

1 VYBRANÉ METODIKY HODNOTENIA ŠTRUKTÚRY A POVRCHU MATERIÁLOV

Hodnotenie štruktúry a povrchu materiálov je nevyhnutné z hľadiska optimálneho využitia výrobkov z daných materiálov, resp. výrobkov s daným povrchom. Ak chceme vyjadriť súvislosti medzi štruktúrou a vlastnosťami, ktoré sú východiskom pre ich optimálne využívanie, je potrebné kvantifikovať nielen vlastnosti (tie sa bežne merajú a vyjadrujú v číselných hodnotách), ale aj štruktúru materiálu. Hodnotenie súvislostí fyzikálno mechanických vlastností povrchových vrstiev je zas východiskom pre optimálne využitie daných materiálov z hľadiska odolnosti voči opotrebeniu, zvýšeniu koróznej odolnosti, tvrdosti, a pod.

V súčasnosti sa za najviac využívanú metódu hodnotenia štruktúry materiálov označuje **kvantitatívna metalografia**. Kvantitatívna metalografia zahŕňa metódy kvantifikácie štruktúrnych parametrov (hodnotenie pomocou etalónov, meranie štruktúrnych parametrov, automatická analýza obrazu).

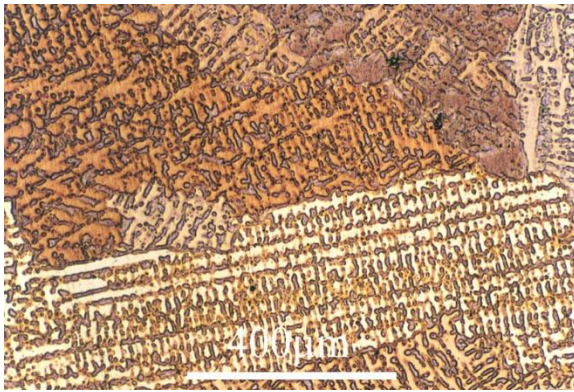
Hodnotenie pomocou etalónov. Ide o hrubé kvantifikovanie štruktúrnych parametrov, založené na porovnávaní hodnotenej štruktúry so štandardnými stupnicami (etalónmi). Je bežne používaným rýchlym a rutinným postupom, ktorý je normovaný. Pri liatinách obsahujú normy aj etalóny pre triedenie tvaru, rozloženia a veľkosti grafitu. Výsledky majú zvyčajne tvar popisného kódu a nie sú priamo použiteľné do matematických výrazov, vyjadrujúcich vzťahy medzi štruktúrou a vlastnosťami.

Meranie štruktúrnych parametrov. Priame merania štruktúrnych parametrov (napr. pri použití okulárových stupníc priamo pri hodnotení, na matnici mikroskopu, alebo z fotografií) umožňujú stanoviť číselné hodnoty štruktúrnych parametrov. Konkrétnym príkladom môže byť hodnotenie veľkosti zrna alebo stanovenie objemového podielu fázy.

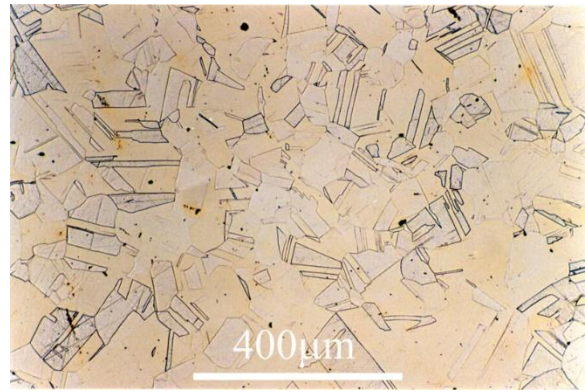
Automatická analýza obrazu. Počiatky využívania automatickej analýzy obrazu siahajú do 60. rokov 20. storočia. V dôsledku zložitosti a nedostupnosti potrebných softwarových a hardwarových vybavení sa táto metóda nevyužívala. V súčasnosti vďaka novému vývoju a výroby hardwarových a softwarových vybavení je možné vďaka tejto metóde zabezpečiť objektívnu kontrolu kvality výroby a výrobkov v rôznych oblastiach. Systém pre automatickú analýzu obrazu je zložený z digitálneho zariadenia a počítača. Počítač musí obsahovať príslušný softvér využívaný pre hodnotenie štruktúrnych parametrov v konkrétnej oblasti využitia (strojárstvo, stavebníctvo, medicína, potravinárstvo a pod.).

1.1 Hodnotenie veľkosti zrna

Na lome aj na leptanom výbruse je často aj voľným okom vidieť, že štruktúra je tvorená veľkým počtom zŕn. Veľkosť týchto zŕn má vplyv nielen na mechanické vlastnosti materiálu (napr. s rastúcou veľkosťou zrna sa znižuje pevnosť v ťahu a medza klzu) ale aj na prekaliteľnosť, tepelnú odolnosť zliatiny a pod. a preto je hodnotenie veľkosti zrna najdôležitejším metalografickým meraním. Tepelným spracovaním je možné na veľkosť zrna pôsobiť. Rozlišuje sa **zrno austenitické (primárne - je zrno vzniknuté pri kryštalizácii) a zrno reálne (sekundárne - je zrno vzniknuté po tepelnom spracovaní, tvárnení - Obr. 1.1 a pod.)**. Veľkosť austenitického zrna sa zväčšuje so zvyšovaním teploty a s predlžovaním výdrže na teplote. Zvyšovanie rýchlosti ohrevu pôsobí proti zhrubnutiu zrna. Pre stanovenie veľkosti zrna sa vzorky odoberajú priamo z výrobku a veľkosť zrna sa hodnotí na leptanom metalografickom výbruse na matnici mikroskopu (metóda hodnotenia podľa Jefferies, Saltykova a metóda planimetrická) alebo porovnaním mikroštruktúry v okulári s etalónmi (porovnávací metóda), pri **100 - násobnom zväčšení**. Taktiež sa veľkosť zrna môže stanoviť využitím metód automatickej analýzy obrazu, kedy je potrebné naleptať štruktúru na hranice zŕn. Pri tomto hodnotení je použitie zväčšenia rôzne, pretože softvér dokáže prepočítať hodnotu veľkosti zrna k danému zväčšeniu automaticky.



a) liaty stav, dendritická segregácia



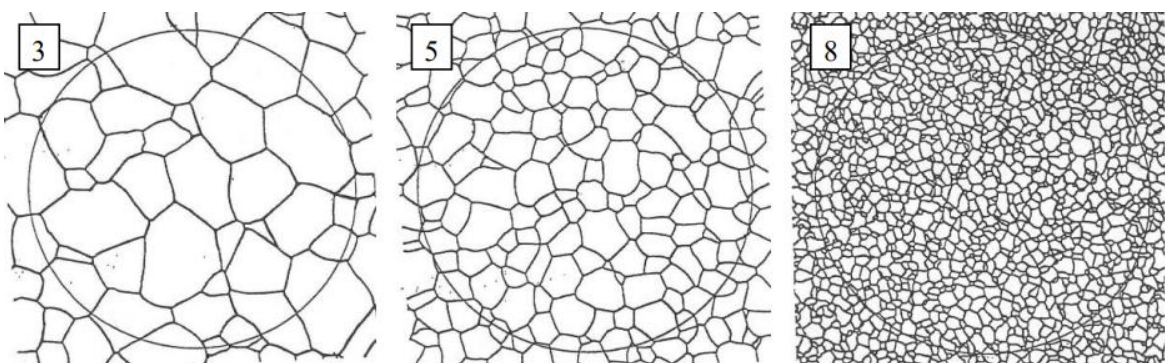
b) rekryštalizačné žihanie, žihacie dvojčatá

Obr. 1.1 Porovnanie veľkosti zrna a zmeny štruktúry po tepelnom spracovaní, Ms70, lept. Persulfát amónny

Hodnotenie veľkosti zrna porovnávacou metódou

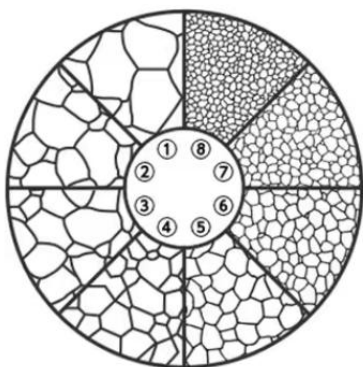
Najrýchlejšie hodnotenie veľkosti zrna je tzv. **porovnávacou metódou**. Podstatou tejto metódy je *porovnanie mikroštruktúry s obrazom normalizovanej mikroštruktúry, spracovanej do etalónovej stupnice*. Základné nedostatky porovnávacej metódy vyplývajú zo spôsobu výberu a usporiadania etalónov (pomerné hrubé odstupňovanie etalónov) a zo spôsobu samotného hodnotenia porovnávaním (subjektivita hodnotenia).

Metóda sa dá použiť len pre tie materiály, pre ktoré boli vypracované porovnávacie stupnice (obr. 1.2). Hodnotenie sa robí 10 x na jednej vzorke (v jednej oblasti) a výsledok sa uvádza ako stredná hodnota všetkých meraní. S ohľadom na presnosť meraní sa odporúča, aby v zornom poli bolo 50 až 100 zrn. Zvláštnym prípadom štruktúry je štruktúra s väčšími dobre rozoznateľnými oblasťami zrn o rôznych priemerných veľkostiach. Ak oblasť s určitou veľkosťou zrna dosahuje 90 % celkového zorného poľa, uvádza sa vo výsledku len priemerná veľkosť prevládajúceho zrna (napr. 5). Na vzorkách s dvoma oblasťami s rôznou veľkosťou zrna sa hodnotia priemerné veľkosti zrna v oboch oblastiach zvlášť a výsledok sa uvádza v tvare zlomku, kde v čitateli je číslo zrna prevládajúcej oblasti a v menovateli číslo zrna menšej oblasti a pripojí sa do zátvorky plošné percentuálne vyjadrenie tejto oblasti napr. 9 / 5 (25 %).



Obr. 1.2 Etalóny pre veľkosť zrna $G = 3, 5$ a 8 podľa ISO 643

Okrem etalónov sa využíva aj porovnávanie pomocou tabuliek veľkosti zrna priamo v mikroskope, kedy sa obraz vzoru veľkosti zrna vkladá do okulára resp. do objektívu (obr. 1.3).

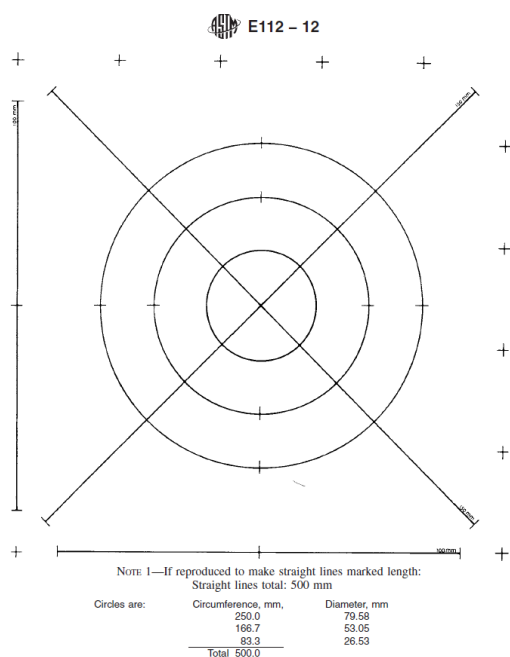


Obr. 1.3 Tabuľka veľkosti zrna pre okulár alebo objektív metalografického mikroskopu používaná pri vizuálnom hodnotení

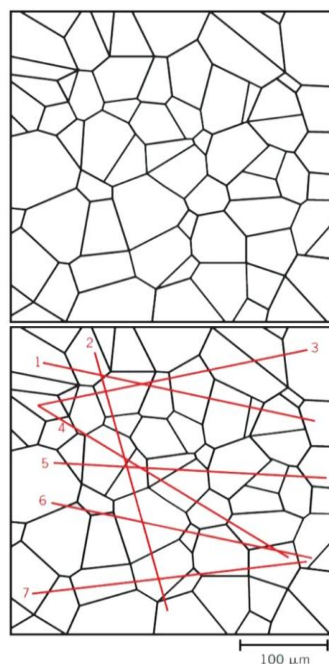
Hodnotenie veľkosti zrna lineárnou metódou

Spoločnejšie a objektívnejšie výsledky dáva **lineárna metóda**. Túto metódu popisuje norma ASTM E112 „Standard Test Methods for Determining Average Grain Size“, pod názvom lineárna metóda podľa Heyna. Dá sa použiť v prípade nerovnoosých štruktúr, pre ktoré porovnávacia metóda neposkytuje vhodnú porovnávaciu stupnicu. Lineárnou metódou sa hodnotí veľkosť zrna ako *stredná dĺžka preťatých zrn*.

Pri meraní sa postupuje tak, že na matnicu mikroskopu (z dôvodu veľkosti testovacej mriežky) sa položí testovacia mriežka pre počítanie prienikov (obr. 1.4a), ktorá má celkovú dĺžku úsečiek 500 mm rozložené vodorovne (100 mm), zvislo (100 mm) a pod uhlom 45° v dvoch na seba kolmých smeroch (2 x 150 mm). Alternatívou k tejto metóde môže byť tzv. zjednodušená lineárna metóda (používa sa priamo napr. na fotografii mikroštruktúry), ktorá používa minimálne 5 úsečiek s minimálnou dĺžkou 100 mm, rozmiestnených ľubovoľne na mikroštruktúre (obr. 1.4b).



a) metóda podľa Heyna



b) zjednodušená lineárna metóda

Obr. 1.4 Lineárna metóda hodnotenia veľkosti zrna podľa ASTM E112

Pretože prvé a posledné zrnó nebýva celkom preťaté, postupuje sa pri počítaní preťatých zrn tak, že prvé nie celkom preťaté zrnó sa nepočíta a posledné áno, alebo naopak. Stredná dĺžka preťatých zrn „ $\bar{l}$ “ v mm sa určuje zo vzťahu:

$$\bar{l} = \frac{L_T}{P \cdot M}, \quad (1)$$

kde $\bar{l}$ je stredná dĺžka preťatých zŕn v mm, L_T je celková dĺžka úsečky v mm (napr. 500 mm), M je lineárne zväčšenie a P je celkový počet úsečkami preťatých zŕn. Takto vypočítaná hodnota „ $\bar{l}$ “ sa následne dosadí do vzťahu na výpočet ASTM veľkosti zrna G:

$$G = -6,643856 \log \bar{l} - 3,288, \quad (2)$$

Tab. 1.1

Vzťahy veľkosti zrna vypočítané pre rovnomerné, náhodne orientované, rovnoosé zrná (ASTM E 112-12)

Číslo veľkosti zrna G	Zrn na plochu N_A [mm ⁻²]	Priemerná plocha zrna $\bar{A}$ [μm ²]	Priemerná veľkosť zrna $\bar{d}$ [μm]	Stredná dĺžka preťatých zŕn $\bar{l}$ [mm]	Počet priesečníkov na jednotku dĺžky N_L [mm ⁻¹]
00	3,88	258064	508,0	0,4525	2,21
0	7,75	129032	359,2	0,3200	3,12
0,5	10,96	91239	302,1	0,2691	3,72
1,0	15,50	64516	254,0	0,2263	4,42
1,5	21,92	45620	213,6	0,1903	5,26
2,0	31,00	32258	179,6	0,1600	6,25
2,5	43,84	22810	151,0	0,1345	7,43
3,0	62,00	16129	127,0	0,1131	8,84
3,5	87,68	11405	106,8	0,0951	10,51
4,0	124,00	8065	89,8	0,0800	12,50
4,5	175,36	5703	75,5	0,0673	14,87
5,0	248,00	4032	63,5	0,0566	17,68
5,5	350,73	2851	53,4	0,0476	21,02
6,0	496,00	2016	44,9	0,0400	25,00
6,5	701,45	1426	37,8	0,0336	29,73
7,0	992,00	1008	31,8	0,0283	35,36
7,5	1402,9	713	26,7	0,0238	42,04
8,0	1984,0	504	22,5	0,0200	50,00
8,5	2805,8	356	18,9	0,0168	59,46
9,0	3968,0	252	15,9	0,0141	70,71
9,5	5611,6	178	13,3	0,0119	84,09
10,0	7936,0	126	11,2	0,0100	100,0
10,5	11223,2	89,1	9,4	0,0084	118,9
11,0	15872,0	63,0	7,9	0,0071	141,4
11,5	22446,4	44,6	6,7	0,0060	168,2
12,0	31744,1	31,5	5,6	0,0050	200,0
12,5	44892,9	22,3	4,7	0,0042	237,8
13,0	63488,1	15,8	4,0	0,0035	282,8
13,5	89785,8	11,1	3,3	0,0030	336,4
14,0	126976,3	7,9	2,8	0,0025	400,0

Najvhodnejší spôsob merania je pre počet 12 až 20 zŕn na úsečke, ktorej dĺžka sa volí tak, aby bola minimálne 50 % priemeru zorného poľa okulára alebo 75 % dlhšej strany matnice (obrázku mikroštruktúry). Pre hodnotu strednej dĺžky úseku $\bar{d}$ (stanovená z 10 meraní) sa v tabuľke (viď.

Tab. 1.1, ASTM E112-12) nájde číslo odpovedajúce veľkosti zrna, ktoré sa uvádza ako výsledok merania (napr. G7).

Ďalej môžeme veľkosť zrna hodnotiť ako strednú hodnotu a plochy rezu zrnom v μm^2 . Vzťah medzi počtom zŕn n_s na povrchu 1 mm^2 výbrusu a strednou hodnotou ich plochy a_s (pri zväčšení 100x) je:

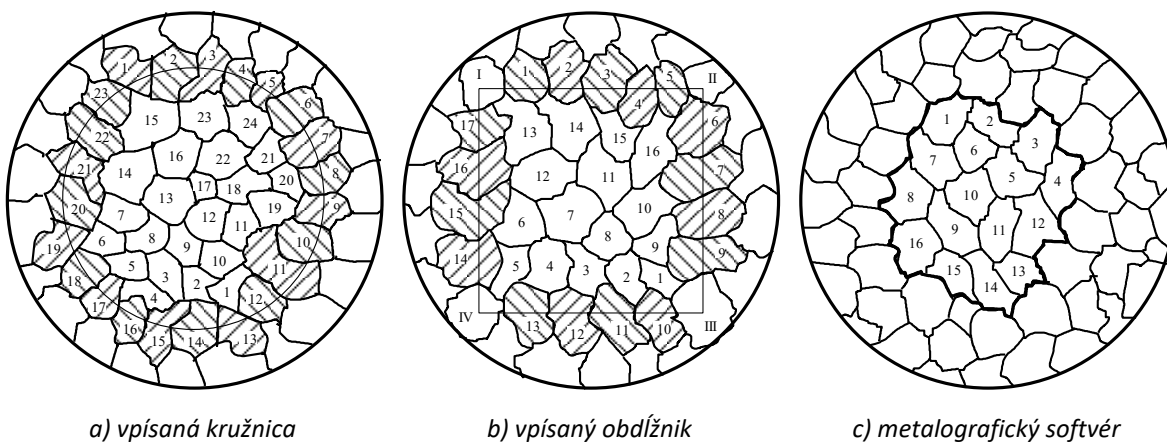
- v jednofázovej štruktúre $n_s = 10^6 \cdot (a_s)^{-1}$, (3)

- vo viacfázovej štruktúre $n_{xs} = 10^6 \cdot (a_{sx})^{-1} \cdot V_x$, (4)

kde V_x je objemový podiel fázy x .

Hodnotenie veľkosti zrna planimetrickou metódou

Ďalšou metódou na určenie veľkosti zrna, resp. čísla veľkosti zrna G , ktorá sa najčastejšie používa je hodnotenie veľkosti zrna planimetrickou (alebo Jeffriesovou) metódou podľa normy ASTM E112 (obr. 1.5).



Obr. 1.5 Príklady planimetrickej metódy hodnotenia veľkosti zrna podľa ASTM E112

Pri tejto metóde sa vpíše kružnica alebo obdĺžnik so známou plochou (zvyčajne s plochou 5000 mm^2 , aby sa zjednodušili výpočty) na fotografiu mikroštruktúry alebo priloží na matnicu mikroskopu. Následne sa zvolí zväčšenie, pri ktorom bude v zornom poli minimálne 50 zŕn hodnotenej štruktúry. Keď je obraz správne zaostrený, spočíta sa počet zŕn v tejto oblasti. Súčet všetkých zŕn úplne zahrnutých do známej oblasti plus polovica počtu zŕn pretínajúcich obvod oblasti dáva počet ekvivalentných celých zŕn, meraných pri použítom zväčšení, v tejto oblasti. Ak sa toto číslo vynásobí tzv. Jeffriesovým násobiteľom „ f “ (Tab. 1.2), súčinom bude počet zŕn N_A na plochu mm^2 . Počítajú sa minimálne tri polia, aby sa zabezpečil primeraný priemer. Potom počet zŕn na štvorcový milimeter N_A sa vypočíta zo vzťahu:

$$N_A = f \cdot (N_{\text{vnútri}} \frac{N_{\text{pretaté}}}{2}), \quad (5)$$

kde f je Jeffriesov násobiteľ, $N_{\text{vo vnútri}}$ je počet zŕn nachádzajúcich sa vo vnútri kruhu a $N_{\text{pretaté}}$ sú zŕna pretaté kružnicou.

Priemerná plocha zrna bude potom $\bar{A} = \frac{1}{N_A}$ a stredný priemer zrna $d = \sqrt{\bar{A}}$. ASTM číslo veľkosti zrna G sa určí z Tab. 1.1 alebo vypočíta zo vzťahu:

$$G = 3,321928 \log \bar{N}_A - 2,954, \quad [N_A \text{ v } \text{mm}^{-2}] \quad (6)$$

Presnosť planimetrickej metódy je funkciou počtu spočítaných zŕn. Počet zŕn v testovacom kruhu by však nemal presiahnuť 100, pretože počítanie sa stáva zdĺhavým a nepresným.

Skúsenosti naznačujú, že zväčšenie, pri ktorom sa v testovacom kruhu nachádza približne 50 zrn, je optimálne z hľadiska presnosti počítania na jedno pole.

Tab. 1.2

Vzťah medzi použitým zväčšením a Jeffriesovým násobiteľom „f“ pre plochu 5000 mm² (kruh s priemerom 79,8 mm) (f = 0,0002 M²)

Použitá zväčšenie [M]	Jeffriesov násobiteľ [f] na zistenie N _A [zrn.mm ⁻²]
1	0,002
10	0,02
25	0,125
50	0,5
75 ^A	1,125
100	2,0
150	4,5
200	8,0
250	12,5
300	18,0
500	50,0
750	112,5
1000	200,0

^A Pri 75-násobnom zväčšení sa Jeffriesov násobiteľ „f“ stáva jednotkou, ak je použitá plocha 5 625 mm² (kruh s priemerom 84,5 mm).

Nevýhodou tejto metódy je predpoklad, že v priemere polovica zrn pretínajúcich skúšobný kruh je vo vnútri kruhu, zatiaľ čo polovica je mimo kruhu. Tento predpoklad platí pre priamu čiaru prechádzajúcu štruktúrou zrn, ale nie nevyhnutne pre zakrivenú čiaru. Skreslenie spôsobené týmto predpokladom sa zvyšuje s klesajúcim počtom zrn vo vnútri testovacej kružnice. Ak je počet zrn vo vnútri testovacieho kruhu aspoň 50, skreslenie je približne 2 %. Existuje však jednoduchý spôsob, ako sa vyhnúť tomuto skresleniu bez ohľadu na počet zrn vnútri testovacieho obrazca - použite štvorcovej alebo obdĺžnikovej testovacej plochy. Postup počítania sa však musí mierne upraviť. Po prvé, predpokladá sa, že zrná pretínajúce každý zo štyroch rohov sú v priemere z jednej štvrtiny vo vnútri obrazcov a z troch štvrtín mimo nich. Tieto štyri rohové zrná sa spolu rovnajú jednému zrnu v testovacom poli. Vzťah (5) sa následne upraví:

$$N_A = \frac{M^2}{A} * (N_{\text{vo vnútri}} + 0,5N_{\text{preťaté}} + 1), \quad (7)$$

kde N_A - je počet zrn na plochu mm² pri 1x zväčšení, M - je použitá zväčšenie mikroštruktúry, A - je plocha obrazca (5000 mm²), N_{vo vnútri} - je počet zrn vo vnútri obrazca a N_{preťaté} - je počet zrn preťatých obrazcom. ASTM číslo veľkosti zrna G sa určí z Tab. 2.1 alebo vypočíta zo vzťahu (6).

Štandardne sa však napr. na hodnotenie ocelí **využíva norma ISO 643**. Veľkosť zrna hodnotenej vzorky sa stanovuje porovnávaním s referenčnými obrazmi normalizovaných štruktúr s definovanou veľkosťou zrna, obvykle pri zv. 100x. Počet zrn *m* pripadajúcich na 1 mm² plochy výbrusu je **m = 2 · n₁₀₀** (resp. **m = 8 · 2^G**; kde G je číslo veľkosti zrna). Etalóny pre veľkosti zrna G = 3, 5 a 8 podľa ISO 643 sú uvedené na obr. 2.2.

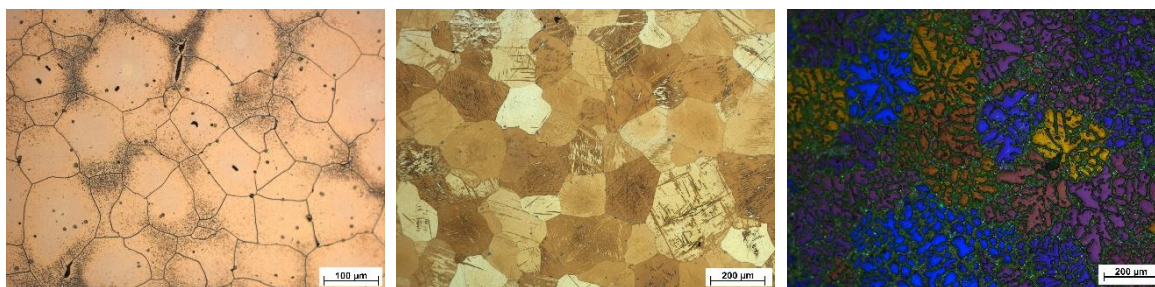
Strednú veľkosť plochy zrna *a* alebo stredný rozmer zrna *d_m* vypočítame:

$$a = \frac{l}{m}, \quad (8) \quad d_m = \frac{l}{\sqrt{m}}, \quad (9)$$

Hodnotenie veľkosti zrna automatickou analýzou obrazu

Hodnotenie veľkosti zrna s využitím automatickej analýzy obrazu je možné vďaka programu, ktorý sa využíva pre nasnímanie, digitálne spracovanie obrazu, meranie štruktúrnych parametrov a tvorbu databázy (archivovanie informácií). Hodnotenie veľkosti zrna s využitím obrazovej

analýzy sa na Katedre materiálového inžinierstva Sjf UNIZA uskutočňuje využitím softvéru NIS Elements. Postup spočíva v nasnímaní obrazu mikroštruktúry pomocou digitálnej kamery spojenej s mikroskopom NEOPHOT 32, jeho prenesení do počítača (obr. 1.6) a v programe NIS Elements je následne spracovávaný (obr. 1.7). Pre správny výpočet hodnoty veľkosti zrna je potrebné nasnímaný obraz v programe zamraziť, označiť použité zväčšenie a operáciami pre hodnotenie veľkosti plochy vyhodnotiť veľkosť zrna konkrétneho materiálu. Tento postup sa opakuje na niekoľkých náhodne vybraných miestach danej mikroštruktúry. Výsledky merania sú znázornené na meranej mikroštruktúre, prípadne sa dajú exportovať do programu Excel, kde sú znázornené počty meraní a ich konkrétne výsledky ako aj stredná hodnota merania veľkosti zrn.



AZ 91 po T6

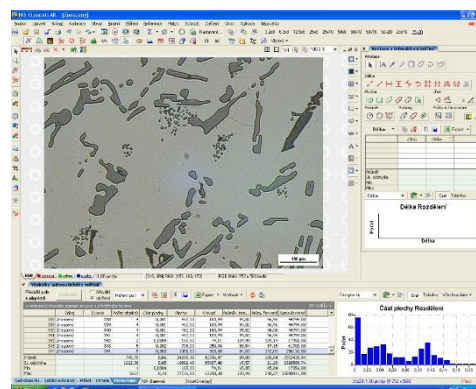
AZ 31 východiskový stav

AZ 61 východiskový stav

Obr. 1.6 Zobrazenie zrna pre hodnotenie s využitím metód automatickej analýzy obrazu [4,5]



a) pracovisko obrazovej analýzy, KMI, Sjf, UNIZA



b) pracovné okno programu

Obr. 1.7 Využitie automatickej analýzy obrazu

Kontrolné otázky

1. Čo zahŕňa kvantitatívna metalografia?
2. Definujte pojem skutočné zrna.
3. Popíšte porovnávaciu metódu, uveďte aké má výhody a nevýhody.
4. Ako vyzerá zápis z hodnotenia veľkosti zrna porovnávacou metódou pre vzorky s dvoma rôznymi oblasťami veľkosti zrna?
5. Popíšte lineárnu metódu hodnotenia veľkosti zrna.
6. Popíšte metódu podľa Jefferies.
7. Popíšte metódu podľa Saltykova.
8. Popíšte hodnotenie veľkosti zrna automatickou analýzou obrazu.
9. Pri akom zväčšení hodnotíme veľkosť zrna?

1.2 Koherentné testovacie mriežky

Kvantitatívna metalografia sa zameriava na meranie štruktúrnych parametrov a ich vyjadrenie vo forme číselnej hodnoty. Takto definované štruktúrne parametre je možné použiť na vyjadrenie vzťahov medzi štruktúrou (vyplývajúcou z chemického zloženia a histórie spracovania materiálu) a vlastnosťami (fyzikálnymi, mechanickými a pod.) kovov a zliatin vo forme matematického vzťahu.

Parametre kvantitatívnej metalografie sa prevažne určujú prostredníctvom *koherentných testovacích mriežok*, ktoré je možné definovať ako mriežky s množinou pravidelne rozložených testovacích sond. Druh použitej metódy je pomenovaný podľa geometrického tvaru sondy a môže ňou byť:

- a) bod - bodová metóda,
- b) priamka (úsečka) - priamková metóda,
- c) plošný (rovinný) útvar - rovinná metóda.

Pomocou sond príslušného geometrického tvaru (tvoriacich koherentnú testovaciu mriežku) hodnotíme štruktúrne parametre v časti štruktúry, ktorá je geometrickým výberom z celku. Takýmto spôsobom môžeme charakterizovať štruktúru objektu na základe pozorovania jeho častí, preto merania v kvantitatívnej metalografii majú štatistický charakter. Väčšina vyvinutých testovacích systémov je založená na pozorovaniach dvojrozmerných rovinných rezov. V tejto kapitole a v niektorých ďalších sa zameriame na konkrétne postupy merania a praktické aplikácie metód hodnotenia na dvojrozmerných štruktúrach.

Téma koherentných testovacích mriežok je rozsiahla, a preto nie je možné uviesť v jednej kapitole všetky druhy mriežok, metód a ich aplikácie na jednotlivé úlohy kvantitatívnej metalografie. V tejto kapitole sú vybrané a podrobne rozpracované dve základné úlohy kvantitatívnej metalografie:

- 1) hodnotenie objemového podielu skúmanej fázy,
- 2) hodnotenie počtu častíc skúmanej fázy.

Hodnotenie objemového podielu (V) skúmanej fázy

Pri určení objemového podielu fázy v štruktúre vychádzame z *Cavalieriho - Hacquetovho zákona*, z ktorého vyplýva, že objemový podiel skúmanej fázy v štruktúre je totožný s jej plošným podielom v rovinnom reze štruktúrou a pri určovaní je možné použiť niektorú z nasledujúcich metód (obr. 2.8):

a) priamková metóda - podstata metódy je znázornená na obr. 1.8a. Spočíva v meraní dĺžky l_i úsečiek mriežky (silnejšie vytiahnuté úseky), ktoré sa nachádzajú vo vnútri útvarov hodnotenej fázy. Objemový podiel fázy sa potom určí podľa vzťahu:

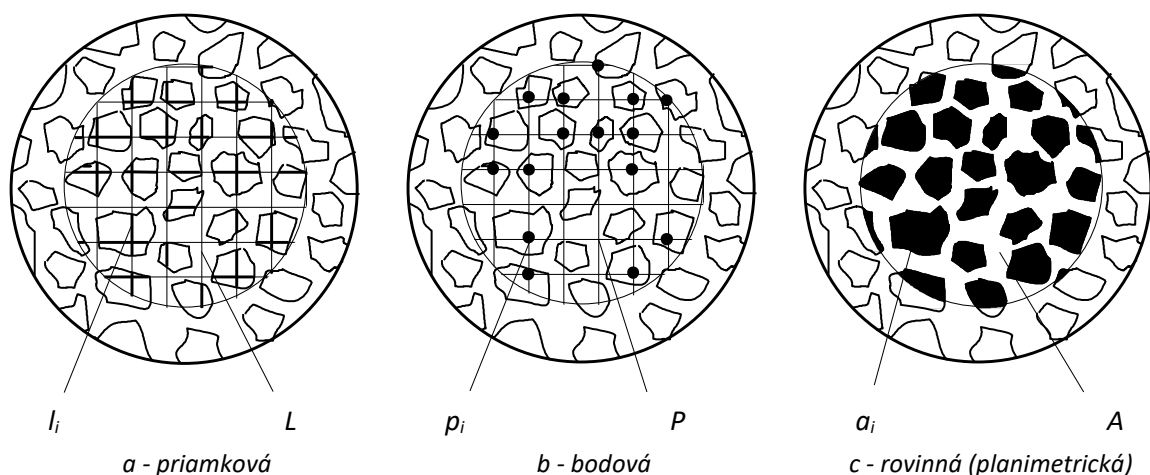
$$V = \frac{\sum l_i}{L} \cdot 100 \quad [\%], \quad (1)$$

kde L je celková dĺžka úsečiek testovacej mriežky (celková dĺžka úsečkových sond).

b) bodová metóda - princíp metódy je znázornený na obr. 1.8b. Hodnotenie spočíva v určení počtu priesečníkov p_i mriežky (označené tmavým krúžkom), ktoré sa nachádzajú vo vnútri útvarov hodnotenej fázy. Objemový podiel fázy sa potom určí podľa vzťahu:

$$V = \frac{\sum p_i}{P} \cdot 100 \quad [\%], \quad (2)$$

kde P je celkový počet priesečníkov testovacej mriežky (celkový počet bodových sond).



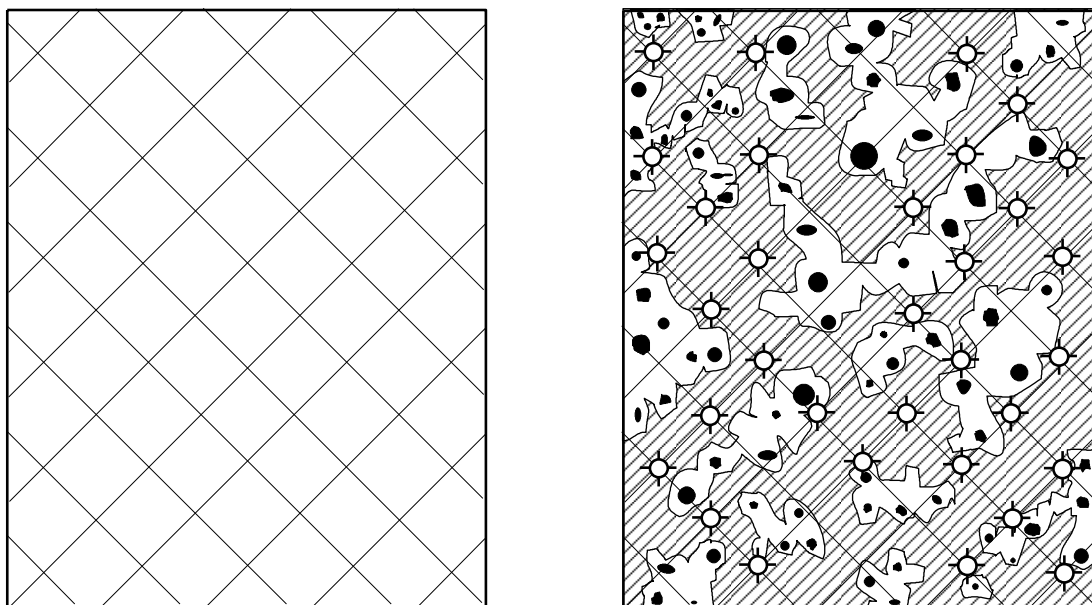
Obr. 1.8 Metódy hodnotenia objemového podielu skúmanej fázy

c) rovinná metóda - planimetrická - princíp hodnotenia touto metódou je znázornený na obr. 2.8c a spočíva v meraní plochy a_i útvarov hodnotenej fázy (tmavé útvary), ktoré sa nachádzajú vo vnútri testovacieho obrazca. Objemový podiel fázy sa potom určí podľa vzťahu:

$$V = \frac{\sum a_i}{A} \cdot 100 [\%], \quad (3)$$

kde A je celková plocha testovacieho obrazca.

Konkrétny príklad *testovacej mriežky s bodovými sondami* na hodnotenie objemového podielu skúmanej fázy bodovou metódou je znázornený na obr. 1.9 - vľavo. Mriežka má 50 bodových sond, ktorými sú priesečníky šikmých čiar. Konkrétna aplikácia mriežky je znázornená na obr. 1.9 - vpravo. Táto mriežka je používaná na KMI SjF UNIZA na meranie objemového podielu perlitu v liatinách s veľkou presnosťou.



Obr. 1.9 Príklad testovacej mriežky s bodovými sondami (vľavo) a jej aplikácia (vpravo)

Prieniky bodových sond s perlitom sú označené terčíkom s krúžkom. Meranie je potrebné opakovať na rôznych miestach štruktúry a určiť strednú hodnotu počtu prienikov p_s na jedno hodnotenie. Objemový podiel hodnotenej fázy sa potom určí podľa vzťahu:

$$V = \frac{p_s}{P} \cdot 100 \text{ [%]}, \quad (4)$$

kde P je celkový počet bodových sond testovacej mriežky.

Pre uvedenú mriežku s P = 50:

$$V = 2 \cdot p_s \text{ [%]}, \quad (5)$$

Zo štatistických výskumov chýb vyplýva, že vo všeobecnosti presnosť analýzy závisí od počtu pozorovaní. Bodová metóda je charakteristická najmenšou prácnosťou a je najmenej zaťažená prístrojovými chybami a chybou hodnotiaceho subjektu, a je preto vhodná pre manuálne spracovanie analýzy. Priamková a rovinná metóda sú z tohto hľadiska vhodnejšie skôr pre automatickú obrazovú analýzu riadenú pomocou PC.

Hodnotenie počtu častíc skúmanej fázy

Vzťah pre počet častíc skúmanej fázy v objeme na základe merania na rovinnom reze nie je zatiaľ zovšeobecnený a zahŕňa vlastnosti častíc závislé od ich tvaru a veľkosti. Z tohto hľadiska existujú vzťahy len pre špeciálne prípady, a to je keď:

- a) častice v štruktúre majú rovnaký tvar a veľkosť;
- b) častice majú rovnaký tvar, ale veľkosť sa náhodne mení;
- c) častice majú jedinú preferenčnú orientáciu.

Ani tieto prípady však nie je možné zovšeobecniť a riešenie je vhodné pre geometrické tvary konvexných častíc guľovitých, doskovitých a valcovitých.

Konkrétny príklad testovacej mriežky s plošnými sondami tvaru štvorca na stanovenie počtu častíc skúmanej fázy v jednotke plochy výbrusu je znázornený na obr. 1.10 - vľavo. Mriežka má štvorcový tvar veľkosti 90 x 90 mm. Je rozdelená na 81 rovnakých štvorcov, z ktorých 9 symetricky rozložených štvorcov plní funkciu plošných sond. Súčet plôch sond je rovný 1/9 celkovej plochy mriežky. Konkrétna aplikácia mriežky je znázornená na obr. 1.10 - vpravo.

Princíp hodnotenia spočíva v stanovení počtu častíc zasiahnutých plošnými sondami. Počítajú sa častice spadajúce do vnútra plošnej sondy a častice preťaté tenkou čiarou sondy (na obr. 1.10 častice obkreslené krivkou okolo nich). Častice započítavame celé, nielen ich časti. Nepočítajú sa častice, ktoré pretínajú tzv. vylučovacie čiary (na obr. 1.10 hrubšie čiary so šípkami na koncoch). Takto sa stanoví počet častíc zasiahnutých všetkými deviatimi plošnými sondami pri jednej polohe testovacej mriežky. Meranie je potom potrebné opakovať na rôznych miestach štruktúry (minimálne na troch miestach) a určiť strednú hodnotu počtu častíc n_s pripadajúcich na 1 hodnotenie.

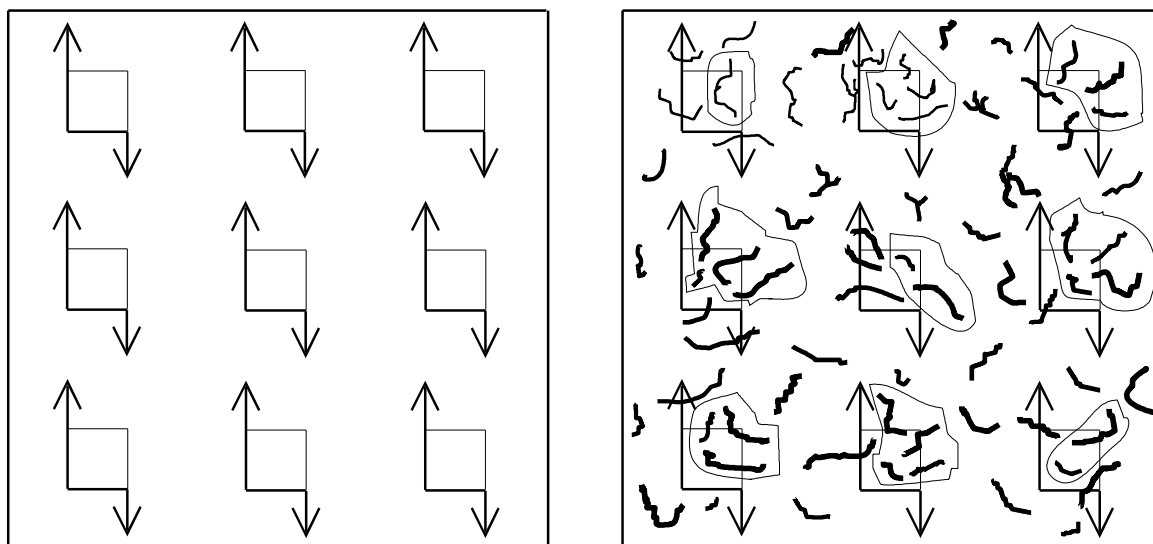
Počet častíc N pripadajúci na plochu jedného mm² sa určí podľa vzťahu:

$$N = 9 \cdot Z^2 \cdot n_s \cdot a^2 \text{ [mm}^{-2}\text{]}, \quad (6)$$

kde Z je použité zväčšenie, a v [mm] je dĺžka strany štvorca ohraničujúceho testovaciu mriežku.

Pre uvedenú mriežku 90 x 90 mm:

$$N = 1,11 \cdot Z^2 \cdot n_s \cdot 10^{-3} \text{ [mm}^{-2}\text{]}. \quad (7)$$



Obr. 1.10 Príklad testovacej mriežky s plošnými sondami (vľavo) a jej aplikácia (vpravo)

Kontrolné otázky

1. Definujte pojem koherentná testovacia mriežka.
2. Akými druhmi testovacích sond môže byť testovacia mriežka tvorená ?
3. Vymenujte metódy vhodné na určenie objemového podielu skúmanej fázy v štruktúre a vysvetlite ich princíp.
4. V ktorých prípadoch má opodstatnenie hodnotenie počtu častíc skúmanej fázy ?

1.3 Profil lomu

Kvantitatívna metalografia sa zaoberá kvantifikáciou štruktúrnych parametrov, prostredníctvom ktorých je možné vyjadriť súvislosti medzi štruktúrou a vlastnosťami materiálov. *Kvantitatívna mikrofraktografia* sa zaoberá hľadaním a meraním parametrov, ktoré by umožnili vyjadriť súvislosti, príp. stanoviť presné vzťahy medzi mechanickými vlastnosťami a lomovými prejavmi kovov a zliatin, ktoré vyplývajú z charakteru a zmien mikroštruktúry. Kvantitatívna mikrofraktografia sa teda zameriava na kvantifikáciu mikrofraktografických parametrov na základe analýzy lomových plôch rôznych typov lomov (statických, rázových a pod.), ktorých morfológia je závislá od pomerného zastúpenia mikromechanizmov porušovania (štiepne fazety, jamky a pod.). Rozvoj metodológie kvantitatívnej mikrofraktografie je úmerný vývoju prístrojovej techniky, hĺbke a množstvu nových poznatkov o medzných podmienkach určujúcich vznik, rozvoj a záverečnú fázu porušovania kovových materiálov.

Z vedeckého výskumu v tejto oblasti vyplýva, že súčasným trendom v oblasti štruktúrnej analýzy materiálov je vyjadrenie súvislostí medzi charakterom mikroštruktúry, mechanickými vlastnosťami, kvantitatívnymi mikroštruktúrnymi a mikrofraktografickými charakteristikami kovov a zliatin.

S hlavnými veličinami používanými v kvantitatívnej mikrofraktografii, definovanými na základe vybraných prvkov povrchu lomu a jeho priemetu sa môžete oboznámiť v literatúre. Pretože meranie bezprostredne na povrchu lomu je väčšinou nemožné, vykonáva sa na jeho priemetoch a rezoch, pričom všeobecné parametre sa vypočítavajú na základe zodpovedajúcich stereologických závislostí.

Podstatne ľahšia je analýza rezu (profilu) lomu ako analýza lomovej plochy, príp. jej priemetu. Analýza lomového profilu je v podstate jedinou exaktnou stereologickou metódou štúdia lomovej plochy. *Lomový profil* je teda možné definovať ako rovinný rez, kolmý na lomovú plochu, ktorý je

tvorený profilmi jamiek alebo faziet, ktoré tvoria príslušnú lomovú plochu. Lomový profil sa teda získava rovinnými priecnymi rezmi, kolmými na lomovú plochu skúšobných tyčí. Takto získané vzorky lomových profilov sa preparujú a pripravujú sa z nich metalografické výbrusy bežnými metalografickými postupmi. V prípade potreby je navyše možné okrem lomového profilu súčasne analyzovať mikroštruktúru materiálu zodpovedajúcu lomovému profilu. Ak je nutné zachovať lomovú plochu neporušenú, je možné lomový profil vytvoriť rezom replík, alebo ho vyhotoviť niektorou z nedeštruktívnych metód (optickou interferometriou, špeciálnym svetelným mikroskopom a pod.).

Členitosť lomového profilu, ktorá je určená morfológiou lomovej plochy, je možné hodnotiť prostredníctvom súčiniteľa vertikálnej drsnosti R_v (tzv. Behrensov parameter drsnosti). Jeho hodnotu je možné stanoviť dvomi metódami:

a) Metóda priesečníkov profilovej krivky lomu s testovacou mriežkou

Táto metóda spočíva v rozdelení profilovej krivky lomu na niekoľko hladín (obr. 1.11a).

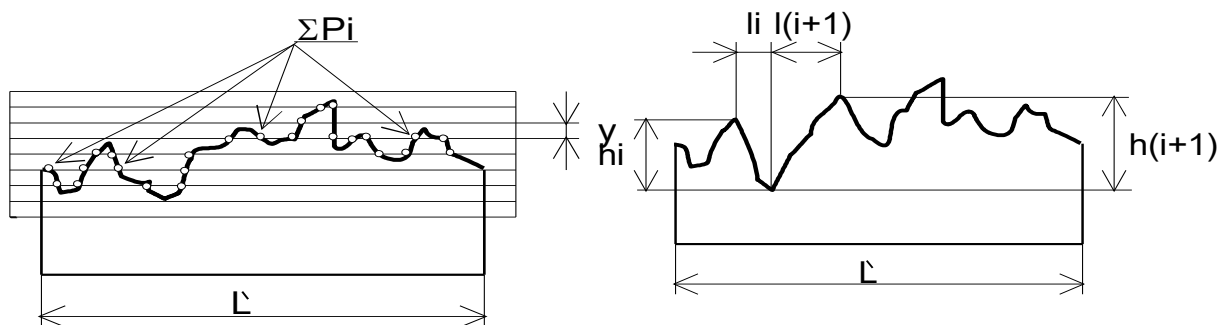
Vzdialenosť týchto hladín charakterizuje veľkosť y . Určuje sa počet priesečníkov profilovej krivky lomu s týmito hladinami ΣP_i a hodnota súčiniteľa vertikálnej drsnosti R_v sa vypočíta dosadením získaných hodnôt do vzťahu:

$$R_v = \frac{y}{L} \Sigma P_i, \quad (1)$$

kde L' je priemet dĺžky profilu lomu.

Technická realizácia hodnotenia má dve varianty:

- **manuálne** - pomocou testovacej mriežky. Lomový profil (profilová krivka lomu) je prekreslený z matnice svetelného mikroskopu na fóliu pri zväčšení 250 x. Rozdelenie profilovej krivky lomu sa uskutočňuje priložením testovacej mriežky na prekreslený lomový profil, ktorej vzdialenosť hladín bola $y = 2 \text{ mm}$. Priemet dĺžky lomového profilu je $L' = 150 \text{ mm}$, čo je hodnota vzťažnej dĺžky, na ktorej je lomový profil hodnotený a je určená dĺžkou testovacej mriežky.
- **prostredníctvom obrazového analyzátoru**. Lomový profil sa sníma kamerou pri zväčšení 100 x a hodnotenie je realizované obrazovým analyzátorom TESCAN, ktorý umožnil zvýšiť rozlíšenie a vyhodnocovanie detailov lomového profilu pri porovnateľných vstupných parametroch (zväčšenie, vyhodnocovaná dĺžka profilu) ako pri manuálnej analýze.



a) metóda priesečníkov profilovej krivky lomu s testovacou mriežkou

b) metóda merania rozmerov a vzdialeností vyvýšení a priehlbín

Obr. 1.11 Postup určenia súčiniteľa R_v

b) Metóda merania rozmerov a vzdialeností vyvýšení a priehlbín

Metóda je založená na určovaní veľkosti vyvýšení h_i a ich vzdialeností l_i od dna priehlbiny medzi nimi (obr. 1.11b). Súčiniteľ R_v sa získa dosadením týchto hodnôt do vzťahu:

$$R_v = \frac{\sum h_i}{\sum l_i}. \quad (2)$$

Z praktických skúseností vyplynulo, že metóda priesečníkov profilovej krivky lomu s testovacou mriežkou je charakteristická menšou pracnosťou a je menej zaťažovaná chybou meracej techniky a hodnotiaceho subjektu ako metóda merania rozmerov a vzdialeností vyvýšení a priehlbín. Je preto vhodnejšia pre manuálne spracovanie analýzy.

Kontrolné otázky

1. Čím sa zaoberá kvantitatívna mikrofraktografia?
2. Definujte pojem lomový profil.
3. Čím je určená členitosť lomového profilu?
4. Vysvetlite princíp metód na stanovenie hodnoty súčiniteľa R_v , na čo slúži jeho hodnota?
5. Ktorá z metód na stanovenie súčiniteľa R_v je výhodnejšia pre manuálne spracovanie analýzy, vysvetlite prečo?

1.4 Kovové prášky - hodnotenie tvarového faktora

Moderné a inovatívne technológie so sebou prinášajú nižšie výdavky na výrobu, variabilitu tvarov a rozmerov, veľkosériovú výrobu a majú redukovaný dopad na životné prostredie, v porovnaní s tradičnými technológiami. Prášková metalurgia predstavuje progresívnu technológiu výroby konštrukčných a funkčných materiálov, ktoré sa nedajú vyrobiť klasickými postupmi. Je ňou možné spracovávať aj klasické materiály s cieľom zvýšiť využitie materiálov a znížiť výrobné náklady. Spôsob výroby práškových materiálov ovplyvňuje ich fyzikálne aj technologické vlastnosti.

Štúdium vlastností kovových práškov je dôležité predovšetkým pre objasnenie základných procesov práškovej metalurgie. Preto sa robí tzv. charakterizácia práškov, t. j. hodnotia sa vlastnosti individuálnych častíc (veľkosť, tvar, chemické zloženie, mikroštruktúra, hustota, mikrotvrdosť), ale aj kolektívne, objemové vlastnosti ako sú tekutosť, povrchové vlastnosti a pod. Vlastnosti kovových práškov, najmä veľkosť, tvar alebo rozloženie častíc, závisia od spôsobu ich výroby a úpravy.

Štandardné hodnotenie kovových práškov spočíva v stanovení tvaru, v určení veľkosti a merného povrchu častíc kovového prášku (podľa STN 42 0892). (Pozn. - tieto charakteristiky kovových práškov budú v praktickej časti cvičenia určované pre bronzový prášok, hubovitý Fe - prášok HÖGANÄS (vyrábané redukciou z technických oxidov Fe) a pre Fe - prášok HAMETAG (vyrábané rozstrekovaním, príp. mletím)).

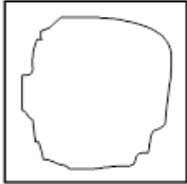
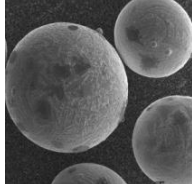
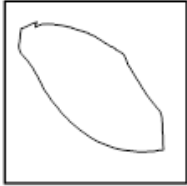
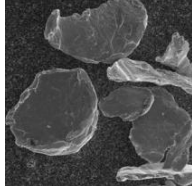
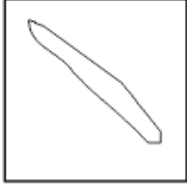
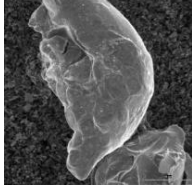
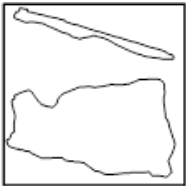
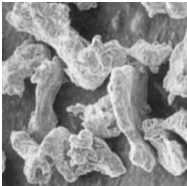
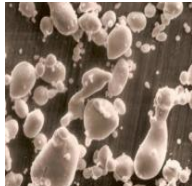
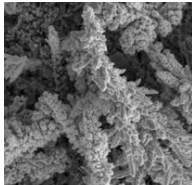
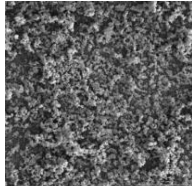
Hodnotenie tvaru častíc kovových práškov

Tvar častíc kovových práškov závisí od druhu prášku a spôsobu jeho výroby. Metódy ako atomizácia, chemické zrážanie a elektrochemické procesy vytvárajú častice s rôznymi tvarmi. Tvar a veľkosť častíc ovplyvňuje aj použitie vhodných chemických činidiel a podmienok pri výrobe. Častice sa nelíšia iba tvarom, ale často aj kvalitou povrchu. Niektoré častice môžu mať takmer hladký povrch, napr. častice pripravované granuláciou, atomizáciou taveniny, kondenzáciou alebo rozkladom karbonylu. Iné prášky môžu mať povrch značne členitý, ako napr. Fe prášok vyrábaný redukciou.

Tvary častíc sa triedia na základe vypočítaných veličín a normované tvary zrn práškov (častíc) sú uvedené v tab. 1.3.

Tab. 1.3

Rôzne tvary zrn práškov podľa vonkajšieho geometrického tvaru

1	guľovitý: $\frac{l_{max}}{l_{min}} = 1 - 1,2;$		
2	oválny: $\frac{l_{max}}{l_{min}} = \text{nad } 1,2 \text{ až } 2,0;$		
3	tyčovitý: $\frac{l_{max}}{l_{min}} = \text{od } 5 \text{ do } 25;$		
4	ihlicovitý: $\frac{l_{max}}{l_{min}} = \text{nad } 25;$		
5	hranatý: $\frac{l_{max}}{l_{min}} = \text{od } 2 \text{ do } 5;$ a) s výskytom zakrivených plôch; b) s výskytom ostrých hrán a plochých stien;		
6	doštičkovitý (lístkovitý): a) zaoblený tvar alebo hranatý tvar; b) kvapkovitý tvar;		 
7	Dendritický:		
8	častice s vnútornými pórmí: a) hubovitý tvar (s výskytom priechodších pórov); b) pórovitý (s výskytom uzavretých pórov); c) dutý (s výskytom ojedinelých dutín s celkovou plochou max. 25 % plochy priemetu častice).		

Medzi bežné tvary častíc kovových práškov patria:

- *gulovité častice*: sú ideálne pre metódy ako vstrekovanie a 3D tlač, kde ich kompaktný tvar zabezpečuje vynikajúcu tokovú schopnosť a hustotu;
- *nepravidelné (hranaté, doštičkovité) častice*: hrajú kľúčovú úlohu v aplikáciách ako práškové nátery a prášková metalurgia, kde ich tvar ovplyvňuje spekanie a mechanické vlastnosti;
- *ihlicové častice*: tieto častice sú predĺžené a tenké, čo im dodáva jedinečné vlastnosti, ale aj náročné spracovanie;
- *dendritické častice*: vyznačujú sa tzv. stromčekovitou štruktúrou (častice sa rozvetvujú).

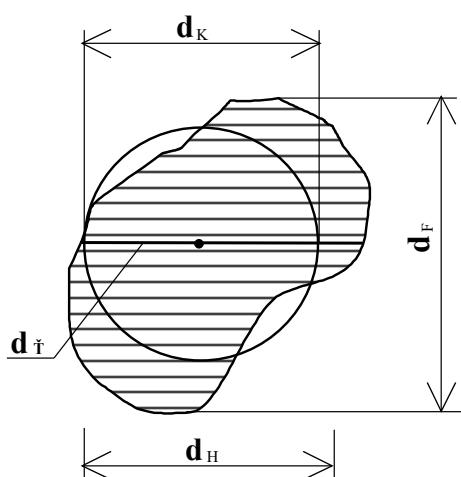
Stanovenie tvaru častíc kovových práškov sa robí podľa STN 42 0890. Podstata metódy spočíva v stanovení rozmeru priemetu častice pod mikroskopom (na mikrofotografii) a nasledujúcim výpočte pomerov veličín, charakterizujúcich tvar častice, a to:

$$\frac{l_{max}}{l_{min}}, \frac{d_F}{d_M}, \frac{P^2}{S}, \quad (1 - 3)$$

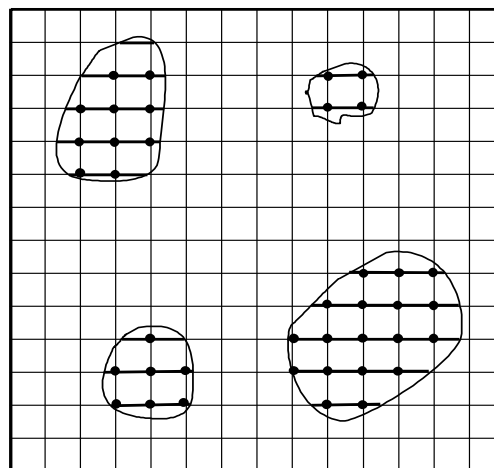
kde: l_{max} - najväčší lineárny rozmer priemetu častice [mm alebo μm]; l_{min} - najmenší lineárny rozmer priemetu častice [mm alebo μm]; d_F - vzdialenosť medzi priesečkami v krajných bodoch priemetu častice, rovnobežná s daným smerom [mm alebo μm]; d_M - tetiva deliaca plochu priemetu častice na dve rovnaké časti a rovnobežná s daným smerom [mm alebo μm]; P - obvod priemetu častice [mm alebo μm]; S - plocha priemetu častice [mm^2 alebo μm^2].

Hodnotenie veľkosti častíc a merného povrchu častíc kovových práškov

Hodnotenie podľa Ministra - Ministr vychádzal z rôznych priemetov častice - obr. 1.12a, a to: d_F - vodorovný priemet častice, d_K - priemet ekvivalentného kruhu, $d_{\bar{r}}$ - priemet prechádzajúci cez ťažisko, d_H - stredná dĺžka priemetov. Medzi jednotlivými priemetmi platí: $d_F > d_K > d_{\bar{r}} > d_H$.



a) priemety častice kovového prášku



b) schematické znázornenie

Obr. 1.12 Hodnotenie kovových práškov podľa Ministra

Veľkosť, merný obvod a merný povrch je možné určiť pomocou stereologických vzťahov pomocou hodnoty q , čo predstavuje merný počet úsekov (riadkov) na priamkach dĺžky L :

$$q = \frac{n}{L} [\text{mm}^{-1}], \quad (4)$$

kde: n - počet úsekov v časticách (obr. 1.12b - silné čiary), L - celková dĺžka priamok v mm.

Merný obvod P - rezu častíc je mierou ich povrchu a členitosti:

$$P = \pi \cdot q [\text{mm}^{-1}], \quad (5)$$

Merný povrch vzťahujúci sa na jednotku objemu:

$$S_v = \frac{4q}{n} [\text{mm}^2 \cdot \text{mm}^{-3}], \quad (6)$$

Prakticky podľa Ministra je možné *merný povrch častíc kovového prášku* vypočítať zo vzťahu:

$$S_v = \frac{4 \cdot n}{x \cdot \Delta h} [\text{mm}^2 \cdot \text{mm}^{-3}], \quad (7)$$

kde: n - počet celých úsekov vyznačených v časticách (obr. 1.12b), x - počet uzlov nachádzajúcich sa v časticách, Δh - skutočná vzdialenosť dvoch uzlov v mm,

$$\Delta h = \frac{h}{Z_v} [\text{mm}], \quad (8)$$

kde: h - vzdialenosť dvoch uzlov v mm na testovacej mriežke na obr. 2.12b, Z_v - zväčšenie.

Stredná veľkosť častíc kovového prášku sa určí ako:

$$d_H = \frac{4}{S_v} = \frac{x \cdot \Delta h}{n} [\text{mm}]. \quad (9)$$

Hodnotenie podľa Saltykova. Podľa Saltykova je možné *merný povrch častíc kovových práškov* určiť priamkovou metódou v kombinácii s bodovou metódou - obr. 1.13. Určuje sa:

a) celkový povrch častíc: $\sum S = \frac{2 \cdot Z}{L} [\text{mm}^2], \quad (10)$

b) celkový objem častíc: $\sum V = \frac{x}{x_c} [\text{mm}^3], \quad (11)$

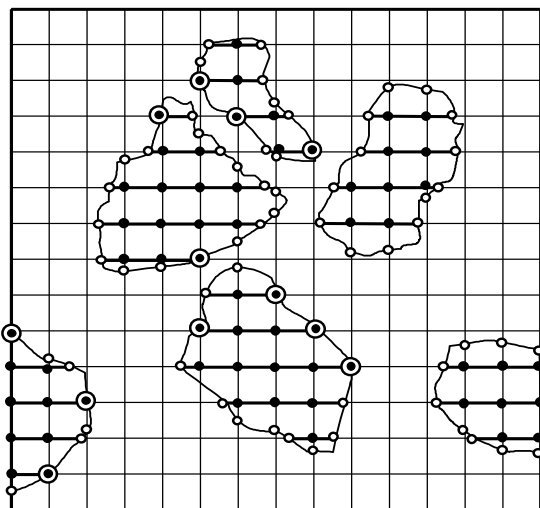
kde: Z - počet priesečníkov zŕn so sieťkou (obr. 1.13 - prázdne krúžky), x_c - celkový počet uzlov na zvolenej sieti, x - počet uzlov vo vnútri častíc (obr. 1.13 - plné krúžky), L - skutočná celková dĺžka úsečiek vo vnútri častíc v mm.

$$L = \frac{\sum L}{Z_v} [\text{mm}], \quad (12)$$

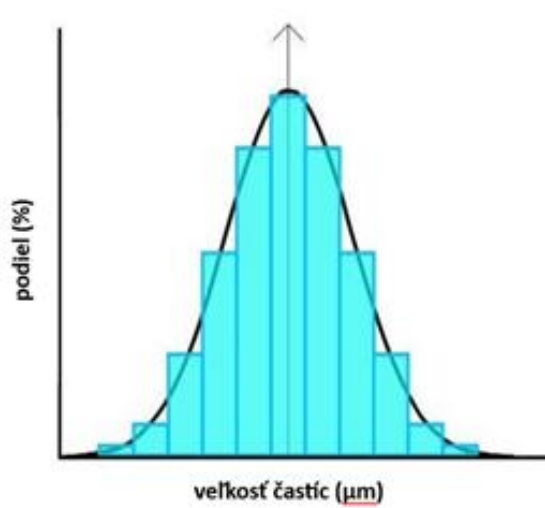
$\sum L$ - celková dĺžka úsečiek vo vnútri častíc na testovacej mriežke v mm, Z_v - zväčšenie.

Merný povrch častíc kovového prášku sa určí ako:

$$S_v = \frac{\sum S}{\sum V} = \frac{2 \cdot Z \cdot x_c}{L \cdot x} [\text{mm}^2 \cdot \text{mm}^{-3}]. \quad (13)$$



Obr. 1.13 Schematické znázornenie hodnotenia kovových práškov podľa Saltykova



Obr. 1.14 Histogram distribúcie veľkosti častíc

Každý práškový materiál má rôzne veľké častice. Ich veľkosť klesá spojito od maximálnej veľkosti až po určitú spodnú medzu. Tento rozsah veľkosti sa z praktického hľadiska rozdeľuje do niekoľkých tried, v ktorých sa nachádzajú častice s určitým rozdielom veľkosti.

Veľkostné charakteristiky je možné prezentovať ako distribučné funkcie, ktoré udávajú množstevný podiel častíc, patriacich určitému veľkostnému parametru. Tieto množstevné podiely môžu byť vyjadrené alebo ako kumulatívne alebo ako frekvenčné distribúcie. Frekvenčná distribúcia sa zobrazuje najčastejšie vo forme histogramu (obr. 1.14), kedy sa na os x vynášajú rozsahy jednotlivých frakcií a na os y príslušný počet častíc, najčastejšie v % alebo v hm. % (sitová analýza).

Distribúciu veľkosti častíc možno stanoviť rôznymi metódami podľa stupňa disperzity. Pre hrubé prášky s veľkosťou nad 50 μm sa v praxi používa sitový rozbor, pre jemnozrnné prášky napr. mikroskopické meranie, sedimentácia, triedenie vzduchom, laserový analyzátor veľkosti častíc a pod. Rozloženie práškov do jednotlivých tried a príprava definovaných zmesí častíc s určitou veľkosťou má v práškovej metalurgii značný význam. Týmto spôsobom možno totiž pripraviť zmesi hrubších a jemnejších častíc v takom pomere, že po miešaní a naplnení matrice lisu vznikne pomerne hutný výlisok, v ktorom budú dutiny medzi veľkými časticami vyplnené podielom jemnejších častíc.

Kontrolné otázky

1. Vymenujte spôsoby výroby kovového prášku.
2. Vysvetlite princíp hodnotenia tvaru častíc kovových práškov.
3. Vysvetlite princíp hodnotenia veľkosti častíc a merného povrchu kovových práškov podľa Ministra.
4. Vysvetlite princíp hodnotenia veľkosti častíc a merného povrchu kovových práškov podľa Saltykova.
5. Vymenujte metódy stanovenia distribúcie veľkosti častíc.

1.5 Hodnotenie korózneho napadnutia

Korózia - je znehodnotenie materiálu, spôsobené chemickým, alebo fyzikálnym pôsobením prostredia. Je to súhrn fyzikálno - chemických dejov, ktorých konečným výsledkom je čiastočné, alebo úplné rozrušenie materiálu. Pri chemickom pôsobení korózneho prostredia dochádza k chemickej reakcii materiálu s prostredím. Pri fyzikálnom pôsobení dochádza k fyzikálnemu pôsobeniu prostredia, napr. korózia roztavenými kovmi, odparovanie. Rozrušovanie fyzikálnymi

dejmi nazývame erózia, opotrebovanie, atď. Korózia kovov prebieha samovoľne, pretože kov má tendenciu dostať sa do termodynamicky stabilného stavu (prirodzeného, v akom sa nachádza v prírode). Pri výrobe čistého kovu sa vynaloží obrovské množstvo energie, ktorej časť sa stáva súčasťou čistého kovu. Tento energeticky bohatší stav čistého kovu sa označuje ako metastabilný, preto ma snahu za normálnych podmienok vrátiť sa do stavu stabilného.

Podľa toho, ktorý z faktorov je dominujúci (materiál, prostredie, fyzikálne podmienky), rozdeľujeme jednotlivé druhy korózie podľa:

- *mechanizmu* - korózia chemická a elektrochemická;
- *vzhľadu* - korózia nerovnomerná a rovnomerná;
- *rozhodujúceho korózneho činiteľa* - korózia pod napätím, korózna únava, korózne praskanie, a pod.;
- *prostredia* - atmosférická, vo vode, v plynach, v pôde, v kvapalinách, atď.

Korózne prostredie je prostredie obsahujúce jednu alebo viac korózných zložiek. Korózna zložka je látka, ktorá stykom s daným kovom vyvoláva koróziu. Korózny systém sa skladá z jedného alebo viacerých kovov a zložiek prostredia, ktoré ovplyvňujú koróziu. *Korózne napadnutie* je zmena ktorejkoľvek zložky korózneho systému, spôsobená koróziou. Za *korózne poškodenie* kovu považujeme také korózne napadnutie, ktoré spôsobuje zhoršenie funkcie kovu, zmenu prostredia, alebo systému, ktorého sú kovové materiály a prostredie súčasťou.

Podľa charakteru porušenia kovového materiálu delíme korózne poškodenie na plošné (celý povrch kovu je napadnutý rovnomerne), lokálne, s ktorým sa v praxi stretávame najčastejšie (povrch kovu napadnutý bodovo, jamkovo, príp. koróznymi trhlinami) alebo selektívne (korózne napadnutie má charakter medzikryštalický, transkryštalický, extrakčný, vrstevnatý a pod.).

Korózne poškodenie sa prejavuje:

- zmenou vzhľadu povrchu (lesku, farby a pod.);
- zmenou fyzikálnych vlastností (vzrast prechodového odporu a pod.);
- prírastkom hmotnosti v prípade vzniku priľnavých korózných produktov na povrchu kovu,
- v prípade vzniku nepriľnavých produktov úbytkom hmotnosti, resp. hrúbky materiálu (zmenšenie nosného prierezu vyvolá pokles únosnosti konštrukcie);
- zmenou mikrogeometrie korodovaného povrchu (zvýšená drsnosť výrazne negatívne ovplyvňuje medzu únavy a rázovú húževnatosť kovu);
- poklesom mechanických vlastností bez pozorovaného korózneho poškodenia (napr. pri medzikryštalickom koróznom napadnutí materiálu);
- znečistením korózneho prostredia koróznymi splodinami (najmä v potravinárskych a farmaceutických zariadeniach, čím sa znehodnocujú chuťovo aj hygienicky).

Dôležitým príspevkom ku komplexnému pohľadu na koróznou problematiku je *metalografický rozbor*.

V oblasti hodnotenia korózneho napadnutia umožňujú metódy svetelnej mikroskopie zisťovať predovšetkým *hlbku, typ, charakter a spôsob jeho šírenia*. Zároveň je možné posudzovať *súvislosť mikroštruktúry a mikročistoty materiálu s koróznym napadnutím a tiež vhodnosť danej mikroštruktúry z hľadiska koróznej odolnosti*.

K štruktúrnym charakteristikám ovplyvňujúcim koróznou odolnosť materiálu patria:

- chemické zloženie,
- spôsob rozloženia štruktúrnych zložiek, príp. morfológia precipitátu,
- stupeň deformácie zŕn, atď.

Optická metalografia, pracujúca s výbrusom na reze, sa zaoberá predovšetkým koróznou nerovnomernosťou. Patria sem rôzne typy korózneho napadnutia ako napr. jamkové, selektívne, ktoré patria medzi najviac nebezpečné a metalografický rozbor môže dobre určiť ich rozsah a často i príčinu. Dominantný vplyv určitých faktorov pri rôznych podmienkach interakcie kovu s prostredím sa prejavuje nielen rôznou rýchlosťou korózie, ale aj rozdielnymi druhmi korózneho napadnutia. Druhy korózneho napadnutia sú rozlišované podľa intenzity a charakteru prenikania prostredia do kovu a porušovania jeho štruktúry. Metalograficky sa korózne napadnutie hodnotí v prípadoch, kedy je požadovaná podrobnejšia analýza korózneho účinku. Všeobecne sa rozlišujú tieto druhy korózneho napadnutia: rovnomerné, nerovnomerné, škvrnité, jamkové, bodové, nitkové, podpovrchové, selektívne, medzikryštálové, transkryštálové, extrakčné a korózne trhliny a lomy. Schematicky jednotlivé druhy napadnutia zachytáva obr. 1.15.

Druhy a tvary korózneho napadnutia zistené na metalografickom výbruse sa porovnávajú so schémami, uvedenými v prílohe normy STN 038137, slúžiacej k metalografickému vyhodnocovaniu korózneho napadnutia kovov.

Rovnomerná korózia (plošná, celková - schéma 1) prebieha rovnomerne približne po celom povrchu materiálu. Je typom korózie, pri ktorej príde k najväčšiemu úbytku kovu a stenčovanie kovu pokračuje až do deštrukcie súčasti. Druh korózie sa usudzuje zo zmeny profilu pred a po korózii. Rovnomerne sú napadnuté napr. kovy v prípade, keď nemajú ochranné vlastnosti a celá skorodovaná plocha je pokrytá koróznymi splodinami, ak vznikajúce splodiny nemajú ochranné vlastnosti a umožňujú rovnomernú difúziu iónov po celom fázovom rozhraní alebo keď vznikajú rozpustné korózne splodiny.

Nerovnomerná korózia (miestna - schéma 2) vzniká na rôznych miestach materiálu, preniká do rôznej šírky a hĺbky. Má rovnaké tvary ako rovnomerná korózia, líšia sa však tým, že niektoré miesta kovu môžu zostať celkom bez napadnutia a taktiež môže prebiehať v rôznych miestach rôznou rýchlosťou.

Škvritá korózia (schéma 3) patrí medzi nepravidelné plytké korózne napadnutie, ktorého rozmer môže byť väčší, než veľkosť zorného poľa aj pri malom zväčšení.

Jamková korózia (schéma 4) je vlastne nerovnomerná korózia, vznikajúca na malých častiach povrchu a prenikajúca značne do hĺbky. Vzniká u pasivovaných materiálov lokálnym porušením ochrannej vrstvy za vzniku aktívneho centra - hlavne u uhlíkových ocelí a v ocelových zariadeniach pri porušení ochranného náteru.

Bodová korózia (schéma 5) je lokalizovaný korózný dej, pri ktorom vzniká na povrchu menší alebo väčší počet ojedinelých bodov, pričom ďalšou koróziou sa pri málo zväčšujúcej šírke podstatne zväčšuje hĺbka korózneho napadnutia a okolitý povrch zostáva bez viditeľného napadnutia. Je potrebné sledovať, či nedochádza k selektívnemu koróznemu napadnutiu. Je typická pre Cr - Ni antikorózne ocele, hliník, meď a pod. Dochádza k nej predovšetkým v roztokoch obsahujúcich chlór, bróm alebo jód, ich soli, hlavne halogenidy ťažkých kovov alebo chlornany. K vzniku bodovej korózie prispieva hrubo obrobený povrch, prítomnosť okují a vmestkov MnS v štruktúre ocele. Naopak potlačiť ju môže pohyb prostredia a znížená teplota.

Bodová korózia sa od jamkovej rozlišuje rozmermi: pokiaľ je hĺbka $\leq$ šírka, hovoríme o korózii jamkovej a naopak pokiaľ je hĺbka $>$ šírka hovoríme o korózii bodovej.

Na hodnotenie odolnosti korozii vzdorných ocelí proti bodovej (štrbinovej) korózii sa používa empirická hodnota indexu PRE (pitting resistance equivalent). Vznikla na základe korelácie zloženia ocele a odolnosti voči bodovému napadnutiu v chloridoch (najfrekvencovanejšia zložka vodných elektrolytov, ktorá spôsobuje bodové napadnutie).

$$PRE = \text{hmot. \% Cr} + 3,3 * \text{hmot. \% Mo} + 15 \text{ až } 30 * \text{hmot. \% N} \quad (14)$$

Koróziivzdorné ocele s vyšším PRE odolávajú lepšie, ako ocele s nižším PRE. Ak dosiahne index PRE hodnotu 40, potom sa takýto materiál považuje za celkom odolný v morskej vode (napr. niklové zliatiny).

Podpovrchová korózia (schéma 6) sa vyznačuje buď priestorovo rozsiahlym napadnutím pod povrchom pričom na povrchu vzorky zaberá malú plochu, alebo sa korózne napadnutie vyskytuje pod povrchom pričom nemusí byť spojené s povrchom materiálu.

Korózia po vrstvách (schéma 7) sa prejavuje koróznym napadnutím s výskytom rôzne veľkých zŕn, odlišných fáz, inklúzií, precipitátov, atď. Pre bližšie zistenie štruktúrnej príčiny korózie je potrebné zistiť priamo na tej istej vzorke, alebo na neskorodovanej vzorke výskyt rozdielov vo veľkosti zŕn, výskyt odlišných fáz, inklúzií, precipitátov, atď., či ich rozmiestnenie zodpovedá rozmiestneniu skorodovaných vrstiev.

Medzikryštálová korózia (schéma 8) taktiež nazývaná **interkryštalická korózia** je nerovnomerná korózia prebiehajúca pozdĺž hraníc kryštálov do hĺbky materiálu, pričom väčšina materiálu zostáva relatívne nedotknutá a na povrchu ani pri intenzívnom napadnutí nemusí byť pozorované viditeľné porušenie. Oslabenie a poškodenie hraníc zŕn však preniká do hĺbky, výrazne sa znižujú mechanické vlastnosti (najmä pevnosť a húževnatosť) a postupne môže dôjsť až k úplnej degradácii materiálu.

Je typická pre Cr - Ni antikorózne ocele po nevhodnom tepelnom spracovaní. Prejavuje sa praskaním a neskôr rozpadom materiálu, pričom prebieha často krát do veľkých hĺbok. Medzikryštálovou koróziou je často napadnutá i zóna ztavenia zvarového spoja. Jednou z hlavných príčin medzikryštálovej korózie je existencia dendritických karbidov na rozhraní zŕn po prehriatí a korózne prostredie.

Transkryštálová korózia (schéma 9) sa prejavuje prítomnosťou veľkého množstva trhlín, ktoré prebiehajú naprieč kryštálmi do hĺbky materiálu. Tento druh korózie sa vyskytuje zriedka ale najčastejšie u Cr-Ni ocelí v koróznom prostredí s obsahom chloridov a u niektorých mosadzí v prostredí obsahujúcom amoniak. Dôsledkom je praskanie.

Selektívna korózia (schéma 10) prebieha v zliatinách s dvoj a viacfázovou štruktúrou alebo pri zavalcovaných oxidoch. Vyskytuje sa tiež u medi, v mosadzi (odzinkovanie mosadze), u ocelí (odkobaltovanie ocele) a u grafitických liatin. Selektívna korózia sa v materiáli prejavuje koróznym napadnutím iba jednej fázy, jednotlivých zŕn (napr. deformovaných zŕn) alebo pásma v mieste vylúčených vmestkov. Taktiež sa prejavuje koróznym napadnutím pri ktorom vzniká nová fáza alebo sa mení jej chemické zloženie, čo znižuje koróznou odolnosť (napr. odzinkovanie mosadze).

K odzinkovaniu mosadze dochádza predovšetkým v tzv. prevzdušnených vodách s obsahom CO₂, pri malom, alebo žiadnom prúdení. Slabo kyslá voda, s malým obsahom soli spôsobuje pri bežnej teplote obvykle rovnomerné odzinkovanie. Neutrálna a slabo alkalická voda s vysokým obsahom solí, hlavne pri zvýšenej teplote, môže viesť k lokálnemu odzinkovaniu mosadze. Selektívnu koróziu môžeme pozorovať napr. aj u cínového bronzu (odcínovanie), zliatin zlata a zubných amalgánov (selektívne odstraňovanie cínu).

Príkladom selektívnej korózie je aj spongioza liatiny s lupienkovým grafitom. Dochádza k nej vo vode aj pôde pod vrstvou hrdze.

Extrakčná korózia (schéma 11). Rozhodujúcim dôkazom ekstrakčnej korózie je analytické zistenie, že niektorý z prvkov, nachádzajúcich sa v tuhom roztoku prechádza do korózných produktov alebo do prostredia. Ak sa nezistí ani po naleptaní metalografického výbrusu pozdĺž jeho okraja odlišné pásmo, možno usudzovať na ekstrakčnú koróziu zmenenou tvrdosťou okrajov vzorky, čo zisťujeme meraním mikrotvrdosti. Typickým príkladom ekstrakčného napadnutia je odzinkovanie mosadze.

Odzinkovanie zhoršuje mechanické vlastnosti, predovšetkým pevnosť a ťažnosť. Odzinkovaniu mosadze možno zabrániť legovaním arzénom. Zvláštnym prípadom extrakčnej korózie je grafitizačná korózia, ktorá sa vyskytuje u sivých liatin. Takéto korózne napadnutie vzniká v dôsledku vysokých potenciálnych rozdielov a spôsobuje rozpúšťanie feritu, pričom grafit a cementit tvoria zostatkovú kostru preniknutú splodinami korózie.

Korózne trhliny (schéma 12). Tento druh korózie sa prejavuje vznikom korózných trhlín vznikajúcich na povrchu materiálu ako aj vznikom veľmi jemných trhlín v tvare nitiek rovnobežných s povrchom materiálu alebo vyskytujúcich sa v určitých zrnách materiálu (vznikajúcich napr. koróziou určitej fázy, veľkého napätia, atď.).

Korózne praskanie (stress corrosion cracking - SCC) - vzniká pri súčasnom pôsobení korózie a mechanických vplyvov, kedy môže byť korózne napadnutie intenzívnejšie, ako by odpovedalo súčtu poškodenia pri oddelenom pôsobení oboch vplyvov. Vznik tohto javu závisí predovšetkým od typu korózneho prostredia, od teploty a od veľkosti faktora intenzity napätia. Je to jav, ktorý sa dá len veľmi ťažko kontrolovať a predvídať. Preto je veľmi dôležitá prevencia a odolnosť voči koróznemu praskaniu je dôležitým parametrom pri navrhovaní materiálov na konštrukčné účely.

Citlivosť materiálu na korózne praskanie ovplyvňujú:

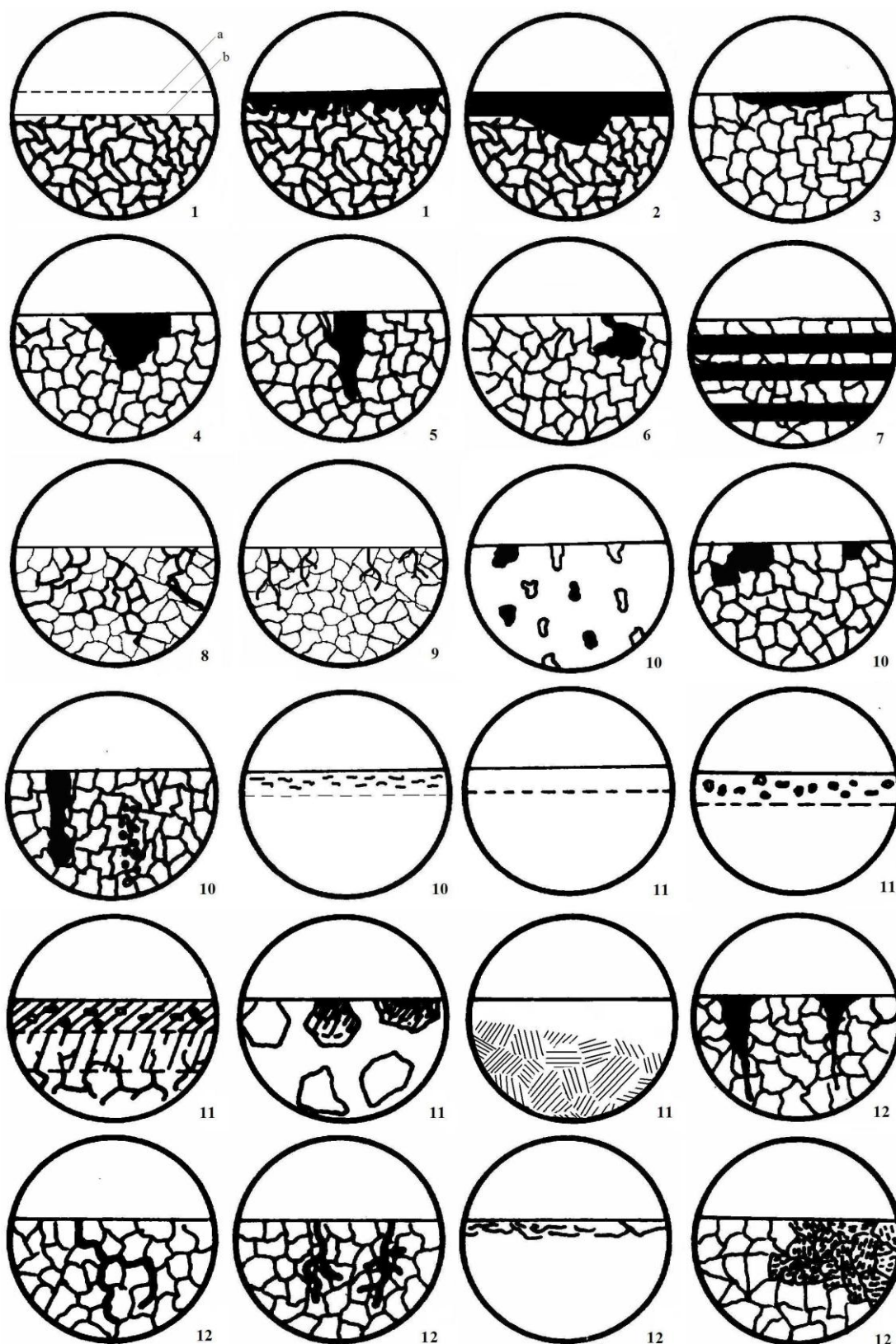
- metalurgické faktory:
 - chemické zloženie,
 - veľkosť vnútorného napätia, stupeň deformácie,
 - prítomnosť heterogenity,
- elektrochemické faktory:
 - hodnota elektrochemického potenciálu,
 - schopnosť kovu sa pasivovať,
 - charakter korózneho prostredia.

Čisté kovy majú vyššiu odolnosť voči koróznemu praskaniu v porovnaní s ich zliatinami, nie sú však „imúnne“. Porušenie môže mať charakter interkryštalický, kedy sa trhlina šíri po hraniciach zŕn alebo transkryštalický, a to v prípade, že sa trhlina šíri cez zrná.

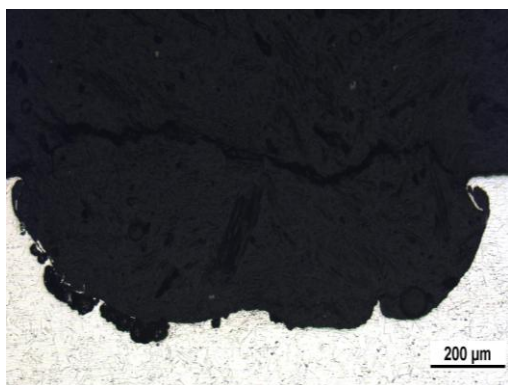
Korózna únavu - vzniká ak je materiál vystavený striedavému namáhaniu a súčasne koróznemu prostrediu. Únavová krivka so stúpajúcim počtom cyklov stále klesá pri klesajúcom napätí, takže aj pod medzou únavy dôjde k lomu a nie je možné uvažovať o medzi únavy, pretože koróziou sa prierez súčasti stále znižuje.

Koróznou únavu je možné vysvetliť na základe účinku vrubov vyvolaných koróziou a obecné energetickými procesmi na povrchu kovov za korózie. Povrchovo aktívne látky ovplyvňujú stav napätosti v závislosti od relatívneho povrchového napätia a kapilárneho vnikania do nerovností povrchu a mikrotrhlín, vznikajúcich v priebehu únavy. Trhliny pri koróznej únave sú transkryštalické, šíria sa diskontinuálne (dôsledkom je vznik striačných pásov). Veľký vplyv na rýchlosť šírenia trhliny má frekvencia zaťažovania, čím je nižšia, tým je väčší rast dĺžky trhliny na 1 cyklus. Trhlina sa podobne ako pri koróznom praskaní šíri z nehomogenít (vruby, vtrúseniny, hranice zŕn, extrúzie, intrúzie). Lom je pokrytý koróznymi splodinami. Náchylnosť na koróznou únavu ovplyvňuje aj povrchová úprava. Drsné povrchy, stopy po obrábaní alebo škrabance môžu pôsobiť ako koncentrátoři napätia, čím sa zvyšuje pravdepodobnosť vzniku trhlín.

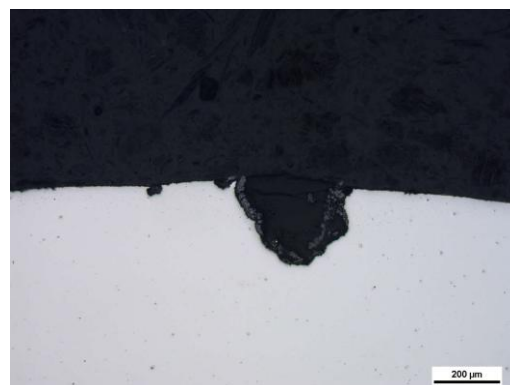
Ochrana pred koróznou únavou spočíva predovšetkým v odstránení cyklickej ťahovej zložky, znížení amplitúdy zaťaženia, vo výbere odolnejšieho materiálu, v znížení agresivity prostredia (inhibítory) a v použití anorganických (kovových) povlakov.



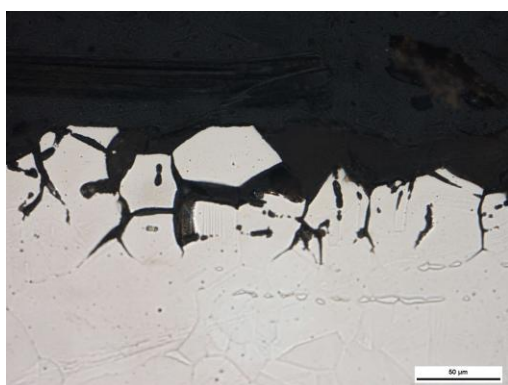
Obr. 1.15 Schematicky zakreslené vybrané druhy korózneho napadnutia
 1 - rovnomerné napadnutie; 2 - nerovnomerné napadnutie; 3 - škvrnité napadnutie;
 4 - jamkové napadnutie; 5 - bodové napadnutie; 6 - podpovrchové napadnutie; 7 - napadnutie po vrstvách;
 8 - medzikryštálové napadnutie; 9 - transkryštálové napadnutie; 10 - selektívne napadnutie;
 11 - extrakčné napadnutie; 12 - korózne trhliny a lomy.



Jamková korózia



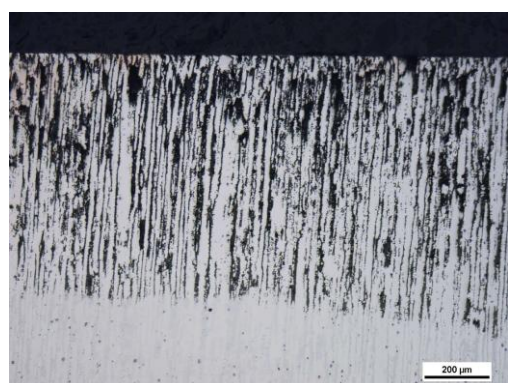
Bodová korózia



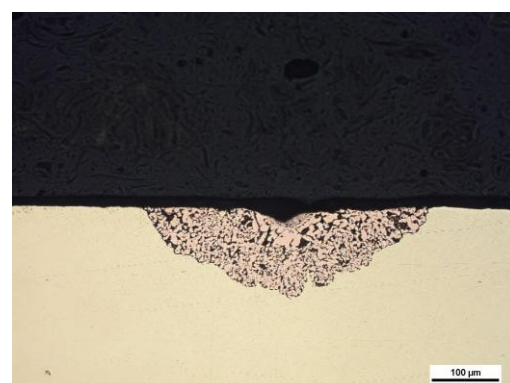
Medzikryštálová korózia



Transkryštálová korózia - korózne trhliny



Selektívna korózia



Extrakčná korózia

Obr. 1.16 Príklady korózneho napadnutia na neleptaných výbrusoch

Metalografické hodnotenie korózneho napadnutia

Skúšobné vzorky pre **vyhodnocovanie metalografických výbrusov** sa odoberajú z tých miest skúšobných vzoriek, alebo zo skorodovaných súčastí, kde bolo *vizuálne* alebo *pri makrozväčšení* zistené *korózne napadnutie*. Odoberajú sa tak, aby plocha metalografického výbrusu bola kolmá so skorodovaným povrchom. Štruktúra materiálu nesmie byť ovplyvnená spôsobom odoberania.

Metalografický výbrus sa zhotoví tak, aby zaoblenie okraja na strane korózneho napadnutia bolo čo najmenšie a v mieste korózneho napadnutia bolo čo najmenej rýh po leštení. Metalografické výbrusy sa vyhodnocujú pred leptaním (obr. 1.16) a po leptaní. *Leptanie nesmie mať charakter korózneho napadnutia.*

1.5.1 Hodnotenie korózneho napadnutia v umelých/simulovaných atmosférach

Celkové ročné straty, ktoré vznikajú ako dôsledok korózie sa pohybujú okolo 17 miliárd €. Na celom svete sa z dôvodu korózie stratí 5 ton ocele každú sekundu. Je dávno známe, že korózia negatívne ovplyvňuje vlastnosti výrobkov či zariadení. Skúšky v umelých (simulovaných) prostrediach, napr. v solných komorách, umožňujú porovnať testovanú vzorku a referenčnú vzorku a okamžite tak odhaliť prípadné problémy pri výrobe.

Tzv. zrýchlené korózne skúšky majú veľké uplatnenie v strojárstve, automobilovom priemysle, leteckom priemysle, stavebníctve a ďalších, pretože umožňujú pomôcť s výberom materiálu alebo dielov tak, aby bola zaistená ich optimálna životnosť.

Na hodnotenie korózných skúšok materiálov v umelých (simulovaných) prostrediach používame rôzne kritériá. Podstatné je však dodržanie podmienok skúšok, pretože opakované skúšky môžu dávať rôzne výsledky spôsobené náhodnými alebo systematickými chybami. Postupy pre realizáciu korózných skúšok zahŕňajú väčšinou stanovenie a kontrolu agresivity a homogenity prostredia a stanovenie opakovateľnosti a reprodukovateľnosti použitej skúšobnej metódy.

Hodnotenie vzhľadových zmien

Koróziou napadnutý povrch vzoriek sa vizuálne hodnotí ako s koróznymi produktami tak následne aj po ich odstránení. Nerovnomerné napadnutie povrchu je možné zvýrazniť farebnými alebo fluorescenčnými látkami alebo magnetickými práškami. V niektorých prípadoch môžeme týmto spôsobom určiť aj rozsah prípadného korózneho napadnutia. Povrch sa hodnotí alebo voľným okom alebo pod lupou alebo pod mikroskopom pri malých zväčšeniach.

Hodnotenie sa robí po ukončení testovania za stanovené časové obdobie expozície a výsledok sa porovnáva so stavom povrchu štandardného etalónu nevystaveného koróznemu prostrediu. Najskôr sa kvalitatívne hodnotí, či došlo ku koróznym zmenám na povrchu vzorky. Ak áno, môžu sa robiť kvalitatívne hodnotenie vzhľadových zmien, t. j. tzv. výskyt korózneho napadnutia, ktorý sa vyjadrí v % napadnutej plochy s vylúčením vplyvu hrán. Toto hodnotenie sa môže robiť napr. aj softwarom pre obrazovú analýzu.

Hodnotenie hmotnostných zmien

Táto metóda sa používa pre materiály testované na skúšobných vzorkách. Rýchlosť korózie sa určuje gravimetricky, t. j. z rozdielu hmotnosti pred a po expozícii. Vzorky sa vážia s presnosťou na 1 mg. Citlivosť metódy sa zvyšuje s dobou expozície a so zvýšením pomeru povrchu vzorky k jej hmotnosti. Po expozícii sú tvar, veľkosť aj povrch vzorky upravené tak, aby vyhovovali účelu a typu skúšky. Zo vzoriek sa odstránia korózne produkty, najčastejšie chemickými spôsobmi, ktoré nenarušujú základný kovový materiál. Postupy pre odstránenie korózných splodín sú normované (STN ISO 8407) a niektoré vybrané čistiace postupy sú uvedené v tab. 1.4.

Príklady vzoriek z rôznych materiálov pred koróznou skúškou, po koróznej skúške s koróznymi splodinami a po ich odstránení sú dokumentované na obr. 1.17.

Hmotnostný úbytok sa vypočíta zo vzťahu: $m = (10\,000 / S_{vz}) \cdot \Delta m$ (15)

kde: S_{vz} - exponovaná plocha vzorky [cm^2], Δm - rozdiel hmotnosti vzorky pred a po skúške [g].

Objem úbytku materiálu V [cm^3], $V = \Delta m / \rho$ platí pre lineárny priebeh, t. j. neplatí pre napr. atmosférickú koróziu (ρ - hustota materiálu [g/cm^3]).

Korózna rýchlosť v_k [mm/rok] sa určí zo vzťahu: $v_k = ((V/S_{vz}) / \tau) \cdot h_r$ (16)

kde: V - objem úbytku materiálu [mm^3], S_{vz} - exponovaná plocha vzorky [mm^2], τ - doba expozície vzorky [h], h_r - počet hodín v roku (8 760).

Tab. 1.4

Chemické čistiace postupy pre odstránenie koróznych splodín vybraných materiálov

Materiál	Zloženie	Doba	Teplota (°C)
Al a jeho zliatiny	50 ml kyseliny fosforečnej (H_3PO_4 , $\rho = 1,69 \text{ g/ml}$), 20 g oxidu chromového (CrO_3). Doplniť destilovanou vodou na 1000 ml.	5 min. až 10 min.	80 °C až var
	Kyselina dusičná (HNO_3 , $\rho = 1,42 \text{ g/ml}$)	5 min. až 10 min.	20 až 25 °C
Cu a jej zliatiny	500 ml kyseliny chlorovodíkovej (HCl , $\rho = 1,19 \text{ g/ml}$). Doplniť destilovanou vodou na 1000 ml.	1 min. až 3 min.	20 až 25 °C
Fe a oceľ	500 ml kyseliny chlorovodíkovej (HCl , $\rho = 1,19 \text{ g/ml}$), 3,5 g hexamethylentetraminu. Doplniť destilovanou vodou na 1000 ml.	10 min.	20 až 25 °C
Pb a jeho zliatiny	10 ml kyseliny octovej (CH_3COOH). Doplniť destilovanou vodou na 1000 ml.	5 min.	Var.
Koróziivzdorné ocele	100 ml kyseliny dusičnej (HNO_3 , $\rho = 1,42 \text{ g/ml}$). Doplniť destilovanou vodou na 1000 ml.	20 min.	60 °C
	100 ml kyseliny dusičnej (HNO_3 , $\rho = 1,42 \text{ g/ml}$). 120 ml kyseliny fluorovodíkovej (HF , $\rho = 1,155 \text{ g/ml}$; 47 % až 53 % HF). Doplniť destilovanou vodou na 1000 ml.	5 min. až 20 min.	20 až 25 °C
Mg a jeho zliatiny	100 g oxidu chromového (CrO_3), 10 g chromanu strieborného (Ag_2CrO_4). Doplniť destilovanou vodou na 1000 ml	-	-
Zn a jeho zliatiny	150 ml hydroxidu amonného (NH_4OH , $\rho = 0,90 \text{ g/ml}$). Doplniť destilovanou vodou na 1000 ml.	5 min.	20 až 25 °C
	200 g oxidu chromového (CrO_3). Doplniť destilovanou vodou na 1000 ml	1 min.	80 °C



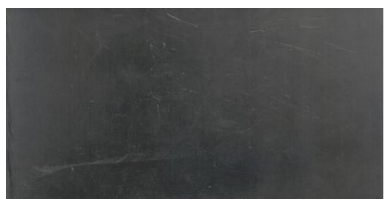
a) zliatina AZ91 v základnom stave



b) AZ91 po expozícii 48 h v soľnej hmle 5 % NaCl, vrátane koróznych produktov



c) AZ91 po expozícii 48 h v soľnej hmle 5 % NaCl, po odstránení koróznych produktov



c) uhlíková oceľ v základnom stave



d) uhlíková oceľ po expozícii 48 h v soľnej hmle 5 % NaCl, vrátane koróznych produktov



d) uhlíková oceľ po expozícii 48 h v soľnej hmle 5 % NaCl, po odstránení koróznych produktov

Obr. 2.17 Príklady aplikácie chemického čistenia

Kontrolné otázky

1. Definujte pojem korózia materiálov.
2. Ktoré štruktúrne charakteristiky ovplyvňujú koróznu odolnosť materiálov?
3. Aké druhy korózie podľa STN038137 poznáte?
4. Ako delíme koróziu podľa dominujúceho faktora?
5. Ktorý druh korózie môžeme považovať za najnebezpečnejší a prečo?
6. Aký je rozdiel medzi jamkovou a bodovou koróziou?
7. Ako sa prejavuje korózne poškodenie?
8. Ktorý druh korózneho napadnutia je v praxi najčastejší (uvedte príklady)?
9. Charakterizujte koróznú únavu.
10. Vysvetlite princíp hodnotenia vzhľadových zmien.
11. Vysvetlite princíp hodnotenia hmotnostných zmien.

1.6 Analýza povrchových vrstiev - difúzne, chemicko - tepelné a vrstvy PVD a CVD

Povrchové vrstvy vo všeobecnosti slúžia na zvýšenie fyzikálno mechanických vlastností povrchov súčiastok. Vytvárajú sa za účelom zvýšenia odolnosti voči opotrebeniu - oteruvzdornosť, zlepšenia prekaliteľnosti, zvýšeniu koróznej odolnosti, zvýšeniu tvrdosti a pod.

Z technologického hľadiska vzniku, resp. vytvorenia povrchových vrstiev, ich môžeme rozdeliť na vrstvy:

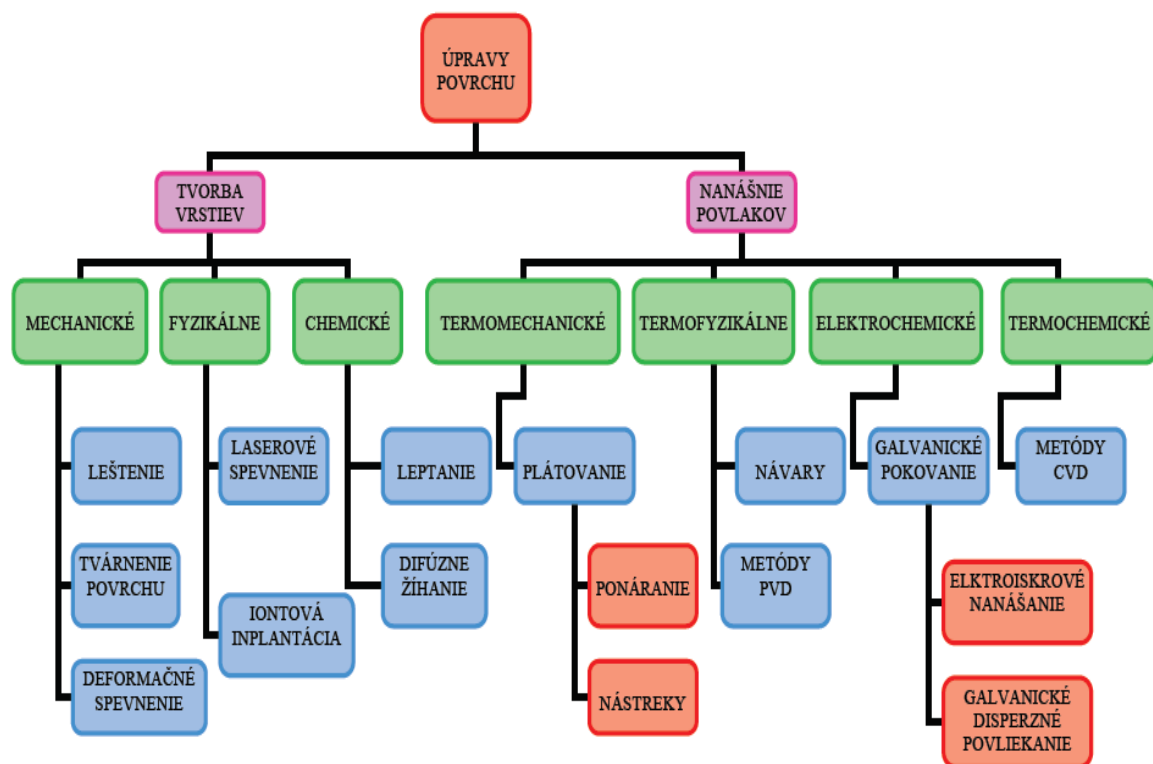
- **difúzne** - vrstvy vytvorené postupmi chemicko - tepelného spracovania (cementovanie, nitrocementovanie, nitridovanie, karbonitridovanie, alitovanie a alitosilitovanie);
- **termofyzikálne** - PVD povlaky;
- **termochemické** - CVD povlaky.

Ďalšie spôsoby úpravy povrchu sú uvedené na obr. 1.18.

Základné postupy chemicko-tepelného spracovania

Cementovanie - je difúzne nasycovanie povrchu súčiastky z nízkouhlíkovej ocele (max. obsah $C \leq 0,25 \%$) aktívnym uhlíkom, za účelom zvýšenia prekaliteľnosti povrchovej vrstvy (cementuje sa na eutektoidné alebo nadeutektoidné koncentrácie, teda $0,8 \% \leq C \leq 1,0 \%$). Cementačné teploty sa pohybujú v rozsahu $850\text{ }^{\circ}\text{C} \div 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, zriedka do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pri dedične hrubozrnných oceliach hrozí zhrubnutie základného austenitického zrna). Po cementovaní nasleduje kalenie a nízke popúšťanie čím dosiahneme tvrdý oteruvzdorný povrch a húževnaté jadro.

Nitrocementovanie - podobne ako aj cementovanie je to difúzny proces chemicko - tepelného spracovania, kde sa povrch súčiastky okrem aktívneho uhlíka nasycuje aj dusíkom. Používajú sa nízkouhlíkové ocele, pretože prevládajúcim chemickým pochodom na povrchu súčiastky je nasycovanie uhlíkom a požadované vlastnosti povrchu sa dosahujú následným tepelným spracovaním. Rozsah teplôt je $820\text{ }^{\circ}\text{C} \div 880\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri nitrocementovaní je menšie nebezpečenstvo rastu základného austenitického zrna a preto sa môžu používať jednoduchšie postupy konečného tepelného spracovania.



Obr. 1.18 Spôsoby úpravy povrchov

Nitridovanie - postup chemicko - tepelného spracovania, kedy sa povrch súčiastky nasycuje dusíkom. Výsledné požadované vlastnosti sa dosahujú už v priebehu vzniku difúznej vrstvy. Nitridujú sa najčastejšie zušľachtené ocele, teda ocele so stredným obsahom uhlíka (uhlíkové ocele $0,5 \% \leq C \leq 0,6 \%$, zliatinové $0,3 \% \leq C \leq 0,4 \%$), ktoré majú vysokú pevnosť jadra. Nitridačné teploty sú výrazne nižšie ako pri cementovaní, $500\text{ }^{\circ}\text{C} \div 550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tieto teploty sú z difúzneho hľadiska nízke a preto hlavným nedostatkom nitridovania je dlhá doba procesu.

Karbonitridovanie - taktiež postup chemicko - tepelného spracovania využívajúcich prostredia obsahujúce uhlík aj dusík, v povrchovej vrstve (na rozdiel od nitrocementovania) však prevažuje dusík. Karbonitridovaním sa vytvára tvrdá vrstva karbonitridov bez následného kalenia. Teplota procesu je $570\text{ }^{\circ}\text{C} \div 620\text{ }^{\circ}\text{C}$. Povrchová vrstva vytvorená týmto postupom dosahuje tvrdosť až 1000 HV a je odolná proti zadieraniu, opotrebeniu a únave.

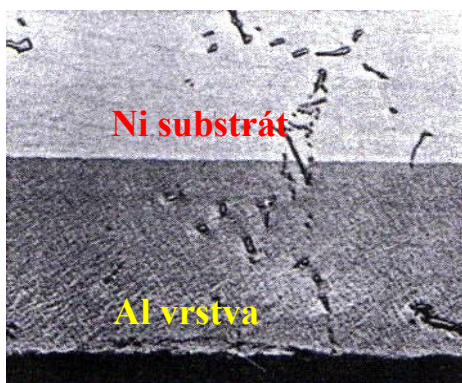
Vyššie uvedené spôsoby chemicko - tepelného spracovania mali za účel zvýšiť tvrdosť povrchovej vrstvy. Postupy alitovania a alitosilitovania sa používajú na zvýšenie žiaruvzdornosti, teda na ochranu súčiastok pracujúcich v agresívnych prostrediach pri zvýšených teplotách. Z tohto dôvodu sa najčastejšie aplikujú na žiarupevné a žiaruvzdorné ocele a napr. niklové a kobaltové superzliatiny. Vlastnosti ochrannej vrstvy a základného materiálu sa nedajú posudzovať zvlášť, ale ako systém a zároveň musia spĺňať komplexné požiadavky. Správanie sa povlaku na jednej zliatine môže byť iné ako správanie sa toho istého povlaku naneseného rovnakým spôsobom na inú zliatinu. Správanie sa ochrannej vrstvy a základného materiálu nie je od seba úplne nezávislé, takže pre optimálne využitie potenciálnych možností vrstvy musí mať základný materiál pokiaľ možno vysokú odolnosť voči vysokoteplotnej korózii. Ochranná vrstva má byť počas prevádzky taká stabilná, aby sa nestratilo jej ochranné pôsobenie. Na to, aby bola nielen ochranná, ale aj praktická a spoľahlivá pre daný materiál, musí spĺňať tieto základné požiadavky:

- vysoká žiarupevnosť,
- odolnosť agresívnemu prostrediu (korózii),

- odolnosť voči erózii,
- nesmie sa porušiť vplyvom prepadu teploty,
- musí mať predpísanú žiarupevnosť, plasticosť a trvanlivosť,
- nesmie sa odlupovať od matrice chráneného kovu.

Alitovanie - najpoužívanejšie ochranné vrstvy sú založené na intermetalickom zložení NiAl a CoAl (hliníka s povrchom zliatiny niklu alebo kobaltu). Difúzna vrstva sa môže nanášať chemickým naparovaním (CVD - chemical vapor deposition). Je to proces, ktorý sa uskutočňuje pomocou zmesi prášku. Povlakovaný predmet (*podklad*) je do tejto zmesi ponorený alebo uložený. Zmes prášku obsahuje základný prvok (prvky), ktorý sa nanáša (*zdroj*), halovú soľ (*aktivačný člen*) a inertné rozpúšťadlo ako oxid hlinitý Al_2O_3 (*plnivo*). Keď je zmes zahriata, aktivátor reaguje a produkuje atmosféru, ktorá obsahuje halogenidy častíc zdroja, ktoré sa rozptýlia v zmesi a prenášajú sa na povlakovaný povrch, kde sa pomocou difúzie tvorí súvislá ochranná vrstva.

Väčšina difúzných vrstiev sa vyrába spôsobom podobným cementovaniu (nasycovanie povrchu) a je spojená s nanášaním v plynnom prostredí alebo bezkontaktnými procesmi. Difúzne rýchlosti sú extrémne vysoké - prakticky vrstva môže byť dosiahnutá za pár hodín pri 760 °C. Typická mikroštruktúra takejto vrstvy je zobrazená na obr. 1.19.



a) Al vrstva



b) Al vrstva s medzivrstvou NiAl po ďalšom spracovaní pri 1 080 °C/4h

Obr. 1.19 Mikroštruktúra alitovanej vrstvy.

Jednoduché alitované vrstvy odolávajú oxidácii za zvýšených teplôt tvorením ochranných vrstiev oxidu hlinitého Al_2O_3 a môžu byť používané pri teplotách asi do 1150 °C. Vrstvy degradujú kvôli strate hliníka odlupovaním, v dôsledku pôsobenia podmienok tepelného cyklického zaťaženia. Kombinácia reaktívnych elementov, ako sú ytrium a hafnium, nanášaných kodepozíciou v priebehu alitovania, môže významne zlepšiť priľnavosť ochranného oxidu, a tým predĺžiť životnosť ochrannej vrstvy.

Pri teplotách okolo 1000 °C interdifúzia so spodnými vrstvami významne prispieva k degradácii. Životnosť ochranných vrstiev je prakticky obmedzená veľkosťou operačných teplôt v rozmedzí 870 až 980 °C iba s krátkodobými výchyľkami k najvyšším teplotám.

Alitosilitovanie - je proces nasycovania povrchu súčiastky hliníkom a kremíkom, obr. 1.20, pri ktorom kremík zabezpečí zvýšenú koróznú odolnosť proti morskej vode. Kremík má tiež väčšiu afinitu k O_2 ako k Ni a preto oxiduje na SiO_2 a funguje potom ako bariéra ďalšej korózie.

Nanesenie alitosilitačnej zmesi náterom (nástrekom) s následným difúznym žiňaním našlo uplatnenie pre získanie hliníkových ochranných vrstiev na presných lopatkách turbín. Pre porovnanie s nasycovaním v zásype (práškovej zmesi) má tento spôsob viacero výhod:

- skrátenie cyklu vytvorenia ochrannej vrstvy cestou rýchleho ohrevu a ochladzovania sýtenej súčiastky,
- možnosť vykonať miestne nasycovanie, napr. sýtenie listu lopatky pri zámku vyrobenom na hotovo,
- ľahkosť automatizácie procesu nanášania vrstvy a tým zvýšenie výkonu a tiež hygieny práce.

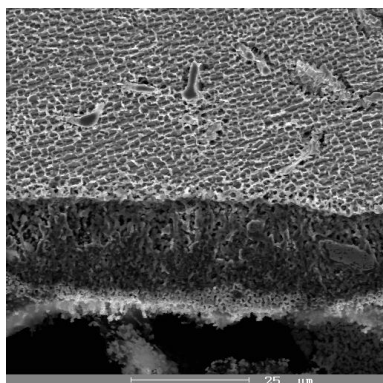
Suspenzie sa pripravujú z práškov prvkov, ktoré sú určené pre difúziu (Al, Al - Si, Al - Cr, a iné). Rozmer častíc musí byť menší ako 40 μm . V procese difúzneho žihania organické časti suspenzie musia dostatočne (najlepšie úplne) vyhoriť alebo vypáliť sa a nesmú vykazovať negatívny vplyv na zliatinu a vlastnosti tvoriacej sa difúznej vrstvy. Ako spojivo sa používa koloxilín, ktorý má nízku teplotu sušenia (180 - 200 $^{\circ}\text{C}$) a rozkladá sa pri difúznom žíhaní veľmi rýchlo.

Rovnomernosť difúznej vrstvy odpovedá rovnomernosti nanesenia suspenzie na povrch materiálu. Režim difúzneho žihania sa volí v zhode s režimom tepelného spracovania nasycovanej zliatiny. Hrúbka získanej vrstvy „h“ je lineárne priamo závislá od hrúbky „ δ “ nanesej suspenzie a dá sa orientačne stanoviť podľa vzťahu:

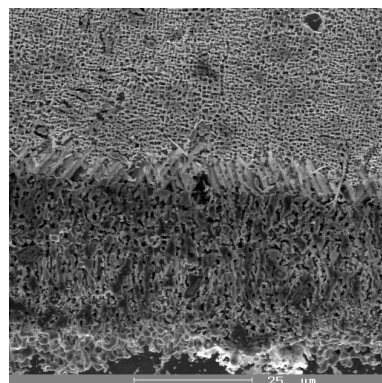
$h = 0,7\delta$ pre žíhanie pri $T = 950^{\circ}\text{C}$ / 4 až 6 hodín

$h = \delta$ pre žíhanie pri $T = 1\,200^{\circ}\text{C}$ / 1 až 2 hodiny

Pri nanesení veľkej hrúbky suspenzie (nad 100 μm) dochádza pri difúznom žíhaní k odlupovaniu vrstvy. Pri zvýšení teploty žihania zo 700 na 1100 $^{\circ}\text{C}$ sa mení obsah Al vo vonkajšej zóne z 43 % na 18 %, súčasne klesá tvrdosť vytvorenej vrstvy.



a) východiskový stav

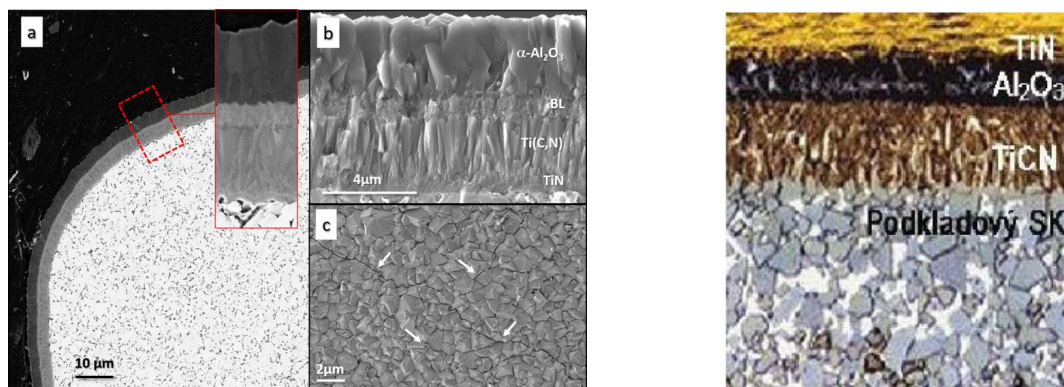


b) degradácia AlSi vrstvy po záťaži 750 $^{\circ}\text{C}$ /1000h

Obr. 1.20 Mikroštruktúra AlSi vrstvy na niklovej superzliatine ŽS6K, lept. Marble

Termofyzikálne - PVD (Physical Vapour Deposition) a termochemické - CVD (Chemical Vapour Deposition) povlaky

V súčasnej dobe sa ako rezné nástroje najčastejšie používajú spekané karbidy s tenkou vrstvou nitridu, karbidu, resp. oxidu kovu. Tieto substráty (substrát - podkladový materiál) boli prvými materiálmi, na ktoré sa v šesťdesiatych rokoch začali aplikovať jednoduché tenké vrstvy. Prvenstvo priemyselnej depozície tenkých vrstiev sa delí medzi firmu Sandvik Coromant a rakúsku firmu Plansee Tizit. Akokoľvek, ako prvá vrstva bol nedeponovaný metódou CVD karbid titánu o hrúbke niekoľko mikrometrov. Skoro na to boli podobnou technológiou vytvorené vrstvy TiN a TiCN. Tieto oteruvzdorné vrstvy boli vytvárané na substrátoch zo spekaných karbidov ako jedno alebo viacvrstvé, obr. 1.21.



a) polykrystalická vrstva $Ti(C,N)/\alpha-Al_2O_3$
(a-prierez CVD vrstvou, b-detail vrstvy, c-pohľad zhora -
morfológia kryštálov Al_2O_3)

b) vrstva fy. Sandvik - Coromant

Obr. 1.21 Príklady CVD vrstiev tretej generácie

Vrstvy Al_2O_3 prišli na trh v polovici 70 - tých rokov. Pre zaistenie dobrej adhézie vyžadovala vrstva Al_2O_3 medzivrstvu z nitridu, resp. karbidu titánu. Metóda CVD (chemické naparovanie z plynnej fázy) svojimi vysokými depozičnými teplotami ($1000\text{ }^{\circ}C$) neumožňovala depozíciu vrstiev na nástrojoch z rýchloreznej ocele. Na začiatku 80 - tých prišlo s požiadavkou trhu po nástrojoch z rýchloreznej ocele k rozvoju depozičnej metódy PVD (fyzikálna depozícia). Binárny nitrid titánu bol v tej dobe najpoužívanjšou PVD vrstvou. Pokiaľ boli v minulosti tieto typy vrstiev používané pri spekaných karbidoch, neskôr aj pri rýchlorezných oceliach, v súčasnej dobe sú tvrdými, oteruvzdornými vrstvami pokryté prakticky všetky materiály (cermety, rezná keramika) určené pre rezné nástroje.

V súčasnosti sú z hľadiska typov tenkých vrstiev jednofázové vrstvy TiC, TiN menej používané. Tak ako tomu bolo v prípade vrstiev Al_2O_3 , je dôvodom na vytváranie viacvrstvých aplikácií potreba spojiť dominantné (pozitívne) vlastnosti jednotlivých vrstiev. Poradie vrstiev zodpovedá ich špecifickým vlastnostiam. Ako prvé sa na substrát zvyčajne deponujú vrstvy s lepšou priľnavosťou k podkladu. Tieto vrstvy majú relatívne nižšiu odolnosť proti opotrebeniu. Naopak, posledná vrstva je charakteristická svojou tvrdosťou a odolnosťou proti opotrebeniu.

K pôvodným materiálom pre jednotlivé vrstvy (TiC, TiN, TiCN, Al_2O_3) pribúdajú postupne ďalšie nové materiály ako napr. AlTiN, $Al_2O_3 + ZrO_2$, B_4C , CrC, CrN, Cr_3C_2 , HfC, HfN, MgO, SiO_2 , TaC, TaCN, TaN, TiAlN, TiAlSiN, TiCrCN, TiN/NbN, TiN/TaN, TiZrN, Ti_2N , TiO_2 , TiC + TiB_2 , Y_2O_3 , ZrC a ZrN. Niektoré z nich sa ale zatiaľ nedostali do štádia sériovej výroby a praktického použitia.

Fyzikálna metóda depozície povlakov PVD - je technológia založená na fyzikálnych princípoch, odparení alebo odprášení materiálov obsiahnutých vo vrstve (napr. Ti, Al, Si, Cr, atď.) a ich následné nanesenie na substrát. Ide o ekologicky najšetrnejšiu metódu depozície vrstiev, lebo pri ich vytváraní nie sú použité žiadne nebezpečné materiály a pri procese depozície sa neuvolňujú žiadne toxické látky. Hrúbka povlaku sa pohybuje v rozsahu od $1,8\text{ }\mu m$ do $3\text{ }\mu m$; pri viacvrstvých povlakoch môže byť hrúbka jednej vrstvy približne $0,2$ až $0,8\text{ }\mu m$ a pri nanopovlakoch, skladajúcich sa z viacerých vrstiev, môže byť hrúbka vrstvy menej ako $0,2\text{ }\mu m$. Ďalšími výhodami PVD depozície sú vysoká odolnosť vrstiev, nízky koeficient trenia, možnosť vytvoriť veľké množstvo rôznych druhov (kombinácií) vrstiev, malá a ľahko reprodukovateľná hrúbka vrstiev, možnosť tvorby presných hrúbok vrstiev.

PVD proces sa uskutočňuje v prostredí vysokého vákua pri teplotách medzi $150 - 500\text{ }^{\circ}C$. Vysoká čistota procesu je dosiahnutá tepelným odparovaním materiálu, ktorý je použitý k povlakovaniu (z kovov sú to napr. titan, chróm, alebo hliník), a taktiež jeho bombardovaním iónami (naprašovanie). Súčasne je vypustený aktívny plyn (napr. dusík, alebo iný plyn obsahujúci

uhlík), ktorý reaguje s kovovými parami, čím sa vytvorí chemická zlúčenina. Táto zlúčenina sa následne deponuje na substrát v podobe tenkej, vysokopriľnavej vrstvy.

Technológie PVD môžu byť použité na vytváranie tenkých vrstiev nielen na nástrojoch z rýchlereznej ocele, súčiastkach z hliníka a plastov, ale dokonca aj na veľmi tenkých, len niekoľko mikrometrov hrubých fóliách z PP, PE a ďalších materiálov bez ich tepelnej degradácie počas depozície vrstvy.

Podstatou fyzikálnej depozície je vyparovanie materiálu (vytvárajúceho vrstvu) vo vákuu alebo rozprašovaním vo výboji udržiavaným pri nízkych tlakoch. Celý proces depozície môžeme vo všeobecnosti rozdeliť do troch, na seba nadväzujúcich krokov:

- prevedenie materiálu do plynnej fázy,
- transport pár zo zdroja k substrátu,
- vytváranie vrstvy na povrchu substrátu.

Najčastejšie používané fyzikálne metódy sú:

- naprašovanie,
- naparovanie,
- iontové plátovanie

PVD povlaky sú charakterizované fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami, ako je napr.:

- *oteruvzdornosť* - predovšetkým u rezných nástrojov niekoľkonásobne zvyšuje ich životnosť,
- *tepelná odolnosť*- povlaky na báze Cr a Al odolávajú teplotám až do 800 °C, keď tvoria tepelnú bariéru. Táto vlastnosť sa využíva napr. pri vysokorýchlostnom obrábaní,
- *korózna odolnosť* povlakov, ktorá závisí na celistvosti vrstvy a schopnosti niektorých prvkov obsiahnutých v povlaku pasivovať sa. Patria sem povlaky obsahujúce Ti, napr. TiAlN, príp. uhlíkové povlaky TiCN.

Štruktúra a vlastnosti tenkých povlakov sú dané predovšetkým charakterom a technologickými parametrami depozičného procesu, a to tlakom pracovného plynu, teplotou substrátu, veľkosťou predpätia na substráte a dobou povlakovania. Dôležitá je aj príprava samotného povrchu substrátu pred nanášaním povlaku: jeho čistota, mikrogeometria a tvrdosť.

Chemická metóda depozície vrstiev CVD - medzi výhody tohto procesu patrí vysoká odolnosť proti opotrebeniu, vysoká tvrdosť a vysoká adhézia k substrátu. CVD proces je ekonomicky najvýhodnejší na vytváranie hrubých vrstiev (hrúbka vrstvy sa pohybuje v rozsahu 2 µm ÷ 16 µm) a taktiež je vhodný tam, kde je nutné povlakovať neprístupné dutiny a drážky.

Nevýhodou je vysoká teplota pri deponovaní (700 °C ÷ 1050 °C), ktorá môže negatívne ovplyvniť vlastnosti podkladového materiálu - substrátu. Preto sa v poslednej dobe zavádzajú technologické modifikácie s nižšími teplotami - technológie MT-CVD a PACVD. Ďalším problémom je skutočnosť, že pri povlakovaní sa hrany zaobľujú (pretože sa jedná o hrubú vrstvu) a v procese deponovania sa používajú ekologicky problematické toxické chloridy kovov.

Tenká vrstva sa na povrchu substrátu vytvára v dôsledku chemických procesov prebiehajúcich v objeme plazmy a priamo na rozhraní medzi plazmou a povrchom substrátu. Reakčné zložky sú privádzané v plynnej fáze, pri vysokých teplotách sa rozkladajú a vrstva vzniká na povrchu substrátu heterogénnou reakciou.

CVD technológiou je možné pripraviť rôzne vrstvy kovov, polovodičov a rôznych chemických zlúčenín v kryštalickom alebo amorfnom stave, ktoré sú vysoko čisté a majú požadované

vlastnosti. Výhodou sú relatívne nízke náklady na zariadenie a riadenie procesu. Z toho vyplýva vhodnosť pre veľkovýrobu a strednú výrobu a zlučiteľnosť s ostatnými výrobnými procesmi.

Vo viacerých prípadoch nie je možné použiť túto metódu, pretože depozičná teplota musí byť nižšia aby pri depoziícii nedošlo k tepelnej degradácii základného materiálu (substrátu). CVD technológia má niekoľko nedostatkov:

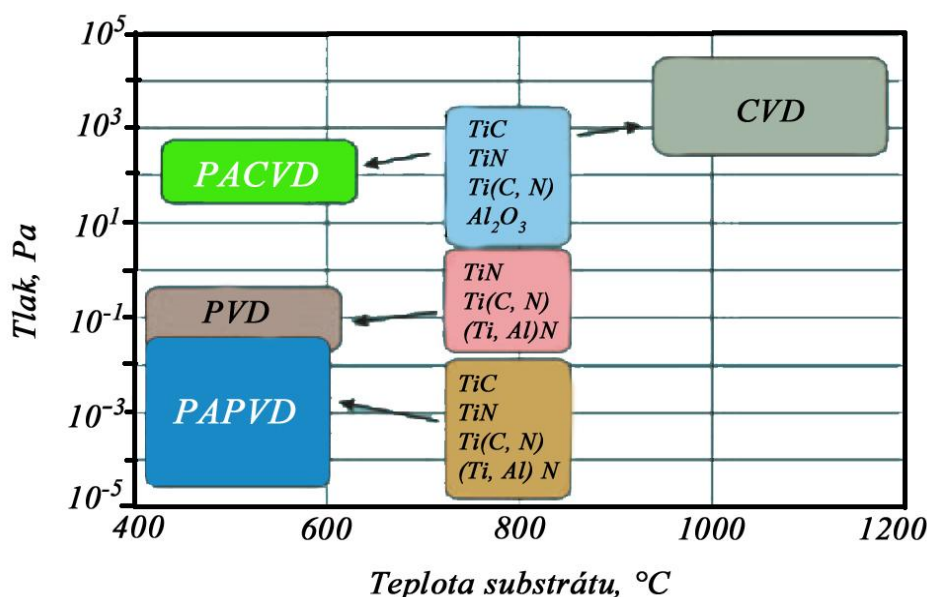
- vysoká energetická náročnosť,
- dlhý pracovný cyklus 8-10 hodín,
- ekologicky nevyhovujúce pracovné plynné zmesi,
- ťahové pnutia vo vrstve (rozdielny koeficient tepelnej rozťažnosti).

Výhodou tejto depoziície sú:

- vysokoteplotná stabilita vytvorených vrstiev,
- možnosť vytvárať zložité vrstvy a to nielen nitridov kovov,
- vysoká adhézia vrstiev a odolnosť proti opotrebeniu,
- rovnomerná hrúbka pri tvarovo zložitých nástrojoch a súčiastkach.

Zásadnú kvalitatívnu zmenu v technológii vytvárania tenkých oteruvzdorných vrstiev priniesla tzv. plazmaticky aktivovaná CVD metóda (označenie PCVD, alebo tiež PACVD - Plasma CVD, PECVD - Plasma Enhanced CVD, MWPCVD - MicroWave Plasma CVD, mikrovlnná plazmatická CVD metóda), ktorá sa od klasickej CVD metódy líšia nízkymi pracovnými teplotami (štandardne 600 °C, podľa niektorých údajov aj menej, napr. 480 - 560 °C).

Porovnanie techník nanášania povlakov v závislosti od teploty a tlaku aplikácie je uvedené na obr. 1.22.



Obr. 1.22 Porovnanie techník nanášania povlakov v závislosti od teploty a tlaku aplikácie

Ďalšia metóda, ktorá je založená na princípe zníženia vysokých pracovných teplôt CVD metódy, je tzv. MTCVD metóda (Middle Temperature Chemical Vapour Deposition - CVD pri stredných teplotách). Na rozdiel od konvenčnej CVD technológie, kde depozičné teploty dosahujú hodnoty až 1 000 °C, umožňuje technológia MTCVD vytvárať vrstvy z plynnej fázy pri teplotách nižších, 700 - 850 °C. Zatiaľ čo pri metóde CVD sa používa plynný metán CH_4 (ako zdroj uhlíka) a čistý dusík, MTCVD metóda využíva ako vstupnú zlúčeninu acetonitril (CH_3CN), alebo tiež vysoko toxický a horľavý metylkyanid. Zdrojom titánu je pri oboch metódach chlorid titaničitý (TiCl_4).

Techniky PVD a CVD sa líšia faktormi ako:

1. druh zdroja deponovaných atómov (pevná látka, tavenina, plyn);
2. fyzikálne mechanizmy (odparovanie alebo zrážky) ktorými atómy zo zdroja vstupujú do plynnej fázy;
3. prostredie zníženého tlaku, ktorým sú plynné častice transportované;
4. všeobecná absencia chemických reakcií v plynnej fáze a na povrchu substrátu (výnimkou sú reaktívne PVD procesy).

Na hodnotenie vlastností tenkých vrstiev sa používa:

- optická emisná spektroskopia GD-OES;
- vnikacia metóda - „Mercedes test“;
- vrypová skúška - „scratch test“;
- meranie hrúbky - „kalotest“;
- tribologická skúška - metóda „PIN-on-DISC“;
- meranie mikrotvrdosti;
- skúšky rezivosti a trvanlivosti britu nástroja, a pod.

Vnikacia metóda - „Mercedes test“

Patrí medzi veľmi rozšírené metódy na zisťovanie kvality spojenia medzi tenkou vrstvou a substrátom. Ide o nenáročnú metódu, pri ktorej je pnutie na rozhraní systému tenká vrstva - substrát spôsobené vtlačkom, pri statickom vtlačaní identora. Inicované napätie vyvolá na rozhraní vrstva - substrát vznik trhliniek, ktoré sa šíria k povrchu.

Vyhodnotenie vtlačkov sa vykonáva priradením vtlačku do jednotlivých kategórií (tried) s adhéznym číslom, ktoré charakterizuje stupeň popraskania či odlúpnutia vrstvy (obr. 1.23). Pričom za vyhovujúce stupne sa považujú stupne HF1 - HF3.

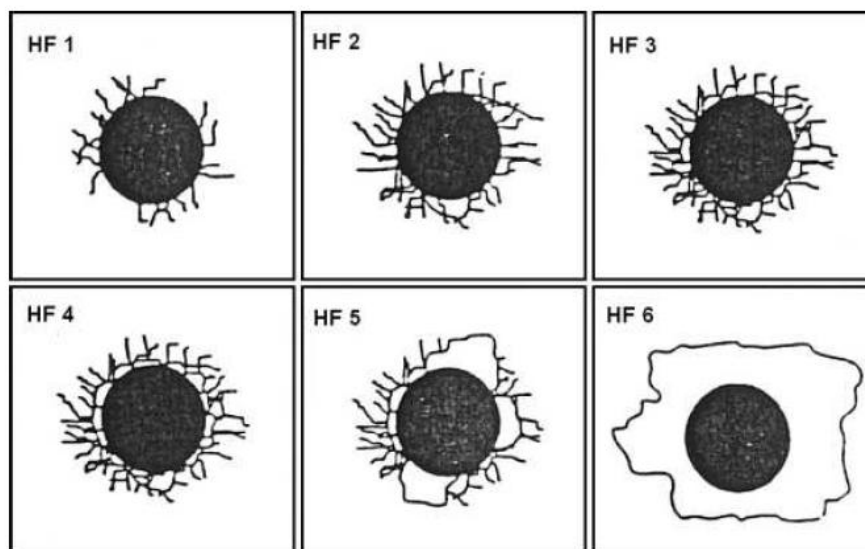
Prednosťou vnikacej metódy je rýchlosť skúšky, minimálne nároky na meracie zariadenie a možnosť sledovania správania sa systému priamo na skúmaných rezných nástrojoch alebo vzorkách s rôznym tvarom povrchu bez inak potrebnej deštrukcie výrobku.

Mikrotvrdosť tenkých vrstiev

Mikrotvrdosť je jedna zo základných hodnôt charakterizujúcich mechanické vlastnosti systému. Toto meranie poskytuje informácie o elastickom a plastickom správaní materiálu v lokálnom objeme. Mikrotvrdosť je v princípe odpor materiálu proti lokálnej plastickej deformácii, ktorá je vyvolaná zaťažením identora. Zaťaženie identora sa pri mikrotvrdosti pohybuje maximálne do 2N.

Mikrotvrdosť je teda definovaná ako podiel veľkosti záťaže F a veľkosti plochy vtlačku S :

$$H = \frac{F}{S} \text{ [N. mm}^{-2}\text{]} \quad (17)$$



Obr. 1.23 Hodnotenie porušenia okolia vtlačku vytvoreného Rockwellovým indentorom pri zaťažení 1 500N.

Nanoindentory umožňujú vykonávať meranie pri veľmi nízkych zaťaženiach (desatiny gramu až ~ 10g). Po odľahčení tak v materiáli zostane vtlačok, ktorý sa vyhodnocuje. Prístroj vykonáva podrobné meranie hĺbky vniknutia hrotu v priebehu jeho zaťažovania aj odľahčovania. Z týchto hodnôt je možné vypočítať hodnotu mikrotvrdosti, ale aj podiel elastickej de a plastickej dp deformácie v priebehu zaťažovacieho cyklu, čo vyjadruje tzv. faktor elastickej návratnosti $R = de / dp$.

Z nameraných hodnôt sa vypočítajú hodnoty mikrotvrdosti. Hodnoty sa vynášajú do grafu závislosti hĺbky vniknutia hrotu h [μm] od veľkosti zaťaženia L [g]. Prístroj je riadený počítačom, ktorý zaznamenáva a spracováva namerané hodnoty. Významným prínosom pri meraní nanoindentorom je možnosť výpočtu modulu pružnosti tenkej vrstvy. Výsledkom merania nanotvrdosti je závislosť (indentačná krivka) okamžitej hĺbky preniknutia indentoru h v priebehu zaťažovania a odľahčovania na veľkosti zaťaženia pôsobiaceho na indentor F .

Kontrolné otázky

1. Ako rozdeľujeme povrchové vrstvy?
2. Ktoré metódy/skúšky sa používajú na hodnotenie vlastností povrchových vrstiev?
3. Aký je rozdiel medzi PVD a CVD vrstvou?
4. Aké sú základné postupy chemicko-tepelného spracovania?
5. Popíšte Mercedes test.

2 ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI MATERIÁLOV

2.1 Zliatiny neželezných kovov so špecifickými vlastnosťami

Zliatiny ľahkých neželezných kovov (Al, Mg a Ti) sa významne uplatňujú ako konštrukčný materiál pri výrobe leteckej a inej dopravnej techniky, alebo iných konštrukčných častí, pri ktorých sa požaduje nízka hmotnosť. Významný je aj prínos v oblasti medicínskych aplikácií (zliatiny Ti a Mg). Zatiaľ čo objem výroby hliníka prevyšuje približne od r. 1960 objem výroby ostatných neželezných kovov, titán sa začal priemyslovo vyrábať len v prvej polovici 20. storočia. Horčíkové zliatiny sa doteraz rozšírili pomerne málo, v posledných rokoch sa však na ich výskum sústreďuje nemalá pozornosť a ich uplatňovanie sa výrazne zvyšuje.

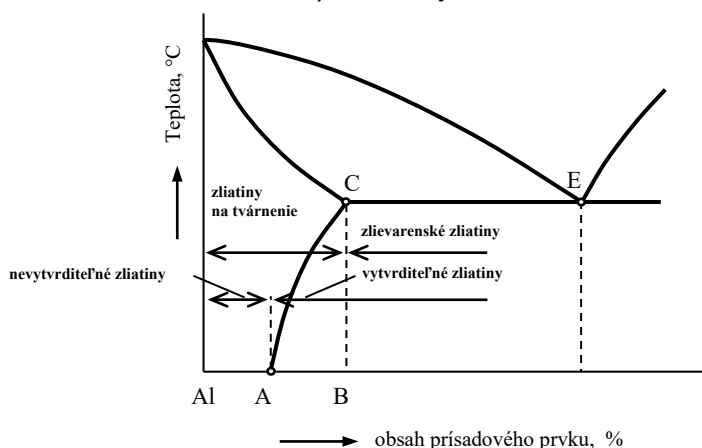
K zliatinám ťažkých neželezných kovov patria zliatiny Cu, Ni, Co, Zn, Pb a Sn.

2.1.1 Zliatiny hliníka a ich použitie

Zliatiny hliníka prevyšujú aspoň jednou významnou a využívanou vlastnosťou čistý hliník a je možné ich roztriediť z dvoch hľadísk:

- Z hľadiska možnosti zvýšenia ich pevnostných vlastností cestou tepelného spracovania ich delíme na: a) nevytvrditeľné, b) vytvrditeľné.
- Z hľadiska technológie spracovania ich delíme na: a) zliatiny na tvárnenie, b) zliatiny na odlievanie.

Schéma rozdelenia hliníkových zliatin je na obr. 2.1.



Obr. 2.1 Schéma rozdelenia zliatin hliníka

Zlievarenské zliatiny majú vyšší obsah prísadových prvkov, tuhnú preto ako heterogénne; vo výslednej štruktúre sa vyskytuje eutektikum. Najlepšie zlievarenské vlastnosti majú zliatiny s obsahom prísady v okolí eutektickej koncentrácie (bod E), tieto sa tiež najčastejšie používajú.

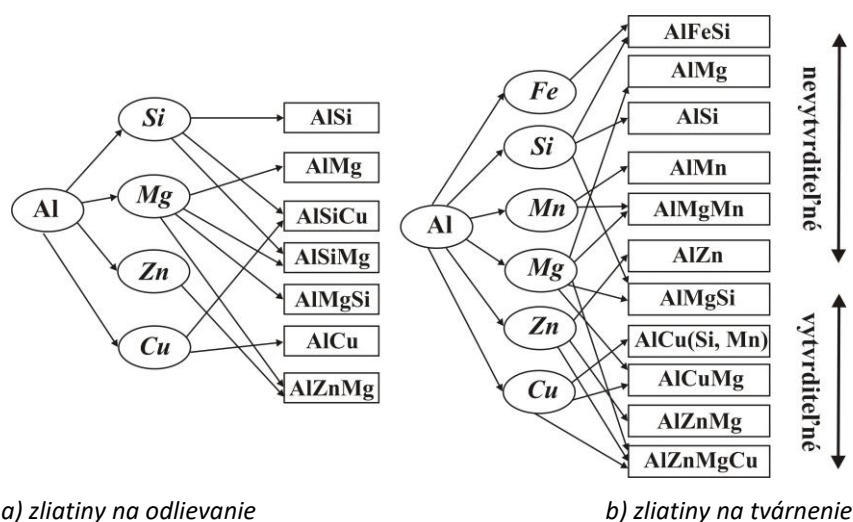
Nevytvrditeľné zliatiny - obsahujú 5 až 20 % kremíka a ďalšie prísady, z ktorých najdôležitejší je mangán, ktorý eliminuje vplyv prímies železa. Zvýšenie ich pevnosti nie je možné pomocou tepelného spracovania - vytvrdzovania. Spevnenie je možné tvárnením za studena, pričom sa deformuje kryštálová mriežka a aj jednotlivé kryštály, ktoré sa predlžujú a orientujú podľa smeru a intenzity tvárnenia. Pri tvárnení nastávajú väčšie poruchy a napätia v mriežke, čo spôsobuje sťažený pohyb dislokácií v ďalších sklzových systémoch. Výsledkom je spevnenie zliatiny (od 200 MPa do 300 MPa).

Vytvrditeľné zliatiny - vytvrditeľnosť týchto zliatin je podmienená prítomnosťou Mg alebo Cu. Po tepelnom spracovaní nastáva zvýšenie medze pevnosti (na viac ako 300 MPa) pri súčasnom poklese ťažnosti.

Zliatiny na tvárnenie - patria sem hlavne:

- zliatiny tzv. nízkopevnostné s dobrou odolnosťou proti korózii na báze Al-Mn a Al-Mg. Sú charakteristické menším obsahom prísad, sú veľmi dobre tvárne za studena aj za tepla, čím sa dosiahne zvýšenie pevnosti. Nevytvrdzujú sa z dôvodu malého efektu vytvrdenia (zliatiny typu Al-Mn) a taktiež preto, lebo malé zvýšenie pevnosti by bolo sprevádzané veľkým znížením ťažnosti (zliatiny typu Al-Mg). K zliatinám s nižšou pevnosťou patria aj zliatiny Al-Mg-Si. Sú to vytvrditeľné zliatiny pre tvárnenie, v porovnaní so zliatinami Al-Cu-Mg majú nižšiu pevnosť, vyššiu koróznú odolnosť a vyššiu húževnatosť. Priemyselné zliatiny je možné rozdeliť do dvoch skupín: a) zliatiny s prebytkom Mg, ktoré práve v dôsledku väčšieho množstva Mg majú vyššiu odolnosť proti korózii, vyššie pevnostné vlastnosti ale horšiu tvárnosť; b) zliatiny s prebytkom Si, ktoré majú vyššie pevnostné vlastnosti aj bez zníženia schopnosti k tvárneniu a bez zhoršenia zvariteľnosti. Typickým príkladom môže byť zliatina avial.
- zliatiny s vyššou a vysokou pevnosťou ale nízkou odolnosťou proti korózii - ako zliatiny Al-Zn(-Cu-Mg), ktoré predstavujú najviac používané materiály tejto podskupiny. Sú to hlavne duraly AlCu4Mg a superduraly AlCu4Mg1. K novým leteckým zliatinám patrí zliatina Al-Li.

Hlavné druhy hliníkových zliatin sú schematicky znázornené na obr. 2.2.



Obr. 2.2 Schematické znázornenie používaných hliníkových zliatin

Zliatiny na odlievanie - sú určené pre výrobu tvarových odliatkov liatím do piesku, kovových foriem alebo tlakovým odlievaním. Mechanické hodnoty u odliatkov nedosahujú hodnoty výrobkov tvárnených a značne závisia od spôsobu odlievania. Najväčšia pevnosť v ťahu býva asi 250 MPa. Pri liatí do piesku vzniká hrubá štruktúra s najnižšími pevnostnými charakteristikami. Jemná štruktúra s lepšími vlastnosťami sa tvorí pri liatí do kovových foriem alebo pri tlakovom liatí.

Zaradujeme sem predovšetkým zliatiny typu Al-Si, Al-Cu, Al-Mg. Majú v porovnaní s tvárnenými zliatinami vyšší obsah prísad, čo im zabezpečuje popri dobrých mechanických vlastnostiach najmä dobré zlievarenské vlastnosti. Zo štruktúrneho hľadiska sú to heterogénne zliatiny s prítomnosťou eutektika.

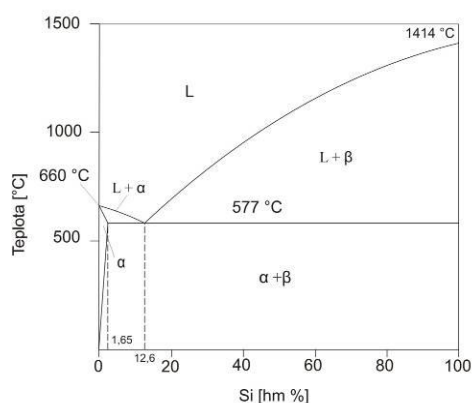
Zliatiny hliníka na odliatky majú oproti ostatným zlievarenským zliatinám celý rad výhod:

- dobrá zlievateľnosť, ktorá sa výrazne zlepšuje so zvyšujúcim sa podielom príslušného eutektika podľa chemického zloženia;

- nízka teplota tavenia;
- malý interval tuhnutia;
- obsah vodíka v odliatku, ktorý je jediným rozpustným plynom v hliníku, je možné vhodnými technologickými podmienkami minimalizovať;
- dobrá chemická stabilita (odolnosť voči korózii);
- dobré povrchové vlastnosti odliatkov;
- vo väčšine zliatin je nízka náchylnosť k tvorbe trhlín za tepla.

Významnou skupinou zliatin hliníka sú zliatiny na odliatky **Al-Si (silumíny)**, ktoré majú uplatnenie predovšetkým v automobilovom a leteckom priemysle. Niektoré automobilové súčasti sa v súčasnosti odlievajú výlučne z týchto hliníkových zliatin (napr. hlavy valcov do osobných automobilov, bloky motorov, piesty, ojnice, chladiče, prevodové skrine a pod.).

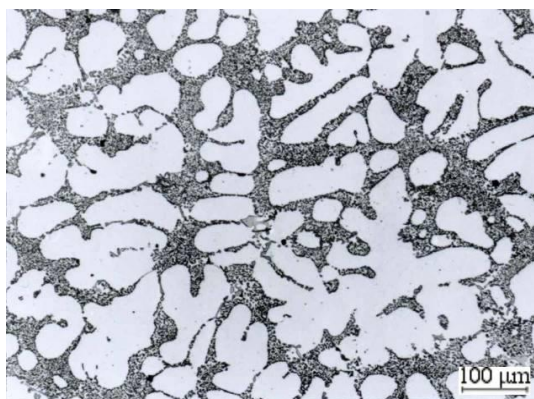
Zliatiny Al-Si kryštalizujú podľa rovnovážneho diagramu eutektického typu (obr. 2.3) s obmedzenou rozpustnosťou kremíka v hliníku. Eutektická reakcia ($L \rightarrow \alpha + \beta$) prebieha pri teplote 577 °C a obsahu 11,3 až 12,6 % Si v eutektiku. Fáza α je substitučným tuhým roztokom Si v Al s maximálnou rozpustnosťou 1,65 % Si pri eutektickej teplote 577 °C a 0,05 až 0,1 % Si pri teplote 200 °C. Eutektikum (E) predstavuje v binárnych sústavách zmes substitučného tuhého roztoku α a kryštálov takmer čistého eutektického kremíka (β -fáza), vznikajúcu priamo z taveniny pri eutektickej premene.



Obr. 2.3. Binárny diagram Al-Si

Podľa binárneho diagramu možno zliatiny Al-Si z hľadiska štruktúry rozdeliť na:

- padeutektické so štruktúrou ($\alpha + E$) pod 12,6 % Si,
- eutektické so štruktúrou (E) okolo 12,6 % Si,
- nadeutektické so štruktúrou (E + Si) nad 12,6 % Si.



Obr. 2.4. Mikroštruktúra zliatiny AlSi7MgTi, lept. 0,5 % HF

Množstvo, tvar, veľkosť a rozloženie voľného kremíka a mechanické vlastnosti binárnych zliatin Al-Si spolu úzko súvisia. Fáza α je mäkká a húževnatá a tvorí súvislú štruktúrnú zložku eutektika. Eutektikum je pevné, mäkké a dostatočne húževnaté, pretože obsahuje okolo 90 % α -fázy a asi 10 % kremíka. Eutektikum prítomné v pomerne veľkom množstve (40 až 75 %) dáva zliatinám Al-Si nielen výbornú zabiehavosť, ale tiež znižuje ich lineárne zmraštenie a sklon k tvorbe trhlín za tepla a sklon k vzniku mikropórovitosti. Dendrity α -fázy sú na výbruse dokumentované ako biele miesta. Eutektický kremík a intermetalické fázy sú vylúčené vo forme sivých až čiernych útvarov (obr. 2.4).

Štruktúru a vlastnosti zlievarenských zliatin je možné vo všeobecnosti ovplyvňovať úpravami tekutého kovu, spočívajúcimi v pridaní malého množstva vhodne zvolenej látky, ktorá ovplyvňuje proces kryštalizácie. Tieto úpravy sa rozdeľujú na:

- **očkovanie**, ktorým sa prioritne ovplyvňuje počet kryštalizačných zárodkov, a jeho dôsledkom je preto zjemnenie štruktúry;
- **modifikovanie**, ktorým sa ovplyvňuje spôsob rastu kryštalizačných zárodkov, a jeho dôsledkom sú morfológické zmeny vylúčených fáz.

Pri zliatinách Al-Si sa využíva očkovanie na zjemnenie kovovej matrice (α - fázy) a modifikovanie na dosiahnutie optimálneho tvaru eutektického kremíka. Eutektický kremík má v nemodifikovaných zliatinách Al-Si tvar hexagonálnych doskovitých útvarov, ktoré v rovine metalografického výbrusu pozorujeme ako tmavosivé rôzne orientované ihlice, uložené v svetlej matici α -fázy. Takýto tvar eutektického kremíka výrazne znižuje mechanické vlastnosti silumínov. Z tohto dôvodu sa realizuje modifikovanie týchto zliatin, spôsobujúce výraznú zmenu štruktúry a vylúčenie eutektického kremíka v tvare tyčiniek, ktoré v rovine metalografického výbrusu pozorujeme ako oblé zrná. Mechanické vlastnosti modifikovanej zliatiny výrazne vzrastajú.

Modifikovanie spočíva v pridaní malého množstva modifikátora (predzliatin) do taveniny ako napr. Na, Sr, Sb pričom nesmie dôjsť k podstatnej zmene chemického zloženia taveniny.

Ďalšie zlievarenské zliatiny hliníka sú zliatiny na báze Al-Mg a Al-Cu. Zliatiny Al-Mg s rozličným obsahom Mg (3 - 11 %) majú dobré mechanické vlastnosti, vysokú koróznú odolnosť, dobrú leštiteľnosť a veľmi nízku mernú hmotnosť. Nevýhodou je sklon k oxidácii, ktorou sa zhoršujú vlastnosti. Túto nevýhodu možno znížiť prísadou 0,005 - 0,02 % Be, ale ich zlievarenské vlastnosti nie sú veľmi dobré, pretože z dôvodu širokého intervalu tuhnutia sú tieto zliatiny náchylné na tvorbu mikropórov. Zliatiny Al-Cu sa používajú na výrobu hláv valcov spaľovacích motorov, prípadne na výrobu odliatkov ďalších zariadení, pracujúcich pri zvýšených teplotách. Ich zlievarenské vlastnosti sú tiež pomerne zlé. Vzhľadom na veľký interval tuhnutia majú nevyhovujúcu zabiehavosť a sklon k tvorbe trhlín.

2.1.2 Intermetalické fázy a ich vplyv na vlastnosti Al-Si zliatin

Prísadové prvky, ktoré sa okrem Si vyskytujú v zliatinách Al-Si sa v hliníku obmedzene rozpúšťajú a tvoria substitučný tuhý roztok, pričom pri dostatočne vysokej teplote sú tieto prvky v tekutom hliníku úplne rozpustné. S klesajúcou teplotou však rozpustnosť týchto prvkov v hliníku klesá. Podiely prímiesových prvkov, ktoré sa nerozpustia, tvoria v štruktúre vlastné fázy, ktoré sa označujú ako heterogénne zložky štruktúry. Často ide o tvrdé a krehké intermetalické fázy, ktoré rozhodujú o fyzikálnych, chemických, mechanických a technologických vlastnostiach zliatiny (napr. intermetalická fáza Al_5FeSi). Všeobecne možno konštatovať, že tieto intermetalické zlúčeniny **negatívne** ovplyvňujú vlastnosti Al-Si zliatin. Miera ich negatívneho pôsobenia závisí od ich *veľkosti, množstva, distribúcie a morfológie*.

Medzi prísady v Al-Si zliatinách na odliatky patria predovšetkým:

Med' - umožňuje zvýšenie pevnosti vytvrdením prostredníctvom fázy Al_2Cu , ktorá má väčšiu účinnosť ako fáza Mg_2Si . Znižuje však odolnosť proti korózii, preto je neprípustná v zliatinách pre

potravinárske účely. Pri tuhnutí med' značne rozširuje interval tuhnutia silumínov, a tým môže podporovať vznik riedín a trhlín za tepla, avšak významne zlepšuje obrobitelnosť.

Horčík - pridáva sa v množstve 0,3 až 0,75 %. Umožňuje zvýšenie pevnostných vlastností vytvrdením pomocou fázy Mg_2Si . So zvyšujúcim sa množstvom Mg v zliatine sa zvyšuje aj pevnosť. Horčík znižuje tvárnosť, neznižuje však odolnosť proti korózii. V liatom stave tvorí horčík intermetalickú fázu Mg_2Si , ktorá tvorí eutektikum Al-Si- Mg_2Si s teplotou tuhnutia cca 555 °C vo forme drobných kostrovitých útvarov.

Mangán - zvyšuje pevnosť, odolnosť voči korózii, zjemňuje zrno a kompenzuje nepriaznivý účinok železa. Pod jeho účinkom sa železo vylúči vo forme kompaktnejších zlúčenín typu $Al_{15}(MnFe)_3Si_2$ v kostrovitom tvare, resp. v tvare tzv. čínskeho písma. Obsah mangánu v Al-Si zliatinách by mal byť rovný cca ½ obsahu železa.

Chróm, kobalt, molybdén, nikel - zvyšujú žiarupevnosť a odstraňujú škodlivý účinok železa, t. j. prispievajú k transformácii nežiaducej ihlicovitej železitej fázy Al_5FeSi na menej škodlivú fázu $Al_{15}(MnFe)_3Si_2$.

Stroncium - patrí medzi modifikátory. Množstvo Sr závisí od obsahu kremíka. Obvykle sa pohybuje od 0,008 do 0,04 %. Pri prekročení jeho optimálneho množstva vznikajú krehké fázy $AlSr_2Si_2$ v segregačnej oblasti a zvyšuje sa pórovitosť odliatkov.

Titán, bór - pôsobia ako kryštalizačné zárodky a zjemňujú štruktúru - tvorba jemných intermetalických častíc TiB_2 , a to už v priebehu kryštalizácie. Najmä v zliatinách AlSi sa však pri obsahoch nad 0,1 % Ti vytvára intermetalická fáza $Ti(AlSi)_3$, ktorá sa dá len veľmi ťažko znova rozpustiť. S rastúcim obsahom Ti sa stálosť tejto fázy zvyšuje.

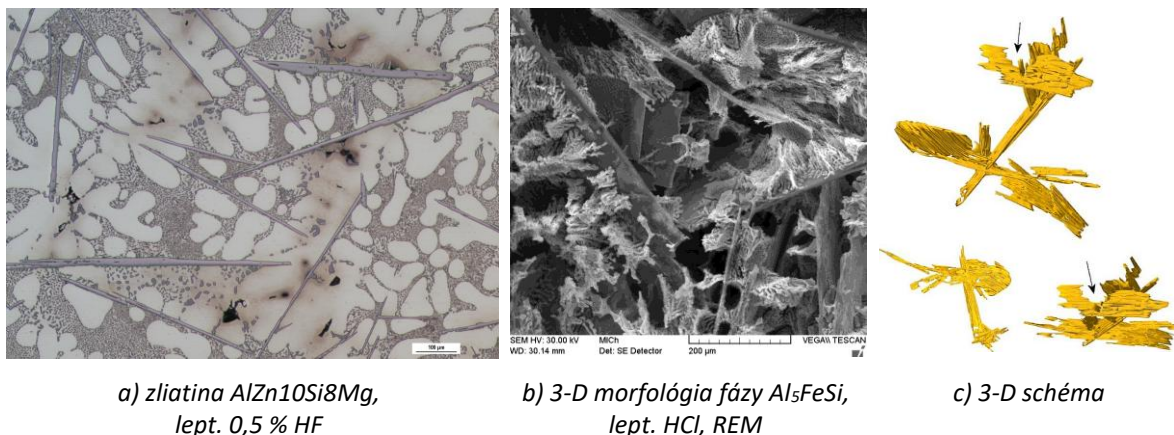
Lítium - je kov s veľmi nízkou hustotou (menej ako 1 g.cm^{-3} - je ľahší ako voda) a s mimoriadne veľkou reaktivnosťou. Používa sa v množstve do cca 5 %, za účelom zníženia hustoty zliatin. Tieto zliatiny sa používajú na súčiastky v leteckve a kozmonautike. Metalurgické a technologické problémy sú však extrémne veľké a rozsah ich použitia je preto veľmi obmedzený.

Železo - je bežná nečistota v hliníkových zliatinách. V závislosti od kvality východiskových surovín primárny hliník obsahuje niečo medzi 0,03 až 0,15 % Fe (v priemere cca 0,07 až 0,1 %). V súčasnosti v hutníckej praxi nie je známy spoľahlivý a ekonomicky výhodný spôsob odstránenia železa zo zliatin hliníka. Železo má nepriaznivý vplyv na pevnostné aj na plastické vlastnosti a súčasne znižuje aj odolnosť proti korózii. V množstve 0,3 až 0,5 % zabraňuje železo lepeniu (privareniu) odliatkov na kovové formy (do zliatin pre tlakové liatie sa zámerne pridáva), zvyšuje pevnosť, zabiehavosť a vo väčších množstvách aj žiarupevnosť silumínov. Pri vyšších obsahoch ako 0,3 až 0,5 % vytvára nežiaduce tvrdé a krehké intermetalické fázy (napr. Al_5FeSi a $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$).

Všeobecne sa predpokladá, že **železo je škodlivý prvok**, ktorý vytvára tvrdé a krehké intermetalické zlúčeniny. Veľkosť a hustota Fe-fáz sa so zvyšujúcim % Fe zvyšuje, v dôsledku čoho dochádza k poklesu ťažnosti odliatkov. Zvyšovanie množstva Fe zvyšuje rozmery defektov a pórovitosť odliatkov, čo sa rovnako prejaví poklesom ťažnosti. Železité fázy sú ťažko rozpustné počas homogenizácie a zhoršujú mechanické vlastnosti zliatin (pevnosť, ťažnosť). Tiež môžu spôsobiť zvyšovanie napätia, majú nízku ťažnosť a sú lámavé pri bežnej teplote okolia. Napriek tomu vykazujú až neprimeranú pevnosť a odolnosť proti tečeniu pri zvýšených teplotách.

Al_5FeSi (obr. 2.5) má 3D-doskovitý tvar a v rovine metalografického výbrusu ju pozorujeme ako **ihlice** (obr. 2.5a). Fáza Al_5FeSi sa zo železitých fáz vyskytuje najčastejšie a pri vyšších obsahoch železa (0,5 až 1,2 %) môže dramaticky ovplyvňovať mechanické vlastnosti, znižuje pevnosť, ťažnosť a lomovú húževnatosť. Znižuje aj únavovú životnosť odliatkov; existencia dlhých doskovitých útvarov fázy Al_5FeSi (obr. 2.5b,c) podporuje iniciáciu únavových trhlín a zvyšuje pórovitosť. Veľkosť a objemový podiel doskovitej fázy Al_5FeSi závisia od % Fe, rýchlosti kryštalizácie a stupňa modifikovania. Škodlivé účinky fázy Al_5FeSi sa eliminujú modifikovaním a pridávaním prísadových prvkov (*Mn, Cr, Be, Co, Mo, Ni, KVZ alebo K*). Tieto zmenia zloženie a morfológiu doskovitej fázy

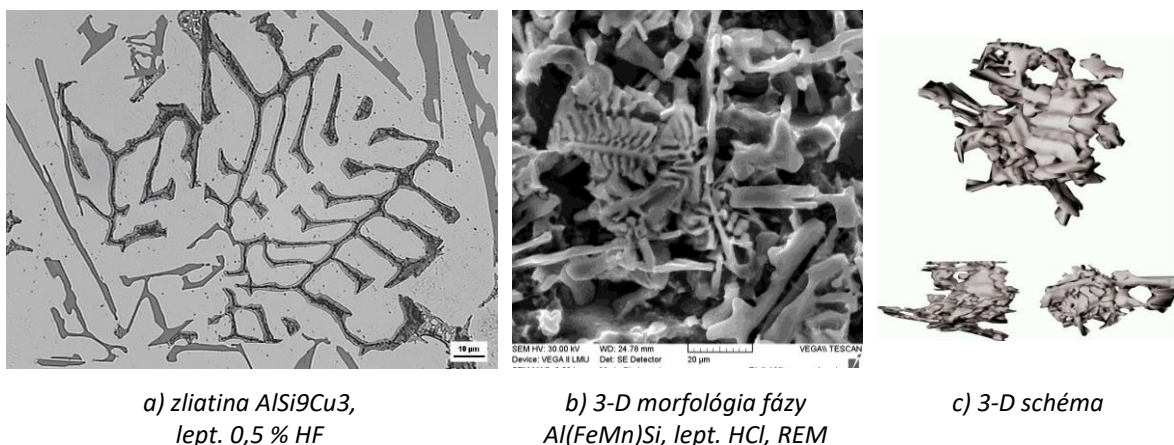
Al_5FeSi na tzv. „čínske písmo“, kostrovité útvary alebo primárne v matrici sa vyskytujúce polyedrické kryštály.



Obr. 2.5. Intermetalická fáza Al_5FeSi

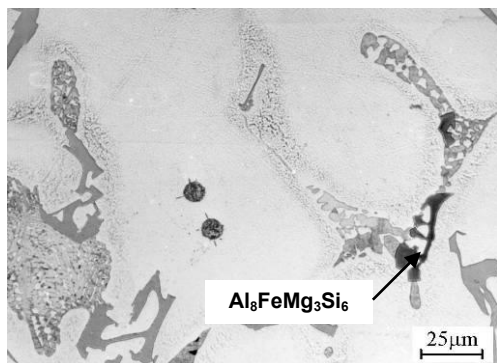
Mangán - jeho prídavkom prednostne vzniká fáza typu $\text{Al}(\text{FeMn})\text{Si}$ (obr. 2.6), ktorá má kubickú mriežku a jej zloženie sa pohybuje od $\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$ do $\text{Al}_{16}(\text{FeMn})_4\text{Si}_3$. V literatúre je stručne uvádzaná aj ako fáza $\text{Al}_{12}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_3\text{Si}$ alebo len $\text{Al}(\text{FeMn})\text{Si}$, resp. $\text{Al}(\text{FeMnMg})\text{Si}$ (ak zliatina obsahuje Mg). Pozorovaná je v medzidendritických oblastiach a má prevažne tvar masívnych ostrohranných kostrovitých útvarov, resp. typu tzv. „čínskeho písma“ (obr. 2.6a,b). Vďaka obsahu mangánu ide o celistvú morfológiu (obr. 2.6c), ktorá neinicuje trhliny v liatom materiáli v takom rozsahu ako fáza Al_5FeSi . Mangán znížením množstva fázy Al_5FeSi zvyšuje koróziu odolnosť v zliatinách typu Al-Si-Mg, redukuje pórovitosť a zvyšuje únavovú odolnosť odliatkov. Fázy obsahujúce Mn sú termodynamicky stabilnejšie, o čom svedčí fakt, že sú pozorované aj po dlhodobej homogenizácii.

Horčík. Prídavok horčíka zvyšuje pevnosť zliatin Al-Si a umožňuje ich vytvrditeľnosť vylučovaním fázy Mg_2Si , v tvare jemných guľovitých častíc (obr. 2.7). Mg_2Si zhoršuje zabiehavosť, neznižuje však odolnosť proti korózii a priaznivo ovplyvňuje trieskovú obrábateľnosť.

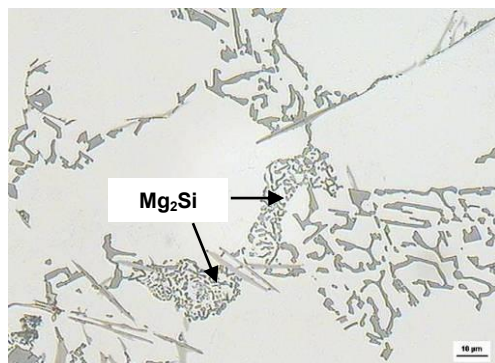


Obr. 2.6. Intermetalická fáza $\text{Al}(\text{FeMn})\text{Si}$

Okrem intermetalických fáz na báze železa, mangánu a horčíka sa v štruktúre zliatin typu Al-Si-Cu nachádzajú fázy *bohaté na meď* (obr. 2.8). Fáza Al_2Cu s tetragonálnou kryštalickou mriežkou sa vyskytuje v dvoch modifikáciách, samostatne ako drobné oválne zrná s vysokou koncentráciou medi (38 - 45 hmot. %) a ako ternárne eutektikum Al- Al_2Cu -Si.

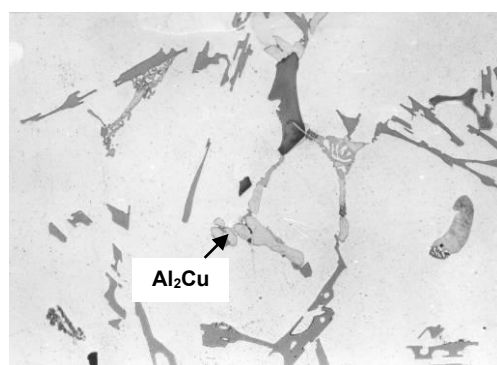


a) zliatina AlSi9Cu3, lept. HNO_3

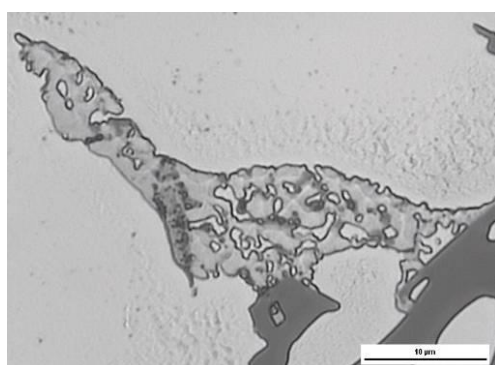


b) zliatina AlSi9Cu3, lept. HNO_3

Obr. 2.7 Intermetalické fázy na báze Mg



a) fáza Al_2Cu , lept. NaOH



b) fáza Al-Al₂Cu-Si, lept. Dix-Keller

Obr. 2.8 Intermetalické fázy na báze Cu - ternárne eutektikum Al-Al₂Cu-Si

Na zvýšenie rozlíšiteľnosti štruktúrnych zložiek Al-Si zliatin je možné využiť rôzne techniky leptania. Pri čierno-bielom leptaní sa využíva leptadlo Dix-Keller (svetlosivé útvary fáz: Mg_2Si ; Al-Al₂Cu-Si; Al_2Cu) a kyselina fluorovodíková (0,5 % HF - čierne útvary Al_5FeSi , Al(FeMn)Si fáz) zvyrazňujúce štruktúru Al-Si zliatin vo všeobecnosti, pre zvyraznenie niektorých sekundárnych fáz s využitím čierno-bieleho leptania sa používajú leptadlá kyselina dusičná - HNO_3 (sivé útvary fáz Al-Al₂Cu-Si; Al_2Cu) a kyselina sírová - H_2SO_4 (čierne útvary Al_5FeSi , Al(FeMn)Si fáz) pričom dendrity α -fázy sú v každom prípade biele. Pri farebnom leptaní sa používajú rôzne leptadlá napr. molybdénan amónny a Weck-Al. Molybdénan amónny zvyrazňuje fázy Al_5FeSi (svetlohnedé ihlice); Mg_2Si a fázy Al(FeMn)Si sú dobre pozorovateľné po následnom použití polarizovaného svetla. Leptadlom Weck-Al sa zvyraznia fázy Al_5FeSi (svetlomodré ihlice) a Mg_2Si (jasne svetlé útvary).

Kontrolné otázky

1. Uveďte rozdelenie zliatin hliníka.
2. Aké sú rozdiely medzi zliatinami na tvárnenie a zliatinami na odlievanie vyplývajúce z chemického zloženia a technológie výroby pri zliatinách hliníka.
3. Definujte očkovanie a modifikovanie. Uveďte očkovadlá a modifikátory používané v zliatinách hliníka.
4. Popíšte štruktúru zlievarenských zliatin Al-Si.
5. Ktoré prísadové prvky sú typické pre zlievarenské zliatiny Al-Si.
6. Aký je vplyv železa na vlastnosti zlievarenských zliatin Al-Si.
7. Popíšte tvar Fe- intermetalických fáz.

2.1.3 Zliatiny horčíka

Približne 1/3 produkcie Mg smeruje do výroby horčíkových odliatkov, približne 1/2 produkcie sa vyžíva na legovanie Al zliatin a treťou oblasťou použitia je oceľarsky priemysel, v ktorom sa Mg používa na odstránenie voľnej síry.

Z dôvodu zlepšenia mechanických a technologických vlastností sa horčík leguje viacerými prísadovými prvkami (Al, Zn, Mn, Si, Ca, Sr). Tieto spravidla vedú k spevneniu tuhého roztoku alebo k precipitačnému vytvrdeniu zliatiny. Medzi neželané nečistoty patria Cu, Fe, Co, Ni, ktoré dramaticky znižujú koróznú odolnosť Mg-zliatin.

Zliatiny horčíka sú väčšinou ternárne, ako hlavné legúry sa používajú hliník, zinok, mangán, kremík a tórium alebo prvky vzácnych zemín. Používajú sa aj dve binárne zliatiny Mg-Al a Mg-Zn. Hliník zvyšuje podstatne pevnosť, tvrdosť a zlepšuje zlievateľnosť, zliatiny Mg-Al majú podstatne menšiu zmršťivosť ako čistý horčík. Zinok zvyšuje pevnosť a tvrdosť a pri obsahu do 5 % tiež húževnatosť. Mangán (okolo 1 %) zlepšuje odolnosť proti korózii a zvariteľnosť. Prísada mangánu zvyšuje najmä medzu klzu zliatiny a náchylnosť zliatiny na koróziu v morskej vode. Kremík v malom množstve (do 2%) zvyšuje tvrdosť a zlepšuje obrobiteľnosť, zhoršuje však odolnosť proti korózii a podstatne znižuje tvárnosť. Väčšina zliatin horčíka obsahuje mangán, ktorý zlepšuje odolnosť proti korózii. Pre vyššie teploty (do 380 °C) sa používajú zliatiny horčíka s tóriom a s prvkami vzácnych zemín. Zliatinu horčíka delíme na zliatiny na tvárnenie a odlievanie.

Zliatiny horčíka je možné z *hľadiska technológie spracovania* rozdeliť na :

- **zliatiny na tvárnenie** (1 % celkovej produkcie) - zliatiny typu Mg-Al-Zn (AZ), Mg-Al-Cd, Mg-Zn-Zr (ZK), Mg-Mn, Mg-Mn-Al, Mg-Mn-Th, Mg-KVZ, Mg-Li-Al (nový vývojový typ ultraľahkých zliatin - LA).
- **zliatiny na odlievanie** (99 % celkovej produkcie) - zliatiny typu Mg-Al-Zn (známe pod názvom elektrón = AZ), Mg-Al-Mn (AM), Mg-Al-Si (AS), Mg-Zn-Zr, Mg-KVZ, Mg-Th-Zr.

Vytvrdzovanie väčšiny horčíkových zliatin má v porovnaní so zliatinami hliníka menší význam, pretože sa ním nedosiahne tak výrazná zmena mechanických vlastností. Hlavné prísadové prvky v horčíkových zliatinách (Al, Zn, Mn, Si) spôsobujú zlepšenie mechanických aj technologických vlastností.

Zliatiny horčíka na tvárnenie. Zliatiny horčíka sú podobne ako čistý horčík za studena zle tvárne, pretože aj tuhý roztok prísad v horčíku má zvyčajne hexagonálnu mriežku. Preto sa spracováva pri teplotách nad 200 až 250°C, najčastejšie v rozmedzí 300 až 400 °C. Chemické zloženie zliatin na tvárnenie sa od zliatin na odliatky podstatne nelíši. Zliatiny na tvárnenie majú však jemnejšie zrno, sú homogénnejšie a majú preto lepšie mechanické vlastnosti (tab. 2.1).

Tab. 2.1

Typické mechanické vlastnosti Mg-zliatin na tvárnenie

Zliatina	Zloženie	Pevnosť v ťahu, MPa	Medza sklzu, MPa	Pevnosť v tlaku, MPa	Ťažnosť, %
AZ10	MgAl1Zn	240	145	70	10
AZ31	MgAl3Zn1	260	200	105	14
AZ61	MgAl6Zn1	315	230	145	15
AZ80	MgAl8Zn	380	275	240	8
ZK60	MgZn6Zr	365	305	250	12

Zliatiny Mg-Al-Zn sú najčastejšie používanou skupinou zliatin horčíka a obvykle obsahujú 3-9 % Al, 0,2 až 1,5 % Zn a 0,15 až 0,5 % Mn. Zliatiny tejto skupiny majú sklon ku korózii pod napätím, a

to tým väčší, čím väčší je obsah hliníka. Zliatina s malým množstvom prísady hliníka sa používa na plechy a pásy. K najviac používaným zliatinám patrí Mg-Al4-Zn. Na rozdiel od ostatných zliatin tejto sústavy sa dobre zvára. Nevytvrdzuje sa, používa sa v stave žíhanom, v stave po tvárnení za tepla, alebo v stave spevnenom tvárnením za studena. Tvrdšia zliatina Mg-Al6 sa používa na profily, výlisky a plechy. Výkovky veľmi namáhané (vrtuľové listy) sa zhotovujú zo zliatin Mg-Al19. Pre vytvrdzovanie sú vhodné zliatiny s vyšším obsahom hliníka (nad 6 %). Zliatiny na báze Mg-Al sú použiteľné tiež pri zvýšených teplotách.

Zliatina Mg-Al-Cd patrí k zliatinám vysokopevnostným. Namiesto Zn obsahuje Cd a Ag.

Zliatina Mg-Zn-Zr obsahuje 2-6 % Zn a 0,7 % Zr a používa sa najmä v leteckom priemysle (vrtule, podvozky). Majú vysoké mechanické vlastnosti v dôsledku spevňujúceho vplyvu zinku a očkujúceho účinku zirkónu. Zirkón zvyšuje pevnosť, tvárnosť a odolnosť horčíkových zliatin proti korózii. Väčšina zliatin tejto skupiny sa používa v stave žíhanom alebo v stave po tvárnení za tepla, pretože spevnenie dosiahnuteľné vytvrdzovaním je pomerne malé.

Zliatiny na báze Mg-Mn a Mg-Mn-Al použiteľné do teploty 200 °C majú dobrú odolnosť proti korózii, tvárnosť za tepla a zvariteľnosť. Na výrobu nádrží na benzín sa používa dobre zvariteľná zliatina Mg-Mn (1,2 až 1,5 %) s pevnosťou do 250 MPa. Zliatiny sústavy Mg-Mn sa nevytvrdzujú, preto sú ich pevnostné vlastnosti pomerne nízke.

Zliatiny Mg-Mn s prísadou tória (2 až 3 %) majú za vyšších teplôt vysoké pevnostné charakteristiky. Umelo sa vytvrdzujú po tvárnení za studena. Horčíkové zliatiny s Th patria k zliatinám často používaným v leteckej a raketovej technike.

Zliatiny Mg-Li predstavujú nový typ ultraľahkých zliatin. Legovanie horčíka lítiom umožňuje vyrábať zliatiny s mernou hmotnosťou 1 300 - 1 700 kg.m⁻³. V súčasnosti sú predmetom skúmania polykomponentné zliatiny MgLi7Al14 s prísadou niekoľko percent kadmia, zinku alebo striebra. Tieto zliatiny sa môžu spevňovať vytvrdzovaním a získavajú sa vlastnosti, ktoré dávajú dobré prognózy pre ich použitie v technike.

Zliatiny horčíka na odliatky. Chemické zloženie mnohých zliatin horčíka na odliatky je blízke zloženiu zliatin na tvárnenie. Mechanické vlastnosti odliatkov sú však nižšie (tab. 2.2). Podstatne sa zlepšujú zjemnením zrna, ktoré sa dosahuje u jednotlivých zliatin rôznymi spôsobmi - prehriatím taveniny pred odliatím, pridaním malého množstva (do 1 % hmotnosti taveniny) zvláštnych očkovadiel bez prehriatia taveniny (krieda, magnezit, práškový bezvodý chlorid železitý), alebo prísadou zirkónu.

Zliatiny Mg-Al-Zn obsahujú do 12 % Al, do 3 % Zn a do 0,5 % Mn. Sú to najpoužívanejšie zlievarenské zliatiny horčíka, známe pod názvom elektrón, použiteľné až do teploty 150 °C. Všetky obsahujú prísadu mangánu, zlepšujúcu odolnosť proti korózii. Najčastejšie používaná zlievarenská zliatina, vhodná pre liatie do piesku aj do kokíl má zloženie 9 % Al, 2 % Zn a 0,2 % Mn. Po vytvrdnutí dosahuje pevnosť v ťahu 270 MPa, ťažnosť 3 %.

Zliatiny Mg-Mn majú dobrú odolnosť proti korózii, sú dobre obrobiteľné aj zvariteľné, avšak zle zlievateľné. Obsahujú 1 až 2,5 % Mn, nevytvrdzujú sa, majú preto pomerne nízke mechanické vlastnosti (R_m 80 -110 MPa, ťažnosť 5 - 2 %).

Zliatiny Mg-Zn-Zr. Prísada zirkónu (0,4 až 1 %) zjemňuje zrno zlievarenských zliatin a zlepšuje ich mechanické vlastnosti. Prísadou kovov vzácnych zemín (napr. céru) k základnej zliatine Mg-Zn-Zr sa zlepšia mechanické vlastnosti a zliatiny je možné použiť až do teploty 200 až 250 °C.

Zliatiny horčíka majú mechanické vlastnosti výhodnejšie ako čistý horčík a pre svoju nízku mernú hmotnosť sú rozšírené v leteckej a raketovej technike, v menšej miere pri výrobe prístrojovej optickej techniky, textilných strojov a automobilov.

Typické mechanické vlastnosti zlievarenských Mg-zliatin

Zliatina	Zloženie	Pevnosť v ťahu, MPa	Medza skazu, MPa	Pevnosť v tlaku, MPa	Ťažnosť, %
AZ91	MgAl9Zn1	240	160	160	3
AM60	MgAl6Mn	225	130	130	8
AM50	MgAl5Mn	210	125	125	10
AM20	MgAl2Mn	190	90	90	12
AS41	MgAl4Si1	215	140	140	6
AS21	MgAl2Si1	175	110	110	9

Kontrolné otázky

1. Uveďte rozdelenie Mg-zliatin.
2. Aké sú rozdiely medzi zliatinami na tvárnenie a zliatinami na odlievanie vyplývajúce z chemického zloženia a technológie výroby pri zliatinách horčíka.
3. Ktoré prísadové prvky sú typické pre zliatiny horčíka.
4. Ktoré Mg-zliatiny majú vyššie mechanické vlastnosti a prečo?
5. Uveďte typické príklady použitia Mg-zliatin.

2.1.4 Zliatiny titánu

Titán je polymorfný kov bielej farby, ktorý patrí medzi ľahké, ale pevné kovy. Merná hmotnosť čistého titánu je $4\,500\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Titán sa vyskytuje v dvoch alotropických modifikáciách. Do teploty $882\text{ }^{\circ}\text{C}$ je stabilná α -fáza, ktorá kryštalizuje v hexagonálnej tesne usporiadanej mriežke (H12). Nad touto teplotou až po teplotu tavenia ($1\,668\text{ }^{\circ}\text{C}$) je stabilná β -fáza, ktorá má mriežku kubickú, priestorovo centrovanú.

Prísadové prvky sa v oboch modifikáciách rozpúšťajú úplne alebo čiastočne a tvoria substitučné tuhé roztoky α a β s mriežkou odpovedajúcou modifikácii. Niektoré prvky sa s titánom zlučujú a tvoria intermetalické zlúčeniny. Podobne ako v oceliach môžu v zliatinách titánu existovať pri nerovnovážnych podmienkach fázových premien metastabilné fázy martenzitického typu.

Prísadové prvky v titánových zliatinách delíme podľa rozpustnosti prvkov v jednotlivých modifikáciách a podľa ich vplyvu na stabilitu fáz na:

- *prvky rozširujúce oblasť α* - Al, O, N, C, praktický význam má len Al, ostatné nekovové prvky sú nečistotami,
- *čiastočne rozširujúce oblasť β* - Mn, Fe, Cr, Si, Cu,
- *úplne rozširujúce oblasť β* - Mo, Nb, Ta, V, znižujú teplotu fázovej premeny $\alpha \rightarrow \beta$ a fáza β sa tak stáva stabilnou aj pri normálnej teplote.

Hlavnou nečistotou v titáne je kyslík. Jeho prítomnosť síce zvyšuje pevnosť, ale znižuje ťažnosť.

Zliatiny titánu podľa rovnovážnej štruktúry rozdeľujeme na:

- *Homogénne zliatiny s α fázou* - obsahujú hlavne Al, Zr a Sn. Majú dobré zlievarenské vlastnosti, vysokú húževnatosť pri nízkych T, sú dobré zvariteľné. Napr. zliatina TiAl5Sn2,5 s $R_m = 825\text{ MPa}$, $A = 10\%$. Používajú sa na časti poťahov lietadiel, nádrže, konštrukciu raket, lopatky kompresorov, časti statorov plynových turbín a i. Na rozdiel od β zliatin nemôžu byť spevnené tepelným spracovaním, z dôvodu vysokej stability α štruktúry.

Vyznačujú sa menšou koróznou odolnosťou, avšak vyššou pevnosťou ako čistý titan. Najvýznamnejším zástupcom tejto skupiny je zliatina Ti-5Al-2,5Sn. Používajú sa na časti potáhov lietadiel, nádrže, konštrukciu rakiet, lopatky kompresorov, časti statorov plynových turbín a i.

- *Zliatiny typu pseudo α* - sú označované tiež ako super α . Obsahujú malé množstvo β stabilizátorov (napr. vanád alebo molybdén). Obsah fázy β v pseudo α zliatinách nemôže prekročiť 6 hm. %. Vykazujú o 15 až 20 % vyššiu pevnosť ako α zliatiny, lepšiu tvárnosť a pomerne vysokú ťažnosť. Patria sem zliatiny Ti-8Al-1Mo-1V alebo Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo využívané v leteectve.
- *Heterogénne zliatiny ($\alpha + \beta$)* - obsahujú stabilizátory α fázy (Al) a stabilizátory β fázy (V, Mo, Fe, Cr, Mn). Požadované vlastnosti týchto zliatin je možné dosiahnuť tepelným spracovaním, ktorým je možné meniť pomer oboch fáz, ich veľkosť a rozloženie. Obsah fázy β pri izbovej teplote je podľa typu a obsahu legúr od 10 až do 50 %. Dvojfázové zliatiny sa vyznačujú širokou škálou štruktúr a sú tvorené rovnoosými zrnami alebo lamelami oboch tuhých roztokov prípadne ich zmesou. Oproti ostatným Ti- zliatinám je ich veľkou prednosťou dobrá tvárnosť za studena a lepšia odolnosť proti únavovému porušovaniu. Zliatiny sa vyznačujú zvýšenou pevnosťou pri normálnej teplote, ktorá ale s rastúcou teplotou klesá. Hlavnou nevýhodou dvojfázových zliatin je ich zváratelnosť a horšia odolnosť proti tečeniu ako u zliatin s jednofázovou štruktúrou. K najznámejším a najpoužívanejším ($\alpha + \beta$) Ti-zliatinám patria zliatina Ti6Al4V (TiAl6V4) (obr. 2.9), ktorá má vysoké mechanické vlastnosti ($R_m = 990$ MPa, po TS až 1 250 MPa) a TiAl7Mo4, ktorá má podobné vlastnosti. Uplatnenie majú pre letecký priemysel, stavbu rakiet, kozmický priemysel, potravinársky a chemický priemysel, elektrotechniku.
- *Homogénne zliatiny s β fázou* - obsahujú stabilizátory β fázy Mo, V, Ta, Nb, sú vytvrditeľné a dosahujú vysokú pevnosť pri teplote okolia ale len do 350 °C. Obtiažne sa vyrábajú a pre drahé legúry majú malé praktické uplatnenie. Nárast spotreby týchto zliatin je spojený s ich lomovou húževnatosťou, ktorá vyhovuje zvýšeným požiadavkám pri vesmírnych konštrukciách. Používanými β zliatinami titanu sú Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn a zliatina Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr.
- *Zliatiny typu pseudo β* - Zvyšovaním obsahu β stabilizujúcich prvkov spolu s obsahom Al do 3 % vznikne zliatina metastabilná alebo pseudo β zliatina. Zliatiny tohto typu využívajú precipitáciu fázy α pre vytvrdzovanie zliatin. Jednou zo základných pseudo β zliatin je zliatina Ti-10V-2Fe-3Al.

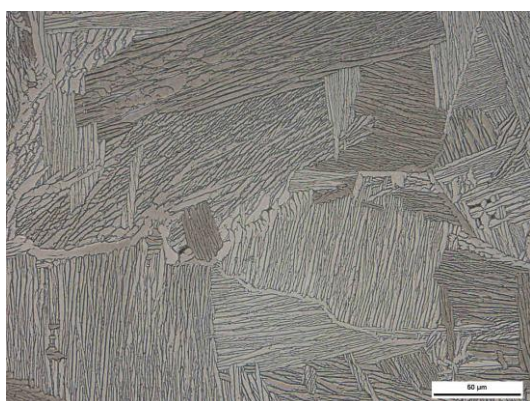
Ti-zliatiny majú hustotu okolo 4 800 kg.m⁻³ a pevnosť po tepelnom spracovaní dosahuje až 1 700 MPa. Ich rozšíreniu v bežnej konštrukčnej praxi však bráni vysoká cena. Najdôležitejšie z technického hľadiska sú heterogénne zliatiny ($\alpha+\beta$), ktoré je možné vytvrdzovať.

Tepelné spracovanie Ti zliatin:

1. Žihanie - na zníženie napätí, rekryštalizačné, homogenizačné.
2. Vytvrdzovanie - rozpúšťacie žihanie - rýchle ochladzovanie - izotermický rozpad β fázy pri 500-600 °C na rovnovážny precipitát α .
3. ChTS - nitridácia (zvyšuje tvrdosť vrstvy a oteruvzdornosť).

Titán a jeho zliatiny sú považované za najatraktívnejšie kovové materiály pre biomedicínske účely a tvoria podstatnú časť materiálov využívaných pri konštrukcii dentálnych a ortopedických implantátov. Hlavným dôvodom zvýšeného využívania titánu ako biomateriálu je jeho vynikajúca biokompatibilita. Ide o schopnosť vzájomnej znášanlivosti látok predovšetkým materiálov v biologickom prostredí. Biokompatibilita titánu je výsledkom pasívnej vrstvy TiO₂ o hrúbke 2 - 5 μ m, ktorá chráni materiál pred koróziou a zaručuje jeho bioinertnosť. Výhodou tejto vrstvy je, že v prípade porušenia alebo po prevedenom opracovaní materiálu je schopná sa sama jednoducho obnoviť.

Zavedenie totálnej endoprotézy (obr. 2.9) bedrového kĺbu je jeden z najčastejších operačných zákrokov. Keďže bedrový kĺb je veľmi dôležitý a zaťažovaný kĺb v ľudskom tele, je naň upieraná väčšia pozornosť a jeho vývoj išiel oproti ostatným náhradám výrazne popredu. Aby sa predišlo nepriaznivým reakciám tkanív vznikajúcich pri výmene tvrdých tkanív, uprednostňuje sa bioinertný materiál, ktorý je v ľudskom tele stabilný a nereaguje s telesnými tekutinami a tkanivami. Z tohto hľadiska je známe, že titán s jeho prírodným povrchovým oxidom je bioinertný a je ťažké dosiahnuť dobrú chemickú väzbu s kosťami. So vzrastajúcim počtom chirurgických výkonov, narastá aj počet pacientov, ktorým je nutné endoprotézu reoperovať. K predčasnemu zlyhaniu endoprotézy môže dôjsť z viacerých dôvodov. Medzi najčastejšie príčiny predčasného zlyhania patrí infekcia (28 %), nestabilita implantátu (26 %), pooperačná tuhosť (18 %), rozklad kostného tkaniva (14 %), opotrebovanie materiálu (9 %) a ďalšie príčiny (5 %). Štatistické výsledky preukazujú, že až 25 % všetkých revízií je výsledkom príčin súvisiacich s opotrebovaním.



a) mikroštruktúra, lept. 10% HF



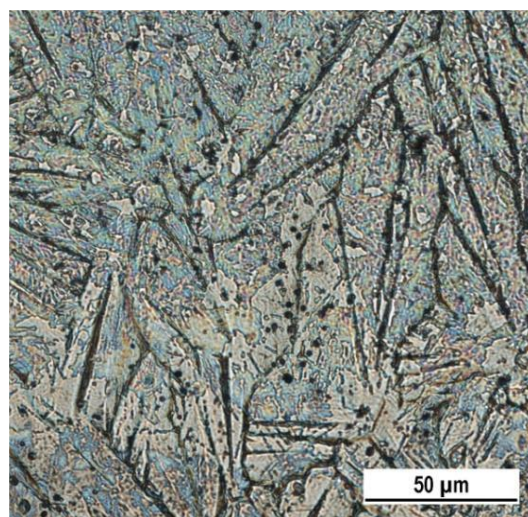
b) implantát

Obr. 2.9 Zliatina TiAl6V4

Príkladom využitia titánových zliatin v dentálnych aplikáciách sú napr. nástroje Protaper Universal, Protaper Next (PTN). Ide o rotačné nástroje vyrobené z NiTi zliatin (obsahujú 52,1 % niklu a 47,9 % titánu) využívané pri opracovaní zubných kanálikov (obr. 2.10a).



a) tvar



b) mikroštruktúra

Obr. 2.10 Rotačný nástroj Protaper Next X2

Prierez nástroja je obdĺžnik, ktorý je vystredený a pri rotácii vytvára hadovitý pohyb. Nejedná sa len o rotáciu, ale aj recipročný pohyb. Pohyb v smere aj v protismere opracuje steny zubného kanálika bezpečne a efektívne a umožňuje zároveň lepšie odvádzanie zvyškov. Zliatina NiTi

poskytuje rozvoj rotačných endodontických nástrojov vďaka jej superelastícite a nízkemu elastickému modulu. Superelastická je asociovaná s výskytom transformácie martenzitickej fázy (obr. 2.10b) počas zaťaženia na austenitickú. Spontánna spätná transformácia na martenzit nastáva po uvoľnení namáhania a nástroj sa vracia do svojho originálneho tvaru.

Kontrolné otázky

1. *Ti je polymorfný, alebo nepolymorfný kov?*
2. *Uveďte rozdelenie Ti-zliatin.*
3. *Aké sú rozdiely medzi zliatinami na tvárnenie a zliatinami na odlievanie vyplývajúce z chemického zloženia a technológie výroby pri zliatinách hliníka a horčíka.*
4. *Vysvetlite pojem biokompatibilita.*
5. *Popíšte tepelné spracovanie Ti zliatin.*

2.1.5 Zliatiny medi

Meď a zliatiny Cu rozdeľujeme na:

- Cu a vysokomeďnaté zliatiny;
- mosadze (tvoria viac ako 80 % zliatin Cu);
- bronzы.

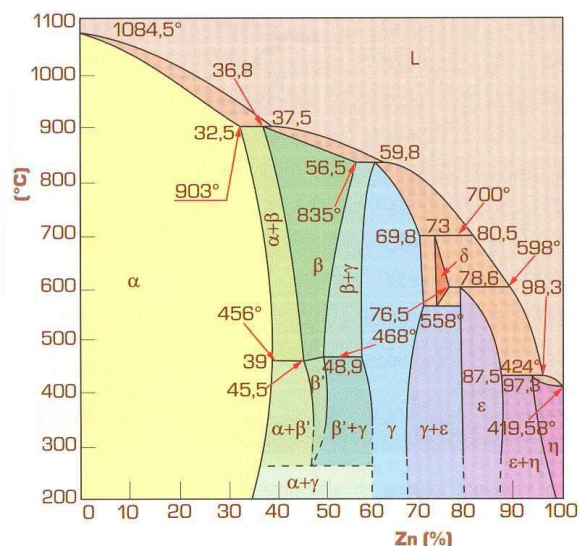
Mosadze - sú zliatiny Cu a Zn alebo ďalších prvkov (obr. 2.11). Majú žlté sfarbenie, sú dobre tvárniteľné, odlievateľné. Odolávajú najmä korózii v slanej vode a čiastočne aj atmosférickej korózii (na vzduchu). Zn tvorí s Cu jednak primárne tuhé roztoky (α , γ), jednak celý rad intermediárnych fáz. Niektoré sú veľmi krehké, preto sa na tvárnenie používajú zliatiny s obsahom Zn max. 42 % a aj to iba viaczložkové. S rastúcim obsahom Zn sa zvyšuje pevnosť a ťažnosť (obr. 2.12). Zvláštnu skupinu tvoria tvrdé pájky. Pre technickú prax majú význam zliatiny s maximálne 50 % Zn, pretože zliatiny s vyššou koncentráciou zinku už nemajú priaznivé mechanické vlastnosti (sú veľmi krehké).

Základom, tepelného spracovania mosadzí je rekryštalizačné žihanie, ktorým je možné v kombinácii s tvárnením meniť zrnitosť štruktúry a ovplyvňovať stupeň spevnenia, dosiahnutý plastickou deformáciou.

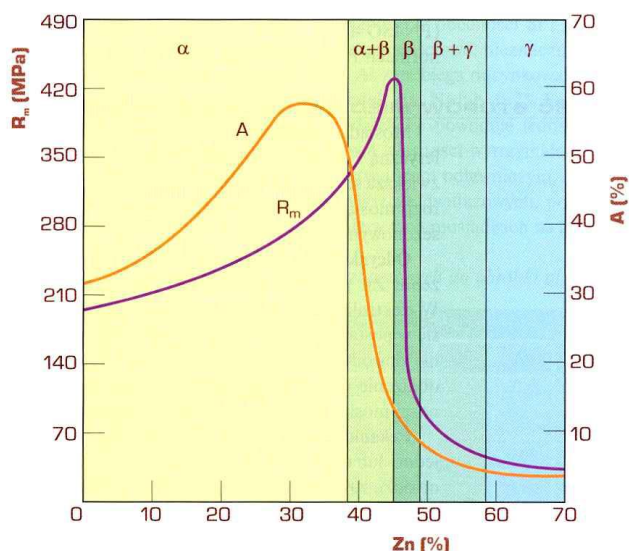
Ako vidno z binárneho rovnovážneho diagramu (obr. 2.11) α -fáza je substitučný tuhý roztok Zn v Cu s maximálnou rozpustnosťou 39 hm. % Zn pri 454 °C, a s minimálnou rozpustnosťou pri 20 °C 35 %. Mriežku má K12 a má podobné vlastnosti ako čistá Cu, avšak vzhľadom na spevnenie substitučne rozpusteným Zn má úmerne obsahu Zn vyššiu tvrdosť i pevnosť (obr. 2.12).

Rozdelenie mosadzí podľa technológie spracovania:

- *mosadze na tvárnenie* (obsah Cu 58 - 95 %):
 - jednofázové α mosadze, tvárniteľné za tepla aj za studena;
 - dvojfázové α/β mosadze, tvárniteľné len za tepla kedy β fáza je v neusporiadanom stave;
- *mosadze na odlievanie* (obsah Cu 58 - 63 %):
 - dvojfázové α / β mosadze



Obr. 2.11 Binárny diagram Cu-Zn



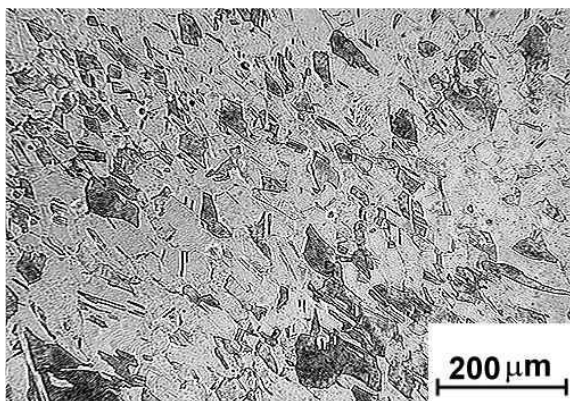
Obr. 2.12 Zmena mechanických vlastností mosadze v závislosti od % Zn

Mosadze na tvárnenie. Tvárnené mosadze tvoria prevažnú časť mosadzných výrobkov. Dodávajú sa ako plechy, pásy, tyče, rúrky, drôty a pod. V stave mäkkom (vyžíhanom) alebo po určitom stupni za studena (stav polotvrdý, tvrdý atď.)

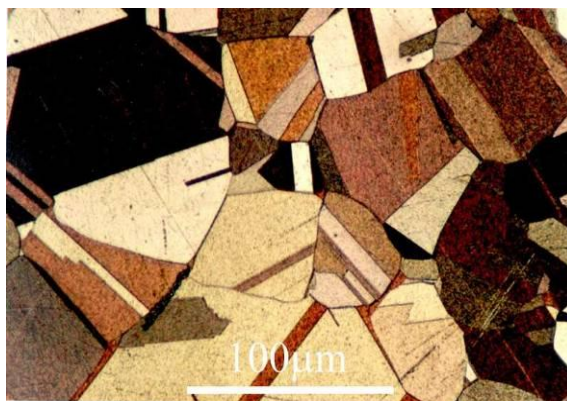
- *Tombaky* sú mosadze s obsahom medi nad 80 % (Ms96, Ms90, Ms85, Ms80). Chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami sa blížia čistej medi, ale majú výhodnejšie mechanické vlastnosti.
- *Hlbokotlačné mosadze* majú približne 70 % Cu (Ms70, Ms68) a pre zaručenie vysokej ťažnosti je potrebné udržať obsah nečistôt na nízkej hodnote. Zliatiny Cu-Zn majú v okolí koncentrácie 32 % Zn najväčšiu ťažnosť pri dobrej pevnosti, a preto sa zliatiny tohto druhu používajú aj na hlboké ťahanie; používajú sa napr. na výrobu nábojníc, hudobných nástrojov, v potravinárskom priemysle a pod.
- *Mosadz s vyšším obsahom zinku* (Ms63) je pre svoj malý obsah medi pomerne lacná. Je to heterogénna zliatina s nižšou ťažnosťou, ktorá je ešte za studena dobre tvárna. Používa sa na najrôznejšie, menej namáhané výrobky.
- *Automatové mosadze* sú mosadze s obsahom medi približne 60 % a s prísadou olova 1 až 3 %, ktoré zlepšuje obrábateľnosť. Olovo nie je v mosadzi rozpustné a má byť v štruktúre jemne rozptýlené. Menšie dielce karburátorov a bezšvíkové rúrky sa vyrábajú z Ms60Pb. Zliatiny Ms59Pb a Ms58Pb sa používajú na razenie rôznych súčiastok pre hodinárstvo a súčiastok pre rôzne menšie prístroje, predovšetkým v elektrotechnike. Z Ms58Pb sa vyrábajú skrutky a iné hromadne sústružené súčiastky.

Štruktúra Cu a mosadze je dokumentovaná na obr. 2.13.

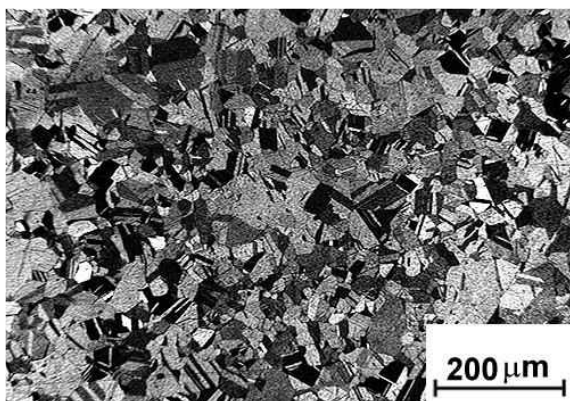
Mosadze na odliatky sú heterogénne zliatiny s obsahom 58 až 63 % Cu, často s prísadou olova (1 až 3 %) pre zlepšenie obrábateľnosti (Ms63Pb). Mosadze na odlievajú majú dobrú zabiehavosť a malý sklon k odmiešavaniu, dosť sa však zmrazujú. V porovnaní so zliatinami na tvárnenie majú zlievárenské mosadze v dôsledku hrubšej a menej rovnomernej štruktúry horšie mechanické vlastnosti. Odlátky z Ms60 a Ms58 sa používajú predovšetkým na menej namáhané odlátky, ako sú napr. súčasti čerpadiel, plynové a vodovodné armatúry, stavebné a nábytkové kovanie a pod.



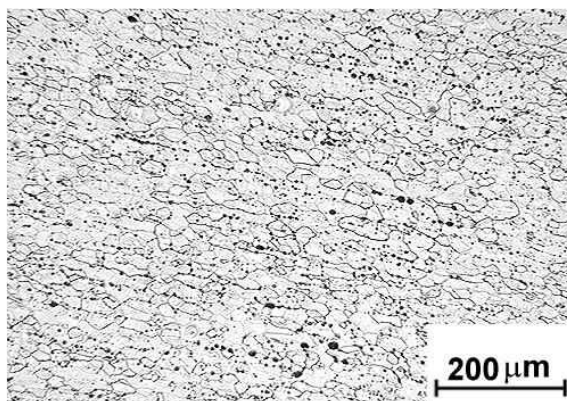
a) čistá meď 99,5



b) α -mosadz - detail



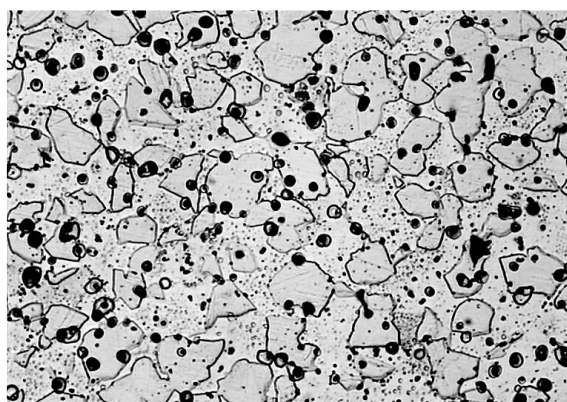
c) zliatina CuZn30 (α -mosadz)



d) zliatina CuZn34Pb1 (α -mosadz)



e) $\alpha + \beta$ mosadz (Ms60)

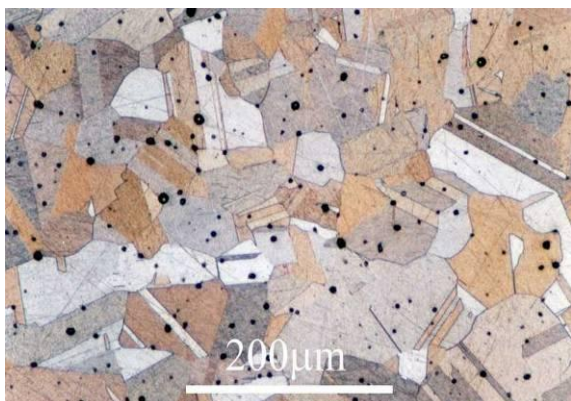


f) Ms58Pb (automatová $\alpha + \beta$ mosadz)

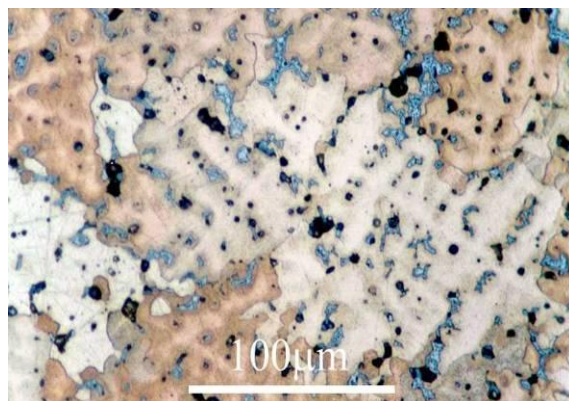
Obr. 2.13 Štruktúra medi a zliatin medi

Špeciálne mosadze. Sú to zliatiny medi, zinku a jednej alebo viacerých prísad (Al, Sn, Ni, Mn, Fe, Si) a obvykle sa nazývajú podľa tretej zložky (napr. kremíková mosadz je zliatina Cu-Zn-Si). Prísada ďalších prvkov umožňuje zvyšovať mechanické vlastnosti, ale tiež odolnosť proti korózii, zlievateľnosť, obrábateľnosť. Zmena vlastností závisí od druhu pridávaného prvku a od jeho vplyvu na štruktúru. Podľa spôsobu výroby sa špeciálne mosadze delia na tvárnené a zlievarenské.

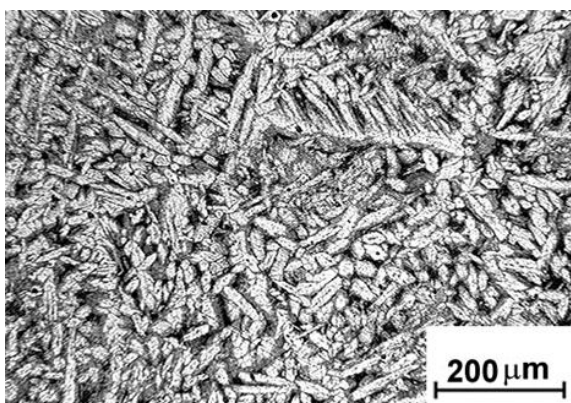
Tvrde spájky sú buď jednoduché alebo špeciálne mosadze s teplotou tavenia nad 600°C. Používajú sa na spájkovanie kovov a zliatin s vyššou teplotou tavenia, ako sú meď a jej zliatiny, ocele, liatiny a pod. Ak ide o binárne zliatiny Cu-Zn, označujú sa ako mosadzné spájky, s prísadou ďalšieho kovu (Ag alebo Ni) ako strieborné spájky alebo niklové spájky.



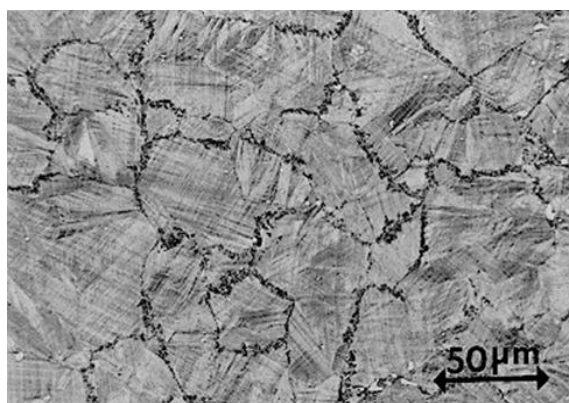
a) α - bronz



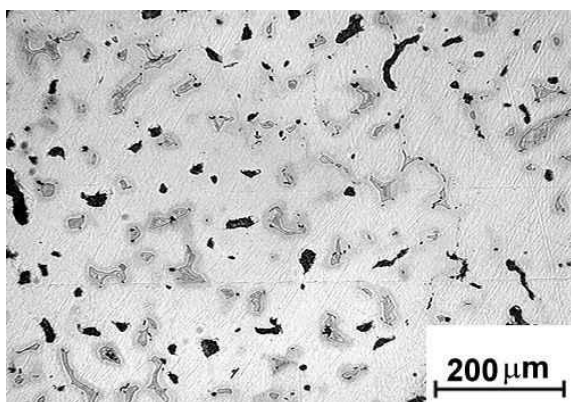
b) $\alpha + \beta$ bronz



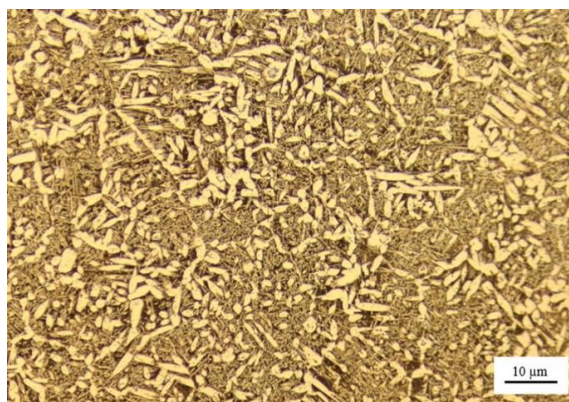
c) CuAl6Fe6Ni6 - Al-bronz (po žíhaní)



d) CuBe2 - Be-bronz (po vytvrdení)



e) CuSn10Pb10 - olovený bronz



f) Cu9Al4Fe4Ni1Mn - NiAl-bronz (po žíhaní)

Obr. 2.14 Štruktúra vybraných typov bronzu

Bronzy - sú zliatiny Cu s inými neželezným kovmi okrem Zn. Majú tmavočervené až hnedé sfarbenie. Obvykle sa nazývajú podľa hlavnej prísady, a to:

- *Cínové bronz*y sú zliatiny medi s cínom, kde množstvo oboch kovov je najmenej 99,3 %. Pre technickú prax majú význam len zliatiny do obsahu 20 % Sn. Cínové bronz s vyšším obsahom Sn sú vplyvom prítomnosti intermediárnych fáz veľmi krehké. Používajú sa tam, kde z hľadiska pevnosti alebo odolnosti proti korózii nepostačuje mosadz. Napr. na výrobu zariadení v chemickom priemysle a elektrotechnike, na výrobu ložiskových puzdier a v tvrdom stave na pružiny, ktoré nepodliehajú únave pri korózii.
- *Cínovo-olovené a olovené bronz*y sú zliatiny medi, pri ktorých sa Sn čiastočne alebo celkovo nahrádza Pb. Olovo ako prísada k medi zlepšuje klzné vlastnosti zliatin bez negatívneho vplyvu na ich tepelnú vodivosť. Sústava Cu-Pb sa vyznačuje len čiastočnou rozpustnosťou

oboch kovov v tekutom a prakticky úplnou nerozpustnosťou v tuhom stave. Výsledná štruktúra zliatin pozostáva po stuhnutí z kryštálov medi a olova. Pri rýchlom ochladzovaní zliatiny sú obe zložky rovnomerne rozložené a zliatiny majú veľmi dobré klzné vlastnosti. Olovené bronzy sú preto zvlášť vhodné na vylievanie ocelových panví klzných ložísk. Znášajú vysoké merné tlaky, pomerne veľké obvodové rýchlosti a je ich možné použiť aj pri zvýšených teplotách (asi 300°C).

- *Hliníkové bronzy* sú zliatiny medi, kde je hlavnou prísadou hliník. Pre technickú prax majú význam zliatiny s obsahom do 12 % Al. Používajú sa na odliatky pri stavbe vodných turbín a púmp a iné súčasti pracujúce pri vysokých teplotách a v chemickom priemysle.
- *Kremíkové bronzy*. Kremíkové bronzy (0,9 až 3,5 %) majú dobrú tvárnosť za tepla aj za studena a používajú sa tiež na výrobu odliatkov. Odolávajú účinkom kyseliny sírovej, soľnej a niektorým zásadám.
- *Berýliové bronzy*. Najväčší význam majú zliatiny s približne 2 % Be, kedy sa dosahujú najvyššie mechanické vlastnosti precipitačným vytvrdzovaním. Použitie berýliových bronzov je dané predovšetkým ich vysokou pevnosťou, tvrdosťou a odolnosťou proti korózii, ktorú tieto zliatiny nestrácajú ani vo vytvrdenom stave. Berýliové bronzy sú drahé a v normách STN nie sú zaradené.
- *Niklové bronzy*. Meď a nikel sú vzájomne dokonale rozpustné v tekutom aj v tuhom stave. Binárne zliatiny Cu-Ni s nízkym obsahom Ni (do 10 %) sa vyrábajú s minimálnym obsahom prímеси a používajú sa len obmedzene. Širšie uplatnenie majú komplexné ternárne zliatiny a viaczložkové, ktoré sú vytvrditeľné. Niklové bronzy majú dobrú pevnosť pri normálnej aj zvýšenej teplote, dobrú medzu únavy, sú odolné voči korózii aj pod napätím, odolávajú opotrebeniu; majú vysoký elektrický odpor. Nahrádzajú ich iné a lacnejšie zliatiny medi.

Štruktúra vybraných typov bronzu je dokumentovaná na obr. 2.14.

Kontrolné otázky

1. Ako rozdeľujeme zliatiny Cu?
2. Definujte mosadz a bronz.
3. Z ktorej zliatiny Cu sa vyrábajú nábojnice?
4. Kde sa používajú bronzy?

2.2 Superzliatiny

Výraz „superzliatina“ bol prvý krát použitý krátko po druhej svetovej vojne na označenie skupiny zliatin vyvinutých pre tepelné turbíny a turbíny leteckých motorov. Vývoj týchto zliatin bol motivovaný predovšetkým potrebou pracovať so stále vyššími vstupnými teplotami spalín (obežné lopatky leteckých turbín a iné) a tým aj vyššími výkonmi. Po vyčerpaní možností ocelí sa pozornosť obrátila k zliatinám niklu (V. Británia) a zliatinám kobaltu (USA). Rozsah aplikácií, kde sa používajú superzliatiny sa v posledných rokoch prudko rozšíril. V súčasnej dobe sa superzliatiny používajú v leteckých a pozemných plynových turbínach, raketových motoroch, chemických a petrolejárskych závodoch, lebo majú schopnosť uchovať si vysoké pevnosti, dokonca aj po dlhodobej tepelnej expozícii nad teplotou 650 °C, ktorá je hraničnou teplotou použitia žiarupevných ocelí. Ich široké uplatnenie pramení zo skutočnosti, že kombinujú vysokú pevnosť s dobrou ťažnosťou pri nízkych teplotách a vynikajúcou povrchovou stabilitou.

Superzliatiny sú tvorené hlavne prvkami VIII B skupiny Mendelejevovej sústavy prvkov a zvyčajne obsahujú rôznu kombináciu prvkov ako Fe, Ni, Co, Cr a taktiež menšieho množstva W, Mo, Ta, Nb, Ti a Al.

2.2.1 Štruktúra a vlastnosti niklových superzliatin

Superzliatiny niklu sú polykomponentné, vytvrditeľné, žiarupevné a žiaruvzdorné konštrukčné materiály s vysokou pevnosťou (až 1800 MPa), zvýšenou odolnosťou proti korózii za normálnych a zvýšených teplôt. Základnými charakteristikami niklových superzliatin sú vysoká fázová stabilita niklovej matrice, schopnosť spevňovania matrice v širokom rozsahu uplatnenia rôznych spevňovacích mechanizmov a povrchová stabilita pri vysokých teplotách. Funkcia zliatinových prísad v niklových superzliatinách je podmienená optimalizáciou vlastností zliatin používaných za rôznych podmienok (Tab. 2.3).

Tab. 2.3

Vplyv prísadových prvkov na superzliatiny niklu

Vplyv	Prvok
Stabilizácia FCC matrice	Co
Substitučné spevnenie	Co, Cr, Mo, Fe, W, Ta
Karbidické formy typu: MC M ₇ C ₃ M ₂₃ C ₆ M ₆ C	W, Ta, Ti, Mo, Nb Cr Cr, Mo, W Mo, W
Karbonitridy typu M(CN)	C, N
γ' Ni ₃ (Al, Ti)	Al, Ti
Tvorba precipitátov alebo intermetalidov	Al, Ti, Nb
Oxidačná odolnosť	Al, Cr, Ta
Zlepšenie vysokoteplotnej koróznej odolnosti	La, Th
Odolnosť proti sulfidom	Cr
Zlepšenie vlastností hraníc zŕn	B, Zr
Zlepšenie tvárnosti	Hf

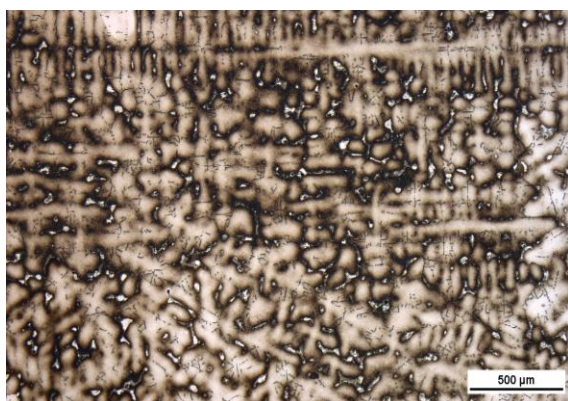
Niklové superzliatiny predstavujú z hľadiska chemického zloženia pomerne rozsiahlu skupinu komplexne legovaných zliatin. Zložitosť legovania základnej niklovej matrice veľkým počtom prvkov (z nich viaceré vo veľmi malých množstvách) nie je výsledkom presne zistených vplyvov jednotlivých prvkov na štruktúru a vlastnosti konkrétnej zliatiny, ale vychádza predovšetkým z empirických poznatkov. Napriek tomu je možné vymedziť aspoň základné charakteristiky týchto zliatin z hľadiska chemického zloženia a vplyvu jednotlivých legujúcich prvkov. Hlavné prísady v niklových superzliatinách možno rozdeliť do 4 skupín:

- **chróm** sa sčasti rozpúšťa v matrici, sčasti sa zúčastňuje na tvorbe komplexných karbidov. Cr rozpustený v γ-fáze je základným prvkom, ktorý zvyšuje žiaruvzdornosť niklových superzliatin,
- **kobalt** sa rozpúšťa substitučne v nikli a jeho základný význam spočíva v tom, že zvyšuje žiarupevnosť niklových superzliatin (zvyšuje rekryštalizačnú teplotu) stabilizuje MC karbidy a zlepšuje tvárnosť za tepla,
- **hliník a titán** umožňujú vytvrditeľnosť niklových superzliatin - intermetalický precipitát Ni₃(Al, Ti),
- **molybdén a volfrám** substitučne spevňujú maticu a tvoria karbidy, ktoré zvyšujú žiarupevnosť.

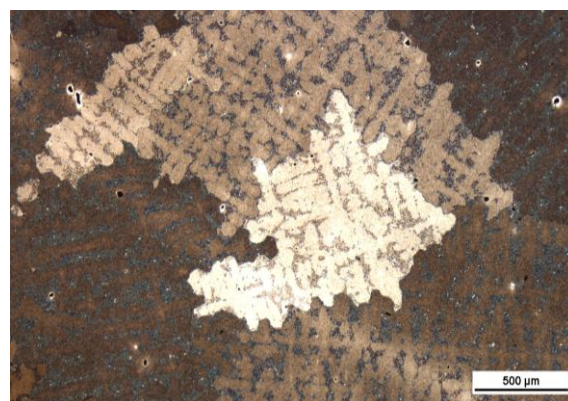
Podobne ako Co sa chová aj Fe, má však negatívny vplyv na žiaruvzdornosť a náchylnosť ku krehnutiu (vznik σ - fázy). Podobný účinok ako Al a Ti má Nb, ku skupine obsahujúcej Mo a W je možné priradiť Ta.

Okrem uvedených legúr obsahujú niklové superzliatiny aj malé množstvo ďalších prísad. Ide o prvky, ktoré brzdia difúziu ostatných prvkov v oblasti hraníc zŕn, bránia tým vzniku karbidických filmov a ochudobneniu priľahlých oblastí o spevňujúce prísady (B, Zr, Hf). Tým sa znižuje nebezpečenstvo vzniku trhliniek a predčasných krehkých lomov. Ďalšie používané mikroprísady (La, Ce, Y) zvyšujú žiaruvzdornosť.

S ohľadom na veľký počet legujúcich prvkov je východisková štruktúra liatych niklových superzliatin výrazne chemicky heterogénna, čo sa prejavuje výraznou dendritickou segregáciou, (obr. 2.15).



a) ŽS6U



b) ŽS6K

Obr. 2.15 Dendritická segregácia v niklových superzliatinách, lept. Marble

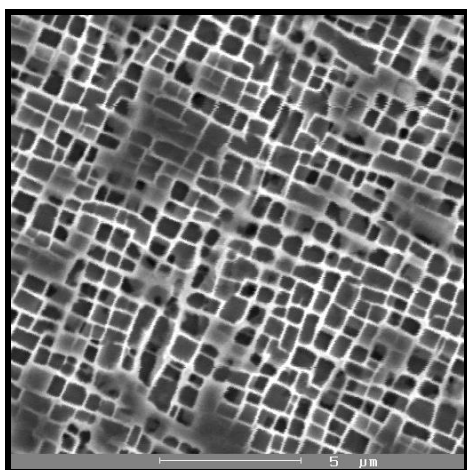
Základnou štruktúrnou zložkou (matricou) superzliatin v liatom stave je γ - fáza, t.j. tuhý roztok prísad v nikli. Tento tuhý roztok má kubickú plošne centrovanú mriežku K12. Na spevňovaní matrice sa podieľa fáza γ' , karbidy a u niektorých zliatin aj ďalšie spevňujúce fázy, ako boridy a pod. γ' - fáza - je obvykle popisovaná ako intermetalická zlúčenina $Ni_3(Al,Ti)$ s kubickou plošne centrovanou mriežkou L1₂ a je považovaná za primárnu spevňujúcu zložku (obr. 2.16a,b). Vzniká pri ochladzovaní tuhého roztoku γ . Vysoký stupeň podobnosti mriežky fázy γ' s mriežkou tuhého roztoku γ (približne 0 ÷ 1 %) vedie k dlhotrvajúcemu koherentnému vytvrdeniu (t.j. kryštálové roviny precipitátu γ' sú spojené s matricou γ). Okrem Ti a Al môže obsahovať prvky, ktoré nahrádzajú Ni, a to : Mo, Co, Cr a Fe. Morfológia γ' fázy (globulická, kubická, bunkovitá), ktorá výrazne ovplyvňuje výsledné vlastnosti superzliatiny, je daná chemickým zložením a tepelným spracovaním. Karbidy sa v mikroštruktúre niklových superzliatin vylučujú vo viacerých alternatívach. S istým zjednodušením možno hovoriť o základných skupinách: MC, M₆C - primárne karbidy a M₂₃C₆ - sekundárne karbidy.

- Karbid MC sa vyskytuje v blokoch alebo v tvare „čínskeho písma“, väčšinou vo vnútri, ale aj na hraniciach zŕn. Vytvára ho predovšetkým Ti, čiastočne sa v ňom rozpúšťajú Mo a W.
- Karbidy M₆C vznikajú v zliatinách obsahujúcich vyšší podiel Mo a W. Sú typickým komplexným karbidom - (Mo,W)₆C. Atómy Mo a W môžu byť sčasti nahradené atómami Fe, príp. Cr, Co, Ni. Vyskytujú sa vo forme blokov alebo majú Widmanstättenovu morfológiu.
- Karbid M₂₃C₆ sa vylučuje na hraniciach zŕn a spevňuje ich. Je typickým komplexným karbidom. Základným prvkom je Cr, ktorý môže nahrádzať Mo, W, Fe, Ni, Co. Karbidy M₂₃C₆ sa pri žíhaní ľahko rozpúšťajú a opäť pri starnutí precipitujú.

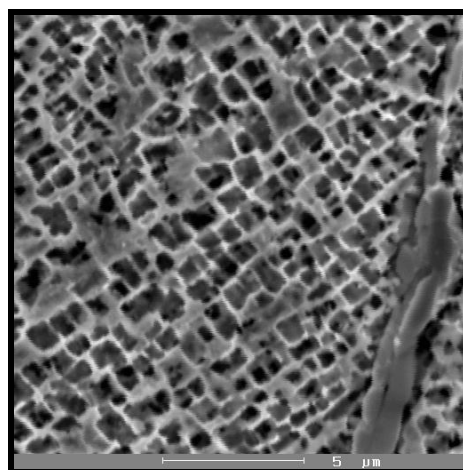
Karbidom MC a $M_{23}C_6$ sa pripisuje účasť na karbidických reakciách za vysokých teplôt, pri ktorých sa tvoria nové objemy fázy γ' podľa schémy:



Tieto karbidické reakcie porušujú prípadnú rovnováhu medzi fázami γ a γ' . Podľa základných predstáv o mikroštruktúre sa nachádzajú častice MC vo vnútri zŕn, zatiaľ čo $M_{23}C_6$ na ich hraniciach v retiazkovitom usporiadaní. Bloková (nesúvislá) štruktúra týchto karbidov sa považuje za dôležitú pre húževnatosť zliatiny. Retiazkovito vylúčené karbidy na hraniciach zŕn zvyšujú odolnosť proti tečeniu, pretože brzdia sklzy na hraniciach zŕn (obr. 2.16c,d).



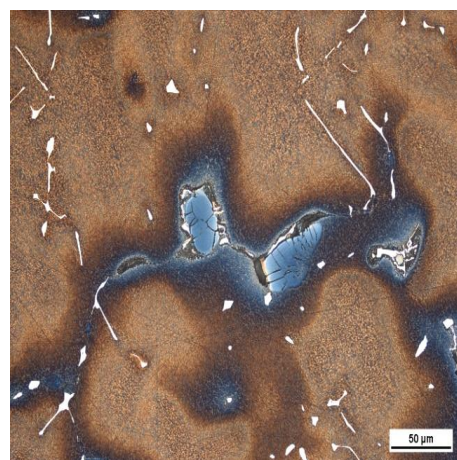
a) monokryštalická supezliatina CMSX - 4
lept. Marble



b) polykryštalická niklová supezliatina ŽS6K
lept. Marble



a) primárny karbid MC v ŽS6K
lept. Marble



b) dendritické odmiešanie, eutektikum γ/γ'
a sekundárne karbidy $M_{23}C_6$ v ŽS6U, lept. Beraha III

Obr. 2.16 Príklad mikroštruktúry niklových supezliatin

Komplexný prehľad fáz a zlúčenín, ktoré sa vyskytujú v niklových supezliatinách zobrazuje tab. 2.4.

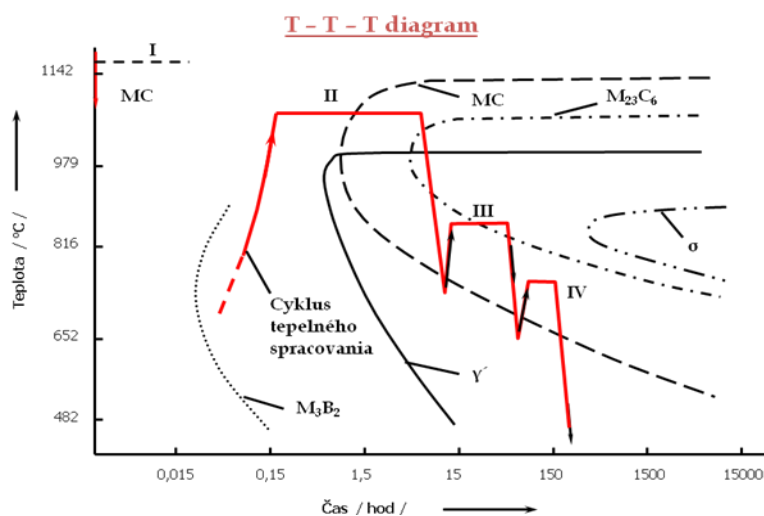
Požadovaná finálna štruktúra sa dosahuje *tepelným spracovaním - vytvrdzovaním*. Po tomto tepelnom spracovaní sú vlastnosti zliatin výsledkom kombinácie spevnenia legovaním (substitučne rozpustené atómy), precipitačného a disperzného vytvrdzenia. Princíp vytvrdzovania je pomerne jednoduchý, (obr. 2.17). Prvou operáciou je rozpúšťacie žihanie. Pomerne vysokú teplotu ohrevu umožňujú karbidy typu M_6C a M_7C_3 , primárne uložené väčšinou na hraniciach zŕn, zabraňujúce zhrubnutiu štruktúry počas ohrevu.

Tab. 2.4

Prehľad fáz vyskytujúcich sa v niklových superzliatinách

Fáza	Mriežka	Vzorec	Popis
γ'	Fcc	Ni_3Al $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$	Základná spevňujúca fáza v mnohých niklových superzliatinách; tvar sa mení od guľového ku kubickému; veľkosť sa mení s teplotou a dobou namáhania; rozdiel veľkosti kryštálovej mriežky od matrice 0 - 0,5 %.
η	Hcp	Ni_3Ti	Vyskytuje sa v kobaltových i niklových superzliatinách s vysokým obsahom hliníku a titanu po dlhodobom namáhaní; môže tvoriť bunkovité útvary na hraniciach zrna alebo ihlice vo vnútri zŕn vo Widmanstättenovej štruktúre.
γ''	Bct	Ni_3Nb	Základná spevňujúca fáza v zliatine Inconel 718; metastabilná fáza; γ'' precipituje ako koherentné diskovité častice.
δ	ortorombická	Ni_3Nb	Vyskytuje sa v prestarnutej zliatine Inconel 718; má ihlicovitý tvar, keď sa utvára medzi teplotami 815 - 980 °C a tvorí precipitáty vnútri zŕn pri vysokoteplotnom starnutí.
MC	kubická	TiC NbC HfC	Karbid titánu je čiastočne rozpustný v dusíku, zirkóne a molybdéne; zloženie je rôzne; tvorí nepravidelné globule; M môže byť Ti, Ta, Nb, Hf, Th alebo Zr.
M_{23}C_6	Fcc	Cr_{23}C_6 Fe_{23}C_6 W_{23}C_6 Mo_{23}C_6	Dôležitá je forma precipitácie; môže precipitovať ako film, globule, dosky, lamely a bunky; obvykle precipituje na hraniciach zrna.
M_6C	Fcc	$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}-\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$ $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{C}$ $\text{Ta}_3\text{Co}_3\text{C}$	Náhodne distribuované karbidy.
M_7C_3	hexagonálna	Cr_7C_3	Vyskytujú sa iba v zliatinách typu Nimonic 80A po vystavení teplotám nad 1000 °C a v niektorých kobaltových zliatinách; najčastejšie tvorí doskovité častice na hraniciach zŕn.
M_3B_2	tetragonálna	Ta_3B_2 , V_3B_2 Nb_3B_2 $(\text{Mo},\text{Ti},\text{Cr})_3\text{B}_2$ $(\text{Ni},\text{Fe})_3\text{B}_2$ Mo_2FeB_2	Vyskytuje sa v niklových zliatinách s obsahom bóru nad 0,03 %; vypadajú rovnako ako karbidy, ale nereagujú s karbidickými leptadlami.
MN	kubická	TiN, ZrN, NbN	Nitridy sa vyskytujú v zliatinách obsahujúcich titan, niób a zirkón; sú nerozpustné pod teplotou tavenia; majú kruhové alebo obdĺžnikové tvary.
μ	romboedrická	Co_7W_6 $(\text{Fe},\text{Co})_7(\text{Mo},\text{W})_6$	Vyskytujú sa v zliatinách s vysokým obsahom molybdénu a volfrámu; tvoria sa za vysokých teplôt; hrubozrnná Widmanstättenova štruktúra.
Laves	hexagonálna	Fe_2Nb , Fe_2Ti Fe_2Mo , Co_2Ta Co_2Ti	Často sa vyskytujú v superzliatinách kobaltu; najčastejšie vypadajú ako nepravidelné pretiahnuté globule.
σ	tetragonálna	FeCr, FeCrMo CrFeMoNi, CrCo CrNiMo	Vyskytujú sa častejšie v zliatinách kobaltu než v zliatinách niklu; najčastejšie vypadajú ako nepravidelné pretiahnuté globule.

Rozpúšťacím ohrevom (po určitom zotrvaní na teplote) sa získa presýtený roztok γ , ktorý sa v ďalších tepelných operáciách rozpadá precipitáciou (starnutím). Starnutím predovšetkým vzniká precipitát γ' , ktorý býva obvykle koherentný s mriežkou matrice γ . Súčasne sa vylučujú karbidy. Prevládajúcou reakciou u väčšiny zliatin je vznik karbidov $M_{23}C_6$ na hraniciach zŕn. K vylučovaniu fázy γ' dochádza bežne už pri ochladzovaní z teploty rozpúšťacieho žihania. Konkrétna voľba technologických parametrov závisí od chemického zloženia superzliatin. Voľba teploty rozpúšťacieho žihania (a zotrvania na teplote) závisí predovšetkým od teploty rozpustnosti fáz (prítomných v liatom stave) v tuhom roztoku γ . Pohybuje sa v rozmedzí 1040 a 1200 °C; zotrvanie na teplote okolo 4 hod. Teploty starnutia sa pri rozličných zliatinách pohybujú v intervale 600 až 1000 °C. starnutie býva v rade prípadov dvojstupňové, 1. stupeň vždy pri vyššej teplote (napr. 950 °C) a 2. stupeň pri nižšej teplote (napr. 750 °C). Zotrvanie na teplote starnutia obvykle prevyšuje 15 hod.



Obr. 2.17 Príklad T - T - T diagramu pre niklovú superzliatinu UDIMET 700

Hlavné štruktúrne faktory, ktoré ovplyvňujú mechanické vlastnosti a tým aj životnosť súčiastok vyrobených z niklovej superzliatin sú: precipitát γ' a jeho morfológia, karbidy a pórovitosť, vylúčenie nežiadúcich fáz. Za najzávažnejší faktor, ovplyvňujúci mechanické vlastnosti a životnosť, je považovaná morfológia a veľkosť precipitátu γ' , ktorého veľkosť po odlievaní je 0,4 ÷ 1,0 μm a má nepravidelne kuboidálny tvar. Optimálna veľkosť γ' - fázy pre získanie maximálnej medze pevnosti pri tečení sa dosahuje v rozmedzí teplôt 760°C ÷ 1100°C. Pre zliatinu CMSX - 2 je optimálna veľkosť γ' - fázy 0,35 ÷ 0,6 μm . K zväčšovaniu, resp. hrubnutiu precipitátu γ' dochádza vplyvom teploty a aplikovaného zaťaženia. Dá sa predpokladať, s ohľadom na údaje v tab. 2.4, že teplota a aplikované napätie majú najväčší vplyv na zmenu morfológie a veľkosti precipitátu γ' a tým aj negatívny vplyv na mechanické vlastnosti niklovej superzliatin.

Kontrolné otázky

1. Čo sú to superzliatin - aké majú vlastnosti?
2. Vymenujte hlavné prísadové prvky v Ni-superzliatinách.
3. Popíšte hlavné štruktúrne zložky Ni-superzliatin.
4. V akom tvare sa najčastejšie vylučujú prítomné karbidy?
5. Aké tepelné spracovanie sa aplikuje v Ni-superzliatinách?
6. Ktoré štruktúrne faktory ovplyvňujú životnosť súčiastok vyrobených z Ni-superzliatin.

2.2.2 Kobalt a jeho zliatiny, Co superzliatiny

Kobalt je polymorfný kov, ktorý sa svojimi vlastnosťami podobá na železo. Jeho merná hmotnosť je $8\,900\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, teplota tavenia $1\,495\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kryštalizuje v dvoch alotropických modifikáciách: nízkoteplotnej α s mriežkou hexagonálnou tesne usporiadanou (H12) a vysokoteplotnej β s mriežkou kubickou plošne centrovanou (K12). Teplota alotropickej premeny je $417\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kobalt je feromagnetický a Curieho teplota je $1\,120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Čistý kobalt sa takmer nepoužíva. Je v celosvetovom meradle veľmi deficitný.

Kobaltové zliatiny majú veľmi dobrú koróznú odolnosť a vysokoteplotné creepové vlastnosti. Zliatiny kobaltu našli uplatnenie ako magneticky tvrdé materiály. Ako konštrukčné a nástrojové materiály sa používajú najmä zliatiny odolné proti opotrebeniu (pre technické aplikácie i medicínske účely) a zliatiny žiaruvzorné a žiaruvzdorné (superzliatiny).

Stellity sú polykomponentné liate Co-zliatiny (objavené v r. 1907), vyznačujúce sa vysokou odolnosťou proti opotrebeniu a korózii aj za vyšších teplôt. Vyznačujú sa vysokou tvrdosťou pri normálnej teplote ($600\text{ HB} = 59\text{ až }68\text{ HRC}$) i pri teplotách nad $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pri teplote $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ až 200 HB) a sú označované ako *zliatiny s vysokou tvrdosťou*. Pri teplote nad $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ majú vyššiu tvrdosť než rýchlorezné ocele a ich opotrebenie pri vyšších teplotách je menšie než u rýchlorezných ocelí. Majú dosť premenlivé chemické zloženie. Najčastejšie ide o zliatiny Co a kovov vytvárajúcich tvrdé karbidy, hlavne Cr a W. Konvenčné stelly typu Co-Cr-W-C obsahujú vždy okolo 30 % chrómu, wolfrámu od 4 do 17 % a uhlíka od 1 do 3,7 %. V štruktúre majú karbidy M_7C_3 a v malom množstve M_6C_3 , bázu tvorí tuhý roztok chrómu a wolfrámu v kobalte. Množstvo karbidov M_7C_3 a závisí od obsahu chrómu, wolfrámu a uhlíka.

Počas kovania pri vysokých teplotách dochádza ku koalescencii karbidov a v dôsledku toho sa získava veľmi homogénne rozloženie globulárnych karbidov v tuhom roztoku. Tvrdosť stelitov závisí v prvom rade od tvrdých karbidov Cr_7C_3 (okolo $1\,600\text{ HV}$), ich tvaru, disperzity a rozloženia. Na druhej strane ich odolnosť proti opotrebeniu závisí nielen od karbidov, ale tiež od zloženia tuhého roztoku. Patria do skupiny materiálov, ktorých odolnosť proti oteru závisí od tvrdosti zliatiny. Všeobecne sa predpokladá, že matematické vyjadrenie oteruvzdornosti stelitov vychádza zo závislosti:

$$V = kPl/H \quad (1)$$

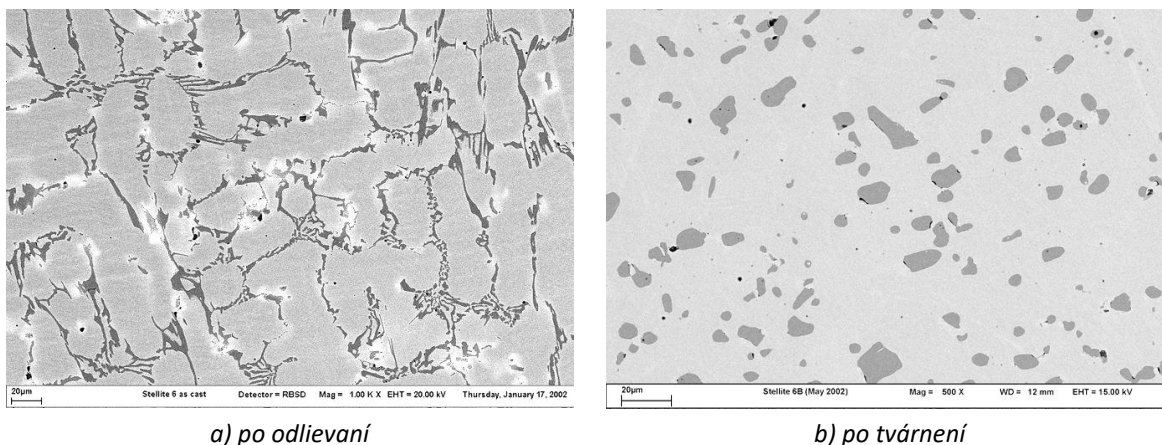
kde V je objem treného materiálu, P - zaťaženie, l - je dĺžka kontaktu skúmanej vzorky s protivzorkou, H - tvrdosť. Koeficient k závisí predovšetkým od metódy merania a má najčastejšie hodnotu od 10^{-4} do 10^{-5} . Tvrdosť stelitov závisí od obsahu uhlíka a jeho pomeru k obsahu bóru. Sklon k znižovaniu tvrdosti s nárastom teploty závisí predovšetkým od obsahu wolfrámu a molybdénu.

Stellity charakterizuje veľmi dobrá odolnosť proti oxidácii a korózii. Sú najviac odolné proti pôsobeniu kyseliny sírovej, fosforečnej a organických kyselín, ale ich odolnosť je ohraničená pri pôsobení kyseliny soľnej a dusičnej, najmä pri zvýšených teplotách. Všetky stelly sú zvárateľné.

Sú krehké, nekaliteľné a veľmi ťažko obrábateľné (až neobrobiteľné), ale brúsením je možné dosiahnuť vysokú hladkosť povrchu. Obrábanie stelitov sa najčastejšie robí náradím zo spekaných karbidov. Stelly sa predovšetkým používajú na nemazané časti strojov, ktoré vyžadujú odolnosť proti opotrebeniu pri zvýšených teplotách. Odlievajú sa z nich plátky na oceľové rezné nástroje, alebo sa používajú priamo ako návarový materiál (napr. na hlavy ventilov spaľovacích motorov - stellit 1, stellit 6 a stellit 12, alebo na naváranie zubov drevoobrábacích pílových kotúčov, na povrchy valcov pre papierenský alebo metalurgický priemysel).

Stellit 1 má vynikajúcu odolnosť voči oteru a korózii, je vhodný pre aplikácie, ako sú puzdrá čerpadiel, rotačné tesniace krúžky, opotrebovacie podložky, výtlačné skrutky a ložiskové púzdra. Zachováva si svoju tvrdosť aj pri teplotách nad $760\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Stellit 6 - odlievané a navárané formy majú charakteristickú podeutektickú štruktúru, pozostávajúcu z komplexných, opotrebeniu odolných karbidov disperzne vylúčených v pevnejšej, húževnatejšej matici CoCr (obr. 2.18a). Táto mikroštruktúra zabezpečuje výnimočnú odolnosť proti opotrebeniu. Jednak je to spôsobené tvrdými karbidmi, ktoré zvyšujú odolnosť materiálu proti šmykovému a abrazívnemu opotrebeniu a CoCr matrica je odolná proti kavitácii a korózii. Avšak hlavnou nevýhodou odlievanej mikroštruktúry je výskyt krehkých karbidov vo forme polospojitej sieťky. Odliatky sa občas spracovávajú technológiou HIP za účelom uzatvorenia, resp. zníženia odlievacích defektov a pórovitosti, avšak tento proces nemá výrazný vplyv na morfológiu a spôsob vylúčenia karbidickej sieťky, hoci sa môžu vytvoriť nové typy sekundárnych karbidov ako výsledok napr. starnutia.



Obr. 2.18 Mikroštruktúra stellitu 6

Tvárnenny Stellite 6 má úplne odlišnú štruktúru. Karbidy sú vplyvom mechanického spracovania „rozbité“ a rovnomerne rozložené v mikroštruktúre (obr. 2.18b). Tento typ mikroštruktúry umožňuje karbidom plniť ich primárnu funkciu v zliatine - zabezpečovať odolnosť proti opotrebeniu, a zároveň sa tým zabráni vzniku krehkej karbidickej sieťky. Z tohto dôvodu vykazujú tvárnené formy stellitu výrazné zlepšenie mechanických vlastností a húževnatosti. Húževnatosť mechanicky spracovanej zliatiny sa môže zvýšiť až 4-násobne v porovnaní s odlievanou zliatinou a odolnosť proti opotrebeniu a tvrdosť sa nemenia (tab. 2.5). Príkladom je zliatina Talonit, čo je za tepla valcovaný stellit 6BH (H značí valcovanie za tepla - hot rolling), z ktorej sa vyrábajú nože, pretože v porovnaní s oceľou má oveľa vyššiu koróziivzdornosť a lepšie rezné vlastnosti (vydržia dlhšie ostré).

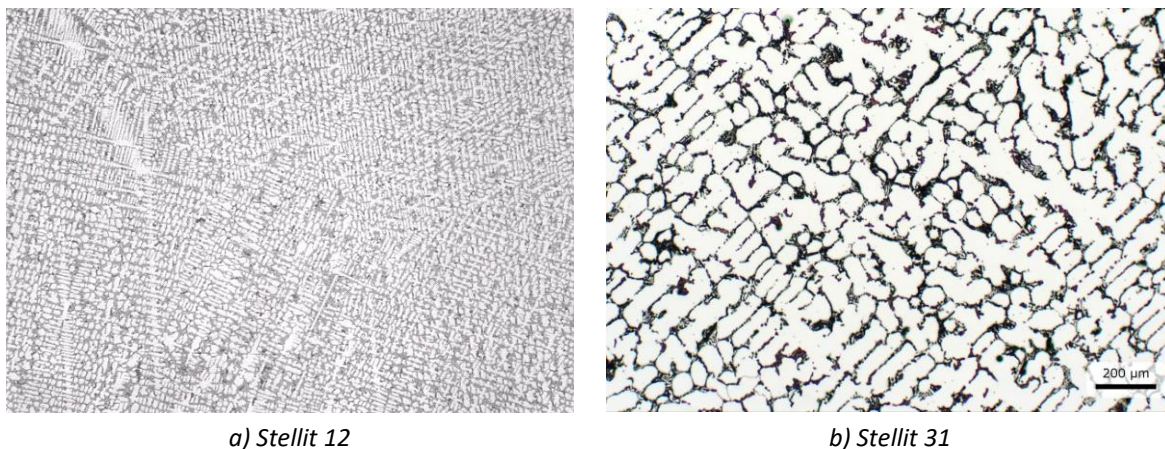
Tab. 2.5

Porovnanie vybraných mechanických charakteristík Stellitu 6

Charakteristika	odlievaný	tvárnený	po aplikácii HIP
Pevnosť v ťahu, R_m [MPa]	790 ÷ 840	900	> 1 200
Dohovorená medza klzu, R_p [MPa]	$R_{p0,1} = 480$	$R_{p0,2} = 480$	$R_{p0,2} > 730$
Ťažnosť [%]	< 1	5	10
Charpyho nárazová energia [J]	12	≈ 40	100

Zliatina *Stellit 12* je považovaná za medzistupeň medzi Stelitom 6 a Stelitom 1. Obsahuje vyšší podiel krehkých a tvrdých karbidov ako Stellit 6 a má zvýšenú odolnosť proti nízkouhlovej erózii, abrazii a šmykovému opotrebeniu pri zachovaní si uspokojivej rázovej odolnosti a kavitácii. Vyšší obsah wolfrámu zabezpečuje lepšie žiarupevné vlastnosti v porovnaní so Stelitom 6 a môže sa používať do teplôt ≈ 700°C. Mikroštruktúra je dokumentová na obr. 2.19a. Stellit 12 sa často používa na obrábacie nástroje, ktoré musia odolávať abrazii, teplote a korózii (priemyselné nože

na rezanie kobercov, plastu, papiera a syntetických vlákien a rezné zuby, resp. hroty píl v drevárskom alebo lesnom priemysle). Taktiež sa používa na výrobu ovládacích panelov v nápojovom priemysle, lopatky čerpadiel, panvy ložísk, vysoko namáhané obloženie ventilov motora, v kovospracujúcom priemysle a hrany lopatiek rotorov.



Obr. 2.19 Mikroštruktúra Co - zliatin

Stellite 31 - zliatina ASTM F75 patrí do skupiny zliatin Co-Cr-Mo. Jedná sa o nemagnetickú kobaltovú polykryštalickú superzliatinu, ktorá sa odlieva vo vákuu metódou vytaviteľných modelov. V niektorých prípadoch sa oproti ostatným superzliatinám odlieva na vzduchu. Pre svoje výnimočné mechanické vlastnosti, odolnosť proti opotrebeniu a biokompatibilitu sa používa na biomedicínske aplikácie, napr. na zubné implantáty, ortopedické súčasti a pod. Zliatiny skupiny Co-Cr-Mo sa taktiež používajú aj na súčasti leteckých turbínových motorov z dôvodu výborných kombinácii mechanických (únavových a creepových) a korózných vlastností za vysokých teplôt. Pre zlepšenie mechanických vlastností sa odporúča tepelné spracovanie, t. j. homogenizačné žiňanie pri teplote 1 220 °C po dobu 4 h v ochrannnej atmosfére Ar s ochladzovaním od 1 220 °C po 760 °C maximálne za 8 min. z dôvodu rozpúšťania karbidov. Keďže sa jedná o zliatinu určenú na odlievanie, vyskytujú sa v odliatkoch zlievarenské chyby. Tie sa najčastejšie odstraňujú (alebo sa znižuje ich podiel) HIP-ovaním pri teplote 1 220 °C.

Tab. 2.6

Chemické zloženie vybraných Stelliteov (podľa Deloro Stellite), hm. %

Zliatina	Co	Cr	W	C	Ni	Si	Fe	Mn
Stellite 6	Zákl.	27 - 32	3,5 - 6	0.9 – 1,4	2,5	1	2,5	1
Stellite 12	Zákl.	27 - 32	7,5 – 9,5	1,4 – 1,7 (obloženia) 1,7 – 2,0 (odliatky)	2,5	1	2,5	1
Stellite 31	Zákl.	26	7,5	0,5	10	1	1,5	1

Mikroštruktúra zliatiny (obr. 2.19b) je tvorená základným tuhým roztokom Co_α (FCC mriežka), karbidmi M_{23}C_6 (Cr_{23}C_6 alebo komplexné s Cr, Mo) v lamelárnej alebo blokovej morfológii a v liatom stave niekedy aj σ - fázou. Avšak metastabilná σ - fáza v štruktúre vzniká pri ochladzovaní pri teplote 1 200 °C a pri teplote pod 1 150 °C sa zvyčajne transformuje na M_{23}C_6 . Občas sa v štruktúre vyskytuje aj eutektikum (Co_α a σ - fáza). Na mechanické vlastnosti má vplyv hlavne množstvo, tvar, veľkosť a rozmiestnenie karbidov M_{23}C_6 . Mechanické vlastnosti sa zhoršujú, pokiaľ sa karbidy na hraniciach zŕn spájajú (vytvárajú krehkú karbidickú sieťku) alebo hrubnú. Po homogenizačnom žiňaní alebo HIP-ovaní s homogenizáciou sa karbidy M_{23}C_6 rozpúšťajú, čo má za následok zníženie tvrdosti, ale zvýšenie medze klzu, ťažnosti a pod. Existencia σ - fázy v štruktúre materiálu má taktiež negatívny vplyv na mechanické vlastnosti.

Chemické zloženie kobaltových zliatin Stellite v hm % a vybrané mechanické charakteristiky sú uvedené v tab. 2.6 a tab. 2.7.

Tab. 2.7

Vybrané fyzikálne a mechanické charakteristiky Stellite® (podľa Deloro Stellite)

Zliatina	Stellite 6	Stellite 12	Stellite 31
Hustota ρ (g.cm ⁻³)	8,46	8,53	8,61
Teplota tavenia [°C]	1 285 – 1 395	1 200 – 1 365	13 40 – 1 395
Tvrdosť	37 - 45 HRC	45 - 51 HRC	20 - 35 HRC
	400 - 490 HV	435 - 590 HV	
Medza pevnosti R_m [MPa]	790 - 840 (liaty)	740 (liaty)	750 (liaty)
	> 1 200 (HIP)	1 200 (HIP)	960 (po TS)
Medza klzu $R_{p0,2}$ [MPa]	480 (liaty)	580 (liaty)	430 (liaty)
	>730 (HIP)	900 (HIP)	560 (po TS)
Ťažnosť A [%]	<1 (liaty)	<1 (liaty)	10 (liaty)
	10 (HIP)	2 (HIP)	20 (po TS)
Modul pružnosti E [GPa]	-	226 (liaty)	207
		208 (HIP)	

K ďalším Co-zliatinám patria zliatiny ako:

Tribaloy - vyvinuté pre aplikácie, v ktorých sa extrémne opotrebenie kombinuje s vysokou teplotou a koróznym médiom. Vysoký obsah molybdénu zabezpečuje vynikajúce vlastnosti pri tzv. chode nasucho (netreba mazať) a možno ich použiť pri teplotách až do 800 - 1 000 °C.

Vitalium - zliatina na implantáty. Začala sa používať v 50-tych na stomatologické odliatky (65 % Co, 27 % Cr, 6 % Mo a 2 % Ni). Neskôr (po nevelkej modifikácii chemického zloženia) našla použitie na výrobu implantátov, predovšetkým v odlievaní endoprotéz na trvalé zastupovanie opotrebovaných častí ľudského organizmu. V súčasnosti sú bedrové endoprotézy vo viacerých krajinách vyrábané práve zo zliatin kobaltu Co-Cr-Mo.

Kobaltové superzliatiny. Superzliatiny sa v podstate nelíšia svojim chemickým zložením od stellite, rozdiel je v ich použití. Prototypom superzliatin bola zliatina Vitalium (obsahujúca 0,4 % C, 30 % Cr, 5 % Mo, 2 % Ni). Pre svoju odolnosť proti korózii a dobré zlievárenské vlastnosti sa rozšírila oblasť jej použitia najskôr na lopatky plynových turbín a s ohľadom na vynikajúcu žiaruvzornosť a žiaruvzdornosť sa v súčasnosti používa na výrobu vysoko zaťažených prvkov v kozmickom priemysle, v leteckom priemysle - v prúdových motoroch na lopatky turbín a riadiace lopatky, spaľovacie komory atď. Chemické zloženie kobaltových superzliatin vyrábaných v súčasnosti v USA je uvedené v tab. 2.8. Superzliatiny sa odlišujú od zliatiny Vitalium predovšetkým náhradou molybdénu, volfrámom a eventuálnym prídavkom bóru, tantalu alebo zirkónu. Vyšší obsah niklu vyplýva výlučne zo snahy ušetriť kobalt.

Štruktúra týchto zliatin sa skladá z fázy β , ktorá je tuhým roztokom stopových prvkov v kobalte s mriežkou kubickou plošne centrovanou (K12). Tuhý roztok je spevnený volfrámom a molybdénom a taktiež disperznými časticami karbidov M_7C_3 , $M_{23}C_6$ a tiež MC, ak je prítomný tantal, niób, zirkón a hafnium. Karbidy M_7C_3 môžu byť pri väčších obsahoch uhlíka zložkami eutektík. Superzliatiny sa vyrábajú procesom tavenia vo vákuu, pri dodržaní prísneho chemického zloženia. Prekročenie maximálneho prípustného obsahu prvkov ako sú W, Mo a Cr vedie

k vytváraniu nežiaducich a škodlivých fáz podobných ako v prípade niklových superzliatin, σ - fáza a Lavesove fázy (Co_3Ti - tetragonálna tesne usporiadaná fáza, TCP). V tab. 2.9 je uvedený vplyv niektorých legujúcich prvkov v kobaľtových superzliatinách.

Tab. 2.8

Superzliatiny na báze kobaľtu

Označenie superzliatiny	Obsah prvkov v hm%												Hustota g.cm^{-3}
	Ni	Cr	Co	W	Ta	Ti	Fe	Mn	Si	C	B	Zr	
X - 40/45	10	25.5	54	7.5	-	-	-	0.7	0.7	0.5	-	-	8,6
FSX - 414	10	29	52	7.5	-	-	1	-	-	0.25	0.01	-	8,3
Mar - M302	-	21.5	58	10	9	-	-	-	-	0.85	0.005	0.2	9,2
Mar - M509	10	23.5	55	7	3.5	0.2	-	-	-	0.6	-	0.5	8,9
Haynes 188	22	22	39.2	14	-	-	3	-	-	0.1	-	-	9,1

Tab. 2.9

Vplyv legujúcich prvkov v kobaľtových superzliatinách.

Prvky	Ni	Cr	W	Ti, Zr, Cb, Ta	C
Základná funkcia	Stabilizuje austenitickú maticu	Stabilizátor povrchu + vytváranie karbidov	Spevnenie tuhého roztoku	Karbidotvorné prvky	Vytvára karbidy
Problémy pri prekročení obsahu	Znižuje koróznú odolnosť	Vytvára TCP fázy	Vytvára TCP fázy	Znižujú stabilitu povrchu	Znižuje ťažnosť

Podobne ako u superzliatin niklu predstavujú ďalší vývojový stupeň monokryštalické lopatky leteckých motorov, pripravené riadenou kryštalizáciou. Chemické zloženie superzliatin tzv. monokryštalických na báze kobaľtu sa líši od polykryštalických len vylúčením prvkov, ktoré stabilizujú hranice, ako je uhlík, bór alebo zirkón. Monokryštalické lopatky vyrobené zo superzliatin na báze kobaľtu boli v roku 1982 použité pri stavbe turbín v lietadlách Boeing 767 a Airbus A 310.

Ďalším krokom v rozvoji technológie častí vyrábaných z Co-superzliatin je zavedenie ochranných keramických vrstiev z korundu Al_2O_3 alebo oxidu zirkónu ZrO_2 . Takéto vrstvy o hrúbke 0,2 mm sa nanášajú plazmovo alebo vákuovo pri nahrievaní prúdom elektrónov.

Kontrolné otázky

1. Charakterizujte Co-zliatiny.
2. Popíšte mikroštruktúru stelitov.
3. V akých aplikáciách sa používajú Co-zliatiny?
4. Kde sa využíva Vitalium?
5. Aký je rozdiel medzi Ni- a Co-superzliatinami?

2.3 Vývojové trendy materiálov na odliatky - ADI liatiny

Grafitické liatiny predstavujú perspektívne materiály, ktorých vývoj smeruje k liatinám s vysokými úžitkovými vlastnosťami. V posledných desaťročiach sa stali akceptovanou a nenahraditeľnou súčasťou moderného priemyslu. Dnes predstavujú prevažnú časť materiálov, používaných na výrobu odliatkov liatiny s guľôčkovým tvarom grafitu (LGG).

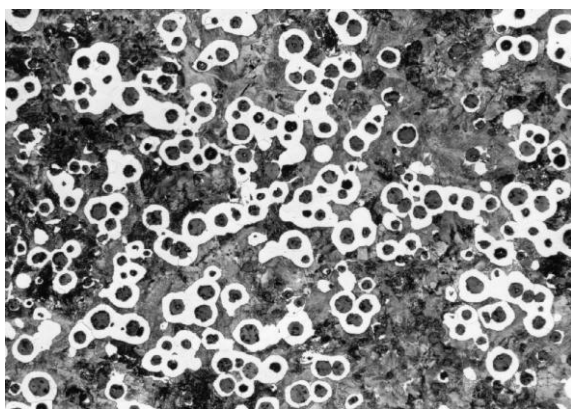
Kryštalizáciu grafitu možno podstatne ovplyvniť úpravou tekutého kovu pridávaním látok ovplyvňujúcich počet kryštalizačných zárodkov (očkovanie) alebo rast týchto zárodkov (modifikovanie). Očkovaním sa zjemní grafit a modifikovaním sa upraví jeho tvar. Základným kritériom pri rozdelení grafitických liatin je tvar vylúčeného grafitu. Grafit môže vznikať aj grafitizáciou cementitu v tuhom stave, preto medzi grafitické liatiny môžeme zaradiť aj temperované liatiny.

Základné tvary grafitu v grafitických liatinách podľa normy STN EN 1560 sú lupienkový, guľôčkový, pavúčkovitý a červíkovitý. Grafitové častice oslabujú štruktúru a porušujú kontinuitu základnej kovovej hmoty. Pri namáhaní odliatku dochádza k vzniku miestnych koncentrácií napätí v oblasti grafitu a jeho hodnoty môžu 10 až 20 x prevýšiť menovité napätia. Najsilnejší vrubový účinok má v štruktúre vylúčenie grafitu v tvare hrubých lupienkov. Priaznivejšími tvarmi z hľadiska koncentrácií napätí a porušovania celistvosti matrice liatin sú guľôčky v liatine s guľôčkovým grafitom alebo vločky grafitu v temperovaných liatinách. Štruktúra grafitických liatin je tvorená grafitom a základnou kovovou hmotou (matricou). Na vlastnosti liatin má rozhodujúci vplyv tvar, veľkosť, obsah a spôsob rozloženia grafitu a druh matrice (perlit, ferit, cementit, prípadné ďalšie produkty transformácie austenitu) a fosfidické eutektikum - steadit. Perlit je najčastejšie lamelárny a s jeho rastúcim množstvom sa zvyšuje tvrdosť, pevnosť a odolnosť proti opotrebeniu, avšak klesá húževnatosť a plasticita. Naopak vyšší podiel feritu v štruktúre najmä u liatin s guľôčkovým grafitom vedie k zvýšeniu ťažnosti a húževnatosti.

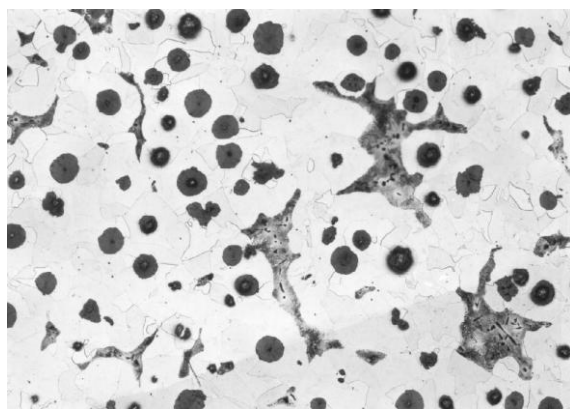
Liatina s guľôčkovým tvarom grafitu (LGG).

Štruktúra liatiny s guľôčkovým grafitom je tvorená kovovou matricou a v nej rozloženými časticami grafitu. Grafitické častice sú vylúčené vo forme zŕn a majú guľovitý alebo globulovitý tvar, ktorý je z hľadiska koncentrácie napätia najvýhodnejšou formou vylúčenia grafitu. Táto forma grafitu sa dosahuje modifikovaním prvkami Mg, Ce, Y, ktoré sú tzv. globulizátory grafitu. Tieto prvky spôsobujú zvýšenie stability karbidov, preto nasleduje grafitizačné očkovanie alebo sa použijú komplexné modifikátory, ktoré obsahujú modifikujúce a očkujúce látky. Kovová matrica môže byť perlitická (obr. 2.20a), tvorená zmesou perlitu a feritu alebo feritická (obr. 2.20b) a závisí od chemického zloženia a rýchlosti ochladzovania.

Liatina s guľôčkovým grafitom sa najčastejšie vyrába modifikovaním taveniny (alebo východiskovej fázy liatiny s lupienkovým grafitom (LLG) najčastejšie eutektického zloženia s nižším obsahom nečistôt) čistým horčíkom alebo horčíkovými zliatinami Fe-Si-Mg (s 5 až 10 % Mg). Niektoré prísady, ktoré sú súčasťou LGG (Sn, Ti, As, Bi) narušujú tvorbu pravidelného guľovitého grafitu a preto ich koncentrácia musí byť v určitých hraniciach.



a) perliticko - feritická LGG



b) feriticko – perlitická LGG

Obr. 2.20 Mikroštruktúra liatiny s guľôčkovým tvarom grafitu, zv. 100x, lept. 3 % Nital

Vlastnosti LGG môžeme odvodiť resp. charakterizovať podobne ako u LLG na základe tvaru grafitu. Z hľadiska jeho veľmi výhodného tvaru sa táto liatina radí medzi materiály s výbornými mechanickými vlastnosťami a je vhodná na výrobu odliatkov. Práve zrná grafitu majú tendenciu narušovať súvislosť matrice a tým spôsobovať koncentráciu napätí pri namáhaní materiálu. Účinky napätí sú tým väčšie, čím je častica grafitu väčšia a jej polomer zakrivenia menší. Gulôčkový tvar grafitu má v porovnaní s iným tvarom grafitu len malý vrubový účinok a preto mechanické vlastnosti tejto liatiny sa blížila k vlastnostiam ocelí.

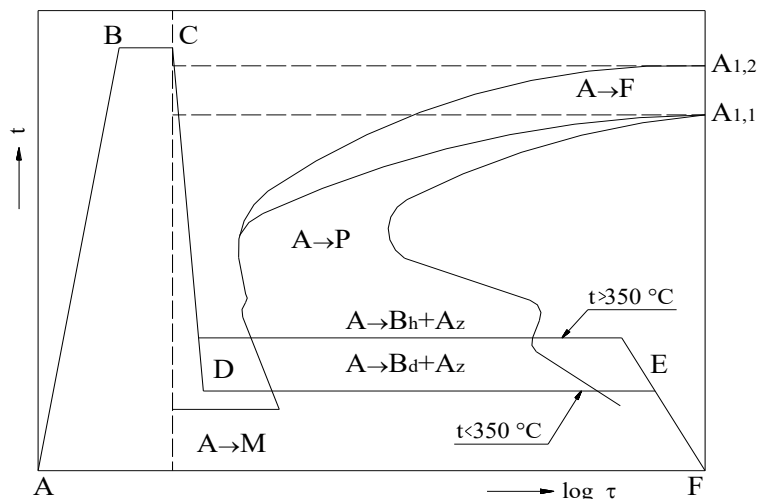
Podstatný význam pre mechanické vlastnosti LGG má aj charakter matrice. Liatina s gulôčkovým grafitom má na rozdiel od LLG pomerne veľkú ťažnosť. Perlitická matrica liatiny s gulôčkovým grafitom má v porovnaní s feritickou matricou vyššiu pevnosť v ťahu, ale nižšiu ťažnosť. Prítomnosť feritu spôsobuje pokles medze pevnosti a medze klzu, ale rastie húževnatosť, obrábateľnosť a pod. Materiály určené na výrobu odliatkov dosahujú pevnosť v ťahu $R_m = 400$ až 700 MPa, ťažnosť $A = 20$ až 2% a tvrdosť 150 HB až 300 HB.

Hlavnou prednosťou liatiny s gulôčkovým grafitom pri porovnaní s oceľami sú zlievárenské schopnosti a schopnosti útlmu. Zlievárenská schopnosť sa prejavuje už nižšou taviacou teplotou (asi o 350°C) ako pri oceli, čo znamená nižšiu energetickú náročnosť pri tavení a menšie namáhanie foriem. S týmto tiež súvisí aj lepší povrch odliatkov a nižšie náklady na jeho úpravu.

Liatiny s gulôčkovým grafitom sa používajú na výrobu odliatkov vysokonamáhaných súčiastok (kľukové hriadele, ojnice, piesty, ale aj bloky naftových motorov, ložiskové skrine železničných vagónov, ozubené kolesá, lisovacie zápustky a pod.).

Izotermicky zušľachtená liatina s gulôčkovým grafitom (ADI)

ADI liatina je typ liatiny, ktorú môžeme získať postupom moderného tepelného spracovania, ktorým je *izotermické zušľachtenie* (obr. 2.21). Získame tým optimálnu kombináciu pevnostných a plastických vlastností.



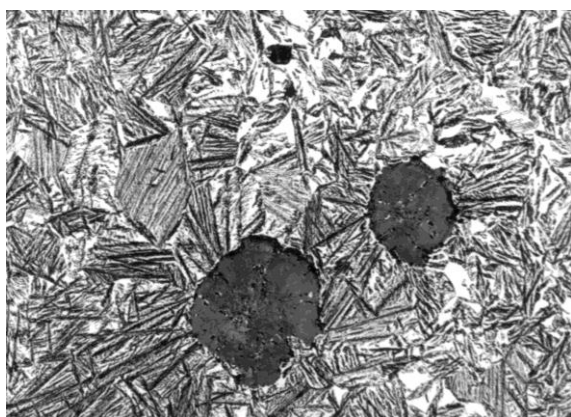
Obr. 2.21 Schéma priebehu izotermického zušľachtenia tvárnej liatiny v diagrame IRA

Izotermické zušľachtenie pozostáva z austenitizácie a následného ochladenia nadkritickou rýchlosťou do oblasti bainitickej premeny. Táto premena sa uskutočňuje v solnom kúpeli pri konštantnej teplote (250 až 450°C). Po zotrvaní v solnom kúpeli ($0,5$ až 3 h) nasleduje dochladzovanie na vzduchu, alebo vo vode. Na rozdiel od bežných ocelí sa bainitická premena u tvárnej liatiny neuskutoční až do konca, ale po určitej dobe sa zastaví a vo výslednej štruktúre zostáva zachované určité množstvo zvyškového austenitu. Táto plastická fáza sa významne podieľa na veľmi dobrých mechanických a únavových vlastnostiach ADI liatin.

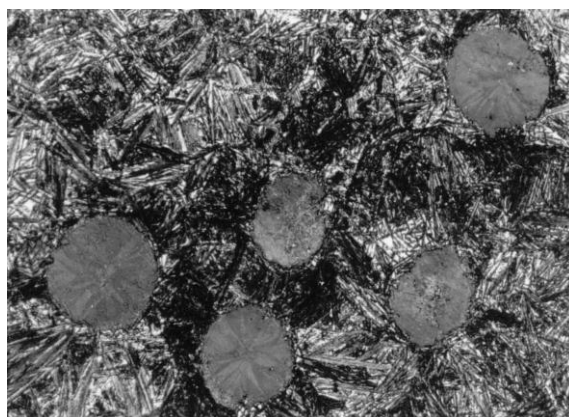
Izotermickým zušľachtením získame štruktúru, ktorá je tvorená maticou horného (obr. 2.22a) alebo dolného bainitu (obr. 2.22b) s ihlicovitým tvarom (niekedy tiež uvádzaný ako acikulárny

ihlicovitý ferit) a vysokouhlíkovým zvyškovým austenitom. V matrici sú rozložené zrná grafitu s guľôčkovým tvarom. V niektorých literatúrach je ADI liatina charakterizovaná ako bainitická liatina s guľôčkovým grafitom, ale toto tvrdenie je diskutabilné a nie všetci autori sa s ním stotožňujú, keďže táto štruktúra neobsahuje karbidy. Vysokouhlíkový austenit je tepelne stabilný do extrémne nízkej teploty, ale spevňuje sa deformáciou za studena a v určitých miestach sa bude pri výhodných podmienkach namáhania meniť na martenzit. ADI liatina sa na základe svojich vlastností spevňuje napätím pri prevádzkovom zaťažení.

Z hľadiska tepelného spracovania, predovšetkým pre zabezpečenie prekaliteľnosti v celom objeme je potrebné liatinu legovať a to Ni, alebo Cu a Mo. Práve tieto legúry posúvajú začiatok perlitickej premeny a znižuje sa nebezpečie perlitizácie. Na výsledné vlastnosti ADI liatin má vplyv aj technológia výroby, čistota tavby (triedený vsádzkový materiál, optimálny priebeh tavby, vhodný taviaci agregát, modifikovanie a očkovanie), teplota liatia, správny návrh vtokovej sústavy, vhodné a kvalitné formovacie materiály a pod.



a) so štruktúrou horného bainitu



b) so štruktúrou dolného bainitu

Obr. 2.22 Mikroštruktúra liatiny ADI, zv. 400 $\times$, lept. 1% Nital

Izotermicky zušľachtená tvárna liatina s guľôčkovým grafitom je takmer dvakrát pevnejšia než zvyčajné normované druhy liatiny s guľôčkovým grafitom pri zachovaní vysokej ťažnosti a húževnatosti. ADI liatiny majú navyše mimoriadnu odolnosť voči opotrebeniu a vyššiu medzu únavy, čím umožňujú znížiť hmotnosť súčiastok a náklady na rovnomerný alebo zlepšený výkon.

Použitie ADI liatiny v súčasnosti je veľmi rozmanité. Prvou rozsiahlou aplikáciou ADI liatiny boli rozmerné ozubené kolesá pre výrobu stacionárnych hnacích zariadení. Ďalej sa vyrábajú segmenty ozubených vencov pre karuselové pece, kužeľové ozubené kolesá. Veľká časť týchto liatin je venovaná použitiu na ozubené kolesá a kľukové hriadele pre automobilový priemysel a pod.

Kontrolné otázky

1. Ako rozdeľujeme grafitické liatiny?
2. Ktoré štruktúrne zložky ovplyvňujú vlastnosti grafitických liatin.
3. Vysvetlite skratky LLG, LČG a LGG?
4. Čo sú to ADI liatiny, ako sa vyrábajú a kde sa používajú?

2.4 Nástrojové a rýchlorezné ocele

Nástrojové ocele sa vyrábajú v elektrických oblúkových alebo indukčných peciach s menšou hmotnosťou tavby z triedených surovín. Do úvahy prichádzajú aj iné, špeciálne technologické postupy, ako napr. výroba vo vákuových peciach, elektrotroskové pretavovanie ocelí, technológie práškovej metalurgie, a pod. Týmito výrobnými postupmi sa dosahuje vysoká čistota ocelí (obsahujú veľmi málo vtrúsenín) a rovnorodosť (homogenita) štruktúry. Použitým špeciálnym

metalurgickým postupom a zvýšenému obsahu legúr potom zodpovedá aj cena týchto materiálov, ktorá podstatne prevyšuje cenu konštrukčných ocelí.

Nástrojové ocele *rozdeľujeme z viacerých hľadísk* - podľa: pracovnej teploty, množstva legujúcich prvkov, chemického zloženia, spôsobu výroby a podľa účelu použitia.

Podľa pracovnej teploty a množstva legujúcich prvkov delíme nástrojové ocele na:

- do 200°C - nelegované (sumárny obsah legujúcich prvkov do 5 %),
- 250 až 300 °C - nízkolegované (sumárny obsah legujúcich prvkov 5 až 10 %),
- 400 až 600 °C - vysokolegované (sumárny obsah legujúcich prvkov nad 10 %),
- nad 600°C - rýchlirezne.

Rozdelenie nástrojových ocelí podľa chemického zloženia je uvedené v tab. 2.10.

Tab. 2.10

Rozdelenie nástrojových ocelí podľa chemického zloženia STN EN 10020

Podľa STN EN 10020	Podľa STN
Nástrojové ocele nelegované	Nelegované nástrojové ocele
C35U (19 065)	Nízkouhlíkové (0,3 - 0,6 % C)
C105U (19 191)	Stredneuhlíkové (0,5 - 1,1 % C)
C125U (19 255)	Vysokouhlíkové (1,0 - 1,5 % C)
Nástrojové ocele legované	Legované nástrojové ocele
90MnV8 (19 312)	Nízkolegované (do 5 % legúr)
35CrMo8 (19 520)	Strednelegované (5 - 10 % legúr)
X210Cr12 (19 436)	Vysokolegované (nad 10 % legúr)
Rýchlirezne ocele	Rýchlirezne ocele
HS 3-2-2 (19 820)	Ocele pre bežné použitie
HS 6-5-2 (19 830)	Výkonné ocele
HS 10-5-3-10 (19 861)	Vysoko výkonné ocele (+ Co)

Podľa spôsobu výroby delíme nástrojové ocele na ocele vyrábané:

- tvárnením,
- odlieváním,
- práškovou metalurgiou.

Podľa účelu použitia:

A - ocele na rezné nástroje: 1 - pre obrábanie
2 - na rezanie, krájanie, sekanie

B - ocele na nástroje na strihanie: S - za studena
T - za tepla

C - ocele na nástroje na tvárnenie

S - za studena

1 - na tvarovacie lisovadlá

2 - na ťažidlá a pretahovadlá

3 - na razidlá a zápustkové lisovadlá

4 - na pretlačovadlá

T - za tepla

1 - na kovadlá

2 - na kovátko pre rotačné kovanie

3 - na valce

4 - na zápustky a kovací trne

5 - na tlačidlá
6 - na valce

5 - na pretahovacie trne
6 - na pretlačovadlá

D - ocele na formy

- 1 - pre tlakové liatie kovov
- 2 - pre lisovanie kovových a nekovových práškov
- 3 - pre spracovanie plastických hmôt
- 4 - pre tvárnenie pryže
- 5 - na sklo, porcelán a keramický materiál

E - ocele na nástroje na drvenie a mletie

F - ocele na ručné nástroje a náradie

- 1 - pre obrábanie
- 2 - pre rezanie, krájanie a sekanie
- 3 - pre strihanie
- 4 - pre tvárnenie
- 5 - na montážne náradie
- 6 - na ihly
- 7 - na iné druhy ručných nástrojov

G - ocele na meradlá

H - ocele na upínacie náradie

Z funkcií jednotlivých nástrojov, ktoré sa z nástrojových ocelí vyrábajú, vyplývajú aj požiadavky na materiál nástroja, líšiace sa podľa druhu nástroja a spôsobu práce. ***Od nástrojových ocelí sa vyžadujú predovšetkým nasledovné vlastnosti:***

- **tvrdosť** - u nástrojových ocelí je daná tvrdosťou popustenej martenzitickej matrice, tvrdosťou prítomných karbidických fáz a ich vytvrdzovacím účinkom. Tvrdosť uhlíkových nástrojových ocelí závisí od obsahu uhlíka - vzrastá až po eutektoidné zloženie a dosahuje asi 67 HRC. U legovaných nástrojových ocelí možno dosiahnuť ešte o niečo vyššiu tvrdosť, a to predovšetkým v dôsledku nahradenia cementitu špeciálnymi karbidmi. Požadovaná tvrdosť pri vyšších teplotách sa dosahuje prísadou karbidotvorných prvkov, hlavne Cr, V, W a Mo. Dokonalé využitie účinku týchto prvkov však vyžaduje príslušnú úpravu tepelného spracovania, predovšetkým ich prevedenie v čo najväčšom množstve do tuhého roztoku pri ohreve na kaliaču teplotu. Tvrdosť je základnou požiadavkou pri rezných nástrojoch.
- **húževnatosť** - od húževnatosti závisí životnosť nástrojov pri dynamickom namáhaní. Je ovplyvňovaná hlavne chemickým zložením a tepelným spracovaním. Vysoká húževnatosť nástrojových ocelí sa dosahuje pri nižšom obsahu uhlíka a jemnejšom austenitickom zrne. Priaznivo húževnatosť nástrojových ocelí ovplyvňuje aj prísada Ni.
- **odolnosť proti opotrebeniu** - je dôležitá hlavne pri tvárniacich nástrojoch, pretože ovplyvňuje ich životnosť. Odolnosť proti opotrebeniu úzko súvisí s tvrdosťou nástroja, ale je predovšetkým ovplyvnená množstvom, druhom, tvarom a rozložením karbidov. Závisí teda od obsahu uhlíka a obsahu karbidotvorných prvkov. Najúčinnnejšie sú V, ale aj Mo, W a Cr.
- **odolnosť proti popúšťaniu** - táto vlastnosť je dôležitá najmä pre nástroje pracujúce pri teplotách nad 150 až 200°C. Jedná sa napr. o nástroje pre trieskové obrábanie kovov, nástroje pre tvárnenie ocelí za tepla, formy pre odlievanie kovov, a pod. Uhlíkové ocele s rastúcou teplotou popúšťania rýchlo mäknú. Zvýšenú odolnosť proti popúšťaniu možno dosiahnuť legovaním prvkami, ktoré posúvajú jednotlivé deje, prebiehajúce pri popúšťaní zakalených ocelí k vyšším teplotám.
- **prekaliteľnosť** - v prípade rezných nástrojov nie je prekaliteľnosť rozhodujúca, vzhľadom na ich prierezy; avšak u celej rady ostatných nástrojov (napr. tvárniacich, akými sú veľké

zápustky) je niekedy výhodné, ak má pracovný povrch vysokú povrchovú tvrdosť, kým jadro zostáva húževnaté. Dobrú prekaliteľnosť majú uhlíkové nástrojové ocele.

- *rozmerová stálosť* - jedná sa o požiadavku, ktorá je významná hlavne pre tvarovo presné obrábacie nástroje a meradlá. Príčinou rozmerovej nestability nástrojov sú zvyškové pnutia, ktoré vyvolávajú deformácie ako dôsledok štruktúrnych zmien (štruktúrne zvyškové pnutia) a rozdielov teplôt medzi povrchom a jadrom nástroja pri tepelnom spracovaní (tepelné zvyškové pnutia). Štruktúrne zvyškové pnutia sú spojené so zväčšením objemu pri transformácii austenitu na martenzit alebo sú spojené so zmenšením objemu pri precipitácii karbidov. Sú úmerné obsahu uhlíka v oceli a možno ich ovplyvňovať legujúcimi prvkami, ktoré zväčšenie objemu znižujú (napr. Si, Mo) alebo aspoň nezväčšujú (Mn). Teplotné zvyškové pnutia možno obmedziť rôznymi opatreniami, ako sú tvarové riešenie nástroja, spôsob jeho uloženia pri ohreve, postup pri ohreve a kalení, atď..
- *technologické vlastnosti* - u tvarovo zložitých nástrojov je dôležitou požiadavkou dobrá obrábateľnosť; u foriem na lisovanie plastov je navyše uplatňovaná aj požiadavka na dobrú leštiteľnosť. Reznosť je dôležitá u rezných nástrojov. Je ovplyvňovaná množstvom, zložením a rozložením karbidov v štruktúre. Tepelná únava sa prejavuje u nástrojov, ktoré sú vystavené striedavým teplotám ako sieť trhlín na povrchu. Trhlínky vznikajú v dôsledku tepelnej rozťažnosti materiálu striedaním tlakových napätí pri ohreve a ťahových napätí pri ochladzovaní povrchu nástroja. Odolnosť materiálu voči vzniku trhlín závisí najmä od medze klzu a húževnatosti ocelí. Odolnosť voči tepelnej únave zlepšuje Cr a Mo, ktoré majú pri vysokej pevnosti aj vysokú húževnatosť.
- *špeciálne požiadavky* - sú špecifické pre jednotlivé druhy nástrojov. Jedná sa napr. o koróziu odolnosť (formy na lisovanie), veľkú tepelnú vodivosť a malú teplotnú rozťažnosť (zápustky a formy pre tlakové liatie).

Čoraz častejšie sa kladú požiadavky aj na kvalitu aktívnych plôch nástrojov, preto sa na ne nanášajú špeciálne vrstvy alebo povlaky, čím sa dosahuje zvýšenie ich trvanlivosti a životnosti.

Nelegované nástrojové ocele (uhlíkové) sa líšia obsahom uhlíka, ktorý sa pohybuje od 0,4 do 1,5 %. Majú nízky obsah Mn, pretože Mn zvyšuje podiel zvyškového austenitu a tým znižuje ich tvrdosť. Kalením sa dosiahne vysoká tvrdosť v povrchových vrstvách (2-3 mm), v jadre je nástroj nezakalený. Povrchová vrstva má teda martenzitickú štruktúru, jadro má jemnú perlitickú štruktúru. Húževnaté jadro je výhodné z hľadiska odolnosti nástroja voči rázom. Nelegované nástrojové ocele strácajú pri teplote 150°C tvrdosť, preto za nemôžu použiť na nástroje pre prácu za tepla.

Používajú sa na: ručné náradie a nástroje na opracovanie dreva, závitníky, vrtáky, pílkys na kov, frézy a pod.

Nástrojové ocele legované pre prácu za studena sa používajú na podobné účely ako nelegované. Majú vyššiu prekaliteľnosť, vyššiu tvrdosť (60 až 64 HRC) a nižší pokles tvrdosti s teplotou. Hlavné legujúce prvky sú Cr, W, Mo a V s celkovým obsahom 3 - 5 %. Uvedené legúry zvyšujú stabilitu karbidickej fázy, obmedzujú pokles tvrdosti pri popúšťaní a zvyšujú tvrdosť a odolnosť nástrojov proti opotrebeniu. Legované nástrojové ocele sa kalia do oleja. Kaliace teploty sú vyššie ako u nelegovaných ocelí. Výsledná tvrdosť závisí na teplote popúšťania, ktorá je zvyčajne 180°C.

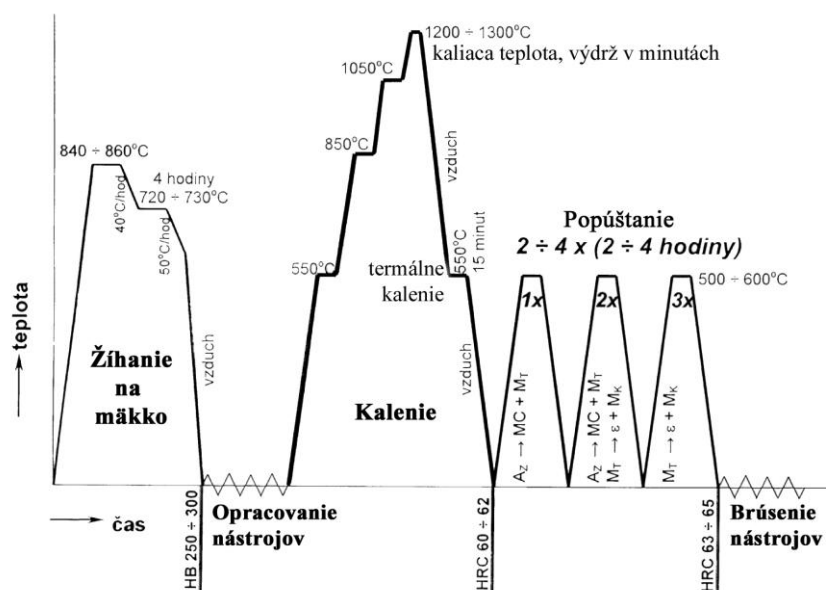
Používajú sa na: nástroje na strihanie, valcovanie za studena, výroba píl na železo a drevo, kovadlá, razidlá, nože, meradlá, formy na lisovanie plastov, kladivá, dierovacie nástroje, pneumatiké sekáče a dláta, frézy, výstružníky, nože na papier a pod.

Nástrojové ocele legované pre prácu za tepla. U nich sa požaduje vysoká odolnosť proti deformácii, oteruvzdornosť, odolnosť proti erózii pri pracovnej teplote a odolnosť proti tepelnej únave.

Používajú sa na: zápustky, trne na dierovanie ocele pri výrobe bezšvových rúr, vstrekovacie formy, formy na liatie pod tlakom, pretlačovacie nástroje a pod.

Rýchlorezné ocele sa vyznačujú odolnosťou proti poklesu tvrdosti až do teplôt 550°C. Sú to ledeburitické ocele vysoko legované s obsahom uhlíka > 0,7 %. Základný legujúci prvok u rýchlorezných ocelí je W, ktorý je možné čiastočne nahradiť polovičným množstvom Mo. Rýchlorezné ocele pre najvyššie výkony sa legujú Co do obsahu 12 %.

Tepelné spracovanie rýchlorezných ocelí je zložité a nákladné. Jeho cieľom je dosiahnuť čo najlepšie rezné vlastnosti a najvhodnejšie mechanické vlastnosti nástroja. Schematicky je tepelné spracovanie znázornené na obr. 2.23.



Obr. 2.23 Postup tepelného spracovania rýchlorezných ocelí pri výrobe nástrojov

Žíhanie na mätko sa používa pre zlepšenie obrobitelnosti výkovkov. Najjednoduchší spôsob žíhania na mätko spočíva v pomalom ohreve ocele na teplotu 850°C (podľa typu ocele je táto teplota daná v materiálových listoch) s výdržou 4 až 8 hodín a následným pomalým ochladením v peci do teploty asi 600 - 500°C a ďalším pozvoľným chladnutím.

Žíhanie na zníženie vnútorných pnutí slúži na zníženie napätí vzniknutých pri obrábaní pred tepelným spracovaním. Spočíva v pomalom ohreve na teplotu 600 - 650°C s 1 - 2 hodinovým zotrvaním na teplote a pomalom chladnutí v peci. V takomto stave má oceľ perliticko - ledeburitickú štruktúru.

Kalenie možno realizovať ochladzovaním na vzduchu, pretože rýchlorezné ocele sú samokaliteľné (vďaka vysokému obsahu legúr), a nie je potrebné používať intenzívne chladiace prostredia. Účelom kalenia je rozpustenie väčšiny karbidov a dosiahnutie ich nového, jemnejšieho vylúčenia, za súčasného dosiahnutia optimálnych rezných a mechanických vlastností.

Nástroje z rýchlorezných ocelí sa zahrievajú na kaliacu teplotu **stupňovito**, s viacnásobným zastavením ohrevu na vyrovnanie teploty v celom priereze, pretože kvôli vysokému obsahu uhlíka a legúr majú nástrojové ocele zlu tepelnú vodivosť a veľká rýchlosť ohrevu spôsobuje ich praskanie.

Ich kaliaca teplota je vyššia ako u bežných konštrukčných ocelí, pohybuje sa v rozmedzí 1 200 – 1 300°C. Prvý stupeň ohrevu sa uskutočňuje na vzduchu, ďalšie už v soľných kúpeľoch alebo vo vákuovej peci, a to nasledovne:

- 1 stupeň ohrevu je na teplotu v intervale 350 - 550°C, výdrž 1 - 2 hodiny. Teplota 550°C je kritickou teplotou, pri ktorej nedochádza k oduhličeniu nástrojov, preto je možné vykonať ho na vzduchu. Cieľom výdrže na teplote je vyrovnať teplotu jadra a povrchu nástroja, a tým zmenšiť tepelné pnutia.
- 2 stupeň ohrevu je na teplotu v intervale 820 - 850°C, výdrž 1 - 2 hodiny. Jedná sa o ohrev nad teplotu A_1 , čo umožňuje vyrovnanie štruktúrnych pnutí, ktoré vznikajú zmenou mriežky, teda prekryštalizáciou. Uskutočňuje sa v soľnom kúpeli alebo vo vákuu.
- 3 stupeň ohrevu je na teplotu 1 050°C, v soľnom kúpeli. Pri tejto teplote sa karbid $M_{23}C_6$ rozkladá na zložky, ktoré sa rozpúšťajú v austenite a uskutoční sa homogenizácia austenitu. Tento stupeň skracuje dobu zotrvania na kaliacej teplote, a teda znižuje aj nebezpečenstvo zhrubnutia zrna.
- 4 stupeň ohrevu je na teplotu v intervale 1 200 – 1 300°C, výdrž menej ako 5 minút, aby nezhrublo zrno a nenatavili sa tenké rezné hrany nástrojov. Dĺžka zotrvania na teplote kalenia je závislá od jej výšky. S vyššou kaliacou teplotou sa skracuje doba výdrže. Voľba kaliacej teploty v predpísanom rozmedzí sa riadi predovšetkým tvarom a spôsobom namáhania nástroja pri používaní. Kaliaca teplota pri spodnej hranici kaliaceho rozmedzia dáva nástroju vyššiu húževnatosť, oteruvzdornosť, odolnosť proti tepelnej únave a menšie rozmerové zmeny. Je teda vhodná pre menšie a tvarovo komplikovanejšie nástroje.

Kaliaca teplota pri hornej hranici kaliaceho rozmedzia zvyšuje prekaliteľnosť, odolnosť proti popúšťaniu a tvrdosť pri zvýšených teplotách, a tým zvyšuje aj životnosť nástrojov. Takáto teplota je vhodná pre väčšie nástroje a nástroje jednoduchých tvarov s minimálnymi rozdielmi v priereze.

Po zakalení je štruktúra rýchlorehnej ocele tvorená nerozpustenými karbidmi M_6C a MC (cca 5 - 10 %), vysokolegovaným zvyškovým austenitom (cca 40 - 70 %) a vysoko-legovaným martenzitom (zvyšok do 100 %).

Popúšťanie zakalenej ocele spôsobí premenu zvyškového austenitu na martenzit, premenu tetragonálneho martenzitu na martenzit skoro kubický a vylúčenie karbidov disperzne vytvrdzujúcich oceľ. Vysokolegovaný zvyškový austenit je stabilný a počas popúšťania z neho precipitujú karbidy, čím sa zmenší jeho stabilita a časť z neho sa premení na martenzit. Preto treba popúšťať viackrát za sebou:

- po 1. popúšťaní - dochádza k popusteniu martenzitu, časť zvyškového austenitu sa premení na martenzit 1, zostáva zvyškový austenit 1, dochádza k precipitácii karbidov z popusteného martenzitu a zvyškového austenitu;
- po 2. popúšťaní - dochádza k popusteniu martenzitu 1, časť zvyškového austenitu 1 sa premení na martenzit 2, zostáva zvyškový austenit 2, dochádza k precipitácii karbidov z popusteného martenzitu 1 a zvyškového austenitu 1;
- po 3. popúšťaní - dochádza k popusteniu martenzitu 2, časť zvyškového austenitu 2 sa premení na martenzit 3, zostáva zvyškový austenit 3, dochádza k precipitácii karbidov z popusteného martenzitu 2 a zvyškového austenitu 2;
- Po 3., maximálne 4. popúšťaní je premenený takmer všetok zvyškový austenit, ktorý by sa mohol premieňať pri pracovnej teplote nástroja, aj keď nejaké percento zvyškového austenitu zostáva. Nástroj je teda rozmerovo stabilný a pripravený na použitie.

Popúšťanie nástrojov musí nasledovať v čo najkratšej dobe po ich zakalení, lebo základom štruktúry sú nerovnovážne fázy (martenzit + zvyškový austenit), ktoré sa vyznačujú vysokou hustotou dislokácií a bodových porúch. Rozdiely v ich merných objemoch vyvolávajú veľké

vnútorné pnutia. Popúšťaním prebiehajú štruktúrne zmeny, pri ktorých sa sústava blíži k rovnovážnemu stavu (mení sa štruktúra, fyzikálne a mechanické vlastnosti).

Doba výdrže na popúšťacej teplote je asi 1 hodina na každých 25 mm hrúbky, minimálne však 30 minút. Rozpad zvyškového austenitu prebieha počas ochladzovania z popúšťacej teploty a po každom popúšťaní sa musí nástroj ochladiť na teplotu okolia.

Štruktúru nástrojových ocelí tvoria štruktúrne zložky:

- *martenzit* - žiaduca štruktúra - tvrdý, pevný, krehký.
- *zvyškový austenit* - nežiaduca štruktúra (je mäkký), jeho množstvo závisí na obsahu uhlíku a legujúcich prvkov rozpustených v austenite po výdrži na kaliacej teplote (pozn. C, Mn, Ni, Co znižujú teplotu M_s a M_f).
- *karbidy* - žiaduca štruktúra, karbidy vyskytujúce sa v matrici nástrojových ocelí sú tvrdšie ako základná matrica (Tab. 2.11), takže zvyšujú odolnosť proti opotrebeniu. Ich vplyv je tým väčší, čím vyššia je ich tvrdosť a plocha povrchu.

Príklady mikroštruktúry niektorých nástrojových ocelí sú dokumentované na obr. 2.24.

Tab. 2.11

Druhy karbidov v nástrojových oceliach

Karbid	Tvrdosť [HV 0,1]	Prvky	Poznámka
M_3C	asi 950	Fe, Cr	Karbid cementitického typu, je relatívne mäkký.
$M_{23}C_6$	1 000 – 1 100	Cr	Pri ohreve na kaliacu teplotu sa úplne rozpustí, Cr prechádza do tuhého roztoku a zvyšuje prekaliteľnosť ocele.
M_6C	1 200 – 1 300	W	Pri ohreve na kaliacu teplotu sa čiastočne rozpúšťa v austenite, z časti zostáva zachovaný a obmedzuje rast austenitického zrna.
M_7C_3	1 600 – 1 800	Cr	
M_2C	1 700 – 1 900	W, Mo	Precipitujú v štruktúre pri popúšťaní 500 - 600°C.
MC (M_4C_3)	2 200 – 3 000	V	Jemné veľmi tvrdé karbidy, ktoré sa pri austenitizácii len čiastočne rozpustia a zabraňujú zhrubnutiu austenitického zrna. Ďalej precipitujú v štruktúre pri popúšťaní 500 - 600°C.

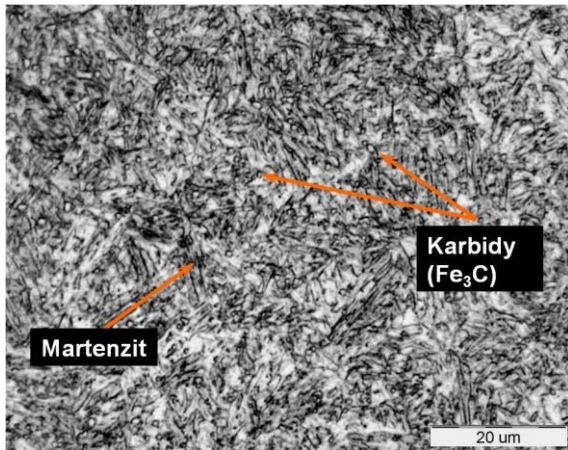
Ostatné materiály používané na výrobu nástrojov

- *konštrukčné ocele na nástroje* - okrem nástrojových ocelí, požiadavkám na výrobu mnohých nástrojov a náradia vyhovujú aj konštrukčné ocele. Podstatne nižšia je aj ich cena. Príklady ich použitia sú uvedené v tab. 2.12.
- *liatiny na nástroje* - v prípadoch, kedy nie sú kladené veľké požiadavky na pevnostné vlastnosti, húževnatosť a plasticitu, možno použiť na výrobu nástrojov aj rôzne druhy grafitických liatin. Napr. liatinu s lupienkovým a guľôčkovým grafitom možno použiť na výrobu ohýbadiel plechov, veľkých ťažných trnov, kokíl na odlievanie odliatkov z liatiny s lupienkovým grafitom, zliatin medi, hliníka alebo horčíka. Temperované liatiny sa používajú na výrobu montážneho náradia.

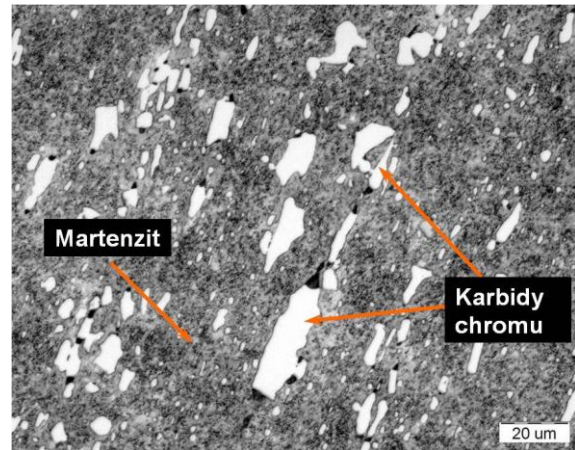
Na zlepšenie úžitkových vlastností nástrojov, najmä rezných a lisovacích, existuje rad postupov povrchových úprav na zlepšenie ich vlastností. Najdôležitejšie z nich sú:

- *naprašovanie vrstvy nitridu titánu (TiN)* - podstatne zlepšuje životnosť nástrojov, najmä rezných;
- *nitridovanie* - zvyšuje tvrdosť, odolnosť proti opotrebeniu a zlepšujú sa klzné vlastnosti;

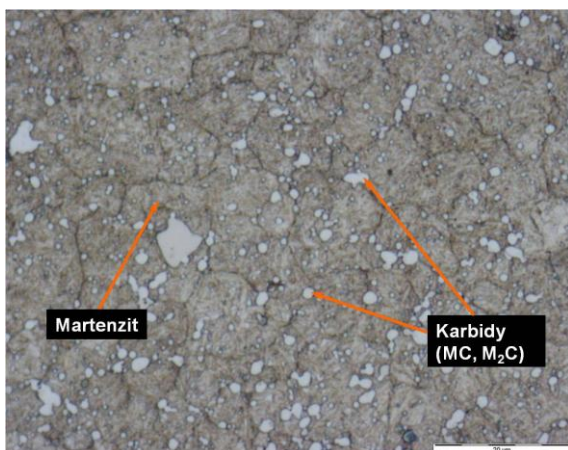
- *tvrdé chrómovanie* - zvyšuje tvrdosť, odolnosť proti opotrebeniu, u rezných a lisovacích nástrojov je možné týmto postupom zvýšiť životnosť až trojnásobne;
- *fosfátovanie* - získaná vrstva je pórovitá, dobre zadržiava mazivo a tým zlepšuje odolnosť proti opotrebeniu.



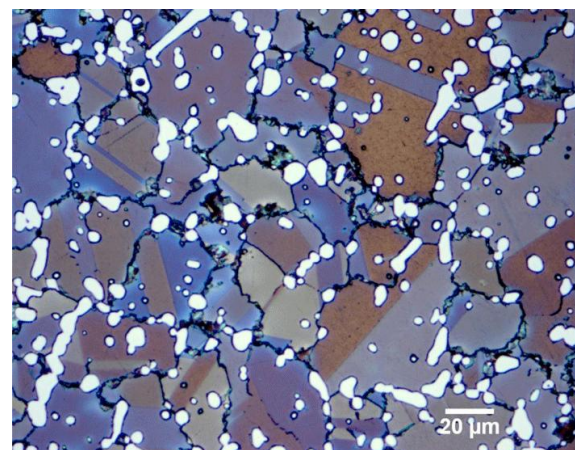
a) oceľ C105U (19 191), 850°C/voda/ 200°C



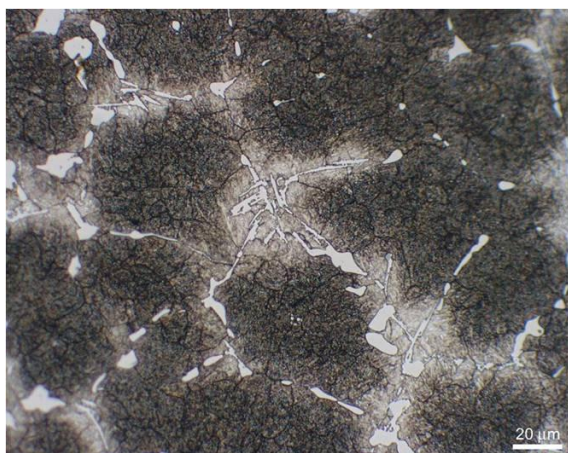
b) oceľ X210Cr12 (19 436), 980°C/ olej/ 200°C - ukážka štruktúry nevhodne tvárnenej nástrojovej ocele - karbidická riadkovitosť



c) oceľ HS 6-5-2 (19 830), 1 200°C/ olej/ 550°C



d) nástrojová oceľ D3, primárne karbidy Cr_7C_3 (biele)



e) liata nástrojová oceľ 170WV6M3



f) nástrojová oceľ PM - VANADIS 23
vyrobená metódou práškovej metalurgie

Obr. 2.24 Príklady mikroštruktúr nástrojových ocelí

Príklady použitia konštrukčných ocelí na nástroje

Trieda ocele podľa STN	Príklad použitia
11	11 371, 11 500 - kováčske kliešte 11 600, 11 423 - lopaty, motyky 11 523 - hrable 11 600 - krompáče, vidly 11 700 - valce valcovacích stolíc, rýle
12	12 010, 12 020 (cementovaná) - nožnice jednoduchých tvarov pre malé výstrižky z mäkkých materiálov, formy pre odliatky z Al, Mg a ich zliatin, čeľuste zverákov 12 050 - pretlačovacie matrice a trny na výrobu rúrok z Pb a jeho zliatin, záhradnícke nožnice, kladivá 12 060 - kladivá, hasáky 12 090 - kosáky na trávu alebo slamu
13	13 180 - lišty kotúčových píl na kovy
14	14 101 - holiace čepieľky, píly na kovy 14 160 - hoblíkové nože, sekáčky na mäso 14 180 - píly na drevo, ručné nástroje na drevo 14 260 - nože hobľovacích valcových hláv na drevo, vložky čeľustí zverákov
15	15 200 - pílové listy na kovy 15 260 - tepelne menej namáhané oporné krúžky a podložky, montážne kľúče
16	16 190 - pílové listy na drevo, ručné škrabáky na kôru 16 252 - valce pre valcovacie stolice
17	17 024 - posuvné meradlá, príborové nože, chirurgické nástroje 17 041 - kalibre, vreckové nože 17 042 - chirurgické nástroje, ktoré nie sú určené na rezanie 17 241, 17 242 - náradie pre sklenársky a keramický priemysel 17 460, 17 471 - kuchynské príbory

Kontrolné otázky

1. Ako rozdelujeme nástrojové ocele?
2. Aké sú charakteristické vlastnosti nástrojových ocelí?
3. Popíšte tepelné spracovanie nástrojových ocelí?
4. Ktoré štruktúrne zložky tvoria mikroštruktúru nástrojovej ocele?
5. Aké druhy karbidov môžeme pozorovať v nástrojových oceliach?

2.5 Ocele so špeciálnymi vlastnosťami - antikorózne ocele

Antikorózna oceľ je podľa STN 42 0042 vysokolegovaná oceľ so zvýšenou odolnosťou voči veľmi agresívnym prostrediam.

Základným prísadovým prvkom je **chróm**. Kovy a zliatiny sa totiž za určitých podmienok pokrývajú ochrannou vrstvou, ktorá koróziu veľmi spomaľuje, čiže stávajú sa voči korózii pasívnymi. Pasívnu schopnosť má aj chróm, ktorý si túto vlastnosť uchováva aj v zliatinách so železom. Chrómové ocele sú preto vhodné pre oxidačné prostredie, v ktorom sa na nich vytvára

ochranná vrstvička oxidov. Pasivačná vrstva sa vytvára, ak je v matrici rozpustené minimálne **11,7 % Cr**. Preto antikorózne ocele musia mať vyšší obsah Cr ako je táto hranica. So stúpajúcim obsahom chrómu sa stálosť ocele ďalej zvyšuje, takže sa rozširuje oblasť ich použitia. Tvorbu pasivačnej vrstvy podporuje aj **nikel**, ktorý súčasne zvyšuje odolnosť proti redukčným kyselinám. **Molybdén** zvyšuje odolnosť proti bodovej korózii a proti pôsobeniu chloridov.

Z hľadiska chemického zloženia rozdeľujeme antikorózne ocele na:

- chrómové,
- chrómniklové.

Antikorózne Cr - Ni - Mn (Cr - Mn) **chrómové** ocele sa vyrábajú s obsahom Cr okolo 13 %, 17 % a 25 %. U ocelí s obsahom 13 % Cr dochádza pri austenitizácii k prekryštalizácii $\alpha \rightarrow \gamma$, preto je ich možné kaliť. Kalenie sa robí na vzduchu alebo do oleja. Po zakalení je štruktúra tvorená martenzitom a feritom, ktorý ďalej netransformuje. Po popúšťaní vzniká jemná feriticko - karbidická zmes. Ocele s obsahom nad 17 % sú pri nízkom obsahu uhlíka feritické, nenastávajú v tuhom stave fázové premeny a sú nekaliteľné.

Ak zvyšujeme u ocelí s obsahom 18 % Cr obsah niklu, rozširuje sa oblasť γ a mizne oblasť δ . Pri prísade 8 % Ni je už oblasť γ tak rozšírená, že je celkom potlačená prekryštalizácia austenitu a austenit zostáva aj pri normálnej teplote zachovaný. Súčasným legovaním Cr a Ni tak dostávame **austenitické** ocele.

Pre štruktúry tvárnených austenitických **chrómniklových** ocelí je charakteristický výskyt dvojčiat, ktoré sú pozorovateľné v stave prírodnom, po austenitizačnom žíhaní karbidov $M_{23}C_6$ vylúčených predovšetkým po hraniciach zŕn (v pozdĺžnom reze sú usporiadané do riadkov). Ak sú ocele stabilizované Ti, je prítomný nitrid titánu vo forme červenkastých hranatých kryštáľčiek s drobnými sivými kryštáľikmi TiC, prípadne karbonitridmi TiCN.

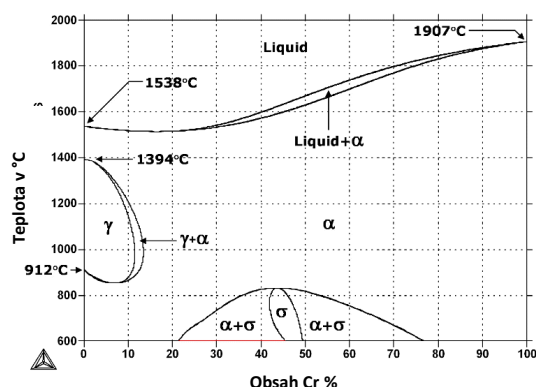
Antikorózne ocele sa delia (obr. 2.25):

1. *podľa možnosti tepelného spracovania na:*

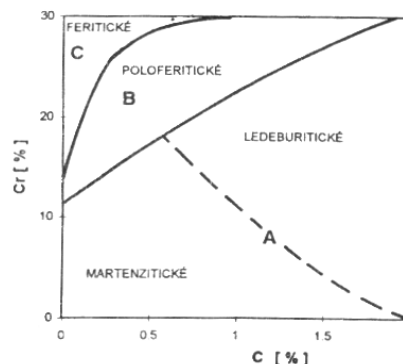
- kaliteľné,
- nekaliteľné,
- ohraničene kaliteľné.

2. *podľa štruktúry na:*

- **martenzitické** (17 021, 17 022, 17 027, 17 029, 17 042) - používajú sa ako antikorózne, menej často ako žiaruvzdorné do teploty 800 až 830 ° C. Pretože ich možno zakaliť na vysokú tvrdosť, nazývajú sa aj kaliteľné martenzitické antikorózne ocele. Používajú sa na výkovky a odliatky vodných turbín, čerpadiel a pod.
- **poloferitické** (17 041, 17 113, 17 125).
- **feritické** (17 047, 17 123, 17 061) - ich mechanické vlastnosti závisia od chemického zloženia, tepelného spracovania a veľkosti zŕn. Pri zvyšovaní teploty výrazne klesá medza klzu i pevnosť. Nie sú preto vhodné pri práci za vysokých teplôt. Osvedčili sa pri výrobe kuchynských príborov, práčok, umývacích vozidiel, krytov a pod.
- **austenitické** (17 241, 17 242, 17 246, 17 251, atď.) Sú náchylné na medzikryštálovú koróziu. Sklon k nej je tým väčší, čím hrubšie je zrno ocele.
- **feriticko – austenitické** (3RE60, IN - 744, URANUS – 50) - dobre odolávajú rôznym chemickým činidlám, majú však sklon k medzikryštálovej korózii a ku korózii v aktívnom stave. Uplatňujú sa hlavne v chemickom priemysle.
- **disperzne spevnené** (17 -PH, 17 - 7PH, 17 - 10P).



a) podľa sústavy Fe – Cr



b) podľa obsahu Cr a C (A - kaliteľné, B - čiastočne kaliteľné, C - nekaliteľné)

Obr. 2.25 Rozdelenie chrómových ocelí

Schaefflerov diagram, obr. 2.26, je dôležitý nástroj používaný na predikciu štruktúrnych zložiek v Cr-Ni austenitických, austeniticko - feritických alebo austeniticko - martenzitických oceliach určených na zvarovanie, s maximálnym obsahom uhlíka do 0,12 %. Avšak nie je vhodný na určenie zloženia a množstva karbidických fáz. Okrem toho, ak obsah uhlíka v zvarovanej oceli prekročí 0,12 % (ako napríklad pri naváraní, resp. plátovaní materiálu tvrdším a pevnejším materiálom) predikovaná štruktúra môže byť odlišná z dôvodu zvýšenej spotreby uhlíka a karbidotvorných prvkov pri vytváraní nových karbidických fáz. Medzi základné karbidotvorné prvky patria W, Mo, V, Nb, Ti a Cr. Tak isto môže byť presnosť ovplyvnená zníženým obsahom (alebo dokonca absenciou) Cr a Ni vo zvare, alebo naopak, zvýšeným obsahom Mn (nad 4 %). Z týchto dôvodov nie je proces určovania výslednej štruktúry pomocou *Schaefflerovho* diagramu až taký jednoduchý. Pri predikovaní výslednej štruktúry je potrebné brať do úvahy vplyv nasledujúcich aspektov a tým zvýšiť šancu presnejšieho odhadu štruktúry:

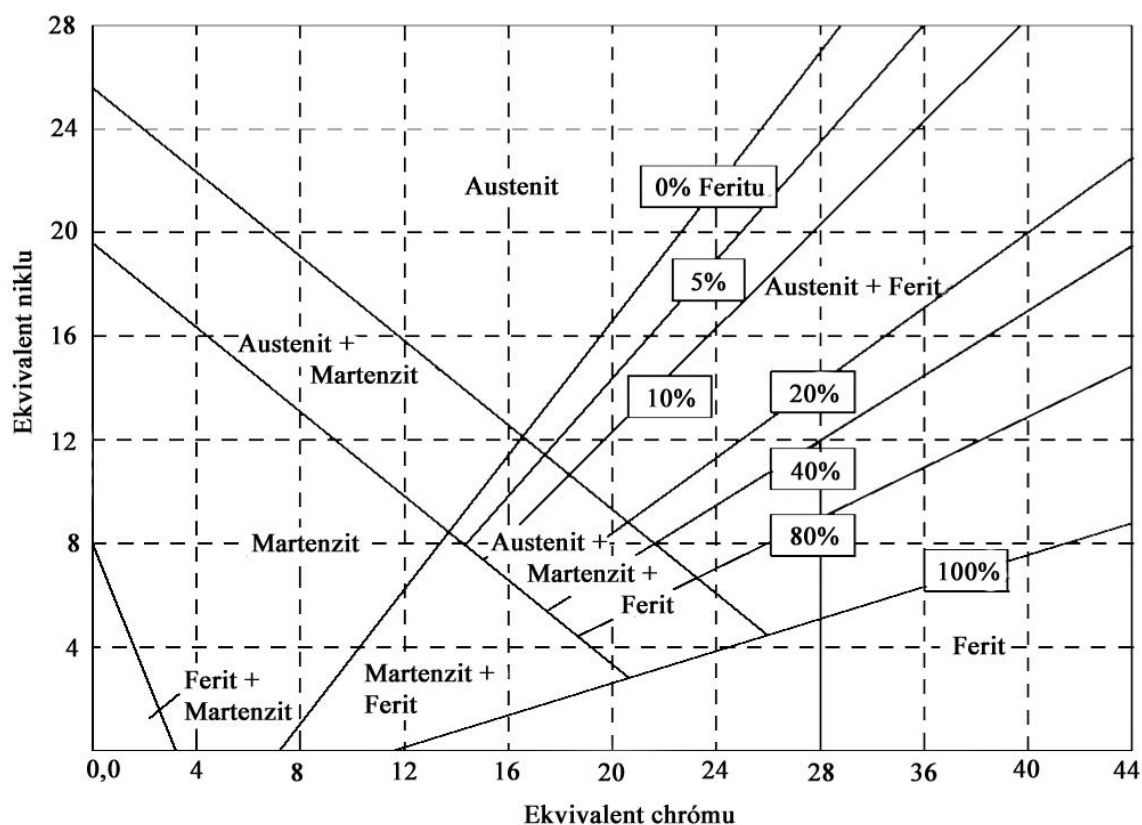
- keďže sa neberie do úvahy proces tvorby nových karbidických fáz, pre spresnenie odhadu je potrebné kalkulovať s % C, % karbidotvorných prvkov a procesmi pri tvorbe nových karbidických fáz;
- vo vzťahu na výpočet Cr a Ni ekvivalentov sa používajú konštantné empirické koeficienty (koncentrácia legujúceho prvku v určitom percentuálnom rozpätí - musí sa počítať napr. Cr_{max} a Cr_{min}), riešením je zahrnutie variabilných koeficientov vo výpočte Cr a Ni ekvivalentu (tieto koeficienty závisia od koncentrácie a vzájomného ovplyvňovania sa legujúcich prvkov a karbidotvorných procesov vo zvare),
- správne určenie objemového podielu (množstva) špecifických fáz v multifázových oblastiach (napr. oblasti, ktoré obsahujú dve alebo viac fáz, ako je znázornené v diagrame pre oblasť austenit - ferit)

Na výpočet Cr a Ni ekvivalentu sa používajú nasledovné vzťahy, kde sa obsah prvkov udáva v hmotnostných %:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1 * (\%Mo) + 0,5 * (\%Nb + \%Ta) + 1,5 * (\%Si) + 2 * (\%Ti) + (\%W + \%V + \%Al) \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 * (\%C) + 0,5 * (\%Mn) + 30 * (\%N) + 0,5 * (\%Co + \%Cu) \quad (2)$$

Chróm a prvky obsiahnuté vo vzťahu (1) predstavujú stabilizátory feritu a nikel a prvky obsiahnuté vo vzťahu (2) sú stabilizátormi austenitu.



Obr. 2.26 Schaefflerov konstitučný diagram pre antikorózne ocele

V prípade obsahu uhlíka v antikorózných oceliach $\%C > 0,12$ sa pre predikciu mikroštruktúry pomocou Schaefflerovho diagramu musí uvažovať s tvorbou karbidov typu $M_{23}C_6$ pri vysokých teplotách ($500 \div 800^\circ\text{C}$) a s karbidmi typu M_3C , M_7C_3 vznikajúcimi pri nižších teplotách (počas popúšťania alebo žihania na odstránenie pnutia). Karbidické reakcie ochudobňujú základnú maticu zliatiny o uhlík a chróm. Prvé dva typy karbidov $M_{23}C_6$ a M_7C_3 obsahujú približne $40 \div 60\%$ chrómu. Množstvo chrómu v porovnaní s obsahom uhlíka, ktoré odchádza pri vzniku karbidu $M_{23}C_6$ z matrice sa dá odhadom vyjadriť pomocou vzťahu (3):

$$\%Cr_{\text{karbidov}} = 14,54 \cdot \%C \quad (3)$$

Avšak nie celý obsah uhlíka sa zlučuje s chrómom pri tvorbe karbidov, dokonca ani pri veľmi pomalom ochladzovaní. V prípade špeciálnych austenitických ocelí je obsah uhlíka $\%C \leq 0,03\%$ a v takomto prípade sa karbidy nevytvárajú. Z toho teda vyplýva, že minimálne toto množstvo uhlíka ostáva v matrici. Takže „minimálne“ množstvo chrómu, ktoré ostáva v matrici (teda pre max. množstvo karbidov) môžeme vyjadriť vzťahom (4) a takto upravený obsah Cr dosadíme do vzťahu (1) pre ocele s $\%C > 0,12\%$:

$$\%Cr_{\text{matrica}} = \%Cr_{\text{chem. zloženie}} - 14,54 \cdot (\%C - 0,03) \quad (4)$$

Z uvedeného teda vyplýva, že čím je vyšší obsah uhlíka, tým sa vytvára viac karbidov a teda tým musí byť rýchlosť ochladzovania vyššia, aby sa zamedzilo ich vylúčeniu.

Aké sú ďalšie možnosti zníženia výskytu karbidov a ochudobnenia matrice o Cr?

1. **Tepelné spracovanie** - treba mať na pamäti, že počas tepelného spracovania:

- sa karbidy v matrici (resp. tuhom roztoku) rozpúšťajú veľmi rýchlo,
- chróm sa rozpúšťa veľmi ťažko (z dôvodu relatívne veľkých atómov) a preto musí byť výdrž na vysokej teplote dostatočne dlhá,

- príliš dlhá výdrž na vysokej teplote má za následok nárast základného austenitického zrna matrice, čo vedie k zníženiu húževnatosti.
2. Zvýšený obsah uhlíka má tendenciu vytvárať väčšie množstvo austenitu (predstavuje 30 - násobok v $Ni_{eqv.}$) ale zároveň rastie tendencia vytvárať karbidy. Dokonca už od obsahu % C > 0,10 %, aj pri rýchlom ochladzovaní, sa ich vzniku nedá vyhnúť. **Preto je jediným riešením používať špeciálne typy antikoročných ocelí s obsahom C ≤ 0,03 %.** Avšak výroba takýchto špeciálnych ocelí je náročná a vyžaduje si dodatočné metalurgické spracovanie a tým sa zvyšuje ich cena.
 3. Ďalším riešením, okrem znižovania obsahu uhlíka, je **stabilizovať antikoročné ocele Ti alebo Nb**. Tieto prvky majú vyššiu afinitu k uhlíku a vytvárajú karbidy už pri vysokých teplotách (1000 ÷ 1100 °C pri normálnej rýchlosti ochladzovania). karbidy chrómu, v závislosti od rýchlosti ochladzovania, sa vytvárajú v teplotnom intervale 650 ÷ 900 °C. Pokiaľ je obsah Ti a Nb dostatočný, tak tieto prvky sú schopné „spotrebovať“ všetok dostupný uhlík (samozrejme okrem spomínaných 0,03 %), čiže už neostáva žiadny dostupný uhlík na tvorbu karbidov s Cr.

Nasledovné pomery vyhovujú týmto podmienkam:

Teoreticky : $\frac{\%Ti}{\%C} = 4; \frac{\%Nb}{\%C} = 8$

EN - štandard : $\frac{\%Ti}{\%C} = 5; \frac{\%Nb}{\%C} = 10$

ASTM - štandard : $0,20 + 4 * (\%C + \%N) < (\%Ti + \%Nb) < 0,80$

Príklad postupu kalkulácie pre Schaefflerov diagram:

Pri kalkulácii treba mať na pamäti:

1. Pokiaľ **nie je známe presné chemické zloženie** je potrebné vykonať dve kalkulácie, jednu pre minimálny a druhú pre maximálny obsah legujúcich prvkov. Potom získame oblasť (zónu) v ktorej sa bude reálna štruktúra nachádzať.
2. **Kremík:** zvyčajne sa udáva iba maximálna hodnota. Budeme počítať s:
 - a) minimom 0,3 % ak je maximálny obsah 1,0 % a
 - b) minimom 0,6 % ak je maximálny obsah 1,5 alebo 2,0 %.
3. **Horčík:** ako minimum berieme hodnotu 0,6 % pokiaľ je v tabuľke udávaná iba maximálna hodnota.
4. **Nikel a Molybdén:** minimum je 0 % pokiaľ chemické zloženie udáva iba maximálne hodnoty.
5. **Uhlík:** iba v prípade, ak je v tabuľke uvádzané len maximum:
 - a) minimum 0,01 % ak je maximálny obsah 0,04 % alebo nižší a
 - b) minimum 0,04 % ak je maximálny obsah vyšší ako 0,04 %.

Porovnanie charakteristických fyzikálnych vlastností štyroch základných skupín antikoročných ocelí s uhlíkovou oceľou udáva tab. 2.13. Je zrejmé, že antikoročné ocele majú v porovnaní s uhlíkovou oceľou vyššiu hodnotu tepelnej vodivosti. Sú v podstate nemagnetické (permeabilita 1,02), ale studená deformácia môže zvýšiť pevnosť aj permeabilitu ocele deformačne indukovanou martenzitickou premenou.

Charakteristické fyzikálne vlastnosti antikoročných ocelí v žíhanom stave a uhlíkovej ocele

		Austenitická CrNi oceľ	Feritická Cr oceľ	Martenzitická Cr oceľ	Disperzne spevnená oceľ	Uhlíková oceľ
1.	Hustota, Mg/m ³	7,8 - 8,0	7,8	7,8	7,8	7,8
2.	Stredný koeficient tepelnej rozťažnosti, 10 ⁻⁶ /m/ °C	17,0 - 19,2	11,2 - 12,1	11,6 - 12,1	1,19	11,7
3.	Modul pružnosti v ťahu, GPa	193 - 200	200	200	200	200
4.	Tepelná vodivosť pri 100 °C, W/m.K	18,7 - 22,8	24,4 - 26,3	28,7	21,8 - 23,0	60
5.	Špecifické teplo, J/kgK	460 - 500	460 - 500	420 - 460	420 - 460	480
6.	Elektrický odpor, 10 ⁻⁸ Ωm	69 - 102	59 - 67	55 - 72	77 - 102	12
7.	Oblasť tavenia, °C	1 400 – 1 450	1 480 – 1 530	1 480 – 1 530	1 400 – 1 440	1 538

Kontrolné otázky

1. Charakterizujte antikoročnú oceľ.
2. Ako rozdeľujeme antikoročné ocele?
3. K čomu slúži Schaefflerov diagram?
4. Aké spôsoby zníženia obsahu karbidov v antikoročných oceliach poznáme?

2.6 Ocele na koľajnice

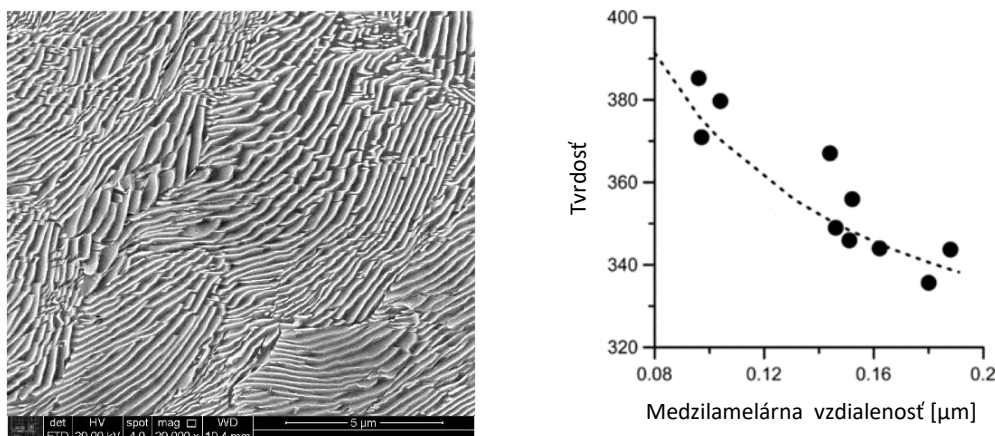
Koľajnice sa vyrábajú valcovaním z ingotov zhotovených z ocele, ktorej vlastnosti sú predpísané technickými podmienkami, ako obsah C, Mn, Si, P a S. Koľajnicová oceľ musí byť odolná voči oteru a otláčeniu, preto sa do ocele pridávajú legovacie prvky (Ti a Cr), ktoré upravujú jej vlastnosti.

V oceliach na koľajnice sú pevnosť v ťahu a tvrdosť riadené ich chemickým zložením. Obidve tieto vlastnosti ocelí závisia od obsahu uhlíka a mangánu. Aby sa vyrobili tvrdé a oteruvzdorné ocele na koľajnice je potrebný vysoký obsah C do 0,82 % a Mn do 1,7 %.

Súčasný železničný koľaj je veľmi intenzívne využívaný rýchlymi vlakmi a veľkými nápravovými zaťažienami. Prvoradou požiadavkou na ocele používané na železničné koľajnice je tak konštrukčná integrita, ktorá môže byť ovplyvňovaná rôznymi únavovými procesmi, nedostatočnou odolnosťou proti krehkému porušeniu, lokalizovanou plasticitou a nadmerným opotrebovaním. Uloženie trate tiež vyžaduje, aby koľajnicové ocele boli zvariteľné.

Bežné koľajnicové ocele sú *perlitické a obsahujú okolo 0,7 % uhlíka*. Perlit sa skladá zo zmesi lamiel mäkkého feritu a tvrdého, relatívne krehkého cementitu. Tvrdosť lamelárneho perlitu vzrastá s poklesom medzilamelárnych vzdialeností (obr. 2.27) alebo zväčšením podielu cementitu v perlite. Perlit dosahuje svoju odolnosť voči opotrebovaniu vďaka tomu, že v ňom tvrdý cementit prevláda nad plastickejším feritom. Cementit však spôsobuje aj najväčšiu nevýhodu a to nízku húževnatosť, vďaka ktorej môžu ľahko vzniknúť lomové vady ako na povrchu, tak aj vo vnútri koľajnice. V eutektoidných oceliach klesá rýchlosť opotrebovania s nárastom tvrdosti. Zlepšenie charakteristík perlitických koľajnicových ocelí sa dosahuje hlavne znížením medzilamelárnych vzdialeností v perlite. V súčasnosti sú dosiahnuté zjemnenia medzilamelárnych vzdialeností už

blízko možného teoretického limitu, a preto sú pravdepodobne perlitické ocele pri konci možnosti ich ďalšieho vývoja.



Obr. 2. 27 Vplyv medzilamelárnej vzdialenosti perlitu na tvrdosť koľajnicových ocelí

Na výrobu koľajníc sa používajú perlitické ocele nelegované, legované mangánom alebo chrómom (vanádom). Požaduje sa od nich dobrá odolnosť proti kontaktnej únave a pre všetky akosti je predpísaná maximálna hodnota obsahu vodíka. U ocelí s pevnosťou do 770 MPa je maximálny povolený obsah vodíka v tavenine 3 ppm, u ocelí s vyššou pevnosťou 2,5 ppm. Uvedené obsahy vodíka je možné získať iba vákuovaním ocele.

Nevýhodou perlitických ocelí na koľajnice je pomerne rýchle opotrebenie a náchylnosť na kontaktné únavové vady a z toho vyplývajúca potreba ich častejšej výmeny. Na životnosť koľajníc má veľký vplyv čistota oceli. Prítomnosť oxidických inklúzií zvyšuje ich náchylnosť ku kontaktnej únave.

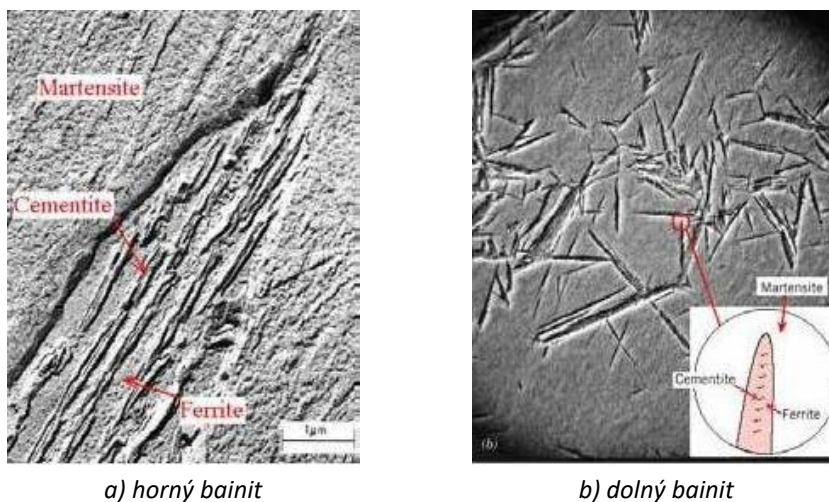
Nová generácia ocelí pre koľajnice. Vývoj koľajníc vedie k materiálom s nižším obsahom uhlíka s bainitickou štruktúrou, ktoré majú vyššiu pevnosť pri mierne zvýšenej hodnote ťažnosti.

Bainitické ocele sú legované Mn, Nb a V. V ostatných rokoch pritiažli značnú pozornosť pre ďalšie možnosti vývoja ich vlastností. Špecifickou úpravou resp. koncepciou zliatiny môžu dosiahnuť bainitické ocele vyššiu pevnosť ako tepelne spracované perlitické koľajnicové ocele - až 1400 MPa. Bainitické ocele s vyššou ťahovou a únavovou pevnosťou sa veľmi dobre osvedčili v prevádzke. Mikroštruktúra bainitických ocelí je metastabilným agregátom feritu a cementitu vytvoreným transformáciou austenitu pod teplotami perlitickej oblasti a nad teplotou začiatku martenzitickej transformácie. Na rozdiel od mikroštruktúry perlitických ocelí má ferit v bainitickej oceli *acikulárnu morfológiu* a karbidy sú diskkrétne častice.

Mikroštruktúra bainitickej ocele je komplexnejšia ako mikroštruktúra perlitickej ocele a je veľmi závislá od chemického zloženia a spôsobu spracovania. Bainit sa môže vytvoriť z austenitu pri izotermickej premene alebo pri kontinuálnom ochladzovaní. Obvykle bainity získané izotermickou transformáciou austenitu možno dobre charakterizovať a rozlíšiť ako „horný bainit“ alebo „dolný bainit“ podľa toho, či sú karbidy distribuované medzi jednotlivými feritickými областami, alebo v nich (obr. 2.28).

Mikroštruktúra horného bainitu obsahuje rovnobežné doštičkovité útvary, ktoré vytvárajú takzvaný „pierkovitý“ vzhľad vo svetelnom mikroskope (obr. 2.28a) a vzniká pri teplotách nad 350°C. Na druhej strane dolný bainit má vo svetelnom mikroskope acikulárny vzhľad podobný popúšťanému martenzitu (obr. 2.28b) a vytvára sa vždy pri teplotách pod 350°C. Tieto rozdiely v mikroštruktúre horného a dolného bainitu ocelí vedú k rozdielom v ich mechanických vlastnostiach. Zvyčajne má oceľ s mikroštruktúrou dolného bainitu vyššiu pevnosť a húževnatosť ako oceľ s mikroštruktúrou horného bainitu.

Bainitické ocele obyčajne obsahujú 0,15 - 0,45 % uhlíka, 0,3 - 2,0 % mangánu, 0,15 - 0,2 % kremíka, 0,5 - 3,0 % chrómu a nakoniec jeden z nasledujúcich prvkov: molybdén, nikel, meď, niób, vanád, titán alebo bór. Niekedy sa pre zníženie obsahu kyslíka a dusíka pridávajú do ocele hliník a titán, aby sa zabránilo ich zlučovaniu s bórom.



Obr. 2.28 Morfológia bainitu

Všeobecné porovnanie charakteristík bainitických a perlitických ocelí na železničné koľajnice je možné zhrnúť nasledovne:

- Vo všeobecnosti majú perlitické koľajnicové ocele vyššiu odolnosť oproti opotrebeniu ako bainitické.
- Bainitické ocele majú vyššiu únavovú pevnosť ako perlitické koľajnicové ocele.
- Bainitické koľajnicové ocele majú skoro dvojnásobnú lomovú húževnatosť ako perlitické. Dôsledkom je zvýšenie veľkosti v prevádzke tolerovateľnej praskliny bez porušenia koľajnice až 2,7 krát čo umožňuje ľahšie nájsť defekt a nahradiť koľajnicu plánovaným spôsobom.
- V spôsobe šírenia sa únavových trhlín sa nenašli pre tieto dva druhy koľajnicových ocelí významné odlišnosti.

S ohľadom na kontaktnú únavu vznikajúcu pri prechádzaní kolies po koľajnici ako sú odlupovanie šupín a lom, majú bainitické koľajnicové ocele rovnaké materiálové charakteristiky alebo lepšie ako majú perlitické koľajnicové ocele. Dôsledkom je, že zlepšením odolnosti voči opotrebeniu bainitických koľajnicových ocelí budú mať koľajnice vyrobené z nich dlhú životnosť, pretože majú výbornú odolnosť oproti opotrebeniu a valivej kontaktnej únave (obr. 2.29).



Obr. 2.29 Porovnanie opotrebenia perlitickej (vľavo) a bainitickej (vpravo) koľajnice

Na životnosť koľajníc má veľký vplyv aj čistota oceli. Prítomnosť oxidických inklúzií zvyšuje ich náchylnosť ku kontaktnej únave.

Chemické zloženie niektorých perlitických a bainitických koľajnicových ocelí je uvedené v tab. 2.14 a najpoužívanejšie perlitické koľajnice v tab. 2.15.

Tab. 2.14

Chemické zloženie niektorých perlitických a bainitických koľajnicových ocelí (v hmot. %).

mikroštruktúra	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	V	Nb	B	Al	Ti
perlitická	0,55	0,25	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-
perlitická	0,80	0,30	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-
perlitická	0,70	1,90	1,50	-	-	-	-	-	-	-	-
perlitická	0,75	0,70	1,00	-	-	1,0	0,1	-	-	-	-
perlitická	0,62	0,25	0,70	-	-	-	-	-	-	-	-
bainitická	0,04	0,20	0,75	2,0	0,25	2,8	-	-	0,01	0,03	0,03
bainitická	0,09	0,20	1,00	-	0,50	-	-	-	0,003	0,03	0,03
bainitická	0,07	0,30	4,50	-	0,50	-	-	0,1	-	-	-
bainitická	0,10	0,30	0,60	4,0	0,60	1,7	-	-	<0,01	0,03	0,03
bainitická	0,30	0,20	2,00	-	0,50	1,0	-	-	0,003	0,03	0,03
bainitická	0,30	1,00	0,70	-	0,20	2,7	-	0,1	-	-	-
bainitická	0,52	0,25	0,35	1,5	0,25	1,7	-	0,1	<0,01	-	-

Tab. 2.15

Najbežnejšie perlitické koľajnice

Označenie akosti	R _m , MPa	Obsah C, %	Tvrdosť, HB
R 260	min 880	0,6 - 0,8	260 - 300
R 220	min. 770	0,4 - 0,6	220 - 260
UIC 900 A	880 – 1 030	0,6 - 0,8	-
R 350HT	min. 1 175	0,6 - 0,8	350 - 390
R 320Cr	min. 1 080	0,6 - 0,8	320 - 360
UIC 700	680 - 830	0,4 - 0,6	-

Na železnici sa v súčasnosti vyskytujú prevažne koľajnice z perlitickej ocele R 260. Oceľ má podobné vlastnosti ako v minulosti používaná oceľ UIC 900A. Oceľ nie je tepelne spracovaná ani legovaná a vyhovuje bežným podmienkam. Jej výhodou je priaznivá cena.

V električkovej doprave sa na koľajnice kladú mierne odlišné nároky, ako na klasické železničné koľajnice. Sú síce namáhané menším zaťažením, čo sa týka veľkosti, ale na druhej strane musia odolávať vplyvom ako je častý rozbeh, brzdenie, pieskovanie. Pre tieto účely sa preto používajú koľajnicové ocele triedy R 200, R 220, príp. R 260. Veľmi dobré vlastnosti vykazujú ocele legované vanádom ako R 200V a R 220V. Vanád umožňuje znížiť obsah C.

Posledný vývoj vedie k materiálom s veľmi nízkym obsahom uhlíka.

Koľajnice sa líšia rozmermi, ich dĺžka sa postupným vývojom výrobných technologických postupov vyvinula z 1 m liatych koľajníc na dnešných 25 m a na koľaje vysokorýchlostných tratí sa v súčasnosti používajú koľajnice (resp. koľajnicové pásy) s dĺžkou až 120 m. Ako bolo spomínané koľajnice sa vyrábajú v základnej dĺžke 25 m, výnimočne v dĺžke 20 m. Do oblúkov sa vkladajú do vnútorných koľajnicových pásov koľajnice skrátené o 50, 100, 150 a 200 mm, aby bola dosiahnutá súbežnosť oboch koľajnicových pásov. Dĺžka koľajníc a koľajnicových pásov súvisí s dilatáčnymi zmenami vplyvom zmeny teploty. Pri spájaní koľajníc do koľajových pásov sa spočiatku nechávali dilatčné škáry ($\rightarrow$ dilatácia), dnes sa koľajnice prevažne zvárajú a problém teplotnej rozťažnosti sa rieši ich predpätím. Koľajnice majú takisto na oboch koncoch vyvŕtané diery pre spojkové skrutky, ktoré taktiež umožňujú spájanie. Zvarením viacerých koľajníc normálnej dĺžky vznikne koľajnicový pás. Koľajnicový pás môže vzniknúť priamo vo výrobe valcovaním ocele na požadovaný tvar a dĺžku do už spomínaných 120 m.

Kontrolné otázky

1. Ako by ste charakterizovali oceľ na koľajnice?
2. Aká je pevnosť koľajnicovej ocele?
3. Od čoho závisí tvrdosť koľajnicovej ocele?
4. Vysvetlite rozdiel medzi horným a dolným bainitom?

2.7 Spekané karbidy

Prášková metalurgia umožňuje vyrábať viaceré principiálne nové materiály, ktoré nemožno získať klasickými technologickými postupmi. Patria medzi ne aj spekané materiály zo zmesí kovových a keramických práškov.

Prášková metalurgia zahŕňa štyri základné výrobné operácie:

- 1) príprava kovového prášku,
- 2) zhutnenie kovového prášku (lisovanie, tvarovanie),
- 3) spekanie,
- 4) dodatočné spracovanie (kovanie, kalibrovanie, tepelné spracovanie).

Súčasný sortiment spekaných materiálov a výrobkov je možné rozdeliť s ohľadom na možnosť vyrobiť danú súčiastku klasickými výrobnými postupmi, alebo práškovou metalurgiou na dve skupiny:

1. Prvú skupinu tvoria materiály a výrobky, pri výrobe ktorých *musí byť použitá prášková metalurgia*, pretože je jediným možným postupom výroby (napr. spekané klzné ložiská, kovové filtre, kovokeramické trecie materiály - brzdivé obloženia, spekané nástrojové materiály - spekané karbidy, disperzne spevnené zliatiny niklu a hliníka).
2. Druhú skupinu tvoria materiály a výrobky, pri výrobe ktorých *môže byť použitá prášková metalurgia*, teda nie je jediným možným spôsobom výroby (napr. spekané uhlíkové a legované ocele, spekané zliatiny titánu, spekaná meď, bronz, spekané superzliatiny niklu).

Pri prvej skupine výrobkov prášková metalurgia rozšírila sortiment konštrukčných materiálov a pri druhej skupine priniesla kvalitatívnu zmenu v spôsobe výroby strojných súčiastok, spolu s ekonomickým zvýhodnením oproti klasickým spôsobom výroby.

Z prvej skupiny materiálov sa budeme podrobnejšie venovať spekaným nástrojovým materiálom (spekaným karbidom) a z druhej skupiny materiálov sa zameriame na hodnotenie kovových práškov (kap.1.4), ktoré sa používajú ako surovina na výrobu spekaných materiálov na báze železa, spekanej medi a mosadze.

Hodnotenie mikroštruktúry a charakteristika spekaných karbidov

Spekané karbidy, inak nazývané tiež tvrdokovy, sú charakterizované ako materiály s vysokými hodnotami pevnostných vlastností, vysokou oteruvzdornosťou, obsahujúce karbidy ťažkovateľných kovov spolu so spojujúcim kovom. Základom v súčasnosti používaných spekaných karbidov sú čiastočky vysokotvrdých karbidov volfrámu a titánu, ktoré sa spájajú prostredníctvom kobaltu. Dostatočná pevnosť a zníženie krehkosti spekaných karbidov sa dosiahne vtedy, ak jednotlivé karbidické čiastočky nepresiahnu veľkosť niekoľko μm a pohybuje sa najčastejšie v rozsahu 0,5 až 10 μm .

Všetky spekané karbidy je možné rozdeliť do nasledujúcich systémov:

- systém WC-CO, najstarší známy systém,
- systém WC-TiC-Co,
- systém WC-TaC-Co,
- systém TiC-Ni, kde spojujúcim kovom TiC karbidov je Ni, ktorý je z ekonomického hľadiska výhodnejší ako Co.

Podľa normy ISO sa spekané karbidy pre obrábanie rozdeľujú do troch hlavných skupín použitia (tab. 2.16):

- skupina použitia *P* - pre dlhodobé opracovanie materiálov (oceľ),
- skupina použitia *K* - pre krátkodobé opracovanie materiálov (liatiny, neželezné kovy, umelé hmoty, keramika),
- skupina použitia *M* - pre opracovanie všetkých druhov materiálov.

Tab. 2.16

Označenie a zloženie spekaných karbidov

Označenie		Chemické zloženie (%)					Použitie
ISO	STN	WC	Co	TaC	TiC	Cr ₃ C ₂	
PO1	F1	76	6	-	20	-	Obrábanie materiálov s dlhou trieskou pri vysokých rezných rýchlostiach
P10	S1	78	6	-	16	-	
P20	S2	78	8	-	14	-	
P30	S3	84	8	-	8	-	
P40	S4	85	9	2	4	-	
P50	S5	85	12	3	3	-	
M10	U1	86,5	7	1	5	0,5	Pre ťažko obrábateľné materiály
M20	U2	81	10	3	5	1	
M30	U3	78,5	15	3	2	1,5	
K01	H3	97	8	-	-	-	Pre materiály s krátkou trieskou
K10	H1	95	5	-	-	-	
K20	G1,1	92	8	-	-	-	
K30	G2	89	11	-	-	-	

V tomto štandarde nie sú zahrnuté spekané karbidy pre časti strojov a pre nástroje pre tvárnenie. Hlavné skupiny použitia sa ďalej členia číslicami do podskupín, pričom nízke číselné hodnoty charakterizujú nízku pevnosť v ohybe a vysokú tvrdosť a vysoké číselné hodnoty naopak vysokú pevnosť v ohybe a nízku tvrdosť.

V procese obrábania môže dôjsť na hrote sústružníckeho noža k zvýšeniu lokálnej teploty až na 1 100 °C. Pri tejto teplote okrem mechanického namáhania dochádza aj k oxidačným a difúznym procesom medzi povrchom spekaného karbidu, obrábaným materiálom a okolitou atmosférou. Z tohto dôvodu sú kladené extrémne požiadavky na mechanické a fyzikálne vlastnosti spekaných karbidov. Z fyzikálnych vlastností je dôležitá predovšetkým tepelná vodivosť z hľadiska prestupu tepla, difúzných a chemických reakcií v procese obrábania a je závislá od obsahu spájajúceho kovu (Co, resp. Ni). Tepelná vodivosť ovplyvňuje tepelnú stálosť spekaných karbidov, na ktorú kladne vplyvajú vysoké hodnoty pevnostných vlastností, nízke hodnoty modulu pružnosti a nízke hodnoty koeficienta tepelnej rozťažnosti. Na zvýšenie odolnosti spekaných karbidov voči opotrebeniu (pri zachovaní iných vlastností) sa používa nanášanie veľmi tenkých povlakov na tieto materiály. Povlaky majú hrúbku cca 5 μm a môžu byť tvorené karbidmi TiC, TaC, nitridom TiN, nekovovými oxidmi (Al₂O₃). V prípade požiadavky súčasnej vysokej odolnosti voči opotrebeniu a vysokej chemickej stability sa používa Cr₃C₂ s 12 % Ni ako spojivo (vysoká odolnosť voči H₂SO₄). Všetky tieto vrstvy sú vysokotvrdé, majú nižší koeficient trenia a použitím vymeniteľných platničiek zo spekaných karbidov s tvrdým povlakom sa trvanlivosť nástrojov zvyšuje na viac ako trojnásobok.

Praktická časť cvičenia sa zaoberá hodnotením mikroštruktúry wolfrámových spekaných karbidov podľa STN 42 0892. Mikroštruktúra týchto spekaných karbidov pozostáva z nasledujúcich štruktúrnych fáz:

- a) α -fáza - karbid wolfrámu,
- b) β -fáza - spájajúca fáza (napr. na báze Co, Ni, Fe),
- c) γ -fáza - tuhý roztok karbidov s kubickou mriežkou (napr. Ti, W)C; (Ti, W, Ta)C),
- d) η -fáza - tuhý roztok karbidov, skladajúci sa z wolfrámu a kovov spájajúcej fázy.

Hodnotenie mikroštruktúry wolfrámových spekaných karbidov podľa STN 42 0892 spočíva v stanovení prítomnosti a morfológie uvedených štruktúrnych fáz a v prípade α -fázy a γ -fázy tiež v stanovení ich zrnitosti. Jednotlivé štruktúrne fázy si vyžadujú špecifický spôsob leptania. Preto pre správnu identifikáciu štruktúrnych súčastí wolfrámových spekaných karbidov je dôležitá voľba správneho spôsobu leptania metalografického výbrusu. Samotné hodnotenie potom spočíva v porovnávaní reálnej mikroštruktúry s etalónovými radmi v norme. Spôsob stanovenia zrnitosti α -fázy a γ -fázy je podrobne rozpracovaný v norme STN 42 0892 - časť 10.

Kontrolné otázky

1. Vymenujte štyri základné výrobné operácie práškovej metalurgie a charakterizujte ich.
2. Charakterizujte spekané karbidy a ich použitie.
3. Uveďte rozdelenie spekaných karbidov podľa základných stavebných (systémových) zložiek a podľa normy ISO.
4. Popíšte spôsob zvýšenia odolnosti spekaných karbidov voči opotrebeniu.
5. Akými štruktúrnymi fázami je tvorená štruktúra wolfrámových spekaných karbidov a definujte ich.
6. V čom spočíva hodnotenie mikroštruktúry spekaných karbidov?

Literatúra

- [1] Ábel M., Brezinová J., Draganovská D.: Vlastnosti povrchu predupraveného tryskaním. Transfer inovácií, 6, 2003, s. 84-87.
- [2] Bartoníček, R. a kol.: Koroze a protikorozi ochrana kovů, Academia, Praha, 1966
- [3] BELAN, J.: Vplyv pracovných podmienok motora DV - 2 na štruktúru turbínových lopatiek, Dizertačná práca; ŽU SjF KMI, Žilina, 2002.
- [4] Benko, P. - Skočovský, P.: Vplyv modifikovania na kvantitatívno-mikrofraktografické charakteristiky silumínu AlSi10MgMn. Materiálové inžinierstvo, 3, 2, 1996.
- [5] Benko, P. - Skočovský, P.: Quantitative Mikrofraktographie von dem modifizierten Silumin AlSi10MgMn. In.: Transcom 97, Žilina, 25.-26.6.1997, s.155-158.
- [6] Benko, P. - Skočovský, P.: Modifikovanie silumínu AlSi10MgMn. In.: Technológia 97, Bratislava, 9.-10.9.1997, s.270-273.
- [7] BOLIBRUCHOVÁ, D. - TILLOVÁ, E.: *Zlievarenské zliatiny Al-Si*. EDIS vydavateľstvo ŽU Žilina, 2005.
- [8] BRADLEY, E. F.: Superalloys, A technical guide, ASM International™, 1988, ISBN: 0-87170-327.
- [9] Brezinová, J., Viňáš, J., Draganovská, D., Guzanová, A.: Základy materiálového inžinierstva, Košice, 2020, ISBN: 978-80-553-3745-6
- [10] DURAND-CHARRE, M.: The microstructure of superalloys, Gordon & Breach science publishers, 1997, Amsterdam, ISBN: 90-5699-097-7.
- [11] DONACHIE, H. J., DONACHIE, S. J.: Superalloys - A technical guide, ASM International, 2002.
- [12] Dostálová M.: Korózne vlastnosti PVD povlakov. Diplomová práca, HF TU v Košiciach, 2006.
- [13] Z. Gábrišová, A. Brusilová.: Tepelné spracovanie – Návod na cvičenia. Strojnícka fakulta, STU Bratislava, Spektrum STU, 2019, 136 s. ISBN 978-80-227-4894-0.
- [14] GRÍGEROVÁ, T.- LUKÁČ, I.- KOŘENÝ, R.: *Zlievárenstvo neželezných kovov*, 1. vydanie, Bratislava, Alfa, 1988.
- [15] Grutková, J.: Prášková metalurgia - návody na cvičenia, Alfa Bratislava, 1990
- [16] Guzanová, D. Draganovská: Štruktúra a vlastnosti materiálov, Návody na cvičenia. - 1. vyd. - Košice : TU 2015. 93 s. ISBN 978-80-553-2402-9.
- [17] Humár, A.: Nové povlaky a povlakovací metódy pro řezné nástroje. ITC 2003.
- [18] Hübsch, K. - Krištof, P.: Profilové poznatky zo strojárstva, 2009
- [19] Z. Iždinská, Š. Emmer, E. Gondár.: Strojárske materiály. Strojnícka fakulta, STU Bratislava, 2006, 25-33, ISBN 80-227-2488-2.
- [20] Jakubeczyová D., Jurčí P., Fáberová M.: The Application of Surface Modification on the PM High Speed Steels. In PM 2004, World Congress & Exhibition, 17- 21st October 2004, Vienna, p.791-796.
- [21] D. Jankura, a kol.: Materiály v strojárskej výrobe a technológii ich finalizácie. 1. vyd. Košice : TU - 2011. - [378] s. ISBN 978-80-553-0786-2
- [22] M. Martinkovič, M. Hudáková, R. Romančík: Náuka o materiáloch II. – Návody na cvičenia. MTF Trnava, STU Bratislava, 2001, 107-114, ISBN 80-227-1599-9.
- [23] J. Michel, J. Hidvéghy, M. Buršák.: Náuka o materiáli – Návody na cvičenia. Hutnícka fakulta, TU v Košiciach, 2000, 50-54, ISBN 80-7099-529-7.
- [24] M. Mihaliková, J. Hidvéghy, R. Mišičko.: Náuka o materiáli – Návody na cvičenia. Hutnícka fakulta, TU v Košiciach, 2004, 55-61, ISBN 80-8073-158-6.
- [25] MICHNA, Š. a kol.: *Encyklopedie hliníku*. Adin, s.r.o. Prešov, 2005.
- [26] MICHÁLIKOVÁ, J., SKOČOVSKÝ, P., HROCH, P.: In: II. Metalurgické sympóziu, II. diel, Trenčianske Teplice, 1987.
- [27] Pacal, B. a kol.: Nauka o materiálu II - návody do cvičení, VUT Brno, 1989.
- [28] Pluhař, J. - Beneš, V.: Konstrukční a nástrojové materiály, ES ČVUT, Praha , 1980
- A. Puškár, J. Michel, V. Pulc: Náuka o materiáli I. Strojnícka fakulta, Žilinská univerzita, 1998, 285 s. ISBN 80-7100-475-8.

- [29] Saxl, I. - Sklenička, J. - Čadek, J.: Kvantitatívni fraktografie. In.: 8.celoštátna fraktografická konferencia, Tatranské Matliare, 1985, s.268-273.
- [30] Skočovský, P. - Vaško, A.: Kvantitatívne hodnotenie štruktúry liatin, EDIS v Žiline, 2007
- [31] Skočovský, P. - Matejka, M.: Mikroštruktúra liatin - metalografická príručka, Fompex, Trenčín, 1994
- [32] Skočovský, P. - Šiman, I.: Štruktúrna analýza liatin. 1.vydanie, Bratislava, ALFA, 1989.
- [33] Skočovský, P. - Matejka, M.: Mikroštruktúra liatin (metalografická príručka). 1.vydanie, Žilina, ES VŠDS, Žilina, 1994.
- [34] Skočovský, P. - Benko, P. - Konečná, R.: The influence of modification and inoculation on structure and impact toughness of silumins. In.: Communications on the edge of the millenniums, 10th International Scientific Conference, 9. - 11. 9. 1998, Žilina, s. 69 - 72.
- [35] P. Skočovský, O. Bokúvka, R. Konečná, E. Tillová: Náuka o materiáli pre odbory strojnícke. ŽU, Žilina 2001, 265 s. ISBN 80 – 7 100 - 831 – 1.
- [36] Skočovský, P.: Nové konštrukčné materiály. Skriptá IPV ZVL, Žilina. 1984.
- [37] SKOČOVSKÝ, P. et al.: Konštrukčné materiály, EDIS ŽU, 2000.
- [38] Skočovský, P. a kol.: Strojárske materiály a povrchové úpravy, návody na cvičenia, ES VŠDS, 1986
- [39] Skočovský, P. - Konečná, R.: Nové konštrukčné materiály - Vybrané kapitoly II, ŽU, 1996
- [40] SKOČOVSKÝ, P.: Materiály a technológia 2 - kovové a keramické materiály, plasty a kompozity., skriptá, TRIAN, Banská Bystrica, 1998
- [41] SKOČOVSKÝ, P.: Nové konštrukčné materiály, skriptá IPV ZVL, Žilina, 1984.
- [42] P. Skočovský, A. Vaško: Materiály a technológie. Žilinská univerzita v Žiline, 2004, ISBN 80-7100-831-1.
- [43] Schaeffler, A.L. 1949. Constitution diagram for stainless steel weld metal. Metal Progress 56(11):680 - 680B.
- [44] E. Spišák, J. Brezinová, A. Guzanová, D. Draganovská: Materiály v konštrukcii automobilov.- 1. vyd. - Košice : TU 2015. 103 s. ISBN 978-80-553-2169-1.
- [45] SuperalloysHistory.<http://www.tms.org/Meetings/Speciality/Superalloys2000/SuperalloysHistory.html#gamma>
- [46] STN 42 0892 a STN 42 0890
- [47] STN 42 0464 - Norma na stanovenie veľkosti zrna neželezných kovov
- [48] STN 42 0462 - Norma na stanovenie veľkosti zrna ocelí
- [49] STN 038137 - Kovy, Zliatiny a kovové povlaky. Metalografické hodnotenie korózneho napadnutia. Platná od. 30.11.1989
- [50] STN 41 7353, STN 41 7102, STN 41 7041 a STN 41 7240
- [51] Šalak, A.: Prášková metalurgia. IPV koncernu ZVL. Žilina. 1986.
- [52] www.rjmitchel.net;: Background to Gas Turbine Technology, 2002.
- [53] K. Takáč, I. Krátky: Strojárske materiály a povrchové úpravy. Bratislava, Alfa 1983. 310 s. ISBN 63-721-83.
- [54] H. K. Tonshoff, C. Blawit, Development and evaluation of PACVD coated cermets tools, Surface and Coatings Technology 93 (1997) 88-92.
- [55] Wojnar, L.: 10 lat rozwoju fraktografii ilosciowej. In.: Inżynieria Materialowa, 1993, Wol.4, s.89-99.
- [56] V. Zábavník, M. Buršák: Materiál, Tepelné spracovanie, Kontrola kvality. Technická univerzita v Košiciach, HF, 2004, ISBN 80-8073-159-4.