

Recenzované vědecké články

Perspektivy rozvoje materiálového inženýrství

Perspectives of Development of Material Engineering

prof. Ing. Zdeněk Jonšta, CSc.¹

¹ VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, katedra materiálového inženýrství, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Dynamický rozvoj oboru materiálového inženýrství klade zvýšené požadavky na mechanické vlastnosti technických materiálů, které ve vazbě na jejich strukturu determinují možnost jejich exploatace v náročných podmínkách. V článku jsou diskutovány materiálově inženýrské aspekty vybraných typů technických materiálů, včetně progresivních technologií jejich zpracování a možností jejich dalšího rozvoje. Článek rovněž poukazuje na některé negativní stránky těchto materiálů, které jsou nezbytnou součástí jejich dalšího výzkumu a vývoje. Pozornost je věnována jak tzv. nekonvenčním materiálům, tak i ocelím, které mají v široké škále technických materiálů nezastupitelné místo.

Klíčová slova: materiálové inženýrství; technické materiály; struktura, mechanické vlastnosti; chemická konstituce; technologie zpracování

Dynamic development of material engineering places increased requirements to mechanical properties of technical materials, which in relation to their structure, determine the possibilities of their exploitation in demanding conditions. The paper discusses material engineering aspects of selected types of technical materials, including advanced technologies of their processing, as well as possibilities of their future development. It points out also some of negative features of these materials, which are inevitable part of their future research and development. Special attention is paid both to the so called unconventional materials and also to steels, which have an irreplaceable position in the range of technical materials.

Key words: material engineering; technical materials; structure; mechanical properties; chemical constitution; processing technology

Materiály jsou tradičně členěny do tří základních skupin: kovy, keramika a polymery, i když k těmto skupinám lze přidat i problematiku uhlíkových materiálů. Tato konvenční klasifikace má svoji podstatu v typu meziatomové vazby, které determinují finální vlastnosti daných materiálů. Spolu s vývojem nových vědních oblastí v rámci materiálového inženýrství před 20 až 25 lety vyvstává celá řada nových otázek požadujících systematické studium strukturních parametrů, úrovně dosahovaných vlastností a zpracování materiálů. Průvodním jevem tohoto procesu je i výrazné rozšíření oblastí každé z výše uvedených materiálových skupin. Podíváme-li se na současné materiálové inženýrství, tak z něj vyplývá existence širokého spektra dosahovaných strukturních aspektů a vlastností, které představují rozsáhlé „kontinuum“. Staré vžitě hledisko, že kovy jsou krystalickým materiálem, keramika je velmi křehká a polymery jsou izolátory, postupně ztratilo svůj význam. Vždyť v nedávné minulosti byly vyvinuty nekystalické (amorfní) kovové materiály. Stejně tak byly vyvinuty vodivé polymery. U konstrukční keramiky bylo dosaženo neočekávané

zvýšení plastické odezvy a houževnatosti díky rozšíření poznatků o fyzikálně inženýrské podstatě tzv. transformační plasticity, včetně rozvoje dalšího směru orientovaného na modifikaci vazebních parametrů tohoto typu materiálu, jak již bylo reálně aplikováno v některých intermetalických materiálech, které představují přechod mezi kovy a keramikou [1].

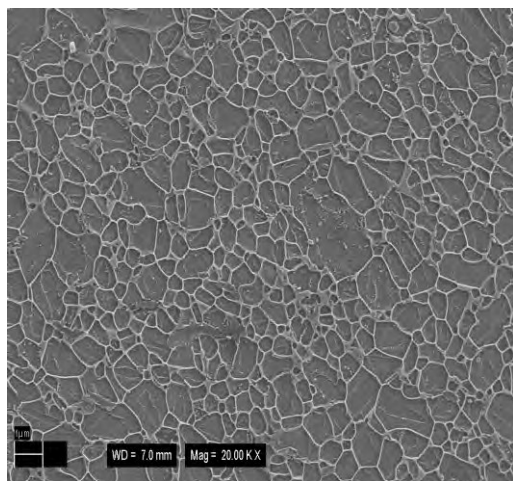
Progresivní skupinu materiálů tvoří tzv. složené materiály založené na spojení dvou a více materiálových typů, což vede k získání materiálu o vlastnostech, které ani jeden z koexistujících materiálů nemá. Dosahovaná úroveň těchto materiálů závisí na vlastnostech jednotlivých složek a jejich vzájemném objemovém poměru, geometrii uspořádání a jejich interakci.

K dosažení tohoto širokého spektra vlastností je nezbytnou podmínkou výzkum a vývoj materiálových charakteristik a nových technologických variant. To vyžaduje systematické plnění vědecko-výzkumné a

aplikační hierarchie od základního vědeckého výzkumu až do technicko-technologické aplikační oblasti.

Perspektivní směry v rozvoji materiálů

Řada keramických materiálů, jako je například Si_3N_4 , SiC , částečně stabilizovaný ZrO_2 (Partially Stabilized Zirconia – PSZ), Al_2O_3 , BN atp., může být pokládána za základního kandidáta kvalifikovaného zvyšování odolnosti součástí a výrobků proti křehkému porušení (obr. 1). PSZ obsahuje jako stabilizátory vysokoteplotní fáze ZrO_2 , přísady Y_2O_3 , resp. MgO (CaO). Při rozvoji trhliny v ZrO_2 tak dochází v tomto materiálu k napětově indukované fázové přeměně tetragonální fáze ZrO_2 na monoklinickou fázi a ke zvýšení specifického objemu cca o 4 %. Výsledkem je změna stavu napjatosti tím, že dochází ke snížení koncentrace napětí u čela trhliny, což vede k omezení rozvoje porušení. Například u kompozitu typu $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ lze dosáhnout výrazného zvýšení lomové houževnatosti. V dané souvislosti je však třeba uvést, že ZrO_2 (PSZ) výrazně ztrácí za vyšší teplotní expozice svoji pevnostní úroveň, což představuje určité omezení kvalifikace tohoto materiálu pro použití v širokém teplotním intervalu [2].



Obr. 1 Mikrostruktura keramiky SiC
Fig. 1 Micro-structure of SiC ceramics

Řada z uvedených typů keramických materiálů má perspektivu širší aplikace v automobilovém průmyslu a energetických zařízeních. Kromě této aplikační oblasti, např. korundová keramika na bázi Al_2O_3 vykazuje výbornou biokompatibilitu a chemickou odolnost. Z tohoto důvodu je tento typ materiálu používán pro implantační účely v medicíně a při dentálních aplikacích.

Nadějnou oblast představuje rozvoj procesu rychlé solidifikace. Při ochlazení roztaveného kovu rychlostí $10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, příp. vyšší, lze dosáhnout novou mikrostrukturní variantu. Základní charakteristikou dosažitelnou při rychlé solidifikaci je tvorba rozsáhlých oblastí tuhých roztoků, příp. velmi jemné precipitace sekundárních fází, které jsou rovnoměrně distribuovány v základní matici. Výsledkem je tvorba

mikrokrystalické struktury a omezení segregace. Kromě toho je zde i příležitost k tvorbě nerovnovážných krystalických složek ve struktuře. Při nejvyšších ochlazovacích rychlostech a při vhodné chemické konstituci materiálu dochází až ke vzniku amorfního stavu. Proces rychlé solidifikace je vhodný k přípravě materiálu ve formě velmi jemných mikroskopických částic, ochlazených například prudkým proudem plynů, zatímco velmi prudké ochlazení na rychle rotujícím válci vede ke vzniku tenkých amorfních pásů.

Výše uvedené produkty ve většině případů mohou sloužit jako výchozí materiál pro finální zpracování. Výroba mikrokrystalických prášků a amorfních materiálů tak vlastně může představovat pouze prvé stadium dalšího zpracování. Různé způsoby kompaktace těchto materiálů do třidimenzionálních výrobků v takovém případě představují další významnou etapu v následném výrobním postupu [3].

Výroba nekystalických materiálů ukazuje, že v amorfním stavu neexistuje periodicitu uspořádání atomů a že zde existuje pouze slabá korelace v polohách atomů pod 1 – 2 nm. Vzdálenosti nejbližších atomárních sousedů nejsou přesně definovány a zjištěné deviace dosahují až 5 % v porovnání s krystalickým stavem. Dokonce v některých případech dosahují až 10 – 15 %. V současné době je vypracována škála chemického složení amorfních materiálů podle specifických požadavků na jejich aplikaci. V případě požadavku na vysokou pevnost (cca 3000 – 4000 MPa), tvrdost a tažnost je složení materiálu v souladu s konvenčním požadavkem vzájemného obsahu kovové složky a metaloidu, založené na bázi Fe a B. Pro zvýšení odolnosti proti koroznímu napadení a napětově indukované koroze byly vyvinuty amorfní materiály o chemické konstituci založené na bázi Fe, Cr, Ni, P a C při obsahu metaloidů okolo 25 %. Kromě výše uvedených mechanických a korozních charakteristik jsou kovová skla známa jako vynikající magneticky měkký materiál o chemické konstituci na bázi Fe, Ni, B a P. V poslední době byly vyvinuty špičkové varianty obvykle o konstituci charakterizované následujícím složením: $\text{Co}_{60}\text{Fe}_9(\text{Mo},\text{Si},\text{B})_{30}$. Tato amorfní varianta vykazuje extrémně nízkou magnetostrikci a počáteční permeabilitu.

Z hlediska materiálového inženýrství je charakteristickou vlastností kovových skel dosažení vysoké meze kluzu. To je dáno sníženou mobilitou dislokací v amorfní matici v souvislosti s její neuspořádanou vnitřní strukturou. Nedostatkem je, že úroveň R_p a R_m je velmi blízká a po dosažení R_p , dochází k lokalizované deformaci a k degradaci. Za zmínku stojí i zjištění, že amorfní kovy, např. $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, vykazují při dosahované hodnotě $R_p \approx 3500 \text{ MPa}$ úroveň lomové houževnatosti okolo $9 - 9,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. U vysokopevných ocelí při $R_p \approx 3500 \text{ MPa}$ se extrapolací výše uvedené úrovně lomové houževnatosti nedosáhne. Zdrojem výrazné magnetické měkkosti je absence překážek pohybu magnetických domén. Zvýšená korozní odolnost kovových skel

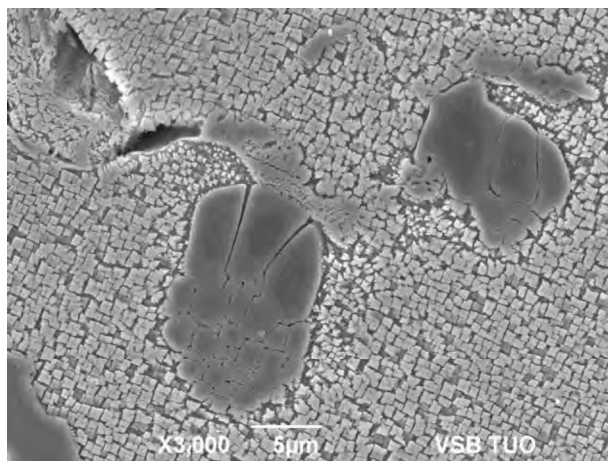
vyplývá z jejich následujících materiálově inženýrských charakteristik. V první řadě je to absence hranic zrn, která působí do určité míry diskontinuálním vlivem, včetně toho, že mohou v sobě zachycovat segregované škodlivé příměsi. Nepravidelná struktura amorfních materiálů podporuje nukleaci oxidů, dosažení jejich větší tloušťky a tím i vyšší korozní odolnosti. Z rozboru polarizačních křivek plyne, že kovová skla se pasivují při podstatně nižších potenciálech než některé nerezavějící oceli. Proudová hustota kovových skel stanovená v aktivní oblasti je podstatně nižší ($\text{Fe}_{33} \text{Cr}_{14} \text{Ni}_{35} \text{P}_{12} \text{B}_6$, resp. $\text{Fe}_{72} \text{Cr}_8 \text{P}_{13} \text{C}_7$) než je tomu u komerčních typů korozivzdorných ocelí [4].

Disperzní zpevnění přísadou oxidů a mechanické legování představují významné příspěvky k přípravě perspektivních technických materiálů. Materiály disperzně zpevněné oxidy jsou výhodné, neboť neodrážejí stav zpevnění vycházejícího z fázových diagramů, jako je tomu při precipitaci karbidů, nitridů nebo produktů spinodálního rozpadu. Zpevnění oxidickou fází je způsobeno jejím přidáním do matrice v průběhu výrobního procesu. Vysoké teploty tavení oxidických fází (dispersoidů) jsou bezesporu příznivým zpevňujícím parametrem, jmenovitě v případě superslitin, kdy se významně podílejí na zvýšení creepové úrovně, než je tomu při zpevnění cestou termodynamicky vyloučených částic z matrice. Oxidické dispersoidy tvoří nekoherentní fázová rozhraní s matricí. Za vyšších teplot pak tato fázová rozhraní působí jako lokalizovaná „prázdná“ místa a představují přednostní místa pro vznik a pohyb dislokací, jak plyne z nižší úrovně vazby na fázovém rozhraní dispersoid-matrice. Dislokační úseky jsou vlastně při interakci s dispersoidy zkracovány. V poslední době je například u niklových superslitin upřednostňována přísada dispersoidu Y_2O_3 místo oxidu thoria ThO , neboť v tomto případě nelze vyloučit určitou radioaktivitu v souvislosti s jeho radioaktivním původem.

Mechanické legování představuje technologii obvykle používanou k docílení vazby kovových prášků s keramickými prášky. Směs těchto prášků je v kulových mlýnech exponována vysokou teplotou. Částice jsou rozbíjeny a dále spojovány. Proces sestává z deformace částic, jejich porušení, spojení (svažení) jednotlivých fragmentů vzniklých při porušení částic a zavedení například přísady Y_2O_3 do prášku o chemické konstituci odpovídající superslitině. Z připraveného, mechanicky legovaného prášku se získá tzv. zelená surovina, která je dále zpracovávána cestou extruze, válcováním za tepla a v dalším kroku tepelně zpracována [5].

Zvýšená úroveň dosahované creepové odezvy je výsledkem výše uvedeného disperzního zpevnění, např. u niklových superslitin (obr. 2). Za zvýšené teploty jsou zjišťovány velmi příznivé creepové výsledky u mechanicky legované slitiny 6000E. Creepové charakteristiky jsou podstatně vyšší než se obvykle dosahuje u TD niklu (ThO) nebo superslitiny

INCONEL 792. Po expozici 10^3 hodin při teplotě 1000°C dosahuje pevnost slitiny MA 6000E hodnoty okolo 200 MPa, zatímco u výše uváděných typů slitin je creepová pevnost okolo 90 – 100 MPa. Mechanicky legovaná litina 6000E svými pevnostními charakteristikami překonává i usměrněně tuhnoucí slitinu disperzně zpevněnou přísadou Hf. V návaznosti na uvedené výhody použití techniky mechanického legování je vhodné uvést, že díky této technologii lze vyrobit materiály o chemické konstituci přesahující konvenční úroveň, jak plyne z rovnovážných diagramů.



Obr. 2 Mikrostruktura Ni-superslitiny
Fig. 2 Micro-structure of Ni super-alloy

Kromě výše uvedených případů mechanického legování u niklových superslitin je v současné době pozornost věnována i mechanickému legování u hliníkových slitin typu Al-4Mg-1,3Li-1,1C, které nalézají vhodná uplatnění v leteckém průmyslu. Jejich předností je, že vysokých mechanicko-metalurgických vlastností lze dosáhnout přímo bez aplikace superpozičního deformačního zpevnění po rozpouštěcím žíhání. Při souhrnném hodnocení se dochází k závěru, že lze dosáhnout okolo 8% snížení specifické hmotnosti při 12% zvýšení modulu pružnosti. Rovněž se v současné době používá i mechanické legování slitin na bázi Al-Ti s obsahem okolo 12 % Ti, v jehož důsledku vznikají velmi jemné částice Al_3Ti . U těchto materiálů je možno dosáhnout zvýšení efektivní exploatace až do teploty 300°C . Jako mimořádně významné lze pokládat řešení, kdy k mechanickému legování dochází bez použití výchozího stavu materiálů v práškové formě. Mikrostruktury obsahující směs fází mohou být navzájem při intenzivní deformaci promíšeny na atomární škále [6].

Pozornost je rovněž věnována i problematice intermetalických sloučenin představujících ve své podstatě konglomerát kovových a keramických materiálů s příznivými důsledky na výsledné vlastnosti vyplývající z povahy těchto materiálových složek. Materiály dnes obvykle používané v konstrukcích, které jsou exponovány za vysokých napětí a za vysokých teplot, jsou vícefázové slitiny, v nichž zpevňující fází je intermetalická sloučenina. Z tohoto důvodu je pozornost věnována rozvoji nových materiálů konstituovaných

přímo na bázi intermetalik, která jsou schopna si zachovat pevnost i za velmi vysokých teplot. Vážným problémem při jejich aplikaci je omezená plasticita. Z tohoto důvodu je pozornost zaměřena na studium materiálově inženýrské podstaty těchto charakteristik a na výzkum možností, jak překonat tento problém, tj. dosáhnout technicky nezbytné úrovně plasticity. Z celé řady intermetalik je pozornost věnována hlavně poznání vlastností Ni_3Al , Ti_3Al , TiAl atp. Cílem výzkumných aktivit, např. u Ni_3Al , je v první řadě dosáhnout dostatečné úrovně tažnosti a technologičnosti přípravy po dopování tohoto intermetalika borem. Dopování přísadou boru výrazně přispívá ke zlepšení vlastností, neboť plastická deformace do porušení se blíží 30 %, zatímco u nedopované varianty tohoto intermetalika je úroveň deformace extrémně nízká. Bor jednak zvyšuje pevnost hranic zrn, jednak přispívá i k rozvoji většího počtu skluzových systémů, což v souhrnu představuje významný přínos k technologičnosti intermetalika Ni_3Al . Ke zvýšení plastické odezvy přispívá použití tepelně mechanického zpracování, které vede ke zjemnění mikrostruktury. V případě Ti_3Al lze dosáhnout požadovaného zvýšení úrovně plastické odezvy přísadou niobu, částečně nahrazujícího titan, což vede k určitému zvýšení podílu kovové odezvy v tomto intermetaliku a tím i ke snížení energetického prahu pro plastickou deformaci a jejímu snadnějšímu průběhu. U intermetalika TiAl lze po přísadě Mn, jenž podporuje rozvoj dvojčatové deformace, dosáhnout detekovatelného zvýšení plastické odezvy až na cca 8 – 10 % [7].

Rozvoj kompozitních materiálů přináší celou řadu možností pro technické použití tohoto typu materiálu. V předloženém zpracování jsou uvedeny některé příklady technické aplikace. Jak částicemi, tak i vlákny zpevněný materiál (např. typu MMCs) založený na zpevnění hliníku částicemi SiC , vede k dosažení zvýšení pevnostní úrovně a tuhosti v porovnání s nezpevněným materiálem (obr. 3). V případě kompozitů s maticí tvořenou hliníkem nebo slitinami hliníku vyvstávají



Obr. 3 Mikrostruktura kompozitu SiC v Al matici
Fig. 3 Micro-structure of SiC composite in Al matrix

k řešení některé problémy spojené s kombinací nekovových zpevňujících částic a roztaveného kovu. Roztavený hliník, příp. roztavené slitiny hliníku nesmáčeji některé komerčně nadějně zpevňující částice, což vede k nedostatečné infiltraci a k degradaci vlastností zpevňujícího materiálu. V této oblasti významné místo zaujímají grafitové částice. Z toho vyplývá, že perspektivně úspěšná aplikace řady MMCs závisí na řešení těchto problémů [8].

Chemická depozice (CVD) na zpevňujících částicích – vláknech je využívána s cílem dosáhnout na jejich povrchu inertní povrchu materiálem zajišťující vytvoření povrchu proti reakci zpevňujících částic s nataveným kovem. Jinou uvažovanou zpevňující variantou je použití speciálního materiálu na povrchu zpevňujících vláken, vyvolávajícího smáčení založené na reakci s hliníkem a tak dosažení ochrany vláken vrstvou reakčního produktu. V současné době jsou v dané souvislosti využívány technologie tlakového lití, odlévání materiálů v polotekutém stavu atp. [9].

Dnes jsou rozvíjeny různé varianty zaměření na zefektivnění procesu zpevnění, které jsou obvykle založeny (například u kompozitů zpevněných vlákny) na zachování určitého stupně přemostění neporušenými vlákny a na požadavku dosažení vytahování vláken, což představuje další přínos ke zvýšení pevnosti součástí a výrobků. Podle dnešních představ zde příznivě působí nižší úroveň houževnatosti oblastí okolo vláken. To umožňuje přednostní deviaci v průběhu porušení podél tohoto rozhraní, přičemž k porušení dochází nejen podle I módu, ale částečně se uplatňuje i II mód, spojený s určitým rozvojem plastické deformace. V současné době jsou známy kompozity založené na různém typu základní matrice [10].

Zajímavou skupinu materiálů tvoří slitiny s tvarovou pamětí (TiNi , CuZn , FePt , NbTi atd.). V dané souvislosti se u nich mohou uplatnit dva účinky: pseudoelasticita a tvarově paměťový jev. Pseudoelasticita je výsledkem napětově indukované martenzitické transformace, přičemž po odlehčení se materiál vrací do původního stavu v tvaru. Jednotlivé desky martenzitu v tomto případě nerostou bouřlivě, jako je tomu u konvenčně vznikajícího martenzitu [11].

V případě nereversibilní deformace dochází k procesu nazvanému „tvarově paměťový jev“. Za těchto podmínek je nezbytný dodatečný ohřev pro obnovení martenzitu ve struktuře, neboť deformace se uskutečňuje za teploty ležící pod A_s . V průběhu ohřevu se struktura materiálu vrátí do původního stavu, což je jev odpovídající retransformaci mřížky. Sled postupně vznikajících martenzitických desek se zachovává i při jeho zpětné transformaci do výchozího stavu, avšak v obráceném pořadí: deska, která vznikla první, zpětně transformuje jako poslední [12].

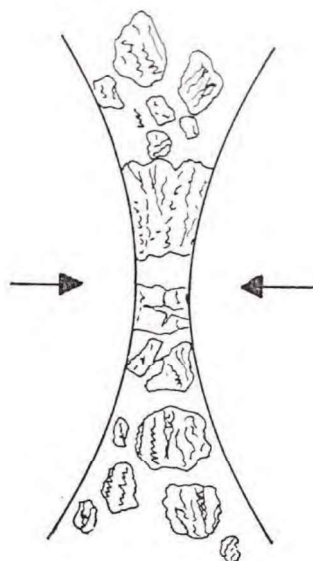
K tvarově paměťovému jevu také dochází i při deformaci pod M_s . Je to proces, který nachází

nejčastější technologické aplikace. V tomto případě je mikrostruktura tvořena tepelně indukovaným martenzitem, což znamená, že jeho vznik se uskutečňuje procesy probíhajícími ve všech potenciálně možných variantách. Po působení vnějšího zatížení strukturní varianty, korelující s deformačními směry, mají tendenci růst a nepříznivě orientované strukturní varianty postupně mizí. Znamená to, že strukturní varianty, které korelují se směrem působícího napětí, rostou na úkor nekorelujících strukturních variant. Nepříznivé strukturní varianty postupně vymizí a pouze nepříznivější strukturní varianta se šíří po celém objemu kovu. Při ohřevu se struktura vrací zpět do původního stavu tvořeného stejným souborem strukturních variant, včetně zotavení po deformačním procesu. Kromě toho existuje celá řada způsobů, jak využívat oně popsané vratnosti materiálů, z nichž nejčastěji je používán tzv. vratný tvarově paměťový jev (two-way). Tvarově paměťové materiály náležejí uplatnění jako materiály tvořící materiálový základ různých elektronických prvků v řídících a měřicích systémech, při spojování materiálů a také v lékařství, jmenovitě jako velmi vhodný implantační materiál [11].

V současné době je pozornost stále více věnována i výzkumu a vývoji uhlíkových materiálů, ať již ve formě zpevňujících vláken, nebo grafitových nanotrubíček [13]. Grafitové krystaly jsou charakterizovány jak dosahovanou vysokou pevností, tak vysokými hodnotami modulu pružnosti zjišťovanými v tzv. směru -a- (bazální rovina). Vysoké hodnoty těchto parametrů vyplývají z dosahovaných dvojnásobných vazeb mezi atomy uhlíku. V tomto směru se dosahuje hodnot $E \approx 1000$ GPa, včetně vysoké tepelné vodivosti ($\lambda = 1950$ W·m⁻¹K⁻¹). V daném směru se pak dosahuje v blízkosti pokojové teploty záporné úrovně tepelné roztažnosti ($\alpha_c \approx 1,2 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹). Uvedených vlastností dosahují uhlíková vlákna s dobře vyvinutou grafitovou strukturou. Pro úplnost lze ještě uvést, že naopak ve směru -c- hexagonální mřížky, kde převládá poměrně slabá van der Walsova vazba, se dosahují následující hodnoty: $E_c = 36$ GPa, $\lambda = 5,7$ W·m⁻¹K⁻¹ a $\alpha_c = 28 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. Tato tzv. nízkomodulovaná uhlíková vlákna při výše uvedeném modulu pružnosti dosahují tahové pevnosti okolo 2,5 – 3 GPa. U vysokopevnostní varianty (vlákna vyrobená z polyacrylonitrilu – PAN) je při modulové úrovni okolo 230 GPa dosahována pevnost okolo 6 – 7 GPa. U vysokomodulové varianty uhlíkových vláken se dosahuje pevnosti okolo 3,5 GPa. Katalytickou depozicí par (CVD) lze získat různé druhy uhlíkových nanostruktur jako jsou nanovlákna, multistěnové a monostěnové uhlíkové trubičky atp. Základem je katalytický materiál, teplota depozice a použitý typ uhlovodíků. Grafitové materiály dosahují výrazně vyšších pevnostních vlastností než např. ocel, přičemž jejich hmotnost je ve srovnání s ocelí přibližně pětina [14].

Nanokrystalické materiály jsou monofázové nebo multifázové polykrystalické látky, jejichž krystaly dosahují jednotky nebo desítky nanometrů. Mají

atomární strukturu odlišnou od dvou základních známých struktur tuhého stavu: krystalického a amorfního stavu. Strukturu nanokrystalických materiálů je možno pokládat za nový typ struktury pevného stavu s náhodným atomárním uspořádáním. Vyznačuje se extrémně vysokou hustotou hranic zrn, přičemž 30 až 50 % všech atomů leží v oblastech hranic zrn. Tyto materiály mají výrazně odlišné vlastnosti související například s mimořádně vysokou difuzitou. Vysoká koncentrace hranic zrn umožňuje urychlené zpracování ve spojení s využitím intenzivní difuzity. V důsledku vysoké autodifuze dochází k tomu, že keramické materiály se mohou plasticky deformovat účinkem difuzně řízených procesů tečení. Vysoká hustota hraničních oblastí vede k modifikaci úrovně modulu pružnosti, mění se rozpustnost vodíku a lze vyrobit slitiny, jejichž chemické složení by za konvenčních termodynamických podmínek nebylo možné docílit. Také úroveň specifického tepla je změněna. Nanokrystalické materiály lze vyrobit kondenzací par nebo způsobem mechanického legování (obr. 4). Významnou vlastností těchto materiálů je vysoká náchylnost k růstu krystalů již za mírně zvýšených teplot. Například u kovů, jejichž rovnovážná teplota tavení T_m je nižší než 600 °C (Sn, Al, Mg), dochází již za normální teploty k růstu zrn. Je-li T_m vyšší, tak k růstu dochází později (u Fe při cca 200 °C, u Cu okolo 100 °C) [15].



Obr. 4 Schéma techniky mechanického legování při přípravě nanokrystalických materiálů
(Schéma mechanismu legování při přípravě nanokrystalických materiálů??)

Fig. 4 Diagram of technique of mechanical alloying at preparation of nano-crystalline materials
(Diagram of alloying mechanism at preparation of nano-crystalline materials??)

Značná pozornost je věnována rozboru progresivních materiálově inženýrských charakteristik ocelí včetně sledování předpokládaných směrů rozvoje zvyšování jejich užitečných vlastností (obr. 5).



Obr. 5 Výroba kovářenského ingotu
Fig. 5 Manufacture of ingot for forging

Moderní koncepce orientované na zvyšování úrovně vlastností nejsou založeny pouze na modifikaci strukturně mechanických charakteristik ať již cestou legování nebo tepelného zpracování, ale současně jsou sledovány i cesty založené na řízení metalurgických vlastností přímo v procesu výroby a zpracování materiálů. Cílem je dosáhnout optimální korelace mezi metalurgickými parametry v procesu technologického zpracování a finálními užitnými vlastnostmi. Ve středu pozornosti jsou i otázky svařitelnosti, jmenovitě pak problémy spojené se stanovením optimalizovaných technicko-technologických parametrů, jako jsou vlastnosti tepelně ovlivněné zóny, vznik hrubozrnné struktury, příp. vznik specifických rozpadových produktů, vznik granulárního bainitu spojený s tvorbou M/A složky, realizace zbrzděných lomů v hrubozrnné martenzitické struktuře, superpoziciční vliv vodíku atp. [16].

Jednou ze základních modifikací vlastností konstrukčních ocelí o vyšší pevnosti (HSLA) je snižování uhlíkového ekvivalentu při zachování, příp. i zvýšení souboru dosahovaných mechanických vlastností. Cílem je dosažení vyšší odolnosti proti křehkému porušení, snížení, příp. úplná eliminace teploty přehřevu při svařování a dosažení vyšší odolnosti proti vodíkovému zkrěhnutí. Pozornost je věnována některým variantám tepelně mechanického zpracování. Tuto oblast zpracování lze trvale pokládat za perspektivní, neboť lze dosáhnout vyšší úrovně vlastností bez dodatečného legování, a to i při nižším uhlíkovém ekvivalentu. Za technicky zajímavé lze v dané souvislosti pokládat spojení řízeného válcování s následným zrychleným ochlazováním. Oba procesy jsou navzájem technologicky propojeny. Efektivní využití zrychleného ochlazování je přímo vázáno na režim řízeného válcování. Řízené válcování vede ke zvýšení R_p a houževnatosti, zrychlené ochlazování pak přispívá k dalšímu zvyšování obou těchto parametrů. Mimořádná pozornost je také věnována rozvoji multifázových ocelí za využití TRIP jevu. Dokonce je to někdy uváděno jako nová generace nízkolegovaných ocelí o vyšší pevnosti. Tento typ oceli je charakterizován dosažením mimořádně příznivé odezvy mechanických, tj. pevnostních i plastických vlastností

při následném zpracování tvářením. Mimořádně příznivý vztah mezi plasticitou a pevností je zaznamenáván u TRIP ocelí, u nichž se využívá deformačně indukované transformace austenitu na martenzit. Přítomnost austenitu ve výchozí struktuře představuje rozhodující parametr pro dosažení výše naznačených zvýšených mechanicko-metalurgických vlastností. Zajištění existence určitého objemového podílu austenitu je vázáno na chemickou konstituci oceli a zvolenou technologii tepelného zpracování. Všeobecně je známo, že přísada křemíku a hliníku se projeví v retardaci kinetiky vzniku karbidů, což vede k určité stabilizaci austenitu při vzniku bainitu. Jak ukazuje zkušenost, velmi příznivě působí obsahy křemíku nad 1,0 %, příp. též hliníku již okolo 0,04 %. Je však třeba zdůraznit i význam distribuce austenitu v matici oceli a jeho objemového podílu. Jako optimum lze pokládat objemový podíl austenitu okolo 10 až 15 %, kdy obvykle ještě nevznikají tzv. austenitické ostrůvky, vyvolávající riziko jejich kataklismického rozpadu na martenzit. Austenit tvoří tenké pásy, v nichž je TRIP proces omezen pouze na omezený počet rozpadových efektů, včetně potlačení kataklismické reakce. Přísada Al je méně účinná než přísada Si, což ovlivňuje parametry potřebné výdrže v průběhu rozpadu austenitu na bainit. Diskutované legování oběma prvky znamená vznik určitých technologických metalurgických problémů, a to jak v důsledku nepříznivého vlivu zvýšeného obsahu hliníku na odlévání, tak v důsledku nebezpečí vzniku tzv. červených okují, tvořících se vlivem zvýšeného obsahu křemíku, a v tomto smyslu nepříznivých podmínek pro tvářením za tepla. V současné době jsou hledány další cesty, jak optimalizovat termomechanické režimy zpracování ocelí bez přísady křemíku a hliníku a tím dosáhnout stabilizace austenitu ve feriticko-bainitické matici zařazením [17].

U konstrukčních ocelí používaných v chemickém a energetickém strojírenství je v souvislosti se zvyšováním jejich mechanických vlastností nutno počítat s postupným vzrůstem nároků na metalurgickou čistotu. Cílem je dosažení tzv. superčistoty. Jsou to oceli dlouhodobě exponované za zvýšených teplot za superpozicičního účinku napětí. Jako příklad lze použít kritérium odolnosti proti rozvoji popouštěcí křehkosti označený jako J-faktor $(\% \text{ Mn} + \% \text{ Si}) \cdot (\% \text{ P} + \% \text{ S})$. Mezní úroveň J-faktoru se uvádí hodnota 10^{-2} u oceli typu CrMo. V případě ocelí konstituovaných na bázi NiCrMo je požadavek na mezní úroveň řádově přísnější ($\approx 10^{-3}$). Podle dosavadní praxe, toto kritérium není dostatečné, takže byl zaveden modifikovaný J-faktor $(\% \text{ Mn} + \% \text{ Si}) \cdot (\% \text{ P} + \% \text{ Sn} + \% \text{ Sb} + \% \text{ As})$. Tento faktor však nehodnotí dostatečně selektivně vliv různých škodlivých příměsí, takže pro další zpřesnění se aplikuje faktor podle Bruscata ve tvaru $B = (10 \% \text{ P} + 5 \% \text{ Sb} + 4 \% \text{ Sn} + \% \text{ As})$, resp. v komplexní formě tzv. K-faktor definovaný jako součin $(\% \text{ Mn} + \% \text{ Si}) \cdot (\% B)$ [18].

Přestože uvedené hodnocení je bezesporným pokrokem v dané oblasti, tak při podrobném hodnocení je nutno

vzít v úvahu ještě další hlediska. Například obsahy fosforu a cínu mají v případě intergranulárního zkrhnutí sice nezanedbatelný vliv, avšak v případě segregace na volném povrchu je jejich škodlivý vliv podstatně zvýšen, jak plyne z rozdílu v hodnotách enthalpie segregace na hranicích zrn a na volném povrchu. V případě cínu je ΔH na hranicích zrn rovna $-22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ale ΔH na volném povrchu je okolo $-200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. U fosforu lze sledovat obdobné působení, a to $\Delta H = -34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ na hranicích zrna, resp. $-180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ na volném povrchu. V případě obsahu síry je úroveň entalpie na volném povrchu blízká výše uvedeným hodnotám, cca $-190 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Jako ilustrující příklad lze použít závislost creepové odezvy u CrNiMoV oceli o různém obsahu cínu. Povrchová segregace cínu urychluje nukleaci a zvláště rozvoj kavit a jejich koalescenci, což vede k porušení po kratší expoziční době. Vysoká segregace Sn na volném povrchu sehrává významnou úlohu při creepovém porušení oceli. Cín snižuje kritický poloměr kavit r_c podle jednoduchého vztahu $r_c = 2 \gamma / \sigma$, kde γ je povrchová energie kavity, která se za přítomnosti cínu výrazně snižuje, a σ odpovídá napětí v jednoosém stavu napjatosti. Obdobný vliv na creepovou životnost lze zaznamenat v případě síry [19].

Požadavky na úroveň čistoty ocelí je nutno odstupňovat podle účelu použití. Například u konstrukčních ocelí používaných v energetice je vyhovující obsah P okolo 0,008 %. U ocelí používaných například pro stavbu těžebních plošin je požadován obsah P pod 0,005 % a není výjimkou jeho obsah okolo 0,002 %. Toto úzce souvisí s jeho interakcí s vodíkem rezultující ve výrazném zkrhnutí matrice [20].

Naopak škodlivý vliv fosforu lze částečně omezit za využití tzv. site competition (lokální konkurence) na hranicích zrn, kdy volný uhlík v tuhém roztoku matrice, vlivem úrovně ΔH na hranicích zrn okolo $-85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, přednostně působí na segregace aktivitu fosforu, který pak zde může být zastoupen uhlíkem. Niob a titan se svou chemickou interakcí s fosforem váží ve formě fosfidů (precipitáty) nebo klastrů, a tak mohou účinně přispívat k omezení škodlivého intergranulárního účinku fosforu. Samozřejmě to platí v případě, že tyto prvky nejsou vázány na karbidy.

Postupné zvyšování technologické úrovně, vedoucí k vyšší čistotě vyráběné oceli, je důležité i v případě korozivzdorných vysokolegovaných ocelí. Tímto způsobem lze dosahovat i vyšší odolnosti proti vzniku tzv. segregace trhlín v tepelně ovlivněné zóně při svařování. Martenzitické vysokochromové oceli jsou vyráběny s výrazně nižším obsahem uhlíku a dusíku, což zajišťuje vyšší odolnost proti nepříznivému působení vodíku a dosažení vyšší houževnatosti a odolnosti proti korozi [21].

Očekává se další rozvoj nových variant austenitických ocelí pro chemické strojírenství, které jsou konstituovány na bázi oceli typu 316 L. Příkladem je

varianta o vyšším obsahu chromu (okolo 20 %) a zvláště molybdenu (cca 6 %) charakterizovaná vyšší odolností proti bodové a šterbinové korozi. Obsah dusíku je zvýšen na 0,20 % a používá se i přísada mědi (až okolo 1,5 %), což přispívá ke zvýšení korozní odolnosti proti působení řady kyselin. Zvýšený obsah niklu až na hodnotu cca 17 % vede v kombinaci s výše uvedeným obsahem chromu a molybdenu k dosažení dobré odolnosti proti koroznímu praskání [22].

Jak je všeobecně známo, i vysokolegované korozivzdorné oceli mají v prostředí o vyšších obsazích chloridů omezenou použitelnost [21]. Z tohoto důvodu se za těchto podmínek musí dát přednost použití niklových superslitin, příp. titanových slitin v podstatně vyšší cenové úrovni. Z tohoto důvodu se předpokládá rozvoj výše uvedené ekonomičtější varianty, která dává určité možnosti využití i za extrémních exploatačních podmínek. Předností tohoto typu austenitické oceli je vyšší úroveň R_p ve srovnání s konvenčními typy korozivzdorných ocelí. Současně je však zachována s nimi srovnatelná úroveň plastické odezvy a vrubové houževnatosti.

Závěr

V předloženém zpracování jsou diskutovány některé směry rozvoje materiálového inženýrství. Široká škála materiálů dovolila diskutovat pouze některé vybrané typy progresivních technických materiálů a některé technologie pro zvyšování jejich užitečných vlastností. Řada materiálů byla zmíněna jen okrajově. Pozornost byla zaměřena hlavně na ty materiály a technologie, které spadají nebo spadaly do vědecko-výzkumné oblasti vědního oboru Materiálové vědy a inženýrství na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství VŠB-TU Ostrava. Přesto ani tak nelze říci, že by byly všechny vyčerpány beze zbytku.

Je zřejmé, že hlavní část zaujímají tzv. nekonvenční materiály, včetně technologií ovlivňujících jejich vlastnosti. Ale nezastupitelné místo mají rovněž materiály na bázi železa – oceli. Zvyšování jejich užitečných vlastností řízením jejich chemické konstituce a strukturních charakteristik je jednoznačně zařazuje mezi progresivní materiály, používané v náročných podmínkách exploatace.

Tato práce vznikla na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství VŠB-TU Ostrava při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálové technologické výzkumné centrum - Program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Literatura

- [1] MAYERS, M. A., INALI, O. T.: Developments and prospects in materials technologies. In: *Frontiers in mater. technologies*, Elsevier, Londýn, (1986), 3
- [2] JONŠTA, Z.: Vlastnosti technické keramiky a metody jejího hodnocení. Ostrava: Kovosil s r.o., 1998

- [3] MAZANEC, K.: Mikrostruktura a vlastnosti vybraných typů progresivních kovových materiálů. In: *Inovace '94*, Spol. pro nové mater., Praha, (1994), 09
- [4] PEREPEZKO, J. H., SEBRIGHT, J. L., WILDE, G.: *Adv.eng.materials*, 4, (2002), 147
- [5] KOCH, C. C. CHO, A. S.: *Nanostr. materials*, 1, (1992), 207
- [6] BHADOSHIA, H. K. D. H.: *Mater. Sci. Technology*, 16, (2000), 1404
- [7] SMALLMANN, R. E.: In: *Euromat '94 – Topical*, vyd. B.Vorsatz, E.Szőke, Budapest, (1994), 696
- [8] GARCIA, D.E., SCHICKLER, S., JANSEN, R., CLAUSSEN, N.: *Jnl. Eur.Ceram. Sc.*, 18, 1998, 601
- [9] WIEDEMANN, R., OETTEL, H., BERTRAM, T., WEIHNACHT, V.: *Adv.eng.materials*, 3,(2001), 865
- [10] CHUNG, O. D. L.: *Materials today*, leden, (2002), 30
- [11] FILIP, P., MAZANEC, K.: *Scripta Mater.*, 45, (2001), 701
- [12] EL FENINAT, F., LAROCHE, G., FISET, M., MANTOVANI, D.: *Adveng.materials*, 4, 2002, 91
- [13] ARAI, Y.: *Nippon Steel Tech.Rep.*, 84 (2001), 12
- [14] CALVET, P.: *Nature*, 399, (1999), 210
- [15] KUMPFERT, J.: *Adv. Eng. Materials*, 3, (2001), 851
- [16] BHADOSHIA, H.K.D.H.: *Mater.Sci.Technol.*, 15, (1999), 22
- [17] JACQUES, P.J., LADRIÈRE, J., DELANNAY, F.: *Met.et Mater.Trans*, 32 A, (2001), 2759
- [18] NUTTING, J.: *Iron-and Steelmaker*, 16, (1989), 219
- [19] GRABKE, H. J.: Segregation at interfaces, In: *Chemistry and Physics of Fracture*, vyd. M.Nijhoff Publ., (1987), 388
- [20] MAZANCOVÁ, E., BŮŽEK, Z., MAZANEC, K.: *Hutnické listy*, 55, (2000), č. 1-3, s.21
- [21] ČÍHAL, V.: *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Praha: Academia, 1999
- [22] BOWDEN, P. L., WARD, J. L.: *Stainless Steel*, 7, (1995), č. 3, s. 4

Trubky pro podmořskou těžbu ropy v Nigérii

Tisková zpráva AMO, B.Č.D.

27. 5. 2015



ArcelorMittal Tubular Products Ostrava získala kontrakt na výrobu 230 t bezešvých ocelových trubek, které budou součástí konstrukce vrtné ropné plošiny nigerijského podmořského naleziště Egina. Trubky s náročnými parametry se již vyrábějí a celá výrobně-obchodní transakce je plánována na 1. pololetí 2015. S trubkami pro off-shore aplikace, na které jsou kladeny ty nejpřísnější provozní nároky, se výrobní řadí mezi přední světové dodavatel bezešvých trubek. Předmětem dodávky jsou bezešvé trubky Ø 60,3; 114,3 a 219,1 mm.

Ropné pole se nachází 130 km od pobřeží Nigérie, rozkládá se na ploše 1 294,4 km² a ropa se zde těží až z hloubky 1 750 m. To klade obrovské nároky na dodávanou ocel, která musí splňovat přísné parametry a podstoupit řadu náročných zkoušek. Trubky budou použity mimo pevninu, musí tedy oproti běžným konstrukčním trubkám splňovat mnohem přísnější výrobní tolerance a projít nedestruktivní kontrolou.

Ropné pole Egina je právě ve fázi přestavby. Po dokončení v roce 2017 bude mít kapacitu produkce okolo 200 000 barelů ropy denně a nabídne skladovací prostor pro 2,3 mil. barelů ropy.

ArcelorMittal Tubular Products Ostrava a.s., zaměstnávající 1 025 pracovníků, je největším výrobcem trubek v České republice. Nosným výrobkem jsou bezešvé trubky v provedení trubek hladkých, závitových, přírubových a olejářských. Společnost dále vyrábí svařované trubky se šroubovicovým svarem pro plynárenský průmysl. Celková kapacita výroby bezešvých a svařovaných trubek je 320 kt/r.