



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

**MIKRO A NANOKOMPOZITY VE STRUKTURÁCH
KOVOVÝCH MATERIÁLŮ**

MICRO AND NANOCOMPOSITES IN THE MICROSTRUCTURE OF METALLIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomas Olivo

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Tomas Olivo**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

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 bakalářské práce:

Mikro a nanokompozity ve strukturách kovových materiálů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Provést přehledovou rešerši struktur vznikajících přirozenou cestou z homogenního materiálu, které mají charakter mikro nebo nanokompozitu.

Experimentálně na dostupných materiálech prezentovat tvorby kompozitních mikrostruktur.

Cíle bakalářské práce:

Vypracovat literární rešerši na zadané téma. Pokud to okolnosti dovolí, připravit několik vzorků mikrostruktur demonstrujících vznik přirozených mikro a nanokompozitů.

Seznam doporučené literatury:

ASTA, M. et al. Solidification microstructures and solid-state parallels: Recent developments, future directions. *Acta Materialia*, 2009, 57.4: 941-971.

BAKER, I., M. WU and Z. WANG. Eutectic/eutectoid multi-principle component alloys: A review. *Materials Characterization*, 2019, 147: 545-557.

FRANTI, G. W., J. C. WILLIAMS and H. I. AARONSON. A survey of eutectoid decomposition in ten Ti-X systems. *Metallurgical Transactions A*, 1978, 9.11: 1641-1649.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato bakalářská práce se věnuje převážně nanokompozitům s kovovou maticí. Rozebrány jsou nejprve obecné mechanické vlastnosti materiálu, které se ze značné části uplatňují i u nanokompozitů. Následně je definován pojem matrice a jsou uvedeny různé typy matic, které se běžně používají pro výrobu nanokompozitů. Následuje rozbor druhů zpevňujících složek a jejich využití ke zlepšení vlastností samotné matrice. V další části jsou uvedeny jednotlivé mechanismy zpevnění, které se u nanokompozitů uplatňují. Dále jsou popsány metody výroby nanokompozitů, které jsou kontinuálně nebo nekontinuálně zpevněné. Poté jsou zmíněny jednotlivé typy materiálů, které splňují charakter kompozitu. Zde jsou popsány jednotlivé typy kompozitů, které vznikají reakcí v materiálu. V poslední části jsou shrnuty benefity použití nanokompozitů.

Klíčová slova

MMNC, in situ, titan, hliník, zpevňující mechanismy

Abstract

This bachelor thesis focuses on the field of metal matrix nanocomposites. Firstly, the research covers the general mechanical characteristics of materials utilized in nanocomposites. Subsequently, the research defines the mentioned matrix and its different types, that are regularly applied during the production of nanocomposites. Secondly, the research analyses the types of reinforcing (strengthening) components and their use in matrix advancement. This will further lead to introducing the individual mechanisms that reinforce nanocomposites. Thirdly, this research describes the methods employed in the production of nanocomposites – both continuously or discontinuously reinforced. Moreover, the focus shifts to the individual types of materials that satisfy the required characteristics of composites. This outlines the specific types of composites created by the reactions within the materials. Finally, the research summarises the benefits of using nanocomposites.

Keywords

MMNC, in situ, titanium, aluminium, strengthening mechanisms

OLIVO, Tomas. *Mikro a nanokompozity ve strukturách kovových materiálů* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-28]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132977>.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Vít Jan.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Mikro a nanokompozity ve strukturách kovových materiálů** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce

V Brně dne:

Podpis:

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu doc. Ing. Vítu Janovi Ph.D. za cenné rady, vedení a trpělivost při zpracování této bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval dalším pracovníkům Ústavu materiálových věd a inženýrství za jejich rady a podněty a svým blízkým za podporu během studia.

Obsah

1	Úvod	1
2	Cíle práce.....	3
3	Mechanické vlastnosti materiálu.....	4
3.1	Směšovací pravidlo.....	5
4	Matrice	7
4.1	Slitiny hliníku	7
4.2	Titan a jeho slitiny	8
5	Zpevňující složky	11
5.1	Nekontinuální zpevňující složky	11
5.2	Kontinuální vlákna	12
5.2.1	Keramická a uhlíková vlákna	12
5.2.2	Vlákna z oxidu hlinitého	12
5.2.3	SiC vlákna	13
6	Zpevňující mechanismy	14
6.1	Zpevnění tuhých roztoků	14
6.2	Substituční zpevnění	14
6.3	Intersticiální zpevnění	15
6.4	Dislokační modely	15
6.4.1	Model deformačního zpevnění	16
6.4.2	Orowanův mechanismus	16
7	Metody výroby kompozitů s kovovou maticí	18
7.1	Kontinuálně zpevněné	18
7.1.1	Foil fiber foil (FFF)	18
7.1.2	Matrix-coated fiber (MCF).....	18
7.1.3	Mono tape (MT).....	18
7.2	Nekontinuálně zpevněné.....	19
7.2.1	Selective laser melting (SLM).....	19
7.2.2	Stir casting.....	21
8	Kovové materiály s mikrostrukturou splňující charakter kompozitního materiálu.....	22
8.1	Eutektické kompozity	22

8.2	In situ kompozit vyrobený pomocí SLM.....	24
9	Závěr.....	25
10	Literatura	27
11	Seznam použitých zkratk a symbolů	31
12	Seznam obrázků	33

1 Úvod

Kompozity poskytují jedinečnou schopnost obohatit a zlepšit vybrané vlastnosti samotného materiálu. Zlepšení vybrané vlastnosti může být kontrolováno typem, množstvím a velikostí zpevňujících složek. Výzkum kompozitů s kovovou maticí nabral směr od roku 1970, kdy se výzkumníci pokusili o metody výroby pomocí stir casting, rheocasting a práškové metalurgie k ucelení slitin vyztužených keramickými částicemi s pozoruhodnými výsledky. Výzkumníci používali jak kontinuální, tak i nekontinuální zpevnění ke zlepšení vlastností různých kovových matic zhruba do konce 20. století. Vzhledem k vysoké složitosti výrobního procesu byl vývoj kontinuálně zpevněných MMC velice limitován pro vysoce specializované sektory, jako je například letectví. Kolem roku 2000 zájem o nano-materiály znovu obživnul a výzkum nabral krok ve zjišťování vlivu nanočástic jako zpevňující složky v kovových maticích. Zájmem byl především o Ni, Ti, Cu, Mg a Al [1].

Kompozity mohou být rozděleny na více druhů, a to převážně podle typu používané matrice (kovová, plastová, keramická, skelná atd.). V této práci se budu zajímat převážně o kompozity s kovovou maticí. Dále můžeme kompozity rozlišovat podle tvaru použité vyztužující složky na kompozity vyztužené kontinuálními vlákny, nekontinuálními vlákny (whiskery) či částicemi [22].

Kompozity s kovovou maticí jsou navrhovány pro jednotlivé aplikace. Kovová matrice je převážně volena tak, aby byla houževnatá, což má za následek vysokou lomovou houževnatost, naopak tvrdé vyztužující složky zajišťují vysokou pevnost. Vyztužení keramickými částicemi zároveň prospívá ke zvýšení odolnosti vůči opotřebení [22].

Nežádoucí vlastnosti a defekty v kompozitech

Hlavní výzvou při výrobě nanokompozitů je schopnost vytvoření co nejlépe homogenního rozprostření sekundární (zpevňující) fáze v matici, stejně tak jako zajištění jejich dobrého mezifázového spojení [29].

Nerovnoměrné rozprostření a aglomerace

Aglomerace je častým jevem, když se částice setká s nesmáčivým médiem. Tento shluk částic výrazně snižuje lomové napětí materiálu, jelikož je toto místo preferováno při nukleaci trhlin. Následná propagace trhliny je zprostředkována skrze matici do dalších aglomerací částic, až dojde k finálnímu lomu. Z důvodu složitosti tohoto problému je analýza převážně limitována na dva hlavní mechanismy, kterými jsou: Brownův pohyb nebo Van der Waalsovy síly [29].

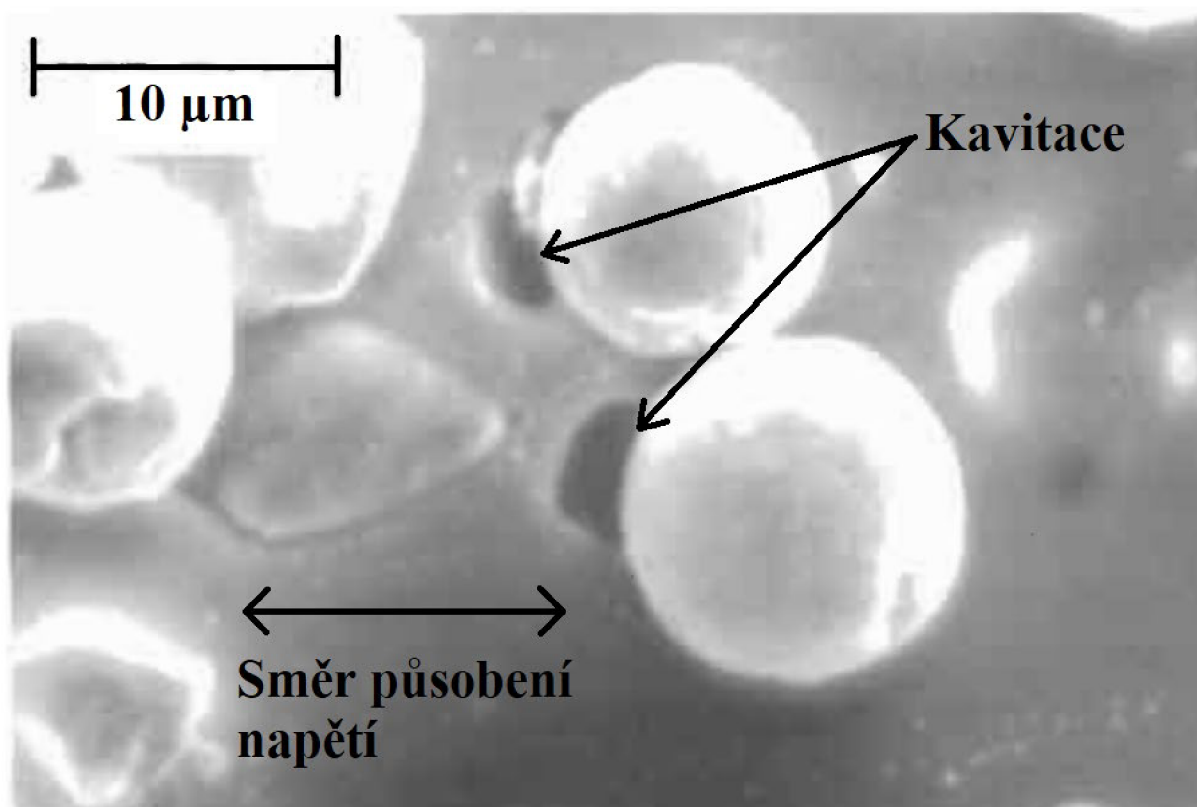
Brownův pohyb bere v potaz neustálé kolize mezi částicemi. Může být definován jako nepřetržitý pohyb mikroskopických částic v kapalině. Bylo dokázáno, že do částice vnořené do kapaliny je neustále náhodně naráženo ostatními molekulami v důsledku jejich tepelně aktivovaného pohybu. Velikost tohoto posuvu je vyjádřena jako

$$d = \sqrt{\frac{2kTt}{6\eta\pi r}}, \quad (1)$$

kde η je viskozita média, t čas, r poloměr částice, T teplota a k Boltzmanova konstanta. Z rovnice (1) lze vidět, že se snižujícím se poloměrem částice se zvyšuje její posuv a tím i šance na kolizi. Bylo dokázáno, že u částic s poloměrem menším jak $3,5 \mu\text{m}$ je Brownův pohyb dominantním mechanismem aglomerace [29].

Spojení mezifázového rozhraní matrice a výztuže

Dobré spojení mezifázového rozhraní je nezbytné k efektivnímu přenesení zatížení z matrice na vyztužující fázi. Velkou překážkou může být vznik vrstev oxidů na povrchu částic, které výrazně zvyšují povrchovou energii a tím snižují smáčivost. Nízká smáčivost následně vede k horšímu mezifázovému spojení a náročnější distribuci v důsledku aglomerace. Například na povrchu částic SiC vznikají vrstvy SiO_2 jako důsledek výrobního procesu [29]. Keramické částice v matrici často působí jako vměstky. Při nedostatečně dobrém mezifázovém rozhraní může při působení napětí docházet ke kavitaci. Při vyšším napětí pak z tohoto místa může dojít k iniciaci trhliny a následnému selhání součásti. Proto je důležité předcházet vniknutí vrstev oxidů na povrchu částic [30].



Obr. 1.1 – Vznik kavitace na povrchu částice v důsledku působení napětí

2 Cíle práce

Vypracovat literární rešerši na zadané téma. Pokud to okolnosti dovolí, připravit několik vzorků mikrostruktur demonstrujících vznik přirozených mikro a nanokompozitů.

3 Mechanické vlastnosti materiálu

Abychom mohli zjistit mechanické vlastnosti materiálu, je zapotřebí určit velikost napětí, kterým na materiál působíme. Napětí dále dělíme do složky normálové a smykové. Hodnotu každého napětí zjistíme podle [2] ze vztahu

$$\sigma = \frac{F_n}{S} ; \tau = \frac{F_t}{S}, \quad (2)$$

kde σ a τ značí příslušná napětí F_n a F_t síly v normálovém a tečném směru a S plochu průřezu, na kterou síly působí.

Materiál reaguje na napětí v podobě deformace. Deformaci můžeme rozdělit na elastickou, plastickou a elastoplastickou. Když jsou napětí dostatečně malá uvažujeme, že se materiál chová lineárně, což nám dle [2] popisuje Hookův zákon, který nám umožňuje určit míru deformace při působení napětí σ ,

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (3)$$

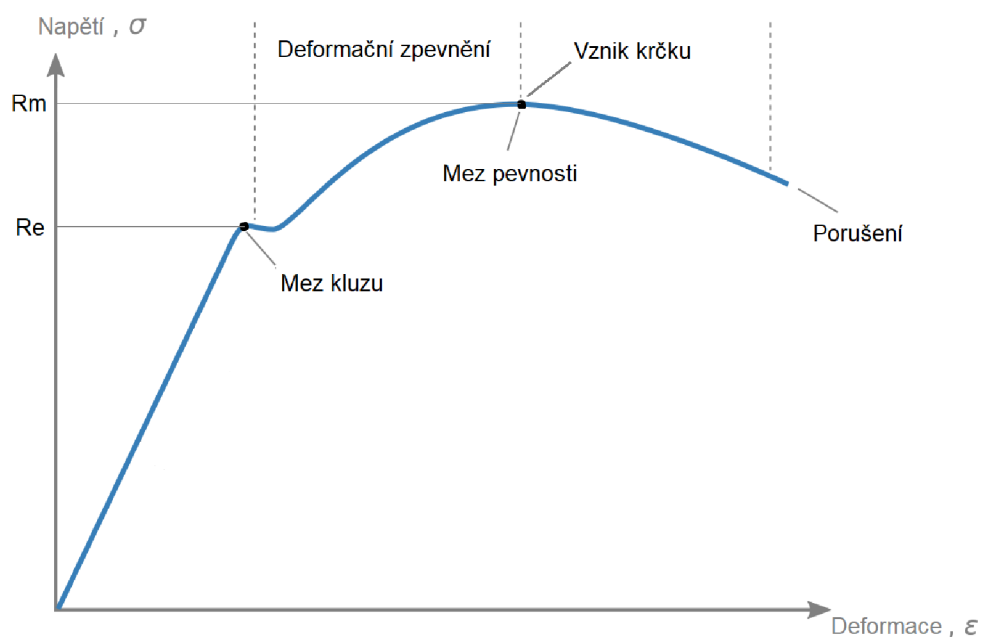
kde E je modul pružnosti v tahu.

Podobný vztah můžeme odvodit pro smykové napětí

$$\tau = G\gamma, \quad (4)$$

kde G je modul pružnosti ve smyku.

Je nutno podotknout, že tyto vztahy platí často pouze pro velmi malé deformace. Za touto hranicí se materiály mohou ihned porušit anebo se ve většině případů začnou deformovat plasticky. Plastické chování materiálu je zjišťováno pomocí tahových zkoušek. Z těchto zkoušek můžeme sestavit tahové diagramy, které nám umožňují zjistit důležité vlastnosti materiálu [2].



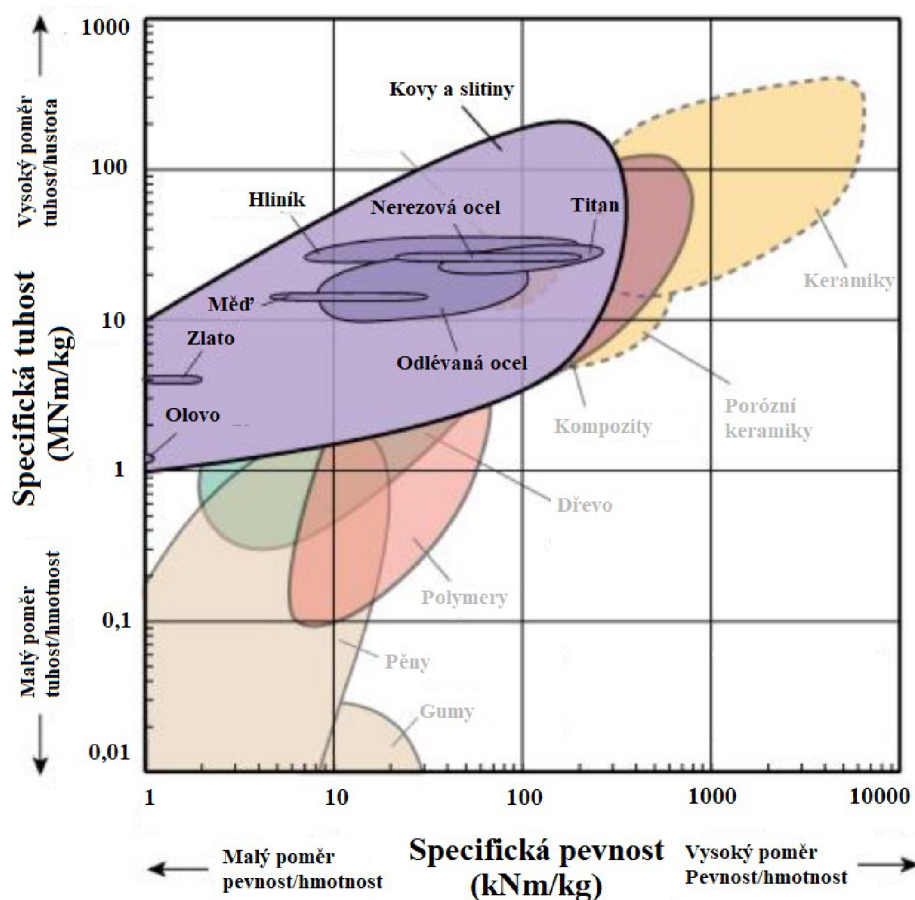
Obr. 3.1 – Smluvní tahový diagram

Jedna z těchto vlastností je smluvní mez kluzu, která se značí jako Re . Mez kluzu je hranice, kdy se materiál přestává deformovat elasticky a začíná se deformovat plasticky v důsledku skluzu dislokací. Další charakteristikou je smluvní mez pevnosti, při které dochází k lokalizaci deformace a vzniku krčku.

U kompozitů se také často zavádí a vyhodnocují tzv. specifické vlastnosti. Specifické vlastnosti materiálů jsou dané vlastnosti podělené jejich hustotou. Tyto parametry jsou velmi užitečné při porovnávání kompozitních materiálů, kde je častý požadavek na nízkou hmotnost.

$$E_{spec} = \frac{E}{\rho}; \sigma_{spec} = \frac{Rm}{\rho}, \quad (2)$$

kde E_{spec} je specifický modul pružnosti v tahu, σ_{spec} je specifická mez kluzu a ρ je hustota.

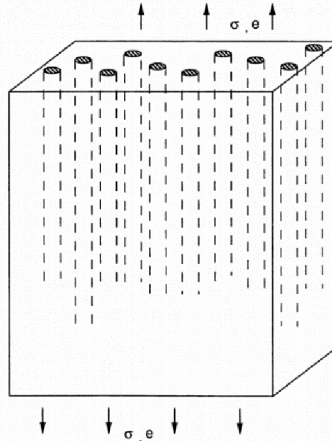


Obr. 3.2 – specifické vlastnosti různých kovů [35]

3.1 Směšovací pravidlo

Jestliže kombinujeme dva lineárně elastické materiály, pak výsledná směs je také lineárně elastická. Modul pružnosti v tahu takového kompozitu zatíženého ve směru vláken je pak lineární kombinací Youngova modulu pružnosti vláken a matrice [3].

Uvažujme kompozit skládající se z výztuže ve formě podélných vláken a matrice vystavený napětí σ jako na obr. 3.3



Obr. 3.3 Model kompozitu s kontinuálním vláknem [4]

Mějme napětí a Youngův modul, kde objem i -té složky je značen jako $i=c$ (kompozit), m (matrice) a f (výztuž). Pak podle [4] můžeme vyjádřit integrál celkového napětí přes objem materiálu jako

$$\int_c \sigma_c dv = \int_m \sigma_m dv + \int_f \sigma_f dv, \quad (5)$$

kde index u integračního znaménka značí integrovaný objem dané složky.

Pokud uvažujeme, že poměr složek výztuže a matrice je neměnný, pak můžeme vztah (5) zjednodušit na

$$V_c \sigma_c = V_m \sigma_m + V_f \sigma_f. \quad (6)$$

Vydělením rovnice (6) objemem V_c , zavedeme objemový podíl složek.

$$c_m = V_m/V_c \quad (7)$$

$$c_f = V_f/V_c \quad (8)$$

$$c_m + c_f = 1 \quad (9)$$

Po dosazení do rovnice (6) získáme celkové napětí působící v kompozitu.

$$\sigma_c = c_m \sigma_m + c_f \sigma_f \quad (10)$$

Dále pomocí Hookova zákona zavedeme velikost napětí v jednotlivých složkách.

$$\sigma_m = E_m \varepsilon \quad (11)$$

$$\sigma_f = E_f \varepsilon \quad (12)$$

$$\sigma_c = E_c \varepsilon \quad (13)$$

Následně dosazením předchozích rovnic do rovnice (8) získáváme Youngův modul výsledného kompozitního materiálu.

$$E_c = c_m E_m + c_f E_f \quad (14)$$

4 Matrice

Účelem matrice je spojit zpevňující složky v monolitický materiál pro následné tvarování do požadovaného tvaru. Často více plastická matrice slouží k přenesení zatížení na tvrdší zpevňující složky a tím snižuje koncentraci napětí v určitých místech s defekty. Po matici je převážně požadována nízká hustota, vysoká houževnatost a pevnost za zvýšených teplot. K těmto účelům je převážně využíváno Al, Ti, Mg, Cu. Velkého zájmu se dostává právě hliníku, díky jeho dobré korozivzdornosti a výborným mechanickým vlastnostem. Vlastnosti jako nízká hmotnost, vysoká tepelná vodivost a nízké náklady na výrobu ho dělají výborným kandidátem pro matici [26].

Tab. 4.1 – Vlastnosti často používaných matic [22]

Materiál	Hustota (kg m ⁻³)	Tepelná vodivost (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Koeficient		Tvrdost podle Vickerse Hv	Young's modulus (GPa)	Shear modulus (GPa)
			tepelné roztažnosti α ($\times 10^6$ K ⁻¹)	Teplota tavení (K)			
Al	2,698	238	23.9	933	18	75.7	26
Cu	8,930	416	17.1	1,356	35	136	40–50
Mg	1,740	171	26.1	932	37	44.3	16.6
Ti	4,500	15	8.8	1,904	60	114	39.8
Fe	7,870	71	12.1	1,809	150–370	190	80

4.1 Slitiny hliníku

Hliníkové a hořčikové slitiny kombinují dobré mechanické vlastnosti, skvělou odlévatelnost a vysokou tepelnou vodivost, jsou tudíž velice lákavé k výrobě složitě tvarovaných součástí. Tyto slitiny ovšem mají znatelný pokles mechanických vlastností už při relativně nízkých teplotách nad 200 °C, což velice omezuje jejich oblast využití. Tento nedostatek lze vyřešit přidáním tvrdé zpevňující složky, převážně na bázi keramiky či uhlíku. Tímto způsobem získáme MMC, které kombinují dobrou tvárnost a tuhost kovové matrice a vysokou pevnost a tuhost zpevňující složky. Ačkoliv tradiční MMC nabízí mnohé výhody, je zde stále vzhledem k nezpevněným slitinám patrné některé omezení z důvodu mikro-velikosti zpevňující složky, jako jsou například vysoké opotřebením protisoučástí v tribologických aplikacích a velmi vysoké opotřebením nástroje při obrábění. Z těchto důvodů ke zvýšení mezi pevností, tvrdostí a rozměrovou stabilitou společně s dobrou tvárností a lomovou houževnatostí je zapotřebí snížit velikost zpevňujících složek do nanometrické oblasti [5]. Výhodou hliníku je jeho schopnost přijmout mnoho vyztužujících složek, mezi které patří SiC, grafitová vlákna, Al₂O₃ a řadu dalších částic, vláken a whiskerů.

Hliníkové slitiny vyztužené SiC částicemi vykazují zvýšenou tvrdost a pevnost oproti nevyztužené slitině. Navíc si kompozit uchovává jeho pevnost i při zvýšených teplotách. Porovnání kompozitu A356 vyztuženého SiC částicemi a odlitého železa můžeme vidět v tab. 4.2 [25].

Tab. 4.2 – Mechanické vlastnosti Al/SiC kompozitu a odlitého železa

Mechanické vlastnosti	Odlité železo	A356/SiC
Mez pevnosti (MPa)	276	300
Youngův modul (GPa)	100	112
Poissonův poměr	0.3	0.3
Hustota (kg/m ³)	7228	2828
Tepelná vodivost (Nm/hm k)	174465	374400

4.2 Titan a jeho slitiny

Zavedení TMC do vysoce výkonných aplikací nebylo přímočaré především kvůli náročnosti na výrobu a vysoké ceny za materiál. V poslední době bylo vynaloženo velké úsilí pro zavedení TMC do průmyslových aplikací. Na tomto se podílel především Národní úřad pro letectví a vesmír (NASA), který založil konsorcium “Titanium Matrix Composite Turbine Engine Component Consortium“ (TMCTECC), jehož cílem bylo sdružit šest amerických společností za účelem vývoje a implementace TMC do velkých plynových motorů turbín [33].

Titanové nanokompozity můžeme rozdělit podle formy zpevňující složky na kontinuálně a nekontinuálně zpevněné. Nejrozšířenějším používaným vláknem je SiC s průměrem 100-142 μm [33]. Vzájemné dotýkání vláken může výrazně ovlivnit pevnost TMC. V takových případech může dojít k poklesu tahové a únavové pevnosti až o 50 %. K dosažení toho, aby se vlákna nedotýkala, byly vyvinuty specifické výrobní metody popsané v kapitole 7.

Nejčastěji používané metody k výrobě kontinuálně zpevněných TMC jsou mono tape a foil fiber foil. Mono tape metoda je popsána v kapitole 7.1.3. Problém při výrobě monotape metodou je reakce mezi SiC a titanovou slitinou a při difuzním spojování. Pokud reakcí vznikne křehká fáze, může to mít za následek velký pokles pevnosti. Dnešní používaná SiC vlákna využívají povlak amorfního uhlíku, který minimalizuje reakce mezi vláknem a matricí a také snižuje vznik mezifázového poškození [6].

Při výrobě TMC foil fiber foil metodou vysvětlenou v kapitole 7.1.1 se používají především β slitiny titanu, jelikož α slitiny jsou velmi náročné a drahé na výrobu tenkých fólií. Další výhodou β slitin titanu je zvýšená rozpustnost C a Si ve fázi β , a tudíž menší šance na vznik křehkých fází na mezifázovém rozhraní mezi matricí a vláknem [6].

Nekontinuálně zpevněné titanové kompozity mají obecně vyšší specifickou pevnost, specifickou tvrdost, lepší odolnost vůči opotřebením a tepelnou stabilitu než klasické titanové slitiny. Tyto vlastnosti je dělají vhodným materiálem pro kritické aplikace v leteckém či automobilním průmyslu. Doposud bylo použito mnoho různých zpevňujících složek jako

například TiB_2 , TiN , B_4C , ZrC , SiC , TiB , TiC a Al_2O_3 , ze kterých jsou nejpoužívanější TiB a TiC . Hlavní výhodou DRTC (discontinuously reinforced titanium composites) nad kontinuálními vláknovými kompozity je jejich levná výroba [33].

Základní vlastnosti titanu

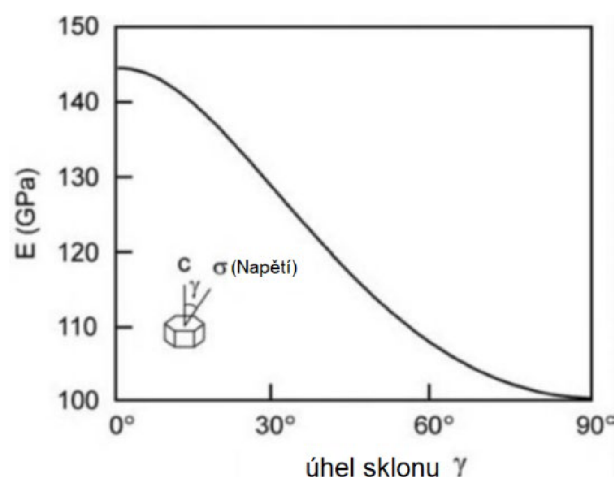
Jednou z hlavních výhod titanu je jeho vysoká korozní odolnost. Díky jeho vysoké reaktivitě s kyslíkem ihned tvoří přilnavou vrstvu oxidů na povrchu, která zabraňuje korozním účinkům. Nevýhodou je nutnost použití inertní atmosféry nebo vakua při výrobě titanové houby z chloridu titaničitého, stejně tak jako při procesu tavení právě z důvodů vysoké reaktivity s kyslíkem, což má za následek jeho vysokou cenu [6].

Tab. 4.3 – Základní vlastnosti titanu [6]

<i>Teplota tavení (°C)</i>	1670
<i>Krystalická struktura</i>	bcc → hex
<i>Modul pružnosti při pokojové teplotě (GPa)</i>	115
<i>Napětí na mezi kluzu (MPa)</i>	1000
<i>Hustota (g/cm³)</i>	4,5

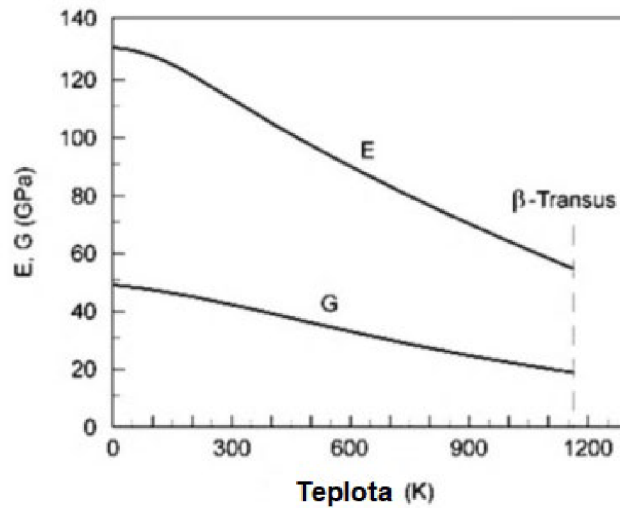
Elastické vlastnosti

Anizotropní charakter hexagonální mřížky fáze α má za důsledek výrazné ovlivnění elastických vlastností v závislosti na úhlu sklonu napětí, jak je zobrazeno v tomto grafu. Podobnou závislost můžeme sledovat u modulu pružnosti ve smyku, kde se hodnoty pohybují mezi 46 GPa a 34 GPa [6].



Obr. 4.1 – závislost modulu v pružnosti ve smyku titanu na úhlu sklonu napětí

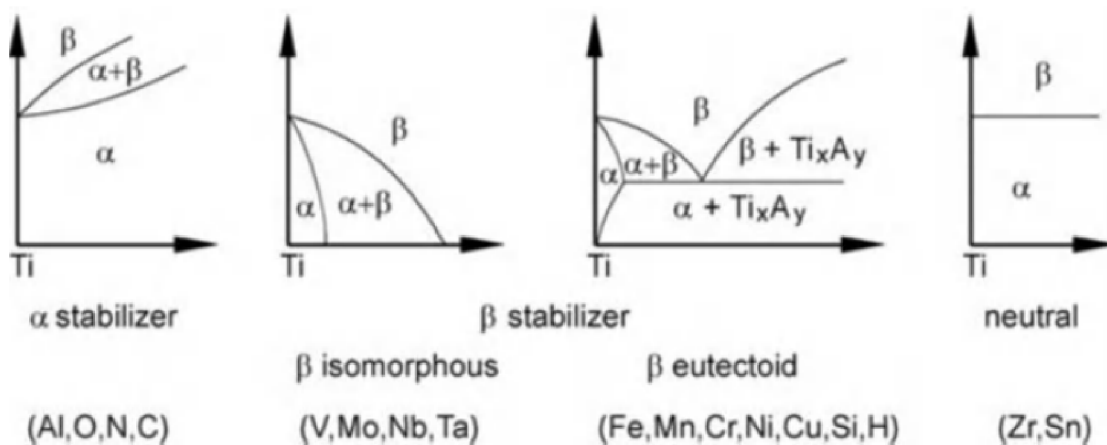
Tyto charakteristiky klesají téměř lineárně se zvyšující se teplotou pro α titan, jak lze vidět na obr. 4.1 Modul pružnosti fáze β čistého titanu nelze měřit z důvodu její vysoké reaktivity. Tato fáze je měřitelná až s dostatečným množstvím β stabilizátoru, jako je například slitina Ti-V s obsahem 20 % vanadu [6].



Obr. 4.2 – závislost mechanických vlastností titanu na teplotě [6]

Fázové diagramy v závislosti na prvku příměsi

Příměsi jsou obecně charakterizovány v závislosti na jejich vlastnosti buďto zvyšovat nebo snižovat teplotu přeměny $\beta \rightarrow \alpha$ čistého titanu. Substituční Al nebo intersticiální O, N a C jsou vše silné stabilizátory α fáze a zároveň zvyšují teplotu přeměny se zvyšujícím obsahem. Stabilizátory beta fáze jsou rozděleny do dvou skupin. Izomorfnní prvky a proeutektoidní prvky [6].



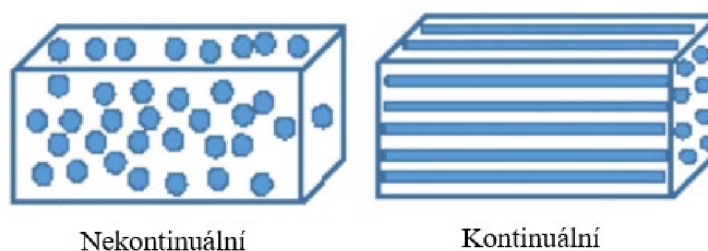
Obr. 4.3 – Vliv příměsi na teplotu přeměny $\beta \rightarrow \alpha$ [6]

5 Zpevňující složky

Ke zlepšení mechanických vlastností samotné matrice dosahujeme pomocí zpevňujících složek. Zpevňující složky mají mnoho velikostí, tvarů a mohou se nacházet v podobě vláken, whiskerů anebo částic [13].

MMC se dělí do dvou skupin podle typu zpevňující složky:

- kontinuálně zpevněné
- nekontinuálně zpevněné



Obr. 5.1 – Schématické znázornění zpevňujících složek [13]

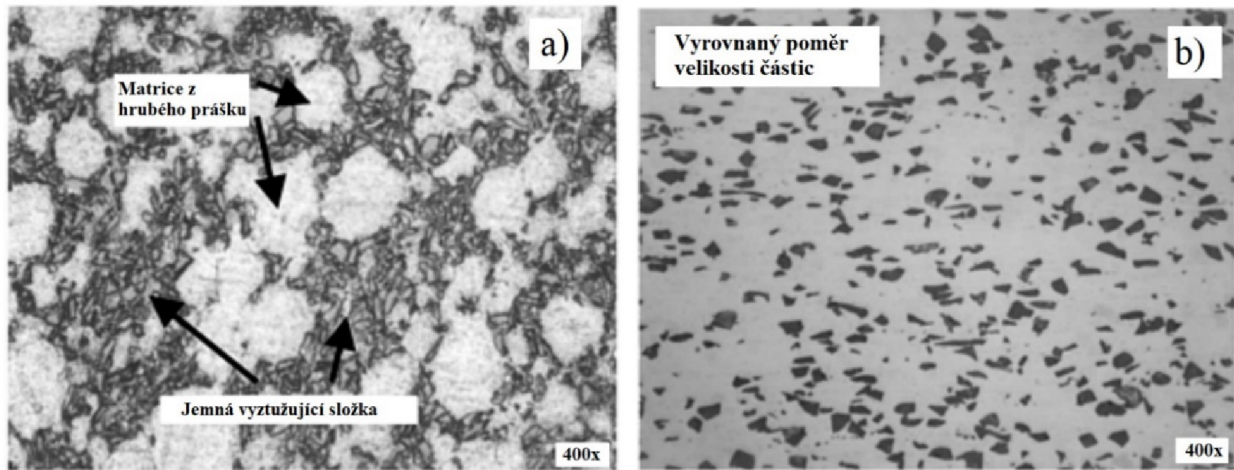
5.1 Nekontinuální zpevňující složky

Tyto zpevňující složky jsou do matrice zprostředkovány převážně v podobě kovových prášků. V dnešní době jsou nanočástice karbidů, oxidů či boridů vyráběny průmyslově za přijatelnou cenu. Mezi ně patří například SiC, Al₂O₃, TiB, TiC, B₄C. Při tahových zkouškách na hliníkové slitině A356 vyztužené 1-5 % SiC nanočásticemi, vyrobené pomocí stir casting, byla naměřena až o 41 % vyšší mez kluzu a 45 % vyšší mez pevnosti než u nevyztužené slitiny [1]. Ačkoli tento typ kompozitů vykazuje vysokou pevnost, tvrdost a lepší odolnost vůči opotřebení, bohužel rovněž mají snížené lomové vlastnosti za pokojové teploty [24].

Tab. 5.1 – Vlastnosti zpevňujících složek

Typ	SiC	AlN	Al ₂ O ₃	B ₄ C	TiB ₂	TiC
Krystalická mřížka	α: hdp	hdp	α: hdp	rhomb	hdp	cub
Youngův modul [GPa]	480	350	410	450	370	320
Hustota [g/cm ³]	3.22	3.26	3.98	2.53	4.49	4.92

Důležitým faktorem při výběru zpevňující složky ve formě nanočástic je jejich velikost, která určuje výsledné materiálové vlastnosti. Mez únavy je výrazně zvýšena při použití malých částic, kdežto k docílení homogenního rozptřeni částic v matrici je vhodné použít velikost částic co nejbližší velikosti částic matrice. Vliv velikosti na mechanické vlastnosti je shrnut na obr. 5.3. Právě proto je důležité najít kompromis mezi těmito dvěma parametry. Na obr. 5.2 jsou znázorněny dva typy struktur, kde levá struktura má nevhodně zvolenou velikost částic a pravá tuto podmínku splňuje [31].



Obr. 5.2 – Efekt optimalizace struktury pro nekontinuálně zpevněný hliníkový kompozit s 20 obj % SiC: a) nevhodně zvolená velikost částic, b) vhodně zvolený poměr velikosti částic [31].

		Mez kluzu	Mez pevnosti	Youngův modul	Houževnatost	Mez únavy
Velikost zpevňující složky a její efekt	Jemné	↑ Roste	↑ Roste	↑ Roste	↓ Roste	↑ Roste
	Hrubé					

Obr. 5.3 – Vliv velikosti zpevňující složky na mechanické vlastnosti

5.2 Kontinuální vlákna

5.2.1 Keramická a uhlíková vlákna

Keramická vlákna jsou převážně řazena do dvou kategorií podle způsobu výroby: Zvlákněná z taveniny a chemické depozice z plynné fáze (CVD). Poloměr zvlákněných z taveniny je 3-15 μm a CVD vlákna spadají do rozmezí od 100 do 150 μm . Nejpoužívanější vlákna a whiskery jsou uvedeny v tab. 5.2. Příčinou velkého poloměru CVD vláken je jejich způsob výroby. Tato vlákna se vyrábí depozicí bóru nebo SiC na povrch wolframových nebo uhlíkových vláken [22].

5.2.2 Vlákna z oxidu hlinitého

Vlastnosti těchto vláken jsou vypsány v tab. 5.2. Jak je zřejmé pevnost v tahu těchto vláken není nijak vysoká, tudíž jejich zpevňující efekt není tak výrazný. Každopádně výhoda těchto vláken je, že jejich pevnost v tahu klesá velmi mírně se stoupající teplotou a zároveň odolnost vůči opotřebení kompozitů s těmito vlákny je vynikající [22].

Jako základní materiál při výrobě vláken z oxidu hlinitého je potřeba chlorid hlinitý a příslušné polymery. Následně jsou vyrobeny prekurzory vláken pomocí spinningu tohoto roztoku. Nakonec jsou z těchto prekurzorů vyrobena vlákna oxidu hlinitého kontrolovanou pyrolýzou [22].

Tab. 5.2 – Vlastnosti používaných vláken

Vlákna	Tvar	Průměr (μm)	Pevnost v tahu (MPa)	Youngův modul (GPa)	Hustota (g cm ⁻³)
Boron fiber (CVD)	Kontinuální	100–150	3,400	390	2.4
SiC/boron fiber (CVD)	Kontinuální	100–150	3,000	390	2.6
SiC fiber (CVD)	Kontinuální	100–150	3,000	390	3.1
SiC (Nippon carbon, precursor)	Kontinuální	10–15	2,500	176	2.6
Si–M–C–O fiber (M = Ti, Zr, Al) (Ube, precursor)	Kontinuální	10–12	3,000	180	2.3
C fiber (pitch)	Kontinuální	5–10	2,100	390	2
C fiber (PAN)	Kontinuální	7–9	3,000	235–264	1.7
Alumina (Sumitomo Chemical)	Kontinuální	9	2,500	245	3.2
SiC	Whisker	0.3–0.6	2,100–13,800	551	3.19
Si ₃ N ₄	Whisker	0.1–1.6	13,800	379	3.18
Potassium titanate (K ₂ O·6TiO ₂)	Whisker	0.2–0.5	>6,900	>274	3.3
Aluminum borate (9Al ₂ O ₃ ·2B ₂ O ₃)	Whisker	0.5–1.0	8,000	400	2.93
Alumina (e.g. Saffil)	Krátké vlákno	3	1,000	–	3.4
Alumina/silica (e.g. Denka)	Krátké vlákno	3	2,500	200	3.3

5.2.3 SiC vlákna

SiC vlákna mají velmi vysokou specifickou pevnost a specifický modul pružnosti a jsou velice kompatibilní s kovy, což z nich dělá výbornou zpevňující složku kompozitů [22].

Vlákna z karbidu křemíku jsou převážně vyráběna pomocí CVD nebo polymerními prekurzory. V průběhu CVD procesu jsou wolframová nebo uhlíková vlákna o průměru 10 μm ohřata až na 1200 °C a následně protažena směsí plynu obsahující CH₃Cl₂Si a vodíku. Karbid křemíku vzniká na povrchu wolframových vláken a výsledný poloměr se zvětší až na 100-150 μm.

Při výrobě pomocí polymerních prekurzorů jsou tyto prekurzory vystaveny oxidaci za zvýšené teploty 190 °C. Následuje pyrolýza při 600-800 °C a finální slinování při 800-1200 °C, při kterém vzniká konečný produkt. Při slinování se struktura vlákna mění z amorfni na jemnou polykrystalickou, což zvyšuje pevnost i modul pružnosti vlákna [22].

6 Zpevňující mechanismy

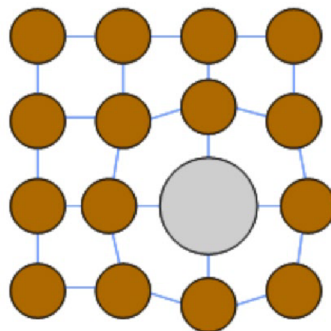
6.1 Zpevnění tuhých roztoků

Atomy příměsi rozpuštěné v kovu výrazně mění jeho mechanické vlastnosti. Pokud tyto atomy zůstanou rozpuštěny v tuhém roztoku a nedojde k precipitaci, nazýváme to zpevnění tuhého roztoku [8].

6.2 Substituční zpevnění

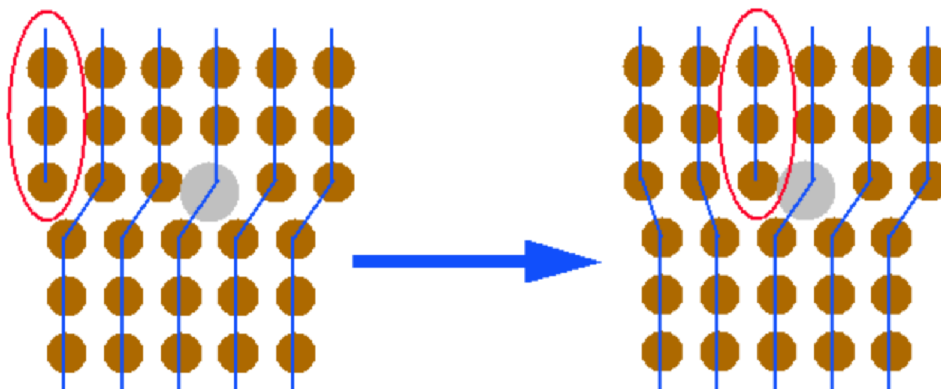
K tomuto zpevnění dochází v případě, když atom příměsi zaujme místo atomu základního kovu. Mísivost atomů přísady v základním kovu ovlivňují tzv. Hume-Rotheryho faktory, kterými dle [9] jsou:

- Rozdíl velikostí atomů nesmí překročit 15 %. Jestliže je rozdíl velikostí do 8 %, pak je rozpustnost příměsi v základním kovu neomezená, dále se uplatňuje rozpustnost částečná.
- Krystalová struktura obou atomů musí být podobná.
- Rozdíl elektronegativit atomů základního kovu a příměsi by měl být co nejnižší.
- Valence obou atomů co nejbližší.



Obr. 6.1 – Substituční tuhý roztok [10]

Rozdílná velikost atomu příměsi narušuje pravidelnost krystalové mřížky a tím zhoršuje podmínky pro kluz dislokací. Substituční atom může zastavit pohyb pohybující se dislokace. Pro opětovné uvedení dislokace do pohybu je ovšem zapotřebí větší napětí [10].

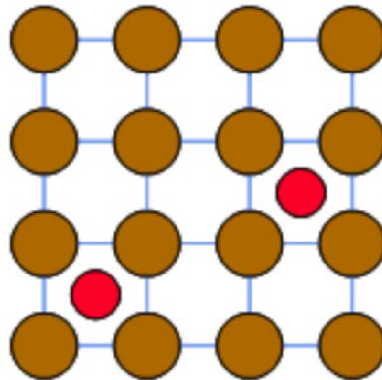


Obr. 6.2 – Zastavení pohybující se dislokace substitučním atomem [10]

6.3 Intersticiální zpevnění

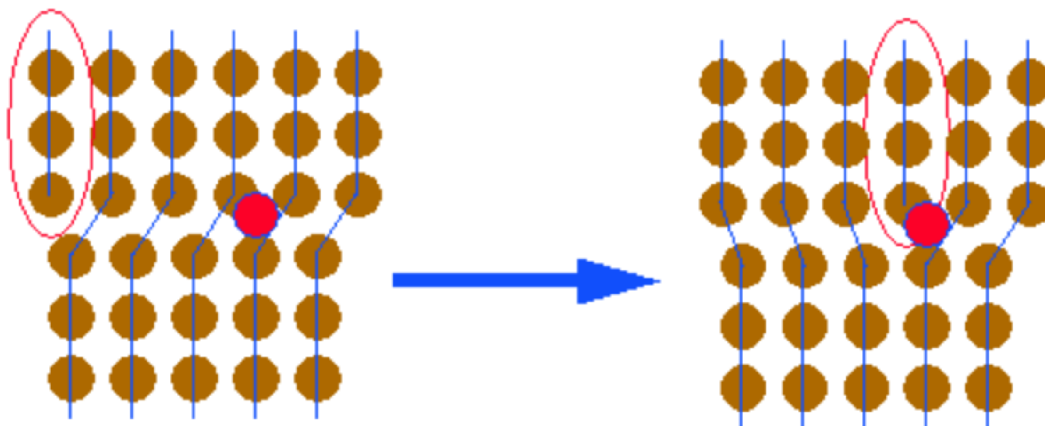
Dalším typem tuhého roztoku je intersticiální tuhý roztok. Atom přísady zaujímá intersticiální dutiny v krystalické mřížce základního kovu. To je dle [9] ovlivněno několika faktory:

- Velikost atomu příměsi musí být menší jak 59 % atomu základního kovu.
- Elektronegativita obou atomů musí být co nejbližší.
- Základní kov musí mít vhodně uspořádanou krystalovou mřížku.



Obr. 6.3 – Intersticiální tuhý roztok [10]

Jako u předešlého typu zpevnění intersticiální atom zachytí pohybující se dislokaci a zamezuje jejímu dalšímu pohybu. Následně je zapotřebí větší napětí nebo tepelné energie k překonání této překážky [10].



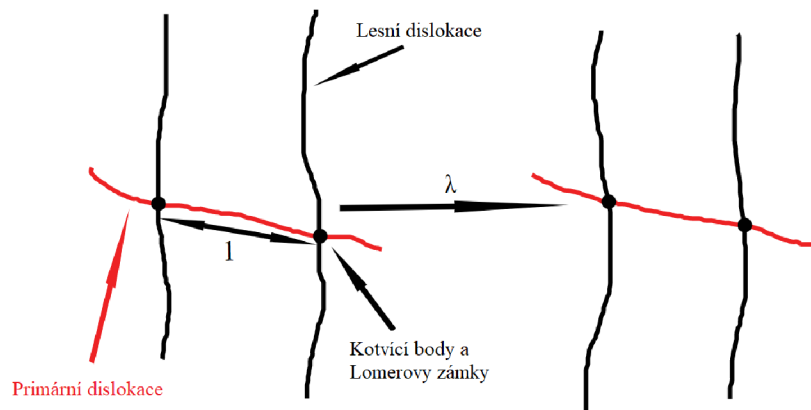
Obr. 6.4 – Zastavení pohybující se dislokace intersticiálním atomem [10]

6.4 Dislokační modely

Účelem vzniku dislokačních modelů bylo předpovídat druhou část tahového diagramu disperzně zpevněných slitin, což zahrnuje mez kluzu σ_y a deformační zpevnění h . Tyto modely pro disperzně zpevněné slitiny můžeme rozdělit na více druhů, z nichž převládá Orowanův mechanismus [4].

6.4.1 Model deformačního zpevnění

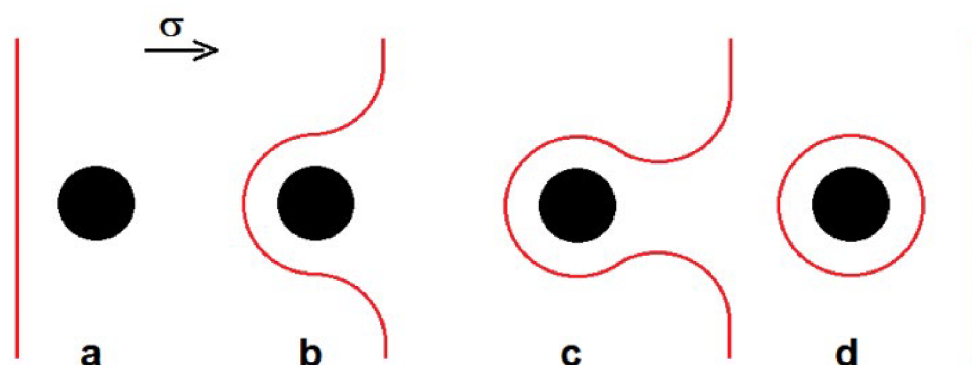
Zpevnění lesem dislokací je jeden z dominantních mechanismů deformace samotného krystalu po překročení meze kluzu. Aktivní dislokace v primární skluzové rovině se zasekávají na překážkách, jakmile narazí na les dislokací. Tyto překážky vznikají, když se dislokace navzájem protnou, anebo když mezi sebou navzájem reagují a vznikají tzv. Lomerovy zámky. V oblasti za mezí kluzu těchto překážek přibývá se zvyšujícím se počtem Frank-Readových zdrojů, což ústí k přebytku dislokací, které omezují pohyb novým pohybujícím se dislokacím. Lesní zpevnění bere v potaz vliv již vzniklých dislokací na deformační zpevnění [7]



Obr. 6.5 – Pohyb dislokace zkrz les dislokací [7]

6.4.2 Orowanův mechanismus

Probíhá tak, že při překonávání zpevňující složky dochází k ohybu dislokace okolo výztuže při působení dostatečného napětí. Dále se dislokace pohybuje, jako by nebyla nijak ovlivněna. Tyto ohnuté úseky se dále ohýbají, dokud se části s opačným směrem Burgersových vektorů nepřiblíží dostatečně blízko na to, aby se spojily. Vzniklá dislokační čára pokračuje ve směru působícího napětí [11].



Obr. 6.6 pohyb dislokace přes výstuž [11]

Tento způsob zpevnění se výrazně uplatňuje u MMNC, jelikož u klasických MMC jsou částice výztuže příliš velké, stejně tak jako vzdálenost mezi nimi. Dále, jelikož zpevňující složky leží často na hranicích zrn matrice, není jisté, zda se tento mechanismus může vůbec v takových podmínkách uplatňovat. Pro porovnání u tepelně zpracovaných MMC s průměrem částic výztuže 5 μm Orowanovo zpevnění nemělo příliš velký dopad. Naopak u MMNC s vhodné

rozptýlenými nanočásticemi o velikosti 100 nm Orowanovo zpevnění již má příznivý dopad na výslednou pevnost [12].

Mez kluzu ve smyku disperzně vytvrzené slitiny τ_y je rovno Orowanovému napětí,

$$\tau_y = \alpha \frac{Gb}{R}, \quad (15)$$

kde G je modul pružnosti ve smyku, b je Burgersův vektor kovové matrice a R poloměr zakřivení dislokace. Konstanta α náleží do intervalu 0,5 až 1,0. Ashby vypočítal τ_y na základě mnohem přesnějšího modelu pro zahrnutí dopadu dalších mikrostrukturálních dat, jako je například počet částic protínající skluzovou rovinu, typ dislokací a průměr částic d ,

$$\tau_y = \begin{cases} \frac{1}{1,18} \cdot \frac{2A'}{b\bar{D}} & \text{pro hranové dislokace} \\ \frac{1}{1,8} \cdot \frac{1}{(1-\nu)} \cdot \frac{2A'}{b\bar{D}} & \text{pro čarové dislokace,} \end{cases} \quad (16)$$

$$(17)$$

kde

$$\bar{D} = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \quad (18)$$

$$A' = \frac{G_m b^2}{4\pi} \ln \frac{d}{r_0} \quad (19)$$

r_0 je vnitřní poloměr výseče většinou považována za $2b$ a ν je Poissonův poměr kovové matrice. Vztahy výše naznačují, že τ_y se zvětšuje se snižující vzdáleností mezi částicemi a s jejich zvětšující se velikostí. Zmíněné vztahy byly obdrženy pro jeden krystal zatížený ve smyku. Můžeme však tyto vztahy přepočítat pro polykrystalický materiál zatížený v tahu pro získání meze kluzu, která je přibližně odhadována jako

$$\sigma_y = \xi \tau_y, \quad (20)$$

kde se konstanta ξ pohybuje v rozmezí 2 (jeden krystal) až do 3,1 (Taylorův faktor pro polykrystalické kovy) [4].

7 Metody výroby kompozitů s kovovou maticí

7.1 Kontinuálně zpevněné

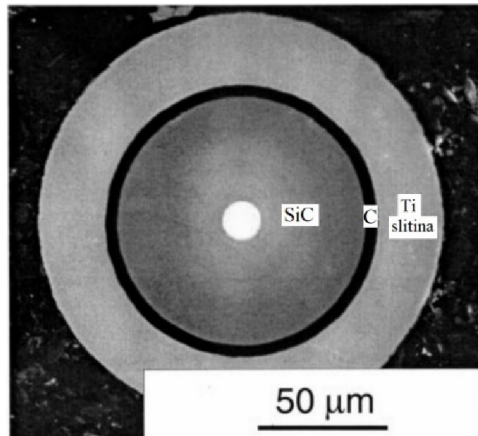
Při výrobě kompozitu v tuhém stavu je velice náročné pravidelně rozprostřít vyztužující složky do matrice. Právě proto se matrice převážně používají ve formě kovových prášků či fólií k usnadnění tohoto procesu a následně jsou slinovány k vytvoření celistvého materiálu [22].

7.1.1 Foil fiber foil (FFF)

Vlákna jsou uložena mezi fólie a naskládána do několika vrstvého uspořádání a poté sjednocena za vysoké teploty. Tato metoda je limitována pouze na matrice, které lze zhotovit jako tenké fólie a dále je poměrně obtížné docílit homogenní distribuce vláken [14].

7.1.2 Matrix-coated fiber (MCF)

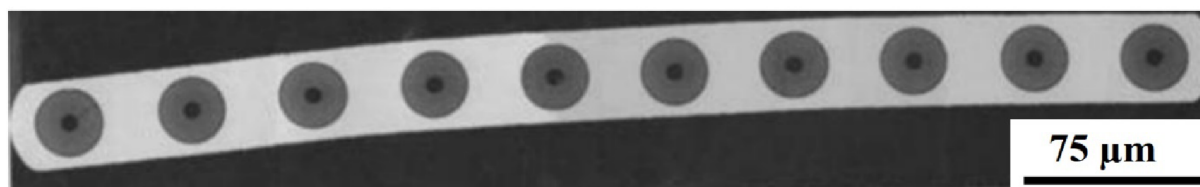
Touto metodou mohou být zhotoveny kompozity s nejlépe rozprostřenými vlákny. Je to ovšem zdaleka nejdražší metoda. Výchozím produktem jsou homogenně obalená vlákna v matrici (monofilament), což umožňuje výrobu kompozitů s výborným uspořádáním vláken [14]. K obalení vlákna maticí se nejčastěji používá nanášení odpařením z pevné fáze (PVD) a sjednocení jednotlivých vláken je provedeno hipováním. Mezifázové rozhraní takto vyrobeného vlákna je velice dobré a nemá tendenci se porušovat [33].



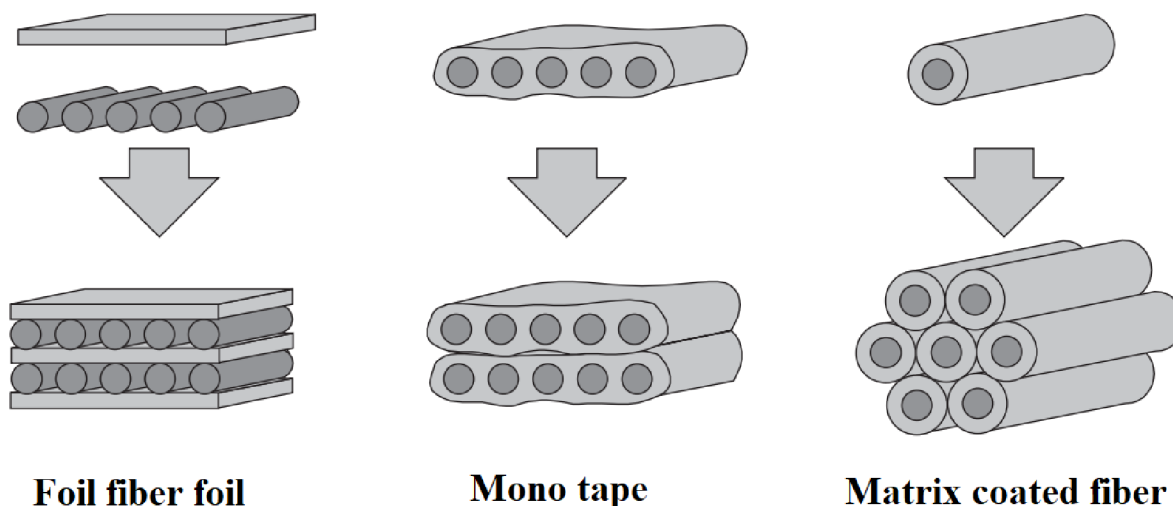
Obr. 7.1 – Průřez SiC vlákna obaleného v matrici vyrobeného pomocí PVD

7.1.3 Mono tape (MT)

Jako startující materiál se využívají pásy, které se skládají z vláken obalených v matrici. Tyto pásy mohou být vyráběny depozicí matrice pomocí plazmového sprejování na vlákna, které mohou být dále skládány na sebe a spojovány k vytvoření dané součásti [14]. Na obr. 7.2 můžeme vidět tento pás skládající se z matrice a vlákna. Rovněž si můžeme všimnout tenké vrstvy uhlíku, která je zde mezi maticí a vláknem, aby zabránila případným reakcím. Tento pás je následně smotán do rolí a používá se jako základní materiál pro výrobu. Při výrobě jsou tyto pásy na sebe naskládány a následně difuzně spojeny za vysoké teploty a tlaku [6].



Obr. 7.2 – Průřez pásu s vlákny (mono tape) [6]



Obr. 7.3 – Schéma způsobů výroby kontinuálních kompozitů [14]

7.2 Nekontinuálně zpevněné

Hlavním cílem při výrobě nekontinuálně zpevněných kompozitů je dosáhnout homogenní struktury a dobré disperze částic. Oproti kontinuálně zpevněným kompozitům vykazují horší mechanické vlastnosti, ale netrpí anisotropním chováním, které postihují vláknové kompozity [25].

7.2.1 Selective laser melting (SLM)

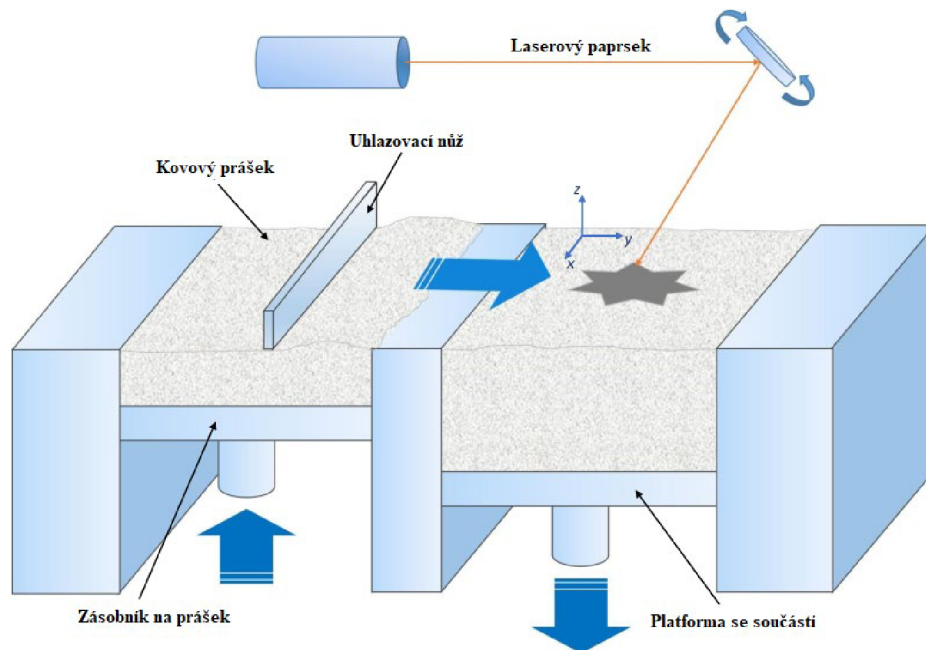
Přestože nanokompozity jsou využívány ve specifických aplikacích, hlavním požadavkem ve většině případů je, aby matrice měla nízkou hmotnost a byla houževnatá. Toto kritérium splňují například slitiny Al, Mg a Cu. V dnešní době je pouze malé množství práškových kovů, které mohou být spolehlivě využity při výrobě metodou SLM. Mezi nejpopulárnější patří 316L nerezová ocel, čistý titan (CP-Ti), Ti-6Al-4V, AlSi10Mg a Inconel 718. Tyto materiály mají dobré tuhnutí a tavicí vlastnosti, čehož je potřeba při SLM procesu, kde dochází k rychlému tavení a následnému tuhnutí materiálu [15].

Druh vyztužující složky v podobě nanočástic různě ovlivňuje vlastnosti MMNC. Pro většinu aplikací je pevnost důležitým kritériem, jelikož určuje efektivitu dané struktury, která je důležitým aspektem kompozitu [15].

Proces

Určená komora je naplněna kovovým práškem, kde je prášek rozprostřen do tenké vrstvy po celé ploše. Následně vysoce výkonný laser roztaví prášek v místě, kde bude vznikat vrstva vyráběné součásti. Plošina s práškem se dále sníží o velikost jedné vrstvy a je opět uhlazena a

celý proces se opakuje, dokud nejsou spojeny všechny vrstvy součásti. Celý proces se vykonává v chráněné atmosféře [20].

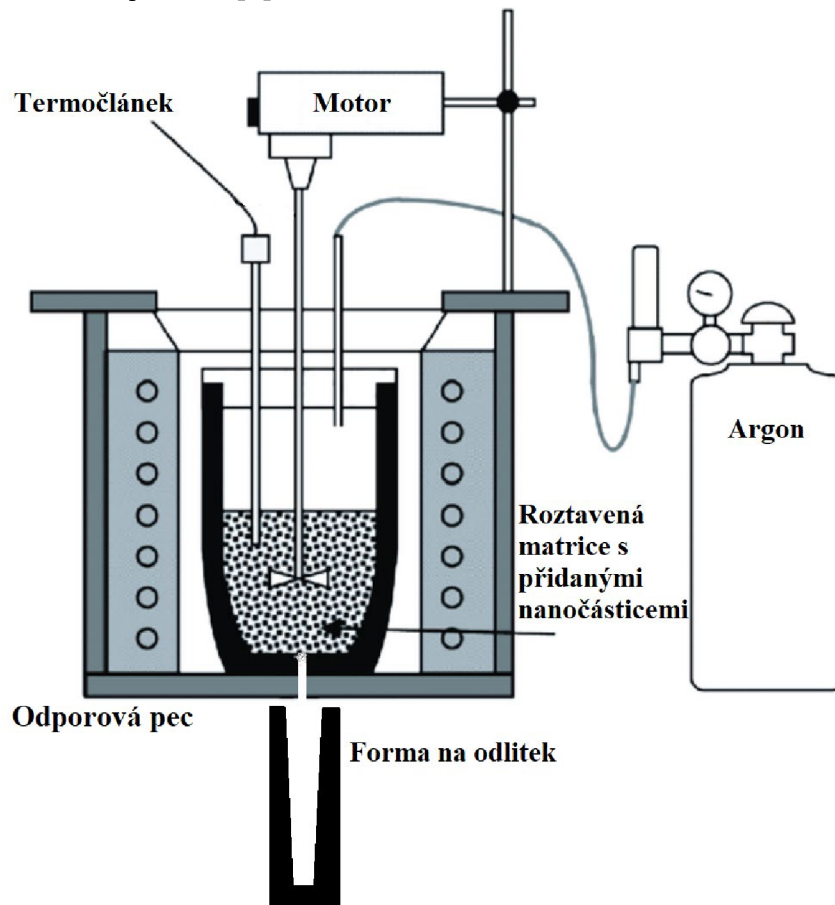


Obr. 7.4 – Proces výroby součásti metodou SLM [21]

Tento proces má ovšem několik výhod a nevýhod. Výhodou je možnost výroby složitých geometrií, které by klasickými metodami nebylo možné vyrobit nebo by to bylo velmi náročné a drahé. Nevýhodou je drahá výroba součástí, které jsou zároveň limitovány rozměrem jako příčina dosavadních velikostí komor. Povrch těchto součástí zároveň často vyžaduje vhodnou povrchovou úpravu, která dále zvyšuje náklady na výrobu [20].

7.2.2 Stir casting

Stir casting je jednou z nejrozšířenějších metod pro výrobu MMNC v tekutém stavu. Její jednoduchost a efektivita je rovněž vhodná pro výrobu velkého množství materiálu. Vyztužující složky jsou přidány do matrice v tekutém stavu za stálého míchání. Rovněž bylo zjištěno, že je možné touto metodou přidat do matrice uhlíkové nanotrubičky (CNT). Na obr. 7.5 můžeme vidět klasické rozvržení tohoto procesu [5].



Obr. 7.5 – Aparatura pro stir casting

Následně se tato směs matrice s výztuží odlíje do pískové či uhlíkové formy. Z důvodů malé smáčivosti částic a matrice může dojít k aglomeraci nanočástic, což výrazně ovlivní mechanické vlastnosti materiálu. Mimo jiné rychlé mechanické míchání může v důsledku způsobit vysokou pórovitost kompozitu, což může mít za následek nežádoucí chemické reakce na rozhraní matrice a výztuže, jako je například koroze. Částice mohou být také přidávány přímo do proudu matrice při odlévání nebo skrze nosný inertní plyn [5].

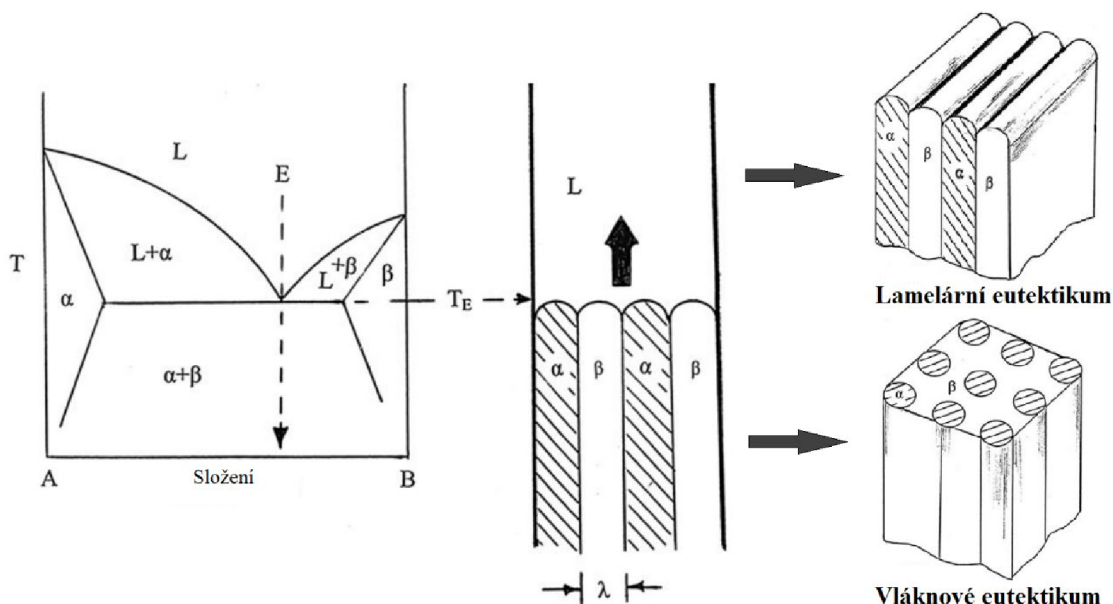
8 Kovové materiály s mikrostrukturou splňující charakter kompozitního materiálu

8.1 Eutektické kompozity

V průběhu eutektické reakce dvě fáze krystalizují zároveň z taveniny. Jestliže růstové vlastnosti těchto fází jsou dostatečně kompatibilní, pak při usměrněném tuhnutí dochází k produkci uspořádaných mikrostruktur, a to buď lamelárních či vláknitých. Podobný případ nastává taktéž při eutektoidní reakci, kde dvě fáze vznikají z tuhého roztoku. Pro mikrostrukturu takového eutektoidu je nejvhodnější, když předešlý tuhý roztok má strukturu blízkou monokrystalu. Uspořádané eutektoidy jsou v počátcích výzkumu oproti eutektikům a jejich využití zatím nebylo plně vyhodnoceno, proto se zde budu zabývat pouze eutektickými kompozity [23].

Eutektické slitiny mají převážně dobrou odlévatelnost, která zabraňuje obvyklým vadám při odlévání, jako je například vnitřní smršťování a segregace struktur, které výrazně ovlivňují mechanické vlastnosti. Mají také pravidelně uspořádanou lamelární strukturu, která může být brána jako přírodní neboli in situ kompozit [27].

Eutektikum v binárním systému vzniká tuhnutím taveniny při eutektické teplotě za vzniku dvou tuhých roztoků [19]. Nejčastěji pozorované morfologie eutektických kompozitů jsou rovnoběžné lamely dvou fází a vlákna jedné fáze obklopené v matici z fáze druhé [18]. Bylo zjištěno, že eutektická vlákna vzniknou tehdy, když jedna z fází tvoří $\frac{1}{\pi}$ z celkového objemu slitiny. Eutektické fáze jsou obvykle velice tvrdé, ale jako důsledek toho jsou křehké nebo mají sníženou lomovou houževnatost. Na druhou stranu je velice výhodné mít pevnou fázi obklopenou v houževnaté matici, která zpočátku akumuluje deformaci pomocí dislokací a ty jsou následně přeneseny na druhou fázi, což zpevňuje daný kompozit [16].



Obr. 8.1 - Vznik eutektika [16]

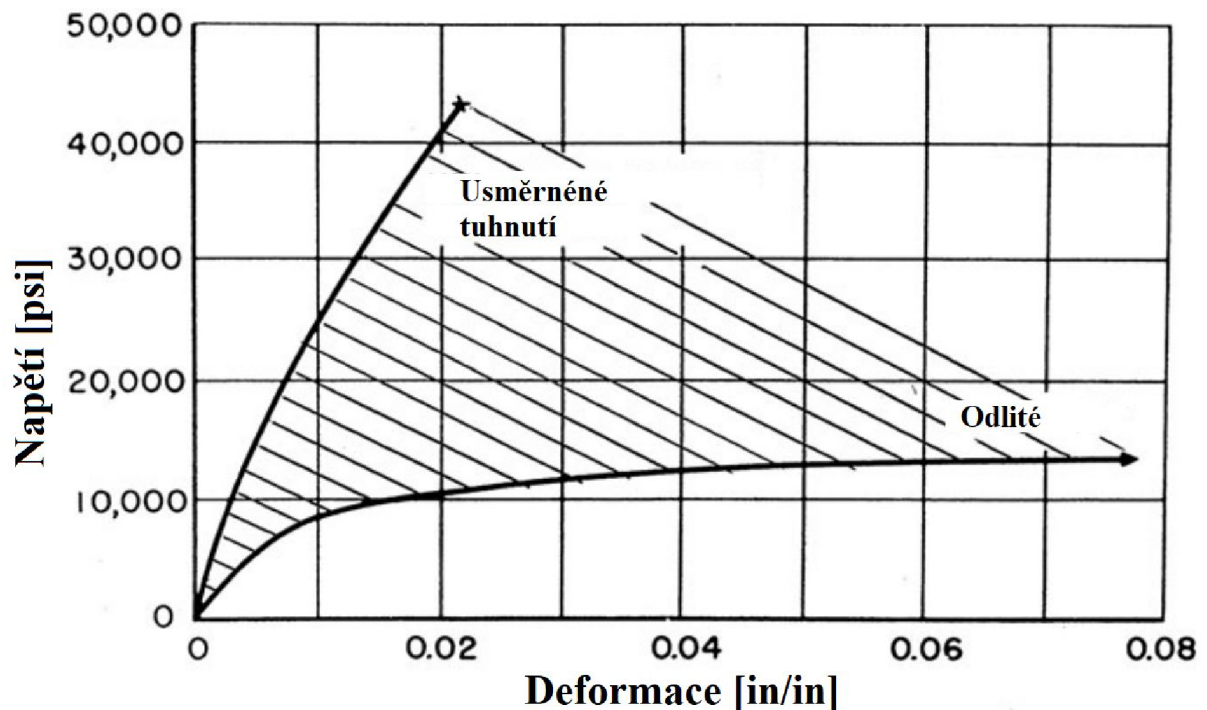
Lamelární eutektikum

Při tuhnutí α fáze bohaté na A přebytečné B atomy difundují kolmo na směr růstu, kde je přijat v β fázi, ve které převládá B. Podobně A atomy, které stojí v cestě fázi β , difundují do vedlejší lamely. Tato mezilamelární vzdálenost je kontrolována především rychlostí tuhnutí a je vyjádřena jako

$$\lambda = \sqrt{\frac{C}{R_t}}, \quad (21)$$

kde C je konstanta a R_t je rychlost tuhnutí. Z rovnice je zřejmé, že čím větší je rychlost tuhnutí, tím menší je mezilamelární vzdálenost [16].

Jak již bylo zmíněno, dlouhá vlákna výrazně zpevňují jinak houževnaté matrice. Stejného efektu u eutektické slitiny můžeme dosáhnout pomocí tzv. usměrněného tuhnutí. Při tomto procesu je eutektické struktury dosaženo pomocí strmého tepelného gradientu, kterého se dosahuje pomalým vytahováním ingotu z pece. To zajišťuje rovinné rozhraní mezi taveninou a tuhým roztokem. Tuhé fáze (α a β) vznikající eutektickou reakcí, rostou rovnoběžně se směrem tuhnutí. Na obr. 8.2 je znázorněn rozdíl v pevnosti mezi Al-Ni systémem, kde vznikají eutektická vlákna Al_3Ni pomocí usměrněného tuhnutí a normální odlité Al-Ni slitiny [16].



Obr. 8.2 – Tahový diagram eutektického kompozitu a odlité slitiny Al-Ni

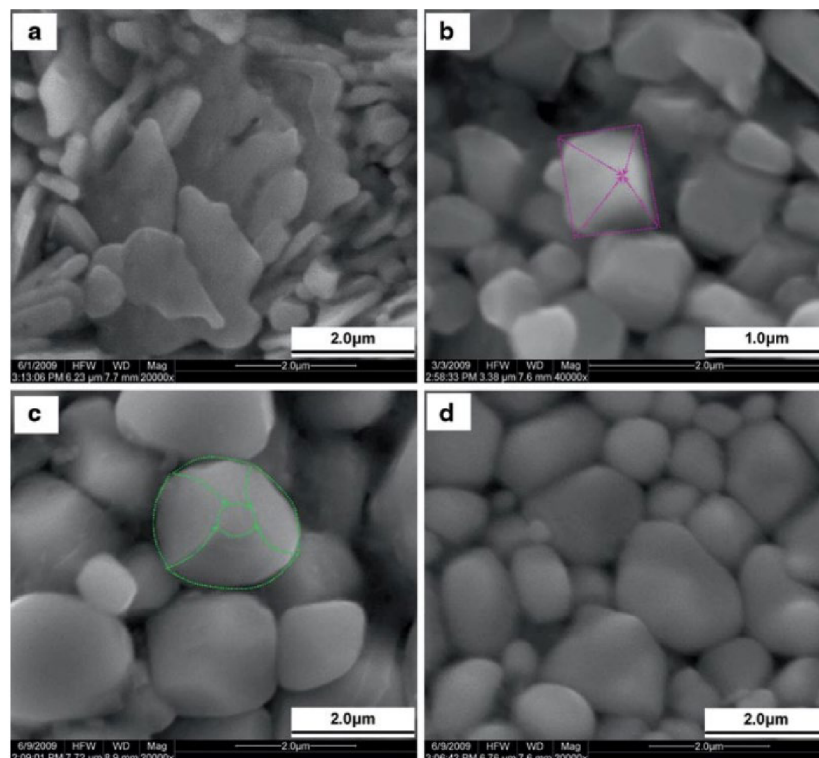
Hliníkové slitiny jsou jedny z nejlépejších materiálů s dobrou pevností a korozivzdorností, které mají mnoho průmyslových aplikací. Z tohoto důvodu jsou často využívány k výzkumu jemných eutektických nanokompozitů bohatých na hliník [28].

8.2 In situ kompozit vyrobený pomocí SLM

Kompozit vyztužený reakcí v materiálu vede k lepší termodynamické stabilitě, což má za následek menší degradaci v aplikacích za zvýšených teplot. Dále rozhraní mezi matricí a vyztužující fází v in situ kompozitu jsou čistější a je tam mnohem méně vad, což má za následek lepší spojení složek a tím i mechanické vlastnosti. Při výrobě in situ MMC je zapotřebí kompletní roztavení materiálu k vytvoření systému, kde může proběhnout reakce. K vytvoření zvolené vyztužující fáze může být použito potřebných atomů, které jsou přidány do taveniny. Nerovnovážná povaha laserového zpracování umožňuje vytvořit unikátní mikrostruktury pomocí in situ fázi [17].

Jeden z prvních výzkumů o in situ kompozitech byl proveden na slitině ze systému Fe-Cr-C-W vyrobeným pomocí DMD (direct metal deposition) se záměrem najít nové materiály vysoce odolné vůči opotřebení. Poměr karbidů může být regulován pomocí teploty předehřevu, síly paprsku či jeho rychlosti. Karbidy, které v takovém systému převážně precipitují v matrici, jsou M_6C nebo $M_{23}C_6$. Právě karbid M_6C , který má diamantový tvar, vykazuje výborné tribologické vlastnosti [17].

Největší překážkou in situ MMC pomocí LMD (laser metal deposition) je nepředvídatelnost vznikajících mikrostruktur v průběhu výroby. Během tohoto nerovnovážného metalurgického procesu je obtížné kontrolovat krystalizaci a růst vznikajících fází. Například při výrobě součásti z Ti-Al-C prášku pomocí LMD bylo zjištěno, že síla paprsku má velký vliv na morfologii vznikajících karbidů titanu. To můžeme vidět na obr. 8.3, kde se morfologie mění z laminárního tvaru při výkonu 700W až na téměř kulovitý tvar při výkonu 900W [17].



Obr. 8.3 – Morfologie in situ vyrobeného TiC při rozdílných výkonech laseru: a) 700W, b) 800W, c) 875W, d) 900W [17]

9 Závěr

Zájem o vysoce pevné a zároveň lehké materiály, které mohou pracovat i za zhoršených podmínek v posledních letech přibývá. Příčinou jsou požadavky na lehčí materiály pro vysoce výkonné aplikace, které mají stejné či lepší mechanické vlastnosti jak dosavadní materiály. MMNC tyto charakteristiky splňují, pokud jsou navrženy správně. Nanokompozity poskytují lepší pevnost, creepové a únavové vlastnosti, vysokou výdrž a také velký poměr pevnosti vůči hmotnosti. S přidáním keramické výztuže mají rovněž vysokou odolnost vůči opotřebení. Na druhou stranu mají i řadu překážek. Tím je především jejich náročná výroba, kterou omezují faktory jako je například aglomerace či špatné spojení matrice s vyztužující složkou.

Cílem této práce bylo vypracovat literární rešerši na téma mikro a nanokompozitů ve strukturách kovových materiálů, proto byly nejprve uvedeny jednotlivé vlastnosti materiálu, které se rovněž uplatňují u kompozitů. Zde byly definovány základní materiálové charakteristiky, jako je modul pružnosti v tahu i ve smyku. Popsán byl i způsob zkoušení materiálů a význam tahových diagramů, kde byla vysvětlena a znázorněna mez pevnosti a mez kluzu. V další části byl na modelu vysvětlen vliv vláken na mechanické vlastnosti pomocí směšovacího pravidla, díky kterému můžeme vypočítat Youngův modul kompozitu s kontinuálními vlákny.

MMC se skládají z kovové matrice a vyztužující složky, která se do matrice přidává ať už přímo, nebo pomocí reakce v materiálu. Mezi nejpoužívanější matrice se řadí především ocel, hliník a titan. Hliníkové kompozity mají vysokou specifickou pevnost a tvrdost, díky čemuž jsou často využívány v aplikacích, kde je váha rovněž důležitým faktorem. Tyto kompozity jsou proto často využívány v automobilním průmyslu kvůli požadavku na vysoce pevné a lehké komponenty, mezi které patří například brzdné kotouče, hnací hřídele a další. Nižší váha automobilů vede k menší spotřebě paliva, což také šetří životní prostředí [26, 32]. Dalším typem kompozitů jsou nanokompozity s titanovou maticí (TMC). Díky vlastnostem jako je výborná korozní odolnost, biokompatibilita, nízká hustota a vysoká specifická pevnost jsou široce využívány v biomedicíně či leteckém, vojenském nebo automobilovém průmyslu. Ze záznamů bývalého NASA inženýra bylo zjištěno, že na výrobu bojového letounu F-22 bylo použito téměř 40 % titanových kompozitů. Náhrada klasické vysokopevnostní oceli za TMC nabízí v porovnání s ocelí či hliníkem snížení hmotnosti o 40 % a navíc poskytuje vyšší korozivzdornost a únavové charakteristiky [33].

Následně byly popsány kontinuální a nekontinuální zpevňující složky. Nekontinuální složky jsou vhodné pro zpracování v tekutém stavu nebo in situ při výrobě eutektických nanokompozitů či aditivními technologiemi, jako je například SLM. Jejich výhodou je možnost výroby materiálu, který netrpí anisotropií, jako tomu je u vláknových kompozitů. Struktura nekontinuálně zpevněného kompozitu je velmi závislá na volbě velikosti částic jak matrice, tak i výztuže, proto je důležité znát jejich dopad na výsledné mechanické vlastnosti. Dalším typem výztuže jsou kontinuální vlákna. Zde jsou uvedeny jednotlivé typy často používaných vláken, jejich výroba a následně jsou v tab. 5.2 uvedeny jejich mechanické vlastnosti.

Další kapitola se zabývá jednotlivými mechanismy zpevnění uplatňujících se v nanokompozitech. Je věnována pozornost jak vlivu částic, tak i interakci mezi nimi na pohyb dislokací.

Následující kapitola je věnována možnostem výroby kontinuálně a nekontinuálně zpevněných kompozitů. U kontinuálně zpevněných kompozitů byly vysvětleny základní principy výroby foil fiber foil, mono tape a matrix coated fiber metody. Pro znázornění výroby nekontinuálně zpevněných kompozitů byl vybrán stir casting a SLM.

V poslední kapitole jsou uvedeny kovové materiály, které svojí mikrostrukturou splňují charakter kompozitu. Materiál, jehož výsledná struktura má dvě pravidelně uspořádané fáze vzniklé reakcí, můžeme považovat za kompozitní materiál. Toho lze dosáhnout u určitých materiálů pomocí usměrněného tuhnutí za vzniku eutektické mikrostruktury. Výslednou mikrostrukturu můžeme ovlivňovat zvyšováním rychlosti ochlazování, což má za následek zmenšení mezilamelární vzdálenosti. Na závěr je popsáno, jak lze využít SLM technologii k výrobě in situ nanokompozitu a vliv parametrů laseru na výslednou mikrostrukturu.

10 Literatura

- [1] MALAKI, Massoud a Wenwu XU. Advanced Metal Matrix Nanocomposites. In: Metals [online]. 2019, 2019 [cit. 2021-5-6]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2075-4701/9/3/330>
doi: <https://doi.org/10.3390/met9030330>
- [2] ASHBY, M. F. a David R. H. JONES. *Engineering materials* [online]. 3rd ed. Oxford: Elsevier, 2005 [cit. 2021-5-6]. ISBN 07-506-6380-4. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/766180/935978>
- [3] ASHBY, M. F. a David R. H. JONES. *Engineering materials: an introduction to microstructures, processing and design* [online]. 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006 [cit. 2021-5-6]. ISBN 07-506-6381-2. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/766181/b60136>
- [4] TAYA, Minoru. Strengthening Mechanisms of Metal Matrix Composites. *Material Transactions* [online]. 1991, (1) [cit. 2021-5-6]. ISSN 2432-471X. Dostupné z: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans1989/32/1/32_1_1/_article
- [5] CESCHINI, Lorella, Arne DAHLE, Manoj GUPTA, et al. *Aluminum and Magnesium Metal Matrix Nanocomposites* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2017 [cit. 2021-5-6]. Engineering Materials. ISBN 978-981-10-2681-2. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/2838104/5b9475>
- [6] LÜTJERING, Gerd a James WILLIAMS. *Titanium* [online]. 2. edice. Springer Singapore, 2007 [cit. 2021-5-6]. ISBN 9783540713975. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/883124/b946c1>
- [7] Forest hardening. *University of Cambridge: Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science* [online]. [cit. 2021-5-6]. Dostupné z: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/work_harden/forest.php
- [8] CONRAD, H., B. DE MEESTER, K. OKAZAKI a M. DÖNER. *Physics of Solid Solution Strengthening* [online]. Springer US, 1975 [cit. 2021-5-6]. ISBN 978-1-4684-0757-0. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/2121238/eaf8f2>
- [9] PACAL, Bohumil. *Fáze, přeměny a rozpady: Výukové materiály k předmětu 5FM*. Brno, 2020.
- [10] GEDEON, Mike. In our element: What is solid solution hardening and how does it improve strength? *Materion* [online]. Materion Advanced Materials Technologies and Services [cit. 2021-5-6]. Dostupné z: <https://materion.com/about/new-at-materion/solid-solution-hardening>
- [11] SRBA, Ondřej. *Komplexní studium jemnozrnných polykrystalů Cu a slitiny CuZr připravených metodami equal channel angular pressing a high pressure torsion*. 2012. Dizertační práce. Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky materiálů. Vedoucí práce Janeček, Miloš.

- [12] ZHANG, Z. a D.L. CHEN. Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength. *Scripta Materialia* [online]. 2006, 2006, 54(7) [cit. 2021-5-6]. ISSN 1359-6462. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646205008584>
- [13] DAVIM, J. Paulo, NATARAJAN, Nanjappan a Vijayan KRISHNARAJ, ed. *Metal Matrix Composites* [online]. Springer, 2015 [cit. 2021-5-6]. ISBN 978-3-319-02985-6. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/2465218/958600>
- [14] LEYENS, C. a M. PETERS, ed. *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications* [online]. Wiley-VCH; John Wiley, 2003 [cit. 2021-5-6]. ISBN 3-527-30570-X. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/604389/52f3bf>
- [15] YU, W.H., X.L. TIAN, C.N. KUO, C.K. CHUA a S.L. SING. *Particle-reinforced metal matrix nanocomposites fabricated by selective laser melting: A state of the art review* [online]. 2019, (104) [cit. 2021-5-6]. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.04.006>
- [16] MURR, Lawrence E. *Handbook of Materials Structures, Properties, Processing and Performance* [online]. Springer International Publishing, 2015 [cit. 2021-5-6]. ISBN 978-3-319-01816-4. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/2486140/d57121>
- [17] GU, DongDong. *Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials* [online]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015 [cit. 2021-5-6]. ISBN 978-3-662-46089-4. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/2571462/d5737a>
- [18] AKAMATSU, Silvère a Mathis PLAPP. Eutectic and peritectic solidification patterns. *ResearchGate* [online]. 2015 [cit. 2021-5-6]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/284075938_Eutectic_and_peritectic_solidification_patterns
- [19] EASTERLING, P. E., E. KENNETH a PORTER. *Phase Transformations in Metals and Alloys: Third Edition* [online]. 3. vydání. CRC Press, 2009 [cit. 2021-5-6]. ISBN 978-1-4398-8357-0. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/2572507/db9991>
- [20] What Is SLM?: Selective laser melting (SLM). All3DP [online]. [cit. 2021-5-8]. Dostupné z: <https://all3dp.com/2/selective-laser-melting-slm-3d-printing-simply-explained/>
- [21] GRIFFITHS, Valeriya, James P. SCANLAN, Murat H. ERES, Antonio MARTINEZ-SYKORA a Phani CHINCHAPATNAM. Cost-driven build orientation and bin packing of parts in Selective Laser Melting (SLM). *European Journal of Operational Research* [online]. 2019, 2019(273), 334-352 [cit. 2021-5-8]. ISSN 0377-2217. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2018.07.053>.

- [22] NISHIDA, Yoshinori. Introduction to Metal Matrix Composites: Fabrication and Recycling [online]. Springer Tokyo, 2013 [cit. 2021-5-8]. ISBN 978-4-431-54237-7. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/2122828/a7a41f>
- [23] LIVINGSTON, J.D. Unidirectional solidification of eutectic and eutectoid alloys. Journal of Crystal Growth [online]. 1974(24–25), 94-101 [cit. 2021-5-8]. ISSN 0022-0248. Dostupné z: doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90285-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90285-1).
- [24] HUANG, Lujun a Lin GENG. *Discontinuously Reinforced Titanium Matrix Composites: Microstructure Design and Property Optimization* [online]. Springer Singapore, 2017 [cit. 2021-5-17]. ISBN 978-981-10-4449-6. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/2943560/34d88f>
- [25] NATARAJAN, Nanjappan, Vijayan KRISHNARAJ a J. Paulo DAVIM. *Metal Matrix Composites: Synthesis, Wear Characteristics, Machinability Study of MMC Brake Drum* [online]. Springer International Publishing, 2015 [cit. 2021-5-17]. ISBN 978-3-319-02985-6. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/2465218/958600>
- [26] MAVHUNGU, S.T., E.T. AKINLABI, M.A. ONITIRI a F.M. VARACHIA. Aluminum Matrix Composites for Industrial Use: Advances and Trends. *Procedia Manufacturing* [online]. 2017, (7), 178-182 [cit. 2021-5-17]. ISSN 2351-9789. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2016.12.045>
- [27] SHI, Peijian, Weili REN, Tianxiang ZHENG a Zhongming REN. Enhanced strength–ductility synergy in ultrafine-grained eutectic high-entropy alloys by inheriting microstructural lamellae. *Nature Communications* [online]. 2019, **2019**, 489 [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08460-2>
- [28] PARK, Jin Man, Norbert MATTERN, Uta KÜHN a Jürgen ECKERT. High-strength bulk Al-based bimodal ultrafine eutectic composite with enhanced plasticity. *Journal of Materials Research* [online]. 2009, **2009** [cit. 2021-5-17]. ISSN 2214-0697. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0297>
- [29] BORGONOVO, C., D. APELIAN a M. M. MAKHLOUF. Aluminum nanocomposites for elevated temperature applications. *JOM* [online]. 2011, **63**, 57-64 [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-011-0030-5>
- [30] CAHN, R.W. a P. HAASEN. *Physical Metallurgy Three Volume Set* [online]. 4. vydání. North Holland, 1996 [cit. 2021-5-17]. ISBN 0444898751. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/825631/0a3da3>
- [31] DONALDSON, Steven L. a Daniel B. MIRACLE. *ASM handbook: Composites* [online]. 10th ed. Materials Park: ASM International, c1990- [cit. 2021-5-17]. ISBN 978-087-1707-031. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/658446/16b153>

[32] MORTENSEN, A., A. NEEDLEMAN a S. SURESH. *Fundamentals of Metal-Matrix Composites* [online]. Butterworth-Heinemann, 1993 [cit. 2021-5-17]. ISBN 9780750693219. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/657108/7fa491>

[33] HAYAT, Muhammad D., Harshpreet SINGH, Zhen HE a Peng CAO. Titanium metal matrix composites: An overview. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2019, (121), 418-438 [cit. 2021-5-17]. ISSN 1359-835X. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.005>

[34] CLYNE, T. W. *Comprehensive Composite Materials: Metal Matrix Composites* [online]. Elsevier, 2004 [cit. 2021-5-25]. ISBN 978-0-08-100534-7. Dostupné z: <https://1lib.cz/book/2043315/4670ed>

[35] Specific stiffness - specific strength graph. University of Cambridge: Materials Department [online]. Cambridge [cit. 2021-5-28]. Dostupné z: http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/interactive_charts/spec-spec/basic.html

11 Seznam použitých zkratk a symbolů

Zkratky

316L – Nerezová ocel

A356 – Hliníková slitina na odlévání s 7% Si, 0,3% Mg, 0,2% Fe (max) a 0,1% Zn (max)

Al – Hliník

Al₂O₃ – Oxid hlinitý

Al₃Ni – Eutektikum vznikající v Al-Ni systému

AlSi10Mg – Hliníková slitina na odlévání s 10% Si a 0,3% Mg

B₄C – Karbid tetraboru

C – Uhlík

CNT – Uhlíkové nanotrubičky

Cu – Měď

CVD – Chemická depozice z plynné fáze

DMD – Přímá depozice kovu

DRTC – Nekontinuálně zpevněné titanové kompozity

FFF – Foil fiber foil

CH₃Cl₂Si – Methylchlorosilan

Inconel 718 – Vytvrditelná slitina na bázi Ni-Cr

LMD – Laserové práškové navařování

M₂₃C₆ – Jemný sekundární karbid bohatý na Cr

M₆C – Karbid bohatý na Fe nebo Mo

MCF – Matrix-coated fiber

Mg – Hořčík

MMC – Kompozity s kovovou maticí

MMNC – Nanokompozity s kovovou maticí

MT – Mono tape

N – Dusík

Ni – Nikl

O – Kyslík

PVD – Fyzikální depozice z plynné fáze

SiC – Karbid křemíku

SiO₂ – Oxid křemičitý

SLM – Selektivní tavení laserem

Ti – Titan

Ti-6Al-4V – Titanová slitina s hlavními legujícími prvky 6% Al a 4% V

TiB – Borid titanu

TiB₂ – Borid titaničitý

TiC – Karbid titanu

TiN – Nitrid titanu

TMC – Kompozity s titanovou maticí

TMCTECC – Titanium Matrix Composite Turbine Engine Component Consortium

ZrC – Karbid zirkonia

Symbols

- σ_c [Pa] – Velikost napětí působící v kompozitu
 σ_f [Pa] – Velikost napětí působící ve vláknech
 σ_m [Pa] – Velikost napětí působící v matrici
 b [-] – Burgersův vektor kovové matrice
 C [-] – Konstanta
 C_f [-] – Objemový podíl vláken
 C_m [-] – Objemový podíl matrice
 E [Pa] – Youngův modul pružnosti
 E_c [Pa] – Youngův modul pružnosti kompozitu
 E_{spec} [Pa·kg⁻¹·m³] – Specifický modul pružnosti v tahu
 F_n [N] – Normálová síla
 F_t [N] – Tečná síla
 G [Pa] – Modul pružnosti ve smyku
 k [-] – Boltzmanova konstanta
 r [m] – Poloměr částice
 R [m] – Poloměr zakřivení dislokace
 r_0 [m] – Vnitřní poloměr výseče
 R_e [Pa] – Smluvní mez kluzu
 R_m [Pa] – Smluvní mez pevnosti
 R_t [m·s⁻¹] – Rychlost tuhnutí
 S [m²] – Plocha
 T [°C] – Teplota
 t [s] – Čas
 ν [-] – Poissonův poměr kovové matrice
 V_c [m³] – Objem kompozitu
 V_f [m³] – Objem Vláken
 V_m [m³] – Objem Matrice
 ε [-] – Poměrná deformace
 η [N·s·m⁻²] – Viskozita
 λ [nm] – Mezilamelární vzdálenost
 ξ [-] – Taylorův faktor pro polykrystalické kovy
 σ [Pa] – Napětí
 σ_{spec} [N·m·kg⁻¹] – Specifická mez pevnosti
 σ_y [Pa] – Mez kluzu
 τ [Pa] – Smykové napětí
 τ_y [Pa] – Orowanovo napětí

12 Seznam obrázků

- Obr. 1.1 – Vznik kavitace na povrchu částice v důsledku působení napětí
- Obr. 3.1 – Smluvní tahový diagram
- Obr. 3.2 – Specifické vlastnosti různých kovů
- Obr. 3.3 – Model kompozitu s kontinuálním vláknem
- Obr. 4.1 – Závislost modulu v pružnosti ve smyku titanu na úhlu sklonu napětí
- Obr. 4.2 – Závislost mechanických vlastností titanu na teplotě
- Obr. 4.3 – Vliv příměsi na teplotu přeměny $\beta \rightarrow \alpha$
- Obr. 5.1 – Schématické znázornění zpevňujících složek
- Obr. 5.2 – Efekt optimalizace struktury pro nekontinuálně zpevněný hliníkový kompozit s 20 obj% SiC : a) nevhodně zvolená velikost částic, b) vhodně zvolený poměr velikosti částic
- Obr. 5.3 – Vliv velikosti zpevňující složky na mechanické vlastnosti
- Obr. 6.1 – Substituční tuhý roztok
- Obr. 6.2 – Zastavení pohybující se dislokace substitučním atomem
- Obr. 6.3 – Intersticiální tuhý roztok
- Obr. 6.4 – Zastavení pohybující se dislokace intersticiálním atomem
- Obr. 6.5 – Pohyb dislokace zkrz les dislokací
- Obr. 6.6 – Pohyb dislokace přes výstuž
- Obr. 7.1 – Průřez SiC vlákna obaleného v matrici vyrobeného pomocí
- Obr. 7.2 – Průřez pásu s vlákny (mono tape)
- Obr. 7.3 – Schéma způsobů výroby kontinuálních kompozitů
- Obr. 7.4 – Proces výroby součásti metodou SLM
- Obr. 7.5 – Aparatura pro stir casting
- Obr. 8.1 – Vznik eutektika
- Obr. 8.2 – Tahový diagram eutektického kompozitu a odlité slitiny Al-Ni
- Obr. 8.3 – Morfologie in situ vyrobeného TiC při rozdílných výkonech laseru: a) 700W, b) 800W, c) 875W, d) 900W