



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava



TECHNICKÉ MATERIÁLY II

učební text

Zdeněk Jonšta

Ostrava 2012

Recenze: Doc. Ing. Miroslav Greger, CSc.
Mgr. Tomáš Fismol

Název: Technické materiály II
Autor: Zdeněk Jonšta
Vydání: první, 2012
Počet stran: 126
Náklad: 20

Studijní materiály pro studijní obory Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
Jazyková korektura: nebyla provedena.

Určeno pro projekt:

Operační program Vzdělávání 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

© Zdeněk Jonšta
© VŠB – Technická univerzita Ostrava

ISBN 978-80-248-2574-8

OBSAH

1.	TECHNICKÉ KERAMICKÉ MATERIÁLY	7
1.1.	Charakteristika keramiky a její rozdělení	7
1.2.	Vlastnosti technické keramiky	12
1.2.1.	<i>Mechanické vlastnosti</i>	13
1.2.2.	<i>Fyzikální vlastnosti</i>	19
1.3.	Křehkost technické keramiky	20
1.3.1.	<i>Příčiny křehkosti keramických materiálů</i>	21
1.3.1.1.	<i>Principiální příčiny křehkosti</i>	21
1.3.1.2.	<i>Vedlejší příčiny křehkosti</i>	22
1.4.	Možnosti zvýšení mechanických vlastností zhouževnatěním keramiky	23
1.4.1.	<i>Optimalizace struktury</i>	23
1.4.2.	<i>Fázová transformace</i>	24
1.4.3.	<i>Tvorba složených materiálů</i>	25
1.5.	Nejčastěji používané typy technické keramiky	26
1.6.	Stanovení lomové houževnatosti indentační technickou pomocí Vickersova tvrdoměru	28
1.7.	Měření lomové houževnatosti na vzorcích s trhlinou	30
	Otázky k 1.	31
2.	POLYMERNÍ MATERIÁLY	31
2.1.	Historické aspekty, klasifikace a charakteristika polymerních materiálů	31
2.2.	Klasifikace kaučuků	41
2.3.	Kompozitní materiály s keramickou maticí	48
2.4.	Fenomenologické základy viskoelasticity	50
2.5.	Lomy polymerních materiálů	54
	Otázky k 2.	57
3.	NANOKRYSTALICKÉ MATERIÁLY	58
3.1.	Základní fyzikálně – chemické a strukturní vlastnosti	59
3.2.	Technika přípravy nanokrystalických materiálů	62
3.2.1.	<i>Technika založená na kondenzaci z plynné fáze</i>	52
3.2.2.	<i>Technika mechanického legování</i>	63
3.3.	Mechanické vlastnosti	66
	Otázky k 3.	68
4.	KOVOVÁ SKLA (AMORFNÍ KOVY)	69
4.1.	Rychlá solidifikace	69

4.1.1.	<i>Základní charakteristiky rychlého ochlazování</i>	71
4.2.	Charakteristika kovových skel	74
4.3.	Podmínky vzniku kovových skel	76
4.4.	Vlastnosti kovových skel	79
4.4.1.	<i>Mechanické vlastnosti</i>	79
4.4.2.	<i>Magnetické vlastnosti</i>	80
4.4.3.	<i>Korozní charakteristiky</i>	81
4.5.	Devitifikace (krystalizace) kovových skel	82
	Otázky k 4.	84
	Odpovědi k 1.	85
	Odpovědi k 2.	99
	Odpovědi k 3.	114
	Odpovědi k 4.	120
	Literatura	126

PŘEDMLUVA

Předložený učební text je určen především studentům oboru materiálového inženýrství. Prudký rozvoj materiálů přináší sebou nutnost poznání i progresivních technických materiálů, jejichž podstatou není báze na základě železa. Samozřejmě, že v této souvislosti je při široké škále materiálů možno studenty seznámit pouze s vybranými typy.

V předkládaném textu se studenti seznámí se čtyřmi typy technických materiálů, a to kovovými skly, technickou keramikou, nanokrystalickými materiály a polymerními materiály. V textu jsou řešeny otázky jak chemické konstituce těchto materiálů, tak technologie jejich výroby a následné použití.

Základem studia uvedených materiálů je nutnost pochopení jejich zákonitosti pro umožnění optimalizace jejich chemické konstituce, struktury a návazně i vlastností. Často změna podmínek přípravy vede k vývoji nového materiálu o vyšších užitných vlastnostech.

Během studia studenti pochopí, že řada zákonitosti předmětných materiálů je obdobná fyzikálně metalurgickým základům materiálů kovových, jako např. pohyb dislokací, zpevnění apod. a znalosti zákonitosti daných procesů jim umožní lepší orientaci v problematice těchto tzv. nekonvenčních materiálů.

Výjimku tvoří polymerní materiály, které v porovnání se zbývajícími, v textu uváděnými materiály, tvoří odlišnou skupinu materiálů založenou na základě makromolekulární chemie. Ty předpokládají u studentů jisté znalosti z tohoto vědního oboru.

Věřím, že předložený učební text se podařilo připravit v takové formě, že bude pro studenty přístupný a že jeho studiem získají ucelené poznatky o předmětných materiálech.

Ostrava – Poruba, srpen 2010

Autor

POKYNY KE 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 orientační a může vám sloužit jako hrubé vodítko pro rozvržení studia celého předmětu či kapitoly. Někomu se čas může zdát příliš dlouhý, někomu naopak. Jsou studenti, kteří se s touto problematikou ještě nikdy nesetkali a naopak takoví, kteří již v tomto oboru mají bohaté zkušenosti.



Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět

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

Ihned potom jsou uvedeny cíle, kterých máte dosáhnout po prostudování této kapitoly – konkrétní dovednosti, znalosti.



VÝKLAD

Následuje vlastní výklad studované látky, zavedení nových pojmů, jejich vysvětlení, vše doprovázeno obrázky, tabulkami, řešenými příklady, odkazy na animace.



Shrnutí pojmů 1.1.

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které si v ní máte osvojit. Pokud některému z nich ještě nerozumíte, vraťte se k nim ještě jednou.



Otázky 1.1.

Pro ověření, že jste dobře a úplně látku kapitoly zvládli, máte k dispozici několik teoretických otázek.



KLÍČ K ŘEŠENÍ

Výsledky zadaných příkladů i teoretických otázek výše jsou uvedeny v závěru učebnice v Klíči k řešení. Používejte je až po vlastním vyřešení úloh, jen tak si samokontrolou ověříte, že jste obsah kapitoly skutečně úplně zvládli.

1. TECHNICKÉ KERAMICKÉ MATERIÁLY



Čas ke studiu: 15 hodin



Cíl Po prostudování této kapitoly

- budete umět definovat keramické materiály
- naučíte se charakterizovat strukturu a základní typy keramických materiálů
- budete umět popsat základní mechanické a fyzikální vlastnosti keramických materiálů
- poznáte hlavní a vedlejší příčiny křehkosti keramických materiálů
- pochopíte hlavní principy zhouževnatění keramiky
- seznámíte se s metodami hodnocení lomové houževnatosti keramiky
- seznámíte se s nejčastěji používanými typy technické keramiky a způsoby jejich přípravy



Výklad

1.1. Charakteristika keramiky a její rozdělení

Keramika představuje velmi širokou škálu materiálů, které se vzájemně liší svým chemickým složením, strukturou a vlastnostmi. **Tyto materiály lze definovat jako převážně krystalický materiál, tvořený především anorganickými sloučeninami nekovového charakteru.** Toto označení zahrnuje jak tradiční keramiku, brusné materiály i nové keramické materiály – tzv. technickou (konstrukční) keramiku.

Keramické materiály obvykle připravujeme z výchozích prášků slinováním.

Vlastnosti klasické keramiky jsou do značné míry dány vlastnostmi přírodních surovin.

Technická keramika se připravuje převážně ze syntetických surovin. Vlastnosti vyžadují dodržení přesného a neměnného složení.

Strukturu keramických materiálu lze charakterizovat jako **heterogenní, polykrystalickou, polyfázovou.**

Proto je důležité sledovat:

- typ a morfologii jednotlivých fází
- vlastnosti matrice jednotlivých fází

Keramika často obsahuje skelné fáze a póry.

Póry – samostatná fáze se zcela specifickými fyzikálně mechanickými vlastnostmi.

Makroskopické hledisko - **keramika je homogenní izotropní materiál!!!**

Pro rozdělení keramických materiálů v současnosti neexistuje žádná specifická norma, která by definovala jak tento materiál rozdělit. Proto můžeme keramiku všeobecně rozčlenit takto:

Tradiční keramika

Vyrábí se z přírodních surovin (např. kaolín, jíly, cihlářská hlína), především na bázi silikátových surovin. Jde zejména o materiály heterogenní, které po vypálení obsahují krystaly různého složení, značný podíl skelné fáze a pórů. Proto lze tuto keramiku nazvat také skelnou nebo porézni. U skelné keramiky využíváme především její izolační vlastnosti, je tedy používána k výrobě tepelných či elektrických izolátorů. Mezi tradiční keramiku lze zařadit i porcelán, obklady, dlaždice, cihly, zdravotní keramiku aj.

Technická keramika

Tato keramika, zvaná též konstrukční, se vyrábí převážně ze syntetických surovin. Jde o novější typ keramiky, který se využívá v řadě technických aplikací, zejména za extrémních podmínek. Má výbornou chemickou odolnost, žáruvzdornost, odolnost proti opotřebení a pevnost v tlaku. Navíc, oproti keramice tradiční, musí odolávat kolísání teplot a zatížení.

Rozdělení:

- keramika oxidická
- keramika neoxidická
- keramika směsná

Keramika oxidická

Je tvořena jediným oxidem a zahrnuje zejména keramiku na bázi Al_2O_3 . Společným znakem této keramiky je, že základní látkou, kterou je tvořena, je syntetický práškový oxid určitých vlastností. Tato skupina keramiky je nejznámějším a nejpoužívanějším typem keramických systémů. Největší význam pro konstrukční aplikace má keramika na bázi oxidu hlinitého, též zvaný slinutý korund Al_2O_3 a ZrO_2 . Díky oxidu zirkonu je u této keramiky dosaženo lepších mechanických vlastností. Zvyšováním Al_2O_3 roste mechanická pevnost a tvrdost, zvyšuje se také koeficient teplotní roztažnosti a roste také tepelná vodivost.

Oxidická keramika má vysokou pevnost, tvrdost, odolnost vůči korozi a je velmi dobrým elektrickým izolátorem. Používá se zejména při obrábění litiny, jako konstrukční materiál pro součásti vysokoteplotních zařízení, tavicí kelímky, řezné plátky k obrábění kovů, izolátory zapalovacích svíček pro motory apod.

Keramika neoxidická

Je tvořena širokou škálou materiálů, které lze rozdělit na nekovové a kovové bez ostré hranice mezi skupinami. Dosahují velmi vysokých teplot tání, až 1800°C a většinou vynikají velmi dobrou tvrdostí. Nejčastěji ji tvoří materiály na bázi nitridů a karbidů. Do této skupiny patří např. SiC , Si_3N_4 , ale také zde můžeme zařadit polykrystalický diamant, nitrid či karbid bóru.

a) Keramické materiály na bázi SiC

Hlavní součástí této keramiky je převážně hexagonální α SiC nebo kubický β SiC. Vlastnosti závisí na typu a čistotě prášku, na použitých přísadách a na způsobu přípravy.

Lze ji připravovat třemi způsoby: **žárovým lisováním**
 slinováním bez tlaku
 reakčním slinováním.

V současné době má stále větší použití jako konstrukční materiál v energetických strojích.

b) Konstrukční keramika typu Si_3N_4

Tento typ keramiky je na bázi nitridu křemíku Si_3N_4 . Vyskytuje se ve fázích $\alpha + \beta$. Výchozí prášky se připravují jak v α , tak v β fázi. Mohou se výrazně lišit čistotou, rozměry i tvary zrn. Vlastnosti závisí především na technologii její přípravy a na druhu slinovacích přísad. Jako slinovacích přísad se používá několik desetin % až několik % MgO , Y_2O_3 atd.

Příprava: **žárové lisování**

slinování bez užití tlaku

reakční slinování

tuhými roztoky oxidů kovů jako Al_2O_3 , MgO , BeO

Y_2O_3 v mřížce $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$, tzv. SIALON.

Dnes se z ní vyrábějí součástky plynových turbín, trysky k tažení kovů, tavící kelímky apod.

c) Konstrukční keramika z karbidu, nitridu boru

Karbid boru B_4C je po diamantu a borazonu (BN) nejtvrdší materiál. Tato keramika se tvaruje především žárovým lisováním. Nitrid boru má dvě modifikace a to hexagonální BN, který je velmi dobrý elektrický izolant a má výbornou odolnost vůči náhlým změnám teploty a kubický BN, který se připravuje za vysokých tlaků a teplot a po diamantu má nejvyšší tvrdost.

Keramika směsná

Je tvořena kombinací konstrukční keramiky oxidové a neoxidové. Používá se na soustružení kalených ocelí a tvrzené litiny, při dokončování obrábění např. frézování. Nejčastěji je v ní obsažena přísada TiC , resp. TiN .

Mezi technickou keramikou lze také zařadit:

Biokeramiku – musí splňovat velmi vysoké nároky na pevnost, odolnost vůči vnitřnímu prostředí těla člověka a v neposlední řadě musí být zdravotně nezávadná. Využívá se ve zdravotnictví především na implantáty - např. hlavice kloubů.

Řeznou keramiku – u této keramiky je využíváno zejména její vysoké tvrdosti, která zůstává zachována i při vysokých teplotách. Používá se především na výrobu řezné techniky, kde je potřeba dobré otěruvzdornosti a tvrdosti např. při rychlořezném obrábění.

Typické vlastnosti vybraných keramických nástrojových materiálů jsou v následující tab. 1 [3].

Tab. 1. Vlastnosti keramických nástrojových materiálů

Materiál	Vlastnost						
	Měrná hmot. [g.cm ⁻³]	Pevnost v ohybu [MPa]	Tvrdost HV [-]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Součinitel délkové roztažnosti [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	Měrná tepelná vodivost [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	Lomová houž. [MPam ^{1/2}]
Slinutý karbid WC + Co	12,0	1000		520	4,5		10
	-	-	1900	-	-	80	-
	15,1	2400		660	7,0		17
Al₂O₃ + ZrO₂	3,8	600	1600	340	7,0	20	4
	-	-	-	-	-	-	-
	4,0	800	2200	400	8,5	30	6
Al₂O₃ + TiC	4,2	600	1000	370	7,0	20	4
	-	-	-	-	-	-	-
	4,3	900	- 2400	420	8,5	25	6
Si₃N₄ + přísady	3,2	600	1800	300	1,5	30	5
	-	-	-	-	-	-	-
	3,4	950	2000	380	3,5	50	7

1.2 Vlastnosti technické keramiky

Keramické materiály vynikají **vysokou pevností, tvrdostí a otěruvzdorností**, ale současně jsou **náchylné ke křehkému porušení**. Keramika vykazuje relativně velkou pórovitost a její teplotní vodivost a roztažnost je podobná kovům.

Dále má keramika **vysokou tlakovou pevnost** a je charakteristická zejména **vysokým bodem tání, chemickou odolností, žáruvzdorností a svými elektrickými vlastnostmi** [4].

1.2.1. Mechanické vlastnosti

Při slinování keramických materiálů ve struktuře vznikají zpravidla tři fáze: krystalická, amorfni (sklovitá) a plynná. Krystalická fáze určuje hlavně fyzikální vlastnosti keramiky, amorfni ovlivňuje technologii tváření a teplotu výpalu. Plynná fáze rozhoduje především o pórovitosti materiálu. Pórovitost tak ovlivňuje mechanické vlastnosti keramiky.

Pevnost

Zatěžujeme-li keramický materiál, vzniká pružná deformace a to do okamžiku, kdy se poruší náhlým lomem. Lom keramického materiálu probíhá většinou jako makroskopicky křehký a bez zjevné plastické deformace.

Lze vidět, že:

- porušení bývá téměř vždy vyvoláno účinkem tahových napětí
- pevnost v tlaku je několikanásobně vyšší než pevnost v tahu
- pevnost stejných vzorků je kolísavá (15 – 30 %)
- porušení keramického materiálu vychází z povrchu
- průměrná pevnost se snižuje s rostoucími rozměry tělesa nebo zatížené oblasti

Pevnost keramiky je i při nízkých teplotách závislá na čase. Příčinou je působení chemického prostředí, které v povrchových vrstvách způsobuje vznik trhlin. Časová závislost je řízena creepovými procesy poškození. S pomalu rostoucí teplotou pevnost keramiky nejprve klesá a za vyšších teplot je pokles pevnosti prudší.

Keramika má při pokojové teplotě nižší pevnost nežli mají kovové materiály. Pevnost keramického materiálu se také snižuje, pokud roste množství pórů, zvětšuje se velikost zrna a je-li v materiálu obsaženo větší množství skelné fáze na hranicích zrna.

V následující tab. 2 jsou uvedeny některé mechanické vlastnosti vybraných typů keramiky[1].

Tab. 2 Mechanické vlastnosti vybraných typů keramiky

Materiál	E[GPa]	R_{m,tlak} [MPa]	R_{m,ohyb} [MPa]
Al ₂ O ₃	400 – 410	3000	350 - 400
SiC	410 - 480	2000	200 - 400
Si ₃ N ₄ (tlakově sintrovaný)	200 - 310	1200	700 - 800
ZrO ₂	150 - 200	2000	100 - 200

Vnitřní faktory, které ovlivňují pevnost keramických materiálů:

- strukturní defekty submikroskopických a atomárních rozměrů (vady samotných krystalů, vady na hranicích zrn, vady mezikrystalických fází)
- mikrostruktura keramiky (kvalita krystalických zrn, póry ovlivňující pevnost, kontakt se skelnou fází)
- povrchové vady a mikrotrhliny (vznik při opracování keramických materiálů)
- vady vznikající při výrobě (trhliny a defekty vzniklé nesprávným technologickým postupem při výrobě)
- rozdílnost fyzikálních vlastností jednotlivých fází (vznik vnitřních pnutí vlivem rozdílnosti teplotní roztažnosti jednotlivých fází)

Odolnost proti teplotním rázům

Je důležitou vlastností pro posouzení vhodnosti technických aplikací keramiky. Náhlá změna teploty může vyvolat taková pnutí, která vedou až ke vzniku lomu a iniciaci trhliny. Většina keramických materiálů je citlivá k napětím, která vznikají při změnách teploty. Příčinou této citlivosti je nízká pevnost v tahu a křehkost keramického materiálu. Tepelná pnutí se vyskytují především na čelech trhlin, na vadách, popřípadě na různých nehomogenitách keramického materiálu.

Odolnost keramiky vůči tepelnému pnutí je tím vyšší, čím je vyšší pevnost a čím je nižší hodnota tepelné roztažnosti a Youngův modul pružnosti [3].

Modul pružnosti

U keramických materiálu je obecně vyšší nežli u kovů. Přítomnost pórů a dutin v keramickém materiálu výrazně tento modul snižuje.

Tvrdost

Tvrdost je všeobecně definována jako odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa. Tvrdost materiálu lze zjistit velmi snadno a to pomocí řady mechanických zkoušek. Metody používané ke zjištění tvrdosti prakticky výchozí materiál neporuší.

Plastická deformace keramického materiálu je velmi nízká a energii, kterou vložíme do materiálu pomocí zkoušky tvrdosti, se uvolňuje vznikem trhlin různého druhu. Všeobecně lze tvrdost keramiky určit třemi způsoby, které využívají různé empirické koeficienty.

Metody měření tvrdosti:

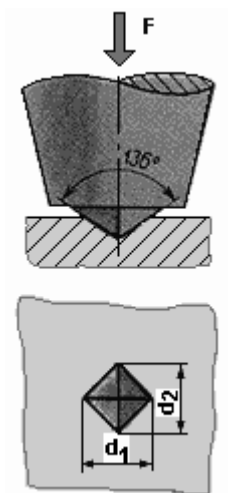
1) Tvrdost podle Vickerse – do materiálu je vtlačován diamantový pravidelný čtyřboký jehlan, který působí kolmo na povrch vzorku určitou silou F po danou dobu.

Tvrdost se počítá pomocí úhlopříček vtisku, který vznikne po působení zatížení. Hodnoty tvrdosti pro keramické materiály ***počítáme pomocí vztahu:***

$$HV = 0,189 \cdot \frac{F}{u^2} \quad [\text{MPa}]$$

kde F je zatěžující síla [N] a u je průměrná hodnota úhlopříček [mm].

Způsob měření tvrdosti podle Vickerse ukazuje obr. 1.

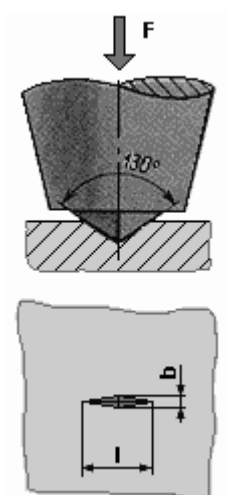


Obr. 1. Znázornění měření tvrdosti podle Vickerse

2) Tvrdest podle Knoop – do povrchu materiálu se vtlačuje čtyřboký diamantový jehlan, který je zbroušen tak že dává protáhlý mělký kosočtvercový vtisk, pod určitým zatížením F (obr. 2). Tato metoda se používá především k měření mikrotvrlosti materiálu a je vhodná zejména pro velmi křehké materiály. Při měření tvrdosti podle Knoop jsou kladeny vysoké nároky na úpravu povrchu zkoušeného materiálu a na ostrost hran vnikacího tělesa.

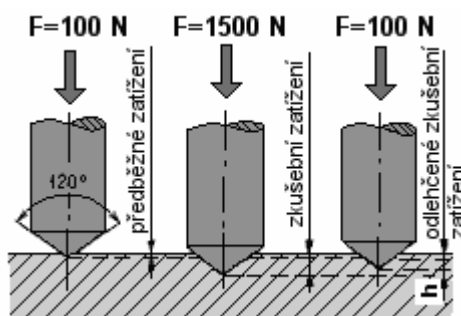
Vztah pro výpočet Knoopovy tvrdosti:

$$HK = 14,229 \cdot \frac{F}{u^2} \quad [\text{MPa}]$$



Obr. 2. Znázornění měření tvrdosti podle Knoop

3) Tvrdomost podle Rockwella – je prováděna pomocí diamantového kužele a stanovuje se jako rozdíl hloubky vtisku vnikacího tělesa. Diamantový kužel se nejdříve předběžně zatíží a poté se pozvolna zvětšuje zatěžovací síla. U měření keramických materiálů se tato metoda příliš nepoužívá. Schéma měření je na obr. 3.



Obr. 3. Schematické znázornění měření tvrdosti podle Rockwella

Lomová houževnatost

Představuje jednu z nejvýznamnějších materiálových vlastností keramiky, která definuje možnost její technické použitelnosti. Lomová houževnatost je veličina, která popisuje lomové chování keramických materiálů. U keramiky však dosahuje velmi nízkých hodnot a to do $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Z toho vyplývá zvýšená citlivost keramiky na lokalizované špičky napětí. Tyto špičky mohou být vyvolány jak defekty na povrchu tak také defekty v objemu celého materiálu.

Všeobecně lomová houževnatost představuje odpor proti šíření trhliny a z tohoto všeobecného hlediska ji lze považovat za materiálovou konstantu.

Spolu s velikostí defektů přímo určuje lomové napětí, které je potřebné k porušení vzorku.

Nízká hodnota lomové houževnatosti vyplývá z nízké hodnoty efektivní měrné lomové energie γ_{ef} , poněvadž lomová houževnatost souvisí s měrnou lomovou energií podle vztahu:

$$\gamma_{ef} = \frac{K_c^2}{E} \quad [\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}]$$

kde E – je Youngův modul pružnosti v tahu.

Hodnotu γ_{ef} lze vyjádřit vztahem:

$$\gamma_{ef} = 2\gamma_0 + \gamma_{pl} + \gamma_{pr} + \gamma_{kin}$$

Člen γ_0 – představuje povrchovou energii, která s rostoucí teplotou mírně klesá.

Člen γ_{pl} – je energie absorbovaná při pohybu dislokací v plastické zóně před čelem trhliny. Z větší části přejde v teplo, z menší části se uloží v oblasti přilehlé k trhlíně jako energie dislokací.

Člen γ_{pr} – energie absorbovaná před čelem trhliny jinými procesy – iniciace a šíření mikrotrhlin, vznik dvojčat, indukované fázové transformace.

Člen γ_{kin} – energie elastických vln vysílaných od čela trhliny, v závěrečném stadiu lomu kinetická energie úlomků.

U **kovů** je rozhodujícím členem γ_{pl} , protože jejich houževnatost souvisí s relativně snadnou pohyblivostí a manévrovatelností dislokací. Z toho plyne, že před čelem trhliny **vzniká plastická zóna** se silnou absorpcí energie.

Důsledek: $\gamma_{pl} \approx 10^4 - 10^5 \text{ J/m}^2$ – tvoří rozhodující část energie bránící šíření trhliny. Plastická deformace vede rovněž k zaoblování čela trhliny a tato přestává být nebezpečnou.

U **keramiky** je malá pohyblivost a manévrovatelnou dislokací a z toho vyplývá, že **plastická zóna se nevyvine**. Rozhodující je γ_{pr} . Tento člen $\approx 10 \text{ J/m}^2$ dodává keramice zásluhou procesu rozšiřování nebo vzniku nových mikrotrhlin po hranicích zrn před čelem hlavní mikrotrhliny, resp. napětíových fázových transformací hlavní přínos k efektivní lomové energii - γ_{ef} .

Současná keramika nemá dostatečnou ochranu proti šíření ostrých trhlin a při dosažení určité koncentrace napětí se trhlina rychle rozšíří procesem štěpení. Přímá pozorování vzniku trhlin ukazují, že většina trhlin vzniká po odlehčení materiálu a rozhodující úlohu má tedy zbytkové pnutí, které vyvolává šíření trhliny kritickou rychlostí na kterou může mít vliv i prostředí.

1.2.2. Fyzikální vlastnosti

Vazby u keramických materiálů jsou tvořeny především kovalentním typem vazby, ale také i typem iontovým. Vazba v keramice však nikdy není zcela iontová či kovalentní, jelikož se na ní podílejí vazby obě a jedná se tak o vazby meziatomové. Jejich podíl lze odhadnout na základě rozdílu elektronegativit.

Pórovitost

Je významnou charakteristikou keramiky, která je udávána v procentech. Lze ji určit podle vztahu:

$$p = \frac{\rho - \rho_v}{\rho} \cdot 100 \quad [\%],$$

kde

ρ je teoretická hustota určená na základě mřížkových parametrů a atomových hmotností

ρ_v je objemová hmotnost – hmotnost jednotkového objemu, obsahující póry

Je-li pórovitost keramického materiálu menší než 5 %, jedná se o keramiku vakuově těsnou. Pro keramiku technickou se požaduje pórovitost co nejnižší.

Tepelná vodivost

U keramiky je obecně nižší nežli u kovů. U keramických vícefázových soustav závisí tepelná vodivost velmi silně na podmínkách přestupu tepla a na obsahu pórů. Tepelnou vodivost keramiky je možné ovlivňovat přidavkem rovnoměrně dispergované fáze s rozdílnou tepelnou vodivostí nebo různou pórovitostí. Příspěvek dispergované fáze bývá obvykle do 10 %.

Tepelná roztažnost

Touto veličinou se rozumí změna rozměrů daného keramického materiálu v důsledku změn teploty. U keramik se tepelná roztažnost pohybuje okolo $10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. V obecném případě lze říci, že se objem keramického materiálu v důsledku změn teplot zvětšuje.

Odolnost vůči oxidaci

Tato odolnost je u keramik velmi vysoká, což souvisí se vznikem ochranné povrchové oxidické vrstvy. Existence sklovité fáze na hranicích zrn vede k degradaci odolnosti vůči oxidaci. Důsledkem toho pak může být neúměrně vysoká oxidace a rozvoj degradace materiálu.

1.3 Křehkost technické keramiky

Hlavním problémem konstrukční keramiky je její křehkost. Ta se projevuje:

- * vznikem křehkého porušení
- * statickou únavou
- * degradací vlastností při mechanických a tepelných rázech

Z konstituce keramických materiálů vyplývá, že je u nich za konvenčních podmínek potlačen rozvoj **plastické deformace**.

Křehkost se projevuje vznikem křehkého porušení za různých podmínek mechanického namáhání statického a dynamického typu.

Mechanické vlastnosti ovlivňuje:

- ***typ vazby a krystalické struktury*** – vazba je na rozdíl od kovů iontová a kovalentní a krystalická struktura je obvykle složitější než u kovů.
- ***mikrostruktura*** – velikost a tvar zrn, rozložení koexistujících fází, pórů, mikrotrhlin apod.

1.3.1. Příčiny křehkosti keramických materiálů

- **principiální**
- **vedlejší**

Principiální vyplývají jednak z typu meziatomové vazby – **příčina fyzikální** – jednak z typu krystalické mřížky – **příčina geometrická** -.

U keramických materiálů existuje přechodová teplota **T_P**. Pod touto teplotou se materiály porušují křehce – **nejsou schopny plastické deformace**. Křehkost je způsobená tím, že se před čelem iniciovaných trhlin **netvoří plastická zóna** a trhlina se šíří štěpením po hranicích zrn nebo objemem zrn.

Nad teplotou **T_P** jsou keramické materiály při tahu alespoň principiálně tvárné.

1.3.1.1. Principiální příčiny křehkosti

* **Malá pohyblivost dislokací** související s vysokou úrovní Peirlsova-Nabarrova napětí v materiálech s převládající kovalentní nebo iontovou vazbou.

* Nesplnění požadavku pěti nezávislých skluzových systémů v jednoduchých krystalech – tzv. **von Misesova kritéria**, definujícího podmínky homogenní deformace. Při nedostatku skluzových systémů se nerealizuje homogenní plastická deformace v keramické matici, která by tvořila určitou prevenci proti iniciaci a šíření trhlin. Důsledkem tohoto stavu **je snížená manévrovatelnost dislokací**.

* Společně působící obě předchozí příčiny – **omezená pohyblivost i špatná manévrovatelnost** současně. Tento případ nastává ve většině typů keramiky, např. Al_2O_3 , Si_3N_4 , BeO , $\alpha - \text{SiC}$ apod.

K **principiálním příčinám křehkosti** keramiky patří v důsledku iontové a kovalentní vazby také **méně dokonalá návaznost mřížek podél hranic zrn** než je tomu v případě kovové vazby, což se projeví **nižší kohezní pevností** hranic zrn.

Kovová vazba

– je málo závislá na přesném uspořádání nejbližších sousedů =>
pevnost hranic zrn je blízká pevnosti objemu zrn.

Kovalentní vazba – je směrová a krátkého dosahu = > změna struktury okolí vede k porušení vazeb => **snížení pevnosti hranic zrn.**

Iontová vazba – podél hranic zrn dochází ke zhoršení vazeb některých iontů stejného znaménka => **snížení pevnosti hranic zrn.**

Principiální příčiny nevedou k absolutnímu potlačení makroskopické plastické deformace pod přechodovou teplotou **T_p** .

Např.: BeO, AlN, Al₂O₃ – v polykrystalickém stavu při superponovaném víceosém tlaku jsou schopny i při pokojové teplotě **plastické deformace až 10 %** - snadnější tvárnost keramiky při zatěžování s **velkou složkou hydrostatického tlaku** → **pevnost hranic zrn je dostačující k tomu, aby při realizovaném smykovém napětí došlo k pohybu dislokací a aktivaci dodatečných skluzových systémů v objemu zrn.**

1.3.1.2. Vedlejší příčiny křehkosti

** Nehomogenita struktury i vlastností.*

** Výrazné oslabení hranic zrn vlivem nedokonalého slinutí a přítomnosti pórů, trhlin a skelné fáze.*

Tyto vedlejší příčiny jsou obvyklými zdroji porušení při velmi malých napětích u klasické keramiky, u konstrukční keramiky jsou z části potlačeny.

Výraznější uplatnění vedlejších příčin – při vysokých teplotách.

Důvod: - u keramiky se skelnou fází nastává její měknutí a tedy snadné pokluzu po hranicích zrn.

Důsledek: - iniciace trhlin a jejich křehké interkrystalické šíření nad přechodovou teplotou **T_p** .

1.4. Možnosti zvýšení mechanických vlastností zhouževnatěním keramiky

Zásadní vliv na dosahovanou úroveň mechanických vlastností mají **omezené plastické vlastnosti konstrukční keramiky**.

Zásadní zlepšení úrovně mechanických vlastností → **zvýšením její houževnatosti**, tzn. dosažením určitého rozvoje tzv. **procesní zóny na čele trhliny**.

To znamená – dosáhnout zvýšení **měrné lomové energie** – γ_{ef} – nebo úrovně **lomové houževnatosti** – K_C –.

1.4.1. Optimalizace struktury

V případě této možnosti zvyšování houževnatosti hovoříme o tzv. inženýrství hranic zrn. Spočívá ve zmenšování pórovitosti, odstraňování popř. snížení objemového podílu skelné fáze na hranicích zrn. Aby došlo k tomuto snížení je nutné mít výchozí prášky vysoce čisté a zdokonalovat celou keramickou výrobu v procesech slinovacích a předslinovacích.

Má-li keramika velký podíl skelné fáze, šíří se trhlina především touto fází a ostatní fáze mají na toto šíření vliv velmi malý. Keramika se zvýšenou lomovou houževnatostí by měla mít skelné fáze velmi málo.

Další podmínkou je homogenní jemnozrnný materiál, velikosti zrn desetin mikrometrů až mikrometrů. Póry kulového tvaru, vyskytující se např. ve skelné fázi mohou mít dokonce i příznivý vliv, neboť otupují čelo trhliny.

Velmi důležitou otázkou je tvar zrn a způsob jejich zpevnění. Např. Si_3N_4 s **jehlicovými zrny** má až **4x vyšší** lomovou houževnatost - K_{IC} - než v případě **rovnoměrných ekviaxiálních zrn**.

Zvýšení zpevnění – zhouževnatění - , čili zvýšení odporu proti šíření trhliny, lze dosáhnout účinkem disperzních částic a to zejména křehkých o vysoké pevnosti a modulu pružnosti.

Účinek: - pevná zrna dispergované fáze vedou k **vybočení – vyhnutí** - trhliny, čímž dochází ke zvětšení lomové plochy.

- částice s vyšším modulem pružnosti než matrice **přebírají větší část zatížení** a snižují tak její namáhání.

Například: u keramiky Si_3N_4 dosaženo hodnot:

$$\gamma_{\text{ef.}} \approx 100 \text{ J/m}^2$$

$$K_{\text{IC}} \approx 5 \text{ MPa.m}^{1/2}$$

$$R_{\text{mo}} \approx 500 - 1000 \text{ MPa}$$

konstantních do 1000°C , mírný pokles do 1400°C .

1.4.2. Fázová transformace

Je založena na **indukované fázové transformaci dispergovaných částic** v matici keramického materiálu. Využívá se oblasti **před čelem trhliny**.

Proces fázové transformace martenzitického typu musí vést ke vzniku fáze s vyšším objemem.

Během fázové přeměny **nejdou vzniklá pnutí relaxována !!!** Relaxační proces probíhá pomalu. Z technické keramiky je nejvhodnější **ZrO_2** , který má **3 modifikace**.

Velká objemová změna nastává **při transformaci tetragonální fáze na fázi monoklinickou**. Není možná relaxace difuzními nebo dislokačními mechanismy => čistý ZrO_2 nelze používat jako keramiku – při ochlazování ze slinovací teploty dojde vlivem velkých vnitřních pnutí k **popraskání po hranicích zrn. Z toho důvodu provádíme stabilizaci !!!**

Provádí se: přísadami různých oxidů rozpustných v kubické fázi ZrO_2 . Nejčastěji se používá Y_2O_3 .

Kubická fáze se stabilizuje do pokojových teplot – tzv. **úplná stabilizace** – tím ke **škodlivé transformaci tetragonální fáze na monoklinickou nemůže dojít !!!**

Stabilizace nemusí být úplná. Použitím vhodných přísad a vlivem nepoddajnosti matrice se tetragonální fáze v malých částicích stabilizuje do pokojové teploty. **K transformaci tetragonální fáze na monoklinickou** dochází pouze v místech **vyšších tahových napětí, t.j. před čelem trhliny**. Monoklinická fáze má objem o cca 4 % vyšší než fáze tetragonální => dochází k vyvolání tlakových pnutí modifikujících stav napětí na čele trhliny => **dochází k brzdění rozvoje trhliny**. Tento způsob se také nazývá **dilatační zhouževnatění**.

Na disipaci energie při fázové transformaci se podílejí tři mechanismy:

- 1) *napěťová indukovaná fázová transformace v průběhu zatížení,*
- 2) *iniciace jemných trhlin,*
- 3) *Vybočování původního směru růstu trhlin.*

Martenzitická přeměna tetragonálního ZrO_2 na monoklinický se projevuje zaštitujícím účinkem trhliny, který je podmíněn objemovými změnami doprovázejícími fázovou přeměnu.

Přitom dochází:

K disipaci lomové energie cestou energie spotřebované na nukleaci fázové přeměny a energie spotřebované na tvorbu nového, transformací vzniklého objemu. Zvětšením objemu vzniknou tlaková pnutí a tím se potlačuje rozvoj trhliny.

Příznivě působí na zvýšení lomové houževnatosti vznik jemných mikrotrhlin v oblasti dispergovaných částic, ve kterých proběhla fázová transformace tetragonální na monoklinickou fázi. Mikrotrhliny jsou délky 10 – 100 nm. Jejich četnost může být vysoká a při zvýšení zatížení se mohou rozšířit o určitou část délky a může dojít k větvení => *dochází ke snížení nebo eliminaci špiček napětí*. Proces je možno si představit jako rozčlenění koncentrace napětí vyvolaného na čele trhliny do velkého počtu malých trhlin, což vede ke snížení intenzity napětí na čele hlavní trhliny.

Například: u nitridické keramiky bylo dosaženo hodnot:

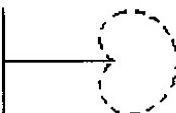
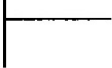
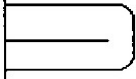
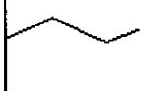
$$K_{IC} \approx 20 \text{ MPa.m}^{1/2}$$

$$R_{mo} \approx 2000 \text{ MPa}$$

do teploty 600⁰ C.

1.4.3. Tvorba složených materiálů

Největší zvýšení odporu proti šíření trhliny, tedy zvýšení lomové houževnatosti, nabízí užití *keramických složených materiálů – kompozitů – tzn. využití zpevňujícího účinku tenkých vláken nebo whiskerů v keramické matici*. Vlákná mají průměr několik μm , délku několik nm , whiskery pak o řád menší. *Optimálních vlastností* se dosahuje, pokud se trhlina *nešíří přes vlákna* a na vytahování vláken a při porušení fázového rozhraní vlákno – matrice se spotřebuje výrazný podíl energie.

			LOMOVÁ HOUŽEVNATOST [MPa m ^{1/2}]
Kovy		Mechanismy Procesní zóny Pohyb dislokací	20 - nekonečno 150 - ocel
Keramika			2 - 3
Keramika zpevněná transformací		Transform. zóna (~20 mikrometr)	5 - 15
Keramika zpevněná při vybočení trhliny		Vybočovací efekty	2 - 20

Obr. 4. Schematické zobrazení efektů spojených s disipační energií při růstu trhliny v kovové a keramické matici

1.5. Nejčastěji používané typy technické keramiky

Jedná se zejména o použití na komponenty energetických strojů. Zde se využívá zejména:

- 1) Keramika na bázi Si_3N_4 a SiC
- 2) Keramika na bázi ZrO_2

ad1) Jedná se zejména pro užití za teplot nad 1000 °C. Tyto typy keramických materiálů vynikají následujícími vlastnostmi:

- vysoká úroveň modulu pružnosti
- vysoká tvrdost
- vysoké creepové charakteristiky
- nízká úroveň tepelné roztažnosti
- příznivá odolnost proti tepelným rázům.

Si_3N_4 se vyskytuje v modifikacích α a β s hexagonální mřížkou. SiC rovněž v modifikacích α a β , přičemž α má mřížku hexagonální a β mřížku kubickou. Uvedené vlastnosti jsou charakteristické zejména pro

β Si_3N_4 nebo keramiku

β $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ - SIALON.

Žárově lisovaný Si_3N_4 – připravuje se konvenčním lisováním nebo **izostatickým lisováním** za teplot cca 1700 °C a tlaku cca 15 MPa. Má nepatrnou pórovitost a vysoké mechanické vlastnosti. Příprava je nákladná, včetně zabezpečení příslušného zařízení izostatických lisů.

Slinovaný Si_3N_4 – připravován bez užití tlaku. Vlastnosti poněkud horší než u předchozího, příprava levnější.

Reakčně slinovaný Si_3N_4 – připravován obvykle nitridací součástí z prášku Si. Jde o levný materiál s vyšší pórovitostí => *horší mechanické vlastnosti*.

Výhodou je nepatrná změna objemu při slinování.

Materiály, tvořené tuhými roztoky oxidů kovů - Al_2O_3 , MgO , BeO , Y_2O_3 , v mřížce β $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta$ fáze – SIALON. Zejména užívána jako řezná keramika.

Velká pozornost je věnována odstranění skelných fází na hranicích zrn.

Žárově lisovaný SiC – je připravován při teplotě a tlaku 35 MPa. Finančně nákladné, vyvážené výbornými vlastnostmi.

Slinovaný SiC – je připravován bez užití tlaku se slinovací přísadou **bóru** nebo **uhlíku** za teplot cca 2000 °C v inertní atmosféře nebo ve vakuu.

Reakčně slinovaný SiC – je připravován z prášku SiC a grafitu infiltrací par SiC nebo tekutého Si. Výhodou je nižší cena a malé objemové změny při slinování.

ad 2)

PSZ – *částečně stabilizovaný ZrO_2* (partially stabilized zirconia)

Má výborné mechanické vlastnosti. Menší množství stabilizačních přísad umožňuje možnost vyloučení **malých částic tetragonální fáze v kubické matici**. Je slinován při teplotě cca 1800 °C v kubické fázi, při žhání kolem 1400 °C se vytvoří jemné částice tetragonální fáze. Nejúčinnějším stabilizátorem je Y_2O_3 . Jako stabilizátor může být i **MgO , CaO , CeO_2** .

TZT – *tetragonální polykrystalický ZrO_2* (tetragonal zirconia polycrystals)

Houževnatý materiál se zvýšenou pevností. Připravován slinováním jemnozrnného prášku ZrO_2 , stabilizovaného Y_2O_3 , **MgO , CeO_2** nebo **CaO** v oblasti stability tetragonální fáze při teplotě 1400 °C. Keramika je tvořena jemnozrnnou, jednofázovou strukturou

tetragonálního ZrO_2 , který je schopen při kritickém procesu lokální přeměny na fázi monoklinickou. Jedná se o materiál s nejlepšími mechanickými vlastnostmi v oblasti nižších teplot.

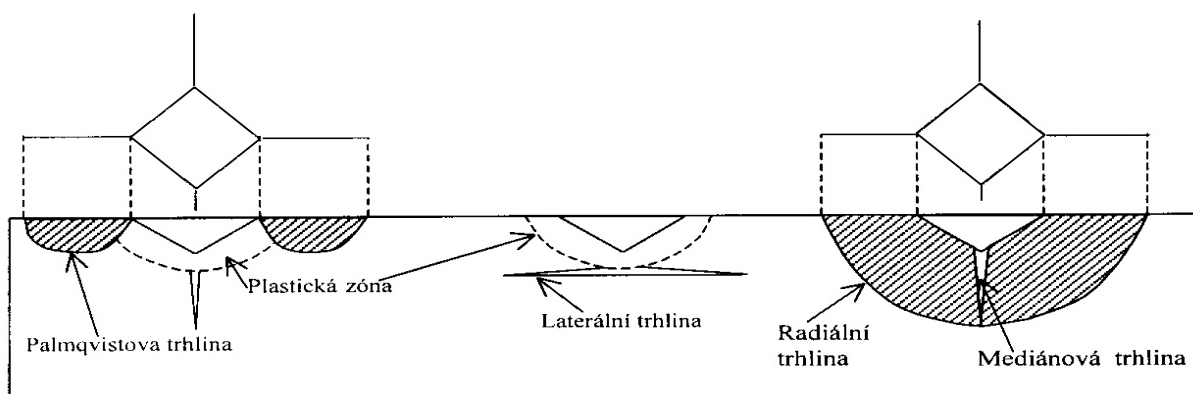
Keramika s přídavkem ZrO_2 s jiným typem matrice

Může se jednat o matrici např. Al_2O_3 v níž je rozptýleno 10 – 30 % jemných částic ZrO_2 se stabilizační přísadou. Účinkem částic ZrO_2 se mechanické vlastnosti výrazně zvýší v porovnání s vlastnostmi samotné matrice.

1.6. Stanovení lomové houževnatosti indentační technikou pomocí

Vickersova tvrdoměru

Indentační technika využívá vtisk jako u zkoušek tvrdosti, je relativně jednoduchá a díky ní lze získat větší množství naměřených hodnot. Při provedení vtisku se bezprostředně pod ním vytvoří plastická zóna a v okolí vtisku mohou vznikat různé typy trhlin, které jsou znázorněny na obr. 5. Přednostní výskyt jednoho nebo druhého typu znázorněných trhlin souvisí s úrovní zatížení působící na vtisk.



Obr. 5. Schéma znázornění systému trhlin vznikajících v okolí Vickersova vtisku

Indentorem u této zkoušky je čtyřboký jehlan se čtvercovou základnou, s úhlopříčkami u_1 a u_2 a s vrcholovým úhlem stěn 136° .

Při nízkých indentačních zatíženích převládá vznik **Palmquistových trhlin**, kdežto **radiálně/mediánové** trhliny jsou v převaze u zatížení vyšších. K hodnocení lomové houževnatosti indentační metodou za použití Vickersova vtisku se obvykle používá

zobecněný vztah podle Lianga, který umožňuje vypočítat lomovou houževnatost nezávisle na profilu vzniklé trhliny.

Pro stanovení lomové houževnatosti lze tedy použít zobecněný Liangův vztah [5]:

$$\left[\frac{K_{IC} \cdot \theta}{Hv \cdot (u)^{1/2}} \right] \cdot \left[\frac{Hv}{E \cdot \theta} \right]^{0,4} \cdot \alpha = \left(\frac{2 \cdot l}{u} \right)^{\left[\frac{l}{9 \cdot u} - 1,51 \right]}$$

kde K_{IC} lomová houževnatost [MPa . m^{1/2}],

u průměrná délka úhlopříčky Vickersova vtisku [m],

l průměrná délka trhliny [m], kterou počítáme dle vztahu:

$$l = \frac{\sum_{n=1}^n l}{4}$$

HV tvrdost podle Vickerse [MPa]

E Youngův modul pružnosti [MPa]

pro daný typ keramiky $E=340 \cdot 10^3$ MPa

θ omezující faktor, pro daný typ keramiky $\theta=3$,

α bezrozměrný parametr zahrnující vliv Poissonova čísla, $\alpha = 9,3$

Vztah pro výpočet bezrozměrného parametru α :

$$\alpha = 14 \cdot \left[1 - 8 \cdot \left(\frac{4 \cdot \nu - 0,5}{1 + \nu} \right)^4 \right]$$

ν Poissonovo číslo, pro keramiku $\nu \approx 0,27$

1.7. Měření lomové houževnatosti na vzorcích s mikrotrhlinou

Protože u keramiky je rozsah plastické zóny v kořeni trhliny zanedbatelný, neexistuje zde, na rozdíl od kovových materiálů, žádné omezení minimální tloušťky vzorku nutné pro dosažení stavu rovinné deformace na čele trhliny. Tloušťka vzorku však musí být dostatečná,

aby reprezentovala celou strukturu materiálu, obsahující různé fáze. Protože trhlina má někdy tendenci vybočit z přímého směru, doporučuje se pro její vedení vytvořit po jedné nebo obou stranách vzorků úzké drážky. Všeobecně je nutno věnovat pozornost vytvoření trhliny, která by měla mít ostré čelo podobně jako ve skutečnosti.

Při měření lomové houževnatosti se značně rozšířilo používání vzorků se zářezem tvaru – V – tzv. **šípový vrub (chevron notch)**. U těchto vzorků se nukleuje ostrá trhlina nejdříve ve špici - V - vrubu. Šíření trhliny je v počátečním stádiu stabilní, neboť klesá hodnota kalibrační funkce - Y - až k minimální hodnotě - Y_m -. Při této hodnotě je dosaženo maximální síly - F_{max} – a dojde k nestabilnímu lomu.

Ke stanovení **lomové houževnatosti** stačí znát pouze maximální zatížení v průběhu zkoušky, není nutné měření hloubky trhliny. Platí vztah:

$$K_{ICV} = \frac{Y_m F_{max}}{B\sqrt{W}}$$

**Otázky k 1.**

- 1) Jak charakterizujeme keramiku? Jaká je její struktura?
- 2) Jak rozdělujeme keramiku? Charakterizujte jednotlivé typy.
- 3) Uveďte některé mechanické vlastnosti keramiky a charakterizujte je. Popište způsoby měření tvrdosti a její hodnocení.
- 4) Charakterizujte lomovou houževnatost keramiky včetně dosahovaných hodnot. Uveďte vztah mezi lomovou houževnatostí a měrnou lomovou energií. Srovnajte s kovy.
- 5) Jaká je hlavní negativní vlastnost keramiky a jak se projevuje? Jak souvisí s typem vazby keramických materiálů? Jak rozdělujeme příčiny křehkosti keramiky a čím jsou charakterizovány?
- 6) Jak můžeme zhouževnatit keramiku prostřednictvím optimalizace struktury a jak prostřednictvím fázové transformace? Jaký je nejúčinnější způsob zhouževnatění?
- 7) Popište indentační techniku hodnocení lomové houževnatosti a charakterizujte její výhody a nevýhody. Srovnajte indentační techniku s klasickou zkouškou lomové houževnatosti v trojbodovém ohybu.

2. POLYMERNÍ MATERIÁLY



Čas ke studiu: 14 hodin



Cíl Po prostudování této kapitoly

- budete seznámeni s historickými aspekty tohoto významného technického materiálu
- naučíte se klasifikovat jak přírodní, tak syntetické polymery a poznáte základní způsoby jejich přípravy
- seznámíte se se základními strukturními parametry a vlastnostmi jednotlivých typů
- naučíte se chápat využití makromolekulárních látek v kompozitních materiálech
- pochopíte fenomenologické základy viskozity a lomového chování polymerů



Výklad

2.1. Historické aspekty, klasifikace a charakteristika polymerních materiálů

Polymery mají velmi důležitou úlohu v životě člověka ve formě výrobků z kůže, dřeva a přírodních vláken. Rozvoj lidského poznání rozšířil paletu využívaných produktů z polymerů o laky, lepidla a umělou slonovinu připravenou v starověké Číně a Indii ze zaschlých mléčných šťáv tropických rostlin (polyterpeny). Velmi vyhledávaným přírodním polymerem, ze kterého se ve starověkém Egyptě, Řecku a Římě vyráběly laky, lepidla a tmely byla přírodní pryskyřice šelak, představující směs zasíťovaných polyesterů a hydroxy-kyselin.

Indiáni už velmi dávno využívali na hry pružné výrobky připravené z vyschlé tekutiny vytékající z poraněných stromů rostoucích v subtropickém pásmu. **Přírodní kaučuk**, který se získává z latexového mléka tropických rostlin *Hevea Brasiliensis*, upoutal už Kolumba při jeho výpravě do Ameriky. Trvalo však velmi dlouho, než se podařilo přepravit kaučukový latex bez znehodnocení do Evropy. Cesta od kaučuku k dnešní podobě gumárenských výrobků, které umožnily rozvoj tak významného odvětví, jakým je automobilový průmysl, však byla velmi dlouhá a spletitá. Na této cestě se proslavili mnozí významní vědci, z nichž největší zásluhu na tom, že se z kaučuku dá vulkanizací sírou připravit produkt vhodných vlastností, má Goodyear (r. 1839). Od té doby ještě uplynul nějaký čas, než Dunlop roku 1888 patentoval první pneumatiku s duší a pláštěm.

Začátkem 20. století se díky rozvoji chemie objevily nové, do té doby nepoznané materiály - **syntetické polymery**. Průkopníkem tohoto směru byl belgický inženýr Leo Baekeland, který v roce 1907 patentoval výrobu pryskyřice z fenolu a formaldehydu a o rok později ji začal vyrábět pod názvem **bakelit**. Byl to první syntetický polymer, který pro své snadné tvarování, dobré izolační vlastnosti a odolnosti proti teple získal na začátku 20. let značný technický význam. Začaly se z něho vyrábět vypínače, telefonní přístroje, elektrické zásuvky, držáky žehliček, ale také brusné materiály a brzdová obložení. Tak začala nová doba materiálů, kterou mnoho odborníků označuje za dobu plastů.

Makromolekulární látky - polymery - vznikají z monomerů polymerizačními reakcemi, při kterých chemickými vazbami vzniká řetězec makromolekuly. Základní polymerizační reakce jsou **polymerizace, polyadice a polykondenzace** [7].

Polymery dělíme na **přírodní polymery, biopolymery a syntetické polymery**.

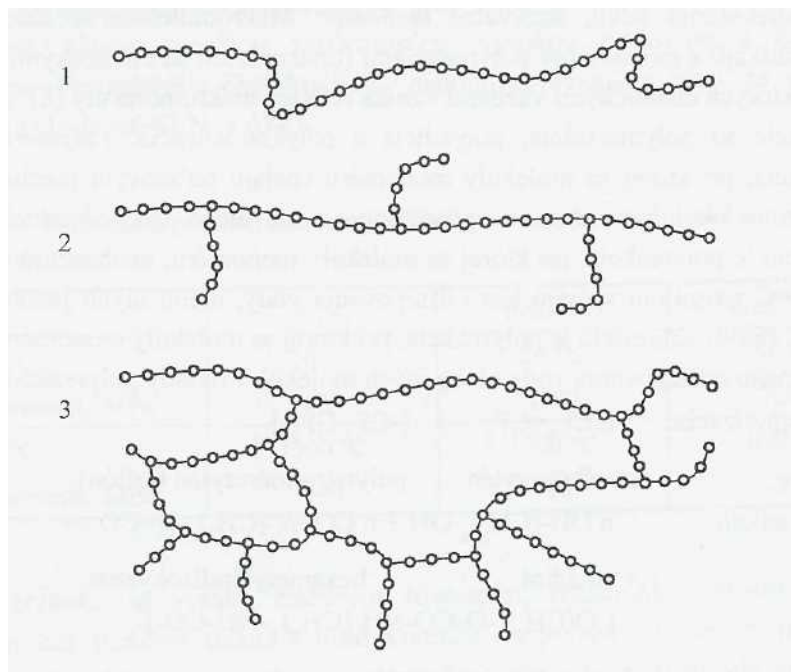
Polymerizace je polymerizační reakce, při které se molekuly monomeru spojují řetězovým mechanismem do makromolekul bez toho, že se odštěpuje voda nebo jiná jednoduchá látka.

Polyadice je polyreakce, při níž se navzájem spojují molekuly monomeru, neobsahující dvojné vazby $C=C$, bez odštěpování vody, nebo jiných jednoduchých molekul.

Polykondenzace je polyreakce, při které se molekuly monomeru spojují za současného odštěpování vody nebo jiných molekul [6].

Plastické látky dělíme na **plasty a elastomery**. Plasty můžeme tvarovat např. teplem nebo tlakem. Rozdělujeme je na **reaktoplasty** (hustě zesíťené polymery, které se vytvrzují ohřevem směsi pryskyřice a vytvrzovací přísady) a **termoplasty** (polymery, které můžeme opakovaně roztavit a ochlazením přivést do tuhého stavu).

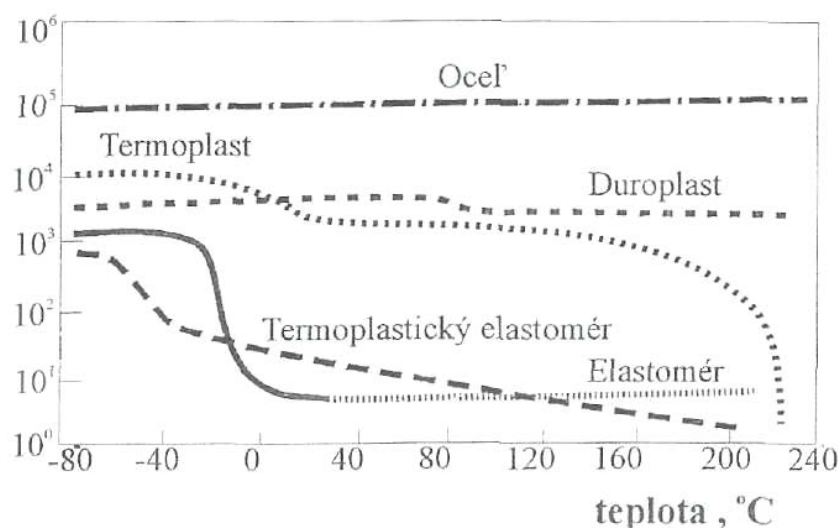
Základní strukturní typy polymerních řetězců jsou zobrazeny na obr. 1-animace 1 a 3. Závislost modulu pružnosti na teplotě je pro různé teploty různá, a to podle jejich molekulární a nadmolekulární struktury – viz obr. 2.



Obr. 1. Druhy makromolekul podle makrogeometrického vzhledu:

1 - lineární, 2 - rozvětvená, 3 – sesíťovaná

modul pružnosti v šmyku , MPa



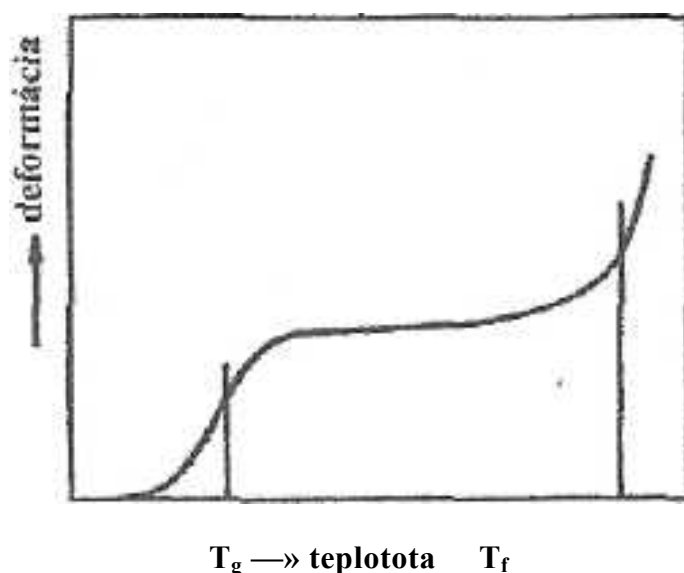
Obr. 2. Teplotní závislost modulu pružnosti [7]

Lineární amorfní polymer se chová při nízkých teplotách jako sklo a s rostoucí teplotou přechází oblasti měknutí do stavu kaučukovité elasticity. Přejídnová teplota oblasti měknutí se nazývá teplotou **skelného přechodu** T_g . Dosažením ještě vyšší teploty se mezi molekulami uvolní soudržné síly natolik, že může nastat viskózní tok. U polymerů se *sesít'ovanou strukturou* k viskóznímu toku při vysokých teplotách z důvodu tuhosti prostorové sítě nedochází. U *krystalických polymerů* se mikropohyby molekulárních segmentů uvolní jen u segmentů, tvořících amorfni podíl. Pokles modulu pružnosti je nepřímě úměrný stupni krystalinity. Při teplotě tavení prudce klesá modul pružnosti vlivem viskózního toku.

Polymery, které zůstávají deformované, i když deformační napětí přestane působit a jejichž deformační vlastnosti se mění v závislosti na teplotě výše uvedeným způsobem, označujeme jako **plasty**.

Termoplasty mají nejčastěji lineární makromolekuly. Proto při ohřevu lehce měknou. Rozpadají se sekundární vazby mezi mikročásticemi a polymer se chová jako viskózní kapalina, což umožňuje jeho tvarování. Mezi termoplasty patří například **polyetylen** (roury, fólie, nádoby, elektrické izolace a obaly). Dále jsou to polypropylen, polystyren, polymetylmetakrylát, polyuretan apod.

Reaktoplasty mají nejčastěji hustě sesíťované makromolekuly. K sesíťování dochází při reakci mezi tekutou živici a vytvrzovacím činidlem, kdy se tvoří příčné vazby a vznikající produkt má amorfnní strukturu. Při ohřevu se rozpadají sekundární vazby a snižuje se modul pružnosti. Vzhledem k tomu, že příčné vazby brání tavení, nemůžeme reaktoplast při vysokých teplotách tvářet, protože má při těchto teplotách vlastnosti gumy.



Obr. 3. Termomechanická křivka amorfnního polymeru [6]

T_g - teplota skelného přechodu, T_f - teplota toku

Teplota T_f má mimořádný význam pro všechny zpracovatelské postupy. Nad ní můžeme polymer tvarovat různými technologickými postupy. Tvar získaný v plastickém stavu si výrobek z polymeru po ochlazení zachovává trvale při všech teplotách, nižších jak T_f .

Amorfnní polymery mohou existovat ve třech různých fyzikálních stavech: **sklovitém, kaučukovitém a plastickém**. S každým tímto stavem je spojeno odlišné chování polymeru a specifické fyzikální vlastnosti. Závislost deformačního chování polymeru na teplotě se často popisuje pomocí tzv. **termomechanické křivky**. Pro případ amorfnního polymeru má termomechanická křivka tvar, schematicky znázorněný na obr. 3.

Teplota T_g charakterizuje oblast, ve které přecházejí amorfnní polymery ochlazováním z kaučukovitého do sklovitého stavu. Rozmezí teplot T_g a T_f odpovídá kaučukovitému stavu, ve kterém se mění deformace s teplotou velmi málo a je převážně vratná.

Až v oblasti teploty toku vede zahřívání k relativně náhlému a výraznému nárůstu deformace, protože se začne projevovat viskózní tok taveniny polymeru vyznačující se nevratnou deformací. Nad teplotou T_f se polymer nachází v plastickém stavu.

Další zvyšování teploty snižuje viskozitu roztaveného polymeru a zvyšuje pohyblivost makromolekul a jejich segmentů až do teploty rozkladu T_r , při které dochází účinkem tepla k roztržení vazeb v základním řetězci polymeru a k jeho rozkladu na nízkomolekulové látky.

Teplota rozkladu T_r má velký praktický význam, protože je maximální teplotou, která limituje oblast zpracování polymerů v roztaveném stavu libovolnou zpracovatelskou technologií. Problémem některých polymerů je skutečnost, že rozdíl mezi teplotou toku T_f a teplotou rozkladu T_r je velmi malý, což klade extrémní nároky na přesnost regulace teploty při jejich zpracování. Setkáváme se i s případy, že k degradaci polymerů dochází za teplot nižších, než je teplota tavení. Takovýto polymer můžeme zpracovat jen s přídavkem tzv. tepelných stabilizátorů, které snižují hodnotu T_r .

V případě sesítovaných amorfních polymerů není možné zjistit plastický stav, protože sesítovaný materiál nepřechází do formy taveniny a neteče, neboť pohyb makromolekul brání příčné vazby.

K podobným stavovým přeměnám jako v případě amorfních polymerů dochází i u semikrystalických polymerů. Situace je však složitější v důsledku koexistence dvou fází - amorfní a krystalické.

Amorfní část polymeru se chová tak, jak bylo výše uvedeno. Uspořádané krystalické oblasti si však až do *teploty tavení* T_m uchovávají vlastnosti typické pro tuhý stav. Tím se navenek podobají amorfnímu sklovitému polymeru. Teplota tavení krystalitů je však vždy vyšší, než je teplota sklovitého přechodu amorfní fáze T_g . Amorfní zbytek může získat povahu vysokoelastického materiálu. Výsledné vlastnosti krystalických polymerů budou ale v kaučukovité oblasti podstatně složitější a určované poměrem obou fází. Pro přechodové teploty semikrystalických polymerů platí nerovnost: $T_g < T_m < T_f$

Nad teplotou tavení krystalické fáze T_m může polymer získat vlastnosti typické pro vysokoelastický stav, ale většina semikrystalických polymerů často přechází přímo do toku a oblasti tečení.

Krystalinické oblasti v podstatě představují ve struktuře polymeru až do teploty T_m místa fyzikálního sesíťování se všemi doprovodnými důsledky. Omezují projev pohyblivosti jak segmentů, tak i samotných řetězců a tím i projevy vlastností typického kaučukovitého i plastického stavu polymeru.

Se zvyšujícím se obsahem krystalické fáze (krystalinitou) polymeru se význam T_g postupně ztrácí. Polymery s vysokou krystalinitou si zachovávají vlastnosti typické pro tuhý stav až do teploty fázového přechodu T_m a kaučukovitý stav se u nich prakticky nevyskytuje. To znamená, že tyto typy polymerů se dají využít jako tuhé konstrukční materiály až do teploty T_m . Přechod z tuhého do kapalného skupenství je náhlý. Zvyšování obsahu amorfního podílu se projeví v semikrystalických polymerech i na změně tvaru termomechanických křivek, u kterých se objevuje kaučukovitá oblast.

Je zřejmé, že v případě amorfních polymerů dochází k výrazným změnám tepelné odolnosti proti působícímu napětí v oblasti T_g , což se projeví velkým poklesem pevnosti a vzrůstem tažnosti. U semikrystalických polymerů nejsou změny vlastností v oblasti T_g v důsledku přítomnosti krystalické fáze nijak výrazné. V porovnání s amorfním polymerním materiálem ztrácí semikrystalický materiál prakticky pevnost a tažnost v úzkém rozmezí teplot v oblasti tavení krystalitů T_m .

V případě krystalické fáze jsou molekuly polymeru nebo jejich segmenty orientované a uspořádané v pravidelných útvarech, podobných krystalické mřížce nízkomolekulových látek. Vzhledem k rozdílnému charakteru procesu krystalizace a odlišnému charakteru vzniklé krystalické fáze se v případě polymerů používá pojem **krystalit – animace 5**.

Ten je definovaný jako drobný, zpravidla nedokonalý krystal polymeru, tvořený úseky jednoho nebo více polymerních řetězců. **Krystality** jsou od sebe oddělené amorfni fází, která je tvořena amorfními řetězci nebo částmi řetězců spojujícími jednotlivé **krystality**.

U vysokokrystalických polymerů je souvislá krystalická fáze porušena amorfními defekty. Z uvedeného vyplývá, že pouze část polymerů se nachází v krystalické fázi a na rozdíl od nízkomolekulových krystalických látek není možné připravit úplně krystalický polymer.

Krystalizaci polymeru můžeme vyvolat následujícími postupy:

- ***chlazením taveniny polymeru (nejčastější případ při technologickém zpracování polymerů),***
- ***odpařováním rozpouštědla z roztoku polymeru,***
- ***temperováním tuhého polymeru na teplotu krystalizace.***

Rychlost krystalizace závisí na teplotě a prvním krokem zahajujícím proces krystalizace polymerů je tzv. ***nukleace*** - tvorba stabilního krystalizačního zárodku. Může být:

- * ***homogenní nukleace***, kdy krystalizační zárodky vznikají v podchlazené tavenině čistého polymeru,
- * ***heterogenní nukleace***, kdy se jako krystalizační centra uplatňují příměsi přítomné v polymerech.

Homogenní nukleace se uplatňuje poměrně zřídka.

Základní morfologickou formou krystalického polymeru jsou ***lamely*** nebo ***fibrily***.

Lamely jsou tvořeny řetězci uloženými na sobě, přičemž jeden řetězec se vzhledem ke své délce při skládání ***lamely*** ohýbá až ***100krát***. Lamely mohou být uspořádány do monokrystalů, které představují destičkovité útvary s konstantní tloušťkou, která se mění od ***7*** do ***30 nm*** jen v závislosti na způsobu přípravy a teplotě krystalizace.

Fibrilární morfologická struktura vzniká jako důsledek směrově rozdílně probíhající krystalizace obvykle v důsledku působení určitého deformačního napětí.

Při krystalizaci z roztoku za současného působení smykového pole může vzniknout kombinovaná morfologická struktura. Jádro této struktury je vláknité a obsahuje značný podíl vyrovnaných řetězců. Na jádře epitaxiálně narůstají lamely tvořené skládanými řetězci.

Kaučuk - je **nesesít'ovaný, ale síť'ovatelný** polymer s vysokoelastickými vlastnostmi při pokojové teplotě a za určitých podmínek pod i nad touto teplotou. **Kaučuky** jsou **elastomery**, tj. látky, které se rychle vrací do původního tvaru a rozměru před deformací.

Při vyšších teplotách a při deformačním působení má kaučuk zvýšený viskózní tok, takže za vhodných podmínek může být zpracován do požadovaného tvaru. Kaučuk je výchozí materiál pro výrobu elastomerů (gumy).

Elastomery jsou až do své teploty rozkladu sesít'ované polymerní látky, které jsou při nízkých teplotách sklovitě tvrdé a při vysokých teplotách nemají viskózní tok. Při pokojové teplotě se ale chovají vysoce elasticky.

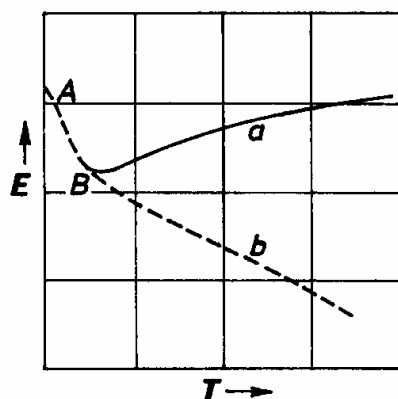
Vysokoelastické chování je charakterizováno relativně nízkým modulem pružnosti ve smyku s relativně malou závislostí na teplotě.

Deformace vulkanizovaného přírodního kaučuku vzniká téměř okamžitě a je jen z nepatrné části trvalá. Po přerušení zatěžování se materiál vrací prakticky do původního stavu a **hystereze** je malá.

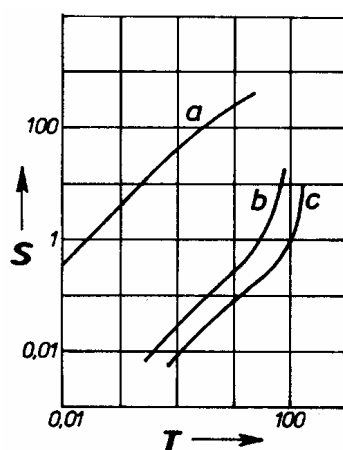
Naměřená pružná deformace kaučuku se skládá ze dvou částí. Tato deformace vede jednak k poklesu entropie v důsledku zvýšení uspořádanosti systému. Tento proces se rovněž projeví poklesem měrné tepelné kapacity materiálu. Modul E_1 , vyplývající z poklesu entropie, je přímo úměrný absolutní teplotě. V neideálně vulkanizovaném kaučuku se část deformační práce váže jako vnitřní energie. V důsledku toho dochází ke změnám meziatomových vzdáleností a zejména valenčních úhlů a korespondující změně modulu E_0 . Pro celkový modul potom dostáváme vztah:

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_0} + \frac{1}{E_1}, \text{ resp. } \frac{1}{E} = \frac{1}{E_0} + \frac{kons \tan ta}{T}$$

Jak je zřejmé na obr. 4, modul s rostoucí teplotou roste (křivka a), což je důsledek entropické povahy pružnosti kaučuku, zatímco u plastů klesá (křivka b), neboť roste podíl příspěvků vratných, časově závislých deformací.



Obr. 4. Závislost modulu E na teplotě. Změna modulu mezi body A a B závisí na přechodu k ideálně pružnému chování materiálu pod teplotou skelného přechodu. Kaučukovité látky (a), viskózní elastické látky (b) [8]



Obr. 5. Tahové křivky v logaritmické stupnici pro kaučuk (a), viskózní elastickou látku (b), ocel (c) [9]

2.2. Klasifikace kaučuků

Kaučuk je v podobě latexu obsažen v řadě rostlin. Hospodářský je významný jen strom *Hevea brasiliensis* z čeledi Euphorbiace.

Přírodní latex se získává z *Hevea brasiliensis* čepováním, tj. spirálovými zářezy nebo zářezy ve tvaru písmena V, ze kterých vytéká do sběrných nádob. Pak koaguluje (sráží se) a to buď kyselinami, solemi, alkoholy, aldehydy nebo jinými reagenty.

Technický kaučuk je tedy koagulátem latexu. Jeho vlastnosti závisí jak na kvalitě latexu, tak i na technologickém způsobu jeho výroby.

Přírodní kaučuk je koloidní systém, suspenze kaučukových částic ve vodném prostředí s obsahem nekaučukových látek jako proteinů, cukrů, alkoholů, mastných kyselin a malým množstvím minerálních látek.

Kaučukové částice, tvořené shluky molekul kaučukového uhlovodíku, mají kulový, oválný, hruškovitý i různě zaškrbený tvar. Jejich velikost se pohybuje v rozmezí **0,1 do 4 μm** , průměrně měří **0,5 μm** .

Mikroskopické globule se skládají ze třech vrstev a to ze:

solu, gelu a adsorpční vrstvy.

Vnější **adsorpční vrstva** je složená z proteinů, lecitinů, mastných kyselin a dalších povrchově aktivních látek nacházejících se v latexu. Druhá vrstva je tvořena tvrdým elastickým kaučukem (**gel-kaučuk**) a třetí vrstva je viskózní tekutina (**sol-kaučuk**).

Přechod mezi sol a gel kaučukem je plynulý. První je rozpustný a druhý nerozpustný v éteru. Tento rozdíl se vysvětluje různým polymerizačním stupněm a stupněm rozvětvení. Adsorpční vrstva stabilizuje latex a hraje významnou úlohu při technologických procesech, jako plastikaci a vulkanizaci.

Obsah nekaučukových látek závisí na způsobu zpracování a pohybuje se v tomto rozmezí:

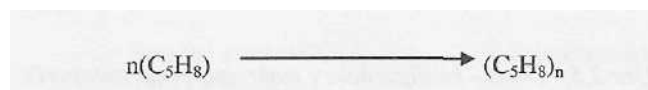
Acetonový extrakt (pryskyřice)	od 1,5 do 3,5 % (průměr 3,0 %)
Proteiny	od 2,2 do 3,7 % (průměr 2,8 %)
Popel	od 0,1 do 0,9 % (průměr 0,4 %)
Vlhkost	od 0,2 do 1,0 % (průměr 0,5 %)

Latex se po načepování po dobu několika hodin působením bakterií samovolně koaguluje. Aby se mohl v tekutém stavu delší dobu uchovávat, koncentrovat, dopravovat a dále zpracovávat, musí se stabilizovat. Nejčastěji se *stabilizuje* přísadou *amoniaku* a to v co nejkratší době po čepování. Latex se v důsledku velkého obsahu vody co nejdříve **koncentruje**.

Ke koncentraci se používá několik způsobů:

rozvrstvení, odstředění, odpaření, elektrodekantace.

Experimentálně bylo dokázáno, že přírodní kaučuk je polymerem izoprenu a že kaučuk vznikne jeho polymerizací



Reakcí chlóru se zředěným roztokem přírodního kaučuku vzniká **chlorkaučuk**, který obsahuje asi 64 % chlóru. Je vysoce odolný vůči chemickým činidlům a je nehořlavý. Používá se k výrobě antikoročních nátěrových hmot a pro spojování gumy s kovem.

Reakcí suchého chlorovodíku s roztokem kaučuku vzniká jeho **hydrochlorid**. Je odolný vůči zředěným kyselinám a zásadám. Používá se na balení potravinářského zboží, je součástí některých pojiv gumy s kovy.

Působením různých chemických látek, např. kyseliny sírové, na přírodní kaučuk vznikají látky zvané **termopreny**, které mají stejný empirický vzorec jako kaučuk.

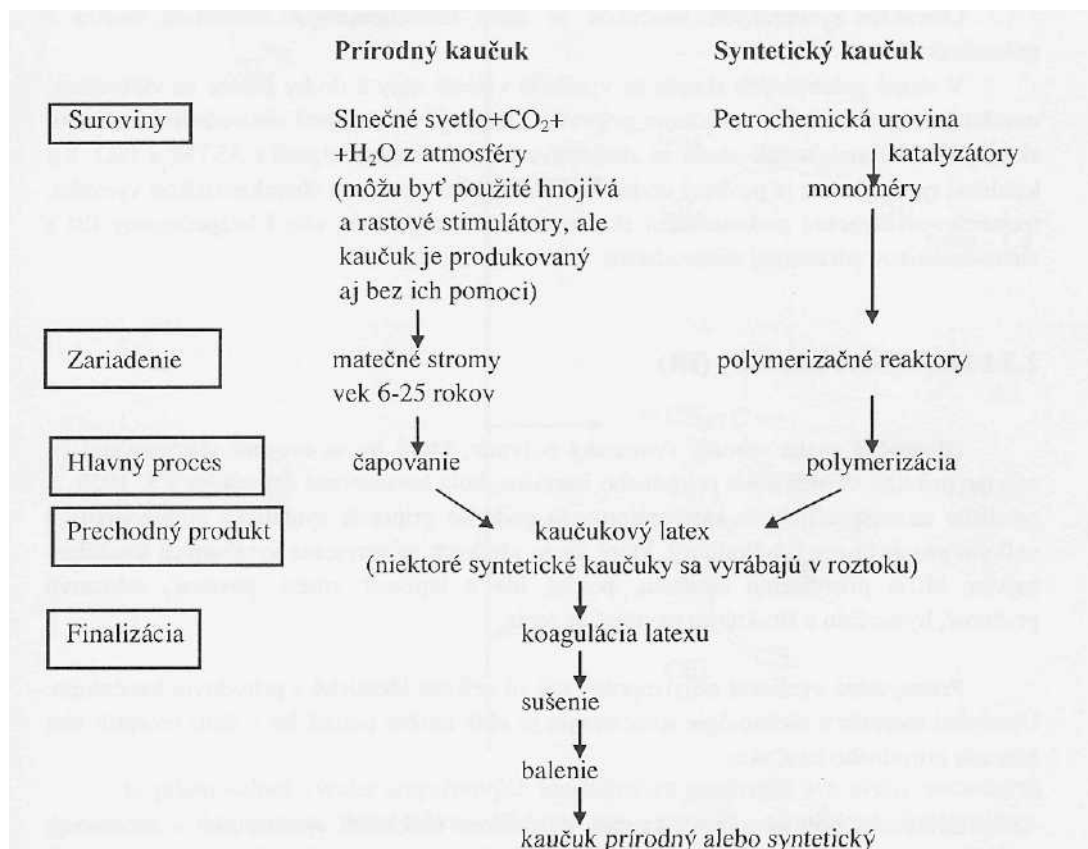
Mají však nižší nenasyčenost. Používají se na nátěry, tiskařské a impregnační suroviny i jako termoplastické látky.

Modifikací získává přírodní kaučuk nové vlastnosti, které rozšiřují jeho použitelnost. Za zmínku stojí ještě jeho směsi s polyetylmetakrylátem a očkované kopolymery, obsahující 23 až 50 % metylmetakrylátu – **animace 2**. Jsou to **samovytvrditelné elastomery**, lehce zpracovatelné, schopné vulkanizace. Tvoří jakýsi *přechod mezi kaučuky a plasty*.

Syntetický kaučuk – má formu vodní suspenze kaučukových částic – latexu. Výroba syntetického kaučuku potřebuje výrobu monomerů, nejčastěji z petrochemických surovin. Pak následuje jejich polymerizace. Průmyslově se vyrábí a používá velké množství syntetických kaučuků, které se liší:

- **charakterem monomerů,**
- **poměrem monomerů při kopolymerizaci,**
- **podmínkami výroby a způsoby polymerizace,**
- **typem iniciačních systémů, resp. katalyzátorů,**
- **typem emulgátoru,**
- **druhem stabilizátoru (barvicí, nebarvicí) apod.**

Charakter syntetických kaučuků je dán jejich chemickým složením, makro i mikrostrukturou.



Obr. 6. Schéma základního procesu výroby syntetického a přírodního kaučuku[6]

S použitím stereospecifických katalyzátorů se podařilo připravit **syntetické polyizoprény** které se ze všech průmyslově vyráběných kaučuků nejvíce blíží přírodnímu kaučuku, co se týče lepivosti směsi, pevnosti, odrazové pružnosti, hystereze a strukturní pevnosti za tepla. Průmyslově vyráběné polyizoprény nejsou celkem identické s přírodním kaučukem.

Syntetické polyizoprény neobsahují tzv. **nekaučukovité látky**, které mají pozitivní vliv na rychlost vulkanizace. Proto obecně vulkanizují pomaleji a do nižšího stupně v porovnání s přírodním kaučukem. Vulkanizáty mají nižší moduly v tahu a větší tažnost než přírodní kaučuk v identických směsích.

Butadienstyrénové kaučuky jsou nejdůležitějším druhem **syntetického kaučuku**. Jejich celková světová výroba v r. 1996 činila 4,5 mil. t., což je 45 % světové výroby syntetického kaučuku.

Průmyslová výroba prošla dlouhým vývojem. První polymery měly vysokou molekulovou hmotnost a nedaly se přímo zpracovávat. Tento typ byl později vylepšen použitím regulátorů molekulové hmotnosti. Pod označením SBR 1000 se vyrábí v malých množstvích doposud.

Zavedení redukčně-oxidační polymerizace umožnilo snížit polymerizační teplotu při zachování dostatečné rychlosti polymerizace. Při nižší teplotě vzniká polymer s pravidelnou strukturou a lepšími vlastnostmi. Tento typ se označuje jako studený SBR (např. SBR 1500).

Dalším krokem ve vývoji emulzních SBR bylo zavedení kaučuků nastavovaných olejem. Polymerizace se v tomto případě vede na vyšší relativní molekulovou hmotnost a vyhovující zpracovatelnosti se dosahuje přidavkem oleje. Kaučuk nastavený olejem (např. SBR 1712) má podobné vlastnosti jako olejem nenastavovaný, je však levnější.

Roztoková polymerizace (roztokové SBR) umožňuje kontrolovat nejen mikrostrukturu vznikajícího polymeru, ale i molekulovou hmotnost a rozvětvení polymeru. Takto vyrobené polymery mají dobré dynamické vlastnosti a odolnost proti opotřebení.

Emulzní polymerizace butadiénu se styrénem probíhá radikálovým mechanismem. Kaučuk vzniká ve formě latexu, tedy ve stejné formě jako přírodní kaučuk. Při výrobě roztokových typů se používají alkylové katalyzátory (nejčastěji Li).

Butadiénové kaučuky vulkanizují účinkem stejných přísad jako jiné nenasyčené kaučuky. Běžné dávkování síry je menší než u přírodního kaučuku, dávkování urychlovačů je naopak větší.

Chlórbutylkaučuk se dá vulkanizovat obvyklými systémy prostřednictvím dvojitých vazeb (síra-urychlovač), nebo chlóru (ZnO). Podobně je tomu i u **brómbutylkaučuku**.

Hlavní vlastnosti butylkaučuku a jeho halogénovaných derivátů, které se využívají při jeho aplikacích jsou:

1. Malá propustnost pro plyny (duše, vnitřní guma pláště),
2. Tepelná stabilita (vulkanizační membrány),
3. Odolnost proti ozónu a vlivům počasí (střešní krytina),
4. Tlumení vibrací a vysoký koeficient tření,
5. Odolnost proti vlhkosti a chemikáliím.

Chlóroprenový kaučuk patří mezi nejstarší syntetické kaučuky. Spojuje tyto důležité vlastnosti - **velkou elasticitu, malou hořlavost a dobrou odolnost proti stárnutí (hlavně povětrnostním vlivům)**. Vyrábí se emulzní polymerizací.

Butadiénakrylonitrilové kaučuky jsou kopolymery na speciální použití. Jejich významnou vlastností je **velká odolnost proti bobtnání v minerálních olejích a tepelná odolnost**. Vyrábějí se emulzní polymerizací.

Nitrilkaučuk obsahuje v řetězci dvojité vazby, dá se proto vulkanizovat podobnými systémy jako běžné nenasycené kaučuky. Nejčastější použití je v automobilovém průmyslu na různá těsnění odolná vůči olejům a benzínu, hadice nádrže, dále při výrobě olejovzdorných dopravních pásů apod.

Etylénpropylénové kaučuky se vyrábějí kopolymerizací etylénu a propylénu (EPM), nebo terpolymerizací etylénu, propylénu a malého množství nenasyceného termonomeru (EPDM).

EPM se jako nasycený kaučuk vyznačuje **vysokou chemickou inertností, odolností vůči chemickým činidlům a termostabilitou** (do 150 °C). Má **výborné elektroizolační vlastnosti**. Hlavní uplatnění má v kabelářské oblasti.

2.3. Kompozitní materiály s polymerní matricí

Věnujme se nyní vlivu plniv na užité vlastnosti polymerů a vulkanizátů-**animace 8,9,10,11.**

Přítomnost plniva v polymerní matrici ovlivňuje její:

- **tepelnou stabilitu,**
- **vlastnosti tečení,**
- **tepelnou roztažnost,**
- **mechanické vlastnosti.**

Změna těchto vlastností závisí na **kvalitě a kvantitě použitého plniva.**

Z kvalitativních charakteristik plniva jsou důležité především

- **morfologie (specifický povrch plniv, velikost částic a jejich distribuce)**
- **struktura částic.**

Výběr plniva je důležitý z hlediska vlastností konečného výrobku. V tomto směru vícesložkový systém poskytuje větší možnosti získání materiálu s požadovanými vlastnostmi.

Plnivo dispergované v polymerní matrici interaguje s makromolekulami polymeru, což v mnohých případech může zlepšit vlastnosti polymeru. Na velikosti a kvalitě interakce polymeru s částicemi plniva závisí totiž efektivní přenos napětí z matrice na plnivo.

Podle tvaru částic rozdělujeme plniva na:

- **částicové**, většinou izotropní, které mají všechny rozměry přibližně stejné,
- **vláknové**, anizotropní, kde je délka podstatně větší jak průměr vlákna.

U anizotropních částic se stupeň anizotropie charakterizuje tzv. aspektním poměrem (aspect ratio), což je hodnota podílu mezi největším a nejmenším rozměrem částice.

Částicové kompozity se získávají disperzí částic v polymerní matrici. Výsledný materiál má v optimálním případě podstatně lepší:

- **mechanické, zejména pevnostní vlastnosti,**
- **vyšší elektrickou a tepelnou vodivost,**
- **nižší tepelnou roztažnost,**
- **lepší rozměrovou stálost.**

Na druhé straně je však takovýto materiál

- **méně houževnatý**
- **křehčí**

Vláknové kompozity mohou obsahovat kontinuální (dlouhá) vlákna nebo diskontinuální (krátká) vlákna.

Kompozity vyztužené vlákny orientovanými v jednom směru mají rozdílné fyzikální vlastnosti ve směru os vláken a ve směru kolmém. Matrice může být vyztužena v požadovaném směru, čímž se maximálně využijí vlastnosti vláken.

Příčinou silně anizotropního charakteru mechanických vlastností je skutečnost, že ztužující účinek vláken se projevuje převážně ve směru jejich podélné osy. Při namáhání kompozitu ve směru kolmém na podélnou osu vláken je jejich ztužující účinek podstatně nižší. Může se projevit i zeslabení materiálu.

Při mechanickém namáhání kompozitů zpevněných vlákny působí napětí na vlákna a na matrici, přičemž polymerní matrice zprostředkuje přenos napětí k vysoce pevným vláknům. Matrice tímto způsobem umožňuje zhodnocení vlastností vláken. Deformace matrice se mění na napětí v mezní vrstvě mezi vláknem a matricí prostřednictvím stříhových napětí.

Přítomnost plniva omezuje segmentální a makromolekulární pohyb polymerní matrice, vzhledem k adsorpční interakci povrchových vrstev polymeru s částicemi plniva. Specifická aktivita povrchu plniva se v kompozitu projeví vznikem ireverzibilně vázaného polymeru na plnivo.

Nerozpustný podíl polymeru nevratně navázaný na plnivo je fixován fyzikálními vazbami a jeho množství je úměrné aktivitě plniva. V literatuře je proto obsah nerozpustného podílu polymeru často považován za míru specifické aktivity povrchu plniva.

Množství vázaného polymeru závisí na:

- **plnivu (měrný specifický povrch, struktura, aktivita)**
- **polymeru (molová hmotnost, polydisperzita, větvení).**

Kromě uvedených charakteristik plniva a matrice je pro charakterizování kompozitního systému mimořádně důležitá účinnost vazby mezi matricí a plnivem při přenosu napětí přes fázové rozhraní.

Přítomnost plniva v polymerní matrici ovlivňuje pohyblivost makromolekul, které jsou bezprostředně ve styku s povrchem plniva, avšak tuhé částice sekundárně ovlivní i pohyblivost makromolekul, které jsou v určité vzdálenosti od povrchu částice plniva. Na povrchu plniva se takto vytvoří vrstvička polymeru definované tloušťky s gradientem vlastností měnících se v závislosti na vzdálenosti od povrchu plniva. Tato vrstvička se nazývá **mezifáze**, a její podíl v kompozitu se zvyšuje se vzrůstajícím obsahem plniva.

Z uvedeného je zřejmé, že o kompozitu můžeme uvažovat jako o trojfázovém systému, jenž je tvořen - matricí, plnivem a mezifází, která obklopuje částice plniva.

Vlastnosti a tloušťka mezifáze patří k charakteristikám kompozitu, majícím vliv na jeho vlastnosti. Znalost kvantitativních parametrů mezifáze umožňuje predikovat vlastnosti kompozitu. Stanovení těchto veličin je většinou jen nepřímé.

S rostoucím specifickým povrchem plniva se zvyšuje teplota skelného přechodu (T_g) kompozitu. Tento jev souvisí s vytvářením nových vazeb mezi řetězcí matrice a povrchem částic plniva, které vedou k omezení pohyblivosti sousedních řetězců.

Tuto skutečnost můžeme využít ke stanovení tloušťky mezifáze kalorimetrickými měřeními tepelné kapacity v oblasti teploty skelného přechodu, protože právě v této oblasti jsou energetické změny velmi citlivé na množství přidaného plniva.

Tento jev se zdůvodňuje tím, že makromolekuly přítomné v mezifázi jsou částečně nebo úplně vyloučené z procesů probíhajících v oblasti skelného přechodu, vzhledem k jejich interakci s povrchem tuhých částic plniva. S rostoucím objemovým podílem plniva roste i počet makromolekul v mezifázové vrstvě, čímž se sníží počet makromolekul majících vliv na hodnotu T_g .

2.4. Fenomenologické základy viskoelasticity

Polymery se svými mechanickými vlastnostmi výrazně odlišují od materiálů kovových. Pro polymery je charakteristická silná závislost deformačního a pevnostního chování na teplotě a čase. Takovéto chování se nazývá **viskózně – pružné** nebo **viskoelastické**.

Reálné materiály vykazují komplikované viskoelastické vlastnosti, které studujeme pomocí reologických modelů skládajících se z pružin a pístů.

Pro popis viskoelasticity polymerů budeme srovnávat deformační chování ideálně tuhé pružné látky s ideálně viskózní kapalinou. Ideálně pružná látka je charakterizována pružinou, která se řídí Hookovým zákonem:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Napětí je přímo úměrné deformaci.

Ideálně viskózní látka nemá stálý tvar a působením vnějších sil dochází k nevratnému přeskupování elementárních částic, k **viskóznímu tečení**.

Napětí, které při toku působí na vyrovnávání proměnlivé rychlosti uvnitř kapaliny je tím větší, čím více se mění rychlost od vrstvy k vrstvě.

Je-li změna rychlosti charakterizována rychlostním gradientem dv/dy , přičemž dv je rozdíl rychlosti mezi sousedními vrstvami kapaliny vzdálenými od sebe o dy ve směru kolmém k jejímu proudění, pak platí Newtonův viskózní zákon:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy},$$

kde τ je napětí a η je dynamická viskozita.

Reálné kapaliny se však od Newtonovských liší. I voda, jako relativně málo viskózní kapalina, se chová „pružně“, když na ní například aplikujeme v krátkých impulzech velká napětí.

Tento jev dobře známe například z „nevydařených skoků“ do vody, kdy dopadneme na břicho (pružná reakce vody je dostatečně citelná).

Časový vývoj mechanicky zatíženého viskózního prostředí teda závisí rovněž na době trvání zatížení.

Reálné materiály se vždy za definovaných podmínek chovají jako **viskózní**.

Pro přibližné deformační chování reálných polymerů vycházíme z představy izotropního viskoelastického materiálu, modelovaného soustavou vhodně spojených reologických prvků.

Při sledování deformačních změn ideálně pružného a viskoelastického tělesa za podmínek creepu, ***kdy je napětí konstantní***, nastávají různé průběhy deformace jak při zatížení, tak při odlehčení.

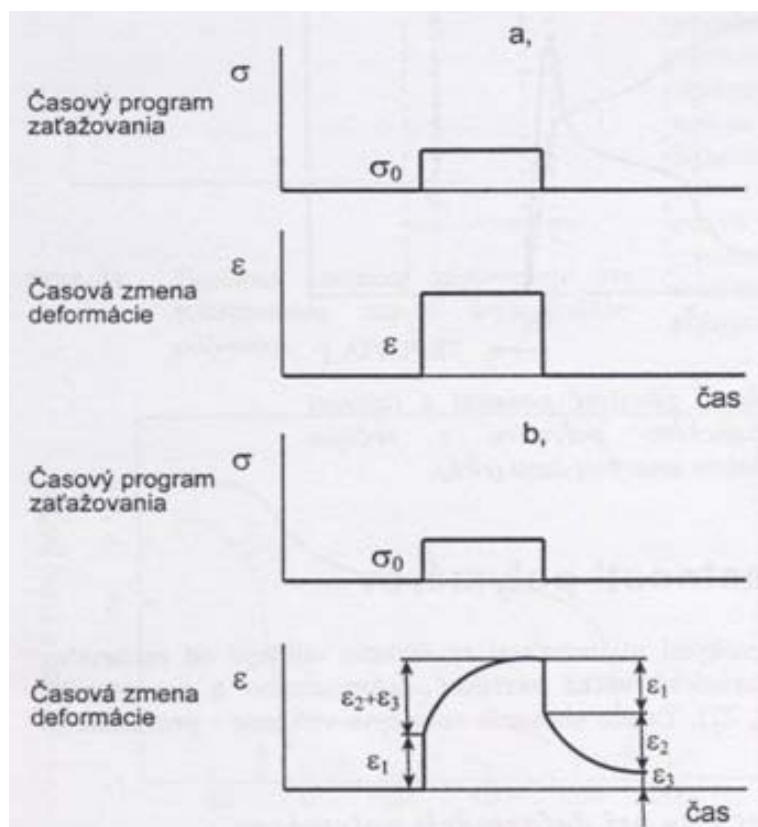
U ideálně pružného tělesa sleduje deformace bez opoždění časovou změnu napětí. Deformace pružiny při působení napětí o velikosti σ_0 , se s časem nemění. Velikost deformace je úměrná tuhosti pružiny.

Viskoelastické těleso se deformuje v závislosti na čase. Viskózní složka způsobuje, že deformace vzniklá v průběhu tečení není celkem vratná (pružná) a vzniká trvalá deformace o velikosti ε_3 . Pružná deformace ε_2 není na rozdíl od ε_1 okamžitě vratná a její eliminace po odstranění napětí vyžaduje určitý čas.

Celková deformace viskoelastického tělesa se skládá ze tří složek:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

kde ε_1 je okamžitá pružná deformace, ε_2 je zpožděná (časově závislá) deformace, ε_3 je trvalá deformace vzniklá viskózním tečením.

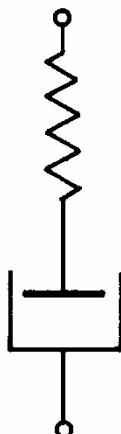


**Obr. 7 Časová změna napětí a deformace při ideálně pružném – a –
a pružně – elastickém tělese – b - [8]**

Reologické modely

Pro popis chování viskoelastických látek byly navrženy jednoduché modely, které obsahují jak prvky chovající se ideálně pružně, tak prvky mající charakter viskózních kapalin [9].

Maxwellův model je vytvořen sériovým spojením pružného a viskózního prvku.

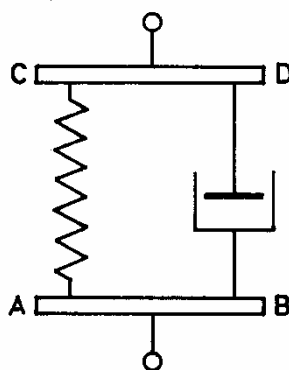


Je popsán diferenciální rovnicí:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{dr}{dt} + \frac{\tau}{\mu}$$

kde μ je viskozita a G je modul pružnosti.

Kelvinův (někdy taky nazýván Voigtův) model je tvořen paralelním spojením pružného a viskózního prvku.



Je popsán diferenciální rovnicí:

$$\tau = G\gamma + \mu \frac{d\gamma}{dt}$$

kde význam symbolů je shodný.

Řešením uvedených diferenciálních rovnic pro zadané počáteční podmínky a průběh deformace, resp. napětí dostáváme časové závislosti napětí, resp. deformace. Uvedené modely s dostatečnou přesností popisují chování skutečných plastů jen pro určitý typ namáhání. Například *Maxwellův model* je vhodný pro popis relaxace napětí, *Kelvinův model* je vhodný pro popis creepu.

2.5. Lomy polymerních materiálů

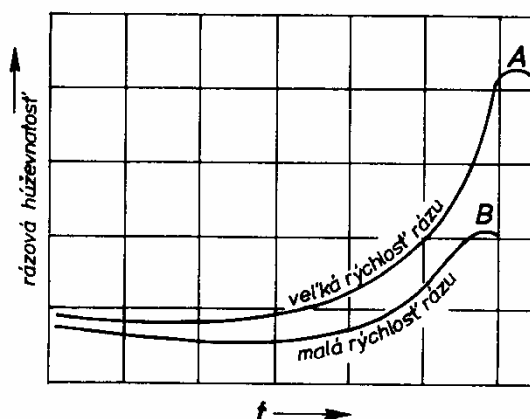
Závěrem se zmíníme o problematice lomu polymerních materiálů. Lom nastává při velkých deformačních napětích a energii, potřebnou k jeho realizaci, můžeme rozdělit na tři části:

- 1. Část energie se spotřebuje na porušení hlavních a vedlejších vazeb a tvorbu nového volného povrchu.*
- 2. Druhá, největší část této energie, se využije na procesy toku v blízkosti lomové plochy.*
- 3. Akumulovaná pružná energie se v deformovaném tělese absorbuje ve formě zvukové a tedy i tepelné energie.*

Lomový děj můžeme charakterizovat následujícími procesy:

- Existence submikroskopických trhlin a vrubů.
- Vytvoření maxima napětí současně s dokonale pružnou deformací.
- Vznik molekulárních přeskoků v namáhané oblasti, které umožňují pokles kritických napětí a zahlazování mikroskopických trhlin.
- Vznik nového povrchu, přičemž se trhají molekuly, ale i vedlejší vazby.
- Setrvačná hmotnost v blízkosti namáhaného místa zamezuje šíření velkých napětí na větší vzdálenosti.
- Přeměna části pružné energie v místě lomu na elastické vlny, šířící se rychlostí zvuku, které podporují šíření lomu.
- Vznik *houževnatých (deformačních)* lomů v amorfních oblastech a *křehkých* lomů v krystalických oblastech.

Rozlišujeme skluzu ve směru smykových napětí trhlin, které jsou kolmé ke směru působícího napětí. V prvním případě dojde k toku v blízkosti lomové plochy, kde je možno pozorovat vznik charakteristických útvarů, typických pro houževnatý lom. V případě křehkého lomu k žádnému toku nedochází.



Obr. 8. Závislost rázové houževnatosti na teplotě pro různé rychlosti rázu [9]

U lomových zkoušek hovoříme o tzv. **rázové houževnatosti**. Rázová houževnatost je definovaná jako práce potřebná na přeražení zkušebního tělesa přepočtená na jednotku plochy. Jestliže se při měření rázové houževnatosti vytvořením vrubů zamezí vzniku pružného napětí ve velké oblasti materiálu a ve vrubu vzniká vysoká akumulace napětí, pak hovoříme o **vrubové houževnatosti**.

Pevnost materiálu závisí i na teplotě a době zkoušky. Dlouhodobé zkoušky dávají nižší hodnoty pevnosti materiálu. Při opakovaných zkouškách dochází k **únavovým lomům**. Zvýšení pevnosti materiálů můžeme dosáhnout například plněním nebo přidáním změkčovadel, čímž se teplota zesklznatění posouvá k nižším teplotám.

S rostoucí teplotou rychle klesá relaxační doba

$$\tau_i = e^{AU_i/kT} / 2\nu$$

což umožňuje rychlejší zacelování trhlin. Napětí proto kolísají od molekuly k molekule s maximy v místech vrubů. Maximální napětí na hraně trhliny délky - l - a poloměru křivosti - r - je určeno vztahem

$$T_{max} = 2T_0 \sqrt{\frac{l}{r}}$$

kde - T_0 - je střední napětí. Když maximální napětí překročí molekulární pevnost, trhлина postupuje. Teorie vrubů vysvětluje nižší naměřené hodnoty pevnosti jen částečně. Hlavní příčinou těchto rozdílů je vliv statistické polohy molekul na nerovnoměrném rozdělení napětí na jednotlivé vazby. Nedá se hovořit o žádných středních hodnotách napětí u jednotlivých molekul. Molekulárními přeskoky dochází před samotným roztržením k prodloužení materiálu, což způsobuje jeho zpevnění. Rázová houževnatost, jako funkce teploty, má u plastů výrazné maximum (viz obr. 8), které se při zvýšení rychlosti rázu posouvá k vyšším teplotám.

Chování polymerních materiálů při trhacích zkouškách se liší od podobných jevů v anorganických sklech a krystalických látkách, zejména působením hlavních a vedlejších vazeb.

Závěrem lze o lomovém porušení shrnout:

- *Při nízkých teplotách nastává porušení křehkým lomem, iniciovaným náhodnými trhlínami.*
- *Se vzrůstající teplotou nebo pozvolnějším působením napětí dochází k tečení a reorientaci molekul, což spotřebuje značnou část energie rázu. Proto je rázová houževnatost při vyšších rychlostech rázu a nízkých teplotách menší.*

Při opracovávání výrobků z plastů je nutno pracovat s vysokými reznými rychlostmi, aby se zabránilo tečení.



Otázky k 2.

- 1) Uveďte polymerizační reakce a charakterizujte je. Uveďte, jak dělíme plastické látky, a charakterizujte jednotlivé typy.
- 2) Co je teplota skelného přechodu. Charakterizujte amorfní polymery. V jakých fyzikálních stavech mohou existovat? Charakterizujte krystalické polymery. Co je základní morfologickou formou krystalického polymeru?
- 3) Uveďte základní rozdělení kaučuků. Popište složení a přípravu přírodního kaučuku.
- 4) Charakterizujte syntetické kaučuky a uveďte, čím se liší. Uveďte příklady různých typů syntetických kaučuků, popište, jakým způsobem se připravují a jaké je jejich užití.
- 5) Co ovlivňuje přítomnost plniva v matrici? Jak se liší jednotlivé typy plniva? Jaký má vliv plnivo na teplotu skelného přechodu polymeru?
- 6) Jaká je u polymerů závislost deformačního chování na teplotě a čase? Jak se deformuje ideálně pružné těleso a jak viskoelastické ?
- 7) Kdy nastávají lomy v polymerních materiálech a jakými procesy lze lomový děj charakterizovat?

3. NANOKRYSTALICKÉ MATERIÁLY



Čas ke studiu: 8 hodin



Cíl Po prostudování této kapitoly

- naučíte se definovat nanokrystalické materiály
- naučíte se charakterizovat jejich základní fyzikálně-chemické a strukturní vlastnosti
- pochopíte základní techniky přípravy nanokrystalických materiálů
- seznámíte se se základními mechanickými vlastnostmi u vybraných soustav



Výklad

Tyto materiály představují monofázové nebo multifázové polykrystalické materiály, o rozměrech krystalů řádově 1 až 10 nm. Mimořádně velký podíl atomů se vyskytuje na hranicích zrn nebo na fázových rozhraních. Nanokrystalické materiály jsou charakteristické následujícími faktory:

- Mají atomární strukturu **odlišnou** od dvou základních struktur tuhého stavu a to **krystalického s uspořádáním na velkou vzdálenost** a **amorfního s uspořádáním na krátkou vzdálenost**. Je možno předpokládat, že atomy, umístěné na hranicích zrn nebo na fázovém rozhraní představují nový typ struktury pevného stavu s náhodným atomárním uspořádáním.
- Vlastností nanokrystalických materiálů se odlišují od vlastností skel a krystalů o stejném chemickém složení, přičemž strukturní podstata dává reálné předpoklady pro pro progresivní technologické použití.
- Nanokrystalické materiály umožňují vzájemné legování komponent, které jsou nemísitelné v pevném či roztaveném stavu. Vznikající slitiny tak mohou být použity jako materiály s novými atraktivními vlastnostmi.

3.1 Základní fyzikálně-chemické a strukturní vlastnosti

U nanokrystalických materiálů lze dosáhnout nového stavu struktury v pevném stavu bez uspořádání na krátkou vzdálenost, tzn. vznik pevné fáze se zcela neuspořádanou strukturou, podobnou plynnému stavu a legování komponent, které nejsou navzájem mísitelné v pevném, resp. roztaveném stavu.

Jak bylo uvedeno, nanokrystalické materiály mají charakter monofázových, resp. polyfázových materiálů o velikosti krystalů 1 až 10 nm. To znamená, že cca 50% atomů leží v oblasti hranic zrn nebo na fázových rozhraních. V případě zrn o velikosti 10 nm představují oblasti hranic zrn povrch $600 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$, resp. hustotu oblastí s náhodnou orientací okolo $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, čemuž pak odpovídá i výrazný objemový podíl.

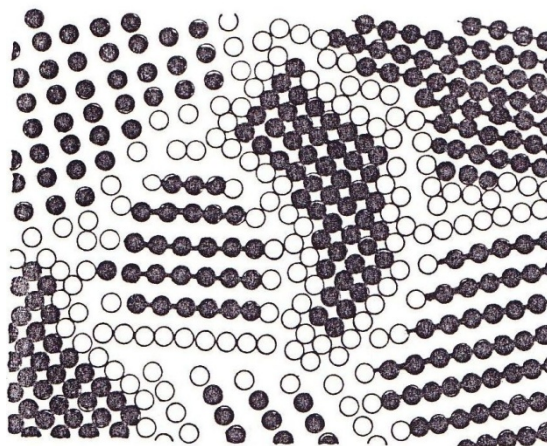
Za předpokladu, že střední „tloušťka“ hranice zrna dosahuje 2 meziatomární vzdálenosti, tak u polycrystalického materiálu o konvenční velikosti zrna $10 \mu\text{m}$ je podíl atomů na hranicích zrn okolo $10^{-4} \%$. Tento podíl je tak malý, že jejich vliv na případnou modifikaci fyzikálních vlastností je prakticky zanedbatelný.

Zmenší-li se velikost zrn na 5 – 10 nm, zvýší se hustota hranic zrn na $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, což představuje miliardy hranic zrn v cm^3 . To znamená, že okolo 30 až 50 % atomů leží v oblasti hranic zrn. Jednotlivé hranice zrn však nejsou zcela neuspořádané, neboť atomární uspořádání je dáno orientačními vztahy sousedních krystalů. Z hlediska statistického uspořádání má každá hranice zrn specifickou charakteristiku

V souhrnu můžeme konstatovat: Hranice mají strukturu neodpovídající ani uspořádání na krátkou nebo velkou vzdálenost. Lze hovořit o charakteristice blízké *plynnému stavu*.

V přeneseném slova smyslu je možno monokrystalické materiály považovat za *specifickou formu složených materiálů*, tvořených přibližně z jedné poloviny specifickými „fázemi“ situovanými na hranicích zrn blízkých plynnému stavu a z poloviny konvenčními jemnými krystaly.

Z těchto údajů logicky vyplývá, že tento nový typ pevné fáze bude mít výrazným způsobem modifikovány fyzikální vlastnosti v porovnání s konvenčními materiály [10]. Např. autodifuze v nanokrystalických materiálech je v průměru o 10^{19} vyšší, než je detekováno v odpovídajících polykrystalických materiálech. Tento vzrůst souvisí zřejmě s výrazným uplatněním difuze po hranicích zrn i s uplatněním jejich vysoké čistoty. Řez nanokrystalického materiálu na modelu tvořeném tvrdými koulemi je uvedeno na následujícím obr. 1.



Obr. 1. Schematické znázornění řezu nanokrystalického materiálu

V uvedeném schématu se předpokládá, že všechny atomy jsou chemicky identické. Co se týče atomární struktury je nutno rozlišit dva druhy atomů:

- krystalické atomy, které jsou tvořeny atomy o odpovídající mřížkové konfiguraci
- hraniční stavy charakterizované konfiguracemi odlišujícími se od mřížkové konfigurace

Atomární struktura všech krystalů je identická, tzn., je-li např. nanokrystalickým materiálem železo, tak objemy všech krystalů mají mřížku kubickou prostorově centrovanou, avšak atomární uspořádání hranic zrn jsou odlišná, neboť toto uspořádání atomů závisí kromě jiného na orientačním uspořádání vztahu mezi krystaly. Schema uvedené na obr. 1. zobrazuje nanokrystalický materiál, obsahující atomy tvořící individuální krystality (plné kroužky) a atomy tvořící síťové hranice zrn (prázdné kroužky).

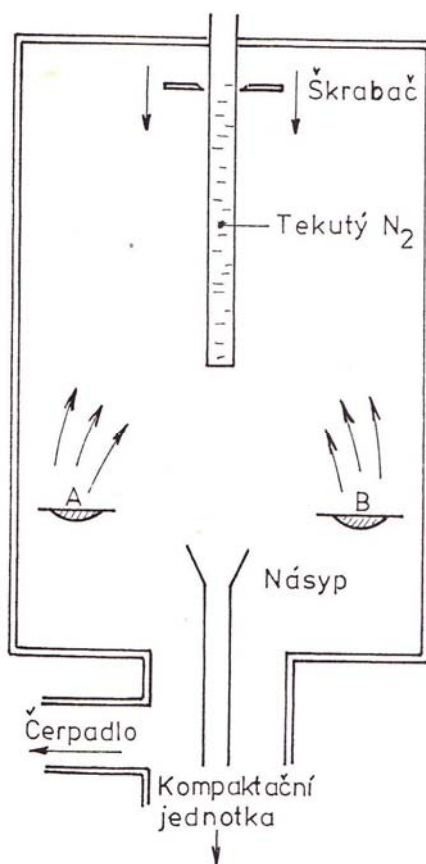
3.2. Technika přípravy nanokrystalických materiálů

K přípravě nanokrystalických materiálů lze použít řadu technik, z nichž nejčastějšími jsou:

- *technika založená na kondenzaci z plynné fáze*
- *technika založená na použití mechanického legování*

3.2.1. Technika založená na kondenzaci z plynné fáze

Experimentální uspořádání komory pro kondenzaci plynné fáze při syntéze nanokrystalických materiálů je uvedeno na následujícím obrázku.



Obr. 2. Schéma experimentálního uspořádání komory pro kondenzaci plynné fáze

Materiál, kterým může být například železo, je vypařován do atmosféry inertního plynu. Tím může být hélium o tlaku kolem 1 kPa. Výsledkem interatomárních kolizí s atomy hélia je, že vypařené atomy železa ztrácejí svou kinetickou energii a dochází k jejich kondenzaci ve formě malých krystalů, velikosti několika nanometrů. Ty se shromažďují na vertikálním studeném „prstu“ ve tvaru nespojitého prášku. Při obnovení vysokého vakua - nižší než 10^{-6} Pa – se prášek sloupne do nálevky, pak do pístu a na kovadlinku, kde je kompakтовán při tlaku 2 – 4 GPa do nanokrystalického materiálu. Místo tepelného vypařování je možno použít vypařování např. svazkem elektronových paprsků, laserovým zdrojem nebo žárovým bombardováním – **animace 6**.

Připravené vzorky mají tvar disku o průměru 8 mm a tloušťce 0,1 – 0,3 mm a hustotu kolísající v rozmezí 70 – 90 % tzv. krystalické hustoty. Úroveň dosahované hustoty závisí na vlastnostech připraveného výchozího materiálu a technologii kompaktace. Obsah nečistot kovového typu je řádově 10^{-4} at. %. Koncentrace hélia je nižší než 50 ppm.

Rozhodující nečistotou kovových prvků je kyslík. Jeho koncentrace závisí na systému použitém při přípravě a leží v rozmezí od cca 1 at. % za použití vysokovakuového systému do cca 10^{-2} at. % v případě ultravysokého vakua.

U této techniky nedojde během technologického cyklu ke styku krystalů o manometrických rozměrech s ovzduším před kompaktací.

Důsledek: *čisté povrchy krystalů až do konce procesu kompaktace = > vyhovující vlastnosti nanokrystalických materiálů.*

Nanokrystalické materiály monofázového typu jsou náchylné k růstu krystalů již za mírně zvýšených teplot.

Zjištěno: u kovů s rovnovážnou teplotou tavení < 600 °C o velikosti krystalů okolo 10 nm (Pb, Sn, Al, Mg) - výrazný růst krystalů za normální teploty. Zaznamenáno až dvojnásobné zvětšení po 24 hod. expozice.

u kovů s teplotou tavení > 600 °C - stabilita proti růstu zrn je vyšší.

Zaznamenáno:

u Fe stabilita do cca 200 °C, u Cu stabilita do cca 100 °C, u Pd stabilita do 250 °C

Růst zrn v nanokrystalických materiálech může být obdobně jako v konvenčních polykrystalických materiálech brzděn přítomnými *částicemi sekundární fáze nebo účinkem vlečení nečistot*.

V případě multifázových nanokrystalických materiálů je technika přípravy obdobná. Jeden zdroj vypařování je zde nahrazen více zdroji rozličných materiálů. Tento způsob přípravy vede k výrobě krystalů o rozdílném chemickém složení, které jsou shromažďovány na rotujícím chladném prstu a následně kompaktovány do multifázového materiálu. Předností tohoto typu nanokrystalických slitin je, že se mohou připravit bez ohledu na vzájemnou mísitelnost komponent, typ chemické vazby různých fází apod. V těchto nanokrystalických materiálech se nalegování obvykle uskuteční v rozsahu několika nanometrů. Stabilita multifázových nanokrystalických materiálů závisí na vzájemné rozpustnosti koexistujících fází. Jsou-li fáze vzájemně nerozpustné, soustava i přes vysokou úroveň pohlcené energie, lokalizované na hranicích zrn, nemůže vykazovat růst zrn.

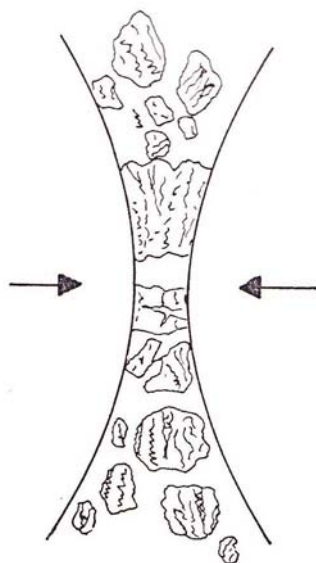
3.2.2. Technika mechanického legování

Tento proces probíhá v pevném stavu, přičemž se během mletí ve vysokoenergetickém mlýnu uskutečňují dva procesy:

- **rozdrobení,**
- **sváření za studena, příp. třecí sváření jednotlivých jemných „páskových“ částic.**

Schéma je uvedeno na obr. 3. Oba konkurenční procesy musí probíhat v dynamické rovnováze. To vyžaduje splnění určitých předpokladů z:

- hlediska vzájemného legování (složení)
- hlediska procesních parametrů.



Obr. 3. Schéma techniky mechanického legování při přípravě nanokrystalických materiálů

Velmi často se vytvářejí v průběhu mletí na stěnách mlýna i mlecích koulích vrstvy, které se zde zachycují při otěru. Také tyto procesy jsou významnou součástí mechanického legování. Při mletí rovněž probíhají silně mechanicky aktivované difuzní procesy, které se významným způsobem podílejí na rozvoji legujícího procesu – **animace 7**.

Zaměřme se nyní na nanokrystalické struktury, vznikající při mechanickém legování. Nejdříve bude pozornost věnována systému **kov – kov**. Struktura, která takto vzniká v práškových částicích při mechanickém legování je dána jednak termodynamikou sledovaných soustav, jednak jejich kinetickými parametry ve spojení s parametry mletí. V soustavách o složení odpovídajících oblastem tvorby primárního tuhého roztoku, vede mechanické legování ke vzniku lamelární struktury homogenního tuhého roztoku. Jeho krystaly jsou následkem intenzivní deformace silně narušeny a dosahují rozměrů ležících mezi 50 – 500 nm. Oblast existence tuhého roztoku se může při mechanickém legování výrazně rozšířit, což se týká hlavně prvků se stejnou krystalickou strukturou.

U prvků se stejnou krystalickou strukturou, např. u soustavy **Fe – Ta**, může tuhý roztok obsahovat až 40 hm.% Ta, přičemž u konvenčních krystalických materiálů je v rovnovážném stavu maximální rozpustnost v tuhém roztoku se železem pouze 1,2 hm. % Ta.

Struktura částic se může při mechanickém legování silně měnit. Charakteristické lamelární struktury jsou mletím rozdrobeny. Vzniká rovnoměrná struktura o rozměrech krystalů menších než 10 nm. Je zajímavé, že přestože struktura vznikla při extrémní deformaci, nebyly zjištěny žádné konvenčně se vyskytující deformační struktury, *jako kluzné pásy nebo dislokace*. Vzhledem k jemnosti struktur lze předpokládat, že síly působící na dislokace jsou natolik silné, že způsobují jejich koncentraci do oblastí tvořících se hranic zrn. **To lze pokládat za jednu z významných charakteristických vlastností nanokrystalických struktur.**

U prvků s odlišnou krystalickou strukturou, např. soustava Cu – Ta, k žádnému rozšíření oblasti tvorby tuhého roztoku nedochází. V tomto případě se tvoří mírně nalegované nanokrystalické tuhé roztoky tvořené krystalky Cu a Ta [11].

Nyní budeme pozornost věnovat systémům, které jsou náchylné ke vzniku **amorfních fází**. Jako příklad můžeme uvést systém **NiTi**. Při volbě chemického složení, vedoucího za nestabilních podmínek k tvorbě dvoufázové oblasti **amorfni – krystalický stav**, vzniká struktura tvořená nanokrystalickými α – Ti a Ni – krystaly v amorfni matici. Podíl amorfních fází lze stanovit **vhodnou volbou chemického složení**. U uvažovaného systému je podíl amorfních fází **závislý i na parametrech mletí**. Uskuteční-li se mletí za extrémních energetických podmínek v planetovém mlýně, vzniká místo amorfni fáze termodynamicky stabilní Ti_2Ni , jehož krystaly dosahují rozměru okolo 10 nm.

Další variantou je soustava **kov – metaloid**, neboť vznik nanostruktur není omezen pouze na kovové soustavy. Při reaktivním mletí lze připravit složené materiály tvořené **keramikou a kovem**, tzv. **cermety**. Pod pojmem reaktivního mletí rozumíme proces, při němž během mletí probíhají mechanickou cestou aktivované chemické reakce.

Takovéto soustavy lze připravit následujícím způsobem. Komponenta tvořená metaloidem je přisazena ke směsi kovových prášků, z nichž jedna komponenta je reaktivní. Například v soustavě TiNi se při reaktivním mletí na vzduchu nebo v proudu dusíku tvoří **TiO**, resp. **TiN** v matici niklu. V konečném stavu vznikají krystaly kovových komponent a komponent metaloidů o rozměrech několika nanometrů.

Proces může proběhnout do takového stupně, že všeký titan přechází do vzniklých sloučenin.

3.3. Mechanické vlastnosti

V této kapitole jsou uvedeny v převážné míře mechanické vlastnosti dosahované u monofázových nanokrystalických materiálů. Tepelná stabilita nanokrystalických struktur:

- u kovových systémů **CuTa** a **FeTa** dosahuje až **550 °C**, resp. **680 °C**
- u kovokeramických systémů – **cermetů** – okolo **1000 °C**,

aniž by docházelo k hrubnutí struktury. Významný vliv na úroveň mechanických vlastností mají procesy **zhuťování práškových materiálů**.

U kovových soustav je nejvhodnější protlačování práškových kapslí. Dokonale zhuťný materiál, např. *soustava CuTa*, dosahuje **pevnosti v tlaku 2200 N.mm⁻²** při **tažnosti 7 %**.

U kovokeramických soustav – cermetů – vyšší tepelná stabilita dovoluje vyšší zhuťnění např. za použití techniky *izostatického lisování za tepla – HIP* -, což se odrazí v dosažení vysokých pevnostních hodnot. **Pevnost v tlaku** činí okolo **6000 N.mm⁻²**, což odpovídá např. u soustavy **Ti-Ni tvrdosti cca 1600 HV (0,1)**, nebo **2000 HV (0,1)** u soustavy **WC-Ni**.

Tyto tvrdosti jsou podstatně vyšší, než dosahují porovnatelné tvrdokovy => vyšší odolnost proti otěru.

Zajímavé je zjištění, že obvykle **křehká keramika** se stane **tvárnou** v případě, že vzniklý **keramický materiál má nanokrystalický charakter**. V tomto případě může keramika dosáhnout **tažnosti** odpovídající až **cca 100 % plastické deformace** za normální teploty. Vysoká úroveň plastických vlastností zřejmě souvisí s difuzním tokem atomů podél interkrystalických fázových rozhraní – **rozvojem difuzní deformace**. Tvárné nanokrystalické keramiky lze použít jako nový typ keramického materiálu. Plastických vlastností lze však využít i pro další technologické zpracování,

například protlačováním nebo válcováním. Tento materiál však může být následně přeměněn zcela nebo částečně na konvenční typ keramiky [12,13].

Částečná přeměna vede ke vzniku materiálu, který má na svém povrchu **vlastnosti** (tvrdost, chemická reaktivnost), **odpovídající konvenční keramice**. Vnitřní objem však zůstává **tvárný**. Zajišť-li se při zpracování takové podmínky, že nedochází k růstu zrn, zachovávají se nanokrystalická morfologie a vlastnosti až do teplot, blízkých teplotě tavení.



Otázky k 3.

- 1) Co jsou nanokrystalické materiály a jak je charakterizujeme?
- 2) Charakterizujte jejich strukturní a fyzikálně – chemické vlastnosti?
- 3) Popište techniku přípravy nanokrystalických materiálů založenou na kondenzaci z plynné fáze.
- 4) Popište techniku přípravy nanokrystalických materiálů mechanickým legováním.
- 5) Uveďte příklady mechanických vlastností u vybraných soustav.

4. KOVOVÁ SKLA (AMORFNÍ KOVY)



Čas ke studiu: 8 hodin



Cíl Po prostudování této kapitoly

- pochopíte změny při rychlé solidifikaci
- seznámíte se s technologickými procesy, produkty rychlé solidifikace a jejich dalším zpracováním
- pochopíte, co jsou kovová skla, jaké prvky je tvoří a jaké jsou podmínky jejich vzniku
- naučíte se charakterizovat nejdůležitější vlastnosti kovových skel
- pochopíte proces devitifikace a seznámíte se s jejími mechanismy



Výklad

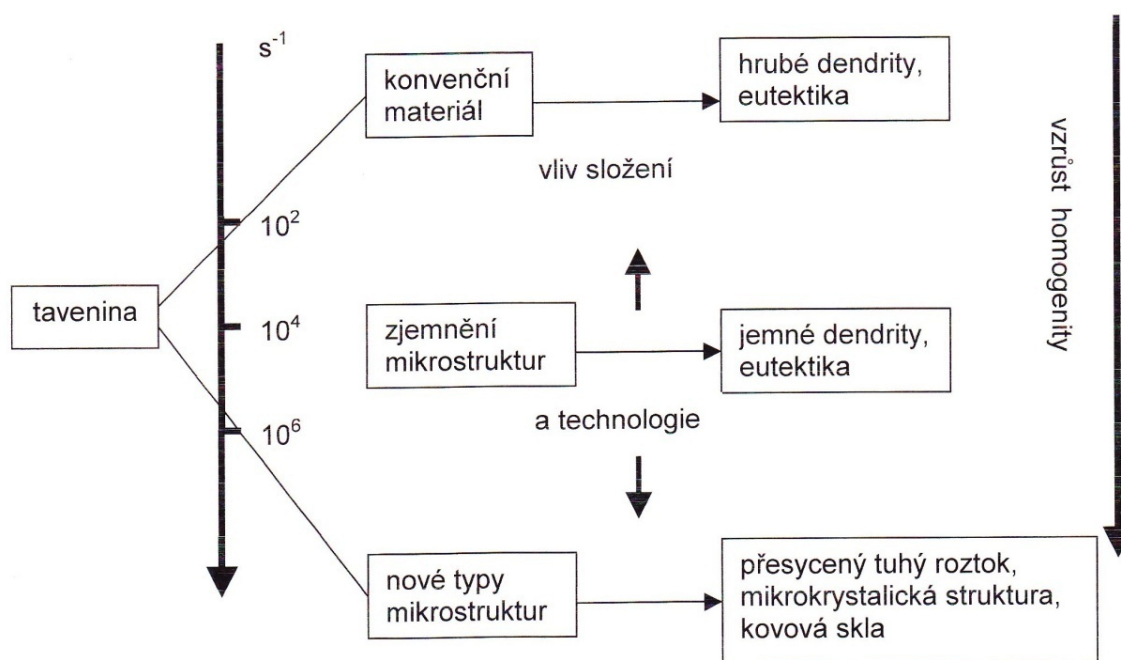
4.1. Rychlá solidifikace

Při rychlém ochlazování (solidifikaci) kovové taveniny lze dosáhnout řadu zcela nových strukturně metalurgických charakteristik, výrazně se odlišujících od konvenčních vlastností. Rychlým ochlazováním rozumíme rychlosti vyšší než $10^4 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Při této a vyšších rychlostech ochlazování dochází v soustavě k následujícím změnám:

- **zvětšení rozsahu existence tuhého roztoku.** Mezní rozpustnosti se mohou rozšířit velmi výrazně, aniž by v matici docházelo k precipitaci nové fáze.
- **zjemnění precipitátu.** Masivní precipitáty zkřehávající kovovou matici, jako např. MC karbidy v superslitinách, se při rychlé solidifikaci nevyskytují.
- **mikrokrystalická a mikrodendritická struktura.** V případě zvýšení rychlosti ochlazování dochází při tunutí ke zjemňování ramen dendritů.

Při kritické ochlazovací rychlosti se mění mikrodendritická struktura na mikrokystalickou. Tento typ mikrostruktury je charakterizován vznikem mikrokystalických zrn $< 1\mu\text{m}$, navzájem oddělitelných velkoúhlovými hranicemi.

- **metastabilní mikrokystalické fáze.** Vysoké rychlosti ochlazování mohou tvořit celou řadu nerovnovážných krystalických struktur, neboť difuzní procesy jsou potlačeny.
- **kovová skla (amorfní kovy).** Při překročení rychlosti ochlazování 10^6 K.s^{-1} není dostatek času k nukleaci a růstu krystalické fáze, čili k dosažení krystalické struktury. Dochází k zachování struktury taveniny [14].

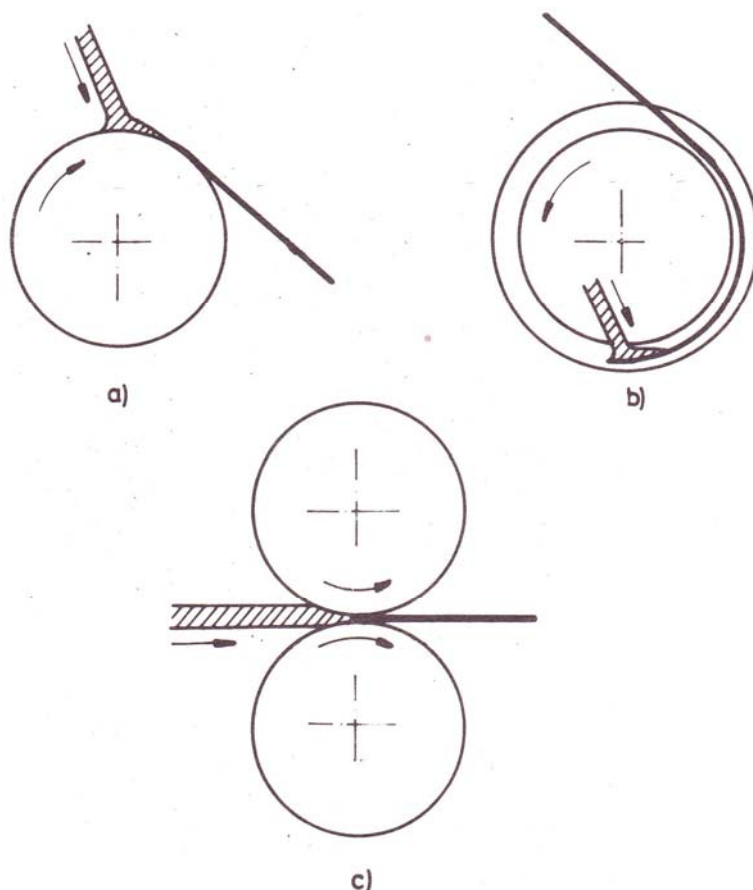


Obr. 1. Schematické znázornění vlivu vzrůstající rychlosti ochlazování na charakter vzniklé struktury při solidifikaci

4.1.1. Základní charakteristiky rychlého ochlazování

V roce 1960 se poprvé podařilo za použití extrémně vysoké rychlosti ochlazování taveniny získat amorfni kov. Vysoká rychlost ochlazování zabrání rozvoji procesu krystalizace a neuspořádaná struktura taveniny je „zmrazená“. Důsledkem je vznik **amorfniho kovu** neboli kovového skla.

Teoreticky se předpokládá, že každý materiál lze připravit v amorfni stavu, jestliže se při ochlazování z taveniny dosáhne takové rychlosti, že se zabrání vzniku zárodků krystalické fáze. Na dosažení tohoto stavu by měla obecně dostačovat rychlost až 10^{12}K.s^{-1} . **Rychlost ochlazování není jediným parametrem**, i když jedním z nejdůležitějších. **Důležitý vliv má i interakce mezi atomy**. Stávající experimentální možnosti dovolují dosáhnout rychlosti ochlazování 10^6K.s^{-1} , což je již dostatečná úroveň pro získání poměrně velkého množství kovových skel různého složení. Co se týče výroby kovových skel, byla vyvinuta řada rozličných technologických variant, vedoucích k zajištění požadovaných podmínek ochlazování při rychlé solidifikaci.



Obr. 2. Příklady technologických variant přípravy kovových skel

Na obr.2a je znázorněna „**jet**“ **technika**, umožňující „atomizaci“ částic kovu pomocí rychle přiváděného inertního plynu. V tomto případě vznikají rychle solidifikované, jemné částice.

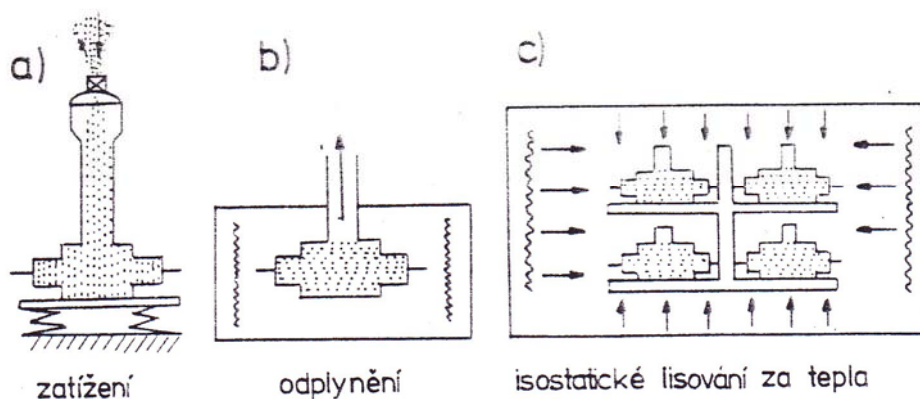
Ve druhém případě (obr.2b) se jedná o tzv. **centrifugální atomizaci** založenou na rozstříkávání taveniny, dopadající na rotující disk za vzniku velmi jemných, rychle solidifikovaných částic.

Třetí případ, na obr.2c, je založen na výrobě velmi **tenkého pásu**. Jeho šířka dosahuje 100 – 150 μm , tloušťka až do 50 μm a délka až několik set metrů. V případě výroby drátu může být průměr do 5 mm-**animace 4**.

Můžeme uvést také metodu extrakce z taveniny, kdy rotující disk vyráží taveninu z povrchu lázně nebo techniku rotující elektrody, která využívá vysokonapěťový elektrický oblouk k natavení povrchu elektrody. Při její rotaci se uděluje kinetická energie částicím, které se přitom oddělují.

Výrobu tenkých amorfních pásků považujeme za první stupeň řešení. Významný stupeň dalšího rozvoje představuje spojení práškového materiálů do trojrozměrných dílů.

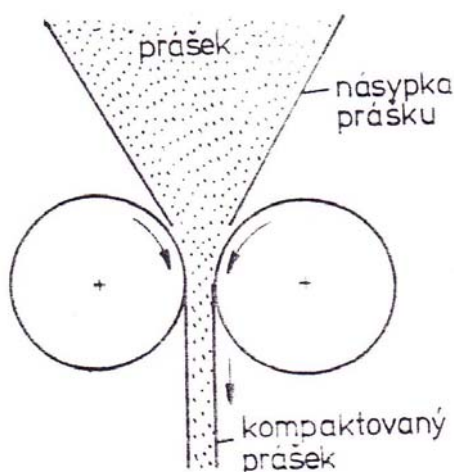
Jeho **isostatické lisování za tepla** – **HIP** a následné **kování** představuje efektivní způsob zpracování různých typů superslitin. Při izostatickém lisování jsou prášky nejprve vneseny do příslušné komory s rozměry mírně většími, než jsou rozměry vyráběného dílu (obr.3a). Pak následuje odplynění komory ve vakuu – viz obr.3b. Dále následuje umístění komory v peci, kde je příslušný tlak vyvozen za dané teploty účinkem inertního plynu. Vlastní expozice pak probíhá po určitou dobu. Účinkem tlaku dochází k sesintrování částic, přičemž se eliminuje výskyt mezičásticových dutin (obr.3c). Následně se výrobek vyjme z komory, je kován a podrobí se finálnímu tepelnému zpracování.



Obr. 3. Příklad spojování prášků do trojrozměrných dílů pomocí HIP a kování

Jemnozrnnost prášku, např. superslitiny, umožňuje v daném teplotním intervalu a při odpovídající rychlosti deformace dosažení *superplastických vlastností*. Jednou z možných technologií je je **tváření prášků protlačováním**, při němž dochází k rekrytalizaci za vzniku velmi jemných zrn. Tento jemnozrnný materiál je pak kován za superplastických podmínek při nízké deformační rychlosti [12,14].

Další perspektivní variantu zpracování představuje technologie **válcování prášků**. Tato technologie umožňuje přímé válcování práškového materiálu například na plechy – obr.4. Při tváření dochází k distorzi částic a tím k jejich dobré kompaktaci. Následuje pak jeho sintrování za zvýšených teplot v ochranné atmosféře, která brání oxidaci materiálu.



Obr. 4. Příklad spojování prášků do trojrozměrných dílů pomocí válcování

4.2. Charakteristika kovových skel

Kovová skla, nazývána též amorfni kovy či amorfni slitiny nejsou krystalické jako běžné kovové materiály, zachovávají si však vzhled kovů a mají charakteristické fyzikální, mechanické a chemické vlastnosti, jimiž předčí kovové krystalické materiály podobného složení.

Pro kovová skla platí, že u nich neexistuje periodicitu v uspořádání atomů. Vzdálenosti nejbližších sousedů nejsou přesně definovány a jsou často až o 5 % větší, než je tomu v krystalických fázích.

U amorfni struktury neexistuje uspořádání atomů na velkou vzdálenost, je charakteristická uspořádáním na krátkou vzdálenost. Tyto materiály jsou zvláštní tím, že ačkoliv jejich struktura se mnohem více podobá struktuře klasických skel než struktuře kovů, mají celou řadu vlastností typických pro kovy.

Normální kovové materiály mají krystalickou strukturu, ve které jsou atomy pravidelně uspořádány v periodické mřížce.

Obvykle mají:

- *dobré plastické vlastnosti*
- *jsou dobrými vodiči tepla a elektrického proudu*
- *jsou citlivé na účinky korozního prostředí*

Normální skla se od nich odlišují prakticky ve všech hlediscích. V uspořádání neexistuje prostorová pravidelnost.

Charakteristické jsou tím, že:

- *jsou křehké*
- *jsou dobrými izolátory*
- *jsou odolné proti korozi*

Kovová skla jsou charakterizována *kovalentní vazbou*, která určuje jejich vlastnosti. Je *silně směrová* a elektrony jsou atomy silně vázány. *Kovová vazba* je naopak *nesměrová, kolektivní, valenční*. Elektrony se lehce uvolňují a jsou vlastně společné pro všechny atomy materiálu.

V kovových sklech se v jistém slova smyslu vlastnosti kovů a skel syntetizují, ale účinkem extrémní neuspořádanosti atomů se objevují i nové vlastnosti.

Kovová skla lze charakterizovat pomocí následujících parametrů:

- *vzhledem na složení ze shodných nebo téměř shodných atomů jsou kovová skla strukturně jednodušší než silikátová nebo polymerová skla*
- *kovová skla jsou podstatně homogennější než krystalické kovy, protože neobsahují defekty, jako jsou hranice zrn, dvojčata a vrstevné chyby*
- *kovová skla jsou krystalograficky izotropní*
- *kovová skla si zachovávají kovový charakter*
- *velký technický význam dodávají kovovým sklům jejich užité vlastnosti, především mechanické a magnetické charakteristiky a rovněž vysoká korozivzdornost*
- *kovová skla jsou odolná vůči vlivu vyšších dávek záření*

Dosavadní zkušenosti z přípravy amorfních kovových materiálů (kovových skel) ukazují, že nejsnadněji lze připravit v amorfním stavu slitiny, které se skládají:

z jednoho nebo více kovových prvků a to přechodových nebo vzácných kovů

a jednoho nebo více prvků blízkých svými vlastnostmi kovům, což jsou prvky IV. nebo V. skupiny označované jako *metaloidy*.

V současné době se připravují kovová skla tří – čtyř až pětisložková, přičemž se obvykle dodržuje poměr **70 – 80% kovových prvků a zbytek metaloidů**.

Kromě kovových skel typu **kov – metaloid** byla připravena kovová skla typu **kov – kov**. V tom případě mohou být:

- **oba kovy přechodové**, např. Cu – Ni, Zr – Ni
- **přechodový a nepřechodový kov**, např. (Ti,Zr) – Be, Al – Cu
- **oba kovy nepřechodové**, např. Mg – Zn.

4.3. Podmínky vzniku kovových skel

Podmínky vzniku kovových skel můžeme shrnout do následujících bodů:

- dosažení odpovídající rychlosti ochlazování, min. **10^6 K.s^{-1}** , jak bylo uvedeno v kap. 4.1.1. Tuto rychlost ochlazování považujeme za hlavní podmínku tvorby kovových skel.
- dodržení optimalizované chemické konstituce podle vztahu **$T_1 - x M_x$** , přičemž platí **$0,15 < x < 0,25$** u soustav tvořených přechodovým kovem (T) a metaloidem (M), které jsou nejčastěji aplikovány při tvorbě kovových skel. Obvykle platí: **$T_{0,8} M_{0,2}$** .
- vznik kovových skel je podporován vzájemnou geometrií koexistujících atomů prvků. Příznivé podmínky pro vznik kovových skel byly zjištěny v případě, že: **$0,88 > r_1/r_2 > 1,12$** , přičemž r_1 a r_2 jsou atomární poloměry hlavních komponent soustavy.

- Tvorba kovových skel je podporována u soustav, u kterých platí:

$$2k_F = k_P$$

přičemž $2k_F$ je průměr Fermiho hladiny a k_P je vlnové číslo prvního maxima rozptylové intenzity elektronů.

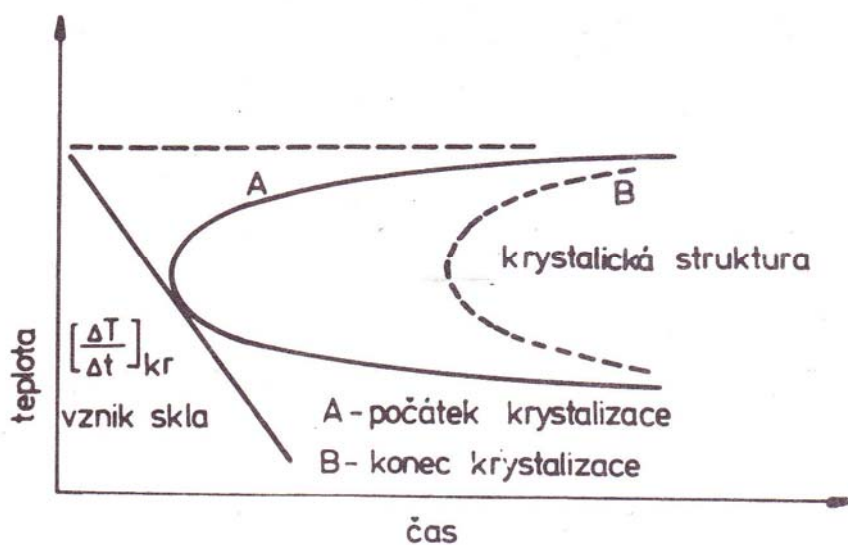
- podpořit vznik kovových skel mohou lokální aglomeráty atomů.
- příznivě na vznik kovových skel působí u soustav na bázi aktinidů a legovaných 10 – 30 at. % Fe, Mn, Co, Ni snížení symetrie orbitu f – elektronů (stabilizuje se struktura taveniny).

K objasnění podmínek vzniku kovových skel je nutné vzít v úvahu jak termodynamické, tak i kinetické vlivy na homogenní nukleaci krystalických fází v tavenině.

Je-li tavenina **pomalou ochlazována** tak, je předpoklad dosažení termodynamické rovnováhy v každém okamžiku, přechod **tavenina – pevný stav** se uskutečňuje za charakteristické teploty T_M . Během takového ochlazování se mohou uskutečnit všechny změny v uspořádání struktury a získaný stav materiálu, který je *energeticky stabilní* je **krystalický**.

Pod teplotou T_M existuje teplota T_g , ta je charakterizována omezenými pohyby atomů. Za těchto podmínek **nejdou změny** v uspořádání atomů **možné v reálném čase**. Dojde-li k **prudkému ochlazování - zmrazení** - taveniny z teploty vyšší než T_M na teplotu T_g nebo nižší, vzniká **nerovnovážný stav**. Dochází ke konzervaci atomární struktury výchozí taveniny a vzniká **kovové sklo**.

Pro představu potřebné extrémně vysoké rychlosti ochlazování můžeme použít klasický diagram **teplota – transformace** známý např. ze studia fázových přeměn v ocelích – viz obr. 5.



Obr. 5. Diagram závislosti teplota – transformace

Křivka A definuje čas nutný do počátku krystalizace v závislosti na teplotě pod teplotou T_M . Aby se vyloučil vznik krystalické struktury, teplota dané soustavy musí ležet mimo polohu „nosu“ výše uváděné závislosti.

U **křemíkových skel** a řady **skel z organických polymerů** je „nos“ uvedené závislosti posunut k dlouhým dobám (hodiny, dny). To znamená, že příprava amorfních materiálů je **velmi snadná**.

U **kovových soustav** je pohyb atomů poměrně snadný a poloha „nosu“ je posunuta k velmi krátkým dobám (mikrosekundy až několik milisekund). Důsledkem je, že rychlost ochlazování, resp. zmrazení, musí být minimálně na výše uváděné úrovni $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ a tudíž příprava je **obtížná**.

Z výše uvedeného plyne, že proces prudkého ochlazení, vedoucí v příslušné soustavě ke vzniku kovového skla, čili amorfní struktury, se musí uskutečnit v intervalu teplot $T_M - T_g$. Poměr T_g / T_M označovaný jako **redukovaná teplota** T_{gr} vzniku amorfní struktury dosahuje určité **minimální hodnoty**.

Tato redukovaná T_{gr} je u **silikátů a polymerů** okolo **0,66**, u **kovových soustav** obvykle **0,25 – 0,50**. Tyto hodnoty u kovových soustav jsou velmi nepříznivé z hlediska nukleacích charakteristik, proto je nutné pro kovová skla volit specifické kovové, resp. kovové a metaloidové konstituce. Teplota T_g , související s frekvencí přeskoků atomů, stejně jako teplota T_{gr} jsou u různých kovových různé.

V souhrnu je možno uvést, že aby bylo možno dosáhnout rychlého proběhnutí kritického teplotního intervalu během ochlazení taveniny, je nutný minimální rozdíl mezi T_M a T_g , resp. co nejvyšší hodnoty redukované teploty T_{gr} .

Vysoká hodnota T_{gr} se obvykle dosahuje u těch soustav, kde se při vhodné koncentraci metaloidu nebo přísadového kovu nepřechodového typu dosáhne silného snížení teploty liquidu, zatímco teplota T_g se mění pouze slabě nebo dokonce mírně vzrůstá.

4.4. Vlastnosti kovových skel

Kovová skla se vyznačují specifickými vlastnostmi, a to zejména vlastnostmi mechanickými, magnetickými a odolností proti korozi.

4.4.1. Mechanické vlastnosti

Kovová skla mají zajímavou kombinací mechanických vlastností. Jsou vysoce pevná a přitom dostatečně houževnatá. ***Žádné kovové materiály nedosahují tak vysoké úrovně meze kluzu jako kovová skla.***

Např: Kovové sklo typu **Fe80B20** má **mez kluzu nad 3,6 GPa** při tvrdosti **1100 HV** a vysoké **odolnosti proti otěru**.

Z fyzikálního hlediska vysoká hodnota meze kluzu souvisí s **velmi malou mobilitou dislokací** v důsledku vysoké neuspořádanosti matečné struktury a **absence kluzných rovin**.

Deformační zpevnění při překročení meze kluzu je velmi malé, takže kovová skla jsou **plasticky nestabilní při tahovém zatížení**. V **ohybu, smyku, tlaku** však snášejí **velké plastické deformace**.

Kovová skla mají asi **o 30 % nižší modul pružnosti v tahu**, mez pružnosti leží blízko meze pevnosti v tahu. Při teplotách **nad 300 – 400 °C** dochází vlivem probíhající krystalizace k výraznému **snížení pevnosti a tažnosti**.

Při zkušebních teplotách ležících pod cca 70 % tranzitní teploty kovového skla je teplotní závislost meze kluzu zanedbatelně malá => **možnost bezproblémového použití**

při nízkých teplotách. Důsledkem malé teplotní závislosti je i malá závislost meze kluzu na rychlosti deformace => **dobrá odolnost proti rázovému zatížení.**

Lomová houževnatost kovových skel je v průměru 40ti násobná v porovnání s křemičitými skly => rýhy a malé defekty nemohou být potencionálními místy rozvoje porušení pokud působící napětí nedosáhne kritické hodnoty.

Vzájemné porovnání pevnostních charakteristik kovových skel s vybranými typy ocelí a křemičitého skla jsou v následující tab. I.

Tab I. Porovnání pevnostních charakteristik kovových skel s vybranými typy materiálů

materiál	mez kluzu [MPa]	lomová houževnatost K_{IC} [MPa m ^{1/2}]
Fe46Ni40P14B6 (2826)	2 413	9,3
Fe80B20 (2605)	3 620	12,1
Fe60Cr6Mo6B28	4 482	-
vysokopevná CrMoV ocel	1 655	33,0
mart.stár. ocel po TMZ	2 000	38,5
kordový drát (0,8% C)	2 785	neurč.
křemičité sklo	3 448 (lom. pevnost)	0,33

4.4.2. Magnetické vlastnosti

Oceli o vysoké pevnosti se obtížně magnetují, ale kovová skla na bázi železa se vyznačují **velmi snadnou magnetizací.**

Jsou to tedy magneticky měkké materiály! ! ! Snadná magnetizace kovových skel souvisí s vysokou mobilitou stěn magnetických domén v matici. Tato vysoká pohyblivost stěn domén je zřejmě dána tím, že zde nejsou přítomny překážky pohybu stěn, jako jsou hranice zrn. Materiál má vysokou isotropii vlastností a díky vysokému elektrickému odporu, který je 2 – 3krát větší než u stejných krystalických materiálů se **tlumí vířivé proudy.**

Vysoká mobilita doménových stěn se přenáší i při dosahování vynikajících makroskopických magnetických vlastností. S tím souvisí i **nízké wattové ztráty.**

Pro porovnání jsou v následující tab. 2 shrnuty údaje pro dva typy 15 kVA transformátorů - jeden za použití křemíkové oceli, druhý za použití kovového skla.

Tab. 2 Wattové ztráty křemíkové oceli a kovového skla

parametr	křemíková ocel	kovové sklo
proud	2,5 A	0,12 A
wattové ztráty	112 W	14 W
ztráta v mědi	210 W	166 W
celková ztráta	322 W	180 W
úspory energie	0	1250 kWh/rok
teplota	100°C	70°C

4.4.3. Korozní charakteristiky

Kovová skla **vynikají vysokou odolností vůči účinkům koroze**, zejména v prostředí chloridů. Důvodem je tvorba homogenního ochranného oxidického filmu na jejich povrchu. Tvorbu tohoto filmu podporuje přítomnost **chromu** v kovových sklech. Zmíněný ochranný film sestává z **oxihydroxidu chromu**. Tyto filmy vytvářejí **účinnější ochranu**, než filmy vznikající na polykrystalických korozivzdorných materiálech.

Hlavním faktorem je absence hranic zrn v kovových sklech. Z tohoto důvodu se u nich netvoří diskontinuity v oblasti hranic zrn. Zanedbatelný není ani vliv nepravidelnosti struktury, která podporuje nukleaci oxidů a poměrně vysoká koncentrace metaloidů, které podporují vznik sklovité struktury oxidů. Z tohoto důvodu může vznikat silnější vrstva povrchového oxidického filmu.

Příklady korozní odolnosti kovového skla a polykrystalických ocelí jsou shrnuty v následující tab.3.

Tab. 3. Příklady korozní odolnosti kovového skla a polykrystalických ocelí

materiál	chemické složení [hm. %]	váhový úbytek v 6 % vod. roztoku FeCl ₃ za teploty 60 0C
korozivzdorná feritická ocel	Fe18Cr	87%
austenitická ocel	Fe18Cr9Ni	6%
austenitická ocel	Fe18Cr11Ni2Mo	1,5%
kovové sklo (Metglas 2826A)	Fe14Cr35Ni12P6B	nedetekováno

4.5. Devitrifikace (krystalizace) kovových skel

Při ohřevu na teplotě, při níž dochází k rozpadu kovového skla, tedy k jeho **devitrifikaci**, či **krystalizaci**, může vzniknout struktura s *mimořádně jemným zrnem*. Takovéto materiály pak mají celou řadu nekonvenčních fyzikálně metalurgických vlastností.

Závažným momentem pro aplikaci amorfních materiálů je jejich stabilita, resp. **parametry krystalizace** amorfních materiálů, neboli **devitrifikace kovového skla**. Krystalizační charakteristiky lze shrnout do následujících bodů:

- a) teplota krystalizace
- b) doba expozice za dané teploty
- c) rychlost ohřevu

V závislosti na konstituci amorfního kovu se proces krystalizace může uskutečnit následujícími mechanismy:

- **polymorfním mechanismem.** V tomto případě probíhá proces krystalizace amorfního materiálu bez koncentrační změny. Vzniká *přesycená metastabilní fáze*, resp. i *stabilní tuhý roztok*. V přesycené slitině precipitují nové fáze a metastabilní slitina následně fázově transformuje za vzniku stabilních fází.
- **primární krystalizace.** Jedná se o proces krystalizace jedné ze stabilních fází rozdílného chemického složení od amorfni matrice. Zbývající část amorfni matrice může později transformovat za stejné nebo zvýšené teploty jedním z uváděných mechanismů. Jemně rozptýlená primární krystalická fáze působí jako přednostní nukleací místa při následné krystalizaci části amorfni matrice.
- **eutektická krystalizace.** Je současným krystalizačním procesem dvou fází. Tento proces má nejvyšší úroveň hybné síly. Může probíhat v celém koncentračním rozsahu při vyloučení dvou fází. Probíhá pozvolněji než proces, při němž nedochází k vyloučení dvou fází (polymorfní mechanismus).

Řada vlastností kovových skel (např. hustota, stlačitelnost) je shodná s vlastnostmi krystalických materiálů. **Rozdíly** jsou ve vlastnostech závislých na **orientaci krystalů**.

Krystalická struktura ovlivňuje **anizotropii** **magnetických, elektrických a mechanických vlastností**.

V kovových sklech se anizotropie neuplatňuje => vyšší úrovně izotropie uvedených vlastností.

Materiály, vzniklé devitrifikací kovových skel se označují jako DEVITRIUM. Vykazují zajímavé vlastnosti, jako:

- ***vysokou tvrdost za vyšších teplot***
- ***vysokou otěruvzdornost***
- ***oxidační odolnost***

Tyto materiály vzhledem k uvedeným vlastnostem můžeme využít při výrobě řezných nástrojů, kde vykazují podstatně vyšší životnost než rychlořezné oceli. Předností tohoto materiálu je, že vynikajících vlastností lze dosáhnout bez dodatečného legování finančně nákladnými přísadami jako je kobalt, wolfram a chrom.

Do dané skupiny materiálů charakterizovaných vysokou jemnozrnností a odvozených od kovových skel při použití specifických podmínek ochlazování patří slitina **Nd – Fe**, představující typ **magneticky tvrdých materiálů**. U předmětné slitiny dochází ke vzrůstu koercitivní síly při použití snížené rychlosti ochlazování. Příslušná ochlazovací rychlost vede k dosažení potřebné „relaxace“ amorfní struktury a dosažení vysoké jemnozrnnosti.

**Otázky k 4.**

- 1) Co je rychlá solidifikace? Od jakých rychlostí o ní mluvíme a jaké změny ve struktuře v jejím průběhu nastávají?
- 2) Jakými technologickými procesy dosahujeme rychlé solidifikace? V jaké formě se produkty rychlé solidifikace vyskytují a jakými procesy se mohou dále zpracovávat?
- 3) Co jsou kovová skla? Jaké mají charakteristické parametry a jaké specifické vlastnosti? Srovnajte je s kovovými materiály a křemičitými skly.
- 4) Které prvky mohou dosáhnout amorfního stavu? Jaké jsou podmínky dosažení amorfního stavu a jak můžeme zdůvodnit nutnost extrémně vysoké rychlosti ochlazování? Co je redukovaná teplota T_{gr} ?
- 5) Na jaké úrovni se pohybuje u kovových skel mez kluzu a co tuto hodnotu ovlivňuje? Jaká je její teplotní závislost? Jaké jsou u kovových skel hodnoty lomové houževnatosti, hodnoty modulu pružnosti a jak působí zvýšená teplota na pevnost a tažnost kovových skel?
- 6) Jaké jsou magnetické vlastnosti kovových skel? Co zapříčiňuje vysokou korozivzdornost kovových skel?
- 7) Co je to devitrifikace kovových skel, jak se označují materiály vzniklé devitrifikací a jaké mají vlastnosti? Jakými mechanismy se může uskutečnit krystalizace amorfního kovu?



Odpovědi k 1.

1) Keramika představuje velmi širokou škálu materiálů, které se vzájemně liší svým chemickým složením, strukturou a vlastnostmi. **Tyto materiály lze definovat jako převážně krystalický materiál, tvořený především anorganickými sloučeninami nekovového charakteru.** Toto označení zahrnuje jak tradiční keramiku, brusné materiály i nové keramické materiály – tzv. technickou (konstrukční) keramiku.

Keramické materiály obvykle připravujeme z výchozích prášků slinováním.

Vlastnosti klasické keramiky jsou do značné míry dány vlastnostmi přírodních surovin.

Technická keramika se připravuje převážně ze syntetických surovin. Vlastnosti vyžadují dodržení přesného a neměnného složení.

Strukturu keramických materiálu lze charakterizovat jako heterogenní, polykrystalickou, polyfázovou.

Proto je důležité sledovat jednak typ a morfologii jednotlivých fází a jednak vlastnosti matrice jednotlivých fází.

Keramika často obsahuje skelné fáze a póry. Póry představují samostatnou fázi se zcela specifickými fyzikálně mechanickými vlastnostmi.

Z makroskopického hlediska **je keramika homogenní izotropní materiál.**

2) Nejčastěji keramiku dělíme takto:

Tradiční keramika

Vyrábí se z přírodních surovin (např. kaolín, jíly, cihlářská hlína), především na bázi silikátových surovin. Jde zejména o materiály heterogenní, které po vypálení obsahují krystaly různého složení, značný podíl skelné fáze a pórů. Proto lze tuto keramiku nazvat také skelnou nebo porézní. U skelné keramiky využíváme především její izolační vlastnosti, je tedy používána k výrobě tepelných či elektrických izolátorů. Mezi tradiční keramiku lze zařadit i porcelán, obklady, dlaždice, cihly, zdravotní keramiku aj.

Technická keramika

Tato keramika, zvaná též konstrukční, se vyrábí převážně ze syntetických surovin. Jde o novější typ keramiky, který se využívá v řadě technických aplikací, zejména za extrémních

podmínek. Má výbornou chemickou odolnost, žáruvzdornost, odolnosti proti opotřebení a pevnost v tlaku. Navíc, oproti keramice tradiční, musí odolávat kolísání teplot a zatížení.

Technickou keramiku dále dělíme podle chemické konstituce na:

- keramiku oxidickou
- keramiku neoxidickou
- keramiku směsnou

Keramika oxidická zahrnuje zejména keramiku na bázi Al_2O_3 . Základní látkou, kterou je tvořena, je syntetický práškový oxid určitých vlastností. Tato skupina keramiky je nejznámějším a nejpoužívanějším typem keramických systémů. Největší význam pro konstrukční aplikace má keramika na bázi oxidu hlinitého, též zvaný slinutý korund Al_2O_3 a ZrO_2 . Používá se zejména při obrábění litiny, jako konstrukční materiál pro součásti vysokoteplotních zařízení, tavící kelímky, řezné plátky k obrábění kovů, izolátory zapalovacích svíček pro motory apod.

Keramika neoxidická

Je tvořena širokou škálou materiálů, které lze rozdělit na nekovové a kovové bez ostré hranice mezi skupinami. Nejčastěji ji tvoří materiály na bázi nitridů a karbidů. Do této skupiny patří např. SiC , Si_3N_4 , ale můžeme zde také zařadit polykrystalický diamant, nitrid či karbid bóru.

Keramika směsná

Je tvořena kombinací konstrukční keramiky oxidové a neoxidové. Používá se na soustružení kalených ocelí a tvrzené litiny, při dokončování obrábění např. frézování. Nejčastěji je v ní obsažena přísada TiC , resp. TiN .

Mezi technickou keramiku lze také zařadit:

Biokeramiku – musí splňovat velmi vysoké nároky na pevnost, odolnost vůči vnitřnímu prostředí těla člověka a v neposlední řadě musí být zdravotně nezávadná. Využívá se ve zdravotnictví především na implantáty - např. hlavice kloubů.

Řeznou keramiku – u této keramiky je využíváno zejména její vysoké tvrdosti, která zůstává zachována i při vysokých teplotách. Používá se především na výrobu řezné techniky, kde je potřeba dobré otěruvzdornosti a tvrdosti např. při rychlořezném obrábění.

Nejčastěji využívanou keramikou je keramika na bázi Si_3N_4 a SiC a keramika na bázi ZrO_2 .

Si_3N_4 se vyskytuje v modifikacích α a β s hexagonální mřížkou. SiC rovněž v modifikacích α a β , přičemž α má mřížku hexagonální a β mřížku kubickou. Uvedené vlastnosti jsou charakteristické zejména pro

β Si_3N_4 nebo keramiku

β $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ - SIALON.

Žárově lisovaný Si_3N_4 – připravuje se konvenčním lisováním nebo izostatickým lisováním za teplot cca 1700 °C a tlaku cca 15 MPa. Má nepatrnou pórovitost a vysoké mechanické vlastnosti. Příprava je nákladná, včetně zabezpečení příslušného zařízení izostatických lisů.

Slinovaný Si_3N_4 – připravován bez užití tlaku. Vlastnosti poněkud horší než u předchozího, příprava levnější.

Reakčně slinovaný Si_3N_4 – připravován obvykle nitridací součástí z prášku Si. Jde o levný materiál s vyšší pórovitostí = > *horší mechanické vlastnosti*. Výhodou je nepatrná změna objemu při slinování.

Materiály, tvořené tuhými roztoky oxidů kovů - Al_2O_3 , MgO , BeO , Y_2O_3 , v mřížce β Si_3N_4 , tzv. β fázi nazývanou SIALON. Zejména je užívána jako řezná keramika. Velká pozornost je věnována odstranění skelných fází na hranicích zrn.

Žárově lisovaný SiC – je připravován při teplotě a tlaku 35 MPa. Finančně jde o značně nákladný proces, vyvážený výbornými dosahovanými vlastnostmi.

Slinovaný SiC – je připravován bez užití tlaku se slinovací přísadou bóru nebo uhlíku za teplot cca 2000 °C v inertní atmosféře nebo ve vakuu.

Reakčně slinovaný SiC – je připravován z prášku SiC a grafitu infiltrací par SiC nebo tekutého Si. Výhodou je nižší cena a malé objemové změny při slinování.

PSZ – částečně stabilizovaný ZrO_2

Má výborné mechanické vlastnosti. Menší množství stabilizačních přísad umožňuje možnost vyloučení malých částic tetragonální fáze v kubické matici. Je slinován při teplotě cca 1800 °C v kubické fázi, při žhání kolem 1400 °C se vytvoří jemné částice tetragonální fáze. Nejúčinnějším stabilizátorem je Y_2O_3 . Jako stabilizátor může být i MgO , CaO , CeO_2 .

TZT – tetragonální polykrystalický ZrO_2

Houževnatý materiál se zvýšenou pevností. Připravován slinováním jemnozrnného prášku ZrO_2 , stabilizovaného Y_2O_3 , MgO , CeO_2 nebo CaO v oblasti stability tetragonální fáze

při teplotě 1400 °C. Keramika je tvořena jemnozrnnou, jednofázovou strukturou tetragonálního ZrO_2 , který je schopen při kritickém procesu lokální přeměny na fázi monoklinickou. Jedná se o materiál s nejlepšími mechanickými vlastnostmi v oblasti nižších teplot.

Keramika s přídavkem ZrO_2 s jiným typem matrice

Může se jednat o matrici např. Al_2O_3 v níž je rozptýleno 10 – 30 % jemných částic ZrO_2 se stabilizační přísadou. Účinkem částic ZrO_2 se mechanické vlastnosti výrazně zvýší v porovnání s vlastnostmi samotné matrice.

3) Keramické materiály vynikají vysokou pevností, tvrdostí a otěruvzdorností, ale současně jsou náchylné ke křehkému porušení. Keramika vykazuje relativně velkou pórovitost a její teplotní vodivost a roztažnost je podobná kovům.

Dále má keramika vysokou tlakovou pevnost a je charakteristická zejména vysokým bodem tání, chemickou odolností, žáruvzdorností a svými elektrickými vlastnostmi.

Při slinování keramických materiálů ve struktuře vznikají zpravidla tři fáze: krystalická, amorfni (sklovitá) a plynná. Krystalická fáze určuje hlavně fyzikální vlastnosti keramiky, amorfni ovlivňuje technologii tváření a teplotu výpalu. Plynná fáze rozhoduje především o pórovitosti materiálu. Pórovitost tak ovlivňuje mechanické vlastnosti keramiky.

Mechanické vlastnosti

Pevnost. Zatěžujeme-li keramický materiál, vzniká pružná deformace a to do okamžiku, kdy se poruší náhlým lomem. Lom keramického materiálu probíhá většinou jako makroskopicky křehký a bez zjevné plastické deformace.

Platí, že porušení bývá téměř vždy vyvoláno účinkem tahových napětí, pevnost v tlaku je několikanásobně vyšší než pevnost v tahu, pevnost stejných vzorků je kolísavá (15 – 30 %), porušení keramického materiálu vychází z povrchu, průměrná pevnost se snižuje s rostoucími rozměry tělesa nebo zatížené oblasti

Pevnost keramiky je i při nízkých teplotách závislá na čase. Příčinou je působení chemického prostředí, které v povrchových vrstvách způsobuje vznik trhlin. Časová závislost je řízena creepovými procesy poškození. S pomalu rostoucí teplotou pevnost keramiky nejprve klesá a za vyšších teplot je pokles pevnosti prudší. Keramika má při pokojové teplotě nižší pevnost nežli mají kovové materiály. Pevnost keramického materiálu se také snižuje pokud roste

množství pórů, zvětšuje se velikost zrna a je-li v materiálu obsaženo větší množství skelné fáze na hranicích zrna.

Odolnost proti teplotním rázům je důležitou vlastností pro posouzení vhodnosti technických aplikací keramiky. Náhlá změna teploty může vyvolat taková pnutí, která vedou až ke vzniku lomu a iniciaci trhliny. Většina keramických materiálů je citlivá k napětím, která vznikají při změnách teploty. Příčinou této citlivosti je nízká pevnost v tahu a křehkost keramického materiálu. Tepelná pnutí se vyskytují především na čelech trhlin, na vadách, popřípadě na různých nehomogenitách keramického materiálu.

Odolnost keramiky vůči tepelnému pnutí je tím vyšší, čím je vyšší pevnost a čím je nižší hodnota tepelné roztažnosti a Youngův modul pružnosti.

Modul pružnosti je u keramických materiálů obecně vyšší nežli u kovů. Přítomnost pórů a dutin v keramickém materiálu výrazně tento modul snižuje.

Tvrдост je všeobecně definována jako odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa. Tvrдост materiálu lze zjistit velmi snadno a to pomocí řady mechanických zkoušek. Metody používané ke zjištění tvrdosti prakticky výchozí materiál neporuší.

Plastická deformace keramického materiálu je velmi nízká a energii, kterou vložíme do materiálu pomocí zkoušky tvrdosti, se uvolňuje vznikem trhlin různého druhu. Všeobecně lze tvrdost keramiky určit třemi způsoby, které využívají různé empirické koeficienty.

1) Tvrдост podle Vickerse – do materiálu je vtlačován diamantový pravidelný čtyřboký jehlan, který působí kolmo na povrch vzorku určitou silou F po danou dobu.

Tvrдост se počítá pomocí úhlopříček vtisku, který vznikne po působení zatížení. Hodnoty tvrdosti pro keramické materiály *počítáme pomocí vztahu:*

$$HV = 0,189 \cdot \frac{F}{u^2} \quad [\text{MPa}]$$

kde F je zatěžující síla [N] a u je průměrná hodnota úhlopříček [mm].

2) Tvrдост podle Knoop – do povrchu materiálu se vtlačuje čtyřboký diamantový jehlan, který je zbroušen tak že dává protáhlý mělký kosočtvercový vtisk, pod určitým zatížením F . Tato metoda se používá především k měření mikrotvrдостi materiálu a je vhodná zejména pro velmi křehké materiály. Při měření tvrdosti podle Knoop jsou kladeny vysoké nároky na úpravu povrchu zkoušeného materiálu a na ostrost hran vnikacího tělesa.

Vztah pro výpočet Knoopovy tvrdosti:

$$HK = 14,229 \cdot \frac{F}{u^2} \quad [\text{MPa}]$$

3) Tvrdość podle Rockwella – je prováděna pomocí diamantového kužele a stanovuje se jako rozdíl hloubky vtisku vnikacího těles. U měření keramických materiálů se tato metoda příliš nepoužívá.

Fyzikální vlastnosti

Vazby u keramických materiálů jsou tvořeny především kovalentním typem vazby ale také i typem iontovým. Vazba v keramice však nikdy není zcela iontová či kovalentní, jelikož se na ní podílejí vazby obě a jedná se tak o vazby meziatomové. Jejich podíl lze odhadnout na základě rozdílu elektronegativit.

Pórovitost je významnou charakteristikou keramiky, která je udávána v procentech. Lze ji určit podle vztahu:

$$p = \frac{\rho - \rho_v}{\rho} \cdot 100 \quad [\%],$$

kde

ρ teoretická hustota určená na základě mřížkových parametrů a atomových hmotností

ρ_v objemová hmotnost – hmotnost jednotkového objemu, obsahující póry

Je-li pórovitost keramického materiálu menší než 5 %, jedná se o keramiku vakuově těsnou. Pro keramiku technickou se požaduje pórovitost co nejnižší.

Tepelná vodivost je u keramiky obecně nižší nežli u kovů. U keramických vícefázových soustav závisí tepelná vodivost velmi silně na podmínkách přestupu tepla a na obsahu pórů. Tepelnou vodivost keramiky je možné ovlivňovat přidávkou rovnoměrně dispergované fáze s rozdílnou tepelnou vodivostí anebo různou pórovitostí. Příspěvek dispergované fáze bývá obvykle do 10 %.

Tepelná roztažnost. Touto veličinou se rozumí změna rozměrů daného keramického materiálu v důsledku změn teploty. U keramik se tepelná roztažnost pohybuje

okolo $10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. V obecném případě lze říci, že se objem keramického materiálu v důsledku změn teplot zvětšuje.

Odolnost vůči oxidaci je u keramik velmi vysoká, což souvisí se vznikem ochranné povrchové oxidické vrstvy. Existence sklovité fáze na hranicích zrn vede k degradaci odolnosti vůči oxidaci. Důsledkem toho pak může být neúměrně vysoká oxidace a rozvoj degradace materiálu.

4) Lomová houževnatost představuje jednu z nejvýznamnějších materiálových vlastností keramiky, která definuje možnost její technické použitelnosti. Lomová houževnatost je veličina, která popisuje lomové chování keramických materiálů. U keramiky však dosahuje velmi nízkých hodnot a to do $10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Z toho vyplývá zvýšená citlivost keramiky na lokalizované špičky napětí. Tyto špičky mohou být vyvolány jak defekty na povrchu tak také defekty v objemu celého materiálu.

Všeobecně lomová houževnatost představuje odpor proti šíření trhliny a z tohoto všeobecného hlediska ji lze považovat za materiálovou konstantu.

Spolu s velikostí defektů přímo určuje lomové napětí, které je potřebné k porušení vzorku.

Nízká hodnota lomové houževnatosti vyplývá z nízké hodnoty efektivní měrné lomové energie γ_{ef} , poněvadž lomová houževnatost souvisí s měrnou lomovou energií podle vztahu:

$$\gamma_{ef} = \frac{K_c^2}{E} \quad [\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}],$$

kde E – je Youngův modul pružnosti v tahu.

Hodnotu γ_{ef} lze vyjádřit vztahem:

$$\gamma_{ef} = 2\gamma_0 + \gamma_{pl} + \gamma_{pr} + \gamma_{kin}$$

Člen γ_0 – představuje povrchovou energii, která s rostoucí teplotou mírně klesá.

Člen γ_{pl} – je energie absorbovaná při pohybu dislokací v plastické zóně před čelem trhliny. Z větší části přejde v teplo, z menší části se uloží v oblasti přilehlé k trhlíně jako energie dislokací.

Člen γ_{pr} – energie absorbovaná před čelem trhliny jinými procesy – iniciace a šíření mikrotrhlin, vznik dvojčat, indukované fázové transformace.

Člen γ_{kin} – energie elastických vln vysílaných od čela trhliny, v závěrečném stadiu lomu kinetická energie úlomků.

U **kovů** je rozhodujícím členem $\gamma_{pl.}$, protože jejich houževnatost souvisí s relativně snadnou pohyblivostí a manévrovatelností dislokací. Z toho plyne, že před čelem trhliny **vzniká plastická zóna** se silnou absorpcí energie.

Důsledek: $\gamma_{pl.} \approx 10^4 - 10^5 \text{ J/m}^2$ – tvoří rozhodující část energie bránící šíření trhliny. Plastická deformace vede rovněž k zaoblování čela trhliny a tato přestává být nebezpečnou.

U **keramiky** je malá pohyblivost a manévrovatelnou dislokací a z toho vyplývá, že **plastická zóna se nevyvine**. Rozhodující je γ_{pr} . Tento člen $\approx 10 \text{ J/m}^2$ dodává keramice zásluhou procesu rozšiřování nebo vzniku nových mikrotrhlin po hranicích zrn před čelem hlavní mikrotrhliny, resp. napětových fázových transformací hlavní přínos k efektivní lomové energii - $\gamma_{ef.}$ - .

Současná keramika nemá dostatečnou ochranu proti šíření ostrých trhlin a při dosažení určité koncentrace napětí se trhlina rychle rozšíří procesem štěpení. Přímá pozorování vzniku trhlin ukazují, že většina trhlin vzniká po odlehčení materiálu a rozhodující úlohu má tedy zbytkové pnutí, které vyvolává šíření trhliny kritickou rychlostí na kterou může mít vliv i prostředí.

5) Hlavním problémem konstrukční keramiky je její křehkost, která se projevuje vznikem křehkého porušení, statickou únavou a degradací vlastností při mechanických a tepelných rázech. Z konstituce keramických materiálů vyplývá, že je u nich za konvenčních podmínek potlačen rozvoj **plastické deformace**.

Mechanické vlastnosti ovlivňuje:

- **typ vazby a krystalické struktury** – vazba je na rozdíl od kovů iontová a kovalentní a krystalická struktura je obvykle složitější než u kovů.
- **mikrostruktura** – velikost a tvar zrn, rozložení koexistujících fází, pórů, mikrotrhlin apod.

Příčiny křehkosti keramických materiálů .

Dělíme je na **principiální a vedlejší**.

Principiální vyplývají jednak z typu meziatomové vazby – *příčina fyzikální*– jednak z typu krystalické mřížky - *příčina geometrická* -.

U keramických materiálů existuje přechodová teplota T_p . Pod touto teplotou se materiály porušují křehce - *nejsou schopny plastické deformace*. Křehkost je způsobená tím, že se před čelem iniciovaných trhlin **netvoří plastická zóna** a trhlina se šíří štěpením po hranicích zrn nebo objemem zrn.

Nad teplotou T_p jsou keramické materiály při tahu alespoň principiálně tvárné.

Mezi principiální příčiny křehkosti patří:

- *Malá pohyblivost dislokací* související s vysokou úrovní Peirlsova-Nabarrova napětí v materiálech s převládající kovalentní nebo iontovou vazbou.
- Nesplnění požadavku pěti nezávislých skluzových systémů v jednoduchých krystalech – tzv. **von Misesova** kritéria, definujícího podmínky homogenní deformace. Při nedostatku skluzových systémů se nerealizuje homogenní plastická deformace v keramické matici, která by tvořila určitou prevenci proti iniciaci a šíření trhlin. Důsledkem tohoto stavu *je snížená manévrovatelnost dislokací*.
- Společně působící obě předchozí příčiny – *omezená pohyblivost i špatná manévrovatelnost* současně. Tento případ nastává ve většině typů keramiky, např. Al_2O_3 , Si_3N_4 , BeO, $\alpha - SiC$ apod.

K *principiálním příčinám křehkosti* keramiky patří v důsledku iontové a kovalentní vazby také **méně dokonalá návaznost mřížek podél hranic zrn** než je tomu v případě kovové vazby, což se projeví *nižší kohezní pevností* hranic zrn.

Principiální příčiny nevedou k absolutnímu potlačení makroskopické plastické deformace pod přechodovou teplotou T_p . Např.: BeO, AlN, Al_2O_3 jsou v polykrystalickém stavu při superponovaném víceosém hydrostatickém tlaku schopny i při pokojové teplotě **plastické deformace až 10 %**.

K vedlejším příčinám křehkosti patří:

- *Nehomogenita struktury i vlastností*.
- *Výrazné oslabení hranic zrn vlivem nedokonalého slinutí a přítomnosti pórů, trhlin a skelné fáze*.

Tyto vedlejší příčiny jsou obvyklými zdroji porušení při velmi malých napětích u klasické keramiky, u konstrukční keramiky jsou z části potlačeny.

Výraznější uplatnění vedlejších příčin se projevuje při vysokých teplotách. U keramiky se skelnou fází nastává její měknutí a tedy snadné pokluzy po hranicích zrn a důsledkem je iniciace trhlin a jejich křehké interkrystalické šíření nad přechodovou teplotou T_p .

6) Zásadní zlepšení úrovně mechanických vlastností lze dosáhnout **zvýšením její houževnatosti**, tzn. dosažením určitého rozvoje tzv. **procesní zóny na čele trhliny**. To znamená dosáhnout zvýšení **měrné lomové energie** – γ_{ef} – nebo úrovně **lomové houževnatosti** – K_C –.

Principy zhouževnatění keramiky jsou:

- optimalizace struktury
- fázová transformace
- tvorba složených materiálů

Optimalizace struktury

V případě této možnosti zvyšování houževnatosti hovoříme o tzv. inženýrství hranic zrn. Spočívá ve zmenšování pórovitosti, odstraňování popř. snížení objemového podílu skelné fáze na hranicích zrn. Aby došlo k tomuto snížení, je nutné mít výchozí prášky vysoce čisté a zdokonalovat celou keramickou výrobu v procesech slinovacích a předslinovacích.

Má-li keramika velký podíl skelné fáze, šíří se trhlina především touto fází a ostatní fáze mají na toto šíření vliv velmi malý. Keramika se zvýšenou lomovou houževnatostí by měla mít skelné fáze velmi málo.

Další podmínkou je homogenní jemnozrnný materiál, velikosti zrn desetin mikrometrů až mikrometrů. Póry kulového tvaru, vyskytující se např. ve skelné fázi mohou mít dokonce i příznivý vliv, neboť otupují čelo trhliny. Velmi důležitou otázkou je tvar zrn a způsob jejich zpevnění. Zvýšení zpevnění – zhouževnatění - , čili zvýšení odporu proti šíření trhliny, lze dosáhnout účinkem disperzních částic a to zejména křehkých o vysoké pevnosti a modulu pružnosti. Pevná zrna dispergované fáze vedou k **vybočení – vyhnutí -** trhliny, čímž dochází ke zvětšení lomové plochy, částice s vyšším modulem pružnosti než matrice **přebírají větší část zatížení** a snižují tak její namáhání.

Fázová transformace

Je založena na indukované fázové transformaci dispergovaných částic v matici keramického materiálu. Využívá se oblasti **před čelem trhliny**.

Proces fázové transformace martenzitického typu musí vést ke vzniku fáze s vyšším objemem.

Během fázové přeměny nejsou vzniklá pnutí relaxována. Relaxační proces probíhá pomalu. Z technické keramiky je nejvhodnější ZrO_2 , který má 3 modifikace.

Velká objemová změna nastává **při transformaci tetragonální fáze na fázi monoklinickou**. Není možná relaxace difuzními nebo dislokačními mechanismy. Z toho plyne, že čistý ZrO_2 nelze používat jako keramiku – při ochlazování ze slinovací teploty dojde vlivem velkých vnitřních pnutí k popraskání po hranicích zrn. Z toho důvodu **provádíme stabilizaci**. Provádí se přísadami různých oxidů rozpustných v kubické fázi ZrO_2 . Nejčastěji se používá Y_2O_3 .

Kubická fáze se stabilizuje do pokojových teplot – tzv. **úplná stabilizace** – tím ke **škodlivé transformaci tetragonální fáze na monoklinickou nemůže dojít**.

Stabilizace nemusí být úplná. Použitím vhodných přísad a vlivem nepoddajnosti matrice se tetragonální fáze v malých částicích stabilizuje do pokojové teploty. **K transformaci tetragonální fáze na monoklinickou** dochází pouze v místech **vysokých tahových napětí, tj. před čelem trhliny**. Monoklinická fáze má objem o cca 4 % vyšší než fáze tetragonální, čímž dochází k vyvolání tlakových pnutí modifikujících stav napětí na čele trhliny a tím dochází **k brzdění rozvoje trhliny**. Tento způsob se také nazývá **dilatační zhouževnatění**.

Na disipaci energie při fázové transformaci se podílejí tři mechanismy:

- 1) napět'ová indukovaná fázová transformace v průběhu zatížení,**
- 2) iniciace jemných trhlín,**
- 3) Vybočování původního směru růstu trhlín.**

Martenzitická přeměna tetragonálního ZrO_2 na monoklinický se projevuje **zaštiťujícím účinkem trhliny**, který je podmíněn objemovými změnami doprovázejícími fázovou přeměnu. Přitom dochází k disipaci lomové energie cestou energie spotřebované na nukleaci fázové přeměny a energie spotřebované na tvorbu nového, transformací vzniklého objemu. Zvětšením objemu vzniknou tlaková pnutí a tím se potlačuje rozvoj trhliny.

Příznivě působí na zvýšení lomové houževnatosti vznik jemných mikrotrhlín v oblasti dispergovaných částic, ve kterých proběhla fázová transformace tetragonální

na monoklinickou fázi. Mikrotrhliny jsou délky 10 – 100 nm. Jejich četnost může být vysoká a při zvýšení zatížení se mohou rozšířit o určitou část délky a může dojít k **větvení** a v důsledku toho *se sníží nebo eliminují špičky napětí*. Proces je možno si představit jako rozčlenění koncentrace napětí vyvolaného na čele trhliny do velkého počtu malých trhlín, což vede ke snížení intenzity napětí na čele hlavní trhliny.

Největší zvýšení odporu proti šíření trhliny, tedy zvýšení lomové houževnatosti, nabízí užití **keramických složených materiálů – kompozitů – tzn. využití zpevňujícího účinku tenkých vláken nebo whiskerů v keramické matici**. Vlákná mají průměr několik μm , délku několik **nm**, whiskery pak o řád menší. **Optimálních vlastností** se dosahuje, pokud se trhliny **nešíří přes vlákna** a na **vytahování vláken a při porušení fázového rozhraní vlákno – matrice se spotřebuje výrazný podíl energie**.

7) Indentační technika využívá vtisk jako u zkoušek tvrdosti, je relativně jednoduchá a díky ní lze získat větší množství naměřených hodnot. Při provedení vtisku se bezprostředně pod ním vytvoří plastická zóna a v okolí vtisku mohou vznikat různé typy trhlín. Přednostní výskyt jednoho nebo druhého typu znázorněných trhlín souvisí s úrovní zatížení působící na vtisk.

Indentorem u této zkoušky je čtyřboký jehlan se čtvercovou základnou, s úhlopříčkami u_1 a u_2 a s vrcholovým úhlem stěn 136° . Tato zkouška je velice operativní a vyžaduje přípravu pouze malé plochy zkušebního materiálu. Samozřejmě má tato technika řadu omezujících podmínek, které souvisí jednak s úrovní přípravy povrchu a určitou rizikovostí při využití malé plochy. Je třeba vzít v úvahu případný výskyt diskontinuit a možnost iniciace více než jedné trhliny v rohu vtisku. To může vést k určitému podhodnocení délky trhliny, avšak z hlediska makroskopické podstaty hodnot lomové houževnatosti vede tato metoda k dosažení realistických údajů, neboť procesy nerovnoměrného rozvoje trhlín jsou nedílnou součástí komplexního hodnocení tohoto parametru odolnosti proti křehkému porušení. Závažným problémem může být vyvození tlakových pnutí, např. při broušení, která vedou k potlačení rozvoje trhliny. Z tohoto důvodu je nutno provést úpravu povrchu, spočívající např. v doplňkovém žíhání.

Při nízkých indentačních zatíženích převládá vznik **Palmquistových trhlín**, kdežto **radiálně/mediánové** trhliny jsou v převaze u zatížení vyšších. K hodnocení lomové houževnatosti indentační metodou za použití Vickersova vtisku se obvykle používá

zobecněný vztah podle Lianga, který umožňuje vypočítat lomovou houževnatost nezávisle na profilu vzniklé trhliny.

Pro stanovení lomové houževnatosti lze tedy použít zobecněný Liangův vztah:

$$\left[\frac{K_{IC} \cdot \theta}{Hv \cdot (u)^{1/2}} \right] \cdot \left[\frac{Hv}{E \cdot \theta} \right]^{0,4} \cdot \alpha = \left(\frac{2 \cdot l}{u} \right)^{\left[\frac{l}{9 \cdot u} - 1,51 \right]}$$

kde K_{IC} lomová houževnatost [MPa . m^{1/2}],

u průměrná délka úhlopříčky Vickersova vtisku [m],

l průměrná délka trhliny [m], kterou počítáme dle vztahu:

$$l = \frac{\sum_{n=1}^n l}{4}$$

HV tvrdost podle Vickerse [MPa]

E Youngův modul pružnosti [MPa]

pro daný typ keramiky $E = 340 \cdot 10^3$ MPa

θ omezující faktor, pro daný typ keramiky $\theta=3$,

α bezrozměrný parametr zahrnující vliv Poissonova čísla, $\alpha = 9,3$

Vztah pro výpočet bezrozměrného parametru α :

$$\alpha = 14 \cdot \left[1 - 8 \cdot \left(\frac{4 \cdot \nu - 0,5}{1 + \nu} \right)^4 \right]$$

ν Poissonovo číslo, pro keramiku $\nu \approx 0,27$

Protože u keramiky je rozsah plastické zóny v kořeni trhliny zanedbatelný, neexistuje zde, na rozdíl od kovových materiálů, žádné omezení minimální tloušťky vzorku nutné pro dosažení stavu rovinné deformace na čele trhliny. Tloušťka vzorku však musí být dostatečná, aby reprezentovala celou strukturu materiálu, obsahující různé fáze. Protože trhlina má někdy tendenci vybočit z přímého směru, doporučuje se pro její vedení

vytvořit po jedné nebo obou stranách vzorků úzké drážky. Všeobecně je nutno věnovat pozornost vytvoření trhliny, která by měla mít ostré čelo podobně jako ve skutečnosti.

Při měření lomové houževnatosti se značně rozšířilo používání vzorků se zářezem tvaru – V – tzv. **šípový vrub (chevron notch)**. U těchto vzorků se nukleuje ostrá trhlina nejdříve ve špici - V - vrubu. Šíření trhliny je v počátečním stádiu stabilní, neboť klesá hodnota kalibrační funkce - Y - až k minimální hodnotě - Y_m -. Při této hodnotě je dosaženo maximální síly - F_{max} - a dojde k nestabilnímu lomu.

Ke stanovení **lomové houževnatosti** stačí znát pouze maximální zatížení v průběhu zkoušky, není nutné měření hloubky trhliny. Platí vztah:

$$K_{ICV} = \frac{Y_m F_{max}}{B\sqrt{W}}$$



Odpovědi k 2.

1) Makromolekulární látky - polymery - vznikají z monomerů polymerizačními reakcemi, při kterých chemickými vazbami vzniká řetězec makromolekuly. Základní polymerizační reakce jsou **polymerizace, polyadice a polykondenzace**.

Polymery dělíme na *přírodní polymery*, *biopolymery* a *syntetické polymery*.

Polymerizace je polymerizační reakce, při které se molekuly monomeru spojují řetězovým mechanismem do makromolekul bez toho, že se odštěpuje voda nebo jiná jednoduchá látka.

Polyadice je polyreakce, při níž se navzájem spojují molekuly monomeru, neobsahující dvojné vazby $C=C$, bez odštěpování vody, nebo jiných jednoduchých molekul.

Polykondenzace je polyreakce, při které se molekuly monomeru spojují za současného odštěpování vody nebo jiných molekul.

Lineární amorfní polymer se chová při nízkých teplotách jako sklo a s rostoucí teplotou přechází oblasti měknutí do stavu kaučukovité elasticity. Přechodová teplota oblasti měknutí se nazývá teplotou **skelného přechodu T_g** . Dosažením ještě vyšší teploty se mezi molekulami uvolní soudržné síly natolik, že může nastat viskózní tok. U polymerů se *sesít'ovanou strukturou* k viskóznímu toku při vysokých teplotách z důvodu tuhosti prostorové sítě nedochází. U **krystalických polymerů** se mikropohyby molekulárních segmentů uvolní jen u segmentů, tvořících amorfní podíl. Pokles modulu pružnosti je nepřímo úměrný stupni krystalinity. Při teplotě tavení prudce klesá modul pružnosti vlivem viskózního toku.

Polymery, které zůstávají deformované, i když deformační napětí přestane působit a jejichž deformační vlastnosti se mění v závislosti na teplotě výše uvedeným způsobem, označujeme jako **plasty**.

Termoplasty mají nejčastěji lineární makromolekuly. Proto při ohřevu lehce měknou. Rozpadají se sekundární vazby mezi mikročásticemi a polymer se chová jako viskózní kapalina, což umožňuje jeho tvarování. Mezi termoplasty patří například **polyetylen** (roury,

fólie, nádoby, elektrické izolace a obaly). Dále jsou to polypropylen, polystyren, polymethylmetakrylát, polyuretan apod.

Reaktoplasty mají nejčastěji hustě sesíťované makromolekuly. K sesíťování dochází při reakci mezi tekutou živici a vytvrzovacím činidlem, kdy se tvoří příčné vazby a vznikající produkt má amorfni strukturu. Při ohřevu se rozpadají sekundární vazby a snižuje se modul pružnosti. Vzhledem k tomu, že příčné vazby brání tavení, nemůžeme reaktoplast při vysokých teplotách tvářet, protože má při těchto teplotách vlastnosti gumy.

Amorfni polymery mohou existovat ve třech různých fyzikálních stavech: **sklovitém, kaučukovitém a plastickém**. S každým tímto stavem je spojeno odlišné chování polymeru a specifické fyzikální vlastnosti. Závislost deformačního chování polymeru na teplotě se často popisuje pomocí tzv. **termomechanické křivky** – obr. 3 v kap. 2.1.

2) Teplotou skelného přechodu T_g se nazývá přechodová oblast měknutí. Charakterizuje oblast, ve které přecházejí amorfni polymery ochlazováním z kaučukovitého do sklovitého stavu. Rozmezí teplot T_g a T_f (teplota toku) odpovídá kaučukovitému stavu, ve kterém se mění deformace s teplotou velmi málo a je převážně vratná. Až v oblasti teploty toku vede zahřívání k relativně náhlému a výraznému nárůstu deformace, protože se začne projevovat viskózní tok taveniny polymeru vyznačující se nevratnou deformací. Nad teplotou T_f se polymer nachází v plastickém stavu. Teplota T_f má mimořádný význam pro všechny zpracovatelské postupy. Nad ní můžeme polymer tvarovat různými technologickými postupy. Tvar získaný v plastickém stavu si výrobek z polymeru po ochlazení zachovává trvale při všech teplotách, nižších jak T_f .

Další zvyšování teploty snižuje viskozitu roztaveného polymeru a zvyšuje pohyblivost makromolekul a jejich segmentů až do teploty rozkladu T_r , při které dochází účinkem tepla k roztržení vazeb v základním řetězci polymeru a k jeho rozkladu na nízkomolekulové látky.

Teplota rozkladu T_r má velký praktický význam, protože je maximální teplotou, která limituje oblast zpracování polymerů v roztaveném stavu libovolnou zpracovatelskou technologií. Problémem některých polymerů je skutečnost, že rozdíl mezi teplotou toku T_f a teplotou rozkladu T_r je velmi malý, což klade extrémní nároky na přesnost regulace teploty při jejich zpracování. Setkáváme se i s případy, že k degradaci polymerů dochází za teplot nižších, než je teplota tavení. Takovýto polymer můžeme zpracovat jen s přídavkem tzv. tepelných stabilizátorů, které snižují hodnotu T_r .

V případě sesíťovaných amorfních polymerů není možné zjistit plastický stav, protože sesíťovaný materiál nepřechází do formy taveniny a neteče, neboť pohyb makromolekul brání příčné vazby.

K podobným stavovým přeměnám jako v případě amorfních polymerů dochází i u semikrystalických polymerů. Situace je však složitější v důsledku koexistence dvou fází - amorfní a krystalické.

Uspořádané krystalické oblasti si však až do *teploty tavení* T_m uchovávají vlastnosti typické pro tuhý stav. Tím se navenek podobají amorfnímu sklovitému polymeru. Teplota tavení krystalitů je však vždy vyšší, než je teplota sklovitého přechodu amorfní fáze T_g . Amorfní zbytek může získat povahu vysokoelastického materiálu. Výsledné vlastnosti krystalických polymerů budou ale v kaučukovité oblasti podstatně složitější a určované poměrem obou fází. Pro přechodové teploty semikrystalických polymerů platí nerovnost: $T_g < T_m < T_f$

Nad teplotou tavení krystalické fáze T_m může polymer získat vlastnosti typické pro vysokoelastický stav, ale většina semikrystalických polymerů často přechází přímo do toku a oblasti tečení.

Krystalinické oblasti v podstatě představují ve struktuře polymeru až do teploty T_m místa fyzikálního sesíťování se všemi doprovodnými důsledky. Omezují projev pohyblivosti jak segmentů, tak i samotných řetězců a tím i projevy vlastností typického kaučukovitého i plastického stavu polymeru.

Se zvyšujícím se obsahem krystalické fáze (krystalinitou) polymeru se význam T_g postupně ztrácí. Polymery s vysokou krystalinitou si zachovávají vlastnosti typické pro tuhý stav až do teploty fázového přechodu T_m a kaučukovitý stav se u nich prakticky nevyskytuje. To znamená, že tyto typy polymerů se dají využít jako tuhé konstrukční materiály až do teploty T_m . Přechod z tuhého do kapalného skupenství je náhlý. Zvyšování obsahu amorfního podílu se projeví v semikrystalických polymerech i na změně tvaru termomechanických křivek, u kterých se objevuje kaučukovitá oblast.

Je zřejmé, že v případě amorfních polymerů dochází k výrazným změnám tepelné odolnosti proti působícímu napětí v oblasti T_g , což se projeví velkým poklesem pevnosti a vzrůstem tažnosti. U semikrystalických polymerů nejsou změny vlastností v oblasti T_g v důsledku přítomnosti krystalické fáze nijak výrazné. V porovnání s amorfním polymerním materiálem ztrácí semikrystalický materiál prakticky pevnost a tažnost v úzkém rozmezí teplot v oblasti tavení krystalitů T_m .

V případě krystalické fáze jsou molekuly polymeru nebo jejich segmenty orientované a uspořádané v pravidelných útvarech, podobných krystalické mřížce nízkomolekulových látek. Vzhledem k rozdílnému charakteru procesu krystalizace a odlišnému charakteru vzniklé krystalické fáze se v případě polymerů používá pojem **krystalit**.

Ten je definovaný jako drobný, zpravidla nedokonalý krystal polymeru, tvořený úseky jednoho nebo více polymerních řetězců. **Krystalita** jsou od sebe oddělené amorfni fází, která je tvořena amorfními řetězci nebo částmi řetězců spojujícími jednotlivé **krystality**.

U vysokokrystalických polymerů je souvislá krystalická fáze porušená amorfními defekty. Z uvedeného vyplývá, že pouze část polymerů se nachází v krystalické fázi a na rozdíl od nízkomolekulových krystalických látek není možné připravit úplně krystalický polymer.

Krystalizaci polymeru můžeme vyvolat následujícími postupy:

- chlazením taveniny polymeru (nejčastější případ při technologickém zpracování polymerů),
- odpařováním rozpouštědla z roztoku polymeru,
- temperováním tuhého polymeru na teplotu krystalizace.

Rychlost krystalizace závisí na teplotě a prvním krokem zahajujícím proces krystalizace polymerů je tzv. **nukleace** - tvorba stabilního krystalizačního zárodku. Může být:

- **homogenní nukleace**, kdy krystalizační zárodky vznikají v podchlazené tavenině čistého polymeru,
- **heterogenní nukleace**, kdy se jako krystalizační centra uplatňují příměsi přítomné v polymerech.

Homogenní nukleace se uplatňuje poměrně zřídka.

Základní morfologickou formou krystalického polymeru jsou **lamely** nebo **fibrily**.

Lamely jsou tvořeny řetězci uloženými na sobě, přičemž jeden řetězec se vzhledem ke své délce při skládání **lamely** ohýbá až **100krát**. Lamely mohou být uspořádány

do monokrystalů, které představují destičkovité útvary s konstantní tloušťkou, která se mění od 7 do **30 nm** jen v závislosti na způsobu přípravy a teplotě krystalizace.

Fibrilární morfologická struktura vzniká jako důsledek směrově rozdílně probíhající krystalizace obvykle v důsledku působení určitého deformačního napětí.

Při krystalizaci z roztoku za současného působení smykového pole může vzniknout kombinovaná morfologická struktura. Jádrem této struktury je vláknité a obsahuje značný podíl vyrovnaných řetězců. Na jádře epitaxiálně narůstají lamely tvořené skládanými řetězci.

3) Kaučuk je v podobě latexu obsažen v řadě rostlin. Hospodářský je významný jen strom *Hevea brasiliensis* z čeledi Euphorbiace. Přírodní latex se získává z *Hevea brasiliensis* čepováním, tj. spirálovými zářezy nebo zářezy ve tvaru písmena V, ze kterých vytéká do sběrných nádob. Pak koaguluje (sráží se) a to buď kyselinami, solemi, alkoholy, aldehydy nebo jinými reagenty.

Přírodní kaučuk je koloidní systém, suspenze kaučukových částic ve vodném prostředí s obsahem nekaučukových látek jako proteinů, cukrů, alkoholů, mastných kyselin a malým množstvím minerálních látek.

Kaučukové částice, tvořené shluky molekul kaučukového uhlovodíku, mají kulový, oválný, hruškovitý i různě zaškrbený tvar. Jejich velikost se pohybuje v rozmezí **0,1 do 4 μm** , průměrně měří **0,5 μm** .

Mikroskopické globule se skládají ze solu, gelu a adsorpční vrstvy.

Vnější **adsorpční vrstva** je složená z proteinů, lecitinů, mastných kyselin a dalších povrchově aktivních látek nacházejících se v latexu. Druhá vrstva je tvořena tvrdým elastickým kaučukem (**gel-kaučuk**) a třetí vrstva je viskózní tekutina (**sol-kaučuk**).

Přechod mezi sol a gel kaučukem je plynulý. První je rozpustný a druhý nerozpustný v éteru. Tento rozdíl se vysvětluje různým polymerizačním stupněm a stupněm rozvětvení. Adsorpční vrstva stabilizuje latex a hraje významnou úlohu při technologických procesech, jako plastikaci a vulkanizaci.

Obsah nekaučukových látek závisí na způsobu zpracování a pohybuje se v tomto rozmezí:

Acetonový extrakt (pryskyřice)	od 1,5 do 3,5 % (průměr 3,0 %)
Proteiny	od 2,2 do 3,7 % (průměr 2,8 %)
Popel	od 0,1 do 0,9 % (průměr 0,4 %)
Vlhkost	od 0,2 do 1,0 % (průměr 0,5 %)

Latex se po načepování po dobu několika hodin působením bakterií samovolně koaguluje. Aby se mohl v tekutém stavu delší dobu uchovávat, koncentrovat, dopravovat a dále zpracovávat, musí se stabilizovat. Nejčastěji se stabilizuje přísadou amoniaku a to v co nejkratší době po čepování. Latex se v důsledku velkého obsahu vody co nejdříve koncentruje.

Ke koncentraci se používá několik způsobů, a to **rozvrstvení, odstředění, odpaření, elektrodekantace**.

Reakcí chlóru se zředěným roztokem přírodního kaučuku vzniká **chlorkaučuk**, který obsahuje asi 64 % chlóru. Je vysoce odolný vůči chemickým činidlům a je nehořlavý. Používá se k výrobě antikoročních nátěrových hmot a pro spojování gumy s kovem.

Reakcí suchého chlorovodíku s roztokem kaučuku vzniká jeho **hydrochlorid**. Je odolný vůči zředěným kyselinám a zásadám. Používá se na balení potravinářského zboží, je součástí některých pojiv gumy s kovy.

Působením různých chemických látek, např. kyseliny sírové, na přírodní kaučuk vznikají látky zvané **termopreny**, které mají stejný empirický vzorec jako kaučuk. Mají však nižší nenasycenost. Používají se na nátěry, tiskařské a impregnační suroviny i jako termoplastické látky.

Modifikací získává přírodní kaučuk nové vlastnosti, které rozšiřují jeho použitelnost. Za zmínku stojí ještě jeho směsi s polyetylmetakrylátem a očkované kopolymery, obsahující 23 až 50 % metylmetakrylátu. Jsou to **samovytvrditelné elastomery**, lehce zpracovatelné, schopné vulkanizace. Tvoří jakýsi přechod mezi kaučuky a plasty.

4) **Syntetický kaučuk** – má formu vodní suspenze kaučukových částic – latexu. Výroba syntetického kaučuku potřebuje výrobu monomerů, nejčastěji z petrochemických surovin. Pak následuje jejich polymerizace. Průmyslově se vyrábí a používá velké množství syntetických kaučuků, které se liší:

- **charakterem monomerů,**
- **poměrem monomerů při kopolymerizaci,**
- **podmínkami výroby a způsoby polymerizace,**
- **typem iniciačních systémů, resp. katalyzátorů,**
- **typem emulgátoru,**
- **druhem stabilizátoru (barvicí, nebarvicí) apod.**

Charakter syntetických kaučuků je dán jejich chemickým složením, makro i mikrostrukturou. S použitím stereospecifických katalyzátorů se podařilo připravit **syntetické polyizoprény** které se ze všech průmyslově vyráběných kaučuků nejvíce blíží přírodnímu kaučuku, co se týče lepidlosti směsi, pevnosti, odrazové pružnosti, hystereze a strukturní pevnosti za tepla. Průmyslově vyráběné polyizoprény nejsou celkem identické s přírodním kaučukem.

Syntetické polyizoprény neobsahují tzv. **nekaučukovité látky**, které mají pozitivní vliv na rychlost vulkanizace. Proto obecně vulkanizují pomaleji a do nižšího stupně v porovnání s přírodním kaučukem. Vulkanizáty mají nižší moduly v tahu a větší tažnost než přírodní kaučuk v identických směsích.

Butadienstyrenové kaučuky jsou nejdůležitějším druhem **syntetického kaučuku**. Jejich celková světová výroba v r. 1996 činila 4,5 mil. t., což je 45 % světové výroby syntetického kaučuku.

Průmyslová výroba prošla dlouhým vývojem. První polymery měly vysokou molekulovou hmotnost a nedaly se přímo zpracovávat. Tento typ byl později vylepšen použitím regulátorů molekulové hmotnosti. Pod označením SBR 1000 se vyrábí v malých množstvích doposud.

Zavedení redukčně-oxidační polymerizace umožnilo snížit polymerizační teplotu při zachování dostatečné rychlosti polymerizace. Při nižší teplotě vzniká polymer s pravidelnou strukturou a lepšími vlastnostmi. Tento typ se označuje jako studený SBR (např. SBR 1500).

Dalším krokem ve vývoji emulzních SBR bylo zavedení kaučuků nastavovaných olejem. Polymerizace se v tomto případě vede na vyšší relativní molekulovou hmotnost a vyhovující zpracovatelnosti se dosahuje přidavkem oleje. Kaučuk nastavený olejem (např. SBR 1712) má podobné vlastnosti jako olejem nenastavovaný, je však levnější.

Butadiénové kaučuky vulkanizují účinkem stejných přísad jako jiné nenasycené kaučuky. Běžné dávkování síry je menší než u přírodního kaučuku, dávkování urychlovačů je naopak větší.

Chlórbutylkaučuk se dá vulkanizovat obvyklými systémy prostřednictvím dvojité vazby (síra-urychlovač), nebo chlóru (ZnO). Podobně je tomu i u **brómbutylkaučuku**.

Chlóroprenový kaučuk patří mezi nejstarší syntetické kaučuky. Spojuje tyto důležité vlastnosti - velkou elasticitu, malou hořlavost a dobrou odolnost proti stárnutí (hlavně povětrnostním vlivům). Vyrábí se emulzní polymerizací.

Butadiénakrylonitrilové kaučuky jsou kopolymery na speciální použití. Jejich významnou vlastností je velká odolnost proti bobtnání v minerálních olejích a tepelná odolnost. Vyrábějí se emulzní polymerizací.

Nitrilkaučuk obsahuje v řetězci dvojité vazby, dá se proto vulkanizovat podobnými systémy jako běžné nenasycené kaučuky. Nejčastější použití je v automobilovém průmyslu na různá těsnění odolná vůči olejům a benzínu, hadice nádrže, dále při výrobě olejovzdorných dopravních pásů apod.

Etylénpropylénové kaučuky se vyrábějí kopolymerizací etylénu a propylénu (EPM), nebo terpolymerizací etylénu, propylénu a malého množství nenasyceného termonomeru (EPDM).

EPM se jako nasycený kaučuk vyznačuje vysokou chemickou inertností, odolností vůči chemickým činidlům a termostabilitou (do 150 °C). Má výborné elektroizolační vlastnosti. Hlavní uplatnění má v kabelářské oblasti.

5) Kompozitní materiály jsou heterogenní systémy, tvořené matricí a plnivem. V našem případě jde o matrici polymerní. Přítomnost plniva v polymerní matrici ovlivňuje její:

- **tepelnou stabilitu,**
- **vlastnosti tečení,**
- **tepelnou roztažnost,**
- **mechanické vlastnosti.**

Změna těchto vlastností závisí na *kvalitě a kvantitě použitého plniva*.

Z kvalitativních charakteristik plniva jsou důležité především morfologie (specifický povrch plniv, velikost částic a jejich distribuce) a struktura částic.

Plnivo dispergované v polymerní matrici interaguje s makromolekulami polymeru, což v mnohých případech může zlepšit vlastnosti polymeru. Na velikosti a kvalitě interakce polymeru s částicemi plniva závisí totiž efektivní přenos napětí z matrice na plnivo.

Přítomnost plniva v polymerní matrici ovlivňuje pohyblivost makromolekul, které jsou bezprostředně ve styku s povrchem plniva, avšak tuhé částice sekundárně ovlivní i pohyblivost makromolekul, které jsou v určité vzdálenosti od povrchu částice plniva. Na povrchu plniva se takto vytvoří vrstvička polymeru definované tloušťky s gradientem vlastností měnících se v závislosti na vzdálenosti od povrchu plniva. Tato vrstvička se nazývá **mezifáze**, a její podíl v kompozitu se zvyšuje se vzrůstajícím obsahem plniva. O kompozitu můžeme tedy uvažovat jako o trojfázovém systému, jenž je tvořen - matricí, plnivem a mezifází, která obklopuje částice plniva. Vlastnosti a tloušťka *mezifáze* patří k charakteristikám kompozitu, majícím vliv na jeho vlastnosti. Znalost kvantitativních parametrů mezifáze umožňuje predikovat vlastnosti kompozitu. Stanovení těchto veličin je většinou jen nepřímé.

Podle tvaru částic rozdělujeme plniva na:

- **částicové**, většinou izotropní, které mají všechny rozměry přibližně stejné,
- **vláknové**, anizotropní, kde je délka podstatně větší jak průměr vlákna

U anizotropních částic se stupeň anizotropie charakterizuje tzv. aspektním poměrem (aspect ratio), což je hodnota podílu mezi největším a nejmenším rozměrem částice.

Částicové kompozity se získávají disperzí částic v polymerní matrici. Výsledný materiál má v optimálním případě podstatně lepší:

- mechanické, zejména pevnostní vlastnosti,
- vyšší elektrickou a tepelnou vodivost,
- nižší tepelnou roztažnost,
- lepší rozměrovou stálost.

Na druhé straně je však takovýto materiál méně houževnatý a křehčí.

Vláknové kompozity mohou obsahovat kontinuální (dlouhá) vlákna nebo diskontinuální (krátká) vlákna.

Kompozity vyztužené vlákny orientovanými v jednom směru mají rozdílné fyzikální vlastnosti ve směru os vláken a ve směru kolmém. Matrice může být vyztužena v požadovaném směru, čímž se maximálně využijí vlastnosti vláken.

Příčinou silně anizotropního charakteru mechanických vlastností je skutečnost, že ztužující účinek vláken se projevuje převážně ve směru jejich podélné osy. Při namáhání kompozitu ve směru kolmém na podélnou osu vláken je jejich ztužující účinek podstatně nižší. Může se projevit i zeslabení materiálu.

Při mechanickém namáhání kompozitů zpevněných vlákny působí napětí na vlákna a na matici, přičemž polymerní matrice zprostředkuje přenos napětí k vysoce pevným vláknům. Matrice tímto způsobem umožňuje zhodnocení vlastností vláken. Deformace matrice se mění na napětí v mezní vrstvě mezi vláknem a maticí prostřednictvím střihových napětí.

Přítomnost plniva omezuje segmentální a makromolekulární pohyb polymerní matrice, vzhledem k adsorpční interakci povrchových vrstev polymeru s částicemi plniva. Specifická aktivita povrchu plniva se v kompozitu projeví vznikem ireverzibilně vázaného polymeru na plnivo.

Nerozpustný podíl polymeru nevratně navázaný na plnivo je fixován fyzikálními vazbami a jeho množství je úměrné aktivitě plniva. V literatuře je proto obsah nerozpustného podílu polymeru často považován za míru specifické aktivity povrchu plniva.

Množství vázaného polymeru závisí na *plnivu (měrný specifický povrch, struktura, aktivita)* a *polymeru (molová hmotnost, polydisperzita, větvení)*.

Kromě uvedených charakteristik plniva a matrice je pro charakterizování kompozitního systému mimořádně důležitá účinnost vazby mezi maticí a plnivem při přenosu napětí přes fázové rozhraní.

S rostoucím specifickým povrchem plniva se zvyšuje teplota skelného přechodu (T_g) kompozitu. Tento jev souvisí s vytvářením nových vazeb mezi řetězcí matrice a povrchem částic plniva, které vedou k omezení pohyblivosti sousedních řetězců.

Tuto skutečnost můžeme využít ke stanovení tloušťky mezifáze kalorimetrickými měřeními tepelné kapacity v oblasti teploty skelného přechodu, protože právě v této oblasti jsou energetické změny velmi citlivé na množství přidaného plniva.

Tento jev se zdůvodňuje tím, že makromolekuly přítomné v mezifázi jsou částečně nebo úplně vyloučené z procesů probíhajících v oblasti skelného přechodu, vzhledem k jejich interakci s povrchem tuhých částic plniva. S rostoucím objemovým podílem plniva roste i počet makromolekul v mezifázové vrstvě, čímž se sníží počet makromolekul majících vliv na hodnotu teploty skelného přechodu.

6) Polymery se svými mechanickými vlastnostmi výrazně odlišují od materiálů kovových. Pro polymery je charakteristická silná závislost deformačního a pevnostního chování na teplotě a čase. Takovéto chování se nazývá **viskózně – pružné** nebo **viskoelastické**.

Reálné materiály vykazují komplikované viskoelastické vlastnosti, které studujeme pomocí reologických modelů skládajících se z pružin a pístů.

Pro popis viskoelasticity polymerů budeme srovnávat deformační chování ideálně tuhé pružné látky s ideálně viskózní kapalinou. Ideálně pružná látka je charakterizována pružinou, která se řídí Hookovým zákonem:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Napětí je přímo úměrné deformaci.

Ideálně viskózní látka nemá stálý tvar a působením vnějších sil dochází k nevratnému přeskupování elementárních částic, k **viskóznímu tečení**.

Napětí, které při toku působí na vyrovnávání proměnlivé rychlosti uvnitř kapaliny je tím větší, čím více se mění rychlost od vrstvy k vrstvě.

Je-li změna rychlosti charakterizována rychlostním gradientem dv/dy , přičemž dv je rozdíl rychlosti mezi sousedními vrstvami kapaliny vzdálenými od sebe o dy ve směru kolmém k jejímu proudění, pak platí Newtonův viskózní zákon:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy},$$

kde τ je napětí a η je dynamická viskozita.

Reálné kapaliny se však od Newtonovských liší. I voda, jako relativně málo viskózní kapalina, se chová „pružně“, když na ní například aplikujeme v krátkých impulzech velká napětí.

Časový vývoj mechanicky zatíženého viskózního prostředí teda závisí rovněž na době trvání zatížení.

Reálné materiály se vždy za definovaných podmínek chovají jako **viskózní**. Pro přibližné deformační chování reálných polymerů vycházíme z představy izotropního viskoelastického materiálu, modelovaného soustavou vhodně spojených reologických prvků.

Při sledování deformačních změn ideálně pružného a viskoelastického tělesa za podmínek creepu, *kdy je napětí konstantní*, nastávají různé průběhy deformace jak při zatížení, tak při odlehčení.

U ideálně pružného tělesa sleduje deformace bez opoždění časovou změnu napětí. Deformace pružiny při působení napětí o velikosti σ_0 , se s časem nemění. Velikost deformace je úměrná tuhosti pružiny.

Viskoelastické těleso se deformuje v závislosti na čase. Viskózní složka způsobuje, že deformace vzniklá v průběhu tečení není celkem vratná (pružná) a vzniká trvalá deformace o velikosti ε_3 . Pružná deformace ε_2 není na rozdíl od ε_1 okamžitě vratná a její eliminace po odstranění napětí vyžaduje určitý čas.

Celková deformace viskoelastického tělesa se skládá ze tří složek:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

kde ε_1 je okamžitá pružná deformace, ε_2 je zpožděná (časově závislá) deformace, ε_3 je trvalá deformace vzniklá viskózním tečením.

Časová změna napětí a deformace pro ideálně pružné těleso a pružně-elastické těleso je schématicky znázorněna v textu na obr. 7.

Pro popis chování viskoelastických látek byly navrženy jednoduché modely, které obsahují jak prvky chovající se ideálně pružně, tak prvky mající charakter viskózních kapalin. Příklady modelů jsou v textu v kap. 2.4.

7) Lom nastává při velkých deformačních napětích a energii, potřebnou k jeho realizaci, můžeme rozdělit na tři části:

1. Část energie se spotřebuje na porušení hlavních a vedlejších vazeb a tvorbu nového volného povrchu.
2. Druhá, největší část této energie, se využije na procesy toku v blízkosti lomové plochy.
3. Akumulovaná pružná energie se v deformovaném tělese absorbuje ve formě zvukové a tedy i tepelné energie.

Lomový děj můžeme charakterizovat následujícími procesy:

- a. Existence submikroskopických trhlin a vrubů.
- b. Vytvoření maxima napětí současně s dokonale pružnou deformací.
- c. Vznik molekulárních přeskoků v namáhané oblasti, které umožňují pokles kritických napětí a zahlazování mikroskopických trhlin.
- d. Vznik nového povrchu, přičemž se trhají molekuly, ale i vedlejší vazby.
- e. Setrvačná hmotnost v blízkosti namáhaného místa zamezuje šíření velkých napětí na větší vzdálenosti.
- f. Přeměna části pružné energie v místě lomu na elastické vlny, šířící se rychlostí zvuku, které podporují šíření lomu.
- g. Vznik *houževnatých* (*deformačních*) lomů v amorfních oblastech a *křehkých* lomů v krystalických oblastech.

Rozlišujeme skluzu ve směru smykových napětí trhlin, které jsou kolmé ke směru působícího napětí. V prvním případě dojde k toku v blízkosti lomové plochy, kde je možno pozorovat vznik charakteristických útvarů, typických pro houževnatý lom. V případě křehkého lomu k žádnému toku nedochází.

U lomových zkoušek hovoříme o tzv. **rázové houževnatosti**. Rázová houževnatost je definovaná jako práce potřebná na přeražení zkušebního tělesa přepočtená na jednotku plochy. Jestliže se při měření rázové houževnatosti vytvořením vrubů zamezí vzniku pružného napětí ve velké oblasti materiálu a ve vrubu vzniká vysoká akumulace napětí, pak hovoříme o **vrubové houževnatosti**.

Pevnost materiálu závisí i na teplotě a době zkoušky. Dlouhodobé zkoušky dávají nižší hodnoty pevnosti materiálu. Při opakovaných zkouškách dochází k **únavovým lomům**. Zvýšení pevnosti materiálů můžeme dosáhnout například plněním nebo přidáním změkčovadel, čímž se teplota zesklznatění posouvá k nižším teplotám.

S rostoucí teplotou rychle klesá relaxační doba

$$\tau_i = e^{AU_i/kT} / 2\nu$$

což umožňuje rychlejší zacelování trhlin. Napětí proto kolísají od molekuly k molekule s maximy v místech vrubů. Maximální napětí na hraně trhliny délky l a poloměru křivosti r je určeno vztahem

$$T_{max} = 2T_0 \sqrt{\frac{l}{r}}$$

kde T_0 je střední napětí. Když maximální napětí překročí molekulární pevnost, trhlina postupuje. Teorie vrubů vysvětluje nižší naměřené hodnoty pevnosti jen částečně. Hlavní příčinou těchto rozdílů je vliv statistické polohy molekul na nerovnoměrném rozdělení napětí na jednotlivé vazby. Nedá se hovořit o žádných středních hodnotách napětí u jednotlivých molekul. Molekulárními přeskoky dochází před samotným roztržením k prodloužení materiálu, což způsobuje jeho zpevnění. Rázová houževnatost, jako funkce teploty, má u plastů výrazné maximum (viz obr. 8), které se při zvýšení rychlosti rázu posouvá k vyšším teplotám.

Chování polymerních materiálů při trhacích zkouškách se liší od podobných jevů v anorganických sklech a krystalických látkách, zejména působením hlavních a vedlejších vazeb.



Odpovědi k 3.

1) Tyto materiály představují monofázové nebo multifázové polykrystalické materiály, o rozměrech krystalů řádově 1 až 10 nm. Mimořádně velký podíl atomů se vyskytuje na hranicích zrn nebo na fázových rozhraních. Nanokrystalické materiály jsou charakteristické následujícími faktory:

- Mají atomární strukturu **odlišnou** od dvou základních struktur tuhého stavu a to **krystalického s uspořádáním na velkou vzdálenost** a **amorfního s uspořádáním na krátkou vzdálenost**. Je možno předpokládat, že atomy, umístěné na hranicích zrn nebo na fázovém rozhraní představují nový typ struktury pevného stavu s náhodným atomárním uspořádáním.
- Vlastností nanokrystalických materiálů se odlišují od vlastností skel a krystalů o stejném chemickém složení, přičemž strukturní podstata dává reálné předpoklady pro pro progresivní technologické použití.
- Nanokrystalické materiály umožňují vzájemné legování komponent, které jsou nemísitelné v pevném či roztaveném stavu. Vznikající slitiny tak mohou být použity jako materiály s novými atraktivními vlastnostmi.

2) U nanokrystalických materiálů lze dosáhnout nového stavu struktury v pevném stavu bez uspořádání na krátkou vzdálenost, tzn. vznik pevné fáze se zcela neuspořádanou strukturou, podobnou plynnému stavu a legování komponent, které nejsou navzájem mísitelné v pevném, resp. roztaveném stavu.

Jak bylo uvedeno, nanokrystalické materiály mají charakter monofázových, resp. polyfázových materiálů o velikosti krystalů 1 až 10 nm. To znamená, že cca 50% atomů leží v oblasti hranic zrn nebo na fázových rozhraních. V případě zrn o velikosti 10 nm představují oblasti hranic zrn povrch $600 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$, resp. hustotu oblastí s náhodnou orientací okolo $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, čemuž pak odpovídá i výrazný objemový podíl.

Za předpokladu, že střední „tloušťka“ hranice zrna dosahuje 2 meziatomární vzdálenosti, tak u polykrystalického materiálu o konvenční velikosti zrna $10 \mu\text{m}$ je podíl atomů na hranicích zrn okolo $10^{-4} \%$. Tento podíl je tak malý, že jejich vliv na případnou modifikaci fyzikálních vlastností je prakticky zanedbatelný.

Zmenší-li se velikost zrn na 5 – 10 nm, zvýší se hustota hranic zrn na $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, což představuje miliardy hranic zrn v cm^3 . To znamená, že okolo 30 až 50 % atomů leží v oblasti hranic zrn. Jednotlivé hranice zrn však nejsou zcela neuspořádané, neboť atomární uspořádání je dáno orientačními vztahy sousedních krystalů. Z hlediska statistického uspořádání má každá hranice zrn specifickou charakteristiku.

U nanokrystalických materiálů lze konstatovat, že hranice mají strukturu neodpovídající ani uspořádání na krátkou nebo velkou vzdálenost. Lze hovořit o charakteristice blízké *plynnému stavu*. Je tedy možno *monokrystalické materiály* považovat za *specifickou formu složených materiálů*, tvořených přibližně z jedné poloviny specifickými „fázemi“ situovanými na hranicích zrn blízkých plynému stavu a z poloviny konvenčními jemnými krystaly.

Z toho vyplývá, že tento nový typ pevné fáze bude mít výrazným způsobem modifikovány fyzikální vlastnosti v porovnání s konvenčními materiály.

Co se týče atomární struktury je nutno rozlišit dva druhy atomů:

- krystalické atomy, které jsou tvořeny atomy o odpovídající mřížkové konfiguraci
- hraniční stavy charakterizované konfiguracemi odlišujícími se od mřížkové konfigurace

Atomární struktura všech krystalů je identická, tzn., je-li např. nanokrystalickým materiálem železo, tak objemy všech krystalů mají mřížku kubickou prostorově centrovanou, avšak atomární uspořádání hranic zrn jsou odlišná, neboť toto uspořádání atomů závisí kromě jiného na orientačním uspořádání vztahu mezi krystaly.

3) Materiál, kterým může být například železo, je vypařován do atmosféry inertního plynu. Tím může být hélium o tlaku kolem 1 kPa. Výsledkem interatomárních kolizí s atomy hélia je, že vypařené atomy železa ztrácejí svou kinetickou energii a dochází k jejich kondenzaci ve formě malých krystalů, velikosti několika nanometrů. Ty se shromažďují na vertikálním studeném „prstu“ ve tvaru nespojitého prášku. Při obnovení vysokého vakua - nižší než 10^{-6} Pa – se prášek sloupne do nálevky, pak do pístu a na kovadlinku, kde je kompaktován při tlaku 2 – 4 GPa do nanokrystalického materiálu. Místo tepelného vypařování je možno použít vypařování např. svazkem elektronových paprsků, laserovým zdrojem nebo žárovým bombardováním.

Připravené vzorky mají tvar disku o průměru 8 mm a tloušťce 0,1 – 0,3 mm a hustotu kolísající v rozmezí 70 – 90 % tzv. krystalické hustoty. Úroveň dosahované hustoty závisí na vlastnostech připraveného výchozího materiálu a technologii kompaktace. Obsah nečistot kovového typu je řádově 10^{-4} at. %. Koncentrace hélia je nižší než 50 ppm. Schéma experimentálního zařízení je na obr. 1 v kap. 3.2.1.

Rozhodující nečistotou kovových prvků je kyslík. Jeho koncentrace závisí na systému použitém při přípravě a leží v rozmezí od cca 1 at. % za použití vysokovakuového systému do cca 10^{-2} at. % v případě ultravysokého vakua.

U této techniky nedojde během technologického cyklu ke styku krystalů o manometrických rozměrech s ovzduším před kompaktací.

V důsledku toho jsou čisté povrchy krystalů až do konce procesu kompaktace, což vede k dosažení velmi dobrých vlastností nanokrystalických materiálů

Nanokrystalické materiály monofázového typu jsou náchylné k růstu krystalů již za mírně zvýšených teplot.

Bylo zjištěno, že u kovů s rovnovážnou teplotou tavení < 600 °C o velikosti krystalů okolo 10 nm dochází k výraznému růstu krystalů za normální teploty. Naopak u kovů s teplotou tavení > 600 °C byla zjištěna vyšší stabilita proti růstu zrn.

Růst zrn v nanokrystalických materiálech může být obdobně jako v konvenčních polykrystalických materiálech brzděn přítomnými *částicemi sekundární fáze nebo účinkem vlečení nečistot*.

V případě multifázových nanokrystalických materiálů je technika přípravy obdobná. Jeden zdroj vypařování je zde nahrazen více zdroji rozličných materiálů. Tento způsob přípravy vede k výrobě krystalů o rozdílném chemickém složení, které jsou shromažďovány na rotujícím chladném prstu a následně kompaktovány do multifázového materiálu. Předností tohoto typu nanokrystalických slitin je, že se mohou připravit bez ohledu na vzájemnou mísitelnost komponent, typ chemické vazby různých fází apod. V těchto nanokrystalických materiálech se nalegování obvykle uskuteční v rozsahu několika nanometrů. Stabilita multifázových nanokrystalických materiálů závisí na vzájemné rozpustnosti koexistujících fází. Jsou-li fáze vzájemně nerozpustné, soustava i přes vysokou úroveň pohlcené energie, lokalizované na hranicích zrn, nemůže vykazovat růst zrn.

4) Tento proces probíhá v pevném stavu, přičemž se během mletí ve vysokoenergetickém mlýnu uskutečňují dva procesy:

- *rozdrobení,*
- *sváření za studena, příp. třecí sváření jednotlivých jemných „páskových“ částic.*

Experimentální schéma je uvedeno na obr. 3 v kap. 3.2.2. Oba konkurenční procesy musí probíhat v dynamické rovnováze. To vyžaduje splnění určitých předpokladů z:

- hlediska vzájemného legování (složení)
- hlediska procesních parametrů.

Velmi často se vytvářejí v průběhu mletí na stěnách mlýna i mlecích koulích vrstvy, které se zde zachycují při otěru. Také tyto procesy jsou významnou součástí mechanického legování. Při mletí rovněž probíhají silně mechanicky aktivované difuzní procesy, které se významným způsobem podílejí na rozvoji legujícího procesu.

Z nanokrystalických struktur vznikajících při mechanickém legování, uvedeme nejdříve systém kov – kov. Struktura, která takto vzniká v práškových částicích při mechanickém legování je dána jednak termodynamikou sledovaných soustav, jednak jejich kinetickými parametry ve spojení s parametry mletí. V soustavách o složení odpovídajících oblastem tvorby primárního tuhého roztoku, vede mechanické legování ke vzniku lamelární struktury homogenního tuhého roztoku. Jeho krystaly jsou následkem intenzivní deformace silně narušeny a dosahují rozměrů ležících mezi 50 – 500 nm. Oblast existence tuhého roztoku se může při mechanickém legování výrazně rozšířit, což se týká hlavně prvků se stejnou krystalickou strukturou.

U prvků se stejnou krystalickou strukturou, např. u soustavy Fe – Ta, může tuhý roztok obsahovat až 40 hm. % Ta, přičemž u konvenčních krystalických materiálů je v rovnovážném stavu maximální rozpustnost v tuhém roztoku se železem pouze 1,2 hm. % Ta.

Struktura částic se může při mechanickém legování silně měnit. Charakteristické lamelární struktury jsou mletím rozdrobeny. Vzniká rovnoměrná struktura o rozměrech krystalů menších než 10 nm. Je zajímavé, že přestože struktura vznikla při extrémní deformaci, nebyly zjištěny žádné konvenčně se vyskytující deformační struktury, jako kluzné pásy nebo dislokace. Vzhledem k jemnosti struktur lze předpokládat, že síly působící na dislokace jsou natolik silné, že způsobují jejich koncentraci do oblastí

tvořících se hranic zrn. To lze pokládat za jednu z významných charakteristických vlastností nanokrystalických struktur.

U prvků s odlišnou krystalickou strukturou, např. soustava Cu – Ta, k žádnému rozšíření oblasti tvorby tuhého roztoku nedochází. V tomto případě se tvoří mírně nalegované nanokrystalické tuhé roztoky tvořené krystalky Cu a Ta.

Jako příklad systémů, které jsou náchylné ke vzniku amorfních fází můžeme uvést systém NiTi. Při volbě chemického složení, vedoucího za nestabilních podmínek k tvorbě dvoufázové oblasti amorfni – krystalický stav, vzniká struktura tvořená nanokrystalickými α – Ti a Ni – krystaly v amorfni matici. Podíl amorfních fází lze stanovit vhodnou volbou chemického složení. U uvažovaného systému je podíl amorfních fází závislý i na parametrech mletí. Uskuteční-li se mletí za extrémních energetických podmínek v planetovém mlýně, vzniká místo amorfni fáze termodynamicky stabilní Ti_2Ni , jehož krystaly dosahují rozměru okolo 10 nm.

Další variantou je soustava kov – metaloid, neboť vznik nanostruktur není omezen pouze na kovové soustavy. Při reaktivním mletí lze připravit složené materiály tvořené keramikou a kovem, tzv. cermety. Pod pojmem reaktivního mletí rozumíme proces, při němž během mletí probíhají mechanickou cestou aktivované chemické reakce.

Takovéto soustavy lze připravit následujícím způsobem. Komponenta tvořená metaloidem je přisazena ke směsi kovových prášků, z nichž jedna komponenta je reaktivní. Například v soustavě TiNi se při reaktivním mletí na vzduchu nebo v proudu dusíku tvoří TiO , resp. TiN v matici niklu. V konečném stavu vznikají krystaly kovových komponent a komponent metaloidů o rozměrech několika nanometrů. Proces může proběhnout do takového stupně, že vškerý titan přechází do vzniklých sloučenin.

5) Zmíníme zde mechanické vlastnosti dosahované u monofázových nanokrystalických materiálů

Tepelná stabilita nanokrystalických struktur:

- u kovových systémů CuTa a FeTa dosahuje až 550 °C, resp. 680 °C
- u kovokeramických systémů – cermetů – okolo 1000 °C,

aniž by docházelo k hrubnutí struktury. Významný vliv na úroveň mechanických vlastností mají procesy zhutňování práškových materiálů.

U kovových soustav je nejvhodnější protlačování práškových kapslí. Dokonale zhutněný materiál, např. *soustava CuTa*, dosahuje pevnosti v tlaku 2200 N.mm^{-2} při tažnosti 7 %.

U kovokeramických soustav – cermetů – vyšší tepelná stabilita dovoluje vyšší zhutnění např. za použití techniky *izostatického lisování za tepla – HIP* -, což se odrazí v dosažení vysokých pevnostních hodnot. Pevnost v tlaku činí okolo 6000 N.mm^{-2} , což odpovídá např. u soustavy Ti-Ni tvrdosti cca 1600 HV (0,1), nebo 2000 HV (0,1) u soustavy WC-Ni.

Tyto tvrdosti jsou podstatně vyšší, než dosahují porovnatelné tvrdokovy => vyšší odolnost proti otěru.

Obvykle křehká keramika se stane tvárnou v případě, že vzniklý keramický materiál má nanokrystalický charakter. V tomto případě může keramika dosáhnout tažnosti odpovídající až cca 100 % plastické deformace za normální teploty. Vysoká úroveň plastických vlastností zřejmě souvisí s difuzním tokem atomů podél interkrystalických fázových rozhraní – rozvojem difuzní deformace. Tvárné nanokrystalické keramiky lze použít jako nový typ keramického materiálu. Plastických vlastností lze však využít i pro další technologické zpracování, například protlačováním nebo válcováním. Tento materiál však může být následně přeměněn zcela nebo částečně na konvenční typ keramiky.

Částečná přeměna vede ke vzniku materiálu, který má na svém povrchu vlastnosti (tvrdost, chemická reaktivnost), odpovídající konvenční keramice. Vnitřní objem však zůstává tvárný. Zajistí-li se při zpracování takové podmínky, že nedochází k růstu zrn, zachovávají se nanokrystalická morfologie a vlastnosti až do teplot, blízkých teplotě tavení.



Odpovědi k 4.

1) Při rychlém ochlazování (solidifikaci) kovové taveniny lze dosáhnout řadu zcela nových strukturně metalurgických charakteristik, výrazně se odlišujících od konvenčních vlastností. Rychlým ochlazováním rozumíme rychlosti vyšší než $10^4 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Při této a vyšších rychlostech ochlazování dochází v soustavě k následujícím změnám:

- zvětšení rozsahu existence tuhého roztoku. Mezní rozpustnosti se mohou rozšířit velmi výrazně, aniž by v matrici docházelo k precipitaci nové fáze.
- zjemnění precipitátu. Masivní precipitáty zkřehávající kovovou matrici, jako např. MC karbidy v superslitinách, se při rychlé solidifikaci nevyskytují.
- mikrokystalická a mikrodendritická struktura. V případě zvýšení rychlosti ochlazování dochází při tuhnutí ke zjemňování ramen dendritů. Při kritické ochlazovací rychlosti se mění mikrodendritická struktura na mikrokystalickou. Tento typ mikrostruktury je charakterizován vznikem mikrokystalických zrn $< 1 \mu\text{m}$, navzájem oddělitelných velkoúhlovými hranicemi.
- metastabilní mikrokystalické fáze. Vysoké rychlosti ochlazování mohou tvořit celou řadu nerovnovážných krystalických struktur, neboť difuzní procesy jsou potlačeny.
- kovová skla (amorfní kovy). Při překročení rychlosti ochlazování $10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ není dostatek času k nukleaci a růstu krystalické fáze, čili k dosažení krystalické struktury. Dochází k zachování struktury taveniny.

Schématické znázornění vlivu rychlosti solidifikace na strukturu je na obr. 1 v kap. 4.1.

2) V roce 1960 se poprvé podařilo za použití extrémně vysoké rychlosti ochlazování taveniny získat amorfní kov. Vysoká rychlost ochlazování zabrání rozvoji procesu krystalizace a neuspořádaná struktura taveniny je „zmrazená“. Důsledkem je vznik amorfního kovu neboli kovového skla.

Teoreticky se předpokládá, že každý materiál lze připravit v amorfním stavu, jestliže se při ochlazování z taveniny dosáhne takové rychlosti, že se zabrání vzniku zárodků krystalické fáze. Na dosažení tohoto stavu by měla obecně dostačovat rychlost až $10^{12} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Rychlost ochlazování není jediným parametrem, i když jedním z nejdůležitějších.

Důležitý vliv má i interakce mezi atomy. Stávající experimentální možnosti dovolují dosáhnout rychlosti ochlazování 10^6 K.s^{-1} , což je již dostatečná úroveň pro získání poměrně velkého množství kovových skel různého složení.

Co se týče výroby kovových skel, byla vyvinuta řada rozličných technologických variant, vedoucích k zajištění požadovaných podmínek ochlazování při rychlé solidifikaci. Příklady variant jsou uvedeny na obr. 2 v kap. 4.1.1.

Výrobu tenkých amorfních pásků považujeme za první stupeň řešení. Významný stupeň dalšího rozvoje představuje spojení práškového materiálu do trojrozměrných dílů.

Isostatické lisování za tepla a následné kování představuje efektivní způsob zpracování různých typů superslitin. Při izostatickém lisování jsou prášky nejprve vneseny do příslušné komory s rozměry mírně většími, než jsou rozměry vyráběného dílu. Pak následuje odplynění komory ve vakuu. Dále následuje umístění komory v peci, kde je příslušný tlak vyvozen za dané teploty účinkem inertního plynu. Vlastní expozice pak probíhá po určitou dobu. Účinkem tlaku dochází k sesintrování částic, přičemž se eliminuje výskyt mezičásticových dutin. Následně se výrobek vyjme z komory, je kován a podrobí se finálnímu tepelnému zpracování.

Jemnozrnnost prášku, např. superslitiny, umožňuje v daném teplotním intervalu a při odpovídající rychlosti deformace dosažení *superplastických vlastností*. Jednou z možných technologií je tváření prášků protlačováním, při němž dochází k rekrytalizaci za vzniku velmi jemných zrn. Tento jemnozrnný materiál je pak kován za superplastických podmínek při nízké deformační rychlosti.

Další perspektivní variantu zpracování představuje technologie válcování prášků. Tato technologie umožňuje přímé válcování práškového materiálu například na plechy. Při tváření dochází k distorzi částic a tím k jejich dobré kompaktaci. Následuje pak jeho sintrování za zvýšených teplot v ochranné atmosféře, která brání oxidaci materiálu.

3) Kovová skla, nazývana též amorfní kovy či amorfní slitiny nejsou krystalické jako běžné kovové materiály, zachovávají si však vzhled kovů a mají charakteristické fyzikální, mechanické a chemické vlastnosti, jimiž předčí kovové krystalické materiály podobného složení.

Pro kovová skla platí, že u nich neexistuje periodicitu v uspořádání atomů. Vzdálenosti nejbližších sousedů nejsou přesně definovány a jsou často až o 5 % větší, než je tomu v krystalických fázích. U amorfní struktury neexistuje uspořádání atomů na

velkou vzdálenost, je charakteristická uspořádáním na krátkou vzdálenost. Tyto materiály jsou zvláštní tím, že ačkoliv jejich struktura se mnohem více podobá struktuře klasických skel než struktuře kovů, mají celou řadu vlastností typických pro kovy.

Normální kovové materiály mají krystalickou strukturu, ve které jsou atomy pravidelně uspořádány v periodické mřížce. Obvykle mají:

- *dobré plastické vlastnosti*
- *jsou dobrými vodiči tepla a elektrického proudu*
- *jsou citlivé na účinky korozního prostředí*

Normální skla se od nich odlišují prakticky ve všech hlediscích. V uspořádání neexistuje prostorová pravidelnost. Charakteristické jsou tím, že:

- *jsou křehké*
- *jsou dobrými izolátory*
- *jsou odolné proti korozi*

Kovová skla jsou charakterizována *kovalentní vazbou*, která určuje jejich vlastnosti. Je *silně směrová* a elektrony jsou atomy silně vázány. *Kovová vazba* je naopak *nesměrová, kolektivní, valenční*. Elektrony se lehce uvolňují a jsou vlastně společné pro všechny atomy materiálu.

V kovových sklech se v jistém slova smyslu vlastnosti kovů a skel syntetizují, ale účinkem extrémní neuspořádanosti atomů se objevují i nové vlastnosti.

Kovová skla lze charakterizovat pomocí následujících parametrů:

- *vzhledem na složení ze shodných nebo téměř shodných atomů jsou kovová skla strukturně jednodušší než silikátová nebo polymerová skla*
- *kovová skla jsou podstatně homogennější než krystalické kovy, protože neobsahují defekty, jako jsou hranice zrn, dvojčata a vrstevné chyby*
- *kovová skla jsou krystalograficky izotropní*
- *kovová skla si zachovávají kovový charakter*
- *velký technický význam dodávají kovovým sklům jejich užité vlastnosti, především mechanické a magnetické charakteristiky a rovněž vysoká korozivzdornost*
- *kovová skla jsou odolná vůči vlivu vyšších dávek záření*

4) Nejsnadněji lze připravit v amorfním stavu slitiny, které se skládají z jednoho nebo více kovových prvků a to přechodových nebo vzácných kovů a jednoho nebo více prvků blízkých svými vlastnostmi kovům, což jsou prvky IV. nebo V. skupiny označované jako *metaloidy*.

V současné době se připravují kovová skla tří – čtyř až pětisložková, přičemž se obvykle dodržuje poměr 70 – 80 % *kovových prvků a zbytek metaloidů*.

Kromě kovových skel typu kov – metaloid byla připravena kovová skla typu kov – kov. V tom případě mohou být *oba kovy přechodové*, nebo *přechodový a nepřechodový kov*, příp. *oba kovy nepřechodové*.

Podmínky vzniku kovových skel můžeme shrnout do následujících bodů:

- dosažení odpovídající rychlosti ochlazování, min. 10^6 K.s^{-1}
- dodržení optimalizované chemické konstituce podle vztahu $T_1 - x M_x$, přičemž se dodržuje poměr 70 – 80 % kovů a zbytek metaloidů.
- vznik kovových skel je podporován vzájemnou geometrií koexistujících atomů prvků. Příznivé podmínky pro vznik kovových skel byly zjištěny v případě, že: $0,88 > r_1/r_2 > 1,12$, přičemž r_1 a r_2 jsou atomární poloměry hlavních komponent soustavy.
- tvorba kovových skel je podporována u soustav, u kterých platí:

$$2k_F = k_P$$

přičemž $2 k_F$ je průměr Fermiho hladiny a k_P je vlnové číslo prvního maxima rozptylové intenzity elektronů.

- vznik kovových skel podporují lokální aglomeráty atomů
- příznivě na vznik kovových skel působí u soustav na bázi aktinidů a legovaných 10 – 30 at. % Fe, Mn, Co, Ni snížení symetrie orbitu f – elektronů vedoucí ke stabilizaci struktury taveniny

Je-li tavenina pomalu ochlazována, přechod tavenina – pevný stav se uskutečňuje za charakteristické teploty T_M . Během takového ochlazování se mohou uskutečnit všechny změny v uspořádání struktury a získaný stav materiálu, který je *energeticky stabilní* je krystalický.

Pod teplotou T_M existuje teplota T_g . Ta je charakterizována omezenými pohyby atomů. Za těchto podmínek nejsou změny v uspořádání atomů možné v reálném čase. Dojde-li k prudkému ochlazování - zmrazení - taveniny z teploty vyšší než T_M na teplotu T_g nebo nižší,

vzniká nerovnovážný stav. Dochází ke konzervaci atomární struktury výchozí taveniny a vzniká kovové sklo.

Pro představu potřebné extrémně vysoké rychlosti ochlazování můžeme použít klasický diagram teplota – transformace známý např. ze studia fázových přeměn v ocelích – viz obr. 5. V kap. 4.3.

U křemíkových skel a řady skel z organických polymerů je „nos“ uvedené závislosti posunut k dlouhým dobám (hodiny, dny). To znamená, že příprava amorfních materiálů je velmi snadná.

U kovových soustav je pohyb atomů poměrně snadný a poloha „nosu“ je posunuta k velmi krátkým dobám (mikrosekundy až několik milisekund). Důsledkem je, že rychlost ochlazování, resp. zmrazení, musí být minimálně na výše uváděné úrovni 10^6 K.s^{-1} a tudíž příprava je obtížná.

Proces prudkého ochlazení, vedoucí v příslušné soustavě ke vzniku kovového skla, čili amorfni struktury, se musí uskutečnit v intervalu teplot $T_M - T_g$. Poměr T_g / T_M označovaný jako redukovaná teplota T_{gr} vzniku amorfni struktury a pro její vznik je nutná její co nejvyšší hodnota, čili minimální rozdíl mezi T_M a T_g .

Vysoká hodnota T_{gr} se obvykle dosahuje u těch soustav, kde se při vhodné koncentraci metaloidu nebo přísadového kovu nepřechodového typu dosáhne silného snížení teploty liquidu, zatímco teplota T_g se mění pouze slabě nebo dokonce mírně vzrůstá.

5) Kovová skla mají zajímavou kombinací mechanických vlastností. Jsou vysoce pevná a přitom dostatečně houževnatá. *Žádné kovové materiály nedosahují tak vysoké úrovně meze kluzu jako kovová skla.* Kovové sklo typu Fe80B20 má mez kluzu nad 3,6 GPa při tvrdosti 1100 HV a vysoké odolnosti proti otěru. Z fyzikálního hlediska vysoká hodnota meze kluzu souvisí s velmi malou mobilitou dislokací v důsledku vysoké neuspořádanosti matečné struktury a absence kluzných rovin.

Deformační zpevnění při překročení meze kluzu je velmi malé, takže kovová skla jsou plasticky nestabilní při tahovém zatížení. V ohybu, smyku, tlaku však snášejí velké plastické deformace.

Kovová skla mají asi o 30 % nižší modul pružnosti v tahu, mez pružnosti leží blízko meze pevnosti v tahu. Při teplotách nad 300 – 400 °C dochází vlivem probíhající krystalizace k výraznému snížení pevnosti a tažnosti.

Při zkušebních teplotách ležících pod cca 70 % tranzitní teploty kovového skla je teplotní závislost meze kluzu zanedbatelně malá => možnost bezproblémového použití při nízkých teplotách. Důsledkem malé teplotní závislosti je i malá závislost meze kluzu na rychlosti deformace => dobrá odolnost proti rázovému zatížení.

Lomová houževnatost kovových skel je v průměru 40ti násobná v porovnání s křemičitými skly => rýhy a malé defekty nemohou být potencionálními místy rozvoje porušení pokud působící napětí nedosáhne kritické hodnoty.

Vzájemné porovnání pevnostních charakteristik kovových skel s vybranými typy ocelí a křemičitého skla jsou v následující tab. I. V kap. 4.4.

6) Kovová skla na bázi železa se vyznačují velmi snadnou magnetizací. Jsou tedy **magneticky měkké materiály**. Snadná magnetizace kovových skel souvisí s vysokou mobilitou stěn magnetických domén v matici. Tato vysoká pohyblivost stěn domén je zřejmě dána tím, že zde nejsou přítomny překážky pohybu stěn, jako jsou hranice zrn. Materiál má vysokou isotropii vlastností a díky vysokému elektrickému odporu, který je 2 – 3krát větší než u stejných krystalických materiálů se **tlumí vířivé proudy**.

Vysoká mobilita doménových stěn se přenáší i při dosahování vynikajících makroskopických magnetických vlastností. S tím souvisí i **nízké wattové ztráty**.

Kovová skla **vynikají vysokou odolností vůči účinkům koroze**, zejména v prostředí chloridů. Důvodem je tvorba homogenního ochranného oxidického filmu na jejich povrchu. Tvorbu tohoto filmu podporuje přítomnost **chromu** v kovových sklech. Zmíněný ochranný film sestává z **oxihydroxidu chromu**. Tyto filmy vytvářejí **účinnější ochranu**, než filmy vznikající na polykrystalických korozivzdorných materiálech.

Hlavním faktorem je absence hranic zrn v kovových sklech. Z tohoto důvodu se u nich netvoří diskontinuity v oblasti hranic zrn. Zanedbatelný není ani vliv nepravidelnosti struktury, která podporuje nukleaci oxidů a poměrně vysoká koncentrace metaloidů, které podporují vznik sklovité struktury oxidů. Z tohoto důvodu může vznikat silnější vrstva povrchového oxidického filmu.

7) Devitifikací, či krystalizací rozumíme rozpad kovového skla při ohřevu na určité teplotě. Vzniká struktura s *mimořádně jemným zrnem*. Takovéto materiály pak mají celou řadu nekonvenčních fyzikálně metalurgických vlastností.

Závažným momentem pro aplikaci amorfních materiálů je jejich stabilita, resp. parametry krystalizace amorfních materiálů, které představují teplota krystalizace, doba expozice za dané teploty, rychlost ohřevu.

V závislosti na konstituci amorfního kovu se proces krystalizace může uskutečnit následujícími mechanizmy:

- **polymorfním mechanizmem.** V tomto případě probíhá proces krystalizace amorfního materiálu bez koncentrační změny. Vzniká *přesycená metastabilní fáze*, resp. i *stabilní tuhý roztok*. V přesycené slitině precipitují nové fáze a metastabilní slitina následně fázově transformuje za vzniku stabilních fází.
- **primární krystalizace.** Jedná se o proces krystalizace jedné ze stabilních fází rozdílného chemického složení od amorfní matrice. Zbývající část amorfní matrice může později transformovat za stejné nebo zvýšené teploty jedním z uváděných mechanismů. Jemně rozptýlená primární krystalická fáze působí jako přednostní nukleací místa při následné krystalizaci části amorfní matrice.
- **eutektická krystalizace.** Je současným krystalizačním procesem dvou fází. Tento proces má nejvyšší úroveň hybné síly. Může probíhat v celém koncentračním rozsahu při vyloučení dvou fází. Probíhá pozvolněji než proces, při němž nedochází k vyloučení dvou fází (polymorfní mechanismus).

Materiály, vzniklé devitrifikací kovových skel se označují jako DEVITRIUM. Vykazují zajímavé vlastnosti, jako: *vysokou tvrdost za vyšších teplot, vysokou otěruvzdornost, oxidační odolnost*.

Tyto materiály vzhledem k uvedeným vlastnostem můžeme využít při výrobě rezných nástrojů, kde vykazují podstatně vyšší životnost než rychlořezné oceli. Předností tohoto materiálu je, že vynikajících vlastností lze dosáhnout bez dodatečného legování finančně nákladnými přísadami jako je kobalt, wolfram a chrom.

Do dané skupiny materiálů charakterizovaných vysokou jemnozrnností a odvozených od kovových skel při použití specifických podmínek ochlazování patří slitina Nd – Fe, představující typ magneticky tvrdých materiálů. U předmětné slitiny dochází ke vzrůstu koercitivní síly při použití snížené rychlosti ochlazování. Příslušná ochlazovací rychlost vede k dosažení potřebné „relaxace“ amorfní struktury a dosažení vysoké jemnozrnnosti.



Literatura

- [1] JONŠTA, Z. Vlastnosti technické keramiky a metody jejich hodnocení. Kovosil Ostrava, 1998.
- [2] POKLUDA, J., KROUPA, F., OBDRŽÁLEK, L. Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek. PC-DIR spol. s r.o., Brno, 1994.
- [3] HIDVÉGHY, J., DUSZA, J. Nové konstrukčně materiály, TU Košice, 1998.
- [4] MAZANEC, K. Technické materiály II, Sylaby přednášek, ES VŠB-TU Ostrava, 1993.
- [5] MAZANEC, K. Materiálově inženýrské charakteristiky vybraných typů technických materiálů. ES VŠB-TU Ostrava, 1994.
- [6] PORUBSKÁ, M. Termoplastické materiály. UKF, Nitra, 2008.
- [7] PREKOP, Š., VÁRKOLY, L., KUČMA, A., ĎURIŠ, Š., FEDOROVÁ, E., MATUŠČINOVÁ, A., MICHÁLEK, J. Gumárenská technológia I. Žilinská univerzita, 1998.
- [8] KOŠTIAL, P. Teoretické základy materiálového inžinierstva. ZUSI, Žilina, 2000.
- [9] HOLZMULLER, W., ALTENBURG, K. Fyzika polymerov, Praha, 1966.
- [10] GLEITER, H. Nanostr. mater., 1, (1992).
- [11] HERR, U., SAMWER, K. Nanostr. mater., 1, (1992), 515.
- [12] MAZANEC, K. Inteligentní materiály. Sylaby přednášek, ES VŠB-TU Ostrava, 1994.
- [13] ASKELAND, D., R., PLULÉ, P., P. The Science and Engineering of Materials. Canada, 2008.
- [14] MAZANCOVÁ, E., MAZANEC, K. Technické materiály. ES VŠB-TU Ostrava, 1998