



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava



PRÁŠKOVÁ METALURGIE

(studijní opory)

učební text / scénáře / testy

Kateřina Skotnicová, Miroslav Kursá

Ostrava 2013

Recenze: Prof. Ing. Karel Tomášek, CSc.

Název: Prášková metalurgie
Autor: Kateřina Skotnicová, Miroslav Kursá
Vydání: první, 2013
Počet stran: 153
Náklad: 8 ks

Studijní materiály pro studijní obor Progresivní technické materiály fakulty metalurgie a
materiálového inženýrství
Jazyková korektura: nebyla provedena.

Určeno pro projekt:

Operační program Vzdělávání pro konkurenceschopnost

Název: ModIn - Modulární inovace bakalářských a navazujících magisterských programů na
Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství VŠB - TU Ostrava

Číslo: CZ.1.07/2.2.00/28.0304

Realizace: VŠB – Technická univerzita Ostrava

Projekt je spolufinancován z prostředků ESF a státního rozpočtu ČR

© Kateřina Skotnicová, Miroslav Kursá

© VŠB – Technická univerzita Ostrava

ISBN 978-80-248-3378-1

POKYNY KE STUDIU

Prášková metalurgie

Pro předmět Prášková metalurgie v rámci 1. semestru navazujícího studia oboru Progresivní technické materiály jste obdrželi studijní balík obsahující integrované skriptum pro kombinované studium obsahující i pokyny ke studiu.

1. Prerekvizity

Pro studium tohoto předmětu se nepředpokládá absolvování konkrétního předmětu.

2. Cílem předmětu a výstupy z učení

Prášková metalurgie představuje progresivní technologii výroby konstrukčních a funkčních materiálů, které se nedají vyrobit klasickými postupy, případně lze práškovou metalurgii zpracovávat i klasické materiály s cílem zvýšení využití materiálů a snížení výrobních nákladů. Prášková metalurgie se uplatňuje mimo jiné i při výrobě široké škály materiálů pro elektrotechniku (kontaktní materiály, těžkovitělné kovy, magnetické materiály apod.). Cílem předmětu je seznámit studenty magisterského studia se základními procesy práškové metalurgie, zahrnující výrobu práškových materiálů různými metodami a jejich charakterizaci, technologie formování práškových směsí a slinování výlisků. Rovněž budou prezentovány významné aplikace výrobků práškové metalurgie. Po prostudování předmětu by měl student být schopen:

výstupy znalostí:

- *definovat a vysvětlit základní podmínky úspěšné aplikace technologie práškové metalurgie na výrobu materiálů a součástek*
- *formulovat přednosti a nedostatky práškové metalurgie*
- *posoudit a navrhnout optimální technologie přípravy práškových materiálů*
- *klasifikovat typické představitele jednotlivých technologií práškové metalurgie*

výstupy dovedností:

- *realizovat výpočty aplikované na procesy práškové metalurgie*
- *teoreticky i prakticky popsat a vyhodnotit vlastnosti práškových materiálů*

Pro koho je předmět určen

Předmět je zařazen do magisterského studia oboru „Progresivní technické materiály“ studijního programu „Materiálové inženýrství“, ale může jej studovat i zájemce z kteréhokoliv jiného oboru, pokud splňuje požadované prerekvizity.

Studijní opora se dělí na části, kapitoly, které odpovídají logickému dělení studované látky, ale nejsou stejně obsáhlé. Předpokládaná doba ke studiu kapitoly se může výrazně lišit, proto jsou velké kapitoly děleny dále na číslované podkapitoly a těm odpovídá níže popsaná struktura.

Při studiu každé kapitoly doporučujeme následující postup:

Pečlivé prostudování každé kapitoly, včetně řešených úloh a zodpovězení kontrolních otázek. Případné nejasnosti ve výkladu látky mohou být řešeny v rámci konzultací.

Způsob komunikace s vyučujícími:

Studentům kombinovaného studia budou zadávány programy a semestrální projekty na přednáškách z předmětu Prášková metalurgie. Komunikace s vyučujícími bude zajištěna

*formou konzultací v dohodnutých termínech, případě na základě e-mailové komunikace.
Podmínky absolvování předmětu budou detailně diskutovány v rámci úvodní přednášky.*

Kontakty:

Prof. Ing. Miroslav Kursa, CSc., tel.: 59 699 4501, e-mail: miroslav.kursa@vsb.cz

Ing. Kateřina Skotnicová, Ph.D., tel.: 59 699 3404, e-mail: katerina.skotnicova@vsb.cz

OBSAH

1. ÚVOD	5
2. <u>TECHNOLOGIE VÝROBY PRÁŠKOVÝCH KOVŮ</u>	10
2.1 <i>Drcení a mletí</i>	10
2.1.1 Kvalitativní změny probíhající při rozmělnování	10
2.1.2 Drcení	11
2.1.3 Mletí	12
2.1.4 Mechanické legování	12
2.2 <i>Fyzikálně-mechanické způsoby výroby</i>	13
2.2.1 Rozstříkávání taveniny vodou	15
2.2.2 Rozstříkávání taveniny plynem	16
2.2.3 Rozstříkávání taveniny odstředivou silou	18
2.3 <i>Chemické způsoby výroby</i>	19
2.3.1 Redukce kovových sloučenin	19
2.3.1.1 Redukce oxidů železa	20
2.3.1.2 Redukce oxidů neželezných kovů	22
2.3.1.3 Redukce kovových sloučenina kovy (metalotermie)	23
2.3.1.4 Redukce prášků z vodných roztoků	24
2.3.2 Výroba prášku z plynné fáze	24
2.3.3 Výroba prášku tvrdých materiálů	25
2.3.2.1 Výroba karbidů	26
2.3.2.2 Výroba směsových karbidů	26
2.3.2.3 Výroba nitridů	26
2.3.2.4 Výroba boridů	26
2.3.2.5 Výroba silicidů	27
2.4 <i>Elektro-chemické způsoby výroby</i>	27
2.4.1 Získávání prášků z vodných roztoků	29
2.4.1.1 Výroba práškové mědi	29
2.4.1.2 Výroba práškového železa	30
2.4.2 Elektrolýza tavenin	30
2.4.2.1 Výroba práškového tantalu	30
2.4.2.2 Výroba práškového beryllia	31
3. <u>VLASTNOSTI A CHARAKTERIZACE PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ</u>	33
3.1 <i>Základní vlastnosti kovových prášků</i>	34
3.1.1 Velikost částic	34
3.1.2 Tvar částic	35
3.1.3 Distribuce velikosti částic	37
3.1.3.1 Zákonitosti rozložení částic	38
3.2 <i>Stanovení základních vlastností kovových prášků</i>	39
3.2.1 Stanovení velikosti částic síťovou analýzou	39
3.2.2 Stanovení velikosti částic sedimentační metodou	41
3.2.3 Stanovení velikosti a tvaru částic mikroskopicky	42
3.2.4 Stanovení měrného povrchu	42
3.2.4.1 Adsorpční metoda	43
3.2.4.2 Propustnostní metoda	44
3.3 <i>Technologické vlastnosti</i>	45
3.3.1 Stanovení tekutosti	45
3.3.2 Stanovení sypné hustoty a setřepné hustoty	46
3.3.3 Lisovatelnost kovových prášků	47
4. <u>ÚPRAVA PRÁŠKŮ</u>	50

4.1	<i>Třídění prášků</i>	50
4.2	<i>Žihání prášků</i>	50
4.3	<i>Přísady a příměsi</i>	51
4.4	<i>Mísení homogenních a heterogenních prášků</i>	52
4.5	<i>Hodnocení práškových směsí</i>	53
4.5.1	Charakteristika kvality směsi v makro-objemech	53
4.5.2	Charakteristika kvality směsi v mikro-objemech	54
4.6	<i>Granulace prášků</i>	54
5.	<u>způsoby legování a mikrostruktura prášků</u>	56
5.1	<i>Legování prášků</i>	56
5.2	<i>Mikrostruktura prášků</i>	57
6.	<u>formování práškových materiálů</u>	61
6.1	<i>Základy procesů zhutňování</i>	62
6.1.1	Procesy probíhající při zhutňování práškových materiálů tlakem	62
6.1.2	Aktivační účinek lisování	64
6.2	<i>Tlakové formování</i>	64
6.2.1	Lisování v matricích	64
6.2.1.1	Chování prášku při lisování	64
6.2.1.2	Výroba komplikovaných výlisků	66
6.2.1.3	Lisy	67
6.2.1.4	Lisování za tepla	68
6.2.2	Protlačování (extruze)	69
6.2.3	Válcování prášků	70
6.2.4	Izostatické lisování	71
6.2.4.1	Izostatické lisování za studena (CIP – cold isostatic pressing)	71
6.2.4.2	Izostatické lisování za tepla (HIP – hot isostatic pressing)	73
6.2.5	Kování prášků	75
6.2.6	Lisování explozí	75
6.2.7	Injekční vstřikování kovů	76
6.3	<i>Tvarování bez působení vnějšího tlaku</i>	78
6.3.1	Metoda keramického lití	79
6.3.2	Lití suspenze se zmrazením	79
7.	<u>slinování</u>	81
7.1	<i>Základy procesů probíhajících při slinování</i>	81
7.2	<i>Přenos materiálu v jednosložkovém systému</i>	83
7.2.1	Vznik stykové plochy mezi částicemi a její růst	86
7.2.2	Viskózní tok	87
7.2.3	Evaporace – kondenzace	88
7.2.4	Povrchová a objemová difuze	88
7.2.5	Difuze po hranicích zrn	90
7.2.6	Plastický tok	91
7.2.7	Struktura pórů v průběhu procesu slinování	91
7.2.8	Slinovací diagramy	94
7.3	<i>Slinování v heterogenním systému</i>	95
7.3.1	Slinování v tuhém stavu	96
7.3.2	Slinování s tekutou fází	98
7.4	<i>Aktivované slinování</i>	100
7.4.1	Aktivace povrchového toku materiálu	101
7.4.2	Aktivace objemového toku materiálu	102
7.4.3	Aktivace pomocí tekuté fáze	102
7.5	<i>Technické zařízení a postupy</i>	103

7.5.1	Ochranná atmosféra	103
7.5.2	Slinovací pece	103
7.5.3	Napájení kovem	105
8.	<u>VÝROBKY PRÁŠKOVÉ METALURGIE</u>	108
8.1	<i>Výrobky PM na bázi železa</i>	109
8.1.1	Výrobky PM na bázi železa s nízkou a střední pevností	109
8.1.2	Výrobky PM na bázi železa s vysokou pevností	111
8.1.3	Výrobky PM z korozivzdorných ocelí	113
8.1.4	Slinované rychlořezné oceli	114
8.2	<i>Výrobky PM z neželezných kovů</i>	115
8.2.1	Slinované výrobky na bázi mědi	116
8.2.2	Slinované výrobky na bázi hliníku	117
8.2.3	Slinované výrobky na bázi titanu	119
8.3	<i>Kluzné materiály a spěkaná ložiska</i>	119
8.3.1	Kompozitní materiály kov – pevné mazivo	120
8.3.2	Uhlíkové a grafitové materiály	121
8.3.3	Kompozitní materiály kov – PTFE (polytetrafluorethylen)	121
8.3.4	Slinuté materiály pro náročné podmínky	122
8.4	<i>Třecí (frikční) materiály</i>	122
8.4.1	Výroba třecích materiálů	123
8.4.2	Třecí materiály na bázi Cu pro suchý provoz	123
8.4.3	Třecí materiály na bázi Cu pro provoz v oleji	124
8.4.4	Třecí materiály na bázi Fe pro suchý provoz	124
8.4.5	Třecí materiály s kovovou vazbou a s vysokým podílem nekovových příměsí	125
8.5	<i>Pórovité materiály a filtry</i>	126
8.5.1	Filtry z kulovitých částic	128
8.5.2	Filtry z nepravidelných částic	128
8.5.3	Filtry z kovových vláken	129
8.6	<i>Disperzně zpevněné materiály</i>	129
8.6.1	Disperzně zpevněné hliníkové materiály	129
8.6.2	Disperzně zpevněné materiály na bázi niklu	130
8.7	<i>Kontaktní materiály</i>	131
8.7.1	Materiály na bázi vysokotavitelných kovů	132
8.7.2	Disperzně zpevněné materiály na bázi stříbra	132
8.7.3	Spojené materiály na bázi kov-grafit	133
8.8	<i>Tvrdé materiály</i>	133
8.8.1	Cermety	133
8.8.2	Syntetický diamant	135
8.8.3	Kubický nitrid boru (CBN)	135
8.9	<i>Slinuté karbidy</i>	136
8.9.1	Příprava WC – prášku	138
8.9.1.1	Příprava WC-prášku nauhličením	138
8.9.1.2	Menstruum proces	139
8.9.1.3	Přímá redukce z W-rudy	139
8.9.2	Příprava směsných karbidů	140
8.9.3	Příprava práškových směsí pro výrobu SK	140
8.9.4	Formování karbidických prášků	140
8.9.5	Slinování	140
8.9.5.1	Slinování ve vodíku	140
8.9.5.2	Slinování ve vakuu	140
8.9.6	Povlakování slinutých karbidů	141
8.9.7	Typy SK a jejich mikrostruktura	142
8.9.7.1	Slinuté karbidy typu WC-Co	142

8.9.7.2 Slinuté karbidy typu WC-TiC-Co	142
8.9.7.3 Slinuté karbidy typu WC-TiC-(Ta, Nb)C-Co	142
8.9.8 Vlastnosti slinutých karbidů	143
8.9.8.1 Tvrdost	143
8.9.8.2 Mez pevnosti v tlaku	143
8.9.8.3 Hustota	144
8.9.8.4 Pórovitost	144
8.9.8.5 Odolnost proti abrazivnímu opotřebení	145
8.9.8.6 Odolnost proti teplotním rázům	145
8.9.9 SK pro tváření materiálů	146
8.10 <i>Výrobky z vysokotavitelných kovů</i>	146
8.11 <i>Magnetické materiály</i>	147
8.11.1 Magnetické materiály AlNiCo	148
8.11.2 Magnetické materiály na bázi kovů vzácných zemin	149
8.11.2.1 Magnetické materiály na bázi Nd-Fe-B	149
8.11.2.2 Magnetické materiály na bázi Sm-Co	150
8.11.3 Ferity	150
8.12 <i>Uhlíkové materiály</i>	151

1. Úvod



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Získáte přehled o historii práškové metalurgie
- Charakterizovat výhody a nevýhody práškové metalurgie



Výklad

Prášková metalurgie se zabývá technickou výrobou práškových kovů, metaloidů, kovových slitin nebo sloučenin a jejich zpracováním do konečného tvaru výrobku, aniž by došlo k roztavení jejich hlavních složek. K práškové metalurgii se řadí i výroba a zpracování nekovových prášků do produktů, které vykazují kovové vlastnosti, např. magnetické materiály na bázi oxidů železa - tzv. ferity, slinutý korund k obrábění a tváření, některé typy polovodičů apod.

Prášková metalurgie (PM) je z historického hlediska nejstarším stupněm metalurgie, o čem svědčí historické nálezy z různých částí světa. Například práškové zlato používali Inkové k výrobě šperků a železný prášek znali Egypťané již 3000 př.n.l. Dýky zdobené práškovým zlatem byly nalezeny v hrobce egyptského faraona Tutanchamona (obr. 1.1), který žil ve 14. století př.n.l. Tyto ornamentální (ozdobné) prášky ze zlata, stříbra, mědi a jiných kovů byly vyráběny drcením částic těchto kovů nebo amalgámů ve speciálním hmoždíři. Ohřevem amalgamu rtuť vyprchala a získané prášky byly použity k výrobě pigmentů. Prášky byly také připravovány mechanickým rozmělnováním ve vodě nebo redukcí oxidů. Výroba železných součástí byla rozšířena okolo 800 až 600 př.n.l. v Řecku. V pozdějších dobách bylo kovové železo používáno na výrobu zbraní. V tomto období byl jediný způsob, jak vyrobit potřebné předměty ze železa, zhutnění několika kusů železné houby do žádaných tvarů kování. Železná houba byla připravována redukcí železné rudy za použití dřevěného uhlí. Zajímavým historickým artefaktem je železný sloup v Dillí (obr. 1.2), který nechal vztyčit král Čandragupta II. v období přibližně mezi 375 – 414 n.l. Pilíř o výšce 7.21 m, průměru 0.41 m a hmotnosti více než 6 tun je dokladem umění středověkých indických kovářů. Byl pravděpodobně vyroben kováním horkých kousků vyredukovaného železa, získaných přímou redukcí oxidů železa bez tavení. Velkou pozornost si získal tím, že zůstal zachován 1 600 let bez korozního napadení, s ohledem na dillíské deštivé počasí. Tento jev je vysvětlován vysokým obsahem fosforu v železe, který reagoval se železem, vzdušnou vlhkostí a kyslíkem za vzniku povlaku, který chrání po celá staletí sloup proti korozi. Principy práškové metalurgie byly také použity Araby a Němci okolo 1000 n.l. k výrobě vysoce kvalitních mečů z práškového železa. S rozvojem vysokoteplotních pecí pro redukcí a zpracování železa a oceli v 17. a 18. století byly způsoby výroby železa a ocelí cestou práškové metalurgie nahrazeny metalurgií taveného železa.

Prášková metalurgie se začala ve větším rozsahu využívat na přelomu 19. a 20. století, a to na průmyslovou výrobu kovů s vysokou teplotou tání – wolframu (3422 °C) a molybdenu (2623 °C), pro které neexistovala vhodná tavící zařízení. Vynález žárovky Thomasem Edisonem v říjnu 1879 podstatně přispěl k rozvoji práškové metalurgie wolframu na výrobu vláken. První vlákna pro elektrické lampy byla na bázi osmia, uhlíku a tantalu, které však byla velmi křehká. Nejvhodnějším materiálem na výrobu vláken se jevil wolfram pro svou vysokou teplotu tání a dobré elektrické vlastnosti. Velký pokrok přinesl rozvoj výroby wolframových vláken tažením při pokojové teplotě, kterou patentoval W. D. Coolidge v roce 1909. Zjistil, že použití dostatečně vysoké teploty slinování a následného kování vede k podstatnému zvýšení tažnosti wolframu, která umožňuje jeho tažení na drát

při pokojově teplotě. Dále bylo také možné formovat vlákna do závitů velmi malých průměrů, které značně zlepšily efektivnost vláken v žárovkách.

Na začátku 20. století se začaly komerčně vyrábět první slinované sloučeniny na bázi kov – uhlík, vyznačující se vysokou elektrickou vodivostí mědi (nebo stříbra) a s vynikajícími lubrikačními vlastnostmi grafitu. Rozvoj těchto materiálů souvisel s rozvojem technologie strojů a zařízení jako dynamo a elektrické motory. Od roku 1920 se začaly rozvíjet další kompozitní materiály, známé pod názvem „tvrdokovy nebo slinuté karbidy“. Jejich hlavní aplikací je výroba nástrojů s vysokou odolností proti opotřebení. Po roce 1930 započala výroba slinutých materiálů s kontrolovanou pórovitostí -samomazných ložiska, membrán, kovových filtrů apod. Po druhé světové válce se dostaly do pozornosti ložiska a frikční materiály na bázi železa a bronzu, obvykle s obsahem nekovových přísad. Jedná se o kompozity na bázi kov – oxid, tzv. cermety, které se používají pro speciální vysokoteplotní účely. V 70. letech nastal vývoj cermetů druhé generace, které se vyznačují jemnější a rovnoměrnější strukturou. Ty jsou založené na použití speciálních slitin na bázi kovové pojivo a neoxidický materiál, jako karbidy, boridy, nitridy a jejich směsné fáze.

Následný vývoj zahrnuje výrobu kontaktních a elektrodových materiálů, široké rozmezí elektrických a magnetických materiálů a konečně použití práškové metalurgie na výrobu určitých komponent jako konkurenční proces ke konvenčním metodám odlévání, zpracování a obrábění.



Obr. 1.1 Dýky nalezené v hrobce egyptského faraona Tutanchamona [1].



Obr. 1.2 Nerezavějící železný sloup v Dillí [2].

Výhody práškové metalurgie

Výrobky práškové metalurgie nacházejí uplatnění zejména v automobilovém průmyslu, strojírenství, leteckém průmyslu, lékařství, naftařském průmyslu, aj. Technologii PM lze úspěšně aplikovat na výrobu součástek prakticky ze všech běžných kovových materiálů. Rovněž umožňuje vyrábět součástky velmi složitých tvarů, často bez nutnosti finálního obrábění, což přináší značnou úsporu materiálu i energie. V mnohých případech vlastnosti materiálu vyrobeného technologií PM výrazně předčí adekvátní materiál, vyrobený konvenční technologií. Jedná se např. o tvrdé (tzv. rychlořezné) oceli pro obrábění, některé hliníkové slitiny, kluzné materiály, magnetické materiály atd. Schopnost slinování kombinovat slitiny, které lze jen obtížně nebo je nelze vůbec vyrobit použitím konvenční metalurgie odlitku, umožňuje získat téměř jakýkoliv materiál s kombinovanými nebo novými vlastnostmi. Tato charakteristika je obzvlášť užitečná u komponent:

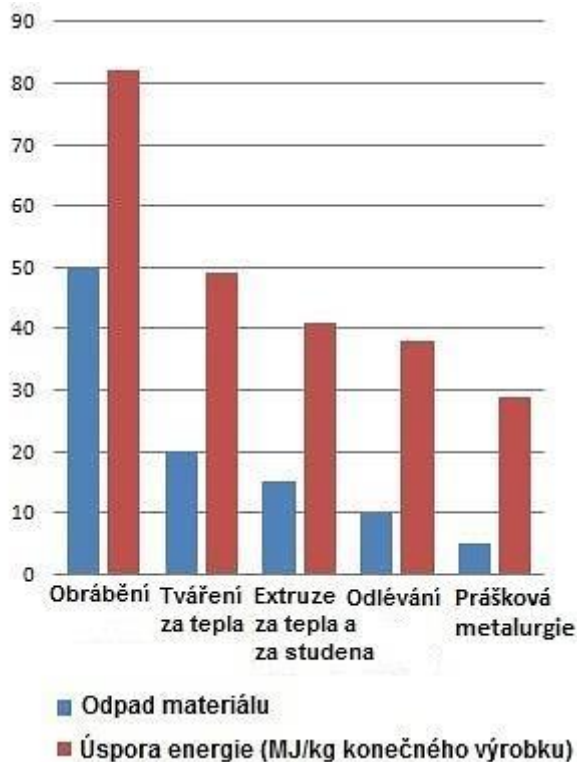
- s velmi rozdílnými teplotami tavení
- s omezenou vzájemnou rozpustností v tekutém stavu
- s velmi rozdílnými hustotami.

Další přednosti práškové metalurgie:

- Možnost výroby nových materiálů, založených na kombinaci kovových a nekovových složek a na kombinaci prvků, které se nedají připravit jinými metodami.
- dosažení úzkých rozměrových tolerancí bez nákladných sekundárních operací
- Póry mohou být infiltrovány dalšími kovy pro dosažení speciálních vlastností a až o 100 % nižší hmotnosti.
- Regulace pórovitosti umožňuje vyrábět také součástky, jako jsou samomazná ložiska a povrchy, spékané kovové filtry, katalyzátorové kuličky a jiné.
- Při výrobě součástek tvoří odpad méně než 4 % (obr. 1.3).
- Surovinové materiály jsou lehké dostupné a levné.
- Každý duplikát součástky je přesný a beze změny.
- Možnost výroby povrchů s vysokou odolností proti opotřebení.
- Menší počet celkových operací na získání konečné součástky. Součástky jsou chemicky homogenní.
- Vyšší výkonnost výroby v porovnání s většinou obráběcích metod.
- Krátká doba přípravy od návrhu po hotovou součástku.
- Součástky pro magnetické aplikace, stejně jako permanentní magnety nebo elektromagnety, se mohou zhotovovat v libovolném tvaru a v jakékoliv magnetické kvalitě.
- Možnost spojit dva druhy rozdílných materiálů, což umožňuje úspěšně a ekonomicky výhodně řešit problém vytvoření odlišných funkcí v rámci různých částí jedné součástky (např. spojení feromagnetické oceli s neferomagnetickými materiály na bázi mědi).

Omezení práškové metalurgie:

1. *Tvar a velikost výrobku* – tvar je dán možnostmi lisovací (formovací) techniky, velikost výrobku závisí na maximální lisovací síle zařízení a zákonech šíření tlaku v prášku
2. *Hustota slinutého výrobku* – dosáhnout objemové hmotnosti, která by byla téměř shodná s hustotou kovu nebo slitiny vyrobené odléváním, je velmi obtížné.



Obr. 1.3 Srovnání úspor energie a materiálu pro různé technologie výroby.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit.

Prášková metalurgie

Železná houba



Otázky k probranému učivu

- 1.1. Jaké jsou výhody a omezení práškové metalurgie?
- 1.2. Které materiály lze práškovou metalurgií připravit?
- 1.3. Kde jsou hlavní aplikace výrobků práškové metalurgie?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] *Egypt travel guide* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: < <http://www.touregypt.net> >.
- [2] *Iron pillar Delhi* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: < http://en.wikipedia.org/wiki/Iron_pillar_of_Delhi >.

- [3] JANOVEC, J., CEJP, J., STEIDEL, J. *Perspektivní materiály*. Praha: ČVUT, 2008, 140 p.
- [4] *ASM Handbook: Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*. Ed. Peter W. Lee. 1st ed. Materials Park: ASM International 1998, 1147 p. ISBN 978-0871703873.
- [5] GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*. 2nd ed. Princeton: MPIF, 1994, 472 p. ISBN 1-878954-42-3.
- [6] THÜMLER, F., OBERACKER, R. *Introduction to powder metallurgy*. 1st ed. Cambridge: The University Press, 1993, 332 p. ISBN 0-901716-26-X.
- [7] SCHATT, W., WIETERS, K. P., KIEBACK, B. *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2nd ed. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag, 2007, 552 p. ISBN 978-3-540-23652-8.

2. Technologie výroby práškových kovů



Čas ke studiu: 6 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Rozdělit jednotlivé způsoby výroby práškových materiálů
- Popsat základní principy metod přípravy prášků
- Vyřešit příklady, aplikované na mechanické a chemické způsoby výroby prášků



Výklad

Způsob výroby práškových materiálů do značné míry ovlivňuje jeho fyzikální a technologické vlastnosti. Téměř všechny materiály lze vyrobit ve formě prášku, ale volba technologie výroby závisí na specifických vlastnostech materiálu. Existují čtyři základní způsoby výroby:

1. Mechanický
2. Fyzikálně-mechanický
3. Chemický
4. Fyzikálně-chemický

Kromě těchto základních způsobů se pro určité typy materiálů využívají další speciální technologie. Vznik prášku vyžaduje dodání určité energie materiálu, která je potřebná na vytvoření nové povrchové plochy. Důležitými charakteristikami jsou účinnost procesu, energetická kapacita, typ výchozího materiálu, možné zdroje kontaminace, aj. Například při dezintegraci 1 m³ kovu na 1 μm částice může vzniknout přibližně 2.10¹⁸ sférických částic s plochou povrchu cca 6.10⁶ m². Energie, která je potřebná k vytvoření takového množství povrchu, je velká a je dána účinností procesu. Volba technologie výroby závisí na ekonomických aspektech, požadovaných výsledných charakteristikách prášku a konkrétním typu aplikace.

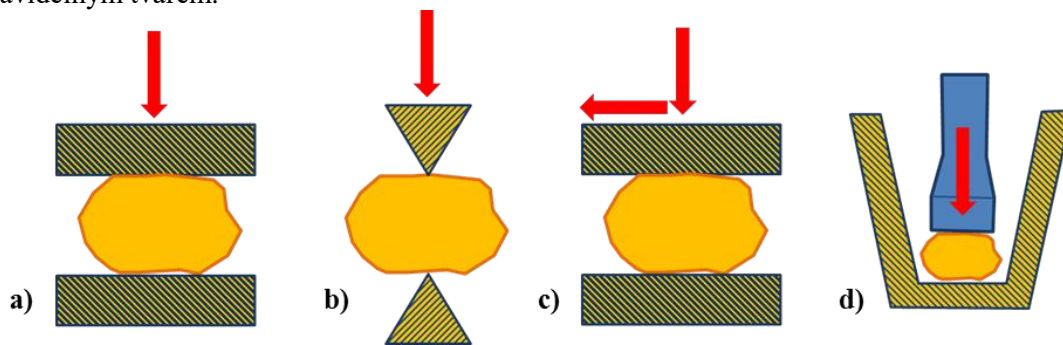
2.1. Drcení a mletí

2.1.1 Kvalitativní změny probíhající při rozměňování

Princip mechanického rozměňování spočívá v přenosu energie mechanického pohybu na materiál, který se má rozmělnit. Tato energie způsobuje mechanické napětí v krystalech, které s ohledem na fyzikální vlastnosti materiálu vedou k jeho porušení. Proces rozměrové redukce v tuhém stavu je tedy založen na lomovém mechanismu: nukleace a šíření trhlin, následované lomem, při kterém dochází ke vzniku nových povrchů. Zvýšení měrného povrchu částic a snížení povrchové drsnosti vede ke zvýšení kapilárních sil v objemu prášku, což je charakterizováno jako geometrická aktivita. U kovových prášků se vyskytují oblasti silné diskontinuity, ve kterých se přitažlivé síly stavebních prvků látky (atomy, ionty, molekuly) nenacházejí v rovnováze, a tak dochází k významným poruchám struktury. Povrch je proto místem výskytu volné energie (vztaženo na plochu), která bude tím větší, čím více stavebních prvků se nachází na povrchu, které jsou obklopeny jen malým počtem sousedů. Z velikosti a energetického stavu plochy práškového materiálu vyplývá velikost celkové povrchové energie a oproti kompaktním materiálům má za následek jeho větší reakční schopnost – strukturní aktivita. Ke strukturní aktivitě přispívají i defekty v práškových částicích, které se částečně mohou dostat na jejich povrch. Se zmenšující se velikostí prášků se oba vlivy uplatňují ve stále větší

míře. Deformace mřížky a zvyšující se hustota vakancí, interstic a dislokací vyvolávají vnitřní pnutí, která vedou k nárůstu počtu hranic zrn. Vnitřní pnutí a zejména dislokace a strukturní hranice, které zůstávají účinné až do vysokých teplot, mají při slinování značný význam a umožňují další zhutnění pórovitého materiálu.

Mezi základní mechanické rozměňovací procesy patří: náraz, stříh, otěr a tlak (obr. 2.1). Náraz zahrnuje rychlý úder materiálu, který vede ke vzniku trhlin a následné rozměrové redukci. Otěr se aplikuje na redukci rozměrů částic třecím pohybem, zatímco stříh vytváří štěpný lom. Uvedené mechanismy rozměňování se při výrobě prášků často kombinují a jsou charakteristické nepravidelným tvarem.



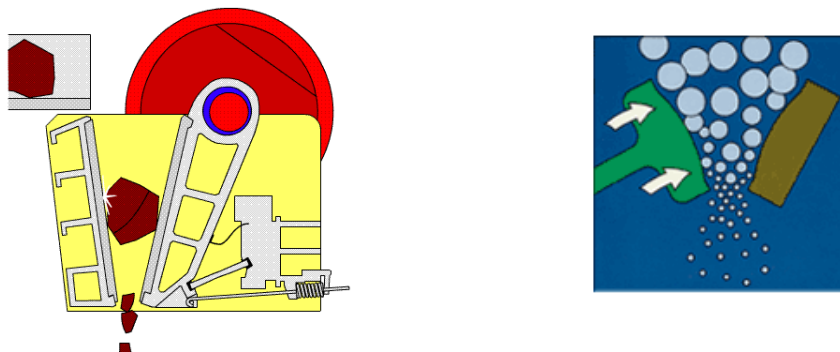
Obr. 2.1 Základní principy rozměňování: a) tlak, b) stříh, c) otěr, d) náraz.

Limitní minimální velikost částic, kterou lze získat, závisí jednak na podmínkách mechanického procesu, a jednak na vlastnostech samotného materiálu. Tato drtící a mletí rovnováha byla zjištěna pro mnohé kovové a nekovové prášky a pohybuje se v rozmezí 0.1 až 1 μm . Je vysvětlována několika nezávislými procesy:

- V tuhém materiálu nejsou vazby v celém objemu stejné, ale určité spektrum vazeb je závislé na typech a koncentraci defektů. Tyto defekty mohou být makro, mikro nebo atomového rozsahu. Pouze slabší vazby lze porušit mechanickými způsoby a další zmenšení rozměru malých částic je velmi složité.
- Čím menší jsou částice, tím obtížnější je aplikace potřebných smykových napětí na každou částici a dosažení lomu.
- Malé částice se vyznačují vyšší povrchovou aktivitou než větší částice, a proto u nich může docházet znovu ke spojení s vyšší pravděpodobností.

2.1.2 Drcení

Pro drcení spečené kovové houby z redukčních a elektrolytických procesů se využívají zejména čelist'ové a kladivové drtiče. Drcení v čelist'ovém drtiči se uskutečňuje mezi pevnou a pohyblivou čelistí (obr. 2.2) a představuje první stupeň rozměňování, kde se získá hrubý prášek. Ten se následně domílá na finální produkt v některém typu mlýnu. V kladivovém drtiči se materiál drtí pomocí nárazu kladívek, které jsou upevněné na rotoru.



Obr. 2.2 Princip čelist'ového drtiče [4].

2.1.3 Mletí

Nejjednodušším zařízením je kulový mlýn, kde se mletí uskutečňuje mechanickými nárazy tvrdých mlecích těles, vynášených rotačním pohybem bubnu na rozměňňovaný prášek. Mlecí tělesa, tzn. koule, válečky nebo tyče vložené do mlecích bubnů, se vyrábějí v závislosti na tvrdosti, melivosti a požadované čistotě prášků z nelegované a korozivzdorné oceli, porcelánu, achátu, tvrdokovu aj. Mletí lze provádět za sucha nebo za mokra, přičemž použití vhodné povrchově aktivní kapaliny usnadňuje rozměňňování. Práci, potřebnou pro rozměňňování, lze vyjádřit:

$$\Delta A = \Delta S \cdot \gamma$$

kde ΔS – zvětšení plochy (m^2) a γ – povrchové napětí (N/m).

Rázové napětí σ potřebné k porušení křehkého materiálu při mletí závisí na struktuře defektů a citlivosti na šíření trhlin:

$$\sigma = (2 E \cdot r / D)^{1/2}$$

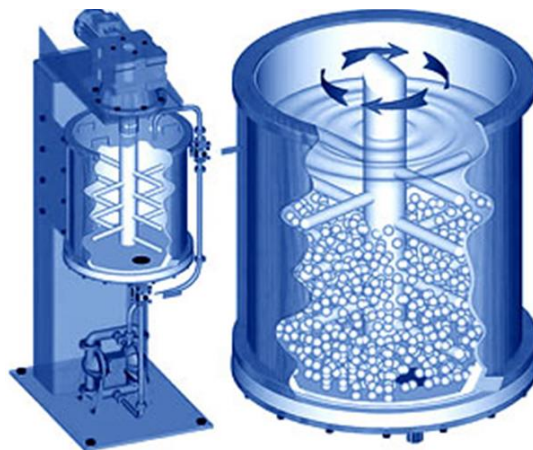
kde E – Youngův modul; r – poloměr špičky existující trhliny nebo defektu; D – velikost částice.

Při mletí za mokra zabráňuje kapalina vzniku větších sekundárních částic a navíc dochází vlivem adsorpce kapaliny na povrchu částic ke snižování hodnoty γ . Tím se může snížit potřebný výkon agregátu nebo se může zvýšit jemnost částic. Pro velmi intenzivní mletí se používá tzv. atritorů (obr. 2.3), kde se pohyb mletého materiálu (tzv. meliva) a mlecích kuliček dosahuje míchadlem a oběhovým čerpadlem, které zajišťuje cirkulaci kapaliny s práškem. Rozměňňování se uskutečňuje třením mezi melivem a mlecími kuličkami.

Pro stanovení relativní energie potřebné pro mletí daného typu práškového materiálu o počáteční zrnitosti D_p (m) na konečnou velikost D_k (m) lze využít empirického vztahu:

$$W = g \cdot (D_k^{-a} - D_p^{-a})$$

kde g je konstanta, závislá na materiálu, konstrukci mlýnu a podmínkách mletí. Exponent a se pohybuje mezi 1 a 2. Energie potřebná na zjemnění prášku se mění s relativní změnou rozměru částic. Doba mletí závisí na výkonu, změně rozměru částic, mlecím médiu, rotační rychlosti mlýnu. Mletí není příliš vhodné pro tvárné kovy, protože se velmi obtížně rozrušují, dochází k jejich spojování, což snižuje efektivitu procesu.

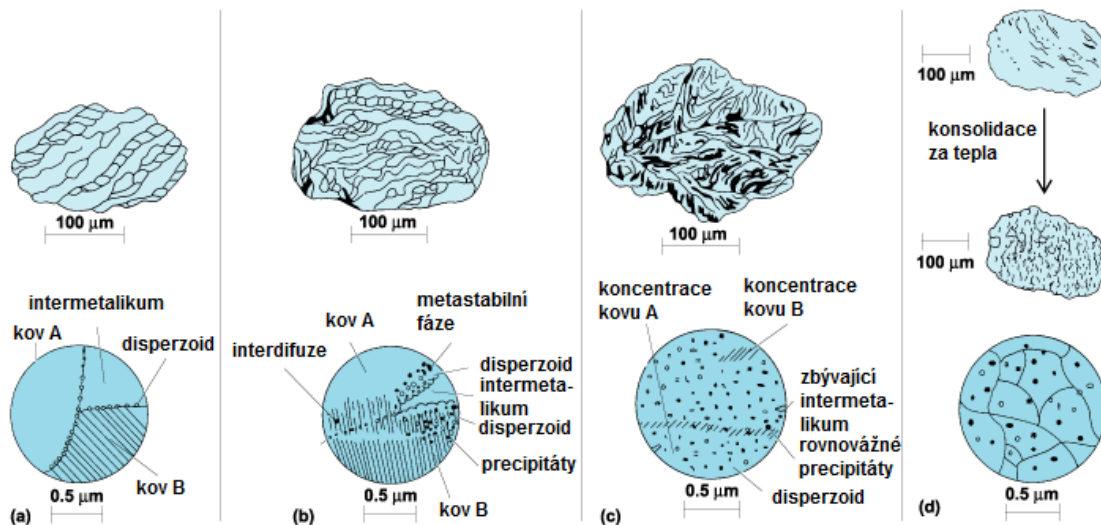


Obr. 2.3 Atritor pro intenzivní mletí materiálů [5].

2.1.4 Mechanické legování

K mechanickému legování se využívá tzv. atritorového mlýnu. Jeho podstatou je výroba kompozitů s řízenou, rovnoměrnou distribucí druhé fáze v kovové matici. Proces umožňuje rozvoj

speciálních mikrostruktur, důležitých pro dosažení dobrých vysokoteplotních mechanických vlastností. Např. materiály disperzně zpevněné oxidy vykazují vysokoteplotní odolnost vůči creepu. Princip mechanického legování je znázorněn na obr. 2.4. Proces spočívá v dlouhodobém mletí směsi prášků, ve které je hlavní složkou tvárná matrice.



Obr. 2.4 Princip mechanického legování: a) intenzivní sváření za studena; b) lom (roztříštění); c) ztlumení sváření za studena; d) konec procesu [6].

Výsledkem intenzivní vysokoenergetické interakce mezi kuličkami a práškem je, že tvárná fáze podstupuje nepřetržitý cyklus plastické deformace, lomu a znovu spojení (sváření), přičemž jemné disperzoidy se postupně implementují do jejího objemu. To znamená, že legování je výsledkem opakovaného lomu a sváření částic jednotlivých složek za studena. Tímto procesem lze připravit metastabilní materiály v nanometrickém rozsahu nebo i amorfní prášky. Vysoko energetické mletí může rovněž vyvolat chemické reakce, např. při přípravě magnetických oxidicko-kovových nanokompozitů cestou mechanicky indukovaných reakcí mezi kovovým oxidem a reaktivnějším kovem.

2.2 Fyzikálně-mechanické způsoby výroby

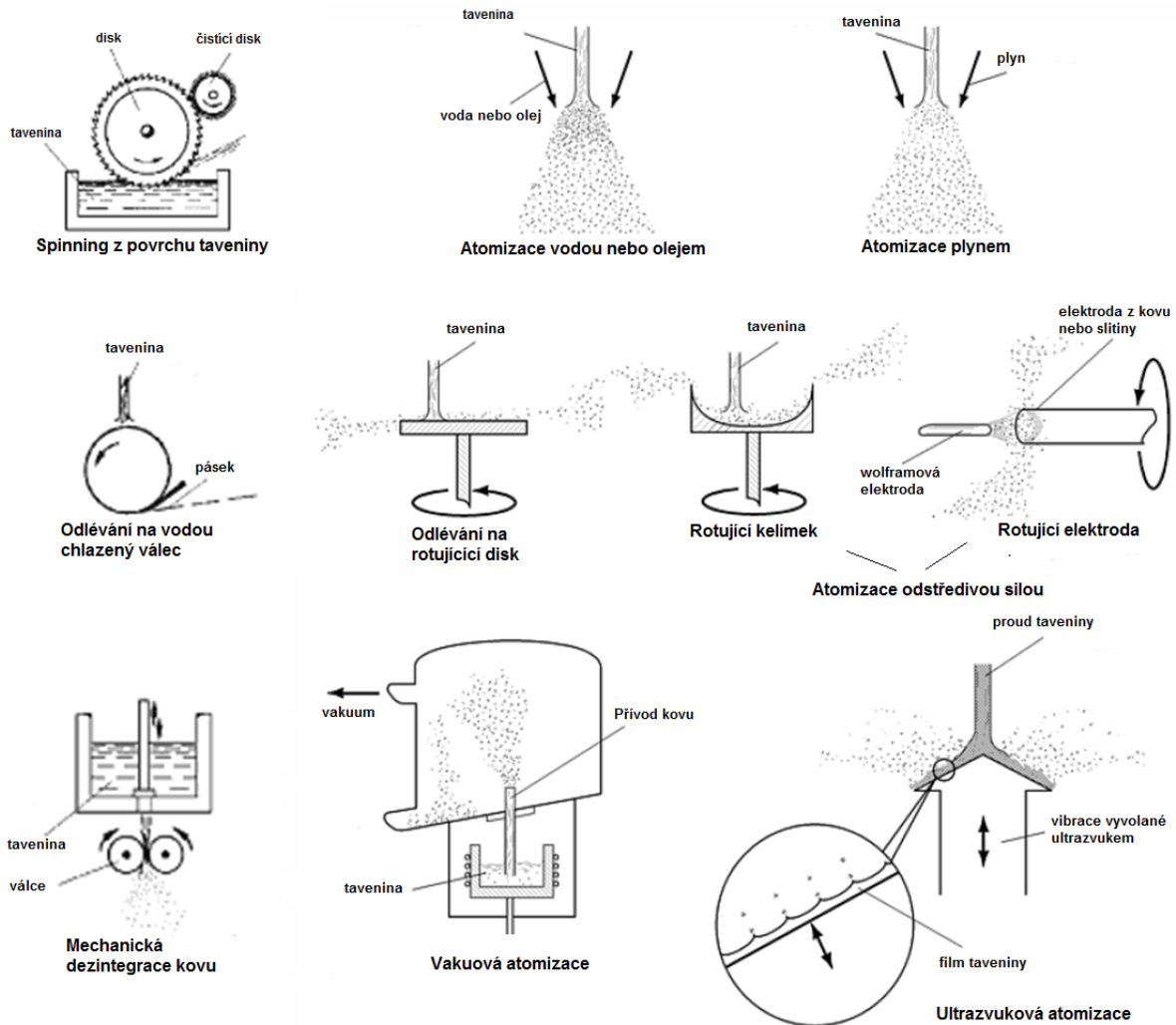
Mezi tyto způsoby výroby práškových kovů a slitin patří zejména rozstříkování nebo-li atomizace taveniny, jejíž podstata spočívá v působení tlakového plynu, proudu tekutiny nebo odstředivých sil na tekutý kov (obr. 2.5). Vytvořené kapky následně tuhnou v důsledku rychlého ochlazení v rozstříkovacím mediu. O vlastnostech získaných částic (velikost, tvar, morfologie, struktura...) rozhoduje řada faktorů a jejich vzájemná kombinace:

- teplota taveniny
- viskozita a povrchové napětí taveniny
- podmínky ochlazování
- podmínky atomizace

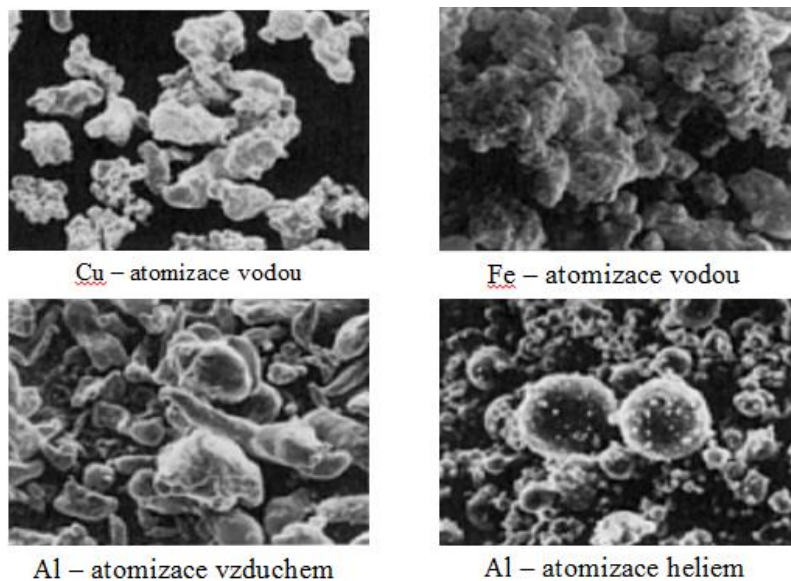
Různé tvary atomizovaných částic jsou dokumentovány na obr. 2.6 a 2.7. Čím větší je přehřátí taveniny a mechanická energie působící na taveninu, tím větší je podíl jemného prášku. Velikost prášku se snižuje s rostoucí teplotou taveniny, tzn. s klesající viskozitou. Povrchové napětí taveniny a tím rovněž tvar vznikajících částic lze při přípravě sférických částic ovlivnit přísadami jako B, P aj. Tyto přísady ve větším množství mohou podstatně změnit i viskozitu taveniny.

Rychlé ochlazení taveniny umožňuje dosažení jemné a homogenní distribuce jednotlivých složek slitiny v částicích, které by se jinak z důvodu rozdílné hmotnosti silně odměšovaly (segregovaly), např. slitiny na bázi Fe-Pb, Cu-Pb apod. Další výhodou je zabránění tvorby

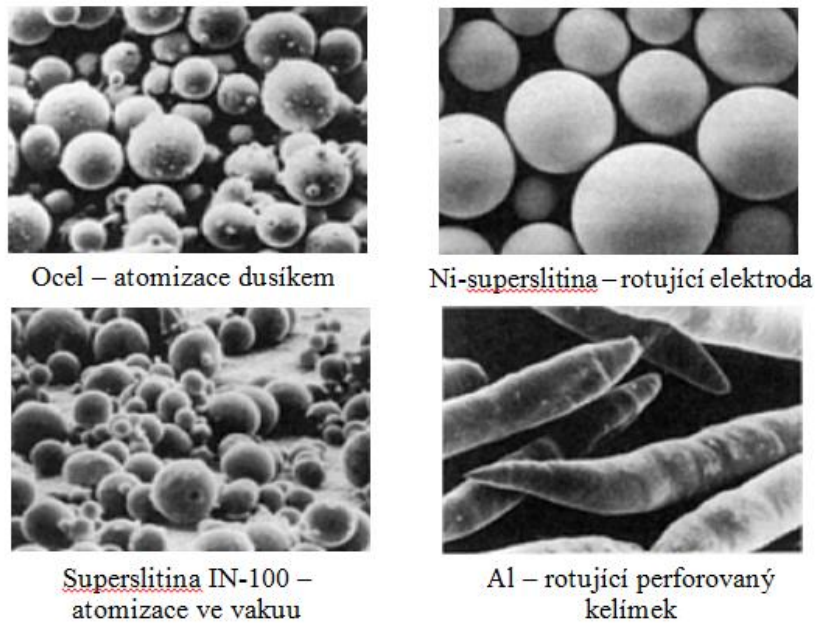
hrubozrnných strukturálních složek (precipitátů), které by vznikaly při pomalém ochlazování. Jedná se například o různé typy karbidů v rychlořezných ocelích.



Obr. 2.5 Schématické znázornění možných způsobů atomizace taveniny [7].



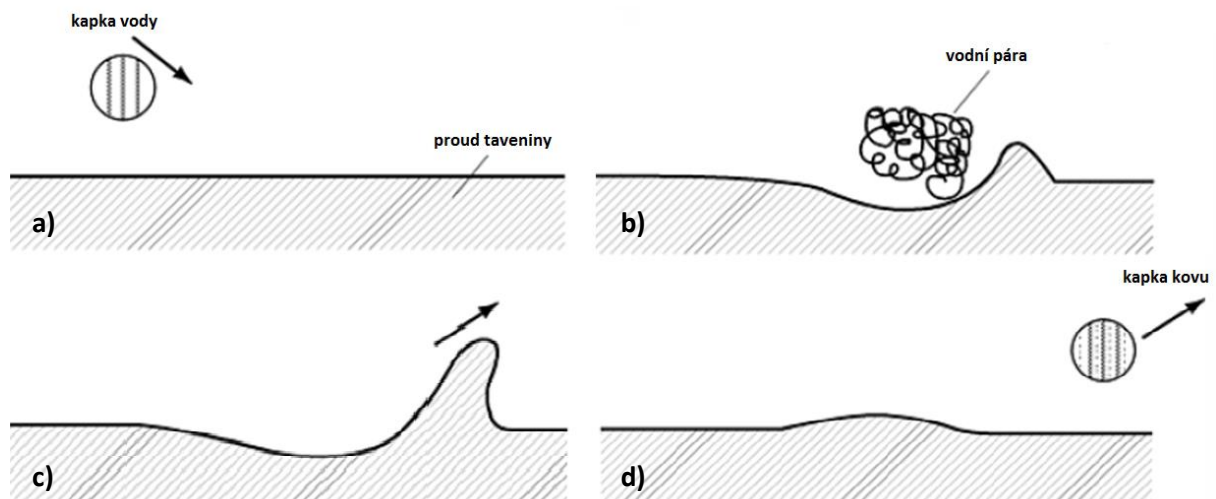
Obr. 2.6 Tvar a struktura částic získaných různými způsoby atomizace taveniny [7].



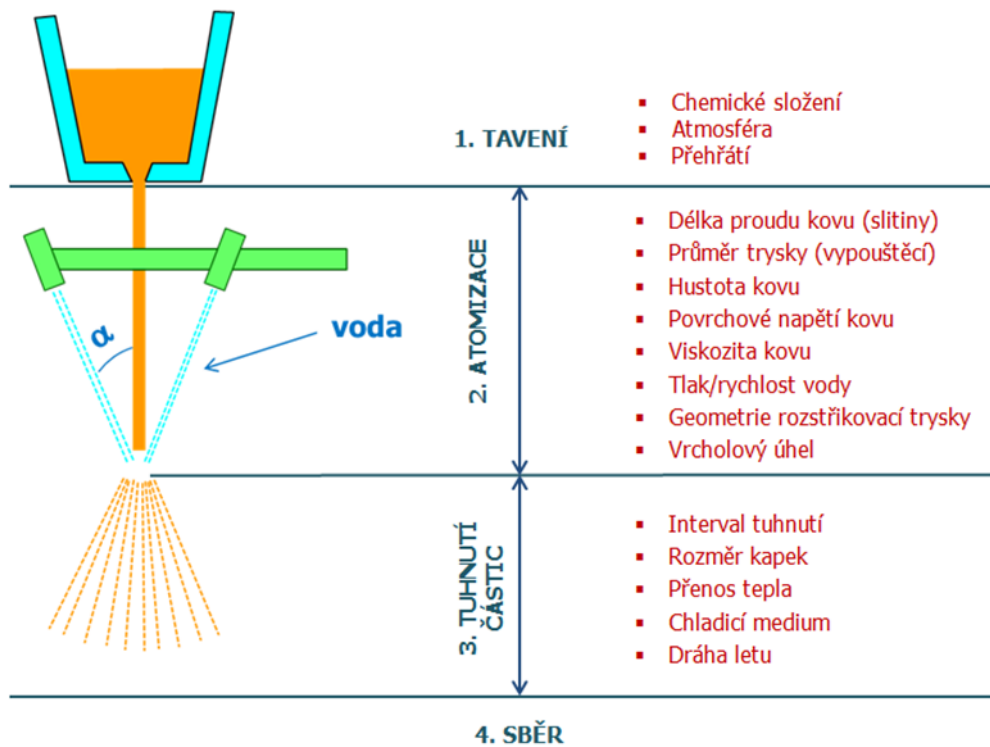
Obr. 2.7 Tvar a struktura částic získaných různými způsoby atomizace taveniny [7].

2.2.1. Rozstříkávání taveniny vodou

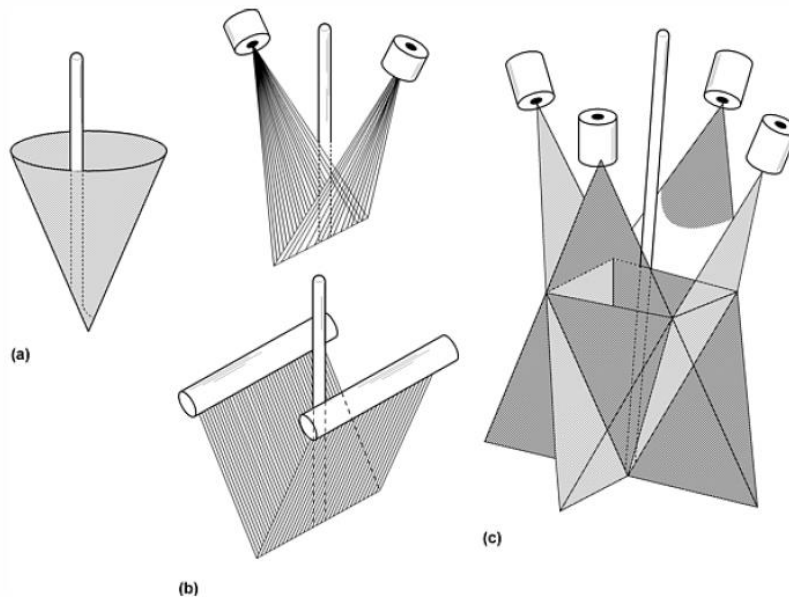
Proud taveniny je „roztříštěn“ proudem vody. Proces atomizace taveniny vodou se vyznačuje vysokou hustotou rozstříkovacího média (vody), vysokou rychlostí ochlazování a tvorbou páry v místě kontaktu vody a taveniny (obr. 2.8). Vysoká hustota vody $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^3 \rho_{\text{vzduch}}$ vede k podstatnému zvýšení hybnosti ($p = mv$) a kinetické energie ($E_k = mv^2/2$) média. Oproti jiným způsobům je atomizace vodou ekonomicky výhodnější z důvodu nízké ceny rozstříkovacího média (vody) a velmi vysoké produktivity, která může být až 30 t/h. Získané částice jsou charakteristické nepravidelným tvarem a relativně vysokým obsahem kyslíku. Proto např. při výrobě práškového hliníku je vzhledem k jeho tendenci k samovznícení vhodnější použít rozstříkávání inertním plynem (dusíkem, argonem). Klíčové parametry procesu atomizace vodou a základní konfigurace vodních trysek jsou znázorněny na obr. 2.9 a 2.10.



Obr. 2.8 Mechanismus tvorby kapky kovu v procesu atomizace taveniny vodou [7].



Obr. 2.9 Klíčové parametry procesu atomizace taveniny vodou.

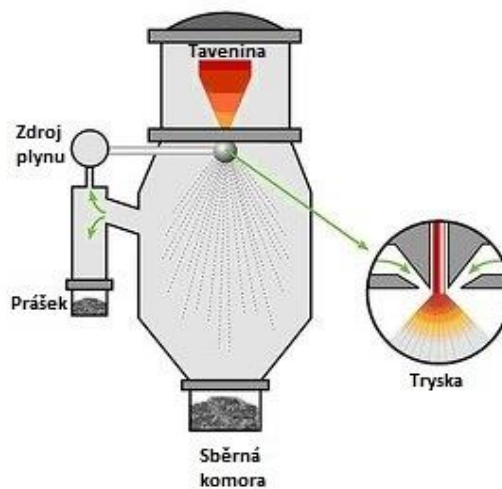


Obr. 2.10 Základní konfigurace vodních trysek: a) prstencová tryska, b) otevřené V-trysky, c) uzavřené V-trysky [7].

2.2.2. Rozstřikování taveniny plynem

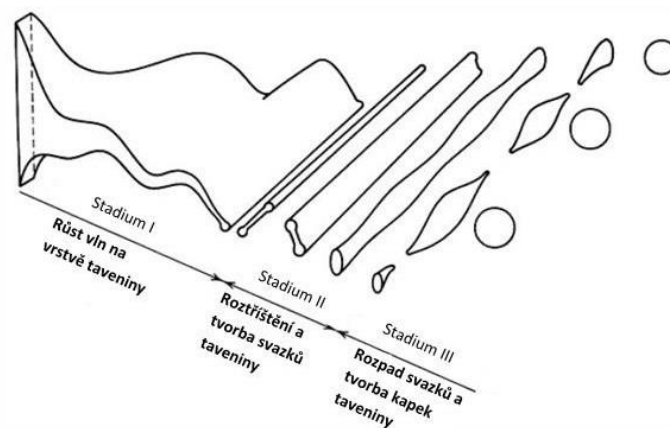
Podstatou atomizace plynem (obr. 2.11) je dezintegrace proudu taveniny vzduchem, dusíkem, heliem nebo argonem, proudícím z trysek pod tlakem. Tato metoda se s výhodou používá na výrobu prášku niklových superslitin a mnoha dalších vysoce legovaných materiálů. Výsledné charakteristiky prášku jsou dané řadou parametrů procesu jako jsou typ plynu, zbytková atmosféra, teplota tavení a viskozita, typ slitiny, rychlost dávkování taveniny, tlak plynu, rychlost a viskozita plynu, geometrie

trysek a teplota plynu. Hlavní výhodou atomizace taveniny plynem je homogenita výroby a dobré vlastnosti prášku, plynoucí z jejich sférického tvaru.



Obr. 2.11 Princip atomizace plynem [8].

Mechanismus tvorby kapky v procesu atomizace plynem, který navrhl Dombrowski a Johns, probíhá ve třech stádiích – viz obr. 2.12. V prvním stadiu dochází ke vzniku sinusových vln na vrstvě taveniny, které rychle zvyšují svou amplitudu. Tyto vlny jsou ve druhém stadiu roztržité za tvorby svazků taveniny, které jsou následně ve třetím stadiu rozbity do jednotlivých kapek a sferoidizovány.

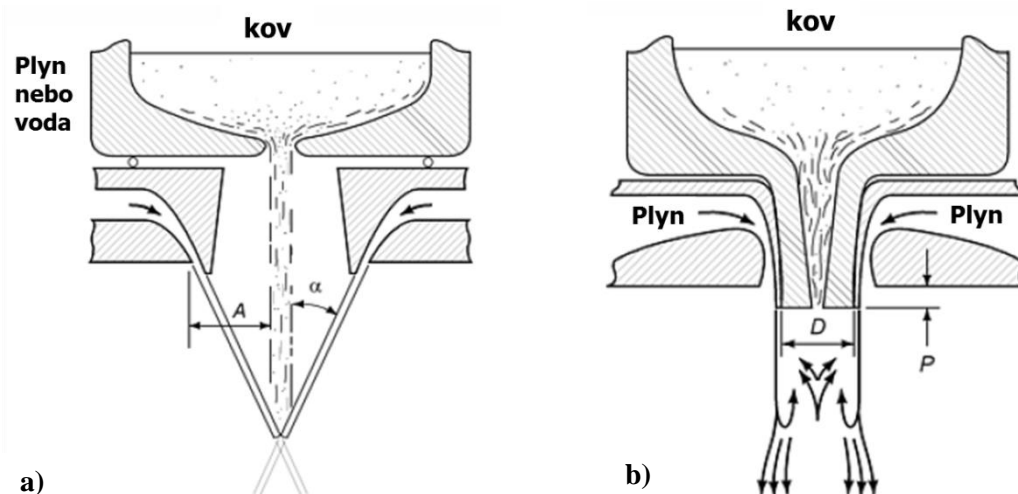


Obr. 2.12 Mechanismus tvorby kapek v procesu atomizace plynem [7].

Střední velikost částic prášků, získaného atomizací plynem, se pohybuje v rozmezí 20 až 300 μm . Tvar částic bývá sférický (kulovitý) nebo se blížíci sférickému tvaru. Nepravidelné tvary částic mohou vznikat pouze v systémech, kde reakce mezi plynem a roztaveným kovem vedou k tvorbě povrchových vrstev (např. atomizace hliníku vzduchem).

Atomizace taveniny vzduchem se uplatňuje ve výrobě prášku železa metodou RZ (Roheisen-Zunder). Jedná se o způsob granulace kovu, při níž se roztavena litina s obsahem 3 až 4 % C rozprašuje na jemné částice účinkem proudu stlačeného vzduchu, přičemž se jednotlivé částice na povrchu oxidují. Množství uhlíku v objemu částice a množství kyslíku na jejím povrchu musí být kontrolováno podmínkami procesu tak, aby během žíhání na teplotě 800 až 1100 $^{\circ}\text{C}$ došlo k jejich sloučení za vzniku CO a výsledný produkt již kyslík a uhlík neobsahoval. Získaný prášek je charakteristický výbornou lisovatelností.

Existuje celá řada konstrukčních řešení zařízení pro atomizaci plynem. V zásadě se rozlišují tři typy dle konfigurace trysek: 1. volný pád, 2. ohraničený, 3. vnitřní mísení – plyn a tekutý kov se mísí před vstupem do atomizační komory (obr. 2.13).



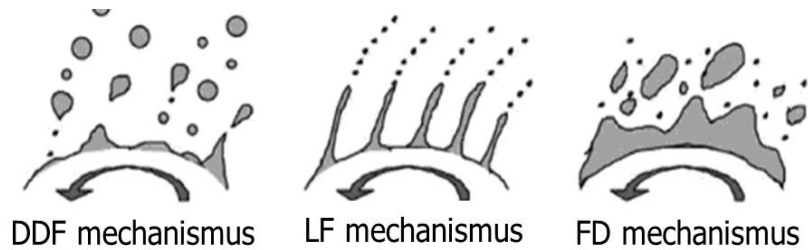
Obr. 2.13 Konfigurace zařízení pro atomizaci plynem: a) volný pád (voda, plyn) – proud tekutého kovu vytéká z nálevky a padá 100 – 200 mm působením gravitační síly do atomizační komory, kde je rozstříkán plynem (příp. vodou); b – uzavřená (ohraničená) tryska [7].

2.2.3. Rozstříkávání taveniny odstředivou silou

Metody atomizace taveniny pomocí odstředivé síly lze rozdělit na jednostupňový nebo dvoustupňový proces. Mezi základní metody, využívající jednostupňový proces, patří metoda rotující elektrody REP (Rotation Electrode Process) a PREP (Plazma Rotating Electrode Process). U metody REP jsou v aparatuře umístěny dvě elektrody - anoda z příslušné slitiny, ze které vyrábíme prášek a wolframová katoda. Přiložením napětí vzniká mezi elektrodami oblouk a dochází k natavení povrchu slitinové elektrody. Rotací této elektrody (1000 až 20000 ot.min⁻¹) se kapky nataveného kovu rozprašují v objemu tanku, který má chlazený plášť. Princip metody PREP je obdobný, avšak mezi anodou ze slitinového kovu a vodou chlazenou wolframovou katodou je vybuzen heliový plazmový oblouk, který opět nataví povrch anody a v důsledku odstředivých sil dochází k oddělování kapek taveniny. Na elektrodu, která rotuje rychlostí až 15000 ot./min., jsou kladeny vysoké požadavky na stabilitu, homogennost a povrchovou kvalitu. Výhodou této metody je dosažení vysoké čistoty produktu a to, že tavenina není v kontaktu s keramickým kelímkem nebo podložkou. Proto se používá např. na přípravu prášku titanu a jeho slitin, vzhledem k jeho korozní povaze v tekuté fázi.

Při dvoustupňovém procesu probíhá tavení daného kovu nebo slitiny (např. pomocí indukčního ohřevu v tavicím kelímku) a dezintegrace taveniny pomocí rychle rotujícího chlazeného kola, disku nebo kelímku odděleně ve dvou krocích. Problémem při dvoustupňového procesu je přenos vysokých rotačních rychlostí na taveninu. Tato metoda atomizace se používá na výrobu prášku hliníku, titanových slitin, superslitin a vysokotavitelných kovů.

Při relativně malých rotačních rychlostech a nízkých rychlostech dávkování taveniny nastává její dezintegrace mechanismem přímé tvorby kapek (DDF – direct drop formation) – viz obr. 2.14. Při rovnováze mezi odstředivou silou a povrchovým napětím dochází na okraji elektrody nebo disku k růstu „výčnělků“, z nichž jsou emitovány primární částice, jakmile je povrchové napětí nižší než odstředivá síla. Tyto částice jsou s okrajem na krátkou dobu spojeny tenkým proučkem taveniny, která je pak rovněž emitována jako sekundární částice. Distribuce velikosti částic pak vykazuje bimodální charakter. Při vyšších rychlostech dávkování taveniny se „výčnělek“ natahuje do svazku, který se rozpadá na řetězec mnoha částic mechanismem rozpadu svazku (LD – ligament disintegration). Množství sekundárních částic se plynule zvyšuje s rychlostí dávkování (přisunu) taveniny. Při vysokých rychlostech dávkování taveniny se vytváří na okraji disku tenký film, ze kterého jsou kapky přímo emitovány mechanismem rozpadu filmu (FD – film disintegration). Průměr kapek taveniny se snižuje s rostoucí rotační rychlostí, hustotou taveniny a snížením rychlosti přísunu taveniny. Částice vykazují sférický tvar.



Obr. 2.14 Mechanizmy rozpadu taveniny při atomizaci odstředivou silou [9].

Výhodou atomizace taveniny odstředivou silou je získání úzké distribuce velikosti částic. Střední velikost částic u jednostupňového procesu se pohybuje od 150 do 250 μm . U dvoustupňového procesu, kde mohou být aplikovány rotační rychlosti až 25000 $\text{ot}\cdot\text{min}^{-1}$, lze získat střední velikost částic 80 až 90 μm .

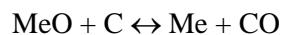
2.3 Chemické způsoby výroby

2.3.1 Redukce kovových sloučenin

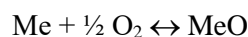
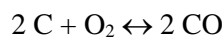
Redukce kovových sloučenin pomocí pevného nebo plynného redukčního činidla představuje jednu z nejvýznamnějších metod výroby práškových kovů. Při redukci v pevné fázi je eliminováno znečištění kovu struskou, která se vyskytuje při tavném způsobu. Získaný kovový prášek je však nutné dále rafinovat mechanickými, magnetickými nebo chemickými postupy.

Pro redukční procesy dále platí, že výchozí materiály musí mít dostatečnou disperznost, aby termodynamicky schůdné reakce mohly proběhnout efektivně a v reálném čase. Při reakcích pevná fáze – plyn (včetně oxidačně-redukčních reakcí s uhlíkem) se tak značně urychluje difuze redukčního plynu k oxidu a následně i odvod reakčních produktů (zpravidla plynných) přes kovovou vrstvu.

Hlavními redukčními činidly jsou uhlík a vodík, a to buď v elementární formě nebo ve formě jejich sloučenin a směsí – CH_4 , CO , štěpný NH_3 , apod. Protože redukční procesy probíhají převážně za zvýšených teplot (≥ 800 $^\circ\text{C}$), při kterých je rovnováha na straně vzniku CO , lze sumární redukční reakci obecně zapsat ve tvaru:



Dílní reakce:



Rovnovážná konstanta reakce:

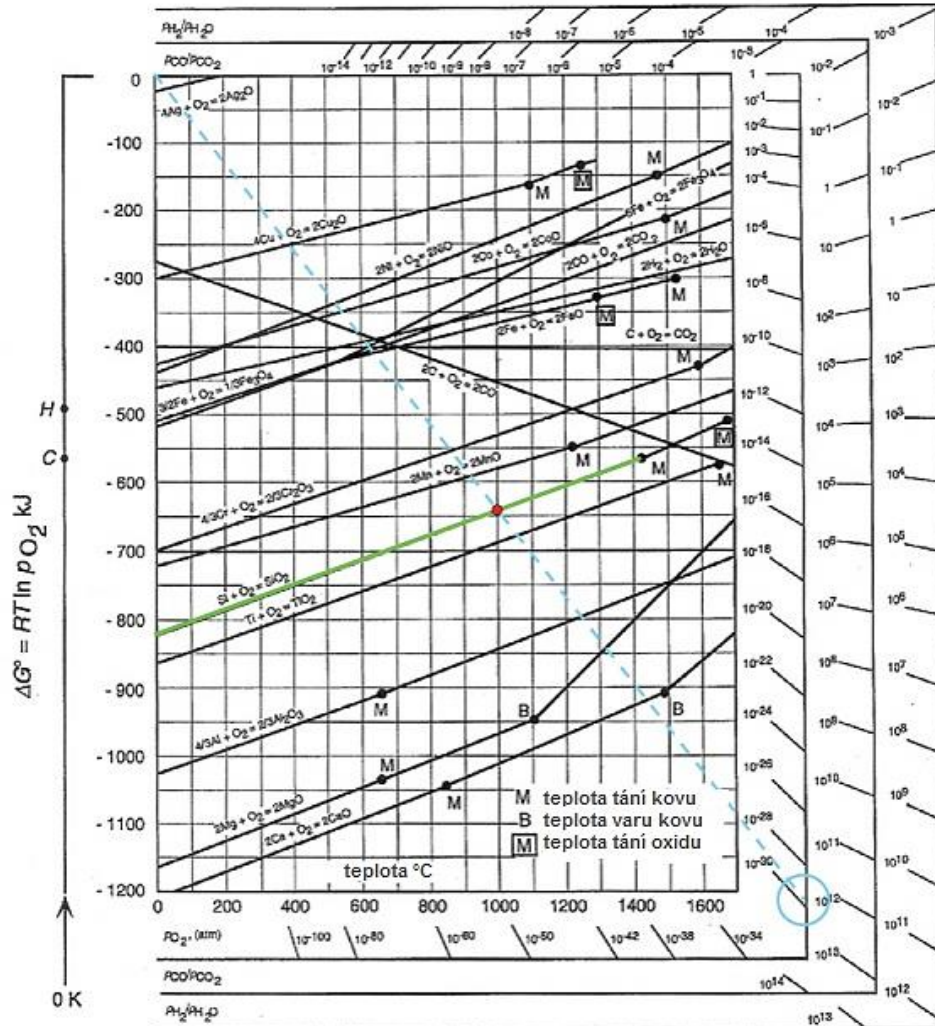
$$K_a = \frac{a_{\text{Me}} \cdot a_{\text{CO}}}{a_{\text{MeO}} \cdot a_{\text{C}}}; K_p = p_{\text{CO}}$$

Za krajní podmínky je aktivita pevných vzájemně nerozpustných složek rovna $a = 1$ a aktivita plynné fáze CO odpovídá parciálnímu tlaku p_{CO} . Termodynamické údaje pro nejdůležitější reakce oxidů kovů s uhlíkem jsou uvedeny v tzv. Ellingham–Richardsonovém diagramu na obr. 2.15, který nám umožňuje posoudit schůdnost průběhu reakce při zvolené teplotě.

Použití plynu k redukci kovových sloučenin není tak účinné jako v případě uhlíku, protože volná entalpie $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$ a ΔG_{CO_2} je poměrně malá. Pomocí CO lze proto redukovat pouze oxidy relativně ušlechtilých kovů. V případě H_2 lze podmínky redukce zlepšit odvodem reakčních produktů a použitím dobře vysušeného plynu, který dovolí udržet poměr $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ na nízké úrovni. Mezi obecné zásady pro redukci oxidů kovů vodíkem patří:

- Vyšší teplota a delší doba redukce vede k tvorbě větších částic s nižším měrným povrchem a nižším obsahem zbytkového kyslíku. Může dojít ke spečení práškového materiálu.

- Nižší teplota a kratší doba redukce vede k tvorbě malých částic s vyšším měrným povrchem a vyšším obsahem zbytkové kyslíku. Možná tvorba pyroforického prášku.
- Vysoký průtok vodíku s nízkým rosným bodem má za následek vysokou redukční rychlost, nízký obsah zbytkové kyslíku a zabránění re-oxidace vyredukovaného prášku během ochlazování.

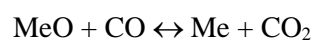


Obr. 2.15 Ellingham–Richardsonův diagram teplotní závislosti hodnot standardní volné entalpie ΔG reakcí vzniku oxidů kovů.

2.3.1.1 Redukce oxidů železa

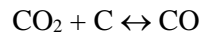
Redukčními procesy se vyrábí více než polovina světové produkce práškového železa pro aplikace práškové metalurgie. Vstupní surovinou pro jeho výrobu jsou oxidy železa, které se používají zejména ve formě rud nebo okujů. Redukují se zpravidla pevnými (koks, saze) nebo plynnými (CO , CH_4 ...) redukčními činidly.

Při použití pevného redukčního činidla – uhlíku, dochází po počáteční reakci mezi pevnými fázemi (oxid-uhlík) k redukci prostřednictvím plynné fáze:

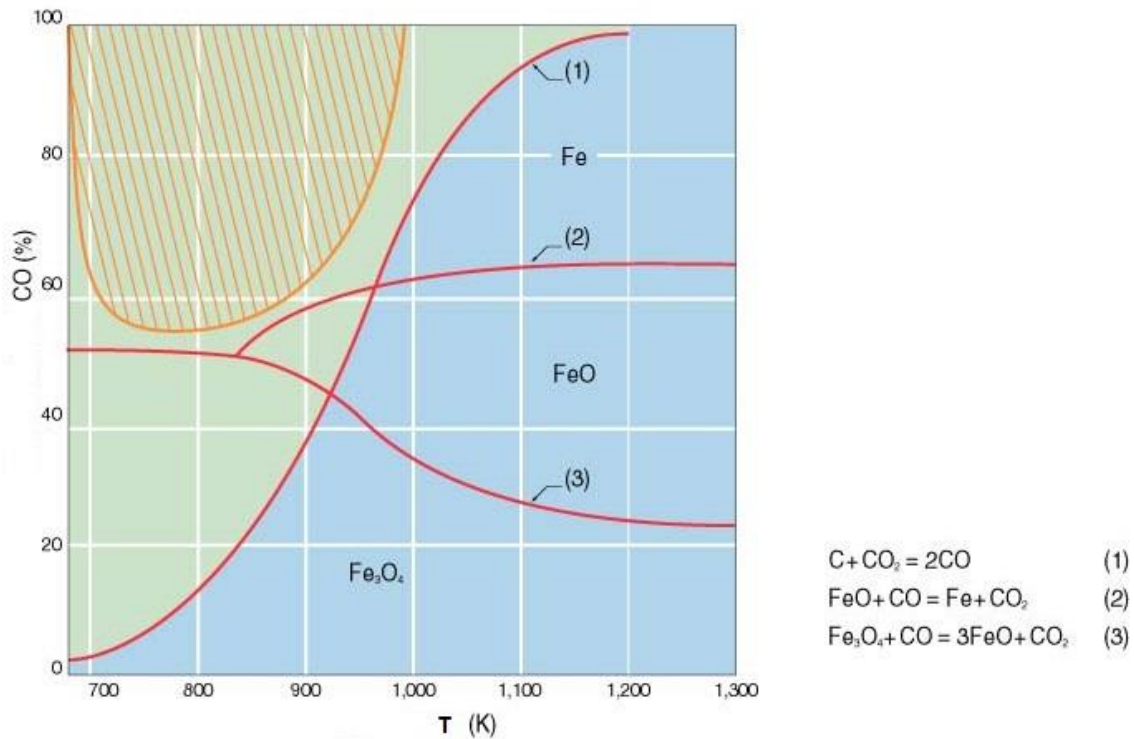


Kromě této hlavní reakce se mohou uskutečňovat i vedlejší reakce jako nauhličen železa, tvorba karbidu Fe_3C aj., které však nemají pro jednotlivé redukční procesy význam.

Při redukci Fe_3O_4 pomocí CO při teplotách $< 650\text{ }^\circ\text{C}$ nedochází vlastně k reakci mezi Fe_3O_4 a CO . Rovněž z důvodu teplotní závislosti reakce:



nastává přesun rovnováhy ve prospěch CO teprve od teplot 700 °C, což vysvětluje vysokou redukční schopnost uhlíku při vyšších teplotách (obr. 2.16).



Obr. 2.16 Rovnovážné křivky redukce oxidů kovů uhlíkem v závislosti na teplotě [10].

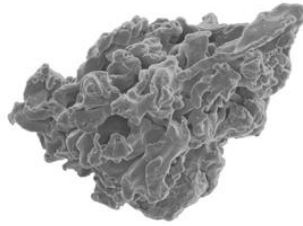
Přímá redukce probíhá pouze v případě, kdy jsou částičky redukovaného oxidu v přímém kontaktu s redukovadlem. Redukce plyným redukovadlem oxidem uhelnatým – tzv. nepřímá redukce – probíhá podstatně rychleji než redukce tuhým uhlíkem, protože redukční plyn jednak obaluje částice, které mají být redukovány, a jednak vniká i do jejich pórů. Při této redukci se spotřebovává CO za vniku CO_2 . Oxid uhelnatý se následně regeneruje z oxidu uhličitého přidávkem pevného redukovačla (uhlíku, koksu, dřevěného uhlí apod.) Boudouardovou reakcí. Kinetiku této reakce určuje při nízkých teplotách rychlost chemické reakce, při vyšších teplotách rychlost difuze.

Pro efektivní průběh redukce je nutné zohlednit tyto vlastnosti a poměry:

- poměr redukčního činidla k vedlejším produktům
- rozdělení pevných redukčních prostředků
- vhodný přívod plyných redukčních prostředků k redukovanému materiálu
- pórovitost nebo permeabilita redukovaného materiálu, která je dána – velikostí částic, stavbou, jejich plochou, tvorbou shluků a jinými vlastnostmi
- tloušťka vrstvy a její hustota
- pohyb redukovaného materiálu
- přívod tepla pro endotermní reakce
- časový a teplotní průběh reakce

Z výrobních postupů práškového železa má největší význam proces „Höganäs“. Vstupními surovinami pro tento proces je jemný magnetit Fe_3O_4 a redukční směs koksu smíchaného s vápencem. Obě suroviny se odděleně suší v rotačních pecích a následně drtí na částice < 0.5 mm. Fe_3O_4 se navíc magneticky separuje od nežádoucích příměsí. Redukce se provádí v tunelové, plynem vyhřívané peci a trvá přibližně 90 hodin při teplotě 1200 °C. Jakmile se teplota v retortě zvýší, dojde k hoření koksu a tvorbě CO, který redukuje Fe_3O_4 na kovové železo a současně se oxiduje na CO_2 . Generovaný CO_2

reaguje s koksem za vzniku nového CO, který redukuje další magnetit na kovové železo. Redukované částice se spojují za vzniku Fe-houby, která se speciálními postupy rozmělnuje na prášek. Takto získaný prášek má velmi dobré lisovací a slinovací vlastnosti (obr. 2.17).

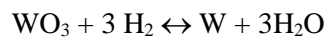


Obr. 2.17 Tvar a morfologie Fe-prášku pro výrobu samomazných ložisek, vyrobeného procesem Höganäs [11].

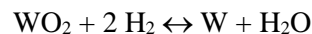
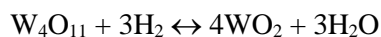
2.3.1.2 Redukce oxidů neželezných kovů

Výroba W-prášku

Výchozím materiálem pro výrobu práškového wolframu je oxid wolframový – WO_3 , který se redukuje nejčastěji vodíkem nebo uhlíkem. Redukce uhlíkem se však používá jen tehdy, pokud se připravuje W-prášek na výrobu karbidu wolframu. Redukce WO_3 vodíkem probíhá podle heterogenní rovnovážné reakce, jejíž sumární rovnici lze zapsat:

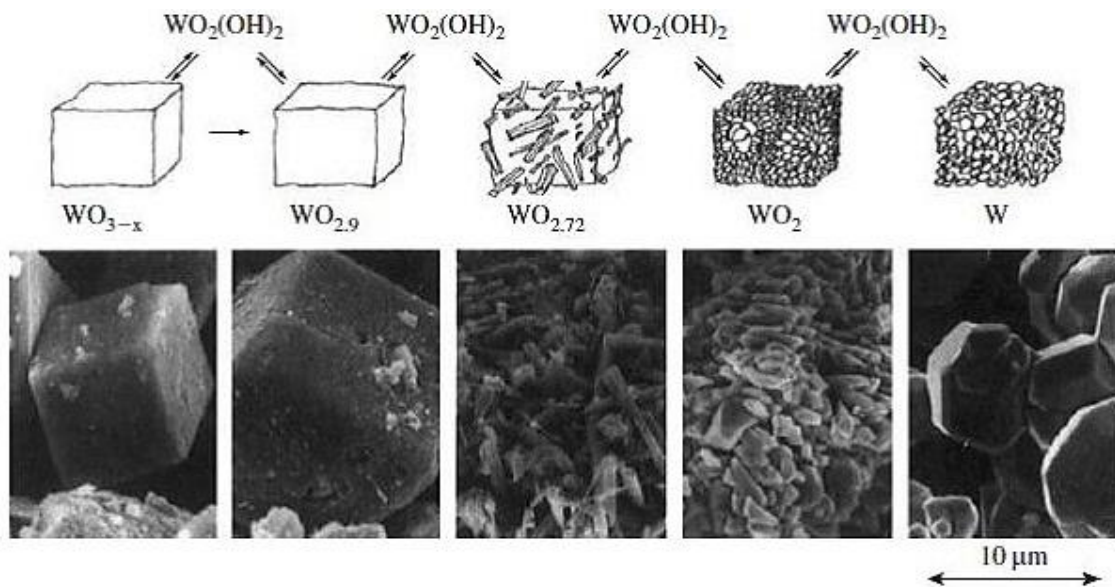


Dílní reakce redukce WO_3 vodíkem jsou následující:



První stádium redukce WO_3 se uskutečňuje při teplotách 700 – 750 °C, druhé stádium při teplotách 800 – 900 °C, kdy dochází k redukci na kovový wolfram. Použitá teplota a velikost oxidických částic má rozhodující vliv na morfologii a velikost částic práškového wolframu (obr. 2.18), kterou lze změnou těchto parametrů ovlivnit v širokém rozmezí od 0.5 do 500 μm . Sublimace WO_3 začíná při teplotě 850 °C, W_4O_{11} při 900 °C a WO_2 při 1050 °C. Při sublimaci těchto oxidů dochází v závislosti na teplotě a stavu redukce ke zvětšování částic, přičemž vyšší teplota vede k tvorbě hrubozrnného práškového wolframu. Zvýšením průtoku vodíku lze velikost částic zmenšit, protože se zvýší rychlost reakcí probíhajících při nižší teplotě. K redukci se používá vysoce čistý vodík, vyrobený elektrolýzou vodného roztoku NaOH. Provádí se v trubkové peci s kontinuálním protiproudým přívodem vodíku (800 – 1000 l/hod.), který musí být dokonale vysušený a vyčištěný od kyslíku a CO_2 . WO_3 se plní do niklových lodiček v rovnoměrné vrstvě vysoké několik milimetrů. Stupeň vyredukování se kontroluje tzv. oxidačním číslem (přírůstek na váze při oxidaci do kontaktní látky), které se nesmí lišit od teoretické hodnoty 26.09 % o více než 0.2 %.

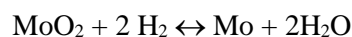
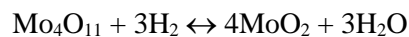
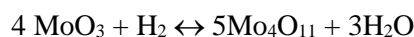
Vyrobený práškový wolfram se podrobuje dalším technologickým operacím pro získání potřebných polotovarů – lisování tlakem 200 – 250 MPa, předslinování při teplotě 1150 – 1300 °C, finální slinování při teplotě 3000 °C ve vodíku. Pro výrobu drátů a vláken se používá práškový wolfram o zrnitosti 2 – 10 μm .



Obr. 2.18 Změna morfologie oxidů wolframu během redukce při teplotě 1000 °C [12].

Výroba Mo-prášku

Práškový molybden se získává obdobně jako práškový wolfram redukcí oxidu molybdenového – MoO₃. Pražením sulfidického koncentráту se připravuje MoO₃ koncentrát, který je ale znečištěn 10 až 20 % nečistot. Před redukcí je proto nutná jeho rafinace, která se nejčastěji provádí sublimací roztaveného MoO₃ při teplotě 1000 – 1100 °C. Redukce probíhá ve třech stupních:



Redukce sloučenin molybdenu vodíkem při jedné teplotě většinou vede ke vzniku relativně hrubého prášku, který je nevhodný pro další aplikace. Nedostatečná kontrola růstu částic souvisí s neustálým stykem již redukovaného kovu s parami H₂O a s ještě existujícím MoO₃, který je transportován pomocí plynné fáze. Pro dosažení optimální velikosti částic (2 – 12 µm) se proto provádí dvoustupňová redukce při různých teplotách v dělené nebo průběžné peci:

I. stupeň: 700 °C, vznik fialově hnědého MoO_{2+x}

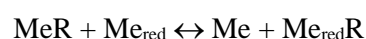
II. stupeň: 1000 – 1100 °C, redukce na kovový Mo

Faktory, ovlivňující kvalitu prášku:

- čistota suroviny
- rychlost proudění H₂
- tloušťka vrstvy v lodičce
- časově-tepelné poměry redukce

2.3.1.3 Redukce kovových sloučenin kovy (metalotermie)

Výroba kovů redukcí jejich oxidů a halogenidů kovovými redukčními prostředky má ve srovnání s ostatními postupy menší význam. Tento postup je použitelný zejména pro sloučeniny kovů skupiny IVa – VIa periodické tabulky, kde to dovolují termodynamické podmínky reakce:



Slučovací volná entalpie reakce je pozitivnější než volná entalpie produktů reakce. Jako kovová

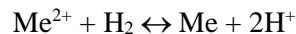
redukovačla v případě redukce oxidů se používají Ca, Mg, Na, Si a Al. Redukce halogenidů se využívá pro získávání kovů, které nelze z oxidů redukovat nebo jen těžce. Suroviny jsou ve formě chloridů nebo fluoridů, z nichž je vytěšňován daný kov Me jiným kovem R, která má vyšší afinitu k chloru (fluoru) než kov Me, např. Mg, Na, K, Ca.

Metalotermie se využívá ve výrobě práškových kovů jako Ta, Nb, Ti, Th, Zr, V aj. Produktem reakcí je většinou kovová houba, která se dále mele na prášek požadované granulometrie.

2.3.1.4 Redukce prášků z vodných roztoků

Ionty kovů se dají z vodných roztoků redukovat, a tím i vylučovat v disperzní formě pomocí pevných, kapalných nebo plyných redukčních činidel nebo elektrickým proudem. Z bezproudových metod nalezla technické uplatnění pouze redukce z vodných roztoků kovových solí pomocí plynného redukčního prostředku (H_2 nebo štěpný plyn, CO), která se používá pro výrobu Cu, Ni a Co o čistotě 99.8 %. V důsledku malé velikosti částic získaného prášku, která se pohybuje v kolem 1 μm , mají tyto částice tendenci k tvorbě aglomerátu. Tato metoda je výhodná ve spojení s hydrometalurgií, která umožňuje zpracovávat poměrně chudé kovové rudy, případně vedlejší produkty.

Kovové ionty v roztoku reagují s redukčním plynem - vodíkem za vzniku kovových precipitátů podle rovnice:



Rovnovážná konstanta reakce:

$$K_p = \frac{[H^+]^2}{[Me^{2+}]p_{H_2}}$$

kde Me^{2+} a H^+ jsou koncentrace kovových a vodíkových iontů, p_{H_2} je tlak vodíku

Volná entalpie reakce ΔG závisí na rovnovážné konstantě K_p a elektrochemických potenciálech ε_H a ε_{Me} . Hodnota vodíkového potenciálu je dána pH roztoku a tlakem H_2 :

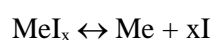
$$\varepsilon_H = \varepsilon_H^0 - 0.058 \text{ pH} - 0.058 \log p_{H_2}$$

Pro tyto redukční procesy platí:

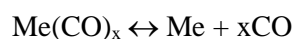
- vodíkový potenciál ε_H je silně závislý na pH roztoku – s rostoucí hodnotou pH (klesá koncentrace H^+) nebo se stoupající hodnotou p_{H_2} se stává zápornější
- změna koncentrace kovových iontů má nepodstatný vliv na potenciál kovu – tím jsou dány příznivé podmínky pro důkladnou redukci a srážení rozpouštěných kovů
- v silně kyselých roztocích se dají redukovat na kov jen ionty Ag a Cu; pro redukci iontů Sn, Ni, Co a Cd musí být pH roztoku ≥ 5 .
- při konstantních podmínkách pH a p_{H_2} lze selektivně redukovat kovy s velmi blízkými potenciály ($\varepsilon_{Ni^0} = -0.23 \text{ V}$, $\varepsilon_{Co^0} = -0.27 \text{ V}$)

2.3.2 Výroba prášku z plynné fáze

Při tomto procesu je prášek získáván z kovových sloučenin, které lze vhodným způsobem (např. ohřevem) převést do plynné fáze. Výhodou je výroba velmi jemných a aktivních prášků relativně čistých kovů nebo kovových sloučenin pro speciální účely. Rozkladný proces probíhá podle následujících rovnic:



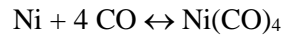
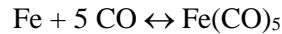
nebo



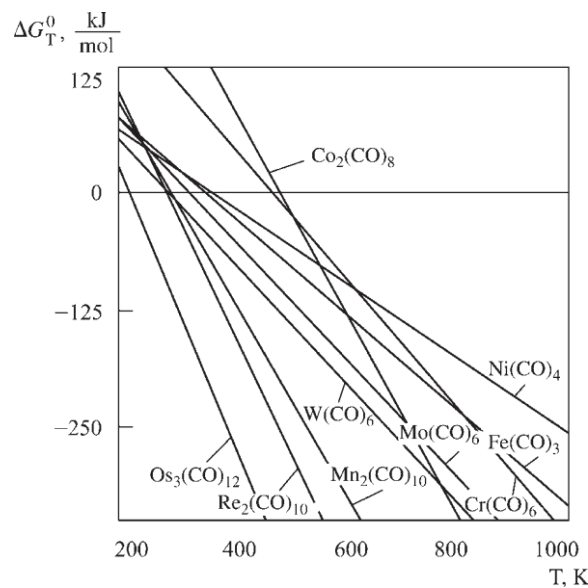
U halogenidů kovů (např. ZrI_4) dochází se stoupající teplotou k disociaci na kov a halogen, u

kovových karbonylů na kov a CO.

Karbonylový postup má technicky význam u výroby jemného prášku Fe a Ni o vysoké čistotě a s omezením také pro Mo, ačkoliv těžké karbonyly tvoří i další kovy – Mn, V, Cr a W. Reakce vzniku a rozkladu karbonylu lze popsat rovnicemi:



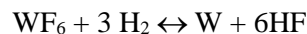
Jedná se o reakce, jejichž rovnováha je silně závislá na teplotě a tlaku (obr. 2.19). K tvorbě karbonylu se používá CO při teplotách 200 – 250 °C za zvýšeného tlaku (7 – 30 MPa), který působí na vhodný zdroj kovu – ruda, jemný ocelový šrot, železná houba, Ni-granulát aj. Doprovodné nežádoucí prvky jako S, Si, Cu a P tyto karbonyly netvoří. Plynný produkt se zkvalitňuje tlakem a ukládá do nádob. V případě potřeby se může před rozkladem rafinovat filtrací a destilací (teplota destilace pro $\text{Fe}(\text{CO})_5$ je 103 °C, pro $\text{Ni}(\text{CO})_4$ je 43 °C.



Obr. 2.19 Teplotní závislost volné entalpie ΔG pro reakce tepelného rozkladu kovových karbonylů.

Rozklad karbonylů je endogenní reakce a probíhá ve vyhřívaném válci při teplotě 200 °C v případě $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nebo při 250 °C pro $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Za běžných podmínek vznikají kulovité částice vrstevnaté struktury a velikosti 2 – 15 μm . Obsah kyslíku a uhlíku se sníží následným žháním ve vodíku. Při rozkladu $\text{Fe}(\text{CO})_5$ může vyredukované Fe působit katalyticky za vzniku CO_2 , Fe_3C a FeO . Pro omezení těchto nežádoucích reakcí se přidává amoniak.

Metodou rozkladu plynných sloučenin lze získat i velmi jemný W prášek se zrnitostí okolo 1.5 μm . Pro jeho výrobu se používá WF_6 , přičemž reakce probíhá za přítomnosti redukčního prostředí:



Redukce se provádí ve vířivé vrstvě za vzniku kulovitých částic s vynikajícími lisovacími vlastnostmi.

2.3.3 Výroba prášku tvrdých materiálů

Výroba tvrdých materiálů se provádí termomechanickými reakcemi v pevném, kapalném nebo plynném stavu. Výchozími materiály mohou být jednak kovy nebo jejich oxidy a jednak nekovy nebo jejich sloučeniny většinou v disperzní formě. Jedná se zejména o přípravu karbidů, nitridů a silicidů, kde se získá buď hrubozrný prášek nebo jemné slinované částice. Další zpracování zahrnuje mechanické rozměňování reakčních produktů, odstraňování vedlejších reakčních produktů a čištění reakčních produktů.

2.3.3.1 Výroba karbidů

Karbidy kovů se většinou vyrábějí nauhličováním kovů nebo jejich oxidů – viz tabulka 2.1.

Tabulka 2.1 Vstupní materiál a podmínky nauhličovacích reakcí pro přípravu různých typů karbidů.

Karbid	Příprava – vstupní materiál	Teplota nauhličovací reakce
WC	WO ₃ + saze; W + saze	1400 – 1600 °C
	W + saze + CH ₄	1200 – 1400 °C
Mo ₂ C	MoO ₃ + saze; Mo + saze	1200 – 1400 °C
	Mo + saze + CH ₄	1100 – 1300 °C
TiC	TiO ₂ + saze	1700 – 1900 °C
ZrC	ZrO ₂ + saze	1800 – 2000 °C
VC	V ₂ O ₅ příp. V ₂ O ₃ + saze	1100 – 1200 °C
NbC	Nb ₂ O ₅ příp. Nb ₂ O ₃ + saze	1300 – 1400 °C
TaC	Ta ₂ O ₅ + saze; Ta + saze	1300 – 1500 °C

2.3.3.2 Výroba směsných karbidů

- Karbidový prášek AC + karbidový prášek BC; teplota reakce 1700 – 2000 °C
- Kovový prášek A + kovový prášek B + saze; teplota reakce 1500 – 1700 °C
- Oxid kovu AO + oxid kovu BO + saze; teplota reakce 1500 – 1700 °C

2.3.3.3 Výroba nitridů

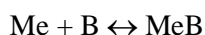
Technicky významné jsou nitridy kovů skupiny IVa, Va a VIa periodické tabulky. Nitridy TiN, ZrN, HfN, NbN, TaN se vyrábí těmito způsoby:

- Termochemickou reakcí práškového kovu a N₂ při teplotě 1200 – 1400 °C
- Termochemickou reakcí práškových kovů a NH₃ při teplotě 1200 – 1400 °C

Výroba nitridů z oxidů kovů je ekonomicky výhodnější, avšak nedává tak kvalitní produkty jako výroba z kovů.

2.3.3.4 Výroba boridů

Výrobu boridů vzájemnou reakcí mezi kovem Me a B při slinování nebo tavení lze popsat jednoduchou reakcí:



Další způsoby přípravy boridů spočívají v reakci kovu se sloučeninou B:

- MeO + B₂O₃ + Al(Mg, Si) → MeB + Al(Mg, Si)_xO_y
- MeO + B₂O₃ + C → MeB + CO
- MeC + B₄C + B₂O₃ → MeB + CO
- Elektrolýza roztavených solí: MeO + roztavená sůl B → MeB + tavenina solí
- Me(halogenid) + B(halogenid) + H₂ → MeB + halogenvodík

2.3.3.5 Výroba silicidů

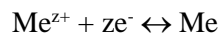
Silicidy různých kovů lze opět připravit několika způsoby:

- a) $\text{Me} + \text{Si} \leftrightarrow \text{MeSi}$
- b) $\text{MeO} + \text{SiO}_2 + \text{Al(Mg)} + \text{S} \rightarrow \text{MeSi} + \text{struska obsahující S}$
- c) $\text{MeO} + \text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{MeSi} + \text{CO}$
- d) $\text{CuSi} + \text{MeO} \rightarrow \text{MeSi} + (\text{Cu} + \text{CuO} - \text{SiO}_2)$
- e) Elektrolýza roztavených solí: $\text{MeO} + \text{K}_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{MeSi} + \text{KF}$
- f) $\text{Me} + \text{Si(halogenid)} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeSi} + \text{halogenvodík}$

2.4 Elektro-chemické způsoby výroby

Přibližně 60 kovů lze úspěšně získat elektrolýzou, kde elektrický proud působí jako redukční činidlo. Elektrolytem může být roztok nebo roztavená sůl, která vede proud v důsledku přítomnosti iontů. Elektrolýzou z vodných roztoků se připravují práškové kovy, které nemají velkou afinitu ke kyslíku jako Cu, Fe a Ni. Vysoce reaktivní prášky (např. Be, Ta, Nb, Th, ...), které tvoří vysoce stabilní oxidy, se musí vylučovat elektrolýzou z roztavených solí. Z hlediska práškové metalurgie má velký význam výroba tantalu z roztavených solí. Zatímco elektrolýza z vodných roztoků probíhá při mírně zvýšených teplotách (do 60 °C), elektrolýza z roztavených solí vyžaduje poměrně vysoké teploty, v závislosti na teplotě tání vhodného (binárního nebo ternárního) solného eutektika, které musí obsahovat přiměřenou koncentraci kovu, který se má vylučovat.

Základní rovnice elektrolýzy:



Nernstova rovnice pro rovnovážný pro rovnovážný potenciál:

kde R - univerzální plynová konstanta ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$); F – Faradayova konstanta; $\varepsilon_{\text{Me}}^0$ - normální potenciál kovu; z – mocnost kovu; c_{Me}^{z+} - koncentrace iontů v roztoku.

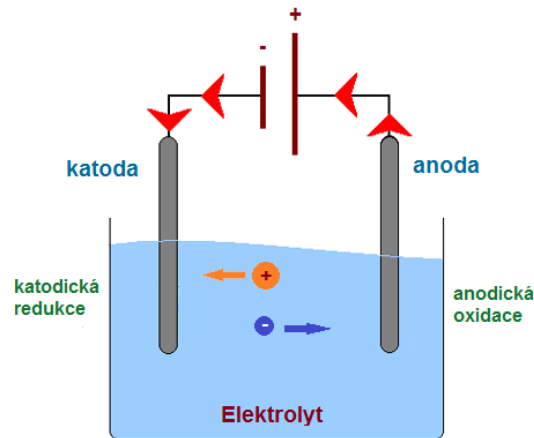
Aby se mohl kov z elektrolytu vylučovat, musí být jeho potenciál negativnější než $\varepsilon_{\text{Me}}^0$.

Faradayovy zákony elektrolýzy:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F}$$

kde m – hmotnost prvku vyloučeného na elektodě (g); I – vylučovací proud (A); t – doba působení (s); M – molární hmotnost vyloučeného kovu (g/mol); z – počet elementárních nábojů potřebných k vyloučení jedné molekuly.

Elektrolýza probíhá v jednoduchém případě na dvou elektrodách připojených na stejnosměrný proud, kde anoda je z kovu, jehož ionty jsou v roztoku. Při průchodu elektrického proudu se bude kov na anodě (kladná elektroda) rozpouštět a na katodě (záporná elektroda) vylučovat. V průběhu elektrolýzy dochází k migraci kladných iontů (kationtů) k záporné elektrodě (katodě) a záporných iontů (aniontů) ke kladné elektrodě (obr. 2.20).



Obr. 2.20 Princip elektrolýzy [13].

Na katodě probíhá redukce – vylučují se elektropozitivní složky (kovy, vodík), na anodě probíhá oxidace – vylučují se elektronegativní složky. Nejmenší napětí, které se musí na elektrody vložít, aby procházel trvalý el. proud a probíhala elektrolýza, se nazývá rozkladné napětí.

Základními charakteristikami prášků vyrobených elektrolýzou je jejich vysoká čistota a dendritická nebo hubovitá struktura, dobrá lisovatelnost, vysoká pevnost neslinutých výlisků a vysoká aktivita při slinování. S procesem výroby prášků elektrolýzou jsou však spojené i tyto nevýhody:

- proces vyžaduje rafinaci elektrolytu od zbytkových nečistot, zejména od zbytků solí po tavné elektrolýze
- vysoké náklady na elektrickou energii
- praktický význam má pouze výroba elementárních prášků
- výsledný produkt se musí čistit a rozmělnovat, což znamená dodatečné zvýšení nákladů

Hlavními parametry, které ovlivňují rozměr, tvar a strukturu částic:

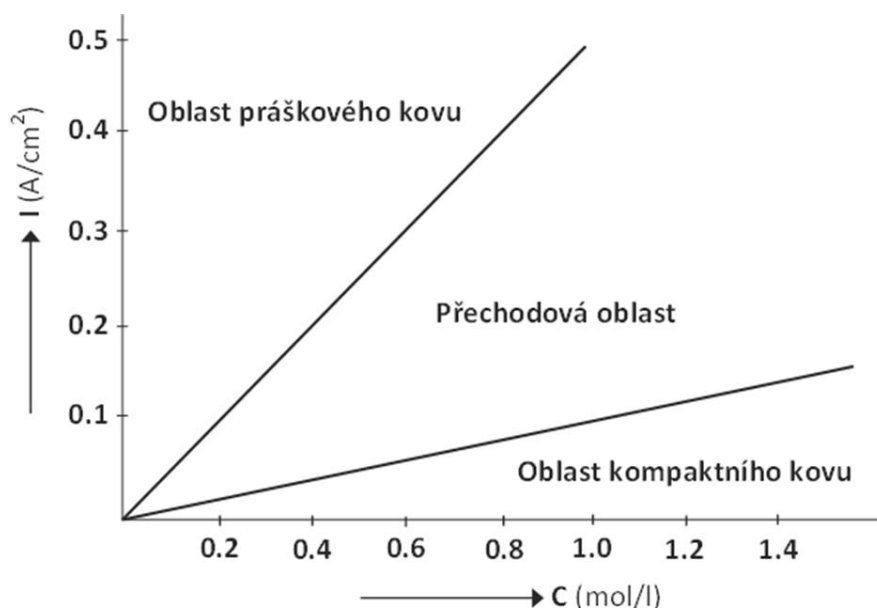
- proudová hustota
- koncentrace kovového iontu
- vodivost elektrolytu
- teplota
- cirkulace lázně
- ve zvláštních případech přidavek povrchově aktivních látek pro omezení růstu zárodků.

Výsledný tvar částic je daný zejména rychlostí nukleace a koncentrací kovových iontů (obr. 2.21). Vysoká nukleační rychlost a vysoká koncentrace vedou ke vzniku hladkých a hustých částic. Elektrolyty s nízkou vodivostí, jako např. roztavené soli, mají tendenci vytvářet hrubé dendritické prášky.

Pro zajištění přímého vylučování prášku na katodě za současného maximálního využití elektrického proudu musí být podmínky elektrolýzy následující:

- malá koncentrace vylučovaných iontů
- vysoká vodivost elektrolytu (přídavek kyselin nebo solí)
- vysoká proudová hustota při nízké teplotě lázně, příp. teplotě katody
- nepohyblivý nebo slabě pohyblivý elektrolyt

U tavné elektrolýzy musí být materiál co nejčistší, přičemž katoda může být vyrobena z oceli, hliníku, vysokotavitelných kovů, grafitu, aj. Anodu tvoří surový kov, plechy, katodové desky elektrolytické rafinace, apod.



Obr. 2.21 Závislost mezi proudovou hustotou a koncentrací iontů kovu.

2.4.1 Získávání prášků z vodných roztoků

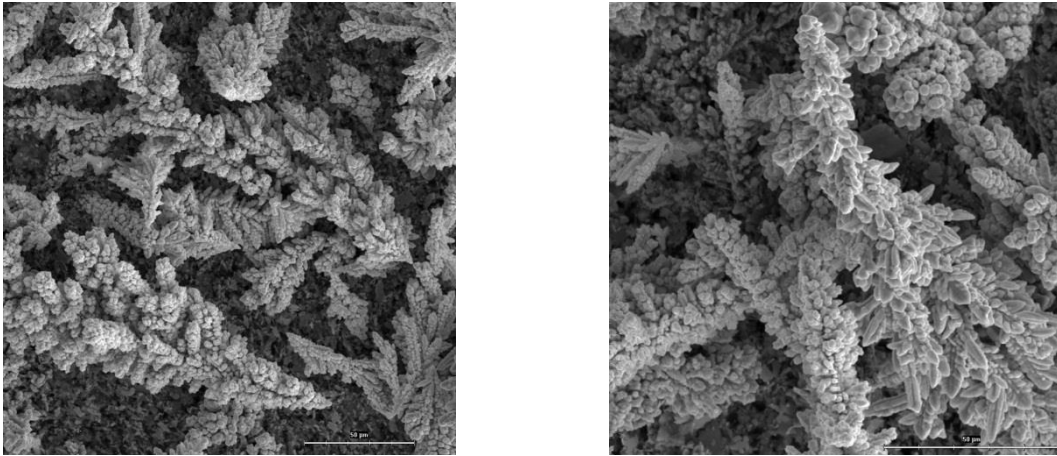
2.4.1.1 Výroba práškové mědi

Pro výrobu Cu prášku se používá jako elektrolyt CuSO_4 a H_2SO_4 . Přídavek kyseliny zvyšuje vodivost elektrolytu a tím snižuje napětí, potřebné pro potlačení tvorby oxidu mědi. Protože vodíkové ionty se vylučují na katodě se snižující se hodnotou pH, zvyšující se obsah kyseliny vede ke snížení výtěžku kovu při daném proudu z důvodu spotřeby proudu pro vyloučení vodíku (zejména pro teploty elektrolytu ≥ 25 °C). Obsah mědi v roztoku ovlivňuje využití ele. proudu, velikost a hustotu částic (tabulka 2.2).

Tabulka 2.2 Vliv obsahu mědi na využití proudu, a velikost a hustotu částic.

Obsah mědi v roztoku	Využití proudu	Velikost částic	Hustota částic
(g/l)	(%)	(μm)	(g/cm ³)
4	78	< 38	0.5
35	97	> 125	2.5

Vzhledem k ohřevu elektrolytu v průběhu elektrolyzy je nutné jeho chlazení tak, aby teplota nepřesáhla 50 – 60 °C. Zvýšená teplota vede ke zvýšení vodivosti elektrolytu, lepšímu využití proudu, k tvorbě jemných a hustých sraženin a vyššímu podílu oxidů. Katodová proudová hustota v průběhu elektrolyzy je 600 až 4000 A/m². Zvýšení proudové hustoty způsobuje tvorbu jemných hustých prášků a zvýšené vylučování vodíku. Anodová proudová hustota je vždy nižší než katodová, aby se zabránilo pasivaci. Sraženina (vyloučené práškové částice) se z katod pravidelně odstraňuje, promývá, redukčně žihá a upravuje mletím na jemné částice. Morfologie částic elektrolytické mědi je znázorněna na obr. 2.22.



Obr. 2.22 Dendritický tvar částic elektrolytické mědi.

2.4.1.2 Výroba práškového železa

Výroba železného prášku elektrolýzou byla průmyslově významná do 70-tých let minulého století. Jeho význam se značně snížil s rozvojem dobře lisovatelného houbovitého železa a použitím karbonylového železa o ještě vyšší čistotě. Pro výrobu železa se používá jako elektrolyt roztok FeCl_3 s přídavkem AlCl_3 pro zvýšení vodivosti nebo FeSO_4 . Vyloučené železo je tvořené tuhou, křehkou vrstvou, které se musí upravit mletím na požadovanou granulometrii. Katodové napětí a proudová hustota musí být nastavena tak, aby došlo k současné tvorbě vodíku. Atomární vodík snadno proniká do mřížky α – železa, což vede k významnému zkřehnutí. Výsledný prášek se dále žihá pro snížení vnitřních pnutí a obsahu vodíku.

2.4.2 Elektrolýza tavenin

Jedná se o elektrolytické získávání kovů, při němž se kov vylučuje z tavenin příslušné soli. Pro elektrolýzu tavenin platí v zásadě stejné elektrochemické zákony jako pro elektrolýzu vodných roztoků. Elektrolyt je tvořen směsí solí, většinou chloridů nebo fluoridů, které tvoří binární nebo ternární eutektika s nízkou teplotou tání, do kterých se přidávají a rozpouštějí soli vylučovaných kovů. Chloridy alkalických kovů nebo kovů vzácných zemin jsou díky své vysoké specifické elektrické vodivosti za vysokých teplot často hlavními složkami tavenin. Napětí se nastavuje pod úroveň rozkladného napětí (negativnějšího) alkalického kovu. Při elektrolýze roztavených solí podobně jako při elektrolýze z vodných roztoků jsou částice tím hrubší, čímž je vyšší koncentrace iontů kovu v elektrolytu, delší čas na tvorbu a růst vrstvy, nižší katodová proudová hustota a vyšší teplota.

Vznikající částice mají z důvodu malé elektrické vodivosti elektrolytu tvar hrubozrnných dendritických krystalů. Proudová účinnost je pouze 60 % v důsledku probíhajících vedlejších procesů jako zpětná difuze již vyredukovaného kovu nebo odpadávání kovu z katody. Tímto způsobem se vyrábí zejména práškový tantal nebo beryllium.

2.4.2.1 Výroba práškového tantalu

Elektrolyty pro výrobu tantalu se skládají z 50 – 70 % KCl , 20 - 35 % KF , 5 – 10 % K_2TaF_7 a 4 – 5 % Ta_2O_5 pro stabilizaci anodického procesu. Vyhřívaná litinová nádoba slouží jako elektrolyzér, anodu tvoří vertikální grafitová tyč. Elektrolýza probíhá při teplotách 700 až 900 °C, přičemž katodová proudová hustota může být až 4000 A/m^2 . K_2TaF_7 a Ta_2O_5 se přidávají v průběhu elektrolýzy. Po několika hodinách je tavenina prorostlá krystaly tantalu a elektrolýza se zastaví. Po ochlazení se směs kovu a soli mele a promývá vodou. Při vysoké proudové hustotě převažují jemné částice ($\sim 75 \mu\text{m}$), při vysoké teplotě hrubé částice ($\sim 750 \mu\text{m}$). Obsah nečistot bývá malý.

2.4.2.2 Výroba práškového beryllia

Pro výrobu práškové beryllia se používá taveniny $\text{BeCl}_2 + \text{NaCl}$ (6:4 – mol. poměr). Elektrolyzér se skládá z vyhřívaného Ni-keřímku, ve kterém je umístěna grafitová anoda a niklová katoda, která obsahuje koř pro zachycování odpadávajících precipitátů. Elektrolyza se uskutečňuje při teplotách 330 až 380 °C při proudové hustotě 720 A/m². Be - sraženina je denně z katody oddělována v podobě vloček a dále promývána vodou, zředěnou HNO_3 a alkoholem. Produkt (99.5% Be) je znečištěn Fe, C, O₂ a Cl. Pomocí rafinační analýzy se dá čistota Be zvýřit na 99.85 %.



Řešené úlohy

Zadání a řešení praktických příkladů jako součást výukového textu

Příklad 2.1

Třísky z litiny s výchozí velikostí 300mm, vznikající při obrábění, se melou na prášek o velikosti 110 mm po dobu 8 hodin. Stanovte další čas, potřebný na zmenšení rozměru částic na velikost 75 mm.

♦ Řešení

Protože je prášek konstantní (energie za jednotku času), výpočet energie potřebné na zmenšení rozměru ze 110 μm na 75 μm umožňuje výpočet dodatečného času mletí.

Změna rozměru částic v závislosti na celkové energii je dána vztahem:

$$W = g \cdot (D_k^{-a} - D_p^{-a})$$

kde $a = 2$.

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{g (D_k^{-a} - D_p^{-a})}{g (D_k^{-a} - D_p^{-a})} = \frac{g (75^{-2} - 110^{-2})}{g (110^{-2} - 300^{-2})} = \frac{9.51 \cdot 10^{-5}}{7.15 \cdot 10^{-5}} \cong 1.33$$

Změna energie ze 110 μm na 75 μm je 1.33 násobek energie potřebné na redukci z 300 na 110 μm. Z toho vyplývá, že potřebný čas je $8 \cdot 1.33 = 10.6$ hod.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit.

Mechanické legování

Redukce

Atomizace

Elektrolyza



Otázky k probranému učivu

- 2.1. Popiřte kvalitativní změny probíhající při rozměřňování
- 2.2. Které parametry atomizace vodou, resp. plynem ovlivňují výsledné vlastnosti prášků?
- 2.3. Jaké jsou základní redukční činidla a pro redukci kterých sloučenin se používají?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*. 2nd ed. Princeton: MPIF, 1994, 472 p. ISBN 1-878954-42-3.
- [2] THÜMLER, F., OBERACKER, R. *Introduction to powder metallurgy*. 1st ed. Cambridge: The University Press, 1993, 332 p. ISBN 0-901716-26-X.
- [3] SCHATT, W., WIETERS, K. P., KIEBACK, B. *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2nd ed. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag, 2007, 552 p. ISBN 978-3-540-23652-8.
- [4] *Jaw crusher* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <www.usedjawcrushers.com>.
- [5] *Principle of mechanical alloying* [online] [cit. 26.8.2013]. Dostupné z <http://www.attritor.in/attritor_working.html>.
- [6] *Principle of mechanical alloying* [online] [cit. 26.8.2013]. <http://what-when-how.com/wp-content/uploads/2011/06/tmp1A291.jpg>.
- [7] *ASM Handbook: Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*. Ed. Peter W. Lee. 1st ed. Materials Park: ASM International, 1998, 1147 p. ISBN 978-0871703873.
- [8] *Principle of gas atomization* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.lpwtechnology.com/technical-information/powder-production/>>.
- [9] NEIKOV, O. D., NABOYCHENKO, S. S., MURASHOVA, I. V., GOPIENKO. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications*, 1st ed., 2009, Philadelphia: Elsevier, 671 p. ISBN 978-1-85617-422-0.
- [10] *Boudouard's equilibrium* [online] [cit. 26.8.2013]. Dostupné z <http://www.jfe-21st-cf.or.jp/chapter_2/2b_2.html>.
- [11] *Högönas process* [online] [cit. 26.8.2013]. Dostupné z <<http://www.hoganas.com>>.
- [12] LASSNER, E. and SCHUBERT, W.D. *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*. 1st ed. Dordrecht: Kluwer Academic/ Plenum Publisher, 1999, 422 s. ISBN 0-306-45053-4.
- [13] *Electrolysis* [online] [cit. 26.8.2013]. Dostupné z <<http://www.green-planet-solar-energy.com/hydrogen-electrolysis.html>>
- [14] HUPPMANN, W. *Metallographic Atlas of Powder Metallurgy*. 1st ed. Princeton: MPIF, 1990, 190 p. ISBN 978-9991847931.

3. Vlastnosti a charakterizace práškových materiálů



Čas ke studiu: 5 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Definovat základní, fyzikální a technologické vlastnosti prášků
- Popsat metody stanovení jednotlivých vlastností
- Vyřešit příklady, aplikované na základní vlastnosti prášků



Výklad

Studium vlastností kovových prášků je důležité především pro objasnění základních pochodů práškové metalurgie. Chování prášků v průběhu jednotlivých procesů jejich přeměny na kompaktní materiál závisí na mnoha parametrech. Čím lépe bude možné kontrolovat vlastnosti výchozího práškového materiálu, tím přesněji bude možné zhotovit konečný výrobek, s menšími dovolenými odchylkami jeho vlastností. Vlastnosti kovových prášků, zejména velikost, tvar a rozložení částic, závisí na způsobu jejich výroby a úpravy. Při charakterizaci prášků je nutné hodnotit jednak vlastnosti individuálních částic (velikost, tvar, chemické složení, mikrostruktura, hustota, mikrotvrdość), ale i jejich kolektivní, objemové vlastnosti, jako je tekutost, povrchové vlastnosti aj. Vlastnosti kovových prášků lze obecně rozdělit na základní, technologické a sdružené vlastnosti:

1. Základní vlastnosti

- Velikost zrn
- Tvar zrn
- Distribuce velikosti částic (rozložení zrn)
- Mikrostruktura, mikrotvrdość a pórovitost částic
- Měrný povrch částic

Základní vlastnosti patří mezi nejdůležitější vlastnosti kovových prášků, a proto musí být co nejpřesněji definovány.

2. Technologické vlastnosti

- Sypná hustota
- Lisovatelnost
- Tekutost
- Sypný objem
- Objem po střešení
- Hmotnost po střešení
- Slisovatelnost
- Slinovatelnost
- Krycí schopnost prášku

Jedná se o vlastnosti tvořené velkým množstvím různých práškových částic. Mezi základními a technologickými vlastnosti existují více nebo méně zřetelné vztahy.

3. Sdružené vlastnosti

- Elektrická vodivost
- Tepelná vodivost
- Magnetické vlastnosti
- Teplota tání
- Struktura krystalů

Tyto vlastnosti prášků souvisí jak se základními a technologickými vlastnostmi, tak i zejména s fyzikální povahou kovu nebo slitiny.

3.1 Základní vlastnosti kovových prášků

Definice pojmu „velikost částice“ je poměrně obtížná, protože částice kovových prášků nejsou stejně velké a mohou mít komplikovaný tvar, který se složitě měří. Proto je obvykle zapotřebí zjednodušený předpoklad pro tvar, aby se zredukoval počet rozměrových informací na jediný parametr. Technicky připravené kovové prášky jsou v podstatě směsí částic o různé velikosti. Rozložení (distribuce) velikosti částic se v těchto směsích řídí určitými zákonitostmi, které jsou dány typem prášku, jeho výrobou a úpravou. Velikost částic závisí jednak na metodě měření a na tom, který specifický parametr se měří, a jednak na tvaru částic. Proto analýza velikosti částic na různých zařízeních nedává shodné výsledky velikosti částic v důsledku rozdílů měřených parametrů. Pro sférickou částici je rozměr daný jediným parametrem – průměrem. Pokud je tvar částic komplexnější, je zřejmé, že definování jediného parametru bude těžké.

3.1.1 Velikost částic

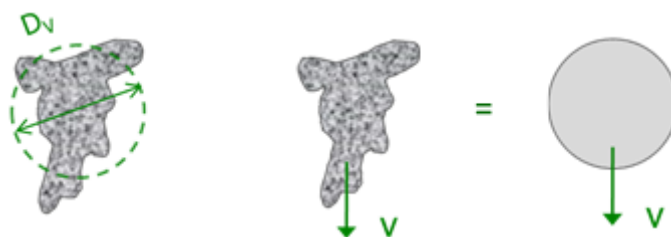
Velikost částic lze vyjádřit na základě geometrických charakteristik průmětu částice – tzv. geometrickým průměrem. Vzhledem k tomu, že částice jsou obecně nepravidelné, je účelné vyjádřit jejich velikost jediným rozměrem. Zpravidla se pak jedná o průměr koule, která je s částicí ekvivalentní, tj. bude mít stejnou některou kvantifikovatelnou fyzikální vlastnost – tzv. ekvivalentní průměr (obr. 3.1). Např.:

D_a – průměr koule, která má shodnou projekční plochu A jako částice

D_V – průměr koule, která má shodný objem V jako částice

D_S – průměr koule, která má shodný povrch S jako částice

D_{St} – průměr koule, která má shodnou sedimentační rychlost (dle Stokesa) jako částice



Obr. 3.1 Definice ekvivalentního průměru koule D_V .

Stanovení ekvivalentního průměru:

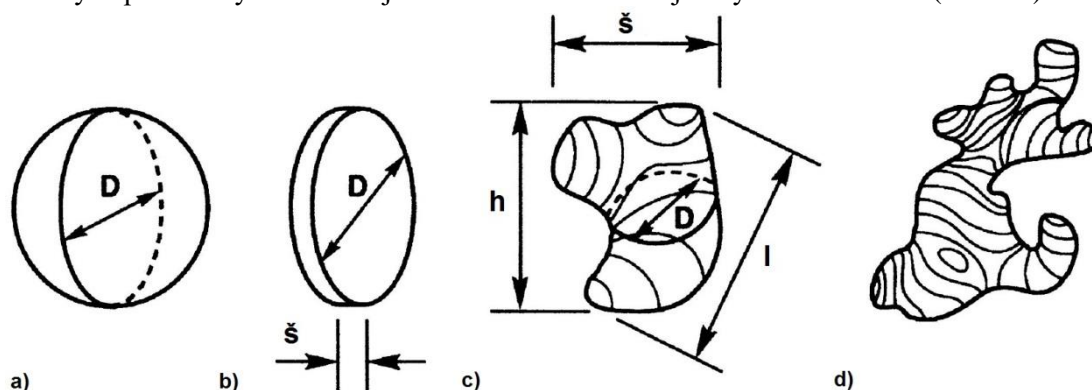
$$D_A = (4A/\pi)^{1/2}$$

$$D_S = (S/\pi)^{1/2}$$

$$D_V = (6V/\pi)^{1/3}$$

Například pro lístečkovitý (vločkový) tvar částice je nutné znát alespoň dva parametry k úplnému popisu rozměru částice – průměr a tloušťku. Pro zaoblenou, ale nepravidelnou částici může

být rozměr popsán pomocí projektové výšky h , maximální délky l nebo horizontální šířky \check{s} . Pro nezaoblený nepravidelný tvar částic je velmi těžké definovat jediný rozměr částice (obr. 3.2).



Obr. 3.2 Popis rozměru částice: a - sférický tvar; b – vločkový tvar; c - zaoblený nepravidelný tvar, d – nepravidelný tvar [1].

Rozmezí velikosti částic, používané v práškové metalurgii (obr. 3.3):

- Makroskopické částice** – jsou definovány jako „prosévateľné“. Spodní hranice jejich velikosti je okolo 50 μm . Mohou se dále dělit na velmi hrubě disperzní (> 500 μm) a hrubě disperzní (500 - 50 μm)
- Mikroskopické částice** – spodní hranice velikosti je 1 μm
- Submikroskopické částice** – částice o velikosti < 1 μm
- Ultrajemné nebo koloidní částice** – částice o velikosti < 0.1 μm


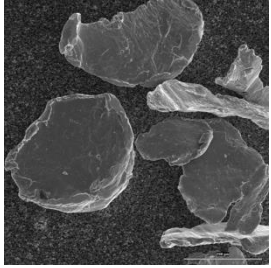

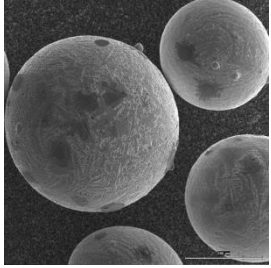



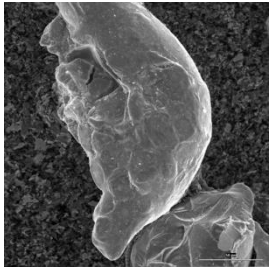

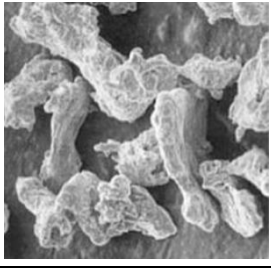

Označení	Velmi hrubě disperzní	Hrubě disperzní	Jemně disperzní	Velmi jemně disperzní	Koloidně disperzní	Molekulárně disperzní
Oblast velikosti částic (μm)	> 500	500 - 50	50 - 5	5 - 0.2	0.2 - 0.02	< 0.02
Způsob měření	Hrubá síťová analýza	Jemná síťová analýza	Mikroskopie Sedimentace		Elektronová mikroskopie	


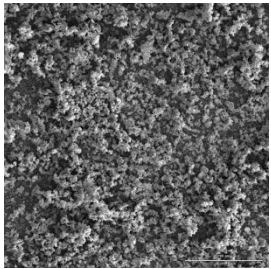

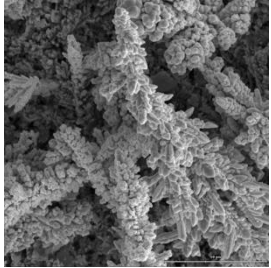
Obr. 3.3 Rozmezí a způsoby měření velikosti částic, používané v práškové metalurgii.

3.1.2 Tvar částic

Tvar zrn je závislý na druhu prášku a způsobu jeho výroby. Různé tvary zrn prášku podle vnějšího geometrického vzhladu jsou rozlišeny v tabulce 3.1. Částice se neliší pouze tvarem, ale mnohdy i kvalitou povrchu. Některé částice mohou mít téměř hladký povrch, např. částice připravované granulací, atomizací taveniny, kondenzací nebo rozkladem karbonylu. Jiné prášky mohou mít povrch značně členitý, např. Fe prášek vyráběný redukcí nebo RZ způsobem. Stanovení tvaru částic je dán normou ČSN 42 0890-12 „Zkoušení kovových prášků. Stanovení tvaru částic“.

Tabulka 3.1 Různé tvary zrn prášku podle vnějšího geometrického vzhledu.

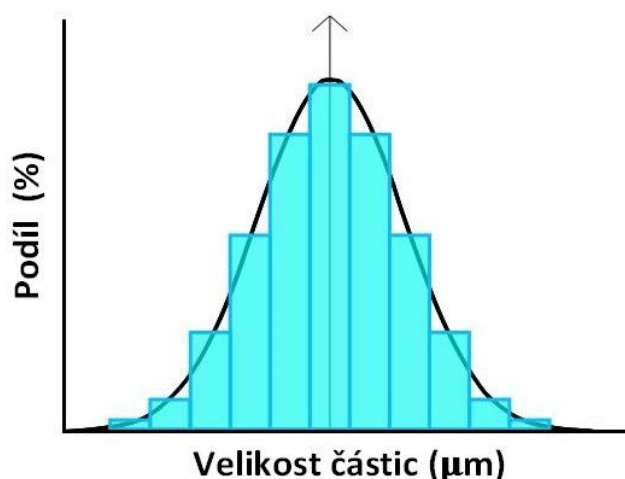
1. Pravidelný tvar – zrna souměrná podle tří krystalografických os		
2. Nepravidelný tvar – zrna bez jakékoliv geometrické pravidelnosti (mletí v kulových a vibračních mlýnech)		
3. Kulovitý (sférický) tvar – geometrická podoba se blíží kouli (rozklad karbonylů, atomizace)		
4. Kapkovitý tvar – vnější podoba zrn se blíží protáhlému elipsoidu (atomizace)		
5. Miskovitý tvar – plochá zrna, jejichž tloušťka je podstatně menší než ostatní rozměry, avšak méně plochá než u lístečkového tvaru		
6. Lístečkovitý tvar – plochá zrna, šupinovitá, jejichž tloušťka je vzhledem k ostatním rozměrům nepatrná (mletí ve vířivých mlýnech)		
7. Jehlicovitý tvar – zašpičatělá zrna, v jednom směru protáhlá		

<p>8. Houbovitý tvar – zrna nepravidelného povrchu, prostoupená póry (redukce)</p>		
<p>9. Dendritický tvar – zrna vzrostlá do tvaru dendritů (elektrolýza)</p>		

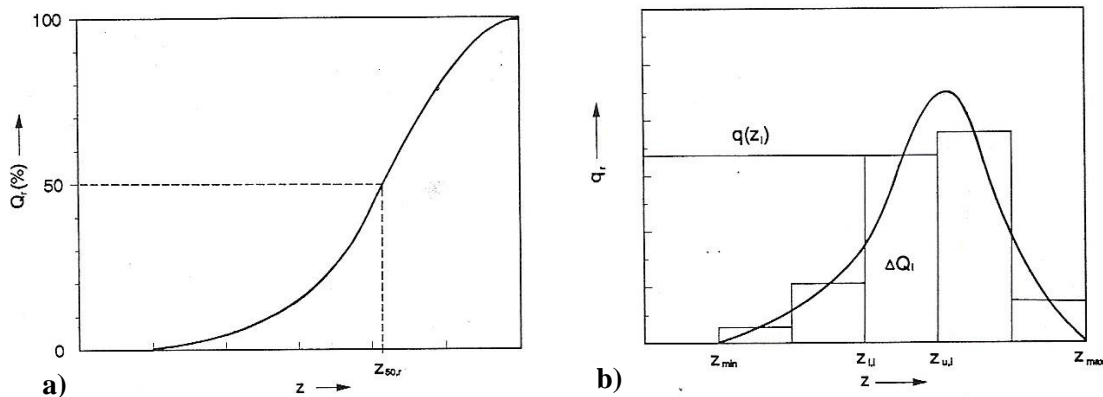
3.1.3 Distribuce velikosti částic

Každý práškový materiál má různě velké částice, jejichž velikost klesá spojitě od maximální velikosti až po určitou spodní mez. Tento rozsah velikostí se z praktického hlediska rozděljuje na několik tříd, ve kterých se nacházejí částice s určitým rozdílem velikostí.

Velikostní charakteristiky lze prezentovat jako distribuční funkce, které udávají množstevní podíl částic, patřících určitému velikostnímu parametru. Tyto množstevní podíly mohou být vyjádřené buď jako kumulativní nebo frekvenční distribuce. Frekvenční distribuce se zobrazuje ve formě histogramu (obr. 3.4) nebo jako kontinuální derivace kumulativní distribuce (obr. 3.5). V případě histogramu se na osu x nanášejí rozsahy velikostí jednotlivých frakcí a na osu y příslušný počet částic, nejčastěji v % nebo hm.% (sítová analýza). V mnohých případech je výhodnější vynášet na osu y celkový procentuální obsah nebo hmotnost všech částic o daném a menším průměru. Tím se získá integrální, nebo kumulativní křivka rozložení velikosti částic (obr. 3.4). Používají se různé typy koordinačních systémů, např. lineární (obě osy) a lineárně/logaritmický.



Obr. 3.4. Histogram distribuce velikosti částic [1].



Obr. 3.5 Distribuce velikosti částic: a) kumulativní distribuce Q_z ; b) frekvenční distribuce q_z (diferenciální tvar a diskretní tvar (sloupcový graf)) [2].

Distribuci velikosti částic lze stanovit různými metodami podle stupně disperse. Pro hrubé prášky s velikostí nad 50 μm se v praxi používá síťový rozbor, pro jemnozrnné prášky např. mikroskopické měření, sedimentace, třídění vzduchem, laserový analyzátor velikosti částic, aj.

Rozložení prášku do jednotlivých tříd a příprava definovaných směsí částic o určité velikosti má v práškové metalurgii značný význam. Tímto způsobem lze připravit směsi hrubších a jemnějších částic v takovém poměru, že po mísení a naplnění matrice lisu vznikne poměrně hutný výlisek, v němž budou dutiny mezi velkými částicemi vyplněny jemnozrnným podílem.

3.1.3.1 Zákonitosti rozložení částic

Distribuce částic kovových prášků se řídí určitými zákony, které jsou odlišné pro mechanicky rozmělněné prášky a pro prášky vyráběné jiným způsobem. Mechanicky rozmělněné prášky se řídí Rosin – Rammlerovým zákonem o rozložení zrn mletého materiálu. Tento zákon je dán empirickou rovnicí:

$$R = e^{-bo^n}$$

kde R – zbytek na sítu; o – světlost ok; b – konstanta; n – exponent, udávající šířku rozložení prášku.

V Rosin – Rammlerově zákoně je zahrnuta vedle Gaussovy křivky distribuce velikosti částic i funkce vyjadřující vliv mlecího procesu.

Distribuce velikosti částic mechanicky nezpracovaných prášků se zpravidla řídí Gaussovým pravidlem normálního rozdělení. V praxi se však vyskytují odchylky charakteristických křivek od ideální Gaussovy křivky, které mohou mít řadu příčin, např. vznik shluků.

Rozložení nemletých, jemně disperzních prášků se může jednotlivě charakterizovat střední velikostí a rozptylem velikostí zrn. Střední velikost částic d práškových látek, charakterizovaných Gaussovou normální křivkou četnosti, je dána rovnicí:

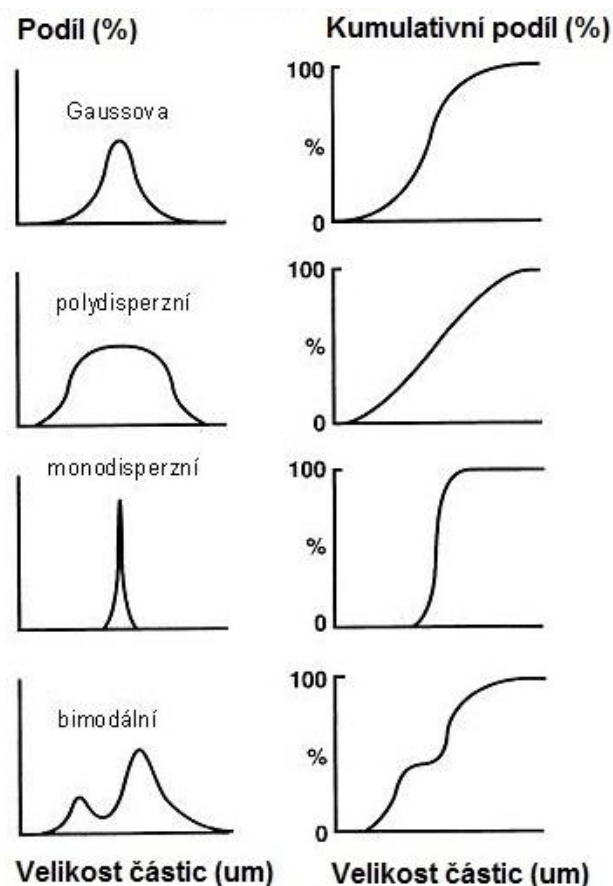
$$d = \frac{n_1 a + n_2 b + n_3 c + \dots + n_x x}{100}$$

kde $a, b, c \dots x$ – velikost částic jednotlivých tříd; $n_1, n_2, n_3, \dots n_x$ – procentní podíly počtu zrn v jednotlivých třídách (četnost).

Podle normální křivky četnosti, znázorňující rozložení zrn, se vypočítá rozptyl velikosti částic S takto:

$$S = \mp \sqrt{\frac{n_1(a-d)^2 + n_2(b-d)^2 + n_3(c-d)^2 + \dots + n_x(x-d)^2}{100}}$$

V práškové metalurgii se vyskytuje několik tvarů distribuční křivky velikosti částic – viz obr. 3.6. Při výrobě prášků se nesetkáváme pouze s jednorozměrným práškem (monodisperzním). Typický prášek je polydisperzní, se širokým rozsahem velikosti částic.



Obr. 3.6 Porovnání základních typů distribučních křivek velikosti částic [3].

3.2 Stanovení základních vlastností kovových prášků

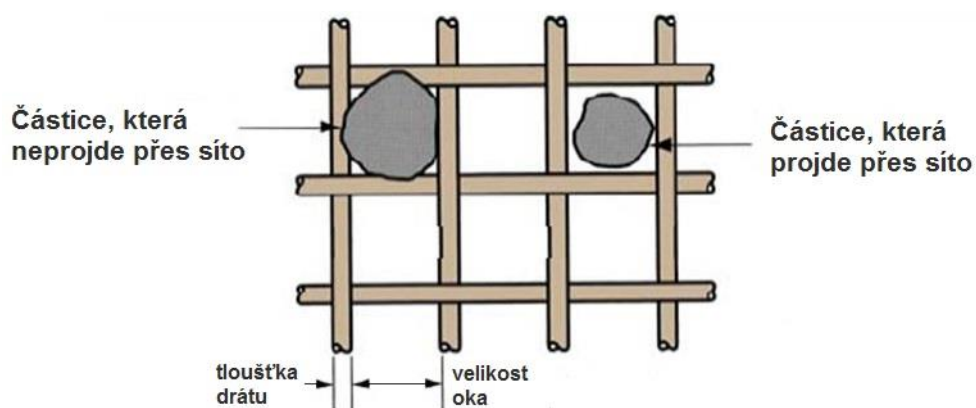
3.2.1 Stanovení velikosti částic síťovou analýzou

Sítový rozbor se používá pro stanovení distribuce velikosti částic $> 50 \mu\text{m}$. Provádí se v soustavě sít, která jsou uvedena do kmitavého pohybu (140 – 160 cyklů/min.). Detailní podmínky síťové analýzy jsou popsány v normě ČSN ISO 4497 „Kovové prášky. Stanovení velikosti částic proséváním za sucha“. Pomocí speciálních sít se dá rozšířit rozsah síťové analýzy až do $5 \mu\text{m}$.

Sítovací stroj se skládá ze soustavy sít s různou velikostí ok (obr. 3.7). Tato síta jsou tvořena drátěným pletivem s přesně definovanou tloušťkou drátu a vzdáleností mezi jednotlivými dráty. Pro síťovou analýzu velmi jemných částic lze použít mikro-síta z kovových fólií, vyrobená elektrochemickou metodou. Sítováním se získají na každém síti příslušné frakce částic, které prošly všemi horními sítmi, ale už neprošly spodním sítem (obr. 3.8). Počet použitých sít závisí na různých průměrech měřených částic. Suché sítování je vhodné pro relativně velké, nekohézní prášky. Jemné a kohézní prášky je nutné analyzovat mokřím sítováním (obr. 3.9). Částice s velikostí $< 40 \mu\text{m}$ se označují jako podsítné prášky.



Obr. 3.7 Sítový analyzátor a různé typy sít [4].



Obr. 3.8 Princip sítové analýzy.

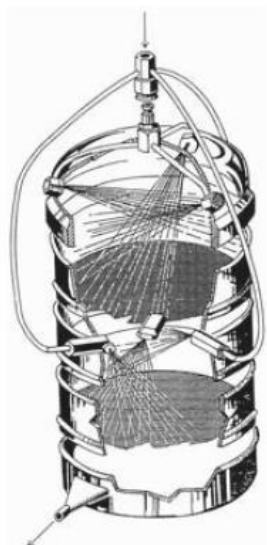
Obsah jednotlivých frakcí X_n (%) se vypočte podle rovnice:

$$X_n = \frac{m_n}{m} \cdot 100$$

kde m – hmotnost testovaného vzorku (g); m_n – hmotnost dané frakce (g).

Frakcionace práškových látek na sítích je založena na splnění třech základních podmínek:

- Existence vysoké pravděpodobnosti, že každá částice se během prosívání dostane do bezprostřední blízkosti ok v sítích \Rightarrow dostatečný vzájemný pohyb jednotlivých částic
- Částice s velikostí menší, než je velikost ok v sítích, budou těmito oky procházet \Rightarrow tzn., že síly, které spojují částice do aglomerátu, nebudou natolik velké, aby bránily gravitačnímu transportu částice přes otvor.
- Částice s velikostí, blížící se velikosti ok v síti, nebudou tato oka trvale ucpávat \Rightarrow tyto částice se budou v prostoru ok vyskytovat se stejnou pravděpodobností jako ostatní částice.



Obr. 3.9 Zařízení pro mokrou síťovou analýzu [5].

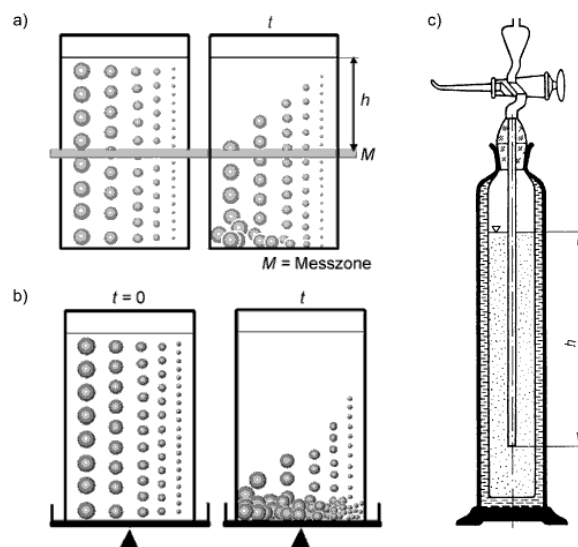
3.2.2 Stanovení velikosti částic sedimentační metodou

U sedimentačních postupů je velikost částic stanovena na základě jejich rychlosti klesání v klidném prostředí, většinou v kapalině nebo vzduchu. Na počátku měření je koncentrace měřených částic v suspenzi rovnoměrná a odpovídá hodnotě C_0 . V průběhu času dochází k její změně v objemu kapaliny. Po určitém času t je v určité výšce usazování h stanovena koncentrace C (obr. 3.10). Tato koncentrace se dá stanovit gravimetricky, fotometricky nebo pomocí rtg. paprsků.

Za předpokladu sférických částic a v rozsahu Stokesova zákona, tj. při Reynoldsově čísle $Re \leq 0.25$, lze velikost částic D_{St} stanovit z rychlosti klesání:

$$D_{St}^2 = \frac{18}{g} \frac{\eta}{(\rho_S - \rho_L)} \frac{h}{t}$$

kde g – tíhové zrychlení (m/s^2); η - viskozita tekutiny (resp. vzduchu) ($m^2 \cdot s^{-1}$); h – usazovací výška (m); t – doba usazování (s); ρ_S – měrná hmotnost částic (kg/m^3); ρ_L – měrná hmotnost kapaliny (resp. vzduchu) (kg/m^3)



Obr. 3.10 Princip sedimentační analýzy pomocí Andreasenovy pipety [6].

U nepravidelných částic je D_{st} průměr ekvivalentní koule, která má stejnou rychlost klesání jako částice. Sedimentační postupy jsou vhodné jen pro částice o velikosti v rozmezí 1 – 60 μm . Přesnost sedimentační analýzy závisí na použitém sedimentačním prostředí, které nesmí reagovat s částicemi a musí zabránit vzniku aglomerátu. Nejčastěji používané kapaliny v závislosti na typu materiálu jsou voda, etylenglykol, cyklohexan, oleje, butanol, aj. Aby nedocházelo ke vzájemnému ovlivňování klesajících částic nesmí být jejich koncentrace větší než 0.2 obj.%.

Sedimentační analýza se provádí obvykle pomocí Andreasenovy pipety, která se skládá z kalibrovaného odměrného válce o výšce 0 – 200 mm a objemu 500 – 600 ml a pipety pro odběr vzorku o objemu 10 ml. Vzorky suspenze se odebírají v časových intervalech t pipetou spojenou trojcestným kohoutem s nasávacím ramenem, které je ponořeno až do hloubky h . Odebíráním většího počtu vzorků v časových intervalech se zjistí, jak se mění koncentrace prášku v určité hloubce původní suspenze v závislosti na čase. Pro přesná měření se přístroje vkládají do termometru. Odebrané vzorky se odpaří do sucha a váha odparku se zjistí s přesností 0.1 mg.

Pokud je sedimentační rychlost v gravitačním poli příliš nízká, lze místo gravitačního zrychlení uplatnit odstředivé zrychlení pomocí ultracentrifugy. Částice, vzdalující se při odstředování od osy otáčení, se pohybuje proměnnou, stále vzrůstající rychlostí. V níže uvedené rovnici vyjadřuje proměnná x fakt, že odstředivé zrychlení je závislé na vzdálenosti od osy rotace. Odstředivá síla poskytuje konstantní rychlost částic, zatímco proud vzduchu dosahuje velikostní separace podle Stokesova zákona. Lehčí nebo menší částice jsou vychýlené proudem vzduchu a separované od větších částic. V různých časových okamžicích t je odečítána poloha rozhraní x . Řízením rychlosti rotace disku a rychlosti proudění vzduchu lze měnit velikostní separaci částic:

$$v(x) = \frac{dx}{dt} = \frac{D_{st}^2 \cdot (\rho_s - \rho_L) \cdot \omega^2 \cdot x}{18 \cdot \eta}$$

Tato metoda je aplikovatelná na velikostní rozsah prášků 1 až 150 μm .

3.2.3 Stanovení velikosti a tvaru částic mikroskopicky

Velikost zrna se měří mikroskopem, jsou-li práškové částice menší než je nejmenší síťová frakce. Dolní mez je dána rozlišovací schopností mikroskopu a bývá u optického světelného mikroskopu 0.3 – 0.5 μm . Při použití elektronového mikroskopu se mohou měřit částice v rozmezí 10 – 0.003 μm .

Mikroskopické měření je poměrně časově náročné, ale i přes její všechny subjektivní chyby se jedná o nej přesnější metodu. Další výhodou spočívá v tom, že vedle stanovení velikosti prášku lze posoudit i tvar a strukturu částic. Detailní popis zkoušky je popsán v normě ČSN 42 0890-13 „Zkoušení kovových prášků. Určení velikosti částic mikroskopickou metodou“.

Pro bezchybné měření je nutná dokonalá příprava vzorků, která zabrání shlukování částic nebo jejich odměšování. Nejjednodušší metoda spočívá v nanesení měřeného prášku na podložní skličko. Aby se zabránilo shlukování částic, nanese se na skličko kapka lihobenzinu, ve kterém se částice rovnoměrně rozdělí. Při roztírání prášku dochází k odprchání lihobenzinu. Částice se fixují na podložním skličku vhodným olejem.

Další metodou je měření velikosti částic prášku na jejich metalografických výbrusech po zalití do vhodné hmoty. Tímto způsobem se může pozorovat i struktura částic. Nevýhodou je, že nelze měřit přímo maximální rozměry částic, protože jednotlivé částice jsou umístěny v základním materiálu náhodně.

3.2.4 Stanovení měrného povrchu

Měrný povrch ovlivňuje tzv. povrchové aktivity práškových výlisků během slinování a poskytuje důležitou hnací sílu pro transport materiálu během procesu slinování. Měrný povrch práškových látek se zpravidla vztahuje na 1 g látky. Výpočet měrného povrchu z velikosti částic, která byla stanovena síťovým rozborem, sedimentační analýzou nebo mikroskopicky vychází z předpokladu,

že všechny částice mají sférický tvar a hladký povrch. Tyto předpoklady však nejsou ve většině případů splněny.

Současné metody analýzy měrného povrchu částic neměří povrch přímo, ale jsou založeny na stanovení vlastností (adsorpce, plynová permeabilita), které mají k povrchu vztah.

3.2.4.1 Adsorpční metoda

Tato metoda byla vypracována S. Brammerem, P. H. Emmetem a E. Tellerem (BET metoda) a jedná se o nejvýznamnější metodu měření povrchu částic. Je založena na adsorpci vzácného nebo jiného plynu na povrchu práškových částic. BET rovnice má obecný tvar:

$$\frac{P}{X(P_0 - P)} = B + A P/P_0$$

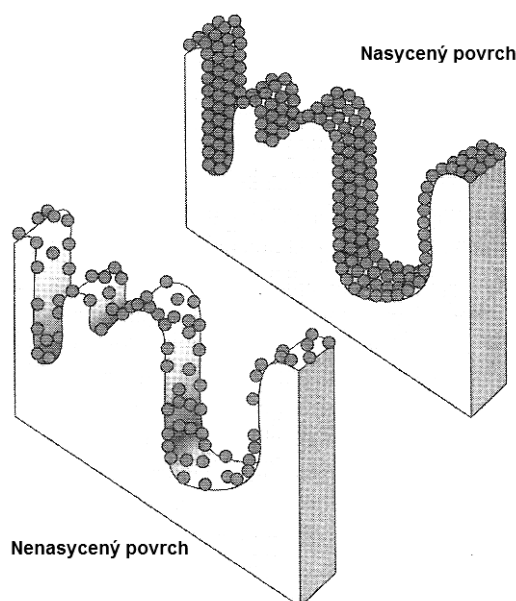
$$X_m = (A+B)^{-1}$$

kde P – partiální tlak adsorbátu; P_0 – saturační tlak adsorbátu, který závisí na typu plynu a teplotě; X – množství adsorbované plynu při tlaku P ; A , B – konstanty.

Princip metody spočívá v pokrytí povrchu částic prášku o hmotnosti G_p mononukleární vrstvou molekul plynu (obr. 3.11). Ze spotřebovaného objemu plynu na vytvoření mononukleární vrstvy X_m a plochy adsorbované molekuly A_0 se stanoví měrná plocha S_0 prášku:

$$S_0 = \frac{X_m N_0 A_0}{G_p M}$$

kde M – molekulární hmotnost adsorbentu; N_0 – Avogadrovo číslo.

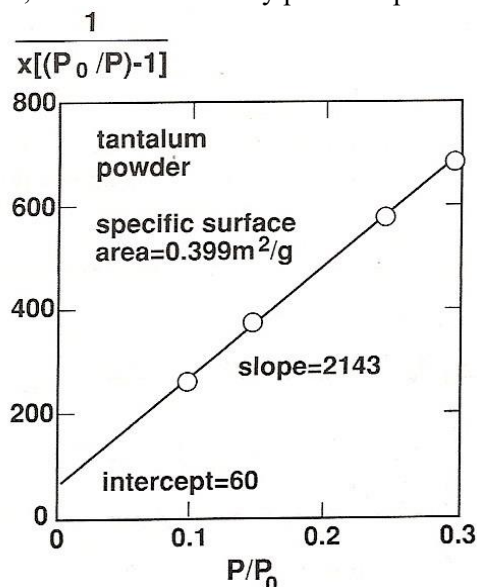


Obr. 3.11 Nasycený (vznik mononukleární vrstvy) a nenasycený povrch částice adsorpčním plynem [3].

Protože povrch, který je k dispozici na adsorpci plynu, zahrnuje i póry a nerovnosti povrchu, lze získat spolehlivé údaje o povrchu práškových částic. Základním předpokladem pro přesnost měření je vytvoření pouze mononukleární vrstvy adsorbovaného plynu. Ten není splněn na hranách, rozích a aktivních místech povrchu, kde v důsledku vazebních sil vznikají vrstvy s vyšším počtem molekul.

Jako adsorbční plyny se nejčastěji používají dusík, argon a krypton. Aby adsorpce probíhala podle BET rovnice, musí se adsorpční měření provádět nad teplotou vypařování normálního tlaku plynu. Pro dusík to je 77.4 K. Před začátkem měření je nutné dokonalé odplynění přístroje a měřeného

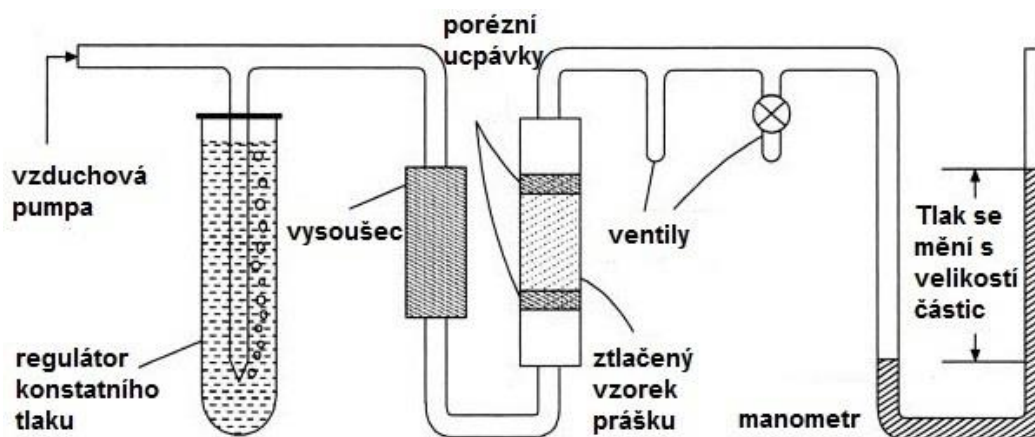
vzorku, které se provádí ohřevem na 200 – 300 °C za vysokého vakua (10^{-4} Pa). Pak se stanoví volný prostor v adsorpční nádobě pomocí helia, které se velmi málo adsorbuje na povrch částic a stěny nádoby. Poté se helium odčerpá z měřeného prostoru, přivede se do byrety adsorpční plyn (např. dusík) a změří se jeho objem (s ohledem na teplotu a tlak). Část plynu se adsorbuje na povrchu prášku a opětovně se stanoví objem plynu. Vzhledem k tomu, že je znám objem měřícího prostoru, lze stanovit úbytek objemu plynu, který odpovídá objemu adsorbovaných molekul. Opětovným přivedením plynu a změnou tlaku, lze získat další body pro BET přímku (obr. 3.11).



Obr. 3.12 BET přímka pro tantalový prášek [3].

3.2.4.2 Propustnostní metoda

Tzv. metoda „Fischer Subsieve Sizer“ patří k jednoduchým metodám, kterou lze v krátkém čase stanovit požadované hodnoty. Pracuje se vzduchem, který je pomocí pumpy natlačen do přístroje pod tlakem 10^5 Pa (obr. 3.13).



Obr. 3.13 Princip propustnostní metody „Fischer Subsieve Sizer“ [7].

Vzorek prášku se uloží do měřící cely, která je tvořena kalibrovanou trubicí. Vzorek je v ní upevněn pomocí dvou porézni ucpávek a stlačen na pórovitost 40 – 70 %. Při průchodu plynu dochází k poklesu tlaku Δp , který je stanoven pomocí manometru. V závislosti na pórovitosti vzorku se tento údaj koriguje a pomocí tabulek převede na hodnoty měrného povrchu. Touto metodu se dají měřit prášky v rozmezí velikosti 0.15 – 50 μm .

Výsledkem propustnostní (permeabilní) metody je měrný povrch prášků, který zpravidla není shodný s měrným povrchem, stanoveným pomocí sorpčních metod. Sorpční metody měří celkový

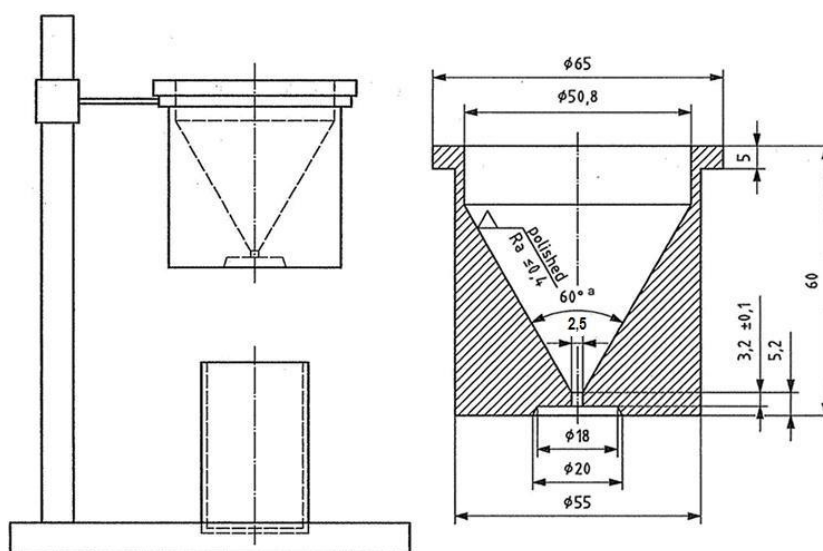
povrch, včetně pórů a trhlin, zatímco propustnostní metody zachytí jen povrch přístupný proudícímu plynu.

3.3 Technologické vlastnosti

Znalosti o velikosti, distribuci velikosti a tvaru částic prášku nestačí pro jeho úplnou charakterizaci. Pro úplný popis je nutné znát statické a dynamické chování materiálu při technologických procesech. Za tímto účelem se provádějí technologické zkoušky, které částečně modelují některé procesy při technologických operacích.

3.3.1 Stanovení tekutosti

Tekutost prášku je vlastnost podobná viskozitě kapaliny. Je to schopnost prášku téct v potrubí, násypkách a dutinách lisovacích nástrojů. Vyjadřuje se jako doba, po kterou vytéká dané množství prášku (50, 100 g) nálevkou o vrcholovém úhlu 60° a s definovaným otvorem (ϕ 2.5 mm). Schéma a rozměry výtakové Hallovy nálevky jsou uvedeny na obr. 3.14.



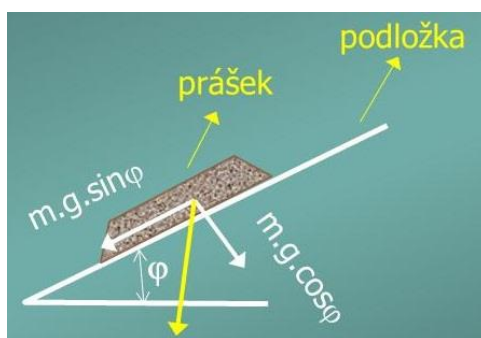
Obr. 3.14 Schéma zařízení pro stanovení tekutosti prášku – Hallova nálevka [8].

Odpor proti tečení prášku z výlevky je dán třením práškových částic mezi sebou a třením mezi částicemi a stěnami nálevky. Důležitou roli hraje geometrie nálevky. Třecí podmínky závisí na měrném povrchu částic. U částic s velkým měrným povrchem je tření větší a výtaková schopnost horší než u částic s malým měrným povrchem. U malých částic dochází navíc vlivem zvětšení povrchových sil k tvorbě „mostů“, které zabraňují toku materiálu. Tekutost také zhoršuje velká pórovitost a nerovnost povrchu částic. Dalším faktorem, který významně ovlivňuje tuto vlastnost, je tvar částic. Hranaté nebo dendritické částice vykazují nejhorší tekutost, protože dochází k mechanickému spojování (zaklínění) jednotlivých částic, které ztěžují protékání prášku výstupním otvorem. Rozšířením spektra velikostí částic a změnou obsahu jejich podílů je možno sestavit prášek s optimální tekutostí.

Pro pneumatickou dopravu je rovněž důležitá adheze prášku k podložce. Princip jejího stanovení spočívá v nanesení vrstvy hodnoceného prášku na podložku, která se zvedá tak dlouho, dokud se prášek neuvede v pohyb. V tomto okamžiku jsou v rovnováze třecí a gravitační síla (obr. 3.15):

$$m \cdot g \cdot \sin \varphi = \mu \cdot m \cdot g \cdot \cos \varphi$$

kde φ - úhel podložky; g – tíhové zrychlení (m/s^2); μ - koeficient tření.



Obr. 3.15 Stanovení adheze prášku k podložce.

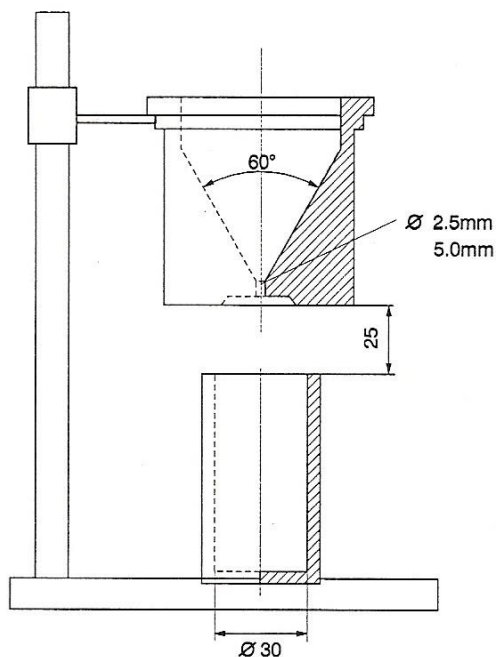
K ustanovení rovnováhy dojde při úhlu φ , který charakterizuje adhezi prášku k danému typu materiálu podložky. Další parametry, které ovlivňují přilnavost částic, je jejich tvar a velikost, materiál a způsob zpracování prášku a podložky.

3.3.2 Stanovení sypné hustoty a setřepné hmotnosti

Sypná hustota je definována jako poměr hmotnosti volně nasypaného prášku k zaujatému objemu (g/cm^3). Princip zkoušky, která se provádí na stejném zařízení jako při stanovení tekutosti prášku, spočívá v přesypávání prášku určitou nálevkou nebo soustavou nálevek do nádoby o konstantním objemu (obr. 3.16). Po stanovení hmotnosti prášku v nádobce se vypočítá sypná hustota. Detailní popis zkoušky je uveden v normě ČSN EN ISO 3923-1.

Sypná hustota má velký technický význam pro určení návážek pro vylisování komponent žádaných tvarů a rozměrů, zejména při lisování mechanickými lisami s automatickým plněním lisovacích matic, nebo při lisování složitých součástek.

Vzhledem k tomu, že se prášky při volném plnění nerozdělují rovnoměrně a mezi částicemi mohou vznikat dutiny, které zkreslují měření, určuje se velmi často i tzv. setřepná hmotnost (g/cm^3). Jedná se o hustotu ručně nebo mechanicky setřeseného prášku do konstantního objemu v odměrném válci. Objem se obvykle ustanovuje po 3 – 5 minutách při frekvenci kmitu cca 120 s^{-1} . Detailní popis zkoušky je popsán v normě ČSN EN ISO 3953.



Obr. 3.16 Stavení sypné hustoty prášků [8].

3.3.3 Lisovatelnost kovových prášků

Základní pojmy:

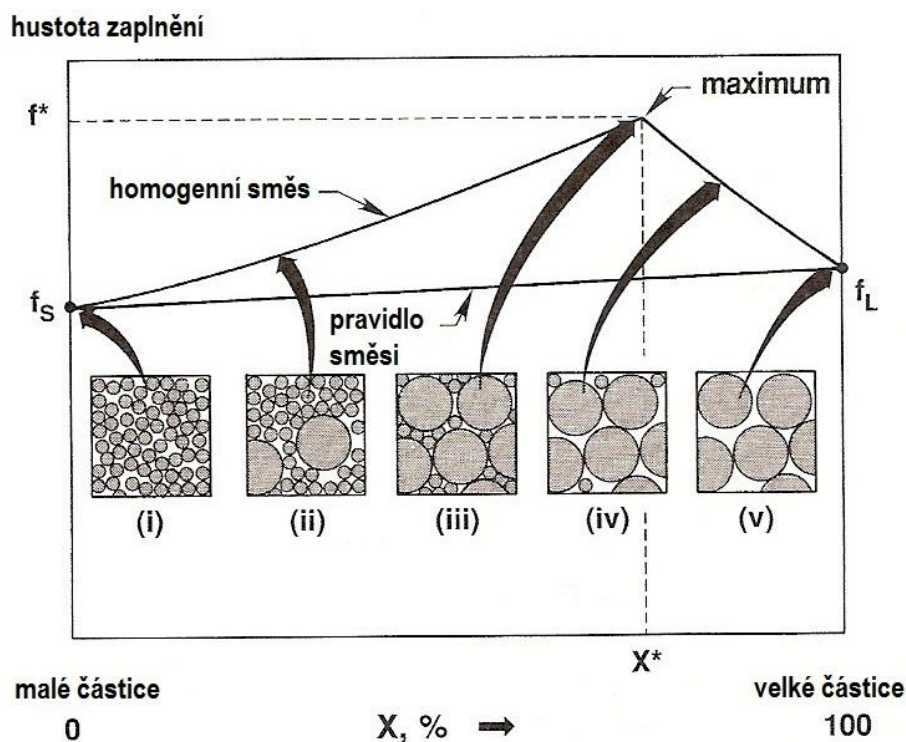
Lisovatelnost prášku – schopnost prášku dosáhnout stanoveného tvaru, objemové hmotnosti a mechanické pevnosti lisováním.

Slisovatelnost prášku – schopnost prášku docílit stanovenou objemovou hmotnost při daném lisovacím tlaku.

Soudržnost prášku po lisování – schopnost prášku udržet tvar při vnějším mechanickém působení

Podmínky pro stanovení lisovatelnosti kovových prášků při jednoosém tlaku jsou stanoveny normou ČSN EN ISO 3927. Zkouška soudržnosti spočívá v omílání výlisků v bubnu a zjišťování úbytku jejich hmotnosti.

Hodnoty uvedených charakteristik jsou značně ovlivněny materiálem prášku. Čím je materiál tvárnější, tím se dosáhne větší relativní hustoty výlisku. Všechny faktory, které zhoršují tvařitelnost kompaktních materiálů (příměsi, dislokace), zhoršují i lisovatelnost prášku. Tento efekt je překrýván vlivem tvaru částic. Zatímco tvar částic se uplatňuje zejména při nízkých lisovacích tlacích a houbovitých částicích, při vysokých tlacích mají hlavní význam plastické vlastnosti prášku. Z důvodu tření mezi částicemi se dají větší částice lépe lisovat (zthutňovat) než částice jemné. Prášky s širokým spektrem velikostí částic vykazují nejlepší lisovatelnost z důvodu vysoké hustoty zaplnění (obr. 3.17). Lisovací přísady pro snížení tření zlepšují zthutnění, ale na druhou stranu mohou snížit soudržnost prášku po lisování.



Obr. 3.17 Hustota zaplnění jako funkce složení směsi, obsahující sférický prášek s rozdílnou velikostí částic [3].



Řešené úlohy

Zadání a řešení praktických příkladů jako součást výukového textu

Příklad 3.1

Ke stanovení velikosti části sférického Ni-prášku byla použita sedimentační analýza. Odhaduje se, že velikost částic je okolo 8 mm. Jestliže je prášek dispergován ve vodě na vrcholu usazovacího sloupce $H = 100$ mm vysokém, jaký pak bude očekávaný usazovací čas?

$$g = 9.8 \text{ m/s}^2$$

$$\rho_{\text{Ni}} = 8.9 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m/s}$$

♦ Řešení

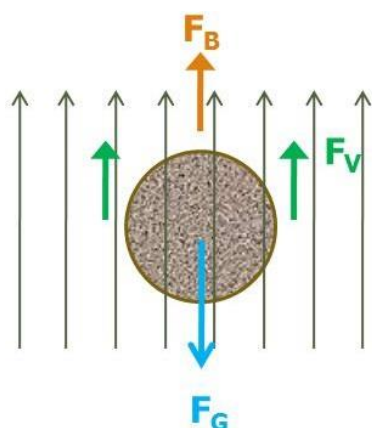
$$F_G = \frac{g \cdot \rho_S \cdot \pi \cdot D^3}{6}$$

$$F_B = \frac{g \cdot \rho_L \cdot \pi \cdot D^3}{6}$$

$$F_V = 3\pi \cdot D \cdot v \cdot \eta$$

g – gravitační zrychlení; F_B – vztlková síla; F_G – gravitační síla; F_V – viskózní unášecí síla; η – viskozita kapaliny; v – mezní (konstantní) rychlost

Aby částice padala v kapalině konstantní rychlostí, musí být splněna podmínka:



$$F_B + F_V = F_G$$

$$\frac{g \cdot \rho_S \cdot \pi \cdot D^3}{6} = \frac{g \cdot \rho_L \cdot \pi \cdot D^3}{6} + 3 \cdot \pi \cdot D \cdot v \cdot \eta$$

$$v = \frac{g \cdot D^2 \cdot (\rho_S - \rho_L)}{18 \cdot \eta} \quad \dots \text{ Stokesův zákon}$$

$$v = H / t$$

H – výška sloupce sedimentující disperze za čas t

$$v = \frac{9.8 \cdot (8 \cdot 10^{-6})^2 \cdot (8.9 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^3)}{18 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 2.75 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$t = H / v = 0.1 / 2.75 \cdot 10^{-4} = 363,64 \text{ s} \approx 6 \text{ min.}$$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit.

Tvar částic

Distribuce velikosti částic

Měrný povrch

Tekutost

Sypná hustota

Lisovatelnost



Otázky k probranému učivu

- 3.1. Na čem závisí tvar a morfologie částic práškového materiálu?
- 3.2. Jakým způsobem lze stanovit velikost částic?
- 3.3. Jaký je princip metod stanovení tekutosti a sypné hustoty?
- 3.4. K čemu se používá BET analýza?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] *Histogram* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Histogramme_loi_normale.svg>.
- [2] THÜMMLER, F., OBERACKER, R. *Introduction to powder metallurgy*. 1st ed. Cambridge: The University Press, 1993, 332 p. ISBN 0-901716-26-X.
- [3] GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*. 2nd ed. Princeton: MPIF, 1994, 472 p. ISBN 1-878954-42-3.
- [4] *Sieve analysis* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Sieve_analysis>.
- [5] *Sítová analýza* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.fns.uniba.sk/fileadmin/knihy/jesenak/2008/cast3.pdf>>.
- [6] *Sedimentation analysis* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-3-540-68112-0_4.pdf>.
- [7] SCHATT, W., WIETERS, K. P., KIEBACK, B. *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2nd ed. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag, 2007, 552 p. ISBN 978-3-540-23652-8.
- [8] NEIKOV, O. D., NABOYCHENKO, S. S., MURASHOVA, I. V., GOPIENKO. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications*, 1st ed., 2009, Philadelphia: Elsevier, 671 p. ISBN 978-1-85617-422-0.
- [9] *ASM Handbook: Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*. Ed. Peter W. Lee. 1st ed. Materials Park: ASM International, 1998, 1147 p. ISBN 978-0871703873.
- [10] ANGELO, P. PHI Learning Pvt. C., SUBRAMANIAN, R. *Powder metallurgy: science, technology and applications*. 1st ed. Delhi: PHI Learning Pvt, 2008. 312 p. ISBN 9788120332812.

4. Úprava prášků



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Definovat metody třídění prášků
- Popsat vliv přísad na lisovací schopnost prášků
- Charakterizovat kvalitu směsi práškových kovů



Výklad

Ve většině případů není vyrobený prášek přímo použitelný pro aplikace práškové metalurgie. Musí být proto upravován, a to zejména z těchto důvodů:

- rozdělení dle velikosti částic
- zvýšení čistoty nebo odstranění zpevnění žíháním
- přidavek maziva (kluzného prostředku) a pojivového materiálu
- mísení různých frakcí
- mísení různých materiálů
- granulace

4.1 Třídění prášků

Částice mají v surovém prášku zpravidla velký rozsah velikostí. Aby bylo dosaženo optimální hustoty a lisovatelnosti použitého prášku, je nutné zajistit určité složení z hlediska velikosti částic. Prášek se proto třídí na různé frakce, ze kterých se mísením dostává požadované složení. Třídění se provádí těmito metodami:

1. Proseívání – rozdělování sypkých hmot na různé velikostní třídy pomocí vibračních sít. Používá se pro prášky s velikostí zrna > 0.04 mm
2. Vzdušné třídění – rozdělování prášku na velikostní třídy vhodně řízeným proudem vzduchu. Lehčí částice jsou při tom unášeny do větší vzdálenosti než částice velké a těžké. Tímto způsobem se dají třídít částice v rozsahu 0.02 – 0.1 mm.
3. Plavení – rozdělování prášků na velikostní třídy vhodně řízeným proudem vody nebo jiné kapaliny

4.2 Žíhání prášků

Redukce prášků je nutná v případě, že dojde vlivem okolních podmínek k jejich povrchové oxidaci. Redukovaný prášek se musí co nejdříve zpracovat z důvodu jeho vysoké reaktivity, která se zvyšuje s klesající velikostí zrn. Redukce se provádí v pecích na slinování v atmosféře vodíku nebo štěpného plynu s NH_3 . V tabulce 4.1 jsou uvedeny redukční teploty technicky významných kovů.

Kovy Al, Cr, Mn nebo Ti se nedají v technickém měřítku účinně redukovat. Musí se vyrábět způsobem, který zamezuje kontaminaci kyslíkem. Redukce se provádí při pokud možno nejnižších teplotách z několika důvodů:

- ekonomické hledisko

- zamezení spékání částic
- menší síly na rozměňování, čímž se sníží riziko opětovné oxidace a zpevnění.

Tabulka 4.1 Teploty redukce oxidů technicky nejvýznamnějších kovů vodíkem.

Kov	Redukční teplota
	(°C)
Co	600 - 700
Cu	≥ 250
Fe	~ 700
Ni	600 – 700
W	750 – 800
Mo	900 – 1000

4.3 Přísady a příměsi

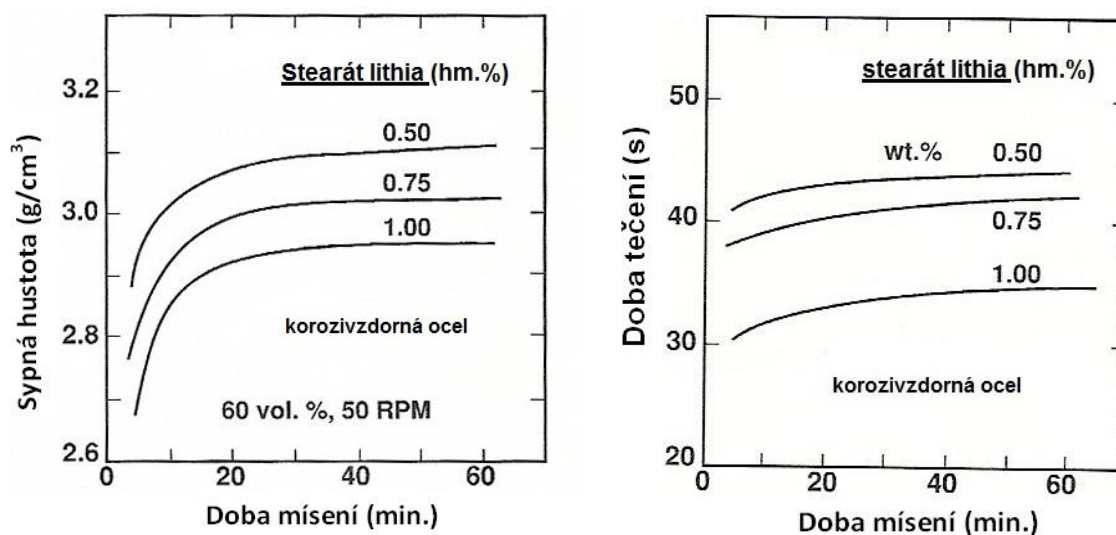
K práškům, zejména se špatnou lisovatelností, se velmi často přidávají různé pomocné lisovací přísady (plastifikátory, maziva, aj.), která mají snížit tření mezi stěnami lisovacího nástroje a mezi jednotlivými částicemi. Dále zmenšují opotřebování matric a jejich „zapečení“. V tabulce 4.2 jsou uvedeny používané lisovací přísady, které se přidávají do lisovacích směsí v rozmezí 0.2 až 1 hm. % (nejčastěji stearát zinku nebo lithia). Vyšší obsahy mohou vést při vypařování k degradaci výrobku. Použití lisovacích přísad obecně vede ke zlepšení tekutosti a snížení sypané hustoty prášků (obr. 4.1).

Tabulka 4.2 Nejčastěji používané lisovací přísady.

Přísada	Teplota tání	Rozkladná nebo výparná teplota
	(°C)	(°C)
$Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$	140	335
$Ca(C_{18}H_{35}O_2)_2$	180	350
$Al(C_{18}H_{35}O_2)_2$	120	360
$Mg(C_{18}H_{35}O_2)_2$	132	360
$Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2$	116	360
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$ (kyselina stearová)	69.4	360
$C_{22}H_{46} - C_{27}H_{56}$ (parafin)	40 – 60	320 – 390
MoS_2	1185	-
WS_2	1200	-
WO_3	795	-
grafit	3500	-

Maziva musí být před slinováním odstraněna, aby nezabraňovala vzniku a růstu kovových

spojů. Slinovadla nebo-li pojiva jsou kovové přísady, které se přidávají do výchozích směsí pro zdokonalení slinovacího pochodu. Obvykle se při slinování částečně nebo zcela roztaví, takže slinování probíhá za přítomnosti kapalné fáze. Dalšími pomocnými prostředky jsou plniva, která se přimíchávají ke kovovému prášku v určitém množství. Během slinování dochází k jejich odpaření, takže v konečném výrobku vzniká žádaný stupeň pórovitosti.



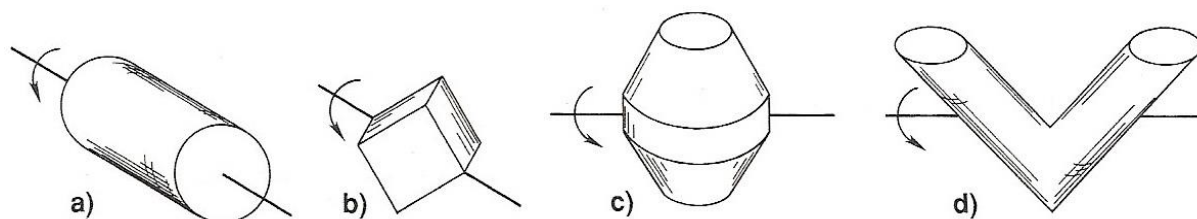
Obr. 4.1 Vliv přidavku stearátu lithia na sypnou hustotu a tekutost prášku korozivzdorné ocele [1].

4.4 Mísení homogenních a heterogenních prášků

Mísení prášků a jejich homogenizace se provádí jednak za účelem docílení jednotné kvality výchozí suroviny, a tím i dobré reprodukovatelnosti výroby, a jednak pro získání vhodných technologických vlastností zpracovávaného prášku. Dosažení určitého granulometrického složení prášku je nezbytné s ohledem na:

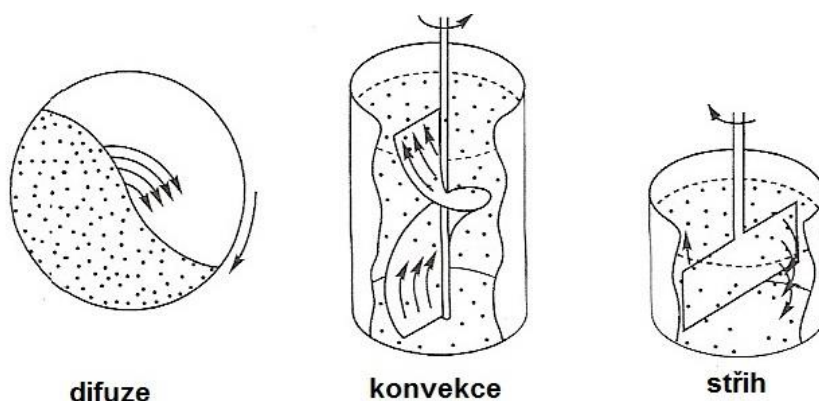
- plnicí hustotu – menší rozměry nástroje, vyšší výkon
- lisovatelnost – nižší lisovací tlak, a tím vyšší hustota

Vlastní mísení se provádí v různých typech zařízení – viz obr. 4.2. Bubnové mísiče jsou vhodné pro snadno mísitelné složky. Pro intenzivní mísení se používají mísiče s pevnými nebo otáčejícími se skříněmi, ve kterých jsou spirálová, šroubová nebo lopatková míchadla. Při homogenizaci prášků se uplatňují tři režimy mísení – difuze, konvekce (proudění), stříh (obr. 4.3).



Obr. 4.2 Různé typy mísicích zařízení [1].

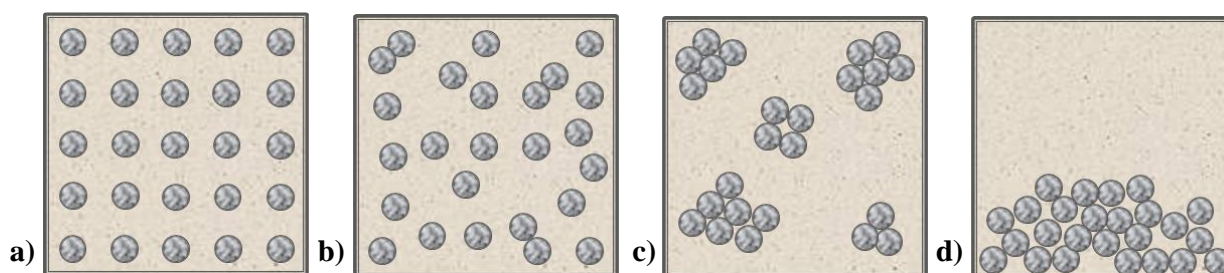
K zajištění dobrého mísení a zamezení tvorby aglomerátů (shluků) lze použít vhodné mísicí přísady. Jedná se např. o tekutiny na bázi alkoholu, které neovlivňují chování při slinování a snižují vzájemné síly mezi jednotlivými částicemi. Vlivem delší doby mísení může dojít k tzv. „přemísení“, čímž se zhorší homogenita rozložení částic. Proto se v určitém okamžiku, kdy bylo dosaženo optimálního promíchávání, někdy přidává tzv. stabilizační přísada (např. kyselina olejová v benzolu), která opět zvýší vzájemné síly mezi jednotlivými částicemi.



Obr. 4.3 Schematické znázornění režimů mísení [1].

4.5 Hodnocení práškových směsí

Pro výrobu a vlastnosti „pseudoslutin“ postupy práškové metalurgie hraje důležitou roli rozdělení komponent v práškové směsi, a tím i v konečném výrobku. Čím lepší je kvalita směsi, tím větší je kontaktní plocha mezi komponenty. Příklady různého rozdělení jsou uvedeny na obr. 4.4. Tendence k segregaci částic prášku závisí na rozdílech ve velikosti a tvaru částic a zejména na jejich hustotě. Tyto rozdíly se mohou vyrovnat, pokud jemné částice budou těžší než hrubé částice. Problém však nastává v případě hrubých částic s vyšší hustotou, kdy jemné částice budou plavat na povrchu práškové hmoty. Nejlepší směs je dosažena na obr. 4.4-b), která má statisticky rozdělenou příměs a neobsahuje aglomeráty. Práškové směsi, které mají sklon k odměšování, se musí dodatečně zpracovávat např. se stabilizátorem.



Obr. 4.4 Možné způsoby rozdělení částic v průběhu mísení: a) uspořádané rozdělení; b) náhodné (statistické rozdělení); c) tvorba shluků (aglomerátů); d) segregace (odměšování) částic.

4.5.1 Charakteristika kvality směsi v makro-objemech

Ke stanovení kvality směsi v makro-objemech je vhodné stanovit odchylku s , která charakterizuje kolísání složení ve sledovaném materiálu. K vyjádření těchto závislostí se používá tzv. variační koeficient V :

$$V = \frac{s}{q} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (q_i - q)^2}}{q}$$

kde s – standardní odchylka složení; q – požadovaná koncentrace sledované složky; q_i – koncentrace složky v i -tém vzorku; n – počet vzorků.

Čím nižší je hodnota V , tím lepší je kvalita směsi. Pro jeho určení je nutné stanovit v sérii váhově nebo objemově stálých vzorků obsah příměsí analyticky.

4.5.2 Charakteristika kvality směsi v mikro-objemech

Charakteristika směsi v mikro-objemech se provádí buď ve směsi nebo na výlisku. V případě obsahu příměsi $\geq 5\%$ odpovídá jeho rozdělení statistickému (normálnímu) rozdělení. Při obsahu příměsi $\leq 5\%$ je rozdělení charakterizované Poissonovým rozdělením.

V tomto případě se neuskutečňuje rozdělení příměsi podle variačního koeficientu, ale pomocí koeficientu homogenity H :

$$H = \frac{s^2}{\bar{X}}$$

kde \bar{X} střední hodnota počtu částic na sledované ploše.

Pokud je $H > 1$, pak rozdělení není statistické.

4.6 Granulace prášků

Granulaci lze provádět několika způsoby:

- Pomocí granulačních přísad** (např. glykol, glycerin, parafin, aj.) – provádí se na paletizačních talířích. Velmi jemné prášky ($< 1 \mu\text{m}$) se sbalují bez organických přísad, přičemž sbalování má větší účinek při určité vlhkosti – přísada H_2O .
- Mechanická granulace** – po předběžném lisování prášku za nižších tlaků se rozemílá na vhodnou velikost granulí
- Tepelná granulace** – obvykle volně nasypáný prášek se předslinuje a následně rozmělnuje na požadovanou velikost



Řešené úlohy

Zadání a řešení praktických příkladů jako *součást výukového textu*

Nemusí se uvádět, místo toho mohou být ukázky a zkušenosti např. z praxe.

Úlohy mohou být zařazeny také až za poslední kapitolu.

Příklad 4.1

Odvoďte kritickou rotační rychlost N_c (ot./min) cylindrického směřovacího zařízení (míchadla). N_K reprezentuje rovnováhu mezi odstředivou a gravitační silou.

♦ Řešení

Odstředivá síla působící na částici o hmotnosti m u stěny míchadla je dána:

$$F_c = m \cdot v^2/r$$

Gravitační síla působící na částici je dána:

$$F_g = m \cdot g$$

Vnější rychlost míchadla v závisí na rotační rychlosti N (RPM) a rotačním průměru d :

$$v = \pi \cdot d \cdot N$$

$$F_c = F_g$$

$$m \cdot v^2/r = m \cdot g$$

$$2 m \cdot \pi^2 \cdot d^2 \cdot N^2/d = m \cdot g$$

$$2 \pi^2 \cdot d \cdot N^2 = g$$

$$N_K = \sqrt{\frac{g}{2 \cdot \pi^2 \cdot d}} = \sqrt{\frac{g}{2 \cdot \pi^2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{d}} = \frac{0.71}{\sqrt{d}} \text{ ot/s} = \frac{42.3}{\sqrt{d}} \text{ ot/min}$$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit. Pokud některému z nich (Styl Základní text, pojem tučně)

Prosévání

Žíhaní

Homogenizace

Segregace

Variační koeficient

Granulace



Otázky k probranému učivu

- 4.1. Jaké jsou způsoby třídění práškového materiálu?
- 4.2. Za jakým účelem se používají lisovací přísady?
- 4.3. Jak lze hodnotit kvalitu směsi v mikro- a makroobjemech?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*. 2nd ed. Princeton: MPIF, 1994, 472 p. ISBN 1-878954-42-3.
- [2] THÜMLER, F., OBERACKER, R. *Introduction to powder metallurgy*. 1st ed. Cambridge: The University Press, 1993, 332 p. ISBN 0-901716-26-X.
- [3] SCHATT, W., WIETERS, K. P., KIEBACK, B. *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2nd ed. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag, 2007, 552 p. ISBN 978-3-540-23652-8.
- [4] *ASM Handbook: Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*. Ed. Peter W. Lee. 1st ed. Materials Park: ASM International, 1998, 1147 p. ISBN 978-0871703873.
- [5] NEIKOV, O. D., NABOYCHENKO, S. S., MURASHOVA, I. V., GOPIENKO. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications*, 1st ed., 2009, Philadelphia: Elsevier, 671 p. ISBN 978-1-85617-422-0.
- [6] ANGELO, P., SUBRAMANIAN, R. *Powder metallurgy: science, technology and applications*. 1st ed. Delhi: PHI Learning Pvt, 2008. 312 p. ISBN 9788120332812.

5. Způsoby legování a mikrostruktura prášků



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Definovat metody legování práškových kovů
- Popsat přednosti rychlé solidifikace z hlediska strukturních charakteristik
- Charakterizovat vliv podchlazení na vznik různé morfologie částic



Výklad

5.1 Legování prášků

Legování prášku má vliv na jeho technologické vlastnosti prášků, slinovací proces a v konečném stádiu i na finální vlastnosti slinovaného výrobku. V praxi se uplatňuje několik způsobů legování (obr. 5.1):

1. **Mechanické mísení jednotlivých komponent slitiny** ("směsné legování") – směs je dobře lisovatelná, někdy lépe než samotný kov a snadno lze měnit chemické složení. Nevýhodou je vyšší segregace a prašnost. Používá se pro výrobu součástí bez vysokých nároků na pevnost.
2. **Předlegované prášky** – vlivem legujících prvků mají vysokou tvrdost, což zhoršuje lisovatelnost. Tyto prášky se obvykle připravují atomizací taveniny, kdy vlivem vysokých rychlostí ochlazování dochází k potlačení segregáčních jevů. Z těchto prášků lze získat vysoce homogenní polotovary např. rychlořezné oceli, heterogenní slitiny mědi, niklu apod. Dalším způsobem přípravy těchto prášků je mechanické legování.
3. **Částečně (difuzně) legované prášky** – připravují se mísením elementárních nebo předlegovaných prášků s následným difuzním žháním. Tyto prášky vykazují dobrou lisovatelnost a nízkou segregaci příměsí.
4. **Hybridní prášky** – získávají se mísením předlegovaných nebo částečně legovaných prášků s elementárními (čistými) prášky nebo práškovými feroslitinami pro dosažení požadovaného chemického složení.

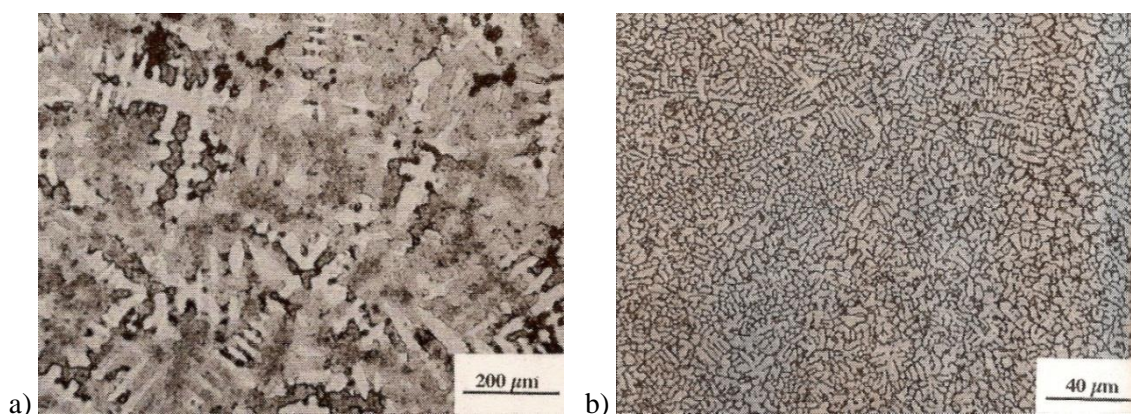


Obr. 5.1 Způsoby legování kovových prášků.

5.2 Mikrostruktura prášků

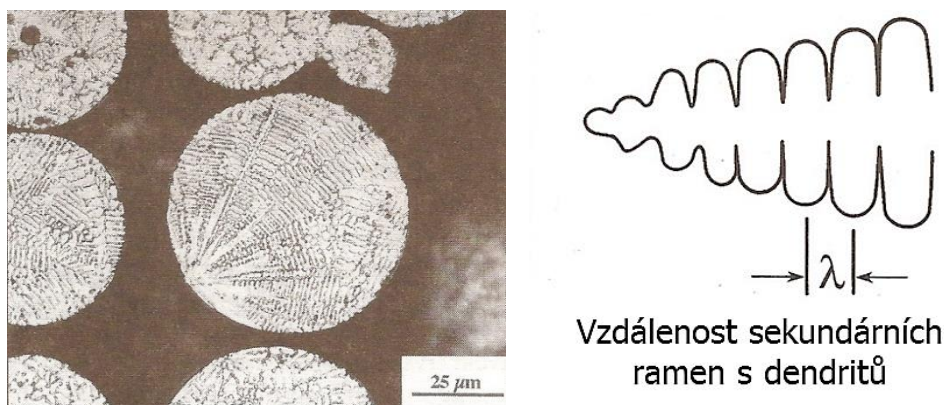
Prášky připravené rychlou solidifikací (např. atomizace taveniny) mají odlišnou strukturu, než materiály připravené za rovnovážných podmínek krystalizace. Rychle utužené prášky mohou obsahovat i nové fáze, včetně amorfních struktur, s mnohem menšími rozměry mikrostruktury, nerovnovázným složením a značně sníženou segregací.

Na rozdíl od technologie klasického odlévání, kde se rychlosti ochlazování obvykle pohybují pod $100\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, u atomizovaných prášků s velkým povrchem na jednotku objemu lze dosáhnout rychlosti ochlazování v rozmezí $10^3 - 10^4\text{ }^{\circ}\text{C/s}$. Pokud budou částice velmi malé, lze značnou extrakci tepla dosáhnout rychlosti ochlazování od 10^6 až extrémně $10^8\text{ }^{\circ}\text{C/s}$. Změna v rychlosti ochlazování vyvolává snížení míry segregace ve slitině. Na obr. 5.2 je dokumentována změna mikrostruktury slitiny 40 % Pd – 30 % Cu – 30 % Ag v závislosti na rychlosti ochlazování. Mezi snímky mikrostruktur je pětinašobný rozdíl ve zvětšení, aby byly vidět dramatické rozdíly v mikrostruktuře. V případě odlévané slitiny (obr.5.2a) je patrná segregace v hrubé dendritické struktuře, zatímco atomizovaný prášek (5.2b) vykazuje mnohem homogennější mikrostrukturu se sníženou segregací. Zvýšení výchozí mikrostrukturní homogenity značně redukuje počet výrobních kroků, potřebných k tvorbě elektrického kontaktu z této slitiny.



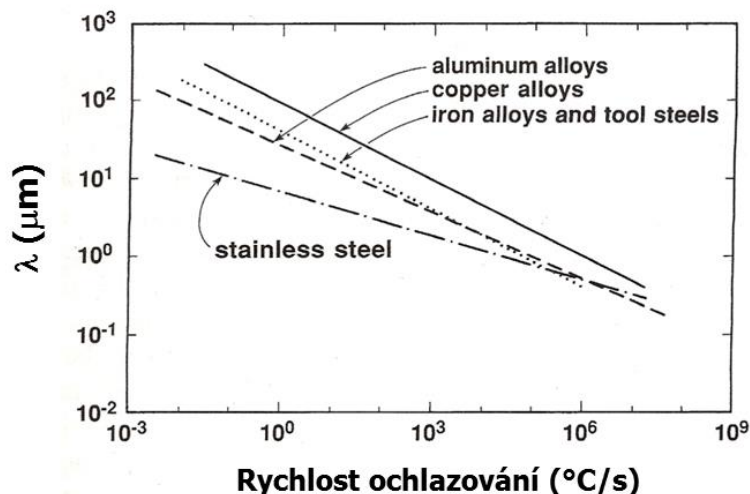
Obr. 5.2 Příklad zjemnění rychle solidifikované slitiny 40 % Pd – 30 % Cu – 30 % Ag a snížení segregace [1].

Na obr. 5.3 jsou dokumentovány částice s dendritickou mikrostrukturou na povrchu. V tomto případě dopadla roztavená kapka taveniny na již ztuhlou malou částici a radiální dendrity rostly vně na povrchu z místa nukleace – příklad heterogenní nukleace. S dendritickou strukturou souvisí i segregace. Dendrity mají vyšší teplotu tavení v důsledku rozdílného složení, ve srovnání s mezidendritickými oblastmi. Z velikosti zrn a vzdáleností sekundárních ramen dendritů λ lze zhruba posoudit míru segregace nebo homogenizace v atomizovaných prášcích.



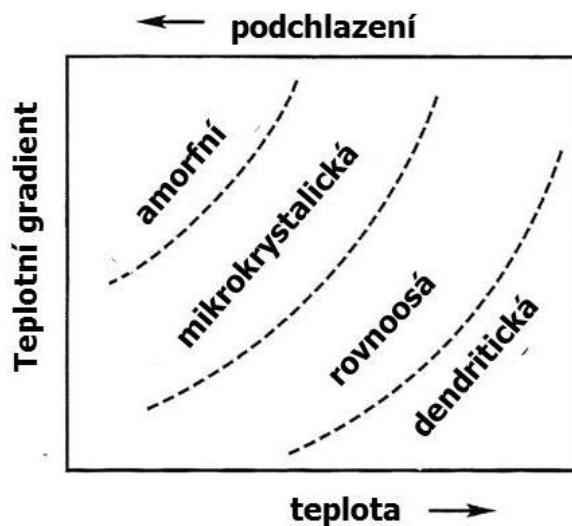
Obr. 5.3 Částice s dendritickou mikrostrukturou na povrchu a vzdálenost sekundárních ramen dendritů [1].

Homogennější mikrostruktura, s menší vzdáleností dendritických ramen, koresponduje s větším podchlazením, které je charakteristické pro rychlou solidifikaci (chlazení) a menší velikosti částic. Jako příklad je na obr. 5.4 uveden vzájemný vztah mezi rychlostí ochlazování a vzdáleností sekundárních ramen pro různé typy materiálů.

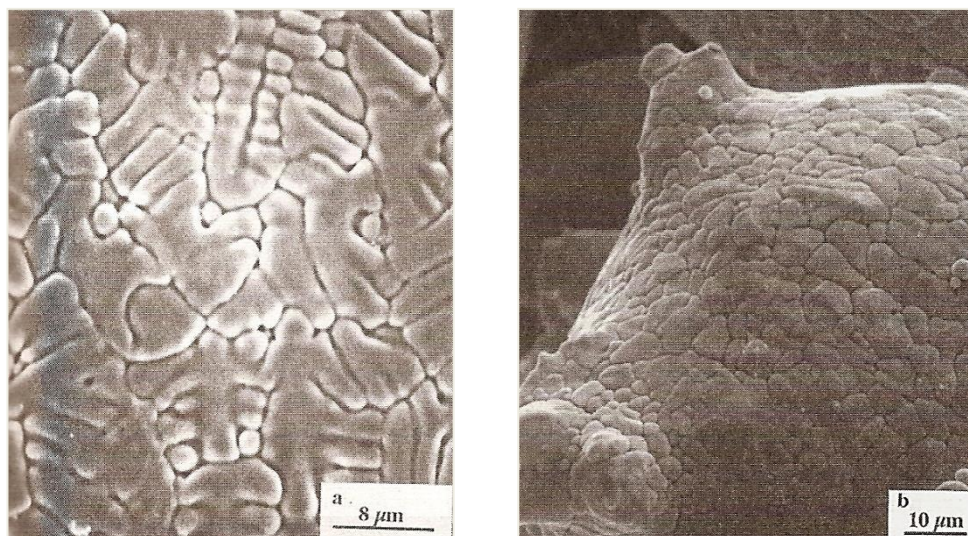


Obr. 5.4 Vzájemný vztah mezi rychlostí ochlazování a vzdáleností sekundárních ramen pro různé typy materiálů [1].

Klíčové parametry, které ovlivňují výslednou mikrostrukturu prášku, jsou podchlazení a teplotní gradient v prášku (obr. 5.5). Oba parametry rostou se snižující se velikostí částice. Pokud je částice podrobena velkému podchlazení, nemohou být již podmínky pro tepelný přenos a segregaci prvků podporovány. Následkem toho dohází ke změně na rovnoosou mikrostrukturu, která se postupně mění s rostoucím podchlazením na mikrokrystalickou strukturu (obr. 5.6).



Obr. 5.5 Vliv podchlazení a teplotního gradientu na vznik různé morfologie struktury částic [1].



Obr. 5.6 Srovnání povrchů částic prášků s dendritickou a rovnoosou strukturou [1].



Řešené úlohy

Zadání a řešení praktických příkladů jako součást výukového textu

Příklad 5.1

Vnitřní energie materiálu je teplotně závislá, ale v podstatě nezávislá na ploše povrchu. Mezifázová energie se však mění s velikostí částice. Uvažujme takovou velikost částice, kdy se mezifázová (objemová) energie bude rovnat povrchové energii. Při pokojové teplotě je vnitřní energie zlata ξ přibližně 600 MJ/m^3 a mezifázová energie (napětí) γ je 1.4 J/m^2 . Jaký bude poloměr této sférické částice zlata?

♦ Řešení

Celková energie je rovna:

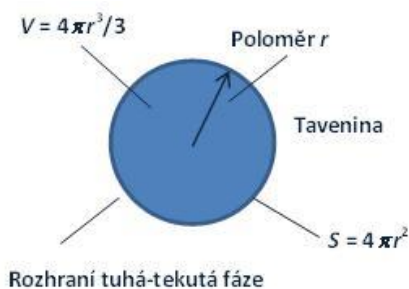
$$E_T = \gamma \cdot S + \xi \cdot V$$

$$\gamma \cdot S = \xi \cdot V$$

$$\gamma \cdot 4\pi r^2 = \xi \cdot 4\pi r^3/3$$

$$\gamma = \xi \cdot r/3$$

$$r = 7 \cdot 10^9 \text{ m} = 7 \text{ nm}$$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit. Pokud některému z nich (Styl Základní text, pojem tučně)

Legování

Rychlá solidifikace

Podchlazení

Dendrity



Otázky k probranému učivu

- 5.1. Jaké jsou způsoby legování práškových kovů?
- 5.2. Které jsou klíčové parametry, ovlivňující výslednou mikrostrukturu prášku?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*. 2nd ed. Princeton: MPIF, 1994, 472 p. ISBN 1-878954-42-3.
- [2] THÜMLER, F., OBERACKER, R. *Introduction to powder metallurgy*. 1st ed. Cambridge: The University Press, 1993, 332 p. ISBN 0-901716-26-X.
- [3] SCHATT, W., WIETERS, K. P., KIEBACK, B. *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2nd ed. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag, 2007, 552 p. ISBN 978-3-540-23652-8.
- [4] *ASM Handbook: Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*. Ed. Peter W. Lee. 1st ed. Materials Park: ASM International, 1998, 1147 p. ISBN 978-0871703873.
- [5] NEIKOV, O. D., NABOYCHENKO, S. S., MURASHOVA, I. V., GOPIENKO. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications*, 1st ed., 2009, Philadelphia: Elsevier, 671 p. ISBN 978-1-85617-422-0.
- [6] ANGELO, P., SUBRAMANIAN, R. *Powder metallurgy: science, technology and applications*. 1st ed. Delhi: PHI Learning Pvt, 2008. 312 p. ISBN 9788120332812.

6. Formování práškových materiálů



Čas ke studiu: 6 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Definovat procesy, probíhající při zhutňování práškových materiálů
- Popsat metody formování práškových směsí
- Vyřešit příklady, aplikované na lisování v matricích



Výklad

Metody zhutňování práškových materiálů lze rozdělit do dvou základních skupin:

1. **Zhutňování pomocí statického nebo dynamického tlaku při pokojové nebo zvýšené teplotě** – zhutňování jednostranným nebo vícestranným statickým tlakem v matrici s horním a spodním razníkem pro velkoobjemovou výrobu součástek různých typů: kování, izostatické lisování, průtláčné lisování, válcování, lisování za tepla např. pro tažné nástroje ze slinutých karbidů
2. **Beztlaké zhutňování** – volný zásyp (např. výroba filtrů), střešení, vibrační zhutňování např. pro palivové elementy jaderné techniky a metoda keramického lití.

V tabulce 6.1 jsou uvedeny základní rozdíly v chování práškových částic při jejich formování tlakem a bez tlaku.

Tabulka 6.1 Základní rozdíly v chování práškových částic při jejich formování tlakem a bez tlaku.

Beztlaké lisování (volně nasypané částice)	Formování tlakem (deformované částice)
Uložení částic v důsledku gravitačních sil je volné	Uložení částic je těsnější v důsledku působení tlaku, který překonal adhezi a tření mezi částicemi
Částice si zachovávají svůj tvar	Plošný dotyk částic, přičemž velikost závisí zejména na lisovacím tlaku – kovové kontakty
Rozložení teploty mezi částicemi je rovnovážné	I při lisování za studena dochází v místech kontaktu částic k lokálnímu zvýšení teploty (v důsledku tření mezi částicemi). Rovněž může dojít k určitým difuzním pochodům
Krystalická mřížka částic obsahuje původní poruchy	V důsledku plastické deformace dochází uvnitř částic ke zvýšení hustoty dislokací
Hustota je nízká	Hustota se zvyšuje a závisí na deformační schopnosti materiálu, morfologii částic a lisovacím tlaku
Tvar pórů závisí na morfologii částic	Tvar póru závisí na způsobu lisování a působícím tlaku
Póry jsou otevřené (vzájemně propojené) – otevřená pórovitost)	Většina póru je otevřená, existují již uzavřené póry.

Tvarováním za studena se rozumí všechny metody, kterými lze získat vylisky žádaného geometrického tvaru o takových rozměrech, aby po slinutí měly konečné rozměry a takovou soudržnost („zelenou“ pevnost – z angl. green strength), aby s nimi bylo možné manipulovat (např. vyjmutí z lisovacího nástroje, uložení ve slinovací peci apod.). Nezbytné „zelené“ pevnosti se dosáhne zhutněním, tj. zmenšením pórovitosti a zvýšením adheze mezi jednotlivými částicemi. Nejčastěji se k tomuto účelu používá lisování.

6.1 Základy procesů zhutňování

Při sypaní prášku se uspořádávají částice působením gravitačních sil. Sypané prášky tak obsahují mosty a dutiny, které se dají redukovat strásáním a vibrací.

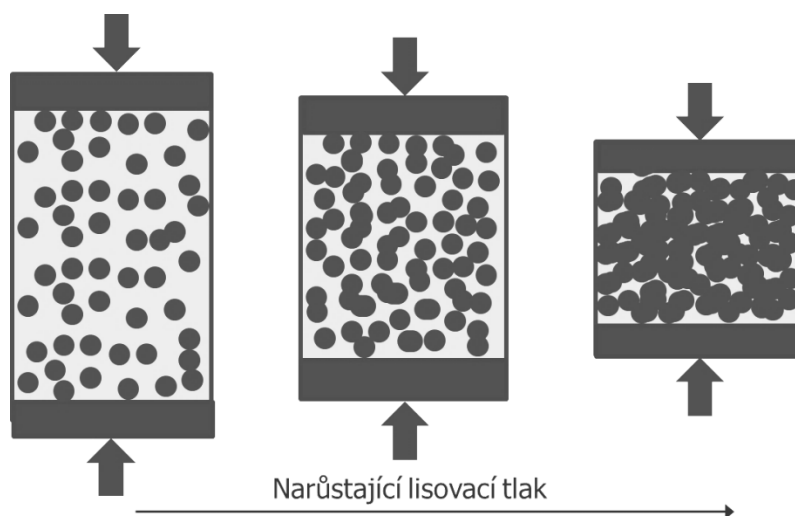
Při použití břečky se dosáhne těsnějšího uspořádání v důsledku snížení tření mezi částicemi. Po vysušení „litých“ tvarových vylisků s nimi lze dále volně manipulovat. Při lisování v nástrojích, které v průmyslovém měřítku převládá, je tvarové těleso vystaveno komplikovanému mechanickému zatížení. Působící tlak vede ke zhutnění prášku. Rozdělení tlaku však není ve vylisku rovnoměrné, což je dáno tím, že část přivedené energie se spotřebovává na překonání tření mezi částicemi a stěnami formy a samotnými částicemi.

6.1.1 Procesy probíhající při zhutňování práškových materiálů tlakem

Pokud se nebude přihlížet ke gradientům napětí a hustoty, které jsou zapříčiněny třením na stěnách matrice, je docílená hustota vylisku jen funkcí tlaku. S rostoucím tlakem probíhají ve vylisku následující pochody (obr. 6.1):

1. Dochází k uspořádání částic, odstraňují se vzniklé shluky (mosty) a zaplňují se dutiny
2. Zvětšuje se kontakt mezi částicemi v důsledku plastické deformace a povrch částic se vyrovnává. Oxidační vrstva se trhá a mechanickým spojením částic dochází k tvorbě jejich aglomerátu. Částice se zpevňují.
3. Při dalším vzrůstu tlaku dochází ke zvětšení kontaktní plochy mezi částicemi a dalšímu zpevnění částic, zvětšuje se adheze mezi částicemi a částice, u kterých byla vyčerpána jejich plasticita, se rozpadají.

Podle stavu jakosti prášku, který může být tvořen částicemi různých velikostí nebo různého chemického složení, mohou tyto procesy probíhat současně a v závislosti na vlastnostech prášku se uskutečňují ve větší nebo menší míře. Změnou hustoty a pórovitosti jsou ovlivňovány další měřitelné veličiny, které mohou být použity k popisu vlastností vylisků, zejména u tvárných materiálů. Jedná se např. o tvrdost, která závisí na stupni zpevnění, velikost prášku, stupeň oxidace aj., nebo elektrickou vodivost, která s klesající pórovitostí nejdříve stoupá, ale vzrůstající tvrdost tento vzrůst zpomaluje.



Obr. 6.1 Pochody, probíhající ve vylisku s rostoucím tlakem.

Při lisování v matricích jsou poměry silně ovlivněny třením na stěnách matrice, což způsobuje nerovnoměrné rozdělení hustoty materiálu ve výlisku. Při jednostranném lisování je nejvyšší lisovací tlak na okrajích lisovacího nástroje, nejnižší pak na spodním okraji výlisku. Při oboustranném lisování, tzn. při pohyblivém horním a dolním razníku, lze lisovat výlisky o dvojnásobné výšce. Rozdělení tlaku je lepší než u jednostranného lisování, ale je rovněž ovlivněno třením na stěnách lisovací formy.

Nehomogenní rozložení tlaku ve vertikálním i horizontálním směru způsobuje, že se výlisek při vytlačování z matrice rozpadá na horizontální vrstvy "talířového" typu. Podle některých autorů vznikají při lisování ve výlisku parabolické plochy, které neobsahují tangenciální složku napětí. Na těchto plochách nedochází ke smykovému pohybu částic, a tím ani ke vzniku svarových spojů za studena.

Uvažujme cylindrický výlisek o průměru D a výšce l , kde je analyzován jeho element dl . Tlak v horní části elementu p a tlak, procházející skrz element p_b se liší normálovou (kolmou) silou působící proti tření. Matematicky lze vyjádřit rovnováhu sil podél osy lisování takto:

$$\sum F = 0 = A \cdot (p_b - p) + \mu \cdot F_n$$

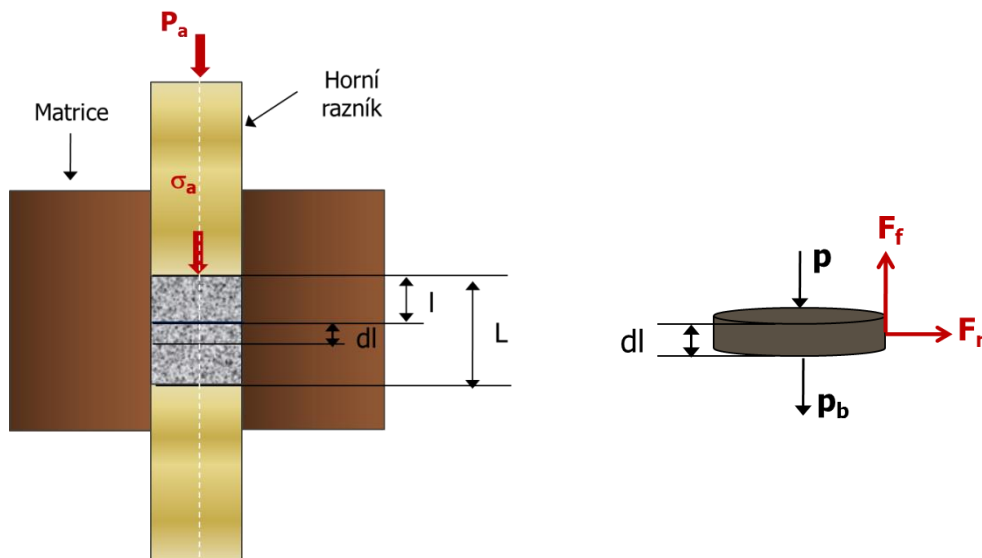
kde $F_f = \mu \cdot F_n$; $A = \pi D^2/4$.

Normálová síla může být vyjádřena pomocí aplikovaného tlaku a konstanty úměry z , která se mění s hustotou výlisku:

$$F_n = \pi \cdot z \cdot p \cdot D \cdot dl$$

Třecí síla F_f je vypočítána přímo z normálové síly a koeficientu tření μ jako:

$$F_f = \pi \cdot \mu \cdot z \cdot p \cdot D \cdot dl$$



Obr. 6.2 Vztah mezi aplikovaným tlakem a jeho rozložením v objemu výlisku.

Kombinací zmíněných vztahů lze rozdíl tlaků dp mezi horní a spodní části elementu vyjádřit jako:

$$dp = p - p_b = -F_f / A = -4 \mu \cdot z \cdot p \cdot dl / D$$

Integrací výše uvedeného vztahu s ohledem na výšku výlisku lze získat následující závislost tlaku p_x v místě x pod razníkem:

$$p_x = p \cdot \exp(-4 \mu \cdot z \cdot x / D)$$

Tato rovnice je aplikovatelná na jednostranné lisování. Ze vztahu vyplývá, že se tlak snižuje s rostoucí vzdáleností od razníku hloubkou pod razníkem.

Dvoustranné lisování bude mít profil současného tlakového profilu jak z horního, tak i spodního razníku. Pro tento typ lisování je získána závislost pro p_x platná, avšak vzdálenost x vyjadřuje vzdálenost k nejbližšímu razníku. Výsledkem je homogennější rozdělení tlaku ve výlisku. V takovém případě závisí rozložení tlaku na poměru výšky výlisku k jeho průměru, který má být co nejnižší. Jednostranné lisování je obvykle omezeno na jednoduchou geometrii výlisku.

6.1.2 Aktivační účinek lisování

Při změnách tvaru a velikosti částic a jejich stykové plochy během lisování vznikají mřížkové a strukturální defekty (např. dislokace, jejichž množství roste s rostoucím lisovacím tlakem a rychlostí lisování). Ty zvyšují aktivní strukturu prášku, která vznikla v průběhu jeho výroby, a tím i volnou energii disperzní látky a při následném slinování vedou ke zvýšení intenzity zhutňování. Jevy, které přispívají k aktivaci procesu slinování, jsou ovlivňovány podmínkami lisování. Jedná se zejména o:

- změnu specifické plochy částic dalším rozměňováním
- zvětšování kontaktní plochy částic z důvodu porušení povrchových oxidačních vrstev
- zvýšení počtu mřížkových poruch

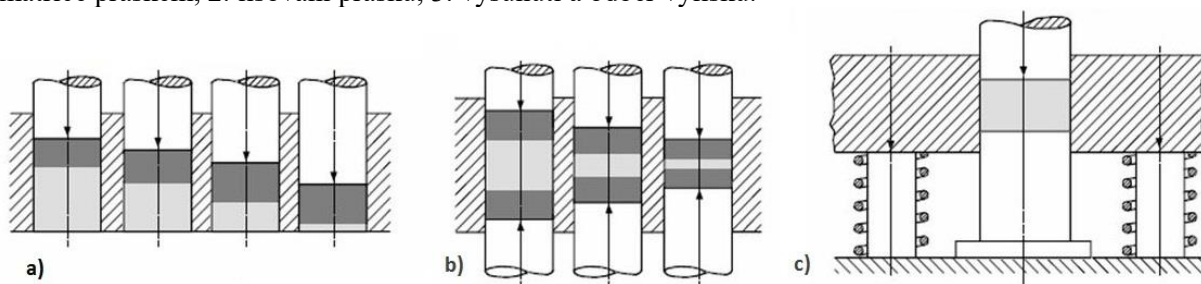
Tyto jevy patří mezi hlavní, které mají rozhodující vliv na proces slinování, a tím i na vlastnosti finálního výrobku.

6.2 Tlakové formování

Z uvedených způsobů tvarování práškových materiálů má největší technické uplatnění lisování v maticích.

6.2.1 Lisování v maticích

Vlastnosti výlisků do značné míry závisí na způsobu lisování. Na obr. 6.3 jsou uvedeny základní principy nejpoužívanějších postupů lisování v maticích. Oboustranné lisování se upřednostňuje, protože zaručuje příznivější rozložení hustoty a celkovou hustotu výlisku. Dále umožňuje rychlejší vytahování výlisku z matrice. Při tomto způsobu lisování zaujímá prášek nasypáný do matrice výšku H (sypná výška) a při současném působení horního a spodního razníku je slisován na výšku h . Na obr. 6.4 jsou schematicky znázorněny jednotlivé cykly lisovacího procesu – 1. plnění matrice práškem, 2. lisování prášku, 3. vysunutí a odběr výlisku.

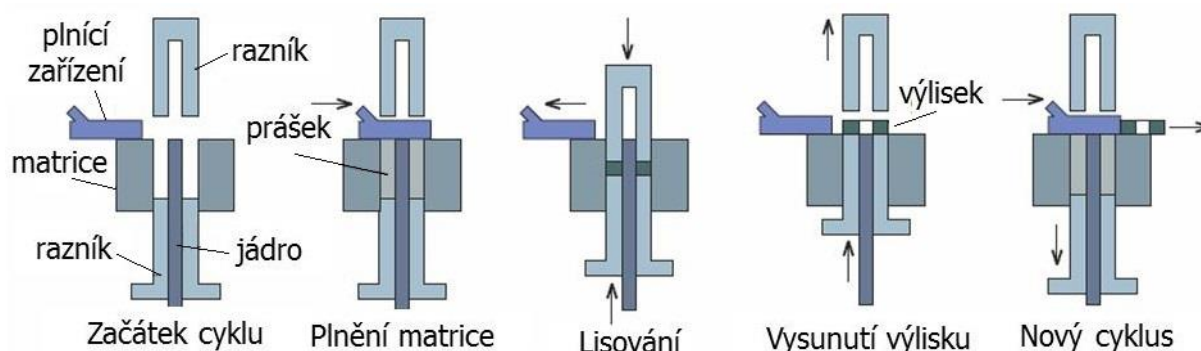


Obr. 6.3 Způsoby lisování v maticích: a) jednosměrné lisování; b) obousměrné lisování; c) lisování s plovoucí maticí [1].

6.2.1.1 Chování prášku při lisování

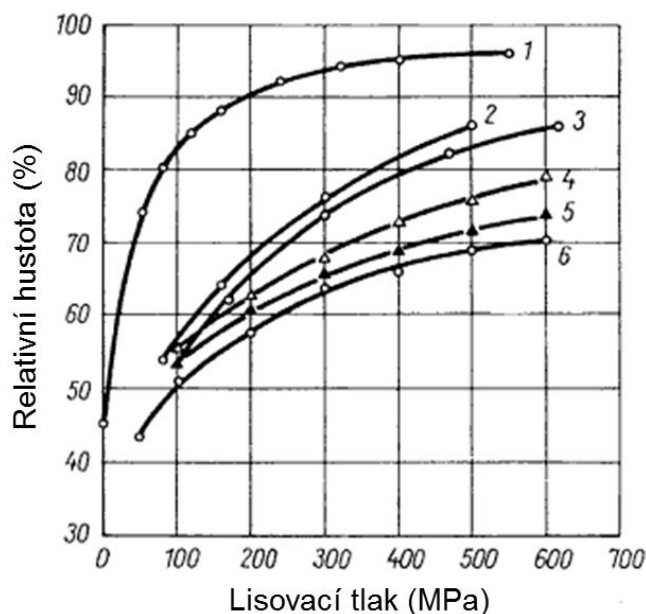
Chování prášku při lisování lze hodnotit z různých hledisek. Pro určení rozměrů lisovacích nástrojů je důležitý poměr mezi sypnou výškou prášku H a výškou výlisku h . Aby nedocházelo k zvětšení lisovací dráhy, musí být výška H co nejnižší, což předpokládá dostatečnou sypnou hustotu prášku. Poměr $H:h$ nemá překročit hodnotu 3.

Stupeň zhutnění při lisování je obvykle charakterizován relativní hustotou, která je definována jako poměr hustoty pórovitého vylisku a hustoty adekvátního kompaktního materiálu. Závislost relativní hustoty na lisovacím tlaku pro vybrané kovové prášky je uvedena na obr. 6.5.



Obr. 6.4 Jednotlivé cykly lisovacího procesu v maticích [2].

V zásadě je požadována vysoká hustota vylisků. Ta zajišťuje dostatečnou pevnost a manipulovatelnost vylisku a jeho malé smrštění při následném slinování, čímž lze jednodušeji dosáhnout požadované rozměry výrobku. Zvyšování hustoty vylisku je ale omezeno ekonomickými a konstrukčními faktory. Zvýšení hustoty vyžaduje vyšší tlaky, které vedou k rychlejšímu opotřebení lisovacích nástrojů a nárůstu rozměrů lisovacích zařízení. Proto v případě, že hustota je nedostačující, je nutné použít jiné způsoby jejího zvýšení, např. dolisování. Tím se rozumí opětovné lisování vylisku za účelem získání přesných rozměrů a zlepšení vlastností za současného podstatného zvýšení relativní hustoty.



Obr. 6.5 Závislost relativní hustoty na lisovacím tlaku pro vybrané kovové prášky: 1 – Al, 2 – elektrolytická Cu, 3 – houbovitě Fe, 4 – elektrolyt. Fe, 5 – karbonyl. Fe, 6 – W redukováný H_2 [3].

Na prášky jsou s ohledem na lisování a slinování kladeny často protichůdné požadavky. Pro zajištění dobrého slinování se požadují jemné prášky s velkým měrným povrchem. Tyto materiály však mají vysokou sypanou výšku H a tím proces lisování ztěžují. Podobná situace je u mechanicky „aktivovaných“ prášků, které jsou mnohdy tak silně zpevněny, že jejich deformace není při normální teplotě možná. Tyto vylisky pak vykazují malou relativní hustotu po lisování. Pro její zvýšení musí být takové prášky zpracované jinou metodou.

Vlastní lisování lze realizovat v zásadě dvěma způsoby:

- 1. Lisování stálým tlakem** – provádí se na hydraulických lisech, které se nastaví na požadovaný maximální lisovací tlak. Výlisky mohou vykazovat určité rozdíly ve výšce v důsledku rozdílných vlastností výchozího práškového materiálu. Výpočet lisovací síly:

$$F = S \cdot p$$

kde F – lisovací síla (N), S – celková lisovaná plocha (m^2), p – lisovací tlak ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$).

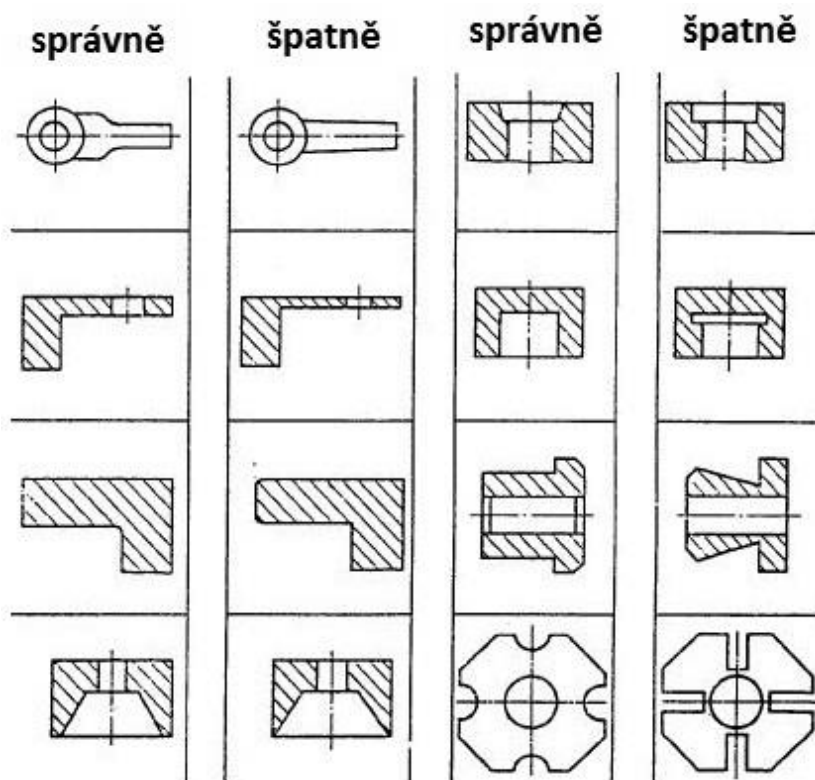
- 2. Lisování na stálou výšku** – provádí se na mechanických lisech s konstantně nastaveným zdvihem razníku. Rozdíly v jakosti výchozího prášku se projeví ve změnách hustoty získaných výlisků. Stanovení sypné výšky:

$$H_v = H_s \cdot q$$

kde H_v – sypná výška (mm), H_s – výška vylisované součástky (mm), q – součinitel plnění ($q = k/s$);
 k – hustota kompaktního tělesa ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), s – sypná hustota práškového materiálu ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

6.2.1.2 Výroba komplikovaných výlisků

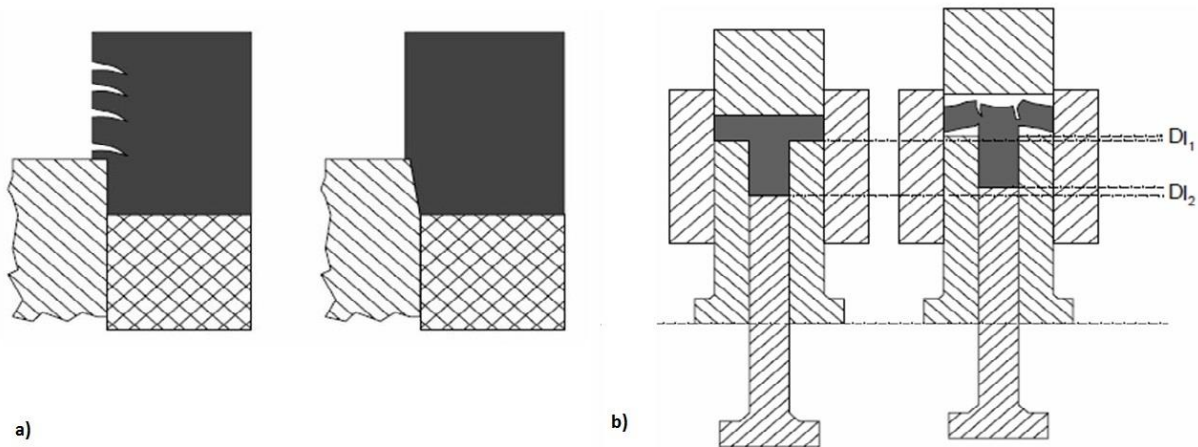
S ohledem na formování výlisků je nezbytné při jejich výrobě respektovat určitá omezení. Jedná se zejména o vysokou citlivost na vruby. Při lisování v matricích nemá poměr výšky výlisku k jeho průměru překročit hodnotu 2, max. 3. Dále se mají omezit tenké stěny a ostré přechody – viz obr. 6.6.



Obr. 6.6 Konstrukční řešení tvarových součástek ze slinutého Fe [4].

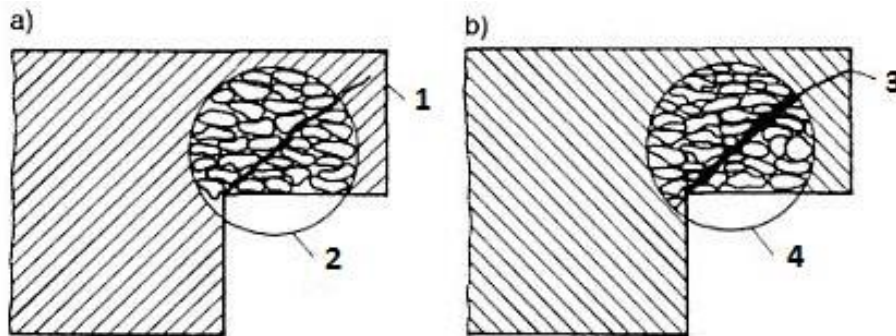
Vhodný návrh a specifikace lisovacích nástrojů poskytuje jejich dlouhou životnost a správné fungování. Pro maloobjemovou výrobu se obvykle používají lisovací nástroje z nástrojových ocelí, pro velkoobjemovou výrobu slinuté karbidy. Při návrhu rozměru lisovacího nástroje je nutné počítat se smrštěním, příp. nabytím výlisku následkem slinování a „dopružení“ (elastickým zotavením) při výsunu výlisku z matrice. Tlaky používané během lisování jsou limitovány tvarem nástroje a materiálem. Návrh lisovacího nástroje dále ovlivňuje velikost tlaku, pohyb, tvarová složitost a požadovaná povrchová úprava. Obvykle jsou tvary lisované z prášku složité a skládají se z několika

úrovni nebo tlouštěk ve směru lisování, proto úspěšné lisování složitých tvarů vyžaduje nezávislou kontrolu pohybů nástroje – obr. 6.7.



Obr. 6.7 Způsoby tvorby trhliny během lisování v důsledku nevhodně navrženého lisovacího nástroje: a) rozdílné dilatace dvou spodních razníků; b) vysunutí výlisku v ostrém rohu matrice [1].

Při formování součástek s nesterjnou výškou je nutné použít několika různých razníků, které se spojují. Jejich pohyb je řízen tak, aby se částice pohybovaly jen ve směru lisování. Musí se zabránit tomu, aby se již dříve slisované oblasti pokluzem neoddělily od ostatního výlisku. To vede ke vzniku trhlin, které nevystupují na povrch a nedají se odstranit při slinování (obr. 6.8).



Obr. 6.8 Typické chyby při lisování: a) vznik trhliny při lisování v důsledku špatného plnění (1 – trhlina neprochází na povrch, 2 – plocha porušení je hladká); b) vznik trhliny při vyražení (3 – trhlina procházející a viditelná, 4 – lomová plocha je drsná) [3].

6.2.1.3 Lisy

Produktivita lisovacích postupů závisí zejména na výkonnosti použitých lisů. U moderních agregátů je celkový průběh lisování řízen programem (plnění matrice, lisování, vytahování výlisku apod.). V podstatě se používají dva typy lisů:

- 1. Mechanické lisy** – do lisovací síly 1 000 kN; umožňují vyrábět velký počet výlisků za jednotku času. Počet zdvihů se pohybuje okolo 20 – 100 za minutu (obr. 6.9a).
- 2. Hydraulické lisy** – nad lisovací sílu 1 000 kN; lisovací síla je dobře kontrolovatelná. Jejich lisovací rychlost je ale malá a umožňují 10 – 15 zdvihů za minutu (obr. 6.9b).

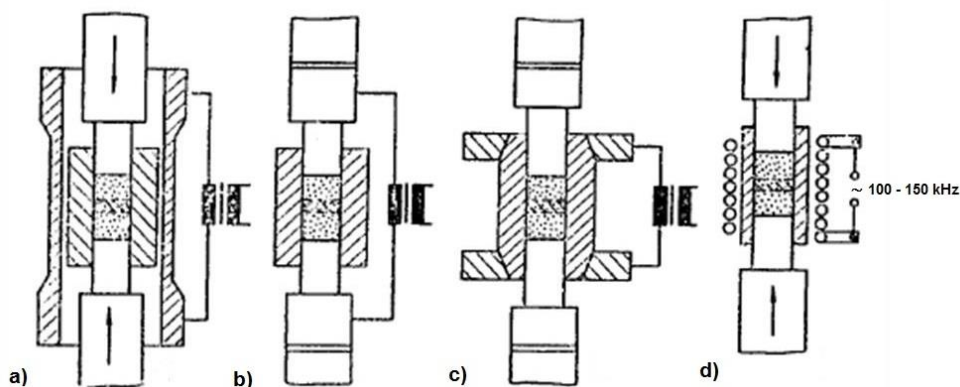


Obr. 6.9 Hydraulický (a) a mechanický lis (b) firmy DORST.

6.2.1.4 Lisování za tepla

Jedná se o lisování za současného ohřívání prášku, předlisků nebo lisovacího nástroje. Při tomto uspořádání lisování probíhají současně procesy formování a slinování. Proto se tento způsob někdy označuje jako tlakové slinování.

Lisování za tepla je aplikovatelné pro volně nasypané práškové materiály, výlisky nebo pro předslinuté výlisky. Nástroje pro lisování do teplot $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ se vyrábí z žárovevné ocele. Nad tuto teplotu se používá keramika nebo grafit (až do teplot $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Příklady různého uspořádání lisování za tepla jsou uvedeny na obr. 6.10.



Obr. 6.10 Schematické znázornění zařízení k lisování za tepla: a) nepřímý ohřev ohřívací trubicou nebo ohřívací spirálou; b) přímý ohřev průchodem proudu přes razníky; c) přímý ohřev matrice; d) indukční ohřev matrice nebo výlisku [4].

Teploty nad $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ se dosahuje přímým ohřevem nástroje nebo výlisku. Pro zamezení oxidace prášku se lisovací zařízení umísťuje do krytu s ochrannou atmosférou. Technologie lisování za tepla se používá pro obtížně lisovatelné prášky a prášky, které se špatně slinují – např. disperzně zpevněné prášky, cermety apod. Další aplikací je výroba výlisků ze slinutých karbidů s nízkou pórovitostí.

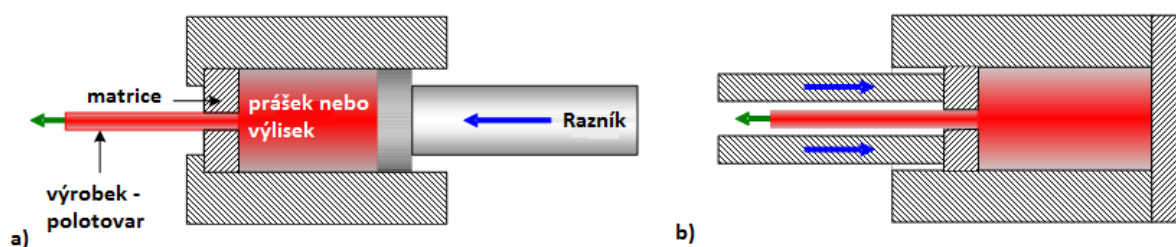
Malá produktivita práce a vysoké opotřebení lisovacích matic vedlo k hledání možností k dosažení požadovaných efektů. U slinutých karbidů se uplatňuje izostatické dohutňování při vysokých teplotách.

6.2.2 Protlačování (extruze)

Jde o lisování kovového prášku nebo polotovarů vyrobených předlisováním, ev. předběžným slinováním v souvislém pramenu. Proces se může provádět za normální nebo zvýšené teploty (slinovací teploty). V případě průtlačného lisování za normální teploty je směs z prášku a plastifikátoru lisována přes trysku do formy tyčí nebo trubek. Plastifikátor je přísada, obvykle organická látka (např. vosk, metylcelulóza, umělá pryskyřice apod.), která se přidává ke kovovým práškům pro vznik plastické těstovité hmoty vhodné ke tvarování. Principiální schéma přímého a nepřímého způsobu protlačování je uveden na obr. 6.11.

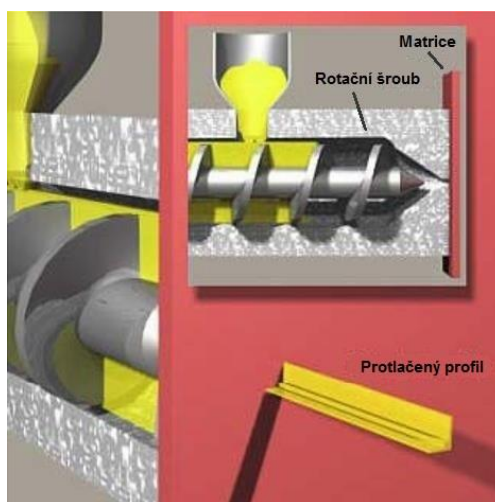
Technologie protlačování se používá pro všechny materiály, které mohou být zpracovány postupy práškové metalurgie. Jedná se o slinuté karbidy, vysokoteplotní materiály s vysokou tvrdostí a zejména o technickou keramiku. Lisovací směs obsahuje 20 – 30 % plastifikátoru, který musí být před vlastním slinováním odstraněn. Lisovací tlak je realizován např. pomocí pístu nebo šneku. Jemné prášky vyžadují vyšší tlaky než v případě protlačování hrubých prášků, protože vzniká více spojů, které se v procesu lámou a opět svařují.

Schematické znázornění zařízení na protlačování práškových materiálů je uvedeno na obr. 6.12.



Obr. 6.11 Způsoby protlačování: a) nepřímé protlačování; b) přímé protlačování [5].

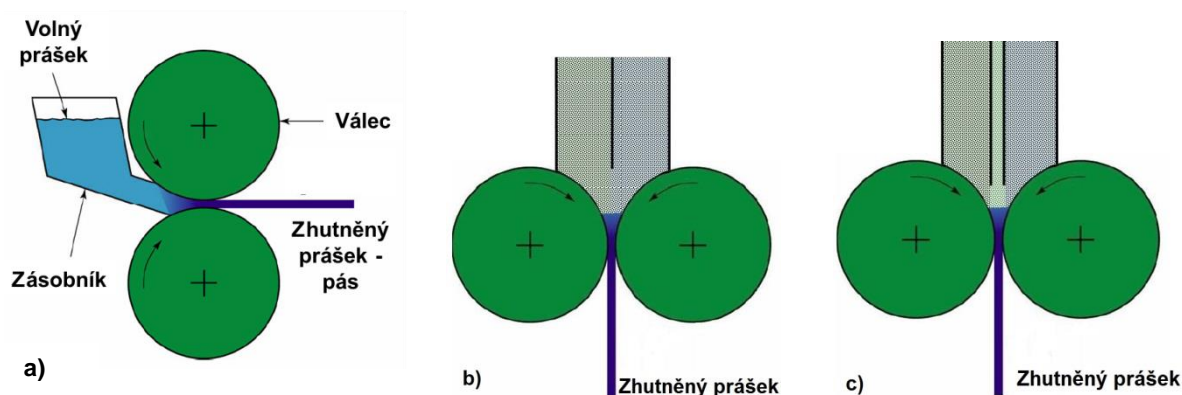
Průtlačné lisování prášků při vyšších teplotách je obdobné jako zpracování kompaktních materiálů. Vstupní materiál je formě vylisku nebo předslinutého materiálu. Pro zamezení oxidace a kontaminace mazivem z protlačovacího procesu lze materiál uzavřít do pouzdra z měkkého ocelového plechu. Tato metoda umožňuje dosažení vysoké hustoty u takových materiálů, které mají z důvodu vysoké afinity ke kyslíku oxidické povlaky, a proto se špatně slinují – např. Al, Mg, Ti, rychlořezné oceli apod. Velmi efektivní je průtlačné lisování slinutých materiálů jako jsou rychlořezné oceli nebo supeslitiny, u kterých se dosahuje prakticky bezpórezní struktury, nebo slinutých materiálů disperzně zpevněných oxidy. Použitá pouzdra během procesu zoxidují, takže se od vylisku odlupují, příp. se odmoří.



Obr. 6.12 Schematické znázornění zařízení na protlačování práškových materiálů [6].

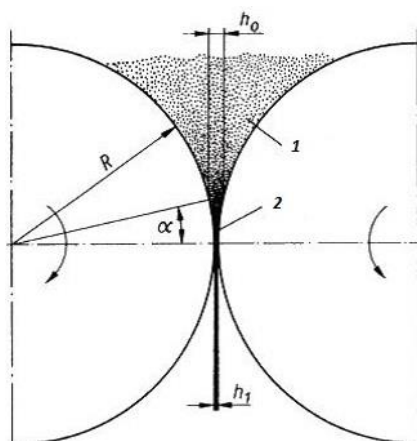
6.2.3 Válcování prášků

V zásadě je možné rozdělit způsoby válcování podle směru válcování a přívodu materiálu – viz obr. 6.13.



Obr. 6.13 Uspořádání válcování prášku: a) horizontální uspořádání se šnekovým přívodem prášku, b) svislý přívod prášku (příprava bimetalu), c) svislý přívod prášku (příprava trimetalu) [7].

Procesy, probíhající při válcování prášku, jsou patrné na obr. 6.14. V oblasti 1 se nachází nezhutněný, volně sypaný práškový materiál. Při průchodu do druhé zóny, charakterizované úhlem α , začíná probíhat proces zhutňování, který je vyvolán třením mezi protiběžně se otáčejícími válci a práškovými částicemi. Působící síly dosahují maximální hodnoty v nejužším místě mezi válci. Na rozdíl od válcování kompaktních materiálů působící tlak vzrůstá zpočátku zvolna.



Obr. 6.14 Prášek ve válcovací štěrbině; oblast 1 – nezhutněný prášek, oblast 2 – oblast zhutňování prášku [3].

Teprve na konci oblasti zhutňování stoupá tlak natolik, že vystupující pás má dostatečnou pevnost. Vztah mezi tloušťkou h_0 a h_1 lze vyjádřit následovně:

$$\frac{h_0}{h_1} = \frac{2R(1 - \cos \alpha)}{h_1} + 1$$

Můžeme-li zanedbat rozdíl v rychlosti vstupu prášku a výstupu pásu, platí pro hustoty prášku v zóně 1 (ρ_0 – sypaná hustota) a hustotu vyválcovaného pásu ρ_1 vztah:

$$\frac{\rho_1}{\rho_0} = \frac{2R(1 - \cos \alpha)}{h_1} + 1$$

Hodnota h_1 představuje tloušťku pásu, která se nesmí při požadovaném poměru hustot ρ_1 / ρ_0 překročit. Může se měnit pouze změnou poloměru válců. Sypaná hustota ρ_0 je dána vlastnostmi prášku. Pro úhel

záběru α platí totéž, navíc se dá změnit v úzkém rozmezí zdrsněním válců.

Při technické realizaci válcování prášků je snaha zařadit do jedné technologické linky následné slinování surového pásu, jeho další tváření za studena, žhání s případným dalším válcováním za studena. Avšak vzhledem k různé rychlosti jednotlivých operací je někdy účinnější provádět tyto operace odděleně.

Válcování práškových materiálů, které se dají zpracovávat i odléváním a válcováním na pásy, má přednost v tom, že se dají s malým počtem průchodů válcovací stolicí vyrobit tenké pásy. Nevýhodou však je vyšší cena vstupního práškového materiálu a malé rychlosti válcování, proto se tento způsob zvažuje vždy pro jednotlivé konkrétní případy.

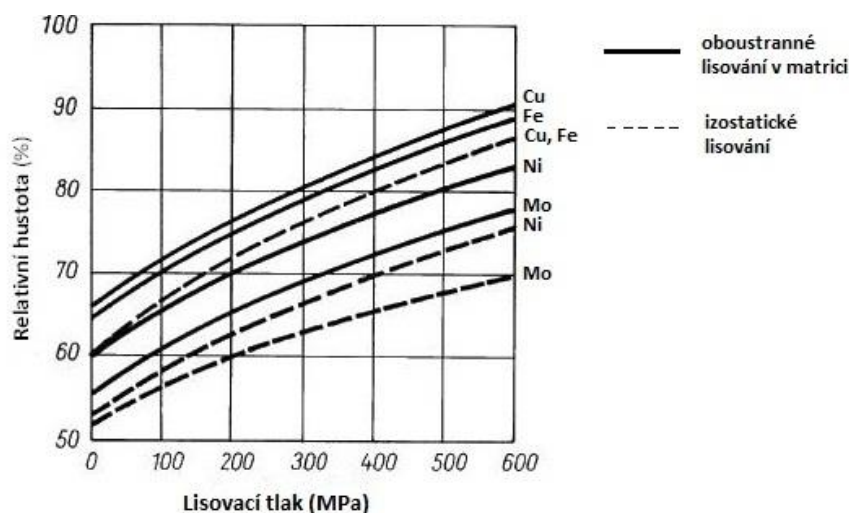
V případě výroby pórovitých pásů nebo pásů z těžce tvářitelných nebo speciálních materiálů je technologie válcování prášků často jediným možným způsobem zpracování. Jedná se např. o výrobu pásů se speciálními magnetickými a elektrickými vlastnostmi ze slitin Al-Ni-Co nebo Cu-Ti. Dále se tento způsob aplikuje při výrobě povlakovaných pásů pro třecí nebo kluzné materiály (obr. 6.13a) a bimetalických (obr. 6.13b) nebo trimetalických pásů (obr. 6.13c).

6.2.4 Izostatické lisování

Při izostatickém lisování je prášek uzavřen v pouzdře, na které působí tlak přenášený plynem, gumou, plastickou hmotou nebo kapalinou. V tomto případě se používá hydrostatické lisování.

Hlavní přednost této metody spočívá v tom, že se odstraní tření mezi práškem a stěnami matrice, které vedlo k nerovnoměrnému rozložení tlaku, tahu i hustoty výlisku. Pouzdro, ve kterém je prášek uzavřen, musí mít speciální vlastnosti. Za vysokého tlaku se musí chovat jako kapalina, aby přenášelo tlak na prášek izostaticky. Za normálního tlaku se musí chovat jako pevná látka, aby i po naplnění těžkým práškem držela svůj tvar, na kterém závisí přesnost výlisku.

Izostatické lisování umožňuje dosáhnout vyšších hustot lisovaných materiálů (obr. 6.15), dovoluje vyrábět komponenty větších rozměrů a zpracovávat obtížně lisovatelné prášky – např. výroba molybdenových tyčí.



Obr. 6.15 Zvýšení hustoty izostatickým lisováním [3].

6.2.4.1 Izostatické lisování za studena (CIP – cold isostatic pressing)

Tento postup izostatického lisování se provádí v ocelové tlakové nádobě. Po jejím uzavření se vhodným zařízením vyvine požadovaný tlak, který se pohybuje v rozmezí 200 MPa (pro keramiku a grafit) až do 400 MPa pro kovové prášky. Pro lisování stačí prodleva na maximálním tlaku v řádu několika sekund, ale jeho snižování se musí (zejména v oblasti nižších tlaků) provádět pomalu, aby nedošlo k tvorbě trhlin.

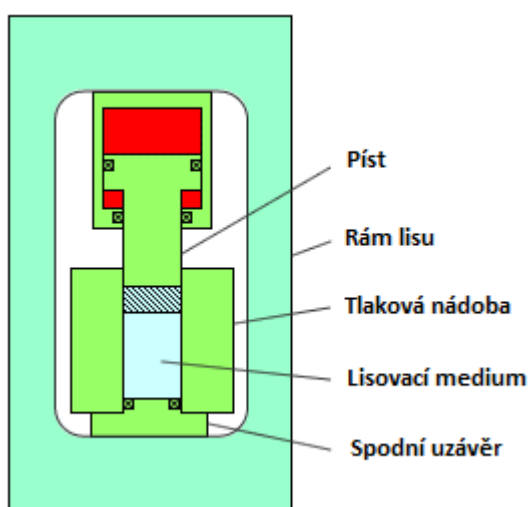
Z hlediska konstrukčního řešení existují dvě základní koncepce izostatického lisování za studena – metoda „wet bag“ (systém s mokřým pouzdrům – obr. 6.16) a „dry bag“ (systém se suchým

pouzdem – obr. 6.17).

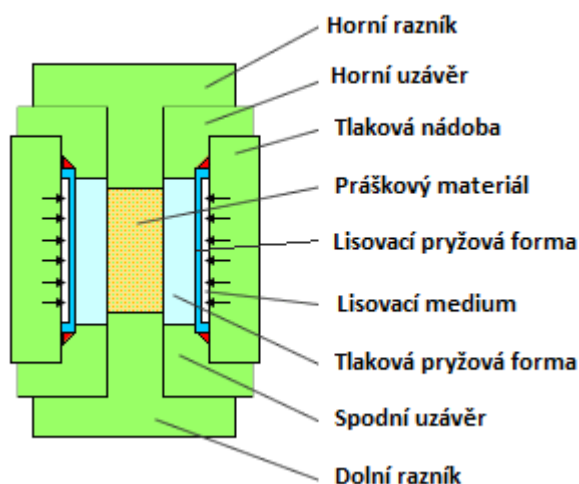
U systému s mokrým pouzdem se naplní pryžová forma práškovým materiálem mimo vysokotlakou nádobu, dobře se utěsní a vloží do kapaliny v pracovním prostoru lisu. Izostatický tlak, vyvinutý kapalinou, je aplikován na vnější povrch formy, který tlačí prášek do požadovaného tvaru.

Systém se suchým pouzdem umožňuje dosažení podstatně vyšších lisovacích výkonů na zařízení, zejména při lisování menších součástek. Prášek se plní do pružné trubice, jejíž horní a spodní otvor je spojen s lisovací komorou. Pak se otvory uzavřou víky a tlak je přenášen kapalinou, která obklopuje pružné pouzdro. Po ukončení lisování a evakuování komory se pružné pouzdro stáhne ke stěnám tlakového pouzdra, čímž se výlisek uvolní k vyjmutí.

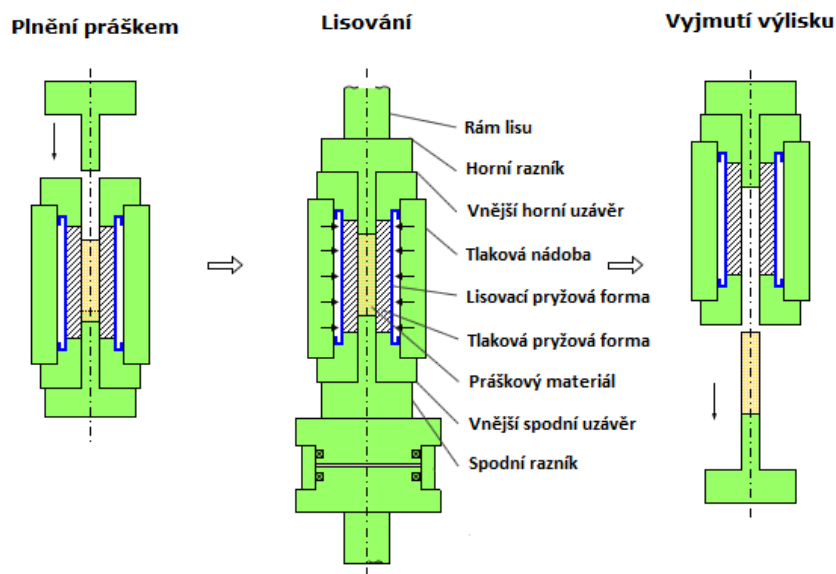
Izostatické lisování se používá hlavně pro výlisky větších rozměrů a rotačních tvarů z obtížně tvařitelných materiálů. Tímto způsobem lze získat výrobky z SiN, keramiky a grafitu, slinutých karbidů (válece, matrice), molybdenu, wolframu aj. Molybdenové a wolframové prášky se touto technologií zpracovávají na odtavné elektrody obloukové přetavování, které mají hmotnost 1 – 2 tuny. Principiální schéma jednotlivých procesních kroků izostatického lisování za studena se suchým pouzdem je znázorněn na obr. 6.18.



Obr. 6.16 Principiální schéma izostatického lisování za studena – metoda „wet bag“ (izostatický lis výrobce KOBE STEEL, LTD) [8].



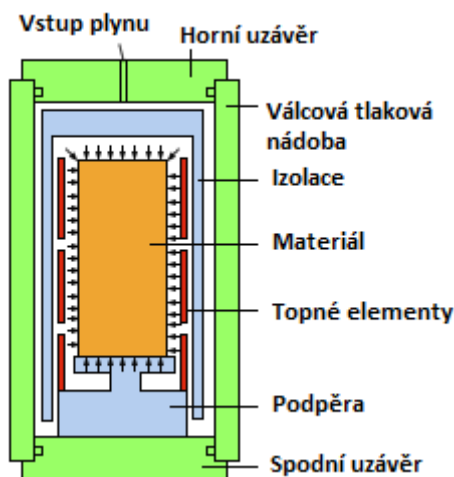
Obr. 6.17 Principiální schéma izostatického lisování za studena – metoda „dry bag“ (izostatický lis výrobce KOBE STEEL, LTD) [9].



Obr. 6.18 Principiální schéma jednotlivých procesních kroků izostatického lisování za studena se suchým pouzdrém [9].

6.2.4.2 Izostatické lisování za tepla (HIP – hot isostatic pressing)

Pro izostatické lisování za tepla, které se provádí při teplotách až 2000 °C, je uvnitř tlakové nádoby instalováno ohřívací zařízení. Důležitou součástí je tepelně izolační válec, který odděluje pracovní prostor (aplikace vysokých teplot) od ocelové tlakové nádoby, jejíž teplota nesmí překročit cca 150 °C, aby neklesly pevnostní vlastnosti ocelového pláště (obr. 6.19).

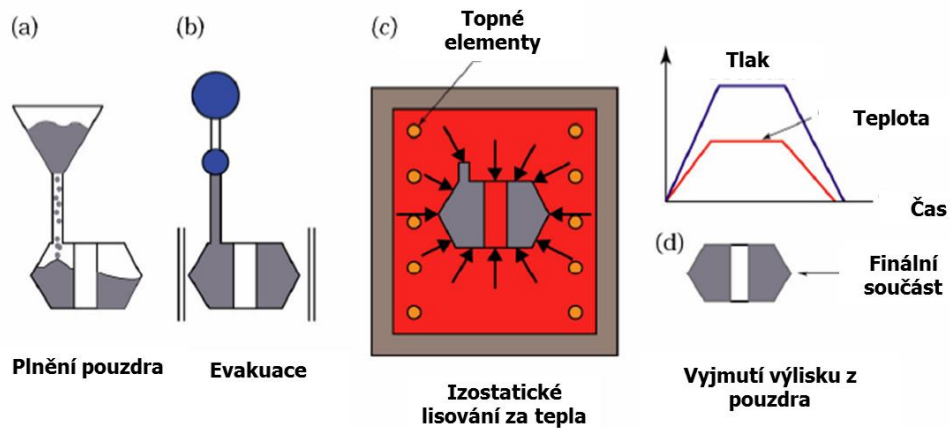


Obr. 6.19 Principiální schéma izostatického lisování za tepla [10].

Jako media pro přenos tlaku se používá argon, přičemž se pracuje s tlaky do 200 MPa. Neporézní slinuté materiály mohou být izostaticky lisovány za tepla bez dalších opatření. Porézní výlisky a prášky musí být umístěny do pouzdra z plechu (obvykle ocelového nebo z titanu) nebo skla a jsou evakuovány.

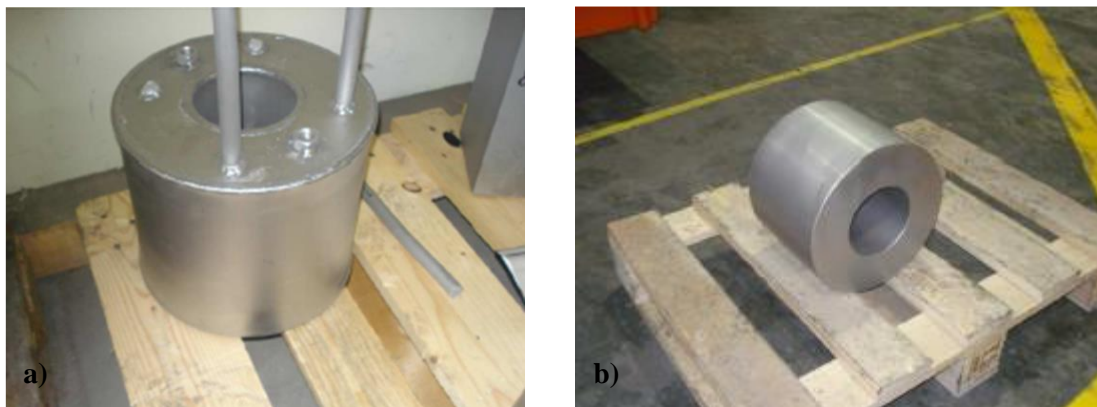
Izostatické lisování za tepla využívá kombinace zvýšené teploty a izostatického lisování plynem. Jeho principiální schéma je znázorněno na obr. 6.20. Prášek se umístí do flexibilního pouzdra a odplyní se vakuováním. Pouzdro se hermeticky uzavře a vloží do pracovního prostoru lisu. Tlak se přenáší pomocí inertního plynu nebo pomocného media. Při ohřevu kontejneru se tlak zvyšuje. Pouzdro může být odstraněno obráběním (jednoduché tvary) nebo loužením kyselinou (komplexní tvary) – obr. 6.21.

Technologie HIP se používá např. pro rychlořezné oceli, Ti-slitiny a superslitiny. Její výhodou je možnost zpracování velkých slinutých součástek s velmi malou (zbytkovou) pórovitostí. V případě slinutých karbidů je např. obsah pórů po lisování a slinování 1 – 2 %. Zhutňování prášku na rozměry, které jsou blízké konečným požadovaným hodnotám, umožňuje dosahovat vysokého využití materiálu.

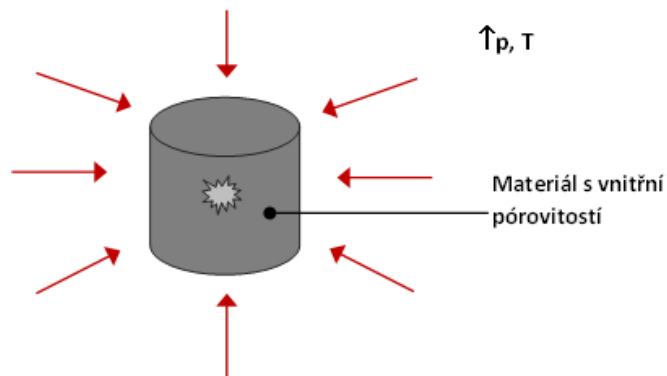


Obr. 6.20 Jednotlivé kroky při izostatickém lisování za tepla [7].

Další aplikací izostatického lisování za tepla je dodatečné zhutnění odlitků, čímž lze získat homogenní strukturu bez pórů a lunkrů (obr. 6.22). Předností tohoto procesu, tj. kombinace lití a HIP, je dosažení vyšší statické a především dynamické pevnosti, lepší tažnosti, lepší obrobitelnosti při jakostnějším povrchu obrobku, vyšší korozní odolnosti i vyšší životnosti dílů.



Obr. 6.21 Výrobek s formou a plnicími trubkami po HIP (a) a finální výrobek po odstranění formy, žhánání a obrábění (b) [11].



Obr. 6.22 Dodatečné zhutnění odlitků.

6.2.5 Kování prášků

Tato technologie spojuje výhody práškové metalurgie s technikou kování v zápustkách. Dají se tak připravit poměrně komplikované tvary o vysoké hustotě (až 99.5 %) a přesnosti výrobku (obr. 6.23). V zásadě lze provádět kování buď neslinovaného výlisku (tj. kování prášků) nebo výlisku slinovaného, většinou v ochranné atmosféře za tepla.

Technologické operace kování:

- a) Příprava práškové směsi – mísení práškové kovu s lisovacími přísadami (lubrikanty, grafit, aj.)
- b) Lisování předlisku
- c) Ohřev za účelem odstranění maziva pod ochrannou atmosférou
- d) Slinování (v případě kování slinutého výlisku)
- e) Kování
- f) Závěrečné operace (tepelné zpracování, broušení ap.)



Obr. 6.23 Ojnice, vyrobené kováním prášků [12].

6.2.6 Lisování explozí

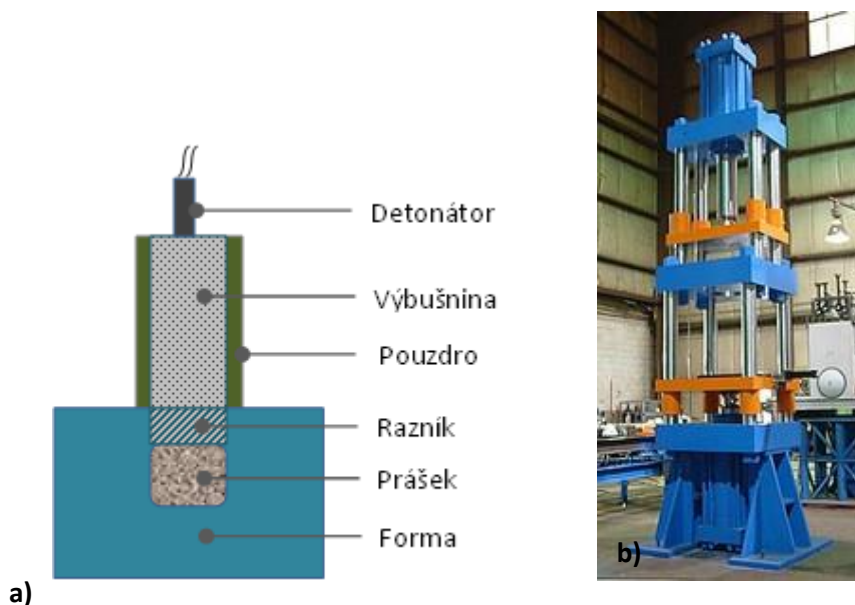
Při stlačování práškových látek detonací trhavin lze používat metody pracující s explozí buď na volném prostranství (obr. 6.24), nebo v uzavřených tlakových nádobách.

Technická řešení lisování explozí na volném prostranství mohou být následující:

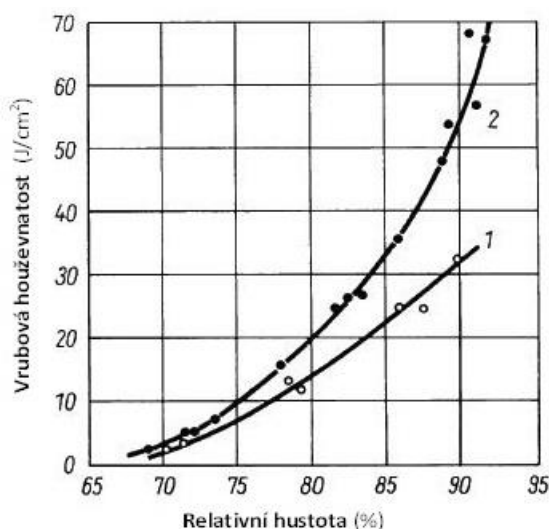
- a) **práškové materiály jsou stlačovány přímo** (tzv. kontaktní systém) – kontejner s práškem je v přímém kontaktu s náloží; získání výlisků ve tvaru tyčí nebo trubek
- b) **explozivní lisování s plochou náloží** – výroba polotovarů ve tvaru desek

Formování prášků detonací v uzavřených tlakových nádobách je principiálně velmi podobné konvenčnímu lisování kovových prášků. Mohou se používat běžné systémy nástroje válec – píst, přičemž se razníku udílí impuls buď tlakovou vlnou nebo úderem ocelového válce, uvedeného do pohybu detonací příslušné dávky trhavinové nálože.

Tento dynamický a vysoce energetický způsob formování umožňuje zvýšení mechanických vlastností práškových výrobků – obr. 6.25.



Obr. 6.24 Principiální schéma lisování práškových materiálů explozí (a) a průmyslové zařízení pro explozivní lisování (b) [13].



Obr. 6.25 Vliv lisování výbuchem na vrubovou houževnatost; 1 – normální lisování, 2 – dynamické lisování [3].

6.2.7 Injekční vstřikování kovů

Injekční vstřikování prášků (PIM – powder injection moulding) vychází z technicky propracované technologie vstřikování plastů, která je kombinovaná s klasickou práškovou metalurgií. V závislosti na typu použitého vstřikovaného prášku zahrnuje PIM dvě modifikace: 1. keramické prášky (CIM – Ceramic Injection Moulding) a 2. kovové prášky (MIM – Metal Injection Moulding).

Tato technologie dovoluje získat výrobky v přesných rozměrových tolerancích, které nejsou konvenčním lisováním a slinováním dosažitelné (± 0.08 až 12 mm). Tato přesnost obvykle umožňuje vynechat další opracování. Většinou se používají velmi jemné prášky, aby slinovací časy byly co nejkratší. Postup výroby součástí pomocí MIM technologie je uveden na obr. 6.26 a zahrnuje několik fází:

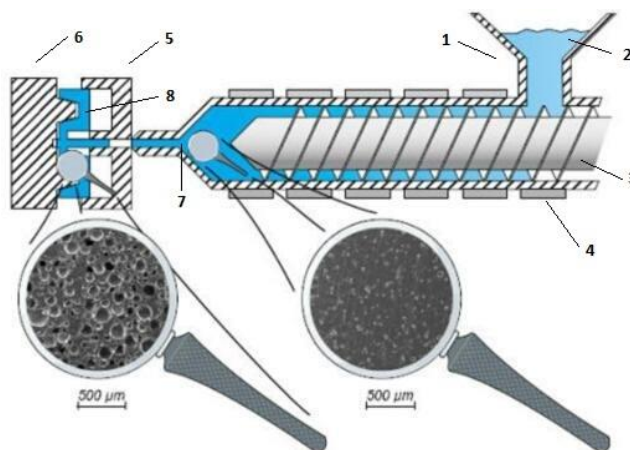
a) Mísení prášku s pojivem (vosk, polymer) – prášek s velikostí částic $< 25 \mu\text{m}$ a sférickým tvarem, se mísí s vhodným vazebním činidlem, které určuje reologické vlastnosti směsi. Povrch částic musí

být čistý a hladký, aby umožňoval vznik tenkého filmu pojiva. Kovové prášky se připravují atomizací plynem nebo vodou, příp. rozkladem karbonylu.

- b) **Granulace** – formování práškového materiálu do určitého tvaru, se kterým se dá lépe manipulovat.
- c) **Vstřikování na vstřikovacích lisech** – zahrnuje ohřev směsi nad teplotu tání pojiva (150 – 180 °C) (zplastizování pojiva), vstříknutí taveniny do formy pod tlakem 15 – 30 MPa a ochlazení formy se zatuhnutím směsi prášku a pojiva (obr. 6.27). Výlisek je označován jako „zelenáč“.



Obr. 6.26 Jednotlivé fáze technologie injekčního vstřikování kovů [14].



Obr. 6.27 Schematické znázornění vstřikovacího lisu a jeho hlavní komponenty: 1 – násypka 2 – granulát, 3 – reciprokový šroub, 4 – ohřev, 5 – pevná část formy, 6 – pohyblivá část formy, 7 – tavenina, 8 – výlisek [15].

- d) **Odstranění pojiva** – jedná se o klíčový proces, rozhodující o vlastnostech výrobku, proto vyžaduje velice pečlivou kontrolu. V této fázi dochází k „vypuzení“ pojiva z výlisku, po kterém vznikne pórovitá konstrukce, tzv. „hnědák“. Doba potřebná k odstranění pojiva závisí na použité metodě, maximální tloušťce stěny výlisku a vazebném systému a pohybuje se v rozmezí až několika dní. Mezi základní metody odstraňování pojiva patří: 1. tepelný rozklad - zahřívání výlisku tak, aby se polymerové pojivo roztavilo, rozložilo a nakonec vypařilo, 2. katalytický rozklad směsi, 3. rozpuštění pojiva vhodnými rozpouštědly, 4. gelatizace a odpaření pojiva. Na obr. 6.28 je ilustrována změna barvy výlisku po jednotlivých procesech.
- e) **Slinování výlisku** – tepelný proces, ve kterém se spékají jednotlivé oddělené částice a vytvářejí konečnou požadovanou pevnost výrobku. Tato fáze je spojena se značným smrštěním, které může dosahovat až 30 % z důvodu vysoké pórovitosti dílu po odstranění pojiva. Relativní hustota se obvykle pohybuje okolo 95 % a více. Mechanické vlastnosti zhruba odpovídají vlastnostem kovaného kovu stejného složení.



Obr. 6.28 Změna barvy vylisku po jednotlivých procesech: a) vylisek po odštípnutí, b) vylisek po odstranění pojiva, c) slinutý finální výrobek [16].

Výrobky technologie MIM se uplatňují zejména v oblastech velko-objemové výroby, kde dochází až k 70 % úspoře výrobních nákladů. Jedná se např. o aplikace ve vojenském průmyslu (kohoutky, úderníky, vyhazovače nábojnic do zbraní), v elektronice na výrobu složitých a přesných dílů pro telekomunikace, tiskárny, kopírky, videa, fotoaparáty, aj., ve zdravotnictví na nůžky, části lékařských a dentálních přístrojů, v automobilovém průmyslu na bezpečnostní prvky pro systémy airbagů, vstřikování paliva, turbodmychadla, atd. (viz – obr. 6.29).



Obr. 6.29 Příklady aplikací MIM technologie.

6.3 Tvarování bez působení vnějšího tlaku

Všechny metody tvarování bez působení vnějšího tlaku mají společný princip v tom, že se ke kovovému prášku přidává takové množství vhodné nekovové látky, aby vzniklá suspenze byla buď tekutá a dala se odlévat, nebo byla tvárná. Tato látka musí být z výrobku beze zbytku odstranitelná, a to za takových podmínek, aby nedošlo k porušení jeho tvaru před dosažením dostatečné pevnosti slinováním. Mezi hlavní výhody patří:

- Není zapotřebí nákladných lisů a lisovacích nástrojů, tzn. nízké pořizovací náklady na vybavení
- Lze ekonomicky vyrábět i menší série
- Lze zvětšit velikost vyráběných částí

6.3.1 Metoda keramického lití

Do sádrové formy se odlévá buď plný odlitek nebo dutý odlitek na kovové jádro. Dutý odlitek je možné získat také tak, že po usazení tuhých částiček v určité tloušťce na stěně formy se zbytek břecčky vyleje. Tato metoda je velice rozšířena v keramice. Nazývá se metodou lití břecčky, kterou se obvykle označuje suspenze jemného jílu v nosné kapalině, nejčastěji vodě.

Pro přípravu břecčky u kovových prášků platí stejné zásady jako v keramice. Břecčka je tím stálejší, čímž jemnější je prášek a čímž větší je viskozita nosné kapaliny (poměr kovového prášku ke kapalině 3:2). Protože kovové prášky jsou často hrubší než keramické a protože viskozitu není možné zvyšovat s ohledem na lití, hrají rozhodující úlohu při přípravě břecčky stabilizátory (např. sodné a

amonné soli kyseliny alginové). Stabilizátory zabraňují tomu, aby se suspenze tuhé fáze neoddělila od kapaliny a sedla ke dnu formy v čase kratším než je doba zpracování břečky. Oddělení kapaliny od suspendované fáze je naopak nutné ve formě, jejíž líc musí být prostoupen soustavou spojitých kapilár, které odvádějí nosnou kapalinu.

6.3.2 Lítí suspenze se zmrazením

Odvod kapalně fáze se suspenze pórovitou stěnou není vždy výhodné. U hustších suspenzí s menším množstvím kapaliny se používá technologie vstřikování suspenze do kovové formy s následujícím zmrazením. Jako kapalně fáze se používá vody s přísadou škrobu nebo latexu. Ze zmrazených odlítků se voda odstraňuje sublimací ve vakuu nebo pomalým sušením. Pórovitost je poměrně značná (30 až 33 %) a v některých případech se může snížit napájením kovem. Příkladem může být výroba turbinových lopatek z TiC, který se po slinutí napájí slitinou na bázi Cr-Ni-Co.



Řešené úlohy

Zadání a řešení praktických příkladů jako *součást výukového textu*

Příklad 6.1

Konečná frakční hustota při lisování prášku stanovuje maximální množství lubrikantu, které může být přidáno. Stanovte hmotnostní zlomek lubrikantu ve formě stearanu zinečnatého, který je přidán k měděnému prášku, slisovaného na 85 % teoretické hustoty.

♦ Řešení

$$\rho_{\text{Cu}} = 8.9 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{L}} = 1.09 \text{ g/cm}^3$$

$$f = 85 \%$$

$$w_{\text{L}} = \frac{(1-f) \cdot \rho_{\text{L}}}{\rho_{\text{L}}(1-f) + \rho_{\text{Cu}} \cdot f} = \frac{(1-0.85) \cdot 1.09}{1.09(1-0.85) + 8.9 \cdot 0.85}$$

$$w_{\text{L}} = 2.11 \text{ hm.}\%$$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit.

Lisování v matricích

Izostatické lisování

Injekční vstřikování kovů

Válcování

Extruze



Otázky k probranému učivu

6.1. Které metody patří mezi formování práškového materiálu tlakem?

6.2. Které pochody probíhají ve výlisku při působení tlaku?

- 6.3. Jaký je princip a přednosti izostatického lisování za tepla a za studena?
 6.4. Kterou technologii lze připravit bimetalické, příp. trimetalické pásy?
 6.5. Popište metodu keramického lití.



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] *Powder pressing* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <http://www.wzl.rwth-aachen.de/en/629c52491e476b86c1256f580026aef2/mtii_12.pdf>.
- [2] *Pressing cycle for a single level part: Source "Powder Metallurgy Design Solutions", 1999, MPIF.* <<http://www.mpif.org/apmi/doc5.htm>>.
- [3] SCHATT, W., WIETERS, K. P., KIEBACK, B. *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2nd ed. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag, 2007, 552 p. ISBN 978-3-540-23652-8.
- [4] *Lisování* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://tzs.kmm.zcu.cz/TZSprcelk.pdf>>.
- [5] *Extrusion* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/detail.php?id=methods_of_shape_forming_ceramic_powers&cache=cache&media=extrusion.png&DokuWiki=e90cbb4d0105b87a9e79b470b539eafb>.
- [6] *Extrusion* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.designinsite.dk/htmsider/pb1013.htm>>.
- [7] *Metal Powder Processing* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www-old.me.gatech.edu/jonathan.colton/me4210/powder.pdf>>.
- [8] *Cold isostatic pressing* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <http://www.kobelco.co.jp/english/machinery/products/ip/product/cip/cip_01.html>.
- [9] *Cold isostatic pressing* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <http://www.kobelco.co.jp/english/machinery/products/ip/product/cip/cip_04.html>.
- [10] *Hot Isostatic Pressing* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.kobelco.co.jp/english/machinery/products/ip/technology/hip.html>>.
- [11] *HIP product* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://hempel-metals.ru/UserFiles/File/hot%20isostatic%20pressing.pdf?PHPSESSID=f7418af681f7caaad9c6a0c7e8a937f4>>.
- [12] *Connecting rod* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.ipmd.net/news/001872.html>>.
- [13] *Explosive Powder Compaction* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <http://www.globalspec.com/FeaturedProducts/Detail/SavageEngineering/Explosive_Powder_Compaction_Presses/160954/0>.
- [14] *Metal injection molding* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1627>>.
- [15] *Metal injection molding* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.maheshindia.com/Microspheres/Expancel.Processes.htm>>.
- [16] *Metal injection molding* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.pim-international.com/aboutpim/binders>>.
- [17] GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*. 2nd ed. Princeton: MPIF, 1994, 472 p. ISBN 1-878954-42-3.
- [18] THÜMMLER, F., OBERACKER, R. *Introduction to powder metallurgy*. 1st ed. Cambridge: The University Press, 1993, 332 p. ISBN 0-901716-26-X.
- [19] *ASM Handbook: Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*. Ed. Peter W. Lee. 1st ed. Materials Park: ASM International, 1998, 1147 p. ISBN 978-0871703873.
- [20] NEIKOV, O. D., NABOYCHENKO, S. S., MURASHOVA, I. V., GOPIENKO. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications*, 1st ed., 2009, Philadelphia: Elsevier, 671 p. ISBN 978-1-85617-422-0.
- [21] ANGELO, P., SUBRAMANIAN, R. *Powder metallurgy: science, technology and applications*. 1st ed. Delhi: PHI Learning Pvt, 2008. 312 p. ISBN 9788120332812.

7. Slinování



Čas ke studiu: 6 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Definovat základy procesů probíhajících při slinování
- Popsat slinovací procesy, probíhající v jednosložkovém a heterogenním systému
- Charakterizovat mechanismy přenosu hmoty
- Charakterizovat strukturu pórů v průběhu procesu slinování



Výklad

Slinováním (spékání, sintrace) se rozumí proces, při kterém je materiál převáděn z disperzního (práškového) stavu s velkým měrným povrchem do stavu kompaktního, bez dosažení teploty tání. Podstatné fenomenologické projevy slinování jsou zvýšení pevnosti a zmenšení pórovitosti. U jednodokomponentních systémů se slinování provádí při teplotě 0.6 až 0.75 teploty tání slinovaného materiálu. Multisložkové systémy (směsi prášků) se všeobecně slinují při teplotách blízkých nebo o něco vyšších než je teplota tání složky s nejnižší teplotou tání.

V závislosti na požadovaných vlastnostech spékaného materiálu může být proces slinování jedno- nebo vícestupňový. Ve výrobě např. porézních filtrů nebo při nepatrných požadavcích na pevnostní vlastnosti (samomazná ložiska) postačuje jedno slinování bez dalších zhutňovacích operací. Při vyšších požadavcích může následovat dodatečné zhutňování materiálu a dodatečné spékání za účelem zvýšení hustoty, pevnosti a tažnosti. V případě potřeby se využívá technologie s kombinovaným tepelně-mechanickým zpracováním jako lisování za tepla, izostatické lisování za tepla a kování. Konečné zhuštění může být zajištěno jako např. u Fe-Cu výrobků nebo W-Cu kontaktů nasycením (infiltrací) výlisku nebo předslinutého skeletu komponentou s nižším bodem tání. Pevnost a tvrdost může být zvýšena dodatečným povrchovým nebo objemovým tepelným zpracováním.

Slinování může probíhat bez současného působení vnějšího tlaku, což je mnohem častější způsob než slinování pod tlakem, které se označuje jako lisování za tepla. V případě slinování bez působení vnějšího tlaku je jedinou hnací silou slinování zmenšení celkové povrchové energie.

Na obr. 7.1 je schematicky uveden přehled slinovacích procesů. Typy slinovacích procesů v binárním systému s eutektickou přeměnou jsou patrné na obr. 7.2. Při teplotě T_1 bude slinování probíhat pouze v tuhém stavu (jednosložkový systém – tuhý roztok). Pokud se teplota zvýší na T_2 , bude se při slinování vyskytovat v systému přechodná kapalná fáze v důsledku eutektické přeměny. Při teplotě T_3 bude slinování probíhat za přítomnosti stabilní kapalně fáze (multisložkový systém – tuhý roztok+tavenina). Strukturní rozdíly v materiálu, slinovaném v tuhém stavu a za přítomnosti kapalně fáze, jsou evidentní na obr. 7.3.

7.1 Základy procesů probíhajících při slinování

Neexistuje ucelená teorie slinování a tím také žádný fyzikální zákon, který by mohl popsat proces slinování v jeho celistvosti, a tak umožnit předpověď vlastností výrobků práškové metalurgie.

Obecně je úlohou fenomenologické teorie slinování vyjádřit, jak se některá ze základních vlastností mění slinováním v závislosti na proměnných, jako je čas t , teplota T , atd. Za základní vlastnost se považuje objemové nebo lineární smrštění:

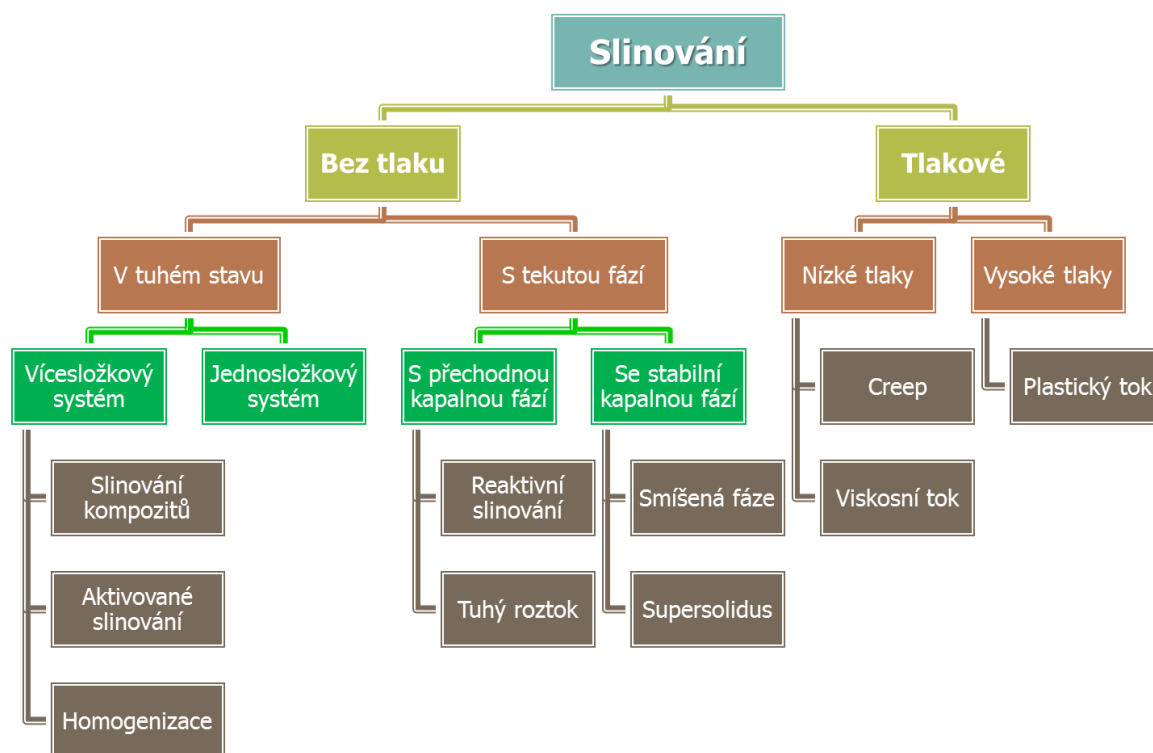
$$\frac{\Delta V}{V_0} \approx \frac{3\Delta l}{l_0} = f(t, T, p, \mu, \gamma_x)$$

kde p – tlak; μ - chemický potenciál; γ_x – povrchové a mezipovrchové napětí.

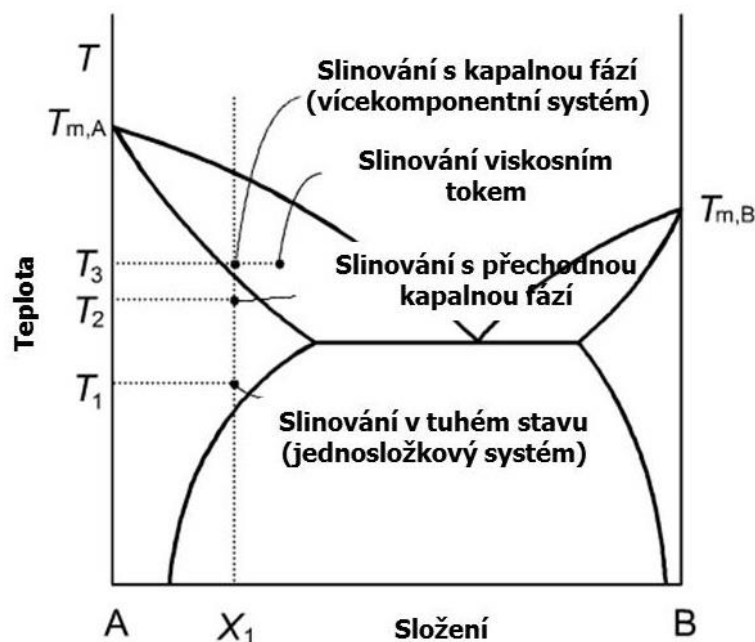
Vzhledem k tomu, že příčinou smršťování i zvyšování pevnosti je přenos hmoty, je teorie slinování založena na studiu fyzikálních zákonů pro přenos hmoty.

Hnací silou slinování v tuhém stavu je snížení volné energie systému, které je výsledkem:

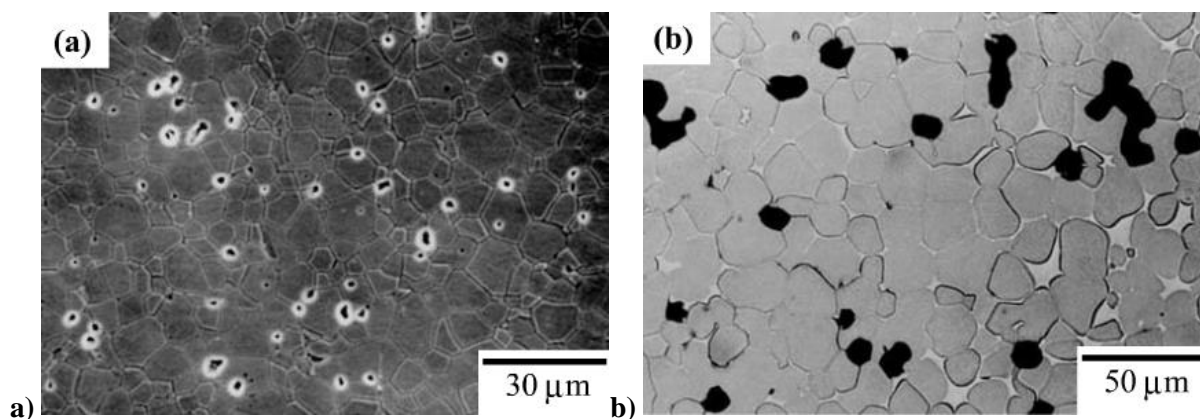
- Snížení specifické povrchové plochy v důsledku růstu kontaktních ploch mezi částicemi
- Snížení objemu pórů a/nebo sferoidizace pórů
- Eliminace nerovnovážené koncentrace mřížkových defektů (bodové poruchy, dislokace) v prášku
- V multikomponentních systémech: eliminace nerovnovážných stavů díky vzájemné rozpustnosti (homogenizace koncentračních gradientů) nebo chemické reaktivitě, charakterizované volnou energií roztoku nebo resp. tvorbou sloučenin



Obr. 7.1 Přehled slinovacích procesů.



Obr. 7.2 Typy slinovacích procesů v binárním systému s eutektickou přeměnou [1].



Obr. 7.3 Strukturální rozdíly v materiálu, slinovaném v tuhém stavu (a – Al_2O_3 , polyedrická zrna) a za přítomnosti kapalně fáze (b - 98W-1Ni-1Fe, zaoblené hranice zrn v důsledku reprecipitace) [1].

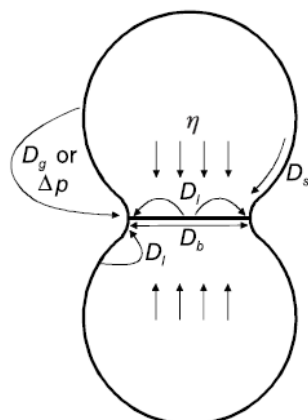
7.2 Přenos materiálu v jednosložkovém systému

U jednosložkových soustav přichází v úvahu slinování pouze v tuhém stavu. V případě, že se jedná o slinování bez působení tlaku a platí $\gamma_x = \emptyset(T)$ lze vztah pro objemové smrštění zjednodušit na:

$$\Delta V/V_0 = f(t, T)$$

Studiem procesů slinování čistých kovů bylo zjištěno, že existuje určitá minimální teplota slinování T_{Smin} a že v posledním stádiu slinování se smrštění mění jen velmi zvolna, tzn., že odstranění všech pórů ve slinovaném výrobku je velmi obtížné.

Obecně se uplatňuje více mechanismů přenosu hmoty, kterými se vytvářejí materiálové spoje (krčky) mezi jednotlivými částicemi a zmenšuje se pórovitost – obr. 7.4. Jsou to především mechanismy, při kterých se přenos hmoty realizuje pohyby atomů na řádově větší vzdálenost, než je jejich vzdálenost v mřížce. Přitom se může jednat o pohyby jednotlivých atomů – různé typy difuze, nebo o pohyby celých mřížkových oblastí – plastické tečení.



Mechanismus	Druh transportu	Odkud	Kam
1	Povrchová difuze D_s	Povrch zrn	Krček
2	Objemová difuze D_i	Povrch zrn	
3	Difuze plynou fází D_g	Povrch zrn	
4	Difuze po hranicích zrn D_b	Hranice zrn	
5	Objemová difuze D_i	Hranice zrn	
6	Viskózní tok η	Objem zrn	

Obr. 7.4 Mechanismy přenosu hmoty [1].

Faktory, ovlivňující slinování jednosložkových soustav, se dělí na:

A. Primární faktory

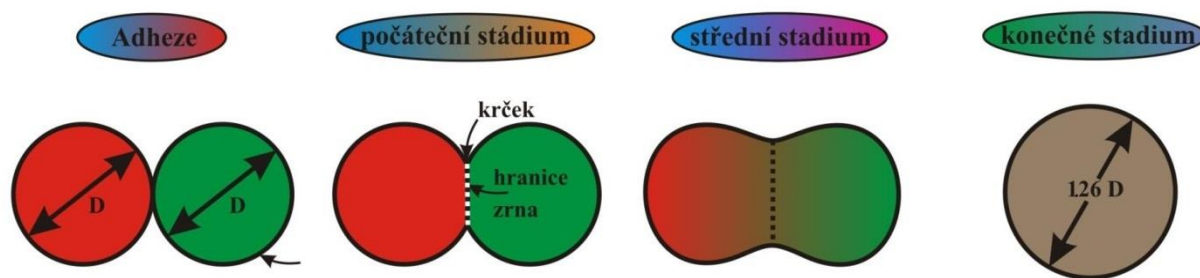
1. Celková skutečná styčná plocha
2. Volná povrchová energie všech povrchů včetně pórů
3. Vzájemná orientace stykových ploch
4. Difuzní součinitelé (mřížky, hranice zrn a povrchů)
5. Kritické smykové napětí (při spoluúčasti plastického tečení)
6. Tlak páry a rychlost vypařování (při spoluúčasti vypařování a kondenze)
7. Krystalická struktura a druh vazby

B. Sekundární faktory

1. Povrchová aktivita (skutečná struktura povrchu)
2. Aktivita mřížky (tváření za studena, vnitřní pnutí, poruchy mřížky vyvolané výrobním pochodem)
3. Alotropní modifikace
4. Cizí příměsi
 - a) Rozpustné
 - b) Nerozpustné
 - c) Jako povrchové vrstvy (např. oxidické vrstvy)
 - d) Plyn (adsorbované účinkem slinovací atmosféry atd.)

Slinovací proces se z hlediska probíhajících dějů rozděluje do třech stádií (obr. 7.5):

1. **Počáteční stádium** – vytváření styčných ploch (krčků) a jejich růst
2. **Střední stádium** – oblast rychlého smršťování. Po dosažení určité velikosti krčku ztrácí původní částice svou identitu. Vytváří se koherentní síť pórů a dochází k růstu zrna s tvorbou nové mikrostruktury. Hranice zrn se šíří od póru k póru. S tímto stádiem je spojeno největší smrštění.
3. **Konečné stádium** – pomalé přibližování k teoretické hustotě. V oblasti 90-95 % teoretické hustoty se rychle zvětšuje podíl uzavřených pórů a dochází k sferoidizaci jednotlivých pórů. V případě, že v pórech je uzavřen plyn, je další zhutňování znemožněno, neboť tlak plynu v pórech je v rovnováze s povrchovým napětím.

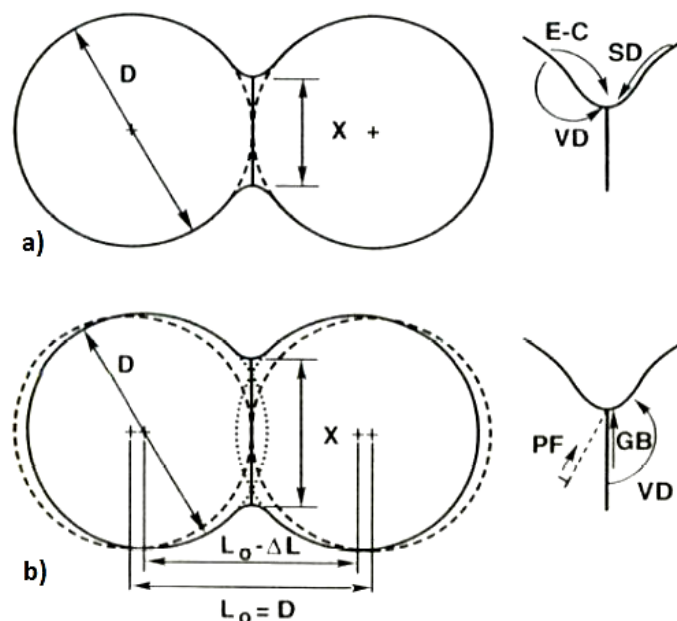


Obr. 7.5 Stadia slinovacího procesu – model dvou sférických částic.

Vakance a atomy se pohybují podél povrchu částic (povrchová difuze), podél hranic zrn (difuze po hranicích zrn) a skrz mřížku (viskózní tok nebo objemová difuze). Rovněž páry (vakance-atom) s dislokační strukturou mohou prostřednictvím plastického toku nebo dislokací šplhat. Dále mohou vakance migrovat mezi póry, což vede k růstu velkých pórů, zatímco malé póry se zmenšují (stahují).

Povrchové transportní procesy (obr. 7.6a) vedou k růstu krčku bez změny v mezičásticové vzdálenosti (bez zhuštění nebo smrštění), vznikající a končící u povrchu částice. Povrchová difuze (SD) a procesy evaporace-kondenzace (E-C) jsou dva nejdůležitější mechanismy při slinování, řízeném povrchovým přenosem. Povrchová difuze dominuje nízkoteplotnímu slinování mnoha kovů (včetně Fe). Evaporace a kondenzace není tak rozšířená, ale uplatňuje se při slinování nízkostabilních materiálů jako je olovo a jeho slitiny. Zatímco povrchový i objemový přenos hmoty podporuje růst krčku, zásadní rozdíl je ve smrštění v průběhu slinování. Aby došlo ke zhuštění, musí hmota pocházet z objemu částice s následnou depozicí (uložením) v krčku.

Objemový přenos (obr. 7.6b) zahrnuje objemovou difuzi (VD), difuzi po hranicích zrn (GB), plastický a viskózní tok. Plastický tok (PF) je zpravidla důležitý jen během ohřevu, obzvláště pro slisované prášky, kdy je počáteční hustota vysoká. Povrchové tahové napětí je obvykle dostačující ke generaci nových dislokací. U amorfních materiálů, jako sklo nebo polymery, probíhá slinování viskózním tokem, kdy dochází ke spojení částic rychlostí, která závisí na velikosti částic a viskozitě materiálu. Mechanismus viskózního toku je také možný u kovů s tekutou fází na hranicích zrn. Difuze po hranicích zrn patří k dominantním mechanismům přenosu materiálu u většiny krystalických materiálů a má zásadní vliv na zhuštění. Obecně platí, že objemový transport hmoty je neaktivnější při vyšších teplotách.



Obr. 7.6 Schematické znázornění transportních mechanismů: a) povrchový přenos; b) objemový přenos [2].

7.2.1 Vznik stykové plochy mezi částicemi a její růst

Množství přenesené hmoty za jednotku času závisí při konstantních podmínkách na tom, který z mechanismů přenosů hmoty se uplatňuje. Pro každý z nich lze hledat na základě teoretických předpokladů rovnice, které popisují změnu geometrického tvaru v závislosti na čase slinování při určité konstantní teplotě. Aby matematické vyjádření bylo vůbec možné, musí být zjednodušeny okrajové podmínky. To se týká především tvaru a velikosti částic, kde základním předpokladem je kulovitý (sférický) tvar částic o stejné velikosti. Tento předpoklad je sice nejvzdálenější skutečným poměrům, ale je matematicky nejzvládnutější.

Při slinování dvou kulovitých částic o průměru D , které jsou tak malé, že lze zanedbat jejich vlastní hmotnost, dochází k jejich spojování. Vlastní spojení se uskutečňuje na základě zmenšení společného povrchu přes několik stádií (obr. 7.5) a výsledkem je koule o konečném průměru $D_f = 1.26 D$.

Tvorba pevného kontaktu a jeho růst do podoby krčku, spojující obě částice (obr. 7.7), se realizuje na základě kapilárního tlaku (Laplaceův tlak), který lze obecně vyjádřit jako:

$$\sigma = \gamma(1/r_1 + 1/r_2)$$

kde σ - povrchové napětí, příp. měrná povrchová energie; r_1, r_2 - největší a nejmenší poloměr zakřivení povrchu (obr. 7.8).

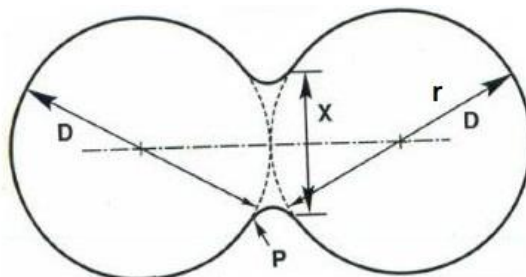
Pro konvexně zakřivené povrchy koule (nebo také pro spojovací tlak kulovitých pórů), kdy platí $r_1 = r_2 = D/2$ (nebo $-1/r$), je kapilární tlak roven:

$$\sigma = 2\gamma/r = 4\gamma/D$$

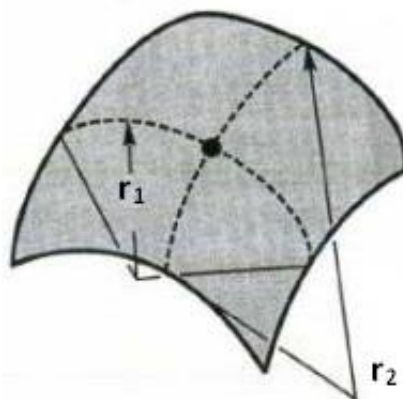
Použitím kruhové aproximace na tvar krčku s poloměrem P , který je přibližně roven X^2/D , je napětí odpovídající konkávnímu zakřivení v krčku dáno vztahem:

$$\sigma = \gamma(1/X - D/X^2)$$

Z rovnic vyplývá, že napětí působící na povrch koulí je tlakové a napětí působící v krčku je tahové.



Obr. 7.7 Tvorba pevného kontaktu a jeho růst do podoby krčku mezi dvěma částicemi: X – průměr krčku; D – počáteční průměr částice; P – poloměr zakřivení krčku [2].



Obr. 7.8 Největší (r_1) a nejmenší (r_2) poloměry zakřivení povrchu [2].

Model počátečního stadia slinování vyjadřuje poměr velikosti krčku X/D jako funkci doby slinování t za izotermických podmínek růstu:

$$(X/D)^n = (B \cdot t) / (D)^m$$

kde X – průměr krčku; D – průměr částice; t – izotermická slinovací doba; B – soubor materiálových a geometrických konstant; n , m a B – konstanty, závislé na mechanismu přenosu hmoty.

Tento model je obecně platný pro poměr velikosti krčku pod 0.3. Difúzní koeficient je zahrnut v parametru B . Rovnice objasňuje některé klíčové faktory procesu slinování v počátečním stádiu. Vysoká citlivost k obrácené hodnotě velikosti částic znamená, že menší částice se budou slinovat rychleji. Povrchová difúze a difúze po hranicích zrn se zvyšuje s klesající velikostí částic ve srovnání s ostatními procesy, ačkoliv mřížková (objemová) difúze rovněž přispívá k slinování kovových prášků. Ve všech případech se teplota objevuje v exponenciálním členu (Arrheniova rovnice), což znamená, že malé teplotní změny mohou mít velký vliv. Čas má relativně malý vliv ve srovnání s teplotou a velikostí částic. V tabulce 8.1 jsou uvedeny

Tabulka 7.1 Konstanty n , m a B pro jednotlivé mechanismy přenosu hmoty.

Mechanismus přenosu hmoty	n	m	B
Viskózní tok	2	1	$3 \gamma / (2 \cdot \eta)$
Plastický tok	2	1	$9 \pi \cdot \gamma \cdot b \cdot D_v / (k \cdot T)$
Evaporace-kondenzace	3	1	$(3 P \cdot \gamma / \rho^2) (\pi/2)^{1/2} (M/(k \cdot T))^{3/2}$
Mřížková (objemová) difúze	5	3	$80 D_v \cdot \gamma \cdot \Omega / (k \cdot T)$
Difúze po hranicích zrn	6	4	$20 \delta D_b \cdot \gamma \cdot \Omega / (k \cdot T)$
Povrchová difúze	7	4	$56 D_s \cdot \gamma \cdot \Omega^{4/3} / (k \cdot T)$

Procesy objemového přenosu mění mezičásticovou vzdálenost, protože se uskutečňuje růst krčku. Výsledkem je smrštění práškového výlisku. Přiblížení středů částic může být přibližně vztaženo k velikosti krčku následovně:

$$\Delta L / L_0 = X / 2 D$$

Smrštění během počátečního stadia slinování lze vyjádřit kinetickým zákonem:

$$(\Delta L / L_0)^{n/2} = B \cdot t / (2^n \cdot D^m)$$

kde $n/2$ leží mezi 2.5 až 3.

7.2.2 Viskózní tok

U amorfních organických a anorganických polymerů a skel postačují tyto kapilární síly k tečení materiálu do kontaktní zóny a současnému přibližování středů jednotlivých částic. Tok materiálu se uskutečňuje viskózním tečením molekul. Tento předpoklad souhlasí na počátku slinování s Frenkelem stanovenou časovou závislostí viskózního tečení:

$$(X/D)^2 = (3 \cdot \gamma \cdot t) / (D \cdot \eta)$$

kde η – viskozita; t – doba slinování.

Nad limitovanou teplotní oblastí se viskozita materiálu mění s teplotní závislostí (aproximace):

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(Q/k \cdot T)$$

Rychlost tečení je ovlivňována viskozitou η .

7.2.3 Evaporace - kondenzace

Stejně důsledky jako má zakřivení povrchu na vyvolání kapilárních sil má jev, který je definován Kelvin-Thomsonovou rovnicí:

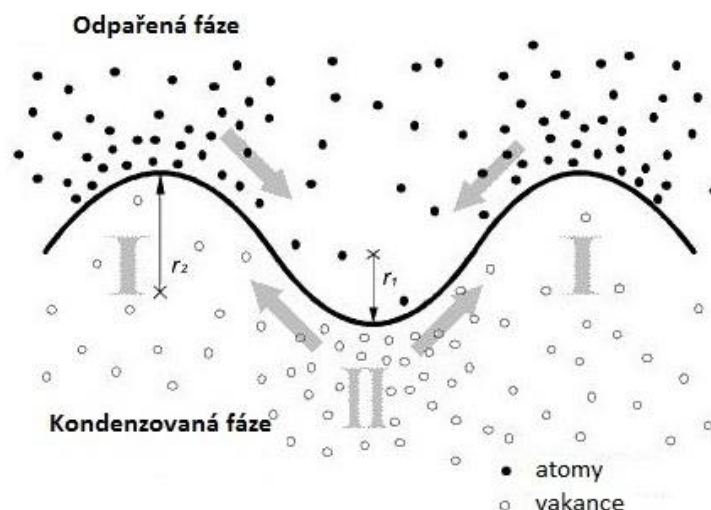
$$p_a = p_o \left(1 + \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_o}{a \cdot k \cdot T_a} \right)$$

kde V_o – objem atomu; a – poloměr zakřivení; k – Boltzmanova konstanta.

Tlak par na zakřiveném povrchu p_a je rozdílný od rovnovážného tlaku nad rovnou plochou p_o . Změna tlaku je pak dána vztahem:

$$\Delta p = p_o \left(\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_o}{a \cdot k \cdot T_a} \right)$$

Pokud se tento vztah aplikuje na model slinování dvou kulovitých částic, pak na konvexních plochách dochází k odpařování a na konkávních k opětovné kondenzaci. Tím je umožněn transport materiálu a růst stykové plochy.



Obr. 7.9 Tok vakancí a atomů plynné fáze v oblasti zakřiveného rozhraní [1].

Rovnovážený tlak páry závisí na absolutní teplotě podle Arrheniovy rovnice:

$$p = p_o \cdot \exp(Q/k \cdot T)$$

kde p - tlak páry; p_o – materiálová konstanta; Q – aktivační energie odpařování; k - Boltzmanova konstanta

Mezi materiály, u nichž probíhá mechanismus přenosu hmoty vypařováním-kondenzací, patří např. NaCl, PbO, TiO₂, H₂O, Si₃N₄, BN, ZrO₂. U mnoha dalších materiálů probíhá tento přenos při běžných slinovacích teplotách velmi pomalu, takže je obvykle ignorován. Nebo naopak, při slinování malých částic s velkou povrchovou oblastí může být tento přenos dominantní.

7.2.4 Povrchová a objemová difuze

Kelvin-Thomsonova rovnice je aplikovatelná také pro vakance. Místo tlaku páry je do rovnice

dosazena koncentrace vakancí v blízkosti zakřivené plochy (c_a) a koncentrace vakancí v blízkosti rovné plochy (c_o):

$$c_a = c_o \left(1 + \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_o}{a \cdot k \cdot T} \right)$$

Změna koncentrace vakancí v blízkosti zakřivení krystalové plochy oproti rovnovážné koncentraci c_o v oblasti rovné plochy je dána touto rovnicí:

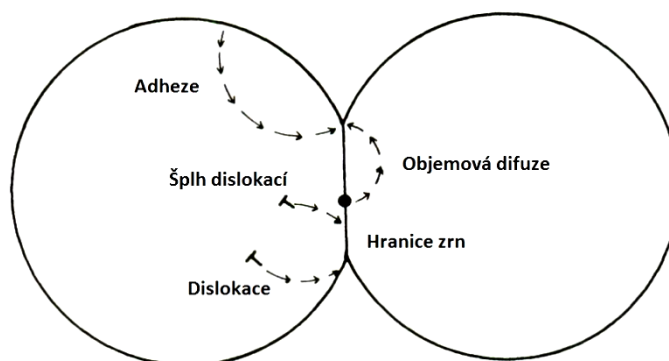
$$\Delta c = c_o \left(\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_o}{a \cdot k \cdot T} \right)$$

Koncentrace vakancí je přítom na konkávní ploše větší a na konvexní ploše menší. Konkávní oblasti, které jsou vystaveny tahovým pnutím, jsou v důsledku zvýšené koncentrace vakancí jejich zdrojem. Konvexní oblasti (hranice zrn), které jsou vystaveny tlakovým napětím působí jako místo vzniku vakancí. V opačném směru proudí ekvivalentní proud atomů, které se přemísťují objemovou nebo povrchovou difuzí a tak dochází ke zvětšování stykové plochy částic. Časová změna poměru kontaktního styku x a poloměru kulovité částice a je vyjádřena vztahem $x^n/a^m \sim t$, ve kterém závisí hodnota exponentů n a m na způsobu transportu hmoty. V případě objemového transportu hmoty (objemová difuze) nabývá vztah konkrétní formu:

$$\frac{x^5}{r^2} = K \frac{\gamma \cdot D_s \cdot \Omega}{k \cdot T} \cdot t$$

kde K - konstanta závislá na typu difuze; D_s – koeficient objemové difuze; $D_s = D_L c_o$ (D_L je koeficient autodifuze vakancí); Ω – objem jednoho atomu.

U kovů a vysokotavitelných oxidů se v prvním stádiu slinování uplatňuje objemová difuze. Tento proces je spojen s přibližováním středu částic – dochází ke smršťování. Transport atomů k povrchu krčku probíhá podél hranic zrn, které jsou v kontaktu (obr. 7.10).



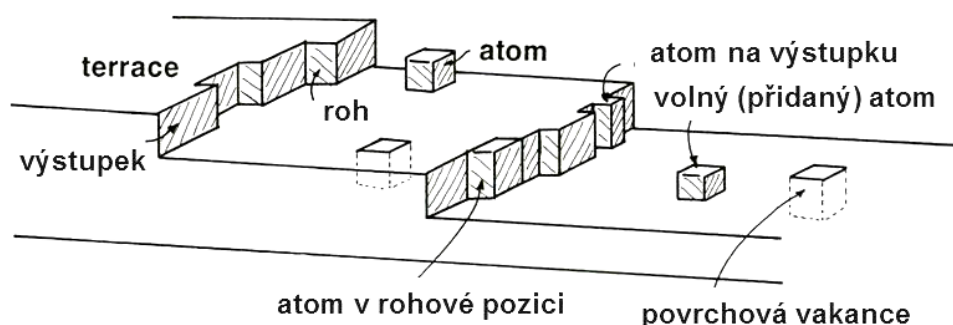
Obr. 7.10 Možné způsob difuze vakancí [3].

Povrchy krystalických tuhých látek nejsou obecně hladké, ale skládají se z defektů jako výstupky, rohy, vakance, přidané atomy – viz obr. 7.11. Povrchová difuze zahrnuje pohyb atomů mezi těmito místy defektů. Počet těchto míst i pohyb atomů je tepelně aktivovaný proces, což znamená, že teplota má významný vliv na povrchovou difuzi. Dále musíme vzít v úvahu i krystalografickou orientaci, protože určité orientace jsou příznivější pro difuzi.

Povrchová difuze obecně zahrnuje tři kroky, z nichž každý může být pomalý a kontrolovat difuzi:

1. Rozbití existujících atomových vazeb (typická u výstupků). Počet výstupků závisí na povrchové orientaci a teplotě.
2. Náhodný pohyb atomů přes povrch, což probíhá obvykle rychle.
3. Připojení (umístění) atomu v energeticky výhodném místě na povrchu.

Počet míst a snadný pohyb atomů determinuje rychlost povrchové difuze. Horní zakřivené povrchy a vysoké teploty zvyšují počet defektních míst, což vede k větší povrchové difuzi.



Obr. 7.11 Schematické znázornění povrchu krystalických látek [3].

Povrchová difuze se stává aktivním procesem během ohřevu na slinovací teplotu. Ve srovnání s ostatními mechanismy přenosu obvykle platí, že aktivační energie povrchové difuze je nižší než u ostatních mechanismů přenosu a je iniciována při nižších teplotách. Povrchová difuze se zpomalí, když jsou všechny povrchové defekty struktury spotřebovány nebo když se povrchová oblast sníží v důsledku tvorby slinovacích vazeb

Jak slinování postupuje, význam povrchové difuze klesá, ačkoliv může ovlivnit pohyb pórů během růstu zrn. Migrace atomů na povrchu póru nastává z oblasti nízkého zakřivení do oblasti s vysokým zakřivením, zatímco je pór „tahán“ pohybující se hranici zrna. Dále povrchová difuze působí ve shodě s ostatními procesy, kde zhuštění je kontrolováno přenosem materiálu podél hranic zrn a jeho přerozdělením.

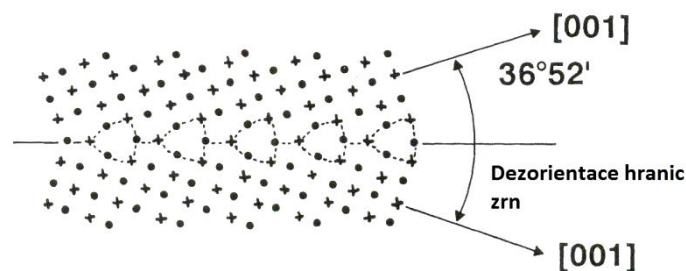
Mechanismus povrchové difuze se uplatňuje z důvodu rozdílné koncentrace vakancí na konkávně a konvexně zakřivených plochách, která vede k přemístování materiálu, ale jen na povrchu. Pro povrchovou samodifuzi je charakteristické, že nemůže přivodit žádné smrštění.

Objemová difuze nebo mřížková difuze je založena na pohybu vakancí přes krystalovou strukturu. S ohledem na rychlost objemové difuze jsou dominantní tři faktory: teplota, složení a zakřivení (nebo tlak). V kovech je dán podíl objemové difuze na procesu slinování rovnovážným počtem vakancí, který se zvyšuje s teplotou. Ve sloučeninách jsou kontrolními parametry teplota a stechiometrické složení.

7.2.5 Difuze po hranicích zrn

Hranice zrn jsou místa s vysokou hustotou poruch. Koeficient difuze v této oblasti je větší a aktivační energie difuze je menší než v objemu krystalu.

Difuze po hranicích zrn je poměrně významná pro zhuštění většiny kovů a mnoho sloučenin. Hranice zrn se tvoří ve slinutém spoji mezi individuálními částicemi v důsledku nesouosých krystalů. Jedná se v podstatě o soubor opakovaných kroků dezorientace – viz obr. 7.12. Defektní charakter hranice zrn dovoluje tok hmoty s aktivační energií, která leží obvykle mezi povrchovou a objemovou difuzí. I když je hranice zrn poněkud úzká, stále se jedná o cestu aktivního přenosu hmoty. Difuze po hranicích zrn závisí na velikosti zrn nebo počtu hranic zrn v jednotce objemu.



Obr. 7.12 Dezorientace hranic zrn [3].

Jak slinování postupuje, dochází k transportu hmoty mezi póry prostřednictvím hranic zrn, které vede ke zhrubnutí pórů. Tento jev nastane, pokud se hranice zrna stanou neúčinným místem zániku vakancí v pozdějších stádiích slinování, a tuhá struktura se stane tak silnou, že odolává dalšímu zhuštění: nahromadění vakancí na hranici zrn vyžaduje pohyb hranice.

7.2.6 Plastický tok

Dislokace působí jako místa zániku vakancí a tím mohou přispívat k přenosu materiálu při slinování. Atomy proudící proti vakancím by zvětšovaly krček a průměr částic by se zmenšoval. Dislokace vytvářejí poloroviny, které pohlcují vakance a emitují atomy, a ty v důsledku kapilárních sil vedou k usměrněné samodifuzi.

Plastický tok, tj. pohyb dislokací v důsledku slinovacího napětí, je jeden nejdiskutabilnějších aspektů teorie slinování. Uvádí se dva možné způsoby pohybu dislokací:

1. šplhání dislokací následkem absorpce vakancí,
2. skluz dislokací následkem povrchového napětí převyšující deformační napětí při teplotě slinování.

S největší pravděpodobností se dislokace podílí na slinování během ohřevu, zejména pokud byly prášky podrobeny plastické deformaci v průběhu lisování. Dislokace a vakance během slinování vzájemně reagují a zlepšují přenos hmoty. Dislokace šplhají absorbováním vakancí, které jsou emitovány z pórů, což vede k anihilaci vakancí a k pohybu dislokací k novým skluzovým rovinám.

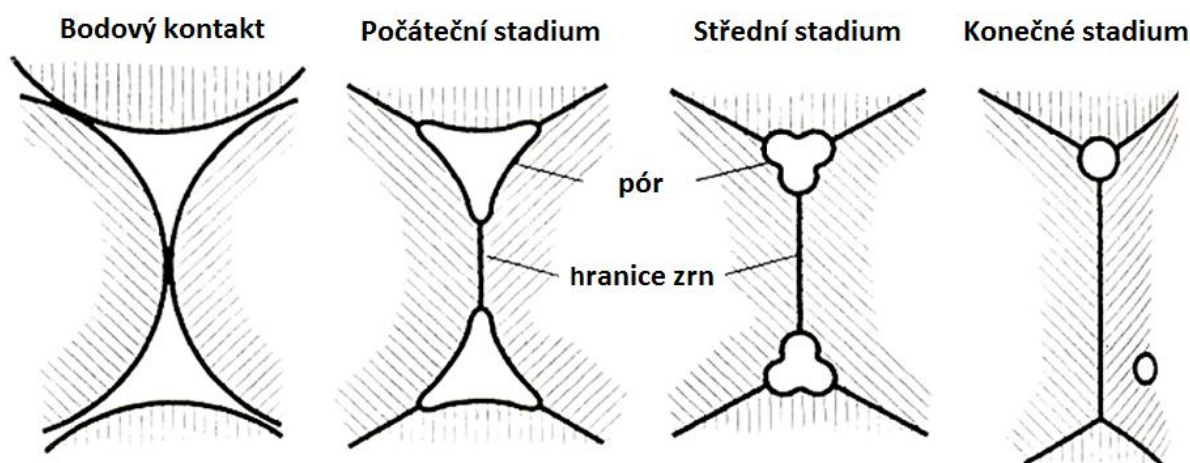
Efektivní difuzní koeficient je vyšší než objemový difuzní koeficient, zejména během výchozího ohřevu na slinovací teplotu, dokud je aktivní hustota dislokací nejméně $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. To může přispět k 10 až 100 násobnému zvýšení rychlosti slinování během počátečního stadia. Smykové napětí je maximální v blízkosti povrchu krčku, kde probíhá jeho růst neaktivněji. Se zvětšením krčku dochází ke snížení smykového napětí, které klesá až pod deformační napětí pro daný materiál a proces se stane neaktivním. Proto je plastický tok významný na počátku slinování. Dislokační tok může být vyvolán i fázovou transformací během ohřevu, což je omezeno na polymorfní materiály.

7.2.7 Struktura pórů v průběhu procesu slinování

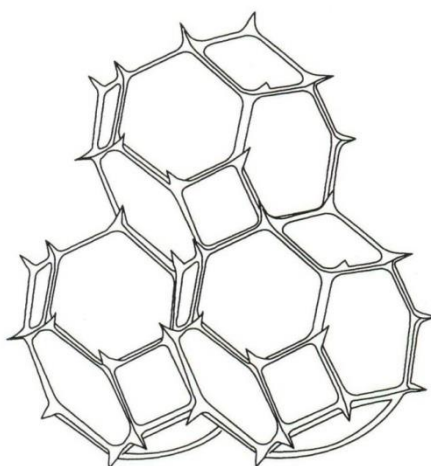
Výrobek, připravený z práškového materiálu představuje „spojený“ materiál, ve kterém se nacházejí dutiny a práškové částice se dotýkají (ideální model). Z důvodu snížení volné povrchové energie dochází k rozšíření a zakulacování kontaktů mezi částicemi, které vznikly v prvním stadiu slinování. Velikost, tvar a strukturní stav částic ovlivňuje velikost rychlosti deformace částic a vzrůst pevnosti výlisku. Tyto změny jsou typické pro počáteční stádium slinování. Dochází k dalšímu zmenšování převážně kontinuální „fáze dutin“ se středním průměrem $r_{\text{střed}}$. Toto střední stádium se vyznačuje tím, že střední vzdálenost mezi zdroji a místy zániku vakancí jsou ve srovnání s $r_{\text{střed}}$ menší. V posledním stadiu dochází k vzájemnému spojování pórů a částice ztrácejí vzhled jednotlivých zrn. Zotavováním defektů a rekrytalizací se od sebe neustále vzdalují zdroje a místa zániku vakancí. Při současně probíhající sferoidizaci vede rostoucí smršťování pórů ke snížení počtu pórů (k úplnému zotavení části pórů). Změna struktury pórů v jednotlivých stádiích slinování je schematicky znázorněna na obr. 7.13. Bodový kontakt mezi částicemi roste do tvaru krčku (7.13a). Po počátečním stadiu závisí rychlost slinování na hranicích zrn a tvaru pórů (7.13b). Na počátku středního stadia jsou póry umístěny na hranicích zrn (7.13c). S postupujícím procesem slinování se póry přibližují cylindrickému tvaru, který vede ke zhuštění a zmenšení poloměrů pórů (7.13d). Na obr. 7.14 je znázorněna síťová struktura póru ve středním stadiu slinování, která je charakteristická propojením pórů, umístěných na hranicích zrn.

Mezi těmito pochody se mohou také vyskytnout místní procesy, které nejsou spojeny s poklesem objemu, jako je např. vytváření dutin a růst jednotlivých pórů a růstu jednotlivých pórů v důsledku rozpouštění vakancí a jejich koalescence. Rychlost slinování výlisku vzhledem k těmto procesům s dobou slinování klesá.

Při sferoidizaci a smršťování pórů se uplatňují stejné základní procesy jako při vytváření kontaktů a růstu částic.



Obr. 7.13 Změna struktury pórů v jednotlivých stádiích slinování [3].



Obr. 7.14 Sít'ová struktura pórů ve středním stadiu slinování - propojení pórů, které jsou umístěny na hranicích zrn [3].

V krystalických materiálech se při slinování póry smršťují prostřednictvím viskózního difuzního tečení a objemové difuze. Póry představují „zásobník vakancí“, ze kterých vakance za působení tlaku difundují do kovové matrice a na povrchu zanikají. Jako místa zániku dislokací se uplatňují vnější plochy slinovaného výrobku, povrch pórů, dislokace a hranice zrn a subzrn.

Základní tendence při slinování se pak dají s ohledem na poměr středního průměru póru $r_{\text{střed}}$ a středního průměru strukturního prvku (zrna nebo subzrna) $l_{\text{střed}}$, rozdělit na dva mezní případy.

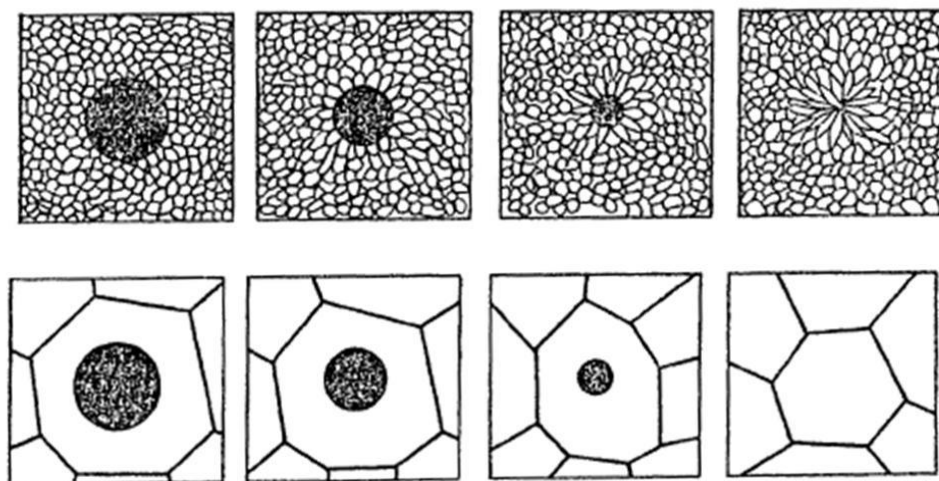
Když je $r_{\text{střed}} \gg l_{\text{střed}}$ (obr. 7.14a), pak se póry šíří v širokém okruhu hranicemi porušené matrice. Tato matrice může být pak považována za izotropní viskózní materiál s koeficientem viskozity:

$$\eta_{\text{KG}} \approx \frac{k \cdot T}{D_S V_0} l_{\text{střed}}^2$$

V tomto případě póry mizí viskózním tečením, tj. tokem vakancí k hranicím zrn, jež jsou blízko póru příp. s ním souvisí. Tento proces může být významný pro střední stádium, ve kterém se vyskytuje jemná síť hranic. Pro praxi z toho vyplývá, že smrštění se dá ovlivnit zvýšením efektivního koeficientu difuze a hustoty poruch.

Je-li $r_{\text{střed}} \ll l_{\text{střed}}$ (obr. 7.15b) existuje bohatý proud dislokací na větší vzdálenosti. Vakance se rozpouštějí v krystalickém okolí poruch a dále difundují ke vzdálenějším místům zániku. V tomto

procesu rozpuštění vakancí hraje důležitou roli objemová difuze. Může být významná pro pozdější stádium slinování, kdy v důsledku rekrystalizace a růstu zrna dochází ke zhrubnutí struktury. V blízkosti hranic velkých zrn mohou vznikat zóny s nízkou, případně žádnou koncentrací pórů.

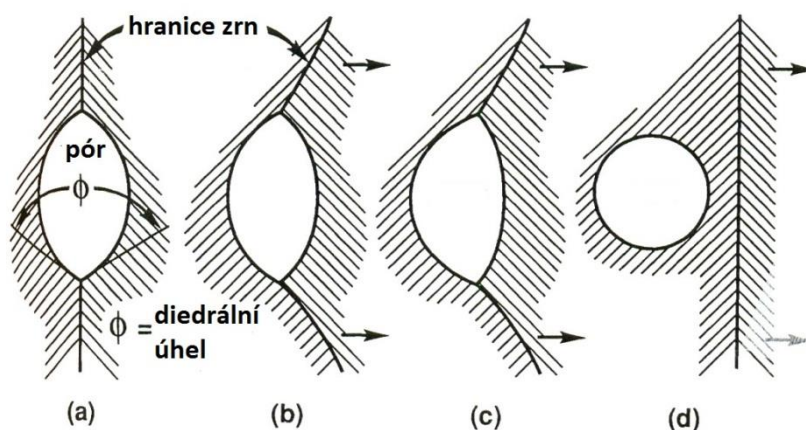


Obr. 7.15 Schematické znázornění zotavení pórů: a) $r_{\text{střed}} \gg l_{\text{střed}}$; b) $r_{\text{střed}} \ll l_{\text{střed}}$ [4].

Difuzí a koalescencí se mění rozdělení pórů, ale nedochází ke změně celkového objemu pórů a tím i hustoty daného materiálu. V důsledku snížení celkové plochy pórů a vzrůstu středního průměru pórů klesá postupně přebytek vakancí a ve spojení se zmenšením pórovitosti je opět možný růst zrn.

V pozdějším stádiu slinování může mít vzájemná reakce mezi póry a hranicemi zrn tři formy (obr. 7.16):

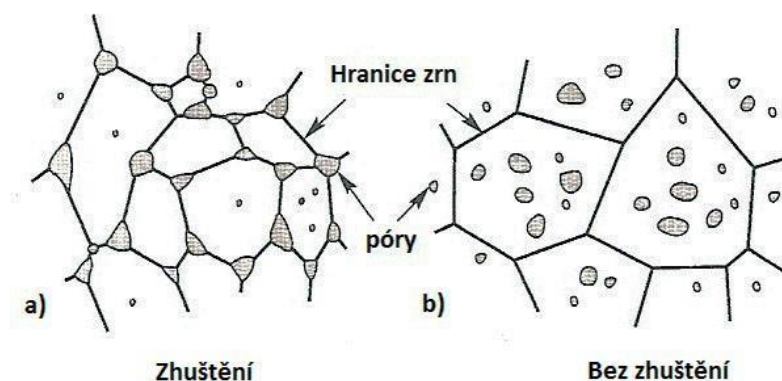
1. póry brzdí růst zrn
2. póry jsou vlečeny pohybujícími se hranicemi
3. hranice se oddělují od pórů, které se následně izolují uvnitř zrn (póry se pohybují pomaleji než hranice zrn)



Obr. 7.16 Sekvence dějů vedoucí k izolaci a sferoidizaci pórů v konečném stádiu slinování: a) pór na hranicích zrn, vykazující rovnovážný diedrální úhel mezi tuhou a plynnou fází; b)-c) růst zrn – pór je vlečen pohybujícími se hranicemi; d) izolace póru z důvodu jeho odtržení hranice zrn [3].

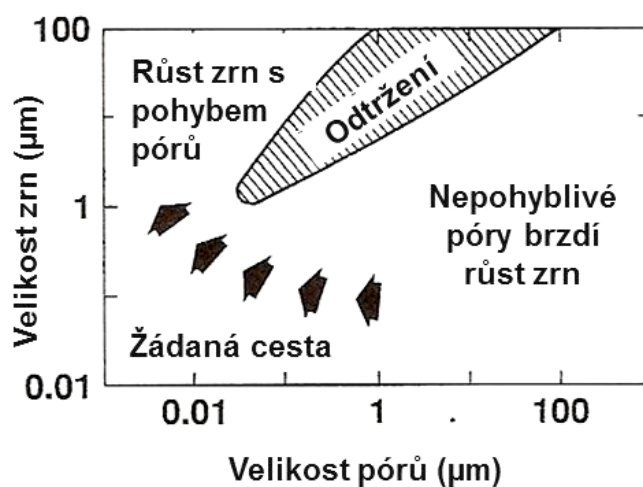
Na obr. 7.17 jsou uvedeny dvě možné konfigurace „pór-hranice zrna“ během slinování. Póry jsou umístěny buď v rozích zrn nebo uvnitř zrn. Energie systému je nižší, jestliže jsou póry umístěny v rozích zrn, protože póry redukuje celkovou plochu hranic. Jestliže se hranice od pórů oddělí, energie systému se zvýší úměrně k množství nově vzniklých mezifázových oblastí. Proto na počátku středního stadia slinování se očekává nepatrná separace pórů od hranic. S postupujícím zhuštěním se snižuje

mobilita pórů, která ve spojení s klesající piningovou silou (zachycení na hranicích zrn) umožní jeho odtržení. Separace pórů od hranic zrn limituje finální hustotu. Proto je velmi důležité tento jev minimalizovat pečlivou kontrolou teploty.



Obr. 7.17 Dvě možné konfigurace „pór-hranice zrna“ během slinování: póry jsou umístěny v rozích zrn (a) nebo uvnitř zrn (b) [3].

Kombinace velkých pórů a velkých zrn vede k odtržení pórů od hranic (obr. 7.18). Na počátku slinování jsou velké póry nepohyblivé a zablokují (zachytí se) hranice malých zrn. V pozdější fázi slinování existuje v důsledku smrštění několik malých pórů a zrna jsou relativně velká. Pro zamezení odtržení musí být póry dostatečně pohyblivé, aby se mohly pohybovat současně s hranicemi zrn. Z toho vyplývá, že slinování vyžaduje precizní kontrolu mikrostruktury výchozího prášku a teplotního režimu pro dosažení plného zhuštění.

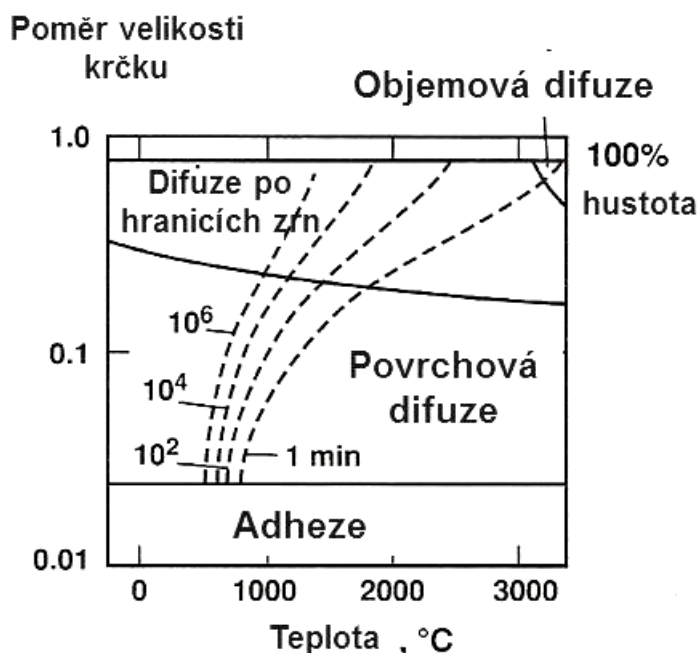


Obr. 7.18 Znárodnění podmínek, kdy růst zrn může způsobit odtržení pórů a zabránit tak plnému zhuštění tvorbou izolovaných pórů [3].

7.2.8 Slinovací diagramy

Slinovací diagramy, tzv. Ashbyho diagramy, jsou založeny na předpokladu, že v průběhu slinování nedochází k hrubnutí zrna. Tyto diagramy určují řídicí slinovací mechanismus a rychlost slinování jako výsledek vzájemného spolupůsobení všech mechanismů. Jako příklad je uveden na obr. 7.19 Ashbyho diagram pro W-prášek o velikosti zrn $4\ \mu\text{m}$, který obsahuje 4 oblasti – oblast adheze, difuze po hranicích zrn, povrchové difuze a objemové difuze. Adheze mezi částicemi se vyskytuje na začátku slinovacího procesu. Pro počáteční stádium slinování je dominantní povrchová difuze a v pozdějším stadiu difuze po hranicích zrn.

Hranice mezi jednotlivými mechanismy slinování indikuje stejnou rychlost slinování dvou sousedních mechanismů. U kovových materiálů je dominantní difuze po hranicích zrn a povrchová difuze. Oba tyto mechanismy vykazují silnou závislost na velikosti částic.



Obr. 7.19 Slinovací diagram W-prášku s velikostí zrn $4 \mu\text{m}$ [3].

7.3 Slinování v heterogenním systému

Předcházející úvahy se týkaly slinování prášků jednoho kovu. Práškovou metalurgií však lze zhotovit i výrobky, které jsou ze směsi různých kovů v libovolném poměru a to i takových, které tvoří tuhé roztoky jen v omezené míře nebo jsou zcela nerozpustné, příp. je možné slinovat i práškové kovy s nekovy. Ve struktuře slinovaných vícekomponentních slitin se mohou vyskytovat jak výchozí látky, tak i produkty jejich vzájemných reakcí - tuhé roztoky a sloučeniny.

Ve vícekomponentních (heterogenních) systémech probíhá slinování rozdílným způsobem podle druhu daného systému. Jestliže se fáze ve směsi prášků nenacházejí při teplotě slinování v rovnováze, pak slinování probíhá nejen snahou snížení volné povrchové energie a hustoty poruch, ale bude rovněž záviset na procesech heterodifúze, vedoucí k rovnováze systému. Obecně lze říci, že volná energie systému se snižuje vyrovnáváním gradientů koncentrací.

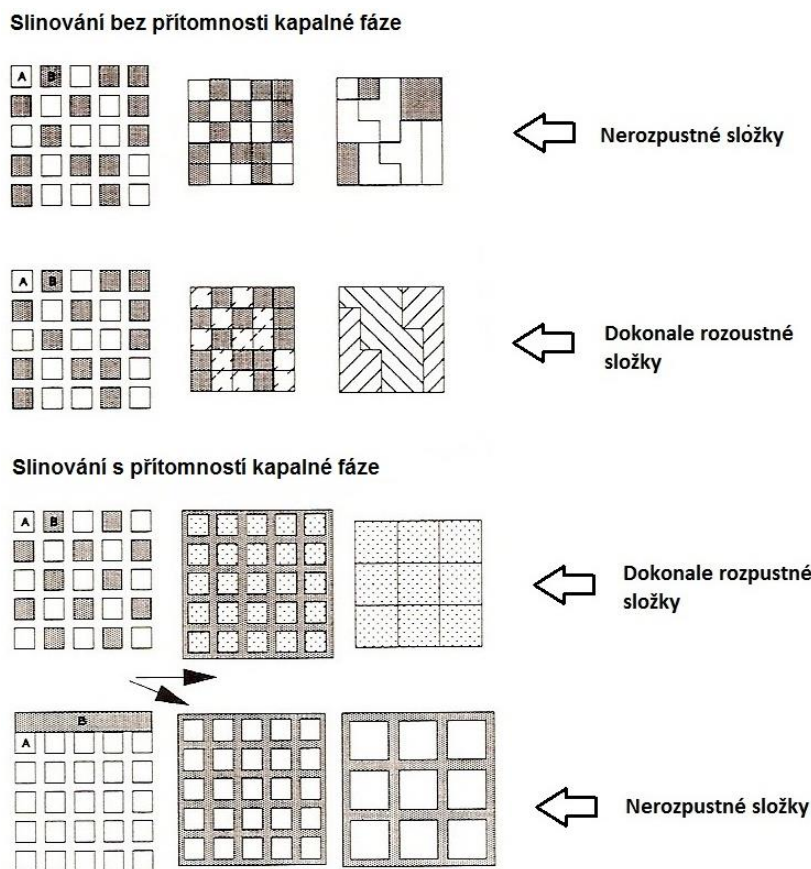
Z hlediska různých vlastností těchto komponent může jejich interakcí docházet k pozitivnímu nebo negativnímu ovlivnění konečných hodnot výrobku. V důsledku rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti fází mohou být při ochlazení indukovaná pnutí. U vzájemně rozpustných struktur se tyto pnutí odstraňují plastickou deformací, když minimálně jedna fáze má mez pružnosti menší než pevnost fázové hranice. Jsou-li poměry opačné, vznikají na fázových hranicích tahová pnutí, která se eliminují plastickou deformací nebo trhlinami.

Z mísených prášků mohou vznikat tyto tři možné typy slinovaných struktur:

1. Směs prášků stejného složení o různé velikosti částic – vysoká hustota zaplnění
2. Tuhé roztoky – homogenizace práškové směsi probíhá difuzní cestou
3. Kompozity – slinování dvou různých fází

Slinovací procesy v heterogenních systémech lze rozdělit na slinování bez přítomnosti kapalné fáze (v tuhém stavu) a za přítomnosti kapalné fáze. Na obr. 7.20 jsou schematicky znázorněny možnosti chování složek v binárním systému při jejich slinování. V případě slinování v tuhém stavu mohou být jednotlivé složky vzájemně úplně rozpustné (např. vznik tuhých roztoků) nebo nerozpustné. Pokud má jedna ze složek teplotu tání nižší, než je teplota slinování, dochází v průběhu

slinování ke vzniku kapalné fáze. Dané složky pak mohou být rovněž buď vzájemně úplně rozpustné nebo nerozpustné.



Obr. 7.20 Znárodnění možností chování složek v binárním systému při jejich slinování [5].

7.3.1 Slinování v tuhém stavu

Vzájemné slinování částic prášku A a B, které nejsou navzájem rozpustné, je z termodynamického hlediska možné jen tehdy, když platí:

$$\gamma_{AB} < \gamma_A + \gamma_B$$

kde γ_A , γ_B – povrchové napětí materiálu A a B; γ_{AB} – povrchové napětí na hranici plochy částic AB.

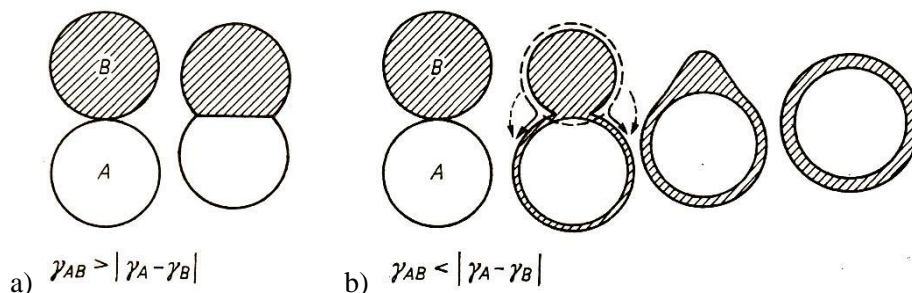
Hnací síla působící na rozšíření stykové plochy roste do té míry, pokud γ_{AB} klesá. Platí-li $\gamma_{AB} > \gamma_A + \gamma_B$, nedochází k růstu kontaktní plochy, protože rozšíření kontaktní plochy AB vede ke zvýšení povrchové energie. Dochází pak ke slinování stejných částic mezi sebou (tvorba kontaktů A-A, B-B).

Je-li splněna nerovnost $\gamma_{AB} < \gamma_A + \gamma_B$, pak je možné ještě další dělení:

- $\gamma_{AB} > \gamma_A - \gamma_B \Rightarrow$ tvorba kontaktu se uskutečňuje určitým přiblížením středu částic (obr. 7.21a).
- $\gamma_{AB} < \gamma_A - \gamma_B \Rightarrow$ fáze s větší povrchovou energií se pokrývá fází s nižší povrchovou energií, a to povrchovou difuzí nebo odpařením a opětovnou kondenzací (obr. 7.21b).

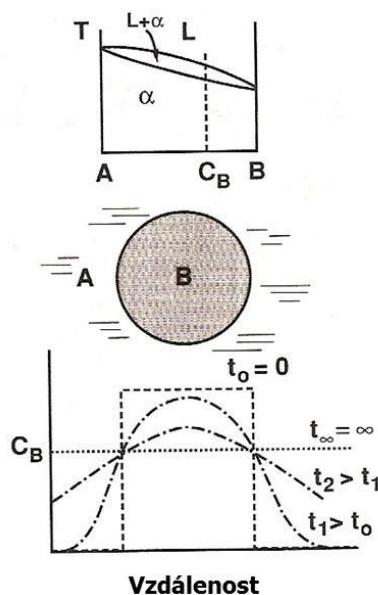
Jakmile je částice A plně obalena látkou B, probíhá další zhutňování stejně jako v jednosložkovém systému mezi částice B-B. Aby bylo zajištěno spojení fází na mezifázové hranici a γ_{AB} bylo co nejnižší, jsou atomy na mezifázové hranici neuspořádané. U stýkajících se fází se stejnou krystalovou vazbou je pevnost vazby dána valenčními silami.

Při rozdílné stavbě atomů v mřížce, např. iontová a kovová vazba u cermetů (kov-oxid), je pevnost hranice dána van der Waalsovými nebo adhezními silami. Uspořádání atomů na fázové hranici může být urychleno současně probíhajícími rozpouštěcími pochody, což usnadní slinování.



Obr. 7.21 Schematické znázornění růstu kontaktu mezi částicemi prášku A a B, které nejsou navzájem rozpustné ($\gamma_A > \gamma_B$) [6].

Jsou-li složky práškové směsi vzájemně rozpustné, pak je vlastní slinovací proces překrýván procesem homogenizace a tvorbou nových fází (obr. 7.22). Charakteristické hodnoty difuzního koeficientu mohou převýšit hodnoty, které byly stanoveny na neporézním materiálu, a může dojít k obrácení převažujícího difuzního směru. Změny ve slinovaném systému, který je charakterizován binárním diagramem, slinovací teplotou a složením, závisí na době slinování (obr. 7.23).

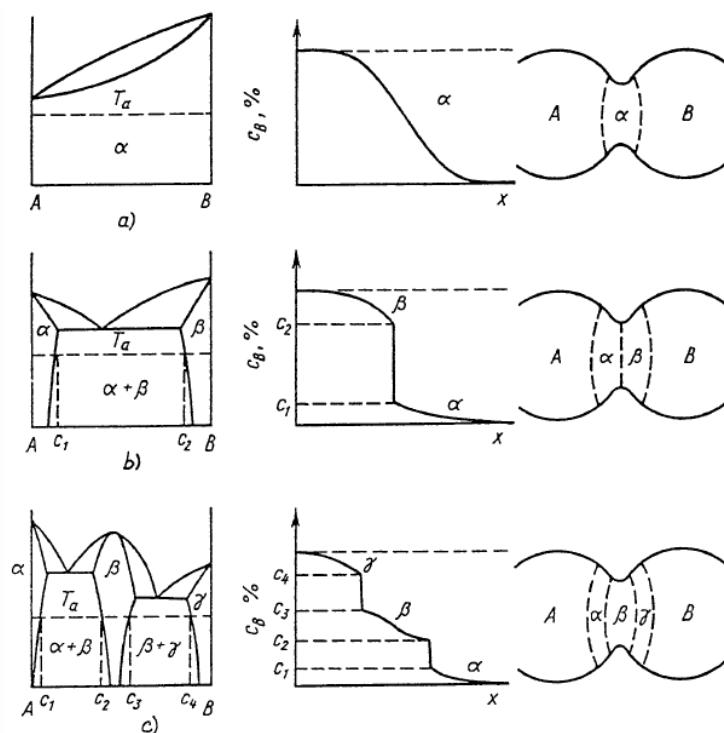


Obr. 7.22 Homogenizace v jednofázovém binárním systému směsi prášků s průměrným složením c_B [3].

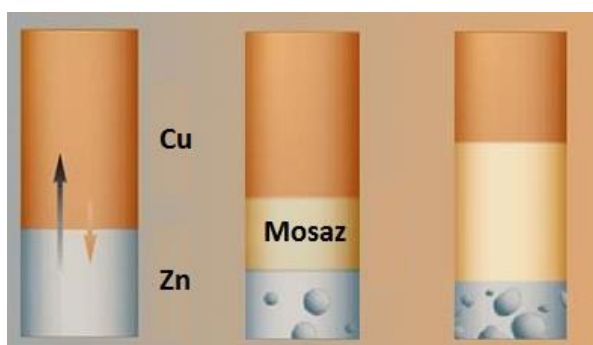
Tvorba slitiny v místě styku částic AB se realizuje tak, že vznikají nejdříve fáze, které odpovídají rovnovážnému binárnímu diagramu. Jejich rozdělení v závislosti na předcházející stykové ploše se řídí difuzními koeficienty a je zpravidla nesymetrické.

Vlastní zhutňování se může uskutečňovat přes dílčí, poměrně komplikované procesy. Při výrazném rozdílu parciálních difuzních koeficientů, jako např. v systému Cu-Ni, je možné, že se ve fázi s vyšším koeficientem difuze (Cu) občas tvoří difuzní póry (Kirkendalův jev) a částice fáze s nižším koeficientem difuze (Ni) zaznamenávají přírůstek objemu. Kromě objemové difuze se může tok materiálu, který je potřebný pro homogenizaci materiálu, uskutečňovat povrchovou difuzí. Na obr. 7.24 je patrný vznik póru v systému Cu-Zn v důsledku Kirkendalova jevu, kde rychlost difuze Zn do Cu je větší než rychlost difuze Cu do nově vznikající fáze (mosazi).

Další komplikace při procesu slinování spočívají v tom, že složky mohou mít podstatně rozdílné koeficienty heterogenní difuze ($A \leftrightarrow B$) oproti koeficientům samodifuze ($A \rightarrow A$, $B \rightarrow B$), což vede také k rozdílné rychlosti růstu kontaktu (krčku) AB, než v případech AA nebo BB. V důsledku toho mohou vznikat napětí, které vyvolávají plastickou deformaci nebo mohou vést až k oddělení jednotlivých částic.



Obr. 7.23 Schematické znázornění vztahů v binárního diagramu a tvorby fází v místě styku různých částic (T_a – teplota slinování) [4, 6].



Obr. 7.24 Kirkendalův jev v systému Cu-Zn [7].

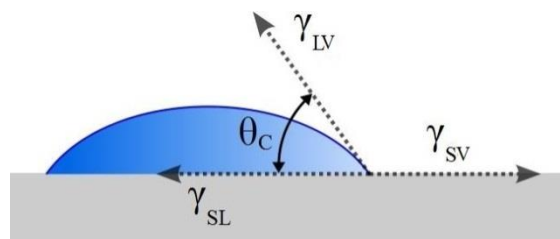
7.3.2 Slinování s tekutou fází

Způsob a rozsah ovlivnění procesu slinování tekutou fází závisí na množství a době vzniku taveniny. Jestliže nevzniká při izotermním slinování žádná střední rovnovážná koncentrace slinované slitiny, ve které je v rovnováze pevná a tekutá fáze, je výskyt taveniny přechodným jevem (snaha dosáhnout rovnovážného stavu).

Pro kvalitu slinované slitiny má rozhodující význam smáčivost pevné fáze fází tekutou (obr. 7.25). Při smačení pevné plochy platí pro změnu měrné povrchové energie vztah (dle Duprého):

$$\Delta\gamma = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

kde γ_{SV} – povrchové napětí mezi pevnou a plynnou fází; γ_{LV} – povrchové napětí mezi tekutou/plynnou fází; γ_{SL} – povrchové napětí mezi pevnou a tekutou fází.



Obr. 7.25 Definice úhlu smáčení [8].

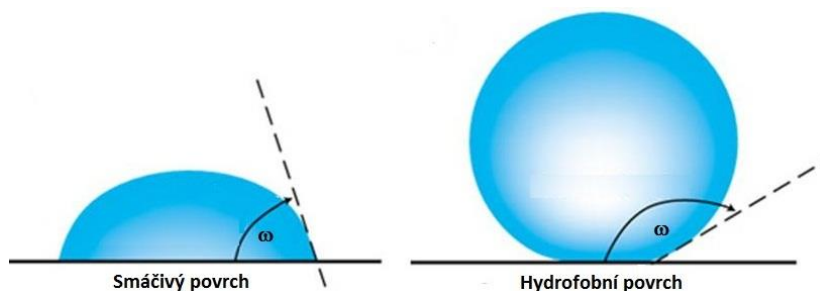
K tomu aby byl vytvořen kontakt mezi S-L, musí být $\Delta\gamma$ kladná, tzn. $\gamma_{SL} < \gamma_S + \gamma_L$. Smáčivost se dá podle Young-Duprého vyjádřit velikostí krajního úhlu smáčení ω :

$$\cos \omega = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Kombinací výše uvedených rovnic obdržíme vztah, který umožňuje posoudit vliv úhlu smáčení na změnu výsledné struktury slinovaného materiálu:

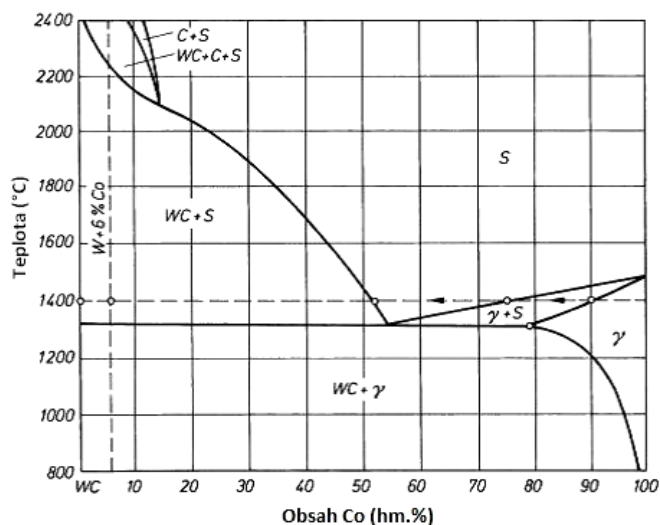
$$\Delta\gamma = \gamma_{LV} (1 + \cos \omega)$$

Vzrůst energie je o to větší, čím menší je hodnota ω a povrchové napětí na stykové ploše. Smáčivost se dá pozitivně ovlivnit legujícími prvky, aniž by byly ovlivněny další vlastnosti slinovaného materiálu. Pro slinování za přítomnosti tekuté fáze je důležité, aby smáčivost tuhé fáze tekutou byla co největší, tzn. $\omega \Rightarrow 0^\circ$ (obr. 7.26)



Obr. 7.26 Tavenina, dobře smáčející (a) a nesměčující tuhý povrch (b) [9].

V jiných případech, např. u slinutých karbidů, se ustavují dobré podmínky smáčivosti samovolně, zatímco v tavenině se rozpouštějí doprovodné prvky tuhé fáze (obr. 7.27).



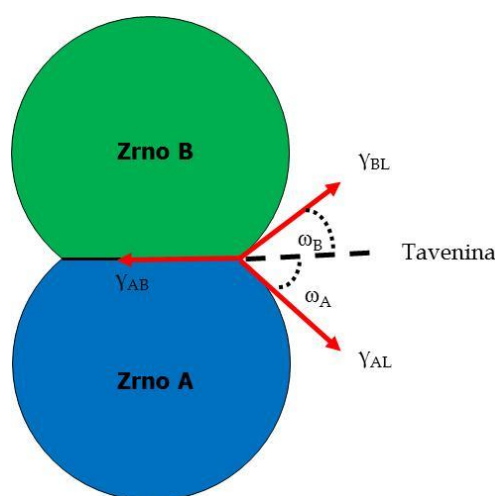
Obr. 7.27 Pseudobinární stavový diagram WC-Co [6].

Překročí-li úhel smáčení ω určitou hodnotu (obr. 7.26), nemůže tavenina proniknout mezi práškové částice a izoluje se. Pevné částice tvoří tuhý skelet, ve kterém je tavenina hrubě rozdělena. Tím je účinek taveniny na zhutnění dále zeslaben a vede nakonec ke slinutým výrobkům, které neodpovídají zadaným požadavkům.

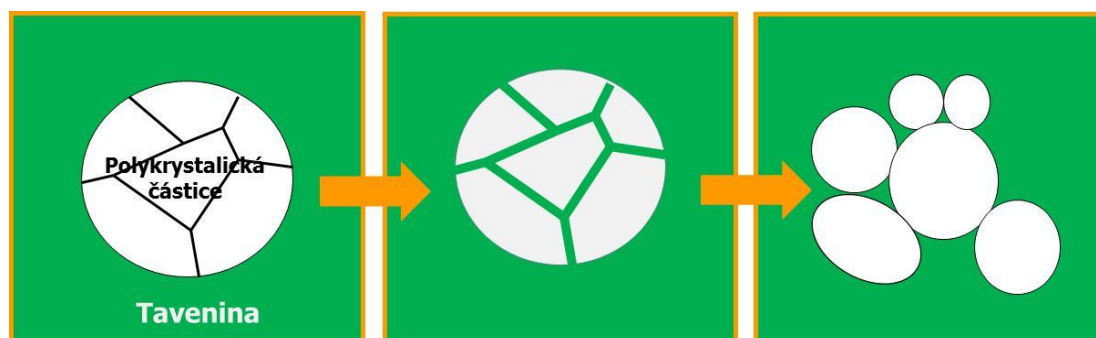
Pokud je povrch částice zcela smáčivý ($\omega \approx 0^\circ$) a povrchová energie mezi částicemi je rovna:

$$\gamma_{SS} > 2 \gamma_{SL}$$

pak je tavenina pod tlakem a má snahu redukovat povrchovou energii. Proniká mezi částice a každou z nich obaluje filmem taveniny (obr. 7.28). Zhutnění slinovaného výrobku pak začíná změnou uspořádání. Ve výchozí fázi slinování se hranice zrn v důsledku smáčení taveninou „bortí“ a polykrystalická částice se rozdělí na jednotlivé krystaly v důsledku „reprecipitace“. Tyto nové krystaly (zrna) následně sferoidizují a zhrubnou (obr. 7.29).



Obr. 7.28 Smáčení hranic zrn nastává, jestliže ω_A a ω_B se blíží 0.



Obr. 7.29 Schematické znázornění procesu reprecipitace.

Obdobně se chovají slinuté karbidy WC-Co. Směsi WC+Co (obvykle < 20 hm.% Co) se slinují po teplotou T_T prostřednictvím Co. V průběhu slinování přijímá Co tolik WC, že tavenina je v rovnováze s WC (obr. 7.27). Tavenina smáčí velmi dobře WC a proniká do pórů mezi částicemi WC. U slitin s hrubým zrnem WC, případně s malým obsahem Co, je smrštění nejdříve dáno procesem přemístování a po jeho vyčerpání rozpouštěním a opětovným vylučováním WC.

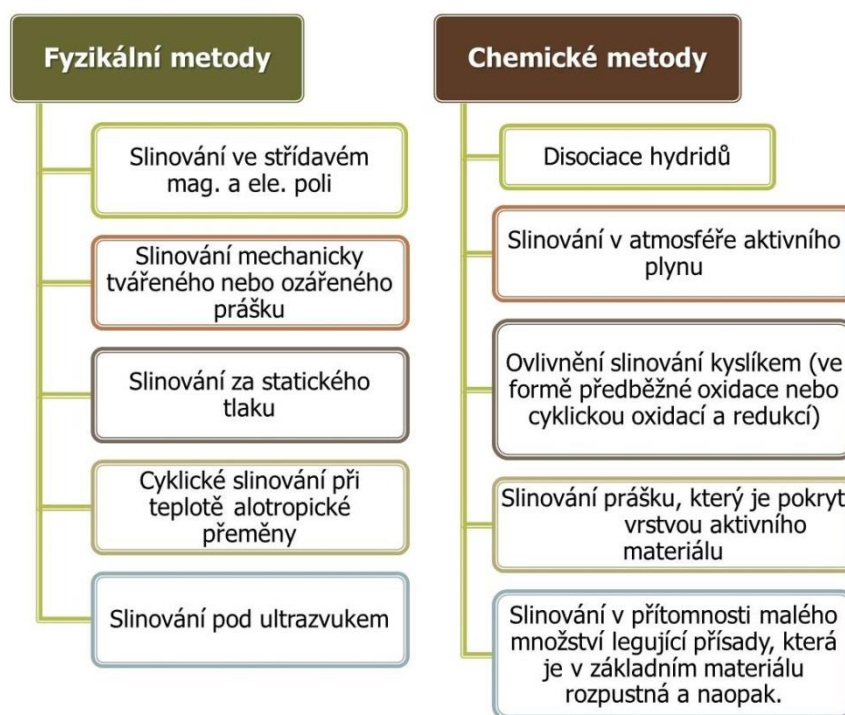
7.4 Aktivované slinování

Jedná se o slinování za současného působení zvláštních činitelů, které urychlují proces slinování. Aktivace se provádí působením plynných látek ve slinovaném prostředí, působením kapalných látek (např. kapalná fáze, vznikající při ohřevu), působením pevných látek (např. přísad,

zlepšujících slinovatelnost) a působením vnějších mechanických činitelů (např. tlaku při slinování pod tlakem).

Výlisek (těleso) z práškového materiálu se nachází v nerozváženém stavu a během slinování se snaží dostat do stavu rovnovážného. Oproti kompaktním materiálům vykazují práškové výlisky určitou „aktivitu“, na kterou má vliv jeho předcházející historie (výroba prášků a jeho zpracování). „Aktivita“ jednofázového systému lze rozdělit na strukturní a geometrickou část. Geometrická „aktivita“ je dána specifickým povrchem a tvarem částic, póry a kontakty (tzn. kapilárními silami). Strukturní „aktivita“ je naproti dána stupněm porušení práškových částic, tzn. stavem povrchového reliéfu, hustotou bodových poruch, dislokací a hranic zrn. Z toho vyplývá, že zhutnění amorfního pórovitého materiálu je určeno jeho geometrickou aktivitou, pokud je jeho viskozita během izotermického slinování kontaktní. U krystalických materiálů se uplatňují oba druhy aktivity.

Metody aktivace procesu slinování jsou patrné v obr. 7.30. Všeobecně dochází k zesílení strukturní aktivity a tím i kinetiky základních procesů slinování. Dochází ke zkrácení doby k dosažení hustoty a pevnosti, vyrovnání nerovnoměrnosti v objemu slinovaného materiálu a u vícesložkového systému také k vyrovnání koncentrace. Zlepšují se rovněž vlastnosti nebo se snižuje teplota slinování, potřebná pro dosažení požadovaných vlastností.



Obr. 7.30 Metody aktivace procesu slinování.

Aktivace procesu slinování se může uskutečnit jednak v procesu slinování (např. pomocí plynných přísad do atmosféry slinování a slinování v ultrazvuku), jednak předběžným zpracováním prášku (přísada legujících prvků nebo tváření s cílem zvýšení hustoty strukturních defektů).

7.4.1 Aktivace povrchového toku materiálu

Aktivace transportu materiálu na povrchu prášku nebo pórů je možná intenzifikací povrchové difuze nebo odpařením a opětovnou kondenzací, kdy se podaří zvýšit efektivní koeficient povrchové difuze nebo tlak par. Koeficient povrchové difuze je větší a není tak závislý na teplotě jako objemová difuze. Dá se proto očekávat relativně větší příspěvek povrchové difuze, a to tak dlouho, pokud povrch pórů je ještě velký a teplota je poměrně nízká, tzn. ve stádiu tvorby kontaktu a jeho růstu. Velmi často se tento způsob uplatňuje u Fe, Ni, W, Mo, Cu a využívá se předběžné oxidace prášku nebo cyklické oxidace a redukce během slinování.

Aktivace přenosu materiálu pomocí plynné fáze, tzn. zvýšením efektivního tlaku páry kovu, se dá dosáhnout pomocí plynné přísady k slinovací atmosféře (HCl, NH₄Cl, NH₄F), která tvoří s kovem prchavé sloučeniny. Na místech povrchu částic a dutin s vysokou povrchovou energií (rohy, hrany) se velmi rychle tvoří halogenidy typu MeX_n (Me – kov, X – halogen), které jsou při teplotě slinování prchavé a opět se rozkládají. Volný kov se přitom vylučuje na místech s nízkou povrchovou energií. Za výhodných podmínek se dá zajistit kontinuální transport materiálu, při kterém se povrch vyhlazuje, zakulacuje a kontakt se zesiluje.

7.4.2 Aktivace objemového toku materiálu

Pro intenzifikaci objemového toku materiálu jsou v podstatě možné dva způsoby:

1. zvýšení koncentrace vakancí a jejich difuzi
2. zvýšení hustoty dislokací a hranic zrn

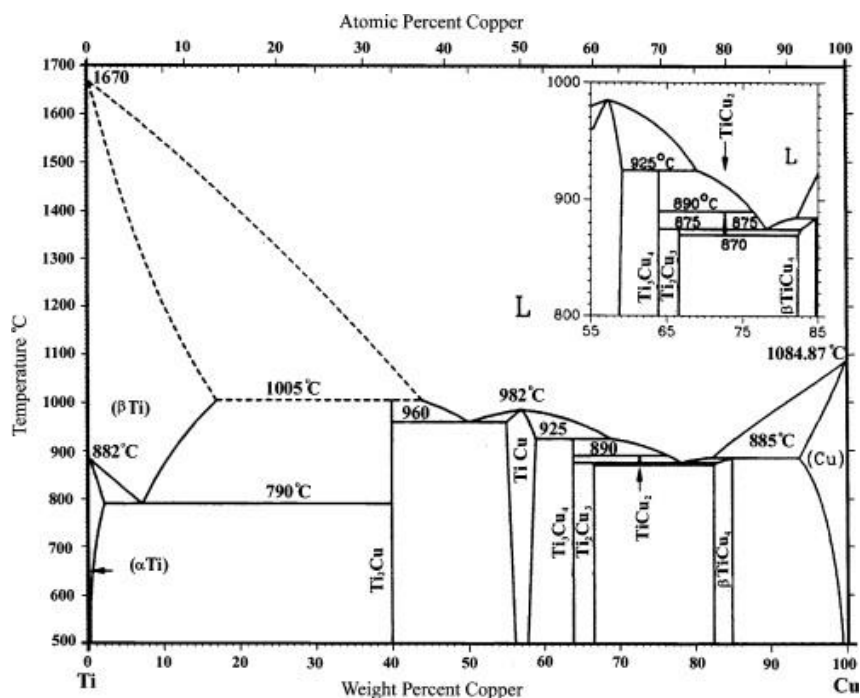
Zde se uplatňuje dodateční deformace prášku (mechanická aktivace) mletím, vysokorychlostním zhutňováním nebo elektrolytickým vylučováním při vyšší hustotě proudu.

Přebytek vakancí, které vznikají při uvedených způsobech zpracování, se však ve velmi krátké době zotavuje v čase 10⁻² s. Z tohoto důvodu jsou výše uvedené možnosti ovlivnění procesu slinování možné jen tehdy, kdy je k dispozici zdroj vakancí, který je činný při slinování po určitou dobu. Takový případ nastává, když v základním kovu je doprovodný kov rozpustný v množství okolo 15 %. Práškové částice se buď předem elektrolyticky povlékají nebo teprve v průběhu ohřevu výlisku na teplotu slinování obalují odpovídajícím kovem, který vzniká rozkladem dané kovové sloučeniny.

Závisí pak na velikosti parciálních difuzních koeficientů, lineárních rozměrech vrstev a částic, jestli se dosáhne aktivace celého objemu částice spojené s difuzí a tím urychlení smrštění, nebo je ovlivněna pouze povrchová zóna a pak je podporován hlavně růst kontaktní plochy.

7.4.3 Aktivace pomocí tekuté fáze

Existují mnohé systémy, které mohou být zhutněny slinováním v pevné fázi, při kterém vzniká část taveniny, což má pro celý proces značné výhody. Jak různorodé změny mohou být ve slinovaném systému, který se snaží dosáhnout rovnovážného stavu částečně roztavenou fází, dokumentuje vytvrditelná slitina Cu-Ti (obr. 7.31).



Obr. 7.31 Binární diagram systému Ti-Cu [10].

Procesy, probíhající během slinování vylisku ze slitiny Cu – Ti při teplotě 910 – 920 °C, vyrobeného z mísených práškových kovů (Ti 2-5%), jsou následující:

- Cu – má vyšší difuzní koeficient než Ti \Rightarrow Cu difunduje přednostně do Ti a mění jeho složení (v několika minutách se tvoří všechny intermetalické fáze dle binárního diagramu)
- Mezi Ti_2Cu_3 – $TiCu_3$ se krátkodobě vyskytne tekutá fáze. Tavenina smáčí Cu, která dosud obsahuje málo Ti a proniká do jejích dutin \Rightarrow zvyšuje se difuzní plocha (plocha Cu – tavenina).
- Rychlé vyrovnání koncentrace ve směru α krystalů \Rightarrow tavenina se obohacuje Cu a tuhne. Na místech Ti částic vznikají póry, α -krystaly jsou vytvrditelné.

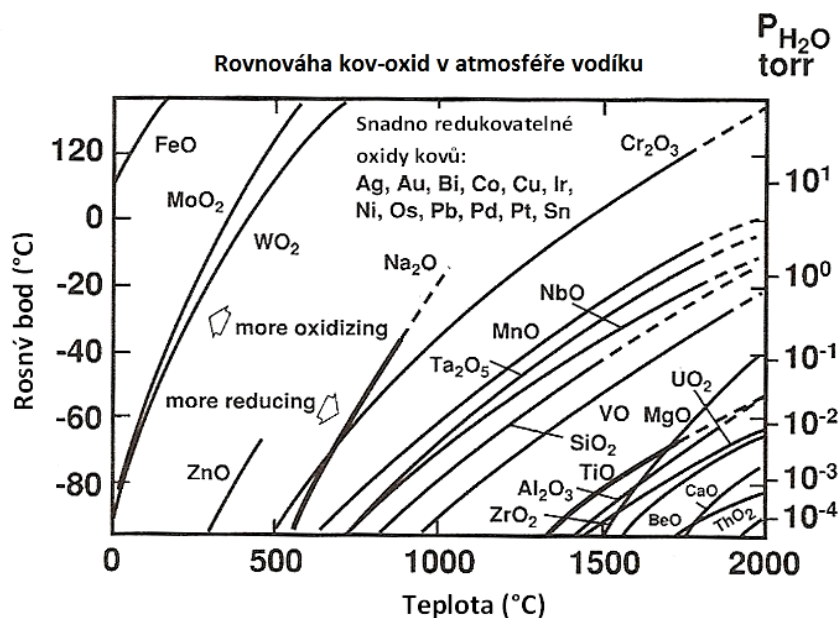
7.5 Technická zařízení a postupy

Vlastnosti slinutých výrobků jsou dány řadou faktorů, které se v procesu slinování vyskytují a musí být zajištěny tak, aby byly reprodukovatelné. Mezi důležité charakteristiky patří:

- Volba a kontrola pracovní teploty
- Použití vhodné pracovní atmosféry
- Způsob zajištění teploty
- Velikost, tvar a počet zpracovávaných vylisků apod.

7.5.1 Ochranná atmosféra

Z důvodu porézní struktury mají vylisky zvýšený sklon k reakci s okolní atmosférou. Slinovací atmosféra má proto velký vliv na proces slinování. Volba ochranného plynu se provádí s cílem zamezení oxidace vylisků v průběhu slinování, případně stávající oxidy redukovat a tím zvýšit kontakt mezi částicemi a zajistit transport materiálu v průběhu slinování (obr. 7.32). Nejčastěji používané ochranné plyny při slinování jsou uvedeny v tabulce 7.2.



Obr. 7.32 Závislost redukce oxidů kovů na rosném bodu vodíku a teplotě [2].

7.5.2 Slinovací pece

Hlavní funkce slinovacích pecí spočívá v zajištění podmínek pro dosažení požadovaného zhuštění materiálu – slinovacích procesů. V tabulce 7.3 jsou používané materiály rozděleny podle teplot slinování.

Tabulka 7.2 Ochranné plyny, používané při slinování.

Plyn	Materiál
H ₂	Fe, ocel + Cu, korozivzdorné ocele Cu, bronz, mosaz, SK, Mo, W
Štěpný plyn NH ₃	Fe, oceli + Cu, Cr, Mn, Ni, Si, Cu, bronz, mosaz, W, SK
Endoplyn	Fe, Fe – Cu slitiny, Fe – Ni, Fe – C, Cu, Ni, Ag,
Exoplyn	Fe, Fe – Cu, Cu slitiny, Ni slitiny, Ag
Vakuum	SK, Cr – Ni slitiny, reaktivní kov, Ti, Ta, Al, měkké magnety, karbonylové Fe, tvrdé magnety

Tabulka 7.3 Teploty slinování pro vybrané kovové a nekovové materiály.

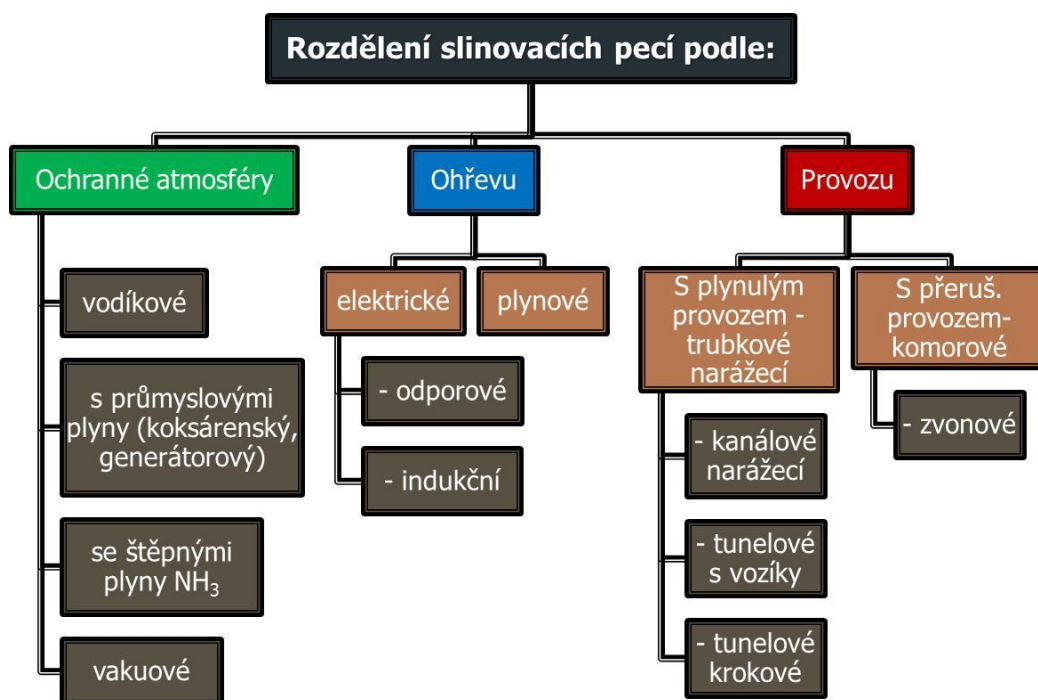
Materiál	Teplota slinování (°C)
Al	do 600
bronz	600 – 850
Cu	600 – 900
Ni	1000 - 1150
strojní součásti z Fe	1000 – 1300
nerez. oceli	1100 – 1350
měkké a tvrdé magnety	1200 – 1300
SK	1400 – 1500
nitridy	1400 – 2000
MoSi ₂	1700
Al ₂ O ₃	1800 – 1900
vysokotavitelné kovy W, Mo, Ta	2000 – 2900

Slinovací pece můžeme rozdělit následovně (obr. 7.33):

A. Podle ochranného plynu

B. Podle ohřevu

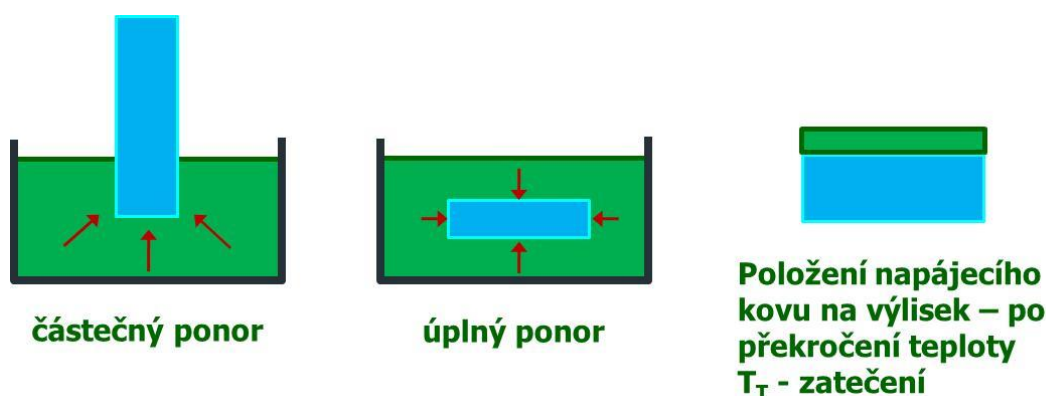
C. Podle provozu



Obr. 7.33 Rozdělení slinovacích pecí.

7.5.3 Napájení kovem

Napájení (infiltrace) kovem – napouštění výlisků, poloslitých nebo slitých kovových skeletů roztaveným kovem. Provádí se buď úplným ponořením do tekutého kovu nebo částečným ponořením, přičemž se tekutý kov nasaje do porézního kovového výlisku kapilárními silami. Dalším způsobem je položení nízkotavitelného kovu na porézní výlisek, do něhož po překročení teploty tání zateče a vyplní v něm póry a dutiny. Uvedené způsoby infiltrace jsou znázorněny na obr. 7.34.



Obr. 7.34 Způsoby napájení porézního výlisku roztaveným kovem.

Napájením můžeme připravit kompozitní materiály, které nelze připravit klasickou metalurgií, a jen velmi těžce se dají připravit cestou práškové metalurgie. Příklady těchto materiálů jsou uvedeny v tabulce 7.4.

Tabulka 7.4 Příklady napájených materiálů.

Základní materiál	Napájecí materiál	Oblast použití
W, Mo	Cu	El. kontakty
W, Mo, Ni	Ag	El. kontakty
Fe, ocel	Cu, Cu slitiny	Konstrukční prvky
Fe, Cu, Cu – Ni	Pb, Pb slitiny	Kluzné materiály
Ni – Cr – slit	Fluoridy	Kluzné materiály
Fe, bronz	Olej	Kluzné materiály
Grafit	Fe	Kluzné materiály
W	Ag, Cu	Trysky raket
W	Cu, Ni	Těžké kovy pro setrvačníky Kontejnery na jad. materiál
Ni Fe	Hg	Prvky pro radary



Řešené úlohy

Zadání a řešení praktických příkladů jako součást výukového textu

Příklad 7.1

V konečném stádiu slinování může plyn uzavřený v póru brzdit zhuštění. V kritickém bodě, kdy se zhuštění zastaví, bude povrchová energie sférických pórů v rovnováze s tlakem plynu:

$$2\gamma_{sv} / r = p_g$$

Je-li výlisek slinován v argonu při tlaku p_1 , pak poloměr póru při uzavírání pórů, které nastává při 8 % pórovitosti, je r_1 . Jaká bude konečná velikost póru, je-li $r_1 = 10 \mu\text{m}$, $p_1 = 101\,325 \text{ Pa}$ a $\gamma_{sv} = 2 \text{ J/m}^2$

♦ Řešení

Jestliže počet pórů a teplota je konstantní, pak:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

Konečná velikost pórů r_2 může být odhadnuta z následujícího vztahu:

$$r_2 = [r_1^3 \cdot p_1 / (2\gamma_{sv})]^{1/2}$$

$$r_2 = [(1 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 101325 / (2 \cdot 2)]^{1/2}$$

$$r_2 = 5.03 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 5 \mu\text{m}$$

Velikost pórů se bez ohledu na dobu slinování stabilizuje na konečné velikosti 5 μm .



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit.

Slinování

Difuze**Evaporace-kondenzace****Viskózní tok****Pórovitost****Infiltrace****Aktivace****Otázky k probranému učivu**

- 7.1. Které faktory ovlivňují slinování jednosložkových soustav?
- 7.2. Jaké jsou hlavní mechanismy transportu hmoty?
- 7.3. Charakterizujte stádia slinování
- 7.4. Kdy může vznikat kapalná fáze během slinování?
- 7.5. Jaký je princip infiltrace roztaveným kovem?
- 7.6. Jaká je funkce ochranných atmosfér?

**Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu**

- [1] KANG, Suk-Joong L. *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*. 1st ed. Oxford: Elsevier, 2005, 265 p. ISBN 07-50663855.
- [2] GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*. 2nd ed. Princeton: MPIF, 1994, 472 p. ISBN 1-878954-42-3.
- [3] GERMAN, R. M. *Sintering Theory and Practice*. 1st ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 1996, 568 p. ISBN 978-0471057864.
- [4] KRAUS, I. *Tepelné zpracování a slinování (přednášky)* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://tzs.kmm.zcu.cz/TZSprcelk.pdf>>.
- [5] THÜMLER, F., OBERACKER, R. *Introduction to powder metallurgy*. 1st ed. Cambridge: The University Press, 1993, 332 p. ISBN 0-901716-26-X.
- [6] SCHATT, W., WIETERS, K. P., KIEBACK, B. *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2nd ed. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag, 2007, 552 p. ISBN 978-3-540-23652-8.
- [7] *Kirkendall effect* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://blog.sciencenet.cn/blog-515308-391542.html>>.
- [8] *Contact angle* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Contact_angle.svg>.
- [9] *Behaviour of water drops on different surfaces* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <http://www.nature.com/nmat/journal/v1/n1/fig_tab/nmat715_F1.html>.
- [10] MASSALSKI, T. B. *Binary alloys phase diagrams* [CD-ROM]. Ohio: ASM international, 1996, version 1.0.
- [11] *ASM Handbook: Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*. Ed. Peter W. Lee. 1st ed. Materials Park: ASM International, 1998, 1147 p. ISBN 978-0871703873.
- [12] NEIKOV, O. D., NABOYCHENKO, S. S., MURASHOVA, I. V., GOPIENKO. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications*, 1st ed., 2009, Philadelphia: Elsevier, 671 p. ISBN 978-1-85617-422-0.
- [13] ANGELO, P., SUBRAMANIAN, R. *Powder metallurgy: science, technology and applications*. 1st ed. Delhi: PHI Learning Pvt, 2008. 312 p. ISBN 978-8120332812.

8. Výrobky práškové metalurgie



Čas ke studiu: 10 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Rozdělit výrobky práškové metalurgie
- Popsat aplikace výrobků na bázi železných a neželezných kovů
- Charakterizovat technologií výroby produktů práškové metalurgie



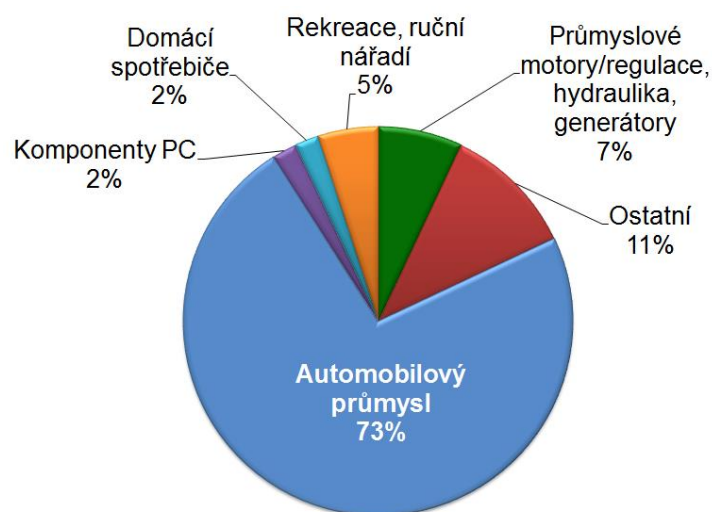
Výklad

Technologie práškové metalurgie se uplatňuje zejména v následujících oblastech:

1. **Výroba práškových kovů, jejich slitin a sloučenin jako materiálů pro přímé použití** – využití v nejrůznějších odvětvích techniky (ochranné a dekorativní povlaky, pyrotechnika, svařování a navařování, katalyzátory v chemickém průmyslu, cementační materiál pro hydrometalurgii apod.);
2. **Výroba materiálů a výrobků se speciálními vlastnostmi, kterých nelze dosáhnout klasickou metalurgií a zpracováním kovů** – slinuté karbidy, disperzně zpevněné materiály, pórovité kovové materiály, třecí a kluzné materiály, kontaktní materiály typu W-Cu, W-Ag, kompozice kovu s nekovem jako je Cu-C, Fe-C, Ag-CdO, supertvrdé materiály, aj.
3. **Výroba a zpracování materiálů a výrobků z běžných materiálů s obvyklými nebo také s vysokými technickými parametry, ale za výhodných technicko-ekonomických ukazatelů** – nižší výrobní náklady, nižší spotřeba kovů a energie, vhodné podmínky pro automatizaci procesů, úspory mzdových nákladů, apod.

Mezi hlavní omezení technologie práškové metalurgie lze zařadit vysokou cenu výchozích práškových materiálů, vysokou cenu lisovacích nástrojů, tvarové a velikostní omezení výrobků a nutnost optimální sériovosti, za kterou je zpravidla považováno 50 000 kusů výrobků.

Největší aplikace nacházejí výrobky práškové metalurgie v automobilovém průmyslu, dále v průmyslových motorech a generátorech, jako různé komponenty domácích spotřebičů a hobby náradích, elektronice, aj. (viz obr. 8.1).



Obr 8.1 Aplikace výrobků práškové metalurgie v různých průmyslových odvětvích.

Na obr. 8.2 jsou znázorněny komponenty v různých částech osobního automobilu, vyráběné práškovou metalurgií.

Hlavní skupinu výrobků představují materiály na bázi železa a neželezných kovů. Prášková metalurgie umožňuje vyrábět součásti, které jsou při vhodné volbě materiálu s ohledem na funkční vlastnosti a spolehlivost adekvátní součástí, vyrobených třískovým obráběním. Vlastnosti výrobků jsou dány především pórovitostí, složením použitým slitin a způsobem jejich výroby.



Obr. 8.2 Aplikace výrobků práškové metalurgie v různých částech osobního automobilu [1].

8.1 Výrobky z práškových materiálů (PM) na bázi železa

8.1.1 Výrobky PM na bázi železa s nízkou a střední pevností

Zlepšení pevnostních hodnot výrobků PM lze dvěma základními způsoby:

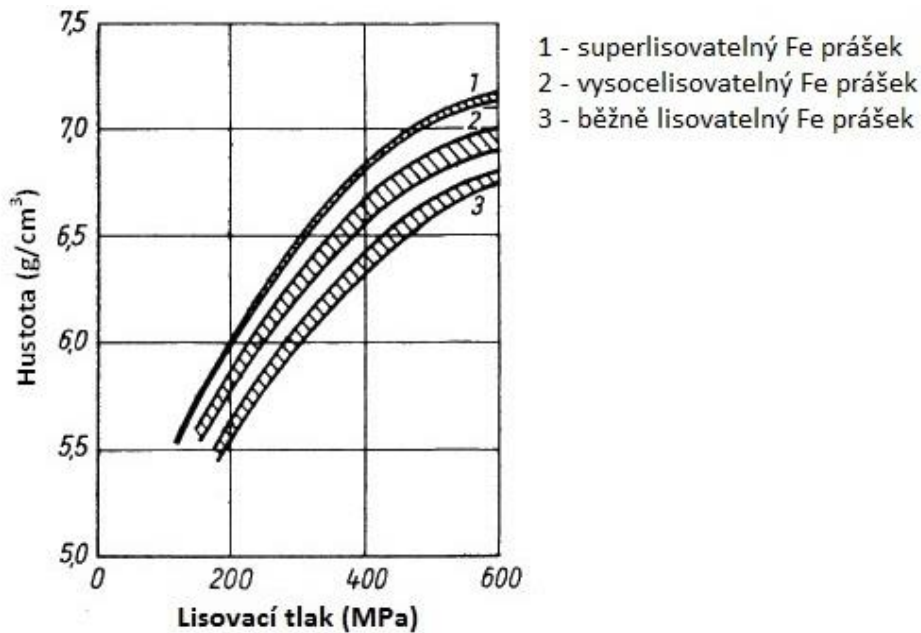
1. Snížením pórovitosti
2. Legováním vhodnými přísadami

Rozhodující vliv na snížení pórovitosti slinutého výrobku má již lisovatelnost prášku. Z obr. 8.3 je patrné, že i mezi nelegovanými Fe prášky jsou značné rozdíly v dosažitelné hustotě po lisování. Při využití všech technologických možností zhutnění (lisování, slinování, kování po slinování, HIP) a zbytkové pórovitosti 5 % je možné u železných nelegovaných prášků dosáhnout hodnoty pevnosti v tahu okolo 300 MPa a tažnosti do 25 %. Srovnání pevnostních charakteristik slinovaného železa a uhlíkové oceli, které jsou silně závislé na hustotě, vlastnostech prášku a podmínkách slinování, je patrné na obr. 8.4. Hlavními aplikacemi nelegovaného práškového železa je výroba strojních součástí pro nízká zatížení a výroba měkkých magnetů, které pracují v elektrických polích stejnosměrného proudu.

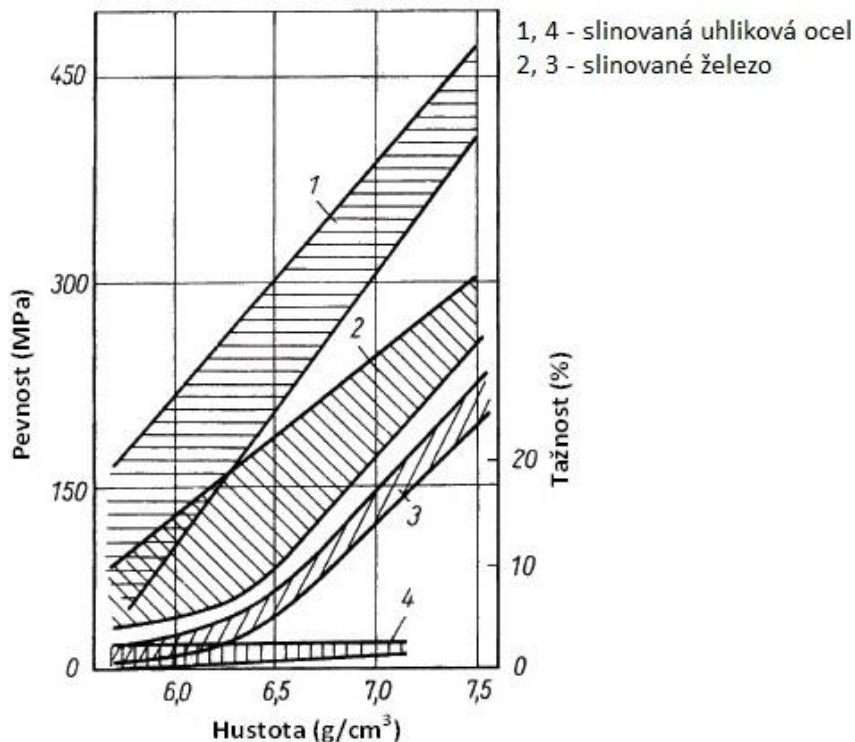
Slitiny na bázi železa lze připravit různými metodami:

1. Mísením prášků elementárních kovů nebo předslitin
2. Difuzním legováním prášků

3. Použitím předslitin, připravených např. atomizací taveniny
4. Mísením prášků elementárních kovů a předslitin, tzv. hybridní slitiny



Obr. 8.3 Srovnání lisovatelnosti různých typů Fe-prášků [2].

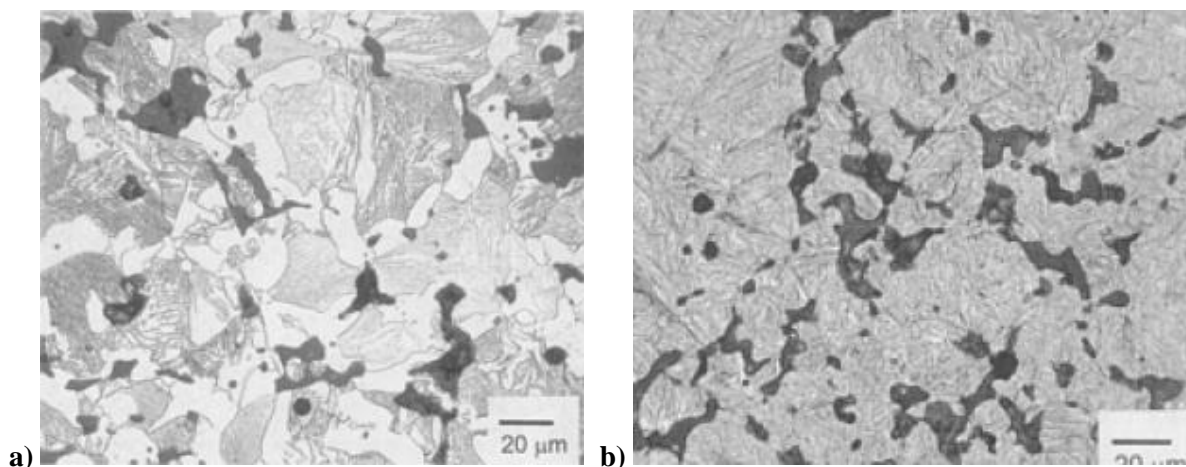


Obr. 8.4 Srovnání pevnostních charakteristik slinovaného železa a uhlíkové oceli [2].

Po slinování vykazují uhlíkové ocele feritickou-perlitickou strukturu (obr. 8.5a). Jejich pevnost lze při hustotě cca 7.2 g/cm^3 ($\rho_{\text{rel}} = 90 \%$) a podeutektoidním obsahu C zvýšit kalením ze 400 MPa na 700 MPa za vzniku martenzitické struktury (obr.8.5b).

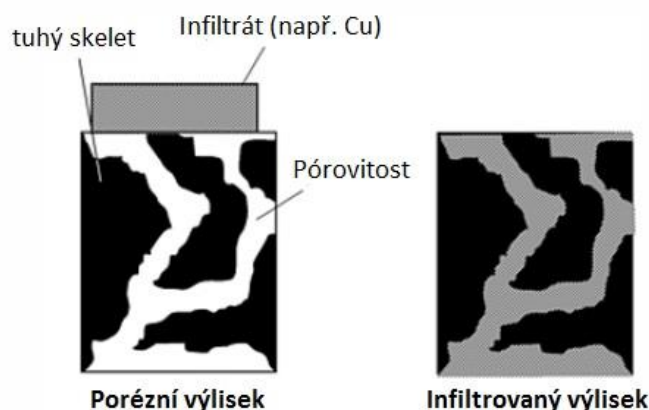
Kromě železných a ocelových prášků jsou používány směsi prášku Fe a grafitu nebo bílé litiny s obsahem C okolo 3 % a směsi s částečně oduhličeným litinovým práškem. Širší aplikace slinutých materiálů na bázi Fe-C jsou omezeny těmito faktory:

- nutnost slinování v neoduhlčující atmosféře, která technologii prodražuje
- dosažení nízké tažnosti, která limituje jejich použití na zúženou oblast, např. výroba součástí tlumičů.



Obr. 8.5 Mikrostruktura nízkouhlíkové oceli ve slinovaném stavu (a – feriticko-perlitická struktura) a po tepelném zpracování (b – martenzitická struktura) [3].

Další aplikací jsou slitiny na bázi železa s přísadou Cu, Ni a Mo v kombinaci s C, příp. i P, které vykazují zvýšené pevnostní charakteristiky. Jednoduchým slisováním a následným slinováním lze u těchto slitin dosáhnout pevnosti 400 až 600 MPa při tažnosti 2 – 20 %. Uvedené legující prvky mají na procesy práškové metalurgie velmi pozitivní vliv. Měď má mírný redukční účinek na oxidy, nikl a molybden usnadňují slinovací proces, který v důsledku tvorby vazeb s legujícími přísadami může probíhat za snížených teplot pod 1150 °C. Mědi je možné ovlivňovat i přesnost výrobků. Tzv. infiltrace (sycení) mědi umožňuje získat výrobky jen s omezenou pórovitostí a tím i zvýšenou pevností. Princip infiltrace, při které dochází k vyplnění vzájemně propojených pórů v konstrukčních částech slitinou o nižší teplotě tání než základní materiál, je znázorněn na obr. 8.6. Podobné nebo lepší pevnostní charakteristiky než slitiny Fe-Cu vykazují slinuté výrobky na bázi Fe-Ni, příp. Fe-Ni-Cu, které mají i zvýšenou tažnost a dobrou svařitelnost.



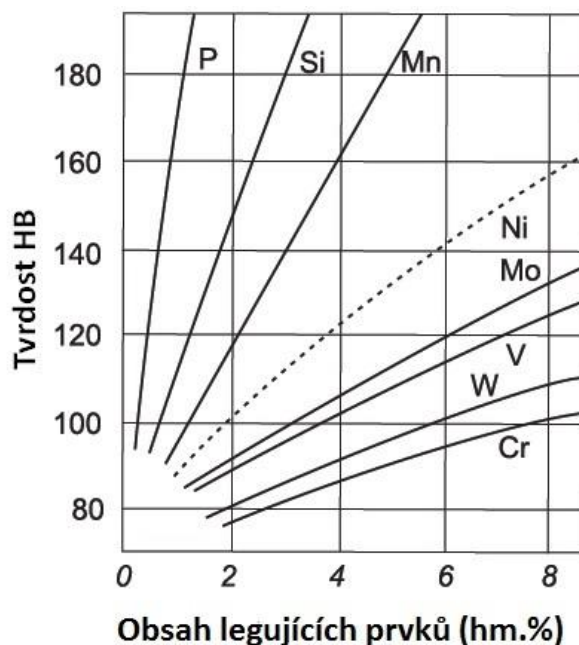
Obr. 8.6 Princip infiltrace výrobků mědi [3].

8.1.2 Výrobky PM na bázi železa s vysokou pevností

Pevnost 600 až 700 MPa, kterou lze dosáhnout při dodržení optimálních podmínek slinování u systémů Fe-Cu-Ni, může být dále zvýšena legováním uhlíkem. Vyšší obsah uhlíku však zhoršuje lisovatelnost prášku a slinování musí být prováděno v přísně kontrolované atmosféře nebo vakuu. Produkty o hustotě 7.2 g/cm³, které obsahují 7 % Ni, 2.5 % Cu a 0.7 % C, vykazují ve slinovaném

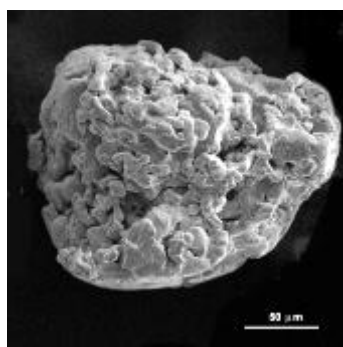
stavu pevnost 640 MPa, tažnost 3.5 % a tvrdost 90 HRB. Ve vytvrzeném stavu se pevnost zvýší až na 1060 MPa a tvrdost nad 44 HRC, přičemž tažnost se sníží na 1 až 2 %.

U přesných výrobků dává uhlík v kombinaci s ≤ 5 % Ni a ≤ 2 % Mo možnost zušlechtění oceli. Vyvinuté vysocepevné oceli s obsahem cca 7 % Ni a 0.8 % C vykazují pevnost až 900 MPa. Nevýhodou je smrštění, přesahující 2 %, takže tento typ oceli není vhodný pro přesné výrobky. Tento nedostatek je však možné odstranit následnou kalibrací výrobku a dalším legováním prvky, které smrštění omezují. Vliv různých legujících prvků na tvrdost železa je patrný na obr. 8.7.



Obr. 8.7 Vliv legujících prvků na tvrdost železa [2].

Pro PM jsou vhodné difuzně legované prášky Fe, které si zachovávají výhody dobré lisovatelnosti nelegovaného Fe prášku a omezují nevýhody multi-komponentních směsí, související s tendencí k jejich odměšování. Např. společnost Högenäs vyrábí prášky typu Distaloy (obr. 8.8), legované Ni, Cu a Mo, které mají lisovací vlastnosti srovnatelné jako Fe prášek. Potřebné chemické složení oceli je dosaženo přidávkem grafitu, takže materiál je vhodný i pro kalení a zušlechtování.

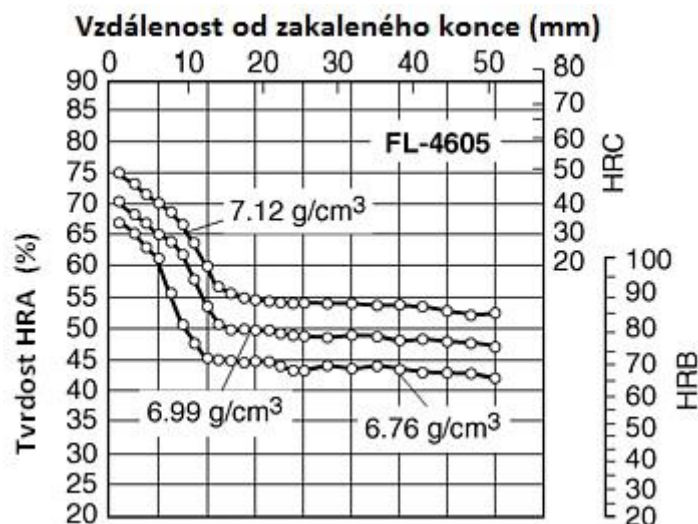


Obr. 8.8 Jemné částice mědi difuzně vázané na povrchu Fe částice (Distaloy MH) – SEM snímek [4].

Výroba produktů PM z práškových ocelí, legovaných všemi komponentními prvky, se musí vyrovnat s problémy, které vyplývají z nízké tvařitelnosti částic (nevyhovující lisovací vlastnosti), nutnosti slinování za vyšších teplot (≥ 1250 °C) a dodržování přesného složení ochranné atmosféry.

Příznivý vliv na slinování předlegovaných komponent práškové směsi mají karbidy, např. Cr_2O_3 , který je relativně odolný proti oxidaci a dobře difunduje do železa.

Oceli legované manganem pro výrobu přesných výrobků mají přednost v jejich dobré kalitelnosti a v nízkých nákladech na legující přísady. Difúzně závislá tvorba slitin však vyžaduje pro docílení požadovaných vlastností teploty slinování okolo 1280 °C, suchou ochranou atmosféru (štěpený amoniak) s dodatečným čištěním na getrech (aktivní materiál, který chemicky váže nebo adsorbuje atomy či molekuly plynu a při daných podmínkách je dále neuvolňuje). Slinovací proces je urychlován tvorbou přechodné kapalné fáze, která se tvoří na základě vzniku sloučenin (eutektik) na bázi Fe-Me-C (Me – legující prvek) s teplotou tání mezi 1080 až 1210 °C. Smrštění, ke kterému jsou tyto oceli náchylné, lze kompenzovat přísadou Cu o 2 %. Protože kalitelnost ocelí je silně závislá na hustotě, je technologie jejich výroby založena na dvojnásobném slinování, příp. kování prášků. Závislost prokalitelnosti na hustotě oceli je patrná na obr. 8.9.



Obr. 8.9 Závislost křivky prokalitelnosti na hustotě slinované oceli (1.8 % Ni, 0.65 % Mo) [3].

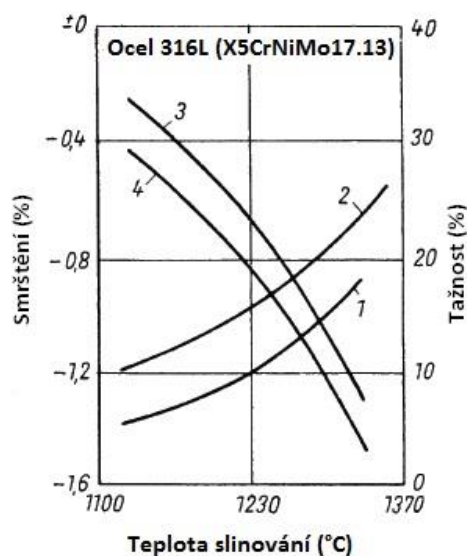
Dvojnásobným lisováním a slinováním lze získat tvarové výrobky s hustotou 7.3 g/cm³ a pevností 700 MPa. Následným kováním je možné zvýšit pevnost až na 1000 MPa a hustotu 7.7 g/cm³. Další zvýšení pevnosti v rozmezí 1190 až 1950 MPa se realizuje stárnutím oceli.

8.1.3 Výrobky PM z korozivzdorných ocelí

U metastabilních austenitických slitin Fe-Ni a Fe-Cr-Ni je možné termomechanickým zpracováním dosáhnout pevnosti ≥ 1500 MPa i při zachování vynikající tažnosti. Obdobných vlastností těchto slitin lze dosáhnout i cestou práškové metalurgie. Ocel typu Maraging s vysokým obsahem legujících prvků může mít následující složení: 15 % Ni, 7 % Co, 5 % Mo a ≤ 3 % Ti nebo Al. Tyto austenitické oceli, které se slinují ve vakuu, dosahují po martenzitickém kalení pevnost mezi 800 až 1800 MPa a tažnost do 4 %. Výroba přesných výrobků je však ztížena vysokým smrštěním (až 3 %). Přítomnost Ti nebo Al v zakalitelných ocelích sice ovlivňuje tvorbu vylučovaných intermetalických sloučenin (např. Ni₃Al), avšak vysoká afinita těchto kovů ke kyslíku ztěžuje slinovací procesy v ochranné atmosféře. Zásadně se dají uvedené obtíže řešit zvýšením legujících příměsí na 18 % Ni, 8 % Co a 7 % Mo bez Ti a Al.

V případech, kdy je na ocele kladen požadavek vysoké korozní odolnosti, jsou používány feritické nebo austenitické oceli. Oba typy ocelí lze připravit technologií práškové metalurgie ze směsi komponent nebo ocelových prášků žádaného složení z důvodu zaručené homogenity. Přes vysokou afinitu chromu ke kyslíku nalezy v práškové metalurgii uplatnění především chrom-niklové ocele. Při slinování se používá vysoce čistý a suchý plyn, např. štěpený amoniak, vodík nebo vakuum. Mechanické vlastnosti a korozní odolnost vylisků závisí vedle vlastností prášků silně i na podmínkách slinování, případně na možnosti redukce oxidických povlaků a zabránění zpětné (další) oxidaci. Slinovací teplota se obvykle pohybuje mezi 1120 až 1320 °C, přičemž doba slinování je okolo 120 min. Závislost délkové změny (smrštění) a pevnostních charakteristik na podmínkách slinování je patrná na obr. 8.10. Rozměry výrobků z korozivzdorných ocelí se pohybují od nejmenších pro

elektroniku a jemnou mechaniku až o střední velikost pro stroje, dopravní techniku nebo přístroje pro domácnost.



Obr. 8.10 Závislost délkové změny (smrštění) a pevnostních charakteristik na podmínkách slinování: 1,3 – tažnost, resp. smrštění po slinování v štěpeném NH₃; 2,4 - tažnost, resp. smrštění po slinování ve vodíku [3].

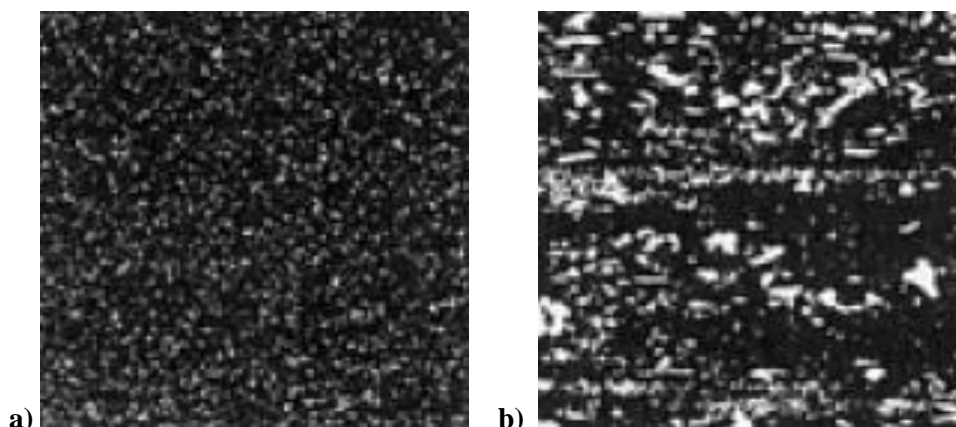
Pokud jsou dány vysoké požadavky na přesnost, používá se technika dvojnásobného slinování, která omezí smrštění a zlepšuje tažnost, má však nepatrný vliv na dosaženou pevnost. Příměsi, které vytvářejí v průběhu slinování tekutou fázi, jako např. slitiny legované borem nebo Cu₃P a Ni₃P, představují alternativu k dvojnásobnému slinování. Silně zhušťující účinek dovoluje snížit teplotu slinování pod 1250 °C. Pevnost těchto ocelí dosahuje hodnoty 500 MPa při tažnosti 12 až 20 %. Dosahovaná hustota se pohybuje od 7.3 až 7.75 g/cm³, která je však doprovázena velkým smrštěním (nad 3 %). Zbytková pórovitost snižuje korozní odolnost ocelí, kdy za nepříznivých podmínek může dojít k nerovnoměrné korozi upřednostněné v pórech.

8.1.4 Slinované rychlořezné oceli

Rychlořezné oceli patří ke skupině ledeburitických ocelí. Při tuhnutí těchto typů ocelí dochází ke vzniku nehomogenní struktury v důsledku makro- i mikro-segregace krystalů primárních karbidů (obr. 8.11). Omezení nehomogenit chemického složení je dosaženo odléváním ingotů menších rozměrů a urychleným ochlazením taveniny. Dosažení požadované tvrdosti, rezných vlastností, otěruvzdornosti a stálosti tvaru nástroje je zajišťováno vysokým stupněm tváření za tepla, jejímž výsledkem je změna struktury materiálu.

Prášková metalurgie umožňuje vyloučit metodou atomizace taveniny makro-segregaci a podstatně omezit i mikro-segregaci rychlým ochlazením a tuhnutím částic získaného prášku. Zjemnění částic prášku rychlořezné ocelí, které by vedlo ke zlepšení lisovatelnosti, není použitelné v důsledku nepřijatelného zvýšení obsahu kyslíku. Zvýšený obsah kyslíku ztěžuje dodržení přesně vymezeného obsahu C, jenž rozhoduje o konečné tvrdosti oceli.

Uspokojivé řešení dosažení vysoké hustoty (pórovitost ≤ 1 %) spočívá v použití slinování kováním a u výroby poloproduktů izostatického lisování za tepla (HIP). Další ekonomicky výhodná alternativa je výroba tvarovaných nástrojů lisováním prášku v matricích a slinováním, přičemž použitý prášek se získá atomizací taveniny s následným tepelným zpracováním pro zlepšení jeho lisovatelnosti. Po lisování v matricích nebo izostatickém lisování za studena jsou výlisky slinovány ve vakuu při teplotě ≤ 1200 °C po dobu 30 až 240 minut.



Obr. 8.11 Srovnání mikrostruktury nástrojové oceli, vyrobené práškovou metalurgií (a) a odléváním (b) [3].

První průmyslově zavedený způsob výroby produktů z prášků rychlořezných ocelí spočívá v atomizaci oceli interním plynem za vzniku sférických částic s velikostí okolo 100 μm a obsahem kyslíku < 100 ppm, v izostatickém lisování za studena a lisování za tepla do bloků (obr. 8.12). Následuje kování nebo válcování. Zbytkový materiál kapsle je odstraňován v poslední fázi výroby např. soustružením, frézováním, apod.



Obr. 8.12 Schematické znázornění jednotlivých kroků výroby rychlořezných ocelí [3].

8.2 Výrobky PM z neželezných kovů

Objem slinovaných výrobků z neželezných kovů je s ohledem na jejich cenu a nižší pevnostní hodnoty ve srovnání s ocelovými výrobky nižší. Z hlediska poměru pevnosti k hmotnosti nenabízí tyto materiály žádné výhody. Upřednostňují se v případě, kdy slinovaný materiál vykazuje vyšší elektrickou a tepelnou vodivost a vyšší korozní odolnost. Chemická stabilita je u výrobků na bázi mědi srovnatelná s austenitickými chrom-niklovými oceli a u slitin 65 % Ni + 35 % Cu dosahuje za určitých podmínek ještě vyšších hodnot odolnosti. Na rozdíl od korozivzdorných ocelí se u těchto typů materiálů nevyskytují problémy s přípravou technologií práškové metalurgie. Tyto skutečnosti a funkční možnosti, které slinované produkty z neželezných kovů nabízejí, jsou využívány např. pro

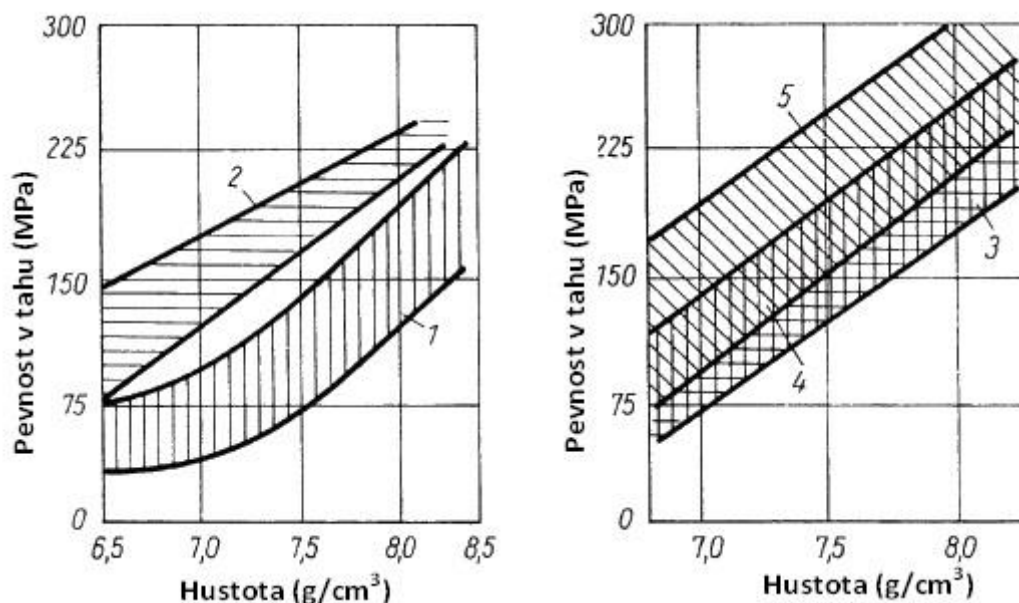
přípravu filtrů, kluzných ložisek, frikčních materiálů a kontaktů pro elektrotechnické aplikace.

8.2.1 Slinované výrobky na bázi mědi

Měděné prášky umožňují dosáhnout vysoké hustoty po lisování. Slinování probíhá při poměrně nízké teplotě za použití ochranných atmosfér různého složení (štěpený NH_3 , N_2 , H_2 ...). Aby se zabránilo vodíkové nemoci, je nutné používat dobře vysušené ochranné plyny a především předredukované Cu prášky. Zvláštní pozornost vyžaduje slinování mosazi, kde je nezbytné zamezit odpařování zinku. Slinování se v tomto případě provádí buď v uzavřených retortách, kde se ustaví potřebný parciální tlak Zn nebo za přítomnosti CO, který zabrání oxidaci zinku během slinování.

Slinovací teplota Cu a jejich slitin leží mezi 600 až 1000 °C, u Cu-Ni slitiny může dosáhnout až 1300 °C. Doba slinování se pohybuje od 30 minut do několika hodin – např. u Cu-Ni práškové směsi je slinovací doba až 8 hodin z důvodu zajištění vysoké homogenity slitiny. Materiál lze připravit z předem nalegovaných prášků s příměsí několika % legujících prvků, nebo mísením elementárních prvků za vzniku práškové směsi.

Oproti železným práškům se používají nižší lisovací tlaky. Pro zajištění hustoty 7 g/cm³ (20 % pórovitost) je nutný tlak 350 MPa, pro hustotu 8 g/cm³ (9 % pórovitost) je zapotřebí 650 MPa. Mimo lisovacího tlaku lze vyšší hustoty dosáhnout použitím vhodné kombinace % podílů velikostních frakcí prášků. Zvyšující se obsah legujících prvků jako Zn nebo Sn zhoršuje lisovací vlastnosti prášku. Na obr. 8.13 jsou patrné pevnostní charakteristiky slinovaných výrobků na bázi neželezných kovů, které jsou závislé na jejich finální hustotě.



Obr. 8.13 Pevnostní charakteristiky slinovaných výrobků na bázi neželezných kovů v závislosti na hustotě: 1 – měď, 2 – CuSn10, 3 – CuZn10, 4 – CuZn20, 5 – Ni-Ag [2].

Obecně nízké pevnosti mědi, dosahované zejména při nízké hustotě, a relativně velkému smrštění, které souvisí s vysokou slinovací teplotou, lze předcházet dvojnásobným slinováním. Z hlediska elektrické vodivosti nedosahují ani materiály z vysoce čisté mědi s velmi vysokou relativní hustotou hodnot OFHC mědi (oxygen free, high conductivity).

U bronzů je nezbytné použití dvojnásobného slinování v případě, kdy se vyrábí z práškové směsi elementárních prvků a je vyžadována vysoká homogenita slitiny. Výlisky mají tendenci ke zvětšování objemu, které je zapříčiněno tvorbou směsných krystalů (mají větší specifický objem) s nataveným Sn, který se v Cu rozpouští. Výrobky z nalegovaných bronzových prášků vykazují nepatrné smrštění jen tehdy, pokud je prášek před lisováním podroben homogenizačnímu žíhání, tj. je odstraněna δ - fáze. Mosazi i Cu-Ni slitiny mají v dané oblasti dosahovaných hustot rovněž tendenci

ke smrštění.

Zvláštní pozici mezi slinovanými materiály na bázi mědi zaujímají beryliové bronzy a slitiny Cu-Ti. Pro přípravu Be-bronzů s 2 % Be se používá elektrolytický Cu prášek a předslitina Cu-Be s 26 % Be. Při hustotě 8 g/cm³ dosahují po rozpouštěcím žíhání a vytvrzování pod dobu 3 hodin na teplotě 310 °C tvrdost 195 HB. Homogenní strukturu lze získat slinováním heterogenní práškové směsi při teplotě 840 až 920 °C po dobu 3 až 8 hodin.

Cu-Be slitiny vyžadují vzhledem k toxicitě Be zvláštní opatření a jejich příprava, která vyžaduje homogenní chemické složení před rozpouštěcím žíháním, je časově náročná. Proti tomu slinování slitin Cu-Ti s 1.5 až 5 % Ti je poměrně jednoduché. Tyto slitiny se připravují ze směsi práškových kovů (prášek slitiny žádaného složení není kvůli tvorbě Ti oxidů na povrchu částic vhodný) o velikosti částic ≤ 40 μm, předredukovaných vodíkem při teplotě ≤ 500 °C. Lisovatelnost směsi prášku odpovídá měděnému prášku. Slinování probíhá při teplotě 900 až 1000 °C po dobu 2 až 30 minut pod ochrannou atmosférou inertního plynu, která eliminuje hydridaci Ti. Nad 900 °C dochází k tvorbě eutektické, příp. nadeutektické taveniny, která podstatně urychluje homogenizaci a zhuštění heterogenní směsi v průběhu slinování. Volbou podmínek slinování lze řídit tvorbu sloučenin tak, že při pouze částečném rozpuštění Ti v Cu ve slinovaném materiálu lze získat po vytvrzení vysokou elektrickou vodivost při menší tvrdosti, nebo při rozsáhlejšímu rozpuštění Ti lze získat velkou tvrdost při nižší elektrické vodivosti. U slitin s obsahem Ti okolo 3 % je přednostně sledována dosažitelná tvrdost. U slitin s obsahem Ti okolo 1.4 % se dosahuje velmi dobré elektrické vodivosti, jejíž hodnota závisí na teplotě slinování a rozpouštění Ti v Cu.

8.2.2 Slinované výrobky na bázi hliníku

Z hlediska použití nabízejí slinuté materiály na bázi hliníku příznivý poměr pevnosti k hmotnosti v oblasti do 450 MPa ve srovnání s materiály na bázi železa a mědi, příznivou korozní odolnost a vhodnost k elektrochemické povrchové úpravě (eloxování). Problémy, které se vyskytují při slinování, souvisí s oxidy na povrchu částic, vznikající obvykle již při výrobě prášku. Obsahu kyslíku v prášcích bývá ≤ 2 %, přičemž oxidy nejsou v průběhu slinovacího procesu redukovatelné. Příprava Al prášků atomizací taveniny interním plynem dovozuje snížení obsahu kyslíku pod 0.3 %.

Při výrobě tvarových výrobků jsou používány prášky nelegovaného Al (s obsahem příměsí cca 0.15 % Fe, 0.1 % Si, 0.3 % Al₂O₃), Cu, Mg, Mn, Zn nebo Si. Prášky uvedených přísadových prvků vykazují teplotně závislou rozpustnost Al, což umožňuje vytvrzení slinovaných výrobků. V průběhu slinovacího procesu se tvoří nové fáze včetně nízkotavitelných, které směs prášku s postupem slinování homogenizují. Všechny slitiny obsahují Mg na podporu slinování, který pomáhá rozbít oxidickou vrstvu na povrchu Al-částic před slinováním tvorbou eutektika AlMg při 450 °C, s následnou tvorbou spinelu MgAl₂O₃.

Směsi prášku se lisují při tlacích 140 až 550 MPa. Vzhledem k vysoké tažnosti hliníku lze dosáhnout vyšší hustoty než v případě Fe nebo Cu prášků. Slinování obvykle probíhá v dusíku, méně ve vakuu nebo štěpném amoniaku. Ostatní redukční nebo inertní atmosféry vedou ke zhoršení vlastností slinutého materiálu. Nelegovaný prášek je možné cyklickým slinováním při teplotě 600 až 660 °C po dobu 1 hodiny ve vakuu plně zhustit bez nežádoucích rozměrových změn. Práškové směsi vyžadují z důvodu tvorby nových fází (sloučenin) přísnou kontrolu slinovacího procesu.

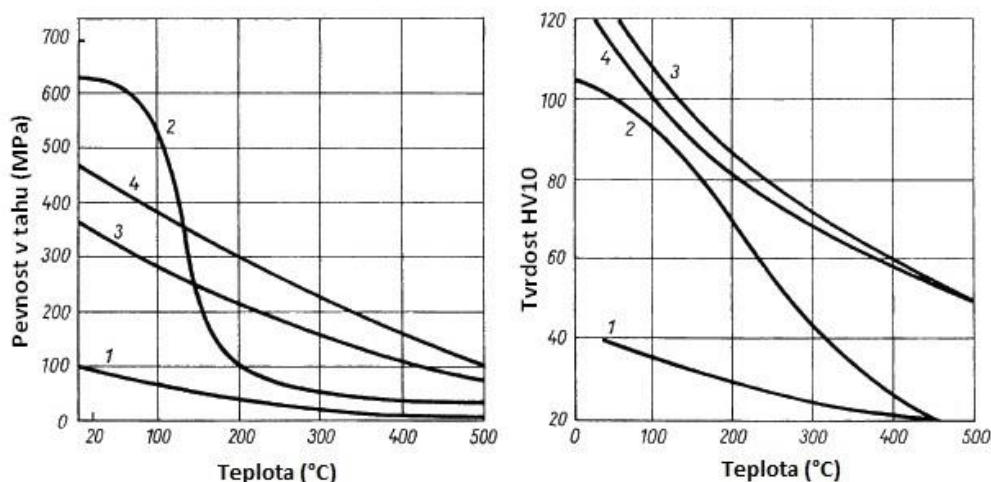
Mezi základní slitiny na bázi hliníku, připravované práškovou metalurgií, patří:

- 1. Slitiny na bázi Al-Si** – metody PM umožňují připravit materiály s jemnou a homogenní mikrostrukturou, které nelze získat konvenčními metodami (odlíváním), např. hypereutektické slitiny typu Al-Si (obsah Si vyšší než 20 % - Al₂₆Si₈Ni). Křemík má velmi malou rozpustnost v hliníku, proto precipituje jako čistý křemík, který svojí tvrdostí zvyšuje odolnost materiálu proti otěru. Zvýšení mechanických vlastností a tepelné stability struktury lze dosáhnout legováním Ni, Fe, Mn aj. Ni vytváří s Al důležitou intermetalickou fází Al₃Ni, která je teplotně stabilní v důsledku nízké difuzivity Ni a jeho velmi malé rozpustnosti v Al. Částice Al₃Ni zpevňují hranice zrn a brání jejich růstu při zvýšených teplotách.
- 2. Slitiny na bázi Al-Fe** – připravují se metodou rychlého ztuhnutí (např. atomizací taveniny). Legování železem zvyšuje pevnost hliníku při vysokých teplotách díky disperzi částic sekundární

fáze. Intermetalické fáze Al_5Fe_2 , Al_3Fe se vyznačují velmi vysokou teplotou tavení. Slitiny typu Al-Fe-X (X = Ce, Mo, Cr, V) vynikají dobrými mechanickými vlastnostmi za zvýšených teplot. Pevnost a vysoká teplotní stabilita je dána jemně dispergovanými částicemi nekoherentních intermetalických fází, které brzdí pohyb hranic zrn. Mechanické legování umožňuje získat slitiny s extrémně jemnými zrny, které jsou stabilizovány jemnými disperzními částicemi oxidu a karbidu hliníku. Díky ultrajemné mikrostruktuře se tyto slitiny vyznačují vysokými pevnostními charakteristikami. Technologie mechanického legování umožňuje získat slitiny s extrémně jemnými zrny stabilizovanými jemnými disperzními částicemi oxidu a karbidu hliníku.

3. **Slitiny na bázi Al-Mg** – připravují se mechanickým legováním a vynikají zvýšenou pevností bez ztráty houževnatosti nebo korozní odolnosti. Např. slitiny Al4Mg0.8O1.1C a $\text{Al4Cu1.5Mg0.8O1.1C}$ se vyznačují atraktivní kombinací pevnosti v tahu, lomové pevnosti, houževnatosti a korozivzdornosti. Předností těchto slitin je 5 % snížení měrné hmotnosti v porovnání s jinými vysoce pevnostními slitinami (aplikace v leteckém průmyslu).
4. **Slitiny na bázi Al-Ti** – připravují se mechanickým legováním. Ti má velmi nízkou rozpustnost v Al. V procesu mletí dochází k výraznému zjemňování titanových částic a následnou reakci in situ v procesu ohřevu během zhuňování prášku vznikají částice TiAl_3 . Tyto slitiny se vyznačují ultrajemnou teplotně stabilní strukturou s jemnými a rovnoměrně rozloženými částicemi TiAl_3 (20 až 250 nm).
5. **Slitiny na bázi Al- Al_4C_3** - tyto disperzně zpevněné slitiny (např. DISPAL a TEDAL) se připravují metodou reakčního mletí. Struktura slitin závisí na množství disperzoidu $\text{Al}_4\text{C}_3 \Rightarrow$ strukturu materiálu DISPAL s 1 obj.% disperzoidu charakterizují nerovnoosá zrna protáhlá ve směru průtlačného lisování s velikostí ve směru kolmém na směr lisování 1.4 až 1.6 mm; struktura materiálu s 10 obj.% Al_4C_3 tvoří rovnoosá zrna s velikostí 0.6 až 0.8 mm \Rightarrow výrazné strukturální změny ovlivňují pevnostní charakteristiky.
6. **Slitiny na bázi Al- Al_2O_3** – připravují se zejména průtlačným lisováním práškové směsi. Zpevnění těchto slitin je založeno na superpozici disperzního zpevnění oxidickými částicemi a zpevnění subzrnem.

Na obr. 8.14 je znázorněna teplotní závislost pevnosti a tvrdosti různých slinovaných výrobků na bázi hliníku.



Obr. 8.14 Teplotní závislost pevnosti a tvrdosti různých slinovaných výrobků na bázi hliníku: 1 – 99 % Al; 2 – AlZnMgCu; 3 – SAP s 10 % Al_2O_3 ; 4 – Al s 4 % C jako Al_4C_3 [2].

Al-slitiny získané metodou rychlé solidifikace lze z hlediska jejich vlastností a využitelnosti rozdělit do tří základních skupin:

- **Vysoce pevné otěruvzdorné a korozivzdorné slitiny** – Al-Si, Al-Si-Fe, Al-Zn, Al-Zn-Mg-Cu-Ni-Zr. Aplikace: v automobilovém průmyslu na výrobu pístů, vahadel, ojnic, synchronizačních kroužků, nábojů a disků brzd, dílů pro kompresory (lopatky, rotory, pouzdra) a pro elektronické součástky.

- **Slitiny pro použití za zvýšených teplot (480 °C)** – Al-Fe-Mo, Al-Fe-Ce, Al-Fe-C-Si, Al-Cr-Zr. Aplikace: v leteckém průmyslu jako náhrada titanových slitin v konstrukčních částech letadel; jejich předností je snížení hmotnosti nadzvukových a bojových letadel o 10 až 12 % a u dopravních letadel o 5 až 10 %.
- **Slitiny s nízkou měrnou hmotností a zvýšeným modulem pružnosti** – Al-Li, Al-Li-Zr, Al-Li-Mg, Al-Li-Cu, Al-Li-Cu-Mg, Al-Li-Cu-Mg-Zr. Hlavním legujícím prvkem je lithium v rozsahu 1.5 až 3.5 %, což umožňuje snížení výrobků o 7 až 12 %; každé procento lithia ve slitině snižuje měrnou hmotnost o 3 % a zvyšuje modul pružnosti zhruba o 6 %.

8.2.3 Slinované výrobky na bázi titanu

Asi 65 % slinovaných výrobků na bázi titanu nachází uplatnění v letecké technice. Komponenty, vyráběné práškovou metalurgií přinášejí oproti konvenční výrobě 50 až 80 % úspory na strojním obrábění a úsporu materiálu 70 až 80 %.

Slinované výrobky na bázi titanu se připravují ze směsi prášku čistého titanu a legujících přísad nebo prášku předlegovaného titanu a legujících přísad, případně se může použít prášek slitiny odpovídajícího složení. Prášky jsou dobře lisovatelné za studena v matici nebo pomocí izostatického lisování. Slinování probíhá ve vysokém vakuu mezi 1100 až 1300 °C. Obtížněji lisovatelné legované prášky jsou formovány při teplotách 900 až 950 °C lisováním v maticích, případně izostatickým lisováním, nebo jsou kovány z předslinutých polotovarů.

Statická pevnost slinovaných součástí (tahová pevnost, mez kluzu, lomová pevnost) je srovnatelná nebo lepší než v případě válcovaných nebo kovaných materiálů, avšak tvařitelnost je o něco nižší. Zvýšené požadavky na dynamickou pevnost lze splnit dosažením vysoké hustoty s využitím metody HIP, která prakticky odpovídá hustotě kompaktního materiálu. Nejčastěji používanou slitinou je TiAl6V4.

8.3 Kluzné materiály a spěkaná ložiska

Porézní, olejem nasycená ložiska jsou nejčastěji používaná ložiska, které nevyžadují údržbu. Jejich podíl mezi spěkanými ložisky je nejméně 70 %. Vykazují 15 až 30% pórovitost, přičemž 98 až 99 % je propojeno. Podle volby výchozího prášku může být velikost pórů 1 až 20 μm . Na 1 mm^2 připadá 500 až 2000 otevřených pórů. Délka porézních kanálů se pohybuje kolem 1000 až 2000 m/cm^3 ložiskového materiálu. Póry jsou nasyceny olejem, odolným ke stárnutí, který nevyžaduje zvýšenou péči na dlouhodobé mazání.

Tvorba mazacího filmu je u kompaktního ložiska s vnějším přívodem oleje odlišná od tvorby filmu u porézního ložiska. U kompaktního ložiska vzniká nosná vrstva kapaliny hydrodynamickým tlakem, který vzniká v mezeře mezi povrchem hřídele a ložiska v důsledku relativního pohybu povrchů. Požadovaná tloušťka nosné vrstvy vzniká při dosažení určité kluzné rychlosti.

U porézních, olejem sycených materiálů vzniká v mezeře již v klidovém stavu rovnovážný stav, vytvořený mezi hřídelí a ložiskem působením kapilárních sil. Z toho je zřejmé, že již na počátku pohybu existuje mezi hřídelí a ložiskem olejový film, který vytváří příznivé rozběhové podmínky. Se zatížením hřídele se ve směru zatížení zmenšuje mezera mezi hřídelí a povrchem ložiska. Mezi výhody a zvláštnosti použití slinovaných ložisek patří:

- vynikající vlastnosti v klidových a nouzových podmínkách
- použití v případech, kdy není možné připustit znečištění odkapávaným mazivem
- použití pro kývavý pohyb a nízké rychlosti kluzných ploch, kdy se u kompaktních ložisek nevytváří souvislý olejový film
- použití ve svislých nebo nakloněných polohách, kde u kompaktních ložisek dochází k vytečení mazacího oleje

Porézní ložiska mají i své nedostatky, mezi které se řadí:

- olejem nasycená porézní ložiska mají vzhledem k malé tloušťce vytvářeného filmu omezené obvodové rychlosti uložených hřídelí

- vzhledem ke značnému podílu pórů mají spěkaná ložiska ve srovnání s kompaktním materiálem nepatrnou pevnost a jsou citlivá na údery a otláčení hranami

Pro slinovaná ložiska jsou upřednostňovány cínové bronzы 90/10 a slitiny Fe-Cu, které mohou obsahovat příměs grafitu, olova nebo MoS₂. Výchozím materiálem pro výrobu spěkaných (slinovaných), olejem syčených ložisek jsou práškové slitiny, připravené atomizací plynem a vodou, jejichž částice vykazují členitý tvar. K dosažení potřebné pórovitosti se používají tlaky 200 až 300 MPa. Volbou vhodné formy částic, distribucí jejich velikosti a technologickými parametry lze řídit pórovitost a objem pórů. Za normálních podmínek je životnost ložisek 3000 – 4000 hodin, za optimálních podmínek až 10000 hodin.

8.3.1 Kompozitní materiály kov – pevné mazivo

Pro vyšší nároky na kluzné vlastnosti a pro zvýšené teploty se aplikují materiály na bázi kovu se zabudovaným pevným mazadlem. Jako matrice se používají slitiny Cu-Sn, Cu-Pb, Cu-Zn, Cu-Ni, Cu-Al, Cu-Sn-P, Fe-Ni a Fe-Mo, případně slitiny na bázi Ni, Co a Al. Mezi nejčastěji používaná maziva patří grafit, MoS₂, méně Bi, Pb, ZnS, Cu₂S, CdS, CaF₂, BaF₂, WSe₂, NbSe₂, aj. Podíl grafitu se pohybuje od 10 do 30 %. S rostoucím obsahem grafitu však prudce klesá pevnost kompozitního materiálu, proto se jeho max. podíl řídí spodní povolenou hranicí pevnosti.

Jako kovová matrice převládá železo a jeho slitiny. V případě zvýšených požadavků na korozní odolnost se používají materiály na bázi Cu, příp. Ni, Co, W a Mo nebo Cr-Ni oceli. Mimo složení jsou vlastnosti kluzných materiálů s pevným mazivem závislé i na struktuře zabudovaných částic. Například u materiálů na bázi železa závisí kluzné vlastnosti na podílu feritu, perlitu a volného cementitu, na druhu a způsobu uložení mazacího prostředku a velmi důležitá je i pórovitost.

Použití samomazných pórovitých ložisek je v současné době velmi široké a uplatňují se například v těžko přístupných místech s obtížnou obsluhou mazání, v uloženích, ve kterých by mazání znehodnocovalo výrobky, v zařízeních, u kterých se vyžaduje tichý chod, apod. Slinují se z práškových materiálů tak, aby výrobek obsahoval od 15 do 30 % rovnoměrně rozložených pórů, z čehož asi dvě třetiny otevřených. Póry se před použitím nasytí olejem (mazivem), který za chodu proniká mezi třecí plochy a zamezuje suchému tření. Základním materiálem pro výrobu samomazných ložisek je olovený bronz (10 % Pb), dále jsou to ložiska na bázi prášků železa, železa a mědi, ev. hliníku. Zajištění vhodné pórovitosti je dosahováno lisováním práškové směsi nižšími tlaky (200 až 300 MPa) a nižšími slinovacími teplotami (750-900 °C pro Cu, 950-1150 °C pro Fe). Příklady samomazných ložisek jsou uvedeny na obr. 8.15.

Velmi vysoké požadavky na kluzné vlastnosti lze zajistit použitím materiálů, legovaných sírou. Síra a její sloučeniny snižují v materiálech na bázi železa koeficient tření, zvyšují odolnost oproti opotřebení a podporují tvorbu jemně lamelárního perlitu. Síra je aplikována v elementární formě nebo jako FeS, Cu₂S, ZnS, PbS, zejména však Mo₂S v množství do 2 %, obsah grafitu bývá 1 až 3 %. Dobré třecí podmínky jsou založeny na tvorbě povrchových vrstev oxidů a sulfidů.



Obr. 8.15 Příklady komerčně vyráběných samomazných ložisek [5].

8.3.2 Uhlíkové a grafitové materiály

Materiály na bázi uhlíku a grafitu lze vzhledem k jejich tribologickým vlastnostem široce modifikovat. Tepelná vodivost uhlíku a grafitu má řádově stejnou hodnotu jako u nelegované oceli, teplotní roztažnost činí $\frac{1}{2}$ až $\frac{1}{4}$ roztažnosti oceli, modul pružnosti je 10 až 20x nižší než u nelegované oceli. Pevnost v tlaku je přibližně 10x vyšší než pevnost v tahu.

Mechanické vlastnosti těchto materiálů jsou jen málo závislé na teplotě. Náchylnost k oxidaci limituje použití těchto materiálů na vzduchu na teploty 350 až 500 °C. Uhlíkové materiály jsou odolné vůči téměř všem chemikáliím, s výjimkou vysoce koncentrovaných oxidačních kyselin a roztavených alkálií.

Malá soudržnost mřížky na povrchu grafitu je zesílena adsorbovanou vodní párou. Po kritickou hodnotu parciálního tlaku vodních par (400 Pa) roste součinitel tření a narůstá opotřebení. Grafitová a uhlíková ložiska lze aplikovat v prostředí vodních par do teplot 650 °C a v prostředí CO do 750 °C.

Uhlíkové materiály jsou připravovány ze směsi různých typů uhlíkových produktů a vazebného prostředku (smůla, dehet), zhutněny a následně žíhány. Dochází ke zkoksování (pyrolýza) pojiva a k tvorbě uhlíkových mostů, které zajišťují soudržnost mezi uhlíkovými částicemi. Nad 2000 °C přijímá amorfní uhlík grafitickou strukturu. Vlastnosti produktu silně závisí na výchozí formě uhlíku a podmínkách přípravy. Po tepelném zpracování mohou být porézní uhlíkové materiály nasyceny vysokomolekulárními polymery, nízkotavitelnými kovy, (Pb, Sn, Sb) nebo pevným mazadlem (MoS_2). Jiná technologie přípravy používá směsi grafitizovaného uhlíku, pryskyřice, kovového prášku a pevného mazadla. Směs je lisována za tepla do požadované formy ložisek. V závislosti na podmínkách přípravy může materiál obsahovat 5 – 7 % vysokomolekulárních polymerů (fenolové pryskyřice), nebo do 30 % kovu v uhlíkové matici.

Uhlíková ložiska mohou být v praxi používána za podobných podmínek jako samomazné kov-grafitové kompozitní materiály (obr. 8.16).



Obr. 8.16 Příklady komerčně vyráběných grafitových ložisek [6].

8.3.3 Kompozitní materiály kov – PTFE (polytetrafluorethylem)

Nacházejí uplatnění v případě požadavku na samomazné vlastnosti, které nesplňují materiály sycené olejem. Nízká mechanická pevnost PTFE způsobuje jejich tečení již za pokojové teploty, což spolu s jejich vysokým otěrem limituje jejich použití ve formě kompozitních materiálů. Pomocí vhodného plniva lze otěr snížit o několik řádů. Minima opotřebení je obvykle dosahováno u materiálů s obsahem plniva okolo 40 %.

Příprava materiálu zahrnuje smíchání přídavných komponent s práškem PTFE, slisování směsi a slinování při teplotě 360 °C v inertním plnu nebo vakuu. Pro zvýšení mechanických a tribologických vlastností se aplikuje vícenásobné slinování a lisování. Příklady různých typů ložisek na bázi kov-PTFE jsou uvedeny na obr. 8.17.



Obr. 8.17 Příklady různých typů ložisek na bázi kov-PTFE [7].

8.3.4 Slinuté materiály pro náročné podmínky

Ložiska, která musí odolávat velkým měrným tlakům a umožnit provoz za vysokých teplot s nároky na samomazné vlastnosti jsou vyráběna technologií práškové metalurgie ze slitin na bázi Mo, W a Co, nebo na bázi Cr-Ni ocelí. Po slinování jsou porézní materiály syceny roztaveným anorganickým fluoridem. Ložiska na bázi Cr-Ni ocelí mohou plnit svou funkci za působení oxidační atmosféry do 700 °C nebo v neoxidační atmosféře do 900 °C. Ložiskové materiály uvedených typů byly vyvinuty pro raketové motory a jiné vysokoteplotní aplikace jako čerpadla roztavených solí, zařízení v jaderné technice apod. Ložiska jsou vhodná pro obvodové rychlosti mezi 6 až 60 m/s.

V případech, kde je u ložisek vyžadována extrémní životnost, jsou používány materiály na bázi WC-Co (10 – 15 % Co) a TiC-NiMo tvrdokovy. Mazání je zajišťováno olejem, vodou nebo vodnými roztoky. Příkladem použití jsou ložiska čerpadel pro horkou vodu a chemická zařízení pro vysokoteplotní syntézu. Ložiska z tvrdokovů jsou použitelná i pro suché provozní podmínky při zvýšené teplotě (WC-Co do 500 °C, TiC-NiMo do 700 °C).

Slinované materiály s ocelovou maticí a přísadou TiC jsou vhodné pro ložiska s tekutým mazivem. Obsah TiC může dosahovat až 50 %. Ocelová matice je přizpůsobena provozním podmínkám. Jako legující přísady je používán Cr, Mo, Co, W aj. Materiály mohou být kaleny.

8.4 Třecí (frikční) materiály

Za třecí materiál vyrobený technologií práškové metalurgie považujeme materiál vyráběný ze směsi kovových, případně i i nekovových prášků, který se vyznačuje vysokým součinitelem tření, stálým v širokém rozmezí teplot a má velkou odolnost proti opotřebení. Tyto třecí materiály, které se někdy označují jako kovokeramické nebo kompozitní třecí materiály, musí spojit vyváženým způsobem dvě vlastnosti - schopnost přenášet vysoký krouticí moment třením a zajistit definovaný pokluz třecí dvojice. Tyto materiály se aplikují v brzdových (brzdové destičky) a spojkových systémech (např. obložení) k převedení kinetické energie na energii tepelnou, přičemž jsou pohybové mechanismy urychleny nebo zpomaleny, příp. zastaveny. Mohou pracovat za sucha nebo v oleji.

Vysoké požadavky jsou kladeny na frikční materiály, které musí zajistit nejen vysoké výkony, ale i úsporné prostorové řešení při nízké hmotnosti použitého materiálu. Vyznačují se zvýšenou stabilitou vlastností za vysokých provozních teplot a vysokou tepelnou vodivostí, kterou lze podstatně zlepšit tepelnou bilancí třecího páru. Technologie práškové metalurgie umožňuje výrobu kompozitních materiálů na bázi základního kovu, u třecích materiálů se jedná o železo a bronz, a nekovu - SiO₂, grafit, Al₂O₃, mullit, MoS₂, BaSO₄ aj. Součinitel tření zvyšují SiO₂, Al₂O₃, mullit apod. Grafit, MoS₂, případně olovo působí jako tuhá maziva, která zabraňují zadření. Součinitel tření u těchto materiálů se pohybuje mezi 0.2 a 0.6. Při vyšších koeficientech tření dochází k zadírání, u nižších hodnot než 0.2 by byly třecí plochy neúměrně velké. Pro střední a vysoké výkony je hlavní přísadou ke kovové maticí grafit. Pro vysoce výkonné stroje, přetěžované dopravní prostředky a těžní zařízení, příp. letadla se uplatňují i keramické materiály.

Požadavky na frikční materiály:

- Součinitel tření má být nezávislý na provozních podmínkách
- Eliminovat zadírání
- Schopnost odolávat vysokému teplotnímu zatížení
- Dostatečná tepelná vodivost
- Vyhovující pevnost

Mezi další požadavky na materiál patří jemný záběr, rychlé rozptýlení vzniklých par, korozní odolnost a případně nezávislost třecích charakteristik na okolních podmínkách (teplota a vlhkost vzduchu, tlak apod.).

8.4.1 Výroba třecích materiálů

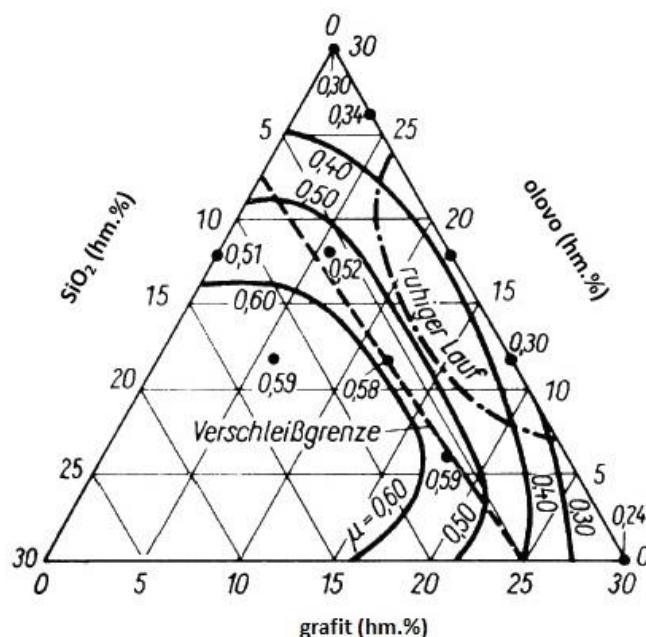
Výroba třecích materiálů spočívá v mísení práškových surovin v požadovaném poměru a granulometrickém složení, lisování této směsi do žádaných tvarů na předem galvanicky poměděné nosné plechy, slinování takto vzniklých polotovarů v ochranné atmosféře (N_2 , H_2 , štěpný NH_3) za působení tlaku a následných dokončovacích operacích (dolisování, broušení, kalibrace apod).

Vysoký podíl prachových částic nekovů vyžaduje, aby kovové prášky tvořily pevnou matici. Důležitá je vysoká slinovací aktivita prášků, proto se používají přednostně houbovitě a dendritické prášky s vysokou povrchovou aktivitou a velikostí částic $> 150 \mu m$. Aktivita prášku může být zvýšena např. mletím. Využívá se i slinování s účastí kapalně fáze. Tvarování prášku se provádí zejména lisováním tlaky 200 až 400 MPa. Slinování probíhá u výrobků na bázi Cu při teplotách 600 až 950 °C, u výrobků na bázi Fe při teplotách 950 až 1150 °C po dobu 1 až 3 hodiny. Ve většině případů jsou frikční materiály slinovány s ocelovými nosiči pod tlakem 0.1 až 4 MPa. Soudržnost lze podstatně zvýšit použitím tavidel a pájecích prostředků. Frikční materiály na bázi Cu pro práci v oleji jsou často slinovány v sypaném stavu ve vyhřívaných formách nebo slinovány na plechových podložkách, na kterých vytváří pracovní vrstvu. Používá se i válcování práškových směsí, příp. naválcování na plechové nosiče.

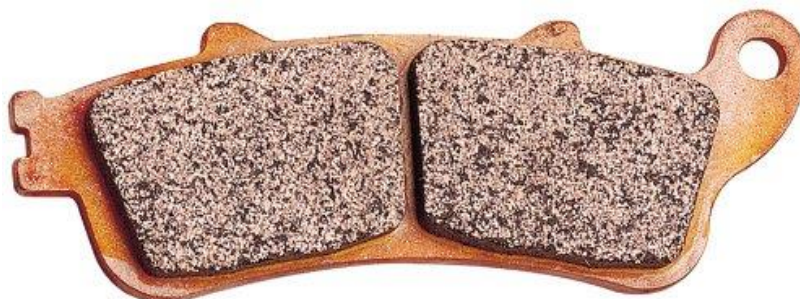
8.4.2 Třecí materiály na bázi Cu pro suchý provoz

Tyto materiály se aplikují ve výrobě vysoce výkonných spojek a brzdových systémů. Jako matrice převažují Cu-Sn bronzы, používané jsou i slitiny Cu s Mn, Ni, Cr, Co aj. Velmi zajímavý je systém Cu-Ti, jehož příznivý průběh slinování a vytvrditelnost předurčuje jeho použití v třecích mechanismech pro velké výkony. Mechanické vlastnosti lze ovlivňovat lisovacím tlakem a teplotou slinování. Např. u Cu-Sn bronzů s grafitem lze zlepšit mez kluzu o 20 až 30 % zvýšením slinovací teploty ze 750 °C na 850 °C. Na obr. 8.18 je znázorněna závislost třecích a otěrových vlastností frikčního kompozitu (70 % CuSn10) na rozdílném obsahu Pb, SiO_2 a grafitu. Plné čáry vyznačují oblasti konstantních hodnot součinitele tření, čárkovaná čára vyznačuje oblast otěru. Z daného obrázku je patrné, že pro dobrou otěruvzdornost je zapotřebí vysoký obsah olova a grafitu, zatímco obsah SiO_2 musí být pod ≤ 10 %. Vyšší obsahy SiO_2 způsobují zesílenou tvorbu vrstev oxidických silikátů na styčné ploše, které mají jen nepatrnou soudržnost se základním materiálem a zvyšují opotřebení otěrem.

Jako protimateriál párové dvojice je vhodná šedá litina, uhlíková ocel, zušlechtěné nízkolegované, nevytvrditelné i tvrditelné oceli. Uvedené třecí dvojice se používají u traktorů, zemědělských a silničních stavebních strojů, jeřábů, letadel, lisů, lanovek, zvedacích zařízení, brzdících motorů a u strojů pro beztržkové obrábění. Na obr. 8.19 je uveden příklad brzdového obložení na bázi mědi.



Obr. 8.18 Závislost tribologických vlastností na složení (Pb, SiO₂ a grafit) frikčního kompozitu (70 % CuSn) [2].



Obr. 8.19 Brzdová destička na bázi mědi [8].

8.4.3 Třecí materiály na bázi Cu pro provoz v oleji

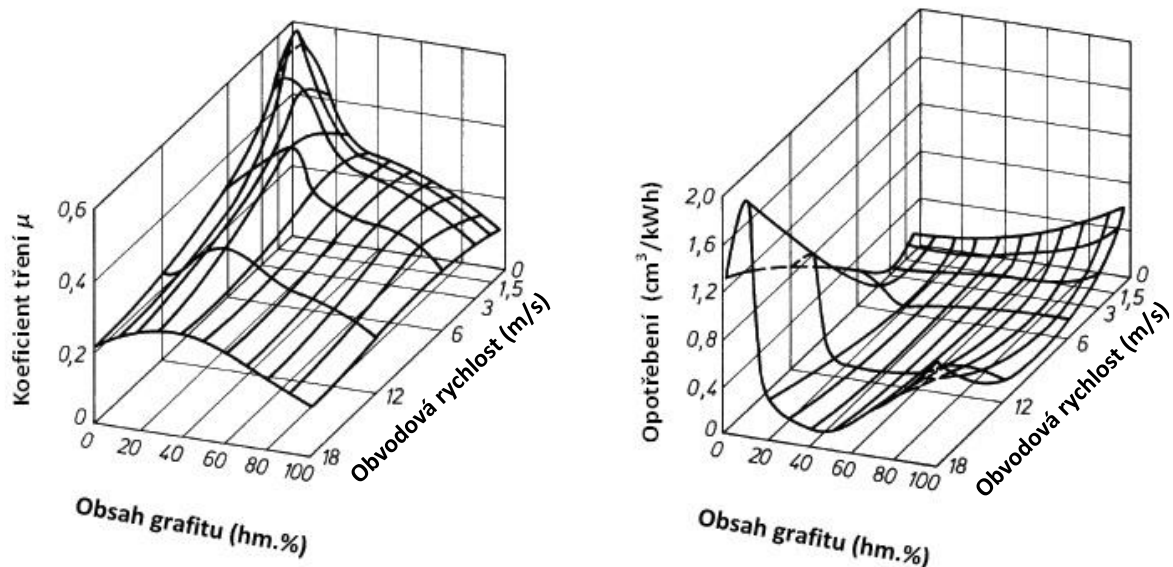
S ohledem na rovnováhu, která se ustavuje mezi hydrodynamickým tlakem v olejovém filtru a kapilárními silami v pórech je zřejmé, že počet a velikost pórů má vliv na vytváření olejového filmu mezi třecími dvojicemi. Póry ovlivňují mimo jiné i cirkulaci oleje, která je spojena s ochlazováním materiálu. Zvláště příznivé podmínky nastávají v případě propojení prostorového systému velkých pórů malými póry. Pro odvod olejového filmu a urychlení cirkulace jsou na třecím povrchu funkčních součástí vytvářeny drážky a systém styčných bodů, které vedou ke vzniku odstředivých sil s prouděním oleje systémem lamel a ke zvýšení odvodu tepla z 50 až 70 %.

8.4.4 Třecí materiály na bázi Fe pro suchý provoz

Hlavními výhodami třecích materiálů na bázi železa jsou úspora neželezných kovů, příznivá cena, vysoký součinitel tření a vyhovující odolnost proti opotřebení. Dominující složkou je grafit, jehož obsah se pohybuje mezi 10 až 30 %. Obsah grafitu nad 15 % podstatně snižuje otěr při vyšších třecích rychlostech. Při obsazích nad 25 % velmi výrazně klesá pevnost kompozitů, což omezuje jejich použití. Vliv obsahu grafitu na součinitel tření a otěr je znázorněn na obr. 8.20.

Téměř u všech frikčních kompozitů je dosahováno optimálních vlastností příměsí

nízkotavitelných kovů (Pb, Bi, Sn, Cd), které se v kovové matici nerozpouštějí. Např. přísadou 5 % Pb se sníží otěr přibližně na polovinu. Při malých tribologických zatíženích součinitel tření stoupá, při větších zatíženích však po dosažení teploty tání olova klesá cca o 25 %.



Obr. 8.20 Vliv obsahu grafitu na tribologické vlastnosti slinovaných materiálů na bázi železa při rovnoměrném zatěžování [2].

Pro stabilizaci třecích účinků a pro snížení otěru jsou mimo grafitu používány další nekovové příměsi včetně minerálních látek jako azbest, mulit, křemen, silimanit, aluminium silikáty aj., nebo karbidů kovů, nitridů, fosfidů a sulfidů (FeS, PbS, MoS₂, Sb₂S₃, BaSO₄). Uvedené přísady podporují tvorbu a stabilizaci reakčních vrstev, čímž stoupá zatížitelnost frikčního materiálu.



Obr. 8.21 Brzdové desky na bázi železa pro automobily Toyota [9].

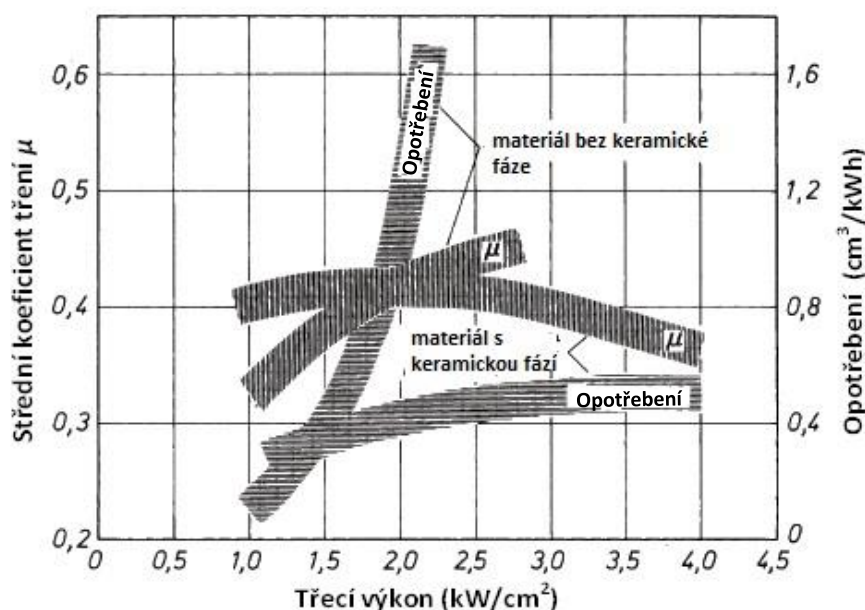
Pro sledování závislosti třecích podmínek a opotřebení materiálu na bázi Fe s příměsí grafitu je nutné sledovat teplotu třecího páru na styčných plochách a vzít v úvahu fakt, že 70 až 80 % mechanické energie je převedeno na energii tepelnou. Kromě tepelné vodivosti třecí vrstvy materiálu, je celková bilance odvodu tepla ze spojky nebo brzdy závislá na geometrických rozměrech a konstrukčním provedení.

8.4.5 Třecí materiály s kovovou vazbou a s vysokým podílem nekovových příměsí

Pro náročné provozní podmínky přicházejí v úvahu materiály s vysokým obsahem teplotně stálých keramických komponent. Jako vazebné fáze s dobrou tepelnou vodivostí se uplatňují především slitiny mědi, ve speciálních případech i Fe a jeho slitiny nebo Ni a Mo. Jako nekovové přísady se používají oxidy kovů (Al₂O₃, SiO₂, MgO, TiO₂) a jiné minerální látky (mulit, silimanit, silikáty). Za účelem modifikace tribologických vlastností je často přidáván grafit, nízkotavitelné kovy,

sulfidy, karbidy, fosfidy nebo intermetalické fáze (Lavesovy fáze ze systémů Co-Mo-Si nebo Co-Mo-Cr-Si), které jsou velmi tvrdé a odolné proti otěru. Obsah přísad, zabudovaných do kovové matrice, bývá i více než 50 obj.%.

Mimo frikčních materiálů s kovovou matricí jsou používány i kompozity uhlík – uhlíková vlákna se zabudovanými keramickými přísadami. Vysoký podíl nekovových přísad zajišťuje teplotní stálost frikčních materiálů. Maximální pracovní teploty se pohybují kolem 600 až 1000 °C. Na obr. 8.22 je uvedeno srovnání tribologických vlastností kompozitu Fe-grafit s přísadou a bez přísad keramických fází. Tento typ frikčních materiálů však klade vysoké požadavky i na protimateriály, takže šeda litina a nízkolegované oceli mají v kontaktní dvojici s vysokým obsahem keramické fáze jen omezené použití. Jako protimateriály se obvykle volí vysoce legované a teplotě stále oceli nebo se styčné plochy pokrývají otěruvzdornými vrstvami. Uvedené materiály se aplikují u vysoce namáhaných spojek a brzd, např. přistávacích brzd letadel, které musí vydržet nejen vícenásobné použití, ale musí umožnit i prostorově a váhově úsporné řešení.



Obr. 8.22 Srovnání tribologických vlastností kompozitu Fe-grafit s přísadou a bez přísady keramických fází [2].

8.5 Pórovité materiály a filtry

Materiály vyrobené technologií práškové metalurgie se vyznačují zpravidla určitou pórovitostí. V mnohých případech tato pórovitost zhoršuje materiálové vlastnosti. V některých je však technologie výroby záměrně volena tak, aby výrobek dosáhl určité požadované pórovitosti. Mezi tyto materiály patří zejména kluzné materiály a tzv. kovové filtry. Pórovitost kluzných materiálů se pohybuje do 30 %, pórovitost kovových filtrů z práškových materiálů dosahuje až 60 % a filtrů z kovových vláken až 90 %. Rozhodující je prostupnost vysoce pórovitých materiálů, tzn. všestranná otevřenost pórů.

Jako výchozí materiál se pro výrobu kovových filtrů nejčastěji používá bronz, korozivzdorné oceli a dále pak v některých speciálních případech materiály na bázi niklu a titanu. Z hlediska morfologie se jedná o částice sférického tvaru o velikosti 0.040 až 1 mm nebo, v případě materiálu z korozivzdorných ocelí, o tenká vlákna. Výroba spočívá ve formování práškových materiálů lisováním v nástrojích a v následném slinování. U složitých tvarů, které nelze lisovat přímo, se provádí nasypání kovového prášku do vhodné, zpravidla ocelové formy, která dá prášku požadovaný tvar. V této formě se dále provádí slinování. U součástek velkých rozměrů (délka 1000 mm, průměr 320 mm a tloušťka stěny 3 mm) se provádí zpracování izostatickým lisováním. K základním funkčním vlastnostem slinovaných kovových filtrů patří pórovitost, průtočnost a filtrační schopnost. Ve srovnání s klasickými filtračními materiály (keramika, papír) se kovové filtrační materiály vyznačují

následujícími výhodami:

- rovnoměrná pórovitost a filtrační schopnost;
- mechanická pevnost (v tahu 30 MPa, v ohybu 60 MPa);
- odolnost vůči vyšším teplotám a jejich změnám (200 až 400 °C dle typu materiálu)
- korozní odolnost na agresivním prostředí
- možnost spojování filtrů
- možnost univerzální aplikace.

Oblasti použití slinovaných kovových filtrů jsou znázorněny na obr. 8.23. Jedná se zejména o následující aplikace:

- filtrační materiál pro plyny, vzduch, spalovací plyny
- bezpečnostní plamenové pojistky lehce zápalných plynů ve svařovací technice
- filtrace chladicích médií u chladicích agregátů
- tlumení zvuku, tlakových rázů, rozptylování plynů v kapalinách, filtrace vysoce viskózních látek jako jsou plastické hmoty apod.

Výběr vhodného materiálu pro výrobu kovových filtrů závisí především na následujících faktorech:

- druhu filtrované látky
- požadované pórovitosti a tím také propustnosti
- požadované střední velikosti pórů a tím i filtrační schopnosti
- podmínkách filtrace (teplota, tlak)
- požadovaném tvaru a velikosti filtru.



Obr. 8.23 Různé typy kovových filtrů [10].

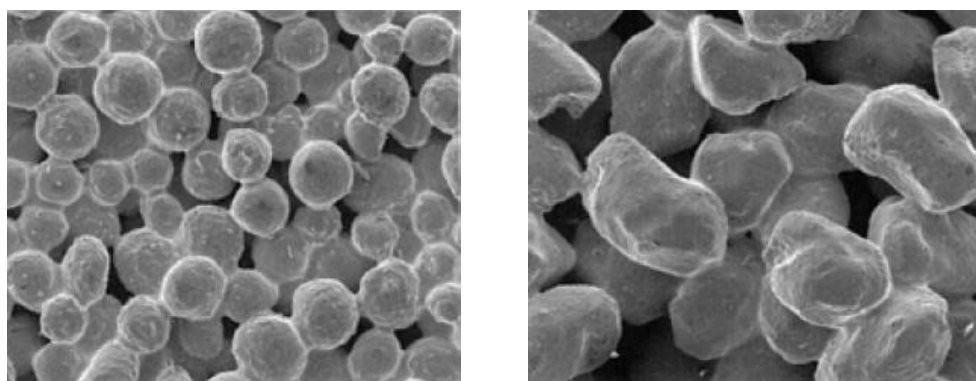
Tvar a rozměry filtrů se určují podle provozních podmínek, do kterých je filtr určen. Při navrhování tvaru filtru se vychází zejména z: filtrační plochy, ze způsobu uložení filtru v zařízení a pevnosti filtru. Velikost kovových filtrů je dána technologickým zařízením. Při klasickém lisování je nutno respektovat zásady pro navrhování součástek vyráběných technologií práškové metalurgie (poměr délky a průměru, tloušťka stěn apod.). U dlouhých součástek je vhodné volit izostatické lisování. Mezi nejběžněji vyráběné tvary filtrů patří filtry: trubkový, kruhový plochý, plochý filtr hranatý a obdélníkový, kuželový filtr se dnem a bez dna, talířový filtr, kuželový filtr s přírubou, miskový filtr.

8.5.1 Filtry z kulovitých částic

Filtry z kulovitých částic (obr. 8.24) zajišťují rovnoměrnou velikost pórů a pórovitost max. 50 %. Nacházejí uplatnění zejména při čištění tlakových plynů. Pro docílení vysokého podílu kulovitých

částic jsou do rozprašovaných kovů přidávány přísady zvětšující povrchové napětí, např. 0.05 % P u Sn-bronzům. Rovnoměrné pórovitosti lze dosáhnout za předpokladu, že odchylna velikosti částic od středního průměru není větší než 10 %. V průběhu slinovacího procesu vznikají mosty, jejichž průměr činí kolem 15 % průměru částic. Mosty jsou nositeli pevnosti filtrů a jejich dalších fyzikálních vlastností. Slinování probíhá v sypaném stavu po vibračním strásání.

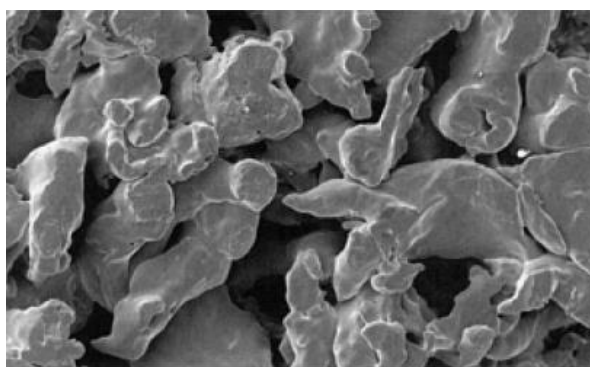
Podle velikosti částic použitého materiálu lze připravit filtry s velikostí pórů od 3 do 200 μm . Bronzové filtry jsou použitelné do 200 $^{\circ}\text{C}$ v normální atmosféře a do 450 $^{\circ}\text{C}$ v atmosféře ochranného plynu.



Obr. 8.24 Morfologie a tvar částic pro výrobu kovových filtrů [3].

8.5.2 Filtry z nepravidelných částic

Připravují se z prášků tvořených členitými (obr. 8.25) nebo dendritickými částicemi, přičemž lze dosáhnout maximální pórovitosti 70 %. Prostupnost je ve srovnání s filtry z kulovitých částic menší, tlakové ztráty jsou vyšší. Větší je podíl neprostupných pórů a větší je i drsnost kanálů. Na výrobu se používají prášky vysokolegovaných ocelí, Ni a jeho slitin, ale i materiály na bázi Cr, Mo, Ta, Pb, Al, Ti a pro vysoké tepelné namáhání i prášky na bázi Ni-Mo slitin. Velikost pórů se pohybuje mezi 1 až 200 μm . Nejčastěji používaná metoda formování je lisování v matricích. Prchavé příměsi prášku umožňují ovlivňovat konečnou pórovitost a docílit požadovanou prostupnost filtru. Filtry velkých rozměrů jsou lisovány izostaticky. Technologií aplikace prášku s přísadou kapaliny a plastifikátoru lze vyrábět tvarové výrobky i pásy, které jsou periodicky nebo kontinuálně slinovány.



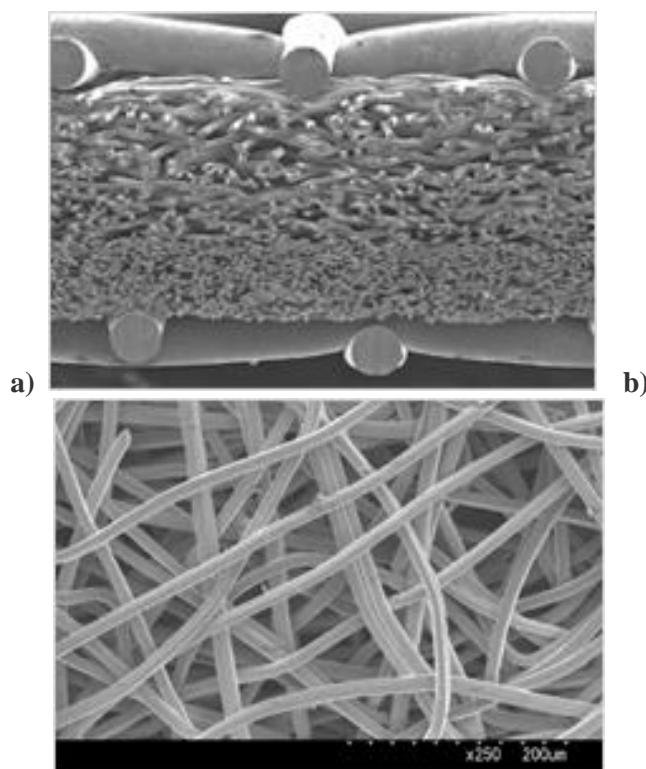
Obr. 8.25 Morfologie a tvar nepravidelných částic pro výrobu kovových filtrů [3].

Jednou z dalších variant je příprava materiálu se stejně velkými, paralelně uspořádanými póry, kterých je možné dosáhnout např. rovnoběžným uložením vláken z mědi do Fe prášku. Slinování probíhá nad teplotou tavení mědi, přičemž tekutá měď je převedena do okolního Fe skeletu a zvyšuje jeho pevnost. Na místě původních Cu vláken zůstávají paralelně probíhající póry, jejichž průměr odpovídá průměru původních vláken. Filtry tohoto typu dosahují maximální pórovitosti 45 %, přičemž jejich pevnost je 4 až 8 krát větší než u sypaných filtrů.

8.5.3 Filtry z kovových vláken

Při aplikaci kovových vláken nebo drátů (obr. 8.26) je možné dosáhnout pórovitosti 90 %, ve zvláštních případech až 98 %. Pro výrobu filtrů se používají dráty o průměru do 250 μm nebo vlákna 4 až 65 μm . Poměr mezi průměrem vláken a jejich délkou se může pohybovat mezi několika sty až tisíci násobky. Vlákna mohou být bez nebo za použití tlaku vibračně zplstěna a slinována. Častěji jsou vlákna rozmíchána v kapalině o vysoké viskozitě a po odsátí kapaliny upravena na rovnoměrnou strukturu.

Způsob slinování vláken se v důsledku „změkčeného“ kontaktu a rozdílných difuzních podmínek liší od způsobu slinování prášku. Převládající transport hmoty závisí na průměru vláken. Velmi jemná vlákna s průměrem pod 10 μm se slinují převážně za působení povrchové difuze, zatímco u vláken s průměrem nad 10 μm převládá objemová difuze. Protože s povrchovou difuzí není spojeno objemové smrštění materiálu při slinování a za zvýšených teplot dochází k uvolnění vláken zdeformovaných v průběhu zplstění, lze v tomto případě pozorovat zvětšení objemu porézního materiálu. Oproti tomu zplstěná vlákna větších průměrů podmiňují objemovou difuzi, která vede ke smrštění a kompenzuje uvolnění deformovaných vláken, takže dochází jen k nepatrným rozměrovým změnám výrobku.



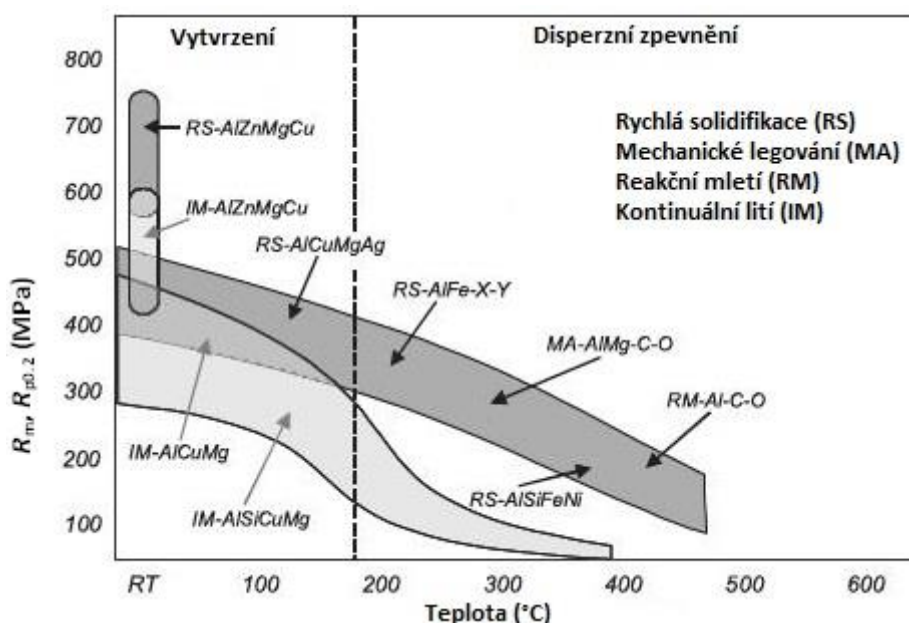
Obr. 8.26 Řez filtrem z kovových vláken (a) a kovová vlákna pro výrobu filtrů z korozivzdorné oceli (b) [11].

8.6 Disperzně zpevněné materiály

Disperzně zpevněný materiál je definován jako slinutý materiál zpevněný nerozpustnými jemně disperzními kovovými nebo nekovovými fázemi. Podstatou disperzního zpevnění je vnášení částic sekundární fáze do mono- nebo polykomponentní matrice v určitém stádiu jejich přípravy. Částice mohou být do systému vneseny externě (legováním) nebo vznikají v procesu přípravy (interní oxidace, reakční mletí apod.). Systém může navíc kromě matrice a disperzoidu obsahovat i precipitáty. Ovlivnění vlastností základního kovu těmito fázemi spočívá především v jejich interakci s dislokacemi. Na základě těchto interakcí dochází ke vzrůstu pevnosti materiálu, pevnosti na mezi kluzu, meze pevnosti při tečení a dalších vlastností.

8.6.1 Disperzně zpevněné hliníkové materiály

Tento typ materiálu je znám především pod označením SAP. V podstatě se jedná o hliníkový rozstříkovaný prášek, který se dále mele v kulových mlýnech. Při mletí dochází k oxidaci povrchu, vzniká Al_2O_3 a jeho obsah roste se zmenšující se velikostí částic. Teplotní závislost pevnosti a tvrdosti materiálu na bázi hliníku je patrná z obr. 8.27. Technologii reakčního mletí se připravuje další typ disperzně zpevněného hliníku, a to $\text{Al}-\text{Al}_4\text{C}_3$. Hliníkový prášek rozstříkovaný dusíkem se homogenizuje s odpovídajícím množstvím uhlíku (do 5 hm. %) ve formě grafitu nebo sazí v atritoru. Prášek získaný mletím je dále tepelně zpracováván tak, že v procesu jeho zpracování dochází mezi hliníkem a uhlíkem k reakci za vzniku Al_4C_3 , který působí jako disperzoid. Tento typ materiálu byl vyvinut pro konstrukční součástky automobilového průmyslu, hlavně pro písty hlavy válců a další tepelně namáhané součástky. Je odolný dlouhodobému zatěžování při teplotách 773 K nebo krátkodobému nad 873 K.



Obr. 8.27 Schématické znázornění pevnosti různých materiálů na bázi hliníku v závislosti na pracovní teplotě a mechanismu zpevnění [2].

8.6.2 Disperzně zpevněné materiály na bázi niklu

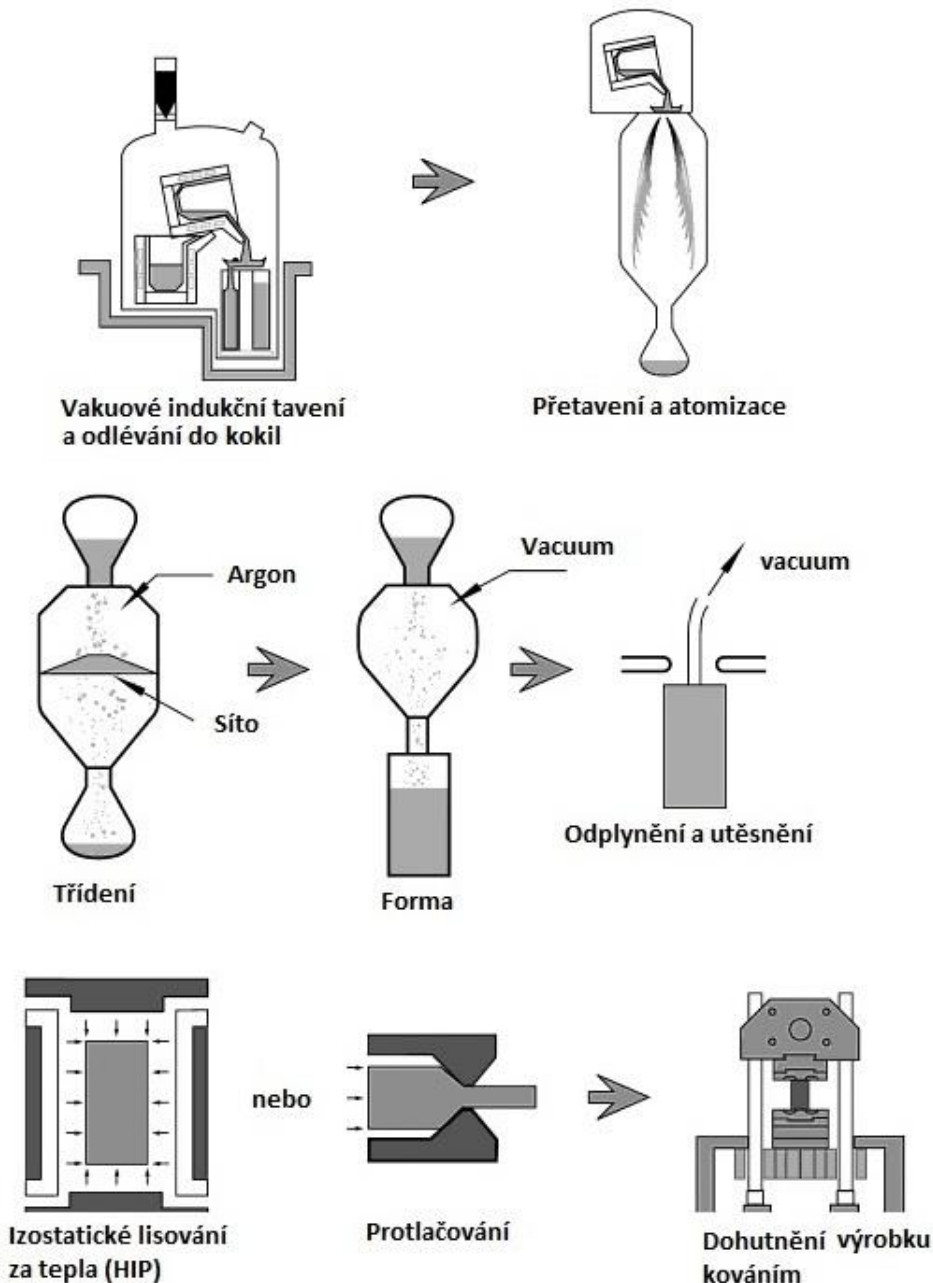
Jedná se zejména o kompozitní materiály s kovovou maticí zpevněné nekovovými částicemi. Mezi první typy těchto materiálů na bázi niklu patří nikl s 2 % ThO_2 , příp. navíc s přidavkem chromu pro zlepšení žáruvzdornosti ($\text{Ni}-20\text{Cr}-2\text{ThO}_2$). Oxid thoričitý byl z důvodu radioaktivity v novějších materiálech nahrazen oxidem yttria Y_2O_3 . Tyto kompozity se připravují mechanickým legováním prášků v kulových mlýnech, přičemž dalšími disperzními fázemi mohou být La_2O_3 , CeO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 . Slitiny disperzně zpevněné oxidy musí splňovat tyto požadavky:

- oxid musí být stabilní
- velikost částic oxidu 10 až 50 nm
- množství oxidu 0.4 až 4 obj. %
- střední vzdálenost mezi částicemi 50 až 300 nm
- teplota tavení vyšší než 1300 °C

Inconel MA 754 a Inconel MA 6000 se vyznačují ještě při 1000 °C vynikající žárupevností ve srovnání se superslitinami, vyráběnými klasickým způsobem, odolností proti tepelné únavě a rozměrovou stabilitou. Inconel MA 758 s vyšším obsahem chromu lze použít i při teplotách 1150 °C. Výrobu superslitin cestou práškové metalurgie zobrazuje obr. 8.28:

1. Příprava sférického předlegovaného prášku, úprava velikosti částic, homogenizace (distribuce velikosti částic).
2. Formování práškové směsi s cílem dosáhnout plnou hustotu použitím technologie protlačování s následným kováním za tepla (zlepšení mechanických vlastností, zejména vysokoteplotní pevnosti a tažnosti) nebo HIP.
3. Tepelné zpracování pro stabilizaci karbidů a precipitátů a fáze γ' (Ni_3Al).

Mezi další disperzně zpevněné materiály lze zařadit disperzně zpevněné olovo, do kterého jsou přidávány přísady ve formě PbO nebo Ni. Materiály na bázi stříbra se zpevňují vhodnými oxidy (CdO) nebo niklem.



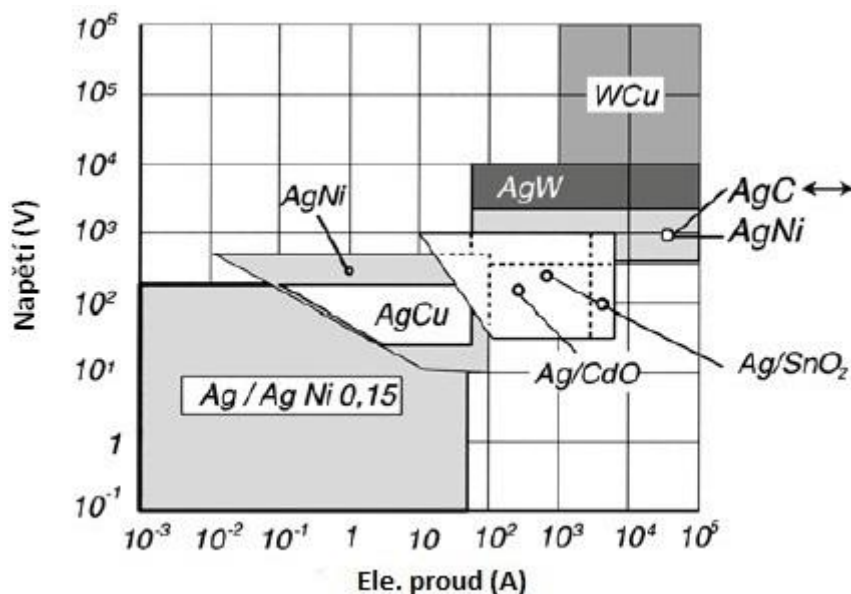
Obr. 8.28 Technologie výroby kotouče pro plynové turbíny z Ni-superslitiny [12].

8.7 Kontaktní materiály

Elektrické kontakty uzavírají elektrické obvody, slouží k přenosu elektrického proudu a rozpojování uzavřeného elektrického obvodu. Tyto v mnoha směrech protichůdné požadavky se v mnoha případech nedají zajistit čistými kovy nebo jejich slitinami. Technologie práškové metalurgie však umožňuje sjednotit rozdílné vlastnosti do jednoho materiálu. Materiály na výrobu kontaktů lze rozdělit na:

- materiály na bázi vysokotavitelných kovů
- disperzně zpevněné materiály na bázi stříbra
- spojené materiály na bázi kov-grafit

Oblasti použití různých typů kontaktních materiálů v závislosti na napětí a el. proudu jsou znázorněny na obr. 8.29.



Obr. 8.29 Použití různých typů kontaktních materiálů v závislosti na napětí a el. proudu [2].

8.7.1 Materiály na bázi vysokotavitelných kovů

Tyto kovy se uplatňují v čisté formě nebo v kombinaci s kovy, které se vyznačují vysokou elektrickou vodivostí. Největší uplatnění jako kontaktní materiál má v čisté formě wolfram a ve speciálních případech pak molybden a rhenium. Wolfram má velmi dobrou odolnost proti opalu, vysokou teplotu tání a vysokou tvrdost. Má však pouze 1/3 elektrické vodivosti mědi, špatně se zpracovává a je málo tvárný.

Je poměrně málo odolný proti oxidační atmosféře při teplotách nad $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na jeho povrchu dochází ke tvorbě oxidických vrstev, které zvyšují přechodový odpor. Pro dostatečný kontakt jsou nutné přítláčné síly větší než 1 N . Wolfram se uplatňuje jako kontaktní materiál přednostně v elektrických systémech automobilů jako přerušovací kontakty, zapalovací elektrody a v regulátorech napětí. Materiály na bázi molybdenu se obdobně jako wolfram používají k výrobě vysokonapěťových kontaktů. Molybden je oproti wolframu odolnější vůči plynům, má nižší hustotu a je lépe obrobitelný. Rhenium má vynikající vlastnosti pro výrobu kontaktních materiálů, ale z důvodu své vysoké ceny nepřichází jeho masové rozšíření v úvahu. K dalším zajímavým kontaktním materiálům na bázi wolframu patří tzv. spojené materiály (slinutiny) W-Cu a W-Ag. Tyto materiály se zhotovují technologií práškové metalurgie buď mícháním práškových kovů nebo tzv. napájením skeletu wolframu vhodným kovem s vysokou elektrickou vodivostí (Ag, Cu) a vynikají vysokou odolností proti opalu.

8.7.2 Disperzně zpevněné materiály na bázi stříbra

K základním typům těchto kontaktních materiálů patří materiály Ag-MeO, v kterých se jako MeO převážně používá CdO a případně další oxidy (ZnO, apod.). Menší technický význam mají materiály Ag-Ni a Ag-grafit. Materiály Ag-CdO se vyznačují vysokou hustotou, relativně vysokou tvrdostí a dobrou elektrickou vodivostí. Materiály typu Ag-Ni s obsahem 10 - 40 hm. % Ni se vyznačují proti stříbrným kontaktům lepšími mechanickými vlastnostmi a dobrou elektrickou vodivostí, která je lepší než u vytvrditelných slitin stříbra s Au a Cd.

8.7.3 Spojené materiály na bázi kov-grafit

Tyto materiály mají v podstatě přenášet elektrickou energii za současně dobrých kluzných vlastností materiálu. Obsah grafitu se v těchto materiálech pohybuje v rozmezí 5 - 70 %. Vedle grafitu materiál obsahuje určité množství (cca 10 %) nízkotavitelných kovů (Sn, Pb, Zn). Jako kovová složka se obvykle volí Cu.

Měď a uhlík jsou vzájemně nerozpustné složky, takže prášková metalurgie je jedinou možnou technologií přípravy těchto kompozitních materiálů. S rostoucím obsahem Cu klesá elektrický odpor. I přes dodatečné zhušťování vykazují kontaktní materiály na bázi Cu-grafit vysokou pórovitost, která umožňuje sycení materiálu organickými látkami pro zlepšení kluzných vlastností. Uplatňují se zejména v kolektorových motorech v dopravní technice (železnice, tramvaje, trolejbusy, elektromobily aj.). Větší výrobky se připravují ze slinutých desek, menší jsou lisovány do konečného tvaru a slinovány.

8.8 Tvrdé materiály

Podstatou tvrdosti jsou silné vazebné síly mezi atomy mřížky. Pro tuto skupinu materiálů je zpravidla charakteristická i vysoká teplota tání, nízký koeficient tepelné roztažnosti a vysoký modul pružnosti. Díky této kombinaci vlastností jsou tvrdé materiály používány i jako otěruvzdorné a žárupevné.

Tvrdozvy lze rozdělit do dvou základních skupin:

1. Sloučeniny kovů IV. až VIII. přechodové skupiny periodické tabulky s prvky B, N, C, Si, příp. s P a S. Rovněž monooxidy kovů mohou být označovány jako tvrdé materiály.
2. Vzájemné sloučeniny B, C, N, Si s případným začleněním některých oxidů jako Al_2O_3 , ZrO_2 nebo ThO_2 , které jsou označovány jako nekovové tvrdé materiály. Do této skupiny jsou zařazeny i supertvrde materiály jako bor nitrid a diamant.

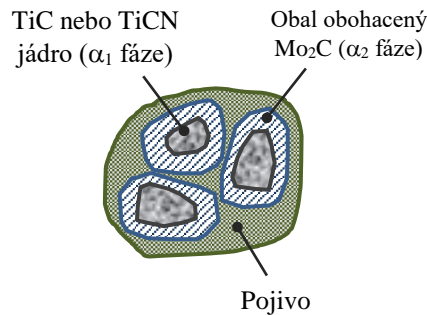
8.8.1 Cermety

Jedná se heterogenní kombinace kovu nebo slitiny s jednou nebo více keramickými fázemi v množství 15 – 85 obj. %, přičemž kovová a keramická fáze nesmí být (nebo jen velmi omezeně) vzájemně rozpustná při teplotě přípravy. Cermety se klasifikují podle tvrdé žáruvzdorné složky - karbidy, karbonitridy, nitridy, oxidy, boridy (TiC, TiN, TiCN, WC, Mo_2C). Jako kovové pojivo se používají různé kovy nebo slitiny: Ni, Co, Fe, Cr, Mo, W, korozivzdorná ocel, superslitiny, titan, zirkonium, nízkotavitelné slitiny na bázi Cu a Al. Objemový podíl pojiva závisí na požadovaných vlastnostech a použití daného materiálu a bývá obvykle 15 až 85 % (pro řezné nástroje 10 až 15 hm.%). Důležitými vlastnostmi cermetů jsou nízká měrná hmotnost, která je přibližně poloviční ve srovnání se slinutými karbidy, vysoká tvrdost i při vyšších teplotách, výborná chemická stálost, odolnost proti difúznímu a oxidačnímu opotřebení, aj. Mezi hlavní aplikace cermetů, zejména na bázi TiC a TiCN, patří výroba řezných nástrojů, které se používají pro náročné řezání při vysokých rychlostech, charakteristické odstraňováním většího množství materiálu (obrobku).

Základní typy cermetů:

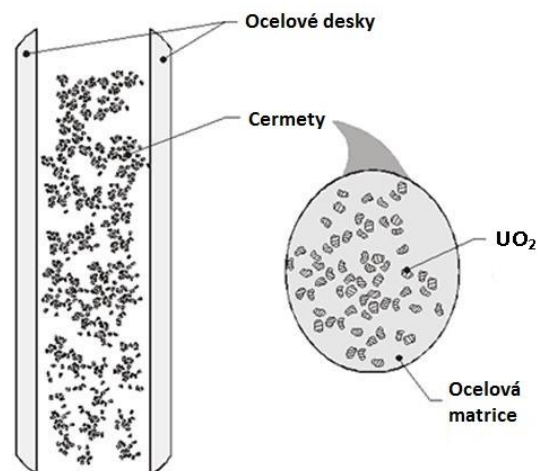
1. **Cermety na bázi karbidů** – primární tvrdou a vysokotavitelnou (žáruvzdornou) složkou jsou karbidy TiC, příp. SiC, B_4C , Cr_3C_2 ; jako pojivo se používají nízkotavitelné houževnaté kovy nebo slitiny (podobně jako u SK). Aplikace: výroba řezných nástrojů, otěruvzdorné materiály, vybrané vysokonapěťové a vysokoteplotní systémy, jaderná technika (SiC, B_4C)

- 2. Cermety na bázi karbonitridů** – vyrábí se bez přídavku nebo s přídavkem různých karbidů (např. Mo_2C) za použití běžných pojiv. Aplikace: výroba vysokorychlostních řezných nástrojů se zvýšenou pevností v důsledku lepší vazby mezi karbidy a pojivem - rozdílná mísitelnost v kvaternárním systému TiC, TiN, Mo_2C a MoN, která má za následek tzv. spinodální rozpad na dvě izostrukturní fáze s podstatně lepší smáčivostí pojivem. Na obr. 8.30 je schematicky znázorněna struktura cermetu. Základ tvoří jádro z karbidu nebo nitridu titanu, které se během slinování nepřetváří. Okolo jádra se nachází vnitřní a vnější věnec, které vznikají během slinování cermetů a jejich velikost a struktura závisí na množství a druhu přísadových prvků a teplotě slinování. Jednotlivá jádra jsou spojena pomocí niklového nebo kobaltového pojiva.



Obr. 8.30 Schematické znázornění struktury cermetu.

- 3. Cermety na bázi nitridů** – představují speciální typy nástrojových materiálů na bázi TiN (příp. ZrN) a zejména kubický nitrid boru (CBN). Rovněž vykazují výbornou teplotní a korozní odolnost.
- 4. Cermety na bázi oxidů** – cermety na bázi oxidů UO_2 nebo ThO_2 se používají v palivových článkách jaderných reaktorů (obr. 8.31); cermety na bázi Al_2O_3 nebo dalších vysokotavitelných oxidů se aplikují při výrobě komponentů v oblasti manipulace s tekutým kovem (např. výtokové otvory a konstrukční části pecí)
- 5. Cermety na bázi boridů** - hlavní fázi tvoří boridy přechodových kovů. Poskytují výbornou vysokoteplotní korozní odolnost proti aktivním kovům v roztaveném nebo plynném stavu; kombinace ZrB_2 a SiC vykazují odolnost proti erozivnímu opotřebení.



Obr. 8.31 Příklad použití cermetů na bázi UO_2 v palivových článkách [13].

Technologie výroby cermetů zahrnuje tyto kroky:

- a) **Příprava prášků** – směs prášků (tvrdá fáze + čistý kov se mele v kulovém mlýně, přičemž tvrdá fáze se drtí a pokryje pojivovým kovem
- b) **Lisování práškové směsi** – oboustranné lisování s pojivem ve speciálních matricích z tvrdokovu tlakem 35 až 100 MPa. Mezi další způsoby formování patří izostatické lisování za studena,

protlačování, válcování, hydrostatické lisování, PIM aj.

- c) **Slinování** – převažuje slinování s tekutou fází, přičemž teplota slinování závisí na systému kov-keramika: 850 – 1050 °C pro matrice Cu, bronz, Ag; 1300 – 1500 °C pro karbidy a boridy; 1700 – 2200 °C pro cermety na bázi oxidů; objemové smrštění 45 – 60 %. Rovněž se uplatňuje statické lisování za tepla, HIP, protlačování za tepla nebo tlakové slinování.

d) **Finální úprava povrchu**

8.8.2 Syntetický diamant

Tyto materiály se dělí podle velikosti částic, morfologie, individuální pevnosti, barvy apod. Z hlediska velikosti částic se dělí na brusné, s velikostí částic 40 – 100 μm a mikronové o velikosti do 40 μm. Hlavními aplikacemi jsou:

- Diamantové pasty – leštění v nástrojárnách, dobrušovací operace přípravy tvrdokovových i ocelových nástrojů
- Brusné nástroje - broušení slinutých karbidů, titanových a wolframových slitin s chlazením i za sucha
- Nástroje pro strojírenství – diamantové kotouče do Ø 500 mm, honovací lišty, orovnávače, jehlové pilníky a brousící vřetenka
- Nástroje pro sklářský a optický průmysl – trubkové vrtáky 6 - 50 mm pro vrtání otvorů do skla apod.

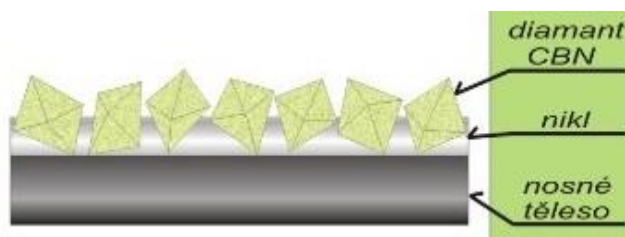
8.8.3 Kubický nitrid boru (CBN – Cubic boron nitride)

Vyrábí se syntézou z hexagonálního nitridu boru za vysokých teplot a tlaků (obr. 8.32). Na rozdíl od diamantu má vyšší tepelnou stálost a tepelnou odolnost do 1200 °C. Brusné kotouče z CBN se uplatňují zejména při broušení nástrojů a rychlořezných ocelí. Mezi další aplikace patří:

- nástroje pro kameno-průmysl – diamantové segmentové pily do Ø 300 mm, katry, brousící kotouče pro plošné broušení a diamantové nízkozrnité korunky
- nástroje pro stavebnictví a geologický průmysl – diamantové segmentové pily, diamantové korunky, stabilizátory a dláta
- nástroje s galvanicky nanesenou vrstvou brusiva – možnost různých tvarových aplikací bez nároků na velkou sériovost (obr. 8.33)



Obr. 8.32 Morfologie kubického nitridu boru [14].



Obr. 8.33 Profil nástroje s galvanicky nanášeným brusivem - jednotlivé krystaly diamantu nebo CBN jsou spojeny vrstvou niklu, jejich tloušťka odpovídá přibližně polovině průměru zrna [15].

8.9 Slinuté karbidy

Slinuté karbidy (SK) představují nejstarší typ materiálu, který se vyrábí technologií práškové metalurgie. Řadí se převážně mezi nástrojové materiály a částečně mezi materiály konstrukční, které se vyznačují vysokou tvrdostí, odolností proti otěru, vysokou pevností v tlaku při dostatečné houževnatosti, vysokým modulem pružnosti a dobrou korozní odolností. Z materiálového hlediska se slinutý karbid skládá z jednoho nebo více karbidů vysokotavitelných kovů, které jsou spojeny pomocí pojící fáze, zpravidla kobaltu. Základní složku téměř všech slinutých karbidů tvoří karbid wolframu, který vyniká vysokou pevností v tlaku, dobrou tepelnou vodivostí, vysokým modulem pružnosti a velmi dobrou snášivostí s pojící kobaltovou fází. Dalším technicky důležitým karbidem je karbid titanu, který se přidává k WC při výrobě řezných materiálů pro opracování oceli. TiC zvyšuje pevnost za vyšší teploty, odolnost proti oxidaci a snižuje sklon ke svaření řezného nástroje s třískou. Pro modifikaci vlastností karbidů na bázi WC-Co a WC-TiC-Co se používají malá množství NbC a TaC, která modifikují strukturu a příznivě ovlivňují slinovací proces. Označování karbidických tvrdých řezných materiálů dle ČSN ISO 513 je uvedeno v tabulce 8.1. Slinuté karbidy se podle použití dělí do šesti, barevně a písmeny, rozlišených skupin (tab. 8.2). Podskupiny se označují dvoumístným číslem,

Identifikační písmena	Skupina materiálů
-----------------------	-------------------

vyjadřující jejich základní mechanické vlastnosti – se vzrůstajícím číslem podskupiny klesá houževnatost, pevnost v ohybu a roste otěruvzdornost, tvrdost. Druhy nepovlakovaných slinutých karbidů s vyšším číselným označením se využívají pro střední a těžké obrábění a hrubování.

Výroba slinutých karbidů se skládá z následujících kroků:

- Zpracování W-rudy a příprava prášku WC nauhličením.
- Příprava dalších karbidických prášků.
- Formování (zhuštění) prášků.
- Slinování.
- Postslinovací tvarování.

Oblasti použití slinutých karbidů v závislosti na velikosti zrna WC a obsahu kobaltu jsou znázorněny na obr. 8.34.

Tabulka 8.1 Označování karbidických tvrdých řezných materiálů dle ČSN ISO 513.

HW	Nepovlakovaný karbid obsahující hlavně karbid wolframu WC s velikostí zrna $\geq 1 \mu\text{m}$
HF	Nepovlakovaný karbid obsahující hlavně karbid wolframu WC s velikostí zrna $< 1 \mu\text{m}$
HT^a	Nepovlakovaný karbid obsahující hlavně TiC nebo TiN nebo obě složky
HC	Karbidy uvedené výše, ale povlakované
^a Tyto druhy se rovněž nazývají cermety	

Podle složení je možno slinuté karbidy rozdělit do následujících skupin:

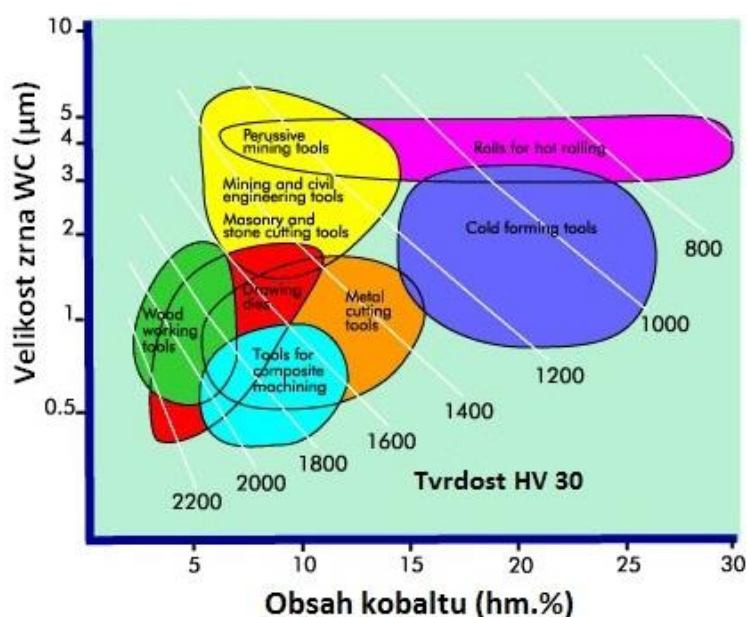
- slinuté karbidy na bázi WC-Co - většina materiálů s označením S a H
- slinuté karbidy WC-TiC-Co, nebo WC-TiC-TaC(NbC)-Co – převážně materiály s označením S
- bezwolframové slinuté karbidy na bázi TiC
- povlakované slinuté karbidy – karbidy s otěruvzdornými povlaky na bázi TiN, TiC, TiC+TiN, Al₂O₃ a jejich případných kombinací, připravených chemickým vylučováním z plynné fáze

Tabulka 8.2 Použití a klasifikace tvrdých řezných materiálů.

Skupina	Podskupina	Základní chemické složení	Aplikace
P	P01, P05, P10, P15, P20, P25, P30, P35, P40, P45, P50	WC (30÷82 %) + TiC (8÷64 %) + Co (5÷17 %) + (TaC.NbC)	Ocel: Slinuté karbidy pro obrábění materiálů, dávající dlouhou, plynulou třísku: <i>všechny druhy ocelí a ocelolitiny vyjma korozivzdorných ocelí s austenitickou strukturou</i>
M	M01, M05, M10, M15, M20, M25, M30, M35, M40	WC (79÷84 %) + TiC (5÷10 %) + TaC.NbC (4÷7 %) + Co (6÷15 %)	Korozivzdorná ocel: Slinuté karbidy pro obrábění materiálů, dávající dlouhou a střední třísku: <i>austenitická a feriticko-austenitická ocel, korozivzdorná, žáruvzdorná, žáropevná, nemagnetická a otěruvzdorná ocel.</i>
K	K01, K05, K10, K15, K20, K25, K30, K35, K40	WC (87÷92 %) + Co (4÷12 %) + (TaC.NbC)	Litina: Slinuté karbidy pro obrábění materiálů, dávající krátkou, drobnou třísku: <i>nelegovaná i legovaná šedá litina, tvárná litina, temperovaná litina.</i>
N	N01, N05, N10, N15, N20, N25, N30		Neželezné kovy: Slinuté karbidy pro obrábění neželezných materiálů: <i>slitiny mědi a hliníku, duroplasty, fibry,</i>

			<i>plasty s vlákninou, tvrdá guma.</i>
S	S01, S05, S10, S15, S20, S25, S30		Superslitiny a titan: Slinuté karbidy pro obrábění: <i>žáruvzdorné slitiny na bázi Fe, superslitiny na bázi Ni nebo Co, titanu, Ti slitiny.</i>
H	H01, H05, H10, H15, H20, H25, H30		Tvrdé materiály: Slinuté karbidy pro obrábění: <i>zušlechtěné oceli s pevností nad 1500 MPa, kalené oceli HRC 48÷60, tvrzené kokilové litiny HSh 55÷58.</i>

Slinuté karbidy na bázi WC-Co se používají převážně pro výrobu nástrojů na objemové a plošné tváření a na rozpojování hornin. Jedná se o průvlaky k tažení drátů trubek, tavné trny, lisovací nástroje pro technologii práškové metalurgie a keramiky, válce pro válcování ocelových drátů, nástroje pro výrobu syntetických diamantů a kubického nitridu, boru, sřížné nástroje, nástroje pro rozpojování hornin a pro další oblasti techniky s vysokými nároky na pevnost a ořezuvzdornost materiálu.



Obr. 8.34 Oblasti použití slinutých karbidů v závislosti na velikosti zrna WC a obsahu kobaltu [16].

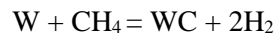
8.9.1 Příprava WC prášku

8.9.1.1 Příprava WC prášku nauhličením

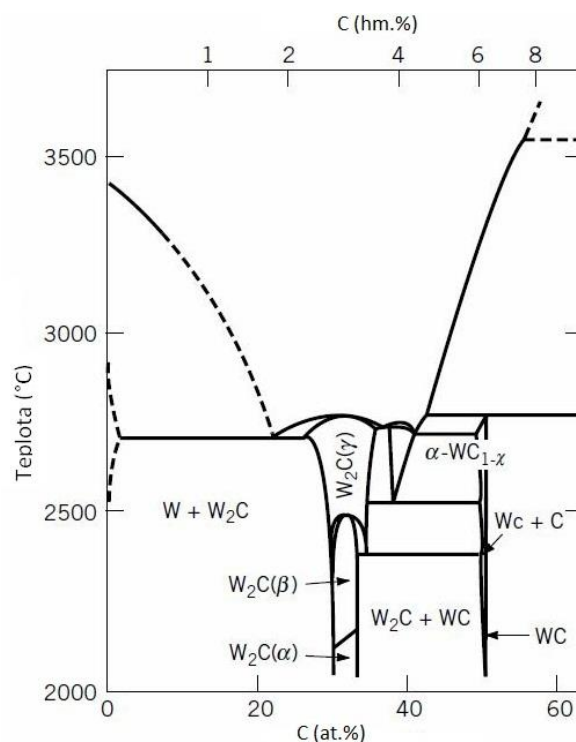
Tato metoda spočívá v přidání přesného množství uhlíku ve formě sazí k wolframovému prášku, což umožňuje kontrolu velikosti částic prášku WC a jeho distribuci, která společně s obsahem

pojiva stanovuje výsledné vlastnosti SK. Nejprve se připraví tzv. „černá směs“ wolframového prášku požadované velikosti částic a distribuce a vysoce kvalitních sazí. Vzhledem k rozdílným hustotám wolframu a uhlíku je nutné zajistit rovnoměrnou distribuci uhlíku. Mísení se provádí v kulových mlýnech, atritorech nebo speciálních míchadlech. Cílem nauhličovacího procesu je vyrobit stechiometrický karbid wolframu s 6.13 hm.% C (obr. 8.35) nebo s malým přebytkem volného uhlíku (0.01 až 0.03 hm.%) - nedostatek uhlíku má za následek tvorbu křehké fáze η .

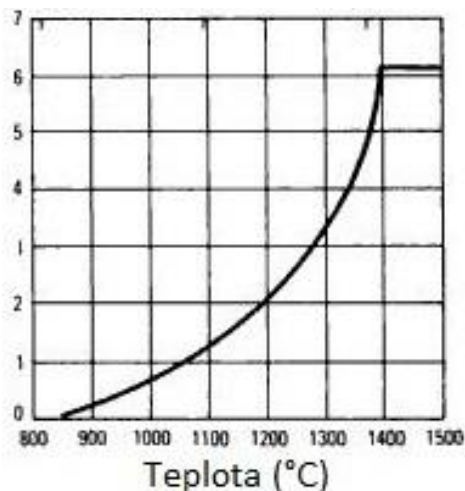
Nauhličení nastává za přítomnosti vodíku při teplotách 1400 až 2650 °C (obr. 8.36). Vodík reaguje se sazí za vzniku uhlovodíků (primárně CH_4), který pak reaguje s W za vzniku WC:



Vzniklé karbidické částice se dále podrobují mletí a třídění pro dosažení jemného prášku s vhodnou distribucí velikostí 0.5 – 30 μm . Přídavek malého množství karbidů V, Ta nebo Cr zabraňuje růstu zrn během slinování (0.5 – 2 %).



Obr. 8.35 Binární diagram systému W-C.



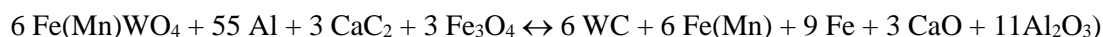
Obr. 8.36 Minimální teplota (1400 °C) pro dosažení stechiometrického složení WC [2].

8.9.1.2 Menstruum proces

Tvorba WC uvnitř taveniny pomocného kovu, např. Ni nebo Co. W nebo wolframová ruda a uhlík jsou přidány do taveniny, kde reagují při teplotě 2000 °C za vzniku karbidů. Při poměru pomocného kovu a wolframu přibližně 2:1 a pomalém ochlazování taveniny, precipitují poměrně hrubé karbidické částice (až 1 mm). Zjemnění částic lze dosáhnout dodatečným zředěním a rychlejším ochlazováním.

8.9.1.3 Přímá redukce z W-rudy

Metoda výroby WC v monokrystalické formě rovněž využívá pomocné kovy, avšak při exotermických reakcích. Tento proces zahrnuje redukci směsi W koncentráta a Fe-oxidů hliníkem za současného nauhličení pomocí přídatku karbidu vápníku a uhlíku. Látky jsou přidávány v takovém množství, aby při teplotě nad 2500 °C probíhala následující reakce:



Výsledný produkt se po ochlazení skládá z krystalů WC, dispergovaných v Fe(Mn), a strusky obsahující příměsi. Krystalický WC je pak separován z Fe(Mn) matrice chemicky.

8.9.2 Příprava směsných karbidů

Karbidy typu WC-TiC, WC-TiC-TaC nebo WC-TiC-(Ta, Nb)C jsou používány v řezných nástrojích na zvýšení odolnosti SK proti vymílání a chemickému opotřebení. Oxidy daných kovů se mísí s W-práškem a uhlíkem, zahřívají v peci v atmosféře vodíku nebo ve vakuu, kde následnou redukcí vznikají tuhé roztoky karbidů WC-TiC, WC-TiC-TaC nebo WC-TiC-(Ta, Nb)C.

8.9.3 Příprava práškových směsí pro výrobu SK

Základem práškové směsi pro výrobu SK je WC, který se mísí s jemným kovovým pojivem (Co, Ni, Co), příp. dalšími kubickými karbidy jako TiC, TaC nebo NbC v závislosti na požadovaných vlastnostech a aplikaci. Směs je podrobena intenzivnímu mletí (kulové nebo vibrační mlýny, atritory), kde probíhá rozdrčení výchozích karbidů a smíchání daných složek směsi - každá karbidická částice musí být pokryta pojivovým kovem. Mletí probíhá v organické kapalině (heptan, aceton) z důvodu zabránění ohřevu a oxidaci směsi. Tuhá maziva se přidávají k práškové směsi v závěrečné fázi mletí. Organická kapalina se odstraní sušením.

8.9.4 Formování karbidických prášků

V závislosti na aplikaci daného výrobku se volí vhodná metoda lisování, např.:

- nástroje pro těžební a konstrukční aplikace – jednosměrné lisování
- nástroje s vysokou otěruvzdorností a nástroje pro tváření – izostatické lisování za studena
- tyče a dráty – protlačování

Během formování karbidických prášků nedochází k jejich deformaci, přičemž se dosahuje max. relativní hustoty 65 %.

8.9.5 Slinování

Slinování výlisků zahrnuje odstraňování maziva, zhuštění a rozvoj mikrostruktury a může probíhat v ochranné atmosféře vodíku nebo ve vakuu.

8.9.5.1 Slinování ve vodíku

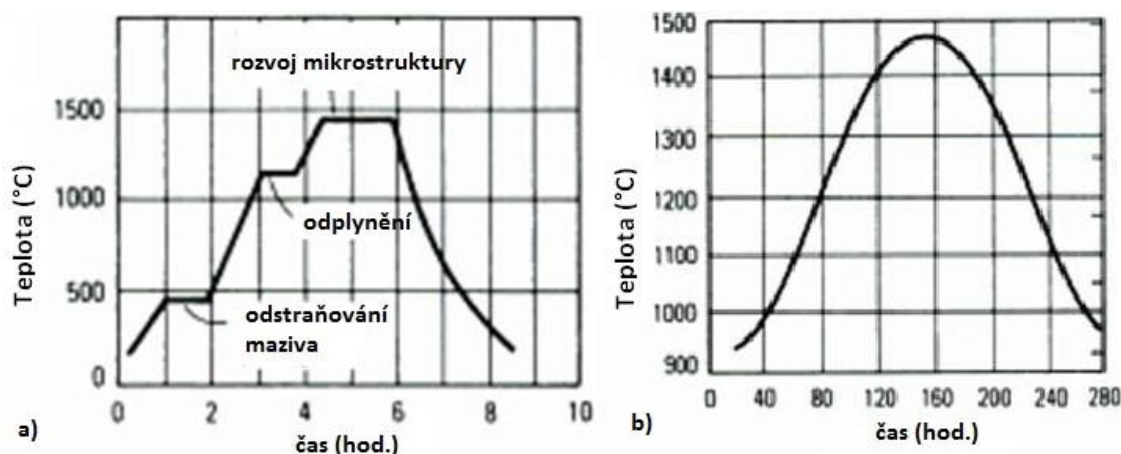
Atmosféra vodíku vytváří redukční prostředí, které zajistí správné potenciály nauhličování a oxidace k udržení termodynamické rovnováhy. Použité mazivo musí být před samotným slinováním odstraněno při teplotách 500 až 800 °C z důvodu zabránění kontaminace materiálu jeho odpařováním.

8.9.5.2 Slinování ve vakuu

Vakuové slinování SK se uplatňuje ve větší míře než slinování ve vodíku. Mezi hlavní přednosti slinování ve vakuu patří:

- dokonalejší kontrola chemického složení
- při tlacích 1.3 až 133 Pa je rychlost výměny uhlíku a kyslíku mezi atmosférou a karbidy velmi nízká – hlavním faktorem při kontrole složení je obsah kyslíku v karbidickém prášku, ne rychlost reakce s atmosférou
- diskontinuální proces

Z důvodu nízkého oxidačního potenciálu při slinování ve vakuu je tento proces vhodnější pro slinování karbidů Ti, Ta nebo Nb, které jsou citlivé na oxidaci. Vakuové slinování také umožňuje větší flexibilitu a kontrolu teplotního cyklu, zejména ohřevu. Jestliže výchozí karbidický prášek obsahuje i další přísady ve formě TaC, TiC nebo NbC je důležité pro získání optimální kvality produktu zajistit nízkou rychlost ohřevu s následnou výdrží na střední teplotě. Pomalé rychlosti ohřevu poskytují dostatečný čas pro reakce C-O. Obsah uhlíku se může během slinování podstatně měnit v důsledku reakcí s kyslíkem z prášku a reakcemi výměny uhlíku s atmosférou pece. Konvenční vakuové slinování umožňuje nižší výrobní náklady. Příklady slinovacích režimů jsou uvedeny na obr. 8.37.



Obr. 8.37 Příklady slinovacích režimů: a) slinování ve vodíku; b) slinování ve vakuu [2].

8.9.6 Povlakování slinutých karbidů

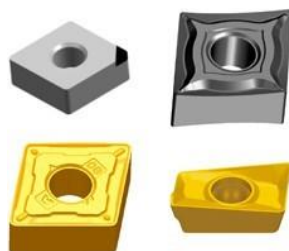
Opatření řezných nástrojů (např. břitových destiček) velmi tenkým povlakem z tvrdého materiálu (povlakování) se provádí za tímto účelem:

- zvýšení řezných rychlostí z důvodu vyšší tepelné odolnosti
- zvýšení životnosti břitů
- zvýšení odolnosti proti opotřebení

Mezi nejdůležitější materiály pro povlakování patří:

- Karbid titanu (TiC)
- Nitrid titanu (TiN)
- Oxid hlinitý (Al_2O_3)
- Karbonitrid titanu (TiCN)

Povlaky se obvykle připravují technologií PVD (Physical Vapour Deposition) CVD (Chemical Vapour Deposition), případně PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition). Břítové destičky s různými typy povlaků jsou znázorněny na obr. 8.38.



Obr. 8.38 Břítové destičky s různými typy povlaků [17].

8.9.7 Typy SK a jejich mikrostruktura

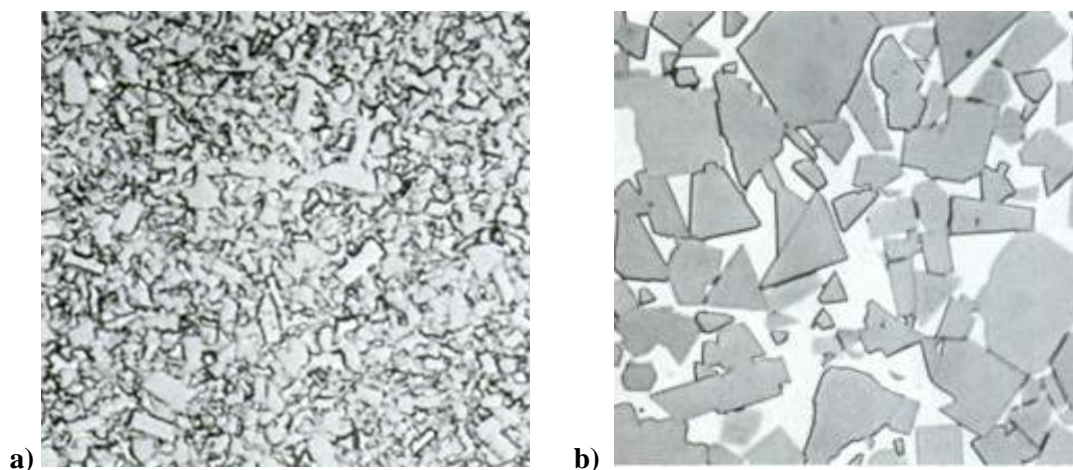
Výkon řezného nástroje ze SK je silně závislý na složení a mikrostruktuře, přičemž vlastnosti nezávisí jen na typu a množství karbidů, ale také na velikosti karbidických zrn a množství pojiva. Karbidy wolframu a molybdenu mají hexagonální krystalovou strukturu; karbidy Ti, Ta, Nb, V, Hf a Zr kubickou. Nejčastěji používaným pojivem ve slinutých karbidech je kobalt z důvodu vynikající smáčivosti a adhesních charakteristik. Nikl se používá v méně než 10 % celkové produkce SK vzhledem ke špatné smáčivosti, nižší pevnosti a houževnatosti, avšak lepší odolnosti proti korozi a oxidaci.

8.9.7.1 Slinuté karbidy typu WC-Co

Jsou tvořeny částicemi WC, které jsou vázány kobaltem. Z důvodu výborné odolnosti k jednoduchému abrazivnímu opotřebení nacházejí uplatnění v oblasti řezání kovů. Obsah Co v komerčních SK se pohybuje v rozmezí 3 až 25 hm.%, SK pro obrábění obsahují 3 – 12 hm.% Co a částice WC o velikosti 0.5 – 5 μm . Ideální mikrostruktura SK typu WC-Co obsahuje dvě fáze: ostrohranná zrna WC a Co-pojivo (obr. 8.39). V průběhu výroby je nezbytná přísná kontrola obsahu uhlíku – příliš vysoký obsah C má za následek výskyt volného jemně rozptýleného grafitu, zatímco nedostatek uhlíku vede k tvorbě řady podvojných karbidů ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ nebo $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$), známých jako η -fáze, způsobující nepříznivé zkřehnutí.

8.9.7.2 Slinuté karbidy typu WC-TiC-Co

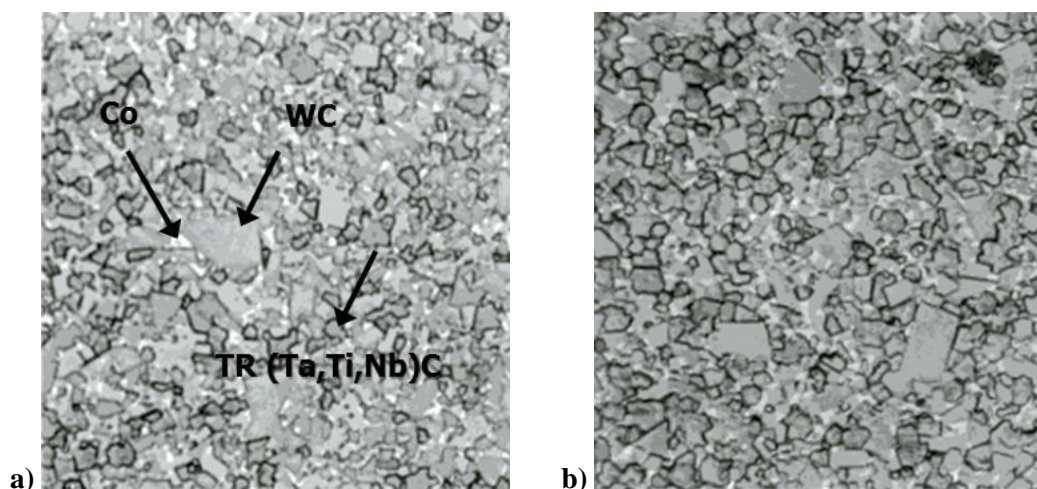
Tyto typy SK vykazují vyšší odolnost proti chemickému napadení a difuznímu opotřebení při obrábění ocelí. Karbidy wolframu snadno difundují do povrchu třísek, avšak tuhý roztok WC-TiC je odolný proti tomuto typu chemického napadení. Nevýhodou WC-TiC je křehkost a menší odolnost proti abrazivnímu opotřebení než WC. Obsah TiC nebývá větší než 15 hm.%.



Obr. 8.39 Mikrostruktura SK typu WC-Co: a) 97WC-3Co (střední velikost zrn); b) 85WC-15Co; (hrubá zrna) [3].

8.9.7.3 Slinuté karbidy typu WC-TiC-(Ta, Nb)C-Co

Přidavek TaC ke slitině WC-TiC-Co částečně odstraní škodlivý vliv TiC na pevnost slitiny WC-Co. TaC je odolné proti vymílání a zlepšuje odolnost proti teplotním šokům. Používají se zejména v aplikacích, vyžadující přerušované řezání. Ve struktuře lze nalézt tři fáze: ostrohranné karbidy, zaoblené částice tuhého roztoku WC-TiC-(Ta,Nb)C-Co a Co-pojivo (viz obr. 8.40).

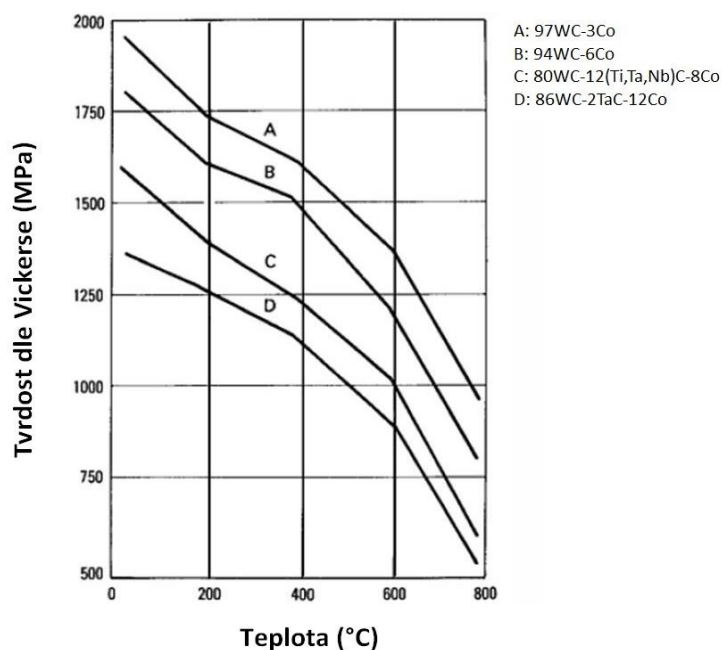


Obr. 8.40 Mikrostruktura SK typu WC-TiC-(Ta, Nb)C-Co: a) 85WC-9(Ta,Ti,Nb)C-6Co; b) 78WC-15(Ta,Ti,Nb)C-7Co [3].

8.9.8 Vlastnosti slinutých karbidů

8.9.8.1 Tvrdost

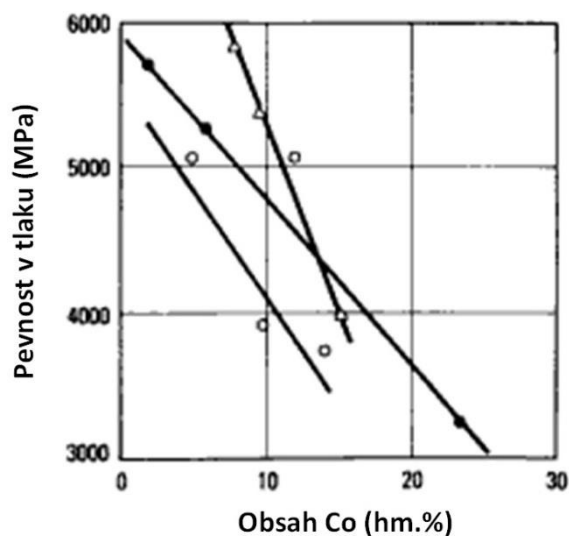
- Určuje odolnost materiálu proti abrazivnímu opotřebení.
- Závisí na chemickém složení a stupni pórovitosti mikrostruktury.
- U SK typu WC-Co se srovnatelnou velikostí částic WC se tvrdost a odolnost proti opotřebení snižuje s rostoucím obsahem kobaltu.
- Tvrdost monotónně klesá s rostoucí teplotou (obr. 8.41).



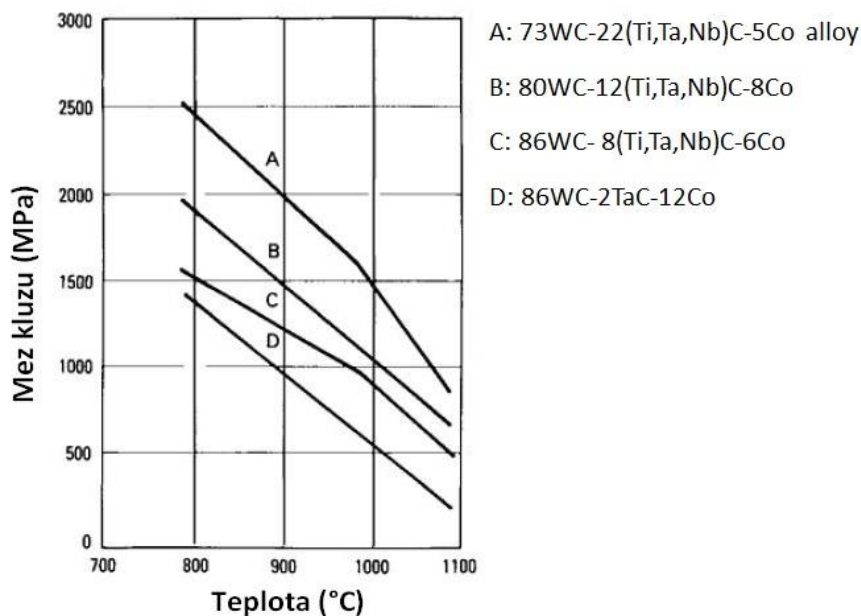
Obr. 8.41 Závislost tvrdosti na teplotě pro různé typy karbidů [3].

8.9.8.2 Mez pevnosti v tlaku

- Jednou z hlavních předností SK je vysoká pevnost v tlaku, která je větší než u většiny ostatních materiálů - 3.5 až 7 GPa (obr. 8.42).
- Houževnatost SK je za normálních teplot nízká – nepatrný rozdíl mezi mezí kluzu a pevností.
- Mez kluzu klesá s rostoucí teplotou, přičemž rychlost poklesu závisí na teplotě a mikrostruktuře - u jemnozrnných slitin dochází ke snížení meze kluzu s rostoucí teplotou mnohem rychleji než u hrubozrnných (obr. 8.43).



Obr. 8.42 Závislost pevnosti tlaku na obsahu kobaltu pro SK typ WC-Co [3].



Obr. 8.43 Závislost meze kluzu na teplotě pro různé typy SK [3].

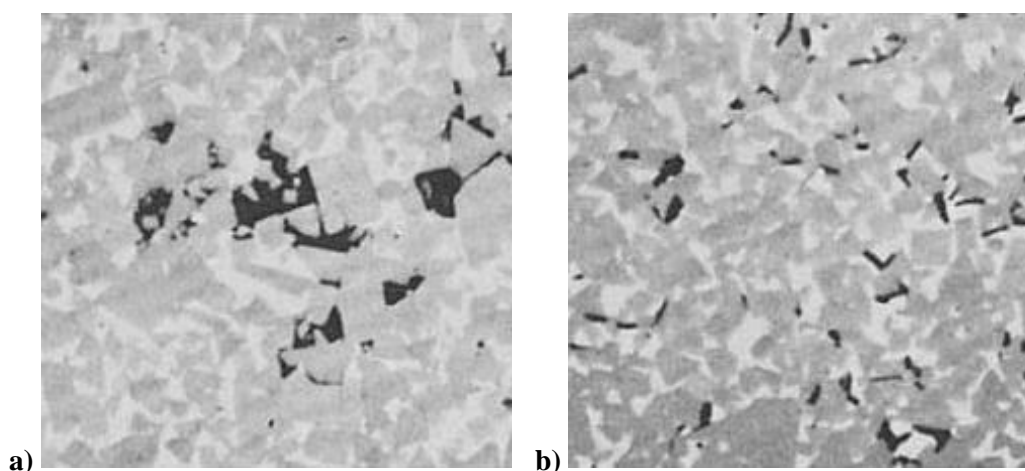
8.9.8.3 Hustota

Hustota je velmi citlivá na chemické složení a pórovitost SK a používá se ke kontrole jejich kvality – 10 až 12 g/cm³ pro vysoce legované SK a cca 15 g/cm³ pro nízké obsahy Co.

8.9.8.4 Pórovitost

Vlastnosti SK závisí na jejich hustotě, která závisí na chemickém složení a pórovitosti. Pórovitost se vyhodnocuje na vyleštěných vzorcích dle platných norem. Rozlišují se tři typy pórovitosti (obr. 8.44):

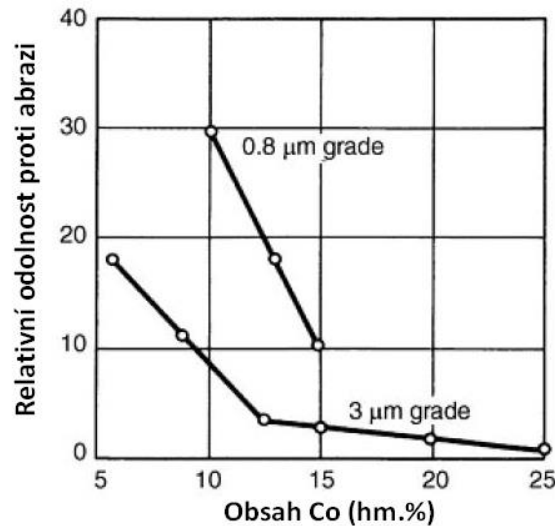
- Typ A – průměry pórů menší než 10 μm (při zvětšení 200x)
- Typ B – průměry pórů mezi 10 a 25 μm (při zvětšení 100x)
- Typ C – pórovitost rozvinutá přítomností (precipitací) volného uhlíku (při zvětšení 100x)



Obr. 8.44 Pórovitost ve slinutých karbidech WC-Co: a) typ A; b) typ C [3].

8.9.8.5 Odolnost proti abrazivnímu opotřebení

- Stanovuje se abrazivním testem pomocí mokrého písku (částice Al_2O_3) nebo indexem odolnosti proti abrazivnímu opotřebení.
- Čím je nižší obsah pojiva a jsou jemnější částice WC, tím tvrdší a odolnější proti abrazi je výsledný produkt (obr. 8.45).
- Malé množství TaC (méně než 1 %) nemá vliv na odolnost proti abrazi vzhledem k nižší tvrdosti ve srovnání s WC.



Obr. 8.45 Vliv velikost zrn WC a obsahu Co na relativní odolnost proti abrazi [3].

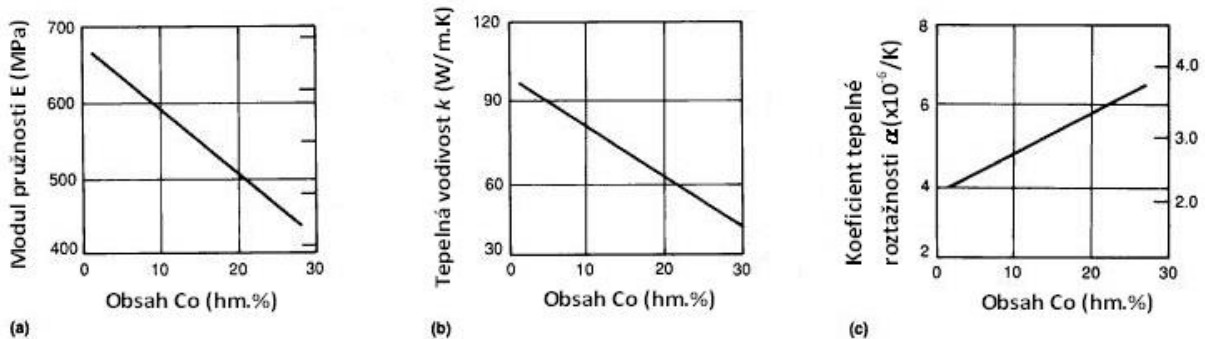
8.9.8.6 Odolnost proti teplotním rázům

- Důležitá vlastnost SK, která určuje výkon nástroje
- K vyhodnocení odolnosti materiálu nástroje proti teplotním rázům se používají empirické parametry:

$$\sigma k/E \cdot \alpha$$

kde σ – pevnost ve sřihu; k – tepelná vodivost; E – Youngův modul; α – koeficient tepelné roztažnosti.

- S rostoucím obsahem kobaltu se snižuje Youngův modul a tepelná vodivost, zatímco koeficient teplotní roztažnosti se zvyšuje (obr. 8.46)
- Čím vyšší hodnota parametru $\sigma k/E \alpha$, tím lepší odolnost proti teplotním rázům



Obr. 8.46 Závislost Youngova modulu, koeficientu tepelné roztažnosti a tepelné vodivosti na obsahu kobaltu ve SK na bázi WC-Co [3].

8.9.9 SK pro tváření materiálů

SK pro tváření vykazují vysokou odolnost proti abrazi, rázovou pevnost a korozní odolnost. Z hlediska požadavků na fyzikální vlastnosti jsou nevhodnější materiály na bázi WC-Co, příp. s přídavkem TaC pro zvýšení odolnosti proti otěru a korozi.

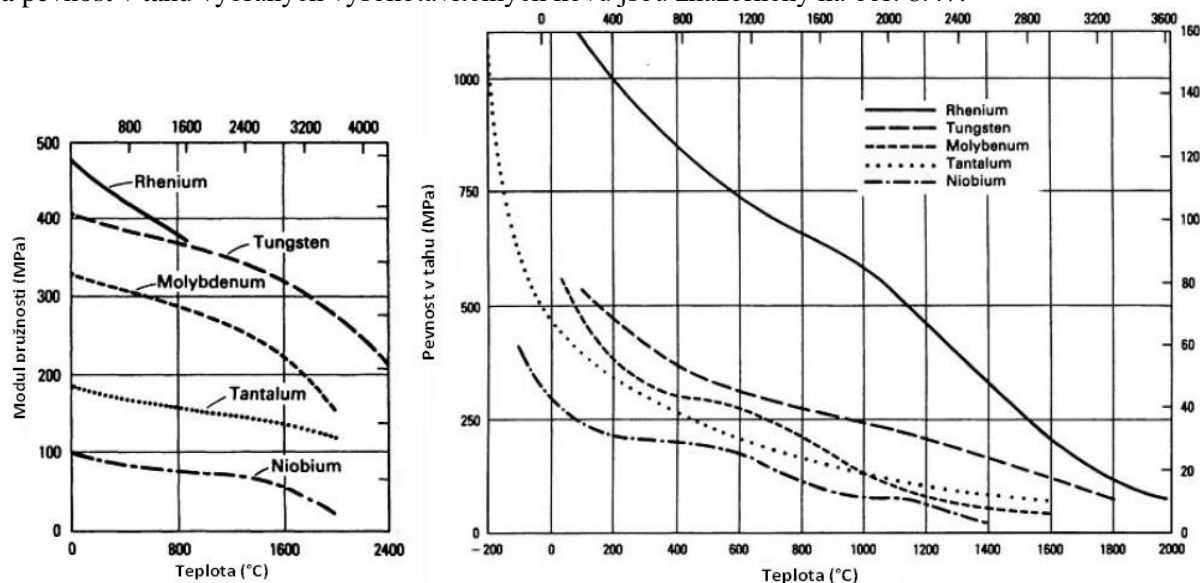
Rozdělení SK pro aplikace odolné proti opotřebení:

- Nízká rázová pevnost, vysoká odolnost proti abrazi** – trysky, výstružníky, vrtáky, lisovací matrice, broušiče skla, matrice na protlačování plastů, nůžky.
- Střední rázová pevnost, střední odolnost proti abrazi** – Al-matrice na protlačování, ostří nůžek, průvlaky pro tažení drátu, vodící válečky, ostří sněžné frézy.
- Vysoká rázová pevnost, nízká odolnost proti abrazi** – lisovací matrice, tyče na mletí.

8.10 Výrobky z vysokotavitelných kovů

Do skupiny tzv. vysokotavitelných kovů se řadí kovy, jejichž teplota tavení je vyšší než u železa (1 536 °C). Jedná se zejména o Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W a Re. Technologie práškové metalurgie při zpracování těchto kovů se uplatňuje zejména u Nb, Ta, Mo a W, a to jednak z důvodu jejich vysoké teploty tavení, jednak z důvodu vysoké závislosti mechanických charakteristik těchto kovů na jejich čistotě. Výroba práškového wolframu a molybdenu byla popsána v kapitole 2.3.

Technologie práškové metalurgie umožňuje připravit tyto kovy v požadované čistotě a s vlastnostmi, které umožňují jejich další zpracování běžnými tvářecími procesy do požadované formy, např. do polotovarů ve formě tyčí, drátů, plechů, folií apod. Tyto kovy a jejich slitiny nacházejí široké uplatnění v mnoha oblastech techniky, zejména pak v elektronice a vakuové technice. Technologie zpracování spočívá ve výrobě práškového kovu, jeho lisování a následném slinování, které probíhá zpravidla dvojstupňově. Například u wolframu se provádí předslinování při teplotě 1000 až 1400 °C a konečné slinování při teplotě 2800 až 3100 °C, u molybdenu při 2200 °C. Tvařitelnost wolframu a molybdenu je silně závislá na jejich čistotě. Velmi nepříznivě se projevuje obsah intersticiálních prvků jako jsou H, O, N a C. Přechodová teplota pro W a Mo čistoty 99.95 je mezi 150 a 350 °C. Niob a tantal jsou dobře tvařitelné až do obsahu nečistot (O+N+C) do 0.2 %. Do wolframu, který je určen pro práci za vysokých teplot (vlákna tárovek apod.) se přidávají při jeho výrobě vysokotavitelné oxidy (ThO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , CaO, K_2O) v množství 0.03 až 1.5 hm. %. Tyto přísady zabraňují zhrubnutí struktury wolframu, a tím i nežádoucím změnám mechanických vlastností. Modul pružnosti a pevnost v tahu vybraných vysokotavitelných kovů jsou znázorněny na obr. 8.47.



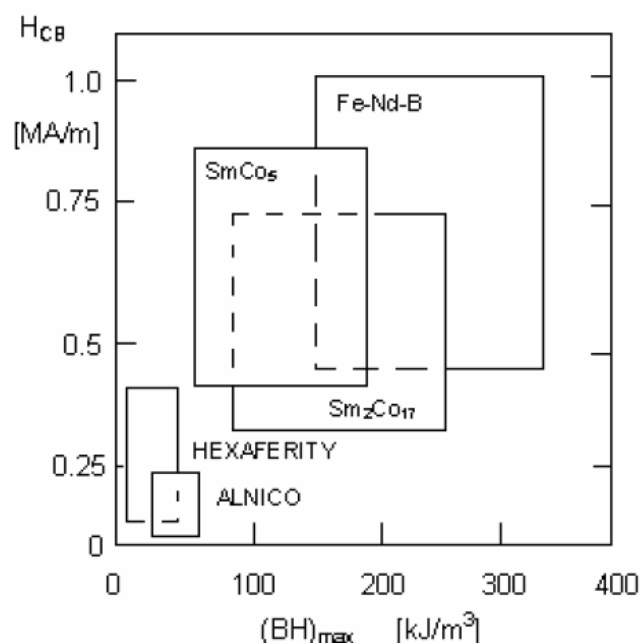
Obr. 8.47 Závislost Youngova modulu a pevnosti v tahu vybraných vysokotavitelných kovů na teplotě [3].

Wolfram a v menší míře i molybden vykazují velmi dobré pevnostní vlastnosti za normální teploty a vynikající pevnostní vlastnosti za zvýšených teplot. Pevnost vysoce čistého, tvářeného a

následně žíhaného wolframu dosahuje při 1800 °C hodnoty 200 MPa a při 2200 °C hodnoty 100 MPa. Molybden dosahuje při teplotě 1400 °C ještě pevnosti 200 MPa. Při použití těchto kovů za zvýšených teplot je však nutno zabránit jejich oxidaci, ke které jsou náchylné. Molybden se začíná v oxidační atmosféře oxidovat od 400 °C, nad 600 °C je oxidace velmi intenzivní. Wolfram se začíná oxidovat při 500 °C a oxidace je intenzivní při 800 °C. Z tohoto důvodu musí být součástky z W a Mo, které mají pracovat v oxidační atmosféře, opatřeny ochrannými povlaky. Pro výrobu součástek určených pro korozně agresivní prostředí je z vysokotavitelných kovů vhodný zejména tantal. Je například odolný proti solím a kyselině dusičné v širokém rozmezí koncentrací a teplot a také dalším agresivním prostředím. Používá se proto v chemickém průmyslu pro stavbu reakčních nádob, zařízení na výrobu kyselin, tepelné výměníky, čerpadla apod.

8.11 Magnetické materiály

Technologií práškové metalurgie se využívá při přípravě magnetických materiálů typu AlNiCo a magnetických materiálů na bázi kovů vzácných zemin (Nd-Fe-B, Sm-Co). Zvláštní skupinu tvoří tzv. ferity. Tyto materiály se řadí mezi tzv. magneticky tvrdé materiály, nebo-li permanentní magnety. Zvláštní skupinu tvoří tzv. ferity, které z hlediska svého provedení mohou být tvrdé nebo měkké. Magnetické vlastnosti permanentního magnetu lze stanovit z jeho demagnetizační křivky. Základní hodnoty demagnetizační křivky B_r (remanence) a H_c (koercitivní síla) charakterizují nejdůležitější magnetické vlastnosti trvalého magnetu. Při měření jsou feromagnetické materiály vystaveny vnějšímu magnetickému poli, které způsobuje změnu (indukovaného) magnetického momentu. Maximální energetický součin $(BH)_{\max}$ udává nejvyšší tok energie, dosažitelný tímto materiálem (obr. 8.48). Různé magnetické materiály, kovové (Nd-Fe-B, Sm-Co, AlNiCo aj.), keramické (ferity) a magnety, pojené plastem, reprezentují různé magnetické oblasti a mohou být připraveny jako anizotropní nebo izotropní.



Obr. 8.48 Srovnání maximálního energetického součinu $(BH)_{\max}$ různých typů magnetických materiálů.

8.11.1 Magnetické materiály AlNiCo

Tyto magneticky tvrdé materiály se používají pro velké výkony a jsou charakteristické vysokou křehkostí a tvrdostí. Magnetický součin těchto magnetů dosahuje hodnot 40 až 72 kJ/m³, remanence 0.7 až 1.35 T a koercivita 40 až 160 kA/m. Ve srovnání s konvenční technologií přípravy těchto materiálů odléváním (tvorba staženin, segregace) lze práškovou metalurgií získat rovnoměrnější

strukturu, lepší mechanické vlastnosti i možnost případného obrábění slinutými karbidy na požadované rozměry. Různé typy AlNiCo magnetů jsou patrné na obr. 8.49. Technologie výroby magnetů zahrnuje tyto procesy:

- Mísení a homogenizace práškových kovů (Ni, Co, Fe); Al se vzhledem k jeho nízké teplotě tání a vysoké afinitě ke kyslíku používá ve formě práškové předslitiny se železem, příp. Ni.
- Lisování v matricích tlakem 500 až 1000 MPa na hydraulických nebo mechanických lisech.
- Slinování s tekutou fází při teplotách 1200 až 1350 °C ve vakuu nebo vodíkové atmosféře. Celkové smrštění bývá 8-10 %.
- Zlepšení magnetických vlastností slinutých výrobků se dosáhne následným tepelným zpracováním.



Obr. 8.49 Příklady použití magnetů AlNiCo [18].

8.11.2 Magnetické materiály na bázi kovů vzácných zemin

8.11.2.1 Magnetické materiály na bázi Nd-Fe-B

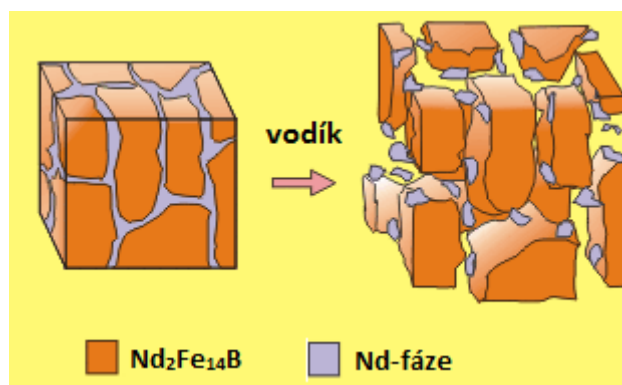
Permanentní magnety na bázi Nd-Fe-B představují v současné době nejsilnější typy magnetů, což dovozuje minimalizaci rozměrů výrobků a snížení nákladů (obr. 8.50). Tyto magnety se aplikují zejména v automobilovém, energetickém a elektrotechnickém průmyslu či v lékařských přístrojích, např. v motorech elektrických a hybridních vozidel, generátorech pro vodní a větrné elektrárny, harddiscích počítačů, separátorech, MRI aj. Koercitivní síla slinovaných Nd-Fe-B magnetů je velmi vysoká, přičemž BH_{\max} je asi desetkrát vyšší než v případě magnetů na bázi feritů (až 450 kJ/m³), což umožňuje snížení jejich hmotnosti a minimalizaci rozměrů. Pracovní teplota těchto magnetů může být až 230 °C, nevýhodou však je nižší korozní odolnost, proto se povrch magnetů musí opatřit Zn, Ni, Ag či epoxidovým povlakem. Ideální struktura Nd-Fe-B magnetu by měla obsahovat malá pravidelná zrna magneticky tvrdé fáze Nd(R)₂Fe₁₄B, která jsou izolovaná na hranicích zrn tenkou vrstvou fáze bohatou na Nd, a dále fázi Nd(Dy)_{1+ε}Fe₄B₄. V závislosti na typu legujícího prvku, který může substitučně nahradit buď Fe (T) nebo Nd (R), mohou v tomto multikomponentním systému vznikat další nemagnetické nebo magneticky měkké fáze.

Technologie výroby těchto magnetických materiálů spočívá v indukčním tavení slitiny požadovaného složení s následným odléváním do deskových forem nebo na měděné vodou chlazené kolo, které se otáčí rychlostí 2-5 m/s. (metoda Strip casting (SC)). Předností metody SC je zabránění vzniku dlouhých dendritů magneticky měkké fáze α -Fe (způsobuje obtíže při mletí) a fáze bohatá na Nd je jemně a homogenně distribuována v celém objemu materiálu. Všechny parametry procesu musí být precizně kontrolovány - teplota roztavené slitiny, rychlost toku taveniny, tvar proudu taveniny, teplotu chladicího media aj. Materiál ve formě drcených deskových odlitků nebo pásků o tloušťce 0.3 až 0.5 mm, získaných metodou SC, se dále podrobuje vodíkové dekrepitaci, která v podstatě nahrazuje mechanické drcení a mletí. V důsledku tvorby hydridů dochází ke vzniku řady mikrotrhlin následkem expanzního pnutí a rozpadu materiálu na částice (kousky) o velikosti 10 – 1000 μ m (obr. 8.51). Takto zpracovaný materiál se dále mele v tryskovém mlýnu v ochranné atmosféře dusíku na žádanou

velikost částic 3 až 5 μm . Prášková směs se lisuje v matricích s aplikací magnetického pole, kdy dochází k usměrnění částic ve směru jeho působení. Výlisky se slinují při teplotě 1060 až 1090 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 2 hodin s následným tepelným zpracováním



Obr. 8.50 Příklady typů a tvarů permanentních magnetů na bázi Nd-Fe-B [19].



Obr. 8.51 Princip vodíkové dekrepitace materiálu na bázi Nd-Fe-B [20].

8.11.2.2 Magnetické materiály na bázi Sm-Co

Samarium-kobaltové magnety představují druhý nejsilnější typ permanentních magnetů po magnetech na bázi Nd-Fe-B. Jsou založeny na příslušných intermetalických fázích SmCo_5 a $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Výroba spočívá v indukčním tavení slitiny požadovaného složení, drcení, mletí, lisování v magnetickém poli a následném slinování. Sm-Co je křehký a tvrdý materiál s vysokým energetickým součinem. Tyto magnety jsou velmi odolné vůči působení demagnetizačního pole.

Nevýhodou Sm-Co magnetů je vysoký obsah kobaltu, který značně prodražuje konečnou cenu magnetu. Proto se využívají hlavně v aplikacích, kde je nutné použít malé magnety s vysokou energií za současného působení vysokých teplot. Pracovní teplota magnetů SmCo_5 je až 250 $^{\circ}\text{C}$, magnetů $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ až 300 $^{\circ}\text{C}$.

8.11.3 Ferity

Ferity jsou magnetické materiály vyrobené z oxidů kovů. Mimo rozdílné magnetické charakteristiky se vyznačují vysokým měrným odporem, který přispívá ke snížení ztrát vířivými proudy a nízkou objemovou hustotou 3.8 až 5.1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Základní dělení feritů:

- 1. Magneticky měkké spinelové ferity s okrouhlou hysterezní smyčkou** ($\text{MeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; Me - Ni, Zn, Fe, Cu, Li, Co) – jsou charakteristické vysokou strukturální a fázovou citlivostí na magnetické vlastnosti. Vyznačují se nízkou H_c , vysokou $\mu_{\text{poč}}$, malou hodnotou I_s , poměrně nízkou Curieovou

teplotou a rezistivitou $\sim 10^{-3} - 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Aplikace - radiotechnika v rozsahu frekvencí 100 Hz až 100 MHz, magnetostrikční materiály pro přeměnu elektromagnetické energie a mechanických kmitů, aj.

2. **Magneticky tvrdé hexagonální ferity** ($\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, Me - Co, Ba, Pb, Sr) – vyznačují se vysokou H_c , nižší B_r , rezistivitou $\sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ a značnou křehkostí. Aplikace – trvalé magnety, rotory, statory stejnosměrných a asynchronních motorků.
3. **Ferity s pravouhloú hysterezní smyčkou** ($\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, Me - Mn, Mg) – vykazují vysoký činitel pravouhlosti a velmi malou dobu přemagnetizace. Aplikace - výpočetní technika (paměťové prvky) a ASŘ
4. **Magneticky měkké ferity pro velmi vysoké frekvence** ($\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, Me - Ni+Cu, Mg+Mn, Ni+Zn, Y_2O_3) – musí splňovat požadavky na vysokou rezistivitu $10^8 - 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ (snížení magnetických ztrát), vysokou hustotu, stabilitu vlastností v daném teplotním intervalu, vysokou citlivost v oblasti pracovních frekvencí. Aplikace – vlnovody.

Technologie výroby feritů zahrnuje tyto kroky:

- Mletí a homogenizace vstupních surovin ve formě syntetických oxidů železa, niklu, zinku, manganu, mědi a hořčíku, pro magneticky tvrdé ferity pak uhličitanů barya a stroncia v kulových mlýnech za mokra (velikost prášků $\sim 5 \div 10 \mu\text{m}$)
- Sušení
- Kalcinace (tepelný rozklad) při $800 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (vznik feritické struktury)
- Mletí za mokra (velikost prášku $\sim 1 \div 2 \mu\text{m}$)
- Sušení
- Formování práškové směsi lisováním v matricích v magnetickém poli tlakem 100 až 200 MPa, příp. protlačováním; lze použít suché i mokré prášky tak, aby došlo k jejich naorientování ve směru působení magn. pole
- Slinování při teplotách $1100 \div 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ (velké smrštění až 30%)
- Povrchové opracování (broušení, řezání diamantem)

8.12 Uhlíkové materiály

Vzhledem ke svým vlastnostem zaujímají uhlíkové materiály určitou pozici mezi kovy a keramikou. Výrobky lze rozdělit na hrubozrnné ($< 12 \text{ mm}$) a jemnozrnné ($< 0.1 \text{ mm}$). Vyznačují se víceméně uspořádanou strukturou, vysokou elektrickou a tepelnou vodivostí a nízkou tepelnou roztažností. Grafit je jediným materiálem, jehož pevnost a modul pružnosti s teplotou vzrůstá do $2300 \text{ }^\circ\text{C}$. Tento jev souvisí s procesy odstraňování strukturních vad za zvýšených teplot.

Výrobky na bázi uhlíku nebo grafitu nacházejí uplatnění v různých oblastech techniky. Obecně můžeme tyto výrobky rozdělit na kartáčky pro rotující elektrické stroje a ostatní součástky a zařízení. Kartáčky pro rotující elektrické stroje představují důležitou součástku, která slouží k přívodu elektrického proudu do pevné části stroje k pohyblivé - komutátoru nebo kroužku, čímž se zajišťuje hospodárná regulace otáček trakčních motorů, elektrických zařízení automobilů a elektrických strojů v energetice, metalurgii a ostatních průmyslových odvětvích. Dobré třecí vlastnosti a odolnost proti natavování a přivařování jsou využívány při výrobě kontaktů a třecích materiálů. Mezi ostatní součástky a zařízení z uhlíku můžeme zařadit především kokily pro horizontální a vertikální pólo a kontilití kovů. U těchto materiálů jde především o vysokou tepelnou a chemickou stálost, vysokou tepelnou vodivost a dobré kluzné a mazací vlastnosti. Tento typ materiálu je hlavně vhodný pro neželezné kovy, které mají v kombinaci s uhlíkem vysoký úhel smáčení. Použitím uhlíkových materiálů je možno dosáhnout větších rychlostí odlévání, vyšší homogenity odlitku a jeho povrchové kvality. Význam a některé přednosti má uplatnění uhlíkových materiálů pro výrobu elektrod na elektrojiskrové obrábění.



Řešené úlohy

Zadání a řešení praktických příkladů jako součást výukového textu

Příklad 8.1

V závodě se vyrobí ročně 5 tun slinutého karbidu WC. Jako pojivo se používá 8hm.% Co, který se získává se šťavelanu $(\text{COO})_2\text{Co}$ redukcí H_2 s účinností procesu 50 % + 5 % ztráty Co při výrobě. Předpokládá se 360 pracovních dnů. Vodík se vyrábí elektrolyzou vody.

V závodě se nachází:

- 12 pecí, kde probíhá reakce $\text{W} + \text{C} \rightarrow \text{WC}$ v atmosféře vodíku. Spotřeba vodíku je 3 l/min.
- 10 pecí pro slinování ve vodíku. Spotřeba vodíku je 5 l/min.

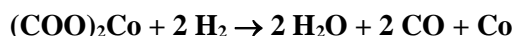
Vypočítejte:

- Spotřebu vodíku za den a rok
- Spotřebu W a C

♦ Řešení

Ad a) Spotřeba vodíku za den a rok

Rozklad šťavelanu probíhá podle reakce:



$$M(\text{Co}) = 58.93 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{H}_2) = 2 \text{ g/mol}$$

$$V_m(\text{H}_2) = 22.4 \text{ dm}^3 = 0.0224 \text{ m}^3$$

Spotřeba kobaltu:

$$100 \% \dots\dots\dots 5 \cdot 10^6 \text{ g (WC + Co)}$$

$$8 \% \dots\dots\dots m_{\text{Co}}$$

$$m_{\text{Co}} = 400 \cdot 10^3 \text{ g} + 5 \% \text{ ztráty} = 420 \cdot 10^3 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2} = m_{\text{Co}} \cdot 2M(\text{H}_2)/M(\text{Co}) = 420 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 2/58.93 = 28.5 \cdot 10^3 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2} = \frac{2M_{\text{H}_2}}{M_{\text{Co}}} = 420 \cdot 10^3 \frac{2 \cdot 2}{58.93} = 28.5 \cdot 10^3 \text{ g}$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2} \cdot R \cdot T}{M_{\text{H}_2} \cdot p} = \frac{28.5 \cdot 10^3 \cdot 8.314 \cdot 273.15}{2 \cdot 1 \cdot 101325} = 319.38 \text{ m}^3$$

$$\text{Účinnost procesu je } 50 \% \Rightarrow 2 \cdot 319.38 = 638.76 \text{ m}^3/\text{rok} \dots 1.77 \text{ m}^3/\text{den}$$

$$\text{Spotřeba na pecích – syntéza: } V_{\text{H}_2} = 12 \cdot 0.003 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 360 = 186 \text{ 62.40 m}^3/\text{rok} \dots 518.40 \text{ m}^3/\text{den}$$

$$\text{– slinování: } V_{\text{H}_2} = 10 \cdot 0.005 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 360 = 25 \text{ 920.00 m}^3/\text{rok} \dots 72.00 \text{ m}^3/\text{den}$$

$$\Sigma V_{\text{H}_2} = 638.76 + 18 \text{ 662.40} + 25 \text{ 920} = 45 \text{ 221.16 m}^3/\text{rok} \dots 125.61 \text{ m}^3/\text{den}$$

Ad b) Spotřeba W a C

5 t WC + Co...8 %Co, 92 % WC

$$m_{\text{WC}} = 0.92 \cdot 5 \cdot 10^6 = 4.6 \cdot 10^6 \text{ g/rok} \dots 12 \text{ 777.78 g/den}$$

$$m_{\text{W}} = m_{\text{WC}} \cdot M_{\text{W}}/M_{\text{WC}} = 4.6 \cdot 10^6 \cdot 183.85/195.86 = 4.32 \cdot 10^6 \text{ g/rok} \dots 11.99 \cdot 10^3 \text{ g/den}$$

$$m_w = m_{wc} \cdot M_c / M_{wc} = 4.6 \cdot 10^6 \cdot 12.01 / 195.86 = 0.28 \cdot 10^6 \text{ g/rok} \dots 783.52 \text{ g/den}$$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit.

Filtr

Frikční kompozit

Samomazná ložiska

Slinutý karbid

Cermet

Ferit

Disperzoid



Otázky k probranému učivu

- 8.1. Jak se dělí výrobky na bázi železa?
- 8.2. Jaká je technologie výroby samomazných ložisek?
- 8.3. Jaké vlastnosti musí mít třecí materiál?
- 8.4. Který tvar částic je vhodný pro přípravu kovových filtrů?
- 8.5. Které jsou základní složky slinutých karbidů?
- 8.6. Který typ magnetického materiálů se vyznačuje nejvyšším magnetickým součinem?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] *Application of PM products* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.metalurgiadopo.com.br/Paginas/detalhes.asp?iType=1&iPic=12>>.
- [2] SCHATT, W., WIETERS, K. P., KIEBACK, B. *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2nd ed. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag, 2007, 552 p. ISBN 978-3-540-23652-8.
- [3] *ASM Handbook: Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*. Ed. Peter W. Lee. 1st ed. Materials Park: ASM International, 1998, 1147 p. ISBN 978-0871703873.
- [4] *Fe-particles* [online]. [cit. 9.10.2014]. Dostupné z: <<http://www.hoganas.com/en/Powder-Applications/Friction/Product-Examples/>>.
- [5] *Self-lubricating bearings* [online]. [cit. 9.10.2014]. Dostupné z: <http://www.bearingcie.com/self-lubricating_bearing.htm>.
- [6] *Graphite bearings* [online]. [cit. 9.10.2014]. Dostupné z: <<http://www.aptsbearing.com/carbon.html>>.
- [7] *PTFE bearings bearings* [online]. [cit. 9.10.2014]. Dostupné z: <http://www.bowman.co.uk/products/ptfe_u_type>.
- [8] *Brake lining* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.amazon.com/EBC-Brakes-FA388HH-Sintered-Copper/dp/B006B2986S>>.
- [9] *Brake lining* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://iran-banner.com/en-US/cat135/ads170178>>.
- [10] *Sinter filter* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.gkn-filters.de/>>.
- [11] *Metal filter* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.n-seisen.co.jp/en/products/metalfilter001.html>>.
- [12] REED, R. C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. 1st ed. Cambridge: The University Press, 2008, 392 p. ISBN 9780521070119.
- [13] *Depleted Uranium (DU) Cermet Waste Package* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://web.ead.anl.gov/uranium/uses/repository/wastepack/index.cfm>>.

-
- [14] CNB [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.indus-global.com/IMAGES/Product-Photos/CBN-425AB.jpg>>.
- [15] *Profil nástrojů s galvanicky nanášeným brusivem* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://www.lukas-obchod.cz/old/sites/default/files/attachments/05lukaspp2012gelbtextlayout1.pdf>>.
- [16] *Cemented carbide applications* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <<http://seekingalpha.com/article/111302-tungsten-heavy-metal-including-cello>>.
- [17] *Cemented carbide applications* [online]. [cit. 26.8.2013]. <http://ticiz.com/p438330-elmas-uclar.html>
- [18] *Alnico magnets* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <*Alnico* <http://www.smi-mag.com/sintered-alnico-magnet.htm>>.
- [19] *NdFeB magnets* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <http://www.permanentmagnet.com/neodymium_sintered.html>.
- [20] *HD process* [online]. [cit. 26.8.2013]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=637#_The_HD_Process>.
- [21] GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*. 2nd ed. Princeton: MPIF, 1994, 472 p. ISBN 1-878954-42-3.
- [22] THÜMLER, F., OBERACKER, R. *Introduction to powder metallurgy*. 1st ed. Cambridge: The University Press, 1993, 332 p. ISBN 0-901716-26-X.
- [23] NEIKOV, O. D., NABOYCHENKO, S. S., MURASHOVA, I. V., GOPIENKO. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications*, 1st ed., 2009, Philadelphia: Elsevier, 671 p. ISBN 978-1-85617-422-0.A
- [24] ANGELO, P., SUBRAMANIAN, R. *Powder metallurgy: science, technology and applications*. 1st.ed. Delhi: PHI Learning Pvt,2008. 312 p. ISBN 978-8120332812.