

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra materiálového inženýrství



MATERIÁLY PRO SPECIÁLNÍ POUŽITÍ

Prof. Ing. Zdeněk Jonšta, CSc.

Ostrava, červen 2013

Obsah

1.KOVOVÁ SKLA (AMORFNÍ KOVY)	2
1.1. Rychlá solidifikace	3
1.1.1. Základní charakteristiky rychlého ochlazování	4
1.2. Charakteristika kovových skel	5
1.3. Podmínky vzniku kovových skel	6
1.4. Vlastnosti kovových skel	7
1.4.1. Mechanické vlastnosti	7
1.4.2. Magnetické vlastnosti	7
1.4.3. Korozní charakteristiky	8
1.5. Devitrifikace (krystalizace) kovových skel	8
Otázky k 1.	9
Literatura	9
2. NANOKRYSTALICKÉ MATERIÁLY	10
2.1. Charakteristika nanokrystalických materiálů	10
2.2. Základní fyzikálně-chemické a strukturní vlastnosti	11
2.3. Technika přípravy nanokrystalických materiálů	11
2.3.1. Technika založená na kondenzaci z plynné fáze	11
2.3.2. Technika mechanického legování	13
2.4. Mechanické vlastnosti	14
Otázky k 2.	14
Literatura	15
3. VYBRANÉ ŽÁRUPEVNÉ SLITINY NA BÁZI NIKLU, KOBALTU A ŽELEZA PRO ZAŘÍZENÍ KONVERZE ENERGIE	15
3.1. Historie a rozvoj žárupevných slitin	16
3.2. Příklady využití žárupevných slitin	17
3.3. Chemické složení standardních slitin niklu, kobaltu a železa	18
3.4. Fázové složení a strukturní přeměny	21
3.4.1. Tuhý roztok γ	21
3.4.2. Fáze γ' a její příspěvky ke zpevnění superslitin	21
3.4.2.1. Fáze γ' a její příspěvky ke zpevnění superslitin	Chyba! Záložka není definována.
3.4.3. Stabilita fáze γ' a odvozené stabilní fáze η , γ'' , δ	22
3.4.4. Karbidické a boridické fáze	23
3.4.5. Intermetalické fáze topologicky těsně uspořádané	25
Otázky k 3.	26
Literatura	26

4. POLYMERNÍ VLÁKNOVÉ KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	26
4.1. Charakteristika kompozitních materiálů.....	27
4.2. Polymerní kompozitní materiály	28
4.2.1. Polymerní matrice	29
4.2.1.1. Matrice tvořené reaktoplasty	29
4.2.1.2. Matrice tvořené termoplasty	30
4.2.2. Vytuzující vlákna.....	31
4.3. Technologie výroby polymerních kompozitů	32
4.3.1. Výroba prepregů.....	33
4.4. Praktické využití prepregů.....	34
4.4.1. Letecký průmysl.....	Chyba! Záložka není definována.
Otázky k 4.	35
Literatura	35
5. MATERIÁLY K PANCÉŘOVÁNÍ VOJENSKÉ TECHNIKY	36
5.1. Základní principy ochrany.....	36
5.2. Pancéřová ochrana techniky.....	104
5.3. Kovové pancíře.....	38
5.3.1. Ocelové pancíře.....	38
5.3.2. Pancíře z hliníkových a titanových slitin.....	38
5.4. Nekomové pancíře.....	39
5.4.1. Aramidy.....	39
5.4.2. Polyetylény.....	39
5.4.3. Skelná vlákna a lamináty.....	39
5.4.4. Keramické pancíře.....	40
5.5. Transparentní pancíře	40
5.5.1. Keramické pancíře.....	40
5.5.2. Sklo a skelná keramika	41
Otázky k 5.	41
Literatura	41

1.KOVOVÁ SKLA (AMORFNÍ KOVY)



Čas ke studiu: 15 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 devitrifikace a seznámíte se s jejími mechanismy



Výklad

1.1. 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 matrici docházelo k precipitaci nové fáze.
- **zjemnění precipitátu.** Masivní precipitáty zkřehávající kovovou matrici, 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 mikrokrystalickou. Tento typ mikrostruktury je charakterizován vznikem mikrokrystalických zrn $< 1 \mu\text{m}$, navzájem oddělitelných velkoúhlovými hranicemi.

- **metastabilní mikrokrystallické 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 [1].

1.1.1. Základní charakteristiky rychlého ochlazování

Vysoká rychlost ochlazování zabrání rozvoji procesu krystalizace a neuspořádaná struktura taveniny je „zmrazená“. Důsledkem je vznik **amorfního kovu** neboli kovového skla.

Rychlost ochlazování není jediným parametrem. 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, jako „**jet**“ **technika** (obr.1a), umožňující „atomizaci“ částic kovu pomocí rychle přiváděného inertního plynu. V tomto případě vznikají rychle solidifikované, jemné částice, **centrifugální atomizace** (obr.1b) založenou na rozstříkávání taveniny, dopadající na rotující disk za vzniku velmi jemných, rychle solidifikovaných částic, výroba velmi **tenkého pásu** (obr.1c).

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. 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** [1,2].

Další perspektivní variantu zpracování představuje technologie **válcování prášků**. Tato technologie umožňuje přímé válcování práškového materiálu například na plechy – obr.4.

1.2. Charakteristika kovových skel

Amorfní struktura 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.

Kovová skla jsou charakterizována kovalentní vazbou, která určuje jejich vlastnosti. Je silně směrová a elektrony jsou atomy silně vázány.

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 [3]:

- *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*

Kovová skla 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**.

1.3. Podmínky vzniku kovových skel

- dosažení odpovídající rychlosti ochlazování, min. 10^6 K.s^{-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 $2 k_F$ 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).

Je-li tavenina **pomalou ochlazována**, je předpoklad dosažení termodynamické rovnováhy v každém okamžiku, přechod **tavenina – pevný stav** se uskutečňuje za charakteristické teploty T_M . Pod teplotou T_M existuje teplota T_g . Ta je charakterizována omezenými pohyby atomů. 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**.

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.

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} .

1.4. Vlastnosti kovových skel

Kovová skla se vyznačují specifickými mechanickými, magnetickými a korozními vlastnostmi.

1.4.1. 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.*** 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**.

1.4.2. 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**.

1.4.3. 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.

1.5. Devitrifikace (krystalizace) kovových skel

Jde o rozpad kovového skla, kdy může vzniknout struktura s **mimořádně jemným zrnem**.

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:

teplota krystalizace; doba expozice za dané teploty; 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 krystalizací.** 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.

- **eutektickou krystalizací.** 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 (polymorfni mechanismus).

Materiály, vzniklé devitrifikací kovových skel - DEVITRIUM, jsou charakteristické *vysokou tvrdostí za vyšších teplot, vysokou otěruvzdorností, oxidační odolností.*



Otázky k 1.

- 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) Čím jsou zajímavé mechanické vlastnosti 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?



Literatura

- [1] MAZANCOVÁ, E., MAZANEC, K. Technické materiály. ES VŠB-TU Ostrava, 1991
- [2] MAZANEC, K. Inteligentní materiály. Sylaby přednášek, ES VŠB-TU Ostrava, 1994.
- [3] ASKELAND, D., R., PLULÉ, P., P.: The Science and Engineering of Materials. Canada, 2008

2.NANOKRYSTALICKÉ MATERIÁLY



Čas ke studiu: 10 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

2.1 Charakteristika nanokrystalických materiálů

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 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.

2.2. 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. Z hlediska statistického uspořádání má každá hranice zrn specifickou charakteristiku.

V souhrnu můžeme konstatovat: Hranice mají strukturu 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. Řez nanokrystalického materiálu na modelu tvořeném tvrdými koulemi je uvedeno na následujícím obr. 1.

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).

2.3. Technika přípravy nanokrystalických materiálů

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

2.3.1. Technika založená na kondenzaci z plynné fáze

Experimentální uspořádání komory pro kondenzaci plynné fáze při syntéze nanokrystalických materiálů je uvedeno na následujícím obr.2.

Materiál, kterým může být například železo, je vypařován do atmosféry inertního plynu o tlaku kolem 1 kPa. Výsledkem interatomárních kolizí s atomy plynu 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 kovádku, kde je kompakován při tlaku 2 – 4 GPa do nanokrystalického materiálu. 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.

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.

2.3.2. 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.

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. Zaměříme 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.

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.**

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 **amorfní –krystalický stav**, vzniká struktura tvořená nanokrystalickými α – Ti a Ni – krystaly v amorfní matici. Podíl amorfních fází lze stanovit **vhodnou volbou chemického složení**.

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.

2.4. 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 **zhuťňování práškových materiálů**.

U kovových soustav je nejvhodnější protlačování práškových kapslí. Dokonale zhuťněný 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** [3,4].

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.



Otázky k 2.

- 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.



Literatura

- [1] GLEITER, H. Nanostr.mater., 1, (1992).
- [2] HERR, U.,SAMWER, K. Nanostr.mater.,1,(1992),515.
- [3] MAZANEC, K. Inteligentní materiály. Sylaby přednášek, ES VŠB-TU Ostrava,1994.
- [4] ASKELAND,D.,R.,PLULÉ,P.,P.The Science and Engineering of Materials. Canada,2008.

3. VYBRANÉ ŽÁRUPEVNÉ SLITINY NA BÁZI NIKLU, KOBALTU A ŽELEZA PRO ZAŘÍZENÍ KONVERZE ENERGIE



Čas ke studiu: 15 hodin



Cíl Po prostudování této kapitoly

- Seznámíte se s historií a rozvojem žárupevných slitin
- Poznáte základní typy Ni, Co a Fe slitin a podmínky jejich provozování
- Naučíte se charakterizovat vliv legujících prvků v těchto slitinách
- Osvojíte si fázové složení daných slitin a jejich strukturní přeměny
- Naučíte se charakterizovat jednotlivé fáze, včetně jejich vlivu na vlastnosti
- Seznámíte se s praktickými příklady použití



Výklad

3.1. Historie a rozvoj žárupevných slitin

Během více než padesátiletého období rozvoje žárupevných slitin na bázi niklu a kobaltu, zpevněné fází γ' (A_3B), označované často jako superslitiny, prošly tyto řadou následných fází evoluce. Týká se to chemického složení, technologie výroby, souboru získaných vlastností a s nimi spjatého oboru použití. V důsledku intenzivních nepřetržitých prací při zdokonalování chemického složení a technologie byly získány konstrukční slitiny s pracovní teplotou dosahující $0,9 T_t$, tj. $1000-1100^\circ\text{C}$ a tím je dosažena přirozená hranice jejich rozvoje. Dodatečné efekty (zvýšení odolnosti proti korozi v plynech do 1150°C) byly získány při použití vhodných žaruvzdorných vrstev, jejichž technologie a aplikace se rozvíjí v závratném tempu.

Se zřetelem na rozvoj technologií, slitiny niklu a kobaltu je možno zařadit mezi následující skupiny:

- slitiny zpracované tvářením
- odlévané slitiny (vakuové tavení)
- slitiny s usměrněnou krystalizací - kolumnární (angl. DS),
- slitiny s usměrněnou krystalizací - monokrystalické (angl. single crystals - SC)
- slitiny, vytvrzované disperzně oxidy (ODS, "mechanical alloying"),
- slitiny vytvářené metodami práškové metalurgie (ang. PM), včetně slitin o superplastických vlastnostech a PM-ODS, metoda HIP,
- slitiny nové generace.

Každá z těchto technologií má své přednosti i nedostatky a o jejich použití rozhodují zřejmě technická a ekonomická hlediska. V rámci nových technologií vytváření lopatek turbín nejširší použití našla monokrystalická a směrová krystalizace. Nadále velký počet druhů lopatek plynových turbín je realizován tradiční technologií odlévání ve vakuu.

Po zjištění, že významnější efekt zpevnění slitin niklu je možno získat pomocí vylučování fáze Ni_3Al - γ' , ve které titan nahrazuje část hliníku - fáze $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$, byla vyvinuta na lopatky plynových turbín slitina Nimonic 80. Další zdokonalení slitin typu Nimonic bylo získáno zavedením přísad kobaltu, snižujícího energii vrstevné chyby slitiny. Efekt zpevnění tuhého roztoku γ zajistil přitom dodatek kobaltu a rovněž molybdenu.

Se stupněm chemického obohacování superslitin niklu o nové prvky objevují se v jejich struktuře různorodé precipitáty, hlavně na hranicích zrn, které jsou významným činitelem,

determinujícím tažné vlastnosti, zároveň v podmínkách tečení, tak i za pokojové teploty.

Důležitým směrem pro zvýšení žárupevnosti superslitin o složitém chemickém složení je snížení rychlosti růstu precipitátů fáze γ' pomocí snížení stupně nesouladu krystalických mřížek částic γ' a báze γ . Ve slitině Nimonic 80A tento nesoulad dosahuje kolem 0,5%, a ve slitině Nimonic 115 zůstal zredukován na 0,08%.

Zároveň s rozvojem technologií vakuového odlévání byl nadále pozorován trend ke zvětšení množství fáze γ' a snižování množství Cr pro získání odpovídající pevnosti při tečení. Reprezentantem tohoto vývoje je slitina B 1900+Hf.

Přestože žárupevné slitiny niklu a kobaltu nalézají stále širší použití v petrochemii, v konstrukcích vysokoteplotních reaktorů konvenčních energetických zařízení a technologických zařízení pro zpracování kovů, tak hlavním spotřebitelem těchto materiálu je průmysl, vyrábějící plynové turbíny pro letectví, pozemní a mořské komunikace a také stacionárních energetických zařízení, se spotřebou do 80% celkové hmotnosti vyráběných superslitin na světě.

3.2. Příklady využití žárupevných slitin

Hlavním stimulem rozvoje materiálového inženýrství v oblasti žárupevných materiálů je **letecký průmysl, zejména konstrukce turbínových motorů**. Výrazné postavení superslitin v této oblasti se odráží ve skutečnosti, že v současné době představují více než 50 % hmotnosti moderních leteckých motorů [1]

Plynová turbína může pracovat jako stacionární generátor výkonu, jako mechanický pohon (např. závodní automobily, průmyslové motory) nebo pohon letadla. V každé plynové turbíně, nezávisle od použití, je možno rozlišit tři základní části, odlišující se velikostí a charakterem tepelných a mechanických namáhání (obr.2). Jsou to:

- a) kompresor, kde nasávaný vzduch podléhá 15-násobné kompresi a ohřevu až kolem 700°C,
- b) spalovací komora, kde stlačený vzduch smíchaný s palivem tvoří směs dosahující po zapálení teplotu kolem 1400°C,
- c) turbína, ve které plyny proudící ze spalovací komory o teplotě do 1300°C narážejí na usměrňující a rotující lopatky a zajišťují pohon.

Průmyslové plynové turbíny a letecké turbínové motory mění chemickou energii paliva na mechanickou energii s poměrně vysokou účinností řádově 30-45%. Tato účinnost zvláště významně záleží na teplotě spalin na vstupu do turbíny, která může dosahovat 2000-2200°C v případě spalování uhlovodíkového paliva v kyslíku z atmosférického vzduchu. Bariérou pro zvyšování teploty plynu na vstupu do turbíny jsou materiálové problémy a jejich odolnost

proti tečení, tepelná únava, vysokoteplotní síranová koroze (tzv. hot corrosion) a eroze, které jsou závislé na konstrukci motoru, cyklu a místa exploatace a kvality použitého paliva.

Během posledních patnácti let teplota spalin na vstupu do turbíny stoupla o více než 280°C a dosahuje nyní 1250°C (z tendencí dosažení teploty 1350°C).

Zvláštní pozornost je zaměřena na lepší pochopení požadavku konstrukce a možnosti, usnadňujících zabezpečení lopatek turbíny prvního stupně a usměrňujících lopatek.

Významný pokrok byl učiněn v oblasti geometrie a chladicích systémů, hlavně spalovací komory (struktury "plastu medu") a lopatek turbín (obr. 3, 4).

Nejvíce zatíženými součástmi plynové turbíny jsou usměrňující a rotující lopatky různé geometrie, pracující v rozdílných podmínkách exploatace. Konstrukční materiál na lopatky plynových turbín musí splňovat celou řadu složitých požadavků s ohledem na vlastnosti a technologické i provozní charakteristiky, ze kterých jsou nejdůležitější tyto:

- *pevnost při tečení a časová pevnost za vysoké teploty,*
- *žáruvzdornost v podmínkách působení proudu horkých plynů (obr. 8.8a) se značnou korozní agresivitou (sloučení síry, vanadu - angl. hot corrosion),*
- *odolnost proti tepelně mechanické únavě jak při vysokém, tak i nízkém počtu cyklů,*
- *odolnost proti korozi solné a síranové,*
- *odolnost vůči opotřebení otěrem a erozí za vysoké teploty,*
- *tažnost a odolnost proti křehkému porušení za pokojové teploty a při teplotě exploatace*
- *stabilita struktury v podmínkách velkých teplotních gradientů (do hodnoty přibližně 1000°C/cm),*
- *možnost poskytování požadovaného tvaru a vlastností v technologických procesech.*

Pro omezení škodlivého korozního působení je navrhováno nejen vhodné chemické složení, nebo jsou aplikovány difúzní ochranné vrstvy, ale také se zabezpečuje vhodná příprava paliva a nasávaného vzduchu. Nejstarším způsobem zabezpečení žárupevných slitin proti oxidaci a korozi je hliníkování, aplikované od šedesátých let.

3.3. Chemické složení standardních slitin niklu, kobaltu a železa

Chemické složení superslitin aktuálně používaných mění se ve velmi širokých mezích, a zahrnuje od 10 do 18 legujících prvků. Složení vybraných standardních žárupevných slitin Ni, Fe a Co je uvedeno v tab. 1-3 [2].

Slitiny na lopatky průmyslových turbín byly vyvíjeny z hlediska získání vysoké odolnosti proti "hot corrosion", při zachování středních pevnostních vlastností. Tento směr byl

preferován pro turbíny, spalující palivo s vysokým obsahem síry, jejíž sloučeniny vyvolávaly zrychlenou vysokoteplotní korozi. Jako slitiny, reprezentující tuto skupinu, je možno jmenovat IN 738 a IN 939, které obsahovaly 16 a 22,5% chromu (tab.1).

V několika posledních letech nastal obrovský pokrok v možnostech formování struktury slitin dosažený pomocí využití technologie usměrněné krystalizace a vytváření monokrystalů. Počáteční experimenty byly prováděny na standardních slitinách např. MAR-M 200, které byly zpočátku odlévány [3]. Avšak praskání po hranicích zrn během krystalizace způsobilo modifikaci těchto slitin hafniem pro zvýšení plasticity hranic. Podobné technologie byly zavedeny pro stacionární turbíny. Slitina GTD 111 (tab.1), zpočátku odlévána klasicky, je nyní používána jako s usměrněnou krystalizací. Jiné slitiny, které byly přizpůsobeny technologii usměrněné krystalizace, jsou: IN 792 a IN 393.

Slitiny niklu, železa a kobaltu je možno rozdělit do pěti hlavních skupin v závislosti na prvcích, tvořících matici a to: Ni-Cr, Ni-Co-Cr, Co-Ni-C, Ni-Fe-Cr, Fe-Ni-Cr.

Železo, nikl a kobalt tvoří matici slitiny - tuhý roztok γ a jejich koncentrace má velký vliv na rozmezí rozpustností ostatních legujících prvků. **Nikl**, tvořící základní složku většiny superslitin, determinuje jejich strukturu, stabilitu fází a chování v technologických procesech. Avšak vliv ostatních složek slitin je velmi silný. V důsledku toho vlastnosti nyní používaných slitin na bázi niklu se odkloňují významně od výchozí slitiny Nimonic 80A. Titan a tantal stabilizují fázi γ . **Železo** může částečně zastoupit nikl, čímž se snižuje cena slitiny. Zvýšení obsahu železa má však nežádoucí vliv na žáruvzdornost, protože oxidy, obsahující ve své struktuře železo, vykazují sníženou přilnavost k základu. Se zvýšením obsahu železa stoupá rovněž náchylnost slitin niklu k vylučování nežádoucí intermetalické fáze σ . Přídavek **kobaltu** má stabilizující vliv především na tuhý roztok γ . Zvýšení obsahu tohoto prvku snižuje rozpustnost jiných prvků v matici, hlavně hliníku a titanu. Kobalt se přidává především s cílem zvýšení žárupevnosti, snížení energie vrstevné chyby a zajištění dobrých technologických vlastností superslitin.

Chrom, dodávaný v množství od 5-30% hm., zajišťuje především dobrou odolnost proti oxidaci za vysoké teploty a navíc přispívá ke zpevnění matrice slitiny. Nejvyšší odolnost proti oxidaci vykazují slitiny s obsahem od 15-30% Cr. Vytvářením karbidu $M_{23}C_6$ o velké stabilitě chrom má rovněž kladný vliv na odolnost proti tečení a plastické vlastnosti. Ve slitinách niklu karbid $M_{23}C_6$ se vylučuje hlavně na hranicích zrn a defektech krystalické struktury. Při nízké hodnotě poměru Cr : C ve slitinách kobaltu se tvoří převážně karbidy M_3C_2 a M_7C_3 [6].

Přídavek hliníku má vliv na zvýšení žáruvzdornosti a vytváření zpevňujících intermetalických fází, hlavně γ' .

Molybden a wolfram mají hlavně za cíl zpevnění matrice γ . Když obsah (Mo + W) přesahuje kolem 6% at., tyto prvky už nejsou obsaženy v karbidu $[\text{Cr}_{21}(\text{Mo},\text{W})_2]\text{C}_6$, ale tvoří karbid M_6C . Ve slitinách obsahujících bor se vyskytuje fáze Mo_3B_2 . Ve slitinách na bázi kobaltu jak molybden, tak i wolfram snižují energii vrstevné chyby, čímž snižují stabilitu fáze γ . Vyskytující se ve slitinách kobaltu intermetalické fáze typu Co_3Mo , Co_3W nebo Lavesova fáze Co_2W nemají podstatný vliv na zpevnění se zřetelem na nežádoucí z tohoto hlediska morfologické znaky a malou stabilitu za zvýšené teploty. Ve slitinách Fe-Ni-Cr a Ni-(Co)-Cr převážné množství Mo a W je vázáno ve fázi γ' .

Titan, niob, tantal a vanad mohou nahrazovat hliník ve fázi γ' . V procesu křehnutí nebo bezprostředně po něm jmenované prvky tvoří precipitáty jednoduchých karbidů podle pořadí: Ta, Nb, Ti a V. Tyto karbidy nevykazují stabilitu během delší doby a ve středním rozmezí teplot a procházejí reakcí rozpouštění. Ve slitinách kobaltu se mohou vyskytnout ve středním rozmezí teplot kubické fáze typu γ' , např. Co_3Ti a Co_3Ta . Jsou to však nestabilní sloučeniny a při vyšší teplotě se mění na jehlicovité precipitáty rovnovážných fází s hexagonální strukturou.

Bor přidávaný do superslitin v množství do 0,02% hm. zvyšuje pevnost při tečení, což se vysvětluje jeho vlivem na morfologii hranic zrn. Rovněž přídavky zirkonia v množství do 0,05% hm. a hafnia do 2,0% hm. působí na morfologii precipitátů po hranicích zrn a zvyšují odolnost proti tečení. V přítomnosti boru a zirkonia v superslitině zjišťuje se rovněž zvýšení odolnosti proti křehkému porušení za vysoké teploty. Mechanismus tohoto působení nebyl dosud plně vysvětlen, ačkoli jevy segregace boru a zirkonia na hranicích zrn nevzbuzují pochybnosti. Mimo jiné bylo zjištěno, že slitina o složení: 55% Ni, 20% Cr a 15% Co, do které byly zavedeny přídavky B a Zr, v podmínkách dlouhodobé práce prokázala zpožděné vylučování a koagulaci karbidu chromu po hranicích zrn. Toto dále opožděvalo vytváření podél hranic zrn oblasti bez precipitátů γ' , což účinně působilo na zvýšení odolnosti slitiny proti dekohezi.

Cer a jiné prvky vzácných zemin přidávané do superslitin v malých množstvích zvyšují, podobně jako v ocelích, odolnost proti vysokoteplotní oxidaci.

Všechny ostatní prvky jsou obecně nežádoucí metalurgické příměsi, jejichž obsah nesmí převýšit určitou horní hranici, hlavně s ohledem na odolnost proti praskání. Některé z nich mohou působit kladně na vlastnosti. Například, při obsahu výše 0,2% Si se zjišťuje pozitivní vliv tohoto prvku na žáruvzdornost.

Hořčík v množství 0,01-0,05% může mít vliv na zlepšení mechanických vlastností superslitin, zpracovaných tvářením. Ukazuje se také, že ve slitinách Ni-Cr-Ti-Al mangan má vliv na vylučování a zvýšení rovnoměrnosti rozmístění karbidů MC v matici γ . Současné technologické tendence směřují ke zvládnutí rafinačních metalurgických metod pro vytváření superčistých žárupevných slitin. Ve slitinách na bázi niklu koncentrace dusíku nad 20-40 ppm jsou výrazně škodlivé. Dosavadní pokusy zpevnění roztoku γ zvýšením obsahu dusíku nepřinesly požadované výsledky z důvodu křehkosti vyvolané precipitací nitridů chromu.

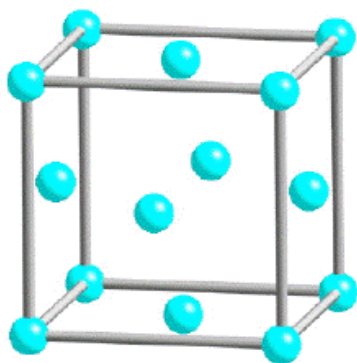
3.4. Fázové složení a strukturní přeměny

Žárupevné slitiny na bázi niklu, železa a kobaltu, které jsou aktuálně používány, jsou nejčastěji materiály vícesložkové a mnohofázové. V jejich mikrostruktuře se vyskytují zároveň fáze stabilní, tak i nestabilní.

Se zřetelem na značné rozdíly chemického složení a technologie výroby superslitin, mohou fáze téhož typu, vyskytující se v nich, vykazovat velké rozdíly v chemickém složení a morfologii [3].

3.4.1. Tuhý roztok γ

Základní kovovou matici superslitin niklu tvoří tuhý roztok γ s kubickou plošně centrovanou mřížkou – FCC (obr. 5), substitučně zpevněnou přísadovými prvky (kobalt,



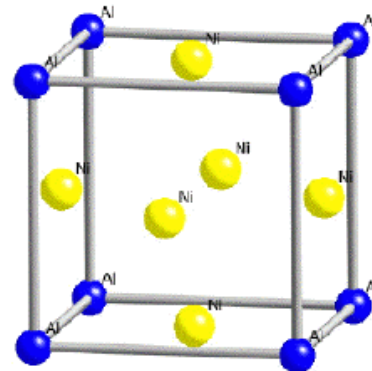
chrom, molybden, železo, wolfram, vanad, titan, niob, hliník atd.). Tyto prvky se liší svými atomárními poloměry od atomárního poloměru Ni o 1 – 13 % (13 % u W, o něco málo méně u Mo a Cr), tudíž mohou matici významně zpevňovat, liší se také počtem vakancí elektronů (N_V), a to v rozsahu od 1 do 7,6 (např. pro Al je N_V 7,6, pro Ti 6,6). Hodnota N_V je, jak bude uvedeno dále, důležitým parametrem pro určování nestability matrice.

Obr.5 Mřížka FCC[4]

Přísadové prvky také výrazně ovlivňují mechanicko-metalurgické charakteristiky základní matrice díky snížení energie vrstevné chyby (SFE). Nízká SFE vede k omezení příčného skluzu v základní matici austenitu a tím ke zvýšení jeho mechanických charakteristik i za vyšších teplot.

3.4.2. Fáze γ' a její příspěvky ke zpevnění superslitin

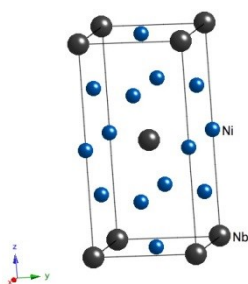
Žárupevné slitiny niklu byly vypracovány na základě binárního rovnovážného systému Ni-Al. Struktura ze strany niklu je složená z tuhého roztoku a po dosažení cca 10% Al se začíná vylučovat fáze γ' - Ni₃Al (respektive Ni₃(Al,Ti) pokud slitina obsahuje taky titan). Rozpustnost Al v tuhém roztoku je závislá na teplotě, což vytváří možnost precipitačního vytvrzování pomocí tepelného zpracování [3].



Obr. 6 Mřížka typu L1₂ – fáze γ' [4]

Vedle tuhého roztoku γ je fáze γ' (v množství nad 50%) základní fází superslitin. V niklových superslitinách první generace se vyskytovala fáze jako globule, zatímco v dnešní době má fáze γ' tvar krychlový. Chemické složení, morfologie a rozmístění precipitátu této fáze ve struktuře má rozhodující vliv na žárupevnost. Fáze γ' je nadstrukturou typu intermetalické sloučeniny A₃B s mřížkou typu L1₂ - kubickou plošně centrovanou, geometricky těsně vyplněnou, kde atomy Al a Ti obsazují rohy základní buňky a atomy Ni obsazují místa ve středu stěn (obr. 6). Zachování stejné krystalické mřížky jako u matrice γ zajišťuje koherenci obou fází. Množství vylučované fáze γ' a její morfologie jsou závislé na chemickém složení slitiny, hlavně na obsahu Al, Ti a také na teplotě. Obecně lze říci, že čím vyšší obsah titanu a hliníku, tím vyšší je i pevnosti slitin.

3.4.3. Stabilita fáze γ' a odvozené stabilní fáze η , γ'' , δ



Obr. 7 Mřížka fáze γ'' [4]

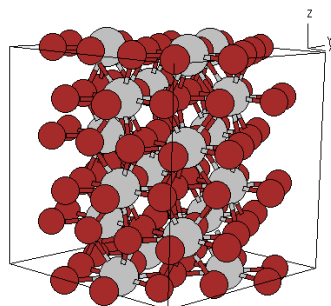
Za míru stability fáze γ' se nejčastěji bere hodnota poměru Ti/Al, přičemž kromě Ti se zohledňuje také Nb, Ta a Hf. V mnoha používaných niklových slitinách má poměr Ti/Al hodnotu 1/1. Pokud je poměr Ti/Al vyšší než 3/1 nebo (Ti+Nb)/Al větší než 5/1 se tvoří ve struktuře slitiny stabilní fáze η s mřížkou hexagonální těsně uspořádanou, nevykazující koherenci s matricí γ .

Fáze η se vyskytuje nejčastěji v podobě dlouhých desek uvnitř zrn matrice. Nevhodná morfologie a velká křehkost precipitátu této fáze mají vliv na snížení tvárnosti superslitin niklu ve chvíli jejího vzniku ve struktuře.

Ve slitinách Ni-Cr-Nb nebo Ni-Cr-Ta, obsahujících výše 4% hm. Nb nebo 10% hm. Ta, se může objevit metastabilní fáze Ni₃Nb nebo Ni₃Ta s mřížkou tetragonální prostorově centrovanou

(obr. 7), koherentní s fází γ' , označovanou jako **fáze γ''** . Tato fáze tvoří nejčastěji jemné destičkovité precipitáty a její působení je podobné fázi γ' .

Za určitých podmínek fáze γ'' prochází přeměnou v její stabilní variantu δ s mřížkou ortorombickou (obr.8). **Fáze δ** nevykazuje koherenci s matricí, má podobu velkých deskovitých precipitátů a podobně jako fáze η ovlivňuje negativně vlastnosti slitiny.



Obr. 8 Mřížka ortorombická typu DO₁₉ [4]

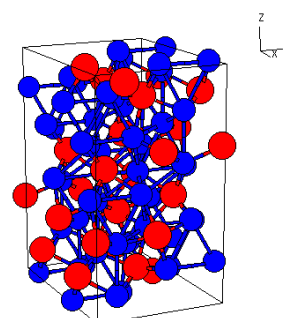
3.4.4. Karbidické a boridické fáze

V žárupevných slitinách na bázi niklu, obsahujících uhlík, jsou vždy ve struktuře přítomny karbidické fáze. Vliv těchto fází na modifikaci mechanicko-metalurgických charakteristik superslitin je velmi složitý. Optimální efekt závisí na struktuře, morfologii a distribuci karbidů, což souvisí se složením slitiny a jejím tepelným zpracováním. Ve struktuře slitin se vyskytují čtyři základní typy karbidů: MC, M₂₃C₆, M₇C₃, M₆C [3].

Primární karbidy typu MC jsou obvykle poměrně hrubé, nepravidelné kubické morfologie, a jsou náhodně distribuovány v objemu matrice. Velmi často bývají soustředěny v mezidendritických prostorech a na hranicích zrn. Tyto karbidy obecně přispívají velmi málo ke zpevnění slitin niklu.

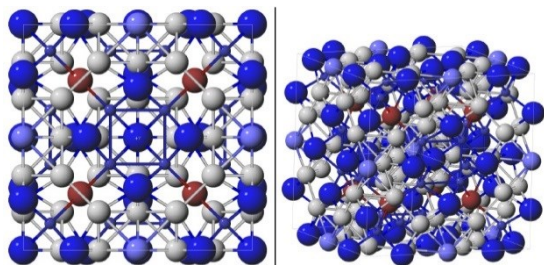
Karbid MC tvoří hlavně kovy: Ti, Ta, Nb a V, které vykazují široký rozsah zaměnitelnosti v této fázi a vytvářejí kombinované karbidy např. (Ti,Nb)C. Jejich stabilita stoupá podle následujícího pořadí VC, NbC, TaC, TiC. Rozpouštějí také malé množství Mo a W, které zeslabují síly meziatomových vazeb primárních karbidů, což vede k jejich rozpadu na karbidy M₂₃C₆ a M₆C. Substitučnímu přechodu karbidů MC je možné zabránit zvýšením obsahu Nb ve slitině, čímž se tyto karbidy stabilizují až do teplot 1200 – 1260°C [3,6].

Karbid M₇C₃ je nestabilním karbidem v Ni superslitinách, vyskytuje se ve slitinách s nízkou koncentrací Cr, neobsahujících Mo, W a další silně karbidotvorné prvky. Při ohřevu nad 1100°C



Obr. 9 Mřížka karbidu M₇C₃ [4]

transformuje na karbid $M_{23}C_6$. Struktura těchto karbidů je tetragonální (obr.9). Obvykle po tepelném zpracování slitiny se v ní karbid M_7C_3 nevyskytuje [1].



Obr. 10 Mřížka karbidu $M_{23}C_6$ [4]

Karbidy $M_{23}C_6$ se lehce vytvářejí ve slitinách se středním a vysokým obsahem Cr. Mohou se vytvořit během nízkoteplotního zpracování (precipitační žhání při 700 – 980 °C), buď cestou degenerace MC karbidů nebo vyprecipitovat přímo z roztoku, ve kterém je přítomný ještě zbytkový uhlík. Karbid $M_{23}C_6$ má

složitou kubickou strukturu (obr. 10). Přítomnost těchto karbidů na hranicích zrn obklopených γ' částicemi je ideální morfologií pro zlepšení creepových vlastností. Řetězce diskretních globulí karbidu $M_{23}C_6$ zlepšují creepovou životnost tím, že brání pokluzům po hranicích zrn a zároveň zabezpečují dostatečnou houževnatost okolo zrn potřebnou pro relaxaci napětí. V případě výskytu karbidů $M_{23}C_6$ ve formě filmů, desek nebo nespojených, nepravidelných částic na hranicích zrn, dochází ke snížení tažnosti slitin a výraznému zvýšení náchylnosti k tvorbě trhlin po hranicích zrn

Karbidy M_6C se tvoří ve slitinách s vysokým obsahem Mo a W, nejčastěji v rozmezí teplot 800 – 1000°C. Jejich chemické složení odpovídá nejčastěji vzorcům $(Ni,Co)_3Mo_3C$ nebo $(Ni,Co)_2W_4C$. Vykazují morfologické znaky podobné karbidu $M_{23}C_6$.

V současnosti je do žárupevných slévarenských slitin často přidáván **bor** v množství od 0,005 do 0,2% hm. Ve slitinách, obsahujících kolem 0,1% B, se snižuje koncentrace uhlíku pod 0,05%, což vede k nahrazení karbidů MC, $M_{23}C_6$ a M_6C **boridy**, nejčastěji typu M_3B_2 , $M_{23}B_6$, M_2B a MB_{12} .

Boridy M_3B_2 vylučující se během krystalizace slitin namísto karbidů typu MC, vykazují vyšší disperznost a jsou příznivé na změny morfologických znaků v procesech tepelného zpracování. Slitiny, obsahující více než 0,2% B, jsou během krystalizace náchylné k vylučování velkých částic boridů M_3B_2 , připomínajících často podobu „čínského písma“ [3].

3.4.5. Intermetalické fáze topologicky těsně uspořádané

Vícesložkové žárupevné slitiny obsahují často ve své struktuře metastabilní fáze, což vede během dlouhodobého žíhání v podmínkách exploatace k vylučování intermetalických topologicky těsně vyplněných fází (TPC), mezi které se zařazují fáze σ , μ , *Lavesovy fáze* a *fáze typu G* a *R*. Tyto precipitační procesy snižují žáruvzdornost v důsledku vázání Cr a Co, způsobují pokles zpevnění v důsledku zmenšení koncentrace Mo a W v matici a zhoršují tvárné vlastnosti slitiny v důsledku nežádoucí morfologie precipitátu. Ve slitinách niklu obsahující Cr,Co,Mo a W se vyskytují obecně fáze σ a μ , zatímco ve slitinách obsahujících

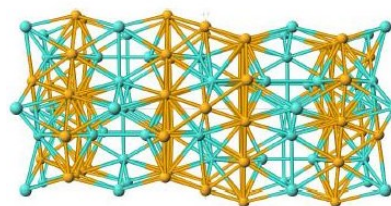


navíc Fe se často [3] vyskytují

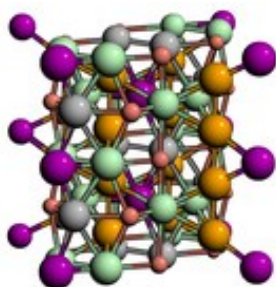
Obr. 11 Mřížka Lavesovy fáze [4]

Lavesovy fáze, s mřížkou hexagonální těsně uspořádanou typu A_2B (obr. 11), vznikají v případě rozdílů poloměrů atomů nad 15 %, často však bývají tyto rozdíly i 20 až 30 %. Lze jim přiřadit chemický vzorec $(Fe,Cr,Mn,Si)_2(Mo,Ti,Nb)$. Dá se říci, že vylučování Lavesových fází zintenzivňuje hlavně obsah křemíku a ve slitinách, které obsahují více než 1% Si, jsou hlavní sekundární fází, vylučující se při teplotě od 650 – 1100°C a obvyklá forma jejich vyloučení odpovídá hrubé interkrystalické precipitaci.

Ve slitinách s velkou koncentrací Mo, W, Nb a Ta se mohou vylučovat *fáze μ* typu A_6B_7 s romboedrickou mřížkou (obr. 12). Při koncentraci 12,5 – 32% Mo + W ve slitinách Ni-Cr-Mo-W se tato fáze vylučuje během stárnutí (1000°C/300h) a je možno ji popsat chemickým vzorcem $(Mo,W)_6Ni_7$ [1].



Obr.12 Mřížka fáze μ [4]



Obr. 13 Mřížka fáze σ [4]

Fáze σ , s mřížkou tetragonální prostorově centrovanou typu A_xB_y (obr. 13), se může vyskytnout v teplotním intervalu 650 – 925°C. Často je detekována v uzavřených oblastech fáze γ' . Obecně působí degradačně, zejména v superpozici s působícím napětím. Vede k poklesu creepové pevnosti a již při normální teplotě i ke

snížení tažnosti. Náchylnost ke vzniku fáze σ se zvyšuje s nárůstem střední hodnoty vakancí elektronů N_v .



Otázky k 3.

- 1) Popište historii a rozvoj žárupevných slitin a uveďte jejich rozdělení včetně technologie přípravy a rozmezí pracovních teplot jejich použití.
- 2) Uveďte typy superlitin na bázi Ni, Co a Fe, včetně jejich chemické konstituce, uveďte příklady využití žárupevných superslitin a vlivu legujících prvků.
- 3) Charakterizujte fázové složení superslitin a jejich strukturní přeměny.
- 4) Charakterizujte fázi γ' .
- 5) Charakterizujte fáze η , γ'' , δ .
- 6) Charakterizujte karbidické a boridické fáze, včetně jejich vlivů na vlastnosti superslitin.
- 7) Charakterizujte TCP fáze.



Literatura

- [1] KOIZUMI, Y., KOBAYASHI, T. et.al.: In: High Temp. Mat. for PowerEng., P.II, Liege'98.
- [2] NICKEL, H.: HighTemperature – HighPressures, 8 (1976) 123.
- [3] HERNAS,A.,JONŠTA,Z., et. al. *Žárupevné oceli a slitiny*. 2.vyd. ES VŠB-TU Ostrava, 2009, 392 s.
- [4] BADESHIA,H.K.D.H.:Nickel Based Superalloys.Materials Science &Metallurgy, University of Cambridge [online], 2003 [cit.2009-03-31]. z:<<http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2003/Superalloys/superalloys.html> >
- [5] *Crystal Lattice-Structures* [online], Naval Research Laboratory, Center for Computational Materials Science, Last updated: 29 Oct 2008,[cit. 2009-03-27].dostupné z :<<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/index.html>>
- [6] DONACHIE,M.,J., DONACHIE,S., J.:*Superalloys : a technical guide*, 2.vyd. USA, 2002, 439 s.

4 . POLYMERNÍ VLÁKNOVÉ KOMPOZITNÍ MATERIÁLY



Čas ke studiu: 15 hodin



Cíl Po prostudování této kapitoly

- naučíte se charakterizovat vláknové polymerní kompozity

- pochopíte vliv typu a orientace vláken na mechanické vlastnosti polymerních kompozitů, poznáte hlavní přednosti vysokopevnostních polymerních kompozitů ve srovnání s kovovými materiály.
- seznámíte se s kompozitními polymery s reaktoplastickou maticí
- seznámíte se s kompozitními polymery s termoplastickou maticí
- osvojíte si technologie výroby polymerních kompozitů



Výklad

4.1. Charakteristika kompozitních materiálů

Kompozitním materiálem rozumíme materiál, který je složen ze dvou a více složek rozdílných chemických a fyzikálních vlastností. Základem kompozitu je pojivo, kterému říkáme matrice a výztuž. Matrice zastává funkci pojiva výztuže, a zaručuje konečný geometrický tvar kompozitu. Výztuž je pak složka, která je pevnější, tvrdší a vůči matici má několikanásobně lepší mechanické vlastnosti. Pro to, aby byl materiál chápán jako kompozit, musí splňovat jistá kritéria. Mezi tyto kritéria patří minimální podíl výztuže, který musí být větší jak 5% a příprava kompozitu musí být udělána smícháním složek.

Pevnost a tuhost daného kompozitu je v zásadní míře ovlivněna pevností a tuhostí vyztužujícího vlákna. Výsledné mechanické vlastnosti ovlivňuje spousta parametrů. Mezi tyto základní parametry patří:

Typ a orientace vláken; Typ matrice; Přílnavost vláken k matici, tj. schopnost matrice předávat zatížení vláknům

Předmětem našeho dalšího zájmu budou pouze polymerní kompozity vyztužené vlákny, tzn. polymerní vláknové kompozity. Nejčastějším kritériem tohoto rozdělení je dělení podle délky a uspořádání vyztužujících vláken. Tímto způsobem pak vláknité kompozity dělíme na [1]:

- **Jednosměrné – orientace vláken v jednom směru**
 - *S krátkými vlákny (poměr délka/průměr je < 100)*
 - *S dlouhými vlákny (poměr délka/průměr je > 100)*

- **Prepregy (předimpregnované vrstvy vláken ve tvaru tenkých pásů s nevytvrzenou pryskyřicí)**
- **Tažené profily**
- **Mnohoseměrné – orientace vláken náhodná či pravidelně orientována dvěma směry**
 - S krátkými vlákny (poměr délka/průměr je < 100)
 - S dlouhými vlákny (poměr délka/průměr je > 100)
 - **Prepregy (předimpregnované vláknové rohože či tkaniny s nevytvrzenou pryskyřicí)**
 - **Lamináty (střídání vrstev jednosměrných kompozitů s různými vzájemnými orientacemi výztuže)**
 - **Tažené profily**

4.2. Polymerní kompozitní materiály

Jedná se o plasty vyztužené zpevňujícími vlákny. Plasty vyztužené vlákny obsahují konečná nebo nekonečná vlákna převážně skelná, aramidová nebo uhlíková, uložená v matrici z termoplastu, nebo reaktoplastu. Výsledkem je pak anizotropní materiál, tedy materiál mající v různých směrech různé vlastnosti. Z aplikačního hlediska se většina kompozitních plastů uspořádává vrstevně a jsou nazývány lamináty. Tyto materiály mají spoustu výhod, ale i nevýhod ovlivňujících možnosti využití na trhu.

Mezi hlavní výhody laminátů patří:

Vysoká pružnost při deformaci; Značná přizpůsobivost každému tvaru; Vysoká pevnost a tuhost při zatížení v tahu ve směru vláken, při nízké hmotnosti kompozitu; Vysoká odolnost proti korozi a stárnutí; Nízký součinitel teplotní délkové roztažnosti; Dobrá surovinová základna

Nevýhody laminátů:

Množství variant materiálového složení, neexistuje standardní kompozit; Neobvyklé chování materiálu; Specifické vlastnosti materiálu a způsoby zpracování; Nízká pevnost v tahu ve směru kolmém vůči vláknům; Obtížné nedestruktivní zkoušení materiálu

Hlavní přednosti vysokopevnostních kompozitů ve srovnání s kovovými materiály:

Vysoká pevnost a tuhost při současné nízké měrné hmotnosti; Velmi dobrá odolnost proti korozi; Lepší dynamické vlastnosti; Dobré tlumící vlastnosti; Vysoká tvarová stálost; Možnost výroby speciálně tvarovaných kusových výrobků

4.2.1. Polymerní matrice

U kompozitů tvořených polymerní matricí se matrice dělí na reaktoplasty a termoplasty. U reaktoplastických matric ne nejvíce využívají nenasycené polyestery (UP), vinylestery (VE) a epoxidy. Z termoplastů se pak nejvíce využívá polypropylen (PP), polyamidy (PA) či polyetylen (PE). Reaktoplasty se snadněji zpracovávají, lépe prosycují vlákna a snadněji se smáčejí. Je to dáno viskozitou, která je při lití o dva až tři řády nižší v případě termoplastů. Zpracovatelské teploty termoplastů jsou mnohem vyšší a jsou omezeny teplotou rozkladu. Nevýhodou reaktoplastů je pak poměrně vysoká křehkost a nízká tažnost. Oproti tomu jsou termoplasty houževnaté.

4.2.1.1. Matrice tvořené reaktoplasty

Patří zde skupina reaktivních pryskyřic. Mezi nejdůležitější typy těchto reaktivních pryskyřic patří:

- **Nenasycené polyestery (polyesterové pryskyřice) (UP-R)**
- **Vinylesterové pryskyřice (VE-R)**
- **Epoxidové pryskyřice (EP-R)**
- **Metakrylátové pryskyřice (MA-R)**
- **Formaldehydové pryskyřice (UF a MF)**
- **Izokyanátové pryskyřice**

Nenasycené polyesterové pryskyřice

Jedná se o jednu z nejpoužívanějších pryskyřic a to díky nízké viskozitě, dobrému smáčení vláken a vysoké rychlosti vytvrzování v přijatelném cenovém měřítku. Při vytvrzování se dále uvolňuje reakční teplo a dochází k objemovému smrštění o 5 až 9%. Vlastnosti výsledné pryskyřice lze měnit pomocí různých přísad.

Mezi základní vlastnosti polyesterových pryskyřic patří výborná cena, spolehlivost, velká variabilita při zpracování, možnosti obsahu jednotlivých složek – styrenu a katalyzátoru, velké smrštění při zpracování, dobrá odolnost proti povětrnosti a velké nároky na životní prostředí působením styrenu.

Vinylesterové pryskyřice

Jedná se o nenasycené estery epoxidových pryskyřic. Esterové skupiny jsou umístěny až na konci řetězce, proto jsou VE chemicky odolnější a mají oproti UP výrazně vyšší houževnatost. Mimo jiné mají vyšší tepelnou odolnost, než UP.

Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice jsou za normální teploty kapalné až pevné látky. Představují nejvšestrannější skupinu reaktoplastů pro konstrukční využití. Mají dobrou houževnatost, odolnost proti únavě a tečení, výtečnou chemickou odolnost, dostatečnou tepelnou odolnost, vysokou rozměrovou stálost a vynikající přilnavost k podkladu, resp. k vláknům. Jsou navlhavé, takže za přítomnosti vody je nutno počítat s jejich sníženou tepelnou odolností. Epoxidové pryskyřice mají obecně vyšší viskozitu v nevytvrzeném stavu, než *UP* a *VE*. Epoxidové pryskyřice je v poslední etapě opět nutno vytvrdit.

Fenolické pryskyřice

Jedná se o reaktivní pryskyřice vyráběné kondenzací fenolů a vodných roztoků aldehydů. Díky různým poměrům fenolu a aldehydu, či více druhů fenolických surovin můžeme vyrobit různé modifikace fenolických pryskyřic lišících se svými vlastnostmi. Při molárním poměru fenol/formaldehyd s přebytkem formaldehydu vznikají rezoly, při nedostatky vznikají novolaky. Pro výrobu laminátů se používají pouze novolakové pryskyřice. Fenolické pryskyřice mají dobrou rozměrovou stálost i za zvýšených teplot, jsou vysoce tepelně a chemicky odolné, mají příznivé chování při požáru a při zachování vysoké zbytkové pevnosti.

Formaldehydové pryskyřice

Jedná se o reaktoplastické pryskyřice vyráběné polykondenzací. Jsou vhodné pro lisování, technologie RTM a injekční vstřikování. Dobře odolávají tukům, esterům olejů, alkoholům, petroleji, acetonu a slabým kyselinám a zásadám. Jsou odolné proti poškrábání. Používají se k tvorbě kompozitů vyztužených přírodními vlákny. Vzniklé kompozity jsou ohebné a pružné a dobře odolávají únavě.

4.2.1.2. Matrice tvořené termoplasty

Termoplasty jsou za normální teploty pevné látky, dostatečně tekutými pro zpracování na kompozity se stávají až od teploty 200°C. Rozpouštědla pro snížení viskozity se u termoplastů nepoužívají. Termoplasty se od reaktoplastů liší svými zpracovatelskými i užitnými vlastnostmi.

Vysokopevnostní a špičkové termoplastové kompozity

Špičkové termoplasty jako jsou např. polyamidoimid, polyamidy, polyaryetherketony, polyethersulfon, polyetherimidy či polysulfon mají vynikající tepelnou odolnost a jsou nehořlavé. Tyto termoplasty jsou uvedeny na obr. 1, kde jsou umístěny v nejvýše postaveném oválu. Vysokopevnostní termoplastové kompozity obsahují i 80% vyztužujících vláken. Jsou zpracovávány buď z plošných polotovarů, vyztužených obtížně tvarovatelnou tkaninou, či rohoží s dobrou stékavostí. Výhodné je pak použití dlouhých vláken, kde se dosahuje velmi dobrého vyztužujícího účinku. Většinou se u těchto termoplastických kompozitů používá polypropylen (PP), který se dále vyztužuje prošívanými skleněnými rohožemi, kompozit se pak označuje *GMT*. Dále se pak nejčastěji vyztužuje dlouhými vlákny, skleněnými či uhlíkovými, výsledný kompozit označujeme *LFT*.

4.2.2. Vyztužující vlákna

Vlákna můžeme klasifikovat podle jejich původu na organická a anorganická. Do skupiny organických vláken patří například bavlna, vlna, hedvábí, atd. Do skupiny anorganických řadíme pak vlákna skelná, keramická a uhlíková, čedičová, borová atd.

Nejširší uplatnění nalézají a nejlepší mechanické vlastnosti vykazují **vlákna uhlíková, skleněná, aramidová a polymerní**. Funkcí vláken v kompozitu je jeho celkové vyztužení. Základní požadavky na vlákna:

- *Vyztužující vlákna musí být pevnější, než matrice*
- *Vyztužující vlákna musí mít vyšší tuhost, než je tuhost matrice*
- *Matrice se nesmí porušit dříve než vlákno*
-

Průměr vláken je od 1 až 10² μm. Kompozitům tvořeným takovýmto typem vláken říkáme mikrokompozity. Některé kompozity obsahují však vlákna o průměru pod 1 μm. Takovýmto kompozitům říkáme nanokompozity. Čím je vlákno tenčí, tím je jeho pevnost vyšší (obr. 2).

Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna považují za nejprogresivnější typ vláken, protože mají nejširší spektrum mechanických vlastností při poměrně malé hustotě. Proto se uhlíkovým vláknům budeme věnovat nejvíce. Uhlík, jakožto prvek představuje ohromné množství různých modifikací a tím tak obrovský potenciál pro různé extrémně namáhané aplikační oblasti.

Uhlík známe ve formě grafitu, diamantu, fullerenu, nanoturbulární uhlík, pyrolytický uhlík, aktivní uhlík a pak ve formě námi zkoumaných uhlíkových vláken.

Uhlíková vlákna pomalu začínají vytlačovat na trhu dominantní skleněná vlákna.

Důvody jsou následující:

- *Uhlíková vlákna mají velmi dobré vlastnosti, které jsou pořád zlepšovány.*
- *Dochází k postupnému snižování nákladů na výrobní proces.*

Uhlíková vlákna jsou silně anizotropní, křehká, mají záporný koeficient teplotní délkové roztažnosti α , tj. při ohřevu se vlákno zkracuje, uhlíková vlákna mají malý elektrický odpor. Rozsah vlastností jednotlivých moderních uhlíkových vláken je znázorněn na obr.3.

Skleněná vlákna

Skleněná vlákna mají silikátový základ (SiO_2). Vyrábějí se tažením taveniny směsi oxidů, kde se žádaného průměru dosahuje dloužením proudu skla vytékajícího tryskami ze dna zvlákňovací hlavy. V kompozitních materiálech se nejčastěji používají vlákna ze skloviny E, S, C, ACR či křemenná vlákna. Skleněná vlákna jsou izotropní. Nejběžnější používané průměry skelných vláken jsou od 7 do 15 μm .

Aramidová vlákna

Jedná se o polymerní vlákna vyráběná z aromatických polyamidů, známá především pod názvem *kevlar*. Tato vlákna jsou dražší než vlákna skleněná. Jejich hlavní výhodou je malá hustota, velká odolnost proti abrazi a schopnost plastické deformace při zatížení kolmém na osu vláken.

4.3. Technologie výroby polymerních kompozitů

V dnešní době existuje velké množství různých výrobních postupů přípravy kompozitních dílů. Jednotlivé postupy se od sebe liší mnoha faktory v závislosti na funkci konečného výrobku. Základní dělení všech technologií je pak možné provést podle formy. Jedná se o otevřenou a uzavřenou formu. Zpracování vláken a pryskyřic na výrobky zahrnuje přípravu pryskyřičných hmot, prosycení vyztužujících vláken, tvarování vláken s následným vytvrzením a případným dodatečným opracováním vytvrzeného výrobku.

Použité pracovní postupy jsou rozmanité a lze je rozdělit na následující postupy:

Manuální; Částečně automatizované; Zcela automatizované; Kontinuální; Zvláštní

4.3.1. Výroba prepregů

Pro výrobu špičkových kompozitů, a dílů formou lisování, nebo v autoklávu se nejčastěji používá předimpregnovaná výztuž, tzv. prepreg (preimpregnated fibers).

4.3.2. Ruční kladení za mokra, kontaktní laminování

Jedná se o nejjednodušší pracovní postup a metodou ručního kladení výztuže na otevřenou formu lze vyrobit i velmi rozměrné výrobky. Při výrobě je výztuž v podobě tkaniny, nebo rohože, pryskyřice musí téci. Prosycování výztuže tekutou pryskyřicí se provádí ručně pomocí štětce či válečku.

4.3.2.1. Ruční kladení prepregů, vytvrzování v autoklávu

Jde o technologii výhodnou pro kusovou výrobu mechanicky namáhaných kompozitních dílů. Do otevřené formy je nejprve vložena odtrhová vrstva tvořená z tkaniny, vláken a separátoru. Následně jsou do formy podle zvolené skladby laminátu pokládány orientované nařezané prepregy. Po položení potřebného počtu vrstev prepregů je na vrchní vrstvu opět položena odtrhová vrstva. Po takto připraveném polotovaru je forma vložena do autoklávu, kde je provedeno vakuování dílu.

4.3.3. Částečně automatizované výrobní postupy

Tyto výrobní postupy zahrnují stříkání laminátů částečně mechanizovanou formou ručního kladení. Tato technologie je opět vhodná pro malé série a velké díly. Pryskyřice a výztuž se nanášejí pomocí stříkacího zařízení na povrch formy. Zařízení se skládá ze dvou nádrží, kde jedna obsahuje směs pryskyřice a iniciátoru, druhá směs pryskyřice a urychlovače. Vlákná se vedou přes sekací zařízení, kde jsou sekaná na délku 20 až 50mm a pomocí tlakového vzduchu se uvedené tři složky stříkají tryskami na povrch formy. Po provedení potřebného počtu vrstev nástřiků následuje lisování. Lisování se provádí za nízkých tlaků několika technologiemi: *Lisování pomocí vakuového vaku; Lisování pomocí tlakového vaku; Lisování v autoklávu*

4.3.3. Plně automatizované výrobní postupy

Při plně automatizované výrobě jsou ihned po vytvrzení konečným produktem hotové výlisky. Dodatečné opracování výlisků částečně, nebo zcela odpadá. Tato technologie je vhodná pro velkosériovou výrobu, kde je nutno použít ocelové formy a kde jsou vysoké základní investice na lisy. Při této technologii je možné lisování provádět za tepla, za studena, či tzv. mokré lisování.

4.3.3.1. Strojní kladení prepregů, lisování za tepla

Kladecí stroje jsou plně automatické a jsou řízeny počítačem. Kladecí hlava sejme separační fólii, prepreg předeřeje a kladkou jej přitiskne k předchozím vrstvám. Tloušťky vyráběných dílů mohou být značné. Proces strojního kladení je velice rychlý a vylučuje selhání člověka. Lisování se provádí výhradně za tepla.

4.3.4. Kontinuální postupy

Jako kontinuální laminace se označuje výroba plochých, příčně, nebo podélně zvlněných nekonečných pásů s konstantním průřezem. Na nosnou fólii se nanáší výztuž, která se prosycuje pryskyřicí a následně se pokrývá další fólií. Následuje průchod tvarovacím zařízením a vytvrzovacím tunelem kde se pás odtahuje a navíjí.

4.3.5. Speciální technologie

Mezi speciální technologie se řadí technologie navíjení, kterou se vyrábějí dutá tělesa symetrická k ose otáčení. Je to mechanizovaná tvářecí technologie s vysokou přesností. Při procesu navíjení se vzájemně spojují rotační pohyb trnu s dopředným a zpětným pohybem suportu. Další technologii, kterou řadíme mezi speciální, je technologie oplétání. Jedná se o značně náročnou technologii vyžadující vysoké investiční náklady. Vyztužující vlákna z posuvného oplétacího zařízení se pokládají pomocí rotující hlavy na nepohyblivé jádro. Poslední speciální technologií je odstředivé lití. Touto technologií je možno vyrábět velkorozměrová rotačně symetrická tělesa.

4.4. Praktické využití prepregů

Prepreg jakožto polotovár je připraven k dalšímu zpracování pro konkrétní finální aplikace. Vláknem vyztužené kompozity se stávají stále více atraktivní alternativou vůči kovům pro mnoho leteckých součástí. Kompozity jsou pevné, odolné a velice trvanlivé. Mají nízkou hmotnost. V automobilovém průmyslu využívají nejčastěji uhlíkové kompozity tvořené epoxidovou maticí. Uplatnění nacházejí především u výkonných sportovních automobilů či sportovních speciálů.



Otázky k 4.

- 1) Charakterizujte polymerní kompozitní materiály, uveďte jejich výhody a nevýhody. Vysvětlete závislost mechanických vlastností na úhlu orientace vláken.
- 2) Rozdělte polymerní matrice tvořené reaktoplasty, charakterizujte polyesterové pryskyřice a porovnejte vlastnosti jednotlivých vybraných typů.
- 3) Charakterizujte vinylesterové a epoxidové pryskyřice a srovnajte vlastnosti jednotlivých vybraných typů.
- 4) Popište fenolické a formaldehydové pryskyřice.
- 5) Charakterizujte matrice tvořené termoplasty, uveďte rozdíly mezi vyztuženými termoplasty a reaktoplasty. Popište vysokopevnostní a špičkové termoplastové kompozity.
- 6) Charakterizujte vyztužující vlákna, vlákna uhlíková, skleněná, aramidová, jejich vlastnosti.
- 7) Popište technologie výrob polymerních kompozitů, uveďte praktické využití prepregů.



Literatura

- [1] EHRENSTEIN, W., G.,: *Polymerní kompozitní materiály*, Praha: Scientia, 2009.
- [2] DAĐOUREK, K.,: *Kompozitní materiály: druhy a jejich použití*, Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007.
- [3] CHAWLA, K., K.,: *Composite Materials*, Science and Engineering, Springer Verlag, New York, 1987.
- [4] GEIER, M., H.,: *Quality Handbook for Composite Material*, ASM International, 1999.
- [5] ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. *ASM Handbook Volume 21: Composites*. ASM International, 2001.
- [6] VASILIEV, V., V. & MOROZOV, E., V.,: *Mechanics and Analysis of Composite materials*, Oxford: Elsevier, 2007.
- [7] KORINEK, Z.: *Kompozity – skriptum*, <http://www.volny.cz/zkorinek>.

5. MATERIÁLY K PANCÉŘOVÁNÍ VOJENSKÉ TECHNIKY



Čas ke studiu: 10 hodin



Cíl Po prostudování této kapitoly

- seznámíte se ze základními principy ochrany
- osvojíte si základní prvky pancéřové ochrany techniky
- seznámíte se z jednotlivými typy pancířů
- naučíte se charakterizovat nejdůležitější typy pancířů z hlediska jejich vlastnosti a vhodnosti použití



Výklad

5.1. Základní principy ochrany

Základním typem ochrany je **ochrana balistická**. Používané pancéřování rozdělujeme na tyto základní skupiny:

- **pancéřování pasivní**
- **pancéřování reaktivní**
- **pancéřování aktivní.**

Pasivní pancéřování – využívá *homogenní válcované oceli* a *hliníkové slitiny*.

V současné době se škála používaných materiálů rozšiřuje o *vrstvené materiály, keramiku, sklo, vysokopevná vlákna, lamináty, speciální kovové slitiny*.

Reaktivní pancéřování – dělí se na:

- *výbušné*
- *nevýbušné*

Výbušné reaktivní pancéřování je charakterizováno tím, že obsahuje výbušninu uloženou zpravidla v boxech mezi dvěma kovovými deskami. Účinek reaktivního pancéřování je pak dán jednak vlastnostmi použité výbušniny, jednak vlastnostmi a tloušťkou desek, mezi kterými je výbušnina uložena.

Nevýbušné reaktivní pancéřování se od předchozího odlišuje tím, že vrstva výbušniny je nahrazena zpravidla elastomerem.

Aktivní pancéřování představují systémy ochrany schopné detekce, sledování a následného vyloučení zásahu či snížení jeho účinků na bojové technice.

5.2. Pancéřová ochrana techniky

K základním prvkům balistické ochrany techniky se řadí zejména **pancíře**, které lze rozdělit podle řady kritérií.

Podle vnitřní konstrukce jsou pancíře:

homogenní; nehomogenní (heterogenní)

Podle konstrukčního uspořádání jsou pancíře:

základní; přídavné

Homogenní pancíře jsou tvořeny stejnorodým materiálem v celé tloušťce. Patří zde ***kovové pancíře ocelové a hliníkové***.

Nehomogenní pancíře jsou pancíře:

- ***vrstvené (složené)*** – jsou tvořeny vrstvami různých materiálových vlastností
- ***kompozitní*** – jsou tvořeny dvěma vzájemně integrovanými fázemi, ***spojitou a nespojitou*** umístěnými vedle sebe.

Spojitá fáze – matrice; Nespojitá fáze – výztuž: vlákna – částice

Pasivní pancéřování může být tvořeno:

♦ **jednovrstvým (homogenním) pancířem**

♦ **vícevrstvým pancířem** – v jeho konstrukci jsou zastoupeny jak kovové, tak nekovové materiály. V případě použití dvou kovových vrstev se jedná o ***duální*** pancíř (pancíř dvojí tvrdosti). **Z hlediska mechanického:** prvořadá je ***odolnost proti vzniku trhlin a jejich šíření***, které usnadňují pronik střely a ***odolnost proti vzniku výtrží***, které zvyšují účinek pronikajících střel za pancířem.

Požadavky na pancíř: tvrdost; houževnatost; dobrá svařitelnost

Základní mechanické požadavky nejlépe splňují **nehomogenní vrstvené pancíře**, které mají ***čelní vrstvy vysoce tvrdé*** a ***zadní vrstvy vysoce houževnaté***.

Tvrdé čelní vrstvy umístěné na vnějším povrchu systému jsou namáhány převážně na ***tlak*** a ***střih***. Jejich úkolem je v co největší míře **mechanicky narušit** dopadající střelu, případně ji destabilizovat tak, aby došlo k **odklonění** její podélné osy od směru pohybu a **rozložit** silové působení do co největší plochy, tzn. ***snížit měrnou dopadovou energii střely***.

Houževnaté zadní vrstvy umístěné na vnitřním povrchu systému jsou během interakce střely s pancířem namáhány i *tahem*. Mají za úkol **pohltit** maximum kinetické energie pronikající střely i **omezit** výtrže a proto musí mít co největší tažnost.

5.3. Kovové pancíře

5.3.1. Ocelové pancíře

Standardním pancířem pro hodnocení průbojných schopností munice a ochranu bojové techniky proti všem druhům protipancéřových zbraní je: **ocelový homogenní pancíř** označovaný jako **RHA (Rolled Homogenous Armour)**.

Významná část pancéřované techniky je chráněná s využitím ocelových pancířů na bázi **vysokopevných ocelí**. Základním představitelem této třídy ocelí jsou **nízkoalegované vysokopevné oceli** s pevností v tahu 1500 – 1800 MPa, reprezentované např. oceli **ARMOX 500, 2P, 3PA** apod.

Ze závislosti limitní tloušťky pancíře na jeho tvrdosti v případě protipancéřových střel vyplývá, že tloušťka pancíře nezbytná k zastavení projektilu ***významně klesá s rostoucí tvrdostí pancíře***. V současné době se však dosahuje u **špičkových pancéřových ocelí úspora hmotnosti až 20%** ve srovnání s ocelmi výše uvedené třídy. Problematická je ovšem jejich omezená svařitelnost. Můžeme uvést např. ocel **ARMOX 600, MARS 300, nebo nejnovější ARMOX 650**.

Nejvyšší účinnost proti průbojným střelám z homogenních ocelí vykazují martenziticky vytvrditelné oceli typu **maraging** na bázi **18% Ni a 10% Co**. Mezi tyto oceli řadíme např. **ULTRAFORT 6355**.

Duální (dvouvrstvé), vícevrstvé, resp. gradované pancíře, umožňují další zvýšení balistické odolnosti.

Duální ocelové pancíře jsou tvořeny vysoce tvrdou čelní vrstvou a měkčí houževnatou vrstvou, které jsou navzájem metalurgicky spojené. Duální ocelové pancíře umožňují ***snížení hmotnosti více jak o 40%*** ve srovnání s vysocepevnými pancéřovými ocelmi. V následující Tab.1 jsou porovnány plošné hmotnosti výše uvedených ocelových pancířů.

5.3.2. Pancíře z hliníkových a titanových slitin

Výhoda **hliníkových pancířů** spočívá zejména ve skutečnosti, že hustota hliníkových slitin je zhruba ***třetinová*** v porovnání s ocelmi.

Jako ***základní*** se používá **slitina 5083** s pevností 350 MPa. [Nevýhodou](#) je podstatně nižší odolnost proti průbojným střelám v porovnání s vysokopevnými ocelmi při odpovídajících hmotnostech pancíře. Proti standardním projektilům a střepinám je odolnost

mírně nižší, až srovnatelná. **Výhodou** oproti ocelovým pancířům je vysoká tuhost hliníkových konstrukcí a snazší obrobiteľnosť hliníkových slitin.

Další generaci hliníkových slitin pro pancéřování jsou **vytvrditelné slitiny 7039** s pevností až 500 MPa. **Výhodou** je, že se blíží při srovnatelných hmotnostech vysokopevným ocelím. Naopak **nevýhodou** je problém se svařováním z důvodu nebezpečí vzniku koroze pod napětím v tepelně ovlivněné oblasti svaru.

Z hlediska balistické odolnosti jsou perspektivní pancíře z **titanových slitin**. Odolnost těchto pancířů se při srovnatelné hmotnosti blíží duálním ocelovým pancířům. Jejich využití u pozemní techniky je zatím brzděno zejména jejich vysokou cenou.

5.4. Nekovové pancíře

Základem nekovových pancířů jsou vlákna s vysokou mezí pevností v tahu vyrobená na bázi **aramidů, polyetylenů, skelná vlákna a lamináty, keramika**.

5.4.1. Aramidy

Aramidová vlákna mají charakter vysoce orientovaných vláken polyparafenyntereftalamidu. Tento materiál je nejčastěji znám pod obchodními názvy **KEVLAR** a **TWARON**. Aramid má **velmi nízkou hustotu** při **velké pevnosti vláken**, až 3300 MPa. Je **odolný** proti **chemickému působení** a **vyšším teplotám**.

5.4.2. Polyetylény

Polyetylény (PE) jsou ultraorientovaná vlákna z vysokomolekulárního lineárního polyetylénu. Jsou známy pod obchodními názvy **SPECTRA** a **DYNEEMA**. Mechanické vlastnosti jsou srovnatelné s aramidem. Vzhledem ke své nižší hustotě dosahuje polyetylén lepší mechanické a balistické vlastnosti na jednotku hmotnosti. **Nevýhodou** je **nízká tepelná odolnost** a **vysoká hořlavost**, což omezuje jejich použití ve vojenské technice.

5.4.3. Skelná vlákna a lamináty

Skelná vlákna vykazují **větší pevnost** ve srovnání s PE a aramidovými vlákny. Účinnost odolnosti skelných laminátů proti střepinám závisí na typu použitých vláken. Při použití běžných vláken ze **skla typu E**, je dosahováno odolnosti srovnatelné s vysokopevnými ocelmi. Výrazně vyšší odolnost je možno dosáhnout použitím vláken ze **skla typu S2**. Cena je výrazně vyšší než u E-skla, balistická odolnost vyšší přibližně o 15%.

Výhodou skelných laminátů je **malá hořlavost** a při použití S2-skla **vyšší balistická odolnost proti střepinám** než u vysokopevných ocelí. Významná je **vysoká tuhost dílců** ze skelných laminátů, umožňující jejich použití jako nosné prvky.

Nevýhodou je **vyšší hustota** a **nižší schopnost absorbovat energii** ve srovnání s aramidem a PE.

5.4.4. Keramické pancíře

Samotná keramika není používána vzhledem ke své vysoké křehkosti a nízké pevnosti v tahu a ohybu. Vždy se používá v kombinaci s dalšími materiály.

Podobně jako duální pancíř, keramický pancíř využívá čelní tvrdé keramické vrstvy k poškození či roztržení tvrdého, ale křehkého průbojného projektilu, zároveň absorbuje část kinetické energie převedením na energii lomovou a distribuje zatížení na větší plochu podložní vrstvy, jak je patrné níže z obr.1.

Podkladová vrstva může být kovová (ocel, hliníkové slitiny), nebo na bázi balistických laminátů (skelných, aramidových či polyetylenových).

Výhodou keramiky je skutečnost, že její tvrdost je podstatně **vyšší než tvrdost jádra i těch nejtvrdších kalených ocelových průbojných střel nebo jader** [2,3].

Nevýhodou keramických materiálů je **nízká pevnost v tahu, křehkost a náročné technologie jejich výroby a zpracování. Cena je mnohonásobně vyšší než cena jiných materiálů.**

5.5. Transparentní pancíře

Transparentní, neboli průhledné pancíře, jsou v současnosti založeny na ***plastech*** nebo ***vrstevnatých strukturách***, kombinujících buď pouze ***plastové vrstvy*** nebo častěji ***skleněné a plastové vrstvy***.

Transparentní pancíře jsou konstruovány podle podobných principů jako standardní keramické kompozitní pancíře.

Čelní vrstva by měla být vždy z tvrdšího materiálu než je jádro projektilu, případně na srovnatelné úrovni. V současných transparentních pancířích plní tuto funkci buď desky z **tvrzeného skla**, nebo nověji ze **skelné keramiky**.

5.5.1. Keramické pancíře

Do této skupiny patří moderní vyvíjená transparentní keramika: **oxinitrid hliníku – ALON; hořečnato – hlinitý spinel – MgAl_2O_4 ; monokrystal safíru – Al_2O_3**

Aluminium Oxynitride Spinel (ALON) – je dodáván pod obchodním názvem **RAYTRAN**. ALON má krystalickou kubickou strukturu a je opticky izotropní.

Nevýhody: vysoká cena a možnost výroby jen menších plošných rozměrů.

Spinel MgAl_2O_4 – je keramika s kubickou krystalickou, tzn. opticky izotropní strukturou, která je transparentní ve své polykrystalické podobě.

Výhoda: oproti ALONu nižší výrobní teplota.

Oxid hlinitý Al_2O_3 – nejpoužívanější keramika současnosti z důvodu nízkých výrobních nákladů, Standardní korund není průhledný, při dosažení velikosti zrn řádově 0,2 μm a menších je možné dosáhnout transparentnosti.

Monokrystalický Al_2O_3 (safír) –v monokrystalické podobě je oxid hlinitý průhledný. Safír je momentálně nejrozšířenější transparentní keramikou. Safír je velmi tvrdý materiál, tvrdost do značné míry závisí na opracování povrchu.

Spinel $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) – má kubickou strukturu a není proto dvojlomný. Vyžaduje vysokou slinovací teplotu, vyšší než 1600 $^{\circ}\text{C}$.

SIALON – na bázi Si_3N_4 je velmi perspektivní materiál vzhledem své vysoké pevnosti a houževnatosti. Modifikace SIALONu je tvrdší než modifikace β Si_3N_4 , která je zase díky úzkým a dlouhým zrnům houževnatější.

5.5.2. Sklo a skelná keramika

Nejčastějším typem skla v pancéřových aplikacích je stále klasické sklo typu Float. V současnosti vzrůstající požadavky vedou k použití různých druhů skel, např. **borosilikátového**, tzv. **fused – silica** apod.

Pro výrobu tvrzeného skla se používají *dvě technologie- fyzikální a chemická*.

U fyzikálního způsobu je povrch předmětu ohřát těsně pod tavící teplotu a následně ochlazen v olejové lázni nebo proudem vzduchu.

U chemického způsobu je zpevnění založeno na výměně iontů v povrchové vrstvě. K tomu dochází v roztavené solné lázni obsahující ionty draslíku, které v povrchové vrstvě skleněného výrobku nahradí ionty sodíku.



Otázky k 5.

- 1) Jaké jsou základní principy ochrany ? Charakterizujte pancéřovou ochranu techniky a uveďte požadavky na vlastností pancíře.
- 2) Charakterizujte kovové pancíře ocelové a ze slitin neželezných kovů.
- 3) Jak rozdělujeme nekovové pancíře ? Charakterizujte jednotlivé typy.
- 4) Co jsou to transparentní pancíře, jaké jsou na ně požadavky a jak je rozdělujeme ?



Literatura

- [1] ROLC,S.: Výzkum materiálů a technologií se zřetelem na inovace projektových technologických a výrobních kapacit obranného průmyslu. VZ VTÚO Brno, 2000.

- [2] JOHNSON, W.: Impact Strenght of Materials. E. Arnold, 1972
- [3] BUCHAR, J., VOLDŘICH, J.: Terminální balistika. Academia Praha, 2003.
- [4] ROLC, S.: Přídavné pancéřování. Záv. zpráva POV. VTÚO Brno 2003.