

Disperzne spevnené materiály

Elena Kantoríková, Ing., PhD.*

Katedra technologického inžinierstva, Strojnícka fakulta,
Žilinská univerzita v Žiline,

Univerzitná 1, 010 26 Žilina.

E-mail: elena.kantorikova@fstroj.uniza.sk, Tel.: + 421 41 513 2763

Dispersion reinforced materials

Abstract: Dispersion reinforced systems are composites with a matrix reinforced with a dispersive discontinuous phase. They are mainly produced by powder metallurgy technologies. Dispersion-strengthened materials have a polycrystalline matrix, into which dispersed particles are introduced, most often of the type of oxides, carbides and nitrides. The essence of the strengthening effect of dispersoids is both direct and consists in inhibiting the movement of dislocations of the matrix, as well as indirect in that, during the formation of the system, dispersoids increase the density of dislocations and refine the grain and subgrain structure.

Keywords: dispersion, powder metallurgy, materials.

ÚVOD

Základným princípom spevňovania je rozptýlenie spevňujúcej fázy - disperzoidu do kovovej matrice. Disperzoid musí byť nekoherentný s matricou. Stredná vzdialenosť medzi časticami má byť minimálna. Disperzoid je inertný voči matrici v celom rozsahu teplôt, teda aj pri dlhodobom žíhaní, v blízkosti bodu tavenia matrice nemá dochádzať k výraznejšej koagulácii disperzoidu. Voľná entalpia disperzoidu má mať vysoké záporné hodnoty. Bod tavenia disperzoidu má byť vysoký, rozpustnosť v matrici nepatrná a koeficient teplotnej rozťažnosti matrice je spravidla o jeden rad väčší ako pri disperzoide.

Z teoretických úvah a experimentov vyplynulo, že maximálny efekt spevnenia sa dosiahne pri nasledovných štruktúrnych parametroch:

- rozmer spevňujúcich častíc sekundárnych fáz (disperzoidov) nemá presahovať 50 nm,
- stredná vzdialenosť medzi spevňujúcimi časticami má byť v rozmedzí $0,1 \mu\text{m} \div 0,5 \mu\text{m}$ a ich rozloženie má byť rovnomerné.

Pri príprave disperzne spevnených kovových materiálov je problémom dokonalé rozptýlenie jemných spevňujúcich fáz v kovovej matrici. Homogénne rozloženie je dôležité, nakoľko ovplyvňuje mechanické a fyzikálne vlastnosti materiálov. Príprava disperzne spevnených materiálov obsahuje:

- výber spevňujúcej fázy a voľbu jej objemového podielu pre danú matricu,
- návrh optimálnej metódy pridávania spevňujúcej fázy do matrice,

- výber spôsobu kompaktizácie,
- rozpracovanie racionálnych režimov deformácie a tepelného spracovania polotovarov.

Voľba spevňujúcej fázy sa zvyčajne odvíja od jej termodynamických vlastností, difúznej pohyblivosti, ekonomie a náročnosti prípravy, ako aj od iných faktorov. Na základe vlastností daného materiálu sa určuje technologický postup a objemový podiel spevňujúcej fázy tak, aby sa zachovali požadované vlastnosti. Spôsob zavádzania spevňujúcej fázy do matrice sa realizuje v určitom štádiu prípravy zmesi [1]. Používané metódy prípravy disperzne spevnených materiálov:

- mechanická homogenizácia kovov a disperzoidu,
- mechanická homogenizácia kysličníka kovov, a disperzoidu s nasledujúcou redukciou, kysličníka základného kovu,
- povrchová oxidácia,
- interná oxidácia,
- elektrolytický rozklad,
- rozstrekovanie taveniny,
- reakčné mletie.

Cieľom disperzných spevnených materiálov je zlepšiť mechanické vlastnosti matrice. Disperzné častice môžu zvýšiť tuhosť, pevnosť, odolnosť voči opotrebeniu, únavovú životnosť alebo iné mechanické vlastnosti. Tento typ materiálu sa často používa na výrobu odolných a ľahkých konštrukčných materiálov v rôznych odvetviach.

Príklady disperzne spevnených materiálov zahŕňajú kovové matrice s keramickými disperznými

časticami, polymérne matrice s kovovými alebo keramickými disperznými časticami a keramické matrice s kovovými alebo polymérnymi disperznými časticami [2].

Okrem toho že sú tieto materiály pevné aj tuhé, sú aj veľmi ľahké. Vďaka prítomnosti disperzných častíc môžu byť disperzne spevnené materiály výrazne ľahšie než ich monolitické prototypy. To z nich robí ideálne materiály pre aplikácie, kde je nízka hmotnosť kritická, ako napríklad v letectve alebo automobilovom priemysle.

Takisto majú tendenciu byť odolnejšie voči únavovému namáhaniu a lepšie udržiavajú svoje mechanické vlastnosti pri cyklickom zaťažení, čo ich robí vhodnými pre aplikácie, ktoré vyžadujú vysokú životnosť materiálu. Umožňujú prispôbienie ich vlastností na základe požiadaviek konkrétnej aplikácie. Možno meniť typ, tvar a obsah disperzných častíc, ako aj vlastnosti matrice, aby sa dosiahli požadované mechanické a funkčné vlastnosti materiálu.

Môžu byť navrhnuté s vlastnosťami, ktoré zahŕňajú vysokú tepelnú a elektrickú vodivosť alebo izoláciu, v závislosti od potreby. Tieto materiály majú širokú škálu aplikácií v elektronike, energetike a ďalších oblastiach [7].

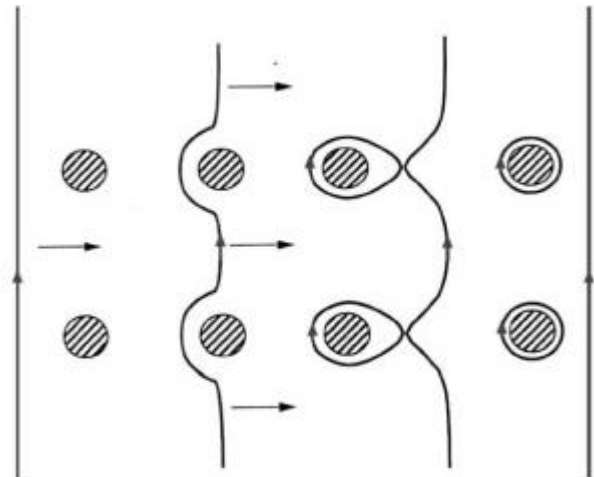
1 ZÁKLADNÉ MECHANIZMY SPEVNENIA V DISPERZNE SPEVNENÝCH SÚSTAVÁCH

V disperzne spevnených (DS) kovových sústavách existujú zvyškové napätia, ktorých vznik je podmienený prítomnosťou sekundárnych častíc spevňujúcej fázy, najmä rozdielnymi koeficientami teplotnej rozťažnosti matrice a častice. K zvyškovým napätiam prispievajú fázové premeny častice, resp. matrice počas prípravy a tepelného spracovania, atď. Tieto napätia dosahujú maximálne hodnoty na medzifázovej hranici a môžu spôsobovať plastickú deformáciu v okolí častice. Hodnota zvyškových napätí však s rastúcou vzdialenosťou od častíc prudko klesá a tak výslední hodnota zvyškových napätí v materiáli je malá a vo väčšine disperzne spevnených zliatin je rádovo menšia ako medza klzu. Ak priložené napätie je o niečo menšie ako medza klzu, potom v dôsledku rozdielnosti pružných konštánt matrice a častice sa v dvojfázových štruktúrach pod napätím vytvárajú lokálne koncentrácie napätí. Hodnoty maximálnych ťahových a šmykových napätí na medzifázovom rozhraní môžu byť až dvakrát väčšie ako priložené vonkajšie napätie, ale s rastúcou vzdialenosťou od rozhrania tiež silne klesajú. Ani lokálne, ani zvyškové napätia nezvyšujú hodnotu napätia na medzi klzu, avšak majú značný význam pri ponímaní mnohých javov prebiehajúcich počas

plastickej deformácie a porušovaní disperzne spevnených kompozitov [8, 9].

1.1 Disperzné spevnenie

Disperzné častice, ktoré sú v rovine klzu, brzdia pohyb dislokácií, a tým vyvolávajú spevnenie. Plastická deformácia prebieha dovtedy, kým je nenarušená činnosť dislokačných zdrojov. Princíp *Orowanovho* spevnenia sa deje v dôsledku pohybujúcej sa dislokácie okolo pevnej častice a vytváraním dislokačnej slučky okolo nej. Podľa *Orowana* sa dislokácia v rovine klzu prehýba do polomeru rovnému polovici vzdialenosti medzi časticami.



Obr. 1. Princíp *Orowanovho* spevnenia.

Nasledujúco sa môže dislokačný segment ďalej pohybovať, zanechajúc okolo častíc dislokačnú slučku (Obr.1) a dochádza k zmenšovaniu efektívnej vzdialenosti medzi časticami.

Lokálne napätie potrebné na ohyb dislokačného segmentu je:

$$\Delta R = \frac{2 \cdot T}{b \times L} \quad (1)$$

kde T – lineárne ťahové napätie,

b – Burgersov vektor,

L – vzdialenosť medzi časticami.

Modifikáciu *Orowanovho* mechanizmu predstavuje model *Fisher-Hart-Pry*. Dislokačné slučky zanechané okolo častíc, pôsobia na *Frank-Readove* zdroje spätným napätím, čím rastie efektívne napätie *F-R* zdrojov v rovine klzu. Ak okolo každej častice, ktorá vytína v rovine klzu kruh s priemerom r , sa vytvorí n dislokačných slučiek, potom pri strednej vzdialenosti stredov častíc v klzovej rovine, zvýšenie klzového napätia je rovné:

$$\Delta R = \frac{k \times f^{\frac{3}{2}}}{r} \quad (2)$$

kde k je konštanta, $k = 3 \cdot n \cdot G \cdot b$,

f je objemový podiel častíc,

r je polomer častíc,

n je počet dislokačných slučiek.

Na podstatu disperzného spevňovania existuje široká škála názorov. Najčastejšie sa vychádza z *Orowanovho* modelu a jeho modifikovaním s ohľadom na morfológiu a fyzikálne charakteristiky a chemickú povahu disperznej fázy a matrice. Je však potrebné uviesť, že v reálnych polykryštalických materiáloch okrem priamej interakcie dislokácií s časticami podstatnú úlohu zohrávajú tiež efekty vyplývajúce z vplyvu disperzných častíc na formovanie štruktúry a jej parametre. Dá sa konštatovať, že rovnaký efekt ako bariéry pre pohyb dislokácií, vykazujú aj hranice zŕn v deformovaných, resp. rekryštalizovaných *DS* kompozitoch [3, 4].

1.2 Spevnenie od hraníc zŕn

Prírastok spevnenia, resp. tvrdosti s výrazne zvyšuje so znižovaním priemernej veľkosti zrna. Veľkosť zrna pohybujúca sa v nanoškále produkuje veľmi vysoký nárast pevnosti. Tento vzťah bol formulovaný *Hallom* a *Petchom*, ktorý sa označuje ako *Hall-Petchov* vzťah:

$$\Delta R = k \times D^{-\frac{1}{2}} \quad (3)$$

$$\Delta H_v = k \times D^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

kde k je materiálová konštanta, označujúca *Hall-Petchov* sklon,

D stredná hodnota prierezu zrna,

ΔH_v príspevok tvrdosti podľa *Vickersa*.

1.3 Dislokačné spevnenie

Rozdielne konštanty teplotnej rozťažnosti disperzných častíc a matrice môžu iniciovať vznik vnútorných napätí počas ohrevu a deformácie za studena. Matematický model vyjadrujúci vzťah hustoty a dislokácií a medze klzu je:

$$\Delta R = k \cdot G \cdot b \cdot \rho^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$\rho = \frac{12 \times \Delta T \times \Delta \alpha \times f_v}{b \times d} \quad (6)$$

kde k je konštanta (0,3 ÷ 0,6),

ρ je hustota dislokácií,

f_v je objemový podiel častíc,

d je stredný priemer sekundárnych častíc,

$\Delta \alpha$ je rozdiel koeficientov teplotnej rozťažnosti častice a matrice,

ΔT je rozdiel teplôt.

1.4 Spevnenie od kryštalografickej textúry

V priebehu konsolidácie práškových kompozitov dochádza zvyčajne k vytváraniu prednostnej

kryštalografickej orientácie, textúry. Vplyv textúry na medzu klzu vyjadruje vzťah:

$$\Delta R_T = M \times \tau \quad (7)$$

kde M je *Taylorov faktor*,

τ je kritické šmykové napätie.

Vplyvom prítomnosti sekundárnych častíc je vznik prednostnej orientácie v značnej miere potlačený.

1.5 Superpozícia príspevkov spevnenia na medzu klzu

Medza klzu je zvyčajne vyjadrená ako lineárna kombinácia príspevkov z množstva mechanizmov, ktoré sa nemusia vždy medzi sebou ovplyvňovať:

$$R_{p0,2} = R_M + \Delta R_P + \Delta R_G + \Delta R_D \quad (8)$$

Pri posudzovaní príspevkov spevnenia treba mať na zreteli, že v disperzne spevnených materiáloch dominantnú úlohu má podiel a veľkosť disperzných častí a ich rozloženie v matrici. Docieľiť ideálne rozloženie je veľmi náročné. V reálnych materiáloch sa vytvárajú zhluky častíc, čím sa znižuje ich efektívny podiel, a tým aj efektívna medzičasticová vzdialenosť, ktorá ovplyvňuje formovanie optimálnych štruktúrnych parametrov [5].

Hranice zŕn predstavujú prekážky pre pohyb dislokácií. Príspevok spevnenia od veľkosti zrna sa určuje *Hall-Petchov* vzťahom, ktorý má svoje obmedzenie a platí len pre nadkritické veľkosti zrna, teda také, v ktorých sa môže vyskytovať aspoň jedna dislokácia. V štruktúrach sa podkritickou veľkosťou zŕn vplyvom deformačných odpevňovacích mechanizmov dochádza k znižovaniu medze klzu.

1.6 Spevnenie legovaním

Ak matrica kompozitného materiálu je legovaná prísadami, ktoré vytvárajú substitučný alebo intersticiálny tuhý roztok, dochádza k interakcii atómov prísad rozpustených v mriežke matrice s napätovými poľami rohových dislokácií, čoho dôsledkom je znížená pohyblivosť dislokácií [6]. Vyjadriť sa to dá rovnicou (9):

$$\Delta R_S = k_S \cdot C_S^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

kde C_S je koncentrácia prísady v at. %.

2 DISPERZNE SPEVNEŇÉ MATERIÁLY

Hliník SAP - je označenie pre hliník spevnený časticami *Al2O3*. Ide o najstarší disperzne spevnený materiál. Pri jeho príprave sa využíva povrchová oxidácia hliníkového prášku počas mlecieho procesu. Tvrdé oxidy, vznikajúce na povrchu hliníkových častíc praskajú, odlupujú sa a kovovo čisté zrná sa zväzujú. Konečným výsledkom opakovania týchto procesov je vznik hliníkových zŕn, vo vnútri

spevnených oxidickými časticami. Takto upravený hliníkový prášok sa lisuje, speká a pretlačuje za tepla. Prednosťou SAP sú veľmi dobré mechanické vlastnosti za tepla, nízka hustota, dobrá odolnosť proti korózii a dobrá tepelná vodivosť [10].

Dispál - hliník spevnený časticami Al_4C_3 . Je to novší materiál s podobnými vlastnosťami ako SAP. Pripravuje sa mechanickým legovaním zmesi hliníkového a grafitového prášku. *Dispál* (podobne ako SAP) je používaný ako konštrukčný materiál, najmä v automobilovej a leteckej technike. Vyznačuje sa vysokou odolnosťou voči rekryštalizácii a vysokou žiarupevnosťou pri teplotách $300^{\circ}C \div 500^{\circ}C$.

TD Nickel - disperzne spevnená žiarupevná zliatina, kde je nikel spevnený oxidom thoričitým (98 % Ni, 2 % ThO_2), čo je popri SAP ďalší, dnes už klasický disperzne spevnený materiál, ktorý sa vyznačuje vysokou pevnosťou za tepla a je vhodný pre aplikácie pri teplotách $1100^{\circ}C$, príp. vyššie. Superzliatiny typu $NiCrAl-Y_2O_3$ sú spevňované Y_2O_3 , nakoľko ThO_2 je rádioaktívny. Používajú sa pri stavbe plynových turbín leteckých motorov. Vyznačujú sa vysokou žiarupevnosťou do teploty $1200^{\circ}C$.

Disperzne spevnené antikoročné a žiaruvzdorné ocele - austenitické a feritické ocele (spevnené oxidmi Al, Ti, príp. Th) majú zvýšenú odolnosť voči krehnutiu pri rádiácii a používajú sa preto pri stavbe reaktorov. Pre svoju vysokú pevnosť (aj za tepla, krátkodobou použiteľné až do $1200^{\circ}C$) pri prijateľnej húževnatosti a koročnej odolnosti sa používajú aj v leteckom priemysle a raketovej technike. Ich nevýhody sú vysoká cena, náchylnosť na tepelné krehnutie, problematickosť dodržovania vysokej pevnosti vo zvaroch, častá anizotropia vlastností a náchylnosť ku koročnému praskaniu pod napätím [11].

ZÁVER

Disperzne spevnené materiály patria medzi progresívne materiály, pripravené prevažne práškovou metalúgiou. Disperzné spevňovanie je jeden z najefektívnejších spôsobov spevňovania kovov a zliatin. Primárnou charakteristikou je stabilita mechanických vlastností materiálov pri zvýšených teplotách. Jedná sa o kompozity s rozličnými fyzikálno-mechanickými vlastnosťami, ktoré sú využívané nie len v automobilovom priemysle, ale aplikujú sa aj pri vysoko teplotných zaťaženiach.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená projektom KEGA 022ŽU-4/2021 Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva Slovenskej republiky.

LITERATÚRA

- [1] SZABA, J. (2017): *Teplotná stabilita štruktúry práškových kompozitov na báze medi*. Dizertačná práca, TU Košice.
- [2] MATTHEWS, F. L. - RAWLINGS, R. D. (1994): London, *Composite materials: engineering and science*. Chapman and Hall.
- [3] CESAR, A. C. - BERNANDES, A. M. - KLEIN, C. (1999): *Study of Leachability of Aluminium Salt Cake*, In: REWAS 99, Global Symposium on Recycling, Waste treatment and Clean Technology, Volume II, Spain, Sept. 5-9, pp. 1094-1105.
- [4] HOSFORD, W. F. (2005): *Mechanical behavior of materials*. New York, USA: Cambridge University Press, s. 425. ISBN 0-521-84670-6.
- [5] VELGOSOVÁ, O. - MIŠKUFOVÁ, A. - LAUBERTOVÁ, M. (2008): Košice, *príprava kompozitov na báze AL*. In: Acta Metallurgica Slovaca 14, p. 103 – 112.
- [6] THÜMMLER, F. - OBERACKER, R. (1993): *Introduction to powder metallurgy*. 1st ed. Cambridge: The University Press, 332 p. ISBN 0-901716-26-X.
- [7] SCHATT, W. - WIETERS, K. P. - KIEBACK, B. (2007): *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag, 552 p. ISBN 978-3-540-23652-8.
- [8] NEIKOV, O. D. - NABOYCHENKO, S. S. - MURASHOVA, I. V. - GOPIENKO. (2009): *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications*. 1st ed., Philadelphia: Elsevier, 671 p. ISBN 978-1-85617-422-0.
- [9] ASM Handbook, Volume 7 (1998): *Powder Metal Technologies and Applications*. Ed. Peter W. Lee. 1st. ed. Materials Park: ASM International, 1147 p. ISBN 978-0871703873.
- [10] ANGELO, P. (2008): *PHI Learning Pvt. C., SUBRAMANIAN, R. Powder metallurgy: science, technology and applications*. 1st.ed. Delhi: PHI Learning Pvt. 312 p. ISBN 9788120332812.
- [11] LUKÁČ, I. (1990): *Prášková metalúgia*. 1. vyd., Alfa, Vysoká škola technická v Košiciach, ISBN 80-05-00422-2.