

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Matematicko-fyzikální fakulta

## DIPLOMOVÁ PRÁCE



Ondřej Srba

### STUDIUM MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ A MIKROSTRUKTURY JEMNOZRNNÝCH POLYKRYSTALŮ Cu A SLITIN Cu

Katedra fyziky materiálů

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Miloš Janeček, CSc.  
Studijní program: Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů

Rád bych poděkoval vedoucímu této práce doc. Miloši Janečkovi, který mé práci věnoval mnoho času a pozornosti. Mé díky patří také všem, kteří mi poskytli cenné informace, bez kterých by tato práce nemohla nikdy vzniknout.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 20.4.2007

Ondřej Srba

**Název práce:** *Studium mechanických vlastností a mikrostruktury jemnozrnných polykryсталů Cu a slitin Cu*

**Autor:** Ondřej Srba

**Katedra (ústav):** *Katedra fyziky materiálů, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy*

**Vedoucí diplomové práce:** *Doc. RNDr. Miloš Janeček, CSc*

**e-mail vedoucího:** *janecek@met.mff.cuni.cz*

**Abstrakt:** *Práce se zabývá studiem mechanických vlastností, vývojem mikrostruktury a korozní odolností různě deformovaných vzorků technicky čisté mědi a slitiny Cu-0,18hm%Zr, které byly připraveny metodou ECAP. Z tahových zkoušek bylo zjištěno, že charakteristická napětí  $\sigma_{0,2}$  a  $\sigma_{max}$  v deformovaném materiálu výrazně rostou s rostoucím stupněm deformace. Zlepšení mechanických vlastností je kompenzováno výrazným poklesem tažnosti v deformovaných vzorcích. Mikrostruktura deformovaných vzorků je pro 8 průchodů téměř homogenní, s rovnoosými zrny velikostí přibližně 200nm. Intenzivní plastickou deformací došlo ke zjemnění zrna téměř 1000x. Ve vzorku po 8 průchodech je obsaženo asi 50% vysokouhlových hranic zrn. Z termodynamického hlediska nedošlo deformací k výrazné změně korozních vlastností. V deformovaném materiálu však koroze probíhá pomaleji a homogenně.*  
**Klíčová slova:** *jemnozrnný materiál, metoda ECAP, vývoj mikrostruktury, korozní odolnost*

**Title:** *The study of mechanical properties and microstructure of fine-grained Cu and Cu based alloy polycrystals*

**Author:** Ondřej Srba

**Department:** *Department of Physics of Materials, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University Prague*

**Supervisor:** *Doc. RNDr. Miloš Janeček, CSc.*

**Supervisor's e-mail address:** *janecek@met.mff.cuni.cz*

**Abstract:** *The objective of the thesis is the study of mechanical properties, microstructure development and corrosion resistance of technical purity copper and Cu-0.18 wt.% Zr polycrystals prepared by ECAP. The tensile tests showed that the characteristic stresses  $\sigma_{0,2}$  and  $\sigma_{max}$  increase with increasing strain imposed by ECAP. The improvement of mechanical properties is compensated by the drop of ductility in the deformed state. The microstructure after 8 passes of ECAP is almost homogeneous consisting of equiaxed grains of the average size of 200 nm. The severe plastic deformation resulted in the grain size reduction of the factor of 1000. The specimen after 8 passes contains almost 50% of high angle grain boundaries. From the thermodynamic viewpoint the deformation did not change significantly the corrosion properties. However, the corrosion in the deformed material is slower and much more homogeneous.*

**Key words:** *fine-grained material, ECAP, microstructure development, corrosion resistance*

# OBSAH

<b>1. ÚVOD</b>	<b>1</b>
1.1 Metody dosahování jemného zrna v kovových materiálech	2
1.2 Nejvýznamnější vlastnosti a charakteristiky jemnozrnných materiálů připravených intenzivní plastickou deformací	8
1.3 Probíhající výzkum a nové trendy	11
1.4 Měď a její slitiny	12
<b>2. STUDOVANÝ MATERIÁL A JEHO PŘÍPRAVA</b>	<b>14</b>
2.1 Cu, CuZr	14
2.2 Příprava vzorků protlačováním	15
<b>3. METODY MĚŘENÍ</b>	<b>16</b>
3.1 Tahové zkoušky	16
3.2 Světelná mikroskopie	17
3.3 TEM	17
3.4 EBSD	18
3.5 Korozní zkoušky	20
<b>4. VÝSLEDKY A DISKUSE</b>	<b>24</b>
4.1 Mechanické vlastnosti	24
4.2 Vývoj mikrostruktury	30
4.2.1 Světelná a skenovací mikroskopie	30
4.2.2 Transmisní elektronová mikroskopie	33
4.2.3 EBSD	38
4.3 Korozní chování	42
<b>5. ZÁVĚR</b>	<b>49</b>
<b>6. NAVAZUJÍCÍ EXPERIMENTY</b>	<b>50</b>
<b>7. LITERATURA</b>	<b>51</b>

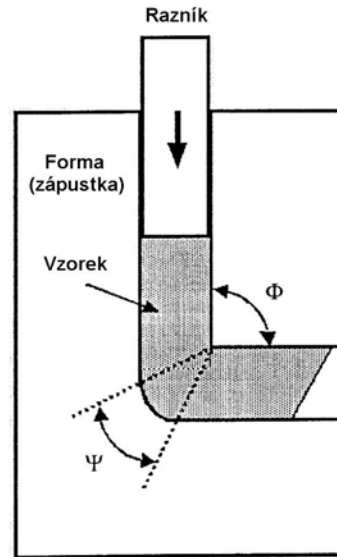
# 1. ÚVOD

Za poslední desetiletí prošel vývoj a výzkum materiálů obrovskými změnami. Staré materiály a technologie neodpovídají moderním standardům, vše se více kontroluje a dbá se na ekologii. Nové materiály nesmějí být z těžkých kovů, výrobky musejí být z velké části recyklovatelné a všeobecně se dohlíží, aby se neplýtvalo materiálem. Před samotnou výrobou se provádí výzkum, splňuje-li výrobek přísná nařízení a je-li výrobek z ekonomického hlediska dobrou volbou. Proto se v dnešní době tolik rozvíjí materiálový výzkum. Hledají se materiály, které by splnily náročné požadavky doby. Průmysl si žádá pevné a tvárné kovy s nízkou hmotností pro automobilový průmysl a stavebnictví, materiály s tvarovou pamětí pomáhají při lékařských zákrocích každý den. To, co dřív bylo nemyslitelné, je dnes díky novým materiálům a technologiím možné. Cest, jak docílit nového materiálu s unikátními vlastnostmi, je mnoho. Některé obory se snaží měnit chemické složení, jiné mění způsob výroby materiálu. Jedna z technologií, která se osvědčila v mnoha případech, je zjemnění mikrostruktury materiálu. Takto připravené materiály mají mnoho zajímavých fyzikálních a chemických vlastností. V literatuře najdeme případy, kdy vzniklý materiál vykazuje třeba superplastické chování. V dnešní době již existuje mnoho způsobů, jak výrazně zjemnit mikrostrukturu. Jedním z nich se zabývá tato práce, ve které se snažíme popsat mechanické chování a vývoj mikrostruktury pro materiál připravený intenzivní plastickou deformací. Zjemnění zrna je zde dosaženo metodou ECAP.

## 1.1 Metody dosahování jemného zrna v kovových materiálech

### a) Equal channel angular pressing (ECAP)

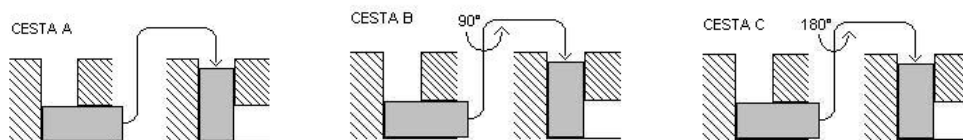
Equal channel angular pressing je v současné době nejrozšířenější metoda intenzivní plastické deformace [1]. Při této metodě se vzorek, obvykle ve tvaru hranolu protlačuje formou (zápustkou), ve které je vyfrézován kanál složený ze dvou částí, které svírající ostrý úhel, nejčastěji 90° - viz obr. 1. Při průchodu vzorku místem styku obou kanálů dochází v materiálu k čistě smykové deformaci. Díky stejnému příčnému průřezu kanálu v zápustce se rozměry vzorku po protlačení nemění. To umožňuje opakované protlačování téhož vzorku, a tím dosažení značně vysokých stupňů deformace v materiálu. Ekvivalentní deformace  $\varepsilon$  dosažená během jednoho průchodu vzorku zápustkou závisí na úhlu  $\Phi$  mezi dvěma částmi kanálu a na úhlu  $\Psi$ , který udává vnější oblouk mezi oběma kanály – viz obr. 1 a lze ji vyjádřit následujícím vztahem [2]:



Obr.1: Forma ECAP

$$\varepsilon = \frac{N}{\sqrt{3}} \left\{ 2 \cot g \left[ \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right] + \cos ec \left[ \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right] \right\}, \quad (1.1.)$$

kde N je počet průchodů vzorku zápustkou. Během opakovaných průchodů se ve vzorku akumuluje deformace, která nakonec vede k vytvoření jemnozrné struktury. Z praktického hlediska lze rotaci vzorku podél jeho podélné osy mezi jednotlivými průchody aktivovat různé skluzové systémy [3]. To vede ke čtyřem možným základním způsobům (tzv. „cestám“ – v anglosaské literatuře nazývaným „routes“) protlačování: cesta „A“ je způsob, při kterém mezi jednotlivými průchody nedochází k rotaci vzorku, otáčíme-li vzorkem o 90° stále ve stejném smyslu, jedná se o cestu B<sub>A</sub>, otáčíme-li o 90° střídavě ve směru a proti směru hodinových ručiček, jedná se o cestu B<sub>C</sub> a konečně jako cestu C označujeme způsob, kdy vzorkem mezi jednotlivými průchody otáčíme o 180°. Jednotlivé způsoby protlačování jsou schématicky znázorněny na obr. 2.



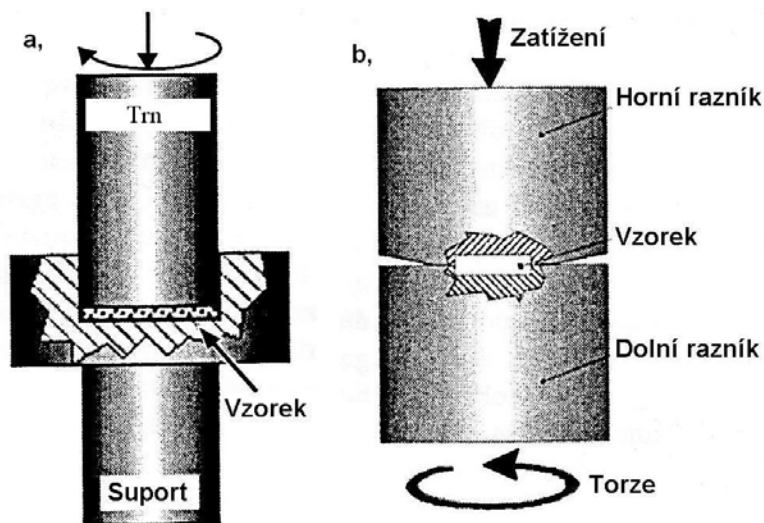
Obr. 2: Způsoby protlačování

Přestože v současné literatuře nepanuje jednoznačný názor na to, která cesta je nejúčinnější, autoři se stále více a více shodují na závěru, že cesta B<sub>C</sub> v zápustce s úhlem  $\Phi = 90^\circ$  je nejefektivnější způsob vedoucí k vytvoření jemnozrné homogenní struktury složené z rovnoosých zrn s vysokoúhlovými hranicemi, tj. hranicemi svírajícími úhly větší než  $15^\circ$  [4].

V nedávné době se objevila řada modifikací konvenční metody ECAP s cílem dosáhnout ještě účinnějšího zjemnění zrn. Patří k nim především využití zpětného tlaku, kdy ve výstupním kanálu působíme proti vytlačovanému vzorku protitlakem.

#### b) Rotace za vysokého tlaku (high pressure torsion - HPT)

Při této metodě působíme na vzorek, který má obvykle tvar tenkého disku, torzní deformací za vysokého hydrostatického tlaku. Schéma metody HPT je znázorněno na obr. 3 [5].



Obr. 3: Princip metody HPT

- a) nástroj se vzorkem umístěným v otvoru suportu a trnem,
- b) nástroj s otvory v obou raznících

Diskový vzorek je umístěn v dutině suportu a za působení vysokého hydrostatického tlaku se torzní deformace dosahuje rotací druhého táhla, tzv. trnu. Obvykle se používá modifikovaná geometrie s dutinami v obou táhlech (raznicích) jak je schématicky znázorněno na obr. 3b [6]. Při této geometrii lze dosáhnout tlaků vyšších než 2 GPa. Je-li zabráněno obtékání materiálu podél kovářin, tloušťka disku zůstává konstantní a skutečnou torzní deformaci lze vyjádřit vztahem

$$\gamma = \left( \frac{r}{h} \right) \varphi, \quad (1.2.)$$

kde  $r$  je vzdálenost od středu disku,  $\varphi$  torzní úhel v radiánech a  $h$  je tloušťka vzorku. Pokud dochází k úniku materiálu podél obou táhel, tloušťka vzorku  $h$  se zmenšuje [5]. Ekvivalentní deformaci  $\varepsilon$  stanovíme ze známé hodnoty torzní deformace  $\gamma$  pomocí následujícího vztahu

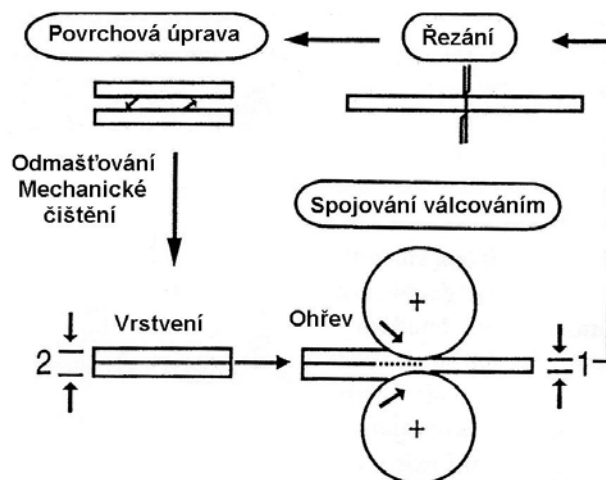
$$\varepsilon = \left( \frac{1}{a} \right) \gamma, \quad (1.3.)$$

kde koeficient  $a$  závisí na kritériu plastické deformace ( $a=\sqrt{3}$  von Mises,  $a = 1.65$  Taylorova teorie pro FCC materiály bez textury a mírně klesá v průběhu deformace).

Zjevnou nevýhodou této metody je velikost nanokrystalických materiálů, která významně omezuje oblast jejich praktických aplikací. Relativně malé disky získávané konvenční HPT nacházejí však své použití v některých speciálních oblastech. Např. jako miniaturní nanomagnet, které mají vynikající magnetické vlastnosti nebo arteriální stenty v lékařství a některá speciální zařízení pro mikroelektromechanické systémy. V poslední době byly učiněny pokusy vyrábět pomocí HPT větší objemové vzorky [7].

### c) Akumulativní spojování válcováním (accumulative roll-bonding – ARB)

Výhodou této metody je, že ji lze používat na konvenčních válcovacích zařízeních. Jak je schématicky znázorněno na obr. 4. [8], nejprve se zválcuje plech na polovinu své výchozí tloušťky. Takto zválcovaný plech se potom rozřeže na dvě poloviny, které se položí na sebe. Aby se dosáhlo dobrého spoje, je třeba kontaktní plochy dokonale odmastit a mechanicky očistit. Poté se tato dvojice opět zválcuje na polovinu výchozí tloušťky a celý proces řezání,



Obr. 4: Metoda ARB

mechanického čištění a spojení a válcování se znovu opakuje. Opakováním celého procesu lze ve výsledném materiálu (tvaru plechu) akumulovat vysokou deformaci. Během válcování lze plech ohřát. Teplota však nesmí být příliš vysoká, aby nedocházelo k rekrytalizaci. Uvádí se, že při procesu ARB se během jednoho cyklu akumuluje asi 80% deformace, tj.

$$\varepsilon_N = 0,8N, \quad (1.4.)$$

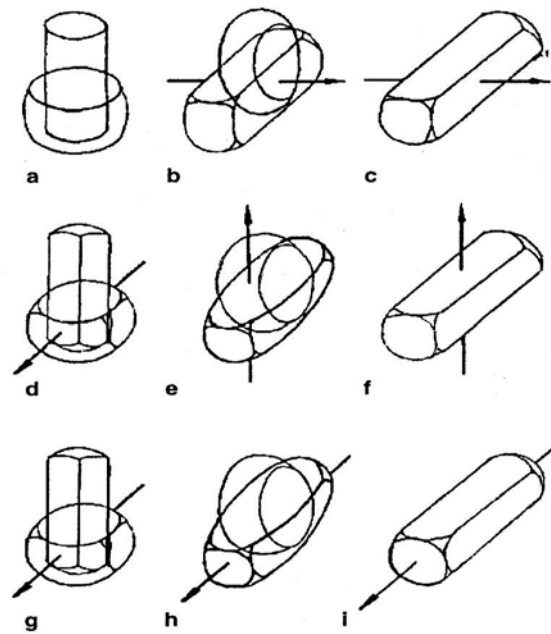
kde N je počet cyklů [8].

Jemnozrná struktura vytvořená při ARB není trojdimenzionálně rovnoosá, zrna jsou výrazně protažená v příčném směru (tzv. struktura pancake). Mikrostruktura po ARB nezávisí na typu materiálu a byla pozorována v mnoha kovech i slitinách. Metoda ARB je vhodná pro výrobu kompozitů s kovovou maticí. Nejprve se vytvoří tenké desky z práškového materiálu, které se potom válcují metodou ARB [9].

### c) Vícesměrové kování (multi-directional forging - MDF)

Vícesměrové kování bylo poprvé použito v první polovině 90. let na vytvoření jemnozrné struktury v vzorcích tvaru objemových bloků [10]. Proces MDF je obvykle spojován s dynamickou rekrytalizací v jednofázových kovech nebo slitinách.

Princip MDF je znázorněn na obr. 5.



Obr. 5: Princip MDF, ukazují vykovávání v různých směrech podél

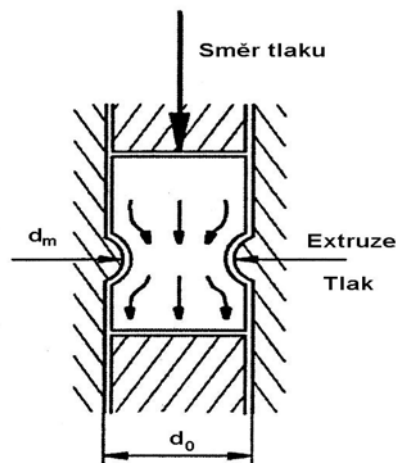
- a-c: 1. osy
- d-f: 2. osy
- g-i: 3. osy

Dochází při něm k opakování operací volného kování zahrnující postupné vykovávání se změnami aplikovaného zatěžování podél jednotlivých os vzorku. Homogenita deformace je při MDF nižší než při ECAP nebo HPT. Tuto metodu lze však použít k vytvoření nanostrukturálního stavu v křehkých materiálech, neboť proces začíná za zvýšených teplot a působící síly jsou při kování relativně nízké. Volba vhodných režimů teploty a rychlosti deformace vede k požadovanému zjemnění zrna. Proces kování probíhá obvykle v teplotním oboru  $0.1-0.5 T_m$ , kde  $T_m$  je absolutní teplota tání a je vhodná pro vytvoření velkých bloků materiálu s nanokrystalickou strukturou [11].

#### **d) Cyklická extruze a tlak (cyclic extrusion and compression – CEC)**

Cyklická extruze a tlak se v anglosaské literatuře často nazývá metoda „hourglass pressing“. Při této metodě se vzorek protlačuje z jedné válcové komory poloměru  $d_0$  do druhé o stejných rozměrech přes zápustku poloměru  $d_m$ , který je mnohem menší než  $d_0$ . Princip této metody je schématicky znázorněn na obr. 6 [12]. V jednom cyklu je vzorek nejprve deformován tlakem v první komoře, potom je podroben extruzi při průchodu zápustkou a nakonec znovu

deformaci tlakem ve druhé komoře. Přírůstek skutečné deformace během jednoho cyklu lze vyjádřit vztahem



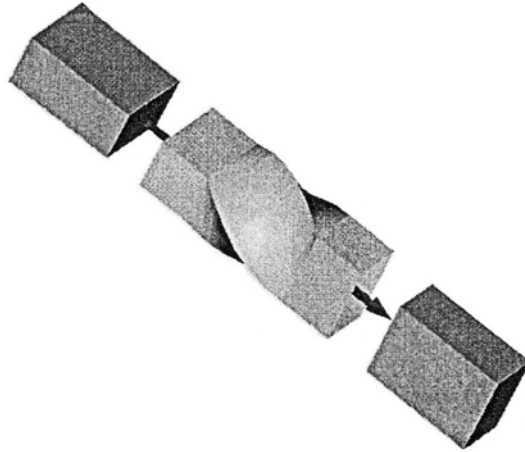
Obr. 6: Metoda CFC

$$\Delta\varepsilon = 4 \ln \left( \frac{d_0}{d_m} \right). \quad (1.5.)$$

Ve druhém cyklu probíhá protlačování opačným směrem, což vede ale k téže posloupnosti deformačních režimů. Proces lze opakovat N-krát střídavým protlačováním vzorku oběma směry. V materiálu se po N cyklech naakumuluje celková deformace  $N\varepsilon$ . Běžně se používají konstrukce s geometrií  $d_m/d_0 \approx 0.9$ , které zajišťují přírůstek deformace  $\Delta\varepsilon \approx 0.4$ . Richert [12] uvádí, že pro vzorky délky 25 mm a průměru 25 mm se mu podařilo dosáhnout skutečných deformací 90. K zamezení ohřevu vzorku během protlačování se používají velmi malé rychlosti protlačování ( $\approx 0.2$  mm/s). Přes vysoké stupně naakumulované deformace jsou výsledná struktura i vlastnosti podobné jako při ECAP resp. HPT, neboť vzhledem k cyklickému charakteru deformace dochází k dodatečné anihilaci dislokací [13].

#### e) Extruze krutem (twist extrusion – TE)

Zjemňování zrna touto metodou bylo poprvé použito v roce 2004 Orlovem [14]. Princip této metody je znázorněn na obr. 7. Během TE je vzorek protlačován zápusťou konstantního průřezu. Při protlačování se vzorek v kanálu otáčí o jistý úhel podél své podélné osy, a je tedy podroben deformaci krutem. Po každém průchodu TE si vzorek podobně jako při ECAP



Obr. 7: Princip TE

Schématické znázornění změny tvaru vzorku při průchodu zápustkou TE

zachovává své rozměry a lze tedy průchody opakovaně opakovat, a tím dosáhnout výrazného zjemnění zrna. Byla navržena celá řada zápustek lišících se geometrií kanálu. Z hlediska akumulace deformace je tato metoda podobná metodě HPT, neboť uložená deformace není homogenní v průřezu, nýbrž se zvyšuje se vzdáleností od osy vzorku. Tato nehomogenita mikrostruktury způsobuje nehomogenitu mechanických vlastností. Oblasti v blízkosti osy vzorku mají výrazně menší pevnost, než oblasti na okraji vzorku. Experimentálně byly takto připravené materiály studovány velmi málo. Nicméně lze předpokládat, že homogenita mikrostruktury se bude zvyšovat s rostoucím počtem průchodů TE.

## **1.2 Nejvýznamnější vlastnosti a charakteristiky jemnozrnných materiálů připravených intenzivní plastickou deformací**

Metodami intenzivní plastické deformace lze v čistých kovech dosáhnout velikosti zrna v rozmezí přibližně 150-300 nm. Ve slitinách mohou být výsledné velikosti zrna ještě menší [15]. Na příklad metodou HPT bylo v intermetaliku  $Ni_3Al$  vytvořeno zrno velikosti 60 nm, zatímco a ve slitinách TiNi bylo rovněž metodou HPT dosaženo plně amorfního stavu [16,17].

Strukturální charakteristiky materiálů připravených intenzivní plastickou deformací jsou velmi komplikované a mikrostrukturu nelze charakterizovat pouze vytvořením velmi jemných zrn, nýbrž rovněž přítomností nerovnovážných hranic zrn s vysokou hustotou tzv. extrinsecích

dislokací a vakancí [18, 19], vysokými distorzemi krystalové mřížky a dokonce i lokálními změnami složení jednotlivých fází [15, 20].

Vývoj mikrostruktury v jemnozrnných materiálech vytvořených intenzivní plastickou deformací není dosud zcela vysvětlen a mezi jednotlivými autory panují značné názorové rozdíly. Někteří se pokouší vysvětlit a korelovat vývoj mikrostruktury s rekrystalizací *in-situ* [21], jiní spatřují původ ve vytváření nebo fragmentaci buněčné dislokační struktury. Velikost dislokačních buněk přitom klesá s rostoucím napětím během intenzivní plastické deformace [22, 23, 24]. Akumulace misorientace mezi sousedními dislokačními buňkami nastává současně s poklesem jejich průměrné velikosti a vede k postupné transformaci buněčné struktury. Z polarizovaných dipólových stěn se vytváří nová jemnozrnná struktura, ve které převažují polarizované sklonové hranice, které způsobují zvyšování vzájemné orientace mezi jednotlivými zrny [23, 24]. Podle názoru těchto autorů nemůže být nejmenší velikost zrna dosažitelná intenzivní plastickou deformací menší než velikost původních dislokačních buněk, ze kterých se vyvinula, tedy řádu stovek nanometrů. Nedávno bylo zjištěno, že v Ni připraveném galvanickým naprašováním, vzniklo po HPT zrna, jehož velikost se blížila spodní limitě dosažitelné v hrubozrnném Ni metodou HPT. To znamená, že konečná velikost je určována spíše parametry zpracování a nikoliv uloženou deformací v materiálu [25]. Nicméně dosud neexistuje konsistentní model, který by vysvětlil tvorbu nanokrystalických zrn při intenzivní plastické deformaci.

Nejvýznamnější charakteristikou intenzivní plastické deformace je to, že vede k výraznému zjemnění velikosti zrna. Tím umožňuje získat materiál s výrazně lepšími mechanickými vlastnostmi, který může mít navíc i další unikátní vlastnosti. Jednou z takových výjimečných vlastností je překvapivá a u běžných hrubozrnných materiálů zcela neobvyklá kombinace vysoké pevnosti a vysoké tvárnosti, která byla poprvé pozorována v jemnozrnné mědi a titanu a později prokázána v celé řadě dalších kovů a slitin připravených intenzivní plastickou deformací [26, 27, 28, 29]. Podrobné studie těchto materiálů ukázaly, že unikátní kombinace vysoké pevnosti a tvárnosti je zapříčiněna speciálními strukturálními rysy jemnozrnných materiálů, jakými jsou nerovnovážený charakter hranic zrn, bimodální distribuce velikostí zrn nebo přítomnost nanokrystalických částic druhých fází. Tyto výsledky vedly k objevu nových mechanismů deformace v nanokrystalických pevných látkách včetně pokluzů po hranicích zrn za nízkých teplot [30] nebo generace neúplných dislokací a dvojčatění [31].

Speciální způsob tváření během intenzivní plastické deformace a s tím spojené zlepšení pevnosti a tvárnosti pravděpodobně způsobuje významné zlepšení meze únavy a lomové houževnatosti [32].

Další výjimečnou vlastností jemnozrnných materiálů je jejich superplastické chování při velmi vysokých rychlostech deformace a nízkých teplotách [15, 33]. Tyto výjimečné vlastnosti jsou velmi důležité pro praktické aplikace, neboť umožňují rychlé superplastické tváření součástí složitých tvarů, které se využívají v automobilovém nebo leteckém průmyslu [34].

Ačkoliv se až do současné doby věnovalo maximální úsilí na dosažení zlepšení mechanických vlastností strukturních materiálů připravených intenzivní plastickou deformací, v nedávné době byly získány významné objevy i v jiných oblastech. Panuje všeobecná shoda v názoru, že zvýšení plochy hranic zrn během intenzivní plastické deformace může vést k zlepšení různých kinetických vlastností kovových materiálů. Bylo zjištěno, že kinetiku plasmového nitridování u některých ocelí lze urychlit pomocí HPT [35]. Podobně bylo zjištěno, že kinetiku absorpce/desorpce vodíku v hořčíkové slitině ZK60 lze urychlit intenzivní plastickou deformací, např. metodou ECAP [36]. Tento poznatek je velice významný z hlediska možných aplikací v oblasti životního prostředí. Všechny tyto poznatky naznačují nové cesty využití nově vyvinutých funkčních materiálů připravených intenzivní plastickou deformací.

Je však třeba zdůraznit, že komplexní struktura materiálů připravených intenzivní plastickou deformací může rovněž vyvolat jejich multifunkční vlastnosti. Na příklad, nanokrystalické slitiny TiNi vykazují současně vynikající mechanické (superplasticita) a funkční vlastnosti (paměťový jev) [37]. Tyto výjimečné vlastnosti nanokrystalické slitiny TiNi tím ostře kontrastují s konvenční hrubozrnnou litinou TiNi. Jiným příkladem jsou magnetické materiály připravené intenzivní plastickou deformací, např. Fe-Co [38]. Nanokrystalická struktura způsobuje nejen vynikající mechanické vlastnosti, ale rovněž významně lepší magnetické vlastnosti ve srovnání s hrubozrnnou slitinou Fe-Co. Tyto vlastnosti jsou způsobeny speciální interakcí magnetických momentů podél hranic zrn. Z těchto důvodů se ve výzkumu nanomateriálů rychle rozvíjí nový obor inženýrství multifunkčních materiálů.

### 1.3 Probíhající výzkum a nové trendy

Trh pro nanokrystalické materiály existuje v každé oblasti výrobků, kde se požadují vynikající mechanické vlastnosti, jako vysoká pevnost, vhodný poměr pevnost/hmotnost a vysoká mez únavy. Nanomateriály mají potenciálně významné využití v mnoha průmyslových oborech, jako je letectví, doprava, lékařství, sport, potravinářský, chemický a elektrotechnický průmysl. Oprávněně se lze domnívat, že snaha o zjemňování velikosti zrna vedoucí k zlepšování vlastností materiálů zůstane základním úkolem pro jejich tváření intenzivní plastickou deformací i v blízké budoucnosti.

Nové možnosti nabízejí nedávné objevy jako jsou intenzivní plastickou deformací vyvolané fázové transformace [39, 40, 41] nebo tvorba vakancí [42], které vedou k vytváření nových nanostruktur s vynikajícími vlastnostmi.

V současné době metody intenzivní plastické deformace začínají opouštět laboratorní výzkum. Potenciální komerční využití jemnozrnných materiálů získává postupně stále větší význam [45, 44, 46, 47]. Tento vývoj probíhá několika cestami. První cestou je intenzivní výzkum vlastností čistých kovů a komerčních slitin. Zejména komerční slitiny získávají díky tomu rostoucí potenciál pro možné průmyslové aplikace. Mezi vědeckou komunitou je v současné době stále větší pozornost směřována k vývoji ekonomicky dostupných metod objemové výroby jemnozrnných kovů a slitin metodami intenzivní plastické deformace [46, 47, 48]. Jako příklad lze uvést vývoj nové technologie sestávající ze dvou kroků - ECAP s následným termomechanickým zpracováním kterou začaly být úspěšně vyráběny dlouhé tyče z nanokrystalického Ti pro lékařské aplikace [46]. U Ti komerční čistoty bylo dosaženo meze kluzu 1100 MPa a pevnosti 1230 MPa a současně tažnosti přibližně 14% [49]. Touto technologií byly vyrobeny objemové Ti tyče o průměru 6.5 mm délky přesahující 800 mm. Mechanické vlastnosti podél tyče se měnily v rozmezí pouze  $\pm 5\%$ . Celková využitelnost materiálu převyšovala 65%. Tyto výsledky jasně ukazují vysoký potenciál spočívající v kombinování intenzivní plastické deformace a termomechanického zpracování pro komerční výrobu poloproduktů z Ti pro lékařské účely. Předpokládá se, že podobné přístupy bude možné použít pro výrobu jemnozrnných materiálů, které budou mít řadu praktických použití, jako např. lehké výrobky s vynikajícími vlastnostmi, jako jsou horská kola nebo součástky pro automobily [44].

Zvětšování velikosti vzorků (tzv. up-scaling) používaných a získávaných při různých metodách intenzivní plastické deformace může rovněž výrazně rozšířit rozsah praktického

využití nanokrystalických materiálů. Nedávné výzkumy prokázaly možnosti zvětšování velikosti výchozího materiálu na mechanické vlastnosti, vývoj mikrostruktury a zpracovatelnosti za vysokých teplot u komerční slitiny Al6061 z laboratorního měřítka (vzorky průměru 12.5 mm) na „průmyslové“ podmínky (průměr 100 mm) [50]. Tento výzkum společně s dalšími staršími pracemi jasně potvrdil možnost zvětšování velikosti (up-scaling) výchozího materiálu u metody ECAP. Druhá cesta výzkumu směřuje opačným směrem a vede ke zmenšování výchozího rozměru materiálu (tzv. down-scaling) a otevírá nové směry výroby materiálu pro miniaturní aplikace. Nedávné práce ukázaly pozitivní výsledky na materiálech připravených metodou ECAP pomocí protlačovacích forem s velikostí kanálu kolem 1 mm [51]. Další metodou je tzv. infiltrace v pevném stavu (solid state infiltration). Při této metodě jsou atomy Al natlačovány za vysokého tlaku do porozní oceli [52]. Ačkoliv jsou tyto metody teprve na začátku, je zřejmé, že i v těchto oblastech lze použít obecnou filosofii a základní charakteristiky tváření pomocí intenzivní plastické deformace.

#### **1.4 Měď a její slitiny**

Měď je dorada zbarvený tažný a tvárný kov s vysokou tepelnou a elektrickou vodivostí. Pouze stříbro má za pokojové teploty větší elektrickou vodivost. Měď je v periodické tabulce prvků ve stejné třídě atomů jako stříbro a zlato, protože všechny mají zaplněný jeden s-orbital jedním elektronem. Podobnost v elektronové struktuře vede k podobným vlastnostem, jako je elektrická a tepelná vodivost.

Měď se díky snadné dostupnosti v přírodě a nízká ceně na trhu využívá v celé řadě odvětví. V průmyslu má nezastupitelné místo v elektrotechnice, kde většina elektrických spojů a vedení je vyráběna z mědi, v energetice, kde je měď využívána při konstrukci transformátoru, elektromagnetických motorů a generátorů, ve stavitelství, při povrchové ochraně korodujících částí, v chemickém odvětví, při výrobě chemických látek, ale také jako katalyzátor mnohých reakcí atd. V lékařství se využívá pro své biostatické vlastnosti na různé povrchy, aby se zabránilo šíření bakterií. V neposlední řadě má své uplatnění i při konstrukci zařízení a přístrojů pro vědecké účely, jako jsou elektromagnety, vakuové trubice, rentgenové lampy, tepelné výměníky atd.

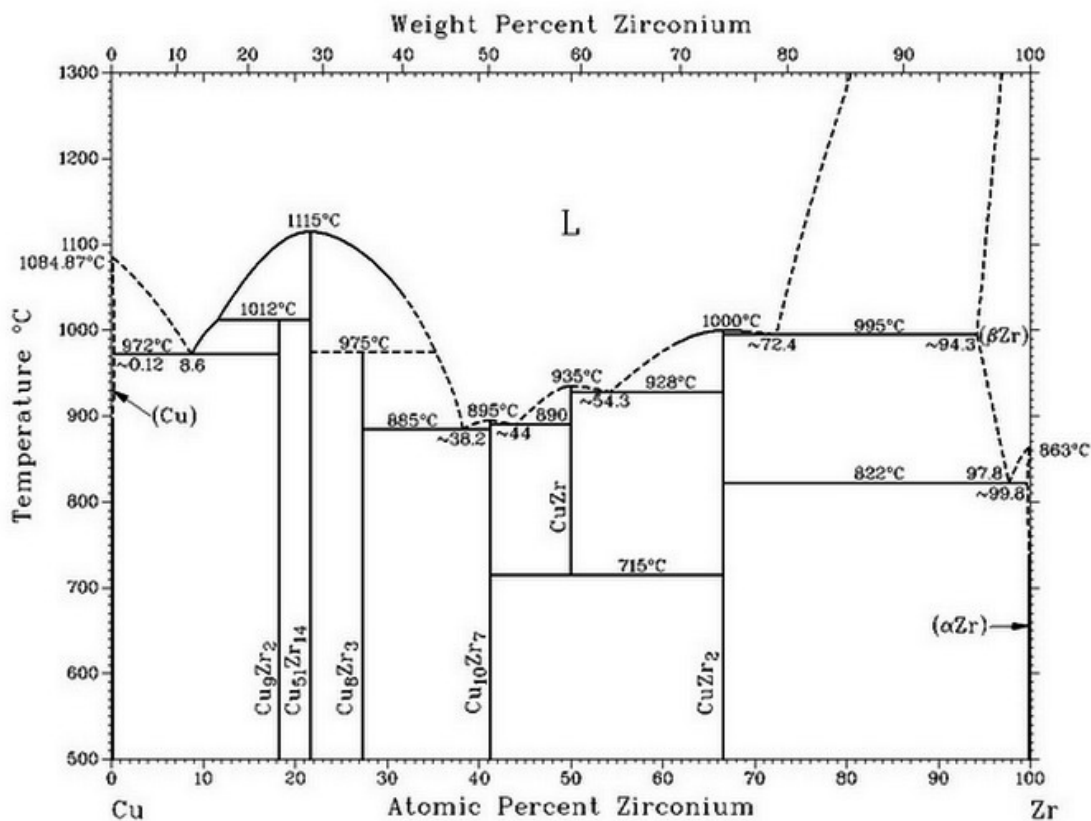
Důležitou roli hrají také slitiny mědi, a to jak tradiční (bronz a mosaz), tak nově objevené. Liší se jak chemickým složením, tak postupem při výrobě. Například slitina Cu s 2,7% Be má vysokou tvrdost. Konstantan (55%Cu a 45%Ni) má tu vlastnost, že jeho

rezistivita je konstantní pro široký teplotní interval. Slitina Cu–Ni–Fe má dobré magnetické vlastnosti a využívá se pro výrobu permanentních magnetů. Slitina Cu a Ni zpevněná Fe je korozně odolná v mořské vodě, proto se využívá na výrobu trupů lodí a plášťů ponorek. Slitina (50%Cu, 45%Al a 5%Zn) známá jako „Devardova slitina“ se využívá jako testovací materiál pro zjištění dusičných iontů. Manganin (86%Cu, 12%Mn a 2%Ni) má téměř konstantní teplotní roztažnost a využívá se v rezistorech. V některých zemích (USA) se používá pro výrobu standardu odporu. Slitiny Cu-Al-Mn vykazuje tepelně aktivovanou tvarovou paměť.

## 2. STUDOVANÝ MATERIÁL A JEHO PŘÍPRAVA

### 2.1 Cu, CuZr

Pro studium v rámci této práce byly použity dva materiály, měď technické čistoty (99.95%) a slitina mědi s 0.18 váhovými procenty zirkonia. Materiály byly odlity ve VÚK Panenské Břežany. Z bloku byly nařezány hranoly o rozměrech 10mm x 10mm x 60mm. Pro zajištění homogenity byly žihány při teplotě 450°C po dobu 2 hodin. Teplota žihání byla zvolena tak, aby se ve slitině CuZr vytvořily dvě fáze – substituční tuhý roztok Zr v Cu a fáze  $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ . Rovnovážný fázový diagram systému Cu-Zr je znázorněn na obr. 8. Krystalová struktura fáze  $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$  je typu  $\text{AuBe}_5$ . Jedná se o kubickou strukturu, která má 24 atomů v základní buňce a mezirovinnou vzdálenost 6,1 Å. Mez rozpustnosti Zr v Cu je 0.12 atomových procent.



Obr. 8: Fázový diagram systému Cu-Zr



### 3. METODY MĚŘENÍ

#### 3.1 Tahové zkoušky

Z deformovaných vzorků po ECAPu byl vysoustružen tvar pro tahové vzorky (obr. 10). Jednotlivé vzorky ve tvaru tenkých plechů tloušťky 1 mm byly nařezány na diamantové pile. Výsledné rozměry aktivní části vzorků byly 6mm x 1mm x 18,5mm. Tahové zkoušky byly měřeny na hydraulickém deformačním přístroji Instron 8850. Všechny zkoušky probíhaly za pokojové teploty a při rychlosti příčnicku 2 mm/s ( $\dot{\varepsilon} = 1,8 \cdot 10^{-3} s$ ).



Obr.10: Vzorky pro tahové zkoušky

Během zkoušky byly pomocí počítače odečítány dvojice bodů  $F_i$ ,  $e_i$ , kde  $F_i$  je velikost působící síly a  $e_i$  je poměrné prodloužení, které je definováno vztahem

$$e = \frac{l - l_0}{l_0}, \quad (3.1.1)$$

kde  $l_0$  je počáteční délka vzorku a  $l$  je okamžitá délka vzorku. Průběh plastické deformace se obvykle znázorňuje jako závislost skutečného napětí  $\sigma$  určené vztahem

$$\sigma = \frac{F}{S_0}(1 + e), \quad (3.1.2)$$

(kde  $S_0$  je počáteční průřez vzorku) na skutečné deformaci (skutečné poměrné prodloužení)  $\varepsilon$ , určené podle vztahu

$$\varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l}, \quad (3.1.3)$$

který lze převést na výraz

$$\varepsilon = \ln(1 + e). \quad (3.1.4)$$

Na křivkách  $\sigma$ - $\varepsilon$  stanovujeme charakteristická napětí – mez kluzu  $\sigma_{0,2}$  odpovídající napětí, při kterém je dosaženo plastické deformace 0,2%, a mez pevnosti  $\sigma_{\max}$ , kterou určíme pomocí vztahu

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{S_0} . \quad (3.1.5)$$

Další charakteristickou veličinou plastické deformace je tažnost  $A$  (poměrné prodloužení při lomu), kterou stanovíme ze vztahu

$$A = \frac{l_f - l_0}{l_0} , \quad (3.1.6)$$

kde  $l_f$  je délka vzorku při lomu.

## 3.2 Světelná mikroskopie

Vzorky byly nařezány na rozměry 5 mm x 5 mm x 3 mm. Poté byly fixovány pomocí MetaFix do vhodného tvaru pro leštění. Dále byly mechanicky obroušeny na brusném papíru hrubosti 300, 600 a 1200 a poté leštěny pomocí 0,7  $\mu\text{m}$  a 0,3  $\mu\text{m}$  diamantové pasty. Pro zviditelnění hranic zrn bylo použito leptadlo 2g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 100ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 4ml nasycené  $\text{NaCl}$  + 8ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Proces leptání trval přibližně 10 sekund. Pozorování bylo prováděno na světelném mikroskopu AXIO Imager A1m.

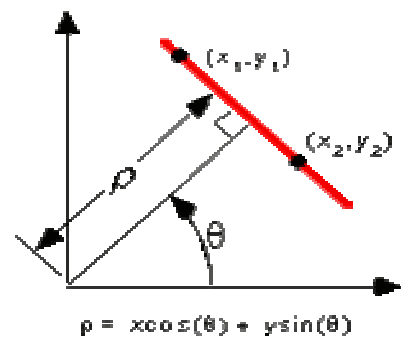
## 3.3 TEM

Mikrostruktura obou materiálů v základním stavu, po 1, 2, 4 a 8 průchodech byla pozorována pomocí elektronového mikroskopu Jeol 2000FX při urychlovacím napětí 200 kV. Některá pozorování byla provedena na elektronovém mikroskopu Philips CM 200 na Technické univerzitě Clausthal v Německu. Vzorky byly nejprve mechanicky ztenčeny jemnými brusnými papíry na tloušťku 150  $\mu\text{m}$  a mechanickou raznicí z nich byly vyraženy disky o průměru 3 mm. Disky byly elektrolyticky slešťovány na zařízení Tenupol 5 při teplotě  $-30^\circ\text{C}$ , napětí 10 V a proudu přibližně 40 mA. Jako elektrolyt byl použit roztok 33%  $\text{HNO}_3$  s ethanolem.

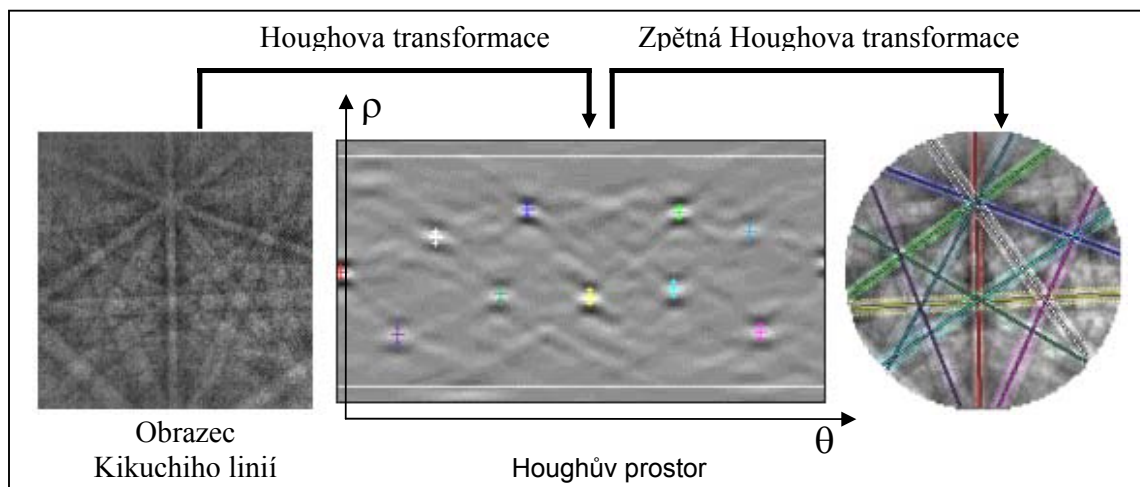
### 3.4 EBSD

Struktura hranic zrn, zejména její vývoj s deformací po ECAP, byla pozorována pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu Quanta 200 FEG ve VÚK Panenských Břežanech, který je vybaven systémem EBSD (electron back-scattered diffraction). Zdrojem elektronů je tzv. studená katoda - FEG (Field Emission Gun) – Schottkyho typ. Jedná se o wolfranový hrot s oxidem zirkonu. Přístroj pracuje s urychlovacím napětím v rozsahu 200 V až 30 kV.

Materiál byl mechanicky broušen na brusných papírech 600, 800 a 1200. Následovalo leštění diamantovou emulzí a nakonec byl použit koloidní křemík. Pozorování probíhalo při urychlovacím napětí 25 kV při náklonu vzorku 70°. Vlastní měření probíhá automaticky, využívá se zpětně odražených elektronů, které vytváří tzv. Kikuchiho linie na stínítku EBSD kamery. Obraz je uložen do počítače a zpracován pomocí Houghovy transformace (obr.11). Převodem obrazu do Houghova prostoru ( $x, y \rightarrow \rho, \theta$ ) se transformují všechny body ( $x,y$ ) na linii do jediného bodu ( $\rho, \theta$ ). Po určení maxim v Houghově prostoru je užita zpětná Houghova transformace, kterou se vytvoří mapa Kikuchiho linií, jež obsahuje informace o orientaci příslušného bodu ( $x,y$ ), ze kterého byl původní obraz získán (obr.12).

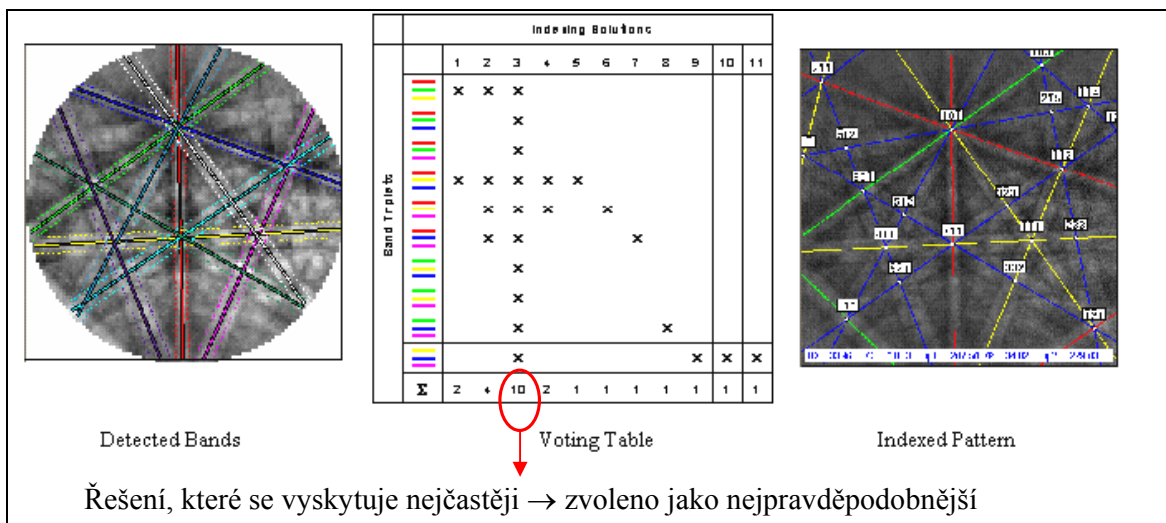


Obr.11: Houghova transformace



Obr. 12: Schématické znázornění vytvoření obrazu Kikuchiho linií z naměřených dat

Pro správné indexování mapy Kikuchiho linií musí operátor zadat krystalovou strukturu a mřížkové parametry měřených fází. Pro každou fázi jsou vypočteny úhly mezi jednotlivými póly Kikuchiho linií a uloženy do tabulky. Tyto úhly charakterizují danou krystalovou strukturu. Pro každou trojici Kikuchiho linií jsou změřeny vzájemné úhly a ty jsou porovnány s teoretickými hodnotami v tabulce. Možností, jak indexovat Kikuchiho linie, je vždy několik. Řešení, které se vyskytuje nejčastěji, je vybráno jako nejpravděpodobnější (obr. 13).



Obr. 13: Nejpravděpodobnější indexace Kikuchiho linií

V každém měřeném bodě je zaznamenána pozice měřeného bodu a krystalová orientace pomocí Eulerových úhlů ( $\varphi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\varphi_2$ ).

Při zpracování výsledků měření jsou významné dva parametry:

**a) Parametr kvality** (Image Quality – IQ) obrazce Kikuchiho linií je úměrný počtu detekovaných maxim v Houghově transformaci a je také závislý na materiálu a podmínkách měření.

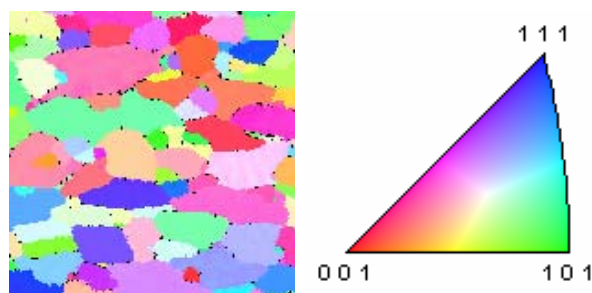
**b) Parametr spolehlivosti indexování** ( Confidence index – CI) je určen pomocí vztahu

$$CI = \frac{V_1 - V_2}{V_{ideal}} \quad (3.4.1)$$

kde  $V_1$  a  $V_2$  je počet možných řešení pro 1. a 2. řešení a  $V_{IDEAL}$  je celkový možný počet řešení odpovídající detekovanému obrazci.

CI nabývá hodnot v intervalu 0 – 1. Již při hodnotě  $CI > 0,1$  (pro FCC) lze indexování považovat z 95% správné.

Výsledkem měření jsou mapy orientací. Každá barva přísluší některé z orientací, které jsou zobrazeny v trojúhelníku orientací (obr. 14.)

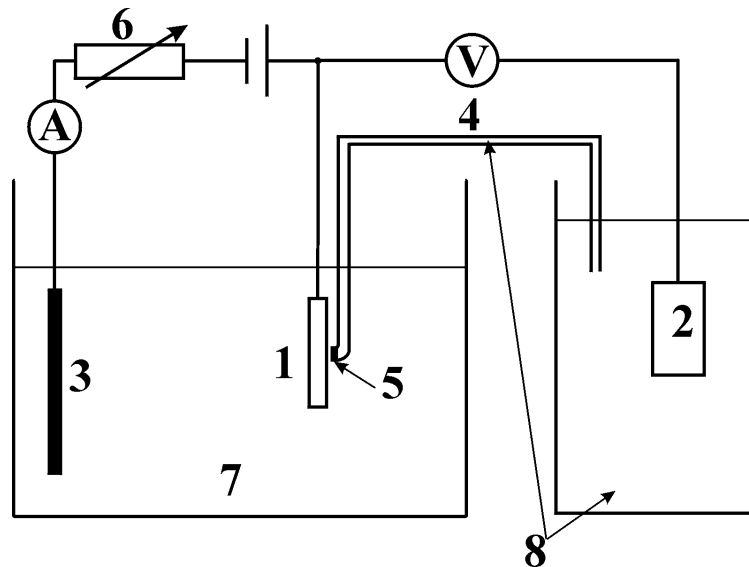


Obr. 14: Mapa orientací + trojúhelník orientací

### 3.5 Korozní zkoušky

Měření korozní odolnosti vzorků probíhala na Fakultě strojního inženýrství Žilinské univerzity. Vzorky byly na diamantové pile nařezány do konečného rozměru 5 mm x 5 mm x 3 mm. Poté byly obroušeny na brusném papíru se zrnitostí 1200. Poslední úpravou povrchu bylo odmaštění pomocí toluenu. Měření probíhala na tří-elektrodovém měřicím přístroji Voltalab 10 – PGZ 100 pomocí řídicího programu VoltaMaster 4. Měřicí elektroda byla vybavena rotační hlavicí, jako pomocná byla použita platinová elektroda a referenční nasycená kalomelová elektroda. Samotné měření probíhalo ve třech roztocích 0,01M NaCl, 0,1M NaCl a 1M NaCl. Tyto roztoky byly vybrány záměrně, neboť měď a její slitiny jsou nejméně korozně odolné v roztoku s chloridovými ionty. U jednotlivých vzorků byla měřena korozní potenciodynamická polarizační křivka.

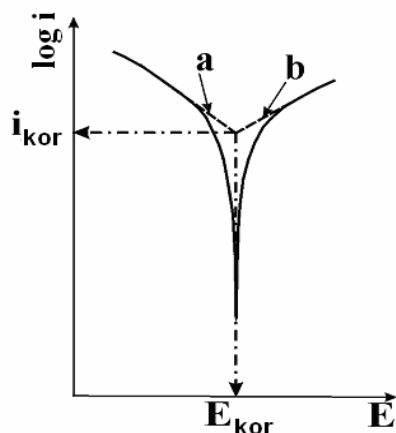
Jelikož se na katedře fyziky materiálů Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy tato metoda běžně nepoužívá, uvedu zde základní informace týkající se vyhodnocení korozních zkoušek tzv. potenciodynamickou metodu. Potenciodynamická polarizace charakterizuje kovový vzorek na základě závislosti proudové hustoty na potenciálu vzorku vůči referenční elektrodě. Potenciál vzorku  $E$  se postupně posouvá anodickým směrem (případně směrem katodickým). Vzorek se tedy chová jako anoda, přičemž koroduje. Nebo vytváří oxidickou vrstvu. Princip průběhu potenciodynamické zkoušky je znázorněn na obr.15 [54].



Obr. 15: Princip průběhu potenciodynamické zkoušky, 1 – vzorek, 2 – referenční elektroda, 3 – pracovní elektroda, 4 – solný můstek, 5 – polopropustná membrána, 6 – regulační prvek, 7 – elektrolyt, 8 – roztok vlastních iontu referenční elektrody

Ponořením kovového vzorku do kapaliny (elektrolytu) se jeho potenciál ustálí na určité hodnotě vůči referenční elektrodě, která se rovná hodnotě korozního potenciálu  $E_{kor}$ . Vzorek při  $E_{kor}$  vytváří na svém povrchu anodické a katodické proudy, které mají stejnou velikost – vzorek je v rovnováze s prostředím. Potenciál  $E_{kor}$  je definován jako potenciál, při kterém se oxidační rychlost rovná redukční rychlosti. Pokud je vzorek mírně polarizován v kladném směru, bude pracovat více jako anoda, tj. zvýší se anodický proud na úkor katodického. Polarizace znamená, že použitím regulovatelného vnějšího zdroje napětí je vzorek donucen posunout se na jiný potenciál než  $E_{kor}$ . Proud je v takovém případě algebraickým součtem anodického a katodického proudu. Pokračováním polarizace vzorku v kladném směru se katodická složka stane zanedbatelná vůči anodické složce. Pokud probíhá polarizace v opačném (záporném) směru, anodická složka se stane zanedbatelná vůči katodické složce.

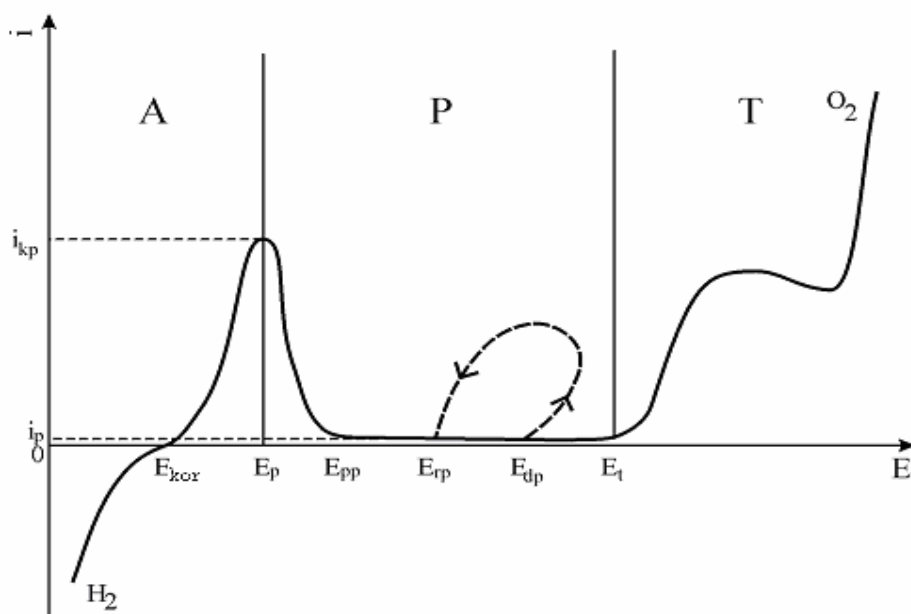
Experimentálně se polarizační charakteristika měří tak, že se vynáší absolutní hodnota proudové hustoty v závislosti na potenciálu vzorku vůči referenční elektrodě. Vzhledem k tomu, že se proudy při měření mění v rozmezí několika řádů, proud se vynáší v logaritmickém měřítku a potenciál v lineárním (obr. 16). Z této potenciodynamické křivky můžeme určit sklon anodické a katodické části křivky (tzv. Tafelova metoda).



Obr. 16: Stanovení charakteristických veličin  $E_{kor}$  a  $i_{kor}$  Tafelovou metodou (a – anodická část, b – katodická část potenciodynamické polarizační křivky)

Průsečík obou tečen určuje korozní charakteristiku materiálu v daném prostředí - korozní potenciál  $E_{kor}$  a korozní proudovou hustotu  $i_{kor}$  [55]. Z termodynamického hlediska určuje korozní potenciál odolnost kovu vůči korozi a korozní proudová hustota určuje rychlost korozního procesu.

Přehled o průběhu elektrochemických reakcí a korozních vlastnostech kovů nebo slitin v široké oblasti potenciálů poskytuje tzv. potenciodynamická polarizační křivka daném korozním prostředí [56].



Obr. 17: Úplná polarizační křivka

Na obrázku (obr. 17) je schématicky znázorněna křivka úplné polarizace, na které lze obecně pozorovat 3 oblasti, které charakterizují odlišné chování materiálu v korozním prostředí. V potenciálové oblasti A polarizační křivky se kov vyskytuje v aktivním stavu. Významnou charakteristikou této oblasti je korozní potenciál  $E_{kor}$  [57]. Při potenciálu zápornějším, jako je  $E_{kor}$ , postupně zpomaluje částečná anodická reakce (koroze) a kov přechází do imunního stavu (z praktického hlediska se jedná o oblast katodové ochrany). Úsek polarizační křivky směrem ke kladným hodnotám od  $E_{kor}$  zodpovídá nadpětí anodické reakce v aktivním stavu. Čím je u daného materiálu toto nadpětí vyšší, tím lepší má kov odolnost vůči korozi v aktivním stavu. Při proudovém maximu ( $i_{kp}$ ), na rozhraní aktivního (A) a pasivního (P) stavu, se již vytvářejí podmínky pro vznik tuhých korozních produktů, tedy vznikají pasivní vrstvy. Při potenciálu úplné pasivace  $E_p$  nastává úplná pasivace a korozní rychlost procesu klesá na velmi nízkou hodnotu (u typicky pasivních kovů).

Na přechodu do pasivního stavu je třeba překonat kritickou proudovou hustotu  $i_{kp}$ . Čím je hodnota  $i_{kp}$  nižší, tím snadněji přechází kov do pasivního stavu. Podmínkou samovolné pasivace je, aby při pasivačním potenciálu  $E_p$ , mohl být v daném prostředí částečný katodický proud  $i_k$  vyšší než  $i_{kp}$ . Pro kovy jako je Al, Ti a Zr je  $E_p$  zápornější než vylučování vodíku, a tedy se tyto kovy mohou v daném prostředí samovolně pasivovat.

Pokud chceme využít odolnosti kovu v pasivní oblasti, je potřeba udržet potenciál v oblasti mezi  $E_p$  a  $E_t$ . V určitých agresivních prostředích některé ionty (např. Cl<sup>-</sup>) pronikají lokálně přes oslabená nebo porušená místa k obnaženému kovu a ten začne na malé ploše intenzivně korodovat. Takové lokální narušení pasivní vrstvy zaznamenáme vzrůstem proudové hustoty při potenciálu nižším než je  $E_t$ . Hustota nepasivačního potenciálu  $E_{dp}$ , při kterém dochází k lokální korozi, závisí na agresivitě prostředí, charakteru pasivní vrstvy, čistoty kovu, teplotě atd. Napadené lokality se mohou v daných podmínkách znovu pasivovat při nepasivačním potenciálu  $E_{rp}$ .

Při potenciálu vyšším než je  $E_t$  začíná oblast transpasivity. V této oblasti narůstá proudová hustota v anodové oblasti. Znamená to, že kov se opět aktivně rozpouští a rychlost rozpouštění roste s rostoucím potenciálem. Příčinou je změna charakteru korozních produktů, které již mají jiné vlastnosti a neposkytují ochranu kovu v daném prostředí.

## 4. VÝSLEDKY A DISKUSE

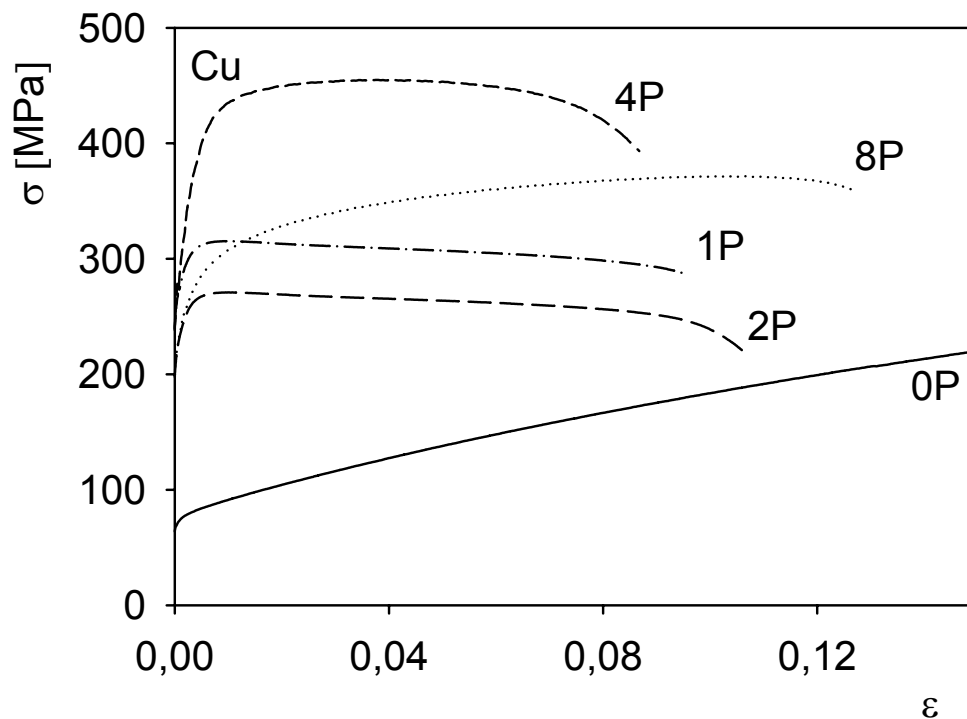
Cílem předložené práce bylo studovat mechanické vlastnosti, vývoj mikrostruktury a korozní chování jemnozrnných polykrystalů čisté mědi a slitiny CuZr připravených intenzivní plastickou deformací po různém počtu průchodů zápustkou ECAP. Při studiu byly použity následující experimentální metody:

- i) mechanické vlastnosti:   - mechanické zkoušky  
                                  - zkoušky mikrotvrlosti
- ii) vývoj mikrostruktury:   - optická mikroskopie  
                                  - skenování elektronová mikroskopie  
                                  - transmisní elektronová mikroskopie  
                                  - EBSD
- iii) korozní chování:       - potenciodynamické korozní zkoušky

### 4.1 Mechanické vlastnosti

#### a) Čistá měď

Na obr. 18 jsou znázorněny křivky skutečné napětí – skutečná deformace pro vzorky z čisté mědi pro různý počet průchodů. Z obrázku je zřejmé, že již po prvním průchodu dochází v materiálu k výrazným změnám mechanických vlastností. Závislost napětí na deformaci je pro hrubozrnné vzorky mědi velmi odlišná od deformovaného materiálu, proto je na obr. 18 znázorněna pouze její část. Na křivce hrubozrnného materiálu pozorujeme dlouhou část, kdy se materiál zpevňuje. Naproti tomu deformované vzorky po ECAP mají pouze krátkou oblast zpevnění a poté se deformují téměř s konstantním zatížením. Tažnost nedeformovaného materiálu byla asi 40%, což je přibližně 4x více než u deformovaného materiálu, kde byla pozorována průměrná tažnost kolem 10%. V tabulce 1 jsou uvedena charakteristická napětí a tažnosti jednotlivých vzorků. Graficky jsou charakteristická napětí znázorněna na obr. 19.



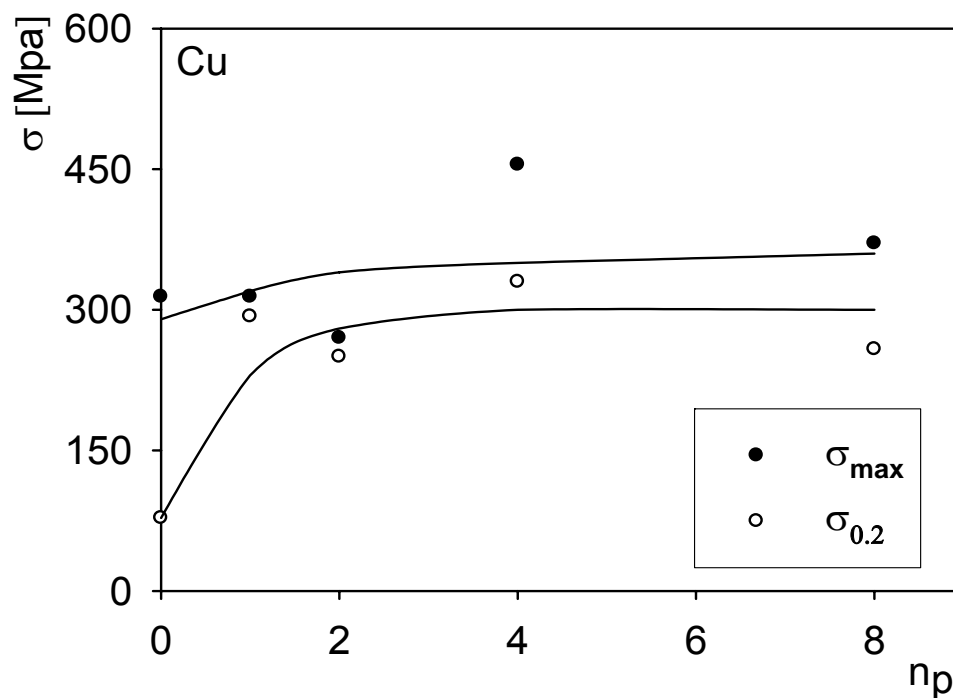
Obr. 18: Křivky skutečné napětí – skutečná deformace pro vzorky mědi

Ve vzorku po 1 průchodu pozorujeme výrazné zvýšení deformačního napětí. Mez kluzu  $\sigma_{0,2}$  po 1 průchodu je téměř trojnásobná ve srovnání s nedeformovaným materiálem (obr. 19). Další protlačování již nevede k výraznějšímu vzrůstu  $\sigma_{0,2}$ , dochází tedy k nasycení deformačního napětí. Výjimku tvoří pouze vzorek po 4 průchodech, kde výrazný vzrůst  $\sigma_{0,2}$  byl zřejmě způsoben lokální nehomogenitou struktury. Tuto skutečnost rovněž potvrzují i další nezávislá měření jiných fyzikálních vlastností. V důsledku nedostatku materiálu nebylo možné provést ověřovací experimenty na vzorku po 4 průchodech.

Průchody	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	A (%)
0	80	314	40,0
1	293	314	9,5
2	250	270	10,6
4	330	455	8,7
8	258	371	12,6

Tab. 1: Mez kluzu, mez pevnosti a tažnost pro vzorky mědi

Odlišně se chovají hodnoty meze pevnosti ( $\sigma_{\max}$ ), které se s rostoucím počtem průchodu liší velmi málo (výjimku tvoří pouze vzorek po 4 průchodech) – viz. obr. 19.



Obr. 19: Charakteristická napětí  $\sigma_{0,2}$  a  $\sigma_{\max}$  pro Cu

Námi získané výsledky můžeme porovnat s Torre et al. [55] (tab. 2), kteří měřili deformační charakteristiky čisté mědi připravené pomocí ECAP s použitím zpětného tlaku 25 MPa. Hodnoty charakteristického napětí a tažnosti převážně z této práce jsou uvedeny v tab. 2.

Průchody	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	A (%)
0	68	332	45
1	342	358	8,9
2	407	424	8,6
4	415	455	8,2
8	385	449	8,5

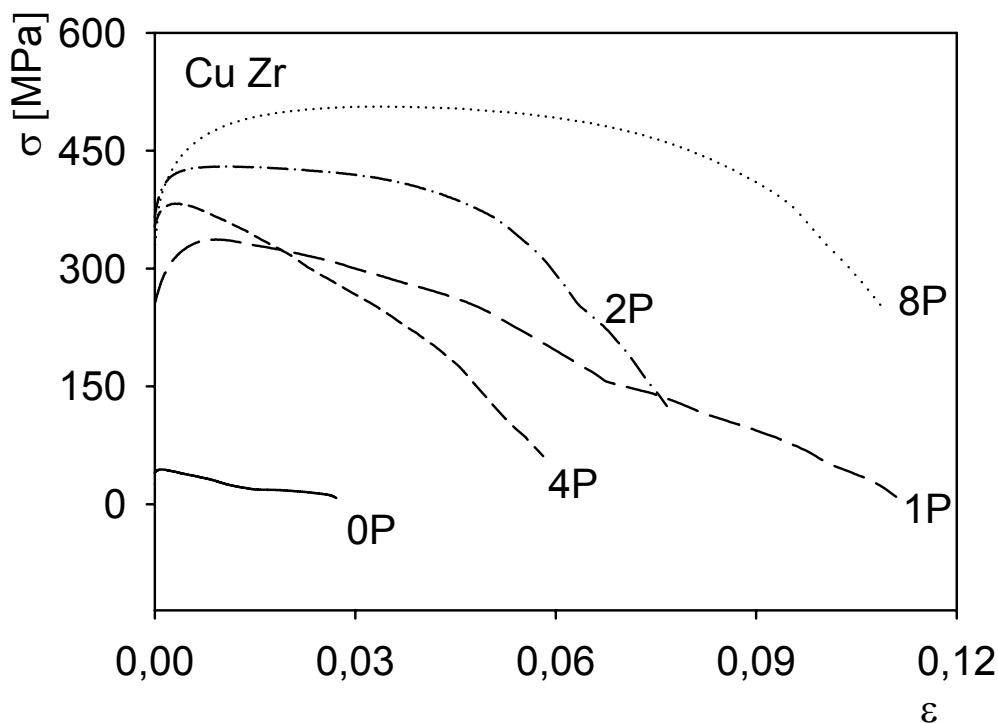
Tab. 2: Mez kluzu, mez pevnosti a tažnost pro vzorky mědi převzaté z [55]

Tažnosti deformovaných vzorků si v rámci chyby odpovídají. Pouze u nedeformované mědi pozorovali autoři asi o 5% větší tažnost. Hodnoty charakteristických napětí  $\sigma_{0,2}$  a  $\sigma_{\max}$  se však

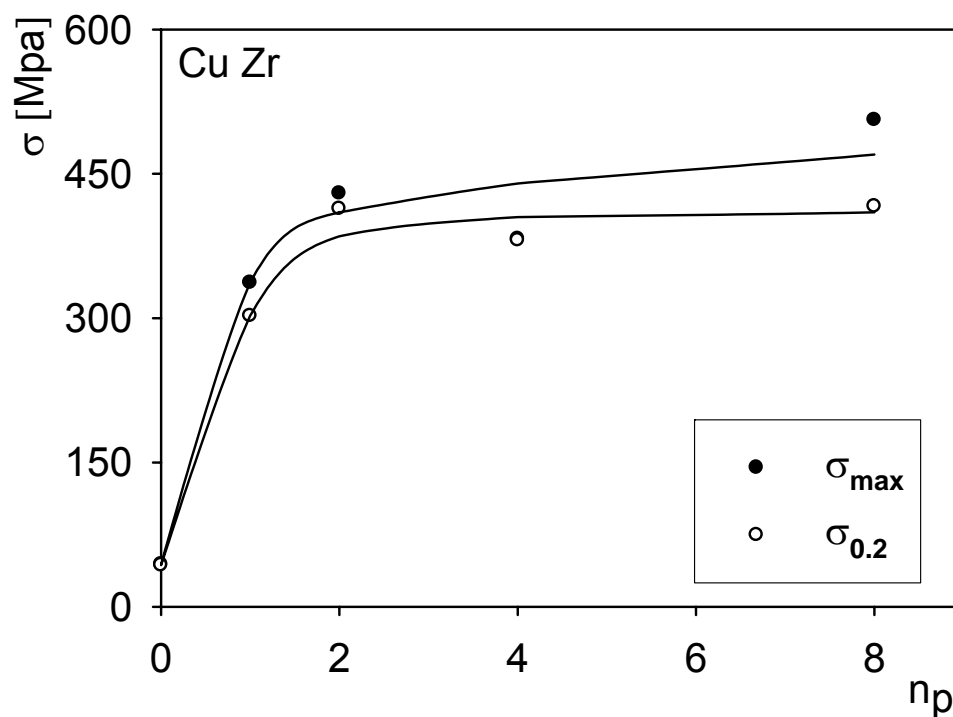
významně liší. Autoři pozorovali systematicky vyšší napětí přibližně o 60 MPa. Tento rozdíl lze přisoudit odlišnému způsobu přípravy jemnozrnného materiálu, zejména použití zpětného tlaku.

### b) Slitina CuZr

Na obr. 20 je vynesena závislost skutečného napětí na skutečné deformaci pro slitinu Cu - 0,18% Zr. Podobně jako u vzorků čisté mědi můžeme ve slitině pozorovat odlišné chování nedeformovaného a deformovaného materiálu. K nejvýraznější změně dochází opět ve vzorku po 1 průchodu. S pokračujícím počtem průchodů se křivky zpevnění liší již pouze nepatrně a mají podobný charakter. Po velmi krátké oblasti zpevnění dochází k deformačnímu odpevnění, které pokračuje až do lomu. Na rozdíl od čisté mědi pozorujeme ve slitině překvapující vzrůst tažnost deformovaného materiálu oproti nedeformovanému. Tuto velmi překvapující skutečnost je třeba nejprve potvrdit dalšími měřeními, která nemohla být provedena z důvodu nedostatku materiálu. Charakteristická napětí  $\sigma_{0,2}$  a  $\sigma_{max}$ , zjištěná z křivek zpevnění, jsou znázorněna na obr. 21.



Obr. 20: Křivky skutečné napětí – skutečná deformace pro slitinu Cu – 0,18% Zr



Obr. 21: Charakteristická napětí  $\sigma_{0,2}$  a  $\sigma_{max}$  pro slitinu Cu – 0,18% Zr

Opět je patrný výrazný vzrůst hodnot  $\sigma_{0,2}$  a  $\sigma_{max}$  po 1 průchodu. Tento nárůst se velmi rychle zpomaluje a křivky odpovídající 2 – 8 průchodům mají již plochý charakter a vykazují nasycení. Naměřené hodnoty  $\sigma_{0,2}$ ,  $\sigma_{max}$  a A jsou uvedeny v tab. 3.

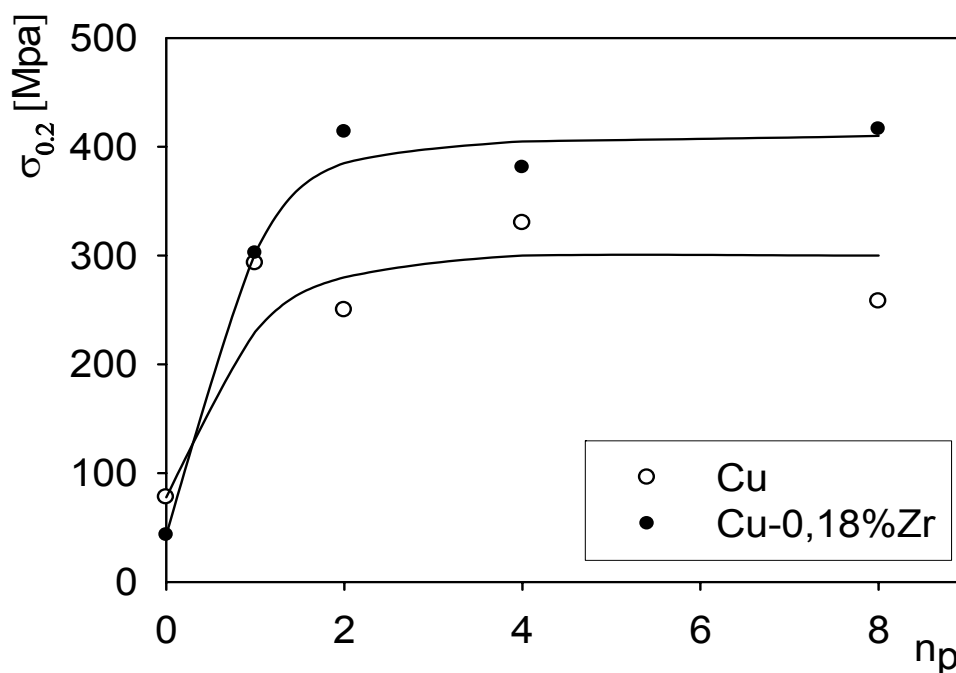
Průchody	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	A (%)
0	43	44	2,7
1	302	336	11
2	413	429	7,6
4	380	382	5,8
8	416	506	10,8

Tab. 3: Mez kluzu, mez pevnosti a tažnost pro vzorky slitiny Cu – 0,18% Zr

Na obr. 22 je znázorněno srovnání meze kluzu čisté mědi se slitinou. Ve slitině pozorujeme systematicky vyšší hodnoty meze kluzu  $\sigma_{0,2}$  než u čisté Cu. Od vzorku po dvou průchodech je tento rozdíl prakticky konstantní a činí přibližně 150 MPa. Hodnoty tažnosti se ve slitině a

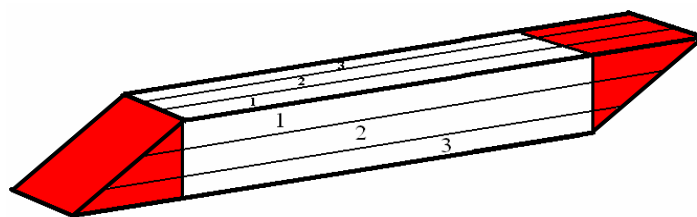
čisté mědi liší velmi málo a nepozorujeme systematickou závislost na počtu průchodu.

Závěrem lze konstatovat, že použití metody ECAP vede k výraznému zlepšení mechanických vlastností (zvýšení  $\sigma_{0,2}$  a  $\sigma_{\max}$ ), které je však kompenzováno poklesem tažnosti. Slitina vykazuje lepší mechanické vlastnosti než čistý kov.



Obr. 22: Srovnání  $\sigma_{0,2}$  pro Cu a slitinu Cu – 0.18% Zr

Pro sledování vývoje mikrostruktury byl ze vzorků po ECAP odebírán materiál z různých částí. Pro zajištění objektivního posouzení vlivu deformace během ECAP bylo nutné zjistit oblast homogenních mechanických vlastností na jednotlivých vzorcích. Jako nejvhodnější se pro tyto účely ukazuje sledování průběhu mikrotvrdoti podél deformovaných vzorků po ECAP. Měření probíhala v oblastech vedoucích středem vzorku (oblast 2 na obr. 23) a 1 mm od okraje vzorku na boční (rovina Y) a horní straně (rovina Z), kde Y a Z je obvyklé značení jednotlivých stěn vzorku, které se používají v literatuře (oblasti 1 a 3 na obr. 23).



Obr. 23: Schématické zobrazení homogenních oblastí vzorku po ECAP

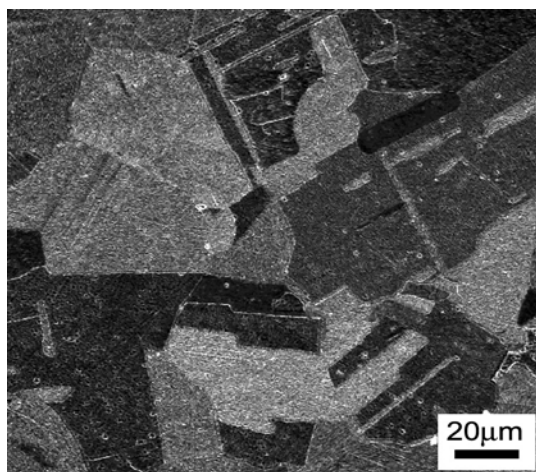
Během měření nebyly mimo červené oblasti zaznamenány výraznější změny mikrotvrdosti, které by převyšovaly chybu měření. V červených oblastech mikrotvrdost kolísala, ale se zvyšující se vzdáleností od okraje již nabývala konstantních hodnot, které se blížily hodnotám naměřených v homogenních oblastech. Pro všechna další měření byly červeně označené oblasti vzorku odstraněny.

## 4.2 Vývoj mikrostruktury

### 4.2.1 Světelná a skenovací mikroskopie

#### a) Čistá měď

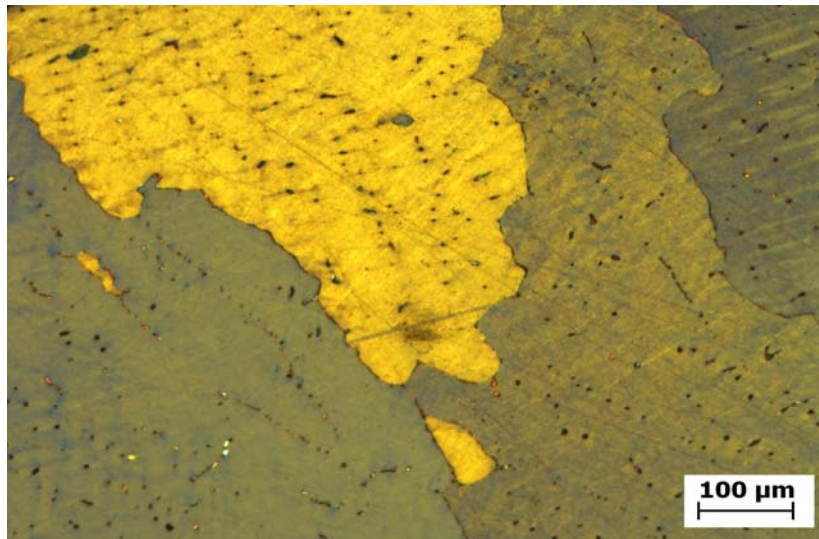
Výchozí stav čisté mědi byl studován pomocí skenování elektronové mikroskopie (obr. 24). Mikrostruktura obsahuje plně rekrystalizovaná zrna velikosti 50 - 100  $\mu\text{m}$ . Pozorována byla rovněž četná dvojčata, která vnikla během žhání při teplotě 450°C.



Obr. 24: SEM - Cu, výchozí stav

## b) Slitina CuZr

Světelnou mikroskopií byla pozorována pouze slitina CuZr. Ve výchozím stavu (obr. 25) pozorujeme velká rekrystalizovaná zrna. Průměrná velikost zrn byla několik stovek  $\mu\text{m}$ . Černé body uvnitř zrn jsou částice fáze  $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ . Ve vzorku po 1 průchodu (obr. 26) se mikrostruktura výrazně změnila. Došlo k výraznému zmenšení zrn a jejich protažení v jednom směru. Na snímku vidíme typickou strukturu pásů vzniklou smykovou deformací během ECAP.

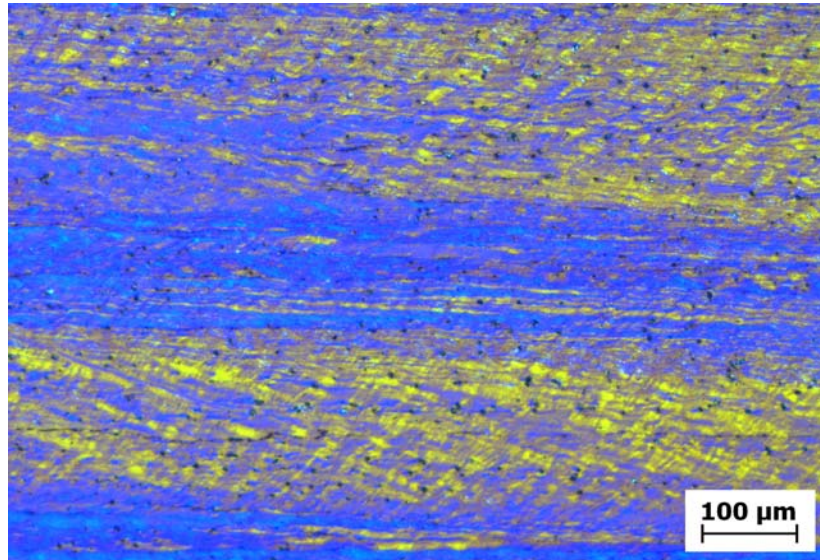


Obr. 25 : SM Cu – 0,18% Zr, výchozí stav

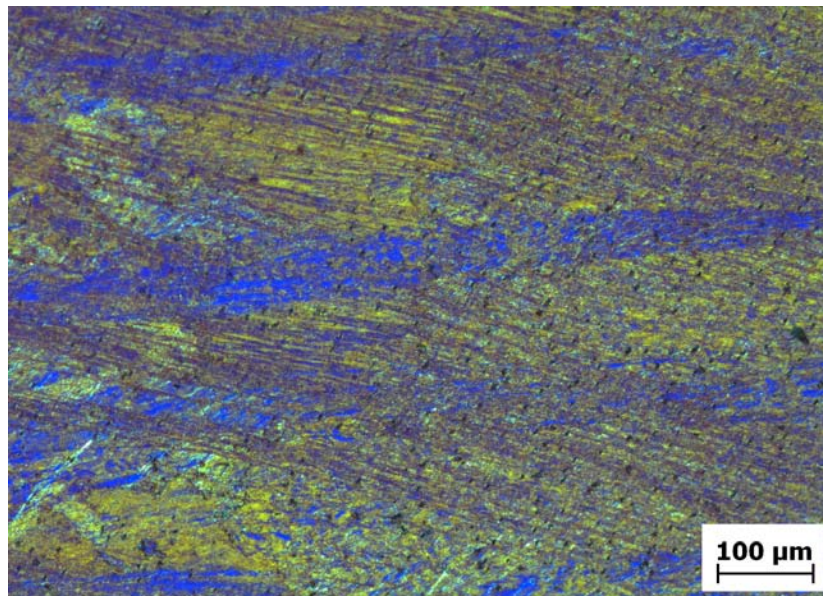


Obr. 26: SM Cu – 0,18% Zr, 1 průchod

Na obr. 27 je patrné další zjemnění struktury ve vzorku po 2 průchodech. Deformační pásy jsou užší než ve vzorku po 1 průchodu. Znovu můžeme pozorovat velmi četné jemné precipitáty fáze  $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ .

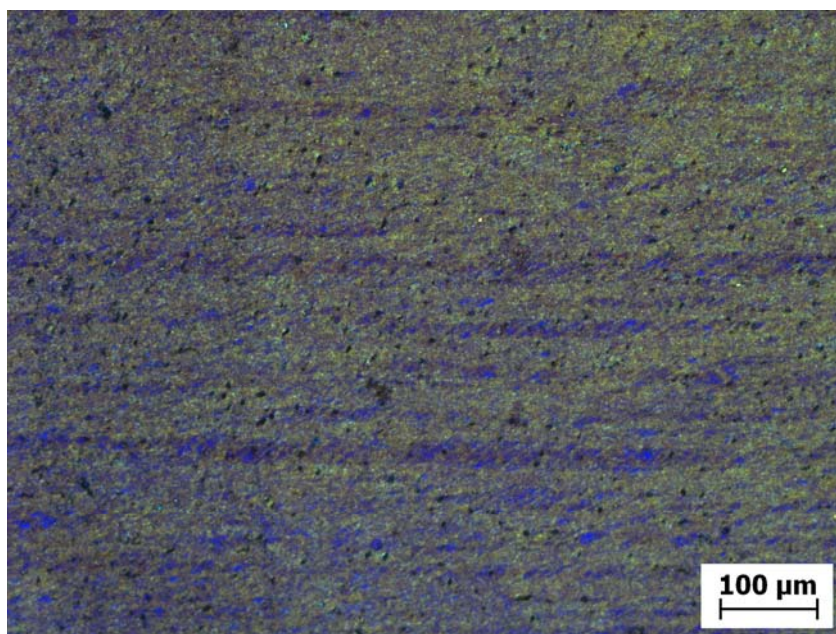


Obr. 27: SM Cu – 0,18% Zr, 2 průchody



Obr. 28: SM Cu – 0,18% Zr, 4 průchody

Ve vzorku po 4 průchodech (obr. 28) je zřetelná tendence k vytvoření homogenní struktury. Struktura pásů postupně mizí a pozorujeme začínající tvorbu rovnoosých zrn. Tento snímek je již na hranici rozlišitelnosti světelné mikroskopie.



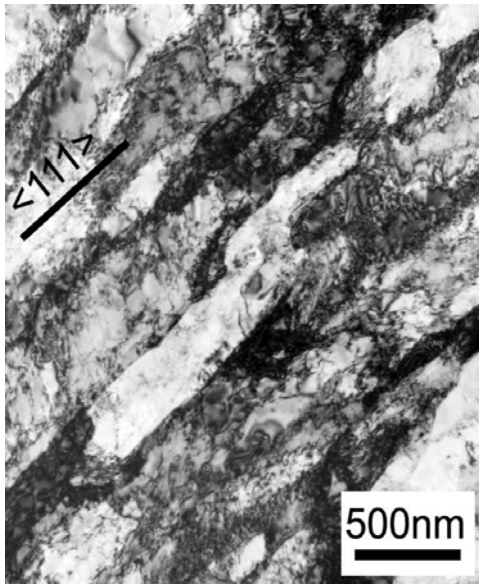
Obr. 29: SM Cu – 0,18% Zr, 8 průchodů

Mikrostruktura po 8 průchodech (obr. 29) je uvedena pouze pro ilustraci, neboť použitý světelný mikroskop umožňuje zvětšení pouze 2000krát, které již není schopno zachytit jemnozrný charakter struktury. Detailní vývoj mikrostruktury s počtem průchodů byl studován pomocí transmisní elektronové mikroskopie.

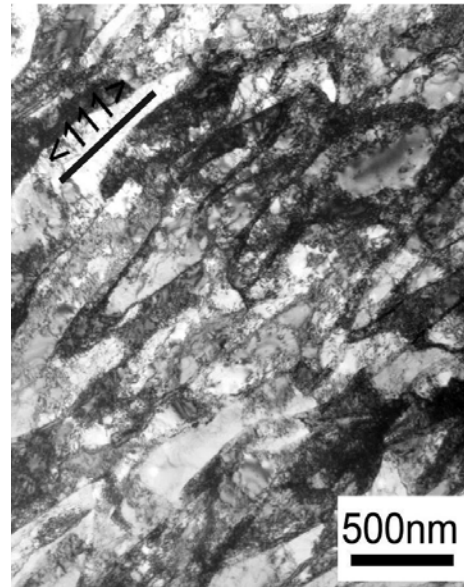
## 4.2.2 Transmisní elektronová mikroskopie

### a) Čistá měď

Na snímku po 1 průchodu (obr. 30) je vidět, že mikrostruktura je převážně složena ze silně protáhlých dislokačních buněk nebo subzrn velikosti 300 – 400 nm. Můžeme rozlišit typický kontrast dvou druhů. Tmavé linie jsou husté dislokační stěny (DDW), zatímco světlejší a širší jsou jednotlivé dislokace hranic subzrn. Porovnání difraktogramů z oblastí na opačných stranách hranic ukazuje, že se jedná převážně o nízkoúhlové hranice ( $\theta < 15^\circ$ ). Významná je zřetelná směrovost struktury podél směru  $\langle 111 \rangle$ . Pozorovaná dislokační struktura odpovídá silně deformovaným materiálům.

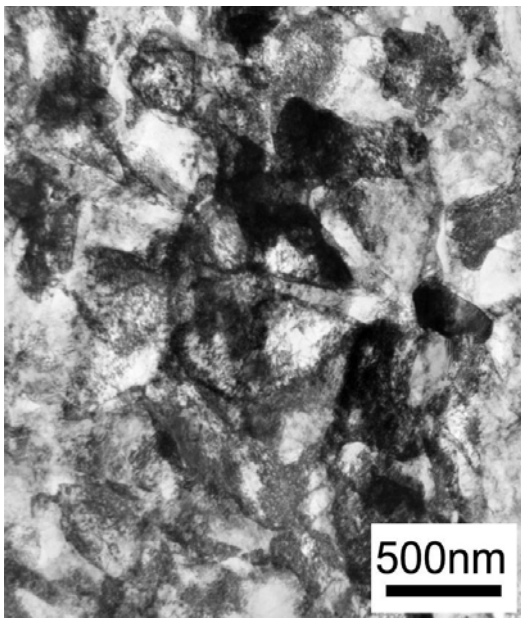


Obr. 30: TEM – Cu 1 průřeh

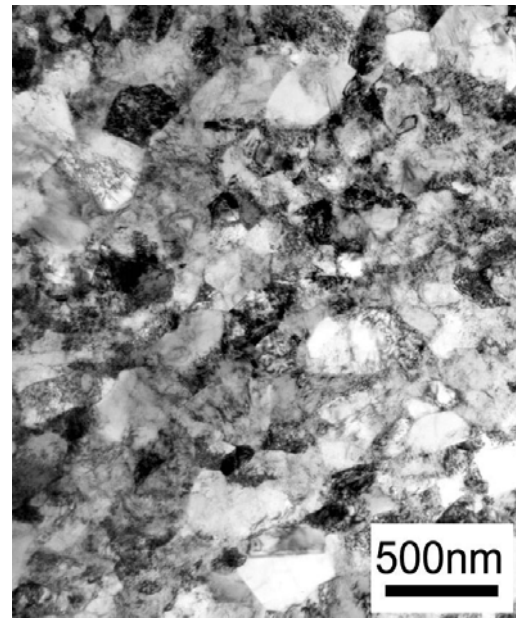


Obr. 31: TEM – Cu 2 průřeh

Po druhém průřezu (obr. 31) se mikrostruktura výrazně nezměnila. V celé prosvětlitelné oblasti pozorujeme protažené buňky a subzrna. Průměrná velikost buněk/subzrn se mírně zmenšila a dosahuje 200 – 300 nm. Většina hranic je stále orientována podél směru  $\langle 111 \rangle$ , ale přibývá hranic orientovaných též podél směru  $\langle 220 \rangle$ .



Obr. 32: TEM – Cu 4 průřehy

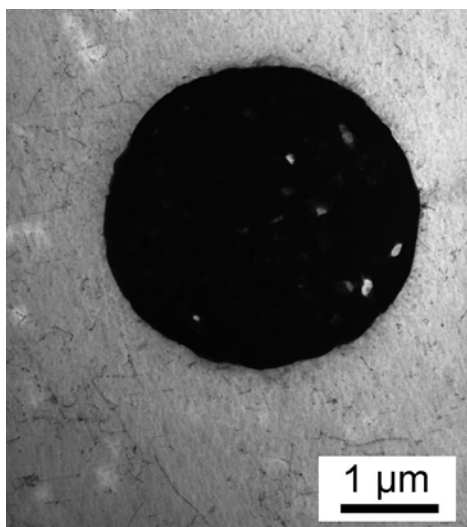


Obr. 33: TEM – Cu 8 průřehů

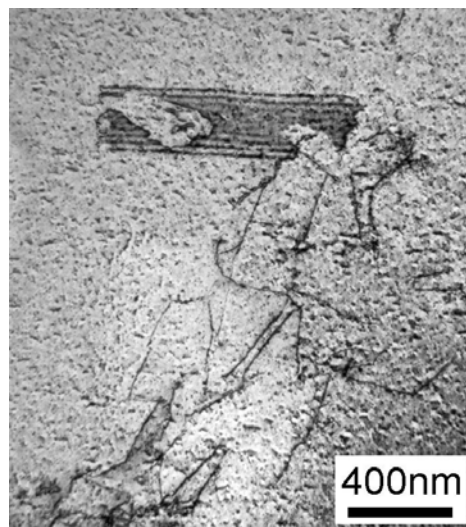
Pozorování více rozorientovaných subzrn naznačuje aktivaci dalších skluzových systémů během druhého průchodu. Ve vzorku po 4 průchodech (obr. 32) dochází k nárůstu vysokoúhlových hranic a rovnoosých zrn, které pozorujeme asi ve 40 – 50 % prosvětlitelné plochy. To naznačuje aktivaci dalších skluzových systémů v rovinách, které nejsou rovnoběžné s původními rovinami. Mikrostruktura vzorku po 8 průchodech (obr. 33) je téměř homogenní a je tvořena převážně rovnoosými zrny, které jsou většinou odděleny vysokoúhlovými hranicemi zrn. Jednotlivé hranice jsou rovné a mají ostrý kontrast a pozorujeme jen málo dislokací uvnitř zrn. Je zřejmé, že tyto hranice jsou blíže rovnovážnému stavu, než hranice zrn pozorované ve vzorcích po nižším počtu průchodů. Průměrná velikost zrn se pohybuje v rozmezí 200 – 300 nm, ale existují oblasti s většími zrny, jejichž průměrná velikost je kolem 500 nm.

### b) Slitina CuZr

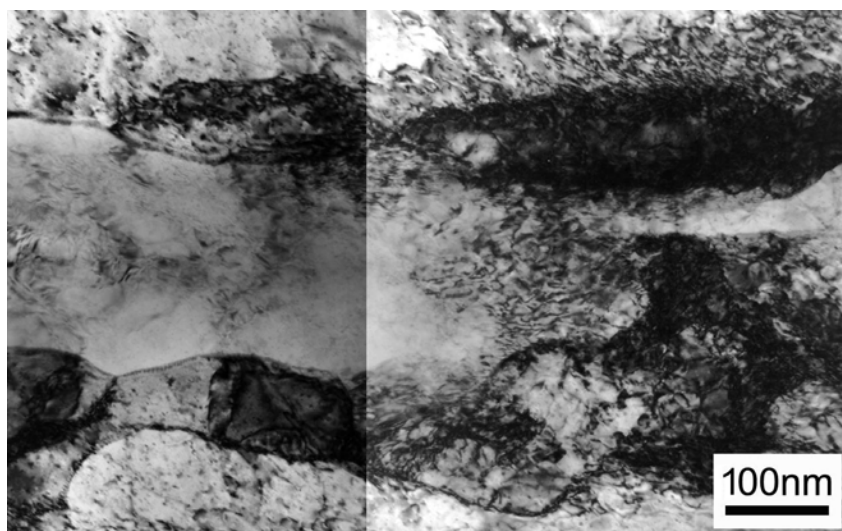
Velikost zrna ve výchozím stavu se pohybuje kolem několika stovek  $\mu\text{m}$ . Na snímcích transmisní elektronové mikroskopie pozorujeme velké množství precipitátů fáze  $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$  dvou typů. Hrubé precipitáty (obr. 34) o průměrné velikosti asi 3  $\mu\text{m}$  a velké množství jemných precipitátů o velikostech přibližně 10 nm. Na obr. 35 jsou znázorněny drobné precipitáty  $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$  společně s vrstevnou chybou a několika dislokacemi, které vznikly pravděpodobně během přípravy vzorků.



Obr. 34: TEM – Cu – 0,18% Zr, výchozí stav, hrubý precipitát  $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$

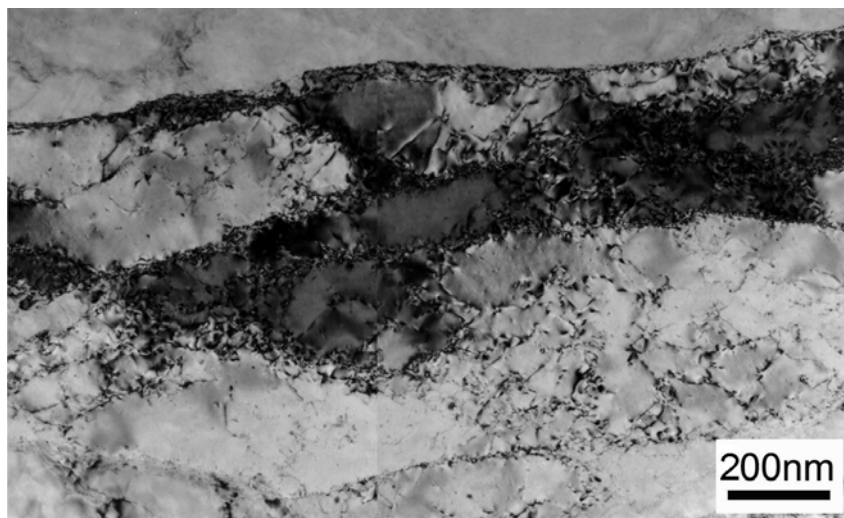


Obr. 35: TEM – Cu – 0,18% Zr, výchozí stav, jemné precipitáty  $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$  a VCH



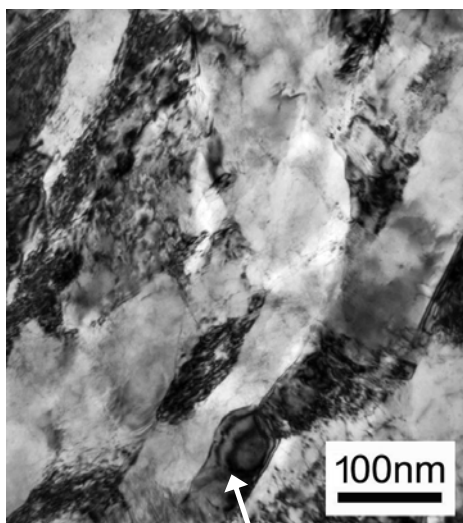
Obr. 36: TEM – Cu – 0,18% Zr, 1 průchod

Na snímku po 1 průchodu (obr. 36) pozorujeme opět výraznou směrovou strukturu s ostrými hranicemi subzrn uspořádanými do dlouhých téměř rovnoběžných pásů, které procházejí přes celou prosvětlitelnou oblast tenké fólie. V materiálu jsme pozorovali značné množství dislokací, které lze dobře rozlišit v extinkční kontuře procházející subzrnem uprostřed snímku. Na obr. 37 je znázorněna typická mikrostruktura vzorku po 2 průchodech. Na první pohled je patrné, že nedošlo k výrazné změně mikrostruktury. Na snímku můžeme opět pozorovat ostré hranice subzrn. Subzrna jsou uspořádána do pásů a uvnitř pozorujeme relativně vysokou hustotu dislokací. Hranice subzrn mají typický malouhlový charakter.



Obr. 37: TEM – Cu – 0,18% Zr, 2 průchody

Mikrostruktura materiálu po 4 průchodech (obr. 38) se již výrazně liší od předchozích stavů. Přestože stále převažují subzrna oddělena malouhlovými hranicemi, můžeme na snímku pozorovat již vznik prvních zrn s rovnovážnými vysokoúhlovými hranicemi (zrno v dolní části snímku označeno šipkou). V materiálu došlo k výraznému úbytku dislokací. Zrna/subzrna jsou stále protažená a mají průměrnou délku 300 – 400 nm a šířku přibližně 100 nm.



Obr. 38: TEM – Cu – 0,18% Zr, 4 průchody



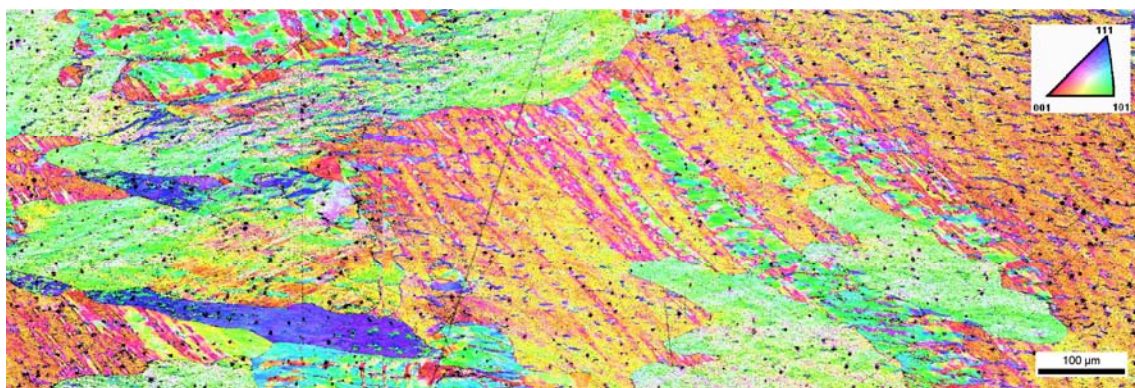
Obr. 39: TEM – Cu – 0,18% Zr, 8 průchodů

Na obr. 39 je zobrazena téměř homogenní mikrostruktura slitiny po osmi průchodech. Na snímku můžeme pozorovat mnoho rovnoosých zrn s vysokoúhlovými hranicemi s typickým kontrastem tloušťkových proužků odpovídajícím rovnovážným hranicím. Na druhé straně je ve vzorku stále přítomno mnoho subzrn s neostrými hranicemi a velkým počtem dislokací. Průměrná velikost zrn/subzrn je 200 – 300 nm. Po 8 průchodech došlo tedy k zjemnění struktury přibližně 1000x.

Pro srovnání zde uvádím výsledky Torre at al. [55], kteří studovali vývoj mikrostruktury čisté mědi po ECAP připravené s použitím zpětného tlaku. Po 1 průchodu pozorovali dlouhá protažená zrna velikosti 400 nm, která obsahovala mnoho dislokací. Podobné výsledky pozorovali i pro vzorky po 2 průchodech jen s tím rozdílem, že se zrno zmenšilo na velikost 200 nm. Po 4 průchodech pozorovali zhruba 50% rovnoosých zrn velikosti asi 220 nm. Pro vzorky po 8 průchodech pozorovali zvětšení zrn na průměrnou velikost 300 nm. Lze tedy konstatovat, že použití zpětného tlaku během ECAP má výrazný vliv na mechanické vlastnosti výsledného materiálu, zatímco vývoj mikrostruktury ovlivňuje jen velmi málo.

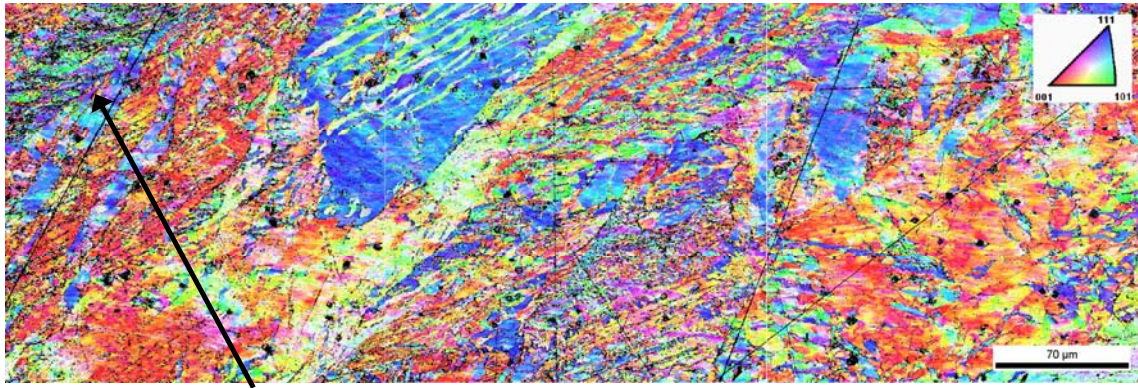
### 4.2.3. EBSD

Na obr. 40 je mapa orientací zrn slitiny Cu – 0.18% Zr po 1 průchodu.



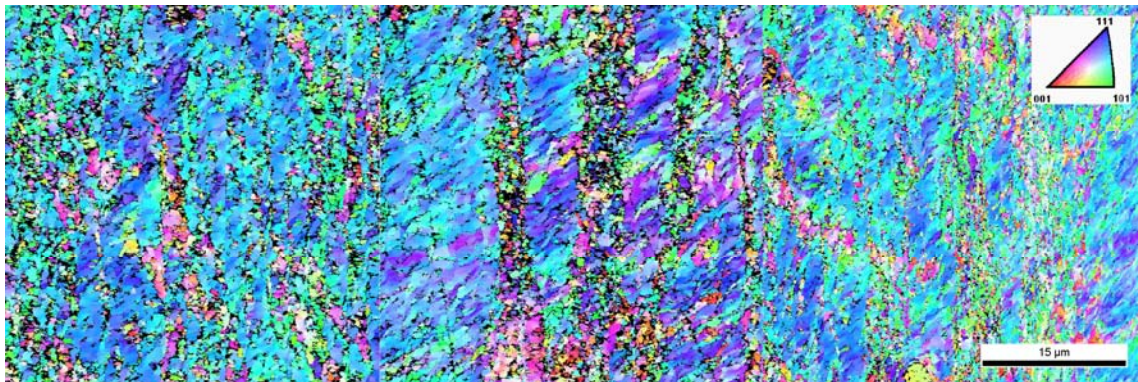
Obr. 40: EBSD – Cu – 0,18% Zr, 1 průchod (1 krok akvizice = 0,5 μm)

Pozorujeme velké oblasti stejné orientace, kterými procházejí pásy odlišné orientace. Pásy mají různou délku i směr. Černé body jsou precipitáty  $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ .



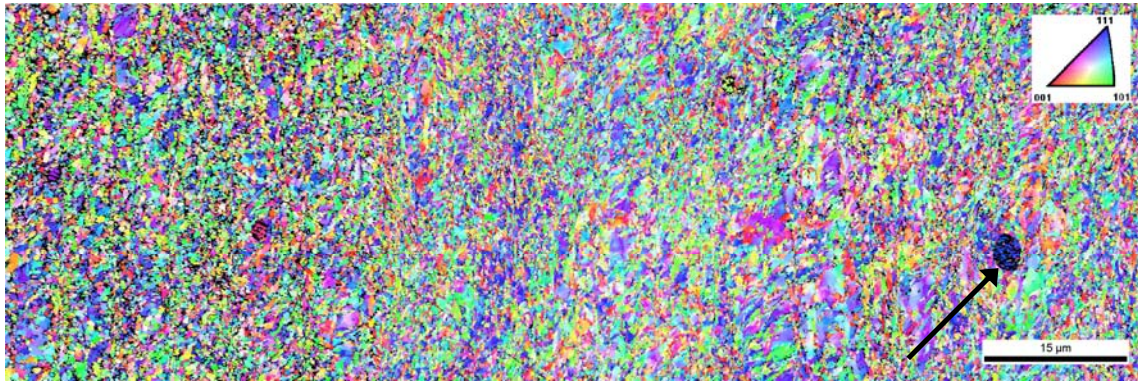
Obr. 41: EBSD – Cu – 0,18% Zr, 2 průchody (1 krok akvizice = 200 nm)

Ve vzorku po 2 průchodech (obr. 41) je již patrné významné zjemnění mikrostruktury. Dochází ke ztenčování pásů a jejich vzájemnému protínání. Jsou viditelná první místa, kde dochází k velkému rozorientování. Struktura je i nadále heterogenní. Podíl nízkoúhlových hranic je zde stále značný. Začínají se objevovat černá místa (označeno šipkou), která odpovídají oblastem s neurčenou orientací ( $CI < 0,1$ ), vznikající například protínáním dvou nebo více systému pásů zrn ležících v různých směrech.



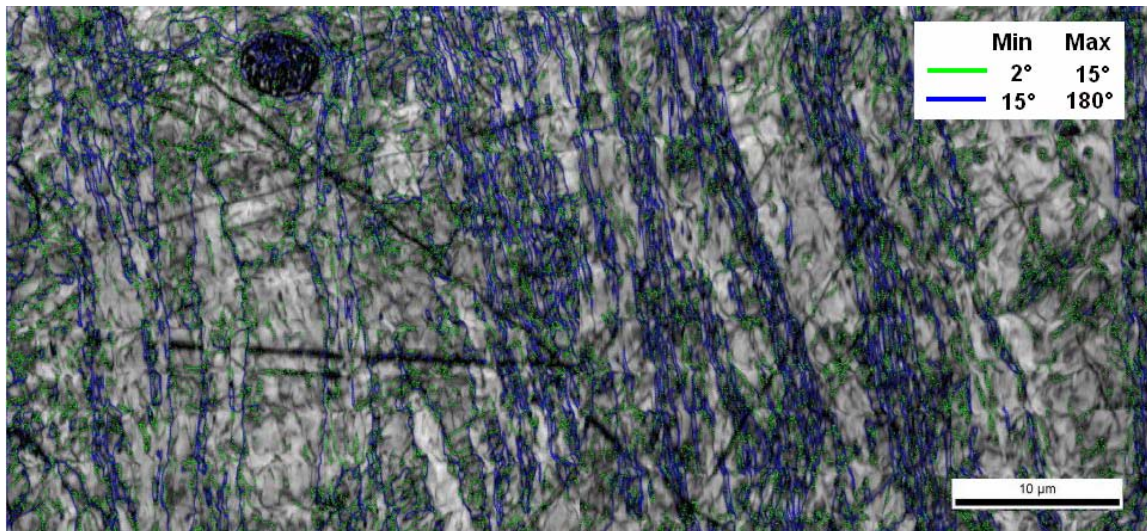
Obr. 42: EBSD – Cu – 0,18% Zr, 4 průchody (1 krok akvizice = 50 nm)

Ve vzorku po 4 průchodech (obr. 42) zřetelně pozorujeme nárůst podílu vysokoúhlových hranic. Mapa orientací se výrazně změnila, začínají dominovat oblasti různé orientace. Přibývá oblastí s neurčenou orientací (černá místa). To znamená, že dále pokračuje tendence protínání různě orientovaných systémů pásů.

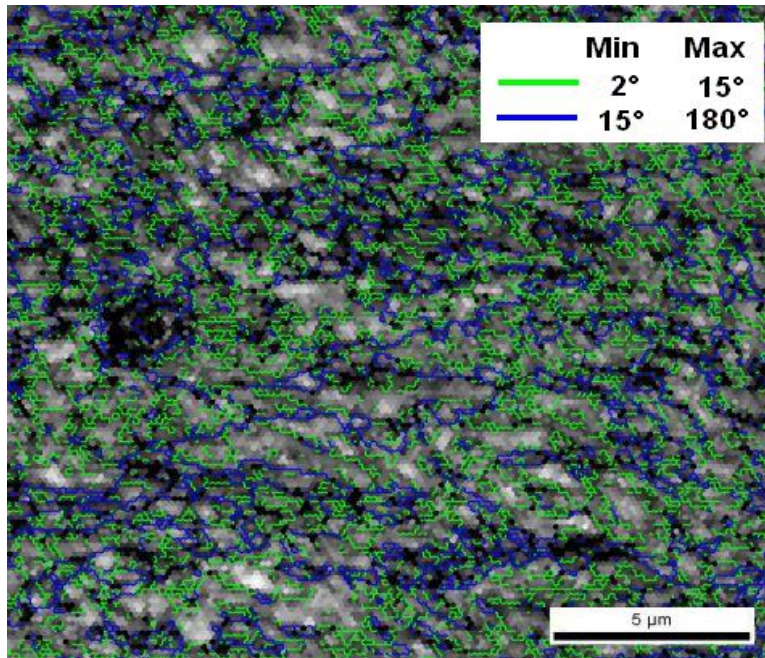


Obr. 43: EBSD – Cu -0,18% Zr, 8 průchodu (1 krok akvizice = 50 nm)

Rozdělení orientací zrn po 8 průchodech (obr. 43) je téměř homogenní, oblasti stejné orientace se pohybují okolo 0,5 - 1  $\mu\text{m}$ . Podíl vysokoúhlových hranic dosahuje 50%. V tomto vzorku již výrazně klesl počet míst, kde nebylo možné určit orientaci. Je tedy zřejmé, že v tomto materiálu výrazně vzrostl podíl hranic, které jsou blíže k rovnovážnému stavu. Na obr. 43 je šipkou označen hrubý precipitát  $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ .



Obr. 44: EBSD – Cu – 0,18% Zr, 2 průchody, Image Quality + hranice zrn  
(1 krok akvizice = 200 nm)



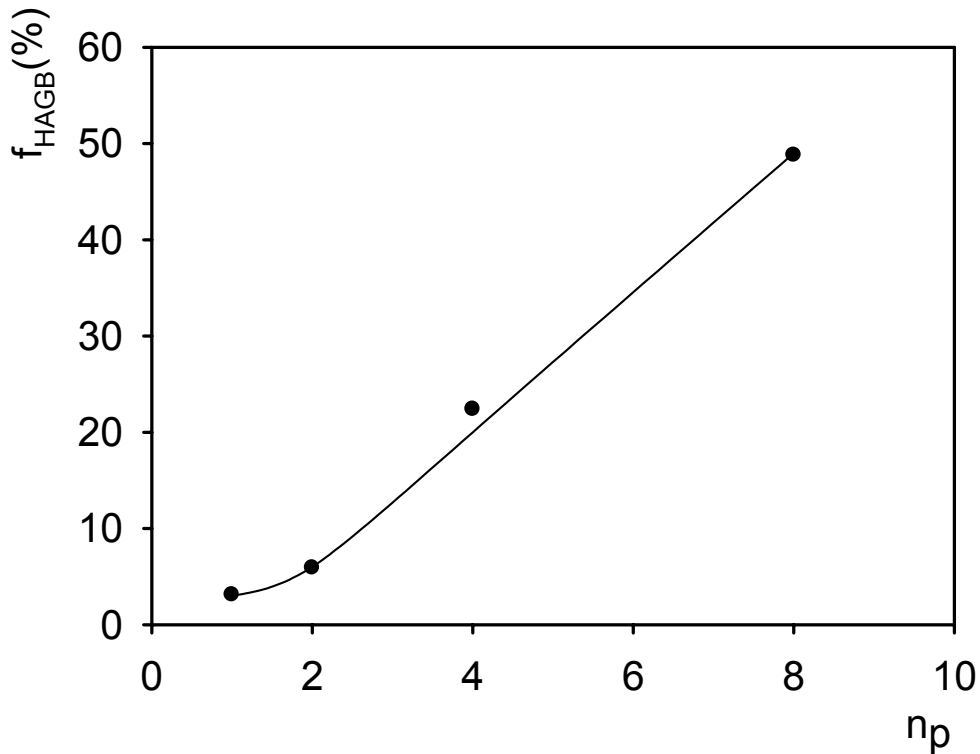
Obr. 45: EBSD – Cu – 0,18% Zr, 4 průchody, Image Quality + hranice zrn  
(1 krok akvizice = 50 nm)

Na obr. 44 a 45, které představují obrazy „Image Quality“ jsou různými barvami zobrazeny jednotlivé typy hranic zrn (nízkoúhlové hranice zeleně, je-li změna orientace menší než 15°, a vysokoúhlové hranice modře, je-li změna vyšší než 15°). Ve vzorku po 2 průchodech (obr. 44) jasně převažují nízkoúhlové hranice (LAGB), zatímco ve vzorku po 4 průchodech (obr. 45) výrazně roste podíl vysokoúhlových hranic (HAGB). V tabulce 4 je uvedena závislost podílu HAGB  $f_{\text{HAGB}}$  na celkovém počtu hranic a jeho vývoj s deformací.

Počet průchodů	1	2	4	8
Podíl $f_{\text{HAGB}}$ (%)	3,1	5,9	22,4	48,8

Tab. 4: Podíl  $f_{\text{HAGB}}$

Graficky je vývoj podílu HAGB s deformací znázorněn na obr. 46. Vidíme výrazný téměř lineární vzrůst  $f_{\text{HAGB}}$  s deformací akumulovanou v materiálu po ECAP. Ve vzorku po 8 průchodech je podíl HAGB již téměř 50%. Na druhé straně lze ale konstatovat, že i po 8 průchodech zůstává v materiálu asi 50% LAGB.



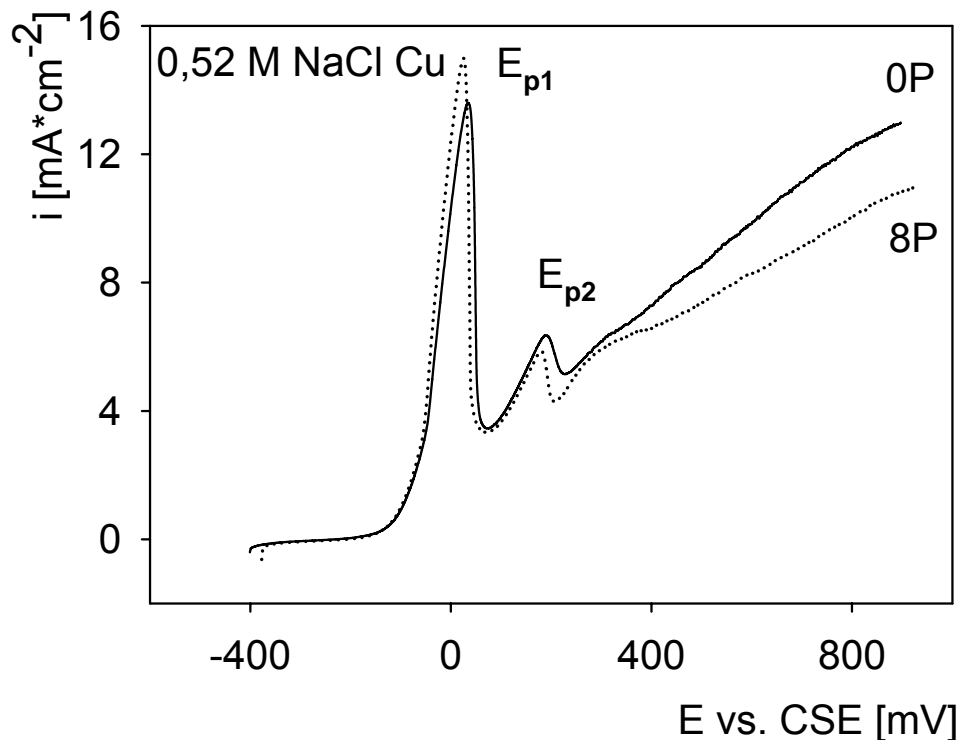
Obr. 46: Závislost podílu HAGB na počtu průchodů

Měření vývoje mikrostruktury ve slitině CuZr pomocí EBSD prokázala, že s rostoucím počtem průchodů se zmenšují velikosti oblastí stejné orientace a roste počet vysokoúhlových hranic. Již po druhém průchodu jsou pozorované velké oblasti různé orientace. Při osmém průchodu je patrné výrazné zjemnění mikrostruktury a podíl vysokoúhlových hranic činí asi 50%.

### 4.3 Korozní chování

#### a) Čistá Měď

Uvedené výsledky pro vzorky čisté mědi byly převzaty z [53]. Na výsledcích jsem se podílel pouze částečně. Výsledky zde uvádím pro porovnání se získanými výsledky na slitině.



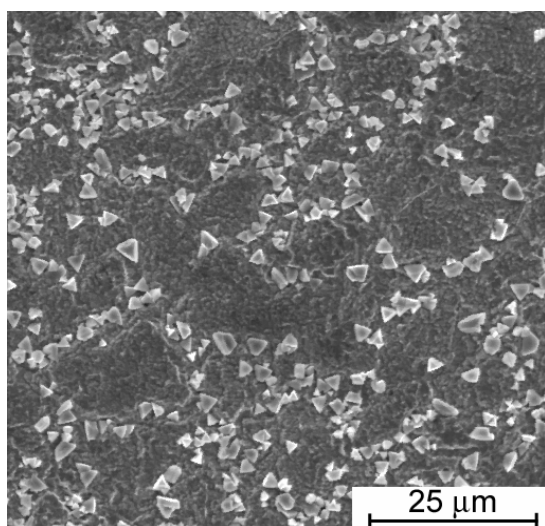
Obr. 47: Potenciodynamická polarizační křivka Cu v 0,52M NaCl

Na obr. 47 je znázorněna potenciodynamická polarizační křivka pro nedeformovaný (0 P) a deformovaný vzorek (8 P). Přechod z imunní do aktivní oblasti charakterizován veličinou  $E_{kor}$  není z termodynamického hlediska ovlivněn deformací materiálu. Změny v hodnotách korozních potenciálů se liší pouze v rámci chyby měření. Naměřené hodnoty  $E_{kor}$  a  $i_{kor}$  jsou uvedeny v tab. 5, kde  $E_{kor}$  určuje z hlediska termodynamického korozní odolnost, nebo-li při jakém potenciálu začne materiál korodovat, a  $i_{kor}$  určuje rychlost probíhající koroze, podle Faradayova zákona. Z tabulky 5 plyne, že došlo k poklesu proudové hustoty deformovaného materiálu proti nedeformovanému. Přechod z aktivní oblasti do pasivní při potenciálu  $E_{p1}$  je doprovázen vytvořením korozní vrstvy CuO. Tato vrstva se pomalu rozpadá se zvyšujícím se potenciálem a vzorek začne znovu korodovat. To se projeví vzrůstem proudové hustoty, která nabývá druhého maxima při potenciálu  $E_{p2}$ . Současně se na povrchu vzorku vytváří nová vrstva. Na základě analýzy diagramu E-pH pro systém Cu-Cl-H<sub>2</sub>O se nejpravděpodobněji jedná o vrstvu Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [58].

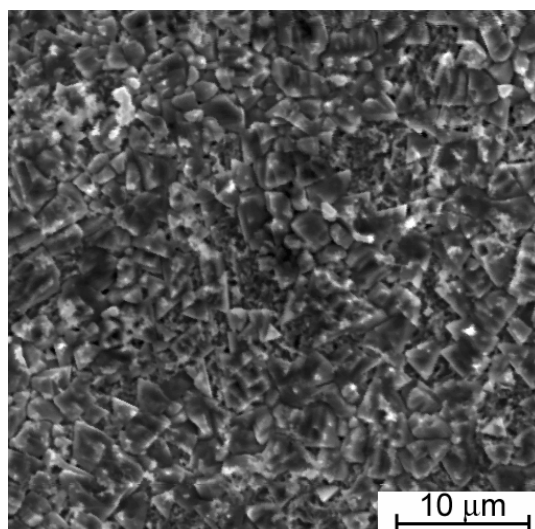
0,52 MNaCl	$E_{kor}$ [mV]	$i_{kor}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]
0pass	-195	33
8pass	-204	28

Tab.5: Hodnoty  $E_{kor}$  a  $i_{kor}$  pro čistou měď

Vrstva  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  zůstává stabilní a dále se nerozpouští se stoupajícím potenciálem. Při vysokých hodnotách potenciálu došlo k nasycení proudové hustoty. Z obr. 47 je patrné odlišné chování deformovaných a nedeformovaných vzorků od potenciálu  $E_{p2}$  k vyšším hodnotám. Rychlost koroze ( $i_{kor}$ ) deformovaného materiálu roste pomaleji než u nedeformovaného. Můžeme konstatovat, že jemnozrný materiál je více korozně odolný při vyšších hodnotách potenciálu, neboť koroduje daleko pomaleji než hrubozrný materiál.



Obr. 48: SEM – Cu výchozí stav



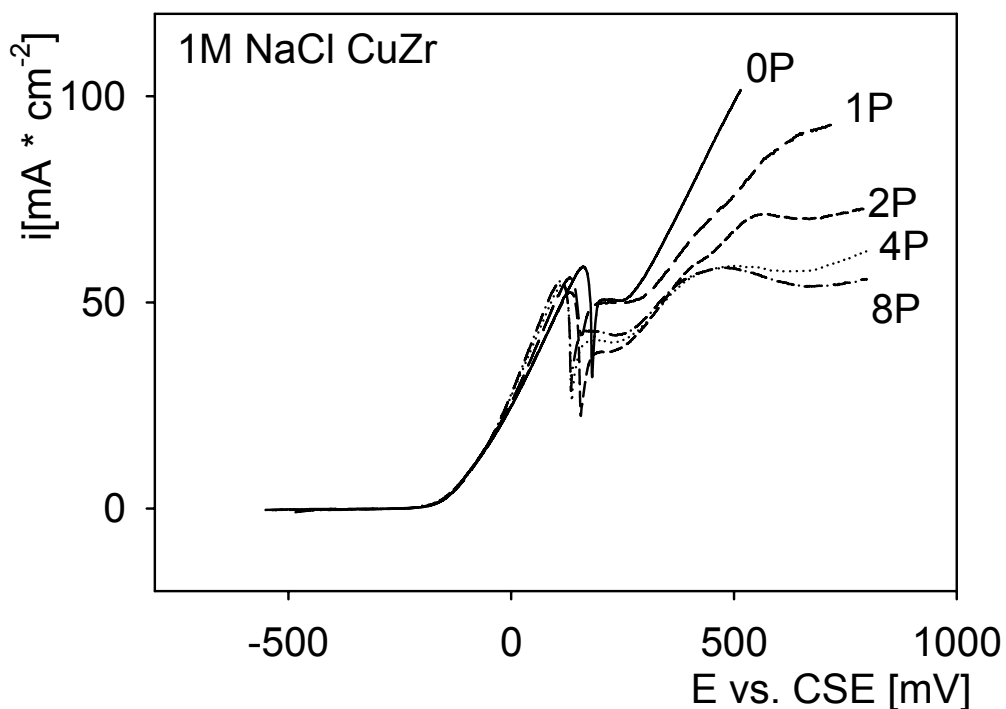
Obr. 49: SEM – Cu, 8 průchodů

Tuto skutečnost navíc potvrzují snímky ze skenování elektronové mikroskopie (obr. 48, 49), kde je jasně vidět, že koroze probíhá u nedeformované mědi značně heterogenně a korozní napadení je velmi hluboké. U deformovaného materiálu pozorujeme sice větší oblast korozního napadení, ale koroze je více homogenně rozložena a neproniká hluboko pod povrch. Je tedy jasné, že u nedeformované čisté mědi je korozně napadena menší oblast než u deformovaného materiálu. Deformovaný materiál však koroduje menší rychlostí a koroze je homogenně rozložena na větší ploše. Z pohledu korozní odolnosti má tedy deformovaný materiál významně lepší vlastnosti.

K podobným závěrům došli i Vinogradov et al [59], kteří pozorovali korozní napadení na vzorcích čisté Cu. Sledovali korozní chování pro tři druhy vzorků lišící se velikostí zrna. U jemnozrnných vzorků pozorovali na povrchu homogenně rozloženou korozi. Se zvětšujícím se zrnem, docházelo k hlubšímu koroznímu poškození a koroze byla více heterogenně rozložena.

### b) Slitina CuZr

Z termodynamického hlediska není přechod povrchu slitiny Cu – 0,18% Zr z imunní do aktivní oblasti ovlivněn vloženou deformací (počet průchodů) ani v jednom z použitých různě koncentrovaných roztoků NaCl (obr. 50, 51 a 52). Změny v hodnotách korozních potenciálů u jednotlivých vzorků v daném roztoku se liší pouze v rámci chyby měření. Posun korozních potenciálů pro stejně deformované vzorky v roztocích různé koncentrace je v souladu s termodynamickou teorií [58], podle které se při zvýšení koncentrace chloridových iontů posouvá hranice potenciálu pro vznik aktivních iontů k zápornějším hodnotám.



Obr. 50: Potenciodynamická polarizační křivka Cu – 0,18% Zr v 1M NaCl

Z kinetického hlediska jsme při experimentálních měření zaznamenali na přechodu z imunního do aktivního stavu změny v elektrochemických charakteristikách. Zvyšováním počtu průchodů dochází ke snižování hodnot korozní proudové hustoty. Hodnoty  $E_{kor}$  a  $i_{kor}$  pro roztoky 1M NaCl a 0,1M NaCl jsou uvedeny v tab. 6 a pro 0,01M NaCl v tab. 7

1 MNaCl	$E_{kor}$ [mV]	$i_{kor}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	0.1MNaCl	$E_{kor}$ [mV]	$i_{kor}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]
0pass	-253,7	114,0	0pass	-138,9	45,1
1pass	-255,7	90,9	1pass	-152,3	42,4
2pass	-265,1	54,7	2pass	-133,3	16,8
4pass	-268,7	68,0	4pass	-133,2	15,5
8pass	-254,9	68,4	8pass	-140,5	8,9

Tab. 6: Hodnoty  $E_{kor}$  a  $i_{kor}$  pro Cu - 0,18% Zr pro roztoky 1M NaCl a 0,1M NaCl

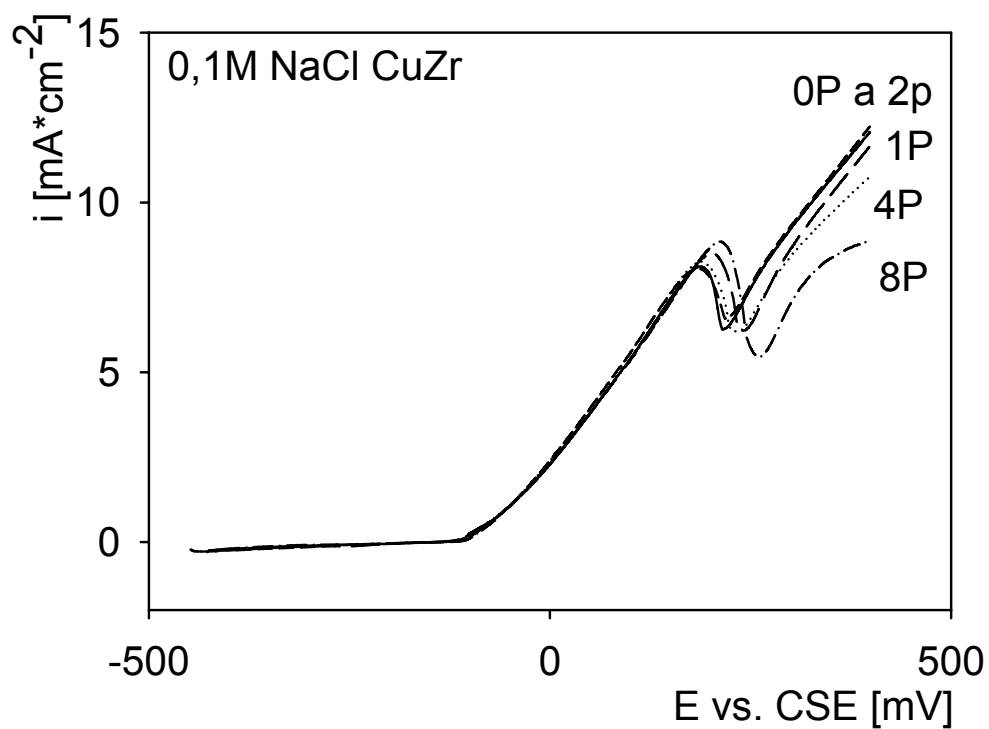
0,01M NaCl	$E_{kor}$ [mV]	$i_{kor}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]
0pass	-63,1	3
1pass	-69,6	2,4
2pass	-65,5	2,2
4pass	-61,5	2,2
8pass	-67	2

Tab. 7: Hodnoty  $E_{kor}$  a  $i_{kor}$  pro Cu - 0,18% Zr pro roztok 0,01M NaCl

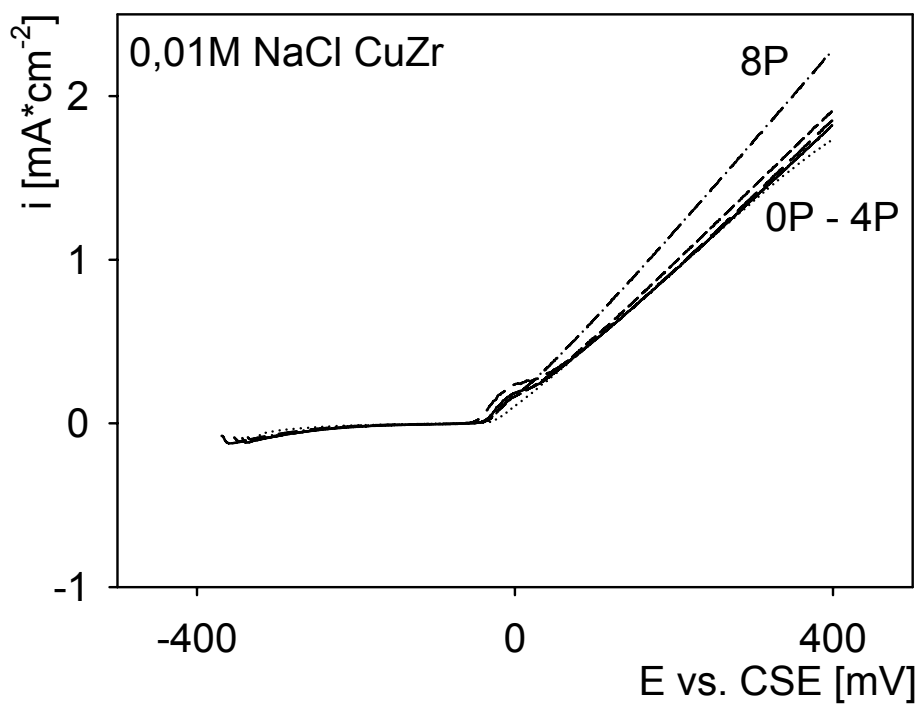
Pokles proudové hustoty je výraznější ve dvou více koncentrovaných roztocích (tab. 6), kde došlo ke snížení  $i_{kor}$  na poloviční hodnotu oproti výchozímu stavu již po 2 protlačení (114 vs. 54  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  v 1M NaCl, resp. 45 vs. 17  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  v 0,1M NaCl).

V roztoku 0,01M NaCl (tab. 7) není pokles proudové hustoty tak výrazný. Snížení korozní proudové hustoty je pravděpodobně způsobeno zvýšením množství míst na povrchu kovu, na kterých může probíhat chemická (korozní) reakce. Na povrchu tedy existuje vyšší množství míst, kde dochází ke vzniku nerozpustných korozních zplodin, které zpomalují průběh korozního procesu.

Se zvyšující se koncentrací NaCl v roztoku roste i jeho schopnost tvorby a udržení stability pasivní vrstvy (CuO) na povrchu slitiny Cu – 0,18% Zr. Zatímco v 0,01M NaCl roztoku nebyl zaznamenán přechod do pasivního stavu, ve více koncentrovaných roztocích (0,1M a 1M NaCl) byl zaznamenán výrazný přechod charakterizovaný poklesem proudové hustoty (viz obr. 50, 51). Přechod do pasivního stavu je z termodynamického hlediska charakterizovaný hodnotou pasivačního potenciálu a z kinetického hlediska hodnotou kritické proudové hustoty. V obou roztocích samotný proces protlačování nemá výrazný vliv na



Obr. 51: Potenciodynamická polarizační křivka Cu – 0,18% Zr v 0,1M NaCl



Obr. 52: Potenciodynamická polarizační křivka Cu – 0,18% Zr v 0,01M NaCl

elektrochemické charakteristiky přechodu do pasivního stavu. Vlastnosti povrchu materiálu v pasivním stavu charakterizuje schopnost ustálení proudové hustoty a její hodnota v ustáleném pasivním stavu. Schopnost stabilizace proudové hustoty za hodnotou pasivačních potenciálu byla zaznamenána v 1M NaCl a částečně i v 0,1M NaCl. Schopnost stabilizace proudové hustoty v pasivním stavu, a tím i obnovy pasivní vrstvy roste se zvyšujícím se počtem protlačení. Pravděpodobnou příčinou je opět zvyšující se množství míst (zárodků) na povrchu kovu, na kterých může reakce začít. Se zvyšujícím se počtem protlačení rovněž klesá proudová hustota v pasivním stavu v 1M NaCl.

Korozní napadení v deformovaném a nedeformovaném materiálu nebylo možné studovat pomocí SEM, protože vrstva vytvořená na povrchu během korozních zkoušek velmi silně ulpívala na povrchu a nepodařilo se ji odstranit.

## 5. ZÁVĚR

V práci byl studován vliv intenzivní plastické deformace dosažené metodou ECAP v materiálu Cu a Cu – 0,18% Zr na mechanické a korozní vlastnosti a vývoj mikrostruktury. Byla provedena série deformačních a korozních zkoušek. Mikrostruktura materiálu byla studována metodami světelné a elektronové mikroskopie a EBSD.

Výsledky deformačních zkoušek prokázaly velký vliv intenzivní plastické deformace na mechanické vlastnosti materiálu. Jemnozrný materiál vykazoval vysoké hodnoty meze kluzu a meze pevnosti. Pro vzorky čisté mědi po 8 průchodech vzrostla mez kluzu  $\sigma_{0,2}$  na téměř čtyřnásobek hodnoty nedeformovaného materiálu. U slitiny CuZr došlo až k desetinásobnému zvýšení meze kluzu. U meze pevnosti  $\sigma_{\max}$  nebyl zaznamenán tak výrazný nárůst, přesto ale jemnozrný materiál vždy dosáhl vyšších hodnot než hrubozrný materiál. U deformovaného materiálu došlo vždy k poklesu tažnosti v průměru na čtvrtinu hodnoty tažnosti hrubozrného materiálu.

Největší zjemnění mikrostruktury proběhlo během prvního průchodu. Velikost zrna klesla na 300 – 500 nm a vytvořila se protažená zrna. Během dalších průchodů se zmenšovala zrna už jen nevýrazně. Během deformace se vzniklé dislokace začaly přeuspořádávat do buněk a později vytvořily subzrna. Subzrna se vlivem další deformace postupně přetvářela na rovnoosá zrna velikosti kolem 200 nm. Celkové zjemnění mikrostruktury bylo největší pro vzorky po 8 průchodech, kde došlo téměř ke 1000-násobnému zmenšení velikosti zrna ve srovnání se vzorky ve výchozím stavu. Ve vzorcích po 8 průchodech bylo přítomno již téměř 50% vysokoúhlových hranic.

Korozní zkoušky prokázaly, že z termodynamického hlediska má deformovaný materiál podobné korozní vlastnosti jako nedeformovaný. Korozní potenciál byl v rámci chyby u deformovaného materiálu stejný jako u vzorku v počátečním stavu. Ke změně došlo u korozní proudové hustoty. Její hodnota se stoupajícím počtem průchodů klesala, a tím klesala i rychlost korozního procesu. U 1M a 0,1M roztoku NaCl byl zaznamenán přechod do pasivního stavu. Schopnost stabilizace proudové hustoty v pasivním stavu, a tím i obnovy pasivní vrstvy roste se zvyšujícím se počtem průchodů.

## 6. NAVAZUJÍCÍ EXPERIMENTY

Výsledky diplomové práce ukázaly některé zajímavé vlastnosti jemnozrnných materiálu připravených intenzivní plastickou deformací, které nás motivují k dalšímu experimentálnímu studiu těchto materiálů. Hodláme se zaměřit zejména na následující problémy:

- vliv koncentrace Zr na mechanické vlastnosti, vývoj mikrostruktury a korozní chování,
- studium struktury a teplotní stability slitiny CuZr s výhledem na možné superplastické chování,
- experimentální studium vývoje mikrostruktury dalšími metodami, zejména pozitronovou anihilací a rentgenovou difrakcí.

## 7. LITERATURA

- [1] Segel. V. M. et al., Russian Matell., 1 (1981), s. 99.
- [2] Iwahashi Y. et al., Scripta Mater., 35 (1996), s. 143.
- [3] Segal V. M., Mater. Sci. Eng., A197 (1995), s. 157.
- [4] Furukawa M. et al., Mater. Sci. Eng., A257 (1998), s. 328.
- [5] Zhilyaev A. P. et al., Acta Mater., 51 (2003), s. 753.
- [6] Vorhauer A., Pippan R., Scripta Mater., 51 (2004), s. 921.
- [7] Sakai G. et al., Mater. Sci. Eng., A406 (2005), s. 268.
- [8] Saito Y. et al., Acta Mater., 47 (1999), s. 579.
- [9] Lee S. H. et al., Mater. Trans. JIM, 40 (1999), s. 1422.
- [10] Valiakhametov O. R., Galejev R. M., Salishchev G. A., Fiz. Metall. Metaloved, 10 (1990), s. 204.
- [11] Zherebtsov C. V. at al., Scripta Mater., 51 (2004), s. 1147.
- [12] Richert J., Rrichert M., Aluminium, 62 (1986), s. 604.
- [13] Richert M. et al., Mater. Sci. Eng., A355 (2003), s. 180.
- [14] Orlov D. C. et al., Ultrafine Grained Materials III, ad. Zhu Y. T. et al., (Warrendale, PA: TMS, 2004), s. 457.
- [15] Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V., Prog. Mater. Sci., 45 (200), s. 103.
- [16] Sergueeva A.V. et al., Mater. Sci. Eng., A339 (2003), s. 159.
- [17] Liao X. Z. et al., Appl. Phys. Lett., 84 (2004), s. 592
- [18] Huang J. et al., Acta Mater., 49 (2001), s. 1497.
- [19] Schafner E. et al., Mater. Sci. Eng., A410-411 (2005), s. 169.
- [20] Dobatkin S. V., Zakharov V. V., Roklin L. L., Mater. Sci. Forum, 503-504 (2006), s. 399.
- [21] Lapovok R. et al., J. Mater. Sci., 40 (2005), s. 1.
- [22] Estrin Y. et al., Mater. Sci. Forum, 503-504 (2006), s. 675.
- [23] Ungár T., Zehetbauer M., Scripta Mater., 35 (1996), s. 1467.
- [24] Zehetbauer M. et al., Acta Mater., 47 (1999), s. 1053.
- [25] Liao X. Z. et al., Appl. Phys. Lett., 88 (2006), s. 021909
- [26] Valiev R. Z., Nature Mater., 3 (2004), s. 511.
- [27] Wang Y. et al., Nature, 419 (2002), s. 912.
- [28] Zhu T. Z., Liao X. Z., Nature Mater., 3 (2004), s. 351.

- [29] Horita Z. et al., *Adv. Mater.*, 17 (2005), s. 1599.
- [30] Chinh N. Q. et al., *Adv. Mater.*, 18 (2006), s. 34.
- [31] Zhu Y. T. et al., *J. Appl. Phys.*, 98 (2005), s. 034319.
- [32] Hóppel H. W. et al., *Intl. J. Fatigue*, (2006) v tisku
- [33] Valiev R. Z., et al., *Scripta Mater.*, 37 (1997), s. 1945.
- [34] Xu C. et al., *J. Mater. Perform.*, 13 (2004), s. 683.
- [35] Ferkel H. et al., *Mater. Sci. Eng.*, A348 (2003), s. 100.
- [36] Skripnyuk V. et al., *Acta Mater.*, 52 (2004), s. 405.
- [37] Pustin V. G. Et al., *Ultrafine Grained Materials III*, ad Zhu Y. T. et al. (Warrendale, PA : TMS, 2004), s. 481.
- [38] Vorhauer A. et al., *Mater. Sci. Forum*, 503-504 (2005), s. 299.
- [39] Sauvage X., Wetscher F., Pareige P., *Acta Mater.*, 53 (2005), s. 2127.
- [40] Yu I. Et al., *Acta Mater.*, 51 (2003), s. 5555.
- [41] Boucharat N. et al., *Scripta Mater.*, 53 (2005), s. 823.
- [42] Zehetbauer M. et al., *Mater. Sci. Forum*, 503-504 (2006), s. 57.
- [43] Lowe T. C., Thu Y. T., *Adv. Eng. Mater.*, 5 (2003), s. 373.
- [44] Zhu Y. T., Lowe T. C., Langdon T. G., *Scripta Mater.*, 51 (2004), s. 825.
- [45] Lowe T. C., Zhu Y. T., *Nanomaterials by Several Plastic Deformation*, ed. Zehetbauer M. J., Valiev R. Z. (weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2004), s. 789.
- [46] Valiev R. Z., *Mater. Sci. Forum*, 503-504 (2006), s. 3.
- [47] Lowe T. C., *Mater. Sci. Forum*, 503-504 (2006), s. 355.
- [48] Raab G. J. et al., *Mater. Sci. Eng.*, A382 (2004), s. 30.
- [49] Latysh V. V. et al., *Mater. Sci. Forum*, 503-504 (2006), s. 763.
- [50] Srinivasan R., Cherubi B., Chaudhury P. K., *Mater. Sci. Forum*, 503-504 (2006), s. 371.
- [51] Estrin Y. et al., *Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation*, ed Zhu Y. T., Varyukin V. (Dordrecht, the Netherlands: Springer, 2006), s. 39.
- [52] Estrin Y. et al., *Mater. Sci. Eng.*, A410-411 (2005), s. 165.
- [53] Janeček M. et al., *Kovové Mater.*, 43 (2005), s. 258.
- [54] Čanády R., *Korózná odolnosť Zlatin horčička [Diplomová práce]*, ŽU Žilina, 2002
- [55] Kaya A. A. et al., *Mater. Sci. And Techn.*, 16 (2000), s. 1001.
- [56] Hadzima B. et al., *Kovové Mater.*, 41 (2003), s. 257.

- [57] Suchý, P., Protikoroziční ochrana hořčíkových zliatin [Projekt dizertačná práce], Žilinská univerzita, 2006.
- [58] King, F., Corrosion of copper in alkaline chloride environments. Tech. Report TR-02-25, SKB, Stockholm 2002.
- [59] Vinogradov A. et al., Scripta Mater., 41 (1999), s 319.