



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VED A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

MECHANICKÉ LEGOVÁNÍ A ZHUTŇOVÁNÍ KOVOVÝCH KOMPOZITNÍCH PRÁŠKŮ

MECHANICAL ALLOYING AND COMPACTIZATION OF METALLIC COMPOSITE POWDERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. ROMAN HUSÁK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. HYNEK HADRABA, Ph.D.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2013/14

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Roman Husák

který/která studuje v **magisterském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

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:

Mechanické legování a zhutňování kovových kompozitních prášků

v anglickém jazyce:

Mechanical alloying and compactization of metallic composite powders

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Mechanické legování je proces, kterým se připravují kompozitní prášky vysokoenergetickým mletím z atomárních, nebo před-legovaných práškových materiálů. Příkladem těchto materiálů jsou oceli zpevněné disperzí oxidických částic (ODS oceli) obsahují malé množství (typicky 0,25obj.%) teplotně stabilních částic, nejčastěji oxidu yttria. V průběhu mletí projdou částice sérií procesů mechanického svařování a následného rozrušení takto vzniklých spojů, čímž dojde k jejich mechanickému legování. Kompozitní prášek je poté zhutněn, nejčastěji protlačováním za tepla. Takto připravený materiál je charakteristický vysokou pevností způsobenou vysokou hustotou dislokací, jejichž pohyb je omezen právě disperzí oxidických částic. Oxidické částice se vyskytují ve struktuře ODS oceli buď ve formě nestechiometrických nanoklastrů atomů Y-Ti-O, nebo ve formě stechiometrických oxidů. Práce bude zaměřena na přípravu kompozitních prášků na bázi železa a jejich zhutňování s cílem připravit hutnou ocel a charakterizovat její fyzikální vlastnosti.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce bude připravit homogenní kompozitní kovové prášky mechanickým legováním a následně tyto prášky zhutnit. Bude sledován vliv podmínek mechanického legování a zhutňovacího procesu na mikrostrukturní a fyzikální vlastnosti hutných těles.

Seznam odborné literatury:

- [1] J.J. Fisher: Dispersion strengthened ferritic alloy for use in liquid-metal fast breeder reactors (LMFBRs). US Patent 4,075,010 (1978).
- [2] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq, Y. de Carlan: Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy. Journal of Nuclear Materials 384 (2009) 115.
- [3] H. Hadraba, B. Kazimierzak, L. Stratil, I. Dlouhý: Microstructure and impact properties of ferritic ODS ODM401 (14%Cr-ODS of MA957 type). Journal of Nuclear Materials 417 (2011) 241-244.
- [4] H. Hadraba, B. Fournier, L. Stratil, J. Malaplate, A.-L. Rouffié, P. Wident, L. Ziolek, J.-L. Béchade: Influence of microstructure on impact properties of 9–18%Cr ODS steels for fusion/fission applications. Journal of Nuclear Materials 411 (2011) 112-118.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Hynek Hadraba, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/14.

V Brně, dne 7.1.2014




prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu


prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na proces mechanického legování. Jedná se o proces úpravy heterogenní směsi práškových materiálů do homogenního kompozitního prášku a následné přípravy hutných těles z tohoto prášku.

Experimenty byly zaměřeny na tři typy kompozitních materiálů. Magneticky měkkou slitinu Permalloy, ODS ocel vycházející z komerčně dostupného polotovaru oceli 434 LHC a nízko-aktivační vysoce-chromovou ODS ocel 14Cr-2W. Na kompozitních práscích byla provedena série mechanických testů a chemických analýz. Na základě těchto testů a analýz bylo možné potvrdit, potřebnou dobu k vytvoření plně homogenní kompozitní směsi. Následovalo zhutnění kompozitních prášků do kompaktního objemu a další série mechanických testů a analýza mikrostruktury. V těchto analýz bylo možné určit, zda je nutné použití ochranných atmosfér v průběhu mechanického legování.

Všechny tři typy studovaných materiálů se podařilo úspěšně připravit metodou mechanického legování. Bylo zjištěno, že pro vznik plně homogenního kompozitního prášku je nutné provádět mechanické legování po dobu 24 hodin. Bylo zjištěno, že strukturní změny prášku v průběhu mechanického legování lze sledovat pomocí měření jeho tvrdosti. Při zpracování korozně odolných materiálů je možné provádět mechanické legování ve vzdušné atmosféře. Při mechanickém legování materiálů, které podléhají oxidaci, je nutné použití ochranných atmosfér.

Klíčová slova:

Mechanické legování, kovové kompozitní prášek, ODS ocel, Permalloy

ABSTRACT

Master's thesis is focus on the proces of mechanical alloying. It is the proces of modifying a hetegeneous mixture of powder materials into a homogeneous composite powder.

Experiments are focus on three types of composite materials. A magnetic soft alloy Permalloy, ODS steel based on commercially available powder steel 434 LHC and low-activation high-chrome ODS steel 14Cr-2W. On composite powders are made a series of mechanical tests and chemicel analysis. Based on this tests and analysis it was possible to confirm the milling time needed to create fully homogeneous composite powder. Next step is compaction of composite powder into compact volume and another mechanical tests ana analysis of microstructure. In these analyzes to determine whether i tis necessary to use protective atmosphere during mechanical alloying.

All three type of materials succesfull prepared by mechanical alloying. It was found that for created of a fully homogeneous composite powder is necessary to perform mechanical alloying for 24 hours. When processing of corrosion resistant materials, i tis possible to perform mechanical alloying in an air atmosphere. During mechanical alloying materials which are subject to oxidation, i tis necessary to use protective atmosphere.

Key words:

Mechanical alloying, metalic composite powder, ODS steel, Permalloy

HUSÁK, R. *Mechanické legování a zhutňování kovových kompozitních prášků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 94s. Vedoucí diplomové práce Ing. Hynek Hadraba, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně dle pokynů vedoucího diplomové práce a použil jen prameny uvedené v seznamu literatury.

V Brně dne

Bc. Roman Husák

Poděkování

Chtěl bych poděkovat zejména vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Hynku Hadrabovi Ph.D. za pomoc, ochotu, důležité rady a pevné nervy, které mi byli z jeho strany po dobu zpracování diplomové práce poskytovány. Poděkování patří také kolektivu AVČR za důležité rady a přátelské prostředí.

Také bych chtěl poděkovat rodině a kamarádům za podporu a klidné domácí pracovní podmínky během zpracování diplomové práce.

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Cíle práce	12
3. Mechanické legování.....	13
3.1. Proces mechanického legování.....	13
3.2. Výchozí materiály.....	14
3.3. Druhy mlecích zařízení.....	14
3.3.1. Mlýn typu SPEX.....	14
3.3.2. Planetové mlýny	15
3.3.3. Atritor	17
3.3.4. Komerční bubnový mlýn	18
3.4. Procesní proměnné při mletí	19
3.4.1. Mlecí nádoby	19
3.4.2. Mlecí čas	19
3.4.3. Mlecí rychlost.....	20
3.4.4. Mlecí médium	20
3.4.5. Hmotnostní poměr koulí a prášku (Ball-to-powder weight ratio–BPR)	21
3.4.6. Mlecí atmosféra	22
3.5. Princip mechanického legování	23
3.5.1. Systém tvárné - tvárné.....	25
3.5.2. Systém tvárné-křehké.....	26
3.5.3. Systém křehké-křehké.....	27
4. Kompozitní práškové materiály vyráběné pomocí mechanického legování	28
4.1. Kompozitní prášky na bázi železa a oceli.....	28
4.1.1. ODS ocel.....	28
4.2. Kompozitní prášky na bázi Ni a Permalloy.....	29
4.2.1. Permalloy	30
4.3. Další druhy kompozitních prášků.....	30
5. Zhutňovací metody.....	31
5.1. Lisování za tepla	31
5.2. Hot isostatic pressing(HIP)	32
5.3. Extruze	33

5.4.	Spark plasma sintering	34
6.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
7.	Výsledky	43
8.	Diskuze	68
8.1.	Kompozitní prášek magneticky měkkého materiálu typu Permalloy	68
8.2.	Kompozitní prášek ODS oceli vycházející z komerčně dostupného práškového polotovaru 434 LHC.....	69
8.3.	Kompozitní prášek nízko-aktivační vysoce-chromové 14Cr-2W ODS oceli.	71
9.	Závěry	74
10.	Seznam použité literatury.....	76
11.	Seznam příloh	79
12.	Přílohy	80

1. Úvod

Výroba strojních součástí postupy práškové metalurgie je z průmyslového hlediska výhodná, především z důvodu dobré opakovatelnosti výroby a nízké odpadovosti v podmínkách hromadné výroby. Proces práškové metalurgie se od klasické metalurgie liší tím, že materiály které do procesu vstupují, nejsou roztaveny v jednu slitinu, ale jsou ve formě prášku. Tento prášek je následně pomocí difúzního pochodu slinování zhutněn do kompaktního objemu. Proces práškové metalurgie znali již staří Egypťané, kteří vyráběli zemědělské nástroje a zbraně. Moderní prášková metalurgie započala ve dvacátých letech minulého století výrobou karbidu wolframu a porézních bronzových ložisek.

V současné době existuje v nabídce specializovaných firem široká paleta komerčně dostupných materiálů, ať už kovových, tak i nekovových. Prášky jsou vyráběny průmyslovými postupy založenými například na chemické syntéze částic prášku (např. technická keramika na bázi ZrO_2), rozstřikování kapek taveniny (např. kovové prášky), nebo postupné rozemílání větších celků. Velmi zajímavou cestou přípravy práškových materiálů je mechanické legování, jako proces studeného svařování jednotlivých komponent až do úrovně, kdy můžeme hovořit o tuhém roztoku. Proces mechanického legování byl poprvé popsán v šedesátých letech minulého století firmou Inco (USA) ve výzkumné skupině Johna Benjamina. Pomocí mechanického legování vznikají z heterogenních směsí práškových materiálů homogenní kompozitní práškové materiály. V průběhu mechanického legování jsou částice neustále vystavovány kolizím s mlecím médiem uvnitř kulových mlýnů. Díky těmto kolizím vznikají neustále studené spoje mezi menšími částicemi. Větší částice jsou naopak neustále fragmentovány. Dobře provedené mechanické legování končí ve chvíli, kdy každá částice má stejné složení, jako měla směs všech prvků před začátkem mechanického legování a vnikne rovnováha mezi spojováním a rozpadem částic. Lze tedy říci, že po skončení mechanického legování je výsledkem homogenní kompozitní prášek s jednotnou velikostí částic.

Pomocí mechanického legování lze připravit různé typy kompozitních prášků. Jedním z nejdůležitějších je však ocel s přídavkem oxidů tzv. ODS ocel (ocel zpevněná oxidickou disperzí), kterou není možné připravit jinou cestou. V dnešní době jsou nejčastěji používány dva typy ODS ocelí. ODS ocel s feriticko-martenzitickou strukturou a ocel s čistě feritickou strukturou. Ocel typu ODS s feritickou strukturou obsahuje 14%Cr, díky kterému je dostatečně pevná a také korozivzdorná. Dále tato ocel obsahuje Ti a Mo, které zlepšují houževnatost. Podíl Ti zabraňuje zkřehnutí podél hranic zrn, kde tvoří precipitáty TiN a TiC. Oxidické částice v této oceli zajišťuje přítomnost Y_2O_3 . Jemná disperze nano-částic toho oxidu zvyšuje creepovou pevnost, blokují pohyb dislokací a také zvyšují odolnost proti radiačnímu poškození. Díky kombinaci těchto vlastností je ODS ocel vhodným kandidátem pro konstrukční materiál chladicího okruhu rychlých jaderných reaktorů IV. generace, které se budou chladit tekutým olovem, nebo pro podkritické jaderné reaktory moderované protonovým urychlovačem.

Mechanickým legováním lze ovšem připravit také slitiny, do kterých se nepřidávají oxidické částice. Jedním z těchto materiálů je například magnetický materiál typu Permalloy. Tato slitina se řadí mezi tzv. magneticky měkké slitiny společně s křemíkovou ocelí, ferity a amorfními slitinami. Tyto slitiny se vykazují malou

koercivní silou (méně než 1000A/m). Pokrok ve výzkumu těchto slitin rapidně vzrostl v posledních třiceti letech. Slitina Permalloy byla objevena v roce 1914. Jedná se o slitinu niklu a železa. Obsah niklu se v této slitině mění od 30 do 80%. Nejpoužívanější je slitina se složením 80%Ni a 20%Fe.

2. Cíle práce

Cílem této práce je připravit homogenní kompozitní kovové prášky metodou mechanického legování a následně tyto prášky ztuhnout. Bude sledován vliv podmínek mechanického legování a ztuhovacího procesu na mikrostrukturní a fyzikální vlastnosti hutných těles.

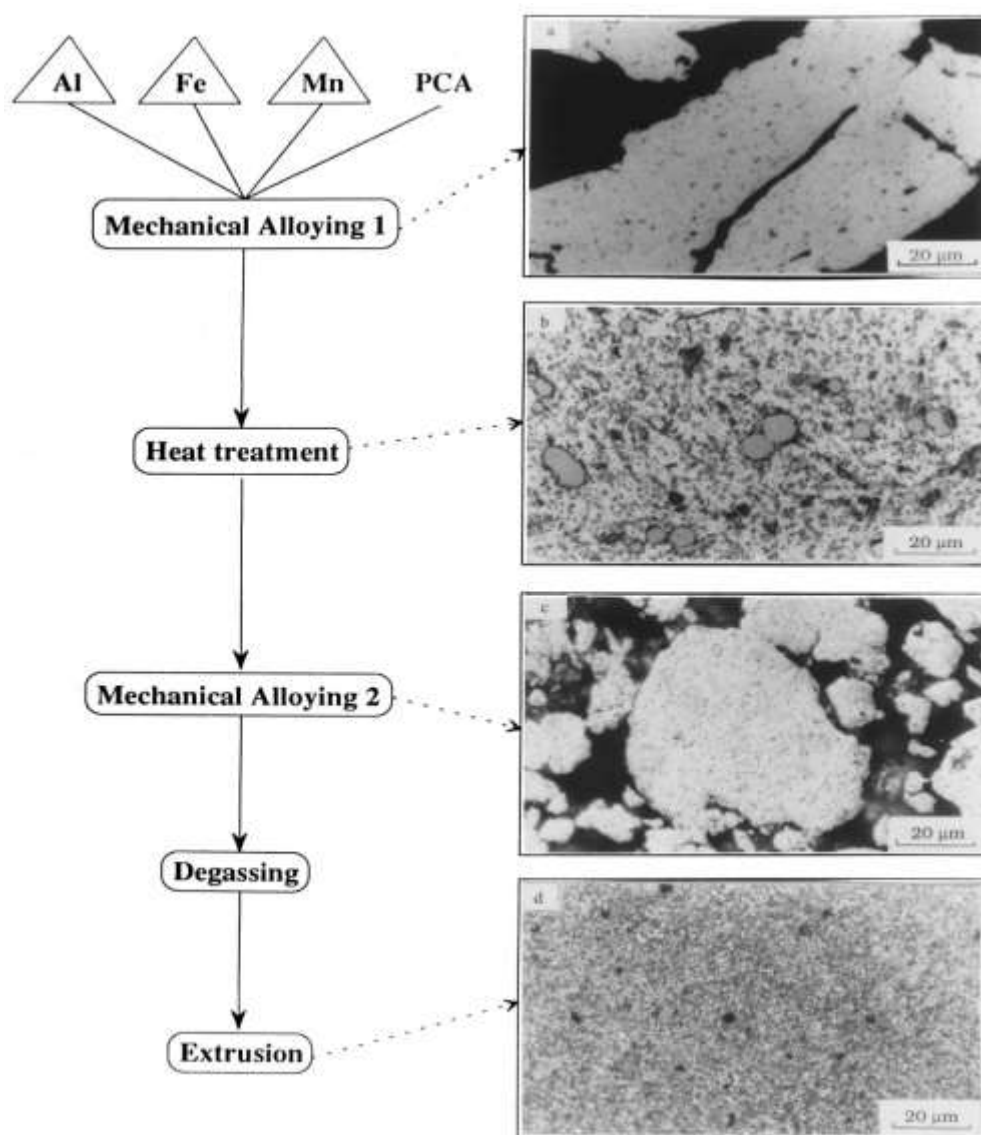
Práce bude zaměřena na mechanické legování:

- magneticky měkkého materiálu 80Ni-15Fe-4Mo-Mn-Si z atomárních prášků,
- feritické 17Cr ODS oceli vycházející z komerčně dostupného prášku oceli 434,
- feritické 14Cr-2W ODS oceli z atomárních prášků,
a jejich následné ztuhování.

3. Mechanické legování

3.1. Proces mechanického legování

Proces mechanického legování začíná smícháním práškových materiálů v požadovaném poměru a vložení této směsi do mlecí nádoby společně s mlecím médiem, což jsou mlecí tělesa různých tvarů, velikostí a chemického složení. Popřípadě může být do nádoby přidána ještě plynná či kapalná fáze ovlivňující (či naopak neovlivňující) vzájemnou interakci částic. Tato směs je poté mleta po určitou dobu, dokud není dosaženo rovnovážného stavu, kdy složení každé částice odpovídá složení prachové směsi, která byla na začátku vložena do mlecí nádoby. Pomletý prášek je poté zhutněn do požadovaného objemu a tepelně zpracován, aby bylo dosaženo požadované mikrostruktury a žádaných vlastností. Pokud má výsledný materiál splňovat všechny požadavky, musí být splněny všechny podmínky: použitý surový materiál, typ mlýnu a všechny pracovní proměnné, viz. Obr. 3.1.



Obr. 3.1. Vývoj mikrostruktury v průběhu dvojitého mechanického legování[1].

3.2. Výchozí materiály

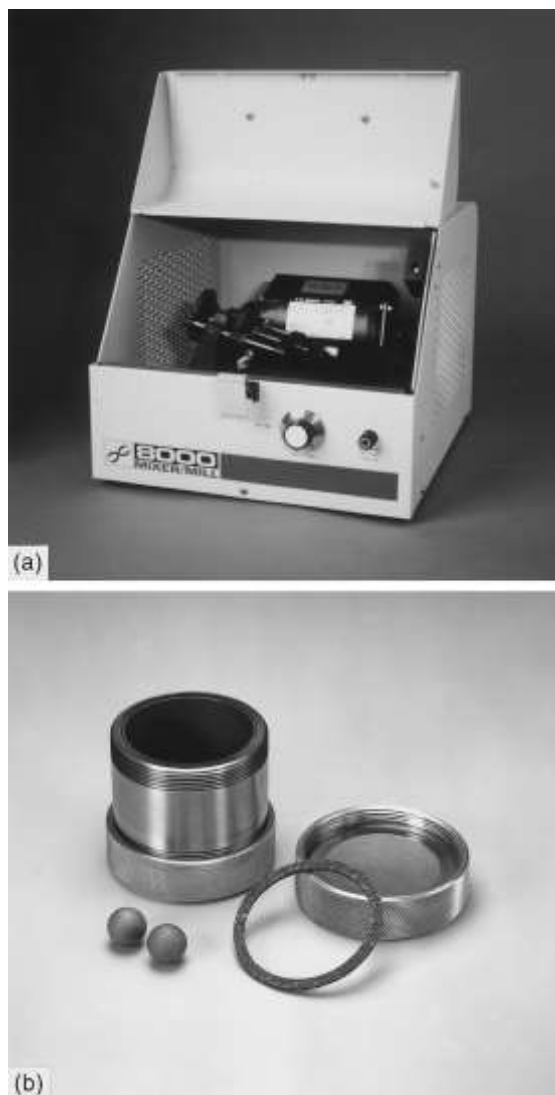
Výchozí materiály používané pro mechanické legování jsou jakékoli komerčně, či laboratorně dostupné prášky, které mají velikost částic v rozmezí několika mikrometrů až několik milimetrů. Velikost částic není nějak omezena, pouze musí být menší než velikost mlecího média, neboť během procesu mechanického legování dochází také k rozemílání částic, tj. k jejich exponenciálnímu zmenšování. Výchozí prášky mohou být chemicky čisté prvky (vžilo se označení atomární), nebo může jít o různé sloučeniny, či předlegované prášky. Materiály, které jsou zpevněny disperzí, obsahují přídavky karbidů, nitridů nebo oxidů. Nejpoužívanější zpevňující fázi jsou oxidy a slitiny jsou potom nazývány ODS (oxide dispersion strengthened = materiály zpevněné oxidickou disperzí). V počátcích mechanického legování obsahovala směs minimálně 15 objemových procent tvárného materiálu, který sloužil jako pojivo. Avšak v posledních letech se začala používat i směs, která obsahovala pouze křehké částice. Po pomletí této směsi vznikla slitina. To znamená, že pro vznik slitin není nutné, aby směs obsahovala tvárné částice. Ke tvorbě slitin se používají tři základní směsi prášků: tvárné-tvárné, tvárné-křehké a křehké-křehké.

3.3. Druhy mlecích zařízení

Proces mechanického legování využívá pro vyvození síly ve vzájemném kontaktu výchozích prášků sil vzniklých při kontaktu mlecích těles v mlecích zařízeních – kulových mlýnech. Kulové mlýny se od sebe liší především způsobem, kterým vyvozují silový kontakt mezi mlecími tělesy, kapacitou mlecího kontejneru, efektivností mletí, přídavným zařízením pro chlazení, topení a dalšími parametry. Někteří z nejdůležitějších zástupců jednotlivých skupin mlýnů budou popsány v následující kapitole.

3.3.1. Mlýn typu SPEX

Tyto mlýny se používají pouze pro laboratorní použití a výzkum, protože mají velmi malou kapacitu mlecí nádoby, obvykle kolem 10 – 20g. Mlýny SPEX jsou vyráběny firmou SPEX CertiPrep (USA), viz. Obr. 3.2. Nejrozšířenější varianta mlýnů SPEX obsahuje horizontálně umístěnou válcovou mlecí nádobu se vzorkem prášku a jednou, nebo několika mlecími koulemi. Mlecí nádoba koná kombinaci horizontálního a vertikálního pohybu, čímž její konce opisují tvar ležící číslice osm. Tento pohyb zajistí, že při dojezdu zkumavky dojde ve zkumavce k nárazu mlecích koulí do dna nádoby a tam přítomného prášku. Díky amplitudě 5 cm a rychlosti kolem 1200 otáček za minutu je rychlost koulí vysoká (až 5 m/s). Díky tomuto je dopadová síla koulí nezvykle vysoká a SPEX mlýn je možné považovat za vysokoenergetický mlýn. Nejpoužívanější druh mlýnu SPEX obsahuje dvě mlecí nádoby pro simultání mletí dvou druhů prášků, což zvyšuje výkonnost. Ovšem zvýšení výkonnosti má negativní dopad na zahřívání, tudíž musí být tento typ mlýnu opatřen chlazením. Mlecí nádoby mohou být vyrobeny z různých materiálů jako například ocel, hliník, karbid wolframu, zirkonium, plast, metakrylát a další.

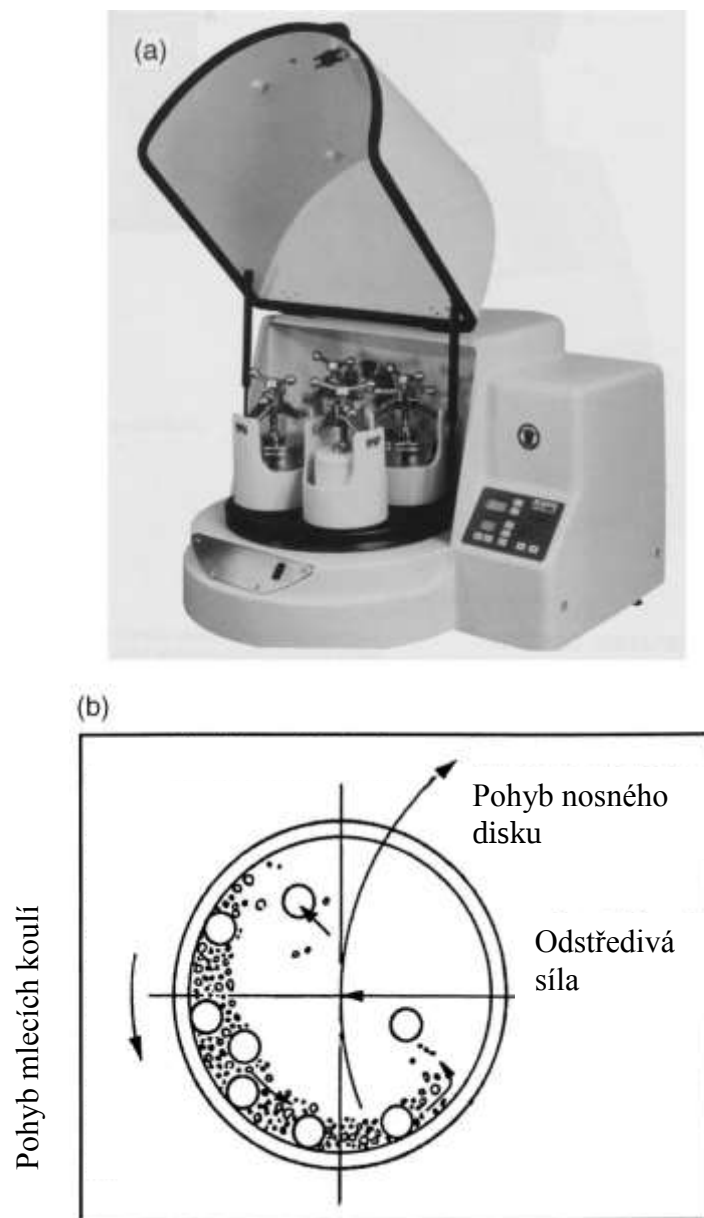


Obr. 3.2. (a) mlýn SPEX 8000. (b) mlecí nádobka z karbidu wolframu, víčko, těsnění a mlecí koule [1].

3.3.2. Planetové mlýny

Jedním z velmi oblíbených druhů mlýnů jsou tzv. planetové mlýny, jejichž kapacita se pohybuje v řádu desítek až stovek gramů, podle velikosti mlýna (viz. Obr. 3.3). Mlecí nádoba s práškem a mlecími tělesy je upevněna na otáčejícím se nosném disku a pomocí převodu, nebo pomocí samostatného pohonu, se nádoba otáčí kolem své vlastní osy a koná tak planetový pohyb – opisuje epicykloidu. Odstředivá síla způsobená rotací nádoby kolem své osy a odstředivá síla otáčejícího nosného disku dává dohromady výslednou sílu, která působí na obsah nádoby. Vzhledem k tomu, že se nádoba a nosný disk otáčí v opačném směru, odstředivé síly působí střídavě ve stejném a protichůdném směru. K mletí materiálu dochází pomocí dvou efektů. Jedná se o efekt tření, kdy je materiál i mlecí koule přitlačeny odstředivou silou na stěnu. Skluzem koulí po stěně vzniká tření. Jakmile dojde ke změně orientaci odstředivých sil, je materiál i mlecí koule volně přemístěny napříč nádobou a dopadají na protější stranu. Vniká tak druhý z efektů mletí – efekt nárazu. U starších verzí planetových mlýnů nebylo možné

řídit rychlost nádoby a nosného disku nezávisle na sobě. U modernějších typů je toto nastavení možné. V jednom mlýnu je možné mlet zároveň i několik vsázek v samostatných mlecích nádobách, nebo použít jen jednu mlecí nádobu s protiváhou nahrazující neobsazené pozice. Stejně jako u mlýnu SPEX je možné vyrobit mlecí nádobu a mlecí koule z různých materiálů. I když je lineární rychlost mlecích koulí větší než v mlýnu SPEX, je celková frekvence dopadů menší.



Obr. 3.3 (a) Planetový mlýn se čtyřmi mlecími stanicemi. (b) schématické znázornění pohybu mlecích koulí v mlýnu[1].

3.3.3. Atritor

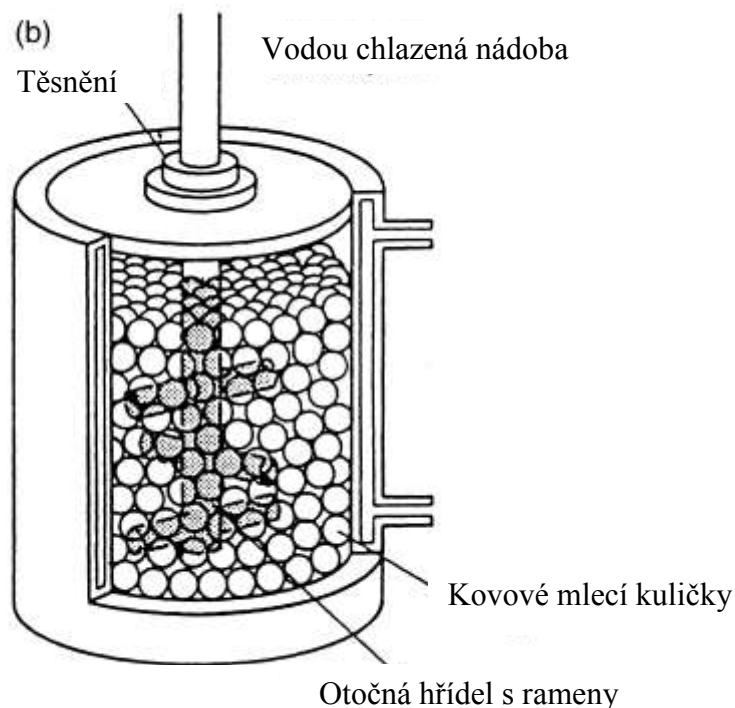
Atritor se skládá z vertikálního bubnu, uvnitř kterého se otáčí hřídel s kolmými rameny (viz. Obr.3.4.). Ramena mezi sebou svírají pravý úhel a při otáčení předávají energii mlecím koulím. Pohyb koulí způsobuje zmenšení velikosti prachových částic mezi koulemi, mezi koulemi a stěnou atritoru a mezi koulemi, otáčející se hřídelí a rameny (viz. Obr.3.5.). Je také možné, že částice určité velikosti jsou zmenšovány kolizemi mezi částicemi a pokluzem koulí po sobě. Výkonný motor otáčí rameny, která působí na ocelové koule uvnitř bubnu.

Atritor je druh mlýnu, ve kterém je možné mlet velké množství prachové náplně na jednu (0,5 až 40 kg). Rychlost mlecího média je mnohem nižší než u mlýnu SPEX a tím je menší také energie atritoru. Atritoty je možné zakoupit v různých velikostech a kapacitou. Mlecí nádoba se obvykle vyrábí z nerezové oceli, nebo nerezové oceli s povlakem Al_2O_3 , karbidem křemíku, nitridem křemíku, ZrO_2 , gumou nebo polyuretanem. Také mlecí médium může být z různého materiálu – sklo, kameny, křemen, sialon, uhlíková ocel, korozivzdorná ocel, chromová ocel a WC.

Práce s atritorem je velmi jednoduchá. Prachová směs určená k mletí se nasype do nehybné nádoby společně s mlecím médiem. Hřídel, které působí na tuto směs, se otáčí vysokou rychlostí (až 250 ot./min). To způsobí, že je materiál působí zároveň síla dopadová a také síla smyková. Laboratorní atritory pracují zhruba 10krát rychleji než konvenční kulové mlýny.



Obr. 3.4. Mlýn typu atritor model 1-S [1].



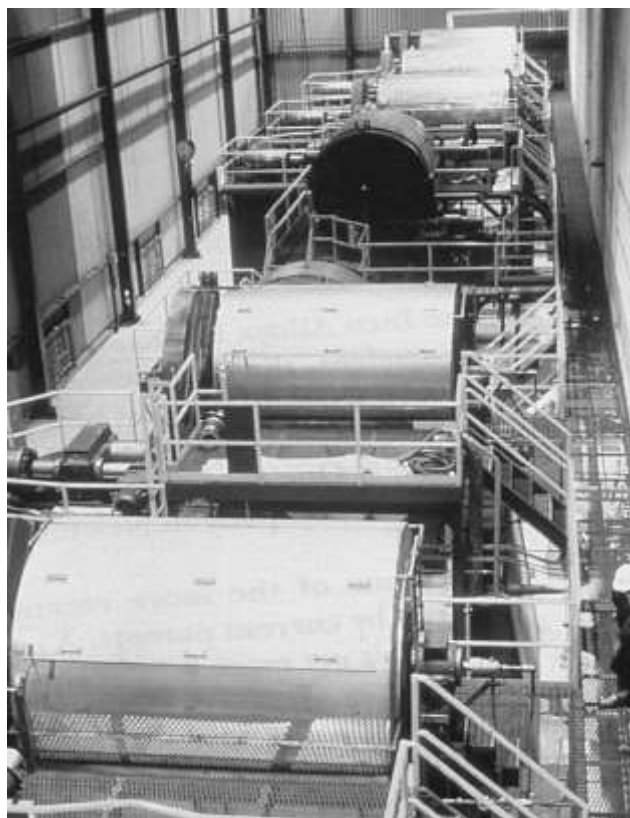
Obr. 3.5. Schéma uspořádání hřídele s rameny v atritoru[1].

3.3.4. Komerční bubnový mlýn

Konvenční bubnové mlýny jsou mnohem větší než mlýny popsané v předchozích kapitolách. Mohou zpracovávat až několik kilogramů materiálu najednou. V běžné produkci je mechanicky legováno v bubnovém mlýnu až 1250kg materiálu(viz. Obr. 3.6.).

Konvenční kulové mlýny se skládají z horizontálně se otáčejícího bubnu, který je do poloviny naplněn malými ocelovými kuličkami. V bubnu probíhá mletí padajícími kuličkami. Rychlost mletí se zvyšuje s rychlostí rotace bubnu. Pokud přesáhne rychlost kritickou mez, jsou kuličky přitlačeny odstředivou silou ke stěně nádoby a k mletí již nedochází. Maximální mlecí účinnosti se tedy dosahuje těsně pod touto kritickou rychlostí. Mletí kuličky jsou přitlačeny ke stěně do té doby, než dosáhnou maximální výšky a poté začnou padat.

Aby nedocházelo k příliš velkému opotřebení vnitřního povrchu bubnu, jsou vnitřní plochy chráněny výstelkami například z manganové oceli.



Obr. 3.6. Bubnové kulové mlýny používané ve velkovýrobě[1].

3.4. Procesní proměnné při mletí

3.4.1. Mlecí nádoby

Volba materiálu, ze kterého je mlecí nádoba, je velmi důležitá. Nádoba musí odolávat nárazům mlecího média na vnitřní straně. Může se stát, že se vnitřní strana začne pomalu oddělovat a je poté vmíchána do prachové směsi. Dochází tak ke kontaminaci prášku, nebo ke změně chemického rovnováhy. Ke kontaminaci dochází, pokud je materiál mlecí nádoby odlišný od práškové směsi. Na druhou stranu, pokud jsou materiály stejné, nebo velmi podobné, může dojít ke změně chemické rovnováhy. Rovnováha může být obnovena vhodnými opatřeními, která vyrovnají dodatečné množství přidaného prvku. Nejčastěji se používá k výrobě mlecí nádoby kalená ocel, nástrojová ocel, kalená chromová ocel, nerezová ocel, WC-Co atd. Pro speciální účely se používají také speciální materiály (měď, titan, slinovaný korund, YSZ, safír, Si_3N_4 , beriliový bronz)[3,4]. Tvar nádoby je také velmi důležitý, zejména vnitřní design. Například pro mlýny SPEX má nádoba buď oba konce ploché, nebo oblé. V nádobách s plochým dnem však dochází k mechanickému legování podstatně rychleji.

3.4.2. Mlecí čas

Čas mletí je asi nejdůležitějším parametrem. Obvykle se zvolí takový čas, aby byla zajištěna rovnováha mezi vznikem studených spojů a rozpadem prachových částic. Doba mletí se mění v závislosti na typu použitého mlýnu, intenzitě mletí, poměru prášku k mlecí kouli a teplotě mletí. Pro každou práškovou směs se navrhne doba mletí

tak, aby byly splněny všechny výše uvedené parametry. Ale nesmí se opomenout fakt, že s delší dobou mletí se zvyšuje hodnota kontaminace a mohou také vzniknout některé nežádoucí fáze[5]. Proto je nutné, aby byla doba mletí dodržena.

3.4.3. Mlecí rychlost

Je snadné si představit, že se zvyšující se rychlostí by měla také růst energie potřebná k mletí prášku. Ale v závislosti na designu použitého mlýnu existují omezení maximální rychlosti, která může být použita. Například v konvenčním kulovém mlýnu se se zvyšující se rotační rychlostí nádobí zvyšuje také rychlost pohybu mlecích koulí. Avšak po překročení kritické rychlosti jsou koule přitlačeny ke stěně nádoby, takže nepadají dolů a nepůsobí žádná dopadová síla. Takže maximální použitelná rychlost leží těsně pod rychlostí kritickou. Koule tak nejsou neustále přitlačeny ke stěně a dokáží se odpoutat v maximální výšce, čímž je také zajištěna maximální nárazová energie.

Další omezení je spojeno se teplotou mletí, která může dosáhnout vysokých hodnot. To může být výhodné v případech, kdy napomáhá difuze homogenizaci, nebo legování prášku. Ale v některých případech je toto zvýšení teploty nepřípustné. Zvýšená teplota urychluje transformační procesy a to vede k rozpadu přesyceného tuhého roztoku, nebo ke vzniku metastabilních fází během mletí. Kromě toho může docházet z důvodu zvýšené teploty ke kontaminaci prášku. Maximální dosažená teplota se značně liší tím, který druh mlýnu se použije.

3.4.4. Mlecí médium

Materiál, ze kterého jsou vyráběny mlecí koule, je stejný jako materiál na výrobu mlecích nádob. Nejčastěji se používá kalená ocel, nástrojová ocel, kalená chromová ocel, nerezová ocel, WC-Co a ložisková ocel. Objem mlecího média v nádobě by měla být dostatečně vysoký, aby se vytvořily dostatečně vysoké nárazové síly na prášek. Stejně jako u materiálu pro mlecí nádoby se pro speciální případy používají speciální materiály mlecího média. Při každém mletí je nejlepší kombinací stejný materiál mlecí nádoby, mlecího média a co nejvíce podobného mletého prášku. Je tak zabráněno případné kontaminaci.

Také velikost mlecího média má výrazný vliv na efektivnost mletí. Obecně by se dalo říct, že větší koule jsou lepší volbou, protože s velikostí roste také hmotnost koulí a přenáší se poté větší síly na prachové částice. Bylo také zjištěno, že konečné složení je závislé na velikosti použitých koulí. Například v práci Lia Mo a Lu L[6] je popsáno mletí systému Ti-Al za použití dvou různých velikostí koulí. V prvním případě byly použity koule s průměrem 15 mm. Při této velikosti koulí se vytvořil tuhý roztok hliníku v titanu. V druhém případě byly použity koule s průměrem 20 a 25 mm. Výsledkem byla pouze směs hliníkových a titanových fází i po delší mlecí době. Také v práci Watabe a kol.[7] je uvedeno, že různé velikosti koulí mají vliv na konečné složení směsi. Opět byl použitý systém Ti-Al. Při použití koulí o průměru 3/16" se vytvořila amorfní fáze mnohem dříve, než při použití koulí s průměrem 3/4".

I když ve většině článků se dočteme, že byla použita pouze jedna velikost koulí, můžeme najít také články, kde je popsáno použití několika velikostí koulí v průběhu mletí. Předpokládalo se, že pokud se použijí koule různých velikostí, bude předáváno mnohem více energie. V prvních stádiích mletí jsou mlecí koule obaleny práškem a ten se díky nárazům koulí do sebe začíná svařovat za studena. Je to výhodné, protože je tak ochráněn povrch mlecího média. Nedochází tak k poškození mlecího média a také je

zabráněno kontaminaci prášku. Na druhou stranu musí být tloušťka této vrstvy co nejmenší, aby nedocházelo ke vzniku heterogenních fází. Nevýhodou vzniku tohoto povlaku je obtížné odstranění prášku z koulí a z toho plynoucí malá produkce výsledné práškové směsi. Bylo zjištěno, že při použití koulí různých velikostí je omezeno množství vniklých studených spojů a množství prášku přichyceného na povrchu koulí. Ačkoliv nebylo podáno žádné konkrétní vysvětlení, které by potvrdilo nárůst produkce prášku za těchto podmínek, je možné, že mezi menšími a většími koulemi vzniká smykové napětí, které uvolňuje přichycený prášek.

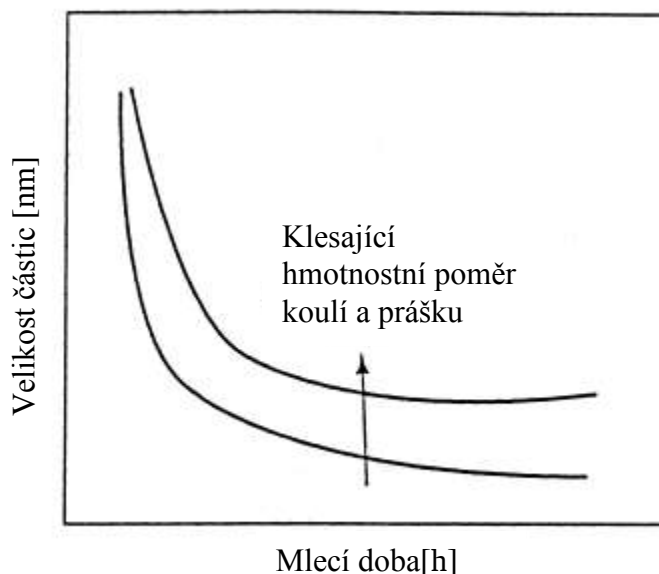
Použití koulí stejné velikosti má za následek vznik ustálených trajektorií mlecích koulí. V důsledku toho se koule pohybují po lehce definovaných trajektoriích, namísto toho aby narážely do protějších povrchů náhodně. Zvláště v těchto případech je nejlepším řešením směs různě velkých koulí, čímž se trajektorie poruší a vzniká náhodný pohyb mlecích koulí.

3.4.5. Hmotnostní poměr koulí a prášku (Ball-to-powder weight ratio–BPR)

Poměr váhy koulí a prášku (BRD), někdy popisovaný jako poměr náplně, je důležitý proměnný faktor mlecího procesu. Tento poměr se v každé práci mění. Jeho hodnota se pohybuje od 1:1[8] až k 220:1[9]. Pro mlýny s malou kapacitou mlecí nádoby (SPEX) se nejčastěji udává poměr 10:1, ale pro mlýny s větší kapacitou (atritory) se používají vyšší poměry, až 50:1 nebo 100:1.

BPR má podstatný vliv na délku mletí. K zajištění požadovaných výsledných fází musí mletí probíhat určitou dobu. Bylo zjištěno, že pokud se zvýší BPR tak doba mletí klesá. Například pro vznik amorfních fází v systému Ti-33at%Al v mlýnu SPEX je při BPR 10:1 mlecí čas 7 hodin, při BPR 50:1 klesá doba mletí na 2 hodiny a při BPR 100:1 je doba mletí pouze 1 hodina. Při vysokém poměru BPR roste počet kolizí na jednotku času a zároveň je práškové směsi předáváno víc energie a legování probíhá rychleji. Může to způsobeno vyšší energií, větším vzniklým teplem což může také změnit složení prášku. Amorfni fáze nebudou krystalizovat, pokud bude nárůst teploty dostatečně rychlý.

Při použití tzv. měkkého nastavení (nízký poměr BPR, malá rychlost otáček) budou výsledkem mechanického legování metastabilní fáze. Při použití tvrdého nastavení vznikají rovnovážné fáze. Poprvé bylo toto zjištění popsáno na systému Zr-Co, kdy při použití měkkého módu vznikaly amorfni fáze, zatím co za použití tvrdého módu vznikaly rovnovážné krystalické fáze.



Obr. 3.7. Graf závislosti velikosti zrn na mlecím čase při použití různého poměru BPR[1].

3.4.6. Mlecí atmosféra

Hlavním důvodem používání mlecích atmosfér je zabránění kontaminace mletého prášku. Práškový systém je zpracováván v nádobě, která je buď vakuovaná, nebo napuštěna inertním plynem (argon nebo helium), případně obsahuje i vhodnou kapalinu. Dusík se většinou nepoužívá z důvodu vysoké reaktivity dusíku s práškovým kovem a možné kontaminaci prášku. Jediný případ, kdy se dusík používá jako mlecí atmosféra je v případě, kdy je požadován vznik nitridů. Nejčastěji je používán vysoce čistý argon k zamezení oxidaci a kontaminaci prášku. Bylo také zjištěno, že oxidaci se dá zabránit, nebo minimalizovat přítomností dusíku v atmosféře. Tento způsob nelze použít u vysoce reaktivních kovů, jako je například titan a jeho slitiny. Tato skutečnost je potvrzena experimentem, kdy byla mleta směs Ti-48Al-2W (at.%) v atmosféře kyslíku a po 20 hodinách mletí obsahovala směs 1,5 hm% kyslíku. Pokud byla však tatáž směs mleta stejně dlouho, avšak v atmosféře dusíku, tak obsah kyslíku vzrostl na 4,7 hm%.

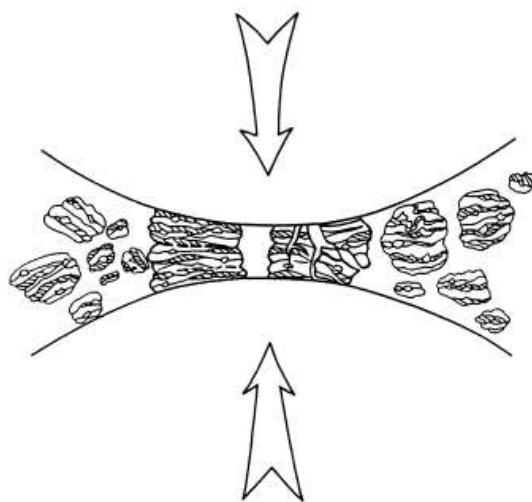
V normálních podmínkách se naplnění a vyprázdnění mlecí nádoby provádí v boxu s kontrolovanou atmosférou pomocí vestavěných rukavic. Boxy jsou evakuovány a naplněny stejným plynem, který je použitý jako mlecí atmosféra. Některé experimenty byly prováděny v zařízení, které bylo kombinací tohoto plnicího boxu a mlecího zařízení.

Různé druhy mlecí atmosféry jsou používány k vytvoření různých specifických fází. Dusíková, nebo amoniaková atmosféra se používá pro vytvoření nitridu. Pro vytvoření hydridů se používá vodíková atmosféra. Pokud se použije vzduch tak se tvoří oxidy a nitridy. Pokud chceme zabránit tvorbě těchto fází, které vznikají v práškových materiálech snáze než ve volné přírodě, tak použijeme atmosféru inertního plynu. Typ použité atmosféry má také vliv na to, jaké bude výsledné fázové složení. Například při mletí prášku Cr-Fe v atmosféře čistého argonu, nevznikaly žádné amorfní fáze a na obrazu rentgenové difrakce bylo stále možno pozorovat stopy Cr píků. Pokud však byla použita atmosféra vzduchu s přídavkem argonu nebo dusíku, tak byl prášek kompletně

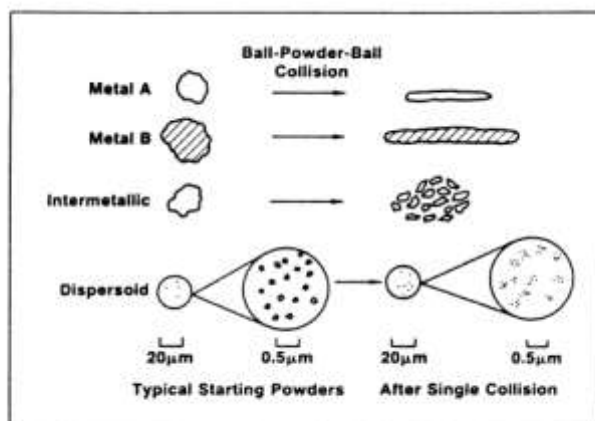
amorfni. Podobně zvýšená kinetika tvorby amorfni fázi v kyslíkové atmosféře se prokázala u systému Ni-Nb.

3.5. Princip mechanického legování

V průběhu vysokoenergetického mletí jsou prachové částice opakovaně zplošťovány, spojovány studenými svary, drceny a znovu spojovány. Kdykoliv dojde ke srážce dvou koulí, je mezi ně lapeno malé množství částic (viz. Obr. 3.8.). Obvyklé množství se odhaduje na 1000 částic o váze asi 0,2 mg na každou kolizi. Dopadová síla plasticky deformuje prachové částice, což je spojeno s nárůstem tvrdosti a následnému praskání a drcení částic. Vznikají tak nové, čisté povrchy, které umožňují spojování částic. Tímto způsobem dochází k celkovému růstu částic. Na začátku mletí jsou částice měkké (pokud je jako výchozí kombinace tvárné-tvárné, nebo tvárné-křehké) a jejich sklon ke spojování a tvorbě velkých částic je vysoká. Po spojování a růstu částic je velký rozdíl mezi velikostí prachových částic. Největší z částic dosahují až trojnásobku velikosti původních částic. V tomto období dochází ke tvorbě kompozitního materiálu, který je tvořen lamelární strukturou z výchozích materiálů. S pokračující deformací stále narůstá tvrdost částic a praskání únavovým mechanismem, nebo oddělování křehkých vloček. Částice vzniklé tímto mechanismem mohou neustále zmenšovat svoji velikost bez přítomnosti silných aglomeračních sil. V tomto období převažuje sklon k praskání částic nad růstem částic pomocí studených svarů. Vzhledem k neustálému působení mlecích koulí je struktura částic neustále zjemňována, ale velikost částic je již nemění. Dochází pouze ke zmenšování tloušťky vrstev v částici a k růstu počtu jednotlivých vrstev v částici.



Obr. 3.8. Schéma kolize koulí a prachové směsi[1].



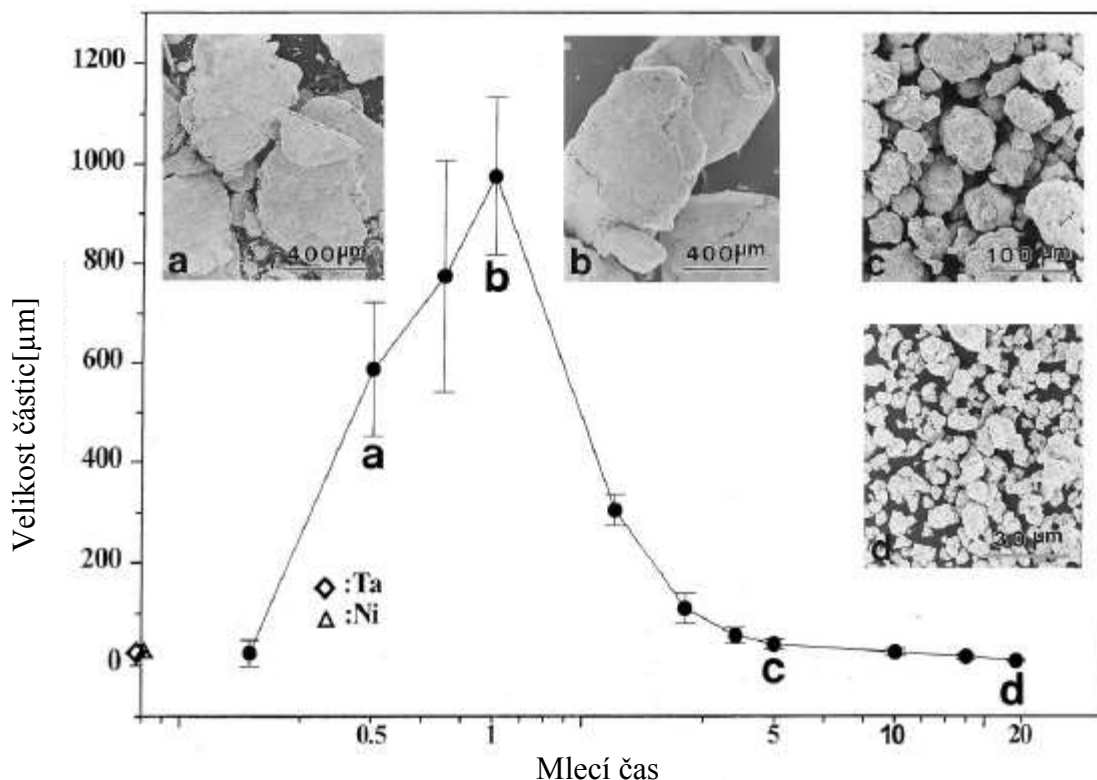
Obr. 3.9. Schéma deformací různých složek během mechanického legování[1].

Použití konvenčních kulových mlýnů je k tomuto druhu přípravy prachových částic značně nevhodné, protože účinnost zmenšení velikosti se pohybuje kolem 0,1%. Účinnost může být nepatrně zvýšena vysokoenergetickými kulovými mlýny, ale i tak je účinnost méně než 1%. Zbytek energie se přemění na teplo, ale malé množství je využito elastickou a plastickou deformací prachových částic.

Po určité době je díky mletí dosaženo rovnovážného stavu mezi svařováním, které zajišťuje růst průměrné velikosti částic a rozpadem, který zajišťuje zmenšování průměrné velikosti částic. Menší částice jsou schopny vydržet deformaci bez toho, aby se rozpadly. Na druhou stranu mají spíše snahu ke svařování do větších částic s celkovým sklonem řídit velmi jemné i velmi hrubé částice směrem k průměrné velikosti. Po této fázi každá částice obsahuje všechny prvky použité jako vstupní materiál. Vše se promíchá dohromady a částice dosáhnou nasycení tvrdosti z důvodu akumulace deformační energie. Distribuce velikosti částic je velmi úzká, protože částice, které jsou větší než průměrné, se rozpadají a částice menší než průměrné se spojují do aglomerátů.

Z předchozího popisu je zřejmé, že během mechanického legování dochází k velmi výrazným deformacím uvnitř částic, které jsou spojeny s tvorbou krystalových defektů, jako jsou například dislokace, vakance, vrstevné chyby a zvýšení počtu hranic zrn. Přítomnost těchto defektů zvyšuje difuzivitu prvků rozpuštěných v matici. Zjemněná struktura snižuje také difuzní vzdálenost. Difuzní vlastnost také napomáhá mírně zvýšená teplota během mletí, a proto legování probíhá mezi základními prvky. Pokud legování probíhá za pokojových teplot, je nutné k žíhání mechanicky legovaného prášku zvýšit teplotu, aby mohlo legování probíhat. Platí to zejména, pokud se chce dosáhnout tvorby intermetalických fází.

Čas potřebný k vytvoření požadované struktury v jakémkoliv systému je funkcí počáteční velikosti částic a vlastnostmi prvků. Záleží ovšem také na použitých zařízeních a jejich nastavení během operace mechanického legování. Ve většině případů je míra zjemnění vnitřní struktury (velikost částic, vrstevnatá struktura, atd..) zhruba logaritmická vzhledem k době mletí a proto je velikost částic na začátku mechanického legování relativně nedůležitá. Za několik minut až za hodinu se lamelární struktura zmenší a velikost krystalitu (nebo zrna) je zjemněna do nanometrové oblasti. Jednoduchost s jakou lze syntetizovat nanostrukturní materiály je jeden z důvodů, proč se mechanické legování používá také pro výrobu nanokrystalických materiálů.



Obr. 3.10. Závislost velikosti částic na době mletí[1]

3.5.1. Systém tvárné - tvárné

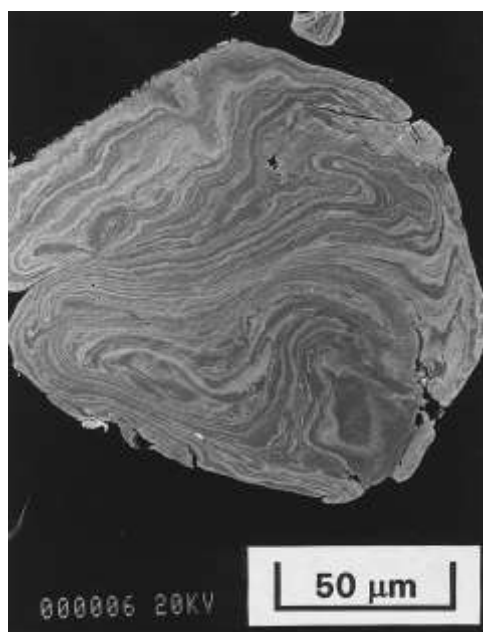
Systém dvou či více tvárných komponent je ideální pro mechanické legování. Benjamin ve své práci říká, že mechanické legování probíhá v systému, který obsahuje aspoň 15% tvárného materiálu[1]. Tato skutečnost byla odůvodněna tím, že mechanické legování probíhá opakovaným svařováním za studena a praskáním částic. Svařování za studena není možné, pokud nejsou přítomny tvárné částice.

První popis mechanického legování bylo provedeno Benjaminem a Volinem na systému, který obsahoval dvě různé tvárné komponenty[1]. V prvních stádiích mechanického legování docházelo ke zploštění prachových částic do tvaru disku nebo destiček procesem mikroskopického kování. Na povrchu koulí dochází ke spojení malého množství materiálu. Většinou se jedná o tloušťku jedné až dvou částic. Toto povlakování mlecího média prachovými částicemi je výhodné, protože chrání povrch média před opotřebením. Také je tím zabráněno kontaminaci prášku, které by opotřebením koulí mohlo vzniknout. Vrstva musí být udržena v rozumných tloušťkách, protože kdyby přesáhla kritickou velikost, mohly by ve vrstvě vznikat heterogenní produkty[10]. V dalším stádiu jsou tyto zploštěné částice spojovány svařováním za studena a vzniká tak kompozitní lamelární struktura z přítomných kovů. V tomto stádiu je také pozorován nárůst velikosti částic. S pokračující dobou mechanického legování se stávají částice stále tvrdší. S nárůstem tvrdosti jde ruku v ruce nárůst křehkosti, což má za následek rozpad částic. Prvotní jednoduché lamely se stávají komplikovanější a mění se z lineárních na spleť (viz obr.3.11.). Spleťtost systému je zdůvodněna náhodným svařováním jednotlivých částic, bez jakékoliv orientace k jejich osám. V této fázi mletí

dochází k legování díky kombinaci zmenšení mezilamelární vzdálenosti, zvýšením hustoty vakancí a zvýšením teploty, které vzniká během mletí. Právě hodnoty tvrdosti a velikosti částic mají sklon k nasycení a po dosažení této hodnoty lze mluvit stabilním stavu zpracování. S pokračujícím mletím probíhá legování na atomové úrovni, což vede ke vzniku tuhých roztoků, intermetalik a amorfních fází. Mezilamelární vzdálenost se v této fázi může zjemnit až natolik, že jednotlivé lamely nelze pod optickým mikroskopem rozeznat.

Indikátorem dokončení procesu mechanického legování a dosažení homogenní struktury prášku je snadné odstranění prášku z povrchu mlecího média. Benjamin dokázal, že je možné pomocí mechanického legování vyrobit slitinu Ni-Cr z elementárních prášků se stejnými vlastnostmi, jako by měla tato slitina, kdyby byla vyrobena klasickým odléváním. K porovnání vlastností si vybral měření magnetických vlastností.

I když je strukturní zjemnění statistický proces, protože během mechanického legování vzniká široká škála strukturních fází, dochází k tomuto zjemnění z důvodu míry mechanické energie vložené do procesu, míry zpevnění vzhledem k zpracování.

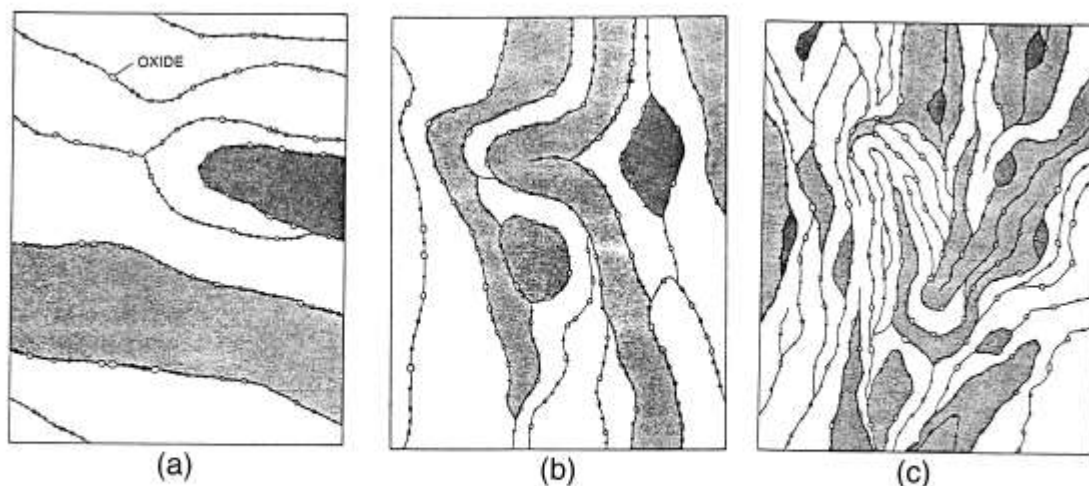


Obr. 3.11. Fotografie lamelární struktury vzniklé během mletí systému tvárné-tvárné[1].

3.5.2. Systém tvárné-křehké

Tradiční ODS ocel spadá do této kategorie. Křehká část systému je zde zastoupena oxidickými částicemi, které jsou velmi křehké. Tvárná část je zastoupena maticí, která tyto křehké částice obklopuje. V počátečním stádiu mletí dochází ke zploštění tvárných kovových částic, zatímco křehké oxidické částice jsou drceny. Fragmenty křehkých částic jsou postupně pohlcovány tvárnými částicemi. Křehké částice jsou díky pohlcování naskládány blízko sebe na interlamelárním rozhraní. S pokračujícím mletím se tvárná část sytí tvrdostí a lamely se stávají komplikovanější a jemnější. Díky tomu složení jednotlivých částic má zhruba průměrné složení výchozí směsi. S pokračujícím mletím je lamelární struktura nadále zjemňována, mezilamelární vzdálenost se zmenšuje a křehké částice jsou rovnoměrně dispergovány ve tvárné matici, ale pouze za předpokladu, že jsou nerozpustné, což je v případě ODS ocelí

splněno (viz obr. 3.12.). Pokud jsou však křehké částice v matrici rozpustné, je díky mechanickému legování zajištěna v systému celková chemická homogenita. Zda dojde k legování v systému tvárné - křehké, záleží na rozpustnosti křehkých částic v matrici v tuhém stavu. Pokud mají jednotlivé komponenty v tuhém stavu malou, až zanedbatelnou, rozpustnost, tak k žádnému legování nedochází (např. bór v železe). Lze tedy říct, že správné nalegování v tomto systému nezajišťuje pouze rozpad křehkých částic k usnadnění difuze na krátkou vzdálenost, ale také je velmi důležitá rozpustnost složek v tuhém stavu.



Obr. 3.12. Schéma vývoje mikrostruktury během mletí systému tvárné-křehké[1].

3.5.3. Systém křehké-křehké

Z předchozího lze usuzovat, že vytvoření homogenní slitiny pomocí mechanického legování z dvou či více pouze křehkých komponent je nemožné. To proto, že absence tvárné složky nedovolí tvořit studené sváry, bez kterých se částice nemohou spojovat a k legování nedochází. I přesto bylo mechanické legování popsáno na systému křehkých komponent, jako například systém Si-Ge a Mn-Bi[11]. Mletím směsi křehkých komponent vznikají také amorfnní fáze.

Křehké částice jsou během mletí fragmentovány a jejich průměrná velikost je neustále zmenšována. Jakmile jsou částice zmenšeny pod kritickou velikost, začnou se chovat jako tvárné částice a další redukce jejich velikosti již není možná. Tomuto jevu se říká limit rozměňování.

Během mletí systému dvou křehkých komponent je tvrdší (křehčí) komponenta fragmentována a začleněna do měkčí komponenty. Legování v systému dvou křehkých komponent není řízeno difuzí, jako tomu je u ostatních systémů. Může to být způsobeno delší difuzní vzdáleností v systému křehký-křehký, kde jsou granule oproti systému tvárné-tvárné, kde jsou komponenty ve tvaru lamel, kde je navíc difuze podpořena významnou plastickou deformací.

Možné mechanismy, které přispívají k přesunu materiálu během mletí křehkých komponent, mohou zahrnovat plastickou deformaci, povrchovou deformaci, míra hydrostatického tlaku v průběhu mechanického legování a mikrodeformace v objemu materiálu, kde se vyskytují defekty.

4. Kompozitní práškové materiály vyráběné pomocí mechanického legování

Mechanické legování je technika přípravy práškových materiálů, při které vznikají homogenní materiály ze směsí práškových materiálů. Proces mechanického legování byl poprvé popsán kolem roku 1966 Johnem Benjaminelem a jeho kolegy ve výzkumných laboratořích Paula D. Merica, které patří společnosti Nickel Company (INCO). Tato technologie byla výsledkem dlouhého hledání vhodného procesu výroby superslitin na bázi niklu, které se používají pro spalovací turbíny. Benjamin shrnul historické počátky tohoto procesu, které doplnil o výsledky své práce a to vedlo k vývoji tohoto procesu.

Technika mechanického legování se používá k výrobě různých materiálů. Jedním z nejdůležitějších důvodů, proč je proces mechanického legování studován, je výroba materiálů zpevněných oxidickou disperzí. Tato disperze je tvořena jemně rozptýlenými částicemi Y_2O_3 nebo ThO_2 v niklové nebo železné superslitině. V polovině 80. let minulého století bylo mechanické legování použito také pro výrobu čistých slitin, které jsou obtížně vyrobitelné konvenčními metodami, nebo je jejich příprava nemožná například z důvodu nemísitelnosti za rovnovážných podmínek. Během různých experimentů bylo potvrzeno, že v průběhu mechanického legování je možné vytvořit přesycené tuhé roztoky, nerovnovážné krystaly, intermediální fáze a amorfni fáze. Metastabilní fáze mají velmi zajímavé kombinace vlastností (fyzikální, chemické, mechanické a magnetické), které mohou být použity v potenciálních aplikacích.

4.1. Kompozitní prášky na bázi železa a oceli

Jedny z nejznámějších slitin na bázi železa jsou MA956 a MA957 (chemické složení je uvedeno v tabulce 4.1.). V těchto slitinách se kombinují vlastnosti vysoké žárupevnosti, stability zpevňující oxidické disperze a vynikající odolnosti proti oxidaci a odolnost proti korozi za vysokých teplot. Tyto slitiny jsou vhodné pro použití ve spalovacích komorách turbín. MA 956 je možné použít ve vakuových pecích, díky výborné odolnosti a je srovnatelná s molybdenem, který se pro tuto aplikaci také používá. Navíc na MA956 o 30% menší hustotu, což zajišťuje úsporu na váze a ceně. Tato slitina se také začíná používat při výrobě skla, protože je odolná proti korozi při doteku s tekutým sklem. Slitina MA957 je používána pro chladicí tyče reaktorů rychlých neutronů.

Tabulka č. 4.1. nominální složení (hm.%) železných superslitin

Slitina	Fe	Cr	Al	Ti	Mo	Y_2O_3
INCOLOY alloy MA 956	74,5	20	4,5	0,5	-	0,5
INCOLOY alloy MA 957	84,45	14	-	1	0,3	0,25

4.1.1. ODS ocel

ODS ocel jsou vyvíjeny jako konstrukční materiál pro reaktory rychlého štěpení. V dnešní době se tento materiál jeví jako jeden z možných konstrukčních materiálů pro budoucí zdroje jaderné energie. ODS ocel obsahuje malé množství homogenně dispergovaného oxidu yttria (kolem 0,25hm%). Oxid yttria je rozptýlen ve formě

nanočástic a zvyšuje creepovou odolnost. Kromě toho částice s vysokým obsahem yttria efektivně potlačuje měknutí během žhání díky blokování pohybu dislokací za zvýšených teplot. Přítomnost yttria také přináší zvýšení efektu zabránění štěpení ochranné vrstvy oxidu hlinitého, která je narušována uchycením Mn a S na povrchu slitiny. Díky těmto mikrostukturním charakteristikám představuje ODS ocel excelentní materiál, u kterého je dosažena výborná kombinace vlastností vysoké korozní odolnosti a pevnosti za tepla.

V dnešní době je ODS ocel objevuje ve dvou typech. První z nich je charakterizována jako feriticko-martenzitická ocel s chemickým složením 9Cr-2Mo(1W)-0,5Ti-0,25Y₂O₃. Ocel byla vyvíjena jako další stupeň feritické oceli HT91 (12Cr-1Mo), která se používá jako konstrukční materiál pro konvenční fúzní reaktory se snížením obsahu Cr. Jednou z ocelí, která vnikla je ocel MANET steel (10,5Cr-0,5Mo-0,85Ni), druhá je ocel OPTIFER steel (9,5Cr-1W). Obsah Cr se snižoval zejména kvůli snížení transmutačního poškození. Nízko-aktivační verze oceli je známá pod názvem EUROFER'97 (9Cr-1W(V,Ta)). Druhou třídou ODS oceli je ocel s čistě feritickou strukturou s nominálním složením 14Cr-0,5Mo(1W)-0,5Ti-Y₂O₃. Tato ocel je přímým nástupcem oceli HT91s mírně změněným chemickým složením a také odlišnou výrobou (pomocí mechanického legování).

4.2. Kompozitní prášky na bázi Ni a Permalloy

Nejčastěji používané superslitiny na bázi niklu vyráběné pomocí mechanického legování jsou vedeny v tabulce 4.2. Mechanicky legované superslitiny na bázi niklu jsou nejčastěji používány pro tři skupiny aplikací – lopatky spalovacích turbín, listy turbín, nebo jako ochrana v korozivním prostředí.

Tabulka č. 4.2. nominální složení (hm.%) niklových superslitin

Slitina	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	W	Y ₂ O ₃	Ta
INCONEL alloy MA 754	78,6	20	0,3	0,5	-	-	0,6	-
INCONEL alloy MA 757	78,9	16	4	0,5	-	-	0,6	-
INCONEL alloy MA 758	68,6	30	0,3	0,5	-	-	0,6	-
INCONEL alloy MA 760	67,55	20	6	-	2	3,5	0,95	-
INCONEL alloy MA 6000	70,9	15	4,5	0,5	2	4	1,1	2

Největší uplatnění slitiny MA 754 je výroba lopatek spalovacích motorů v letadlech. Pro aplikace požadující dobrou odolnost proti tepelné únavě, jako jsou lopatky spalovacích motorů, má slitina MA 754 vhodnou strukturu.

Slitina MA 758 se používá pro průmyslové aplikace, kde vysoký obsah chromu zajišťuje odolnost za vysokých teplot. Slitina se používá například ve sklenářském průmyslu, kde je součást vystavena vysoké teplotě a zároveň extrémnímu korozivnímu prostředí tekutého skla. Tato slitina se používá také pro vnitřní součástky spalovacích motorů.

Superslitina MA 6000 je mnohem komplexnější slitina, která byla vyvinuta jako materiál pro lopatky pokročilých spalovacích turbín. Používá se na lopatky prvního a druhého stupně. Slitina MA 6000 má výbornou odolnost proti oxidaci a odolává v prostředí síry.

4.2.1. Permalloy

Permalloy je magnetická slitina niklu a železa. Slitina permalloy byla objevena kolem roku 1914 fyzikem Gustavem Elmen v laboratořích firmy Bell Telephone. Permalloy se řadí mezi tzv. magneticky měkké slitiny. Magneticky měkké materiály se vykazují koercitvní silou menší než 1000 A/m, vysokou magnetickou permeabilitou. Definice slitiny Permalloy je v publikacích rozdílná. V práci Dobrzański a kol.[13] se uvádí, že permalloy je velmi všestranná a vyskytuje se v širokém rozmezí obsahu niklu (30-80%). Slitiny s vyšším obsahem niklu mají vysokou permeabilitu, obsah niklu kolem 50% umožňuje vysoké nasycení magnetizace. Nízký obsah niklu zvyšuje elektrický odpor. Z výše zmíněných typů slitin permalloy se nejvíce používají slitiny o složení $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ a $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Na druhé straně v práci Vernyhora a kol.[16], je uvedeno, že slitina niklu a železa se vyskytuje v několika možných kombinacích. Pokud bychom je chtěli rozdělit podle obsahu niklu, tak nejméně niklu obsahuje slitina s názvem Invar. Tato slitina obsahuje 34-36%Ni. Další v pořadí je slitina s názvem Elinvar. Obsah niklu v této slitině je 45-60%. Posledním typem slitiny je Permalloy. Tato slitina obsahuje 65-80Ni%. Jsou široce používány pro laminace statorů a rotorů, krokové motory, části relé, nebo na audio hlavy. V těchto aplikacích jsou ale slitiny typu permalloy limitovány vysokou frekvencí, která je způsobena ztrátami vířivých proudů.

4.3. Další druhy kompozitních prášků

Zvládnutí mechanického legování superslitin vedlo k výzkumu oxidicky zpevněných slitin hliníku. Hliníkové částice na povrchu velmi rychle vytvoří oxidickou vrstvu. Tato vrstva vniká na částicích ještě před započítím mechanického legování a je poté rozemlata společně s částicemi, což výrazně zvyšuje vlastnosti slitiny. Díky tomu, že je hliník tvárný materiál, jsou do něj přidávány PCA (čínidlo, které pomáhá řízení procesu), aby se snížilo počet studených svarů během mechanického legování. Během mechanického legování vznikají hliníkové karbidy rozkladem PCA. Oba druhy disperze, oxidická i karbidická, má velikost částic v rozmezí 30-50 μm a stabilizují ultra-jemnou velikost zrna. Díky těmto disperzím mají hliníkové materiály připravené pomocí mechanického legování zvýšenou pevnost o 50%, vyšší mez pevnosti a zvýšenou odolnost proti korozi pod napětím.

Další možností využití mechanického legování je výroba hořčíkových slitin. Tato slitiny se používají jako galvanické články, které spolehlivě korodují (reagují) s elektrolytem, jako je třeba mořská voda a vytvářejí teplo a plynný vodík. Takovéto slitiny se poté mohou použít jako zdroje tepla pro hlubinné potápěče, generátor plynu, který zajišťuje vztlak nebo pro vodíkové motory a palivové články. Rychlost koroze může být maximalizována zkrácením korozní cesty, zvětšením reaktivní plochy, nebo silným spojením katody a anody. Všechny tyto požadavky je možné splnit použitým mechanického legování.

5. Zhutňovací metody

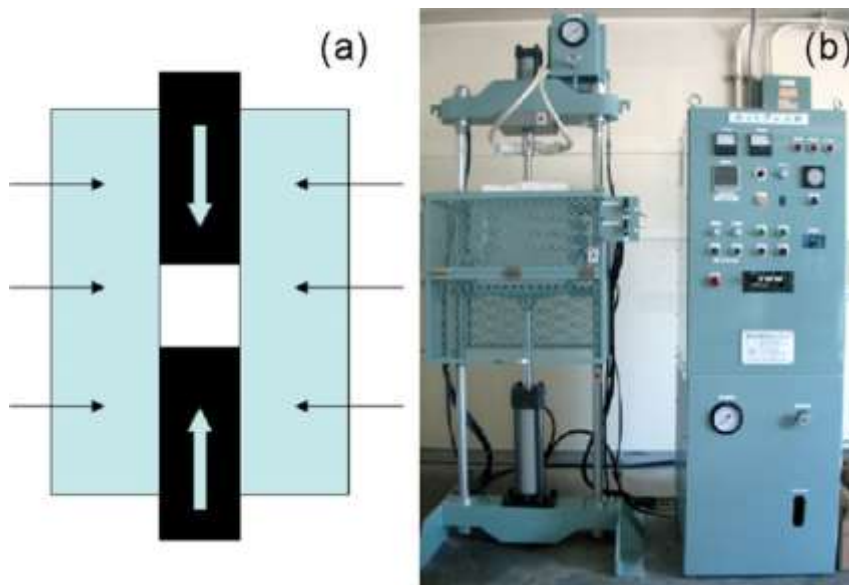
Konsolidace prášků, ať kovových, keramických, nebo jejich směsí, se provádí za působení několika sil a parametrů. Většinou se používá mechanických sil (tlak), zvýšené teploty, elektrochemické zpracování, nebo různé kombinace těchto procesů. Všechny procesy mají své výhody, nevýhody a omezení. Díky velmi malé velikosti krystalů po zhutňovacím procesu (kolem 100μm) se tyto materiály nazývají nanokrystalické materiály. Vyznačují se zvýšenými mechanickými, magnetickými, optickými vlastnostmi a také lepšími vlastnostmi za zvýšených teplot. Tradiční metody konsolidace mají velké omezení, zejména v růstu zrn, kdy nejsou schopny udržet jejich velikost na nanometrové úrovni.

5.1. Lisování za tepla

Proces lisování za tepla se používá ke zhutňování kovových i keramických prášků. Hustota výsledných výlisků je vysoká s kontrolovanou mikrostrukturou. Tato metoda byla vyvinuta jako alternativní cesta slinování k dosažení vysoké hustoty. Metoda lisování za tepla byla použita v pracích [18,19].

V procesu lisování za tepla je důležité, že díky dvěma stupňům volnosti lze při tomto procesu měnit jak teplotu, tak tlak. V procesu lze aplikovat teplotu a tlak souběžně. Tlak je aplikován buď staticky, nebo dynamicky, z jedné, nebo obou stran na zahřátou součást. Je také možno celý proces provádět ve vakuu, nebo řízené atmosféře, aby se zabránilo oxidaci. Během lisování za tepla udržuje forma požadovaný tvar, jaký má výsledný výlisek mít. Teplo může být aplikováno buď přímo (indukční, odporový ohřev), nebo nepřímo. Výhodou tohoto procesu je zkrácení pracovní doby díky použití tlaku a snížení teploty procesu v porovnání se slinováním.

Lisování za tepla je navrženo pro konsolidaci práškových materiálů za vysoké teploty a tlaku. Pracovní teplota často převyšují 2250°C a je možné použití uniaxiálního zatížení 25 tun. Lisování za tepla je vhodné pro všechny práškové materiály. Vakuové pece mohou mít výstelky z grafitu, slitiny wolframu, slitiny molybdenu či karbidu křemíku, aby se zajistily specifické požadavky procesu. Okolní atmosféra může být nastavena od vysokého vakua po inertní, či oxidační nebo redukční. Základní modely lisovacího systému mají vakuovou pec, pracovní tlak je zajištěn rámem s razníky, ručně kontrolovaný hydraulický systém a vodou chlazený zdroj energie. Je možná také instalace různých doplňků jako například tepelné senzory, automatická kontrola teploty či energie.



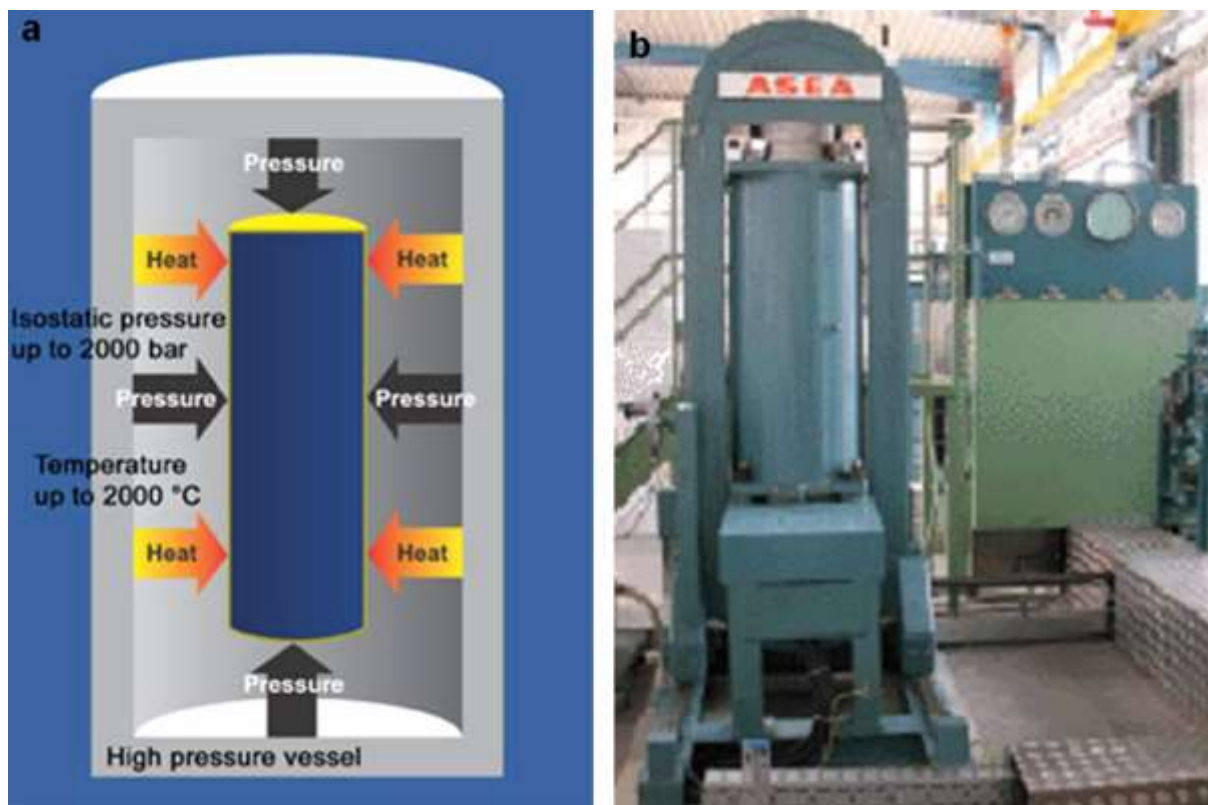
Obr. 5.1. a) schéma lisování za tepla, b) přístroj pro lisování za tepla[2].

5.2. Hot isostatic pressing(HIP)

Proces nazývaný jako hot isostatic pressing (dále již jen HIP) využívá ke zhutnění jemných částic do pevných objemů vysoký hydrostatický tlak a vysokou teplotu. V roce 1976 přišla společnost Howmet Corporation jako první s průmyslovým použitím HIP pro výrobu komponent pro letecký průmysl. Proces HIP, ve kterém se postupně zvyšuje teplota a tlak, zabráňuje vnitřním mikrostažením, což pomáhá inženýrům v leteckém průmyslu splňovat stále přísnější normy. HIP umožňuje inženýrům navrhovat součástky tak, že vydrží i kritických, vysoce namáhaných aplikacích. HIP bylo použito v práci [20].

Metoda HIP umožňuje vytvářet výrobky z různých materiálů, včetně kovů a keramik. Během výrobního procesu je prachová směs vložena do kontejneru, který je většinou z oceli. Kontejner je postupně zahříván a vyvakuován, aby se odstranil vzduch a vlhkost z prášku. Kontejner je poté utěsněn a HIPován. Použití vysokého tlaku inertního plynu a vysoká teplota zajistí odstranění vnitřních dutin a silné vazby v materiálu. Výsledkem je čistý homogenní materiál s jednotnou velikostí zrn a s hustotou, která se blíží 100%.

Mezi výhody metody HIP je eliminace porozity zhutňovaných materiálů, což umožňuje zlepšení mechanických vlastností. Proces HIP také eliminuje vnitřní dutiny a vytváří čisté, pevné vazby a jemnou, jednotnou mikrostrukturu. Konvenční výrobní metody využijí pro konečný výrobek pouze 10-30% použitého materiálu. Proces HIP využije většinou 80-90% materiálu. To se výrazně projeví na redukci ceny a času potřebného na odstranění přebytečného materiálu. Díky tomu, že práškové kovy nemají orientovanou strukturu vniklou při zpracování, může HIP vyrábět materiály z kovových prášků, které by pomocí kování, nebo odlévání vyrobit nešlo

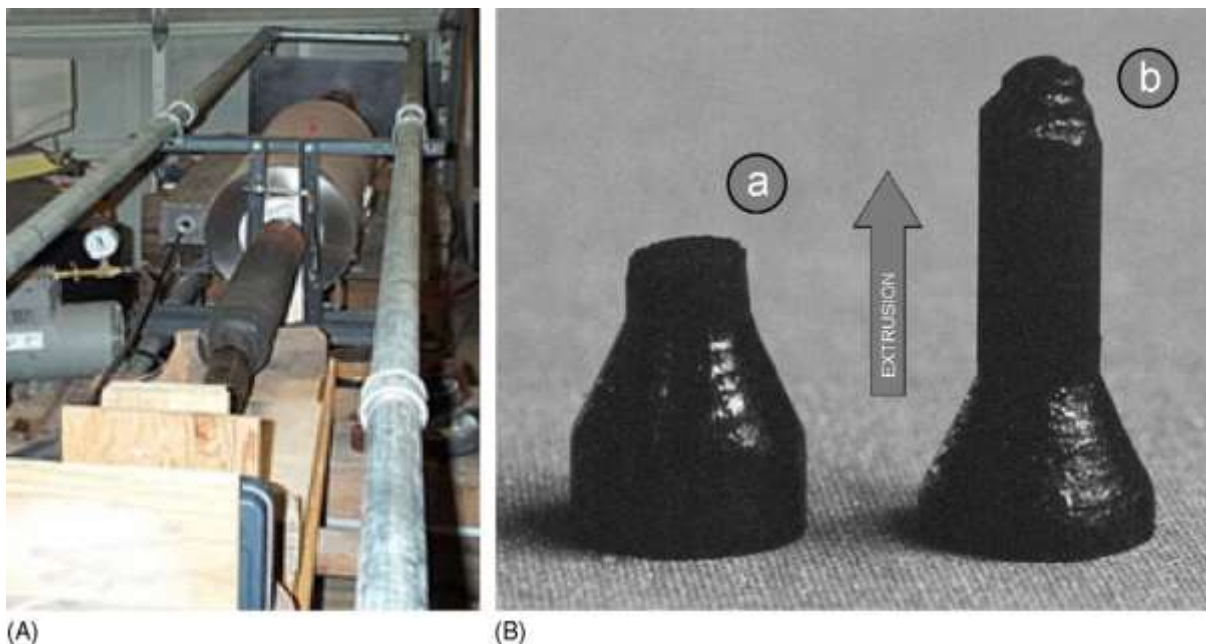


Obr. 5.2. a) Schéma HIP b) přístroj pro HIP [2].

5.3. Extruze

Extruze je běžná tvářecí technika, která se používá pro zpracování dlouhých výlisků z železných i neželezných materiálů. Při extruzi se většinou zvýší teplota nad teplotu rekrystalizace, tím se dosáhne vyšší pevnosti a větší redukce průřezu. Pomocí extruze lze zpracovávat různé materiály, dokonce i takové, které jsou považovány za odpad (uhlí a popel po spálení odpadků). Extruze byla použita v práci [20,21].

Při procesu extruze je redukován průřez materiálu průchodem skrz otvor, do kterého je materiál tlačěn pod vysokým tlakem. Extruze je velmi perspektivní proces, protože dovoluje vytvarovat materiál do rozličných tvarů. I když se tento proces nezdá být vhodný pro tvarování keramiky, která je od přírody velmi křehká, předpokládá se, že dochází k malému zhutnění. Extruze může být také vnímána jako proces, při kterém je na materiál neustále vyvíjen tlak, který okamžitě uzavírá trhliny, které by mohly během procesu vznikat.



Obr. 5.3. a) přístroj pro extruzi, b) ukázky hutného materiálu po extruzi [2].

5.4. Spark plasma sintering

Spark plasma sintering (SPS) je vysoko rychlostní slinovací technologie schopná zpracovávat vodivé i nevodivé materiály. SPS je popisováno mnoha teoriemi, ale většina se shoduje na konceptu mikrojiskrového plasmatu. Tento koncept je založen na jiskrovém výboji s vysokou energií a nízkonapětového pulsního proudu, který generuje plasma o vysoké teplotě, několika tisíc °C, zaměřené na malý prostor.

Pracovní teploty při SPS dosahují 200-2400°C, což je asi o 200-500°C méně než u konvenčního slinování. SPS se tak řadí mezi nízkoteplotní slinovací metody. Celé zpracování materiálu (postupné zvyšování teploty a tlaku a potřebný čas) se dokončí v krátkém období, často 2-25 minut. Relativně malá teplota v kombinaci s vysokou rychlostí umožňuje přesné řízení růstu zrn a mikrostruktury.

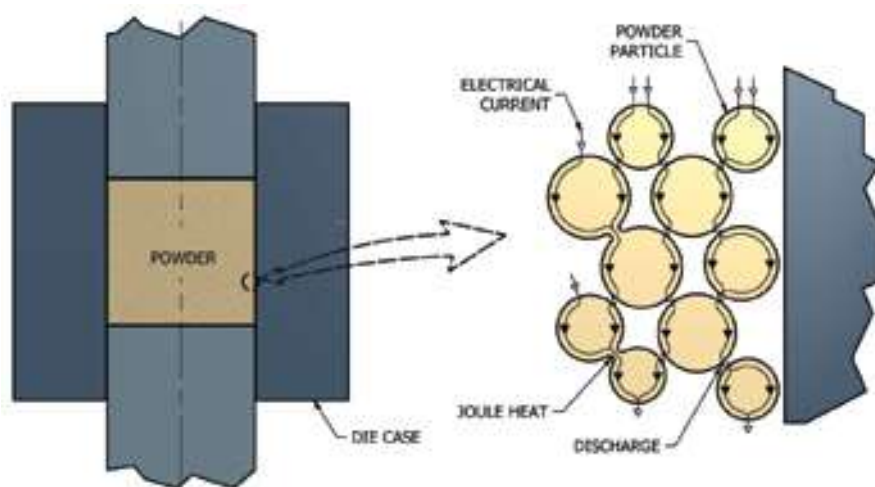
SPS se vyznačuje vysokou tepelnou účinností, protože je grafitová forma naplněná práškovým materiálem ohřívána přímo pomocí jiskrových impulsů. To umožňuje jednoduché zhutnění, homogenizaci a vysokou kvalitu slinování, protože je možné jednotné zahřátí, povrchová čistota a aktivace povrchu díky rozptýlu jiskrových bodů.

Během procesu SPS je povrch prachových částic snadněji očištěn a aktivován v porovnání s konvenčními metodami slinování pomocí elektřiny. Přesun materiálu je podporován jak v makrometrické, tak v mikrometrické oblasti. Díky tomuto přesunu vzniká vysoce kvalitní hutné těleso při nižších teplotách a v kratších dobách.

Konvenční lisování za tepla využívá stejnosměrný, nebo střídavý proud. Hlavní činitel, který umožňuje slinování v tomto procesu je Joulovo teplo generované zdrojem energie a plastický tok materiálu, způsobený pracovním tlakem. Proces SPS je technika elektrického slinování, ve které je aplikováno vypínání a zapínání pulsního proudu a napětí ze speciálního generátoru na prachové částice. Kromě faktorů které jsou popsány výše, se při slinování pomocí SPS podílí na slinování také výboj mezi prachovými částicemi, které se vyskytuje v počátečním stádiu pulsního buzení. Vysoká teplota odprašování generovaná jiskrovým plasmatem a dynamickým tlakem jisker eliminuje adsorbovaný plyn a nečistoty existující na povrchu prachových částic. Působení

elektrického pole způsobí vysokorychlostní difuzi spojenou s vysokou rychlostí migrací iontů.

Na obrázku je ukázáno, jak pulsní proud prochází prachovými částicemi uvnitř formy.



Obr. 5.4. Cesta pulsního proudu skrz práškový materiál [26].

Když se objeví jiskrový výboj v mezeře mezi částicemi, nebo na kontaktu mezi částicemi materiálu, dojde k vysokému nárůstu teploty několika tisíců stupňů Celsia. To způsobí vypaření a natavení povrchu prachových částic a vznik krčků v okolí kontaktů mezi částicemi.

Sestava pro slinování pomocí metody SPS obsahuje jednoosý vertikální tlakovací mechanismus, speciálně tvarované děrované elektrody chlazené vodou, vakuovou komoru s vodním chlazením, kontrolní mechanismus řízení atmosféry (vakuum, vzduch, argon), elektrický generátor stejnosměrných pulsů, řídicí jednotku vodního chlazení, jednotku měření pozice, měření teploty, displej pro sledování pracovního tlaku a různé bezpečnostní jednotky.

SPS proces je vhodný pro všechny práškové materiály, ale zvláště zajímavé je použití pro nanokrystalické struktury. Velmi jemné materiály mají vzhledem k jednotce objemu mnohem větší povrch, než stejný materiál s hrubšími zrny. Společně s tím, jak částice postupně interagují a spojují se do jednoho celku, je zvyšují materiálové charakteristiky. Teoreticky tedy vysokopevné oceli mají vyšší pevnost, materiály odolné proti opotřebení mají vyšší odolnost a tak dále. Další vhodné aplikace je například lehká armádní výzbroj, nebo nástroje s extrémně vysokou pevností.

SPS technologie dokáže slinovat materiál bez použití pojiva. Konvenční metody slinovací technologie vyžadují použití pojiv a v mnoha případech také drahé odstraňování pojiva. Pojivo oslabuje součást díky citlivosti na chemické opotřebení, snížení tvrdosti a pevnosti a oxidační poškození. Využití materiálů bez pojiva je možné v mnoha aplikacích, včetně karbidu wolframu bez kobaltové matrice, vysoce čisté keramické palivové články a keramická optická zařízení.

6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Mechanické legování

V rámci této práce byly připraveny dva základní typy materiálů pomocí metody mechanického legování, a to magneticky měkký materiál typu Permalloy a vysoce chromová ODS ocel. Provedené experimenty lze, na základě odlišností chemického složení připravených prášků, odlišností ve způsobu přípravy kompozitního prášku, a odlišností následné výroby objemových těles, rozdělit do tří skupin:

a) Kompozitní prášek magneticky měkkého materiálu typu Permalloy.

První skupinu experimentů tvořila slitina Ni-Fe typu Permalloy. Jedná se o feromagnetický (magneticky měkký) materiál charakterizovaný vysokou hodnotou permeability a nízkou hodnotou koercitivity. Obecně se jedná o slitinu obsahující 70-90 at.% Ni a mající stechiometrické složení typu FeNi_3 . Bylo vyvinuto velké množství materiálů typu Permalloy legovaných dalšími prvky, jako Mo, Cu, Cr, Si atd. Za základ našich experimentů byla zvolena slitina 80Ni-14,7Fe-4,4Mo-0,5Mn-0,3Si (hm.%) vyvinutá a komerčně nabízená firmou ESPI Metals (USA). Použité práškové materiály a jejich poměr je uveden v tabulce 6.1. Ni, jako základ pro přípravu tohoto materiálu je vysoce odolný vůči atmosférickým vlivům. Byly testovány dva typy Fe prášku: ABC 100.30 (Höganäs AB, Švédsko) a GTW81.49.1 (GTV GmbH, Německo). V tomto případě proto mechanické legování probíhalo ve vzdušné atmosféře. Tyto materiály byly připraveny v rámci spolupráce mezi ÚFM AVČR a Ústavu materiálového výzkumu SAV (ÚMV SAV).

Tabulka 6.1. Složení kompozitního prášku magneticky měkkého materiálu typu Permalloy.

Prvek	Označení	Hmotnost vsázky	hm. %
		[g]	
Ni	GTW80.56.1	80	80
Fe	ABC 100.30 / GTW81.49.1	13	13
FeSi	PK FeSi 1416	2	2
Mo	Aldrich 203823	4,4	4,4
Mn	Aldrich 266132	0,5	0,5

Příprava kompozitního prášku ODS oceli je náročnější než příprava materiálu typu Permalloy. Základní fází je zde železo Fe, které výrazně oxiduje (což lze ale s výhodou využít pro vnesení kyslíku do mechanické směsi). Oxidaci Fe prášku, případně dalších prášků legujících prvků, lze však účinně řídit ovlivněním atmosféry uvnitř mlecí nádoby. Kompozitní prášek ODS oceli byl připraven dvěma cestami:

b) Kompozitní prášek ODS oceli vycházející z komerčně dostupného práškového polotovaru oceli 434.

Jako základ pro přípravu kompozitního prášku ODS oceli byla použita komerčně dostupná prášková vysoce-chromová feritická ocel 434LHC (17Cr-1Mo-0,8Si, viz. tabulka 6.2.), vyráběné firmou Höganäs AB (Švédsko). Do této oceli byl procesem mechanického legování přidán prášek Y_2O_3 a Ti. Složení vsázky použité pro

mechanické legování je uvedeno v tabulce 6.3. Mechanické legování bylo provedeno jednak ve vzdušné atmosféře a jednak ve vakuu.

Tabulka 6.2. Složení vysoce-chromové oceli 434LHC.

C	Cr	Si	O	N	Mo	Fe
0,02	16,8	0,8	0,27	0,04	1	81,07

Tabulka 6.3. Složení kompozitního prášku ODS oceli na bázi vysoce-chromové oceli 434LHC.

Prvek	Označení	Hmotnost vsázky [g]	hm. %
Předlegovaný prášek	Höganäs 434 LHC	150	99,35
Y ₂ O ₃	Verochem	0,337	0,25
Ti	H.C. Starch	0,604	0,4

c) Kompozitní prášek nízko-aktivační vysoce-chromové 14Cr-2W ODS oceli.

Druhý typ ODS oceli byl připraven mechanickým legováním atomárních prášků (Fe, Cr, W, Ti, Y, viz tabulka 6.4.). Jedná se o nízkoaktivační (náhrada Mo pomocí W) typ feritické oceli vyvinuté Paul Scherer Institute (Švýcarsko). Mechanické legování bylo provedeno jednak ve vzdušné atmosféře, v atmosféře tvořené Ar a ve vakuu.

Tabulka 6.4. Složení vysoce-chromové nízko-aktivační ODS oceli 14Cr-2W.

Prvek	Označení	hm%	Hmotnost [g]
Fe	ABC 100.30	83,4	83,4
Cr	Aldrich 266299	14	14
W	Buffalo Tungsten	2	2
Ti	Amperit 155 H.C.Starch	0,3	0,3
Y	Aldrich 261327	0,236	0,236

Pro mechanické legování byl použit vysoce-energetický planetový mlýn Pulverisette 6 (Fritsch, SRN). Tento mlýn je primárně určen pro mletí, mechanické legování a aktivaci povrchu prášku před jeho dalším zpracováním (viz Obr. 6.1.). Otáčky unášecího disku mlýna jsou regulovatelné v rozsahu 100-650 ot·min⁻¹. Převodový poměr mezi unášecím diskem a mlecí nádobou je 1:1,82, tzn. mlecí miska vykonává otáčky v rozsahu 182-1183 ot·min⁻¹. Pro účely mechanického legování byla zkonstruována mlecí nádoba o vnitřním objemu 600 cm³. Jako materiál nádoby byla použita nástrojová ocel 19 452 zušlechťená na maximální tvrdost 55 HRC. Z důvodu zamezení možného rozpadu nádoby vlivem úderů mlecích těles byla na nádobu nasazena bandáž z uhlíkové oceli. Jako mlecí tělesa byly použity ocelové koule o průměru 25,4 mm (1´´) z ložiskové oceli 14 109. Do mlecí nádoby bylo vloženo celkem 22 mlecích koulí o celkovém objemu cca 189 cm³ a celkové hmotnosti cca 1480 g. Tato ocel je nízkolegovaná Cr (do 1,60%) a Mn (do 0,45%), takže případný otěr mlecích koulí v průběhu mechanického legování je z hlediska konečného složení prášku

zanedbatelný. Pro každé mechanické legování byla použita vsázka 100 g prášku, tj. hmotnostní poměr mlecí koule:prášek (BPR – ball to powder ratio) byl 14,8.

Jak bylo uvedeno výše, mechanické legování probíhalo buď i) ve vzdušné atmosféře, která zůstala v mlecí nádobě uzavřená po celou dobu mletí, nebo byl vnitřní prostor nádoby s práškem a mlecími koulemi ii) vyčerpán, resp. posléze iii) naplněn inertním plynem (Ar). Odčerpání vnitřního prostoru mlecí nádoby bylo provedeno pomocí dvoustupňové rotační vývěvy VE215N s mezním tlakem $2 \cdot 10^{-1}$ Pa (Value, Čína). Jako ochranný plyn byl do mlecí nádoby napuštěn Ar čistoty 5.0 (SIAD, ČR) s přetlakem 1,5 atm. Z tohoto důvodu bylo víčko mlecí nádoby opatřeno silikonovým těsněním a ventily pro zajištění vstupu a výstupu plynu z mlecí nádoby.

V průběhu mechanického legování byly otáčky mlecí nádoby (resp. otáčky unášecího disku planetového mlýna) měněny tak, aby nedocházelo k nakování prášku na povrch mlecích koulí. Zpočátku bylo mletí prováděno při nižších rychlostech tak, aby došlo k mechanickému zpevnění prášků vlivem rozvoje jejich dislokační struktury. Tím došlo k vyrovnání rozdílů v tvrdostech prášků. Následně byla rychlost otáček mlecí nádoby, a tím i četnost dějů uvnitř nádoby, zvýšena tak, aby mechanické legování probíhalo rychleji.



Obrázek 6.1. Planetový mlýn Pulverisette 6 (Fritsch, SRN) (nahore) a fotografie mlecí nádoby s mlecími koulemi (dole).

Hodnocení vlastností prášku v průběhu mechanického legování

V průběhu mechanického legování byly odebrány vzorky kompozitního prášku, na kterých byly provedeny následující analýzy:

- a) měření tvrdosti prášku,
- b) prášková RTG analýza,
- c) pozorování vnějšího vzhledu prášků pomocí SEM,
- d) sledování chemického složení prášků pomocí EDS.

Pro měření tvrdosti, pozorování vnějšího vzhledu prášků pomocí SEM a sledování chemického složení prášků pomocí EDS byly odebrané vzorky kompozitních prášků zalisovány za tepla pomocí vodivé pryskyřice PolyFast (Struers, Dánsko). Metalografické výbrusy z prášků pak byly připraveny standartními metalografickými

postupy pomocí přístrojů Saphir 330(ATA, SRN) a Spectrum Systém 1000 (LECO, USA).

a) měření tvrdosti

Měření tvrdosti kompozitních prášků bylo provedeno na instrumentovaném tvrdoměru Zwick Z2.5 osazeném tvrdoměrnou hlavou ZHU0.2 (Zwick/Roell, SRN).



Obrázek 6.2. Instrumentovaný tvrdměr Zwick Z2.5 s tvrdoměrnou hlavou ZHU0.2

b) prášková RTG analýza

Prášková RTG analýza byla provedena na přístroji X'pert (PANalytical, UK). Získaná RTG spektra byla vyhodnocena pomocí ICSD databáze. Analýza prášků odebíraných v průběhu mechanického legování umožnila také např. měření velikosti krystalitů metodou rozšíření peaku a také sledování rozpouštění legujících prvků v průběhu mechanického legování.

c) pozorování vnějšího vzhledu prášků pomocí SEM

Vnější vzhled prášků byl pozorován pomocí SEM mikroskopů JEOL 6460 (JEOL, Japonsko) a LYRA 3 XMU FEG/SEM (Tescan, ČR).

d) sledování chemického složení prášků pomocí EDS

Mapování chemického složení prášků bylo provedeno na SEM mikroskopu JEOL 6460 (JEOL, Japonsko) vybaveném EDS analyzátozem INCA Energy (Oxford Instruments, UK).

Zhutnění kompozitních prášků

Jak bylo uvedeno výše, magneticky měkké materiály typu Permalloy byly připraveny v rámci spolupráce mezi ÚFM AVČR a Ústavu materiálového výskumu SAV (ÚMV SAV). Na tomto pracovišti byla také z kompozitního prášku připravena hutná tělesa tvaru disků konečného průměru 10 mm technikou lisování za studena a následného slinování slinut v Ar atmosféře při 1180°C po dobu 1h. Na takto připravených tělesech byly studovány zejména jejich magnetické vlastnosti.

Z kompozitních prášků ODS ocelí byla připravena objemové tělesa pomocí techniky válcování za tepla. Příprava těchto hutných polotovarů byla provedena pouze z důvodu ověření zhutňování těchto prášků (spojování částic v hutnou strukturu bez přítomnosti nadbytečných pórů) a následného studia mikrostruktury a některých mechanických vlastností, zejména tvrdosti. Obsahem této práce nebyla optimalizace zhutňovacího procesu a následného tepelného zpracování z hlediska získání optimalizované mikrostruktury těles. Při této metodě zhutňování byl kompozitní prášek vsypán do 100 mm dlouhé trubky 10×1 mm, která byla na obou koncích zavařena. Takto připravená kapsle byla vložena do pece a ohřáta na teplotu 1200°C a následně byla její výška redukována válcováním za tepla na výšku 2 mm.

Hodnocení mechanických vlastností hutných kompozitních prášků

Vyválcované vzorky kompozitních prášků byly naděleny na menší části řezáním na přímočaré vodou chlazené pile ISOMET 5000 (Buehler, USA, obr.6.3. vlevo). Pro pozorování mikrostruktury pomocí světelného a rastrovacího elektronového mikroskopu byly vzorky zality pomocí přístroje Prestopress 2 (Struers, Holandsko, obr. 6.3. vpravo) do termosetových pryskyřic (Struers) a zpracovány standardními metalografickými postupy. Poté byly vzorky lehce naleptány finálním leštěním pomocí slabě zásadité suspenze obsahující disperzi SiO₂ OP-S (Struers, Holandsko). Vzorky na pozorování mikrostruktury pomocí transmisního elektronového mikroskopu byly připraveny mechanickým broušením vzorku na tloušťku kolem 70 μm a chemickým proleptáním pomocí přístroje Tenupol (Struers, Holandsko).

Na hutných vzorcích ODS ocelí bylo zejména sledováno:

- a) měření mechanických vlastností instrumentovaným tvrdoměrem,
- b) měření magnetických vlastností (pouze materiál typu Permalloy),
- c) detailní analýza mikrostruktury pomocí SEM a TEM.

Použité experimentální přístroje (tvrdoměr, SEM a TEM) jsou popsány výše s výjimkou měření magnetických vlastností materiálu typu Permalloy. Tato měření byla provedena v rámci spolupráce mezi ÚFM AVČR a Ústavu materiálového výskumu SAV (ÚMV SAV), a to na Ústavu fyzikálních věd Přírodovědecké fakulty Univerzity Pavla Jozefa Šafárika v Košicích (Slovensko). Měření byla provedena za pokojové teploty pomocí přístroje Koerzimat 1.097 (Foerster, SRN).



Obrázek 6.3. Vodou chlazené přímočará pila ISOMET 5000 (vlevo), hydraulický lis Prestopress 2 (vpravo).

7. Výsledky

Tato část diplomové práce uvádí výsledky získané v průběhu testů a analýz vstupních práškových materiálů, kompozitních prášků a z nich vyrobených hutných těles. Výsledky jsou řazeny tak, aby reflektovaly výrobní postup materiálů. Presentace výsledků se drží pořadí uvedeného v experimentální části. V této kapitole jsou prezentovány pouze výsledky relevantní z hlediska pozdější diskuse a kompletní výsledky jsou uvedeny v příloze této práce.

7.1 Vstupní práškové materiály

Pro přípravu kompozitních prášků byly použity komerčně dostupné práškové materiály uvedené v experimentální části. Vzhledem k tomu, že pro úspěšnou přípravu kompozitního prášku je nutné znát velikost částic vstupního prášku a jeho základní mechanické vlastnosti (tvrdost) byly prášky pozorovány pomocí SEM, analyzovány práškovou RTG difrakční analýzou a podrobeny zkoušce instrumentované tvrdosti. Mechanické vlastnosti a velikosti částic jednotlivých prášků, použitých při mechanickém legování kompozitních prášků jsou uvedeny v tabulce 7.1. Fotografie jednotlivých prášků jsou uvedeny v příloze č.1 této práce.

Tabulka 7.1. Přehled tvrdosti HV0,1 a velikosti částic použitých prášků

Typ prášku	Tvrdost prášku [HV0,1]	Velikost částic[μm]
Ni (GTW 80.56.1)	638	50
Fe (ABC 100.30)	608	100
Fe (GTW 81.49.1)	608	50
FeSi (PK FeSi 1416)	800	10-50
Mo (Aldrich 203 823)	1530	10
Mn (Aldrich 266 132)	200	50
Cr (Aldrich 266299)	1060	30
W (Buffallo Tungsten)	3430*	20
Ti (Amperit 155 H.C. Starch	970*	40
Y (Aldrich 261 327)	628*	350
Y ₂ O ₃ (Verochem)	950**	7
434 LHC (Höganäs)	157	130

* Hodnota převzata z <http://www.prvky.com/>. Vzhledem k velikosti částic nebylo možné tvrdost změřit.

** A. Senthil Kumara, A. Raja Duraia, T. Sornakumarb: Ytria ceramics: cutting tool application. *Materials Letters* **58** (2004) 1808 – 1810.

7.2 Kompozitní prášek magneticky měkkého materiálu typu Permalloy

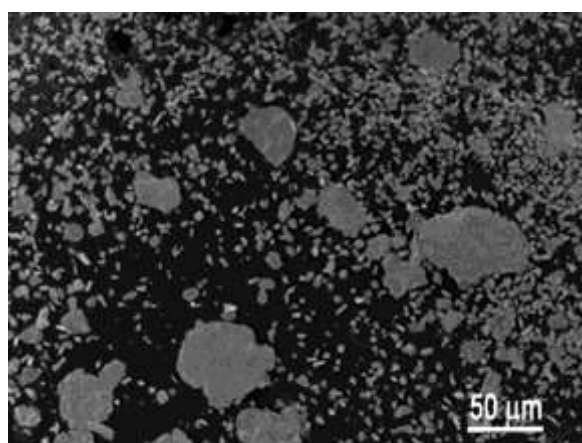
V tabulce 7.2. jsou uvedeny podmínky mechanického legování kompozitního prášku typu Permalloy. Jak bylo uvedeno v experimentální části, mechanické legování probíhalo ve vzdušné atmosféře.

Tabulka 7.2. Mlecí intervaly a mlecí podmínky v průběhu mechanického legování slitiny Permalloy

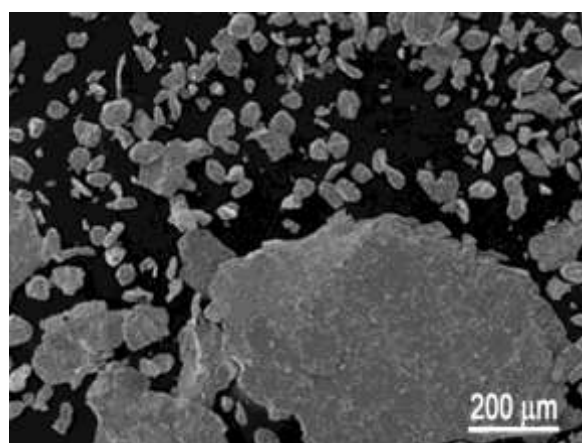
Mlecí interval	Celková doba mletí	Mlecí podmínky
1h	1h	250ot/min
2h	3h	250ot/min

2h	5h	350ot/min
7h	12h	350ot/min
12h	24h	350ot/min
24h	48h	350ot/min
24h	72h	350ot/min
24h	96h	350ot/min
24h	120h	350ot/min

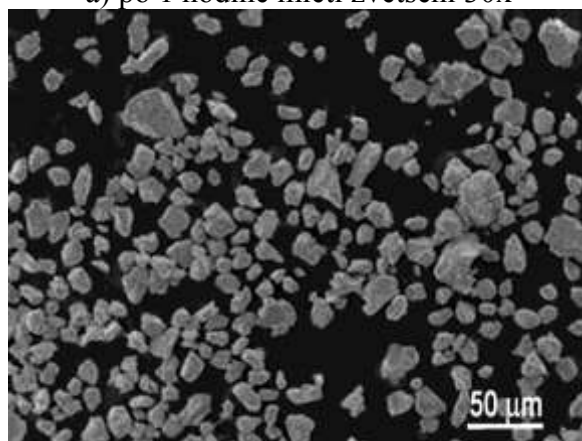
V průběhu mechanického legování dochází k postupnému spojování práškových částic tzv. svařováním za studena. Na odebraných vzorcích bylo možné pozorovat změnu velikosti částic v průběhu mletí. V průběhu času mechanického legování dochází k postupnému spojování malých částic a současnému rozpadu velkých částic. Od začátku mletí do dvanácté hodiny mletí lze pozorovat, že prášek sestává ze směsi různě velkých částic. Zhruba po dvanácti hodinách mechanického legování je velikost jednotlivých částic řádově shodná a s dalším mletím se již velikost téměř nemění. Na Obr. 7.1. jsou uvedeny příklady vzhledu částic v průběhu mechanického legování prášku typu permalloy po 1 hodině mletí a po 12 hodinách mletí. Kompletní fotogalerie vývoje velikosti částic je uvedena v příloze č. 2 této práce.



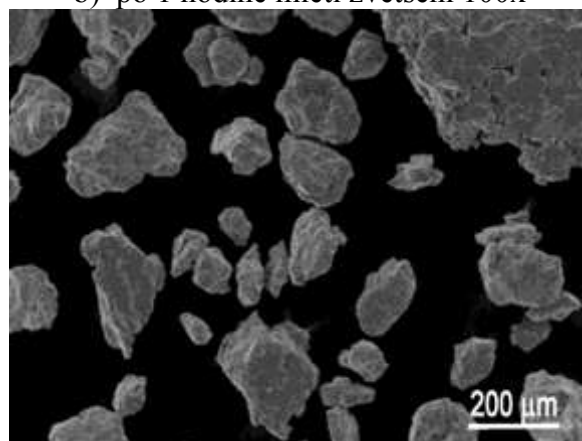
a) po 1 hodině mletí zvětšení 30x



b) po 1 hodině mletí zvětšení 100x



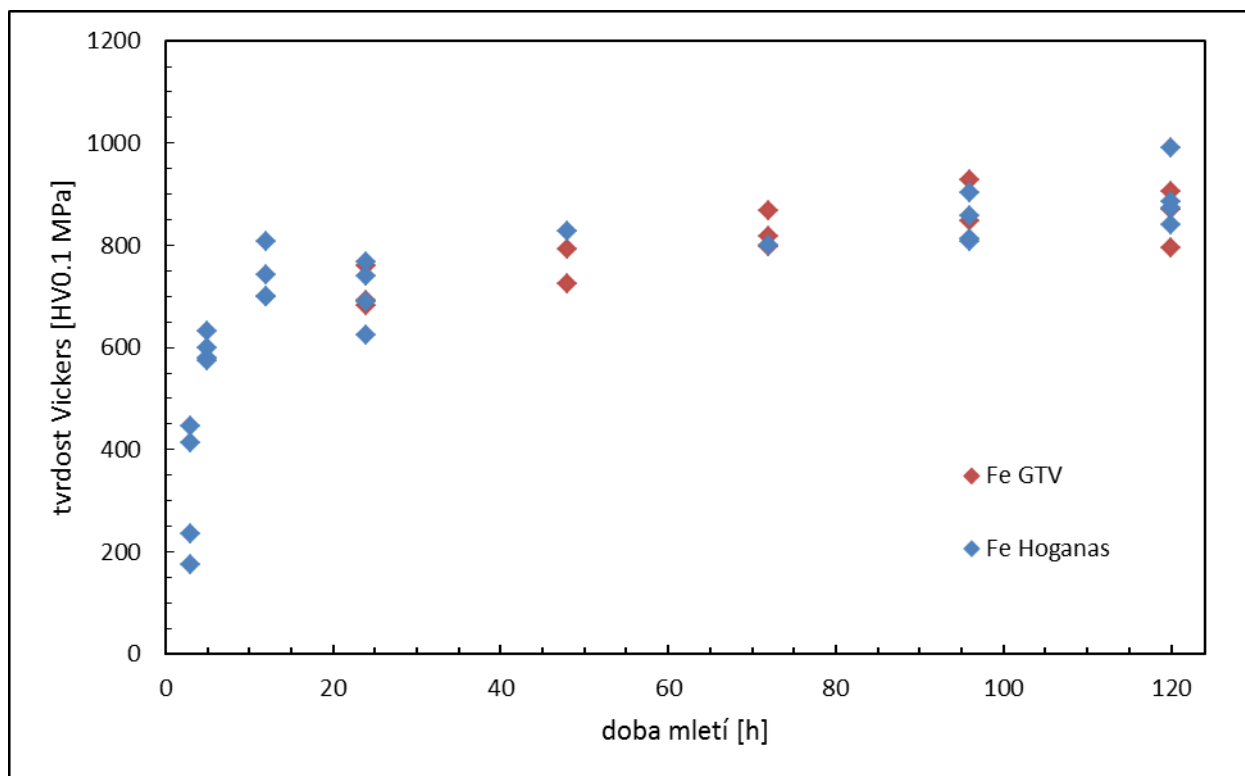
c) po 12 hodině mletí zvětšení 30x



d) po 12 hodině mletí zvětšení 100x

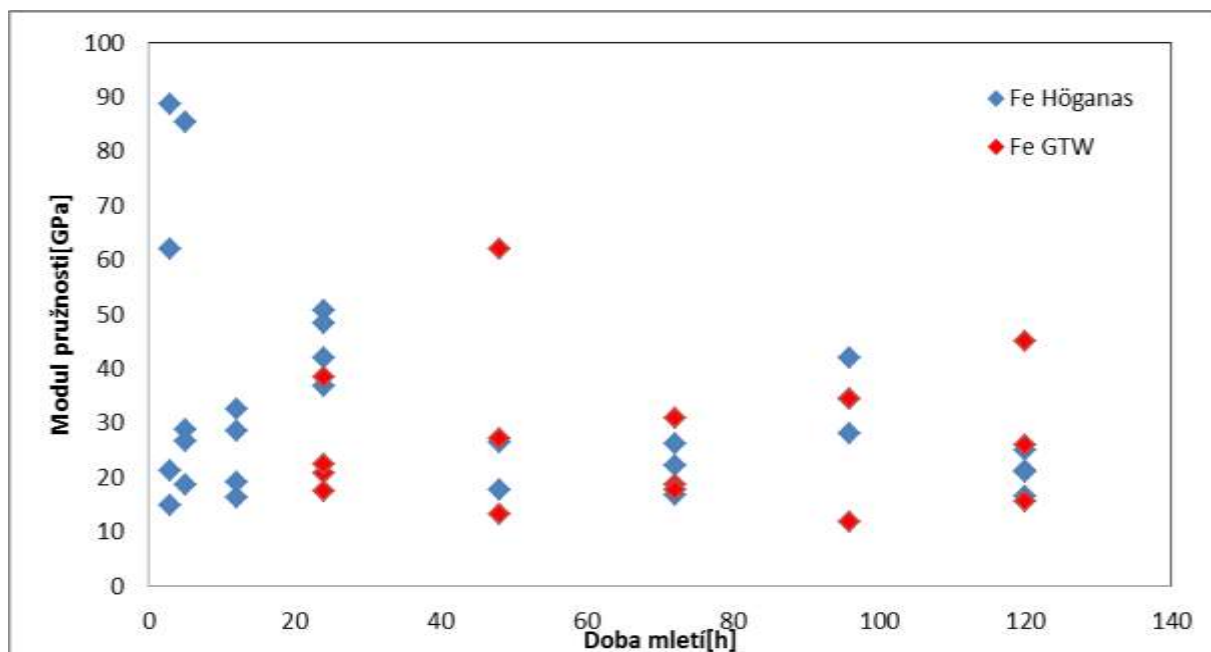
Obr. 7.1. Vývoj částic kompozitního prášku typu Permalloy. Kompletní fotogalerie vývoje velikosti částic v příloze č. 2.

Na Obr. 7.2. jsou uvedeny hodnoty Vickersovy tvrdosti HV0,1 prášku typu Permalloy v průběhu mechanického legování. Z obrázku je zřejmé, že v průběhu mechanického legování dochází k prudkému růstu tvrdosti z hodnoty kolem 200 HV0,1 (1 hodina) až na hodnotu kolem 800 HV0,1 (12 hodin). Poté roste tvrdost už zvolna až na hodnotu kolem 900 HV0,1 (120 hodin). Pozorovaná změna tvrdosti v průběhu mletí je v souladu s výše uvedeným vývojem vnějšího vzhledu částic prášku.



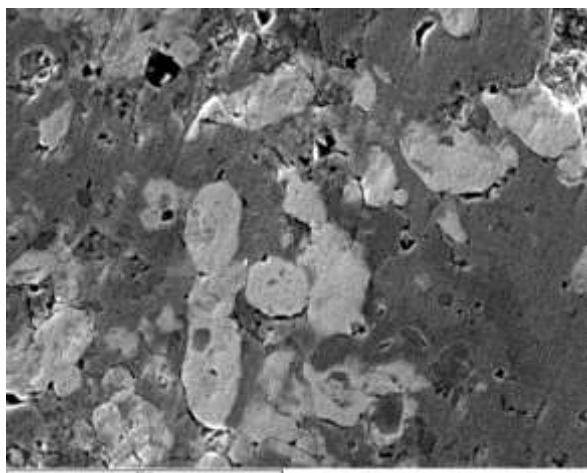
Obr. 7.2. Průběh tvrdosti během mechanického legování kompozitního prášku typu Permalloy.

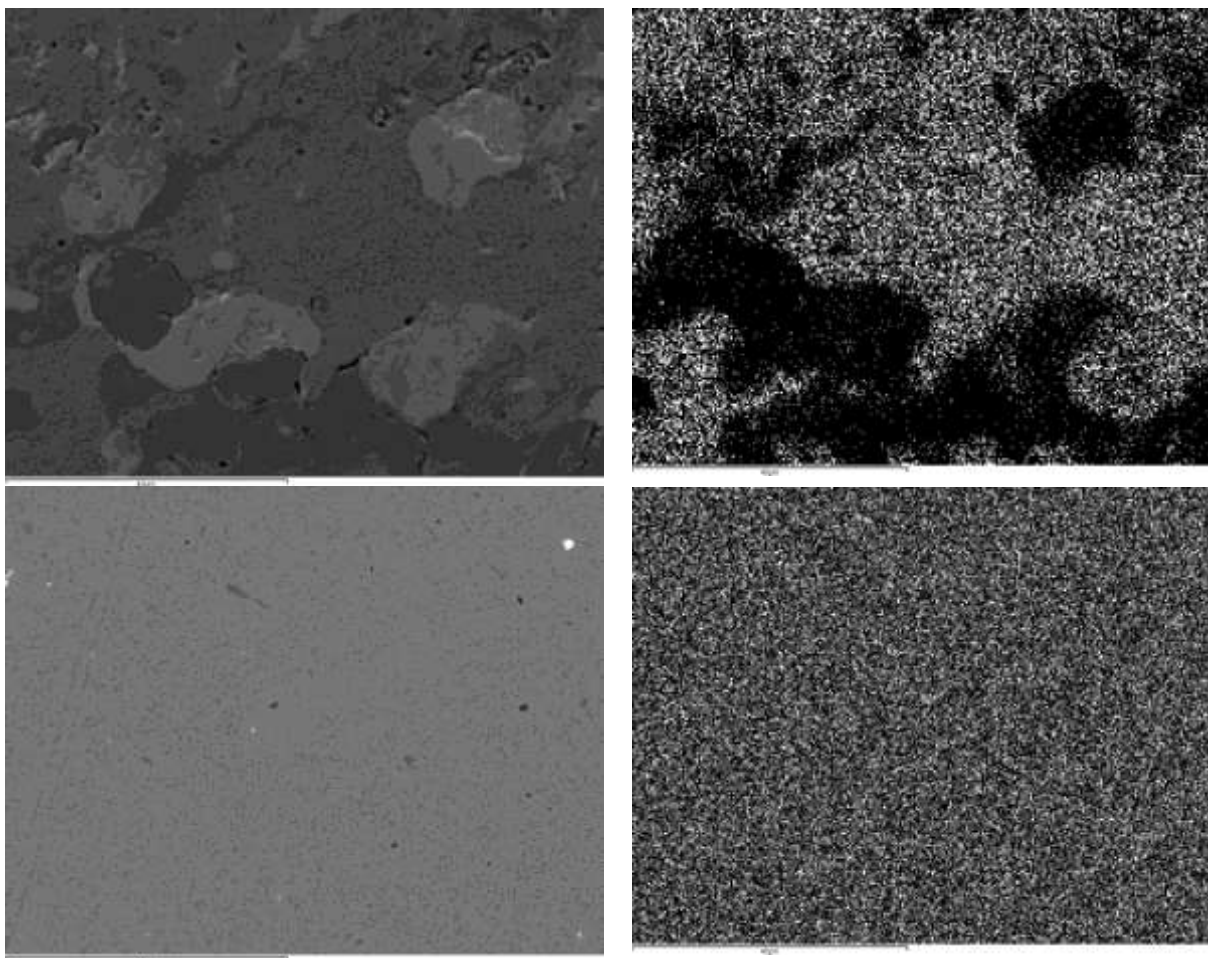
Použití instrumentovaného tvrdoměru umožnilo vyhodnotit, vedle hodnoty tvrdosti, také indentační modul pružnosti E_{IT} . Změna modulu pružnosti v průběhu mechanického legování je uvedena na Obr. 7.3. V prvních hodinách mechanického legování můžeme pozorovat velký rozptyl hodnot indentačního modulu pružnosti (kolem 86% v 1 hodině mletí). Tento rozptyl se postupně snižuje a zhruba kolem 12 hodiny mechanického legování je už jen kolem 50%. To je zřejmě způsobeno postupnou homogenizací směsi. Poté už se indentační modul pružnosti mění jen málo a zůstává v podstatě konstantní.



Obr 7.3. Vývoj modulu pružnosti v průběhu mletí.

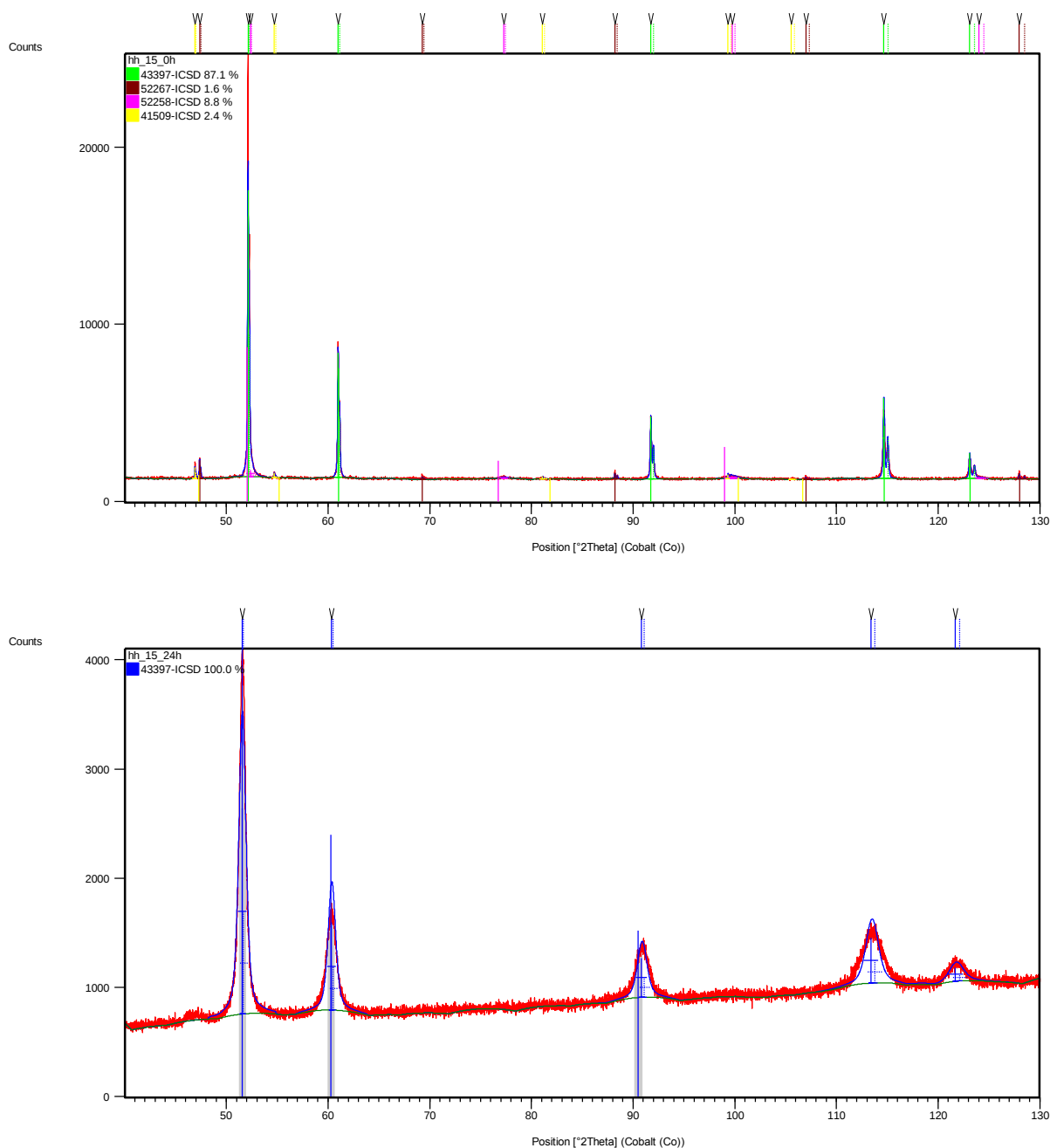
Na Obr. 7.4. jsou uvedeny výsledky EDS plošných analýz chemického složení kompozitního prášku po 1,3 a 12 hodinách mechanického legování. Po 1 hodině mletí je možné v mikrostruktuře kompozitního prášku zřetelně rozlišit jednotlivé složky. V průběhu dalšího mletí se homogenita prášku postupně zvyšuje (viz Obr.7.4. uprostřed), až rozdíly v chemickém složení jednotlivých bodů klesnou pod rozlišovací úroveň použité analytické metody.





Obr. 7.4. Vývoj rozmístění niklu v průběhu mechanického legování - SEM (vlevo) a EDS (vpravo) pro 1hod (nahore), 3hod (uprostřed) a 12hod (dole). Kompletní EDS analýzy slitiny Permalloy jsou v příloze č.3.

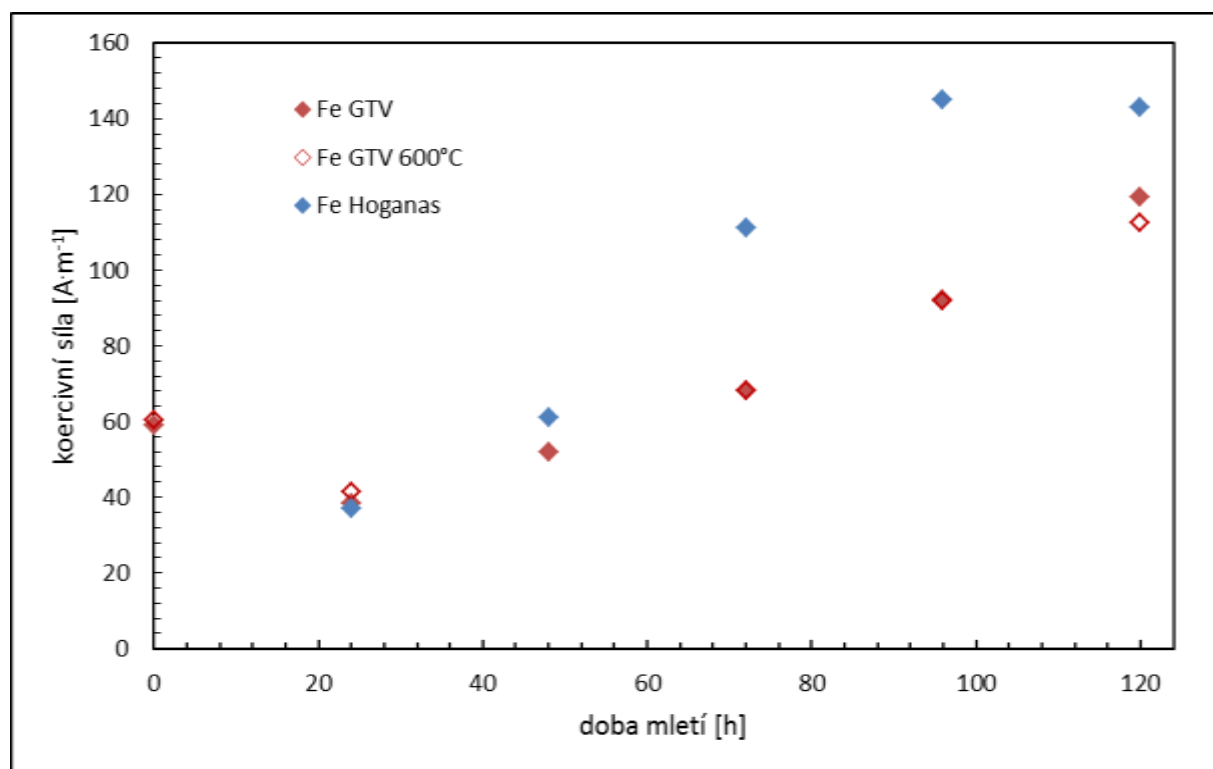
Velmi podobné výsledky byly získány i pomocí RTG práškové analýzy. Na Obr. 7.5 je uvedeno difrakční spektrum rentgenova záření ro výchozí směs prášků (Obr. 7.5. nahore) a pro prášek po 24 hodinách mletí (Obr. 7.5. dole). Opět můžeme konstatovat, že z hlediska rozlišovací schopnosti RTG práškové difraktoetrie byly po 24 hodinách mletí všechny složky rozptýleny v majoritní fázi (Ni).



Obr. 7.5. XRD fázové analýzy před začátkem mechanického legování (nahore) a po 24 hodinách mletí (dole).

Na magneticky měkkém kompozitním prášku typu Permalloy bylo provedeno také měření jeho magnetických vlastností v průběhu mletí, a to měření koercitivity (viz. Obr. 7.6). Koercitivní síla prosté směsi prášků byla kolem 60A/m a odpovídala v podstatě koercivitě majoritní fáze, tj. Ni. Po 24 hodinách mletí, tedy po době, kdy byl připravený prášek ideálně promíchán, byla zjištěna koercitivita kolem 40A/m. S přibývajícím dobou mletí se začaly také projevovat rozdíly mezi použitými vstupními prášky. Do 48 hodin mletí byli hodnoty pro obě směsi kompozitních prášků prakticky stejné, ale s dalším mletím se hodnoty začali rozcházet. Hodnoty magnetických vlastností u kompozitního prášku s příměsí železa typu ABC 100.30 začaly stoupat rychleji a při 96 hodinách mletí dosáhli maximálních hodnot koercitivity 145A/m.

Hodnoty magnetických vlastností kompozitního prášku s příměsí železa typu GTW také rostli, ale o poznání pomaleji až do 120 hodin mletí, kde bylo dosaženo hodnoty koercitivity 120 A/m.



Obr. 7.6. Změna koercivní síly v průběhu mechanického legování.

7.3. Kompozitní prášek ODS oceli vycházející z komerčně dostupného práškového polotovaru oceli 434

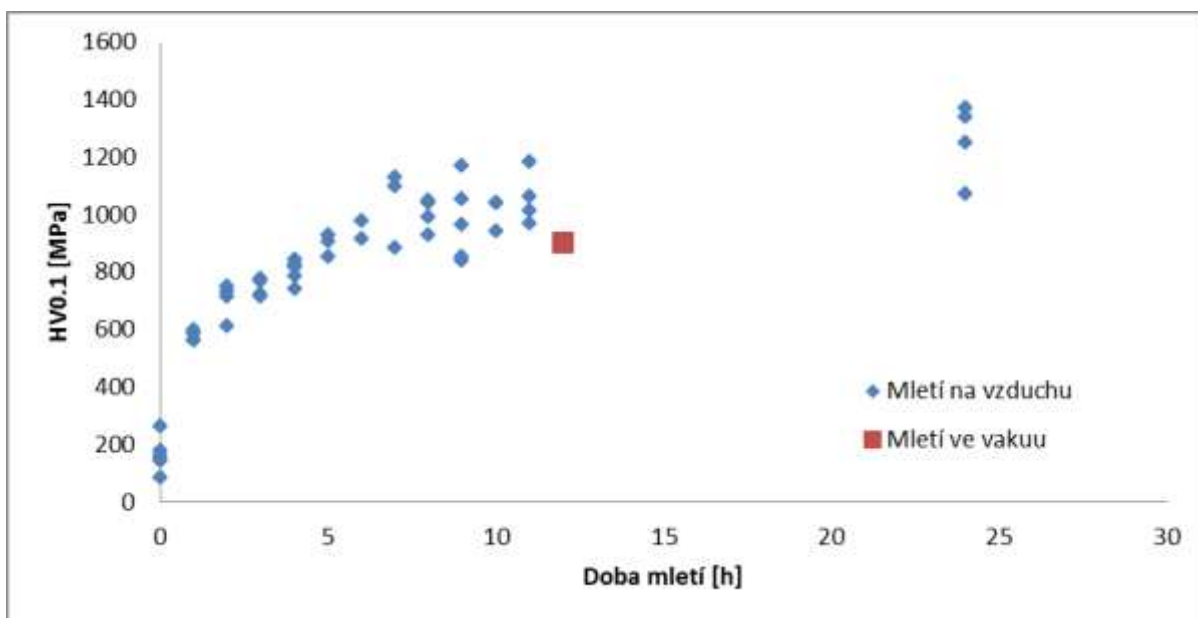
U kompozitního prášku ODS oceli vycházející z komerčně dostupného práškového polotovaru oceli 434 bylo důležitější sledování změny mechanických vlastností, než změna rozložení jednotlivých prvků po celém objemu kompozitního prášku. Je to dáno tím, že práškový polotovar je již důkladně promíchán a tudíž již nedochází ke změnám. Vzorky byly během mletí odebírány podle tabulky č. 7.3. Toto mletí bylo provedeno ve vzdušné atmosféře. Poté bylo provedeno ještě jedno mechanické legování, ale s použitím ochranné atmosféry vakua, které bylo vytvořeno 15 minutovým odsáváním před začátkem mechanického legování. Z vakuované vsázky byly vytvořeny také hutné vývalky.

Tabulka 7.3. Mlecí intervaly a mlecí podmínek v průběhu mechanického legování ODS oceli vycházející z polotovaru 434 LHC

Mlecí interval	Celková doba mletí	Mlecí podmínky
0h	0h	-
1h	1h	250ot/min
1h	2h	250ot/min
1h	3h	350ot/min
1h	4h	350ot/min

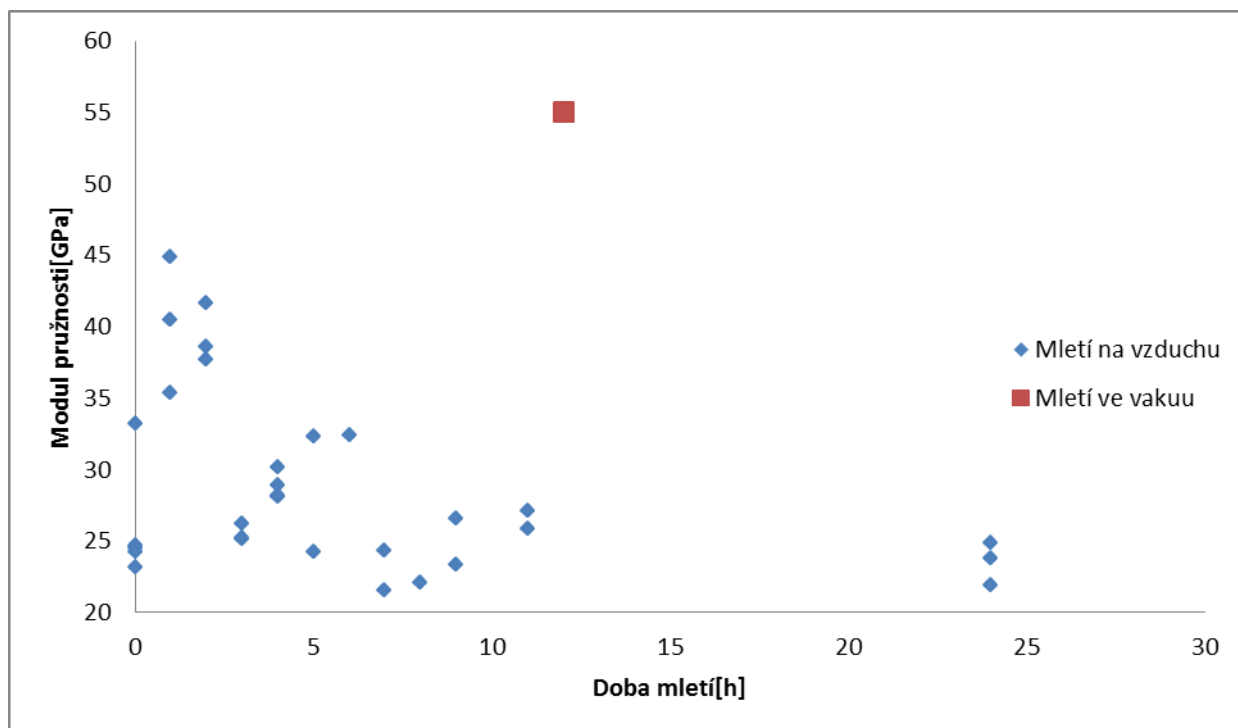
1h	5h	350ot/min
1h	6h	350ot/min
1h	7h	350ot/min
1h	8h	350ot/min
1h	9h	350ot/min
1h	10h	350ot/min
1h	11h	350ot/min
13h	24h	350ot/min

Během mechanického legování docházelo k nárůstu tvrdosti stejně, jako v případě kompozitního prášku typu Permalloy. Je zde ale rozdíl v průběhu nárůstu tvrdosti. V případě polotovaru kompozitního prášku dochází k prudkému nárůstu tvrdosti do páté hodiny, kdy tvrdost dosáhne hodnoty asi 900 HV0.1 a poté roste tvrdost pozvolna až do hodnoty 1250HV0.1 po 24 hodinách. Pokud byla použita ochranná atmosféra vakua, byl patrný rozdíl v tvrdosti. V tomto případě byla po dvanácti hodinách naměřena hodnota tvrdosti 900HV0.1.



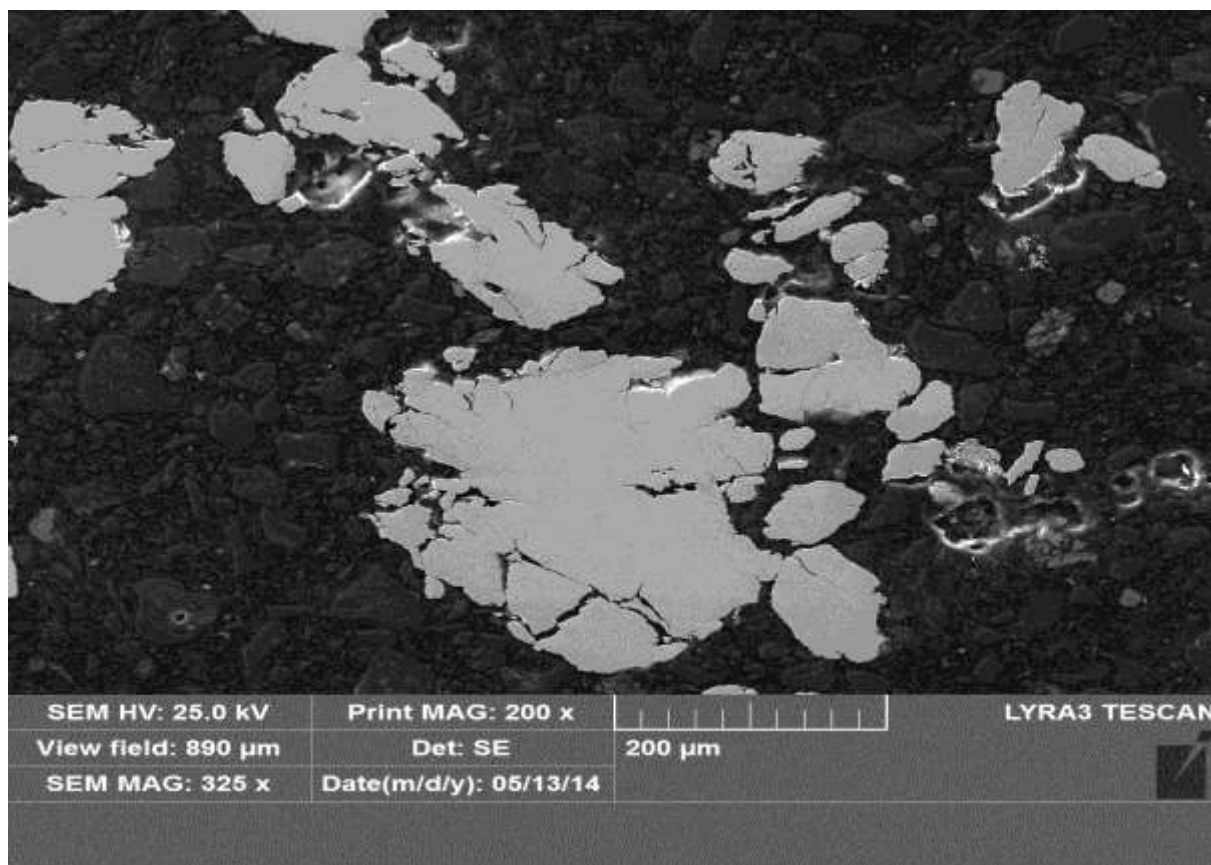
Obr. 7.7. Změna tvrdosti v průběhu mletí na vzduchu a ve vakuu prachových částic 434 oceli.

Indentační modul pružnosti se v průběhu mletí postupně zmenšoval. Změna modulu probíhala během mletí rozdílně než tomu bylo u kompozitního prášku typu Permalloy. Do druhé hodiny mletí došlo ke strnému poklesu na hodnotu kolem 35 GPa, od druhé hodiny do osmé hodiny došlo k mírnému poklesu na hodnotu 30 GPa. Poté všech hodnota opět rapidně klesla. Do jedenácté hodiny mletí klesla na hodnotu 25 GPa a poté již mírně klesala až na hodnotu 22GPa po 24 hodinách mletí. Modul pružnosti pro kompozitní prášek, který byl zpracován v ochranné atmosféře vakua, výrazně vzrostl. Jeho hodnota po 12 hodinách mletí byla 55GPa.



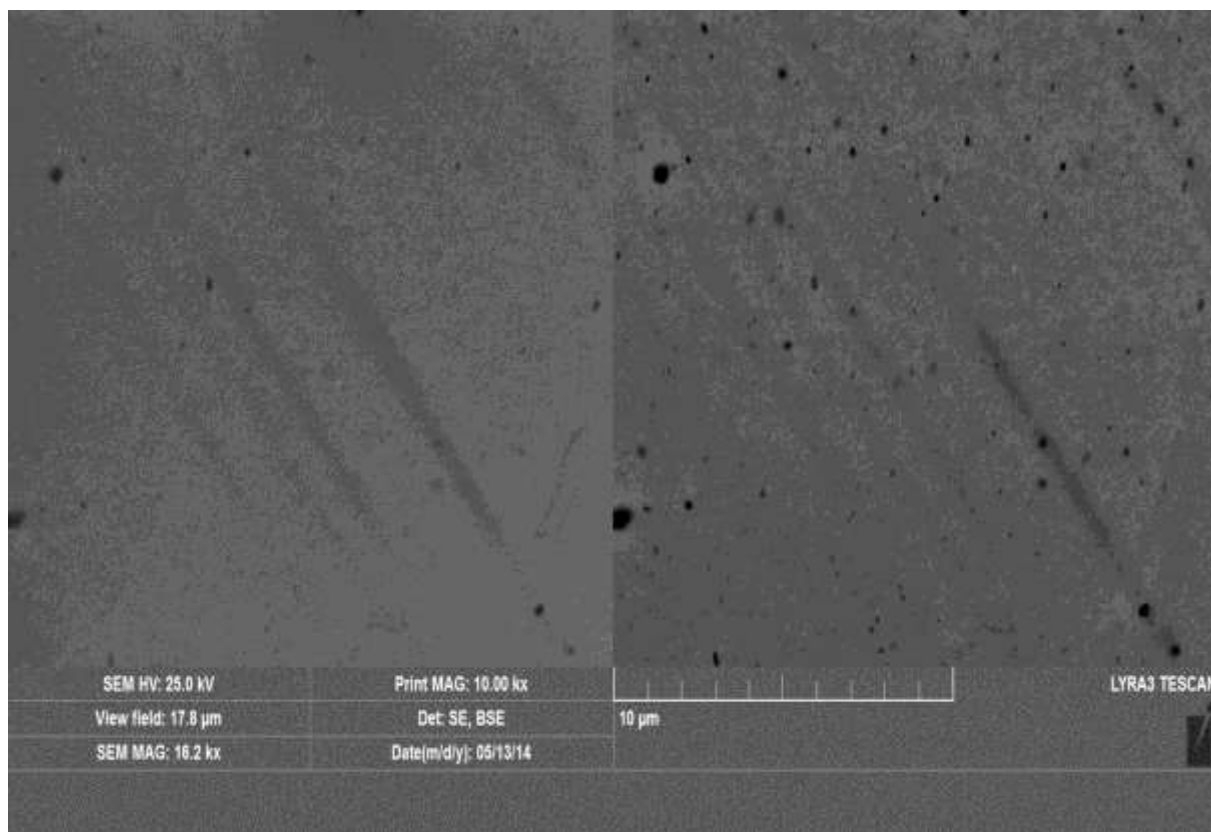
Obr. 7.8. Změna modulu pružnosti v průběhu mletí na vzduchu a ve vakuu prachových částic 434 LHC oceli.

Z kompozitního prášku, který byl mechanicky legován v ochranné atmosféře vakua, byly pomocí SEM pořízeny fotografie částic. Na obr.7.9. je patrné, že velická částice obsahuje trhliny, které vznikly patrně při fragmentaci. Naopak vnitřní trhliny mohou být pozůstatkem studeného spoje několika menších částic.



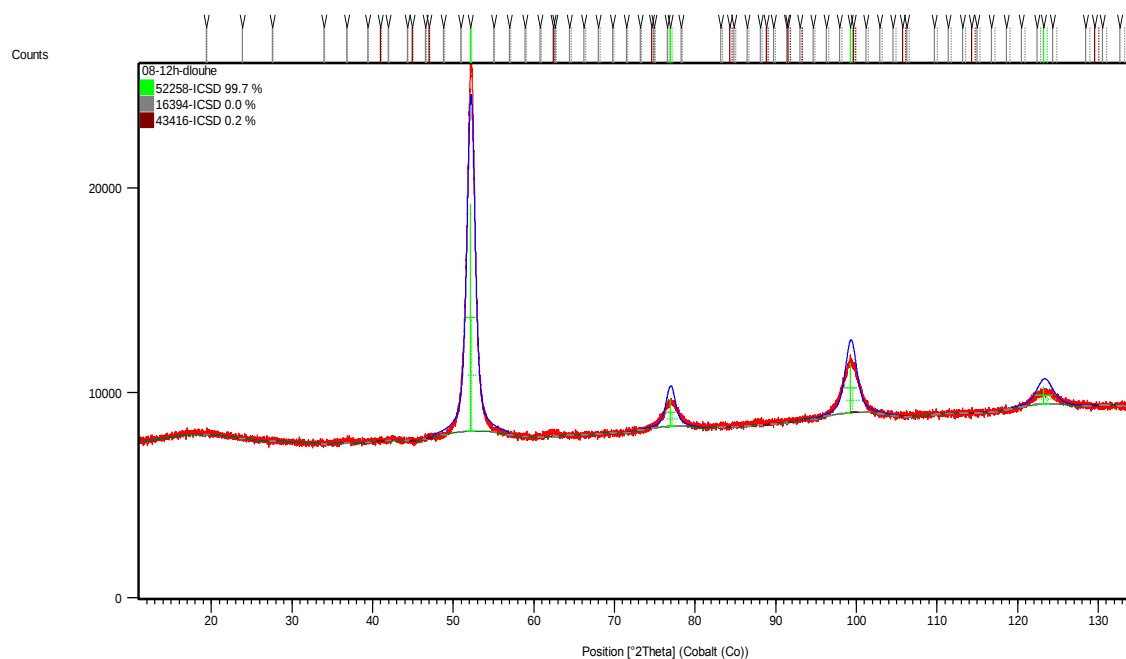
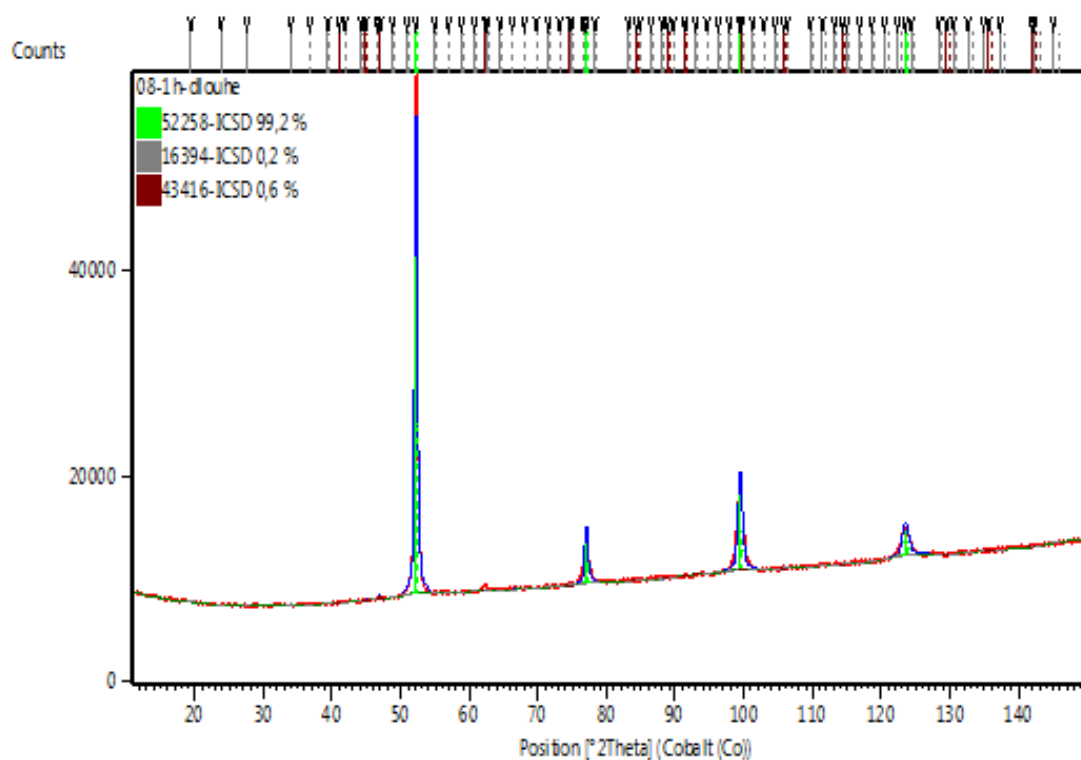
Obr. 7.9. Částice kompozitního prášku 434-Y₂O₃ po mechanickém legování ve vakuu po dobu 12hod, zvětšení 200x.

Pro důkladnější analýzu bylo použito pozorování sekundárními elektrony (SE) a zpětně odraženými elektrony (BSE). Metoda BSE měla větší citlivost na rozdílné chemické složení, tudíž bylo možné lépe pozorovat případné heterogenity v chemickém složení.



Obr. 7.10.. Fotografie SEM SE (vlevo) a SEM BSE (vpravo), Částice 434 po mechanickém legování ve vakuu po dobu 12 hodin, zvětšení 10 000x.

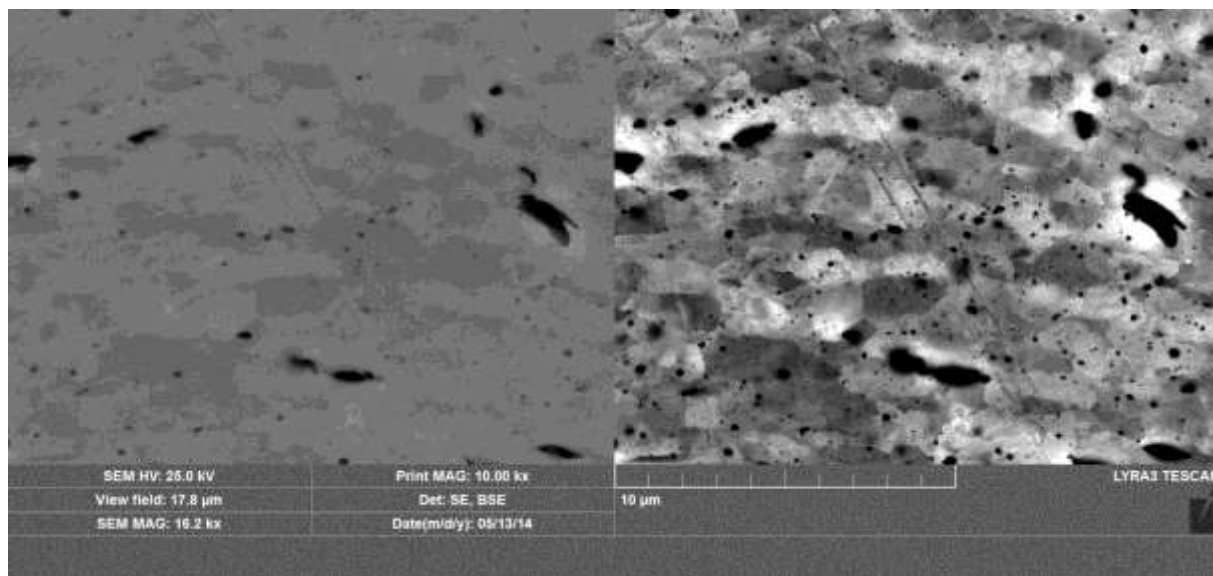
Výsledky XRD analýzy ukazovaly, že ve směsi docházelo ke změnám. XRD analýza dokázala od sebe rozlišit vždy rozlišit tři fáze: fázi železa, titan a oxid yttritý. Jednotlivá difrakční spektra však ukazovala, že se minoritní komponenty rozpouští v Fe.



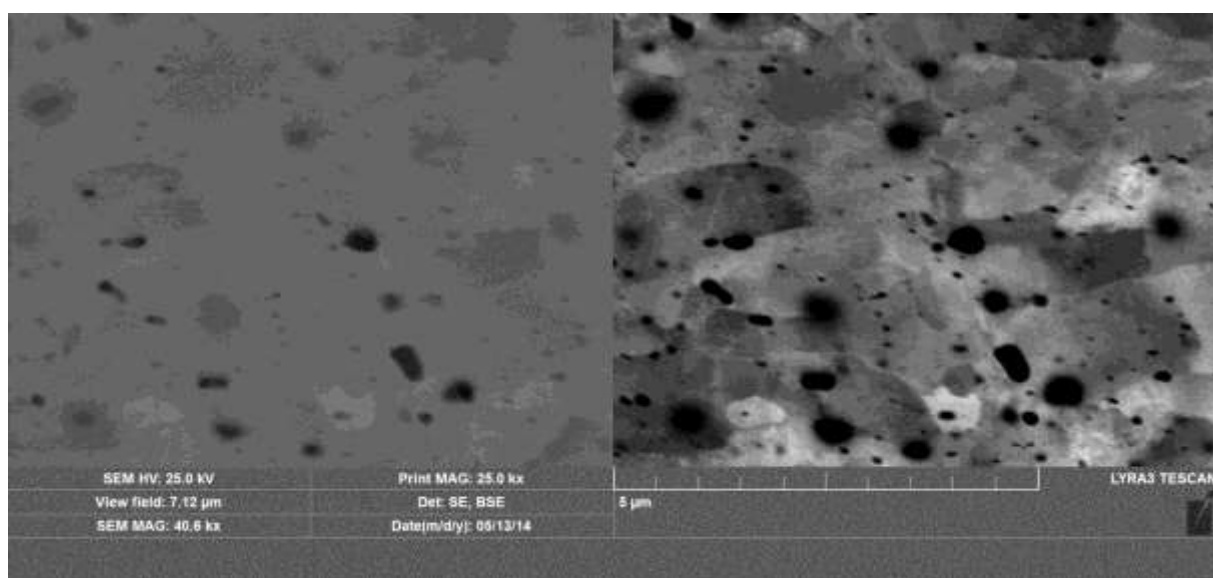
Obr. 7.11. XRD fázové analýzy po hodině mechanického legování (nahore) a po 12 hodinách mletí (dole).

Na tomto vzorku, který byl zpracován v ochranné atmosféře vakua, bylo provedeno měření mechanických vlastností. Hodnota tvrdosti naměřená na hutném vzorku byla 350HV5. Také bylo provedeno měření modulu pružnosti. Hodnoty modulu pružnosti pro tento typ kompozitního prášku se pohybují kolem 150 GPa.

Z kompozitního prášku, který byl zpracován ve vakuu, byl vytvořen hutný materiál. Na tomto materiálu byla pozorována struktura, která obsahovala velké množství oxidických částic. Struktury jsou vidět na obr. 7.12 a 7.13. Velké množství oxidických částic v materiálu zpracovaném ve vakuu může být způsoben již zoxidovaným polotovarem, který byl pro výrobu tohoto kompozitního prášku použit. Použití BSE módu umožnilo zviditelnit hranice zrn.

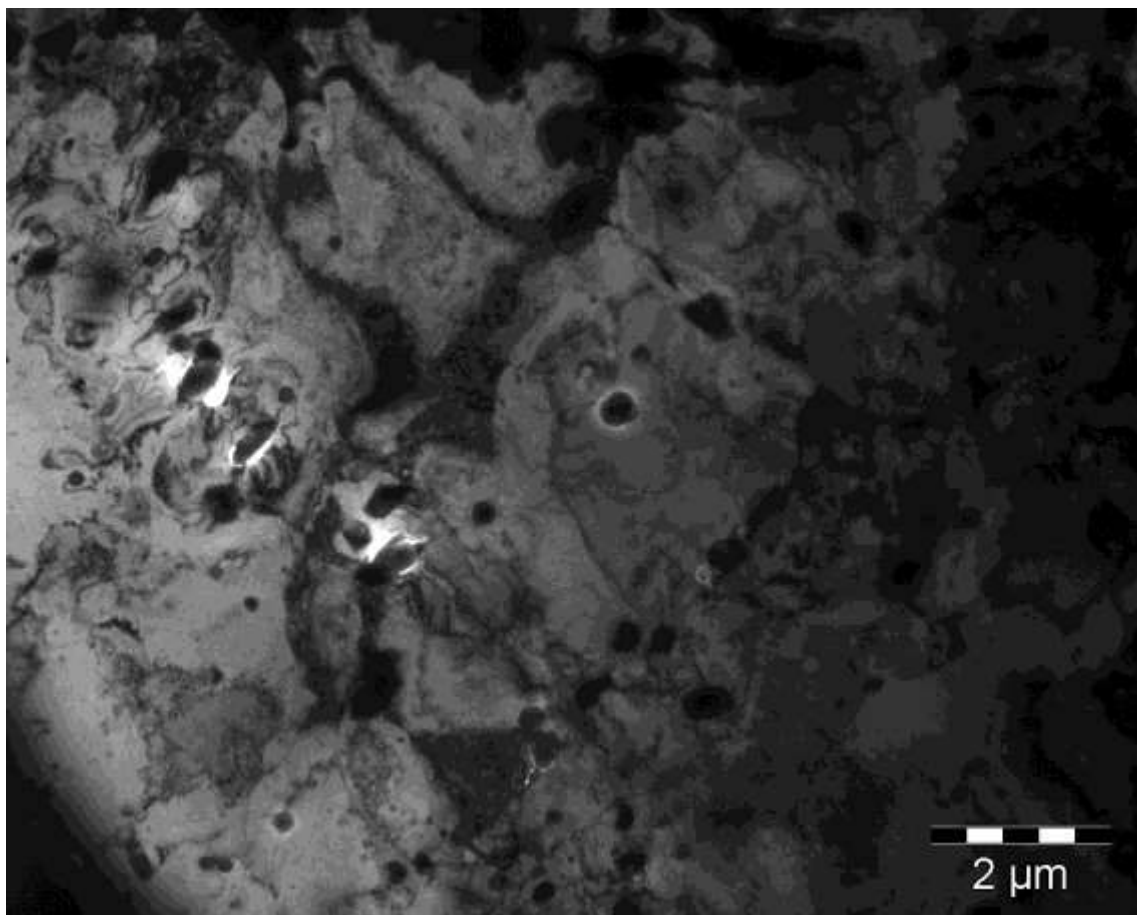


Obr. 7.12. Fotografie SEM SE (vlevo) a SEM BSE (vpravo), kompozitní prášek zpracovaný ve vakuu po dobu 12 hodin, zvětšení 10 000x.

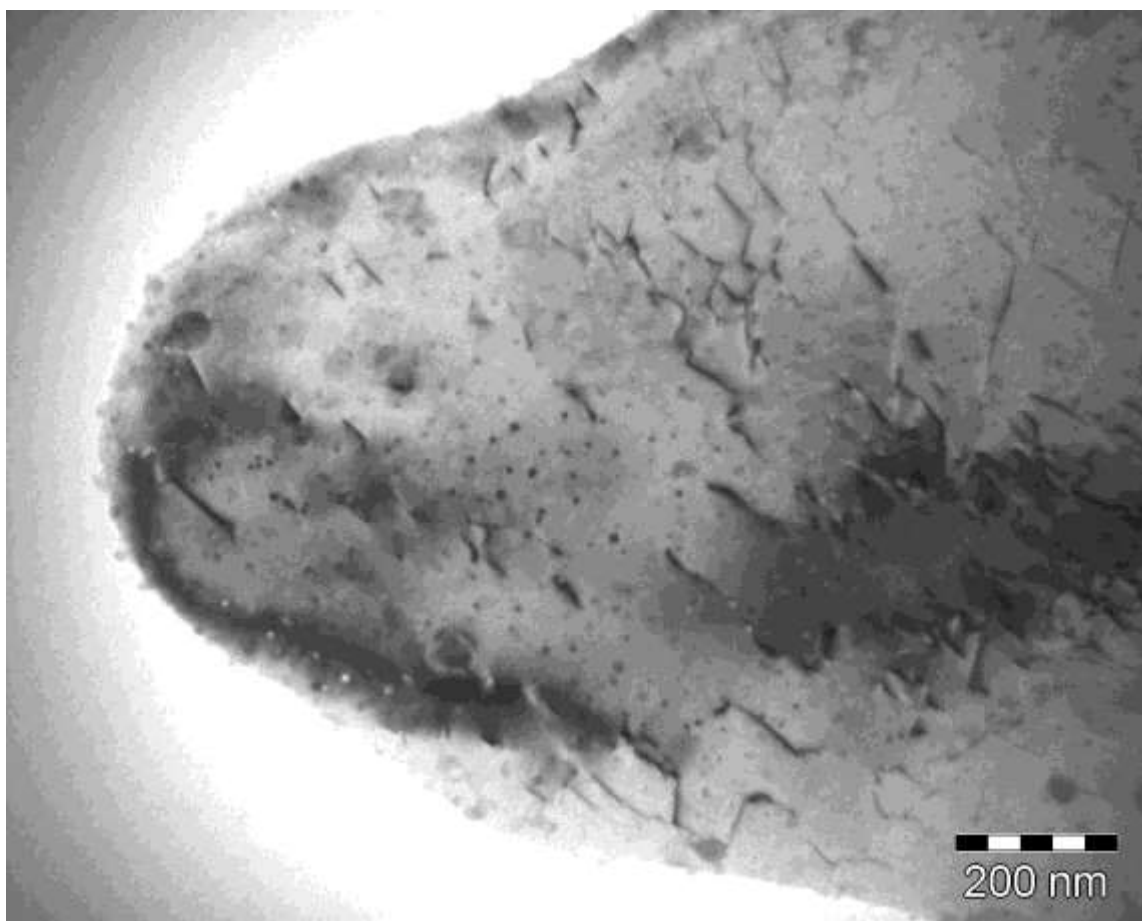


Obr. 7.13. . Fotografie SEM SE (vlevo) a SEM BSE (vpravo), kompozitní prášek zpracovaný ve vakuu po dobu 12 hodin, při zvětšení 25 000x.

Vznik oxidických nanočástic je velmi dobře vidět na fotografiích pořízených pomocí TEM. Na těchto fotografiích je možné pozorovat velmi jemnou disperzi částic bohatých na Y.



Obr. 7.14. Fotografie TEM při zvětšení 7100x, kompozitní prášek zpracovaný ve vakuu po dobu 12 hodin.



Obr. 7.15. Fotografie TEM při zvětšení 66 000x, kompozitní prášek zpracovaný ve vakuu po dobu 12 hodin.

7.4. Kompozitní prášek nízko-aktivační vysoce-chromové 14Cr-2W ODS oceli.

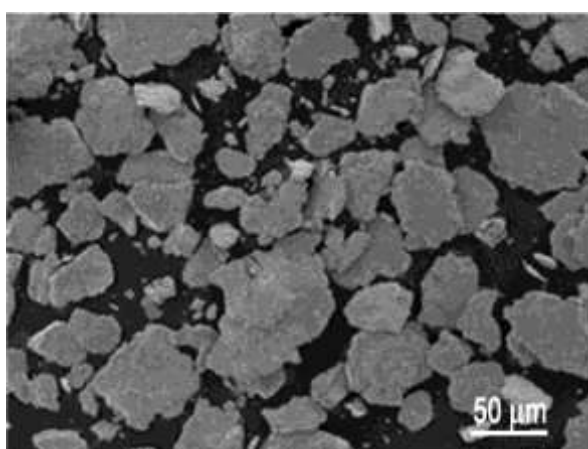
Kompozitní prášek nízko-aktivační vysoce-chromové oceli byl vyráběn z vysoce čistých atomárních prášků. Při jeho přípravě bylo použito několika druhů atmosfér. V prvním případě byla ponechána vzdušná atmosféra. Při dalších experimentech byla použita ochranná atmosféra Ar, nebo bylo mechanické legování provedeno ve vakuu. Díky tomu, že se v průběhu mechanického legování tvoří stále nové čisté povrchy, je oxidace povrchu velmi výrazná. Jako ochranné atmosféry bylo použito vakuum a argon. Při použití ochranné atmosféry vakua byly provedeny dva postupy odsávání pomocí vývěvy. V prvním případě bylo vakuování provedeno pouze před započítím mletí po dobu 15 minut. V druhém případě bylo mletí zastavováno každou hodinu. Během každého přerušení mletí bylo provedeno 15 minutové vakuování. Při mletí bez ochranné atmosféry bylo možné mlecí misky otevírat. Při tomto mletí byly odebrány vzorky podle tabulky 7.4.. Na těchto vzorcích se poté pozorovala změna velikosti částic a tak rozložení jednotlivých prvků.

Tabulka 7.4. Mlecí intervaly a mlecí podmínek v průběhu mechanického legování nízko-aktivační vysoce-chromové ODS oceli

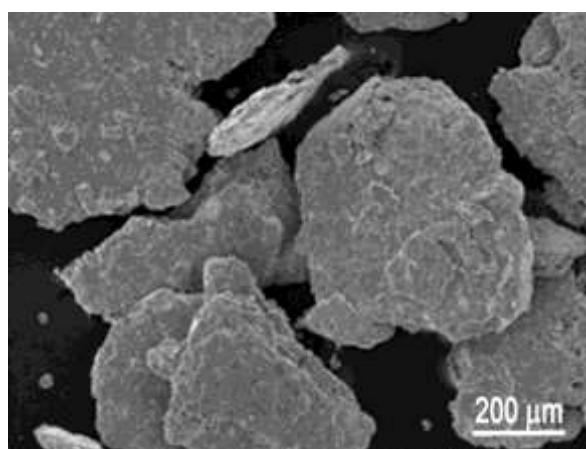
Mlecí interval	Celková doba mletí	Mlecí podmínky
1h	1h	250ot/min

2h	3h	250ot/min
2h	5h	350ot/min
7h	12h	350ot/min
12h	24h	350ot/min
24h	48h	350ot/min
24h	72h	350ot/min
24h	96h	350ot/min
24h	120h	350ot/min

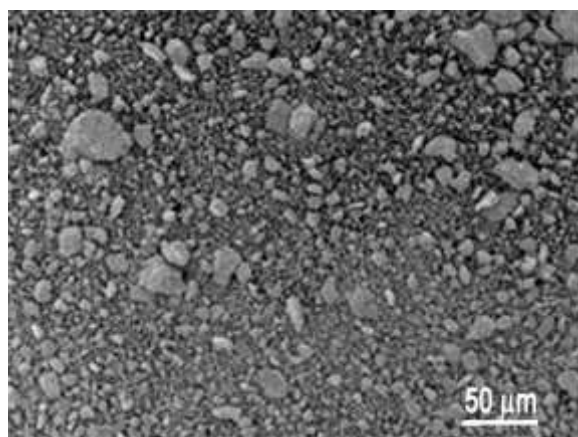
Velikost částic se během mletí mění. Do dvanácté hodiny se částice zjemňují. Poté se velikost částic prakticky nemění. Na rozdíl od mletí kompozitního prášku typu Permalloy nedošlo k úplnému srovnání velikosti všech částic, ale lze pozorovat částice různých velikostí. Kompletní vývoj velikosti částic kompozitního prášku je v příloze 4.



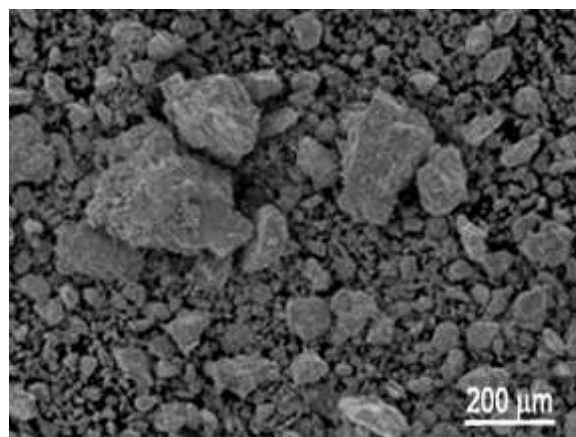
a) po 1 hodině mletí zvětšení 30x



b) po 1 hodině mletí zvětšení 100x



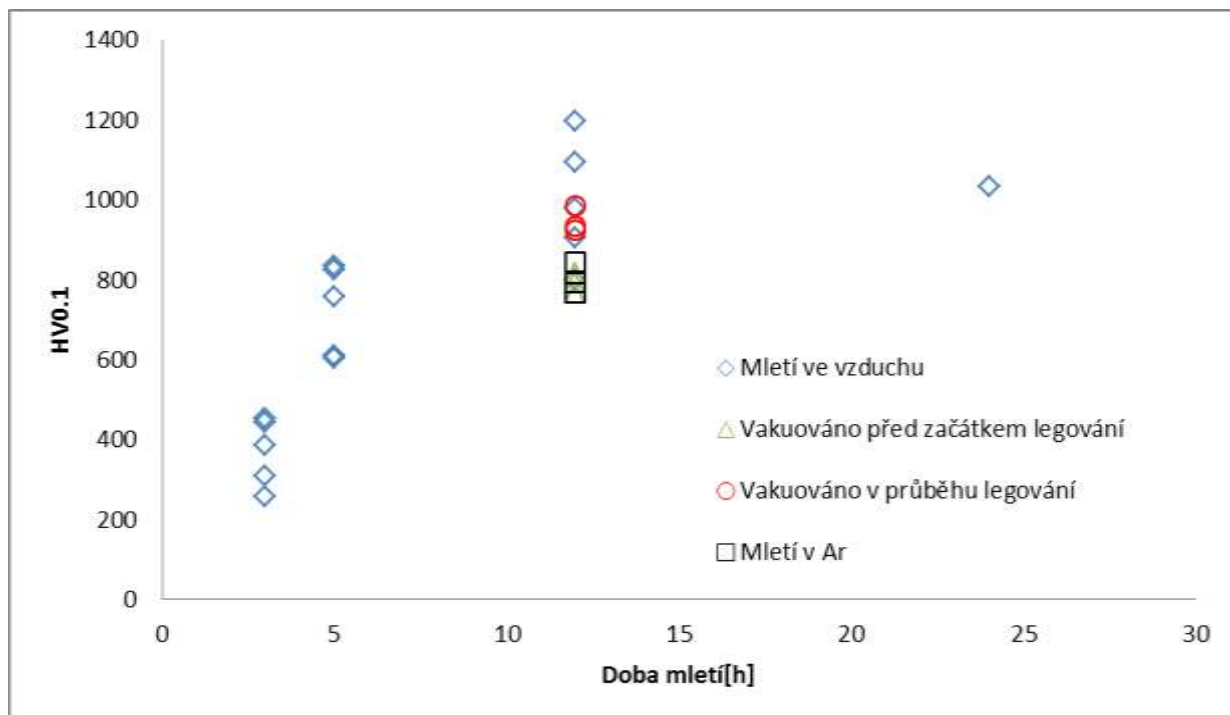
c) po 12 hodině mletí zvětšení 30x



d) po 12 hodině mletí zvětšení 100x

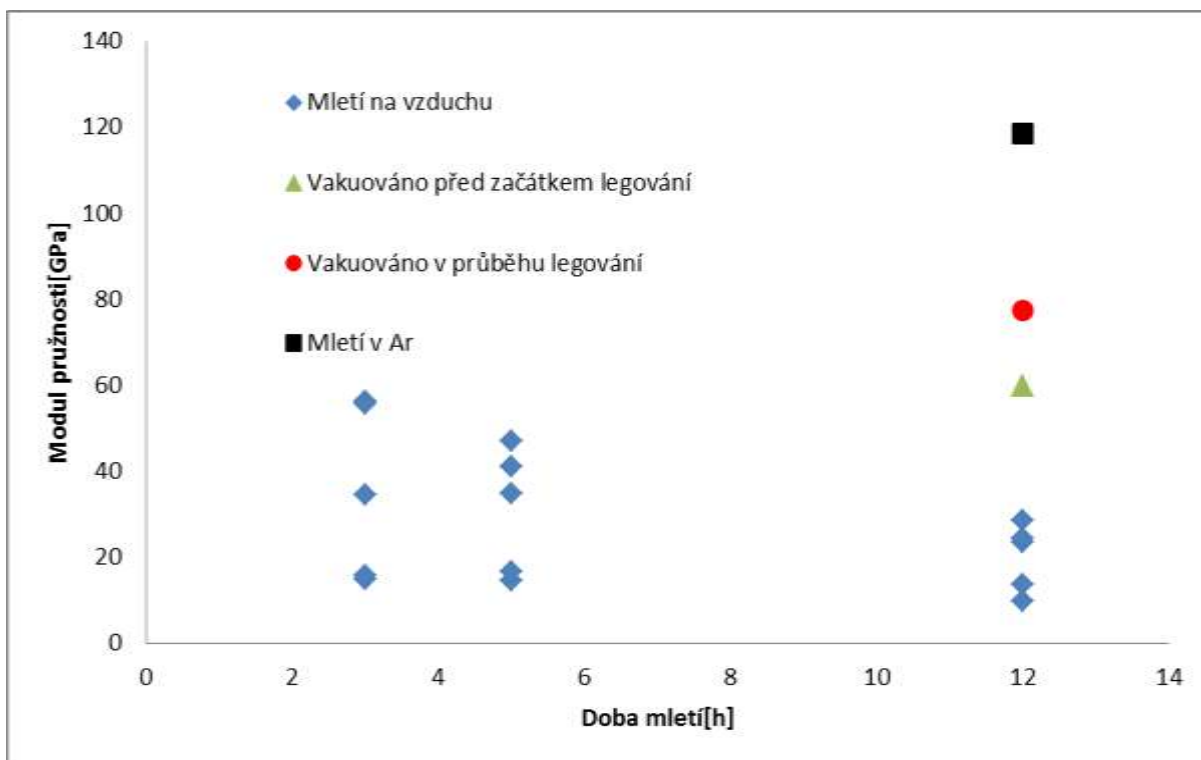
Obr. 7.16 Vývoj částic kompozitního prášku nízko-aktivační vysoce-chromové 14Cr-2W ODS oceli. Kompletní fotogalerie vývoje velikosti částic v příloze č. 4.

Při mechanickém legování ve vzdušné atmosféře bylo provedeno měření tvrdosti, které mělo ukázat, jak v částicích postupně narůstá tvrdost. Nárůst tvrdosti odpovídá době potřebné k úplnému promíchání všech prvků. Hodnoty tvrdosti rostou do dvanácté hodiny mletí, kdy dosáhnout hodnot asi 1000HV0.1 a poté již nerostou. Vývoj tvrdosti je ukázán na obrázku 7.17. V tomto obrázku jsou uvedeny také hodnoty tvrdosti pro mechanické legování v ochranných atmosférách. Z obrázku je vidět, že ochranné atmosféry dokázali zabránit oxidaci. Díky zabránění oxidaci jsou tvrdosti těchto kompozitních prášků nižší. Dá se říci, že mechanické legování v ochranné atmosféře argonu a mletí pod vakuem, které bylo vytvořeno odsáním vakua před začátkem mechanického legování, je stejně účinné.



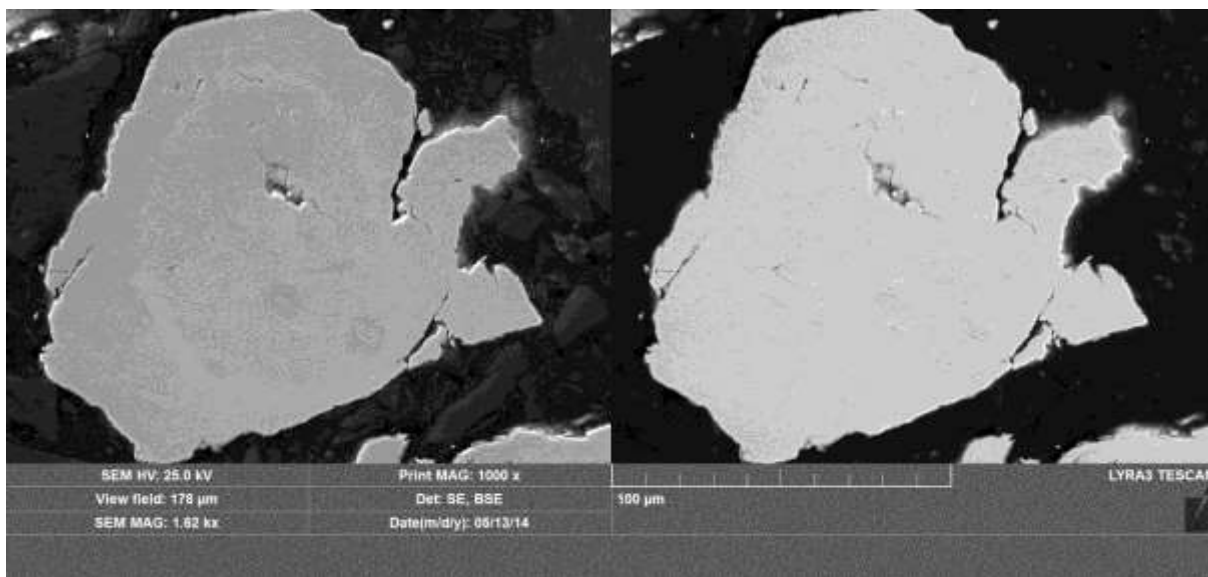
Obr. 7.17. Vývoj tvrdosti během mechanického legování na vzduchu a porovnání s mechanickým legováním v ochranných atmosférách.

Modul pružnosti se výrazně lišil podle toho, v jaké atmosféře bylo mechanické legování prováděno. Při mechanickém legování ve vzdušné atmosféře se modul pružnosti v průběhu doby mletí zmenšil z 35 GPa na 20 GPa. Při mechanickém legování pod vakuem se hodnota modulu pružnosti lišila. Při vytvoření vakua pouze před začátkem mechanického legování dosáhla hodnota modulu pružnosti 60 GPa, ale pokud bylo vakuování prováděno při každém přerušení, dosáhla hodnota modulu pružnosti 77 GPa. Při mechanickém legování v ochranné atmosféře argonu bylo dosaženo hodnot až 120 GPa.

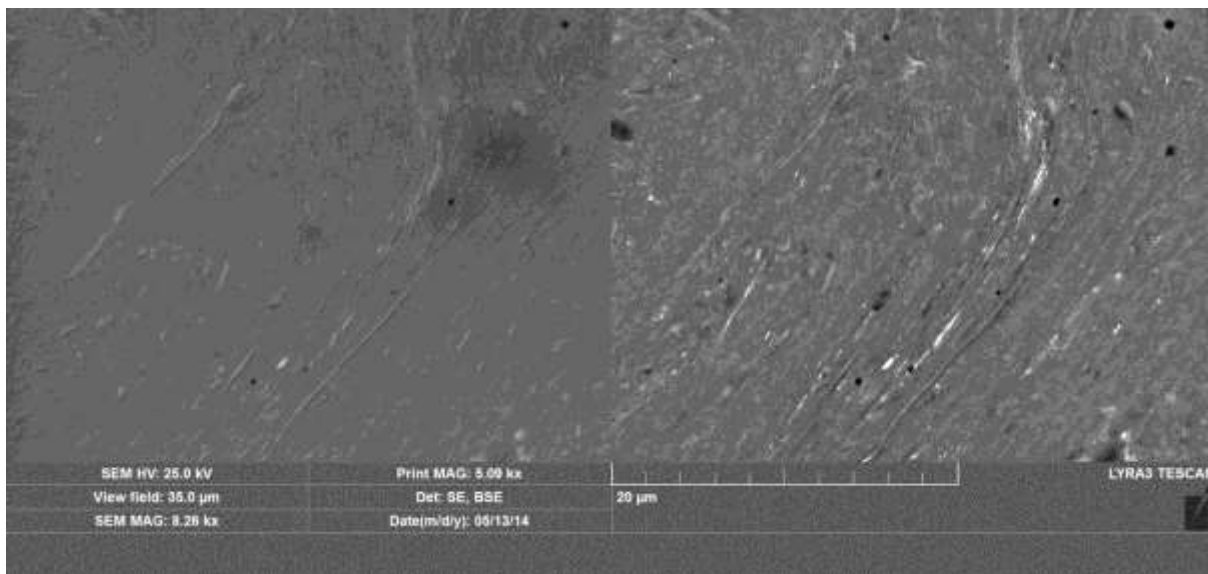


Obr. 7.18. Vývoj modulu pružnosti během mechanického legování na vzduchu a porovnání s mechanickým legováním v ochranných atmosférách.

Na fotografiích kompozitních částic nízko-aktivačního prášku pořízených pomocí SEM je zřetelná lamelární struktura, která vzniká během mechanického legování. Velmi jemné lamelky ve struktuře jsou důkazem, že částice vytvořena studenými spoji velmi malých částic. Studené spoje potvrzují i neuzavřené trhliny uvnitř částic.

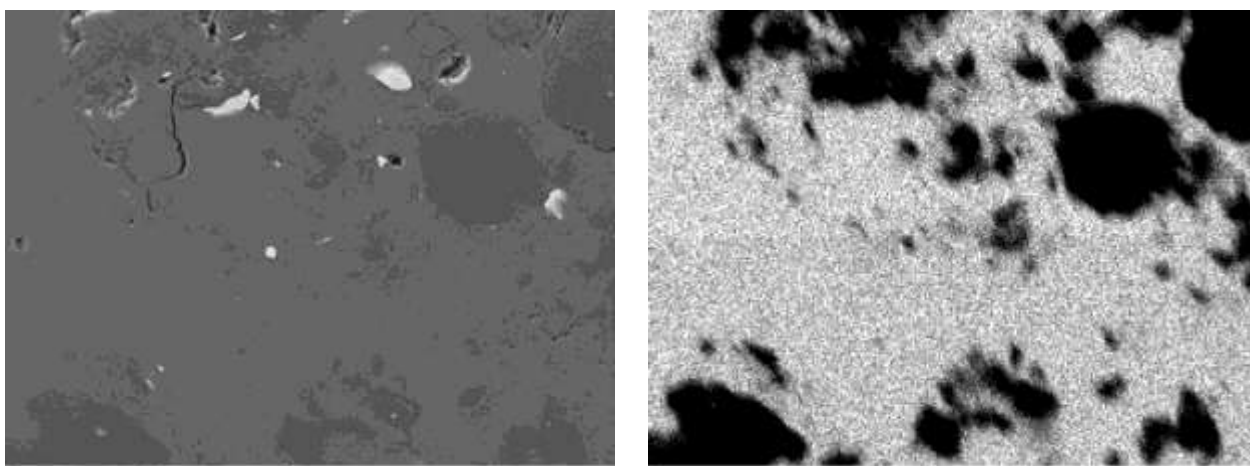


Obr. 7.19. Fotografie SEM SE (vlevo) a SEM BSE (vpravo), kompozitního nízko-aktivačního prášku zpracovávaného v ochranné atmosféře vakua, zvětšení 1000x.

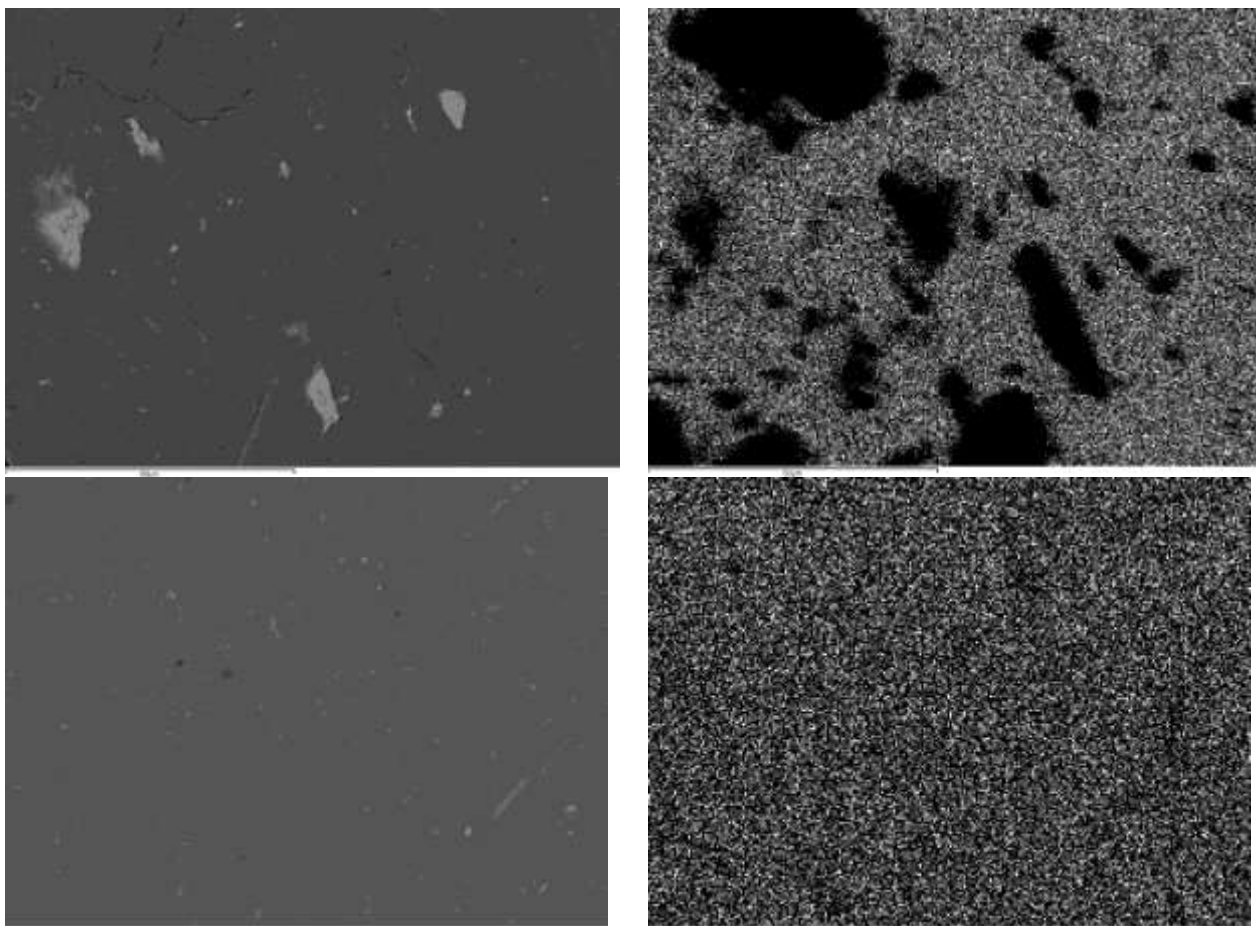


Obr. 7.20. Fotografie SEM SE (vlevo) a SEM BSE (vpravo), kompozitního nízko-aktivačního prášku zpracovávaného v ochranné atmosféře vakua, zvětšení 5000x.

Při mechanickém legování kompozitního prášku nízko-aktivační vysocechromové 14Cr-2W ODS oceli bylo důležité sledovat jednotlivé prvky. Prvky, které byly použity při tomto experimentu, byly čisté atomární prášky. Během mechanického legování se mělo dosáhnout jejich dokonalého promíchání. U tohoto typu kompozitního prášku bylo dosaženo dokonalého promíchání všech prvků ve dvanácté hodině mletí. Bylo to potvrzeno fotografiemi chemické analýzy jednotlivých prvků. Po hodině mletí je možné od sebe jednotlivé prvky odlišit (obr.7.21a). S pokračujícím mechanickým legováním se zvyšuje homogenita směsi až do stavu, kdy je struktura plně homogenní (obr. 7.21b).

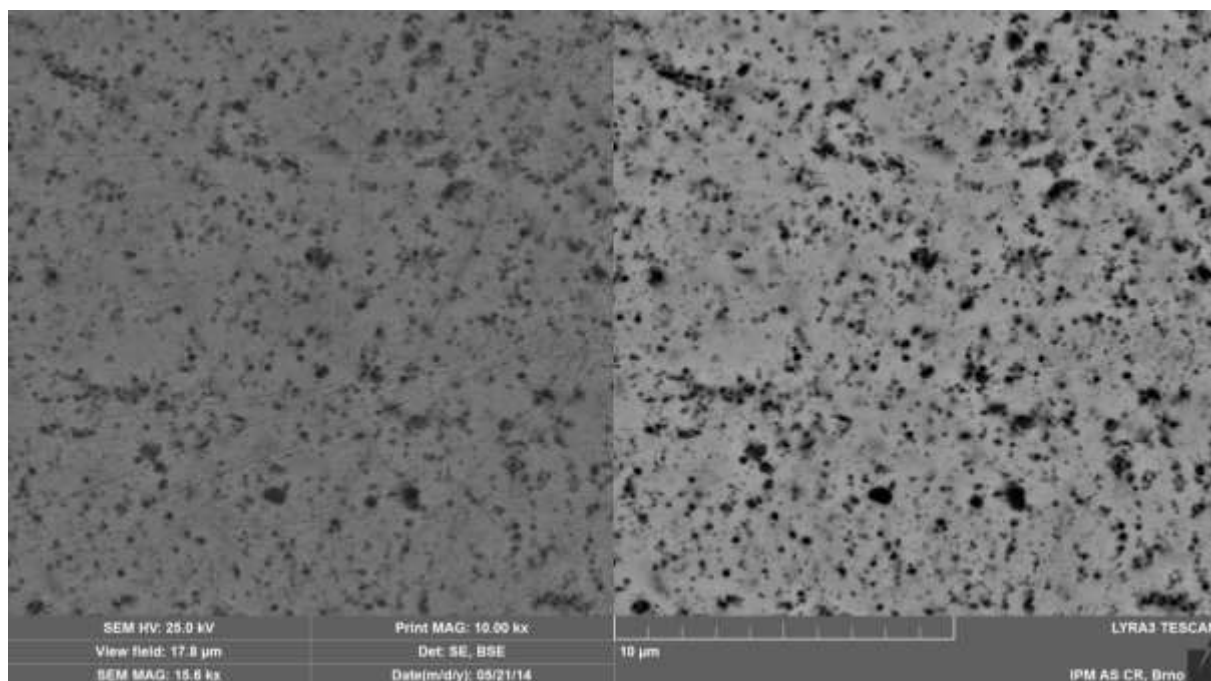


Obr. 7.21a. Vývoj rozmístění železa v průběhu mechanického legování. Vlevo fotografie SEM pro 1 hodině. Vpravo EDS analýza.



Obr. 7.21b. Vývoj rozmístění železa v průběhu mechanického legování. Vlevo fotografie SEM pro 3 a 12 hodin. Vpravo EDS analýza. Kompletní EDS analýzy nízko-aktivační oceli ODS jsou v příloze č.5.

Pomocí válcování za tepla byly vytvořeny hutné materiály, které byly pozorovány pomocí SEM a TEM. Na jednotlivých vzorcích byly patrné rozdíly, které vznikly při mechanickém legování v různých atmosférách. Zejména je patrný velký počet zřejmě oxidických částic na vzorku, který byl zpracován ve vzdušné atmosféře (obr. 7.22.).



Obr. 7.22. Fotografie SEM SE (vlevo) a SEM BSE (vpravo), kompozitního nízko-aktivačního prášku zpracovávaného ve vzduchu.

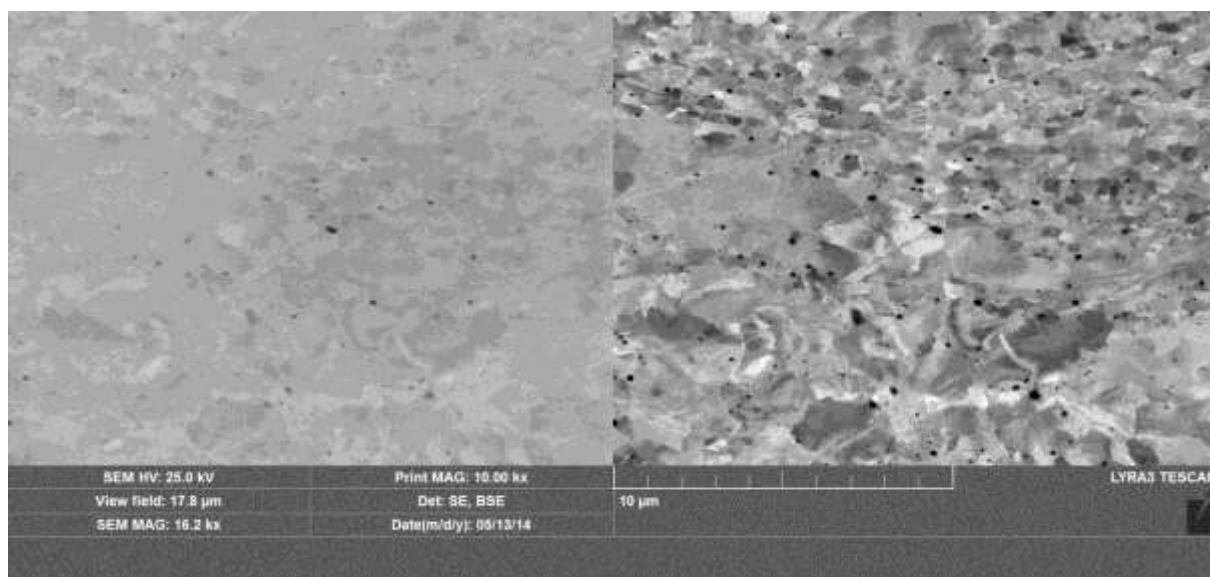
Během měření mechanických vlastností jsme se snažili mezi sebou porovnat jednotlivé vzorky, abychom dostali informace o tom, jak jsou ovlivněny mechanické vlastnosti pomocí použité ochranné atmosféry. Stejně srovnání jsme provedli také pro hodnotu modulu pružnosti. V případě měření hodnoty modulu pružnosti je již patrný rozdíl mezi hodnotami měřenými na vzorcích, které byly mechanicky legovány v ochranné atmosféře vakua. Srovnání naměřených hodnot je uvedeno v tabulce 7.5.

Tabulka 7.5. Hodnoty tvrdosti HV5 a modulu pružnosti pro nízko-aktivační kompozitní prášek

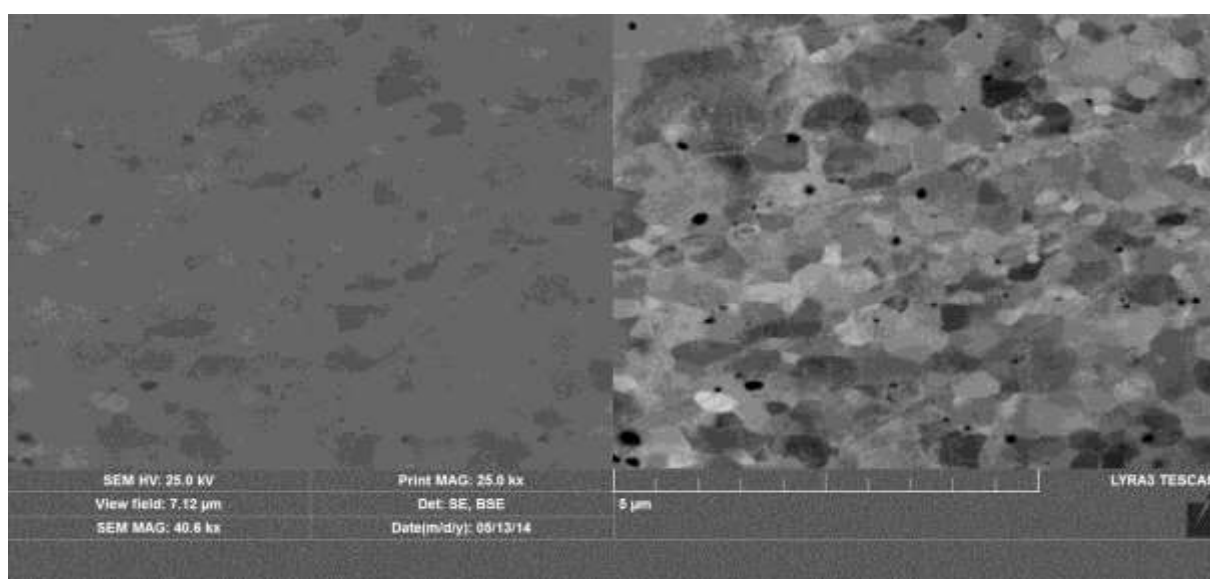
Druh mletí	HV5	E[GPa]
Mletí na vzduchu	804	130
Vakuování před začátkem legování	372	71
Vakuování v průběhu legování	375	22
Mletí pod argonem	401	119

Při použití ochranných atmosfér bylo patrné snížení počtu částic. Snížení počtu částic je zapříčiněno jednak ochrannou atmosférou. Díky tomu je zabráněno oxidaci čistých povrchů, které během mechanického legování neustále vznikají z důvodu rozpadu částic. Další nepříznivý vliv, který měl nejspíše vliv na tvorbu oxidických částic, bylo neustálé otvírání mlecí nádoby během mechanického z důvodu odběru vzorků. V ochranných atmosférách nebylo toto otvírání možné, protože by byla ochranná atmosféra porušena. Tyto dva rozdíly mají za následek omezení počtu oxidických částic, jak můžeme vidět na obr. 7.23 a 7.24, který je z materiálu, který byl

pod ochrannou atmosférou vakua, které bylo vytvořeno pouze vakuováním před započítím mechanického legování.

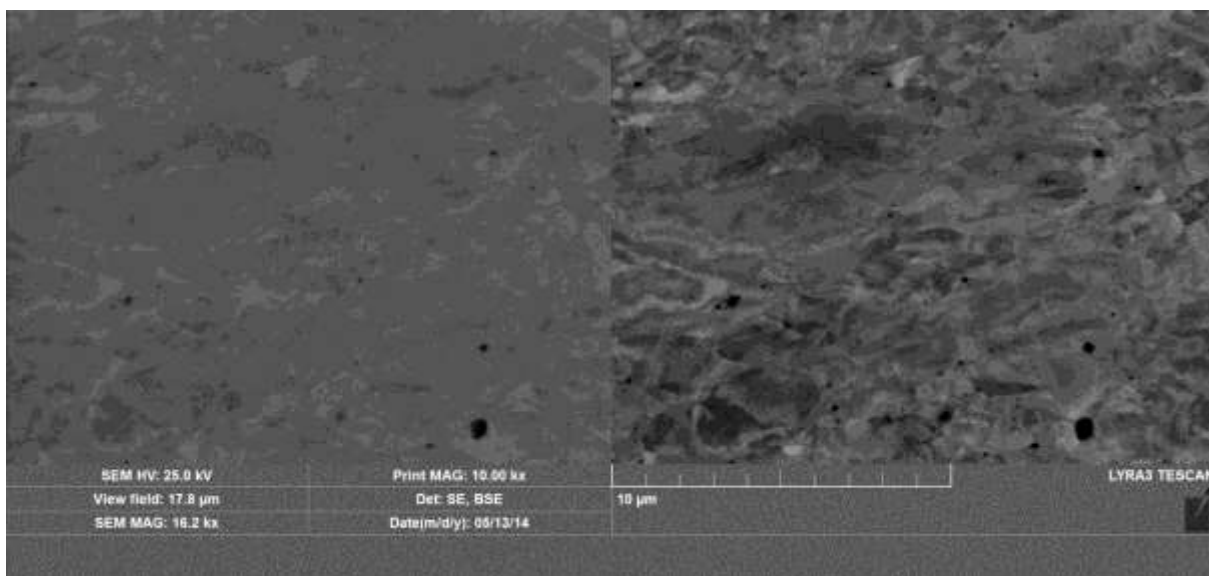


Obr. 7.23. Fotografie SEM SE (vlevo) a SEM BSE (vpravo), kompozitního nízko-aktivačního prášku zpracovávaného ve vakuu, zvětšení 10 000x.

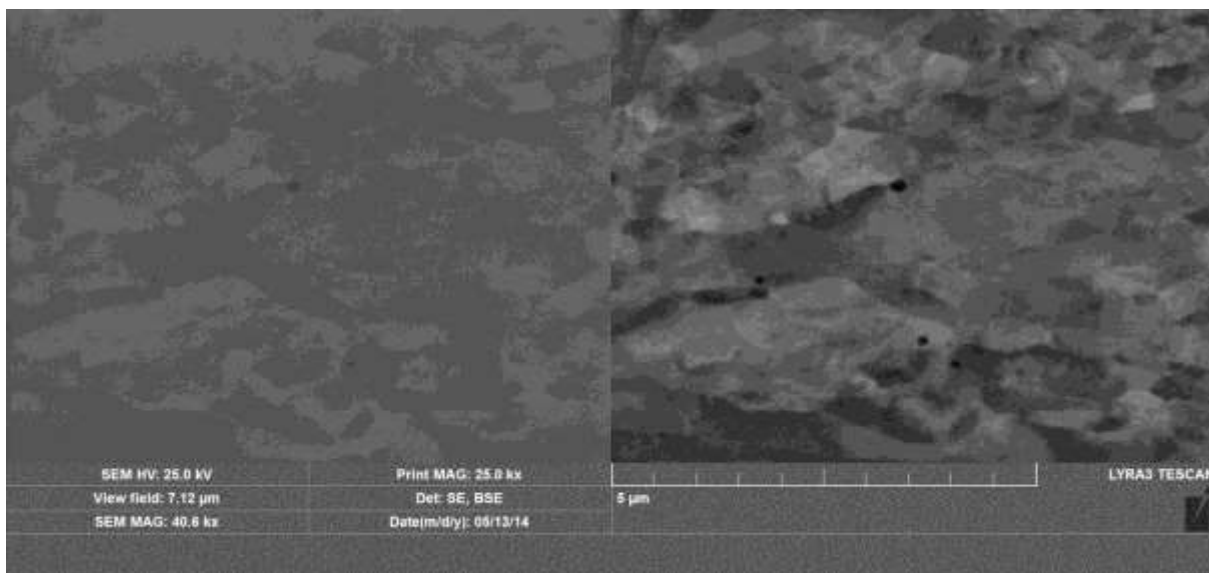


Obr. 7.24. Fotografie SEM SE (vlevo) a SEM BSE (vpravo), kompozitního nízko-aktivačního prášku zpracovávaného ve vakuu, zvětšení 25 000x.

Velmi podobný vliv na strukturu má ochranná atmosféra argonu. Tato atmosféra také bránila oxidaci povrchu.

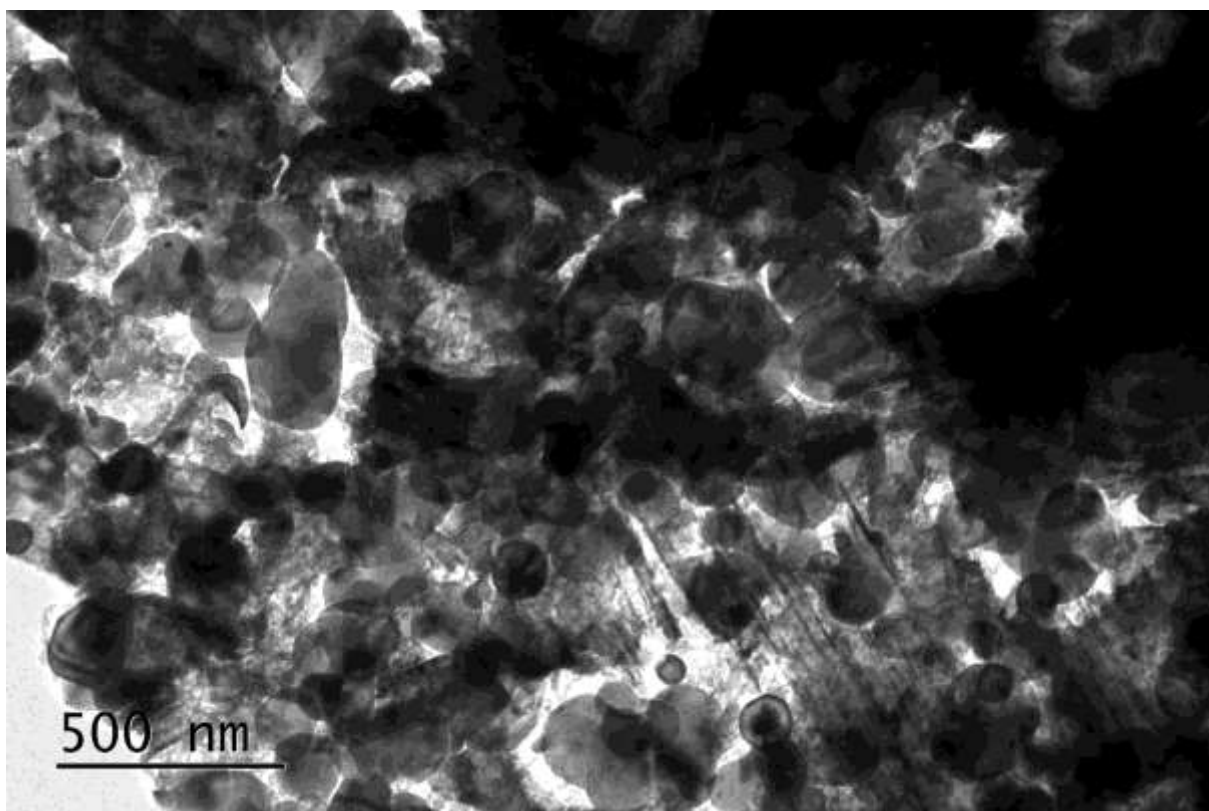


Obr. 7.25. Fotografie SEM SE (vlevo) a SEM BSE (vpravo), kompozitního nízko-aktivačního prášku zpracovávaného v ochranné atmosféře argonu, zvětšení 10 000x.

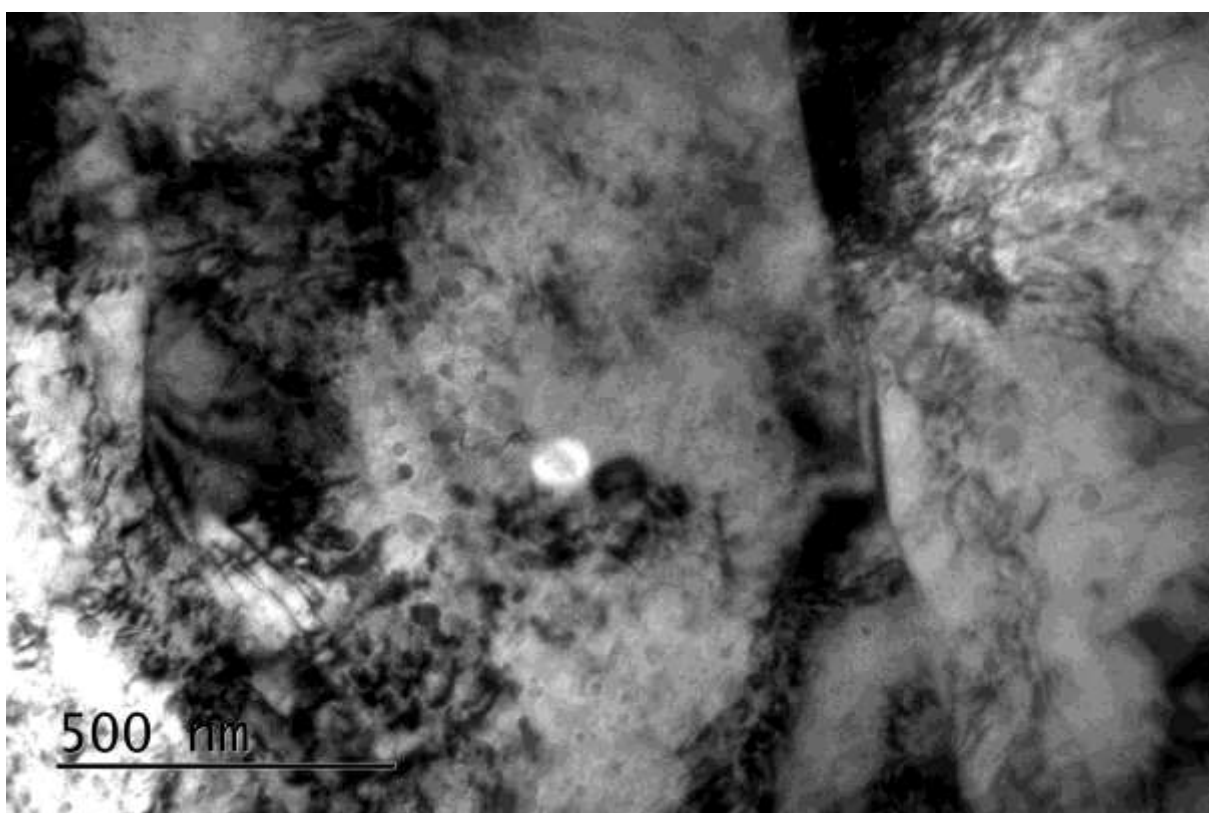


Obr. 7.26. Fotografie SEM SE (vlevo) a SEM BSE (vpravo), kompozitního nízko-aktivačního prášku zpracovávaného v ochranné atmosféře argonu, zvětšení 25 000x.

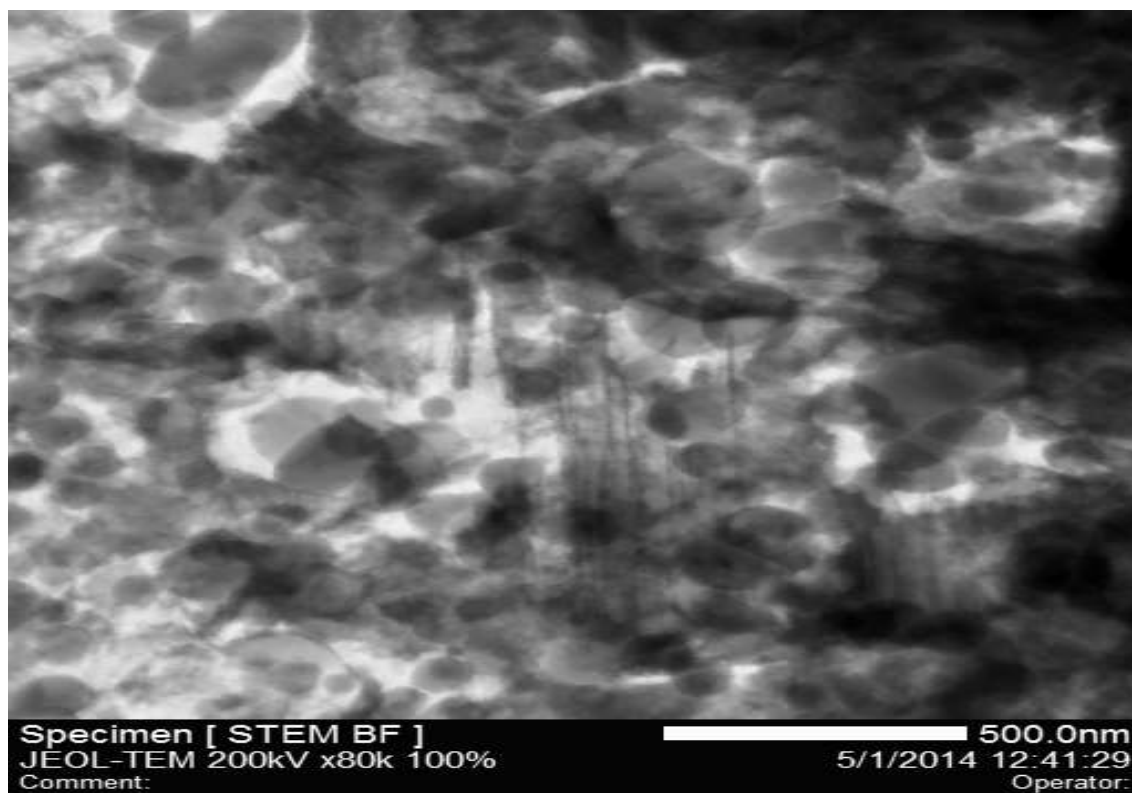
Fotografie pořízené pomocí TEM potvrdili vznik oxidické disperze. U vzorku kompozitního prášku, který byl mletý ve vzdušné atmosféře, bylo pozorováno výrazně více těchto částic. Je také vidět, že kvůli vysoké oxidaci povrchu nepošlo k úplnému spojení materiálu během válcování a vznikla porozita (obr. 7.27.). Pokud byl kompozitní nízko-aktivační prášek zpracován v ochranné atmosféře vakua, nedocházelo k výraznější oxidaci povrchu a vzniku tak velkého množství oxidických částic. Výsledkem byl vznik čistější struktury, bez pórů a s jemnou oxidickou disperzí (obr. 7.28.).



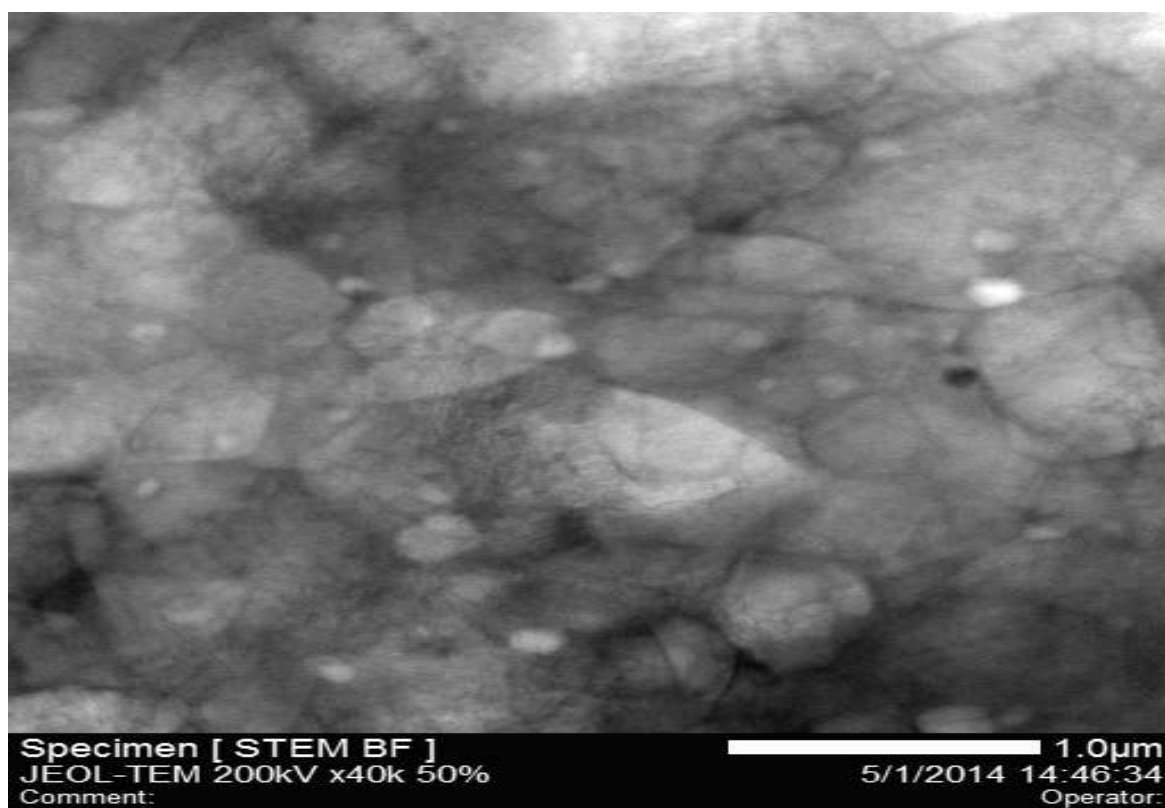
Obr. 7.27. Fotografie TEM kompozitního prášku zpracovaného ve vzduchu.



Obr. 7.28. Fotografie TEM kompozitního prášku zpracovaného ve vakuu po dobu 12 hodin.



Obr. 7.29. Fotografie STEM kompozitního prášku zpracovaného ve vzduchu.



Obr. 7.30. Fotografie STEM kompozitního prášku zpracovaného ve vakuu po dobu 12 hodin.

8. Diskuze

8.1. Kompozitní prášek magneticky měkkého materiálu typu Permalloy

Magneticky měkká slitina typu Permalloy byla vytvořena pomocí mechanického legování z čistých atomárních prášků. Obecně je Permalloy slitina niklu a železa o stechiometrickém složení FeNi_3 . Slitina, která byla připravena v rámci tohoto experimentu, obsahovala 80hm.% Ni, 13hm.% Fe, 4,4hm.% Mo, 0,5hm.% Mn a 0,3hm.% Si. Složení vsázky je uvedeno v tabulce 6.1.

Z pozorování vnějšího vzhledu, mikrostruktury, fázového a chemického složení kompozitního prášku a porovnáním těchto výsledků s měřením tvrdosti kompozitního prášku, bylo zjištěno, že měření tvrdosti dobře reflektuje úroveň homogenizace a vývoje vnějšího vzhledu kompozitního prášku. Než jsou všechny vstupní prášky rozpuštěny v majoritní fázi a vznikne homogenní tuhý roztok, dochází k výraznému nárůstu tvrdosti – viz. Obr. 7.2. Vickersova tvrdost kompozitního prášku rostla z hodnoty kolem 200 HV_{0,1} (1 hodina) na hodnotu kolem 750 HV_{0,1} (12 hodin). V průběhu dalšího mletí tvrdost rostla jen mírně na hodnotu kolem 800 HV_{0,1} (120 hodin). Jak bylo uvedeno výše, tomu odpovídal i vývoj vnějšího vzhledu kompozitního prášku (viz. Obr. 7.1), homogenity chemického složení zjištěné pomocí plošné EDS analýzy (viz. Obr. 7.4) a fázového složení zjištěného pomocí měření difrakce RTG záření (viz. Obr. 7.5). Pomocí EDS plošných chemických analýz byly provedeny analýzy homogenity kompozitního prášku. V průběhu mechanického legování se postupně homogenita navyšuje, až je po 12 hodinách mletí směs plně homogenní. Difrakční RTG analýzou bylo pozorováno rozpouštění přidaných prvků v majoritní fázi a po 24 hodinách mechanického legování byla zjištěna přítomnost pouze jedné fáze. Fotografie pořízené SEM dokumentovali vývoj velikosti částic kompozitního prášku v průběhu mechanického legování. V počátcích dochází k fragmentaci větších částic a ke vzniku studených spojů malých částic. Po 12 hodinách je dosaženo rovnováhy mezi těmito dvěma procesy a částice získávají jednotnou velikost.

Tabulka 8.1.

Použité měření	Doba ukončení výrazných změn
Měření tvrdosti	12 hodin
Plošná EDS analýza chemického složení	12 hodin
Difrakční RTG analýza	24 hodin
Fotografie vývoje velikosti částic	12 hodin

Z tabulky 8.1. je zřejmé, že k správnému provedení mechanického legování kompozitního prášku Permalloy a vzniku homogenní struktury je potřeba, aby mechanické legování trvalo nejméně 12 hodin. Měření tvrdosti kompozitního prášku v průběhu mechanického legování a pozorování vnějšího vzhledu prášku je jednoduchým a vhodným vodítkem k posouzení průběhu děje legování

Kompozitní prášek magneticky měkkého materiálu typu Permalloy byl připraven v rámci spolupráce mezi ÚFM AVČR a ÚMV SAV (Ústav materiálového výskumu, Slovenská akademia vied) jako polotovár pro přípravu magneticky měkkých kompozitů. Na hutných tělesech připravených z kompozitního prášku bylo na Ústavu fyzikálních věd, Přírodovědecká fakulta, Univerzity Pavla Univerzita Pavla Jozefa Šafárika, Košice provedeno měření koercivní síly. Jak bylo uvedeno na Obr. 7.6, koercitivní síla prosté směsi prášků byla kolem 60A/m a odpovídala v podstatě

koercitivitě majoritní fáze, tj. Ni. Po 24 hodinách mletí, tedy po době, kdy byl připravený prášek ideálně promísen, byla zjištěna koercitivita kolem 40A/m. S přibývajícím dobou mechanického legování hodnota koercitivní síly rostla na hodnotu kolem 145A/m (120 hodin). Hodnota koercitivní síly je pouze jedním z ukazatelů sledovaných u tohoto typu prášku, ale je základním typem měření, který poukazuje na jeho magnetické chování. Zjištěné hodnoty koercitivní síly odpovídají požadavkům kladeným na tento typ magnetického materiálu, pohybují se pod hodnotou 1000A/m[13] a v průběhu mechanického legování obecně rostou [12].

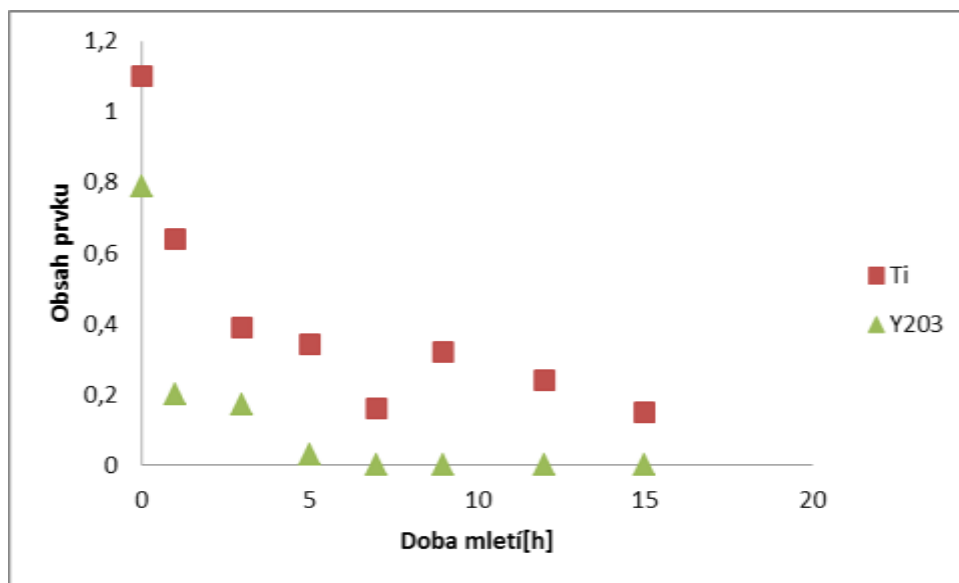
Pomocí mechanického legování byla připravena magneticky měkká slitina typu Permalloy s chemickým složením 80Ni-13Fe-4,4Mo-0,5Mn-0,3Si. Sledováním strukturních a mechanických vlastností kompozitního prášku v průběhu mechanického legování bylo zjištěno, že po 24 hodinách mechanického legování byl připraven kompozitní prášek, jehož konečné magnetické vlastnosti odpovídají požadavkům kladeným na daný typ materiálu. Bylo také zjištěno, že pozorováním vnějšího vzhledu připravovaného kompozitního prášku a měřením jeho tvrdosti, lze dobře usuzovat na vnitřní homogenitu prášku a tudíž na průběh mechanického legování.

8.2. Kompozitní prášek ODS oceli vycházející z komerčně dostupného práškového polotovaru oceli 434

U kompozitního prášku ODS oceli vycházející z komerčně dostupného práškového polotovaru oceli 434 bylo důležitější sledování změny mechanických vlastností, než změna rozložení jednotlivých prvků po celém objemu kompozitního prášku. Je to dáno tím, že byl použit práškový polotovar vyrobený rozstříkáním taveniny s homogenním složením. Změnu chemického složení prášku, kromě vnesení ať už žádoucích (Ti a Y_2O_3) nebo nežádoucích (částice vzniklé otěrem mlecích koulí a stěny mlecí misky) příměsí, nemůžeme předpokládat. Do ocelového práškového polotovaru byl přidán titan a oxid yttritý, aby bylo dosaženo složení, které odpovídalo oceli typu ODS (složení směsi je uvedeno v tabulce 6.3.).

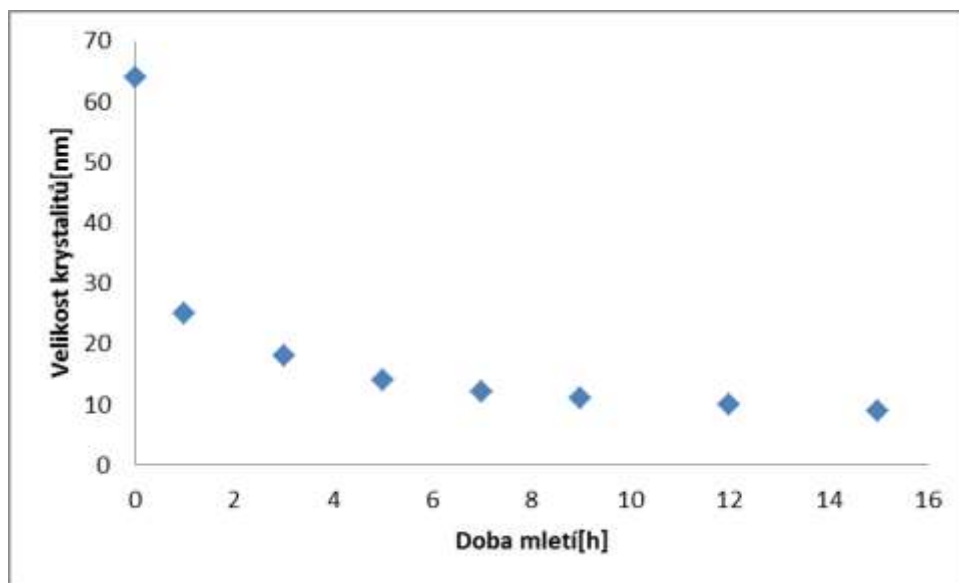
Na Obr. 7.7 jsou uvedeny výsledky měření tvrdosti kompozitního prášku v průběhu procesu mechanického legování a to jednak u kompozitního prášku připraveného ve vzdušné atmosféře, tak i v případě kompozitního prášku připraveného v atmosféře Ar. Vývoj tvrdosti ukazuje, že v průběhu mechanického legování dochází ke zvyšování tvrdosti z hodnoty kolem 160 HV_{0,1} odpovídající výchozímu prášku oceli 434, až na hodnotu kolem 1200 HV_{0,1} (24 hodin). Tento růst lze vysvětlit několika způsoby. Vedle deformačního zpevnění prášku zde pravděpodobně hrála roli také velká oxidace povrchu částic. V průběhu mechanického legování se částice rozpadají, vznikají tak stále nové čisté povrchy, které snadno oxidují. Mlecí nádoba byla kvůli odběru vzorků často otvírána, tudíž docházelo k obnovování vzdušné atmosféry v mlecí nádobě.

Na obrázku 7.7. je také zanesena hodnota tvrdosti pro materiál se stejným složením, ale mechanické legování tohoto prášku bylo provedeno ve vakuu po dobu 12 hodin. Hodnota tvrdosti prášku zpracovávaného ve vakuové atmosféře je zhruba o 100HV_{0,1} nižší, což je zřejmě důsledek ochranné atmosféry, která zabránila oxidaci. Na obrázku 8.1. jsou uvedeny výsledky hlubší analýzy difrakčních spekter získaných difrakční RTG analýzou. Byl vyhodnocen obsah přidávaných prvků (titan a oxid yttritý). Výsledky ukazují, že už po pěti hodinách mletí klesne obsah oxidu yttritého a můžeme předpokládat jeho dispergaci v majoritní fázi (ocel 434 LHC).



Obr. 8.1. Rozpouštění Ti a Y₂O₃ v průběhu mechanického legování.

Z výsledků difrakční RTG analýzy byla také vyhodnocena velikost krystalitů kompozitního prášku – viz Obr. 8.2. Po jedné hodině mletí došlo k velmi výraznému zmenšení (až na třetinu původní velikosti) krystalitů. Poté velikost krystalitů klesala v průběhu mletí už jen velmi pozvolna.



Obr. 8.2. Změna velikosti krystalitů v průběhu mechanického legování.

Z fotografií mikrostruktury hutného vzorku uvedených na Obr. 7.12 a Obr. 7.13 je zřejmé, že materiál obsahoval vznik velké množství oxidických částic velikosti do 1 μm , a to i v případě mechanického legování ve vakuu. Přítomnost velkého počtu oxidických částic ukazuje na možnost, že povrch vstupního polotovaru prášku oceli 434 byl částečně zoxidovaný. Podobně na fotografiích mikrostruktury provedených pomocí TEM je zřejmé, že uvnitř zrn došlo k precipitaci jemných oxidických částic na bázi Y – viz. Obr. 7.15.

Tvrdość hutného tělesa připraveného z kompozitního prášku ODS oceli připraveného legováním ve vakuu byla kolem 350HV5. Informativní tvrdość

korozivzdorné oceli 434 LHC je udávána kolem 85HRB, nebo 200HB, což by za použití převodních tabulek tvrdosti odpovídalo tvrdosti kolem 200HV. Tyto hodnoty jsou řádově srovnatelné s výsledky získanými na hutných tělesech připravených v této práci, ale nemohly být ověřeny přímým měřením komerčně dostupné oceli typu 434LHC. Postup zhutňování použitý v této práci sloužil pouze k získání hutných těles za účelem posouzení kvality procesu mechanického legování a nezahrnoval případné tepelné zpracování za účelem získání optimalizované struktury.

Pomocí mechanického legování byla úspěšně připravena ODS ocel na bázi korozivzdorné oceli typu 17Cr-1Mo-0,8Si zhouževnatělá částicemi Y_2O_3 . Kompozitní prášek ODS oceli byl připraven z komerčně dostupného prášku oceli 434, do něhož byla procesem mechanického legování přidána zhouževnažující fáze – oxid Y_2O_3 . Z takto získaného kompozitního prášku byla vyrobena hutná ocel procesem válcování za tepla. Mikrostruktura oceli obsahovala jemnou disperzi částic oxidu yttritého a její mechanické vlastnosti odpovídaly danému typu oceli.

8.3. Kompozitní prášek nízko-aktivační vysoce-chromové 14Cr-2W ODS oceli.

Kompozitní prášek nízko-aktivační vysoce-chromové oceli byl vyráběn z vysoce čistých atomárních prášků Fe, Cr, W, Ti a Y. Jedná se o typ oceli o složení 14Cr-2W-0,3Ti-0,25 Y_2O_3 . Tato ocel byla vyvinuta v rámci vývoje konstrukčních materiálů pro uvažované budoucí fúzní reaktory. Možné použití této oceli je ale širší, uvažuje se například jako konstrukční materiál částí některých typů reaktorů IV. generace, nebo částí nukleárních tříštvých zdrojů.

Při jeho přípravě kompozitního prášku bylo použito několika druhů atmosfér. V prvním případě byla ponechána vzdušná atmosféra. Do tuhého roztoku je třeba vnést určitý objem kyslíku, aby při jeho následné vysokoteplotní konsolidaci vznikly nanočástice oxidu yttritého. Tato cesta je však ztížena souběžnou oxidací železa. Jak už bylo v této práci zmíněno, v průběhu mechanického legování se tvoří stále nové čisté povrchy a dochází k výrazné oxidaci těchto povrchů. Proto bylo provedeno i mechanické legování tohoto typu kompozitního prášku v ochranné atmosféře Ar a případně mletí proběhlo ve vakuu. Při použití ochranné atmosféry vakua byly provedeny dva postupy odsávání pomocí vývěvy. V prvním případě bylo vakuování provedeno pouze před započítím mletí po dobu 15 minut. V druhém případě bylo mletí zastavováno každou hodinu. Během každého přerušení mletí bylo provedeno 15 minutové vakuování.

Nejprve bylo provedeno mechanické legování ve vzdušné atmosféře. Díky použití vzdušné atmosféry bylo možné odebírat vzorky postupně v průběhu mechanického legování a bylo možné tyto odebrané vzorky analyzovat. Z analýzy fotografií SEM (viz Obr. 7.16) byla zjištěna změna velikosti částic po započítí mechanického legování. Malé částice se spojují a velké se rozpadají. Tyto dva procesy se dostanou do rovnováhy po 12 hodinách mletí. Je ovšem pořád možné najít různé veliké částice. Distribuce velikosti prášku je tedy velmi široká, což je přínosné při konsolidaci prášku. Volné prostory mezi velkými částicemi jsou vyplněny částicemi malých velikostí a sypná hustota dosažená ve formě je vysoká.

Pomocí plošné EDS analýzy chemického složení byly jednotlivé vzorky analyzovány (viz. Obr. 7.21.a a Obr. 7.21.b). V počátcích je možné od sebe rozlišit jednotlivé prvky, směs je výrazně heterogenní. S pokračujícím mechanickým legováním

se všech heterogenita vytrácí, až je po 12 hodinách mechanického legování kompozitní prášek plně homogenní.

Po analýzách velikosti částic a chemického složení bylo možné provést mechanické legování i v ochranných atmosférách, protože jsme již znali potřebnou dobu ke vzniku homogenní směsi. Poté byla změřena tvrdost na všech typech vzorků – viz Obr. 7.17. U materiálu, který byl zpracován ve vzdušné atmosféře, byl opět pozorován nárůst tvrdosti až k hodnotě 1000HV0.1 po dvanácti hodinách mletí. Hodnota tvrdosti změřená na materiály zpracovávané ve vakuu byla rozdílná, podle toho, jakým způsobem bylo vakuum vytvořeno. V případě, že bylo vakuování prováděno v průběhu mechanického legování, byla naměřena tvrdost cca. 900HV0.1. Pokud bylo vakuování provedeno pouze před začátkem mechanického legování, dosáhla hodnota tvrdosti 800HV0.1. Je možné říci, že z hlediska tvrdosti kompozitního prášku jsou ochranné atmosféry argonu a vakua vytvořeného před začátkem mechanického legování stejně účinné.

Při detailním prozkoumání fotografií SEM s velkým zvětšení bylo možné pozorovat v částicích heterogenní strukturu, která vznikla v průběhu mechanického legování (viz Obr. 7.20). Na obrázku je jasně patrná lamelární struktura kompozitního prášku. Tloušťka těchto lamel je důležitým parametrem celého procesu a udává mezní velikost mísených komponent. V případě kompozitního prášku připraveného z kovových prášků není ale tloušťka těchto lamel kritickým parametrem, jak je tomu u kompozitních prášků, do kterých se zhouževnatující fáze přidává ve formě tvrdého a křehkého oxidu.

Po vyválnování připravených kompozitních prášků bylo opět provedeno měření tvrdosti. Během tepelného zpracování se díky působení difuze vytratila jemně heterogenní struktura. Hodnoty tvrdosti pro ODS ocel připravené ve vakuu byly prakticky stejné, ale výrazně se u těchto materiálů lišily hodnoty indentačního modulu pružnosti. U kompozitního prášku zpracovávaného ve vzdušné atmosféře se projevil vliv oxidace povrchu, proto je hodnota tvrdosti jednoznačně nejvyšší.

Tabulka 8.2.

Druh mletí	HV5	E[GPa]
Mletí na vzduchu	804	130
Vakuování před začátkem legování	372	71
Vakuování v průběhu legování	375	22
Mletí pod argonem	401	119

Fotografie mikrostruktury pořízené pomocí SEM (viz Obr. 7.22) potvrdily vnik velkého množství oxidických částic v kompozitním prášku zpracovaném ve vzdušné atmosféře. Díky vzniku velkého množství těchto částic nedošlo k řádnému spojení částic během zhutňování a vznikly póry. Při zpracování kompozitního prášku v ochranných atmosférách k této negativně se projevující oxidaci prášku nedocházelo – viz. Obr. 7.23 až 7.26. Prášky se během válcování dokonale spojily a vnikla homogenní struktura. Je zajímavé, že i výsledná struktura obsahovala směs zrn různých velikostí, podobně, jako tomu bylo u kompozitního prášku. Mikrostruktura obsahuje zrna o velikosti kolem 1 μm , ale je možné nalézt velká zrna o velikosti několika mikrometrů. Analýza struktury provedená pomocí TEM ukázala, že mikrostruktura zhutněného prášku připraveného ve vzdušné atmosféře byla tvořena směsí nedokonale spojených částic, zřejmě zoxidovaných vstupních prášků. Na druhou stranu je třeba brát v potaz, že vzorek pro TEM byl pro pozorování ztenčen elektrochemickým leptáním a proto část

degradace struktury mohla pocházet i z tohoto procesu. Naproti tomu mikrostruktura oceli připravené z prášku mechanicky legovaného ve vakuu obsahovala dobře spojená zrna obsahující jemnou disperzi yttriových oxidů.

Procesem mechanického legování byla úspěšně připravena nízko-aktivační ODS ocel typu 14Cr-2W-0,3Ti-0,25Y₂O₃ zhouževnatělé oxidickými částicemi Y₂O₃. Kompozitní prášek ODS oceli byl připraven z atomárních prášků Fe, Cr, W, Ti a Y. Z takto získaného kompozitního prášku byla vyrobena hutná ocel procesem válcování za tepla. V průběhu následného tepelného zpracování došlo v mikrostruktuře oceli ke vzniku jemné disperze na bázi yttria.

9. Závěry

Cílem této práce bylo ověřit možnost přípravy homogenních kompozitních kovových prášků metodou mechanického legování, připravit z těchto prášků hutná tělesa a popsat vliv podmínek mechanického legování a zhutňovacího procesu na mikrostrukturu a fyzikální vlastnosti hutných těles.

Výsledky získané v této práci představují prvotní výsledky v oblasti přípravy kompozitních prášků metodou mechanického legování a přináší prvotní praktické zkušenosti s touto metodou. Práce byla zaměřena na mechanické legování tří typů materiálů, lišících se chemickým složením a také nároky, kladenými na jejich přípravu.

V prvním případě šlo o přípravu magneticky měkké slitiny typu Permalloy mající chemické složení 80Ni-15Fe-4Mo-Mn-Si. Tento materiál byl připraven pomocí mechanického legování z čistých atomárních prášků Ni, Fe, Mo, Mn a FeSi smísených v potřebném poměru. Sledováním strukturních a mechanických vlastností kompozitního prášku v průběhu mechanického legování bylo zjištěno, že po 24 hodinách mechanického legování byl připraven homogenní kompozitní prášek. Z tohoto prášku byla připravena hutná tělesa pomocí lisování za studena a následného beztlakého slinování při teplotě 1180°C po dobu 1h. Konečné magnetické vlastnosti hutných těles vyjádřené koercitivní silou se pohybovaly v rozmezí 40 až 140 A/m a odpovídaly tak požadavkům kladeným na daný typ materiálu, tedy koercitivní síla nižší než 1000 A/m.

V případě dvou dalších materiálů šlo o vysoce-chromové feritické korozivzdorné oceli zpevněné disperzí oxidických částic (ODS oceli). V prvním případě byla ODS ocel připravena z komerčně dostupného legovaného prášku oceli, do kterého byla pomocí metody mechanického legování vnesena jemná disperze oxidu yttritího. Ve druhém případě byla podobná ODS ocel vytvořena pomocí mechanického legování z atomárních prášků.

Feritická 17Cr-1Mo-0,8Si-0,25Y₂O₃ ODS ocel byla připravena metodou mechanického legování z komerčně dostupného prášku oceli 17Cr oceli typu 434LHC, do které bylo přidáno 0,25 hm.% Y₂O₃. Z takto získaného kompozitního prášku byla vyrobena hutná ocel procesem válcování za teploty 1200°C. Mikrostruktura oceli obsahovala jemnou disperzi částic oxidu yttritího a její mechanické vlastnosti odpovídaly danému typu oceli.

Konečně byla procesem mechanického legování připravena nízkoaktivační ODS ocel mající chemické složení 14Cr-2W-0,3Ti-0,25Y₂O₃. Kompozitní prášek ODS oceli byl připraven smísením atomárních prášků Fe, Cr, W, Ti a Y v potřebném poměru a následným mechanickým legováním. Z takto získaného kompozitního prášku byla vyrobena hutná ocel procesem válcování za teploty 1200°C. V průběhu následného tepelného zpracování došlo v mikrostruktuře oceli ke vzniku jemné disperze na bázi yttria.

Bylo také zjištěno, že pozorováním vnějšího vzhledu připravovaného kompozitního prášku a měřením jeho tvrdosti, lze dobře usuzovat na vnitřní homogenitu prášku a tudíž na průběh procesu mechanického legování. Po určité době, závislé na vstupních práscích a procesních parametrech mechanického legování dojde k dosažení

limitní tvrdosti částic připravovaného kompozitního prášku a tvrdost prášku se s pokračujícím mletím téměř neliší. Dosažení této limitní tvrdosti odpovídá dosažení homogenní struktury kompozitního prášku.

Z hlediska získání hutných těles z takto připravených prášků je třeba zajistit, aby mechanické legování prášků náchylných k oxidaci, probíhalo buď v atmosféře, která zaručí potlačení oxidace povrchů nově vzniklých v průběhu mechanického legování (Ar), nebo ve vakuu.

10. Seznam použité literatury

- [1] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science 46 (2001) 1±184
- [2] V. Viswanathan , T. Laha , K. Balani, A. Agarwal , S. Seal, Challenges and advances in nanocomposite processing techniques, Materials Science and Engineering R 54 (2006) 121–285
- [3] El-Eskandarany MS, Solid state nitridation reaction of amorphous tantalum aluminium nitride alloy powders: the role of amorphization by reactive ball milling, Original Research Article Journal of Alloys and Compounds, Volume 203, 4 January 1994, Pages 117-126
- [4] El-Eskandarany MS, Sumiyama K, Aoki K, Masumoto T, Suzuki K., Mechanism of solid-gas reaction for formation of metastable niobium-nitride alloy powders by reactive ball milling, J Mater Res 1994;9:2891±8
- [5] C. Suryanarayana Does a Disordered γ -TiAl Phase Exist in Mechanically Alloyed Ti-Al Powders Intermetallics, 3 (1995) 153-160.
- [6] Lai MO, Lu L. Mechanical alloying. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [7] Watanabe R, Hashimoto H, Park Y-H. In: Pease III LF, Sansoucy RJ, editors. Advances in powder metallurgy 1991, vol. 6. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 1991. p. 119±30.
- [8] Z.-H. Chin and T.-P. Perng, Amorphization of Ni-Si-C Powder by Mechanical Milling with SiC, Mater. Sci. Forum, 235-238, 121-126 (1997).
- [9] Kis-Varga M., Beke D.L., Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling, Materials Science Forum, 225-227, 465-70, (1996)
- [10] Gilman PS, Benjamin, Mechanical Alloying, JS. Annu Rev Mater Sci 1983;13:279±300.
- [11] Davis RM, McDermott B, Koch CC., Mechanical alloying of brittle materials, Metall Trans 1988;A19:2867±74.
- [12] Shokrollahi H., The magnetic and structural properties of the most important alloys of iron produced by mechanical alloying, Materials and Desing, 30, 2009, 3374-3387
- [13] Dobrzański L.A., Drak M., Ziębowicz B., Materials with specific magnetic properties, Journal of achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 17, 2006, 1-2

- [14] Gheisari Kh., Shahriari Sh., Javadpour S., Structural evolution and magnetic properties of nanocrystalline 50 Permalloy powders prepared by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 574, 2013, 71-82
- [15] Bahrami A.H., Sharafi S., Ahmadian Baghbaderani H., The effect of Si addition on the microstructure and magnetic properties of Permalloy prepared by mechanical alloying method, *Advanced powder Technology*, 24, 2013, 235-241
- [16] Vernyhora I.V., Tatarenko V.A., Bokoch S.M., Thermodynamics of f.c.c.-Ni-Fe alloys in static applied magnetic field, *ISRN Thermodynamics*, 2012, 11
- [17] Du S. W., Ramanujan R.V., Mechanical alloying of Fe-Ni based nanostructured magnetic materials, *Journal of magnetism and Magnetic Materials*, 292, 2005, 286-298
- [18] D. Sornin, T. Grosdidier, J. Malaplate, I. Tiba, P. Bonnaillie, N. Allain-Bonasso, D. Nunes, Microstructural study of an ODS stainless steel obtained by Hot Uni-axial Pressing, *Journal of Nuclear Materials* 439 (2013) 19–24
- [19] S. Nachum, N.A. Fleck, The microstructure and mechanical properties of ball-milled stainless steel powder: The effect of hot-pressing vs. laser sintering, *Acta Materialia* 59 (2011) 7300–7310
- [20] Shigeharu Ukai, K. Hatakeyama, Shunji Mizuta, Masayuki Fujiwara, Takanari Okuda, Consolidation process study of 9Cr-ODS martensitic steels, *Journal of Nuclear Materials* 307–311 (2002) 758–762
- [21] P. Olier, J. Malaplate, M.H. Mathon, D. Nunes, D. Hamon, L. Toulbi, Y. de Carlan, L. Chaffron, Chemical and microstructural evolution on ODS Fe–14CrWTi steel during manufacturing stages, *Journal of Nuclear Materials* 428 (2012) 40–46
- [22] Milad Kermani, Mansour Razavi, Mohammad Reza Rahimipour, Mohammad Zakeri, The effect of mechanical alloying on microstructure and mechanical properties of MoSi₂ prepared by spark plasma sintering, *Journal of Alloys and Compounds* 593 (2014) 242–249
- [23] B.V. Neamțu, I. Chicinaș, O. Isnard, I. Ciascai, F. Popa, T.F. Marinca, Consolidation and DC magnetic properties of nanocrystalline Superalloy/iron composite cores prepared by spark plasma sintering, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 353 (2014) 6–10
- [24] Julien Gurt Santanach, Claude Estournès, Alicia Weibel, Geoffroy Chevallier, Vincent Bley, Christophe Laurent, Alain Peigney, Influence of pulse current during Spark Plasma Sintering evidenced on reactive alumina–hematite powders, (2011) *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31 (n° 13). pp. 2247-2254. ISSN 0955-2219
- [25] Teresa Hungría, Jean Galy, Alicia Castro, Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuration of Piezo-Ferroelectric Materials, *ADVANCED ENGINEERING MATERIALS* 2009, 11, No. 8

- [26] Robert Aalund, Spark plasma sintering, Business Development Manager, Thermal Technology LLC, Elgin, Ill.
- [27] Yuren Wena, Yong Liua, Akihiko Hiratab, Feng Liua, Takeshi Fujita, Yuhai Doua, Donghua Liua, Bin Liua, Zuming Liua, C.T. Liud, Innovative processing of high-strength and low-cost ferritic steels strengthened by Y–Ti–O nanoclusters, *Materials Science and Engineering A* 544 (2012) 59–69
- [28] Majed Zabihi, Mohammad Reza Toroghinejad, AliShafyei, Application of powder metallurgy and hot rolling processes for manufacturing aluminum/alumina composite strips, *Materials Science & Engineering A* 560 (2013) 567–574
- [29] B.A. Patela, M.J. Adamsa, N. Turnbullb, A.C. Benthamb, C.-Y. Wua, Predicting the pressure distribution during roll compaction from uniaxial compaction measurements, *Chemical Engineering Journal* 164 (2010) 410–417
- [30] Jung G. Lee a, C.H. Lim, H.S. Kim, S.J. Hong, M.T. Kim, B.C. Kang, D.K. Park, M.K. Lee, C.K. Rhee, Highly dense steel components prepared by magnetic pulsed compaction of iron-based powders, *Powder Technology* 228 (2012) 254–257

11. Seznam příloh

Příloha č.1: Fotografie vstupních prášků (SEM)

Příloha č.2: Obr. 2.1. Vývoj kompozitního prášku Permalloy při použití železa ABC 100.30 v průběhu mechanického legování.
Obr. 2.2. Srovnání velikostí částic při použití dvou typů práškového železa od 24 do 120 hodin mletí.

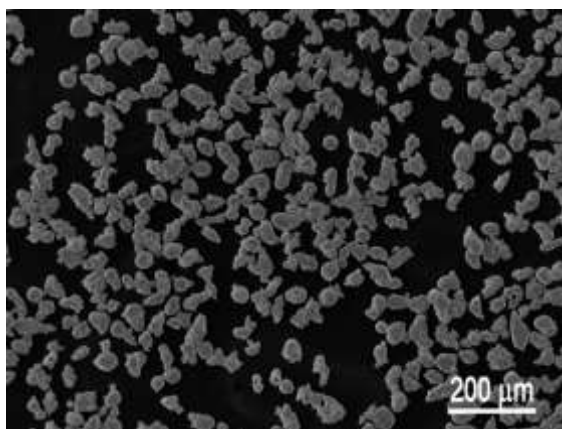
Příloha č.3: Obr 3.1. Rozprostření chemických prvků po 1 hodině mletí v prášku Permalloy.
Obr. 3.2. Rozprostření chemických prvků po 3 hodinách mletí v prášku Permalloy.
Obr 3.3. Rozprostření chemických prvků po 5 hodinách mletí v prášku Permalloy.
Obr. 3.4. Rozprostření chemických prvků po 12 hodinách mletí v prášku Permalloy.

Příloha č.4: Obr. 4.1. Vývoj kompozitního nízko-aktivačního prášku v průběhu mechanického legování.
Obr. 4.2. Detail jedné částice po 12 hodinách mletí ve vakuu při zvětšení 1000x.
Obr. 4.3 Detail jedné částice po 12 hodinách mletí ve vakuu při zvětšení 5000x.
Obr. 4.4. Detail jedné částice po 12 hodinách mletí ve vakuu při zvětšení 20000x.

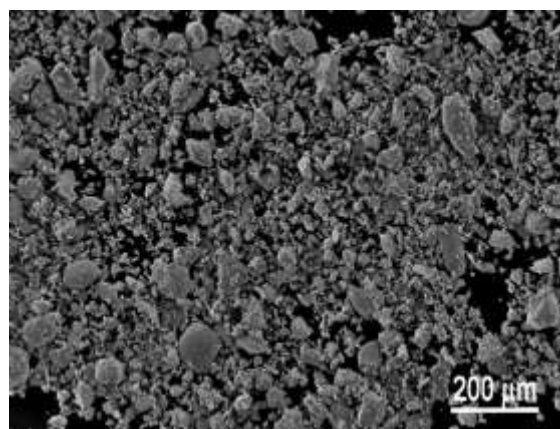
Příloha č.5: Obr. 5.1. Rozprostření chemických prvků po hodině mletí v kompozitním nízko-aktivačním prášku zpracovaném ve vzdušné atmosféře.
Obr. 5.2. Rozprostření chemických prvků po 3 hodinách mletí v kompozitním nízko-aktivačním prášku zpracovaném ve vzdušné atmosféře.
Obr. 5.3. Rozprostření chemických prvků po 5 hodinách mletí v kompozitním nízko-aktivačním prášku zpracovaném ve vzdušné atmosféře.
Obr. 5.4. Rozprostření chemických prvků po 12 hodinách mletí v kompozitním nízko-aktivačním prášku zpracovaném ve vzdušné atmosféře.

12. Přílohy

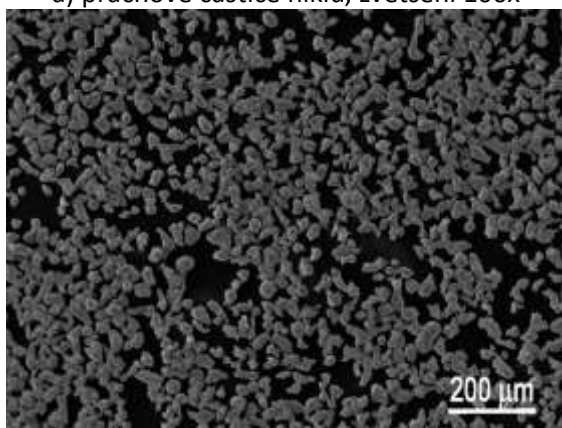
Příloha č. 1



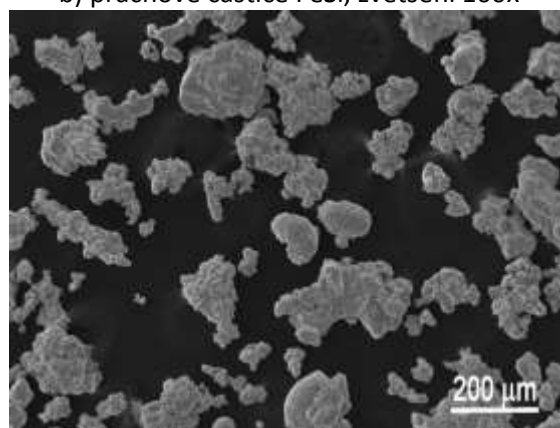
a) prachové částice niklu, zvětšení 100x



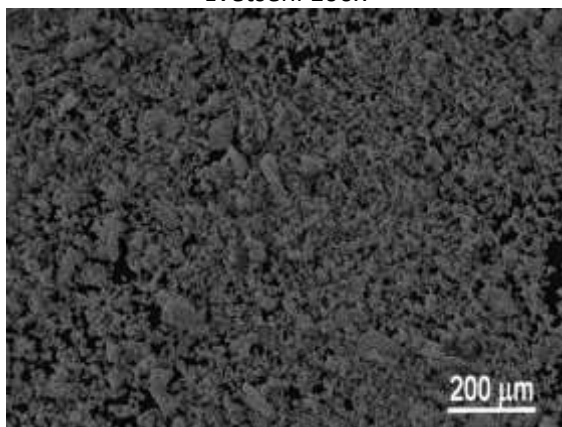
b) prachové částice FeSi, zvětšení 100x



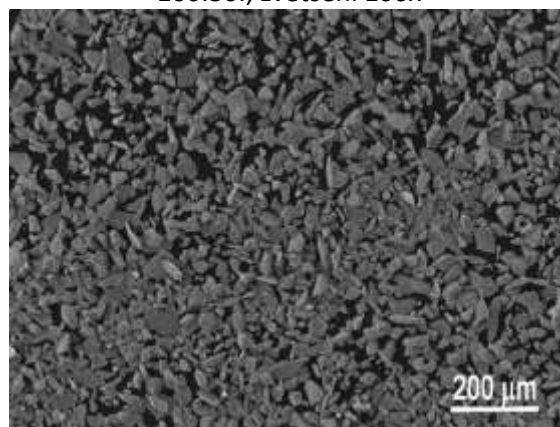
c) prachové částice železa typu GTW 81.49.1.,
zvětšení 100x



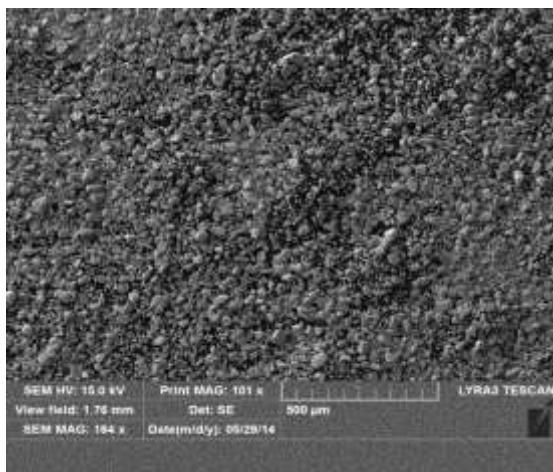
d) prachové částice železa typu Höganäs ABC
100.30., zvětšení 100x



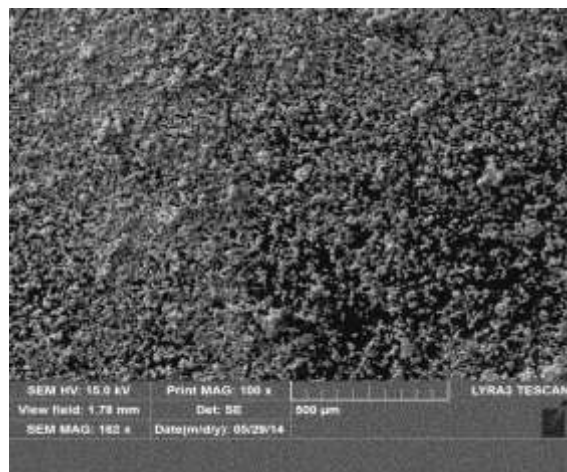
e) prachové částice molybdenu, zvětšení 100x



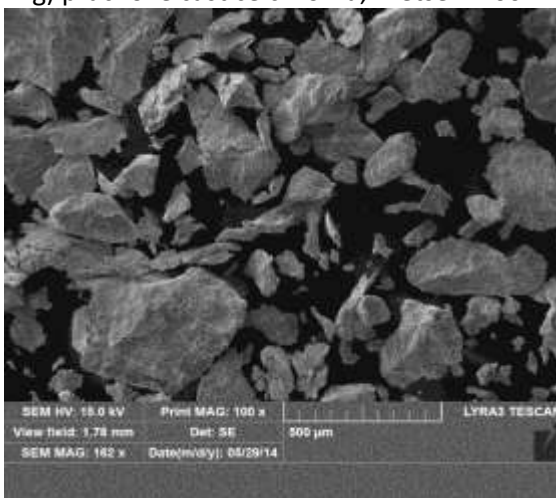
f) prachové částice manganu, zvětšení 100x



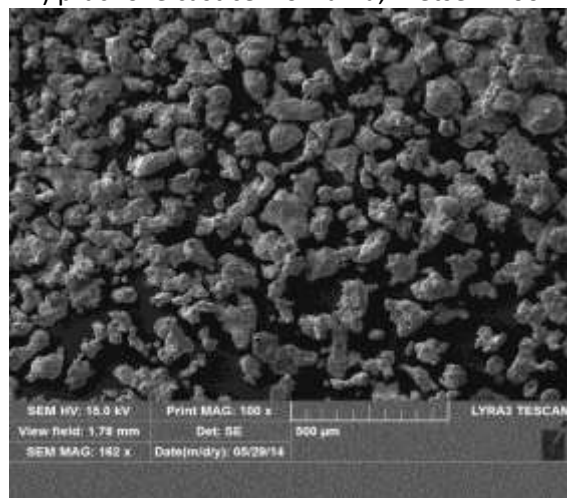
g) prachové částice chromu, zvětšení 100x



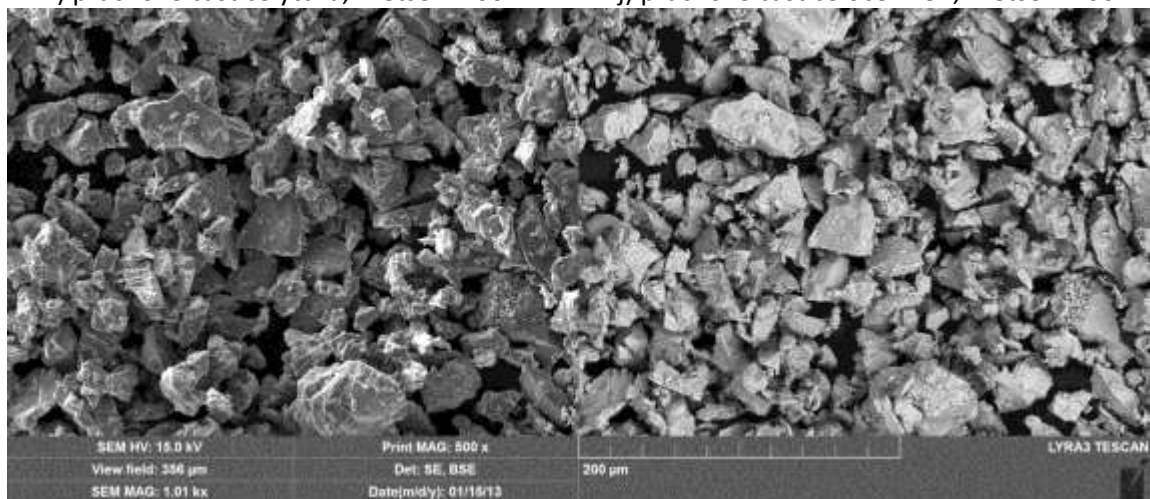
h) prachové částice wolframu, zvětšení 100x



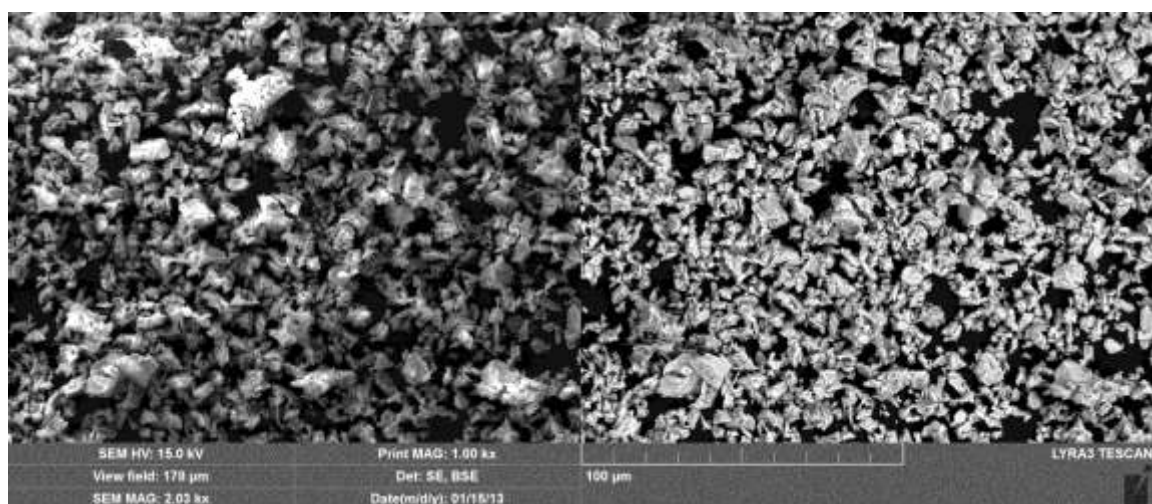
i) prachové částice yttria, zvětšení 100x



j) prachové částice oceli 434, zvětšení 100x

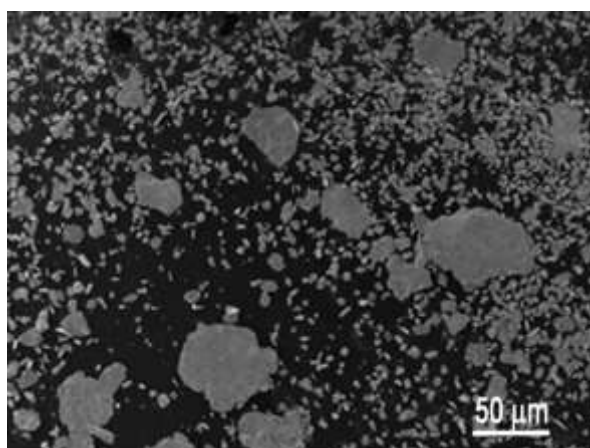


i) prachové částice titanu, zvětšení 500x

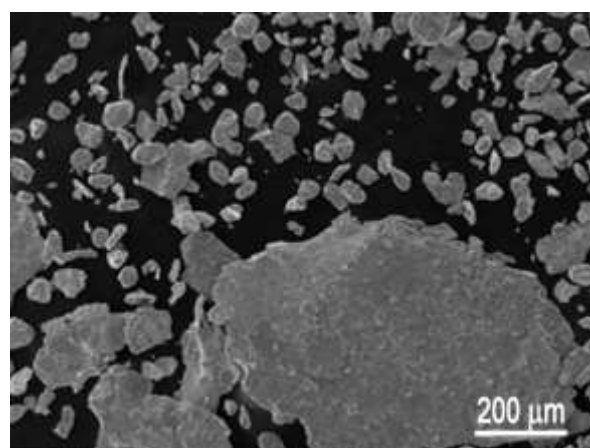


i) prachové částice Y_2O_3 , zvětšení 1000x
Obr. 1. Fotografie vstupních prášků (SEM).

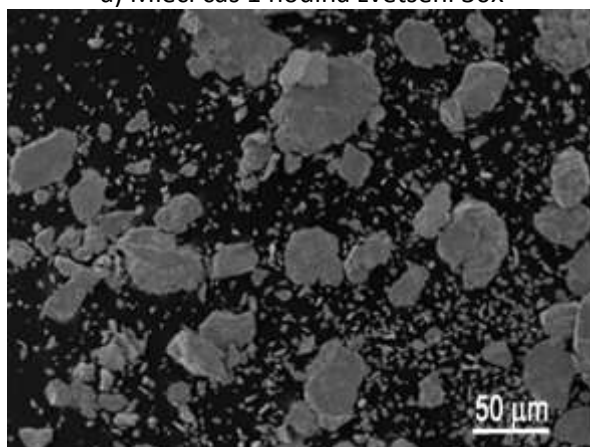
Příloha č. 2



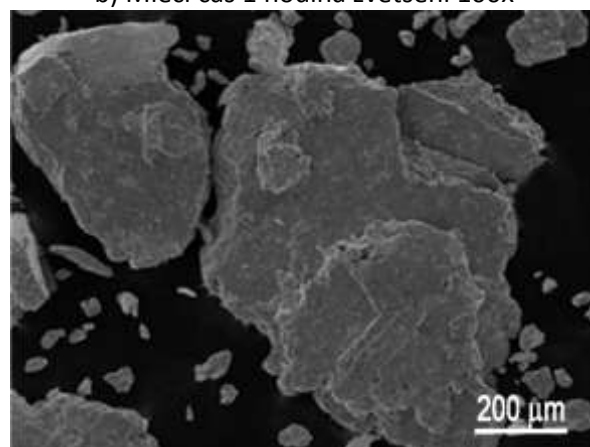
a) Mlecí čas 1 hodina zvětšení 30x



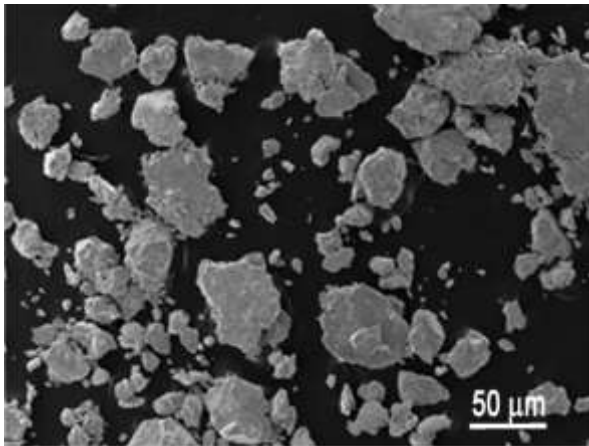
b) Mlecí čas 1 hodina zvětšení 100x



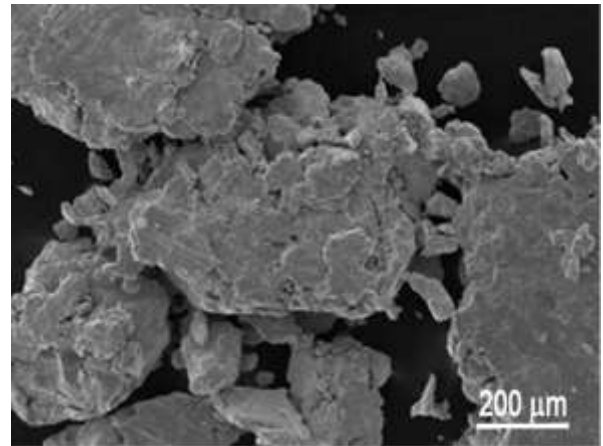
c) Mlecí čas 3 hodiny zvětšení 30x



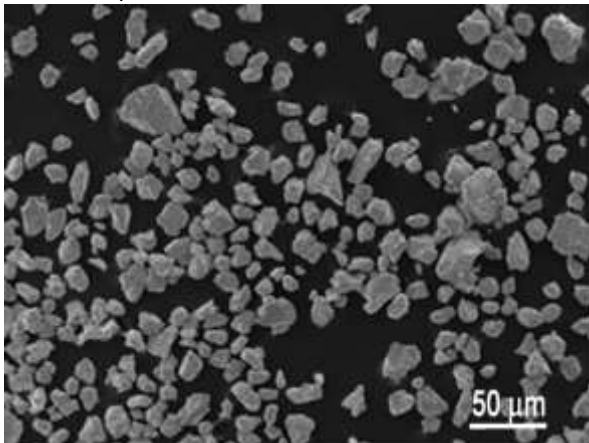
d) Mlecí čas 3 hodiny zvětšení 100x



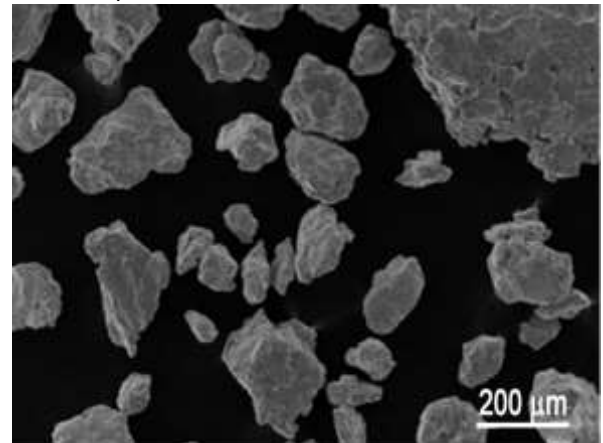
e) Mlecí čas 5 hodin zvětšení 30x



f) Mlecí čas 5 hodin zvětšení 100x

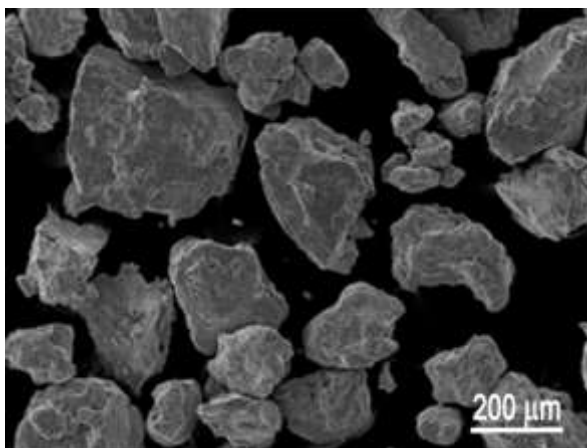


g) Mlecí čas 12 hodin zvětšení 30x

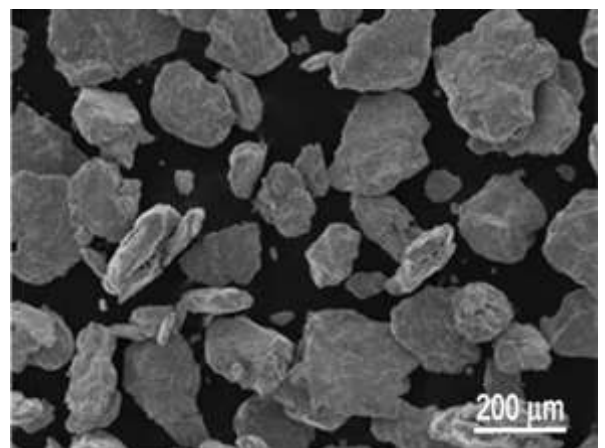


h) Mlecí čas 12 hodin zvětšení 100x

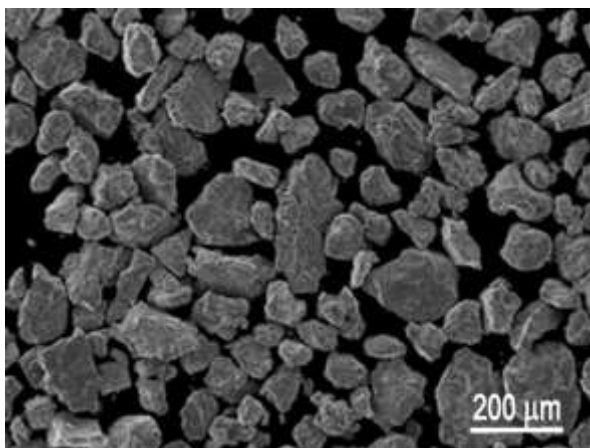
Obr. 2.1. Vývoj vnějšího vzhledu částic kompozitního prášku Permalloy při použití železa ABC 100.30 v průběhu mechanického legování.



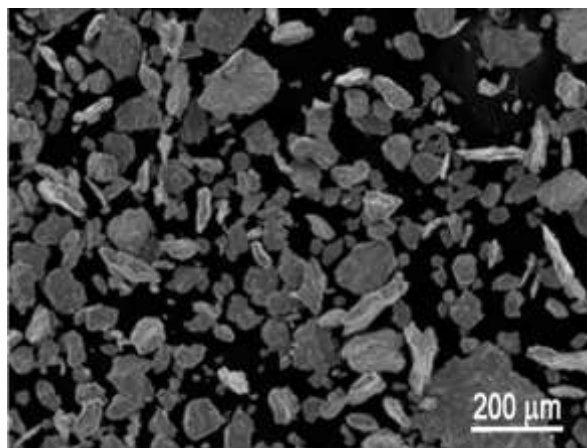
a) 24 hodin zvětšení 100x, železo ABC 100.30



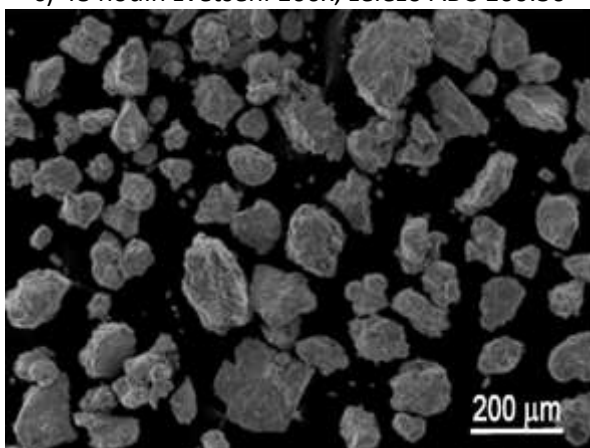
b) 24 hodin zvětšení 100x, železo GTW81.49.1



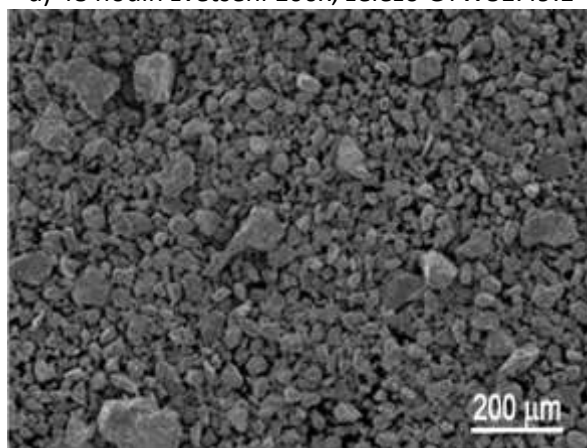
c) 48 hodin zvětšení 100x, železo ABC 100.30



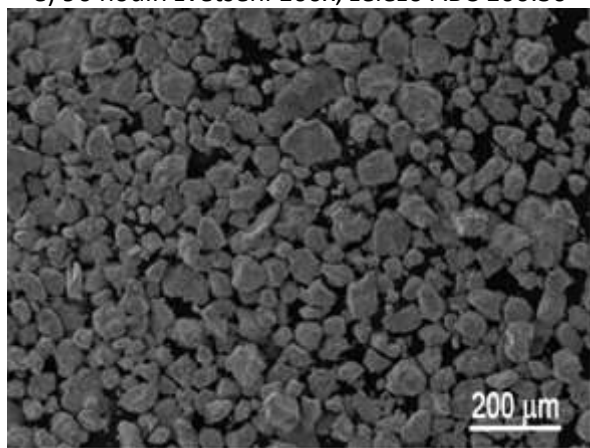
d) 48 hodin zvětšení 100x, železo GTW81.49.1



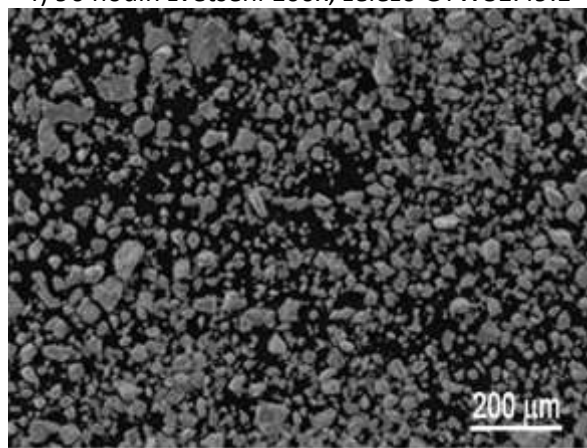
e) 96 hodin zvětšení 100x, železo ABC 100.30



f) 96 hodin zvětšení 100x, železo GTW81.49.1



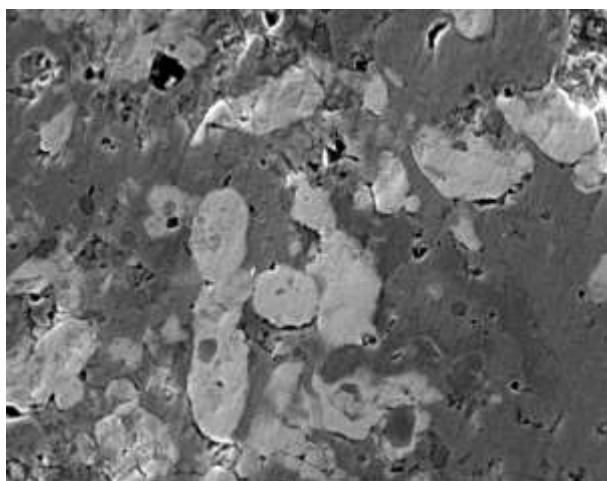
g) 120 hodin zvětšení 100x, železo ABC 100.30



h) 120 hodin zvětšení 100x, železo GTW81.49.1

Obr. 2.2. Srovnání vnějšího vzhledu částic kompozitního prášku Permalloy při použití dvou typů práškového železa od 24 do 120 hodin mletí.

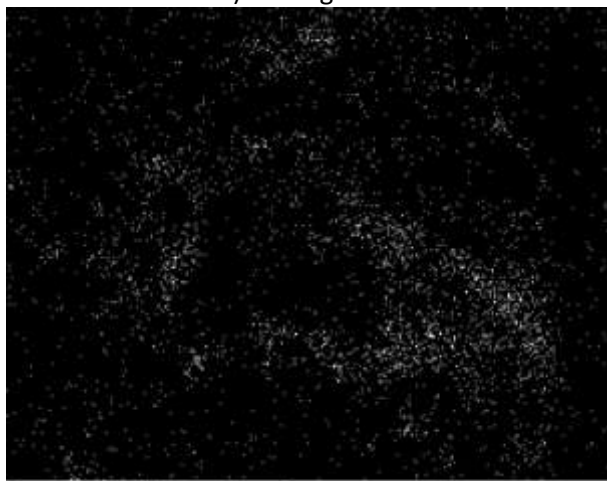
Příloha č.3



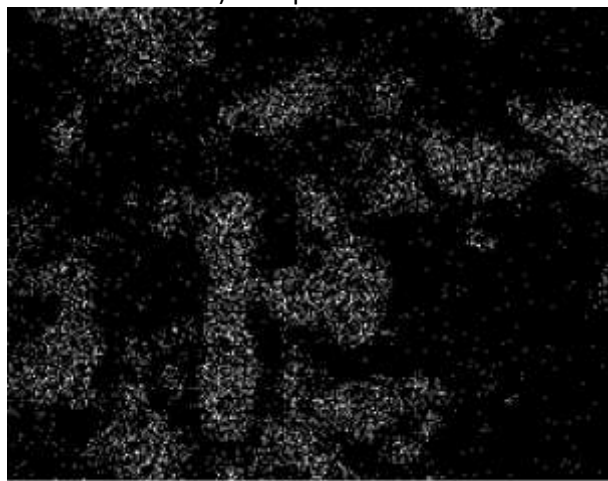
a) Fotografie SEM



b) Rozprostření niklu

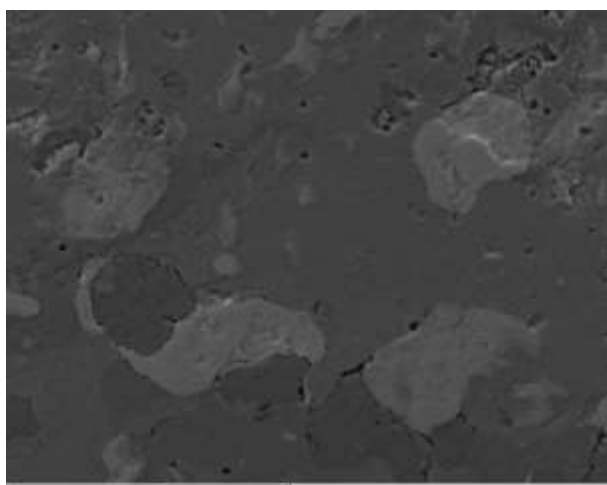


c) Rozprostření železa

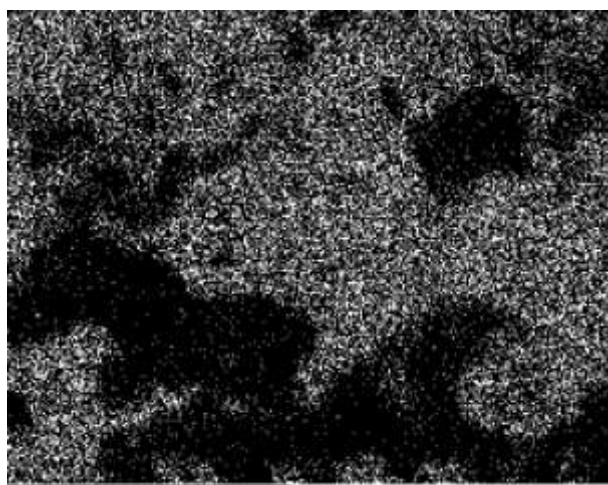


d) Rozprostření molybdenu

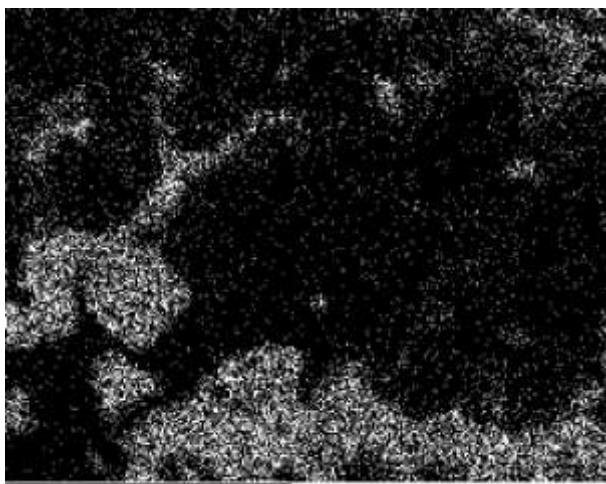
Obr 3.1. Rozprostření chemických prvků v mikrostruktuře kompozitního prášku Permalloy po 1 hodině mletí.



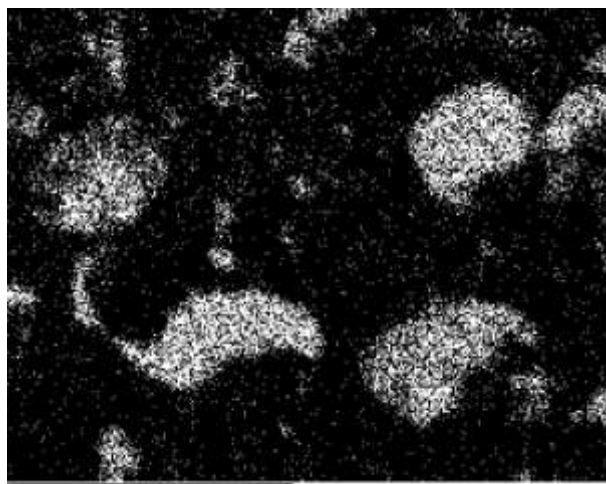
a) Fotografie SEM



b) Rozprostření niklu

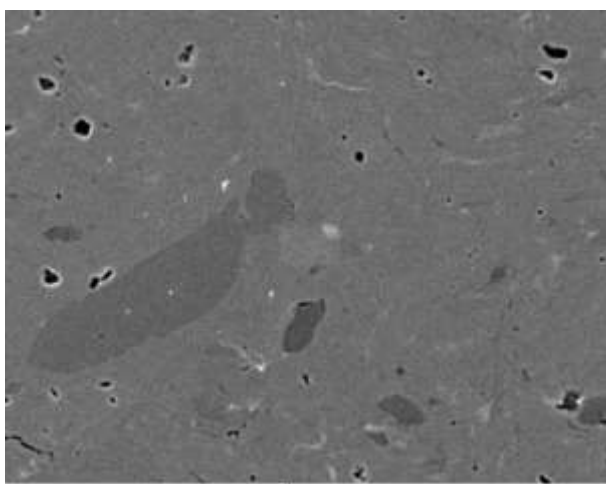


c) Rozprostření železa

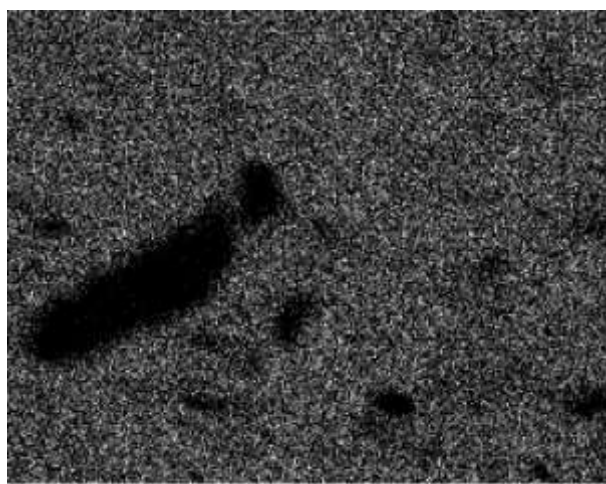


d) Rozprostření molybdenu

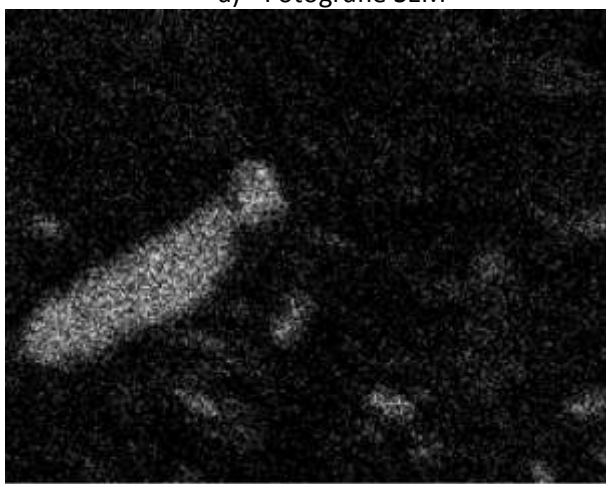
Obr. 3.2. Rozprostření chemických prvků v mikrostruktuře kompozitního prášku Permalloy po 3 hodinách mletí.



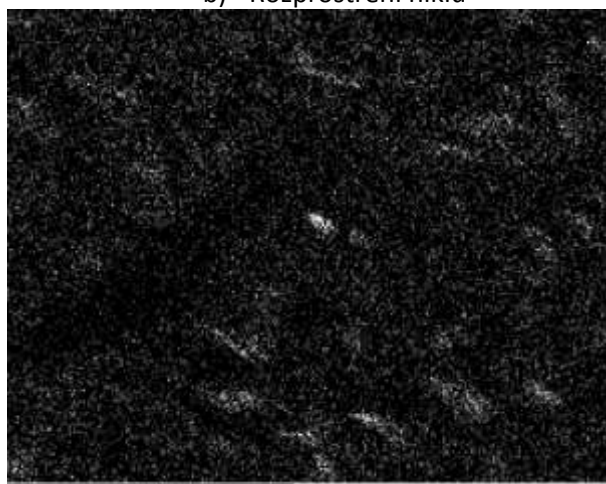
a) Fotografie SEM



b) Rozprostření niklu

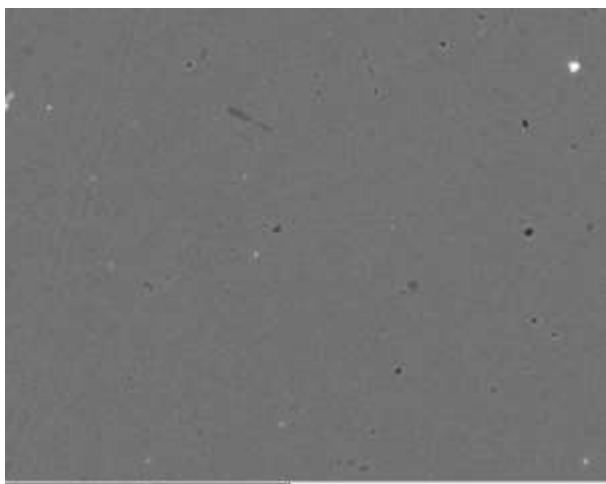


c) Rozprostření železa

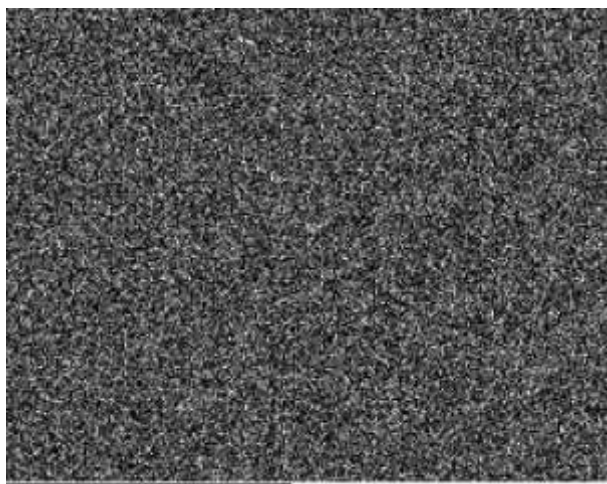


d) Rozprostření molybdenu

Obr 3.3. Rozprostření chemických prvků v mikrostruktuře kompozitního prášku Permalloy po 5 hodinách mletí.



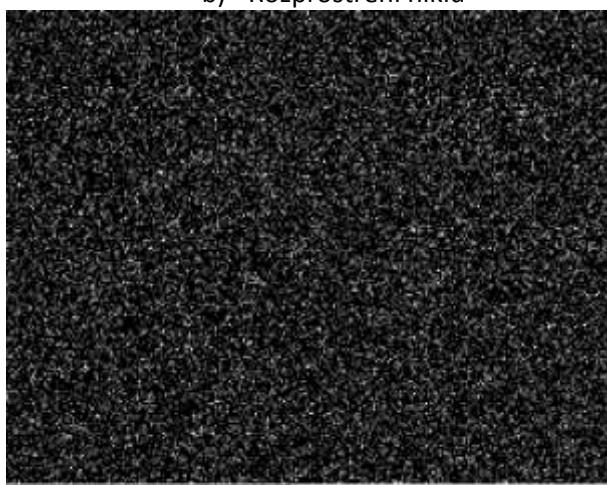
a) Fotografie SEM



b) Rozprostření niklu



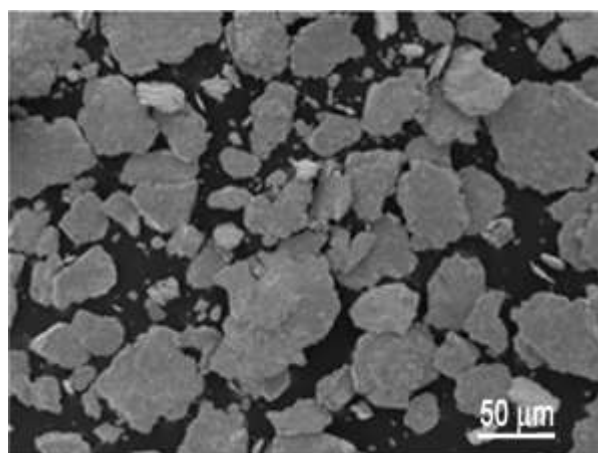
c) Rozprostření železa



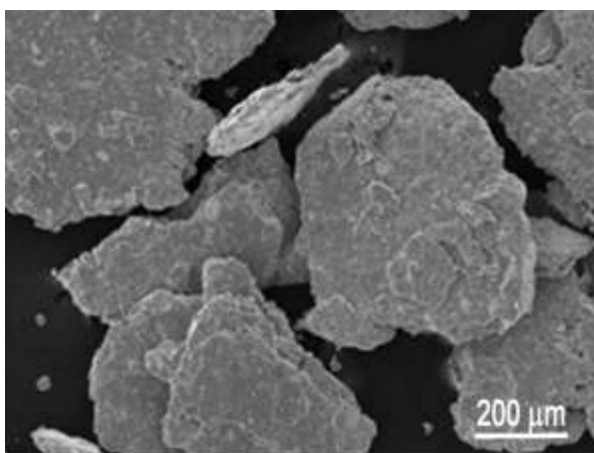
d) Rozprostření molybdenu

Obr. 3.4. Rozprostření chemických prvků v mikrostruktuře kompozitního prášku Permalloy po 12 hodinách mletí.

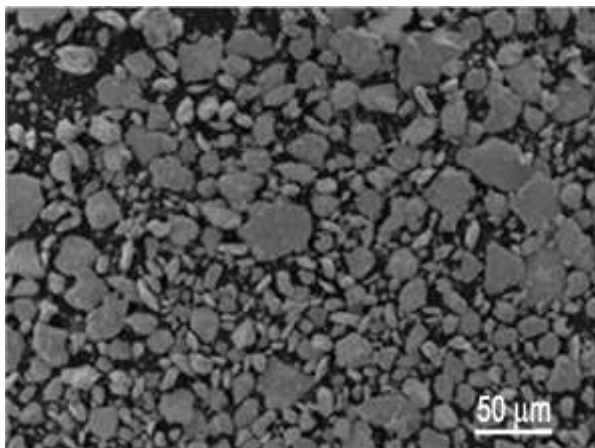
Příloha č.4



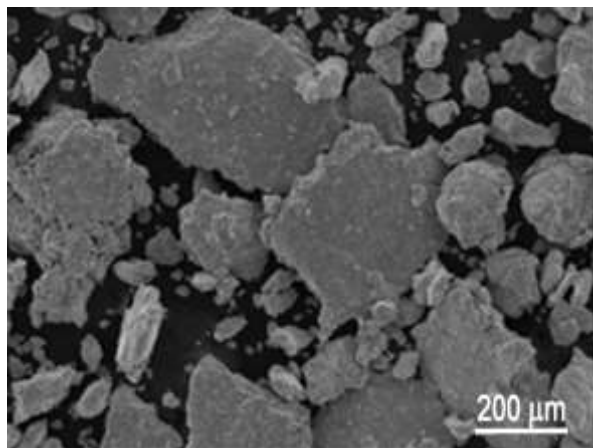
a) Mlecí čas 3 hodiny, zvětšení 30x



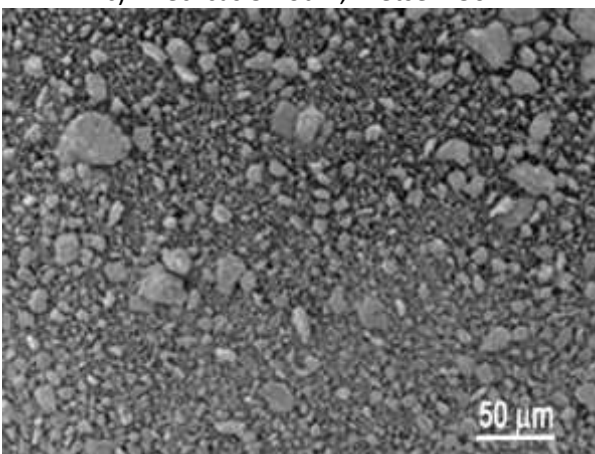
b) Mlecí čas 3 hodiny, zvětšení 100x



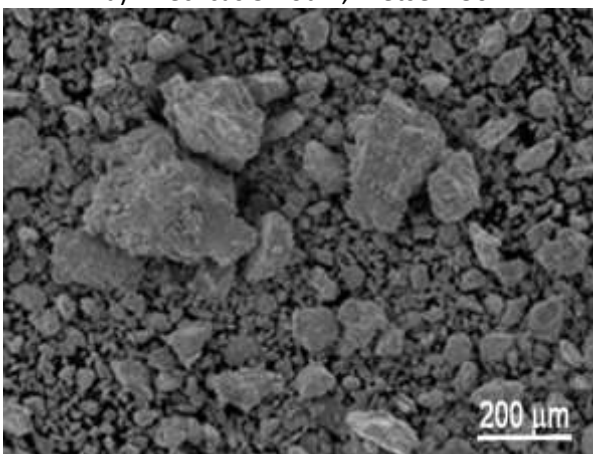
c) Mlecí čas 5 hodin, zvětšení 30x



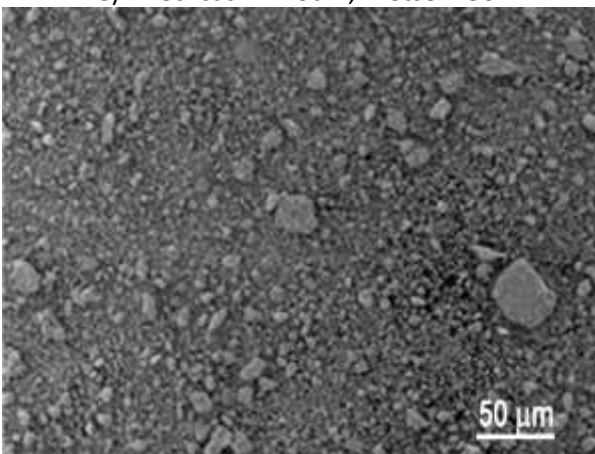
d) Mlecí čas 5 hodin, zvětšení 30x



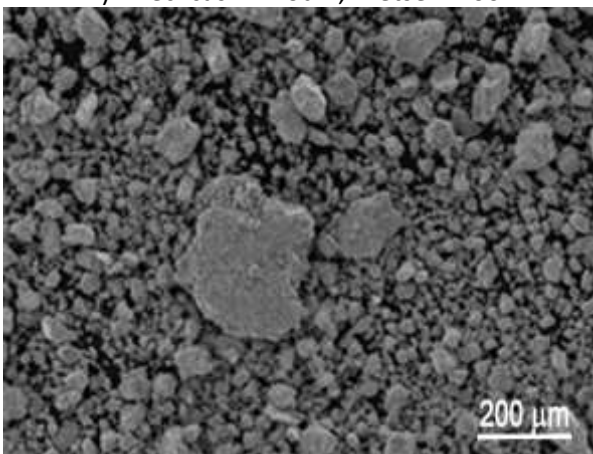
e) Mlecí čas 12 hodin, zvětšení 30x



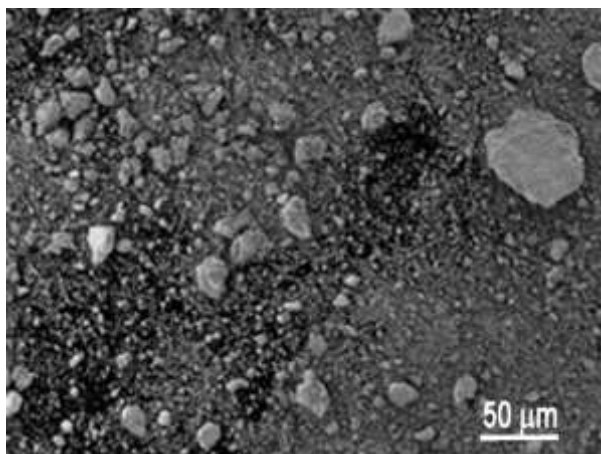
f) Mlecí čas 12 hodin, zvětšení 100x



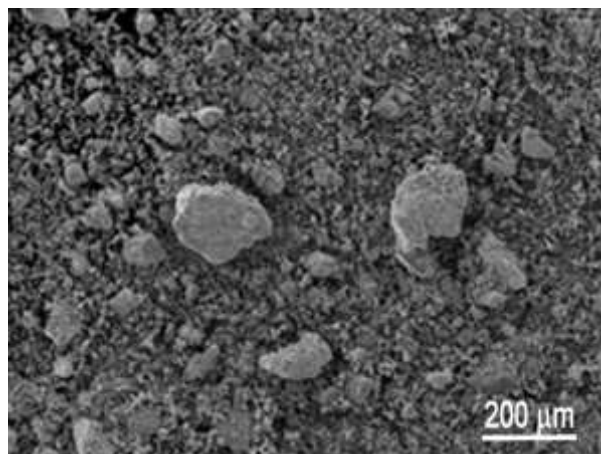
g) Mlecí čas 24 hodin, zvětšení 30x



h) Mlecí čas 24 hodin, zvětšení 100x

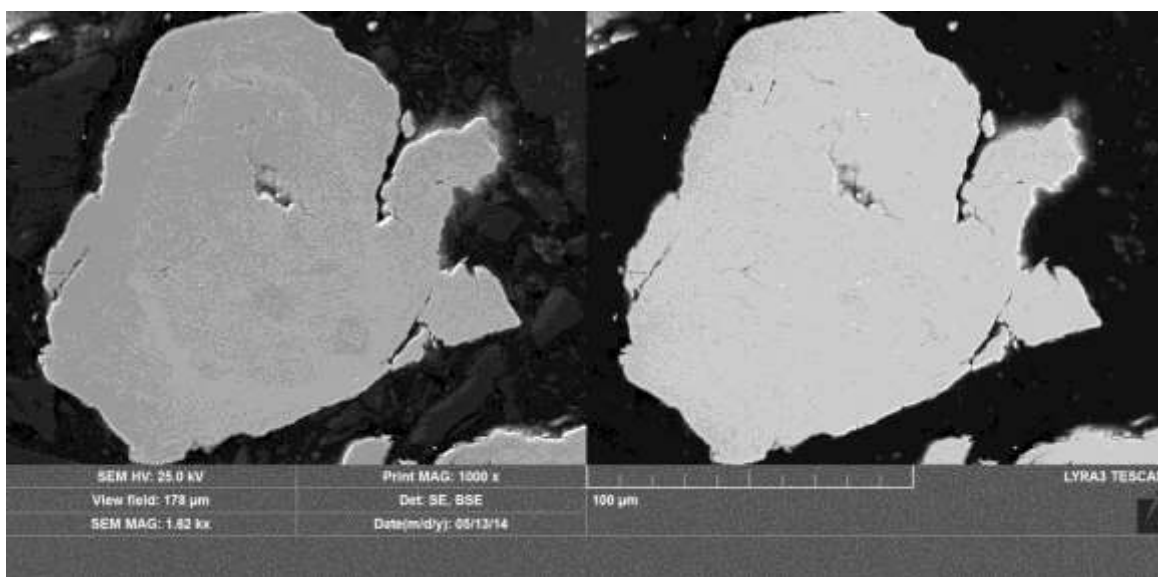


i) Mlecí čas 120 hodin, zvětšení 30x

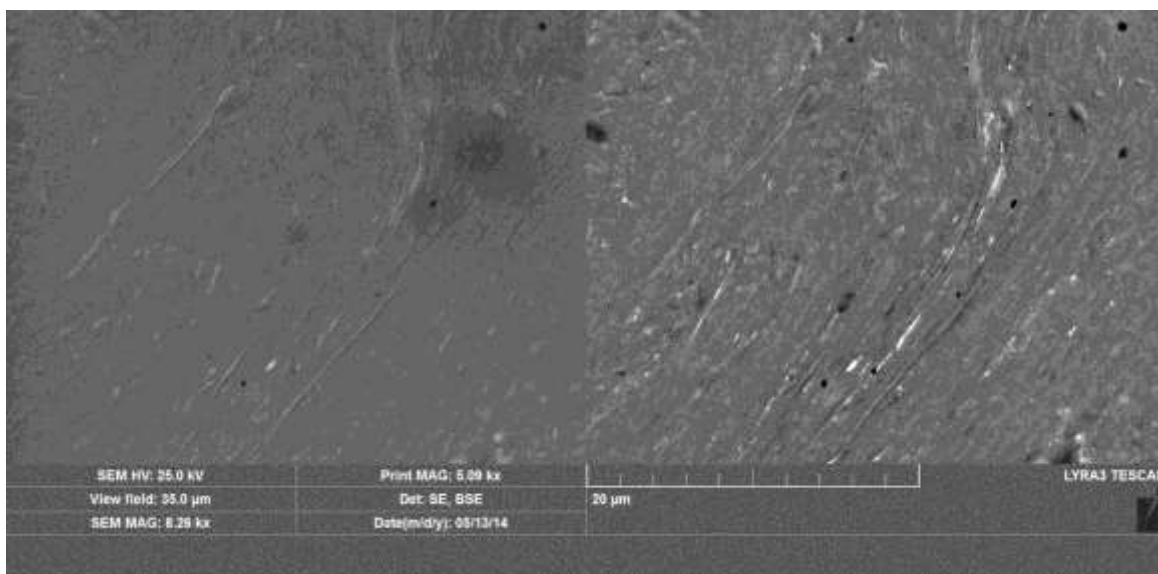


j) Mlecí čas 120 hodin, zvětšení 100x

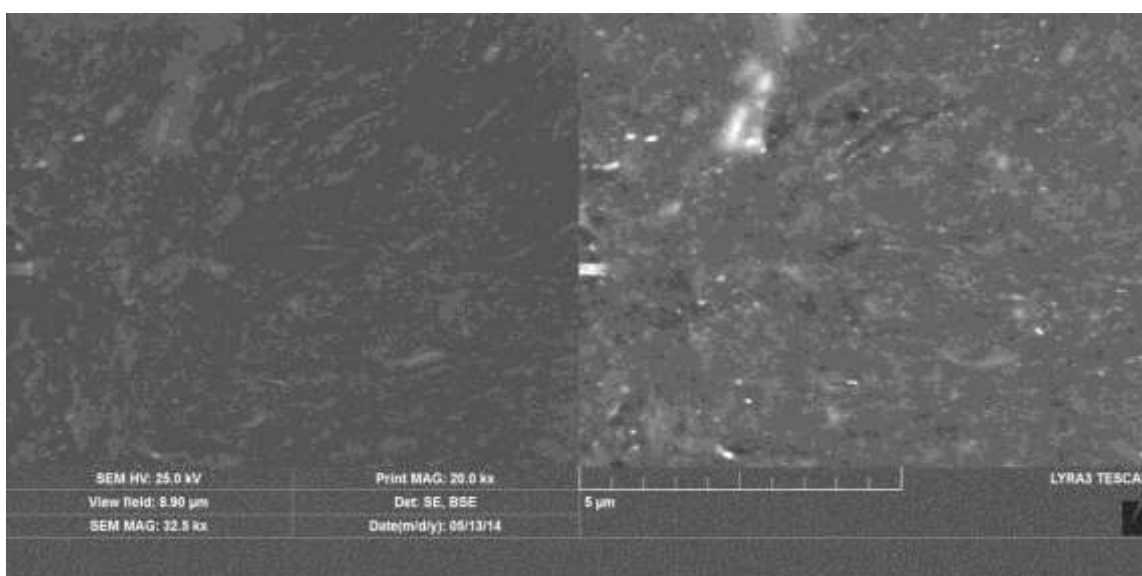
Obr. 4.1. Vývoj vnějšího vzhledu částic kompozitního nízko-aktivačního prášku ODS oceli 14-2 v průběhu mechanického legování.



Obr. 4.2. Detail mikrostruktury kompozitního nízko-aktivačního prášku ODS oceli 14-2 jedné částice po 12 hodinách mletí ve vakuu při zvětšení 1000x.

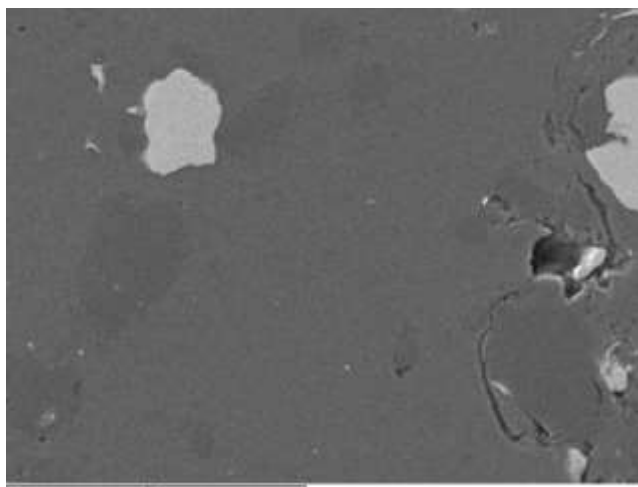


Obr. 4.3 Detail mikrostruktury kompozitního nízko-aktivačního prášku ODS oceli 14-2 po 12 hodinách mletí ve vakuu při zvětšení 5000x.

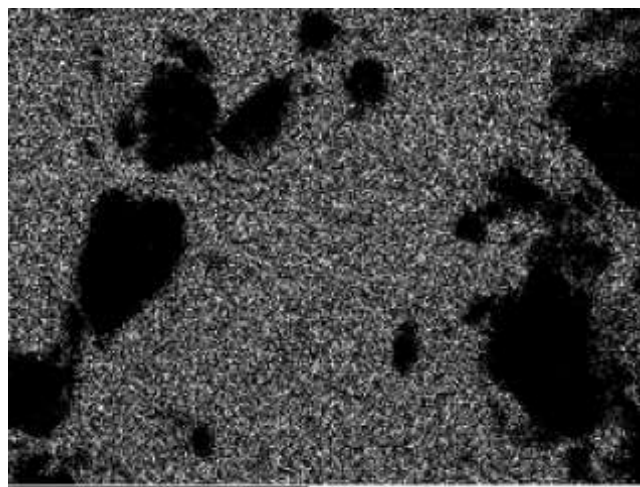


Obr. 4.4. Detail mikrostruktury kompozitního nízko-aktivačního prášku ODS oceli 14-2 po 12 hodinách mletí ve vakuu při zvětšení 20000x.

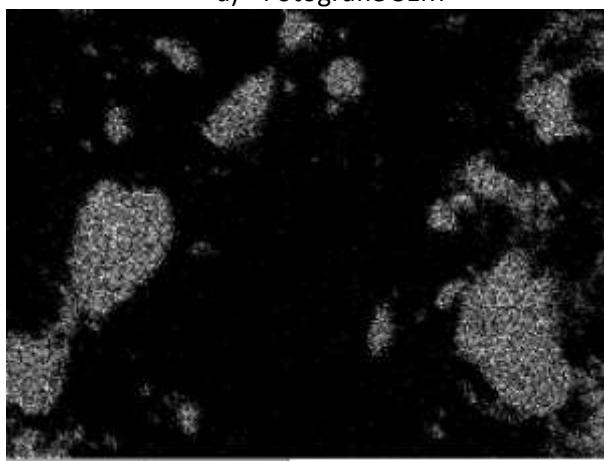
Příloha č.5



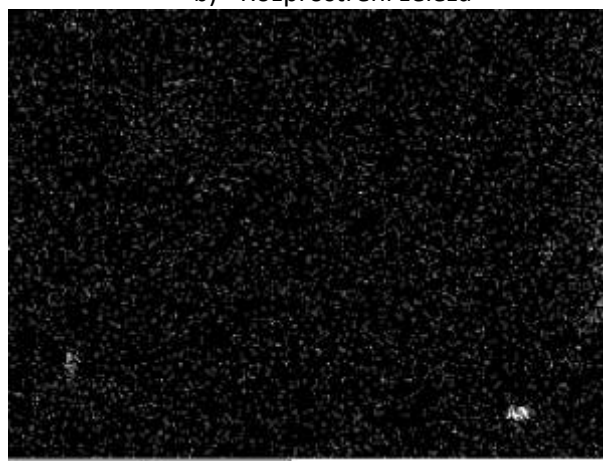
a) Fotografie SEM



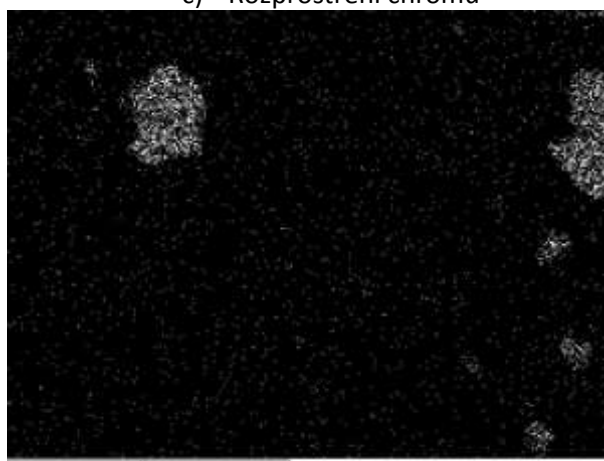
b) Rozprostření železa



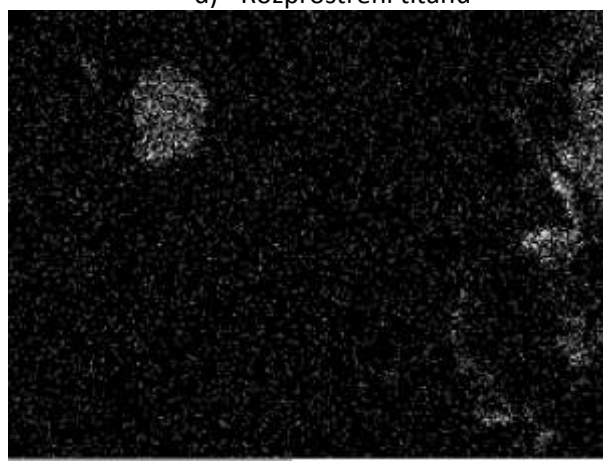
c) Rozprostření chromu



d) Rozprostření titanu

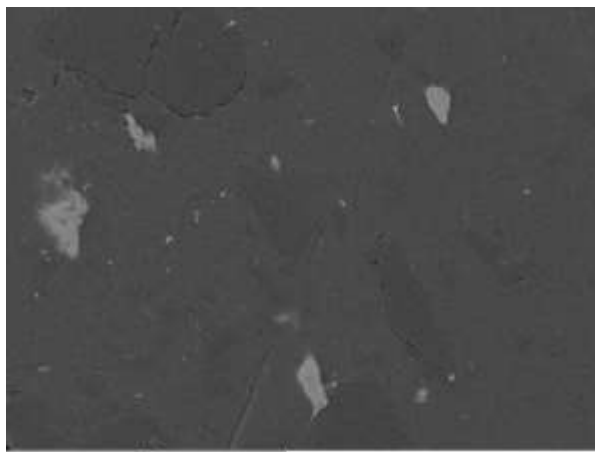


e) Rozprostření wolframu

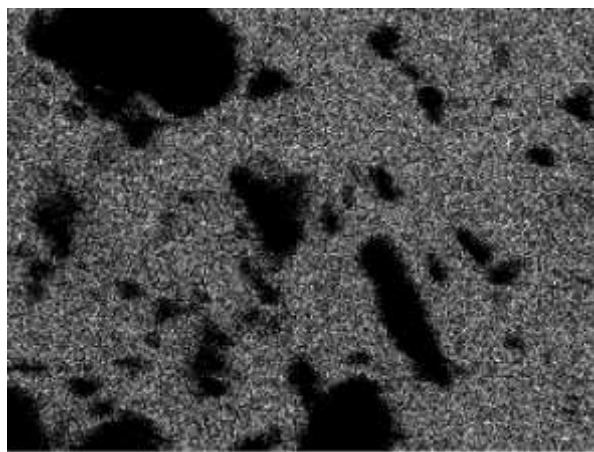


f) Rozprostření yttria

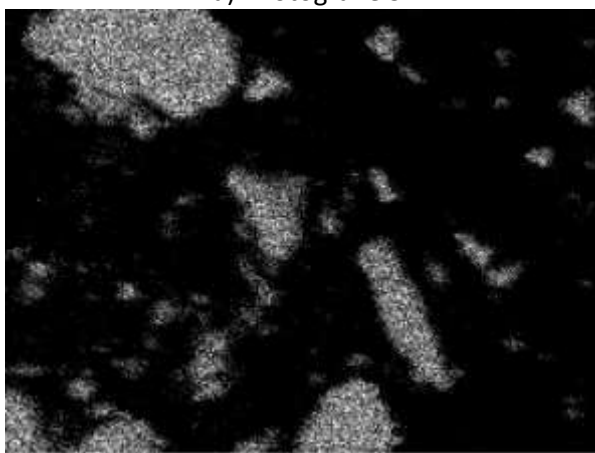
Obr. 5.1. Rozprostření chemických prvků po hodině mletí v mikrostruktuře kompozitního nízko-aktivačním prášku zpracovaném ve vzdušné atmosféře.



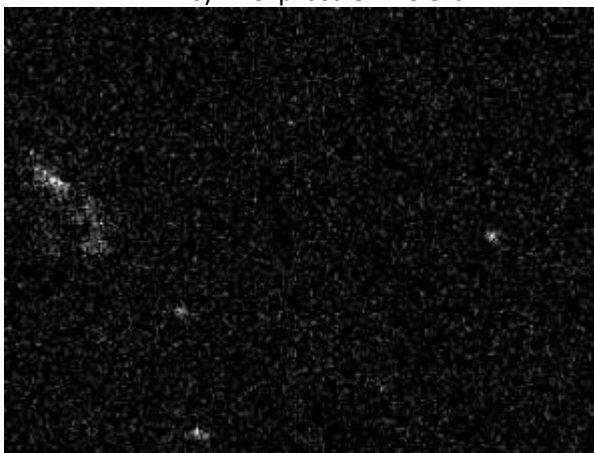
a) Fotografie SEM



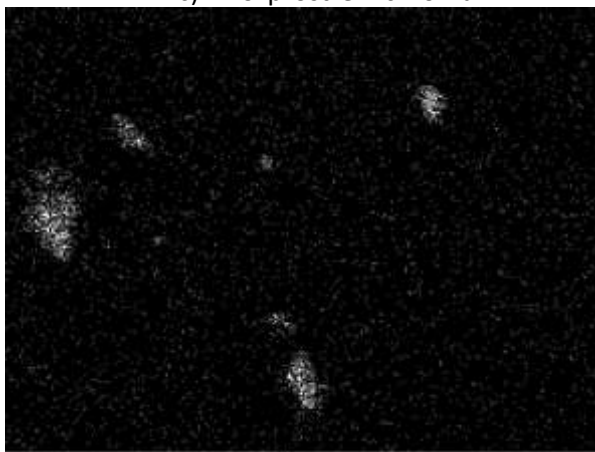
b) Rozprostření železa



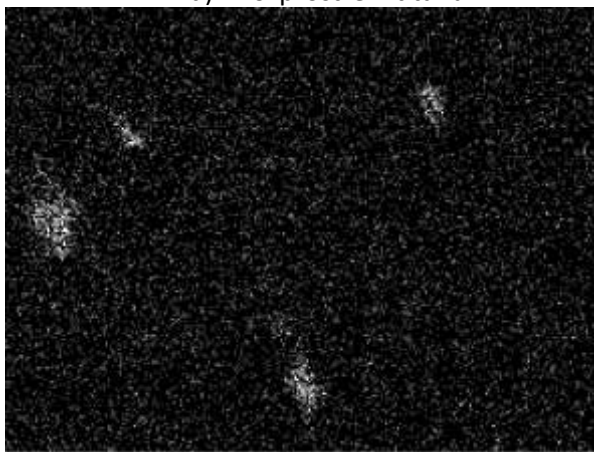
c) Rozprostření chrómu



d) Rozprostření titanu

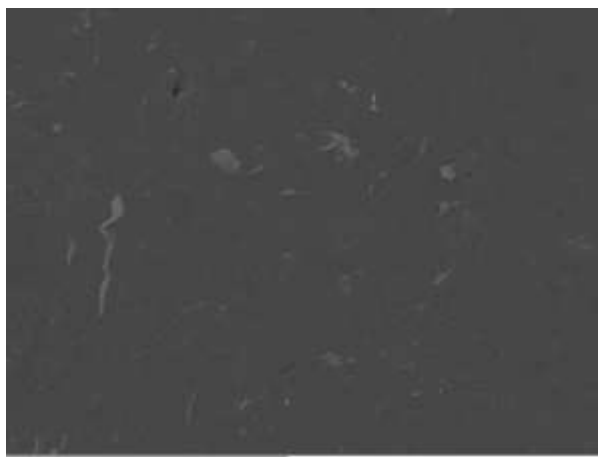


e) Rozprostření wolframu

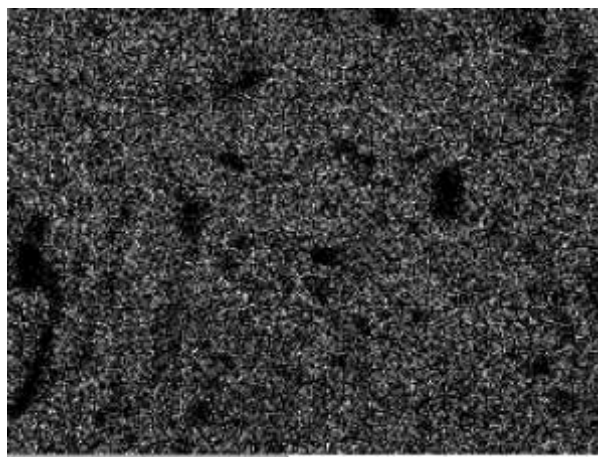


f) Rozprostření yttria

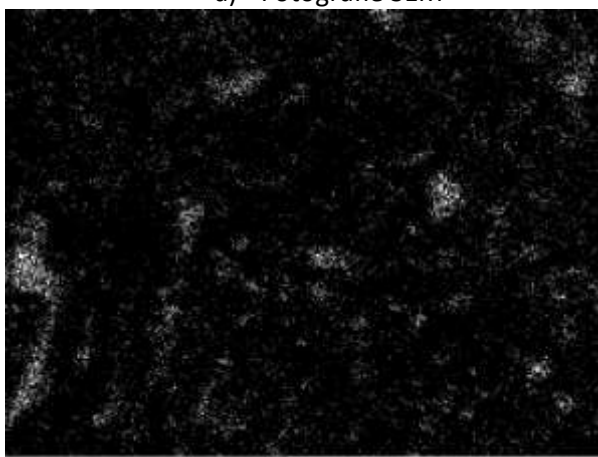
Obr. 5.2. Rozprostření chemických prvků po 3 hodinách mletí v mikrostruktuře kompozitního nízko-aktivačního prášku zpracovaném ve vzdušné atmosféře.



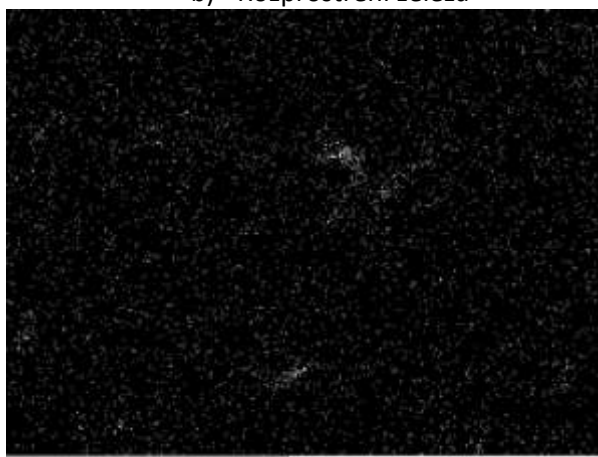
a) Fotografie SEM



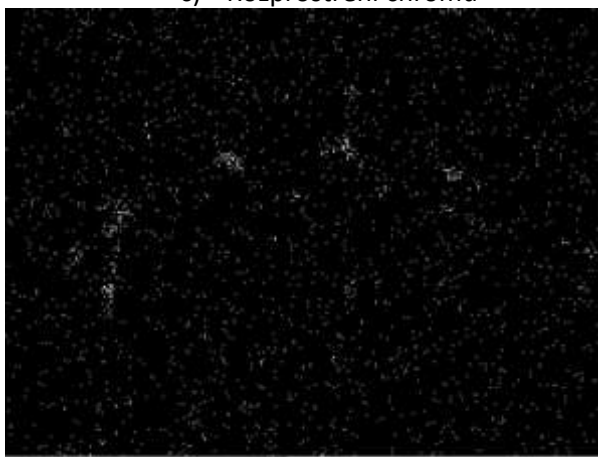
b) Rozprostření železa



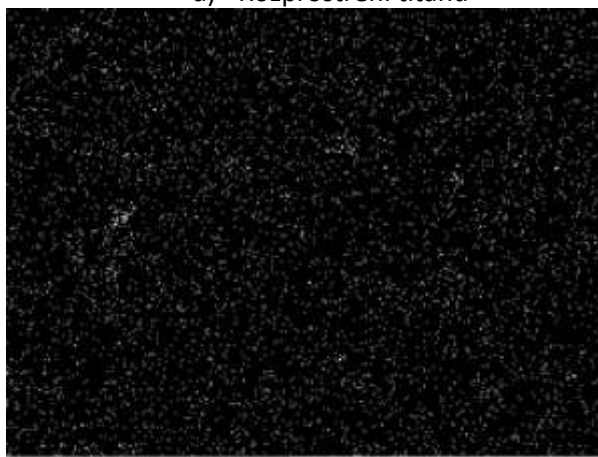
c) Rozprostření chrómu



d) Rozprostření titanu

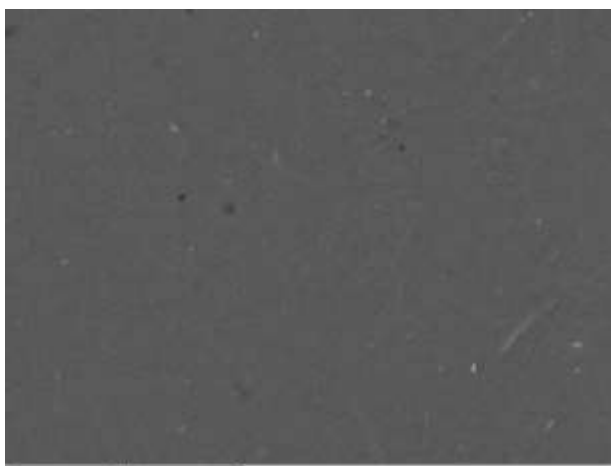


e) Rozprostření wolframu

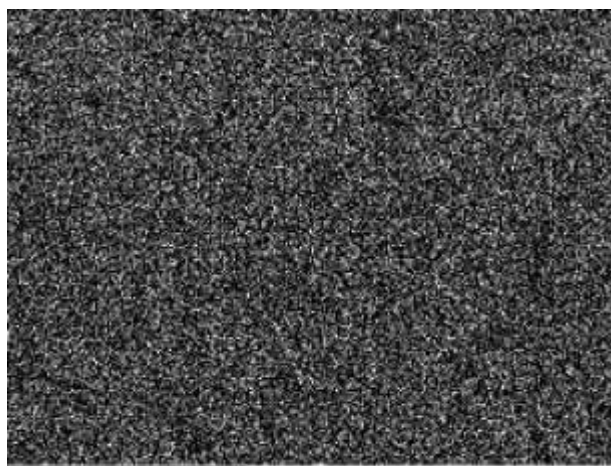


f) Rozprostření yttria

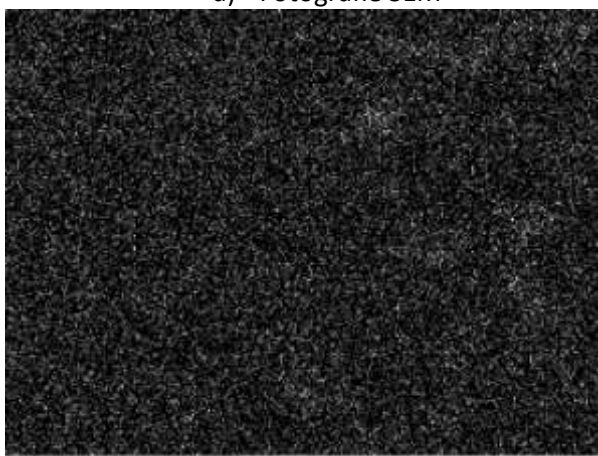
Obr. 5.3. Rozprostření chemických prvků po 5 hodinách mletí v mikrostruktuře kompozitního nízko-aktivačního prášku zpracovaném ve vzdušné atmosféře.



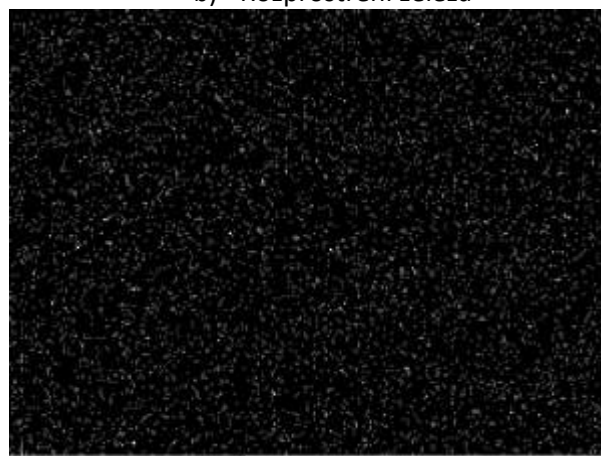
a) Fotografie SEM



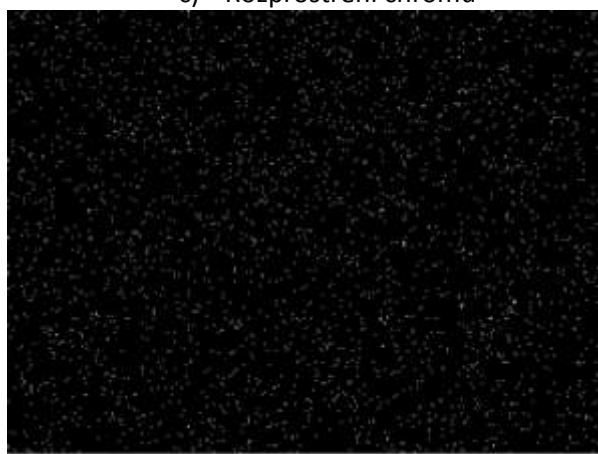
b) Rozprostření železa



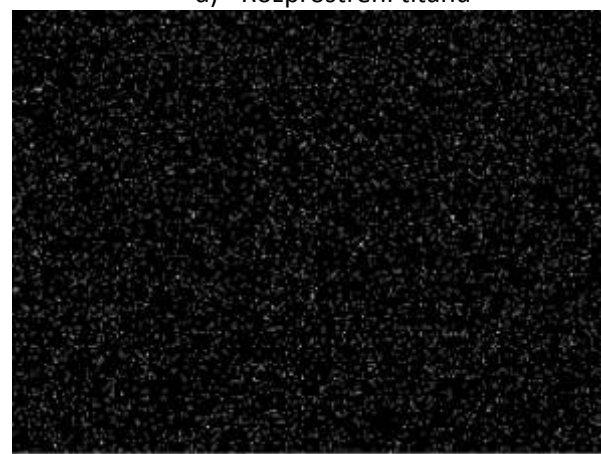
c) Rozprostření chrómu



d) Rozprostření titanu



e) Rozprostření wolframu



f) Rozprostření yttria

Obr. 5.4. Rozprostření chemických prvků po 12 hodinách mletí v mikrostruktuře kompozitního nízko-aktivačního prášku zpracovaném ve vzdušné atmosféře.