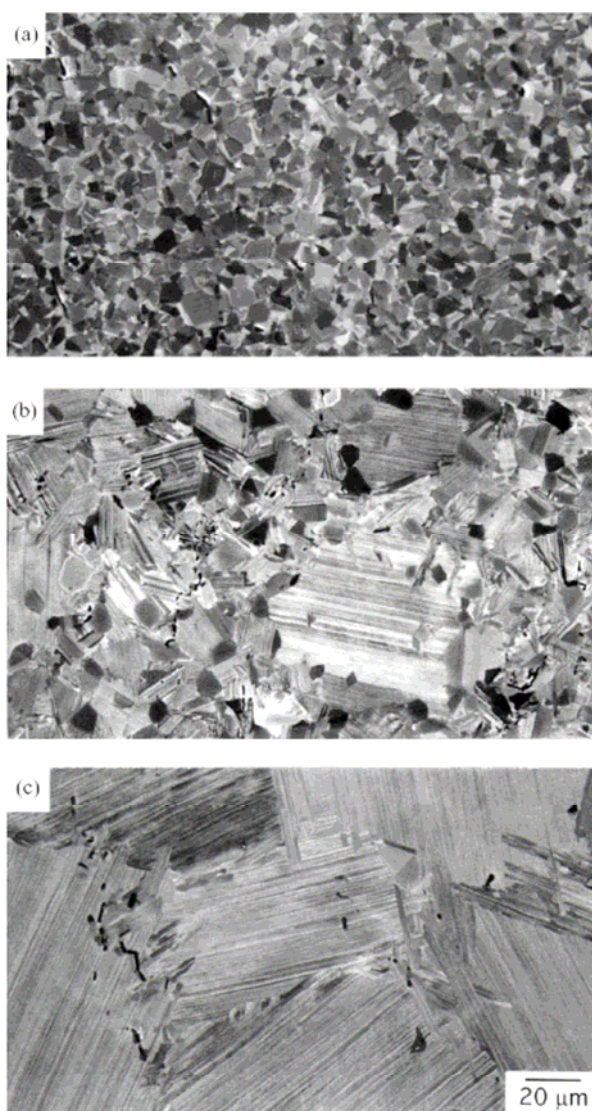
Tažnost, creepová pevnost, lomová houževnatost silně závisejí na typu struktury (Obr.5.25) a mikrostruktuře (Obr.5.26), tedy na množství Al a na tepelném zpracování (viz Obr.5.27-5.29):

- struktura tvořená fází γ (struktura $L1_0$)
- duplexní struktura
- lamelární struktura ($\gamma + \alpha_2$) (odolnější proti creepu)
- další dvoufázové struktury – supersolvus (malé částice α v γ -fázi), subtransus (transformovaná zrna s malými ostrůvky nerozpuštěné γ -fáze), duální struktura (zrna γ a zrna α_2), Widmanstättenova struktura (jehlice α_2 v zrnech γ)

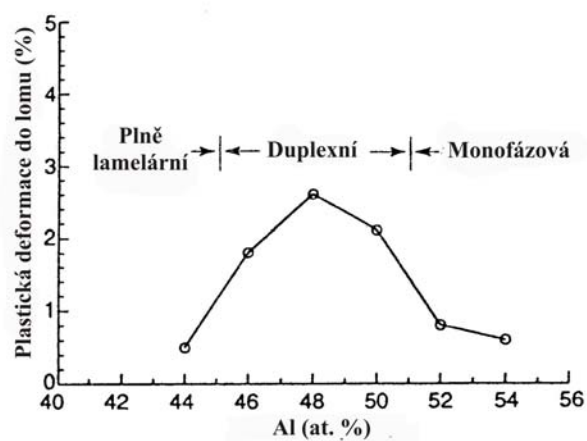
Creepovou odolnost lze zvýšit přidávkem Nb, Ta, W a Si.



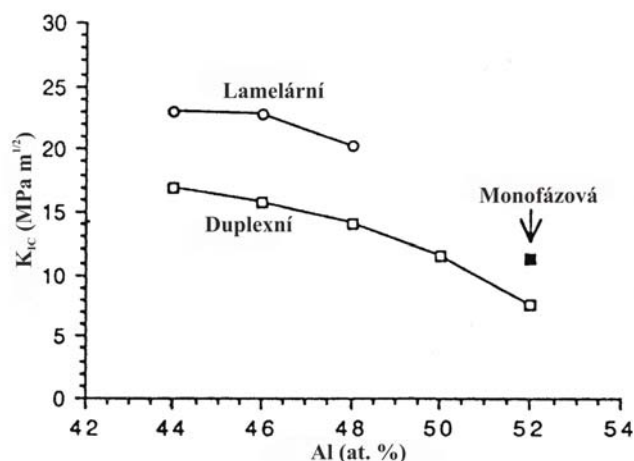
Obr.5.25 Srovnání uspořádání atomů Ti a Al v třech typech strukturních mřížek: B2 u fáze β_2 -TiAl; (b) L1₀ u γ -TiAl a (c) D0₁₉ u α_2 -Ti₃Al.



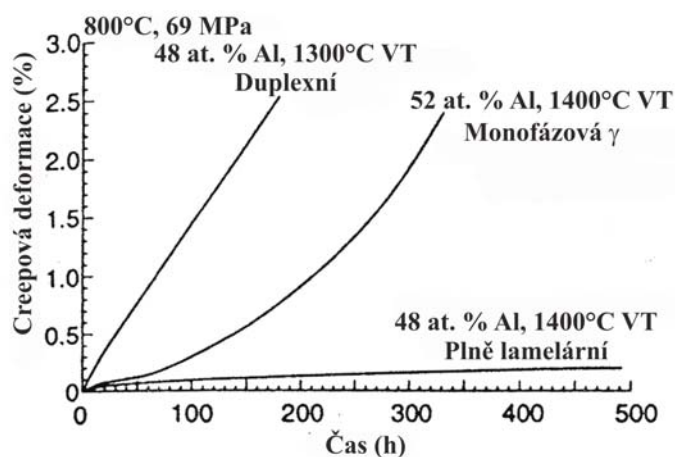
Obr.5.26 Mikrostruktury ve slitinách na bázi TiAl: a) fáze γ ; b) duplexní; c) plně lamelární.



Obr.5.27 Tažnost TiAl v závislosti na mikrostruktuře



Obr.5.28 Lomová houževnatost TiAl
v závislosti na mikrostruktuře



Obr.5.29 Creepová odolnost TiAl
v závislosti na mikrostruktuře při
napětí 69 MPa a teplotě 800°C.

TAB.5.6 Hodnoty mechanických vlastností pro různé dvoufázové struktury slitin na bázi TiAl za pokojové teploty (s rychlostí deformace $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, rychlost posuvu příčnicku 0,01 mm/min)

Složení (at.%)	Mikrostruktura	$\sigma_{0,5}$ (MPa)	σ_f (MPa)	ε_f (%)	K_Q (MPa·m ^{1/2})
Ti-47Al-3,7(Nb,Cr,Mn,Si)-0,5B	duplexní	408	426	1,0	13,3(p), 17(o)
Ti-47Al-3,7(Nb,Cr,Mn,Si)-0,5B	téměř lamelární	546	640	2,1	22,7(p), 33,3 (o)
Ti-47Al-2Cr-0,2Si	gama	421	515	3,0	12,8
Ti-48,5Al-2Cr-0,2C	duplexní	575	664	2,4	1,4
Ti-45Al-(5-10)Nb	duplexní	1090	1100	1,0	17,6(p), 25,2 (o)

$\sigma_{0,5}$ - mez kluzu při 0,5% deformaci, σ_f - lomové napětí, ε_f - prodloužení do lomu,

K_Q - lomová houževnatost (šíření lomu paralelně (p) a ortogonálně (o) ke směru protlačování)

Korozní odolnost

Odolnost proti oxidaci můžeme výrazně zvýšit přidávkem vysokotavitelných kovů Nb, W, Mo a Ta. Níže jsou uvedeny max. obsahy intersticiálních prvků v γ fázi, pokud se ve struktuře vyskytuje α_2 fáze, může zvýšeně absorbovat tyto prvky (více Ti):

Kyslík: 500- 1000 ppm (přídavek Er sníží obsah kyslíku na 300 ppm)

Dusík: 20-50 ppm

Uhlík: 5-20 ppm

Příklad složení komerčních slitin:

Ti-48 at.% Al-1 at.% V-0,1 at.% C (V zvyšuje tažnost, C zlepšuje odolnost proti creepu)

Ti-48 at.% Al-2 at.% Cr-2 at.% Nb

45-52 at.% Ti- 1-3 at.% (Cr,Mn,V)-2-4 at.% (Nb,Ta,Mo,W)

Příprava

Lití, tvářeni, tepelné zpracování (v závislosti na složení), P/M.

Použití

Pro obzvlášť výhodnou tuhost materiálu je jeho aplikace výhodná v letectví – statory vysokotlakých kompresorů, lopatky nízkotlakých turbín, rotující části turbodmychadla, spalovací ventily. Další aplikace je možné hledat i v biolékařství.

TAB.5.7 Srovnání vybraných vlastností pro slitiny Ti, Ti₃Al, TiAl a Ni-superslitiny

Vlastnost	Ti-slitina	Ti ₃ Al	TiAl	Ni-superslitina
Struktura	A3/A2	D0 ₁₉	L1 ₀	A1/L1 ₂
Hustota (x10 ³ kg·m ⁻³)	4,5	4,1-4,7	3,7-4,0	7,9-9,1
Youngův modul pružnosti (T _{pokoj}) (GPa)	95-115	100-149	160-180	195-220
Mez kluzu (T _{pokoj}) (MPa)	380-1150	700-990	400-650	250-1310
Pevnost v tahu (T _{pokoj}) (MPa)	480-1200	800-1140	450-800	620-1620
Teplotní limit pro creep (°C)	600	760	1000	1090
Teplotní limit pro oxidaci (°C)	600	650	900	1090
Tažnost do lomu (T _{pokoj}) (%)	10-25	2-10	1-4	3-5
Tažnost do lomu (vysoké T) (%)	12-50	10-20	10-60	8-12,5
Lomová houževnatost K _{IC} (T _{pokoj}) (MPa·m ^{1/2})	Vysoká	13-42	10-20	25

✠ FeAl a Fe₃Al

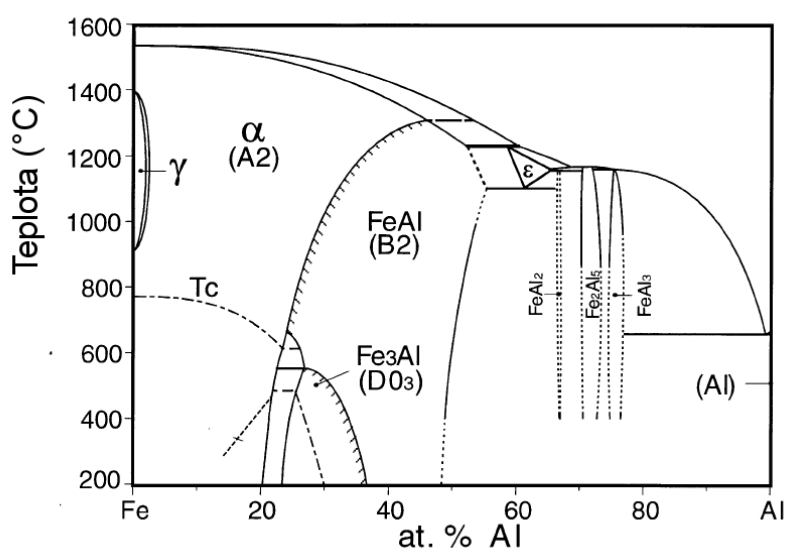
V binárním diagramu na Obr.5.30 je vyznačen výskyt intermetalických fází na bázi Fe a Al. My se budeme podrobněji zabývat pouze sloučeninami FeAl a Fe₃Al.

Fyzikální vlastnosti

Teplota tavení	kontinuálně klesá s obsahem Al až na 1250°C pro 52 at.% Al
Typ krystalické struktury	FeAl - B2 (v rozmezí 35-50 at.% Al) Fe ₃ Al - D0 ₃ (v těsné blízkost složení Fe-25 at.% Al) do 540°C, B2 při 540-760°C, nad 760°C neuspořádaná struktura
Hustota	5,4-6,7 · 10 ³ kg·m ⁻³

Přednosti:

- vysoká korozivzdornost (vznik Al₂O₃ vrstvy) v oxidačních i sulfatačních prostředích
- nízká hustota oproti jiným konstrukčním IMC materiálům
- nízká cena – díky úspoře strategických kovů

Obr.5.30 Binární diagram Fe-Al s intermetalickými fázemi FeAl a Fe₃Al

Mechanické vlastnosti

Aluminidy na bázi Fe v nelegovaném stavu mají nepříznivé mechanické vlastnosti, mezi ně patří:

- nízká tažnost a lomová houževnatost při pokojové teplotě
- nízká pevnost při teplotách nad 600°C
- citlivost na křehnutí vlivem prostředí

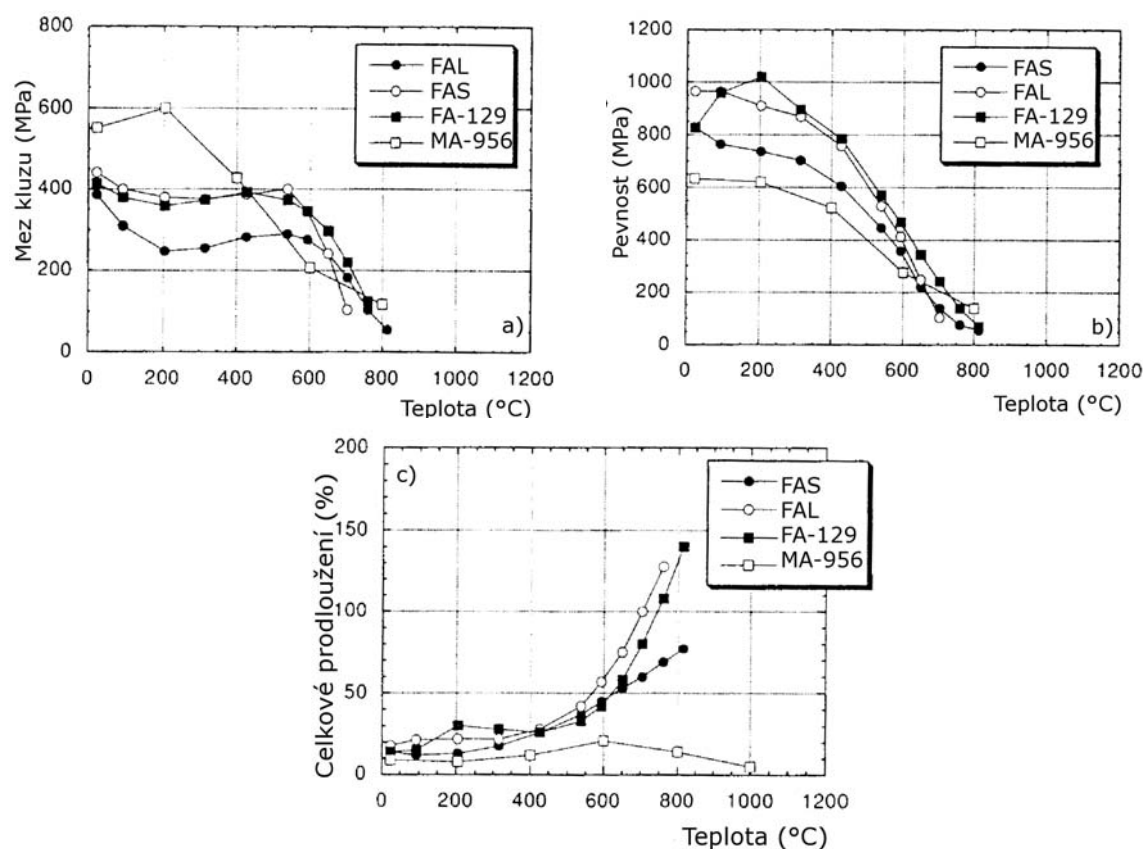
Některé nepříznivé charakteristiky se dají ovlivnit legováním různými příměsemi.

Legování:

Fe_3Al

- přidavkem TiB_2 se:
 - snižuje velikost zrn
 - zvyšuje tažnost rekrystalizovaného materiálu ze 2 % na 5-7 %, jakož i teplota rekrystalizace z 650° na 1100°C, což umožňuje zachovat tažnost tvářeného materiálu za pokojových teplot i po vystavení teplotám 1000°C; u těchto materiálů je tažnost při teplotách nad 600°C vysoká, což usnadňuje zpracování za tepla.
 - zvyšuje mez kluzu za pokojových i vyšších teplot
- přidavkem Cr (2-6 at.%) se modifikuje složení povrchových vrstev a snižuje se tak možnost reakce mezi vodními parami a atomy Al
- přidavkem Mo a Nb lze zvýšit tažnost za pokojové teploty až na 15% a mez kluzu na 500 MPa při 600°C

Složení slitin na bázi Fe_3Al navržených pro komerční použití a složení některých dalších komerčních slitin srovnává TAB.5.8. Jejich mechanické vlastnosti slitin jsou porovnány na Obr.5.29 s disperzně zpevněnou (ODS) superslitinou MA-956.



Obr.5.31 Srovnání vlastností IMC slitin na bázi Fe_3Al s superslitinou MA-956 na bázi FeNi :
a) mez kluzu, b) mez pevnosti a c) celkové prodloužení do lomu.

TAB.5.8 Složení IMC slitin na bázi Fe₃Al

Prvek (hm.%) Slitina	Al	Cr	B	Zr	Nb	C	Mo	Si	Y	Y ₂ O ₃	Ti	Ni	Fe
FAS	15,9	2,20	0,01										Zb.
FAL	15,9	5,5	0,01	0,15									Zb.
FA-129	15,9	5,5			1,0	0,05							Zb.
FAH	15,9	5,5	0,04	0,15	1,04	-	1,0						Zb.
Fecralloy	4,5	16,0				0,02			0,3				Zb.
MA-956	-	20,0								0,5	0,5		Zb.
Type310	-	25,0				0,15		0,5				20,0	Zb.

FeAl

- přidavkem B (0,05-0,2 at.%) lze potlačit interkrystalický lom a mírně zvýšit tažnost (3%) jen u Fe-40Al, spolu s přidavkem Nb, Mo a Zr je možné zvýšit vysokoteplotní pevnost.

Korozní vlastnosti

Slitiny na bázi Fe-Al mají v sulfatačních prostředích při 800°C lepší protikorozi odolnost než tradiční slitiny Fe-Cr-Ni (včetně povlakovaných) a na bázi Ni. Aluminidy s více než 30% Al jsou odolné proti korozi v prostředí roztavených dusičnanů i při 650°C.

Použití

V závislosti na vyjmenovaných vlastnostech jsou tyto slitiny používány v systémech pro chemickou separaci vzduchu, výfukových systémech a pístových ventilech do aut, ponorných ohřívačích, tepelných výměníků, katalyzátorových nádrží a další systémech pro chemickou a petrochemickou výrobu nebo zušlechťování uhlí. Koeficienty tepelné roztažnosti blízké ocelím umožňují tepelné nástřiky těchto aluminidů na různé chemické a petrochemické reakční nádoby, kde poskytují účinnou ochranu proti vysokoteplotní oxidaci, nauhličení a nasíření.

Příprava:

Obdobně jako u Ni₃Al je výrobcem ORNL (viz – Exo-Melt™ proces).

TAB.5.9 Srovnání vybraných vlastností pro stechiometrické aluminidy Ni, Ti a Fe.

Slitina	Krystalová struktura	Kritická teplota uspořádání (°C)	Teplota tavení T _m (°C)	Hustota (g·cm ⁻³)	Youngův modul (GPa)
Ni ₃ Al	L1 ₂	1362	1362	7,5	179
NiAl	B2	1638	1638	5,85	239
Fe ₃ Al	D0 ₃	540	1540	6,72	141
	B2	760	1540		
FeAl	B2	1250	1250	5,56	261
Ti ₃ Al	D0 ₁₉	1090	1600	4,2	145
TiAl	L1 ₀	1440	1440	3,91	176
TiAl ₃	D0 ₂₂	1350	1350	3,4	

5.8.2 Silicidy

Žádná jiná skupina intermetalických sloučenin se netěší takové popularitě v rozdílných odvětvích jako skupina silicidů. Tyto typy sloučenin a slitin se používají jako vysokoteplotní konstrukční materiály ve špičkových kosmických aplikacích, jako topné články ve vysokoteplotních pecních zařízeních i jako ochranné vysokoteplotní povlaky zejména pro vysokotavitelné kovy. Vznikají rovněž jako produkty pokovování kontaktů a spojů v mikroelektronických zařízeních tenkými kovovými vrstvami (mají nižší elektrický odpor než polykrystalický křemík a jsou kompatibilní s křemíkovým substrátem), jako např. diody pro Schottkyho bariéry, odporové kontakty,

pokovování řídicích elektrod a spojů, CoSi_2 a NiSi_2 připravené epitaxním růstem pro tranzistory, silicidy Pt, Pd a Ir pro infračervené detektory. U termoelektrických generátorů, které přeměňují solární energii na elektrickou, se využívá vysokého bodu tání a dobré oxidační odolnosti polovodičových disilicidů Cr, Mn a Fe. Silicidy přechodových kovů (v první dlouhé periodě) jsou všechny paramagnetické s obdobnou susceptibilitou jako u elementárních přechodových kovů, zatímco silicidy těžších přechodových kovů jsou diamagnetické, zejména Zr, které vykazuje obzvláště velký diamagnetismus. Fe_3Si a Fe_5Si_3 jsou ferromagnetické (u Fe_3Si je Curieova teplota $\sim 805\text{ K}$). Některé silicidy patří mezi supravodiče (V_3Si , CoSi_2 , Mo_3Si , PtSi , PdSi a Th_2Si_3).

Pokud se řekne technologická aplikace silicidů, vybaví se metalurgovi jako první název „superkanthal“, což je materiál na bázi MoSi_2 (80% MoSi_2 a 20% skelné fáze), ze kterého jsou připraveny topné články do pecí. Tento materiál je tak zajímavý pro použití pro své dvě základní charakteristiky:

1. Jeho rezistivita roste s teplotou (tedy při zvyšování proudu za účelem zvýšení teploty roste rychle výstupní výkon a automaticky i ohřev). Na rozdíl od SiC článků se jeho rezistivita s časem nemění.
2. Má schopnost tvořit během operace na povrchu článku vysoce ochrannou přilnavou vrstvu SiO_2 , která se neodlupuje a je autoregenerační. Životnost odporových článků na bázi MoSi_2 je tedy vysoká.

V následujících odstavcích je uveden výčet sledovaných silicidů a jejich další rozdělení podle typů struktur, včetně základních vlastností a případných aplikací (TAB. 5.10).

Silicidy přechodových kovů VIII. skupiny

Ni_3Si , Fe_3Si , CoSi_2 a NiSi_2

Ni_3Si – má strukturu L1_2 , takže vykazuje, obdobně jako Ni_3Al , anomální růst meze kluzu s teplotou, má však nízkou tažnost za pokojové teploty, špatnou obrobiteľnosť, dobrou odolnosť proti oxidaci, výbornou odolnosť proti korozi v prostredí zředěných kyselin (tato fáze tvoří základ pro slitiny Hastelloy D), legováním B lze zvýšit tažnost, ale ne tak významně jako u Ni_3Al , avšak přídavek Ti (do 11 at.%) zvyšuje výrazně tažnost a potlačuje polymorfni přeměnu v intervalu od T_m až do teploty přechodu uspořádaný- neuspořádaný stav.

NiSi_2 – fáze s kubickou strukturou C1 byla studována jen pro mikroelektrotechniku, nikoli z hlediska mechanických vlastností.

Fe_3Si – má struktura D0_3 , při T_{pokoj} existuje v širším rozmezí (8-27 at.% Si), vzhledem k vynikající odolnosti proti korozi tvoří komerční slitinu Duriron (25,2 at.% Si), která odolává vařící H_2SO_4 . $\text{Fe}_3(\text{Si},\text{Al})$ – neboli také slitiny Fe-Al-Si – vykazují vynikající magnetické vlastnosti (vysoká magnetická permeabilita), kterých se využívá pro jádra magnetických hlav. Známa je slitina Sendust o složení Fe-16,6 at.% Si-9,7 at.% Al. kromě toho mají dobrou odolnost proti korozi a proti otěru, jsou však extrémně křehké, jádra jsou proto připravována řezáním na plátky a obrušováním.

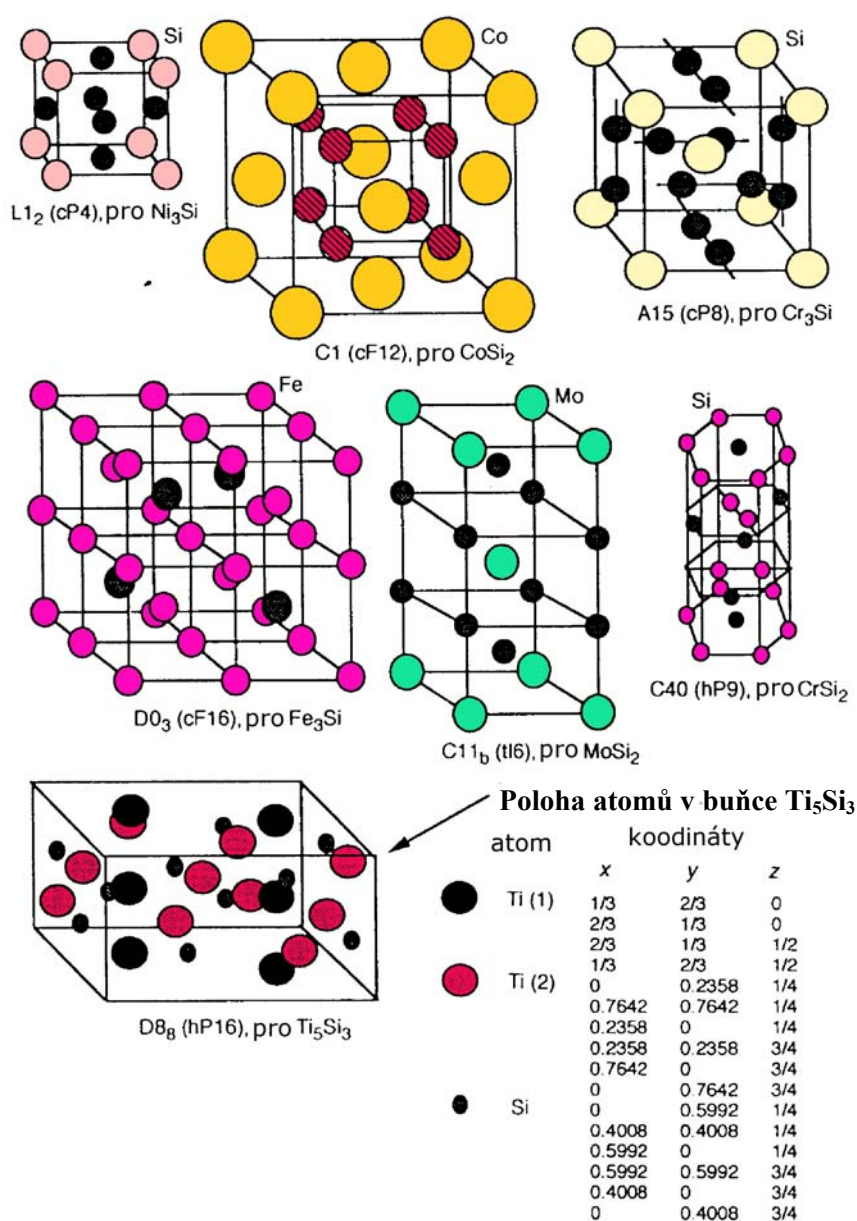
Silicidy vysokotavitelných kovů

Tyto je možné rozčlenit na

- disilicidy, které krystalizují ve čtyřech typech krystalických struktur (Obr.5.32):

1. tetragonální C11_b (MoSi_2 , WSi_2) – aplikace pro konstrukční použití jsou omezené pro malou toleranci proti nízkoteplotnímu poškození, avšak kombinace obou je slibným materiálem s vysokoteplotní pevností, případně jako matrice pro kompozitní materiály.
2. hexagonální C40 (CrSi_2 , VSi_2 , NbSi_2 , TaSi_2)
3. ortorombická C54 (TiSi_2) – moduly E a G při pokojových i vysokých teplotách a tepelná vodivost jsou mnohem vyšší než u MoSi_2 , při teplotách $\sim 1300\text{ K}$ vykazuje vyšší pevnost vazby než MoSi_2 .
4. ortorombická C49 (ZrSi_2 , HfSi_2)

- silicidy se strukturou A15 - některé jsou supravodivé s vysokou kritickou teplotou T_c přechodu do supravodivého stavu a nacházejí uplatnění pro termonukleární reaktory, generátory, přenos energie, fyziku částic s vysokou energií. Např. sloučenina V_3Si je křehká při všech teplotách, ale vhodné technologie výroby umožňují připravit tvarované kompozitní supravodiče pro malé cívky
- silicidy typu 5:3 – M_5Si_3 – ($M = Nb, Ta, Mo, Ti, Zr$) se strukturou buď hexagonální $D8_8$ nebo tetragonální $D8_m$, vykazují nejvyšší teplotu tavení ze všech IMC
- multikomponentní silicidy, které tvoří systémy:
 - ❖ Fe-Cr-Si – vysokoteplotní použití
 - ❖ Zr-Mo-Si
 - ❖ Mo-Ni-Si
 - ❖ Mo-Si-C – kompozitní materiál $MoSi_2$ -s SiC whiskery



Obr.5.32 Modely krystalových struktur běžných silicidů.

TAB.5.10 Fyzikální a mechanické vlastnosti vybraných silicidů

Silicid	Struktura	Hustota ($\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$)	T_m (K)	Modul elasticity E (GPa)	Smyk. modul G (GPa)	Poissonovo číslo ν
Cr ₃ Si	A15	6,54	2043	351	137	0,286
V ₃ Si	A15	5,62	2198	213	81,9	0,298
MoSi ₂	C11 _b	6,2	2353	440	191	0,15
WSi ₂	C11 _b	9,86	2438	468	204	0,14
CrSi ₂	C40	5,00	1823	347	147	0,18
VSi ₂	C40	4,63	2023	331	142	0,167
V ₅ Si ₃	D8 _m	5,27	2283	257	101	0,271
TiSi ₂	C54	4,39	1773	265	115	-
CoSi ₂	C1	4,95	1600	116	-	-
Ti ₅ Si ₃	D8 ₈	4,32	2403	~150	-	-

Aplikace

Vysokoteplotní povlaky na bázi silicidů

- odolnost proti oxidaci, menší proti nauhličení
- MoSi₂, WSi₂, ReSi₂, PtSi₂ – kdy je kov ušlechtilější než Si, nebo oxid kovu je prchavý, takže na kondenzované fázi zůstává jen SiO₂.
- NbSi₂, TaSi₂, TiSi₂, ZrSi₂, CrSi₂ – slabší odolnost proti vysokoteplotní oxidaci je zlepšena přidávkem dalšího prvku
- pro slitiny Nb jsou např. používány následující systémy: Cr-Ti-Si, V-Cr-Ti-Si, Cr-Si-Al.
- pro superslitiny jsou používány systémy Mo-Si-Al-Cr-B
- metody povlakování: pýchovací, suspenzní, chemické nanášení z plynné fáze (CVD), elektrolytické nanášení, fluidní vrstvou, ponoření do roztaveného kovu, plátování, nástřik plazmatický nebo plamenem, vakuové nanášení z plynné fáze, detonační procesy.

Silicidy v elektronice

- supravodiče a magnety – ternární silicidy na bázi Ce nebo U: CeCu₂Si₂, URu₂Si₂, CeRh₂Si₂, LaCu₂Si₂
např.: URu₂Si₂ – je první sloučenina, která vykazuje jak supravodivost, tak magnetické vlastnosti
- mikroelektronika - Schottkyho bariéra a odporové kontakty
po depozici tenké vrstvy kovu na Si substrát je zařazeno tepelné zpracování- vznikají silicidy na rozhraní kov-Si : TiSi₂, CrSi₂, ZrSi₂, NiSi₂, ErSi₂, HoSi₂, WSi₂, GdSi₂, YSi₂, DySi₂, CoSi₂, TaSi₂, HfSi, MnSi, NiSi, Pd₂Si, IrSi, IrSi₃ a další...
- pro pokovování v integrovaných obvodech – nízký odpor a vysokoteplotní stabilita u spojů a řídících elektrod – nejnižší odpor TiSi₂ (13-16 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
- silicidy pro epitaxní růst na Si substrátech – vznikají monokrystalické filmy s nízkým odporem a vyšší stabilitou a spolehlivostí než u polykrystalických silicidů ve spojích a kontaktech
- infračervené detektory a senzory pro vojenské i civilní aplikace – založeny na silicidových Schottkyho diodách – PtSi a Pd₂Si.

5.8.3 Slitiny IMC pro elektromagnetické aplikace

Měkké magnety

Slitiny s vysokou hodnotou počáteční i maximální permeability

Do skupiny těchto materiálů patří slitiny na bázi přechodových prvků Fe, Co, Ni v kombinaci s Al, Si:

- ❖ 78-Permalloy – s 78 hm.% Ni - složení blízké FeNi₃ (L1₂)

- ❖ Isoperm - FeNi - využívá se jeho anizotropie po válcování
- ❖ Alfenol - Fe₃Al - struktura DO₃, 12-16 hm.% Al
- ❖ Sendust - Fe₃(Al,Si)- 5 hm.%Al, 10 hm.%Si, 85 hm.% Fe; Fe₃Al i Fe₃Si mají stejnou strukturu (viz silicidy)
- ❖ Permendur - FeCo - struktura B2
- ❖ Boridy na bázi Co₂₀Al₃B₆ - struktura D84, velmi vysoká tvrdost >1000 HV

U těchto druhů materiálů rozlišujeme slitiny, které dosahují velké počáteční permeability μ_i , popř. maximální permeability $\mu_{\max}$ vůbec, dále slitiny s konstantní permeabilitou a slitiny s permeabilitou proměnnou s teplotou. Požadovaných magnetických vlastností se u těchto slitin nedosahuje jen složením slitiny, ale i tepelným zpracováním nebo mechanickou úpravou jader a často i složitým tvářením slitiny.

Přidáme-li k železu kromě křemíku ještě hliník, dostaneme slitinu s velmi dobrými magnetickými vlastnostmi. Slitina s obsahem okolo 10% Si a 5% Al se nazývá **sendust**, a má mimořádně vysokou hodnotu permeability $\mu_{\max}$ až 160 000 a nízkou koercitivní intenzitu 1,99 A/m. Magnetická anizotropie a magnetostrikce se u této slitiny prakticky nevyskytuje.

Dalšího zlepšení dosáhneme přidáním kobaltu. Materiál s obsahem 2% Si a 6% Co se nazývá **hyperm** a plechy z něho vyrobené mají magnetické sycení až 2,2 T. Používá se jich tam, kde je snaha úsporně místo a snížit hmotnost, např. u motorů jeřábů nebo tramvají. Pro vyšší frekvence slouží tenké plechy z křemíkových ocelí s tloušťkou přibližně 0,02 – 0,2 mm, takže ztráty vířivými proudy jsou co nejmenší. Protože u vyšších frekvencí se ztráty vířivými proudy (Z_0) se čtvercem frekvence a čtvercem tloušťky plechu zvětšují a ubývají lineárně s měrným elektrickým odporem, zatímco ztráty hysterezní rostou jen lineárně, byly připraveny velmi tenké plechy ze slitin s velkým měrným elektrickým odporem. Příkladem jsou plechy EHW s $\mu_i=700$; $\mu_{\max}=11000$; $Z_0=1,0$ W/kg.

Slitiny s konstantní počáteční permeabilitou v slabých magnetických polích

V slaboproudé a vysokofrekvenční technice někdy vyžadujeme, aby slitina měla v určitém magnetickém poli stálou počáteční permeabilitu μ_i . Hysterezní smyčka je v tomto případě úzká a šikmá. Tyto vlastnosti vykazují např. jádra z práškového železa nebo práškové slitiny Permalloy, které se mísí např. se skelným práškem, šelakem nebo nějakou keramickou hmotou.

Efektivnější vliv na vlastnosti se projevil u slitin, do nichž se přidává kobalt a ke kterým patří například **perminvar** s obsahem 45 % Ni, 30 % Fe a 25 % Co. Perminvar má značný měrný elektrický odpor a po správném žihání dosahuje hodnoty $\mu_i = 450$, která je konstantní v magnetických polích až do koercitivní intenzity 159 A/m.

Často se však vyžaduje konstantnost permeability pro vyšší rozsahy magnetického pole. Toho můžeme dosáhnout buď slabým tvářením vyžehnaného materiálu, nebo neúplným vyžehnutím silně tvářeného materiálu. Takový materiál, ve kterém se krystaly deformují a rekrystalují v určitém směru krystalických os, se pak chová podobně jako výrobky lisované z prášku, avšak vykazuje vyšší charakteristiky. Konstantnost permeability lze také zajistit vytvrzováním pomocí legujícího prvku. Příkladem takového materiálu je slitina na bázi Ni-Fe-Ag, což je vlastně permalloy, kde 2 - 3% obsah Ag vyvolá vytvrzení.

Velmi malou remanenci a velmi konstantní permeabilitu mají slitiny zvané **isopermy**, jejichž složení se bývá 40 až 50 % Ni, 3 až 4 % Al, 10 až 15 % Cu a zbytek Fe. Na magnetické vlastnosti lze působit opět vytvrzováním (vytverditelné isopermy). Tvářením a žiháním se připraví slitina, jejíž permeabilita (30-80) je stálá až do intenzity 7950 A/m. Isopermy se uplatňují tam, kde žádáme vysokou konstantní permeabilitu při různých intenzitách magnetického pole, malé hysterezní ztráty a malé ztráty vířivými proudy, jako např. v případě vysokofrekvenčních cívek.

Materiály pro velká nasycení jsou slitiny železa s kobaltem, popř. s přísadou vanadu. Jsou to tzv. **permendury** s obsahem 50 až 70 % Co, které dosahují indukce nasycení až 2,4 T a uplatňují se na magnetická jádra. Velkou nevýhodou pro běžné aplikace je však jejich cena z důvodu vysokého obsahu Co.

Slitiny s permeabilitou proměnnou s teplotou

Tyto slitiny obsahují prvky, které snižují bod magnetické přeměny (T_c) převládajícího feromagnetického kovu do oblasti pokojových teplot, takže potom i malé změny teploty vyvolávají změnu magnetické indukce slitiny. Tím lze provést kompenzaci např. u přístrojů s trvalými magnety, jejichž vlastnosti vlivem teploty kolísají. Mezi tyto slitiny patří např. **termoperm** (Fe+30% Ni) a **calmalloy** (Ni+30-35% Cu, 1-2% Fe).

Nanokrystalické magneticky měkké slitiny

Jedná se o nejnovější slitiny, které jsou sice ještě předmětem výzkumu, ale jsou už dostupné i pro běžné užití. Nanokrystalické magneticky měkké materiály jsou připravovány z kovových amorfních pásků na bázi Fe-B. Tato nová třída materiálů je charakterická velikostí zrna 10-25 nm.

Na základě výzkumu byly vybrány dvě skupiny slitin s nejlepšími charakteristikami:

- Fe-Cu-Nb-B-Si – tzv. skupina *Finemet*
- Fe-Zr-(Cu)-B-(Si) – tzv. skupina *Nanoperm*

Skupina **Finemet** je charakterizovaná optimální velikostí zrna kolem 15 nm, poskytuje indukci nasycení okolo 1,2 T a vykazuje velmi dobré vlastnosti při vysokých frekvencích, které jsou srovnatelné s nejlepšími amorfními materiály na bázi Co slitin.

Slitiny typu Finemet dodávají na trh např. Hitachi Special Metals (Japonsko), Vacuumschmelze GmbH (Německo) nebo Imphy (Francie) ve formě malých jader pro speciální použití při vysokých frekvencích.

Skupina **Nanoperm** se liší velikostí zrna. Pokud jsou dodrženy optimální podmínky přípravy, dosahuje velikost zrna okolo 25 nm. Společným znakem slitin Nanoperm jsou velmi nízké energetické ztráty na nízkých frekvencích (60 Hz), což umožňuje aplikace v transformátorech pro distribuci energie.

Pro své výborné měkké magnetické vlastnosti (extrémně nízká koercivita, vysoká permeabilita, nízké energetické ztráty atd.) jsou tyto materiály stále předmětem výzkumu. Slitiny Nanoperm dodává společnost Alps Electric Co. (Japonsko).

Tvrdé magnety

Velmi tenké kovové magnety

Jedná se o slitiny **cunife** a **cunico** na bázi Fe, Co a/nebo Ni v kombinaci s dalšími prvky:

- ❖ Cunife- 60 hm.% Cu, 20 hm.% Ni, 20 hm.% Fe
- ❖ Cunico - 35 až 60% hm.% Cu, 20 hm.% Ni, 20 až 41% hm.% Co

Vyrobít tenké (ploché) magnety je technologicky velmi obtížné, neboť se připravují buď spékáním práškových materiálů nebo odléváním slitin. Výjimkou jsou tvařitelné slitiny na bázi Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Co, Pt-Co, Fe-Co-V a Fe-Cr-Co, které vykazují vlastnostmi trvalých magnetů. Zatímco první tři typy materiálů jsou již zastaralé, poslední dva typy jsou vyráběny a používány poměrně často. Díky tvařitelnosti za studena lze z těchto slitin vyrobit i velmi tenké pásy (až 0,25 mm) a dokonce i dráty. Navíc tvářením získají některé typy anizotropní vlastnosti, kdy ve směru tváření vykazují pronikavé zlepšení magnetických vlastností.

Vlastnosti:

Slitiny cunife jsou anizotropní a mají tyto magnetické vlastnosti: remanence 0,5 až 0,58 T, koercitivní intenzita 35 000 až 47 760 A/m; energetický součin BH mezi 4370 až 7560 J/m³. Slitiny cunico mají magnetické vlastnosti: koercitivní intenzita 55 700 A/m, energetický součin BH kolem 3980 J/m³.

Tvařitelné magneticky tvrdé materiály jsou v surovém stavu (před tepelným zpracováním) relativně měkké (tvrdost HV cca 220), takže je lze obrábět a tvářet všemi obvyklými způsoby. Po tepelném zpracování značně vzroste jejich tvrdost a křehkost. Ze slitiny cunico lze odlévat odlitky s tloušťkou stěn pod 0,25 mm.

Použití:

Tyto slitiny se dodávají ve formě pásků, tyčí, drátů a lze z nich vyrobit nejrozmanitější tvary trvalých magnetů pro výrobu malých přístrojů. Tenké pásy z tvařitelných magneticky tvrdých slitin se používají pro výrobu miniaturních magnetů pro nejrůznější účely: informační displeje, magnety palubních přístrojů, indikační prvky, kompas, atd. Z polotovarů ve tvaru tenkého pásu lze rovněž snadno vyrobit také tvarově složitější magnetické prvky (lisováním, ražením, vystřihováním, ohýbáním).

Slitinové magnety

Neobvykle výhodné magnetické vlastnosti z magneticky tvrdých materiálů vykazují slitiny na bázi **Fe-Ni-Al**, které je možné tepelně vytvrzovat. Slitiny **alni** mají velmi malý obsah uhlíku a nejsou kujné. Přídavkem většího množství kobaltu se vyznačují slitiny **alnico**.

Složení slitin alnico (Alnico 1; 2; 3; 4; 5; 6; 12) se vyznačuje 60 až 63% Fe, 14 až 28% Ni, 8 až 12 % Al, až 24% Co a popř. také 6 % Cu, dále mohou obsahovat Ti nebo Nb. Slitinové magnety AlNi a AlNiCo zaujímají stále významnou pozici na trhu, přestože se prudce rozvíjí odvětví výroby progresivních typů magnetů na bázi kovů vzácných zemin (KVZ).

Vlastnosti:

Slitinové magnety mají po KVZ magnetech největší magnetickou energii, koercivitu i remanenci. Vysoká Curiova teplota (T_c) je předurčuje i pro aplikace při zvýšených teplotách.

Výrazného zlepšení magnetických vlastností se dosáhne tepelným zpracováním v silném magnetickém poli (alnico). Tepelné zpracování slitin spočívá v ohřevu na kalící teplotu 1200°C s následným kalením. Po kalení následuje vytvrzování (popouštění) za účelem precipitace jemné fáze a získání optimální koercitivní intenzity bez znatelnějšího snížení remanence.

Vytvrzované slitiny neprojevují sklon k stárnutí. Do 250°C jsou necitlivé k tepelným změnám, při 500°C se jejich magnetické vlastnosti jen nepatrně snižují, avšak při 650°C je vliv teploty na magnetické vlastnosti již patrný. Použitelnost těchto slitin se rozšiřuje díky možnosti svařování.

Slitiny typu alni a alnico umožnily výrazné změny v konstrukcích mnoha elektrotechnických zařízení, a to jak svými magnetickými vlastnostmi, tak i odolností proti otřesům, vlivu teplot a střídavého elektrického pole. Hustota těchto slitin se pohybuje okolo 7500 kg/m³.

Použití:

V tradičních oblastech, např. elektromotory střední velikosti, generátory, reproduktory, akustické měniče, elektroměry, elektrické měřicí přístroje, přídržné průmyslové systémy, aj.

Slitiny na bázi **Co-Fe-V** ve složení 52% Co, 9,5 až 14 % V a zbytek Fe se označují jako **vicalloy I, II** apod. Slitinu vicalloy I, kterou lze po kalení zpracovat tvářením za studena, válcovat na tyče, pásy, kovat, lisovat a obrábět je slitina *izotropní*, zatímco vicalloy II (s obsahem vanadu 13,5%), která je rovněž dobře tvárná, po kalení obrobitelná a hodí se spíše pro výrobu pásů a drátů, je *anizotropní*.

Vlastnosti:

Magnetické vlastnosti pro vicalloy I: remanence 0,8 až 1T; koercitivní intenzita 6370 až 23 280 A/m; BH 3980 J/m³; pro vicalloy II: remanence 0,65 až 1,4T; koercitivní intenzita 22 280 až 35 820 A/m; BH 7160 až 13 930 J/m³.

Použití:

Aplikace slitin Co-Fe-V je omezena velkým obsahem Co, který patří mezi dražší kovy. Proto se využívají na malé magnety v hodinářském průmyslu, kompas, dráty nebo pásy pro záznam zvuku apod.

Tvárné materiály bez železa na bázi **Ag-Mn-Al** s obsahem 86% Ag, 9 % Mn a 5% Al představují slitiny typu **silmanal**.

Vlastnosti:

Magnetické vlastnosti tohoto typu slitiny se zlepšují tvářením, kalením a vytvrzováním. Jsou dobře tvárné, vyrábějí se ve tvaru tyčí a drátů. Mají tyto magnetické vlastnosti: remanence 0,056 T, koercitivitu 43 000 až 45 800 A/m, BH 320 J/m³.

Použití:

Aplikace vzhledem k vysoké ceně těchto slitin jsou určeny spíše pro některé speciální přístroje.

Vynikající magnetické materiály, avšak pro svou cenu málo aplikované, jsou slitiny na bázi **Pt-Co** nebo **Pt-Fe** nebo **Pt-Ni**, které jsou anizotropní a magnetických vlastností nabývají kalením z teplot 1000 až 1300°C a vytvrzováním. Slitiny **Pt-Co** dosahují remanence až 0,65 T, koercitivní intenzity 215 000 A/m, BH 36 610 J/m³. Používá se jich na výrobu složitých magnetů (např. na elektrické hodiny).

Další skupinu materiálů pro trvalé magnety tvoří magnety připravené z kovových prášků, které umožňují dosáhnout velké rozměrové přesnosti a téměř zcela odstraňují pracné obrábění. Jedná se o spékané (sintrované) kovové magnety. Výroba spékáním se hodí pro magnety malých rozměrů. Mezi práškové kovové magnety patří např. slitiny **bismanol** (MnBi). Slitina MnBi je sloučenina obou kovů ve stechiometrickém poměru atomových hmotností. Příprava slitiny je obtížná, tavenina se po ztuhnutí rozele na prášek, který se pak lisuje v elektricky vytápěné zápustce (300°C) v pulzním magnetickém poli. Magnetické vlastnosti této slitiny jsou závislé na teplotě.

Do této skupiny patří dále magnety z velmi jemných kovových prášků na bázi **FeCo**, které se lisují s přidáním kovových nebo organických pojiv za studena tlakem 2000 až 10 000 atm, a magnety z jednodoménových kovových prášků, které se vyrábějí elektrolyticky a pak lisují po obalení ochranným pojivem (olovo, kadmium apod.).

Magnety na bázi kovů vzácných zemin (KVZ nebo také RE magnety)

- ❖ Přechodový kov-lantanid : Cu₇Tb, Co₅Sm,
- ❖ Přechodový kov-lantanid-metaloid : Fe₁₄Nd₂B, Fe₁₄Nd₂C, Fe₁₇Sm₂N_x, Co₃GdB₂,

V relativně nedávné době byla vyvinuta nová generace permanentních magnetů, obsahujících prvky vzácných zemin, nejčastěji Sm nebo Nd. Tyto magnety mají z dosud známých materiálů největší magnetickou energii uloženou v jednotce objemu. Magnety z KVZ se vyrábějí spékáním velmi jemně rozemletých substancí, neboť jejich přímé slévání není možné. Základní typy mají stechiometrické chemické složení: SmCo₅, Sm₂Co₁₇ a Fe-Nd-B. Tyto magnety umožňují značnou miniaturizaci rozměrů, protože dosáhnou stejné přídržné síly při mnohem menších rozměrech než např. feritové magnety (Obr.5.33).

Vlastnosti:

Nd-Fe-B magnety jsou nejsilnější trvalé magnety, s vysokou zbytkovou indukcí, vysokou koercitivní intenzitou. Další jejich předností jsou mnohem nižší náklady na přípravu než v případě Sm-Co magnetů. Nd-Fe-B magnety jsou v současnosti široce využívány v pulzních motorcích, vřetenových motorech, bezkartáčových motorech, magnetronech, reproduktorech, senzorech, relé, nástrojích, atd. Nd-Fe-B mají tendenci korodovat, proto je na jejich povrch většinou nanesen nikl, zinek nebo epoxidová pryskyřice. V závislosti na výrobním procesu jsou Nd-Fe-B magnety rozděleny na slinutý a tmelený typ.

KVZ magnety jsou tvrdé a poměrně křehké, což je nutno mít na paměti zejména při manipulaci zmagnetovaných výrobků v blízkosti ostatních magnetů nebo feromagnetických materiálů (železa), kdy může dojít vlivem prudkého kontaktu s jinou součástí k jejich poškození. Vyrábějí se v hotových tvarech, které lze mírně upravit broušením. Je však třeba dbát na to, aby se broušené plochy nezahřívaly (teplota T_c pro SmCo₅ = 720°C, Sm₂Co₁₇ = 825°C, Fe-Nd-B = 310°C !)

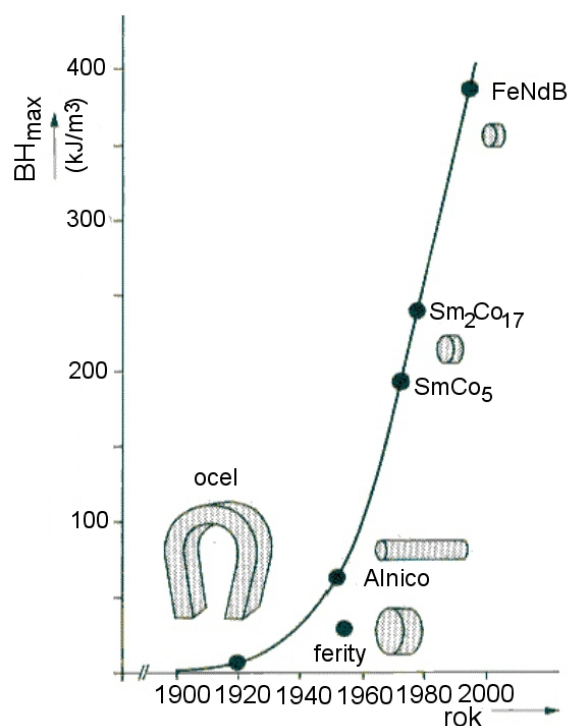
Použití:

Trvalé magnety na bázi KVZ mají řadu využití v aplikacích, kde je potřeba vyvinout silnou magnetickou interakci (přídržnou sílu) nebo tam, kde záleží na malých rozměrech. Jsou to např. rotory

a statory motorů, lineární motory, magnetické spojky a brzdy, magnetické polarizátory tekutin, magnetické separátory, systémy proti zlodějům v obchodech. Další uplatnění nacházejí magnety na bázi KVZ v oblastech jako např. automaty a roboty, automobily, kuchyňské stroje, pračky, myčky, náramkové hodinky, výpočetní technika apod.

Špičkových výsledků vývoje v oblasti malých stejnosměrných motorů, u kterých je magnetické pole statoru vytvářeno permanentními magnety, bylo využito např. v kosmickém automatickém vozidle *Sejourner* při misi NASA na povrch planety Mars. Vozidlo bylo poháněno a řízeno 11 motory Maxon RE16 o průměru 16 mm s převodovkami a snímači pohybu. Technologie vyvinuté pro kosmické využití jsou nyní transformovány do nové řady průmyslových motorů nabízené pod označením RE-max, v 5 základních průměrech: 13, 17, 21, 24 a 29 mm. Přínosem v technice pohonů jsou zde zejména velmi výkonné permanentní magnety z Nd umístěné uvnitř samonosného vinutí rotoru. Výkonnost magnetů a celkové konstrukční uspořádání jsou podkladem pro miniaturizaci motoru.

V oblasti bezkartáčových stejnosměrných motorů (EC motory), u kterých je mechanický komutátor s kartáči nahrazen elektronickým řízením komutace, tj. přepínání proudu do sekcí vinutí podle úhlu natočení rotoru, došlo rovněž k miniaturizaci, byl vyvinut motorek o průměru 6 mm (firma MAXON, r.1999), jehož rozměry umožňují využití v lékařské technice (endoskopie, infúzní pumpy), montážních automatech pro elektrotechniku s povrchovou montáží, v letectví a dalších odvětvích špičkové techniky.



Obr. 5.33 Vývoj velikosti a magnetických vlastností permanentních magnetů v průběhu XX. století

5.8.4 Slitiny IMC pro supravodiče

Materiály pro supravodiče se obecně rozdělují do skupin podle kritické teploty T_c přechodu do supravodivého stavu:

1. nízkoteplotní (*angl.* low-temperature superconductors- LTS) – lze je chladit pouze He
2. vysokoteplotní (*angl.* high-temperature superconductors- HTS) - je možné je chladit tekutým dusíkem

První skupinu, tedy nízkoteplotní supravodiče můžeme klasifikovat dále podle typu materiálu do dvou dalších podskupin:

- ❖ LTS 1. typu - prvkové (Pb,
- ❖ LTS 2. typu - Nb a jeho sloučeniny (Nb_3Al , Nb_3Ga , Nb_3Sn), sloučeniny dalších prvků

a právě mezi supravodiče LTS 2. typu patří intermetalické sloučeniny a slitiny na bázi IMC, které jsou z hlediska složení stechiometrické a mají strukturu s vysokým stupněm uspořádanosti. Tyto vlastnosti je pro zachování supravodivosti nutné dodržet. Mezi strukturami se vyskytují mřížky typu:

- ❖ A_3B (KSC) atomy B mohou být přechodové i nepřechodové kovy, atomy A jsou přechodové kovy, vytvářejí těsné uspořádání do ortogonálních řetězců napříč krystalovou strukturou, což vede pravděpodobně i k výborné supravodivosti
- ❖ A_{15} z více než 70 intermetalik s touto strukturou je více než 50 supravodivých, některé jsou metastabilní a mohou být připraveny pomocí metod PVD, CVD, vysokotlakých technologií nebo rychlým ochlazením.

Příklady složení:

Ti_3Sb , $\text{Zr}_{80}\text{Sn}_{20}$, V_3Ga , V_3Si , $\text{V}_{\sim 3}\text{Ge}$, $\text{V}_{77}\text{As}_{23}$, Nb_3Al , Nb_3Ga , Nb_3Sn , Nb-Si , Nb-Sb , $\text{Ta}_{85}\text{Pt}_{15}$, $\text{Ta}_{\sim 80}\text{Au}_{20}$, $\text{Mo}_{40}\text{Tc}_{60}$, Mo_3Al , Mo_3Ga , $\text{Mo}_{77}\text{Si}_{23}$, a další.

5.8.5 Hydridy a jejich aplikace

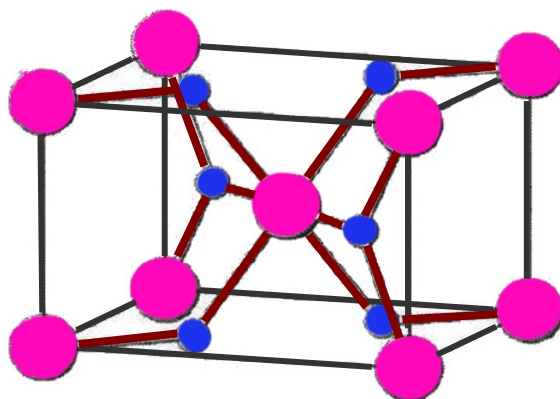
Mnoho kovů, tuhých roztoků, intermetalických sloučenin a amorfních slitin rozpouští určité množství vodíku v intersticiálních polohách a tvoří intersticiální tuhé roztoky, které mohou být koncentrované, ne však nutně stechiometrické. Hydridy elementárních kovů jsou nazývány binární hydridy, hydridy IMC nebo binárních slitin jsou nazývány ternární hydridy. Zatímco v metalurgii se kovy musí chránit před křehnutím vodíkem, v tomto odvětví se hydridů kovů využívá jako moderátorů v nukleárních reakcích, reverzibilních zásobníků vodíků pro výrobu energie a katody v nabíjecích akumulátorech.

TAB.5.11 Příklady intermetalických sloučenin tvořících hydridy:

Skupina	Prototyp	Typ krystalové struktury	Hydrid/Deuterid
AB_5	LaNi_5	CaCu_5 , D_{2d}	$\text{LaNi}_5\text{H}_{6,5}$
AB_2	$\text{ZrMn}_2, \text{TiMn}_2$ $\text{ZrCr}_2, \text{ZrV}_2$	MgZn_2 , C14 MgCu_2 , C15 (Lavesovy f.)	ZrMn_2D_3 , TiMn_2D_3 $\text{ZrCr}_2\text{H}_{3,8}$, $\text{ZrV}_2\text{H}_{4,9}$
AB	TiFe	CsCl , B2	TiFeH , $\text{TiFeH}_{1,9}$
A_2B	Mg_2Ni Ti_2Ni	Mg_2NiC_a Ti_2Ni	Mg_2NiH_4 Ti_2NiH
$\text{A}_2\text{B-AB}$	$\text{Ti}_2\text{Ni-TiNi}$	Multifázová slit.	Ti_2NiH , TiNiH

I když je většina fyzikálních a chemických vlastností hydridů IMC srovnatelných s vlastnostmi binárních hydridů (Obr.5.34), byly zjištěny následující rozdíly:

- 1) intermetalika jsou mnohem reaktivnější s vodíkem a méně citlivější na nečistoty v plynu
- 2) křehká intermetalika se po absorpci vodíku a následné expanzi mřížky snadno rozpadají na prášek
- 3) vazba s vodíkem (entalpie vzniku hydridu) probíhá prostřednictvím substitucí nebo nestechiometrických směsí
- 4) geometrická a chemická různorodost intersticiálních poloh je mnohem větší

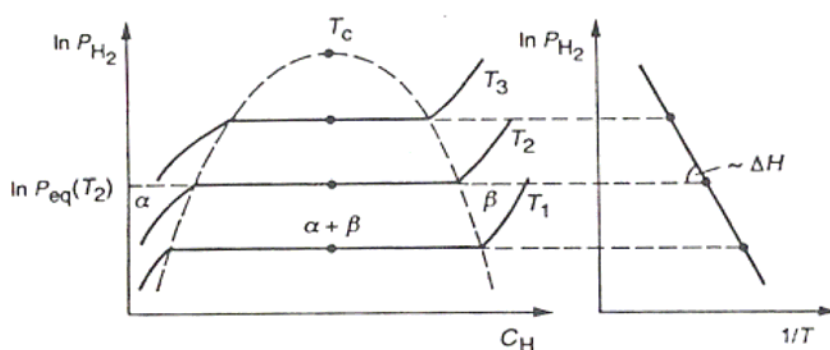


Obr.5.34 Umístění atomů vodíku (modře) v intersticiálních polohách v tetragonální mřížce hydridu MgH_2 .

Fázové diagramy, termodynamika a entalpie vzniku hydridů

Chování při absorpci vodíku může být popsáno pomocí křivek PCT (izotermy tlak-složení), jak je uvedeno na Obr.5.35. Intermetalika jsou schopna rozpouštět vodík v α fázi (tuhý roztok) do určitého množství (at.%), ovšem, když koncentrace H roste, dochází v určitých místech k významné interakci H-H a vzniku hydridu (β fáze v obrázku). Koexistenci obou fází při rovnovážném tlaku $p_{\text{eq}}(T)$ odpovídá v diagramu prodlevě (plató) izotermy. Délka této prodlevy ukazuje, jak moc vodíku může být reverzibilně uloženo s malými změnami tlaku. V čisté β fázi tlak plynného vodíku prudce roste s jeho koncentrací. Při mnohem větších koncentracích a tlacích vodíku mohou vznikat další prodlevy a další hydridové fáze, což odráží stav, kdy dochází k zaplňování dalších intersticiálních poloh jiného typu. Rovnovážený tlak roste s teplotou a prodleva je kratší. Dvoufázová oblast je omezena kritickým bodem T_c , nad nímž pokračuje přechod z α do β fáze.

Rozpouštění vodíku a vznik hydridu v kovu může být exotermická nebo endotermická vratná reakce:



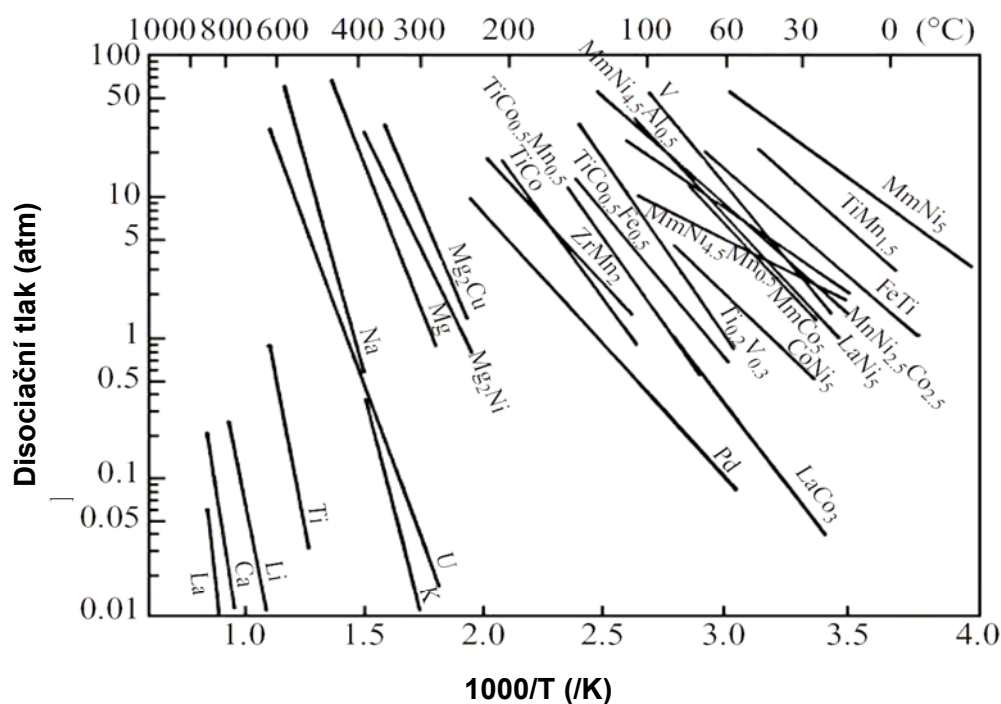
Obr.5.35 Izotermny tlak-složení, nazývané také křivky PCT

Termodynamické vlastnosti jsou popsány van't Hoffovou rovnicí:

$$\ln \left(\frac{p_{\text{eq}}}{p_{\text{eq}}^0} \right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (5.9)$$

kteřá vyjadřuje vztah mezi rovnovážným tlakem, absolutní teplotou T , změnou entalpie ΔH , změnou entropie ΔS a plynovou konstantou R .

Průběh van't Hoffovy závislosti $\ln(p_{\text{eq}}/p_{\text{eq}}^0)$ na $1/T$ je uveden na Obr.5.35, ze kterého je poté vyhodnocena ΔH a ΔS . Průběhy van't Hoffovy závislosti pro různé binární i ternární hydridy jsou uvedeny na dalším Obr.5.36. Výpočty kohezčních vlastností a hlavně entalpií vzniku hydridů jsou ovšem složité a časově náročné, mnohdy neodpovídají experimentálně zjištěným údajům.



Obr.5.36 Van't Hoffův diagram různých systémů kov (sloučenina)-H (Pozn. 1 atm = $1,013 \cdot 10^6$ Pa)

Namísto plynného sycení vodíkem lze využít katodického vodíkování, při kterém tlak plynného vodíku (v atm.) odpovídá elektrochemickému potenciálu E :

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln[p(H_2)] = -0,0296 \log[p(H_2)] \quad (5.10)$$

kde F je Faradayova konstanta.

V uvažovaných aplikacích reálných hydridů jsou sledovány tyto vlastnosti:

1. Rovnovážný tlak absorpce je vyšší než rovnovážný tlak desorpce, tzn. existuje statická hystereze, která má svůj původ v hysterezi elastických vlastností a hraje roli při expanzi a kontrakci mřížky. Další (dynamická) hystereze je možná, když PCT křivky jsou měřeny rychleji než systém kov-H dosáhne rovnovážného tepelného stavu.
2. Plató přechodu z α - β fáze není ploché, ale naopak vykazuje určitý sklon. Tento sklon odráží stav, že vodíkové atomy neobsazují intersticiální polohy jen stejné velikosti, ale dochází k jejich náhodnému rozdělení.
3. Některé hydridy IMC mohou být termodynamicky metastabilní a mají tendenci vytvořit disproportionální fáze, velmi stabilní hydridy a další sloučeninu nebo hydridy, např.:



Ovšem tato reakce vyžaduje difúzi atomu kovu, proto je její význam při pokojových teplotách omezený. Během cyklického sycení při vyšších teplotách však tento jev může být příčinou degradace křivek PCT, proto je nutné zvolit vhodné IMC a cyklus sycení. Na Obr. 5.36 jsou uvedeny stability pro vybrané hydridy kovů a slitin. TAB.5.12 uvádí maximální možná množství vodíku ve vybraných slitinách.

Se zřetelem na požadované vlastnosti lze aplikace hydridů intermetalik rozdělit do tří oblastí:

1) Otevřený plynový systém:

a) stacionární zásobníky vodíku jako paliva

např. kontejnery z 10 tun IMC typu AB₂ (Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}) o obsahu 2000 m³, které mohou být nasyceny a odvodikovány během 1 hodiny (výrobce Mannesmann)

b) mobilní zásobníky vodíku používaného jako paliva v automobilovém průmyslu

např. počátkem 90. let Daimler Benz prováděl pokusy s vodíkovým pohonem automobilů, na vzdálenost více než 600 tisíc km připadlo 8 tisíc natankování (po 75km), znovunaplňení probíhalo od 20 do 95 % během 10 minut prostřednictvím reakčního výměníku tepla. DB patentoval speciální hexagonální AB₂ IMC: Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}, která absorbuje jen do 2 hm.% H při 300K. V současné době jezdí v Německu autobusy Mercedes firmy Daimler-Chrysler, které jsou poháněny spalovacími články na vodík z lahví umístěných na střeše a urazí bez tankování 250 km (denní servis). Jako spaliny odchází jen vodní pára.

c) izotopová separace

Deuterium a tritium, izotopy vodíku, reagují s kovem nebo intermetalikem schopným tvořit hydridy za vzniku deuteridů a tritidů, které mají kromě určitých společných vlastností s hydridy příslušného základního kovu nebo IMC, rovněž mnoho rozdílných fyzikálních a chemických vlastností (efekt izotopů, hmotnostně ovlivněná difúze), čehož se využívá při separaci izotopů.

d) čištění H₂ (a D₂, T₂) pro laboratorní účely

– lze dosáhnout úrovně nečistot ve vodíku řádově 10 nebo 100 ppb.

TAB.5.12 Struktury a absorpční schopnosti vybraných kovových hydridů

Slitina (kov)	Typ fáze	Hydrid	Struktura	Množství vodíku (hmotn.%)	p _{eq} (MPa)/ T (K)
LaNi ₅	AB ₅	LaNi ₅ H ₆	Hexagonální	1,4	0,2/298
CaNi ₃	AB ₃	CaNi ₃ H _{4,4}	Hexagonální	1,8	0,05/298
ZrV ₂	AB ₂	ZrV ₂ H _{5,5}	Hexagonální	3,0	10 ⁻⁹ /323
TiFe	AB	TiFeH _{1,8}	Kubická	1,9	0,5/303
Mg ₂ Ni	A ₂ B	Mg ₂ NiH ₄	Kubická	3,6	0,1/555
na bázi Ti-V	tuhý roztok	Ti-V-H ₄	Kubická	2,6	0,1/298
Mg	prvek	MgH ₂	Hexagonální	7,6	0,1/573

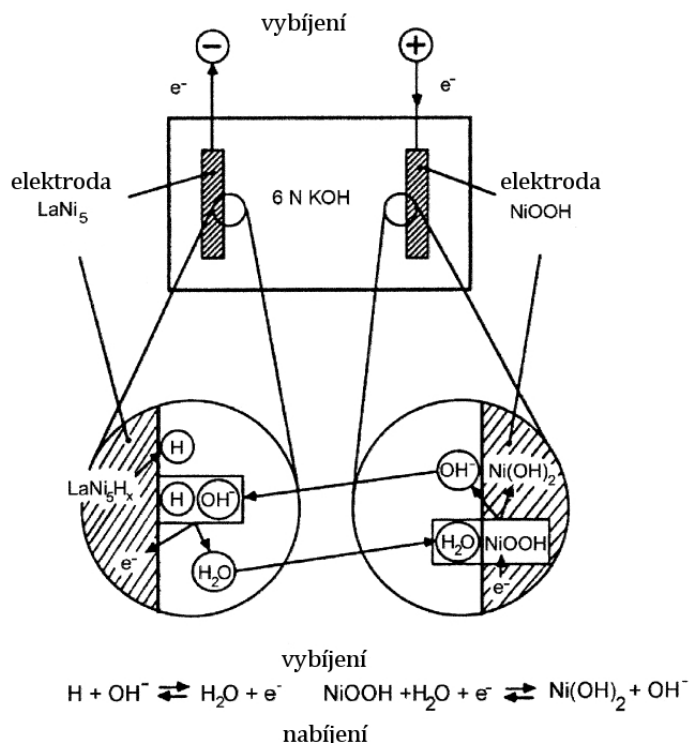
2) Uzavřený plynový systém

Uzavřená smyčka systému IMC-H, která pracuje při kompresi, přenosu tepla nebo jako teplotní senzory, je plněna vodíkem jen jednou. Neprobíhá tak neustálé poškozování nečistotami z plynu. Vyžaduje se však dobrý přenos tepla a dobrá fázová stabilita proti vzniku disproportionálit.

- tepelné stroje
- tepelná čerpadla, akumulace tepla
- chladiče
- pohony, aktuátory

3) **Elektrochemické články**

Elektrody typu NiMeH v sekundárních člancích, jejichž schéma je znázorněno na Obr.5.37.



Obr.5.37 Schéma dobíjecí baterie s elektrodami NiMeH (např. hydrid LaNi_5) a NiOOH v elektrolytu KOH



Shrnutí pojmů

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy: aluminidy niklu, Ni_3Al , charakter vrstevných chyb v Ni_3Al , křehkost vlivem vodíku, anomální teplotní závislost meze kluzu, aluminidy pro konstrukční použití, lamelární struktura TiAl , silicidy pro elektrické použití, magnetické slitiny na bázi IMC, slitiny pro uchovávání vodíku.



Otázky

1. Kterou výjimečnou vlastnost vykazuje Ni_3Al ?
2. S čím je spojena odolnost vůči creepu u intermetalické slitiny Ni_3Al ?
3. Jaký typ struktury slitin na bázi $\gamma\text{-TiAl}$ je vhodnější pro materiály odolné vůči creepu?
4. Jakou vlastnost ovlivňuje fáze Ti_3Al ve slitinách $\gamma\text{-TiAl}$?
5. Určete IMC slitiny, které byste volili pro letecký průmysl?
6. Které aluminidy byste použili pro petrochemický průmysl a jaké vlastnosti je pro toto použití předurčují?
7. Které slitiny vykazují pozitivní teplotní závislost meze kluzu?
8. Které slitiny na bázi intermetalických fází patří mezi permanentní magnety?
9. Jaké výhodné vlastnosti vykazují magnety FeNdB ?
10. Co můžete určit z PCT křivky?

11. Které materiály se používají pro uchovávání vodíku?
12. Které vlastnosti se sledují u hydridů na bázi IMC?
13. Jaké jsou aplikace hydridů IMC?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu:

- [1] *Intermetallic compounds. Principles and practice*. Vol.1. Ed. by Westbrook J.H.-Fleischer R.L., John Wiley&Sons, 1995, 1033 s.
- [2] *Intermetallic compounds. Principles and practice*. Vol.2. Ed. by Westbrook J.H.-Fleischer R.L., John Wiley&Sons, 1995, 752 s.
- [3] Pope D. P. a Ezz S. S.: Mechanical properties of Ni_3Al and nickel-base alloys with high volume fraction of γ' , *International Metals Reviews*, 29,1984, s.136–167.
- [4] Deevi S.C., Sikka V.K.: *Intermetallics*, 4, 1996, s.357-375
- [5] Sauthoff G.: *Intermetallics*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995, 159 s.
- [6] Sikka V.K. et al.: *Intermetallics*, 8, 2000, s.1329-1337
- [7] Smallman, R. E., Bishop, R. J.: *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering. Science, process, applications*. 6th Edition. Reed Educational and Professional Publishing Ltd., 1995, 1999, 438 s. ISBN 0 7506 4564 4
- [8] *Metal Handbook*. DESK Edition, ASM International, 1998, s.680-690, ISBN0-87170-654-7
- [9] Cahn, R.W., Haasen, P.: *Physical metallurgy*. 4th. revised and enhanced edition. Vol. I, II, III. 1996, Published by Elsevier Science B.V., 2740 s. ISBN 0 444 89875 1.
- [10] ASM Handbook, Volume 9, *Metallography and Microstructure*, 9th edition 2000, ASM International, 775 s. ISBN 0-87170-007-7
- [11] Odborné publikace v časopisech *Intermetallics*, *Acta Materialia*, *Advanced Materials and Processes*, *Progress in Material Science*, *Science and Technology of Advanced Materials*, *Biomaterials*, *Materials Science Forum*, *Material Science and Engineering*
- [12] Dobrzanski, L.A.: *Podstawy nauki o materialach i metaloznawstwo*. WNT, Warszawa, 2002, 1500 s. ISBN 83-204-2793-2.
- [13] <http://www.matweb.com>

6. SLITINY S JEVE M TVAROVÉ PAMĚTI



Čas ke studiu: 4 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat rozdíly mezi termoelastickým a deformačním martenzitem
- popsat principy jevu tvarové paměti
- vysvětlit mechanismy jednocestné a dvoucestné tvarové paměti
- vyjmenovat aplikace podle typů jevu tvarové paměti

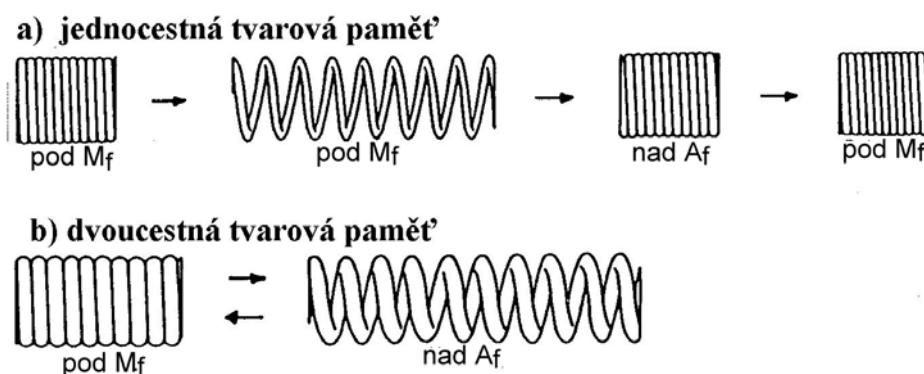


Výklad

6.1 Základní charakteristika materiálů s jevem tvarové paměti

Slitiny s jevem tvarové paměti (*angl.* shape memory alloys – dále jen **SMA**) jsou skupina kovových materiálů, které mají schopnost vrátit se do určitého, předem definovaného tvaru nebo velikosti poté, co byly podrobeny příslušnému tepelnému zpracování. Obecně jsou tyto materiály plasticky deformovány při relativně nízké teplotě a po vystavení vyšší teplotě se vracejí do tvaru, který měly před deformací.

Pokud materiály vykazují tvarovou paměť (*angl.* shape memory effect-SME) jen při ohřevu, jsou označovány jako materiály s **jednocestnou tvarovou pamětí** (Obr.6.1a). U některých materiálů dochází ke změnám i při dalším ochlazení, ty jsou označovány jako materiály s **dvoucestnou tvarovou pamětí** (Obr.6.1b).



Obr.6.1 Schématické znázornění a) jednocestné a b) dvoucestné tvarové paměti.

První transformaci spojenou s tvarovou pamětí pozorovali již v roce 1932 Chang a Read, kteří zaznamenali vratnost transformace u slitiny AuCd pomocí metalografického pozorování a změn elektrického odporu. V r.1938 byla pozorována transformace rovněž u mosazi CuZn a v roce 1951 byl projev tvarové paměti zjištěn u ohýbané tyče z AuCd. Avšak až do r. 1962, kdy byl objeven SME u ekvatomárního NiTi, se neuvažovalo o praktickém využití jevu.

Dnes je známá velká skupina slitin (TAB.6.1 a 6.2), u nichž se projevuje jev tvarové paměti (SME), avšak komerčně se využívají jen ty, které zotavují významné množství deformace nebo generují značnou sílu při změně tvaru. V současnosti jsou to materiály na bázi Ni-Ti (Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Cu-Zr, Ni-Ti-Fe, Ni-Ti-Cu-Hf) a na bázi Cu (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Ag, Cu-Zn-Al-Mn). Nové perspektivní systémy SMA jsou prozatím ve výzkumu: slitiny na bázi Co (Co-Mn, Co-Ge, Co-Cu, Co-

Ni), na bázi Fe (Fe-Mn, Fe-Mn-Si, Fe-Cr-Ni-Mn-Si), na bázi Ti (Ti-Nb, Ti-Nb-Sn, Ti-(8-10)Mo-4Nb-2V-3Al, Ti-Nb-Al, Ti-Mo-Ga, Ti-Nb-Zr, Ti-4Mo-4,4Zr-4,9Al-2Sn-2Cr-1Fe, Ti-Nb-O a Ti-Nb-Ta a další. Další typy SMA vykazují jev tvarové paměti v kombinaci s magnetickými vlastnostmi: Ni₂MnGa, Ni₂MnAl, Co-Ni-Ga(Al), Co₂MnGa, FePt, CoNi, FeNiCoTi a Ni-Fe-Ga, tzv. Heuslerovy systémy nebo také FSMA.

TAB.6.1 Přehled slitin s pozorovaným jevem tvarové paměti

Ti-Pd-Ni	Fe-Mn-Si
Ni-Ti-Cu	Ni-Ti
Au-Cd	Ni-Fe-Zn-Al
Fe-Zn-Cu-Al	Cu-Al-Fe
Ti-Nb-Al	Ti-Nb
U-Nb	Zr-Cu-Zn
Hf-Ti-Ni	Ni-Zr-Ti

TAB.6.2 Složení vybraných slitin s jevem tvarové paměti a transformační teploty

Slitina	Složení	Interval teplot transformace (°C)	Hystereze transformace (°C)
Ag-Cd	44-49 at.% Cd	-190 až -50	15
Au-Cd	46,5-50 at.% Cd	30 až 100	15
Cu-Al-Ni	14-14,5 hm.% Al, 3-4,5 hm.% Ni	-140 až 100	35
Cu-Sn	cca 15 at.% Sn	-120 až 30	
Cu-Zn	38,5-41,5 hm.% Zn	-180 až -10	10
Cu-Zn-X (X=Si,Sn,Al)	malá množství hm.% X	-180 až 200	10
In-Ti	18-23 at.% Ti	60 až 100	4
Ni-Al	36-38 at.% Al	-180 až 100	10
Ni-Ti	49-51 at.% Ni	-50 až 110	30
Fe-Pt	cca 25 at.% Pt	přibl. -130	4
Mn-Cu	5-35 at.% Cu	-250 až 180	25
Fe-Mn-Si	32 hm.% Mn, 6 hm.% Si	-200 až 150	100

6.2 Termoelastický martenzit

Slitiny s tvarovou pamětí lze definovat také jako slitiny, ve kterých vzniká termoelastický martenzit. Martenzitická transformace **austenit** → **martenzit** proběhne, pokud je volná energie G martenzitu nižší než u austenitu (Obr.6.3). Pro samovolnou přeměnu musí platit:

$$\Delta G < 0 \quad (6.1)$$

pro změnu volné energie ΔG je možno napsat:

$$\Delta G = \Delta E - p\Delta V - T\Delta S \quad (6.2)$$

kde ΔE je změna celkové energie, p je tlak, ΔV je změna objemu, T je teplota a ΔS změna entropie.

Pro většinu pevných látek a kapalin je za atmosférického tlaku člen $p\Delta V$ zanedbatelný, takže rovnice (6.2) přechází do tvaru:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S \quad (6.3)$$

U vratného procesu za konstantního tlaku odpovídá tepelná energie vyměněná mezi systémem a okolím změně entalpie (ΔH) systému a rovnice (6.3) může být napsána:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.4)$$

Změna volné Gibbsovy energie při teplotě T_E je nulová, pak:

$$\Delta G^{T_E} = 0 = \Delta H^{T_E} - T_E \Delta S^{T_E} \quad (6.5)$$

a proto při teplotě T_E :

$$\Delta H^{T_E} = T_E \Delta S^{T_E} \quad (6.6)$$

Za předpokladu, že členy ΔH a ΔS jsou teplotně nezávislé, můžeme napsat vztah, který vyjadřuje množství volné energie k dispozici pro transformaci jako funkci přechlazení ΔT :

$$\Delta G = \Delta H \frac{\Delta T}{T_E} = \Delta S \Delta T \quad (6.7)$$

Velikost ΔG představuje v podstatě součet různých energií při transformaci:

$$\Delta G = \Delta G_{ch} + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_{ch} + \Delta G_{nch} \quad (6.8)$$

kde

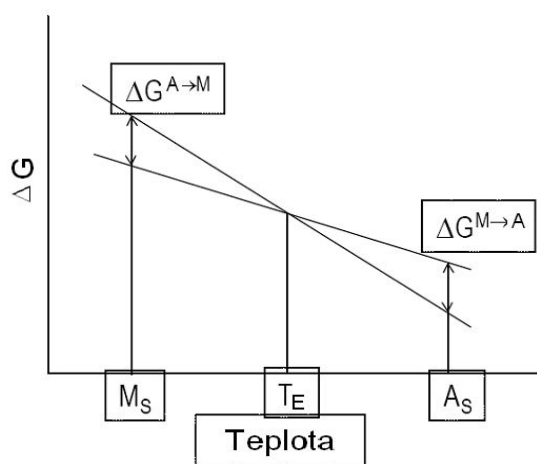
ΔG_{ch} ... chemická energie, která je k dispozici pro strukturní změnu z austenitu na martenzit

ΔG_s ... povrchová energie potřebná pro vznik fázového rozhraní austenit/martenzit

ΔG_e ... elastická energie systému

ΔG_{nch} ... nechemická složka energie tvořená povrchovou a elastickou energií

Energie ΔG_{nch} působí proti transformaci a její existence vysvětluje, proč teploty konců fázových transformací nejsou shodné s teplotami jejich počátků.



Obr.6.2 Průběh Gibbsovy energie pro transformaci austenit→martenzit

Transformace začne probíhat až pod kritickou teplotou T_E , při které jsou volné entalpie obou fází stejné, tedy při teplotě M_s (martenzit start). S poklesem teploty přeměna pokračuje až do teploty M_f (martenzit finiš). Interval teplot M_s - M_f je důležitým parametrem při definování paměťového chování.

Martenzitická transformace umožní slitině pod teplotou M_f deformaci mechanismem dvojčatění. Deformace (záznam zatížení na Obr.6.3a) je poté zrušena, když se dvojčatěná struktura při ohřevu vrátí na původní fázi matrice (austenit). Při ohřevu martenzitické fáze bez působení napětí začne při teplotě A_s (austenit start) návrat **martenzit** → **austenit** a při teplotě A_f (austenit finiš) je slitina zcela v austenitickém stavu. Rovnovážná teplota T_E je v blízkosti hodnoty $(M_s + A_f)/2$. Rozpětí cyklu A_s - A_f závisí na uložené elastické energii, zatímco hystereze A_s - M_f je spojena s energií rozptýlenou během transformace.

Martenzitická transformace v SMA slitinách vykazuje následující základní charakteristiky:

- Transformace je spojena s neelastickou deformací krystalové mřížky a bezdifúzním procesem. Fázová přeměna je výsledkem kooperativního a kolektivního pohybu atomů na atomové vzdálenosti menší než jsou mřížkové parametry (smykový mechanismus). Za nepřítomnosti difuze je proces téměř okamžitý.
- Martenzitická přeměna je transformace 1. řádu, při které se fáze s KSC mřížkou mění na martenzit, který je uspořádaná a dvojčatěná struktura. Mateřská a výsledná fáze existují během transformace

zároveň vedle sebe, v důsledku této koexistence vzniká invariantní rovina, která tyto dvě fáze odděluje. Mřížkový vektor obou fází se vyznačuje jasně definovaným společným orientačním vztahem (Bainova shoda), který závisí na charakteru slitiny.

- Transformace elementární buňky vyvolává objemovou a smykovou deformaci podél definovaných rovin. Smyková deformace může být několikanásobně větší než elastická distorze elementární buňky. Tato transformace je krystalograficky reverzibilní.
- Ze stejného krystalu mateřské fáze může vzniknout několik různých variant martenzitu, protože martenzitická fáze má nižší symetrii krystalové mřížky než mateřská fáze.
- Na martenzitickou transformaci mají velký vliv napětí a teplota. Transformace probíhá, jestliže rozdíl volných energií obou fází dosáhne kritické hodnoty.

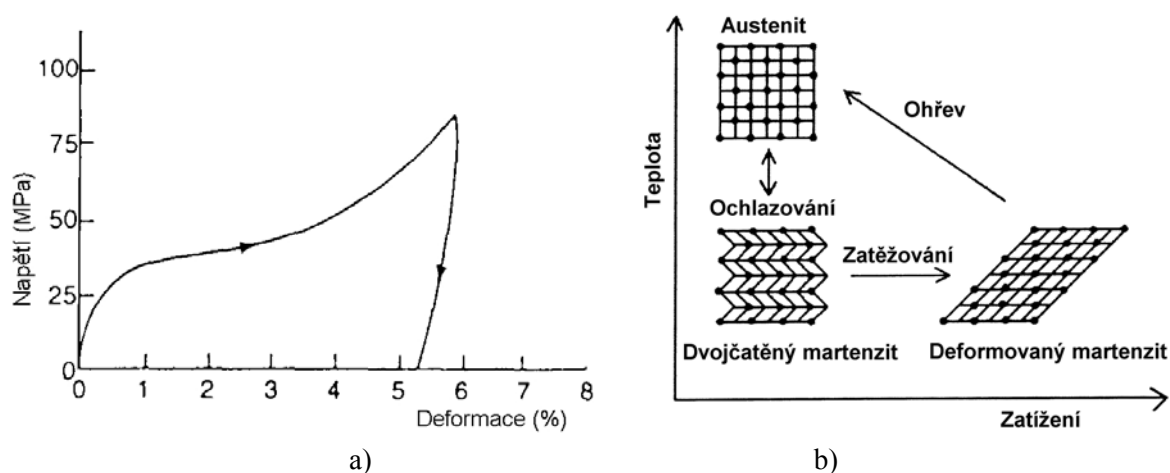
Martenzitická přeměna je sice zpevňujícím mechanismem např. u ocelí a dalších slitin, avšak jev tvarové paměti se u nich neobjevuje, protože při ohřevu se martenzit popouští a mění svou krystalovou strukturu, dříve než se vrátí na původní mateřskou fázi (viz srovnání v TAB.6.3). Vývoj martenzitické fáze lze sledovat např. pomocí měření rezistivity v závislosti na teplotě (Obr.6.4) nebo pomocí tepelné analýzy diferenciální skenovací kalorimetří (DSC).

TAB.6.3 Srovnání martenzitické transformace pro slitiny na bázi Fe a SMA

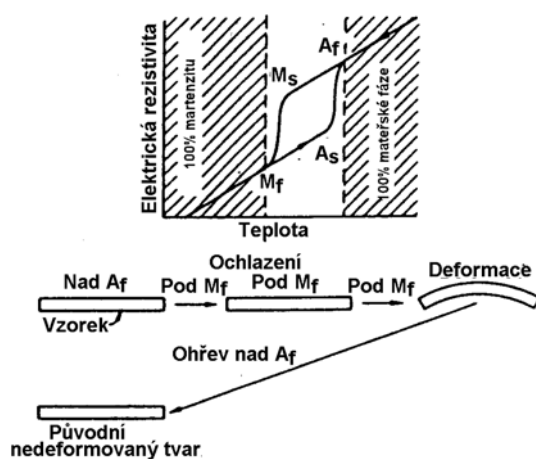
NE TERMOELASTICKÁ MARTENZITICKÁ TRANSFORMACE (např. Fe-Ni systém)	TERMOELASTICKÁ MARTENZITICKÁ TRANSFORMACE (např. Au-Cd systém)
- o Matrice se při velké tvarové deformaci spojené s transformací může přizpůsobit jen plastickou deformací. - o Zvláštní uspořádání rozhraní mezi mateřskou fází a martenzitem, které umožňuje přerušit rychlý růst a zastavit pohyb rozhraní A/M. - o Další růst je velmi obtížný a pro systém je spíše snazší nukleace nových desek než růst již vzniklých. - o To vyžaduje větší řídící sílu a větší přechlazení, což vede k větší hysterezi. - o Když se tento martenzit zpětně mění, nedochází ke smršťování, ale k nukleaci a růstu původní fáze v martenzitu.	- o Při malé tvarové deformaci spojené s transformací se matrice může přizpůsobit, aniž by překročila mez pružnosti. - o Irreverzibilní plastická deformace se neprojevuje, tedy skluzové rozhraní přetrvává. - o Při ochlazení a působení napětí roste množství martenzitu pohybem existujících rozhraní. - o To vyžaduje menší řídící sílu a vede k menší hysterezi.

Slitiny neželezných kovů s SME mají jako mateřskou fázi KSC strukturu následujících typů: B2(CsCl), D0₃(Fe₃Al) nebo L2₁(Cu₂AlMn), které jsou znázorněny na Obr.6.5. Tato mateřská fáze, přestože má odlišný typ krystalografické mřížky než u ocelí, je podle nomenklatury u železných slitin označována jako austenit. Při ochlazování se mateřská fáze přeuspořádá na martenzit: B2 → B19' nebo B19. Sekvence posunu atomů jsou zobrazeny na Obr.6.6. V první etapě je určitá tetragonální plošně centrovaná část původní mateřské mřížky B2 transformována na ortorombickou B19 s parametry odlišnými od původních.

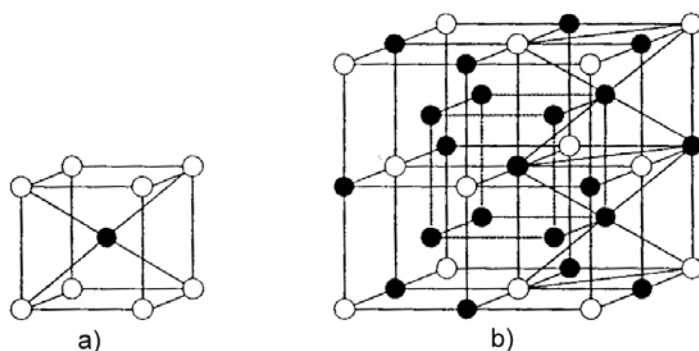
Při dalším ochlazení začíná vznikat martenzit se sekvencemi vrstvení podle Ramsdellova značení: 2H, 3H, 9R nebo 18R (Obr.6.7). U NiTi z B2 struktury vzniká martenzit monoklinický nebo romboedrický, obě tyto struktury jsou uspořádány a dvojčatěné s vrstevnými chybami vyplývajícími z posuvu a smyku atomových rovin při transformaci. Habitová rovina transformace je (011), což je atomová rovina v mateřské fázi, jejímž smykem martenzit vznikne. Protože jde o úhlopříčku stěny krychle a krychle má 6 stěn se 2 úhlopříčkami a dále martenzit dvojčatí ve dvou směrech, potom transformace může vést až k 24 variantám martenzitu.



Obr.6.3 Deformace materiálu SMA v martenzickém stavu při zatížení (jednocestná tvarová paměť)
a) průběh závislosti deformace-zatížení, b) mikroskopické děje spojené s SME při ochlazení, deformaci a ohřevu.



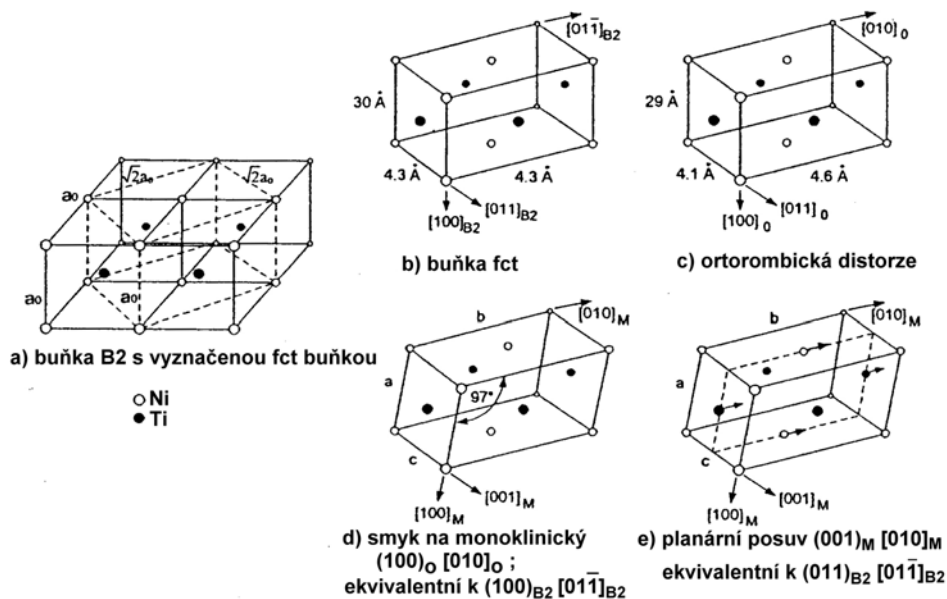
Obr.6.4. Změna rezistivity materiálu s SME v závislosti na teplotě a na deformaci.



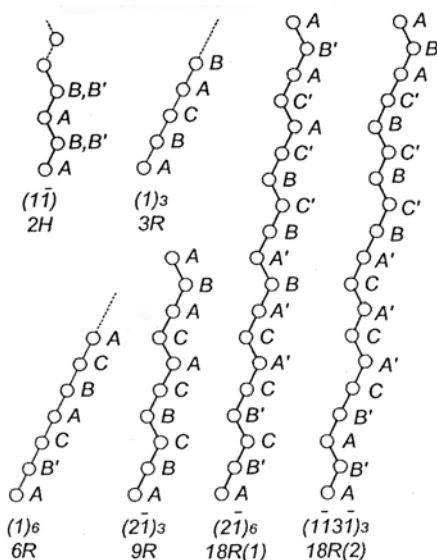
Obr.6.5 Krystalografické mřížky B2, (CsCl), D0₃(Fe₃Al) nebo L2₁(Cu₂AlMn).

Velké množství variant martenzitu umožňuje tzv. samopřizpůsobivou povahu termoelastických martenzických struktur. Vznik a růst variant se děje takovým způsobem, že nevzniká žádné vnitřní pnutí, takže při dokončení transformace je vzorek ve stavu bez pnutí. Je-li aplikováno dostatečné napětí, všechny varianty uvnitř zrna se sloučí do jedné varianty (Obr.6.8). Morfologie atermického

martenzitu označovaná jako „rybí kost“ je výsledkem vzniku dvojčatěných samopřizpůsobivých variant (Obr.6.9). Tvar se mění tak, jak se varianty snaží eliminovat jedna druhou. Výsledkem je vznik malé makroskopické deformace.

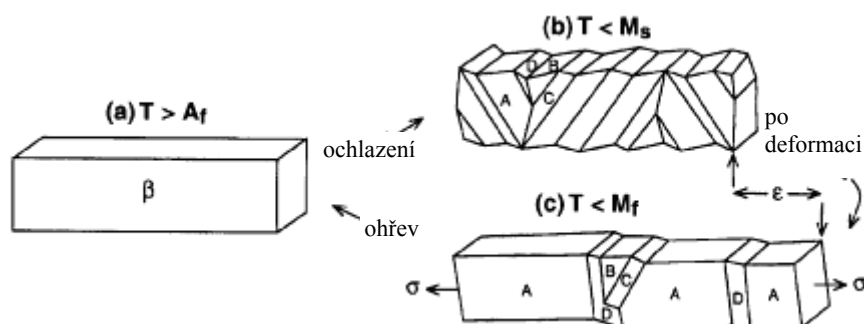


Obr.6.6 Sekvence přeměny: $B2 \rightarrow B19'$.

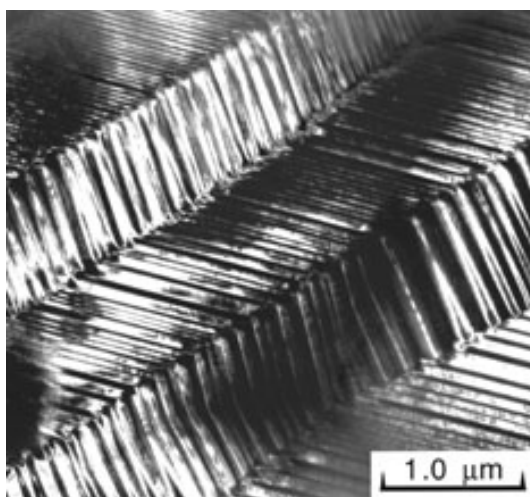


Obr.6.7 Sekvence periodického vrstvení dle Zhdanov-Ramsdellova označení.

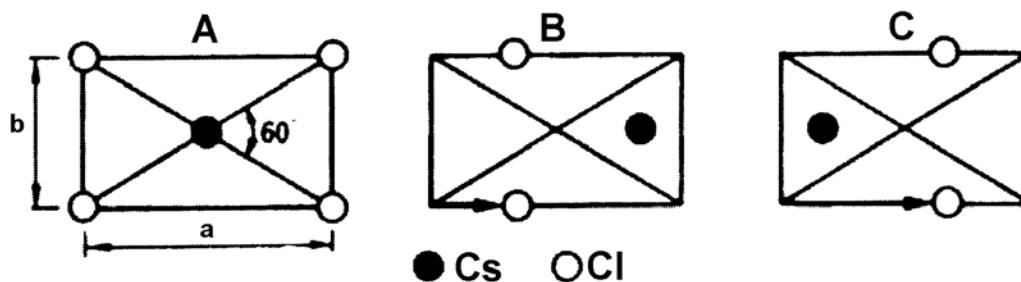
Při ohřevu se deformovaný martenzit nad teplotou A_s začíná měnit invariantně zpět na mateřskou KSC strukturu a orientaci. Při ohřevu nad A_f je návrat do předdeformačního stavu dokončen (Obr.6.3). Hystereze se může pohybovat od $1,5^\circ\text{C}$ pro R-fázi v NiTi do 35°C u některých Cu slitin. Vhodným tepelně mechanickým zpracováním nebo legováním lze dosáhnout hystereze více než 100°C (pro spojovací a propojovací prvky). Přidáním Cu do NiTi se dosáhne hystereze 5°C .



Obr.6.8 Schéma změn v mikrostruktuře: krystal β fáze (a) se mění po ochlazení a transformaci na martenzit se samopřizpůsobivými dvojčatěnými variantami A, B, C, a D (b); při aplikaci napětí se stává dominantní varianta A (c). Při ohřevu se materiál vrací na β fázi a obnovuje svůj původní tvar.



Obr.6.9 Typická martenzitická mikrostruktura NbRu, s hrubým i jemným dvojčatěním.

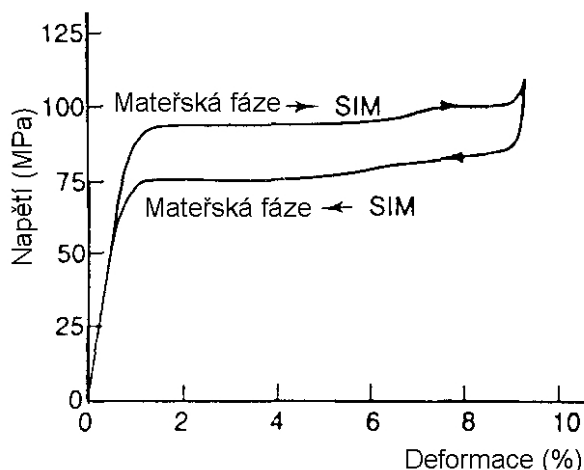


Obr.6.10 Tři typy těsně uspořádaných vrstev v martenzitu vzniklého z B2 mateřské fáze typu CsCl

6.3 Deformační martenzit

Martenzit může vznikat u těchto slitin nejen při ochlazování, ale rovněž izotermicky jako důsledek působení dostatečného napětí, tzn., že vzniká napětově indukovaný martenzit (*angl.* stress induced martensite- dále jen SIM). Pokud je napětí odlehčeno, deformace vymizí a martenzit se vrací zpět na původní mateřskou fázi. Touto *mechanickou tvarovou pamětí* mohou vznikat velké deformace, často se toto chování označuje jako *superelasticita* nebo *pseudoelasticita*.

Pseudoelasticita (*superelasticita*) se u SMA slitin vyskytuje jen pokud je matrice zcela v austenitickém stavu, a to jen do určité kritické teploty M_d . Martenzitická transformace v tomto případě tedy nezáleží na změně teploty (ohřev-ochlazování), ale pouze na velikosti zatížení. Nad teplotou M_d se martenzit nebude tvořit, ať už napětí bude jakkoli vysoké.



Obr.6.11 Závislost deformace na napětí u slitiny na bázi Cu-Zn: vznik napěťově indukovaného martenzitu SIM.

Závislost napětí–deformace pro SMA na bázi Cu-Zn, která byla deformována při teplotě pod M_d uvádí Obr.6.11. Maximální napětí, při kterém je sloučení variant martenzitu dokončeno, je rovno 104 MPa, přičemž mez kluzu dosahuje pouze 35 MPa. Mateřská fáze (austenit) této slitiny vykazuje mez kluzu 350 MPa. Tento typický jev, kdy poměr meze kluzu v mateřské fázi a martenzitu je 10:1, byl obecně pozorován u všech SMA.

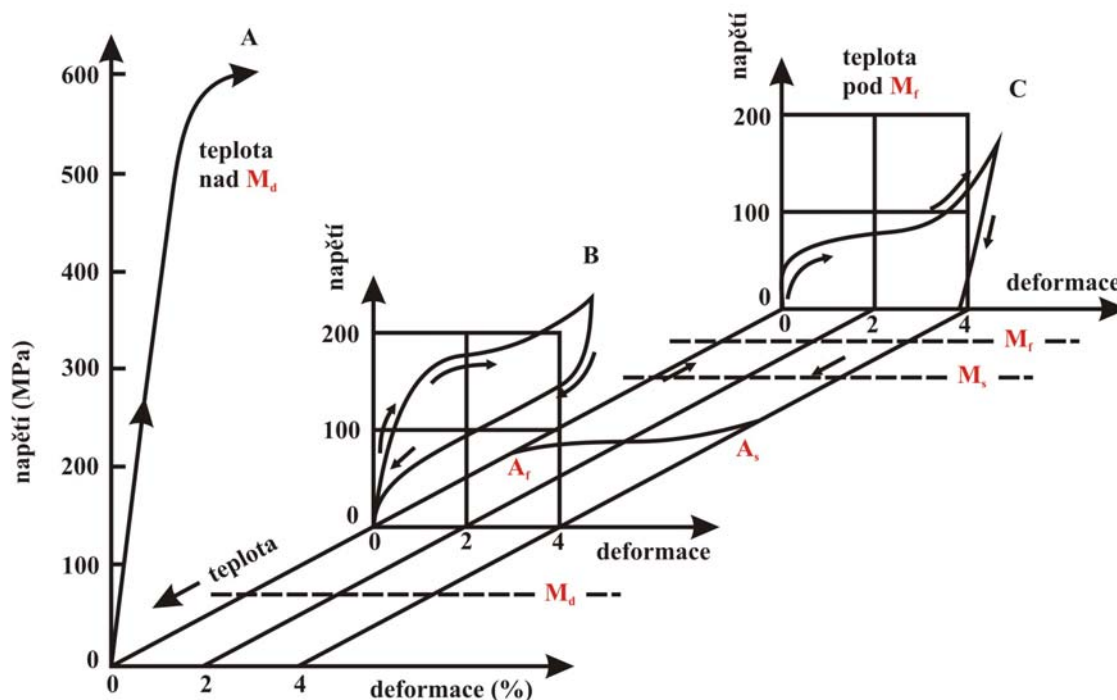
Když napětí dosáhne kritické hodnoty, nutné pro vznik SIM, objeví se dlouhá prodleva, během které probíhá transformace austenitu na martenzit. Jakmile je materiál transformován, další napětí by již vyvolalo skutečnou plastickou deformaci nebo u některých slitin transformaci na sekundární martenzitickou strukturu. Odlehčíme-li tedy v okamžiku dokončení transformace napětí, martenzit **spontánně** transformuje zpátky na mateřskou fázi, protože při teplotě vzniku SIM není martenzit stabilní fází. Mechanická hystereze je zahrnuta do reverzibilní transformace. Superelasticita není lineární, proto je obtížné stanovit v tomto teplotním intervalu Youngův modul, neboť je jak teplotně, tak deformačně závislý.

Mechanické vlastnosti SMA se mění tedy v závislosti na teplotě při jejich transformaci austenit $\leftrightarrow$ martenzit. Obr.6.12 uvádí souhrnně závislost napětí–deformace (σ - ϵ) pro slitinu SMA pod, uprostřed a nad jejím intervalem teplot transformace. Průběh závislosti σ - ϵ pro mateřskou fázi (křivka A) je zcela jiný a souhlasí s konvenčním průběhem deformace klasických materiálů. V austenitickém stavu (při teplotách nad M_d) tedy obnova tvaru po zatížení a ohřevu neprobíhá, neboť nedochází ke změně fází.

Ve střední části (křivka B) Obr.6.12 je znázorněno superelastické chování: při mechanickém zatížení lehce nad transformační teplotou A_f , ale pod M_d , může být indukován SIM, který je dále deformován a při konstantním napětí deformace roste. Po odlehčení se při klesajícím napětí materiál vrací do austenitického stavu a obnovuje původní tvar.

Martenzitický stav (pod teplotou M_f) je snadno deformován s několika procentní deformací již při malých napětích (křivka C na Obr.6.12). Čára $4A_s A_f$ na hysterezní křivce představuje návrat materiálu po odlehčení a při následném ohřevu do tvaru před deformací a současnou transformaci martenzit $\leftrightarrow$ austenit.

Tyto tři různé projevy si názorně ukážeme v animaci ([👁 Animace-5-SME 📺](#)) a ve videosekvenci ([👁 video2-SMA 📺](#)). Podrobnější popis těchto audiovizuálních pomůcek naleznete v kapitole 13.



Obr.6.12 Typické křivky závislosti napětí – deformace při různých teplotách pro tři různé strukturální výchozí stavy vzhledem k transformaci : A- v austenitickém stavu nad M_d , B- v austenitickém stavu pod M_d ale nad A_r (SIM) a C- v martenzitickém stavu pod M_r (SME).

6.4 Projevy SME

6.4.1 Jev jednocestné tvarové paměti

Jev jednocestné tvarové paměti lze popsat jednoduše na tažení drátu z NiTi v martenzitickém stavu. Jeden konec drátu je upevněn, poté je drát natažen až za mez kluzu při pokojové teplotě a po odtížení zůstává drát prodloužen (Obr.6.3).

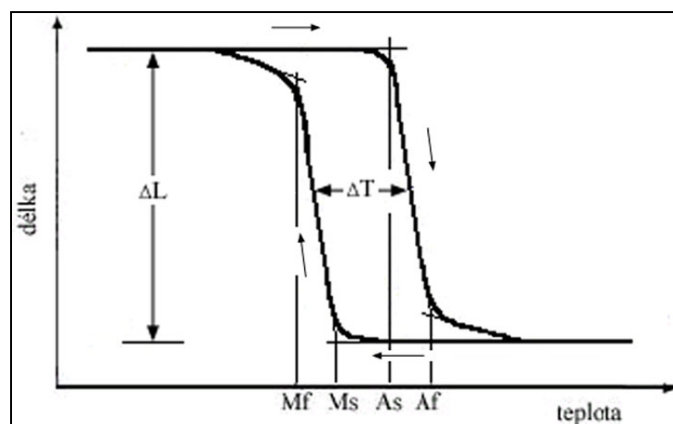
Poté se drát ohřeje nad teplotu transformace A_s slitiny a jeho délka se okamžitě vrátí do původního stavu (Obr.6.12, křivka C). Následné ochlazení pod teplotu transformace M_s nezpůsobí makroskopickou změnu tvaru.

6.4.2 Jev dvoucestné tvarové paměti

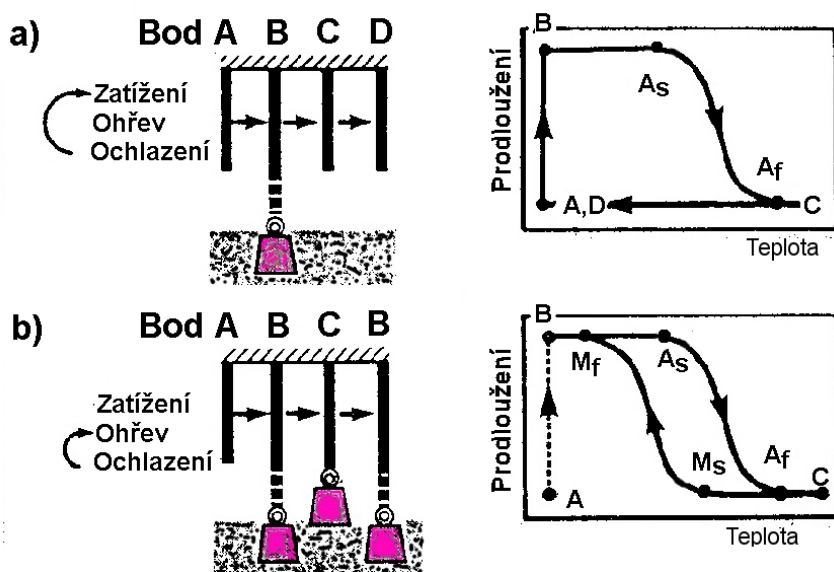
Slitiny SMA mohou za určitých podmínek vykazovat skutečnou dvoucestnou tvarovou paměť, která jim umožňuje dostávat se do dvou různých tvarů (nízko a vysokoteplotní tvar) i bez vnější síly (průběh hysterezní křivky na Obr.6.13). Vhodným „tréninkem“ se dá vyvolat jev dvoucestné tvarové paměti tak, že součást bude v určitém tvaru ve stavu martenzitickém a poté se spontánně změní při ohřevu nad A_r . Změna stejně jako u jednocestného jevu začíná při A_s a je dokončena při A_r . Tento proces může probíhat teoreticky nekonečně, pokud velikost napětí ani pracovní teplota nejsou příliš velké. Tyto limitní hodnoty se pro každý systém liší.

Dvoucestná tvarová paměť předpokládá potlačení určitých variant martenzitu, které vznikají původně při ochlazování. Slitina je tedy při zpětné transformaci (při ohřevu po deformaci) podrobena určitému vnějšímu zatížení (Obr.6.14b). Při ohřevu nad A_s je aplikované napětí příčinou mikronapjatostí vznikajících v mateřské fázi, což při následném ochlazování naprogramuje mateřskou fázi, aby se chovala jako při napětově indukované transformaci. Při vzniku martenzitu je vlivem

mikronapjatosti upřednostňován jen limitovaný počet variant martenzitu, který poté vyvolá spontánní deformaci. Při dalším ohřevu probíhá normální jednocestný SME proces a vrátí se původní tvar. Opakováním tohoto cyklu transformace lze získat dokonale dvoucestnou tvarovou paměť. Rozdíly mezi jednocestnou a dvoucestnou tvarovou pamětí můžete názorně pozorovat na Obr.6.14.



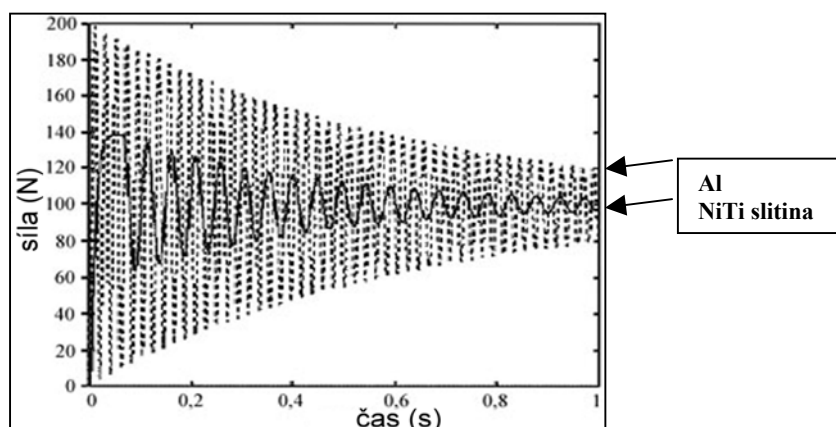
Obr.6.13 Průběh deformace materiálu SMA při dvoucestné tvarové paměti (ΔT je teplotní hystereze, ΔL je délková změna tvaru).



Obr.6.14 Srovnání chování materiálu SMA při a) jednocestné a b) dvoucestné tvarové paměti.

6.4.3 Tlumicí schopnost

Třetí charakteristickou vlastností SMA je tlumicí efekt, který je výsledkem chování termoelastického martenzitu. Vysoká pohyblivost mezivariantních hranic usnadňuje při působícím napětí smrštění a růst martenzitických variant. Napětí vyvolávající pohyb variant a hranic dvojčat je mnohem nižší než napětí způsobující pokluz po hranicích zrn u konvenčních slitin. Při působení cyklického napětí nad určitou mezní hodnotou vede tato pohyblivost hranic k pohybu hranic tam-zpět a výsledná třecí síla účinně napomáhá rozptylu energie (tlumicí účinek). Maximální teplota, při které se v dané slitině v martenzitickém stavu tlumení projevuje, je teplota A_s , pro tlumivé aplikace musí být složení slitiny voleno tedy tak, aby struktura byla při pracovních teplotách martenzitická.

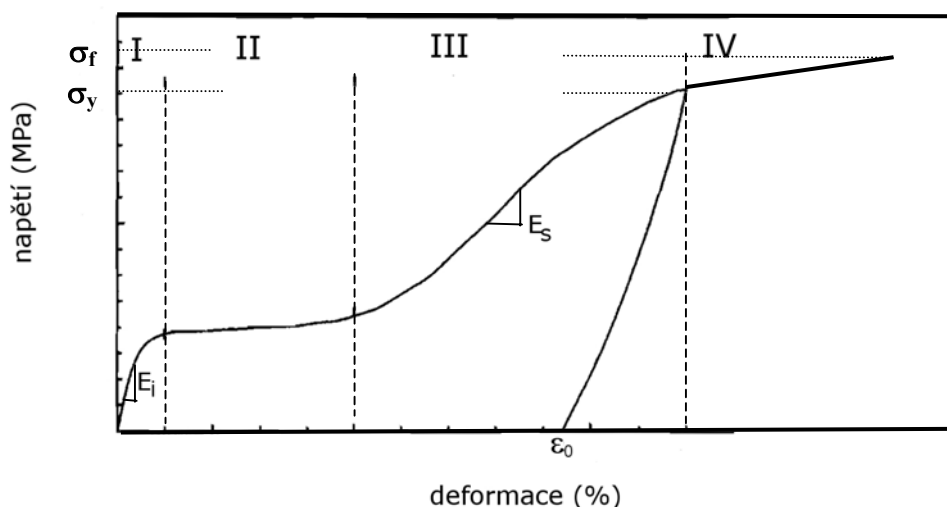


Obr.6.15 Srovnání tlumicí schopnosti tyče ze slitiny na bázi NiTi s tyčí z Al obdobného tvaru.

6.5 Vybrané vlastnosti slitin SMA

6.5.1 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti se stejně jako u ostatních materiálů zjišťují mimo jiné i ze záznamu tahové zkoušky. Na níže uvedeném Obr.6.16 je znázorněn schématický tahový diagram slitiny NiTi v martenzitickém stavu při 20°C, kde ε_0 označuje deformaci po odtížení.



Obr.6.16 Průběh tahové zkoušky pro slitinu NiTi až do lomu

Diagram na Obr.6.16 můžeme rozdělit na tři oblasti:

- ❖ Oblast **I** odpovídá pružné deformaci martenzitického stavu, jedná se o počáteční deformaci s modulem pružnosti E_i předcházející oblasti zdánlivě nelineární deformace (II).
- ❖ Oblast **II** je charakteristická nepružnou deformací související s reorientací variant martenzitu za vzniku určité prodlevy na záznamu („plató“).
- ❖ Oblast **III** je obdobná jako u klasického materiálu, probíhá v ní další reorientace a pružná deformace (s modulem E_s) orientovaného martenzitu M až do meze kluzu σ_y , mechanismus této deformace nebyl zatím přesně objasněn.
- ❖ Oblast **IV** je charakteristická pro plastickou deformaci orientované martenzitické struktury, která vede až k lomu (pevnost do lomu σ_f).

6.5.2 Degradace a únava

Spolehlivost zařízení ze slitin SMA závisí na celkové životnosti. Čas, teplota napětí, deformace, způsob deformace a počet cyklů jsou důležité vnější parametry. Vnitřními parametry, které ovlivňují významně životnost slitiny, jsou složení, výroba a tepelné zpracování. Z obecného hlediska lze největší vliv na požadovaný počet cyklů vybrat na základě parametrů deformace-napětí, jak např. uvádí TAB. 6.4. Vyšších hodnot deformací a napětí lze dosahovat pro speciální zpracování a ternární slitiny (např. NiTiCu).

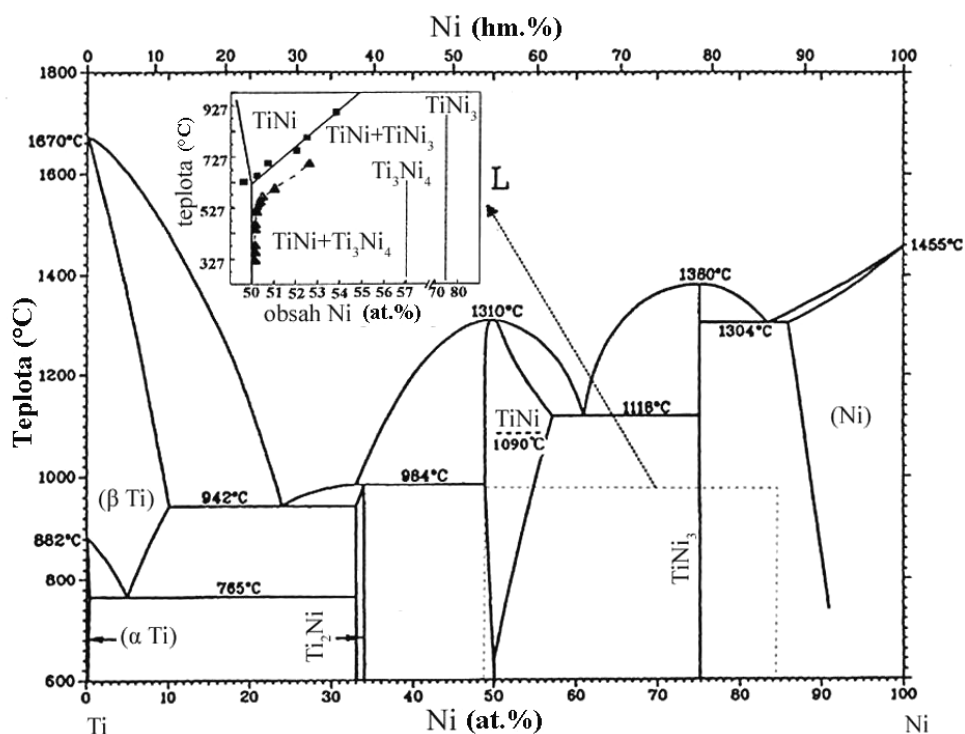
TAB.6.4 Únavové charakteristiky pro slitinu NiTi

Počet cyklů	Max.deformace (%)	Max.napětí (MPa)
1	8	500
100	4	275
1000	2	140
100 000 +	1	70

6.6 Příprava a zpracování slitin SMA

NiTi

Základem pro přípravu a tepelné zpracování rovnovážný fázový diagram Ni-Ti s binární equiatomární intermetalickou sloučeninou NiTi (binární diagram na obr.6.17), která má určité rozmezí rozpustnosti pro přebytek Ni nebo Ti jakož i pro další kovy. Vykazuje rovněž tažnost srovnatelnou s ostatními běžnými slitinami. Tato rozpustnost umožňuje provádět legování a měnit jak mechanické vlastnosti, tak transformační charakteristiky systému.



Obr.6.17 Binární diagram Ni-Ti s intermetalickou fází NiTi (uprostřed) a okolními fázemi NiTi₂ a Ni₄Ti₃.

Běžně se provádí legování přebytkem Ni, který prudce sníží transformační teplotu a zvýší mez kluzu austenitu. Dalšími prvky jsou Fe a Cr (snížují transformační teplotu), Cu (zmenšuje hysterezi a snižuje deformační napětí martenzitu). Běžné nečistoty, jako je kyslík a uhlík mohou rovněž posouvat transformační teplotu a snižovat mechanické vlastnosti, proto je nutné snižovat a kontrolovat obsah těchto škodlivin ve slitině. Z tohoto důvodu je nutné zajistit výrobu ve vakuu nebo inertní atmosféře,

např. metodou obloukového plazmového tavení, tavení elektronovým svazkem nebo vakuově indukčním tavením.

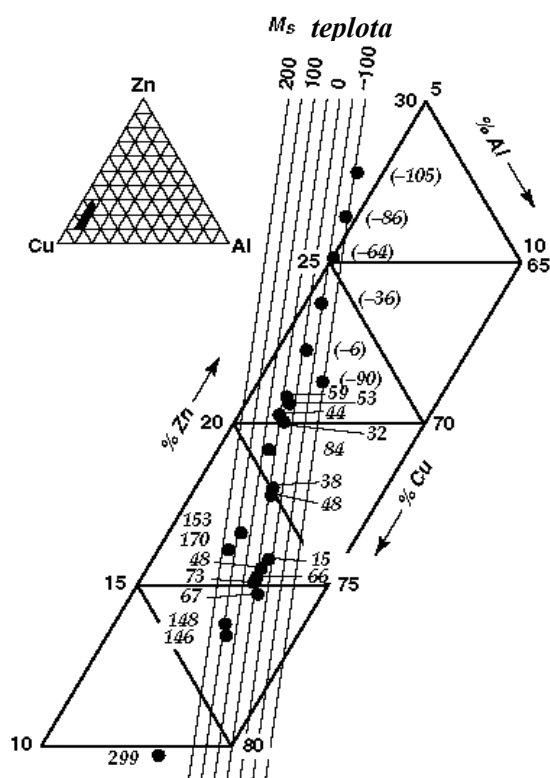
Svařování a pájení těchto slitin je obtížné. Tepelné zpracování pro zavedení požadovaného paměťového tvaru probíhá obvykle při 500-800°C, ale může být i při 300-350°C při dostatečné časové výdrži.

CuAlNi, CuZnAl

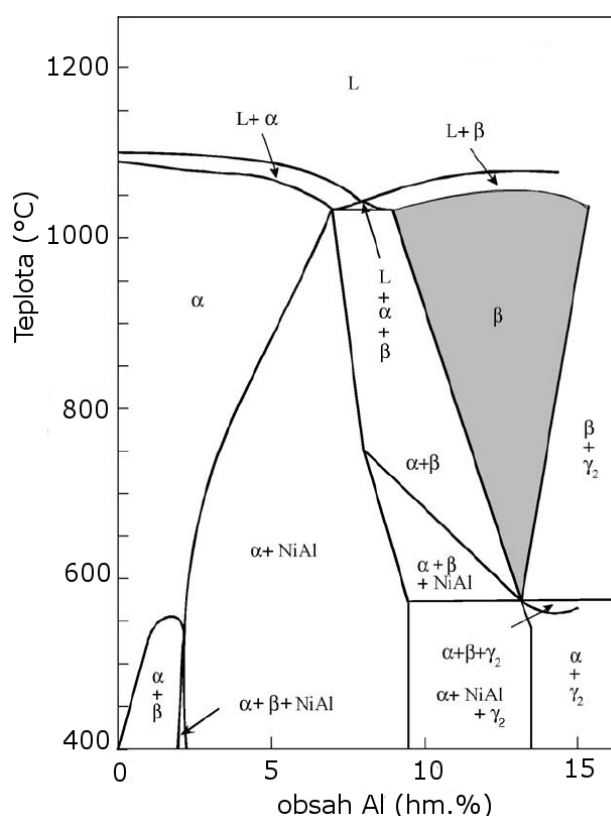
Tavení SMA slitin na bázi Cu je obdobné jako u hliníkových bronzů (indukční tavení, s ochrannou atmosférou). Slitiny lze rovněž připravovat práškovou metalurgií a rychlou solidifikací. Tváření za tepla lze provádět na vzduchu. Slitiny s nízkým obsahem Al (do 6 hm.%) lze zpracovat za studena s mezižháním. Slitiny CuAlNi jsou naopak za nízkých teplot velmi křehké a mohou být zpracovány jen za tepla.

Přídavek Mn snižuje transformační teploty u obou slitin a posunuje eutektoidní reakci k vyšším obsahům Al (řezy ternárních diagramů na Obr.6.18 a 6.19), přičemž rovněž zlepšuje tažnost. Dalšími legující prvky jsou B, Ce, Co, Fe, Ti, V a Zr, které působí na zjemnění zrna.

Typické složení slitin CuZnAl : 10-30% Zn a 5-10% Al; CuAlNi : 11-14,5%Al, 3-5% Ni



Obr.6.18 Řez ternárním diagramem Cu-Zn-Al s vyznačením teplot M_s a složení slitin SMA na bázi CuZnAl.



Obr.6.19 Ternární diagram Cu-Al-Ni: vertikální řez při 3hm.% Ni

Tyto slitiny mají metastabilní charakter, proto je nutné provádět tepelné zpracování: rozpouštěcí žhánání v oblasti matrice beta fáze s následným řízeným ochlazováním, tak aby fáze beta byla zachována pro paměťový jev. Je nutné rovněž zamezit odpařování zinku a růstu zrn při delším tepelném zpracování. Ochlazování se provádí kalením do vody, ale pro některé slitiny CuZnAl a CuNiAl postačuje ochlazování na vzduchu. V kaleném stavu je transformační teplota většinou nestabilní, proto se provádí stárnutí po kalení při teplotách nad A_f , které zajistí stabilitu transformačních teplot. Slitiny, které byly rychle zakaleny do martenzitického stavu jsou citlivé na jev

stabilizace martenzitu. Tento účinek způsobí, že obrácená transformace je posunuta k vyšším teplotám, což zpozdí nebo úplně omezí obnovu tvaru. Pro slitiny s MS na teplotou pokojovou se používá pomalé ochlazování nebo stupňovité kalení s mezižháním na stárnutí v oblasti matrice fáze beta. Teplotní stabilita Cu slitin je limitována kinetikou rozkladu, proto je nutné se vyhnout delším expozicím na teplotách nad 150°C (CuZnAl) a 200°C (CuAlNi).

6.7 Aplikace

Velkou výhodou slitin SMA je možnost jejich použití v nejrůznějších oblastech, počínaje leteckým a kosmickým průmyslem přes lékařství až po dekorativní předměty. Jejich použití se však liší vzhledem k vlastnostem a požadavkům na jejich funkci. Nepříznivými faktory, které brání jejich většímu rozšíření, je ekonomická náročnost jejich přípravy na jedné straně (ve srovnání s materiály na bázi Cu, Al nebo ocelí) a nízké únavové vlastnosti většiny SMA na straně druhé. Součást ze slitiny SMA je schopná vydržet až 100 krát méně cyklů za určitých podmínek zatížení (v tlaku, krutu nebo ohybem) než ocelová.

Slitiny na bázi Cu jsou křehčí než slitiny na bázi NiTi, zejména pokud není při výrobě řízena velikost zrn, proto je možné jejich zpracování jen za tepla. Pro zachování austenitické struktury při pokojové teplotě u slitin na bázi Cu je nutné provést kalení, tím se však stane slitina méně stabilní než slitiny NiTi. Jednou z výhod slitin Cu-Al-Ni je podstatně vyšší transformační teplota ve srovnání s NiTi, další příznivou charakteristikou je jejich nižší cena.

Pro použití slitin NiTi v nejrůznějších oblastech je naopak příznivější dosahovaná velikost paměťové deformace (8 % oproti 4-5% u slitin na bázi Cu), jejich teplotní stabilita a další vlastnosti (TAB.6.5), zejména ovšem jejich biokompatibilita. Následující výčet, který uvádí některé vybrané aplikace slitin SMA, je rozdělen podle charakteru projevu tvarové paměti:

Jednocestné SMA

- spojky u spojů vysokotlakých hydraulických kontrolních potrubí ve vojenských letadlech
- spojky u potrubí v námořních lodích, u potrubních systémů v chemickém a petrochemickém průmyslu (NiTi)
- upevňovací kroužky a pásy v elektrotechnickém průmyslu (Cu-Zn-Al-Mn, Ni-Ti-Nb)
- ovládací prvky konektory v elektrotechnice
- zařízení využívající velké síly při transformaci - demolice, odpojení raket pro raketoplány, u podmořských zařízení

Dvoucestné SMA

- předpjaté propojovací prvky
- přerušovače elektrického obvodu
- bezpečnostní systémy v rozvodech kapalin a plynů
- uzávěry horké vody v termostatických regulátorech
- spojovací systémy v letectví a kosmických konstrukcích
- dekorační předměty

SIM

Lékařské aplikace (NiTi)

- ortopedie - fixace zlomenin kostí, operace páteře -separace obratlů
- ortodoncie – rovnátka, nástroje na kořenové kanálky - slitina násobně zvyšuje ohebnost kořenového nástroje, což umožňuje jemné sledování křivky kořenového nástroje v kanálku během všech fází pracovního postupu, nástroje nevyžadují předchozí natvarování před zahájením práce
- kardiovaskulární nástroje – katetry, angioplasty, jehly, sondy, atd.

Aplikace pro běžnou potřebu

- obroučky brýlí
- špičky plnicích per
- antény mobilních telefonů
- výztuže módních doplňků a podprsenek
- dekorační předměty

Tlumivé účinky

SMA vykazují více než 40 % SDC (specifická tlumivá schopnost) oproti konvenčním ocelím, Cu slitinám nebo Al slitinám, které mají 0,5-1,5 % SDC a litinám – 10-12 % SDC, z toho vyplývají i možné aplikace, jako např. specifické části v konstrukci budov a mostů odolávající zemětřesení, součásti ve sportovních potřebách tlumící vibrace (rakety, lyže), součásti tlumící vibrace po nárazu střel ve vojenském průmyslu, atd. Překážkou pro rozšíření aplikací však zůstávají velké ekonomické náklady při jejich přípravě, které se následně promítají i do vysoké ceny aplikací.

TAB.6.5 Vlastnosti komerčně využívaných slitin

Vlastnost	Ni-Ti	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni
Teplota tavení (°C)	1300	950-1020	1000-1050
Hustota (g/cm ³)	6,5	7,64	7,12
Rezistivita (μΩ.cm)		8,5-9,7	11-13
Austenit	100		
Martenzit	70		
Tepelná vodivost (W/m.°C)		120	30-43
Austenit	18		
Martenzit	8,5		
Youngův modul (GPa)			
Austenit / β fáze	83	72	85
Martenzit	28-41	70	80
Mez kluzu (MPa)			
Austenit / β fáze	195-690	350	400
Martenzit	70-140	80	130
Mez pevnosti (MPa)	900-1500	400-700	500-800
Celkové prodloužení (%)	30-50	10-15	4-6
Max. teplota As (°C)	120	120	170
Hystereze Δ (°C)	30	15-25	15-20
Vratná deformace (%)	Max.8,5	4	5
Korozní odolnost	Výborná	Přijatelná	Dobrá
Biologická kompatibilita	Výborná	Špatná	Špatná

**Shrnutí pojmů**

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy: martenizitická přeměna, transformace austenit↔martenzit, teplotní hystereze, tlumivé účinky, jednocestná tvarová paměť, superelastická, dvoucestná tvarová paměť, napětově indukovaný martenzit (SIM), teploty transformace A_f , A_s , M_f , M_s .

Je ovšem nutné, abyste si zopakovali z dalších předmětů, které jste absolvovali, případně dostudovali samostatně: martenzická transformace v ocelích.

**Otázky**

1. Co je principem jednocestného paměťového jevu?
2. Na čem je založen princip jevu dvoucestné tvarové paměti?

3. Vysvětlete podstatu superelasticity.
4. Jak byste objasnili tlumicí schopnosti u slitin NiTi?
5. Vysvětlete rozdíly v martenzitické transformaci v ocelích či ($\alpha+\beta$) Ti slitinách a v SMA.
6. Uveďte aplikace materiálů s jevem tvarové paměti v lékařství.
7. Co je hlavním omezením aplikací paměťových materiálů na bázi NiTi?
8. Kde všude byste mohli aplikovat materiály s jevem superelasticity (SIM)?
9. Jak ovlivňují legující příměsi jev tvarové paměti?
10. Jaké metody se využívají pro stanovení transformačních teplot u SMA?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu:

- [1] *Metal Handbook*. DESK Edition, ASM International, 1998, s.668-669. ISBN0-87170-654-7
- [2] Smallman R. E., Bishop R. J.: *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering. Science, process, applications*. 6th Edition. Reed Educational and Professional Publishing Ltd., 1995, 1999, 438 s. ISBN 0 7506 4564 4
- [3] *Intermetallic compounds. Principles and practice*. Vol.1. Ed. by Westbrook J.H.-Fleischer R.L., John Wiley&Sons, 1995, 1033 s.
- [4] Cahn R.W., Haasen P.: *Physical metallurgy*. 4th. revised and enhanced edition. Vol. I, II, III. 1996, Published by Elsevier Science B.V., 2740 s. ISBN 0 444 89875 1 MICHNA,Š., a kol.: *Encyklopedie hliníku*. Adin s.r.o., Prešov, 2005, 700s. ISBN 80-89041-88-4
- [5] Kurša M., Szurman I., Drápala J., Losertová M., Greger M.: *Paměťové materiály Ti-Ni-Me a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik*, 1. vydání, VŠB- TU Ostrava 2005, 155s. ISBN 80-248-0894-3
- [6] *Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications*. Ed. by: Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P. and Trochu F. Published by ETS, Université du Québec, CANADA, Montreal 2003, 844 s. ISBN 2-921145-42-1
- [7] Otsuka K., Wayman C.M.: *Shape memory materials*. Cambridge University Press, 1998, ISBN 0 521 663849.
- [8] Odborné publikace v časopisech Intermetallics, Acta Materialia, Advanced Materials and Processes, JOM, Progress in Materials, Science and Technology of Advanced Materials, Biomaterials, Materials Science Forum, Material Science and Engineering, aj.
- [9] <http://www.sma-inc.com/index.html> Citace ze dne: 10.11.2002
- [10] <http://www.matweb.com/index.aspx>, Citace ze dne: 10.8.2010
- [11] <http://jmmedical.com/nitinol.html>, Citace ze dne: 10.8.2010
- [12] <http://www.sma-inc.com/>, Citace ze dne: 10.8.2010
- [13] <http://www.ellacs.eu/products.php?category=3>, Citace ze dne: 10.8.2010
- [14] <http://herkules.oulu.fi/isbn9514252217/html/x317.html>, Citace ze dne: 10.8.2010
- [15] http://webdocs.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma_mems/sma.html, Citace ze dne: 10.8.2010
- [16] http://www.memory-metalle.de/html/01_start/index_outer_frame.htm, Citace ze dne: 10.8.2010

7. BOKOMPATIBILNÍ MATERIÁLY



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování této kapitoly budete umět

- definovat podmínky pro biokompatibilitu
- popsat rozdíl mezi biokompatibilitou a bioaktivitou
- vyjmenovat skupiny materiálů používané pro biokompatibilní aplikace
- vyjmenovat biokompatibilní kovové slitiny a určit jejich vlastnosti
- určit alergenní prvky
- popsat rizika implantátů v živém organismu



Výklad

7.1 Základní charakteristika biokompatibilních materiálů

Biokompatibilní materiály jsou jakékoli materiály přírodního nebo syntetického původu, které se stýkají s živou tkání a/nebo s biologickými tekutinami. Pro biologické aplikace jsou požadovány určité fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti, a to na základě zamýšleného použití v živém organismu, např. rozdílné požadavky budou kladeny na náhrady kostí nebo naopak šlach a vaziv. Ve všech případech však musí být materiály kompatibilní s tělem. Jinými slovy biokompatibilita a v určitých případech i bioaktivita je klíčovou vlastností při úspěšném zavádění implantátů do těla.

Při určení biokompatibility je jednodušší stanovit, které vlastnosti ji nesplňují, než které ji představují: biokompatibilní materiál nesmí poškozovat *in vivo* normální tělní funkce, tedy nesmí vyvolávat žádné zánětlivé, alergické, toxické ani imunologické reakce, nesmí ovlivňovat srážlivost krve nebo stimulovat změny v plazmatických proteinech a enzymech, dále nesmí vyvolávat karcinogenní, mutagenní nebo teratogenní (celkové změny) účinky na okolní tkáň.

Bioaktivní materiál je v těle mnohem více agresivní a vyvolává žádoucí specifické reakce mezi materiálem a okolní tkání, např. může podpořit spojení tkáně při fixaci implantátu v těle, příkladem je hydroxyapatit v případě kostních implantátů.

Většina materiálů reaguje na působení okolního prostředí korozí nebo rozpouštěním (chemické vlivy), otěrem nebo opotřebením (tření), mechanickým poškozením (plastická deformace, lomy, únava). Typické reakcí hostitelského prostředí je přizpůsobení tkáně, ať už příznivé (osseointegrace) nebo nepříznivé (odstínění zatížení), záněty, alergické reakce a vznik rakoviny.

Materiály pro vnitřní použití (*in vivo*) musí splňovat náročné požadavky, mezi nejdůležitější parametry patří:

1. biokompatibilita: netoxické, nekarcinogenní, nezpůsobují žádné nebo jen velmi malé vedlejší reakce s lidským tělem, chemicky stálé, odolné vůči korozi
2. schopnost vydržet velké a proměnlivé napětí ve vysoce korozivním prostředí lidského těla
3. možnost přípravy složitých tvarů a velikostí

7.2 Požadavky na vlastnosti

7.2.1 Mechanické vlastnosti

Biokompatibilní materiály musí splňovat požadavky na vysoké hodnoty mechanických charakteristik při statických i cyklických zkouškách, při nichž se sledují mez kluzu, mez pevnosti, modul pružnosti, odolnost proti únavě, odolnost proti creepu, pevnost v tlaku, odolnost vůči otěru. Požadavky na vlastnosti se samozřejmě liší v závislosti na druhu aplikace (srovnejte aplikace v ortopedii nebo ortodoncii) nebo na typu použitého materiálu (keramika, gel, kovová slitina).

7.2.2 Korozní vlastnosti

Materiály musí vykazovat odolnost vůči různým druhům koroze: plošná celková koroze, bodová, šterbinová, korozní praskání pod napětím, korozní únava, interkrystalická koroze. Žádná z těchto forem koroze, s výjimkou plošné, nemůže být tolerována u materiálů pro chirurgické implantáty. Rychlost plošné koroze u kovových materiálů musí být menší než $0,25 \mu\text{m/rok}$. U oxidických keramických materiálů pro bioimplantáty je koroze velmi malá, nicméně i keramika podléhá degradaci in vivo. Polykrystalický korund vykazuje pokles v statické pevnosti v prostředí tělních tekutin. Čím větší je čistota a hustota a menší pórovitost keramických materiálů, tím větší je odolnost vůči poklesu pevnosti v těle. Jiný případ znamenají ovšem bioaktivní keramiky, které uvolňují postupně své kationty a anionty a zabudovávají se do struktury kostí nebo tkání, u těchto typů materiálů se koroze nesleduje.

U polymerů se o korozi nedá hovořit, avšak i tyto materiály podléhají degradaci v těle. To je spojeno s interakcí tkáně s reziduálními monomery zbylými po polymerizaci, chemickou degradací molekulární struktury polymeru a rozpouštěním aditiv jako např. měkčidel, plnidel a barviv. Někdy se může objevit nežádoucí sítění a degradace lineárních polymerů. U některých se projevuje příležitostně hydrolýza při absorpci lipidů a interakci s proteiny. Degradace polymerů je mnohem složitější než u kovů a keramiky.

7.3 Typy biokompatibilních materiálů

Mezi materiály, které se používají v lékařském oboru patří uměle připravené kovové, keramické, kompozitní a polymerní materiály. V následujících podkapitolách se blíže podíváme na některé z nich.

7.3.1 Kovy a kovové slitiny

Používají se již dlouho jako biokompatibilní materiály, často v ortopedii jako náhrady tvrdých tkání (kostí), implantáty, intramedulární fixace, povlakování implantátů nebo v ortodoncii pro dentální fixace. Nesmíme ale zapomenout ani na některé nástroje a součásti přístrojů.

Pro konstrukční biokompatibilní aplikace jsou z hlediska mechanických vlastností, tedy odolnosti proti únavě, lomové houževnatosti, vysoké pevnosti a tvrdosti, vhodnější kovové materiály než materiály polymerní nebo keramické. Ovšem z hlediska biokompatibility existuje jen málo materiálů používaných v průmyslu, které jsou vhodné pro dlouhodobé použití v lidském těle. Korozní prostředí v lidském těle s nízkou tolerancí živé tkáně dokonce i na velmi nízké koncentrace většiny produktů koroze kovů vyřazuje ze hry většinu kovových materiálů. Možné kandidáty, jako jsou ušlechtilé kovy, naopak vyřazují jejich nevhodné mechanické vlastnosti pro konstrukční materiály v ortopedii. Tradičními materiály, které se pro náhrady používají, jsou nerezavějící oceli, Co-Cr slitiny a Ti slitiny, v poslední době se začínají prosazovat i slitiny na bázi Zr nebo Ta, které jsou ovšem hodně drahé. Přes výše zmíněné pozitivní vlastnosti kovových materiálů je u ortopedických aplikací možné sledovat určité nepříznivé reakce tkání, a to jak lokální, tak zasahující do větších vzdáleností. Tuhost těchto materiálů, zejména u oceli a Co-Cr slitin, je vysoká, jejich Youngův modul se pohybuje v mezích 189-230 GPa, zatímco u lidské kortikální kosti je to pouhých 10-20 GPa. Tyto rozdíly v modulech pružnosti, které můžeme srovnat v TAB.7.1, a nesouměrné rozdělení zatížení mezi implantátem a kostí vede k tzv. odstínění napětí a následné resorpci kosti či dokonce k uvolnění implantátu. Dalším projevem chování kovových materiálů je vznik degradačních produktů s následnou reakcí okolních tkání, čímž se omezuje dlouhodobá funkčnost a životnost kloubních protetických náhrad.

Kdybychom měli navrhnout ideální slitinu pro implantáty v ortopedii, pak by měla Youngův modul hořčíku, pevnost slitin Co-Cr, odolnost vůči korozi a biokompatibilitu titanu a zpracovatelnost oceli. Proto se

v současnosti hledají vhodné materiály i mezi kovovými pěny nebo kovovými skly, které mohou splňovat specifické požadavky na nižší modul pružnosti.



Něco málo z historie

První kovovou slitinou pro implantát do lidského těla, která byla připravena už počátkem 20. století, byla vanadová ocel. Prvními implantáty byly kostní fixační destičky pro stabilizaci zlomenin kostí a jejich rychlejší zahojení. Avšak hned s těmito prvními implantáty vyvstaly problémy s jejich praskáním, malou biokompatibilitou a korozi v lidském těle s následnou ztrátou funkčnosti. Výběr z dostupných materiálů byl v té době však omezen. Ve 20. letech publikoval Zierald studii o reakcích tkání na různé kovy. Železo a oceli, tehdy nejrozšířenější materiály, se rychle rozpouštěly a vyvolávaly erozi přilehlých kostí. Významná změna zabarvení tkáně byla pozorována okolo vzorků z mědi a niklu zavedených do kosti. Materiály, které nezpůsobovaly změnu zabarvení, tedy Au, Ag nebo čistý Al, však byly naopak měkké a málo pevné pro většinu aplikací.

V r. 1926 byla do chirurgických aplikací zavedena nerezová ocel s 18% Cr a 8% Ni, která byla vyhodnocena jako nejodolnější materiál proti korozi v tělních tekutinách a pevnější než vanadová ocel zavedená zpočátku Shermanem. Později v r. 1926 byla použita 18-8Smo nerez ocel, která obsahovala malé procento Mo pro zlepšení korozní odolnosti vůči slané vodě a která je dodnes známá pod názvem nerez ocel 316. Od r. 1947 se začalo uvažovat o možných aplikacích Ti a jeho slitin pro implantáty. Čistý Ti i jeho slitiny nakonec prokázaly při používání výbornou korozní odolnost vůči tělním tekutinám. V 50. letech byl u oceli 316 snížen obsah C z 0,08 na 0,03 % pro zvýšení korozní odolnosti, tato ocel dostala název 316L a je dodnes v oblasti biolékárství používána (TAB.7.2).

TAB.7.1 Srovnání mechanických hodnot materiálů pro implantáty s kortikální kostí

Vlastnosti Materiál	Youngův modul (GPa)	Mez kluzu v tlaku (MPa)	Lomová houževnatost (MPa√m)	Hustota (g/cm ³)
Kortikální kost	10-20	130 - 180	3 - 6	1,8 – 2,1
Hořčík	41 - 45	65 - 100	15 - 40	1,74 – 2,0
Ti slitiny	106 - 117	758 - 1117	55 - 115	4,4 – 4,5
Co-Cr slitiny	230	450 - 1000	-	8,3 – 9,2
Oceli	189 - 205	170 - 310	50 - 200	7,9 – 8,1
Syntetický HA	73 - 117	600	0.7	3,1

Pozn.: HA - hydroxyapatit

nerezavějící oceli s niklem

Všechny nerezavějící oceli obsahují minimálně 10,5 % Cr, který zajišťuje vznik ochranné vrstvy na jejím povrchu a umožňuje tak slitině odolávat vůči koroznímu prostředí. Nejrozšířenější ocelové materiály pro implantace byly dosud austenitické nerezavějící oceli 316 a 316L (AISI 316L (dle ASTM: F55, F138)), které jsou oproti ocelím 304 legovány molybdenem (TAB.7.2) a jejich odolnost proti korozi (bodové a štěrbinové) v chloridovém prostředí je tedy vyšší. Tyto oceli jsou méně ekonomicky náročné, dají se vyrobit běžnými postupy (tváření, svařování) a mechanické vlastnosti je možné řídit (TAB.7.2 a 7.3). Kované oceli mají vyšší mez kluzu než lité, avšak jejich únavová pevnost, biokompatibilita a odolnost proti erozi je nižší než u ostatních slitin pro implantáty. Oceli jsou však houževnatější a lépe obrobitelné.

Ocel 316L je modifikace oceli 316 s nižším obsahem uhlíku. Další používaná ocel je typu 904L, která je nízkouhlíková, vysoce legovaná s přídavkem mědi, čímž dosahuje lepších korozních vlastností v redukčním prostředí (kyseliny sírové). Vykazuje vyšší odolnost vůči bodové a štěrbinové korozi, jakož i vůči koroznímu praskání pod napětím (*angl.* stress corrosion cracking) v chloridových prostředích. Výhodou je, že zůstává nemagnetická za všech podmínek a lze ji velmi dobře svařovat a tvářet. Vzhledem k vyššímu obsahu Ni a Mo je vyšší i její cena.

Obecně jsou však tyto oceli méně odolné vůči korozi než kovové materiály, které si uvedeme dále, a tak je jejich použití in vivo spíše již krátkodobé, např. jako šrouby a destičky pro kosti, intramedulární

fixace, dočasné fixace, aj. Před sterilizací implantátu, balením a dodávkou pro operační účely se provádí pasivace pomocí HNO_3 .

TAB.7.2 Srovnání chemického složení ocelí používaných jako biokompatibilní materiály

Prvek Ocel	Cr	Ni	Mn	Mo	V	Nb	Cu	Si	C	N	S	P	Co	Ost.	Fe
	hmotn. %														
304	19	10	1	-	-	-	-	0.5	0.015	-	0.015	0.023	-	-	zb.
316L	16	12	<2	2,5	0,06	0,005	0,09	0.39	0.015	0.06	0.001	0.01	0.3	-	zb.
904L	20	25	<1,5	4,5			1,5		0.02	0.1					zb.
Rex734	21	9.4	3,5	2,4	<0,02	0,3	0.04	0.3	0.04	0.4	0.001	0.008	-	-	zb.
P558	17.4	<0.08	12	3,2	<0,02	0,05	0.04	0.4	0.2	0.9	0.001	0.012	-	-	zb.

Pro chirurgické nástroje jsou používány martenzitické oceli 410, 416, 420 a 440, což jsou vytvrzené oceli s vyšším obsahem uhlíku (do 1,2 %) a nižším obsahem chromu (do 12-18 %), neobsahují nikl ani dusík. Vzhledem k jejich vytvrzení se nedají za studena tvářet, mají horší svařitelnost, nižší odolnost proti korozi a jsou magnetické.

nerezavějící oceli bez niklu

Tyto poměrně nové materiály byly zavedeny z důvodu řešení problému přecitlivělosti některých osob na nikl. Nižší obsah niklu, který u ostatních nerezavějících ocelí podporuje korozivzdornost, je kompenzován zvýšeným přídatkem dusíku, jak uvádí TAB. 7.2. Problematickou se může zdát jejich příprava, protože se při nedodržení podmínek při ochlazování (kalení) mohou vylučovat nitridy, jak je uvedeno v diagramech na obr. 7.1 a 7.2

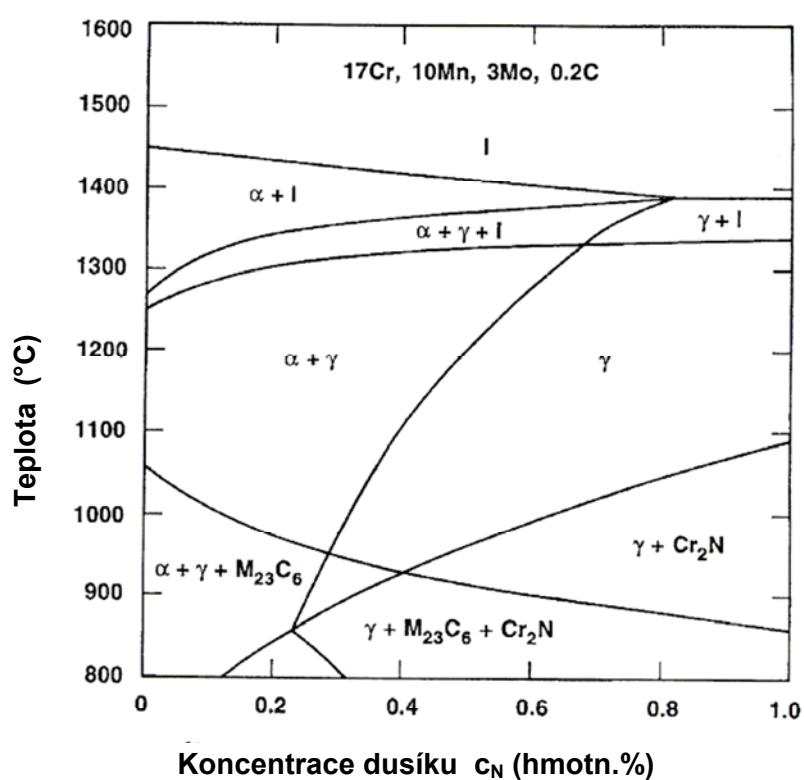
TAB.7.3 Srovnání mechanických vlastností ocelí používaných jako biokompatibilní materiály

Ocel	R_m (MPa) SA	$R_{p0,2}$ (MPa) SA	$R_{p0,2}$ (MPa) (15%)	$R_{p0,2}$ (MPa) (34%)	A (%) SA	Z (%) SA	Tvrdost SA
304	515	205			40	50	(Rock) 80
316L	588	314	585	922	49	84	(HV30)155
904L	490	220			35		(RockB) 70-90
Rex734	898	584	912	1325	39	52	(HV30)289
P558	923	600	965	1419	54	74	(HV30)367

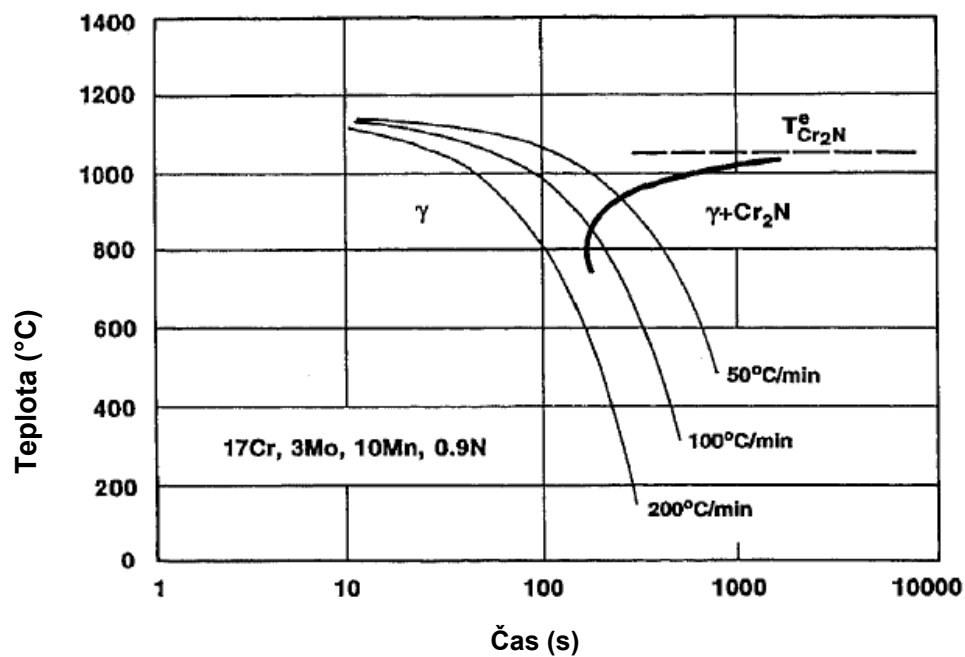
Vysvětlivky: R_m =mez pevnosti v tahu, $R_{p0,2}$ =mez kluzu v tahu, A=prodloužení do lomu, Z=kontrakce v příčném řezu, SA=rozpouštěcí žíhání, 15%=15% deformace za studena úběrem, 34%=34% deformace za studena úběrem.

U těchto typů ocelí však byly zjištěny vysoké mechanické hodnoty (Obr.7.3 a TAB.7.3) a lepší korozivzdornost než u výše uvedených ocelí 316. Prozatím se jeví jako vynikající materiál pro budoucí aplikace z hlediska kombinace vlastností (mechanické a korozní vlastnosti, cena, výroba). Tyto oceli však našly i další možné aplikace (v energetice, pružné prvky pružin, železnice, nosné prvky, řezné nástroje, lisovací formy, lisovací formy a razidla, komponenty pro jaderné reaktory, silně zatížené konstrukční průřezy (tloušťky do 200 mm), a to pro své vynikající vlastnosti, jako např. u oceli Cr18Mn12 s 1% N:

- Supervysoká pevnost a dobrá houževnatost: $R_{p0,2} > 760$ MPa, $Z > 50\%$, $KCU > 0,7$ MJ/m² (při malém průřezu je $R_m \leq 2950$ MPa)
- Podrží si nemagnetické vlastnosti do vysokého stupně deformace za studena a při minusových teplotách je při 50% deformaci za studena $R_{p0,2} > 1800$ MPa a stabilní nemagnetické vlastnosti
- Žáropevný materiál
- Vysoká odolnost proti kavitaci, až 20x vyšší než u oceli 304
- Vyšší odolnost proti otěru o 30 až 80%



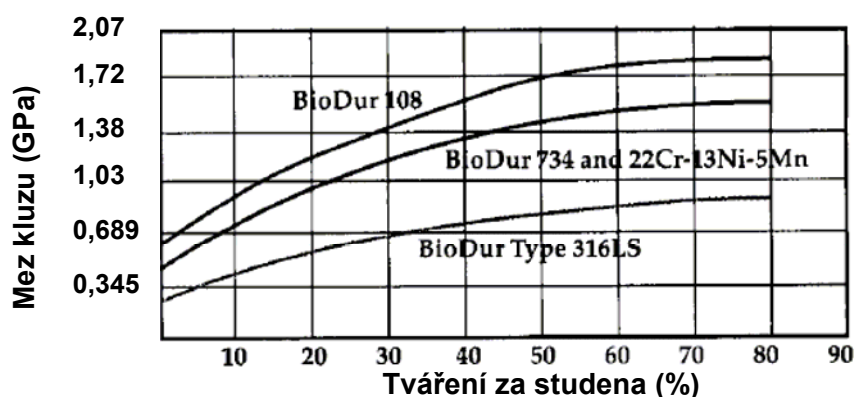
Obr.7.1 Pseudobinární fázový diagram oceli X20Cr17Mo3Mn10 v závislosti na obsahu dusíku. Tvorba precipitátů dusíku je pravděpodobná při obsazích okolo 0,4 hm.% N.



Obr.7.2 TTT diagram s křivkami ochlazování pro ocel s 17Cr, 3Mo, 10Mn a 0,9N. Výskyt precipitátů Cr_2N .

TAB.7.3 Složení slitin BioDur, jejichž vlastnosti jsou uvedeny na Obr.7.3

Prvek	BioDur® 108	BioDur 316LS	BioDur 23-13-5	BioDur734
Ni	0,05 max	13,00-15,50	11,50-13,50	9,00-11,00
N	>0,90	0,10 max	0,20-0,40	0,25-0,50
Mn	21,00-24,00	2,00 max	4,00-6,00	2,00-4,75
Si	0,75 max	0,75 max	1,00 max	0,75 max
P	0,03 max	0,025 max	0,04 max	0,025 max
S	0,01 max	0,01 max	0,03 max	0,01 max
C	0,08 max	0,03 max	0,03 max	0,08 max
Cr	19,00-23,00	17,00-19,00	20,50-23,50	19,50-22,00
Mo	0,50-1,50	2,25-3,50	1,50-3,00	2,00-3,00
Cu	0,25 max	0,50 max	-	0,25 max
Nb	-	-	0,10-0,30	0,25-0,80
V	-	-	0,10-0,30	-



Obr.7.3 Srovnání meze kluzu pro čtyři komerční slitiny BioDur v závislosti na tváření drátu za studena. BioDur®108 je bezniklová ocel.

Co-Cr slitiny

Slitina na bázi Co-Cr (*Vitallium*, ASTM: F75, F90) byla poprvé použita v 30.letech 20.stol. jako litá dentální slitina a od 40. let je používána pro ortopedické aplikace. Slitiny na bázi Co-Cr vykazují vysoké mechanické charakteristiky a vyšší korozní odolnost než oceli. Vzhledem k vysoce legovanému stavu se v prostředí tělních tekutin může objevit galvanická koroze, avšak degradace touto korozi je nižší než u oceli. Co-Cr slitiny jsou odolné vůči korozní únavě a koroznímu praskání pod napětím, vykazují tažnost až 8 %, jsou odolnější vůči únavovému lomu než oceli. V podstatě se v aplikacích vyskytují dva typy slitin:

- slitina Co-28Cr-6Mo (F75) - litá - dentální slitina, kloubní náhrady
- slitina Co-10Ni-20Cr (F90)- kovaná za tepla - pro vysoce namáhané klouby (kolena, kyčle)

Metalurgická příprava Co slitin je stejná jako v případě Co superslitin: zpevnění se provádí zpevněním tuhým roztokem a přítomností karbidů. U tvářitelných slitin je možné kovááním za tepla zvýšit pevnost, avšak je nutné snížit množství C. Ke zlepšení zpracovatelnosti se snižuje obsah Cr a posiluje obsah Ni. Obsahy prvků, mechanické hodnoty litých a kovaných slitin jsou ve srovnání s ostatními biokompatibilními materiály uvedeny v TAB.7.4 až 7.6. Další metody přípravy zahrnují přesné lití, příp. HIP na snížení pórovitosti po vakuovém odlévání nebo práškové metalurgii, které následně určují i cenu produktů pro aplikace.

Tab.7.4 Složení vybraných slitin a kovů pro chirurgické implantáty

Kov / slitina	Složení (%)								
	Ni	Ti	Cr	Fe	Co	Mo	Ta	C	ostatní
AISI 316	12,0		18,5	Zbytek		3,0		0,08 max	0,75 Si; 0,03 P; 0,03 S
Litá Co-Cr	2,5 max		28,5	0,75 max	Zbytek	6,0		0,36 max	1,0 max Si
Kovaná Co-Cr	2,5 max		20,0	3,0 max	Zbytek			0,15 max	15,3 W
Nelegovaný Ti		Zbytek		0,30				0,10	0,015 H; 0,13 O; 0,07 N
Ti-6Al-4V		Zbytek		0,25				0,08	6,0 Al; 4,0 V; 0,0125 H; 0,13 O
MP35N	35,0		20,0		35,0	10,0			
Nelegovaný Ta		0,01		0,01		0,01	Zb.	0,01	0,001 H; 0,015 O; 0,01 N; 0,005 Si; 0,03 W; 0,05 Nb

Tab.7.5 Mechanické vlastnosti vybraných slitin a kovů pro chirurgické implantáty

Kov/slitina	Mez kluzu (MPa)	Mez pevnosti (MPa)	Prodloužení (%)	Modul pružnosti E (GPa)
Ocel 316 žíhaná	207	517	40	
Ocel 316 tvářená zastudena	689	862	12	200
Litá Co-Cr	450	655	8	248
Kovaná Co-Cr	379	896		242
Ti Grade 4	485	550	15	110
Ti-6Al-4V žíhaná	830	895	10	124
Ti-6Al-4V tepelně zpracovaná	*	*		
Ta žíhaný	140	205		
Ta tvářený zastudena	345	480		
MP35N žíhaná	240-655	795-1000		228

Pozn.:* vlastnosti závisejí na typu tepelného zpracování

Tab.7.6 Vliv kování na mechanické vlastnosti slitiny Vitallium

Zpracování slitiny	Pevnost v tahu (MPa)	Mez kluzu $R_{p0,2}$ (MPa)	Tažnost (%)	Mez únavy (MPa) /po 10^6 cyklů, $R=-1$ /
Kovaná				
Proximální část dříku	1406,6	889,5	28,3	792,9
Distální část dříku	1506,6	1029,4	27,5	827,4-965,3
Litá (typicky)	790	520	15	310

Titan a jeho slitiny

Ti a jeho slitiny jejichž rozdělení a pvlastnosti jsme si probrali v kap. 4, vykazují výbornou biokompatibilitu s malou nebo žádnou reakcí s okolní tkání. Korozní odolnost je zajištěna vznikajícím povlakem oxidu TiO_2 na povrchu, který se za teploty okolní tkáně i v prostředí tělních tekutin může při poškození jednoduše obnovit.

Složení a mechanické vlastnosti vybraných Ti slitin používaných pro biokompatibilní aplikace jsou uvedeny v TAB.7.7 a 7.8. Frikční a abrazivní vlastnosti titanu jsou odlišné od většiny ostatních kovů, což je důsledkem přilnavého oxidického povlaku, který zůstává nepoškozený při nižších zatíženích a při nízkých kluzných rychlostech (kloubní podmínky). Avšak je-li film porušený a neobnoví-li se ihned, opotřebení otěrem způsobí vznik kontaktu kov-kov a spoj za studena. Tento proces vede k vysokým rychlostem otěru a opotřebení. Z tohoto důvodu nejsou spoje titan-titan (nebo jiný kov) používány. Ti a jeho slitiny, jako např. čistý Ti grade 4, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-17Nb, Ti-15Mo, NiTi, jsou aplikovány např. na náhrady stehenních

kostí s kloubní hlavici z CoCr nebo keramiky a pouzdem z UHMWPE, šrouby, mikrodlahy, cévní stenty (slitiny s jevem tvarové paměti, viz aplikace v kap.6.7). Vybrané aplikace si prohlédněte na Obr. 7.5.

Vzhledem ke snaze snížit Youngův modul u slitin používaných na ortopedické náhrady, tak aby se blížily lidské kosti (Obr. 7.4), byly vytipovány pro aplikace v lékařství rovněž následující β -slitiny Ti, které mají nižší modul pružnosti (TAB.7.7):

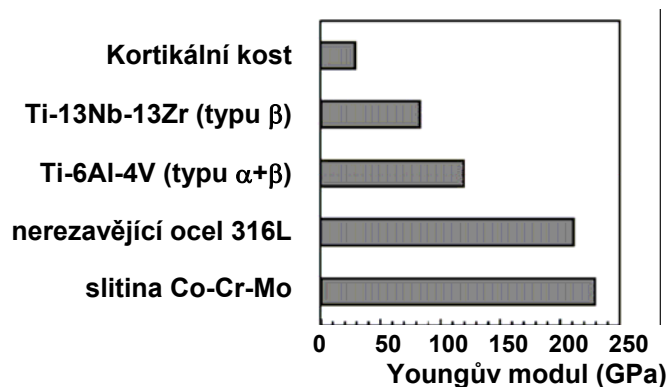
Ti-15Mo	Ti-45Nb	Ti-30Ta
Ti-12Mo-5Zr-5Sn	Ti-13Nb-13Zr	Ti-35Zr-10Nb
Ti-15Mo-5Zr-3Al	Ti-16Nb-10Hf	Ti-8Fe-8Ta
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	Ti-8Fe-8Ta-4Zr
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si	Ti-35Nb-7Zr-5Ta	

TAB.7.7 Mechanické vlastnosti titanu a vybraných slitin používaných v biolékařství

Slitina	Mikrostruktura	Modul pružnosti E (GPa)	Mez kluzu $R_{p0,2}$ (MPa)	Mez pevnosti (MPa)
cp-Ti	α	105	692	785
Ti-6Al-4V	α/β	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb (protasul-100)	α/β	105	921	1024
Ti-5Al-2,5Fe	α/β	110	914	1033
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	Metastabilní β	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-15Mo-5Zr-3Al	Metastabilní β	82	771	812
	Stárnutá $\beta + \alpha$	100	1215	1310
Ti0/20Zr-0/20Sn-4/8Nb-2/4Ta (Pd,N,O)	α/β	N/A	726-990	750-1200
Ti-Zr	Litá α'/β	N/A	N/A	900
Ti-13Nb -13Zr	α'/β	79	900	1030
Ti-15Mo-3Nb-0,3O (21SRx)	Metastabilní $\beta +$ silicidy	82	1020	1020
Ti-35Nb-5Ta-7Zr (TNZT)	Metastabilní β	55	530	590
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0,4O (TNZTO)	Metastabilní β	66	976	1010
kost	Viskoelastický kompozit	10-40	-	90-140

Tab.7.8 Složení, příprava a mechanické vlastnosti slitin Ti pro dentální aplikace

Slitina	Metoda přípravy	Mez pevnosti (MPa)	Mez kluzu (MPa)	Tažnost (%)	Tvrдость dle Vickerse (HV)
Ti-20Cr-0,2Si	Lití	874	669	6	318
Ti-25Pd-5Cr	Lití	880	659	5	261
Ti-13Cu-4,5Ni	Lití	703	-	2,1	-
Ti-6Al-4V	Lití	976	847	5,1	-
Ti-6Al-4V	Superplastické tváření	954	729	10	346
Ti-6Al-7Nb	Lití	933	817	7,1	-
Ti-Ni	Lití	470	-	8	190



Obr.7.4 Srovnání modulů pružnosti různých biokompatibilních slitin a kortikální kosti.

Ostatní kovy a slitiny

Jako biokompatibilní materiály se používají i další kovy a jejich slitiny, v následujícím výčtu jsou některé z nich uvedeny spolu se jejich typickými vlastnostmi, výhodami nebo omezeními pro aplikace:

- ❖ čistý tantal - odolný vůči korozi, nižší tuhost, vysoká tažnost a houževnatost, navzdory své ceně (10x vyšší než u Ti) se k implantacím používá;
- ❖ čistý niob - nižší hustota než Ta, avšak stejné vlastnosti;
- ❖ hořčíkové slitiny - nízký modul pružnosti, biodegradovatelné (aktuální předmět výzkumu);
- ❖ čisté zirkonium - vlastnostmi odpovídá Ti, ale je dvojnásobně dražší;
- ❖ drahé kovy - platina, zlato - nízká pevnost (dentální aplikace v legovaném stavu nebo ve slitinách);
- ❖ dentální amalgamy - Hg + práškové kovy Ag, Sn, Cu, Zn (dentální aplikace);
- ❖ Ni-Cr (korunky a můstky, dentální aplikace).

Obr.7.5 Příklady lékařských aplikací biokompatibilních materiálů: a) Stent od firmy EllaCS s.r.o. [9]
b) šrouby [10] a c) kyčelní náhrada [10]

7.3.2 Bioinertní keramika

Do této kategorie jsou zahrnuty anorganické nekovové sloučeniny s různou kombinací iontové a kovalentní vazby. Většina materiálů této skupiny má vysoký Youngův modul pružnosti, nízkou pružnost a jsou tvrdé a křehké.

Použití : a) nosná konstrukce (ortopedické a dentální implantáty)
 b) povlakový materiál kovů (např. kyčelní kloubní hlavice),

Materiály: oxidy Al, Zr, spinel/korund,
 silanová keramika
 zubní porcelán ($K_2O-Al_2O_3-SiO_2$),
 kalcium hydroxyapatit (HA) (patří rovněž mezi bioaktivní materiál)

7.3.3 Polymerní materiály

Biokompatibilní materiály na bázi polymerů jsou tvořeny malými opakujícími se jednotkami (izomery) spojenými do řetězců. Tato struktura je podobná DNA. Výrobními postupy lze měnit jejich mechanické vlastnosti, jako například zvýšit pevnost a tvrdost na úkor ohebnosti a pružnosti.

Materiály:

- polyetylén (PE) - v závislosti na přípravě může být elastický a ohebný nebo tvrdý a hladký
Aplikace: hadičky pro katetry, kloubní povrchy pro totální kyčelní nebo kolenní náhrady (hladké povrchy vykazují extrémně nízké tření s dalšími materiály a zvyšují exponenciálně životnost umělých kloubů).
- silikon
- teflon, tetrafluoretylen zpevněný uhlíkovými vlákny
- polymetyl metakrylát (PMMA), metakrylátové pryskyřice
- polyester, polyuretan, polyvinyl chlorid, polystyren, polypropylen, polyakrylonitril
- Gora-Tex (PTFE- expandovaný polytetrafluoretylen)

Aplikace: cévní implantáty, balónky pro angioplastiku, chlopně, čočky, membrány pro dialýzu a další.

Hydrogely

Polymerní struktury s hydrofilním zesítěním, které bobtnají ve vodě až do vytvoření rovnováhy mezi silou smrštění sítě a silou bobtnání. Existují homopolymery, kopolymery nebo multipolymery, které jsou iontově neutrální, aniontové, kationtové nebo amfolitické.

Aplikace hydrogelů zahrnuje širokou oblast dle jejich fyzikálních vlastností: kontaktní čočky, krytí ran, umělé chrupavky a kůže.

Biologicky odbouratelné polymery

Přirozené a uměle připravené polymery, které jsou biologicky odbouratelné, splňují požadavky dočasné stability. Poté se rozpadají (hydrolytická nestabilita, hydratace, štěpení hlavního molekulárního řetězce, ztráta molekulární hmotnosti, rozpouštění)

Materiály: kolagen, chitosan, polyhydroxylalkanát (PHA), polyglykolová kyselina (PGA) polymléčná kyselina (PLA), kopolymery PGA a PLA a polydioxanon (PDS).

Použití zejména jako vstřebatelné švy.

7.3.4 Kompozity

Dvoufázové materiály složené z matrice a zpevňujících vláken. Pro lékařské aplikace se používají polymerní matrice nejčastěji s uhlíkovými vlákny. Blíže o podstatě kompozitních materiálů pojednává kapitola 8.

7.3.5 Cementy

Cementy představují tmely a pojidla, mezi něž patří např.:

- polymetyl metakrylát (PMMA) – výborná mechanická přilnavost jak ke kostem, tak ke kovům; nejběžněji používaný cement
- kyanoakrylát – horší přilnavost
- dentální cementy – obsahují fosfáty Zn, Si, zpevněný ZnO/eugenol/EBA
- epoxydová lepidla

Tab.7.9 Označení ASTM pro vybrané biokompatibilní materiály

ASTM č.	Biokompatibilní materiál
F55, F138	Nízkouhlíková nerez ocel (typ 316L)
F75, F90	Co-Cr slitiny
F67	Komerčně čistý titan
F136	Ti-6Al-4V
F451	Akrylový kostní cement
F560	Nelegovaný tantal
F1713	Ti-13Nb-13Zr
F1813	Ti-12Mo-6Zr-2Fe
F2063	Ti-55,8Ni
F2066	Ti-15Mo
F4982	Ti-45Nb
F603	Vysoce čistý kompaktní aluminium oxid
F648	Polyetylen s ultravysokou molekulární hmotností (UHMWPE)
F881	Silikonový gel a pevný silikon



Shrnutí pojmů

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy: biokompatibilita, bioaktivita, slitiny na bázi titanu pro ortopedické aplikace, slitiny pro ortodontické aplikace, korozní prostředí tělních tekutin, bezniklová ocel, rizika reakcí implantátů s tělními tekutinami a tkáněmi, odstínění napětí implantátem.



Otázky

1. Jaké jsou základní charakteristiky biokompatibilních materiálů?
2. Které kovové slitiny patří mezi biokompatibilní materiály?
3. Jaké jsou základní požadavky na vlastnosti biokompatibilních materiálů?
4. Které kovové slitiny byste volili pro ortopedické aplikace?
5. Jaká jsou rizika pro aplikace kovových materiálů pro implantáty?
6. Kolikrát nižší modul pružnosti má kortikální kost ve srovnání s ocelí?
7. Jaké materiály jsou vhodné pro náhrady kostí a kloubů z hlediska modulů pružnosti?
8. Jakým typům koroze musí ocelový implantát odolávat in vivo?
9. Které Ti slitiny jsou vhodné pro biokompatibilní aplikace?
10. Kterými základními prvky je tvořena slitina Vitallium?
11. Proč jsou zaváděny bezniklové oceli pro ortopedické náhrady?
12. Jaké jsou další výhodné vlastnosti těchto bezniklových ocelí?
13. Který typ Ti slitiny byste použili pro stenty?
14. Jaké technologické postupy se používají pro přípravu biokompatibilních materiálů? Můžete jmenovat alespoň některé z nich pro Ti slitiny, oceli a Co-Cr slitiny?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu:

- [1] *Metal Handbook*. DESK Edition, ASM International, 1998, s.702-709. ISBN0-87170-654-7
- [2] ASM Handbook, Volume 9, *Metallography and Microstructure*, 9th edition 2000, ASM International, 775 s. ISBN 0-87170-007-7
- [3] Smallman, R. E., Bishop, R. J.: *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering. Science, process, applications*. 6th Edition. Reed Educational and Professional Publishing Ltd., 1995, 1999, 438 s. ISBN 0 7506 4564 4
- [4] Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani R.: *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review*. Progress in Materials Science 54. 2009. 397-425.
- [5] <http://www.smaterial.com//SMA/research/analysis/analysis>. Citace ze dne: 28.10.2009
- [6] <http://www.stanford.edu/~richlin1/sma/sma.html> . Citace ze dne: 28.1.2010
- [7] <http://www.amtbe.eu/products/nitinolwire.html>. Citace ze dne: 28.10.2009
- [8] <http://www.memry.com/markets-applications> . Citace ze dne: 28.10.2009
- [9] <http://www.ellacs.eu/products.php?category=3>. Citace ze dne: 28.10.2009
- [10] <http://www.ortho.in/>. Citace ze dne: 28.1.2010
- [11] <http://www.synthes.com/sites/intl/Products/featured-products-solutions/Pages/Featured-products-solutions.aspx>
Citace ze dne: 28.1.2010
- [12] Odborné publikace v časopisech Intermetallics, Acta Materialia, Advanced Materials and Processes, Progress in Material Science, Science and Technology of Advanced Materials, Biomaterials, Materials Science Forum, Material Science and Engineering.
- [13] <http://herkules.oulu.fi/isbn9514252217/html/c277.html>. Citace ze dne: 10.1.2010
- [14] <http://www.matweb.com/index.aspx>. Citace ze dne: 10.8.2010

8. KOMPOZITNÍ MATERIÁLY



Čas ke studiu: 4 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

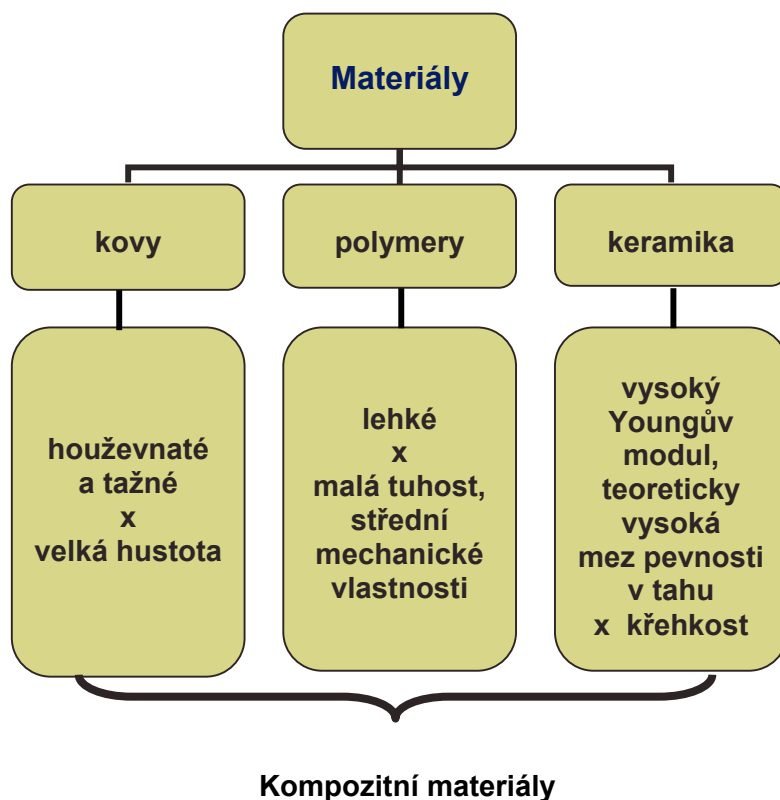
- definovat princip kompozitního působení
- popsat rozdílné matrice a typy zpevňujících složek
- vyjmenovat fyzikálně metalurgické parametry kompozitních materiálů



Výklad

8.1 Základní charakteristika kompozitních materiálů

Z předcházejících kapitol už víme, že materiály můžeme klasifikovat do několika skupin, přičemž základní rozdělení představuje klasifikace na kovy, polymery a keramiku. Materiály v těchto skupinách mají charakteristické vlastnosti, jak je uvedeno na obecném schématu na Obr.8.1. Kovy obecně pokládáme za houževnaté a tažné, avšak musíme počítat s vyšší hustotou oproti polymerním materiálům, které jsou sice lehké, avšak vykazují naopak nízkou tuhost a nižší mechanické vlastnosti, v některých případech mohou zkřehnout. Keramické materiály mají vysoký Youngův modul a teoreticky velmi vysokou mez pevnosti v tahu, avšak jejich intrinsickou vlastností je křehkost, takže reálně nedosahují vysokých pevnostních charakteristik.



Obr.8.1 Schéma základních skupin materiálů a jejich vlastnosti

Základním principem kompozitních materiálů je tedy makroskopická kombinace dvou a více různých typů materiálů, které se normálně vzájemně nemísí a můžeme u nich pozorovat rozhraní mezi konstitučními složkami. Řídíme-li jejich morfologii a rozdělení struktur, můžeme připravit kompozitní materiály, jejichž vlastnosti se zcela liší od vlastností základních složek.

Kompozitní materiály jsou používány nejen pro své výhodné konstrukční vlastnosti, ale rovněž pro aplikace elektrické, tepelné, tribologické nebo environmentální. Optimalizací složení a struktury můžeme zajistit specifické vlastnosti pro danou aplikaci. Vzhledem k tomu, že mezi kompozitní materiály se dnes řadí velká skupina kombinovaných materiálů s různými vlastnostmi pro velké množství různorodých aplikací, není snadné stanovit jednotnou a jednoduchou definici, kterou by bylo možné použít obecně. Nicméně nejrozšířenější je prakticky definice, že kompozitní materiály jsou tvořeny kontinuální maticí, spojující pevnější a tužší zpevňující složky, pro které je zároveň nosičem.

Výsledkem kombinace dvou a více materiálů je kompozitní materiál, jehož vlastnosti jsou vyšší než samotné konstituční složky (matrice). Lepší konstrukční (mechanické) vlastnosti jsou výsledkem rozložení zatížení mezi maticí a zpevňující složku.

Mezi první novodobé kompozitní materiály, používané už od 19. století, lze zařadit např. železobeton, který vznikl kombinací betonu a ocelových výztuží. Do této skupiny materiálu můžeme řadit i tzv. vepřovice, tedy nepálené cihly vyrobené z hlíny a slámy, které se používají na stavbu domů dodnes.

Dalším kompozitním materiálem je dřevo, což jsou celulózová vlákna (dlouhé molekulární řetězce, částečně krystalizované) a matrice na bázi dřevoviny a hemicelulózy (amorfní složka). V různých klimatických a půdních podmínkách, které mají podstatný vliv na rychlost růstu a vlastnosti dřeva, rostou odlišné druhy stromů, z čehož vyplývají tedy značné rozdíly v dosahovaných mechanických vlastnostech dřeva.

8.2 Rozdělení kompozitů podle různých hledisek

8.2.1 Konstituční hledisko

Kompozitní materiály můžeme rozdělit podle řady parametrů. Základní specifikací je složení matrice a typ zpevňující složky.

a) podle složení matrice

1. kompozity s kovovou maticí (*angl.* Metal matrix composites - MMCs), včetně kovových pěn se stabilizující složkou, matrice může být čistý kov nebo slitiny
2. kompozity s keramickou maticí (*angl.* Ceramic matrix composites - CMCs), maticí mohou být oxidy, nitridy, karbidy ap.
3. kompozity s organickou (polymerovou) maticí (*angl.* Polymer matrix composites – PMCs), (matrice mohou tvořit polyester, epoxidy, fenoly, polyimidy, melaminy)
4. kompozity se skelnou maticí (*angl.* Glass matrix composites – GMCs)
5. uhlík-uhlík kompozit (*angl.* carbon-carbon composites)

Vybrané vlastnosti materiálů pro matrice jsou uvedeny v TAB.8.1.

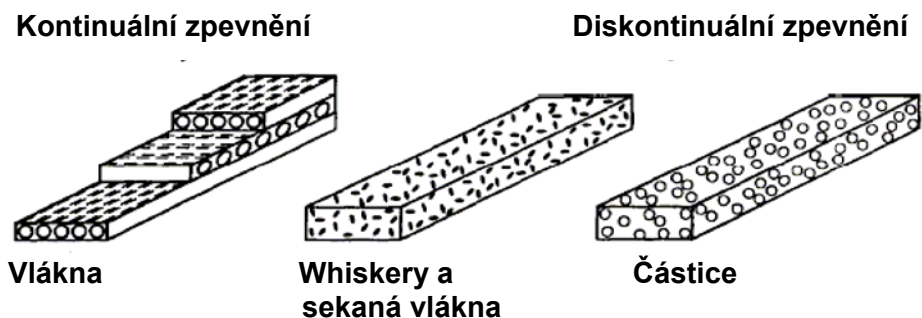
TAB.8.1 Vlastnosti materiálů pro matrice na bázi polymerů a slitin.

Vlastnost	Hustota ρ (kg.m ⁻³)	Modul elasticity E (GPa)	Koeficient tepelné roztlačnosti α (10 ⁻⁶ m.m ⁻¹ K ⁻¹)	Mez pevnosti v tahu σ (MPa)	Celková deformace ε (%)
Slitina					
epoxy	1,20	2,8-3,4	0,56	6,2-103	4,5
polyimid	1,43	2,8	0,51	90	7-9
polyester	1,10-1,40	3,4-5,6	0,4-0,7	21-69	0,5-5,0
polysulfon	1,24	2,8	0,56	69	50-100
polyetereterketon	1,20	3,6	0,5	69	2,0
Al slitina 2024	2,77	72	24	414	10
Ti-6Al-4V	4,43	110	9,6	924	8

b) podle charakteru zpevňující složky

1. kompozity zpevněné kontinuálními jednosměrnými vlákny
2. kompozity zpevněné diskontinuálními (sekanými) vlákny nebo whiskery
3. kompozity zpevněné částicemi
4. kompozity zpevněné usměrněným tuhnutím eutektických soustav (kompozity in situ)

První tři typy zpevňujících složek jsou znázorněny na Obr.8.2. V závislosti na typu a rozdělení zpevňující složky se zvyšuje i mez kluzu, jak je uvedeno v TAB.8.2. pro hliníkovou matici a keramické výztuže. Výztuže mohou být kontinuální vlákna nebo diskontinuální. Mez kluzu roste vlivem dislokací, které vznikají díky rozdílných tepelných roztažnostím hliníkové matrice a keramických výztuží.



Obr.8.2 Princip kompozitních materiálů: vláknové, sekaná vlákna a whiskery, částicové.

TAB.8.2 Vypočtené hodnoty nárůstu meze kluzu kompozitního materiálu ve srovnání s hodnotami materiálu hliníkové matrice. Předpokládaná velikost částic je 10 μm . Objemový podíl keramických částic je 20%.

Druh keramiky	$\Delta\sigma$ (MPa)
Al_2O_3	34,37
SiC	38,69
TiB_2	38,69
AlN	39,29
CrN	41,13
Si_3N_4	40,38
křemenné sklo	42,57
grafit	42,57

Materiály pro výztužení**Kontinuální:**

Vláknové kompozity mívají výztuže v jednom směru výrazně rozměrnější než v ostatních, můžeme říci, že je jejich délka mnohdy srovnatelná s konečnou velikostí produktu (součástí). Kontinuální vlákna mohou být uspořádána různě, například všechna vlákna v jednom směru bez výraznějšího vrstvení, řady vláken nad sebou jsou vrstveny kolmo na sebe (Obr.8.2) nebo mohou být vlákna vzájemně propletena jako rákosové rohože. Samozřejmě, od vnitřní mikrostruktury se bude odvíjet i charakter zpevnění. Vláknové kompozity poskytují vysoké mechanické vlastnosti ve směru osy vláken. Pevnost vláken závisí na jejich průměru, obecně je možné říci, že s klesajícím průměrem pevnost roste, protože v důsledku speciálních metod výroby je snížen výskyt a velikost defektů v mikrostruktuře, rovněž je docíleno určité oorientace těchto defektů ve směru osy vlákna. U nekovových vláken musíme k tomu ještě uvažovat směrový charakter kovalentní vazby, což v případě správné krystalografické orientace vláken umožňuje dosahovat vysokých pevností. V TAB.8.3 srovnajte vlastností vybraných materiálů pro zpevňující vlákna. Podle charakteru vláken je můžeme rozdělit na:

- ❖ skleněná (obyčejné sklo, čistý SiO_2)
- ❖ polymerní (Kevlar 29 a Kevlar 49)
- ❖ uhlíková (grafit)
- ❖ keramická (B , Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, SiC , Si_3N_4 , BeO)
- ❖ kovová (Nb_3Sn , Be , W)
- ❖ minerální vlákna nebo lamely (slída, dříve rovněž azbest) - žáruvzdorné materiály

Diskontinuální:

Zpevňující složka může být ve formě částic, sekaných vláken nebo whiskerů (TAB.8.3). U částicové výztuže nepřesahuje jeden rozměr ostatní rozměry a obvykle jsou to tvrdé a termodynamicky stabilní sloučeniny (karbidy, nitridy, oxidy, boridy). Whiskery jsou uměle připravené dlouhé monokrystalické útvary např. oxidů nebo karbidů, jejichž průměr se může pohybovat od několika nm do několika μm a délka od několika μm do několika mm. Pevnost v tahu u whiskerů je velmi vysoká, v podstatě na teoretickém maximu daného materiálu (viz např. údaj u SiC v TAB.8.3). Lomová houževnatost monokrystalického whiskeru je zpravidla podstatně vyšší než u polykrystalického vlákna ze stejného materiálu. Nepříjemným průvodním jevem při zpracování takových materiálů je vysoké zdravotní riziko, neboť whiskery jsou velmi tenké a lehké a mohou se snadno vdechovat. Obdobně jako u azbestu se z plic neodbourávají, a platí tedy za rakovinotvorné. Při zpracování je nutné dodržovat nákladná ochranná opatření.

Rozdělení diskontinuálních výztuží:

- ❖ SiC , TiB_2 nebo Al_2O_3 ve formě whiskerů
- ❖ částice SiC , Al_2O_3 , TiB_2
- ❖ krátká nebo štípaná vlákna Al_2O_3 , SiC , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ nebo uhlíková

TAB.8.3 Vlastnosti kovových a keramických vláken

Vlastnost	B vlákno	SiC vlákno	Al_2O_3 vlákno	SiC whisker	Al_2O_3 whisker	BeO whisker
Modul pružnosti E (GPa)	300-420	480	500	840	2250	720
Mez pevnosti v tahu (MPa)	3000-3700	2300	2000	21000	15000	6900
Prodloužení do lomu (%)	0,7-0,9	0,5	0,4	2-2,5		0,8
Hustota (kg/m^3)	2650	3200	4000	3200	4000	3000
Max.teplota použití ($^{\circ}\text{C}$)	500-700	900	800	1600	1000	1500

8.2.2 Praktické využití

Další rozdělení kompozitních materiálů můžeme provést z hlediska praktického využití na:

- a) nízkoteplotní kompozity (konstrukční a jiné aplikace v automobilovém nebo leteckém průmyslu, stavebnictví, aj.) s kovovou, keramickou nebo polymerní maticí;
- b) vysokoteplotní kompozity s maticí na bázi Ni , Co , Ti aj. (aplikace v automobilovém nebo leteckém průmyslu, energetice);
- c) speciální kompozity (aplikace jako materiály pro ložiska, sportovní potřeby, aj.).

8.3 Základní fyzikálně metalurgické parametry přípravy složených materiálů

Každá složka v kompozitu musí především uplatnit své výhodné přednosti, nedostatky jsou překryty druhým partnerem. Toto výhodné partnerství závisí na následujících **parametrech**, které musí být zohledněny již při přípravě a které ovlivňují soudržnost výztuže a matrice:

1. dobrá smáčivost zpevňujících vláken materiálem matrice
2. minimální rozvoj chemických reakcí na fázovém rozhraní vlákno/matrice
3. vlastnosti povrchu zpevňujících vláken
4. rozdíly ve velikosti koeficientů tepelné roztažnosti vlákna a matrice (TAB.8.4)

TAB.8.4 Mez pružnosti a koeficient lineární roztažnosti pro vybrané matrice a výztuže

	Modul pružnosti (GPa)	Koeficient lineární roztahnosti ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
α -Ti	105	8,8
Ti-6Al-4V	115	8,8
TiB	550	8,6
TiC	460	7,4
TiN	250	9,3
SiC	420	4,3
Si ₃ N ₄	320	3,2
TiB ₂	529	6,4
B ₄ C	449	4,5
Al ₂ O ₃	350	8,1

Matrice musí zajišťovat dvě důležité role:

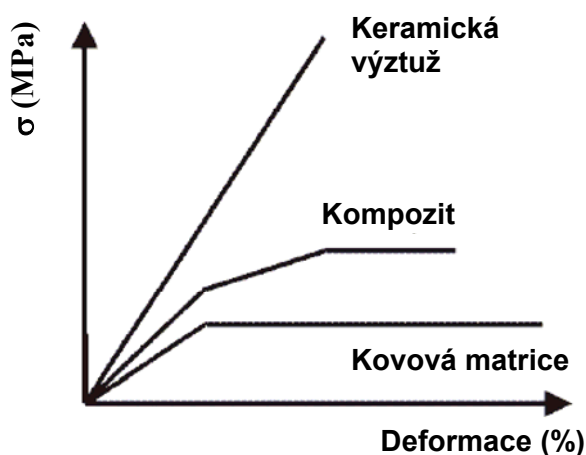
- zajišťuje přenos mechanických napětí působících na kompozitní materiál; pro optimální přenos musí dobře přilnout k vláknům a posun vláken musí být minimální; na druhé straně nesmí být matrice příliš tuhá, aby neomezovala práci vláken, její tažnost je důležitým parametrem;
- snadná příprava kompozitu, tedy přimíchání (zavedení) částic, sekaných vláken nebo kontinuálních vláken

Sledované mechanické vlastnosti

Matrice má vyšší tažnost než vlákna, ale její pevnost (Obr.8.3) a tuhost jsou nižší, slouží tedy jako přenosové prostředí pro zatížení, kterým jsou vystavena hlavně vlákna, jejichž pevnost a tuhost je vyšší.

Kompozitní materiály musejí zajišťovat podle typu použití následující charakteristiky:

- vysoká pevnostní úroveň
- vysoký modul pružnosti
- vysoká mez únavy
- vysoká úroveň rázové pevnosti
- vysokoteplotní pevnost



Obr.8.3 Schématické srovnání deformačního chování kompozitního materiálu, kovové matrice a zpevňující složky.

Oproti čistě kovovým jednosložkovým materiálům musí vykazovat:

- vyšší specifickou pevnost a specifickou tuhost
- lepší odolnost proti únavě a otěru
- lepší vysokoteplotní vlastnosti
- vyšší pevnost v tahu
- nižší rychlost creepu
- nižší koeficienty tepelné roztažnosti

Je-li kompozit C tvořen matricí M a zpevňující složkou (výztuží) R , pak jeho celková hmotnost m_C :

$$m_C = m_M + m_R \quad (8.1)$$

Celkový objem kompozitu V_C se zřetelem na objem pórů V_V a staženin je dán:

$$V_C = V_M + V_R + V_V \quad (8.2)$$

Pak tedy hustota kompozitního materiálu:

$$\rho_C = \frac{m_C}{V_C} = \frac{m_M + m_R}{V_M + V_R + V_V} \quad (8.3)$$

Zavedeme-li úpravu pomocí bezrozměrného hmotnostního zlomku w :

$$\begin{aligned} w_M &= \frac{m_M}{m_M + m_R} & w_R &= \frac{m_R}{m_M + m_R} \\ \rho_M &= \frac{m_M}{V_M} & \rho_R &= \frac{m_R}{V_R} \end{aligned} \quad \text{zároveň platí, že } w_M + w_R = 1 \quad (8.4)$$

pak můžeme hustotu vyjádřit:

$$\rho_C = \left[\frac{w_M}{\rho_M} + \frac{w_R}{\rho_R} + \frac{V_V}{m_M + m_R} \right]^{-1} = \left[\frac{w_M}{\rho_M} + \frac{w_R}{\rho_R} + \frac{V_V}{\rho_C V_C} \right]^{-1} \quad (8.5)$$

Zavedeme-li úpravu pomocí bezrozměrného objemového podílu pórovitosti f_V :

$$f_V = \frac{V_V}{V_C} \quad (8.6)$$

můžeme hustotu vyjádřit:

$$\rho_C = \left[\frac{w_M}{\rho_M} + \frac{w_R}{\rho_R} + \frac{f_V}{\rho_C} \right]^{-1} \quad (8.7)$$

a objemový podíl pórovitosti vypočteme:

$$f_V = \left[1 - \rho_C \left(\frac{w_M}{\rho_M} + \frac{w_R}{\rho_R} \right) \right] \quad (8.8)$$

Zavedeme-li bezrozměrný objemový podíl pro matrici a zpevňující fázi:

$$f_M = \frac{V_M}{V_M + V_R + V_V} \quad f_R = \frac{V_R}{V_M + V_R + V_V} \quad \text{kde } f_M + f_R = 1 \quad (8.9)$$

dostaneme hustotu vyjádřenou:

$$\rho_C = \frac{m_C}{V_C} = \frac{\rho_M \cdot V_M + \rho_R \cdot V_R}{V_M + V_R + V_V} \quad (8.10)$$

Po zjednodušení:

$$\rho_C = f_M \cdot \rho_M + f_R \cdot \rho_R \quad (8.11)$$

V případě vláknového kompozitu s objemovým podílem f_f vláken, rovnoběžných k ose napětí, je deformace ve vláknech f a v matrici M shodná (izodeformace $\varepsilon_C = \varepsilon_f = \varepsilon_M$), potom celkové napětí je možné vypočítat:

$$\sigma_C = f_f \cdot \sigma_f + (1 - f_f) \cdot \sigma_M \quad (8.12)$$

podle Hookova zákona $\sigma = E \cdot \varepsilon$, je možno psát:

$$\sigma_C = f_f \cdot E_f \cdot \varepsilon + (1 - f_f) \cdot E_M \cdot \varepsilon \quad (8.13)$$

a pro modul pružnosti kompozitu platí:

$$E_C = f_f \cdot E_f + (1 - f_f) \cdot E_M \quad (8.14)$$

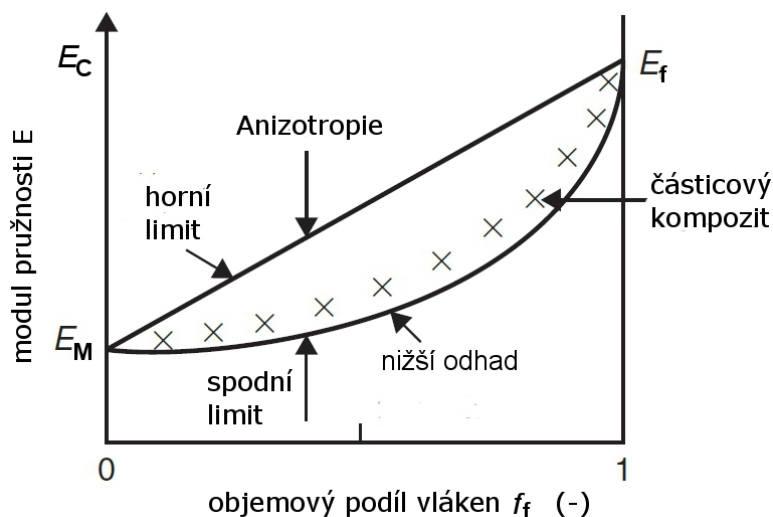
Pro kompozit s vlákny kolmými na osu napětí je napětí ve vláknech a v matrici stejné, potom je deformace:

$$\varepsilon = f_f \cdot \varepsilon_f + (1 - f_f) \cdot \varepsilon_M = f_f \cdot \frac{\sigma}{E_f} + (1 - f_f) \cdot \frac{\sigma}{E_M} \quad (8.15)$$

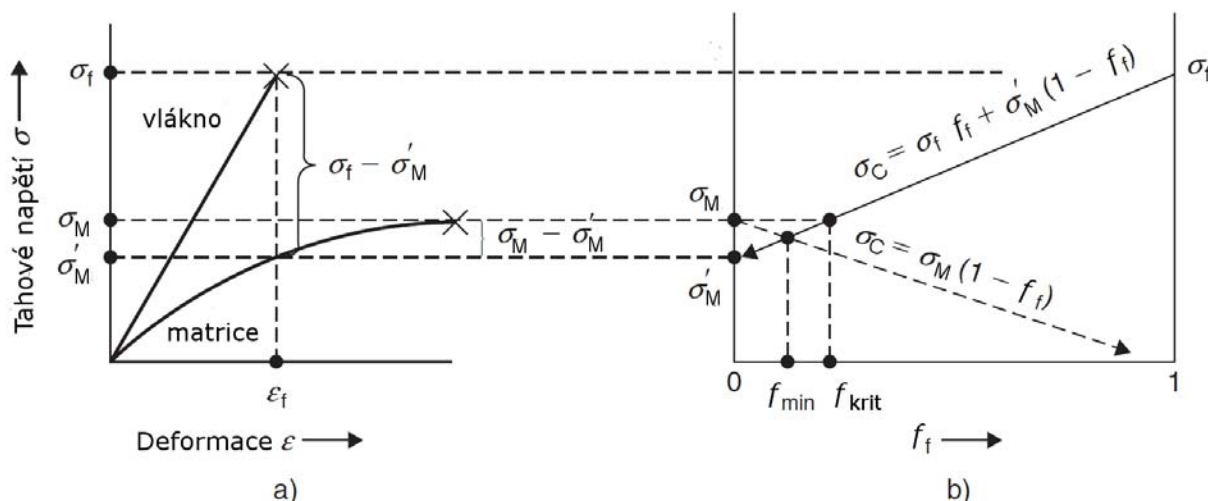
a modul pružnosti:

$$E_C = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{1}{\frac{f_f}{E_f} + \frac{(1 - f_f)}{E_M}} = \frac{E_f \cdot E_M}{f_f \cdot E_M + (1 - f_f) \cdot E_f} \quad (8.16)$$

Poslední dvě rovnice jsou uvedeny na Obr.8.4 jako horní a dolní mez modulu pružnosti kompozitu. Anizotropie vlastností se využívá např. ve sportovních potřebách (golfové hole, tyče pro skok do dálky). V některých případech je ovšem nepříznivá, a proto se vlákna zavádějí systémem „křížem-krážem“, aby se zamezilo případným problémům.



Obr.8.4 Schématické znázornění závislosti Youngova modulu na objemovém podílu vláken v kompozitním materiálu. Křížkem jsou pro srovnání zaznačeny hodnoty pro částicový kompozit (Upraveno podle [5]).



Obr.8.5 Kompozitní materiál s kontinuálními vlákny: křivky závislosti a) napětí - deformace pro matrici a vlákno a b) pevnost kompozitu na objemovém podílu vláken (Upraveno podle [5]).

Kompozitní materiály ztrácejí svou účinnost při kritické deformaci, která odpovídá deformaci při lomu vláken ε_f . Z tohoto hlediska se pevnost kompozitu σ_C pohybuje v rozmezí mezi σ'_M a σ_f , přičemž spodní hranici pevnosti je mez pevnosti matrice σ'_M . Z rovnice (8.12) vyplývá závislost meze pevnosti kompozitu σ_C na objemovém podílu vláken f_f , s jeho poklesem klesá i pevnost, jak je zřejmé z Obr.8.5. Má-li spojení matrice-vlákna vykazovat výhodné vlastnosti, musí objemový podíl vláken f_f překročit kritickou hodnotu f_{krit} . Pro kritický stav materiálu platí:

$$\sigma_M = \sigma_C \quad \text{a} \quad f_{krit} = f_f \quad (8.17)$$

takže

$$f_{krit} = \frac{(\sigma_M - \sigma'_M)}{(\sigma_f - \sigma'_M)} \quad (8.18)$$

Prakticky to znamená, že je žádoucí nízký podíl f_{krit} a vysoká pevnost σ_f . Pokud je matrice silně zpevněná, zvyšuje se čitatel $(\sigma_M - \sigma'_M)$ v rov. (8.18) a potom pro požadovaný kompozitní účinek je nutný velký objemový podíl vláken f_f .

8.4 Materiály s kovovou matricí

8.4.1 Typy kompozitů s kovovou matricí

Kompozitní materiály s kovovou matricí (*angl.* Metal Matrix Composites - MMC) můžeme dále rozčlenit podle toho, jaká slitina (případně čistý kov) matrici tvoří:

- 1) s matricí z Al nebo Al slitiny zpevněnou vlákny nebo částicemi : SiC, Al₂O₃, grafitová vlákna, Si₃N₄, TiB₂; vliv objemu zpevňující fáze SiC na vybrané mechanické vlastnosti pro Al matrici uvádí Obr.8.6
- 2) s matricí z Ti slitiny zpevněnou vlákny SiC, případně W vlákny povlakovanými C a TiB₂
- 3) s matricí z Mg zpevněnou vlákny grafitu, Al₂O₃, částicemi SiC, B₄C
- 4) s matricí z Cu zpevněnou vlákny grafitu
- 5) s matricí ze superslitiny na bázi Ni zpevněnou vlákny W-Re-HfC nebo keramickými (vzhledem k reaktivitě vláken vysokotavitelných kovů se slitinou je nutno vlákna chránit povlakováním)
- 6) s matricí na bázi intermetalických sloučenin (aluminidy Ni, Ti a Fe)

8.4.2 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti kompozitů závisejí mimo jiné na:

1. vlastnostech fází, tedy jejich mechanických charakteristikách (mez kluzu, pevnost, modul pružnosti, aj.) a anizotropii vlastností těchto fází;
2. objemovém zastoupení fází, jejich velikost, geometrický tvar, typ a uspořádání;
3. interakce mezi fázemi a vlastnosti jejich styku;
4. interakce s okolním prostředím;
5. tepelně mechanická historie materiálu (technologie výroby, tepelné zpracování, vnější namáhání, aj.) .

Vlivy výše uvedených parametrů na vlastnosti vybraných kompozitů můžeme srovnat v TAB.8.5 a 8.6. Bylo pozorováno, že obecným trendem je zvyšování meze pevnosti a tažnosti se snižující se velikostí částic u částicemi vyztužených kompozitů. Tento účinek můžeme přisoudit k nárůstu pevnosti částic při snižující se jejich velikosti. Skutečně bylo zjištěno, že při určité velikosti částic roste pravděpodobnost napěťově závislého omezeného kluzu. Pokud se v kompozitu vyskytují relativně velké částice, pak mohou být poškozeny již z procesu výroby a neplní svou funkci. Potom se může stát, že kompozity vyztužené velkými částicemi vykazují pevnost nižší než základní matrice. V TAB.8.5 naleznete srovnání experimentálně zjištěného příspěvku 20% podílu částic SiC v hliníkové slitině ke zvýšení meze kluzu v závislosti na jejich velikosti s vypočtenými hodnotami. Ze srovnání je jasně patrný vliv rostoucí velikosti částic na pokles příspěvku v souvislosti s rostoucí vzdáleností mezi částicemi. Experimentální hodnoty byly nižší než vypočtené, můžeme uvažovat, že svou roli zde sehrál nepravidelný tvar a nepravidelnosti v rozdělení skutečných částic, případné možné poškození (porušení) částic z technologie přípravy.

Vliv složení matrice a tvaru výztuže na průběh tahové zkoušky je znázorněn na Obr.8.6. Je-li např. matrice z Al99,85 nebo hliníkové slitiny AA6061-T6 zpevněna 20 objemovými % krátkých vláken (20s) nebo částic (20p), můžeme pozorovat na diagramu tahové zkoušky nárůst meze kluzu i meze pevnosti. Vliv charakteru výztuží na zpevnění matrice ze slitiny Ti-6Al-4V představuje Obr.8.7 s průběhem tahové zkoušky pro kompozit buď s vlákny TiB, anebo s vlákny TiB a částicemi TiC.

TAB.8.5 Vliv velikosti částic na mez kluzu. Srovnání vypočtených a experimentálně zjištěných hodnot. Objemový podíl částic SiC je 20 %.

Velikost částic (μm)	$\Delta\sigma$ (MPa) vypočtená	$\Delta\sigma$ (MPa) experimentálně zjištěná
0,5	98,72	60
10	61,75	34
70	34,80	27
250	19,55	10

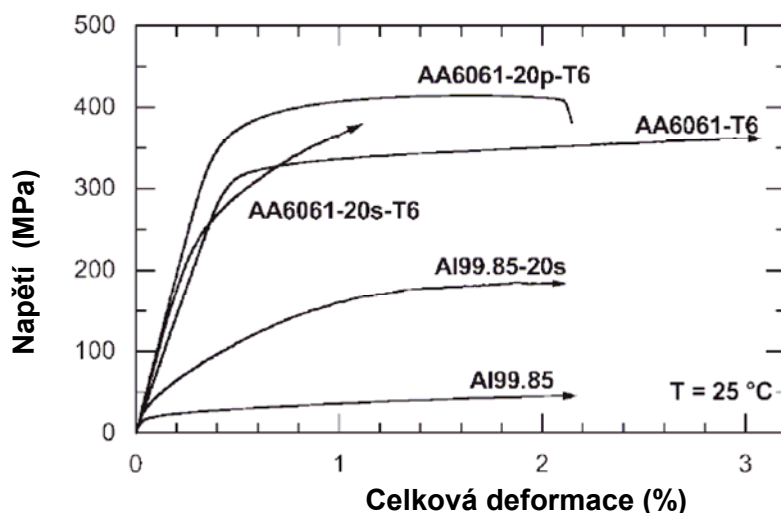
TAB.8.6 Typické charakteristiky v tahu a lomová houževnatost litých diskontinuálně zpevněných kompozitních materiálů s matricí na bázi Al slitin (Výsledky publikovány Triton System Inc., MMCC Inc. a MSE Materials Inc.).

Slitina	Zpevňující složka (obj.%)	Tepelné zpracování	Youngův modul (GPa)	Mez kluzu (MPa)	Mez pevnosti (MPa)	Lomová houževnatost ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$)	Tažnost (%)
2219	40 SiC	T4	-	276	345	-	0,8
Al-Si	40-55 SiC	T6	180-200	-	300-500	10-25	-
Al-Cu-Mg	40-55 Al_2O_3	T6	170-190	-	300-500	15-30	-
Al-10Si-1Mg	20 SiC	T6	108	334	353	15,8	0,52
Al-10Si-1Mg	30 SiC	T6	125	-	371	14,7	0,4
Al-10Si-1Mg	40 SiC	T6	147	270	370	-	0,4
Al-7Mg	60 SiC	-	202	441	454	15,1	0,5

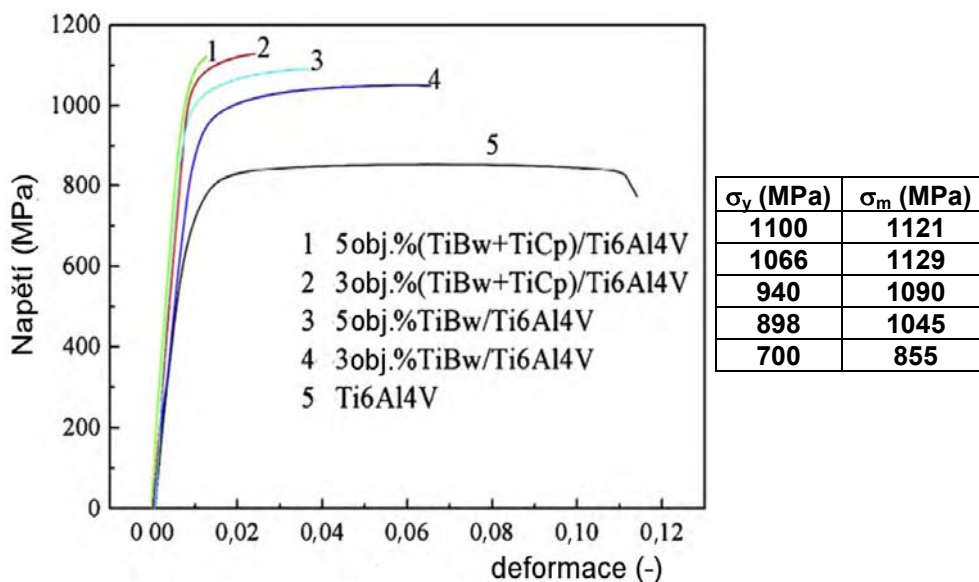
Účinek objemového podílu diskontinuální zpevňující složky TiB a typu slitiny použité pro matrici, jako např. slitiny α , $\alpha+\beta$ a β , na modul pružnosti můžete pozorovat v grafu na Obr. 8.8. Slitiny α s větším

obsahem Al vykazují nejvyšší modul pro všechny procentuální obsahy TiB, což je předurčuje i pro vysokomodulové aplikace.

Konkrétní hodnoty vybraných mechanických vlastností spolu se způsobem přípravy kompozitu jsou v závislosti na složení matrice uvedeny v TAB.8.7. Mez kluzu v závislosti na složení matrice u různých Ti kompozitů s 10 objemovými % TiB ve srovnání s ocelí 21-4N a tvářenou Ti slitinou IMI 834 znázorňuje Obr.8.9. Nejvyšší hodnoty mez kluzu si i při 800°C zachovává MMC s matricí ze slitiny na bázi Ti-Al-Sn-Zr- Nb-Mo-Si.



Obr.8.6 Závislost napětí- deformace u matrice z hliníkové slitiny AA6061-T6 a Al99,85 a kompozitních materiálů zpevněnými částicemi (20p) a krátkými vlákny (20s). Šipka označuje, že zkouška vzorku byla zastavena před přetržením.



Obr.8.7 Srovnání průběhů tahových zkoušek slinovaného kompozitu Ti-6Al-4V s vlákny TiB a/nebo částicemi TiC ($\text{TiB}_w + \text{TiC}_p$) ($\text{TiB}_w:\text{TiC}_p = 1:1$) a čisté matrice Ti-6Al-4V.

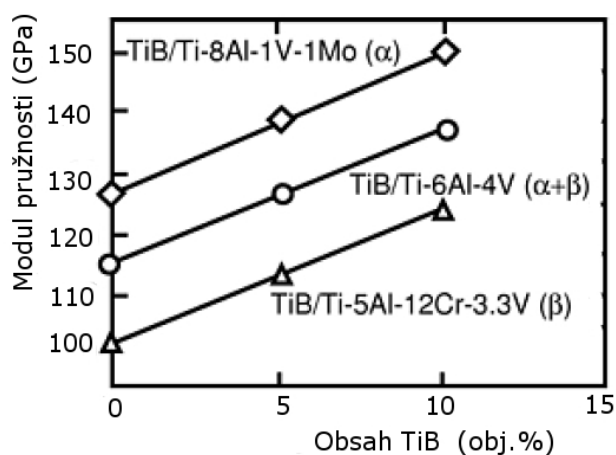
U vláknových kompozitů se projevuje anizotropie mechanických vlastností. Vlákna, pokud jsou v kompozitním materiálu orientována vzhledem k působícímu napětí s 0° nebo uspořádána paralelně na osu tahového napětí, zvyšují až třikrát osovou neboli podélnou tuhost. Při této orientaci vykazuje kompozit spíše

vlastnosti výztuže a jeho pevnost může být až řádově vyšší než u nezpevněné matrice. Tyto kompozity si zachovávají pevnost a tuhost i při zvýšených teplotách.

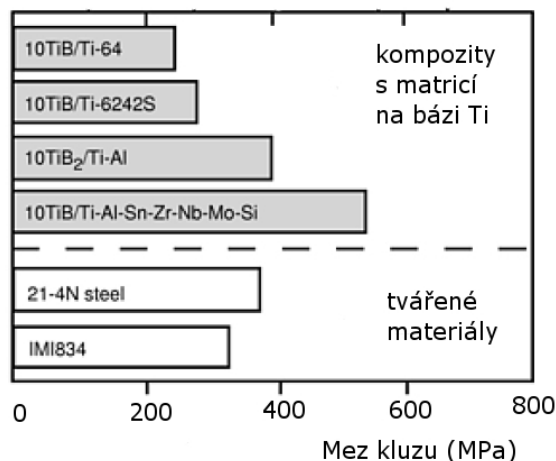
TAB.8.7 Mechanické vlastnosti za pokojové teploty u diskontinuálně zpevněných Ti slitin s různým objemovým podílem TiB ve srovnání s ocelí 21-4N a Ti slitinou IMI834.

Složení matrice (hm.%)	Obj.podíl TiB (%)	Modul pružnosti E (GPa)	Mez kluzu σ_y (MPa)	Pevnost v tahu σ_{UTS} (MPa)	Prodloužení (%)	Metoda přípravy
Ti (ASTM Grade-4)	0	110	480	550	15	W
Ti-6Al-4V	10	136,6		1000	0,25	MA+HIP
Ti-24Al-10Nb (at%)	10		*	695	0	PM+HIP
Ti-6Al-4V	11	144	1315	1470	3,1	GA+HIP/E
Ti	15	139	842	903	0,4	VAR+HS
Ti-5Al-2,5Fe	15	151	*	1092	0	PM+HIP
Ti	20	148	*	673	0	PM
Ti-6Al-4V	20	154	1170		2,5	MA+HIP
Ti-4,3Fe-7Mo-1,4Al-1,4V	0	110		1080	17,5	MM+CIP+S+HS
Ti-4,3Fe-7Mo-1,4Al-1,4V	10	134		1380	7	MM+CIP+S+HS
Ti-4,3Fe-7Mo-1,4Al-1,4V	20	156		1640	3	MM+CIP+S+HS
Ti-4,3Fe-7Mo-1,4Al-1,4V	30	180		1820	1	MM+CIP+S+HS
Ti-6,4Fe-10,3Mo	34	163,2	*	737	0,49	PM
Ti-24,3Mo	34	171,2	*	1105	0,85	PM
Ti-53Nb	34	122,12	710	724	1,65	PM
Ti-6Al-4V	20	170	1181	1251	0,5	PM+E
Ti-6Al-4V	40	210		864	0	PM+E

Pozn. Zkratky ve sloupci přípravy: W -kování, MA-mechanické legování, MM -mechanické smíchání, PM -prášková metalurgie, GA - atomizace v plynném argonu, VAR - vakuové obloukové přetavení, CIP -izostatické lisování za studena, HIP -izostatické lisování za tepla, E -protlačování, S -slinování, HS -kování v zápustce.



Obr.8.8 Vliv složení matrice a objemového podílu TiB na modul pružnosti u Ti slitin diskontinuálně zpevněných TiB.

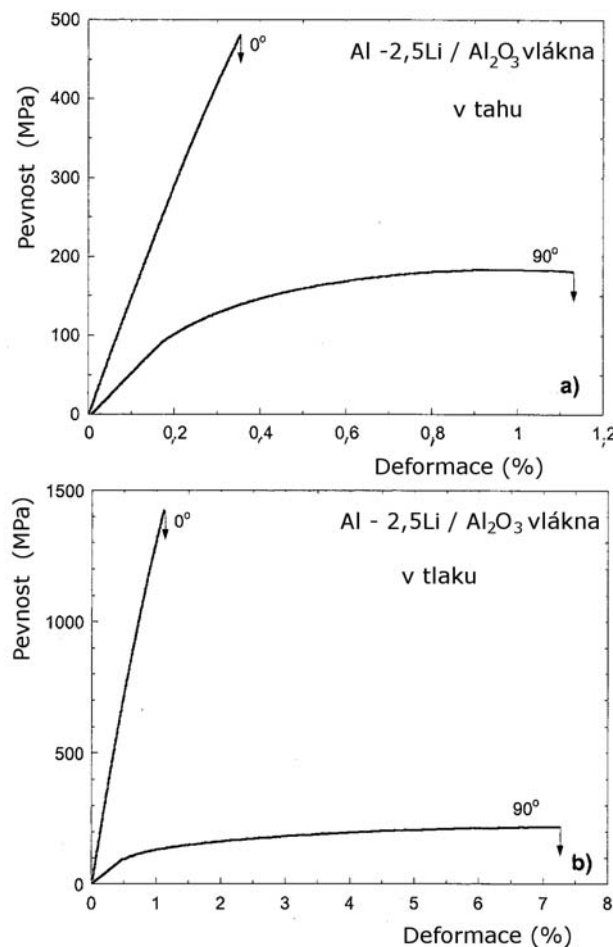


Obr.8.9 Vliv charakteru matrice na zpevnění u kompozitních materiálů zpevněných 10 objemovými % TiB

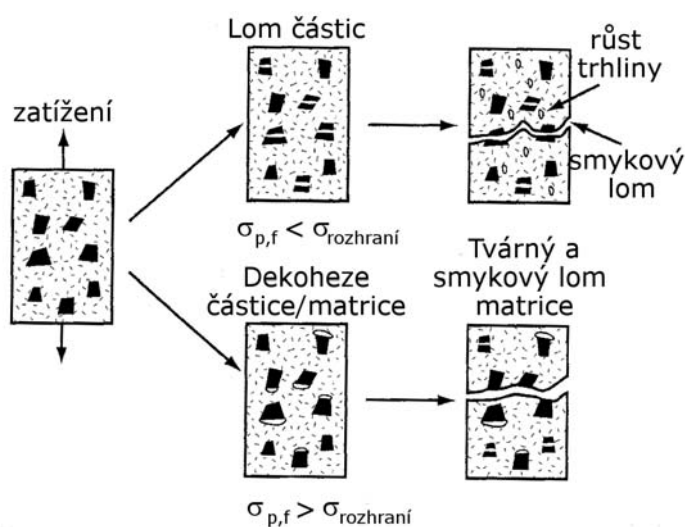
Pokud působí napětí mimo osu vláken, vlastnosti kompozitu prudce klesají dolů, jak je patrné i z Obr. 8.10. Při 90° orientaci působícího napětí k vláknům, tedy vlákna jsou kolmo k ose tahu, může dosahovat pevnost pouze okolo 10% pevnosti v podélném směru. Máme-li dosáhnout vyšších pevností kompozitu i v příčném směru, potom je vhodné připravit kompozit jako laminát se střídajícími se vrstvami vláken kolmo na sebe (Obr.8.2).

Charakter lomu také velmi silně závisí na pevnosti částic a na pevnosti rozhraní částice/matrice. Na Obr.8.11 si můžeme názorně vysvětlit tuto závislost. V případě, že je pevnost rozhraní větší než pevnost částice (např. u matrice vytvrzené stárnutím), potom částice praskají před rozhraním. Následně vzrůstají dutiny v matrici a lokalizace smyku mezi prasklými částicemi vede k poškození kompozitu. Druhým

případem na Obr.8.11 je stav, kdy pevnost rozhraní je mnohem nižší než pevnost částice (např. u matrice přestárnuté). V tomto okamžiku se na rozhraní začne tvořit a růst dutina vlivem dekoheze matrice od částice. Poté následuje tvárný smykový lom napříč samotnou maticí s konečným porušením kompozitu.



Obr.8.10 Anizotropie pevnosti kompozitu Al-2,5Li s vlákny Al_2O_3 v závislosti deformace na působícím napětí ve směru vláken (0°) nebo kolmo (90°) na vlákna pro zkoušku a) v tahu a b) v tlaku.



Obr.8.11 Dva možné způsoby praskání při tahovém zatížení částicového MMC: a) pevnost rozhraní je větší než pevnost částice a b) pevnost rozhraní je nižší než pevnost částice.

8.4.3 Chování kompozitů za vysokých teplot

Při vysokých teplotách a působícím napětí dochází k plastickým deformacím v materiálech již při napětích, která mohou být pod mezí kluzu. Proto je důležité materiály, které jsou používány při zvýšených teplotách, charakterizovat z hlediska jejich odolnosti proti creepu (tečení). Rychlost deformace při creepu závisí na materiálových vlastnostech, konstrukčním zatížení, době a teplotě expozice. V závislosti na velikosti a době působícího napětí může být deformace tak velká, že součást přestane být schopna vykonávat svou funkci.

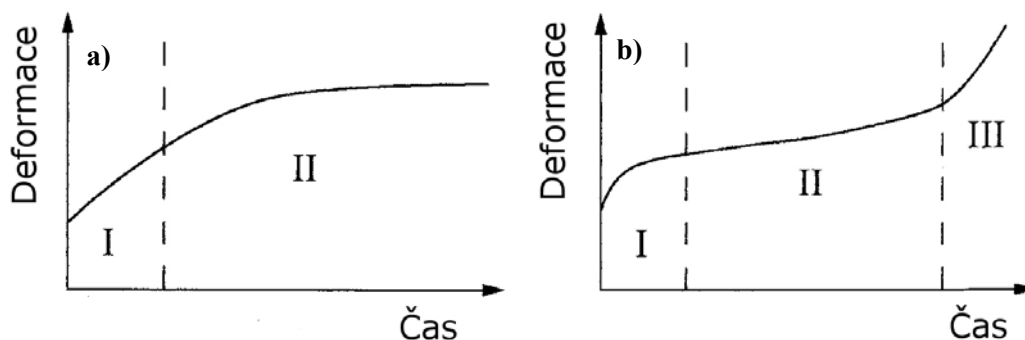


Jednotlivá stadia creepu (tečení)

V rychlosti si přibližme základní procesy a pojmy pro sledování tečení v materiálech (Obr.8.12). V počátečním přechodovém stádiu creepu, neboli **primárním creepu**, (oblast I na Obr.8.12b) je rychlost deformace relativně vysoká, ale s časem klesá. To můžeme přisoudit mechanismu deformačního zpevnění, který probíhá vlivem pohybu dislokací, jejich místním nakupením v objemu krystalů a vzniku jakýchkoli dislokačních formací, bránících dalšímu pohybu ostatních dislokací. Rychlost deformace dosahuje postupně minima a stává se téměř konstantní (oblast II na Obr.8.12b), což je možné mikroskopicky vysvětlit jako určitou rovnováhu mezi deformačním zpevněním a naopak tepelným odpevněním při působící zvýšené teplotě. Toto ustálené stádium, které bylo poměrně dobře prostudováno, se nazývá sekundární, neboli také **stacionární creep**.

Pokud hovoříme o rychlosti deformace při creepu, máme na mysli tedy rychlost v tomto sekundárním stádiu, která bude úzce souviset s mechanismy, jakými creep probíhá: Nabarro-Herringův creep (difuze v objemu), Coblovův creep (difuze po hranicích zrn), šplh dislokací, šplh s asistovaným skluzem okolo překážek, tepelně aktivovaný skluz (příčným skluzem).

V posledním stádiu, neboli **terciárním creepu** dochází k příčnému zúžení součásti, v důsledku čehož roste rychlost deformace exponenciálně s napětím a materiál nakonec praská. Toto stádium je na Obr.8.12b uvedeno jako oblast III. Na tomto obrázku jsou ovšem uvedeny creepové deformace pro kompozitní materiály, které mají při creepu mnohem složitější chování, a to v závislosti na mnoha parametrech, mezi nejdůležitější patří např. i povaha výztuže, srovnej Obr. 8.12a a b.



Obr.8.12 Schéma průběhu creepové deformace pro kompozitní materiály vyztužené a) kontinuálně (vláknově) a b) diskontinuálně (částicově). Oblasti I, II a III jsou blíže vysvětleny v textu v zeleném rámečku. (Upraveno podle [2]).

Pro kov nebo slitiny je závislost rychlosti stacionárního creepu $\dot{\epsilon}$ na působícím napětí σ při středních napětích vyjádřena pomocí následující funkce

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \exp \left(- \frac{Q}{R \cdot T} \right) \quad (8.16)$$

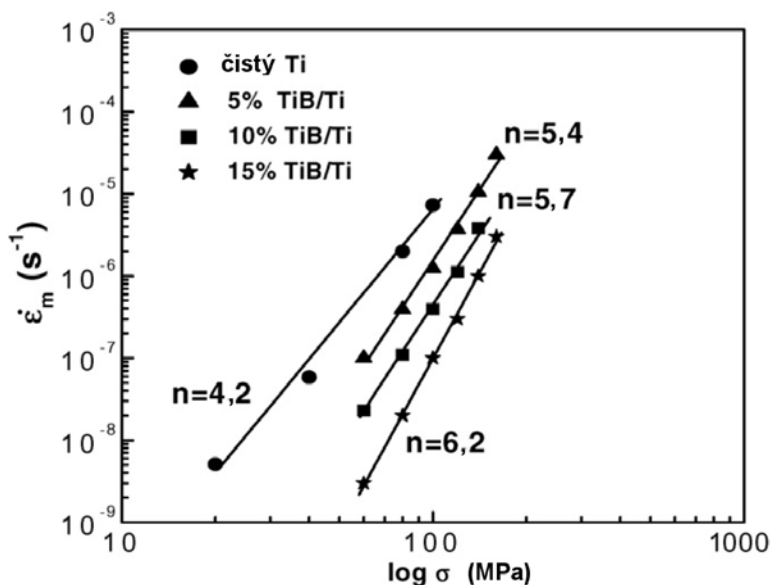
kde A je konstanta, n je exponent napětí, Q aktivační energie, R univerzální plynová konstanta a T absolutní teplota.

Proces creepu kovových slitin zahrnuje skluz a šplh dislokací, viskozní skluz dislokací vlečených rozpuštěnými atomy a difuzní creep. Tyto mechanismy jsou obvykle určeny velikostí exponentu n a aktivační energie Q . Diskontinuálně zpevněné kompozity s titanovou maticí jsou charakteristické vysokým koeficientem n a velkou energií Q (Obr.8.13). Toto netypické chování si vyžaduje zavedení mezního napětí σ_0 , které omezuje mez tečení. Vzhledem k tomu není creepová deformace řízena působícím napětím σ , ale spíše efektivním napětím $\sigma_c(=\sigma-\sigma_0)$. Zavedením mezního napětí můžeme uspokojivě vysvětlit vysoké hodnoty exponentu n v Al a Ti kompozitech:

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot \frac{D_L \cdot E \cdot b}{k \cdot T} \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{E} \right)^{4,2} \quad (8.17)$$

$$\dot{\varepsilon} = 6,5 \cdot 10^2 \cdot \frac{D_L \cdot G \cdot b}{k \cdot T} \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G} \right)^{4,3} \quad (8.18)$$

Velmi brzy se při namáhání s velkým napětím během creepové zkoušky kompozitu MMC s Al maticí objevuje terciární creep. Nejprve se objevují malé deformace, a poté se okolo výztuže inicializuje silně lokalizovaná deformace. Proto nemůžeme vždy jednoznačně přiřadit minimální rychlost deformace při namáhání s velkým napětím rychlosti sekundární deformace při stacionárním creepu. Pokud jsou creepové zkoušky prováděny v tlaku nebo smykem, je možné oddálit stádium terciárního creepu a určit přesnější hodnoty parametrů stacionárního creepu.



Obr.8.13 Rychlost stacionárního creepu v závislosti na působícím napětí při 550°C u Ti a vláknového kompozitu Ti/TiB_w s různým objemovým podílem vláken.

Přibližme si účinky vyztužení na creep u MMC s Al maticí. U těchto kompozitů existuje silná závislost rychlosti stacionárního na působícím napětí, exponent n se pohybuje v rozmezí od 7 do 25 (u nevyztužených Al slitin je n přibližně rovno 4). Dále jejich aktivační energie creepu Q je silněji závislá na teplotě než u samodifuze Al, tedy konkrétně se hodnota Q pohybuje od 200 do 500 kJ/mol u kompozitu a okolo 146 kJ/mol u Al. Z tohoto hlediska se creepové chování kompozitních materiálů dá vztáhnout na disperzně zpevněné slitiny, u kterých je stanoveno mezní napětí σ_0 , do kterého creep neprobíhá. Na rozdíl od disperzně zpevněných slitin, u kterých je kritické napětí spojeno s interakcí dislokací a jemných disperzních částic, u kompozitů MMC je toto kritické napětí mnohem složitější a ne vždy se daří ho dostatečně vysvětlit. Zde si musíme připomenout, že působící napětí je zde přenášeno jak maticí, tak výztuží.

Hodnocení creepu vychází z předpokladu, že v matici vzniká deformace vlivem šplhu dislokací. Už dříve jsme si uvedli, že při creepu se v okolí částic inicializují lomy. Tento mikromechanismus je možné popsat pomocí dvou složek creepu, a to za prvé creepu probíhajícího v matici a za druhé viskozního (neboli difuzního) creepu na rozhraní matrice-výztuž.

Creep v matici můžeme vyjádřit pomocí následujícího vztahu, do něhož jsou zavedeny aktuální napětí v matici, mezní napětí pro creep, objemová difuzivita a vlastnosti dislokací matrice (Burgersův vektor):

$$\dot{\varepsilon} \approx \{(1 - \alpha_{LT})(\sigma - \sigma_0)\}^n \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \quad (8.19)$$

Rychlost difuzního tečení je obdobné povahy jako v případě Nabarro-Herringova creepu a je spojena s transportem atomů v matici okolo výztuže. Do rychlosti je zahrnuto napětí, kterým působí výztuž, velikost výztuže a parametry spojené s přenosem hmoty v okolí rozhraní (tzn. koeficient difuze na rozhraní, účinná tloušťka rozhraní, přes které difuzní přenos probíhá a objem difundující hmoty). Stacionární creep se ustaví v okamžiku, kdy jsou obě výše jmenované složky creepu v rovnováze.

Kontinální vlákna by měla zajistit vyšší odolnost proti creepu než je tomu u částicových nebo se sekanými vlákny. Při rovnoběžném zatížení přenášejí vlákna většinu působícího napětí, takže rychlost creepu souvisí s creepovými vlastnostmi vlákna. Vlákna se deformují pružně a celková creepová deformace kompozitu ε_c přechází asymptoticky z okamžité hodnoty $\varepsilon_{t=0}$ na maximum $\varepsilon_{\max}$. Creepová deformace kompozitu ε_c v určitém čase t může být vyjádřena pomocí následujícího vztahu:

$$\frac{1}{(\varepsilon_{\max} - \varepsilon_c)^{n-1}} - \frac{1}{(\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{t=0})^{n-1}} = \frac{A \cdot E_M \cdot (1 - f_f)}{E_C} \cdot \left(\frac{f \cdot E_f}{1 - f_f}\right)^n \cdot t \quad (8.20)$$

kde creep matrice je dán $A \cdot \sigma^n$, $\varepsilon_{t=0} = \sigma/E_C$ a $\varepsilon_{\max} = \sigma/E_f$. E_C , E_M a E_f jsou moduly pružnosti kompozitu, matrice a vlákna, f_f je objemový podíl vláken, σ je působící napětí a A a n jsou konstanty.

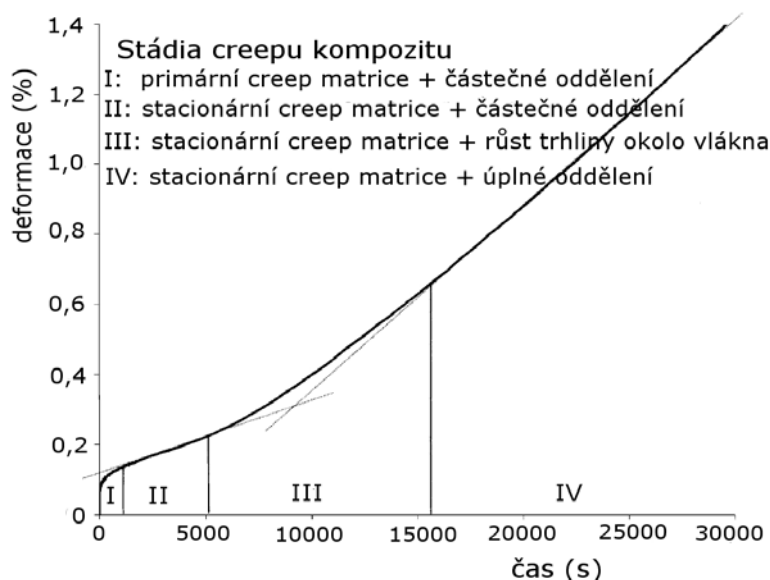
Ovšem jak jsme již výše uvedli, u vláknových kompozitů se projevuje anizotropie mechanických vlastností v závislosti na orientaci vláken, tzn. že i odolnost proti creepu bude silně závislá na směru vláken vzhledem k působícímu napětí, jak názorně můžeme pozorovat na Obr.8.14 a 8.15 pro kompozity Ti-SCS-6 s maticí na bázi Ti a s kontinuálními SiC vlákny. Rychlost creepu v případě vláken rovnoběžných k působícímu napětí je velmi nízká.

Při zatížení kolmo na vlákna se rychlost creepu zvyšuje, zejména pokud ještě spolupůsobí cyklické změny teplot. Creepová životnost se snižuje v okamžiku, kdy se objeví pokluz na rozhraních, proto jsou pro materiály odolné vůči creepu požadovaná pevná rozhraní vlákno/matice.

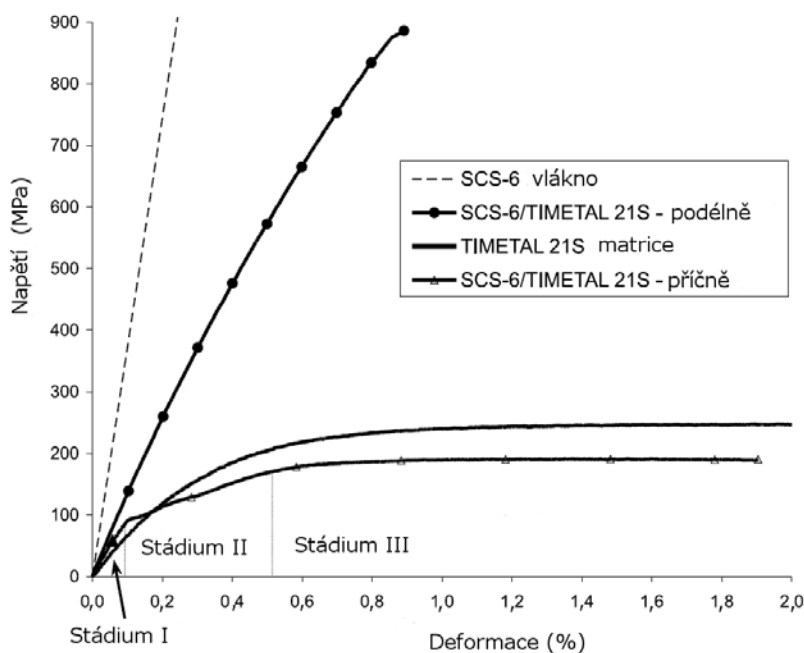
Průběh chování slitiny SCS-6/TIMETAL 21S s 20 objemovými % SiC vláken v creepu při 650°C a zatížení 55 MPa popisuje Obr.8.14. Na diagramu s průběhem creepové zkoušky můžeme rozlišit čtyři výrazné oblasti: ve **stádiu I** začíná probíhat primární creep matrice s částečným oddělováním matrice a vláken od sebe (dekoheze, rozpojování). **Stádium II** má lineární povahu a je obdobné jako v případě stacionárního creepu u nevyztužených Ti slitin, můžeme tedy uvažovat, že v tomto stádiu dochází ke creepu matrice se stejným podílem rozpojování matrice a vláken jako ve stádiu I. Jinými slovy, oddělování matrice a vláken není v tomto případě výrazné a kompozit stále plní svou úlohu.

Ve **stádiu III** je odpověď kompozitu na creep už nelineární, roste rychlost creepu a mohli bychom předpokládat, že v matici už probíhá terciární creep. Avšak lineární charakter následujícího **stádia IV** nás nutí uvažovat, že musí existovat jiný mechanismus pro vysvětlení, proč kompozit neprasknul v zápětí po stádiu III. Na základě experimentálních výsledků se nelineární stádium III (tedy přechod mezi dvěma lineárními oblastmi I a II) dá vysvětlit pomocí pomalého šíření trhlin na rozhraní do okolí vláken. To tedy znamená, že ve stádiu III se proces oddělování zrychluje a z původního stavu ve stádiu I se nakonec dostává do stavu, kdy vlákna jsou zcela rozpojována od matrice, přičemž creep matrice pokračuje v charakteristickém stacionárním creepu. Lineární průběh stádia IV tedy odpovídá kontinuálnímu stacionárnímu creepu matrice probíhajícího zároveň s dokončením oddělení matrice a vláken.

Experiment na Obr.8.14 nebyl proveden až do konce a byl zastaven po přibližně 16 dnech, takže nemůžeme pozorovat zcela poslední stádium creepu u tohoto kompozitu, tedy celkové porušení matrice i vláken. Je třeba ovšem zdůraznit, že tento jev není možné aplikovat obecně na všechny typy kompozitů MMC při odezvě na creep, výrazný vliv na průběh creepové zkoušky bude mít objemový podíl vláken, působící napětí a teplota.



Obr.8.14 Čtyři oblasti creepu při teplotě 650°C a působícím napětí 55 MPa v kompozitním materiálu v závislosti na čase: I – primární creep matrice a II, III, IV - stacionární creep matrice (Upraveno podle [10]).



Obr.8.15 Vliv orientace vláken SiC (SCS-6) na odolnost proti creepu u kompozitu s matricí z Ti slitiny (TIMETAL 21S). Srovnání s odolností proti creepu vláken i matrice při 650°C v tahu (Upraveno podle [10]).

Srovnání odpovědi kompozitu s matricí TIMETAL 21S na zatížení při 650°C podélně nebo kolmo na vlákna SiC je uvedeno na Obr. 8.15. V případě příčného zatížení je charakteristická přítomnost tří stádií. Ve stádiu I probíhá lineární pružná deformace obou složek a rozhraní matrice-vlákno zůstává spojeno. Stádium II začíná v ohybu křivky na Obr.8.15 která je v přímé souvislosti s rozpojováním rozhraní. Během této etapy se složky v kompozitu oddělují, jak bylo již uvedeno u Obr.8.14, a rozhraní se rozevívá, v matrici začíná působit plastická deformace. Ve stádiu III pokračuje oddělování obou složek a rozevírání rozhraní, přičemž matrice je podrobena velké plastické deformaci. Obdobný průběh creepových zkoušek u MMC s Ti matricí byl pozorován v rozsáhlém intervalu teplot, můžeme tedy říci, že tento průběh chování je u kompozitů na bázi Ti typický.

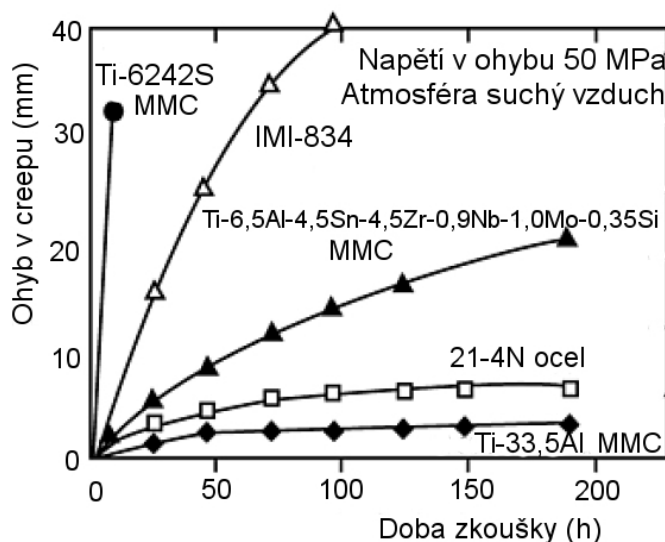
Na průběh creepu mají tedy zásadní vliv vlastnosti mikrostruktury, a to jak matrice, nebo zpevňující složky, tak celkově kompozitu:

1. Kompozity připravené pomocí práškové metalurgie mají vyšší odolnost proti creepu než odlité, a to díky přítomnosti oxidických částic v matrici v důsledku zoxidovaného povrchu vstupního Al prášku při samotné technologii PM, tyto oxidické částice brání pohybu dislokací podobně jako precipitáty.
2. Velikost zpevňující složky je velmi důležitý faktor. Menší a četnější částice přispívají mnohem efektivněji ke zvýšení creepové odolnosti, neboť jsou účinnější překážkou pro pohyb dislokací a stabilizují růst zrn.
3. Rozdělení částic v matrici má zásadní účinek na creepové poškození. Pokud vznikají shluky částic, vede to k silné tendenci tvořit kavity (dutiny) v okolí výztuže a k rychlému poškození kompozitu. V případě izolovaných částic se tvoří praskliny na jejich ostrých hranách.
4. Vlastnosti kompozitů, jejichž slitina v matrici může být vytvrzena tepelným zpracováním (jak např. Al slitiny třídy 2xxx, 6xxx nebo 7xxx) budou silně ovlivněny dalším tepelným procesem. Přidáme-li zpevňující složku, která má rozdílný koeficient tepelné roztažnosti než matrice, pak při ochlazení vznikají v důsledku relaxace vzniklého pnutí v matrici dislokace. Tyto strukturální poruchy se však následně stávají nukleačními centry pro precipitaci částic sekundární fáze v matrici, čímž se proces stárnutí slitiny urychluje. V TAB.8.8 můžete srovnat, jak se chovají za zvýšených teplot dvě vytvrditelné tvařitelné slitiny hliníku Al-Cu (třída 2014) a Al-Mg-Si (třída 6061), které byly zpevněny přidávkou 15 obj.% Al_2O_3 . V obou případech je z TAB.8.8 patrné, že zpevňující složka zvyšuje creepovou odolnost slitin.

TAB.8.8 Mechanické vlastnosti v tahu za zvýšených teplot pro dvě hliníkové slitiny zpevněné 15 obj.% částic Al_2O_3 .

Teplota (°C)	Mez kluzu (MPa)		Mez pevnosti (MPa)		Mez kluzu (MPa)		Mez pevnosti (MPa)	
	2014	+ 15 obj.% Al_2O_3	2014	+ 15 obj.% Al_2O_3	6061	+ 15 obj.% Al_2O_3	6061	+ 15 obj.% Al_2O_3
22	524	531	476	503	276	324	310	365
93	434	490	393	425	262	290	283	331
149	379	434	352	388	248	269	262	303
204	310	338	283	283	221	241	228	262
260	172	214	159	159	165	172	172	179
316	76	110	62	85	90	110	97	117
371	41	55	34	43	55	62	59	69

Odolnost proti creepu ohybem u MMC materiálů na bázi Ti slitin je uvedena ve srovnání s ocelí 21-4N na Obr. 8.16. Nejvyšší odolnost proti creepu při 800°C vykazuje kompozit s matricí na bázi slitiny Ti-Al-Sn-Zr-Nb-Mo-Si, tedy lepší než v případě slitiny IMI-834 a MMC s matricí Ti-6242S. Nejvyšší odolnost proti tečení na tomto diagramu ale vykazuje kompozit MMC s matricí na bázi intermetalické slitiny Ti-33,5Al.



Obr.8.16 Vliv matrice na odolnost proti creepu ohybem při 800°C ve srovnání s intermetalickou slitinou IMI-834 a ocelí 21-4N (pevnost těchto materiálů je uvedena na obr.8.9)

8.4.4 Únava MMC

Životnost matrice může být přidavkem výztuže buď zvýšena, nebo naopak degradována, jak bylo zjištěno při různých únavových zkouškách s různým zatížením:

1. Při únavě řízené napětím vykazují kompozity během cyklové únavy mnohem nižší celkovou deformaci než nevyztužené slitiny. To můžeme vysvětlit vyšší hodnotou Youngova modulu a vyšší rychlostí zpevnění kompozitu ve srovnání s monolitickou matricí, takže životnost je zvýšena.

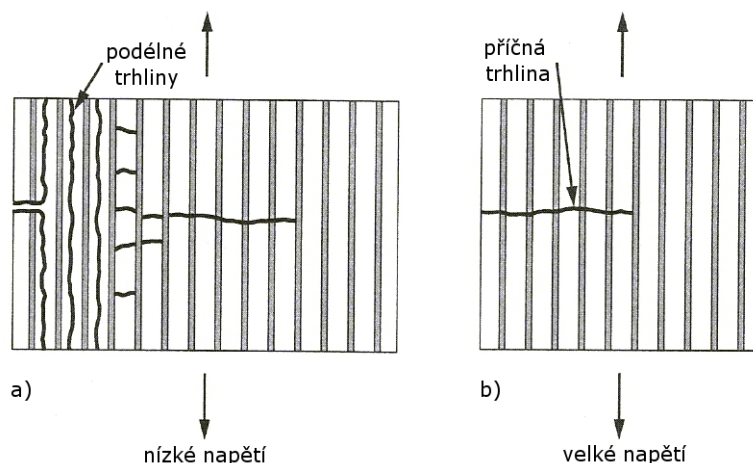
2. V případě únavy řízené deformací, je kompozit podroben vyšším napětím během cyklu než nevyztužená slitina při srovnatelné úrovni vložené deformace. To urychlí vznik únavového lomu kompozitu a degradaci jeho životnosti.

Můžeme tedy říci, že v prvním případě zvyšuje rostoucí objemový podíl diskontinuálních částic životnost kompozitu vlivem nárůstu modulu pružnosti a rychlosti zpevnění, zatímco ve druhém případě ji degraduje.

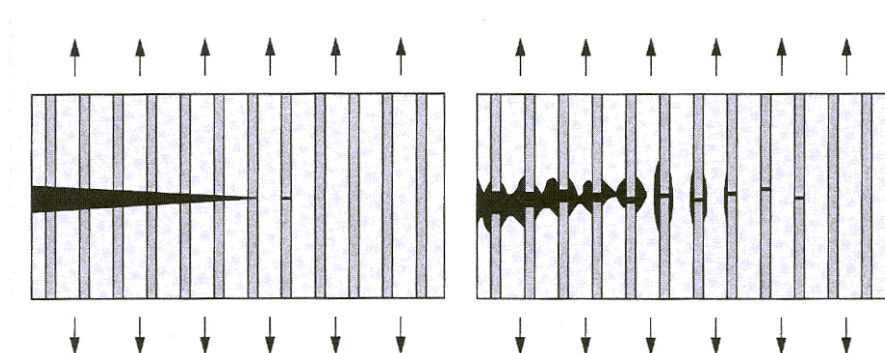
Na únavu má samozřejmě vliv také velikost výztuže. Kompozity s menšími částicemi mají obvykle vyšší životnost, což můžeme dát do úzké souvislosti se vzdáleností mezi částicemi a jejich lomovými vlastnostmi. Vezmeme-li v úvahu charakter lomového porušení keramických částic výztuže, pak větší částice budou mít větší sklon k praskání než menší. Dále, jak už bylo výše naznačeno, je při zachování stejného objemového podílu výztuže vzdálenost mezi velkými částicemi větší než u malých částic. Menší částice a menší vzdálenosti mezi nimi představují účinnější překážky pro pohyb dislokací. Z toho plyne závěr, že větší částice budou degradovat životnost kompozitu.

Únavové chování kompozitu s hliníkovou maticí vyztuženou 45 objemovými % vláken Al_2O_3 na Obr.8.17 závisí na velikosti napětí a charakteru únavové zkoušky. Při vysokocyklové únavě s nízkým napětím bylo převládajícím mechanismem poškození podélné praskání mezi vlákny (Obr. 8.17a). Můžeme předpokládat, že trhliny byly inicializovány na lomu vláken a poté rostly paralelně ke směru vláken. S rostoucím velikostí cyklického napětí v režimu přechodu od vysokocyklové k nízkocyklové únavě byly podélné praskání doprovázeno příčnými trhlínami v matici mezi vlákny. Při vysokých napětích (nízkocyklová únava) se kolmo na vlákna šíří jediná katastrofická trhlina (Obr.8.17b).

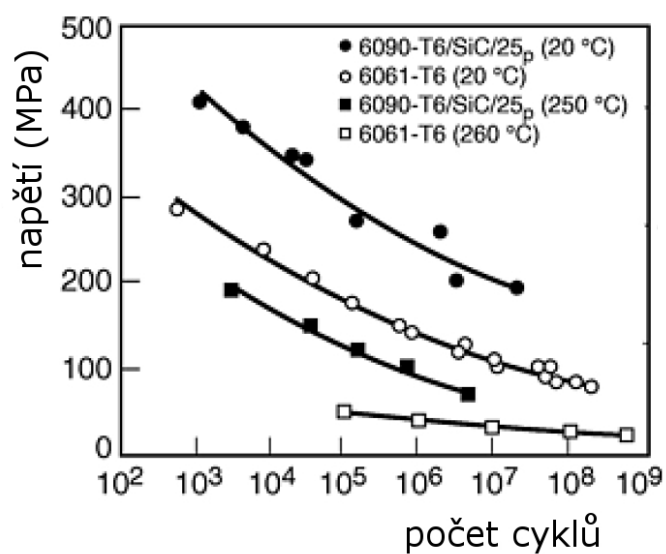
Obecně působí vlákna ve vláknově vyztuženém kompozitu na zpoždění praskání, avšak povaha vláken, rozhraní vlákno/matrice a/nebo fáze vzniklé v reakční zóně při rozhraní mohou výrazně ovlivnit procesy růstu únavové trhliny. U kompozitů s relativně vysokou pevností rozhraní se trhlina šíří přímo přes vlákna (Obr.8.18a). Je-li rozhraní slabé, probíhá oddělení vlákna od matrice, odklon lomu, přemostění a následné vysouvání vlákna (Obr.8.18b).



Obr.8.17 Mechanismy únavového lomu ve vláknovém kompozitu s hliníkovou maticí a Al_2O_3 vlákny: a) s nízkým napětím (vysokocyklová únava)- podélné praskání mezi vlákny je dominantní mechanismus; b) vysoké napětí (nízkocyklová únava) - šíří se jediná trhлина. (Upraveno podle [2]).



Obr.8.18 Únavový lom u kompozitu MMC s kontinuálními vlákny: a) silné rozhraní – únavový lom se šíří přímo napříč vlákny; b) slabé rozhraní- oddělování vlákno-matrice, posuv lomu, přemostění vlákna a vysouvání vlákna. (Upraveno podle [2]).



Obr.8.19 Životnost v závislosti na napětí a teplotě u tepelně zpracovaných hliníkových slitin třídy 6xxx a kompozitů s hliníkovou maticí.

8.4.5 Koroze

U kompozitů MMC probíhá převážně lokální koroze v důsledku vzniku galvanických článků mezi matricí a výztuží, šterbinová koroze na rozhraní mezi matricí a výztuží, a bodová koroze v důsledku reakcí produktů na rozhraní.

Galvanická koroze je řízena rozdílem elektrodoových potenciálů obou konstitučních složek kompozitu, jako např. v případě MMC s Al matricí a grafitovými částicemi v roztoku NaCl. Při anodové reakci dochází k rozpouštění Al matrice, zatímco katodická reakce je vlivem grafitu silně polarizovaná (vývoj vodíku). V případě kompozitu se stejnou kombinací složek, ale grafit je ve formě vláken, dochází v prostředí chloridů nabobtnání vláken, korozní prostředí proniká hlouběji s následným odplupováním (exfoliace) a oddělením vláken od matrice. Metody pro ochranu kompozitů Al-grafit zahrnují katodovou ochranu, ochranné povlakování a elektrické rozpojení.

Kompozity Al-SiC, a to jak částicové, tak vláknové, jsou naopak citlivé na lokalizovanou korozi na rozhraní Al/SiC v prostředí NaCl nebo kyselin. Stupeň koroze se zvyšuje s rostoucím obsahem SiC.

Koroze vláknových kompozitů se liší od částicemi vyztužených, neboť většina vláken je povlakována na povrchu. Některá vlákna jsou připravována depozicí SiC na uhlíkové jádro a mají vrstvu uhlíku také na povrchu, čímž se mění elektrické vlastnosti ve srovnání s čistou složkou. Potom v prostředích, ve kterých by částicový kompozit Al-SiC galvanické korozi nepodléhal, vláknový kompozit naopak koroduje.

8.4.6 Výroba MMC

Metoda výroby je klíčovým faktorem prodosažení požadovaných vlastností a ceny kompozitu. Mezi dva základní požadavky při výrobě MMC patří:

- 1) efektivní způsob distribuce zpevňující složky v požadované konfiguraci v matrici
- 2) pevné spojení mezi matricí a výztuží pro dobrý přenos zatížení mezi oběma složkami bez praskání.

Zjednodušeně bychom si mohli představit, že příprava vhodného kompozitu je založena na správném smísení dvou (nebo více) složek, avšak aby byly dodrženy požadavky na jeho vlastnosti, je nutné správně vybrat vhodnou technologii výroby.

V případě kompozitních materiálů s kovovou matricí si z mnoha různých technologií, mezi něž patří procesy přípravy z tekuté, tuhé nebo plynné fáze, vyjmenujme jen některé z nich:

- ❖ **Ingotová metalurgie a odlévání** - metody jsou obdobné jako u nevyztužených slitin, avšak musí být provedeny určité modifikace, jako např. přesná kontrola teploty tavení, pečlivé míchání taveniny pro homogenní distribuci částic, minimalizace turbulencí během odlévání, aby nebyly pohlčovány plyny, tavení v inertní atmosféře;
- ❖ **Prášková metalurgie** - mísení prášku slitiny a částic, mletí, v průběhu mletí lze docílit výrazného snížení částic výztuže, dále lisování a slinování;
- ❖ **Mechanické legování** - mísení prášků elementárních prvků tvořících matrici zároveň s částicovými výztužemi, mletí za současného vzniku slitiny matrice, v průběhu mechanického legování lze docílit výrazného snížení částic výztuže, dále lisování a slinování.
- ❖ **Speciální metody**- vakuová infiltrace, CVD, PVD, plazmový nástřik, vrstvení tenkých fólií a slinování a další

Některé součásti z MMC mohou být připraveny pouze odléváním, jiné také tvářením. Charakteristické vlastnosti vybraných MMC s Al matricí si můžete porovnat se slitinami bez výztuží v TAB.8.9. Tvářené MMC s hliníkovou matricí obsahují obvykle méně než 40 objemových % výztuží. Odlitky nebo polotovary z práškové metalurgie jsou následně kovány, válcovány nebo protlačovány.

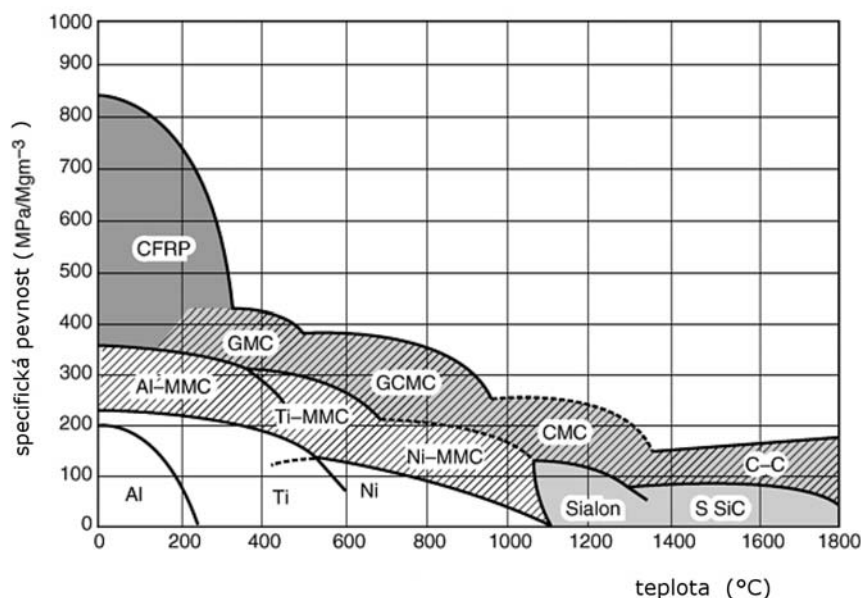
TAB.8.9 Vlastnosti vybraných kompozitů s Al matricemi s vlákny (w) nebo částicemi (p)

Materiál	Modul pružnosti (GPa)	Mez kluzu (MPa)	Mez pevnosti (MPa)	Tažnost (%)
Al (99%)+SiC_w tlakově infiltrovaná preforma				
Al	-	127	225	4
Al+20 vol.% SiC	-	207	260	4
Al+23 vol.% SiC	-	190	250	4
Al+28 vol.% SiC	-	200	270	3,5
Al+32 vol.% SiC	-	260	312	2,8
Al+40 vol.% SiC	-	340	390	0,8
A356+SiC_p gravitačně litá do pískové formy				
A356	75,2	200	255	4
A356+10 vol.% SiC	77,2	262	276	0,7
A356+15 vol.% SiC	92,4	296	303	0,4
A356+20 vol.% SiC	95,8	296	317	0,5
F3S/F3K (Al-Si-Mg)+SiC_p – gravitačně lité do permanentních forem T6				
A365	75,2	200	276	6
F3K+10 obj.% SiC	87,6	359	372	0,3
F3K+20 obj.% SiC	101	372	372	<0,1
F3S+10 obj.% SiC	86,2	303	338	1,2
F3S+20 obj.% SiC	98,6	338	359	0,4

Poznámka: Složení F3K: Al+10Si-0,3Fe-3Cu-1Mg-1,25Ni-0,2Ti, F3S: Al+9Si-0,2Fe-0,2Cu-0,55Mg-0,2Ti

8.4.7 Aplikace kompozitních materiálů

Kompozity MMC, vyztužené jak kontinuálně, tak diskontinuálně, se běžně používají v konstrukčních aplikacích nebo v aplikacích vyžadujících odolnost proti opotřebení, úsporu hmotnosti nebo pro tepelné hospodářství. V běžných komerčních MMC se jako matrice používají Al, Mg a Ti slitiny zpevněné částicemi SiC, Al₂O₃ nebo grafitu.



Obr.8.20 Specifická pevnost v závislosti na teplotě. Vysvětlivky ke zkratkám: CFRP (carbon fiber reinforced polymers) - polymerní matrice s uhlíkovými vlákny; GMC (glass matrix composites) - kompozity se skelnou matricí; GCMC (glass-ceramic-matrix composites) – kompozity se sklo-keramickou matricí; CMC (ceramic-matrix composites) – kompozity s keramickou matricí; C-C (carbon-carbon composites) – kompozity s uhlíkovou matricí a uhlíkovými vlákny; MMC (metal-matrix composites)- kompozity s kovovou matricí.

Přehled specifické pevnosti u různých typů kompozitních materiálů pro aplikace při různě vysokých teplotách jsou uvedeny na Obr.8.20.

Odlitky kompozitů připravené přesným litím s gravitačním plněním, jsou používány běžně v automobilovém průmyslu, jako např. rotory brzd, třmeny kotoučových brzd a pohyblivé součásti motoru, anebo pro sportovní aplikace. Kompozity MMC s Al matricí jsou výhodné pro aplikace na brzdy, protože jsou lehčí a vedou třikrát účinněji teplo než litiny.

V aplikacích vyžadujících otěruvzdornost se používají kompozity s grafitovými nebo karbidickými výztužemi. Přídavek grafitu do matrice mění koeficient tření mezi kompozitem a protistranou, takže se kluzná životnost kompozitu zvyšuje. Přídavek tvrdých keramických částic zvyšuje tvrdost kompozitu, takže se zlepšuje odolnost matrice proti penetraci a snižuje následná ztráta materiálu prostřednictvím produktů tření nebo jiných částic v třecím prostředí. Musíme si v tomto místě připomenout, že odolnost proti tření není materiálovou charakteristikou, naopak je odpovědí systému závisující na vnitřních materiálových vlastnostech a vnějších faktorech spojených s prostředím tření. Na rozdíl od mechanických vlastností není možné chování při tření zcela obecně vyhodnotit, protože neexistují žádné jednoduché materiálové parametry.

Tvářené MMC se používají na rámy jízdních kol, hřídele do automobilů, plechy se používají v letectví a v kosmonautice.

TAB.8.10 Mechanické vlastnosti u laminátů GLARE a ARALL ve srovnání s matricí na bázi slitiny 2024-T3

Mechanické vlastnosti /orientace	GLARE 2 ^a , 3/2 ^b	GLARE 3 ^a , 3/2 ^b	ARALL 2 ^a , 3/2 ^b	2024-T3
Mez pevnosti				
L	1214	717	717	455
LT	317	716	317	448
Mez kluzu				
L	360	305	365	359
LT	228	283	228	324
Modul pružnosti v tahu				
L	65	58	66	72
LT	50	58	53	72
Celková deformace				
L	4,7	4,7	2,5	19
LT	10,8	4,7	12,7	19
Mez kluzu v tlaku				
L	414	309	255	303
LT	236	306	234	345
Modul pružnosti v tlaku				
L	67	60	65	74
LT	52	60	53	74

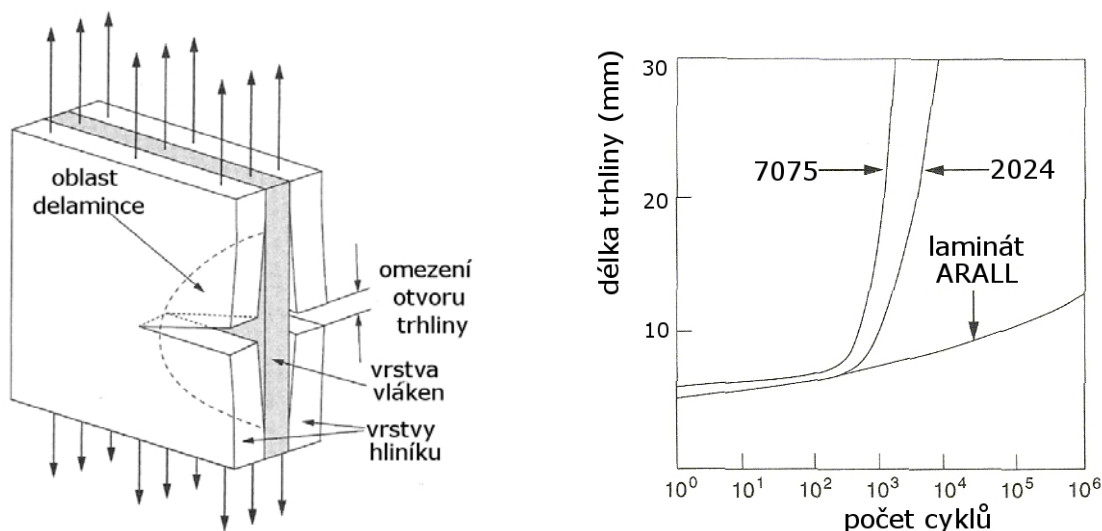
- a) GLARE 2: Al slitina 2024-T3 s jednosměrným skleněným laminátem; GLARE 3: Al slitina 2024-T3 s křížově řazenými 50:50 vlákny ve směru L a LT; ARALL 2: Al slitina 2024-T3 s jednosměrnými aramidovými vlákny
b) Počet vrstev: 3 kovové, 2 polymerní

Mezi velmi zajímavé materiály pro letecký průmysl se řadí lamináty GLARE (výrobce Akzo) a ARALL (výrobce Alcoa) s kombinací kov-polymer. ARALL jsou kompozity se střídajícími se vrstvami hliníkové slitiny 2024-T3 a vláknově zpevněnými epoxydovými lepidly. Vrstva s adhezivou obsahuje 50 objemových % aramidových vláken s vysokým modulem pružnosti.

Kompozity GLARE jsou tvořené také vrstvami hliníkové slitiny 2024-T3, ale místo aramidových vláken je ve vrstvách s lepidlem 60 objemových % vysokopevnostních skleněných vláken orientovaných jednoosově, nebo dvouosově. Skleněná vlákna mají vyšší pevnost než aramidová, takže lamináty GLARE

jsou ve srovnání s laminátů ARALL pevnější v obou orientacích (podélná –L a příčná LT) (srovnání v TAB.8.10).

Největší předností GLARE je schopnost bránit a tzv. „samozastavit“ šíření lomu. Únavový lom v plechu z Al se může šířit až do okamžiku úplného porušení panelu. Ve vrstveném kompozitu se únavový lom šíří ve vrstvě Al slitiny. Vlákná zůstávají netknutá díky jejich vysoké pevnosti a tuhosti. Při šíření trhliny ji vlákna přemostují a přenášejí rostoucí podíl zatížení, snižují intenzitu napětí na špičce trhliny a následně zastavují její další šíření. K dalším přednostem obou typů laminátů patří kromě těchto vynikajících lomových vlastností také jejich nízká hmotnost a vyšší tolerance k poškození než je tomu u plechů slitiny 2024-T3. Vysokoteplotní verze těchto kompozitů jsou tvořeny titanem, uhlíkovými vlákny a termoplastovou pryskyřicí.



Obr. 8.21 Laminátový materiál ARALL pro letecké aplikace: a) schéma vrstvení a delaminace vrstev, b) velikost únavové trhliny u ARALLu v závislosti na počtu cyklů únavové zkoušky ve srovnání s Al slitinami 7075 a 2024.

Pro automobilový průmysl se v případě MMC používají jako matrice slitiny na bázi hliníku. Kompozity mohou být zpracovány následujícími technologiemi:

- ❖ Hydraulické kování
- ❖ Superplastické tváření
- ❖ Průtlačné tvarování
- ❖ Protlačování
- ❖ Tváření v polotekutém stavu
- ❖ Odlévání
- ❖ Tlakové lití
- ❖ Infiltrace roztaveným kovem
- ❖ Nanášení a nástřiky
- ❖ Prášková metalurgiea další



Shrnutí pojmů

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy: princip kompozitního zpevnění, vláknové kompozity, částicové kompozity, kompozity s kovovou maticí, požadavky na matici, mechanismy praskání kompozitů, creep částicových kompozitů, creep vláknových kompozitů, ARALL, GLARE, únavové chování a koroze kompozitů.

Je ovšem nutné, abyste si zopakovali z dalších předmětů, které jste absolvovali, případně dostudovali samostatně: podrobněji princip creepu (tečení) a jednotlivá stádia, podívali se zpětně na mechanismy zpevnění (kapitola 1.5), vytvrzení a stárnutí, Orowanův mechanismus obcházení částic dislokacemi. (kap.3.5.3).



Otázky

1. Jaké jsou základní požadavky na vlastnosti kompozitů?
2. Jaké je složení kompozitních materiálů s kovovou maticí (MMC).
3. Co je principem zpevnění kompozitních materiálů?
4. Co je hlavním omezením kompozitních materiálů?
5. Jaké jsou základní požadavky na matici?
6. Které typy materiálů mohou tvořit matici?
7. Jaké znáte typy výztuží (zpevňující složky)?
8. Jak ovlivňuje velikost částic příspěvek ke zpevnění?
9. Co je příčinou a jaká jsou omezení?
10. Jak byste popsali lomové chování u částicových kompozitů?
11. K jakému typu praskání dochází v kompozitu, je-li pevnost rozhraní větší než pevnost diskontinuální výztuže?
12. Jak se chovají kompozity zpevněné kontinuálními vlákny v závislosti na orientaci namáhání?
13. Můžete vysvětlit blíže anizotropii vlastností u vláknových kompozitů?
14. Jak se kompozity MMC chovají při vysokých teplotách?
15. Jaké mechanismy působí při únavovém lomu vláknových kompozitů?
16. Které kompozitní materiály byste použili v případě požadavku odolnosti vůči otěru?
17. Pro jaké aplikace jsou určeny lamináty GLARE a ARALL?
18. Čím jsou tyto kompozitní materiály tvořeny?
19. Můžete popsat vlastnosti kompozitů GLARE a ARALL?
20. Jaké jsou rozdíly mezi kompozity GLARE a ARALL?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu:

- [1] *ASM Handbook*, Volume 21, *Composites*. 2001 by ASM International. ISBN 0-87170-703-9
- [2] Chawla N., Chawla K.K.: *Metal Matrix Composites*. Springer Science+Business Media, Inc., 2006, 399 s. ISBN 10 0-387-233306-7
- [3] *Metal Handbook*. DESK Edition, ASM International, 1998, s. 674-680, ISBN 0-87170-654-7
- [4] Russell A.M., Lee K.L.: *Structure-Property Relations in Nonferrous Metals*. John Wiley & Sons, Inc., 2006, s. 130-145. ISBN-13 978-0-471-64952-6
- [5] Smallman, R. E., Ngan, A. H.W.: *Physical Metallurgy and Advanced Materials*. 7th edition. 2007. Published by Elsevier Ltd., s. 565-581. ISBN: 978 0 7506 6906 1
- [6] Smallman, R. E., Bishop, R. J.: *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering. Science, process, applications*. 6th Edition. Reed Educational and Professional Publishing Ltd., 1995, 1999, 438 s. ISBN 0 7506 4564 4
- [7] Ravi Chandran K.S., Panda K.B., Sahay S.S.: *JOM*, May 2004, s. 42-48.
- [8] Huang L.J. et al.: *Mat.Sci.Eng.*, A527, 2010, s. 6723-6727

- [9] Tjong S.C., Mai Y-W.: *Composites Science and Technology*, 68, 2008, s. 583–601
- [10] Bowman, C.L.: *Experimentation and analysis of mechanical behavior modification of titanium matrix composites through controlled fiber placement*. Ph.D. Dissertation, Case Western Reserve University, 1999.
- [11] Bednarczyk B.A., Arnold S.M.: *International Journal of Solids and Structures*, 39, 2002, s. 1987–2017
- [12] Odborné publikace v časopisech *Intermetallics*, *Acta Materialia*, *Advanced Materials and Processes*, *Progress in Material Science*, *Science and Technology of Advanced Materials*, *Biomaterials*, *Materials Science Forum*, *Material Science and Engineering*, aj.
- [13] Bareš, R.A. *Kompozitní materiály*. Praha, SNTL, 1988, 328 s.
- [14] Mazanec, K. *Fyzikální metalurgie neželezných kovů a složených materiálů*. Ostrava, VŠB 1987, 147 s.
- [15] <http://www.matweb.com/>

9. FUNKČNĚ GRADIENTNÍ MATERIÁLY



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

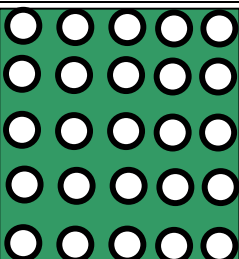
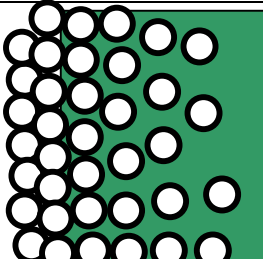
- definovat princip funkčně gradientních materiálů (FGM).
- uvést příklady kombinací materiálů pro přípravu FGM
- navrhnout metodu přípravy podle funkčnosti produktu/součásti
- navrhnout řešení problematiky spojené s rozdílnými vlastnostmi u kombinovaných materiálů pomocí konceptu FGM



Výklad

9.1 Definice a princip FGM

Funkčně gradientní materiály (FGM) jsou skupina heterogenních multifázových systémů s konstituční gradací složení a mikrostruktury v makroskopickém měřítku, tedy bez zřetelného rozhraní charakteristického pro tradiční materiály. Srovnání změny vlastností, které jsou charakteristické pro klasické materiály s homogenním složením v celém objemu a pro gradientní povlak tepelné bariéry, jsou znázorněny na Obr.9.1.

	Homogenní materiál	Funkčně gradientní materiál
Vlastnost a) odolnost proti vysokým teplotám b) lomová houževnatost c) mechanická pevnost (v tlaku), příp. tvrdost d) tepelná, příp. elektrická vodivost	a _____ b _____ c _____ d _____	
Struktura Keramika  Kov 		

Obr.9.1 Charakteristické rozdíly ve vlastnostech homogenních a funkčně gradientních materiálů např. v případě povlaků pro tepelnou bariéru

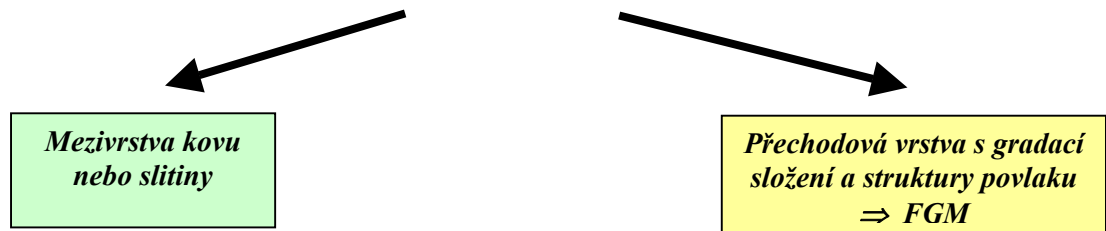
Pro vysokoteplotní aplikace se používají žáropevné materiály, jako např. niklové superslitiny nebo titanové slitiny, které mohou být dále chráněny povlakem tepelné bariéry (angl. thermal barrier coating –TBC). Slitina i povlak může mít výrazně odlišné některé vlastnosti, takže v důsledku těchto rozdílů zejména v tepelné vodivosti, koeficientech tepelné roztažnosti, modulech pružnosti a rozložení prvků, příp. fází, probíhají na rozhraní *substrát (podkladový materiál)/*

ochranný povlak jevy, které vedou ke vzniku zbytkových pnutí a k následnému poškození, praskání, odlupování apod. na rozhraní substrát/povlak.

Koncept FGM odstartoval v roce 1984 v Japonsku a byl původně zaměřen právě na řešení přilnavosti a stability povlaků tepelné bariéry. Postupný přechod jednoho materiálu v druhý zajišťuje gradient tepelných (ale i mechanických, chemických, elektrických nebo jejich kombinaci) vlastností.

Snížení pnutí je možné dvěma způsoby podle následujícího schématu:

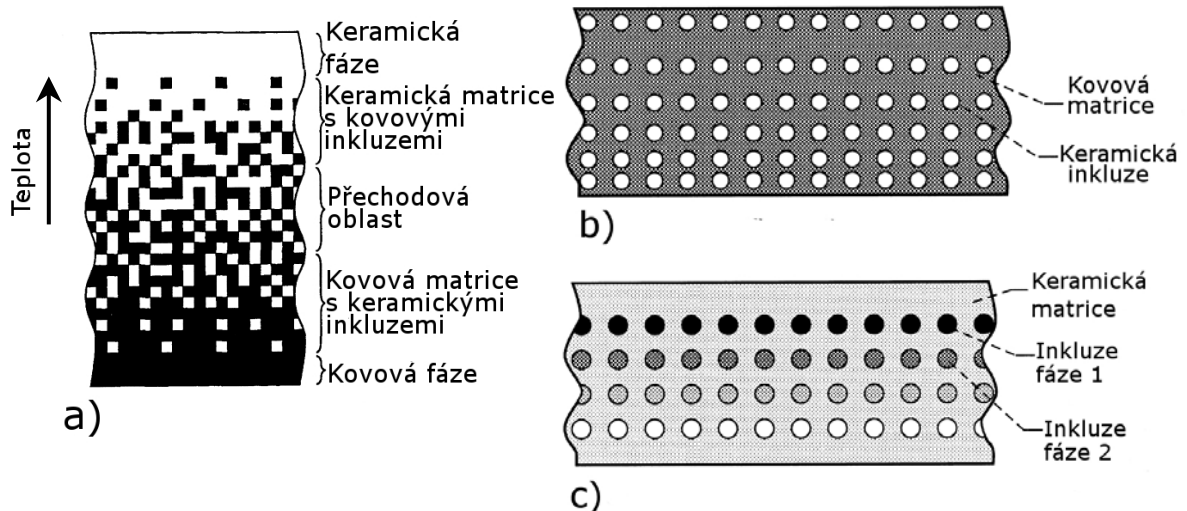
snížení pnutí na rozhraní substrát/povlak
(např. kov/keramika)



K základním požadavkům vysokoteplotních FGM patří tři následující:

- žáruvzdornost a korozivzdornost materiálu, jehož povrch je vystaven vysokým teplotám a oxidační atmosféře
- mechanická pevnost na straně nízkých teplot
- efektivní relaxace tepelných pnutí napříč materiálem

V následujících odstavcích si uvedeme příklady různých konceptů FGM a kombinací materiálů.



Obr.9.2 Tři různé příklady konceptu FGM a možných mikrostruktur a) kontinuální změna složení, b) diskrétní změna mikrostruktury a c) multifázová změna mikrostruktury.

Prvním příkladem je již výše zmiňovaná kontinuální změna složení a mikrostruktury v systému keramika/kov (Obr.9.2a) pro vysokoteplotní aplikace. Gradient mikrostruktury může být pro vybrané aplikace zaveden i v tradičních kompozitních materiálech (Obr.9.2b) pomocí diskretní změny objemového zastoupení zpevňujících částic v kompozitním materiálu. Mnohem komplikovanější kombinace více různých materiálů v keramické matici zajišťuje postupné změny vlastností vlivem gradientu typu a podílu zpevňujících fází v keramické matici (Obr.9.2c).

9.2 Přehled metod přípravy FGM

Můžeme-li konstatovat, že v současnosti neexistuje omezení v kombinaci materiálů a v aplikacích FGM, pak to platí dvojnásob technologie používané pro přípravu takových materiálů s gradací složení nebo mikrostruktury. Používané metody závisejí pouze na kombinacích typů materiálů (TAB.9.1) a zamýšleném použití. V podstatě si tyto metody můžeme rozdělit do následujících skupin:

1. Prášková metalurgie (lisování, slinování)
 - Reakční slinování (Self-Propagating-High Temperature Synthesis)
 - Vrstvení tenkých fólií a slinování
 - Vrstvení materiálu pomocí centrifugy a slinování
 - Slinování laserovým ohřevem
2. Chemická vylučování z plynné fáze (CVD) (rozměry v μm)
 - Chemická infiltrace
 - Kombinace slinování a infiltrace
3. Fyzikální vakuové napařování (PVD) (rozměry v μm)
 - EB PVD
 - Magnetické napařování
4. Plazmatický nástřik (APS nebo LPPS) (rozměry $> 0,1\text{mm}$)
 - Kombinace dvou hořáků
 - Kombinace s CVD
5. Difuzní spojování pomocí izostatického lisování za tepla (HIP)
6. Galvanické a bezproudé nanášení povlaků
7. Tepelné zpracování (gradient mikrostruktury)

TAB.9.1 Příklady kombinace materiálů a metod přípravy

Fáze	Proces přípravy	Kombinace materiálů
Plynná	CVD Iontové nanášení Plazmový nástřik Iontové mísení	SiC/C, SiC/TiC, TiC/C, C/C, C/keramika TiN/Ti, TiC/Ti, ZrO ₂ /Cu, C/Cr YSZ/NiCrAlY, YSZ/Ni-Cr Diamant/WC, YSZ/Cu
Kapalná	Elektrodepozice Plazmový nástřik Eutektická reakce	Ni/Cu YSZ/NiCrAlY, YSZ/Ni-Cr Si/ZrSi ₂
Pevná	SHS Prášková metalurgie Difuze	TiB ₂ /Cu, TiB ₂ /Ni, TiC/Ni, MoSi ₂ -SiC/TiAl, ZrO ₂ /Ni, PZT/Ni, PZT/Nb YSZ/SS304, YSZ/Mo, YSZ/Nb, SiC/AlN/Mo Si ₃ N ₄ /Ni, W/Cu, Ni/Al

9.3 Přehled aplikací FGM

Původně byly tyto materiály, jak jsme si již nastínili v úvodu této kapitoly, koncipovány pro přípravu vysokoteplotních materiálů pro kosmické aplikace. Dnes už však existuje velká diverzifikace aplikací. Patří mezi ně např. kovové výrobní nástroje, elektronické součástky, biokompatibilní materiály, ložiska, filtry, chladicí součásti, apod. V následujícím výčtu aplikačních oblastí můžeme porovnat různé koncepce řešení požadavků na gradient vlastností:

1. **letectví a kosmonautika** (teploty nad 1800 °C)

- **povlaky tepelných bariér**: ZrO_2 (Y_2O_3)/Ni superslitina, SiC/C pro turbinové motory, kompresory, spalovací komory, sací ventily trysek, přední strana trupu letadel (aerodynamické zahřívání), atd.

2. **členité tvary ozubených kol**

- gradient složení je zajištěn během slinování díky difuzi C do určité (řízené) hloubky

3. **technické filtry**

- gradient pórovitosti se připravuje pomocí prášku austenitických ocelí s různou velikostí částic

4. **elektrické kontakty**

- gradient složení u Ag kontaktů se provádí pomocí gradientu oxidické disperze v Ag

5. **součásti pro vysokoteplotní zatížení** v rychlých reaktorech

- sodík jako chladicí médium vyvolává tepelná pnutí v materiálech primárního okruhu, to je možné řešit rovněž postupným přechodem jednoho materiálu na jedné straně na druhý materiál na straně druhé.

6. **ložiska**

- gradientním složením se řeší kombinace svařitelné vrstvy s vrstvou s dobrou pevností a vrstvou odolnou proti tření.

7. **biokompatibilní materiály**

- u Ti slitin se nanáší gradientní povlak hydroxyapatitu.



Shrnutí pojmů

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy: princip gradientního působení, mezivrstvy, tepelné pnutí, výrobní metody FGM, základní charakteristiky.



Otázky

2. Co je principem funkčně gradientních materiálů ?
3. Co je hlavním omezením FGM?
4. Který zásadní problém původně FGM řešily?
5. Ve kterých oblastech se dají FGM aplikovat?
6. Navrhněte další potenciální aplikace FGM.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu:

- [1] *Metal Handbook*. DESK Edition, ASM International, 1998, s.680-690, ISBN0-87170-654-7
- [2] Odborné publikace v časopisech *Intermetallics*, *Acta Materialia*, *Advanced Materials and Processes*, *Progress in Material Science*, *Science and Technology of Advanced Materials*, *Biomaterials*, *Materials Science Forum*, *Material Science and Engineering*,

10. KOVOVÉ PĚNY



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat základní charakteristiky buněčných kovů.
- popsat rozdílné chování kovových pěn od kompaktních materiálů
- vysvětlit rozdílné chování kovových pěn v tahu a tlaku
- vyjmenovat metody přípravy kovových pěn
- navrhnout aplikace kovových pěn



Výklad

10.1 Základní charakteristiky buněčných kovů

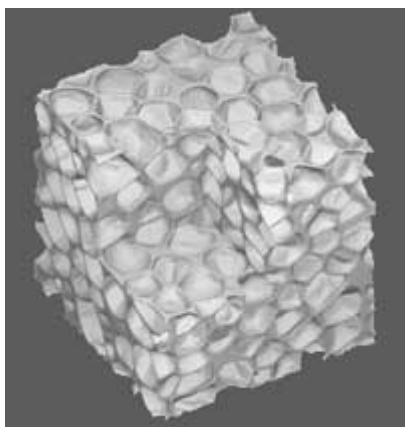
Kovové pěny jsou nová skupina technického materiálu s nízkou hustotou a novými fyzikálními, mechanickými, tepelnými, elektrickými a akustickými vlastnostmi. Z hlediska vnitřní struktury se jedná o kovové buněčné materiály s vysokým podílem pórovitosti, typicky od 40 do 90 objemových % (Obr.10.1 a 10.2).

Jejich zajímavou základní charakteristikou je vysoká tuhost ve spojení s velmi nízkou měrnou hmotností nebo vysoká pevnost v tlaku v kombinaci s dobrou absorpcí energie. Studium kovových pěn je přitažlivé jak z hlediska základního vědeckého výzkumu, tak z hlediska průmyslových aplikací, ať už jako materiálu pro lehké konstrukce, pro absorpci energie, anebo pro tepelné hospodářství.

I když zájem o tento typ materiálu vzrůstá, existují stále ještě určité neshody ohledně názvu „kovová pěna“, často používaného z obecného hlediska pro popis materiálu, který v přesném smyslu pěnou není. Při určování vlastností kovové pěny se musí tedy brát v úvahu rozdíly vyplývající z následující charakteristiky (Obr.10.3-10.8):

Buněčné kovy: obecně se vztahuje na kovová tělesa, v nichž jsou rozptýleny jakékoli typy pórů (dutin) vzniklé vlivem přítomnosti plynu v tavenině. Kovová fáze odděluje prostor mezi uzavřenými buňkami, které obsahují plynnou fázi.

- a) Porézní kovy:** speciální typ buněčného kovu omezený jen na určitý typ pórovitosti. Dutiny jsou obvykle kulaté a vzájemně od sebe izolované. Pórovitosti je obvykle méně než 70%.
- b) (Tuhé) kovové pěny:** speciální skupina buněčných kovů připravená z tekutých kovových pěn, které mají omezenou morfologii v závislosti na způsobu přípravy materiálu. Sférické nebo polyedrické buňky jsou uzavřené a vzájemně oddělené tenkou vrstvou kovu.
- c) Kovové houby:** morfologie buněčných kovů obvykle s otevřenými a vzájemně propojenými dutinami (póry).



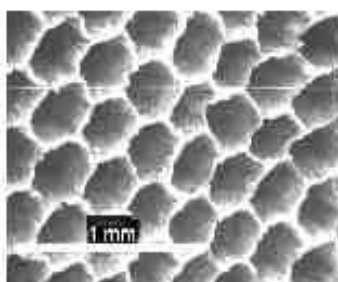
Obr.10.1 Řez kovovou pěnou (snímek získaný rtg tomografií) (LKR Ranshofen).



Obr.10.2 Sendvičový panel z kovové pěny.



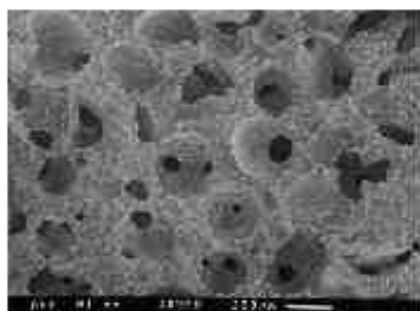
Obr.10.3 Hliníková pěna (IFAM).



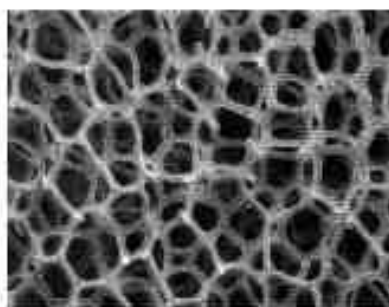
Obr.10.4 Buněčná struktura materiálu na bázi Fe, protažená v jednom směru (MER Corp.).



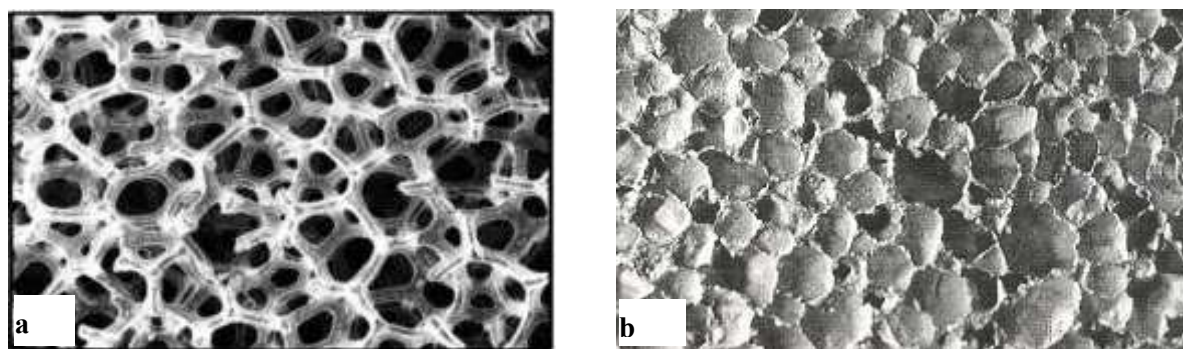
Obr.10.5 Bronzový slinutý prášek, tedy slinutý porézní materiál (tzv. kovová houba).



Obr.10.6 Hliníková houba, tzv. buněčná struktura s uzavřenými buňkami.



Obr.10.7 Niklová houba (Inco).



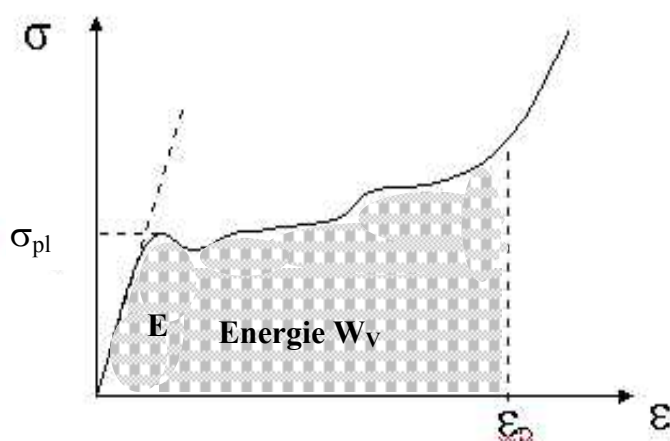
Obr.10.8 Charakteristická morfologie kovových pěn: a) otevřené buňky, b) uzavřené buňky.

10.2 Vlastnosti kovových pěn

S rozvojem stále náročnějších požadavků na absorpci nárazové energie v materiálu bylo stále častějším předmětem zájmu příprava materiálů, které by byly schopny pohltit velkou deformační energii. Předpoklad, že by kovy se stejnoměrně rozdělenou pórovitostí umožnily dosáhnout rovnoměrných nárazových vlastností, aniž by se přitom změnila jejich pevnost v tlaku, vedl nakonec k vývoji porézních struktur, přestože pórovitost a její rozdělení, jakož i deformační vlastnosti kovu dosud nejsou zcela homogenní. Velkou výhodou těchto materiálů je však reprodukovatelnost absorpce nárazové energie každého produktu.

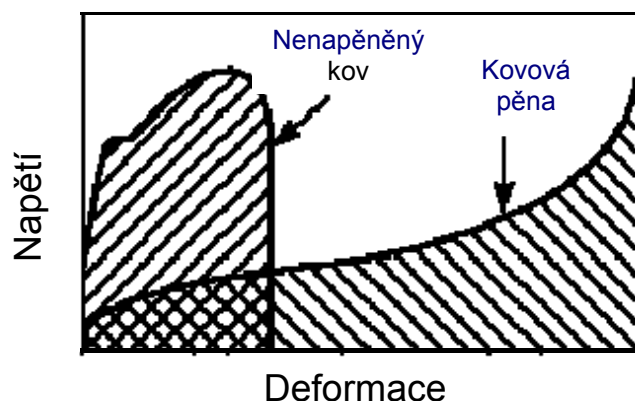
Z mechanických vlastností se u kovových pěn sleduje skutečný modul pružnosti a pevnost v závislosti na poměru velikosti vzorku a velikosti buňky. Tyto vlastnosti mohou být samozřejmě ovlivněny stavem povrchu vzorku a způsobem, jakým je vzorek upevněn do zařízení a zatěžován.

Průběh deformačního chování kovové pěny v tlaku je schematicky znázorněn na Obr.10.9 a srovnání s klasickým nenapěněným materiálem uvádí Obr.10.10. Z těchto grafů je zřetelně patrná velká schopnost absorpce energie W_v v kovové pěně pod prodlevou napětí σ_{pl} v oblasti plastické deformace. Kovové pěny jsou schopny absorbovat mnohem větší deformační energii (5-7 krát) a vykazují větší pevnost v tlaku než pěny polymerní, jak je vidět z Obr. 10.11, na kterém je uveden průběh deformační křivky pro hliníkovou (Al-Cu4) a polyetylenovou (PE) pěnu.

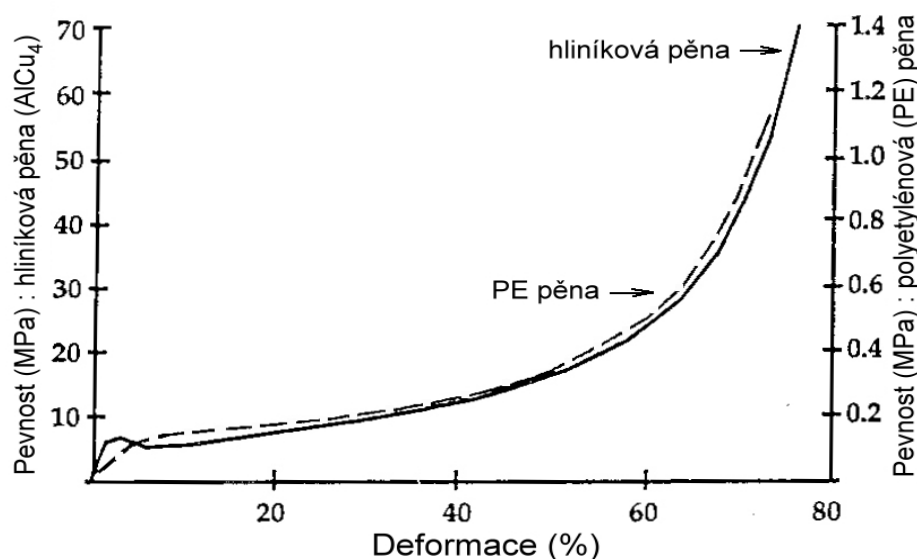


Obr.10.9 Schéma závislosti napětí v tlaku na deformaci pro kovovou pěnu: E -Youngův modul, σ_{pl} – napětí na prodlevě, ϵ_D – deformace zhuštění. Plocha pod prodlevou představuje energii W_v na jednotku objemu, která může být materiálem absorbována.

Průběh chování pěny při počátečním zatížení je obdobou elastického chování, závislost není však lineární a směrnice křivky je menší než skutečný modul elasticity E , neboť některé buňky se plasticky deformují již při malých zatíženích. Lokální charakter plastického chování při napětích nižších než je celková mez kluzu pěny vyžaduje, aby byl skutečný modul E měřen tedy buď dynamicky, nebo ze směrnice křivky při odtížení po zatížení pěny do plastické oblasti (Obr.10.12).



Obr.10.10 Schématické srovnání deformačního chování a absorpce energie při nárazu u kovů a kovových pěn.

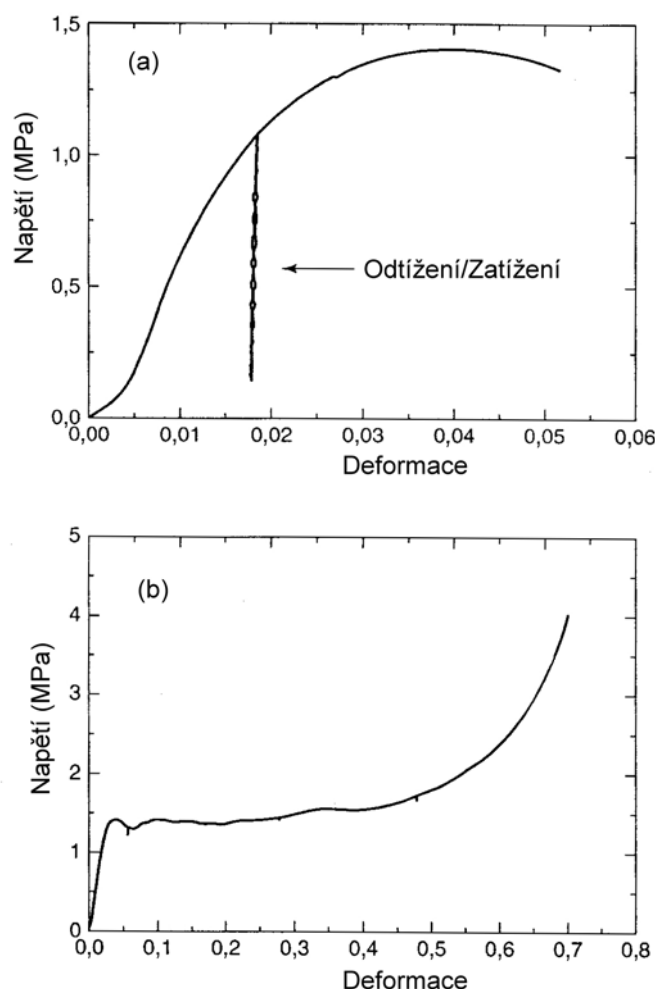


Obr.10.11 Srovnání deformačních křivek pěny hliníkové (Al-Cu4) a polyetylenové (PE).

Mechanické vlastnosti se sledují pomocí zkoušek v jednoosém tlaku (Obr.10.12) nebo tahu (Obr.10.13), ve smyku, při víceosém stavu napjatosti, únavě, tečení a indentaci (měření tvrdosti). Youngův modul E , smykový modul G a Poissonův poměr ν jsou funkcí hustoty podle následujících vztahů:

$$E \approx \alpha_2 E_s \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^n \quad G \approx \frac{3}{8} \alpha_2 G_s \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^n \quad \nu \approx 0,3 \quad (10.1)$$

kde n je v rozmezí 1,8 až 2,2 a α_2 v rozmezí 0,1 až 4, a to v závislosti na struktuře kovové pěny.



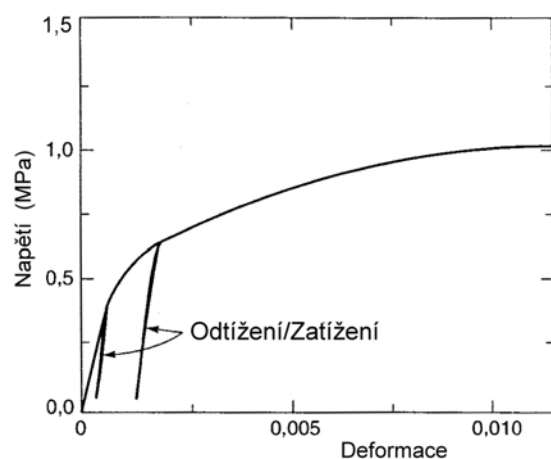
Obr.10.12 Průběh mechanické zkoušky v tlaku při jednoosém namáhání krychlového vzorku z hliníkové pěny s uzavřenými buňkami (Alporas s 8% hustotou): a) do 5% deformace, b) do 70 % deformace.

V případě struktury s otevřenými buňkami je prodleva (plató) na průběhu závislosti deformace-napětí (Obr.10.9, 10.18, 10.19) spíše plochá, chování pěn s uzavřenými buňkami je komplikovanější a může docházet k nárůstu napětí s rostoucí deformací, protože stěny buněk přenášejí membránové (tahové) napětí. Prodleva v obou případech pokračuje až do deformace zhutnění ε_D , za kterou je už struktura materiálu kompaktní a napětí prudce roste. Prodleva napětí σ_{pl} a deformace zhutnění ε_D je funkcí hustoty podle následujících vztahů:

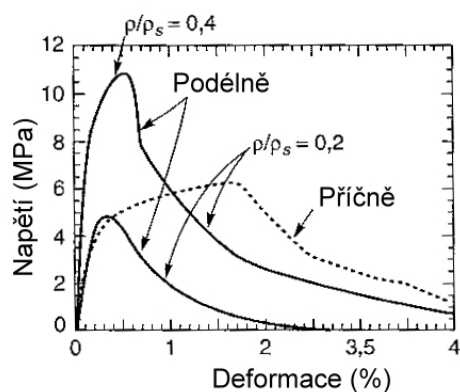
$$\sigma_{pl} \approx (0,25 \div 0,35) \sigma_{y,s} \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^m \quad \varepsilon_D \approx \left(1 - \alpha_1 \frac{\rho}{\rho_s} \right) \quad (10.2)$$

kde ρ a ρ_s je hustota kovové pěny a hutného kovu, m má pro běžné pěny hodnotu 1,5 až 2,0 a koeficient α_1 se pohybuje od 1,4 do 2.

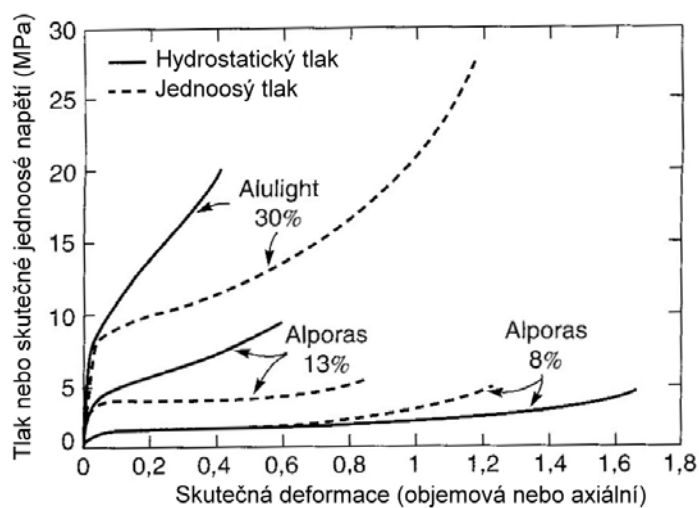
Chování kovových pěn při deformaci se liší podle toho, zda se jedná o zatížení v tlaku nebo v tahu (Obr.10.14). Hodnota Youngova modulu E v tahu je vyšší typicky o 10%. Anizotropie buněk může způsobit významné rozdíly (30%) modulů v různých směrech. Směrnice křivky napětí-deformace do meze kluzu pěny je nižší než E , což ukazuje na značnou mikroplicitu už při malých deformacích. Nad mezí kluzu (σ_y) zpevňuje kovová pěna až do maximálního napětí v tahu σ_{ts} , nad kterým praská při napětí odpovídající deformaci ε_t (prodloužení do lomu v tahu).



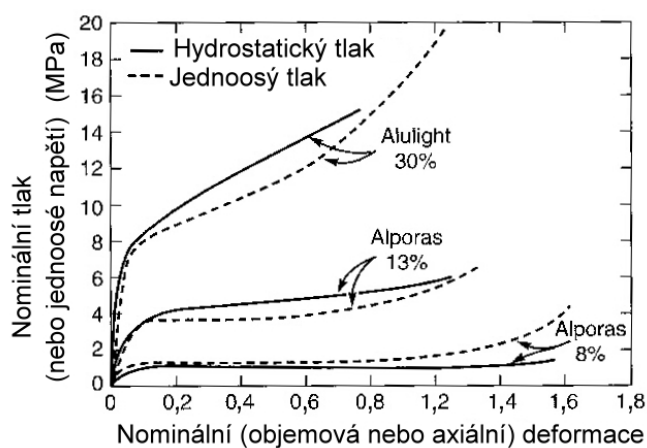
Obr.10.13 Průběh mechanické zkoušky v tahu při jednoosém namáhání cylindrického vzorku z hliníkové pěny s uzavřenými buňkami (Alporas s 8 % hustotou).



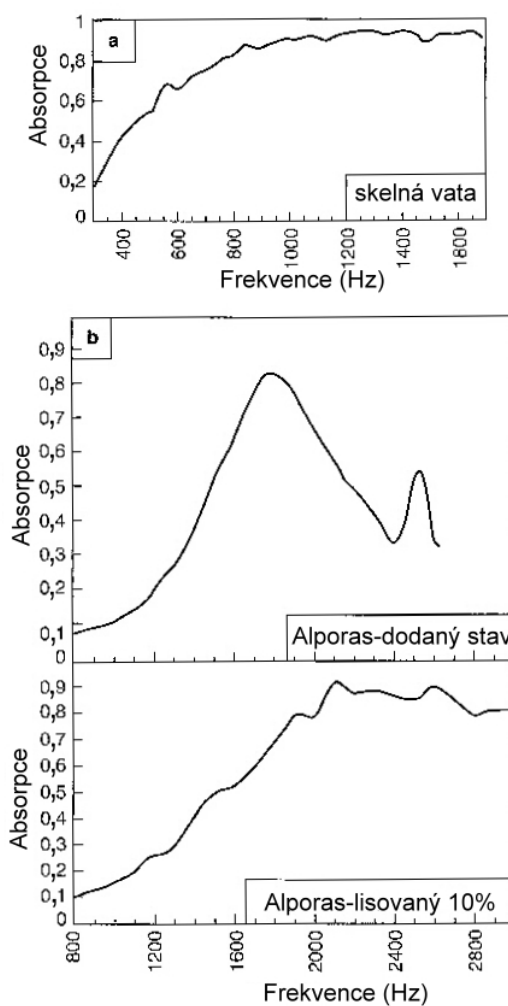
Obr.10.14 Celková deformace v tahu pro Alulight pěnu.



Obr. 10.15 Srovnání deformačního chování pěn Alporas (16 % hustota) a Duocel (7,1 % hustota) při jednoosém a víceosém namáhání (rychlost zpevnění v závislosti na aplikovaném tlaku).



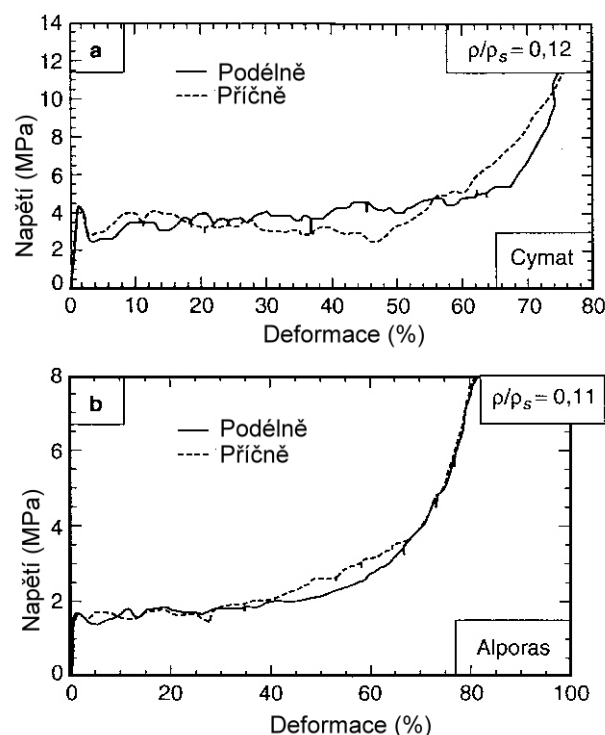
Obr.10.16 Průběh jednoosého a hydrostatického namáhání v tlaku pěn Alporas a Duocel (zpevnění probíhá rychleji pro hydrostatický tlak u Alulight a Alporas 13 %)



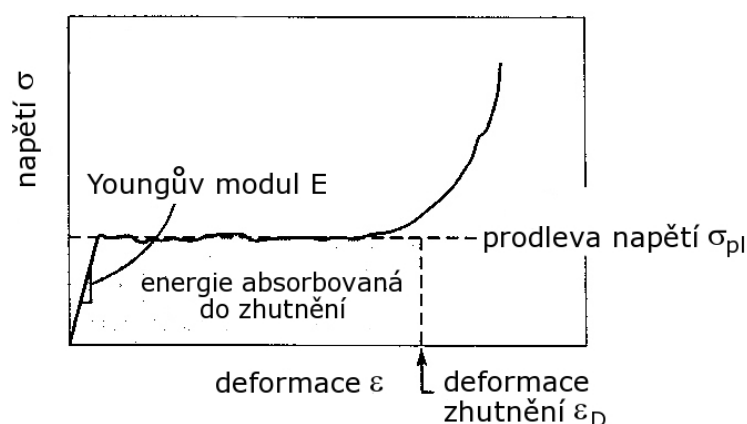
Obr.10.17 Absorpce zvuku měřená v letecké vlnově impedanční trubici a) pro skleněné vlákno, b) pěna Alporas v dodaném stavu a po 10 % lisování za účelem potrhání buněčných stěn.

Tlumicí schopnost kovových pěn je typicky pět až desetkrát vyšší než daného kompaktního kovu. Tato vlastnost je výhodná, přestože ztrátový faktor je stále ještě nižší než v případě polymerních pěn. Kovové pěny se vyznačují rovněž dobrou akustickou absorpcí, i když polymerní pěny a skelná vata dosahují všeobecně vyšších hodnot (Obr.10.17).

Stejně jako u jiných materiálů, rovněž u kovových pěn může při cyklickém zatížení docházet k únavovému poškození. Proto se při vysokocyklových zkouškách únavy zjišťuje mez únavy $\Delta\sigma_c$, určující rozsah napětí, při kterém materiál vydrží 10^7 cyklů.



Obr.10.18 Závislost napětí na deformaci s výraznou prodlevou pro pěny
a) Cymat a b) Alporas



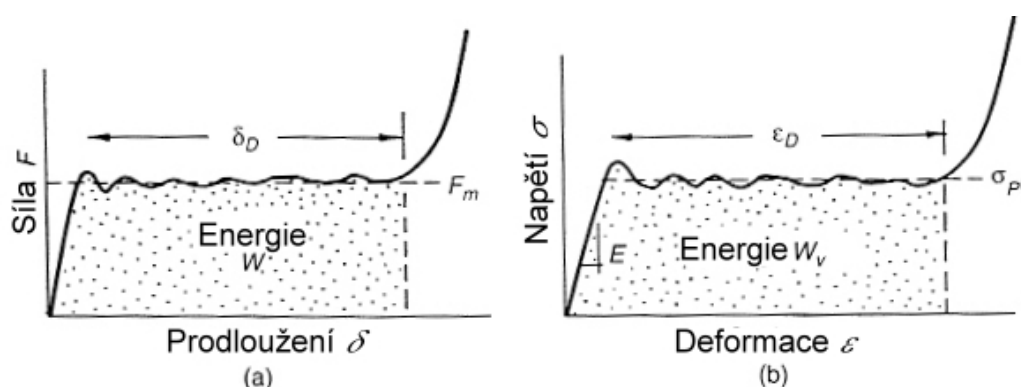
Obr.10.19 Závislost napětí na deformaci v tlaku se sledovanými charakteristikami

Lomová houževnatost kovových pěn se zjišťuje standardními metodami. Podle empirického pravidla je počáteční lomová houževnatost J_{IC} závislá na hustotě:

$$J_{IC} \approx \beta \sigma_{y,s} l \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^p \quad (10.3)$$

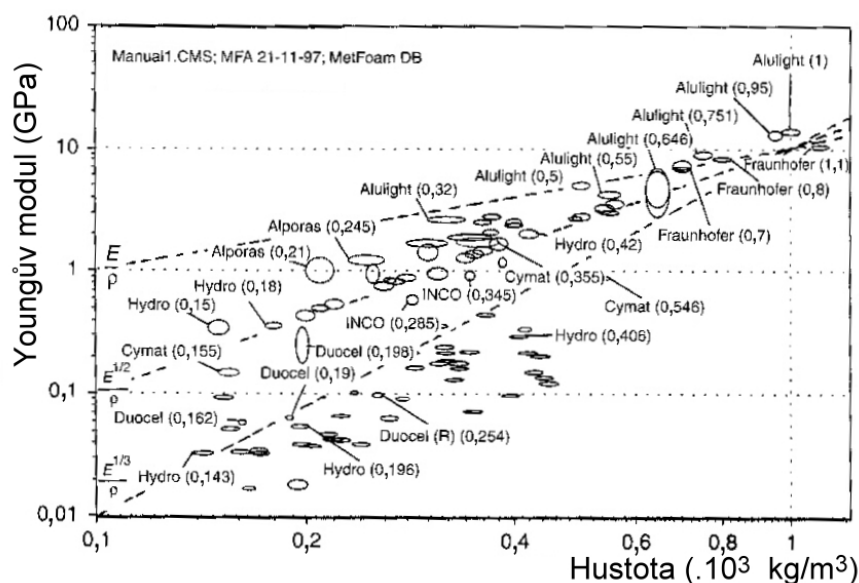
kde l je velikost buňky s $p = 1.3$ až 1.5 a $\beta = 0.1$ až 0.4 .

Vlastnosti kovových pěn při creepu, ať už při jednoosém nebo víceosém napětí, jsou stále ještě předmětem výzkumu.

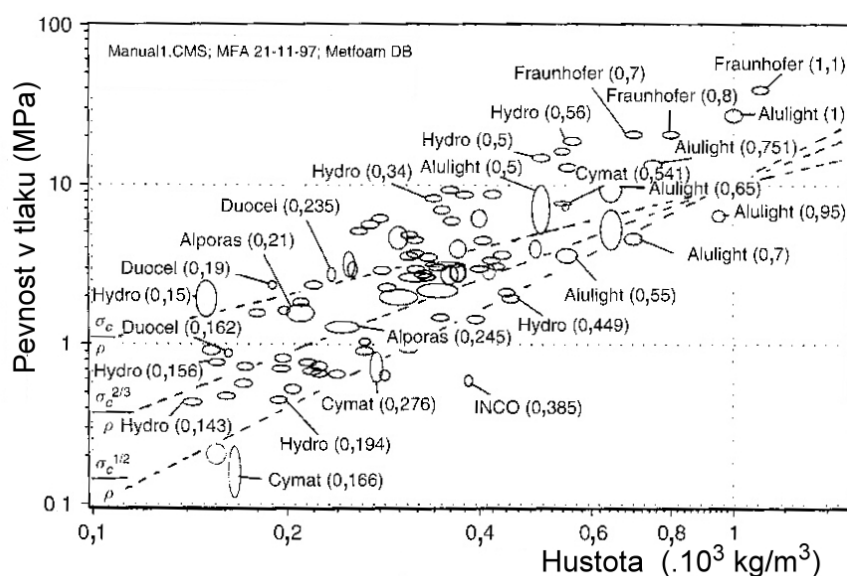


Obr.10. 20 Deformační křivky v tlaku z hlediska absorpce energie a) síla zatížení – prodloužení, b) napětí-deformace

Ashbyho diagramy na Obr. 10.21 a 10.22 uvádějí vybrané vlastnosti kovových pěn v závislosti na jejich hustotě. Podle těchto diagramů lze volit materiál pro praktické použití.



Obr.10.21 Youngův modul E vs. hustota ρ

Obr.10.22 Závislost pevnosti v tlaku σ na hustotě ρ

Vlastnosti kovových pěn a dalších buněčných kovových struktur závisí na vlastnostech kovu, relativní hustotě a topologii buněk (tedy otevřené nebo uzavřené buňky, jejich velikost, apod.). Vybrané vlastnosti pěti komerčně používaných kovových pěn jsou uvedeny v TAB.10.2. Při studiu strukturních vlastností pěn se využívá klasická optická nebo rastrovací elektronová mikroskopie (SEM). Nově jsou pro sledování mikrostruktury využívány možnosti rtg tomografie (CT), pomocí níž lze získat obraz struktury v 3D znázornění. Na rozdíl od lékařských zařízení, jejichž rozlišení obrazu je omezeno na 0,7 mm, průmyslové CT skeny dosahují zvětšení struktury až na 200 μm . Toto zařízení tedy umožňuje dobře pozorovat vnitřní prostor uzavřené buňky a pomocí sekvenčního snímání zachytit dokonce distorzi buňky při deformaci.

TAB.10.1 Vztahy pro vybrané mechanické, tepelné a elektrické vlastnosti kovových pěn

	<i>Pěny s otevřenými buňkami</i>	<i>Pěny s uzavřenými buňkami</i>
<i>Mechanické vlastnosti</i>		
Youngův modul E (GPa)	$E = (0,1 - 4)E_s \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^2$	$E = (0,1 - 1,0)E_s \left[0,5 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 + 0,3 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) \right]$
Smykový modul G (GPa)	$G \approx \frac{3}{8}E$	$G \approx \frac{3}{8}E$
Modul stlačitelnosti K (GPa)	$K \approx 1,1E$	$K \approx 1,1E$
Modul pružnosti v ohybu E_f (GPa)	$E_f \approx E$	$E_f \approx E$
Poissonův poměr ν	0,32-0,34	0,32-0,34

Pevnost v tlaku σ_c (MPa)	$\sigma_c = (0,1 - 1,0)\sigma_{c,s} \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{3/2}$	$\sigma_c = (0,1 - 1,0)\sigma_{c,s} \left[0,5 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{2/3} + 0,3 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) \right]$
Pevnost v tahu σ_t (MPa)	$\sigma_t \approx (1,1 - 1,4)\sigma_c$	$\sigma_t \approx (1,1 - 1,4)\sigma_c$
Mez únavy σ_e (MPa)	$\sigma_e \approx (0,5 - 0,75)\sigma_c$	$\sigma_e \approx (0,5 - 0,75)\sigma_c$
Deformace do zhutnění ε_D (MPa)	$\varepsilon_D = (0,9 - 1,0) \left[1 - 1,4 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) + 0,4 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^3 \right]$	$\varepsilon_D = (0,9 - 1,0) \left[1 - 1,4 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) + 0,4 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^3 \right]$
Ztrátový součinitel η	$\eta \approx (0,95 - 1,05) \frac{\eta_s}{\rho / \rho_s}$	$\eta \approx (0,95 - 1,05) \frac{\eta_s}{\rho / \rho_s}$
Tvrdost H (MPa)	$H = \sigma_c \left(1 + 2 \frac{\rho}{\rho_s} \right)$	$H = \sigma_c \left(1 + 2 \frac{\rho}{\rho_s} \right)$
Iniciace lomu J_{IC} (J.m ⁻²)	$J_{IC} \approx \beta \sigma_{y,s} \ell \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^p$	$J_{IC} \approx \beta \sigma_{y,s} \ell \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^p$
<i>Tepelné vlastnosti</i>		
Bod tání T_m (K)	jako kompaktní kov	jako kompaktní kov
Max.provozní teplota T_{max} (K)	jako kompaktní kov	jako kompaktní kov
Min. provozní teplota T_{min} (K)	jako kompaktní kov	jako kompaktní kov
Měrné teplo C_p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	jako kompaktní kov	jako kompaktní kov
Tepelná vodivost λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$\left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{1,8} < \frac{\lambda}{\lambda_s} < \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{1,65}$	$\left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{1,8} < \frac{\lambda}{\lambda_s} < \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{1,65}$
Koeficient tep.roztažnosti α (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	jako kompaktní kov	jako kompaktní kov
Latentní teplo L (kJ.kg ⁻¹)	jako kompaktní kov	jako kompaktní kov
<i>Elektrické vlastnosti</i>		
Rezistivita R (10 ⁻⁸ ohm.m)	$\left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{-1,6} < \frac{R}{R_s} < \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{-1,85}$	$\left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{-1,6} < \frac{R}{R_s} < \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{-1,85}$

TAB.10.2 Fyzikální, mechanické, tepelné a elektrické vlastnosti komerčně používaných kovových pěn

Produkt (výrobce) Vlastnost (jednotka)/symbol	Cymat	Alulight	Alporas	ERG	Inco
materiál	Al-SiC	Al	Al	Al	Ni
relativní hustota ρ/ρ_S (-)	0,02-0,2	0,1-0,35	0,08-0,1	0,05-0,1	0,03-0,04
Struktura (-)	uzavř. buňky	uzavř. buňky	uzavř. buňky	otevř. buňky	otevř. buňky
hustota ρ (10^3 kg/m^3)	0,07-0,56	0,3-1,0	0,2-0,25	0,16-0,25	0,26-0,37
Youngův modul E (GPa)	0,02-2,0	1,7-12	0,4-1,0	0,06-0,3	0,4-1,0
Smykový modul G (GPa)	0,001-1,0	0,6-5,2	0,3-0,35	0,02-0,1	0,17-0,37
modul objemové pružnosti K (GPa)	0,02-3,2	1,8-13,0	0,9-1,2	0,06-0,3	0,4-1,0
modul pružnosti v ohybu E_f (GPa)	0,03-3,3	1,7-12,0	0,9-1,2	0,06-0,3	0,4-1,0
Poissonův poměr ν (-)	0,31-0,34	0,31-0,34	0,31-0,34	0,31-0,34	0,31-0,34
mez pevnosti v tlaku σ_c (MPa)	0,04-7,0	1,9-14,0	1,3-1,7	0,9-3,0	0,6-1,1
mez pružnosti v tahu σ_v (MPa)	0,04-7,0	2,0-20	1,6-1,8	0,9-2,7	0,6-1,1
mez pevnosti v tahu σ_t (MPa)	0,05-8,5	2,2-30	1,6-1,9	1,9-3,5	1,0-2,4
MOR σ_{MOR} (MPa)	0,04-7,2	1,9-25	1,8-1,9	0,9-2,9	0,6-1,1
mez únavy σ_e^c (MPa)	0,02-3,6	0,95-13	0,9-1,0	0,45-1,5	0,3-0,6
deformace zhuštění ε_D (-)	0,6-0,9	0,4-0,8	0,7-0,82	0,8-0,9	0,9-0,94
tažnost ε_f (-)	0,01-0,02	0,002-0,04	0,01-0,06	0,1-0,2	0,03-0,1
ztrátový součinitel η^c (%)	0,4-1,2	0,3-0,5	0,9-1,0	0,3-0,5	1,0-2,0
tvrdost H (MPa)	0,05-10	2,4-35	2,0-2,2	2,0-3,5	0,6-1,0
lomová houževnatost K_{IC}^c (MPa.m ^{1/2})	0,03-0,5	0,3-1,6	0,1-0,9	0,1-0,28	0,6-1,0
teplota tavení T_m (K)	830-910	840-850	910-920	830-920	1700-1720
max. provozní teplota T_{max} (K)	500-530	400-430	400-420	380-420	550-650
min. provozní teplota T_{min} (K)	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
specifické teplo C_p (J/kg.K)	830-870	910-920	830-870	850-950	450-460
tepelná vodivost λ (W/m.K)	0,3-10	3,0-35	3,5-4,5	6,0-11	0,2-0,3
koeficient tep.roztažnosti α ($10^{-6}/K$)	19-21	19-23	21-23	22-24	12-14
latentní teplo tání L (kJ/kg)	355-385	380-390	370-380	380-395	280-310
odpor R ($10^{-8} \Omega.m$)	90-3000	20-200	210-250	180-450	300-500

10.3 Metody přípravy

Jednou z významných vlastností kovových pěn určených pro absorpci energie je schopnost jejich tvarování v závislosti na různých tvarech kokil. To umožňuje vyrobit složité tvary obdobně jako litím. Takto lze připravit součásti pro již existující konstrukce, a to nejen z hlediska možnosti absorpce energie, ale i z hlediska zpevnění konstrukce vůbec.

Procesy přípravy kovových pěn (zpěňování, lehčení) jsou schématicky uvedeny na Obr.10.23 a lze je klasifikovat do čtyř tříd, podle toho, zda jsou pěny:

- připravovány z plynné fáze
- nanášeny elektrolyticky z vodných roztoků
- připravovány procesem z roztaveného stavu
- připravovány v pevném stavu

V současnosti se používá devět různých způsobů přípravy kovových pěn, z nichž prvních pět je již komerčně využíváno:

- profukování plynu přes taveninu Al, Mg nebo jejich slitin, např. Al-SiC nebo Al-Al₂O₃;

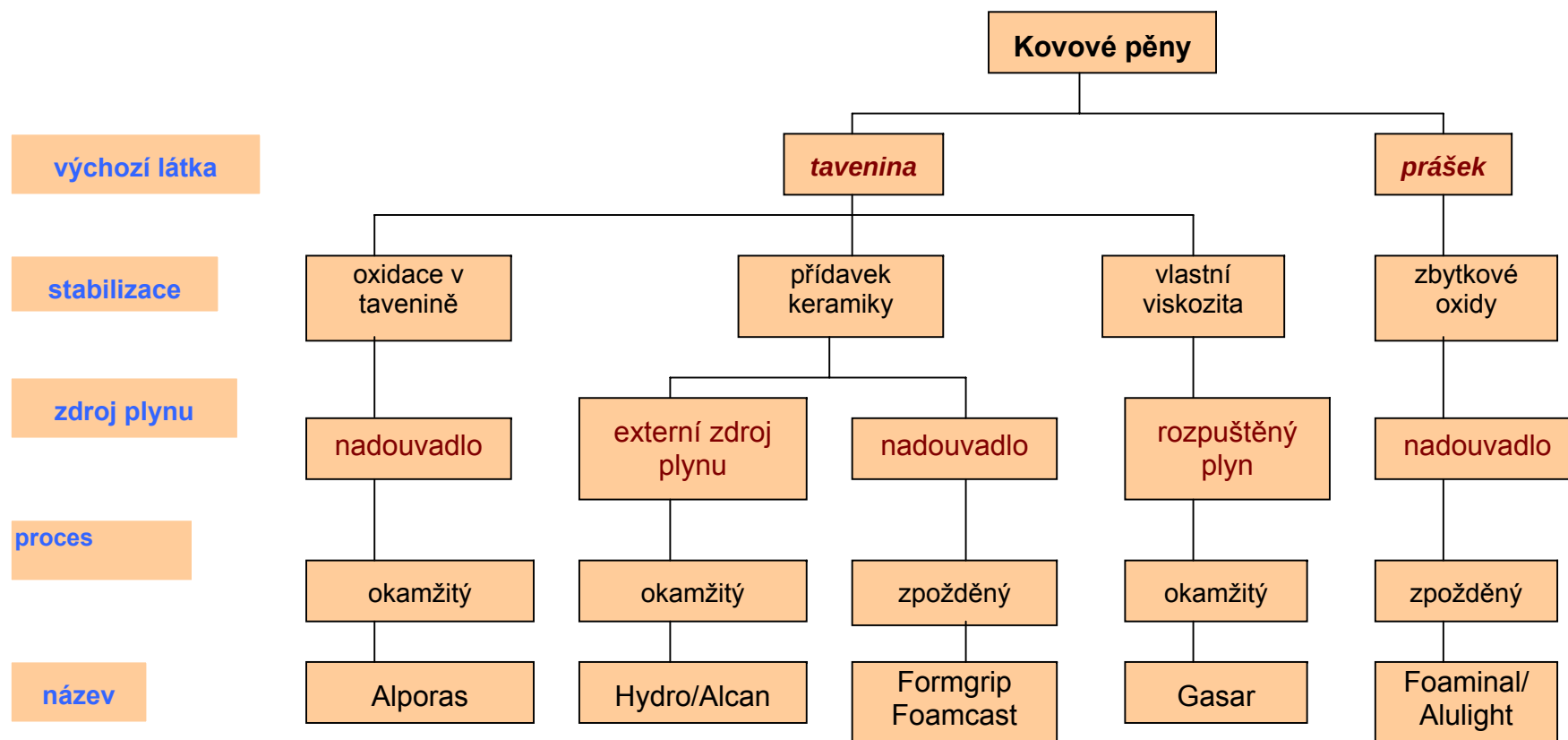
- 2) vmíchání zpěňovacího činidla (nejčastěji TiH_2) do taveniny slitiny (nejčastěji Al nebo Al slitina) a řízení tlaku při ochlazování;
- 3) zhutňování kovového prášku (nejčastěji slitiny Al) s částicemi zpěňovadla (nejčastěji TiH_2) s následným ohřevem až do kašovitě konzistence, kdy zpěňovadlo uvolňuje vodík a rozpíná materiál. Používá se rovněž při výrobě pěn z Al, Zn, Fe, Pb a Au.
- 4) výroba keramické formy pomocí preformy z vosku nebo polymerní pěny, které následně vyhoří a do formy je tlakově zaváděn roztavený kov nebo kaše práškového kovu, která je poté slinována. Metoda se využívá při přípravě pěn z Al, Mg, Ni-Cr, nerezavějící oceli nebo Cu.
- 5) depozice kovu z plynného prostředí nebo elektrolyticky do preformy z polymerní pěny, která následně vyhoří. Používá se při výrobě pěn z Ni a Ti.
- 6) zachycování inertního plynu o vysokém tlaku v pórech metodou izostatického lisování práškového kovu nebo slitiny za tepla (HIP), s následnou expanzí plynu při dalším tepelném zpracování. Metoda se používá při přípravě pěn z Ti a Ti slitin.
- 7) slinování dutých kuliček připravených modifikovaným procesem atomizace; slinování kuliček z oxidu nebo hydridu kovu s následnou redukcí nebo rozkladem; depozice kovu z plynného prostředí na polymerové kuličky. Používá se při přípravě pěn z Ni, Co a Ni-Cr slitin.
- 8) současné lisování práškového kovu s vyluhovatelným práškem; tlaková infiltrace tekutého kovu do uložení vyluhovatelných částic, následné vyluhování. Používá se pro Al a sůl jako vyluhovatelný prášek.
- 9) Rozpouštění plynu (typicky vodíku) v tekutém kovu za vysokého tlaku, s následným řízeným tuhnutím a uvolňováním plynu. Používá se pro přípravu pěn Cu, Al a Ni.

Ve vývoji vhodné struktury kovové pěny jsou nejčastěji brány v úvahu dva faktory: vysoká cena a nízká kvalita.

10.4 Přednosti kovových pěn

- množství složitých tvarů pro různorodé požadavky
- možnost přípravy pěny do již existujícího tvaru (bez nároku na zvláštní formy)
- různá nárazová pevnost
- nezávislost tvaru
- ekonomické a ekologicky příznivé řešení
- snadná změna a přizpůsobivost již existujících výrobních technologií
- méně ekonomicky náročná než ostatní vysokozátěžové obalové materiály (např. bublinkové obaly)
- pokud materiál není poškozen nárazem, může být znovu použit a je plně recyklovatelný
- kovová pěna má 5-7 krát vyšší kapacitu absorpce energie ve srovnání s nenapěněnými kovy

Kvalita a cena produktů závisí na způsobu výroby, v současnosti se cena pohybuje od 7 do 12 tisíc dolarů za kg.



Hydro/Alcan – Hydro Aluminium Norsko, Cymat Aluminium Corporation Kanada

Alporas –Shinko Wire Company Amagasaki, Japonsko (již od r.1986)

Obr.10.23 Schéma procesů přípravy kovových pěn.

10.5 Nové směry a aplikace

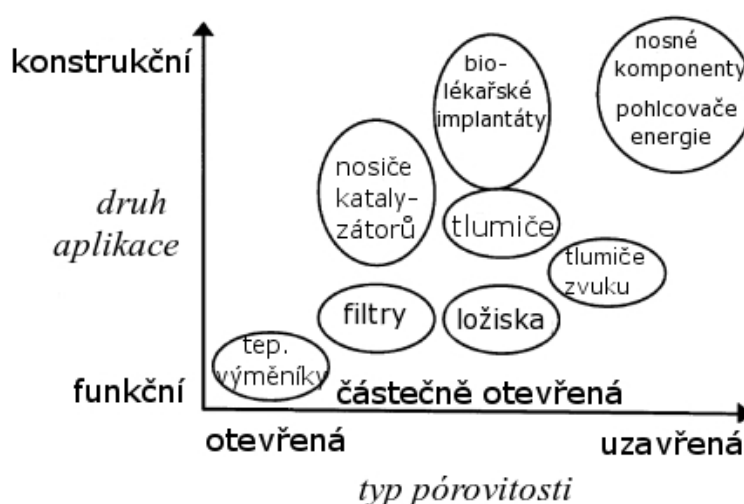
Přestože vývoj kovových pěn má poměrně dlouhou historii (první poznatky se datují již z 50. let 20. století), není dosud žádný proces schopen připravit pěnový materiál srovnatelný s polymerními pěny. S obtížemi se setkáváme v mnoha oblastech :

- Nedostatek znalostí základních mechanismů zpěňování kovu, znalosti zůstávají více méně spekulativní a v některých bodech nevyjasněné.
- Nedostačující schopnost vyrobit pěny s konstantní kvalitou a s předem definovanými parametry.
- Obtíže při hledání aplikací kovových pěn. Kromě určitých příležitostí v komerčních záležitostech není dosud skutečné průmyslové využití kovových pěn, neboť fyzikální vlastnosti pěn jsou nepřiměřené, znalosti vlastností pěn jsou nedostatečné, přenos výsledků výzkumu do stavebního inženýrství je nedostatečný, pěny jsou příliš drahé

Aplikace

V současnosti nacházejí pěny stále častější použití podle typu pórovitosti (Obr. 10.24) v následujících oblastech :

- ♦ nárazníky a panely v automobilovém a transportním průmyslu (tlumení hluku, nárazů a vibrací)
- ♦ tlumení nárazů na plošinách
- ♦ tlumení zvuku
- ♦ speciální obalová technika pro těžké náklady
- ♦ filtry
- ♦ lehké konstrukce při velkém objemu (mechanická tuhost v poměru specifické hmotnosti je vysoká) $\Rightarrow$ potenciální široké rozšíření v automobilovém, leteckém, stavebním průmyslu
- ♦ baterie (Pb, Ni pěny)
- ♦ zlatnictví a umělecké dekorace
- ♦ výměníky tepla
- ♦ nosiče katalyzátoru
- ♦ biokompatibilní komponenty v lékařství



Obr. 10.24 Aplikace kovových pěn v závislosti na charakteru pórovitosti

10.5.1 Dodavatelé a odběratelé buněčných materiálů

Dodavatelé

Alulight (Austria)	Al pěny (proces založený na kovovém prášku)
Cymat (Canada)	Al pěny (proces založený na roztaveném kovu)
ERG (USA)	lité kovové houby s otevřenými buňkami
Fibernide (Canada)	Ni-Al pěny a sintrované materiály
Gleich GmbH (Germany)	evropský dodavatel <i>Alporas</i> hliníkových pěn.
Inco (Canada)	Ni-kovové houby s otevřenými buňkami.
IPP (Germany)	lité kovové houby s otevřenými buňkami .
Jiangsu Tianbo Light Metals, Nanjing (China)	Al pěny [website v čínštině]
Korea metal foam (Korea)	lité kovové houby s otevřenými buňkami
M-Pore (Germany)	lité kovové houby s otevřenými buňkami .
Porvair (USA)	sítované kovové struktury (Cu, Ni, Ti, Fe, Pt, Ag + další slitiny).
Reade Advanced Materials	kovy s otevřenými buňkami (elektrodepozice a lití: Al, Cu, Hf, Pb, Ni, Nb, Re, Ta, Ti, W, Zn, Zr, ocel)
SEAC (Netherlands)	kovové houby s otevřenými buňkami připravené elektrodpozicí
Spectra-Mat (USA)	W a Mo houbové komponenty s otevřenými buňkami
Solea (France)	porézní kovy a porézní kovové povrchy
Ultramet (USA)	žáruvzdorné keramické a kovové houby s otevřenými buňkami
VASF GmbH (Germany)	Al pěny (proces založený na kovovém prášku) [website v němčině]

Dodavatelé /dodavatelé pěnových součástí

Al Carbon, Bremen (Germany)	Composites Al foam + CFRP [web site in German]
Karmann GmbH, Osnabrück (Germany)	Aluminum Foam Sandwich (AFS) - výrobce automobilových dílů
Prozesskette AFS	výzkum a vývoj sendvičových materiálů s Al pěnou
Fraunhofer Institut pro aplikovaný materiálový výzkum (IFAM) (Bremen).	



Shrnutí pojmů

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy: buněčný kov, nadouvadlo, zpožděný proces, otevřená buňka, uzavřená buňka, rozdíly mezi deformací v tahu a deformací v tlaku u tohoto typu materiálu, zhutnění, absorpce energie, tlumící schopnost.



Otázky

1. Jaké je základní rozdělení buněčných kovů?
2. Objasněte pojem kovová pěna.
3. Jaké jsou základní charakteristiky buněk v kovových pěnách?
4. Jaké výhodné vlastnosti vykazují kovové pěny?
5. Uveďte charakteristické rozdíly mezi kompaktními materiály a buněčnými kovy?

6. Na základě kterých parametrů se liší metody přípravy kovových pěn?
7. Proč vykazují kovové pěny rozdílné mechanické vlastnosti v tahu a v tlaku?
8. Kde se těchto rozdílných vlastností dá využít?
9. Která vlastnost je nutná pro kovové pěny v deformačních zónách ?
10. Ve kterých aplikacích se dají využít kovové pěny s otevřenými buňkami?
11. Ve kterých aplikacích se naopak mohou použít kovové pěny pouze s uzavřenými buňkami ?
12. Co se děje v materiálu při deformaci v oblasti napěťové prodlevy?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu:

- [1] *Metal Handbook*. DESK Edition, ASM International, 1998, s.680-690, ISBN0-87170-654-7
- [2] Banhart J., Ashby M.F., Fleck N.A. Eds. *Metal Foams and Porous Metal Structures*, MIT-Verlag, Bremen, 1999.
- [3] Banhart J., Ashby M.F., Fleck N.A. Eds. *Cellular Metals and Metal Foaming Technology*, MIT-Verlag, Bremen, 2001.
- [4] Odborné publikace v časopisech *Acta Materialia*, *Scripta Materialia*, *Advanced Materials and Processes*, *JOM*, *Journal of Materials Processing Technology* a *Progress in Materials Science*
- [5] Ashby M.F., Evans A.G., Fleck N.A., Gibson L.J., Hutchinson J.W., Wadley H.N.G. *Metal Foams: A Design Guide*. Butterworth-Heinemann, Elsevier Science (USA), 2000, 251s. ISBN 0-7506-7219-6
- [6] Degischer H.P., Kriszt B. Eds. *Handbook of Cellular Metals*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [7] Banhart J., Fleck N.A., Mortensen A. Eds. *Cellular Metals and Metal Foaming Technology*, MIT-Verlag, Bremen, 2003.
- [8] Michna , Š. a kol.: *Encyklopedie hliníku*. Adin s.r.o., Prešov, 2005, 700s. ISBN 80-89041-88-4
- [9] [www. metalfoam.net](http://www.metalfoam.net)
- [10] <http://www.matweb.com/>

11. KOVOVÁ SKLA



Čas ke studiu: 4 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat principiální charakter kovových skel
- popsat základní charakteristiky kovových skel
- určit základní rozdíly ve vlastnostech těchto amorfních materiálů od tradičních krystalických materiálů
- vysvětlit krystalizaci kovových skel
- definovat základní podmínky stability kovových skel
- vyjmenovat aplikace kovových skel v různých oblastech průmyslu
- určit a posoudit základní omezení tohoto typu materiálu v různých oblastech aplikací



Výklad

11.1 Základní vlastnosti kovových skel

Kovová skla představují poměrně nový typ materiálů s jedinečnými vlastnostmi. Na rozdíl od tradičních kovů a slitin, které při tuhnutí z taveniny krystalizují tak, aby dosáhly strukturního stavu s nejnižší energií, tedy uspořádání do krystalické mřížky, u kovových skel je vlivem rychlého ochlazení a/nebo vhodného složení zachován neuspořádaný stav, který je nad určitou teplotou nestabilní a může při zvýšení teploty přejít do stabilního stavu (krystalizace).

Tradiční kovové materiály s pravidelným uspořádáním atomů do periodické mřížky jsou charakteristické většinou kovovou vazbou, která je nesměrová a kolektivní, přičemž valenční elektrony se lehko uvolňují a jsou vlastně "společné" pro všechny atomy materiálu. Roztavený kov nebo slitina kovu je pod teplotou tavení v nestabilním stavu, a proto během několika mikrosekund krystalizuje. V běžných podmínkách tuhnutí vzniká polykrystalický materiál s různým tvarem a velikostí zrn a jejich hranice jsou slabým článkem v optimálním uspořádání atomů, což se projeví např. při interkrystalickém lomu nebo korozi. Kovové materiály vykazují obvykle určité plastické vlastnosti (v závislosti na typu mřížky a na skluzových systémech), většinou dobrou tepelnou a elektrickou vodivost a citlivost k působení korozního prostředí.

Naproti tomu u běžných skel neexistuje pravidelné prostorové uspořádání a většina jejich vlastností je určena kovalentní vazbou, která je silně směrová, přičemž elektrony jsou v atomech pevně vázány. Klasická skla mají tak nízkou rychlost nukleace krystalů a kinetiku růstu, že tavenina může být snadno přechlazena hluboko pod jejich teplotu tavení a skelný stav může být zakalen bez krystalizace. Atomy si zachovávají amorfní rozdělení, tedy náhodné zaplnění bez uspořádání na dlouhé vzdálenosti. V důsledku toho jsou skla křehká, jsou obvykle dobrými izolátory a dobře vzdorují korozi.

Struktura kovových skel je mnohem bližší struktuře klasických skel než struktuře kovů, avšak celá řada vlastností typických pro kovy zůstává zachována. Na základě výše uvedených charakteristik bychom si mohli zjednodušeně představit, že se v kovových sklech v jistém smyslu shrnují vlastnosti

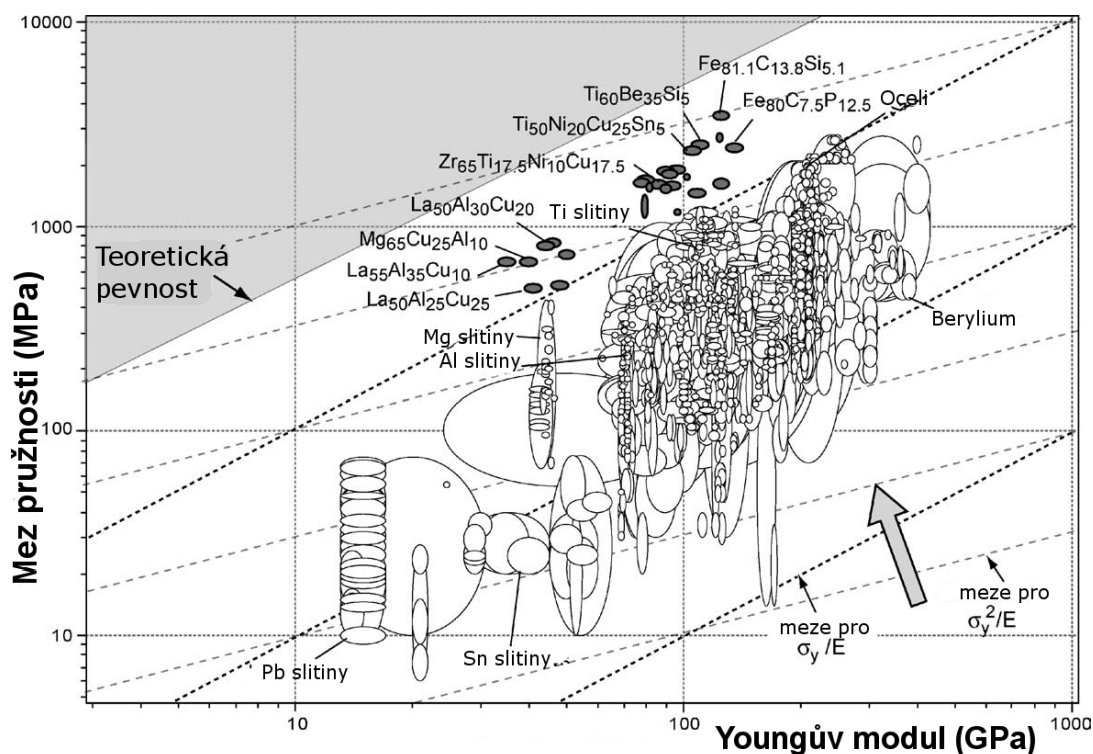
jak kovů, tak skel. Ovšem tento pohled není tak úplně správný, protože vlivem extrémní neuspořádanosti atomů se objevují i nové vlastnosti.

Kovová skla si můžeme definovat pomocí následujících parametrů:

- 1) vzhledem ke složení ze shodných nebo téměř shodných atomů jsou strukturně jednodušší než silikátová nebo polymerová skla
- 2) jsou podstatně homogennější než krystalické kovy, protože neobsahují poruchy, jako jsou hranice zrn, dvojčata a vrstevné chyby
- 3) krystalograficky izotropní
- 4) zachovávají v podstatě kovový charakter

V důsledku výše uvedených charakteristik mají kovová skla velký technický význam, a to z hlediska užitečných vlastností, zejména mechanických a magnetických charakteristik:

- neobvyklá kombinace nízkého modulu pružnosti a vysoké meze kluzu (Obr. 11.1)
- vysoká pevnost (2 až 5 GPa) a lomová houževnatost (až 20-60 MPa.m^{1/2}) (Obr.11.2)
- ferromagnetismus, malá koeritivní síla, velká permeabilita,
- tvařitelnost (omezeně) za studena,
- vysoká korozivzdornost a otěrovzdornost,
- odolnost proti účinkům vysokých dávek záření, atd.

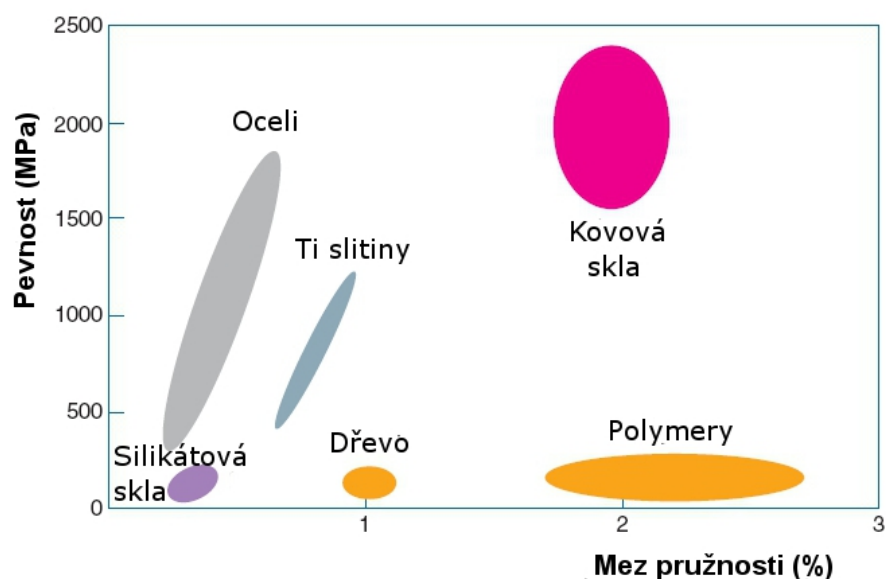


Obr.11.1 Závislost meze pružnosti (meze kluzu) σ_y na Youngově modulu E pro 1507 kovů, slitin, kompozitních materiálů (MMC) a kovových skel (složení v at.%).

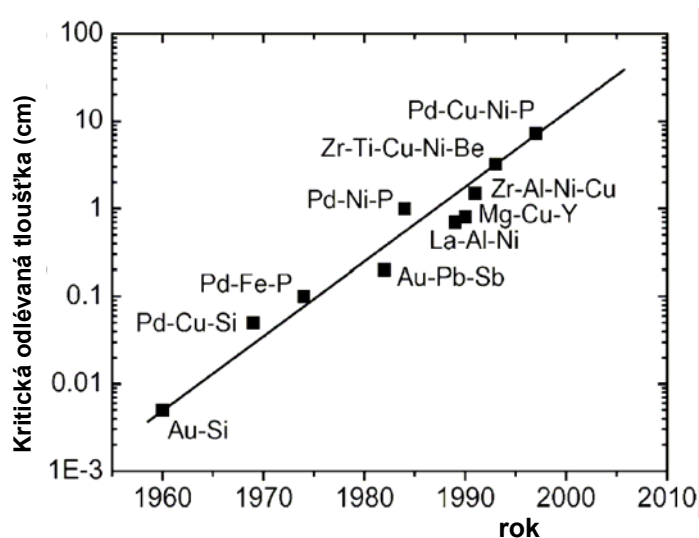
Vrstevnice představují mez elastické deformace (σ_y/E) a odrazové pružnosti (σ_y^2/E) (Upraveno podle [3])

TAB. 11.1 Srovnání mechanických vlastností kovového skla (Vitrelloy–Vit1) s ostatními materiály

Vlastnost	Materiál	Vit1	Al slitiny	Ti slitiny	Oceli
Hustota (g/cm^3)		6,1	2,6-2,9	4,3-5,1	7,8
Mez kluzu v tahu (GPa)		1,9	0,1-0,63	0,18-1,32	0,5-1,6
Mez pružné deformace ε_{el} (%)		2	0,5	0,5	0,5
Lomová houževnatost K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)		20-140	23-45	55-115	50-154
Specifická pevnost ($\text{GPa}/(\text{g}\cdot\text{cm}^3)$)		0,32	< 0,24	< 0,31	< 0,21



Obr.11.2 Srovnání pevnosti a pružnosti klasických skel, dřeva, polymerů, oceli a Ti slitin ve vztahu ke kovovým sklům.



Obr.11.3 Vývoj kritické tloušťky kovových skel v průběhu 50 let vývoje těchto slitin.



Něco málo z historie vývoje kovových skel

První amorfnní kovové slitiny byly připraveny již před více než 50 lety rychlým zakalením (rychlost ochlazování 10^5 - 10^6 K/s) roztavené slitiny $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$ do tenkého pásku (P.Duvez, 1959). Další kovová skla byla připravena prudkým ochlazením kovových par na substrátu chlazeném kapalným He (napařovací techniky, naprašování, příp. použití elektrolytického nanášení).

Výzkumy během 70. a 80. let byly zaměřeny zejména na magneticky měkké materiály pro jádra transformátorů a magnetická zařízení. Na slitině Pd-Cu-Si bylo počátkem 70. let prokázáno, že rychlosti ochlazování tavenin je vhodným složením slitin možné snížit až na 10^3 K/s. Počátkem 80. let se podařilo u amorfnní slitiny Pd-Ni-P snížit rychlost ochlazování o další řád na 10^2 K/s. U této slitiny Turnbull a jeho kolektiv prokázal, že redukovaná teplota T_{gr} (bude definována dále) má hodnotu $\approx 2/3$, což se blíží hodnotě pro silikátová skla. Poté nastal ve výzkumu těchto materiálů značně rychlejší progres a koncem 80. let byla připravena první objemová (velkorozměrová) kovová skla (*angl.* bulk metallic glasses- BMGs) s různým složením (na bázi Mg, Zr, La, Ti aj.) s tloušťkou od 1 mm po 1 cm, a to rychlostí ochlazování 10^2 K/s. Dalšího pokroku bylo dosaženo v r. 1993, když mohly být slitiny s komplexním složením na bázi Zr-Ti-Be odlity do tyčí o průměru několika cm s rychlostí ochlazování dokonce pouze 1 K/s.

Výsledkem intenzivního výzkumu kovových skel během posledních čtyřiceti let byly materiály s novým složením (TAB.11.2), které je možné připravit metodami s nižší kritickou rychlostí ochlazování (od 1 do 100 K/s), a tím zároveň zvětšit rozměry odlitků (na několik cm), jak uvádí přehled slitin na Obr. 11.3.

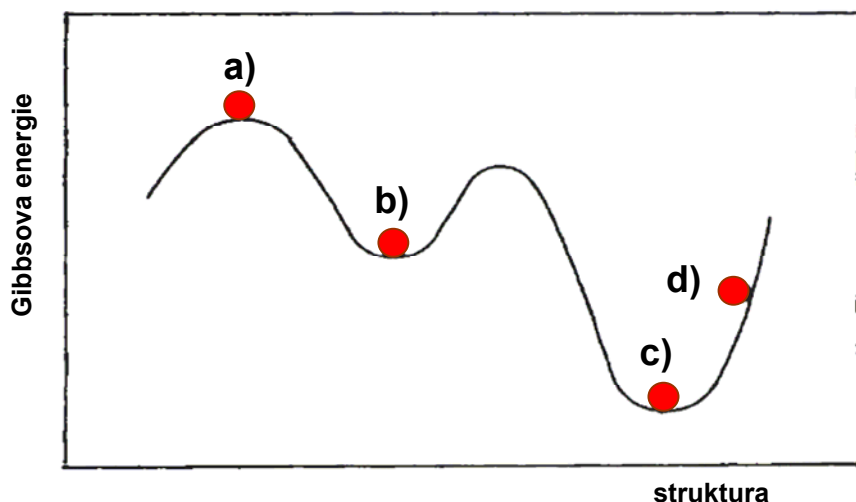
TAB.11.2 Složení a metody přípravy kovových skel pro vybraná složení

Báze kovu	Složení (at.%)	Kritický průměr (mm)	Výrobní metoda	Rok přípravy
Pd	$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	10	Fluxing	1984
	$\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$	72	Kalení do vody	1997
Zr	$\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17,5}$	16	Kalení do vody	1993
	$\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$	25	Cu forma	1996
Cu	$\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$	10	Cu forma	2004
	$\text{Cu}_{49}\text{Hf}_{42}\text{Al}_9$	10	Cu forma	2006
KVZ	$\text{Y}_{36}\text{Sc}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$	25	Kalení do vody	2003
	$\text{La}_{62}\text{Al}_{15,7}\text{Cu}_{11,15}\text{Ni}_{11,15}$	11	Cu forma	2003
Mg	$\text{Mg}_{54}\text{Cu}_{26,5}\text{Ag}_{8,5}\text{Gd}_{11}$	25	Cu forma	2005
	$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{7,5}\text{Zn}_5\text{Ag}_5\text{Y}_5\text{Gd}_5$	14	Cu forma	2005
Fe	$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Er}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$	12	Cu forma	2004
	$(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$	12	Cu forma	2004
	$\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	16	Cu forma	2005
Co	$\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Er}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$	10	Cu forma	2006
Ti	$\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_3\text{Be}_{20}$	14	Cu forma	2005
Ca	$\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$	15	Cu forma	2004
Pt	$\text{Pt}_{42,5}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{9,5}\text{P}_{21}$	20	Kalení do vody	2004

11.2 Podmínky vzniku a stabilita

Pro přípravu kovových skel, která jsou z hlediska termodynamického v metastabilním stavu (Obr.11.4), jsou velmi důležitá tato dvě kritéria:

- 1) snadnost vzniku amorfního stavu **GFA**, neboli schopnost přejít do skelného stavu (*angl.* glass-forming ability-GFA)
- 2) stabilita kovového skla (odolnost proti krystalizaci)



Obr.11.4 Schématické znázornění možných termodynamických stavů slitin v diagramu závislosti velikosti Gibbsovy volné energie (G) na změně struktury: a) nestabilní rovnovážný stav, b) metastabilní rovnovážný stav c) stabilní rovnovážný stav a d) nestabilní nerovnovážný stav

Podmínky pro vznik a stabilitu kovových skel

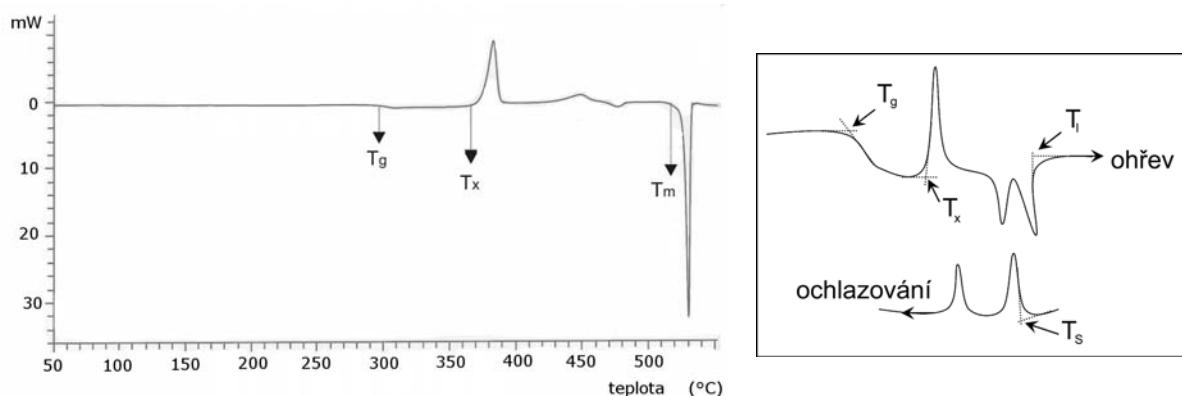
Vznik a stabilita kovových amorfních materiálů jsou podmíněny následujícími faktory:

- ❖ rychlost ochlazování
- ❖ interakce mezi atomy
- ❖ vhodná vzájemná geometrie koexistujících atomů prvků (poměr poloměrů atomů koexistujících prvků)
- ❖ u některých soustav snížení symetrie elektronových orbitů f (stabilizuje se struktura taveniny)
- ❖ vícesložkové slitiny ze tří a více prvků: s rostoucí složitostí a velikostí elementární krystalové buňky klesá energetická výhodnost pro vznik uspořádané struktury s periodickým uspořádáním větším než jsou vzdálenosti atomárních interakcí
- ❖ rozdíl poloměrů atomů mezi prvky ($\Delta r/r$) větší než 12 % vede k vyšší hustotě uspořádání a menšímu volnému objemu v kapalném stavu a vyžaduje větší nárůst objemu pro krystalizaci
- ❖ záporné směšovací teplo mezi hlavními prvky zvyšuje energetickou bariéru na rozhraní likvidus/solidus a snižuje difuzivitu atomů (zvyšuje rovnovážnou viskozitu taveniny o tři řády výše než u binárních slitin); tím dojde ke zpomalení lokálního uspořádání atomů, snížení rychlosti nukleace krystalů, rozšíření intervalu teplot přechlazení taveniny
- ❖ slitina o eutektickém složení tvoří taveninu stabilní při nízkých teplotách
- ❖ pomalejší krystalizace umožňuje snížení kritické rychlosti ochlazování a vznik stabilního objemového kovového skla a jeho přípravu tradičními metodami lití

Z výčtu faktorů ovlivňujících vznik kovového skla je jasné, že rychlost ochlazování není jediným parametrem ovlivňujícím potlačení vzniku zárodků krystalické fáze. Vliv mají další faktory, které vedou mimo jiné ke zvýšení viskozity a stabilizaci struktury taveniny. V následujícím textu si podrobněji přiblížíme základní charakteristiky, které se sledují pro stanovení GFA:

1. kritická rychlost ochlazování R_c
2. redukovaná teplota T_{rg}
3. interval přechlazení ΔT_x
4. parametr γ

Vznik kovových skel ovlivňují jak termodynamické, tak kinetické faktory. Na Obr. 11.5 jsou uvedeny charakteristické DSC křivky pro objemová kovová skla s kritickými teplotami při ohřevu kovového skla a při následném zpětném pomalém ochlazování. Z tohoto diagramu vyplývá, že teploty, které se u kovových skel sledují jsou na těchto průbězích zaznamenány v podobě pozvolných změn (neostrá maxima).



Obr.11.5 Dvě typické křivky DSC pro objemová kovová skla s definovanými teplotními charakteristikami T_g ; T_x a T_l měřenými při ohřevu a T_s měřenou při ochlazování.

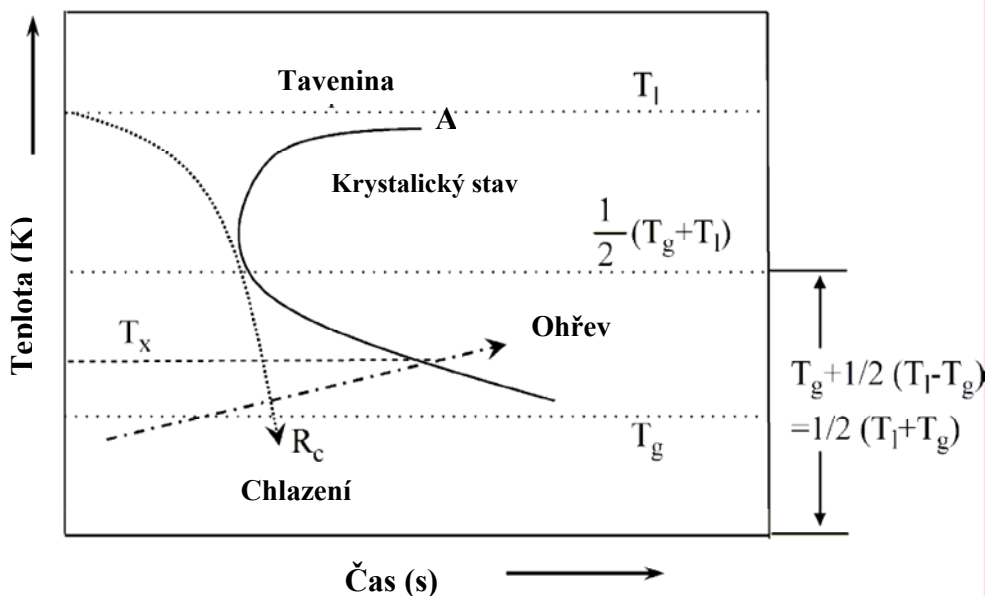
U krystalických fází se přechod tavenina-pevný stav uskutečňuje při teplotě tavení T_m , která charakterizuje termodynamickou rovnováhu mezi oběma skupenstvími. Během tohoto přechodu (typu ochlazování) se mohou uskutečnit všechny změny v uspořádání struktury a získaný stav materiálu (energeticky stabilní) je krystalického typu. U kovových skel se definuje spíše teplota taveniny T_l . Pod touto teplotou T_l existuje teplota T_g , při které jsou pohyby atomů omezené a dochází k nim na vzdálenost menší než jejich rozměr. Za těchto podmínek jsou změny v uspořádání atomů nemožné během reálně uvažované doby. Jestliže zahřejeme taveninu na teplotu vyšší než T_l a následně ochlazujeme (zmrazujeme) rychlostí větší než R_c na teplotu T_g nebo nižší, vzniká nerovnovážený stav materiálu, který konzervuje atomární strukturu výchozí taveniny a vzniká kovové sklo.

Pro představu, jak vysoká musí být kritická rychlost R_c ochlazování taveniny pro vznik kovového skla, si uvedeme diagram závislosti čas-teplota-transformace (diagram TTT, tzn. z *angl.* time-temperature-transformation) na Obr.11.6, jehož obdobu známe již ze studia fázových transformací v ocelích (diagramy IRA). Křivka A ve tvaru písmene C (C křivka) definuje čas nutný do počátku krystalizace v závislosti na teplotě pod teplotou T_l . Krystalizace začíná probíhat mezi T_l a T_g . Aby se tedy vyloučil vznik krystalické struktury, musí být soustava ochlazena rychlostí větší než R_c , přičemž teplota dané soustavy musí ležet mimo polohu C křivky. Pokud se amorfni kov izochronně ohřívá konstantní rychlostí ohřevu, začíná při určité teplotě T_x proces krystalizace. Kritickou rychlost ochlazování si můžeme definovat jako:

$$R_c = \Delta T_x / \Delta t \quad (11.1)$$

tedy jako přechod přes určitý interval přechlazení ΔT_x za určitý čas Δt . Při rychlosti menší než R_c materiál může materiál zcela nebo alespoň částečně krystalizovat, při větší se dosáhne skelného stavu. U křemíkových skel a celé řady skel z organických polymerů je "nos" v závislosti T-transformace posunut k dlouhým dobám, tzn. že příprava amorfního materiálu je snadná. U většiny kovových soustav, u nichž se nevyskytují směrové vazby, je pohyb atomů poměrně snadný a poloha "nosu" je tedy posunuta k velmi krátkým dobám (delším než milisekundy, ale nikdy ne větším než několik milisekund). Důsledkem je potom nutnost vysokých rychlostí ochlazování (zmrazení). První materiály byly tedy připravovány rychlostmi ochlazování řádově 10^5 - 10^6 K/s. Proces ochlazení, v některých případech velmi rychlého, se musí tedy uskutečnit v tomto intervalu teplot:

$$\Delta T_x = T_l - T_g, \quad (11.2)$$



Obr.11.6 TTT diagram pro ochlazování taveniny za vzniku kovového skla: R_c - rychlost ochlazování, T_x - teplota krystalizace, T_l - teplota taveniny, T_g - teplota přechodu do skelného stavu.

Pro vznik kovového skla je velmi důležitý poměr teplot T_g a T_l :

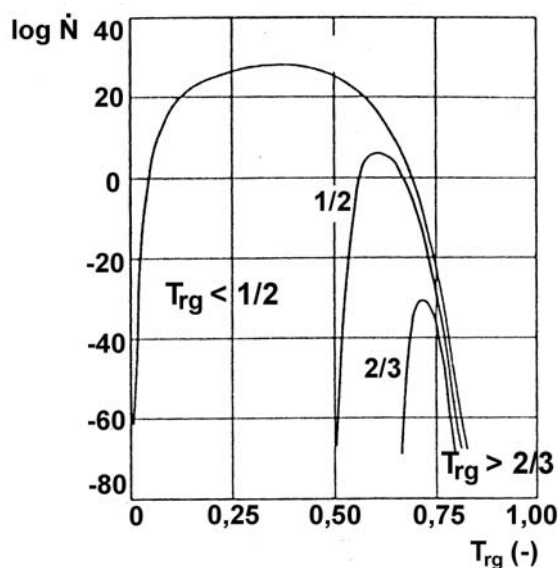
$$T_{rg} = T_g / T_l \quad (11.3)$$

který definuje tzv. *redukovanou teplotu*. Tento poměr dosahuje u silikátů a polymerů hodnoty okolo $2/3$, u kovových soustav to bylo původně obvykle $0,25$ - $0,5$, dnes u některých soustav je to okolo $0,6$. Redukovaná teplota T_{rg} obdobně jako T_g souvisí s frekvencí přeskoků atomů a je různá pro různé kovové soustavy (TAB.11.3).

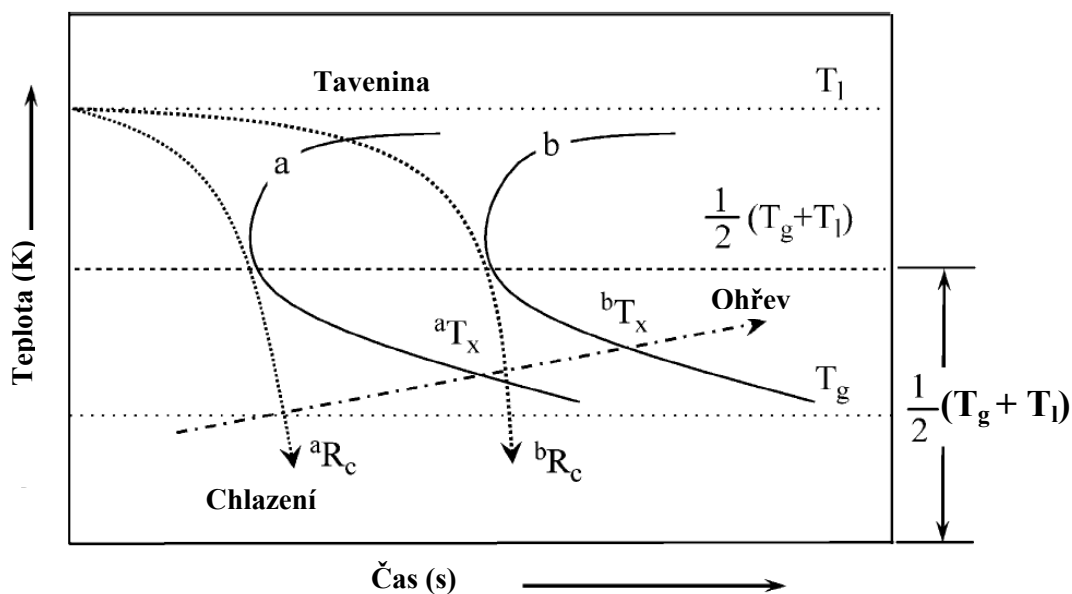
Pro výše uvedené základní charakteristiky můžeme zobecnit předpoklad, že pro rychlý přechod přes kritický teplotní interval ΔT_x během ochlazování taveniny potřebujeme, aby rozdíl mezi T_l a T_g byl minimální, tzn. aby redukovaná teplota T_{rg} měla tedy co nejvyšší hodnoty.

Vliv T_{rg} na dosahovanou velikost rychlosti nukleace $\dot{N}$ můžeme vidět z Obr. 11.7, na kterém je vynesena závislost $\dot{N}$ na redukované teplotě $T_{rg}(=T_g/T_l)$ pro tři hodnoty T_{rg} . Pro $T_{rg} < 1/2$ je maximum rychlosti nukleace tak velké, že vznik kovového skla je pro všechny rychlosti ochlazování velmi

nesnadný, v některých případech nemožný. Naopak pro $T_{rg} > 2/3$ jsou rychlosti nukleace krystalů velmi nízké pro všechny rychlosti ochlazování.



Obr.11.7 Závislost rychlosti nukleace $\dot{N}$ na redukované teplotě $T_{rg}(=T_g/T_l)$ pro tři hodnoty T_{rg} .

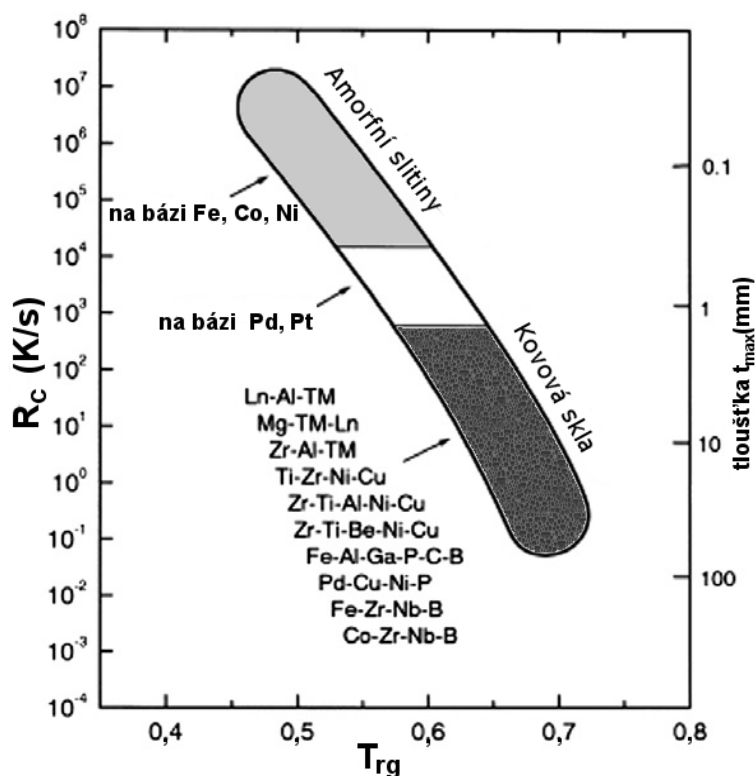


Obr.11.8 Diagram IRA (TTT) závislosti teploty krystalizace T_x měřené při kontinuálním ohřevu pro různé taveniny s obdobnou teplotou likvidu T_l a teplotou přechodu do skelného stavu T_g . Tavenina 'b' s vyšší bT_c ($aT_c < bT_c$) vykazuje nižší rychlost ochlazování bR_c ($bR_c < aR_c$)

Z hlediska schopnosti přechodu do skelného stavu (GFA) je kromě výše uvedených parametrů (R_c , ΔT_x a T_{rg}) důležitý další poměr teplot, který vyjadřuje normalizovanou teplotu krystalizace T_x a je označován jako γ :

$$\gamma = \frac{T_x}{(T_g + T_l)} \quad (11.4)$$

Křivky *a* a *b* v IRA diagramu na Obr.11.8 definují čas t_x nutný do počátku krystalizace v závislosti na teplotě T_x pod teplotou T_l ; pro doby i teploty platí, že $^a t_x < ^b t_x$ a $^a T_x < ^b T_x$. Krystalická struktura nevzniká, jestli teplota dané soustavy leží mimo polohu "nosu. Křivka *a* představuje klasické kovové sklo s vysokými rychlostmi ochlazování, křivka *b* znázorňuje již objemová skla (BMGs), u kterých nejsou nutné tak vysoké rychlosti ochlazování vlivem vhodného složení prvků, jež podporují přechod do skelného stavu. Souhrnný pohled na souvislosti mezi kritickou rychlostí ochlazování a redukovanou teplotou T_{rg} v souvislosti se složením slitiny můžete názorně sledovat na Obr.11.9.



Obr. 11.9 Vztahy mezi kritickou rychlostí ochlazování R_c , redukovanou teplotou T_{rg} a tloušťkou t_{max} (mm) pro různé slitiny tvořící kovová skla.

Skla, ať již kovového nebo nekovového typu, nejsou pouze ve stavu mimo rovnováhu, ale nelze jim ani přiřadit "definovaný termodynamický stav". Z hlediska termodynamiky by přechod do skelného stavu při T_g (vznik kovového skla) bylo možné řadit mezi transformace druhého řádu, protože na rozdíl od krystalizace z taveniny, která představuje transformaci prvního řádu, probíhají změny termodynamických veličin (energie, objem) kontinuálně. Nicméně některé experimentální poznatky ukázaly, že toto zařazení není až tak jednoduché a složitost přechodu do skelného stavu se vysvětluje v současnosti několika navrženými fenomenologickými koncepty:

- 1) Model relaxace taveniny,
- 2) Model volného objemu,
- 3) Model interakcí.

Pro pochopení schopnosti tvořit skelný stav je důležité mít dobré znalosti termodynamiky a kinetiky procesu krystalizace. Jak bylo již uvedeno výše, klíčovým parametrem je redukovaná teplota T_{rg} . Je-li tavenina ochlazená pod teplotu tavení, pak rozdíl volné energie mezi taveninou a krystaly se stává hybnou silou pro nukleaci krystalů, zatímco vznik rozhraní tavenina/krystal znamená kladnou povrchovou energii, která naopak k nukleaci nepřispívá. Tyto dva účinky vedou k tomu, že vzniká energetická bariéra ΔG^* , kterou musí lokální změna složení překonat, aby vznikl zárodek. Pro růst zárodku se musí atomy v tavenině přeuspořádat a rychlost přenosu atomů popisuje difuzní koeficient D , nebo viskozita η . Výsledná rychlost nukleace krystalů I_v na jednotku objemu je výsledkem součinu termodynamického členu, který závisí na pravděpodobnosti, že změna překoná nukleační bariéru, a kinetického členu, který závisí na difuzi atomů (nebo viskozitě).

Rychlost homogenní nukleace krystalů I_v je dána:

$$I_v = \frac{A_v}{\eta(T)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B \cdot T}\right) \quad (11.5)$$

kde A_v je konstanta řádově $10^{32} \text{ Pa} \cdot \text{s}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$

k_B je Boltzmannova konstanta.

Hodnota kritické bariéry pro vznik kritického kulového zárodku je dána

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \cdot \sigma^3}{[\Delta G_{xl}(T)]^2} \quad (11.6)$$

kde ΔG_{xl} je změna volné energie na jednotku objemu při transformaci a σ je energie rozhraní mezi taveninou a zárodkem. Teplotní závislost změny Gibbsovy energie můžeme v prvním přiblížení uvažovat jako funkci podchlazení:

$$\Delta G_{xl} = \alpha(T) \cdot \Delta S_m \cdot (T_l - T) \quad (11.7)$$

kde $\alpha(T)$ je teplotně závislý korekční faktor (který mírně klesá od 1 při T_l na přibl. 0,7 při T_g) a ΔS_m je entropie tání na jednotku objemu taveniny (obecně 8-9 J/(mol·K)). Maximální řídící síla pro krystalizaci při T_g je tedy přibližně dána:

$$\Delta G_{xl}^{\max}(T_g) = 0,7 \cdot \Delta S_m \cdot (T_l - T_g) = 0,7 \cdot \Delta H_m \cdot (1 - T_{rg}) \quad (11.8)$$

kde ΔH_m je celková entalpie tání slitiny a z tohoto posledního vztahu vyplývá i kritická role redukované teploty T_{rg} . U slitin, které tvoří BMG při pomalých rychlostech ochlazování, platí $T_{rg} \approx 2/3$ (Obr. 11.7), jak již dříve předpověděl Turnbull.

Kinetickým faktorem, který ovlivňuje vznik skla, je viskozita (nebo difuze). Viskozita η a difuzivita D spolu často souvisejí prostřednictvím Stokes–Einsteinova vztahu:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{3\pi \cdot \eta \cdot l} \quad (11.9)$$

kde l je střední atomový průměr.

Viskozita kapalin η je běžně popsána modifikovanou Vogel–Fulcher–Tammanovou (VFT) rovnicí:

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{D^* \cdot T_0}{T - T_0}\right) \quad (11.10)$$

kde D^* je parametr křehkosti ($1 \leq D^* \leq 100$), T_0 je VFT teplota a η_0 je konstanta nepřímo úměrná molárnímu objemu taveniny. Při teplotě T_0 se bariéra vzhledem k proudění stává nekonečnou. Křehkost popisuje stupeň odchylky viskozity přechlazené kapaliny od Arrheniova chování. Kapalina se považuje za „křehkou“, pokud $D^* < 10$ a „silnou“ pokud $D^* > 20$. Silná kapalina vykazuje vysokou rovnovážnou viskozitu taveniny a větší Arrheniovu teplotní závislost viskozity než kapalina křehká. Pro čisté kovy je hodnota D^* přibližně jednotková, zatímco pro SiO_2 sklo, které je klasickým příkladem materiálu se silnou tendencí tvorby skla, může být $D^* = 100$ a jeho viskozita vykazuje Arrheniovu teplotní závislost.

Rychlost nukleace krystalu ovlivňují významně teplota taveniny, VFT teplota a křehkost. Použijeme-li vztahy pro

$$T_r = T/T_l, \quad (11.11)$$

$$T_{r0} = T_0/T_l \quad (\text{redukovaná VFT teplota}) \quad (11.12)$$

a zavedeme-li substituci pro parametr A zahrnující kritickou bariéru pro vznik kritického zárodku

$$A = \frac{16\pi \cdot \sigma^3}{[3k_B \cdot \alpha^2 \cdot T_l^3 \cdot \Delta S_m^2]} \quad (11.13)$$

pak rychlost nukleace homogenního I_v krystalu je dána

$$I_v = \frac{A_v}{\eta_0} \cdot \exp\left(-\frac{D^* \cdot T_{r0}}{T_r - T_{r0}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{A}{T_r \cdot (1 - T_r)^2}\right) \quad (11.14)$$

a rychlost růstu u

$$u = f \frac{D}{l} \left[1 - \exp\left(-\frac{n \cdot \Delta G_{xl}(T)}{k_B \cdot T}\right) \right] \quad (11.15)$$

Uvažujeme-li stabilní nukleaci a trojrozměrný růst krystalů, pak čas t pro krystalizaci určitého detekovatelného objemového podílu krystalů x (např. 0,5%) během izotermického žhání je dán:

$$t = \left(\frac{3x}{\pi \cdot I_v(T) \cdot [u(T)]^3} \right)^{1/4} \quad (11.16)$$

Tato poslední rovnice slouží pro sestavení TTT diagramů (Obr.11.6 a 11.8).

11.3 Složení slitin

Slitiny vhodné pro přípravu amorfni struktury jsou tvořeny většinou přechodovými kovy (Fe, Ni, Co, Pd, Pt, Cu, Zr aj.) s případně přísadami brzdícími krystalizaci, jako jsou B, Si, C a P (TAB.11.3). Složení je obvykle voleno podle specifických požadavků na aplikace (vysoká pevnost, tvrdost, tažnost, elasticita, magnetismus, korozní odolnost). Důležitou roli při vývoji objemových kovových skel sehrálo roli legování nebo mikrolegování prvky, které ovlivňují vznik skla, tepelnou stabilitu, krystalizaci a vlastnosti těchto materiálů.

Prvky, které podporují vznik amorfniho stavu, mají i další účinky:

Fosfor zlepšuje podmínky výrobní techniky, avšak vede ke zvýšené náchylnosti ke zkřehnutí po „tepelném“ zpracování a snižuje úroveň magnetického sycení;

Bor zvyšuje stabilitu kovových skel;

Uhlík zlepšuje podmínky výrobní techniky, podporuje rozvoj procesů relaxace při „tepelném“ zpracování kovového skla;

Křemík zvyšuje stabilitu kovového skla a zlepšuje jeho charakteristiky jako magneticky měkkého materiálu.

TAB.11.3 Složení vybraných slitin pro přípravu BMG skel a jejich charakteristické vlastnosti

Slitina	D _{max} (mm)	T _g (K)	T _x (K)	T _l (K)	ΔT _x (K)	T _{rg}	γ	R _c (K/s)
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀		586	660	856			0,458	0,1
Pd _{42,5} Cu ₃₀ Ni _{7,5} P ₂₀		574	660	834			0,469	0,067
Pd _{42,5} Cu _{27,5} Ni ₁₀ P ₂₀		584	665	871			0,457	0,083
Pd ₄₀ Cu _{32,5} Ni _{7,5} P ₂₀		568	654	932			0,436	0,133
Pd ₄₀ Cu ₂₅ Ni ₁₅ P ₂₀		596	668	910			0,44	0,15
Pd ₄₅ Cu ₂₅ Ni ₁₀ P ₂₀		595	675	884			0,456	0,1
Pd ₄₅ Cu ₃₀ Ni ₅ P ₂₀		577	659	861			0,458	0,083
Pd _{37,5} Cu ₃₀ Ni _{12,5} P ₂₀		572	647	929			0,431	0,133
Cu ₅₀ Zr ₄₃ Al ₇	4	721	792	1176	71	0,613	0,418	
Cu ₄₇ Zr ₄₃ Al ₇ Ag ₃	5	716	795	1156	79	0,619	0,425	
Cu ₄₇ Zr ₄₃ Al ₇ Be ₃	6	715	798	1139	83	0,628	0,430	
Cu ₄₃ Zr ₄₃ Al ₇ Ag ₇	8	710	797	1125	87	0,631	0,434	
Cu ₄₃ Zr ₄₃ Al ₇ Be ₇	12	710	813	1126	103	0,631	0,443	
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Gd ₁₀	8	408	478	755	70	0,540	0,411	0,33
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	4	413	473	760	60	0,543	0,403	0,33
Pr ₆₀ Cu ₂₀ Ni ₁₀ Al ₁₀	5	409	452	718	43	0,570	0,401	0,17

Pozn.: D_{max} je tloušťka připraveného materiálu

Dosud připravené kovové materiály s amorfni struktúrou je možné rozdělit do dvou hlavních skupin:

1. kov-metaloid, kam patří slitiny přechodových nebo ušlechtilých kovů s přibližně 20% metaloidů (např.: Fe₈₀B₂₀, Fe₄₀Ni₄₀B₂₀, Pd₄₀Cu₂₅Ni₁₅P₂₀). Nejsnadnější příprava amorfniho stavu je u slitin, které se skládají z jednoho nebo více prvků (metaloidů, prvků IV. nebo V. skupiny PSP) blízkých svými vlastnostmi kovům. Obvykle jsou kovová skla 3 až 5-ti složková a většinou se dodržuje poměr 70-80% obsahu kovových prvků a zbytek tvoří metaloidy.

2. kov-kov, jako například slitiny na bázi Cu-Ni, Nb-Ni, Zr-Ni, (Ti,Zr)-Be, Al-Cu, Mg-Zn, Mg-Y-Cu, Zr-Ni-Cu-Al, Ti-Zr-Be-Ni-Cu, které můžeme rozčlenit na:

- a) slitiny přechodových kovů 8. a 1. skupiny s přechodovými kovy 3. až 7. skupiny
- b) slitiny kovů alkalických nebo alkalických zemin
- c) slitiny kovů vzácných zemin (lanthanoidů) nebo aktinoidů

Příklady kritických teplot a rychlostí ochlazování pro vybrané slitiny můžete prostudovat v TAB.11.3 a na Obr.11.9.

Pro vznik kovového skla byla stanovena následující empirická kritéria:

- 6. Kritérium hlubokého eutektika
- 7. Pravidlo rozdílné velikosti atomů
- 8. Pravidlo rozdílné krystalické mřížky

Kritérium hlubokého eutektika

Z experimentálního výzkumu bylo zjištěno, že u kovových soustav teplota T_g závisí silně na složení, a že vznik skla bude nejpravděpodobnější v blízkosti eutektického složení. Čím „hlubší“ je eutektikum, anebo čím strmější je přilehlý likvidus, tím větší je tendence vzniku kovového skla. Hlubší eutektikum znamená větší stabilitu likvidu a relativně nižší stupeň podchlazení nutný pro vznik skla.

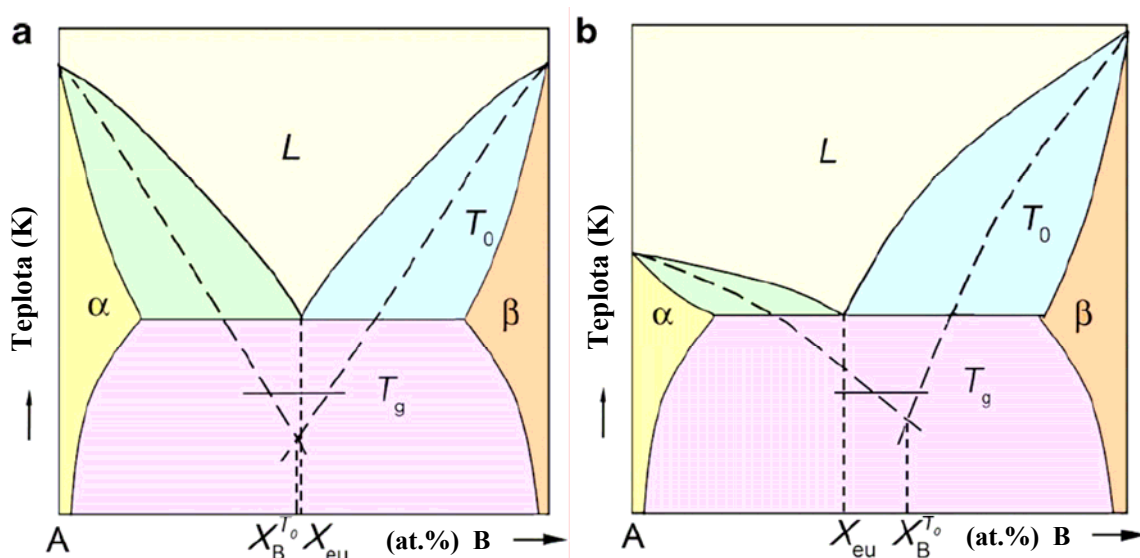


Poznámka k roli vnitřní amorfní struktury řídící chování přechlazené taveniny při vzniku kovového skla

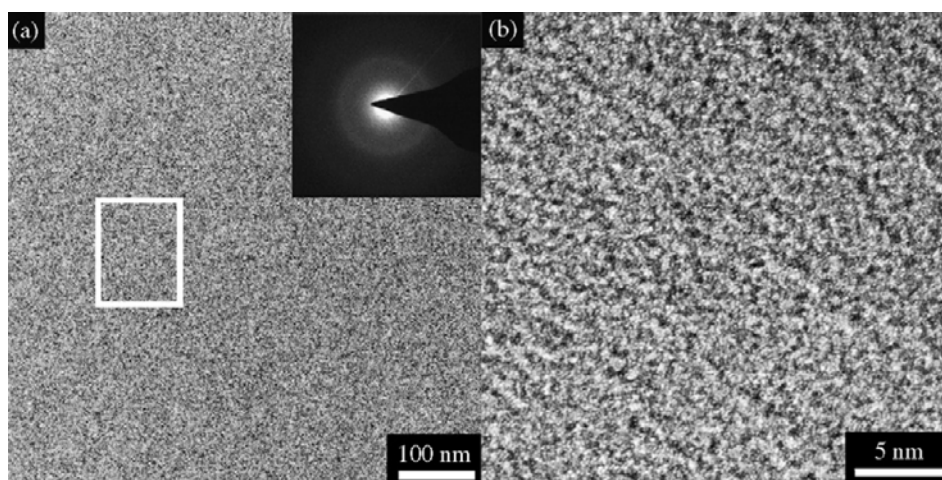
V diagramu závislosti volné energie (G) na složení je průsečíky křivek G přechlazené taveniny s křivkami krystalické fáze určen rozsah schopnosti tvorby skla (*angl.* glass-forming range - GFR) v polymorfním procesu ochlazování bez segregací (partition-less), jako např. u technologie melt spinning. Jak je schématicky uvedeno ve fázovém diagramu na **Obr.11.10**. Na tomto diagramu je znázorněna pouze levá část binárního diagramu tvořená tuhým roztokem na levé straně a intermediární fází β na pravé straně, která nejprve tvoří eutektikum na straně přiléhající prvku A (s tuhým roztokem).

Abychom mohli předpovědět GFR, musíme hledat rozsah složení v okamžiku, kdy dvě křivky T_0 (čárkované) protínají teplotu přechodu do skelného stavu T_g (plná čára). Na křivce T_0 jsou v daném okamžiku volné energie obou existujících fází v závislosti na teplotě a složení stejné. Křivka T_0 mezi likvidem a solidem určuje minimální podchlazení taveniny pro tuhnutí pevné fáze o stejném složení bez rozdělávání (segregací). Křivka G taveniny bude zasahovat hlouběji, pokud uspořádání na krátké vzdálenosti (*angl.* short range ordering-SRO) vzniká uvnitř taveniny, takže entalpie se s rostoucí teplotou stává stále více převládajícím členem energie G a křivky T_0 budou prudčeji klesat.

Čárkované čáry T_0 se protínají ve složení $X_B^{T^0}$. Rozmezí přechodu do skelného stavu (GFR) je dáno průsečíkem těchto T_0 čar s úsečkou při T_g : je zřejmé, že pro případ na Obr.11.10a (symetrický eutektický systém) se eutektické složení X_{eu} vyskytuje přibližně ve středu úsečky GFR a je téměř shodné s $X_B^{T^0}$; zatímco pro případ na Obr.11.10b (nesymetrický systém) se GFR a $X_B^{T^0}$ vyskytují zřetelně mimo eutektikum.



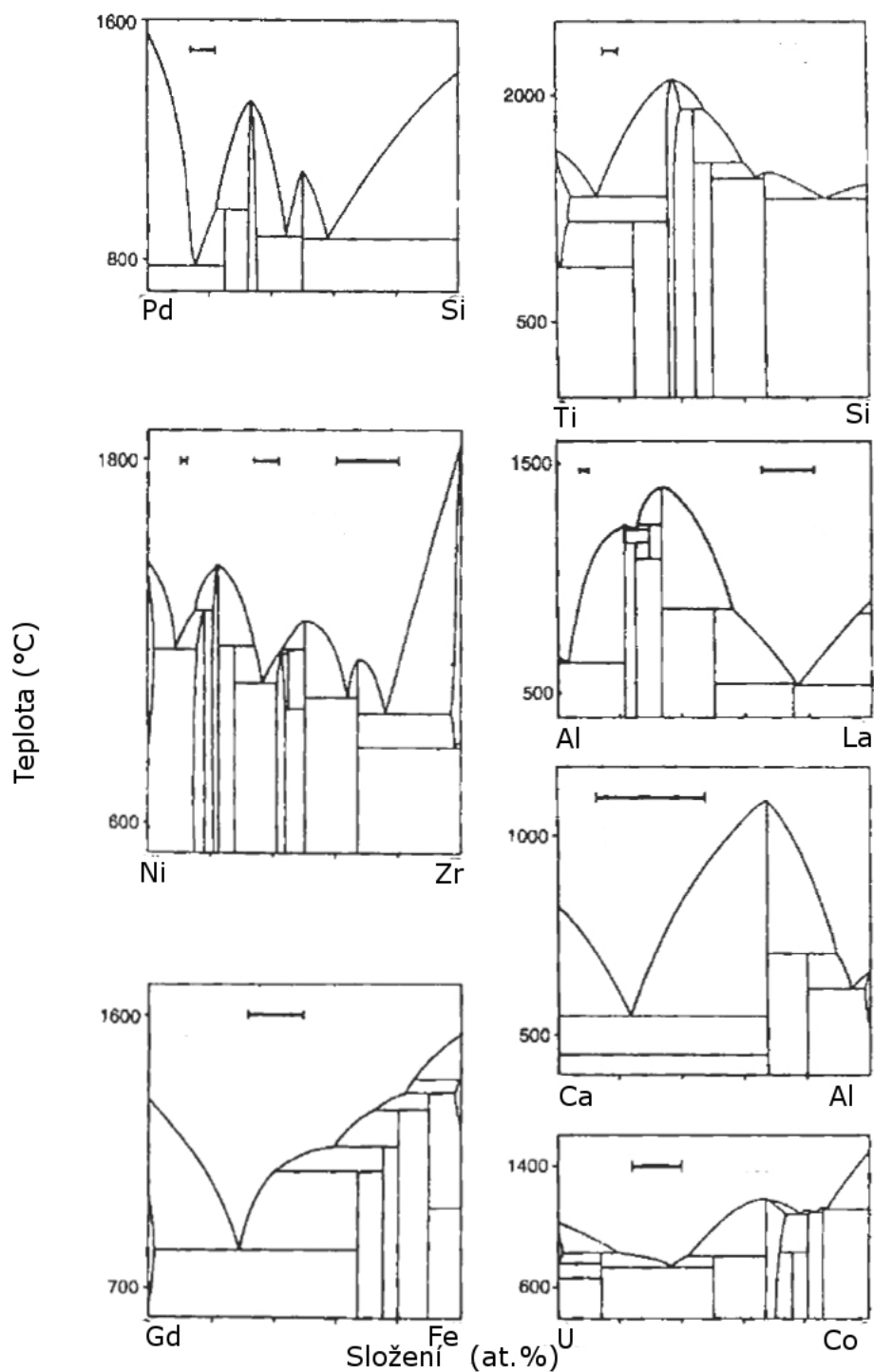
Obr.11.10 Výsek levé části schematického rovnovážného fázového diagramu pro binární systém A–B.
 a) Pro symetrický eutektický systém, s eutektickým složením X_{eu} přibližně ve středu úsečky GFR a téměř shodným s $X_B^{T_0}$; b) pro nesymetrický systém, kde GFR a $X_B^{T_0}$ jsou zřetelně mimo eutektikum.



Obr.11.11 Struktura slitiny $(Fe_{72}Mo_4B_{24})_{94}Dy_6$ odlité do tyčky s průměrem 3 mm: a) snímek TEM a odpovídající obrazec SAED; b) HRTEM snímek oblasti v bílém rámečku v a) s uložením atomů. (Pozn.: SAED - selected area electron diffraction; HRTEM – high resolution transmission electronic microscopy)

Hloubku eutektika si můžeme definovat jako odchylku teploty likvidu od střední teploty tavení čisté složky nebo jako zápornou odchylku teploty likvidu od likvidu ideálního roztoku. Tato hloubka se kvantitativně vztahuje na schopnost tvořit skelný stav u různých systémů, avšak musely být definovány různé empirické vztahy. Jedním z předpokladů je, že silně negativní směšovací teplo

podporuje vznik skelného stavu. Obdobně vyšší hodnoty už výše zmiňované redukované teploty T_{rg} se dávají do souvislosti s dobrou schopností tvořit skelný stav.



Obr.11.12 Rovnovážné fázové diagramy vybraných binárních systémů, ve kterých je možné pro určitá eutektická složení připravit kovová skla (upraveno podle [8]).

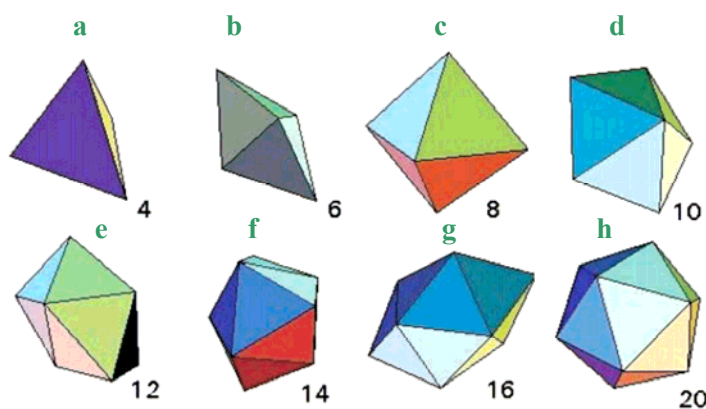
Z experimentálně pozorovaných směsí různých fází v mikrostruktuře po odlití za různých technologických podmínek a pro různá složení bylo možné v systémech na bázi různých kovů stanovit oblasti složení, pro která je reálný vznik skelného stavu. Mikrostrukturu skelného stavu si můžete prohlédnout na snímku z transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM) (Obr. 11.11). Úsečky v horní části binárních diagramů uvedených na Obr.11.12. představují oblasti složení, pro která je vznik kovového skla možný.

11.4 Strukturní vlastnosti kovových skel

V případě ideálně amorfní slitiny neexistuje pravidelné uspořádání atomů na velkou vzdálenost, vzdálenosti mezi nejbližšími sousedy tedy nejsou přesně definovány a tyto vzdálenosti jsou často až o 5% větší než pozorujeme u krystalických fází. Přesto můžeme říci, že v kovovém sklu existuje určité topologické uspořádání na krátkou vzdálenost, které musí být poměrně těsné, protože hmotnost slitiny ve skelném stavu je pouze o jen několik málo procent nižší než v krystalickém. Zjednodušeně je možné přirovnat strukturu kovového skla ke struktuře zatuhnuté taveniny. Avšak jak jsme si již výše uvedli, v tomto stavu existuje určité uspořádání a bylo navrženo několik modelů objasňujících strukturu kovového skla, které si uvedeme v následujících odstavcích.

11.4.1 Mikroskopický model

Vysvětluje strukturu kovového skla v soustavě kov-metaloid (při složení okolo 20% metaloidu a 80% kovu). Vychází z představy, že atomy kovové složky jsou uspořádány v tzv. těsném nepravidelném uložení (TNU). Uvedené uložení na základě aplikace uložení atomů podle modelu „pevných koulí“ odpovídá původní představě Bernala při popisu struktury taveniny, tvořené jedním typem atomů.



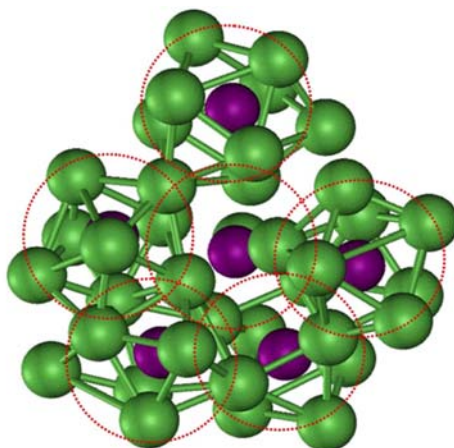
Obr.11.13 Typy uspořádání atomů podle Bernala – osm konvexních deltastěnů (polyedry, jehož stěny tvoří rovnostranné trojúhelníky): a) pravidelný čtyřstěn; b) trojboká dvojpyramida se 6 stěnami, c) pravidelný oktaedr s 8 stěnami, d) pětiboká dvojpyramida s 10 stěnami, e) delta-dvanáctistěn (disfenoid), f) delta-čtrnáctistěn, g) delta-šestnáctistěn h) pravidelný ikosaedr s 20 stěnami

Bylo stanoveno, že TNU je ve skutečnosti tvořeno 8 typy uspořádání atomů (Obr.11.13). Nejčastější je uspořádání tetraedrické (Obr.11.13a). Některé typy uspořádání (obr. Obr.11.13 c-h) mají velké vnitřní dutiny, které mohou být obsazeny atomy metaloidu. Lokální uspořádání (na krátkou vzdálenost) různých typů atomů se uskuteční v tavenině a vede ke stabilizaci struktury taveniny, důsledkem jsou příznivé podmínky pro vznik amorfni struktury po prudkém ochlazení (ztuhnutí). Fyzikálním základem schopnosti vzniku kovového skla je slabý odpuzivý potenciál atomárních párů AB v porovnání k pářům typu AA a BB. Vzdálenosti nejbližších sousedů r_{AB} se mohou měnit v široké

škále, jak to vyžaduje vznik amorfni struktury, aniž by přitom docházelo k výraznější změně potenciální energie. Při vzniku krystalické struktury nastává mírný pokles energie.

11.4.2 Model lokálního chemického uspořádání

Existence nepravidelného rozdělení atomů metaloidu, odpovídá nepravidelnému rozdělení větších dutin v „Bernalově struktuře“ (Obr.11.13c-h). Nepravidelné rozdělení atomů kovu v kovovém skle typu $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ bylo experimentálně prokázáno za použití iontové mikroskopie. Vznik oblastí s lokálním uspořádáním jsou výsledkem vzájemné interakce různých typů atomů a svojí strukturou se v řadě případů blíží odpovídajícím intermetalickým fázím. Jejich vznik ovlivňuje schopnost tvorby kovové „struktury“. Vzniklé aglomeráty atomů o charakteristické konfiguraci a složení (Obr.11.14) by mohly působit jako potenciální embrya pro nukleaci zárodků. Pak tedy schopnost zachovat amorfni struktury v pevném stavu je funkcí koncentrace dané soustavy, ležící mezi složením odpovídajícím čisté složce a složením aglomerátu atomů o charakteristickém složení. Sklon ke vzniku kovového skla je obvykle největší v oblasti koncentrace ležící mezi dvěma stabilními krystalickými fázemi, což odpovídá nízkotavitelnému eutektiku.



Obr.11.14 Trojrozměrný model atomové struktury kovového skla na bázi $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$. Fialový atom v centru každého klastru je rozpuštěný B, který je obklopen zelenými atomy Ni. Z obrázku byly pro přehlednost schématu vypuštěny vazby B. Tyto kvazirovnocené klastry vykazují různá schémata propojení: napojení přes vrchol, sdílení přes stěnu, napojení přes roh a bez napojení.

11.4.3 Model mikrokrytalické struktury

Vychází z představy, že při rychlém ochlazení taveniny klesá velikost vzniklých krystalů s klesající teplotou substrátu resp. se zvyšující se rychlostí ochlazování. Pak amorfni stav představuje mezní případ krystalického stavu za podmínek mimořádně vysoké rychlosti nukleace zárodků a nulové hodnotě se blížící rychlosti růstu zárodků. Mikrokrytalické modely vycházejí z velikosti krystalů, srovnatelnou s velikostí elementárních buněk u jednoduchých krystalických struktur. Souhlas experimentálních výsledků pozorování (difrakční charakteristiky při rozptylu rtg paprsků) a výsledků teoretické analýzy je podstatně menší, než v případě modelu uvedeném v 11.4.1. Při transformaci *amorfni-krystalický stav* bylo zjištěno, že proces krystalizace neprobíhá růstem mikrokrytalických oblastí, ale diskontinuální nukleací jednotlivých krystalických částic v amorfni matici Obr.11.15.

Ze souhrnné analýzy dosažených experimentálních výsledků lze usuzovat, že ve většině případů je možné úspěšně aplikovat představy podle modelu TNU.

TAB.11.3 Seznam kovových skel s kritickými teplotami a rychlostmi

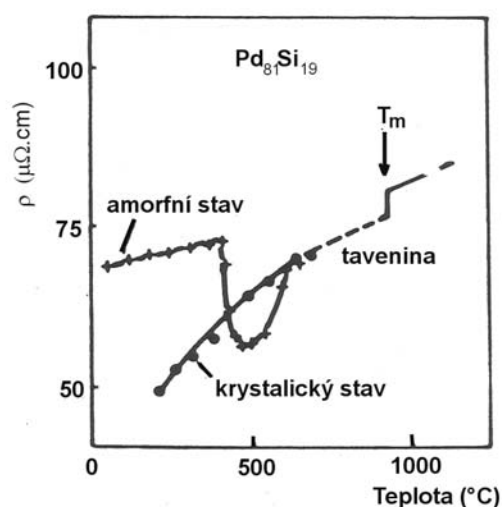
Základní kov	At.poloměr (nm)	Kovový systém	Slitina	ΔT_x	T_{rg}	D_{max} (mm)	R_c (K/s)
Kov-kov							
La	0,274	Ln-Al-LTM	La ₅₅ -Al ₂₅ -Ni ₂₀	69	0,68	7	100
			La ₅₅ -Al ₂₅ -Ni ₅ -Cu ₁₀ -Co ₅	98	0,70	9	
Zr	0,216	Zr-Al-TM	Zr ₆₀ -Al ₂₀ -Ni ₂₀	77	0,64	30	1-10
		Zr-Ti-TM-Be	Zr _{41,2} -Ti _{13,8} -Cu _{12,5} -Ni ₁₀ -Be _{22,5}	25	1-10		
Mg	0,172	Mg-Ln-LTM	Mg ₆₅ -Y ₁₀ -Cu ₂₅	70	0,59	7	200
			Mg ₆₅ -Y ₁₀ -Cu ₅ -Ag ₅ -Pd ₅	35	0,62		
Kov-metaloid							
Pd	0,179	Pd-LTM-P	Pd ₄₀ -Ni ₄₀ -P ₂₀	50			1,28
			Pd ₄₀ -Cu ₃₀ -Ni ₁₀ -P ₂₀	95	0,71	40	1,57
			Fluxováno			72	0,1
			Pd _{42,5} -Cu ₃₀ -Ni _{7,5} -P ₂₀				0,067
Fe	0,172	Fe-(Al,Ga)-metaloid	Fe ₇₂ -Al ₁₅ -P ₁₁ C ₅ B ₄ -Ge ₂	60		2	10
		Fe-TM-B					

Pozn.: Ln – lanthanoidy, LTM – late transition metal - přechodové kovy z pravé poloviny PSP, TM – přechodové kovy obecně, R_c – kritická rychlost ochlazování, T_{rg} - redukovaná teplota a D_{max} – tloušťka odlitku.

11.4.4 Proces krystalizace kovových skel

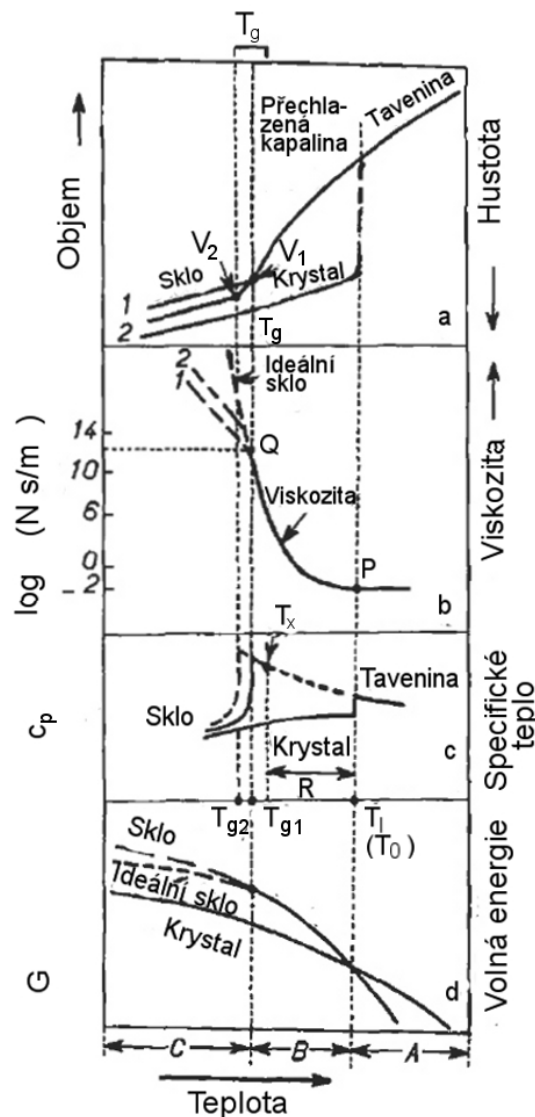
Nežádoucím jevem, který omezuje použití kovových skel je možnost **krystalizace (devitrifikace)**, která je doprovázena prudkou a *nevratnou změnou fyzikálních i mechanických vlastností*. Při aplikacích kovových skel je nutné uvažovat následující krystalizační charakteristiky:

- teplota krystalizace
- doba expozice za dané teploty
- rychlost ohřevu



Obr.11.15 Teplotní závislost změny elektrického odporu pro Pd₈₁Si₁₉ ve formě kovového skla a v krystalickém stavu.

Na Obr.11.15 a 11.16 jsou pro názorný příklad uvedeny teplotní závislosti změny elektrického odporu kovového skla typu $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$, ve srovnání s průběhem charakteristickým pro krystalický stav (pro kovy a jejich slitiny platí, že se zvyšující se teplotou elektrický odpor roste).



Obr.11. 16 Změna volné energie, specifického tepla, viskozity a hustoty v závislosti na teplotě související s přechodem ze skelného do krystalického stavu.

Z hlediska hodnocení tepelné stability kovových skel si tedy musíme zdůraznit, že uvedený typ materiálu je v **nestabilní stavu a jeho teplota vzniku je pod teplotou T_g** . Proto při ohřevu tohoto typu materiálu probíhají okamžitě tepelně aktivované procesy, které jsou obdobné jako např. při popouštění přesycených tuhých roztoků. Podle teplot si můžeme probíhající procesy rozdělit do následujících tří typů:

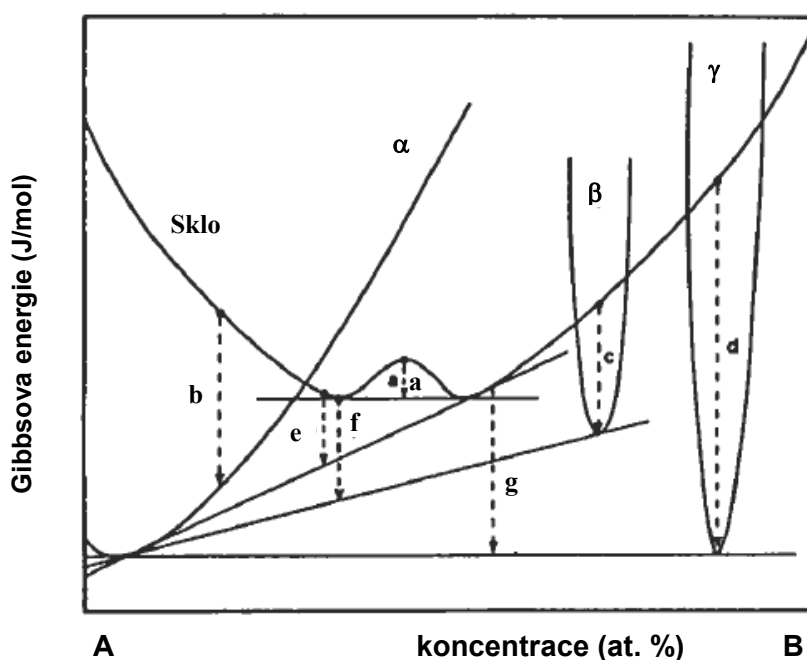
a) Při teplotě $T < T_g$ se uskutečňuje *proces relaxace*, který charakterizován změnami v atomárním uspořádání amorfni matrice na krátkou vzdálenost. Probíhají difúzní procesy v amorfni matrici.

b) Při teplotě $T_g < T < T_x$ se uskutečňují přeměny v amorfním stavu a **procesy odmíšení**, což vede např. k dosažení tzv. metastabilního (pseudorovnovážného) stavu kovového skla.

c) Při teplotě $T > T_x$ se uskutečňuje **proces krystalizace** kovového skla, tj. přechod do krystalického stavu, který může probíhat v různých krocích než se dosáhne rovnovážného krystalického stavu.

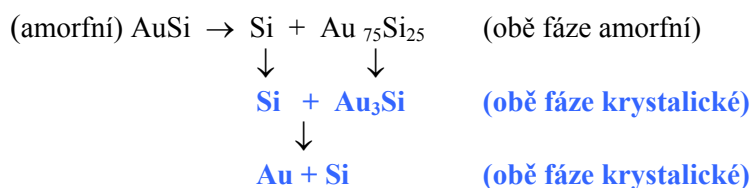
Proces krystalizace může být různý. Diagram křivek Gibbsovy volné energie u binárního systému na Obr.11.17 znázorňuje, jak může sklo nebo amorfní látka snížit svou energii prostřednictvím následujících kroků:

- rozpad na dvě amorfní fáze
- polymorfni krystalizace na přesycený tuhý roztok α ,
- polymorfni krystalizace na metastabilní sloučeninu β
- polymorfni krystalizace na rovnovážnou fázi γ ,
- primární krystalizace α ,
- eutektická krystalizace na α a metastabilní β ,
- rovnovážná eutektická krystalizace na α a γ



Obr.11.17 Diagram pro rovnováhy v binárním systému za vzniku různých fází.

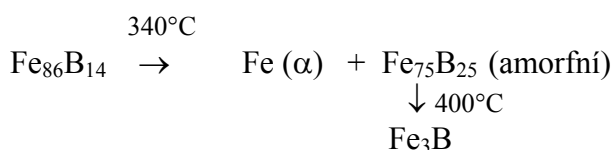
V některých případech je v první etapě transformací v kovovém skle pozorován **vznik dvou amorfních fází** (oblast a na Obr.11.17), předcházející vlastnímu procesu krystalizace.



Polymorfní krystalizace probíhá bez koncentrační změny. Je spojena s lokální změnou v uspořádání atomů, přičemž vzniká metastabilní nebo stabilní krystalická fáze o stejném složení jako sklo (oblasti **b**, **c** a **d** na Obr.11.17):

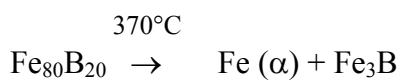


Primární krystalizace kovového skla (oblast **e** na Obr.11.17) může probíhat ve **dvou stádiích**, nejprve proběhne rozpad matrice za vzniku dvou fází, z nichž jedna je amorfní:



V dalším kroku působí disperzní primární krystalická fáze $\text{Fe}(\alpha)$ jako přednostní nukleační centra při následné krystalizaci amorfní matrice Fe_3B .

Eutektická krystalizace (oblasti **f** a **g** na Obr.11.17) představuje proces současné krystalizace dvou fází při diskontinuální reakci. Vznikající fáze jsou obě krystalické (mohou být opět stabilní nebo případně jedna metastabilní):



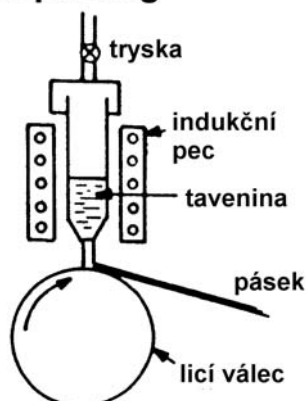
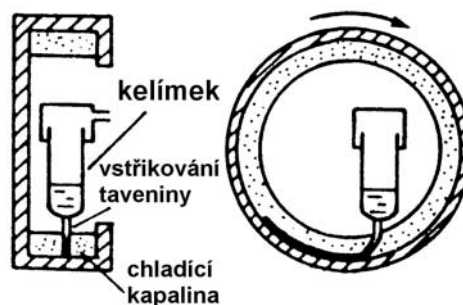
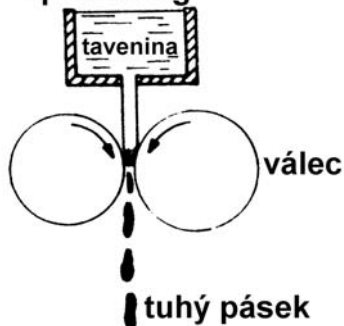
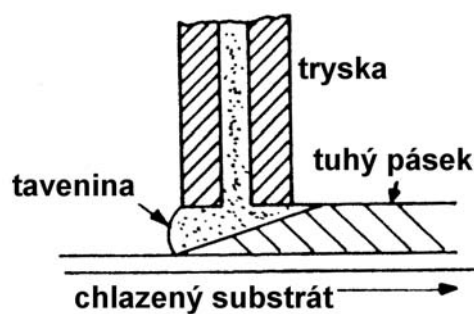
11.5 Metody přípravy kovových skel

Materiály v amorfním stavu je možné připravit různými metodami. V této kapitole se zmíníme blíže pouze o třech nejběžnějších, pomocí nichž byly dosud připraveny slitiny z více než stovky binárních systémů:

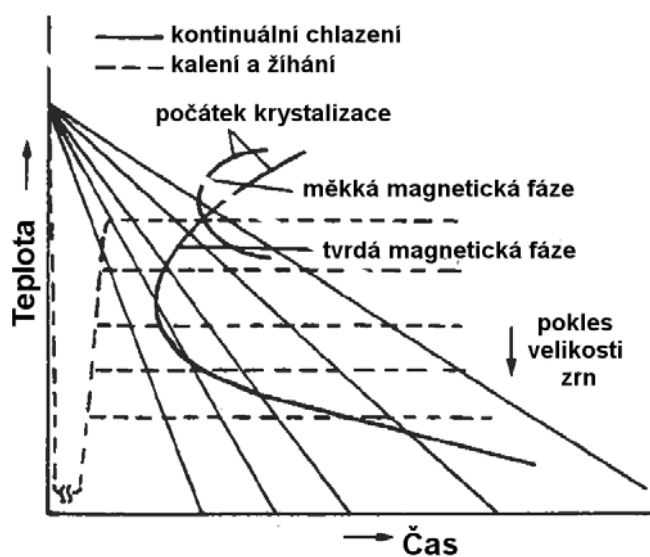
- 1) zakalení taveniny
- 2) iontové mísení
- 3) mechanické legování

Na Obr.11.18 jsou uvedena schémata způsobu přípravy kovových skel z taveniny. Názvy jsou ponechány v angličtině, protože pro ně neexistují přesné adekvátní překlady, ale v podstatě se ve všech případech jedná o přípravu tenkých pásků zakalením taveniny na chlazeném substrátu, ať už na jednom válci nebo mezi dva rotující válce, vstřikováním taveniny do chladicí kapaliny v bubnu anebo na rovinnou chlazenou podložku.

Při výrobě tvrdých magnetických materiálů na bázi Fe se provádí optimalizace na základě TTT diagramu, který je uveden na Obr.11.19.

Melt spinning**Spinning cup****Double roll quenching****Planar flow casting**

Obr.11.18 Čtyři různé způsoby přípravy kovového skla zakalením taveniny.



Obr.11.19 Diagram TTT pro optimalizaci podmínek při výrobě permanentních magnetů Nd-Fe-B ve skelném stavu.

11.6 Vlastnosti kovových skel a oblasti jejich technického použití

Kovová skla se prosazují jako vhodný materiál v různých oblastech materiálového inženýrství na základě mimořádně příznivé kombinace vlastností, jako jsou jejich magneticky měkké charakteristiky a vysoké pevnostní vlastnosti, včetně dobré tvažitelnosti (otěruvzdorné zvukovky, magnetické stínění, magnetoelastické senzory, náhrada krystalických magneticky měkkých materiálů typu Fe-50% Ni). Další vynikající vlastností, jak bylo již zmíněno v úvodu, je jejich poměr mez kluzu a modul pružnosti. Díky této charakteristice se tyto materiály na bázi Zr, Ti, Cu aj. nemagnetických slitin uplatňují v sportovních a biomedicínských aplikacích. Mezi další aplikace patří i tenké otěruvzdorné nebo ochranné povlaky.

11.6.1 Mechanické vlastnosti

Několik posledních desetiletí byla velkorozměrová (objemová) kovová skla (BMGs) předmětem velkého zájmu pro své unikátní vlastnosti, které jsme si definovali již výše. Zvláštní a velmi přitažlivou kombinací je vysoká pevnost a zároveň vysoká mez elastické deformace, jako např. u slitiny Vitreloy v TAB.11.5. Z hlediska hustoty a stlačitelnosti se amorfni kovy prakticky neodlišují od krystalických kovových materiálů stejného složení. Avšak existuje celá řada charakteristických rozdílů v úrovni dosahovaných mechanických vlastností. Prohlédněte si diagram na Obr.11.20, který srovnává meze pevnosti v závislosti na modulu E pro vybrané typy materiálů a slitiny v amorfním stavu a na kterém je zřetelně patrné, že vlastnosti kovových skel dosahují vyšší úrovně než krystalické materiály. Také TAB.11.6 srovnává vybrané vlastnosti včetně ceny amorfniích a tradičních krystalických materiálů na bázi Al, Fe, Ti a Zr.

TAB.11. 5 Vybrané mechanické vlastnosti slitiny Vitreloy Vit1

Vlastnost	Hodnota
Mez pružné deformace ε_{el}	2%
Mez kluzu v tahu σ_y	1,9 GPa
Youngův modul Y	96 GPa
Smykový modul G	34,3 GPa
Poissonův poměr ν	0,36
Tvrdost dle Vickerse	534 kg/mm ²
Lomová houževnatost K_{Ic}	55-59 MPa·m ^{1/2}
Koeficient tepelné roztažnosti α	10,1·10 ⁻⁶ K ⁻¹
Hustota ρ	6,11 g/cm ³



Poznámka k pružným vlastnostem kovového skla

Pro zajímavost se podívejte na video na youtube pod klíčovým slovem „Liquidmetal ball“, na kterém jsou kuličky z oceli, titanu a kovového amorfniho materiálu (Liquidmetal) vhozeny do skleněných válců a pro srovnání ponechány, aby skákaly na pevném povrchu až do utlumení pohybu. Zatímco ocelová a titanová kulička prakticky ihned zastavuje svůj pohyb (přibližně po 10 s), kulička z kovového skla skáče více než minutu. Poruchy mřížky u krystalických materiálů tlumí pružný odraz a pružnou energii mění rychle na teplo. Homogenní složení amorfni struktury umožňuje, aby více než 99 % energie ze srážky bylo vráceno na povrch a umožnilo kuličce při odrazu zrychlit pohyb směrem vzhůru.

TAB.11.6 Srovnání vlastností slitin na bázi Al, Ti, Zr a Fe v amorfním a v krystalickém stavu

Materiál	Pevnost (MPa)	Youngův modul (GPa)	Hustota (g/cm ⁻³)	Lomová houževnatost (MPa.m ^{1/2})	Plastická deformace do lomu (%)	Cena (USD)
Tradiční slitiny *						
Al slitiny	200-300	60-80	3-4	~ 20-120 Vysoké hodnoty	2-50 Typicky velká pro všechny namáhané tvary	2-5
Ti slitiny	300-1000	100-120	4-5			15-30
Fe slitiny	300-2000	150-200	7-8			0,6-10
Velkorozměrové amorfni slitiny (BMG) **						
Al slitiny	800-1500	60-80	~ 3-4	~ 20-60 Vysoké hodnoty mohou být zvýšeny příspěvkem sekundární fáze	Velká v omezených tvarech Limitovaná-1% ve volných tvarech Lze zvýšit na 5 % příspěvkem sekundární fáze	2-5
Zr slitiny	1600-2000	80-105	~ 6			25-40
Fe slitiny	2000-3500	140-160	7-8			1-10

Poznámka:

* příprava tradičním litím, kováním, tepelným zpracováním protlačováním, opracováním na přesné tvary, což zvyšuje cenu výrobku

** tlakové lití do kovoových forem, termoplastické tvarování (v přechlazeném stavu), velmi přesné tvary, bez tepelného zpracování, minimální nebo žádné dodatečné opracování, což snižuje cenu výrobku

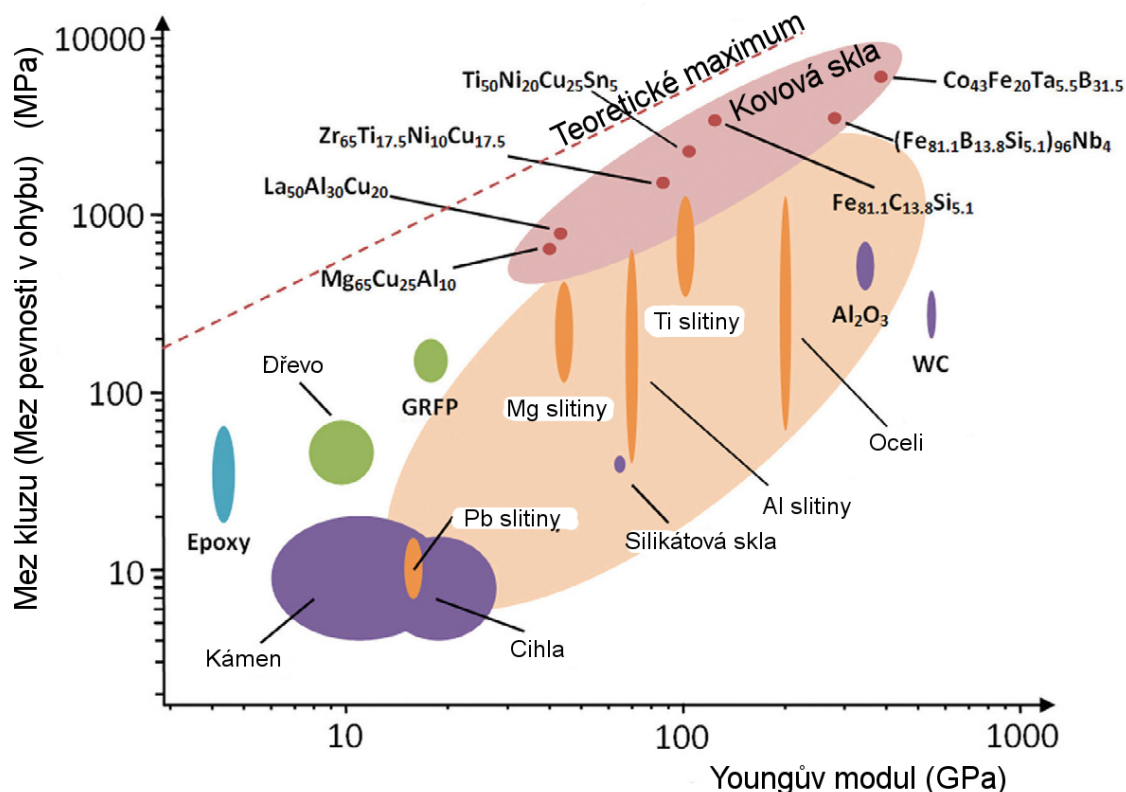
Amorfni kovy vykazují vyšší mez kluzu v tahu a větší mez pružné deformace než je tomu u krystalických materiálů. Obecně však mají nižší houževnatost a únavovou pevnost. Vznik a pohyb dislokací není možný, protože neexistuje krystalické uspořádání na velké vzdálenosti. Amorfni kovy tedy dosahují vyšší meze kluzu a větší elastické deformace než v případě krystalických slitin se stejným složením. S nárůstem deformace na přibližně 2% se nicméně v amorfniích kovech začínají s rostoucím kritickým skluzovým napětím tvořit šikmé smykové pásy.

Vlivem lokalizovaných deformačních smykových pásů je plastická deformace BMG za pokojové teploty nehomogenní. Mód makroskopické plastické deformace BMG je často úzce spojen s jediným smykovým pásem podél hlavní smykové roviny. V důsledku toho BMG posmyknou při úhlu 45° vůči ose namáhání s plastickou deformací < 2% v tlaku a mají v podstatě nulovou tažnost v tahu.

Vznik těchto makroskopických smykových pásů, které mají tloušťku pouze 10 až 20 nm a tvoří se velmi rychle, převládá po celý proces plastické deformace až do lomu. Pásy omezují následnou deformaci (nehomogenní tok).

Ve smykových pásech má kov nižší hustotu a menší pevnost než v jejich okolí (odpevnění) a chová se spíše jako viskózní kapalina. Pokračující deformace vede rychle k lomu podél těchto smykových pásů. Morfologie lomů BMG je charakteristická typickými žilkovými útvary po celém povrchu lomu. Důvodem, proč se takové žilkové útvary tvoří, může být pokles viskozity uvnitř smykového pásu při katastrofickém lomu.

Jak jsme si výše uvedli, je tažnost v tahu u kovových skel nízká. Při malých rychlostech deformace a/nebo mírně zvýšených teplotách mohou být kovová skla značně deformovaná creepem, který se projevuje čistým viskózním tokem.



Obr.11.20 Schématická závislost meze pevnosti v tahu (kovy, kompozity a polymery) nebo ohybu (keramika) na Youngově modulu (Upraveno podle [10]).

Ačkoliv podmínky zkoušení při hodnocení mechanických vlastností na materiálu ve formě pásky o tloušťce 30-50 μm lze považovat za kritické, dosažené mechanicko-metalurgické charakteristiky lze shrnout do následujících bodů:

- 1) Při zkouškách v tahu se amorfni kovy chovají jako makroskopicky křehké. Současně s počátkem plastické deformace nastává lom materiálu, vzniklá plastická deformace je tedy velmi malá. Typickým znakem deformace amorfni kovů je rozvoj silně lokalizovaných malých smykových pásů. Zcela odlišné je chování amorfni kovů při tlakovém zatížení, za těchto podmínek lze např. při válcování dosáhnout redukce až 50%.
- 2) Pásku vyrobenou z celé řady slitin (o typické tloušťce 40 μm) lze ohnout o 180°, aniž by se zlomila. Kovová skla jsou mimořádně odolná proti cyklickému ohybovému namáhání, z tohoto důvodu nacházejí uplatnění jako zpevňující vlákna při přípravě kompozitních materiálů.

Masivní konstrukční materiály nelze vzhledem ke specifickým podmínkám přípravy kovových skel přímo vyrábět. Avšak lze z tenké amorfni pásky vyrábět trubky nebo válce pomocí navíjecí techniky. Takto připravené polotovary lze pak dále zpracovávat na kompaktní konstrukční díly, např. technikou vzájemného svařování navinuté pásky nebo spojování navinuté pásky pomocí amorfniho prášku, přičemž se zachovává amorfni stav se všemi mechanicko-metalurgickými přednostmi.

Viskozitní tok zvyšuje hustotu materiálu, takže s pokračujícím creepem roste viskozita. Amorfni materiály tedy vykazují rychlý pokles rychlosti creepu při konstantním zatížení a teplotě. Únavová pevnost amorfni materiálů je obecně nízká, cyklické zatížení v tahu vyvolává vznik smykových pásů, které vedou k mnohem rychlejšímu únavovému lomu než je tomu u krystalických kovů za stejných podmínek.

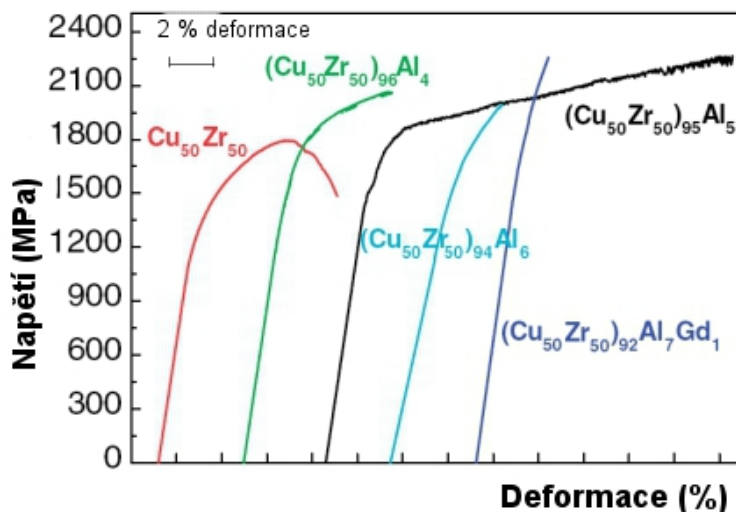
Nízká tažnost a únavová pevnost amorfních kovových materiálů mohou být zvýšeny částečnou devitifikací, takže materiál v podstatě vytváří kompozitní strukturu, která je směsí amorfni a nanokrystalické struktury. V tomto případě účinkuje krystalická fáze jako překážka bránící šíření smykových pásů a následné trhliny, což vede ke zvýšení tažnosti a houževnatosti.

Sekundární fáze může být zavedena samozřejmě i z vnějšku (např. C nebo W vlákna do amorfni matrice). Takové kompozity si podrží vysokou mez kluzu amorfni fáze, ale přitom se zvýší spolehlivost a pevnost do lomu materiálu.

Důležitou technologickou charakteristikou technických materiálů je tvařitelnost. Keramická skla se lehce formují do různých tvarů při jejich ohřevu na teplotu, kdy jejich viskozita klesá natolik, že je umožněn plastický tok. Obdobný přístup můžeme zohlednit i vůči BMGs, takže zajistíme vhodnou tvařitelnost. Je-li kovové sklo s vysokou GFA zahřáto, proběhne následující transformace:

Amorfni kov → přechod přes skelnou teplotu → přechlazená kapalina → krystalizace → tavení.

V rozmezí teplot přechlazené kapaliny se kovové sklo deformuje spíše prostým viskozním tokem kapaliny než posmykem pásů. V tom případě mohou být provedeny velké deformace bez porušení kovu. Viskozita je exponenciální funkcí teploty, takže pevnost kovu můžeme upravit volbou správné teploty. Například u slitiny na bázi Zr (Vitrelloy-1) je dosaženo velmi dobré tvařitelnosti při přibližně 400°C, což umožní přechlazenou kapalinu kovat nebo protlačovat. Pro amorfni slitiny s vysokým GFA je tento proces mnohem snazší než procesy tradičního lití a tváření. Operace probíhají při nižších teplotě a zatížení, staženiny jsou méně časté, nevzniká pórovitost, povrch je typicky zrcadlově lesklý, což eliminuje dodatečné opracování a leštění. Materiál se tedy zpracovává tak snadno jako termoplastický polymer a navíc zůstává zcela v amorfni stavu během tváření i následném chlazení na 20 °C.



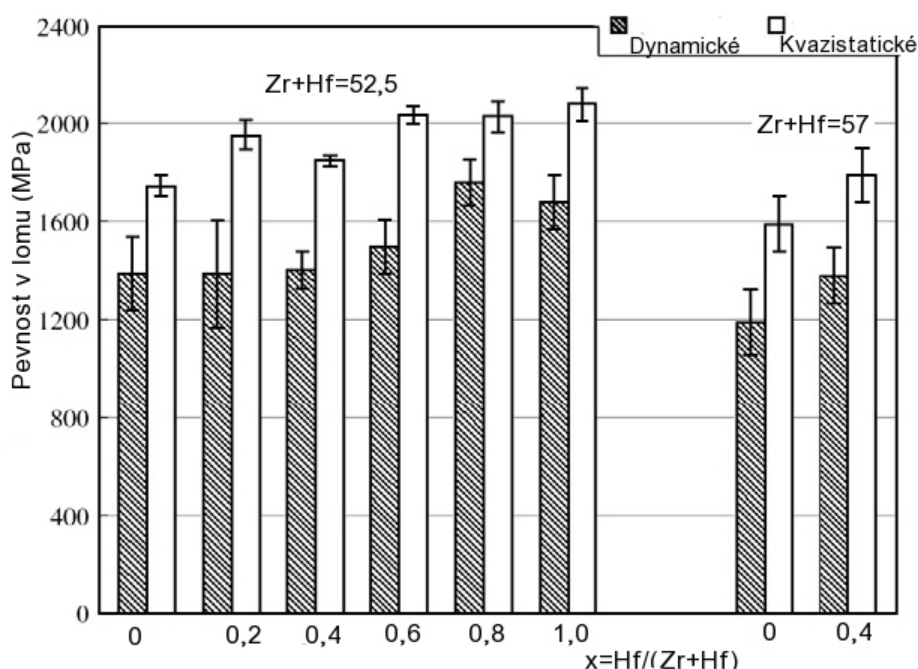
Obr.11.21 Závislost napětí –deformace: a) Zr50Cu50, b) (Cu50Zr50)96Al4, c) (Cu50Zr50)95Al5, d) (Cu50Zr50)94Al6 and e) (Cu50Zr50)92Al7Gd1 v tlaku s rychlostí deformace $8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Mechanické vlastnosti kovových skel je možné zlepšit přidávkou legujících prvků, což si můžeme názorně doložit na slitinách na bázi Fe, Co a CuZr v kombinaci s různými prvky. Vliv těchto legujících prvků na základní parametry a mechanické hodnoty kovových skel uvádějí TAB.11.7 a 11.8. Srovnání chování vybraných slitin na bázi CuZr (TAB. 11.8) legovaných dalšími prvky při tlakové zkoušce si prohlédněte na Obr.11.21, ze kterého můžete vyčíst optimální složení slitiny pro zvýšení pevnosti a plastické deformace. V případě slitiny $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{95}\text{Al}_5$ můžeme pozorovat chování vysoce zpevňujícího kovového skla až do 18% deformace (růžový řádek v TAB.11.8). Lomovou

pevnost při statickém a dynamickém zatížení u objemových kovových skel na bázi Zr-Hf si prohlédněte na Obr. 11.22. Pro oba obsahy Zr+Hf (52,5 nebo 57 at.%) je z obrázku zřejmá vyšší lomová pevnost při kvazistatickém než při dynamickém zatížení, což znamená, že materiál pro obě složení není citlivý na rychlost deformace.

TAB.11.6 Maximální kritický rozměr, tepelná stabilita a mechanické vlastnosti pro slitiny na bázi **Fe-Co-B-Si-Nb** a **Co-Fe-Ta-B** (BMG ve tvaru tyči)

Slitina	Průměr Ø (mm)	Tepelná stabilita			Mechanické vlastnosti		
		T _g (K)	ΔT _x (K)	T _g /T _l	HV	E (GPa)	σ _f (MPa)
Na bázi Fe-Co a Fe-Co-Ni							
[(Fe _{0,9} Co _{0,1}) _{0,75} B _{0,2} Si _{0,05}] ₉₆ Nb ₄	2	832	45	0,570	1150	190	3900
[(Fe _{0,8} Co _{0,2}) _{0,75} B _{0,2} Si _{0,05}] ₉₆ Nb ₄	2,5	830	50	0,580	1225	205	4170
[(Fe _{0,7} Co _{0,3}) _{0,75} B _{0,2} Si _{0,05}] ₉₆ Nb ₄	3,5	828	50	0,586	1245	210	4200
[(Fe _{0,6} Co _{0,4}) _{0,75} B _{0,2} Si _{0,05}] ₉₆ Nb ₄	4	825	50	0,586	1250	210	4250
[(Fe _{0,5} Co _{0,5}) _{0,75} B _{0,2} Si _{0,05}] ₉₆ Nb ₄	5	820	50	0,587	1220	210	4210
[(Fe _{0,8} Co _{0,1} Ni _{0,1}) _{0,75} B _{0,2} Si _{0,05}] ₉₆ Nb ₄	2,5	818	55	0,606	1230	208	4225
[(Fe _{0,6} Co _{0,1} Ni _{0,3}) _{0,75} B _{0,2} Si _{0,05}] ₉₆ Nb ₄	3	792	60	0,608	1170	205	4070
[(Fe _{0,6} Co _{0,2} Ni _{0,2}) _{0,75} B _{0,2} Si _{0,05}] ₉₆ Nb ₄	4	800	65	0,611	1210	210	4160
[(Fe _{0,6} Co _{0,3} Ni _{0,1}) _{0,75} B _{0,2} Si _{0,05}] ₉₆ Nb ₄	4	813	65	0,613	1240	210	4200
Na bázi Co							
Co _{43,5} Fe ₂₀ Ta _{5,5} B _{31,5}	2	910	72	0,600	1455	268	5185
(Co _{0,535} Fe _{0,1} Ta _{0,055} B _{0,31}) ₉₈ Mo ₂	1,5	915	75	0,586	1693	282	5545
[(Co _{0,535} Fe _{0,1} Ta _{0,055} B _{0,31}) _{0,98} Mo _{0,02}] ₉₉ Si ₁	2,5	895	82	0,593	1450	238	4915
[(Co _{0,535} Fe _{0,1} Ta _{0,055} B _{0,31}) _{0,98} Mo _{0,02}] ₉₈ Si ₂	3	890	82	0,597	1314	227	4454



Obr.11.19 Pevnost v lomu objemových kovových skel (BMG) na bázi $(Zr_xHf_{1-x})_{52,5}Ti_5Ni_{14,6}Cu_{17,9}Al_{10}$ a $(Zr_xHf_{1-x})_{57}Ti_5Ni_8Cu_{20}Al_{10}$ za statického a dynamického zatížení: z vyšší lomové pevnosti při kvazistatickém než dynamickém zatížení vyplývá negativní citlivost na rychlost deformace u obou složení.

TAB.11.7 Mechanické vlastnosti slitiny CuZr v tlaku v závislosti na přidavku dalších prvků –Al a Gd

Slitina	Modul elasticity E (GPa)	Mez kluzu σ_y (MPa)	Elastická deformace ε_y (%)	Mez pevnosti σ_{max} (MPa)	Plastická deformace (do lomu) ε_f (%)
Cu ₅₀ Zr ₅₀	84	1272	1,7	1794	7,9
(Cu ₅₀ Zr ₅₀) ₉₄ Al ₄	88,7	1611	2,1	2068	5,4
(Cu ₅₀ Zr ₅₀) ₉₅ Al ₅	87	1537	2,0	2265	18,0
(Cu ₅₀ Zr ₅₀) _{94,3} Al ₆	92,4	1636	2,1	1999	2,8
(Cu ₅₀ Zr ₅₀) ₉₃ Al ₇ Gd ₁	90,6	1774	2,0	2249	1,1

11.6.2 Korozní vlastnosti

Amorfni kovy konstituované na bázi Fe a Ni mají vysokou odolnost proti korozi, obsahují-li zároveň i chrom, který vytváří na povrchu pasivační vrstvu Cr₂O₃. Obdobná vrstva vyvolává zvýšenou odolnost u krystalických materiálů, avšak v případě kovového skla je základní materiál homogenní bez precipitátů a hranic zrn, které mohou být potenciálními místy přednostního napadení. Z tohoto důvodu je vyšší korozní odolnost u slitin i bez přísady chromu.

11.6.3 Magnetické vlastnosti

Amorfni struktura kovových skel vytváří předpoklady pro dosažení pozoruhodných magnetických vlastností. Jednou ze základních charakteristik amorfni kovů je jejich velmi snadná magnetizace. Příčinou by mohl být zřejmě ideální izotropní charakter amorfniho kovu, neboť z makroskopického hlediska jsou všechny směry v amorfni materiálu rovnocenné. Změna magnetizace (přemagnetování) je tedy možná za malých energetických nároků. Ve skutečnosti však i v kovových sklech existuje malá anizotropie, související s vnitřním pnutím indukovaným a „zmrazeným“ v materiálu při prudkém ochlazení během jejich přípravy.

Vzhledem k tomu, že v amorfni materiálu neexistují hranice zrn, není omezována pohyblivost stěn domén (hranic mezi oblastmi o rozdílných magnetizačních charakteristikách), takže odpadá další magnetizaci znesnadňující proces.

Předností je i vysoký elektrický odpor (přibližně 3x větší než u krystalických materiálů obdobného chemického složení), který je připisován nepravidelnému atomárnímu uspořádání amorfniho materiálu. Při rychlém přemagnetování amorfni kovů jsou magnetizační ztráty související se vzniklým ohřevem materiálu velmi nízké. Proto lze použít tyto materiály i pro systémy pracující za vyšších frekvencí.

Amorfni struktura kovových skel vytváří předpoklady pro dosažení pozoruhodných magnetických vlastností. Jednou ze základních charakteristik amorfni kovů je jejich velmi snadná magnetizace. Příčinou by mohl být zřejmě ideální izotropní charakter amorfniho kovu, neboť z makroskopického hlediska jsou všechny směry v amorfni materiálu rovnocenné. Změna magnetizace (přemagnetování) je tedy možná za malých energetických nároků. Ve skutečnosti však i v kovových sklech existuje malá anizotropie, související s vnitřním pnutím indukovaným a „zmrazeným“ v materiálu při prudkém ochlazení během jejich přípravy.

Vzhledem k tomu, že v amorfni materiálu neexistují hranice zrn, není omezována pohyblivost stěn domén (hranic mezi oblastmi o rozdílných magnetizačních charakteristikách), takže odpadá další magnetizaci znesnadňující proces.

Předností je i vysoký elektrický odpor (přibližně 3x větší než u krystalických materiálů obdobného chemického složení), který je připisován nepravidelnému atomárnímu uspořádání amorfniho materiálu. Při rychlém přemagnetování amorfni kovů jsou magnetizační ztráty

související se vzniklým ohřevem materiálu velmi nízké. Proto lze použít tyto materiály i pro systémy pracující za vyšších frekvencí.

Amorfní slitiny na bázi Fe a Co vykazují vynikající měkké magnetické charakteristiky, mechanickou pevnost a korozivzdornost. Například amorfní slitina Fe₆₀Co₈Zr₁₀Mo₅W₂B₁₅ je amorfní do teplot 800 K a má extrémně úzkou hysterezní smyčku BH, tvrdost dle Vickerse HV= 1360, pevnost do lomu v tlaku 3800 MPa, a může odolávat hodinu ponořena v lučavce královské bez úbytku hmotnosti. Amorfní kovy slouží jako vhodné výchozí materiály pro přípravu nanokrystalických měkkých magnetických materiálů a tvrdých permanentních magnetů. Velkorozměrový magnetický materiál s nejvyšší produktivitou je Nd₂Fe₁₄B. Tato intermetalická sloučenina je široce komerčně využívána, např. v elektrických motorech a reproduktorech a často se vyrábí odléváním metodou melt spinning do amorfních pásků, které mohou být devitrifikovány na nanokrystalické permanentní magnety. Velmi jemná zrna o velikosti od 14 do 50 nm, která byla získána přes přechodnou amorfní fázi, zvyšují koercivitu.

Aplikace

❖ Sportovní nářadí

Z vysoké meze kluzu a meze elastické deformace amorfních kovů vyplývá modul deformační energie až 25 krát vyšší než u krystalických materiálů se stejným chemickým složením. Tato výrazně zvýšená schopnost akumulovat a uvolnit energii elastické deformace dělá z těchto kovových skel ideální materiál pro pružiny a sportovní nářadí, jako např. golfové hole, tenisové rakety, baseballové pálky nebo luky, které dokážou odrazit nebo vystřelit předmět s větší silou a do větší dálky.

❖ Nástroje a kryty přístrojů

Vysoká tvrdost a snadná tvárnost vybraných amorfních slitin je předurčuje pro aplikace na chirurgické nástroje, nože, kryty počítačů a přístrojů. Pro svou tvrdost a vysokou korozivzdornost mohou být rovněž použity ve zlatnictví nebo na povlakování různých nádob, čerpadel, ventilů, filtrů a elektrod, které pracují v korozních kapalinách.

❖ Kovové pěny

V roztaveném stavu jsou slitiny s vysokou GFA (schopností tvorby skla) řádově dva až třikrát viskóznější než tradiční slitiny, což usnadňuje jejich použití pro přípravu kovových pěn probubláváním plynu přes taveninu a vstříknutím výsledné pěny do formy. Touto technologií byly připraveny amorfní slitiny s 99% pórovitostí.

❖ Difuzní bariéry v mikroelektronice

Při středních teplotách je převládajícím mechanismem difuze transport po hranicích zrn, což znamená, že v kovových sklech probíhá difuze mnohem pomaleji než v krystalických materiálech. Absence hranic zrn v kovových sklech umožňuje jejich použití jako difuzních bariér v mikroelektronických zařízeních.

❖ Střely s vysokou průrazností

Omezená deformovatelnost amorfních materiálů je zvýhodňuje pro použití na střely pronikající pancířem. Oproti střelám z Pb slitin, které se deformují a zplošťují, střela z kovového skla se při nárazu trhá na samoostřící se střepiny. Je-li munice z kovového skla zpevněna wolframem, pak vykazuje účinnost srovnatelnou se střelami z ochuzeného uranu.

Omezení pro aplikace

Pro širší aplikace materiálů na bázi kovových skel je třeba ale bohužel počítat se dvěma podstatnými omezeními:

Pro většinu strukturních aplikací je největší překážkou jejich *omezená houževnatost*. Výzkum optimalizace ale pokračuje, jak jsme si uváděli výše, a zaměřuje se na přípravu kompozitních materiálů kombinujících skelný a krystalický stav, takže je možné očekávat i další nová uplatnění.

Druhou velkou překážkou je dosud běžná vysoká cena takových slitin, která se typicky pohybuje od 35 USD za kilogram. Pro výrobu kovových materiálů s vysokou GFA je nutné použít vysoce čisté kovy. Velkou výzvou pro snížení ceny, a tím další šířší uplatnění, je vývoj slitin, které by byly méně citlivé na obsah nečistot.



Shrnutí pojmů

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy: skelný stav kovů, devitifikace neboli krystalizace, korozní vlastnosti, struktura a uspořádání kovových skel, magnetické vlastnosti skel, termodynamika systému, rychlost ochlazování.

Je ovšem nutné, abyste si zopakovali z dalších předmětů, které jste absolvovali, případně dostudovali samostatně: termodynamika tuhnutí, nukleace, kritický zárodek, IRA diagram.



Otázky

1. Jaké jsou základní vlastnosti kovových skel?
2. Které termodynamické parametry jsou důležité pro přípravu a aplikace kovových skel?
3. Které parametry ovlivňují přechod taveniny do skelného stavu?
4. Co zajišťuje vysokou odolnost vůči korozi u kovových skel?
5. Kterými prvky je tvořena slitina Vitreloy?
6. Které základní požadavky musí skla splňovat?
7. Co je hlavním omezením kovových skel?
8. Jaké metody přípravy kovových skel znáte?
9. Které hlavní oblasti aplikace kovových skel znáte?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu:

- [1] Johnson W.L.: Bulk Amorphous Metal-An Emerging Engineering Material, *JOM*, March 2002, s.40-43
- [2] Lu Z.P., Liu C.T.: A new approach to understanding and measuring glass formation in bulk amorphous materials. *Intermetallics*, 1036, 12, 2004, s.1035–1043
- [3] Ashby M.F., Greer A.L.: Metallic glasses as structural materials. *Scripta Materialia*, Vol. 54, 2006, s. 321–326
- [4] Basu J. , Ranganathan S.: Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials *Sadhana* Vol. 28, Parts 3 & 4, June/August 2003, s. 783–798. Printed in India
- [5] Trexler M.M., Thadhani N.N.: Mechanical properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 55, 2010, s.759–839
- [6] Wang W.H.: Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 52, 2007, s.540–596
- [7] Telford M.: The case for bulk metallic glass. *Materials Today*, March 2004, s. 36-43

-
- [8] Cahn, R.W., Haasen, P.: *Physical metallurgy*. 4th. revised and enhanced edition. Vol. I, II, III. 1996, Published by Elsevier Science B.V., 2740 s. ISBN 0 444 89875 1
- [9] Odborné publikace v časopisech Intermetallics, Acta Materialia, Advanced Materials and Processes
- [10] Greer A.L.: *Materials Today*, Vol.12, No.1-2, 2009, s.14-22
- [11] <http://www.nanonet.go.jp/english/mailmag/2004/014a.html>
- [12] www.youtube.com (klíčové slovo: metallic glass, Liquidmetal - Technology demo)
- [13] Mazanec K.: *Fyzikální metalurgie speciální. Nekonvenční konstrukční materiály*. Skripta VŠB, Ostrava, 1982, 1.vydání, s. 3-44
- [14] *Metal Handbook*. DESK Edition, ASM International, 1998, s. 680-690, ISBN0-87170-654-7
- [15] Mazanec K., Mazancová E.: *Technické materiály*. Skripta VŠB, Ostrava, 1991, s. 95-114



12. ŘEŠENÉ PŘÍKLADY

Příklad 1

Přepočítejte složení slitin v hmotnostních procentech na atomární:

Hm.%	At.%	Hm.%	At.%	Hm.%	At.%
Cu-10Ni		Al-10Ti		Ti-6Mo	
Al-24Li		Al-30Mg		Ni-10Be	
Al-10Si		Fe-20Ni		Cu-8Be	
Ni-50Al		Al-20Zn		Ti-5Zr	
Pb-20Sb		Cu-10Pb		Ni-13Cr	
Ni-40Co		Ni-48Ti		Ni-26Al	

♦ Řešení

Přepočet provedeme pomocí vzorce, do kterého dosadíme hmotnostní % zastoupení a molární hmotnosti M_i (z tabulky PSP) prvků v zadaných slitinách, výsledky jsou seřazeny do tabulky.

$$X_A = \left(1 + \frac{100 - hm.\%A}{hm.\%A} \cdot \frac{M_A}{M_B} \right)^{-1}$$

Výsledek:

Hm.%	At.%	Hm.%	At.%	Hm.%	At.%
Cu-10Ni	10,74Ni	Al-10Ti	5,9Ti	Ti-6Mo	3,09Mo
Al-24Li	55,11Li	Pb-20Sb	29,84Sb	Ni-10Be	41,98Be
Al-10Si	9,64Si	Fe-20Ni	19,2Ni	Cu-8Be	38,01Be
Ni-50Al	68,51Al	Ni-48Ti	53,07Ti	Ni-13Cr	14,43Cr
Ni-40Co	39,9Co	Ni-26Al	43,32Al	Al-30Mg	32,23Mg

Příklad 2

Vypočítejte, kolik at.% nečistot vodíku a kyslíku obsahuje cp-Ti, jestliže bylo zjištěno 3 hm. ppm vodíku a 40 hm. ppm kyslíku?

♦ Řešení

Sečteme obsahy kyslíku a vodíku, tedy celkem 43 hm. ppm nečistot a přepočteme podle vzorce, uvedeného v předcházejícím příkladu.

Výsledek: 0,000264 at.% nečistot.

Příklad 3

Vypočítejte, jaké pnutí vznikne v tyči z vysoce pevné slitiny Ti-6Al-4V, která pracuje běžně při pokojové teplotě (25°C) a která byla upnuta do pevných svorek ihned po tepelném zpracování při 480°C a teprve poté ochlazená na pokojovou teplotu. Počítejte s modulem pružnosti Ti slitiny $E = 115 \text{ GPa}$ a koeficientem délkové roztlačnosti slitiny $\alpha = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

♦ Řešení

Tyč se v důsledku teploty prodlouží o Δl , které vypočteme: $\Delta l = \alpha \cdot l_0 \cdot \Delta T \Rightarrow \frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \cdot \Delta T$

a protože předpokládáme, že nezačne probíhat plastická deformace, vztáhneme dle Hookova zákona výpočet pro oblast pružných deformací:

$$\sigma = \varepsilon \cdot E = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot E = E \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

po dosazení určíme napětí vyvolané změnou teploty:

Výsledek: 720 MPa

Příklad 4

Mez kluzu má pro většinu kovů a slitin empirickou závislost na teplotě podle vztahu

$$R_{p0,2} = R_{p0} \cdot \exp(-\alpha \cdot T)$$

Pro slitinu Inconel 718 jsou hodnoty konstant $R_{p0} = 1100 \text{ MPa}$ a $\alpha = 13,07 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Užitím uvedeného vztahu vypočítejte mez kluzu této slitiny při teplotách 25°C a 600°C.

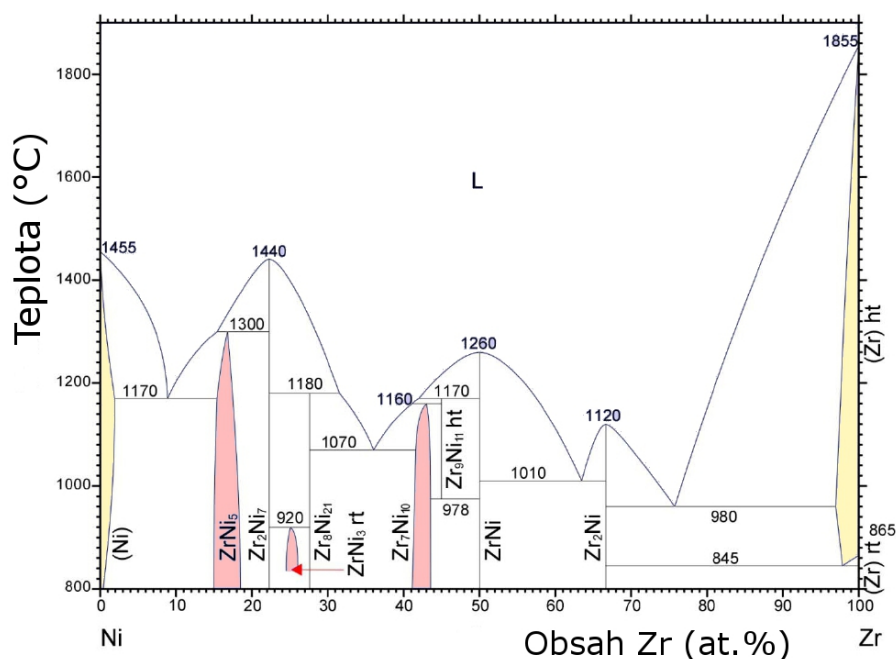
♦ Řešení

po dosazení do výše uvedeného vztahu a s přepočtenými teplotami na kelviny dostaneme mez kluzu

Výsledek: při 25°C 1104 MPa
při 600°C 1087 MPa

Příklad 5

Z binárního diagramu Ni-Zr na níže uvedeném obrázku určete fázové složení a množství fází pro slitinu Ni-20 at.% Zr při 1260 °C a při pokojové teplotě.



Obr. Binární diagram systému Ni-Zr

♦ Řešení

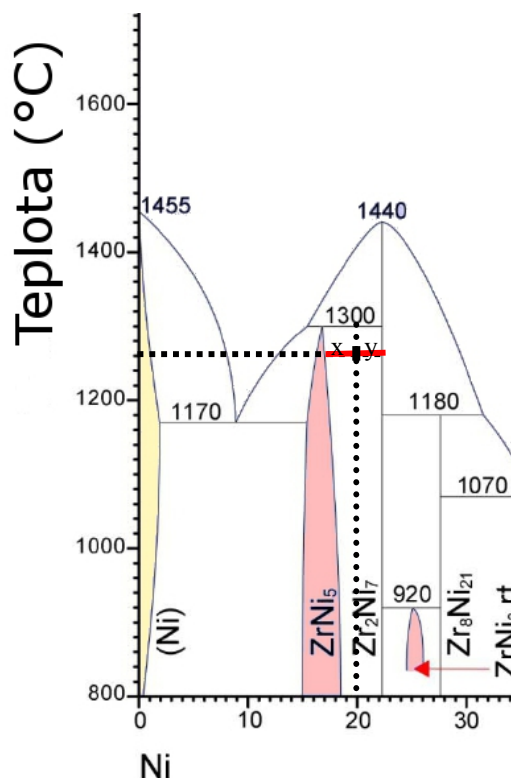
Z výše uvedeného binárního diagramu vyčteme, že v systému vzniká velký počet (8) intermetalických fází (sloučenin), některé jsou vysokoteplotní (ht) a dále se rozpadají eutektoidní přeměnou, jako např. $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$, jiné existují až do pokojových teplot (rt). Pro zadanou teplotu 1260°C a koncentraci 20 at.% Ni zjistíme poměrné zastoupení fází Zr_2Ni_7 a ZrNi_5 z následujícího výseku binárního diagramu:

Slitina bude tvořena dvěma fázemi: $\text{Zr}_2\text{Ni}_7 + \text{ZrNi}_5$

Pomocí pákového pravidla můžeme zjistit ze změřených úseček x a y

$$\text{Zr}_2\text{Ni}_7 (\%) = \frac{x}{x+y} \cdot 100 = 55\%$$

$$\text{ZrNi}_5 (\%) = \frac{y}{x+y} \cdot 100 = 45\%$$



Příklad 6

Při plastické deformaci probíhá skluz dislokací v beta titanové slitině Ti-Mo ve směru $[111]$. Vypočítejte kolik hranových dislokací musí projít jedním úsekem zrna v tomto směru, aby došlo k posunu dvou částí zrna o $0,5 \mu\text{m}$. Počítejte pouze s poloměrem atomu Ti $r_{\text{Ti}} = 0,176 \text{ nm}$.

♦ Řešení.

Nejprve si musíme uvědomit, že beta Ti krystalizuje v KSC mřížce, tedy že meziatomová vzdálenost ve směru skluzu $[111]$ je rovna $2r$ a tedy tato vzdálenost bude rovna Burgersově vektoru b .

$$\text{Potom } \frac{0,5 \mu\text{m}}{2r_{\text{Ti}}} = 1421 \text{ dislokací posune dvě části zrna o } 0,5 \mu\text{m}$$

Příklad 7

1) Ve slitině nukleuje fáze β z tuhého roztoku α . Ze zadaných údajů zjistíte rychlost nukleace kulových zárodků β ve slitině s 5 at. % látky B při teplotách 100, 200 a 300°C , předpokládáme-li, že molární volná entalpie nukleace fáze β je dána vztahem:

$$\Delta G_m \approx R \cdot T \cdot \left[\ln \frac{X_e}{X_0} \right]$$

kde X_0 molární zlomek rozpuštěného prvku ve slitině

X_e molární zlomek rozpuštěného prvku ve fázi α při rovnovážném stavu

$$X_e = 0,5 \cdot \exp\left(-\frac{15300}{R \cdot T}\right)$$

2) Navrhněte cyklus tepelného zpracování pro maximální strukturní vytvrzení .

3) Popouštěním 1 hod. na 200°C byla získána hustota částic $\beta \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Vysvětlete event. rozdíl oproti výpočtu.

♦ Zadáno

1)

Boltzmannova konstanta	 $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$
molární objem	 $V_m = 10^{-5} \text{ (m}^3\text{)}$
meziatomární vzdálenost	 $b = 2,5 \text{ (Å)}$
rozdíl velikostí mřížek fází	... $\varepsilon = 0,05 \text{ (5\%)}$
smykový modul	 $\mu = 2,7 \cdot 10^{10} \text{ (Pa)}$
Poissonův koeficient	 $\nu = 1/3$
difuzní koeficient látky B v látce A	... $D = 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{150000}{RT}\right) \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$
povrchová energie	 $\gamma = 0,15 \text{ (J.m}^{-2}\text{)}$

♦ Řešení

Rychlost nukleace $\dot{N}$, tedy počet zárodků N nové fáze na jednotku objemu za čas ($\text{N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) je dána:

$$\dot{N} = Z \cdot N_0 \cdot \beta^* \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

kde

Z Zeldovitchův faktor, obvykle $Z \cong 0,05$

$$Z = \left[-\frac{1}{2\pi \cdot k \cdot T} \cdot \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n^2} \right)_{n^*} \right]^{\frac{1}{2}}$$

N_0 počet možných atomových poloh na jednotku objemu

$$N_0 = \frac{N_A}{V_m} \quad \text{kde} \quad N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ at} \cdot \text{mol}^{-1} \dots \text{Avogadrova konstanta}$$

β^* frekvenční faktor (s^{-1}), tj. počet atomů rozpuštěného prvku v meziatomární vzdálenosti od povrchu zárodku s frekvencí skoků f

$$\beta^* = n_s \cdot X_B \cdot f$$

$$n_s = \frac{4\pi \cdot (r^*)^2}{b^2} \quad \dots \text{počet atomů rozpuštěného prvku na povrchu zárodku}$$

$$f = \frac{D}{b^2} \quad \dots \dots \dots \text{frekvence skoků} \quad (\text{s}^{-1})$$

$$r^* = -\frac{2\gamma}{(\Delta G_V + \Delta G_\varepsilon)} \quad (\text{m})$$

$$\Delta G_V = \frac{\Delta G_m}{V_m} \quad \text{změna volné energie spojená se změnou objemu při vzniku zárodku}$$

$$\Delta G_\varepsilon = \frac{2}{9} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \mu \cdot (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)^2 \cdot V_{\text{zárodka}} \quad \text{počítáme-li, že deformace mřížky } \varepsilon \text{ při vzniku}$$

jednoho zárodka fáze β je ve všech směrech stejná, pak vztah pro zárodek přechází na

$$\Delta G_\varepsilon = 2 \cdot \mu \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot (\varepsilon)^2 \cdot V_{\text{zárodka}}$$

a na jednotku objemu je volná energie rovna $\Delta G_{\varepsilon} / V_{\text{zárodku}} = 2 \cdot \mu \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot (\varepsilon)^2$

ΔG^* aktivační energie pro vznik zárodku o poloměru r^*

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \cdot \gamma^3}{(\Delta G_v + \Delta G_{\varepsilon})^2}$$

T ... teplota, při které reakce probíhá (K)

D ... difuzní koeficient ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{kde } Q \text{ je aktivační teplo difuze (J.mol}^{-1}\text{)}$$

Dosazením číselných údajů ze zadání do výše uvedených vztahů dostaneme pro rychlosti nukleace:

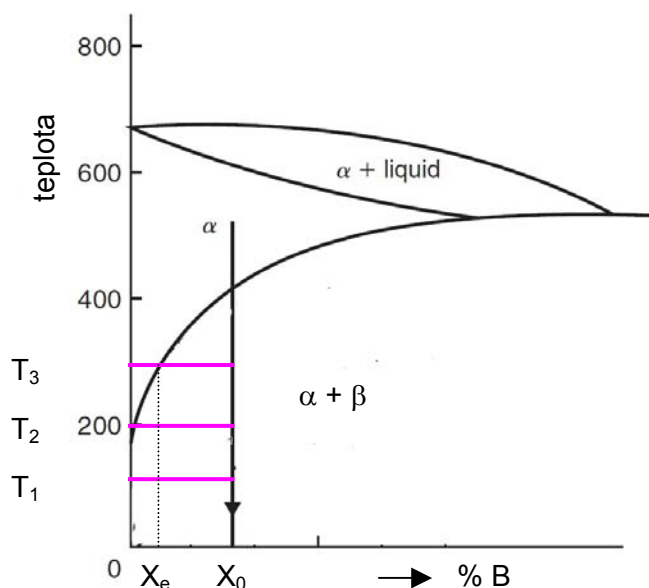
$$\dot{N} \text{ při } 100^\circ\text{C} = 1,29.106 \text{ zárodků} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\dot{N} \text{ při } 200^\circ\text{C} = 0,0218 \text{ zárodků} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\dot{N} \text{ při } 300^\circ\text{C} = 0 \text{ zárodků} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Tzn. že nejvýhodnější teplotou pro nukleaci je 100°C , zatímco při 300°C nukleace neprobíhá vůbec.

3) cyklus tepelného zpracování pro maximální strukturní vytvrzení



Pro strukturní vytvrzení dle schématu v řezu binárního diagramu provedeme rozpouštěcí žíhání, rozpustíme fázi β , zakalíme a poté provedeme popouštění. Pro výpočet teploty pro rozpouštěcí žíhání budeme brát, že rovnovážná koncentrace na křivce solvu bude rovna zadané koncentraci rozpuštěného prvku:

$$X_0 = X_e = 0,05$$

Potom teplotu T_e odpovídající rovnovážné koncentraci X_e na křivce solvu vypočteme ze vztahu

$$X_e = 0,5 \cdot \exp\left(-\frac{15300}{R \cdot T_e}\right) \Rightarrow T_e = 526^\circ\text{C}$$

Nad tuto teplotu slitinu zahřejeme a provedeme rozpouštěcí žhání (převědeme slitinu do tuhého roztoku α) se zakalením. Podle předcházejících výpočtů rychlosti nukleace se nejvýhodnější teplotou pro popouštění jeví 100°C, kdy můžeme předpokládat, že z přesyceného roztoku α se bude vylučovat velké množství jemných precipitátů fáze β s homogenním rozdělením.

3) hustotu precipitátů vypočteme ze závislosti

$$N^* = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k \cdot T}\right) \quad (\text{m}^{-3})$$

Hustota 10^{17} precipitátů·cm⁻³ představuje 10^{23} precipitátů·m⁻³ při 200°C a je řádově několikanásobně vyšší než vypočtená podle výše uvedeného vztahu. Vysvětlením je, že výpočty jsme prováděli na nukleaci probíhající homogenně, zatímco reálně zjištěné hodnoty se týkají nukleace heterogenní.

Příklad 8

Difuze vodíku H je ovlivněna teplotou a složkami materiálu, kterými je tvořen. Proto u některých slitin nebo kovů probíhá difuze rychleji, u jiných je zbržděna. Pokud přesáhne koncentrace H rozpustnost v daném materiálu, vznikají u některých kovů hydridy, u jiných bubliny a póry. Ve většině případů je tak konstrukční materiál poškozen. Vypočtěte, za jak dlouho by nadifundoval H s povrchu do součásti ve tvaru desky o tloušťce 5 mm při pokojové teplotě (25°C) a teplotě 500°C, uvažujete-li 3 typy materiálu, jejichž hodnoty difuze vodíku jsou dány teplotními závislostmi:

Ni	pro teplotu z intervalu (0 - 354)°C	$D_H = 6,87 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{40520 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
	pro teplotu z intervalu (354-1000)°C	$D_H = 4,67 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{39560 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
Al	pro teplotu z intervalu (470 – 590)°C	$D_H = 2,1 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{45600 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
Ni₃Al	pro nízkou teplotu	$D_H = 2,29 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{13080 \pm 320 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
	pro vysoké teploty	$D_H = 1,14 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{11290 \pm 350 \text{ J/mol}}{RT}\right)$

Srovnajte tyto hodnoty se stanoveným $D_H = 1,8 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 25°C pro slitinu Ni₃Al s 0,34 hm.% Zr a 0,02 hm.% B. Vysvětlete zpomalení difuze H.

♦ Řešení

Difuze do desky do hloubky h s koncentračním spádem

$$\frac{\Delta c}{h}$$

Za čas t nadifunduje vodík v množství m (kg):

$$dm = \frac{\Delta c}{h} \cdot D \cdot S \cdot dt$$

pokud je koncentrace na hranici vrstvy konstantní, pak:

$$dm = a \cdot S \cdot dh$$

kde a ...konstanta úměrnosti, $a = 1$

porovnáním obou vztahů dostaneme $\frac{\Delta c}{h} \cdot D \cdot S \cdot dt = a \cdot S \cdot dh \Rightarrow$

z čehož dostaneme $D \cdot dt = h dh$ a derivací $\Rightarrow h^2 = 2 \cdot D \cdot t$

Po dosazení tloušťky příslušných teplot pro jednotlivé vztahy D_H :

Ni 25°C $D_H = 5,4 \cdot 10^{-14} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)},$ $t = 2,28 \cdot 10^8 \text{ s}$
 500°C $D_H = 9,92 \cdot 10^{-10} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)},$ $t = 1,26 \cdot 10^4 \text{ s}$

Al 25°C $D_H = 2,15 \cdot 10^{-13} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)},$ $t = 5,8 \cdot 10^7 \text{ s}$
 500°C $D_H = 1,47 \cdot 10^{-8} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)},$ $t = 1,43 \cdot 10^5 \text{ s}$

Ni₃Al 25°C $D_H = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)},$ $t = 1,07 \cdot 10^4 \text{ s}$
 500°C $D_H = 1,97 \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)},$ $t = 8,2 \cdot 10^2 \text{ s}$

Ze srovnání difuzních koeficientů a časů pro proniknutí vodíku do příslušné hloubky můžeme vyčíst, že nejcitlivější na navodíkování je intermetalická fáze Ni₃Al. Srovnáme-li vypočtené hodnoty pro tuto fázi $D_H = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ experimentálně zjištěnými $D_H = 1,8 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 25°C, můžeme zřetelně pozorovat vliv bóru na výrazné zpomalení pronikání vodíku do slitiny, tedy z $t = 1,07 \cdot 10^4 \text{ s}$ na zjištěné $t = 7,1 \cdot 10^{14} \text{ s}$. Pro lepší pochopení vlivu B na difuzi vodíku po hranicích zrn se vraťte k textu v kapitole 5.8.1.

Příklad 9

Z experimentálního měření byly vypočteny koeficienty difuze vodíku v niklu v závislosti na teplotě měření (°C), hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce

T (°C)	162,5	237,0	355,0	496,0
D (m ² ·s ⁻¹)	$9 \cdot 10^{-12}$	$4,6 \cdot 10^{-11}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$1,34 \cdot 10^{-9}$

Vypočítejte aktivační energii difuze.

♦ Řešení

Teplotní závislost difuzního koeficientu

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{kde } Q \text{ je aktivační teplot difuze (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

Dosadíme-li například první dva výsledky za D a úpravou soustavy rovnic dostaneme

$$\begin{aligned} \ln D_0 + 25,43 &= 2,76 \cdot 10^{-4} \cdot Q \\ \ln D_0 + 23,80 &= 2,36 \cdot 10^{-4} \cdot Q \\ \Rightarrow Q &= 40\,750 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Difuze se bude aktivovat při dodaném teple 40,75 kJ·mol⁻¹.

Příklad 10

Preforma pro přípravu kompozitního materiálu infiltrací kovové matrice ve tvaru válce o průměru 36 mm a výšce 36 mm je vylisována z částic Al₂O₃ a váží 20 g. Určete objemový podíl pórů ve výlisku (tedy pórovitost), je-li hustota Al₂O₃ v kompaktním stavu $\rho_0 = 3980 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Jakou hustotu bude mít finální kompozitní materiál, jestliže bude matrice z hliníku s hustotou $\rho_0 = 2700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$?

♦ Řešení

Nejprve si určíme z objemu a hmotnosti výlisku jeho skutečnou hustotu:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \nu} = 546 \text{ kg.m}^{-3}, \text{ což z hustoty kompaktního stavu činí pouhých 14 \%}$$

tzn., že pórovitost $p = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \cdot 100$ představuje 86 %

Jestliže tedy máme 86 % pórovitosti, do které bude infiltrována hliníková matrice a 14 % částic Al_2O_3 , pak výslednou hustotu kompozitu můžeme vypočítat:

$$\rho_c = 0,14 \cdot \rho_0(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,86 \cdot \rho_0(\text{Al}) = 2879 \text{ kg.m}^{-3}$$

Z preformy infiltrací byl tedy připraven kompozitní materiál s matricí Al a se 14 % zpevňujících částic Al_2O_3 , který má hustotu 2879 kg.m^{-3} .

Příklad 11

Zjistěte o kolik procent se změní hustota kompozitu se superslitinovou matricí zpevněnou wolframovými vlákny, je-li objemový podíl v prvním případě 10 % a ve druhém případě 20 %. Hustota superslitiny (SA) je 8220 kg.m^{-3} a wolframu (W) 19300 kg.m^{-3} .

♦ Řešení

$$\rho_{C1} = 0,1 \cdot \rho(W) + 0,9 \cdot \rho(SA) = 9328 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\rho_{C2} = 0,2 \cdot \rho(W) + 0,8 \cdot \rho(SA) = 10436 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\text{změna hustoty} = \frac{\rho_{C2} - \rho_{C1}}{\rho_{C1}} \cdot 100 = 10,6\%$$

Zvýšením objemového podílu wolframových vláken o 10 % zvýšíme hustotu kompozitu o 11 %.

Příklad 12

Kompozitní materiál Ti-6Al-4V - B_w je tvořen matricí z titanové slitiny s pevností (lomové napětí) $\sigma_m = 924 \text{ MPa}$ a jednosměrně orientovanými dlouhými vlákny z B o objemovém podílu $f_v = 5 \%$ a pevností $\sigma_w = 3700 \text{ MPa}$. Určete pevnost vláknového kompozitu za předpokladu, že mezní stav lomového porušení nastane v obou složkách přibližně současně. Jak se zvýší pevnost, přidáme-li o 10 % B vláken do matrice navíc?

♦ Řešení

$$\sigma_{C1} = 0,95 \cdot \sigma_m + 0,05 \cdot \sigma_w = 1063 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{C2} = 0,95 \cdot \sigma_m + 0,05 \cdot \sigma_w = 1340 \text{ MPa}$$

pro změny pevnosti použijeme vztahy $\frac{\sigma_{C2} - \sigma_m}{\sigma_m} \cdot 100$ a $\frac{\sigma_{C2} - \sigma_{C1}}{\sigma_{C1}} \cdot 100$

Pevnost vláknového kompozitu se přidavkem 15 objemových % vláken zvýší o 45 % oproti matrici a o 26 % oproti kompozitu s 5 objemovými % W vláken.

Příklad 13

Během stárnutí slitiny Cu-Co kulové precipitáty Co hrubnou, takže svou původní velikost po 14 h při 527°C zdvojnásobují a po 8 h při 577°C ztrojnásobují. Vypočtěte aktivační energii procesu, který je řízen objemovou difuzí.

♦ Řešení

Rovnice pro Ostwaldovo hrubnutí
$$\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8 \cdot \gamma \cdot c \cdot V_m \cdot D \cdot t}{9 \cdot R \cdot T}$$

kde $\bar{r}_t^3$ a $\bar{r}_0^3$ střední poloměry částic v čase t a 0 ,

γ volná povrchová energie rozhraní částice/matrice ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$),

V_m molární objem precipitátu (m^3),

c rovnovážná koncentrace legujícího prvku v matrici

D koeficient difuze difundujících prvků ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Pro daný interval teplot budeme uvažovat γ , V_m a c nezávislé na teplotě a zahrneme je do konstanty k a

pro 527 °C (800K) : $\bar{r}_t = 2\bar{r}_0$, $t_1 = 5 \cdot 10^4$ s

pro 577 °C (850K) : $\bar{r}_t = 3\bar{r}_0$, $t_2 = 2,88 \cdot 10^4$ s

pak tedy

$$\text{pro } 527^\circ\text{C} \quad \bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8 \cdot \gamma \cdot c \cdot V_m \cdot D \cdot t}{9 \cdot R \cdot T} = \frac{8 \cdot k \cdot D \cdot t}{9 \cdot R \cdot T} \Rightarrow \bar{r}_0^3 (8 - 1) = 7\bar{r}_0^3 = \frac{k \cdot D_1 \cdot 5 \cdot 10^4}{800}$$

$$\Rightarrow D_1 = \frac{56\bar{r}_0^3}{k \cdot 500}$$

$$\text{pro } 577^\circ\text{C} \quad \bar{r}_t^3 (27 - 1) = 26\bar{r}_0^3 = \frac{k \cdot D_1 \cdot 2,88 \cdot 10^4}{850}$$

$$\Rightarrow D_2 = \frac{221\bar{r}_0^3}{k \cdot 288}$$

$$\frac{D_1}{D_2} = 0,146$$

z Arrheniova vztahu :

$$\frac{D_1}{D_2} = \exp - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{D_1}{D_2} = - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \ln(0,146) = - \frac{Q}{8,31} \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{850} \right)$$

$\Rightarrow$ vyjádříme si Q a vypočteme

a energie pro aktivaci procesu hrubnutí je $Q = 2,2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Příklad 14

Součást ze zpevněné slitiny o délce 50 mm a průřezu 10 mm² se začíná plasticky deformovat při zatížení 3,9 kN, při kterém je jeho délka 50,1 mm. Určete mez kluzu a modul pružnosti. Podle výsledku modulu pružnosti odhadněte, z jakého materiálu může být součást.

Teoreticky maximálního zatížení 9 kN by měla tato součást s výše uvedenými rozměry dosáhnout při délce 55 mm a ploše průřezu 9,5 mm². K lomovému porušení ale došlo při zatížení 6,5 kN, kdy délka byla 52 mm a plocha průřezu 9,7 mm². Zjistěte okamžitá skutečná napětí při lomu a skutečnou deformaci, tažnost a kontrakci materiálu.

♦ Řešení

Modul pružnosti vypočteme ze vztahu
$$E = \frac{R_e}{\varepsilon_y} = \frac{3,9 \cdot 50}{10 \cdot 0,1} = 195 \text{ GPa}$$

Z tabulek nebo z textu učebnice zjistíme, že vypočtená hodnota odpovídá modulu pružnosti superslitiny.

Mez kluzu vztáhneme v tomto případě $R_e \approx \sigma_y = 390 \text{ MPa}$

Z níže uvedených vztahů vypočteme mez pevnosti σ , tažnost A i kontrakci Z (zúžení) a skutečnou deformaci a napětí

$$\sigma = \frac{F}{S_0}, \quad A = \frac{l_f - l_0}{l_0} \cdot 100, \quad Z = \frac{S_0 - S_f}{S_0} \cdot 100, \quad \bar{\sigma} = \frac{F}{S}, \quad \bar{\varepsilon} = \ln \frac{l}{l_0}$$

kde S_0, S_f, S ... velikost průřezu počátečního, v okamžiku lomu a okamžitého
 l_0, l_f, l ... délka počáteční, v okamžiku lomu a okamžitá ve směru působící síly

Pro zatížení	6,5 kN	9,0 kN
Mez kluzu (MPa)		390
Mez pevnosti (MPa)		900
Skutečná deformace (%)	9,5	3,9
Skutečné napětí (MPa)	670	947
A (%)	10	4
Z (%)	5	3

Z výsledků vyplývá, že u superslitiny zpevněné precipitáty proběhl předčasný lom, který mohl být způsoben nevhodným tepelným zpracováním (vliv velikosti zrn, velikosti a distribuce precipitátů na mechanické vlastnosti).

Příklad 15

Pro titan je charakteristická fázová transformace z fáze β na α . Vypočtete, zda při této transformaci dojde k objemové změně. Mřížkové parametry dohledejte v materiálových tabulkách.

♦ Řešení

Pro řešení příkladu je důležité si uvědomit, že Ti má dvě krystalové modifikace, a to mřížku KSC u fáze β s mřížkovými parametry $a = 0,33132 \text{ nm}$ a mřížku HTU u fáze α s mřížkovými parametry $a = 0,29503 \text{ nm}$ a $c = 0,48631 \text{ nm}$. Z výpočtu objemů

Pro KSC $V = a^3$

Pro HTU $V = 6 \frac{z \cdot v}{2} \cdot c = 6 \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a^2 \cdot c$

a po dosazení mřížkových parametrů zjistíme, že výsledný objem je u fáze β $3,637 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ a u fáze α $1,102 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$. Došlo k nárůstu objemu o 202 %.

Příklad 16

Při absorpci vodíku v kovu, jako např. v Fe, Ti, Zr, Mg nebo jejich slitinách dochází ke změně jejich vlastností v závislosti na množství pohlceného vodíku. Dokud není překročena mez rozpustnosti, rozpouští se vodík v tuhém roztoku a dochází pouze k rozšíření mřížky, tedy ke změně mřížkového parametru. Čím více vodíku však kov obsahuje, tím více se struktura a povaha materiálu začíná podobat hydridu kovu (Me_xH_y), což může být doprovázeno rovněž změnou krystalické mřížky. Zjistěte, o kolik procent se změnila hustota u 1 g titanu, který při 300°C absorboval 0,042 g vodíku. Na rozdíl od čistého α -titanu, který má hexagonální těsně uspořádanou mřížku s následujícími parametry: $a = 0,2951 \text{ nm}$ a $c = 0,4682 \text{ nm}$, došlo vlivem obsahu vodíku ke změně krystalové mřížky a atomy titanu v hydridu vytváří mříž s krychlovou plošně centrovanou buňkou, kde délka hrany $a_H = 0,4431 \text{ nm}$. Další parametry nutné pro výpočet: $M(\text{Ti}) = 47,88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ at} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Jaký vzorec odpovídá vzniklému hydridu?

♦ Řešení

Pro řešení příkladu je důležité si uvědomit, že α -Ti má HTU mřížku, jejíž objem vypočteme ze vztahu

$$\text{pro } \alpha\text{-Ti} \quad V = 6 \frac{z \cdot v}{2} \cdot c = 6 \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a^2 \cdot c = 1,059 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

Objem buňky v případě přechodu na KPC strukturu

u Ti-H vypočteme z :

$$V = a^3 = 8,699 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

a po dosazení zjistíme, že se objem u fáze s vodíkem zvýšil.

$$\text{Pro výpočet hustoty podle } \rho = \frac{m}{V} = \frac{M \cdot n}{N_A}$$

kde M je molární hmotnost prvku, n je počet atomů v jednotce objemu a N_A je Avogadrova konstanta

Počet atomů na jednotku objemu (v 1 m^3) vypočteme z objemu buňky a počtu atomů na jednu buňku:

$$\frac{1}{1,059 \cdot 10^{-28}} \cdot 6 = 5,7 \cdot 10^{28} \text{ atomů na } 1 \text{ m}^3 \text{ pro HTU} \Rightarrow \rho = \frac{47,88 \cdot 5,7 \cdot 10^{28}}{N_A} = 4500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\frac{1}{1,15 \cdot 10^{-28}} \cdot 4 = 4,6 \cdot 10^{28} \text{ atomů na } 1 \text{ m}^3 \text{ pro KPC} \Rightarrow \rho = \frac{46 \cdot 4,6 \cdot 10^{28}}{N_A} = 3510 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

přičemž M hydridu vypočteme z úvahy, že v 1 g Ti bylo 0,042 g vodíku, tzn., že Ti bylo 96 hm.% a vodíku 4 hm.% :

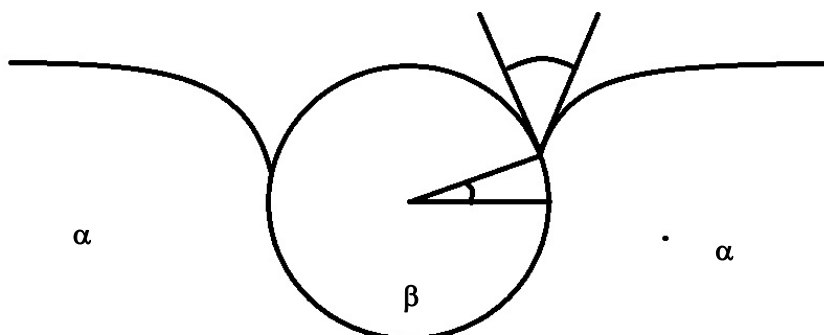
$$M(\text{hydridu Ti}) = 0,96 \cdot 47,88 + 0,04 \cdot 1,01 = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Hustota po navodíkování se změnila o 22,2 % oproti čistému Ti.

Podle přepočtu hm.% na at.% z Příkladu 1 dostaneme, že Ti bylo 33,6 at.% a vodíku 76,4 at.%, a tedy ze stechiometrie odpovídá tomuto složení vzorec hydridu TiH_2 .

Příklad 17

Budeme uvažovat slitinu zpevněnou sekundárními částicemi β . Hranice zrna α , která se pohybuje ve směru $\underline{z}$, se setká s částicí fáze β o poloměru r . Tato částice působí na hranici silou zakotvení, která se mění v závislosti na úhlu dotyku ϕ při průchodu hranice.



Obr. Částice β a hranice mezi dvěma zrny, která se při růstu zrn pohybuje ve směru $\underline{z}$

1. Dokažte, že maximální hodnota této síly

$$F_{z \max} = \pi \cdot r \cdot \gamma (1 + \cos \alpha)$$

kde $\gamma^{\alpha/\alpha}$ energie hranice α/α na jednotku plochy
 α úhel, který svírá hranice s částicí β

2. Vypočítejte tlak, kterým působí skupina částic na pohyblivou hranici, máte-li zadáno :

Objemový zlomek částic $f_v = 0,05$

Poloměr částic

$$r = 10 \text{ nm}$$

Energie rozhraní

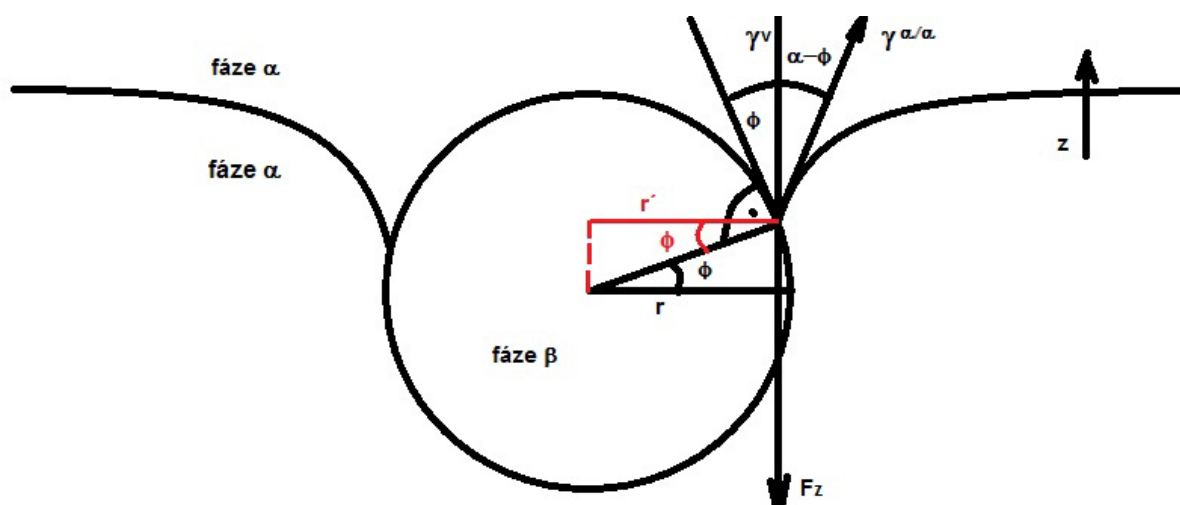
$$\gamma^{\alpha/\alpha} = 0,6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

Úhel α

$$\alpha = \pi/2$$

♦ Řešení

1. Doplníme náčrt částice a hranice o úhly a síly, které zde působí



Vertikální složka energie hranice zrna $\gamma^{\alpha/\alpha}$

$$\gamma^V = \gamma^{\alpha/\alpha} \cdot \cos(\alpha - \phi)$$

Vertikální složka působí po prstenci:

$$2 \cdot \pi \cdot r' \quad \text{kde} \quad r' = r \cdot \cos \phi$$

Síla zakotvení F_z je na prstenci daném úhlem ϕ v rovnováze s vertikální složkou γ^V , takže položíme

$$F_z = \gamma^{\alpha/\alpha} \cdot \cos(\alpha - \phi) \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \cos \phi = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma^{\alpha/\alpha} \cdot \cos(\alpha - \phi) \cdot \cos \phi$$

maximální hodnota síly $F_{z\max}$:

$$\frac{dF_z}{d\phi} = 0$$

A po derivaci dostaneme, že

$$\alpha = 2\phi$$

Dosadíme zpět za F_z :

$$F_{z\max} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma^{\alpha/\alpha} \cdot \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \pi \cdot r \cdot \gamma^{\alpha/\alpha} \cdot (1 + \cos \alpha)$$

2. Ze zadaných hodnot

Položíme F_z na částici

$$F_z = \pi \cdot r \cdot \gamma^{\alpha/\alpha}$$

Počet částic na jednotku plochy:

$$n = \frac{3 \cdot f_V}{2 \cdot \pi \cdot r^2}$$

Síla zakotvení na jednotku plochy

$$F_z = \pi \cdot r \cdot \gamma^{\alpha/\alpha} \cdot \frac{3 \cdot f_V}{2 \cdot \pi \cdot r^2}$$

Po dosazení zadaných hodnot

Síla zakotvení na jednotku plochy $F_z = 4,5 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

Z výsledku vyplývá, že čím více precipitátů fáze β v mikrostruktuře slitiny bude, tím jemnozrnnější strukturu získáme, neboť precipitáty působí jako účinná brzda (zde 4,5 MPa na jednotku plochy) při migraci hranic zrn. Obdobně lze tento jev uplatnit i při optimalizaci creepových vlastností.

Příklad 18

Určete, jaký vliv bude mít mikrostruktura slitiny na bázi Ni_3Al na rychlost creepové deformace a kolikrát bude rozdílná při teplotě 600°C a zatížení $\sigma_1 = 40 \text{ MPa}$, je-li střední velikost zrn v prvním případě $d_1 = 250 \mu\text{m}$ a ve druhém případě $d_2 = 48 \mu\text{m}$ při stejné teplotě, avšak při nižším zatížení 20 MPa . Při výpočtu předpokládáme, že rychlost creepové deformace má následující tvar

$$\dot{\epsilon} = Q \cdot \sigma^{1,4} \cdot d^{-2},$$

kde konstanta Q je pouze funkcí teploty.

♦ Řešení

z poměru rychlostí deformace

$$\frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1} = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^{1,4} \cdot \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2 = 10,3 \text{ krát}$$

Pokud budou zrna malá bude rychlost creepové deformace i při menším zatížení více než 10 krát vyšší. Znamená to tedy, že klesající velikost zrn zrychluje creepovou deformaci a potom pro vyšší odolnost proti creepu jsou požadována zrna větších rozměrů.

Příklad 19

Měřením rezistivity při teplotě 27°C bylo zjištěno, že monokrystal superslitiny má po žíhání koncentraci vakancí $c_V = 10^{-9}$. Je-li stejný monokrystal zakalen z vysoké teploty, je koncentrace $c_V \approx 2 \cdot 10^{-3}$. Vypočítejte teplotu, ze které byl monokrystal zakalen, je-li energie vzniku vakancí $E_V = 51,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

♦ Řešení

Koncentrace vakancí je dána vztahem

$$c_V = \exp\left(-\frac{E_V}{R \cdot T}\right)$$

takže

$$\frac{2 \cdot 10^{-3}}{10^{-9}} = \frac{\exp\left(-\frac{E_V}{R \cdot T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_V}{R \cdot 300}\right)}$$

po úpravě $\ln(2 \cdot 10^6) = \frac{E_V}{8,31} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right)$

dostaneme 728°C (1001K).

Monokrystal byl zakalen z teploty 728°C.

Příklad 20

U kovových pěn je vlivem přítomnosti vysoké pórovitosti změněn i modul pružnosti, čehož je možné využít i u biokompatibilních materiálů přípravou porézních kostních náhrad. Výraz, který zahrnuje vztah mezi modulem pružnosti a pórovitostí je dán

$$E = E_0 \cdot (1 - 1,9 \cdot p + 0,91 \cdot p^2)$$

Zjistěte, jak se změní modul pružnosti u porézní slitiny Ti-6Al-4V, která obsahuje 55 % pórovitosti a srovnajte s modulem pružnosti u lidské kortikální kosti.

♦ Řešení

Po dosazení modulu pružnosti 115 GPa pro Ti slitinu do vztahu

$$E = 115 \cdot (1 - 1,9 \cdot 0,55 + 0,91 \cdot p^2)$$

je výsledná hodnota modulu pružnosti 26,5 GPa, což spadá do intervalu modulů pružnosti udávaných pro lidskou kost 10-40GPa.

**Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu:**

- [1] Strnadel, B.: *Řešené příklady a technické úlohy z materiálového inženýrství*. Ostravské tiskárny, 1998, 334 s.
- [2] Ashby M.F. , Jones D.R.H.: *Engineering Materials 2. An Introduction to Microstructures, Processing and Design*. Second Edition Butterworth-Heinemann Oxford, 381s. ISBN 0 7506 4019 7
- [3] Callister Jr. W.D., Rethwisch D.G.: *Fundamentals of Materials Science and Engineering. An Integrated Approach*. John Wiley & Sons, Inc., 2008, 882 s. ISBN 978-0-470-12537-3

13. POKYNY K CD ROM

Na přiloženém CD ROMu jsou spolu s textem uvedeny také 3 videoprojekce a 5 animací s následujícími, níže uvedenými názvy.

13.1 Videoprojekce

13.1.1 Video 1 z oblasti superslitin

V tomto krátkém filmu *video1-superslitiny* se seznámíte s aplikací superslitin v automobilovém průmyslu, a to s turbinou v turbodmychadle. Nejprve uvidíte uložení turbodmychadla a turbiny, jak konkrétně, tak schematicky v motoru auta. Poté si na metalografických snímcích ukážeme charakteristickou mikrostrukturu superslitiny IN 738LC, a to jak na optickém mikroskopu, tak na skenovacím elektronovém mikroskopu. Turbodmychadlo bylo poskytnuto firmou RT Torax, s.r.o., turbina bez hřídele byla vyrobena v První brněnské strojírně Velká Bíteš, a.s. a mikrostruktury byly dokumentovány pomocí světelné mikroskopie (katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace, VŠB-TUO) a elektronové mikroskopie (katedra materiálového inženýrství, VŠB-TUO).

V textu se odkaz na tuto projekci vyskytuje pod značkou ( viz *video1-superslitiny* ) v kapitole 3.1.7.

13.1.2 Video 2 z oblasti materiálů s jevem tvarové paměti

Předmětem tohoto krátkého videa *video2-SMA* je chování slitin s jevem tvarové paměti ve třech různých strukturních stavech. Jako první je uveden stav austenitický nad teplotou vzniku napětově indukovaného martenzitu, kdy se tedy drát deformuje jako tradiční materiál bez možnosti návratu po odtížení nebo po zahřátí. Druhý stav se týká austenitické mikrostruktury ale pod teplotou vzniku napětově indukovaného martenzitu, tedy ukázky praktických aplikací (stent a brýlové obruby) se při zatížení deformují a po odtížení vracejí do původního tvaru. Třetí mikrostrukturní stav představuje materiál v martenzitickém stavu. Dráty a pružiny jsou v ukázce deformovány v tahu nebo v tlaku a po ponoření do horké vody nebo ohřátí nad kahanem se vracejí do původního stavu.

V textu se odkaz na tuto projekci vyskytuje pod značkou ( viz *video2-SMA* ) v kapitole 6.3.

13.1.3 Video 3 z oblasti metalografické přípravy a studia materiálů

V průběhu tohoto poměrně detailního filmu *video3-metalografie* máte možnost se názorně seznámit s přípravou vzorků různých materiálů pro studium vlastností, tedy jak pro metalografické pozorování na optickém nebo elektronovém řádkovacím mikroskopu, tak pro měření mikrotvrdosti, stanovení RTG.analýzy apod. Příprava se odvíjí od řezání vzorků, přes zalisování do bakelitu, broušení na brusných papírech, leštění na plátnech až po leptání. Ve filmu je rovněž uveden postup při provádění fotodokumentace pomocí digitální kamery a příslušného softwaru.

13.2 Animace

13.2.1 Animace k precipitačnímu vytvrzení

Předmětem animace *Animace-1-vytvrzení* je precipitační zpevnění u slitin s výskytem Guinier-Prestonových zón. Na schématu části binárního diagramu v první fázi uvidíte zakalení z rozpouštěcího žíhání v oblasti výskytu jediné fáze, tedy tuhého roztoku s následnými třemi možnými teplotami popouštění (precipitačního vytvrzování). U každé teploty se objeví šedá šipka, po jejímž rozkliknutí se

objeví snímek mikrostruktury a velikost meze kluzu v diagramu závislosti meze kluzu na době popouštění.

V textu se odkaz na tuto projekci vyskytuje pod značkou (👁 viz *Animace-1-vytvrzeni* 📺) v kapitole 1.5.3.

13.2.2 Animace k protínání dislokací

Předmětem animace *Animace-2-disloprot* je pohyb dislokace přes precipitát a jeho protnutí dislokacemi, kdy se v závěru části precipitátů oproti sobě posunou za vzniku vrstevných chyb.

V textu se odkaz na tuto projekci vyskytuje pod značkou (👁 viz *Animace-2-disloprot* 📺) v kapitole 3.5.3.

13.2.3 Animace k obcházení dislokací Orowanovým mechanismem

Předmětem animace *Animace-3-orowan* je pohyb dislokace přes precipitáty Orowanovým mechanismem uvnitř slitiny při mechanickém zatížení. Na obrázcích uvidíte kulové precipitáty ve slitině, které jsou obcházeny dislokacemi pomocí Orowanova mechanismu za vzniku dislokačních smyček. Sekvence spouštíte nebo posouváte šedými šipkami.

V textu se odkaz na tuto projekci vyskytuje pod značkou (👁 viz *Animace-3-orowan* 📺) v kapitole 3.5.3.

13.2.4 Animace k tepelnému zpracování titanových slitin (alfa+beta)

Předmětem animace *Animace-4-Ti-TZ* je charakter mikrostruktury v závislosti na tepelném zpracování, tedy čtyři různé teploty, ze kterých se různou rychlostí ochlazuje (kaleno do vody, na vzduchu nebo v peci): nad teplotou β transus, třikrát z teploty v oblasti výskytu $\alpha+\beta$.

V textu se odkaz na tuto projekci vyskytuje pod značkou (👁 viz *Animace-4-Ti-TZ* 📺) v kapitole 4.3.2 a 4.4.

13.2.5 Animace k průběhu mikroskopických mechanismů při jevu tvarové paměti

Podstatou animace *Animace-5-SME* je názorná ukázka souvislosti deformačního chování slitin s jevem tvarové paměti při jejich zatěžování při různých teplotách, a tedy v různých stavech mikrostruktury. Z jednotlivých sekvencí pochopíte souvislosti mezi makroskopickým tvarem, mikrostrukturou a strukturou slitin s jevem tvarové paměti nebo superelasticitou.

Úvodní obrázek představuje celkový pohled na 3D diagram deformačního chování SMA slitin v závislosti na napětí a teplotě. Šedými šipkami můžete procházet jednotlivými stavy, tedy stavem austenitickým nad teplotou M_d vzniku napětově indukovaného martenzitu, stavem austenitickým pod teplotou M_d se superelastickým chováním slitiny a nakonec stavem martenzitickým pod teplotou M_f s výskytem termoelastického martenzitu.

Teorie je podrobně popsána v kapitole 6, kde se rovněž vyskytuje v textu (kapitola 6.3) odkaz na tuto animaci pod značkou (👁 viz *Animace-5- SME* 📺).

14. REJSTŘÍK

- Absorbce nárazové energie 186
 Alfa slitiny titanu 71
 Alfa+beta slitiny titanu 72
 Aluminidy 92
 Amorfni kovy 204
 Anizotropie pevnosti 163
 ARALL 175
 Ashbyho diagramy 13, 192, 202
 Beta slitiny titanu 74
 Beta transus 72, 76
 Bimodální morfologie 39
 Bioaktivita 142
 Biokompatibilita 142
 BMG 204, 209, 223
 Buněčný kov 184
 Creep 39, 50, 166
 - primární 166
 - stacionární 166, 168
 Deformace zhuštění 186
 Deformační martenzit 132
 Devitrifikace 218
 Dislokace 15, 17, 22, 47
 - supermřížky 87
 Elektrochemické články 124
 Elektronové vakance 45
 FGM 179
 Friedelovo protínání 48
 GLARE 175
 GFA (přechod do skelného stavu) 205
 Hookův zákon 160
 Hranice zrn 55, 88
 Hydridy kovů 120
 Hystereze 131, 135
 Interval přechlazení 207
 Jev tvarové paměti - jednocestný 126, 134
 - dvoucestný 126, 134
 Karbidické fáze 54
 Koherentní deformace 52
 Kompozit MMC 161
 Kontinuální vlákna 156
 Koroze 65, 104, 143, 173, 228
 Kovová pěna 184
 Kovová skla 201
 Kritérium hlubokého eutektika 213
 Kritická rychlost ochlazování 207
 Kupronikl 30
 Lavesovy fáze 54
 Magneticky měkké slitiny 33
 Martenzitická přeměna 69, 101, 129
 Mechanismy zpevnění 15
 Měkké magnety 114
 Monel 30
 Monokrystalická mikrostruktura 40
 Nerezavějící oceli bez niklu 145
 Orowanův mechanismus 48, 50
 Polymorfni krystalizace 220
 Poruchy mřížky 83
 Primární krystalizace 220
 Redukovaná teplota 207
 Silicidy 111
 SIM 132
 Slitiny Co-Cr 147
 SMA (slitiny s jevem tvarové paměti) 126
 SME (jev tvarové paměti) 126
 Specifická pevnost 174
 Stabilita γ' fáze 53
 Superelastická (Pseudoelastická) 132
 Submřížka 85
 Supermřížka 85
 Superslitiny 34, 36
 - Fe-Ni 42
 - kobaltu 42, 58
 - niklu 43
 Supravodiče 119
 Termoelastický martenzit 127
 Tlumicí schopnost 135, 140, 191
 TTT diagram 68, 70, 146, 207, 208, 222
 Tvrdé magnety 116
 Únava kompozitu 171
 Únavový lom 172
 Vitallium 147
 Vitreloy 223
 Vodík 65, 95, 120
 Vrstevné poruchy 46, 83
 Widmannstättenova morfologie 74
 Whisker 157
 Zpěňování 195
 Zpevnění - deformační 17
 - disperzní 22
 - Guinier-Prestonovými zónami 18
 - hranicemi zrn 22
 - precipitační 17
 - spinodálním rozpadem 20
 - superslitin 44, 47
 - tuhým roztokem 15

Seznam zkratk, symbolů, veličin a jejich jednotek použitých v textu

Označení veličiny (symboly)	Jednotka	Charakteristika
M		atom kovu
T	K	absolutní teplota
T_m	K	teplota tavení
R	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	univerzální plynová konstanta
t	s	čas
k	J.K ⁻¹	Boltzmannova konstanta
	eV.K ⁻¹	
D	m ² .s ⁻¹	difuzní koeficient
E	GPa	modul pružnosti v tahu
G	GPa	modul pružnosti ve smyku
ε	-	deformace
$\dot{\epsilon}$	s ⁻¹	rychlost deformace (creepu)
δ	-	rozdíl mřížkových parametrů
a	m	mřížkový parametr
V	m ³	objem mřížky kovu
r	m	poloměr atomu
Γ	N	síla působící na dislokační čáru
N_V	-	počet elektronových vakancí
λ	m	vzdálenost mezi precipitáty
h	m	poloměr precipitátu
$R_{p0,2}$	MPa	mez kluzu v tahu
Rm	MPa	mez pevnosti v tahu
f_v	-	objemový podíl precipitátů
f_w, f_p, f_m		objemový podíl vláken, částic, matrice
σ_y	MPa	zpevnění hranicemi zrn (Hall-Petch. zákon)
σ_0	MPa	třecí napětí pro pohyb dislokace mřížkou monokrystalu
k_y	MN.m ^{3/2}	koeficient vyjadřující působení napětíových polí nakupených dislokací
d	m	střední průměr zrna
b	m	Burgersův vektor dislokace
ρ_m	m ⁻²	hustota dislokací
K _{IC}	MPa.√m	lomová houževnatost
p_{H_2}	MPa	parciální tlak vodíku v okolním plynném prostředí
T_β	K	beta transus, teplota přechodu z β fáze na (α+β)
M_S	K	teplota počátku martenzitické přeměny
M_f	K	teplota konce martenzitické přeměny
M_d	K	mezní teplota přeměny napětíově indukovaného martenzitu
A_S	K	teplota počátku austenitické přeměny
A_f	K	teplota konce austenitické přeměny
T _g	K	teplota přechodu do skelného stavu
T _{rg}		redukovaná teplota
ΔT _x	K	interval přechlatní
R _c	K.s ⁻¹	kritická rychlost ochlazování

S	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	molární entropie
E	V	elektrochemický potenciál
F	C	Faradayova konstanta
i	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	hustota proudu
V	m^3	objem
$\Delta\tau$	MPa	příspěvek ke smykovému napětí
γ_{APB}	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	energie vrstevné poruchy (APB)
p_{eq}	Pa	rovnovážný tlak vodíku
$D_H(L, H)$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	nízkoteplotní (L), resp. vysokoteplotní (H) difuzní koeficient
D_H^{hz}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	difuze po hranicích zrn
D_H^m	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	koeficient difuze mřížkou
ΔH	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	změna entalpie reakce
G	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Gibbsova volná entalpie (Gibbsova energie)
G_m	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	molární volná entalpie (molární Gibbsova energie)

Označení zkratky**Charakteristika**

CRSS	kritické skluzové napětí (MPa)
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
KPC	kubická plošně centrovaná mřížka
KSC	kubická prostorově centrovaná mřížka
HTU	hexagonální těsně uspořádaná mřížka
$LI_2, D0_{19}, B2, C14, C15$ aj.	typy supermřížek (vysoká uspořádanost struktury)
EVCH	energie vrstevné chyby
APB	antifázová hranice
APD	antifázová doména
CSF	komplexní vrstevná chyba
SISF	intrinsická vrstevná chyba supermřížky
SESF	extrinsická vrstevná chyba supermřížky
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
MMC	kompozity s kovovou maticí
CMC	kompozity s keramickou maticí
PMC	kompozity s polymerní maticí
TBC	povlaky tepelné bariéry
FGM	funkčně gradientní materiály
HIP	izostatické lisování za tepla
CVD	nanášení povlaků chemickou cestou z plynné fáze
PVD	nanášení povlaků fyzikální cestou z plynné fáze
EBPVD	nanášení povlaků fyzikální cestou z plynné fáze pomocí elektronového svazku

Testy z předmětu Progresivní materiály

Z uvedených skupin otázek I.-XV. bude vybrána vždy jedna. Správně odpovědi si zkontrolujte v níže uvedené tabulce

I.

1. Burgersův vektor lze zjistit
 - a) z uzavřené Burgersovy smyčky
 - b) z neuzavřené Burgersovy smyčky
 - c) z uzavřené Frank-Readovy smyčky
2. Supermřížka souvisí
 - a) s rozpustností příměsí v tuhém roztoku
 - b) s precipitací sekundární fáze
 - c) s vysokou uspořádaností atomů
3. Submřížka souvisí
 - a) s rozpustností příměsí v tuhém roztoku
 - b) s precipitací sekundární fáze
 - c) s vysokou uspořádaností atomů
4. Supermřížka je charakteristická
 - a) uspořádaností atomů na dlouhé vzdálenosti
 - b) neuspořádaností atomů
 - c) uspořádaností atomů na krátké vzdálenosti
5. Submřížka se vyskytuje u
 - a) kovových pěn
 - b) intermetalických sloučenin
 - c) kovových skel
6. Dislokace patří mezi:
 - a) vrstevné poruchy
 - b) bodové poruchy
 - c) čárové poruchy
7. Mezi nejhustěji zaplněné krystalografické mřížky patří:
 - a) kubická prostorově centrovaná
 - b) kubická diamantová
 - c) kubická plošně centrovaná
8. Zásadní rozdíl mezi polykrystalickou, monokrystalickou a amorfni látkou:
 - a) krystalická stavba a uspořádání
 - b) teplota tavení
 - c) změna meziatomových vazeb
9. Mezi základní typy poruch mřížky nepatří
 - a) vakance
 - b) hranice zrn
 - c) póry
10. Mezi čárové poruchy patří :
 - a) interstice
 - b) hranice zrn
 - c) dislokace

11. Čím jsou primárně a tedy principiálně určeny základní vlastnosti materiálů
- fyzikálními vlastnostmi matrice
 - elektronovou stavbou a valenční sférou atomů, které materiál tvoří
 - zaplněním a uspořádáním mřížky sloučenin, slitin nebo precipitátů

12. Při polymorfní (alotropické) přeměně se nemění:
- krystalografická mřížka
 - mechanické a fyzikální vlastnosti
 - skupenství

13. Mezi bodové poruchy v mřížce materiálu nepatří
- Frank-Readův zdroj
 - Frenkelova porucha
 - vakance

II.

14. Význam rozdělovacího koeficientu $k \approx 1$:
- rafinace od příměsí nebo nečistoty v základním kovu
 - mikrolegování příměsí do základního kovu
 - příprava monokrystalu

15. Tuhý roztok je charakterizován:
- stejnou krystalovou mřížkou jako základní kov
 - rozdílnou krystalovou mřížkou než základní kov
 - přesným stechiometrickým složením

16. Dendritická struktura je charakterizována:
- nehomogenitou v rozložení příměsí a nečistot
 - rozdílnou krystalovou mřížkou než má základní kov
 - přesným stechiometrickým složením

17. Pákovým pravidlem lze z fázového binárního diagramu určit:
- poměr teploty a koncentrace přítomné fáze
 - procentuální poměr přítomných fází
 - teplotu krystalizace z taveniny

18. Které prvky mohou vytvářet intersticiální sloučeniny :
- Cl, Br, I, F
 - H, N, C, B
 - Na, Mg, Al, Li

19. Význam rozdělovacího koeficientu $k < 1$:
- rafinace od příměsí nebo nečistoty v základním kovu
 - mikrolegování příměsí do základního kovu
 - stejněměrné rozdělení příměsí v základním kovu

20. Určete, která rovnice je správná pro peritektickou reakci při ochlazování v binárním diagramu
- $\text{tav} + \alpha \rightarrow \beta$
 - $\text{tav} \rightarrow \alpha + \beta$
 - $\text{tav} \rightarrow \text{tav} + \beta$

21. Fáze Cu_3Sn je
a) tuhý roztok
b) elektronová sloučenina
c) tombak
22. Fáze CuZn_3 je
a) tuhý roztok
b) bronz
c) elektronová sloučenina
23. Koncentraci prvního utuhnutého krystalu lze odečíst:
a) na křivce likvidu
b) na křivce solidu
c) v eutektickém bodě
24. Do podmínek pro vznik substitučních tuhých roztoků ze dvou prvků nepatří
a) jejich stejná krystalická stavba
b) jejich elektrochemická podobnost
c) velikostní faktor 0,59

III.

25. Nejvyššího zpevnění se u slitin Al-Cu dosáhne
a) při vyloučení theta fáze
b) při vyloučení Guinier-Prestonových zón
c) po rozpouštěcím žíhání a zakalení
26. Disperzně zpevněná mikrostruktura představuje
a) matici s usměrněně vyloučenými eutektiky
b) matici s rovnoměrnou distribucí malých částic, např. Al_2O_3
c) matici plasticky deformovanou předchozím mechanickým tvářením
27. Martenzitická struktura v Ti slitinách se získá
a) zakalením alfa slitin
b) zakalením alfa+beta slitin
c) zakalením beta slitin
28. Spinodálním rozpadem vznikají
a) dvě nekoherentní fáze lišící se chemickým složením
b) dvě nehomogenní a nekoherentní fáze lišící se chemickým složením
c) dvě koherentní fáze lišící se chemickým složením
29. Disperzní zpevnění se liší od precipitačního tím, že částice
a) jsou nedeformovatelné a dislokace je pouze obcházejí
b) mohou být dislokacemi protínány a plasticky se deformují
c) aktivují primární skluzové systémy matrice
30. Disperzní zpevnění je zajištěno
a) usměrněným eutektickým růstem
b) částicemi např. Al_2O_3
c) předchozí mechanickou deformací

31. Který strukturní proces vyvolává následné zpevnění u slitin?
- deformace s následnou rekrytalizací
 - rozpuštění precipitátů
 - precipitace sekundární fáze
32. Spinodální rozpad se využívá pro zpevnění u slitin na bázi
- na bázi Ti-Al-Nb
 - na bázi Ni-Ti-Cu
 - na bázi Ni-Cu-Sn
33. Pro odolnost vůči creepu γ -TiAl slitin titanu je vhodnější struktura
- plně lamelární ($\gamma + \alpha_2$)
 - duplexní
 - čistě rovnosá γ
34. Principem zpevnění tuhým roztokem jsou
- rozpuštěné atomy v roztoku
 - vyloučené karbidické částice po hranicích zrn
 - vyloučené částice γ' nebo γ''
35. Superslitiny jsou zpevněny fázemi nebo částicemi
- fázi θ' , případně θ
 - fázi γ' , případně γ''
 - fázi ω , σ nebo η
36. Proč se nemůže materiál zpevňovat vlivem zmenšování velikosti zrn do nekonečna
- souvisí s velikostí mřížky a dislokací
 - souvisí s hustotou dislokací a vrstevných poruch
 - souvisí s vazbami na hranicích zrn
37. Která charakteristika umožňuje kryogenní aplikace?
- teplota precipitace druhé fáze
 - teplota přechodu z houževnatého do křehkého stavu
 - teplota překrytalizace
- IV.**
38. Olovo patří mezi kovy
- radioaktivní
 - ušlechtilé
 - těžké neželezné
39. Mezi těžkotavitelné kovy patří skupina
- Sc, Cu, U
 - W, Mo, Ti
 - Zn, Sn, Pb
40. Čistota 4N5 znamená
- 99,995% čistotu
 - do 10^{-3} % nečistot
 - do 10^{-5} % nečistot

41. 7 ppm nečistot znamená
- a) 1N7 čistotu
 - b) $7 \cdot 10^{-4}\%$ nečistot
 - c) 0,007 % nečistot
42. Které materiály se nepoužívají v letectví?
- a) slitiny kadmia
 - b) slitiny hliníku
 - c) slitiny titanu
- V.
43. Přídavkem Cu do hliníku se zvýší
- a) pevnost a tvrdost
 - b) korozivzdornost
 - c) tvárnost
44. Koroznímu praskání pod napětím (SCC) je náchylná
- a) slitina NiTi
 - b) nábojnicová mosaz
 - c) intermetalická fáze NiAl
45. Bronzy Cu-Sn jsou tvařitelné zastudena
- a) do 8% Sn
 - b) do 20% Sn
 - c) do 30% Sn
46. Na ložiska se používají slitiny na bázi
- a) Ni_3Al
 - b) Cu-Sn
 - c) Al-Cu
47. Vysoké antifrikční vlastnosti má
- a) bronz Cu-Pb
 - b) bronz Cu-Si
 - c) bronz Cu-Be
48. Bronz Cu-Pb se používá pro své
- a) vysoké antifrikční vlastnosti
 - b) vysokou elektrickou vodivost
 - c) vysokou korozní odolnost
49. Mezi slitiny Cu nepatří
- a) dural
 - b) bronz
 - c) nikelin
50. Přísadou či legováním Ni, Sn, Co, Zn se u mědi
- a) zvýší elektrická vodivost
 - b) zvýší tvrdost
 - c) neovlivní žádné vlastnosti
51. Zvonovina je
- a) bronz s 20-25 % Sn
 - b) mosaz s 20-25 % Zn
 - c) bronz s 20-25 % Pb

52. Slitiny Cu-Ni jsou určeny pro
- a) námořní aplikace
 - b) elektromagnetické součástky
 - c) vysokoteplotní materiály
53. Kupronikl je slitina se zvýšeným obsahem
- a) Ni a Sc
 - b) Ni a Fe
 - c) Ni a W
54. Babbity jsou
- a) pružinové bronzy
 - b) ložiskové kovy
 - c) speciální niklové slitiny
55. Hlubokotažná nábojnicová mosaz je náchylná
- a) k vysokoteplotnímu tečení
 - b) k vysokoteplotnímu zpevňování
 - c) ke koroznímu praskání po hranicích zrn
56. Které dva typy materiálů naleznete v automobilovém průmyslu dnes již běžně zastoupeny?
- a) slitiny kadmia a olova
 - b) slitiny zirkonia a molybdenu
 - c) slitiny hliníku a niklu
- VI.**
57. Slitiny Permalloy jsou
- a) odporové slitiny niklu
 - b) magnetické slitiny niklu
 - c) korozivzdorné slitiny niklu
58. Konstantan je slitina na bázi
- a) Cu - Co - Fe
 - b) Cu - Fe - Cr
 - c) Cu - Ni - Mn
59. Slitina Kovar patří mezi
- a) slitiny Ti
 - b) slitiny Ni
 - c) slitiny Mg
60. Slitiny Hastelloy B -3 jsou
- a) odporové slitiny niklu
 - b) magnetické slitiny niklu
 - c) korozivzdorné slitiny niklu
61. Monel je slitina
- a) s převahou mědi
 - b) s převahou niklu
 - c) s poměrem Ni a Cu 50:50
62. Monel je slitina s převahou
- a) hliníku
 - b) molybdenu
 - c) u niklu

63. Slitina Nichrome V patří mezi

- a) slitiny s vysokou rezistivitou
- b) superslitiny
- c) slitiny s řízenou dilatací

64. Konstantan se používá

- a) na termočlánky
- b) na pružiny
- c) ve zlatnictví

65. Slitina niklu Invar patří mezi

- a) slitiny s vysokou rezistivitou
- b) superslitiny
- c) slitiny s řízenou dilatací

VII.

66. Letecké motory jsou ze slitin

- a) na bázi Cu-Cr-Co
- b) na bázi Co-Cr-W
- c) na bázi Ni-Al-Cr

67. Creep u superslitin lze zpomalit

- a) zvýšením objemového podílu fáze γ'
- b) snížením objemového podílu fáze γ'
- c) snížením velikosti částic fáze γ'

68. Slitina niklu Inconel patří mezi

- a) slitiny s vysokou rezistivitou
- b) superslitiny
- c) slitiny s řízenou dilatací

69. Zpevnění Ni superslitin je zajištěno

- a) jen částicemi karbidů
- b) jen fází Ni_3Al
- c) fází Ni_3Al a omezeně částicemi karbidů

70. Mezi superslitiny patří slitiny typu

- a) Kovar
- b) Hastelloy
- c) Permalloy

71. Vhodným materiálem pro turbíny leteckých motorů jsou

- a) kovová skla
- b) superslitiny niklu
- c) slitiny na bázi TiNi

72. Zpevnění u Ni superslitin není vyvoláno

- a) rozpuštěním legujících prvků v tuhém roztoku
- b) precipitací sekundární fáze σ
- c) precipitací sekundární fáze γ'

73. Mezi superslitiny neřadíme slitiny typu
- a) Inconel
 - b) Vitallium
 - c) Hastelloy
74. Který mechanismus zpevnění neprobíhá u běžných Co superslitin?
- a) zpevnění karbidy
 - b) zpevnění tuhým roztokem
 - c) zpevnění částicemi γ'
75. Principem precipitačního zpevnění superslitin jsou
- a) rozpuštěné atomy v roztoku
 - b) vyloučené karbidické částice po hranicích zrn
 - c) vyloučené částice γ' nebo γ''
76. Ochranu před vysokoteplotní oxidací superslitin zajišťuje
- a) přídavek Cr
 - b) přídavek Zr
 - c) přídavek B

VIII.

77. $(\alpha+\beta)$ slitiny titanu jsou stabilizovány
- a) přídavkem Sn
 - b) přídavkem Al a V
 - c) přídavkem Mo
78. $(\alpha+\beta)$ slitiny titanu
- a) jsou špatně tvařitelné
 - b) jsou dobře tvařitelné
 - c) nelze zpevnit pomocí tepelného zpracování
79. Mechanické vlastnosti slitiny Ti-6Al-4V
- a) lze modifikovat charakterem mikrostruktury
 - b) nejsou ovlivněny charakterem mikrostruktury
 - c) nelze zpevnit pomocí tepelného zpracování
80. Alfa slitiny titanu
- a) jsou zpevněny přídavkem B
 - b) jsou zpevněny kryogenními teplotami
 - c) nelze zpevnit tepelným zpracováním
81. Beta slitiny titanu mají ve srovnání se slitinami $(\alpha+\beta)$
- a) vyšší lomovou houževnatost
 - b) nižší lomovou houževnatost
 - c) horší obrobiteľnost
82. Alfa slitiny titanu
- a) nelze zpevnit tepelným zpracováním
 - b) jsou zpevněny kryogenními teplotami
 - c) jsou zpevněny přídavkem Cr

83. Mezi prvky stabilizující oblast α u slitin titanu patří
- a) V, Nb, Sn
 - b) V, Nb, Al
 - c) Sn, Al
84. Které Ti slitiny vykazují vlastnosti vhodné pro kryogenní aplikace
- a) slitiny alfa
 - b) slitiny beta
 - c) slitiny (alfa+beta)
85. Jak můžeme ovlivnit mechanické vlastnosti u TiAlV slitin?
- a) velikostí deformace při tváření
 - b) rychlostí odlévání
 - c) charakterem tepelného zpracování
86. Základní rozdělení slitin titanu je založeno na
- a) legování různými prvky a tepelném zpracování
 - b) polymorfni přeměně a stabilizaci fáze legurami.
 - c) způsobu výroby a tepelně-mechanickém zpracování
87. Ze skupiny Ti slitin je pro kryogenní aplikace možné použít
- a) α slitiny titanu
 - b) $\alpha+\beta$ slitiny titanu
 - c) β slitiny titanu
- IX.**
88. Jev tvarové paměti vykazují slitiny
- a) na bázi Ni-Cu
 - b) na bázi Ni-Ti
 - c) na bázi Ni-Sn
89. Mezi slitiny s jevem tvarové paměti nepatří
- a) slitiny Ni-Ti
 - b) slitiny Cu-Zn-Al
 - c) slitiny Pb-Ti
90. Principem jevu tvarové paměti je vznik
- a) termoelastického martenzitu
 - b) deskového martenzitu
 - c) jehlicového bainitu
91. Princip jevu dvoucestné tvarové paměti je založen na
- a) potlačení vzniku určitých variant termoelastického martenzitu
 - b) potlačení vzniku napětově indukčního martenzitu
 - c) na zvýšení teploty A_s snížení teploty M_f
92. Mezi slitiny s jevem tvarové paměti patří slitiny na bázi
- a) Ti-Al-V
 - b) Ti-Ni
 - c) Ti-Al

93. Principem jevu tlumení vibrací u SMA je
- dvoucestná tvarová paměť
 - reorientace termoelastického martenzitu
 - vznik jehlicovitého martenzitu
94. Na čem je založen princip jevu dvoucestné tvarové paměti ?
- vznik a zánik napětově indukovaného martenzitu při dané teplotě
 - vznik a zánik termoelastického martenzitu s poklesem nebo vzrůstem teploty
 - trénink přechod austenit-martenzit za spolupůsobení napětí při změně teploty
95. Co je principem jednocestného paměťového jevu?
- Přechod austenit $\Leftrightarrow$ martenzit spojený s termoelastickým martenzitem
 - Přechod austenit $\Leftrightarrow$ martenzit spojený s napětově indukovaným martenzitem
 - trénink přechod austenit $\Leftrightarrow$ martenzit za spolupůsobení napětí při změně teploty
- X.
96. Mezi biokompatibilní materiály nepatří slitina
- Kovar
 - Vitallium
 - AZ91
97. Vitallium je slitina
- na bázi Co-Cr
 - na bázi Ni-Ti
 - na bázi Zr-Ti
98. Nerezavějící bezniklová ocel obsahuje zvýšený obsah
- uhlíku
 - dusíku
 - fosforu
99. U biokompatibilních materiálů pro kloubní náhrady se nesmí vyskytovat
- nízký modul pružnosti
 - vysoká mez kluzu
 - nízká creepová odolnost
100. Bioaktivní materiál v těle
- je škodlivý
 - vyvolává žádoucí specifické reakce
 - musí být neutrální
101. U biokompatibilních materiálů je nutno zajistit
- nízký modul pružnosti
 - nízkou mez kluzu
 - vysokou odolnost vůči vysokoteplotnímu creepu
102. Vitallium je slitina
- pro biokompatibilní materiály
 - pro ložiska
 - pro vysokoteplotní konstrukce
103. Biokompatibilní materiály nesmí vykazovat
- nízký modul pružnosti
 - nízkou mez kluzu
 - vysokou odolnost vůči creepu

104. Kterými základními prvky je tvořena slitina Vitallium?

- a) Cu-Ni
- b) Co-Cr
- c) Fe-Cr

105. Které kovové slitiny patří mezi biokompatibilní materiály?

- a) slitiny na bázi Ni a Co
- b) slitiny na bázi Co a Cr
- c) slitiny na bázi Al a Ni

XI.

106. Mezi nízkoteplotní supravodiče 2. typu patří

- a) Ni_3Al
- b) Ti_3Al
- c) Nb_3Sn

107. V nejběžnějších typech nízkoteplotních supravodičů se vyskytují prvky:

- a) Sn, Nb, Cu, Ag
- b) Y, Ba, Cu, O
- c) Nb, Sn, Ti, Pb

108. Intermetalické fáze se vyznačují

- a) supermřížkou
- b) nízkou teplotou tavení
- c) precipitací sekundární fáze

109. Ti_3Al je

- a) intermetalická fáze
- b) magnetický materiál
- c) kovové sklo

110. Odolnost vůči tečení u intermetalické slitiny Ni_3Al je spojena především s

- a) vysokou strukturní stabilitou
- b) vysokým uspořádáním na dlouhé vzdálenosti (LRO)
- c) se změnou primárního skluzového systému

111. Mezi slitiny na bázi intermetalických sloučenin IMC s magnetickými vlastnostmi patří

- a) slitiny na bázi přechodový kov- lantanid
- b) slitiny na bázi Cu-Be
- c) slitiny na bázi Mg-Al-Mn-Th

112. Mezi permanentní magnety patří intermetalické slitiny na bázi

- a) Co-Sm
- b) Cu-Be
- c) Mg-Al-Mn-Th

113. NiAl patří mezi

- a) superslitiny
- b) intermetalické fáze
- c) ložiskové kovy

114. Slitiny na bázi Ni_3Al patří mezi intermetalika

- a) pro konstrukční použití
- b) pro optomagnetické použití
- c) s tvarovou pamětí

115. Mezi intermetalické fáze nepatří
- a) Ti_3Al
 - b) NiTi
 - c) Ti-6Al-4V
116. Slitiny pro uchování vodíku (hydrogen storage materials) jsou např.
- a) na bázi Cu-Sn
 - b) na bázi Zr-Ni-Ti
 - c) na bázi Pb-Sn
117. Slitiny na bázi Zr-V-Ti jsou vhodné
- a) pro turbíny leteckých motorů
 - b) pro uchování vodíku (hydrogen storage materials)
 - c) stenty v biolékařství
118. Které slitiny vykazují pozitivní teplotní závislost meze kluzu
- a) Intermetalické slitiny se strukturou L1_2
 - b) superslitiny na bázi Co
 - c) kompozity MMC
119. Která intermetalická sloučenina slouží pro konstrukční aplikace?
- a) Sm_5Co
 - b) TiAl
 - c) Ti6Al4V
120. Kterou výjimečnou vlastnost vykazuje Ni_3Al
- a) pozitivní závislost meze kluzu na teplotě
 - b) pevnost při kryogenních teplotách
 - c) odolnost vůči redukčnímu prostředí HCl
121. Které materiály se používají pro uchovávání vodíku?
- a) slitiny na bázi Ti-Zr-V
 - b) slitiny na bázi Cu-Ni
 - c) slitiny na bázi W-Mo
122. Mezi intermetalika pro konstrukční aplikace nepatří slitiny
- a) na bázi Ni_3Al
 - b) na bázi Co_5Sm
 - c) na bázi FeAl

XII

123. Kovové pěny lze použít jako
- a) konstrukční materiál
 - b) materiál pro tlumení nárazů
 - c) ložiskový materiál
124. Kovové pěny jsou charakteristické
- a) vysokou mezí pevnosti v tahu
 - b) dobrou schopností absorpce energie
 - c) vysokou odolností vůči tření
125. Kovové pěny nelze použít pro
- a) deformační zóny
 - b) ložiskový materiál
 - c) obalovou techniku

126. Pro kovové pěny v deformačních zónách je nutná

- a) vysoká mez pevnosti v tahu
- b) dobrá schopnost absorpce energie
- c) vysoká odolnost vůči tření

XIII

127. Whisker plní u kompozitních materiálů

- a) funkci výztuže
- b) funkci matrice
- c) funkci pojiva

128. Mezi matrice MMC kompozitů nepatří

- a) superslitina
- b) silumin
- c) korund

129. Jedním z požadavků na vlastnosti kompozitů je

- a) chemická reakce na fázovém rozhraní zpevňující složka/matrice
- b) dobrá smáčivost zpevňující složky matricí
- c) velký rozdíl ve velikosti koeficientů tepelné roztažnosti vlákna a matrice

130. Principem funkčně gradientních materiálů je

- a) existence ostrého rozhraní mezi ochranným povlakem a substrátem
- b) zajištění pravidelného rozložení zpevňujících složek
- c) zajištění pozvolné změny složení v objemu materiálu

131. Funkčně gradientní materiály jsou charakteristické

- a) pozvolnou změnou složení mezi ochrannou a funkční složkou
- b) pravidelným rozložením zpevňujících složek
- c) ostrým rozhraním mezi ochrannou a funkční složkou

132. MMC kompozity mají matrici tvořenou

- a) kovem nebo kovovou slitinou
- b) pryskyřicí nebo polymetakrylátem
- c) karbidickou nebo oxidickou keramikou

XIV

133. Přídavkem Cr do kovových skel na bázi Ni a Fe se zvýší

- a) pevnost a tvrdost
- b) korozivzdornost
- c) tvárnost

134. Vitreloy je

- a) monokrystalická slitina na bázi Ni pro lopatky leteckých motorů
- b) polykrystalická slitina na bázi Co pro biokompatibilní aplikace
- c) amorfni slitina na bázi Zr pro sportovní aplikace

135. Mezi které typy slitiny patří Vitrelloy

- a) kovové pěny
- b) kovová skla
- c) kompozity s kovovou matricí

136. Amorfni kovy na bázi Ni a Fe legované Cr mají

- a) vysokou odolnost vůči korozi
- b) střední odolnost vůči korozi
- c) nízkou odolnost vůči korozi

137. Amorfni kovy jsou charakteristické

- a) vysokou elektrickou vodivostí
- b) vysokou pevností v tahu a nízkou pevností v tlaku
- c) snadnou magnetizací

138. Hlavním omezením kovových skel

- a) precipitace karbidických částic
- b) krystalizace za zvýšených teplot
- c) creep při teplotách T_c

139. Vysokou odolnost vůči korozi zajišťuje u kovových skel

- a) amorfni struktura
- b) legování hranic zrn bórem
- c) anodická oxidace

XV

140. GP zóny

- a) precipitáty s nekoherentním rozhraním
- b) precipitáty s koherentním rozhraním
- c) pre-precipitáty s koherentním rozhraním

141. Mezi hlavní parametry pro přípravu kovových skel patří

- a) teplota martenzitické transformace
- b) redukovaná teplota
- c) teplota tavení

142. ARALL je

- a) anodicky povlakovaná biokompatibilní slitina na bázi titanu
- b) laminát na bázi hliníkové slitiny se skleněnými vlákny
- c) laminát na bázi hliníkové slitiny s aramidovými vlákny

143. GLARE

- a) laminát na bázi hliníkové slitiny s aramidovými vlákny
- b) laminát na bázi hliníkové slitiny se skleněnými vlákny
- c) anodicky povlakovaná biokompatibilní slitina na bázi niklu

144. Hookův zákon popisuje

- a) závislost napětí na deformaci v lineární oblasti tahové zkoušky
- b) závislost napětí na deformaci v nelineární oblasti tahové zkoušky
- c) creepovou deformaci při vysokých teplotách

145. TTT diagram popisuje

- a) výskyt oxidických fází v závislosti na koncentraci kyslíku
- b) výskyt fází v závislosti na teplotě zpracování
- c) koncentrace vodíku ve slitině v závislosti na tlaku vodíku

Tabulka správných řešení

Otázka č.	Správná odpověď	Otázka č.	Správná odpověď	Otázka č.	Správná odpověď	Otázka č.	Správná odpověď	Otázka č.	Správná odpověď
1	B	31	A	62	C	93	B	124	B
2	C	32	C	63	A	94	C	125	B
3	C	33	A	64	A	95	A	126	B
4	A	34	A	65	C	96	A	127	A
5	B	35	B	66	C	97	A	128	C
6	C	36	A	67	A	98	B	129	B
7	C	37	B	68	B	99	C	130	C
8	A	38	C	69	C	100	B	131	A
9	C	39	B	70	B	101	A	132	A
10	C	40	A	71	B	102	A	133	B
11	B	41	B	72	B	103	B	134	C
12	C	42	A	73	B	104	B	135	B
13	A	43	A	74	C	105	B	136	A
14	B	44	B	75	C	106	C	137	C
15	A	45	A	76	A	107	C	138	B
16	A	46	B	77	B	108	A	139	A
17	B	47	A	78	B	109	A	140	C
18	B	48	A	79	A	110	B	141	B
19	A	49	A	80	C	111	A	142	C
20	A	50	B	81	A	112	A	143	B
21	B	51	A	82	A	113	B	144	A
22	C	52	A	83	C	114	A	145	B
23	B	53	B	84	A	115	C		
24	C	54	B	85	C	116	B		
25	B	55	C	86	B	117	B		
26	B	56	C	87	A	118	A		
27	B	57	B	88	B	119	B		
28	C	58	C	89	C	120	A		
29	A	59	B	90	A	121	A		
30	B	60	C	91	A	122	B		
31	C	61	B	92	B	123	B		