

Najvýznamnejšie výsledky vedeckej práce za rok 2013

Základný výskum

1.

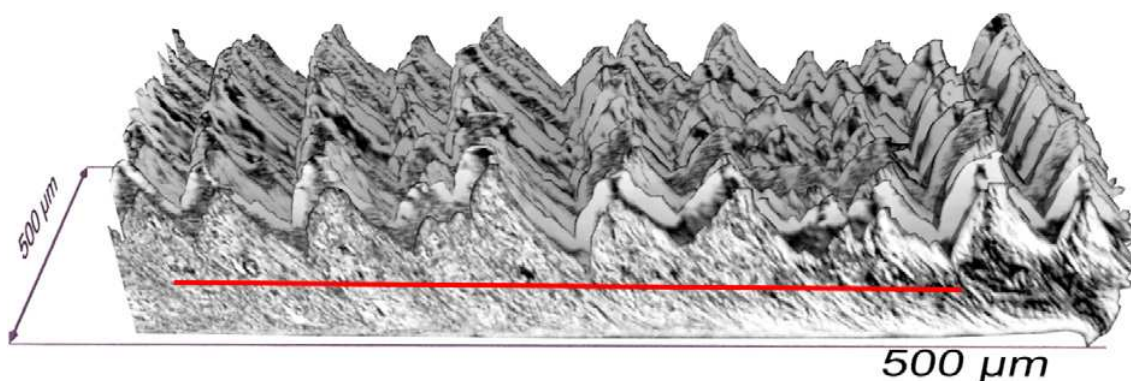
Názov výsledku: Local structure of metallic chips examined by X-ray microdiffraction Journal of Alloys and Compounds, Physical Review Letters

Projekt VEGA 2/0128/13 "Štúdium štruktúry a teplotnej stability kovových skiel a nanokryštalických materiálov", zodpovedný riešiteľ Ing. J. Ďurišin, CSc.

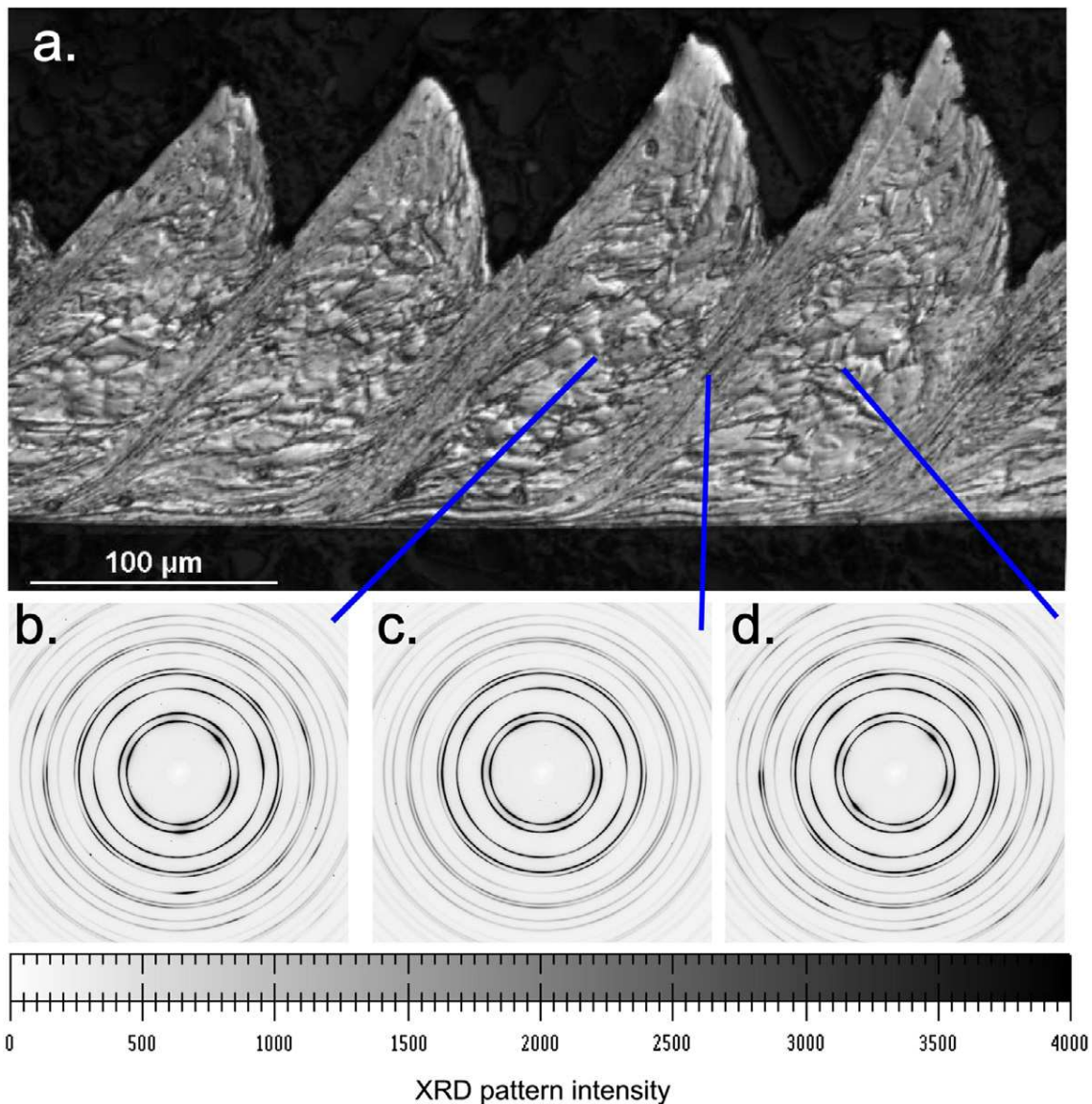
Zliatiny na báze niklu sú používané vo vysokoteplotných aplikáciách, a to všade tam, kde z dôvodu straty pevnosti a pre vysoké tečenie už nie je možno použiť ocele, príp. titánové zliatiny. Tieto zliatiny sa používajú taktiež aj v nízkoteplotných aplikáciách, pri transporte vysoko korózných médií v petrochemickom a plynárenskom priemysle, kde nahrádzajú nehrdzavejúce ocele, kde by bolo použitie titánových zliatin finančne nákladné. Nevýhodou týchto zliatin je, že z dôvodu svojej vysokej pevnosti a húževnatosti sa dajú opracovávať iba pri nízkych rezných rýchlostiach, čo má za následok nízku kvalitu povrchu po opracovaní, spojenú s vysokým opotrebením rezných nástrojov. Zo všetkých faktorov, vplývajúcich na nízku obrobiteľnosť týchto zliatin, sú rozhodujúce mechanizmy tvorby a oddeľovania triesky, pričom iba ich úplné pochopenie môže viesť k optimalizácii samotného rezného procesu.

Bola vykonaná detailná mikroštruktúrna a fázová analýza na trieskach odobratých z procesu ortogonálneho sústruženia výkovku zo zliatiny Alloy 625 pri rýchlosti otáčania 160 m/min a hĺbke úberu 0.1mm. Na analýzu bolo použité tvrdé monochromatické rtg. synchrotrónové žiarenie ($E = 80 \text{ keV}$, $\lambda = 0.01548 \text{ nm}$) fokusované do prierezu 2,2 mm x 34 mm, ktoré umožnilo získať jedinečné difrakčné záznamy z jednotlivých štruktúrnych zložiek triesky, a to z oblastí segmentov a zo sklzových pásov. Kontinuálne snímanie difrakčných záznamov z triesky pomocou malého lúča nám umožnilo určiť:

- fázové zloženie segmentov a sklzových pásov,
- zmenu mriežkového parametra a mieru zmeny veľkosti kryštálov a mikrodeformácií prechodom zo segmentov do sklzových pásov,
- zmenu orientácie matricovej fázy dvoch susedných segmentov oddelených sklzovým pásom, ktorá sa mení plynulo (nie skokovito), s maximálnou pozorovanou zmenou do 10° .



3D analýza prierezu triesky zo zliatinu Alloy 625, podrobenej rtg. mikrodifrakčnému experimentu.



Rtg. difrakčné záznamy získané zo sklzového pásu (c.) a z príľahlých segmentov (b) a (d) (PETRA III, experimentálne stanovište P07)

2.

Názov výsledku: Deformačne indukovaný selektívny rast Gossových zŕn

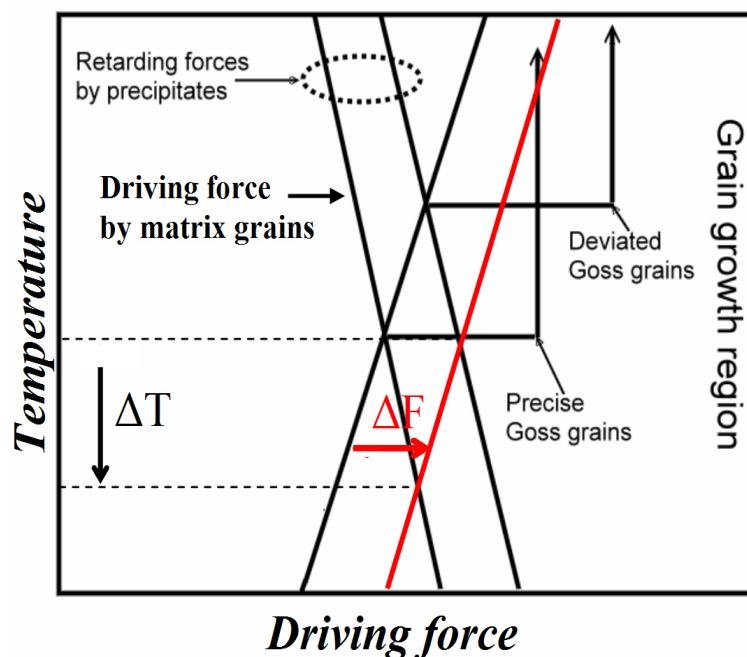
Projekt ITMS 26220220061 "Nové materiály a technológie pre energieku", zodpovedný riešiteľ RNDr. F. Kováč, CSc.

Cieľom bolo získať poznatky o mechanizme selektívneho rastu feritových zŕn s kryštalografickou orientáciou $\{110\}\langle 001\rangle$ v transformátorových oceliach, v podmienkach deformačne indukovaného pohybu hraníc zŕn brzdených nanočasticami na báze VC.

Podstata poznatku je založená na tom, že na proces tvorby Gossovej kryštalografickej textúry v transformátorových oceliach okrem tepelnej aktivácie sme využili mechanizmus deformačne indukovaného pohybu hraníc zŕn /SIGM/ v kombinácii s optimalizáciou distribučných parametrov modifikovaného inhibičného systému na báze nanočastíc VC.

Zvýšenie hnacej sily pohybu hraníc feritových zŕn o ΔF cestou definovanej intenzity deformačného spevnenia v matici viedlo k zníženiu teploty štartu abnormálneho rastu zŕn s Gossovou kryštalografickou orientáciou o ΔT / vid' obr./ . Súčasne dochádza k podstatnému zvýšeniu kinetiky rastu zŕn. Inhibičný systém pohybu hraníc na báze nanočastíc VC so

stredným rozmerom 5-10 nm zvyšuje selektivitu inhibičného účinku, čo umožňuje aplikovať dynamický postup ohrevu na teplotu rastu zŕn. Získané poznatky vytvárajú predpoklady pre vývoj energeticky úspornej technológie prípravy zrno orientovaných ocelí. Na základe výsledkov bol špecifikovaný optimálny inhibičný systém nanočastíc VC slúžiaci pre selektívny rast Gossových zŕn. Boli navrhnuté termicko-deformačné parametre valcovania pásov za tepla na precipitáciu častíc VC po dovalcovaní za tepla. Ďalej boli analyzované termické expozície oduhličovacieho procesu, procesu primárnej rekryštalizácie a selektívneho rastu feritových zŕn a vzájomná interakcia uvedených procesov s cieľom optimalizácie sekvencii energeticky úspornej technologickej varianty pre prípravu finálneho stavu zrno orientovanej elektrotechnickej ocele tak, aby boli dosiahnuté parametre elektromagnetických vlastností na úrovni konvenčného energeticky náročného postupu.



Model vplyvu hnacej sily pohybu hraníc na zníženie teploty abnormálneho rastu Gossových zŕn.

Výsledok získaný pri riešení projektu ITMS 2622022006

Autori výsledku: F.Kováč, I. Petryshynets, M. Sopko, V. Puchý

3.

Názov výsledku: Fázové transformácie $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ a $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ sol-gel prekurzorov perovskitovej keramiky

Projekt VEGA 02/0024/11 "Vývoj mikroštruktúry a fázová transformácia sol-gel prekurzorov bezolovnatých feroelektrických (K, Na)NbO₃ tenkých filmov", zodpovedný riešiteľ RNDr. H. Bruncková, PhD.

$\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ (LN) a $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ (LT) prekurzory boli pripravené novou polymérnou komplexnou sol-gel metódou pomocou Nb a Ta-vínných komplexov v rozdielnom rozpúšťadle (etanole a metanole) a kalcináciou pri nízkych teplotách 750-1050°C. Modifikované vínne komplexy boli použité namiesto klasických citrátových pre LN a LT prekurzory perovskitovej keramiky. Výsledky RTG analýz, FTIR a Raman spektier potvrdili fázovú transformáciu z pyrochlórovej LaNbO_4 fázy na rozdielne majoritné fázy v závislosti od použitého rozpúšťadla a to $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ (v etanole) a $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$ (v metanole) v procese žhania pri 900°C a vyšších

teplotách. SEM pozorovania poukázali na vznik LaNbO_4 fázy (sférické 20-50 nm zhluky častíc) pri 750°C . Bolo dokázané, že karboxylové kyseliny významne neovplyvňujú morfológiu častíc v kalcinátoch. Analýza častíc prostredníctvom HRTEM a SAED verifikovala koexistenciu minoritnej monoklinickej LaNbO_4 fázy a jej feroelastické domény previazané s majoritnými fázami v individuálnych LN časticiach po žíhaní. Výsledky RTG analýz a TEM potvrdili rovnaký mechanizmus fázovej transformácie z amorfnej fluoritovej $\text{La}_{4.67}\text{Ta}_{22}\text{O}_{62}$ fázy od 750°C na perovskitovú tetragonálnu $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ fázu pri 1050°C identifikovanú v oboch médiach.

BRUNCKOVÁ, H. - MEDVECKÝ, L. – ĎURIŠIN, J. – GIRMAN, V...: Phase transformation and particle morphology of perovskite $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ precursors prepared by polymeric tartrate complex sol-gel method. *Materials Letters* 115, 2014, 184-186

BRUNCKOVÁ, H. - MEDVECKÝ, L. - HVIZDOŠ, P. – GIRMAN, V.: Effect of solvent on phase composition and particle morphology of lanthanum niobates prepared by polymeric complex sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, DOI 10.1007/s10971-013-3212-5

BRUNCKOVÁ, H. (50%) - MEDVECKÝ, L. (%) - ĎURIŠIN, J. (%) : Effect of chelating agent on the phase transformation of $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ sol-gel precursors. In: *Preparation of Ceramic Materials. 10th international conference. Herľany, 18.-20.6.2013*. Ed. B. Plešingerová a kol.. Košice: Technical university 2013, s.48-49

4.

Projekt APVV-0222-10 "Magneticky mäkké kompozity pozostávajúce z feromagnetických práškových častíc povlakovaných elektroizolačnou vrstvou", zodpovedný riešiteľ doc. Ing. E. Dudrová, CSc.

Za najvýznamnejší výsledok v roku 2013 v oblasti základného výskumu bola vybratá práca: „M. Strečková, L. Medvecký, J.Füzer, P.Kollár, R.Bureš, M.Fáberová, Design of novel soft magnetic composites based on Fe/resin modified with silica, *Materials Letters* 101(2013)37–40.“ Práca je zameraná na detailné objasnenie prípravy mikrokompozitného materiálu na báze železo-modifikovaná živica. V rámci práce je diskutovaná príprava hybridného polyméru modifikovaného SiO_2 nanočasticami a jeho chemická charakterizácia (FTIR a TG-DSC analýzy), povlakovanie práškových častíc feromagnetická syntetizovaným polymérom a celková charakterizácia mikrokompozitného materiálu z pohľadu mikroštruktúry, mechanických a magnetických vlastností. V práci bolo po prvý krát spomenuté využitie modifikovaných fenol-formaldehydových živíc ako elektroizolačných povlakov, ktoré sú z technologického hľadiska veľmi perspektívne použiteľné pre prípravu magneticky mäkkých materiálov s dôrazom na cenovú a produkčnú nenáročnosť.

5.

Názov výsledku: Mikro/Nanoindentačné metódy skúšania krehkých materiálov
Projekty: NanoCEXmat II: ITMS: 26220120035; NanoCEXmat I: ITMS: 26220120019;
CEKSIM: ITMS: 26220120056; ktoré sú podporované z Operačného programu “Výskum a Vývoj” financované prostredníctvom Európskeho fondu pre regionálny rozvoj a projektmi APVV 0161-11, VEGA 2/0122/12.

Použitím inštrumentálnej indentácie na nano úrovni pri aplikovaní zaťaženií od 0,25 mN do 50 mN boli skúmané tvrdosť, redukovaný modul a indentačná únava zložiek WC – Co

spekaného karbidu. Ďalej bol skúmaný vplyv indentačného zaťaženia, mikroštruktúry, tepelného spracovania a kryštalografickej orientácie WC kryštálov/zrín na mechanické vlastnosti. Mnoho indentačných meraní jasne ukázalo hodnoty tvrdosti medzi pojivom a WC zrnami. Takéto „kombinované“ indentačné merania umiestnené v blízkosti rozhrania medzi pojivom a karbidom alebo indentácia do oblasti malých hĺbok v pojive zasahujúca do WC zrn sú príčinou takéhoto správania. Tepelné spracovanie má len nepatrný vplyv na vlastnosti zložiek fáz. Počas indentácie WC zrn bol zistený zrejmy vplyv veľkosti zaťaženia, ale chýbal v prípade kobaltového pojiva. Významný vplyv kryštalografickej orientácie WC kryštálov na tvrdosť, indentačný modul a indentačnú únavu bol spôsobený zvýšenou tvrdosťou a redukovaným modulom v bazálnej rovine.

Indentation fatigue of WC – Co cemented carbides: A.Duszova, P.Hvizdoš, F.Lofaj, L.Major, J.Dusza, J.Morgiel, Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol 41, 2013, 229 – 235.

Nanoindentation of WC –Co hardmetals: A.Duszova, R.Halgaš, M.Bľanda, P.Hvizdoš, F.Lofaj, J.Dusza, J.Morgiel, Journal of the European Ceramic Society, vol.33, 2013, 2227 – 2232.

Nanoindentation study on tungsten carbide crystals in WC – Co hardmetals in comparison with AFM measurement: M.Bľanda, T.Csanádi, A.Duszova, P.Hvizdoš, J.Dusza, Book of abstract – LMP 2013, 61.

Aplikačný typ

1.

Projekt APVV-0222-10 "Magneticky mäkké kompozity pozostávajúce z feromagnetických práškových častíc povlakovaných elektroizolačnou vrstvou", zodpovedný riešiteľ doc. E. Dudrová, CSc., VEGA 2/015/12 "Príprava, mikroštruktúra a vlastnosti magnetických kompozitov na báze práškového železa", zodpovedný riešiteľ Ing. R. Bureš, CSc. a projekt ŠF ITMS 26220220105 "Progresívna technológia prípravy mikrokompozitných materiálov pre elektrotechniku", zodpovedný riešiteľ Ing. R. Bureš, CSc.

Bórom modifikovaná fenol-formaldehydová živica (PFRB) bola aplikovaná na povrch feromagnetík s rôznou morfológiou, z ktorých boli kompaktizáciou pripravené kompozitné materiály. Na kompozitoch pripravených z feromagnetika na báze ASC100.29 s prídavkom 3 hm.% PFRB bol skúmaný vplyv kompaktizačných parametrov na fyzikálne vlastnosti. Cieľom bolo získanie predikovateľných mechanických a magnetických vlastností. Zmenou parametrov vytvrdzovacieho cyklu boli dosiahnuté nasledovné vlastnosti: i) po 12 bodovom cykle v trvaní 28 hodín, HV10=285, TRS=12 MPa, R=2500 $\mu\Omega\text{m}$, $P_t@(\text{f} = 10 \text{ kHz}, B_{\text{max}} = 0,1 \text{ T}) = 54 \text{ W/kg}$, $\mu_i = 54$, $H_c(\text{DC meranie}, B_{\text{max}} = 0,1 \text{ T}) = 170 \text{ A/m}$.; ii) po 11 bodovom cykle v trvaní 21 hodín, HV10 = 270, TRS = 95 MPa, R = 1600 $\mu\Omega\text{m}$, $P_t@(\text{f} = 10 \text{ kHz}, B_{\text{max}} = 0,1 \text{ T}) = 54 \text{ W/kg}$, $\mu_i = 54$, $H_c(\text{DC meranie}, B_{\text{max}} = 0,1 \text{ T}) = 114 \text{ A/m}$.

Získané poznatky viedli k podaniu prihlášky patentu s názvom:

BUREŠ, Radovan - STREČKOVÁ, Magdaléna - FÁBEROVÁ, Mária - KOLLÁR, P. - FÜZER, J. Spôsob prípravy magnetických kompozitov s polymérnym elektroizolačným spojivom : Patentová prihláška č. PP 00095-2013. Banská Bystrica : ÚPV SR, 2013.

2.

Projekt VEGA 2/0108/11 a APVV-0520-10 "Zvýšenie oxidačnej odolnosti a tvrdosti PE CVD W-C povlakov", zodpovedný riešiteľ doc. RNDr. F. Lofaj, DrSc.

Optimalizáciou podmienok depozície sa v prípade PE CVD WC povlaky podarilo zvýšiť tvrdosť z bežných 15-20 GPa na $28,5 \pm 2$ GPa, pri koeficiente trenia 0,77. Minimálny koeficient trenia bol 0,12, ale tvrdosť povlakov v tomto prípade klesla na $14,6 \pm 1,7$ GPa a Youngov modul na 152 ± 7 GPa. Zvýšenie koeficientu trenie až na 0,7 – 0,8 súvisí s nedostatkom voľného uhlíka s lubrikačným účinkom a vzniku oxidov železa (z oceleovej guličky) a volfrámu v dôsledku tribochemických reakcií v kontakte povrchových mikronerovností. Pri použití prekurzora a C_2H_2 vzniká nanokompozitná štruktúra WC_{1-x} v uhlíkovej matici, čo spôsobuje zníženie tvrdosti, ale aj výrazné zníženie koeficientu trenia. Kombinácia prekurzora $W(CO)_6$ a zmesi N_2+SiH_4 mala za následok miernejšie zníženie tvrdosti pri výraznom znížení koeficientu trenia: pri optimalizovaných podmienkach prípravy povlakov bola nanoindentčná tvrdosť $26,9 \pm 0,9$ GPa, indentačný modul 221 ± 21 GPa a koeficiente trenia 0,35.

V povlaky W-C nanášané metódou DC magnetronového naprašovania bola dosiahnutá maximálna indentačná tvrdosť $37,2 \pm 4,8$ GPa a indentačný modul 447 ± 28 GPa pri koeficiente trenia 0,64. Súčasne sa podarilo znížiť tlakové napätia v danom povlaku len na 0,5 GPa. Pre CrN povlakoch nanášaných metódou DC magnetronového naprašovania indentačná tvrdosť $26,2 \pm 2$ GPa a indentačný modul 180 ± 28 GPa. Najnižší koeficient trenia 0,2 bol dosiahnutý pri povlakoch s tvrdosťou 22 GPa. Pri štúdiu zvyškových napätí v W-C a Cr-N povlakoch bolo zistené, že tlakové napätia v povlakoch narastajú so zvyšujúcim sa tlakom ako aj záporným predpätím a klesajú s narastaním hrúbky povlaku (obr. 1) a od hrúbky 1,4 mm dosahujú hodnoty pod 1 GPa. Taktiež bola zistená rastúca lineárna závislosť nanoindentčnej tvrdosti (interval 16 GPa až 20 GPa) od tlakového napätia (v intervale 1,75 GPa do 4,5 GPa) so smernicou blízkou k 1.

3.

Projekt VEGA 2/00192/12 "Hodnotenie deformačných a lomových vlastností dvojfázových ocelí prostredníctvom miniatúrnych vzoriek", zodpovedný riešiteľ doc. Ing. G. Rosenberg, CSc.

V náväznosti na výsledky dosiahnuté v minulom roku boli prevedené ďalšie experimenty zamerané na posúdenie účinku koncentrátora napätí na ťahové vlastnosti dvojfázových (DP) ocelí ako aj ich schopnosť absorbovať energiu v závislosti na objemovom podiele martenzitu (OPM). Výsledky získané na vzorkách hladkých, s vyvrtaným otvorom a s obvodovým vrubom a tiež výsledky Charpyho skúšok jasne ukázali, so zvyšovaním stupňa lokalizácie deformácie (zvyšovaním ostrosti vrubu, rýchlosti deformácie alebo znižovaním skúšobnej teploty) účinok koncentrátora napätí na zmenu absorpčnej schopnosti DP ocelí v závislosti na teplote interkritického kalenia (IK) sa tiež zvyšovala. Bolo zistené, že účinok teploty IK na absorpčnú schopnosť bola po kvalitatívnej stránke pre všetky študované ocele rovnaká. Minimálna schopnosť absorbovať energiu bola vždy pozorovaná po kalení z teploty 740 °C, t.j. na vzorkách s najmenším OPM a s na s najvyšším rozdielom v hodnotách nanotvrdosti medzi feritom a martenzitom. Z toho vyplýva, že z kvantitatívneho hľadiska je množstvo uhlíka v martenzite kľúčovým parametrom, ktorý kontroluje deformačné vlastnosti a tiež absorpčnú schopnosť DP ocelí. Tieto výsledky jasne ukázali, že DP ocele disponujúce s excelentnou kombináciou pevnostno-plastických vlastností môžu mať veľmi nízku schopnosť absorbovať energiu v prítomnosti koncentrátora napätí.

Výšetrenia štruktúrnych a tiež zmien mikrotvrdostí v podpovrchových vrstvách vyvrtaných

otvorov boli iniciované experimentálnymi výsledkami únavových skúšok, ktoré ukázali, že medza únavy vrubovaných vzoriek sa v závislosti na príprave vrubu môže líšiť o viac ako 50 %. Hlavným cieľom skúšok bolo určiť rozmer deformačnej zóny (DZ) ako aj hĺbku spevnenej vrstvy (HSV) vytvorenej procesom vŕtania ocelí ($R_m = 416$ až 967 MPa) so štruktúrou feritickou, ako aj feriticko- martenzitickou. Bolo zistené, že rozmery DZ aj HSV sú inverzne úmerný druhej mocnine tvrdosti sledovaných ocelí ale tiež sú závislé na stave ich štruktúry. Bolo tiež zistené, že veľkosť plastickej zóny v okolí čela únavovej trhliny rastúcej v prahovej oblasti je ~ 3 menšia ako rozmer DZ okolo vyvŕtaných otvorov.

Na IF a DP oceliach a rovnako tak na konvenčných nízkouhlíkových a mikrolegovaných oceliach, ktoré mali výrazne rozdielnu mikroštruktúru a ťahové vlastnosťami bol študovaný vplyv geometrie vzoriek na lomové vlastnosti ocelí pri rázovom zaťažovaní. Súbežne s hodnotami absorbovanej energie nameranej na vzorkách s výrazne rozdielnou geometriou (hrúbka $B = 2.5, 5.0, 7.5$ a 10 mm, výška $W = 4$ a 10 mm, polomer vrubu $r = 0.1$ a 0.25 mm, resp. únavová trhlina) bola prostredníctvom diferenciálneho interferenčného kontrastu v metalografickom mikroskope sledovaná a meraná veľkosť plastických zón (PZ) v tesnej blízkosti lomových povrchov porušených vzoriek. Výsledky práce ukazujú, že experimentálne merania PZ v okolí lomového povrchu sú efektívnym nástrojom tak pre popis lomového chovania, ako aj na objasnenie vplyvu geometrie vzoriek na namerané hodnoty absorbovanej energie pri rázových skúškach. Bolo ukázané, že pre popis lomového chovania ocelí pri rázovom zaťažovaní význam experimentálneho stanovenia rozmeru PZ v okolí únavovej trhliny/koreňa vrubu stúpa so znižovaním podvrubového prierezu vzoriek.