

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Ing. Petra Cihlářová

**MIKROSTRUKTURA A VLASTNOSTI
NANOSTRUKTURNÍCH POVLAKŮ**

**MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF
NANOSTRUCTURED COATINGS**

ZKRÁCENÁ VERZE PH.D. THESIS

Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství
Školitel: prof. Ing. Jiří Švejcar, CSc.
Školitel specialista: prof. Ing. Václav Sklenička, DrSc.
Oponenti: prof. RNDr. Pavel Lukáč, DrSc., dr.h.c.
prof. Ing. Karel Stránský, DrSc.
RNDr. Milan Svoboda, CSc.
Datum obhajoby: 3. 7. 2007

KLÍČOVÁ SLOVA: nanostrukturní povlaky, elektrolytické pokovování, částice SiO₂, creep, REM, TEM

KEYWORDS: nanostructured coatings, electrodeposition, SiO₂ particles, creep, SEM, TEM

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE

Oddělení vědy a výzkumu, VUT FSI Brno

© Petra Cihlářová, 2007
ISBN 978-80-214-3463-9
ISSN 1213-4198

OBSAH:	
1 ÚVOD	4
2 ROZDĚLENÍ NANOMATERIÁLŮ A JEJICH VÝROBA	5
3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI NANOSTRUKTURNÍCH MATERIÁLŮ	7
3.1 Mez kluzu	7
3.2 Tažnost	8
3.3 Creep	9
3.3.1 <i>Křivka tečení</i>	9
3.3.2 <i>Rychlost creepové deformace</i>	9
4 DEFORMAČNÍ MECHANISMY NANOSTRUKTURNÍCH MATERIÁLŮ	11
4.1 Vymizení účinku nakupení dislokací u hranic zrn	11
4.2 Pokluzy po hranicích zrn	11
4.3 Modely předpokládající odlišné chování vnitřku zrna a oblastí poblíž hranic	12
4.4 Rotace hranic zrn a koalescence zrn	13
5 FORMULACE CÍLŮ DOKTORSKÉ PRÁCE	14
6 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL A POUŽITÉ METODY	14
6.1 Experimentální materiál	14
6.2 Experimentální metody	15
7 ANALÝZA EXPERIMENTÁLNÍHO MATERIÁLU V DODANÉM STAVU	16
8 ZKOUŠKY TAHEM	19
8.1 Výsledky tahových zkoušek	20
8.2 Analýza mikrostruktury	21
8.3 Fraktografie lomových ploch	21
9 CREEPOVÉ ZKOUŠKY	22
9.1 Výsledky creepových zkoušek	22
9.2 Analýza mikrostruktury po creepu	23
9.3 Fraktografie lomových ploch po creepu	24
9.4 Výsledky měření tvrdosti	25
10 ZÁVĚR	27
11 LITERATURA	29
12 AUTOROVO CV	31
13 ABSTRACT	32

1 ÚVOD

Nanovědy (a také nanomateriály či nanostrukturní materiály a nanotechnologie) jsou novou vědní a aplikační oblastí, která se velmi rychle rozvíjí a její potenciál je značný. Pozornost a podpora, věnovaná této oblasti je proto celosvětově neobvykle výrazná. Jako příklad je možné uvést skutečnost, že v rámci 6RP i budoucího 7RP má tato oblast samostatnou rozpočtovou kapitolu. Je to také jediná oblast vědy, výzkumu a vývoje, pro kterou ve Spojených státech byl vydán zvláštní zákon na její podporu. Není také jistě obvyklé, že světové firmy, vyrábějící přístroje pro charakterizaci materiálů zaměřily svůj výrobní program na výrobu jednoúčelových přístrojů pro studium nanostrukturních materiálů. Díky tomu může být výzkum nanomateriálů zabezpečen i zcela novými experimentálními metodami, schopnými „vidět“, „dotknout se“ a měnit chování nanostruktur a identifikovat jemné rozdíly v jejich struktuře a vlastnostech [1].

I když v předchozím odstavci označujeme nanovědy za nový, moderní vědní obor, první práce, které do oblasti nanověd nepochybně patří, jsou poměrně velmi staré. První vědecká práce zabývající se částicemi s rozměry v nanometrech byla prezentována již před více než 140lety, kdy byl roku 1861 britským chemikem Thomasem vytvořen termín *koloidní*. Ten popsal roztok, obsahující částice o velikosti od 1 do 100 nm [2]. V roce 1930 byla vyvinuta Langmuir-Blodgettova metoda, sloužící k vytvoření ultratenkých povlaků s tloušťkou v rozsahu od monomolekulární vrstvy až po vícenásobné vrstvy; metoda spočívá v procesu pokovování ponorem [3]. Roku 1960 bylo využito plazmatu a plamenné pece k výrobě submikronových částic [2]. V rozmezí let 1960 až 1970 byly vyvinuty kovové nanoprášky pro magnetofonové pásky. Roku 1974 byl poprvé uveden Taniguchim termín *nanotechnologie* (oblasti technologie, kde rozměry a tolerance v rozsahu od 0,1 nm do 100 nm hrají kritickou roli). Roku 1976 byla zveřejněna významná a často citovaná práce Granqvista a Buhrmana o výrobě nanokrystalů napařováním v prostředí inertních plynů [4]. V roce 1980 na Rice University byl objeven fullerén C₆₀ a roku 1991 Japonec Iijima jako první objevil uhlíkovou nanotrubicu během výzkumu na C₆₀ [2].

Rigorózní definice nanostruktury vyžaduje strukturu s nejméně dvěma rozměry pod 100 nm. V některých případech (např. u povlaků) lze za nanostrukturu považovat strukturu s jedním rozměrem pod 100 nm a druhý rozměr pod 1 μm [5].

Nanostrukturní materiály mohou být získány z keramiky, kovu, diamantu, polovodičů, polymeru i v podobě kompozitu. Rozdílné formy, ve kterých tyto materiály mohou být, zahrnují suché prášky, tekuté disperze, povlaky a objemové materiály. Příkladem existujících nanomateriálů jsou např. oxidy, karbidy a nitridy keramiky, nikl, titan a chrom, železné a niklové slitiny, sulfid křemíku a zinku, selenid kadmia a další.

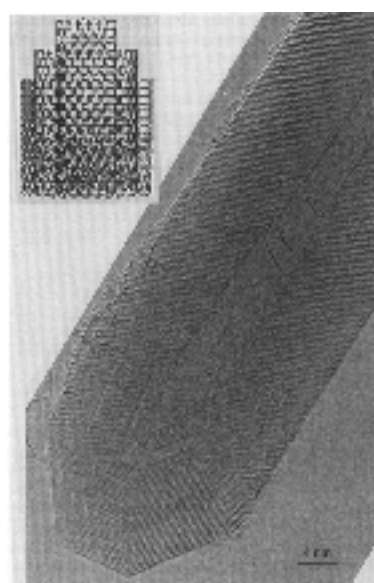
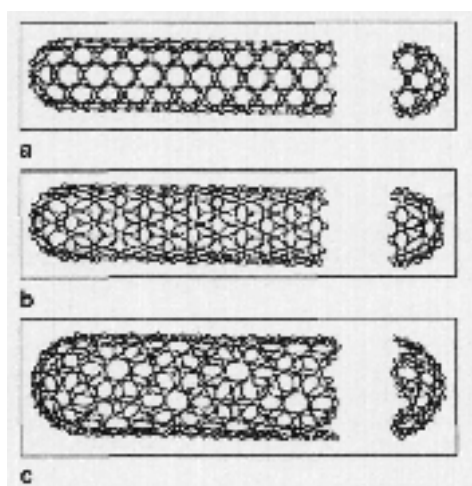
Disertační práce je zaměřena dominantně na studium struktury a vybraných vlastností (zejména creepového chování) ultrajemnozrného niklu jako matričního materiálu a nanokompozitu na bázi této matrice. Oba tyto materiály jsou

připravovány galvanickou cestou v podobě tenké vrstvy, nanesené na vhodný substrát.

V rámci disertační práce bude uvedeno shrnutí základních poznatků z oblasti teorie nanokrystalických materiálů, jejich rozdělení, možnostem přípravy nanomateriálů, mechanismům creepové deformace a výsledky experimentů provedené na čistém nanokrystalickém niklu a jeho nanokompozitu (Ni-SiO₂).

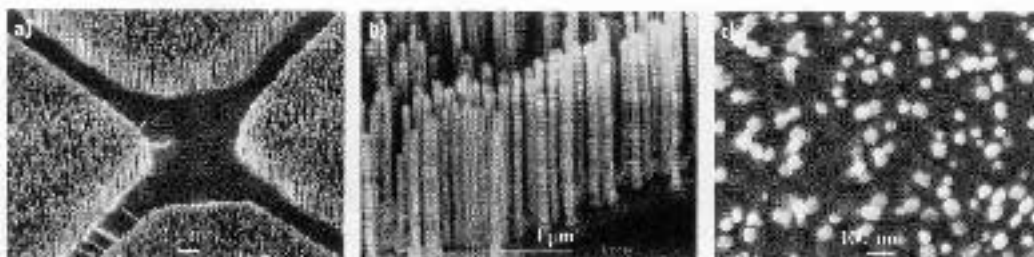
2 ROZDĚLENÍ NANOMATERIÁLŮ A JEJICH VÝROBA

Nanostrukturní materiály mají charakteristickou velikost strukturních prvků od několika nm do 100 nm. Dle geometrických rozměrů dělíme nanostrukturní materiály na *kvantové tečky* (0-D), *vlákna*, *trubice* (obr.1, 2), *dráty* (obr.3), (1-D), *vrstvy* (2-D), nebo *zrna* (3-D).



Obr.1 Schématické modely SWNT
(a) armchair, (b) zigzag, (c) chiral [6]

Obr.2 HRTEM obrázek MWNT [7]



Obr. 3a) ZnO pole nanodrátek narostlé na safírovém substrátu, b) větší rozlišení paralelního uspořádání nanodrátek, c) příčný řez nanodrátek–hexagonální tvar [6]

Povlaky a vrstvy

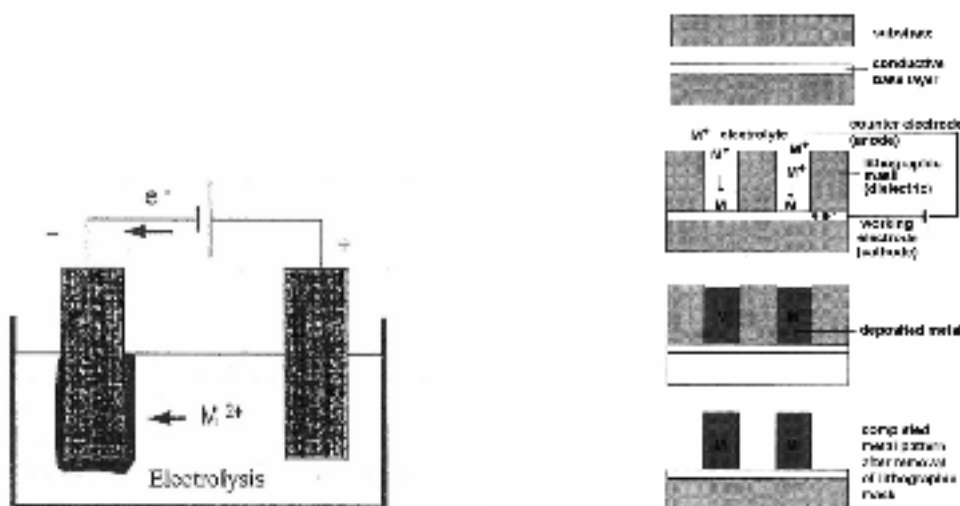
Široce používanou technologií pro výrobu 2-D nanomateriálů – vrstev, je nanášení tenkých filmů. Takto vyrobené nanostruktury jsou v mnoha případech z jiného materiálu než je substrát.

Nanášení vrstev je možné realizovat více způsoby, mezi které patří zejména nanášení vrstev z plynné fáze, PVD (Physical Vapor Deposition-napařování, napařování), CVD (Chemical Vapor Deposition), elektrolytické pokovování, odstředivé nanášení vrstvy (spincoating), shadow-mask depozice, atd. S ohledem na zaměření a rozsah práce uvádím níže charakteristiku elektrolytického nanášení (pokovování).

Elektrolytické (galvanické) pokovování

Elektrolytické pokovování je technologie přípravy, kterou je možné připravit neporézní a kompaktní kov na katodě pomocí elektrolytického článku (obr.4a). Tato metoda může být použita pro tvorbu souvislé vrstvy, případně i pro přípravu strukturních motivů (obr.4b). Nanosená vrstva může být v podobě čistého kovu i částicového kompozitu [8-13]. Typ nanosené vrstvy může ovlivnit několik faktorů. Zejména to jsou: proudová hustota J [mA/cm^2], koncentrace iontů, kterou obsahuje nanášený kov $C_{\text{Me}^{z+}}$, míchání elektrolytu, teplota, pH a chemické složení elektrolytu, inhibitory (překážky) a druh použitého substrátu, na který má být materiál nanesen.

Materiál (katoda), který má být pokoven, je vložen do roztoku obsahujícím redukovanou formu iontů požadovaného kovu a je na něj připojeno záporné napětí. Ionty jsou redukovány na povrch vzorku a atomy kovu ulpívají na povrchu substrátu (obr.4a). Obecná rovnice pro tvorbu vrstvy je $M^+ + e^- \Rightarrow M_s$, (př.: $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \Rightarrow \text{Ni}$). Jak je patrné z mechanismu procesu, povrch na který má být vrstva nanášena musí být elektricky vodivý.



Obr.4a) Princip metody [10], b) Postup el. pokovování při výrobě požadovaných strukturních motivů [2]

3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI NANOSTRUKTURNÍCH MATERIÁLŮ

Mechanické vlastnosti nanostrukturních materiálů [12, 14-19] jsou závislé zejména na substruktuře (hustotě a uspořádání dislokací) a na poměru plochy hranic zrn k objemu, tzn. na velikosti zrna. Klesající velikost zrna významně ovlivňuje mez kluzu a tvrdost. Jednou z vlastností nanostrukturních materiálů je jejich superplastické chování, tedy možnost docílit značné tahové deformace bez vytvoření krčku či lomu v důsledku lokální ztráty plastické stability matrice. Jedním z parametrů, který může vést k výrazné degradaci nanomateriálů je porositá. Porositou a špatnými vazbami mezi sousedícími zrny se často vyznačuje přístup „bottom up“, který pracuje s nejmenšími stavebními celky-atomy.

V této kapitole budou stručně popsány základní mechanické vlastnosti nanostrukturních materiálů, jako jsou například mez kluzu, tažnost, deformační zpevnění a creepové chování.

3.1 MEZ KLUZU, TVRDOST

Jak již bylo zmíněno, velikost zrna ovlivňuje mechanické chování materiálů a zvláště mez kluzu. Závislost meze kluzu na velikosti zrna materiálu je velice dobře známá v oblasti konvenčních polykrystalických materiálů (velikost zrna $>1 \mu\text{m}$). Pro materiály s mezí kluzu R_e a s velikostí zrna d platí tzv. **Hallův-Petchův vztah**:

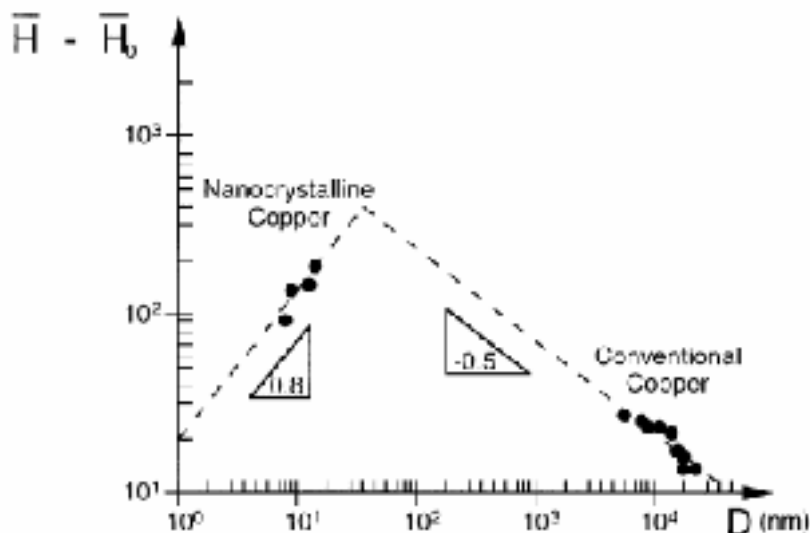
$$R_e = \sigma_i + k_y d^{-1/2}, \quad (1)$$

kde σ_i je napětí závislé na pohyblivosti dislokací v krystalové mřížce a k_y je Hallova-Petchova konstanta, která je mírou napětí nutného k vzájemné koordinaci tvarové změny jednotlivých zrn [20-24].

Při plastické deformaci polykrystalických tvárných materiálů působí při nízkých a středních teplotách hranice zrn jako překážky pohybu dislokací. Zdroje dislokací uvnitř zrn vysílají dislokace, které se kupí u hranice, a teprve, když čela nakupení vytvoří v sousedním zrně dostatečná napětí, naváže na konec skluzového pásu nový skluzový pás v sousedním zrně. Druhou možností relaxace napětí na čele skluzového pásu je vznik trhliny podél hranice zrna. Tento jev můžeme očekávat u materiálů se sníženou pevností hranic zrn, nebo se sníženým počtem skluzových systémů [25].

Přestože chování konvenčních polykrystalických kovových materiálů se řídí výše uvedeným vztahem (1), nelze očekávat, že tento vztah bude platit pro velice malá zrna. Důvody neplatnosti rovnice pro zrna s velikostí menší než kritickou souvisí s deformačními mechanismy nanostrukturních materiálů, které budou popsány v následující 4. kapitole.

Jako příklad tzv. inverzního chování lze uvést deformační chování nanokrystalické mědi, které je znázorněno na obr.5. V něm je vykreslena závislost velikosti zrna na rozdílu tvrdostí materiálu. Hallův-Petchův vztah přestává platit, jak je z obrázku patrné, při velikosti zrna okolo 50 nm.



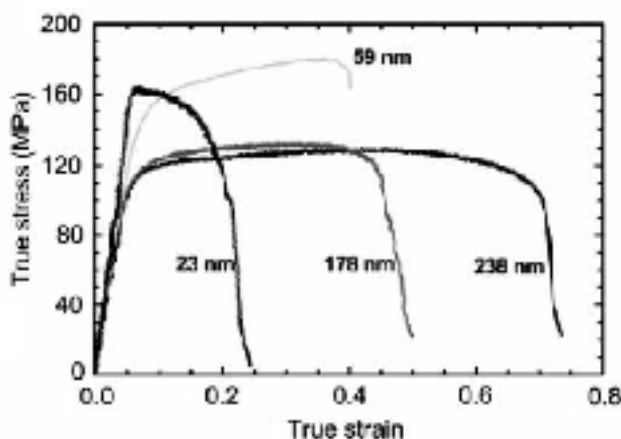
Obr.5 Inverzní chování nanokrystalické mědi, Hallův-Petchův vztah přestává platit při velikosti zrna okolo 50 nm. [24]

3.2 TAŽNOST (TVÁRNOST)

U konvenčních materiálů obvykle s klesající velikostí zrna dochází ke zvýšení jejich tažnosti. Můžeme tedy očekávat, že tažnost bude růst i v oblasti nanometrické velikosti zrna. Bylo ale zjištěno, že materiály s $d < 25$ nm vykazují nízkou tažnost, i když v oblasti konvenční velikosti zrna vykazují vysoké hodnoty prodloužení 40-60 % [19].

Byly identifikovány tři základní zdroje omezení tvárnosti nanostrukturních materiálů [19]: (1) vady vzniklé technologií výroby (nečistosti či póry), (2) nestabilita při tahové deformaci, (3) nukleace trhlin nebo nestabilita při smykovém namáhání. Je totiž velice obtížné vyrobit materiál bez vad, které negativně ovlivňují mechanické vlastnosti.

Tažnost, změna rychlosti deformace a deformační mechanismus jsou vzájemně propojeny. Z obr.6 je patrné, že tažnost je ovlivňována klesající velikostí zrna při konstantní rychlosti deformace.



Obr.6 Změna tažnosti s klesající velikostí zrna nanostrukturního Zn při konstantní rychlosti deformace 10^{-4} - 10^{-3} s⁻¹ za pokojové teploty [19]

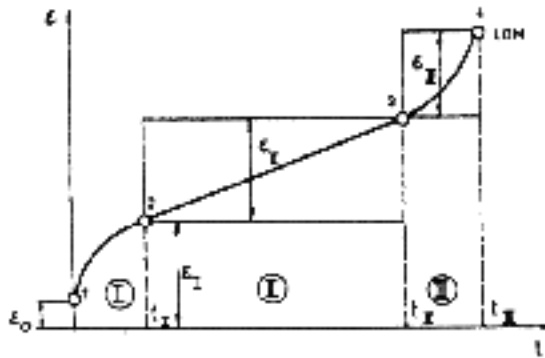
3.3 CREEP

3.3.1 Křivka tečení

Trvalá plastická deformace materiálu při konstantním zatížení a zpravidla i při konstantní teplotě roste s časem: tento jev se nazývá tečení (neboli creep) [26-28]. Pro monokrystalické i polykrystalické kovy či slitiny můžeme graficky znázornit vztah mezi prodloužením (resp. deformací) a časem t při konstantním napětí τ (respektive σ). Dostáváme tzv. *křivku tečení* (obr.7), kterou lze rozdělit na tři oblasti, odpovídající třem různým stádiím tečení:

- I. Přechodové (primární) tečení, během kterého rychlost tečení klesá.
- II. Ustálené (sekundární) tečení, rychlost tečení zůstává konstantní.
- III. Zrychlené (terciální) tečení, rychlost tečení neustále vzrůstá, až nastane lom.

V některých pracích se uvažuje ještě o stádiu okamžité deformace ϵ_0 , která se realizuje bezprostředně po aplikaci napětí na exponovaný vzorek.



Obr.7 Časová závislost prodloužení ϵ tzv. křivka tečení [25]

3.3.2 Rychlost creepové deformace

Většina teorií mechanismů creepové deformace se soustřeďuje na vysvětlení kvantitativních creepových parametrů (exponent n a aktivační energie Q). Cílem těchto analýz je rozlišení působnosti různých typů mikromechanismů plastické deformace za různých působících vnějších podmínek σ , T . Základní druhy creepu jsou: difúzní, dislokační (mocninový) a pokluzový.

Creep materiálů s konvenční velikostí zrna byl a je studován přibližně jedno století a existují pokročilé modely, které názorně vystihují mechanismus deformace uvnitř zrn a případně i příspěvek creepové deformace vycházejících z původních mezikrystalových procesů (pokluzu, mezikrystalové porušení) [25, 28].

Studium creepu nanokrystalických materiálů je spojeno s určitými komplikacemi. Například je problematické vyrobit nanokrystalický objemový (3D) materiál bez vad (pórů a nečistot) a s přibližně rovnoměrnou velikostí zrna matrice, který může poskytnout informace o deformačních procesech.

Při vysokém podílu objemu hranic zrn u nanokrystalického materiálu může být významný *difúzní creep*. Deformace krystalických materiálů je řízena následující Birdovou-Dornovou-Mukherjeeovou rovnicí [19]

$$\dot{\epsilon} = \frac{ADGb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n, \quad (2)$$

kde $\dot{\epsilon}$ je rychlost deformace, A je konstanta, závislá na geometrii zrn, G je modul pružnosti ve smyku, D je koeficient difúze, b je velikost Burgersova vektoru, k je Boltzmannova konstanta, T je absolutní teplota, p exponent velikosti zrna a n je napěťový exponent.

Difúzní creep obecně probíhá při nízkých a středních napětích a středních a vysokých teplotách. Uskutečňuje se difúzí v mřížce kovu, po hranicích zrn a na povrchu kavit. Existují dva základní modely difúzního tečení – **Nabarrův-Herringův creep (N-H)** a **Cobleův creep** [28]. Pro oba uvažované modely je hodnota napěťového exponentu $n = 1$.

Při N-H creepu v jemnozrnných materiálech, difundují vakance mřížkou uvnitř zrna. Za místa snadnějšího vzniku vakancí při něm slouží ne jednotlivé dislokace, ale hranice zrn přibližně kolmé k působícímu tahovému napětí. Difúzní dráha je dána středním rozměrem zrn d . Jestliže vakance difundují po hranicích zrn, nazývá se odpovídající difúzní creep Cobleův a lze ukázat, že pak platí $\dot{\epsilon} \sim 1/d^3$.

Pro úplnost lze ještě zmínit Harperův-Shepardův- Dornův creep, který je také charakterizován hodnotou $n = 1$. Dominujícím mechanismem jsou však pokluzy po hranicích zrn, tj. usměrněný pohyb hraničních dislokací.

Dislokační modely creepu ($n \geq 3$) lze rozdělit do dvou skupin [20, 23]:

1. Rychlost creepu je řízena zotavením, spočívajícím ve šplhání a anihilaci hranových dislokací.
2. Rychlost creepu je řízena tepelně aktivovaným skluzovým pohybem, zvláště nekonzervativním pohybem stupňů na šroubových dislokacích nebo jejich příčným skluzem.

Závislost rychlosti stacionárního creepu na aplikovaném napětí lze charakterizovat parametrem citlivosti rychlosti stacionárního creepu k aplikovanému napětí m' definovaným vztahem

$$m' = \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_s}{\partial \ln \sigma} \right)_T. \quad (3)$$

V případě difúzního creepu čistých kovů je hodnota parametru $m' = 1$, zatímco pro dislokační creep čistých kovů uskutečňující se šplháním dislokací, je typická hodnota $m' = 5$. Napěťová závislost rychlosti creepu tuhých roztoků je slabší a je pro ni typická hodnota $m' = 3$. Napěťová závislost precipitačně a disperzně zpevněných kovových materiálů je charakterizována hodnotou $m' > 10$.

V intervalu nízkých a středních napětí se k popisu závislosti rychlosti creepu na napětí obvykle používá vztahu (4), kde parametr $n = m'$ [28]. Poté platí:

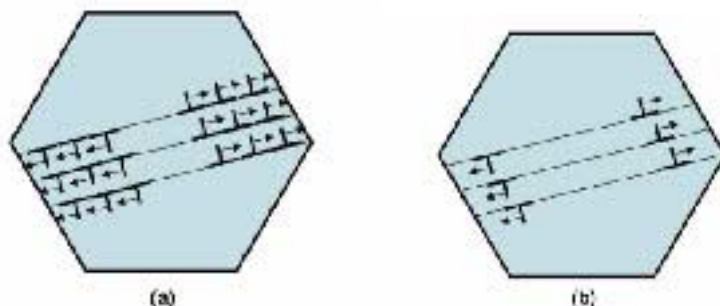
$$n = \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln \sigma} \right)_T. \quad (4)$$

4 DEFORMAČNÍ MECHANISMY NANOSTRUKTURNÍCH MATERIÁLŮ

Tato kapitola shrnuje základní poznatky o fyzikálních mechanismech odpovědných za specifické chování nanostrukturních materiálů. Všeobecně je známo, že nanokrystalické materiály mají vysokou pevnost, ačkoli není až tak vysoká, jak předpovídá Hallův-Petchův vztah (v oblasti podkritické velikosti zrna). Současně ale nanokrystalické materiály vykazují sníženou tažnost a to jednak z důvodu nízké rychlosti zpevnění vedoucí k předčasné lokalizaci deformace a lomu a jednak z důvodu snížené schopnosti materiálu zabránit šíření lomu plastickou deformací.

4.1 VYMIZENÍ ÚČINKU NAKUPENÍ DISLOKACÍ U HRANIC ZRN

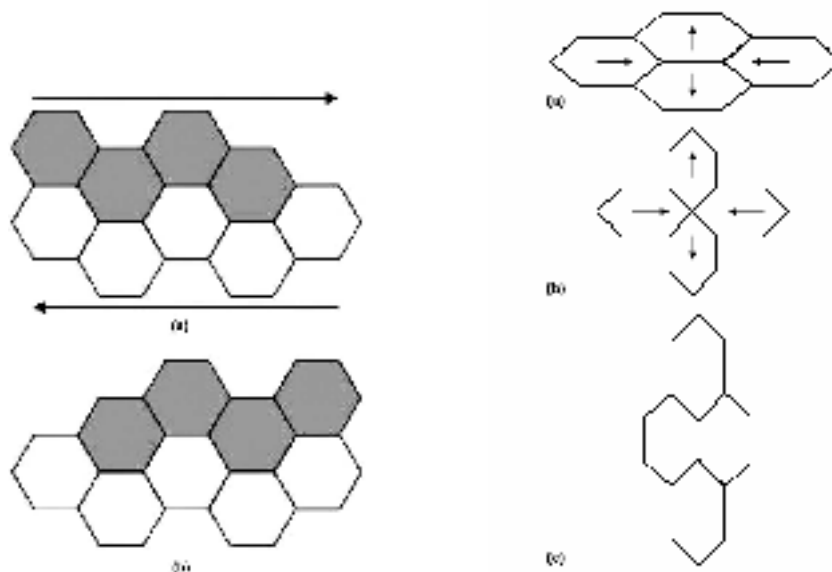
Nakupení dislokací na hranicích zrn souvisí s tradičním vysvětlením Hallova-Petchova vztahu. S klesající velikostí zrna počet dislokací nakupených na hranicích zrn klesá, proto potřebujeme zvýšit napětí pro vytvoření většího počtu dislokací. Při kritické velikosti zrna již princip hromadění dislokací k popisu průběhu plastické deformace nemůžeme použít. Na obr.8a vidíme hromadění dislokací u hranice zrna, které má velikost v μm . Předpokladem je, že Frankův-Readův zdroj dislokací je umístěn ve středu zrna a vysílá dislokace s kladnými i zápornými znaménky. S klesající velikostí zrna do oblasti nano počet nakupených dislokací klesá, až případně na jedinou, čímž se ztrácí násobný vliv napěťového pole (obr.8b).



Obr.8 Princip hromadění dislokací u hranic zrn (a) $d \approx \mu\text{m}$, (b) $d \approx \text{nm}$ [19]

4.2 POKLUZY PO HRANICÍCH ZRN

Snaha pochopit superplastické chování materiálů vedla k detailnímu studiu deformačního mechanismu – pokluzů po hranicích zrn [19, 28]. Obr.9 schematicky znázorňuje jak ve skluzové rovině probíhá posun zrn při smykovém namáhání. Zrna označená šedou barvou se během plastické deformace pohybují směrem doprava, přičemž dolní vrstva zrn zůstává bez pohybu. Tento pohyb zrn se nazývá pokluzy po hranicích zrn, které jsou základním principem superplasticity. Pro nanokrystalické materiály s $d < 50 \text{ nm}$ byly pokluzy po hranicích zrn označeny za dominantní deformační mechanismus. Z literatury např. [28] je známa definice pokluzů: pokluzy se uskutečňují vzájemným pohybem sousedních zrn podél plochy hranice, která je odděluje, anebo podél relativně úzké zóny k této hranici přiléhající.



Obr.9 Schemata pokluzů po hranicích zrn při smykovém namáhání ve skluzové rovině [19]

Pokluzy po hranicích zrn se zabývali také Kim a Conrad [29, 30]. Jejich modely jsou založeny na rovnici **Cobleho creepu**, která vyjadřuje rychlost deformace úměrnou d^{-3} . S klesající velikostí zrna d , se zvyšuje pravděpodobnost, že plastická deformace bude probíhat pokluzem po hranicích zrn. Je samozřejmé, že pokluzy po hranicích zrn musí být provázeny vlastní deformací zrn (obr. 9) z důvodu kompatibility plastické deformace. Podstata superplastického chování nanokrystalických materiálů je vysvětlována výměnným mechanismem sousedících zrn, schopným efektivně ovlivnit plastickou deformaci.

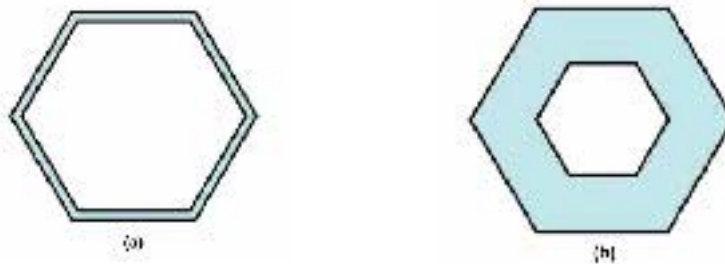
4.3 MODEL Y PŘEDPOKLÁDAJÍCÍ ODLIŠNÉ CHOVÁNÍ VNITŘKU ZRNA A OBLASTÍ POBLÍŽ HRANIC (CORE AND MANTLE MODELS)

Podle těchto modelů se na počátku plastické deformace oblasti blízké hranicím zrna chovají jako zdroje dislokací, které vytváří mechanismem dvojitého skluzu. Důsledkem je vytvoření zpevněné vrstvy v této oblasti.

Ačkoli existuje více modelů popisujících tuto situaci, jejich podstata je shodná a je zobrazena na obr.10. Deformace zrna je rozložena do dvou částí: (1) jádro – vnitřní oblast zrna, které je namáháno homogenním napětím, (2) okraj - oblasti blízké hranicím zrna, ve kterých ke zpevnění přispívá více faktorů, zejména hranice zrn a změna orientace roviny max. smykového napětí. Tyto faktory vedou k rozšíření oblasti blízké hranici zrna u konvenčního materiálu při přechodu z jednoho skluzového systému do druhého.

Obr.10 znázorňuje měnící se podíl velikostí těchto dvou oblastí v závislosti na velikosti zrna. Se zmenšující se velikostí zrna do oblasti nano, se podíl oblastí blízkých hranicím zrna zvětšuje. Obr.10a znázorňuje zrno s velikostí v mikrometrech a obr.10b s velikostí v nanometrech.

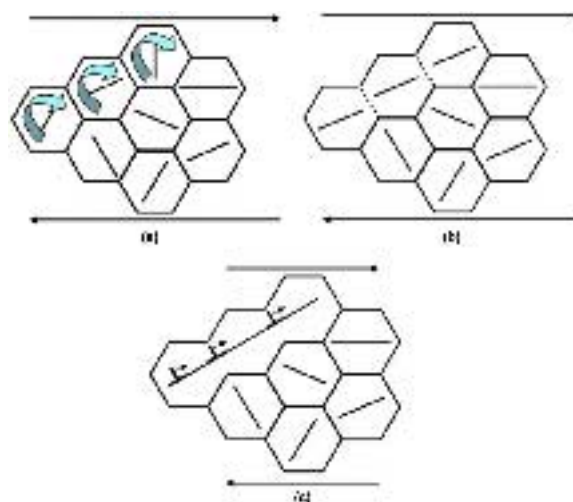
V homogenním materiálu je maximální smykové napětí rovno $\tau = \sigma/2$. Smykové napětí na hranici zrna je 2-3krát větší než max. smykové napětí v homogenním materiálu. Je proto logické očekávat počátek plastické deformace v oblastech hranic zrn. Další faktory, které k tomu přispívají, jsou hranice zrn, působící jako zdroje dislokací. Nakupené dislokace na hranicích zrn mohou vyvolat plastickou deformaci. Na hranicích zrn také segregují nečistoty a cizí atomy, proto mechanické vlastnosti hranic zrn a jádra zrn jsou rozdílné.



Obr.10 Podíl oblasti hranic zrn na velikosti zrna (a) $d \approx \mu\text{m}$, (b) $d \approx \text{nm}$ [19]

4.4 ROTACE HRANIC ZRN A KOALESCENCE ZRN

Bylo zjištěno, že nanometrická zrna se mohou během plastické deformace natáčet a slučovat ve směru smyku a tím vytvářet delší dráhy pro pohyb dislokací. Na obr.11 vidíme schématické znázornění tohoto jevu. Orientace skluzové roviny je znázorněna čarou uvnitř zrna. Při plastické deformaci se sousední zrna natočí tak, aby orientace skluzových rovin byla stejná (obr.11b), což vede k eliminaci hranic zrn a usnadnění pohybu dislokací na větší vzdálenost, než je jedno zrno, obr.11c.



Obr.11 Schéma slučování zrn při plastické deformaci [19]

5 FORMULACE CÍLŮ DOKTORSKÉ PRÁCE

Disertační práce je zaměřena na studium vztahu mikrostruktury a mechanických vlastností zvoleného experimentálního materiálu, polykrystalického čistého Ni a jeho kompozitu, vyztuženého částicemi SiO₂. Hlavním cílem práce je objasnění deformačních a lomových mechanismů ultrajemného a nanokrystalického materiálu na základě analýzy výsledků creepových a tahových zkoušek a mikrostrukturního rozboru. Použité mikrostrukturní experimentální metody umožnily realizovat dostupné analýzy, používané v elektronové mikroskopii, RTG difraktometrii a atomové absorpční spektrometrii, s jejichž pomocí byla m.j. stanovena průměrná velikost zrna matrice i nanočástic a také homogenita rozložení nanočástic v matrici, která významně ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálu. Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie byl proveden fraktografický rozbor lomových ploch exponovaných zkušebních vzorků.

V současné době je velká pozornost věnována metodám elektrolytického pokovování, zejména s ohledem na možnost přípravy nanostrukturních materiálů. Tato metoda je schopna připravit neporézní a kompaktní materiál (kov), proto je snaha vypracovat optimální podmínky nanášení nanostrukturních materiálů, které by neobsahovaly chemické nečistoty a měly homogenní mikrostrukturu. Přednostní růst zrn v určitých krystalografických rovinách a výsledná textura materiálu jsou při elektrodepozici kovů obtížně regulovány a přitom významně ovlivňují výsledné vlastnosti materiálu. Z těchto důvodů je disertační práce zaměřena na studium mechanických vlastností, které je doplněno mikrostrukturním rozbohem.

Postup experimentálních prací:

- Mikrostrukturní studium čistého Ni a jeho kompozitu Ni-SiO₂ po elektrodepozici a po mechanických zkouškách (creep, tah).
- Creepové zkoušky čistého niklu při teplotách 293, 373, 473 a 523 K a částicového kompozitu Ni-SiO₂ při 293, 373, 473, 523 a 573 K. Vyhodnocení výsledků a stanovení napěťového exponentu rychlosti creepové deformace.
- Mechanické zkoušky tahem při 293, 373 a 473 K a vyhodnocení výsledků.
- Měření tvrdosti obou druhů použitého experimentálního materiálu.
- Fraktografický rozbor lomových ploch vzorků po mechanických zkouškách.

6 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL A POUŽITÉ METODY

6.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL

Použitý experimentální materiál byl zhotovený elektrolytickým pokovováním, technikou vyvinutou na Technische Universität Clausthal v Německu. Jedná se o čistý nikl a jeho kompozit, obsahující částice SiO₂ s velikostí v nanometrech.

Elektrolyt použitý pro tuto technologii byl složen z 500 g/l Ni(SO₃NH₂)₂, 26 g/l kyseliny borité H₃BO₃ a 8,5 g/l chloridu nikelnatého NiCl₂. Roztok měl pH 3,1. Elektrolyt pro výrobu nanokompozitu navíc obsahoval 10 g/l SiO₂ ve formě prášku se střední velikostí částic 21 nm.

Materiál byl nanášen na měděný substrát v lázni s teplotou 25 °C stejnosměrným proudem (DC) a s proudovou hustotou 25 mA/cm² (2,5 A/dm²). Doba nanášení byla rozdílná (30 - 120 h) dle požadované tloušťky nanesené vrstvy (0,5 – 2 mm).

6.2 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Po skončení depozice byl měděný substrát mechanicky odstraněn, aby mohly být vyrobeny zkušební vzorky pro mechanické zkoušky (creep, tah) a metalografické vzorky pro REM a TEM analýzu pouze z galvanicky připravených materiálů. Tloušťka zkušebních vzorků po odstranění substrátu byla cca 0,4 až 1 mm.

Analýza mikrostruktury a chemického složení materiálu

Metalografické vzorky pro REM byly připraveny z příčných řezů elektrolyticky naneseným materiálem ve výchozím stavu, a to obvyklými metodami-broušením za mokra a leštěním diamantovými pastami na přístroji **ABRAMIN** od firmy Struers. Bylo použito zařízení na automatické dělení vzorků **ACCUTOM** od firmy Struers. Posledním krokem přípravy bylo leptání HNO₃ + HF. Mikrostruktura materiálu byla pozorovaná na REM (rastrovacím elektronovém mikroskopu) **PHILIPS XL 30** umístěném na Ústavu materiálových věd a inženýrství, FSI VUT v Brně. V omezeném rozsahu (vzhledem k finančním a dalším omezením) byl použit také REM na ÚPT AV ČR, JSM 6700 F firmy JEOL. Tento REM vybavený nekonvenčním zdrojem (FEG) je díky vysokému rozlišení při nízkém urychlovacím napětí (2 nm při 1kV) pro práce v nanooblasti mnohem vhodnější.

Příprava vzorků použitého materiálu ve výchozím stavu pro TEM byla komplikovanější. Prvním krokem přípravy bylo vytvořit dostatečně tenkou folii (0,1 mm) mechanickým broušením a poté na přístroji **TENUPOL** (Struers) pro elektrolytické leštění jet metodou provést závěrečné ztenčování. Folie připravené touto cestou byly pozorovány na transmisním elektronovém mikroskopu **PHILIPS CM 12 STEM**, který je umístěn na Ústavu fyziky materiálů AV ČR.

Na stejném TEM byly také pozorovány změny v mikrostruktuře po provedených mechanických zkouškách (creep, tah).

Chemické složení kompozitu s SiO₂ částicemi bylo analyzováno na REM **PHILIPS XL 30** ve spojení s **VDS** a **EDS** detektory.

Chemické složení experimentálního materiálu bylo také analyzováno pomocí atomového absorpčního spektrometru (AAS) **Solaar M6**. Mikrovlnný rozklad vzorku pro tuto metodu byl proveden pomocí **Multiwave 3000**.

Průměrná velikost zrna čistého niklu ve výchozím stavu byla stanovena pomocí automatického RTG difraktometru **X'Pert** od firmy Philips.

Zkoušky tahem

Mechanické zkoušky tahem byly provedeny na zkušebním stroji **ZWICK Z020** se siloměrnou hlavou 20 kN při konstantní rychlosti zatěžování 10⁻³ s⁻¹. Zkoušky tahem byly provedeny na plochých zkušebních tělesech (L = 25 mm, t = 0,4; 1 mm) při teplotách 293 K, 373 K, 473 K a byly vedeny až do úplného porušení zkušebního vzorku.

Měření tvrdosti

Měření tvrdosti dle Vickerse (HV) bylo prováděno na přístroji **LV 700** od firmy LECO se zatížením 49,03 N po dobu 15 s => HV 5. Každá výsledná hodnota je průměrnou hodnotou z pěti nezávislých měření.

Creepové zkoušky

Creepové vlastnosti u obou typů experimentálního materiálu byly testovány v rozmezí teplot 293 – 573 K při použití konstantního tahového napětí 125 – 800 MPa. Zkoušky byly realizovány na stroji vyvinutém na ÚFM AV ČR [31]. Creepové prodloužení vzorků bylo měřeno kapacitními snímači a vyhodnocováno kapacitním mostem. Všechny creepové zkoušky byly provedeny až do lomu zkušební vzorku ($L = 25 \text{ mm}$, $t = 0,4 \text{ mm}$).

Fraktografie a topografie

Fraktografická analýza lomových ploch zkušebních vzorků po creepových i tahových zkouškách a topografie povrchu depozitů byla provedena na REM **PHILIPS XL 30**.

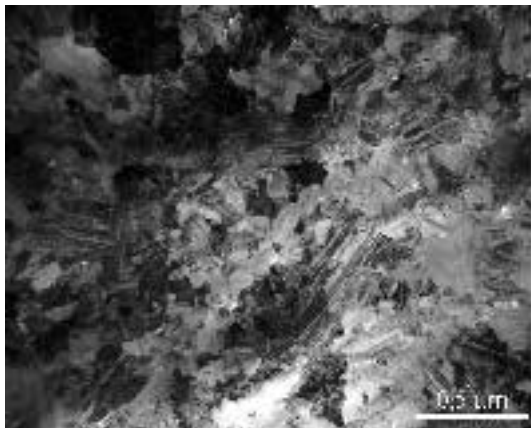
Chemické složení povrchové vrstvy bylo analyzováno na REM **PHILIPS XL 30** ve spojení s **EDS** detektorem, s využitím plošné i bodové analýzy.

7 ANALÝZA EXPERIMENTÁLNÍHO MATERIÁLU VE VÝCHOZÍM STAVU

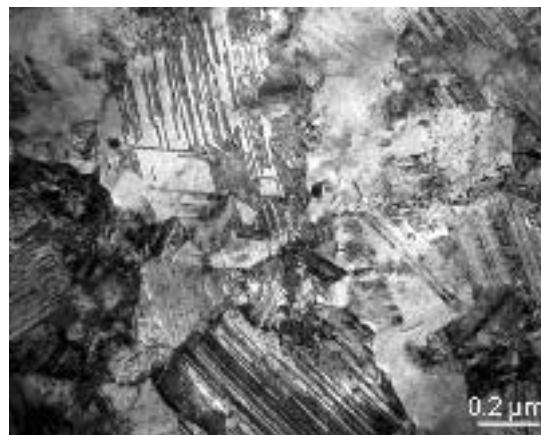
Ultrajemnozrnné a nanostrukturní materiály jsou známé svými unikátními mechanickými a fyzikálními vlastnostmi. Příprava a analýza metalografických výbrusů byla proto komplikovaná, nedařilo se zviditelňování hranic zrn různými druhy dostupných leptadel. Konvenční REM (tj. REM s konvenční W katodou a bez možnosti pracovat při nízkých urychlovacích napětích s dostatečným rozlišením) není pro analýzu v nanooblasti, jak známo, vhodný a vysokorozlišující REM jsme měli k dispozici jen ve velmi omezeném rozsahu. Z tohoto důvodu byla zvolena transmisní elektronová mikroskopie jako hlavní experimentální metoda, a to jak k analýzám mikrostruktury výchozího stavu, tak i pro zjištění mikrostrukturních změn po provedených mechanických zkouškách.

Mikrostrukturní snímky čistého Ni při různém zvětšení zobrazené pomocí TEM jsou na obr.12-13. Ze snímků je zřejmá výrazně heterogenní velikostní distribuce zrn. Ve struktuře se vyskytují oblasti s velikostí zrna cca od 50 nm (obr.12) do cca 300 nm a ojediněle i větší (obr.13). Průměrná velikost zrn čistého niklu byla stanovena pomocí RTG difraktometru na 103,4 nm.

Mikrostrukturní snímky částicového kompozitu Ni-SiO₂ při různém zvětšení zobrazené pomocí TEM jsou na obr.14-15. Ze snímků je zřejmé, že rozdíly ve velikostech zrn jsou oproti čistému Ni menší. Velikost zrn matrice se pohybuje cca od 40 nm do cca 100 nm. Pouze ojediněle se nacházely i zrna větší (obr.15). Průměrná velikost částic SiO₂ je 25 nm.



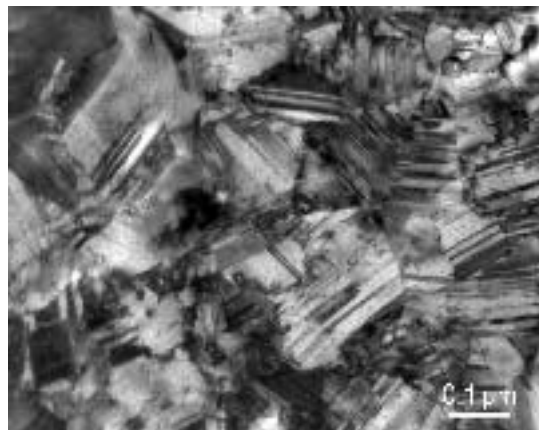
Obr.12 TEM, světlé pole, Ni, 40 000x



Obr.13 TEM, světlé pole, Ni, 53 000x

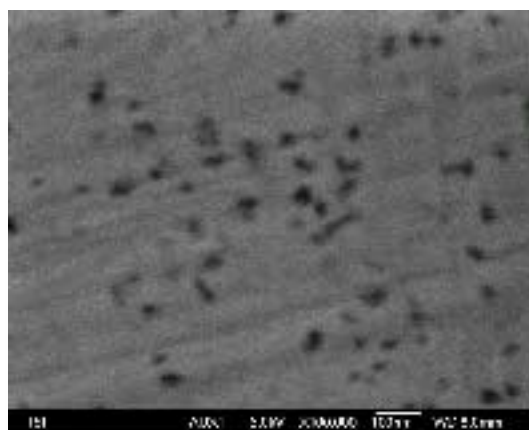
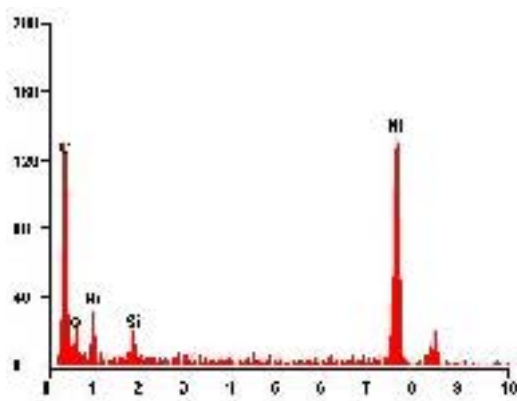


Obr.14 TEM, světlé pole, Ni-SiO₂,
53 000x



Obr.15 TEM, světlé pole, Ni-SiO₂,
110 000x

Přítomnost částic SiO₂ se elektronovou diffrakcí nepodařilo prokázat (zřejmě díky malým rozměrům částic a malému objemovému množství). Nicméně přítomnost SiO₂ částic byla potvrzena jak pomocí EDS analýzy na TEM, tak i na FE REM (obr.16).



Obr.16 Kvalitativní spektrální analýza Ni-SiO₂ a částice SiO₂ zobrazené pomocí FE REM

Množství SiO₂ v matrici a rozložení částic v matrici bylo analyzováno pomocí metody AAS. Měření bylo provedeno na dvou typech kompozitů (z hlediska jejich přípravy). Podmínky nanášení byly u obou kompozitů totožné, ale rozdílná byla doba nanášení (120 h, 48 h). Cílem analýzy bylo také prokázat, zda doba nanášení má vliv na množství částic v depozitu.

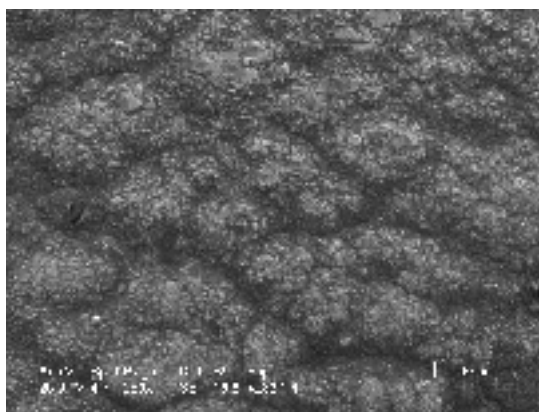
Oba použité vzorky kompozitů (10x10 mm) byly rozřezány na čtyři experimentální vzorky (0,1 g) a pomocí mikrovlnného rozkladu převedeny na roztoky. Z roztoků bylo na atomovém absorpčním spektrometru stanoveno hm% Si a dále dle stechiometrie přepočítáno na hm% SiO₂. Z výsledků, které jsou vyčísleny v tab.1 vyplývá, že celková doba nanášení nemá vliv na množství částic v kompozitu a částice jsou vzhledem k malému množství SiO₂ rozloženy v matrici nehomogenně.

Tab.1 Množství SiO₂ v matrici [hm%]

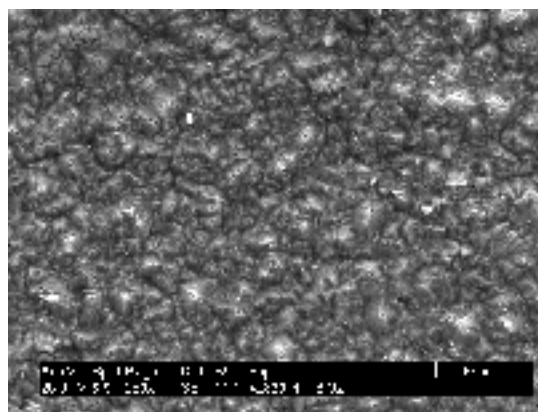
	NiSiO ₂ /25/28 120h	NiSiO ₂ /25/17 48h
hm% SiO ₂	1,34	1,34
	1,22	1,27
	1,69	1,23
	0,99	0,85
Průměr	1,31	1,17
Sm.odch.	0,25	0,17

Topografie povrchu čistého niklu i jeho kompozitu s částicemi SiO₂ jsou při různém zvětšení uvedeny na obr.17, 18. Z obrázků je patrné, že oba povrchy depozitů jsou pokryté vrstvou nečistot, která pochází z elektrolytu (chem. složení elektrolytu viz. kap 6.1.) použitého při depozici. Tato skutečnost byla ověřena také analýzou chemického složení vrstvy pomocí EDS. Byly provedeny plošné analýzy z míst 1 a 2 (obr.17b, 18b) a jejich výsledky jsou uvedeny v tab.2. Z těchto výsledků vyplývá, že vrstva nečistot pokrývá celý povrch depozitu v různé tloušťce i přesto, že některá místa se zdají být těmito nečistotami nezasažena. Povrch depozitu nebyl po skončení elektrolytického nanášení nijak upravován ani ošetřován.

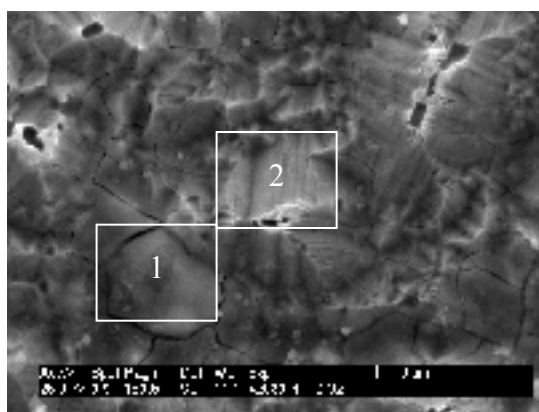
Na místech, které byly pokryté pouze velice tenkou vrstvou nečistot bylo možné vyhodnotit morfologii povrchu. Na obr.17a, 18a je zřejmé, že povrchy čistého Ni a kompozitu se od sebe liší, i když byly připraveny za stejných technologických podmínek. Morfologie povrchu čistého Ni je tvořena tzv. *květákovou strukturou* (cauliflower structure) s velmi jemným zrnem (obr.17a) zatímco morfologie povrchu kompozitu (obr.18a) je tvořena jak z oblastí s velmi malými zrny, tak i z oblastí se zrny velkými.



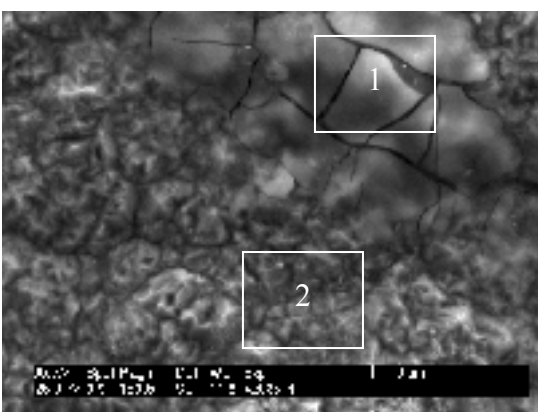
(a)



(a)



(b)



(b)

Obr.17 Topografie povrchu čistého Ni,
(a) 25x, (b) 200x, (c) 1500x

Obr.18 Topografie povrchu Ni-SiO₂,
(a) 25x, (b) 200x, (c) 1500x

Tab. 2 Chemické složení povrchu Ni, Ni-SiO₂ [hm %]

		Ni	Si	O	S	Cl	Na	K
Ni	Místo 1	75,32	-	16,22	3,20	1,47	2,95	0,84
	Místo 2	93,48	-	5,98	0,54	-	-	-
Ni-SiO ₂	Místo 1	88,10	0,64	9,72	1,17	0,37	-	-
	Místo 2	71,67	1,59	19,48	6,06	1,20	-	-

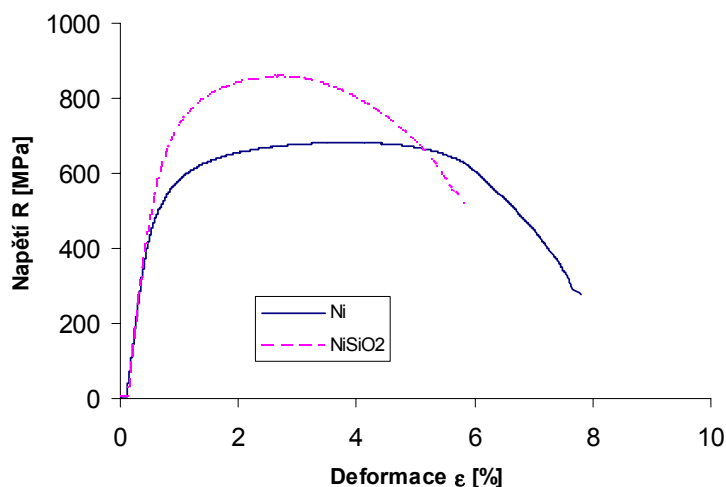
Tvrdość HV 5 byla měřena na povrchu povlaku po broušení a leštění, tzn. ve směru rovnoběžném se směrem nanášení. Průměrná hodnota tvrdosti čistého niklu byla stanovena na 472 HV a kompozitu SiO₂ částicemi na 487 HV.

8 ZKOUŠKY TAHEM

Zkoušky tahem byly provedeny na zkušebních tělesech při konstantní rychlosti zatěžování 10⁻³ s⁻¹ a teplotách 293 K, 373 K, 473 K a to až do úplného porušení zkušebního vzorku.

8.1 VÝSLEDKY TAHOVÝCH ZKOUŠEK

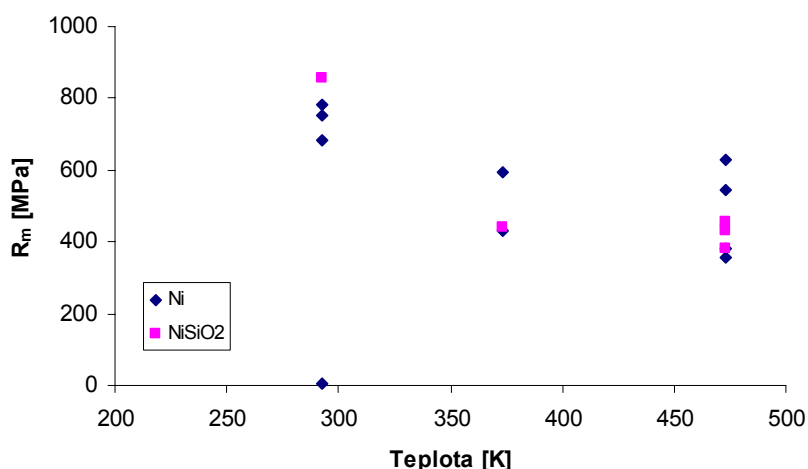
Na obr.19 vidíme příklad záznamů z tahové zkoušky pro čistý Ni i kompozit s SiO₂ částicemi. Zkouška probíhala při teplotě 293 K.



Obr.19 Záznamy tahové zkoušky pro Ni i Ni-SiO₂, 293 K, 10⁻³ s⁻¹

Jelikož je příprava povlaků a následná výroba zkušebních vzorků velice obtížná, finančně a časově náročná, nebylo možné již po provedených creepových zkouškách připravit další zkušební vzorky, aby bylo možno provést dostatečný počet jednotlivých zkoušek tahem při dané teplotě (např. 293, 373 K pouze jeden Ni-SiO₂) a z těchto výsledků stanovit obecnější závěry.

I přes nedostatečný počet provedených tahových zkoušek se v průběhu vyhodnocování potvrdila pochybnost o homogenitě experimentálního materiálu. Hodnoty meze pevnosti v závislosti na teplotě, které byly stanoveny z provedených tahových zkoušek vykazují velký rozptyl, i když všechny zkoušky pro danou teplotu byly provedeny při konstantních podmínkách zatěžování. Tento rozptyl je zřejmě způsoben metodou přípravy experimentálního materiálu, což vyplývá i z výsledků studia mikrostruktury a fraktografické analýzy.



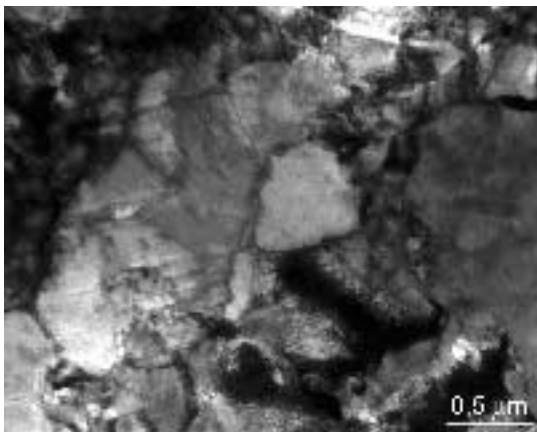
Obr.20 Závislost meze pevnosti na teplotě u zkoušek tahem

8.2 ANALÝZA MIKROSTRUKTURY

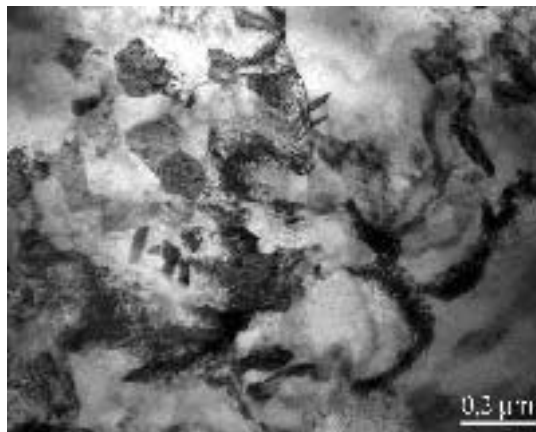
Na obr.21 a 22 je mikrostruktura čistého Ni a Ni-SiO₂ po tahové zkoušce za různých teplot.

Mikrostruktura čistého Ni při teplotě 293 K je z hlediska velikosti zrn velmi heterogenní. Nachází se v ní oblasti s velkými zrny (až 1 μm) i oblasti se zrny malými (200 nm). S narůstající teplotou dochází k jejímu zrovnoměrnění, průměrná velikost zrn je posléze 500 nm.

Mikrostruktura Ni-SiO₂ při teplotě 293 K je tvořena zrny o velikosti ~ 100 nm. S narůstající teplotou dochází k růstu zrna matrice (obr.22).



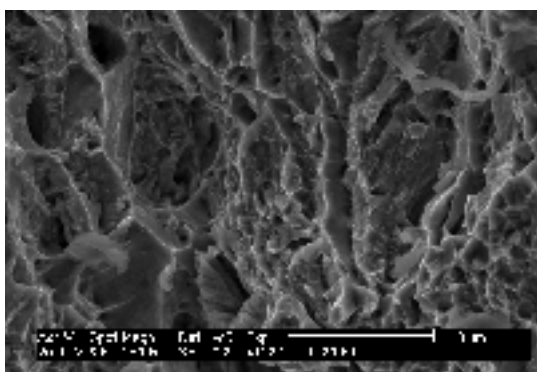
Obr.21 TEM mikrostruktura Ni po zkoušce tahem 473 K, 31 000x



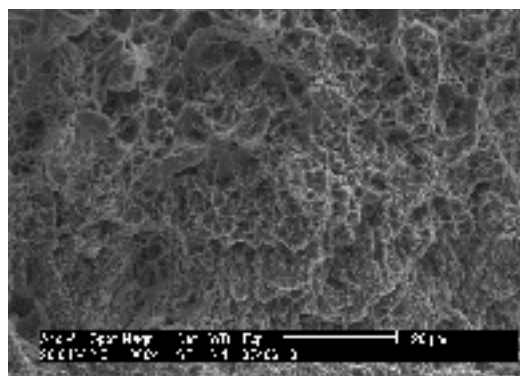
Obr.22 TEM mikrostruktura Ni-SiO₂ po zkoušce tahem 473 K, 66 000x

8.3 FRAKTOGRAFIE LOMOVÝCH PLOCH

Fraktografická analýza lomových ploch čistého Ni i kompozitu Ni-SiO₂ prokázala, že k lomu dochází převážně mechanismem transkrystalického tvárného lomu s jamkovou morfologií (obr.23, 24)



Obr.23 Vzhled lomové plochy po zkoušce tahem Ni 473 K

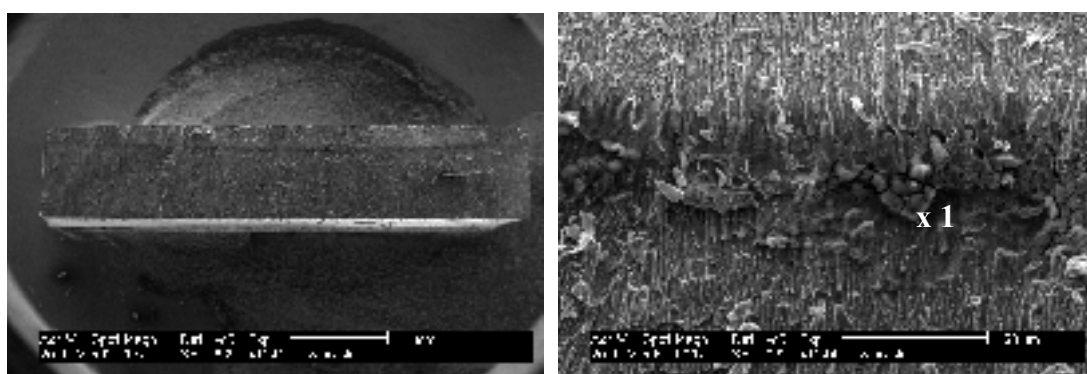


Obr.24 Vzhled lomové plochy po zkoušce tahem Ni-SiO₂ 473 K

Na obr.20 jsou uvedeny kompletní výsledky závislosti meze pevnosti na teplotě při mechanické zkoušce tahem. Při teplotě 293 K se jedna z hodnot pro čistý Ni nachází velice blízko nulové hodnoty napětí. Jedná se o vzorek, u kterého došlo k okamžitému lomu zkušební tyče již při napětí 30 N. Tato lomová plocha je zobrazena na obr.25a, b. K lomu vzorku došlo mikromechanismem štěpného porušení. V horní polovině se po celé délce zkušební vzorku nachází pás nečistot, který dle provedené chemické analýzy (tab.4) zřejmě pochází z elektrolytu použitého při přípravě povlaku.

Tab.3 Chemické složení (hm%) (obr.67b)

	Ni	S	O	K
Místo 1	62,92	6,02	30,00	1,06



Obr.25 Vzhled lomové plochy (a) s výrobní vadou, (b) detail výrobní vady

9 CREEPOVÉ ZKOUŠKY

9.1 VÝSLEDKY CREEPOVÝCH ZKOUŠEK

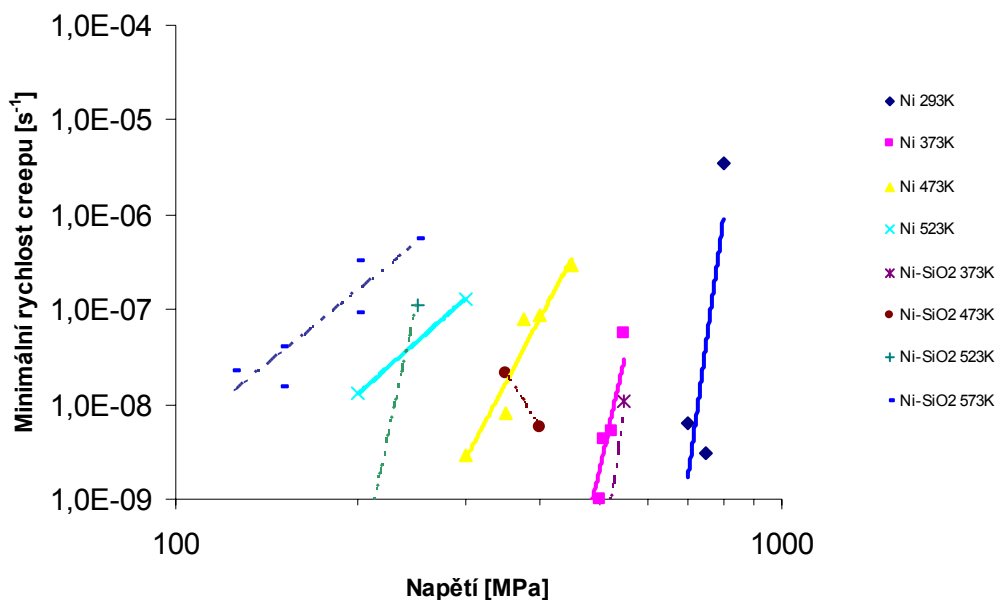
Creepové zkoušky byly provedeny při teplotách 293, 373, 473 a 523 K pro čistý nikl a 293, 373, 473, 523 a 573 K pro částicový kompozit Ni-SiO₂.

Z křivek tečení, tj. časové závislosti deformace a rychlosti creepu pro stejné podmínky creepového zatěžování (teplota, napětí) vyplývá, že materiál obsahující částice SiO₂ vykazuje zvýšení creepových vlastností oproti čistému niklu.

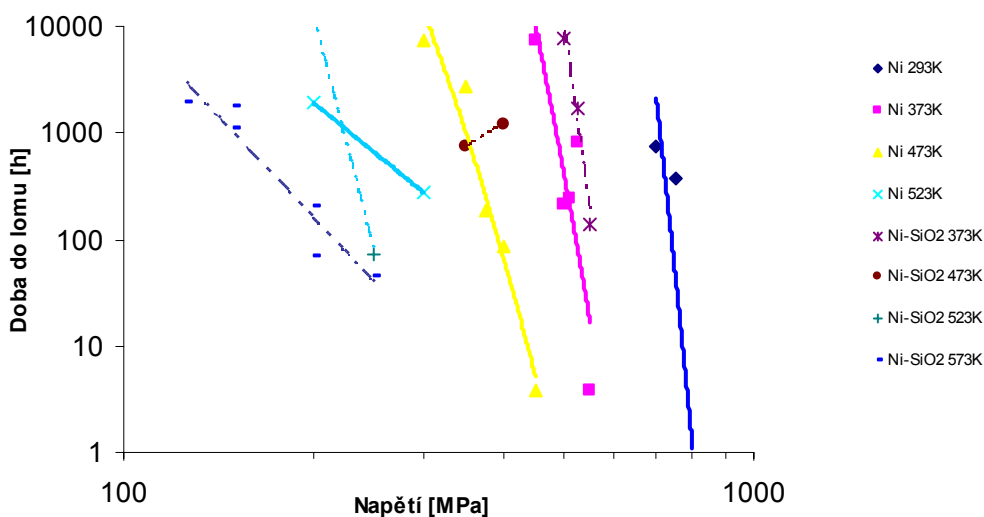
Všechny creepové zkoušky byly vedeny do lomu zkušební vzorku. Z obr.26 je patrný řádový rozdíl mezi minimální rychlostí creepu - $\dot{\epsilon}_{\min}$ u obou studovaných materiálů, např. pro teplotu 373 K je $\dot{\epsilon}_{\min}$ přibližně o řád nižší pro nanokompozit než pro čistý nikl. Nanokompozit Ni-SiO₂ vykazuje zvýšenou creepovou odolnost oproti čistému niklu. Vyšší odolnost kompozitu je patrná i z obr.27, který ilustruje závislost doby do lomu na napětí.

Z kapitoly 3.3. této disertační práce vyplývá, že řídicí mechanismy creepu se stanovují ze závislosti minimální rychlosti creepu na napětí (obr.26) při konstantní teplotě a stabilní mikrostruktuře (viz. vztah (2)). Z creepových zkoušek provedených při různých hodnotách aplikovaného napětí byly stanoveny napěťové exponenty n.

Pro výpočet napěťových exponentů byl použit vztah (4). Napěťové exponenty se průběžně měnily v závislosti na zkušební teplotě; se vzrůstající teplotou hodnota n klesala. Pro čistý Ni byly vypočteny v rozsahu $n \sim 46$ pro 293 K až $n \sim 5,6$ pro 523 K. Kompozit Ni-SiO₂ vykazoval velice podobné hodnoty napěťových exponentů a to pro 293 K byl stanoven $n \sim 43$ a pro 573 K odpovídal $n \sim 5,2$.



Obr.26 Závislost rychlosti creepu na napětí pro čistý Ni (___) a Ni-SiO₂ (----)

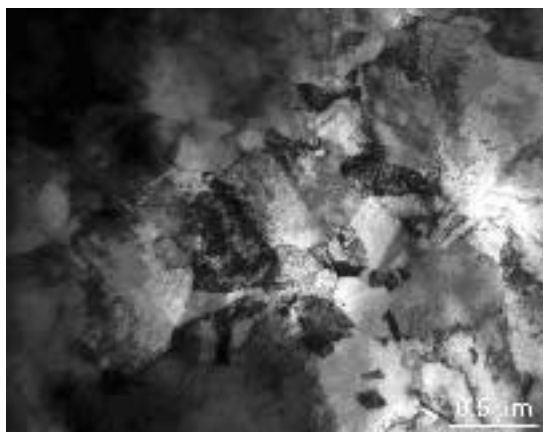


Obr.27 Závislost času do lomu na napětí pro čistý Ni (___) a Ni-SiO₂ (----)

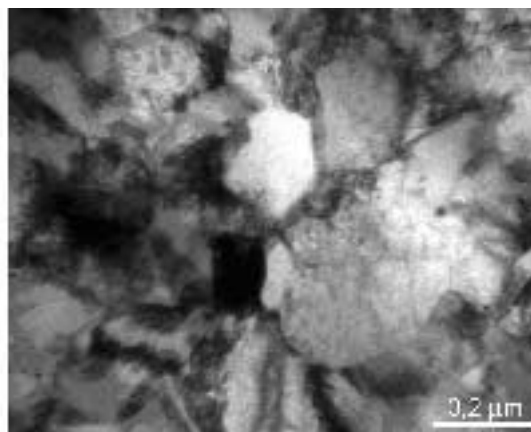
9.2 ANALÝZA MIKROSTRUKTURY PO CREEPU

Obr.28 a 29 ilustrují mikrostrukturu čistého Ni a Ni-SiO₂ po creepovém zatěžování, při různých teplotách a aplikovaných napětích. Z obrázků jsou patrné změny mikrostruktury, které jsou způsobeny narůstající teplotou, kdy dochází

k růstu zrna. V některých rozměrnějších zrnech se podařilo nalézt dislokační substrukturu.



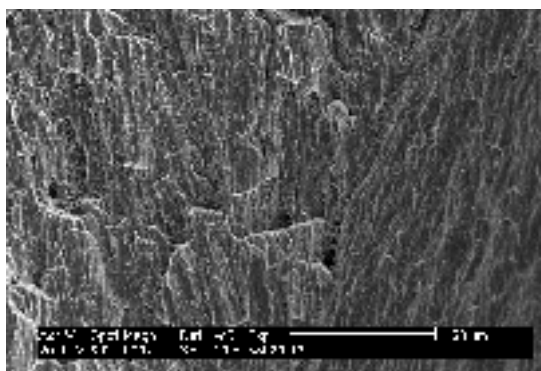
Obr.28 TEM mikrostruktura Ni, 473 K, 450 MPa, 31 000x,



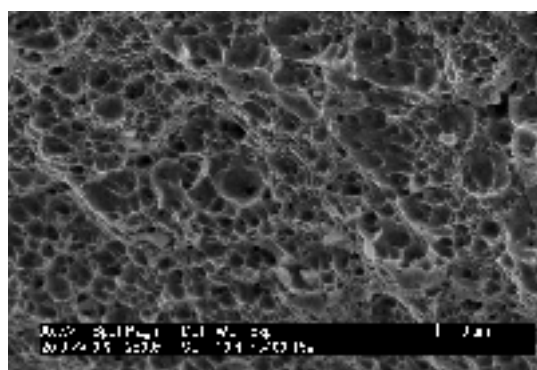
Obr.29 TEM mikrostruktura Ni-SiO₂, 293 K, 800 MPa, 88 000x

9.3 FRAKTOGRAFIE LOMOVÝCH PLOCH PO CREEPU

Vzhled lomových ploch po creepovém zatěžování za dané teploty je zachycen na obr.30 a 31 pro čistý Ni i kompozit s SiO₂ částicemi. Lomové plochy čistého Ni mají převážně mikromorfologii v podobě transkrystalického tvárného lomu s jamkovou morfologií. Ojedinele se na lomových plochách Ni vyskytovaly i oblasti štěpného porušení (obr.30). Na lomových plochách kompozitu jsou oblasti se štěpným a kvazištěpným porušením častější, než u čistého Ni, nicméně i u nich převládají oblasti s tvárným transkrystalickým lomem s jamkovou morfologií (obr.31).



Obr.30 Vzhled lomové plochy Ni, 473 K, 450 MPa



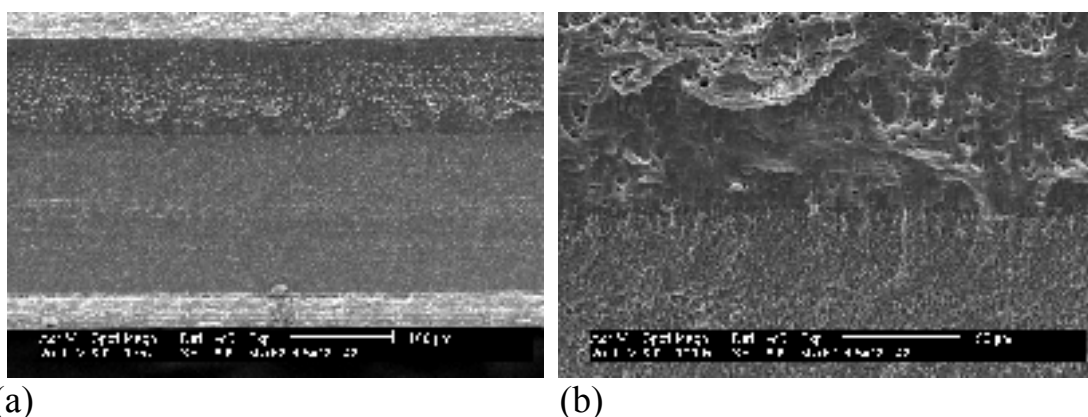
Obr.31 Vzhled lomové plochy Ni-SiO₂, 293 K, 800 MPa

Některé z lomových ploch vzorků Ni i kompozitu vykazovaly zajímavé a těžko vysvětlitelné anomálie a artefakty.

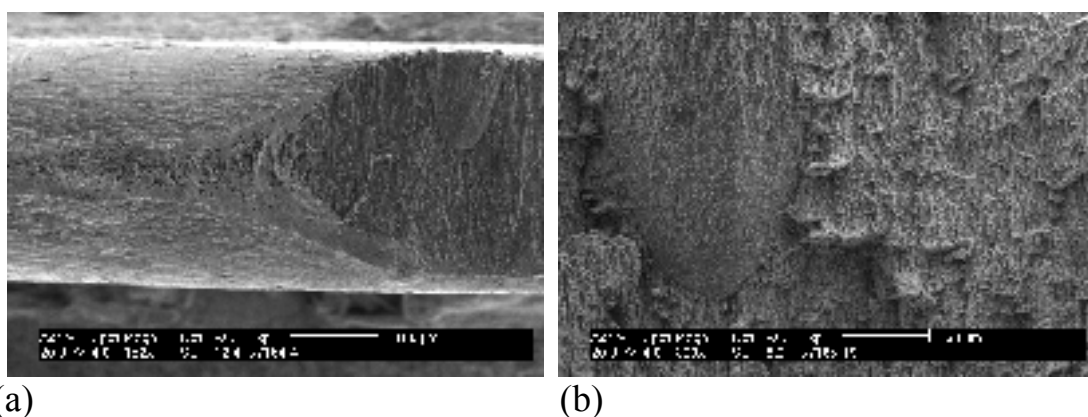
Tak například lomová plocha jednoho ze vzorku Ni-SiO₂ (obr.32a, b) vykazovala dva odlišné mechanismy porušování. Horní část lomu vznikla tvárným lomem

s jamkovou morfologií a dolní část lomu je výsledkem štěpného porušení. Na obr.32a, b vidíme ostrou hranici přechodu mezi oběma zmíněnými oblastmi, která je rovnoběžná se směrem nanášení povlaku. Tento jev zřejmě nemohl být způsoben působením rozdílného mechanismu creepového porušování a lomu, ale je nejspíše důsledkem změny podmínek nanášení při přípravě povlaku.

Na obr.33a, b vidíme útvar ve tvaru kužele, který byl nalezen na lomové ploše čistého Ni (obr.33a) i na lomové ploše kompozitu (obr.33b). I tento útvar je pravděpodobně důsledkem technologických anomálií při elektrolytickém nanášení povlaku. Mechanismus porušení vzorků, u kterých se tento útvar vyskytl, je výhradně štěpný.



(a) (b)
Obr.32 Vzhled lomové plochy po creepovém zatěžování 373 K, 500 MPa



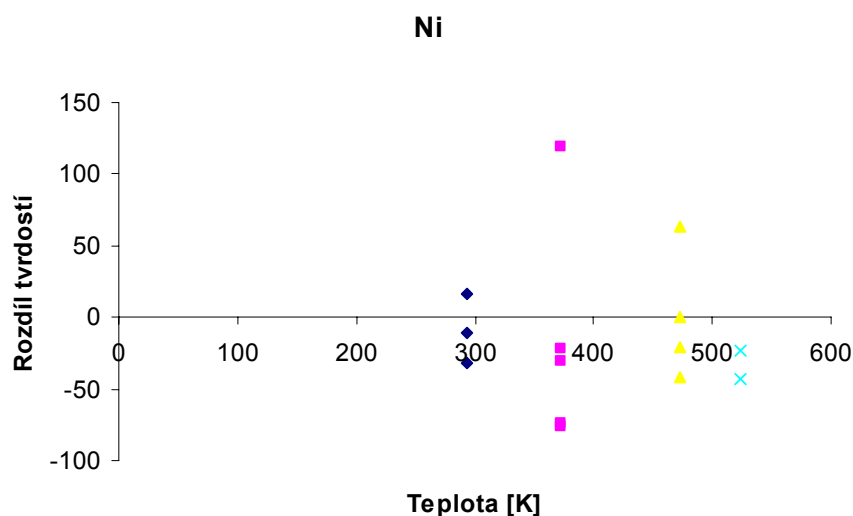
(a) (b)
Obr.33 Vzhled lomové plochy (a) Ni, 373 K, 450 MPa, (b) Ni-SiO₂, 473 K, 400 MPa

9.4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ TVRDOSTI

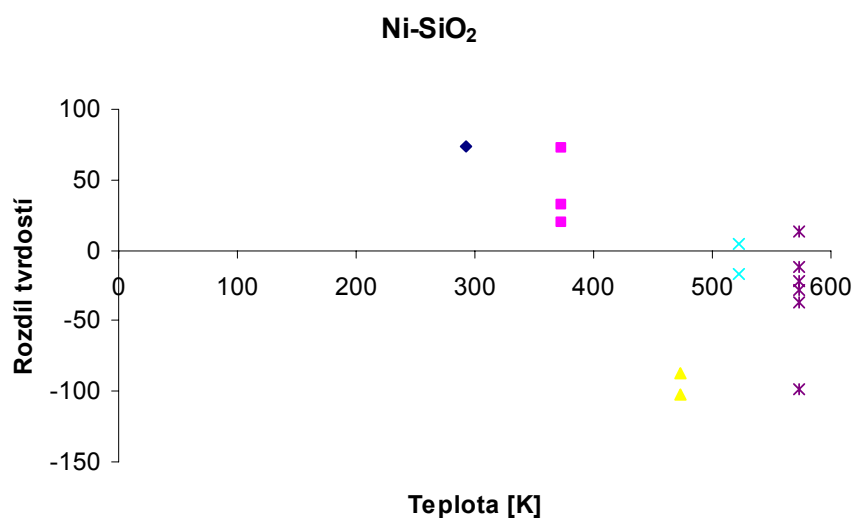
Tvrdotost na zkušebních vzorcích po creepovém zatěžování byla měřena na dvou místech. Nejprve byla stanovena tvrdost v oblasti hlavy zkušební tyče a poté na měřené délce, kde probíhala plastická deformace, a to u lomové plochy.

Obr.34a pro Ni a obr.34b pro Ni-SiO₂ znázorňují to, zda u lomové plochy docházelo ke zpevnění (+) či odpevnění (-) materiálu během creepového zatěžování v důsledku plastické deformace. Rozdíl tvrdostí, který je vyneseny na vertikální ose, je rozdílem mezi tvrdostí materiálu v hlavě zkušební tyče a tvrdostí materiálu

změřené blízko lomové plochy. Ze závislosti vyplývá, že čistý Ni ve většině případech odpevňuje při creepovém zatěžování a kompozit s SiO₂ částicemi do teploty 373 K zpevňuje. Nad touto teplotou dochází ke snížení tvrdosti v oblasti lomu oproti tvrdosti naměřené v hlavě zkušební tyče po creepových zkouškách.



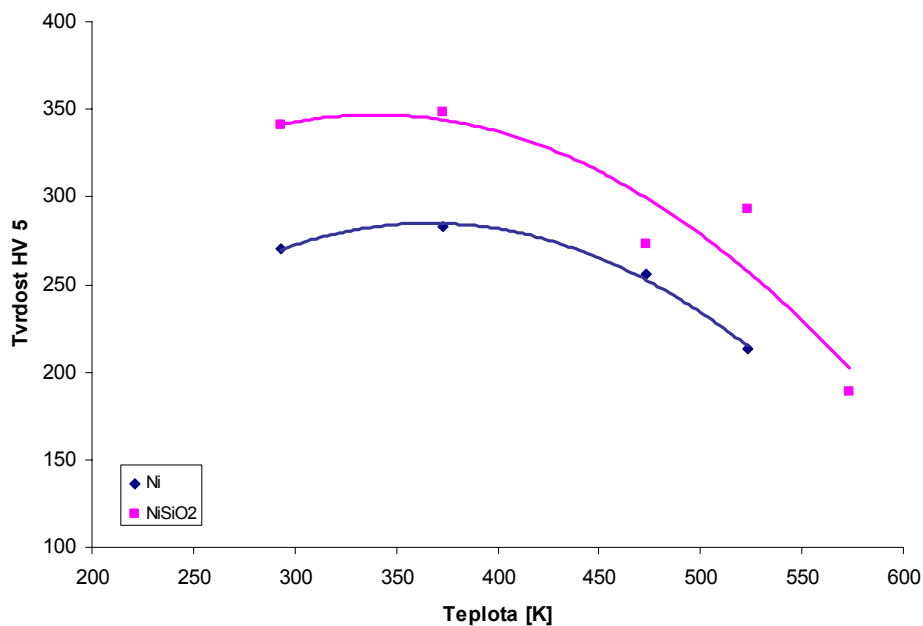
(a)



(b)

Obr.34 Závislost rozdílu tvrdosti materiálu na teplotě (a) Ni, (b) NiSiO₂

Obr.35 ilustruje závislost tvrdosti materiálu na působící teplotě při creepovém zatěžování, bez ohledu na aplikované napětí. Tvrdost prezentovaná v tomto grafu je průměrná hodnota tvrdosti, stanovená ze všech hodnot naměřených pro konkrétní teplotu. Z grafu je vidět, že do teploty ≈ 373 K je tvrdost pro oba materiály přibližně konstantní a po překročení této teploty dochází k poklesu tvrdosti materiálů.



Obr.35 Závislost tvrdosti na teplotě pro Ni a Ni-SiO₂

10 ZÁVĚR

Na základě výsledků mikrostrukturní analýzy a zkoušek mechanických vlastností (creep, tah, tvrdost) dvou studovaných experimentálních materiálů, čistého Ni a jeho kompozitu obsahujícího nanometrické SiO₂ částice lze říci, že:

- Mikrostrukturní rozbor čistého Ni prokázal jeho velice nehomogenní strukturu, kde se vyskytují oblasti s velikostí zrna cca od 50 nm do cca 300 nm a ojediněle i větší. Průměrná velikost zrna byla stanovena pomocí RTG difraktometru na 103,4 nm. Mikrostrukturní snímky částicového kompozitu Ni-SiO₂ prokázaly mírně nehomogenní strukturu, která byla tvořena zrny matrice o velikosti 40-100 nm. Velikost nanočástic SiO₂ je 25 nm. Množství SiO₂ nanočástic bylo analyzováno na ~ 1,24 hm% SiO₂.
- Studie topografie povrchů obou experimentálních materiálů prokázala přítomnost vrstvy nečistot, které vznikly při technologickém postupu přípravy povlaku. Morfologie povrchu čistého Ni je tvořena tzv. květákovou strukturou, morfologie povrchu Ni-SiO₂ je tvořena oblastmi s velmi malými i velkými zrny.
- Tvrdość HV 5 byla měřena na povrchu povlaku po broušení a leštění, tzn. ve směru rovnoběžném se směrem nanášení. Průměrná hodnota tvrdosti čistého niklu byla stanovena na 472 HV a kompozitu s SiO₂ částicemi na 487 HV.

○ Zkoušky tahem potvrdily naše pochybnosti o homogenitě materiálu. Výsledné hodnoty mezí pevnosti při dané teplotě vykazují velký rozptyl. Tento rozptyl je zřejmě způsoben postupem přípravy materiálu. Vyhodnocení mikrostruktury po zkoušce tahem prokázalo růst zrna matrice u obou experimentálních materiálů. Fraktografická analýza lomových ploch po zkoušce tahem prokázala přítomnost převážně transkrystalického tvárného lomu s jamkovou morfologií. Mikromechanismus štěpného porušení při zkoušce tahem vykazoval pouze vzorek s výrobní vadou (pás nečistot).

○ Creepové zkoušky jednoznačně prokázaly zvýšenou creepovou odolnost nanokompozitu NiSiO₂ oproti čistému Ni. Mikrostrukturní rozbor prokázal růst zrna způsobený narůstající teplotou. Fraktografie lomových ploch prokázala u obou materiálů dva druhy porušení. Jednalo se o tvárné porušení lomu s jamkovou morfologií a ojediněle se vyskytovaly oblasti se štěpným a kvazištěpným porušením.

○ Průměrné hodnoty tvrdosti materiálu v závislosti na působící teplotě při creepovém zatěžování, jsou přibližně konstantní pro oba materiály do teploty ≈ 373 K. Po překročení této teploty dochází k poklesu tvrdosti materiálů v důsledku působící zvýšené teploty a následného růstu zrna.

○ Dislokační substrukturu se podařilo nalézt pouze v některých rozměrnějších zrnech, nicméně lze z její přítomnosti usuzovat, že plastická deformace se v rozměrnějších zrnech realizovala pohybem dislokací. U zrn s velikostí $d \sim 10^{-8} - 10^{-6}$ m jsou považovány za dominantní deformační mechanismus pokluzy po hranicích zrn, podporované nakupením dislokací u hranic zrn. Z toho vyplývá, že při velice nehomogenní struktuře materiálu se na průběhu plastické deformace podílí více deformačních mechanismů.

○ Působící deformační mechanismy při creepovém zatěžování dle Ashbyho jsme si ověřili vypočtením napět'ových exponentů. Napět'ové exponenty se průběžně měnily v závislosti na zkušební teplotě, stejně jako dominantní deformační mechanismus. Pro čistý Ni byly vypočteny v rozsahu $n \sim 46$ pro 293 K až $n \sim 5,6$ pro 523 K. Kompozit Ni-SiO₂ vykazoval velice podobné hodnoty napět'ových exponentů a to pro 293 K byl stanoven $n \sim 43$ a pro 573 K odpovídal $n \sim 5,2$. Z napět'ových exponentů při 293 K a výsledků prací vyplývá jako dominantní deformační mechanismus dislokační creep pro oba experimentální materiály a při zvýšené teplotě je pohyb dislokací doprovázen pokluzy po hranicích zrn.

11 LITERATURA

- [1] ROMIG A.D. Jr., *Metallurgical and Materials Transactions*, 35A, 12, (2004) p.3641.
- [2] YULIN L., LIAW P.K., *Wilson Applied Science & Technology Abstracts*, 53, 3 (2001) p.31.
- [3] Nanoforum-Glossary-Nanoscience [online]. [cit. 2005-12-12]. Dostupné z: <<http://www.nanoforum.org/nf06~buchstabe~A~.html?>>
- [4] SCHOONMAN J., *Solid State Ionics* 135 (2000) pp.5-19.
- [5] KOHLER M., FRITZSCHE W.: *Nanotechnology*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, 2004, ISBN: 3-527-30750-8
- [6] *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004, ISBN: 3-540-01218-4
- [7] SEUNG Y.L., YAMADA M., MIYAKE M., *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) pp.420–426.
- [8] LOW C.T.J., WILLS R.G.A., WALSH F.C., *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) pp. 371-383.
- [9] FERKEL H., MULLER B., RIEHEMANN W., *Material Science and Engineering* A234-236 (1997) pp.474-476.
- [10] RYOU J.S., MONTEIRO P., *Canadian Journal of Civil Engineering*, 31, 5 (2004) p.776.
- [11] WINAND R., *Electrochimica Acta*, 39, 8/9 (1994) pp.1091-1105.
- [12] TJONG S.C., CHEN H., *Materials Science and Engineering* R45 (2004) pp.1-88.
- [13] RASMUSSEN A.A., et al., *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) pp. 6037-6046.
- [14] SCHWAIGER R., et al., *Acta materialia* 51 (2003) pp. 5159-5172.
- [15] DALLA TORRE F., VAN SWYGHONHOVEN H., VICTORIA M., *Acta Materialia* 50 (2002) pp. 3957-3970.
- [16] WANG Y.M., et al., *Scripta Materialia* 51 (2004) pp. 1023-1028.
- [17] EBRAHIMI F. et al., *NanoStructured Materials* 11, 3 (1999) pp.343-350.
- [18] LU L., LI S.X., LU K., *Scripta Materialia* 45 (2001) pp. 1163-1169.
- [19] MEYERS M.A., MISHRA A., BENSON D.J., *Progress in Materials Science* 51 (2006) pp.427-556.
- [20] WEERTMAN J.R., *Materials Science and Engineering* A166 (1993) pp.161-167.
- [21] VOLPP T., et al., *NanoStructured materials*, 8, 7, (1997) pp. 855-865.
- [22] FOUGERE G.E., WEERTMAN J.R., SIEGEL R.W., *Nanostructured Materials* 3 (1993) pp.379-384.
- [23] GOODS S.H., et al., *Metallurgical and Materials Transactions*, 35, 8 (2004) p.2351
- [24] ARTZ, E., *Acta Meterialia*, 46, 16 (1998) pp. 5611-5626.
- [25] POKLUDA J., KROUPA F., OBDRŽÁLEK L., *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek*, PC-DIR spol.s r.o., 1994, ISBN 80-214-0575-9

- [26] WANG N., et al., *Materials Science and Engineering* A237 (1997) pp.150-158.
- [27] YIN W.M., et al., *Materials Science and Engineering* A301 (2001) pp.18-22.
- [28] ČADEK J., *Creep kovových materiálů*, Academia, 1984, ISBN 509-21-857
- [29] KIM H.S., ESTRIN Y., BUSH M. B., *Acta Materialia* 48 (2000) pp.493-504.
- [30] CONRAD H., NARAYAN J., *Scripta Materialia* 42 (2000) pp.1025–1030.
- [31] KRÁL P., *Vliv mikrostruktury na mechanické vlastnosti ultrajemnozrnného hliníku a slitiny Al-0,2%Sc po extrémní plastické deformaci (ECAP)*. Brno, 2006 s.27. Disertační práce na Fakultě strojního inženýrství v Brně. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Václav Sklenička, Dr.Sc.

12 AUTOROVO CV

Osobní údaje:

Jméno, příjmení: **Ing. Petra Cihlářová**
Datum narození: 4. 6. 1980
Místo narození: Brno
Kontaktní spojení: e-mail: petra.cihlarova@o2active.cz

Školní vzdělání:

2003 – 2007 VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství,
Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství - doktorské studium
1998 – 2003 VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství,
Obor: Materiálové inženýrství- magisterské studium
1994 – 1998 SPŠ slévárenská, Šujanovo nám. 1, Brno

Další znalosti a dovednosti:

Cizí jazyky: AJ – aktivně (t.č. studium JŠ – úroveň pokročilý)
PC: uživatelsky MS Office, INTERNET, Adobe Acrobat,
Adobe Photoshop
Řidičské oprávnění: skupina „B“
Obecně: komunikativnost, samostatnost, spolehlivost, dochvilnost

Přehled dosavadní praxe:

Září 2006 – duben 2007: Akademie věd ČR, Ústav fyziky materiálů

- zaměstnání na částečný úvazek na pozici doktorand. Práce v metalografické laboratoři a transmisním elektronovém mikroskopu.

Září 2003 – duben 2007: VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství

- doktorské studium, do dubna 2004 dálkově od tohoto data denní forma studia. Prohloubení znalostí dosažených v inženýrském studiu, praxe ve výuce odborných předmětů (Nauka o materiálu, Struktura a vlastnosti materiálů).
- členka grantu: Víceúrovňový design pokrokových materiálů, pod záštitou GA ČR, číslo grantu: GD 106/05/H008, v období: duben 2005-prosinec 2006.

Srpen 2002–březen 2005: TIMKEN Česká republika s.r.o.

- pozice asistentky vedoucího oddělení na částečný úvazek ve Vývojovém centru v Brně (Czech Engineering Centre) a práce v metalografické laboratoři.

13 ABSTRACT

Nanostructured materials have noted a massive scientific progress and industry development over the last few decades. These unique materials are distinguished from conventional polycrystalline materials by their extremely fine crystallite sizes. A typical nanocrystal has a diameter of about ten nanometers; the crystals of “conventional” materials are thousand times larger.

One major problem with research on the properties of the nanocrystalline materials is obtaining bulk fully densified material. The method which has been commonly employed to synthesize coating nanocrystalline materials is an electrodeposition. Electrodeposition will be considered here the science and technique of obtaining a solid metal on the cathode of an electrolytic cell. It is a simple, inexpensive and versatile method. Many factors influence the type of deposit obtained at a given current density, temperature, pH and chemical composition of the electrolyte, substrate, etc.

There are two types of experimental material used – pure nickel and its nanocomposite reinforced by nano-sized SiO_2 . These materials were produced by TU Clausthal, Germany. The material was deposited on a copper substrate by electrodeposition under these conditions: direct current; current density 25 mA/cm^2 ; the deposition time was 30-120 h depending on the thickness of deposited layer (0.3-1 mm), and the temperature of the electrolyte was 25°C .

After electroplating, the copper substrate was metallographically ground out to obtain freestanding samples for the creep testing. The subject of study has been the evaluation of the creep characteristics of the electrodeposited unreinforced nickel and its nanocomposite reinforced by nano-sized SiO_2 particles at temperatures in the range from 293 to 573 K. Fracture surfaces of the pure Ni and the composite after creep deformation were studied using SEM PHILIPS XL 30.

The results have shown that the creep resistance of the nickel nanocomposite reinforced with nano-sized SiO_2 particles is higher in comparison with non-reinforced nickel.

The mechanism responsible for creep behaviour is dislocation creep at 293 K and at elevated temperatures is dislocation creep controlled by grain boundary sliding. These results are in agreement with stress exponents.

Fracture surfaces of pure Ni and nanocomposite Ni- SiO_2 exhibit areas with typical dimpled morphology of ductile fracture and areas of quasi-cleavage fracture as well as areas with intercrystalline cleavage facets. The causes of this micromorphological diversity can be seen not only in the different conditions of creep deformation but particularly also in the heterogeneity of the sample material.

The hardness measured has shown a decrease in hardness after creep testing. The hardness is decreasing with increasing temperature.