

Speciální materiály, příprava a vlastnosti

Kovové kompozity

Nanokrystalické kovové materiály

Nekrystalické kovové materiály (kovová skla)

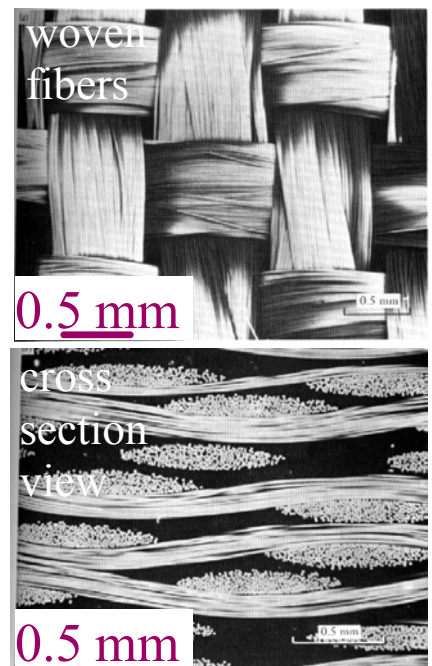
Kovové kompozity

Kompozitní materiály

- Proč máme třídy a typy kompozitních materiálů?
- Proč jsou kompozity používány přednostně před kovy, keramikou nebo polymery?
- Jak určíme pevnost a tuhost materiálu?
- Jaké jsou některé typické aplikace?

Terminologie/Klasifikace

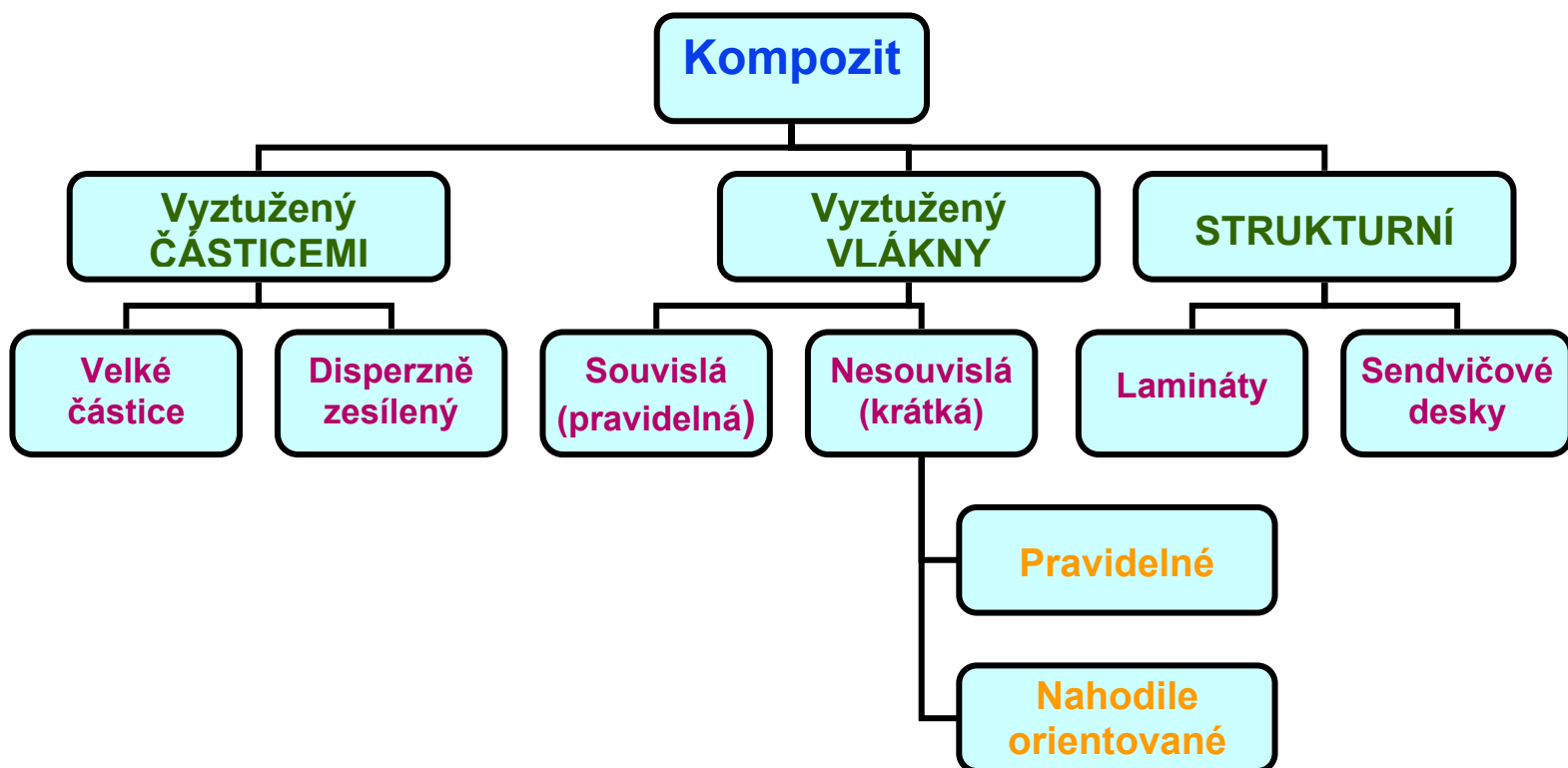
- **Kompozit:**
 - Mnohofázový materiál s významnými podíly každé fáze
- **Matrice:**
 - Souvislá fáze
 - Smyslem je:
 - přenést napětí na další fázi(e)
 - ochránit další fázi(e) od okolí
 - Klasifikace: **MMC**, **CMC**, **PMC**
 - kov keramika polymer
- **Rozptýlené fáze:**
 - Cíl: zlepšit vlastnosti matrice.
 - MMC: zvýšit σ_y , TS, creepovou odolnost
 - CMC: zvýšit Kc
 - PMC: zvýšit E, σ_y , TS, creepovou odolnost
 - Klasifikace: **částice**, **vlákno**, **strukturní**



D. Hull and T.W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, 2nd ed., Cambridge University Press, New York, 1996, Fig. 3.6, p. 47.

σ_y napětí v tahu, TS pevnost v tahu, creep ... tečení, Kc lomová houževnatost, E ... elastický modul pružnosti, MC ... Matrix Composite

Třídění kompozitů



Přehled kompozitů: Částice

Vyztužení částicemi

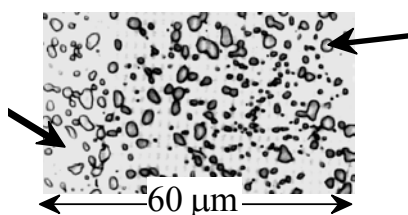
Vyztužení vlákny

Strukturní

• Příklady:

-Perlitická ocel

matrice:
ferit (α)
(kujný)

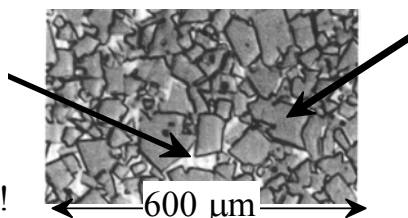


částice:
cementit
(Fe_3C)
(křehký)

Fig. 10.10, *Callister 6e*. (Fig. 10.10 is copyright United States Steel Corporation, 1971.)

-WC/Co
slinutý
karbid

matrice:
kobalt
(kujný)
 V_m :
10-15vol%!

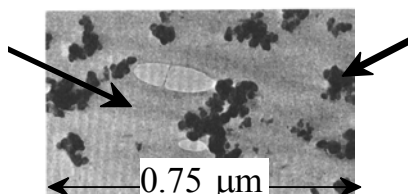


částice:
WC
(křehký,
tvrdý)

Fig. 16.4, *Callister 6e*. (Fig. 16.4 is courtesy Carbology Systems, Department, General Electric Company.)

-Auto
pneu

matrice:
guma
(měkký)



částice:
C
(plnidlo)

Fig. 16.5, *Callister 6e*. (Fig. 16.5 is courtesy Goodyear Tire and Rubber Company.)

Přehled kompozitů: Vlákna I

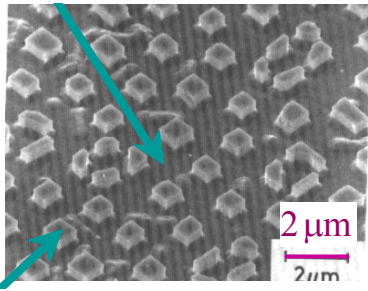
Vyztužení částicemi

Vyztužení vlákny

Strukturní

- Pravidelná, souvislá vlákna
- Příklady:

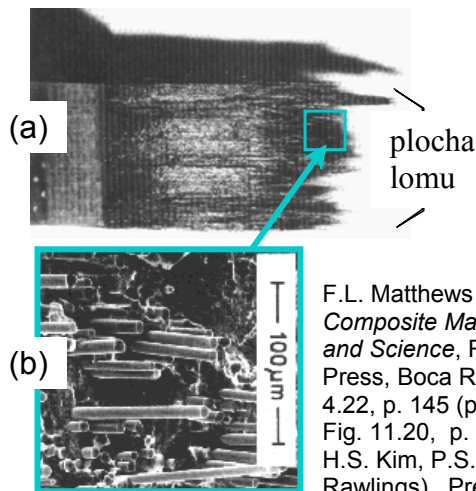
--Kov: γ' (Ni₃Al)- α (Mo)
při eutektickém tuhnutí.
matrice: α (Mo) (kuiný)



vlákna: γ' (Ni₃Al) (křehký)

W. Funk and E. Blank, "Creep deformation of Ni₃Al-Mo in-situ composites", *Metall. Trans. A* Vol. 19(4), pp. 987-998, 1988.

-- Sklo s vlákny SiC tvořené sklářským kalem, $E_{\text{sklo}} = 76\text{GPa}$; $E_{\text{SiC}} = 400\text{GPa}$.



F.L. Matthews and R.L. Rawlings, *Composite Materials; Engineering and Science*, Reprint ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2000. (a) Fig. 4.22, p. 145 (photo by P. Davies); (b) Fig. 11.20, p. 349 (micrograph by H.S. Kim, P.S. Rodgers, and R.D. Rawlings). Press, Boca Raton, FL.

Přehled kompozitů: Vlákna II

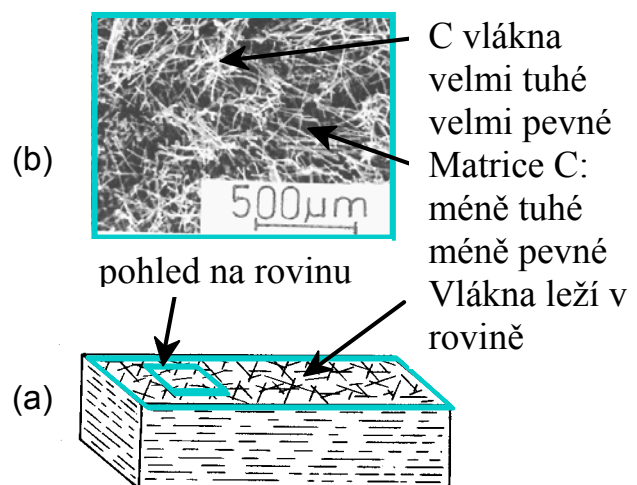
Vyztužení částicemi

Vyztužení vlákny

Strukturní

- Nesouvislá, náhodná, 2D vlákna
- Příklad: Uhlík-uhlík

-- proces: vlákno / dehet, pak vypálit (pyrolýza) na 2500°C.
-- použití: kotoučové brzdy, pro plynové turbíny, kabiny kosmických lodí ap.



C vlákna
velmi tuhé
velmi pevné
Matrice C:
méně tuhé
méně pevné
Vlákna leží v
rovině

- Další varianty:
 - Nesouvislá, náhodná 3D
 - Nesouvislá, 1D

F.L. Matthews and R.L. Rawlings, *Composite Materials; Engineering and Science*, Reprint ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2000. (a) Fig. 4.24(a), p. 151; (b) Fig. 4.2(b) p. 351. Press, Boca Raton, FL.

Přehled kompozitů: Strukturní

Vyztužení částicemi

Vyztužení vlákny

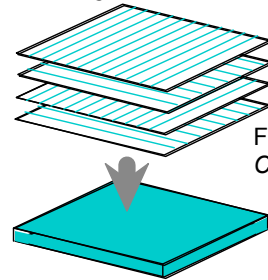
Strukturní

- Vsazené a spojené, vlákny vyztužené plochy

-- kolmý sled vrstvení: např. $0^\circ/90^\circ/..$

-- výhoda: vyvážené, mezi vrstvami tuhé

Lamináty



From Fig. 16.16,
Callister 6e.

- **Sendvičové desky**

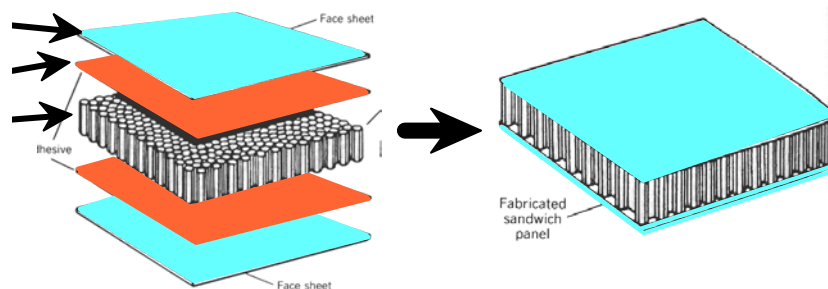
-- malá hustota, plástvový vnitřek

-- výhoda: malá váha, velká pevnost v ohybu

čelní vrstva

adhezní vrstva

plástvová strukt.



From Fig. 16.17,
Callister 6e. (Fig. 16.17 is
from *Engineered Materials
Handbook*, Vol. 1, *Composites*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

FAKTORY OVPLYVŇUJÚCE VÝVOJ KOVOVÝCH KOMPOZITOV

F. Simančík

Ústav materiálov a mechaniky strojov SAV

Abstract

The state-of-the-art in the field of MMC's is briefly reviewed with respect to the selection of the components, manufacturing technologies, potential applications and factors which limit their high volume production. The results obtained at IMM SAS in this field, as well as the future prospects are also discussed.

1. Úvod

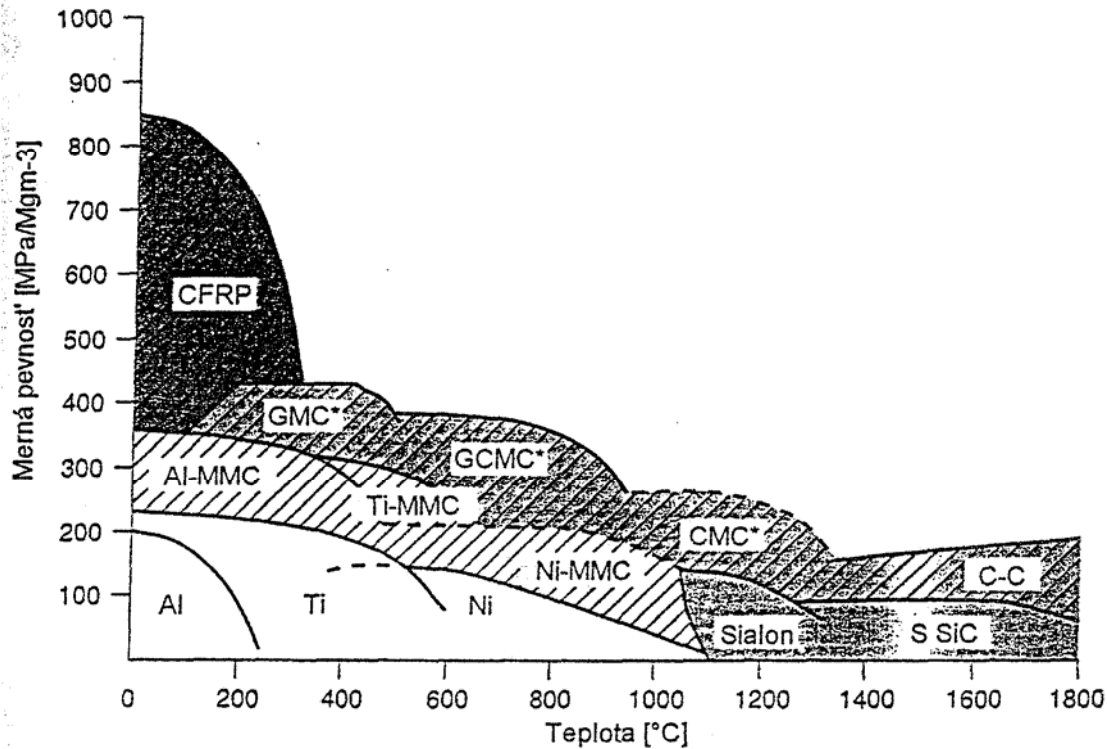
V súčasnej dobe obrovského technického rozvoja už nemožno vystáčiť len so zlepšovaním konštrukčného riešenia výrobkov, často je potrebné siahnuť k principiálne novým materiálom, zabezpečujúcim kombináciu rôznych, z tradičného pohľadu zdanlivo protichodných vlastností. Nové materiály sú nevyhnutnou podmienkou pokroku v elektronike, počítačovej technike, chémii, biológii ale čoraz viac aj v strojárskom, najmä leteckom a automobilovom priemysle. Ich vývoj nie je motivovaný len vedeckou ctižiadosťou, ale najmä potrebami užívateľskej sféry. Tieto potreby možno rozdeliť na technologické, ekonomické, bezpečnostné, strategické a ekologické. K technologickým patrí predovšetkým zlepšenie mechanických najmä pevnostných vlastností pri zachovaní alebo znížení hmotnosti súčiastok, zvýšenie odolnosti voči creepu, opotrebeniu a korózii, zlepšenie zvariteľnosti, spájateľnosti a pod, zvýšenie tepelnej a elektrickej vodivosti, prispôsobenie teplotnej rozťažnosti alebo dosiahnutie iných zvláštnych vlastností. K ekonomickým potrebám patrí najmä zníženie ceny, zvýšenie hospodárnosti alebo zníženie spotreby energií. Z hľadiska bezpečnosti sa vyžaduje hlavne odstránenie horľavosti, výbušnosti, zlepšenie izolačných vlastností atď. Strategické záujmy sa zameriavajú na vývoj špeciálnych materiálov pre nové zbrane alebo pre odhaľovanie nových zdrojov (kozmický výskum). Ekologické potreby zahŕňajú odstránenie toxicity a zdravotnej závadnosti, zabezpečenie vysokej recyklovateľnosti, zníženie nárokov na energiu alebo odstránenie negatívnych vplyvov na životné prostredie.

Vlastnosti tradičných materiálov uvedeným potrebám veľakrát nevyhovujú a možnosti ich zlepšenia sekundárnym spracovaním sú často vyčerpané. Tieto obmedzenia sa však dajú prekonať vytvorením materiálu "na mieru" presne podľa požiadaviek daných konkrétnou aplikáciou. Snaha o vytvorenie takýchto materiálov bola základným impulzom pre vznik kompozitov - materiálov, ktoré sú v podstate kombináciou minimálne dvoch principiálne odlišných zložiek a preto sa vyznačujú vlastnosťami, aké sa nedajú dosiahnuť použitím jednotlivých komponentov samostatne. Vlastnosti kompozitu sa takto do určitej miery dajú "nastaviť" výberom jednotlivých zložiek a optimalizovaním ich objemového podielu. Podľa základnej zložky - matrice sa kompozity rozdeľujú na polymérne, kovové a keramické. Cieľom tohto príspevku je uviesť stručný prehľad súčasného stavu vo vývoji kompozitov s kovovou maticou (KKM) a posúdiť faktory, ktoré determinujú ich použitie. Prehľad bude konfrontovaný s výsledkami dosiahnutými na ÚMMS SAV, vzhľadom na dlhoročnú výskumnú aktivitu ústavu v tejto oblasti.

2. Dôvody vedúce k vývoju KKM

Hlavným dôvodom vývoja KKM bolo zásadné zlepšenie vlastností kovov a zliatin, pričom by sa zachoval kovový charakter materiálu, najmä dobrá tepelná a elektrická vodivosť, relatívne

vysoká pevnosť a modul pružnosti pri prijateľnej ťažnosti, odolnosť voči vyšším teplotám, únavovému a krehkému porušeniu, odolnosť UV-žiareniu, elektrochemický potenciál atď. Vývoj prvých KKM bol zameraný na zlepšenie mechanických vlastností kovov pri zvýšených teplotách pri zachovaní alebo znížení hmotnosti súčiastky. Predpokladaný prínos KKM z tohto aspektu v porovnaní s inými materiálmi je znázornený na obr.1. Ďalším výskum KKM sa orientoval na zvýšenie mernej pevnosti a tuhosti (zvýšenie pomeru pevnosti, resp. tuhosti k hustote), zlepšenie oteruvzdornosti a trecích vlastností, optimalizovanie teplotnej rozťažnosti pri zachovaní dobrej tepelnej a elektrickej vodivosti, zlepšenie tlmiacich vlastností, a pod.



Obr.1 Merná pevnosť vybraných materiálov v závislosti od teploty použitia [1]

(CFRP-plasty spevnené C-vláknami, GMC- kompozity so sklenou matricou, MMC- kovové kompozity, GCMC- sklokeramické kompozity, CMC-keramické kompozity, C-C - kompozity uhlík-uhlík)

3. Výber optimálnej kombinácie zložiek KKM

Ako matrice pre KKM sa najčastejšie používajú zliatiny Al, Mg, Ti, Cu a Ni, ako spevňujúca zložka kontinuálne monovlákná bóru, wolfrámu a SiC, kontinuálne pradence uhlíka, SiC, a Al_2O_3 , whiskre SiC a častice SiC, Al_2O_3 , TiC a pod.

Optimálny návrh konštrukčnej súčiastky vyžaduje určitý profil vlastností použitého materiálu napr. určitú tuhosť alebo pevnosť pri minimálnej hmotnosti alebo minimálnych nákladoch, rozmerovú stabilitu pri zvýšených teplotách, vysokú tepelnú vodivosť a pod. Najvhodnejší materiál pre danú aplikáciu je potom taký, ktorý najlepšie zodpovedá požadovanému profilu vlastností. Voľba zložiek KKM preto v prvom rade závisí od toho, či je zvolená kombinácia principiálne schopná splniť zadané požiadavky. Na rýchly prvotný výber a posúdenie vhodnosti zložiek veľmi dobre slúžia napr. diagramy a kritéria vypracované univerzitou Cambridge (Cambridge Material Selectors -CMS) [2]. Kritériá vhodnosti zložiek sú indexy,

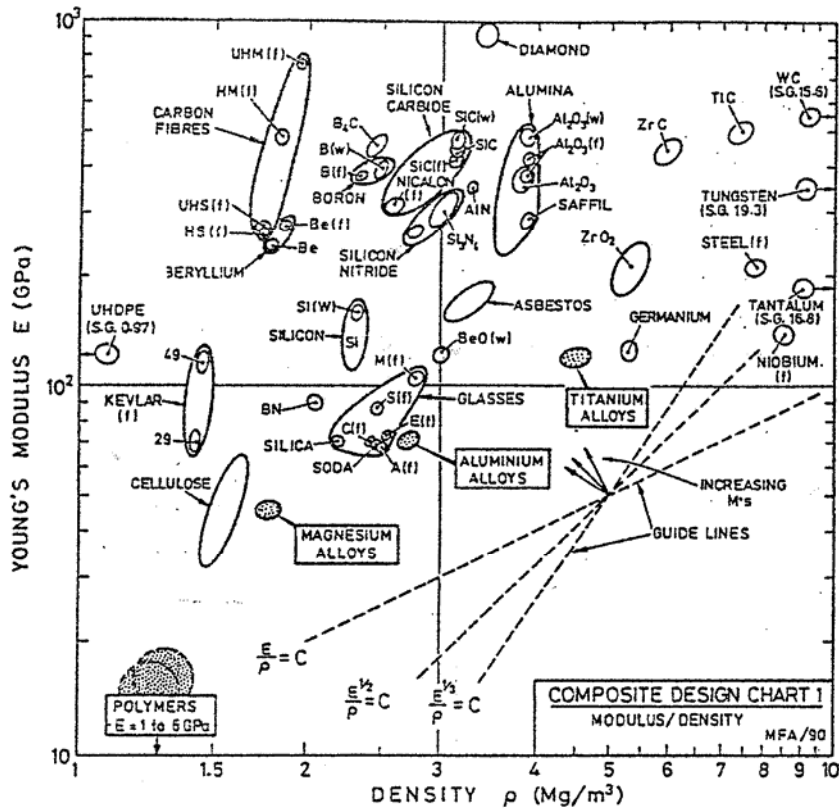
ktoré ukazujú efektivitu zvolenej kombinácie pre plnenie požadovanej funkcie. Ak sú hodnoty indexov pre kombináciu materiálov nižšie alebo približne rovnaké ako má kovová matrica, príprava takéhoto kompozitu nemá zmysel. Niektoré zo základných kritérií vhodnosti sú uvedené v tabuľke 1. Princíp tvorby kritérií vyplýva z požiadavky na kombináciu vlastností napr.: prvé tri kritériá určujú efekt prísadovej zložky na zvýšenie tuhosti pri minimálnej hmotnosti (čím vyšší je index, tým ľahšia bude súčiastka pri danej tuhosti, alebo tuhšia pri danej hmotnosti), druhé tri kritériá určujú efekt prísadovej zložky na zvýšenie pevnosti pri minimálnej hmotnosti, ďalšie tri kritériá slúžia na určenie efektu prísadovej zložky pri znižovaní náchylnosti na krehké porušenie a posledné kritérium sa používa pri určení efektu prísadovej zložky na zvýšenie rozmerovej stability pri vyšších teplotách.

Tabuľka 1 Niektoré kritériá vhodnosti kombinácie zložiek KKM pre určitú aplikáciu [2]
(E - modul pružnosti v ťahu, ρ - hustota, σ_f - medza sklzu alebo pevnosti, λ - tepelná vodivosť, α - teplotná rozťažnosť)

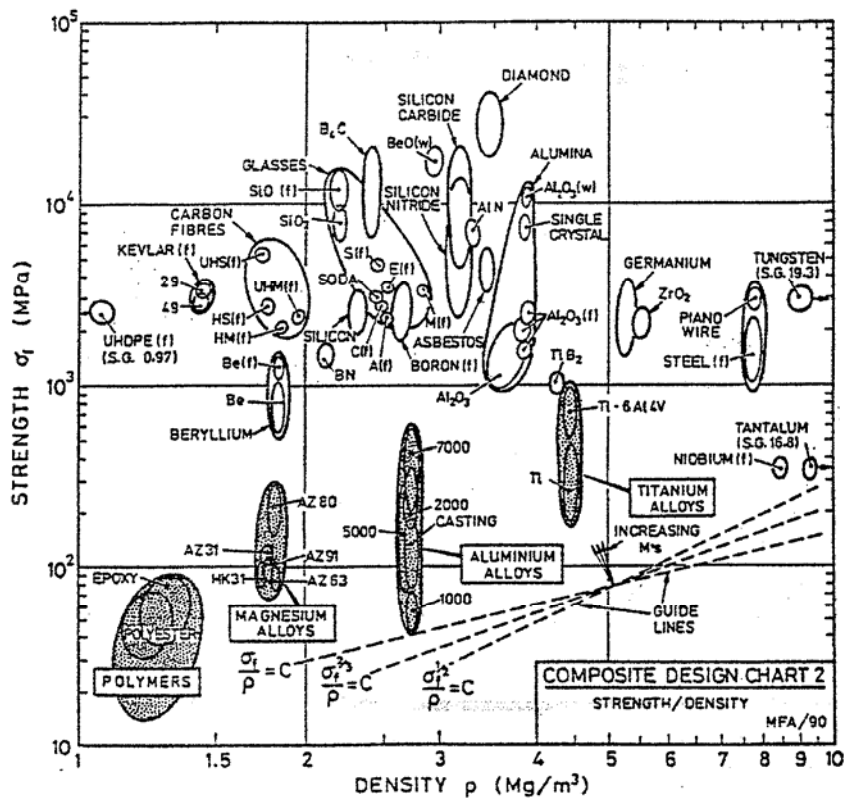
požiadavky aplikácie	kritérium, M	tvar
ľahký a tuhý záves (ťažný člen)	M_1	E/ρ
ľahký a tuhý nosník alebo torzný člen, vzpera	M_2	$E^{1/2}/\rho$
ľahká a tuhá doska namáhaná na ohyb alebo vzper	M_3	$E^{1/3}/\rho$
ľahký a tuhý záves (ťažný člen)	M_4	σ_f/ρ
ľahký a tuhý nosník alebo torzný člen	M_5	$\sigma_f^{2/3}/\rho$
ľahká a tuhá doska namáhaná na ohyb	M_6	$\sigma_f^{1/2}/\rho$
húževnatosť podľa zaťaženia	M_7	$(E \cdot J_{1C})^{1/2}$
húževnatosť podľa deformácie	M_8	$(J_{1C}/E)^{1/2}$
húževnatosť podľa energie	M_9	J_{1C}
maximálna rozmerová stabilita za tepla	M_{10}	λ/α

Na obrázkoch 2-4 sú znázornené typické materiály zložiek, ktoré môžu vytvoriť KKM podľa ich najvýznamnejších kombinácií charakteristických vlastností. Zvolené kritérium vhodnosti v takomto diagrame predstavuje priamku s definovaným sklonom. Kombinácia je vhodná ak očakávané vlastnosti KKM ležia nad (v prípade obr. 2 a 3) alebo pod (obr.4) touto priamkou. Napríklad ak je cieľom zvýšenie tuhosti hliníkovej matrice pri zachovaní minimálnej hmotnosti súčiastky použitie Al_2O_3 vlákien vo forme spevňujúcej zložky prinesie omnoho menší efekt (takmer žiadny) ako použitie bórových alebo uhlíkových vlákien. Na obr. 2 dobre vidno, že vystužovanie hliníkových nosníkov oceľovým drôtmi zákonite vedie k zhoršovaniu pomeru tuhosť-hustota v porovnaní s čistou matricou. Takto uvedené kritériá a postupy pomáhajú pri návrhu KKM hneď na začiatku eliminovať množstvo nevhodných kombinácií a pozornosť zamerať len na tie najefektívnejšie.

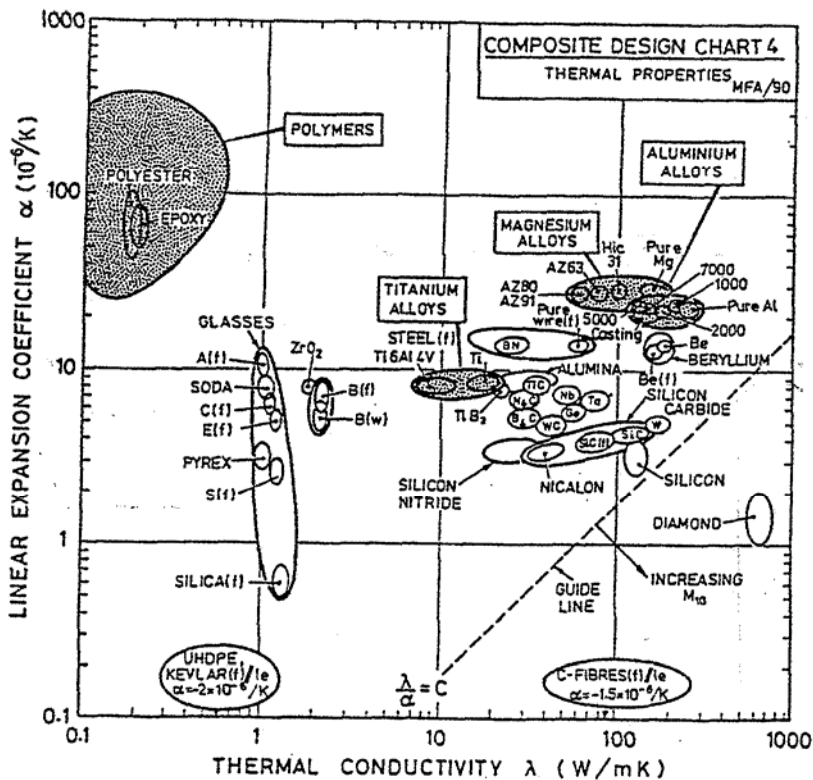
Zvolené zložky pre perspektívny KKM však treba posúdiť aj z hľadiska ich vzájomnej fyzikálnej a chemickej kompatibility. Vzájomná kompatibilita zložiek je určovaná najmä veľkosťou a charakterom interakcie medzi nimi v procese výroby a exploatacie ako aj rozdielom fyzikálnych vlastností (modulu pružnosti, koeficientu teplotnej rozťažnosti a pod). Nevhodná chemická interakcia zložiek často vedie k neželaným produktom na rozhraní, ktoré môžu významne znehodnotiť očakávané vlastnosti KKM. Žiaľ, v prípade KKM väčšina efektívnych systémov je chemicky nekompatibilná, čo významne zužuje možnosti ich využitia a združuje technológiu ich prípravy. Veľký rozdiel v koeficiente teplotnej rozťažnosti zložiek môže zapríčiniť silné vnútorné napätia, dokonca až porušenie - delamináciu kompozitu bez vonkajšieho zaťaženia.



Obr.2 Diagram pre návrh ľahkých a tuhých kompozitov. Hodnoty kritérií vhodnosti sa zvyšujú smerom do ľavého horného rohu [2].



Obr.3 Diagram pre návrh ľahkých a pevných kompozitov. Hodnoty kritérií vhodnosti sa zvyšujú smerom do ľavého horného rohu [2].



Obr.4 Diagram pre návrh kompozitov s maximálnou rozmerovou stabilitou pri vyšších teplotách. Hodnoty kritéria vhodnosti sa zvyšujú smerom do pravého dolného rohu [2].

Dôležitým kritériom voľby zložiek KKM je aj jeho cena. Pri cene KKM častokrát nie je rozhodujúca cena surovín (hoci najmä pri kvalitných spevňujúcich vláknach môže zohrať významnú úlohu) ale najmä náklady na prípravu kompozitu. Príprava KKM vyžaduje vysokovyvinuté technológie a množstvo operácií, ktoré svojou cenou niekedy úplne znemožnia použitie materiálu v širšom meradle v praxi.

4. Limitujúce faktory použitia KKM

Po veľkom boome výskumu KKM v sedemdesiatych a osemdesiatych rokoch nastalo isté vytriezvenie z očakávaní, vzhľadom na to, že sa doteraz napriek značnému úsiliu prakticky nepodarilo uviesť tieto kompozity do skutočne veľkosériovej výroby. Hlavnými limitujúcimi faktormi sú [1]:

- vysoká cena materiálov najmä spevňujúcich vlákien
- zložitá a preto drahá technológia výroby
- nedostatočná reprodukovateľnosť vlastností
- chemická nekompatibilita mnohých kombinácií zložiek kompozitu, ktorá má za následok nízku pevnosť a životnosť KKM
- nízka priečna a medzilaminárna pevnosť pri použití kontinuálnych spevňujúcich vlákien
- zložitá a drahé sekundárne spracovanie KKM (tvárnenie, obrábanie, spájanie, povrchové spracovanie)
- komplikovanejšia recyklácia ako pri jednozložkových materiáloch
- nedostatok seriózných materiálových dát vhodných pre konštruktérov najmä v oblasti únavy (dlhodobého premenlivého zaťaženia), cepe, koróznej odolnosti a opotrebenia
- nedostatočne preskúmané lomové správanie sa KKM

Významným faktorom brániacim zavedeniu KKM do veľkovýroby je aj istý konzervatizmus výrobcov, ktorý nemožno podceňovať. Nahradenie konvenčných materiálov kompozitmi napr. v automobilovom priemysle vyžaduje prakticky kompletnú výmenu technológie, a teda aj nesmierne investície, čo sa pri súčasnom stave vývoja, najmä pri všeobecne nepreukázanej výhodnosti KKM, považuje za neprímerane vysoké riziko. Vzniká tak začarovaný kruh, pretože preukázať výhodnosť KKM vo veľkovýrobe možno len za predpokladu jej začatia.

5. Najpoužívanéjšie technológie výroby KKM

Výroba KKM patrí v súčasnosti k špičkovým výkonom v oblasti materiálového inžinierstva. Vyžaduje špeciálne technológie a postupy a je prakticky pre každú kombináciu zložiek odlišná. Výber vhodnej technológie prípravy KKM určujú najmä nasledovné parametre:

- geometria spevňujúcej zložky (kontinuálne monovlákná, kontinuálne pradenca, diskkrétne vlákna, whiskre alebo častice)
- chemická kompatibilita a povrchová aktivita zložiek
- teplota tavenia matrice

Technológia prípravy musí zabezpečiť rovnomernú distribúciu spevňujúcej zložky v matrici a kvalitné rozhranie bez vzniku nežiadúcich reakčných produktov. Vo všeobecnosti možno spôsoby výroby KKM rozdeliť do troch skupín podľa toho, či je kovová matrica v procese prípravy KM v tuhom, polotuhom alebo tekutom stave. Technológie prípravy v tuhom stave využívajú práškovometalurgické postupy, depozíciu matrice na vlákna (elektrolyticky, PVD, CVD, plazmovým nástrekom) s následným difúznym spájaním a pod. Technológie, pri ktorých je matrica v čiastočne tuhom stave (semi-solid) boli vyvinuté špeciálne na prípravu KKM využívajúc zvýšenú viskozitu matrice, ktorá umožňuje rovnomerné vmiešanie a udržanie spevňujúcej zložky aj pri nedostatku zmáčania. Nižšia teplota ako v prípade úplne roztavenej matrice obmedzuje okrem toho vzájomnú reakciu zložiek. Tekutá cesta prípravy KKM zvyčajne vyžaduje úpravu taveniny alebo povrchu spevňujúcej zložky kvôli dobrému zmáčaniu a ochrane pred nežiadúcou reakciou, alebo použitie zložitejších technológií napr. tlakovú infiltráciu v autokláve.

K najmenšiemu ovplyvneniu rozhrania dochádza pri technológiách výroby v tuhom stave, tieto však prakticky vylučujú používanie lacnejších kontinuálnych pradencov (s výnimkou pradencov na ktorých je matrica nanosená vo forme povlaku, čo je však naopak extrémne nákladné). Kompozity takto vyrobené sú navyše obmedzené tvarom a veľkosťou nástroja, v ktorom dochádza ku konečnému kompaktovaní. Technológie prípravy s tekutou, resp. polotekutou matricou umožňujú väčšiu variabilitu tvaru a veľkosti, vyžadujú však už spomínanú ochranu rozhrania pred nežiadúcimi reakciami. Budúci vývoj KKM však zrejme bude smerovať k využívaniu lacnejších zlievárenských technológií na ich prípravu, za predpokladu, že tavenina bude zodpovedajúcim spôsobom upravená. Sériovej výrobe KKM majú v súčasnosti najbližšie nasledovné technológie [1]:

- výroba piestov a válcov motora z KKM infiltráciou pórovitej predformy (Honda, Toyota)
- "Osprey" proces - výroba KKM ingotov súčasným striekaním roztaveného prášku matrice s prídavkom spevňujúcej fázy (Alcan)
- "Lanxide" proces - oxidácia taveniny "in situ" a beztlaková infiltrácia (Lanxide)
- zlievárenské postupy výroby časticových KKM s použitím aktivovanej taveniny s prípadným následným valcovaním alebo pretláčaním (Duralcan, Hydroaluminium)
- extrúzia a koextrúzia práškových zmesí časticových KKM

6. Perspektívne typy KKM a ich potenciálne aplikácie

Uplatnenie KKM v praxi sa predpokladá najmä v automobilovom, leteckom a kozmickom priemysle. Typické aplikácie v automobilovom priemysle sú [1]:

- ľahké piesty (hliníkové zliatiny selektívne kombinované s grafitom a Al_2O_3 , pripravené metódou squeeze casting) so zvýšenou odolnosťou voči tepelnej únave a oteru, s lepšou rozmerovou stabilitou, čo umožňuje podstatne zmenšiť vôľe medzi piestom a valcom
- vložky valcov (hliníkové zliatiny kombinované s grafitom a Al_2O_3 , pripravené metódou odlievania a pretlačovania)
- ojnice (hliníkové zliatiny spevnené SiC časticami pripravené kovaním práškových polotovarov)
- spojovacie hriadele (hliníkové zliatiny spevnené SiC alebo Al_2O_3 časticami, pripravené odlievaním s následným pretlačovaním) so zvýšenou tuhosťou pri nízkej hmotnosti
- hliníkové brzdové kotúče s podstatne nižšou hmotnosťou, dobrou oteruvzdornosťou a tepelnou vodivosťou (hliníkové zliatiny spevnené časticami SiC, pripravené odlievaním)

Predpokladom úspešnej sériovej aplikácie sú lacné vstupné suroviny, lacná technológia obrábania alebo výroba KKM do konečného tvaru súčiastky a vyvinutie technológie recyklácie.

Letecké aplikácie KKM vyžadujú materiály s vysokou mernou pevnosťou a modulom pružnosti, odolnosťou voči nárazu, teplote a korózii. V prípade družíc a kozmických lodí je navyše vyžadovaná vysoká rozmerová stabilita a kontrolovateľný koeficient tepelnej rozťažnosti. Najväčšiu šancu majú nasledovné materiály [1]:

- C-vlákná s Al resp. Mg pre konštrukcie antén, nosičov zrkadiel a pod. (satelity, vrtuľníky), s olovom na batérie, s meďou na klzné ložiská a elektrické kontakty;
- B a Borsic-vlákná s Al na nosné rámy a kompresorové lopatky, s Ti na turbínové lopatky;
- SiC-vlákná s Al a Ti na vysokoteplotné nosné štruktúry;
- SiC, Mo a W-vlákná so superzliatinami na vysokoteplotné súčiastky motora.

K ostatným potenciálnym aplikáciám KKM možno zaradiť [1]:

- materiály pre elektronické súčiastky s vysokou tepelnou vodivosťou a kontrolovateľnou teplotnou rozťažnosťou (Al+SiC častice, Al+diamant, Cu+C-vlákná)
- supravodiče (napr. na báze NbTi, V_3Ga , Nb_3Sn koextrudované v striebornej matici)
- materiály pre športové potreby, napr. golfové palice (Al+SiC-vlákná), bicyklové rámy a pod.

7. Stav a perspektívy vývoja KKM na ÚMMS SAV

Vývojom a skúmaním KKM sa ÚMMS SAV zaoberá prakticky už od roku 1970 hneď po objavení sa prvých prác o kompozitoch tohto typu v literatúre. Odvtedy tvoria KKM prioritný smer výskumu materiálovej časti ústavu, aj keď sa mu už nevyčleňuje taká veľká riešiteľská kapacita ako v minulosti. Treba poznamenať, že motiváciou k štúdiu KKM na ústave neboli konkrétne formulované požiadavky praxe, ale viacmenej vedecká zvedavosť a snaha o uskutočňovanie výskumu, ktorý je porovnateľný so svetovou špičkou. Tento prístup a relatívne dobré financovanie zo štátneho rozpočtu umožnili štúdium KKM v celej šírke, t.j. od vývoja rôznych technológií prípravy, úpravy spevňujúcich zložiek, riešenia problémov rozhrania až po systematický výskum dosiahnutých vlastností.

Pripravila a študovala sa celá škála rôznych materiálových systémov so spevňujúcou zložkou na báze:

- kontinuálnych monovláknien (W, Mo, Maraging oceľ, B, BorSiC, SiC s W-jadrom)
- kontinuálnych pradencov C-vláknien a Al_2O_3 -vláknien (Altex)

- krátkych vlákien (Al_2O_3 -Saffil, sekané C-vláka, SiC-whiskre, silikátové vláka)
- pórovitých grafitov a časticových keramických materiálov typu Mullit, CBN, Al_2O_3
- časticových materiálov (SiC, grafit, W-prášok, Al_2O_3)

Ako matrice sa zvyčajne používali zliatiny hliníka, medi a horčíka. Pre špeciálne aplikácie (klzné kontakty, upchávky) sa študovali aj matrice na báze Sn, Sb, Pb a pod.

Na prípravu KKM sa na ústave vyvinuli moderné technológie ako sú tlaková infiltrácia, plazmové nástreky, prášková metalurgia, lisovanie vo vákuu za tepla, izostatické lisovanie, rôzne deponitné metódy napr. CVD, PVD, kontinuálne redukčné a elektrolytické pokovovanie pradencov, vákuové naparovanie a pod., ktoré ešte aj dnes spĺňajú predpoklady pre kvalitnú výskumnú prácu. Z dôvodu embarga na dodávky špičkových vlákien v minulosti bola dokonca vyvinutá vlastná technológia výroby SiC vlákien chemickou deponíciou z pár na W-jadro.

Problémy rozhrania sa riešili štúdiom kinetiky reakcie, identifikáciou reakčných produktov, určením povrchového napätia a uhla zmáčania tekutej matrice v kontakte s materiálmi spevňujúcich zložiek. Na základe výsledkov tohto štúdia sa buď upravovalo chemické zloženie matrice, alebo sa nanášali vhodné technologické a bariérne povlaky na vlákno (za účelom zlepšenia zmáčania a potlačenia chemickej reakcie na rozhraní).

Niektoré príklady KKM pripravených na ÚMMS SAV:

1. Kompozitný materiál med'-uhlíkové vlákno s riadenou teplotnou rozťažnosťou [3]

Kompozitný materiál med'-uhlíkové vlákno spája v sebe vynikajúce vodivostné vlastnosti medi s vynikajúcimi mechanickými vlastnosťami a nízkou teplotnou rozťažnosťou uhlíkových vlákien. Kompozit sa vyznačuje vysokou tuhosťou, elektrickou a tepelnou vodivosťou, dobrými klznými vlastnosťami a najmä možnosťou nastavenia teplotnej rozťažnosti na hodnoty blízke teplotnej rozťažnosti polovodičov. Tieto charakteristiky sú predpokladom pre použitie pri výrobe vysokovýkonných polovodičových súčiastok a elektrických kontaktov, pričom sa významne znižujú nároky na ich rozmery a chladenie a zvyšuje sa ich rozmerová stabilita a životnosť. V rámci projektu Cu-C kompozity sa na ÚMMS SAV vyvinula technológia prípravy plochých vzoriek s rôznym objemovým podielom a usporiadaním uhlíkových vlákien. Spôsob prípravy spočíva v kompakovaní pomedených uhlíkových vlákien vo vákuu za tepla do súčiastok žiadaných tvarov. K najvýznamnejším prednostiam kompozitu Cu-C patrí:

- možnosť nastavenia teplotnej rozťažnosti (podľa objemu a usporiadania C-vlákien), čo vedie k odstráneniu príčin porušenia polovodičových súčiastok z dôvodu vnútorných napätí
- elektrická a teplotná vodivosť je blízka vodivostným hodnotám čistej medi, čím sa znižujú elektrické straty a nároky na chladenie súčiastok
- uhlíkové vlákna pôsobia ako tuhé mazadlo, znižujú koeficient trenia a zabezpečujú tak vyššiu odolnosť voči opotrebeniu
- kompozit má podstatne vyššiu tuhosť ako čistá med' pri významne nižšej hustote, čo sa prejavuje vysokou rozmerovou stabilitou súčiastok pri súčasne nižšej hmotnosti

Možné aplikácie tohto materiálu sú vo vysokovýkonných polovodičových súčiastkách, samomazných presných kontaktoch elektrických točivých strojov alebo v chladičoch s vysokou rozmerovou stabilitou pre elektrotechniku a jadrovú energetiku. Základnou nevýhodou je zatiaľ relatívne nízka pevnosť rozhrania vlákno-matrica, ktorá zapríčiňuje delamináciu kompozitu pri dlhodobom tepelnom alebo dynamickom namáhaní. Zvýšenie pevnosti rozhrania patrí preto k prvoradým cieľom súčasného výskumu. Výskum materiálu pokračuje na základe medzinárodného európskeho projektu typu Brite EuRam za spoluúčasti významných európskych výrobcov elektronických súčiastok.

2. Kompozitný materiál hliník - kontinuálne bórové vlákna [4]

Tento materiál spája v sebe vynikajúce mechanické vlastnosti vlákien a nízku hmotnosť hliníkovej matrice. Jeho pevnosť v ťahu (>1100 MPa) a modul pružnosti (>240 GPa) sú porovnateľné s najlepšou oceľou, hustota je však len tretinová. Pevnosť v ťahu kompozitu pri 300°C je viac ako 800 MPa. Možné použitie je na vysokotuhé vzpery, rámy, držiaky optických systémov, ramená robotov, vrtuľové listy, lopatky turbín do 400°C , kde je dôležitá nízka hmotnosť súčiastky, a vysoká rozmerová stabilita (nízka teplotná rozťažnosť). Z materiálu možno pripraviť súčiastky v tvare plechov, panelov a trubiek. Technológia prípravy je pomerne náročná; spočíva vo výrobe monovrstiev Al-B navíjaním vlákien na bubon, plazmovom nástreku matrice a následnom lisovaní monovrstiev vo vákuu za tepla do požadovaného tvaru polotovaru alebo súčiastky.

Kompozit hliník-bór patrí na ÚMMS SAV k najdôslednejšie preskúmaným systémom (vrátane skúšok na dlhodobé termické statické aj dynamické zaťažovanie). Vzhľadom na vysokú cenu vlákien a technológie sa však potenciálne aplikácie kompozitu Al-B obmedzujú len na výsostne špeciálne účely, o ktoré žiaľ na Slovensku nie je záujem. Ďalšie výskumné práce na tomto materiáli sa preto v súčasnosti na ústave navykávajú. Vo svete sa uvedený kompozit používa napr. na nosný rám raketoplánu space-shuttle alebo na rámy superľahkých pretekárskych bicyklov.

3. Kompozitný materiál hliník meď - wolfrámové vlákna

Materiál bol vyvinutý asi pred 20 rokmi s cieľom podstatne zvýšiť pevnosť medi za tepla, pri zachovaní jej vynikajúcich vodivostných vlastností. K základným výhodám patrí nízka teplotná rozťažnosť, vysoká elektrická a tepelná vodivosť, vysoká oteruvzdornosť, menší opal pri prechode elektrického prúdu, zvýšená pevnosť za tepla. Typické použitie môže tento kompozit nájsť najmä v elektródach zväracích agregátov a elektrických kontaktoch pohybujúcich sa súčiastok. Materiál sa pripravuje zalievaním W-vlákien tekutou meďou alebo jej zliatinami vo vákuu, prípadne kompaktovaním galvanicky pomedených W- vlákien vo vákuu za tepla, ak je potrebné presnejšie a rovnomernejšie rozmiestnenie vlákien v kompozite. Prvá zo spomenutých technológií výroby je pomerne jednoduchá a lacná, pretože daný materiálový systém nevyžaduje ochranu pred reakciou na rozhraní, ani nepotrebuje úpravy vlákna z dôvodu zlepšenia zmáčavosti. Základnou nevýhodou tohto kompozitu však je významne vyššia hustota, ktorá umožňuje jeho použitie len v prípadoch, kde vysoká hmotnosť súčiastok nie je na závalu. Výskum tohto materiálu je v súčasnosti na ÚMMS SAV ukončený.

4. Uhlíkové vlákna pokryté niklom alebo meďou

Pokovené uhlíkové vlákna sú významným polotovarom pre výrobu kompozitov. Umožňujú vhodne nastavovať teplotnú rozťažnosť a ich tepelnú resp. elektrickú vodivosť. Možno ich použiť na elektromagnetické tienenie a rozptýlenie statického elektrického náboja v epoxidových laminátoch (stačí jedna vrstva), napr. na krídlach lietadiel ako ochranu pred zásahom blesku, skrinách elektronických systémov, povrchu parabolických antén ak sú vyrobené z plastu, a pod., ako aj na výrobu ohrevných plastových panelov (povrchu krídiel lietadiel, nádrží pohonných hmôt apod.). Technológia pokovovania pradencov uhlíkových vlákien v kontinuálnom režime je v Európe ojedinelá. Na ÚMMS SAV bolo v roku 1990 uvedené do činnosti poloprevádzkové zariadenie (Patent ČSFR) zabezpečujúce malosériovú výrobu tohto materiálu. V súčasnosti sa zariadenie používa na prípravu polotovaru pre kompozitný materiál meď-uhlíkové vlákna, pričom sa pozornosť venuje zlepšeniu väzby medzi povlakom a vláknom, ako aj optimalizovaniu technológie z dôvodu zníženia prevádzkových nákladov.

5. Pórovité materiály (grafit, keramika) infiltrované kovom :

Tlaková infiltrácia pórovitých materiálov tekutým kovom v autokláve vedie k zvýšeniu pevnosti, húževnatosti a odolnosti proti krehkému porušeniu, ako aj k výraznému zlepšeniu vodivostných vlastností pórovitého skeletu. V prípade grafitu alebo keramiky možno dosiahnuť optimálnu kombináciu nízkeho koeficientu trenia s vysokou odolnosťou voči oteru, vysokú tepelnú a elektrickú vodivosť s nízkou teplotnou rozťažnosťou. Tieto vlastnosti predurčujú použitie infiltrovaných grafitov ako tuhých samomazných materiálov pre kontakty elektrických strojov (uhlíky), trolejové zberače, upchávky čerpadiel s predĺženou životnosťou, a pod. Infiltrované keramické materiály majú vysokú odolnosťou voči opotrebeniu a možno ich využiť ako rezné doštičky, brzdové obloženia a pod. V rámci vývoja týchto kompozitov bolo na ústave vybudované pilotné zariadenie (autokláv) na ich malosériovú výrobu. Zariadenie je v súčasnosti prenajaté súkromnej firme COMAT s.r.o., ktorá ho využíva najmä na prípravu trvalých kompozitných upchávok (grafit infiltrovaný antimónom) do rôznych čerpadiel.

6. Vlákňové kompozity pripravené infiltráciou v autokláve

Ak sa namiesto pórovitých skeletov v autokláve infiltrujú tekutým kovom keramické vlákna možno vyrobiť kompozitné materiály rôzneho zloženia (podľa typu vlákien a použitej zliatiny napr. Al-Al₂O₃, Al-C, MgLi-Al₂O₃, MgLi-C, a pod.). Tieto kompozity sa vyznačujú zvýšenou pevnosťou a modulom pružnosti v porovnaní s maticným kovom, zvýšenou pevnosťou za tepla, odolnosťou voči tečeniu, nižšou teplotnou rozťažnosťou pri zachovaní dobrých vodivostných charakteristík, zlepšenou oteruvzdornosťou a rozmerovou stabilitou. V prípade zliatin typu MgLi a uhlíkových vlákien možno napríklad vyrobiť ultraľahké kompozity s vynikajúcimi pevnostnými charakteristikami vzhľadom na ich hustotu (pevnosť v smere vlákien > 600 MPa, modul pružnosti 80 GPa, hustota < 1,7 g/cm³). V súčasnosti sa výskum zameriava na štúdium rozhrania a vlastností ultraľahkých materiálov na báze MgLi spevnených uhlíkovými vláknami. Pozornosť sa venuje najmä zabráneniu reakcie Li s C-vláknom.

8. Záver

Napriek takmer 30-ročnému výskumu si zatiaľ KKM, hoci sú v mnohých aplikáciách veľmi sľubné, dosiaľ nenašli cestu na svetové trhy vo väčších objemoch. Hlavnou príčinou je ich vysoká cena a nedostatočne potvrdená prevádzková spoľahlivosť. V ďalšom výskume bude preto potrebné klásť najväčší dôraz na využitie lacnejších spevňujúcich zložiek, na vývoj hospodárnejších technológií prípravy a sekundárneho spracovania, na ovládnutie reakcií na rozhraní, na zvýšenie reprodukovateľnosti vlastností a na štúdium a potvrdenie celkovej stability systému. Otázka reálnej perspektívnosti týchto materiálov však ostáva naďalej nezodpovedaná.

Literatúra

- [1] KOCZAK, M.J. et al. (1993): In: *Fundamentals of Metal-Matrix composites*, Chapter 16, Boston, Butterworth-Heinemann, pp. 297-326.
- [2] ASHBY, M.F. (1993): *Acta metall. mater.* Vol.41, No.5, pp.1313-1335.
- [3] SIMANČÍK, F., ŠEBO, P. (1991): *Kovové Mater.* Vol.29, No.5, p.358.
- [4] IŽDINSKÝ, K. et al. (1995): In: *Key Engineering Materials*, Vol.104-107, Part 2, p.845.

Nanokrystal. kovové materiály

Specifikace:

Malé částice velikosti 10-100 nm (kvantové tečky)

Příprava:

Přístup od shora dolů (Rozklad soustavy)

- mechanické mletí
- litografie (hybridní technologie) (kamenotisk) - broušení
- elektrická exploze (tepelná / chemická)
- laserová ablace

Přístup odzdoła nahoru (Syntéza)

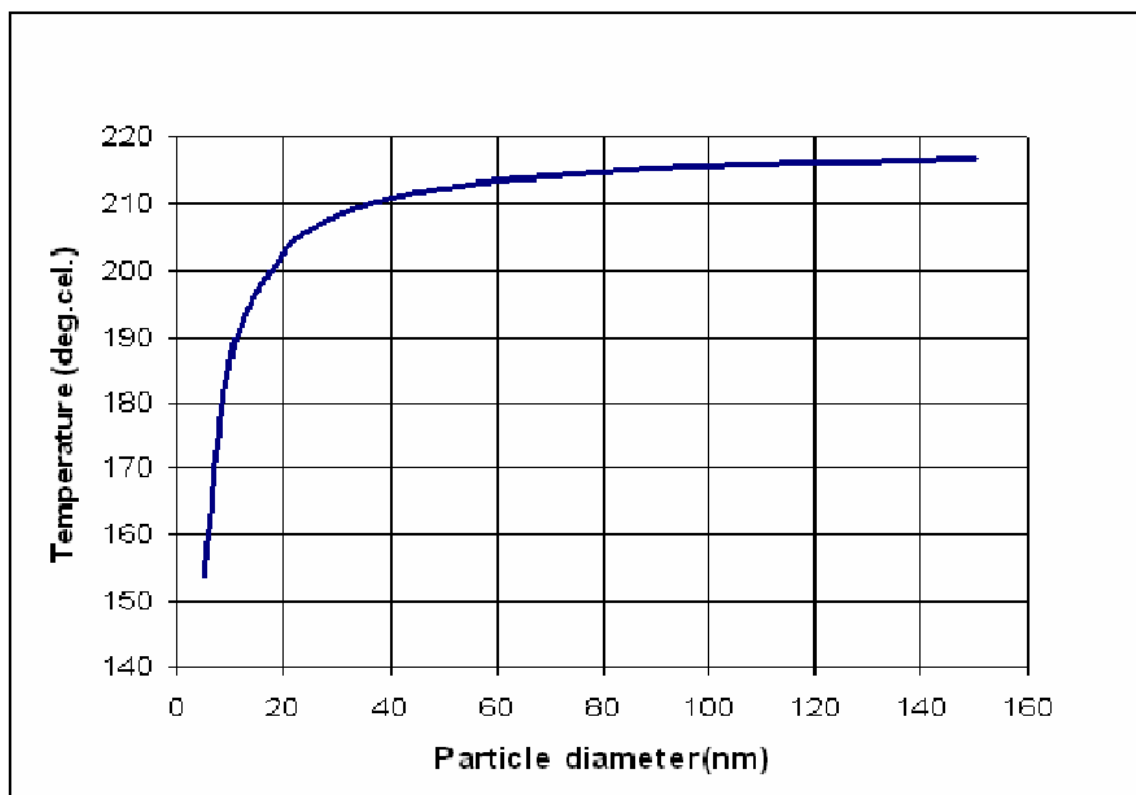
- sol-gelová technika (koloid a koagul. koloid v roztoku)
- aerosolový proces (pevné nebo kapalné částice v plynu)
- Chemical Vapour Deposition (CVD)
- Molekulární kondenzace
- Electrospinning
- Self Assembly (sestavování)

Tzn.

- srážení
- odprášení (laser, výboj, e^- , ionty apod.)
- chemické reakce (CVD)

Vlastnosti:

- ovlivnění na atomární úrovni (elektrické, optické,)
- velký povrch
(velká absorpční schopnost a povrchová reaktivita)
- jako další příspěvek ke Gibbsově energii nutno zahrnout povrchovou energii což vede k posunu fázových hranic ve fázových diagramech k nižším teplotám
- absence šíření dislokací (ovlivnění mech. vlastností - pevnější)



Sn_{4,0}Ag_{0,5}Cu Nano alloy particles

Využití:

- snížení bodu tání čistých kovů a jejich slitin k přípravě pájkových materiálů s nižším bodem tání (např. pro oblast bezolovnatých pájek)
- jako katalyzátory
- látek s magnetickými vlastnostmi jako transportní nosiče léčiv
- pro přípravu materiálů s malým počtem poruch

Deformační zpevnění

Plastická deformace = pohyb dislokací

- přitom vznikají nové dislokace a nové bodové poruchy
- dislokace se setkávají v různých druzích překážek (precipitáty, nové dislokace ap.)

⇒ zvýšení hustoty poruch, krystalové mřížky,
Napětí potřebného k pokračování deformace,
odporu proti plastické deformaci
při novém zatěžování bude $\sigma_{c2} > \sigma_{c1}$

→ deformační zpevnění materiálu

zpevnění = $f(\text{struktura}^1, \text{typ mřížky}^2, \text{nečistoty}^3, \text{v.p.d.}^4, T^5)$

- 1 - monokrystal, polykrytal
- 2 - vz. díře - aktivní skluzové systémy (více = větší zpevnění)
- 3 - precipitáty, substituce, interakce
- 4 - rychlost přetvoření (plast. deformace) $\left(\frac{v}{\sigma}\right)$
- 5 - vliv teploty $\left(\frac{T}{\sigma}\right)$

! Hookův zákon platí jen v oblasti elastické deformace $0 \leftrightarrow A$

A → B (B → C) - plastická deformace

B → C → D → E - zpevnění (stádia 1, 2, 3)

E - lom

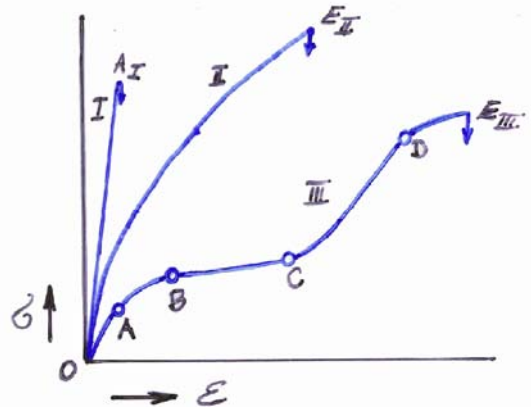
Monokrystal:

A-B - první pohyb dislokací a tzv. F.-R. zobrazení

B-C - p. det. v jedinému systému kluz. rovin, zpevnění díky interakci neobtěžných a nekluzných dislokací, natažení krystalu

C-D - vyzítí další kluzové systémy a protínání se dislokací - interakce a odpor, změna F.-R. z.

D-E - zastavená dislokace se opět rozběhnou (když uplatní hlavní přitlačovací kluz. roviny u dalších dislokací)



- I - křehký
- II - polykrytal
- III - monokrystal

Polykrystaly: Hall-Petchův vztah

- vlivem rozdílné orientace mřížky se dorabuje σ_c v jednotlivých zrnech při jiné velikosti zatižení (elastická + plastická deformace \Rightarrow \Rightarrow netvárná hranice mezi oběma druhy).
- deformační křivka (viz. obr. dříve) leží při vyšších napětích, než v monokrytalu - větší počet překážek + kratší vzdálenosti mezi zbráň dislokací a překážkami (viz. dále)

Závislost pevnosti polykrytalického materiálu na velikosti zrna

Uvažujme multiplikační zdroj dislokací v krytalu velikosti d :

Nově vytvořené dislokace nemohou projít hranicí zrna a hromadí se v krytalu ("pile up"). n vytvořených dislokací vytváří oblast v napětím, které působí proti vnějšímu napětí a kompenzuje je, čímž na vedoucí dislokaci působí napětí $n \sigma_{dv}$ (σ_{dv} - smykové napětí).

Při příslušném napětí σ je v krytalu vytvořeno celkově n dislokací

$$n = \frac{\alpha \sigma_{dv} d}{G b}$$

(α - konstanta, G - modul smyku, b - Burgersův vektor)

Když příslušné napětí překročí kritickou hodnotu, sklouzne dislokace přes hranice zrna, vytvoří se tvhlinna, která vede nankouc k tomu (viz. později). ! jde o další štábním, normálně nemohou dislokace přes zrno ven, ale je zdrojem pro vznik dislokací v sousedě (komp.dtl.)!

Předná matematická analýza poskytuje Hall-Petchův vztah:

$$\sigma_c = \sigma_i + k \cdot d^{-1/2}$$

σ_c - kritické kluzové napětí (zde mez kluzu) = napětí, v jehož okolí se objevují první větší plastické deformace

σ_i - ideál - napětí pro monokrytal

k - konstanta

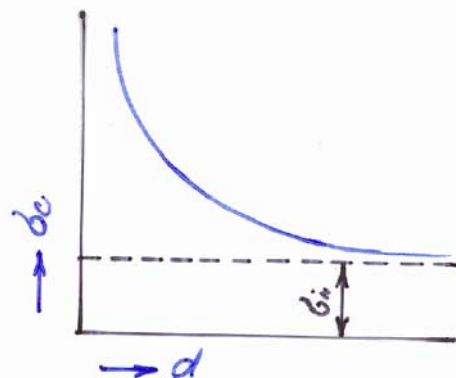
d - vz. výš

Meze platnosti:

Zdroje multiplikační fungují

pro $d \geq (20-50) \cdot b \geq 6-10 \text{ nm}$.

Pod touto hodnotou se stává materiál opět měkčí (křehčí)



Hall - Petchův vztah stejně jako další jiné mechanické zpevnování a tvrzení, které je založeno na multiplikační dislokaci, ztrácí svoji platnost, když je velikost krystalitů menší než 6 - 10 nm. Důvodem je skutečnost, že

- v tak malých krystalitech nemohou existovat žádné multiplikační zdroje dislokací (vzdálenost kotvicích bodů musí být podstatně větší, než Burgersův vektor dislokace) a že,
- dříve přibývá podíl relativně slabého materiálu v hranicích zrn (mnoho povrchů a Stavenských chyb).

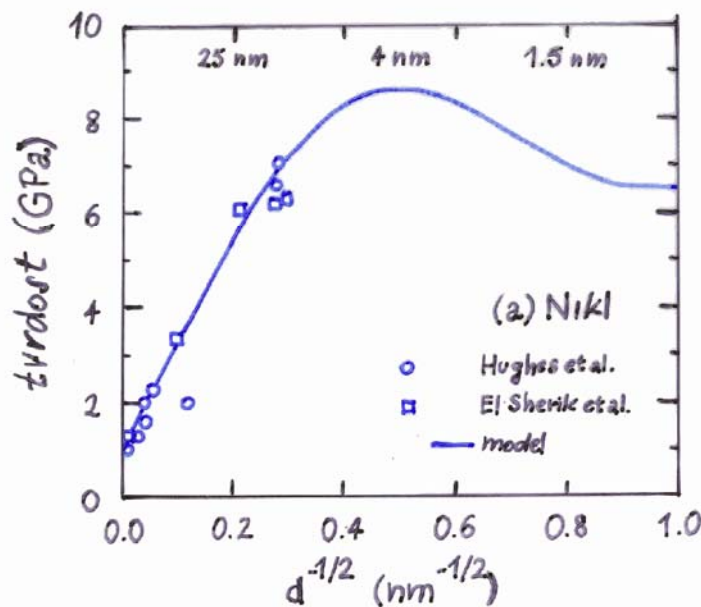
⇒ Hall - Petchův vztah pro nanokrystalický materiál

$$H(d) = f \cdot (H_0 + k \cdot d^{-1/2}) + (1-f) \cdot H_{G.B.}$$

f - podíl krystalického materiálu $(1-f)$ - podíl materiálu v hranicích zrn
 $H_{G.B.}$ - tvrdost materiálu na hranicích zrn (40-60 obj. % při $d = 3-2 \text{ nm}$)

Příklad:

[J.E. Cavdley et al.: Nanostructured Materials 5 (1996) 491]



Kovová skla

KOVOVÁ SKLA

Doc. Ing. Vratislav Flemr, CSc.

Kovová skla jsou nekystalické materiály na bázi kovů připravené velmi rychlým ochlazením taveniny. Díky nezvyklé kombinaci atomární struktury a způsobu vazby mají kovová skla často vlastnosti nebo jejich kombinace, které jsou u krystalických slitin nedosažitelné. K objevu kovových skel došlo v roce 1959 šťastnou náhodou při výzkumu vlivu velmi rychlé krystalizace na stupeň přesycení krystalických tuhých roztoků [1]. První kovová skla byla připravována ve formě nepravidelných šupinek, a navíc většinou obsahovala jako hlavní složku technicky vzácné kovy, např. $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ nebo $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$, kde index označuje atomární procenta prvku ve slitině. Dlouho se zdálo, že kovová skla zůstanou jen laboratorní kuriozitou, drahými vzorky s některými zajímavými vlastnostmi. V průběhu sedmdesátých let však byla vyřešena otázka kontinuální přípravy pásek kovových skel, navíc na bázi technicky běžných kovů, např. $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ nebo $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$. Tím byla otevřena cesta k hromadné výrobě kovových skel a k jejich průmyslovému využití.

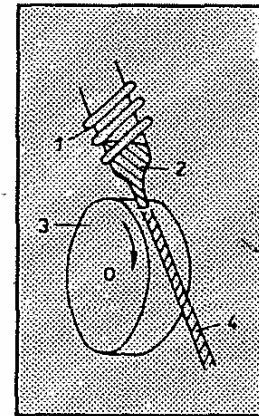
Technologie rychlého ochlazování

Objev kovových skel vyprovokoval systematický výzkum v oblasti technologie rychlého ochlazování tavenin. RSP (*Rapid Solidification Processing*) nebo RST (*Rapid Solidification Technology*) tvoří dnes v technologii kovových materiálů samostatný směr, neboť i rychle ochlazované slitiny, které kovová skla netvoří, mají často velmi zajímavé vlastnosti.

Rychlé ochlazování tavenin (rychlostmi 10^4 až 10^6 K s⁻¹ oproti 10^3 až 10^0 K s⁻¹ při konvenčním chlazení) je dnes laboratorně i provozně realizováno v zásadě třemi způsoby:

1. Nanesením tenké vrstvy taveniny na chladicí povrch. Jde o nejpoužívanější metodu, jejíž princip je uveden na obr. 1. Obvodová rychlost válce je 30 až 100 km h⁻¹, produkt tuhnutí má tvar pásku o tloušťce do 80 μm a šířce až 300 μm. Metoda má řadu variant, kdy tavenina může být chlazená dvěma válci, vnitřním povrchem dutého válce a dalšími způsoby. Základním problémem této metody je udržení velmi přesné vzdálenosti ústí zásobníku s taveninou nad povrchem otáčejícího se kotouče.
2. Ochlazováním malých kapek taveniny. Částice o rozměrech 10^{-8} až 10^{-5} m jsou získávány rozptýlením taveniny proudem plynu, kapaliny nebo rotujícím diskem. Rychlé chlazení prášku je možné získat i odtavováním slitiny obloukem pod chladicí dielektrickou kapalinou.
3. Ochlazením tenké povrchově natavené vrstvy samotným materiálem. Používá se pulsní (μs a ps) a intenzivní (10^9 W m⁻²) laserový rastrovací ohřev. Malé množství taveniny je rychle ochlazené okolním kovem. Povrchovým tavením lze vytvořit nejen rychle ochlazenou vrstvu na substrátu o stejném složení, ale natavením fólie nebo prášku lze vytvořit též vrstvy o jiném složení.

Obr. 1. Princip rychlého chlazení na jednom válci
 1 - indukční ohřev, 2 - tavenina, 3 - chladicí kotouč, 4 - pásek kovového skla



Společným faktorem všech těchto metod je omezení alespoň jednoho rozměru rychle ochlazovaného materiálu pod přibližně $80 \mu\text{m}$. Podmínka velmi rychlého chlazení musí být totiž splněna v celém objemu materiálu. Teplo musí být proto odváděno na velmi krátkou vzdálenost. Kovová skla nebo obecněji rychle ochlazované slitiny tedy existují pouze ve formě tenkých pásků, vláken nebo jemných prášků.

Stabilita kovových skel

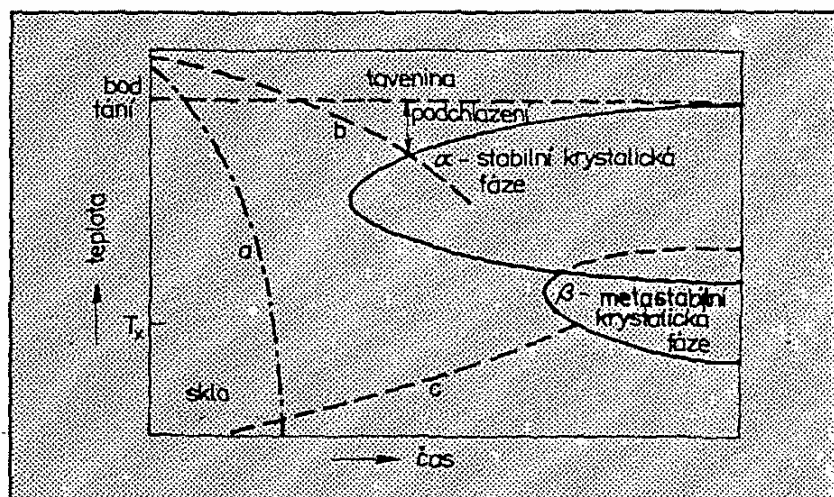
Naprostě neočekávaná existence nekystalických kovových fází získaných ochlazováním taveniny oživila zájem o termodynamicky nestabilní a metastabilní fáze a o předpověď skelného přechodu. Krystalizace taveniny i krystalizace skla probíhají podobným mechanismem nukleace a růstu zárodků. Hnací silou této nukleace i růstu je rozdíl Gibbsovy energie ΔG nekystalické a kystalické fáze. Při teplotě tání $\Delta G = 0$ a s klesající teplotou nabývá ΔG stále zápornějších hodnot. Pravděpodobnost, že se v tavenině nebo skle objeví zárodek krystalu, je úměrná $\exp(-\Delta G/kT)$, kde k je Boltzmannova konstanta a T - teplota. K růstu zárodků však dochází jen tehdy, překročí-li jejich velikost kritickou hodnotu. Připojování dalších atomů k zárodku probíhá prostřednictvím difúze a jeho rychlost je úměrná $\exp(-Q/kT)$, kde Q je vždy kladná aktivační energie. Pokles teploty sice zvětšuje pravděpodobnost výskytu zárodků, ale zároveň snižuje rychlost jejich růstu.

Na základě kvantitativního popisu těchto dějů jsou sestrojovány TTT (*Time-Temperature-Transformation*) diagramy, jejichž schéma je uvedeno na obr. 2. Tvar C-křivek je důsledkem soupeření růstu hnací síly nukleace a zpomalení růstu zárodku s poklesem teploty.

Při tvorbě skla musí být křivka chladnutí natolik strmá, aby se vyhnula "nosu C-křivky", ohraničujícímu oblast vzniku krystalu. Teorie nukleace a růstu krystalu ukazuje, že každou kapalinu by mělo být možné při dostatečně rychlém ochlazování převést na sklo [2]. Protože je však u TTT-diagramu počítáno s řadou zjednodušení, dávají zatím jen odhady kritických rychlostí ochlazování, jejichž překročení by mělo zajistit tvorbu skla.

Některé odhady kritických rychlostí jsou uvedeny v tabulce 1.

Z obr. 2 je rovněž zřejmé, proč teplota krystalizace T_x není pro daný materiál charakteristickou konstantou, ale proč závisí na rychlosti ohřevu.



Obr. 2. Schématický diagram TTT

- a) rychlé ochlazování
- tvorba skla,
b) pomalé ochlazování
- krystalizace,
c) ohřev skla
- krystalizace,
 T_c je teplota krystalizace pro danou rychlost ohřevu

Tabulka 1. Kritické rychlosti ochlazování některých látek

Látka	R_c $K s^{-1}$	Látka	R_c $K s^{-1}$	Látka	R_c $K s^{-1}$
H ₂ O	10 ¹²	Fe ₃₀ B ₂₀	10 ⁶	SiO ₂	10 ⁻¹
NaCl	10 ¹⁰	Fe ₃₀ P ₁₃ C ₇	10 ⁴	P ₂ O ₅	10 ⁻²³
Ni	10 ¹⁰	Pd ₇₈ Cu ₆ Si ₁₆	10 ¹	glycerin	10 ⁻⁴⁰

Laboratorně a dnes i provozně lze dosáhnout rychlosti až 10⁶ K s⁻¹.

Diagramy TTT se však obtížně sestavují a navíc nedávají spolehlivou předpověď sklonu k tvorbě a stabilitě skla. Proto odhady sklonu k tvorbě skla nebo tepelné stability kovových skel vycházejí z celé řady semiempirických kritérií, která kvantitativně vyjadřují faktory znesnadňující krystalizaci. Složitost krystalizace obecně vzrůstá s počtem složek s rozdílnou velikostí atomů a s rozdílným charakterem vazby. Sklon k tvorbě kovových skel je největší při eutektických složeních, kdy složitost krystalizace více fází stabilizuje taveninu do relativně nízkých teplot. Rozdílné atomy se při začleňování do složité struktury nemohou zaměňovat. Přestože žádné z těchto kritérií není zcela spolehlivé, jsou při hledání složení nových kovových skel brána v úvahu a snižují počet vyhledávacích experimentů.

Vznik skla je případem zamrznutí neuspořádané struktury taveniny. Struktura i vlastnosti právě zchlazeného skla proto závisí na konkrétních podmínkách přípravy. Při zahřívání dochází ve skle k řadě strukturních změn, především ke strukturní relaxaci a

krystalizaci.

Při opatrném zahřívání získávají atomy potřebnou kinetickou energii k přechodu z nestabilních do metastabilních stavů s nižší konfigurační energií. Toto atomární přerozdělení je často provázeno tak výraznými změnami ve fyzikálních a chemických vlastnostech, že z důvodu ustálení vlastností se čerstvě připravená skla často podrobují přesně kontrolovanému tepelnému zpracování.

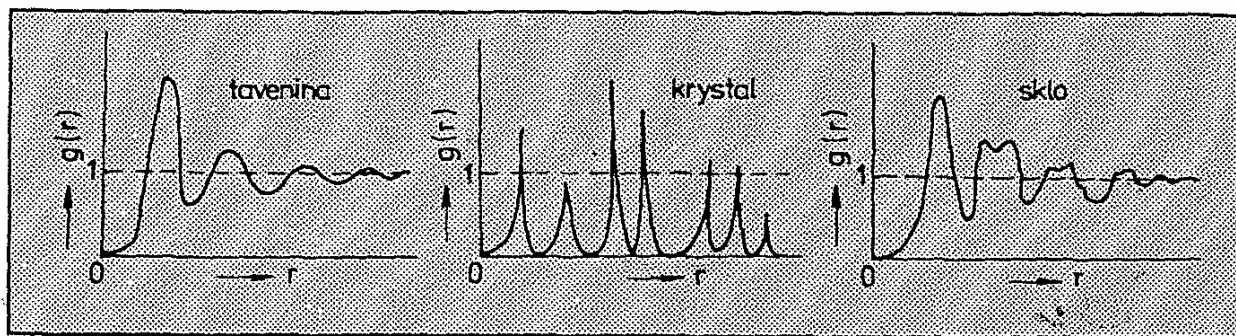
Krystalizace neboli odskelnění (devitrifikace) skla je obecně přechod systému do stabilního krystalického stavu. Protože je krystalizace provázena výraznou změnou vlastností, často drastickým zhoršením, je předmětem rozsáhlého studia. U kovových skel se nedoporučuje delší ohřev na teploty $T = 0,4$ až $0,8 T_1$, kde T_1 je teplota likvidu příslušné krystalické slitiny. Z obr. 2 je zřejmé, že teplota krystalizace T_x není termodynamickou teplotou a závisí na rychlosti ohřevu. Při rychlosti ohřevu 5 K min^{-1} je např. u $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ s $T_1 = 1420 \text{ K}$ teplota krystalizace $T_x = 710 \text{ K}$, při ohřevu rychlostí 20 K min^{-1} je $T_x = 735 \text{ K}$ [3]. Při zpracování a použití kovových skel je tedy třeba dodržovat určitá teplotní a časová omezení.

Atomární struktura kovových skel

Hlavní zdroj informací o struktuře kovových skel poskytují difrakční metody. Ze závislosti intenzity difraktovaného záření na úhlu difrakce je možné vyhodnotit párovou korelační funkci $g(r)$, která udává, kolikrát je ve vzdálenosti r od libovolného atomu hustota atomů větší, než je hustota makroskopická. Typický průběh párových korelačních funkcí pro taveninu, krystal a sklo je uveden na obr. 3. Je zřejmé, že v kovovém skle neexistuje pravidelné rozložení atomů na více meziatomových vzdáleností, tedy uspořádání s dlouhým dosahem LRO (Long Range Order), typické pro periodickou strukturu krystalů. Naproti tomu zřetelné první maximum funkce $g(r)$ ukazuje, že rozložení poloh nejbližších sousedů, uspořádání s krátkým dosahem SRO (Short Range Order) je v kovových sklech podobné jako u krystalických kovů. Z obr. 3 je zřejmé, že struktura kovových skel se více blíží neuspořádané struktuře tavenin než periodické struktuře krystalů.

Kromě kovových skel přinesla technologie rychlého ochlazování ze strukturního hlediska snad ještě zajímavější výsledek. V roce 1984 tak byly získány [4] slitiny AlMn, u nichž rentgenostrukturní analýza svědčí o periodickém uspořádání s dlouhým dosahem, ale zároveň o krystalograficky zakázané pětičetné symetrii. Tyto struktury se zatím označují jako kvazikrystalické.

Párová korelační funkce je pouze jednorozměrným vyjádřením statistického průměru vzdáleností okolních atomů ve všech směrech od všech atomů vzatých za počátek. Není schopna přinést informaci o úhlovém rozložení atomů ani o přítomnosti různých druhů atomů. Úvahy o struktuře kovových skel musí proto vycházet z modelů. Jak nahodilé modely, které považují strukturu kovových skel za systém nahodile uspořádaných tuhých koulí, tak stereochemické modely, které považují za základní strukturní jednotku chemicky a geometricky dokonale uspořádanou skupinu několika atomů, vystihují charakteristické rysy párových korelačních funkcí různých kovových skel. Stereochemické modely jsou úspěšnější u kovových skel obsahujících metaloidy P, C, B, Si, jejichž



Obr. 3. Párové korelační funkce pro různé stavy

struktura je vysvětlována jako nahodilý soubor trigonálních prizmat s pyramidami na čtyřúhelníkových stěnách, např. $[\text{Fe}_9\text{B}]$. Nahodilé modely lépe vystihují strukturu kovových skel obsahujících pouze kovy, které tvoří nekystalické tuhé roztoky. Atomární struktura kovových skel se mění v širokém rozsahu od téměř neuspořádané až po téměř lokálně uspořádanou a nelze očekávat, že se jí podaří vystihnout jedním univerzálním modelem.

Vlastnosti a použití kovových skel

Kovová skla jsou nové materiály, ve kterých se kombinuje způsob vazby neobvyklý u skel s atomární strukturou neočekávanou u kovových materiálů. Nepřítomnost hranic zrn ve struktuře je hlavní příčinou toho, že v některých vlastnostech, např. mechanických nebo chemických, připomínají kovová skla bezdefektní kovy. Jiné vlastnosti, např. elektrická vodivost, odrážejí především neuspořádanost struktury.

Pro průmyslové využití je nejvýznamnější vlastností kovových skel magnetická měkkost. Řada kovových skel na bázi Fe, Co nebo Ni je feromagnetických a lze je přemagnetovat s malými energetickými ztrátami. Nekystalická struktura, neobsahující hranice zrn, usnadňuje pohyblivost hranic zrn a k přemagnetování např. skla $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ stačí magnetické pole o intenzitě 3 mA cm^{-1} , stejné jako u špičkového materiálu *Permalloy*.

Japonské firmy již několik let vyrábějí z kovových skel na bázi kobaltu magnetofonové hlavy s vysokou reprodukční schopností a delší životností, neboť kromě výhodných magnetických vlastností (vysoké permeability, malé koercitivní síly, malé anizotropie a magnetostrikce) mají tato kovová skla i vyšší elektrický odpor, který potlačuje rušivý vliv vířivých proudů a především vyšší odolnost proti otěru a atmosférické korozi. Průmyslově se z feromagnetických kovových skel vyrábějí i různá magnetická stínění.

Nejrozsáhlejší využití kovových skel se v nejbližší době očekává při výrobě transformátorů. Malé ztráty při přemagnetování, vyšší elektrický odpor a malá tloušťka kontinuálně vyráběných pásů kovových skel jsou faktory, které výrazně snižují hysteretní ztráty a ztráty vířivými proudy, jsou-li kovová skla použita jako jádra transformátorů. Celkové ztráty v poloprovozně zkoušených transformátorech jsou až pětkrát nižší než u konvenčních transformátorů s obdobnými parametry. Odhaduje se, že jen v USA by plné využití transformátorů s kovovými skly ušetřilo elektrickou energii, která se rovná

spotřebě čtyřmilionového města. Za cenově i funkčně optimální materiál bylo vybráno sklo Fe Si B a očekává se, že do roku 1990 se jeho cena vyrovná ceně nejpoužívanějších transformátorových plechů Fe-Si. V roce 1994, kdy vyprší platnost řady patentových omezení, by se mělo tohoto kovového skla vyrábět 400 000 t ročně [5].

V současné době jsou hlavními výrobci kovových skel společnosti Allied Chemical - USA, Vakuumschmelze - SRN, Nippon Amorphous Metals a Nippon Steel - Japonsko. Na vývoji a využití kovových skel se podílí nebo toto využití a výrobu zvažuje celá řada dalších velkých společností, jako jsou General Electric a Westinghouse - USA, Hitachi, TDK, Sony, Sanyo, Toshiba a Matsushita - Japonsko, Deimler-Benz a Siemens - SRN, ASEA - Švédsko, Holec - Holandsko, Csepel - Maďarsko a další.

V souvislosti s magnetickou měkkostí kovových skel je zajímavé, že stejnou technologií rychlého chlazení se od roku 1984 připravuje a vyrábí v současné době magneticky nejtvrší materiál, mikrokrystalická intermetalická fáze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Při rychlostech ochlazování okolo 10^5 K s^{-1} poklesnou teploty o 10^2 až 10^3 K s^{-1} a taveniny ztuhnou za asi 0,01 až 0,001 s. Během této krátké doby sice v tavenině s uvedeným složením dojde k tvorbě krystalických zárodků o nadkritické velikosti, ale jejich růst je časově velmi omezen. Zrna takové mikrokrystalické struktury jsou pak zároveň jedinou magnetickou doménou a hustá síť hranic zrn klade mimořádný odpor pohybu doménových stěn při přemagnetování. Rychle ochlazená slitina $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ se již široce využívá ve startérech automobilů.

Další průmyslové aplikace kovových skel i ostatních rychle ochlazených slitin jsou zatím ve stádiu úvah a výzkumu. Kovová skla vykazují takovou mechanickou pevnost, která může přesáhnout pevnost ultrapevných ocelí. Nekrystalická struktura totiž neposkytuje vhodné kluzné roviny pro plastickou deformaci. Slabé směrové spřažení atomů v těchto systémech s převažující kovovou vazbou však částečnou plastickou deformaci umožňuje, a proto jsou kovová skla nejen pevná, ale i houževnatá. S využitím jejich mechanických vlastností se počítá především v kompozitních materiálech.

Kovová skla obsahující chrom mají dobrou korozní odolnost, často lepší než nejkvalitnější korozivzdorné oceli. Pasivní ochranná vrstva na bázi oxidu chromitého není na kovovém skle narušována strukturními nehomogenitami podkladu, jako jsou hranice zrn, nebo chemickými nehomogenitami, jako precipitáty, vměstky nebo fáze o různém složení. Tato chemická stálost spolu s mechanickou pevností jsou atraktivní pro implantáty v lékařství a další aplikace.

Kovová skla se zřejmě v nedaleké budoucnosti stanou pro některé výrobky běžně užívaným materiálem. Širšímu využití často mimořádných kombinací jejich vlastností však budou zabraňovat jak rozměrová omezení, vynucená podmínkami přípravy, tak omezení na relativně nízké teploty při jejich použití.

Použitá literatura

1. Klement K., Willens R.H., Duwez P.: *Nature* 187, 809 (1960).
2. Uhlmann D.J.: *J. Non-Cryst. Solids* 7, 337 (1972).
3. Matura M.: *Solid State Commun.* 30, 231 (1979).
4. Schechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W.: *Phys. Rev. Lett.* 53, 1951 (1984).
5. Rosenfelder W.J.: *Proc. 5th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals.* (Steeb S., Warlimont H., Edits). North-Holland 1985. Str. 1653.