



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

# VYSOKOTEPLTNĚ ODOLNÉ KOVO-KERAMICKÉ KOMPOZITY NA BÁZI TIB2 PRO ŘEZNÉ NÁSTROJE

ADVANCED HIGH-TEMPERATURE RESISTANT METAL-CERAMIC COMPOSITES BASED ON TIB2 FOR  
CUTTING TOOLS

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jiří Halmazňa

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Zdeněk Chlup, Ph.D.

BRNO 2016

# Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	<b>Bc. Jiří Halmazňa</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	<b>Ing. Zdeněk Chlup, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

## **Vysokoteplotně odolné kovo-keramické kompozity na bázi TiB<sub>2</sub> pro řezné nástroje**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Vysokoteplotně odolné kovo-keramické materiály založené na TiB<sub>2</sub> využívající extrémní tvrdosti a vysoké tepelné stability TiB<sub>2</sub> nalézají aplikaci například jako řezné materiály pro extrémní rychlosti obrábění, jako náhrada WCo, nebo části návratových modulů kosmických sond. TiB<sub>2</sub> je velmi obtížně zhutnitelný konvenčními technikami, jako je v keramické praxi běžně užívané slinování. Z tohoto důvodu se TiB<sub>2</sub> zhutňuje za pomoci přidané kovové fáze, která tvoří pojivo jednotlivých částic keramiky. Tento proces probíhá za vysoké teploty a v jeho průběhu dojde ke tvorbě široké škály přechodových sloučenin na rozhraní kovu a keramiky. Tyto fáze, které napomáhají zhutnění kompozitu, však v konečném důsledku nesmí zhoršovat konečné vlastnosti výrobku. Nalezení vhodné kompozice pojiva je kritickým krokem při výrobě tohoto typu kompozitů.

### **Cíle diplomové práce:**

Navrhovaná práce bude zaměřena na přípravu nových typů teplotně odolných kovo-keramických kompozitů založených na TiB<sub>2</sub> pojených vybranými kovovými slitinami na bázi NiTa a NiW. Kovové slitiny budou připraveny metodou mechanického legování v tuhém stavu. Tato metoda je zavedena na pracovišti Ústavu fyziky materiálu AVČR. Připravená kovová prášková slitina bude následně nanášena na částice TiB<sub>2</sub>, které budou zhutněny vysokoteplotním lisováním ve spolupráci s firmou Aerospace and Advanced Composites GmbH. Na takto připravených kovo-keramických kompozitech bude studován vliv použitého způsobu legování na výslednou mikrostrukturu a ta bude dána do souvislosti se studovanými mechanickými vlastnostmi. Nedílnou součástí práce bude detailní zhodnocení získaných poznatků.

**Seznam literatury:**

Fahrenholtz, W. G., Wuchina, E. J., Lee, W. E., Zhou, Y.: Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications. 2014, ISBN: 978-1-118-70078-5.

Lohr, R. D. and Steen, M.: Ultra High Temperature Mechanical Testing. 1995, ISBN: 978-1-855-3-155-4.

Chlup, Z., Bača, L., Halasová, M., Neubauer, E., Hadraba, H., Stelzer, N., Roupčová, P.: Effect of metallic dopants on the microstructure and mechanical properties of TiB<sub>2</sub>, Journal of the European Ceramic Society 35 (2015) pp. 2745–2754.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se věnuje přípravě nového vysokoteplotně odolného kovo-keramického kompozitu na bázi  $\text{TiB}_2$ . Pojivo tvrdé keramické fáze tvoří slitina NiW, která byla připravena mechanickým legováním v planetovém kulovém mlýnu. První část práce se zabývá optimalizací mísení obou složek v kulovém mlýnu. Zde byla navržena a ověřena metodika přípravy směsi prášků s homogenní distribucí slitiny při současném zjemnění velikostí částic. Druhá část se věnuje již slinutému materiálu, jeho mikrostruktuře a mechanickým vlastnostem. Prášky  $\text{TiB}_2$  a NiW byly v tomto případě promíseny v tubulárním mlýnu a následně zhutněny metodou rychlého spékání za použití tlaku při čtyřech různých slinovacích teplotách. Byl sledován vliv slinovací teploty na vývoj mikrostruktury charakterizovaný hustotou, pórovitostí a velikostí zrna. Na připravených zkušebních vzorcích byl také měřen modul pružnosti, lomová houževnatost, pevnost v ohybu a tvrdost. Z výsledků experimentů vyplývá výrazná závislost mikrostrukturních parametrů a mechanických vlastností na teplotě slinování. Vyšší slinovací teploty vedly k lepším vlastnostem, přičemž teplota 1375 °C se jeví jako optimální. Při teplotě slinování 1400 °C již docházelo k výraznému úbytku kovové fáze způsobeného sublimací niklu a k rozvoji pórovitosti v oblastech výskytu kovové fáze.

### **Klíčová slova**

Mechanické legování, slinování,  $\text{TiB}_2$ , cermet, mechanické vlastnosti

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with the preparation of new high-temperature resistant cermets based on  $\text{TiB}_2$ . The hard ceramic phase is bonded by NiW metallic alloy, which was prepared by mechanical alloying using a planetary ball mill. The first part of the thesis is targeted to the optimization of mixing of both powders in the planetary ball mill. The procedure of preparation of powders mixture with homogenous particles distribution of the NiW alloy was designed and verified with simultaneous particle size refinement. The second part is focused on the microstructure characterization and mechanical properties evaluation of sintered materials. In this case both powders,  $\text{TiB}_2$  and NiW, were mixed in a tubular mill and consequently compacted by a rapid hot pressing method at four different sintering temperatures. The influence of the sintering temperature on the microstructure development characterized by the density, porosity and grain size was monitored. The elastic modulus, fracture toughness, flexural strength and hardness were measured on prepared test specimens. The results of conducted experiments show a significant dependence of the microstructure and mechanical properties on applied sintering temperatures. The higher sintering temperatures are used the better mechanical properties are observed. However, the sintering temperature of 1375 °C seems to be an optimal one. The sintering temperature of 1400 °C leads to the significant losses of the metal phase due to sublimation of nickel resulting in increased porosity in the metal phase regions.

### **Key words**

Mechanical alloying, sintering,  $\text{TiB}_2$ , cermet, mechanical properties

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

HALMAZŇA, J. *Vysokoteplotně odolné kovo-keramické kompozity na bázi  $TiB_2$  pro řezné nástroje*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 63 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdeněk Chlup, Ph.D..

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma " Vysokoteplotně odolné kovo-keramické kompozity na bázi  $TiB_2$  pro řezné nástroje." vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v příloženém seznamu.

---

Datum

---

Jiří Halmazňa

## PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Zdeňku Chlupovi, Ph.D. za jeho pomoc, ochotu a odborné rady při řešení této práce. Děkuji také Ing. Hynku Hadrabovi, Ph.D. za podrobné seznámení s problematikou mechanického legování a Ing. Luboši Bačovi, Ph.D. za slinování vzorků. Dále děkuji skupině křehkého lomu na ÚFM AV ČR v Brně za poskytnutí zázemí, přístrojového vybavení a za pomoc s přípravou zkušebních vzorků. Poděkovat bych chtěl také mojí rodině a přátelům, kteří mně po celou dobu studia podporovali.

## Obsah

1	ÚVOD .....	1
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	2
2.1	Řezné materiály .....	2
2.1.1	Slinuté karbidy .....	2
2.1.2	Cermety .....	4
2.1.3	Řezné keramiky .....	5
2.1.4	Supertvrdé řezné materiály a TiB <sub>2</sub> .....	6
2.2	Technologie výroby .....	8
2.2.1	Výroba prášků .....	8
2.2.2	Mechanické legování .....	10
2.2.3	Mísení prášků .....	10
2.2.4	Typy mlýnů .....	10
2.2.5	Slinování prášků .....	12
2.3	Charakterizace .....	19
2.3.1	Prášky .....	19
2.3.2	Syrový stav .....	20
2.3.3	Slinuté těleso .....	21
3	CÍLE PRÁCE .....	25
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	26
4.1	Experimentální materiály .....	26
4.2	Použité metody .....	27
4.2.1	Příprava prášků .....	27
4.2.2	Příprava vzorků .....	28
4.2.3	Měření hustoty .....	29
4.2.4	Měření modulu pružnosti .....	29
4.2.5	Obrazová analýza .....	30
4.2.6	Zkouška tvrdosti .....	33
4.2.7	Zkouška pevnosti v ohybu .....	33
4.2.8	Zkouška lomové houževnatosti .....	34
4.2.9	Světelná mikroskopie .....	34
4.2.10	Konfokální mikroskopie .....	34
4.2.11	Elektronová mikroskopie .....	34
5	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	35
5.1	Prášek .....	35



5.1.1 Mikrostruktura .....	35
5.1.2 Mikrotvrdość .....	37
5.2 Slinutý materiál .....	38
5.2.1 Mikrostruktura .....	38
5.2.2 Obrazová analýza .....	41
5.2.3 Hustota .....	44
5.2.4 Modul pružnosti .....	45
5.2.5 Tvrdość .....	46
5.2.6 Pevnosť v ohybu .....	47
5.2.7 Lomová houževnatost .....	48
5.2.8 Fraktografie .....	49
5.2.9 Chemická analýza .....	51
6 ZÁVĚRY .....	55
LITERATURA .....	56
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ .....	59
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK .....	60
SEZNAM OBRÁZKŮ .....	61
SEZNAM TABULEK .....	63

# 1 ÚVOD

S vývojem lidstva je úzce spjat také vývoj nových materiálů, na které jsou kladeny čím dál větší požadavky. Tyto materiály jsou tvrdší a odolnější a pro jejich obrábění tedy musíme používat stále kvalitnější řezné nástroje. Vývoj řezných materiálů je hnán kupředu stále rostoucím tlakem na zvýšení produktivity výroby, které se dosahuje zejména zkracováním strojních časů, zvyšováním řezných rychlostí a prodlužováním životnosti nástrojů.

Řezné materiály prošly dlouhým vývojem od nástrojových ocelí, přes slinuté karbidy, cermety až k řezné keramice. Dalším krokem vpřed byly povlaky, počínaje karbidem titanu, až po speciální vícevrstvé povlaky 4. generace. Jsou zde však ještě tzv. supertvrde řezné materiály, které především svou tvrdostí a otěruvzdorností běžné řezné materiály převyšují, jedná se o synteticky vyrobený diamant a kubický nitrid bóru. [1]

I přes to, že od objevu slinutých karbidů uběhlo již 90 let, stále se jedná o nejvíce zastoupený materiál na trhu s řeznými nástroji. Nevýhodou slinutých karbidů je však fakt, že kobalt plnicí v těchto materiálech funkci pojiva, se pomalu stává nedostatkovou surovinou a adekvátní náhradu v této aplikaci nemá. Z tohoto důvodu se dá předpokládat, že se blíží doba ústupu slinutých karbidů z pole řezných materiálů a jejich postupná náhrada novými pokročilými materiály. Jedním z možných nástupců slinutých karbidů by mohly být řezné keramiky. Tyto materiály vynikají svými mechanickými charakteristikami, které si dokážou zachovat i při vysokých teplotách, což je určuje jako možné nástupce slinutých karbidů. Řezné keramiky mají nižší lomovou houževnatost a neumožňují obrábění všech materiálů, jejich vlastnosti se však stále zlepšují a nedostatky eliminují. Zatím však keramika tvoří pouhý zlomek řezných materiálů na trhu a to dává výrobcům malou motivaci pro investování do jejich výzkumu a rozvoje. [2]

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Řezné materiály

#### 2.1.1 Slinuté karbidy

Objev slinutých karbidů (SK) znamenal největší pokrok v technologii obrábění od vynalezení rychlořezné oceli. První slinutý karbid byl veřejnosti představen roku 1927 a obsahoval 94 hm.% WC a 6 hm.% Co, tento materiál byl schopen při obrábění litiny a slitin barevných kovů pracovat při 2-3x vyšších řezných rychlostech, než do té doby používaná rychlořezná ocel. Pro ocele se zatím nepoužíval, protože již při rychlostech běžných pro rychlořeznou ocel docházelo k tvorbě výmolů na čele nástroje v důsledku difúzního opotřebení.

Směr dalšího vývoje spočíval v přidávání kubických karbidů TiC, TaC a NbC ke slinutému karbidu WC+Co, což zlepšovalo odolnost proti opotřebení. Později bylo prokazatelně zjištěno, že výsledné vlastnosti materiálu jsou silně závislé na velikosti zrna. Největší výhodou snižování velikosti zrna SK je zvyšování pevnosti bez současného poklesu tvrdosti. Za účelem potlačení růstu zrna při slinovacích procesech bylo z počátku ke karbidu wolframu přidáváno malé množství VC a TiC. Později bylo pro omezení růstu zrna využíváno synergického efektu kombinace Cr+V (v podobě karbidů), kdy při správném poměru těchto přísad bylo dosaženo výrazného omezení růstu zrna, zřetelnějším než když jsou chrom a vanad přidávány samostatně. Snižování velikosti zrna došlo tak daleko, že nejnovější typy SK dosahují zrnitosti v řádu desetin  $\mu\text{m}$ .

Významným krokem v historickém vývoji slinutých karbidů bylo dosažení řízeného obsahu uhlíku. Stechiometrický obsah uhlíku v WC je 6,12 hm. %. Pokud je této hodnoty surčitou tolerancí dosaženo, je výsledná struktura materiálu WC+Co v optimálním stavu a obsahuje WC a gama fázi Co. Pevnost materiálu klesá jak v případě kdy je množství uhlíku vyšší (ve struktuře se objevuje volný uhlík), tak i v případě, kdy není množství uhlíku dostatečné a ve struktuře se tvoří křehké fáze např.  $\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$ . Původně bylo množství uhlíku řízeno s přesností do 0,1 %, později se pro zdokonalení mechanických vlastností zpřesnilo řízení obsahu uhlíku na rozmezí 0,02-0,03 hm.%.

Během devadesáti let, od příchodu prvních SK na trh, prošly tyto řezné materiály množstvím změn. První řezné nástroje byly tvořeny ocelovými držáky s napájenými destičkami SK, zatímco dnešní nástroje již disponují mechanickým upínáním pro vyměnitelné břitové destičky (viz obr. 2.1). V současné době se využívá nejmodernějších technologií pro tvorbu multivrstvých povlaků, které výrazně zlepšují řezné vlastnosti a prodlužují životnost SK. [1]



Obr. 2.1: Řezné destičky ze SK (vlevo) a vrták s vyměnitelným břitem ze slinutého karbidu [3]

## **Karbid wolframu**

Wolfram se vyskytuje v modifikaci  $\alpha$  a  $\beta$ , kde  $\beta$  je modifikace nežádoucí a její tvorbě se dá předcházet používáním vhodných vstupních surovin bez nečistot či nežádoucích příměsí a použitím takových technologických podmínek, které zajistí úplnou redukci výchozích oxidů. Dalším důležitým parametrem je zrnitost prášku čistého wolframu, jelikož ten nejvíc ovlivňuje velikost zrna slinutého karbidu.

Jako výchozí surovina pro výrobu práškového wolframu je nejčastěji používána kyselina wolframová, jejíž dehydratací vzniká oxid wolframový, který následně prochází několikastupňovou redukcí vodíkem. Výsledný produkt tohoto procesu je čistý wolframový prášek se zrnitostí od desetin  $\mu\text{m}$  až do desítek  $\mu\text{m}$ . Redukce oxidu wolframového může probíhat i z plynné nebo pevné fáze. Z pevné fáze je to pomocí uhlíku ve formě sazí, které jsou smíchány s práškem  $\text{WO}_3$  a následně žihány, z plynné fáze pak pomocí oxidu uhelnatého.

Samotný karbid wolframu (WC) je prvním používaným karbidem pro řezné nástroje, má hexagonální krystalovou mřížku a tvoří ostrá zrna. Může tvořit smíšený karbid s hexagonálním MoC, jinak v karbidu wolframu nelze rozpustit žádné další atomy kovů.

Karbid wolframu se vyrábí zahříváním směsi wolframového prášku s grafitem (nebo sazemí) na teplotu 1300-1600 °C. Pro jemnozrnnější WC jsou vhodné nižší teploty, navíc mají částice při nižší teplotě více mřížkových poruch a lépe pak reagují s uhlíkem. Poměr jednotlivých komponent směsi odpovídá stechiometrickému složení WC. Produktem tohoto 1-2 hodiny trvajících procesu jsou lehce spečené housky, které se nadále rozdrť a rozemelou.

Při slinování dochází k poklesu obsahu WC, je to dáno rozpouštěním malého množství WC v pojivu (Co) a také tím že WC se podílí na tvorbě pláště kubických fází, jsou-li v materiálu přítomny. [1]

## **Karbid titanu**

Karbid titanu (TiC) je vyráběn redukcí a nauhličováním vysoce čistého práškového  $\text{TiO}_2$  s grafitovým práškem či sazemí v indukční peci, ve vakuu nebo vodíkové atmosféře za vysokých teplot (2000-2200 °C). [1]

## **Karbid tantalu a niobu**

Jedná se o kovy, které se většinou nacházejí v minerálech pospolu (kolumbit a tantalit). Separování těchto kovů je velmi náročné, často se tedy zpracovávají společně.

Stejně jako předchozí karbid TiC se i karbidy Ta a Nb vyrábějí redukcí a nauhličováním oxidů kovů. Oxid tantalečný a oxid niobičný jsou zpracovávány při teplotě 1400-1800 °C ve vakuu či vodíkové atmosféře. Jelikož jsou oba oxidy obsaženy v jedné rudě, výsledný karbid je označován jako TaC.NbC. I když nemá Nb zásadní vliv na vlastnosti slinutého výrobku jako Ta, je potřeba znát přesný obsah niobu a tantalu ve výchozí surovině, jelikož množství uhlíku pro vytvoření TaC oproti NbC se dost liší. [1]

## **Karbid vanadu a karbid chromu**

Karbid vanadu (VC) se vyrábí také podobně jako TiC, z oxidu vanadečného při teplotě okolo 1700 °C. Karbidy vanadu a chromu tvoří společně velmi účinný inhibitor růstu zrna. [1]

## **Kobalt**

Feromagnetický kov, který se ve formě prášku míchá s práškovou směsí karbidů a slouží jako pojivo. Přestože se jedná o neušlechtilý kov, tak na vlhkém vzduchu nekoroduje a je méně reaktivní než železo. [1]

### **2.1.2 Cermety**

Název cermet vznikl kombinací slov „ceramics“ a „metal“ a měl tak napovídat, že jde o řezný materiál disponující tvrdostí keramiky a houževnatostí kovu. Cermety jsou svým způsobem dosti podobné slinutým karbidům, rozdíl je pouze v tom, že zatímco ve slinutých karbidech tvoří tvrdou fázi převážně WC, v cermetech jsou to hlavně karbidy, nitridy a karbonitridy titanu.

První patentovaný cermet (Titanit) vznikl v Rakousku, jeho hlavní řeznou složku tvořily karbidy titanu a molybdenu a jako pojivo sloužil nikl. Cermety se dlouhou dobu netěšily velké oblibě jak v Evropě, tak i v USA a přednost dostávaly slinuté karbidy s WC. Naproti tomu v Japonsku byly cermety uznávány jako levný a dostupný řezný materiál. Nedostatek wolframu na japonském trhu byl hlavním důvodem pro další vývoj cermetů v Japonsku a po zdokonalení materiálů a výrobních technologií začaly cermety budit zájem v Evropě i USA. Jelikož mají cermety v porovnání s WC vysokou odolnost proti adhezi a difúznímu opotřebení, vytváří při obrábění plochy s velmi nízkou drsností a jsou tedy materiálem využívaným zejména pro dokončovací obrábění. [1]

Pro výrobu cermetů se používají prakticky stejné materiály jako pro výrobu SK, dále to jsou také:

#### **Molybden a karbid molybdenu**

Molybden je poměrně vzácný prvek vyskytující se hlavně v rudě molybdenit, v cermetu zvyšuje ohybovou pevnost tím, že zlepšuje smáčivost mezi keramickou a kovovou fází a snižuje velikost zrna.

Karbid molybdenu ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) se vyrábí přímým nauhličováním molybdenového prášku s práškovým grafitem nebo sazemí při teplotě 500 °C. [1]

#### **Nitrid titanu**

Jde o velmi tvrdý materiál s plošně středěnou kubickou mřížkou a teplotou tavení 2930 °C. Vyrábí se nitridací  $\text{TiO}_2$  za přítomnosti uhlíku pomocí čpavku či dusíku, nebo také nitridací titanového prášku pomocí dusíku nebo čpavku při teplotě 1200-1400 °C. [1]

#### **Karbonitrid titanu**

Cermety na bázi  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  mají vyšší odolnost proti teplotním šokům než cermety na bázi samotného  $\text{TiC}$ , je to dáno vyšší tepelnou vodivostí nitridu titanu. Na druhou stranu  $\text{TiC}$  má vyšší tvrdost než  $\text{TiN}$ , proto s rostoucím obsahem dusíku tvrdost  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  klesá.

Přesné výrobní postupy pro karbonitrid titanu všichni výrobci tají, obvykle se však jedná o kombinaci karbotermické redukce a nauhličování oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) nitridačním procesem při teplotě asi 1700 °C. [1]

## Nikl

Jedná se o feromagnetický kovový prvek, v cermetech slouží pouze jako pojivo a s jeho rostoucím obsahem některé mechanické vlastnosti materiálu klesají, zejména tvrdost a teplotní odolnost. [1]

### 2.1.3 Řezné keramiky

Keramika je definována jako převážně krystalický materiál, jehož hlavní složku tvoří anorganické sloučeniny nekovového charakteru. Keramické materiály disponují iontovými a kovalentními meziatomovými vazbami, nikdy čistě jednou z nich, ale vždy jejich kombinací.

Pro nové speciální keramické látky používané například ve strojírenství (oxidická keramika, nitridy, karbidy, ferity,...) je charakteristické, že se vyrábí z vysoce čistých výchozích materiálů. Keramiku, jakožto řezný materiál předurčují její charakteristické vlastnosti, a to zejména:

- vynikající mechanické vlastnosti (vysoká tvrdost, pevnost či odolnost proti opotřebení)
- odolnost proti vysokým teplotám (odolnost proti teplotním rázům, mechanické vlastnosti si zachovává i za zvýšených teplot)
- chemická inertnost (odolnost proti korozi)

Suroviny pro výrobu řezných keramik jsou navíc dostupné i na domácím trhu a jejich cena je tak poměrně příznivá.

První řezné keramické materiály byly vyvinuty roku 1912, šlo výhradně o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ale tehdejší technologie výroby nebyly schopny zajistit produkci nástrojů s požadovanými a opakovatelnými vlastnostmi. Až koncem 50. let se technologie výroby zdokonalila natolik, že bylo možno potlačit hlavní nedostatky keramiky (nízká ohybová pevnost, hrubnutí zrna).

Pro výrobu řezných keramik se používají zejména oxidy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , nitrid  $\text{TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a karbidy  $\text{SiC}$  a  $\text{TiC}$ . [1]

### Oxid hlinitý

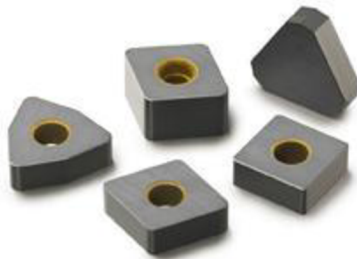
Je vyráběn z bauxitu Bayerovou metodou, kde má konečný produkt čistotu 99,9 %, nebo termickým rozkladem kamence, kde se dá dosáhnout čistoty přesahující 99,98 %. Oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) má vysokou tvrdost (2000 HV), vysoký modul pružnosti v tahu, vysokou tepelnou vodivost a odolnost proti opotřebení, nevýhodou je však jeho křehkost. [1]

### Oxid zirkoničitý

Ve srovnání s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  má jen poloviční tvrdost, avšak jeho houževnatost a ohybová pevnost jsou podstatně vyšší. Většinou tvoří řezný materiál na kompozitní bázi právě s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{TiC}$ . [1]

### Nitrid křemíku

Jako sloučenina existuje ve dvou modifikacích  $\alpha$  a  $\beta$ , kde je modifikace  $\alpha$  tvrdší. Modifikace  $\beta$  je stabilní za vysokých teplot (nad 1420 °C). Jedná se o materiál s vysokou houževnatostí (6 až 9  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) a vysokou odolností proti teplotním šokům, obvykle používán ve spojení s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Sialon), (viz obr. 2.2). [1]



Obr. 2.2: Řezné destičky ze Sialonu [3]

#### 2.1.4 Supertvrdé řezné materiály a $TiB_2$

##### **Diamant**

Jedná se o nejtvrďší přírodní látku. Vyznačuje se pro řezné materiály důležitými vlastnostmi, kromě vysoké tvrdosti je to chemická inertnost (do 700 °C) či vynikající tepelná vodivost. Diamant je velice vzácný nerost, pro využití v průmyslu se tedy používá diamant syntetický. Syntetický diamant se získává z grafitu, jeho výroba spočívá v přeměně hexagonální mřížky grafitu na kubickou mřížku diamantu, za pomoci vysokých teplot a tlaků a malého množství katalyzátorů. Není vhodný pro obrábění materiálu na bázi železa, jelikož má diamant nízkou teplotní stálost a při vyšších pracovních teplotách by docházelo k difúzi mezi nástrojem a obrobkem, tedy k rychlému opotřebení nástroje. Používá se tedy pro obrábění slitin hliníku, mědi či titanu, dále pak pro keramiku a tvrdé přírodní materiály nebo kompozity. [1]

##### **Kubický nitrid bóru**

Nitrid bóru krystalizuje v hexagonální soustavě, v šestiúhelníkových vrstvách jsou atomy bóru a dusíku spojeny silnou kovalentní vazbou, jednotlivé vrstvy pak pojí slabé van der Waalsovy vazby. Struktura je tedy podobná grafitu a i tady se transformace na kubickou strukturu dosáhne pomocí vysokých teplot a tlaků a katalyzátorů.

Kubický nitrid bóru má daleko menší tepelnou vodivost než diamant, na druhou stranu je velice stabilní i za vysokých teplot (do 1400 °C), zatímco na diamantu se tvoří grafitový povlak již při 650 °C. [1]

##### **Borid titanu**

Konstrukční keramiky na bázi boridů jsou používány hlavně ve vysokoteplotních aplikacích. Mezi tyto konstrukční keramiky patří také  $TiB_2$ .  $TiB_2$  se s pracovní teplotou přes 1600 °C řadí do kategorie ultra-vysokoteplotních keramik (ultra-high-temperature ceramics UHTCs). Jedná se o žáruvzdorný materiál s unikátní kombinací vlastností, které si udržuje i za vysokých teplot. Má výjimečnou tvrdost (25-35 GPa při pokojové teplotě, víc než trojnásobek tvrdosti nejpevnějších konstrukčních ocelí), která sice s rostoucí teplotou klesá, avšak ve srovnání s jinými boridy není tento pokles tak výrazný (viz *tab. 2.1*). Dále se tento materiál vyznačuje vysokou teplotou tání ( $T_m \approx 3250$  °C), odolností proti creepu, dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí a je chemicky velmi stabilní i za vysokých teplot (1400 °C). Všechny tyto vlastnosti (*tab. 2.2*) dělají z  $TiB_2$  materiál vhodný pro obrábění. Pro svou chemickou stabilitu se jedná o materiál vhodný zejména pro obrábění ocelí (vhodnější než WC).

Tab. 2.1: Srovnání tvrdosti boridů (v GPa) při různých teplotách [4]

Materiál	Teplota [°C]						
	25	200	300	600	800	900	1000
TiB <sub>2</sub>	28	24	18	14	8	-	7
ZrB <sub>2</sub>	20	-	13,5	7,8	6	7	4
HfB <sub>2</sub>	38	27	16	10	8	8	4,5

Tab. 2.2: Srovnání vybraných charakteristik nejčastěji používaných boridů [4]

Materiál	Struktura	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	Modul pružnosti [GPa]	Tvrdość [GPa]	Lomová houževnatost [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	Pevnost v ohybu [MPa] (3 a 4 bodový ohyb)
TiB <sub>2</sub>	HCP	3225	4,5	560	25-35	4-5	700-1000 (3-bo)
HfB <sub>2</sub>	HCP	3380	11,2	480	28	-	350-450 (4-bo)
ZrB <sub>2</sub>	HCP	3200	6,1	350	20-25	4	300-400 (4-bo)
TaB <sub>2</sub>	HCP	3040	12,5	550	25	4-5	555 (4-bo)

Slinování TiB<sub>2</sub> je poměrně složité ze tří důvodů:

1. Vysoký bod tání
2. Nízký difúzní koeficient
3. Vysoký tlak nasycených par jednotlivých složek

K optimálnímu zhutnění TiB<sub>2</sub> je potřeba slinování provádět za teplot 1800-2300 °C. Zde je právě největší problém, jelikož boridy jsou obzvláště náchylné k hrubnutí zrna při vysokých teplotách, což zvyšuje riziko vzniku mikrotrhlin na hranicích zrn. Velký vliv na slinovatelnost má také tvorba tenkých oxidických vrstev (hlavně TiO<sub>2</sub> a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na částicích prášku. Pro dosažení vysoké hustoty je proto potřeba držet obsah kyslíku v prášku pod 0,5 hm. %.

Zlepšení slinovatelnosti a houževnatosti boridových materiálů přišlo s vývojem cermetů, u kterých se zhutnění práškového materiálu dosahuje pomocí přidání kovového pojiva. Slinováním TiB<sub>2</sub> společně s kovovým pojivem (Fe, Co, Ni, Cr,...) můžeme získat materiály přesahující 99 % teoretické hustoty a svou tvrdostí stále předčí klasické rezné materiály na bázi TiC či WC. Navíc je lomová houževnatost těchto cermetů na bázi TiB<sub>2</sub> srovnatelná s těmi na bázi TiC.

Kromě obráběcích nástrojů je pro svou vynikající tvrdost, nízkou hustotu a vysokou pevnost v tlaku TiB<sub>2</sub> používán pro výrobu prvků k pancéřování. Kvůli nízké rozpustnosti a snadné smáčivosti v hliníku a dobré elektrické vodivosti jde také o materiál používaný na elektrody pro tavení hliníku.

Jedinou větší překážkou pro použití TiB<sub>2</sub> v inženýrských aplikacích je jeho relativně nízká lomová houževnatost. [4]

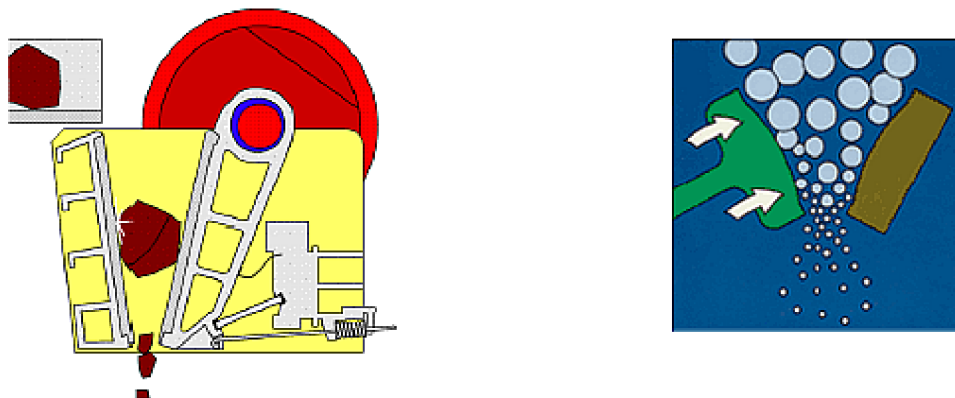


## 2.2 Technologie výroby

### 2.2.1 Výroba prášků

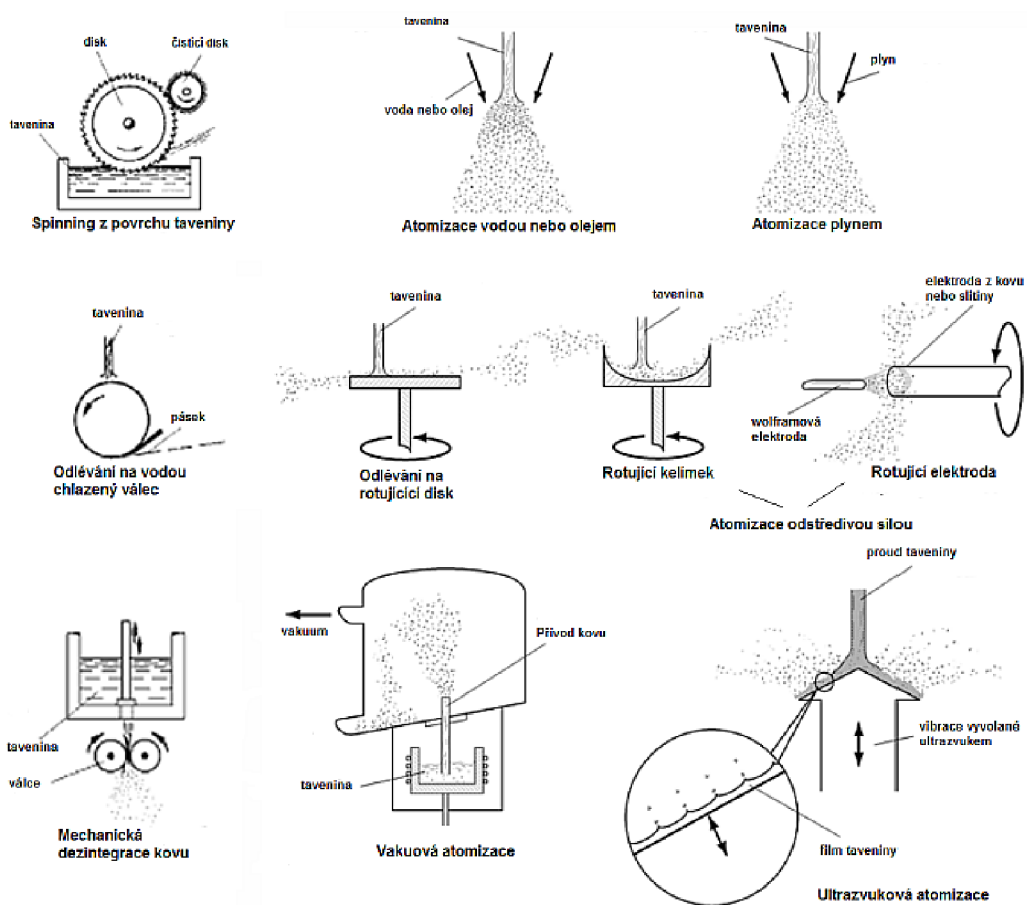
Práškové materiály lze získat pomocí různých výrobních technologií, které do určité míry ovlivňují technologické a fyzikální vlastnosti finálního prášku. Volba technologie výroby závisí hlavně na specifických vlastnostech materiálu. Metody pro výrobu práškových materiálů lze rozdělit na:

1. **Mechanické** – Rozměrová redukce v pevném stavu. Jedná se o metody, při nichž se energie mechanického pohybu přenáší na rozměňovaný materiál. Energie vyvolává napětí v krystalech materiálu, což vyvolává jeho porušení. Pro hrubé rozmělnění částic lze použít čelistový drtič (viz obr. 2.3), pro následné získání jemnějšího prášku například kulový mlýn.



Obr. 2.3: Drcení částic pomocí čelistového drtiče [5]

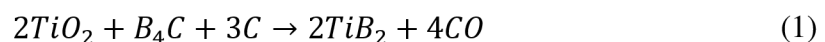
2. **Fyzikálně-mechanické** – Jedná se hlavně o atomizaci (rozstříkování) taveniny, spočívající v působení tlakového plynu, kapaliny či odstředivých sil na tekutý kov. Velikost částic prášku se snižuje s růstem teploty taveniny a mechanické energie působící na taveninu. Přehled metod a můžeme vidět na obr. 2.4.
3. **Chemické** – Jde o znatelně složitější procesy výroby, mezi které patří například redukce oxidů kovů, či výroba tvrdých materiálů (boridy, nitridy, karbidy,...) pomocí termomechanických reakcí v pevném, kapalném či plynném stavu.
4. **Fyzikálně chemické** – Elektrolýza z vodných roztoků či z roztoků solí. Tyto metody mají praktický význam pouze pro výrobu elementárních prášků a jsou velice nákladné, na druhou stranu, takto vyrobené prášky mají vysokou čistotu. [5]



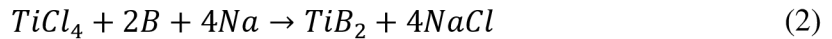
Obr. 2.4: Schémata možných způsobů atomizace [5]

## Výroba prášku TiB<sub>2</sub>

Prášek TiB<sub>2</sub> lze vyrábět pomocí několika vysokoteplotních metod, jako třeba přímou reakcí titanu, jeho oxidů nebo hydridu s čistým borem, při teplotách nad 1000 °C, nebo karbotermickou redukcí oxidu titanu a oxidu boru. Příklad reakce v pevné fázi je borotermická reakce popsána následující rovnicí:



Obvyklé množství kyslíku a uhlíku v takto získaném prášku se pohybuje okolo 0,5 respektive 0,6 hm. %. Tímto procesem jsme schopni vyrábět prášek TiB<sub>2</sub> o velikosti okolo 1,1 μm v relativně velkém množství (kilogramy). Nicméně touto metodou nejsme schopni získávat nanoprášky. Nanoprášky o velikosti 5-100 nm lze vyrobit například reakcí roztoku NaBH<sub>4</sub> a TiCl<sub>4</sub> a následným žiháním výsledného prekursoru při teplotě 900-1100 °C, nebo reakcí sodíkové páry s TiCl<sub>4</sub> a BCl<sub>3</sub> a následným spalováním plynné složky (získáme neaglomerované částice s nízkým obsahem kyslíku, znečištěné titanem). Další možností jak získat prášek TiB<sub>2</sub> je mechanické legování směsi prášků Ti a B. Nanoprášek lze také získat pomocí SHS procesu (Self-propagating High-temperature Synthesis) přidáním určitého množství NaCl (s rostoucím obsahem NaCl klesá velikost částic TiB<sub>2</sub>). Jednou z nejnovějších metod výroby prášku TiB<sub>2</sub> je solvotermická syntéza využívající reakci bóru, kovového sodíku a TiCl<sub>4</sub>:

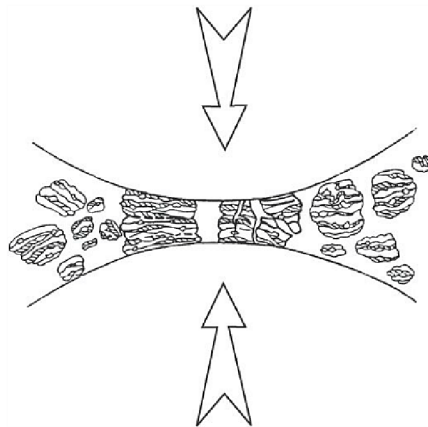


Reakce probíhá při 400 °C v rozpouštědle (benzen), které slouží jako reakční médium ke kontrole rychlosti reakce a velikosti částic. [4]

### 2.2.2 Mechanické legování

Jedná se o proces opakovaného svařování a porušování částic prášku při kolizích mlecích těles ve vysokoenergetických kulových mlýnech (viz obr. 2.5). Původně se jednalo o výrobní metodu, určenou pro oceli zpevněné oxidickou disperzí (ODS), které je obtížné vyrobít pomocí klasické metalurgie.

Proces mechanického legování začíná smícháním prášků v požadovaném stechiometrickém poměru a vložení práškové směsi do mlecí nádoby společně s mlecím médiem, čímž jsou nejčastěji mlecí koule. Tato směs je poté mleta při určitých otáčkách po dostatečně dlouhou dobu, po které je dosaženo ustáleného stavu, kdy složení každé částice odpovídá poměru prvků ve výchozí práškové směsi. Pomletý prášek je nakonec slisován a tepelně zpracován pro dosažení potřebné mikrostruktury a vlastností. Kvalita konečného výrobku závisí jak na typu použitého mlýnu a surovin, tak i na době a rychlosti mletí či mlecí atmosféře. [6]



Obr. 2.5: Schéma kolize mlecích těles během mechanického legování [7]

### 2.2.3 Mísení prášků

Důležitá operace pro získání homogenní směsi dvou či více druhů prášků. Mísení se často používá jako předběžné zpracování před dalším mletím, granulací či konsolidací. Pro většinu aplikací je cílem mísení získat práškovou směs, ve které jsou částice různých prášků homogenně rozloženy v celém objemu. U některých aplikací je však mísení prováděno za účelem potažení částic tenkou vrstvou prášku jiného materiálu.

### 2.2.4 Typy mlýnů

#### Mlýn typu SPEX

Tyto mlýny mají velice nízkou kapacitu 10-20 g prášku, nejčastěji se proto používají pro laboratorní účely. Klasická varianta mlýnu obsahuje jednu nádobu pro mletí, nejnovější mlýny tohoto typu pak obsahují mlecí nádoby dvě pro zvýšení výkonnosti. Tyto mlýny mohou pracovat za vysokých otáček a mlecí koule potom mohou dosahovat vysokých

rychlostí. Dopadová síla koulí je proto značně vysoká a mlýny lze považovat za vysokoenergetické. [6]

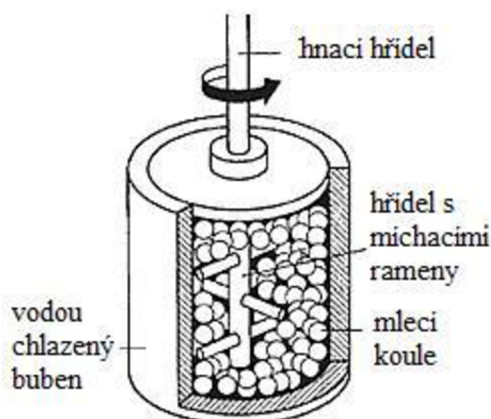
### Planetový kulový mlýn

V těchto mlýnech už je možné připravit prášky v množství několika stovek gramů. Pojmenování planetový mlýn vyšlo ze skutečnosti, že mlecí nádoba v mlýně koná planetový pohyb. Mlecí nádoba je umístěna na otáčejícím se nosném kotouči a zároveň koná rotační pohyb. Síla, kterou je prášek rozemílán se tedy skládá z odstředivé síly otáčejícího nosného kotouče a rotující mlecí nádoby.

Přestože rychlost pohybu koulí v planetovém mlýnu může přesahovat rychlost koulí v mlýnu SPEX, celková frekvence dopadů je nižší a proto se planetové mlýny řadí mezi nízkoenergetické. [6]

### Atritor

Atritor je tvořen vertikálně uloženým bubnem, ve kterém rotuje hřídel s řadou míchacích ramen, které jsou uloženy kolmo na sebe. Míchací ramena předávají energii mlecím koulím, což způsobuje rozemílání prachových částic v místě styku mezi koulemi, mlecími rameny a stěnou bubnu (viz obr. 2.6).



Obr. 2.6: Schéma atritoru [8]

Atritory jsou vhodné pro mletí většího množství prášku (až 40 kg). Rychlost mlecího média je zřetelně nižší než u mlýnů SPEX a proto je také energie atritoru velmi malá. Hřídel je schopna dosáhnout relativně vysokých otáček (až 250 ot/min), na mletý materiál je tak působeno jak silou dopadovou, tak silou smykovou. [8]

### Komerční bubnový mlýn

Používají se pro komerční využití mechanického legování, jedná se o mlýny nesrovnatelně větší velikosti, než výše zmíněné mlýny a dokážou najednou zpracovávat vsázku hmotnosti až 1250 kg. Pokud jde o dobu mletí, tak lze přibližně říci, že to co trvá v mlýnu SPEX několik minut, trvá v komerčním mlýnu několik dní (samozřejmě v daleko větším množství).

### 2.2.5 Slinování prášků

Existuje celá řada technologií pro konsolidaci práškových materiálů, které vedou k dosažení potřebné mikrostruktury a fázového složení. V zásadě se jedná o metody využívající kombinaci tepelných procesů a aplikace zvýšených tlaků, nebo častěji metody bez působení vnějšího tlaku. Při slinování je důležitý řízený ohřev, při kterém ze z prášků mohou uvolňovat plyny z různých aditiv, pojiv či vody. Hromadění těchto plynů v pórech může vést k bobtnání materiálu nebo k jeho praskání. Dalším důležitým faktorem je také slinovací atmosféra. Kontrola parciálních tlaků vodíku a dusíku jako funkce teploty je v některých případech nezbytná. Zachycení plynů v pórech může znemožnit provedení konečné fáze slinování nebo způsobit bobtnání součásti po slinovacím procesu, v těchto případech se nabízí slinování ve vakuu. [9, 5]

Pro jednokomponentní systémy platí, že slinovací teplota se pohybuje mezi  $0,6-0,75 T_m$ , pro vícesložkové systémy pak obecně platí, že teplota slinování je blízká, nebo mírně překračuje teplotu tání složky s nejnižší teplotou tání. Hlavním pravidlem pro slinovací procesy je, aby teplota slinování byla výrazně vyšší, než následná provozní teplota součásti. [9]

#### Hnací síla

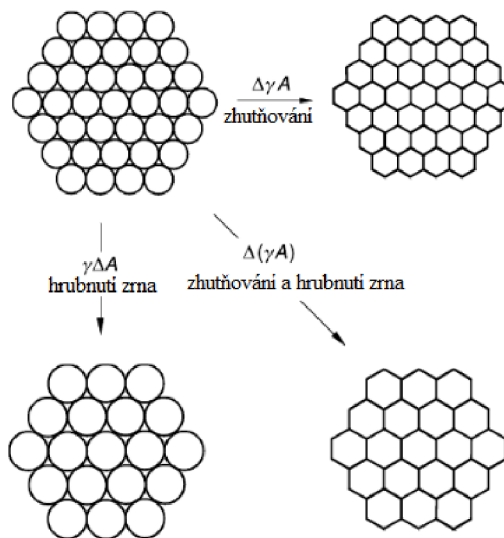
Hnací silou slinování v tuhém stavu je snižování volné energie systému, ke kterému dochází díky:

- snižování specifického povrchu v důsledku nárůstu kontaktních ploch mezi částicemi
- poklesu objemu pórů a jejich sferoidizaci
- potlačení nerovnovážné koncentrace mřížkových defektů prášků [9]

Volná energie systému je definována jako  $\gamma A$ , kde  $\gamma$  je povrchové napětí a  $A$  je plocha povrchu částic. Změnu povrchové energie systému po slinování lze pak popsat rovnicí:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A. \quad (3)$$

Změna povrchového napětí  $\Delta\gamma$  je dána zhutňováním slinovaného materiálu, zatímco změna povrchu mezifázového rozhraní  $\Delta A$  je dána hrubnutím zrna. Grafické znázornění tohoto chování při slinování je zobrazeno na *obr. 2.7.* [10]



Obr. 2.7: Jevy provázející proces slinování [10]

## Difuze

Difuze je jediný způsob přenosu hmoty v pevném stavu, jde o proces, při kterém se částice hmoty (atomy, ionty, molekuly) a vakance pohybují vzhledem k sousedním částicím. Ve vícesložkové heterogenní soustavě se pomocí difuze mění chemické složení jednotlivých fází a přenos hmoty probíhá i přes fázová rozhraní, za podmínky, že difundující prvek je v dané fázi alespoň částečně rozpustný. Jelikož je podstatou difuze tepelný pohyb částic hmoty, je intenzita difuze silně závislá na teplotě.

Difuze má význam jak v prospěšných, tak i ve škodlivých změnách koncentrace a fázových nebo strukturních přeměnách. Prospěšnou koncentrační změnou je například zvyšování obsahu prvku v povrchových vrstvách materiálu při chemicko-tepelném zpracování (cementace, nitridace, ...), naopak oduhličování nástrojových ocelí při kalení je proces škodlivý. Dalším případem kdy difuze působí negativní změny je difuze vakancí, které se při tečení materiálu na hranicích zrn spojují a tvoří kavity, jež jsou počátkem mezikrystalového lomu. Difuze je významná v mnoha dalších technologických procesech jako odlévání, tváření za tepla, svařování a také slinování, kde je hlavním mechanismem tohoto procesu.

Průběh procesů při difuzi lze popsat pomocí Fickových zákonů:

### 1. Fickův zákon

Udává difuzní tok částic v závislosti na koeficientu difuze  $D$  a gradientu koncentrace  $dc/dx$ . První Fickův zákon nebere v úvahu změnu gradientu koncentrace v čase.

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad [kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]. \quad (4)$$

## 2. Fickův zákon

Je odvozen z prvního zákona a popisuje změnu gradientu koncentrace v čase. Pro zjednodušení je možné předpokládat konstantní hodnotu  $D$  vzhledem k poloze a tím i koncentraci. Druhý Fickův zákon tedy zní:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (5)$$

Jak již bylo výše zmíněno, intenzita difuze je silně závislá na teplotě, vliv teploty na difuzní koeficient je popsán rovnicí:

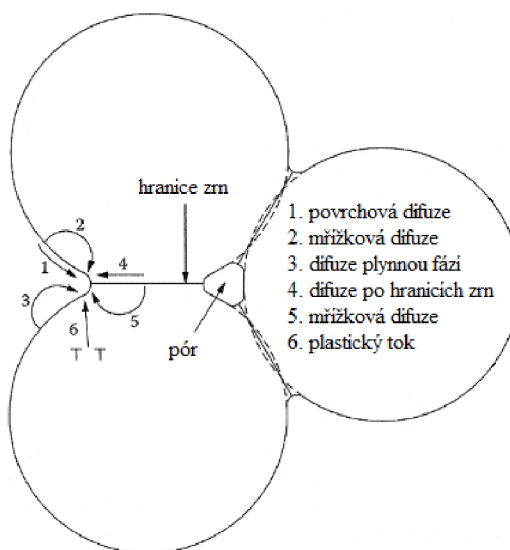
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_d}{RT}\right), \quad (6)$$

kde  $D_0$  je frekvenční faktor,  $H_d$  aktivační entalpie difuze,  $R$  plynová konstanta a  $T$  absolutní teplota. [12]

### Mechanismus slinování

Na obr. 2.8 jsou znázorněny základní cesty difuzního toku atomů, které probíhají při slinování. K transportu hmoty dochází několika mechanismy najednou, dominantní mechanismus se však může měnit v závislosti na velikosti částic, poloměru krčku mezi částicemi, teplotě nebo času.

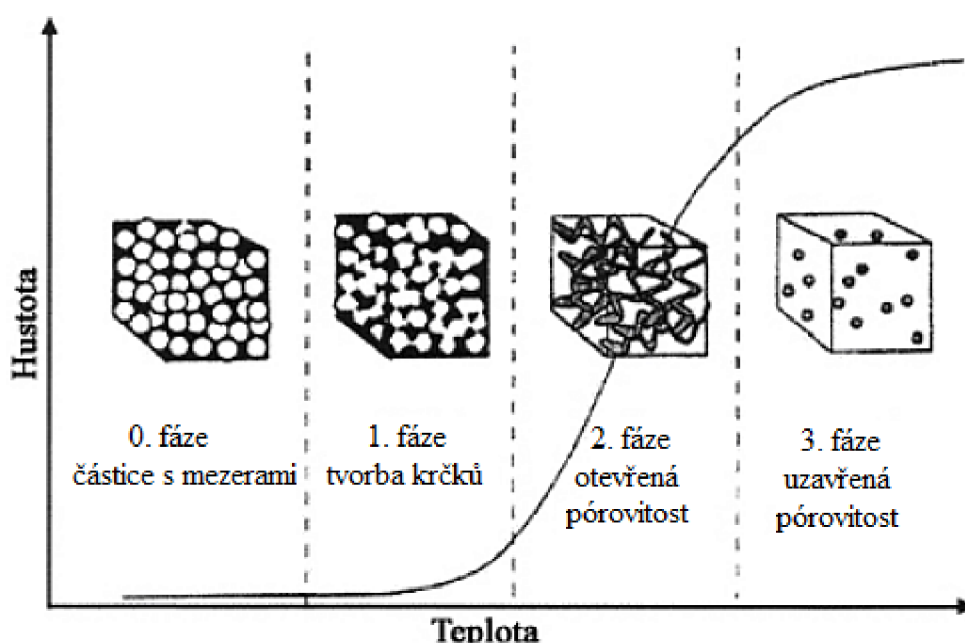
Pro zhutňování materiálu je podstatná difuze, při které dochází k přenosu hmoty z hranice zrn do krčku (přibližování částic), ostatní přenosy hmoty se nepodílejí na zhutnění, ale pouze mění geometrii pórů. [10]



Obr. 2.8: Schematické zobrazení toku hmoty při slinování [11]

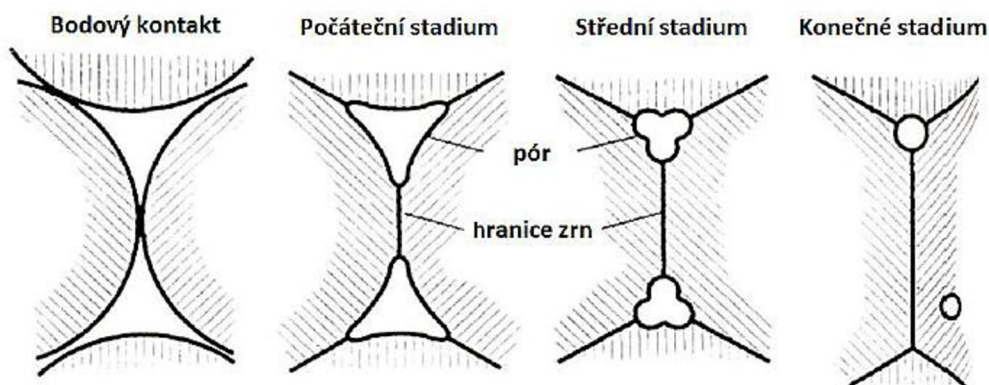
## Fáze slinování

Proces slinování lze rozdělit do třech fází, jak je naznačeno na *obr. 2.9*. V první fázi dochází k tvorbě krčků mezi částicemi a těleso není nijak zvlášť zhuťováno. V druhé fázi, je těleso protkáno sítí válcovitých pórů a mluvíme o tzv. „fázi otevřené pórovitosti“. Tato fáze má na svědomí největší zhuťování materiálu, pórovitost tělesa dosahuje 5-10 %. Závěrečná fáze bývá označována jako „fáze uzavřené pórovitosti“ a nastává poté, co se kanálky pórů uzavírají a zůstávají pouze póry kulového tvaru. Tato fáze je charakteristická hrubnutím zrna.



Obr. 2.9: Schéma fází slinovacího procesu [12]

Vývoj struktury póru během slinování můžeme vidět na modelu na *obr. 2.10*. Na počátku procesu jsou částice pouze v bodovém kontaktu, z důvodu snížení volné povrchové energie poté dochází k rozšiřování a zakulacování kontaktu mezi částicemi. Dalším růstem kontaktu částice ztrácejí vzhled jednotlivých zrn a dochází ke sferoidizaci a smršťování zbylých pórů.



Obr. 2.10: Snižování objemu pórů v průběhu slinování [5]



## **Metody slinování**

### *konvenční metody*

#### **Izotermické slinování**

Při této metodě slinování se materiál zahřeje přímo na slinovací teplotu a na konci procesu se ochlazuje na pokojovou teplotu. V porovnání s časem pro ohřev je doba výdrže na slinovací teplotě znatelně delší. Doba ohřevu je závislá zejména na velikosti vzorku a na charakteristikách pece. U velkých těles je důležité se vyhnout přítomnosti velkých teplotních gradientů, které by mohly vést ke vzniku trhlin, proto se ohřev může protáhnout až na několik hodin. Pomalý ohřev velkých těles také předejde nerovnoměrnému zhutnění jádra a povrchu součásti. [9] Tato metoda patří k nejjednodušším slinovacím postupům, její nevýhodou je nízký přenos hmoty, vysoké teploty a dlouhé reakční časy. [13]

#### **Lisování za tepla (Hot Pressing)**

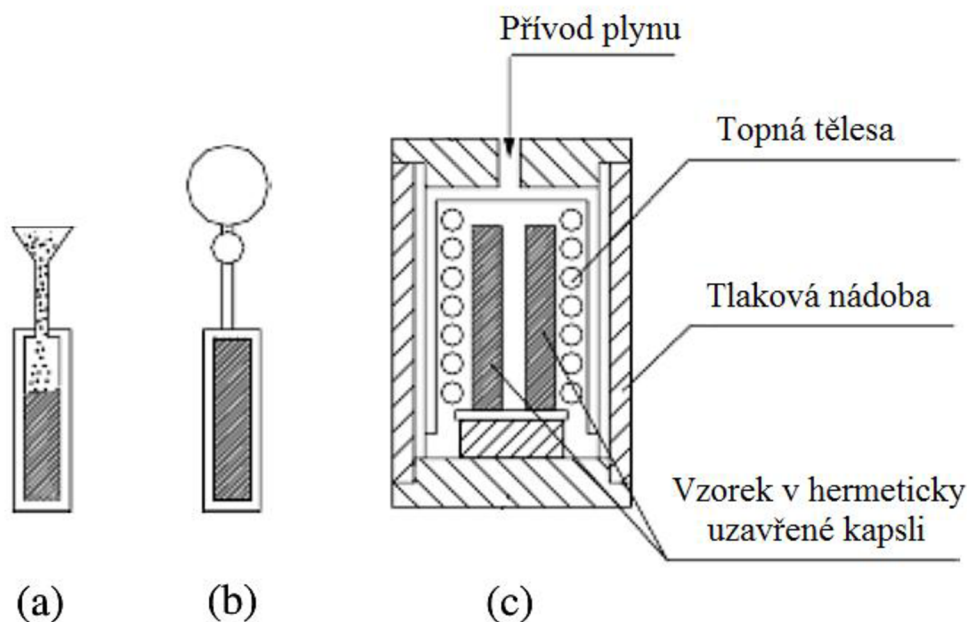
Slinování za současného působení tlaku umožňuje pracovat při nižších teplotách a také celý proces urychluje. [13] Oproti klasickému beztlakému slinování umožňuje dosáhnout lepšího zhutnění tělesa, navíc s minimálním růstem zrna. Velikost použitého zatížení se pohybuje od desítek MPa až po zatížení v řádu GPa. Obecně se dá říci, že s růstem tlaku klesá konečná velikost zrna. [14]

K této technologii slinování se řadí také metoda Rapid Hot Pressing (RHP), která byla použita pro slinování experimentálního materiálu pro tuto práci. RHP se od klasického lisování za tepla liší pouze rychlostí ohřevu vzorku. Zatímco u konvenčního lisování za tepla se rychlost ohřevu pohybuje v desítkách °C/min, u metody RHP je intenzita ohřevu asi 10x vyšší.

#### **Izostatické lisování za tepla (Hot Isostatic Pressing)**

Jedná se o výrobní proces, který kombinuje působení teploty a tlaku, který je na materiál vyvíjen pomocí plynu a na vzorek působí ze všech stran stejně. Prášek je obvykle zapouzdřen v tenké plechové kapsli (formě), která je evakuována a hermeticky uzavřena. Tato kapsle je pak vložena do tlakové komory a je zahřívána a vystavena tlaku inertního plynu (obvykle argon) dostatečnému k tomu aby se forma plasticky deformovala (viz obr. 2.11). Pracovní teplota může dosahovat až 2200 °C, tlak plynu se pohybuje mezi 100 a 300 MPa. [15,16]

Ve srovnání klasickým lisováním za tepla je tato metoda časově náročnější a to má za následek větší růst zrna. Nevýhody a omezení použití této metody jsou nedostatek vhodných materiálů pro zapouzdření prášku, malá rozměrová přesnost slinutých součástí a také poměrně vysoká cena. Na druhou stranu výhodou je možnost téměř úplného zhutnění součásti. [14]



Obr. 2.11: a) plnění kapsle b) evakuace a uzavření kapsle c) schéma zařízení pro HIP [15]

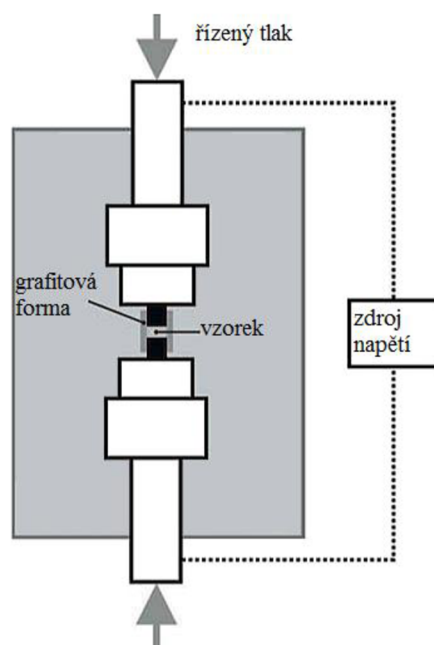
#### *nekonvenční metody*

Aktivace procesu slinování je možná také pomocí metod FAST (Field Assisted sintering techniques), jako je tomu v případě metody SPS a mikrovlnného slinování, které jsou spojeny také s působením tlaku. [13]

#### **Spark plasma sintering (SPS)**

Tato metoda slinování je vhodná obzvláště pro pokročilé keramické materiály (nitridy, karbidy, boridy), které je velmi obtížné slinovat konvenčními metodami. Na rozdíl od klasických metod jako je lisování za tepla nebo izostatické lisování za tepla, které pro dosažení slinovací teploty potřebují topné tělesa, metoda SPS tyto topné elementy nevyžaduje. Teplo je zde generováno přímo ve vzorku průchodem pulsního proudu. Tato metoda se vyznačuje vysokou tepelnou účinností, vysokou rychlostí slinování (v řádu minut) a relativně nízkými teplotami (o 200 až 500 °C nižší než u konvenčních metod). Metoda je spojena s působením tlaku, což zlepšuje plastický tok materiálu a výrazně tím celý proces urychluje. [17]

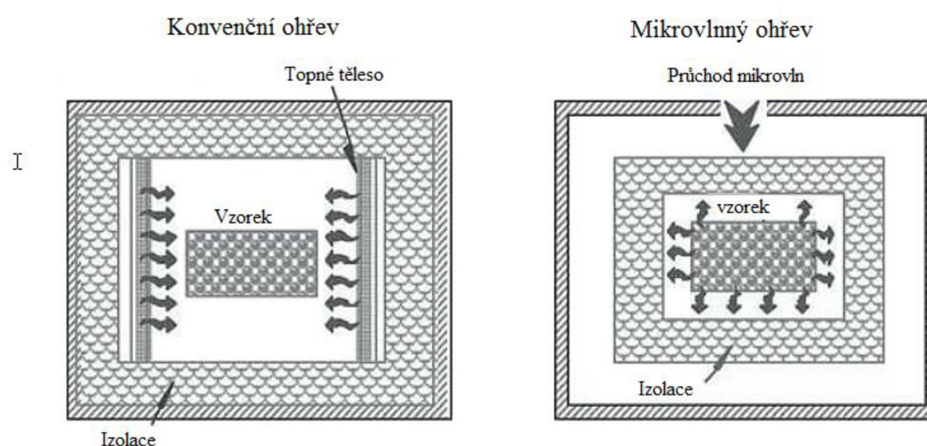
Zařízení pro SPS je vybaveno jednoosým tlakovým zařízením a generátorem stejnosměrného proudu jak můžeme vidět na obrázku 2.12. SPS tedy kombinuje působení vnějšího tlaku a elektrického proudu na vzorek. Aplikovaný proud vytváří Jouleovo teplo, zahřívá vzorek a má významný vliv na přenosu hmoty. Práškový materiál je uložen v grafitové formě a celý proces probíhá v komoře s dusíkovou, heliovou, vodíkovou či argonovou atmosférou nebo ve vakuu. [13]



Obr. 2.12: Schéma zařízení pro spark plasma sintering [13]

### Mikrovlnné slinování

Doba slinování je ve srovnání s metodami s konvenčním ohřevem zkrácena, jelikož teplo vzniká v samotném objemu slinovaného vzorku absorpcí mikrovln. Oproti metodám s konvenčním ohřevem (viz obr. 2.13) je zde omezena tvorba teplotních gradientů a díky krátké době celého procesu je minimalizováno hrubnutí zrna. Díky intenzivnímu ohřevu vzorku se rychle přechází nízkoteplotní oblast, ve které rychlost růstu zrna dominuje nad rychlostí samotného zhutňování. [14] Tato metoda není vhodná pro všechny materiály, jelikož některé materiály mikrovlny absorbují pouze za zvýšených teplot a některé je neabsorbují vůbec. [18]



Obr. 2.13: Porovnání principu konvenčního ohřevu s mikrovlnným [19]

## 2.3 Charakterizace

### 2.3.1 Prášky

#### Chemické složení

Chemické složení prášku by mělo být konstantní ve všech částicích, navíc by neměl obsahovat nečistoty. Nečistoty jsou prvky či sloučeniny přítomny v minimálním množství, které nejsou do prášku přidávány záměrně. Některé tyto nečistoty mají vliv na výrobu keramiky nebo také omezují její další využití. Nečistoty mají velký vliv například v keramice určené pro elektroniku. Některé nečistoty mají tendenci segregovat na hranici zrn, a i v malých množstvích mohou silně ovlivňovat růst zrna při slinování, což má vliv na mechanické vlastnosti materiálu (Si či Ca v  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Tvorba oxidů v neoxidických keramikách je rovněž nežádoucí, má vliv jak na slinování, tak i na vlastnosti finálního výrobku, proto je třeba držet obsah kyslíku v prášku na minimu. Prášek může být znečištěn již při samotné výrobě, během mletí nebo při manipulaci s ním. [9]

#### Fáze

Fáze může mít významný vliv na vlastnosti materiálů se stejným chemickým složením. Jako příklad lze uvést  $\text{TiO}_2$  ve formě rutilu či anatasu, nebo  $\text{ZrSiO}_4$  s monoklinickou, tetragonální či kubickou mřížkou, jedná se o nízkoteplotní respektive vysokoteplotní fáze. Obecně se dá říci, že aktivita prášku je vyšší v nízkoteplotní fázi než ve vysokoteplotní, navíc slinování nízkoteplotních fází probíhá při nižších teplotách. Fázové transformace probíhající ve slinutých materiálech v důsledku ohřívání, mohou způsobovat vznik trhlin. [9]

#### Velikost částic

Velikost částic výrazně ovlivňuje rychlost a teplotu slinovacího procesu. Rychlost transportu hmoty klesá s klesající teplotou při slinování, je to dáno vysokou aktivační energií difúze v pevné fázi. Pomalá rychlost transportu hmoty se dá dobře kompenzovat použitím jemnějších prášků, ve kterých probíhá difúze rychleji.

Manipulace s jemnými částicemi je obtížná, obzvláště jejich disperze v suspenzi. Množství dispersantu je přímo úměrné celkovému povrchu částic, jelikož daný podíl povrchu musí být pokryt molekulami dispersantu, který vyvolává odpudivé reakce mezi částicemi. Při nesprávné manipulaci mají malé částice tendenci tvořit silné agregáty. [9]

#### Distribuce velikosti částic

Distribuce velikosti částic je velmi důležitá pro dosažení vysoké hustoty. Pro monodisperzní částice je teoreticky možné dosáhnout maximálně 74 % hustoty, v praxi to většinou bývá okolo 60 %. U multidisperzních částic nejdříve zaplní prostor těsně uspořádané částice největší velikosti, díry mezi nimi zaplní druhé nejhrubší částice atd., prakticky se dosahuje hustoty okolo 80 %.

Prášky s širokou distribucí velikosti částic jsou však náchylné k hrubnutí zrna, kdy několik málo velkých částic funguje jako jádro pro růst zrna a silně pak ovlivňují vlastnosti keramiky. [9]

## **Tvar částic**

Tvar částic je dalším parametrem, důležitým pro maximální zhutnění materiálu. Je složité dosáhnout maximální hustoty materiálu, mají-li částice tvar desek nebo jehlic, obzvláště pak, jsou-li náhodně orientovány. Navíc se může u materiálu z nekulových částic projevit anizotropie smrštění při slinování. To jsou hlavní důvody, proč jsou kulové částice pro zhutnění nejvhodnější. [9]

## **Aglomeráty**

Aglomeráty jsou shluky částic, které jsou spojeny pomocí slabých interakcí, jako jsou kapilární nebo van der Waalsovy síly. Aglomeráty tvoří oblasti s hustotou, která se liší od zbytku objemu, a mají tedy negativní efekt na strukturu tělesa v syrovém stavu a tedy i na strukturu keramiky po slinutí. Aglomeráty se tvoří velice snadno a je třeba jejich vznik potlačit, provádí se to například přidáním vhodného dispergačního činidla do práškové směsi. [9]

## **Agregáty**

Agregáty jsou také shluky částic, jsou ovšem vázány silnými vazbami a pro jejich rozbití je třeba použít mletí například v kulovém mlýně. Agregáty se tvoří například částečným slinutím částic prášku při tepelném procesu během syntézy prášku, nebo precipitací solí do krčku mezi částicemi při sušení práškové směsi. Stejně jako aglomeráty, tak i agregáty mají škodlivý vliv na proces výroby keramiky a tvoří defekty v práškovém kompaktu, tudíž pak i v slinutém výrobku. [9]

### **2.3.2 Syrový stav**

#### **Pevnost**

Dostatečná pevnost keramického tělesa v surovém stavu (Green Body) je velmi důležitá pro to, aby nedošlo k porušení součásti během manipulace s ní nebo při sušení. Na druhou stranu může nastat situace, kdy je pevnost příliš vysoká. To je nežádoucí hlavně v případě obrábění, které probíhá ve stavu green body hlavně u rozměrnějších a tvarově složitějších součástí. [9]

#### **Hustota**

Hustota keramického materiálu v syrovém stavu je velmi důležitý parametr pro následující slinování. Vyšší hustota má za následek menší smrštění tělesa při slinování díky menšímu objemu pórů a zároveň větší slinovací napětí díky menší velikosti pórů.

Hustota syrového materiálu má přímou souvislost s hustotou slinutého materiálu. Pro těleso v surovém stavu s teoretickou hustotou klesající pod 60 %, klesá také teoretická hustota tepelně zpracovaného tělesa. Při hustotě 40-45 % už je téměř nemožné slinout těleso na vysokou hustotu. [9]

#### **Defekty**

Výskyt mikrotrhlin a jiných defektů vzniklých při výrobě keramiky je nutné monitorovat již v syrovém stavu, jelikož v případě výskytu dostatečně velkých defektů není možná jejich eliminace v průběhu slinování. Také rozměrové deformace vzniklé při sušení mohou být nevratné a mohou způsobit nefunkčnost součásti.

### 2.3.3 Slinuté těleso

#### *Fyzikální vlastnosti*

##### **Hustota**

Stanovení hustoty neboli měrné hmotnosti je základní měření prováděné na slinovaných materiálech pro zjištění míry zhutnění po slinování.

Pro materiály s otevřenou porozitou se pro měření používají dvě metody. První je metoda „utěsnění povrchu“, při které se povrch vzorku utěsní voskem bez toho, aby vosk vnikl dovnitř pórů. Tento vzorek se pak zavěšený váží ve vodě. Druhá metoda určuje hustotu z rozdílů hmotností čistého vzorku a vzorku saturovaného vodou.

Pro materiály bez otevřené porozity (nepropustné materiály) se měření hustoty nejčastěji provádí archimédovou metodou. V tomto případě je vzorek vážen na laboratorních vahách opatřených zařízením pro vážení v kapalině. Jako kapalina je obvykle používána vysoce čistá voda s přesně změřenou teplotou, jelikož je pro měření důležité znát přesnou hustotu vody. Hustota vzorku  $\rho$  je pak vypočítána z hmotnosti tělesa  $m$  stanovené na vzduchu, hmotnosti tělesa ponořeného do vody  $m_k$  a hustoty kapaliny  $\rho_k$  podle vztahu:

$$\rho = \frac{m}{m - m_k} \cdot \rho_k \quad (7)$$

Další metodou pro měření hustoty je rtuťová porozimetrie nebo héliová piknometrie, pomocí kterých se dá měřit také velikost otevřených pórů. Nevýhodou rtuťové potozimetrie je znehodnocení vzorku, které jsou kontaminovány jedovatou rtuťí. [20]

##### **Tepelná vodivost**

Tepelná vodivost je pro keramické materiály velice důležitou charakteristikou a často bývá omezením materiálu pro použití v určitých aplikacích. Například materiály s malou tepelnou vodivostí nejsou tak odolné proti teplotním šokům, nehodí se tedy v aplikacích s proměnnou pracovní teplotou. Na tepelnou vodivost má významný vliv porozita, která tepelnou vodivost snižuje.

Tepelná vodivost se nejčastěji měří metodou laserového záblesku, která využívá měření tepelné difuzivity a měrného tepla. Z těchto veličin je poté vypočítána tepelná vodivost materiálu. Jedna strana vzorku je vystavena pulsům energie z laseru, na druhé straně vzorku je měřena změna teploty v závislosti na čase. Pro měření tepelné vodivosti za různých teplot může být vzorek umístěn v peci. [20]

##### **Teplotní roztažnost**

Teplotní roztažnost se měří pomocí dilatometru, kde je vzorek určité délky zahříván a jsou měřeny změny jeho rozměrů. Tepelnou roztažnost je možné měřit také pomocí vysokoteplotní rentgenové difrakce, kde se měří změny mřížkových parametrů v závislosti na teplotě.

Keramické materiály mají relativně široký rozsah teplotních roztažností. Oxidy kovů alkalických zemin mají koeficient teplotní roztažnosti vysoký, na druhou stranu například křemenné sklo má koeficient velmi nízký, což je důvod proč se používá zrovna v dilatometru pro držení vzorků. [20]

## *Mechanické vlastnosti*

### **Tvrdoost**

Tvrdoost je obvykle určující charakteristikou pro odolnost materiálu proti opotřebení. Závisí hlavně na chemickém složení a na mikrostruktuře materiálu (pórovitost, velikost zrna, pevnost hranic zrn apod). V závislosti na velikosti zatížení při zkoušce měříme tvrdoost, mikrotvrdoost nebo nanotvrdoost. Pro keramické materiály se nejčastěji používá měření tvrdoosti podle Vickerse či Knoop, které využívají diamantových indentorů ve tvaru jehlanu, měření podle Brinella či Rockwella je méně časté. [5, 21]

### **Pevnost**

Základní a nejvíc používaná materiálová charakteristika, která se uvádí pro svou jednoduchost provedení a pro svou vypovídající hodnotu. Komplikací při určování pevnosti keramiky je jejich vysoká citlivost na velikosti a tvaru zkušební vzorku, na stavu povrchu a na distribuci defektů a rozložení napětí. Tato citlivost může být příčinou velkého rozptylu hodnot pevnosti pro tentýž materiál, s čímž je třeba při vyhodnocování počítat. [9, 22] Pro vyhodnocení pevnosti se mohou používat zkoušky:

#### *Pevnosti v tahu*

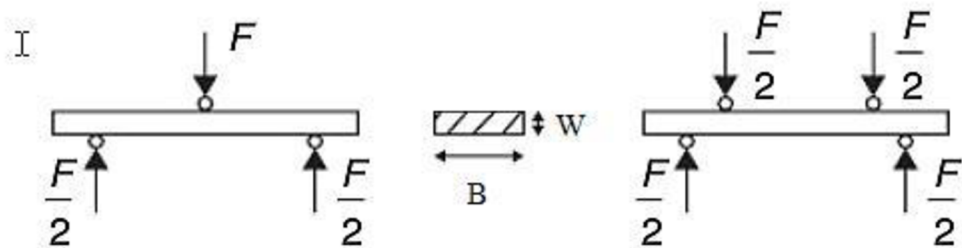
Jednoosá tahová zkouška je nejčastěji používanou zkouškou pro konstrukční materiály. Pro keramické materiály je však používána pouze v omezené míře, hlavně při zkouškách tečení nebo únavy. Je to proto, že koncentrace napětí objevující se při průběhu zkoušky nemohou být uvolněny lokální plastickou deformací jako je tomu u kovových materiálů. Křehkost keramiky a její náchylnost na vruby navíc vyžaduje, aby se zkušební vzorky připravovaly s maximální přesností rozměrů a minimální drsností povrchu, což dělá měření složitější a dražší. Uchycení vzorků do čelistí nebo do závitů často způsobuje lom právě v oblasti uchycení a tedy neplatné výsledky zkoušky. Hodnoty pevnosti v tahu jsou o 10-30 nižší než při zkoušení ohybem. [22]

#### *Pevnosti v tlaku*

Podobně jako u zkoušky pevnosti v tahu se u zkoušky v tlaku určuje závislost skutečného napětí na skutečné tlakové deformaci. Tato zkouška se u kovových materiálů provádí jen výjimečně, pro tyto materiály má význam hlavně při hodnocení objemové tvářítečnosti. Daleko větší význam má tato zkouška u keramických materiálů, které jsou charakteristické právě svou pevností v tlaku (asi 10x vyšší než v tahu). [23]

#### *Pevnosti v ohybu*

Většina pevnostních zkoušek keramiky je prováděna pomocí zkoušky v ohybu (viz obr. 2.14). Jelikož u křehkých materiálů dochází k lomu většinou z povrchových defektů, jsou výsledné hodnoty výrazně závislé na kvalitě povrchu zkušební vzorku. Pokud to velikost vzorku dovolí, dává se přednost čtyřbodovému ohybu, kde je maximálního napětí při zatěžování dosaženo na ploše, dané šířkou vzorku  $B$  a roztečí zatěžujících válců. U třibodového ohybu, je maximálního napětí dosaženo pouze na úsečce délky  $B$  uprostřed délky vzorku pod zatěžujícím válcem. Hodnoty pevnosti v ohybu dosaženy zkouškou třibodovým ohybem tak mohou být o 5-20 % vyšší, než u čtyřbodového ohybu, kde je vyšší pravděpodobnost výskytu kritického defektu v části vzorku, ve které je dosaženo maximálního napětí. [23, 22]

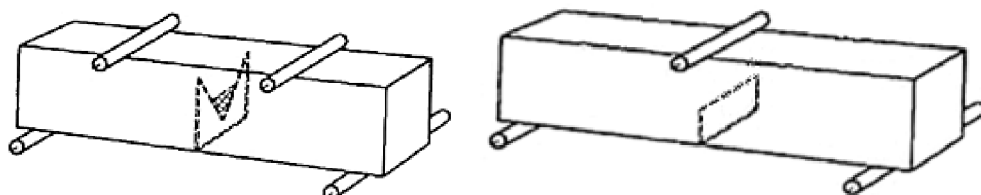


Obr. 2.14: Schéma zatěžování vzorku při zkoušce třibodovým respektive čtyřbodovým ohybem, kde  $F$  je působící síla,  $B$  a  $W$  rozměry průřezu vzorku [21]

### Lomová houževnatost

K určování lomové houževnatosti může být použito více metod. Standardní metody, využívají základních zkušebních těles s trhlinou pro excentrický tah nebo těles pro třibodový, respektive čtyřbodový ohyb. Použití této metody u vysoce pevných a křehkých materiálů je velice omezené z důvodu náročné přípravy zkušebních těles. Trhliny jsou ve zkušebních tělesech připraveny cyklickým zatěžováním, což bývá u keramik téměř nemožné.

Pro křehké materiály je vhodná zkouška excentrického tahu na tělese s chevronovým vrubem, ale vůbec nejčastěji používanou metodou je ohyb vzorků s rovným vrubem, nebo vrubem chevron (CNB - Chevron Notched Beam), (viz obr. 2.15). Samotné provedení zkoušky je podobné, jako je tomu u zkoušky pevnosti v ohybu. [24, 21]



Obr. 2.15: Čtyřbodový ohyb-vzorek s vrubem typu chevron (vlevo) a třibodový ohyb-vzorek s rovným vrubem

Lomovou houževnatost je možné určit také pomocí metod založených na tvorbě trhlín v povrchu materiálu způsobených indentorem (při použití Vickersova a Knoopova indentoru). První metoda využívá indentaci pro vytvoření zárodečné trhliny a následně je na vzorku měřena pevnost v ohybu. Druhá metoda je založena na měření délky trhliny vycházející z rohů vtisku a vychází se zde z poznatku, že delší trhliny vznikají v materiálu s menším odporem vůči šíření trhliny. [24]

### Modul pružnosti

Keramické materiály mají v porovnání s kovy vyšší modul pružnosti, je to dáno tuhostí kovalentních a iontových vazeb. Navíc díky své nízké hustotě dosahují vysokých hodnot specifického modulu pružnosti (poměr modulu pružnosti k hustotě), jako příklad lze uvést porovnání oceli a  $TiB_2$  v tab. 2.3.



Tab. 2.3: Srovnání měrného modulu pružnosti oceli a TiB<sub>2</sub>

	E [GPa]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	E/ $\rho$
Ocel	210	7,8	<b>27</b>
TiB <sub>2</sub>	560	4,5	<b>124</b>

Modul pružnosti kovových materiálů bývá nejčastěji určován ze zkoušky pevnosti v tahu, jak však bylo zmíněno výše, tato zkouška je u keramických materiálů prováděna zřídka. Pro keramické materiály je vhodné použití rezonanční metody, která je blíže popsána v kapitole 4.2.4 *Měření modulu pružnosti*, nebo určení modulu z instrumentované zkoušky tvrdosti, popřípadě ze zkoušky pevnosti v ohybu.

### **3 CÍLE PRÁCE**

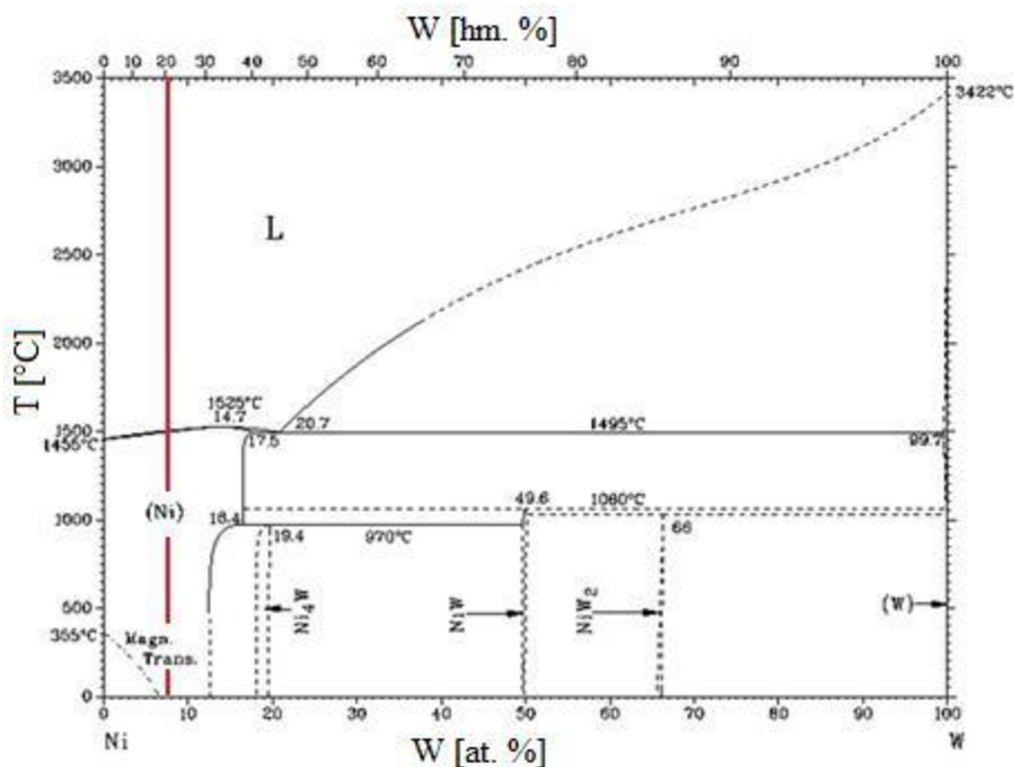
Tato práce je zaměřena na výrobu nových teplotně odolných kovo-keramických kompozitů sestávajících z keramiky  $TiB_2$  a kovové slitiny NiW. Hlavním úkolem bude příprava kovové slitiny tvořící pojivo v kompozitu mechanickým legováním v tuhém stavu, návrh mísení této slitiny s keramickou složkou a charakterizace kompozitních materiálů. Zhutnění prášků bude provedeno externě vysokoteplotním lisováním ve spolupráci s firmou Aerospace and Advanced Composites GmbH. Na takto připravených kovo-keramických kompozitech bude studován vliv použitého způsobu legování a parametrů zhutnění na výslednou mikrostrukturu a ta bude dána do souvislosti se stanovenými mechanickými vlastnostmi. Nedílnou součástí práce bude detailní zhodnocení získaných poznatků.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Experimentální materiály

#### Slitina

Jako experimentální materiál pro tuto práci byla vyrobena slitina niklu a wolframu pomocí technologie mechanického legování a tvořila pojivo mezi částicemi  $\text{TiB}_2$ . Slitina obsahovala 78,59 hm.% Ni, zbylé množství tvořil wolfram. Na obrázku 4.1 je binární diagram Ni-W s vyznačeným složením vyráběné slitiny NiW, ve které by se při daném složení neměly tvořit intermetalické fáze.



Obr. 4.1: Binární diagram nikl-wolfram s vyznačeným složením experimentální slitiny (červená svislá čára) [25]

#### Keramika $\text{TiB}_2$

Dalším materiálem použitým v této práci byla keramika  $\text{TiB}_2$ . Tento keramický materiál je charakteristický svou vysokou tvrdostí a vysokým bodem tání. Širšímu použití v oblasti rezných nástrojů však brání poměrně obtížné slinování.  $\text{TiB}_2$  je potřeba slinovat při vysokých teplotách, při kterých však dochází k růstu zrna a zhoršení mechanických vlastností. Slinováním při nižších teplotách se sice předejde hrubnutí zrna, ale materiál vykazuje vysokou porozitu. Pro maximální zhutnění, se proto ke keramice přidává malé množství kovu či kovové slitiny, která zde plní funkci pojiva. V případě této diplomové práce bylo jako pojivo použito 6 hm. % připravené slitiny NiW.

## 4.2. Použité metody

### 4.2.1 Příprava prášků

#### Příprava slitiny

Slitina 79Ni-21W (hm.%) byla připravena z komerčně dostupných prášků Ni (čistota 99 %, GTV, Německo) a W (čistota 99,8 %, Buffalo Tungsten, USA), metodou mechanického legování v planetovém kulovém mlýnu Pulverisette 6 (Fritsch, Německo). Mechanické legování bylo provedeno v ocelové mlecí nádobě pomocí ocelových mlecích koulí o průměru 25,4 mm (1"). Do mlecí nádoby bylo vloženo 21 mlecích koulí a vsázka 100 g prášku (78,59 % Ni, 21,41 % W). Poměr hmotností mlecích těles a meliva (BPR – ball to powder ratio) byl 8,4. Mechanické legování probíhalo v technickém vakuu při otáčkách korunového kola planetového mechanismu 350 ot/min (otáčky planetového kola, se kterým byla spojena mlecí miska, byly k otáčkám korunového kola planetového mechanismu v pevném poměru 1,82:1) po dobu 24 hodin.

Část NiW slitiny (2g) byla žíhána v redukční atmosféře Hydrostar (směs 5 % H<sub>2</sub> + 95 % N<sub>2</sub>). Žihání probíhalo v korundovém (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kelímku při teplotě 1000 °C, tlaku 1 atm po dobu jedné hodiny.

#### Mísení prášků

Další fází výroby materiálu bylo mletí keramiky TiB<sub>2</sub> společně se vyžíhanou slitinou NiW. Prvotním úmyslem bylo provést řízené mletí těchto materiálu při nízkých otáčkách, kdy by slitina NiW vytvořila rovnoměrný obal na povrchu částic TiB<sub>2</sub>. Výsledkem tohoto řízeného mletí by byly malé tvrdé částice obalené měkkou slitinou, což by umožňovalo lepší slinutí materiálu a rozložení slitiny homogenně v celém objemu materiálu. Pro tento proces byla použita stejná mlecí aparatura jako pro mechanické legování (mlýn, mlecí nádoba a mlecí tělesa) a vsázku tvořilo 31,33 g prášku TiB<sub>2</sub> a 2 g žíhané slitiny NiW. Oproti mechanickému legování tento proces probíhal ve vzdušné atmosféře při 100 ot/min po dobu 60 min a poté byl odebrán vzorek pro posouzení průběhu procesu. Následovalo zvýšení otáček na 250 ot/min a následné odebrání vzorku.

Další směs byla připravena z keramického prášku a nevyžíhané slitiny NiW. Vsázku tvořilo opět 31,33 g prášku TiB<sub>2</sub> a 2 g NiW a mletí probíhalo při 250 ot/min po dobu 120 min, přičemž bylo mletí po hodině přerušeno a byl odebrán vzorek prášku. Tyto experimenty sloužily pouze k posouzení možnosti nanesení vrstvy pojiva na povrch částic keramiky. Z takto upravených prášků nebyla připravena hutná tělesa a posuzovány jejich mechanické vlastnosti.

#### Slinování prášků

Směs prášků TiB<sub>2</sub> a NiW byla před slinováním ve firmě Aerospace and Advanced Composites GmbH homogenizována mísením v homogenizačním mísiči Turbula (WAB, Německo). Následné slinování proběhlo metodou rapid hot-pressing (Dr. Fritsch, type DSP 518, Německo). Materiály byly slinovány při zatížení 30 MPa po dobu 60 min při teplotách 1300 °C, 1350 °C, 1375 °C a 1400 °C. Takto vyrobené vzorky dále sloužily jako experimentální materiál pro mechanické testy uvedené v této práci.

## 4.2.2 Příprava vzorků

### Příprava výbrusů

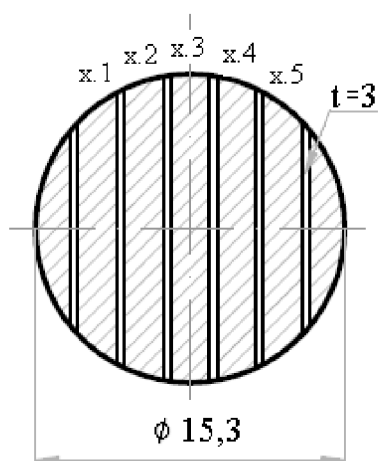
Nejprve byly zhotoveny výbrusy z prášku žíhané i nežíhané slitiny NiW a ze směsi prášků NiW+TiB<sub>2</sub>. Prášky byly zalisovány pomocí lisu OPAL 410 (ATA, Německo) do pryskyřice Polyfast s uhlíkovým plnivem (Struers, Německo). Poté byly broušeny na brusce SAPHIR 330 (Struers, Německo) s brusnými papíry o zrnitosti 800, 1200 a 2500. Broušení probíhalo ručně s minimálním přtlakem, aby nedošlo k vydrolení prášku z pryskyřice. Nakonec byly vzorky vyleštěny na brusce SAPHIR 320 (Struers, Německo) s leštícím kotoučem a 1 μm diamantovou pastou.

Materiály po slinování měly tvar disku o průměru 15,3 mm a tloušťce 3 mm, každý z nich byl rozřezán na 7 vzorků dle obrázku 4.2. Dělení materiálu proběhlo pomocí elektrojiskrového drátového řezání (EDM). Tato technologie obrábění je vhodná pouze pro elektricky vodivé materiály, což bylo v tomto případě splněno díky přítomnosti kovové slitiny NiW. Vzorky byly označeny dvěma číslicemi oddělenými tečkou, kde číslice před tečkou značila teplotu slinování materiálu (1 – 1300°C, 2 – 1350°C, 3 – 1375°C, 4 – 1400°C) a číslice za tečkou místo odběru vzorku z disku.

Vzorky ze samotného kraje kotouče byly použity jako výbrusy pro měření tvrdosti, světelnou, konfokální a elektronovou mikroskopii a následnou obrazovou analýzu pořízených snímků. Povrch vzorků na straně řezu byl nejprve srovnán na laboratorní brusce LaboPol-25 (Struers, Německo) s diamantovým kotoučem Dias (Dias Turnov, Česká Republika) o zrnitosti 10-20 μm. Následně byly vzorky zalisovány stejným způsobem jako výbrusy prášků a znovu broušeny na výše zmiňované brusce. Broušení probíhalo až do odbroušení všech větších škrábanců. Nakonec proběhlo leštění na brusce LaboPol-5 (Struers, Německo) s leštícím kotoučem MD Dur (Struers, Německo) a diamantovými suspenzemi o zrnitosti 9 μm až 1 μm. V průběhu leštění byl stav vzorků kontrolován na konfokálním mikroskopu.

### Příprava vzorků

Pětice vzorků ze středu disku byla přilepena na speciální držák tak, aby byla zachována rovinnost, a broušena a leštěna na stejných přístrojích jako výbrusy slinutých vzorků. Vzorky č. 1 a 5 byly určeny pro zkoušku lomové houževnatosti, tudíž byly opatřeny chevronovým vrubem. Zbylé tři vzorky č. 2, 3 a 4 byly použity pro měření hustoty a modulu pružnosti, po těchto měřeních byly na vzorcích sraženy hrany a byly použity pro zkoušku pevnosti v ohybu.



Obr. 4.2: Schéma vzorku a jeho značení

#### 4.2.3 Měření hustoty

Pro měření hustoty vzorků byla využita Archimédova metoda (ČSN EN 623-2). Pro vážení byla použita analytická váha Denver Instrument SI-234 (Denver Instrument, USA) s přesností měření na 0,0001 g, vybavená soupravou Density Kit pro měření hustoty. Pro vážení v kapalině byla jako kapalně médium použita vysoce čistá voda (HPLC) pro laboratorní účely. Před měřením byly vzorky ponořeny do kádinky s acetonem a očištěny v ultrazvukové čističce Elmasonic S30 (Elma Schmidbauer GmbH, Německo). Od každého materiálu byly měřeny 3 vzorky ( x.2, x.3 a x.4), každý z nich byl podroben třem vážením na vzduchu a třem vážením ve vodě. Důraz byl kladen na to, aby byl každý vzorek vážený na vzduchu řádně vysušen od předchozího vážení ve vodě. Pro výpočet relativních hustot materiálů byly použity hodnoty teoretické hustoty materiálu, získané výpočtem z procentuálního zastoupení jednotlivých prvků (viz *tab.4.1*)

Tab. 4.1: Určení teoretické hustoty kompozitního materiálu

	Hustota komponent [g/cm <sup>3</sup> ]	Procentuální zastoupení v materiálu [hm.%]	Hustota komponent v materiálu [g/cm <sup>3</sup> ]
TiB <sub>2</sub>	4,520	94,0000	4,2488
Ni	8,908	4,7154	0,4200
W	19,250	1,2846	0,2473
Kompozit			4,9161

#### 4.2.4 Měření modulu pružnosti

Modul pružnosti byl měřen rezonanční metodou. Tato metoda umožňuje rychlé a přesné měření modulu pružnosti, navíc se jedná o metodu nedestruktivní, takže použité vzorky mohly sloužit pro další zkoušky.

Ve vzorku byly pomocí kladívka vybuzeny vibrace a mikrofonem snímáno frekvenční spektrum, ze kterého bylo pomocí rychlé Fourierovy transformace (FFT)

získána rezonanční frekvence příčného kmitání. Ze znalosti rozměrů a hmotnosti (hustoty) vzorku a Poissonova poměru materiálu lze potom modul pružnosti spočítat dle normy [26], využitím vztahu:

$$E = 0,9465 \cdot \left(\frac{m \cdot f_f^2}{b}\right) \cdot \left(\frac{L^3}{t^3}\right) \cdot T_1, \quad (8)$$

kde:

$E$  = modul pružnosti [Pa]

$m$  = hmotnost vzorku [g]

$b$  = šířka vzorku [mm]

$L$  = délka vzorku [mm]

$t$  = tloušťka vzorku [mm]

$f_f$  = vlastní frekvence příčného kmitání [Hz]

$T_1$  = korekční faktor (závisí na rozměrech vzorku a Poissonově poměru)

Pro přesné měření rezonanční frekvence bylo důležité mít vzorky prizmatické, tzn. hranolky bez jakýchkoliv zářezů či sražených hran. Dále bylo vhodné použít vzorky co nejdélejší, z důvodu jednodušší manipulace a rychlejšího měření. Měření probíhalo na zařízení RFDA Professional (IMCE, Belgie).

#### 4.2.5 Obrazová analýza

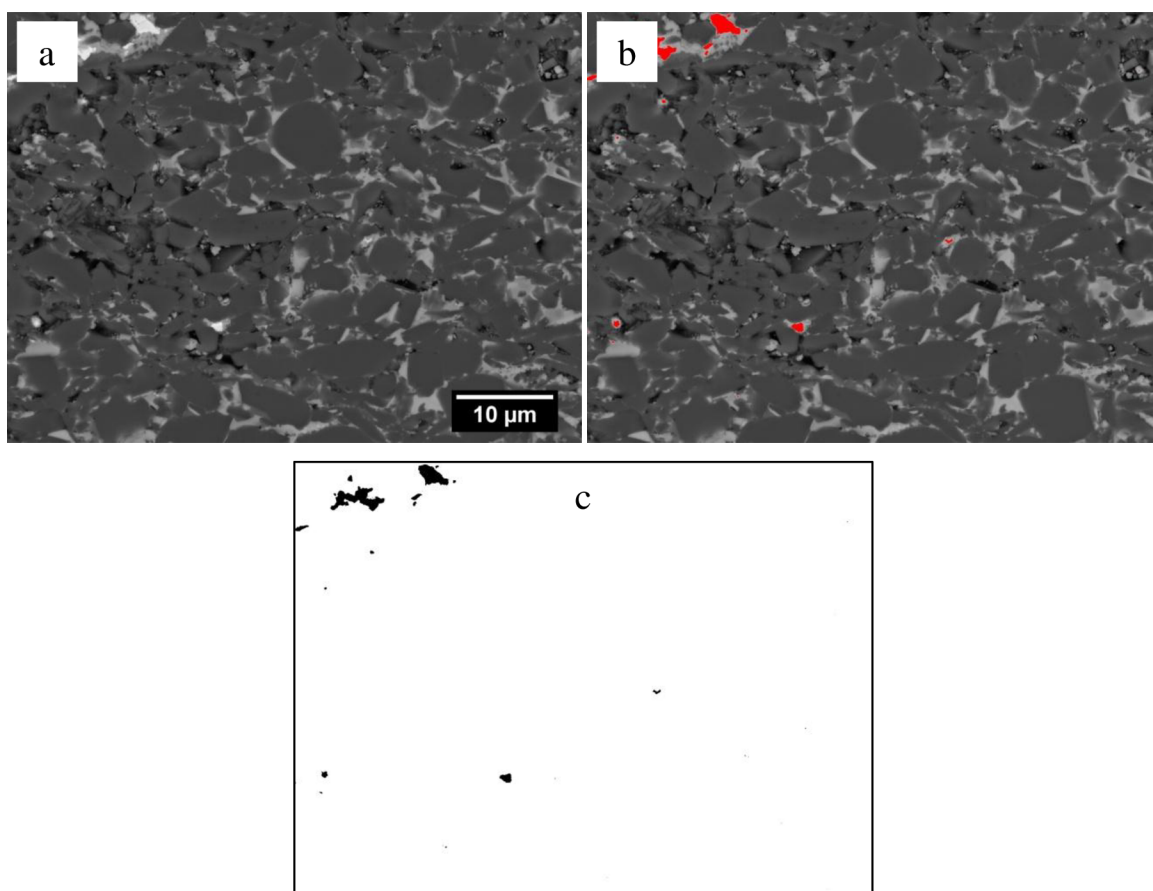
Obrazová analýza proběhla v programu ImageJ. Měření pórovitosti bylo provedeno na snímcích z konfokálního mikroskopu, zanalyzovány byly 3 snímky (zvětšení 240x) pro každý materiál. Pro měření zbytkového množství slitiny NiW, množství tuhého roztoku vniklého během slinování a velikosti zrna byly použity snímky (3 pro každý materiál) pořízené ze SEM v módu zpětně odražených elektronů (BSE - Back Scattered Electrons) se zvětšením 3000x.

##### Analýza pórovitosti

Obrazová analýza pórovitosti spočívala ve správném naprahování fotografie z konfokálního mikroskopu tak, aby byly zvýrazněny pouze póry ve struktuře. Po úpravě fotografie byla provedena analýza množství pórů. Snímky vybrané pro analýzu, stejně tak jako fotografie upravené při analýze jsou zobrazeny na obrázcích 5.12-5.15.

##### Analýza zbytkové slitiny NiW

Tato analýza byla provedena pro určení množství slitiny NiW, která se v materiálu nezreagovala a nevytvořila s TiB<sub>2</sub> tuhý roztok. Na obrázku 4.3 vidíme ukázkou snímků z analýzy.

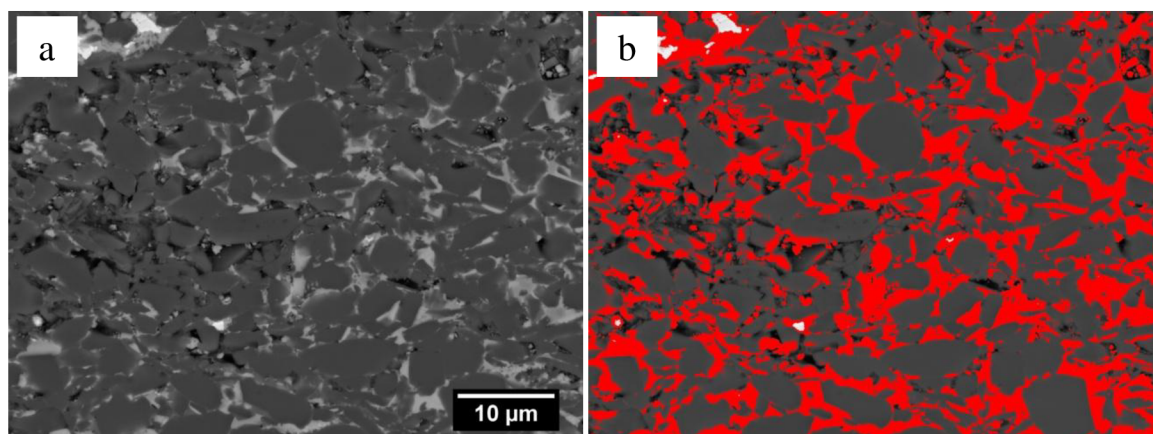


Obr. 4.3: a) původní snímek, b) naprahovaný snímek, c) nezreagované částice slitiny NiW separované ze struktury, zvětšení 3000x

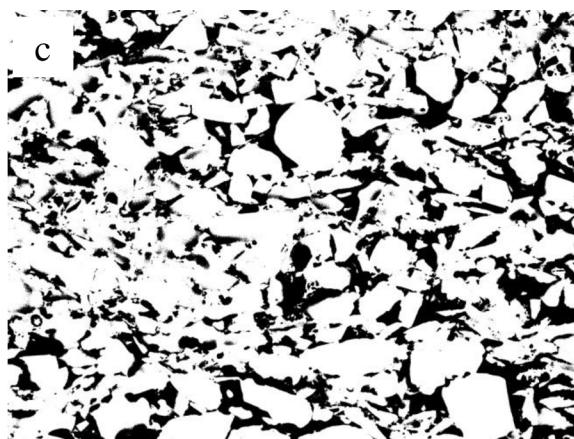
### Analýza tuhého roztoku

Ve všech čtyřech materiálech se při slinování tvoří tuhý roztok mezi slitinou NiW a zrnny TiB<sub>2</sub>, jak bylo původním záměrem. Tato obrazová analýza byla provedena pro určení závislosti množství vzniklého tuhého roztoku na teplotě slinování.

Naprahováním snímků se od analyzovaných oblastí oddělily póry, slitina NiW a také části zrn, které nezreagovaly (viz *obr. 4.4*).



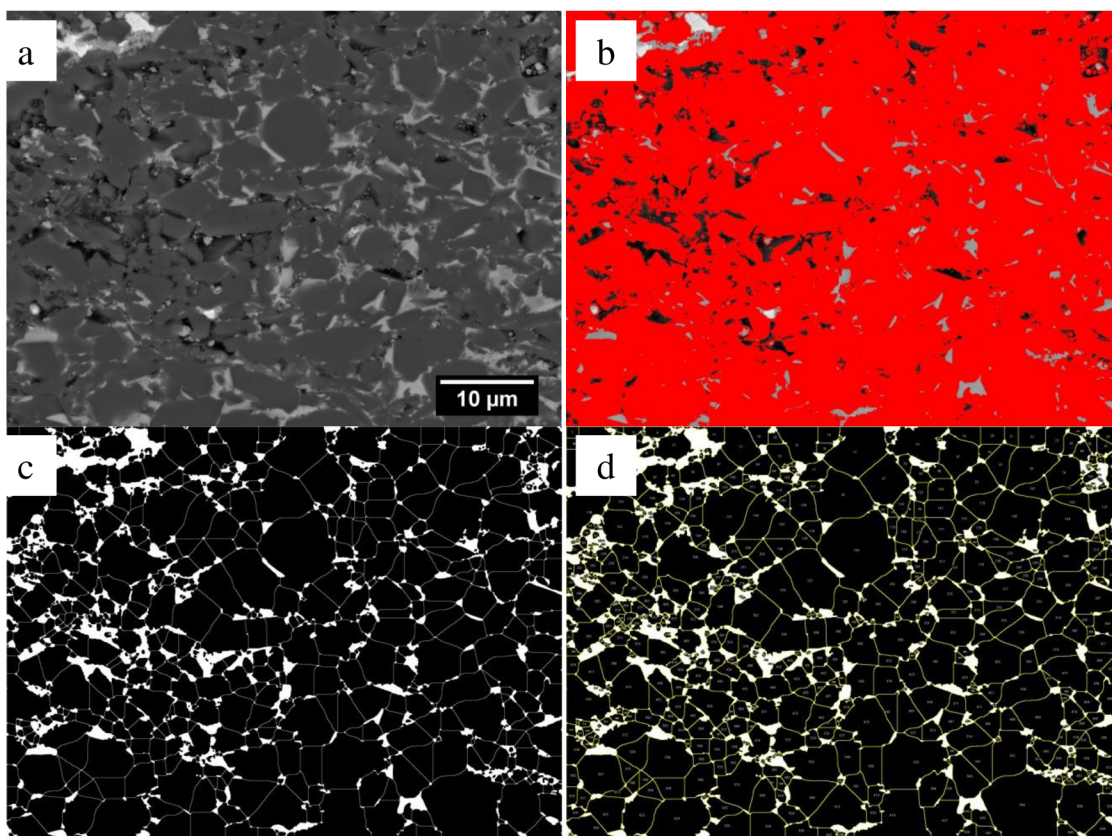




Obr. 4.4: a) původní snímek, b) naprahovaný snímek, c) tuhý roztok separovaný ze struktury, zvětšení 3000x

### Analýza velikosti zrn

Naprahování snímků bylo provedeno tak, aby byly vybrány zrna  $\text{TiB}_2$  (bez zbytků slitiny a pórů) i s vytvořeným tuhým roztokem na okraji zrn. V programu byly poté automaticky doplněny hranice zrn a zadáno rozpětí velikosti zrn pro analýzu, čímž byly z hodnocení vyloučeny objekty minimální velikosti. Z plochy řezu každého zrna byl vypočten průměr ideálního kruhu o ploše stejné, jako mělo analyzované zrnko. Pro převod na skutečnou velikost zrna byly hodnoty vynásobeny koeficientem 1,27. Ukázka úpravy snímků při analýze je vidět na *obr. 4.5*.



Obr. 4.5: a) původní snímek, b) naprahovaný snímek, c) zrna separovaná ze struktury s doplněnými hranicemi zrn, d) zanalyzovaný snímek s očíslovanými zrnky, zvětšení 3000x

#### 4.2.6 Zkouška tvrdosti

Pro měření tvrdosti byly použity keramografické výbrusy, vyhotovené pro studium mikrostruktury slinutých vzorků a také výbrusy prášku slitiny NiW. Měření tvrdosti slitiny proběhlo jak na žíhaném tak i nežíhaném prášku, pro porovnání a zjištění výsledků žíhání.

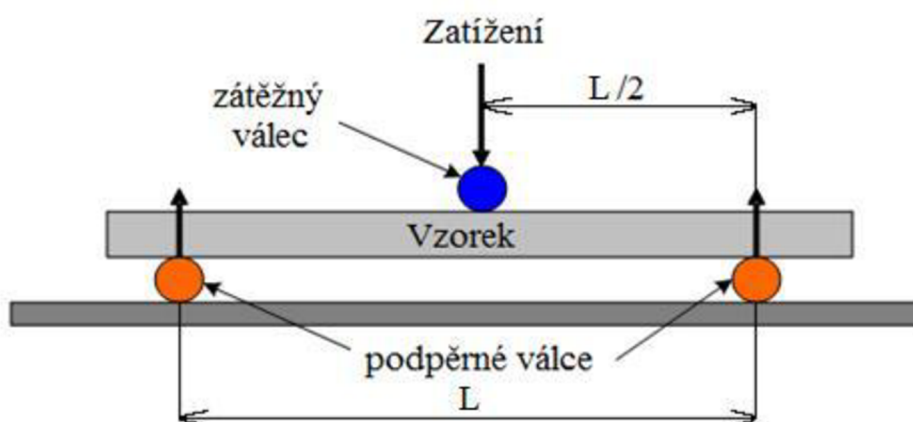
Tvrdost slinutých materiálů byla měřena na zkušební stroji Zwick Z2.5 s tvrdoměrnou hlavou ZHU 0.2 (Zwick/Roell, SRN) s hrotem dle Vickerse HV10. Na každém vzorku bylo provedeno 10 měření.

Měření tvrdosti prášků je značně komplikovanější, než měření objemnějších materiálů, zvláště v tomto případě, kdy má prášek tvar lupínku, tudíž je jeho tloušťka značně menší, než ostatní rozměry. Při měření bylo použito malého zatížení, aby nedocházelo k promáčknutí částice prášku, přičemž by se už měřila tvrdost substrátu (pryskyřice), ve které byl prášek zalisován. Zatížení však muselo být takové, aby velikost vtisku byla měřitelná a odpovídala normě [27].

Na slitině NiW byla měřena mikrotvrdost dle Vickerse HV0,25 pomocí zkušebního zařízení DuraScan-70 (Struers, Německo).

#### 4.2.7 Zkouška pevnosti v ohybu

Pevnost v ohybu byla určena za podmínek tříbodového ohybu (viz *obr. 4.6*). Zkušební těleso při této zkoušce leží na dvou podpěrách ve vzdálenosti  $L$  a je zatěžováno v polovině této vzdálenosti. Zátěžná síla roste až do přelomení tělesa nebo dosažení požadované deformace.



Obr. 4.6: Zkouška pevnosti v ohybu (tříbodový ohyb) [23]

Pro tuto zkoušku byly z každého materiálu připraveny 3 vzorky, které byly odebrány ze středové části slinutého disku (X.2, X.3, X.4). Na všech vzorcích byly broušením sraženy hrany na tahem namáhané straně vzorku. Mikrometrem byly změřeny potřebné rozměry vzorku (výška  $W$  a šířka  $B$ ) a pevnost v ohybu vypočtena ze vztahu:

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{F_{max} \cdot L}{W \cdot B^2} \text{ [MPa]}, \quad (9)$$

kde:

$W$  = výška vzorku [mm]

$B$  = šířka vzorku [mm]

$L$  = vzdálenost podpěr [mm]

$F_{\max}$  = maximální naměřená síla [N]

Zkoušky probíhaly na univerzálním zkušebním systému INSTRON 8862 (Instron, USA). Vzdálenost podpěr byla 10 mm a rychlost zatěžování 0,1 mm/min v souladu s normou [28].

#### **4.2.8 Zkouška lomové houževnatosti**

Pro zkoušku lomové houževnatosti sloužily vzorky X.1 a X.5, které byly opatřeny chevronovým vrubem CNB. Pomocí mikrometru byly nejprve změřeny potřebné rozměry vzorku (výška  $W$  a šířka  $B$ ) a pak v polovině délky vzorku vyhotoveny vruby. Tyto vruby byly do vzorků vyřezány pomocí lineární pily ISOMET 5000 (Buehler, USA) s diamantovým kotoučem MID08 (Struers, Německo) o tloušťce 0,15 mm. Vzorky byly upnuty do otočného držáku, který umožňoval po vyřezání první části vrubu natočení vzorku o 90° a vyřezání druhé části vrubu ve stejné řezné rovině.

Zkoušky lomové houževnatosti probíhaly na stejném zařízení jako zkoušky tříbodovým ohybem. Vzdálenost podpěr byla 10 mm a zkušební těleso bylo zatěžováno rychlostí 0,005 mm/min, zkouška probíhala v souladu s normou [29]

#### **4.2.9 Světelná mikroskopie**

Světelná mikroskopie byla použita jak při kontrole stavu povrchu vzorků při broušení a leštění, tak i při výběru místa a měření velikosti vtisku při zkoušení tvrdosti prášku i slinutých materiálů.

Po provedení zkoušky lomové houževnatosti a zkoušky pevnosti v ohybu byly nasnímány lomové plochy obou polovin vzorku, u CNB byla navíc odměřena hloubka vrubu. Měření a snímky lomových ploch byly provedeny na stereomikroskopu Olympus SZ 61 (Olympus, Japonsko) vybaveného kamerou Olympus DP 73 při zvětšení 4,5x.

#### **4.2.10 Konfokální mikroskopie**

Pro studium mikrostruktury slinutých materiálů a pro pořízení fotografií pro obrazovou analýzu byl použit konfokální mikroskop Olympus Lext.

#### **4.2.11 Elektronová mikroskopie**

Podrobná analýza lomových ploch zkušebních vzorků ze zkoušek houževnatosti a pevnosti v ohybu byla provedena pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) Lyra3. Tento mikroskop byl ve spojení s EDS analyzátozem použit pro určení chemického složení prášků i kompaktních materiálů.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

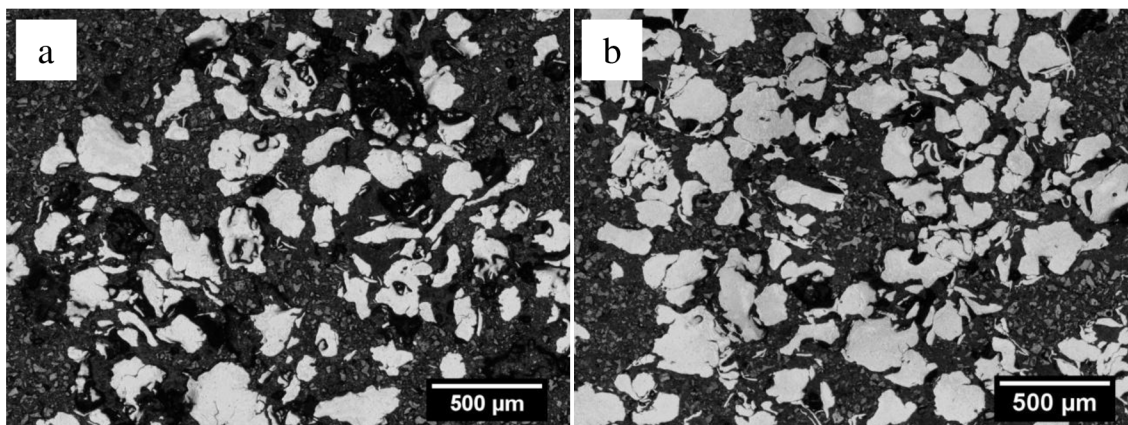
### 5.1 Prášek

Tato část diplomové práce se zabývá hodnocením prášku slitiny NiW připravené mechanickým legováním, též slitiny po tepelném zpracování a směsí prášků NiW a TiB<sub>2</sub> po mísení v planetovém mlýně. Hodnocena je zde jak velikost práškových částic, tak i tvrdost slitin a jejich rozložení v práškové směsi.

#### 5.1.1 Mikrostruktura

##### Slitina NiW

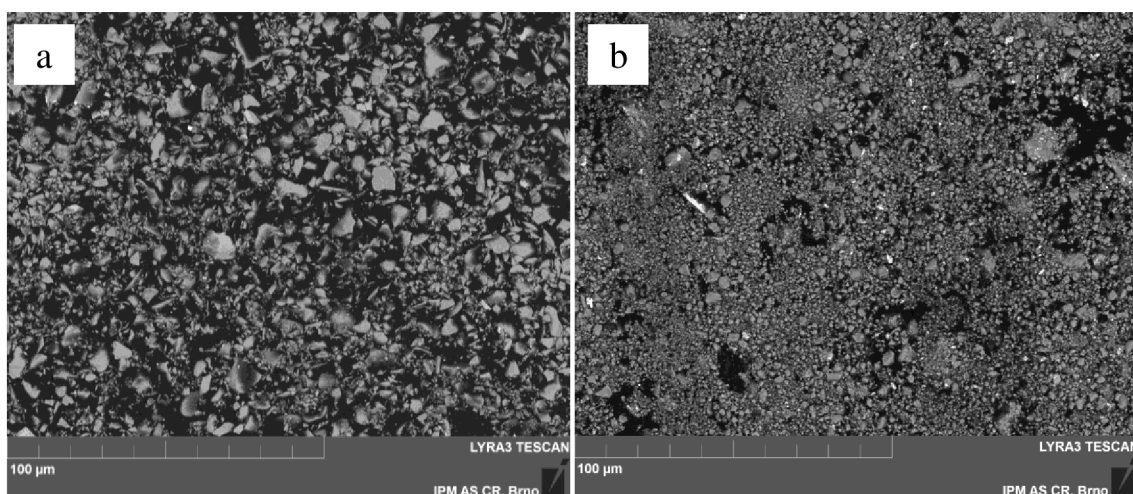
Detailní pohled na mikrostrukturu prášku slitiny NiW byl nezbytný krok pro zjištění, zda mechanické legování proběhlo úspěšně a vznikl homogenní tuhý roztok. Z mikrostruktury lze rovněž určit velikost částic a jejich tvar. Ze snímků z konfokálního mikroskopu na obr. 5.1 není po vyžihání slitiny patrná žádná změna ve velikosti ani tvaru částic.



Obr. 5.1: Mikrostruktura prášku slitiny NiW a) nežíhaná b) žíhaná, zvětšení 120x

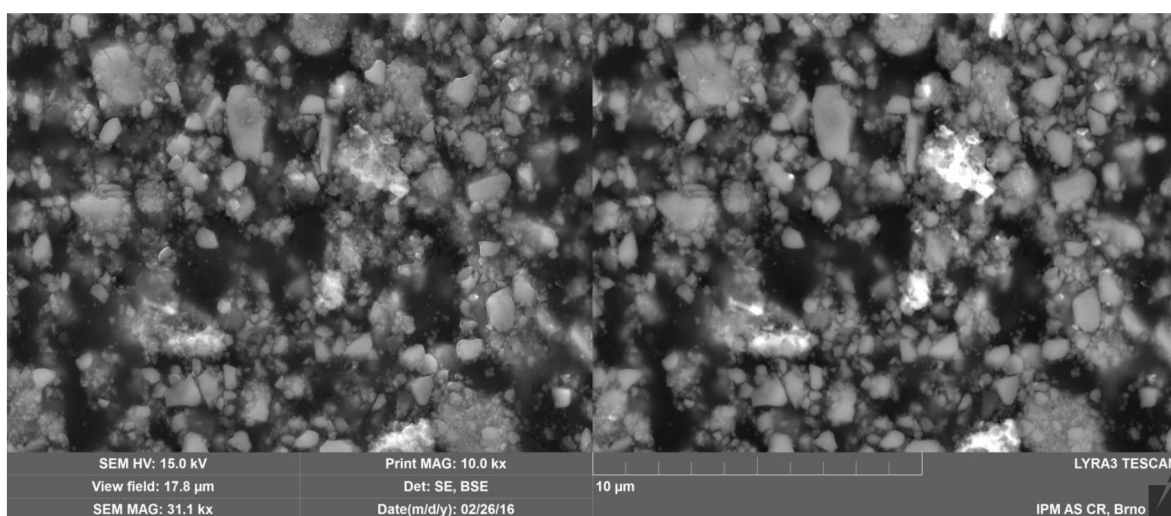
##### Směs TiB<sub>2</sub>+NiW-žíhaná

Po pokusu s řízeným mletím prášku TiB<sub>2</sub> s žíhanou slitinou NiW byl na dně mlecí nádoby usazený prášek slitiny. Mlecí otáčky byly tak nízké, že mlecí koule mezi sebou nekonaly žádný pohyb. Z tohoto důvodu nejenže nedošlo k předpokládanému obalení částic TiB<sub>2</sub>, ale nedošlo ani k homogennímu promísení prášků, což dokazuje snímek ze SEM v BSE módu na obrázku 5.2a, na kterém jsou viditelné pouze částice TiB<sub>2</sub>. Při zvýšených otáčkách mlýnu už docházelo k promíchání směsi, navíc také ke zjemnění částic TiB<sub>2</sub> (viz obr. 5.2b).



Obr. 5.2: Směs prášků  $\text{TiB}_2+\text{NiW}$  žíhaná a) míchaný při 100 ot/min b) 250 ot/min

Na obrázku 5.3 můžeme vidět detailní pohled na několik částic slitiny NiW. Při pozorování v módu sekundárních elektronů (SE) vlevo, není zcela patrné, zda se slitina ve struktuře vůbec nachází, avšak na snímku pořízeném pomocí BSE (vpravo) módu můžeme vidět, že slitina „prosvítá“ i skrze zrna  $\text{TiB}_2$ . Společné mletí prášku při vyšších otáčkách tedy mělo za následek zapichování malých tvrdých zrn  $\text{TiB}_2$  do podstatně měkčí slitiny NiW. Toto vedlo k homogenizaci, i když mechanismus byl opačný, než byl původní předpoklad.

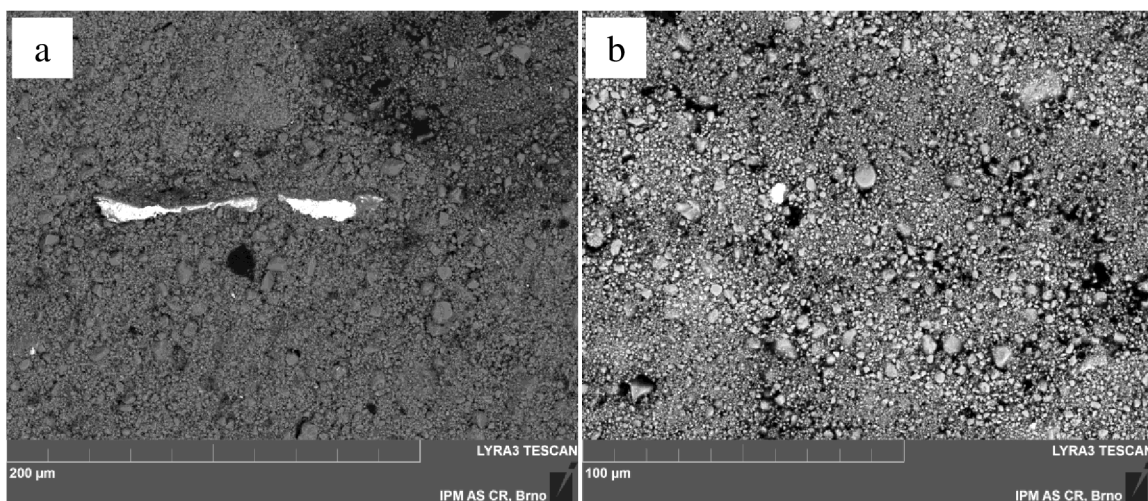


Obr. 5.3: Detailní pohled na směs  $\text{TiB}_2$  a NiW (250 ot/min), zvětšení 10 000x

### Směs $\text{TiB}_2+\text{NiW}$ – nežíhaná

Na *obr. 5.4a* můžeme vidět částice slitiny NiW po hodině mletí. Částic podobného tvaru bylo ve struktuře více, hodina mletí tedy k dokonalému rozemletí všech částic slitiny nestačila. Po dvou hodinách mletí (*obr. 5.4b*) se již ve struktuře podobné částice nevyskytovaly a slitina byla rozmělněna a promísena lépe. Je tedy zřejmé, že s dobou mletí klesá velikost částic slitiny, na druhou stranu delší mletí tak tvrdého materiálu jako je  $\text{TiB}_2$ , má za následek větší opotřebení mlecích těles a tím způsobenou kontaminaci prášku nežádoucími prvky pocházejícími právě z mlecích koulí a mlecí nádoby. Z tohoto důvodu

je třeba zvolit vhodnou dobu mletí, tedy najít kompromis mezi velikostí částic mleté slitiny a množstvím kontaminace.



Obr. 5.4: Směs prášků  $TiB_2+NiW$  a) míchaný 1h, zvětšení 643x b) míchaný 2h, zvětšení 1000x

Vzhledem k tomu, že experiment s řízeným mletím žíhané slitiny nevedl k obalení keramických částic slitinou, je žíhání slitiny NiW neopodstatněné. Vyžháním slitiny se nijak nezmění velikost částic, ale odstraní se deformační zpevnění a částice se dokážou při mletí déle deformovat bez porušení. Při mletí s nežíhanou slitinou, která je již deformačně zpevněná, dochází k rychlejšímu rozpadnutí částic slitiny na menší části a tedy i k rovnoměrnější distribuci v objemu keramického materiálu. Mletím prášků  $TiB_2$  a NiW v kulovém mlýnu tedy dosahujeme jak rozmělnění částic slitiny, tak i homogenizaci práškové směsi, což se mísením prášků v tubulárním mlýnu nedocílí. V tubulárním mlýnu dochází pouze k promísení prášků a struktura takto připraveného materiálu je po slinutí velice nehomogenní (viz kapitola 5.2.1 Mikrostruktura). V případě slinutí prášku připraveného mletím v kulovém mlýně se tedy dá očekávat struktura značně homogennější. Charakterizace těchto zhutněných prášků již nebyla součástí této práce.

## 5.1.2 Mikrotvrdość

### Slitina NiW – nežíhaná

Tvrdość slitiny před žíháním se pohybovala mezi 600-700 HV<sub>0,25</sub>, první dvě hodnoty měření jsou neplatné, jelikož nebyly lokalizovány do částice (viz tab. 5.1).

Tab. 5.1: Naměřené hodnoty tvrdosti pro slitinu NiW

č. měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
tvrdost HV	192	455	695	653	660	687	660	640	603	586

### Slitina NiW – žíhaná

Po hodinovém žíhání při teplotě 1000 °C klesla tvrdost slitiny asi o 400 HV<sub>0,25</sub> (viz tab. 5.2).

Tab. 5.2: Naměřené hodnoty tvrdosti pro vyžíhanou slitinu NiW

č. měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
tvrdost HV	184	259	187	145	210	241	231	218	237	278

Slitina je po procesu mechanického legování deformačně zpevněna v důsledku tváření v kulovém mlýně, její průměrná hodnota byla 583 HV<sub>0,25</sub>, což je asi 2,5x vyšší než tvrdost zjištěná po žihání. Po žihání, které mělo za následek odstranění deformačního zpevnění, tvrdost značně poklesla na průměrnou hodnotu 219 HV<sub>0,25</sub>.

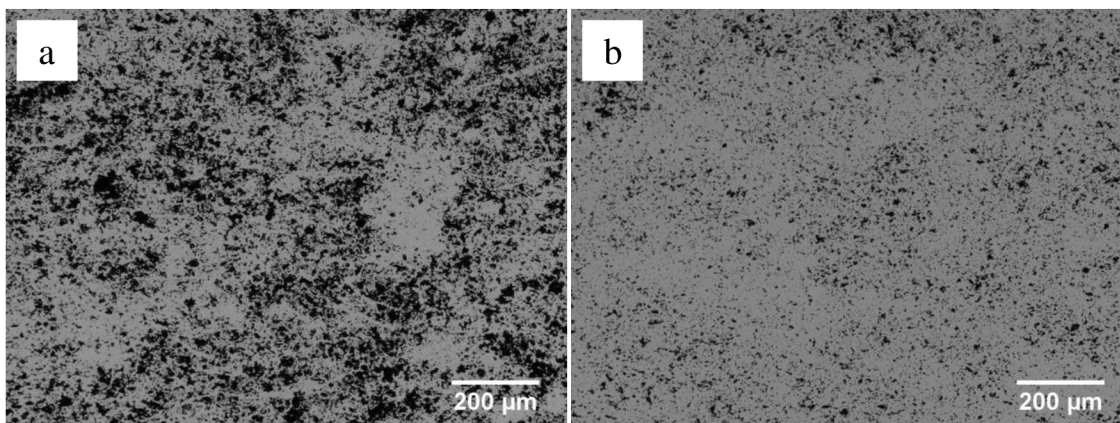
## 5.2 Slinutý materiál

Tato podkapitola se zabývá výsledky zkoušek a měření, které byly provedeny na slinutých materiálech. Pozornost je zaměřena hlavně na pozorování vlivu slinovací teploty a hustoty na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti.

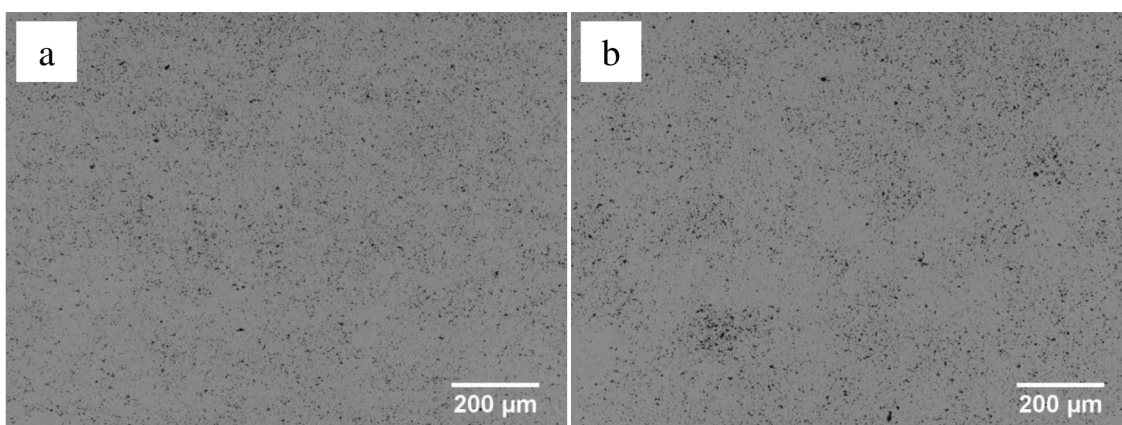
### 5.2.1 Mikrostruktura

Pozorování mikrostruktury vzorků bylo prováděno pomocí konfokálního a elektronového mikroskopu. Ze snímků mikrostruktury slinutých vzorků je viditelná silná závislost výskytu pórů na teplotě slinování. Z obrázku 5.5a je zřejmé, že materiál slinutý při 1300 °C je vysoce porézní, zvýšení slinovací teploty jen o 50 °C (obr. 5.5b) má za následek značnou redukci výskytu pórů a zmenšení jejich velikosti. Další pokles pórovitosti je vidět u vzorku slinutého při 1375 °C na obrázku 5.6a, zvýšení teploty slinování na 1400 °C již detekovatelné snížení pórovitosti nepřineslo (viz. obr. 5.6).

Z fotek z konfokálního mikroskopu není patrné rozložení slitiny NiW ve struktuře, ale na druhou stranu lze poměrně dobře sledovat výskyt pórů. Co se týče rozložení pórů, při vyšších teplotách zpracování dosahujeme jejich homogennějšího rozložení.

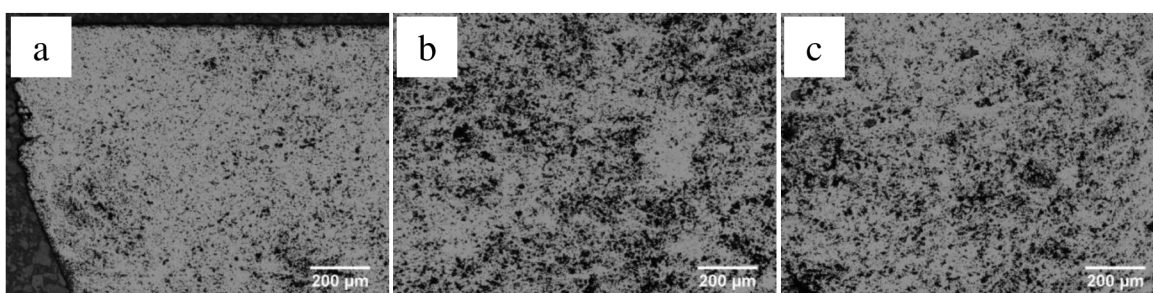


Obr. 5.5: Vzorky slinuté při teplotě a)1300 °C b)1350 °C při zvětšení 240x



Obr. 5.6: Vzorky slinuté při teplotě a) 1375 °C b) 1400 °C při zvětšení 240x

Na obrázku 5.7 vidíme snímky tělesa slinutého při 1300 °C z různých míst vzorku. Je zde vidět, že objem pórů není v celém objemu materiálu stejný. Pórovitost v části materiálu, která je v užším kontaktu se zatěžujícími písty při slinování (blíže k povrchu), je nižší než ve středu vzorku, což je u jednoosého lisování typické.



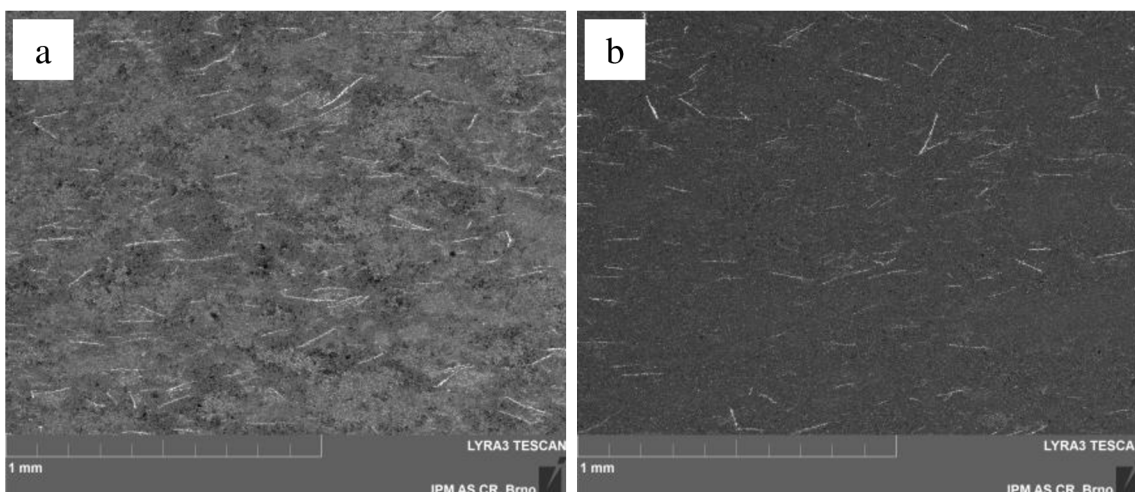
Obr. 5.7: Vzorek slinutý při 1300 °C a) místo v blízkosti pístu a kraje formy b) střed vzorku c) místo u kraje formy v polovině výšky vzorku, zvětšení 240x

K dalšímu studiu mikrostruktury již bylo potřeba použít snímky z elektronového mikroskopu, konkrétně obraz tvořený pomocí zpětně odražených elektronů (BSE), který je na rozdíl od sekundárních elektronů (SE) citlivější na rozdílné chemické složení, můžeme tedy touto metodou lépe pozorovat rozložení slitiny NiW.

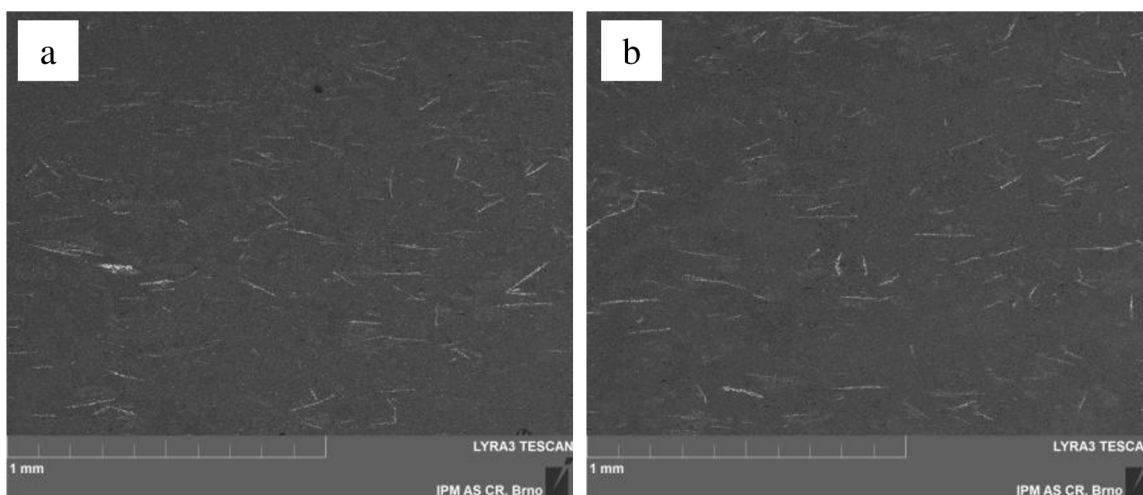
Na obrázcích č. 5.8 a 5.9 můžeme v mikrostruktře slinutých vzorků zřetelně pozorovat slitinu NiW (světlá fáze). Ve všech čtyřech materiálech jsou částice slitiny většinou orientovány kolmo na směr zatěžování aplikovaného při slinování. Teploty slinování všech materiálu sice byly voleny tak, aby došlo ke slinování s kapalnou fází v celém objemu, ale díky formě a rozložení slitiny v materiálu neměla teplota slinování na homogenizaci významný vliv.

Z makroskopického hlediska a s ohledem na velikost a tvar částic NiW se dá říct, že je slitina v materiálu rozložena rovnoměrně, avšak detailnější pohled na mikrostrukturu ukazuje, že se slitina mezi všechna zrna  $TiB_2$  nedostává.





Obr. 5.8: Snímek SEM (BSE) mikrostruktury vzorků slinutých při a) 1300 °C, b) 1350 °C, zvětšení 100x

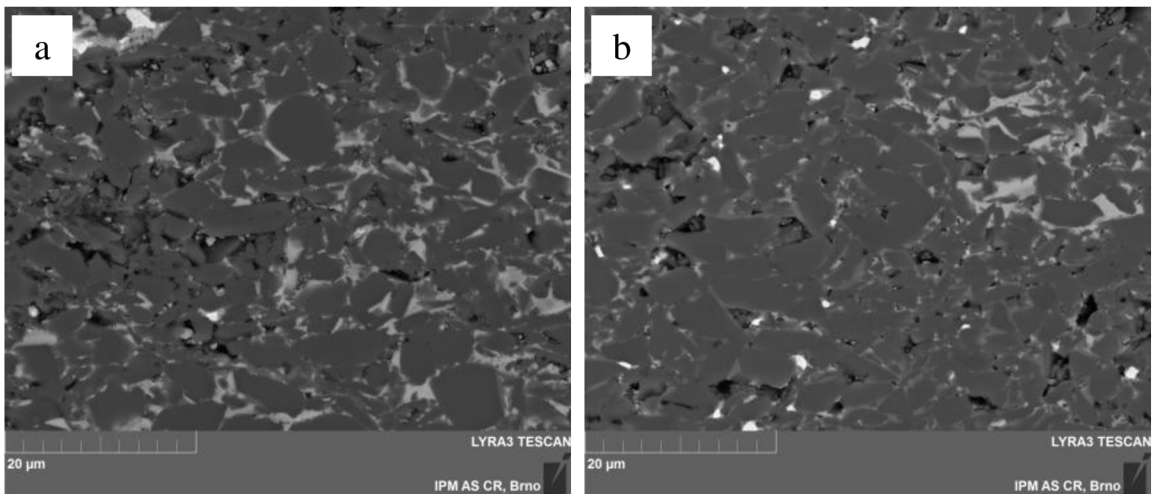


Obr. 5.9: Snímek SEM (BSE) mikrostruktury vzorků slinutých při a) 1375 °C, b) 1400 °C, zvětšení 100x

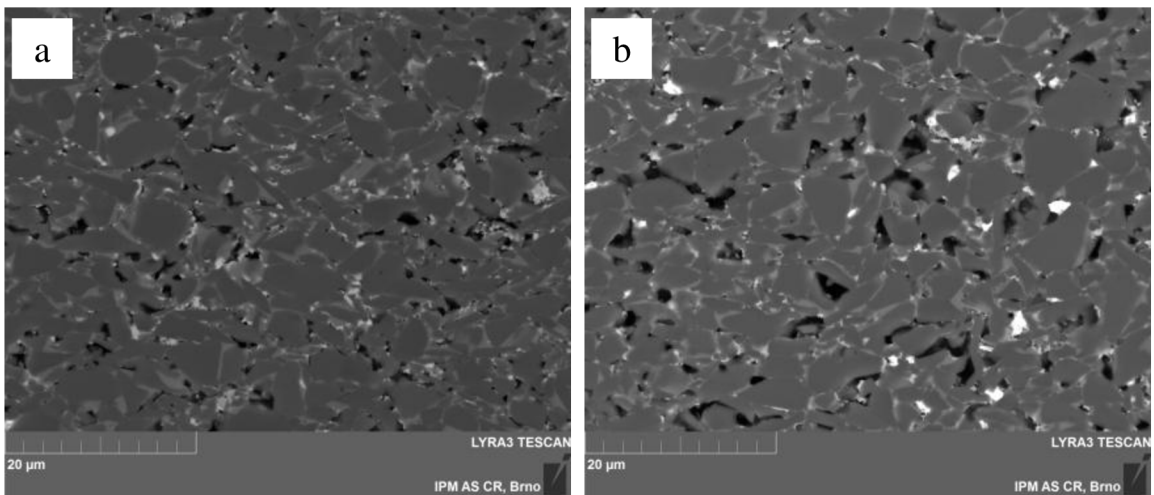
Při detailnějším pohledu (*obr. 5.10 a 5.11*) můžeme vidět, že mikrostruktura je z pohledu rozložení slitiny mezi jednotlivými zrny  $\text{TiB}_2$  nehomogenní. Póry v okolí částic NiW byly zcela vyplněny touto slitinou, avšak vidíme zde oblasti, ve kterých slitina absolutně chybí a množství pórů je zde vysoké. Kromě velikosti a množství pórů nás zajímá také jejich tvar. Ostré póry, jako v tomto případě, fungují jako koncentrátoři napětí a mohou tak výrazně ovlivňovat mechanické vlastnosti materiálu.

Kromě slitiny NiW, částic  $\text{TiB}_2$  a pórů, můžeme na hranicích většiny zrn pozorovat světle šedá místa, což je tuhý roztok tvořený titanem, bórem a wolframem, kterým se blíže zabývá kapitola 5.2.9 *Chemická analýza*.

Ze snímků ze SEM je tedy jasné, že za nehomogenní strukturou materiálů stojí hlavně původní velikost a tvar částic slitiny NiW. Při množství 6 hm.% slitiny v materiálu a takto velkých rozměrech částic je nemožné slitinu distribuovat rovnoměrně mezi všechny částice během použitého slinovacího procesu.



Obr. 5.10: Snímek SEM (BSE) mikrostruktury vzorků slinutých při a) 1300 °C, b) 1350 °C, zvětšení 3000x

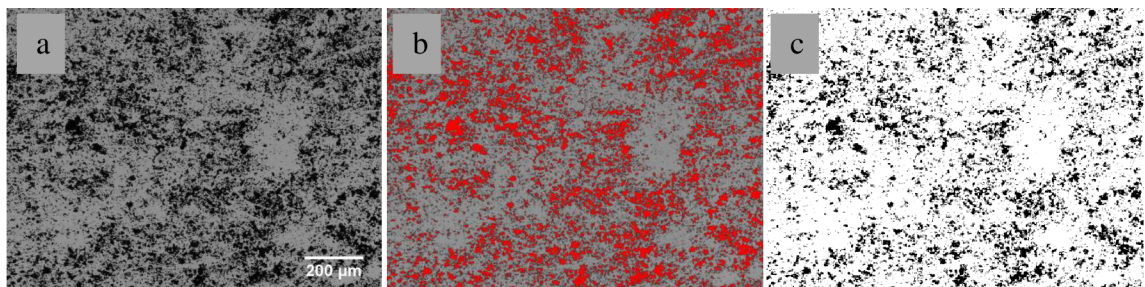


Obr. 5.11: Snímek SEM (BSE) mikrostruktury vzorků slinutých při a) 1375 °C, b) 1400 °C, zvětšení 3000x

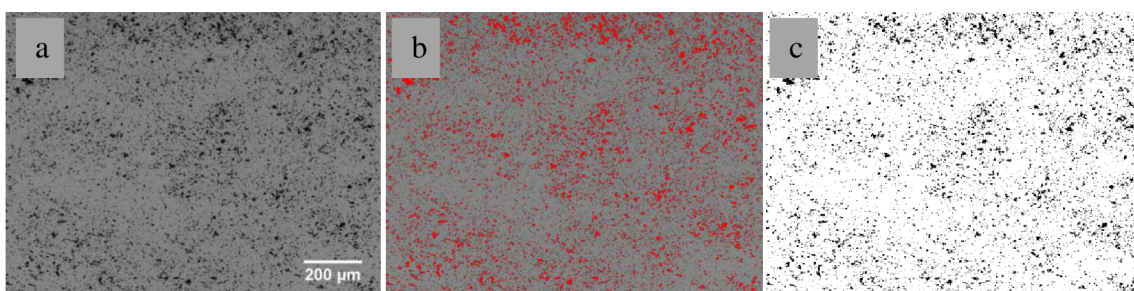
## 5.2.2 Obrazová analýza

### Měření pórovitosti

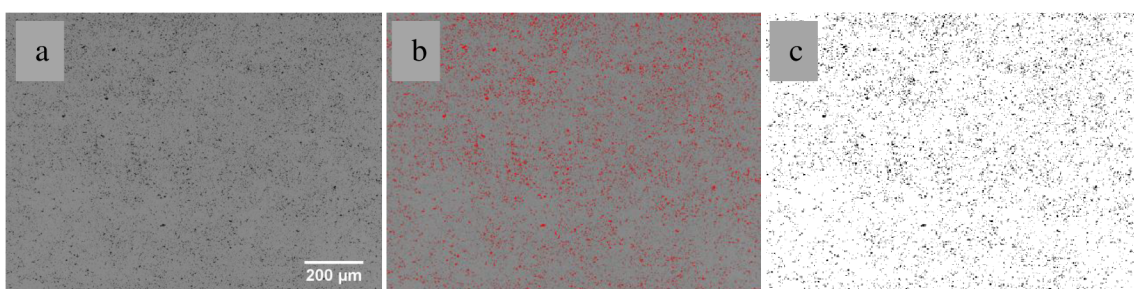
Na obrázcích 5.12 – 5.15 vidíme snímky z průběhu obrazové analýzy, jejíž výsledky potvrdily silnou závislost pórovitosti na teplotě slinování.



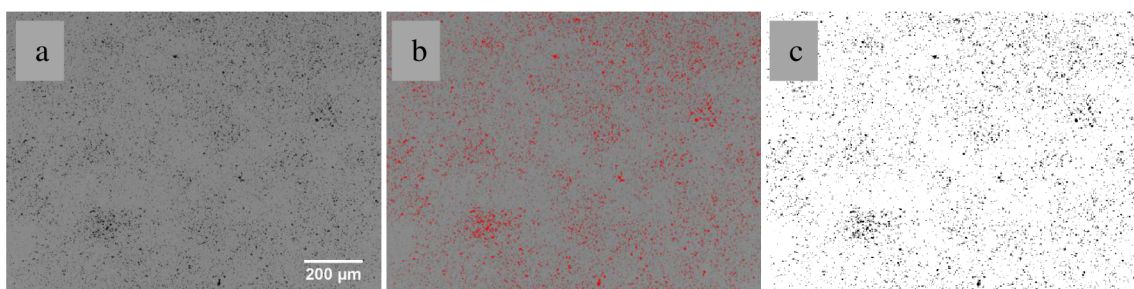
Obr. 5.12: Analýza množství pórů, slinování při 1300 °C a) původní fotografie, b) naprahovaná fotografie, c) upravená fotografie pórů separovaných ze struktury, zvětšení 240x



Obr. 5.13: Analýza množství pórů, slinování při 1350 °C a) původní fotografie, b) naprahovaná fotografie, c) upravená fotografie pórů separovaných ze struktury, zvětšení 240x



Obr. 5.14: Analýza množství pórů, slinování při 1375 °C a) původní fotografie, b) naprahovaná fotografie, c) upravená fotografie pórů separovaných ze struktury, zvětšení 240x



Obr. 5.15: Analýza množství pórů, slinování při 1400 °C a) původní fotografie, b) naprahovaná fotografie, c) upravená fotografie pórů separovaných ze struktury, zvětšení 240x

Pórovitost materiálu slinutého při 1300 °C byla podle očekávání nejvyšší (cca 20 %). Množství pórů s rostoucí slinovací teplotou klesalo, až na materiály slinuté při 1375 °C a 1400 °C, které vykazovaly podobné hodnoty pórovitosti (viz *tab. 5.3*).

Tab. 5.3: Pórovitost dle obrazové analýzy

Teplota slinování [°C]	1300	1350	1375	1400
Pórovitost [%]	20,015	8,245	5,11	5,25

Z výsledků obrazové analýzy je jasné, že slinování při teplotách nižších, než 1375 °C je nedostatečné a má za následek velmi porézní strukturu. Na druhou stranu další zvyšování teploty slinování nemá z hlediska snížení objemu pórů žádný efekt. Z tohoto pohledu se slinovací teplota 1375 °C jeví jako optimální.

### Analýza slitiny NiW

Z výsledků (*tab. 5.4*) nevyplývá žádná závislost množství nezreagované slitiny na teplotě slinování, i přes to, že množství tuhého roztoku (tvořeného touto slitinou) v materiálu

s teplotou slinování narůstá. Z dosažených výsledků se dá usoudit, že měření zbytkového množství slitiny NiW v mikrostruktuře pomocí obrazové analýzy je neprůkazné, z důvodu malého množství slitiny a její velmi nerovnoměrné distribuce v materiálu.

### Analýza tuhého roztoku

Uvedené výsledky obrazové analýzy ukazují závislost množství vzniklého tuhého roztoku na teplotě slinování.

Tab. 5.4: Přehled výsledků obrazové analýzy

Slinovací teplota [°C]	Množství slitiny NiW [%]	Množství tuhého roztoku [%]	Velikost zrna [μm]
1300	0,29	16,97	1,68 ± 1,6
1350	0,40	16,73	1,57 ± 1,38
1375	0,12	18,52	1,4 ± 1,24
1400	0,78	19,00	1,6 ± 1,41

Podle očekávání se množství vzniklého tuhého roztoku s teplotou zvyšuje, což je zapříčiněno rychlejší difuzí při vyšších teplotách.

### Analýza velikosti zrn

Data získaná z obrazové analýzy sloužila pro vytvoření distribuční křivky s logaritmicko-normálním rozdělením četnosti velikosti částic (viz obr. 5.16 a 5.17), (parametry log-normálního rozdělení v tab. 5.5).

Hustota pravděpodobnosti log-normálního rozdělení je dána vztahem:

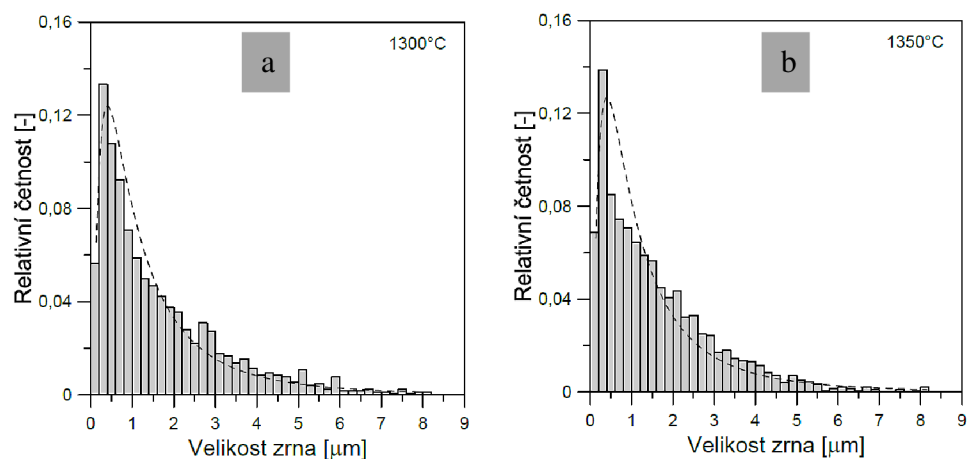
$$F(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{2} \left( 1 - e^{\left( -\frac{\log(x, \mu)}{\sqrt{2}\sigma} \right)} \right), \quad (10)$$

kde  $\mu$  je střední hodnota a  $\sigma$  je rozptyl

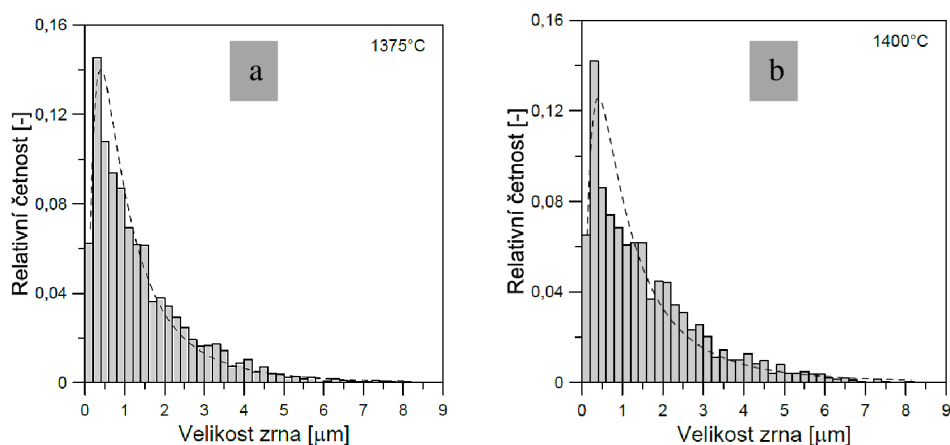
Tab. 5.5: Parametry log-normálního rozdělení

materiál	1300	1350	1375	1400
$\sigma$	0,98705	0,97647	0,92987	0,97710
$\mu$	0,05898	0,03656	-0,05901	0,04565

Z grafů je zřejmé, že materiály byly, co se týče distribuce velikosti zrn velice podobné, největší zastoupení měla zrna sub-mikronové velikosti. Průměrná velikost zrna se pohybovala okolo 1,5 μm u všech čtyř materiálů (viz tab. 5.4)



Obr. 5.16: Distribuce velikosti zrn TiB<sub>2</sub> ve vzorku slinutém a) při 1300 °C, b) při 1350 °C

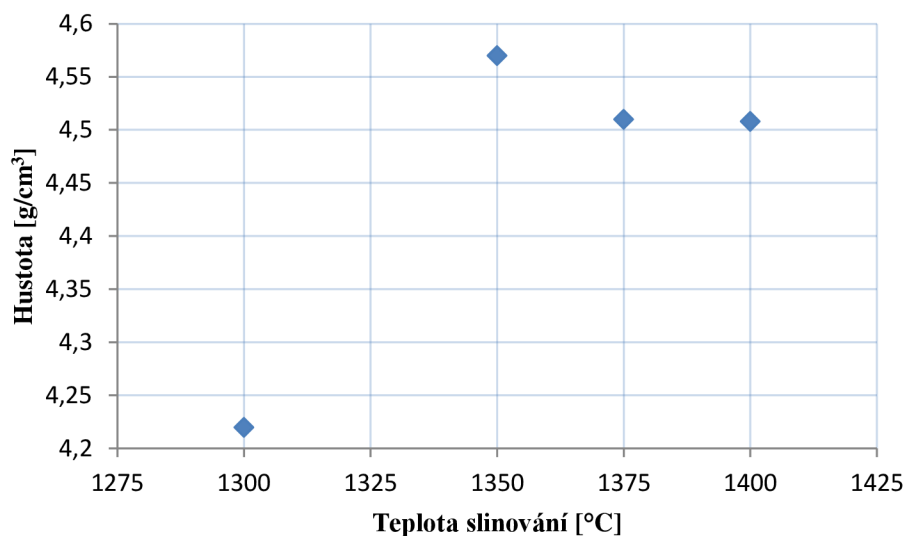


Obr. 5.17: Distribuce velikosti zrn TiB<sub>2</sub> ve vzorku slinutém a) při 1375 °C, b) při 1400 °C

Pevnostní charakteristiky materiálu se odvíjí od velikosti zrna, proto se parametry slinování volí tak, aby byl růst zrna během tohoto procesu minimální. V případě námi měřených materiálů můžeme říct, že teplota slinování neměla na velikost zrna žádný zásadní vliv.

### 5.2.3 Hustota

Z grafu na obrázku 5.18 je patrný razantní nárůst hustoty při zvýšení teploty slinování z 1300 °C na 1350 °C, při dalším zvyšování teploty však hustota navzdory očekávání mírně klesá.



Obr. 5.18: Závislost hustoty materiálu na teplotě slinování

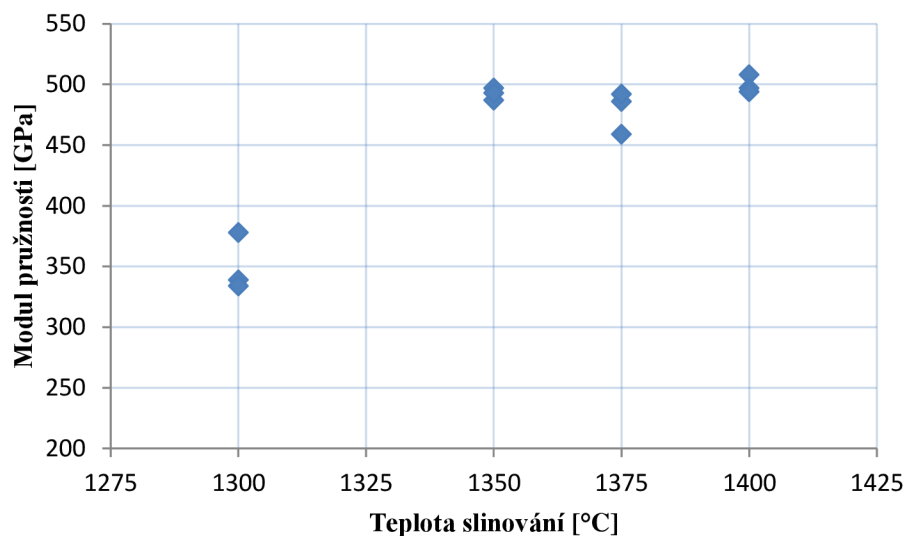
Výsledky měření hustoty jsou oproti obrazové analýze značně odlišné. Zatímco podle obrazové analýzy docházelo při vyšších slinovacích teplotách k vyššímu zhutnění tělesa (*tab. 5.4*), hodnoty hustoty vykazují při vyšších teplotách mírný pokles (viz *tab. 5.6*). Nižší hodnoty hustot pro teploty 1375 a 1400 °C, jsou pravděpodobně způsobeny vypařováním niklu, což je blíže diskutováno v kapitole 5.2.9 *Chemická analýza*. V tomto případě by pak hustota materiálu vypočítaná ze vsázky neodpovídala hustotě materiálu po slinutí.

Tab. 5.6: Přehled hodnot hustot jednotlivých materiálů

Teplota slinování [°C]	1300	1350	1375	1400
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	4,22	4,57	4,51	4,51
Relativní hustota [%]	85,81	92,96	91,74	91,71

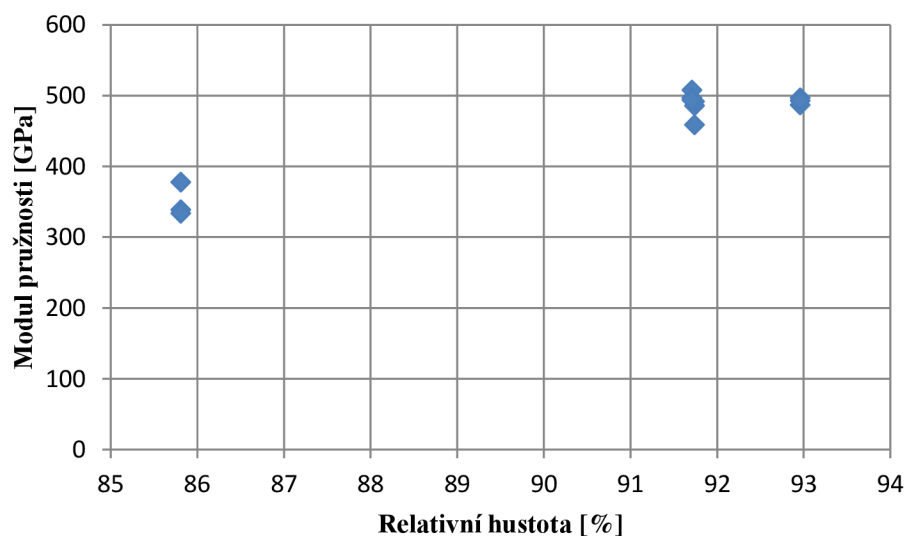
#### 5.2.4 Modul pružnosti

Jak je zobrazeno v grafu (*obr. 5.19*), hodnoty modulu pružnosti pro vzorky slinuté při 1300 °C se pohybovaly okolo 350 GPa a slinování při vyšších teplotách mělo za následek další růst modulu pružnosti až k 500 GPa. Pro čistý TiB<sub>2</sub> je uváděn modul pružnosti 560 GPa [9], s přihlédnutím na nedokonalé zhutnění těles se námi naměřené hodnoty modulu pružnosti jeví jako velice dobré.



Obr. 5.19: Závislost modulu pružnosti na teplotě slinování

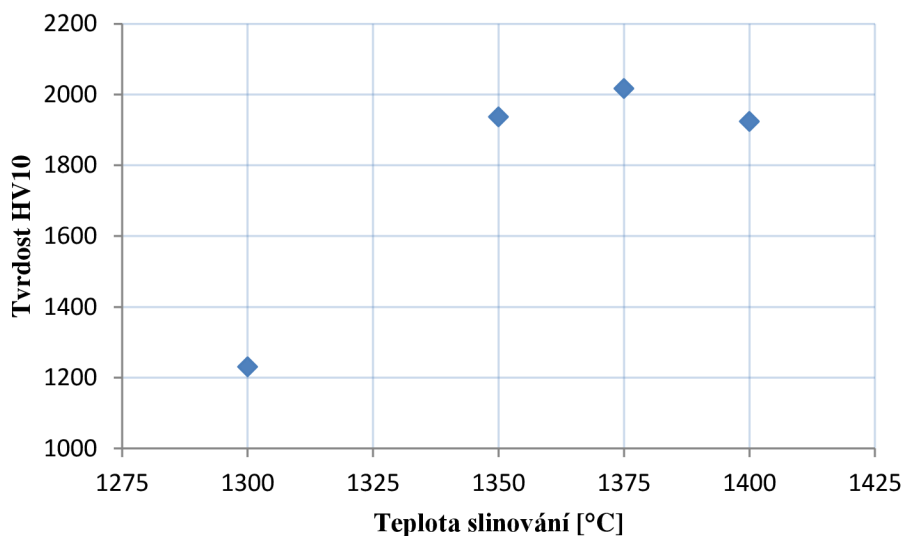
Jelikož s růstem slinovací teploty rostla hustota materiálu (klesala porozita), dalo se předpokládat, že i modul bude závislý na hustotě, jak dokazuje graf na obrázku 5.20.



Obr. 5.20: Závislost modulu pružnosti na relativní hustotě

### 5.2.5 Tvrdost

Tvrdost materiálu se taktéž ukázala být silně závislá na teplotě slinování (viz *obr. 5.21*). Pro materiál slinutý při 1300 °C byla naměřena průměrná tvrdost 1231 HV10, kdežto při slinování při 1350 °C materiál vykazoval výrazný nárůst tvrdosti na průměrnou hodnotu 1937 HV10. Slinování za teploty 1375 °C mělo za následek ještě mírný růst tvrdosti, ale zvýšení teploty o dalších 25 °C už mělo na tvrdost negativní účinek.

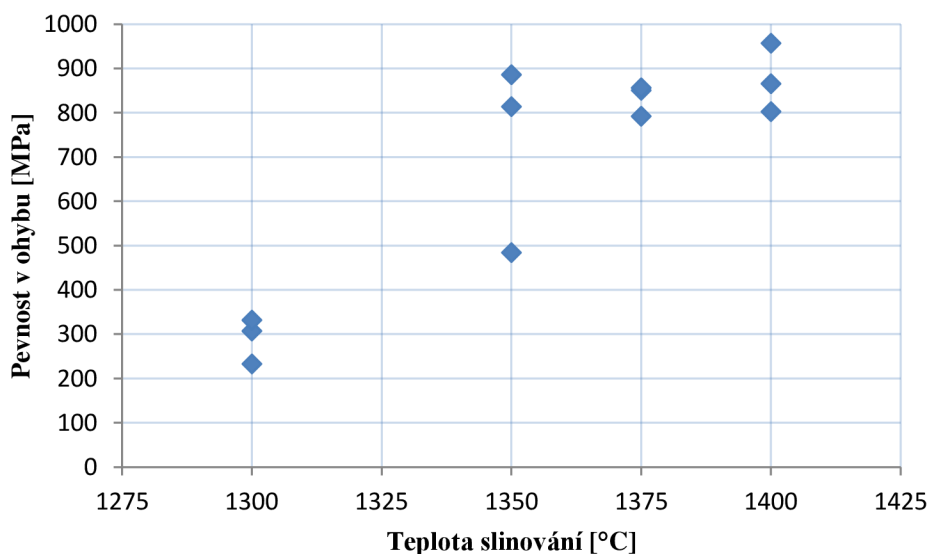


Obr. 5.21: Závislost tvrdosti na teplotě slinování zkoušeného materiálu

### 5.2.6 Pevnost v ohybu

Podle grafu na obrázku 5.22 je pevnost v ohybu u materiálu slinutého při 1300 °C velice nízká (okolo 300 MPa). Výrazného zvýšení pevnosti v ohybu bylo dosaženo při slinování za teplot nad 1350 °C, kdy se pevnost pohybovala kolem 800 MPa, zvyšování slinovacích teplot už mělo na za následek pouze minimální změny pevnosti. Hodnoty pevnosti u vzorků připravených při vyšších teplotách jsou velice slibné ve srovnání s prací [30], kde se naměřená hodnota pevnosti pohybovala okolo 700 MPa.

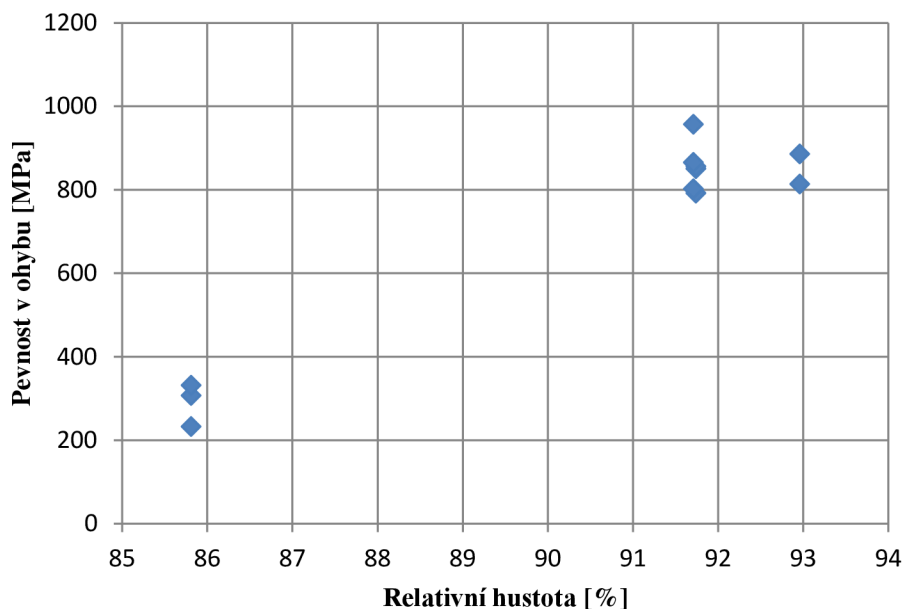
Je třeba dodat, že výsledky jsou pouze indikativní, jelikož pro statisticky významné srovnání by bylo potřeba pro každý materiál analyzovat soubor pevností v ohybu čítající nejméně 30 hodnot.



Obr. 5.22: Závislost pevnosti v ohybu na teplotě slinování zkoušeného materiálu



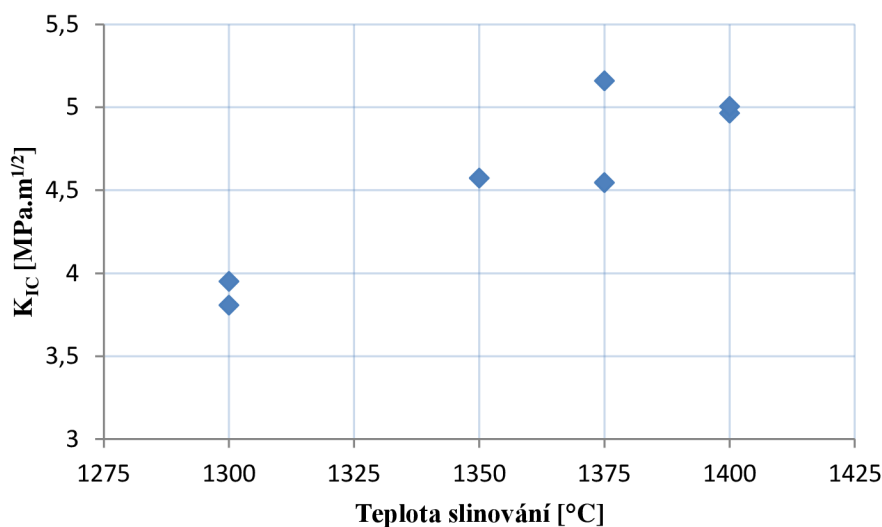
Zvýšení pevnosti v ohybu u těles slinutých při vyšší teplotě je stejně razantní jako nárůst jejich hustoty (viz obr. 5.23). Tyto výsledky se daly očekávat, jelikož materiál s tak vysokou porozitou má větší množství a větší velikost strukturních defektů, které ovlivňují pevnost materiálu.



Obr. 5.23: Závislost pevnosti ohybu na relativní hustotě

### 5.2.7 Lomová houževnatost

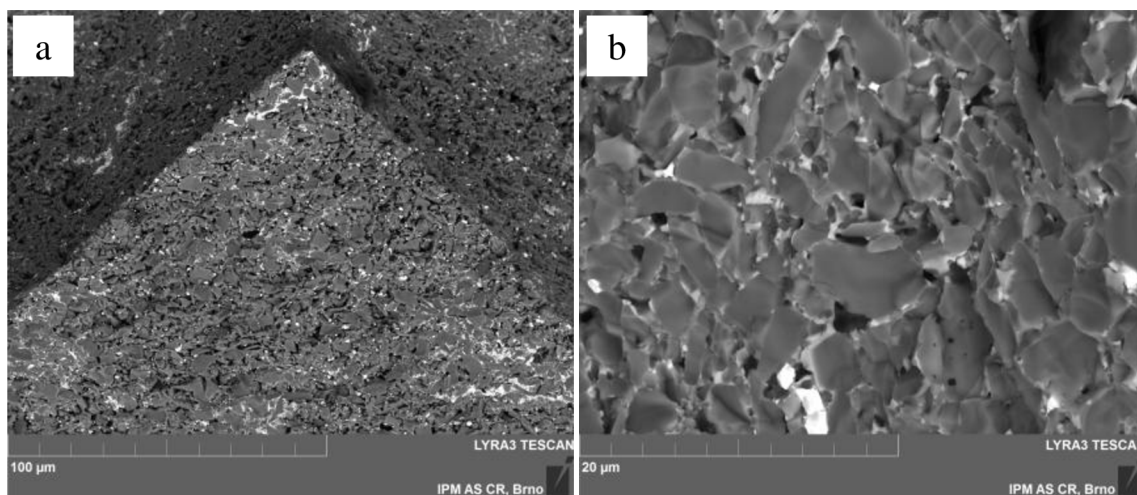
Jak dokládá obrázek 5.24, lomová houževnatost materiálu roste při každém zvýšení slinovací teploty. To ukazuje na zlepšující se vazbu mezi částicemi  $TiB_2$ . Tento fakt byl potvrzen následující faktografickou analýzou, kde byl u vyšších slinovacích teplot pozorován vyšší výskyt transkrystalického porušení zrn  $TiB_2$  v porovnání s vyšším výskytem interkrystalického porušení u nižších slinovacích teplot.



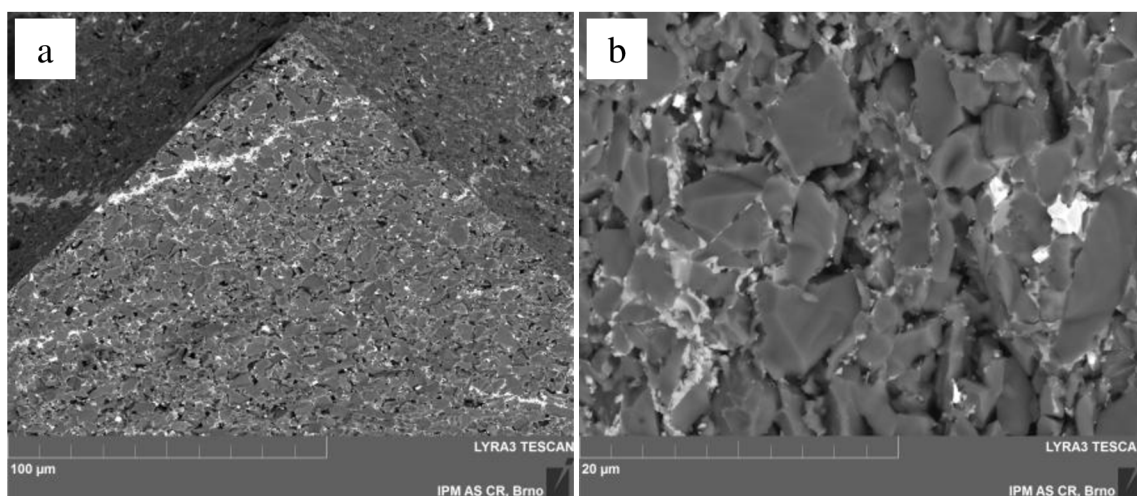
Obr. 5.24: Závislost lomové houževnatosti na teplotě slinování zkoušeného materiálu

### 5.2.8 Fraktografie

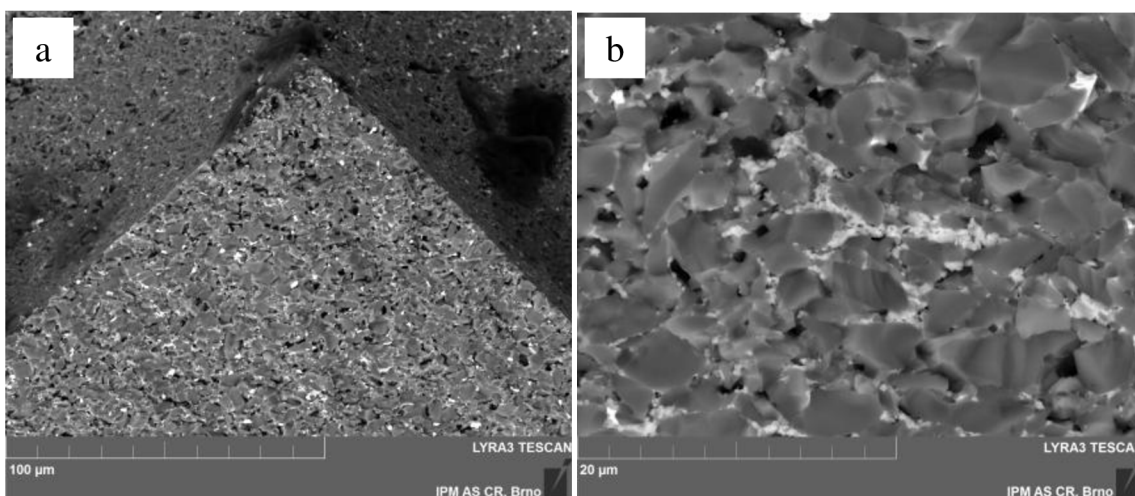
Na obrázcích 5.25-5.28 můžeme vidět lomové plochy těles s chevronovými vruby. Ze snímků při tisícinásobném zvětšení nejsou mezi materiály žádné zřetelné rozdíly, kromě zvýšené porozity u vzorku slinutého při 1300°C. Na detailnějších záběrech lomové plochy lze pozorovat velké množství porušených zrn  $TiB_2$ , přes které se šířila trhлина, ale také celá neporušená zrna, která byla při lomu vytržena. Podle detailních snímků se takto chovaly všechny zkoumané materiály.



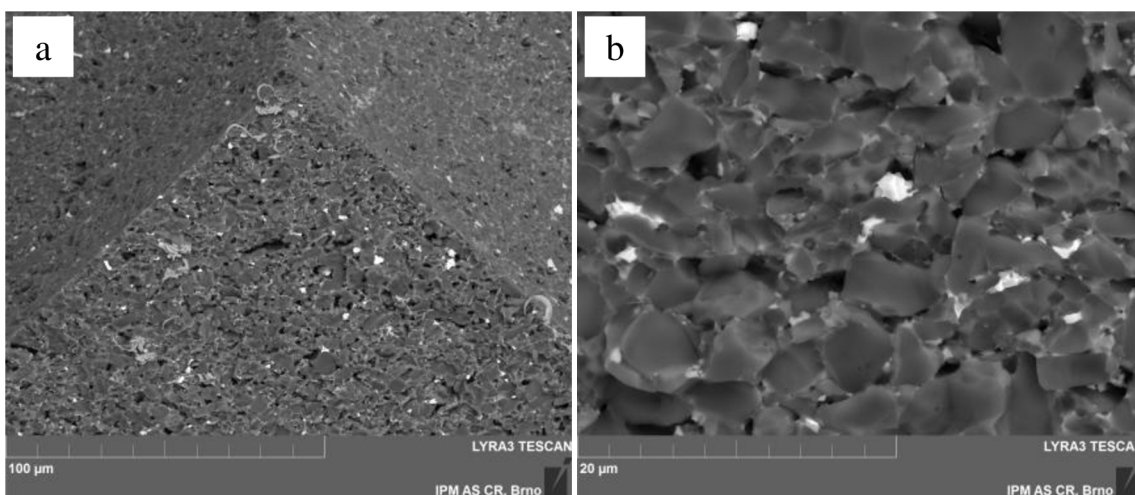
Obr. 5.25: Snímek SEM (BSE), lomová plocha tělesa CNB (1300 °C), zvětšení a) 1000x b) 5000x



Obr. 5.26: Snímek SEM (BSE), lomová plocha tělesa CNB (1350 °C), zvětšení a) 1000x b) 5000x



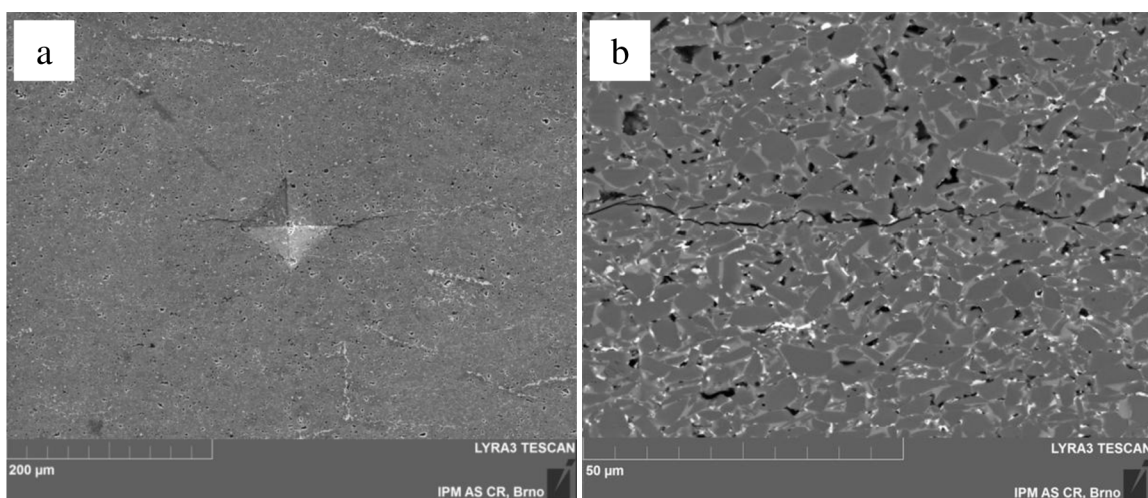
Obr. 5.27: Snímek SEM (BSE), lomová plocha tělesa CNB (1375 °C), zvětšení a) 1000x b) 5000x



Obr. 5.28: Snímek SEM (BSE), lomová plocha tělesa CNB (1400 °C), zvětšení a) 1000x b) 5000x

Způsob šíření trhliny lze dobře sledovat i u trhlin vzniklých při měření tvrdosti podle Vickerse. Na obrázku 5.29a vidíme vtisk po jehlanovém indentoru a trhliny vedoucí z rohů tohoto vtisku. Na obrázku 5.29b můžeme pozorovat detail trhliny, která se šíří z pravého rohu vtisku. Délka trhliny několikanásobně převyšuje velikost úhlopříčky vtisku, což vypovídá o vysoké křehkosti materiálu. Trhlina se šíří většinou transkrystalicky přes částice  $\text{TiB}_2$ , k interkrystalickému šíření dochází pouze v situaci, kdy trhlina prochází místem s vyšším výskytem pórů.

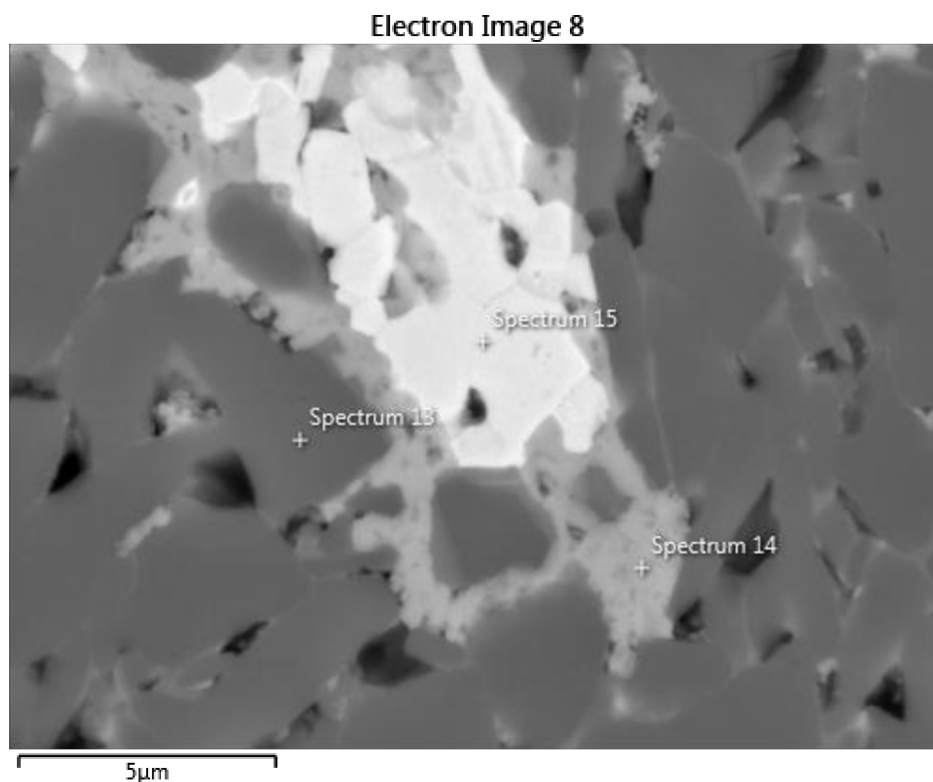
Z pozorování lomových ploch a trhliny způsobené působením indentoru můžeme říci, že se jedná o smíšený lom, ale pouze s malým zastoupením lomu interkrystalického. Trhlina se šíří pouze skrze zrna  $\text{TiB}_2$  a přes póry. Z tohoto můžeme usoudit, že tuhý roztok vznikající na rozhraní slitiny NiW a částic  $\text{TiB}_2$ , představuje pro trhlinu překážku silnější, než hranice zrna  $\text{TiB}_2$ . Všechny 4 zkoumané materiály vykazují podobné chování a lomové plochy jsou si velice podobné. Nižší hodnoty houževnatosti u materiálů slinutých při nižších teplotách jsou tedy dány zejména větším množstvím pórů, přes které se trhlina šíří snáz.



Obr. 5.29: Vzorek slinutý při 1400 °C a) snímek SE vtisku po indentoru zvětšení 322x b) snímek BSE detail trhliny šířící se z pravého rohu vtisku, zvětšení 2000x

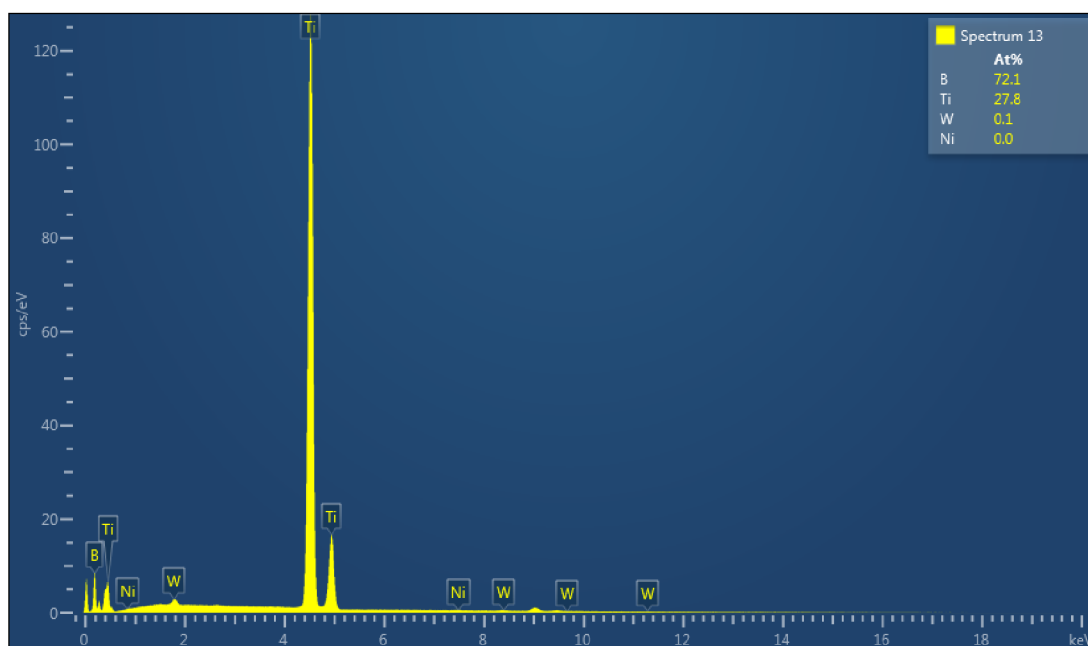
### 5.2.9 Chemická analýza

Chemická analýza byla provedena na elektronovém rastrovacím mikroskopu LYRA 3 (Tescan, Česká republika) vybaveném EDS analyzátozem. Pro analýzu byl vybrán vzorek spékáný při 1400 °C a bylo zvoleno vhodné místo, kde se nacházela slitina NiW. Na obrázku 5.30 můžeme vidět místa, kde byla provedena bodová analýza. Spektrum 13 je zrno  $\text{TiB}_2$ , spektrum 14 je oblast vytvořeného tuhého roztoku (tvořeného borem, titanem a wolframem) a spektrum 15 je v části, kde by se měla vyskytovat pouze slitina NiW.



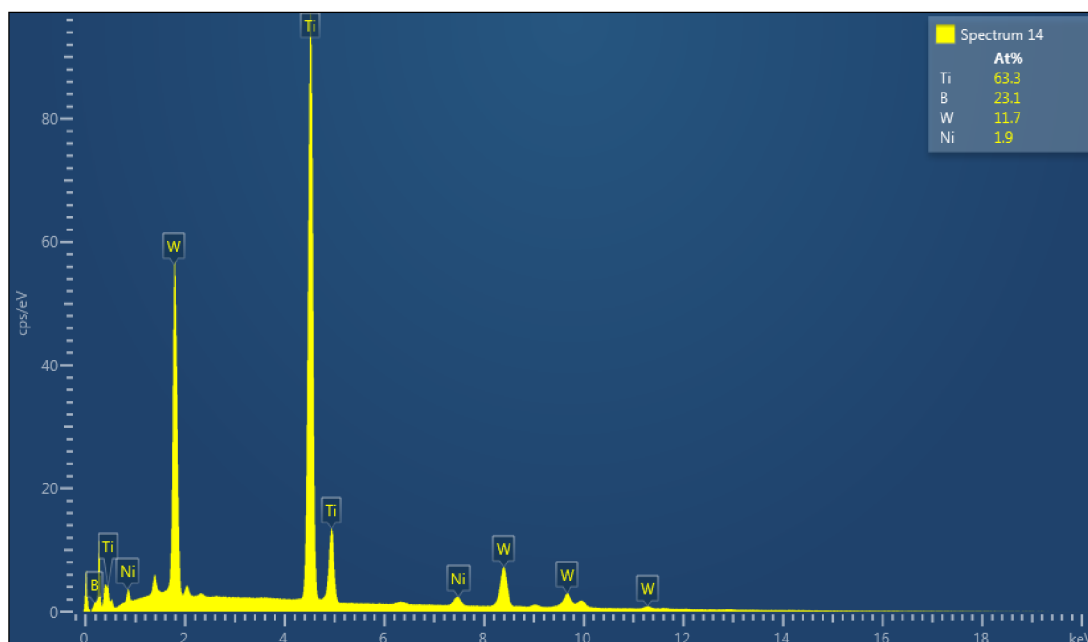
Obr. 5.30: Detailní snímek mikrostruktury pořízený SEM s označením míst chemické analýzy

Analýza spektra 13 (obr. 5.31) dopadla podle očekávání, toto místo obsahovalo pouze 72 at.% bóru a 28 at.% titanu, což téměř odpovídá stechiometrickému složení  $\text{TiB}_2$ .



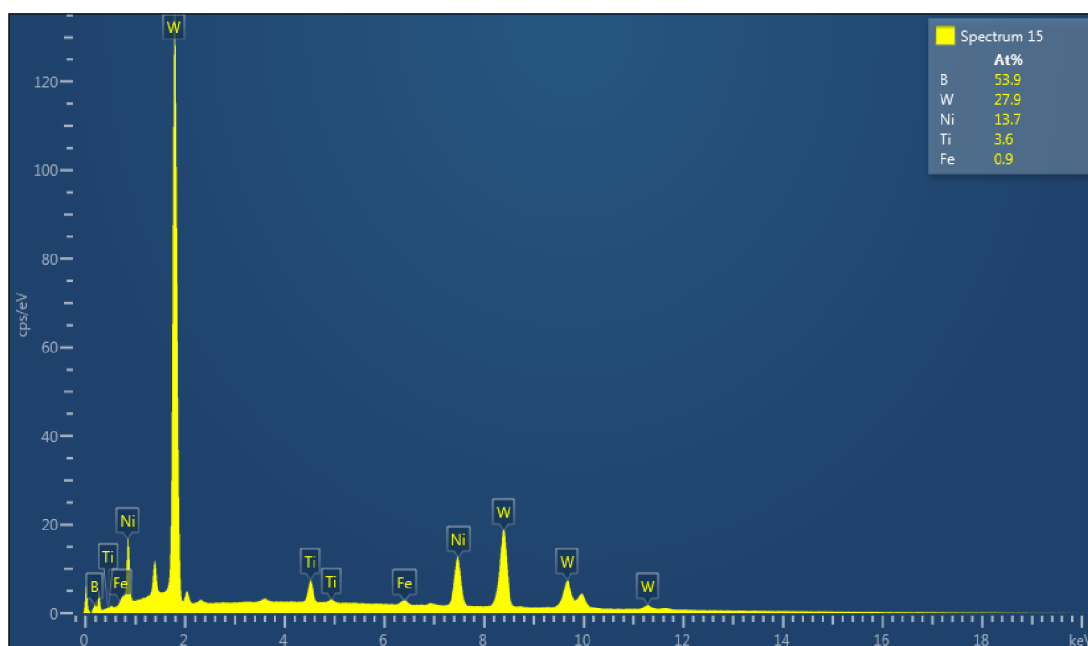
Obr. 5.31: Spektrální analýza zrna  $\text{TiB}_2$

Analýza tuhého roztoku (obr. 5.32), který vznikl na krajích zrn  $\text{TiB}_2$ , ukázala, že je roztok tvořen hlavně titanem, borem a wolframem, který do těchto míst difundoval. Nikl se v tomto roztoku vyskytoval pouze v minimálním množství.



Obr. 5.32: Spektrální analýza tuhého roztoku

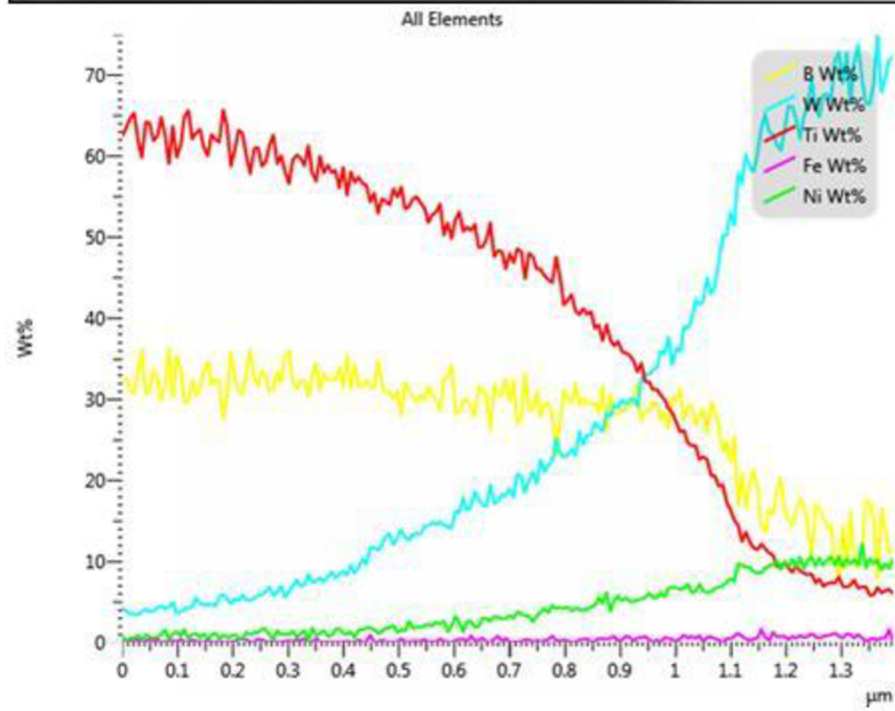
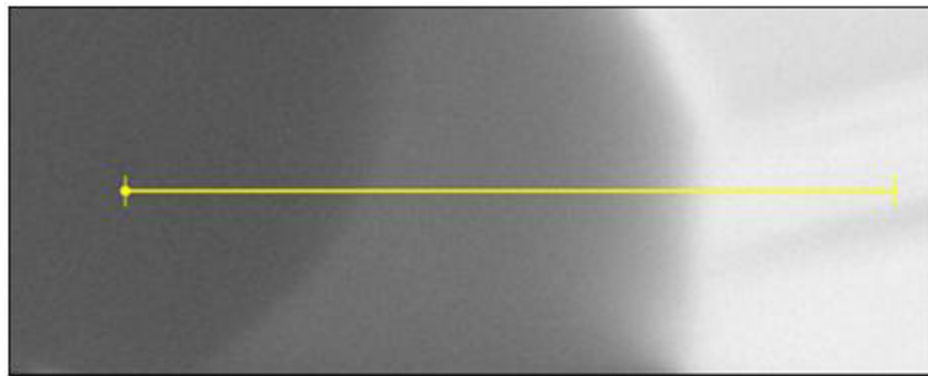
Oblast slitiny (obr. 5.33) obsahovala kromě wolframu a niklu relativně velké množství bóru a menší množství titanu. Dále se zde objevilo nepatrné množství železa, které se do slitiny dostalo při mechanickém legování z mlecích těles.



Obr. 5.33: Spektrální analýza zrna slitiny NiW

Na hranici mezi zrnem  $\text{TiB}_2$  a slitinou NiW byla provedena také liniová chemická analýza (obr. 5.34), která názorněji ukázala množství prvků v jednotlivých fázích materiálu a přehled o difuzi jednotlivých prvků při slinování.

Je zřejmé, že slitina v tomto materiálu netvoří pouze pojivo, které by zaplňovalo póry mezi zrna boridu, podobně jako je tomu v případě karbidu wolframu pojeného kobaltem. Ze snímku pořízených pomocí SEM je na okrajích zrn  $\text{TiB}_2$  patrná tvorba tuhého roztoku. Díky liniové analýze procházející přes rozhraní  $\text{TiB}_2$ -NiW vidíme, že do okrajů zrn  $\text{TiB}_2$  během slinování prodifundoval wolfram, který společně s titanem a borem vytvořil tuhý roztok. Tento tuhý roztok pak tvoří jakousi krustu, která obklopuje jádro zrna tvořeného pouze titanem a borem. Na druhou stranu titan a hlavně bor difundovali do zbytku slitiny NiW. Difuze niklu ze slitiny do zrn boridu byla minimální, překvapivé je proto detekované množství niklu ve zbytku slitiny, které je velice nízké a svědčí o pravděpodobné sublimaci niklu během slinovacího procesu díky působení vysoké teploty a nízkého tlaku (teplota tání niklu za normálního tlaku je  $1455\text{ }^\circ\text{C}$ ). Toto by mohlo vysvětlovat i pokles hustoty materiálů připravených za teplot  $1375\text{ }^\circ\text{C}$  a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  (viz tab. 5.5).



Obr. 5.34: Liniová chemická analýza přechodu ze zrna  $\text{TiB}_2$  do slitiny NiW

## 6 ZÁVĚRY

Úkolem této práce bylo navrhnout zejména optimální technologii mísení prášků  $\text{TiB}_2$  a NiW, která by měla zaručit připravení homogenní směsi. Na připravených kompozitních materiálech bylo cílem studovat vliv použitého způsobu legování a metody zhutnění na jejich mikrostrukturu a výsledné mechanické vlastnosti.

Na základě provedených experimentů zaměřených na hodnocení mikrostruktury a mechanických vlastností práškových směsí a slinutých materiálů, mohou být stanoveny tyto závěry:

- Při přípravě práškové směsi  $\text{TiB}_2$  a NiW společným mletím v planetovém kulovém mlýnu, je pro dosažení vyšší homogenity vhodnější použít slitinu NiW v nevyžíhaném stavu a vyšší energii mletí (250 ot/min) po delší čas (2 hodiny).
- Použitý rozsah teplot slinování neměl vliv na velikost  $\text{TiB}_2$  zrn a změna distribuce velikosti zrn byla ve všech případech vyhodnocena jako statisticky nevýznamná.
- Porozita byla velmi ovlivněna výší slinovací teploty, kde s rostoucí slinovací teplotou významně klesala. Závislost mechanických vlastností na porositě byla potvrzena.
- Při slinování kompozitního materiálu dochází na okrajích zrn  $\text{TiB}_2$  k tvorbě tuhého roztoku díky přítomnosti slitiny NiW, přičemž s rostoucí teplotou je množství tuhého roztoku vyšší. Rozhraní tvořené tímto tuhým roztokem vykazuje lepší vlastnosti, než hranice mezi samotnými zrny  $\text{TiB}_2$ , což má za následek zlepšování mechanických vlastností.
- Modul pružnosti i tvrdost jsou velmi závislé na hustotě materiálu a při vyšších slinovacích teplotách (nad 1350 °C) byly stanoveny na úrovni 500 GPa a 2000 HV10, což je v dobré shodě s očekávanými hodnotami.
- Pevnost v ohybu materiálu slinutého při 1300 °C byla kolem 300 MPa, při zvýšení slinovací teploty nad 1350 °C pevnost vzrostla na více než 800 MPa. Pevnost v ohybu je ovlivněna zejména velikostí defektů a vazbou mezi zrny. Díky zformování tuhého roztoku mezi zrny a slitinou došlo k upřednostnění transkrystalického porušení před interkrystalickým, což vedlo ke zvýšení lomové houževnatosti, potažmo pevnosti.
- Lomová houževnatost se lineárně zvyšovala s rostoucí slinovací teplotou a pro slinovací teplotu 1400 °C dosáhla úrovně 5 MPa.m<sup>1/2</sup>.
- Zvyšování slinovací teploty vedlo také k lepšímu zhutnění materiálu, zároveň však přispívalo k sublimaci niklu ze struktury. S přihlédnutím k těmto faktům byla slinovací teplota 1375 °C shledána jako nejvhodnější.



## LITERATURA

- [1] HUMÁR, Anton. *Materiály pro řezné nástroje*. Praha: MM Publishing, 2008. ISBN 978-80-254-2250-2.
- [2] *Proceedings of the 8th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials a collection of papers presented at the 8th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, January 15-18, 1984, Cocoa Beach, Florida*. Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1984. ISBN 9780470320570.
- [3] Řezné nástroje současnosti. [online]. 17.4.2002 [cit. 2016-05-13]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/rezne-nastroje-soucasnosti.html>
- [4] BASU, Bikramjit a Kantesh BALANI. *Advanced structural ceramics*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2011. ISBN 978-0-470-49711-1.
- [5] SKOTNICOVÁ, Kateřina. *Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáře, testy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3378-1.
- [6] SURYANARAYANA, C. *Mechanical alloying and milling*. New York: Marcel Dekker, c2004. Materials engineering (Marcel Dekker, Inc.), 22. ISBN 9780824741037.
- [7] CHANG, Isaac a Yuyuan ZHAO. *Advances in powder metallurgy: properties, processing and applications*. Oxford: Woodhead Publishing, 2013. Woodhead publishing series in metals and surface engineering, 60. ISBN 0857094203.
- [8] NEIKOV, Oleg a Stanislav NABOYCHENKO. *Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications*. New York: Elsevier, 2008. ISBN 9781856174220.
- [9] SŌMIYA, Shigeyuki. *Handbook of advanced ceramics*. Boston: Elsevier Academic Press, c2003. ISBN 0126546428.
- [10] KANG, Suk-Joong L. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. London: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 978-0-7506-6385-4.
- [11] RAHAMAN, M. N. *Sintering of ceramics*. Boca Raton, FL: CRC Press, c2008. ISBN 0849372860.
- [12] MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles, *Interinational Materials Reviews*, vol. 41, pp. 85-115, 1996.

- [13] PÖTTGEN, Rainer. *Intermetallics: synthesis, structure, function*. Bosten: De Gruyter, c2014. ISBN 978348685187.
- [14] KOCH, Carl. *Nanostructured materials: processing, properties, and applications*. 2nd ed. Norwich, NY: William Andrew Pub., c2007. ISBN 0815515340.
- [15] BOLJANOVIC, Vukota. *Metal shaping processes: casting and molding, particulate processing, deformation processes, and metal removal*. New York: Industrial Press, c2010. ISBN 0831133805.
- [16] CAMPBELL, F. C. *Metals fabrication: understanding the basics*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2013. ISBN 162708018X.
- [17] LOW, It-Meng. *Advances in ceramic matrix composites*. Philadelphia: Woodhead Pub., 2014. Woodhead Publishing series in composites science and engineering. ISBN 0857091204.
- [18] LOW, It-Meng, Y SAKKA a C HU. *MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments*. Hershey, PA: Engineering Science Reference, an imprint of IGI Global, 2013. ISBN 9781466640665.
- [19] ZHIGANG, Z. F. *Sintering of advanced materials: fundamentals and processes*. Oxford: Woodhead, c2010. Woodhead publishing in materials. ISBN 978-1-84569-562-0.
- [20] KING, Alan G. *Ceramic technology and processing*. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, 2002. ISBN 0815514433.
- [21] KOPELIOVICH, Dmitri. *Flexural strength tests of ceramics*. 2010, [online, cit. 20.5.2016].  
URL: [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=ceramic\\_properties\\_and\\_tests](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=ceramic_properties_and_tests)
- [22] BUSCHOW, K. H. J. *Encyclopedia of materials: science and technology*. New York: Elsevier, 2001. ISBN 0080431526.
- [23] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, c2003. ISBN 80-7204-283-1.
- [24] DLOUHÝ, Ivo. *Lomová houževnatost křehkých materiálů: Fracture toughness of brittle materials : teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Materiálové inženýrství*. Brno: VUTIUM, 2008. ISBN 978-80-214-3737-1.
- [25] *Диаграмма состояния системы Ni-W*. [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Ni-W.php>.

- [26] European Committee for Standardization, Brussels: *CEN EN 843-4 – Advanced technicalceramics – Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature –Part 1: Determination of elastic moduli*. 2005, CEN 843-4.
- [27] European Committee for Standardization, Brussels: *CEN EN 843-4 – Advanced technicalceramics – Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature –Part 4: Knoop and Rockwell superficial hardness*. 2005, CEN 843-4.
- [28] European Committee for Standardization, Brussels: *CEN EN 843-4 – Advanced technicalceramics – Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature –Part 1: Determination of flexural strength*. 2005, CEN 843-4.
- [29] ČSN P CEN/TS 14425-5. *Speciální technická keramika - Zkušební metody pro stanovení houževnatosti v lomu monolitické keramiky - Část 5: Metoda zkoušky v ohybu se zářezem V (SEVNB)*. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [30] CHLUP, Z., BAČA, L., HALASOVÁ, M., NEUBAUER, E., HADRABA, H., STELZER, N., ROUPOVCOVÁ, P., Effect of metallic dopants on the microstructure and mechanical properties of TiB<sub>2</sub>. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2015, [cit.2016-3-23], s.2745-2754.

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

at. %	[%]	Atomová procenta
A	[mm <sup>2</sup> ]	Plocha povrchu částic
B	[mm]	Šířka vzorku
D	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Koeficient difuze
D <sub>0</sub>	[-]	Frekvenční faktor
dc/dx	[kg.m <sup>-3</sup> m <sup>-1</sup> ]	Gradient koncentrace
E	[GPa]	Modul pružnosti
f <sub>f</sub>	[Hz]	Vlastní frekvence příčného kmitání
F <sub>max</sub>	[N]	Maximální naměřená síla
H <sub>d</sub>	[J]	Aktivační entalpie difuze
hm. %	[%]	Hmotnostní procenta
J	[mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Hustota difuzního toku
L	[mm]	Vzdálenost podpěr
m	[kg]	Hmotnost vzorku
m <sub>k</sub>	[kg]	Hmotnost vzorku ponořeného ve vodě
R	[J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ]	Molární plynová konstanta
T	[°C, K]	Teplota
t	[mm]	Tloušťka vzorku
T <sub>1</sub>	[-]	Korekční faktor
T <sub>m</sub>	[°C, K]	Teplota tání
W	[mm]	Výška vzorku
ρ	[g/cm <sup>3</sup> ]	Hustota vzorku
ρ <sub>k</sub>	[g/cm <sup>3</sup> ]	Hustota kapaliny
γ	[N/m]	Povrchové napětí
γA	[J]	Volná energie systému

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

<b>AV</b>	Akademie Věd
<b>BPR</b>	Ball to Powder Ratio (poměr hmotností mlecích koulí a mletého prášku)
<b>BSE</b>	Back Scattered Electrons (zpětně odražené elektrony)
<b>CNB</b>	Chevron Notched Beam (těleso s vrubem typu chevron)
<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectroscopy (energieově disperzní spektroskopie)
<b>FAST</b>	Field Assisted Sintering Techniques (slinování s využitím externího pole)
<b>FFT</b>	Fast Fourier transform (rychlá Fourierova transformace)
<b>HIP</b>	Hot Isostatic Pressing (izostatické lisování za tepla)
<b>ODS</b>	Oxide Dispersion-Strengthened (zpevnění způsobené oxidickou disperzí)
<b>RHP</b>	Rapid Hot Pressing (rychlé spékání za použití tlaku)
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscope (elektronový rastrovací mikroskop)
<b>SHS</b>	Self-propagating High-temperature Synthesis (metoda pro výrobu anorganických sloučenin pomocí exotermických reakcí)
<b>SK</b>	Slinutý karbid
<b>SPS</b>	Spark Plasma Sintering (slinování plasmovým výbojem)
<b>UHTCs</b>	Ultra-High Temperature Ceramics (ultra-vysokoteplotní keramiky)

## SEZNAM OBRÁZKŮ

- 2.2 Řezné destičky ze Sialonu
- 2.3 Schéma čelistového drtiče
- 2.4 Schémata způsobů atomizace taveniny
- 2.5 Kolize mlecích těles při legování
- 2.6 Atritor
- 2.7 Jevy provázející slinování
- 2.8 Tok hmoty při slinování
- 2.9 Fáze slinovacího procesu
- 2.10 Vývoj pórů v průběhu slinování
- 2.11 HIP
- 2.12 SPS
- 2.13 Mikrovlnné slinování
- 2.14 Zatěžování vzorku ohybem
- 2.15 Vzorky pro zkoušku lomové houževnatosti
- 4.1 Binární diagram Ni-W
- 4.2 Schéma vzorků a značení
- 4.3 Obrazová analýza zbytkové slitiny NiW
- 4.4 Obrazová analýza tuhého roztoku
- 4.5 Obrazová analýza velikosti zrn
- 4.6 Zkouška pevnosti v ohybu (třibodový ohyb)
- 5.1 Mikrostruktura prášku slitiny NiW
- 5.2 Směs prášků  $TiB_2+NiW$  žíhaná
- 5.3 Směs prášků  $TiB_2+NiW$
- 5.4 Směs prášků  $TiB_2+NiW$
- 5.5 Mikrostruktura vzorků slinutých při 1300 °C a 1350 °C, zvětšení 240x
- 5.6 Mikrostruktura vzorků slinutých při 1375 °C a 1400 °C, zvětšení 240x
- 5.7 Vzorek slinutý při 1300 °C, různá místa, zvětšení 240x
- 5.8 Mikrostruktura vzorků 1300 °C a 1350 °C, (SEM-BSE) zvětšení 100x
- 5.9 Mikrostruktura vzorků 1375 °C a 1400 °C, (SEM-BSE) zvětšení 100x
- 5.10 Mikrostruktura vzorků 1300 °C a 1350 °C, (SEM-BSE) zvětšení 3000x
- 5.11 Mikrostruktura vzorků 1375 °C a 1400 °C, (SEM-BSE) zvětšení 3000x
- 5.12 Obr. analýza pórovitosti vzorku 1300 °C, zvětšení 240x
- 5.13 Obr. analýza pórovitosti vzorku 1350 °C, zvětšení 240x
- 5.14 Obr. analýza pórovitosti vzorku 1375 °C, zvětšení 240x
- 5.15 Obr. analýza pórovitosti vzorku 1400 °C, zvětšení 240x
- 5.16 Distribuce velikosti zrn  $TiB_2$  pro vzorky 1300 °C a 1350 °C
- 5.17 Distribuce velikosti zrn  $TiB_2$  pro vzorky 1375 °C a 1400 °C
- 5.18 Závislost hustota-teplota slinování
- 5.19 Závislost modul pružnosti-teplota slinování
- 5.20 Závislost modul pružnosti-teoretická hustota

- 5.21 Závislost tvrdost-teplota slinování
- 5.22 Závislost pevnost v ohybu-teplota slinování
- 5.23 Závislost pevnost v ohybu-teoretická hustota
- 5.24 Závislost lomová houževnatost-teplota slinování
- 5.25 Lomová plocha tělesa CNB (1300 °C) zvětšení 1000x a 5000x
- 5.26 Lomová plocha tělesa CNB (1350 °C) zvětšení 1000x a 5000x
- 5.27 Lomová plocha tělesa CNB (1375 °C) zvětšení 1000x a 5000x
- 5.28 Lomová plocha tělesa CNB (1400 °C) zvětšení 1000x a 5000x
- 5.29 Snímek vtisku po indentoru
- 5.30 Snímek s místy chemické analýzy
- 5.31 Spektrální analýza zrna TiB<sub>2</sub>
- 5.32 Spektrální analýza tuhého roztoku
- 5.33 Spektrální analýza zrna slitiny NiW
- 5.34 Liniová chemická analýza

## **SEZNAM TABULEK**

- 2.1 Srovnání tvrdosti boridů při různých teplotách
- 2.2 Srovnání vybraných charakteristik nejčastěji používaných boridů
- 2.3 Srovnání měrného modulu pružnosti oceli a  $\text{TiB}_2$
- 4.1 Určení teoretické hustoty kompozitního materiálu
- 5.1 Naměřené hodnoty tvrdosti slitiny NiW
- 5.2 Naměřené hodnoty tvrdosti vyžíhané slitiny NiW
- 5.3 Pórovitost podle obrazové analýzy
- 5.4 Přehled výsledků obrazové analýzy
- 5.5 Parametry log-normálního rozdělení
- 5.6 Přehled hustot jednotlivých materiálů