

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# Nanotým VŠB – TU Ostrava CZ.1.07/2.3.00/20.0038





### 1. Odborné diskusní fórum

"NANOTECHNOLOGIE"				
15. – 16. listopadu 2011				÷
Sborník příspěvků				
				÷

Tisk této publikace byl podpořen z projektu: **"Tvorba mezinárodního vědeckého týmu a zapojování do vědeckých sítí v oblasti nanotechnologií a nekonvenčního tváření materiálu", reg. č. CZ.1.07/2.3.00/20.0038** podporovaného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost, spolufinancovaného z Evropského sociálního fondu a ze státního rozpočtu České republiky.

Autor:	kolektiv autorů				
Pracoviště:	VŠB-Technická univerzita Ostrava Fakulta strojní				
Název:	Sborník příspěvků odborného diskuzního fóra "Nanotechnologie"				
Místo, rok:	Ostrava, 2014				
Počet stran:	82				
Vydala:	Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, FS, Katedra mechanické technologie				

Za obsah příspěvků odpovídají jednotliví autoři.

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2014

ISBN 978-80-248-3467-2



Nanotým VŠB – TU Ostrava CZ.1.07/2.3.00/20.0038

Hotel Sepetná, Ostravice, Česká republika 2011

Název projektu:	Tvorba mezinárodního vědeckého týmu a zapojování do vědeckých sítí v oblasti nanotechnologií a nekonvenčního tváření materiálu				
Program:	Operační program Vzdělávání pro konkurenceschopnost				
Prioritní osa programu:	2 – Terciární vzdělávání, výzkum a vývoj				
Oblast podpory:	2.3 – Lidské zdroje ve výzkumu a vývoji				
Registrační číslo:	CZ.1.07/2.3.00/20.0038				
Datum zahájení projektu:	1. června 2011				
Datum ukončení projektu:	31. května 2014				
Žadatel projektu:	VŠB - TU Ostrava				
Partner projektu:	COMTES FHT a.s.				
Administrativní tým:	Hlavní manažer – prof. Ing. Stanislav Rusz, CSc.				
	Věcný manažer – Ing. Jan Kedroň				
	Finanční manažer – Ing. Stanislav Tylšar				

Nanotým VŠB – TU Ostrava CZ.1.07/2.3.00/20.0038

1. Odborné diskusní fórum "Nanotechnologie"

Sborník příspěvků

15. – 16. listopadu 2011 Hotel Sepetná Ostravice, Česká republika

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra mechanické technologie, 2014



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

## Vyhodnocení tvářitelnosti plechu s využitím nekonvenčních kritérií

### Evaluation of sheet-metal formabilitywith the use of nonconventional criterii

Radek ČADA

VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, radek.cada@vsb.cz

### Abstrakt

Příspěvek se týká vyhodnocení tvářitelnosti plechu s využitím zkoušek tahem podle ČSN EN 10002-1. Je rozebráno, že vlastnosti plechu musí být zkoušeny pomocí zkušebních tyčí orientovaných ve směrech 0°, 45° a 90° vůči směru válcování.

Vzhledem k pracnosti a náročnosti postupu vyhodnocení zkoušek jednoosým tahem byl autorem zpracován program na počítač. Program vypočte směrové a střední hodnoty mechanických vlastností zkoušeného plechu, hodnoty součinitelů plošné anizotropie mechanických vlastností plechu, směrové a střední hodnoty součinitelů plastické anizotropie plechu podle ČSN ISO 10113, směrové a střední hodnoty exponentů deformačního zpevnění dle ČSN ISO 10275.

Z hodnot, zjištěných tahovou zkouškou, lze při využití početních metod sestrojit diagramy mezních deformací plechů. Tyto diagramy jsou výhodné pro porovnávání plastických vlastností plechů při rozmanitých stavech napjatosti nebo v rozsahu napjatostí daným zvolenou technologií zpracování.

### Klíčová slova

Tvářitelnost, plech, zkouška tahem, anizotropie, zpevnění, diagram mezních deformací.

### Abstract

Paper concerns evaluation of formability of sheet-metal with the use of tensile tests according to standard ČSN EN 10002-1. It is described, that the properties of sheet-metal must be tested by tensile specimens parallel, perpendicular and diagonal to the rolling direction.

For elaboration of the tensile tests results the author has made program for computers. The program calculates directional and mean values of mechanical properties of tested sheet-metal, the values of coefficients of planar anisotropy of mechanical properties, directional and mean values of coefficients of normal plastic anisotropy ratio according to standard ČSN ISO 10113, directional and mean values of strain-hardening exponents according to standard ČSN ISO 10275.



From values, evaluated by tensile tests, the forming limit diagrams, which comes out from criterion of plastic deformation stability loss at the tensile strength, can be constructed. These diagrams are advantageous for comparison of sheet-metal plastic properties at various stress states or in range of stresses according to the working up technology.

### Keywords

Formability, sheet-metal, tensile test, anisotropy, hardening, forming limit diagram.

### 1. ÚVOD

Tenké plechy vynikají dobrou tuhostí, sestavovatelností a dobrými vlastnostmi pro tváření zastudena. Pro tyto vlastnosti jsou tenké plechy široce užívány v průmyslu při výrobě řady součástí a výrobků. Nicméně pro ekonomickou výrobu je třeba se zabývat vhodností použití a mezními vlastnostmi plechů.

Tvářitelnost plechu závisí na mechanických vlastnostech materiálu. Některé materiály se deformují lépe, než jiné. Materiál s nejlepší tvářitelností pro jeden výtažek může být méně vhodný pro výtažek jiného tvaru.

Na složitém výtažku existují místa s různou mírou vypínání a tažení, ke kterým se přidává ohýbání, narovnávání a další. Většina tvářecích operací může být kvalitativně, tj. ne kvantitativně, klasifikována jako vypínání, tažení nebo jejich různé poměry.

Dřívější výzkumné práce v laboratořích a lisovnách ukázaly, že zásoba plasticity plechu závisí především na velikosti součinitele plastické anizotropie *r*, což je poměr logaritmické deformace ve směru šířky k logaritmické deformaci ve směru tloušťky plechu a na velikosti exponentu deformačního zpevnění *n*. Při tažných operacích má klíčový vliv hodnota *r*, přičemž hodnota *n* má menší význam. Při vypínání je tomu naopak. Tyto dva parametry mohou být vyhodnoceny pomocí standardního zkušebního stroje a běžných zkušebních tyčí pro zkoušku tahem.

Zkouška tahem poskytuje značné výhody ve srovnání s napodobujícími zkouškami. Provedení napodobujících zkoušek je vždy velmi pomalé a jsou ovlivněny množstvím technologických parametrů jako mazáním, stavem povrchu plechu a nástrojů, rychlostí zkoušení, tloušťkou zkušebního vzorku apod. Většina těchto parametrů je mimo zaměření testování ve výrobních laboratořích.

### 2. VYHODNOCOVÁNÍ TVÁŘITELNOSTI PLECHU ZKOUŠKAMI TAHEM

Při výrobě výtažků musí vhodná volba plechu zajistit jak spolehlivý průběh výroby, tak i požadované vlastnosti hotového výtažku. Proto je důležité znát způsobilost plechu k hlubokému tažení.

Tvařitelnost plechů lze hodnotit pomocí zkoušek základních nebo napodobujících. Nejrozšířenější ze skupiny základních zkoušek je zkouška tahem podle ČSN EN 10002-1. Tato zkouška se provádí na zkušebním trhacím stroji, který odpovídá ČSN 25 0251. Ploché zkušební tyče musí mít rozměry v souladu s ČSN EN 10002-1, ČSN ISO 10113 a ČSN ISO 10275. Odběr zkušebních tyčí z plechových tabulí nebo pásů musí být proveden v souladu s ČSN EN ISO 377, která stanoví zásady odběru a zpracování zkušebních vzorků z ocelí pro mechanické zkoušení.





**Obr. 1** Zkušební tyče před a po zkoušce jednoosým tahem

zatřídit plechy z hlediska tvářitelnosti.

Vzhledem k tomu, že plechy jsou jednosměrně válcované, existuje u nich plošná anizotropie jejich mechanických vlastností. Proto je třeba vyhodnocovat mechanické vlastnosti plechu ve směrech 0°, 45° a 90° vůči směru válcování.

Samotné mechanické vlastnosti však nepostačují pro správné zatřídění plechů z hlediska tvářitelnosti, a proto je třeba dále vyhodnotit plošnou anizotropii mechanických vlastností, vypočítat směrové a střední hodnoty součinitelů plastické anizotropie a exponentů deformačního zpevnění. Podle těchto kritérií je možno stanovit tvářitelnost plechu pro konkrétní tvary výtažků i lépe

### 3. VYHODNOCENÍ PLOŠNÉ ANIZOTROPIE MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ PLECHU

Plošná anizotropie mechanických vlastností plechu způsobuje při hlubokém tažení tvarově symetrických výtažků vznik cípů, a to buď na jejich vnějším okraji, nebo na přírubě. Výška vytvořených cípů závisí na stupni výchozí plošné anizotropie a na stupni tažení. Plošná anizotropie také zvětšuje rozměrové odchylky hlubokých výtažků vzhledem k požadovanému tvaru [1], a proto lze její vliv považovat za záporný [2].

Při tažení výtažků nepravidelných tvarů hraje díky plošné anizotropii mechanických vlastností značnou roli i orientace výchozích přístřihů při nástřihu z tabule nebo pásu plechu a jejich orientace při vkládání do tažného nástroje. Směry na výchozím polotovaru, ve kterých jsou nejlepší plastické vlastnosti plechu, by měly souhlasit se směry (místy) nejtěžších podmínek deformace na výtažku.

Ze zjištěných směrových hodnot mechanických vlastností (viz 2) lze vypočítat hodnoty součinitelů plošné anizotropie smluvní meze kluzu v tahu, meze pevnosti v tahu, podílu  $R_{\rm p}$  0,2/ $R_{\rm m}$  a tažnosti  $A_{80}$  podle následujícího příkladu:

$$PR_{m(x)} = \frac{R_{m(x)} - R_{m(0)}}{R_{m(0)}}.100 \quad (\%)$$
(1)

kde *P* je součinitel plošné anizotropie jednotlivé mechanické vlastnosti, x (°) je úhel mezi osou zkušební tyče a směrem válcování plechu, 0° je směr válcování plechu.

Hodnoty maximálních součinitelů plošné anizotropie lze vypočítat podle následujícího příkladu:

$$\max PR_{\rm m} = \frac{\max R_{\rm m} - \min R_{\rm m}}{\min R_{\rm m}} .100 \quad (\%)$$
(2)

kde max  $PR_m$  je maximální součinitel plošné anizotropie meze pevnosti, max  $R_m$  je maximální směrová hodnota meze pevnosti v tahu, min  $R_m$  je minimální směrová hodnota meze pevnosti



v tahu.

### 4. VYHODNOCENÍ SOUČINITELE PLASTICKÉ ANIZOTROPIE

Normálová anizotropie plechů vyjadřuje nerovnoměrnost mechanických vlastností v rovině plechu oproti mechanickým vlastnostem ve směru kolmém na rovinu plechu, tj. ve směru tloušťky. Součinitel normálové anizotropie vyjadřuje odolnost plechu proti ztenčování při hlubokém tažení. Čím je hodnota součinitele větší, tím je plech odolnější proti ztenčování a tím více je vhodný k hlubokému tažení.

Součinitel normálové anizotropie jako kritérium tvařitelnosti plechů je směrodatný pro případy hlubokého tažení, kde převládají tlakově-tahová mechanická schémata deformací [3].

Hodnoty součinitelů plastické anizotropie *r* lze stanovit z měření podle ČSN ISO 10113 s využitím vztahu:

$$r = \frac{\varphi_{b}}{\varphi_{s}} = \frac{\ln \frac{b_{0}}{b_{k}}}{\ln \frac{s_{0}}{s_{k}}} = \frac{\ln \frac{b_{0}}{b_{k}}}{\ln \frac{L_{k} b_{k}}{L_{0} b_{0}}}$$
(3)

kde jsou  $\varphi_{\rm b}$ ,  $\varphi_{\rm s}$  - logaritmické deformace ve směru šířky a tloušťky,  $L_0$ ,  $b_0$ ,  $s_0$  - počáteční délka, šířka a tloušťka zkoušené části zkušební tyče,  $L_{\rm k}$ ,  $b_{\rm k}$ ,  $s_{\rm k}$  - konečná délka, šířka a tloušťka zkoušené části zkušební tyče.

Průměrné hodnoty součinitele plastické anizotropie  $r_m$  lze vypočítat ze vztahu:

$$\bar{r} = \frac{1}{4} \cdot (r_0 + 2r_{45} + r_{90}) \tag{4}$$

kde  $r_0$ ,  $r_{45}$  a  $r_{90}$  jsou hodnoty součinitele plastické anizotropie ve směrech 0°, 45° a 90° vůči směru válcování plechu.

Hodnota stupně plošné anizotropie součinitele plastické anizotropie  $\Delta r$  vyjadřuje sklon ke tvorbě cípů při tažení. Hodnoty  $\Delta r$  lze vypočítat ze vztahu:

$$\Delta r = \frac{1}{2} \cdot \left( r_0 - 2r_{45} + r_{90} \right) \tag{5}$$

Je-li  $\Delta r > 0$ , cípy se tvoří ve směrech 0° a 90° vůči směru válcování plechu, tj. ve směrech maximálních hodnot součinitelů *r*. Je-li  $\Delta r < 0$ , cípy se tvoří ve směrech +45° a -45° vůči směru válcování. Je-li  $\Delta r = 0$ , cípy se netvoří.

### 5. VYHODNOCENÍ EXPONENTU DEFORMAČNÍHO ZPEVNĚNÍ

Exponent deformačního zpevnění vyjadřuje intenzitu zpevňování plechu při plastické deformaci jednoosým tahem. Jako kritérium tvařitelnosti plechu je rozhodující pro případy hlubokého tažení, kde převládají napětí tahová. Vysoká hodnota průměrného exponentu deformačního zpevnění, tj. velká rychlost deformačního zpevnění plechu, způsobuje rovnoměrnější rozložení deformací při dvojosé tahové napjatosti, a tím přispívá k dosažení větší hodnoty celkové deformace. Čím má plech vyšší hodnotu exponentu deformačního zpevnění, tím je vhodnější pro hluboké tažení.



Průměrnou hodnotu exponentu deformačního zpevnění  $n_m$  lze vypočítat ze vztahu:

$$n_{\rm m} = \frac{1}{4} (n_0 + 2n_{45} + n_{90}) \tag{6}$$

kde  $n_0$ ,  $n_{45}$  a  $n_{90}$  jsou hodnoty exponentu deformačního zpevnění ve směrech 0°, 45° a 90° vůči směru válcování plechu.

Stupeň plošné anizotropie exponentu deformačního zpevnění *Δn* lze vypočítat ze vztahu:

$$\Delta n = \frac{1}{2} \left( n_0 - 2n_{45} + n_{90} \right) \tag{7}$$

#### 6. VYHODNOCENÍ INDEXU TVÁŘITELNOSTI

Pro vzájemné porovnávání tvářitelnosti zkoušených materiálů může být vypočten index tvářitelnosti / [1]:

$$I = r_{\alpha \min} \cdot n_{\rm m} \cdot 1000$$
 (8)

kde  $r_{\alpha \min}$  je minimální hodnota součinitele normálové anizotropie z hodnot ve směrech 0°, 45° a 90° vůči směru válcování plechu,  $n_m$  je průměrná hodnota exponentu deformačního zpevnění.

#### 7. DIAGRAM MEZNÍCH DEFORMACÍ

Výtažky pro automobilový průmysl mohou být klasifikovány jako zmetky, pokud je na nich viditelné lokální ztenčení, z čehož lze vyvodit, že vznik těchto nestabilních deformací je mezním kritériem tvářitelnosti plechu.

Pro porovnání tvářitelnosti jednotlivých materiálů lze zkonstruovat diagram mezních deformací (Obr. 2), který vychází z kritéria ztráty stability na mezi pevnosti. Do diagramu mezních deformací mohou být zakresleny křivky mezních deformací jednotlivých zkoušených materiálů a následně porovnány (Obr. 3).





EZ.1.07/2.3.00/20.0038

 $(\varphi_1 - hlavní logaritmická deformace ve směru 1, <math>\varphi_2 - hlavní logaritmická deformace ve směru 2)$ 



**Obr. 3** Diagram mezních deformací ve zvětšeném měřítku se třemi křivkami mezních deformací pro porovnání tvářitelnosti tří plechů z ocelí DC04 (11 305.21), St4 a IF-Stahl

#### 8. ZÁVĚRY

Posuzování tvářitelnosti tenkých plechů a vzájemné porovnávání jejich vlastností je vhodné provádět tahovou zkouškou s využitím zkušebních tyčí, orientovaných ve směrech 0°, 45° a 90° vůči směru válcování. K provedení rozsáhlých výpočtů při zpracování výsledků trhacích zkoušek lze využít program na počítač zpracovaný autorem článku.

Z hodnot, zjištěných tahovou zkouškou, lze při využití početních metod sestrojit diagramy mezních deformací plechů. Tyto diagramy jsou výhodné pro porovnávání plastických vlastností plechů při rozmanitých stavech napjatosti nebo v rozsahu napjatostí daným zvolenou technologií zpracování.

#### 9. LITERATURA

- [1] WOODTHORPE, J. and PEARCE, R. The effect of *r* and *n* upon the forming limit diagrams of sheet steel. *Sheet Metal Industries*, Vol. 46, No. 12, 1969, pp. 1061-1067.
- [2] POLLÁK, L. Anizotropia a hlbokoťažnosť oceľových plechov. Bratislava : ALFA 1978.
- [3] DAVIES, G. J., BURKE M, A. and OZTURK, T. The Processing of Sheet for Optimal Formability, Sheet Metal Industries, Vol. 60, 1983, No. 6.
- [4] EVIN, E. Tvárniteľnosť vysokopevných ocelí a ich predikcia : habilitačná práca. Košice : SjF TU Košice, 1996, 83 s.
- [5] ČADA, R. Comparison of formability of steel strips, which are used for deep drawing of stampings. *Journal of Materials Processing Technology*, 1996, Vol. 60, No. 1-4, pp. 283-290. ISSN 0924-0136.



### Poděkování

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci projektu **Tvorba mezinárodního vědeckého týmu a** zapojování do vědeckých sítí v oblasti nanotechnologií a nekonvenčního tváření materiálu CZ.1.07/2.3.00/20.0038, který je spolufinancován z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky.





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# Nekonvenční metody tváření - Plastická deformace

### **Unconventional forming methods - Plastic deformation**

Lubomír ČĺŽEK, Stanislav RUSZ

VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. Listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, ČR, lubomír.cizek@vsb.cz , stanislav.rusz@vsb.cz

### Abstrakt

S rostoucí spotřebou materiálů a stále se zvyšujícími se nároky, kladenými na jejich exploataci je stále důležitějším aspektem podrobné studium jejich vlastností. Aby bylo možno dosahovat bezpečného a spolehlivého provozu těchto silně exploatovaných konstrukcí a současně trvale docilovat snižování jejich hmotnosti a tím i materiálových úspor, je nutno nejen využívat nových materiálů s lepšími vlastnostmi, ale i lépe využívat vlastností stávajících materiálů. S touto problematikou bezprostředně souvisí i zavádění nových technologií jejich výroby. Významná část průmyslové výroby je založena na využití tvářecích procesů [1,3]. Při zpracování oceli tvářením se v praxi často setkáváme s případy, kdy stupeň deformace potřebný k vytvoření požadovaného výsledného tvaru vyžaduje vyšší tvařitelnost materiálu, než lze dosáhnout konvenčními metodami. Obvykle se daný problém řeší tvářením ve více operacích. Jinou možností je pracovat s kovy v superplastickém stavu [4]. K tomu je potřeba jak důkladných znalostí materiálových a strukturních charakteristik, tak i jejich namáhání. Interakce mezi mechanickým namáháním a reakcí tuhého tělesa tvoří podstatu mechanických vlastností materiálů [5]. Základními veličinami, pomocí nichž kvantitativně popisujeme reakcí tělesa při mechanickém namáhání jsou napětí a deformace [5,6]. Rozložení vektorů normálových a smykových složek napětí v objemu tělesa určuje tzv. napjatost (stav napjatosti). Napjatost je důležitou charakteristikou, užívanou zvláště při posuzování mezních stavů materiálu a konstrukce. Tvárnost (plasticita) je schopnost materiálu měnit působením vnějších sil svůj tvar bez porušení, tj. plasticky se deformovat. Předložená práce definuje základní fyzikální a mechanické charakteristiky, které tvoří základ ke studiu mechanických vlastností UFG materiálů.

### Klíčová slova

Napětí, deformace, stav napjatosti, plasticita, superplasticita

### Abstract

With increasing consumption of materials and the ever increasing requirements to their exploitation a detailed study of their properties is an increasingly important aspect. In order to achieve safe and reliable operation of these heavily exploited structures, while permanently trying to reduce their weight and thereby saving material, it is necessary not only to use new materials with better properties, but also to make better use of properties of existing materials. These issues are directly related to the introduction of new technologies of their production. A



significant portion of industrial production is based on the use of forming processes. When processing steel by forming we often encounter in practice the cases, when the degree of deformation necessary to produce the desired final shape requires higher formability of material than it can be achieved by conventional methods. This problem is usually solved by forming in the multiple operations. Another option is to work with metals in the superplastic state. This requires a thorough knowledge of material and structural characteristics, as well as mechanical stress corresponding to a given operating condition of the structure. The interaction between mechanical stress and reaction of a rigid body is the essence of mechanical properties of materials. Stress and strain are the basic values, with the aid of which we describe guantitatively reaction of the body under mechanical stress. The distribution of vectors of normal and shear components of stress in the body determines the state of stress (stress condition). State of stress is an important characteristic, used particularly for assessment of limit states of material and of structure. Formability (plasticity) is ability of the material to change by effect of by external forces its shape without breaking, i.e. to be plastically deformed. The present study defines the basic physical and mechanical characteristics, which form the basis for study of UFG materials mechanical properties.

### Keywords

Stress, strain, stress condition, plasticity, superplasticity

### 1. ZÁKLADY PLASTICITY

Procesy deformace a porušování kovových materiálů a konstrukcí probíhají různě za různých fyzikálních podmínek. Faktory, ovlivňující tyto procesy, můžeme rozdělit do dvou základních skupin:

- a) Vnější (externí) faktory: teplota,
- velikost a rozložení zátěžných sil,
- rychlost změny průběhu zátěžných sil (rychlost deformace)
- historie zatěžování,
- tvar namáhaného tělesa,
- velikost (tloušťka stěny) tělesa,
- kvalita povrchu tělesa,
- agresivita okolního prostředí;

b) Vnitřní (interní) faktory:

- chemické složení materiálu,
- typ struktury,
- mikročistota, typ vměstků,
- počet, tvar a velikost necelistvostí (trhlin, ředin),
- textura.

Interakce mezi mechanickým namáháním a reakcí tuhého tělesa tvoří podstatu mechanických vlastností materiálů. Základními veličinami, pomocí nichž kvantitativně popisujeme reakcí tělesa při mechanickém namáhání jsou <u>napětí</u> a <u>deformace [5]</u>.

Napětí v namáháním tělese představuje míru vnitřních sil, které v tělese vznikají jako důsledek deformace, vyvolané vnějšími silami. Matematicky se vyjadřuje jako poměr diferenciálu výslednice sil dF a diferenciálu plochy namáhaného průřezu dS:



$$\sigma = \frac{dF}{dS} \tag{1.1}$$

Pokud je rozložení síly F na plochu S rovnoměrné, lze napětí vyjádřit vztahem

$$\sigma = \frac{F}{S} \tag{1.2}$$

V namáhaném průřezu mohou obecně působit dva druhy napětí, <u>normálové  $\sigma$ </u> (kolmo na plochu průřezu); <u>smykové  $\tau$ </u> (v rovině plochy průřezu).

Důsledkem existence normálového napětí je snaha o oddálení atomů ve směru kolmo na plochu průřezu, což může vést k odtržení (dekohezi) nebo štěpnému lomu podél namáhaného průřezu. Důsledkem smykového napětí je vzájemný posuv atomů a smykovému lomu tělesa.

Deformace je změna tvaru namáhaného tělesa vyvolaná silovým působením. Kvantitativně se deformace, vyvolávající normálové napětí, vyjadřuje smluvně pomocí tzv. poměrného prodloužení

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{1.3}$$

kde  $\Delta L$  je prodloužení ve směru napětí a  $L_0$  je počáteční měřená délka.

Fyzikálně správnější je vyjádření deformace pomocí součtu infinitezimálních poměrných prodloužení dL/L při proměnné hodnotě L. Tuto veličinu nazýváme skutečnou (někdy logaritmickou) deformací a platí pro ni vztah

$$\overline{\varepsilon} = \int_{L}^{L} \frac{dL}{L} = \ln \frac{L}{L_0}$$
(1.4)

Potom zřejmě platí

 $\overline{\varepsilon} = \ln(1+\varepsilon)$ , tj. pro malé deformace  $(\overline{\varepsilon} < 0,1)$   $\overline{\varepsilon} \doteq \varepsilon$ . (1.5)

Deformace vyvolané smykovým napětím  $\tau$  se kvantitativně vyjadřují pomocí posunutí  $\Delta$ s dvou sousedních průřezů podle vztahu

$$\gamma = \operatorname{arctg} \frac{\Delta s}{h} \tag{1.6}$$

kde h je vzdálenost průřezů. Pro malé hodnoty úhlu γ platí

$$\gamma \doteq \frac{\Delta s}{h} \tag{1.7}$$

Po kvalitativní stránce se deformace dělí na pružné (elastické) -  $\varepsilon_e$ ,  $\gamma_e$ , trvalé (plastické) -  $\varepsilon_p$ ,  $\gamma_p$ . Součet obou druhů deformací je deformace celková -  $\varepsilon_t$ 

$$\varepsilon_{t} = \varepsilon_{e} + \varepsilon_{p} ; \gamma_{t} = \gamma_{e} + \gamma_{p}$$
(1.8)

Pružná deformace je vratná změna tvaru tělesa, zatímco trvalá deformace je nevratná změna.



Rozložení vektorů normálových a smykových složek napětí v objemu tělesa určuje tzv. <u>napjatost</u> (stav napjatosti). Napjatost je důležitou charakteristikou, užívanou zvláště při posuzování mezních stavů materiálu a konstrukce. Napjatost v libovolném bodě tělesa je obecně možno znázornit pomocí normálových a tečných složek napětí, působících na plošky myšlené elementární krychle, obsahující daný bod. Normálová napětí se označují indexem směru příslušné souřadnicové osy. Smyková napětí se označují dvěma indexy – první vyjadřuje směr působení napětí a druhý rovinu, v níž působí. Tato rovina je určena normálou, rovnoběžnou se směrem příslušné osy. Tak např. rovina x z je charakterizovaná indexem y. Jestliže uvažovaný bod, v němž působí obecně orientovaný vektor napětí  $\vec{\sigma}$ , ztotožníme s počátkem souřadnic 0, můžeme vektor napětí rozložit do tří souřadnicových směrů X, Y, Z a do tří základních rovin x, y, z. Na obr. 1.6 je uveden příklad rozkladu napětí  $\vec{\sigma}$  do směru Y a roviny y (x z).

Velikost normálové složky vektoru  $\vec{\sigma}$  je rovna

$$\sigma_{\rm y} = \sigma \,.\, \cos \, \phi \tag{1.9}$$

velikost smykové složky

$$\tau_{\rm y} = \sigma \,.\, \sin \,\phi \tag{1.10}$$

$$\tau_{xy} = \tau_y \cos \vartheta = \sigma \sin \phi \cos \vartheta \tag{1.11}$$

$$\tau_{zy} = \tau_y \sin \vartheta = \sigma \sin \varphi \sin \vartheta \tag{1.12}$$

Obdobný rozklad lze provést i pro směry X, Z a roviny x, z. Celkem tady bude na 6 plošek elementární krychle působit 18 složek napětí

 $\sigma_{x}, \ \sigma_{y}, \ \sigma_{z}, \ -\sigma_{x}, \ -\sigma_{y}, \ -\sigma_{z}, \ \tau_{xy}, \ \tau_{yx}, \ \tau_{zx}, \ \tau_{yz}, \ \tau_{zy}, \ -\tau_{xy}, \ -\tau_{yx}, \ -\tau_{zx}, \ -\tau_{xz}, \ -\tau_{yz}, \ -\tau_{zy}.$ 

Z podmínek rovnováhy plyne ( $\sigma_x = -\sigma_x$ ,  $\sigma_y = -\sigma_y$ ,  $\sigma_z = -\sigma_z$  ... translace,  $|\tau_{xy}| = |\tau_{yx}$ ,  $|\tau_{zx}| = |\tau_{xz}$ ,  $|\tau_{yz}| = |\tau_{zy}|$  ... (rotace), že napjatost v každém bodě tělesa je určena třemi normálovými a třemi smykovými složkami  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ ,  $\tau_{xy}$ ,  $\tau_{xz}$ ,  $\tau_{yz}$ .

Lze ukázat, že vždy existuje jediná orientace elementární krychle taková, že na jejích stěnách vymizí smykové složky ( $\tau_{xy} = \tau_{xz} = \tau_{yz} = 0$ ), tj. zůstanou pouze normálová napětí  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ . tato napětí nazýváme <u>hlavní (normálová) napětí</u> a označujeme je  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  a  $\sigma_3$ , přičemž dodržujeme konvenci  $\sigma_1 \ge \sigma_2 \ge \sigma_3$ . Známe-li směry hlavních napětí a ztotožníme-li souřadné osy s těmito směry, pak můžeme určit velikost normálového a tečného napětí pro libovolnou plošku, jejíž normála svírá se souřadnicovými osami úhly  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  a  $\alpha_3$  na základě tzv. Mohrovy konstrukce, z které je patrné, že největší hodnota smykového napětí  $\tau_{max}$  je dána nejvyšším bodem M kružnice k<sub>1</sub> nad osou  $\sigma$ . Taková hodnota je rovna poloměru kružnice k<sub>1</sub>, tj.

$$\tau_2 = \tau_{\max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \tag{1.13}$$

Pro bod M dále platí  $\alpha_1 = \alpha_2 = 45^\circ$ . Z podmínky  $\cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_3 = 1$  pak plyne, že  $\cos \alpha_2 = 0$ , tj.  $\alpha_2 = 90^\circ$ . Rovina elementární plošky s maximálním smykovým napětím tedy prochází hlavní osou příslušnou prostřednímu z hlavních napětí a půlí pravý úhel mezi zbývajícími osami největšího a nejmenšího z hlavních napětí. Na ploškách, které procházejí osami x a z a půlí



pravý úhel mezi zbývajícími hlavními osami, působí další dvě tzv. <u>hlavní smyková napětí</u>  $\tau_1$  a  $\tau_3$ , pro něž platí obdobně

$$\tau_1 = \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{2} , \quad \tau_3 = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$$
 (1.14)

Podle velikosti hlavních normálových napětí rozlišujeme tři základní napjatosti:

- jednoosá (lineární)  $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$ ,
- dvojosá (rovinná)  $\sigma_3 = 0$ ,
- trojosá (prostorová)  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 \neq 0.$

Vznik trojosého stavu napjatosti je možno pozorovat v místech strukturních nehomogenit (nakupení dislokací, vnitřních necelistvostí- trhlin a pod.) a vrubů.

Významnou stránkou mechanického namáhání je časový průběh napětí a deformace v tělese, neboť chování materiálu je rozdílné v závislosti na historii zatěžování. Kvalitativně rozlišujeme namáhání:

a) časově neproměnné (statické, guasistatické),

b) časově proměnné (dynamické), které se dále dělí na: - pravidelné (cyklické),

- nepravidelné.

### 2. CHARAKTERISTIKY PLASTICITY

Tvárnost (plasticita) je schopnost materiálu měnit působením vnějších sil svůj tvar bez porušení, tj. plasticky se deformovat [1,5]. Na rozdíl od pružné deformace je proces plastické deformace nevratný, tj. po vymizení vnějších sil zůstává trvalá změna tvaru tělesa. V průběhu plastické deformace navíc platí zákon zachování objemu (v≈0,5), neboť tvarová změna se děje pouze v důsledku vzájemného skluzu části krystalu podélných krystalografických rovin působením smykových složek napětí. Tvárnost je typickou vlastností většiny kovů. Existují i některé nekovy s velmi dobrou tvárností, např. amorfní makromolekulové termoplasty, avšak fyzikální podstata tvárnosti je u nich zcela odlišná. Kovy si zachovávají dobrou tvárnost v širokém rozsahu teplot, což umožňuje dislokační mechanismus [7]. Dislokace jako čárové poruchy krystalové mřížky umožňují vzhledem k energeticky výhodné konfiguraci atomů ve svém okolí poměrně snadný skluz a tedy smykovou deformaci. Ačkoliv v důsledku interakce dislokací s poruchami a nehomogenitami v krystalu dochází k omezování jejich pohybu a tím schopnosti plastické deformace materiálu, může na druhé straně v kovu docházet ke vzniku nových dislokací mechanismem Frankova-Readova zdroje, čímž se schopnost plastické deformace kovu zvyšuje. V případě polykrystalických materiálů aby nedocházelo k tvorbě dutin na hranicích zrn musí existovat minimální počet 5-ti skluzových systémů- t.j. musí být splněna platnost Misesova kriteria. Za určitých podmínek (malá velikost zrn a velmi nízká deformační rychlost) dochází k jevu "superplasticity" materiálů [4,8].

#### 2.1 Mez kluzu

Při jednoosé napjatosti v tahovém diagramu F -  $\Delta l$ , resp.  $\sigma$  -  $\varepsilon$  se mez kluzu charakterizuje jako napětí, při němž začíná výrazná plastická deformace. Ve slitinách některých kovů s malým množstvím přísad vzniká výrazná mez kluzu. Mez kluzu je jedna z nejdůležitějších mechanických charakteristik a je základním kriteriem pro výpočet dovoleného namáhání. Protože v praktických případech se vyskytuje víceosá napjatost, je třeba pojem meze kluzu



zobecnit. K tomu se v současnosti používají dvě teorie [5]:

a) maximálního smykového napětí (Quest, Tresca);

b) kritické deformační energie (Huber, Hencly, Mises).

Podle teorie Questa a Trescy začíná plastická deformace tehdy, když maximální smykové napětí dosáhne kritické hodnoty, která je materiálovou konstantou, tj.  $\tau_{max} \ge \tau_{krit}$ . Jako hodnota napětí  $\tau_{krit}$  se uvádí  $R_e/2$ .

Za tohoto předpokladu s užitím rovnic (2.1) a (2.2) dostaneme grafické zobrazení těchto podmínek jako povrch pláště šestibokého hranolu, jehož osa je k osám napětí skloněna pod úhlem 54,8°. Tenzor napětí ja pak zobrazen vektorem, vycházejícím z počátku. Podle teorie Hubera, Henclyho a Misese počátek plastické deformace nastává v případě dosažení kritické hodnoty deformační energie  $w_t$ , za kterou se při jednoosém tahu bere hodnota  $w_t = R_e^2/6G$ .

V případě, že materiál nevykazuje výraznou mez kluzu a z důvodu problematičnosti Hookova zákona, se stanovuje tzv. smluvní mez kluzu. Zavedení smluvní meze kluzu bude vysvětleno v dalším textu.

#### 2.2 Tažnost a kontrakce

Tažnost je poměrná trvalá deformace do lomu, vyjádřená v % :

$$A = \frac{L_u - L_0}{L_0} \cdot 100 = \frac{\Delta L_u}{L_0} \cdot 100 = \varepsilon_u \cdot 100(\%)$$
(2.1)

kde L<sub>0</sub> je počáteční a L<sub>u</sub> je konečná (po lomu) délka tyče.

<u>Kontrakce</u> je definovaná jako největší poměrné trvalé zúžení průřezu zkušební tyče, odměřené v místě lomu. Vyjadřuje se jako poměrná trvalá deformace  $\psi_u$ :

$$Z = \frac{S_0 - S_u}{S_0} .100 = \frac{\Delta S}{S_0} .100 = \psi_u .100 \quad (\%)$$
(2.2)

kde S<sub>0</sub> je plocha počátečního průřezu a S je plocha nejmenšího průřezu tyče v místě lomu.

### 2.3 Exponent deformačního zpevnění

V průběhu plastické deformace dochází k růstu napětí potřebného k další plastické deformaci. To se projevuje v kladné derivaci d $\sigma$ /d $\epsilon$  křivky  $\sigma$  -  $\epsilon$  v tahovém diagramu – v materiálu dochází k deformačnímu zpevňování. Tato kvalitativně samostatná stránka tvárnosti může být vyjádřena několika charakteristikami, z nichž se zmíníme o dvou nejvíce používaných – exponentu a koeficientu deformačního zpevnění. Fyzikální podstatou zpevněné je interakce dislokací mezi sebou, s dalšími poruchami mřížky a strukturními nehomogenitami. Zdrojem zpevnění může být i deformačně indukovaná fázová transformace (např. austenit  $\rightarrow$  martenzit) apod. V inženýrské praxi se často užívá aproximace tahového diagramu do meze pevnosti podle Hollomona ve tvaru

$$\sigma = k \varepsilon_p^n \tag{2.3}$$

kde *k* a *n* jsou materiálové konstanty. Tato aproximace poměrně dobře vyhovuje v oblasti plastické stability (rovnoměrná deformace) pro řadu kovových materiálů, přičemž pro exponent *n* se ustálil název <u>exponent deformačního zpevnění</u>. Vztah (2.3) představuje v souřadnicích  $log\sigma$  vs.l  $log\varepsilon$  pro přímku, kde *n* je směrnicí



$$n = \frac{\log \sigma - \log k}{\log \varepsilon_p}$$
(2.4)

Hodnota *n* se může měnit v mezích 0 < n < 1. Exponent *n* vyjadřuje nejen intenzitu a průběh deformačního zpevnění, nýbrž i schopnost materiálu rovnoměrně se plasticky deformovat. Platí totiž relace

$$n \approx \varepsilon_{pr}$$
 (2.5)

kde Epr je rovnoměrná plastická deformace, tj. deformace do meze pevnosti Rm.

#### 2.4 Diagram plasticity

V předcházejících odstavcích byla tvárnost materiálu hodnocena podle charakteristik definovaných pro jednoosý tah. V praktických případech technologie tváření však plastická deformace probíhá při obecné napjatosti. Ukázalo se, že zvláště u dostatečně tvárných materiálů závisí jejich deformovatelnost velmi silně na tom, při jaké napjatosti tváření probíhá. Jako obecná charakteristika tvárnosti byl zaveden tzv. <u>stupeň plastické deformace</u>, definovaný pomocí intenzity skutečných deformací e<sub>i</sub>

$$e_{i} = \left\{ 2/9 \left[ (\overline{\varepsilon_{1}} - \overline{\varepsilon_{2}})^{2} + (\overline{\varepsilon_{1}} - \overline{\varepsilon_{3}})^{2} + (\overline{\varepsilon_{2}} - \overline{\varepsilon_{3}})^{2} \right] \right\}^{1/2}$$
(2.6)

Stupeň deformace  $e_i$ , odpovídající lomu tělesa, označujeme jako  $e_{if}$  a nazýváme <u>lomovou</u> <u>deformací</u>. Závislost  $e_{if}$  na napjatosti znázorňuje tzv. <u>diagram mezní plasticity</u>. Napjatost je charakterizována tzv. <u>ukazatelem napjatosti  $\xi$ </u>, definovaným vztahem

$$\xi = \frac{\sigma_H}{\sigma_i} \tag{2.7}$$

kde  $\sigma_H$  je hydrostatický tlak a  $\sigma_i$  je intenzita napětí.

Diagram mezní plasticity se většinou používá jako kriterium porušení materiálu při jeho tváření.

#### 3. SUPERPLASTICKÉ TVÁŘENÍ

Významná část průmyslové výroby je založena na využití tvářecích procesů. Při zpracování oceli tvářením se v praxi často setkáváme s případy, kdy stupeň deformace potřebný k vytvoření požadovaného výsledného tvaru vyžaduje vyšší tvařitelnost materiálu, než lze dosáhnout konvenčními metodami. Obvykle se daný problém řeší tvářením ve více operacích. Jinou možností je pracovat s kovy v superplastickém stavu. Práce zabývající se superplasticitou lze rozdělit do tří základních skupin. První se zabývají především teoretickým základem superplasticity, to je především zkoumáním a popisem mechanismů superplastické. Druhá skupina si klade za cíl především výzkum vedoucí k praktickému využití poznatků o superplasticitě, přičemž zájem je soustředěn na tři skupiny materiálů. Jedná se o tzv. nové superplastické slitiny, což jsou materiály na bázi nízkotavitelných a střednětavitelných kovů (např.: Sn, Pb, Zn, Al, Cu). Druhá skupina zahrnuje konvenčně obtížně tvařitelné nebo vůbec netvařitelné materiály (např. keramiku, kovokeramiku, žáropevné slitiny). Ve třetí skupině jsou strojírensky běžně používané materiály (např. oceli), u nichž může být superplasticity využito ke změně technologie výroby stávajících součástí nebo k výrobě nových, tvarově složitějších dílců.

Konstitutivní rovnice superplasticity má obecný tvar:



$$\sigma = \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T, p, \gamma...) \tag{3.1}$$

v diferenciálním vyjádření pak:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon} + \frac{\partial\sigma}{\partial\dot{\varepsilon}} \cdot \frac{d\dot{\varepsilon}}{d\varepsilon} + \frac{\partial\sigma}{\partial T} \cdot \frac{dT}{d\varepsilon} + \frac{\partial\sigma}{\partial\rho} \cdot \frac{dp}{d\varepsilon} + \frac{\partial\sigma}{\partial\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{d\varepsilon} + \dots$$
(3.2)

Základní význam pro kovy má první člen rovnice určující citlivost deformačního napětí  $\sigma$  na velikost deformace  $\mathcal{E}$ . Při teplotách > 0,4 $T_{tav}$  určující vliv přebírá druhý člen rovnice (3.2) vyjadřující závislost velikosti deformačního napětí  $\sigma$  na deformační rychlosti  $\dot{\mathcal{E}}$ 

Po úpravě, kdy pro superplastické chování je charakteristická vyšší teplota a nízká deformační rychlost, je možno akceptovat, že se jedná o izotermický proces - třetí a další členy rovnice (3.2) se blíží k *0*. Rovnice (3.2) přejde do tvaru:

$$d\sigma = \sigma_{\varepsilon} d\varepsilon + \sigma_{\dot{\varepsilon}} d\dot{\varepsilon} \tag{3.3}$$

Tvářecí síla má velikost

$$F = \sigma \cdot S \tag{3.4}$$

kde S je velikost příčného průřezu.

Při časové změně zatížení pak rovnice (3.4) přejde do tvaru:

$$\dot{F} = \dot{\sigma} \cdot S + \sigma \cdot \dot{S} \tag{3.5}$$

Dělením rovnice (3.5) rovnicí (3.4) vyjádříme koeficient citlivosti plastického toku materiálu na velikosti deformační rychlosti - tzv. rychlostní součinitel *m*, který má základní význam pro určování superplastického stavu.

$$\frac{\dot{F}}{F} = -\frac{\dot{l}}{l} \left[ 1 - \gamma + m \right] + \left( \frac{\ddot{l}}{l} \right)^2 m, \quad l - zkušební délka$$
(3.6)

kde povrchové napětí  $\gamma_i$ e vyjádřeno vztahem

$$\gamma \equiv \left(\frac{1}{\sigma}\right) \sigma_{\varepsilon} \tag{3.7}$$

a rychlostní součinitel m vztahem

$$m \equiv \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\sigma}\right) \sigma_{\dot{\varepsilon}} \tag{3.8}$$

po úpravě

$$m = \frac{1}{d\sigma \log \dot{\varepsilon}} \left( d\sigma - \sigma_{\varepsilon} d\varepsilon \right) \tag{3.9}$$

přičemž u superplasticity nedochází ke zpevňování materiálu, pak



$$m = \frac{d\log\sigma}{d\log\dot{\varepsilon}} \tag{3.10}$$

exponent zpevnění materiálu n má tvar

$$n = \frac{d\log\sigma}{d\log\varepsilon}$$
(3.11)

#### 4. LITERATURA

- [1] BLAŠČÍK, F., POLÁK, K.: Teória tvárnenia, 1, Bratislava, Alfa, SNTL, 1985
- [2] MARTIN, J.W: Concise Encyclopedia of Materials Processing, Oxford, UK, Elsevier Ltd., 2009, (Library of Congress Catalog No 2009934947) ISBN 978-0-08-096492-8, pp. 265-452
- [3] HEBESBERGER, T., VOHAUER, A., WADSAK R., STÚWE H. P., PIPPAN, R.: Výroba, struktura a vlastnosti nanokrystalických kovových materiálů vyhotovených vysokou deformací, BHM, 147. Jg.(2002), No11, pp.358-363
- [4] KOBAYASHI, M.: Research and Development of Superplastic Materials "Recent Progresses and Future Prospects, In: *Metallurgical Transactions 18A*, 1987, pp. 685-695
- [5] VELES, P.: Mechanické vlastnosti a skúšanie kovov, Bratislava, ALFA, 1989
- [6] CAHN, R.W., Physical metallurgy, North Holland, 1980
- [7] COTTRELL, S.A., Dislocation and Plastic Flow in Crystals, Oxford University Press, 1979
- [8] GUTKIN, M.Y., OVIDKO, I.A., PANDE, C.S.: Theoretical models of plastic deformation processes in nanocrystalline materials, Reviews on Advanced Materials Science, September 2001, vol. 2, pp. 80 -102

#### Poděkování

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci projektu **Tvorba mezinárodního vědeckého týmu a** zapojování do vědeckých sítí v oblasti nanotechnologií a nekonvenčního tváření materiálu CZ.1.07/2.3.00/20.0038, který je spolufinancován z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky.







UCATION,

INVESTMENTS IN EDUCATION DEVELOPMENT

### Mechanical properties determination for nanomaterials

Jan DŽUGAN<sup>a</sup>, Pavel KONOPÍK<sup>a</sup>, Radek PROCHÁZKA<sup>a</sup>

<sup>a</sup> COMTES FHT a.s., Průmyslová 995, 334 41 Dobřany, ČR, E – jan.dzugan@comtesfht.cz

### Abstract

Contemporary research in the field of nanomaterials produces materials with very interesting mechanical properties, allowing extended application for already known materials or completely new application areas. In the course of materials research the materials are usually produced in very limited volumes. If mechanical properties of materials investigated are to be evaluated, special techniques using miniature samples have to be applied. The small punch test (SPT) method is an innovative technique applicable in cases when limited amount of the experimental material is available. Its disadvantage is the way of loading, which is not uni-axial like in the case of tensile test into which SPT results are mostly converted. There is no direct relation between tensile test and SPT thus conversion of a small punch tests data into tensile test terms is usually performed on the basis of established correlations. These correlations must be always verified, if new material is going to be investigated.

Considering SPT samples size, there is chance to machine micro-tensile samples from the same material volume and perform a real tensile test on such micro-samples. This kind of tests maintains minimal material requirements, while the same loading mode of samples as in the case of standard tensile tests is kept. Moreover direct results conversion into standard terms is possible.

The applicability of both techniques SPT and micro-tensile tests for mechanical properties evaluation on nano-materials is presented here.

### Key words

Nano-material, small punch test, mini-tensile test

#### INTRODUCTION 1.

Materials with nanostructure are of the recent interest and demand for such a kind of materials is gradually increasing. With development of such a kind of materials is closely related demand on description of the material properties as development of these materials is usually carried out on small size samples. Thus for material mechanical properties assessment special testing procedures has to be employed. One of the methods widely used for cases when limited amount of the experimental material is available is Small Punch Test (SPT). SPT is used for evaluation of many kinds of mechanical properties, but probably the most applications are in the field of evaluation of tensile properties. In the current paper there is discussed SPT for tensile



properties determination together with developed technique of testing of micro tensile samples with potential application to testing small volumes of nano-structured materials. Four states of experimental material are going to be used for illustration of SPT and micro-tensile testing method performance.

### 2. SMALL PUNCH TEST

The SPT is based on penetration of ball through disc shaped sample. The samples if fixed in a special testing fixture and in the course of test force and load line displacement is recorded. Tests can be performed at room temperature as well as at non ambient temperatures. There are reported applications to various properties evaluation such as: tensile properties, determination notch toughness transition temperature, creep properties, fatigue and also fracture toughness [1-6]. The SPT itself is very simple, while the evaluation is more complicated due to the fact that the loading mode in the case of SPT is significantly different from the mode of any other of considered tests. Comparison of stress distributions between SPT and standard tests results and SPT results. The correlation has to be established prior to SPT assessment of a new material. The problem of all kinds of correlations is that its performance is strongly dependent on data population on the basis of which it was established. In the current work tensile tests application of SPT is considered.









Small punch tests were performed on servo-hydraulic testing system of 10kN capacity. Tests were carried out in testing fixture according to **Fig. 2**. Dimensions of the fixture can be found in **Tab. 1**.



Fig. 2. Small punch test fixture



Tab. 1. Dimensions of SPT fixture

h₀	D	R	r	d
0,5	8,0	1,25	0,5	4,0

There were performed tests of all material states of the experimental material. Obtained curves can be seen in **Fig. 3**. From the records obtained, distinctive points representing yield stress and tensile strength are evaluated according to **Fig. 4**. These point are subsequently processed with the use of correlation equations (1-2) derived for the material investigated and transformed into yield stress and tensile strength.





$$Rm = 0,2807 * \frac{F_m}{d_m h_0} + 89,984 \tag{1}$$



$$Rp0,2 = 0,592 * \frac{F_e}{h_0^2} + 61,268$$
<sup>(2)</sup>

#### 3. MICRO-TENSILE TESTS

The problems with correlation function determination in the case of SPT lead to development of testing procedure for tensile tests, but with the same volume of testing material volume as in the case of SPT. Thus samples were designed and appropriate testing fixtures for testing of micro-samples were designed and machined subsequently in order to enable testing. Geometry of proposed sample can be seen in **Fig. 5**. Sample dimensions are following: outer diameter **D** is 8mm, thickness **t** is 0,5mm, sample active length  $L_0$ = 3 mm and active part width  $\mathbf{a}_0$  is 1,5mm. Micro-samples were tested in developed fixture shown in **Fig. 6**.



Fig. 5. Micro-tensile sample geometry with stress distribution simulation



Fig. 6. Testing fixture for micro-tensile samples testing



Tests were executed in servo-hydraulic system with 10kN capacity under strain rates corresponding with CSN EN 100002-1. Obtained curves can be seen in **Fig. 7** in comparison with curves obtained for standard tensile samples. Elongation and cross section reduction was determined on the basis of sample dimensions after test measurement. Broken samples dimensions measurement was performed with the use of microscope.



Fig. 7. Examples micro tensile tests records compared with standard tensile tests

### 4. RESULTS DISCUSSION

Results of tensile test properties evaluated from SPT, micro tensile samples and standard tests are summarized in **Tab. 2**. There can be seen almost perfect agreement between standard tests results and SPT and micro-tensile tests for strength parameters. In the case of micro samples were also evaluated uniform elongation  $A_g$ , elongation A and cross section reduction **Z**. There is obtained excellent agreement for cross section reduction measured on standard samples and micro-samples. In the case of the elongation values slightly bigger discrepancies were obtained, but still very good results were attained, especially for elongation values.

Material	Specimen	D <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	b <sub>0</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>m</sub>	Ag	A <sub>(5)</sub>	z
		[mm]	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]	[%]
Α	standard tensile test	5,0			927,9	1032,0	5,7	16,0	55,8
	micro - tensile test		0,5	1,5	937,0	1028,3	4,0	15,1	56,8
	SPT - calculated	8,0	0,5		934,4	1026,8			
В	standard tensile test	5,0			730,8	848,7	10,5	21,5	61,7
	micro - tensile test		0,5	1,5	722,6	851,0	7,5	20,6	63,5
	SPT - calculated	8,0	0,5		714,5	858,5			
С	standard tensile test	5,0			525,2	683,6	13,8	25,8	63,1
	micro - tensile test		0,5	1,5	527,0	671,3	12,0	23,5	64,2
	SPT - calculated	8,0	0,5		533,2	678,7			
D	standard tensile test	5,0			1286,1	1371,8	4,0	12,6	45,6
	micro - tensile test		0,5	1,5	1325,2	1375,0	3,0	12,0	45,6
	SPT - calculated	8,0	0,5						

 Tab. 2
 Results of SPT and micro tensile tests results with standard tensile tests



There were obtained very good results for both small size sample testing methods. The advantage of micro tensile testing over SPT is that there is not necessary to establish any correlation in advance and additionally deformation characteristics are evaluated.

### 5. CONCLUSIONS

The paper is dealing with possibilities of mechanical properties evaluation of materials with nano-materials where strongly limited amount of the experimental material is available during the material development. There were investigated two testing methods using miniature samples. SPT and developed micro-tensile testing methods were compared here with standard tensile tests results. Both applied methods yielded excellent agreement with standard tests. Micro-tensile tests provided additional information on materials plastic behavior. The main advantage of micro tensile tests over SPT is that there is no need to determine any correlation function and results can be obtained even for "unknown" material, which is in the SPT case almost impossible. This is crucial in cases when new materials are developed and it is hardly possible to establish any kind of correlation due to lack of the material.

### 6. REFERENCES

- [1] Džugan, J., Konopík, P.: Evaluation of fracture toughness properties for low carbon steel in the brittle state by small punch test technique, Hutnické listy, 2010, Vol. LXIII, ISSN 0018-8069, ISBN 978-80-254-7994-0, pp119-122.
- [2] Konopík, P., Džugan, J.: Small punch test application to fracture toughness determination in the upper shelf region, Hutnické listy, 2010, Vol. LXIII, ISSN 0018-8069, ISBN 978-80-254-7994-0, pp.123-127.
- [3] WANG, Z.-X. et al.: Small punch testing for assessing the fracture properties of the reactor vessel steel with different thicknesses, Nuclear Engineering and Design, Volume 238, Issue 12, December 2008, Pages 3186-3193
- [4] MATOCHA, K. PURMENSKY, J.: Non destructive evaluation of mechanical characteristics of in-service components materials by small punch tests, NDT for Safety November 07-09, 2007, Prague, Czech Republic.
- [5] Small punch test method for metallic materials, Part B: A code of practice for small punch testing for tensile and fracture behaviour, CWA 15627.
- [6] SHINDO, Z. ZAMAGUCHI, Z. HORIGUCHI, K.: Small punch testing for determining the cryogenic fracture properties of 304 and 316 austenitic stainless steels in a high magnetic field, Cryogenics, Volume 44, Issue 11, November 2004, Pages 789-792.

### Acknowledgement

This work was done within the work on the project "Creation of an international team of scientists and participation in scientific networks in the sphere of nanotechnology and unconventional forming material - CZ.1.07/2.3.00/20.0038" sponsored by European Social Fund and national budget of the Czech Republic.





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# Možnosti a využití Heuslerových slitin

Jaroslav Hamrle<sup>a</sup>, Jaromír Pištora<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut Fyziky, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. Listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, ČR, jaroslav.hamrle@vsb.cz, jaromir.pistora@vsb.cz

### Abstrakt

Heuslerovy slitiny jsou kubické materiály mající obecné složení X2YZ, kde X, Y jsou 3d transitní kovy a Z je prvek ze skupiny III-V periodické soustavy prvků. Heuslerovy slitiny jsou slibným materiálem pro mnoho aplikací, kde speciální transportní vlastnosti jsou požadovány, například polokovy, magneto-kalorické, termo-elektrické materiály či materiály s velikým magneto-optickým jevem. Atraktivita Heuslerových slitin je dána značnou variabilitou možných prvků X, Y, Z, neboť z krystalografického hlediska, každé písmeno může representovat okolo 10-15 prvků. To poskytuje možnost navrhnout elektronovou strukturu a pozici Fermiho hladiny, která poskytuje požadované fyzikální vlastnosti. V tomto příspěvku bude přednesen součastný stav vývoje Heuslerových slitin a jejich možné aplikace.

### Klíčová slova

Heuslerovy slitiny, polokovy, magneto-kalorický jev, tvarová paměť, termo-elektrický jev, magneto-optický Kerrův jev (MOKE)

### Abstract

The Heusler compounds are cubic materials with a general composition X2YZ, where X, Y are 3d transition metal elements and Z is a main group element. Heusler compounds are promising materials for many bulk and thin-film applications, where special transport properties are required, such as half-metallic materials, thermoelectric, magnetocaloric materials or materials providing large magneto-optical effect. The large attractively of Heusler compounds is based on a large variability of the constituent elements X, Y, Z (each letter can represent about 10-15 elements). Hence large tunability of the electronic structure and the engineering of the Fermi level is provided and specific transport properties can be tuned. Within this talk, current state of the art of the development and potential use of Heusler compounds is presented.

### Keywords

Heusler compounds, half-metals, magneto-caloric effect, shape memory, thermo-electric effect, magneto-optical Kerr effect (MOKE).



### 1. ÚVOD: KRYSTALOGRAFICKÁ STRUKTURA A KRYSTALOGRAFICKÉ USPOŘÁDÁNÍ HEUSLEROVÝCH SLITIN

Heuslerovy slitiny (také nazývány Heuslerovy sloučeniny (Heusler compounds)) označují třídu intermetalický fází krystalizující v fcc kubické struktuře. Z krystalografického pohledu, Heuslerovy slitiny se dělí do dvou hlavních skupin. První skupinou jsou tzv. plné Heuslerovy slitiny (full-Heusler compounds) mající složení typu X2YZ (kde X, Y, Z jsou různé chemické prvky), a v ideálním případě krystalizují v krystalografické L21 struktuře (Fm3m prostorová grupa), viz Obr. 1(a). Druhou skupinou, prezentovanou na Obr. 1(b), se nazývají neúplné Heuslerovy slitiny (half-Heusler compounds), mající složení typu XYZ a v ideálním případě krystalizují v C1b krystalografické struktuře (prostorová grupa F43m). X, Y označují chemické prvky ze skupiny přechodných kovů a Z je prvek ze skupiny III-V periodické soustavy prvků. Krystalografické možnosti výběru chemických prvků pro X, Y, Z prvky jsou znázorněny na Obr. 1(c), jasně ukazující šíroké možností složení Heuslerových slitin. Neboli, elektronická struktura těchto slitin může být navržena k požadovaným fyzikálním vlastnostem. Význačné příklady použití jsou prezentovány níže. Další výhody těchto materiálů jsou následující: je možno je





relativně snadno syntetizovat, často sestávají z laciných chemických prvků, jsou stabilní, mají vysokou tavící teplotu (přibližně okolo 1400 K) a často jsou kompatibilní s polovodičovými technologiemi (např. epitaxní růst na GaAs).

Jak již bylo řečeno, plné Heuslerovy slitiny v ideálním případě krystalizují v L2<sub>1</sub> struktuře. V reálném případě se často vyskytuje problém krystalografického neuspořádání, který ovlivňuje požadované vlastnosti. Nejčastějším krystalografickým neuspořádáním je: tzv. B2



neuspořádání, odpovídající náhodné výměně mezi prvky Y a Z, tzv. DO3 neuspořádání odpovídající náhodné výměně mezi prvky X a Y a tzv. A2 neuspořádání odpovídající náhodné výměně všech prvků X, Y, Z.

### 2. NASTAVENÍ A OPTIMALIZACE POŽADOVANÝCH FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ

Díky značnému rozsahu možného složení Heuslerových slitin, požadovaná elektronická struktura může být navržena tak, aby poskytovala požadované fyzikální vlastnosti. Hlavní parametr ovlivňující elektronovou strukturu je počet valenčních elektronů, který se nechá změnit kompozicí prvků ve slitině. Například, fyzikální chování se může měnit od kovového, přes může polokovové k polovodičovým. Z magnetického pohledu, struktura poskytovat nemagnetické nebo kompenzované ferromagnetické, ferromagnetické uspořádání. Nejvýraznější příklady jsou diskutovány v následujícím.

### 3. POLOKOVY

Polokovová elektronová struktura znamená, že elektronové uspořádání pro jednu spinovou orientaci (např. pro spin nahoru) má kovový chracter (neboli, existuje nenulová hustota stavů na Fermiho hladině), zatímco elektronová struktura pro druhou spinovou orientaci (např. pro spin dolů) má polovodičový character (neboli, elektronová struktura má gap na Fermiho hladině). Příklad polokovové elektronové struktury je ukázán na Obr. 2, pro Co2FeAl0.5Si0.5 materiál [1]. Protože v tomto případě jsou na Fermiho hladině pouze elektrony s jednou spinovou orientací, transportní vlastnosti nesené elektrony (např. tepelná nebo elektrická vodivost) jsou poskytovány pouze elektrony s jednou spinovou orientací. Neboli, elektrický proud v tomto materiálu je plně spinově polarizovaný, což dělá tento materiál zajímavý pro spintronické





aplikace, např. jako ideální zdroj nebo detektor spinově polarizovaného proudu. Poznamenejme, že polokovy by se neměl zaměňovat se semi-kovy, jako např. bismut.

Polokovové vlastnosti byly prvně předpovězeny pro NiMnSb (de Groot et al, 1983) [2]. Později, pozornost byla soustředěna na polokovové Heuslerovy slitiny založené na kobaltu, jako např. Co2FeSi, Co2FeAl, Co2MnSi, Co2MnAl, Co2MnGe etc., díky jejich vysokému magnetickému momentu, a vysoké Curiiova teplotě (např. pro Co2FeSi, magnetický moment je 6 B a Curiova teplota 1100K [3]). Další vyjímečné vlastnosti jsou např. malá magnetokrystalová anizotropie a malé Gilbertovo tlumení. Ačkoliv polokovové Heuslerovy slitiny byli původně vyvíjeny pro spintronické aplikace, díky těmto vlastnostem se stávají zajímavé také jako materiály pro vysokofrekvenční aplikace (GHz elektronika) či jako vodič spinových vln [4]. Více detailů např. v přehledu [5].



### 4. MATERIÁLY S TVAROVOU PAMĚTÍ A MATERIÁLY S MAGNETO-KALORICKÝM JEVEM

Heuslerovy slitiny jsou také studovány jako materiály s tvarovou pamětí. Tento efekt je spojen s fázovou transformací mezi fázemi martenzit a austenit (Obr. 3(a)). Obnovení tvaru v tvarové paměti nastává přechodem z fáze s nižší, redukovnou symetrií (martensit, prostorová grupa Pmma) k fázi s vyšší, kubickou symetrii (austenit, prostorová grupa Fm3m). K tomuto přechodu dochází vlivem zvýšení teploty. Příklady Heuslerových slitin vykazujících tvarovou pamět je třída Ni2MnZ slitin, kde Z = Sn, In, Ga [6,7], NiMnGa nebo Mn2NiGa [8]. Ukázkový materiál s tvarovou pamětí je také slitina NiTi, který se také může chápat jako plná Heuslerova slitina se složením Ni2TiTi.

Z obecného pohledu, při fázovém přechodu mezi martensitickou a austenitickou fází nedochází pouze ke změně krystalové mříže (a s tím spojené změně tvaru), ale také ke změně magnetických vlastnosti a také k pohlcení či uvolnění tepla. Neboli, dochází k těsnému propojení a vzájemnému ovlivnní tří klíčových vlastností: magnetismu, krystalografické struktury a tepla (Obr. 3(b)). Fyzikální jevy spojené s těmito přechody se nazývají magneto-kalorické jevy,



**Obr 3:** (a) náčrt martensit – austenit transformace. (b) schematický vztah mezi teplotou, magnetismem a strukturou.

magneto-elastické jevy a elasto-kalorické jevy. Magneto-kalorické jevy svazují změnu magnetizačního stavu se změnou absorbovaného či uvolněného tepla. Neboli, tento jev představuje novou možnost chlazení změnou vnějšího magnetického pole (užití např. v chladničce či auto-klimatizaci). Magneto-elastické vlastnosti svazují změnu struktury s aplikováním vnějšího magnetického pole. Díky tomuto jevu materiál může vykazovat značnou magnetostrikci, mající uplatnění např. v magnetických polohovacích zařízeních. Příklad elasto-kalorického jevu jsou již výše zmíněné tvarové paměti (změna struktury či tvaru s teplotou).

### 5. POLOVODIČOVÉ A TERMO-ELEKTRICKÉ MATERIÁLY

Většina z neúplných Heuslerových slitin s 18 valenčními elektrony jsou nemagnetické a mají gap v hustotě stavů. Nejznámější příklad jsou Heuslerovy slitiny NiZnSn, NiTiSn, NiZrSn, CoTiSb [9,10]. Neboli, toto jsou polovodičové materiály, s očekávanými zajímavými termoelektrickými vlastnostmi (více detailů např. v přehledu [9]). Kvalita termoelektrických materiálů je definována termoelektrickým koeficientem Z, definovaným jako  $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ , kde S je Seebackův koeficient,  $\sigma$  je elektrická vodivost,  $\kappa$  je tepelná vodivost a T je teplota. V rámci zvýšení termoelektrického koeficientu ZT, dolaďování elektronové struktury, např. dopováním, je často použito [10].



### 6. MATERIÁLY SE SILNÝM MAGNETO-OPTICKÝM JEVEM

Heuslerovy slitiny jsou také studovány jako materiály se silným magneto-optickým jevem (neboli magneto-optickým Kerrovým jevem - MOKE). MOKE jev vzniká součastnou přítomností následujících dvou jevů v elektronové struktuře (i) rozdílná elektronová struktura pro opačné spinové polarizace a (ii) spin-orbitální interakce. Rekordní hodnota mezi Kerrovými jevy byla objevena pro PtMnSb [11], s MOKE 2.5deg at 720nm za pokojové teploty. Poznamenejme, že ještě silnějsí MOKE byl pozorován např. pro 4f-electronové systémy, jako např. CeSb, kde nalezený MOKE byl 17deg pro energii fotonů 0.47eV [12]. Existuje také tzv. kvadratický MOKE (QMOKE), neboli MOKE v druhém řádu poruchy v magnetizaci. Nejsilnější známý QMOKE byl nalezen pro Heuslerovu slitinu Co<sub>2</sub>FeSi, který je 30mdeg pro energii fotonů 630nm za pokojové teploty [13].

### 7. ZÁVĚR

Závěrem, zde prezentujeme stručný úvod do Heuslerových slitin a do možností jejich použití. Mezi možnostmi použití Heuslerových slitin jsme stručně uvedli polokovové materiály, materiály s tvarovou pamětí, magneto-kalorické materiály, termo-elektrické materiály a materiály se silným magneto-optickým jevem.

### 8. LITERATURA

- [1] B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. 90, 242503 (2007).
- [2] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen and K.H.J. Buschow Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [3] S. Wurmehl et al, Phys. Rev. B **72**, 184434 (2005).
- [4] T. Kubota, Appl. Phys. Lett. 94, 122504 (2009).
- [5] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle and B. Hillebrands, J. Phys. D: Appl. Phys 43, 193001 (2010).
- [6] Shape Memory Materials, edited by K. Otsuka and C.M. Wayman, Cambridge University Press (1998).
- [7] P.J. Webster et al, Phil. Mag. B 49, 295 (1984).
- [8] G.D. Liu et al, Phys. Rev. B **74**, 054435 (2006).
- [9] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, Angew. Chem. 48, 8616 (2009).
- [10] B. Balke et al, Phys. Rev. B 77, 045209 (2008).
- [11] Van Engen et al, Appl. Phys. Lett. 42, 202 (1983).
- [12] F. Salghetti-Drioli et al, Solid State Communications 109, 687 (1999).
- [13] J. Hamrle, S. Blomeier, O. Gaier, B. Hillebrands, H. Schneider, G. Jakob, K. Postava, C. Felser, J. Phys. D-Appl. Phys. 40, 1563 (2007).

### Poděkování

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci projektů PIEF-GA-2009-254511, CZ.1.05/1.1.00/02.0070 a CZ.1.07/2.3.00/20.0074, CZ.1.07/2.3.00/20.0038, spolufinancované z EU a státního rozpočtu České republiky.





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

## Experimentální a numerická analýza tvařitelnosti Al slitin

### **Experimental and Numerical Analysis of Al Alloys Ductility**

Jiří HRUBÝ <sup>a</sup>, Jan POVÝŠIL <sup>a</sup>, Josef RENTKA <sup>a</sup>

<sup>a</sup> VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. Listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, ČR, jiri.hruby@vsb.cz, jan.povysil@vsb.cz, josef.rentka.st@vsb.cz

### Abstrakt

Rozvoj technologií materiálů s cíleně jemnou strukturou vyžaduje mimo jiné výzkum nových aplikací hodnocení jejich stability. Dostupnost komerčních systémů numerické a experimentální analýzy plastického toku přesouvá těžiště práce při návrhu technologií tváření k modelování a simulaci procesu metodou konečných prvků (MKP). Stěžejní částí technologického návrhu je i posouzení tvařitelnosti materiálu a stability metalurgických procesů. Metoda Dynamického materiálového modelování (DMM) a její variace metoda Polární reciprocity (PRM) patří nesporně k nástrojům aplikace takového hodnocení. Výsledky analýzy metodou dynamického materiálového modelu a modelu polární reciprocity jsou prezentovány procesními mapami kriterií tvařitelnosti formou polí kriterií tvařitelnosti nad deformační zónou výkovků ze slitin hliníku AW-6082 a AW-7075.

### Klíčová slova

Tvařitelnost za tepla, dynamický materiálový model, model polární reciprocity, procesní mapy

### Abstract

A technology development of the materials with objective fine microstructure requires among others the research new methods of the evaluation their dynamic stability. A commercial accessibility of numerical and experimental analysis systems of the plastic flow gives possibility to shift the crux of the technological design to the analysis and simulation of process by finite elements method (FEM). An evaluation of the workability and flow stability of material is a crucial point of technological design. Dynamic Material Model (DMM) and his variation a Polar Reciprocity Model (PRM) are admittedly the tools such evaluation. Results of the dynamic material model and polar reciprocity model using processing maps of workability criteria are presented. Fields of workability criteria are presented above deformation zones of forgings from Al alloys AW-6082 and AW-7075.

### Keywords

Hot workability, dynamic material model, polar reciprocity model, processing maps



### 1. ÚVOD

Úkolem technologického návrhu je určit napětí a síly, tedy data nezbytná ke konstrukci nástrojů a výběru zařízení, předpovědět tok materiálu a určit počet tvářecích operací. Prvé dvě položky úkolu jsou účinně řešitelné metodami vycházejícími z kontinuálních modelů, jako je metoda konečných prvků (FEM) nebo objemů (FVM). Počet tvářecích operací je funkcí tvařitelnosti materiálu.

Jestliže jsou za dominantní faktory tvařitelnosti považovány vlivy měnícího se aplikovaného napětí a tvaru deformační zóny a z toho vyplývají změny deformačního a napěťového stavu v deformační zóně, hovoří se o tzv. napěťové (SOS) tvařitelnosti. Jednotlivá kriteria SOS tvařitelnosti nebo kriteria porušení tvárným lomem jsou již součástí komerčních balíků FEM (např. v systému DEFORM 2D verse. 7.1 – 8 kriterií), nebo jsou do nich implementována [1, 2].

Bude li za dominantní faktor tvařitelnosti považován materiál s jeho chemickým složením a strukturou a její odezvou na změnu teploty, rychlosti deformace a deformace během procesu pak se hovoří o tzv. vnitřní, vlastní, metalurgické nebo strukturní tvařitelnosti IT, ta se vztahuje zejména ke tváření za tepla i polotepla. Tvařitelnost jako komplexní vlastnost je nutno posuzovat z obou hledisek. Strukturní tvařitelnost lze hodnotit podle různých modelů. Klasický je model JONAS-SELLAR-TEGART (J-S-T) [3], vycházející z kinetiky procesů probíhajících na atomární úrovni tvářeného materiálu. Mikrostrukturní děje řídící tvařitelnost jsou v něm identifikovány podle aktivační energie procesu, nalezené z experimentálně stanovené závislosti přetvárného odporu na deformaci, rychlosti deformace a teplotě. FROST a ASHBY (F-A) [4] jako prví navrhli mapy deformačních mechanismů (MDM). RAJ [5] za řídící procesní parametry označil rychlost deformace a teplotu a koncept rozšířil na tzv. procesní mapy (PM). Modely J-S-T a F-A a PM jsou založeny na diskrétním přístupu k mechanice poddajných těles, zatímco FEM je založena na přístupu kontinuálním. Nejsou proto slučitelné a používají rozdílné soubory vstupních experimentálních dat.

### 2. DYNAMICKÝ MATERIÁLOVÝ MODEL A MODEL POLÁRNÍ RECIPROCITY

PRASAD a spolupracovníci [6] navrhli Dynamický materiálový model (DMM) s cílem popsat IT, se změnou procesních parametrů, ve veličinách explicitně použitelných v MKP a využívající stejných vstupních materiálových dat. Ve fyzikální interpretaci navázali autoři DMM na RAJOVY [5] procesní mapy. Jako kriteria IT formulovali autoři DMM pro materiál popsaný konstituční rovnicí

$$\overline{\sigma} = K \left. \overline{\dot{\varepsilon}}^{m} \right|_{T, \overline{\varepsilon}} \tag{1}$$

dvě kriteria – účinnost disipace energie a kriterium strukturní nestability

$$\eta\left(T,\dot{\varepsilon}\right) = \frac{2m}{m+1}, \quad \xi\left(T,\dot{\varepsilon}\right) = \frac{d\ln(m/m+1)}{d\ln\dot{\varepsilon}} + m \ge 0 \tag{2}$$

kde jsou

Kmateriálová konstantamsoučinitel vlivu rychlosti deformace $\overline{\varepsilon}$ efektivní deformace $\eta = f(\dot{\varepsilon}, T)$ účinnost disipace energie [%] $\xi = f(\dot{\varepsilon}, T)$ kriterium strukturní nestability [1]

CZ.1.07/2.3.00/20.0038

RAJAGOPALACHARY a KUTUMBARAO [7] navrhli Model polární reciprocity (PRM) rozšiřující aplikace DMM na zpevňující materiály. Zatímco DMM pracuje s materiálem definovaným konstituční rovnicí (1), použili autoři PRM [8] materiálového modelu, popisujícího chování zpevňujícího se materiálu – **Obr. 1**:



$$\overline{\sigma} = \overline{\sigma}_b + K' \,\overline{\dot{\varepsilon}}^{\,m'}.\tag{3}$$

**Obr. 1** Koncept vyhodnocení deformační práce jako parametru zpevnění podle modelu polární reciprocity – minimum e část přetvárného odporu nezávislá na historii deformace.

Navrhli použít kriteria IT vnitřní tvařitelnosti:

$$\zeta = 1 - \left(\frac{\overline{\sigma} - \overline{\sigma}_b}{\overline{\sigma}}\right) \left(\frac{2m}{m+1}\right),\tag{4}$$

kde  $\overline{\sigma}_b$  podle [10]

$$\overline{\sigma}_{b} = \overline{\sigma} \frac{\left(\int_{0}^{\varepsilon_{1}} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} - \int_{0}^{\varepsilon_{1}} \sigma_{ij\min} d\varepsilon_{ij}\right)}{\int_{0}^{\varepsilon_{1}} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}}.$$
(5)

Účinnost disipace energie podle DMM (2) a kriterium vnitřní tvařitelnosti podle PRM jsou ve vzájemném vztahu [8], který byl ověřen experimentálně:

$$\eta + \zeta = 1. \tag{6}$$

#### 3. IMPLEMENTACE PROCESNÍCH MAP DMM A PRM DO FEM ANALÝZY

Výsledky analýzy dynamického materiálového modelu a modelu polární reciprocity lze prezentovat jako procesní mapy kritérií účinnosti disipace energie, strukturní nestability a vnitřní

CZ.1.07/2.3.00/20.0038

tvařitelnosti pro konstantní deformaci. Podobně jako u F-A modelu lze pak hledat optimální hodnoty kritérií pro střední hodnoty teploty a rychlosti deformace v deformační zóně

Při provozním kolísání procesních parametrů může při minimu účinnosti, záporné nestabilitě a maximu kritéria vnitřní tvařitelnosti dojít k iniciaci vad a tak být ohrožena opakovatelnost procesu. Proto je důležitá lokalizace mezních hodnot kritérií IT nad deformační zónou v celé historii tvářecí operace. Je tedy žádoucí implementovat hodnocení kritérií tvařitelnosti do systémů na bázi metody konečných prvků.



**Obr. 2** Procesní mapa kriteria účinnosti disipace energie pro slitinu AW-6082.



**Obr. 3** Procesní mapa kriteria strukturní nestability pro slitinu AW-6082.



Na VŠB-TU Ostrava byly DMM a PRM implementovány do postprocesoru systému MKP QForm 2D/3D firmy Quantor [9]. Postup implementace vychází z konstitutivních matic zkoumaných materiálů. Následuje výpočet procesních map DMM a PRM spolu s digitalizací – **Obr. 2** až **Obr. 4** pro deformaci 0,6. Paralelně probíhá eventuální FEM analýza tvářecí operace s výstupem prostřednictvím trasovacího modulu. Finální výstup spočívá v syntéze obou postupů, generuje se vývoj matice hodnot kritérií nad tvářeným objemem.



Obr. 4 Procesní mapa kriteria vnitřní tvařitelnosti [9] pro slitinu AW-6082

V ranější práci [10] byly výsledky implementace DMM do systému QForm prezentovány při analýze kování železničních kol. Podrobně byla analýza IT metodami DMM a PRM sledována a to jak numericky tak experimentálně v případové studii kování Al slitin AW-7075 a AW-6082 za studena, zvýšených teplot a za tepla [11]. Příklady výsledků včetně makroskopického rozboru vad jsou uvedeny na **Obr. 5**.



**Obr. 5** Výkovek ze slitiny Al 7075. A) makrostruktura, B) simulace toku materiálu, C) strukturní nestabilita, D) efektivita disipace



### 4. ZÁVĚR

Důležitou součástí technologického návrhu tváření je posouzení stability procesu a čerpání tvařitelnosti materiálu. Dynamický materiálový model je kontinuální model, který lze implementovat do systému nebo postprocesoru FEM analýzy. Simulaci procesu tváření metodou konečných prvků, která dnes zahrnuje numerické modelování napěťového stavu a přetvárných sil, deformačního stavu a toku materiálu, vývoje struktury a čerpání napěťové tvařitelnosti, lze pomocí tohoto modelu rozšířit o hodnocení vnitřní, metalurgické tvařitelnosti.

#### 5. LITERATURA

- [1] BORKOVEC, J. 2006. Výpočtové metody tvárného porušování kovu v simulaci technologických procesů: závěrečná zpráva projektu FRVŠ 2842/2006/G1. Brno 2006. [online]. Url: <a href="https://www.umt.fme.vutbr.cz/img/fckeditor/file/opory/explicitni\_mkp/frvs.pdf">www.umt.fme.vutbr.cz/img/fckeditor/file/opory/explicitni\_mkp/frvs.pdf</a>. [cit. 2011-10-25]
- [2] Šuta, J. 2003. Predikce porušování kovů při tváření. Brno 2003. Disertační práce na Fakultě strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně na Ústavu mechaniky těles. Vedoucí disertační práce Jindřich Petruška
- [3] JONAS, J. J. SELLARS, C. M. TEGART, J. W. McG. 1969. Strenght and Structure Under Hot Working Conditions. Metall. Review. 1969. Vol. 14. p. 1-24.
- [4] FROST, A. J. ASHBY, M. F. 2008. Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics. [online]. Url: <a href="http://engineering.dartmouth.edu/defmech/">http://engineering.dartmouth.edu/defmech/</a>> [cit.2011-10-25].
- [5] RAJ, R. Development of Processing Map for Use in Warm–Forming and Hot–forming Processes. Metallurgical Transactions A. 1981. Vol. 12A. p. 1089-1097.
- [6] PRASAD, Y. V. R. K. Recent advances in the science of mechanical processing. Indian Journal of Technology. June-August 1990. Vol. 28. p. 435-451.
- [7] RAJAGOPALACHARY, T. KUTUMBARAO, V. V. Intrinsic hot workability map for a titanium alloy IMI 685. 1996. Scripta Materialia. Vol. 35. No. 3, p. 311-316.
- [8] MURTY, M. V. S. N. RAO, N. B., KASHYAP, B. P. On the relationship between the intrinsic hot workability parameters of DMM and PRM. Scandinavian Journal of Metallurgy. 2003, Vol. 32. s. 185-193.
- [9] PETRUŽELKA, J. SONNEK, P. Polar Reciprocity model of 7075 Aluminium alloy. In. [CD ROM]. Proceedings of the 12th Int. Sci. Conference co-ma-tech 2004. 14-15 Oct. 2004 Trnava Slovak Republik. Bratislava STU, 2004, p. 1037-1041. ISBN 80-227-2117-4.
- [10] PETRUŽELKA, J. SONNEK, P. Analýza procesu tváření za tepla: Dynamický materiálový model. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská Technická univerzita Ostrava. 2001. 162 s. ISBN 80-248-0035-7. [online]. URL: < www.345.vsb.cz/jiripetruzelka/Texty/Dil\_II\_020114.pdf > [cit. 2011-10-25].
- [11] HRUBÝ, J. POVÝŠIL, J. BOŘUTA, J. PETRUŽELKA, J. Numerické modelování tvařitelnosti za tepla: přednáška na semináři. 90. seminář technologů a metalurgů volných kováren, Ostrava. 5. 11. 2008. 12. s. [online]. URL: <a href="http://www.345.vsb.cz/jiripetruzelka/Texty/HrubyEtAl\_Numericke">http://www.345.vsb.cz/jiripetruzelka/Texty/HrubyEtAl\_Numericke</a> ModelovaniTvaritelnostiZaTepla.pdf> [cit. 2011-10-25]

#### Poděkování

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci projektu **Tvorba mezinárodního vědeckého týmu a** zapojování do vědeckých sítí v oblasti nanotechnologií a nekonvenčního tváření materiálu CZ.1.07/2.3.00/20.0038, který je spolufinancován z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky.





# Studium pasivních filmů a odolnost korozivzdorných ocelí Study of passive films and corrosion resistance of stainless steels

Stanislav LASEK, Marie BLAHETOVÁ, Vladimír ČÍHAL

VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. Listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, ČR, stanislav.lasek@vsb.cz

### Abstrakt

Zájem o pasivitu kovů začal se studiemi Faradaye před více než 150 lety. Pasivita je obecně způsobena tenkým, zpravidla oxidickým filmem o tloušťce 1-10 nm, který odděluje povrch kovu od korozního prostředí. Pasivní filmy mohou vznikat na mnoha kovech a slitinách v přirozených prostředích nebo ve vhodných oxidačních roztocích anebo činidlech. Kovy s pasivním povrchem mají nepatrné rychlosti rovnoměrné koroze, řádově 1-10 µm/rok. Defekty v pasivních filmech usnadňují iniciaci lokálních druhů koroze, zejména bodové koroze. Speciální a nové nanotechnologie mohou zlepšit ochranné vlastnosti pasivních filmů a rozšířit další použití kovových materiálů. Důležité jsou antibakteriální úpravy, povlaky pro biomedicínské účely, dále kombinované a multifunkční vrstvy (o tloušťce nanometrů). Jejich složení, tloušťka, růst a stabilita jsou studovány pomocí povrchových analytických metod, jako je rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), Augerova elektronová spektroskopie (AES) a hmotová spektrometrie sekundárních iontů (SIMS). Vizuální spektroskopická elipsometrie (VISSE) umožňuje rychlé a nedestruktivní stanovení jak tloušťky filmu, tak optických parametrů. Elektrochemické i některé elektrické vlastností filmů a korozní odolnosti materiálů jsou studovány pomocí polarizačních metod a elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). V rámci příspěvku jsou uvedeny některé vlastní výsledky studia a měření vlastnosti pasivních filmů na vybraných korozivzdorných ocelích v souvislosti s jejich odolností proti lokální korozi, hlavně proti bodové a mezikrystalové korozi.

Klíčová slova: Kovy, pasivní filmy, nanotechnologie, zkoušení, korozivzdorné oceli

### Abstract

Interest in passivity of metals started with studies of Faraday over 150 years ago. Passivity is generally ascribed to the presence of a thin oxide film 1–10 nm thick which isolates the metal surface from the corrosive environment. The passive films can be formed on many metals and alloys in natural environments or by means suitable solutions and/or oxidation agents. The defects in the films influence initiation of localized corrosion, especially pitting. Special and new nanotechnology may further improve the protective properties of passive films and other useful features of metallic materials. There are important antibacterial treatments, coating for biomedical purposes, as well as combined and multi-function layers (thickness of nanometer).


Their composition, thickness, growth and stability are studied by surface analytical methods like X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Augere electron spectroscopy (AES) and secondary ions mass spectrometry (SIMS). Visual spectroscopic ellipsometry (VISSE) allows fast and non-destructive determination of both film thickness and optical constants. The electrochemical and some electrical properties of films and corrosion resistance of materials are studied by polarisation methods and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In the paper are presented some results of the study and measurement of passive films properties on selected stainless steels with respect to their resistance to localized corrosion, mainly to pitting and intergranular corrosion.

Keywords: Metals, passive films, nanotechnology, testing, stainless steels

## 1. ÚVOD

Technické využití mnoha kovových materiálů je možné z důvodu ochranného pasivního filmu o tloušťce zpravidla 1-10 nm. Pasivita kovu byla popisována poprvé Faradayem (†1867), vlastností pasivních filmů (tloušťky, struktury, odpory) jsou podrobněji zkoumány s vývojem moderních metod studia povrchů, včetně TEM s vysokým rozlišením. Pasivní filmy je možno dodatečně zařadit do oblasti jednodimenzionálních nanostrukturních vrstevnatých materiálů. Pasivní filmy na materiálech patří k nejstarším, nejvíce rozšířeným a užitečným vrstvám v technické praxi. Nanorozměrové funkční struktury vznikaly zřejmě v průběhu vývoje přírody [1]. V posledních letech vznikaly nové typy nanomateriálů, např. na bázi uhlíku [2] anebo při zjemňování struktury slitin. Zároveň probíhá rozsáhlá standardizace v oblasti nanotechnologií na mezinárodní úrovni [3]. Problematikou pasivity se zabývají také specializované konference.

Vznik a nárůst pasívních vrstev na korozivzdorných ocelích je nutno posuzovat podle složení prostředí a vnějších podmínek (teplota, potenciál, proudění), přitom je potřebné rozlišovat působení vodivých elektrolytů od oxidace v plynech za vyšších teplot. Uvedenou problematikou se zabývá několik teoretických modelů a pro výzkum pasívních vrstev se používají nejčastěji metody AES (Augerova elektronová spektroskopie), XPS (rentgenová fotonová spektroskopie) a technika EIS (elektrochemická impedanční spektroskopie). Další možnosti poskytuje řádkovací tunelová mikroskopie (STM) a podobně mikroskopie atomových sil (AFM) [4].

## 2. STRUKTURA A VLASTNOSTI PASÍVNÍCH FILMŮ

Podle modelu uvažujícího definované oxidy se předpokládá, že molekuly kyslíku a vody jsou nejprve adsorbovány k povrchu kovu. Ionty kovu a kyslík potom vyměňují své polohy a opakování daného procesu vede k tvorbě oxidového filmu. V modelu založeném na růstu oxidů je hnací síla pro omezené stadium růstu uvažována jako rozdíl potenciálu E<sub>f</sub> ve filmu, nebo mezi povrchy rozhraní kov/film a film/roztok (E<sub>mf</sub>, E<sub>fs</sub>). V důsledku toho jsou predikovány velmi rozdílné rychlosti růstu oxidů odpovídající rychlostem pozorovaným za daných podmínek [4,5].

V rámci modelu bodových defektů pasívní film je posuzován jako oxidický v elektrickém poli blízko k dielektrickému průrazu při rovnováze elektronů a děr. Přitom mechanismus nárůstu filmu odpovídá transportu vakancí (difuzí a migrací) z rozhraní film/roztok k rozhraní kov/film. Tato koncepce může být zobecněna na filmy jakéhokoli typu.

Podle dalšího modelu se film rozvíjí z počáteční víceméně amorfní anebo částečně uspořádané vrstvy tvořené hlavně molekulami vody. Kationty kovu jsou vtahovány do této vysoce neuspořádané mřížky působením rozdílu potenciálů, v množství úměrném jejich afinitě ke



kyslíku ve vodě. Elektrická neutralita filmu je zachována z důvodu uvolnění iontů vodíku (protonů) do roztoku o celkovém náboji rovném kationtům kovu ve filmu. Tato deprotonizace postupně modifikuje strukturu filmu od adsorbované vody po oxidy, se všemi přechodnými stadii. Film nakonec obsahuje zbytkovou vázanou vodu, ionty O<sup>2-</sup> a OH<sup>-</sup>, kationty kovu vázané s kyslíkem ve formě oxidů a hydroxidů. Je pravděpodobné, že vnitřní struktura filmu odpovídá oxidu, zatímco vnější část má podobu vázané vody nebo hydroxidu, **Obr. 1**.

Anodická polarizace nebo dlouhodobé setrvání ve vodě vede k postupné deprotonizaci filmu a přechodu kationtů rozhraním kov/film. V souladu s výsledky elektrochemických studií je nutno nejprve předpokládat vznik meziproduktu (MOH), který precipituje ve vrstvě vázané vody ve formě tuhého povlaku. Čerstvě vytvořený film obsahuje stále vázané molekuly vody, avšak další "stárnutí" je doprovázeno dahydratací, a struktura typu H<sub>2</sub>O-M-H<sub>2</sub>O je postupně zaměněna strukturou OH-M-OH, která směřuje k oxidu O-M-O (**Obr. 1** a **2**).



**Obr. 1** Schéma vzniku pasívního filmu deprotonizací vody [5]





Podle geometrického modelu (tzv. perkolace) je minimální obsah chromu pro zajištění pasivity oceli ve vodě podmíněn nejtěsnějším obsazením povrchových míst atomy chromu ve spojení s adsorbovanými atomy kyslíku. Kritický minimální obsah chromu je 10% pro feritické Cr oceli a 12% pro austenitické Cr-Ni oceli.

## 2.1 Transport iontů filmem

Výměna atomů mezi kovem a roztokem se uskutečňuje přes pasívní film transportním procesem, který vymezuje míru korozní odolnosti materiálu. Iontová vodivost pasívního filmu  $(Cr_2O_3)$  je velice nízká (10<sup>-5</sup>- 10<sup>-10</sup> S/m). Při proudové hustotě řádově 1mA/cm<sup>2</sup> každý povrchový atom je ovlivněn průměrně za 10<sup>3</sup> s, což vede ke vzniku jistého počtu poruch i ve stabilním filmu. Přechod kationtů pasivním filmem doprovází několik jevů [4,5]:

1. Kationty převedené k vnějšímu povrchu a roztoku musí být odstraněny (odvedeny). V nepřítomnosti konvenčních proudů, odstranění náboje se uskutečňuje difuzí, tvořící koncentrační gradient v roztoku v blízkosti povrchového filmu. Přebytek kationtů je hydrolyzován, přitom stoupá lokální kyselost.

2. Je-li film oxidem, odstranění kationu z povrchu zanechá vakanci. Pro více komplexní strukturu filmu chybějící kation lze interpretovat jako bodový defekt typu vakance. Tento předpoklad se jeví racionální, protože tok kationtů filmem je nevýznamný a chybějící kationty tvoří pouze nepatrnou poruchu, celkově struktura zůstává nezměněna.

3. Vakance vytvořené na rozhraní film/roztok migrují vlivem silného elektrického pole směrem k povrchu a způsobují koncentrační gradient v pasívním filmu.



4. Kationty kovu opouštějí substrát, anihilují vakance na rozhraní kov/film. Vakance následně procházejí rozhraním a difundují do kovu. Vzniká tedy přebytek vakancí jak ve filmu, tak v blízkosti povrchu kovu, což řídí difuzi od povrchu dovnitř materiálu.

5. Ve stabilním stacionárním stavu koncentrace různých defektů (vakancí, růst pH na rozhraní roztok/film, atd.) stoupá s množstvím kationtů kovu. Značný nárůst daného toku iontů a vakancí může způsobit nestability v dynamickém chování systému, vedoucí k porušení pasívního filmu.

## 3. NĚKTERÉ METODY A VÝSLEDKY STUDIA PASIVNÍCH FILMŮ

Technika AES (Augerova elektronová spektroskopie) umožňuje stanovit chemické složení materiálu nebo vrstvy v závislosti na hloubce pod povrchem a zjistit tloušťku vrstvy s přesností na 0,1 nm. Vybrané výsledky rozdělení prvků v oblasti filmu jsou dokumentovány na **Obr. 3**.



**Obr. 3** AES hloubkové profily pasívního filmu a povrchu austenitické oceli X1CrNiMoN 20-18-6 (254 SMO) v souvislosti se zkoušením v roztoku FeCl<sub>3</sub> (%), podle [6]

Metoda XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie) na základě intenzity fotoelektronů emitovaných z povrchu pasívního filmu pod určitým úhlem a pomocí vazebné energie elektronů umožňuje rozlišit relativní výskyt atomů kovů vázaných v oxidech, hydroxidech, apod. (Obr. 4).



**Obr. 4** Příklady XPS povrchu oceli X1CrNiMoN 20-18-6 (254 SMO) - závislosti počtu pulsů na vazebné energii elektronů (eV) pro vyznačené stavy prvků [6]



Ze závislosti koncentrace prvků na úhlu emise elektronů lze také usuzovat na obohacení resp. ochuzení sledovaného prvku na vnější nebo vnitřní straně filmu.

Na základě AES a XPS studován vliv doby ponoření oceli 254 SMO v roztoku chloridu železitého na odolnost proti bodové korozi a hodnotu kritické teploty při použití buď jednoho vzorku bez přebroušení pro celou stoupající řadu teplot (stupňovitě zvyšované o 3°C za 24 hodin) nebo nového vzorku, případně přebrušování povrchu jednoho vzorku pro každou zkušební teplotu až do kritické teploty [6]. Pomocí metody AES a XPS bylo zjištěno, že na novém vzorku ponořeném do roztoku nastává nejprve rozpouštění železa. Je-li pasívní film vznikající v laboratorní atmosféře obohacen železem, pak rychlost jeho rozpouštění bude vyšší než rychlost rekonstrukce, a proto tloušťka filmu bude nejprve klesat. Když obsah kationtu Cr v pasívním filmu dosahuje kolem 50 %, nastane jeho stabilizace a pomalý nárůst. Během počáteční fáze zkoušky korozní potenciál silně osciluje, což souvisí s iniciací a repasivací korozních bodů na filmu obohaceném Fe ve srovnání se stabilizovaným filmem. Vytahování vzorků z roztoku FeCl<sub>3</sub> při kontrolách jejich povrchu po každém cyklu (24 hodin) v porovnání s provedením zkoušky bez vytažení vzorku z roztoku nemá prakticky vliv na složení filmu (Obr. 3) a hodnotu kritické teploty bodové koroze (CPT). Počáteční oslabení filmu je možno omezit vložením vzorku do méně agresivního roztoku než je FeCl<sub>3</sub> např. 3 % NaCl. Tím je možno dosáhnout určitého zvýšení CPT, např. u oceli 254 SMO ze 76 na 82°C. Stabilnějším kompaktním filmem pronikají ionty Cl<sup>-</sup> obtížněji a tím se zvyšuje odolnost materiálu k iniciaci bodové koroze, resp. související lokální koroze. Pro výzkum, porovnání a hodnocení pasivity a korozní odolnosti se často používají polarizační metody, včetně metody EIS a EPR [4,7].

Měření tloušťky a optických vlastností pasivní vrstvy na oceli typu CrNiTi 18-10 (17 246) bylo provedeno pomocí spektroskopické elipsometrie, s rozsahem vlnových délek 190 nm až 2100 nm na přístroji UVISEL [8]. Měření byla prováděna na leštěném povrchu v následujících časových intervalech: 10 min., 20min., 30 min., 40 min., 2 hod., 3 hod., 4 hod., 5 hod., 7 hod. a 9 hod. Naměřené průměrné přírůstky tloušťky pasívního filmu ve vzduchu při normální teplotě jsou řádově v setinách nanometrů, viz **Obr. 5**.





**Obr. 6** Dielektrická funkce oxidační vrstvy, část reálná (spojitá) a imaginární (přeruš.) [8]

Tloušťky filmu řádově v nm byly pravděpodobně dosaženy již během prvních minut, v souladu s logaritmickým zákonem růstu oxidační vrstvy. Další změny na povrchu jsou velmi malé a obtížně měřitelné, takže výsledky jsou spíše orientační. Z optických vlastností byly v rámci



práce [8] stanoveny též elipsometrické úhly, dielektrické funkce a refrakční indexy v závislosti na energii fotonů anebo jejich vlnové délce (**Obr. 6**). Podobné studium růstu a vlastnosti vrstev oxidů (při 200-300°C) na čistém železe bylo provedeno v rámci práce [9].

## 4. ZÁVĚRY

V příspěvku jsou uvedeny příklady struktury a vlastnosti pasivních filmů (1-10 nm) na kovových materiálech, zjištěné na základě progresivních metod studia povrchu a chemického složení. (AES, XPS). Významnou úlohu při výzkumu pasivních vrstev a jejich korozní odolnosti mají elektrochemické polarizační metody.

Nanotechnologie v dané oblasti mohou přispět k modifikaci chemického složení a struktury pasivních vrstev za účelem zvýšení korozní odolnosti kovových materiálů, případně zlepšení dalších užitných vlastností povrchů.

## 5. LITERATURA

- BARABASZOVÁ K., Nanotechnologie a nanomateriály. VUChEM a CNT VŠB-TU Ostrava, tisk. Schenk, 1. vyd., 2006, 158 s., ISBN 80-248-1210-X
- [2] WEISS Z., SIMHA-MARTYNKOVÁ G. ŠUSTAI O., Nanostruktura uhlíkatých materiálů., Repronis, 1. vyd. 2005, 132 s., ISBN 80-7329-083-9
- [3] HOŠEK J., Aktuální stav problematiky standardizace oblasti nanotechnologii. Povrcháři [online časopis, <u>www.povrchari.cz</u>, 5.2011], 2011, 3, s. 15, ISSN 1802-9833
- [4] LANDOLT, D., Corrosion et chemie de surfaces des métaux. Traité des matériaux 12. Lausanne. Presse polytechniques et universitaires romandes, 1-re édition, 1993, 552 p., ISBN 2-88074-245-5
- [5] LACOMBE, P., BAROUX, B. BERANGER, G., Stainless Steels. Les Etidions de Physique, Les Ulis, Cedex, 1993, 978 p. ISBN 2-86883-189-3
- [6] OLSSON, C. A. HORNSTEOM, S. E., An AES and XPS Study of the High Alloy Austenitic Steel 254 SMO Tested in Ferric Chloride Solution. Corrosion Science, 1994, vol. 36, No. 2, p. 141-151
- [7] ČÍHAL, V., SHOJI T., KAIN V. et.al., EPR A Comprehensive Review. FRRI Publication, Tohoku University, 2004, 160 p., ISBN-4-9901953-0-2
- [8] POSTAVA, K., HALAGAČKA L., HRABOVSKÁ, K., Měření vrstvy pomocí spektroskopické elipsometrie. Nepublikovaná zpráva katedry fyziky, 2008, 6 s.
- [9] GOOSSENS, V., WIELANT J., VAN GILS S., et.al., Optical properties of thin iron oxide films on steel. Surface and Interface Analysis. 2006; 38, 489-493

#### Poděkování

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci projektu **Tvorba mezinárodního vědeckého týmu a** zapojování do vědeckých sítí v oblasti nanotechnologií a nekonvenčního tváření materiálu CZ.1.07/2.3.00/20.0038, který je spolufinancován z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky.





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

## Hodnocení nanostrukturního titanu

## Evaluation of Nanostructured Titanium

Martina MAREŠOVÁ <sup>a</sup>, Libor KRAUS <sup>a</sup>, Petr MARTÍNEK <sup>a</sup>, Miroslav URBÁNEK <sup>a</sup>

<sup>a</sup> COMTES FHT a.s., Průmyslová 995, 334 41 Dobřany, ČR, E – martina.maresova@comtesft.cz, libor.kraus@comtesft.cz, petr.martinek@comtesft.cz, miroslav.urbanek@comtesft.cz

## Abstrakt

Již od poloviny dvacátého století je titan jedním z nejpoužívanějších materiálů ve zdravotnictví, zejména na výroby implantátů. Jednou z hlavních výhod titanu je jeho biokompatibilita, nevýhodou jsou pak jeho relativně nízké hodnoty pevnosti v tahu a únavové pevnosti. Příznivější hodnoty obou pevností vykazují slitiny titanu, většina příměsí v těchto slitinách se však řadí do skupiny těžkých kovů a může docházet k jejich uvolňování z implantátů do organismu. Tuto nevýhodu postrádá nanostrukturní titan (nanotitan), který se vyznačuje kombinací dobrých mechanických vlastností a zároveň nízkým modelem pružnosti a biokompatibilitou. Nanotitan se vyrábí z komerčně čistého titanu technologií intenzivní plastické deformace (SPD), která zjemní mikrostrukturu materiálu a sníží velikost zrn až na desítky nanometrů.

Společnost COMTES FHT a.s. se dlouhodobě věnuje vývoji v oblasti zjemňování struktury tvářeného materiálu. Na konci roku 2010 bylo zakoupeno zařízení Conform™ 315i, které využívá technologie průběžného protlačování kovů. Tato technologie se běžně používá pro měkké kovy (Al, Cu) a jejich slitiny. Na základě dlouhodobého výzkumu technologií dosahování ultrajemných struktur byla změněna standardní konstrukce a materiál lisovací formy Conform™ 315i tak, aby bylo umožněno opakované zpracování vysokopevných slitin. Tento článek představuje metodiku hodnocení nanotitanu vyrobeného na zařízení Conform™ 315i. Metalografické hodnocení titanu probíhalo pomocí optického a skenovacího elektronového mikroskopu včetně využití EDX a EBSD analýzy.

#### Klíčová slova

Titan, nanostruktura, mechanické zkoušení, metalografie.

#### Abstract

Since the second half of the twentieth century, titanium has become one of the materials most commonly used in medicine, especially for production of bone implants. One of the main advantages of titanium is its biocompatibility. Its disadvantages are considered to include relatively low values of tensile strength and fatigue strength. More favourable are the values of both tensile and fatigue strengths found in titanium alloys; however, most of the elements in



these alloys are heavy metals that can be released from the implant into the organism over time. This disadvantage does not occur in nanostructured titanium (nanotitanium), which is characterized by a combination of good mechanical parameters, a low value of Young's modulus and good biocompatibility. Nanotitanium is produced from commercially pure titanium using severe plastic deformation, which refines the microstructure of the material and reduces the size of grains down to tens of nanometres.

The company COMTES FHT a.s. has been systematically engaged in the field of microstructure refinement. At the end of 2010, it purchased a Conform <sup>™</sup> 315i machine. This machine performs continuous extrusion of metals and is commonly used for soft metals (AI, Cu) and their alloys. Based on long-term research into methods of preparing ultrafine microstructure, the standard design and material of the Conform<sup>™</sup> 315i forming die was changed to allow repeatable treatment of high-strength alloys. This paper presents the methodology of evaluation of nanotitanium produced in the Conform<sup>™</sup> 315i machine. Metallographic evaluation of titanium was carried out using optical and scanning electron microscopes, including EDX and EBSD analysis.

#### Keywords

Titanium, nanostructure, mechanical testing, metallography.

## 1. ÚVOD

Obecně se materiály hodnotí z nejrůznějších hledisek, jako jsou mechanické vlastnosti, struktura, chemické složení atd. Pro hodnocení nanomateriálů nelze tyto obecné postupy vždy použít, ale musí být upraveny nebo vytvořeny nové metodiky hodnocení nanomateriálů, **[1].** 

Cílem této části projektu bylo hodnocení nanostruktury a mechanických vlastností titanu. Porovnávány byly vzorky odebrané z výchozího titanu cpTi – grade 4 a vzorky z titanu po prvním a druhém průchodu výrobním zařízením Conform™, **[2].** 

## 2. CONFORM<sup>™</sup>

Výrobní zařízení Conform<sup>™</sup> umožňující průběžnou výrobu kovových polotovarů obecného průřezů, při které dochází k deformaci a zjemnění mikrostruktury materiálu. Vícenásobným opakováním procesu je dosaženo nanostruktury v celém objemu zpracovávaného materiálu, **[4].** 



Obr. 1 Conform™ - schéma technologie průběžného protlačování kovů



Pracovní prostor zařízení Conform<sup>™</sup> se skládá z válce s drážkou, která zavádí materiál do uzavřeného prostoru nástroje s matricí. Prostor uzavírá indukčním ohřevem vyhřívaný nástroj, který přesně lícuje s drážkou válce. Materiál je válcem natlačen do dutiny a dále teče matricí v radiálním směru pod úhlem 90° přes matrici, která definuje jeho vnější tvar. Výsledný průřez polotovaru může být menší, větší nebo shodný jako vstupní materiál.



Obr. 2. Experimentální výroba jemnozrnného titanu – výstup titanu ze zařízení typu Conform™

## 3. MECHANICKÉ ZKOUŠENÍ

Zjišťování mechanických vlastností nanomateriálu je principiálně shodné jako u testování běžných materiálů. Obvykle u nanomateriálů je množství materiálu výrazně menší a proto geometrie vzorku musí být uzpůsobena velikosti dodaného množství, v závislosti na geometrii vzorku se používají zkušební stroje a siloměry s odpovídajícím rozsahem sil, kterými společnost COMTES FHT a.s. disponuje a využívá právě pro tato měření.



Obr. 3 Naměřené křivky napětí - deformace pro cpTi - grade 4 a nanotitan po 1. a 2. protlačení.



Hodnocení mechanických vlastností v projektu bylo provedeno pomocí modifikovaných kvazistatických zkoušek tahem při různých rychlostech a za pokojové teploty. Před zkouškou a po zkoušce byly změřeny charakteristické rozměry vzorku pro stanovení napěťových a deformačních charakteristik (R<sub>p0,2</sub>, R<sub>eL</sub>, R<sub>eH</sub>, R<sup>m</sup>, Ag, A<sup>5</sup>, a Z). Naměřené záznamy (Obr. 3) a stanovené hodnoty mechanických vlastností nanotitanu byly porovnány s hodnotami ze zkoušek komerčně čistého Ti Grade 4.

## 4. METALOGRAFIE

Metalografie je nauka, která pojednává o vnitřní stavbě kovů a slitin. Jejím cílem je popsat strukturu materiálu po jejím zviditelnění s následným studiem pomocí optického či elektronového mikroskopu.

Na metalografické analýzy nanomateriálů není vhodné použít běžnou optickou mikroskopie, ale pro zobrazování struktury musí být použito metod, které umožňuje dosáhnout většího zvětšení, např. skenovací a transmisní elektronová mikroskopie.

Materiálové analýzy ve společnosti COMTES FHT a.s. byly provedeny na mikroskopu FEG SEM JEOL JSM 7400F. Mikroskop je vybaven detektory a softwarem pro vyhodnocování EDS a EBSD, které např. umožňují analýzy a identifikaci přítomných částic a určení orientace a velikosti zrn u materiálů, jejíž zrna dosahují velikosti nanorozměrů.

Pro optickou mikroskopii jsou připravovány vzorky mechanickým broušením a následným leštěním, mikrostruktura byla vyvolána leptadlem Kroll a pozorována mikroskopem Nikon Eclipse MA200. Vzorky pro EBSD analýzu byly připraveny pomocí iontové leštičky JEOL SM-09010.

## 4.1 Výchozí stav

Mikrostruktura výchozího titanu je tvořena polygonálními zrny a průměrná velikost zrna na výbrusu je 28 µm, viz **Obr. 4** a **Obr. 5**.



Obr. 4 Optická mikroskopie - Nomarského kontrast



**Obr. 5** EBSD mapa orientací. Měřítko má délku 200 μm

## 4.2 První průchod

Po deformaci při první průchodu zařízením Conform<sup>™</sup> došlo k úplné rekrystalizaci s následným růstem nových zrn, **[3]**. Tomu nasvědčuje bimodální struktura, ve které jsou přítomna polygonální zrna dvou velikostních skupin o průměrné velikosti 4,3 µm, viz **Obr. 6** a **Obr. 7**.





**Obr. 6** Optická mikroskopie - Nomarského kontrast



**Obr. 7** EBSD mapa orientací. Měřítko má délku 20 μm

## 4.3 Druhý průchod

Mikrostruktura je opět tvořena polygonálními zrny. Průměrná velikost zrna na výbrusu je 4,5 µm a mikrostruktura je podstatně rovnoměrnější než po prvním průchodu, viz **Obr. 8** a **Obr. 9**.



**Obr. 8** Optická mikroskopie - Nomarského kontrast



**Obr. 9** EBSD mapa orientací. Měřítko má délku 50 µm

## 5. ZÁVĚR

Upravenými postupy a při použití vhodných zařízení lze úspěšně hodnotit nanomateriály. Popsanými způsoby lze měřit mechanické vlastnosti nanotitanu, jak ve výchozím stavu, tak po vícenásobném průchodu výrobním zařízením Conform<sup>™</sup>. Vnesená deformace po průchodu výrobním zařízením Conform<sup>™</sup> má vliv jednak na mechanické vlastnosti, ale hlavně na mikrostrukturu nanotitanu, které lze vyhodnotit pouze pomocí např.: skenovací a transmisní elektronové mikroskopie.

Výraznější změny mechanických vlastností jsou očekávány nejdříve po 4. průchodu. A proto výsledky po prvním a druhém průchodu nevykazují velký rozdíl, pouze mikrostruktura je podstatně rovnoměrnější po druhém průchodu než po prvním.

Z provedených analýz vyplývá, že dochází po rekrystalizaci deformované struktury k růstu nových zrn. Pro dosažení jemnější výsledné struktury je třeba snížit teplotu deformace nebo zkrátit dobu, po kterou materiál na této teplotě setrvává.



K rekrystalizaci dochází vlivem kombinace teploty a deformace již na výstupu z tvářecí komory a při chladnutí na vzduchu před tím, než je materiál ochlazen ve vodní lázni.

#### 6. LITERATURA

- [1] Hrušák, D.; Zemko, M.; Dluhoš, L.; Kraus, L.. Použití nanostrukturního titanu pro nitrokostní implantáty. In: Sborník přednášek konference NANOCON 2009. Tanger, spol. s r.o., Rožnov pod Radhoštěm, 2009, 8 stran. ISBN 978-80-87294-12-3. Dostupné z: < http://www.nanocon.cz/data/nanocon2009/sbornik/Lists/Papers/139.pdf >
- [2] Petruželka, et al, Nanostrukturní titan nový materiál pro dentální implantáty. In: Česká Stomatologie, roč. 106, 2006, č. 3, s. 72-77
- [3] Zrník J., Dobatkin S.V.: Development of ultrafine grained structure in low carbon steel by ECAP at increased temperature. In: JOM, February 2007, Vol. 59, No.2, 112.
- [4] Cho J.R., Jeong H.S., Parametric investigation on the curling phenomenon in CONFORM process by three-dimensional finite element analysis

#### Poděkování

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci projektu **Tvorba mezinárodního vědeckého týmu a** zapojování do vědeckých sítí v oblasti nanotechnologií a nekonvenčního tváření materiálu CZ.1.07/2.3.00/20.0038, který je spolufinancován z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky.





# Metodika měření zbytkových napětí v ocelích se zjemněnou strukturou

## Methodology for Residual Stress Measuring in Refined Steel Structure

Vladislav OCHODEK<sup>a</sup>, Stanislav RUSZ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. Listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, ČR, <u>vladislav.ochodek@vsb.cz</u>, <u>stanislav.rusz@vsb.cz</u>

#### Abstrakt

Zbytkové napětí patří mezi významné vlastnosti materiálů, které můžou výrazně limitovat jeho užitné vlastnosti. Každá výrobní technologie zanechává v materiálu svoji stopu v rozdílné úrovni a rozložení zbytkových napětí. Příspěvek uvádí přehled možných metod měření zbytkových napětí na ocelích v průběhu zjemňování struktury deformačním mechanismem. Detailně je popsána magnetoelastická metoda založená na Barkhausenově šumu, která umožňuje sledovat vývoj a redistribuci zbytkových napětí v průběhu mnohacyklových technologických operací. V příspěvku je popsaná ověřená metodika nedestruktivního měření zbytkových napětí na uhlíkové oceli po protlačování zalomeným otvorem DRECE(Dual Rolling Equal Channel Extrusion). S ohledem na získání maximálního množství informací o redistribuci zbytkových napětí v měřených vzorcích jsou prezentovány možné výstupy z měření a zpracování dosažených výsledků.

#### Klíčová slova

zbytková napětí, Barkhausenův šum, DRECE

#### Abstract

Residual stresses are one of the important properties of materials, which can greatly limit its utility properties. Each manufacturing technology leaves in the material mark on different levels and distribution of residual stresses. Paper gives overview of possible methods for measuring residual stresses in steels during and after deformation structure refinement mechanism. Are described in detail a method based on the Barkhausen noise, which allows you to the monitor development and redistribution of residual stresses during many cycles technological operations. The paper described the methodology certified non-destructive residual stresses measurement technique in carbon steel after extrusion of DRECE (Dual Rolling Equal Channel Extrusion). With a view to obtaining the maximum amount of information about redistribution of residual stresses in the samples are presented possible outcomes and post processing of measured results.



## Keywords

residual stress, Barkhausen noise, DRECE

## 1. ANALÝZA ZBYTKOVÝCH NAPĚTÍ

Zbytkové napětí patří mezi významné vlastnosti materiálů, které můžou výrazně limitovat jeho užitné vlastnosti. Každá výrobní technologie zanechává v materiálu svoji stopu v rozdílné úrovni a rozložení zbytkových napětí [1,2,3]. Na obr. 1 jsou uvedeny základní metody měření zbytkových napětí s vyznačením hloubky měření a jejich ovlivnění výrobními technologiemi. Technologie výroby UFG materiálů velmi výrazně ovlivňují hodnoty a rozložená zbytkových napětí v materiálu. Jejich hodnoty a rozložení pak ovlivní jejich další použití.





## 2. MAGNETOELASTICKÁ METODA MĚŘENÍ NAPĚTÍ

Metoda pracuje s využitím Barkhausenova magnetického šumu. Zjednodušeně se dá tato metoda popsat jako odezva materiálu na působení magnetického pole. Při působení magnetického pole na materiál dochází ke změně orientace Weissových domén. Ke změně orientace nedochází spojitě, ale po určitých skocích, které se v cívce, obklopující magnetovaný kov, projevují jako proudové nárazy. Ty lze po zesílení akusticky pozorovat jako tzv. Barkhausenův šum. Přítomnost a rozložení napětí ovlivňují cestu, po které se domény ubírají směrem ke snadné orientaci ve směru magnetizace. V důsledku toho u materiálů, jako jsou železo, většina ocelí, kobalt, tlakové napětí snižuje intenzitu Barkhausenova šumu, zatímco



tahové napětí ji zvyšuje. Základní princip, se kterým metoda pracuje, tzv. Barkhausenův šum. V důsledku toho u materiálů, jako jsou železo, většina ocelí, kobalt, tlakové napětí snižuje intenzitu Barkhausenova šumu, zatímco tahové napětí ji zvyšuje viz obr. 2 a 3 [3]. Jako většina experimentálních metod měření zbytkových napětí je magnetoelastiká metoda metodou nepřímou. Pro kvantitativní hodnocení napětí je nutná kalibrace metody, kdy se Barkhausenův šum převádí na hodnotu napětí dle patřičné kalibrační křivky viz obr. 4. Při běžných aplikacích se hloubka měření pohybuje v rozmezí 0,01 mm až 1,5 mm a snímaná plocha je několik mm<sup>2</sup>. Také v tomto případě lze z měření určit směr hlavních složek napětí. Významnou vlastností metody je její absolutně nedestruktivní charakter a rychlá odezva. Tyto vlastnosti umožňují měřit v řádově větším počtu sledovaných míst, případně měřit za provozu zařízení, teplota měřeného místa se může pohybovat v rozmezí cca 0-60°C. Měření lze prováděn nejenom v laboratorních ale i poměrně náročných provozních podmínkách [3,4,5,6,7,8]. Praktické použití magnetoelastické metody Barkhausenova šumu je možné v oblastech:

- měření zbytkových napětí za předpokladu, že mikrostrukturní parametry se pohybují v rozumných mezích,
- měření strukturních změn, za předpokladu, že úroveň napětí se pohybuje v rozumných mezích,
- zkoušení vad, které mohou vyvolávat změny v napětí nebo mikrostruktuře.



**Obr.2** Vliv Bakhausenova šumu v závislosti na napětí



**Obr.3** Vliv Barkhausenova šumu v závislosti na tvrdosti



Obr.4 Kalibrační křivky pro magnetoelastickou metodu



#### 3. ANALÝZY ZBYTKOVÝCH NAPĚTÍ PO PROTLAČOVÁNÍ ZALOMENÝM OTVOREM DRECE

Jednou z možností přípravy UFG materiálu, která je ověřována na katedře mechanické technologie VŠB TUO je technologie protlačování zalomeným otvorem DRECE(Dual Rolling Equal Channel Extrusion). Na vzorcích z uhlíkové oceli DC01 (11321) bylo ověřováno rozložení zbytkových napětí použitím magnetoelastické metody. Byla navržena metodika měření zbytkových napětí. Byly porovnávány vzorky po aplikaci DRECE 2,4,5,6,8 průchodu s výchozím stavem. Na obr. 5 je čelní pohled na zařízení DRECE [9] a sada testovaných vzorků viz obr. 6. V rámci stanovení metodiky měření bylo ověřováno standartní měření v řadě bodů ve směrech hlavních složek napětí a na obou površích plechů. Výsledky znázorněné na obr. 7 ukazují poměrně stejné hodnoty napětí na obou površích ve výchozím stavu. Aplikací procesu DRECE dochází k významnému nárůstu tlakových napětí a to hlavně ve směru válcováni a to na obou površích sledovaných vzorků. S ohledem na tvar polotovaru – plech se



**Obr.5** Čelní pohled na zařízení DRECE



**Obr.6** Sada testovaných vzorků (V,2,4,5,6,8)



MBN - V, 6x, strana A a B

**Obr.7** Průměrné hodnoty MBN na površích A a B na vzorcích ve výchozím stavu a po šesti průchodech



jeví jako vhodnější analyzovat zbytková napětí v polárním zobrazení jelikož aplikací několikanásobného DRECE procesu dochází k podstatným změnám nejenom v hlavních směrech napětí. Na obr. 8 je zobrazen polární graf průběhu MBN ve výchozí stavu a po šesti průchodech. K největším změnám napětí dochází ve směru válcováni. S nárůstem počtu průtahu dochází k poklesu MBN (nárůst tlakových napětí) i ve směru kolmém na směr válcováni viz. obr.9. Rozložení zbytkových napětí v polotvaru je klíčové jak pro optimalizaci vlastní technologie tak pro optimální návrh reálných součásti s ohledem na jejich namáhání.



**Obr. 8** Polární graf průběhu MBN na vzorku výchozím stavu a po šesti cyklech.

**Obr.9** Polární graf průběhu MBN na ve sledovaných vzorcích (V, 2,4,5,6,8).

## 4. ZÁVĚR

V příspěvku je proveden základní přehled metod měření zbytkových napětí v kovových materiálech. Podrobněji je charakterizována magnetoeastická metoda, která díky svým vlastnostem se jeví jako velmi perspektivní pro analýzu zbytkových napětí feromagnetických materiálů včetně UFG [10]. Použitelnost metody byla ověřována na uhlíkové oceli DC01 (11321) v průběhu cyklické aplikace technologie DRECE. Na základě provedených měření lze vyvodit ty to závěry:

-metoda umožňuje rychlou nedestruktivní analýzu zbytkových napětí v bodech, směrech, ploše,

-metoda umožňuje analyzovat zbytkové napětí ve stejném místě v různých stádiích více cyklových technologiích,

-po aplikaci DRECE technologie byly zjištěné na površích vzorků tlaková napětí. Maximální hodnoty tlakových napětí byly zjištěny po 8 násobném průtahu ve směru kolmém na směr tažení  $\sigma_x = -133$  [MPa],

-pro dosažení kvantitativních výsledků je nutná pečlivá kalibrace metody,

-magnetický parametr MBN (MP, BŠ) je daleko citlivější na změny v materiálu než hodnota zbytkových napětí (vliv kalibrace) a umožňuje daleko efektivnější použití při kontrole a optimalizaci technologii,

-signál MBN lze využít i k další analýze, která umožnuje korelaci s dalšími vlastnostmi příp. umožňuje zvětšit selektivitu provedených měření.





#### 5. LITERATURA

- [1] Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole Drilling Strain–gage Method Standard ASTM E 837–01, r. 2002.
- "Measurement of Residual Stress by Hole Drilling Method". Techn. Note TN-503-5 firmy Vishay zr. 1985.
- [3] OCHODEK,VI. MALEC, J. Využití Barkhausenova šumu ke kontrole a optimalizaci procesu broušení. In. Strojírenská technologie, roč. XI, č.3, s.17-21.
- [4] OCHODEK, VI. KLIMPEL,A. Application of Barkhausen Noise to Calibration Advance FEM Simulation Welding and Heat Treatment. In. 5<sup>th</sup> International Conference on Barkhausen Noise and Micromagnetic Testing, June 2-3,2005,Petten, pp.91-99.The Nederland, ISBN 951-98400-6-0.
- [5] OCHODEK,VI.. Residual stress evaluation in spirally welded pipes for gas pipeline. Residual stress evaluation in spirally welded pipes for gas pipeline. In. 6th International Conference on Barkhausen Noise and Micromagnetic Testing, ICBM 6, 9-10 July 2007, Valenciennes, University of Valenciennes, France,ISBN 978-951-98400-9-3.
- [6] MACURA, P., KUBALA, R., GANEV, N.,KOLAŘÍK, K., OCHODEK, VI. Zbytková napětí při kontaktní únavě materiálu. In.Experimental Stress Analysis 2007, ZÚ Plzeň, květen 2007, ISBN 978-80-7043-562-6
- [7] LINHART,V. SIGMUNDOVÁ, J., OCHODEK,VI. Some comparison of residual stress measurements on pressurised pipes by the hole drilling gage and magnetoelastic method. In. 24th Danubia Adria, Advances in Experimental Metod, Sibiu, Romania, ISBN 978-973-739-456-9
- [8] RUSZ, S., MALANÍK, K. KEDROŇ, J.,SKOTNICOVÁ, I. Nové poznatky z vývoje a zkušenosti zkušebního provozu prototypového zařízení DRECE. In. Nanocom 2009, 20-22.10.2009, Rožnov pod Radhoštěm, ISBN 978-80-87294-12-3.
- [9] OCHODEK, VI. Analýza zbytkových napětí po aplikaci technologie DRECE-ověření metodiky. Nepublikované výsledky. VŠB TU Ostrava, prosinec 2011.

#### Poděkování

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci projektu **Tvorba mezinárodního vědeckého týmu a** zapojování do vědeckých sítí v oblasti nanotechnologií a nekonvenčního tváření materiálu CZ.1.07/2.3.00/20.0038, který je spolufinancován z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky.





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

## POUŽITÍ NANOMATERIÁLŮ V POVRCHOVÝCH ÚPRAVÁCH

Jitka PODJUKLOVÁ<sup>a</sup>, Kateřina SUCHÁNKOVÁ<sup>b</sup> Petr ŠRUBAŘ<sup>c</sup>, Tomáš LANÍK<sup>d</sup>, Vratislav BÁRTEK<sup>e</sup>, Sylvie KOPAŇÁKOVÁ<sup>f</sup>, Kamila HRABOVSKÁ<sup>g</sup>

<sup>a</sup> VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, jitka.podjuklova@vsb.cz

<sup>b</sup> VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, katerina.suchankova@vsb.cz

<sup>c</sup> VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, petr.srubar@vsb.cz

<sup>d</sup> VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, tomas.lanik@vsb.cz

<sup>e</sup> VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, vratislav.bartek@vsb.cz

<sup>f</sup> VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, sylvie.kopanakova@vsb.cz

<sup>g</sup> VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, kamila.hrabovska@vsb.cz

#### Abstract

Every surface has its own characteristics. Common surfaces can be due to nanoparticles and nanotechnology change in surfaces that are resistant to abrasion, repels water, protects against corrosion, resist bacteria and fungi, protects against aging, etc.

In the present paper are given the possibility of using nanoparticles in coatings for corrosion protection and their influence on the properties of materials of coated materials.

#### Key words:

Nanoparticles, nano-technology, coatings, surface layer.

#### 1. ÚVOD

Definice pojmu nanotechnologie se poněkud u jednotlivých vědců, autorů a programů liší v závislosti na využití nanotechnologie. Nanotechnologie je studium a použití materiálů, zařízení a systémů o rozměrech řádově nanometrů. Jeden nanometr je jedna miliardtina metru, tedy jedna miliontina milimetru. Nanotechnologie se tedy pohybuje v rozměrech atomů a molekul a umožní lidem dívat se na okolní svět v takových detailech, jaké jsou pro většinu z nás nepředstavitelné.

Nanotechnologie je skupina rozvíjejících se technologií, která se uplatňuje v mnoha oborech. Zkoumání světa v takovýchto rozměrech, obohacuje lidstvo o mnoho poznatků, které postupně nacházejí své uplatnění ve všech oborech lidské činnosti.

V současné době se oblast využití rozšířila, týká se všeho kolem nás od medicíny (umělé klouby a chlopně, likvidace tumorů...), přes strojírenství (katalyzátory, samočistící nepoškrabatelné laky.), stavebnictví (izolační materiály nové generace.), textilní průmysl, elektroniku (fotočlánky, vysokokapacitní záznamová média.), kosmický průmysl (odolné povrchy



satelitů.), až po vojenský průmysl.

Cílem je tvorba miniaturních struktur a částic ze stavebnice periodické soustavy prvků, které slouží k výrobě látek a materiálů oplývajících novými vlastnostmi, výrobě miniaturních strojů a celých systémů.

#### 2. VLASTNOSTI POVRCHŮ A JEJICH OVLIVŇOVÁNÍ POMOCÍ NANO-VRSTEV

Každý povrch má své vlastnosti. Prostřednictvím vrstev založených na chemické nanotechnologii je možné tyto vlastnosti modifikovat a upravovat tak, aby co nejlépe vyhovovaly našim potřebám. "Obyčejné" povrchy se tak díky nanotechnologii mohou během několika okamžiků proměnit v povrchy, které oplývají těmito vlastnostmi:

#### • Jednoduchost čištění (Easy-to-clean) a samočisticí schopnost

Povrch je nelepivý, odpudivý vůči vodě, olejům, mastnotám i běžným nečistotám. Nedochází k "nalepování" nečistot na povrch. Při dešti nebo opláchnutí vodou se projevuje tzv. samočisticí efekt - nečistoty se nabalují na kapky vody a po materiálu stékají. I větší znečištění lze lehce odstranit pouze vodou. Není třeba používat agresivní saponáty a čistidla. Šetří se tak čas strávený úklidem i peníze investované do různých chemických čisticích prostředků. Současně tím nano-technologie přispívá k ochraně našeho životního prostředí.

#### • Odolnost proti oděru a poškrábání

Plochy se stávají mechanicky i chemicky odolné. U plastů se míra poškrábání a oděru snižuje na úroveň minerálního skla.

#### • Impregnace - odpudivost vody a olejů

Snižuje se sací schopnost materiálu. Voda i oleje vytvářejí na povrchu kapky podobné kapkám rtuti a stékají, aniž by došlo k promočení. Současně se tím snižuje riziko zašpinění od znečištěným popř. obarvujících látek (červené víno, káva apod.).

#### Ochrana proti korozi

Na materiálech, které obvykle korodují, se vytvoří ochranný film, který zamezuje vzniku a šíření koroze. Životnost ploch a předmětů ošetřených nanopovlaky je několikrát vyšší v porovnání s neošetřenými.

#### Ochrana proti otiskům prstů

Nano-povlak zabraňuje zanechávání otisků prstů na leštěných plochách, jako jsou např. zrcadla, skla, antikoro, obrazovky apod.

#### Odolnost proti bakteriím a plísním

Ošetřený povrch nedovoluje bakteriím a plísních jejich usazování. Plochy a předměty se tak stávají nejen čisté, ale i hygienicky nezávadné.

#### Ochrana proti stárnutí materiálu

Povlak chrání před povětrnostními, chemickými i mechanickými vlivy a před ultrafialovým zářením. Prodlužuje tak životnost ošetřených předmětů a ploch. U dřeva zpomaluje jeho tlení.

#### Nezamlžování

Jsou -li nanopovlakem ošetřeny skla a zrcadla, nedochází k jejich zamlžování [1]



#### 3. POVRCH A JEHO DEFINICE

Definice povrchu jej hodnotí jako obálku makroskopického objektu, která tvoří hranici mezi základním materiálem a okolím. Povrch objektu určuje jeho vzhled a tvoří rozhraní mezi dvěma fázemi. U velkých objektů s malým poměrem povrchu k jeho objemu jsou fyzikální a chemické vlastnosti povrchu určeny především vlastnostmi základního materiálu. U malých objektů s velkým poměrem jsou jejich vlastnosti výrazně ovlivněny povrchem. Funkční vlastnosti povrchu nejsou závislé jen na vnější vrstvě, která tvoří rozhraní, ale také na oblasti směřující pod povrch. Využití charakteristik povrchu směrem do hloubky materiálu je jistým stupněm klasifikace povrchu, kterému odpovídá i rozdělení oblastí povrchu (Tab. 1).

Oblast	Rozměr	Funkční ovlivnění
HORNÍ NANOVRSTVA	0,1 nm	Adsorbce, chemická reaktivita
TENKÝ FILM OXIDACE	0,1 ÷ 100nm	Odrazivost, tření, koroze, tepelná vodivost
VNÉJŠÍ POVRCH. VRSTVA	0,1 ÷ 10 μm	Deformace struktury
CELKOVÁ VRSTVA	$> 100 \ \mu m$	Adheze, nátěry

#### Tab. 1Oblasti povrchu [2]

#### 4. SMÁČECÍ SCHOPNOST

Za smáčecí schopnost považujeme schopnost pokrýt souvisle a beze zbytku celý odmašťovaný povrch a zajistit tak jeho stejnoměrné kvalitní očištění. Dobrá smáčivost podkladu je předpokladem uspokojivého čistícího procesu. Čistý povrch zbavený mastnoty a nečistot se snadno smáčí vodou. Naproti tomu znečištěný povrch je značně hydrofobní (tj. vodu odpuzující) v důsledku mastné vrstvy a podstatně zvětšuje úhel styku. Když se hraniční plocha voda- mastnota nahradí jinou plochou, která je v jednom směru hydrofobní, např. adsorpční vrstvou povrchově aktivní látky, mohou se molekuly vody přiblížit k částicím mastnoty a smáčet je.



#### Obr. 1 Uspořádání molekul vody při smáčení znečištěného hydrofobního povrchu [3]

Z obrázku je patrné, že molekuly vody nejsou k hydrofóbnímu povrchu orientovány polárně, nýbrž se orientují na hraniční ploše libovolně vlivem kohezních sil, a to ve vzdálenosti asi 0,3 až 0,4 nm.



Obr. 2 Znázornění hydrofobní plochy [3]



Na obrázku je zobrazena stejná hydrofobní plocha, která se stává vlivem adsorpce povrchově aktivní látky smáčivou. Vzdálenost molekuly vody je v tomto případě 0,1 – 0,15 nm. Funkce povrchově, popř. mezipovrchově aktivních látek spočívá převážně ve snížení mezipovrchového napětí fáze čisticí prostředek - nečistota. Dosažení tohoto stavu (do určité míry pomocí smáčedel) velmi příznivě ovlivňuje uvolnění nečistot z povrchu. Smáčedla jsou velmi významným pomocníkem při odmašťování a čištění různých tuhých povrchů. Mimo jiné zjemňují zrnění vylučovaného kovového povlaku a dosáhne se jeho lepší přilnavosti a vyššího lesku. Při odrezování velmi příznivě ovlivňují pronikání odrezovacích lázní pod rez.

## 5. KRYVOST, REDUKCE ODSTÍNU BARVY, PODTÓN, LESK

Jednou z funkcí nátěru je zakrýt podklad, který má být zakryt např. nejasnost nebo odchylka barvy. Často potřebujeme něco jako neprůhlednost / neprůsvitnost, která je možná třeba u papíru, nebo tenké vrstvy plastu - jinými slovy - maximální nepropustnost světla k zakrytí obsahů plastových tašek a možnost tisku po obou stranách nízko-gramážního papíru bez zastínění textu. Krycí síla je hlavní vlastností pigmentů titanové běloby a zakládá se na vysokém indexu lomu světla - 2,7 pro rutil a 2,55 pro anatas. Optimalizovaná velikost krystalů, která záleží na kapacitě koncentrace pigmentu v dané aplikaci. Je to asi 220-230 nm pro nátěrové úrovně, asi 170-180 nm pro aplikace s nižší kapacitou koncentrace pigmentu, jako jsou výroba plastu a papíru. Optimalizovaná velikost částic, která záleží na dané aplikaci. Např. typická, průměrná velikost částic pro víceúčelovou nátěrovou úroveň je cca 250-300 nm a pro speciální matné odstíny cca 350-400 nm.

Redukce odstínu je optická schopnost pigmentu zjasnit hlavně černou, nebo barevnou směs. Čím jasnější směs je, tím lepší je redukce odstínu TiO<sub>2</sub>.Podtón znamená odstín / barvu jako např. šedá barva, nebo pojivo obsahující černou a bílou barvu. Je velice úzce spojený s velikostí částic pigmentu TiO<sub>2</sub>. Čím menší velikost částic je, tím modřejší je podtón a čím větší jsou částice, tím žlutější je podtón. Lesk nátěru souvisí s intenzitou světla, které cítíme při odrazu dopadajícího světla z jeho povrchu. Čím intenzivnější je odrazové světlo, tím lesklejší je nátěr. Ostrost formovaného obrazu je také spjata s leskem. Povrchová nerovnost nátěru jedna z funkcí částic pigmentu - ovlivňuje míru lesku. Čím větší jsou částice pigmentu TiO<sub>2</sub>, tím nižší je lesk vrchního nátěru. Ačkoliv výše uvedené podmínky velikosti krystalů a částic jsou v produktu dosaženy, povrchové úpravy obou, organických i anorganických pigmentů TiO<sub>2</sub> hrají důležitou roli v rozmístění částic do různých pryskyřic ovlivňováním rychlosti navlhčení. Tento aspekt dispergovatelnosti také přímo souvisí s optickými vlastnostmi nátěru. [4]

## 6. NANOČÁSTICE

## 6.1 NANOČÁSTICE STŘÍBRA A ZLATA

Zlaté nanočástice, ač obě z ryzího zlata, mohou mít značně rozdílné vlastnosti – např. bod tání, elektrickou vodivost, barvu – jestliže jsou různě veliké. Tato skutečnost otevírá novou cestu, jak řídit vlastnosti materiálů. Není třeba měnit chemické složení, stačí se hrát s velikostí částic. Už středověcí umělci nevědomky používali nanotechnologické postupy k výrobě barevného skla. Dobře věděli, že použitím malého množství zlata nebo stříbra získají červené nebo žluté sklo pro kostelní vitrážová okna. Smísením chloridu zlatného s roztaveným sklem se vytvořily maličké zlaté kuličky, které pohlcují a odrážejí sluneční světlo tak, že sklo je krásně rubínově červené. Ve středověkých vitrážích jsou zlaté nanočástice jednoduché kuličky o průměru 25 nm.



V tak malých rozměrech se zlato již neleskne zlatě. Elektrony na povrchu kmitají synchronně a pohlcují modré a žluté světlo. Červené světlo má delší vlnovou délku, odráží se od kuliček a prochází sklem. Podobně stříbrné nanočástice ve skle dávají oknu jasně žlutou barvu. V dnešní době mají vědci k dispozici důmyslnější nástroje a dokáží připravit nanočástice mnoha různých velikostí a tvarů. Větší zlaté kuličky mají zelenou nebo oranžovou barvu, menší se stříbra jsou modré. V Institutu pro nanotechnologie, který je součástí americké Northwestern University, byly vyrobeny i trojúhelníkové stříbrné částice o straně 100 nm, které jsou červené; tamní vědci přitom tvrdí, že dokáží připravit částice jakékoliv barvy. Závislost výsledné barvy na velikosti částic bude mít dnes mnohem širší uplatnění než jen výroba barevných vitráží či dalších materiálů. V medicíně a příbuzných oborech se uplatní jako detekční metoda. Na Illinoiské univerzitě například zkoušejí použití zlatých nanočásteček připojených navíc ke kouskům DNA pro detekci olova, jehož přítomnost ve zkoumané látce vyvolá změnu barvy zlatých nanočástic z modré na červenou. V medicíně by se zlaté nanočástice mohly uplatnit i při detekci raných stadií Alzheimerovy choroby. Nově bylo objeveno, že umožňují z míšní tekutiny odhalit protein signalizující tuto nemoc. Ve srovnání s dosud používanými fluorescenčními metodami jsou nanočástice přitom mnohem citlivější.



Obr. 3 Zlaté a stříbrné částice [8]

## 6.2 NANOČÁSTICE - OXIDY ŽELEZA

Železo je poměrně běžný prvek vyskytující se v přírodě. Jedná se zpravidla o různé druhy oxidů případně jiné chemické sloučeniny v kombinaci s příměsemi. V ryzí podobě je velmi vzácné - tzv. meteorické železo.

**Nanočástice Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a FeO** přinášejí kvalitativní skok do mnoha oborů pro jejich elektrické, magnetické a optické vlastnosti, které jsou odlišné od klasických mikročástic. Významné jsou i jejich katalytické vlastnosti, zejména pro schopnost pokrýt z gramu látky relativně velkou plochu a pro chemickou stabilitu oxidů (na rozdíl od nanočástic čistých kovů). Nanočástice Fe mají vynikající redukční účinek, který se využívá při dekontaminacích

a detoxikacích. Využívají se proto jako pigmenty laků, barev a nátěrových hmot, dále



v kosmetice, v lékařství, jako UV filtry, katalyzátory, absorbery, senzory, ferity, jako abrazivo atd.

## 7. NANOLAKY

## 7.1 ANTIBAK ANTIBAKTERIÁLNÍ LAKY BUDOUCNOSTI PRO DNEŠNÍ ZDRAVÍ A HYGIENU - ÚPLNĚ NOVÝ ROZMĚR HYGIENY

Je již vyvinutý lak na dřevo s vestavěnou ochranou lidského zdraví, který působí podobně jako antibiotikum. CLOU přináší nově vyvinutou optimální povrchovou ochranu dřeva, která sama ochraňuje před bakteriemi, houbami a jinými původci nemocí a tím předchází vzniku infekcí a zápachu i bez použití desinfekčních prostředků: Výsledkem je vyšší úroveň hygieny při současné úspoře desinfekčních a čisticích prostředků. Plochy lakované CLOU nanolaky zároveň vyhovují požadavkům protipožární normy DIN 4102-B1.

## 7.2 LAKY S INTEGROVANÝM ANTIBAKTERIÁLNÍM A ANTIMYKOTICKÝM ÚČINKEM

CLOU laky AntiBak s antibarteriálně působící nanotechnologií nabízejí všechny možnosti vzhledu i způsobu zpracování, které zná moderní technologie laků. CLOU laky AntiBak se zakládají na osvědčené kvalitě výrobků CLOU.

V průběhu dvouletého vývoje se CLOU v těsné spolupráci s mladým týmem vědců podařilo vpravit do struktury bezbarvých laků mikroskopické stříbrné nanočástice, které znesnadňují látkovou výměnu bakterií, hub a kvasinek. Pro člověka nejsou tyto částice nijak nebezpečné, nejsou jedovaté ani jinak závadné. Tato nanostruktura zůstává v laku v každé jeho fázi zpracování i následného života a je vždycky zaručeně transparentní, protože stříbrné částice jsou rovnoměrně rozdělené v bezbarvém laku a jsou tak malé, že nejsou okem viditelné. Po celou dobu, po kterou bude lakový film existovat, bude také působit proti bakteriím, houbám a kvasinkám. Je přitom jedno, jestli bude použitý ve vnitřním prostředí na nábytku, dveřích, oknech, obkladech stěn nebo schodištích, vždy bude trvale antibakteriálně účinný.

Že stříbro chrání zdraví, tušili už staří Římané. Postřehli, že jejich důstojníci, kteří pili výhradně ze stříbrných pohárů, byli mnohem méně nemocní než řadoví legionáři používající poháry hliněné. Důvodem bylo antibakteriální působení stříbra, kdy stříbrné ionty brání bakteriím a houbám v dýchání a látkové výměně a tak způsobí jejich odumírání.

Nové bezbarvé nanolaky lze nanést na obvykle používané bezbarvé základy (lhostejno zda na buk, smrk, dub, borovici, třešeň, teak, mahagon, meranti, ořech nebo jiné dřeviny) stejně jako na dosud používané barevné lakování, k požadovanému účinku stačí, aby CLOU nanolak AntiBak byl pouze poslední vrstvou povrchové úpravy, čímž nová povrchová úprava jen nepodstatně podraží proti dosavadní.

## 7.3 NANONÁTĚRY S NOVÝMI FUNKCEMI

Konvenční nátěr sestává z organických molekul s dlouhými uhlíkovými řetězci. Nanonátěr však obsahuje anorganické křemíkové částice, vázané organickými polymery. Anorganické částice mohou být vzhledem k jejich velikosti hustě propojeny, což má za následek zvýšenou tvrdost a odolnost proti poškrábání. Mimo nabízenou ochranu proti potenciálně ničivým mechanickým procesům, mohou křemíko-organické nanonátěry pomoci v boji s korozí. Mohou poskytnout bariéru, chránící proti vodní páře a chemikáliím. Tato bariéra může být navíc zkonstruována tak, aby vyhověla jakýmkoli potřebám. A konečně nanonátěry mohou plnit i širokou paletu nových

funkcí mimo obvyklou ochranu. Použití superhydrofilních a superhydrofobních povrchů



otevírá cestu k vytváření snadno čistitelných produktů, jako jsou už výše zmíněné samočisticí ráfky kol. Změnou elektrického pole lze pak přeuspořádáním pigmentů v nanobarvách změnit i vlastní odstín nátěrů.

## 8. ZÁVĚR

Plnění nátěrů částicemi, jejichž rozměry nepřesahují 100 nm, se jeví jako efektivní a to jak pro zvýšení výsledné tvrdosti, tak pro zlepšení bariérových vlastností. Při použití nanočástic o objemu jednotlivých hmotnostních procent lze ovlivnit výsledné vlastnosti až o desítky procent. Podmínkou pro správnou funkci nátěru je pečlivý výběr částic (tvar, velikost, jejich povrchová úprava) a jejich dokonalé rozmísení v pojivu. Moderní testovací metody napomáhají nejen k samotnému vývoji nových materiálů, ale bude možné je využít k hodnocení aplikovaných nátěrových hmot a jejich kvalifikovanějšímu výběru.

#### 9. LITERATURA

- [1] Nanoren. *Využití v praxi, [online].* [cit. 2011-9-30]. Dostupné z URL: <a href="http://www.nanoren.cz/index.php?page=i\_vyuziti"></a>
- [2] BUMBÁLEK, L.; BUMBÁLEK, B. *Pokrokové trendy v hodnocení textury povrchu,* [online]. [cit. 2008-11-30]. Dostupné z URL: <http://gps.fme.vutbr.cz/STAH\_INFO/44\_Bumbalek\_VUTBR.pdf/>.
- [3] PODJUKLOVÁ, J.: Speciální technologie povrchových úprav I. Učební texty, VŠB-TU Ostrava, FS, Ostrava, 1994.
- [4] [KALENDOVÁ, A.; VESELÝ, D.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M. Progress in Organic Coatings. [online]. [cit 2008-9-30]. Dostupné z URL: < http://www.elsevier.com/locate/porgcoat >
- [5] CLOU. *Nanolaky*, [online]. [cit. 2008-11-30]. Dostupné z URL: <a href="http://www.clou.cz/barvy-na-drevo/nanolaky/index.html">http://www.clou.cz/barvy-na-drevo/nanolaky/index.html</a>
- [6] OPN. OPN Optics & Photonics New, [online]. [cit 2011-9-30]. Dostupné z< www.osa-opn.org >
- [7] HRABOVSKÁ, K., PODJUKLOVÁ, J., PELIKÁNOVÁ, K., DOBROVODSKÁ, L., LANÍK, T., VILIAMSOVÁ, J.: An effect of clay particles size on funkcional features of vitreous enamel coatings. Acta Mechanica Slovaca, 2008, 4 – B, 126-131. ISSN 1335-2393.
- [8] ABROS. *Investiční zlato pro každého*, [online]. [cit. 2008-11-30]. Dostupné z URL: <a href="http://www.gold4you.cz"><a href="http://www.gold4you.cz">><a href="http://www.gold4you.cz">http://www.gold4you.cz</a></a>
- [9] PODJUKLOVÁ, J., HRABOVSKÁ, K., MENŠIKOV, V.V., KRATOŠOVÁ, G., BARABASZOVÁ, K., VILIAMSOVÁ, J.: Komplexní systém krátkodobé a dlouhodobé antikorozní ochrany materiálů hutní konstrukce. Průběžná zpráva projektu ME 08083 za rok 2008, 2008, str. 71.

#### Poděkování

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci projektu **Tvorba mezinárodního vědeckého týmu a** zapojování do vědeckých sítí v oblasti nanotechnologií a nekonvenčního tváření materiálu CZ.1.07/2.3.00/20.0038, MŠMT KONTAKT ME 08083 a projektu CZ.1.05/2.1.00/01.0040, spolufinancováno z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

## Nekonvenční metody tváření - Přehled vybraných typů nekonvenčních metod tváření

## Unconventional forming methods - Overview of selected types of unconventional forming methods tváření

Stanislav RUSZ, Lubomír ČĺŽEK

VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. Listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, ČR, stanislav.rusz@vsb.cz

#### Abstrakt

V mnoha technologických procesech tváření se dosahuje deformací podstatně vyšších, nežli jsou dosahovány v průběhu tahové zkoušky. Jednou z bouřlivě se rozvíjejících oblastí je i vývoj nanostrukturních materiálů, který patří v současné době k prioritním oblastem vědeckého výzkumu v oblasti materiálů i tvářecích technologií ve světě. Jedná se zejména o tváření neželezných kovů a jejich slitin. Zároveň dochází k významnému snižování výrobních nákladů u výrobků z těchto materiálů. Roste význam jejich použití zejména v automobilovém průmyslu, ve vojenském a kosmickém průmyslu. Významné světové automobilky jako Opel, Audi, Jaguar, Ford, Fiat, Volvo, Toyota přistoupily v současné době k vývoji zcela nové koncepce malolitražního automobilu s vysokým podílem hliníku a jeho slitin. Jako základní, výchozí polotovar jsou používány slitiny AI s ultrajemnozrnou strukturou, jejíž vývoj je uskutečňován pomocí technologií pro dosažení nanostrukturních materiálů. Dosažení ultrajemnozrné struktury u výchozího materiálu vede k podstatnému zvýšení plasticity a umožňuje tvářet materiály v podmínkách "superplastického stavu". Dosažení požadované struktury je závislé především na geometrii nástroje, počtu průchodů matricí, dosažené velikosti a rychlosti deformace, teplotě procesu a mazacích podmínkách. Vysoká deformace za relativně nízkých homologických teplot je efektivní metodou výroby ultra-jemnozrnných masivních materiálů. Mezi nové technologie, které využívají vysokou deformaci k dosažení jemnozrnné struktury, zejména patří:

Krut spojený s vysokým tlakem, protlačování rovnostrannými kanály, cyklické pěchování v kanále, cyklické protlačování a pěchování, kontinuální vytlačování spojené s pěchováním, vícenásobné dělení a válcování, omezené tvarové lisování.

#### Klíčová slova

Ultrajemnozrné materiály, nekonvenční metody tváření, struktura a vlastnosti

## Abstract

Numerous technological forming processes achieve deformations, which are substantially higher than those achieved during the tensile test. One of the turbulently developing areas is the development of nano-structural materials, which is currently one of the priority areas of scientific



research in the field of materials and forming technologies all over the world. These concern in particular forming of non-ferrous metals and their alloys. At the same time they bring significant reduction of manufacturing costs for products made from these materials. Importance of their use, particularly in the automotive industry, military and aerospace industries is ever increasing. Major world car makers, such as Opel, Audi, Jaguar, Ford, Fiat, Volvo and Toyota are at present developing an entirely new concept of fuel-efficient cars with a high share of aluminium and its alloys. Al alloys with ultra-fine structure serve as basic, initial semi-product. Their development uses technologies for achievement of nano-structural materials. Achievement of ultra-fine grained structure in initial material leads to substantial increase of plasticity and makes it possible to form materials in conditions of "superplastic state". Achievement of the required structure depends namely of the tool geometry, number of passes through the matrix, obtained deformation magnitude and strain rate, process temperature and lubrication conditions. High deformation at comparatively low homologous temperatures is an efficient method of production of ultra-fine grained solid materials. The new technologies, which use severe plastic deformation, comprise namely these techniques: High Pressure Torsion, Equal Channel Angular Pressing = ECAP, Cyclic Channel Die Compression = CCDC, Cyclic Extrusion Compression = CEC, Continuous Extrusion Forming = CONFORM, Accumulative Roll Bonding, Constrained Groove Pressing.

#### Keywords

UFG materials, unconventional methods of forming, structure and properties

## 1. HPT – HIGH PRESSURE TORSION (KRUT SPOJENÝ S VYSOKÝM TLAKEM)

Schéma této metody je zobrazeno na obr. 1. Vzorek mající tvar malé podložky je přiveden mezi dvěma lisovníky s válečkovým vybráním, jejichž výška je o něco menší než výška vzorku. Otáčením horního lisovníku se prostřednictvím tření přenáší v tvářeném vzorku moment potřebný pro deformaci na vzorek. Především dochází v tvářeném vzorku k šíření tlaku a zároveň během konečného zkroucení vzorku k rozpěchování materiálu [10]. Během procesu pěchování dochází k měnícím se podmínkám tření v materiálu.

Aby byl tento efekt udržen na co nejnižší úrovni, jsou zredukovány třecí plochy mezi oběma lisovníky na minimum, tím, že jsou na lisovníku vybroušeny kuželové plochy. Při experimentech deformace bylo dosaženo metodou HPT velikosti deformace větší než 1000% na všech rozdílných kovových materiálech, přičemž nedošlo ani v jednom případě k prasknutí vzorku.







## 2. CEC – CYCLIC EXTRUSION COMPRESSION (CYKLICKÉ PROTLAČOVÁNÍ A PĚCHOVÁNÍ)

Princip této metody spočívá v tom, že materiál v první fázi je protlačován a v konečné fázi stlačován. Tím si vzorek ponechává jako u všech ostatních postupů svůj původní tvar. Oba kroky deformace mohou být uskutečněny procesy uvedenými na obr. 2. V první fázi tvářecího procesu dochází k protlačování materiálu ve válcovém kanálu. Vlivem současně probíhajícího působení protitlaku se materiál po redukci znovu stlačuje a tím vyplňuje opět původní průřez kanálu (a). Měnícím se tvarem lisovaného materiálu z jedné strany redukce na druhou lze zde stejně tak dosáhnout velmi vysoké deformace. U druhé varianty (b) se stlačuje široký vzorek do zmenšeného kanálku (obvykle do tvaru válce) a potom je stlačován za použití protikladu ze zmenšeného znovu zpět do širokého. Vlivem dostatečně vysokého rozšíření nástroje nedochází k tvorbě trhlin v zónách deformace.



Obr. 2

## 3. CCDC – CYCLIC EQUAL CHANNEL DIE COMPRESSION (CYKLICKÉ PĚCHOVÁNÍ V KANÁLU)

Princip technologie Cyklického pěchování v kanále je zobrazen na obr. 3.







Válcový vzorek je pěchován v kanále s kruhovým průřezem. Po zpěchování je otočen o 90o a znovu pěchován. Dochází k vytvoření vysokého počtu skluzových rovin a tím i dosažení vysokého stupně deformace se současným vysokým zjemněním zrna tvářeného materiálu.

## 4. CONFORM – CONTINUOUS EXTRUSION FORMING (KONTINUÁLNÍ VYTLAČOVÁNÍ SPOJENÉ S PĚCHOVÁNÍM)

CONFORM je metodou, která byla původně vyvinuta pro plynulé vytlačování, ale na základě problémů s opotřebením nebyla použita. Schématické zobrazení tohoto postupu ukazuje obr. 4. Na tuto metodu se opět navázalo a opakovaným použitím se zkoušelo dosáhnout velmi vysokého stupně deformace. Postup lze zjednodušeně popsat jako plynulý ECAE proces, přičemž síla tlaku nemusí být vynaložena prostřednictvím lisovníku jako u ECAE, nýbrž prostřednictvím podávacího válce.





Obr. 5

## 5. ARB ACCUMULATIVE-ROLL-BONDING (VÍCENÁSOBNÉ DĚLENÍ A VÁLCOVÁNÍ)

Plech se zde rozřízne na dvě stejně velké části, jedna strana se pečlivě očistí, položí se přes sebe a potom se opět převálcuje na původní šířku. Během tohoto průběhu válcování by mělo být zajištěno difúzní svaření obou plechů, proto jsou při tomto procesu většinou nutné větší teploty deformace a nízká rychlost deformace. Poté má tento plech opět výchozí rozměry, může být tedy opět rozříznut na dva stejně velké kusy a v procesu lze libovolně často pokračovat. Schématické zobrazení této, nyní intenzivně zkoumané metody v Japonsku, zobrazuje obr. 4. V současnosti se tímto postupem zkouší vyrobit jemně krystalické oceli a hliníkové slitiny.



Obr. 6

Nevýhodou dané metody je značná heterogenita struktury spojená s prodlouženým tvarem deformovaného zrna. Zároveň před každým válcováním musí být pečlivě očištěna styková plocha obou plechů, což zvyšuje výrobní náklady.

## 6. CGP – CONSTRAINED GROOVE PRESSING

CGP je dalším postupem, kterým se rovné polotovary podrobují vysoké deformaci bez toho, aby se změnil tvar plechu. Proces CGP je zobrazen na obr. 6. Asymetrickým tvarem lisovací formy lze dosáhnout vysoké deformace cyklickým způsobem. Polotovar je v dalším kroku vyrovnán a celý proces se cyklicky opakuje. Podobně lze tímto způsobem vytvořit na rovných povrchu vysoce deformované okrajové vrstvy.





## 7. ECAP – EQUAL CHANNEL ANGULAR PRESSING (PROTLAČOVÁNÍ ROVNOSTRANNÝM PRAVOÚHLÝM KANÁLEM)

Aplikace metody ECAP umožňuje získat ultrajemné zrno ve větších objemech, kdy při vlastním protlačování se nezmenšuje výchozí příčný průřez. Význam použití je zejména v automobilovém průmyslu, ve vojenském a kosmickém průmyslu. Produkty vyrobené popisovanou technologií splňují základní předpoklady pro jejich následné využití při superplastickém tváření. Schéma procesu protlačování metodou ECAP je zobrazeno na obr. 7.

Plastická deformace představuje složitý proces závislý na velkém počtu faktorů, jako je teplota deformace *T*, zvlášť ve vztahu k teplotě tavení *T*<sub>t</sub> (vztah *T*/*T*<sub>t</sub> udává homologickou teplotu), na velikosti zrna *d*<sub>z</sub>, rychlosti deformace  $\varepsilon$ , velikosti napětí při deformaci  $\sigma$ , především ve vztahu k velikosti modulu pružnosti *E* ( $\sigma$ /*E* představuje homologické napětí), ale i na hustotě strukturních poruch (především dislokací), na čistotě a dalších. Deformace realizovaná technologií ECAP za studena významně závisí na posledně jmenovaných faktorech [10]. V důsledku nehomogenity deformace při ECAP (vybrané roviny a směry skluzu) je i přírůstek vnitřní energie v různých místech tvářené slitiny rozdílný. Např. hodnota vnitřní energie je jiná ve skluzových rovinách, na hranicích a uvnitř zrn. Vyšší vnitřní energii lze pozorovat i v blízkosti precipitátů, segregací a tvrdých strukturních fází. Pro běžné technologie, čisté kovy, střední velikosti deformace a teploty uvádí hodnotu uložené energie kolem 10 J.mol<sup>-1</sup>. Při protlačování za studena vzrůstá s velikosti plastické deformace hustota dislokací, koncentrace vakancí a celková plocha stěn buněčné struktury.





Obr. 8

#### 7.1 Princip metody ECAP

Jak bylo uvedeno výše, vysokého plastického přetvoření je dosahováno protlačováním vzorku kanálem (viz obr. 7). Opracovaný vzorek je vložen do matrice tvaru písmene L. Pro případ kdy se úhel mezi dvěma částmi L zápustky rovná 90°, testovací vzorek je namáhán na střih v okamžiku přechodu z jedné části do druhé. Je zřejmé, že dochází k protlačení vzorků v kanálu bez jakékoliv změny rozměrů v příčném průřezu. Tímto se daný proces odlišuje od většiny obvyklých způsobů tváření kovů jako je válcování a protlačování, kde je průvodním jevem zmenšení rozměru příčného průřezu opracovávaného kusu a deformace je docílená změnou výchozího průřezu. V praxi je vhodné definovat jednotlivé roviny uvnitř vzorku protlačeného technologii ECAP, a to rovinu X kolmo na podélnou osu a roviny Y a Z rovnoběžné s bočním a horním čelem vzorku.

Deformace vzorku v jeho jednotlivých místech průchodu uvnitř zápustky je především závislá na úhlu  $\Phi$  mezi dvěma oddělenými částmi kanálku uvnitř matrice. Významná je i závislost na úhlu  $\Psi$  oblouku zakřivení v místě, kde se oba kanálky protínají (viz obr. 11).

Jelikož je plocha příčného průřezu vzorku neměnná na jednotlivých místech při průchodu kanálem, je zřejmé, že opakované protlačování je prováděno za účelem dosažení velmi vysokého stupně deformace. V praxi je možné otočit vzorek mezi jednotlivými protlačováními, takže je aktivován odlišný střihový systém. Několik výzkumných prací bylo zaměřeno na vyhodnocení efektu otáčení vzorku mezi jednotlivými průchody [8].





#### Obr. 9

## 7.2 Technologické parametry ovlivňující vývoj mikrostruktury hliníku při použití technologie ECAP

U technologie ECAP vyvinutá mikrostruktura polykrystalických kovů není závislá pouze na pevnosti a plasticitě kovu, ale také na protlačovacích podmínkách. K analýze vlivu pěti odlišných technologických parametrů byly jako modelový materiál použitý hliník vzorky o čistotě 99,99%.

Těmito parametry jsou:

- typ průchodu
- celková deformace ve vzorku
- vnitřní úhel  $\Phi$  mezi dvěma částmi kanálku ECAP zápustky
- protlačovací rychlost
- protlačovací teplota

#### 8. DCAP – DISSIMILAR CHANNEL ANGULAR PRESSING

Efektivnost nákladů pro výrobu vysoké kvality plechu z Al slitin je již dlouho hlavním kriteriem při jejich vlastní výrobě. Mezi několika technologiemi je proces válcování využíván velmi široce jako technologický proces pro výrobu různých typů plechů z litých plátů. K dosažení nutných vlastností plechů z Al slitin, jako jsou mechanické vlastnosti a tvařitelnost, je obvyklé redukovat tloušťku litých plátů v rozsahu 80-90 % pomocí opakovaného válcování. Tento proces je méně efektivní, protože vyžaduje nákladné výrobní vybavení, které se skládá ze studené a teplé válcovací stolice a zařízení pro tepelné zpracování.

Lití tenkých plátů, kombinované s následujícím válcováním, úspěšně vedlo ke snížení ceny výroby plechů a je běžně používáno k výrobě plechů. V posledních letech byly vyvinuty postupy pro snížení úběru tloušťky pásů v jednotlivých průchodech válcovacích stolic. Pásy jsou vyráběny z odlévané pásové oceli v rozmezí tloušťky 2-5 mm. Pásy mohou být vyráběny relativně vysokými rychlostmi, což má za následek další snížení ceny. I přes možnost snižování ceny výše uvedenou technologií, došlo ke vzniku dalších problémů. Přináleží k nim složitá kontrola mikrostruktury litých pásů, která je potřebná pro dosažení potřebné pevnosti a tvařitelnosti. Je to z důvodu toho, že další redukce litých pásů válcováním je neproveditelná, protože výchozí tloušťka pásu je příliš tenká. Výsledkem je, že kontrola mikrostruktury po válcování je někdy velmi obtížná až nemožná, protože tlošťka pásů je příliš malá.

Výše popsaná metoda ECAP (Equal channel angular pressing)-(rovnoměrné protlačování pravoúhlým kanálem) je proces při, kterém mohou být do materiálů vneseny velké deformace bez změny průřezu vzorku. Vhodnou geometrií kanálu, může být deformace vložena do materiálu v jednom průchodu nástrojem. Plocha příčného průřezu vzorku se významně nemění před a po ECAP. Jsou možné i vícečetné průchody kanálem, které mohou být využity k úpravě vlastností materiálu. Tyto charakteristiky metody ECAP mohou být využity jako základ pro vývoj nové tvářecí technologie, pomocí které budou vyráběny jemnozrnné materiály s přizpůsobenými vlastnostmi [1]. Technologií zpracování ECAP, užívanou v dřívějších studiích nebylo možné použít pro přetváření dlouhých a úzkých vzorků, což bylo hlavní stinnou stránkou pro



širší komerční uplatnění tohoto procesu. Jestliže ECAP proces bude využit pro výrobu kovových pásů v nepřetržitém cyklu, mohlo by být vhodné jej uzpůsobit jako novou tvářecí technologii pro výrobu pásů z různých materiálů s přizpůsobenými vlastnostmi při vysoké kvantitě výroby.

Nová technologie byla nazvána jako proces DCAP (původní technologické označení C2S2). Proces umožňuje výrobu kovových pásů s přizpůsobenými vlastnostmi materiálu, nepřetržitým způsobem (proces válcování + ECAP technologie). Byla analyzována změna vlastností 1050 Al pásů zpracovaných DCAP procesem a výsledky byly porovnány s výsledky získanými při válcování za studena.

Schéma DCAP zařízení je uvedeno na obr. 16. Tvářecí nástroj je představován speciální podávací válcovou vložkou a řídicím válcem o průměru 10 cm. Pro zlepšení podávací síly válců byla provedena úprava jejich povrchů odebráním třísky 0,3 mm (podávání pásu plechu do zařízení DCAP). Prioritou podávání je aplikace syntetického oleje na povrch pásu k redukování tření mezi pásem a stěnou matrice v průběhu tváření. Ačkoli je podávací rychlost závislá na rozměrech vzorku a úhlu v kanálu, je obyčejně nastavována od 5- 50 mm/min.





Matrice je opatřena dvěma kanály, jejichž tloušťka se vzájemně liší, tloušťka venkovního kanálu (1,55mm) je mírně větší než tloušťka vnitřního kanálu (1,45mm), jak je znázorněno na obr. 17. Úhel kanálu  $\Phi$ , který vznikne protnutím vnějšího a vnitřního kanálu může být zvětšen ze 100° na 140° s úhlem zakřivení  $\Psi$  = cca 0°. Pás má počáteční tloušťku 1,55mm, je podáván podávacím válcem a je přetvářen na tloušťku 1,45mm a pokračuje zápustkou směrem k tvářecí zóně. Dále je pás vtlačován přes tvářecí zónu, kde se vnější a vnitřní kanály protínají a vychází vnějším kanálem při zachování počáteční tloušťky 1,55 mm.

Podáváním vzorku pomocí podávacího válce, namísto podávání materiálu lisovníkem hydraulického lisu, bylo dosaženo nejen kontinuálního tváření, ale také výroby kovových pásů různých konečných tlouštěk.

#### 9. LITERATURA

- [1] KOBAYASHI, M. aj: Research and Development of Superplastic Materials ,Recent Progresses and Future Prospects, In: Metallurgical Transactions 18A, 1987, pp. 685-695
- [2] KAJBYŠEV, O.A. Plastičnosť i svěrchplastičnosť mětallov i splavov, *Metallurgija*, Moskva, 1975.
- [3] MABUCHI, M., HIGASHI, K. Plasticity '99, NEAT PRESS, Maryland, 1999, s.1025-10283)



- [4] SIŃCZAK, J., LAPKOWSKI, W. and RUSZ, S. Superplastic Deformation of Steel, In: Metallurgy and Foundry Engineering 1996, Vol.22, No.1, pp. 41-48
- [5] IWAMOTO T. and TSUTA T. Int. J. Plasticity. 16 (2000), p. 791.
- [6] Gutkin, M.Yu. Ovidko, I.A. and Pande, C.S. Theoretical models of plastic deformation processes in nanocrystalline materials, *Reviews on Advanced Materials Science*, September 2001, vol. 2, pp. 80 -102
- [7] RUSZ, S., BOŘUTA, J. Plastometric Testing Middle and High-Carbon Steels, In: Rudy i metale niezelazne1995, No.11, pp. 454-456.
- [8] T.Hebesberger, A.Vohauer, R.Wadsak, H.P. Stúwe and R.Pippan, Výroba, struktura a vlastnosti nanokrystalických kovových materiálů vyhotovených vysokou defornací, BHM, 147. Jg.(2002), No11, pp.358-363
- [9] P.B Bearbon, Z.Horita, M.Nemoto, T.G. Langdon., Influence of pressing spad on microstructural development in Equal-channel angular pressing, Metallurgical and material transactions, vol. 30A, 1990, pp.4005-4010
- [10] Y.Inwahashi, J.Wang, Z.Horita, M.Nemoto, T. G. Langdon, Principle of equal–channel angular pressing for processing of ultra–fine grained materials, Scripta Materialica, vol.35,1995, pp.143-147
- [11] Bourke, M.A.M, Li.,S., Beyerlein, I.J., Alexander, D.J. and Clausen, B. Finite element analysis of the plastic deformation zone and working load in equal channel angular extrusion, *Materials Science* and Engineering, July 2003, vol. 49, pp. 185 - 204
- [12] Saiyi, L.I., Beyerlein, I.J., Necker, C.T. and Alexander, D.J. Heterogeneity of deformation texture in equal channel angular extrusion of copper, *Acta Materialia*, April 2004, vol. 52, pp. 1459 - 1475
- [13] Inwahashi, Y., Wang, J., Horita, M., Nemoto, Z. and Langdon, T. G Principle of equal- channel angular pressing for processing of ultra-fine grained materials, *Scripta Materialia*, vol.35, 1995, pp.143-147.
- [14] P.B. Prangnell, C. Harris and S.M. Roberts, Finite element modelling of equal channel angular extrusion, *Scripta Materialia* 37 (1997) 983-989
- [15] D.P. Delo, S.L. Semiatin, Finite-element modelling of nonisothermal equal-channel angular extrusion, Metallurgical and Materials Transactions A30 (1999) 1391-1402.
- [16] M. Furukawa, Z. Horita, H.G. Langdon, Factors influencing the shearing patterns in equal-channel angular pressing, *Materials Science and Engineering* A332 (2002) 97-109.
- [17] J.H. Lee, I.H. Son, Y.T. Im, Finite element investigation of equal channel angular extrusion process, *Materials Transactions,* The Japan Institute of Metals 45 (2004)2165-2171.
- [18] T. Ohashi, H. Ito, K. Shinozaki, S. Ito, H. Watari. Analytical and experimental study on lateral extrusion of cross fittings with a lost core, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 18, is. 1-2, September-October 2006, pp.399-402
- [19] Veles P.: Mechanické vlastnosti a skúšanie kovov. ALFA Bratislava 1989
- [20] Gutkin, M.Yu., Ovidko, I.A. and Pande, C.S. Theoretical models of plastic deformation processes in nanocrystalline materials, *Reviews on Advanced Materials Science*, September 2001, vol. 2, pp. 80 - 102

#### Poděkování

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci projektu **Tvorba mezinárodního vědeckého týmu a** zapojování do vědeckých sítí v oblasti nanotechnologií a nekonvenčního tváření materiálu CZ.1.07/2.3.00/20.0038, který je spolufinancován z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky.





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

## EXPLOITATION OF NANOTECHNOLOGY TO EXPERIMENTAL MATERIALS TESTING – NANO-INDENTATION TEST

Petr ŠRUBAŘ<sup>a</sup>, Jitka PODJUKLOVÁ<sup>b</sup>, Tomáš LANÍK<sup>c</sup>, Vratislav BÁRTEK<sup>d</sup>, Kateřina SUCHÁNKOVÁ<sup>e</sup>, Sylvie KOPAŇÁKOVÁ<sup>f</sup>

<sup>a</sup> VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, petr.srubar@vsb.cz
<sup>b</sup> VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, jitka.podjuklova@vsb.cz
<sup>c</sup> VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, tomas.lanik@vsb.cz
<sup>d</sup> VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, vratislav.bartek@vsb.cz
<sup>e</sup> VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, suchankova@vsb.cz
<sup>f</sup> VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR, katerina.suchankova@vsb.cz

#### Abstract

Requirements for testing of materials and technology to constantly improve in order to achieve accurate and complex results. One of the methods used to determine the properties of surface layers of material are nano-mechanical tests, such as: nanoindent test, nanoscratch test nanowear test nanoDMA and others. In engineering practice, dealing with surface treatment, the emphasis is mainly on the mechanical and corrosion resistant surface layer. One of the possible methods of controlling the surface layer is to use Nano-indentation test, which examines the properties directly associated with the surface of the subject. Application of nano-technology in the production and control brings relief to some extent in determining the final mechanical, but also corrosive properties. Of course, like every technology has its disadvantages. The disadvantages lie primarily in the cost of equipment, in this regard are not small.

In paper are introduce means application of nano-technology in production process control and metallurgical materials with regard to the resulting mechanical properties of the surface layer. To evaluate the properties of surface layers was chosen technology of nano-indentation test. Depending on the material properties of the surface of the casting material was chosen a suitable nano-indentation tip. The test included static and dynamic testing of the surface layer, applied in a direction perpendicular to the surface of the casting material and also cut the upper part of the applied paint system. The results of the nano-indentor point to a slight homogenity of the surface layers of material applied to the steel substrate and the influence of surface tension.

#### Key words:

Steel substrate, nano-technology, nano-indentation, surface layer.

1. ÚVOD



Určování charakteristik ocelových materiálů je základním předpokladem pro stanovení

výsledných materiálových vlastností. Vývoj technologie naznačuje směr, který je zaměřen v současné době na atomární zjišťování materiálových vlastností řádově v nanorozměrech.

Jednou z metod určování základních mechanických vlastností materiálů je použití nano-mechanických zkoušek. Mezi nano-mechanické zkoušky můžeme zařadit nanoindetační zkouška, nanoscratch test, nanowear test, nanoDMA a jiné. Všechny výše zmíněné zkoušky jsou ovšem zaměřené na zkoušení mechanických vlastností spojené s povrchem ocelového substrátu.

Tento článek se zabývá jednou z těchto metod zkoušení – nanoindentační zkouškou. Nanoindentační zkouška má své nesporné výhody ve své jednoduchosti a rychlosti stanovení základních mechanických vlastnosti na povrchu součásti.



**Obr. 1** Fotodokumentace Triboindenter Ti 950 [3]

#### 2. MOŽNOSTI POUŽITÍ NANOINDENTAČNÍ ZKOUŠKY

Podobně jako zkouška mikrotvrdosti se provádí zkoušení povrchu nanoindentační zkouškou. Nanoindentační zkouškou lze zkoumat jakýkoliv druh podkladového substrátu tj.: kovové, keramické, kompozitní a biologické materiály, další možností je zkoušení materiálů na bázi polymerů případně nejrůznější tenké povlaky.

Pro zkoušení materiálů v nanorozměrech lze použít např. Triboindenter TI 950. Jedná se o testovací stroj nové generace, který v sobě skloubí automatizované a vysoce výkonné nástroje. Součástí tohoto stroje je pokročilý ovládací modul mající za úkol zlepšit přesnost a následně aplikovat zpětnou kontrolu při zkoušení materiálu. Triboindenter TI 950 využívá tři kapacitní převodníky založené na technologii "state of the art" zaručující výkon při charakteristice zkoušeného materiálu, dále je vybaven systémem odhlučnění podlahy s tolerancí působící síly 30 nN.

V závislosti na zkoušeném podkladovém substrátu se volí indentační hroty. Pro tvrdé až ultra tvrdé materiály se používají hroty zakončené trojbokým jehlanem. Měkké materiály jsou naopak zkoušeny pomocí kulovitého hrotu (kužele). Na obr. 2 a 3 se zobrazeny možné použitelné nanoindentační hroty. Nanoindentační hrot typu Berkovich je vhodný pro velké vzorky kovů, keramiky, skla a biomateriálů, případně pro zkoušení tenkých filmů s tloušťkou vyšší než 100 nm. Hrot Berkovich je oproti ostatním hrotům nejvhodnější pro prvotní stanovení tvrdostí a modulu na mezi pevnosti. Hrot typu Cono – spherical indentor je vhodný pro zkoušení materiálů jako jsou polymery případně biomateriály. Další jeho použití je kromě nanoindentace také v nanoscratch a nanowear testu.




Obr. 2 Nanoindentační hroty (vlevo - Berkovich, vpravo - Cube-corner) [3]



**Obr. 3** Nanoindentační hroty (vlevo – Conical < 3µm, vpravo – Conical > 3µm) [3]

# 3. VNITŘNÍ USPOŘÁDÁNÍ A FUNKČNÍ PRINCIP ZAŘÍZENÍ

Snímací zařízení upevněné na posuvném rameni je vybaveno kromě nano-hrotu také několika kapacitních snímačů, které převádějí aktuální signál do vyhodnocovacího zařízení. Polohovací část zařízení umožňuje pohyb ve všech třech prostorových osách s přesností pohybu ± 20nm.



Obr. 4 Přípravek se snímacím zařízením [3]



#### Základní parametry triboindentoru TI 950:

	Osa Z (Indentační osa)	Osa X (Scratch osa)
Parametry		
Maximální síla	10 mN	2 mN
Rozlišení - síla	1 nN	3 µN
Maximální posun	5 µm	15 µm
Rozlišení - posun	0,04 nm	4 nm

# 4. METODY ZKOUŠENÍ

Nanoindentační zkouškou se stanovuje základní tvrdost zkoušeného materiálu a Youngův modul pružnosti jednotlivých fází materiálu. Při zkoušení sledujeme zatěžující sílu a celkovou hloubku vtisku nanoindentačního hrotu. Výslednou tvrdost a modul pružnosti se potom stanoví z následujících vztahů:

$$H = \frac{P_m}{A} \tag{1}$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \tag{2}$$



Obr. 5 Schéma vniku nanoindentačního hrotu do povrchu zkoušeného substrátu [3]

Přesné stanovení mikromechanických vlastností vyžaduje před každým měřením kalibraci funkce plochy vtisku. Kalibrace se provádí tak, že se provede minimálně 25 vpichů do referenčního vzorku s konstantním redukovaným modulem pružnosti se vzrůstající silou, která pak slouží pro modelaci dané funkce (viz obrázek 6).





Obr. 6 Zkoušení referenčního materiálu při kalibraci [3]

## 5. VYUŽITÍ NANOINDENTACE V POVRCHOVÝCH ÚPRAVÁCH

V průmyslové praxi se klade důraz na využití tenkých vodou ředitelných nátěrových systémů s příměsí nanopigmentu za účelem zvýšení korozních a mechanických vlastností. Avšak u použití nanopigmentu nastává vážný problém a to sice sedimentace a shlukování nanočástic použitého pigmentu. Z tohoto důvodu je podmětné použít plošné a průřezového zkoušení nanášeného nátěrového systému.

Příkladem může být studie vlivu rozložení nanočástic na vlastnosti nátěrového systému. [1] V tomto případě se stanovoval vliv technologie nanášení na rozložení nanočástic v nátěrové hmotě. Zkoušená nátěrová hmota nanesená na podkladový materiál "Standard" byla pro zkoušku nanoindentace upravena na požadovaný rozměr (vzorek o velikosti 10x10 mm) a následně vložena pod měřící hrot stroje Triboindenter TI 950. Zkouška byla prováděna při statickém a dynamickém zatížení. Dynamická zkouška se liší pouze v pulzním zatížení povrchu vzorku při frekvenci 48,5 Hz. Stanovené mechanické vlastnosti povrchu napovídají o nerovnoměrném rozložení nanočástic použitého pigmentu. Nejvyšších tvrdostí dosahovala technologie nanášení pravítkem. Důvodem nižšího shlukování nanočástic pigmentu byla malá vložená kinetická energie při aplikaci. Běžnou metodou zjišťování tvrdosti povrchu bychom nebyli schopni takto přesně stanovit výslednou tvrdost nátěrového systému.



Graf 1 Tvrdost povrchové vrstvy nátěrového systému při statickém působení indentoru [1]





Graf 2 Tvrdost povrchové vrstvy nátěrového systému při dynamickém působení indentoru [1]



Graf 3 Tvrdost povrchové vrstvy smaltovaného povlaku v průřezu [2]

# 6. ZÁVĚR

Požadavky na kontrolu a korektní stanovení povrchových vlastností zkoušeného substrátu se neustále přibližují k atomovým vzdálenostem. Dnešní technologie je fázi kontroly a stanovení mechanických vlastností v měřítku řádově nanometrů. Nano-mechanické zkoušky nám pomáhají lépe poznat a pochopit materiálovou podstatu právě v takto zvoleném měřítku. Z kontrolního hlediska mají nano-mechanické zkoušky opodstatnění pouze k povrchu zkoušeného materiálu. Může se jednat o zkoušení podkladového substrátu nebo zkoušení vrstev nanesených na podkladový substrát.

Ze zjištěných výsledků při zkoušení nanoindentační zkouškou povrchových vrstev typu nátěrových hmot a smaltovaného povlaku, lze vyvodit výrazný rozdíl mezi jednotlivými vrstvami takto naneseného ochranného povlaku.



#### 7. LITERATURA

- [1] ŠRUBAŘ, P; PODJUKLOVÁ, J.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; SUCHÁNKOVÁ, K.; KOPAŇÁKOVÁ, S.; HRABOVSKÁ, K.; HANÁK, M.; DVORSKÝ, R. Vliv Technologie nanášení na rozložení pigmentových nanočástic v nátěrovém systému. In Nanocon 2011, 21. – 23. 9. 2011, BRNO. (vtisku)
- [2] BÁRTEK, V.; PODJUKLOVÁ, J.; VYLEŽÍK, M.; LANÍK, T.; ŠRUBAŘ, P; KOPAŇÁKOVÁ, S.; SUCHÁNKOVÁ, K.; HRABOVSKÁ, K. Mechanické vlastnosti sklokeramických smaltových povlaků pro použití v dentální implantologii. In LMV 2011, 9. – 11. 11. 2011, OLOMOUC. (vtisku)
- [3] Hysitron: *TI 950 TriboIndenter.* [online].[cit. 2011-10-18]. URL: <a href="http://www.amsec.com/stories/Slip\_Sheets\_PDF/110011\_Integrated\_Maintenance\_Solutions\_v04">http://www.amsec.com/stories/Slip\_Sheets\_PDF/110011\_Integrated\_Maintenance\_Solutions\_v04</a>. pdf>.

Poděkování

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci projektu **Tvorba mezinárodního vědeckého týmu a** zapojování do vědeckých sítí v oblasti nanotechnologií a nekonvenčního tváření materiálu CZ.1.07/2.3.00/20.0038, MŠMT KONTAKT ME 08083 a projektu CZ.1.05/2.1.00/01.0040, spolufinancováno z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky





# Nanomaterials by plastic deformation - NanoSPD5

# Nanostrukturní materiály připravené plastickou deformací- NanoSPD5

Jozef ZRNÍK

COMTES FHT a.s.Průmyslová 995, 33441 Dobřany, ČR, e-mail: jzrnik@comtesfht.cz

#### Abstrakt

Vědecko technologická universita v Nanjingu, Čína byla hlavním organizátorem a hostitelem v pořadí již páté mezinárodní konference s tematikou "Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (NanoSPD5). Konference se konala ve dnech 21-25 březen, 2011 a byla v pořadí již pátou v řade konferencí, které se pravidelně pořádají v trojročních intervalech. Zvláštní pozornost je věnována vývoji deformačních metod a studiu struktury a vlastností, které přinášejí nejdůležitější poznatky v oblasti přípravy a vlastností kovových materiálů s ultrajemnou strukturou získanou v podmínkách extrémní deformace. V průběhu roků, které přešli od první konference (1999), se zaměření konference rozšířilo o nové trendy materiálového inženýrství jako jsou procesní technologie, fyzika pevných látek, chemie a medicína se zaměřením na implantáty. Zvláštní pozornost konference byla zaměřena na terminologii aplikovanou v teto nové oblasti vědy a inženýrství.

#### Klíčová slova

NanoSPD5 konference, vědecký mezník, extrémní plastická deformace, trendy ve vývoji extrémních deformačních technik, ultrajemné struktury kovových materiálů, praktické výstupy.

#### Abstract

Nanjing University of Science and Technology, China, was hosting the 5<sup>th</sup> in row International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (NanoSPD5). NanoSPD5 conference was held on 21-25 March, 2011 and is regularly organized in three years intervals. Special attention is given to topics relating to nanostructuring of metals by severe plastic deformation processing for advanced properties as well as new trends in developing SPD techniques for practical applications. In the years passed since the first conference held in 1999 the subject has expanded from isolated pioneering publications to one of the most actively developing trends in materials science and related disciplines such as materials processing technology, solid state physics, chemistry and medical branches with focus for practical application (implants). Another concern of the conference have been broaden in introduction and and discussion of the terminology applied in this new field of science and engineering.



## Keywords

NanoSPD Conference, scientific landmark, severe plastic deformation, development trends in SPD techniques, ultrafine grain structure, practical application.

## 1. INTRODUCTION

Processing of metallic materials through the application of Severe Plastic Deformation (SPD) has a history dating back more then 2000 years. Nevertheless it is only within the last two decades that these processing procedures have attracted the serious attention of materials engineers around the world to investigate the effect of this processing on structure refining. It is exactly twenty years ago that Professor R. Valiev and his colleagues in Ufa carried out an experimental and published a short report in literature summarizing the results on SPD processing and drawing the attention of the worldwide materials science community outside of Russia to the potentials of this relatively new scientific technique [1]. Following the successful research activities in the field of SPD produced materials a number of international subject related workshops and symposia were providing an update on advances in the areas of processing microstructures, microstructural evolution and mechanical and physical properties of different materials. The developments over these two decades have been quite remarkable with many laboratories initiating and developing extensive research programs within the general frame work of SPD processing.

## 2. FROM NANOSPD1 TO NANOSPD5

#### 2.1 NanoSPD1

The first international conference on NanoSPD1 processing was in the form of a NATO Advanced Research Workshop on Investigation and Application of Severe Plastic Deformation organized by Dr. Terry Lowe and Prof. Ruslan Valiev in close partnership with prof. Sergey V. Dobatkin (MISIS Moscow) and Prof. Hael Mughrabi (Earlangen University, Germany) at Golitsino Conference Center near Mocsow, Russia, in August 1999. Although the first studies on producing of bulk ultrafine grained materials by means of SPD techniques had been performed back in early 1990s, NanoSPD1 was quite a representative forum. Total 77 leading scientists and experts from 17 countries attended the forum. For many participants it was only a first acquaintance with the subject and stimulated keen interest. The majority of works presented were based on application of two SPD techniques - high pressure torsion (HPT) and equal channel angular pressing (ECAP). The experiments were focused on pure metals and as well as commercial alloys, which testified to the universality of the grain refinement approach by means of SPD. The works performed demonstrated the importance of processing routes defining for the formation of UFG structures and materials properties. The first review paper published in 2000 in Progress in Materials science on the principles of nanostructuring of metals and alloys by means of SPD techniques [2] also excited great interest. This article is one of the most cited papers published in this archival journal.

# 2.2 NanoSPD2

This NanoSPD2 entitled "Nanomaterials by Severe Plastic Deformation", the next conference in the series was organized by Prof. Michael Zehetbauer at the University of Vienna, Austria, in December 2002. The number of participants increased and in total 153 participants from 22 countries, who worked in 15 sessions on various themes spanning a spectrum from general particular physical properties of nanostructured materials to those unique to SPD



nanomaterials, including the modeling of properties and production of SPD materials, the characteristic features of nanostructure evolving during SPD investigated by EM techniques, Xray diffraction and other methods, the thermal stability of nanocrystalline materials, and a final session on actual and emerging applications of nanomaterials produced by SPD. As a resume of the scientific outcome of the conference, it was concluded that bulk nanostructural materials produced by SPD have become an extensively monitored area of research in materials science. Significantly increased research efforts were observed inmodeling and simulation of the different SPD processes, as well as in modeling of the mechanical properties of SPD nanomaterials. Furthermore, the research of SPD materials turned more and more to solid solutions and precipitation alloys, which in comparison with pure metals, show much smaller grain sizes as well as a markedly higher thermal stability achievable by the application of SPD. During the NanoSPD2 meeting in Vienna, an International NanoSPD Steering Committee was formed for the purpose of coordination of the activities in the field of SPD nanomaterials. As a tool for this coordination, the Steering Committee has launched a special web-site under www.nanospd.org (see also а Wikipedia article about NanoSPD:research http//en.wikipedia.org/wiki/Severe\_plastic\_deformation and paper defining the NanoSPD as a research field: JOM 58 (4) 33, 2006). Following the successful research activities in the field of nanostructures SPD produced materials, a number of international subject-related workshops and symposia have been held after the conference. In particular, the International Symposium on Ultrafine Grained Materials moved its sessions on all aspects of science and technology of bulk ultrafine-grained materials produced by SPD techniques and other techniques. The proceedings UFG-II and then UFG-III were providing an update on advances in the areas of processing microstructures, microstructural evolution, mechanical and physical properties, superplasticity, computational and analytical modeling and new SPD technologies and advances.

# 2.3 NanoSPD3

Thereafter, the NanoSPD conferences have been arranged on a triennial basis with NanoSPD3, which was held in September 2005 in Fukuoka, Japan under the chairmanship of Prof. Zenji Horita. Over 190 abstracts from 24 countries were included in the conference program.

The period between NanoSPD2 and NanoSPD3 was characterized by the enhanced research activity with the most important results in strength and ductility associated with their paradoxical behaviour for nanometals [3, 4, 5], SPD-induced nanocrystallization of amorphous alloys and several other topics including consolidation of powders. In the following years the subject of enhanced strength and ductility was continued in numerous research works and publications including such high level journals as "Nature" and "Science" and triggered a GDS (Giant Straining Process) national project in Japan.

The third NanoSPD conference was aiming not only at the development of new properties through SPD processing but also at introducing new ideas on practical applications of the SPD processes. As mentioned above, HPT and ECAP are the most popular SPD techniques but to date they have been mainly applied for laboratory scale research only. However, the requirement of economically feasible production of ultrafine-grained metals and alloys, which is necessary for

successful commercialization, raises several new problems in the SPD processing. To solve these issues, several continuous SPD techniques have



been proposed that were also vigorously discussed at the conference. A technique that captured special interest is the continuos ECA-pressing technique based on combination of Conform process with ECAP, Fig. 1 [6]. Presently, this technique is under set-up for commercial production of nanostructured steels and titanium for medical applications and steels (with lower C content) for wire and rod production.



Fig. 1. A schematic ECAP-Conform set-

#### 2.4 NanoSPD4

This conference was organized in August 2008 in Goslar, Germany and chaired by Profs. Yuri Estrin and Hans Jürgen Maier. This conference with its participants from 26 countries and 175 papers presented was a truly international representation of the worldwide activities in the NanoSPD area [7]. Significant progress was demonstrated in all NanoSPD aspects, including understanding of the mechanisms underlying grain refinement by severe plastic deformation, characterization of the properties of SPD processed materials, improvement of processing techniques and, last but not least, their applications. A very important feature of NanoSPD4 was that for the first time in these conference series a special session dedicated to presentations by younger researchers-scientists was organized.

There were many discussions held on tunable atomic structuring and properties that can be observed in nanoglasses, (the lecture was delivered by Prof. Herbert Gleiter, Institute für Nanotechnologie, Karlsruhe, Germany), as well as grain boundary engineering that reveal new opportunities for achievement of superior properties in materials for new structural and functional applications. The example of attaining unusually high strength – superstrength in ultrafine grained aluminium alloys attributed to the formation of grain boundary segregations is presented in Fig. 2, where it is clearly seen that the flow stress values of these alloys considerably exceed those defined by the Hall-Petch relation [8].



**Fig. 2.** The Hall-Petch relation of the aluminium alloys: AA 1100, Al3% Mg and data on yield stresses of Al alloys AA1560, AA1570 and AA7475 [8].



NanoSPD materials possess prodigious potential and thus arouse much interest [9]. As a result of the NanoSPD4 conference a decision was taken to publish a collection of papers entitled "Bulk Nanostructural Materials: new ideas for innovation", which was successfully realized in the special issue of Advanced Engineering Materials in 2010 [10]. The issue consists of two reviews and seventeen original communications, convincingly demonstrating that nanostructuring of various materials paves the way to obtaining unusual properties that are very attractive for different structural and functional applications.

Another notable event at NanoSPD4 conference was the introduction of a special NanoSPD Award to recognize outstanding scientific achievements in this field and related domains. Its first recipient was a pioneer of nanocrystalline materials studies, Professor Herbert Gleiter. This has set a tradition, and similar events are planned for every conference in the NanoSPD series.

# 2.5 NanoSPD5

The NanoSPD conference series has not only continued over the years but is also substantially expanded. More delegates attend and present papers at each consecutive conference. While these logistics attest to the overall success of the field of SPD processing, it has also led inevitably to some new developments. Thus, the first parallel sessions were held at NanoSPD4 in Germany and continued at the last NanoSPD5 conference, which was held on the campus of Nanjing University of Science and Technology (NJUST) in Nanjing, China, this year on March 21-25<sup>th</sup>. This conference was chaired by Prof. Jing Tao Wang and was marked with more then 380 submissions from 29 countries. Due to the large interest about the presentation of results at NanoSPD5, the conference program was divided into two parts. In part 1, after two opening introductory presentations, the other presentations have been presented in two sessions -Principles of SPD Processing, where 25 presentations and Microstructural Evolution and Grain Refinement where 80 presentation were introduced. The second part of conference had a three sessions - Mechanical Properties of SPD Materials with 66 presentations, Functional and other Properties of SPD Materials with 16 presentations and Innovation and Application where 11 contributions were presented. The total number of all presentations for all sessions was, together with introductory presentations (2) was 189.

# 3. SUMMARY

The processing of metallic materials through the application of severe plastic deformation has now become of major importance in many research laboratories around the world. In order to establish the terms employed in this research, a recent report describes the basic principles of SPD processing and provided the definition of the relevant terms that are used within this field of research. It is now well established that processing through the application of severe plastic deformation provides opportunities for achieving exceptional grain refinement to the submicrometer or even the nanometer level. It was shown that SPD research and bulk nanostructured materials have had a significant impact on the field of Materials Science. The presented results and contributions on grains structure refining are clear evidence that NanoSPD conference is becoming a major event as regards materials science and engineering.

In summary, although interest in SPD processing within the scientific community extends through less then two decades, this subject has made a remarkable impact on work done and on published results. During the last decade, the field of SPD processing of UFG/nanostructured (???) materials has made significant progress. Worldwide research and development efforts in this field have been growing every year as evidenced by the exponential



increase in publications as well as by frequent international conferences. However, the conferences of NanoSPD series are regarded as the main events dedicated to this subject, comprising all the aspects from fundamentals to applications, and there is every reason to believe that next NanoSPD6 conference at University of Paul Verlaine in Metz, France will advance this research area to a next level and bring closer a wide practical implementation of bulk nanomaterials.

#### 4. **REFERENCES**

- [1] R. Z. Valiev, Krasilnikov, N. K. Tsenev: Mater. Sci. Eng. (1991), A137, p. 35.
- [2] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov: Progress Mater. Sci., Vol. 45 (2000), p.30.
- [3] R. Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe: Journal of Material Research, Vol. 17, 2002, p. 5.
- [4] Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma: Nature, Vol. 419 (2002, p. 912 .
- [5] Y. Zhu, X. Liao: Nature Materials, Vol. 3 (2004), p. 351.
- [6] G. I. Raab, R. Z. Valiev, T. C. Lowe, Y. T. Zhu: Mater. Sci. Eng. A Vol. 382 (2004) p. 30.
- [7] Y. Estrin, H.J. Maier: Nanomaterials by Severe Plastic Deformation IV, Trans Tech Publicatios Ltd., Switzerland 2008.
- [8] R. Z. Valiev, N.A. Enikev, M. Yu. Muraskin, V.U. Kazykhanov, X. Sauvage: Scripta Mater. Vol. 63 (2010) p. 949.
- [9] M. J. Zehetbauuer, Y.T. Zhu (eds): Bulk Nanostructured Materials (Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2009).
- [10] R. Z. Valiev, H. Hahn, T.G. Langdon (eds.): Advanced Eng. Mater. Vol 12 (2010) p. 665.

#### Acknowledgement

This work was done within the work on the project "Creation of an international team of scientists and participation in scientific networks in the sphere of nanotechnology and unconventional forming material - CZ.1.07/2.3.00/20.0038" sponsored by European Social Fund and national budget of the Czech Republic.

