



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**LEHKÉ KERAMICKÉ MATERIÁLY PRO  
BALISTICKOU OCHRANU**

LIGHT CERAMIC MATERIALS FOR BALLISTIC PROTECTION

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Peter Greguš**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. David Salamon, Ph.D.**

**BRNO 2020**



## Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství  
Student: **Bc. Peter Greguš**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Materiálové inženýrství  
Vedoucí práce: **doc. Ing. David Salamon, Ph.D.**  
Akademický rok: 2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

### **Lehké keramické materiály pro balistickou ochranu**

#### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Balistická ochrana patří spolu s palebnou silou a mobilitou mezi tři základní složky určující schopnost bojových složek vykonávat své poslání. Zároveň je třeba udržovat rovnováhu mezi těmito schopnostmi během vývoje zbraní a vojenského vybavení. Trendem poslední doby je snaha maximálně snižovat hmotnost u personální balistické ochrany, avšak na druhou stranu rostou požadavky na balistickou odolnost. Proto dochází k postupnému přechodu z oxidové keramiky na neoxidovou, která má nižší hustotu. Cílem této práce je vedle rešerše na dané téma rovněž připravit materiály pro balistickou ochranu a následně je charakterizovat.

#### **Cíle diplomové práce:**

1. Popis současného stavu problematiky a použití zejména boridů a karbidů pro balistickou ochranu.
2. Experimentálně připravit boridy a karbidy vhodné pro balistickou ochranu a následně je charakterizovat.

#### **Seznam doporučené literatury:**

- HAYUN, S. Reaction-bonded boron carbide for lightweight armor: The interrelationship between processing, microstructure, and mechanical properties. Am. Ceram. Soc. Bull. 96, 2017, 20-26.
- CLAYTON, J. D. Penetration resistance of armor ceramics: Dimensional analysis and property correlations, International Journal of Impact Engineering 85, 2015, 124-131.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20.

V Brně, dne 31. 10. 2019



prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **Abstrakt**

Obsahom tejto práce je ucelená charakteristika ľahkých neoxidových keramických materiálov pre balistické aplikácie, rešerš technológií výroby, spracovania keramiky na báze karbidu bóru  $B_4C$  a demonštrácia rámca na vyhodnotenie balistickej odolnosti materiálu na základe mechanických vlastností. Pomocou výstupov z teoretickej časti bol pripravený experiment, príprava kompozitného materiálu ( $B_4C + Si$ ,  $B_4C + Ti$ ) metódou Spark plasma sintering (SPS) s objemovým podielom dopantu do 5 %. Získané vzorky boli podrobené mechanickému testovaniu, výsledky ktorého boli pre jednotlivé podiely porovnané, s cieľom identifikovať ideálne množstvo dopantu s ohľadom na prebiehajúce chemické reakcie. Na účely balistickej ochrany sa javí najlepšie materiál s najvhodnejšími vlastnosťami (tvrdosť =  $3502 \pm 122$  HV1, lomová húževnatosť  $K_{IC} = 2,97 \pm 0,03$  MPa·m<sup>0,5</sup>),  $B_4C + 1,0$  obj. %.

## **Kľúčové slová**

Balistická ochrana,  $B_4C$ , SiC, Spark plasma sintering (SPS), Ľahké keramické materiály, Rozmerová analýza, Kompozit na báze keramiky

## **Abstract**

This thesis gives a comprehensive characterization of lightweight non-oxide ceramic materials for ballistic applications, an overview of production technologies and processing of boron carbide B<sub>4</sub>C and its ceramic-based composites. A framework for evaluating the ballistic resistance of the material based on mechanical properties is shown there. It can be used in experiments without normalized equipment. The experiments including B<sub>4</sub>C + Si, B<sub>4</sub>C + Ti composites, and application of Spark plasma sintering (SPS) were designed according to outputs from the theoretical part. The volume fractions of Si, Ti dopants were optimized based on ongoing chemical reactions during sintering. The obtained samples were subjects of mechanical testing which results were compared to identify the ideal ratio of matrix and reinforcement. As the best suited material for ballistic protection, B<sub>4</sub>C + 1,0 obj. % reaches these values of parameters; hardness =  $3502 \pm 122$  HV1; fracture toughness  $K_{IC} = 2,97 \pm 0,03$  MPa·m<sup>0,5</sup>.

## **Keywords**

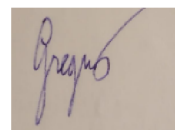
Ballistic protection, B<sub>4</sub>C, SiC, Spark plasma sintering (SPS), Low-weight structural ceramics, Dimensional analysis and property correlation, Ceramic matrix composite (CMC)

### **Bibliografická citácia:**

GREGUŠ, Peter. *Lehké keramické materiály pro balistickou ochranu*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125199>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce David Salamon.

## **Čestné prehlásenie**

Prehlasujem, že som túto prácu „Ľahké keramické materiály pre balistickú ochranu“ vypracoval samostatne za použitia uvedených zdrojov literatúry.



---

Peter Greguš



## **Pod'akovanie**

Ďakujem doc. Ing. Davidovi Salamonovi, Ph.D. za vedenie pri tvorbe tejto práce a mimoriadnu ústretovosť s ohľadom na zložitú situáciu vyvolanú celosvetovou pandémiou. Rád by som sa tiež poďakoval Hua Tanovi za strávený čas a odborný dohľad nad zariadeniami použitými v experimentálnej časti.

## Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická časť .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1</b>	<b>Neoxidová keramika (Non – oxide ceramics) .....</b>	<b>2</b>
2.1.1	Karbid kremičitý (Silicon carbide, SiC) .....	2
2.1.2	Borid titanu (Titanium diboride, TiB <sub>2</sub> ).....	4
2.1.3	Karbid tetrabóru (Boron carbide, B <sub>4</sub> C).....	4
<b>2.2</b>	<b>Popis technológií.....</b>	<b>6</b>
2.2.1	Syntéza karbidu tetrabóru (B <sub>4</sub> C).....	6
2.2.1.1	Karbotermická redukcia kyseliny boritej .....	7
2.2.1.2	Magnéziotermická redukcia oxidu boritého .....	8
2.2.1.3	Syntéza z prvkov .....	9
2.2.1.4	Reakcia v plynnej fáze .....	9
2.2.1.5	Ostatné spôsoby syntézy .....	10
2.2.2	Zhutňovanie karbidu tetrabóru.....	10
2.2.2.1	Zhutňovanie bez pridania tlaku .....	11
2.2.2.2	Zhutňovanie pod tlakom (HP) .....	12
2.2.2.3	Izostatické lisovanie za tepla (HIP) .....	13
2.2.2.4	Spekanie iskriovou plazmou (SPS).....	13
<b>2.3</b>	<b>Reaction bonding.....</b>	<b>15</b>
2.3.1	Reaction bonded Silicon carbide .....	16
2.3.2	Reaction bonded Titanium diboride .....	16
2.3.3	Reaction bonded Boron carbide .....	16
<b>2.4</b>	<b>Mechanické vlastnosti vo vzťahu k balistickej odolnosti.....</b>	<b>17</b>
<b>2.5</b>	<b>Meranie vlastností keramických materiálov .....</b>	<b>20</b>
2.5.1	Indentačná skúška .....	20
2.5.2	Stanovenie hustoty porézneho materiálu .....	21
<b>3</b>	<b>Experimentálna časť .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Popis experimentu.....</b>	<b>23</b>

3.2	Meranie hustoty.....	26
3.3	Príprava vzoriek na analýzu .....	26
3.4	Meranie tvrdosti a lomovej húževnatosti.....	27
3.5	Skenovacia elektrónová mikroskopia .....	28
3.6	Röntgenová difrakcia, analýza chemického zloženia .....	28
3.7	Analýza chemických reakcií.....	28
4	Výsledky a diskusia .....	31
4.1	Kompozit B <sub>4</sub> C + Si .....	31
4.2	Kompozit B <sub>4</sub> C + Ti.....	36
5	Záver .....	40
6	Zoznam použitej literatúry.....	42
7	Zoznam použitých skratiek .....	48

# 1 Úvod

Kompozitný materiál (kompozit) sa skladá z dvoch alebo viacerých odlišných materiálov. Cieľom zlúčenia jednotlivých materiálov s často protichodnými prednosťami je získať lepšie výsledné mechanické vlastnosti. Pre účely balistickej ochrany hľadáme materiál s nízkou hmotnosťou (hustotou) a dostatočnou schopnosťou absorbovať kinetickú energiu penetrácie projektilu (balistická odolnosť). Táto práca sa zaoberá prípravou a analýzou vlastností keramických kompozitov na báze karbidu bóru, kde druhým materiálom je kov (kremík, titán). Jednotlivé zložky sa navzájom líšia dominantným mechanizmom absorpcie kinetickej energie projektilu. V kovoch prevláda plastická deformácia (väčší odpor proti šíreniu trhliny). Disipáciu energie v keramike charakterizuje lomová mechanika, t. j. nukleácia, rast a šírenie trhlín ako reakcia materiálu na vnikajúci objekt. Zároveň je časť energie spotrebovaná na deformáciu projektilu. Schopnosť keramiky poskytovať balistickú ochranu (balistická odolnosť) závisí od fyzikálnych aj mechanických vlastností, akými sú napríklad hustota, pórovitosť, tvrdosť, lomová húževnatosť, elastický modul, rýchlosť zvuku v keramike a mechanická pevnosť. Neexistuje jednoduchá korelácia medzi jednotlivou vlastnosťou a výslednou balistickou odolnosťou v dôsledku interakcie rôznych stresových faktorov počas nárazu a krátkeho času spojeného s nukleáciou, rastom a šírením trhlín.

Keramické kompozity na báze neoxidovej keramiky sa na nízkohmotnostné aplikácie na ochranu osôb (napr. ťažké brnenie, vesta) používajú vo forme výplne v kombinácii s materiálmi ako UHMWPE (Ultra-high-molecular-weight polyethylene), aramidové vlákna, a pod., ktorých úlohou je zvýšiť húževnatosť systému a zabrániť triešteniu keramiky. Povrch vesty býva tvorený nylónom. Snaha o čo najnižšiu hmotnosť brnenia súvisí s celkovou povahou ochrany. Tá sa hodnotí okrem eliminácie hrozby aj z hľadiska možnej pohyblivosti osôb. Vystavenie extrémnym podmienkam vďaka vlastnostiam keramiky (chemická inertnosť, teplotná stálosť) nepredstavuje problém. Z hľadiska prípravy drahších keramických kompozitov (ako napr. B<sub>4</sub>C), sa používajú aj procesy sprevádzané tlakom (napr. SPS), pretože vstupná surovina vo forme prášku musí prejsť zhutňovacím procesom, ktorý vedie k dosiahnutiu adekvátnej hustoty (pokles porozity). [1, 2, 3, 4]

## 2 Teoretická časť

Táto kapitola poskytuje prehľad o troch najpoužívanejších neoxidových keramikách na účely balistickej ochrany v súvislosti s návrhom experimentu. Dôraz sa kladie na metódy výroby, spracovania a analýzy karbidu tetrabóru,  $B_4C$ . Tento materiál má široké využitie, pričom sa hľadá spôsob, ako zlepšiť jeho parametre (najmä podmienky zhutňovania, lomovú húževnatosť a tvrdosť).

### 2.1 Neoxidová keramika (Non – oxide ceramics)

Konštrukčne významné materiály vykazujú vysokú tvrdosť, nízku hustotu a väčšinou je nutné ich pripravovať synteticky. Tieto faktory sa zohľadňujú pri voľbe materiálu, preto sú v závere kapitoly významné parametre porovnané. [5, 6]

#### 2.1.1 Karbid kremičitý (Silicon carbide, SiC)

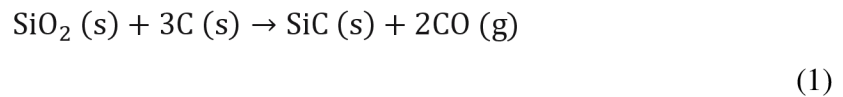
SiC patrí medzi najpoužívanejšie neoxidové konštrukčné keramiky. Vykazuje vysokú tvrdosť, vysokú tepelnú vodivosť (porovnateľná so zliatinami medi), vysoký Youngov modul, chemickú a oxidačnú odolnosť, vysokú teplotu tavenia, pričom jeho hustota je nízka. Vďaka tomu má vysoký pomer pevnosti k hmotnosti („strength-to-weight ratio“), čo z neho robí materiál s vhodnými predpokladmi pre účely balistickej ochrany. Schopnosť pohltiť energiu dopadajúceho telesa je zapríčinená povahou väzby medzi kremíkom a uhlíkom, ktorej charakter je prevažne kovalentný – 94 % ( $sp^3$  hybridizácia). Hybridizované orbitály sú v priestore usporiadané do tvaru tetraédru. Atóm kremíka je obklopený štyrmi atómami uhlíka a naopak.

Kryštalová štruktúra pozostáva z tesne usporiadaných dvojrozmerných vrstiev (A, B, C). Na základe rozdielov v ich usporiadaní v treťom rozmere je zadaných viac ako 250 polytypov (teda polymorfizmus v jednom rozmere) SiC. Charakteristické vrstvenie (stacking sequence) ABC typu sfalerit má podľa Ramsdellovej notácie (číslo – počet vrstiev v poradí, písmeno – kryštalová mriežka) označenie 3C. Teda kubické vrstvenie v smere  $[1\ 0\ 0]$ . Jedná sa o modifikáciu  $\beta$ -SiC, ktorá vzniká v rozsahu teplôt 1400 – 1800 °C. Charakteristické vrstvenie AB typu wurtzit má označenie 2H. Teda hexagonálne vrstvenie v smere  $[0\ 0\ 0\ 1]$ . Moissanite je polytyp 6H (ABCACB)

s hexagonálnou mriežkou. Označuje sa za modifikáciu  $\alpha$ -SiC (platí pre hexagonálnu aj romboedrickú mriežku), ktorá vzniká pri transformácii 3C polytypu nad 2100 °C.

Vysoká tepelná vodivosť je predpokladom pre aplikáciu v elektronike (aj za vysokých teplôt – varistor, Schottkyho dióda), optoelektronike (light emitting diodes – LED, fotodióda). Príkladom ďalšieho využitia sú výhrevné prvky vo vysokoteplotných peciach (do 1500 °C, pretože dochádza k vzniku krehkého SiO), rezanie/abrázia (nástroje), vysokovýkonné zariadenia, mikrovlnné zariadenia (lavínová dióda, tranzistor riadený pol'om).

Tradične používaná komerčná metóda syntézy v elektrickej odporovej peci sa nazýva Achesonov proces. Kremičitý piesok (99,5% SiO<sub>2</sub>) sa zmieša s koksom (uhlíkom), táto zmesanina obklopuje jadro z grafitovej tyče, ktorou prechádza elektrický prúd, ktorý zohreje zmesaninu až do teploty 2500 °C. SiC vzniká podľa nasledujúcej reakcie:



Zohrievanie pokračuje niekoľko dní, kým reakcia neprebehne v celom objeme zmesaniny. Vzniknutý kryštalický SiC sa vyskytuje v rôznych polytypoch a líši sa podľa čistoty, čo sa prejavuje vo farebnosti produktu. Uprostred výt'azku (povrch v okolí jadra – grafitová tyč) sa nachádza SiC s vysokou čistotou, vhodný pre elektrotechnické aplikácie. Svetlozelená farba (6H polytyp + dusík) zodpovedá čistote 99,8 %, tmavozelená čistote 99 % a čierna čistote 98,5 %. Vysokú čistotu majú aj produkty transparentné (6H, 4H polytypy) a svetložlté (3C polytyp). Vo vzdialenejšej časti od stredu s čistotou  $\geq 97,5$  % sa nachádza produkt vhodný pre abrazívne aplikácie. Najvzdialenejšia vrstva s nižšou čistotou sa používa pri ďalšej výrobe. Nevýhodou procesu je veľkosť zrna, energetické hľadisko, prítomnosť kyslíka a dusíka s hliníkom, ktoré ovplyvňujú elektrickú vodivosť. Preto sa vyvinuli ďalšie výrobné metódy, napríklad Physical vapor transport (PVT), Chemical vapor deposition (CVD), Sol-gel processing technique, Liquid phase sintering SiC technique, atď. [5, 6, 7, 8, 9]

### 2.1.2 Borid titanu (Titanium diboride, TiB<sub>2</sub>)

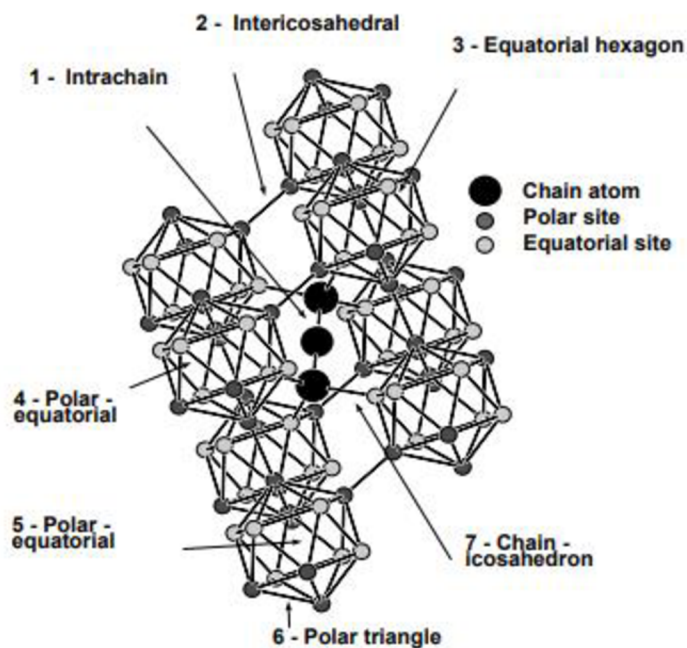
Borid titanu je pevný keramický materiál s dobrou oteruvzdornosťou, z troch uvádzaných materiálov má najvyššiu lomovú húževnatosť, má vysokú teplotou tavenia (vyššia ako SiC), vysoký Youngov modul, vysokú tvrdosť (ale nižšiu ako SiC), nízku hustotou (ale vyššiu ako SiC). Chemická väzba má kovalentný, iónový, aj kovový charakter. Základná bunka je hexagonálna. Polohy Ti sú (0,0,0), B (1/3,2/3,1/2) a (2/3,1/3,1/2). TiB<sub>2</sub> sa spracúva stláčaním za horúca, izostatickým stláčaním za horúca, spekaním a podobne.

Z aplikačného hľadiska sa používa ako ochrana proti oteru, na výrobu rezných nástrojov a téglikov, má tiež vďaka dobrému pomeru pevnosti k hmotnosti využitie v oblasti balistickej ochrany. Napríklad reakčným spekaním spolu s Ti vzniká kompozit použitý v stupňovanej ochrannej vrstve (Functionally graded material, FGM). Ideálny obsah Ti z hľadiska pozitívnych vlastností na kompozit sa pri použití metódy SPS pohybuje okolo 5 – 6 hm. %. Výhodou pre vznik FGM je podobná hodnota koeficientu teplotnej rozťažnosti, vďaka čomu nedochádza k neprípustnému praskaniu pri chladení. Ti poskytuje kompozitu zvýšenie lomovej húževnatosťi, TiB<sub>2</sub> zvýšenie tvrdosti. Vznikajúci TiB má mať pre dosiahnutie najlepších vlastností FGM formu jemného whiskeru. [10, 11, 12, 13]

### 2.1.3 Karbid tetrabóru (Boron carbide, B<sub>4</sub>C)

B<sub>4</sub>C je materiál vhodný pre konštrukčné aplikácie. Vyniká predovšetkým pre svoju vysokú tvrdosť („čierny diamant“), nízku hustotou, vysoký Youngov modul, vysokú teplotu tavenia a chemickú inertnosť. Chemická väzba má prevažne kovalentný charakter (89 %). V závislosti od obsahu uhlíka sa odvíja polymorfizmus a teda aj vlastnosti materiálu. So zvyšujúcim sa obsahom uhlíka rastie tvrdosť („do 20 % koncentrácie uhlíka, kedy dochádza k precipitácii uhlíkovej fáze z B<sub>4</sub>C a k poklesu tvrdosti“, [14]), hustota, lomová húževnatosť aj tuhosť. Naopak, tepelná kapacita klesá. Tepelná vodivosť klesá s teplotou. Elektrická vodivosť stúpa s teplotou (znak polovodiča). Pri aplikácii v jadrovej energetike vedie ožarovanie materiálu neutrónmi k vzniku prasklín po hraniciach zŕn, ktoré sú spôsobené uvoľňovaním bublín hélia, čo má za následok pokles mechanických vlastností a tepelnej vodivosti.

Základná (elementárna) bunka (unit cell) pozostáva z troch molekúl  $B_4C$ , ktorých priestorové usporiadanie vytvára romboédrickú kryštalovú sústavu. To znamená, že molekulový (sumárny) vzorec je  $B_{12}C_3$ . Základná bunka teda pozostáva z 15 atómov. Vo vrcholoch sa nachádzajú dvadsaťsteny (ikosaédre) s 12 atómami. Najdlhšia diagonála romboédru je tvorená trojicou atómov (C, B reťazec – závisí od at. % B). Reťazec je spojený kovalentnou väzbou s troma rôznymi ikosaédrami vo vrcholoch (s tzv. rovníkovými atómami). Rovníkové atómy môžu byť spojené aj priamo. Tzv. polárne atómy spájajú ikosaédre priamo. Koordináčné číslo bóru je 6. Molekulový vzorec ikosaédru je najčastejšie  $B_{11}C$ , vyskytujú sa však aj  $B_{12}$  alebo  $B_{10}C_2$ . Uhlíky obsadzujú polárne pozície. Pre  $B_4C$  s 20 at. % C je ikosaéder  $B_{11}C$  v romboedrickej základnej bunke s reťazcom (C – B – C). Zvýšená tvrdosť v závislosti na obsahu C je zapríčinená pevnosťou väzby medzi uhlíkom a bórom, ktorá je vyššia ako medzi bórom a bórom. Z tohto dôvodu platí tiež, že väzba medzi ikosaédrami je pevnejšia ako v rámci ikosaédrov.



Obrázok č. 1: Atómová štruktúra  $B_4C$ , [15]

Z aplikačného hľadiska dostáva karbid tetrabóru mimo účely balistickej ochrany využitie aj ako brúsny, rezný, oteruvzdorný (keramické ložiská) a žiaruvzdorný materiál. Používa sa tiež na výrobu štítov proti radiácii a na výrobu riadiacich tyčí reaktoru



(kontrola kinetiky nukleárnej fúzie), či ako elektródy termočlánkov v agresívnom prostredí. [14, 15, 16, 17]

V [45] boli predpovedané štruktúry, stabilita a vlastnosti ďalších karbidov bóru (BC, BC<sub>3</sub>, BC<sub>5</sub>, apod.) pomocou DFT (density functional theory). Na základe výpočtu bola stanovená teoretická tvrdosť BC na úrovni 39 GPa. Najvyššiu tvrdosť dosahuje BC<sub>3</sub> (65 GPa).

**Tabuľka č. 1: Porovnanie vybraných vlastností materiálov, [10, 36]**

	Hustota [g·cm <sup>-3</sup> ]	Tvrdosť, Knoop [kg·mm <sup>-2</sup> ]	Lomová húževnatosť, K <sub>IC</sub> [MPa·m <sup>1/2</sup> ]	Youngov modul [GPa]
Karbid kremičitý	3,1	2800	3,2	410
Karbid tetrabóru	2,5	3200	2,5	460
Borid Titaničitý	4,5	2500	6,2	520

## 2.2 Popis technológií

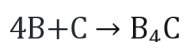
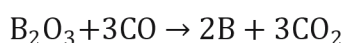
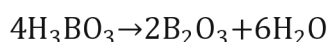
Keďže nás pri voľbe materiálu v experimentálnej časti zaujímajú mechanické vlastnosti, ktoré sú závislé na vonkajších faktoroch (kvalita povrchu, veľkosť vzorku, veľkosť zrna, skúšobné podmienky, porozita, prítomnosť defektov, atď.), je nasledujúca kapitola venovaná popisu technológií spojených s výrobou a zhutňovaním B<sub>4</sub>C. [14]

### 2.2.1 Syntéza karbidu tetrabóru (B<sub>4</sub>C)

B<sub>4</sub>C bol objavený v 19. storočí ako vedľajší produkt reakcií zahrňujúcich kovové boridy. Výskum spojený s materiálom začal v 30. rokoch 20. storočia, ktorý viedol k vzniku viacerých výrobných procesov, z ktorých komerčne najpoužívanejší je karbotermická redukcia (cenová dostupnosť kyseliny boritej a oxidu boritého). [5]

### 2.2.1.1 Karbotermická redukcia kyseliny boritej

Jedná sa o metódu, pri ktorej dochádza k premene kyseliny boritej na oxid boritý ( $B_2O_3$ ) s vedľajším produktom, vodou.  $B_2O_3$  sa následne reakciou s CO redukuje na bór. Aby táto reakcia prebiehala z termodynamického hľadiska a pri dostatočnej rýchlosti, pec, v ktorej proces prebieha, sa vyhrieva nad  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  (reakcia je silne endotermická). Výsledný produkt vo forme prášku je potom vhodný na ďalšie spracovanie (zhutňovanie), ako je uvedené nižšie. Rovnice (2) popisujú chemické reakcie prebiehajúce v elektrickej peci. [15, 16, 18]



(2)

### *Elektrická oblúková pec*

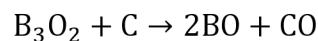
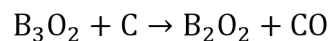
Pri tomto procese dochádza k rozpusteniu kyseliny boritej a ropného koksu v peci za vysokých teplôt. Výsledný produkt sa rozdrví a opätovne rozpúšťa s podobným množstvom kyseliny boritej. Nevýhodou je, že za vysokých teplôt spôsobených elektrickými oblúkmi dochádza k vyparovaniu oxidov bóru a výsledný produkt vyžaduje dokončovacie operácie (je potrebné dosiahnuť čo najmenší povrch častíc, aby bolo možné použiť prášok – nárast veľkosti povrchu – materiál vhodný na zhutňovanie). [15, 20]

### *Pec Achesonovho typu*

Výrobný proces navrhnutý Edwardom Goodrichom Achesonom na výrobu SiC popísaný v kapitole 2.1.1 sa využíva aj pri výrobe  $B_4C$ . Existujúce čiastočne zreagované reaktanty z predošlého cyklu obklopujú nové grafitové jadro, nad to sa pridáva nová zmes z kyseliny boritej a koksu. Zahriatie vedie k iniciovaniu chemickej reakcie v blízkosti grafitového jadra, ktorej produktom je oxid uhoľnatý (CO) unikajúci do okolitej atmosféry. Ten spolu s odporovým teplom, ktoré je vedené naprieč zmesou, prispieva k zvyšovaniu teploty. Kyselina boritá sa mení na oxid boritý za vzniku vody. Oxid boritý s rastúcou teplotou vytvára sklený film, ktorý bráni ďalšiemu úniku CO. To vedie k vzniku bublín, čo spôsobuje nadhadzovanie vyššej vrstvy zmesi a unik

oxidu boritého, čo má negatívny vplyv na výnosnosť procesu (kvôli nízkej cene vstupných surovín je však finančne priaznivý). Po ukončení procesu sa vrchná časť zmiešaniny odstráni a vyzbiera sa B<sub>4</sub>C v okolí grafitovej tyče. Tento produkt sa posúva na ďalšie spracovanie za účelom výroby prášku. Počas spracovania môže dôjsť ku kontaminácii, prášok sa preto umýva vo vode a lúhuje v kyseline (toto prispeje aj k odstráneniu výrobných nečistôt). Kvalita produktu je ovplyvnená zdrojom uhlíka, porozitou zmiešaniny, či rýchlosťou zohrievania (vplýva na veľkosť kryštálov B<sub>4</sub>C) a dosiahnutou teplotou procesu. Výťažnosť procesu je možné zvýšiť pridaním NaCl. Tvorba B<sub>4</sub>C je závislá na fázových premenách oxidu boritého.

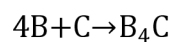
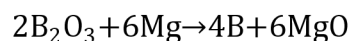
B<sub>4</sub>C je možné pripraviť aj karbotermickou redukciou anhydridu B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kedy vznikajú B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a BO, ako je znázornené v rovnici (3). Tieto produkty sú následne redukované na B alebo B<sub>4</sub>C. [15, 16, 18, 20]



(3)

### 2.2.1.2 Magnéziotermická redukcia oxidu boritého (SHS-M, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Do procesu redukcie oxidu hlinitého sa pridáva horčík. Reakcia má exotermický charakter a prebieha v dvoch krokoch podľa (4). Keďže reakcia prebieha za teplôt nad 1000 °C, tlak pár horčíku je vysoký. Pridávajú sa preto ochranné plyny argón a vodík, pričom tlak systému sa udržiava vysoký.



(4)

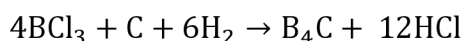
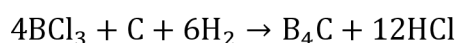
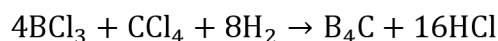
Výsledný produkt je spracovaný vodou pre odstránenie oxidu mangánu, zostáva však kontaminovaný boridmi horčíka. Kvalitatívne vlastnosti sú vhodné na zhutňovací proces. [15, 20]

### 2.2.1.3 Syntéza z prvkov (SHS-E)

Táto výrobná metóda sa používa najmä vtedy, keď je z aplikačného hľadiska požadovaná vysoká čistota produktu, respektíve bórom obohatený produkt B<sub>4</sub>C. Dôvodom je cenová záťaž elementárneho bóru. Bór (vo forme prášku) a uhlík sa zmiešajú do uniformného prášku, ktorý sa zreaguje a zgranuluje za teplôt > 1500 °C (vyššia teplota je nutná pre udržanie rýchlosti procesu podmieneného difúziou reaktantov cez vrstvu vznikajúceho produktu) vo vákuu alebo v inertnej atmosfére. Výsledné granuláty sa ďalej mechanicky spracujú za účelom získania jemného prášku. Ďalší spôsob spočíva v mechanickom spojovaní zmiešaniny bóru a uhlíka za izbovej teploty, kedy dochádza k jej aktivácii. Následne sa zmiešanina žíha, je možné použiť aj metódu Spark plasma sintering (SPS), ktorá je popísaná v kapitole 2.2.2.4. [15, 20]

### 2.2.1.4 Reakcia v plynnej fáze

Metódy, kedy sa reaktanty nachádzajú v plynnej fáze, nachádza využitie predovšetkým pri tvorbe povlakov B<sub>4</sub>C, výrobe práškov s rozmermi menšími ako mikrometer, vláken apod. Ako zdroje bóru sa používajú BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>, BI<sub>3</sub>, B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ako zdroje uhlíka sa používajú CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>. Syntéza prebieha v reakčnej komore, kde sa udržuje určená teplota, tlak a atmosféra, v ktorej je prítomný vodík. Ten vstupuje do reakcie, vzniká tak kyselina chlorovodíková. Priebeh reakcií je popísaný v (5). [15, 20]



(5)

### *Chemická depozícia pár (Chemical vapour deposition, CVD)*

Priebeh depozície pár (vlastnosti, stechiometria produktu) v uzavretej komore je kontrolovaný transferom hmoty, povrchovou kinetikou, zložením atmosféry a teplotou. Stupeň kryštalinity produktu rastie s teplotou procesu.

Substrát zložený z Si, C vlákna a B (zohrieva sa vo vákuu v rozsahu teplôt 450 – 1500 °C) sa používa pri syntéze tenkých filmov. Príprava vláken B<sub>4</sub>C sa realizuje

napríklad reakciou halidov bóru s tmavými karbonizovanými látkami vo vodíkovej atmosfére.

Modifikácia technológie je možná napríklad využitím energie laserového lúča na zohriatie povrchu substrátu. Keďže táto metóda lokalizuje ohrev (zvyšuje sa aj rýchlosť procesu), takto vytvorené depozity majú vysokú čistotu, nízku porozitu, vysoký stupeň kryštaliny, čo má pozitívny vplyv na mechanické vlastnosti. Ďalšia modifikácia procesu spočíva vo vytvorení plazmy vo výboji medzi elektródami (jednosmerný prúd), kde sa nachádzajú reagujúce plyny. K depozícii dochádza za nižších teplôt oproti tradičnej CVD, pretože produkt vzniká prostredníctvom zrážok častíc v plynach, čo je považované za hlavnú výhodu tejto modifikácie. Modifikácia s využitím horúceho vlákna vo vákuu, na ktorého povrchu s vysokou teplotou (žiarenie, až do 2000 °C) dochádza ku katalytickému praskaniu prekursorov slúži napríklad na vytvorenie ochranného povlaku s vysokou oteruvzdornosťou. [15, 20]

#### **2.2.1.5 Ostatné spôsoby syntézy**

Pyrolýza polymérov obsahujúcich bór, akými sú napríklad askarbonát, trifenylborán, polyvinyl pentaborán a borazíny v rozsahu teplôt 1000 – 1500 °C vo vákuu alebo v inertnej atmosfére slúži ako ďalšia metóda syntézy B<sub>4</sub>C.

Za účelom syntézy B<sub>4</sub>C vo forme jemného prášku sa môžu použiť aj prekursorov v tekutom stave (koredukčná metóda, prebieha za nižších teplôt).

Na výrobu ochranných filmov je možné použiť aj samotné kladné ióny bóru a uhlíka.

Vapour liquid solid (VLS) rastový mechanizmus funguje tak, že bór a uhlík vo forme plynu sa transportujú do tekutého katalyzátora (železo, nikel, kobalt), kde sa rozpúšťajú. Presýtenie katalyzátora bórom a uhlíkom vedie k vyzrážaniu whiskerov B<sub>4</sub>C. [15, 20]

#### **2.2.2 Zhutňovanie karbidu tetrabóru (B<sub>4</sub>C)**

V predošlých kapitolách boli vyzdvihnuté benefity z hľadiska úžitkových vlastností B<sub>4</sub>C. Použitelnosť tohto materiálu je však obmedzená v súvislosti so zhutňovaním kvôli vysokej teplote rozpustnosti, nízkemu difúznemu koeficientu, či

vysokému tlaku pár, čo je spôsobené napríklad prevažujúcim kovalentným charakterom väzby. Okrem toho, čiastočky  $B_4C$  majú povrch pokrytý vrstvou oxidu a pri nedostatočnej teplote procesu zhutňovania navyše dochádza k vyparovaniu a následnej kondenzácii materiálu, čo vedie iba k premiestňovaniu hmoty, nie k spojovaniu častí. K procesu zhutňovania preto dochádza za vysokých teplôt difúznym mechanizmom na povrchu častí (hraníc zrn). Príliš vysoká teplota procesu vedie k nežiadúcemu rastu zrn a k prchaniu nestechiometrického karbidu bóru, ktorý za sebou zanecháva uhlík na hraniciach zrn. K zlepšeniu procesu sa používajú rôzne pomocné látky, či pridanie vonkajšieho tlaku. Pomocné látky (aditíva) sa do materiálu pridávajú podľa účelu. V zhutňovacom procese takto vznikajú kompozity. V synergii s výberom vhodného procesu dochádza k chemickým reakciám a vznikom nových fáz, ktoré uľahčujú spojovanie častí materiálu a majú pozitívny vplyv na mechanické vlastnosti (vystuženie). V nasledujúcich podkapitolách sú popísané vybrané zhutňovacie metódy, kapitola 2.3 sa venuje výrobe kompozitov metódou reakčného spojovania. [15]

#### **2.2.2.1 Zhutňovanie bez pridania tlaku**

Vstupnou surovinou do procesu je surové teleso (tvarovaný polotovár, green compact) získané jednoosým tlakom v komore ohraničenej razidlami. Prívlastok „green“ sa používa v súvislosti s tým, že nedošlo k spekaniu. Tieto telesá sú vystavené vysokým teplotám v kontrolovanej atmosfére. Ďalšou možnosťou je výrobu surového telesa riadiť zážihom spaľovacieho plynu, ktorý zvýši tlak v komore, čo tlačí vrchné razidlo takou rýchlosťou, že dôjde k zhutneniu telesa. Takto vyrobené teleso dosahuje vyššiu „surovú“ hustotu a pevnosť.

Spekanie tvarovaných polotovarov  $B_4C$  prebieha v inertnej atmosfére alebo vo vákuu, ktoré pomáha vyparovaniu vrstiev oxidov na povrchu a bráni ich ďalšiemu vzniku. Vrstvu oxidov je možné odstrániť aj ohrevom v redukčnej atmosfére. Typickou vlastnosťou zhutňovania bez pridania tlaku je zhrubnutie zrn (transfer hmoty). Riešením je urýchliť ohrev.

S cieľom zlepšiť vlastnosti zhutneného materiálu sa pridávajú do procesu spekania rôzne aditíva. Uhlík redukuje oxidovú vrstvu na častíčkách, reaguje s oxidom boritým za vzniku karbidu tetrabóru. To umožňuje spekať za nižších teplôt a vylepšuje

podmienky pre difúzny mechanizmus. Uhlík (napríklad vo forme grafitu) musí byť rozdrvený na malé čiastočky. Fenol-formaldehydová živica pomáha v procese stláčania za studena spájať čiastočky a slúži ako zdroj uhlíka. Pridanie karbidov a boridov zlepšuje ohybovú pevnosť a lomovú húževnatosť produktu vďaka zjemneniu zrna a zmene lomového chovania (napr. vytvorenie fáz s väčšími časticami, ktoré ohýbajú trhliny).  $TiB_2$  zvyšuje hustotu, tvrdosť, lomovú húževnatosť oteruvzdornosť produktu a spomaľuje rast zrn. Vzniká pridaním oxidu titánu, ktorý sa redukuje a dochádza k vzniku substechiometrického karbidu bóru, čo je príčinou nárastu rýchlosti spekania, alebo pridaním karbidu titánu, ktorý spôsobí nárast obsahu uhlíka v produkte. Okrem titánu sa pridávajú aj karbidy/boridy iných kovov (napr. Zr). [15, 21]

#### **2.2.2.2 Zhutňovanie pod tlakom (Lisovanie za tepla, Hot pressing, HP)**

Táto metóda spočíva v spekaní práškového tvarovaného polotovaru pomocou ohrevných elementov z grafitu a kontinuálnom aplikovaní tlaku (razidlá z grafitu) v inertnej atmosfére/vo vákuu s cieľom znížiť veľkosť zrna a porozitu produktu spekania, čo sú vlastnosti závislé na parametroch procesu, ako už bolo vyššie spomínané (teplota, tlak, rýchlosť ohrevu/chladenia, a pod.). Dochádza k formovaniu (jednoosý tlak – hydraulický systém) a zhutňovaniu (teplota, difúzia) vzorky.

Mechanizmus procesu možno popísať nasledovne. V rozsahu teplôt 1800 – 1950 °C dochádza k preskupeniu čiastočiek, čo spôsobí pokles otvorenej porozity (open porosity, póry, cez ktorý je možný tok), uzavretá porozita (closed porosity) však zostáva konštantná. V rozsahu teplôt 1950 – 2100 °C dochádza k uzavretiu otvorených pórov a v rozsahu teplôt 2100 – 2200 °C vedú difúzne pochody k zanikaniu pórov. Aby sa obmedzila reakcia karbidu bóru so stenou ohrevných elementov, využíva sa vnútorná výmurovka napríklad z nitridu bóru. K zhutňovaniu prispieva tiež strihové napätie, ktoré je vyvolané radiálnym napätím od stien formy.

Aj do tohto procesu sa pridávajú rôzne aditíva za účelom zlepšenia vlastností výsledného produktu. Bór zlepšuje pevnosť pri nižších teplotách procesu. Spolu s chrómom zlepšuje vlastnosti na účely balistickej ochrany až o 12 % podľa US patentu číslo 3 729 372 z roku 1973.  $TiB_2$  vzniká reakčným spojovaním oxidu titánu s uhlíkom a karbidom bóru. Vzniká kompozit, kde sú uniformne usporiadané častice  $TiB_2$ , ktoré

podporujú proces zhutňovania, čo vedie k poklesu porozity, nárastu lomovej húževnatosti a pevnosti produktu (častice tvoria prekážku trhlínám – disipácia energie na špičke trhliny – odklon a premostenie trhlín, rozdielny koeficient teplotnej rozťažnosti medzi  $B_4C$  a  $TiB$  vyvolá pri chladnutí zvyškové napätie sťažujúce propagáciu trhlín). Hustotu kompozitu je možné navýšiť pridaním železa. Teplota procesu sa znižuje pridaním Ti, W, Co, a pod. Za podobným účelom sa pridávajú tiež karbidy a nitridy. Zníženie teploty procesu sa dá dosiahnuť aj pridaním  $CrB_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  (vznik tekutej fáze). [15, 21, 40]

### **2.2.2.3 Izostatické lisovanie za tepla (Hot isostatic pressing, HIP)**

Proces spočíva v zohrievaní prášku v deformovateľnom kryte za vysokého tlaku („hydrostatický tlak“), ktorý je privádzaný prostredníctvom inertného plynu do nádoby a pôsobí rovnomerne vo všetkých smeroch, čo vedie k vzniku produktu s izotropnou povahou vlastností. Zdrojom tepla je odporová vyhrievaná pec vo vnútri nádoby. K natlakovaniu dochádza súčasne s ohrevom. Veľkosť tlaku môže byť až desaťnásobná oproti HP, čo má pozitívny vplyv na pokles teploty, pri ktorej dochádza k zhutňovaniu (vysoké napätie medzi čiastočkami, vysoká kompaktnosť). Sledujú sa tri parametre procesu – tlak, teplota a čas, ktoré sú závislé na vlastnostiach a geometrii komponentu. Vo výsledku sa znižujú nároky na dokončovacie operácie. Nevýhodou je obmedzená veľkosť pripravovaných vzoriek.

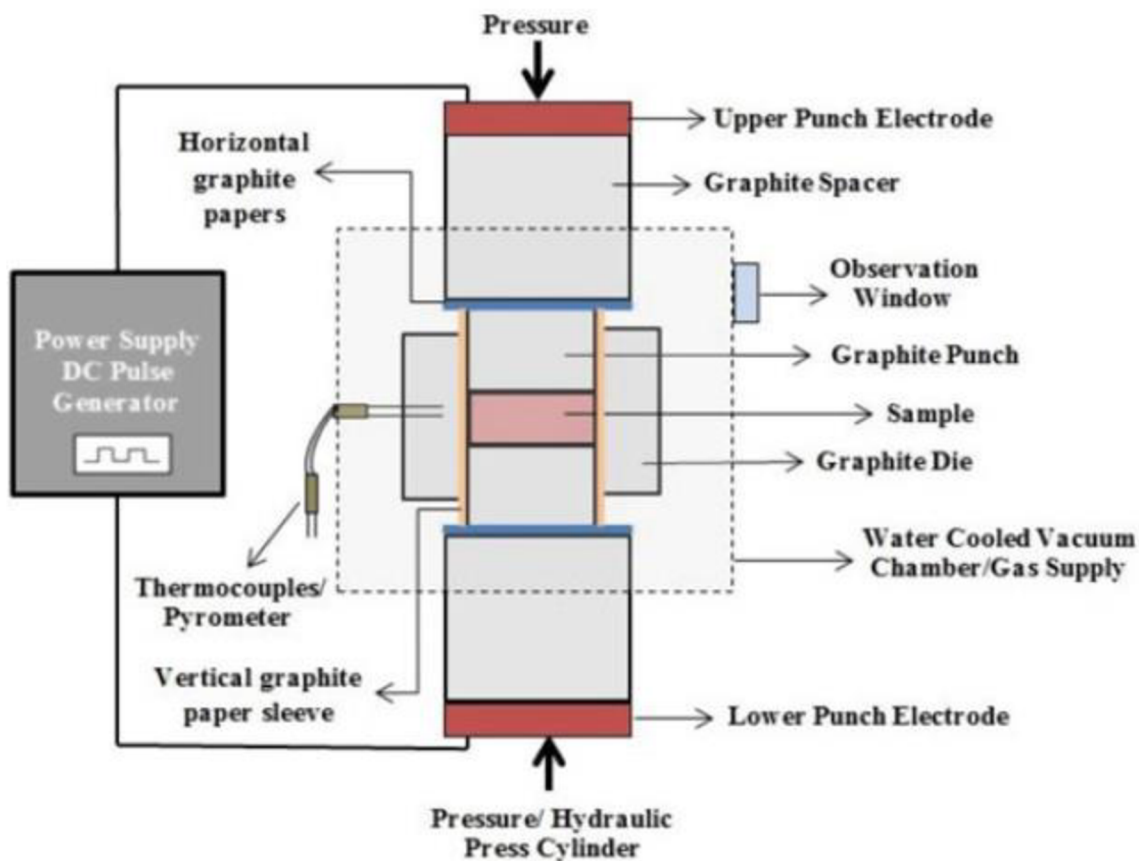
Pridanie bóru, kremíka a karbidu kremíka má za následok zníženie porozity a počtu grafitových inklúzií. S výhodou nárastu hustoty sa používa tiež postupnosť zhutňovania bez tlaku a HIP, teda HIP v takom prípade netvorí kompakť (a nie je nutný kryt). [15, 21, 41]

### **2.2.2.4 Spekanie iskrivou plazmou (Spark plasma sintering, SPS)**

Proces spočíva obvykle v štyroch hlavných krokoch. Ešte predtým sa vstupný materiál (prášok ako tvarovaný polotovár, záleží na veľkosti čiastočiek a prípravnom procese, teda mechanickej aktivácii ich povrchu) vloží do uhlíkových foriem vo vertikálnom jednoosom tlakovom systéme („razidlá“), ktoré sú umiestnené v komore. Prvým krokom je odstránenie plynov a vznik želanej atmosféry (dusík, inertný plyn alebo vákuum), druhým je aplikácia tlaku, tretím je ohrev a posledným je chladenie. Celkovo teda proces zahŕňa tvarovanie aj spekanie materiálu (až do 2200 °C, zariadenie



s rýchlou ohrevu 800 °C). Rázidlá prinášajú zaťaženie (nárast tlaku, proces prebieha pod tlakom). Hnacia sila procesu je sprostredkovaná pulzujúcim vysokoampérovým jednosmerným prúdom (mení sa hodnota, nie smer prúdu, veľkosť až do 10000 A), ktorý prechádza grafitovým piestom (graphite die, vhodné použiť grafitový papier ako výmurovku pre lepší elektrický kontakt medzi časťami) aj priamo čiastočkami zhutňovaného materiálu (Joule heating, potrebná elektrická vodivosť častíc pre dosiahnutie homogénnej distribúcie tepla, elektrický odpor, vedie k rýchlemu nárastu teploty a uľahčuje prenos hmoty, teda aj samotné zhutňovanie) a vytvára výboj generujúci teplo. Tieto podmienky vedú k lokálnemu ohrevu (odparenie vrstvy oxidov a nečistôt, aktivácia povrchu), čo je hlavným rozdielom oproti konvenčným metódam, rozpusteniu povrchov v kontaktných oblastiach medzi čiastočkami, tvorbe krčkov (necks) a difúznym pochodom umožňujúcim rast krčkov (vysoká rýchlosť, celý proces trvá 5 – 30 minút, bráni zvýšenému nárastu zŕn). Celý materiál zmäkne a dochádza k plastickej deformácii na hraniciach zŕn pod jednoosým napätím. Takto je možné dosiahnuť takmer dokonalé zhutnenie materiálu. Schéma zariadenia je znázornená na obrázku 1, jednotlivé komponenty sú v prípade potreby chladené vodou. Aditívne materiály v procese pôsobia ako prekursori chemických reakcií, ktoré vedú k vzniku fáz znižujúcich porozitu a k zmene mechanických vlastností materiálu. [15, 21, 22, 38]



Obrázok č. 2: schéma zariadenia SPS, [22]

### 2.3 Príprava keramických kompozitov reakčným slinovaním (Reaction bonding, RB)

Vyššie spomínané metódy zhutňovania materiálu bývajú pre zlepšenie vlastností produktu obohatované aditívami. Na účely balistickej ochrany sa tvoria kompozitné materiály, pri ktorých výrobe metódou RB dochádza k chemickým reakciám medzi prekuzormi tvorenými surovým telesom (green body), zdrojom voľného uhlíka a kovom, ktorý je v tekutom stave a infiltruje prášok cez póry prostredníctvom kapilárnych síl. Tieto chemické reakcie vedú k vzniku nových fáz, ktoré uplatňujú svoju pozíciu ako alternatívny mechanizmus zhutňovania voči rastu krčku medzi čiastočkami. Medzi benefity metódy patrí zlepšenie mechanických vlastností, pokles výrobných nákladov (proces prebieha za nižších teplôt) a pokles nárokov na dokončovacie operácie. Na druhej strane zostatkový kov v keramickej matici pôsobí negatívne na mechanické vlastnosti materiálu. [23, 34]

### 2.3.1 Reaction bonded Silicon carbide (RBSC)

Tento výrobný postup funguje nasledujúcim spôsobom. Zelené teleso je tvorené čiastočkami SiC a zdrojom uhlíka (spojivo, napr. živica, polyuretán, diamant), ktorý sa získa pyrolýzou telesa. Do tohto telesa sa následne infiltruje tekutý kov (Si) pri teplote nad 1410 °C. Vzniká tak sekundárna fáza SiC, ktorá spojuje jednotlivé čiastočky vzorku. 5 - 15 obj. % tvorí zostatkový kremík (ten je treba udržať čo najnižšie, snaha premeniť na silicidy, ovplyvňuje mechanické vlastnosti). Modifikácia SiC má tiež vplyv na mechanické vlastnosti. [23]

### 2.3.2 Reaction bonded Titanium diboride (RBTB)

V [26] bola metóda reakčného spojovania zvolená na tvorbu TiB<sub>2</sub>-SiC-Si kompozitu s cieľom vyvinúť alternatívnu metódu za nižších teplôt a bez nežiadúcej deformácie. Vstupnými materiálom bolo surové teleso TiB<sub>2</sub> so spojivom z fenol-formaldehdydovej živice (zdroj uhlíka). Teleso bolo infiltrované kremíkom za teploty 1550 °C vo vákuu. Výsledkom bol kompozitný materiál s výskytom fáz na báze TiB<sub>2</sub>, SiC, Si. S nárastom množstva uhlíka stúpalo obj. % SiC, pričom vlastnosti kompozitu boli najlepšie pri obsahu uhlíka na úrovni 8 % (tvrdosť = 1733 HV, K<sub>IC</sub> = 5,9 MPa·m<sup>0.5</sup>). [26]

### 2.3.3 Reaction bonded Boron carbide (RBBC)

RBBC je produktom reakčného spojovania surového telesa B<sub>4</sub>C (môže byť so zdrojom voľného uhlíka – TiC, Fe, pyrolýza cukru, živica nie – uvoľňuje toxické plyny, podľa toho vznikajú rôzne morfológie SiC – polygonálny tvar alebo „plate-like“ tvar, β-SiC) s infiltrovaným rozpusteným kremíkom. Vznikajú 4 typy fáz. B<sub>4</sub>C čiastočky, ternárna zlúčenina B<sub>12</sub>(B, C, Si)<sub>3</sub> – tvorí v štruktúre lemy, β-SiC a zostatkový Si. Tvrdosť je ovplyvnená najmä podielom zostatkového Si (závisí na pórovitosti surového telesa), lomová húževnatosť je ovplyvnená najmä tvarom SiC. Zlúčenina B<sub>12</sub>(B, C, Si)<sub>3</sub> precipituje na rozhraní čiastočiek B<sub>4</sub>C, hranica medzi nimi je však dostatočne silná, preto nemá negatívny vplyv na mechanické vlastnosti kompozitu. [23]

Používa sa tiež hybrid medzi RBSC a RBBC, tzv. RBSBC, čo je reakčné spojovanie SiC a B<sub>4</sub>C. Takýto kompozit má nižšiu hustotu a vyššiu pevnosť oproti RBSC

a zároveň nižšie výrobné náklady ako RBBC. Štruktúrny vývoj RBSBC je popísaný v [25].

## 2.4 Mechanické vlastnosti vo vzťahu k balistickej odolnosti

Experimenty pozostávajúce častokrát z merania limitných rýchlostí vnikajúcich projektilov (kým neprerazí ochranu), merania hĺbky prieniku projektilu, apod. majú odlišné parametre (veľkosť projektilu, geometria ochrany, materiál, rýchlosť). Existuje preto snaha vytvoriť univerzálne bezrozmerné vzťahy, pomocou ktorých by bolo možné ľahko stanoviť koreláciu medzi vlastnosťami materiálu a jeho balistickou odolnosťou, čo by umožňovalo stanoviť balistickú odolnosť materiálu bez potreby špecifického experimentálneho vybavenia. Návrh v práci [1] navrhuje prístup s využitím Buckinghamovho  $\Pi$ -teorému. V tejto kapitole je preto v krátkosti priblížený obsah a hlavná podstata práce [1], aby bolo možné vytvoriť fyzikálnu predstavu toho, prečo nás zaujímajú vlastnosti, akými sú hustota, tvrdosť a lomová húževnatosť materiálu.

Vzhľadom na to, že hĺbka prieniku v závislosti na hĺbke keramického cieľa má konštantnú smernicu  $a$  bez ohľadu na rýchlosť dopadu, bol navrhnutý vzťah normalizovanej hĺbky prieniku, ktorý obsahuje dva zavedené parametre, dĺžkové merítko  $L$  a energiu vzťahnutú na jednotku hmoty  $\check{E}$ . Tento vzťah sa ďalej použil na experimentálne dáta z existujúcich meraní. Na základe toho bolo určené fyzikálne pozadie týchto parametrov.

Ak je vlastnosť závislá na  $n$  premenných, môže sa znížiť na rovnicu medzi  $n-k$  nezávislých bezrozmerných premenných, pričom  $k$  je počet nezávislých referenčných rozmerov potrebných pre popis všetkých premenných. Rozmerová podoba je teda:

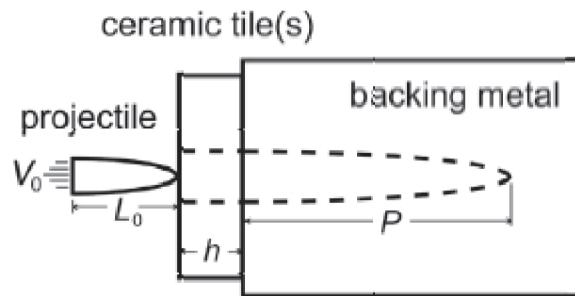
$$y = f(x_2, x_3, \dots, x_n) \tag{6}$$

kde  $y$  je závislá premenná a  $x_2, \dots, x_n$  sú nezávislé veličiny, z ktorých niektoré môžu byť nezávislé premenné a iné konštanty v danom probléme. Rovnica (6) sa môže transformovať do bezrozmernej podoby ako:

$$\Pi_1 = \phi(\Pi_2, \Pi_3, \dots, \Pi_{n-k}) \quad (7)$$

$\Pi_1$  je bezrozmerná veličina funkčne  $\phi$  závislá na  $n-k-1$  bezrozmerných veličinách.

Problém balistickej penetrácie, na ktorý sa v [1] používa Buckinghamov  $\Pi$ -teorém je znázornený na obrázku č. 3.



**Obrázok č. 3: Schéma experimentu pre stanovenie balistickej odolnosti materiálu, [1]**

Experimentálne usporiadanie pozostáva z projektilu počiatocnej dĺžky  $L_0$ , ktorá naráža na keramický cieľ celkovej hrúbky  $h$  rýchlosťou  $V_0$ , pričom keramický cieľ je podložený kovovým podkladom (backing material). Keramický cieľ môže pozostávať z jednej alebo viacerých vrstvených dlaždíc. Predložená analýza je obmedzená na normálny náraz, t. j. efektívne nulová šikmosť náletu projektilu. Výkonnosť keramiky sa meria pomocou hĺbky penetrácie  $P$ , odpor proti penetrácii klesá so stúpajúcou hodnotou  $P$ . V rozmerovej podobe môže byť hĺbka penetrácie zapísaná ako nasledujúca funkcia rýchlosti projektilu, geometrických premenných  $\{g\}$  a premenných vlastností materiálu  $\{m\}$ . Indexy  $0, T, B$  označujú projektil, keramický cieľ a podkladový kov:

$$P = P(V_0, \{g\}_0, \{m\}_0, \{g\}_T, \{m\}_T, \{g\}_B, \{m\}_B) \quad (8)$$

Geometria kovového podkladu a materiál projektilu sa nemení. Geometrické premenné projektilu možno charakterizovať jeho dĺžkou  $L_0$ . Geometrické parametre keramického cieľa možno charakterizovať jeho hrúbkou  $h$ . Z toho dostaneme:

$$P = P(V_0, L_0, h, \{m\}_T, \{m\}_B) \quad (9)$$

Pred použitím Buckinghamovho  $\Pi$ -teorému sa ešte vykonajú nasledujúce úpravy, plynúce zo splnenia troch podmienok.

- (1) malo by sa jednať o bezrozmernú funkciu bezrozmerných veličín,
- (2) mala by poskytovať hĺbku prieniku do podkladového kovu ako  $h \rightarrow 0$ ,
- (3) mala by spĺňať pozorovanú fyziku problému, najmä vyššie uvedenú konštantnú smernicu  $a$ .

Pre ich splnenie sú zavedené tri parametre. Referenčná rýchlosť  $V_R$ , ktorá sa používa na normalizáciu rýchlosti nárazu vo vzťahu k hĺbke prieniku pre podkladový kov, dĺžkové merítko  $L$ , ktoré závisí od materiálu keramického cieľa a energia na jednotku hmoty  $\check{E}$ , ktorá tiež závisí na materiáli keramického cieľa. Inými slovami,  $\{m\}_T \rightarrow \{L, \check{E}\}$  a  $\{m\}_B \rightarrow V_R$ .

V rozmerovej podobe vyzerá vzťah nasledovne:

$$P = P(V_0, L_0, V_R, h, L, \check{E}) \quad (10)$$

Po aplikácii Buckinghamovho  $\Pi$ -teorému a splnení podmienky (1) sa získa:

$$P/L_0 = \phi(V_0/V_R, h/L, \check{E}/V_R^2) \quad (11)$$

Splnenie všetkých podmienok vedie k (12):

$$\frac{P_0}{L_0} = -\frac{h}{L} + c_0 + \frac{V_0}{V_R} \left(1 - \frac{\check{E}}{V_R^2}\right) \quad (12)$$

$c_0$  je bezrozmerná konštanta pre podkladový materiál.

Použitie vzťahu v experimentoch ukázalo, že parametre  $L$  a  $\check{E}$  sú závislé na parametroch procesu. Je však možné stanoviť trendy materiálových hodnôt pre fixné skúšobné podmienky. Platí:

$$\frac{L}{\xi_1} = c_1, \quad \frac{\check{E}}{\xi_2} = c_2 \quad (13)$$

$c_i$  sú bezrozmerné konštanty a  $\zeta_i$  materiálové vlastnosti, pre ktoré platí:

$$\begin{aligned}\xi_1 &= \Gamma/E \\ \xi_2 &= \tau/\rho\end{aligned}\tag{14}$$

$\Gamma$  je povrchová energia podľa:

$$\Gamma = K_C^2 \cdot (1 - \mu^2)/(2 \cdot E)\tag{15}$$

$E$  je Youngov modul,  $K_C$  je lomová húževnosť,  $\mu$  je Poissonov pomer,  $\tau$  je dynamická strihová pevnosť a  $\rho$  je hustota.

Tieto vzťahy však majú obmedzenú platnosť, najmä pre  $B_4C$ . Nie je preto zatiaľ možné nájsť jednoznačnú koreláciu medzi vlastnosťami materiálu a výslednou balistickou odolnosťou. Hoci sa nedá vysloviť jednoznačný záver, z experimentov je zrejmé, že sa kladie dôraz predovšetkým na tvrdosť, hustotu, lomovú húževnosť a elastické parametre materiálu (Youngov modul, Hugoniotov elastický limit – HEL). [1, 23, 27]

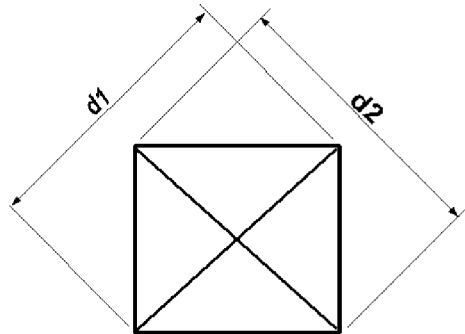
## 2.5 Meranie vlastností keramických materiálov

Z kapitoly 2.4 vyplýva, že za účelom stanovenia balistickej odolnosti materiálu sledujeme tvrdosť, lomovú húževnosť a hustotu. V tejto kapitole je preto priblížená metodika, pomocou ktorej sú tieto vlastnosti získané.

### 2.5.1 Indentačná skúška

Pri určovaní tvrdosti a lomovej húževnosti keramických materiálov sa s výhodou používa indentačná skúška spočívajúca vo vytvorení odtlačku pomocou indentoru. Následne sa tvrdosť vypočíta ako podiel aplikovanej sily  $F$  a povrchu odtlačku. V prípade tvrdosti podľa Vickersa je indentorom pyramída (diamant) so štvorcovou základňou s vrcholovým uhlom  $136^\circ$ . Pomocou mikroskopu sa následne stanovia rozmery  $d_1$  a  $d_2$ , ktoré vystupujú v rovnici (16) pod  $d$ , čo je ich aritmetický priemer. Zariadenie použité v experimentálnej časti má v sebe rovnicu naprogramovanú. [19]

$$HV = \frac{2 \cdot F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} = \text{približne } 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (16)$$

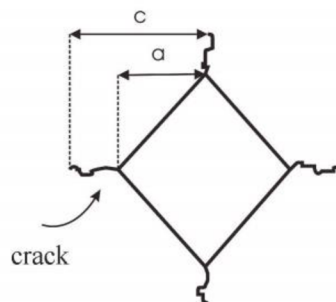


Obrázok č. 4: Znáznornenie parametrov v odtlačku, [28]

Lomová húževnatosť sa stanovuje podľa empirického vzťahu navrhnutého Evansom a Charlesom podľa vzťahu (17):

$$K_{IC} = 0,16 \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \cdot (H \cdot a^{0,5}) \quad (17)$$

Obrázok č. 5 vysvetľuje pôvod parametrov  $c$ ,  $a$ . Parameter  $c$  sa určí ako aritmetický priemer trhlín rozvinutých zo štyroch vrcholov. Parameter  $a$  je rovný polovici parametru  $d$ . [5, 29, 30]



Obrázok č. 5: Znáznornenie parametrov vystupujúcich v rovnici (17), [30]

### 2.5.2 Stanovenie hustoty porézneho materiálu

Hustotu vzoriek  $B_4C$ , ktoré i po zhutnení zostávajú porézne je možné stanoviť nasledujúcim spôsobom (Archimedova metóda). Vo všeobecnosti platí pre hustotu



porézneho materiálu  $\rho_{vz}$  vzťah (19), kde  $m_{sucho}$  je hmotnosť po vysušení,  $V_{otv}$  je objem otvorených pórov,  $V_{zat}$  je objem zatvorených pórov a  $V_{mat}$  je objem zhutneného materiálu:

$$\rho_{vz} = \frac{m_{sucho}}{V_{otv} + V_{zat} + V_{mat}} \quad (18)$$

1. Vzorka sa vysuší pri teplote 150 °C po dobu 2 hodín. Následne sa stanoví jeho hmotnosť za sucha,  $m_{sucho}$ .
2. Nasleduje vákuovanie, ktoré umožní vyplniť otvorené póry vodou. To umožní stanoviť súčet  $V_{zat} + V_{mat}$ . Teleso ponorené v kvapaline je nadnášané silou rovnou tiaži kvapaliny telesom vytlačenej (Archimedov zákon o vztlakovej sile). Zároveň na teleso s hmotnosťou  $m_{sucho}$  pôsobí jeho tiaž. Súčtom týchto síl je výslednica, ktorej podelením gravitačným zrýchlením dostaneme vzťah pre  $m_{vH2O}$ .  $\rho_{H2O}$  je hustota vody. Teda platí:

$$m_{vH2O} = m_{sucho} - \rho_{H2O} \cdot (V_{zat} + V_{mat})$$

$$V_{zat} + V_{mat} = \frac{m_{sucho} - m_{vH2O}}{\rho_{H2O}} \quad (19)$$

3. Posledným krokom je určenie hmotnosti  $m_{sH2O}$ . Póry, ktoré sú otvorené, sú stále naplnené vodou. To znamená, že platí:

$$m_{sH2O} = m_{sucho} + \rho_{H2O} \cdot V_{otv}$$

$$V_{otv} = \frac{m_{sH2O} - m_{sucho}}{\rho_{H2O}} \quad (20)$$

4. Dosadením vzťahov (19) a (20) pre  $V_{zat} + V_{mat}$ ,  $V_{otv}$  do rovnice (18) sa získa finálny vzťah pre objemovú hustotu vzorky  $\rho_{vz}$ :

$$\rho_{vz} = \frac{\rho_{H2O} \cdot m_{sucho}}{m_{sH2O} - m_{vH2O}} \quad (21)$$

### **3 Experimentálna časť**

S pokračujúcim vývojom útočných strelných zbraní je potrebné držať krok na úrovni balistickej ochrany s cieľom chrániť obranné zložky pracujúce vo verejnom záujme pri výkone svojej služby. Hľadá sa najvhodnejšie zloženie materiálu, ktoré z hľadiska ochrany života a zdravia zabráni perforácii projektilu, pričom nedôjde k jeho nežiadúcemu roztriešteniu, ktoré by mohlo mať za následok spôsobenie zranení. Splnenie tejto úlohy je možné dosiahnuť voľbou tvrdého, kompaktného materiálu s čo najvyššou lomovou húževnatosťou. Pre zabezpečenie dostatočnej mobility, čo sa dá považovať za parameter nutný pre efektívnu ochranu osoby, je snaha vybrať materiál s čo najmenšou hmotnosťou. V snahe dosiahnuť týchto želaných efektov je potrebné pridať do tvrdej keramickej matrice vhodný materiál (dopant), ktorý ju vylepší, čo povedie k zvýšeniu tvrdosti a lomovej húževnatosti. Zvýšenie kohézie výsledného materiálu a zníženie porozity je podmienené vhodnou voľbou technológie spracovania. S cieľom vyhovieť uvedeným požiadavkám bol v tejto práci zvolený ako materiál matrice karbid bóru ( $B_4C$ ), ktorý sa vyznačuje veľmi vysokou tvrdosťou a nízkou hustotou. Na vylepšenie materiálu boli zvolené dopanty, ktoré sa osobitne používajú pre účely balistickej ochrany a iniciujú vznik chemických reakcií vedúcich k produktom s potenciálne priaznivým efektom na mechanické vlastnosti. Samotný proces prebieha metódou SPS, ktorá zaznamenáva značný progres vo využití pre účely balistickej ochrany. Okrem zvýšenia kvality výsledného produktu je jej výhodou možnosť účinnejšej koordinácie podmienok spekania. Cieľom práce je stanoviť najvhodnejšie zloženie kompozitu s ohľadom na vyššie uvedené aspekty.

#### **3.1 Popis experimentu**

Na prípravu experimentálnych vzoriek bol použitý prášok s produktovým označením 56R-0603 od výrobcu Inframat Advanced Materials. Vlastnosti materiálu sú uvedené v nasledujúcej tabuľke. Skratka APS má význam average particle size, teda priemerná veľkosť čiastočky.

**Tabuľka č. 2: Vlastnosti prášku**

Boron Carbide Powder				
čistota	APS	Celkový podiel C	Podiel voľného C	Podiel O
99,7 %	< 2 μm	≥ 12,7 %	< 0,3 %	< 0,5 %
Hustota [g·cm <sup>-3</sup> ]	Bod tavenia [°C]	Bod varu [°C]	Tvrdosť podľa Mohsovej stupnice	
2,52	2350	3500	9,3	

Do materiálu boli pridané kovy za účelom vytvorenia kompozitného materiálu. Prvým dopantom bol kremík (hustota,  $\rho_{Si} = 2,329 \text{ g/cm}^3$ ), druhým zliatina titanu Ti6Al4V (hustota,  $\rho_{Ti6Al4V} = 4,5 \text{ g/cm}^3$ ). Parametre vstupných materiálov pred zmiešaním sú uvedené v Tabuľke 3 a Tabuľke 4.

Výpočtový vzťah pre určenie hmotností vstupných surovín:

$$m_{B_4C} = \rho_{B_4C} \cdot (1 - X) \cdot \left( \frac{m_{vz}}{\rho_{B_4C} \cdot (1 - X) + \rho_{dop} \cdot X} \right)$$

$$m_{dop} = \rho_{dop} \cdot X \cdot \left( \frac{m_{vz}}{\rho_{B_4C} \cdot (1 - X) + \rho_{dop} \cdot X} \right)$$

(22)

Kde  $m_{B_4C}$ ,  $\rho_{B_4C}$  je hmotnosť a hustota keramického prášku B<sub>4</sub>C,  $m_{dop}$ ,  $\rho_{dop}$  sú hmotnosť a hustota kovového dopantu (Si, zliatina Ti), X je objemový podiel dopantu,  $m_{vz}$  je hmotnosť vzorky.

**Tabuľka č. 3: Parametre na výrobu vstupnej zmiešaniny (B<sub>4</sub>C + Si)**

	B <sub>4</sub> C + 0,5 obj. % Si	B <sub>4</sub> C + 1 obj. % Si	B <sub>4</sub> C + 5 obj. % Si
Hmotnosť B <sub>4</sub> C [g]	29,86	29,72	28,60
Hmotnosť Si [g]	0,14	0,28	1,40
Celková hmotnosť [g]	30	30	30

**Tabuľka č. 4: Parametre na výrobu vstupnej zmesi (B<sub>4</sub>C + Ti)**

	B <sub>4</sub> C	B <sub>4</sub> C + 0,5 obj. % Ti	B <sub>4</sub> C + 1 obj. % Ti	B <sub>4</sub> C + 5 obj. % Ti
Hmotnosť B <sub>4</sub> C [g]	40	39,64	39,29	36,56
Hmotnosť Ti [g]	0	0,36	0,71	3,44
Celková hmotnosť [g]	40	40	40	40

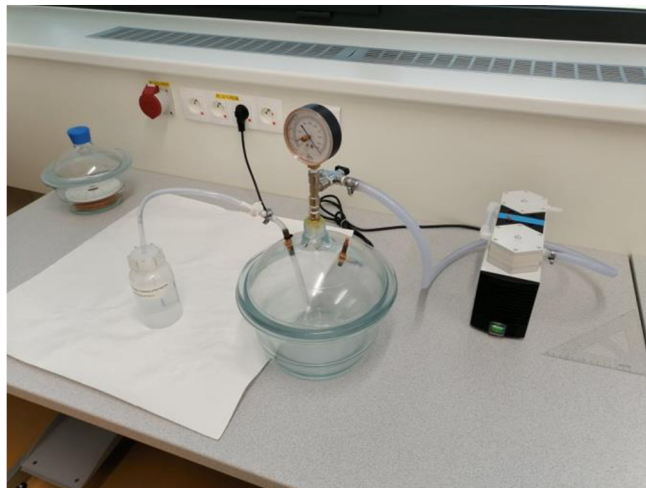
Za účelom zmiešania keramického prášku s kovovým dopantom s efektom nárastu reaktivity povrchov častíc bola použitá metóda obrusovania pomocou guľôčok (ball milling) v tzv. guľovom mlyne. Pomer guľí k prášku bol 5:1 (hmotnosť). Gule boli z oxidu zirkoničitého s priemerom 5 mm. Rýchlosť mletia bola 280 RPM (otáčky za minútu).

V kapitole 2.2.2.4 bol popísaný efekt Joulovho ohrevu, ktorý je možné vyvolať metódou SPS pri vodivých materiáloch. S cieľom využiť predmetný efekt pre dosiahnutie vysokej kvality produktu bolo na zhutňovanie prášku použité zariadenie Dr. Sinter SPS-625 výrobcu Fuji Electronic Industrial CO., LTD. Do grafitického piestu (valec s otvorom, graphite die) s priemerom 12,5 mm bola pridaná výmurovka z grafitového papiera za účelom zvýšenia vodivého kontaktu medzi piestom a práškom. Dovnútra boli vložené grafitové valčeky a prášok o hmotnosti 1,5 g, pričom bol aplikovaný aj vonkajší tlak pre udržanie materiálu vo vnútri piestu. Piest bol potom vložený spolu s grafitovými rozpierkami medzi razidlá zariadenia, ktoré sú zároveň elektródami. Vzorky boli predhriate na teplotu 600 °C po dobu 2 minút. Od teploty 700 °C bol pridaný tlak 50 MPa. Nasledoval ohrev na teplotu 1800 °C rýchlosťou 100 °C/min. Výdrž na teplote bola 2 minúty, nasledovalo ochladenie. Teplota bola kontrolovaná pomocou pyrometra (tenmeria od teploty 570 °C, behom procesu je nutné sledovať jeho zameranie na vzorku – otvor v pieste). Proces zhutňovania bol realizovaný pomocou pulzujúceho jednosmerného prúdu o veľkosti 5000 A (1 pulz trvá 3,3 ms).

Po dokončení zhutňovania a ochladení vzoriek bolo nutné odstrániť z povrchu vrstvu grafitu. Na tento účel bolo zvolené otrieskanie pieskom.

### 3.2 Meranie hustoty

Získané vzorky sa vyznačujú porozitou. Za účelom zmerania objemovej hustoty materiálu bola zvolená Archimedova metóda popísaná v kapitole 2.5.2. Postup merania prebiehal nasledujúcim spôsobom. Najprv sa odmeria hmotnosť na sucho,  $m_{sucho}$  (2 hodiny sušenia pri teplote 150 °C. Potom sa vzorka vloží do nádoby napojenej k vakuovacej pumpy (vákuum), čaká sa 30 minút. Potom sa do nádoby naleje destilovaná voda tak, aby bola ponorená celá vzorka a opäť sa čaká 30 minút. Následne sa vypne pumpa (normálna atmosféra) a čaká sa ďalších 30 minút. Meria sa hmotnosť vzorky „in water“,  $m_{vH2O}$ , následne sa meria hmotnosť vzorky „with water“,  $m_{sH2O}$ . Výsledná objemová hustota,  $\rho_{vz}$ , vzorky sa vypočítala podľa vzťahu (21).



Obrázok č. 6: Vakuová pumpa

### 3.3 Príprava vzoriek na analýzu

Vzorky boli rozdrvené na menšie časti, ktoré boli následne zaliate do polymérneho materiálu v zariadení Mounting press Citopress 10. Takto zaliate vzorky do valcovej formy s priemerom 30 mm boli pripravené na brúsenie a leštenie za účelom získať povrch dostatočnej kvality na analýzu (najmä SEM). Keďže karbid bóru patrí medzi najtvrdšie materiály, jeho vyleštenie bolo v laboratórnych podmienkach veľmi zložité a časovo zdĺhavé. Bolo použité zariadenie Struers TegraPol-25 (obrázok č. 7). Tabuľka č. 5 ukazuje zvolený postup leštenia.

Tabuľka č. 5: Parametre brúsenia a leštenia vzoriek

Poradie	Disk	Lubrikant	Rýchlosť [RPM]	Čas [min]	Sila [N]	Smer
1	MD Piano 120	voda	300	10	30	protismer
2	MD Piano 220	voda	300	10	30	jedno-smer
3	MD Largo 9 $\mu\text{m}$	lubrikant 9 $\mu\text{m}$	150	40	20	jedno-smer
4	MD Largo 3 $\mu\text{m}$	lubrikant 3 $\mu\text{m}$	150	30	20	jedno-smer
5	MD Largo 1 $\mu\text{m}$	lubrikant 1 $\mu\text{m}$	150	20	15	jedno-smer
6	MD Dac 1 $\mu\text{m}$	lubrikant 1 $\mu\text{m}$	150	30	15	jedno-smer



Obrázok č. 7: Zariadenie na brúsenie a leštenie vzoriek TegraPol-25

### 3.4 Meranie tvrdosti a lomovej húževnatosti

Meranie tvrdosti po vyleštení vzoriek prebiehalo na zariadení THV-30MD. Zariadenie meria tvrdosť podľa Vickersa, zaťaženie indentoru bolo 1,0 kg. Čas pobytu indentoru v povrchu vzoriek bola 12 sekúnd, pričom každá z nich bola odmeraná aspoň

päťkrát, z čoho bola následne určená hodnota aritmetického priemeru. Zariadenie počíta tvrdosť samostatne po zadefinovaní rozmerov v mikroskope ZEISS-ZIM. Princíp je uvedený v teoretickej časti, kapitola 2.5.1.

Po odtlačkoch indentoru boli skúmané rozmery trhlín rozvinuté od vrcholov. Rozmery boli použité vo vzťahu (18), z čoho bola získaná hodnota lomovej húževnatosti danej vzorky.

### **3.5 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)**

Dôkladne vyleštené vzorky boli vyňaté z polymérnej formy pomocou zveráku a ručnej píly. Následne boli tepelne leptané za teploty 1700 °C vo vákuu po dobu 10 minút v zariadení SPS. Pozorovanie mikroštruktúry vzoriek prebiehalo v zariadení FEI Verios 460L (SEM s vysokým rozlíšením), vybaveným spektrometrom (energy dispersive spectrometer, EDS) a detektorom spätne odrazených elektrónov (electron backscatter diffraction detector, EBSD). Na pozorovanie mikroštruktúry boli použité módy používajúce signál zo sekundárnych elektrónov (SE) a spätne odrazených elektrónov (BSE). SE pochádzajú z oblastí v blízkosti povrchu a sú vhodným nositeľom pre získanie informácií o topografii. BSE pochádzajú z väčšieho objemu a umožňujú rozlíšiť jednotlivé fázy. [44]

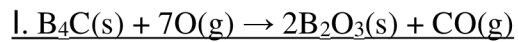
### **3.6 Röntgenová difrakcia, analýza fázového zloženia (XRD)**

V kapitole 3.7 sú popísané chemické reakcie, ktorých priebeh v procese SPS predpokladáme. S cieľom identifikovať výskyt produktov týchto reakcií a pomocou nich vysvetliť mechanické vlastnosti bolo použité zariadenie Rigaku SmartLab 3kW s medeným terčom.

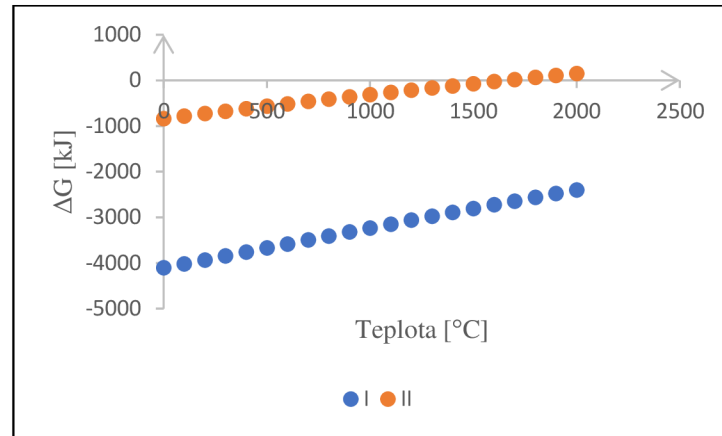
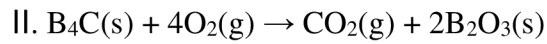
### **3.7 Analýza chemických reakcií**

Pomocou výpočtu zmeny Gibbsovej energie pre potenciálne vyskytujúce sa reakcie v rozsahu teplôt 0 – 2000 °C boli stanovené reakcie, ktorých priebeh počas SPS je termodynamicky výhodnejší.

### $B_4C + O$

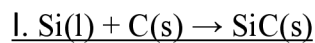


$$\Delta G (1800\text{ }^\circ\text{C}) = -2565,005\text{ kJ}$$

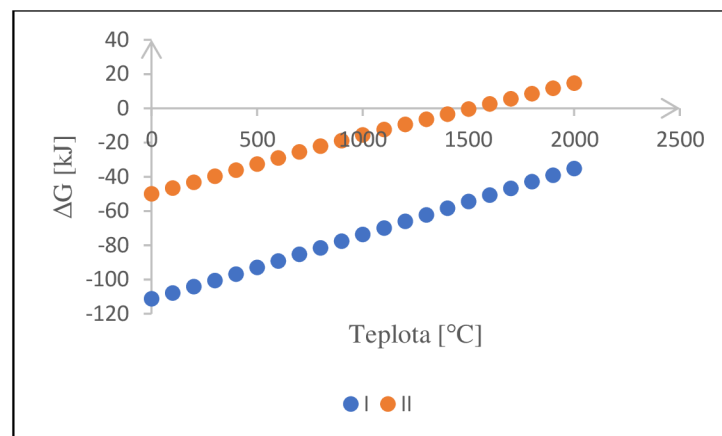
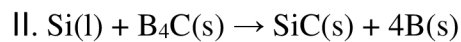


Obrázok č. 8: Závislosť Gibbsovej energie reakcie na teplote

### $B_4C + Si$

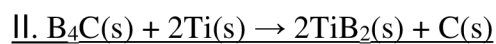
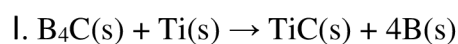


$$\Delta G (1800\text{ }^\circ\text{C}) = -42,922\text{ kJ}$$



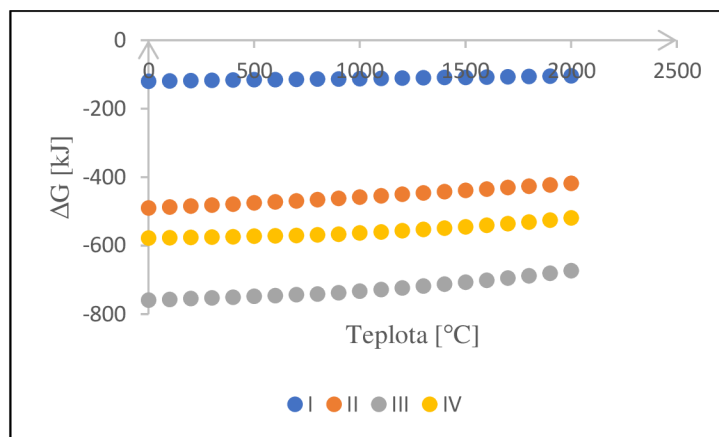
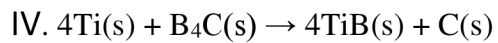
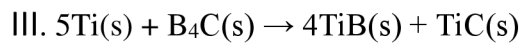
Obrázok č. 9: Závislosť Gibbsovej energie reakcie na teplote

### $B_4C + Ti$

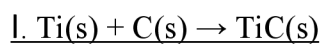


$$\Delta G (1800\text{ }^\circ\text{C}) = -417,578\text{ kJ}$$

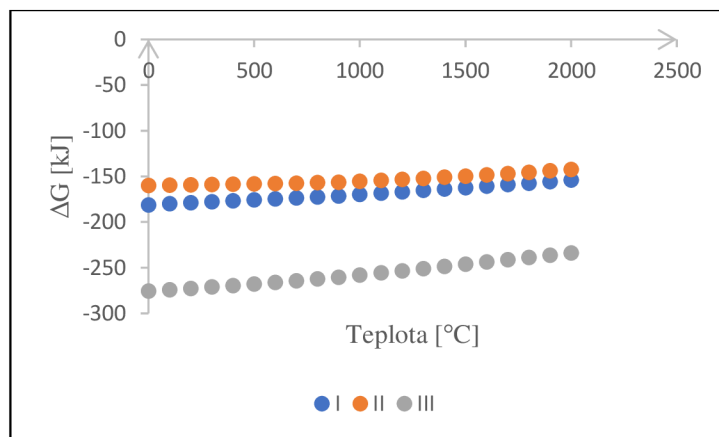
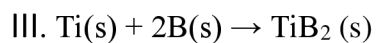
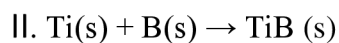




Obrázok č. 10: Závislosť Gibbsovej energie reakcie na teplote



$\Delta G (1800\text{ °C}) = -157,292\text{ kJ}$



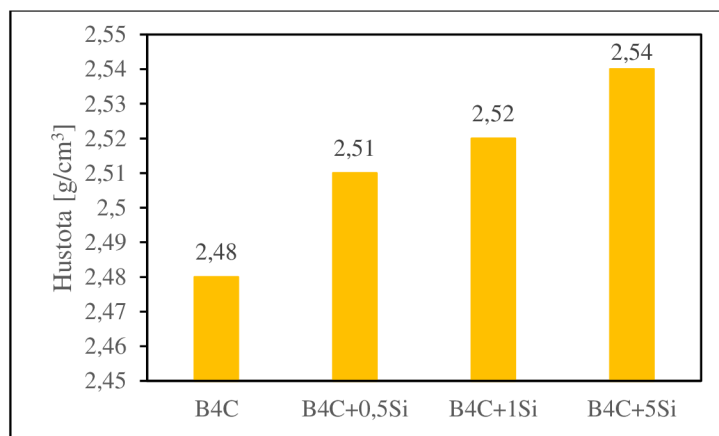
Obrázok č. 11: Závislosť Gibbsovej energie reakcie na teplote

## 4 Výsledky a diskusia

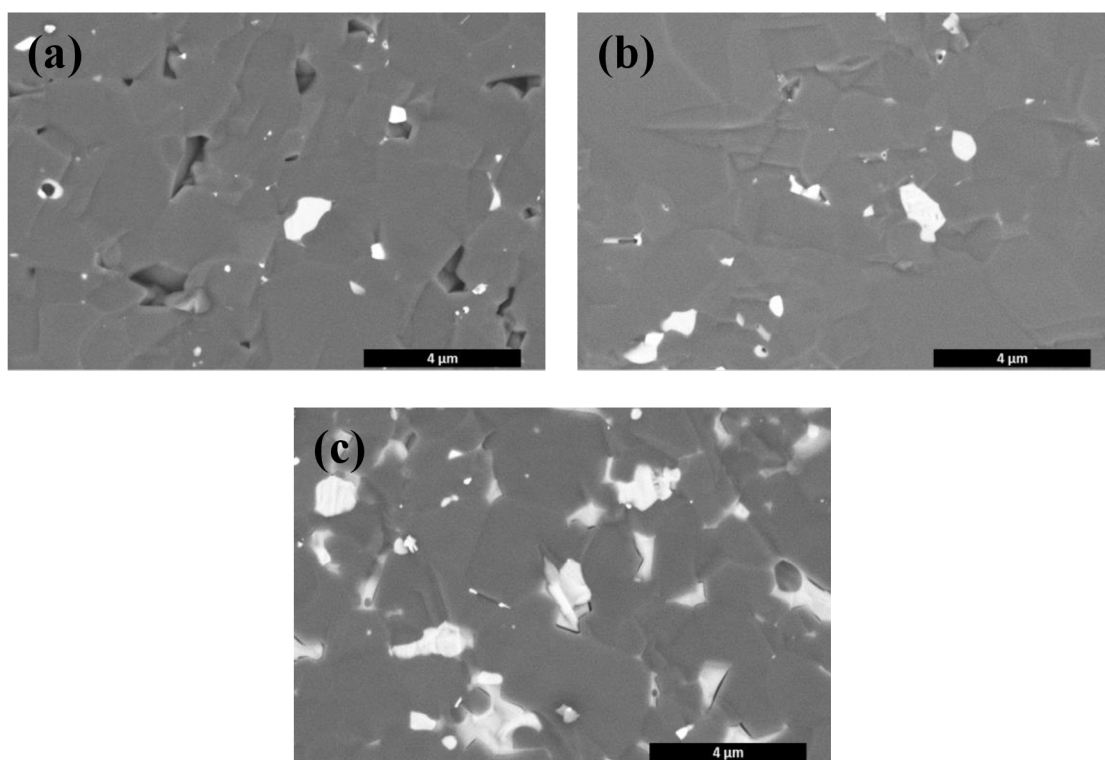
Pomocou metódy SPS bol zhutňovaný materiál  $B_4C$  bez dopantu a s dopantami, ako je uvedené v experimentálnej časti. Čistý  $B_4C$  dosiahol hodnotu objemovej hustoty na úrovni  $2,48 \text{ g/cm}^3$ , čo je hodnota blízka teoretickej hustote ( $2,52 \text{ g/cm}^3$ ) pri teplote slinovania  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ , čo je o  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  menej oproti konvenčným metódam. Platí, že teplota procesu je zisťovaná pomocou pyrometru monitorujúceho oblasť grafitového piestu. Podľa [46] sa pri slinovaní vodivých vzoriek (za týchto teplôt je  $B_4C$  vodivý) uplatňuje efekt nazývaný Joulov ohrev, ktorý je popísaný v kapitole 2.2.2.4. Pri tomto jave dochádza k navýšeniu radiálneho gradientu teploty, čo znamená, že vo vnútri sa vzorka zohrieva vďaka prechodu elektrického prúdu cez čiastočky a teplota tu preto dosahuje vyšších hodnôt, než aké sú namerané pyrometrom pri riadení procesu.

### 4.1 Kompozit $B_4C$ + Si

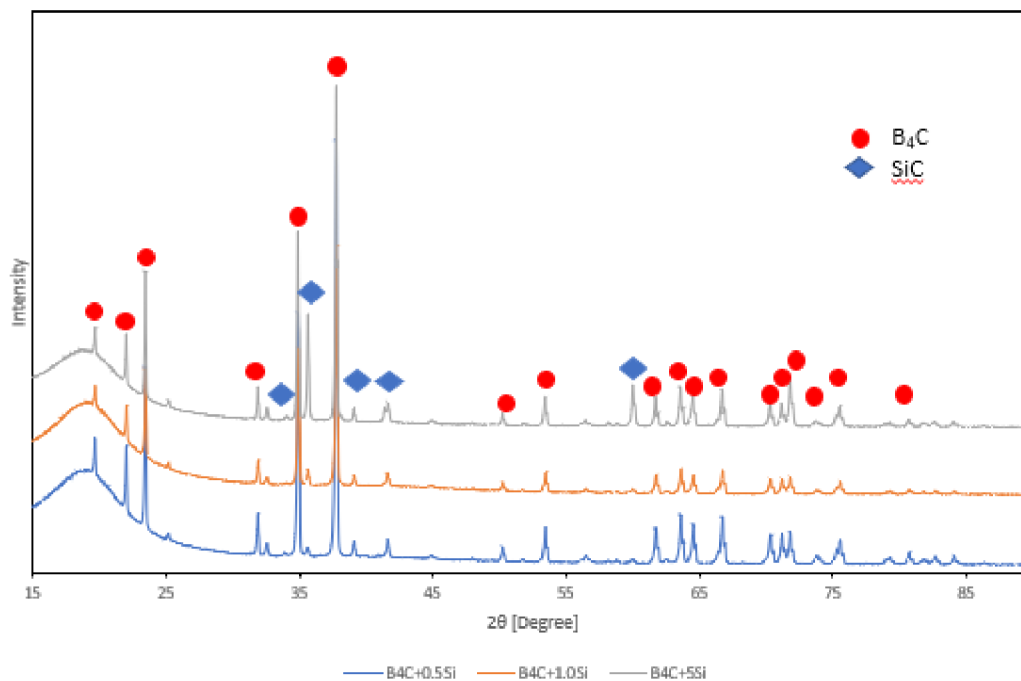
Obrázok č. 12 ukazuje objemovú hustotu vzoriek. Pod tým sa myslí hustota vzorky ako celku, pretože tuhá hmotnosť materiálu je vzťahovaná na celkový objem vrátane pórov, ako je uvedené v rovnici (19). Na prvý pohľad sa zdá, že keďže má kremík nižšiu hustotu ( $2,33 \text{ g/cm}^3$ ) ako  $B_4C$ , mal by jeho prídavok do materiálu po zhutnení viesť k poklesu hustoty. Meranie však ukázalo, že hustota má rastúci trend. Vyšší obsah Si vedie k dokonalejšiemu zhutneniu materiálu a on samotný vyplňa priestorové dutiny (póry). Toto dokazuje obrázok č. 13. Diskusia v publikácii [31] tvrdí, že okrem toho prítomnosť kremíka v tekutej forme napomáha k lepšej pohyblivosti čiastočiek karbidu bóru. Nárast hustoty je tiež spätý s tým, že SiC má vyššiu hustotu ( $3,16 \text{ g/cm}^3$ ) ako  $B_4C$ . Prítomnosť SiC dokazuje fázová analýza na obrázku č. 14. Žiadna z aplikovaných analýz v [31] však nepreukázala vznik ternárnej zlúčeniny  $B_{12}(B, C, Si)_3$ , čo vedie k záveru, že nedochádza k reakcii Si s  $B_4C$  pri nízkom obsahu Si a krátkom čase ohrevu (na rozdiel od lemov v štruktúre vzoriek RBBC popísaných v teoretickej časti). XRD na obrázku č. 14 je v zhode s [31], pretože neukazuje prítomnosť ďalších „peakov“, ktoré by dokazovali vznik iných kryštálových fáz. Okrem toho bola v [31] preukázaná premena  $B_2O_3$  na borosilikátové sklo, čo je sklenená fáza uľahčujúca proces zhutňovania. Kremík však reaguje s uhlíkom (zrejme z nečistôt alebo z grafitového papiera na základe vyššie spomenutého) za vzniku  $\beta$ -SiC. Obe tieto fázy sa v SEM prejavujú odlišným kontrastom, čo je pravdepodobne vidieť aj vo výsledku našej analýzy v obrázku č. 15, kde prídanie kremíku viedlo okrem vzniku čiastočiek aj k vzniku zhlukov. Ako svetlejšia fáza sa javí  $\beta$ -SiC. Vznik SiC aj  $B_2O_3$  je v súlade s výpočtom v kapitole 3.7. Z výsledkov experimentu však nemožno jednoznačne potvrdiť výskyt sklenej fázy, pretože amorfná sklenená fáza nie je detegovateľná metódou XRD.



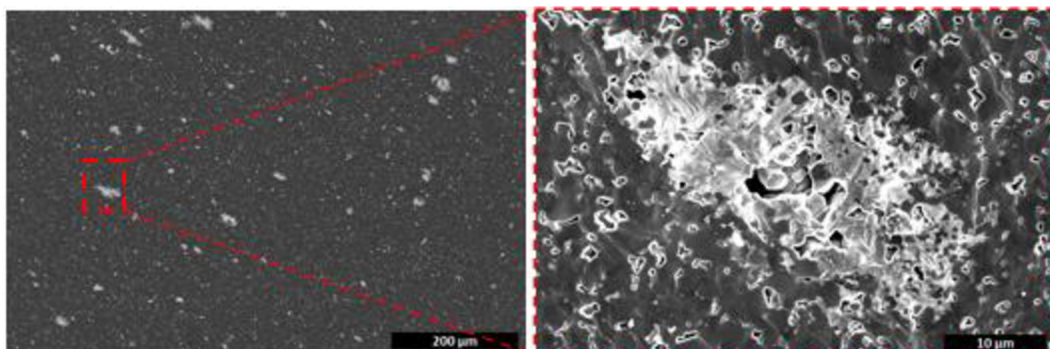
Obrázok č. 12: Porovnanie objemovej hustoty vzoriek vzhľadom sa obsah kremíka



Obrázok č. 13: Pozorovanie zaplnenosti pórov (BSE) so stúpajúcim objemovým podielom Si; (a) 0,5 obj. %, (b) 1,0 obj. %, (c) 5,0 obj. %



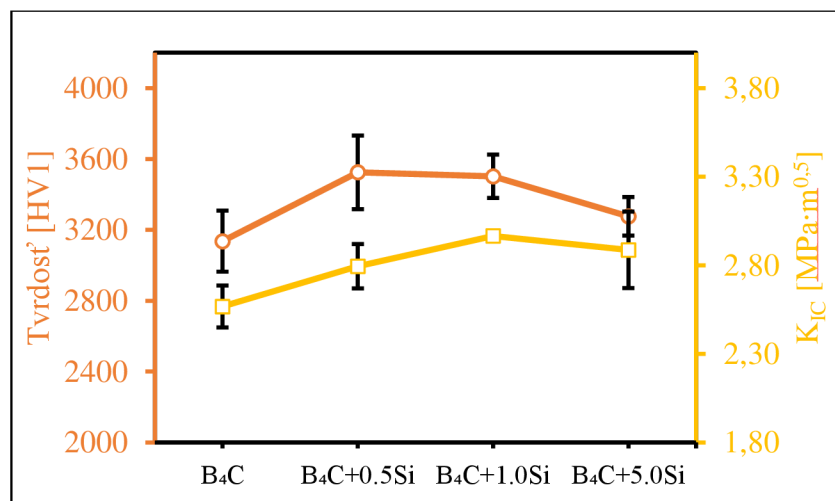
Obrázok č. 14: XRD analýza vzoriek B<sub>4</sub>C + Si



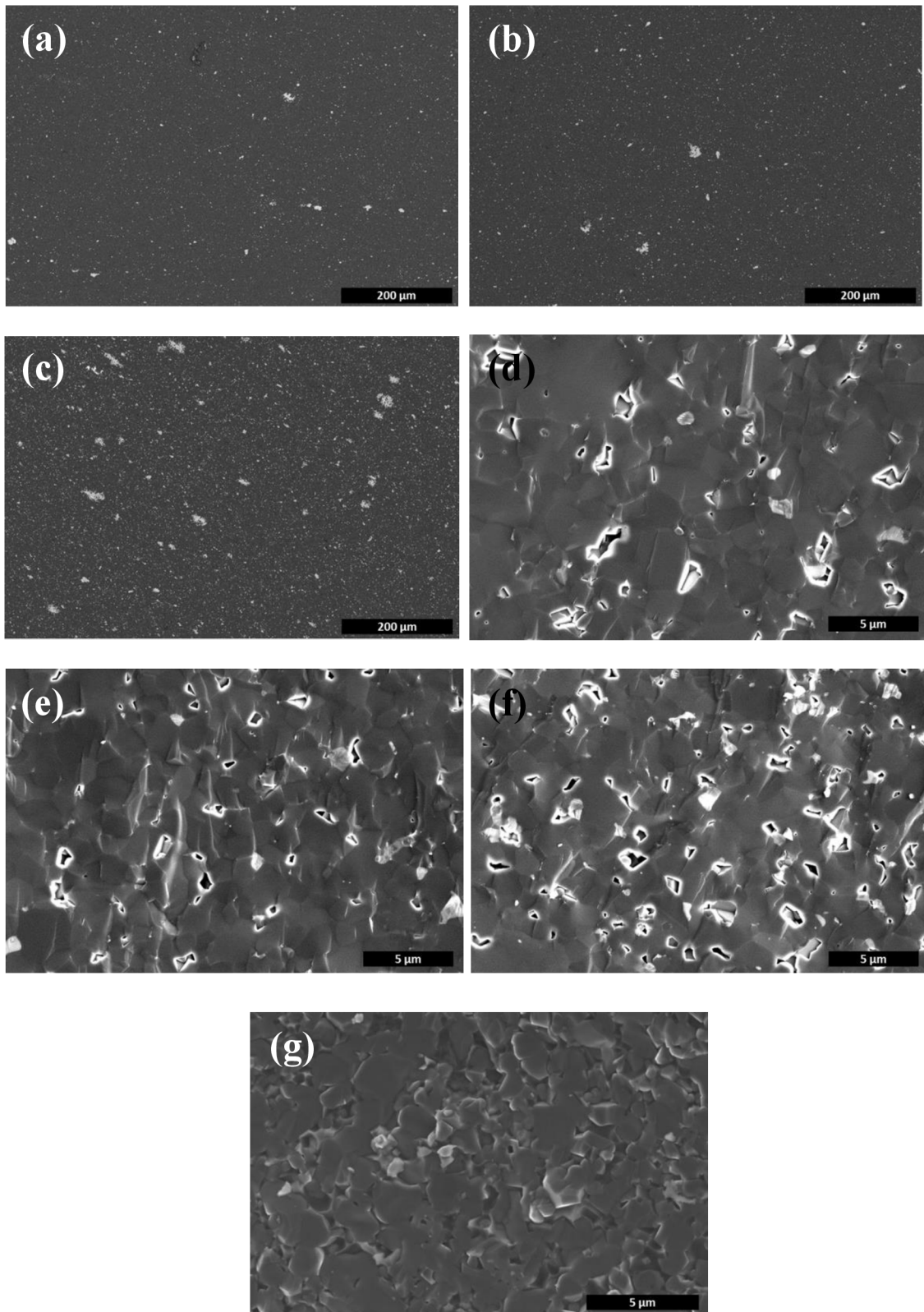
Obrázok č. 15: Priblíženie dutiny vyplnenej novými fázami (SE) v materiále B<sub>4</sub>C + 5,0 obj. % Si

Obrázok č. 16 ukazuje závislosť mechanických vlastností (tvrdosť, lomová húževnatosť) na obsahu kremíku. Najvyššiu tvrdosť dosahuje kompozit s 0,5 obj. % Si ( $3524 \pm 207$  HV1). Najvyššiu hodnotu lomovej húževnatosti,  $K_{IC}$ , dosahuje kompozit s 1 obj. % Si ( $2,97 \pm 0,03$  MPa·m<sup>0,5</sup>). Čistý karbid bóru dosahuje hodnôt  $3136 \pm 172$  HV1, respektíve  $2,57 \pm 0,12$  MPa·m<sup>0,5</sup>. Možno tvrdiť, že nárast tvrdosti je spojený s dokonalejším zhutnením materiálu, čo má tiež pozitívny vplyv na lomovú húževnatosť. Okrem toho, kremík má pozitívny vplyv na rast zrn, ktorých veľkosti sú uniformnejšie. Obrázok č. 17 ukazuje rovnomernú distribúciu oblastí bohatých na kremík, čo tiež pozitívne vplyva na mechanické vlastnosti. Dôležitým faktorom pre lomovú húževnatosť

je súdržnosť materiálu. Na obrázku č. 15 nie je vidieť výrazné rozhranie medzi zhlukom a matricou, čo vedie k podpore nárastu lomovej húževnatosti. V súvislosti s poklesom vlastností pri 5,0 obj. % Si sa dá predpokladať spojitosť s hranicami zŕn. Keďže tvrdosť (HV1) možno považovať za lokálny odpor voči plastickej deformácii, výskyt väčšieho počtu rozhraní tvorených fázami s nižšou tvrdosťou (SiC, borosilikátové sklo), či vylúčenie týchto fáz po hraniciach zŕn zrejme vedie k poklesu pevnosti hraníc a teda aj k poklesu tvrdosti a lomovej húževnatosti. Hoci sú veľkosti zŕn uniformnejšie, vyšší obsah Si vedie k ich rastu [31], čo má negatívny vplyv na výsledné mechanické vlastnosti. Tieto predpoklady vychádzajú zo [42] (vplyv veľkosti zŕn na tvrdosť materiálu B<sub>4</sub>C) a [43] (popis vplyvu hraníc zŕn na mechanické vlastnosti).



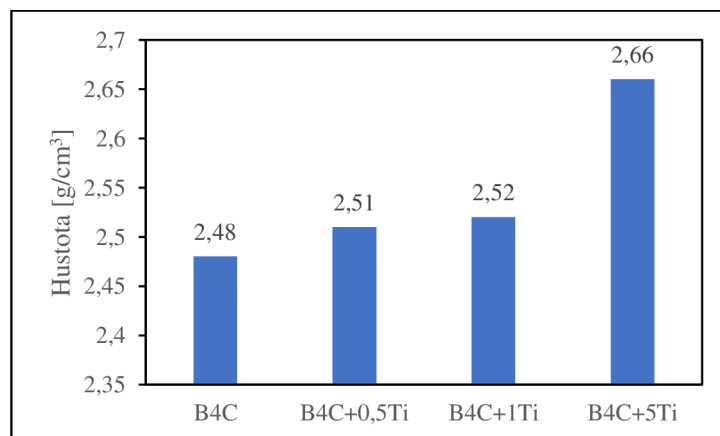
**Obrázok č. 16: Mechanické vlastnosti B<sub>4</sub>C + Si**



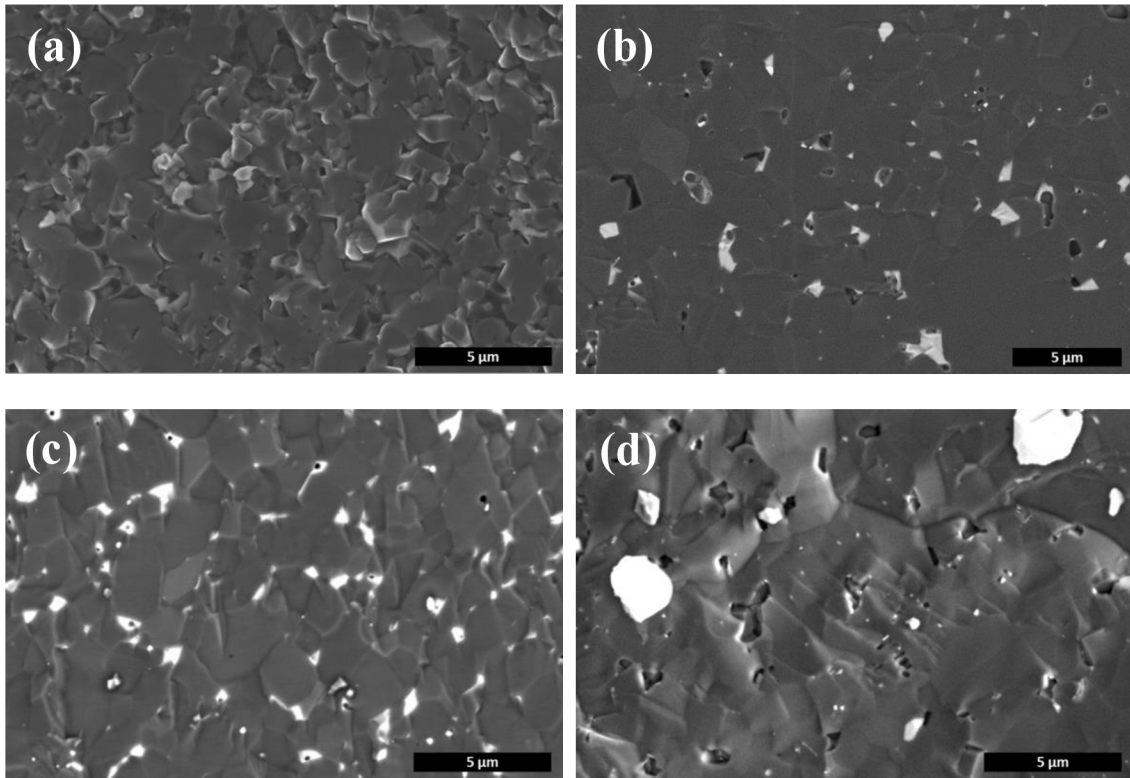
**Obrázok č. 17: Zväčšený obraz mikroštruktúry lomovej plochy (SE); (a), (d)  $B_4C$  + 0,5 obj. % Si, (b), (e)  $B_4C$  + 1,0 obj. % Si, (c), (f)  $B_4C$  + 5,0 obj. % Si, (g)  $B_4C$**

## 4.2 Kompozit B<sub>4</sub>C + Ti

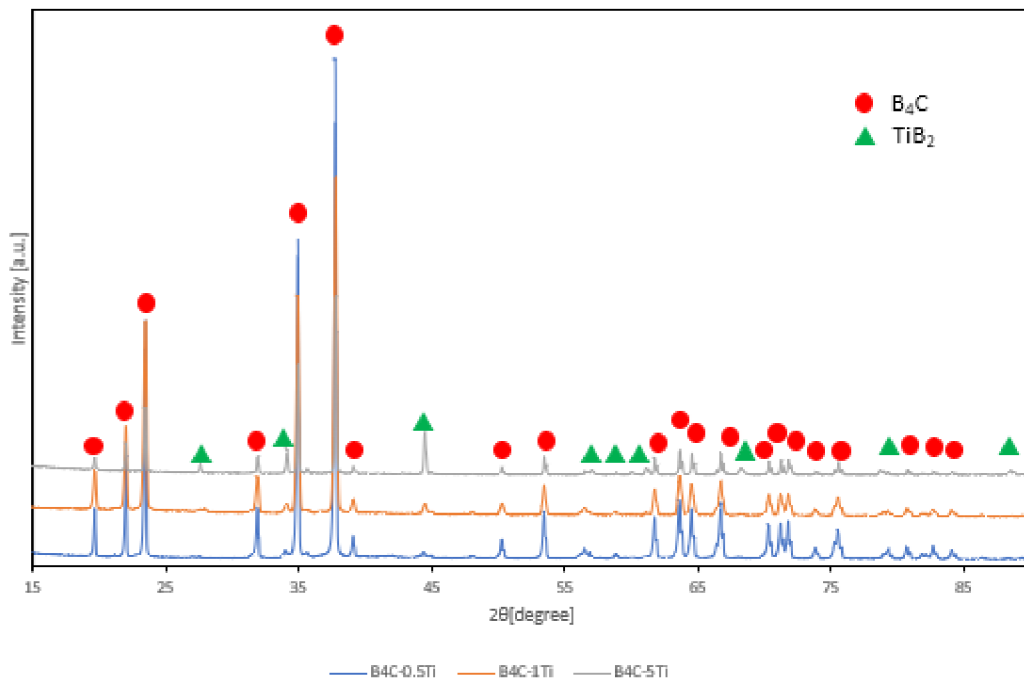
Obrázok č. 18 znázorňuje nárast objemovej hustoty vzoriek so stúpajúcim podielom Ti. Tak ako je to v prípade kremíka, aj tu dochádza k nárastu úrovne vyplnenia pórov (pokles porozity). Hustota pridanej zliatiny Ti6Al4V je väčšia (4,5 g/cm<sup>3</sup>) oproti B<sub>4</sub>C, vplyv na výslednú hodnotu však má najmä vznikajúca fáza TiB<sub>2</sub> s hustotou 4,52 g/cm<sup>3</sup>. Na obrázku č. 19 je znázornená mikroštruktúra lomových plôch. Povaha produktu nenaznačuje, že by dochádzalo k reakciám v tekutom stave. Práca [32] analyzuje výskyt možných reakcií medzi karbidom bóru a titanom. Prišli k záveru, že Ti začína byť najskôr aktívny v reakcii II (obrázok č. 10), kedy vzniká TiB<sub>2</sub> a C. Výskyt TiB<sub>2</sub> potvrdzuje aj XRD (obrázok č. 20). Voľný uhlík nie je detegovaný, pravdepodobne vstupuje do reakcie s čistým bórom alebo titanom za vzniku TiC (obrázok č. 11, reakcia I). Podľa [32] je výskyt tejto reakcie pravdepodobnejší ako ostatné v obrázku č. 11, z XRD na obrázku č. 20 však nie je možné túto fázu jednoznačne identifikovať. Treba však mať na pamäti, že v [32] je iný pomer prekursorov (titanová matrica), preto neidentifikovateľnosť tejto fázy môže súvisieť s nízkym obsahom Ti v tejto práci. Keďže však s nárastom obsahu Ti nedochádza k posunom „peakov“, je ďalšou možnosťou reakcia uhlíka so zostatkovým kyslíkom za vzniku plynnej fázy, ktorá uniká zo vzoriek. Obrázok č. 21 ukazuje, že titanový zhluk má uprostred štruktúru vznikajúcu z tekutej fázy, keďže jadro zhľuku je ohraničené. Tento jav má taktiež pozitívny efekt na proces zhutňovania.



Obrázok č. 18: Porovnanie objemovej hustoty vzoriek vzhľadom sa obsah titanu

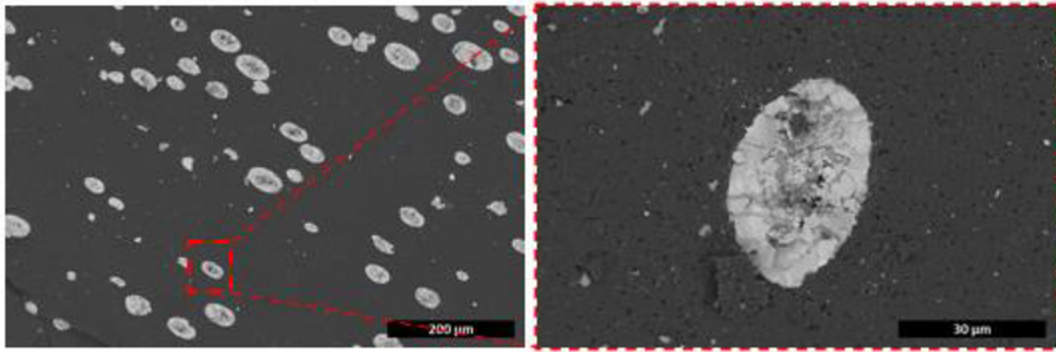


Obrázok č. 19: Zväčšený obraz mikroštruktúry lomovej plochy (SE); (a)  $B_4C$ , (b)  $B_4C + 0,5$  obj. % Ti, (c)  $B_4C + 1,0$  obj. % Ti, (d)  $B_4C + 5,0$  obj. % Ti



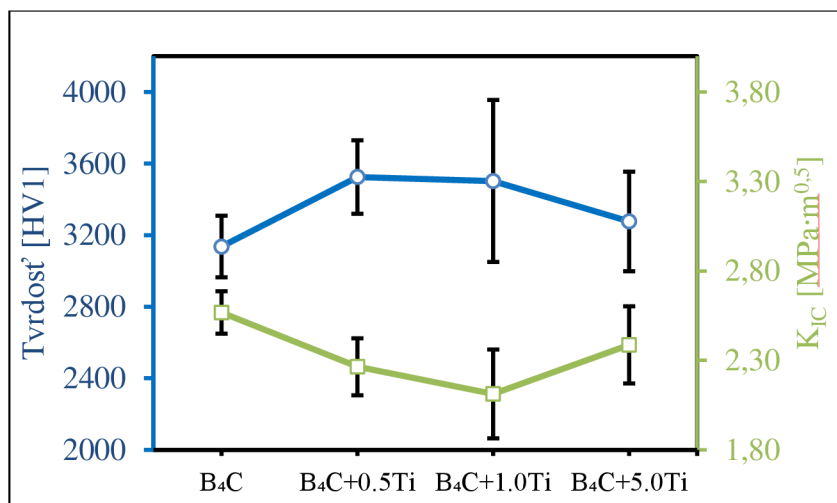
Obrázok č. 20: XRD analýza vzoriek  $B_4C + Ti$





**Obrázok č. 21: Priblíženie dutiny vyplnenej novými fázami (SE) v materiále B<sub>4</sub>C + 5,0 obj. % Ti.**

Vývoj mechanických vlastností v závislosti na podiele tytanu znázorňuje obrázok č. 22. Tvrdosť má najprv rastúci trend, potom klesá. Lomová húževnatosť najprv klesá, no potom stúpa. Najvyššiu tvrdosť dosiahol kompozit B<sub>4</sub>C + 1,0 obj. % Ti,  $3628 \pm 452$  HV1. Najvyššiu hodnotu lomovej húževnatosti dosahuje čistý karbid bóru (B<sub>4</sub>C), avšak rastúca hodnota dosiahla úrovne  $2,39 \pm 0,22$  MPa·m<sup>0,5</sup> pre materiál B<sub>4</sub>C + 5,0 obj. % Ti. Opäť platí, že so zvýšenou úrovňou zhutnenia materiálu stúpa tvrdosť. Z obrázkov je tiež zrejme, že nové fázy sú rozdistribúované v matrici rovnomerne. Napriek tomu je možné predpokladať, že s nárastom obsahu dopantu dochádza k vzniku väčších fáz, ktoré majú negatívny dopad na výslednú tvrdosť kompozitu. Keďže do matrice je pridávaný titan vo forme zliatiny, je možné predpokladať tiež vznik oxidov hliníka a vanádu zo zostatkového kyslíka. To má na jednej strane pozitívny vplyv na zhutňovanie (naviazanie zostatkového kyslíka), na druhej strane sú to fázy väčšie ako B<sub>4</sub>C. Z obrázkov (obrázok č. 19) sa tiež dá vyčítať negatívny vplyv zvýšeného obsahu TiB<sub>2</sub> na veľkosť a uniformitu zŕn. Čo sa týka lomovej húževnatosti, jej pokles môže byť spôsobený napríklad vznikom karbidov na medzifázovom rozhraní, ktoré znižujú kompaktnosť s matricou. Vyššie množstvo TiB<sub>2</sub> potom zrejme vedie k opätovnému nárastu lomovej húževnatosti, pretože v čistej forme dosahuje takmer trojnásobných hodnôt oproti čistému B<sub>4</sub>C. To znamená, že trhlinka sa zastaví, pretože nemá dostatočnú energiu na prekonanie častice, čo je popísané napríklad v [39]. Práca [15] navyše popisuje efekt TiB<sub>2</sub> vo forme častice tak, že častica (alebo zhluk) núti trhlinku šíriť sa mimo roviny, čím sa zvyšuje rozptyl energie na špičke trhliny. Vychádzajúc z [15] aj [39], vyšší obsah TiB<sub>2</sub> by ďalej viedol k nárastu lomovej húževnatosti.



**Obrázok č. 22: Mechanické vlastnosti B<sub>4</sub>C + Ti**

## 5 Záver

S cieľom zlepšiť parametre karbidu bóru  $B_4C$  na účely balistickej ochrany boli pripravené kompozitné materiály.  $B_4C$  má výbornú tvrdosť, jeho nedostatky však spočívajú v zložitosti zhutňovacieho procesu a nízkej hodnote lomovej húževnatosti. Na základe teoretického prehľadu boli preto za účelom zlepšenia týchto parametrov pridané do keramického základu kovy, ktoré majú podľa literatúry [15, 31, 39] pozitívny vplyv na podmienky zhutňovania. To v kombinácii s progresívnou metódou, Spark plasma sintering (SPS), ktorá vytvára reakčné prostredie, viedlo k vzniku nových fáz používaných na účely balistickej ochrany. Výstupom práce bola analýza vplyvu týchto fáz na mikroštruktúru a vlastnosti  $B_4C$ . Výsledky je možné zhrnúť v nasledujúcich bodoch:

- Metóda Spark plasma sintering preukázateľne zlepšuje podmienky zhutňovania. Pri teplote spekania  $1800\text{ °C}$  bola dosiahnutá objemová hustota vzoriek takmer na úrovni teoretickej hustoty  $B_4C$ , čo je približne o  $400\text{ °C}$  nižšia teplota oproti konvenčným metódam. To je podľa literatúry [46] vysvetlené tým, že prechodom jednosmerného elektrického prúdu priamo vodivými čiastočkami vzorky dochádza k javu nazývanému Joulov ohrev, čo spôsobuje nárast radiálneho teplotného gradientu, teplota v oblasti grafitového piestu monitorovaného pomocou pyrometru je preto nižšia oproti reálnej teplote dosiahnutej vo vzorke.
- Najvyššia hodnota lomovej húževnatosti,  $K_{IC}$ , bola dosiahnutá v materiáli  $B_4C$  s dopantom vo forme Si (1,0 obj. %), ktorý viedol k vzniku karbidu kremíka (SiC), ktorý bol rovnomerne distribuovaný do celej matrice. Výsledok,  $2,97 \pm 0,03\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ , je lepší v porovnaní s hodnotou nameranou pre čistý  $B_4C$ , ktorý dosiahol  $2,57 \pm 0,12\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ . Tvrdosť tohto materiálu dosiahla hodnotu  $3502 \pm 122\text{ HV1}$ , čo je viac, ako je tvrdosť čistého  $B_4C$  ( $3136 \pm 172\text{ HV1}$ ). Túto hodnotu prekonal materiál s 0,5 obj. % Si, ale s vyššou mierou neistoty ( $3524 \pm 207\text{ HV1}$ ), z toho plynie, že najlepšie výsledky pre účely balistickej ochrany dosahuje kompozit so zložením  $B_4C$  + 1,0 obj. % Si.

- Prídavok zliatiny Ti6Al4V viedol k nárastu tvrdosti (s poklesom od vyššieho podielu Ti) a k poklesu lomovej húževnatosti (pri vyššom podiele opäť hodnota vzrástla). Tieto výsledky sa pripisujú keramickej fáze TiB<sub>2</sub>, vznikajúcej reakciou Ti s B<sub>4</sub>C matricou, a ktorej výskyt bol potvrdený pomocou XRD analýzy. Hoci najvyššiu tvrdosť so všetkých vzoriek dosiahol materiál B<sub>4</sub>C + 1,0 obj. % Ti (3628 ± 452 HV1), nie je najvhodnejší, pretože dosiahol najnižšiu hodnotu lomovej húževnatosti (2,11 ± 0,25 MPa·m<sup>0,5</sup>). Opätovný nárast lomovej húževnatosti pre B<sub>4</sub>C + 5,0 obj. % Ti nemá význam pre účely balistickej ochrany, pretože tvrdosť klesá na úroveň čistého B<sub>4</sub>C, avšak značne stúpa hmotnosť takéhoto materiálu.

Nárast tvrdosti v kompozite B<sub>4</sub>C + 1,0 obj. % Si má pozitívny vplyv na balistickú odolnosť z hľadiska schopnosti materiálu zastaviť projektil. Nárast lomovej húževnatosti zase znižuje trieštivý efekt, ktorý znižuje kompaktnosť a zhoršuje účinnosť ochrany. Nárast hmotnosti nie je zásadný (objemová hustota dosahuje hodnoty 2,52 g/cm<sup>3</sup>). Dosiahnuté hodnoty mechanických vlastností sú lepšie ako hodnoty komerčne používaného B<sub>4</sub>C, to vedie k záveru, že tento materiál by bolo možné použiť na testovanie odolnosti voči vybraným projektilom za stanovených skúšobných podmienok podľa účelu (ochrana osôb).

## 6 Zoznam použitej literatúry

[1] CLAYTON, J.D. Penetration resistance of armor ceramics: Dimensional analysis and property correlations. *International Journal of Impact Engineering*. 2015, **85**, 124-131. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2015.06.025. ISSN 0734743X.

Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734743X15001542>

[2] SCHULDIES, J.J. a R. NAGESWARAN. Ceramic matrix composites for ballistic protection of vehicles and personnel. *Blast Protection of Civil Infrastructures and Vehicles Using Composites*. Elsevier, 2010, 2010, 235-243. DOI: 10.1533/9781845698034.2.235. ISBN 9781845693992. Dostupné online:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978184569399250007X>SCHULDIES, J.J. a R.

[3] BRACAMONTE, L., R. LOUTFY, I.K. YILMAZCOBAN a S.D. RAJAN. Design, manufacture, and analysis of ceramic-composite armor. *Lightweight Ballistic Composites*. Elsevier, 2016, 2016, 349-367. DOI: 10.1016/B978-0-08-100406-7.00012-X. ISBN 9780081004067.

Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978008100406700012X>

[4] ZHENG, J.Q. a S.M. WALSH. Materials, manufacturing, and enablers for future soldier protection. *Lightweight Ballistic Composites*. Elsevier, 2016, 2016, 393-437. DOI: 10.1016/B978-0-08-100406-7.00014-3. ISBN 9780081004067.

Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081004067000143>

[5] CARTER, C. Barry a M. Grant NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. New York: Springer, 2007. ISBN 978-0-3874-6270-7.

[6] HARRIS, Garry L., ed. *Properties of Silicon Carbide*. Exeter: Short Run Press, 1995. ISBN 9780852968703.

[7] ABDERRAZAK, Houyem a Emna Selmane Bel HADJ HMI. Silicon Carbide: Synthesis and Properties. *Properties and Applications of Silicon Carbide*. InTech, 2011, 2011-04-04. DOI: 10.5772/15736. ISBN 978-953-307-201-2.

Dostupné online: <http://www.intechopen.com/books/properties-and-applications-of-silicon-carbide/silicon-carbide-synthesis-and-properties>

[8] MUKASYAN, Alexander S. Silicon Carbide. *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. Elsevier, 2017, 2017, 336-338. DOI: 10.1016/B978-0-12-804173-4.00133-2. ISBN 9780128041734.

Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128041734001332>

- [9] KAZAKOVA, M V, V A KARACHINOV, I G DJERENOV a D A EVSTIGNEEV. Analysis of reflected radiation from a semitransparent mirror of silicon carbide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018, **441**. DOI: 10.1088/1757-899X/441/1/012023. ISSN 1757-899X.  
Dostupné online: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/441/1/012023>
- [10] MUNRO, R.G. Material properties of titanium diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2000, **105**(5). DOI: 10.6028/jres.105.057. ISSN 1044677X.  
Dostupné online: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/105/5/j55mun.pdf>
- [11] GOOCH, William. Potential Applications of Titanium Alloys in Armor Systems. 2011.
- [12] VICARIO, Iban. Influence of nano-particles of alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and titanium diboride (TiB<sub>2</sub>) on the microstructure and properties of the alloy Al-Cu 3-Fe1-Si9 for foundry applications to high pressure. Material chemistry. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. NNT: 2011BOR14420.
- [13] PETTERSSON, Annika, Pernilla MAGNUSSON, Patrik LUNDBERG a Mats NYGREN. Titanium–titanium diboride composites as part of a gradient armour material. *International Journal of Impact Engineering*. 2005, **32**(1-4), 387-399. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2005.04.003. ISSN 0734743X.  
Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734743X05000631>
- [14] DOMNICH, Vladislav, Sara REYNAUD, Richard A. HABER a Manish CHHOWALLA. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011, **94**(11), 3605-3628. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x. ISSN 00027820.  
Dostupné online: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x>
- [15] SURI, A K, C SUBRAMANIAN, J K SONBER a T S R Ch MURTHY. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *International Materials Reviews*. 2013, **55**(1), 4-40. DOI: 10.1179/095066009X12506721665211. ISSN 0950-6608.  
Dostupné online: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/095066009X12506721665211>
- [16] KOVALEV, Dmitry Y. a Sergey V. KONOVALIHIN. Boron Carbide. *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. Elsevier, 2017, 2017, 42-44. DOI: 10.1016/B978-0-12-804173-4.00018-1. ISBN 9780128041734.  
Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128041734000181>
- [17] LIPP, Alfred. *Boron carbide: Production, Properties and Applications*. Technological review, 1967. AEC-BNWL-tr-44.

- [18] ALIZADEH, A., E. TAHERI-NASSAJ a N. EHSANI. Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004, **24**(10-11), 3227-3234. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.012. ISSN 09552219.  
Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221903008732>
- [19] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, c2003. ISBN 80-720-4283-1.
- [20] MURRAY, Paul. *Low Temperature Synthesis of Boron Carbide Using a Polymer Precursor Powder Route* [online]. University of Birmingham: Research Archive, 2011.  
Dostupné online: [https://etheses.bham.ac.uk/id/eprint/3976/1/Murray13MRes\\_\(2\).pdf](https://etheses.bham.ac.uk/id/eprint/3976/1/Murray13MRes_(2).pdf)
- [21] FRANCIS, Lorraine F. Powder Processes. *Materials Processing*. Elsevier, 2016, 2016, 343-414. DOI: 10.1016/B978-0-12-385132-1.00005-7. ISBN 9780123851321.  
Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123851321000057>
- [22] CAVALIERE, Pasquale (ed.). *Spark plasma sintering of materials: advances in processing and applications*. Springer, 2019. ISBN 978-3-030-05327-7. DOI: 10.1007/978-3-030-05327-7
- [23] HAYUN, S. Reaction-bonded boron carbide for lightweight armor: The interrelationship between processing, microstructure, and mechanical properties. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 96, 2017, 20-26. Dostupné online: [https://ceramics.org/wp-content/uploads/2017/07/August2017\\_Feature.pdf](https://ceramics.org/wp-content/uploads/2017/07/August2017_Feature.pdf)
- [24] NICOLAIS, Luigi. Ceramic Matrix Composites: Reaction Bonded. *Wiley Encyclopedia of Composites*. 2011-09-16. DOI: 10.1002/9781118097298.weoc031.  
Dostupné online: <https://onlinelibrary.wiley.com/action/showCitFormats?doi=10.1002%2F9781118097298.weoc031>
- [25] CHEN, Zheng Fei, Y.C. SU a Yi Bing CHENG. Formation and Sintering Mechanisms of Reaction Bonded Silicon Carbide-Boron Carbide Composites. *Key Engineering Materials*. 2007, **352**, 207-212. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.352.207. ISSN 1662-9795.  
Dostupné online: <https://www.scientific.net/KEM.352.207>
- [26] ZHANG, Cui Ping, Hong Qiang RU, Ru Peng HE, Wei Kang SUN, Jing Hui ZHU, Wei WANG a Xin Yan YUE. Preparation and Properties of TiB<sub>2</sub>-SiC-Si Composites Fabricated by Reaction Bonding. *Key Engineering Materials*. 2016, **697**, 539-546. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.697.539. ISSN 1662-9795.  
Dostupné online: <https://www.scientific.net/KEM.697.539>
- [27] THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, Pi theorem, Encyclopaedia Britannica, inc., 2016, Dostupné online: <https://www.britannica.com/science/pi-theorem>

[28] Zdroj obrázku, tvrdost': [https://www.gordonengland.co.uk/hardness/vickers.htm?fbclid=IwAR0AM0-8QaAsTXa6\\_BOWG\\_tTcRsLAcqI4KRhV7NJso8jrZqBN2Vo9MJQH0](https://www.gordonengland.co.uk/hardness/vickers.htm?fbclid=IwAR0AM0-8QaAsTXa6_BOWG_tTcRsLAcqI4KRhV7NJso8jrZqBN2Vo9MJQH0)

[29] EVANS, A. G. a E. A. CHARLES. Fracture Toughness Determinations by Indentation. *Journal of the American Ceramic Society*. 1976, **59**(7-8), 371-372. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x. ISSN 0002-7820.

Dostupné online: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>

[30] ROCHA-RANGEL, Enrique. Fracture Toughness Determinations by Means of Indentation Fracture. *Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry*. InTech, 2011, 2011-08-23. DOI: 10.5772/18127. ISBN 978-953-307-351-4. Dostupné online: <http://www.intechopen.com/books/nanocomposites-with-unique-properties-and-applications-in-medicine-and-industry/fracture-toughness-determinations-by-means-of-indentation-fracture>

[31] MA, Luoning, Kelvin Y. XIE, Muhammet F. TOKSOY, Kanak KUWELKAR, Richard A. HABER a Kevin J. HEMKER. The effect of Si on the microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered boron carbide. *Materials Characterization*. 2017, **134**, 274-278. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.11.010. ISSN 10445803.

Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580317317771>

[32] JIA, Lei, Xinsheng WANG, Biao CHEN, Hisashi IMAI, Shufeng LI, Zhenlin LU a Katsuyoshi KONDOH. Microstructural evolution and competitive reaction behavior of Ti-B<sub>4</sub>C system under solid-state sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, **687**, 1004-1011. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.280. ISSN 09258388.

Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838816320138>

[33] WANG, Tianshi, Yuying ZHANG, Prashant KARANDIKAR a Chaoying NI. Structural evolution in reaction-bonded silicon carbide and boron carbide composites (RBSBC). *Ceramics International*. 2018, **44**(2), 2593-2598. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.10.131. ISSN 02728842. Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884217323362>

[34] MEDVEDOVSKI, E. Lightweight ceramic composite armour system. *Advances in Applied Ceramics*. 2013, **105**(5), 241-245. DOI: 10.1179/174367606X113537. ISSN 1743-6753. Dostupné online: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/174367606X113537>

[35] TEPEDUZU, Baha a Ramazan KARAKUZU. Ballistic performance of ceramic/composite structures. *Ceramics International*. 2019, **45**(2), 1651-1660. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.10.042. ISSN 02728842.

Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884218328359>



- [36] DIXIT, D., R. PAL, G. KAPOOR a M. STABENAU. Lightweight composite materials processing. *Lightweight Ballistic Composites*. Elsevier, 2016, 2016, 157-216. DOI: 10.1016/B978-0-08-100406-7.00006-4. ISBN 9780081004067. Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081004067000064>
- [37] CRONIN, J., R. KINSLER a J. ALLEN. Testing of armor systems. *Lightweight Ballistic Composites*. Elsevier, 2016, 2016, , 311-326. DOI: 10.1016/B978-0-08-100406-7.00010-6. ISBN 9780081004067. Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081004067000106>
- [38] KHOSHGHADAM-PIREYOUSEFAN, Mohammad, Ahad MOHAMMAD-ZADEH, Akbar HEIDARZADEH a Dermot BRABAZON. Fundamentals of Spark Plasma Sintering for Metallic, Ceramic, and Polymer Matrix Composites Production. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2021, 2021. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11907-1. ISBN 9780128035818. Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128035818119071>
- [39] BAHARVANDI, Hamid Reza, A. M. HADIAN a A. ALIZADEH. Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide–Titanium Diboride Ceramic Matrix Composites. *Applied Composite Materials*. 2006, **13**(3), 191-198. DOI: 10.1007/s10443-006-9012-0. ISSN 0929-189X. Dostupné online: <http://link.springer.com/10.1007/s10443-006-9012-0>
- [40] GERMAN, Randall M. Sintering With External Pressure. *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*. Elsevier, 2014, 2014, 305-354. DOI: 10.1016/B978-0-12-401682-8.00010-0. ISBN 9780124016828. Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124016828000100>
- [41] DAVIS, R.F. Hot Isostatic Pressing. *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. Elsevier, 1991, 1991, , 210-215. DOI: 10.1016/B978-0-08-034720-2.50061-7. ISBN 9780080347202. Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080347202500617>
- [42] RICE, Roy W., Carl Cm. a Fred BOICHELDT. Hardness-Grain-Size Relations in Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1994, **77**(10). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb04641.x. ISSN 0002-7820. Dostupné online: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04641.x>
- [43] HE, Y.J., A.J.A. WINNUST, C.D. SAGEL-RANSIJN, A.J. BURGGRAAF a H. VERWEIJ. Enhanced mechanical properties by grain boundary strengthening in ultra-fine-grained TZP ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 1996, **16**(6), 601-612. DOI: 10.1016/0955-2219(95)00181-6. ISSN 09552219. Dostupné online: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0955221995001816>

[44] NANAKOUDIS, Antonis. SEM: Types of Electrons and the Information They Provide. *ThermoFisher: Scientific* [online]. 21.11.2019 [cit. 2020-06-23].  
Dostupné online: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/sem-types-electrons-and-the-information-they-provide/>

[45] WANG, De Yu, Qian YAN, Bing WANG, Yuan Xu WANG, Jueming YANG a Gui YANG. Predicted boron-carbide compounds: A first-principles study. *The Journal of Chemical Physics*. 2014, **140**(22). DOI: 10.1063/1.4882071. ISSN 0021-9606.  
Dostupné online: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4882071>

[46] VLEUGELS, Jozef, ed. Advanced sintering technologies: Spark Plasma Sintering. *KU Leuven* [online]. 8.11.2019 [cit. 2020-06-24]. Dostupné online: <https://www.mtm.kuleuven.be/onderzoek/siem/Ceramics/research/sintering/spark-plasma>

## 7 Zoznam použitých skratiek

B<sub>4</sub>C – boron carbide, karbid bóru, karbid tetrabóru

SiC – silicon carbide, karbid kremíka, karbid kremičitý

TiB<sub>2</sub> – titanium diboride, borid titánu

UHMWPE – Ultra-high-molecular-weight polyethylene

PVD(T) – Physical vapor deposition (transport), Fyzikálna depozícia pár

CVD – Chemical vapor deposition, Chemická depozícia pár

SHS – Solid state high-temperature synthesis, Syntéza v tuhom stave za vysokých teplôt

VLS – Vapour liquid solid, Para kvapalina tuhá látka

SPS – Spark plasma sintering, Spekanie iskrivou plazmou

HP – Hot pressing, Lisovanie za tepla

HIP – Hot isostatic pressing, Izostatické lisovanie za tepla

RB – Reaction bonding, Spojovanie reakciou

RBSC – Reaction bonded Silicon carbide, Reakciou spojený karbid kremíka

RBBC – Reaction bonded Boron carbide, Reakciou spojený karbid bóru

RBTB – Reaction bonded Titanium diboride, Reakciou spojený borid titánu

APS – Average particle size, Priemerná veľkosť čiastočky

SEM – Scanning electron microscopy, Skenovacia elektrónová mikroskopia

XRD – X-ray diffraction, Röntgenová difrakčná analýza.

EDS – Energy dispersive spectrometer, Spektrometer využívajúci disperziu energie

EBSA – Electron backscatter diffraction detector, Detektor spätne odrazených elektrónov

SE – Secondary electrons, Sekundárne elektróny

BSE – Backscattered electrons, Spätne odrazené elektróny