



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

# PRÁŠKOVÁ METALURGIE A ZÁKLADY PROCESU SLINOVÁNÍ

POWDER METALLURGY AND FUNDAMENTALS OF SINTERING PROCESS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

JAROSLAV FOLTÝNEK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. LADISLAV ČELKO, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2010/11

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Jaroslav Foltýnek

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

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 bakalářské práce:

### **Prášková metalurgie a základy procesu slinování**

v anglickém jazyce:

### **Powder Metallurgy and Fundamentals of Sintering Process**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Prášková metalurgie je progresivní technologií, na jejímž počátku bývá upravován prášek nebo směs prášků s cílem vytvořit výsledný produkt, kterým bývá kompaktní materiál o předpokládaném chemickém složení a nebo požadovaná součást výsledného tvaru. Materiály připravované touto technologií však obsahují řadu vad, jejichž vznik je nejčastěji zaznamenán v průběhu tzv. procesu slinování. Podrobnější pochopení podstaty procesu slinování zejména v oblasti kovových materiálů, volba vhodné metodiky, návrh a optimalizace podmínek tohoto procesu budou úkolem pro vypracování literární rešerše na dané téma.

Cíle bakalářské práce:

Cílem práce je seznámit studenta s technologií práškové metalurgie kovových materiálů a základními principy tvorby vysokoškolských kvalifikačních prací na odpovídající technické úrovni.

Seznam odborné literatury:

1. KANG, S.L. Sintering, Densification, Grain Growth and Microstructure, Elsevier, England 2005
2. GERMAN, R.M. Sintering Theory and Practice, Wiley, Canada 1996
3. [http://en.wikipedia.org/wiki/Powder\\_metallurgy](http://en.wikipedia.org/wiki/Powder_metallurgy)

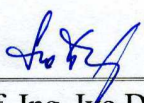
Vedoucí bakalářské práce: Ing. Ladislav Čelko, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2010/11.

V Brně, dne 21.11.2010

L.S.



  
prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
Ředitel ústavu

  
prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.  
Děkan

### Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma “Prášková metalurgie a základy procesu slinování” zpracoval samostatně, za použití uvedené literatury a dle pokynů vedoucího bakalářské práce.

V Brně, 21. května 2011.

.....

## Poděkování

Děkuji tímto vedoucímu bakalářské práce Ing. Ladislavu Čelkovi, Ph.D. a Ing. Lence Klakurkové, Ph.D. za cenné rady a připomínky při řešení bakalářské práce.

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá problematikou práškové metalurgie a procesu slinování kovových materiálů. Práce je literární rešerší, která obsahuje základní komplexní náhled na celý průběh výroby konečného výrobku práškovou metalurgií a to od počáteční přípravy práškového materiálu až po hotový produkt. Samotný proces slinování je v práci rozdělen na dvě základní kategorie, slinování v tuhé fázi a slinování v kapalně fázi.

## **ABSTRACT**

The bachelor thesis deals with the powder metallurgy and sintering process of metallic materials. The work is a recherche on this topic and includes a basic comprehensive insight into the entire production process consisting of the overview on the material powder processing techniques, introduction of the basic parameters of sintering process and mechanisms involved during sintering influencing the final compact product formation. The sintering process is in work divided into two basic categories, solid state and liquid-phase sintering.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Slinování, zhutňování, růst zrna, smrštění, difuze.

## **KEY WORDS**

Sintering, Compaction, Grain growth, Shrinkage, diffusion.

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP**

FOLTÝNEK, J. *Prášková metalurgie a základy procesu slinování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 73 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Ladislav Čelko, Ph.D.

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

|                                       |                                                    |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------|
| $\alpha$ [-]                          | exponent slinovacího mechanismu                    |
| $\gamma$ [N.mm <sup>-1</sup> ]        | povrchové napětí                                   |
| $\gamma$ [J.mol <sup>-1</sup> ]       | povrchová energie na rozhraní                      |
| $\gamma_i$ [J.mol <sup>-1</sup> ]     | fázová energie krystalografické roviny             |
| $\gamma_l$ [J.mol <sup>-1</sup> ]     | povrchová energie taveniny                         |
| $\gamma_s$ [J.mol <sup>-1</sup> ]     | povrchová energie pevné fáze                       |
| $\delta_b$ [mm]                       | tloušťka difuzního rozhraní                        |
| $\delta_s$ [mm]                       | tloušťka rozhraní při povrchové difuzi             |
| $\dot{\epsilon}$ [m.s <sup>-1</sup> ] | rychlost růstu krčku                               |
| $\eta$ [Pa.s]                         | kinematická viskozita materiálu                    |
| $\theta$ [°]                          | úhel smáčení, polovina vrcholového úhlu nad krčkem |
| $\theta_{cr}$ [°]                     | kritický úhel smáčení                              |
| $\lambda$ [mm]                        | střední dráha atomů plynu                          |
| $\mu_a$ [J.mol <sup>-1</sup> ]        | chemický potenciál atomu                           |
| $\mu_i$ [J.mol <sup>-1</sup> ]        | chemický potenciál komponenty                      |
| $\mu_v$ [J.mol <sup>-1</sup> ]        | chemický potenciál vakancí                         |
| $\sigma$ [mm]                         | plocha                                             |
| $\sigma$ [N.mm <sup>-1</sup> ]        | povrchové napětí                                   |
| $\psi$ [°]                            | kontaktní úhel                                     |
| $\phi$ [°]                            | úhel vzepětí                                       |
| $\Omega$ [J.mol <sup>-1</sup> ]       | termodynamický potenciál                           |
| $a$ [mm]                              | poloměr částice, poloměr částice na začátku růstu  |
| $\bar{a}$ [mm]                        | poloměr částice na konci růstu                     |
| $A$ [mm <sup>2</sup> ]                | celková plocha rozhraní                            |
| $A$ [mm <sup>2</sup> ]                | plocha krčku                                       |
| $A_i$ [mm <sup>2</sup> ]              | plocha v krystalografické rovině                   |
| $B_a$ [s <sup>-1</sup> ]              | mobilita atomů                                     |
| $C_a$ [at.%]                          | koncentrace atomů                                  |
| $C_a$ [mol <sup>-1</sup> ]            | koncentrační gradient na začátku růstu             |

|                                          |                                                            |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $C_a^-$ [at. %]                          | koncentrační gradient na konci růstu                       |
| $C_{v,\infty}$ [mol <sup>-1</sup> ]      | rovnovážná koncentrace vakancí                             |
| $C_\infty$ [at. %]                       | rovnovážná koncentrace v rovnovážném termodynamickém stavu |
| $\nabla C_v$ [mol <sup>-1</sup> ]        | gradient koncentrace vakancí                               |
| $d$ [kg.m <sup>-3</sup> ]                | hustota materiálu                                          |
| $D$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]   | koeficient difuze                                          |
| $D_a$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ] | koeficient difuze atomů                                    |
| $D_b$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ] | difuzní koeficient hranice zrn                             |
| $D_g$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ] | difuzivita plynných atomů                                  |
| $D_l$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ] | koeficient mřížkové difuze                                 |
| $D_s$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ] | koeficient povrchové difuze                                |
| $D_v$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ] | koeficient difuze vakancí                                  |
| $E$ [J]                                  | povrchová energie                                          |
| $F$ [J]                                  | Helmholtzova volná energie                                 |
| $F$ [Pa]                                 | tlak                                                       |
| $F_1$ [Pa]                               | tlak vnějšího prostředí                                    |
| $F_2$ [Pa]                               | povrchové napětí taveniny                                  |
| $G$ [J]                                  | Gibbsova energie                                           |
| $h$ [mm]                                 | hloubka vniku jedné částice do druhé                       |
| $H$ [J]                                  | entalpie                                                   |
| $J$ [mol.dm <sup>-3</sup> ]              | difuzní tok                                                |
| $J_{vac.}$ [mol.dm <sup>-3</sup> ]       | difuzní tok vakancí                                        |
| $J_{atom.}$ [mol.dm <sup>-3</sup> ]      | difuzní tok atomů                                          |
| $K$ [-]                                  | konstanta mobility atomů na rozhraní                       |
| $K_0$ [-]                                | parametr růstu zrna                                        |
| $l$ [mm]                                 | délka povrchu, vzdálenost mezi částicemi                   |
| $L$ [mm]                                 | dráha difuze                                               |
| $m$ [g]                                  | hmotnost                                                   |
| $m, n$ [-]                               | materiálová konstanta                                      |
| $M$ [kg.mol <sup>-1</sup> ]              | molární hmotnost                                           |

|                                             |                                                  |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| $n_i$ [-]                                   | počet molárních částic                           |
| $p$ [Pa]                                    | tlak nasycených par                              |
| $P_{apl.}$ [Pa]                             | vnějších tlak                                    |
| $p_{\infty}$ [Pa]                           | tlak v rovnovážném termodynamickém stavu         |
| $\Delta P$ [Pa]                             | rozdíl tlaku                                     |
| $r$ [mm]                                    | poloměr zakřivení                                |
| $R$ [mm]                                    | poloměr částice                                  |
| $R$ [J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ] | univerzální plynová konstanta                    |
| $S$ [J·K <sup>-1</sup> ]                    | entropie                                         |
| $S$ [mm <sup>2</sup> ]                      | povrch                                           |
| $\Delta s$ [mm]                             | vzdálenost při posunutí                          |
| $t$ [hod]                                   | čas                                              |
| $T$ [K]                                     | termodynamická teplota                           |
| $V$ [kg·m <sup>-3</sup> ]                   | objem                                            |
| $V_m$ [g·mol <sup>-1</sup> ]                | molární hmotnost tuhé fáze                       |
| $V_m'$ [g·mol <sup>-1</sup> ]               | molární hmotnost vakancí                         |
| $V_m^{\alpha}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]       | molární hmotnost fází                            |
| $x$ [mm]                                    | šířka krčku                                      |
| $y$ [-]                                     | konstanta zahrnující změny v kinetice zhutňování |

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

|     |                                                           |
|-----|-----------------------------------------------------------|
| HIP | Izostatické lisování za tepla (Hot Isostatic Pressing)    |
| CIP | Izostatické lisování za studena (Cold Isostatic pressing) |
| SPS | Slinování plazmovým výbojem (Spark Plasma Sintering)      |
| LSW | Lifshitz-Slyozov-Wagnerova teorie                         |



## OBSAH

|          |                                                                  |           |
|----------|------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>ÚVOD .....</b>                                                | <b>15</b> |
| <b>2</b> | <b>VÝROBA PRÁŠKŮ A JEJICH ÚPRAVA .....</b>                       | <b>17</b> |
| 2.1      | Mletí a drcení.....                                              | 17        |
| 2.2      | Rozprašování tekutého kovu (atomizace) .....                     | 18        |
| 2.3      | Chemická příprava prášku.....                                    | 20        |
| <b>3</b> | <b>ZHUTŇOVÁNÍ PRÁŠKŮ .....</b>                                   | <b>21</b> |
| 3.1      | Lisování .....                                                   | 21        |
| 3.1.1    | Jednoosé lisování.....                                           | 21        |
| 3.1.2    | Izostatické lisování .....                                       | 22        |
| 3.2      | Válcování.....                                                   | 23        |
| 3.3      | Protlačování (extruze) .....                                     | 24        |
| 3.4      | Kování .....                                                     | 24        |
| 3.5      | Slinování plazmovým výbojem - SPS (Spark Plasma Sintering) ..... | 25        |
| 3.6      | Další metody.....                                                | 26        |
| <b>4</b> | <b>SLINOVÁNÍ .....</b>                                           | <b>27</b> |
| 4.1      | Druhy slinování .....                                            | 28        |
| 4.2      | Hnací síla a základní jevy.....                                  | 29        |
| <b>5</b> | <b>TERMODYNAMIKA ROZHRAŇÍ.....</b>                               | <b>31</b> |
| 5.1      | Povrchová energie .....                                          | 31        |
| 5.2      | Povrchové napětí a povrchová energie.....                        | 31        |
| 5.3      | Termodynamika zakřiveného rozhraní.....                          | 32        |
| <b>6</b> | <b>TYPICKÁ MIKROSTRUKTURA PO PROCESU SLINOVÁNÍ .....</b>         | <b>34</b> |
| 6.1      | Povrchové napětí a mikrostruktura.....                           | 34        |
| 6.2      | Úhel smáčení .....                                               | 34        |
| 6.3      | Úhel vzepětí.....                                                | 35        |
| 6.4      | Mikrostruktura (tvar krčků).....                                 | 36        |
| <b>7</b> | <b>SLINOVÁNÍ V PEVNÉM STAVU .....</b>                            | <b>37</b> |
| 7.1      | Dvoučásticový model .....                                        | 38        |
| 7.1.1    | Obecné rysy slinování v pevném stavu .....                       | 39        |
| 7.1.2    | Geometrie .....                                                  | 39        |
| 7.1.3    | Hnací síla .....                                                 | 40        |
| 7.1.4    | Difuze atomů .....                                               | 42        |
| 7.2      | Kinetika slinování.....                                          | 43        |
| 7.2.1    | Difuze atomovou mřížkou z hranic zrn .....                       | 44        |
| 7.2.2    | Difuze na hranici zrn z hranic zrn .....                         | 44        |
| 7.2.3    | Viskózní tok.....                                                | 45        |
| 7.2.4    | Povrchová difuze z povrchu částic .....                          | 46        |
| 7.2.5    | Mřížková difuze z povrchu částic.....                            | 46        |
| 7.2.6    | Odpařování / Kondenzace .....                                    | 47        |
| 7.2.7    | Difuze plynů .....                                               | 48        |
| 7.3      | Vliv proměnných na kinetiku slinování .....                      | 49        |
| 7.3.1    | Velikost zrna.....                                               | 49        |
| 7.3.2    | Teplota .....                                                    | 50        |

|          |                                                              |           |
|----------|--------------------------------------------------------------|-----------|
| 7.3.3    | Tlak .....                                                   | 50        |
| 7.3.4    | Chemické složení .....                                       | 51        |
| 7.4      | Slinovací diagramy .....                                     | 51        |
| <b>8</b> | <b>SLINOVÁNÍ S KAPALNOU FÁZÍ.....</b>                        | <b>52</b> |
| 8.1      | Základní jevy .....                                          | 53        |
| 8.2      | Vzlínavost v kapalně fázi slinování.....                     | 54        |
| 8.3      | Růst zrna v tekutém prostředí.....                           | 57        |
| 8.3.1    | Lifshitz-Slyozov-Wagnerova (LSW) teorie.....                 | 57        |
| 8.3.2    | Mechanismus růstu zrna řízený difuzí .....                   | 58        |
| 8.3.3    | Růst zrna řízený reakcí na rozhraní.....                     | 59        |
| 8.3.4    | Nedostatky LSW teorie .....                                  | 60        |
| 8.4      | Tvar zrna v prostředí taveniny.....                          | 61        |
| 8.5      | Zhutňovací modely a teorie .....                             | 61        |
| 8.5.1    | Klasický třístupňový model a teorie .....                    | 62        |
| 8.5.2    | Model vyplňování pórů.....                                   | 65        |
| 8.5.3    | Uzavřené plyny a plnění pórů .....                           | 69        |
| 8.6      | Obecné doporučení pro slinovatelnost kompaktního vzorku..... | 70        |
| <b>9</b> | <b>ZÁVĚR .....</b>                                           | <b>71</b> |
|          | <b>POUŽITÁ LITERATURA .....</b>                              | <b>72</b> |

# 1 ÚVOD

Prášková metalurgie je progresivní technologií výroby materiálů a výrobků s požadovanými vlastnostmi, jedná se o materiály tzv. na míru. Vlastnosti konečného produktu vyplývají z práškových směsí a z podmínek slinovacího procesu. Morfologie prášku se dá rozlišit dle použité metody přípravy. Prášky se připravují mletím, drcením, atomizací (rozprašováním taveniny do chladicího média), případně chemickou cestou. Po přípravě prášků následuje čištění, nebo aktivace povrchů zrn. Dále následuje formování a zhutnění, či přímo slinování do podoby finálního produktu. Ke zhutnění prášků se využívá např. metoda lisování, válcování, extruze a kování. Samotný slinovací proces může být realizován několika způsoby, a to samostatným působením tlaku, jen teploty, nebo jejich kombinací. Při slinování pouhým působením tlaku potřebujeme vyvinout značnou sílu, stejný problém je při teplotním slinování, kde potřebujeme ohřev na vysokou teplotu. Proto se nejčastěji využívá kombinace teploty a tlaku, redukce teploty snižuje růst zrn ve struktuře. Slinování probíhá tedy za působení teploty a tlaku v tuhé fázi, nebo částečně v tavenině. Při slinování dochází k růstu polyedrických zrn, kterými je tvořena i výsledná struktura. Slinování v tuhé fázi se využívá pro materiály s vysokou teplotou tavení, nevýhodou slinování v tuhém stavu je poměrně větší porozita než u slinování za vzniku kapalně fáze. Slinování za vzniku kapalně fáze se používá u materiálu s nižší teplotou tavení, nebo u materiálů, ke kterým je přidána přísada s nižší teplotou tavení. Z přísadového materiálu je působením teploty vytvořena tavenina, která obalí částice. Přísadová látka zaplňuje póry, a tím zvyšuje hustotu materiálu, což zvyšuje mechanické vlastnosti výrobku. Srovnání morfologie výrobku vyrobeného slinováním v tuhém stavu a slinováním s kapalnou fází je patrný rozdíl ve struktuře. Při slinování za vzniku kapalně fáze je struktura tvořena oblými zrny, mezi kterými je zatuhlá tavenina, zatím co při slinování pevné fáze je struktura tvořena množstvím hran a zlomů.

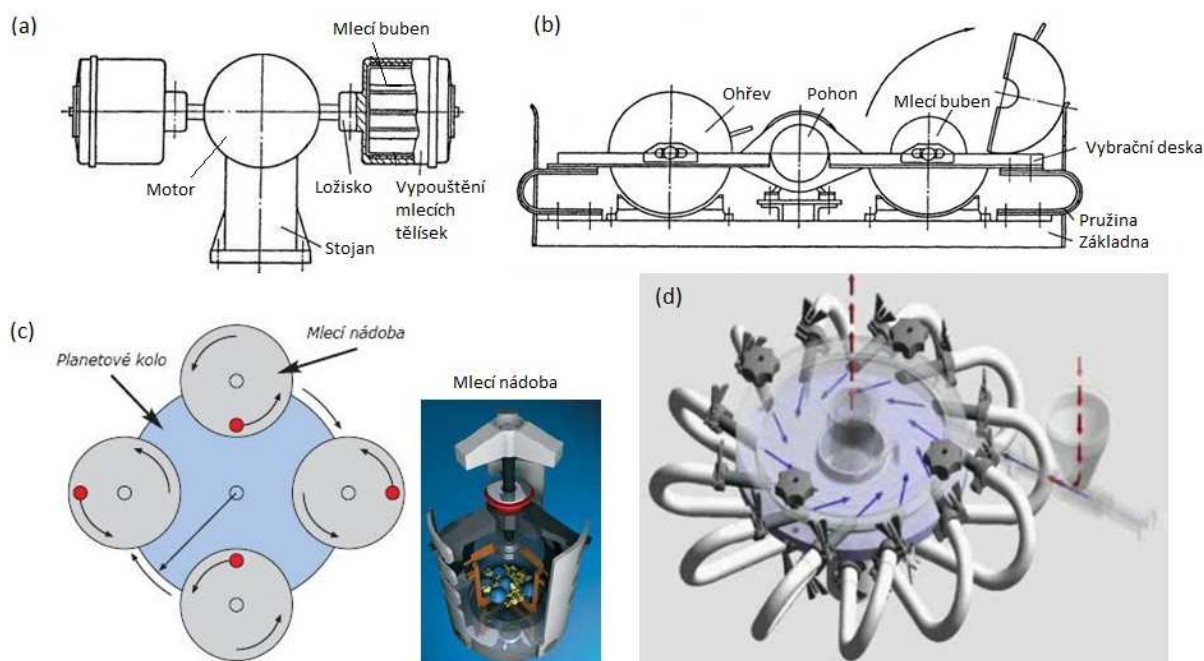
Výrobky vyráběné práškovou metalurgií mají výhody i nevýhody oproti ostatním metodám. Mezi jejich nevýhody patří nároky na zařízení, které zprostředkovávají slinovací proces a to hlavně při dolisování pomocí tlaku musí materiál stroje převádět vysoké napětí a teplotu. Další nevýhodou je nižší hutnost tedy nižší pevnost díky tvorbě pórů. Naopak výhodami práškové metalurgie jsou rychlé výrobní časy a vysoká přesnost hotového výrobku, hospodárnost – nemusí se dosahovat tak vysokých teplot jako třeba při lití. Získáme materiál s požadovaným chemickým složením i s požadovanou strukturou (porozitou). Metoda je vhodná i pro spojování neslévatelných materiálů [1].

Prášková metalurgie prožívá obrovský vzestup. Produkty práškové metalurgie jsou zastoupeny snad ve všech odvětvích [2]. V leteckém průmyslu např. komponenty pro motory, kde jsou práškovou metalurgií vyráběna oběžná kola, v automobilovém průmyslu např. ozubená kola v převodovkách, kluzná ložiska, brzdové destičky. Ve strojírenství řezné nástroje, různé upínky, pouzdra. Práškovou metalurgií lze připravit vysoce pevné hliníkové slitiny a to i s pevností v tahu přesahující 800MPa. Tyto slitiny mají vynikající poměr pevnost vs. hmotnost, a proto se využívají v leteckém průmyslu. Slinované oceli obsahují hlavně uhlík a nikl, ale i často měď a fosfor, přičemž poslední dva jmenované prvky mohou být v některých provozech nežádoucí [3]. Pro slinování hliníkových slitin se využívá kapalné fáze, schopné narušit extrémně stabilní film oxidu hlinitého pokrývající hliníkové částice [4].

## 2 VÝROBA PRÁŠKŮ A JEJICH ÚPRAVA

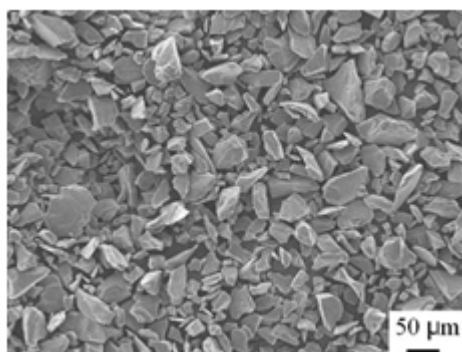
### 2.1 Mletí a drcení

Jedná se o mechanický způsob přípravy výchozího polotovaru, tj. prášku či práškových směsí, pro následný proces slinování. Rozměrné částice čistých kovů, slitin a nebo keramik jsou drceny za současného působení mechanických a odstředivých sil. Tyto techniky nalézají využití zejména u velmi tvrdých a křehkých materiálů s vysokou teplotou tavení. Vlastní proces přípravy tak lze realizovat v okolní atmosféře, inertních či reaktivních plynných atmosférách nebo v atmosférách mokrých či imerzních. V průběhu mletí a drcení lze rovněž za určitých podmínek legovat povrch či objem kovových práškových směsí vhodnými prvky. Nevýhoda této metody spočívá v možné kontaminaci požadovaných práškových směsí tvrdých materiálů, materiálem mlecích těles. Používaná zařízení pro mletí a drcení lze rozdělit na mlýny kulové (obr. 1a), planetové-kulové (obr. 1b), vibrační (obr. 1c) a vzducho-tryskové (obr. 1d), tzv. atritory. Planetové kulové mlýny jsou schopny oproti běžně využívaným kulovým a vibračním mlýnům vytvořit prášek o velikosti zrna do  $1\text{ }\mu\text{m}$  a uspořit tak až 60% časové dotace určené na jeho přípravu [2, 5, 6, 8].

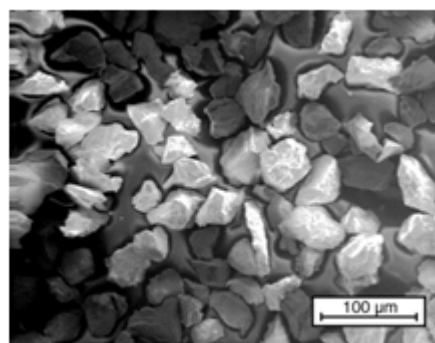


Obr. 1 Zařízení pro mletí a drcení (a) Kulový mlýn, (b) Vibrační mlýn [6], (c) Planetový-kulový mlýn [5] a (d) Vzducho-tryskový mlýn [7]

Výsledné prášky či práškové směsi po mletí a drcení lze charakterizovat neglobulární morfologií a obsahem značného množství lomových ploch, viz obr. 2a a 2b což může být nežádoucí při slinovacím procesu. Mletí a drcení je vhodné pro kovové i nekovové materiály a výhodné pro materiály s vysokou teplotou tavení. Avšak materiál mlecí komory a mlecích těles se opotřebovává a může ovlivnit čistotu výsledného prášku.



a) drcený TiO<sub>2</sub> [9]

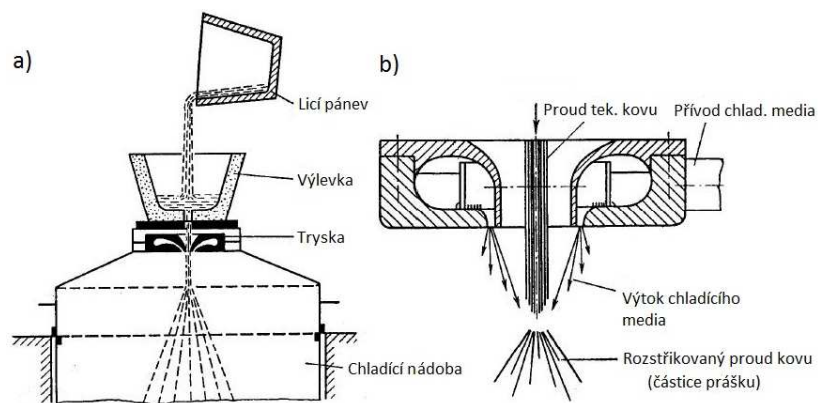


b) mletý Fe-Al prášek [10]

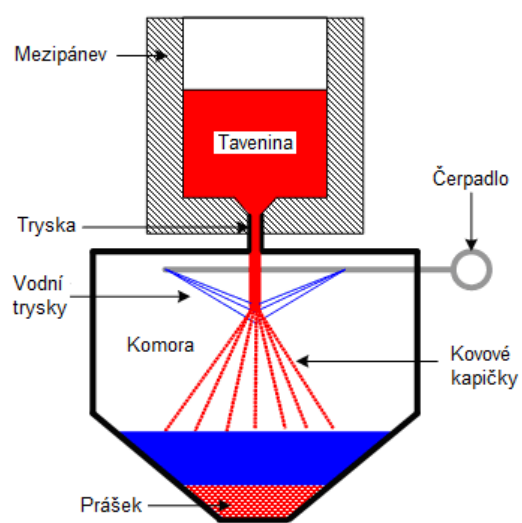
*Obr. 2 (a) a (b) Výsledná struktura při mletí a drcení*

## 2.2 Rozprašování tekutého kovu (atomizace)

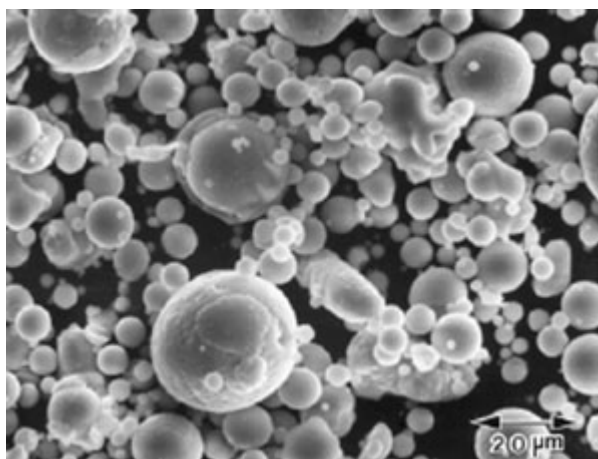
Jedná se technologii přípravy prášků, kdy dochází k rozpadu proudu taveniny za vzniku tuhých částic. Tavenina je rozprašována do chladicí nádoby pomocí média (voda, plyn, olej) nebo mechanicky (odstředivé rozstřikování). Vznikají tak globulární částice. Tento globulární tvar částic je výhodnější pro následný proces slinování. Metoda je vhodná pro materiály s nízkou teplotou tavení nebo pro materiály, které nelze mechanicky mlít a drtit. Pro materiály s vysokou teplotou tavení je z hlediska energetického lepší mechanické mletí a drcení. Rozprašování taveniny je metodou vysoce produktivní a lze ji relativně dobře automatizovat. Principiálně je rozprašování vodou, olejem a plynem stejné. Hlavní rozdíl spočívá v ochlazovací rychlosti použitého media. Při rozprašování tlakem vody lze, v důsledku vyšší ochlazovací rychlosti, získat jemnější zrnitost prášku než u rozprašování plynem. Pro materiály jako je hliník, který má tendenci k samovznícení je vhodné provádět rozstřikování pomocí inertního plynu (jako např. dusík, argon). Tato metoda je široce využívána pro kovové materiály. Hlavní nevýhodou je složitost zařízení a potřeba ohřevu na lící teplotu [6, 13, 14].



Obr. 1.2.1 Zařízení pro stříkání prášků: a) schéma zařízení; b) atomizér [6]



Obr. 1.2.2 Schéma vodní atomizace [13]



Obr. 1.2.3 Morfologie atomizovaného FeAl [15]

## 2.3 Chemická příprava prášku

Prvními metodami jsou chemické redukce a rozklady. Výsledkem chemické redukce a následného rozkladu je požadovaný prášek či prášková směs. Využité redukční činidlo může být v plynném nebo tuhém stavu. Pro výrobu prášků se nejčastěji využívá redukčně-oxidačních reakcí. Pro výrobu železného prášku platí:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{koks (vápenec)} - \text{redukce při } 1000^\circ\text{C}$ , čištěním a žiháním ve vodíku. Karbonylový způsob:  $\text{Fe} + 5\text{CO} \rightarrow \text{Fe(CO)}_5$ ,  $\text{Ni} + 4\text{CO} \rightarrow \text{Ni(CO)}_4$ , získáme tak lupínkové částice o velikosti 2 - 15  $\mu\text{m}$ , žihání ve vodíku. Dalšími způsoby jsou hydrometalurgické pochody, které spočívají v získání vodného roztoku kovových solí s následnou redukcí vodíkem nebo oxidem uhelnatým nebo elektrolytické způsoby výroby, kdy prášek vzniká elektrolýzou z vodního roztoku kovových solí. Na výslednou zrnitost prášku má poté vliv koncentrace iontů v mědi (nízký obsah iontů - jemný prášek zrnitosti do 38 $\mu\text{m}$ , vysoký obsah iontů – hrubý prášek o zrnitosti nad 0,125mm). Chemickými metodami získáváme čisté prášky lupínkového nebo globulárního tvaru výsledných částic. Tyto metody jsou vhodné jak pro kovové materiály tak i nekovové materiály. Hlavní nevýhodou je náročnost na potřebná zařízení a ekologické hledisko [2, 6, 8].

### ÚPRAVA PRÁŠKŮ

Po výrobě prášku či práškové směsi následuje proces úpravy prášku, který spočívá nejčastěji v separaci, čištění, redukcii, sušení a mísení. Separace prášků se používá k získání frakce o dané zrnitosti, využívá se prosívání, sedimentace či vzdušná separace. U prosívání se využívají prosévačky nebo soustavy sít o různé předem dané propustnosti. Nejnižší je umístěno síto s nejjemnější zrnitostí a nad něj se umísťují síta hrubší. Strásáním lze získat v každém sítu prášek o dané zrnitosti. Čištění je důležité k odstranění nežádoucích částic v prášku obsažených (například materiál mlecích těles po procesu mletí), slouží tedy k získání požadovaného chemického složení. K čištění se využívá magnetické separace, elektrostatické separace, odplyňování či redukčního žihání. Pokud byl prášek vytvořen chemickou cestou, využívá se tzv. redukce, která odstraňuje oxidaci jednotlivých zrn. Mícháním je získána směs prášků požadovaných vlastností a to přidáním dalšího materiálu – legury. Sušení se využívá pro odstranění vlhkosti prášku, např. po rozprašování částic tekutého kovu do vodního média [2, 6, 8].

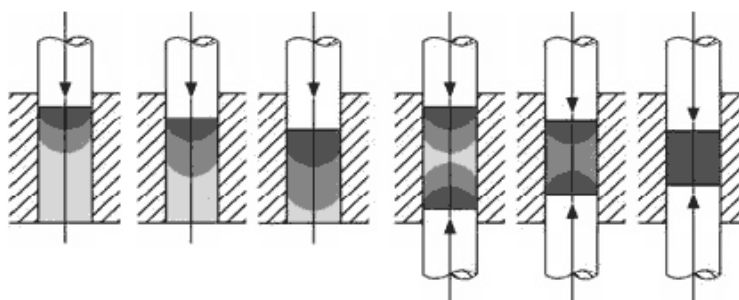
### 3 ZHUTŇOVÁNÍ PRÁŠKŮ

Zhutňování je proces, kterým se snižuje porozita působením tlakové síly na prášek či práškovou směs pro vytvoření soudržného polotovaru. Musí být určeno přesné množství práškové směsi vstupující do procesu, protože po procesu zhutnění má polotovar rozměry hotového výrobku (případně musí být rozměry zvětšené o přírůstek na smrštění vlivem teploty při slinování).

#### 3.1 Lisování

##### 3.1.1 Jednoosé lisování

Lisování dělíme na dvě základní metody a to lisování jednostranné a oboustranné. U jednostranného lisování je působeno silou pouze v jednom směru a u oboustranného ve dvou směrech proti sobě viz obr. 3.1.1. Působením tlaku se snižuje porozita prášku. Po překročení kritického tlaku materiálu se zrna prášku začnou deformovat a dochází ke vzniku spoje (označované jako studený svar). Tyto spoje zaručují, že se polotovar nerozpadne před samotným procesem slinování. Jednostranné lisování je nejjednodušší, ale méně účinné oproti lisování obousměrnému. Je to dáno působením tlaku pouze v jednom směru. Proto je výhodnější oboustranné lisování, kde tlak působí v obou směrech. Lisovací proces dále rozdělujeme na lisování za studena a lisování za tepla, kde je pracovní prostor ohříván [6, 11].



Obr. 3.1.1 Schéma jednostranného a oboustranného lisování [11]

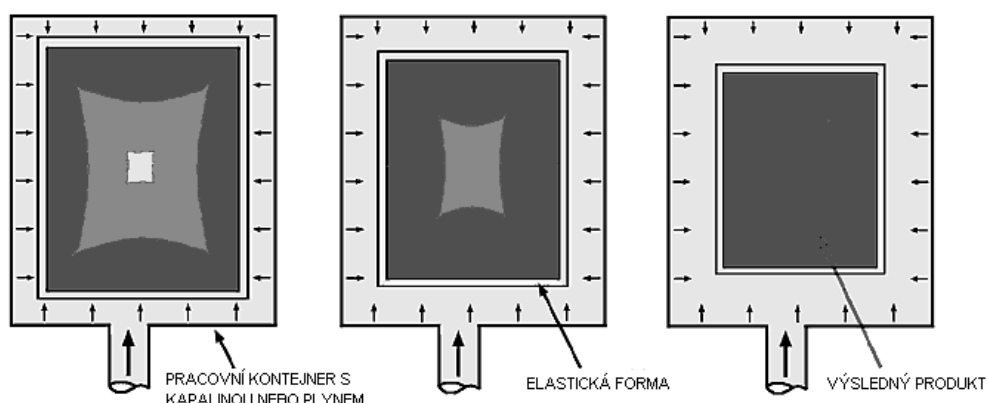
### 3.1.2 Izostatické lisování

#### Izostatické lisování za tepla (metoda HIP - Hot Isostatic Pressing)

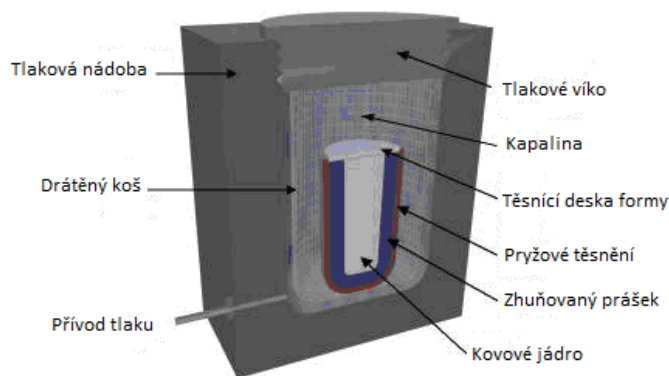
Izostatické lisování za tepla není metodou zhutňování, ale jde přímo o slinovací proces. Prášková směs se v tlakové nádobě lisuje v důsledku působením tlaku plynu, při současném ohřevu komory s práškem či práškovou směsí. Tlaková komora musí být tedy elastická. Pro materiály s vysokou afinitou ke kyslíku se používají netečné plyny jako argon a helium [13, 17]. Výhoda této metody spočívá v tom, že tlak aplikovaný na práškovou směs působí ve všech směrech stejně, čímž dosáhneme větší zhutnění než klasickým lisováním. HIP se používá pro výrobu hotového slinutého výrobku. Tlak plynu je v rozmezí 50 – 310MPa nejčastěji však okolo 100MPa [12]. Teploty se pohybují od 480 – 1300°C [16]. Přičemž horní hranice je pro vysoce legované niklové prášky. S výhodou je tento proces použitelný pro lisování titanových součástí. Dále je metoda vhodná pro příliš tvrdé materiály jako např. materiály s obsahem chromu a pro keramické materiály [11].

#### Izostatické lisování za studena (CIP –Cold Isostatic Pressing)

CIP je metodou zhutňování, která není využívána tak často jako metoda HIP. Rozdíl oproti metodě HIP je v použití tlakového media, v tomto případě je tlakovým médiem kapalina. Dalším rozdílem je, že elastický kontejner s práškovou směsí není ohříván, čímž vzniká potřeba dosáhnout vyšších tlaků než u metody HIP. Zařízení se dá začlenit do automatických linek [18]. Většinou se používá tlak okolo 100 – 400MPa, ale lze dosáhnout tlaku až 700MPa [19].



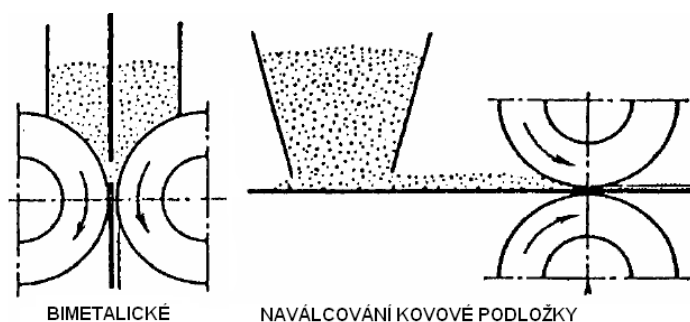
Obr. 3.1.2 Schéma Izostatického lisování [11]



Obr. 2.1.3 Schéma zařízení pro Izostatického lisování [20]

## 3.2 Válcování

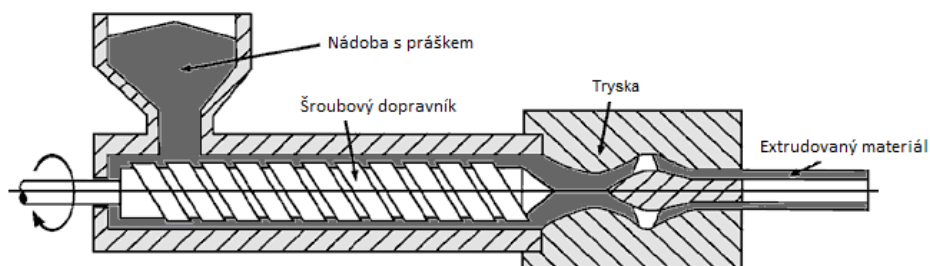
Metoda je srovnatelná s oboustranným lisováním. Prášek nebo prášková směs je sypána mezi dva rotující válce. Výsledné zhutnění je ovlivněno mezerou mezi válci a velikostí průměrů těchto válců. Výhodou metody je možnost výroby pásů a možnost naválcování kovové vrstvy na kompaktní podložku. Dále snadná možnost automatizovat proces a možnost sloučit tento proces přímo se slinováním. Nevýhodou je nízká produktivita, která je dána malou rychlostí při válcování. Tato malá rychlost je potřebná pro dostatečné zhutnění výsledného válcovaného pásu. Válcování se dále používáno pro výrobu bimetalických pásů, nebo pásů složených z více kovových vrstev. Při výrobě více kovových pásů se mění pouze počet zásobníků nad válci obsahujících kovové prášky [2, 6, 11].



Obr. 3.2 Schéma válcování [6]

### 3.3 Protlačování (extruze)

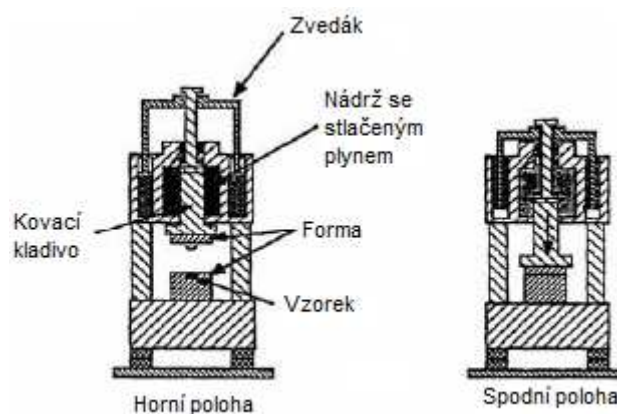
Princip metody spočívá ve vtlačování práškového materiálu pomocí šneku nebo tlakového media do hlavice, která má tvar profilu konečného výrobku. Protlačování se používá zejména pro materiály, které nemůžeme zhutňovat lisováním nebo pro výrobu profilovaných součástí o značné délce. Protlačování může probíhat za tepla nebo za studena. V obou případech se musí do práškové směsi přidat tzv. plastifikátory, které zlepšují zpracovatelnost výchozího prášku [6, 11].



Obr. 3.3 Schéma extruze [11]

### 3.4 Kování

Prášek se umístí do formy, předehřeje se na kovací teplotu, která je výrazně nižší než teplota následujícího slinování. Prášek je kován tak dlouho, dokud není dosaženo požadovaného zhutnění pro následující proces slinování. Hlavní výhodou této metody je vysoká hustota kompaktního výrobku, který se nemusí předehřívat do oblastí vysokých teplot, ale pouze na kovací teplotu [2, 6].

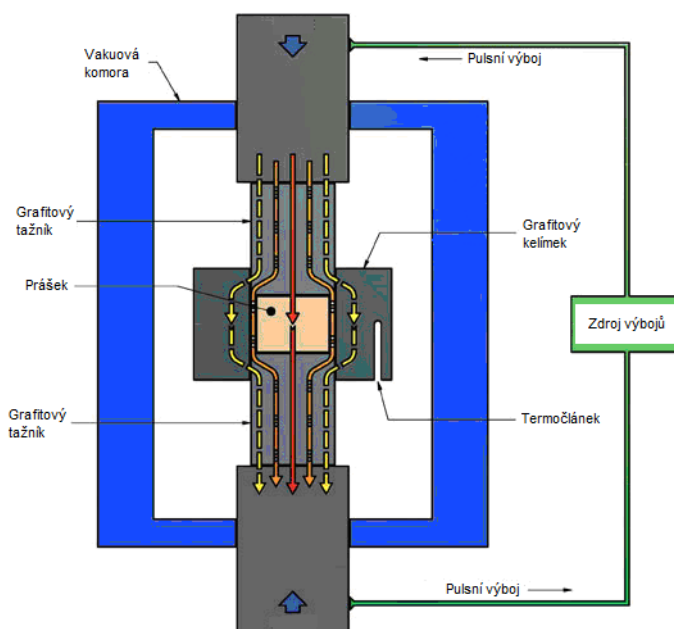


Obr. 3.3 Schéma kování [21]

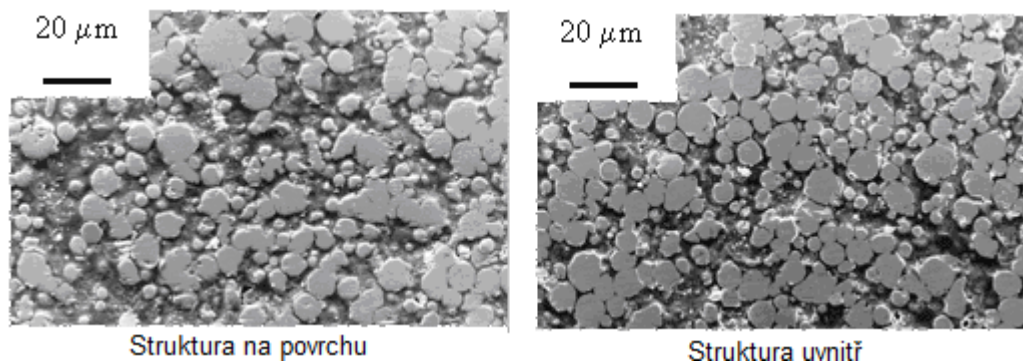
### 3.5 Slinování plazmovým výbojem - SPS (Spark Plasma Sintering)

Tato metoda využívá zatížení jednoosým tlakem v kombinaci s pulzním napětím, které vytváří plazmový výboj. Jde o proces zhutnění kombinovaný se slinováním. Díky vysoké frekvenci pulzního napětí se výboj rozšíří v celém objemu prášku, tím je dosaženo vysoké teploty a požadovaného zhutnění. Tato metoda je vhodná pro elektricky vodivé i nevodivé materiály. Výhodou metody SPS oproti izostatickému lisování je výrazně kratší výrobní čas. Jiskrové výboje plazmatu vznikají mezi jednotlivými povrchy práškových částic. Vzniká tak velmi vysoká teplota (až 10 000°C), díky čemuž se odpařují nečistoty na povrchu jednotlivých zrn a dochází ke spojování částic prášku. Proces probíhá velmi rychle, a to od několika minut do 1 hodiny. Tlakovým zatížením zde dochází k vyššímu zhutnění. Metoda SPS využívá grafitovou formu, ve které je umístěn prášek. Do grafitové formy je přiváděn pulzní stejnosměrný proud, který společně s tlakovým zatížením umožní proces slinování [22, 23, 24].

Například při výrobě součástí s titanových kompozitů se využívá rychlého ohřevu až 600°C za minutu. Slinování probíhá ve vakuové komoře s vodním chlazením, pomocí pulzů stejnosměrného napětí o délce 3,3 ms, při působení tlaků v rozmezí 150 až 200 MPa. Maximální možnou velikost použitého tlaku ovlivňují mechanické vlastnosti grafitové formy [25].



Obr. 3.5.1 Schéma metody SPS [26]



*Obr. 3.5.2 Schéma struktury Ni-20Cr (5  $\mu$ m) vyrobené metodou SPS po dobu 5 min. při 700°C [9]*

### 3.6 Další metody

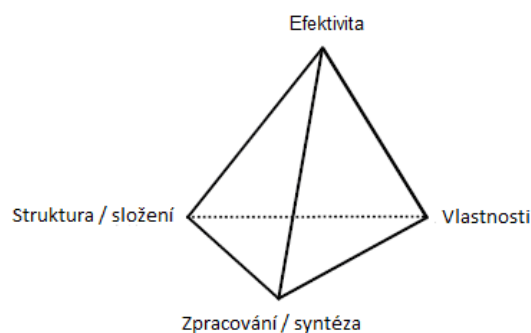
Dále také existují metody zhutňování prášků bez působení tlaku. Nejvýznamnější jsou slinování (tzv. spékání) a vibrační zhutňování. Při spékání se natavuje povrch částic prášku a v místech styku částic dochází, po ochlazení na pokojovou teplotu, k pevnému difuznímu spoji. Tzn. zrna se netaví celé, ale je natavována pouze tenká povrchová vrstva. Slinování probíhající bez působení tlaků je označováno jako tzn. volné slinování. U slinování lze využít působení tlaku, čímž dosahujeme většího zhutnění.

Další metodou je vibrační zhutňování, kde jsou mechanicky stříhány zrna prášku pomocí vibrace a tím dochází ke zhutnění. Použitím této metody nelze získat strukturu tak zhutněnou jako například lisováním, kování nebo protlačováním. Je to dáno tím, že veškerá energie potřebná ke zhutnění je dána pouze kinetickou energií vykonanou vibrací zrn prášku [6].

## 4 SLINOVÁNÍ

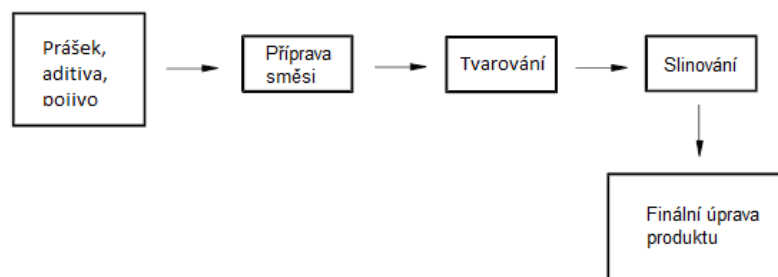
Proces finální nebo před finální úpravy materiálů s vysokými mechanickými vlastnostmi se nazývá slinování, může probíhat zároveň s procesem zhutnění (např. metodou SPS), nebo následuje až po procesu zhutnění materiálu. Slinování slouží k výrobě polotovarů, u kterých následuje konečné obrábění na hotový výrobek nebo k tvorbě přímo finálního produktu. Hotový produkt může být tvořen čistým práškem nebo práškem s příměsí dalších částic. Slinováním dochází k odstraňování vnitřních pórů materiálu a k celkovému zhutnění působením teploty, tlaku, nebo jejich kombinací. Konečných požadovaných vlastností a mikrostruktury je dosaženo řízením mikrostruktury. Finálním produktem je materiál s maximální hustotou a požadovanou strukturou.

Slinování je možné rozdělit na dvě základní kategorie, a to slinování tuhé fáze a slinování za vzniku kapalné fáze, kde dochází v průběhu procesu k tvorbě taveniny.



Obr. 4.0.1 Čtyři základní odvětví materiálových věd [27]

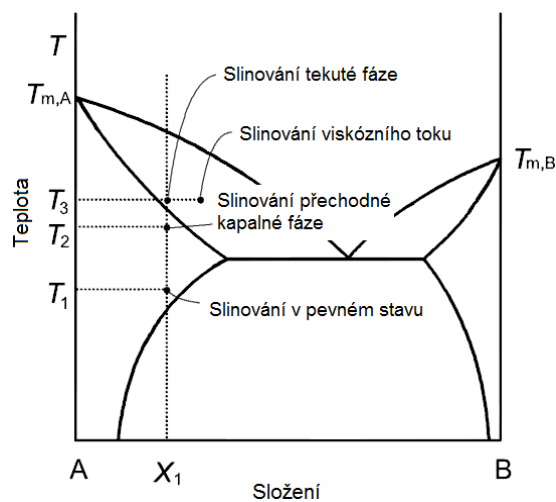
### Postup výroby slinovaných výrobků:



Obr. 4.0.2 Postup výroby slinovaných výrobků [27]

## 4.1 Druhy slinování

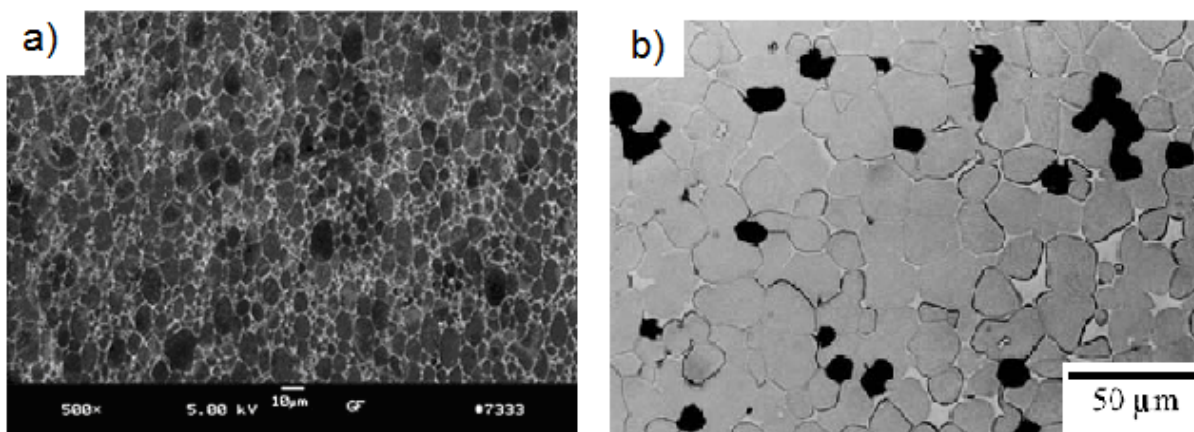
Slinování se dělí do dvou základních kategorií: slinování tuhé fáze a slinování kapalné fáze. Slinování tuhé fáze znamená, že ke zhutňování prášku dochází zcela v tuhém stavu při slinovací teplotě. Kdežto pokud při slinování vzniká tavenina, hovoříme o slinování kapalné fáze. Na obrázku 4.1.1 je znázorněn jednoduchý fázový diagram, na kterém se dají znázornit typy slinování.  $X_1$  je zvolená směs A a B.  $T_1$  je pod eutektická teplota slinování pevné fáze. Teplota  $T_3$  je už v oblasti, kde je vyloučena část taveniny, proto slinování kapalné fáze.  $T_2$  znázorňuje, že při nad eutektické teplotě je stále slinování pevné fáze.



Obr. 4.1.1 Typy slinovacích procesů [27]

Kromě těchto dvou základních fází jsou ještě další jako: přechodné fáze a viskózní tok. Přechodná fáze je kombinací kapalné a pevné fáze, kdy na začátku procesu vzniká kapalná fáze, která postupně mizí a ke konečnému zhutnění dojde v tuhém stavu. Na obrázku 4.1.1 vzniká přechodná fáze při teplotě  $T_2$ , kdy se jedná o rozmezí teplot mezi solidem a eutektickou teplotou. Viskózní tok nastává při dostatečném množství kapaliny, aby bylo možné plné zhutnění viskózním tokem systémem zrno-tekutá směs, aniž by došlo ke změně tvaru zrna při zhuštění. Obecně je výhodnější slinování za vzniku kapalné fáze, protože je umožněno snadné ovládání mikrostruktury a dosaženo snížení nákladů na zpracování, avšak mohou se zhoršit mechanické vlastnosti. Proto lze využít slinování kapalné fáze jen na hranicích zrn, díky čemuž není ovlivněn zbytek částic.

### Výsledná struktura:



Obr. 4.1.2 Výsledné struktury

a) slinování tuhé fáze Al [41]

b) slinování kapalné fáze (98W-1Ni-1Fe) [27]

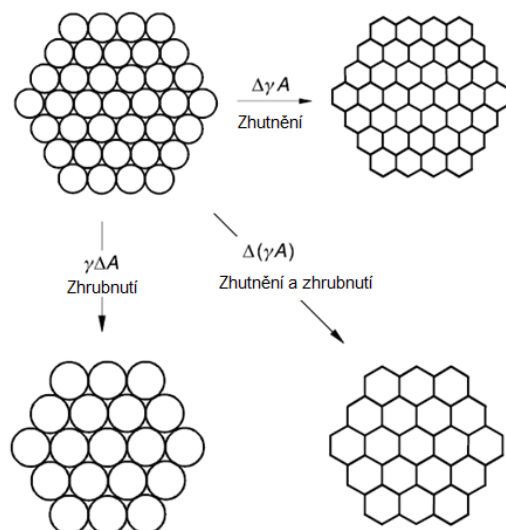
Výsledná struktura po slinování je tvořena polyedrickými zrny. Z obrázku 4.1.2 je patrné, že při slinování pevné fáze je struktura složená z ostrohranných polyedrických zrn. Zatím co při slinování za vzniku kapalné fáze lze dosáhnout ostrých zrn obklopených kapalnou fází, nebo zrn globulárních.

## 4.2 Hnací síla a základní jevy

Hnací síla procesu je redukce celkové mezifázové energie. Snížení celkové energie procesu je dáno vztahem:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma \Delta A, \quad (1)$$

kde  $\gamma A$  vyjadřuje mezifázovou energii zhutněného prášku,  $\gamma$  je povrchová energie na rozhraní a  $A$  je celkový povrch rozhraní zhutněného prášku. Na obrázku 4.2 jsou znázorněny základní jevy při průběhu slinování pod hnací silou procesu. Vlivem složky  $\Delta\gamma A$  dochází ke zhutnění. Složka  $\gamma \Delta A$  zase ovlivňuje hrubnutí zrna (nárůst velikosti zrn). Snížení celkové energie procesu  $\Delta(\gamma A)$  je tedy kombinací zhutnění a hrubnutí zrn.



Obr. 4.2 Hnací síla a její složky [27]

Velikost práškových zrn při slinování je mezi 0,1 – 100  $\mu\text{m}$ . Celková povrchová energie je v rozmezí 0,5 – 500 J/mol (pro částice 0,1  $\mu\text{m}$  500 J/mol a pro 100  $\mu\text{m}$  0,5 J/mol). Celková energie je zanedbatelná oproti energetické změně při tvorbě oxidu, která je 300-1500 kJ/mol. Slinovací proces je ovlivňován pomocí proměnných slinovacího procesu. Proměnné slinovacího procesu se dělí do dvou částí, a to na materiálové proměnné a na technologické proměnné. Materiálové proměnné se týkají vlastností prášku a jeho chemického složení. Tyto proměnné ovlivňují stlačitelnost a slinovatelnost. Procesní proměnné se týkají samotného procesu. Dále je slinovací proces ovlivňován vlastní slinovací atmosférou, která je velmi důležitá z hlediska oxidace vsázky.

#### Hlavní materiálové proměnné:

- Vlastnosti prášku – tvar, velikost, distribuce, aglomerace, směsitelnost
- Chemické vlastnosti – složení, nečistoty, stechiometrie, homogenita

#### Hlavní technologické proměnné:

- Teplota, čas, tlak, slinovací atmosféra, rychlost ohřevu a rychlost ochlazování

| Kovový prášek | Teplota slinování<br>°C | Čas<br>(min) |
|---------------|-------------------------|--------------|
| Mosaz         | 850-900                 | 10-45        |
| Bronz         | 750-880                 | 10-20        |
| Měď           | 850-900                 | 10-45        |
| Ocel          | 1000-1150               | 10-45        |
| Nikl          | 1000-1150               | 30-45        |
| Nerezová ocel | 1100-1300               | 30-60        |

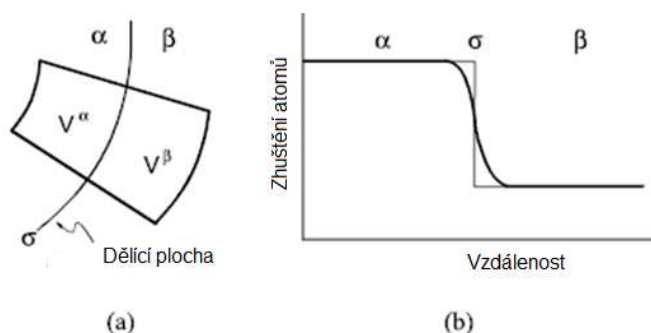
Obr. 4.3 Příklad slinovací teploty a času [12]

## 5 TERMODYNAMIKA ROZHRAŇÍ

Termodynamika rozhraní využívá povrchu a rozhraní. U rozhraní je důležité napětí a povrchová energie.

### 5.1 Povrchová energie

Jedná se o energii mezi dvěma rozdílnými vzájemně interagujícími fázemi. Termodynamické vlastnosti systému jsou dány mezifázovým rozhraním  $\alpha$ , homogenní fází  $\beta$  a dělicí plochou zrn  $\sigma$ . Dělicí plocha reprezentuje termodynamický systém. Povrchovou energii je možno vyjádřit jako změnu v celkové vnitřní energii systému.



Obr. 5.1 a) systém složený s fází  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\sigma$

b) Závislost hustoty atomů u plochy zrn na vzdálenosti

[27]

Termodynamický potenciál  $\Omega$  definujeme jako rozdíl Helmholtzovy volné energie  $F$  a sumy součinů chemických potenciálů komponent  $\mu_i$  a počtu molárních částic  $n_i$ .

$$\Omega = F - \sum_{i=1}^m n_i \mu_i \quad (2)$$

### 5.2 Povrchové napětí a povrchová energie

Povrchové napětí je vzájemná interakce vazebných sil atomů povrchové vrstvy. Tato vrstva se snaží zmenšit svůj povrch, aby při daném objemu byla plocha co nejmenší = nejnižší energie. Proto v ideálním stavu (bez působení vnějších sil) by byl povrch kulový.

Pro povrchové napětí lze vyjádřit vztah:

$$\gamma = dF/dl, \quad (3)$$

kde  $dF$  je diferenciál síly působící kolmo na povrch a  $dl$  je délka úsečky v rovině povrchu.

Termodynamická interpretace povrchového napětí:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,p}, \quad (4)$$

kde  $G$  je Gibbsova volná entalpie a  $S$  je plocha povrchu. Platí za konstantní teploty a tlaku.

Gibbsova volná entalpie se určí:

$$G = H - TS, \quad (5)$$

kde  $H$  je entalpie,  $T$  termodynamická teplota a  $S$  entropie. (Pozn.  $G = 0$  děje vratné,  $G < 0$  děje nevratné.)

Povrchová energie vyjadřuje práci potřebnou k vytvoření jednotkové plochy nového povrchu a je rovna velikosti povrchového napětí. Platí tedy, že změna povrchové energie  $\Delta E$  se rovná vykonané práci  $W$ .

$$\Delta E = W = \gamma \cdot \Delta S \quad (6)$$

Změna povrchu  $\Delta S$  je definována jako:

$$\Delta S = 2 \cdot l \cdot \Delta s \quad (7)$$

kde  $l$  je příčná délka povrchu a  $\Delta s$  je vzdálenost při posunutí.

Termodynamické výpočty slinování lze provádět pouze pro systémy v rovnovážném stavu. Pokud známe základní údaje materiálu a slinovací teplotu, potom lze pomocí termodynamických vztahů vypočítat změny entalpie, entropie, Gibbsovy energie a rovnovážnou konstantu slinování. Hnací silou přenosu hmoty jsou změny chemických potenciálů (Gibbsova energie nebo volná entalpie) v různých místech materiálu [30].

### 5.3 Termodynamika zakřiveného rozhraní

Termodynamika zakřiveného rozhraní je řešena pro rovnovážný dvoufázový systém fází  $\alpha$  a  $\beta$ , oddělený zakřiveným rozhraním. Pokud má tento systém celkový objem  $V$ , teplotu  $T$  a chemický potenciál  $\mu_i$  konstantní, je změna termodynamického potenciálu v důsledku nekonečného pohybu atomů rozhraní nulová.

Pro rozdíl tlaků platí vztah

$$P^\alpha - P^\beta = \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \gamma = \frac{2}{r} \gamma \quad (8)$$

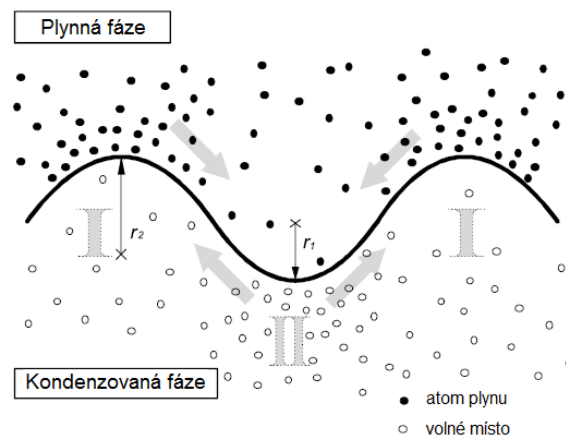
kde  $r_1$  a  $r_2$  jsou poloměry zakřivení kolmé na rozhraní,  $\gamma$  je povrchové napětí.

$$P^\alpha = P_\infty + \frac{2\gamma}{r} \quad (9)$$

Tlak par fáze  $\alpha$  je vyjádřen vztahem:

$$p^\beta = p_\infty + \frac{2\gamma}{r} \frac{p_\infty V_m^\alpha}{RT} = p_\infty \left( 1 + \frac{2\gamma V_m^\alpha}{RT r} \right), \quad (10)$$

kde  $\gamma$  je povrchové napětí,  $r$  je poloměr zakřivení,  $p_\infty$  je tlak v rovnovážném termodynamickém stavu,  $V_m^\alpha$  je molární hmotnost fáze,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je termodynamická teplota. Obr. 5.3 Vyjadřuje distribuci vakancí a atomů plynné fáze v oblasti zakřiveného rozhraní. Pokud platí místní rovnováha mezi kondenzovanou a disperzní fází, tak tlak v oblasti I s pozitivním zakřivením je vyšší než v oblasti II se zakřivením negativním. V místech, kde je vakuum má oblast I negativní zakřivení a oblast II zakřivení pozitivní díky podtlaku.



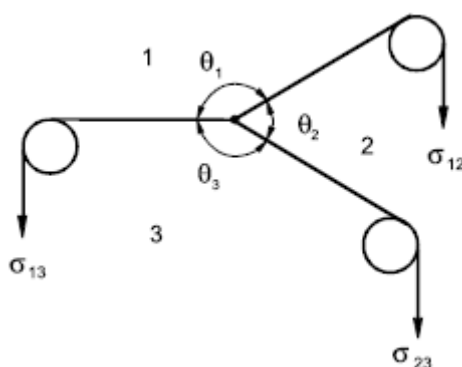
Obr. 5.3 Distribuce vakancí (volných míst) a atomů plynu v oblasti zakřiveného rozhraní [27]

## 6 TYPICKÁ MIKROSTRUKTURA PO PROCESU SLINOVÁNÍ

### 6.1 Povrchové napětí a mikrostruktura

Mikrostruktura získaná procesem slinování práškového materiálu se nazývá polykrystalická mikrostruktura. V homogeních polykrystalických materiálech mikrostruktura určuje povrchové napětí. Rovnováha mezi povrchovým napětím  $\sigma$  a úhlem smáčení  $\theta$  je vyjádřena rovnicí (pro názornost rovnováha mezi třemi povrchovými napětími):

$$\frac{\sigma_{12}}{\sin \theta_3} = \frac{\sigma_{23}}{\sin \theta_1} = \frac{\sigma_{31}}{\sin \theta_2} \quad (8)$$



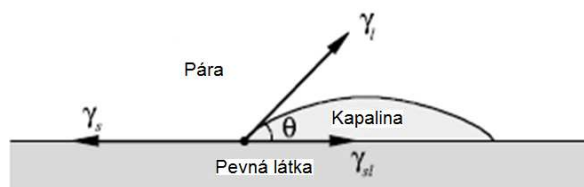
Obr. 6.1 Rovnováha mezi třemi rozhraními [27]

### 6.2 Úhel smáčení

Úhel smáčení je definován jako úhel mezi dvěma fázovými rozhraními, a to pevným a kapalným nebo kapalným a plyným. Vztah mezi povrchovým napětím a úhlem smáčení je vyjádřen vztahem:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta, \quad (9)$$

který platí za předpokladu, že  $\sigma = \gamma$ , kde  $\theta$  je úhel smáčení,  $\gamma_s$  je povrchová energie pevné fáze a  $\gamma_{sl}$  je povrchové napětí kapalné fáze. Platí, že čím menší je úhel smáčení, tím je smáčivost vyšší.



Obr. 6.2 Povrchové napětí a úhel smáčení [27]

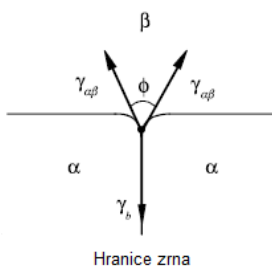
Úhel smáčení ovlivňuje smáčivost. Experimentem provedeným na Instituto Mexicano del Petróleo byla v roce 2007 zkoumána smáčivost slitin TiC pomocí Al-Cu ohřevem do teplot v rozmezí 800 - 1130°C. Bylo zjištěno, že při teplotách 800 a 900°C se smáčivost zvyšuje přidáním mědi. Při vyšších teplotách došlo ke změně chování, a to při 1000°C se začala smáčivost snižovat s narůstajícím obsahem mědi. Chování může být vysvětleno rostoucím obsahem mědi v hliníku, tím výrazně klesne bod tání slitiny (z 660°C čistý Al na 548°C v eutektickém složení 33hm.% Cu) [31]. Smáčení v kovových soustavách lze ovlivnit dezoxidací povrchů částic [32].

### 6.3 Úhel vzepětí

Jedná se o úhel mezi dvěma sousedícími zrný definovaný vztahem:

$$\gamma_b = 2 \cdot \gamma_{\alpha\beta} \cdot \cos \frac{\phi}{2}, \quad (10)$$

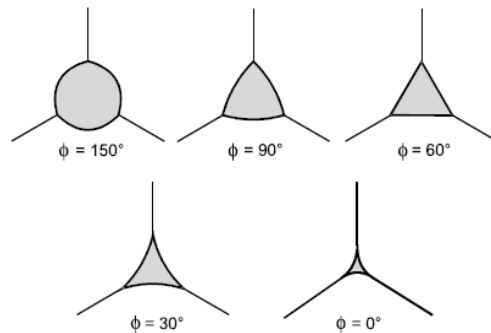
kde  $\gamma_b$  je energie na povrchu zrna pro  $\alpha$ ,  $\gamma_{\alpha\beta}$  je povrchová energie mezi  $\alpha$  a  $\beta$  a  $\phi$  je úhel vzepětí. Tento úhel ovlivňuje pouze číselné konstanty kinetické rovnice, neovlivňuje proměnné slinovacího procesu.



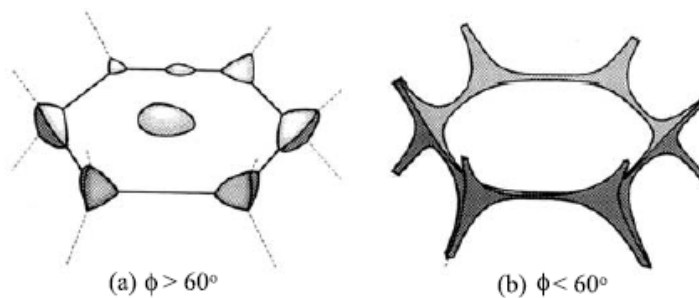
Obr. 6.3 Povrchové napětí a úhel vzepětí [27]

## 6.4 Mikrostruktura (tvar krčků)

Jednofázová mikrostruktura je určena energií na hranicích zrn. Velikost této energie je závislá na krystalografické orientací mezi přilehlými zrny. Mikrostruktura může být jednofázová, nebo vícefázová. Obr. 6.4 znázorňuje vliv velikosti úhlu vzepětí mezi třemi zrny při vzniku nové fáze v dvoudimenzionálním prostoru a obr. 6.5. ve třídimeznionálním prostoru.



Obr. 6.4 Šíření druhé fáze mezi zrny v závislosti na úhlu vzepětí v 2D prostoru [27]



Obr. 6.5 Šíření druhé fáze mezi zrny v závislosti na úhlu vzepětí v 3D prostoru [27]

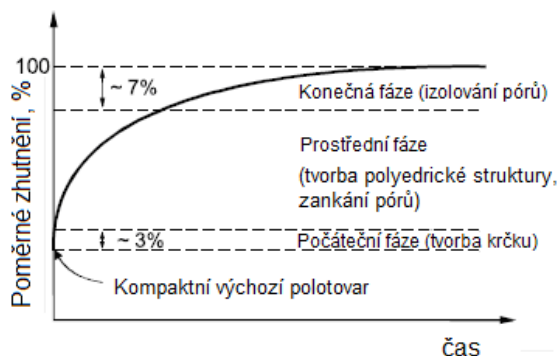
## 7 SLINOVÁNÍ V PEVNÉM STAVU

Slinování v pevném stavu je využíváno pro výrobu výrobků z kovových i keramických materiálů. Slinování v tuhém stavu je tepelně aktivovaný proces transportu materiálu řízený povrchovou energií materiálu složeného z jemných částic [33]. Slinování v pevném stavu lze rozdělit do tří etap: (I) počáteční fázi, (II) prostřední fázi a (III) fázi konečnou. Během počáteční etapy dochází ke smrštění maximálně 2-3% a mezi jednotlivými částicemi se tvoří krky. V prostřední fázi dochází k největšímu zhuštění až na 90%, k tvorbě polyedrické struktury a zanikání pórů mezi těmito zrny. V poslední fázi dochází ke konečnému zhutnění a výslednému izolování pórů jak lze pozorovat na obr. 7.0.2. Vývoj mikrostruktury při průběhu slinování je znázorněn na obr. 7.0.3.

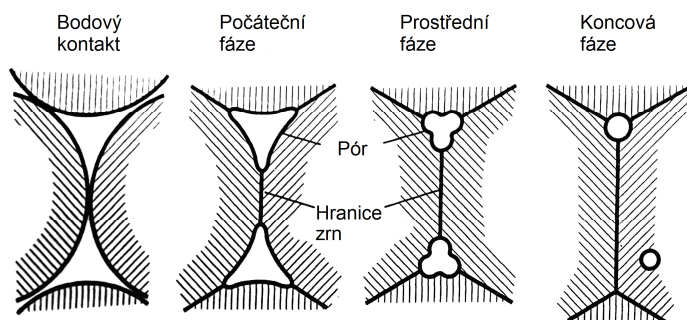
Metoda slinování v pevném stavu se skládá ze dvou základních jevů, které se vyskytují současně, a to smrštění póru doprovázené růstem zrn. Slinováním dochází ke snížení porozity, tento jev probíhá nejvíce v prostřední etapě slinování pevné fáze, prostřední etapa je zde nejdůležitější. Na kinetiku zhutnění a na vývoj mikrostruktury má vliv vývoj struktury pórů mezi jednotlivými zrny kompaktního materiálu. Kinetika růstu zrna během mezietapy (přechodného stadia) závisí na rychlosti smrštění pórů [34]. Pokud slinujeme pravidelně uspořádané identické částice bez nehomogenit, je snadné odhadnout slinovací chování. Ve skutečnosti však slinovací proces probíhá nepravidelně, díky částicím různých velikostí a tvarů [35].

Při slinování částic různých velikostí dochází k dočasnému růstu menších částic na úkor sousedních částic větších velikostí. U dostatečně malých částic (nanočástic) převládá řídicí mechanismus povrchové difuze nad difuzí na rozhraní a v objemu částic. Tyto malé částice (nanočástice) mohou být rovněž umístěny mezi částicemi většími. Slinování malých částic a/nebo nanočástic se využívá pro získání vyšších užitných vlastností výsledného produktu. Zejména při slinování nanopráškových částic je kladen požadavek na zachování původní nanostruktury, což se ukazuje jako velký problém, protože v průběhu slinování dochází k hrubnutí zrn. Hrubnutí zrn spočívá v zániku malých částic, které jsou pohlceny částicemi většími a vzniká tak hrubozrnější struktura než je použitá výchozí velikost prášku. K zamezení hrubnutí zrna a získání výsledné mikro/nanostruktury je potřeba použít značného mechanického zatížení. U malých částic je odolnost vůči hrubnutí pouze dočasná a nakonec tak v průběhu slinování dochází k jejich zániku. Ideální odolnost proti nadměrnému růstu velikosti zrn lze předpokládat pouze v případě plně (100%) zhutněného materiálu [36].

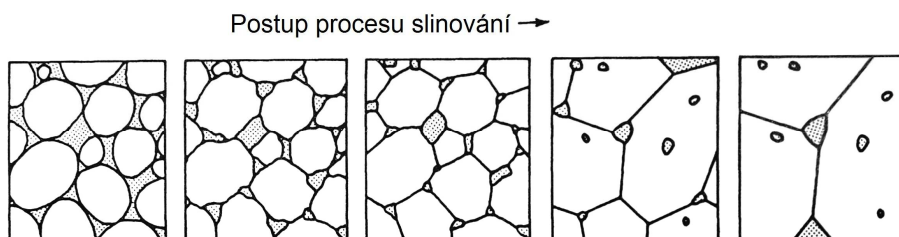
V praxi změna velikosti zrn vyžaduje změnu slinovací teploty, což má vliv na trajektorii slinování. Rozlišují se dva mechanismy: 1. aktivační energie související se zhuštěním a zhrubnutím jsou stejné a 2. aktivační energie mechanismu zhuštění je větší než aktivační energie mechanismu hrubnutí. V prvním případě je vliv teploty malý nebo žádný [37].



Obr. 7.0.1 Závislost zhuštění částic na době slinování [27]



Obr. 7.0.2 Schéma zanikání pórů během slinování [28]



Obr. 7.0.3 Vývoj mikrostruktury při slinování [28]

## 7.1 Dvoučásticový model

Dvoučásticový model je základním zjednodušeným modelem pro pochopení procesu slinování dvou globulárních částic. Slinování závisí na geometrii dvoučásticového modelu, obecných rysech slinovacího procesu, hnací síle a difuzi atomů.

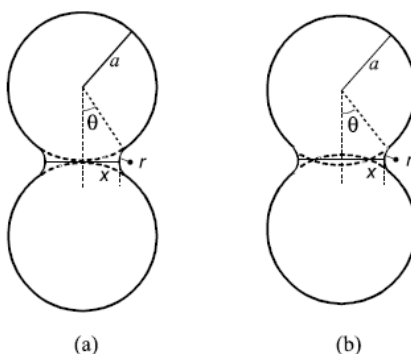
### 7.1.1 Obecné rysy slinování v pevném stavu

Základní předpoklad je, že slinování probíhá v kvazirovnovážném stavu. Což znamená, že gradient difuze v ustáleném stavu je zanedbatelný ke změně v geometrii částice. Proto jsou atomy v jakékoli poloze v rovnováze s daným kapilárním napětím v krčcích. Kinetika slinování tedy není řízena rovnovážnou reakcí, ani kinetikou v rozhraní, ale je řízena pouze pohybem atomů. (Tento předpoklad se nevztahuje na mechanismus odpařování a kondenzace.) Dalším předpokladem je, že napětí na hranicích zrn je rozloženo tak, aby atomy z hranic zrn přecházely rovnoměrně do krčků. To znamená, že se žádné póry na hranicích zrn netvoří, póry vznikají pouze přesunem atomů z hranice zrna do krčku.

Proces zhutňování je řízen difuzí po hranici zrn a růst zrn je ovlivněn délkou hranic zrn. Po slinování tuhé fáze následuje proces smrštění. Smrštění znamená odstranění zbytkové porozity dané ohřevem při slinování [38].

### 7.1.2 Geometrie

Spolupůsobením teploty a tlaku dochází k ohřevu povrchu částice, povrch se tedy stává plastickým. Působení tlakovou silou na částice se vytvoří kontaktní bod mezi částicemi, který dále roste a dochází ke sjednocování částic. Rostoucí bod kontaktu se nazývá krček. Na obrázku 7.1.2 je znázorněna tvorba krčku mezi dvěma globulárními částicemi modelu. (a) představuje tzv. volné slinování, kde nedochází k tlakovému působení na částice, a tím se nemění osová vzdálenost mezi částicemi. Pokud dochází při slinování k tlakovému působení na částice, mění se osová vzdálenost mezi částicemi a dochází k smrštění (b). Kde  $a$  představuje poloměr zrna,  $r$  je poloměr krčku,  $x$  je šířka krčku a  $\theta$  je polovina vrcholového úhlu nad krčkem.



Obr. 7.1.2 Dvoučásticový model počáteční etapy

(a) bez smrštění , (b) se smrštěním [27]

Pro úhel vzepětí  $180^\circ$  lze vyjádřit následující vztahy:

Pokud se nemění osová vzdálenost mezi částicemi (tzn. pokud nedochází ke smrštění):

$$\text{poloměr zakřivení krčku} \quad r \approx \frac{x^2}{2a} [m], \quad (11)$$

$$\text{plocha krčku} \quad A \approx \frac{2\pi \cdot x^3}{a} [m^2], \quad (12)$$

$$\text{objem krčku} \quad V \approx \frac{\pi \cdot x^4}{2a} [m^3], \quad (13)$$

kde  $x$  je šířka krčku a  $a$  je poloměr částice.

Pro měnicí se osovou vzdálenost platí:

$$\text{poloměr zakřivení krčku} \quad r \approx \frac{1}{2} \frac{x^2}{2a} = \frac{x^2}{4a} [m], \quad (14)$$

$$\text{plocha krčku} \quad A \approx \frac{\pi \cdot x^3}{a} [m^2], \quad (15)$$

$$\text{objem krčku} \quad V \approx \frac{\pi \cdot x^4}{4a} [m^3], \quad (16)$$

kde  $x$  je šířka krčku a  $a$  je poloměr částice.

V reálném případě je úhel vzepětí  $\phi$  menší než  $180^\circ$  a pro stanovení skutečného poloměru zakřivení krčku je využíván následující vztah:

$$r = \frac{x^2}{2a \left[ 1 - \left( \frac{x}{a} \right) \cdot \sin \frac{\phi}{2} - \cos \frac{\phi}{2} \right]} \approx \frac{x^2}{2a \left( 1 - \cos \frac{\phi}{2} \right)} \quad \left( \text{platí } \frac{x}{a} \ll 1 \right), \quad (17)$$

kde  $x$  je šířka krčku,  $a$  je poloměr částice a  $\phi$  představuje úhel vzepětí.

### 7.1.3 Hnací síla

Hnací síla slinovacího procesu je dána rozdílem tlaků, množstvím vakancí a tlaku nasycených par. Pro jejich vyjádření lze využívat následující vztahy.

Rozdíl tlaku lze definovat:

$$\Delta P = P_a - P_r = \gamma_s \left( \frac{2}{a} + \frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right) \approx \frac{\gamma_s}{r} \quad (a \gg x \gg r) \quad (18)$$

Množství vakancí:

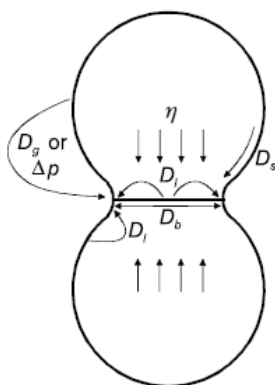
$$\Delta C_v = C_{v,\infty} \frac{V_m' \gamma_s}{RT r} \quad (19)$$

Tlak nasycených par:

$$\Delta p = p_\infty \frac{V_m \gamma_s}{RT r} \quad (20)$$

Kde  $\gamma_s$  je povrchová energie pevné fáze,  $a$  je poloměr částice,  $r$  poloměr zaoblení krčku,  $x$  je šířka krčku,  $V_m'$  je molární hmotnost vakancí,  $V_m$  je molární hmotnost tuhé fáze,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je termodynamická teplota.

V následující tabulce 1 a obrázku 7.1.3 je znázorněn mechanismus toku materiálu a související parametr při slinování.



Obr. 7.1.3 Možnosti difuze materiálu během slinování [27]

**Tabulka 1. Tok materiálu v průběhu počáteční fáze slinovacího procesu:**

| Mechanismus toku materiálu | Zdroj surovin | Ovlivňující parametr              |
|----------------------------|---------------|-----------------------------------|
| Difuze mezi zrna           | Hranice zrn   | $D_l$ - difuzivita mezi atomy     |
| Difuze mezi zrna           | Povrch zrn    | $D_l$ - difuzivita mezi atomy     |
| Difuze na hranici zrn      | Hranice zrn   | $D_b$ - difuzivita na hranici zrn |
| Viskózní tok               | Velikost zrna | $\eta$ - viskozita                |
| Mřížková difuze            | Velikost zrna | $D_s$ - povrchová difuzivita      |
| Plynné fáze:               |               |                                   |
| - Vypařování/Kondenzace    | Velikost zrna | $\Delta p$ - rozdíl tlaku par     |
| - Difuze plynu             | Velikost zrna | $D_g$ - difuzivita plynu          |

Některé mechanismy transportu materiálů umožňují zhutnění se smrštěním, nebo bez smrštění částic materiálu. Vzdálenost mezi zrna se může měnit odvodem materiálu viskózním tokem, nebo transportem materiálu z hranic zrn. Tokem materiálu do krčku z povrchu zrna se nemění vzdálenost jednotlivých zrn, ale pouze se zvětšuje velikost krčku mezi zrna. Hranice zrn zde působí jako zdroj materiálu pro zhutňování a smršťování částic struktury.

#### 7.1.4 Difuze atomů

Proces difuze lze rozdělit podle rychlosti na: difuzi v okolí poruch krystalografické mřížky materiálu, difuzi na povrchu materiálu a difuzi v objemu materiálu. V průběhu slinovacího procesu se nejčastěji při objemové difuzi využívá tzv. vakančního mechanismu, kde dochází k přesunu atomů v mřížce do volných míst z nižší energetickou náročností. Difuze je řídicím mechanismem umožňující slinování kovových materiálů. Lze ji charakterizovat přesunem atomů z míst o vyšší koncentraci do míst s koncentrací nižší. Pokud neexistuje koncentrační gradient ve slinovaném materiálu, pak dochází k tzv. samodifuzi. Pohyb jednotlivých atomů lze vyjádřit tzv. tokem atomů a/nebo tokem vakancí.

Difuzní tok vakancí lze vyjádřit pomocí fenomenologických Fickových zákonů:

$$J_{vac.} = -D_v \nabla C_v = -\frac{D_v C_{v,\infty} V_m'}{RT} (\Delta P) \frac{1}{L}, \quad (21)$$

kde  $D_v$  je koeficient difuze vakancí,  $\nabla C_v$  je gradient koncentrace vakancí,  $C_{v,\infty}$  je rovnovážná koncentrace vakancí v materiálu s rovinným povrchem,  $V_m'$  je molární hmotnost vakancí,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota,  $\Delta P$  rozdíl tlaku a  $L$  je dráha difuze.

Difuzní tok atomů je vyjádřen vztahem:

$$J_{atom.} = -C_a B_a \nabla (\mu_a - \mu_v), \quad (22)$$

kde  $C_a$  je koncentrace atomů,  $B_a$  je mobilita atomů,  $\mu_a$  je chemický potenciál atomu a  $\mu_v$  je chemický potenciál vakancí. Rovnice pro  $J_{atom.}$  platí pouze za předpokladu, že je mobilita atomů  $B_a$  konstantní. Vlivem lokální rovnováhy nebude rozdíl v chemických potenciálech, proto lze rovnici pro tok atomů zapsat jako vztah:

$$J_{atom.} = \frac{D_a}{RT} (\Delta P) \frac{1}{L}, \quad (23)$$

kde  $D_a$  je koeficient difuze atomů,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota,  $\Delta P$  rozdíl tlaku a  $L$  je dráha difuze. Za tohoto předpokladu je rovnice (23) stejná jako rovnice (22) pro  $J_{vac.}$ , protože platí:

$$D_v C_v = D_a C_a. \quad (24)$$

Proto pro popis kinetiky slinování pomocí difuze můžeme použít jak rovnici pro tok vakancí  $J_{vac.}$ , tak upravenou rovnici pro tok atomů  $J_{atom.}$ . K difuzi atomů dochází změnou chemického potenciálu při dopravě materiálu, spíše než přírůstkem vakancí.

## 7.2 Kinetika slinování

Pokud je úhel smáčení  $\theta$  mnohem menší než  $1^\circ$ , při přesouvání materiálu z povrchu zrna do krčku, povrchové napětí v blízkosti krčku ustoupí z původního oblého povrchu. Pokud tento jev nastane, snižuje se hnací síla procesu slinování.

### 7.2.1 Difuze atomovou mřížkou z hranic zrn

Difuzí atomů z hranice zrn do krčku zanikají vakance. Dochází k růstu krčků a smršťování v okolí krčku. Vztahy pro popis kinetiky lze odvodit:

$$\text{Růst krčku} \quad \left( \frac{dV}{dt} = JAV_m \right) \quad (25)$$

$$\frac{\pi x^3}{a} \frac{dx}{dt} = \frac{D_l}{RT} \nabla \sigma A V_m \approx \frac{D_l}{RT} \left( \frac{\gamma_s}{r} \frac{1}{x} \right) \frac{\pi x^3}{a} V_m \quad (26)$$

$$x^4 = \frac{16 D_l \gamma_s V_m}{RT} t \quad (27)$$

#### Smrštění

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{r}{a} = \frac{x^2}{4a^2} = \left( \frac{D_l \gamma_s V_m}{RT} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (28)$$

Kde  $J$  je difuzní tok,  $A$  je plocha krčku,  $\gamma_s$  je povrchová energie pevné fáze,  $a$  je poloměr částice,  $r$  poloměr zaoblení krčku,  $x$  je šířka krčku,  $V_m$  je molární hmotnost tuhé fáze,  $D_l$  představuje koeficient mřížkové difuze,  $l$  je délka povrchu,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota, a  $t$  je čas. Ke zvětšování velikosti krčku dochází dvěma způsoby. Materiál může přicházet do krčku z hranice zrn, nebo z povrchu částic. Pokud se jedná o tok materiálu z povrchu částic tak prakticky nedochází k výraznému smrštění.

### 7.2.2 Difuze na hranici zrn z hranic zrn

V případě difuze na hranici zrn z hranic zrn lze výchozí stav definovat vztahy:

#### Růst krčku

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi x^3}{a} \frac{dx}{dt} = \frac{D_l}{RT} \frac{\gamma_s}{r} \frac{1}{x} 2\pi x \delta_b V_m \quad (29)$$

$$x^6 = \frac{48 D_b \delta_b \gamma_s V_m a^2}{RT} t \quad (30)$$

## Smrštění

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{r}{a} = \left( \frac{3D_b \delta_b \gamma_s V_m}{4RTa^4} \right)^{1/3} t^{1/3} \quad (31)$$

Kde  $x$  je průměr krčku,  $a$  je poloměr částice,  $D_l$  představuje koeficient mřížkové difuze,  $\gamma_s$  je povrchová energie pevné fáze,  $r$  je poloměr zaoblení krčku,  $V_m$  je molární hmotnost tuhé fáze,  $l$  je délkový rozměr,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota, a  $t$  je čas,  $D_b$  představuje difuzní koeficient hranice zrn,  $\delta_b$  je tloušťka difuzního rozhraní.

### 7.2.3 Viskózní tok

Pro zjednodušení kinetiky viskózního toku se provádí zjednodušení na popis kinetiky pro materiály chovající se jako Newtonské kapaliny (pro které platí, že napětí je přímo úměrné rychlosti deformace) [29].

## Růst krčku

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} = \frac{1}{\eta} \Delta \sigma = \frac{1}{\eta} \frac{\gamma_s}{r} \quad (32)$$

$$dh = \frac{1}{\eta} \frac{h}{r} \gamma_s dt \approx \frac{1}{\eta} \gamma_s dt \quad (33)$$

$$h \approx \frac{x^2}{4a} = \frac{\gamma_s}{\eta} t \quad (34)$$

$$x^2 = \frac{4\gamma_s a}{\eta} t \quad (35)$$

## Smrštění

$$\frac{\Delta l}{l_o} = \frac{h}{a} \approx \frac{\gamma_s}{\eta a} t \quad (36)$$

Kde  $\eta$  je viskozita materiálu,  $h$  je hloubka vniku jedné částice do druhé (ve většině případů se hloubka vniku  $h$  rovná poloměru krčku  $r$ ),  $\gamma_s$  je povrchová energie pevné fáze,  $r$  je poloměr zaoblení krčku,  $a$  je poloměr částice a  $t$  je čas.

### 7.2.4 Povrchová difuze z povrchu částic

Povrchová difuze z povrchu částic vzniká prostřednictvím pohybu atomů z povrchu částic do krčku. Předpokládá se, že se tento jev vyskytuje pouze ve vzdálenosti  $r$  (poloměr krčku) v místě styku dvou částic. Nedochozí zde poté k žádnému smrštění.

#### Růst krčku

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2\pi x^3}{a} \frac{dx}{dt} = JAV_m = \frac{D_s}{RT} \frac{\gamma_s}{r} \frac{1}{r} (2\pi x 2\delta_s) V_m \quad (37)$$

$$x^7 = \frac{56D_s\delta_s\gamma_sV_ma^3}{RT}t \quad (38)$$

Kde  $x$  je průměr krčku,  $a$  je poloměr částice,  $t$  je časový interval,  $J$  je difuzní tok,  $A$  je plocha krčku,  $V_m$  je molární hmotnost tuhé fáze,  $\gamma_s$  je povrchová energie pevné fáze,  $r$  je poloměr zaoblení krčku,  $D_s$  je koeficient povrchové difuze,  $\delta_s$  je tloušťka rozhraní při povrchové difuzi  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je termodynamická teplota.

### 7.2.5 Mřížková difuze z povrchu částic

Nedochozí zde ke smrštění, růst nastává za stejných podmínek jako při povrchové difuzi z povrchu částic.

#### Růst krčku

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2\pi x^3}{a} \frac{dx}{dt} = \frac{D_l}{RT} \nabla \sigma AV_m \approx \frac{D_l}{RT} \left( \frac{\gamma_s}{r} \frac{1}{r} \right) 2\pi \frac{x^3}{a} V_m \quad (39)$$

$$x^5 = \frac{20D_l\gamma_sV_ma^2}{RT}t \quad (40)$$

Kde  $x$  je průměr krčku,  $a$  je poloměr částice,  $t$  je čas,  $V_m$  je molární hmotnost tuhé fáze,  $\gamma_s$  je povrchová energie pevné fáze,  $r$  je poloměr zaoblení krčku,  $D_l$  je koeficient mřížkové difuze,  $\delta_s$  je tloušťka rozhraní při povrchové difuzi  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je termodynamická teplota.

## 7.2.6 Odpařování / Kondenzace

V případě uplatnění tohoto mechanismu odpařené atomy z povrchu zrna kondenzují v oblasti krčku. Záleží zde na vzdálenosti mezi oblastí odpařování a oblastí kondenzace. Pokud je dráha menší než střední dráha atomů plynů, tak je mechanismus odpařování/kondenzace hlavním transportním mechanismem atomů v plynné fázi. Pokud je vzdálenost atomů při odpařování či kondenzaci větší než je střední dráha atomů, potom se hlavním řídicím mechanismem stává reakce atomů plynů na fázovém rozhraní. Reakce atomů na rozhraní probíhá výrazně pomaleji než difuze plynů. Střední dráha pohybu atomů plynu  $\lambda$  lze vyjádřit vztahem:

$$\lambda = (\sqrt{2}\pi d^2 n)^{-1}, \quad (41)$$

kde  $n$  je počet atomů na jednotku objemu a  $d$  je průměr atomu. V reálných systémech, kde dochází ke slinování s plynnou fází, může docházet k interakci mezi povrchem částic a stěnou formy nebo pece (tzn. přemístění materiálu z povrchu částic na stěnu formy a naopak). Kinetika procesu odpařování / kondenzace je tedy řízena reakcemi atomů v plynné fázi. Kinetika je odvozena z Langmuirovy rovnice absorpce plynu [27]. Takto bylo zjištěno, že mechanismus kondenzace atomů řídí růst krčku.

### Růst krčku

Podle Langmuirovi absorpční rovnice, vyjadřující množství materiálu (hmotnost) na jednotku plochy za jednotku času, je vyjádřeno:

$$m = \alpha \Delta p \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2}, \quad (42)$$

kde  $\alpha$  je koeficient přilnavosti,  $\Delta p$  je rozdíl tlaků,  $M$  je molární hmotnost,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je termodynamická teplota. Pokud nedochází k vypařování atomů, pak  $\alpha = 1$ .

$$\frac{dx}{dt} = \frac{m}{d} = \left( p_{\infty} \frac{\gamma_s}{r} \frac{V_m}{RT} \right) \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} / d, \quad (43)$$

$$x^3 = \sqrt{\frac{18}{\pi}} \frac{p_{\infty} \gamma_s}{d^2} \left( \frac{M}{RT} \right)^{3/2} at, \quad (44)$$

kde  $m$  je hmotnost,  $p_{\infty}$  je tlak v rovnovážném termodynamickém stavu,  $\gamma_s$  je povrchová energie pevné fáze,  $r$  je poloměr zaoblení krčku,  $V_m$  je molární hmotnost tuhé fáze,  $M$  je

molární hmotnost,  $x$  je průměr krčku,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota  $a$  je poloměr částice a  $t$  je časový interval. Pro hustotu materiálu  $d$  platí:

$$d = (M / V_m), \quad (45)$$

### 7.2.7 Difuze plynů

Pokud je difuze plynů pomalejší než reakce probíhající na mezifázovém rozhraní, je růst krčku řízen difuzí atomů plynu z povrchu částic na povrch krčku.

#### Růst krčku

$$A \frac{dx}{dt} = AD_g \nabla C V_m = AD_g \frac{\nabla p}{RT} V_m \approx AD_g \frac{\Delta p}{RT r} V_m \quad (46)$$

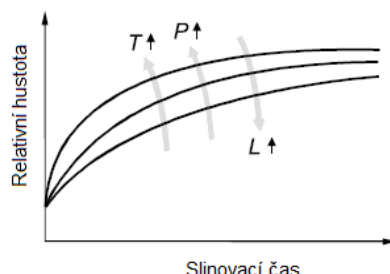
$$\frac{dx}{dt} = D_g \frac{V_m}{(RT)^2} \frac{\gamma_s}{r^2} p_\infty V_m \quad (47)$$

$$x^5 = 20 p_\infty D_g \gamma_s \left( \frac{V_m}{RT} \right)^2 a^2 t \quad (48)$$

Kde  $D_g$  je difuzivita plyných atomů,  $\gamma_s$  je povrchová energie pevné fáze,  $p$  je tlak nasycených par,  $p_\infty$  je tlak v rovnovážném termodynamickém stavu,  $V_m$  je molární hmotnost tuhé fáze,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota  $a$  je poloměr částice,  $t$  je časový interval a  $D_g$  je difuzivita plynu a  $\lambda$  je střední dráha atomů plynu.

### 7.3 Vliv proměnných na kinetiku slinování

Obr. 7.4 znázorňuje závislost zhutnění na slinovacím čase. Z obrázku plyne, že míra zhutnění částic narůstá s poklesem velikosti zrna a nárůstem slinovací teploty a času.



Obr. 7.4. Vliv proměnných na kinetiku slinování [27]

#### 7.3.1 Velikost zrna

U částic prášku s podobným tvarem o různé velikosti slinutých za stejných experimentálních podmínek a stejným mechanismem slinování, lze předpovědět dobu slinování potřebnou k získání podobného stupně slinutí. Pro slinování dvou typů prášků s velikostí zrn  $a_1$  a  $a_2$ , kde platí  $a_2 = \lambda a_1$ , slinovací časy  $t_1$  a  $t_2$  jsou vzájemně propojeny vztahem:

$$t_2 = (\lambda)^\alpha t_1, \quad (49)$$

kde  $\alpha$  je exponent časové závislosti a  $\lambda$  je parametr vzdálenosti. V případě slinování probíhající mřížkovou difuzí atomů, se změnou objemu, je slinovací čas vyjádřen vztahem:

$$t = \frac{V}{JAV_m} = \frac{L^3}{((D_l / RT)(2\gamma_s / L)(1 / L))L^2V_m} \alpha L^3, \quad (50)$$

kde  $V$  je objem,  $J$  je difuzní tok,  $A$  je plocha krčku,  $V_m$  je molární hmotnost tuhé fáze,  $L$  je dráha difuze,  $D_l$  představuje koeficient mřížkové difuze,  $\gamma_s$  je povrchová energie pevné fáze,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota a  $\alpha$  je exponent (pro mřížkovou difuzi  $\alpha = 3$ , tzn., že čas potřebný k získání stejného stupně slinutí dvou prášků různé velikosti je úměrný  $(\lambda)^3$ ).

Obecná forma rovnice slinování je vyjádřena vztahem:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = F(T)a^{m-n}t, \quad (51)$$

kde  $a$  je poloměr částice,  $x$  je šířka krčku,  $F$  je tlak a/nebo  $T$  teplota,  $t$  je čas a  $n$ ,  $m$  jsou materiálové konstanty. Při slinování prášků různých velikostí na stejný stupeň slinování platí  $x/a = konst.$  a  $a^{m-n}t$  musí být také konstantní, proto platí  $\alpha = n - m$ . Hodnoty  $\alpha$  pro různé slinovací mechanismy jsou v tabulce 2.

**Tabuka 2. Hodnota  $\alpha$  pro daný slinovací mechanismus**

| Slinovací mechanismus                         | Exponet<br>$\alpha$ |
|-----------------------------------------------|---------------------|
| Mřížková difuze z hranic zrn do krčku         | 3                   |
| Difuze na hranici zrn z hranice zrna do krčku | 4                   |
| Viskózní tok                                  | 1                   |
| Povrchová difuze z povrchu částic do krčku    | 4                   |
| Mřížková difuze z povrchu částic do krčku     | 3                   |
| Transport plyné fáze:                         |                     |
| Odpařování / kondenzace                       | 2                   |
| Difuze plynu z povrchu částic do krčku        | 3                   |

Předpoklady pro exponent časové závislosti platí pouze tehdy, pokud je udržován v průběhu slinování stejný slinovací mechanismus pro různé práškové částice s podobným tvarem a mikrostrukturou. Ve skutečném mechanismu toto však neplatí, protože mechanismus růstu zrna je odlišný od mechanismu zhutňování.

### 7.3.2 Teplota

Slinování je proces, který je aktivovaný teplotou a ovlivňují ho tedy proměnné závislé na teplotě. Jako je tepelná vodivost, viskozita, aj. Ty jsou pak exponenciální funkcí teploty. Vliv teploty na kinetiku slinování lze předvídat z rovnic závislých na teplotě v kapitolách 7.2.1 – 7.2.7.

### 7.3.3 Tlak

Slinovací tlak lze vyjádřit vztahem (52), který je součtem kapilárního tlaku a vnějších tlaků  $P_{apl.}$  aplikovaných na slinovací soustavu,  $f(\rho, geo)$  je funkcí hustoty a geometrie částic. Tento vztah platí, pouze pokud v procesu slinování působí vnější tlak.

$$P_t = \frac{\gamma_s}{r} + P_{apl.} f(\rho, geo) \quad (52)$$

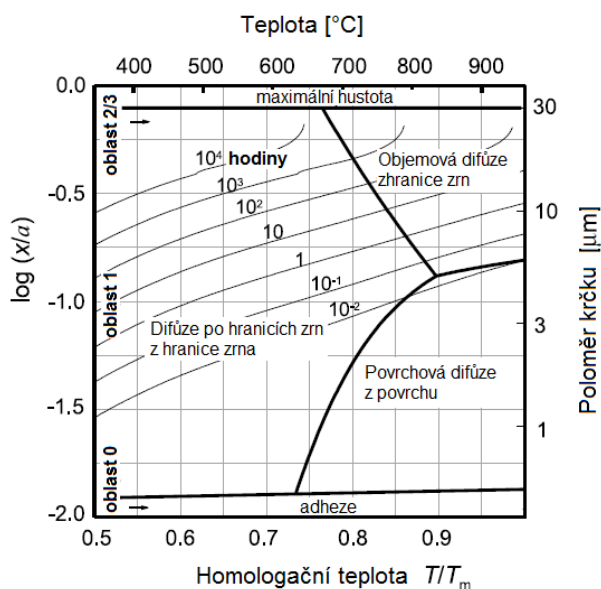
Kde  $\gamma_s$  je povrchová energie pevné fáze,  $r$  je poloměr zaoblení krčku.

### 7.3.4 Chemické složení

Mobilita atomů roste s koncentrací vakancí. Zvýšením koncentrace vakancí lze tedy zlepšit kinetiku slinování.

## 7.4 Slinovací diagramy

Slinovací diagramy, tzv. Ashbyho diagramy, jsou založeny na předpokladu, že v průběhu slinování nedochází k hrubnutí zrna. Tyto diagramy určují řídicí slinovací mechanismus a rychlost slinování jako výsledek vzájemného spolupůsobení všech mechanismů. Ashbyho diagram obsahuje 3 oblasti znázorněné na obr. 7.3. Oblast 0 – adheze mezi částicemi na počátku slinovacího procesu. Oblast 1 – pokles hnací síly, růst krčku. Oblast 2 a 3 nárůst hnací síly a růst krčku (oblast vzniku sférických pórů).



Obr. 7.3. Příklad Ashbyho slinovacího diagramu pro částice stříbra o velikosti  $38\mu m$  [27]

## 8 SLINOVÁNÍ S KAPALNOU FÁZÍ

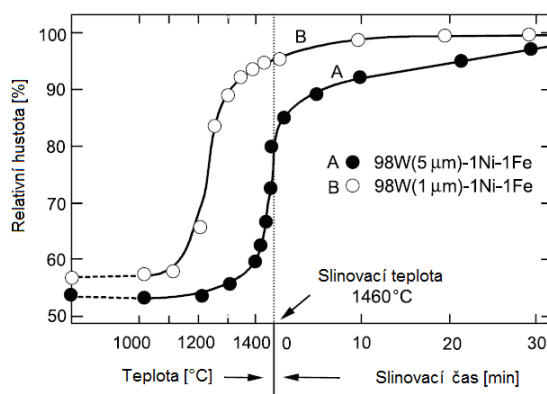
Při slinování za přítomnosti vzniku kapalné fáze lze předpokládat růst polykrystalického zrna jako v případě slinování v pevném stavu. Slinování s kapalnou fází umožňuje dosáhnout vyšší hustoty výchozí směsi důsledkem přítomnosti taveniny. Vzniklá tavenina se využívá k posílení procesu difuze a usnadnění slučování částic během slinování výchozího prášku [39]. Primární velikost zrna narůstá cestou největších zrn a nová zrna se rozpouští do matriční fáze, tento jev je označován jako Oswaldův dokončovací proces [27]. Malé částice v matriční fázi rostou, velké částice mají rovněž snahu k dalšímu růstu na úkor malých částic, které v tomto důsledku zmenšují svůj původní rozměr, až dojde k jejich úplnému rozpuštění [40]. Pro slinování s kapalnou fází jsou navrženy dvě teorie: první z nich v podstatě předpokládá shodu s výše uvedeným dvoučásticovým modelem, jako v případě slinování v pevném stavu. Druhá teorie se zabývá detailněji skutečnými jevy vyskytujícími se v kapalně fázi při slinování.

Hlavní rysy pro slinování s ideální kapalnou fází jsou [3]:

1. Přísadová látka by měla mít nižší bod tavení než látka základní. Alternativou je také nízký bod tavení eutektika, což ale není tak výhodné, protože tvorba taveniny nenastává při ohřevu spontánně.
2. Malá rozpustnost přísadové látky. Což zaručuje, že přísadová látka zůstává ve formě samostatných částic na hranicích zrn základní látky a maximalizuje tak objem vytvářené taveniny.
3. Pro zajištění rychlejšího průběhu procesu slinování by přísadová látka měla mít vysokou teplotní vodivost v kapalně fázi.

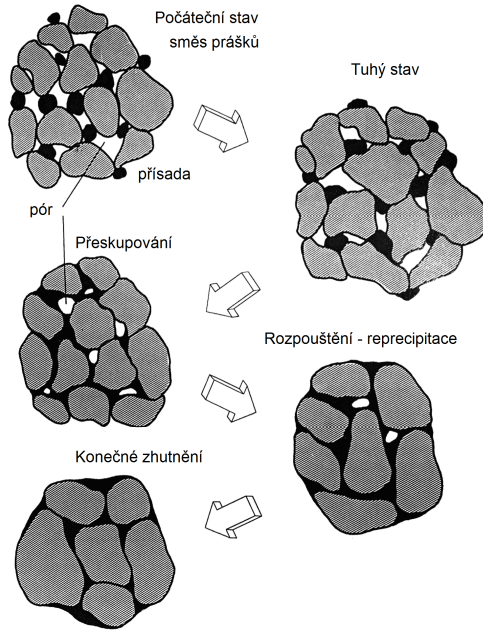
## 8.1 Základní jevy

Slinování za vzniku kapalné fáze probíhá při ohřevu za teplot nad teplotou solidu, tj. v oblasti částečného vzniku taveniny (v případě tuhých roztoků), nebo za vzniku taveniny nad křivkou liquidu slinované soustavy prášků složené z více komponent. Zde dochází k rychlé změně mikrostruktury oproti slinování v pevném stavu (tok materiálu kapalinou pobíhá mnohem rychleji oproti slinování pevné fáze). Částice se uspořádávají podle proudění difuzní kapaliny, ta proudí mezi jednotlivými částicemi a vzlíná do pórů mezi jednotlivými zrny. Na obr. 8.1.1 je znázorněna zhutňující křivka pro W-Ni-Fe prášek. Z obrázku plyne, že zhutnění nastává ještě v tuhém stavu při ohřevu na teplotu slinování kapalné fáze pro práškovou směs o velikosti zrn prášku do  $1\mu\text{m}$  (křivka B). Křivka A platí pro větší velikost zrna ( $5\mu\text{m}$ ), kde je pro slinování zapotřebí vzniku kapalné fáze. Výsledná mikrostruktura je výrazně ovlivněna slinováním v tuhém stavu.



Obr. 8.1.1 Křivka zhutnění práškové směsi slitiny 98W-1Ni-1Fe, za vzniku kapalné fáze při slinovací teplotě  $1460^{\circ}\text{C}$  v závislosti na teplotě a čase [27]

Slinování v kapalném stavu lze rozdělit na tři fáze, tj. pevnou, kapalnou a plynnou. V pevné fázi se jedná o slinování v pevném stavu, které postupně přechází do tvorby roztoku (směs kapaliny a pevných částic). Plynná fáze se vyskytuje uvnitř uzavřených pórů mezi jednotlivými částicemi. Na obr. 8.1.2 je znázorněn průběh slinování za vzniku kapalné fáze. Původní práškovou směs ohříváme, zde se jedná o slinování v tuhém stavu, dokud nedojde k ohřevu na teplotu slinování, kdy se přísada stává plastickou a nakonec se plně rozpustí v taveninu – kapalná fáze. V kapalné fázi dochází k přeskupování částic a může dojít i k natavení povrchu dosud pevných částic. Nakonec dojde k finálnímu zhutnění.



Obr. 8.1.2 Stádia při slinování práškové směsi [28]

## 8.2 Vztlínavost v kapalně fázi slinování

Pohyb kapaliny mezi jednotlivými zrny způsobuje vztlínání. Tlak kapaliny je ovlivněn geometrií systému: objemem kapalně složky  $f_1$ , poloměrem částic  $a$ , polovinou šířky krčku  $x$ , poloměrem zaoblení krčku  $r$ , vzdáleností mezi částicemi  $l$  a úhlem smáčení  $\theta$ . Výsledný tlak  $F$  mezi dvěma částicemi je poté dán součtem rozdílu tlaků mezi vnějším prostředím  $F_1$  a povrchovým napětím taveniny  $F_2$  jak je vyjádřeno rovnicemi (53-55). Geometrie částic pro následující vztahy je zobrazena na obr. 8.2.1.

$$F = F_1 + F_2 \quad (53)$$

$$= \gamma_l \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right) \pi a^2 \sin^2 \psi + \gamma_l 2\pi a \sin \psi \sin(\psi + \theta) \quad (54)$$

$$= \gamma_l \left[ \pi a^2 \sin^2 \psi \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right) + 2\pi a \sin \psi \sin(\psi + \theta) \right] \quad (55)$$

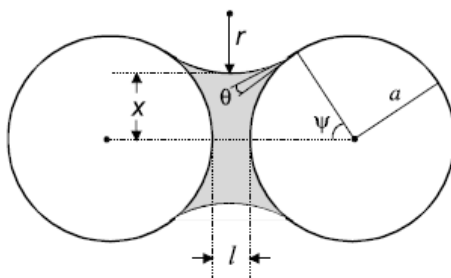
Kde  $\gamma_l$  je povrchová energie taveniny,  $\psi$  je kontaktní úhel. Jestliže tvar povrchu kapaliny lze vyjádřit jako část kruhu, poté lze uplatnit následující vztahy:

$$\text{Pro polovinu šířky krčku } x = a \sin \psi - \left[ a(1 - \cos \psi) + \frac{l}{2} \right] \frac{1 - \sin(\psi + \theta)}{\cos(\psi + \theta)} \quad (56)$$

Poloměr krčku

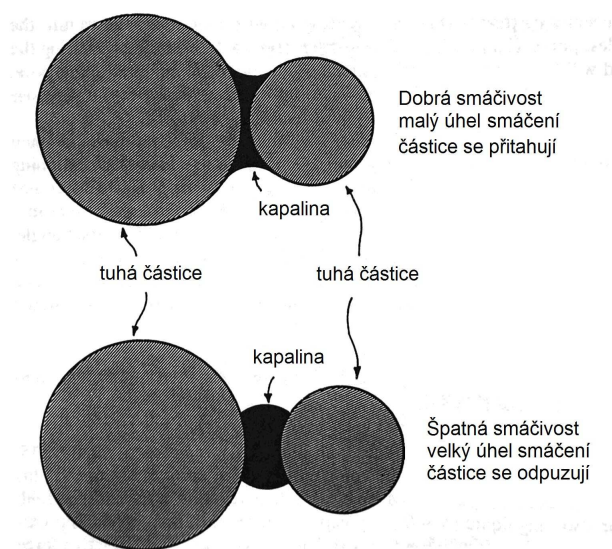
$$r = \frac{a(1 - \cos \psi) + l/2}{\cos(\psi + \theta)} \quad (57)$$

Kde  $a$  je poloměr částice,  $\psi$  je kontaktní úhel.



Obr. 8.2.1 Schéma kontaktu dvou sférických částic s kapalným filmem [27]

Na obrázku 8.2.2 je znázorněn vliv smáčivosti kapalné fáze (taveniny) v závislosti na velikosti úhlu smáčení. Čím větší je úhel smáčení, tím horší je snášivost a dochází k odpuzování částic taveninou. Skutečná struktura pro dva odlišné úhly smáčení je vyobrazena na obr. 8.2.5.

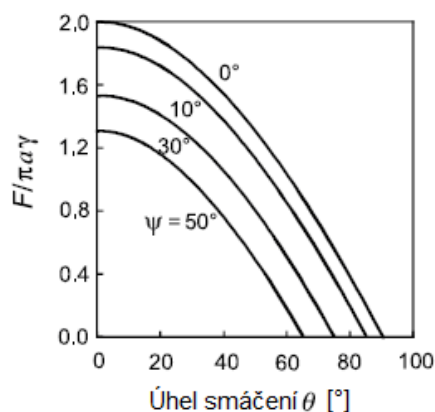


Obr. 8.2.2 Smáčivost kapalné fáze [28]

Na obr. 8.2.3 je znázorněn vliv velikosti kontaktního úhlu  $\psi$  a úhlu smáčení  $\theta$  na velikost přitažlivé síly  $F$  mezi dvěma částicemi. Pro vzdálenost mezi částicemi  $l = 0$ . Z diagramu 8.2.3 plyne, že při zmenšování úhlů  $\psi$  a  $\theta$  slinovací tlak roste. Pokud se objemový podíl kapalné složky blíží nule, tzn. slinování v tuhé fázi ( $\psi \rightarrow 0$ ),  $F$  se stává  $2\pi a \gamma_l \cos \theta$ . Kritický úhel smáčení  $\theta_{cr}$  pro  $l = 0$  a  $F = 0$  je vyjádřen vztahem (58).

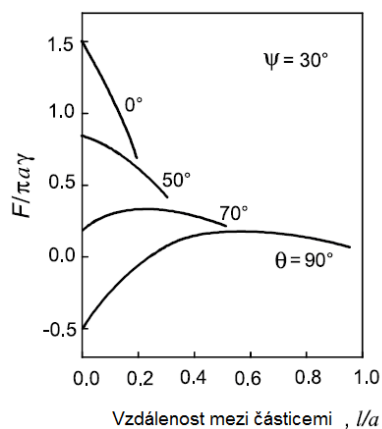
$$\theta_{cr} = 90 - \frac{\psi}{2} \quad (58)$$

Kde  $\psi$  je kontaktní úhel. Pro  $\theta > \theta_{cr}$  je odpuzivá síla působící mezi dvěma částicemi větší než nula a vzdálenost  $l$  je poté větší než nula.

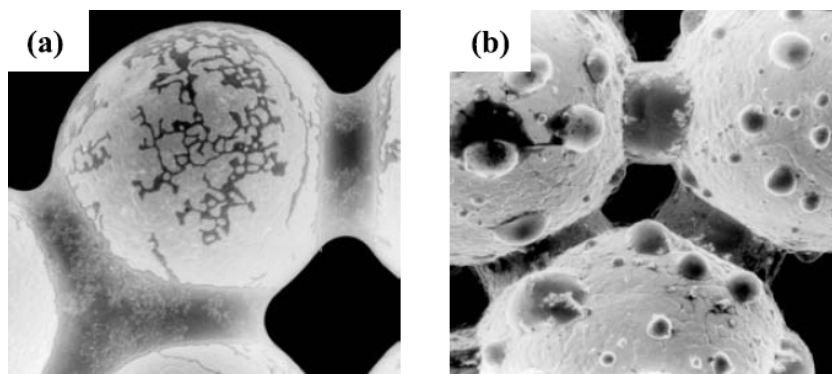


Obr. 8.2.3 Velikosti přitažlivé síly mezi částicemi při různém úhlu kontaktu [27]

Diagram 8.2.4 ukazuje rovnováhu pro kontaktní úhel  $\psi = 30^\circ$ . Pokud vzdálenost mezi zrny narůstá, roste úhel smáčení. Toto tvrzení lze pozorovat na obr. 7.2.5. na částici W potažených tenkou Cu vrstvou po slinování.



Obr. 8.2.4 Rozdíl velikosti přitažlivé síly pro různé úhly smáčení  
v kontaktním úhlu  $\psi = 30^\circ$  [27]



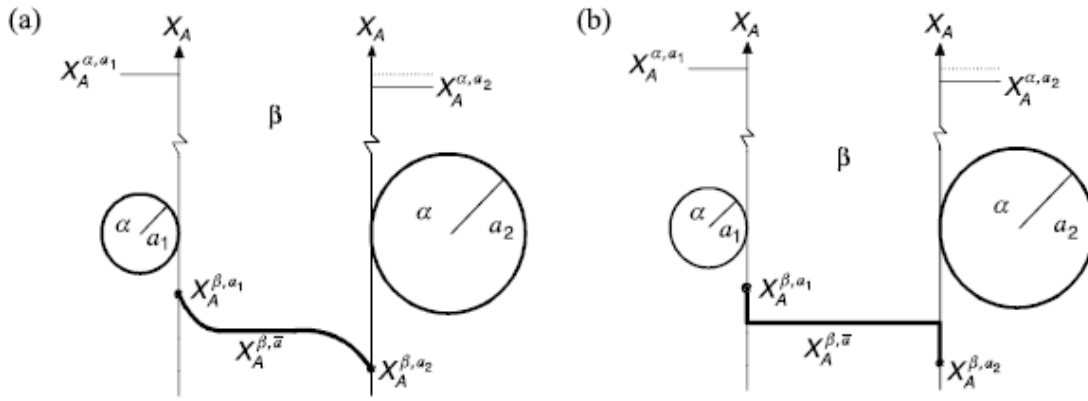
Obr. 8.2.5 Distribuce tekuté Cu vrstvy mezi částicemi W ( $\sim 200\mu\text{m}$  průměr)  
po slinování při úhlu smáčení  $\theta$ : a)  $8^\circ$  b)  $85^\circ$  [27]

### 8.3 Růst zrna v tekutém prostředí

#### 8.3.1 Lifshitz-Slyozov-Wagnerova (LSW) teorie

Při slinování výchozích částic různé velikosti, dochází k přeměně hmoty materiálu od malých k velkým částicím ve výsledném produktu. Malé částice zanikají a velké částice vlivem přebytku hmoty materiálu narůstají. Tento jev se také označuje jako Oswaldův dokončovací proces. Na rozdíl od růstové fáze objemový zlomek zůstává po Oswaldově procesu téměř konstantní, protože termodynamický systém je ve stavu blízkém rovnováze. Hnací síla pro přenos materiálu je zde poskytována vnitřním rozhraním v materiálu [27].

LSW se zabývá růstem částic řízeným difuzí atomů v matici, difuzí řízenou atomy a reakcí na rozhraní pevné a kapalné fáze. Tato teorie předpokládá, že mobilita atomů rozhraní je konstantní a nezávislá na hnací síle a krystalografické orientaci v povrchu. Avšak tento předpoklad platí jen pro globulární částice (kdy je růst zrn řízen difuzí atomů). Za těchto předpokladů teorie uvažuje konstantní (stacionární) distribuci velikosti zrn, bez ohledu na počáteční velikost částic a kinetické rovnice ustáleného stavu. Obrázek 8.3.2 znázorňuje průběh reakce rozhraní. Koncentrační profily v tavenině mezi malými a velkými částicemi, řízenou difuzí (b) a řízenou reakcí rozhraní (a) při růstu zrn.



Obr. 8.3.1 Koncentrační gradient v matrici tuhého roztoku mezi dvěma částicemi s rozdílným poloměrem  $a_1, a_2$ : proces plně řízený a) objemovou difuzí, b) reakcí na rozhraní [27]

Pro separovaná zrna je koncentrační gradient roztoku mezi tuhým a kapalným rozhraním o poloměru  $a$  vyjádřen:

$$\left. \frac{dC}{dR} \right|_{R=a} = \frac{C_a^- - C_a}{a}, \quad (59)$$

kde  $C_a^-$  je koncentrační gradient na konci růstu,  $C_a$  je koncentrační gradient na začátku růstu,  $R$  představuje poloměr částice,  $a$  je průměrný poloměr částic.  $C$  je stejné jako  $X$ , které je uvedeno výše.

### 8.3.2 Mechanismus růstu zrna řízený difuzí

Přesun hmoty [mol/s], při růstu částic řízeného difuzí, přes fiktivní kulové plochy v tavenině, ve vzdálenosti  $R$  od zrna a poloměru zrna  $a$  lze vyjádřit jako:

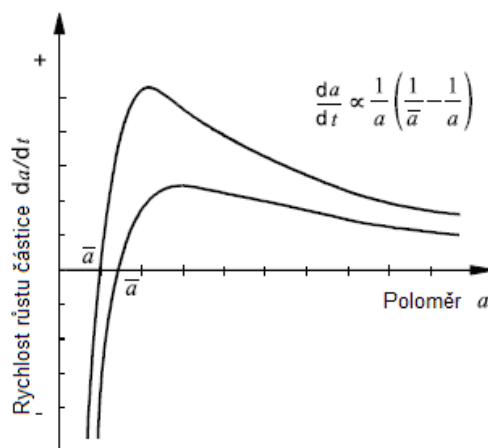
$$-\frac{4\pi R^2 D}{V_m} \frac{dC}{dR} = \frac{4\pi a^2}{V_m} \frac{da}{dt}, \quad (60)$$

kde  $D$  je koeficient difuze,  $V_m$  molární hmotnost tuhé fáze,  $t$  je čas. Za předpokladu konstantního růstu zrna  $da/dt$  je rovnice pro růst zrna řízeného difuzí dána:

$$\frac{da}{dt} = \frac{2D\gamma C_\infty V_m}{RTa} \left( \frac{1}{\bar{a}} - \frac{1}{a} \right), \quad (61)$$

Kde  $D$  je koeficient difuze,  $\gamma$  je povrchová energie,  $C_\infty$  je rovnovážná koncentrace v rovnovážném termodynamickém stavu,  $V_m$  molární hmotnost tuhé fáze,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota,  $\bar{a}$  je poloměr částice na konci růstu a  $a$  je poloměr částice na začátku růstu.

Obrázek 7.3.2 znázorňuje závislost rychlosti růstu částic v závislosti na její velikosti. Obrázek ukazuje, že čím menší je poloměr částice, tím částice roste rychleji. Naopak, pokud je částice větší, je tempo růstu pomalejší. Částice menší než je průměrná velikost zaniká a částice větší než průměrná velikost naopak roste. Maximální hodnota velikosti částic je  $a = \bar{a}$ .



Obr. 8.3.2 Závislost růstu částic  $da/dt$  na velikosti  $a$  u růstu řízeného difuzí pro dva různé poloměry  $\bar{a}$  [27]

### 8.3.3 Růst zrna řízený reakcí na rozhraní

Za předpokladu, že reakce na rozhraní zrn je lineárně úměrná hnací síle, zavedl Wagner předpoklad pro růst zrn řízený difuzí  $da/dt$  v ideálním systému, při řízení reakce na rozhraní [27]:

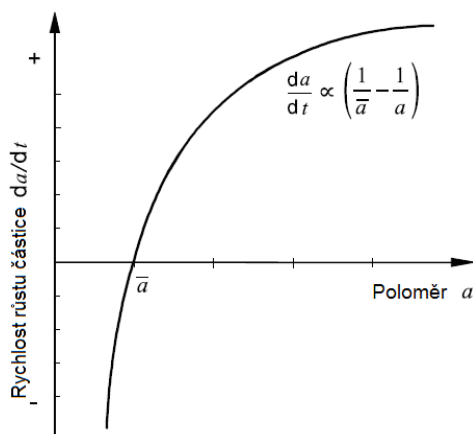
$$\frac{da}{dt} = K(C_a^- - C_a), \quad (62)$$

kde  $K$  je konstanta zahrnující mobilitu atomů rozhraní,  $C_a^-$  je koncentrační gradient na konci růstu a  $C_a$  je koncentrační gradient na začátku růstu. Úpravou rovnice (62) pro řízení růstu částic difuzí:

$$\frac{da}{dt} = \frac{2K\gamma C_\infty V_m}{RT} \left( \frac{1}{\bar{a}} - \frac{1}{a} \right), \quad (63)$$

kde  $K$  konstanta mobility atomů na rozhraní,  $\gamma$  je povrchová energie,  $C_\infty$  je rovnovážná koncentrace v rovnovážném termodynamickém stavu,  $V_m$  molární hmotnost tuhé fáze,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota,  $\bar{a}$  je poloměr částice na konci

růstu a  $a$  je poloměr částice na začátku růstu. Na obrázku 8.3.3 je znázorněna změna velikosti částic v závislosti na velikosti pro růst řízen reakcí na rozhraní.



Obr. 8.3.3 Závislost růstu částic  $da/dt$  na velikosti  
u růstu řízeného reakcí rozhraní [27]

#### 8.3.4 Nedostatky LSW teorie

Nedostatky LSW teorie neplatí za předpokladu kdy:

1. Je konstantní mobilita atomů na rozhraní mezi částicí a maticí za všech okolností, i včetně průběhu změny hnací síly a změn krystalografie v průběhu slinování.
2. Je uvažována nekonečná disperze slinovaných zrn, v závislosti na kritické velikosti zrn a tím definován růst i jejich zanikání. Proces v prostoru obsahující nekonečné množství zrn probíhá nekonečně pomalu.
3. Je množství rozpuštěné přísady v roztoku matriční fáze konstantní v závislosti na teplotě. V reálných systémech tento případ nastává, když rozpustnost přísady v matriční fázi klesá s růstem zrn a dochází tak k nárůstu objemu pevné frakce.
4. Je růst nebo zánik zrn závislý na kritické velikosti zrna. Pokud je zrno větší než je kritická velikost zrna, tak se jeho velikost dále zvětšuje a zrno roste. Zrna, která jsou menší než je kritická velikost tak zanikají a umožňují růst zrn o nadkritické velikosti. Hmota materiálu ze zrn o podkritické velikosti tak přechází do zrn o velikosti nadkritické.

## 8.4 Tvar zrna v prostředí taveniny

Částice uložené v roztavené matriční fázi, které jsou z pohledu chemického složení v rovnováze, zaujímají rovnovážný tvar s minimální energií fázového rozhraní. Tvar připadající minimální povrchové energii je globulární. Pokud zanedbáme vnější síly, včetně gravitačního působení a povrchového napětí, pak rovnovážný tvar krystalu v tavenině matriční fáze je funkcí poklesu celkové energie fázového rozhraní  $\sum_i \gamma_i A_i$ , kde  $\gamma_i$  je fázová energie konkrétní krystalografické roviny  $i$  a  $A_i$  pak představuje plochu v této rovině. Změna tvaru za konstantní teploty, při konstantním objemu a konstantním chemickém složení vede k nárůstu celkové fázové energie:

$$\delta \left( \sum_{i=0}^m \gamma_i A_i \right) > 0 \quad (64)$$

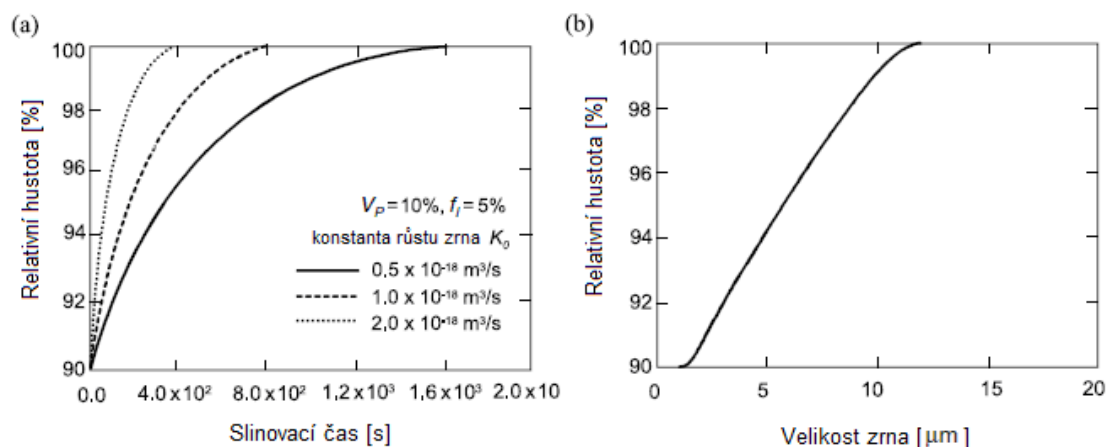
Pokud je fázová energie izotropní, tzn. ve všech směrech jsou stejné vlastnosti, je výsledným tvarem koule. V opačném případě mohou krystaly mít tvar s neurčitým počtem hran a hladkých ploch.

## 8.5 Zhutňovací modely a teorie

Pro zhutňování při procesu slinování s kapalnou fází, byly vyvinuty dva modely na základě rozdílných přístupů. Prvním je klasický třístupňový model a druhým je model vyplňování pórů.

### Vývoj mikrostruktury:

U teorie vyplňování pórů dochází ke zhutnění v důsledku růstu velikosti zrna. Růst zrn tedy přímo ovlivňuje zhutnění viz. obr. 8.5a, kde jsou všechny parametry považovány za konstantní, s výjimkou parametru růstu zrna  $K_0$ . Při zvyšujícím se parametru růstu zrna klesá výsledné zhutnění. Obr. 8.5b poukazuje na závislost relativní hustoty a průměrné velikosti zrna.

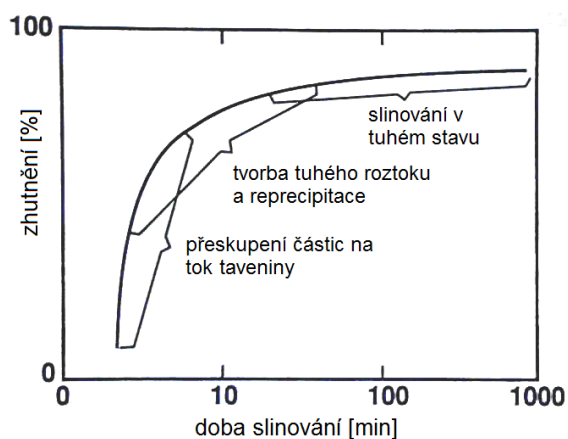


Obr. 8.5 Vypočtené křivky pro a) poměrné zhutnění v závislosti na čase, b) poměrné zhutnění v závislosti na velikosti zrna [27]

### 8.5.1 Klasický třístupňový model a teorie

Tento model procesu slinování s kapalnou fází sestává ze tří dílčích částí:

1. Přeskupení pevných částic na tok taveniny
2. Sloučení roztoku / reprecipitace (tvorba tuhého roztoku / segregace - precipitace)
3. Slinování probíhající v pevném stavu



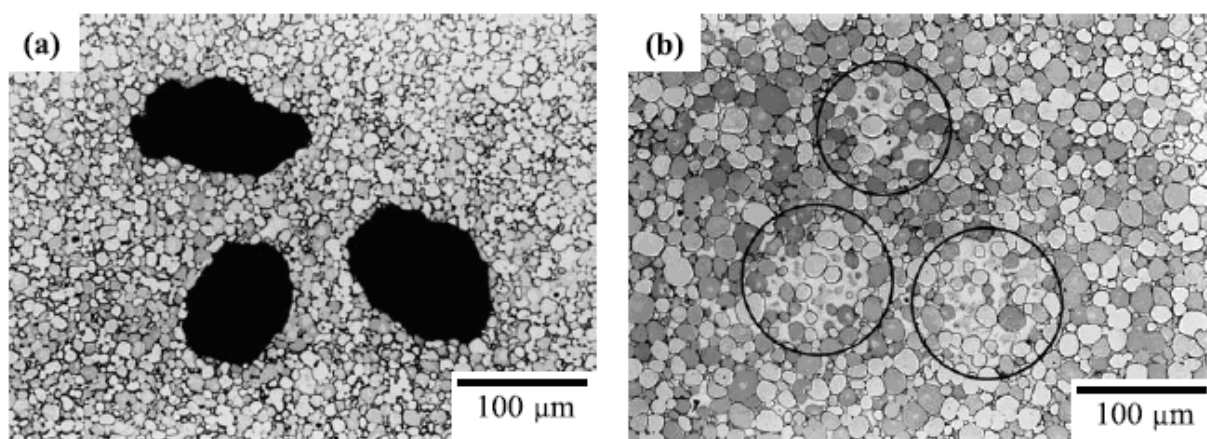
Obr. 8.5.1 Závislost zhutnění na době slinování pro klasický třístupňový model [28]

#### První etapa: Přestavba částic

Dle Kingeryho teorie dochází ke zhutňování během přeskupení částic toku kapalné fáze, ihned po vzniku taveniny [27, 29]. Kingery navrhl rovnici smršťování (vlivem zhutňování) dle rovnice (65).

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \alpha^{1+y}, \quad (65)$$

kde  $t$  představuje dobu slinování a  $y$  je konstanta menší než jedna, která zahrnuje změny v kinetice zhutňování (v důsledku růstu odporu vůči viskóznímu toku částic během přestavby a nárůstu hnací síly z důvodů snížení velikosti pórů). Kingery zde předpokládá, že absolutní nárůst hustoty při slinování je lineárně úměrný objemu vznikající kapalné fáze [29]. Využití rovnice (65) slouží pouze pro návrh bez potřeby experimentální práce. Zda nastane, či nenastane viskózní tok, závisí především na úhlu vzepětí mezi pevnými částicemi a na podílu taveniny (přičemž hlavním parametrem je úhel vzepětí). Pokud je úhel vzepětí větší než  $0^\circ$  nedochází k viskóznímu toku částic a neočekává se tak žádné přeskupení částic. K viskóznímu toku může docházet pouze pokud je úhel vzepětí roven  $0^\circ$ . Pokud je objem taveniny vysoký, může dojít k viskóznímu toku viz. obr. 8.5.2, znázorňující Mo-Ni systém.



Obr. 8.5.2 Systém Ni-Mo

*a) póry o velikosti cca  $100\mu\text{m}$  v místě rozměrnějších Ni částic po slinování*

*$92\text{Mo}(7\mu\text{m})\text{-}5\text{Ni}(1,5\mu\text{m})\text{-}3\text{Ni}(3\mu\text{m})$  1min. na  $1460^\circ\text{C}$*

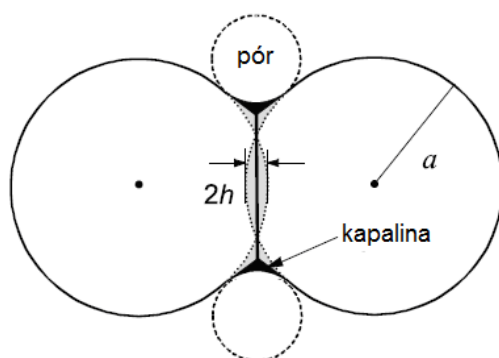
*b ) oblasti současného výskytu kapaliny a zrn u velkých pórů při*

*slinování stejného vzorku 3min. na  $1460^\circ\text{C}$  [27]*

Počítačovou simulací Kang ukázal, že pro nízký objemový podíl taveniny je hlavní, jaké je uspořádání (přeskupení) částic. Toto uspořádání je podobné jako při slinování v pevném stavu a řídí se jím póry u velkých částic. Což nemusí být vždy výhodné pro celkové zhutnění, protože konečné dohutnění slinovaných výrobků probíhá cestou odstraňování největších pórů [27].

## Druhá etapa: Zploštění při kontaktu

Druhý krok klasického třístupňového modelu je charakterizován zploštěním částic vlivem vzájemného kontaktu. Samotné zploštění je rovněž výsledkem procesu z první etapy. Mikrostruktura uspořádání částic ihned po první etapě se sestává z rovnoměrného rozložení zrn a pórů (předpokládá se, že všechny póry mají stejnou velikost) v tavenině matriční fáze. Tímto předpokladem, lze model mikrostruktury reprezentovat jako dvě částice s kapalinou v místě kontaktu a póry na povrchu krčku, jak je znázorněno na obr. 8.5.3. Dle Kingeryho předpokladu nedochází k dalšímu růstu zrn během zhutňování (úhel vzepětí je tedy roven  $0^\circ$  - přítomnost tenkého filmu taveniny mezi tuhými částicemi) [27].



Obr. 8.5.3 Kingeryho dvoučásticový model pro slinování s kapalnou fází [27]

Mezi dvěma interagujícími částicemi vzniká v důsledku kapilárního tlaku a povrchového napětí kapaliny kompresivní tlak. Vlivem tohoto tlaku na kontaktní plochu narůstá chemický potenciál atomů. Proto se materiál v místě kontaktu rozpouští a tavenina se dopravuje na povrch krčku (krček narůstá a dochází tak ke zmenšení pórů). Důsledkem transportu hmoty materiálu je nárůst kontaktní plochy interagujících zrn, které způsobují zploštění v místě kontaktu. Kingery tedy považoval rozdíl tlaků mezi prostředím a kapalinou jako kompresivní tlak mezi jednotlivými částicemi. K nárůstu kompresivního tlaku dochází rovněž v důsledku působení povrchového napětí. Stejně jako v případě LSW teorie Kingery předpokládá, že difuze atomů v kapalině a reakce mezi pevným a kapalným rozhraním je řízena difuzním transportem hmoty materiálu [27].

## Třetí etapa: Slinování v pevném stavu

V této etapě je podíl taveniny již zanedbatelný v důsledku značného zhutnění a tvorby hranic zrn. Konečný slinovací proces probíhá podobnými mechanismy jako při slinování v pevném stavu.

## 8.5.2 Model vyplňování pórů

Tento model byl vyvinut na základě sérií výsledků z experimentálních zkoušek Kwonem a Yoonem [27], kteří poprvé pozorovali změny v mikrostruktuře v průběhu slinování kapalné fáze W-Ni systému a navrhli model sestávající se rovněž ze tří dílčích částí.

### 1. Koagulace kapaliny

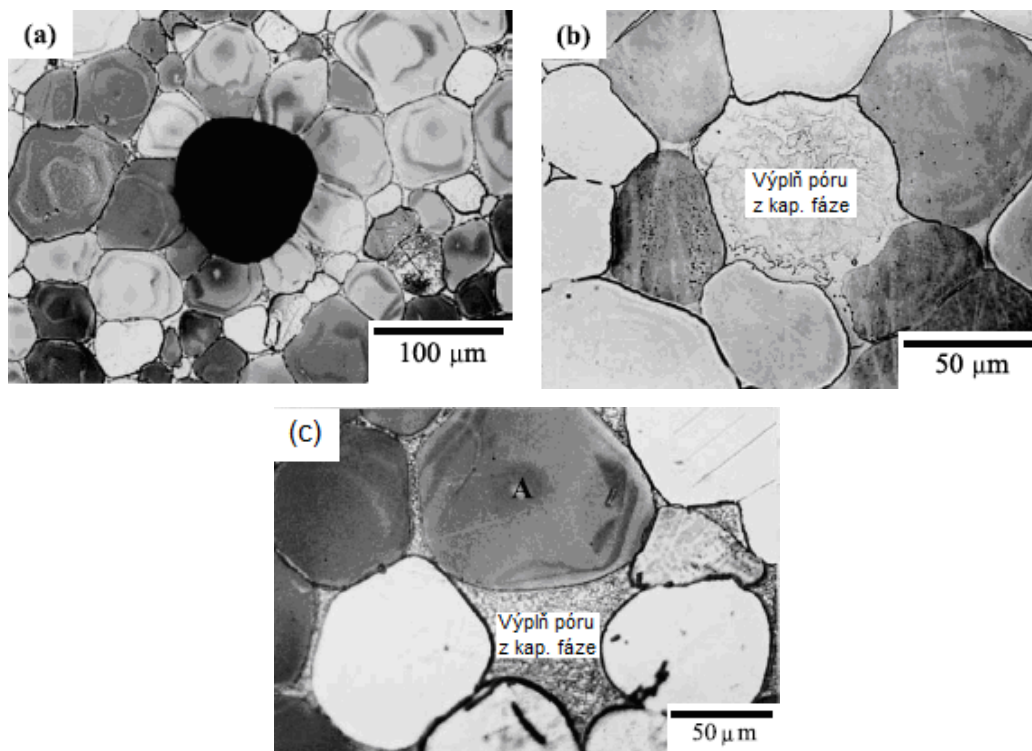
Ke koagulaci kapaliny, tj. srážení, ve středu vzorku dochází v důsledku toku kapaliny, který redukuje celkovou mezifázovou energii mezi kapalnou a plynnou fází. Tímto vzniká pevná síť hranic v kompaktním slinovaném materiálu.

### 2. Redistribuce kapaliny

Jedná se o proces, kdy dochází k rovnoměrnému rozložení pórů a vzniku homogenní mikrostruktury. Tyto první dva stupně navrženého modelu probíhají ve velmi krátkém čase, mnohdy dokonce při pomalém ohřevu před dosažením slinovací teploty.

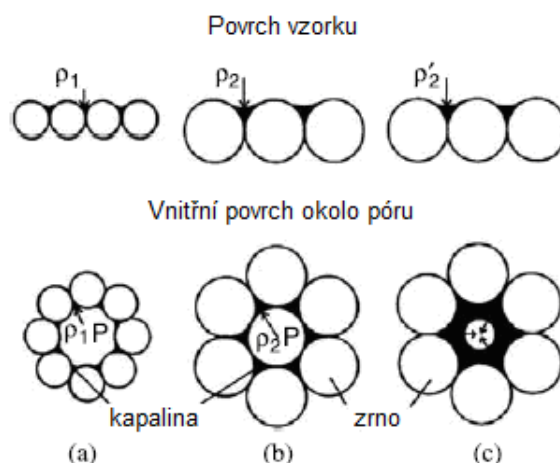
### 3. Plnění pórů kapalinou

Nejvýznamnější je třetí stupeň, řídí se jím kinetika plnění pórů. Výsledek tohoto procesu lze pozorovat např. v systému Mo-Ni, viz. obr. 8.5.3, který znázorňuje: a) pór v místě velkých Ni částic (velikosti přibližně 100 μm). Pokud nedochází k viskóznímu toku mezi zrnem a kapalinou, pór je stabilní po určitou dobu slinování. Dochází k růstu zrn obklopujících pór tak, že výsledný tvar zrna odpovídá tvaru póru. Z obrázku lze také pozorovat postraní růst zrn charakteristický po cyklickém slinování Mo-Ni vzorku. V zrnech jsou patrné sraženiny vytvořené během jednotlivých cyklů ohřevu a ochlazení. Je patrné, že se póry nestahují rovnoměrně v závislosti na době slinování. Pro zanikání pórů zde platí nelineární závislost. Obr. 8.5.3 b) zobrazuje místo okamžitého zaplnění póru taveninou. Výplň póru je na rozhraní homogenizována na chemické složení materiálu, tzn. výplň má snahu se v celém objemu homogenizovat na chemické složení obklopujících částic. Obr. 8.5.4 c) zobrazuje mikrostrukturu materiálu 96Mo-4Ni po homogenizaci mikrostruktury. V průběhu homogenizace dochází k růstu zrn a zanikání pórů. Hnací silou vyplňování pórů je zejména rozdíl tlaků v kapalně fázi.



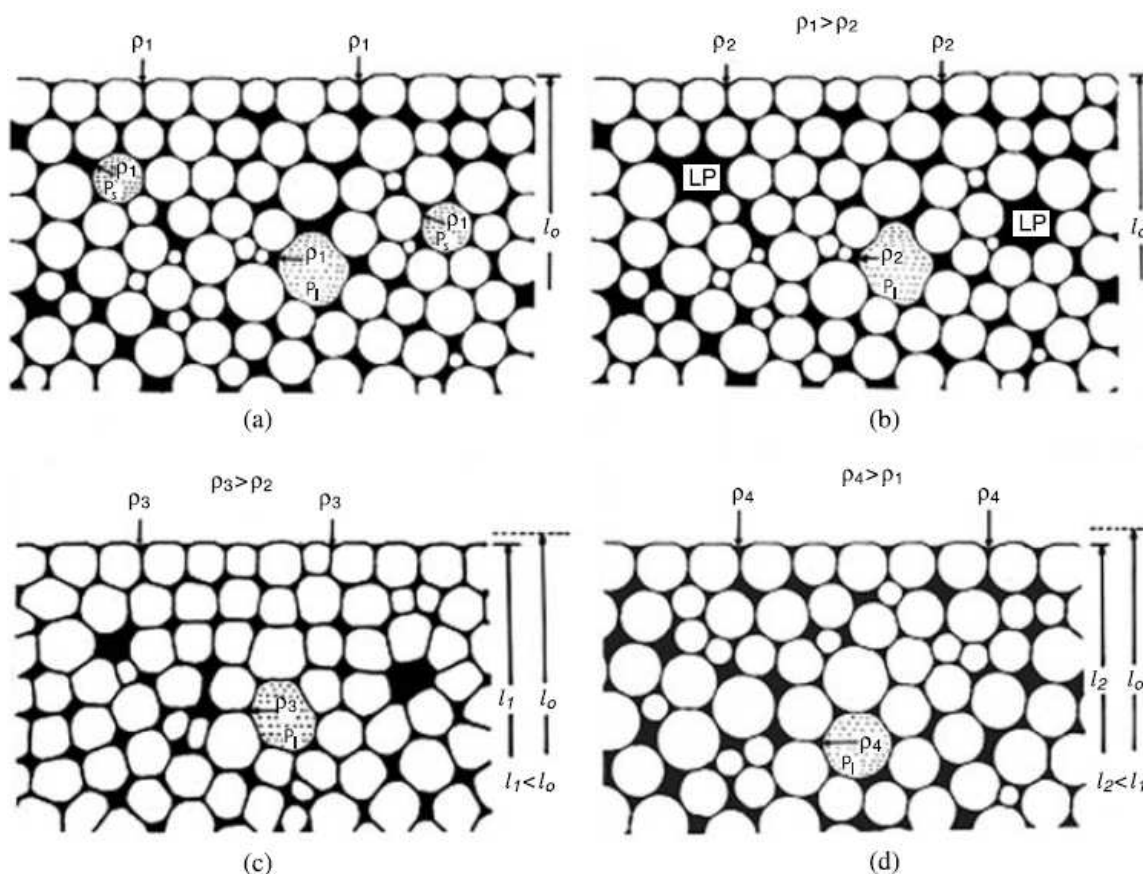
Obr. 8.5.3 Mikrostruktura a) růstu Mo zrna kolem velkého izolovaného póru v 96Mo-4Ni(hm. %) vzorek slinován ve 3 cyklech (30+30+30min.) při teplotě 1460°C, b) kapsa kapaliny vytvořená v místě izolovaného póru vyplněná 96Mo-4Ni při slinovací teplotě 1460°C po dobu 2 hodin, c) růstu zrn směrem výplně póru u slitiny 96Mo-4Ni (hm. %) při slinování ve 3 cyklech (60+30+30min.) na teplotě 1460°C po homogenizaci [27]

Schematické znázornění struktury povrchu vzorku a pórů v objemu vzorku během růstu zrna v důsledku působení hnací síly je uvedeno na obr. 8.5.4. Pokud je tlak plynu v objemu póru stejný jako tlak působící vně vzorku, je množství taveniny stejné jako objem pórů. Tento stav lze označit pouze jako působení hydrostatického tlaku kapaliny (obr. 8.5.4a). Po dobu stabilizace póru dochází k hrubnutí částic a lineárnímu růstu velikosti (obr. 8.5.4b). Nerovnováha mezi tlakem taveniny v kompaktní slinované součásti a povrchem póru vede k dalšímu hrubnutí zrna. Množství kapaliny je omezeno rozměry póru (obr. 8.5.4c). Tato nerovnováha vytváří proudění kapaliny směrem do pórů (vyplňování pórů). Kritická velikost zrna narůstá současně s velikostí póru. K vyplňování pórů dochází postupně od pórů menších až po ty největší. Což v konečném důsledku znamená, že kompaktní slinovaná část je dohutněna růstem velikosti zrn.



Obr. 8.5.4 Schematické znázornění plnění pórů v průběhu růstu zrna s kapalnou fází  
a) stav před vyplňováním pórů, b) kritický stav, c) proudění taveniny v době ihned po  
kritickém stavu.  $P$  - pór,  $\rho$  - poloměr zakřivení taveniny ( $\rho_1 < \rho_2$ ,  $\rho_1 < \rho_2$ ) [27]

Kangův návrh modelu slinování s kapalnou fází lze pozorovat na obr. 8.5.5. Schéma 8.5.5a mikrostruktury slinovaného materiálu obsahuje póry o rozdílné velikosti. Tyto póry jsou stabilní až po dobu, kdy dochází ke smáčení taveniny a jejich úplnému zániku. Póry jsou uvažovány jako intaktní (nedotčená) třetí fáze, tj. částice v plně zhutněném systému pevná-kapalná fáze. Proto se poměr velikosti zrna k poloměru kulové plochy póru nemění, během růstu velikosti zrna oproti ideálně zhutněnému systému. Obrázek 8.5.5b ukazuje kompletní vyplnění menších pórů kapalinou zejména v důsledku růstu zrna na nadkritickou velikost [27]. Z hlediska výsledné mikrostruktury dochází při vyplňování pórů ke snížení efektivního objemu taveniny obklopující částice v okolí póru. Tím dochází k poklesu tlaku a k redukci objemu aktuálně vytvořené hranice, v místě kontaktu taveniny a póru. Vzhledem k poklesu tlaku působícího na taveninu dochází k nárůstu kapilárního tlaku umožňujícího plnění pórů taveninou. V důsledku změny tlaku v tavenině se zrna brání svému růstu. Homogenizací mikrostruktury v okolí výplně taveniny pokračuje růst zrn, viz. obr. 8.5.5c. V průběhu homogenizace mikrostruktury dochází rovněž ke smršťování částic, obr. 8.5.5c. Zhutňování při slinování s kapalnou fází není přímo spojeno se smršťováním vzorku, na rozdíl od slinování v pevném stavu, kde má zhutňování a smršťování stejný význam.



Obr. 8.5.5 Schéma vyplňování pórů a rozložení taveniny během procesu slinování kapalné fáze a) stav před vyplněním malých pórů taveninou ( $P_s$ ) - kritický stav, b) ihned po vyplnění malých pórů, c) růst zrna a homogenizace mikrostruktury v okolí pórů při dlouhodobém slinování s kapalnou fází, d) těsně před vyplněním velkých pórů ( $P_l$ ) [27]

Základní rozdíl mezi modelem vyplňování pórů a klasickým třístupňovým modelem spočívá v rozdílu předpokládaného mechanismu transportu hmoty materiálu při zhutňování. Zatím co třístupňový model využívá proudění kapaliny vyvolané růstem částic, tak model vyplňování pórů využívá dopravu atomů z místa kontaktu v důsledku působení kapilárního tlaku taveniny. Použitím prášku s větší velikostí částic, při slinování s kapalnou fází v modelu vyplňování pórů, se dosahuje zvýšení zhutnění, zatímco v třístupňovém modelu je zhutnění zpomalováno. Výsledky experimentálních prací podporují využití modelu vyplňování pórů, protože dochází k nárůstu zhutnění s využitím hrubších prášků.

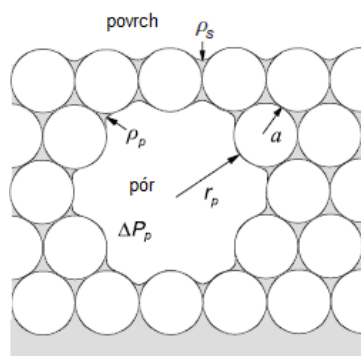
### 8.5.3 Uzavřené plyny a plnění pórů

Pokud je tlak v izolovaném póru uvnitř slinovaného materiálu odlišný od tlaku vnějšího, dochází buď ke zpomalenému vyplňování pórů v důsledku přebytku vnitřního tlaku plynu nebo naopak k urychlenému vyplňování pórů při nadbytku vnějšího tlaku působícího na slinovanou soustavu. Při přebytku vnitřního tlaku plynu uzavřeného v póru nedochází k celkovému vyplnění, právě v důsledku přítomnosti nerozpustného plynu v tavenině (prostor póru se vyplní taveninou obsahující bublinky nerozpustných plynů). Uzavřené plyny na hranici póru působí jako iniciátory ostrých koncentračních vrubů na povrchu pórů v průběhu krystalizace taveniny. Možnost tvorby koncentračních vrubů lze redukovat doplňováním taveniny. Obrázek 8.5.7 schematicky znázorňuje povrch slinovaného materiálu a plochu uzavřeného póru obsahujícího nerozpustné plyny.

Tlak tekutiny v celém materiálu je stejný jako tlak v póru, a lze tedy odvodit vztah (66) pro rovnováhu tlaku.

$$P_l = P_s - \frac{2\gamma_l}{\rho_s} = \Delta P_p + P_s - \frac{2\gamma_l}{\rho_p} \quad (66)$$

Kde  $P_l$  je tlak kapalné fáze,  $P_s$  je slinovací tlak okolního prostředí,  $\Delta P_p$  je rozdíl tlaků plynu v neuzavřeném póru a okolím prostředí,  $\rho_s$  a  $\rho_p$  jsou poloměry krčku taveniny na povrchu a uvnitř póru. Poloměr krčku taveniny na povrchu  $\rho_s$  je lineárně úměrný poloměru zrna  $a$ . Pro smáčení povrchu póru platí  $\rho_p = r_p$  v kritickém stavu  $\Delta P_p \neq 0$ .



Obr. 8.5.7 Schéma uzavřeného póru obsahujícího inertní plyn o tlaku  $\Delta P_p$  při slinování s kapalnou fází [27]

## 8.6 Obecné doporučení pro slinovatelnost kompaktního vzorku

Slinovatelnost kompaktního vzorku lze definovat jako poměr slinovacího tlaku pevnosti slinovaného vzorku a předpokládaného zhutnění vyplývající z chemického složení, materiální velikosti částic a porozity. Porozita ovlivňuje výslednou deformaci procesu slinování. Velké množství porozity je více náchylné k značné distorzi vzorku, zejména v podélném směru a tím nedodržení rozměrové přesnosti. K odstranění možné distorze vzorku s velkým množstvím porozity se před proces slinování zařazuje žíhání na měkko, tzv. sferodizace. Naopak v případě vysoké tuhosti částic je u kompaktního vzorku bráněno vzniku výrazné deformace [39]. Na rozdíl od slinování v pevném stavu nejsou u slinování s kapalnou fází uvažovány zbytková pnutí, protože se kapalná fáze vyskytuje mezi pevnými zrn. Výsledné zhutnění kompaktního vzorku při slinování s kapalnou fází je tedy do značné míry závislé na velikosti pórů a jejich distribuci. Proces plnění pórů je důsledkem růstu zrn. Kinetika růstu zrn je řízena dobou slinování. V případě růstu řízeného difúzí je čas potřebný pro slinování úměrný velikosti póru. Pro úplné zhutnění mikrostruktury kompaktního vzorku je nutné minimalizovat množství velkých pórů, vznikajících během ohřevu a tavení částic schopných tvorby taveniny. Lokální hustota částic je obvykle upravována rovnoměrným mícháním, kde lze dosáhnout příznivé distribuce prášku. Homogenita částic v těchto místech je důležitá pro kinetiku zhutnění, jak při slinování s kapalnou fází, tak i při slinování probíhajícím v pevném stavu. Uzavřené póry se pak tvoří v místě natavených částic. Při tání je poté vzniklá tavenina vztlínáním nasáta mezi pevné částice. Pro rychlejší zhutnění při slinování je také důležité použití jemnozrnného prášku. V současné době je snaha zejména u kovových materiálů o dosažení ideálního stavu s nulovou porozitou a s minimálním růstem velikosti zrn [41].

## 9 ZÁVĚR

Slinování je proces zhutnění práškového materiálu v důsledku snížení porozity a tím ovlivnění mechanických a fyzikálních vlastností konečného produktu. Těchto vlastností se dosahuje vhodnou volbou materiálu a výchozím tvarem práškových částic. Tvar práškových částic lze ovlivnit vhodnou metodou využitou pro výrobu prášku. Mletím a drcením lze jednoduše vyrábět prášek či jeho směs z kovových i nekovových materiálů, jehož částice jsou ostrohranné s množstvím lomových ploch. Rozprašováním tekutého kovu lze připravit prášek s globulárním tvarem částic, avšak tato metoda je výrazně složitější. Je zapotřebí ohřev nad teplotu tavení materiálu ke vzniku taveniny. Tato metoda je použitelná zejména pro kovové materiály. Chemické metody jsou použitelné pro výrobu kovových i nekovových prášků o vysoké čistotě. Po výrobě prášku následuje jeho úprava pro proces zhutnění, to je důležité pro ovlivnění konečné porozity po slinování, probíhá např. lisováním, protlačováním, kováním nebo zhutněním se současným slinováním metodou SPS.

Samotný slinovací proces probíhá za působení teploty, tlaku, nebo kombinací obou těchto parametrů. Slinování lze rozdělit na dvě základní kategorie, slinování v pevném stavu a slinování v kapalně fázi. Při slinování v pevném stavu nedochází k tavení materiálu, využívá se ohřev na teplotu nižší než je teplota tavení (cca 2/3 teploty tavení). Dochází zde k narušení povrchové vrstvy oxidů a přeměně nekovového styku částic na kovový. Vlivem teplotního a/nebo tlakového působení dochází k deformaci částic kompaktního vzorku, a tím ke snížení porozity. Slinování v kapalně fázi probíhá za vyšších teplot než u slinování v pevné fázi. U čistého materiálu, nebo u materiálu s příměsí se využívá ohřevu nad teplotu vzniku eutektika soustavy nebo nad teplotu tavení. Při slinování materiálu bez příměsí jsou taveny přímo částice prášku. Při použití vícekomponentních materiálů se využívá nejnižší teploty vzniku kapalně fáze. Tavenina pak při zhutňování kompaktního produktu vyplňuje prostor mezi částicemi a tím snižuje podíl porozity. Porovnáním mikrostruktury kovových materiálů vyráběných slinováním v tuhém stavu a za vzniku kapalně fáze je patrný výrazný rozdíl. Zatímco v tuhém stavu vznikají ostrohranné polyedrické zrna, tak při slinování s kapalnou fází vznikají zejména zrna globulární. V tomto porovnání při slinování s kapalnou fází dochází navíc ke snížení uzavřené porozity v důsledku taveniny vyplňující prostor pórů mezi hranicemi zrn. Proces slinování lze dále příznivě ovlivnit přidáním legur a volbou vhodného slinovacího prostředí (vzduch, ochranná atmosféra, redukční atmosféra nebo vakuum).

## **POUŽITÁ LITERATURA**

- [1] Vutbr.cz [online]. 2007 [cit. 2010-11-15]. Prášková metalurgie. Dostupné z WWW: <[http://ust.fme.vutbr.cz/tvareni/opory\\_soubory/technologie\\_tvareni/kapitola\\_5.htm](http://ust.fme.vutbr.cz/tvareni/opory_soubory/technologie_tvareni/kapitola_5.htm)>.
- [2] Ateam.zcu.cz [online]. 2011 [cit. 2011-01-03]. Prášková metalurgie. Dostupné z WWW: <[http://www.ateam.zcu.cz/praskova\\_metalurgie.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/praskova_metalurgie.pdf)>.
- [3] SCHAFFER, G. B.; SERCOMBE, T. B.; LUMLEY, R. N. *Liquid phase sintering of aluminium alloys*, Materials Chemistry and Physics, Volume 67, Issues 1-3, 15 January 2001, Pages 85-91.
- [4] MARTÍN, J. M.; CASTRO, F. *Liquid phase sintering of P/M aluminium alloys: effect of processing conditions*, Volumes 143-144, 20 December 2003, Pages 814-821 J.
- [5] Retsch.com [online]. 2011 [cit. 2011-01-03]. Milling & Homogenizing. Dostupné z WWW: <<http://www.retsch.com/products/milling/>>.
- [6] KRAUS, Václav. *Tepelné zpracování a slinování*. ČR : ZČU v Plzni, 2000. 274 s.
- [7] Directindustry.com [online]. 2010 [cit. 2010-11-18]. Direct industry. Dostupné z WWW: <<http://www.directindustry.com>>.
- [8] Tzs.kmm.zcu.cz [online]. 2006 [cit. 2011-01-19]. Výroba kovových prášků. Dostupné z WWW: <<http://www.tzs.kmm.zcu.cz/vyrprasku.pdf>>.
- [9] AZoM [online]. 2011 [cit. 2011-01-04]. The A to Z of Materials. Dostupné z WWW: <[www.azom.com](http://www.azom.com)>.
- [10] Svarák.cz [online]. 2011 [cit. 2011-02-18]. Aplikace a vývoj v oblastech žárového stříkání, svařování a navařování. Dostupné z WWW: <[www.svarak.cz](http://www.svarak.cz)>.
- [11] Keramverband.de [online]. 2005 [cit. 2011-04-22]. Breviary Technical Ceramics-Forming powders. Dostupné z WWW: <[http://www.keramverband.de/brevier\\_engl/4/1/4\\_1\\_3.htm](http://www.keramverband.de/brevier_engl/4/1/4_1_3.htm)>.
- [12] Git.edu [online]. 2011 [cit. 2011-01-30]. Powder metallurgy. Dostupné z WWW: <<http://www.git.edu/mech/images/stories/MRD/PM-2.pdf>>.

- [13] *SubsTech* [online]. 2011 [cit. 2011-04-22]. Powder metallurgy. Dostupné z WWW: <[http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=powder\\_metallurgy](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=powder_metallurgy)>.
- [14] *Mpif.org* [online]. 2008 [cit. 2010-09-20]. Metal Powder Industries Federation. Dostupné z WWW: <<http://www.mpif.org>>.
- [15] *Michigan state university* [online]. 2011 [cit. 2011-03-06]. Chemical Engineering & Materials Science. Dostupné z WWW: <[www.chems.msu.edu](http://www.chems.msu.edu)>.
- [16] *Sintec-keramik.com* [online]. 2011 [cit. 2011-04-21]. HIP products. Dostupné z WWW: <[www.sintec-keramik.com](http://www.sintec-keramik.com)>.
- [17] *Hempel-metals.com* [online]. 2011 [cit. 2011-01-06]. Hot Isostatic Pressing of Near Net Shaped Parts. Dostupné z WWW: <<http://www.hempel-metals.com/UserFiles/File/hot%20isostatic%20pressing.pdf>>.
- [18] *EPSI-highpressure* [online]. 2010 [cit. 2011-05-22]. Cold Isostatic Presses. Dostupné z WWW: <[www.epsi-highpressure.com](http://www.epsi-highpressure.com)>.
- [19] *Nikkiso.com* [online]. 2011 [cit. 2011-04-22]. Cold Isostatic Press. Dostupné z WWW: <[www.nikkiso.com](http://www.nikkiso.com)>.
- [20] *Design inSite* [online]. 2011 [cit. 2011-03-15]. The designer's guide to manufacturing. Dostupné z WWW: <[www.designinsite.dk](http://www.designinsite.dk)>.
- [21] *SENSOR PRODUCTS INC.* [online]. 2011 [cit. 2011-03-15]. Tactile pressure experts. Dostupné z WWW: <[www.sensorprod.com](http://www.sensorprod.com)>.
- [22] *Chreed.com* [online]. 2010 [cit. 2010-12-01]. Atomization. Dostupné z WWW: <[http://www.chreed.com/help\\_pages/atomization\\_321-027.pdf](http://www.chreed.com/help_pages/atomization_321-027.pdf)>.
- [23] MICHNA, Štefan. *Stefanmichna.com* [online]. 2007 [cit. 2011-01-05]. Prášková metalurgie. Dostupné z WWW: <[http://www.stefanmichna.com/download/progresivni-technologie/praskova\\_metalurgie.pdf](http://www.stefanmichna.com/download/progresivni-technologie/praskova_metalurgie.pdf)>.

- [24] *Ceramicindustry.com* [online]. 2011 [cit. 2011-02-25]. Spark Plasma Sintering. Dostupné z WWW: <[http://www.ceramicindustry.com/Articles/Feature\\_Article/BNP\\_GUID\\_9-5-2006\\_A\\_10000000000000321084](http://www.ceramicindustry.com/Articles/Feature_Article/BNP_GUID_9-5-2006_A_10000000000000321084)>.
- [25] ERIKSSON, Mirva. *Spark plasma sintering and deformation behaviour of Titanium and Titanium/TiB<sub>2</sub> composites*. [s.l.] : Stockholm University, 2007. 33 s. Dostupné z WWW: <[http://www.fos.su.se/documents/publications/Lic\\_SPS\\_Ti\\_TiB2.pdf](http://www.fos.su.se/documents/publications/Lic_SPS_Ti_TiB2.pdf)>.
- [26] *Ceramicindustry.com* [online]. 2011 [cit. 2011-03-21]. Ceramic industry. Dostupné z WWW: <[www.ceramicindustry.com](http://www.ceramicindustry.com)>.
- [27] KANG, S.L. *Sintering, Densification, Grain growth and Microstructure*, England: Elsevier, 2005, 265s.
- [28] GERMAN, Randall M. *Sintering Theory and Practice*. Canada : Wiley, 1996. 568 s.
- [29] KINGERY, W.D.; BERG, M. *Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion*. Journal of applied physics. 1955, 10, 8 s.
- [30] SARIKAYA, Yüksel.; ADA, Kezban.; ÖNAL, Müşerref. *A model for initial-stage sintering thermodynamics of an alumina powder*. Powder Technology, Volume 188, Issue 1, 2 December 2008, Pages 9-12.
- [31] CONTRERAS, A. *Wetting of TiC by Al-Cu alloys and interfacial characterization*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 311, Issue 1, 1 July 2007, Pages 159-170.
- [32] MISSIAEN, M. *Solid-state spreading and sintering of multiphase materials*. Materials Science and Engineering: A, Volume 475, Issues 1-2, 25 February 2008, Pages 2-11.
- [33] MAXIMENKO, Andrey L.; OLEVSKY, Eugene A. *Effective diffusion coefficients in solid-state sintering*. Acta Materialia, Volume 52, Issue 10, 7 June 2004, Pages 2953-2963.

- [34] SUBBANNA, Manjunath; KAPUR, P. C.; PRADIP; MALGHAN, S. G. *Population balance model for solid state sintering I. Pore shrinkage and densification*. Ceramics International, Volume 27, Issue 1, 2001, Pages 57-62.
- [35] ZHANG, Wen; GLADWELL, Ian. *Sintering of two particles by surface and grain boundary diffusion – a three-dimensional model and a numerical study*. Computational Materials Science, Volume 12, Issue 2, September 1998, Pages 84-104.
- [36] CH'NG, H. N.; PAN, Jingzhe. *Sintering of particles of different sizes*. Acta Materialia, Volume 55, Issue 3, February 2007, Pages 813-824.
- [37] KANTERS, J.; EISELE, U.; RÖDEL. *Effect of initial grain size on sintering trajectories*. Acta Materialia, Volume 48, Issue 6, 2 April 2000, Pages 1239-1246.
- [38] BERNARD-GRANGER, Guillaume; GUIZARD, Christian. *New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders*. Acta Materialia, Volume 56, Issue 20, December 2008, Pages 6273-6282.
- [39] LU, Peizhen; XU, Xiaoping; YI, Wuwen; GERMAN, Randall M. *Porosity effect on densification and shape distortion in liquid phase sintering*. Materials Science and Engineering A, Volume 318, Issues 1-2, November 2001, Pages 111-121.
- [40] SCHWIND, M.; ÅGREN, J. *A random walk approach to Ostwald ripening*. Acta Materialia, Volume 49, Issue 18, 26 October 2001, Pages 3821-3828.
- [41] TANG, F.; ANDERSON, I. E.; BINDER, S. B. *Solid state sintering and consolidation of Al powders and Al matrix composites*. Journal of Light Metals, Volume 2, Issue 4, November 2002, Pages 201-214.