

**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE**



**MATERIÁLY PRO ŘEZNÉ  
NÁSTROJE**

**Interaktivní multimediální text  
pro všechny studijní programy FSI**

**Doc. Ing. Anton Humár, CSc.**



**2006**

## OBSAH

<u>1. Úvod</u> .....	4
<u>2. Slinuté karbidy</u> .....	6
<u>2.1. Historický vývoj</u> .....	6
<u>2.2. Nepovlakované slinuté karbidy</u> .....	14
<u>2.2.1. Rozdělení a značení</u> .....	14
<u>2.2.2. Výchozí materiály a jejich vlastnosti</u> .....	15
<u>2.2.2.1. Wolfram</u> .....	18
<u>2.2.2.2. Titan</u> .....	23
<u>2.2.2.3. Tantal a niob</u> .....	25
<u>2.2.2.4. Chrom a vanad</u> .....	26
<u>2.2.2.5. Kobalt</u> .....	28
<u>2.2.3. Výroba</u> .....	29
<u>2.2.3.1. Výroba směsného karbidu (W,Ti)C</u> .....	31
<u>2.2.3.2. Výroba směsného karbidu [(W,Ti,Ta(Nb))C</u> .....	32
<u>2.2.3.3. Příprava směsi karbidů a pojiva</u> .....	32
<u>2.2.3.4. Formování směsi</u> .....	34
<u>2.2.3.5. Slinování</u> .....	36
<u>2.2.3.6. Gradientní slinování</u> .....	41
<u>2.2.4. Struktura a vlastnosti</u> .....	46
<u>2.2.4.1. Struktura</u> .....	48
<u>2.2.4.2. Vlastnosti SK typu WC-Co</u> .....	51
<u>2.2.4.2.1. Fyzikální vlastnosti</u> .....	53
<u>2.2.4.2.2. Mechanické vlastnosti</u> .....	54
<u>2.2.4.3. Vlastnosti SK typu WC-TiC-Co</u> .....	56
<u>2.2.4.3.1. Fyzikální vlastnosti</u> .....	57
<u>2.2.4.3.2. Mechanické vlastnosti</u> .....	58
<u>2.2.4.4. Vlastnosti SK typu WC-TiC-TaC.NbC-Co</u> .....	59
<u>2.2.4.4.1. Mechanické vlastnosti</u> .....	59
<u>2.2.4.5. Vysokoteplotní izostatické lisování</u> .....	60
<u>2.3. Povlakované slinuté karbidy</u> .....	64
<u>2.3.1. Metody povlakování</u> .....	67
<u>2.3.1.1. Metoda PVD</u> .....	69
<u>2.3.1.1.1. Naprašování</u> .....	69
<u>2.3.1.1.2. Napařování</u> .....	73
<u>2.3.1.1.3. Iontová implantace</u> .....	76
<u>2.3.1.2. Metoda CVD</u> .....	77
<u>2.3.1.3. Čištění a úprava nástrojů před povlakováním</u> .....	81
<u>2.3.1.4. Vlastnosti povlaků</u> .....	83
<u>3. Cermety</u> .....	87
<u>3.1. Historický vývoj</u> .....	87
<u>3.2. Výchozí materiály a jejich vlastnosti</u> .....	91
<u>3.2.1. Molybden</u> .....	91
<u>3.2.2. Nikl</u> .....	91
<u>3.2.3. Nitrid titanu</u> .....	92
<u>3.2.4. Karbonitrid titanu</u> .....	92
<u>3.3. Výroba</u> .....	94
<u>3.4. Struktura a vlastnosti</u> .....	99
<u>4. Rezná keramika</u> .....	110

<a href="#">4.1. Historický vývoj</a>	111
<a href="#">4.2. Výchozí materiály a jejich vlastnosti</a>	113
<a href="#">4.2.1. Hliník</a>	114
<a href="#">4.2.2. Zirkonium</a>	116
<a href="#">4.2.3. Křemík</a>	117
<a href="#">4.2.3.1. Nitrid křemíku</a>	118
<a href="#">4.3. Rozdělení a značení</a>	120
<a href="#">4.4. Výroba</a>	122
<a href="#">4.4.1. Oxidové keramiky</a>	123
<a href="#">4.4.2. Nitridové keramiky</a>	126
<a href="#">4.5. Struktura a vlastnosti</a>	129
<a href="#">4.5.1. Sialonové keramiky</a>	136
<a href="#">4.5.2. Vyztužené keramiky</a>	137
<a href="#">5. Supertvrdé řezné materiály</a>	140
<a href="#">5.1. Diamant</a>	145
<a href="#">5.2. Kubický nitrid boru</a>	149
<a href="#">6. Literatura</a>	151
<a href="#">7. Přílohy</a>	167
<a href="#">7.1. Slinuté karbidy firmy Böhlerit</a>	167
<a href="#">7.2. Nástrojové materiály firmy Ceramtec</a>	168
<a href="#">7.2.1. Základní charakteristiky cermetů</a>	169
<a href="#">7.2.2. Základní charakteristiky řezné keramiky</a>	169
<a href="#">7.2.3. Základní charakteristiky KNB</a>	170
<a href="#">7.3. Nástrojové materiály firmy Ceratizit</a>	171
<a href="#">7.3.1. Označování řezných materiálů</a>	172
<a href="#">7.3.2. Základní charakteristiky slinutých karbidů</a>	172
<a href="#">7.3.3. Základní charakteristiky cermetů</a>	174
<a href="#">7.3.4. Základní charakteristiky supertvrdých materiálů</a>	174
<a href="#">7.3.5. Aplikace podle ČSN ISO 513</a>	174
<a href="#">7.4. Nástrojové materiály firmy De Beers</a>	175
<a href="#">7.5. Keramické materiály firmy Dynacer</a>	176
<a href="#">7.6. Nástrojové materiály firmy General Electric</a>	178
<a href="#">7.7. Nástrojové materiály firmy Iscar</a>	179
<a href="#">7.8. Nástrojové materiály firmy Kennametal</a>	180
<a href="#">7.8.1. Označování řezných materiálů</a>	180
<a href="#">7.8.2. Aplikace podle ČSN ISO 513</a>	181
<a href="#">7.9. Nástrojové materiály firmy Korloy</a>	182
<a href="#">7.10. Polykrystalický kubický nitrid boru firmy Kyocera</a>	182
<a href="#">7.11. Slinuté karbidy firmy Mitsubishi</a>	182
<a href="#">7.12. Cermety firmy NGK Spark Plug</a>	183
<a href="#">7.13. Cermety firmy North American Carbide</a>	183
<a href="#">7.14. Nástrojové materiály firmy Pramet Tools</a>	184
<a href="#">7.15. Řezná keramika firmy Saint Gobain Advanced Ceramics</a>	184
<a href="#">7.16. Nástrojové materiály firmy Sandvik Coromant</a>	185
<a href="#">7.17. Nástrojové materiály firmy Seco</a>	188
<a href="#">7.18. PKNB firmy Sumitomo</a>	189
<a href="#">7.19. Nástrojové materiály firmy Walter</a>	189
<a href="#">7.20. Nástrojové materiály firmy Toshiba Tungaloy</a>	190
<a href="#">7.21. Nástrojové materiály firmy Widia</a>	191
<a href="#">7.22. Slinuté karbidy firmy Wohlhaupter</a>	192

## 1. ÚVOD

Průmyslové podniky celého světa používají při výrobě strojních součástí z různých materiálů (kovových - oceli, litiny, slitiny Al, slitiny Cu, slitiny Ni, slitiny Ti, nekovových - keramika, vláknově vyztužené kompozity, atd.) různé metody obrábění, z nichž největší podíl tvoří soustružení, frézování a vrtání. K odebrání třísky a vytváření nových povrchů požadovaného tvaru, rozměrů a jakosti musí být k dispozici řezný nástroj, jehož břit má odpovídající houževnatost a současně vysokou [tvrdost](#)<sup>91</sup> v oblasti ostří, která nesmí příliš poklesnout ani při vysokých pracovních teplotách.

Soudobé řezné nástroje pro strojní obrábění jsou vyráběny z různých materiálů, od nástrojových ocelí (zejména rychlořezných), přes slinuté karbidy (bez povlaků i s tvrdými, otěruvzdornými povlaky), cermety (včetně povlakovaných), řeznou keramiku (včetně povlakované) až po supertvrdé materiály (syntetický diamant a kubický nitrid boru). Tento široký sortiment materiálů je důsledkem dlouholetého a intenzivního výzkumu a vývoje v dané oblasti a má úzkou souvislost s rozvojem konstrukčních materiálů, které je třeba efektivně obrábět, i s vývojem nových obráběcích strojů, zejména s číslicovým řízením. Prakticky každý nový druh nástrojového materiálu znamenal posunutí použitelných [řezných rychlostí](#)<sup>145</sup> k vyšším hodnotám. V současné době, ani v blízké budoucnosti, nelze očekávat objevení zcela nového řezného materiálu, proto je úsilí výzkumných týmů všech významných výrobců nástrojů a nástrojových materiálů zaměřeno spíše na specifikaci optimálního využití již známých materiálů, s velmi přesným vymezením aplikačních oblastí.

Aplikační oblasti materiálů pro řezné nástroje jsou vymezeny jejich fyzikálními (měrná hmotnost, velikost zrna, součinitel tření), chemickými (inertnost, stálost), tepelnými (teplota tavení, pracovní teplota, tepelná vodivost, délková roztažnost,) a mechanickými [vlastnostmi](#)<sup>257</sup> (tvrdost, modul pružnosti, pevnost v tlaku a ohybu, lomová houževnatost). [Nástrojové materiály](#) s vysokou tvrdostí lze použít při vyšších řezných rychlostech a malých průřezech třísky (dokončovací obrábění), kde převládá spíše tepelné zatížení nad mechanickým, materiály s vysokou houževnatostí lze použít při vyšších posuvových rychlostech (hrubovací obrábění), kde v důsledku většího průřezu třísky převládá mechanické zatížení nad tepelným.

Tab.1.1 Typické vlastnosti vybraných nástrojových materiálů <sup>97, 188</sup>

Vlastnost	Nástrojový materiál				
	Slinutý karbid WC+Co	Cermet Mo <sub>2</sub> C+TiCN+Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + přísady
Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	12,0 ÷ 15,1	5,6 ÷ 7,0	3,8 ÷ 4,0	4,2 ÷ 4,3	3,2 ÷ 3,4
Pevnost v ohybu [MPa]	1000 ÷ 2400	1150 ÷ 1800	600 ÷ 800	600 ÷ 900	600 ÷ 950
Tvrdost	[HV]	1900	2000	1600 - 2200	1800 - 2000
	[HRA]	90 ÷ 92	91 ÷ 93	91 ÷ 94	93 ÷ 95
Modul pružnosti v tahu [GPa]	520 ÷ 660	500	340 ÷ 400	370 ÷ 420	300 ÷ 380
Souč. délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	4,5 ÷ 7,0	7,0 ÷ 7,5	7,0 ÷ 8,5	1,5 ÷ 3,5	
Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	80	30	20 ÷ 30	20 ÷ 25	30 ÷ 50
Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]	10 ÷ 17	10	4 ÷ 6	4,2 ÷ 4,5	5 ÷ 7

Slinuté karbidy (SK) mají nejvyšší modul pružnosti, ohybovou pevnost a lomovou houževnatost (tab.1.1) a proto mohou být použity pro obrábění vysokými posuvovými rychlostmi a pro těžké přerušované řezy. Jejich nízká termochemická stabilita neumožňuje aplikace při vyšších řezných rychlostech.

Povlakované slinuté karbidy lze považovat ze jednoduché kompozitní materiály, protože jsou složeny z pevného karbidového podkladu a termochemicky stabilního, tvrdého povlaku (karbidy, nitridy, oxidy a jejich kombinace). Výsledkem jsou řezné materiály pro nejširší aplikace při vysokých řezných i posuvových rychlostech, které umožňují velké úběry materiálu a jsou vhodné i pro přerušované řezy.

Řezná keramika na bázi  $Al_2O_3$  je užívána pro obrábění vysokými řeznými rychlostmi a nízkými posuvovými rychlostmi, protože má vysokou tvrdost za tepla a vysokou termochemickou stabilitu, ale nízkou houževnatost. Řezná keramika na bázi  $Si_3N_4$  má vyšší houževnatost a proto umožňuje použití vyšších posuvových rychlostí než keramika  $Al_2O_3$ . Je vynikajícím nástrojovým materiálem pro obrábění šedých litin, není příliš vhodná pro obrábění ocelí a tvárných litin, kde vykazuje rychlé opotřebení.

Cermety mohou být užity pro vyšší posuvové rychlosti než řezná keramika a pro řezné rychlosti na úrovni povlakovaných slinutých karbidů. Vzhledem k nižší houževnatosti jsou ale jejich aplikace většinou omezeny na lehké a střední řezy (při vyšších posuvech se začíná projevovat jejich nižší tepelná vodivost, dochází k vyšší koncentraci tepla v oblasti špičky a tím i k rychlému plastickému porušení břitu nástroje), dobře se uplatňují i při obrábění korozi-vzdorných ocelí.

Syntetický diamant a KNB (kubický nitrid boru) mají obzvláště vysokou tvrdost a vynikající odolnost proti opotřebení, ale vzhledem k ceně nástroje, malým možnostem změny jeho tvaru a někdy i ochotné reakci s některými obráběnými materiály jsou jejich aplikace omezeny pouze na speciální případy obrábění. Hlavní aplikací diamantu je obrábění neželezných slitin (zejména na bázi hliníku), keramiky a nekovových materiálů, zatímco KNB je velmi dobrým nástrojovým materiálem pro obrábění superslitin, kalených ocelí a litin.

Jak je zřejmé z výše uvedeného textu, i velmi zjednodušený rozbor jednoznačně potvrzuje skutečnost, že neexistuje žádná přírodní ani člověkem vyrobená látka, která by mohla být použita jako univerzální materiál pro řezné nástroje a to s ohledem na metodu obrábění, obráběný materiál a zejména na pracovní podmínky. Je proto velmi důležité podrobně znát fyzikální a mechanické vlastnosti každého konkrétního nástrojového materiálu a v souladu s nimi stanovit oblasti jeho užití tak, aby výsledný efekt byl optimální jak z hlediska časových nároků a produktivity, tak z hlediska minimalizace výrobních nákladů.

Tab.1.2 Značení nástrojových materiálů podle normy ČSN ISO 513 <sup>41</sup>

Materiál		Symbol
Nepovlakované slinuté karbidy s obsahem primárního WC	Zrnitost $\geq 1\mu m$	HW
	Zrnitost $< 1\mu m$	HF
Nepovlakované cermety s obsahem TiC nebo TiN nebo obou		HT
Povlakované slinuté karbidy a cermety		HC
Řezná keramika	Oxidická ŘK s obsahem primárního $Al_2O_3$	CA
	Směsná ŘK na bázi $Al_2O_3$ s neoxidickými přísadami	CM
	Neoxidická ŘK obsahem primárního $Si_3N_4$	CN
	Povlakovaná ŘK	CC
Supertvrdé materiály	Polykrystalický diamant	DP
	Polykrystalický kubický nitrid boru	BN

## 2. SLINUTÉ KARBIDY

### 2.1. HISTORICKÝ VÝVOJ

Již z dřívějších dob jsou známy látky, které mají vyšší tvrdost než kalené nástrojové oceli. Z přírodních materiálů to jsou např. diamant a korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), které sice mohly být ve formě volného abraziva (případně jako brousící kotouče) využívány pro broušení kovů již na přelomu 19. a 20. století, nebyly ale v důsledku své nízké houževnatosti vhodné pro klasický řezný nástroj pro obrábění kovů.

Kvalitativní skok ve vývoji tvrdých materiálů byl zaznamenán až po využití elektrické obloukové pece (zkonstruované v roce 1897 Moissonem v Paříži), která umožnila zvýšit pracovní teploty procesu jejich výroby. Henri Moisson (1852-1907), laureát Nobelovy ceny (1906) je mimo vynálezu elektrické pece známý i svými neúspěšnými pokusy vyrobit umělý diamant.<sup>251</sup> V jeho laboratoři na Farmaceutické škole Pařížské univerzity byly poprvé objeveny dva karbidy wolframu,  $\text{W}_2\text{C}$  (1896, H. Moisson) a WC (1898, P. Williams). WC se rozkládá při teplotě 2800 °C,  $\text{W}_2\text{C}$  má teplotou tavení 2750 °C. Oba karbidy mají vysokou tvrdost a mohou spolu vytvořit eutektickou slitinu s nižší teplotou tavení, 2525 °C. Tuto slitinu lze s jistými obtížemi odlévat a potom brousit do požadovaného tvaru diamantovými kotouči. Odlitky mají hrubozrnnou strukturu s mnoha defekty, snadno se porušují a nejsou vhodné pro řezné ani lisovací nástroje.

Mnoho dalších vědců, inženýrů a vynálezců se právě pomocí elektrické pece pokoušelo vyrobit umělý diamant. Vzhledem k tehdejší úrovni znalostí se jim to samozřejmě nepovedlo, získali přitom ale nové karbidy, boridy a silicidy, tj. tvrdé látky s vysokými teplotami tavení. Mezi nimi zejména karbid wolframu vykazoval vysokou tvrdost a přitom měl mnoho charakteristických vlastností, kterými se podobal kovům. V dané době těmto skutečnostem nebyl připisován velký význam, i když bylo provedeno několik neúspěšných pokusů připravit tento materiál ve formě vhodné pro řezný nástroj.

Poprvé byl karbid wolframu komerčně využit pro drátové průvlaky, vyrobené odléváním. Odlévání čistého WC je však velmi neúčelné, protože stechiometrická sloučenina WC se 6,13 hm.% uhlíku se netaví rovnoměrně a při ochlazování se rozkládá na křehkou směs  $\text{W}_2\text{C}$ , WC a grafitu. Při nižším obsahu uhlíku se při ochlazování rovněž tvoří směs WC a  $\text{W}_2\text{C}$ , která má teplotu tavení asi 2750 °C, je velmi tvrdá ale současně křehká a proto ji nelze použít pro výrobu průvlaků. Průvlaky byly vyrobeny v roce 1914 z práškového karbidů wolframu, karbidu molybdenu, nebo směsi obou druhů karbidu, které byly lisovány a poté slinovány při teplotě nižší, než je teplota tavení čistého WC. Vzniklé výrobky byly ale velmi křehké a neúspěšně při průmyslovém užití.<sup>251</sup>

K počátku minulého století se váže zjištění, že výborné řezné vlastnosti rychlořezných ocelí jsou dány přítomností velmi tvrdých karbidických částic (z nichž největší význam mají zejména částice WC) v kovové matici. Logickým vývojovým krokem se proto jevila možnost zvládnutí výroby řezných nástrojů z čistého karbidu wolframu. Se značnými potížemi (za teplot přesahujících 2000 °C) byl takovýto materiál připraven, ale pro užití v průmyslové praxi se ukázal příliš křehkým.

Na začátku 20. století se podařilo vyrobit žhavicí vlákno z wolframového prášku<sup>97</sup> s velikostí zrn řádově několik  $\mu\text{m}$ . Tím začal rozvoj práškové metalurgie, vědního a zpracovatelského oboru, který s definitivní platností vyřešil problém výroby nových řezných materiálů na bázi WC, které se vyznačovaly do té doby nevídanou tvrdostí a odolností proti opotřebení. Původní výzkumné práce při výrobě křehkého wolframového vlákna provedl v roce 1910 W.D. Coolidge ve firmě General Electric Co. ve Spojených státech amerických.<sup>206</sup> To v první



řadě vyžadovalo vyrobit kovový práškový wolfram redukcí kyseliny wolframové ( $H_2WO_4$ ) pomocí vodíku, při teplotách 800÷950 °C. Zrnitost takto vyrobeného prášku se pohybovala v rozsahu 1÷2  $\mu m$  (prášek byl podle Coolidgeova postupu lisován bez lisovacích a mazacích přísad a proto nesměl mít hrubé zrno).

Takto získaný kovový prášek lze nauhličit za podmínek daných britským patentem BP 251 929 (350 gramů jemně rozptýleného wolframového prášku se umístí do uhlíkové vaničky a ohřívá v porcelánové trubkové peci na teplotu 1050 °C). Uhlík pro syntézu se získá z uhelného plynu, který proudí pecí v množství 80 litrů za hodinu. Po ukončení přibližně sedmihodinového procesu absorbuje wolframový prášek přibližně 6,17 % uhlíku a je velmi pravděpodobné, že dojde pouze k minimálnímu zhrubnutí vzniklých zrn karbidu wolframu. Konečnou fází je slinování při teplotě 1350÷1650 °C. Je velmi pravděpodobné, že první slinuté karbidy vyrobené popsáním procesem obsahovaly zrna s velikostí v rozsahu 2÷4  $\mu m$ .

K průkopníkům daného oboru patří zejména Karl Schröter (narozen 10.4.1885 ve městě Cork v Irsku<sup>131</sup>), který pracoval pro německou firmu Osram „Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung“ v Berlíně. Skupina pracovníků vedená Franzem Skaupym vznikla sloučením firem Deutsche Gasglühlicht Aktiengesellschaft (DGA), Siemens Lamp Works a AEG.<sup>206</sup> Karl Schröter pracoval původně ve výzkumné laboratoři firmy DGA a po vzniku společnosti Osram v roce 1919 přešel do nově vytvořené společné studijní skupiny.

Tab.2.1 Historický vývoj slinutých karbidů <sup>16, 88, 97, 142, 143</sup>

Rok	Nový materiál, technologie
1923÷25	WC-Co
1929÷31	WC-TiC-Co
1930÷31	WC-TaC(VC,NbC)-Co
1933	WC-TiC-TaC(NbC)-Co
1938	WC-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Co
1947÷70	Submikrometrové WC-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Co
1956	WC-TiC-Ta(Nb)C- Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
1959	WC-TiC-HfC-Co
1965÷75	Vysokoteplotní izostatické lisování (HIP), SK pod obchodním označením Keziz, firma Kennametal
1965÷78	TiC, TiN, Ti(C,N), HfC, HfN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CVD povlaky na slinutých karbidech WC-Co
1968÷69	WC-TiC-TaC(NbC)-HfC-Co, WC-TiC-NbC(TaC)-HfC-Co
1969	CVD povlak TiC na vyměnitelné břitové destičce, firma Sandvik Coromant
1969÷71	Termochemické povrchové kalení
1969÷79	Komplexní karbidy s přísadou Ru
1971	CVD povlak Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Lux a spolupracovníci
1972	Submikrometrový slinutý karbid WC+Co, firma Wimet, Velká Británie
1973	Vícevrstvý CVD povlak TiC+Ti(C,N)+TiN, Schintlmeister
1973÷78	Vícevrstvé povlaky (karbidy, karbonitridy/nitridy, vícenásobné karbidy/karbonitridy/nitridy/oxidy)
1974÷77	Vrstvy polykrystalického diamantu na slinutých karbidech na bázi WC-Co
1978	PVD povlaky TiC a TiN (iontová implantace), firma Sumitomo
1981	Vícenásobné tenké povlaky typu Al(O,N)
1987÷89	PVD povlaky TiAlN
1992÷96	CVD diamantové povlaky
1995	Funkčně gradientní slinuté karbidy (gradientní struktura), Japonsko
1995÷96	CVD povlaky kubického nitridu boru - laboratorní vývoj

Na začátku dvacátých let (1923) ohřál práškový wolfram smíchaný s uhlíkem a získal tak práškový karbid wolframu mikrometrické zrnitosti. Při vývoji materiálů pro průvlaky k tažení drátů zjistil, že pokud se takto vyrobený WC důkladně smíchá s malým množstvím kovu z podskupiny železo - kobalt - nikl (obsahem do 10%, rovněž ve formě jemnozrnného prášku) a vylisovaný celek je ohříván na vysokou teplotu (nad 1300 °C, ve vodíkové atmosfé-

ře), lze získat výrobek s nízkou pórovitostí, velmi vysokou tvrdostí a značnou pevností. Výsledný materiál je pak dokonale vytvrzen a skládá se z velmi rovnoměrně rozptýlených tvrdých zrn WC, spojených do jednoho celku houževnatým kovem (brzy bylo zjištěno, že nejvhodnějším pojícím kovem je kobalt). V roce 1925 (30. října) získal Schröter spolu se svými spolupracovníky (Skaupy, Fehse, Mathieu) patent na slinutý karbid (DRP 420 689, patent se nezabýval zrnitostí použitého karbidu wolframu, uváděl pouze obsah uhlíku a přísady nízkotavitelných složek, tj. železa, kobaltu nebo niklu).

I když první výzkumné práce v oblasti vývoje a výroby slinutého karbidu typu WC-Co u firmy Osram (1923-25, tab.2.1) byly zaměřeny zejména na drátové průvlastky, unikátní soubor vlastností předurčil tento nový materiál zejména pro aplikaci ve formě řezného nástroje. Nově vyvinutý materiál umožnil řádové zvýšení řezných rychlostí (ve srovnání s nástrojovými oceli, včetně rychlořezných) a brzy se stal základem další důležité skupiny nástrojových materiálů, skupiny slinutých karbidů (SK) která dnes zaujímá největší objem materiálů pro řezné nástroje (výjimečně se pro slinuté karbidy užívá i gramaticky a technicky nesprávný název „tvrdokovy“, který vznikl doslovným překladem německého výrazu Hartmetalle - byl převzat např. i do angličtiny jako hardmetals - a má vyjadřovat skutečnost, že se jedná o materiály, které mají podobné vlastnosti jako kovy, s výjimkou tvrdosti, která je ve srovnání s kovy mnohem vyšší).

Průmyslovou výrobu slinutého karbidu typu WC-Co pod názvem WIDIA (složeno ze dvou německých slov **W**ie **DI**Amant = jako diamant, která vyjadřovala nadšení z objevu řezného materiálu, který je tvrdý „jako diamant“), který se formě obchodní značky zachoval až do dnešní doby, rozvinula německá metalurgická firma Krupp v roce 1926. Na lipském veletrhu byl v roce 1927 představen slinutý karbid Widia N (později označen podle německé normy jako G1), který obsahoval 94% WC + 6% Co. V ukázkách obrábění šedé litiny a oceli s obsahem manganu 12% pracoval tento materiál při řezných rychlostech 2 až 3krát vyšších, než byly obvyklé řezné rychlosti užívané v dané době<sup>206</sup> - jednalo se o největší pokrok v technologii obrábění od vynalezení rychlořezné oceli. V roce 1942 publikovaný snímek struktury materiálu G1 (zvětšení 1000x) ukazoval spíše hrubozrnný slinutý karbid s velikostí zrn v rozmezí 2÷6 μm.

Výzkumní pracovníci firmy Krupp pod vedením Benno Strausse v roce 1929 prokazatelně zjistili, že velikost zrna karbidu wolframu ovlivňuje vlastnosti výsledného materiálu.<sup>206</sup> Nový druh slinutého karbidu označený jako H (měrná hmotnost v důsledku přítomnosti volného uhlíku 14,86 g cm<sup>-3</sup>, tvrdost měřená v roce 1981 1660÷1720 HV), který byl vyvinut v roce 1927 obsahoval o něco méně kobaltu (5,15 %) než druh N, ale měl jemnější zrno. V letech 1930-1932 byly vyrobeny slinuté karbidy Widia s obsahem 11% Co (G2) a 15% Co (G3). S krátkým časovým odstupem následoval speciální materiál H1 s „nejjemnější“ zrnitostí karbidické fáze WC, později, v průběhu roku 1939 byl vyroben materiál H167 (později označovaný jako H2). U tohoto slinutého karbidu byly poprvé použity přísady malého množství druhého a třetího karbidu, jmenovitě VC (0,6%) a TaC (1,0%), současně byl obsah kobaltu zvýšen na 7%. Účelem přidání VC a TaC bylo zabránit růstu zrna v průběhu slinování. První použití inhibitorů růstu zrna lze tedy připsat pracovníkům firmy Krupp.

V uvedené době nelze najít žádnou zmínku o konkrétní velikosti zrna slinutých karbidů, údaje o struktuře a základních vlastnostech některých výše uvedených materiálů publikovali až v roce 1951 vedoucí pracovníci firmy Krupp-Widia, E. Ammann a J. Hinnüber:<sup>206</sup>

- slinutý karbid N - 34 % jemných zaoblených zrn WC velikosti kolem 1 μm a nižší (složka označená jako α1) a 66 % hrubších ostrohranných zrn WC (složka označená jako α2); tvrdost 90,5 HRA,
- slinutý karbid H1 - 92 % α1, 8 % α2; tvrdost 91,5 HRA,
- slinutý karbid H2 - 98 % α1, 2 % α2; tvrdost 92,5 HRA.



Výsledky jednoduchých srovnávacích zkoušek řezivosti při soustružení šedé litiny o tvrdosti 440 HB, při běžných řezných podmínkách, prokázaly výrazné rozdíly v časech, při kterých byla u jednotlivých materiálů dosažena typická forma opotřebení - N: 300 s, H1: 1800 s, H2 (H167): 3600 s. Z uvedených výsledků je zřejmé, že se snižováním zrnitosti slinutého karbidu narůstá trvanlivost nástroje.

Podrobný popis technologie výroby slinutých karbidů H1 a H2 zprostředkovaně přináší Spriggs<sup>206</sup>. Pro výrobu jemného práškového wolframu pro slinuté karbidy typu H byla použita velmi jemná, „lehká“ kyselina wolframová o zrnitosti  $0,5 \div 1,0 \mu\text{m}$ , zatímco pro výrobu práškového wolframu pro slinutý karbid G1 a slinuté karbidy s hrubším zrnem se používal tetrahydrát hydrogenwolframanu dekaamonného  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a tzv. „těžká“ kyselina wolframová. Zrnitost byla dále řízena podmínkami redukce (wolframový prášek), teplotou nauhličování (prášek karbidu wolframu) a teplotou konečné fáze slinování (struktura slinutého karbidu). Přísada 0,1 % VC do standardního materiálu N snižuje velikost zrna z hodnot  $1 \div 7 \mu\text{m}$  na hodnoty  $0,5 \div 2,0 \mu\text{m}$ , při slinovací teplotě  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Malé množství arzenu (0,01 %) ve wolframu rovněž podporuje vytváření jemného zrna.

Redukce byla prováděna v rotačních trubkových pecích s vnitřním průměrem 50 mm o výtěžnosti 8 kg wolframu za 24 hodin. Zrnitost byla sledována pomocí mikroskopické analýzy mědi infiltrovaného vzorku, hranice velikosti zrna pro jemný wolframový prášek byla stanovena na max.  $0,5 \div 1,0 \mu\text{m}$ .

Nauhličení bylo provedeno smícháním s odpovídajícím množstvím „cukerného“ uhlíku nebo lampových sazí, při teplotách v rozsahu  $1300$  až  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po rozdrčení a prosetí byl prášek karbidu wolframu s přísadou 6 % Co pro materiál H1 a nebo 7 % Co, 1 % TaC a 0,6 % VC pro materiál H2 mlet v rotačních kulových mlýnech. Objem mlýnů se pohyboval v rozsahu od 10 do 175 litrů, což odpovídá náplni prášku 10 až 250 kg. Doba mletí byla stanovena na 100 hodin, i když bylo zjištěno, že lze použít i kratší časy. Firma Krupp používala v této době i osmilitrové vibrační mlýny, které ale nebyly určeny pro výrobu slinutých karbidů H1 a H2.

Pro slinování H1 byla doporučena teplota  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , pro slinování H2 teplota  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Série grafů dokumentuje vliv slinovací teploty a slinovací rychlosti (rychlost pohybu vaničky) na růst zrna materiálů H1 a H2. Z nich je zřejmé, že materiál H1 byl velmi citlivý na růst zrna nad teplotou  $1420 \text{ }^\circ\text{C}$ , zatímco materiál H2 vykazoval pouze malé změny až do teploty  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Malé množství přísady VC (0,2 až 0,3 %) v materiálu H1 bránilo růstu zrna. Byly zmíněny i přísady W, Mo, Cr, Be, Ti a Al u slinutého karbidu H1 pro zvýšení tvrdosti, ale všechny takto upravené materiály byly velmi křehké. Jedinou slibnou přísadou byl v některých případech chrom (0,2 %).

U obou druhů slinutých karbidů byla specifikována struktura a přijatelné meze fyzikálních vlastností. Tvrdost pro H1 byla stanovena na 91 HRA, tvrdost pro H2 na 91,5 HRA. Zrnitost materiálu H1 byla omezena na  $0,5 \div 3,0 \mu\text{m}$  pro celou fázi  $\alpha_1$ , která nesměla být v rekrystalizovaném stavu. Vyšší slinovací teplota a delší doba slinování vedly ke růstu velikosti zrna. Obvykle byl dosažen odpovídající podíl jemných krystalických částic fáze  $\alpha_1$ , ačkoli několik krystalů rychle narostlo do tvaru velkých ostrohranných částic  $\alpha_2$  - ve slinutém tělese H1 bylo velmi obtížné objevit krystaly střední velikosti. Popis materiálu H2 byl následující: „Struktura tohoto druhu slinutého karbidu je ovlivněna různými přísadovými prvky které potlačují rekrystalizaci. Fáze  $\alpha$  se vyskytuje ve formě velmi jemných částic  $\alpha_1$  ( $0,1 \div 2,0 \mu\text{m}$ ), jejichž velikost závisí na slinovací teplotě nebo době slinování“.

Řezné nástroje ze slinutých karbidů typu WC-Co, vyrobené na konci 20.let minulého století, dosahovaly velmi dobrých výsledků při obrábění litin a barevných kovů dva až třikrát vyššími řeznými rychlostmi, než byly dosud používány u nástrojů z rychlořezných ocelí. Ne-

byly ale vhodné pro obrábění ocelí, protože již při řezných rychlostech mírně nad hranicí pro rychlořezné oceli u nich docházelo k rychlé tvorbě výmolu na čele (důsledek difúzního mechanismu opotřebení) a výsledná trvanlivost nástroje byla z tohoto důvodu velmi nízká. Proto se pozornost výrobců zaměřila na další karbidy, zejména TiC, TaC a NbC. V roce 1931 se objevil první slinutý karbid na bázi dvou karbidů - Widia X (86,5% WC + 8,5% TiC + 5% Co), v roce 1932 slinuté karbidy Titanit U1a Titanit U2 (později známé pod označením S1 a S2) se složením 77÷76% WC + 16% TiC + 2% Mo<sub>2</sub>C + 5÷6% Co a 76÷74% WC + 14% TiC + 2% Mo<sub>2</sub>C + 8÷10% Co. V roce 1935 byl vyroben slinutý karbid S3 s obsahem 4÷5 % TiC, v roce 1939 první jemnozrný SK s přísadou Vc a TaC V roli inhibitorů růstu zrn.

Produkce slinutých karbidů (všech typů) v počátečním období v Německu a Rakousku rostla velmi rychle, o čemž svědčí následující údaje (přitom je třeba vzít v úvahu tehdejší nedostatek wolframu):<sup>206</sup> 1930 - 12 tun za rok, 1936 - 48 tun za rok, 1944 - 500 tun za rok. Objem výroby v roce 1944 představoval mnoho set tisíc vyrobených nástrojových břitů. Podíl „jemného“ Widia H1 dosahoval v období 1939 až 1945 asi 15 % celkové produkce, zatímco podíl „speciálních“ druhů, včetně H2 byl asi 10 %. Je třeba poznamenat, že v uvedeném období byly všechny slinuté karbidy, vyráběné v obou uvedených krajinách, normalizovány podle Krupp Widia.

Od roku 1935 byly slinuté karbidy vyráběny v Německu, Rakousku, Francii, Japonsku, Švédsku a Švýcarsku, stejně jako ve Velké Británii a USA, tedy prakticky po celém světě. Mimo firmy Krupp Widia ale žádný jiný výrobce nedodával na trh jemnozrné materiály. V průběhu druhé světové války (1939 až 1945) bylo v jednotlivých krajinách vyvinuto velké úsilí, zaměřené na šetření wolframových materiálů a jejich maximální využití pro všechny vyráběné slinuté karbidy. Proto výzkumní pracovníci v Německu i Rakousku pocítili silný nedostatek wolframu a mnoho času a úsilí věnovali vývoji slinutých karbidů, které neobsahují wolfram.

Konec světové války v roce 1945 vedl k náhlému a dramatickému poklesu poptávky po slinutých karbidech. Prakticky přes noc se samozřejmě zastavilo zbrojení ve všech jeho formách. Tento vývoj poskytl výrobním podnikům značný čas pro změnu produkce na civilní zboží, např. „normální“ motorová vozidla. Výrobcům slinutých karbidů přinesl řadu „hubených“, let než se chopili výzvy zajišťovat řezné materiály pro nové obráběcí nástroje.

Výroba slinutých karbidů u dalších firem v Německu, i v jiných zemích, vycházela z německých patentů na karbidy typu WC-Co. V první fázi byly vyráběny karbidy s obsahem 4÷13% Co (Carboloy - USA, Vimet - Velká Británie). Jemnozrný slinutý karbid Wimet H (WC + 6 % Co + 0,1 % VC, zrnitost 0,5÷2,0 μm, tvrdost 1700 HV<sub>30</sub>) vyrobila firma Hard Metal Tools Ltd., vytvořená v roce 1939 ze společnosti Tool Metal Manufacturing Co. Ltd.<sup>206</sup> Výrobky z tohoto materiálu často obsahovaly volný uhlík, zejména v rozích. V důsledku obtížného pájení nebyl tento SK produkován ve velkém objemu.

Právě vzhledem k patentovým právům měl vývoj SK v USA svůj osobitý směr - v roce 1930 byl vyroben materiál na bázi TaC + Ni (87% + 13%) s označením Ramet, který se používal pro výrobu nástrojů pro obrábění ocelí, protože měl vyšší odolnost proti opotřebení (zejména z hlediska tvorby výmolu na čele) než slinuté karbidy typu WC-Co. I když se tento SK neuplatnil jako základ pro další novou samostatnou skupinu nástrojových materiálů, ukázal další směr rozvoje slinutých karbidů, který spočíval v přidávání kubických karbidů TiC, TaC nebo NbC do slinutého karbidu WC-Co (v poměru 1:1 i více). V prvních létech výroby měly tyto nové SK mnohem vyšší pórovitost než SK typu WC-Co, s rozvojem technologie výroby byl ale uvedený nedostatek velmi rychle odstraněn. Ramet byl později nahrazen karbidem na bázi WC a TaC s pojivem Co + Ni. Tento slinutý karbid byl v USA vyráběn a užíván dlouhou dobu místo slinutých karbidů typu WC-TiC-Co, vyráběných a rozšířených v

Evropě. Později našly v USA široké uplatnění slinuté karbidy typu WC-TiC-TaC.NbC-Co, analogickými materiály byly posléze nahrazeny slinuté karbidy typu WC-TiC-Co i v Evropě.

V roce 1946 aplikovala francouzská firma Societe Le Carbone-Lorraine britský patent pro přísadu malého množství chromu a vanadu do slinutých karbidů kvůli řízení růstu zrna v průběhu slinování. Postup byl patentován pod číslem BP 637 166 a je zajímavé, že původním datem aplikace ve Francii je 20. červen 1941. Patent zveřejnil poněkud komplikovaný výrobní postup pro přidání malého množství (max. 0,1÷5,0 %) chromu a vanadu do slinutých karbidů typu WC-Co nebo WC-TiC-Co. Stanovoval též, že celkové množství přísadových kovů (Fe, Ni nebo Co) nesmí přesáhnout 20%. Výsledek ukázal, že kombinace Cr/V v poměru od 0,5/1,0 do 1,5/1,0 zajišťuje velmi výrazné omezení růstu velikosti zrna, které je zřetelnější než v případech, kdy jsou chrom nebo vanad přidávány samostatně. Tím byl explicitně prokázán synergický efekt kombinace Cr+V na potlačení růstu zrna.

Přestože základní klíče k řešení problematiky byly nalezeny v Německu, mnoho dalších objevů bylo učiněno i v USA, Rakousku, Švédsku a dalších zemích. Vzhledem k podstatě výrobních patentů a strategické povaze wolframu probíhal celý historický vývoj slinutých karbidů v zásadě dvěma rozdílnými směry: produkce materiálů na bázi WC (tab.2.1) a produkce materiálů, jejichž společným jmenovatelem byla snaha o naprosté vyloučení karbidu wolframu (v současné době jsou tyto materiály obvykle označovány jako „cermety“ a jsou považovány za samostatnou skupinu nástrojových materiálů - viz tab.3.1, kap.3.1).

Za významný mezník vývoje slinutých karbidů lze považovat jemnozrnné materiály, které se objevily na konci 60.let minulého století (obsahovaly jemnozrnná a rovnoměrná karbidická zrna). Střední velikost karbidických zrn prvních druhů jemnozrnných slinutých karbidů byla pod 1  $\mu\text{m}$ , ve srovnání s 2÷3  $\mu\text{m}$  (někdy i více) u běžných druhů SK, nejnovější druhy mají jemná zrna s velikostí pod 0,5  $\mu\text{m}$ . K hlavním výhodám jemnozrnných karbidů patří jejich vyšší pevnost, které lze dosáhnout bez snížení tvrdosti.

Pro průmysl slinutých karbidů bylo v létech 1967/68 velkým překvapením když úplný nováček v oboru, firma Du Pont de Nemours (USA), přišla na trh s mikrozmrným slinutým karbidem „Baxtron“.<sup>206</sup> V důsledku velmi obtížné výroby a vysoké ceny se však tento materiál na trhu příliš dlouho neudržel. Jemnozrnné materiály vyráběly i firmy Walmet a V.R. Wesson v USA. Materiál „Ramet I“ firmy V.R. Wesson obsahoval 10 % Co a 0,5 % inhibitoru růstu zrna, jeho tvrdost byla 91,5 HRA. Firma Caroboloy rovněž vyráběla jemnozrnný slinutý karbid 895 (obsahoval 6 % Co a zřejmě žádný inhibitor růstu zrna) o tvrdosti 92,5÷93,1 HRA a zrnitosti 0,5÷1,0  $\mu\text{m}$ , s velkým počtem zrn velikosti 2÷3  $\mu\text{m}$ . Podobal se původnímu materiálu H1 firmy Krupp Widia.

Firma Wimet z velké Británie uvedla v létech 1972/73 na trh nové submikrometrové materiály Wimet 10F (10 % Co + 0,50 % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, 1650 HV<sub>30</sub>, koercitivní síla 18,3 kA m<sup>-1</sup>) a Wimet 15F (10 % Co + 0,75 % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, 1400 HV<sub>30</sub>, koercitivní síla 16,7 kA m<sup>-1</sup>).<sup>206</sup> Zrnitost se pohybovala v rozsahu 0,5÷0,9  $\mu\text{m}$ , s nahodilými zrny velikosti 1,0÷1,5  $\mu\text{m}$ . Hodnoty pórovitosti a pevnosti byly zlepšeny vysokoteplotním izostatickým lisováním.

V roce 1973 vyrobila japonská firma Sumitomo sérii superjemnozrnných slinutých karbidů (zrnitost 0,5÷0,7  $\mu\text{m}$ , bez obsahu zrn nad 1,0  $\mu\text{m}$ ), označených N70-F0 (5 % Co + 1,0 % inhibitoru TaC+Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, tvrdost 2050 HV), N70-F1 (8,5 % Co + 1,5 % inhibitoru TaC+Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, tvrdost 1800 HV) a N70-A1 (13 % Co + 1,0 % inhibitoru TaC+Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, tvrdost 1650 HV).<sup>206</sup>

Největší aktivitou při vývoji vysoce kvalitních submikrometrových wolframových prášků a submikrometrových slinutých karbidů se vyznačuje období let 1980÷1990 (při stejné tvrdosti mají submikrometrové slinuté karbidy vždy vyšší hodnoty mechanických vlastností). Většina výrobců produkovala v této době skutečné submikrometrové materiály s obsahem

kobaltu v rozmezí 3÷15 %, s přísadami VC nebo Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, ačkoli nejpoužívanějším byl asi TaC.NbC.

Někteří japonské výrobce nabízeli ke konci desetiletí skutečné ultrajemné materiály, např. Mitsubishi UF10 (8% Co + 0,2 % TaC), UF20 (12% Co + 0,2 % TaC), Toshiba Tungaloy UM (15% Co + 2 % TaC), Tokyo Tungsten řadu FM a Sumitomo řadu N70. Žádný evropský ani americký výrobce takovéto materiály nenabízel.

S nástupem nabídky jemnějších a jemnějších prášků začalo na konci devadesátých let minulého století mnoho firem hledat nové a neobvyklé způsoby výroby tříděných prášku v několika stupních. Výsledkem byly submikrometrové a ultrajemné prášky. Jeden takovýto výrobní postup, reaktivní rozstříkávání (reaction spray process), založený na zpracování vodního roztoku kovových solí (sůl byla vybrána podle požadavků na konečné složení prášku), vyvinul Haerdtele v německé firmě Dornier GmbH.<sup>206</sup> Atomizovaný roztok byl rozstříkáván do horké reakční komory, ve které se okamžitě vypařoval a vytvářel jemné solné částice. Tyto částice byly poté ve stejné komoře redukovány proudícím vodíkem. Kovové částice se následně hromadily na dně komory, odkud byly odebírány. Bylo potvrzeno, že tento postup lze použít pro výrobu prášků pro slinuté karbidy.

Jedním z nejdůležitějších přínosů historického vývoje slinutých karbidů je dosažení řízeného obsahu uhlíku. Stechiometrický obsah uhlíku v karbidu wolframu je 6,12 hmotnostních %. Pokud se obsah uhlíku blíží výše uvedené hodnotě má slinutý karbid, např. WC-Co, normální strukturu, která obsahuje WC a gama fázi (Co). Nežádoucí volný uhlík se ve struktuře objevuje v případě, že obsah uhlíku v karbidu wolframu je vyšší než 6,12% a křehká (rovněž nežádoucí) eta fáze, např. W<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C v případě, že obsah uhlíku je nižší (v obou případech klesá zejména pevnost materiálu). Aby slinutý výrobek měl požadovanou normální strukturu, byl obsah uhlíku v WC až do 60.let 20.století řízen s přesností do 0,1%, což bylo pro daný účel zcela postačující. V polovině 60.let bylo ale zjištěno, že některé vlastnosti, jako je tvrdost a ohybová pevnost, jsou silně ovlivněny obsahem uhlíku v WC i v případě, že slinutý karbid vykazuje normální strukturu (Suzuki a Kutoba, Japonsko, 1966). Proto bylo řízení obsahu uhlíku zpřesněno na současné rozmezí od 0,02 do 0,03 % (stejná je přesnost řízení obsahu uhlíku i pro cermety).

Historie výroby slinutých karbidů je zatížena nedostatkem norem, nadměrným utajováním a přílišným rozdrobováním výroby. S výjimkou období 1939÷1945 (II. světová válka), kdy produkce Německa (tab.2.2) i ostatní Evropy byla přísně normalizována, neexistovaly žádné průmyslové normy pro složení a vlastnosti těchto materiálů. Ve skutečnosti byly dlouhou dobu přijímány německé válečné normy, protože podrobnosti, které byly publikovány v prvních poválečných létech sloužily jako základ informací pro mnoho dalších výrobců. Bohužel, těmito válečnými normami byly do značné míry ovlivněny i pozdější německé normy, které pak byly založeny spíše na aplikacích, než na složení a vlastnostech slinutých karbidů a tento princip byl později aplikován i do současného označování podle ČSN ISO 513.

Uvedená norma tedy pouze specifikuje použití slinutých karbidů v jednotlivých základních skupinách **P**, **M** a **K** (**P** - pro obrábění železných kovů s dlouhou třískou, **M** - pro obrábění železných kovů s dlouhou nebo krátkou třískou a obrábění neželezných kovů, **K** - pro obrábění železných kovů s krátkou třískou, neželezných kovů a nekovových materiálů). Není proto možné na jejím základě kontrolovat vlastnosti nebo složení a vyřadit materiály, které nesplňují požadavky normy, případně hodnotit jednotlivé výrobce a dodavatele podle toho, jak jejich výrobky převyšují minimální hodnoty předepsaných parametrů. To tedy znamená, že pokud výrobce tvrdí, že jím vyráběný druh SK odpovídá této normě, má pravdu a nelze mu to vyvrátit.



V současné době prakticky všichni výrobci řezných nástrojů a nástrojových materiálů zařazují slinité karbidy (případně i další materiály) i do nových skupin podle ČSN ISO 513: N (pro obrábění neželezných slitin na bázi hliníku, hořčíku nebo mědi, obrábění plastů, kompozitů a dřeva), S (pro obrábění slitin titanu a žárovečných slitin na bázi niklu, kobaltu nebo železa) a H (pro obrábění zušlechťených a kalených ocelí a obrábění tvrzených litin).

Tab.2.2 Německé válečné normy pro slinité karbidy <sup>97</sup>

Druh	Složení [hm. %]					Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrdost [HRA]	Pevnost v ohybu [MPa]	Součinitel délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Měrný odpor [μΩ cm]
	WC	TiC	TaC	VC	Co						
F2	34,5	60			5,5	6,8	92,5	800			
F1	69	25			6	9,9	91,5	1100	7	21	0,65
S1	78	16			6	11,15	91,0	1250	6	38	0,43
S2	78	14			8	11,25	90,5	1400	6,2	33	0,44
S3	88	5			7	13,3	90,0	1500	5,5	63	0,25
H2	91,5		1	0,5	7	14,4	91,5	1150	5		0,25
H1	94				6	14,75	91,0	1600	5	80	0,21
G1	94				6	14,7	90,0	1600	5	80	0,20
G2	89				11	14,2	88,5	1800	5,5	67	0,18
G3	85				15	13,7	87,0	2050			

V prvních aplikacích byl nový řezný nástroj vytvořen tak, že destičky ze slinitých karbidů byly pájeny do ocelových držáků. Změny v upevnění destičky v držáku (z pájeného spoje na konstrukci s mechanickým upínáním) se objevily v polovině 50.let, v současnosti má již drtivá většina nástrojů mechanicky upínanou vyměnitelnou břitovou destičku (destičky). Patent na mechanicky upínanou břitovou destičku v aplikaci pro řezný nástroj získal v roce 1948 McKenna (USA, zakladatel firmy Kennametal). Vývoj nástrojů s vyměnitelnými destičkami měl výrazný vliv nejen na rozvoj geometrie nástroje a utvařeče třísky, ale i na rozvoj nástrojových materiálů a rozšíření jejich sortimentu (možnost použít materiály, které jdou obtížně pájet, jako jsou cermety a řezná keramika). Proto je přechod od pájených destiček k vyměnitelným právem považován za první „revoluci“ v novodobých dějinách vývoje řezných nástrojů (za druhou revoluci lze považovat rychlý rozvoj povlakovacích technologií).

Vývoj nových řezných materiálů s vyšší odolností proti opotřebení a vydrolování při vyšší řezné a posuvové rychlosti je problém, který nikdy nekončí. Zdá se, že v současné době je málo pravděpodobné, že bude objevena nějaká úplně nová tvrdá látka odolná proti opotřebení a využitelná pro řezné nástroje. Avšak další intenzivní výzkumné úsilí může jistě přinést významný pokrok ve zlepšení vlastností již existujících materiálů. Pevnost a houževnatost mohou být zvýšeny užitím nejrozvinutějších předvýrobních a výrobních technologií, navíc lze očekávat rovnoměrnější struktury bez defektů, zpevněné pomocí whiskerů, atd. Nové technologie povrchových úprav přinesou další zlepšení odolnosti materiálů proti opotřebení. Druh a povaha řezných nástrojových materiálů budou stále více orientovány na funkci nástroje a budou vyvinuty technologie, které umožní výrobu řezných materiálů odpovídajících specifickým požadavkům. Vývoj přitom nebude zaměřen pouze na rozšiřování jejich sortimentu, ale zejména na možnost aplikace jednotlivých druhů pro širší rozsah řezných podmínek.



Velký význam pro vývoj nových nástrojových materiálů má též nárůst řezného výkonu a s ním spojený nárůst úběru obráběného materiálu v důsledku vyšších řezných a posuvových rychlostí. Je proto třeba zaručit požadovanou trvanlivost řezného nástroje i spolehlivost jeho bezporuchové funkce (spolehlivost je zvláště důležitá zejména v souvislosti s rozšiřováním automatizace výroby a zvyšováním její účinnosti). Vzhledem k tomu, že k výraznému rozvoji dochází i u obráběných materiálů (v současnosti jsou při konstrukci strojírenských výrobků stále častěji užívány těžkoobrobitelné materiály, jako jsou superslitiny, slitiny hliníku s velkým obsahem křemíku, kalené oceli a litiny a pod.), musí být v souladu s těmito trendy vyvíjeny takové nástrojové materiály, kterými lze tyto nové konstrukční materiály efektivně obrábět.

## **2.2. NEPOVLAKOVANÉ SLINUTÉ KARBIDY**

### **2.2.1. Rozdělení a značení**

Současné nepovlakované slinuté karbidy pro řezné aplikace jsou podle normy ČSN ISO 513 označovány symboly HW a HF (tab.1.2, nepovlakované SK s obsahem primárního WC) a podle užití rozdělovány do třech skupin - **P** (barva značení modrá), **M** (barva značení žlutá), **K** (barva značení červená), s dalším dělením např. **P10**, **M30**, **K20** (vyšší číslo vyjadřuje vyšší obsah pojícího kovu, vyšší houževnatost a pevnost v ohybu a nižší tvrdost a otěruvzdornost materiálu a vymezuje oblast jeho aplikací pro nižší řezné a vyšší posuvové rychlosti).

Mimo základních skupin **P**, **M** a **K** lze slinuté karbidy (nepovlakované i povlakované) podle použití zařadit i do nových skupin **N** (barva značení zelená), **S** (barva značení hnědá) a **H** (barva značení tmavošedá).

Základním karbidem pro výrobu všech druhů slinutých karbidů pro obrábění (nepovlakovaných i povlakovaných) je karbid wolframu (WC), pojícím kovem je kobalt (Co), jako další složky jsou používány karbidy titanu (TiC), tantalu (TaC), niobu (NbC) a chromu (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>). Vzhledem ke svému složení jsou nepovlakované SK někdy též označovány jako jednokarbidové (**K**), dvojkarbidové (**P**) a vícekarbidové (**M**). Z tohoto hlediska lze proto k jednotlivým skupinám přiřadit obvykle následující složení (karbidy uvedeny v závorce nevytvářejí obvykle v materiálech dané skupiny samostatnou strukturní složku, jejich hlavním úkolem je zabránit růstu zrna hlavních karbidických fází):

- skupina **K**: WC + Co + (TaC.NbC),
- skupina **P**: WC + TiC + Co + (TaC.NbC),
- skupina **M**: WC + TiC + TaC.NbC + Co.

Přidání malého množství přísad kovů (0,5÷3,0 % V, Nb, Ta, Ti, Hf) nebo karbidů (VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, NbC, TaC, Zr/HfC) do výchozí práškové směsi zajistí zpomalení růstu zrna WC a výsledný slinutý karbid má pak jemnější zrna a vyšší tvrdost a pevnost (negativním důsledkem může být částečné snížení houževnatosti).

Skupina **K** je určena pro obrábění materiálů, které vytvářejí krátkou, drobnou třísku (zejména pro šedé litiny, neželezné slitiny a nekovové materiály). Řezné síly jsou přitom obvykle relativně nízké a převládá abrazní a adhezní opotřebení. Karbid wolframu, který tvoří jedinou tvrdou strukturní složku této skupiny SK má za pokojové teploty tvrdost srovnatelnou s většinou ostatních karbidů (viz tabulku č.2.4, kap.2.2.2), s rostoucí teplotou ale její hodnota **klesá**<sup>97</sup> rychleji než u jiných karbidů. Proto slinuté karbidy skupiny **K** nejsou vhodné pro obrábění materiálů, tvořících dlouhou třísku, která mnohem více tepelně zatěžuje čelo nástroje

(dlouhá tříška má větší plochu styku s čelem nástroje a doba jejího kontaktu s nástrojem je delší).

Skupina **P** je určena pro obrábění materiálů, které tvoří dlouhou tříšku, jako jsou uhlíkové oceli, slitinové oceli a feritické korozivzdorné oceli. Řezný proces je obvykle doprovázen velkými řeznými silami a značným opotřebením na čele (výmol), proto tato skupina SK obsahuje velké množství TiC a TaC, které zlepšují odolnost proti vymílání na čele nástroje. Přísada TiC zaručuje vysokou odolnost proti difúzi za vysokých teplot, která je jednou z hlavních příčin vytváření výmolu na čele nástroje v místě styku s odcházející tříškou (WC naopak difunduje do povrchu třísky velice snadno). Vhodnost slinutých karbidů skupiny **P** pro obrábění materiálů, které tvoří dlouhou tříšku je dána též vyšší tvrdostí TiC (stejně TaC.NbC) za vyšších teplot, ve srovnání s WC. Nevýhodnou vlastností TiC a tuhých roztoků na bázi TiC je jejich vyšší křehkost a nižší odolnost proti abrazi, ve srovnání s WC.

Skupina **M** má univerzální použití a je určena pro obrábění materiálů, které tvoří dlouhou a střední tříšku, jako jsou lité oceli, austenitické korozivzdorné oceli a tvárné litiny (vzhledem k relativně vysoké houževnatosti se SK této skupiny též často používají pro těžké hrubovací a přerušované řezy). Řezné síly dosahují středních až vysokých hodnot, dochází k vydrolování ostří.

Z nepovlakovaných slinutých karbidů **K**, **P** a **M** je pouze omezený počet druhů užíván pro lehké a dokončovací obrábění (vysoká řezná rychlost, nízká posuvová rychlost a hloubka řezu). Druhy s vyšším číselným označením jsou obvykle používány pro střední a těžké obrábění, nebo hrubování (v důsledku své nízké tvrdosti nemohou být použity při vysokých řezných rychlostech, vyšší houževnatost ale umožňuje jejich užití pro vyšší posuvové rychlosti - zejména při přerušovaném řezu - a větší hloubky řezu), lze je také užít pro frézování a vrtání. Při nepřerušovaném řezání mají slinuté karbidy s nižším obsahem pojící fáze (skupiny s nižším číselným označením) lepší řezivost vzhledem k větší odolnosti proti plastické deformaci.

### 2.2.2. Výchozí materiály a jejich vlastnosti

Tvrdé, kovům podobné látky, které jsou základem současných slinutých karbidů a cermetů, jsou tvořeny sloučeninami uhlíku, dusíku, boru a křemíku (karbidy, nitridy, boridy, silicidy) s přechodovými prvky periodické soustavy, zejména s těžkotavitelnými kovy skupiny IV (hafniem, titanem, zirkonem), V (niobem, tantalem, vanadem) a VI (chromem, molybdenem, wolframem). Prakticky všechny uvedené sloučeniny se používají jako nástrojové materiály, mezi karbidy má dominantní postavení právě WC.

Atomy přechodových prvků mají zvláštní stavbu elektronových drah<sup>97</sup>, protože jejich vnitřní slupky jsou neúplné, přestože existují elektrony ve vnější slupce. Při zvětšení protonového čísla o jednotku (tj. při přechodu na prvek s vyšším protonovým číslem) jsou proto přednostně doplňovány vnitřní, tzv. d-slupky elektronového obalu. U prvků s protonovým číslem od 21 do 28 (sem patří titan, vanad, chrom) jsou zaplňovány vnitřní slupky 3d, za přítomnosti elektronů ve slupce 4s. U kovů druhé skupiny přechodových prvků, od protonového čísla 39 do 46 (sem patří zirkon, niob, molybden), jsou zaplňovány slupky 4d, za přítomnosti elektronů ve slupce 5s. U kovů třetí skupiny (od protonového čísla 57 do 78 - sem patří hafnium, tantal, wolfram) jsou zaplňovány slupky 4f a 5d za přítomnosti elektronů ve slupce 6s.

Karbidy jsou binárními sloučeninami uhlíku s elektropozitivnějšími prvky (kovy). Připravují se reakcí uhlíku s kovy nebo jejich oxidy (2000 °C), interakcí zahřátého kovu s uhlovodíky nebo reakcí alkalických kovů s acetylenem v kapalném amoniaku. Podle struktury je lze rozdělit do čtyř skupin.<sup>207</sup>

- **Iontové karbidy** (např.  $Mg_2C_3$ ,  $CaC_2$ ) obsahují acetylidové anionty  $C_2^{2-}$  a lze je proto po-

važovat za soli acetyleny. V procesu výroby slinutých karbidů se nepoužívají.

- **Karbidy prvků skupiny železa** ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}$ ) představují přechod mezi iontovými a intersticiálními karbidy. Poloměry kovových atomů jsou příliš malé pro vznik intersticiálních karbidů, struktura je silně deformována a prostoupena řetězci uhlíkových atomů. Vodou a zředěnými kyselinami se rozkládají za tvorby směsi uhlovodíků a vodíku.
- **Intersticiální karbidy** ( $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{V}_2\text{C}$ ,  $\text{MoC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ) vznikají zahříváním práškového kovu s uhlíkem na vysokou teplotu. Ionty nebo atomy uhlíku obsazují některé z oktaedrických intersticiálních míst v mřížce hostitelského prvku (kovu). Vyjádřeno v geometrických termínech, aby mohla vzniknout intersticiální struktura, musí být hodnota poměru poloměru  $r_C$  intersticiálního atomu (uhlík) k poloměru atomu hostitele  $r_M$  (kov) menší než 0,59 - viz tab.2.3. Intersticiální karbidy si zachovávají kovové vlastnosti a protože jsou velmi tvrdé, jsou základními materiály pro výrobu slinutých karbidů.
- **Kovalentní karbidy** ( $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{SiC}$ ) se připravují reakcemi příslušných prvků nebo jejich oxidů s uhlíkem.

Tab.2.3 Poměr atomových poloměrů  $r_C/r_M$ <sup>176</sup>

Skupina IV		Skupina V		Skupina VI	
Hf - C	0,486	Nb - C	0,530	Cr - C	0,609*
Ti - C	0,526	Ta - C	0,529	Mo - C	0,556
Zr - C	0,483	V - C	0,576	W - C	0,553

Pozn.: \* nevyhovuje podmínce intersticiální struktury

Většina monokarbidů přechodových kovů má plošně středěnou kubickou mřížku (fcc, B1 - NaCl), uhlík, jak již bylo uvedeno, se nachází v osmistěnných (oktaedrických) intersticiálních polohách. Nejkratší vzdálenost mezi atomy kovu je u karbidu asi o 30% větší než u příslušného čistého kovu (platí karbidy skupiny IV a V, u karbidů skupiny VI a VII je tato hodnota o něco menší než 10%).<sup>81</sup> Při stoprocentním obsazení odpovídá stechiometrie karbidu vzorcí  $\text{MC}_{1,0}$ , ačkoli tento stav je ojedinělý. Koncentrace a uspořádání vakancí (pokud se vyskytují), které vyplývají z nestechiometrického poměru kov-uhlík, mají výrazný vliv na termodynamické, mechanické, elektrické a magnetické vlastnosti karbidů kovů. Podrobná charakteristika uvedených vlivů je stále předmětem diskuse v odborné literatuře, protože syntéza čistých sloučenin a přesné určení krystalové struktury vyrobených vzorků jsou obtížné.

Většina karbidů kovů skupin IV a V odpovídá Häggovým pravidlům, které byly empiricky odvozeny pro predikování struktury boridů, karbidů, nitridů a halogenidů přechodových kovů. Struktura, kterou vytvoří karbid kovu je určena poměrem poloměru nekovového atomu ( $r_C$ ) k poloměru atomu kovu ( $r_M$ ). Při hodnotách  $r_C/r_M < 0,59$  se tvoří kubické (fcc - plošně středěná, bcc - prostorově středěná) nebo hexagonální (šesterečné) mřížky (jednoduchá nebo stěsnaná).<sup>81</sup> Při hodnotách  $r_C/r_M > 0,59$  jsou vytvářeny složitější struktury, aby bylo zabráněno expanzi mřížky (lze akceptovat u jednoduché struktury pro umístění velkého nekovového atomu) v důsledku posunu kovových atomů do vzdálenosti mimo preferované interakce kov-kov. Karbidy kovů skupin IV a V mohou navzájem vytvářet tuhé roztoky v širokém rozsahu složení, ale jsou jen částečně mísitelné s karbidy kovů skupin VI až VIII.

V tabulce č.2.4 jsou uvedeny některé vlastnosti vybraných tvrdých látek, které se nejčastěji používají při výrobě slinutých karbidů (příp. cermetů) pro řezné nástroje. Je z ní zřejmé, že jak hodnoty teploty tavení, tak hodnoty tvrdosti jsou u karbidů mnohem vyšší než u ocelí. Karbid wolframu ([obr.1](#)<sup>162</sup>, [obr.2](#)<sup>163</sup>) a karbid molybdenu mají mřížku hexagonální, karbid chromu ortorombickou, ostatní materiály kubickou, plošně středěnou. Karbidy, jako tvrdé a pevně spojené chemické sloučeniny, nevykazují téměř až do teploty tavení žádné strukturní

změny a proto mají stálé vlastnosti, které se při tepelném zpracování nemění (na rozdíl od ocelí, které ztrácejí tvrdost při popouštění a kalí se při rychlém ochlazování).

Tab.2.4 Vlastnosti karbidů a nitridů **23, 81, 97, 131, 142, 149, 152, 176, 217, 218, 251, 245, 258**

Vlastnost		WC	TiC	TiN	TaC	NbC	HfC
Typ mřížky <sup>1)</sup>		H	KPLS				
Parametr mřížky [nm]	a	0,2900 až 0,2907	0,43200 až 0,43316	0,423 až 0,424	0,4450 až 0,4455	0,424000 až 0,447095	0,4460 až 0,4636
	c	0,2830 až 0,2864					
Měrná hmotnost <sup>2)</sup> [g cm <sup>-3</sup> ]	t	15,67	4,939	5,432	14,495	7,798	12,76
	s	15,70 až 15,80	4,91÷4,93	5,213 až 5,430	14,40 až 14,50	7,78÷7,85	12,30 až 12,67
Tvrdost [GPa]		20,8÷22,0	28÷35	18,0÷29,5	16,7÷25,0	19,65÷24,00	26,1÷27,0
Modul pružnosti v tahu [GPa]		620÷727	269÷510	251÷600	285÷560	338÷580	317÷510
Modul pružnosti ve smyku [GPa]		262	186		214		193
Modul objemové pružnosti [GPa]			240÷390		414		241
Pevnost v tahu [MPa]		350					
Pevnost v ohybu [MPa]		550÷560	240÷400		350÷400	300÷400	
Poissonovo číslo [-]		0,180	0,191		0,240		0,180
Koeficient tření proti oceli [-]			0,23÷0,25	0,20÷0,30			
Teplota tavení [°C]		2627÷2870	3160±100	2950±50	3540÷3983	3490÷3600	3890±150
Bod varu [°C]			4300		5500		5400
Součinitel délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	a	4,42÷5,20	6,52÷8,60	9,30÷9,35	6,29÷6,60	6,52÷6,90	6,27÷6,80
	c	7,30					
Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]		63,0÷121,8	21,0	19,2÷29,4	22,0÷22,2	14,2÷30,0	20,0÷22,0
Měrný odpor [μΩ cm]		17÷53	50÷68	25	25	35	37÷45

Pozn.: 1) H - hexagonální, KPLS - kubická, plošně středěná; 2) t - teoretická, s - skutečná

Tab.2.4 - pokračování

Vlastnost		HfN	VC	ZrC	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> C
Typ mřížky <sup>1)</sup>		KPLS			OR	H <sup>3)</sup>
Parametr mřížky [nm]	a	0,451 až 0,452	0,4159 až 0,4170	0,4670 až 0,4698	1,146 až 1,147	0,3000 až 0,3007
	b				0,5520 až 0,5545	
	c				0,282 až 0,283	0,4734 až 0,4729
Měrná hmotnost <sup>2)</sup> [g cm <sup>-3</sup> ]	t	13,94	5,71	6,56	6,66	9,18
	s	13,80 až 13,84	5,36÷5,77	6,59÷6,66	6,68÷6,74	9,06
Tvrdost [GPa]		16÷20	27,2÷29,0	25,5÷29,5	13÷18	15,0÷24,5
Modul pružnosti v tahu [GPa]			422÷430	348÷440	373÷400	228÷535
Modul pružnosti ve smyku [GPa]			157	172		
Modul objemové pružnosti [GPa]			390	207		
Poissonovo číslo [-]			0,220	0,191		
Teplota tavení [°C]		3330÷3928	2648÷3327	3260÷3540	1800÷1895	2485÷2690
Bod varu [°C]				5100		
Součinitel délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	a	6,90	7,20÷7,30	6,10÷7,30	8,00÷10,40	4,90
	c					7,90÷8,20
Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]		21,7	38,9	20,0÷20,5	19	21,5
Měrný odpor [μΩ cm]		33	60	45÷55	75	71

Pozn.: 1) H - hexagonální, KPLS - kubická, plošně středěná, OR - ortorombická (kosočtvercová); 2) t - teoretická, s - skutečná; 3) fáze stabilní za pokojové teploty, existuje ještě fáze Mo<sub>2</sub>C s ortorombickou mřížkou, která je stabilní pouze nad teplotou 1475 °C

Některými vlastnostmi se karbidy podobají kovům s plošně středěnou kubickou mřížkou (např. dobrá elektrická a tepelná vodivost) a mají i vzhled kovů. Bez ohledu na to, že za pokojové teploty se mohou jen velmi málo plasticky deformovat, aniž by došlo k jejich porušení, mechanismus této plastické deformace je stejný jako u kovů - v důsledku pohybu dislokací. Přestože tvrdost karbidů s narůstající teplotou poměrně rychle [klesá](#)<sup>97</sup>, uchovávají si za všech technologických podmínek mnohem vyšší tvrdost než oceli. Tato vysoká tvrdost, spolu se stabilitou vlastností v širokém rozsahu působících teplot, předurčuje vysokou efektivnost daných materiálů při aplikaci ve formě řezného nástroje.

Ve slinutých karbidech zaujímají tvrdé částice 55÷92 % celkového objemu materiálu, v SK určených pro řezné nástroje neklesne obvykle tento podíl pod 80 %. Rychlořezné oceli obsahují pouze 10÷15 % tvrdých karbidických částic mikroskopických rozměrů (tím je dán jejich menší význam pro funkci řezného nástroje, na rozdíl od SK, kde je význam tvrdých částic rozhodující).

### **2.2.2.1. Wolfram**

Historie wolframu sahá až do sedmnáctého století, kdy horníci v saském pohoří Ertz zjistili, že některé rudy narušují redukci cínovce a vytvářejí strusku. „Trhají cín a žerou ho tak, jak vlk žere ovci“ psalo se jazykem té doby. Horníci dávali této nežádoucí a nepříjemné rudě německé přezdívky jako „wolfert“ nebo „wolfram“, což znamená „vlčí slina“.<sup>186</sup>

V roce 1758 švédský chemik a mineralog Axel Fredrik Cronstedt objevil a popsal neobvykle těžkou horninu a nazval jí "tung-sten", což ve švédštině znamená „těžký kámen“. Byl přesvědčen o tom, že tato hornina obsahuje nový, dosud neobjevený prvek. Další Švéd, Carl Wilhelm Scheele, který pracoval jako lékárník a domácí učitel v Uppsale a Köpingu, v roce 1781 poprvé z wolframové rudy separoval oxid wolframový (WO<sub>3</sub>).

První redukci kovového wolframu z wolframitu ((Fe,Mn)WO<sub>4</sub>) provedli nezávisle na Scheelem dva španělsí chemici, bratři Elhuyar de Suvisa v roce 1783. Jöns Jacob Berzelius (1816) a později též Friedrich Wöhler (1824) popsali oxidy a bronzy wolframu a nový kov pojmenovali "wolfram". Zatímco se tento název zažil v Německu a Skandinávii, anglosaské země preferovaly Cronstedtův "tungsten".

V roce 1821 K.C. von Leonhard navrhl pro horninu CaWO<sub>4</sub> název "Scheelite". První pokusy vyrobit wolframovou ocel proběhly v roce 1855, ale v důsledku vysoké ceny wolframu nedošlo k jejímu průmyslovému využití. První průmyslovou aplikací wolframu byly legované a kalené oceli na konci 19. století. Následoval rychlý nárůst výroby a rozšiřování jejich aplikací, první rychlořezné oceli představila firma Bethlehem Steel na světové výstavě v Paříži v roce 1900.

Druhý zásadní objev pro aplikaci wolframu učinil v roce 1903 W.D. Coolidge, který byl úspěšný při výrobě wolframového drátu. Redukcí legovaného WO<sub>3</sub> získal kovový prášek, který byl následně lisován, slinován a kován do tenkých tyčí, z nichž byl v konečné operaci tažen tenký drát. To byl začátek práškové metalurgie wolframu, která podnítila rychlý rozvoj průmyslové výroby žárovek. Za jeden z nejvýznamnějších milníků v chronologii wolframu lze považovat rok 1923, kdy Karl Schröter vynalezl slinutý karbid WC+Co.

V současné době je největší množství wolframu používáno pro výrobu slinutých karbidů, o čem svědčí např. údaje z USA<sup>221-227</sup>, kde bylo v roce 1999 spotřebováno pro výrobu SK 73% veškeré produkce wolframu (2000/70%, 2001/65 %, 2002/62 %, 2003-05/>50 %). Celková odhadovaná cena wolframu, spotřebovaného v USA v roce 1999 byla 250 miliónů dolarů (2000/300 miliónů, 2001/350 miliónů, 2002/250 miliónů, 2003/170 miliónů, 2004/200 miliónů, 2005/260 miliónů).



Hlavními horninami, které slouží pro výrobu wolframu jsou **wolframit**<sup>5</sup>,  $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$  (76,45%  $\text{WO}_3$  + 11,70%  $\text{MnO}$  + 11,85%  $\text{FeO}$ ; 60,63%  $\text{W}$  + 9,21%  $\text{Fe}$  + 9,06%  $\text{Mn}$  + 21,10%  $\text{O}_2$ )<sup>5</sup> a **scheelit**<sup>5</sup> (wolfran vápenatý),  $\text{CaWO}_4$  (80,52%  $\text{WO}_3$  + 19,48%  $\text{CaO}$ ; 63,85%  $\text{W}$  + 13,92%  $\text{Ca}$  + 22,23%  $\text{O}_2$ )<sup>5</sup>. Jejich zpracováním se získává velmi čistá forma monoklinického bílého, krystalického **tetrahydrátu hydrogenwolframanu dekaamonného**<sup>129</sup>, jehož chemický vzorec je nejčastěji uváděn ve formě  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Největší zásoby wolframových rud se nacházejí v Číně, Kanadě a Rusku (viz tab.2.5).

Tab.2.5 Světová těžba a zásoby wolframu v tunách <sup>221-227</sup>

Země	Těžba v roce							EZ	ZZ
	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005 <sup>1)</sup>		
Austrálie	---							7 000	79 000
Barma	87	82	71	70 <sup>1)</sup>	---			15 000	34 000
Bolívie	334	381	360	500	442	440	400	53 000	100 000
Brazílie	---	14	14	15 <sup>1)</sup>	---			8 500	20 000
Čína	24 000	30 000	37 000	49 500	52 000	67 000	69 000	1 800 000	4 200 000
Francie	---							20 000	20 000
Kanada	---			2 550	2 750	---	750	260 000	490 000
Kazachstán	---							N	38 000
KLDR	---							58 000	77 000
Korea (jižní)	700	700	700	600	600	600	600	N	35 000
Portugalsko	450	750	750	700	700	750	850	25 000	25 000
Rakousko	1 610	1 600	1 600	1 400	1 400	1 400	1 400	10 000	15 000
Rusko	3 500	3 500	3 500	3 400	3 900	3 000	3 000	250 000	420 000
Tádžikistán	---							N	23 000
Thajsko	29	30	30	50 <sup>1)</sup>	---			30 000	30 000
Turkmenistán	---							N	10 000
USA	---							140 000	200 000
Uzbekistán	200	200	150 <sup>1)</sup>	---				N	20 000
Ostatní země	130	155	180	430	290	510	510	360 000	700 000
Svět celkem	31 040	37 412	44 355	59 215	62 082	73 700	76 510	3 036 500	6 536 000

Pozn.: ZZ - část známých zásob, která splňuje požadavky minimálních fyzikálních a chemických kritérií ve vztahu k aktuálním důlním a výrobním postupům, včetně druhu, kvality, tloušťky vrstvy a důlní hloubky; EZ - část ZZ, kterou lze v dané době ekonomicky vytěžit; N - údaj není k dispozici; 1) odhad

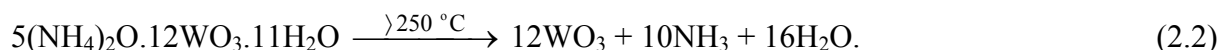
Výroba **práškového wolframu**<sup>123</sup> patří k nejdůležitějším technologickým operacím výroby slinutých karbidů. Protože vlastnosti slinutých těles, ve kterých je základní strukturální složkou WC, výrazně závisejí na velikosti zrn tohoto karbidu, je velmi důležitým a sledovaným parametrem právě zrnitost výchozího prášku čistého wolframu, která nejvíce ovlivňuje velikost zrna WC. Hlavním technologickým požadavkem je tedy řídit celý výrobní proces tak, aby výsledný produkt měl požadovanou zrnitost.

Wolfram existuje ve dvou modifikacích,  $\alpha$ -W a  $\beta$ -W, obě mají kubickou mřížku, s parametrem 3,160 Å ( $\alpha$ -W) a 5,036 Å ( $\beta$ -W). Beta modifikace je nežádoucí a její tvorbě lze předejít pečlivým výběrem surovin (dokonale čisté, bez nežádoucích příměsí) a vytvořením takových technologických podmínek, za kterých dojde k úplné redukci výchozích oxidů.

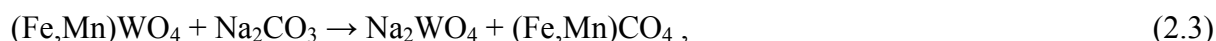
Výchozími surovinami pro průmyslovou výrobu práškového wolframu jsou nejčastěji kyselina wolframová ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ , ve vysušeném stavu má vzhled jemnozrnného prášku žluté barvy), jehlicovitý ( $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) nebo lamelární ( $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) tetrahydrát hydrogenwolframanu dekaamonného a oxid wolframový ( $\text{WO}_3$ , prášek citrónově žluté barvy). Oxid wolframový (vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č.2.6) se získává dehydratací kyseliny wolframové podle rovnice:<sup>97</sup>



nebo žiháním tetrahydrátu hydrogenwolframanu dekaamonného podle rovnice:<sup>97</sup>



Oxid wolframový lze připravit i z wolframitu, převedením na wolframan sodný a následným okyselením:<sup>207</sup>



Čistý práškový wolfram se vyrábí redukcí oxidu wolframového vodíkem podle rovnice (rovnice je zjednodušena, ve skutečnosti reakce probíhá v několika stupních, kdy se postupně tvoří mezioxidy  $\text{WO}_{2,90}$ ,  $\text{WO}_{2,72}$  a  $\text{WO}_2$ ):<sup>97</sup>



Tab.2.6 Vlastnosti **oxidu wolframového** rakouské firmy Wolfram Bergbau und Hütten<sup>245</sup>

$\rho$	měřená	7,21÷7,30
	teoretická	7,27
Bod tavení	1472 °C - Výrazná sublimace se objevuje již od teploty < 750 °C. Přítomnost vodních par podstatně urychluje těkavost.	
Bod varu	1837 °C - Těkavé parciální tlaky dosahují při této teplotě hodnotu 1 bar.	
Mikrotvrdost	830÷1630 N/mm <sup>2</sup> (50 g)	
Barva	Žlutá (i nejmenší pokles obsahu kyslíku mění barvu na různé odstíny zelené); při nízkých teplotách (-27 až -50 °C) je barva modravě bílá a pod teplotou -50 °C bílá. Při vyšších teplotách se barva mění na hnědožlutou.	
Elektrický odpor	0,14÷0,18 Ω cm	
Krystalografie	Existuje v několika alotropických modifikacích. Komerčně je dodáván zcela výhradně jako monoklinický $\gamma$ - $\text{WO}_3$ (od +17 do -330 °C).	
$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ] - měrná hmotnost		

Redukce probíhá obvykle v průběžných, elektricky ohřívaných horizontálních trubkových pecích kruhového nebo hranatého průřezu. Výchozí suroviny jsou umístěny v kontejnerech (z korozivzdorné oceli nebo žáruvzdorné Ni-slitiny), které postupně procházejí jednotlivými teplotními zónami, do kterých jsou pece rozděleny. Proces může být jednostupňový (z pece vychází prášek čistého wolframu), nebo dvoustupňový, kdy v první peci je vyráběn oxid wolframičitý ( $\text{WO}_2$ ) a z něj potom v další peci čistý wolfram (touto metodou lze vyrobit prášek s rovnoměrnější zrnitostí, protože před vsázkou do druhé pece je  $\text{WO}_2$  prosíván). Zrnitost vyráběného wolframového prášku (Wolfram Bergbau und Hütten; [W05-10](#): <1,0 μm, [W25-50](#): 2,5÷5,0 μm, [W500P](#), 35÷55 μm)<sup>245</sup> je regulována teplotou, rychlostí pohybu kontejnerů, množstvím redukčního plynu a naplněním kontejnerů. Výsledným produktem je prášek šedé (hrubé zrno) až černé barvy (jemné zrno), s velikostí zrna od desetin μm do desítek a někdy až stovek μm. Růstu velikosti zrna napomáhají následující faktory:<sup>97</sup>

- vysoká teplota redukčního procesu,
- rychlý nárůst teploty po délce trubkové pece,
- velká rychlost průchodu materiálu pecí,
- silná vrstva materiálu v kontejneru,

- nízká rychlost proudění vodíku,
- zvýšená vlhkost vodíku při vstupu do pece.

Výhody procesu redukce wolfrámem (ve srovnání s níže uvedeným procesem redukce pevným uhlíkem):

- nižší výrobní náklady a z nich vyplývající nižší cena wolframového prášku,
- vyšší kvalita prášku (při redukci uhlíkem dochází ke znečištění popelem i při užití sazí s nejvyšší čistotou),
- možnost regulace velikosti zrna v širším rozmezí,
- rovnoměrnější zrnitost prášku.

Další možností výroby práškového wolfrámu z  $WO_3$  je redukce pevným uhlíkem, ve formě sazí, které jsou smíchány s oxidem wolframovým a takto vzniklá směs je žhána při teplotách  $1400\div 1800\text{ }^\circ\text{C}$ . Výhodou této metody redukce  $WO_3$  (zejména ve srovnání s redukcí vodíkem) je jemnozrnná struktura vyrobeného práškového wolfrámu (částice wolfrámu mají malé rozměry proto, že se vylučují na vysoce disperzních částicích saze). Proces redukce probíhá, podobně jako při redukci vodíkem, v průběžných pecích tak, že směs  $WO_3$  a sazí (po předchozím roztření v kulových mlýnech) je napěchována do grafitových kontejnerů (nebo pouze slisována do briket), které postupně projdou celou pecí. Výsledným produktem jsou lehce slinuté brikety prášku čistého kovu, ze kterých je po roztření v kulových mlýnech získán wolframový prášek požadované zrnitosti.

Redukci uhlíkem lze provádět i z plynné fáze, pomocí oxidu uhelnatého podle sumární rovnice:



### Karbid wolfrámu

WC je vůbec prvním karbidem, který byl využíván jako tvrdá fáze slinutých karbidů. Má hexagonální krystalovou mřížku, která vytváří snadno rozpoznatelná zrna trojúhelníkového nebo pravoúhlého tvaru. Existuje pouze ve velmi úzké oblasti fázového diagramu C-W, kde je zcela stechiometrický. Stechiometrický zůstává i po slinování a smíšený karbid tvoří pouze s hexagonálním MoC. Žádné další atomy kovů nelze v karbidu wolfrámu rozpustit, může však obsahovat malé množství dusíku.

V průběhu slinování dochází k rozpuštění a reprecipitaci zrn WC, což vede ke zmenšování jejich počtu a zvětšování rozměrů. Růst zrn lze omezit přidáním přísad kovů, jako je V, Cr a Ta. Wolfram ale nevytváří pouze zrna WC, pokud je v materiálu přítomna kubická fáze, podílí se na tvorbě kubického pláště této fáze. Velké množství WC ve slinutých karbidech je tedy „nekonečným“ zdrojem wolfrámu pro kubickou fázi. Proto při slinování obsah WC klesá. K malé ztrátě WC dochází též v důsledku jeho rozpouštění v pojivové fázi.

Karbid wolfrámu je vyráběn z prášku čistého wolfrámu, který je po smíchání s pevným uhlíkem (ve formě sazí nebo grafitu) ohříván v atmosféře nahličujících plynů při teplotě asi  $1300\div 2400\text{ }^\circ\text{C}$  (čím nižší je teplota, tím menší je zrnitost WC, navíc při nižších teplotách mají částice WC více mřížkových poruch a proto při slinování vykazují vyšší reakční schopnost)<sup>2</sup>. Poprvé jej syntetizoval francouzský chemik Henri Moisson v roce 1896 a to ve formě  $W_2C$ .<sup>97</sup> Karbid wolfrámu vzniká zejména chemickou reakcí čistého wolfrámu s uhlíkem z plynné fáze a není důležité, zda se přitom jednotlivá zrna čistého kovu nacházejí v bezprostředním kontaktu s pevným uhlíkem. Mechanismus přenosu atomů uhlíku z částic sazí na částice wolfrámu, prostřednictvím plynné fáze, lze popsat rovnicemi:<sup>97</sup>





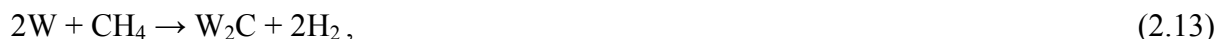
nebo s tvorbou přechodové fáze  $\text{W}_2\text{C}$ <sup>131,142</sup> rovnicemi:<sup>142</sup>



ve vodíkové atmosféře rovnicemi:<sup>97</sup>



a v atmosféře metanu rovnicemi:<sup>97</sup>



Prakticky je prášek karbidu wolframu ([obr.1](#)<sup>35</sup>, [obr.2](#)<sup>205</sup>,) vyráběn např. tak, že se za sucha smíchá práškový čistý wolfram s takovým množstvím uhlíku ve formě sazí, které odpovídá stechiometrickému poměru pro vznik WC. Obvykle se přidává více uhlíku (6,15÷6,18 hm.%), než je požadované teoretické množství (6,13 hm.%).<sup>142</sup> Směs je napěchována do kontejnerů nebo slisována do briket a umístěna ve vakuové indukční peci, nebo častěji v elektrické odporové peci s grafitovou trubkou, která slouží současně jako pracovní prostor, i ohřívací těleso. Atmosféru pece tvoří vodík, který neustále proudí trubkou, teplota je regulována v závislosti na zrnitosti práškového wolframu (u nejjemnějších prášků postačí 1400÷1450 °C, pro prášky s hrubým zrnem je potřeba zvýšit teplotu až na 1600 °C). Proces karbidizace trvá asi 1÷2 hodiny, vzniklé lehce spečené housky se drtí a melou. Vlastnosti prášků karbidu wolframu rakouské firmy Wolfram Bergbau und Hütten jsou uvedeny v tabulce č.2.7.

Tab.2.7 Vlastnosti prášků WC <sup>10, 245</sup>

Vlastnost, obsah prvku nebo sloučeniny		Jednotky	<a href="#">CRC020</a>	<a href="#">CRC025</a>	<a href="#">CRC030-040</a>		
Měrný povrch		m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	1,95	1,50	1,25		
Zrnitost	vypočtená	μm	0,20	0,25	0,31		
	skutečná		0,56	0,64	0,81		
C	celkový	%	6,19	6,17	6,18		
	volný		0,02	0,03	0,06		
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	0,0÷1,0						
VC							
TaC							
Al	< 5						
Ca							
Co							
Fe	mg kg <sup>-1</sup>			20	44	20	
Mo				< 20			
Ni				< 5			
O <sub>2</sub>	1500	900	850				
S	< 5						
Si	< 10						
<a href="#">CRC015-CRC020</a> <sup>10</sup>							

V části rovnovážného binárního diagramu [W-C](#)<sup>142, 220, 251</sup> bohaté na wolfram existují tři různé stechiometrie W-C: hexagonální W<sub>2</sub>C, který krystalizuje ve třech modifikacích typu PbO<sub>2</sub> (ozn. γ), Fe<sub>2</sub>N (ozn. β) a CdI<sub>2</sub> (ozn. α), kubický subkarbid α-WC<sub>1-x</sub>, krystalizující ve struktuře typu NaCl a hexagonální WC. Gama modifikace W<sub>2</sub>C je při teplotě 2710 °C homogenní v poměrně širokém rozsahu obsahu uhlíku, od 25,6 do 34,0 at.%. Tato fáze vzniká eutektoidní reakcí mezi elementárním wolframem a WC při teplotě 1250 °C, míchá se s tuhým roztokem W při teplotě 1715±5 °C a s α-WC<sub>1-x</sub> při teplotě přibližně 2776 °C. Fáze se stechiometrií W<sub>2</sub>C vznikají jako meziproducty při výrobě WC. Fáze α-WC<sub>1-x</sub> vzniká z eutektické reakce mezi γ-W<sub>2</sub>C a WC při teplotě 2530 °C a tavi se při teplotě přibližně 2747 °C. Lze ji získat při pokojové teplotě extrémně rychlým ochlazením, např. při nanášení povlaků pomocí plazmy. Technicky důležitá fáze WC je jedinou binární fází, která je stabilní při pokojové teplotě a nemá téměř žádnou rozpustnost v tuhém stavu až do teploty 2380 °C, může ale mít nedostatek uhlíku mezi touto teplotou a vlastní teplotou tavení.

### 2.2.2.2. Titan

Titan je stříbrolesklý kov, krystalizující v hexagonální, při teplotách nad 900 °C v kubické, prostorově centrované struktuře. Jméno dostal po titanech, dětech Nebe a Země, odsouzených k životu ve skrytých ohních Země. Vyrábí se z oxidu titaničitého (TiO<sub>2</sub>), který byl poprvé získán z ilmenitu (Gregor, 1791). Ve znečištěné formě titan poprvé připravil Berzelius v roce 1825.<sup>207</sup>

Tab.2.8 Světová těžba a zásoby titanu v tunách <sup>221-227</sup>

Země	Zdroj	Těžba v roce							EZ	ZZ
		1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005 <sup>1)</sup>		
Austrálie	FeTiO <sub>3</sub>	1 140	1 230	1 150	1 170	1 170	1 100	1 140	130 000	160 000
	TiO <sub>2</sub>	181	225	225	207	164	154	160	19 000	31 000
Brazílie	FeTiO <sub>3</sub>	---				82	130	130	12 000	12 000
	TiO <sub>2</sub>	---				2	3	3	3 500	3 500
Čína	FeTiO <sub>3</sub>	---				400	400	400	200 000	350 000
Indie	FeTiO <sub>3</sub>	204	205	232	248	270	281	280	85 000	210 000
	TiO <sub>2</sub>	15	16	16	17	17	18	20	7 400	20 000
Jihoafrická republika	FeTiO <sub>3</sub>	935	935	960	978	1 080	865	952	63 000	220 000
	TiO <sub>2</sub>	122	94	110	94	143	105	115	8 300	24 000
Kanada	FeTiO <sub>3</sub>	760	760	950	720	765	735	809	31 000	36 000
Mozambik	FeTiO <sub>3</sub>	---							16 000	21 000
	TiO <sub>2</sub>	---							480	570
Norsko	FeTiO <sub>3</sub>	266	275	338	338	360	381	380	37 000	60 000
Ukrajina	FeTiO <sub>3</sub>	225	242	252	281	290	217	220	5 900	13 000
	TiO <sub>2</sub>	45	56	56	67	57	57	60	2 500	2 500
USA	FeTiO <sub>3</sub>	300	300	300	300	300	300	300	6 000	59 000
	TiO <sub>2</sub>	---							400	1 800
Vietnam	FeTiO <sub>3</sub>	---				97	98	100	2 400	5 900
Ostatní země	FeTiO <sub>3</sub>	283	331	391	382	91	120	120	15 000	78 000
	TiO <sub>2</sub>	8	4	4	2	---			8 100	17 000
Svět	FeTiO <sub>3</sub>	4 113	4 278	4 573	4 417	4 905	4 627	4 831	603 300	1 224 900
	TiO <sub>2</sub>	371	395	411	387	383	337	358	49 680	100 370
Svět celkem		4484	4 673	4 984	4 804	5 288	4 964	5 189	652 980	1 325 270

Pozn.: ZZ - část známých zásob, která splňuje požadavky minimálních fyzikálních a chemických kritérií ve vztahu k aktuálním důlním a výrobním postupům, včetně druhu, kvality, tloušťky vrstvy a důlní hloubky; EZ - část ZZ, kterou lze v dané době ekonomicky vytěžít; 1) odhad



Titan patří mezi rozšířené prvky v zemské kůře ( $5,7 \div 6,3 \text{ g kg}^{-1}$ ), je sedmým nejrozšířenějším kovem po Al, Fe, Ca, Na, K a Mg.<sup>207,242</sup> Je významně zastoupen i na povrchu Měsíce - horniny, které získala mise Apollo 17 obsahují přibližně 12 %  $\text{TiO}_2$ .<sup>242</sup>

V malých množstvích je rozptýlen téměř ve všech typech nerostů, běžnými minerály používanými pro jeho výrobu jsou rutil,  $\text{TiO}_2$  (59,94 % Ti + 40,06 %  $\text{O}_2$ ,<sup>5</sup> obr.1<sup>5</sup>: krystaly rutilu na jemnozrnném pyrofilitu  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , obr.2<sup>5</sup>: jehlicovité, zlatožluté krystaly rutilu na černých krystalech hematitu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a ilmenit<sup>5</sup>,  $\text{FeTiO}_3$  (52,65 %  $\text{TiO}_2$  + 47,35 %  $\text{FeO}$ ; 31,56 % Ti + 36,81 Fe + 31,63 %  $\text{O}_2$ )<sup>5</sup>. Významné zásoby titanových rud se nacházejí v Číně, Jihoafrické republice, Indii a Austrálii (viz tab.2.8).

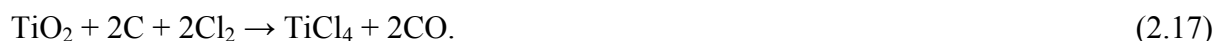
Z oxidu titaničitého se titan vyrábí pomocí reakce s hydridem vápenatým podle rovnice:<sup>233</sup>



může být vyroben i z chloridu titaničitého ( $\text{TiCl}_4$ ) tzv. Krollovým postupem.<sup>233</sup>



Chlorid titaničitý je bezbarvá, na vzduchu dýmající těkavá kapalina, která se připravuje zahříváním rutilu s uhlíkem ( $900 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) v proudu chloru:<sup>207</sup>



### Karbid titanu

Karbid titanu ( $\text{TiC}^{142}$ ) je vyráběn za vysokých teplot (asi  $2000 \div 2200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) redukcí a nauhličováním směsi vysoce čistého  $\text{TiO}_2$  a sazí nebo grafitového prášku v indukční peci, ve vakuu nebo ve vodíkové atmosféře.<sup>97,166</sup> V případě vodíkové atmosféry není třeba bránit přístupu vzduchu z okolí do pracovního prostoru pece (celé zařízení má tedy jednodušší konstrukci), vakuová metoda je naproti tomu výhodnější z toho hlediska, že výsledný  $\text{TiC}$  obsahuje vyšší množství vázaného uhlíku a neobsahuje dusík. Stopové prvky (dusík a kyslík) jsou k  $\text{TiC}$  vázány ve formě směsných krystalů  $\text{Ti}(\text{C},\text{O},\text{N})$ .

Proces redukce a nauhličování probíhá podle celkové rovnice:<sup>166</sup>



ne však najednou, ale postupně, prostřednictvím tvorby různých přechodových oxidů (např.  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ )<sup>97,142,166</sup> např. podle rovnic:<sup>166</sup>



nebo podle rovnic:<sup>97</sup>



Pokud reakce  $\text{TiO}$  se sazemí probíhá ve vodíkové atmosféře, dochází k redukcí oxidu titanatého pomocí acetylénu (vzniká reakcí podle rovnice (2.11)), v souladu s rovnicí:<sup>97</sup>



### 2.2.2.3. Tantal a niob

Niob a tantal byly objeveny na začátku 19. století. Patří k poměrně vzácným prvkům, niob se v zemské kůře vyskytuje v množství 20 mg kg<sup>-1</sup>, tantal v množství 1,7 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>207</sup> Oba kovy krystalizují v prostorově centrovaných kubických mřížkách, v čistém stavu jsou relativně měkké. Tantal byl objeven roku 1802 švédským chemikem Andersem G. Ekebergem, čistý prvek byl izolován až v roce 1820 Jönsem Berzeliem.<sup>242</sup> Jméno získal podle bájného krále Tantala z řecké mytologie a je vyjádřením jeho význačné vlastnosti - chemické netečnosti. Tantal i niob se nacházejí v minerálu proměnlivého složení (Fe,Mn)(Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, který se při větším obsahu Nb nazývá kolumbit<sup>5</sup>, v opačném případě tantalit<sup>5,207</sup>. Světovou těžbu a zásoby tantalu uvádí tabulka č.2.9.

Niob byl objeven roku 1801 Charlesem Hatchtem a jeho současné jméno je odvozeno od Niobe, dcery Tantala (protože byl obsažen v kolumbitu, dostal od svého objevitele původně jméno „kolumbium“). Pro velmi podobné vlastnosti niobu a tantalu panoval dlouho názor, že se jedná o jeden prvek. Teprve v roce 1844 prokázal Heinrich Rose, že kolumbit obsahuje dva prvky - tantal a niob.<sup>242</sup> Blízká příbuznost Ta a Nb, i podobnost jejich sloučenin je způsobena velmi malým rozdílem atomových poloměrů kovových krystalů (tantal: 146 pm, niob: 145 pm)<sup>96</sup>. Oddělování Nb a Ta je proto pracné, v současné době se k tomuto účelu používají extrakční metody. Konečnými produkty klasického postupu jsou rozpustný K<sub>2</sub>NbOF<sub>5</sub> a málo rozpustný K<sub>2</sub>[TaF<sub>7</sub>]. Niob se připravuje aluminotermicky z K<sub>2</sub>NbOF<sub>5</sub> (nebo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), tantal se získává tavnou elektrolýzou z K<sub>2</sub>[TaF<sub>7</sub>].<sup>207,233</sup>

Tab.2.9 Světová těžba a zásoby tantalu v tunách<sup>221-227</sup>

Země	Těžba v roce							EZ	ZZ
	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005 <sup>1)</sup>		
Austrálie	350	485	660	940	765	730	1 200	40 000	80 000
Brazílie	90	90	340	200	200	250	215	N	73 000
Burundi	---	---	7	28	14	6	6	N	
Etiopie	---	38	47	35	35	35	35	N	
Kanada	52	57	77	58	55	69	65	3 000	5 000
Kongo (Kinshasa)	---	130	60	60	15	60	60	1 800	4 500
Mozambik	---	---	---	12	75	280	260	N	
Namibie	---	---	---	---	11	11	5	N	
Nigérie	3	4	3	3	23	21	5	N	7 000
Rwanda	---	---	95	53	14	40	40	N	
Uganda	---	---	---	5	2	5	1	N	
Zimbabwe	---	---	9	144	1	4	15	N	
Ostatní země	---	32	---	---	---	---	---	N	
Svět celkem	495	836	1 298	1 538	1 210	1 511	1 907	44 800	169 500

Pozn.: ZZ - část známých zásob, která splňuje požadavky minimálních fyzikálních a chemických kritérií ve vztahu k aktuálním důlním a výrobním postupům, včetně druhu, kvality, tloušťky vrstvy a důlní hloubky; EZ - část ZZ, kterou lze v dané době ekonomicky vytěžit; N - údaj není k dispozici; 1) odhad

Tantal lze též vyrobit chemickou reakcí podle rovnice:<sup>233</sup>



a niob z oxidu niobičného podle rovnic:<sup>233</sup>



### Karbid tantalu a karbid niobu

Karbid tantalu ( $\text{TaC}^{142}$ ) je vyráběn podobně jako řada dalších karbidů, tj. současnou redukcí a nauhličováním oxidů kovů uhlíkem. V oxidu tantalečném ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) je vždy obsažen oxid niobičný ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), v důsledku jejich fyzikálního spojení v rudě. Odpovídající množství oxidu je důkladně promícháno s čistými sazemi nebo grafitovým práškem a ohříváno na teplotu  $1400\div 1800\text{ }^\circ\text{C}$  ve vodíkové atmosféře nebo ve vakuu. Výběrem surovin a volbou podmínek nauhličování lze získat submikrometrové prášky s malým rozptylem velikosti jednotlivých zrn.<sup>142</sup>

Protože tantalová ruda obsahuje vždy i niob a jeho odstranění by bylo velmi nákladné, je třeba počítat s tím, že součástí struktury TaC bude i NbC - výsledný karbid je tedy často označován jako TaC.NbC. Niob má ve srovnání s tantalem zhruba poloviční relativní atomovou hmotnost ( $\text{Nb}=92,906$ ;  $\text{Ta}=180,947$ )<sup>96</sup> a proto vytvoří dvojnásobné objemové množství karbidů při jejich stejné hmotnosti. Přestože Nb nemá tak výrazný vliv na vlastnosti slinutého výrobku za vysokých teplot jako Ta, je jeho obsah v celkovém množství tantalu v rozmezí  $10\div 30\%$  považován za akceptovatelný. Znalost skutečného přesného obsahu niobu v tantalu ve výchozí surovině je ale pro výrobu velmi důležitá zejména proto, že množství uhlíku, potřebné pro vytvoření NbC a TaC, se velmi liší.

### 2.2.2.4. Chrom a vanad

#### Chrom

Chrom (objeven v roce 1797 L.N. Vauquelinem<sup>96</sup>) patří mezi prvky s poměrně značným zastoupením na Zemi i ve vesmíru. V zemské kůře činí průměrný obsah chromu kolem  $100\div 200\text{ mg kg}^{-1}$ .<sup>242</sup> V přírodě se chrom vyskytuje velmi často současně s rudami železa, například jako ruda chromit<sup>5</sup> (podvojný oxid železato-chromitý,  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Dalším důležitým minerálem chromu je krokoit<sup>5</sup> (chroman olovnatý,  $\text{PbCrO}_4$ ). Název chromu je odvozen od barevnosti jeho sloučenin (řecky chroma=barva, malé množství Cr způsobuje zbarvení drahoukamů smaragdu a rubínu).<sup>207</sup>

Největší světové zásoby chromu jsou v Jihoafrické republice, která vyrábí přibližně polovinu veškeré světové produkce tohoto kovu. Dalšími významnými producenty chromu jsou Kazachstán, Indie a Turecko. Hlavním postupem metalurgického získávání chromu je redukce chromitu uhlíkem (koksem) ve vysoké peci.<sup>242</sup>



Výsledkem je přítom slitina chromu se železem - ferrochrom, který lze dále přímo používat při legování speciálních ocelí a slitin s obsahem Fe a Cr. Výroba čistého chromu je poněkud komplikovanější. Nejprve je z chromové rudy působením roztaveného louhu sodného ( $\text{NaOH}$ ) připraven dvojjchroman sodný  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , který je uhlíkem redukován za vzniku oxidu chromitého  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Posledním krokem je redukce oxidu hliníkem nebo křemíkem za vzniku elementárního chromu:<sup>207,242</sup>



Karbid chromu se vyrábí z výchozí směsi, kterou tvoří odpovídající množství oxidu chromitého ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a čistých sazí nebo grafitového prášku, je ohřívána v uhlíkové trubkové odporové peci s redukční vodíkovou atmosférou při teplotě asi  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . V rovnovážném diagramu chrom - uhlík existují tři karbidy  $\text{Cr}_{23}\text{O}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  a  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , přičemž všechny mají velmi úzký rozsah obsahu uhlíku.<sup>142</sup> Jediným karbidem, který je využíván pro výrobu slinutých karbidů, je  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

## Vanad

Vanad je poměrně rozšířeným prvkem (obsah v zemské kůře  $136 \text{ mg kg}^{-1}$ ), vyskytuje se však rozptýlený v podobě více než 60 minerálů (např. [patronit](#)<sup>5</sup>  $\text{VS}_4$ , [vanadinit](#)<sup>5</sup>  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$  a [karnotit](#)<sup>5</sup>  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), je obsažen také v ropě.<sup>207</sup> Poprvé ho objevil v roce 1801 A. M. del Rio ve vzorku mexické olověné rudy ale pod vlivem nesprávných názoru H. V. Collet-Descotilse od svého objevu upustil. Znovu byl tento prvek objeven v roce 1830 N. G. Sefströmem ve švédských železných rudách. Název získal podle skandinávské bohyně krásy Vanadis. Čistý kov izoloval v roce 1867 H. E. Roscoe redukcí chloridu vanadičného  $\text{VCl}_4$  vodíkem.<sup>242</sup>

Vanad se vyrábí pražením rozdrcené rudy nebo zbytků kovového vanadu s chloridem sodným ( $\text{NaCl}$ ) nebo uhličitanem sodným ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) při teplotě  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tímto procesem vzniká vanadičnan sodný  $\text{NaVO}_3$ , který se z taveniny louží vodou. Okyselením získaného výluhu kyselinou sírovou na  $\text{pH } 2\div 3$  dojde k vysrážení polyvanadičnanu (červený koláč), z něhož se tavením při  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  získá černý technický oxid vanadičný,  $\text{V}_2\text{O}_5$ .<sup>207,242</sup> Ferovanad, obsahující  $35\div 95 \%$  vanadu, se průmyslově získává redukcí  $\text{V}_2\text{O}_5$  ferosiliciem v elektrické peci a odpadní oxid křemičitý se přísadou  $\text{CaO}$  převede na křemičitan vápenatý, který tvoří strusku.<sup>207</sup>



Vanad lze vyrobit z oxidu vanadičitého a z chloridu vanadičitého podle rovnic:<sup>233</sup>



## Karbid chromu a karbid vanadu

Karbid vanadu je vyráběn stejně jako karbid tantalu. Důkladně promíchaná směs odpovídajícího množství oxidu vanadečného a čistých sazí nebo grafitového prášku je nauhličována ve vakuu, při teplotě asi  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Stopové prvky  $\text{N}_2$  a  $\text{O}_2$  vytvářejí stabilní směsné krystaly  $\text{V}(\text{C},\text{O},\text{N})$  a proto jdou jen obtížně odstranit.<sup>142</sup>

Karbid vanadu ( $\text{VC}$ ) i karbid chromu ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) jsou velmi dobrými inhibitory růstu zrna, mají mnohem lepší účinek než  $\text{NbC}$  a  $\text{TaC}$ . Společná přísada  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  a  $\text{VC}$  má synergický efekt na potlačení růstu zrna ve slinutých karbidech.<sup>206</sup>

Vliv přísady  $\text{VC}$  na velikost zrna karbidické fáze prokazují [snímky](#)<sup>119</sup> struktury slinutého karbidu  $\text{WC} + 12 \text{ hm.}\% \text{ Co}$  pořízené transmisním elektronovým mikroskopem (vlevo materiál bez přísady  $\text{VC}$ , vpravo materiál a přísadou  $0,5 \text{ hm.}\% \text{ VC}$ ), tmavé oblasti představují zrna  $\text{WC}$  a světlé oblasti pojivo (kobalt). Střední velikost karbidických zrn lze u materiálu bez přísady  $\text{VC}$  odhadnout na  $0,67 \mu\text{m}$ , u materiálu s přísadou  $\text{VC}$  na  $0,13 \mu\text{m}$ . Na druhé straně přísada  $\text{VC}$  výrazně mění morfologii fázového rozhraní  $\text{WC/Co}$ . U materiálu  $\text{WC-Co}$  jsou tato rozhraní přímá a hladká, u materiálu  $\text{WC-Co-VC}$  jemně fazetovaná (v pravém snímku označeno šipkami) - jemně fazetovaná rozhraní byla zjištěna jen u materiálů s přísadou  $\text{VC}$ . Typický příklad fazetovaného rozhraní  $\text{WC/Co}$  u materiálu s přísadou  $\text{VC}$  je uveden na dalším [obrázku](#)<sup>119</sup>, ze kterého je zřejmé, že se jedná o rozhraní několikastupňové. Při velkém rozlišení lze zde pozorovat hlavně dva typy stupňů a to  $(10\bar{1}0)$  a  $(0001)$ . Další TEM snímky struktury slinutých karbidů  $\text{WC} + (6,5\div 9,2) \text{ hm.}\% \text{ Co}$  potvrzují, že stupňovité mezifázové rozhraní  $\text{WC/Co}$  se tvoří jak v materiálu s přísadou  $0,5 \text{ hm.}\% \text{ VC}$ , tak v materiálu s přísadou  $\text{VC+Cr}_3\text{C}_2$  ( $0,5+0,3 \text{ hm.}\%$ ).<sup>139</sup>

Jako inhibitory růstu zrna v průběhu slinování v tekuté fázi působí i další karbidy. Účinnost při zabraňování růstu zrna karbidické fáze je úměrná jejich termodynamické stabilitě a v tomto ohledu mohou být seřazeny následujícím způsobem:<sup>251</sup>

VC>Mo<sub>2</sub>C>Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>>NbC>TaC>TiC>Zr/HfC.

Bylo zjištěno, že existuje maximální hodnota, nad kterou se již žádný vliv na zamezení růstu zrna neprojevuje. Má se zato, že tato hranice koresponduje s maximální rozpustností konkrétního karbidu v tekutém kobaltu. Tekutá fáze, která je nasycena inhibitorem růstu zrna snižuje rozpustnost WC a snižuje tedy rychlost jeho hrubnutí.<sup>251</sup>

Materiály s jemným zrnem vykazují obecně vyšší tvrdost, lomovou houževnatost a pevnost v ohybu, což se výrazně projeví na zvýšení řezivosti i trvanlivosti vyměnitelných břitových destiček nebo monolitních nástrojů, které jsou z nich vyrobeny. Moderní technologie práškové metalurgie umožňují připravit slinuté karbidy se zrny nanometrických rozměrů, jak to uvádí tabulka č.2.10. Z takovýchto materiálů lze pak vyrábět např. monolitní kulové frézy ([Mitsubishi Miracle](#)<sup>156</sup>, nejmenší průměr 0,1 mm) nebo šroubovitě mikrovrtáky o průměru menším než 0,1 mm.

Tab.2.10 Klasifikace zrnitosti slinutých karbidů WC-Co podle firmy Sandvik Coromant<sup>110</sup>

Zrnitost		Střední velikost zrn WC [μm]
Sandvik	Česky	
Nano Series	nanometrická	0,1 ÷ 0,3
Ultra Fine	ultrajemná	0,3 ÷ 0,5
Extra Fine	zvlášť jemná	0,5 ÷ 0,9
Fine	jemná	1,0 ÷ 1,3
Medium	střední	1,4 ÷ 2,0
Medium Coarse	<a href="#">středně hrubá</a> <sup>90</sup>	2,1 ÷ 3,4
Coarse	hrubá	3,5 ÷ 4,9
Extra Coarse	<a href="#">zvlášť hrubá</a> <sup>90</sup>	5,0 ÷ 7,9
S-Grades	<a href="#">superhrubá</a> <sup>90</sup>	8,0 ÷ 14

### 2.2.2.5. Kobalt

Kobalt (objeven v roce 1735 G. Brandtem<sup>96</sup>) je feromagnetický kov modrobílé barvy, který patří do tzv. „triády“ železa (Fe, Co, Ni). Tvrdí se, že jméno kobalt má základ v německém pojmenování skřítků Koboltů, kteří byli spíše zlomyslní a kazili horníkům práci. Přítomnost kobaltu totiž zhoršovala kvalitu a zpracovatelnost vytěžených niklových rud a kobaltové příměsi i více ohrožovaly jejich zdraví.<sup>242</sup> Oproti příbuznému niklu je jeho zastoupení na Zemi i ve vesmíru výrazně nižší. V zemské kůře činí průměrný obsah kobaltu kolem 25 mg kg<sup>-1</sup>. Vyskytuje se i v mořské vodě a to v koncentraci 0,27 mikrogramu na jeden litr.

Ve slinutých karbidech plní kobalt funkci pojiva, na začátku výrobního postupu se ve formě prášku (tab.2.12) přidává výchozí práškové směsi. Vyrábí se např. z oxidu redukcí uhlíkem ve vodíkové atmosféře<sup>142</sup> při teplotách 350÷500 °C podle rovnice:<sup>234</sup>



nebo rozkladem CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> v redukční atmosféře při teplotách 500÷600 °C.<sup>142</sup>

Ve srovnání se železem je kobalt méně reaktivní, na vlhkém vzduchu nekoroduje, přestože patří mezi „neušlechtilé“ kovy. Nachází se v různých rudách, např. v [linnaeitu](#)<sup>5</sup> - (Co,Ni)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, [karolitu](#)<sup>5</sup> - CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, smaltitu - CoAs<sub>2</sub>, [kobaltitu](#)<sup>5</sup> - CoAsS a [skutteruditu](#)<sup>5</sup> - (Co,Ni)As<sub>3</sub>.<sup>234</sup> Největší světové zásoby kobaltu se nacházejí v Kongu (tab.2.11).



Tab.2.11 Světová těžba a zásoby kobaltu v tunách <sup>221-227</sup>

Země	Těžba v roce							EZ	ZZ
	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005 <sup>1)</sup>		
Austrálie	4 100	5 600	6 200	6 700	6 900	6 700	6 600	1 300 000	1 600 000
Brazílie	---			1 200	1 300	1 400	1 400	35 000	40 000
Filipíny	N			---				N	400 000
Kanada	5 300	5 300	5 300	5 100	4 300	5 200	5 700	130 000	350 000
Kongo (Kinshasa)	7 000	7 000	4 700	12 500	12 000	16 000	16 000	3 400 000	4 700 000
Kuba	2 200	2 400	3 400	3 400	3 000	3 600	3 600	1 000 000	1 800 000
Maroko	---			1 300	1 300	1 600	1 600	20 000	N
Nová Kaledonie	1 100	1 100	1 400	1 400	1 400	1 400	1 400	230 000	860 000
Rusko	3 300	3 600	3 800	4 600	4 800	4 700	5 000	250 000	350 000
USA	---							N	860 000
Zambie	4 700	4 600	8 000	10 000	11 300	10 000	9 000	270 000	680 000
Ostatní země	2 300	3 700	3 800	1 400	2 100	1 800	2 100	200 000	1 500 000
Svět celkem	30 000	33 300	36 600	47 600	48 400	52 400	52 400	6 835 000	13 140 000

Pozn.: ZZ - část známých zásob, která splňuje požadavky minimálních fyzikálních a chemických kritérií ve vztahu k aktuálním důlním a výrobním postupům, včetně druhu, kvality, tloušťky vrstvy a důlní hloubky; EZ - část ZZ, kterou lze v dané době ekonomicky vytěžit; N - údaj není k dispozici; 1) odhad

 Tab.2.12 Vlastnosti kobaltových prášků firmy Eurotungstene Metal Powders <sup>65,66</sup>

Vlastnost, obsah prvku	Jednotky	CO6004 <sup>65</sup>		CO6124 <sup>66</sup>	
		Hodnota			
		typická	zaručená	typická	zaručená
Zrnitost	μm	0,90	0,75÷1,05	1,25	1,05÷1,45
Měrná hmotnost po setřesení prášku	g cm <sup>-3</sup>	1,15	0,90÷1,40	1,80	1,40÷2,20
Měrná hmotnost podle Scotta		0,75	0,50÷1,00	0,80	0,60÷1,00
Kobalt	%	99,9	> 99,8	99,9	> 99,8
Kyslík		0,5	< 0,8	0,5	< 0,8
Křemík	mg kg <sup>-1</sup>	20	< 100	20	< 100
Nikl		600	< 1000	600	< 1000
Vápník		20	< 100	20	< 100
Železo		30		30	

### 2.2.3. Výroba

Výroba slinutých karbidů představuje typickou metodu oboru, nazývaného prášková metalurgie, který se zabývá přípravou prášků odpovídajících karbidů a pojících kovů, jejich smísením v patřičných poměrech, lisováním směsi a slinováním výlisků.

Podstatou procesu výroby slinutých karbidů je lisování směsi prášku tvrdých karbidických částic s práškem pojícího kovu, nejčastěji kobaltu, a následné slinování při teplotě blízké bodu tavení pojiva. Tím vzniká kompaktní materiál, jehož tvrdost se blíží tvrdosti výchozích karbidů a který vyniká poměrně vysokou pevností (zejména v tlaku, současné produkty předních výrobců i pevností v ohybu), protože jeho struktura je tvořena pevnou kostrou pojícího kovu, která obklopuje zrna relativně křehkých karbidů.

Obecný [postup výroby](#) slinutých karbidů ([obr.1](#)<sup>97</sup>, [obr.2](#)<sup>193</sup>) lze rozdělit do následujících základních operací:

- výroba práškového wolframu,
- výroba práškových karbidů (WC, TiC, TaC.NbC, VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, atd.) a kobaltu,
- příprava směsí uvedených prášků (míchání, homogenizace, mletí, v případě mokrého mletí sušení a granulace),
- formování směsí (lisování, vytlačování, atd.),
- předslinování sformovaných směsí (700÷850 °C),
- úprava tvaru předslinutého tělesa (v případě potřeby),
- slinování (1350÷1650 °C),
- vysokoteplotní izostatické lisování (HIP - Hot Isostatic Pressing: zařízení [Bodycote](#), zařízení [Kobelco](#) - rozměry komory DxL=850x3000 mm, tlak 147 MPa, teplota 1400 °C, zařízení [Flow Autoclave Systems](#)), kdy probíhá slinování za vysokých teplot a působení tlakového plynu, který zajistí rovnoměrný tlak na slinovaný výrobek ze všech směrů (viz též kapitola 2.2.4.5). Takto vyrobené slinuté karbidy mají vysokou hustotu, která se blíží teoretické hodnotě, s minimálním objemem pórů a jiných vad a při aplikacích pro řezné nástroje proto dosahují nejvyšších hodnot trvanlivosti.

Tvrdé karbidické částice pro výrobu slinutých karbidů jsou připravovány některou z následujících metod:<sup>97</sup>

- litím,
- karbidizací práškových kovů, hydridů, nebo oxidů kovů pomocí uhlíku v pevném skupenství,
- karbidizací práškových kovů, hydridů, nebo oxidů kovů pomocí plynů, které obsahují uhlík (někdy s přísadou pevného uhlíku),
- usazováním z plynné fáze,
- chemickým vylučováním z nauhličených feroslitin,
- usazováním při elektrolýze roztoků odpovídajících solí.

Ve firmě Osram Bruntál, s.r.o. je práškový wolfram vyráběn ze žlutého (WO<sub>3</sub>), modrého (WO<sub>2,92</sub>) a světle modrého oxidu wolframu (WO<sub>2,85</sub>). Oxidy jsou dopravovány ze zásobníků do kovových lodiček (Inconel) průchozí redukční pece ([obr.1](#), [obr.2](#))<sup>20</sup>. Vzniklý wolframový prášek je smíchán se sazemí a po mletí v kulovém mlýnu, který je umístěn ve zvukově izolované místnosti uprostřed pecní haly se směs plní do velkých otevřených grafitových [lodiček](#)<sup>20</sup>. Zrnitost karbidových prášků je řízena změnou teploty nauhličování. Prášek s jemnějším zrnem je vyráběn v nízkoteplotní automatizované [nauhličovací peci](#)<sup>20</sup>, která má maximální pracovní teplotu kolem 1600 °C, hrubší prášek WC je vyráběn v samostatné automatizované velkokapacitní [průběžné peci](#)<sup>20</sup> při teplotě nad 2000 °C. Prášky WC jsou následně rozdrobovány a homogenizovány v nízkorychlostním míchači.

Nejdůležitějšími faktory při výrobě prášků jsou vztah povrchu částic k jejich objemu a zvýšení hustoty vnitřních poruch, protože výrazně ovlivňují jejich technologické vlastnosti při lisování a slinování a tedy i konečné vlastnosti hotového výrobku. Zmenšením průměrné velikosti částic prášku se zvyšuje jejich měrný povrch (mimo velikosti částic je ovlivněn i jejich tvarem a také velikostí pórů a kontaktů) a klesá drsnost povrchu. To vede ke zvýšení kapilárních sil v objemu prášku, což se označuje jako **geometrická aktivita**. U jednotlivých částic je povrchová oblast silně narušena a obsahuje mnoho prvků, které nejsou tak silně svázané s krystalickou mřížkou základu. Vysoká zbytková energie povrchu vzhledem ke kompaktnímu tělesu způsobuje i zvýšenou reakční schopnost označovanou jako **strukturní aktivita** prášku (množství poruch v částicích prášku, tj. reliéf povrchu, hustota vakancí, dislokací a strukturálních hranic). Aktivace procesu slinování zvyšováním aktivity prášků (snahy o vytvoření kom-

paktního materiálu během slinování) slouží ke zkrácení doby nebo snížení teploty slinování, dosažení požadované hustoty a zmenšení nerovnoměrností struktury.<sup>135</sup>

Soudobé výrobní procesy práškové metalurgie dovolují s velkou přesností řídit a kontrolovat jak složení slinutých karbidů, tak jejich zrnitost. Pojící fáze umožňuje slinování daleko pod bodem tavení karbidické fáze (např. pro systém WC-Co je to 1500 °C, zatímco teplota tavení WC je 2750 °C) a dodává slinutému karbidu potřebnou houževnatost a tepelnou vodivost.

Během slinování se tvoří eutektická fáze z pojiva a tvrdých částic, pro pseudobinární systémy (např. WC-Co) má eutektická teplota hodnotu přibližně 1340 °C (při přítomnosti volného uhlíku 1280÷1298 °C). Nad eutektickou teplotou se zhutňování uskutečňuje v následujících třech stupních (pořadí není jednoznačně potvrzeno):

- změna uspořádání částic pod vlivem napětí na hraničních plochách,
- rozpouštění karbidů na energeticky přednostních místech a jejich opětovné vylučování, podporované vysokou rychlostí difúze v tekutém pojivu,
- vytváření skeletu karbidické fáze difúzními pochody v tuhé karbidické fázi.

### **2.2.3.1. Výroba směsného karbidu (W,Ti)C**

Některé slinuté karbidy vyžadují mimo základního karbidu wolframu použití přísady dalších karbidů, zejména TiC, TaC.NbC, nebo kombinaci obou. Takovéto materiály lze vyrobit přidáním odpovídajícího množství samostatných karbidů, nebo častěji přidáním tzv. směsných karbidů. Směsné karbidy (W,Ti)C a [(W,Ti,Ta(Nb))]C jsou vyráběny podobnými metodami, jako samostatné karbidy.

Užití samostatného karbidu titanu při výrobě materiálů WC-TiC-Co je znesnadňováno tím, že v průběhu slinování směsi, ve které je tento karbid přítomen, dochází k jeho přidavnému nauhličování v důsledku vytváření tuhých roztoků s karbidem wolframu. Toto nauhličování je obvykle doprovázeno uvolňováním plynů (CO), čímž dochází ke zhoršování podmínek slinování a výsledný produkt vykazuje vyšší pórovitost. Proto je v praxi často využíván technologický postup, založený na předchozí přípravě tuhého roztoku TiC-WC, který se smíchá s kobaltem, načež následuje lisování směsi a slinování výlisku.

Směsný karbid (W,Ti)C (tuhý roztok karbidu wolframu v karbidu titanu) lze vyrobit ze směsi TiO<sub>2</sub>, čistých sazí (nebo grafitového prášku) a karbidu wolframu. Tato směs je 1÷2 hodiny žilhána za vysokých teplot, potřebných pro vytvoření TiC, v grafitové trubkové peci (ve vakuu, nebo vodíkové atmosféře, směs v grafitových kontejnerech se rovnoměrným pohybem přemísťuje podél pece). Protože je ve směsi přítomný i WC, dochází vzájemným působením s TiC k vytváření tuhého roztoku karbidu wolframu v karbidu titanu. Přitom je nutné dodržet technologické podmínky tak, aby došlo k úplnému rozpuštění WC v TiC, jinak může výsledný produkt vykazovat zvýšenou pórovitost.

Další způsob výroby je založen na ohřevu směsi kovového práškového wolframu, oxidu titaničitého a čistých sazí (nebo grafitového prášku) na teplotu asi 1900 °C, ve vodíkové atmosféře:



Vzniklý materiál je rozdrcen a znovu nauhličen ve vakuu při teplotě 2100÷2200 °C, čímž vzniknou typická zrna směsného karbidu 70/30 nebo 50/50 hm.% WC/TiC, chemické složení je uvedeno v tabulce č.2.13. Tato metoda může být použita i pro výrobu směsných karbidů typu [(W,Ti,Ta(Nb))]C.

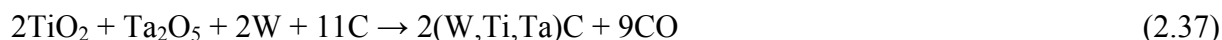
Tab.2.13 Chemické složení směsných karbidů (W,Ti)C <sup>142</sup>

Prvek		Obsah [%] v karbidu typu	
		WC/TiC = 70/30	WC/TiC = 50/50
C	celkem	9,7 ÷ 10,2	12,5 ÷ 13,0
	volný	max. 0,30	
W		64,5 ÷ 66,0	46,0 ÷ 47,5
Ti		24,0 ÷ 25,5	39,5 ÷ 41,0

### 2.2.3.2. Výroba směsného karbidu [(W,Ti,Ta(Nb))C]

Podobně, jako u TiC, se plný účinek karbidu tantalu projeví pouze v tom případě, když tvoří s karbidem wolframu komplexní tuhý roztok (jednotlivá zrna čistého TaC nemají podstatný vliv na vlastnosti materiálů na bázi WC-TiC-Co). Chemická a tepelná stabilita, na nichž závisí odolnost slinutého karbidu proti vymílání a tepelnému porušování, jsou silně závislé na volné energii tvorby karbidické fáze, která je výrazně vyšší u komplexního tuhého roztoku než u jeho jednotlivých složek.

Požadovaný, dokonale prodifundovaný karbid je vyráběn tak, že směs jednotlivých komponent je nauhličována nebo po delší dobu tepelně zpracovávána za vysokých teplot. Karbid [(W,Ti,Ta(Nb))C] (složení viz tab.2.14) je vyráběn ve stejném zařízení jako karbid (W,Ti)C, tantalovou surovinou je nejčastěji oxid tantalečný, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (vzhledem k obsahu kyslíku v této surovině je nutné přidat další množství uhlíku), lze též užít prášek čistého tantalu. Chemické reakce probíhá podle rovnice:<sup>240</sup>

Tab.2.14 Chemické složení směsných karbidů [(W,Ti,Ta(Nb))C] <sup>142</sup>

Prvek		Obsah [%] v karbidu typu	
		WC/TiC/TaC = 50/30/20	WC/TiC/TaC/NbC = 33/33/26/8
C	celkem	9,7 ÷ 10,2	10,8 ÷ 11,1
	volný	max. 0,15	
W		45,9 ÷ 47,9	31,0 ÷ 32,0
Ti		23,0 ÷ 25,0	26,4 ÷ 27,4
Ta		17,8 ÷ 19,8	23,0 ÷ 24,0
Nb		---	6,8 ÷ 7,4

### 2.2.3.3. Příprava směsi karbidů a pojiva

Příprava směsi karbidů s pojícím kovem (kobaltem) je velmi významnou částí technologického procesu výroby slinutých karbidů, protože výrazně ovlivňuje vlastnosti výsledného produktu. Hlavním cílem je vytvoření jemnozrné, homogenní práškové směsi karbidů a pojícího kovu (v mikroobjemu) mletím směsi za sucha nebo v kapalném prostředí (inertní organické kapaliny, např. etylalkohol, metylalkohol, dichloretylén, trichloretylén, aceton - CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, hexan - C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, heptan - C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, benzín, někdy i voda, v množství 0,25÷0,35 litru na 1 kg směsi). Zvláště je důležité, aby po ukončení procesu byla jemná, rovnoměrně rozptýlená karbidická zrna dokonale obalena ještě jemnějším práškem pojícího kovu (to znamená, že původní práškový kobalt musí mít nejjemnější možnou strukturu).

Mokrý mletí je výhodnější zejména z toho důvodu, že pracovní kapalina napomáhá disperzi jednotlivých částic, protože ve vznikajících úzkých trhlinkách dochází působením kapilárních sil k nárůstu napětí, trhlinky se rozšiřují a rozrušují konglomerát, i jednotlivá zrna. Další výhody mokrého mletí lze vidět v minimalizování pracovní teploty a ochranném účinku

proti oxidaci. Nevýhodou mokrého mletí je požadavek dokonalého vysušení směsi po skončení mlecího procesu (vzhledem k použitým kapalinám, které mají vesměs nízké hodnoty bodu varu, nečiní však jejich následné odstranění žádné zvláštní potíže).

Mletí obvykle probíhá v kulových mlýnech (kulový nebo častěji [válnový buben](#)<sup>172</sup> naplněný mlecími koulemi, který se otáčí kolem horizontálně orientované osy), kde při [pohybu](#) uvnitř bubnu působí mlecí koule na pracovní směs rázovým a třecím účinkem. Rázovým účinkem působí pouze ty koule, které se nacházejí poblíž stěny bubnu (rozmělnují konglomeráty a jednotlivá zrna karbidů i pojícího kovu a tím zmenšují jejich rozměry), třecí účinek je považován za velmi důležitý zejména z hlediska dokonalého rozmíchání a homogenizace směsi (účastní se ho všechny koule). Koule, podobně jako obložení stěn mlýnu, by měly být ze stejného druhu slinutého karbidu, pro který je směs připravována (jinak může dojít k znečištění směsi nežádoucími produkty z opotřebení koulí). Mlecí účinek může být zvyšován vibracemi pružně uloženého mlýnu. Mletí je dlouhodobý proces, který někdy trvá i několik dnů (48÷72 hodin, pro nejjemnější směsi někdy až 96÷120 hodin), po mletí se směs prášků prosívá.

Rychlost rotačního pohybu kulového mlýnu je rozhodujícím faktorem, který určuje životnost zařízení a účinnost procesu. Je nevyhnutné, aby kuličky padaly z horní části vnitřního prostoru mlýnu na materiál, který se nachází v dolní části ([kaskádový efekt](#)<sup>9</sup>). Pokud je rychlost rotace mlýnu příliš vysoká, kuličky buď v důsledku odstředivých sil vůbec nepadají, nebo padají přímo na kuličky na dně mlýnu, čímž se urychluje jejich opotřebení v důsledku vylamování. Při nízkých rychlostech kuličky vůbec nepadají, zatímco při optimální rychlosti průběžně padají na mletý materiál, který drtí a rozmělnují. Nově vytvořený povrch rozdrčeného materiálu je vysoce aktivní a jednotlivé částice proto mají snahu shlukovat se do větších aglomerátů - tento jev snižuje účinnost mlecího procesu. Aktivní povrchy nově vytvořených částic mohou též zvýšit reakci s okolním prostředím nebo ovlivnit další výrobní procesy, např. slinování.

Pro dosažení maximální účinnosti při mletí směsi prášků pro výrobu slinutých karbidů a cermetů je třeba zajistit následující pracovní podmínky:<sup>142</sup>

- otáčky kulového mlýnu mají hodnotu 60% kritických otáček mletí, které lze určit podle vztahu  $n_k = 42,4/(D)^{1/2}$  [ $\text{min}^{-1}$ ], kde D je průměr mlecích kuliček v metrech,
- objem náplně mlýnu se pohybuje v rozsahu 0,4÷0,5 celkového objemu komory mlýnu,
- poměr hmotnosti mlecích kuliček k hmotnosti směsi mletých prášků se pohybuje v rozmezí 3/1÷5/1 (ve speciálních případech, kde je požadováno zvláště intenzivní mletí někdy až 10/1); při větších hodnotách je mletí účinnější a doba mletí kratší,
- průměr kuliček se pohybuje v rozsahu  $D = 5\div 10$  (někdy až 15) mm; kuličky s menším průměrem než 5 mm by měly být ze vsázky odstraněny a její hmotnost korigována přidáním nových kuliček o průměru 10 mm.

Mimo kulových mlýnů se pro mletí výchozí práškové směsi používají též atritory. Atritor ([laboratorní](#)<sup>20</sup>, [provozní](#)) je válcová nádoba se svislou osou, která se na rozdíl od kulového mlýnu neotáčí. Pohyb směsi mletých prášků a mlecích kuliček (průměr kuliček 4÷7 mm, poměr hmotnosti kuliček k hmotnosti směsi prášků 5/1) zajišťuje rotující hřídel, umístěný v ose atritoru, na němž jsou kolmo k ose rotace upevněna míchací ramena. V některých typech atritorů je celá náplň „[přečerpávána](#)<sup>142c</sup>“ ze spodní části do horní. Atritor je naplněn tak, aby náplň překrývala horní míchací rameno, v případě mokrého mletí se přidává pracovní kapalina v poměru 0,25÷0,40 litru na 1 kg směsi mletých prášků.<sup>142</sup>



### 2.2.3.4. Formování směsí

Směs práškových karbidů a pojícího kovu lze formovat lisováním ve formovacích lisech (tato metoda je užívána nejčastěji, zejména při výrobě vyměnitelných břitových destiček), izostatickým lisováním za studena (CIP - Cold Isostatic Pressing), hydrostatickým lisováním, vytlačováním přes trysku požadovaného tvaru nebo litím či vstřikováním do pomocných forem.

Protože jde o tvarování vysoce disperzních směsí s nízkou plasticitou, přidává se do nich látka (tzv. plastifikátor, v množství 0,5÷2 hm.%), která snižuje tření mezi lisovacími nástroji a lisovanou směsí, usnadňuje vzájemný skluz částic (zvyšuje tak stupeň zhutnění směsi), přidává polotovaru doplňkovou pevnost (v důsledku své tmelící schopnosti) a zaručuje zachování tvaru po vyhození polotovaru z lisovací formy (nejdůležitější účinek). Plastifikátor musí splňovat několik základních požadavků, především se musí nechat lehce odstranit při sušení nebo předslinování za nižších teplot a nesmí znečistit polotovar nežádoucími příměsemi. Pro daný účel jsou užívány tyto látky (první dvě nejčastěji):<sup>97</sup>

- syntetický kaučuk rozpuštěný v benzínu (výhody: značná pevnost výlisku, možnost užití poměrně rychlých lisů, možnost odstranění až při slinování; nevýhoda: nedá se úplně odstranit),
- parafín rozpuštěný v tetrachlórmetanu nebo benzenu (výhody: umožňuje lisování při vyšších tlacích, jde snadno odstranit; nevýhody: musí se odstranit ve speciální peci před slinováním, má nižší tmelící schopnost a pružnost než kaučuk a proto nelze použít rychlé lisy),
- lihový roztok glykolu (výhoda: jde snadno odstranit; nevýhoda: výlisek má nižší pevnost),
- polyetylén glykol,  $\text{HC}(\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{O})_n$  - tento materiál patří do skupiny tzv. měkkých voskových tuhých látek<sup>142</sup>,
- kafr rozpuštěný v benzínu, acetonu nebo éteru (výhoda: jde snadno odstranit; nevýhoda: výlisek má nižší pevnost),
- pryskyřice rozpuštěná v benzínu nebo acetonu.

Lisovací tlaky jsou relativně nízké a pohybují se v rozmezí 50÷150 MPa. Výlisek musí být rovnoměrně zhutněn v celém objemu a proto je nejčastěji používán princip oboustranného lisování<sup>131</sup>, kdy se dva lisovníky pohybují proti sobě a lisují směs, která se nachází mezi jejich čelními plochami (čelní plochy lisovníků mohou mít například negativní tvar čela břitové destičky, včetně utvářeče třísky). Lisy pro lisování polotovarů vyměnitelných břitových destiček jsou velmi často označovány jako „tabletové“ nebo „pilulkové“ a obvykle zaručují konstantní tlak ve všech směrech (takto lisované polotovary se vyznačují rovnoměrnějším zhutněním). Do lisů lze upínat nástroje (lisovníky a lisovnice) pro výrobu různých typů VBD.

Tab.2.15 Lineární smrštění při slinování<sup>142</sup>

Složení [hm.%]			Zrnitost [μm]	Smrštění [%] pro lisovací tlak [MPa]			
WC	(W,Ti,Ta)C	Co		50	100	150	200
94	---	6	0,8	28,00	26,50	25,50	24,50
94	---	6	1,2	24,50	22,75	22,00	21,00
91	---	9	4,0	23,00	21,00	20,20	19,60
71	20	9	3,0	22,50	21,00	20,40	19,80

Rozměry výlisku musí být větší, než jsou rozměry hotového slinutého výrobku, vzhledem k lineárnímu všesměrovému smrštění při slinování, které činí 20 i více procent (tabulka č.2.15). Smrštění při slinování závisí na druhu slinutého karbidu, velikosti karbidických zrn, lisovacím tlaku a v jisté míře i na obsahu pojiva.

### **Izostatické lisování za studena**

U této metody je prášková směs umístěna do pružné formy z latexu nebo silikonového kaučuku, která se následně uzavře, aby se do směsi nedostalo pracovní médium (tlaková kapalina). Dvě různé varianty izostatického lisování za studena se liší způsobem vyvíjení tlaku - mechanickým tlakem pístu („dry-bag“, suchá metoda) nebo hydraulickým tlakem kapaliny („wet-bag, mokrá metoda).

Suchá metoda se používá pro malé výlisky a celý proces lze plně automatizovat. Forma se vkládá do tlakové komory a až potom se naplní práškovou směsí. Po uzavření formy a zaplnění prostoru mezi stěnami komory a vnějším povrchem formy kapalinou je komora uzavřena. Píst, který se pohybuje v ose komory směrem zdola nahoru, tlačí na pružnou formu a tím současně zvyšuje i tlak v pracovní kapalině, která obklopuje formu. Po skončení procesu je výlisek vytlačen pístem z komory. Konečnou operací je odstranění rozšířeného dolního i horního čela výlisku („sloní nohy“).

**Mokrá metoda**<sup>199</sup> je používána pro rozměrné součásti a není možné ji zcela automatizovat. Forma je naplněna mimo tlakovou komoru, uzavřena a po setřesení prášku je z ní odsán přebytečný vzduch. Aby nedošlo při lisování k jejímu poškození, vkládá se do ocelového koše a poté je spolu s ním umístěna do tlakové komory. Po uzavření komory je tlakem pracovní kapaliny (ve většině případů se jedná o emulzi voda-olej) vylišována požadovaná součást. V tomto případě se rozšířené čelo tvoří pouze v horní části výlisku.

Časový průběh lisování lze u obou metod rozdělit do tří etap, nárůst tlaku, výdrž na konstantním tlaku a snižování tlaku.<sup>131</sup> Etapa nárůstu tlaku nemá vliv na vlastnosti vylišované součásti a může proto být poměrně krátká, hodnota rychlosti nárůstu tlaku se pohybuje kolem  $20 \text{ MPa min}^{-1}$ . Výdrž na maximálním tlaku (podle příčného průřezu výlisku, např. 300 MPa), která je nutná pro dosažení optimálního a rovnoměrného tlaku v celém průřezu výlisku, závisí zejména na vlastnostech prášku a rozměrech výlisku.

Největší vliv na vlastnosti výlisku má etapa snižování tlaku, která se dělí na několik částí. Na začátku je rychlost poklesu tlaku poměrně vysoká. V momentě, kdy se začne výlisek oddělovat od formy musí být ale snížena, aby bylo zajištěno jejich úplné oddělení. Poté může být rychlost znovu zvýšena až do okamžiku, kdy se z výlisku začne uvolňovat stlačený vzduch (jedná se o nejkritičtější fázi, protože rychlé snížení tlaku by mohlo vést ke vzniku trhlin)

Práce vynaložená na zhutnění výlisku se skládá ze čtyř složek (velikost jednotlivých složek je různá a závisí na složení a vlastnostech prášku a na typu lisovací operace).<sup>131</sup>

- práce potřebná na překonání tření mezi jednotlivými částicemi prášku,
- práce potřebná na deformaci částic prášku,
- práce potřebná na překonání tření mezi částicemi prášku a stěnami formy,
- práce potřebná na překonání pružných deformací v průběhu lisování.

### **Vytlačování**<sup>20</sup>

Moderním zařízením na vytlačování polotovaru slinutých karbidů, určených pro výrobu monolitních vrtáků, fréz, i jiných rezných nástrojů, včetně tyčí kruhového průřezu až do průměru 50 mm, je vybaven závod firmy Konrad Friedrichs GmbH & Co. KG, v německém

Kulmbachu. Na požádání jsou vyráběny i polotovary s vícenásobnými kanálky (slouží pro přívod procesní kapaliny), uspořádanými do šroubovic s přesně definovaným úhlem stoupání. Na výrobním zařízení závodu lze realizovat současné vytlačování až devíti tyčí.

Šnekový podavač je naplněn práškem (s přidaným plastifikátorem), který je postupně dodáván do téměř vertikálních vytlačovacích [komor](#). Vytlačovací tlak je řízen plynule, bez přerušení při doplňování prášku.

Na jednoduchém zařízení pro vytlačování tyčí střední velikosti ([celkový pohled](#), [detail](#)) je tyč ze slinutého karbidu plynule vytlačována na grafitovou desku, opatřenou řadou rovnoběžných tvarových drážek. Po dosažení předem nastavené délky tyče je její konec detekován stavitelným optickým snímačem, tyč je odřezána a deska se posune o jednu drážku. Po zaplnění všech drážek je deska přemístěna ke slinování a na její místo je přesunuta další prázdná deska.

[Složitější stroj](#) pro vícenásobné vytlačování tyčí nejmenších průměrů opět využívá jednu vytlačovací komoru, která má devět průtlačnic stejného průměru, umístěných v [jedné řadě](#). Vnitřní geometrie průtlačnic není vidět, ale jsou mezi nimi malé rozdíly, aby byla dodržena konstantní rychlost vytlačování a hustota tyčí napříč celého dna komory. Tyče kloužou po lesklém kovovém povrchu s nízkým koeficientem tření a jsou ukládány do každé [třetí drážky](#) desky.

Pro zvýšení efektivity slinování má každá deska maximální možný počet drážek. To znamená, že v důsledku šířky vytlačovací hlavy je vzdálenost mezi výtlačnicemi rovna šířce tří drážek grafitové desky. Po prvním cyklu jsou tedy dvě drážky mezi sousedními vytlačovacími tyčemi prázdné. Na začátku každého cyklu musí proto obsluha příležitostně seřadit vytlačené tyče tak, aby zajistila jejich uložení do [správné drážky](#). Požadovaná délka je opět nastavena pomocí seřiditelného [optického snímače](#). Posunutí o jednu drážku při každém následujícím cyklu umožní zaplnit dalších devět drážek. Po třech cyklech je tedy deska posunuta o 27 drážek. Na jednu desku se vejde celkem 54 tyčí. Před slinováním v nové [ALD peci](#) jsou desky jsou naskládány na sebe a zakryty vrchní rovinnou deskou.

### **2.2.3.5. Slinování**

V průběhu slinování je vylisované těleso umístěno do slinovací pece ([schéma](#)<sup>140</sup>, pohled [zepředu](#), pohled [zezadu](#), [vnitřek](#)), kde je ohříváno a následně ochlazováno za řízených podmínek, v atmosféře H<sub>2</sub> (nebo smíšené atmosféře H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) nebo ve vakuu. Po skončení procesu slinování je výrobek zcela zhutněn, vykazuje požadovanou mikrostrukturu a má očekávané mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti. Celý proces může být rozdělen na části, předslinování (odstranění plastifikátoru beze změny tvaru nebo chemického složení tělesa při teplotách 700÷850 °C) a slinování, i když z technologického hlediska mohou být tyto dvě části spojeny do jedné operace.

Změna pórovitého výlisku na kompaktní výrobek probíhá zejména v důsledku změn podmíněných fázovým diagramem daného systému, ale též v důsledku dalších fyzikálně chemických pochodů. Slinování je proces, při kterém je materiál zhutňován, vytvoří se hranice mezi zrny tvrdé fáze a difúzní procesy přeskupí jednotlivé složky. Je považováno za nejkritičtější fázi výrobního procesu slinutých karbidů.

Slinutý výrobek obsahuje tvrdé karbidické částice a pojivovou fázi (vytváří ve slinutém karbidu souvislou kostru), která mu dodává houževnatost a slouží jako „tmel“ pro vzájemné spojení zrn tvrdé fáze. Pojivová fáze obsahuje zejména kobalt a malé množství rozpuštěného wolframu. Nad teplotou 418 °C má kobalt stabilní strukturu, tvořenou plošně středěnou kubickou mřížku (fcc), pod touto teplotou má těsně zaplněnou hexagonální mřížku (hcp).

V důsledku rozpuštěného wolframu je však kubická mřížka kobaltu stabilizována a nezmění se ani po ochlazení slinovaného tělesa, což však vede k tvorbě četných [vrstevných chyb](#)<sup>71</sup>.

V pojivové fázi je též rozpuštěno malé množství příměsí (nečistot), které pocházejí z procesu mletí výchozích prášků (např. Fe, Cr a Ni z ocelových nádob mlýnů nebo atritorů). Další prvky, které obsahuje slinutý karbid, jsou po ochlazení slinovaného tělesa přítomny v pojivu pouze ve velmi nízké koncentraci. To samozřejmě neplatí pro slinování, kdy je pojivová fáze v tekutém stavu a probíhají v ní všechny formy difúze. Pojivo je nasycováno prvky z tvrdých strukturních složek a rozpustnost kovových prvků je řízena aktivitami uhlíku a dusíku. Když je slinované těleso ochlazováno, rozpustnost klesá a začíná se objevovat reprecipitace na znech tvrdé fáze. Lehké prvky jako N a C buď reprecipitují nebo difundují ven z materiálu.

### System WC-Co

Tento systém je příkladem systémů, ve kterých dochází k tvorbě slinutého tělesa v důsledku slinování za přítomnosti tekuté fáze, kterou představuje nízkotavitelná složka - kobalt. Proces je charakterizován těmito znaky:

- vytváření skeletu tuhé fáze,
- částečné zhutnění materiálu v počátečním období vzniku skelné fáze,
- úplné smáčení tuhé fáze tekutou fází (mezí [úhel smáčení](#) karbidu wolframu kobaltem je rovný nule), smáčivost závisí na teplotě a lze ji ovlivnit legujícími přísadami,
- částečné rozpouštění těžkotavitelných tuhých komponent (karbidických zrn) v tavenině, s následnou krystalizací nových tvrdých fází z tvořících se roztoků.

Pro sledování procesů probíhajících při ohřevu směsi prášků karbidu wolframu a kobaltu a následné výdrži na dané teplotě lze využít zjednodušený řez ternárním diagramem soustavy [W-C-Co](#) podél úsečky Co-WC ze strany kobaltu.<sup>97</sup>

Proces slinování při konečné teplotě 1400 °C u slitin **I**, **II**, **III**, jejichž složení odpovídá průmyslovým značkám slinutých karbidů (např. s obsahem 70÷94 hm.% WC) a které jsou v daném řezu vysoko nadeutektické probíhá následovně: V počáteční fázi ohřevu probíhá slinování bez přítomnosti tekuté fáze (působí difúze v tuhém stavu a další mechanismy), protože bod tání nejněsněji tavitelné složky, kobaltu, je 1490 °C. S nárůstem teploty se karbid wolframu rozpouští v tuhém kobaltu a složení vytvářeného tuhého roztoku se mění podle křivky **A''A'**. Když složení tuhého roztoku dosáhne bodu **A'** (odpovídá nasycení tuhého roztoku karbidem wolframu při teplotě tavení eutektika), začíná tavení a ve slinovaném tělese se začínají objevovat stopy taveniny eutektického složení. V průběhu času, kdy se celé množství tuhého roztoku *gama* změní na taveninu, je slinované těleso složeno z částic karbidu wolframu, které se v důsledku jejich velkého přebytku v kobaltu nerozpustily a tekuté kobaltové fáze s eutektickým složením (bod B). Další nárůst teploty a výdrž na teplotě 1400 °C vedou k dodatečnému rozpouštění částic karbidu wolframu v tekuté fázi, pokud její složení nedosáhne bodu **C** (přibližně 36% WC) a nenastane rovnováha mezi tekutou fází a velkým přebytkem tvrdých částic WC. Jak plyne z typu uvedeného fázového diagramu, pokračování slinovacího procesu při této teplotě nezpůsobuje žádné změny ve složení ani ve vzájemném poměru jednotlivých fází. Množství tekuté fáze, které se v daném okamžiku nachází ve slinovaném tělese, lze stanovit pomocí pákového pravidla - pro slitinu **I** (94% WC) je to kolem 10 hm.% (14 obj.%), pro slitinu **II** (85% WC) 24 hm.% (32 obj.%) a pro slitinu **III** (70% WC) 47 hm.% (58 obj.%).

Při ochlazování vzorku po skončení slinování (a výdrži na teplotě 1400 °C) dochází v souladu s fázovým diagramem k vylučování přebytečných krystalů WC z taveniny, následuje krystalizace eutektika (*gama* + WC). V důsledku charakteru probíhající krystalizace by tedy

ve sledovaných slitinách měla být mimo původních zrn WC obsažena i karbidická zrna, vyloučena z taveniny a eutektika. Reálné struktury se ale poněkud liší od struktur předpokládaných na základě fázového diagramu a to zejména v tom, že jsou složeny pouze ze zrn WC a oblastí kobaltové fáze a nelze v nich objevit výše uvedená sekundární zrna tvrdé fáze. Je to dáno tím, že zrna vyloučena z taveniny a eutektika krystalizují na zrnech původního prášku WC.

Rozpad WC v kobaltu probíhá u jednofázových slitin velmi špatně a v podmínkách ochlazování, obvykle používaných při výrobě slinutých karbidů, se prakticky nevyskytuje.

Z části [vertikálního řezu](#)<sup>97</sup> ternárním diagramem W-C-Co v uhlíkovém rohu pro poměr W/Co, odpovídající obsahu 16% Co ve slitině WC-Co vyplývá, že teplota přechodu kobaltové fáze do tekutého stavu u slitiny, jejíž tuhá fáze (WC) obsahuje 6,12% C, je přibližně 1350 °C (bod A') a klesá na hodnotu 1300 °C (bod D) pro slitinu s obsahem 6,3% C v tuhé fázi WC. Jak je vidět z obrázku, ve slitinách s obsahem uhlíku v tuhé fázi v intervalu 6,12÷6,06 % (I-II) krystalizují při ochlazování pouze fáze WC a *gama*, ve slitinách s nižším obsahem uhlíku (6,06÷6,00 %), které by v rovnovážném stavu při nízkých teplotách měly rovněž obsahovat pouze fáze WC a *gama*, se při rychlém ochlazení z teploty nad 1350 °C může objevit i fáze *eta*. Z uvedeného tedy vyplývá, že pro dosažení požadovaných vlastností slinutého tělesa je třeba udržet obsah uhlíku v tuhé fázi WC ve velmi úzké rozsahu 6,06÷6,12 %. Ve slitinách s větším obsahem uhlíku (III) se nutně objeví volný grafit, ve slitinách s nižším obsahem uhlíku (IV) křehká [eta-fáze](#). Tato fáze vytváří v tvárné matici pojiva tvrdé křehké částice (zvyšování napětí) a váže kobalt, čímž zmenšuje množství pojiva pro slinovací účely (vytváření slabých míst ve struktuře).

Slinování začíná již ve tuhém stavu, předtím než je vytvořena jakákoli tekutá fáze a je tedy charakterizováno značným zhutněním ještě pod teplotou tvorby tekuté fáze a rychlým, několik minut trvajícím úplným zhutněním po jejím vzniku. Slinování v tuhém stavu je proces, který zahrnuje několik odlišných transportních mechanismů. Současně zde probíhá povrchová difúze, objemová difúzní adheze, vypařování a kondenzace, přičemž žádný z těchto procesů nepřispívá ke zhutňování tělesa, pouze vytváří vazbu mezi zrny. Přesto při slinování v tuhém stavu dochází ke značnému zhutnění tělesa a to v důsledku takových transportních mechanismů, jako je difúze [po hranicích zrn](#)<sup>189</sup>, objemové difúzní zhutňování a plastické tečení.<sup>71</sup> Tento proces může vést k podstatným změnám ve slinovaném tělese, protože rozpustnost WC v Co dosahuje hodnoty kolem 10% a před vytvořením taveniny eutektického složení musí být ukončen.

Další zhutnění je důsledkem přítomnosti [tekuté fáze](#)<sup>189</sup> (pokud má tekutá fáze dostatečný objem, 25-35%, dochází ke zhutnění viskózním tokem tvrdých částic vlivem povrchových napětí kapaliny). Za předpokladu dobré smáčivosti zrn v tekutině dosáhne slinované těleso v tekutém stavu plné hustoty. Kapilární síly tlačí jednotlivá zrna k sobě, čímž dochází ke zmenšování pórů. Když se přeskupování v důsledku kapilárních sil zpomalí, dostává se systém do stavu rozpouštění a reprecipitace. Menší zrna jsou v důsledku vyšší povrchové energie rozpouštěna rychleji než zrna větších rozměrů. Tím jsou v tekuté fázi vytvářeny gradienty v koncentraci rozpuštěné tuhé fáze, které v oblastech s probíhající reprecipitací způsobují difúzi do větších zrn, což vede ke hrubnutí zrna a současnému zhutňování slinovaného tělesa, protože zrna rostou tak, že zaplňují volné prostory.

Ke zhutnění v tekuté fázi přispívá zejména proces překrystalizace karbidických zrn přes tekutý kobalt (zároveň tak dochází ke hrubnutí zrn), kdy se jednotlivá zrna přizpůsobují tvaru okolních zrn, což vytváří efektivnější podmínky pro působení sil povrchového napětí. V dalším stadiu slinování, následujícím po zhutnění, dochází k růstu střední velikosti zrn WC (vytváření kontaktů mezi jednotlivými zrny, snaha systému po zmenšení povrchové energie



hranic karbidických fází cestou vytváření doplňkových interkrystalických hranic a mezifázových povrchů s minimální volnou energií). Toto stadium slinování má velký vliv na strukturu konečného výrobku.

Průběh procesu a mechanismy slinování v systémech WC-Co lze shrnout následovně:

- Aktivní smršťování pórovitého výlisku v důsledku procesu slinování tuhých fází (WC, Co), který probíhá za teplot 1150÷1300 °C a je doprovázen tvořením tuhých roztoků na bázi kobaltu.
- Po dosažení teploty tavení eutektika (dvojného, nebo trojného, v závislosti na obsahu uhlíku ve směsi slinovaných prášků) a následném objevení tekuté fáze začínají působit síly povrchových napětí. Tím dochází k přemístování karbidických zrn, jehož důsledkem je zhutnění materiálu. Toto zhutnění je prakticky úplné, pokud je objem tekuté fáze (kobaltu) v rozmezí 25÷35% nebo značné, při menších objemech kobaltu (v tomto případě je zhutnění ukončeno v důsledku růstu zrn karbidické fáze).
- Podle míry zvýšení slinovací teploty nebo délky prodlevy na dosažené teplotě rostou zrna karbidické fáze (tento růst mj. závisí též na obsahu uhlíku ve slinované práškové směsi a případné přítomnosti dalších typů karbidů, např. VC nebo TaC, které mají příznivý vliv na udržení jemnozrné struktury). Rozvíjejí se kontakty mezi jednotlivými zrny WC, vytváří se karbidický skelet.
- Probíhá růst zrn, především prostřednictvím rekrystalizace přes tekutou fázi (stupeň a charakter rekrystalizace závisí na vlastnostech a zrnitosti výchozího prášku WC a na podmínkách slinování).
- Při ochlazování (krystalizace tekuté fáze) probíhá vylučování karbidu wolframu z tekuté fáze na přítomných zrnech WC, což může vést k jistému nárůstu velikosti zrna a u materiálů s nízkým obsahem kobaltu též k zaplňování mezer mezi jednotlivými zrny a vytváření doplňkových spojení nebo zpevnění již existujících spojení.

Hnací silou slinování a zhutňování materiálů WC-Co je zmenšování povrchové energie na rozhraních WC/plyn, Co/plyn, WC/Co, WC/WC a Co/Co. Jemnější zrnitost WC a Co znamená větší vnitřní mezifázové plochy a tím i větší množství akumulované mezifázové energie pro hnací sílu slinování. Pokud zrnitost WC a Co klesá k submikrometrickým (0,5÷0,8 μm) a ultrajemným hodnotám (0,2÷0,5 μm), je zhutňování a slinování slinutých karbidů podstatně zesilováno a začátek smršťování je posouván k nižším teplotám.<sup>80</sup>

Ačkoli patří slinuté karbidy WC-Co k typickým systémům slinování v tekuté fázi, u materiálů běžné zrnitosti se 65 % až 85 % celkového smrštění uskuteční již pod bodem tavení eutektického pojiva. U ultrajemných slinutých karbidů je slinování v tuhé fázi významnější a jeho podíl na celkovém smrštění může činit až 90 %. Toto první stadium zhutňování nebo slinování v tuhé fázi je poháněno změnou mezifázových rozhraní WC/plyn a Co/plyn na hranicích WC/Co, přibližně jednou pětinou mezifázové energie. Čím nižší je zrnitost a čím větší jsou vnitřní mezifázové plochy, tím vyšší je intenzita slinování v tuhé fázi.

Mimo velmi malých zrn submikrometrových a ultrajemných slinutých karbidů mají na slinování a zhutňování velký vliv i vždy přítomné inhibitory růstu zrna. Složení a množství inhibitorů růstu zrna (VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TaC, atd.) posouvá začátek smršťování k vyšším teplotám, snižuje rychlost smršťování (alespoň v rozsahu slinování v tuhé fázi) a snižuje bod tavení eutektického pojiva.<sup>80</sup>

Slinování v tuhé fázi je dále členěno na dvě stadia<sup>80</sup>. První stadium při nižších teplotách velmi závisí na zpracování před slinováním a pouze málo na velikosti zrna. Druhé stadium velmi málo závisí na zpracování před slinováním, ale koreluje s velikostí zrna. Mezi nejdůležitější faktory, které ovlivňují první stadium zhutňování v tuhé fázi patří:<sup>80</sup>

- podmínky mletí - kulový mlýn nebo atritor, mlecí médium, doba mletí, atd.,

- plastifikátory - množství a složení,
- granulace a podmínky lisování (tvrdost granulí, tlak, atd.),
- atmosféra slinovací pece, rychlost ohřevu a výdrž při odstraňování plastifikátoru, odsávání plynů a slinování.

### Systém WC-TiC-Co

Slinuté karbidy tohoto typu jsou vyráběny z práškové směsi tuhého roztoku karbidu wolframu v karbidu titanu (W,Ti)C, WC a kobaltu a proto se mechanismus jejich slinování poněkud liší od mechanismu slinování materiálů typu WC-Co (lze předpokládat, že tuhý roztok (W,Ti)C se za teplot kolem 1500 °C bude chovat jako látka s vlastnostmi na rozmezí materiálů TiC a WC):

- Rozpustnost tuhé fáze v kapalně bude nižší, než v systémech WC-Co a vyšší, než v systémech Ti-Co.
- Smáčivost tuhého roztoku (W,Ti)C tekutým kobaltem nebude tak dokonalá, jako v systému WC-Co.

Zhutnění v systému WC-TiC-Co probíhá na základě stejných mechanismů, jako v systémech WC-Co. Růst zrn jedné tvrdé fáze (obvykle WC) brání růstu zrn druhé tvrdé fáze (W,Ti)C, nebo naopak - v tomto případě je uvedený vliv menší. Proto je zrnitost výsledného produktu závislá zejména na vzájemném poměru přítomných tvrdých fází a zrnitosti jejich výchozích prášků. Obsah uhlíku v materiálech tohoto typu nehraje tak důležitou roli, jako u materiálů WC-Co (rozsah metastabilní rozpustnosti je u materiálů WC-TiC-Co širší a i když je změna tvrdosti a rázové pevnosti výrazně závislá na obsahu uhlíku, křehká *eta*-fáze se objevuje až při jeho velkém nedostatku). Slinování materiálů na bázi WC-TiC-Co (i WC-TiC-TaC.NbC-Co) probíhá nejčastěji v elektrických vakuových pecích s oporovým nebo indukčním ohřevem.

### Technologie slinování

Slinování může probíhat v ochranné atmosféře (vodík, vyčištěný a hlavně dokonale vysušený, s minimálním obsahem kyslíku - atmosféra výhodná zejména pro materiály WC-Co a materiály WC-TiC-Co s nízkým obsahem TiC), nebo ve vakuu a má obvykle tři etapy:

- předběžný ohřev (na teplotu 700÷1000 °C, v této fázi dochází např. k odstranění plastifikátoru),
- ohřev na pracovní teplotu a výdrž na této teplotě (teplota, která je nad teplotou vzniku tekuté fáze; podle obsahu Co v materiálech typu WC-Co a obsahu TiC a Co v materiálech typu WC-TiC-Co se pohybuje v rozmezí 1350÷1650 °C, nižší hodnoty platí pro vyšší obsah kobaltu a jemnozrnější výchozí prášky),
- ochlazení (i v této etapě stále probíhá difúze v materiálu, proto může rychlost ochlazování ovlivnit výsledné vlastnosti slinutého tělesa)<sup>71</sup>.

Vodíková atmosféra není vhodná pro vyměnitelné břitové destičky, protože v ní často dochází k vytváření nežádoucích povlaků (výhodnější je tedy slinování ve vakuu, i když uvedené povlaky lze odstranit např. broušením). Některé pece proto umožňují slinování ve vodíkové atmosféře v počátečním stadiu a slinování ve vakuu v konečném stadiu celého procesu.

Výlisky jsou naskládány na grafitové podložky nebo do grafitových kontejnerů a vkládány do slinovací pece. Pokud jsou výrobky náchylné k nauhličování, může být povrch podložek, kontejnerů a v případě potřeby i vnitřních stěn kontejnerů pokryt izolační vrstvou prášku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tepelný cyklus slinování (rychlost ohřevu, výše teploty pro předslinování a slinování a výdrž na teplotách, rychlost ochlazování) je řízen automaticky. Po ochlazení jsou

hotové výrobky vyňaty z kontejnerů a tím je proces slinování ukončen. Typické slinovací teploty, v závislosti na složení zpracovávaného materiálu, jsou uvedeny v tabulce č.2.16.

Tab.2.16 Typické teploty pro slinování v peci s vodíkovou atmosférou <sup>97,220</sup>

Složení materiálu [hm. %]					Slinovací teplota [°C]
WC	TiC	Ta(Nb)C	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Co	
94				6	1540
91				9	1480
89				11	1460
87				13	1450
80				20	1400
75				25	1380
70				30	1350
96,5			0,5	3	1640
95			0,5	4,5	1620
93,5			0,5	6	1560
90,5			0,5	9	1500
85,5	7	3,5		4	1640
81,5	7	3,5		8	1560
80	14			6	1620
84	10			6	1600
87	7			6	1590
87	5			8	1550
66	25			9	1620

### 2.2.3.6. Gradientní slinování

Koncept funkčně gradientních materiálů (FGM) je moderní myšlenkou přizpůsobené mikrostruktury. Může být aplikován pro různé materiály, nejenom pro ty, které jsou vystaveny abrazivnímu a tepelně mechanickému zatížení, tj. i pro biomateriály a elektronické materiály. Slinuté karbidy v aplikacích pro řezné operace by měly mít povrchovou vrstvu odolnou proti abrazivnímu opotřebení a substrát s odpovídající houževnatostí. Pokud je přechod mezi těmito oblastmi postupný, jedná se funkčně gradientní slinutý karbid (FGSK, FGHM - Functionally Graded HardMetal).

Pro zvýšení trvanlivosti a řezného výkonu je většina současných slinutých karbidů povlakována tenkou vrstvou karbidů, karbonitridů, nitridů nebo oxidů, především vysokoteplotní CVD metodou. Při ochlazování po ukončení procesu se v povlaku často vytvářejí mikrotrhliny, které se v důsledku mechanického a tepelného zatížení řezného nástroje mohou rozšířit i do substrátu, což má nepříznivý vliv na opotřebení břitu nástroje a zvyšuje pravděpodobnost jeho destrukce. Jednou z možností, jak snížit nebezpečí tvorby trhlin, je příprava substrátů s povrchovou vrstvou, která má ve srovnání s jádrem vyšší houževnatost a tím i vyšší odolnost proti šíření trhlin.

Běžný podklad (substrát) ze slinutého obsahuje zrna WC, zrna komplexních kubických karbidů s vyšší tvrdostí, ale nižší houževnatostí (např. tuhý roztok karbidu wolframu v karbidu titanu) a kovové pojivo, kobalt. Materiál s nižším podílem zrn kubických karbidů tedy nabízí možnost zvýšení houževnatosti, ale protože současně dochází ke snížení tvrdosti (zvýšení nebezpečí deformace při zatížení), není možné aplikovat tento princip na veškerý objem substrátu. Řešením je proto substrát s tzv. gradientní strukturou<sup>142</sup>, který bude mít tvrdé jádro a houževnatý povrch, tvořený silnější vrstvou (řádově několik desítek μm) s vyšším ob-

sahem pojiva a sníženým podílem zrn kubických karbidů. Gradientní strukturu lze vytvořit u materiálů obsahujících Ti(C,N), při slinování za denitrifikačních podmínek. Při slinování v roztavené pojivové matici probíhá v počáteční fázi vnější difúze dusíku<sup>71,73</sup> (ze slinovaného tělesa do atmosféry), pak v důsledku silné termodynamické vazby dusíku a titanu (Ti má vysokou afinitu k N<sub>2</sub>) dochází ke změně a začne probíhat vnitřní difúze titanu<sup>71,73</sup>, což vede k vytvoření povrchové vrstvy bez kubických karbidů<sup>73</sup>. Protože základním předpokladem tvorby vrstvy bez kubické fáze jsou dusík a titan, musí být tyto prvky přítomny již na začátku slinování. Pokud slinovaný materiál neobsahuje TiN nebo Ti(C,N), musí atmosféra na počátku slinování obsahovat N<sub>2</sub>, který je ke konci procesu z atmosféry odstraněn.

Podle Frykholma a kol. tezí, že vnější difúze dusíku v tekutém pojivu je krokem k řízení rychlosti tvorby gradientní vrstvy předložili již v roce 1981 Suzuki a kol.<sup>73,74</sup> Předpokládali přitom, že slinování za denitrifikačních podmínek může způsobit gradientní pokles obsahu dusíku poblíž povrchu, čímž dojde k rozkladu kubických karbonitridů v gradientní vrstvě. Tyto sloučeniny jsou ale z termodynamického hlediska velmi stabilní a i jednoduchý termodynamický výpočet potvrdil, že samotný denitrifikační efekt není dosti silný na to, aby způsobil tvorbu vrstvy se sníženým obsahem kubických karbonitridů. Nedostatek dusíku ovlivní pouze karbonitridy, které se pak snadno transformují na karbidy. Nevzniká tak oblast bez kubické fáze, ale pouze oblast, ve které jsou kubické karbonitridy nahrazeny karbidy. Navíc, pokud je rychlost přeměny řízena vnější difúzí dusíku, má povrchová vrstva v oblasti rohů větší tloušťku. Experimentálně bylo ale zjištěno, že vrstva má v oblasti rohů naopak menší tloušťku, z čehož vyplývá, že rychlost přeměny není řízena difúzí dusíku, ale difúzí titanu (difúze titanu je však ovlivňována difúzí dusíku).

Názor, že gradientní povrchová vrstva je vytvořena v důsledku termodynamického propojení vnější difúze dusíku a vnitřní difúze titanu, čímž je drasticky potlačena tendence tvorby Ti(C,N) na povrchu vzorku vyslovili Schwarzkopf a kol.<sup>73,74</sup> Protože dusík difunduje ven z materiálu, pokles aktivity dusíku v povrchové oblasti vede k místnímu nárůstu aktivity prvků s vysokou afinitou k dusíku, např. titanu a způsobuje jejich difúzi v opačném směru, do oblasti s vysokým obsahem dusíku. Ačkoli autoři podpořili svoji hypotézu jednoduchými termodynamickými výpočty, jejich model byl založen na velmi jednoduchých termodynamických a kinetických úvahách.

Gradientní struktura slinutého karbidu zahrnuje tři základní oblasti<sup>71</sup>. První, vnější povrchová vrstva má zvýšený obsah pojiva a minimální podíl kubických karbidů. Pod ní leží druhá vrstva (často označována jako „mezivrstva“) se sníženým obsahem pojiva, obohacená o kubické karbidy a zbytek tvoří třetí oblast základního substrátu (tzv. „jádro“), s předem definovaným podílem všech tří fází (kubické karbidy (W,Ti)C, karbidy WC, pojivo Co). Složení jednotlivých oblastí musí být optimalizováno s ohledem na požadavky povlakování, protože nadměrné zvýšení podílu kubické fáze nebo snížení podílu pojiva může mít za následek vytvoření příliš křehké struktury, která výrazně zvyšuje nebezpečí tvorby a šíření trhlin a snižuje řezný výkon nástroje.

Gradientním slinováním v atmosféře bohaté na dusík (za těchto podmínek probíhá vnější difúze titanu) lze vytvořit strukturu v opačném gardu, s tvrdou povrchovou vrstvou se sníženým obsahem pojiva, obohacenou kubickými karbonitridy. Byly zaznamenány pokusy vytvořit komplexní povrchovou gradientní strukturu, ve které se v průběhu slinování tvoří jak houževnaté oblasti, tak i tvrdé vrstvy.

Vliv jednotlivých prvků na průběh gradientního slinování lze charakterizovat následovně.<sup>71</sup>

- **Dusík:** Protože slinovací atmosféra má nižší aktivitu N<sub>2</sub> (v atmosféře bez N<sub>2</sub> nulovou) než vlastní slinovaný materiál, je v roztaveném pojivu vytvořen gradient aktivity dusíku a za-

čne probíhat jeho vnější difúze (ven z materiálu). Čím větší je rozdíl v aktivitě dusíku mezi atmosférou a slinovaným materiálem, tím vyšší je hnací síla difúze. Řízením obsahu dusíku v atmosféře a slinovaném materiálu lze tedy řídit difúzi dusíku.

- **Titan:** Mezi dusíkem a titanem je silná termodynamická vazba. Ti má vysokou afinitu k  $N_2$  a pokud je v atmosféře u povrchu substrátu nedostatek dusíku, začíná titan difundovat dovnitř materiálu. To vede k vyčerpání  $N_2$  a Ti a v povrchové vrstvě se tvoří čistá struktura WC-Co. Změnou poměru mezi dusíkem a titanem lze řídit hnací sílu pro tvorbu gradientní povrchové vrstvy.
- **Uhlík:** Obsah uhlíku ovlivňuje hnací sílu tvorby gradientu. Vysoká aktivita uhlíku v pojivu zvyšuje aktivitu dusíku, což má za následek rychlejší tvorbu gradientní vrstvy. Obsah uhlíku rovněž ovlivňuje tvorbu kubické fáze v [plášťové struktuře](#)<sup>72</sup> - nízký obsah C znamená větší množství nerozpuštěného Ti(C,N) v jádru zrna.
- **Wolfram:** Wolfram není přímo ovlivňován difúzí dusíku. V gradientním materiálu má první povrchová vrstva vyšší obsah W než druhá vrstva, protože při difúzi kubické fáze dochází k redistribuci zrn WC. Poměrně vysoký podíl fáze WC ve slinutých karbidech je u těchto materiálů prakticky nekonečným zdrojem wolframu pro kubickou fázi. Menší nebo větší zvýšení obsahu W v materiálu proto nemůže ovlivnit procesy difúze.
- **Niob:** Přidání niobu do kubické fáze zvětšuje tloušťku povrchové vrstvy a ovlivňuje distribuci kubických karbidů. Niob způsobuje silné obohacení druhé vrstvy gradientní struktury kubickou fází a výrazné snížení obsahu pojiva v této vrstvě. Tím vzniká materiál s velmi tvrdou a křehkou strukturou uvnitř povrchové vrstvy a proto je zřejmé, že přidávání Nb do gradientních materiálů není výhodné.
- **Tantal:** Tantal má v gradientní struktuře opačný účinek ve srovnání s niobem. Povrchová oblast je menší, obohacení kubickou fází a snížení obsahu pojiva ve druhé vrstvě rovněž menší. Zrovnoměrně distribuci jednotlivých fází a zvyšuje houževnatost materiálu, čímž vytváří lepší gradientní struktury než materiály s kubickými karbidy typu (Ti,W)(C,N) a (Ti,Nb,W)(C,N).
- **Kobalt:** Obsah kobaltu určuje objem pojivové fáze slinovaného materiálu. Při gradientní slinování veškerá difúze probíhá v roztaveném pojivu. Vysoký obsah Co usnadňuje tečení a zrychluje tak tvorbu gradientní struktury. Doba slinování nemá příliš velký vliv na koncentraci kobaltu v povrchové vrstvě, ovlivňuje však její [tloušťku](#)<sup>71</sup>.

Pokud materiál obsahuje další prvky pro tvorbu kubických karbonitridových fází jako jsou Ta nebo Nb, i tyto prvky difundují dovnitř a výsledkem je snížení aktivity titanu poblíž povrchu vzorku. Tantal a niob nevytvářejí s dusíkem stejné termodynamické vazby jako titan. Vnější difúze dusíku v průběhu gradientního slinování není hnána vnitřní difúzí Ta nebo Nb, přesto se u materiálů obsahujících tyto prvky vytváří gradientní vrstva. Je to způsobeno vazbou mezi prvky, které vytvářejí kubické karbidy a titanem. Protože dusík difunduje ven z materiálu, titan difunduje dovnitř, což je hnací silou pro vnitřní difúzi dalších prvků vytvářejících kubické karbidy.<sup>73</sup>

Difúze dusíku není poháněna gradientem jeho koncentrace ale spíše gradientem jeho aktivity. To znamená, že větší gradient lze dosáhnout nejenom zvýšením obsahu dusíku v materiálu, ale i změnou obsahu dalších prvků, aby se zvýšila aktivita dusíku. Jedním ze způsobů jak zvýšit aktivitu dusíku je zvýšení aktivity uhlíku. Při zvýšení obsahu uhlíku je aktivita dusíku vyšší a hnací síla pro tvorbu povrchové gradientní vrstvy narůstá.<sup>74</sup>

Gradientní strukturu s povrchovou vrstvou bez kubických karbidů lze vytvořit i vakuovým slinováním bez přítomnosti dusíku, s dlouhou výdrží na maximální hodnotě slinovací teploty. Řídicím faktorem je i v tomto případě vnitřní difúze titanu, která závisí na jeho rozpustnosti v roztaveném pojivu. Bylo zjištěno, že materiály s přísadou TiC vytvářejí vrstvu bez kubických karbidů ochotněji než materiály s přísadou smíšených karbidů (W,Ti)C.<sup>142</sup>



Další metoda výroby slinutých karbidů typu WC-TiC-TaC-Co s povrchovou vrstvou bez kubických karbidů je založena na tvorbě pórovitých dílců na bázi dusíku v průběhu slinování, tj. před dosažením teploty likvidu. Po výdrži jednu až čtyři hodiny na teplotě 1250÷1290 °C, při parciálním tlaku dusíku přibližně 40 kPa, dojde k vytvoření povrchové vrstvy s vysokým obsahem dusíku. Dusík je následně odčerpán vnější difúzí a poté pokračuje ohřev na slinovací teplotu 1500÷1550 °C, při parciálním tlaku argonu 100÷200 Pa, s výdrží na teplotě po dobu 1÷4 hodiny. Tím dochází ke změně a začne probíhat vnitřní difúze titanu, jako u předchozí metody.<sup>142</sup>

V práci Frykholma a kol.<sup>74</sup> byly pro studium vlivu uhlíku na tvorbu povrchové gradientní vrstvy připraveny tři různé materiály s kubickými fázemi (Ti,W)(C,N), (Ti,Nb,W)(C,N), a (Ti,Ta,W)(C,N), s různým obsahem uhlíku. Materiály byly připraveny smícháním prášků WC, (Ti,W)C, Ti(C,N), NbC, a TaC s kovovým pojivem Co. Byly vyrobeny tři různé materiály typu WC+Ti(C,N)+(Ti,W)C+Co (v tabulce 2.17 a 2.18 ozn. „Ti“), WC+Ti(C,N)+NbC+Co (ozn. „Nb“) a WC+Ti(C,N)+TaC+Co (ozn. „Ta“) s různým obsahem uhlíku (od přesného množství potřebného pro tvorbu *eta*-fáze M<sub>6</sub>C, až po nasycení uhlíkem). Aktivita uhlíku byla nastavena přidáním sazí nebo kovového W do směsi prášků.

Tab.2.17 Složení směsí prášků<sup>74</sup>

Materiál	Obsah [hm. %]						
	WC	Ti(C <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> )	Co	W	(Ti <sub>0,5</sub> W <sub>0,5</sub> )C	NbC	TaC
Ti	81,8	3,5	6,9	0,2	7,6	---	---
Nb	83,8	3,6	6,8		---	5,6	---
Ta	79,9	3,5	6,4	0,3	---	---	9,9

Tab.2.18 Chemické složení vyrobených materiálů<sup>74</sup>

Materiál	Obsah [hm. %]						
	Co	Ti	Ta	Nb	N	C	W
Ti, nízký C	6,85	5,80	---	---	0,39	6,22	Zbytek
Ti, vysoký C					0,38	6,48	
Nb, nízký C	6,75	2,85	---	4,93	0,30	6,16	
Nb, vysoký C					0,30	6,27	
Ta, nízký C	6,40	2,72	9,30	---	0,24	5,92	
Ta, vysoký C					0,28	6,05	

Po mletí a sušení prášků byly vylisovány vyměnitelné břitové destičky. Slinování bylo rozděleno do dvou etap. První etapa zahrnovala odstranění vosku a dezoxidaci, aby byla vytvořena hutná struktura. V průběhu zhuňování nebyla tvorba gradientu žádoucí, proto bylo slinování provedeno v řízené atmosféře N<sub>2</sub> (5 kPa), aby nedošlo k vnější difúzi dusíku. Plyn byl přiveden po dosažení teploty 1350 °C a udržován v peci v průběhu celého procesu. Po dosažení teploty 1390 °C a výdrži 15 minut následovalo ochlazení vzorků v peci. Po ochlazení neměly vzorky na povrchu žádný viditelný gradient, přesto byly před následujícím gradientním slinováním broušeny, aby bylo zaručeno, že nežádoucí vlivy první fáze slinování neovlivní gradientní slinování. V této druhé etapě byly vzorky ohřívány na teplotu 1450 °C, s výdrží 2 hodiny, v atmosféře Ar a CO, která neobsahovala dusík, aby byla vytvořena řízená gradientní povrchová vrstva.

Složení směsí prášků je pro jednotlivé materiály uvedeno v tabulce č.2.17, chemické složení vyrobených materiálů v tabulce č.2.18. Obsah uhlíku a dusíku byl stanoven po slinování.

Největší závislost na obsahu uhlíku byla zjištěna u materiálu s kubickou fází (Ti,W)(C,N). Obsah uhlíku v tomto materiálu prokazatelně ovlivňuje tvorbu gradientu, i strukturu materiálu ([obrázek](#), první dva snímky zleva).

Zřetelný je velký rozdíl v zrnitosti fáze WC. Materiál s nízkým obsahem uhlíku má mnohem jemnější zrno a to jak v jádře, tak v povrchové vrstvě. Zrna kubické fáze jsou též částečně ovlivněna, hrubší zrnitost v povrchové vrstvě vykazuje materiál s vysokým obsahem C. V jádře nelze u obou materiálů pozorovat významnější rozdíly v zrnitosti kubické fáze. Rozdíl, který lze pozorovat v jádře i povrchové vrstvě spočívá ve větším objemu nerozpuštěného Ti(C,N) u materiálu s nízkým obsahem C. Objemový podíl frakce Ti(C,N) závisí na vzdálenosti od hranice jednotlivých oblastí, zvyšuje se směrem k jádru.

Nejvýraznější rozdíl mezi dvěma materiály (Ti,W)(C,N) s různým obsahem uhlíku lze pozorovat v tloušťce povrchové vrstvy. Tloušťka povrchové vrstvy materiálu s vysokým obsahem C je mnohem větší, než tloušťka povrchové vrstvy materiálu s nízkým obsahem C. Analýzou rozložení prvků (Co, C) byl u materiálu s vyšším obsahem uhlíku na rozhraní povrchové vrstvy a jádra zjištěn mnohem vyšší obsah kobaltu než u materiálu s nízkým obsahem C. Obsah uhlíku v povrchové vrstvě je u materiálu s nízkým obsahem C vyšší než u materiálu s vysokým obsahem C, což je dáno vyšším obsahem karbidické fáze u prvního materiálu.

Další dvě struktury ([obrázek](#), prostřední dva snímky) dokumentují pouze minimální rozdíly mezi materiály s kubickou fází (Ti,Nb,W)(C,N) a různým obsahem uhlíku. Obsah uhlíku nemá žádný vliv na velikost zrna, která se zdá být u obou materiálů stejná jak u fáze WC, tak u kubické fáze. Jistý rozdíl lze u srovnávaných materiálů pozorovat v rozložení nerozpuštěných jader Ti(C,N), jejichž objem v jádře je u materiálu s nízkým obsahem C mírně vyšší. Malý je i rozdíl v tloušťce povrchové vrstvy, která je u materiálu s vysokým obsahem C o 2  $\mu\text{m}$  širší, vyšší obsah karbidů v povrchové vrstvě byl zjištěn u materiálu s nízkým obsahem C.

Změny způsobené rozdílným obsahem uhlíku nejsou u materiálů s kubickou fází (Ti,Ta,W)(C,N) tak velké ([obrázek](#), první dva snímky zprava) jako u materiálů s fází (Ti,W)(C,N), ale jsou výraznější než u materiálů s fází (Ti,Nb,W)(C,N). Materiály (Ti,Ta,W)(C,N) vykazují nejnižší zrnitost, je zde minimální vliv obsahu C, s mírně jemnější zrnitostí u materiálu s nízkým obsahem uhlíku. Tloušťka povrchové vrstvy je u materiálu s vysokým obsahem uhlíku přibližně o 6  $\mu\text{m}$  větší. Celkový obsah jader Ti(C,N) je minimální, několik jader lze pozorovat u materiálu s nízkým obsahem C.

Další typy funkčně gradientních slinutých karbidů vyrobili Lengauer a Dreyer.<sup>143,144</sup> V práci<sup>144</sup> popisují materiál s difúzní vrstvou [Ti\(C,N\)](#) pod vrstvou WC+Co. Proces výroby je dvojstupňový.

V prvním stupni je materiál (výchozí směs obsahuje prášky WC, (W,Ti)C, (W,Ti,Ta,Nb)C, (Ta,Nb)C, TiC, Ti(C,N), TiN a Co) slinován za podmínek, které vytvoří povrchovou vrstvu se sníženým obsahem dusíku. V důsledku tlaku dusíku, jehož hodnota je nižší než rovnovážná, dochází k vnější difúzi dusíku a vnitřní difúzi titanu - schéma i struktura v levé části obrázku, označeno „a“. Tloušťku vrstvy lze řídit přidáváním dusíku nebo změnou slinovacího cyklu.

Ve druhém stupni je snížena teplota, aby došlo ke ztuhnutí materiálu a občas je zvyšován tlak dusíku. Titan nemůže difundovat přes vrstvu WC+Co a tím je uvnitř této vrstvy vytvářen karbonitrid titanu (schéma i struktura v pravé části obrázku, označeno „b“). Na základě tohoto postupu se směry difúze dusíku a titanu vymění. Dusík nyní difunduje přes vrstvu WC+Co do materiálu a titan ven z materiálu, ale nemůže difundovat až k povrchu, v důsledku mnohem vyšší aktivační energie difúze Ti ve srovnání s difúzi N<sub>2</sub>. Vrstva WC-Co se chová

jako membrána, která umožňuje vnitřní difúzi dusíku a znemožňuje vnější difúzi titanu. Uvnitř vrstvy WC+Co se tedy v důsledku nahromadění titanu a dusíku vytvoří vrstva Ti(C,N).

Základní typy a mezitypy [mikrostruktury](#) vakuově slinovaných funkčně gradientních slinutých karbidů charakterizují Lengauer a Dreyer následovně:<sup>143</sup>

- Mikrostruktura 1. typu: Gradientní vrstva, jejíž mikrostruktura obsahuje globulární částice (Ti,W)(C,N), typické pro cermety, se plynule mění na strukturu slinutého karbidu s ostrohrannými zrny WC, nebo směsí ostrohranných zrn WC a globulárních zrn (Ti,W)(C,N), která plynule navazuje na základní strukturu jádra.
- Mikrostruktura 2. typu, která obsahuje silnější nebo slabší, dobře rozlišitelnou povrchovou vrstvu WC-Co, případně na ní navazující další gradientní vrstvu, obohacenou částicemi TiN.
- Mikrostruktura 3. typu s vrchní difúzní vrstvou, obsahující Ti(C,N) a na ní navazující mikrostrukturu druhého typu.
- Mikrostruktura 4. typu s vrchní vrstvou Ti(C,N), vytvořenou na mikrostruktuře prvního typu. Tato vrstva má dobrou adhezi k podkladu a proto dobře odvádí teplo a přispívá k rovnoměrnému rozložení mechanického zatížení.
- Mikrostruktura 1-4: Narůstající množství na dusík bohatých částic Ti(C,N) může vytvořit celou vrchní vrstvu, což způsobí změnu mikrostruktury prvního typu na mikrostrukturu čtvrtého typu.
- Mikrostruktura 2-3: Narůstající množství na dusík bohatých částic Ti(C,N) na povrchu vrstvy WC-Co vytvoří celou vrchní vrstvu, takže v konečné fázi vznikne mikrostruktura třetího typu.
- Mikrostruktura 3-4: Hranice mezi zrny WC ve vrstvě WC-Co se ztenčují, takže se plynule vytrácí její dvoufázový charakter.

Gradientním slinováním lze vyrobit slinuté karbidy v dalších strukturních [variantách](#)<sup>143</sup>, případně i břitové destičky s [rozdílnou strukturou](#)<sup>143</sup> na čelní a hřbetní ploše.

#### **2.2.4. Struktura a vlastnosti**

Celý historický vývoj v oblasti nástrojových materiálů byl zaměřen především na zlepšení jejich odolnosti proti opotřebení (souvisí zejména s tvrdostí materiálu) a zvýšení pevnosti (hlavně ohybové ale též tlakové) a houževnatosti. V obecném smyslu jsou tvrdost a ohybová pevnost vzájemně neslučitelné a v praxi nelze obě tyto vlastnosti současně zlepšit jedním samostatným postupem, např. jednoduchou změnou chemického složení. Aby toho bylo dosaženo, je třeba pečlivě řídit mnoho faktorů, jako je např. složení materiálu, velikost zrn a jejich rozložení (v současných slinutých karbidech pro řezné aplikace se zrnitost karbidické fáze pohybuje přibližně v rozmezí 0,5÷5,0 μm), druh a množství přísad, rovnoměrnost mikrostruktury, obsah nekovových prvků (zejména C a N), množství a druh nečistot, defekty (póry a další), atd.

Nejvyšší hodnoty tvrdosti a pevnosti v tlaku vykazují SK s nízkým obsahem kobaltu, s rostoucím obsahem Co tyto hodnoty monotónně klesají. Pro libovolné složení materiálu je tvrdost tím vyšší, čím menší je velikost zrna tvrdých částic. Podobně, jako u rychlořezných ocelí, i u slinutých karbidů se málokdy sleduje pevnost v tahu a mírou odolnosti proti porušení při funkci je ohybové napětí nebo mez pevnosti v ohybu. Průběh ohybové pevnosti má vzhledem k průběhu tvrdosti právě opačný charakter a dosahuje svého maxima u materiálů s nejvyšším obsahem Co a hrubozrnnou strukturou.

Při tahových nebo ohybových zkouškách probíhá porušení slinutých karbidů s téměř nezatelnou plastickou deformací, což je řadí mezi „křehké“ materiály, jako je sklo a kerami-

ka. Toto zařazení není ale opodstatněné, protože při působení pouze normálových tlakových napětí mohou SK vydržet značné plastické deformace, aniž by došlo k jejich porušení (tato vlastnost, kombinována s vysokou tvrdostí a vyhovující pevností, předurčuje vhodnost slinutých karbidů zejména v aplikacích pro řezné nástroje). Slinuté karbidy mají vyšší modul pružnosti v tahu a mnohem vyšší mez kluzu než oceli.

Jak již bylo uvedeno, vykazují slinuté karbidy typicky křehký lom a zdánlivá pevnost (např. pevnost v ohybu) je silně ovlivněna defekty, protože na nich je obvykle iniciována trhlinka. V případě slinutých karbidů (i cermetů) jsou póry, velké tvrdé částice a segregovaný pojící kov hlavními defekty, na kterých iniciuje trhlinka.<sup>97</sup> Shlukování tvrdých částic a segregace nečistot také působí jako místa pro počátek lomu. Uvedené defekty jsou v zásadě společné pro všechny slinované tvrdé materiály a proto je zřejmé, že i u slinutých karbidů poroste pevnost bez poklesu tvrdosti jen tehdy, když bude snížen počet a velikost defektů. Je tedy třeba velice pečlivě řídit celou jejich výrobu, od produkce prášků, až po finální slinování, aby výsledným produktem bylo jedolitě slinuté těleso bez defektů.

Při slinovací teplotě se v pojící fázi do značné míry rozpouští uhlík i wolfram. Díky relativně pomalé difúzi zůstává při normálních rychlostech ochlazování wolfram v pojící fázi v nerovnovážném množství. Množství wolframu v roztoku vzrůstá s klesajícím obsahem uhlíku (zároveň klesá zrnitost výsledného slinutého karbidu). Rozsah zpevnění tuhého roztoku rozpuštěným wolframem má vliv na deformační charakteristiky pojící fáze a tím mění mechanické vlastnosti slinutého karbidu.

Vlastnosti řezných nástrojů ze slinutých karbidů závisejí tedy především na složení a zrnitosti materiálu, množství a velikosti strukturních defektů (např. póry), velkou roli hraje i kvalita vstupních surovin.

Mezi hlavní příčiny pórovitosti slinutých karbidů patří.<sup>97</sup>

- nízký obsah uhlíku (póry pod 25  $\mu\text{m}$ ),
- nedostatečné rozmělnění směsi (póry pod 25  $\mu\text{m}$ ),
- nehomogenita (nedostatečné promísení směsi, nestejná hmotnost prášku, nehomogenní rozložení plastifikátoru, póry 25÷100  $\mu\text{m}$ ),
- zachycené plyny (nedokonalé utěsnění pece vůči vnější atmosféře - průnik  $\text{N}_2$  a CO do výlisků, póry pod 25  $\mu\text{m}$ ),
- nečistoty (póry 25-100  $\mu\text{m}$ , případně libovolná velikost, podle okolností vzniku znečištění).

Nízký obsah uhlíku omezuje slinování a má podobný vliv, jako snížení množství pojiva (je-li obsah uhlíku tak nízký, že dojde k vytvoření podvojného karbidu wolfram-kobalt, je o tento karbid ochuzena aktivní pojící fáze).

Nehomogenita jednoznačně souvisí s mletím. Pokud mletí nebylo provedeno s potřebným účinkem, zůstane část pojícího kovu ve výlisku ve formě velkých částic nebo shluků. Při slinování se tento kov roztaví a je vlivem povrchového napětí vtažen do spár mezi karbidickými částicemi v přilehlých oblastech. Je-li objem pojícího kovu velký, bude výsledkem pór, menší objemy kovu se roztaví v kobaltová jezírka, která lze rozptýlit jen prodloužením doby slinování, nebo zvýšením slinovací teploty.

Typická ukáзка výrazného místního zvýšení pórovitosti slinutého karbidu v důsledku znečištění nežádoucí příměsí je uvedena na [obrázku<sup>97</sup>](#), který byl pořízen pomocí elektronového řádkovacího mikroskopu (EŘM) v režimu sekundárních elektronů (SEI - Secondary Electron Image, a - základní snímek, c - detail) a ve stejné místě v režimu plošného rozložení charakteristického rentgenového záření titanu ( $\text{TiK}\alpha$ , obrázek „b“). Jedná se o slinutý karbid typu K01 (WC+Co), ve kterém se nacházejí poměrně velké ostrůvky tuhého roztoku WC v

TiC (přítomnost wolframu v zobrazeném ostrůvku byla rovněž potvrzena analýzou plošného rozložení charakteristického rentgenového záření  $W\text{L}\alpha$ ), který v tomto typu SK nemá být v žádném případě obsažen (k nežádoucímu znečištění mohlo dojít při mletí prášku, např. v mlýnu, ze kterého nebyly důkladně odstraněny zbytky po předchozí přípravě prášků WC+TiC+Co pro SK skupiny P). Vzhledem k tomu, že pro slinování materiálů typu WC+TiC+Co jsou obvykle užívány vyšší teploty, než je teplota, při které byl slinut daný vzorek WC-Co (viz tab.2.16, kap.2.2.3.5), nebyly dodrženy podmínky, potřebné pro vytvoření dokonalého tuhého roztoku (W,Ti)C a tato skutečnost se projevila uvedenou zvýšenou pórovitostí.

Jiná ukázka zvýšené pórovitosti slinutého karbidu skupiny K, znečištěného nežádoucí příměsí karbidů TiC-TaC, je uvedena na dalším [obrázku](#)<sup>97</sup>. Základní snímek (a) byl snímán v režimu SEI, ostatní obrázky, odpovídají základnímu obrázku, byly pořízeny v režimu plošného rozložení charakteristického rentgenového záření (b -  $W\text{L}\alpha$ , c -  $\text{TiK}\alpha$ , d -  $\text{TaK}\alpha$ , e -  $\text{CoK}\alpha$ ). Jak vyplývá zejména z plošného rozložení charakteristického rentgenového záření kobaltu (e), je oblast se zvýšeným výskytem porů navíc ochuzena o pojící kov.

Obsah pojícího kovu (kobaltu) ovlivňuje prakticky všechny fyzikální i mechanické vlastnosti slinutých karbidů, bez ohledu na jejich typ (v materiálech pro řezné aplikace se obsah kobaltu pohybuje obvykle v rozmezí 2÷13 %). Pokud obsah kobaltu roste:<sup>97</sup>

- klesá měrná hmotnost,
- klesá tvrdost,
- klesá relativní odolnost proti abrazi,
- klesá modul pružnosti v tahu,
- klesá modul pružnosti ve smyku,
- roste Poissonovo číslo,
- roste pevnost v ohybu,
- klesá pevnost v tlaku,
- roste pevnost v tahu,
- roste vrubová houževnatost,
- mírně roste únavová pevnost,
- roste koeficient délkové roztažnosti,
- klesá tepelná vodivost,
- klesá intenzita elektromagnetického pole,
- roste magnetická permeabilita.

#### **2.2.4.1. Struktura**

Mikrostrukturu slinutých karbidů lze sledovat pomocí světelného mikroskopu (při zvětšení 1600÷2000x) na vybroušené a vyleštěné ploše, po vyvolání některou z následujících metod:

- **chemické leptání** (leptadlo Murakami, složené z dvacetiprocentního roztoku hydroxidu draselného KOH a dvacetiprocentního roztoku feroxyanidu draselného  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; po 5÷6 minutách leptání se vzorek opláchně vodou a leptání se dokončí ponořením vzorku asi na 5 sekund do nitalu - desetiprocentního alkoholického roztoku  $\text{HNO}_3$ ),
- **elektrolytické leptání** (jako elektrolyt se může použít osmiprocentní  $\text{HNO}_3$ , doba leptání je 5÷10 sekund),
- **oxidace ohřevem.**

Podle použité metody lze vyvolat jen určitou strukturní složku, nebo je možno vyvolat celkovou strukturu slinutého karbidu, se všemi jeho složkami.



Slinuté karbidy skupiny K jsou tvořeny heterogenní soustavou karbidu wolframu a kobaltu. Mají obvykle následující strukturní složky:<sup>97</sup>

- **zrno WC** (hlavní karbidická složka):
  - **typ  $f_1$**  - drobná nepravidelná nerekrystalizovaná zrna,
  - **typ  $f_2$**  - pravidelná zrna krystalického tvaru, vzniklá rekrystalizací karbidu wolframu při slinovacím pochodu (jsou obvykle větší než zrna typu  $f_1$ ),
  - **typ  $f_3$**  - rekrystalizovaná zrna WC větších rozměrů s podlouhlým jehlicovitým tvarem (vyskytují se řídce, vznikají při nevhodných podmínkách slinování),
  - **typ  $f_1 + f_2$**  - nejčastěji se vyskytující strukturní složka představující smíšená zrna nesteréjné velikosti a tvaru,
- **fáze gama** (pojící kov - Co s malým množstvím rozpuštěného WC),
- **fáze eta** (nežádoucí, řídce se vyskytující fáze; jedná se o podvojný karbid  $W_3Co_3C$  s malým obsahem uhlíku),
- **grafit** (volný uhlík).

Větší množství hrubších zrn WC typu  $f_2$ , resp.  $f_3$  a přítomnost *eta*-fáze nebo grafitu je pro strukturu slinutého karbidu nežádoucí. Struktura slinutého karbidu (týká se všech typů, K, P i M) výrazně ovlivňuje jeho fyzikální a [mechanické vlastnosti](#)<sup>142</sup> (měrnou hmotnost, tepelnou vodivost, tvrdost, ohybovou a tlakovou pevnost, atd.). Velmi důležité je i rovnoměrné rozdělení velikosti zrn, ve [struktuře](#)<sup>205</sup> by se neměla současně vyskytovat jemná a hrubá zrna.

Typické struktury leptaných výbrusů (Murakami) slinutých karbidů typu WC-Co jsou uvedeny na následujících obrázcích (světelný mikroskop). [První obrázek](#)<sup>97</sup> představuje poměrně hrubozrnnou strukturu (většina zrn typu  $f_2$  má rozměry do 5,0  $\mu\text{m}$ , vyskytuje se zde malé množství zrn typu  $f_1$  pod 1,5  $\mu\text{m}$  a výjimečně i zrna typu  $f_3$  o velikosti 8  $\mu\text{m}$  a více) se zrn rovnoměrně rozptýlenými v matici pojícího kovu (Co), nevyskytují se zde žádné strukturní defekty - tvrdost materiálu 1140 HV při zatížení 300 N. Struktura na [druhém obrázku](#)<sup>97</sup> má podobnou zrnitost, navíc je zde v poměrně velkém množství přítomen volný uhlík - tvrdost materiálu 1170 HV (300 N). Struktura střední zrnitosti s převažujícími zrn typu  $f_2$  (většinou kolem 1,5  $\mu\text{m}$ , výjimečně 3÷5  $\mu\text{m}$ ) a poměrně velkým množstvím zrn typu  $f_1$  (do 0,8  $\mu\text{m}$ ) je uvedena na [třetím obrázku](#)<sup>97</sup> - bez strukturních defektů, tvrdost materiálu 1220 HV (300 N). Slinutý karbid s nejjemnější strukturou je uveden na [čtvrtém obrázku](#)<sup>97</sup> (převažují zrna typu  $f_1$  a  $f_2$  s rozměry do 0,8  $\mu\text{m}$ , v malém množství se vyskytují zrna  $f_2$  velikosti 2,5  $\mu\text{m}$ , výjimečně zrna  $f_2$  velikosti 5  $\mu\text{m}$ ) - bez strukturních defektů, tvrdost 1580 HV (300 N).

Slinuté karbidy skupiny P jsou tvořeny základní soustavou WC-TiC-Co a obsahují obvykle tyto strukturní složky:<sup>97</sup>

- **fáze  $\alpha$**  - tuhý roztok karbidu wolframu v karbidu titanu (WC je v TiC rozpuštěn dokonale, zrna mají zaoblený tvar a žlutohnědou barvu):
  - **fáze  $\alpha_1$**  - homogenní nebo mírně nehomogenní tuhý roztok tvořící souvislé řetězce, prostoupené nerozpuštěnými zrn WC,
  - **fáze  $\alpha_2$**  - tuhý roztok bohatý na karbid titanu, tvořící tmavé ostrůvky uvnitř řetězců fáze  $\alpha_1$ ,
  - **fáze  $\alpha_3$**  - fáze stejného složení jako  $\alpha_1$ , tvoří však nesouvislé řetězce kulatých tvarů (je nežádoucí, protože porušuje souvislost řetězců tuhého roztoku),
  - **fáze  $\alpha_k$**  - jeví se jako drobné kroužky způsobené oxidy, nitridy nebo jinými nečistotami ve výchozích surovinách),
- **zrna WC** (zbývající ostrohranná zrna WC světle šedé až namodralé barvy, která se nerozpustila v TiC),
- **fáze gama** (pojící kov - Co s malým množstvím rozpuštěného WC),

- **fáze eta**, (vyskytuje se řídce ve středu destiček s nehomogenním materiálem, je to typická fáze z podsyčených slinutých karbidů skupiny P, která je v podstatě tuhým roztokem všech složek),
- **grafit** ([volný uhlík](#), může způsobovat [pórovitost](#)).

Větší množství fází  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  nebo *eta*, je pro strukturu slinutého karbidu nežádoucí.

V materiálech s větším hmotnostním obsahem TiC než 25 % se nevyskytují zrna WC a i při nižším obsahu TiC je poměrné množství kubických karbidů mnohem větší, než by se dalo očekávat vzhledem k nízkému hmotnostnímu podílu TiC. Tuto skutečnost lze vysvětlit tak, že WC může být ve velkém objemu (až 70 % hmotnosti) rozpuštěn v TiC, zatímco TiC a TaC jsou v karbidu wolframu úplně nerozpustné. TiC a TaC mají shodnou kubickou mřížku a jeden ve druhém se rozpouštějí úplně. Proto kulatá zrna, která jsou vidět ve struktuře těchto SK, jsou zrna karbidů s kubickou mřížkou, ve které jsou obsaženy atomy kovů Ti, Ta a W a jeden atom uhlíku na každý atom kovu.

Snímky leptaných výbrusů (Murakami) slinutých karbidů typu WC-TiC-Co jsou uvedeny na následujících obrázcích, ve všech případech je struktura materiálu tvořena ostrohrannými zrny WC a většinou nesouvislými řetězci tuhého roztoku karbidu wolframu v karbidu titanu (fáze  $\alpha_3$ ). Nejhrubší zrno má struktura na [prvním obrázku](#)<sup>97</sup> (tvrdost materiálu 1390 HV - 300 N), jemnější zrno struktura na [druhém obrázku](#)<sup>97</sup> (tvrdost 1390 HV - 300 N), nejjemnější struktura je na [třetím obrázku](#)<sup>97</sup> (tvrdost 1400 HV - 300 N). Nesouvislé řetězce tuhého roztoku TiC-WC svědčí o vysoké rychlosti ochlazování z vyšší slinovací teploty a mohou nepříznivě ovlivnit řezné vlastnosti sledovaných materiálů.

Mimo světelného mikroskopu lze strukturu slinutých karbidů sledovat i pomocí elektronového řádkovacího mikroskopu (EŘM), většinou v režimu sekundárních (SEI), případně odražených elektronů (BEI - **B**ack **S**cattered **I**mage). Tento mikroskop je sice mnohem nákladnější než světelný, ale nevyžaduje tak náročnou přípravu vzorků - umožňuje analýzu morfologie broušených a leštěných povrchů bez leptání, i analýzu morfologie lomových ploch, nebo dokonce ploch bez jakékoli předchozí úpravy.

[Obrázek](#)<sup>97</sup> v režimu SEI (základní snímek a detail) dokumentuje leštěný, neleptaný výbrus hrubozrného slinutého karbidu typu WC-Co, bez strukturních defektů, [další obrázek](#)<sup>97</sup> (režim SEI) leštěný, neleptaný výbrus slinutého karbidu typu WC-TiC-Co, ve kterém se vyskytují póry větších i menších rozměrů. Na tomto obrázku lze zřetelně rozeznat ostrohranná zrna WC a souvislé řetězce zaoblených zrn tuhého roztoku (W,Ti)C.

Struktura slinutého karbidu typu WC-Co se střední zrnitostí a poměrně výraznou pórovitostí (póry velkých i malých rozměrů) je dokumentována na [prvním obrázku](#)<sup>97</sup> (a - základní snímek, b - detail, c -  $WLa$ , d -  $CoK\alpha$ ), struktura jemnozrného slinutého karbidu, opět typu WC-Co, s nízkou pórovitostí, je uvedena na [druhém obrázku](#)<sup>97</sup> (a - základní snímek, b - detail, c -  $WLa$ , d -  $CoK\alpha$ ). Srovnání snímků plošného rozložení charakteristického rentgenového záření wolframu  $WLa$  a zejména kobaltu  $CoK\alpha$  u prvního a druhého obrázku potvrzuje vyšší homogenitu slinutého karbidu s jemnějším zrnem WC. Vzorky byly před analýzou broušeny a leštěny (nebyly leptány), snímky plošného rozložení charakteristického rentgenového záření W a Co odpovídají vždy detailním snímkům (b).

Mimo broušených vzorků lze strukturu slinutých karbidů posuzovat též podle snímků [lomových ploch](#)<sup>97</sup> (EŘM, režim SEI) - obrázek dokumentuje lomové plochy slinutých karbidů Pramet G1.1 (WC-Co, „a“), S2 (WC-TiC-Co, „b“), H1 (WC-Co, „c“) a H10 (jemnozrný WC-Co, „d“). Jak je vidět, lomové plochy umožňují velmi dobře posoudit zrnitost jednotlivých vzorků SK a potvrdit tak výrobcem deklarovanou homogenní a jemnozrnou strukturu u slinutého karbidu H10.

Neupravený původní povrch břitových destiček (vzorky byly pouze očištěny v ultrazvukové čističce s acetonovou náplní) slinutých karbidů Pramet G1.1 (obr.a s detailem na obr.b) a H1 (obr.c s detailem na obr.d) je dokumentován [dalšími snímky](#)<sup>97</sup>, pořízenými pomocí ERM (režim SEI). Uvedené snímky potvrzují, že i v případě minimální úpravy povrchu vzorků lze posoudit jak velikost, tak tvar jednotlivých tvrdých částic slinutého karbidu.

#### 2.2.4.2. Vlastnosti SK typu WC-Co

Vlastnosti WC-Co velmi závisí na jeho konečném složení a struktuře. Malé odchylky od ideálního obsahu uhlíku způsobují tvorbu grafitu nebo ternární sloučeniny. Obě tyto fáze jsou obvykle nežádoucí a způsobují degradaci mechanických vlastností a řezného výkonu. Aby byly vyrobeny požadované sloučeniny s optimálními vlastnostmi, musí být obsah uhlíku udržován v úzkých mezích. Jsou všeobecně známé dva typy  $\eta$  (eta) fáze -  $M_{12}C$  ( $Co_6W_6C$ ) s konstantním složením a  $M_6C$ , jejíž složení se může měnit v rozsahu od  $Co_{3,2}W_{2,8}C$  do  $Co_2W_4C$ . Eta fáze  $M_6C$  je v rovnováze s tekutou fází a v průběhu slinovacího procesu může nukleovat a růst. Nejenže zvyšuje křehkost struktury nahrazováním pojiva, ale též snižuje efektivní příspěvek WC k pevnosti struktury. Fáze  $M_{12}C$  se tvoří v tuhém stavu (při ochlazování) ve formě malých zrn rozptýlených v matici a proto tolik nezvyšuje křehkost.<sup>251</sup>

Základní vlastnosti slinutých karbidů na bázi WC-Co jsou uvedeny v tabulkách č.2.19 a 2.20, vlastnosti slinutých karbidů vybraných výrobců ([Ceratizit](#), [Iscar](#), [Kennametal](#), [Mitsubishi](#), [Pramet Tools](#); [Sandvik Coromant](#): řezné nástroje, nástroje na obrábění dřeva, tvářecí nástroje, průtažnice; [Seco](#), [Toshiba Tungaloy](#), [Walter](#) a [Widia](#)) jsou uvedeny v kapitole č.7 (Přílohy), velmi podrobně se jimi zabývá Brookes<sup>16</sup>.

Tab.2.19 Složení a vlastnosti slinutých karbidů WC-Co<sup>97</sup>

Složení [hm. %]		Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrdost		Pevnost v ohybu [MPa]	Pevnost v tlaku [MPa] <sup>4)</sup>	Modul pružnosti v tahu [GPa] <sup>1)</sup>	Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Součinitel délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	Měrný odpor [μΩ cm]
WC	Co		[HRA]	[HV]						
100	-	15,7	92÷94	1800÷2000	300÷500	3000	722	122	5,7 ÷ 7,2	53
97	3	15,1÷15,2	90÷93	1600÷1700	1000÷1200	5900	670	88		
95,5	4,5	15,0÷15,1	90÷92	1550÷1650	1200÷1400	5800	640	84	3,4(0÷300°C) 4,1(300÷600°C)	
94÷94,5 <sup>1)</sup>	5,5÷6	14,8÷15,0	90÷91	1500÷1600	1600÷1800	5000	620	80	3,6(0÷300°C) 4,6(300÷500°C)	20
94÷94,5 <sup>2)</sup>	5,5÷6	14,8÷15,0	91÷92	1600÷1700	1400÷1600	5500	630 <sup>2)</sup>	80	5	21
91	9	14,5÷14,7	89÷91	1400÷1500	1500÷1900	4800	590	75		
90	10	14,3÷14,5	88,5÷90,5	1350÷1450	1550÷1950	4700	585	71		
89	11	14,0÷14,3	88÷90	1300÷1400	1600÷2000	4600	580	67	3,8(0÷300°C) 4,8(300÷600°C)	18
87	13	14,0÷14,2	87÷89	1250÷1350	1700÷2100	4500	560	59		
85	15	13,8÷14,0	86÷88	1150÷1250	1800÷2200	3900	540		6	
80	20	13,1÷13,3	83÷86	1050÷1150	2000÷2600 <sup>3)</sup>	3400	500		4,7(0÷300°C) 6,2(300÷600°C)	
75	25	12,8÷13,0	82÷84	900÷1000	2000÷2800 <sup>3)</sup>	3200	470		5,0(0÷300°C), 6,7(300÷600°C)	
70	30	12,3÷12,5	80÷82	850÷950	1800÷3000 <sup>3)</sup>	3000	440			
-	100	8,7		125÷250	700÷1200		180	71	5,1	14

Pozn.: 1) hrubozrnná fáze WC, 2-4 μm; 2) jemnozrnná fáze WC, 0,5-2,0 μm;

3) výrazně závisí na velikosti zrna a změnách v obsahu uhlíku; 4) střední hodnoty

Tab.2.20 Složení a vlastnosti slinutých karbidů podle rozdělení ISO <sup>97,188</sup>

Označení	Složení [%]			Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrdoost [HV]	Pevnost v ohybu [MPa]	Pevnost v tlaku [MPa]	Modul pruž- nosti v tahu [GPa]	Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Součinitel délkové roz- tažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]
	WC	TiC+TaC <sup>1)</sup>	Co							
P01.2	30	64	6	7,2	1800	750	3500			
P01.3	51	43	6	8,5	1750	900	4200	460	17	7,5
P01.4	62	33	5	10,1	1750	1000	4100	480	17	7,5
P02	33	59	6		1650	800	5100	440		7,5
P03	32	56	12		1500	1000	5250	430		8,0
P04	62	33	5		1700	100	5250	500		7,0
P05	77	18	5	12,2	1700	1100	4300			6,0
P10	63	28	9	10,7	1600	1300	4600	530	29	6,5
	55	36		5200						
P15	71	20	9		1500	1400	5100	530		6,5
P20	76	14	10	11,9	1550	1500	4800	540	34	6,0
P25	71	20	9	12,4	1450	1750	4800	550	42	6,0
P30	82	8	10	13,1	1500	1700	5000	560	59	5,5
P40	75	12	13	12,7	1400	1900	4900	550	59	5,5
P50	68	15	17	12,5	1300	2100	4000	520	54	
M10	84	10	6	13,1	1750	1350	5000	580	50	5,5
M15	81	12	7		1550	1550	5500	570		5,5
M20	82	10	8	13,4	1550	1600	5000	570	63	5,5
M30	81	10	9	14,4	1450	1800	4800	550	63	5,5
M40	79	6	15	13,6	1300	2100	4400	540	67	6,0
K01	92	4	4	15,0	1800	1200	5900	670	84	4,5
K03	92	4	4		1800	1200	6200	630		5,0
K05	91	3	6	14,5	1750	1400	5900	650	80	5,0
	92	2	6			1350	6000	630		
K10	92	2	6	14,8	1600	1500	5700	630	80	5,0
K20	93	1	6	14,8	1550	1700	5200	620	80	5,0
	92	2	6			5500				
K30	90	1	9	14,4	1450	1900	4700	580	71	5,3
	93	---	7		1400	2000	4600	600		5,0
K40	87	1	12	14,2	1300	2100	4500	570	67	5,5
	88	---	12			2200		580		

Vlastnosti slinutých karbidů WC-Co (i dalších typů) závisí mj. i na velikosti zrna tvrdé fáze, kterou lze ovlivnit např. použitím výchozích prášků s velmi jemnou zrnitostí. Takto vyrobené „nanostrukturní“ slinuté karbidy kombinují vysokou tvrdost a vysokou houževnatost. Sun<sup>210</sup> se svými spolupracovníky připravil nanokrystalické kompozitní prášky WC-10Co-0,8VC-0,2Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (hm.%) se střední velikostí zrna kolem 25 nm unikátní technikou kulového mletí, s proměnlivou rychlostí rotace a opakujícím se oběhem po 32 minutách. Porovnání vlastností slinutých karbidů vyrobených z nanokrystalických prášků a běžných SK uvádí tabulka č. 2.21.

 Tab.2.21 Vlastnosti běžných a nanostrukturních SK typu WC-Co <sup>210</sup>

Složení materiálu [hm.%]	Technika slinování		Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrdoost [HRA]	Ohybová pevnost [MPa]	Koercitivní síla [kA m <sup>-1</sup> ]	Zrnitost [nm]
WC-10Co-0,8VC-0,2Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Rychlé vysokoteplotní lisování, 1300 °C	5 min.	14,30	93,7	2585	33,3	400
		15 min.	14,47	93,6	2746	34,5	250
WC-10Co	Vakuové slinování		14,50	87,4÷88,2	2280	20,0	hrubá
	Vakuové slinování + HIP		14,43	93,3	3100	35,8	jemná

### 2.2.4.2.1. Fyzikální vlastnosti

#### Měrná hmotnost

Měrná hmotnost tohoto typu SK je poměrně vysoká (12,3 až 15,2 g cm<sup>-3</sup>), vzhledem k vysoké měrné hmotnosti karbidu wolframu (dáno vysokou měrnou hmotností wolframu), s narůstajícím obsahem kobaltu klesá. Skutečná měrná hmotnost je nižší než [teoretická](#)<sup>240</sup>, v důsledku zbytkové pórovitosti slinutého výrobku, která nikdy nejde zcela odstranit. Nežádoucí přísady a strukturní složky (např. grafit) rovněž snižují měrnou hmotnost. Měrnou hmotnost lze stanovit metodou dvojího vážení (na vzduchu a ve vodě) pomocí speciálních [vah](#)<sup>20</sup>.

#### Tepelná vodivost

U prakticky využívaných slinutých karbidů (obsah Co do 30%) je tepelná vodivost jen málo závislá na obsahu kobaltu a pohybuje se v rozmezí 50-105 W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Pokud pojivová fáze mimo kobaltu obsahuje i nikl, hodnoty tepelné vodivosti klesají - viz přílohy, slinuté karbidy firmy Widia (GTD: 35 W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, GTR: 16 W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Ve srovnání s mědí mají SK asi třetinovou tepelnou vodivost ve srovnání s rychlořeznými oceli jsou hodnoty tepelné vodivosti u slinutých karbidů WC-Co zhruba 2÷3krát vyšší.

[Tepelná vodivost](#)<sup>80</sup> klesá s narůstající teplotou, vyšší hodnoty vykazují materiály s hrubším zrnem (grafy na pravé straně obrázku ukazují relativně velký pokles tepelné vodivosti s klesající velikostí zrn WC). Nižší tepelná vodivost má příznivý vliv na tepelné zatížení nástroje, protože vznikající teplo je ve větší míře odváděno obrobkem. Na druhé straně nižší tepelná vodivost  $\lambda$  snižuje odolnost proti teplotním šokům podle vztahu:<sup>80</sup>

$$O_T = \frac{(1-\nu) \cdot \lambda \cdot \sigma_b}{\alpha \cdot E}, \quad (2.38)$$

kde  $\nu$  je Poissonovo číslo,  $E$  je modul pružnosti v tahu,  $\sigma_b$  je ohybová pevnost a  $\alpha$  je součinitel délkové roztažnosti. Výpočty ukázaly, že u submikrometrových a ultrajemných slinutých karbidů je pokles  $\lambda$  zcela kompenzován vyšší ohybovou pevností a neprojevují se u nich žádné nevýhody vyplývající z nízké odolnosti proti teplotním šokům.

Tab.2.22 Měrná tepelná vodivost slinutých karbidů WC-Co <sup>142</sup>

Teplota [°C]	$\lambda$ [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]							
	6 hm.% Co			9 hm.% Co		15 hm.% Co		20 hm.% Co
	J	H	VH	J	H	J	H	J
500	68,9	68,3	76,3	70,4	83,4		72,5	
550	67,6	69,0	75,3	68,6	80,4	65,1	71,8	63,8
600	66,7	68,8	72,5	68,4	77,4	68,8	68,6	62,5
650	66,0	68,6	71,2	66,8	74,5	63,1	67,0	61,6
700	64,8	68,0		64,7		62,6		61,4

Zrnitost: J - jemná, H - hrubá, VH - velmi hrubá

#### Délková roztažnost

Součinitel délkové roztažnosti závisí na obsahu kobaltu (např. při nárůstu obsahu Co z 3 na 30 % se jeho hodnota zvětší téměř dvakrát) a je nižší než u ocelí (~50 % hodnoty pro martenziticko feritické oceli, 25 % hodnoty pro austenitické oceli)<sup>142</sup>. Konkrétní hodnoty se podle tabulek č.2.19 a 2.20 a hodnot udávaných výrobcí (viz přílohy) pohybují v rozmezí 3,4÷7,1 [10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>].



## Elektrická vodivost

Hodnota měrného odporu se mění se změnou obsahu kobaltu, tato změna ale není nijak velká. Konkrétní hodnoty se pohybují v rozmezí 17,0 až 24,3  $\mu\Omega$  cm.<sup>97</sup>

## Magnetické vlastnosti

Magnetické vlastnosti slinutých karbidů jsou podmíněny přítomností feromagnetické složky - kobaltu. Měřením magnetického syčení lze u slinutého výrobku měřit nejen obsah pojiva, ale i prokázat přítomnost nežádoucí *eta*-fáze (magnetické syčení klesá, protože část kobaltu z pojiví fáze přechází do *eta*-fáze která je nemagnetická).

Další magnetická vlastnost, [koercitivní síla](#)<sup>142</sup>, je dána stavem napjatosti kobaltové fáze, který závisí zejména na stupni disperze této fáze (čím jemnější jsou jednotlivé oblasti pojiva, tím tenčí jsou jeho vrstvy - koercitivní síla roste). Hodnoty koercitivní síly mohou být i pomocným ukazatelem pro stanovení velikosti zrna karbidické fáze WC, protože rozměry oblastí pojiví fáze (při konstantním obsahu Co) závisí též na velikosti zrn WC, mezi nimiž se rozprostírají. Metoda hodnocení zrnitosti karbidické fáze prostřednictvím měření koercitivní síly je výhodná zejména pro průmyslovou praxi, protože je rychlá a nedochází při ní k porušení slinutého výrobku.

Hodnoty koercitivní síly se pro konkrétní materiály pohybují obvykle v rozsahu<sup>97</sup> 10,7÷24,0 kA m<sup>-1</sup>.

### 2.2.4.2.2. Mechanické vlastnosti

#### Tvrdość

Tvrdość slinutých karbidů typu WC-Co závisí zejména na obsahu [kobaltu a velikosti zrna](#)<sup>240</sup> karbidické fáze (nejvyšší tvrdość mají materiály s jemnozrnnou strukturou a nízkým obsahem Co - [obr.1](#)<sup>80</sup>, [obr.2](#)<sup>34</sup>). Ve srovnání s rychlořeznými oceli mají tyto slinuté karbidy mnohem vyšší tvrdość, která se pohybuje v rozsahu 80,0÷93,6 HRA nebo 780÷1850 HV (častěji jsou užívány jednotky dle Vickersse - HV). Některé dnešní konkrétní materiály dosahují i vyšších hodnot tvrdości (např. Sandvik Coromant DC03 a DZ05: 1900 HV, PN90: 1950 HV, viz přílohy).

Protože slinuté karbidy jsou užívány převážně za vysokých teplot, patří mezi jejich nejdůležitější vlastnosti zejména závislost tvrdości na teplotě. S narůstající teplotou tvrdość slinutých karbidů WC-Co poměrně rychle [klesá](#)<sup>142</sup> (menší intenzitu poklesu lze pozorovat u struktur s jemnějším zrnem), přesto ale stále zůstává v oblasti pracovních teplot řezného nástroje mnohem vyšší, než je tvrdość rychlořezných ocelí. Submikrometrové a ultrajemnozrnné [slinuté karbidy](#)<sup>80</sup> si zachovávají velmi dobrou tvrdość až do teplot 800÷900 °C.

#### Pevnost v ohybu

Pevnost v ohybu u SK typu WC-Co roste s rostoucím [obsahem kobaltu](#)<sup>80</sup>, u některých hrubozrnných materiálů může mít maximum ([obr.1](#)<sup>142</sup>, [obr.2](#)<sup>34</sup>) při obsahu 16-18% Co a s dalším růstem obsahu Co klesá. Z hlediska [velikosti zrna](#)<sup>142</sup> má pevnost v ohybu pro každý obsah Co obvykle maximum při konkrétní zrnitosti, u struktur s velikostí zrna menší i větší její hodnota klesá (čím vyšší je obsah kobaltu, tím menší je rozměr zrna, při kterém dosahuje pevnost v ohybu svého maxima). Podobně jako tvrdość, s rostoucí teplotou [výrazně klesá](#)<sup>142</sup> i pevnost v ohybu, s větší intenzitou u materiálů s vysokým obsahem kobaltu. Ohybovou pevnost lze [zvýšit](#)<sup>142</sup> aplikací metody HIP (vysokoteplotní izostatické lisování), [výrazněji](#)<sup>142</sup> se vliv HIP projeví u materiálů s jemnějším zrnem.

Podle tabulek č.2.19 a 2.20 se u slinutých karbidů typu WC-Co mění pevnost v ohybu (zejména v závislosti na obsahu kobaltu) v rozsahu 1000÷3000 MPa. Dnešní konkrétní materiály jednotlivých výrobců dosahují vyšších hodnot ohybové pevnosti, v rozsahu 2000÷4700 MPa, (viz přílohy).

### **Pevnost v tlaku**

Ve srovnání s jinými technickými materiály mají slinuté karbidy WC-Co mnohem vyšší pevnost v tlaku. Podobně, jako další mechanické vlastnosti, i pevnost v tlaku závisí zejména na obsahu pojiva (klesá s jeho rostoucím obsahem) a velikosti zrna karbidické tvrdé fáze (vyšší hodnoty vykazují jemnozrnné materiály). Údaje o hodnotách tlakové pevnosti v tabulkách č.2.19 a 2.20 mají pro daný druh SK rozsah 3000÷6000 MPa. Dnešní konkrétní materiály jednotlivých výrobců dosahují mnohem vyšších hodnot tlakové pevnosti, v rozsahu 3100 až 8000 MPa, (viz přílohy).

Podobně jako ostatní mechanické vlastnosti, i [tlaková pevnost klesá](#)<sup>142</sup> s narůstající teplotou, při překročení teploty 800 °C pod hodnotu 3000 MPa.

### **Pevnost v tahu**

Jednoosá technika měření tahové pevnosti slinutých karbidů je velmi obtížná, protože se jedná o materiály s vysokou křehkostí a nízkou tažností. Proto je k dispozici jen málo konkrétních literárních údajů, které jsou navíc velmi obecné (např., že mez pevnosti v tahu tvoří asi 50÷56 % hodnoty meze pevnosti v ohybu)<sup>97,142</sup>. Konkrétní hodnoty tahové pevnosti uvádějí u svých materiálů pouze někteří výrobci, např. japonská firma Toshiba Tungaloy a to v rozsahu 1200÷2750 MPa (viz přílohy).

Pro získání uspokojivých hodnot tahové pevnosti SK lze použít modifikované těleso pro ohybovou zkoušku. Výsledky naznačují, že materiály s obsahem 6÷11 hm.% Co a velikostí zrn WC od 1,2 do 4,0 μm mají pevnost v tahu v rozmezí 2200÷2600 MPa. Tyto hodnoty jsou vyšší, než často citované hodnoty, založené na přepočtech ohybové pevnosti.<sup>142</sup>

### **Modul pružnosti v tahu a smyku**

Slinuté karbidy WC-Co mají obvykle vysoký modul pružnosti v tahu (např. ve srovnání s rychlořeznými oceli téměř trojnásobný), s rostoucím obsahem kobaltu jeho hodnota [klesá](#)<sup>142</sup>. Vyšší hodnoty *E* vykazují materiály s jemnozrnnou strukturou, s rostoucí teplotou modul pružnosti v tahu [mírně klesá](#)<sup>97</sup>.

Modul pružnosti v tahu se pro daný druh SK pohybuje podle tabulek č.2.19 a 2.20 v rozmezí 440÷670 GPa, které je prakticky shodné s rozmezím pro konkrétní slinuté karbidy jednotlivých výrobců. Modul pružnosti ve smyku dosahuje u konkrétních materiálů hodnot 170÷270 GPa.<sup>16</sup>

### **Lomová houževnatost**

Lomová houževnatost  $K_{IC}$  je definována jako kritická hodnota součinitele intenzity napětí v okamžiku nestabilního šíření trhliny a je mírou odolnosti tělesa s definovanou trhlinou proti křehkému porušení. Hodnotu  $K_{IC}$  lze stanovit z veličin naměřených při Vickersově zkoušce tvrdosti podle vztahu:<sup>97</sup>

$$K_{IC} = \frac{0,203 \cdot H_V \cdot (u/2)^{1/2}}{(c/u)^{3/2}} \quad [\text{MPa m}^{1/2}], \quad (2.39)$$

kde je:  $H_V$ [MPa] tvrdost,  $u$ [m] délka úhlopříčky vtisku,  $c$ [m] celková délka centrální trhliny.

Lomová houževnatost slinutých karbidů typu WC-Co roste s narůstajícím obsahem kobaltu, zvětšující se střední délkou volné trajektorie pojiva a s rostoucí [velikostí zrn WC](#)<sup>34</sup>. Při daném obsahu pojiva je pro vysokou houževnatost, při zachování požadované tvrdosti, výhodná struktura s kontinuální tenkou vrstvou pojiva kolem zrn WC (minimalizuje lomy podél slabých hranic WC/WC).<sup>251</sup> Až do teplot 500÷700 °C (závisí na typu SK) zůstává lomová houževnatost konstantní, po překročení těchto hodnot prudce narůstá).<sup>97</sup> Slinuté karbidy (všech typů) mají ve srovnání s kovovými materiály na bázi Fe nižší lomovou houževnatost (konstrukční oceli  $K_{IC} = 30\div 140 \text{ MPa m}^{1/2}$ , šedá litina  $K_{IC} = 10\div 25 \text{ MPa m}^{1/2}$ ), její hodnoty uvádějí výrobci pouze výjimečně.

Únavové trhliny se v materiálech WC-Co šíří preferenčně po hranicích sousedících zrn a dále po fázových hranicích zrno - pojivo. S rostoucí velikostí zrna roste střední tloušťka vrstvy kobaltové fáze a klesá rychlost šíření trhlín, protože v houževnatém pojivu se trhliny šíří do větší vzdálenosti; v jednotlivých velkých zrnech WC se mohou objevit i transkrystalické trhliny. Se vzrůstajícím obsahem Co roste citlivost materiálu na tvoření trhlín, protože se zvyšuje jejich hustota (počet trhlín na jednotku délky), rychlost šíření trhlín klesá. Když únavová trhlina dosáhne mezivrstvy pojiva, může se dále šířit ve třech různých směrech.<sup>97</sup>

- po fázové hranici zrno - pojivo (jde o energeticky nejpříznivější případ, přičemž hnací síla šíření trhliny klesá, pokud odklon směru šíření od směru teplotního gradientu roste,
- v nejkratším směru přes mezivrstvu pojiva, protože v pojící fázi je nahromaděna dostatečná zásoba dislokací, nutných pro šíření trhliny,
- ve směru teplotního gradientu přes pojící fázi (jde o nejnepříznivější případ, protože mřížkové poruchy ve slinutém stavu jsou v tomto směru nejmenší).

Lom v systémech WC/Co s vysokým obsahem kobaltu nastává zejména v důsledku tvárného lomu Co prostřednictvím nukleace a spojování dutin. Jak již bylo uvedeno, existují i další lomové mechanismy a to lom podél rozhraní WC/Co, dekoheze po hranicích zrn WC (interkrystalický lom) a transkrystalický lom přes zrna WC. Tyto mechanismy působí zejména v materiálech s nízkým obsahem kobaltu, kde mají zrna WC těsnější uspořádání. Byl pozorován i vliv směstnanosti kostry WC na lomovou houževnatost. Při měření lomové houževnatosti se trhlina v dané rovině snadno rozšiřuje podél relativně slabých hranic WC/Co a WC/WC a konečný lom je přednostně řízen velikostí neporušených oblastí Co před špičkou trhliny. Protože energie dekoheze WC/WC a lomová energie na rozhraní WC/Co jsou nižší než lomová energie absorbovaná tvárným lomem pojiva, lze tvárné porušení Co považovat za hlavní mechanismus, prokazující odolnost materiálu proti šíření lomu.<sup>251</sup>

Vlastnosti slinutého karbidu mají rozhodující vliv na jeho použití. Houževnatost, tvrdost a odolnost proti opotřebení mají velmi často shodný význam, v některých případech jsou nejdůležitější vlastnosti za vysokých teplot. Vzájemné ovlivnění vybraných vlastností je velmi důležitým údajem pro uživatele. [První obrázek](#)<sup>142</sup> uvádí obecnou závislost lomové houževnatosti slinutých karbidů WC-Co na tvrdosti, [druhý obrázek](#)<sup>142</sup> uvádí závislosti lomové houževnatosti na vysokoteplotní tvrdosti při teplotě 800 °C pro vybrané SK a cermety. Nejlepší výsledek vykazuje SK typu WC-Co, kterému se přibližuje cermet s vysokým obsahem dusíku a homogenní optimalizovanou strukturou.

### **2.2.4.3. Vlastnosti SK typu WC-TiC-Co**

Základní vlastnosti slinutých karbidů na bázi WC-TiC-Co jsou uvedeny v tabulkách č.2.20 a 2.23, vlastnosti konkrétních materiálů této skupiny od vybraných výrobců jsou uvedeny v přílohách. Velmi podrobné údaje o vlastnostech SK typu WC-TiC-Co uvádí ve své publikaci Brookes<sup>16</sup>.

### 2.2.4.3.1. Fyzikální vlastnosti

#### Měrná hmotnost

Měrná hmotnost slinutých karbidů tohoto typu závisí zejména na obsahu TiC (vzhledem k tomu, že jeho měrná hmotnost,  $4,9 \text{ g cm}^{-3}$  je mnohem nižší než měrná hmotnost WC,  $15,7 \text{ g cm}^{-3}$ ) a samozřejmě též na obsahu kobaltu (při nárůstu objemu těchto strukturních složek měrná hmotnost klesá). Proto je rozsah hodnot uvedených v tabulkách č.2.20 a 2.23 velmi široký, od  $5,2$  do  $14,7 \text{ g cm}^{-3}$  (u konkrétních materiálů v přílohách a zejména v publikaci<sup>16</sup> je tento rozsah mnohem užší a to  $10,2 \div 15,0 \text{ g cm}^{-3}$ ). Podobně, jako u SK typu WC-Co, je skutečná měrná hmotnost v důsledku zbytkové pórovitosti a přítomnosti grafitu a dalších příměsí nižší než teoretická.

Tab.2.23 Složení a vlastnosti slinutých karbidů WC-TiC-Co<sup>97</sup>

Složení [hm. %]			Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrdot		Pevnost v ohybu [MPa]	Pevnost v tlaku [MPa] <sup>D</sup>	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Součinitel délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	Měrný odpor [μΩ cm]
WC	TiC	Co		[HRA]	[HV]						
94	1	5	14,5÷14,7	90÷91	1500÷1600	1400÷1600	5600	630	80	5	20
87,5	2,5	10	14,0÷14,2	89÷90	1400÷1500	1600÷1800	4600	570	67		
84,5	2,5	13	13,7÷13,8	87÷89	1300÷1400	1800÷2000	4500	550	63	5,5	23
86	5	9	13,2÷13,4	89÷91	1450÷1550	1500÷1600	4600	590	63	5,5	25
82	5	13	12,8÷13,0	88÷90	1350÷1450	1600÷1800					
82	10	8	11,8÷12,0	90÷91	1500÷1600	1500-1700			33		
78	14	8	11,1÷11,3	90÷91	1550÷1650	1300÷1400	4200	540	34	6,2	44
78	16	6	11,0÷11,2	90÷91,5	1600÷1700	1100÷1250	4300	520	38	6	43
76	16	8	10,9÷11,1	90÷91	1550÷1650	1200÷1300			29	6	
69	25	6	9,6÷9,8	91÷92	1650÷1750	900÷1100			21	7	65
61	32	7	8,7÷9,0	92÷93	1650÷1750	800÷1000	4100	420	17		
34	60	6	6,5÷6,8	92÷93	1750÷1850	700÷800	3800	380	13	7,5	77
10	84	6	5,2÷5,4	92÷93	1850÷1900	600÷700	3600	360		7,9	85

Pozn.: 1) střední hodnoty

#### Tepelná vodivost

Je nižší, než u slinutých karbidů typu WC-Co a klesá s rostoucím obsahem karbidu titanu (tuhý roztok TiC-WC má nižší tepelnou vodivost ve srovnání s WC). Tepelná vodivost SK s obsahem 15% TiC je zhruba stejná, jako u rychlořezné oceli a asi poloviční ve srovnání s odpovídajícím SK typu WC-Co, při vysokém obsahu TiC (30÷60%) mají slinuté karbidy WC-TiC-Co nižší tepelnou vodivost než rychlořezné oceli.

Hodnoty tepelné vodivosti pro konkrétní materiály v publikaci<sup>16</sup> se pohybují v rozmezí  $15$  až  $90 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , což velmi dobře koresponduje s hodnotami uvedenými v tabulce č.2.23 ( $13$  až  $80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Někteří výrobci uvádějí u svých konkrétních materiálů i hodnoty vyšší, např.  $100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pro slinuté karbidy R1P a R4 firmy Sandvik Coromant (viz přílohy).

#### Délková roztažnost

S rostoucím obsahem TiC součinitel délkové roztažnosti mírně roste, rozmezí, které vyplývá z tabulky č.2.23 ( $5,5 \div 7,9 [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$ ) je ve srovnání s rozmezím pro slinuté karbidy typu WC-Co posunuto k vyšším hodnotám.

### **Elektrická vodivost**

Hodnota měrného odporu klesá s rostoucím obsahem karbidu titanu, podle tabulky č.2.23 se pohybuje v rozsahu 20-85  $\mu\Omega$  cm.

### **Magnetické vlastnosti**

Podobně jako u SK typu WC-Co, závisí koercitivní síla na velikosti oblastí pojící (feromagnetické) fáze a zrnitosti karbidické fáze. U slinutých těles se dvěma karbidickými fázemi o přibližně stejném objemu (týká se materiálů se středním obsahem TiC) jsou hodnoty koercitivní síly současně ovlivněny střední velikostí zrna obou fází, zrnitost karbidických fází nelze posuzovat jednotlivě (např. slitina s jemnozrnnou fází WC a hrubozrnnou fází TiC-WC může vykazovat stejnou koercitivní sílu, jako slitina s hrubozrnnou fází WC a jemnozrnnou fází TiC-WC). Ve slitinách s převládajícím podílem jedné z karbidických fází je koercitivní síla ovlivněna zejména zrnitostí této převládající fáze.

### **2.2.4.3.2. Mechanické vlastnosti**

#### **Tvrдость**

Tvrдость slinutých karbidů typu WC-TiC-Co je poněkud vyšší než tvrдость SK typu WC-Co (pokud jsou srovnávány materiály s přibližně stejným hmotnostním obsahem kobaltu) a jejich tvrдость roste s rostoucím obsahem TiC (při stejném hmotnostním obsahu Co). Pokud ale roste pouze objemový podíl této složky, klesá současně objemový podíl pojící fáze (v důsledku relativně nízké měrné hmotnosti karbidu titanu) a proto lze část nárůstu tvrđosti připsat na vrub poklesu objemu Co. Materiály uvedené v tabulkách č.2.20 a 2.23 mají tvrđost v rozsahu 1300÷1900 HV. Podobně jako u předchozího typu SK, i u materiálů typu WC-TiC-Co tvrđost s rostoucím obsahem Co a rostoucí teplotou (méně než u typu WC-Co) klesá.

#### **Pevnost v ohybu**

Při konstantním obsahu TiC roste pevnost v ohybu s rostoucím obsahem Co (výrazněji u materiálů s nižším obsahem TiC, tuto skutečnost lze vysvětlit vlastnostmi kubické fáze (W,Ti)C, jejíž podíl je v materiálech s vysokým obsahem TiC mnohem vyšší, než podíl hexagonální fáze WC). Při konstantním obsahu Co klesá ohybová pevnost s rostoucím obsahem. Slinuté karbidy WC-TiC-Co se srovnatelným obsahem kobaltu mají nižší ohybovou pevnost, než SK typu WC-Co. S rostoucí teplotou ohybová pevnost klesá, výrazněji u materiálů s nižším obsahem TiC.

#### **Pevnost v tlaku**

Roste s klesajícím obsahem kobaltu a karbidu titanu, rozsah hodnot v tabulkách č.2.19 a 2.23, 3500÷5600 MPa, je srovnatelný s hodnotami pevnosti v tlaku u slinutých karbidů typu WC-Co.

#### **Modul pružnosti v tahu**

Je poněkud nižší než u slinutých karbidů WC-Co, klesá s rostoucím obsahem karbidu titanu a kobaltu.

#### **Lomová houževnatost**

Na rozdíl od slinutých karbidů WC-Co nastává šíření trhlin ve slinutých karbidech typu WC-TiC-Co zejména v karbidické fázi. Tato skutečnost, spolu s vyšším stupněm dotyku



sousedících zrn, vysvětlují nižší houževnatost těchto materiálů ve srovnání s SK typu WC-Co se stejným obsahem kobaltu a stejnou velikostí zrna.

#### **2.2.4.4. Vlastnosti SK typu WC-TiC-TaC.NbC-Co**

Literární údaje o fyzikálních vlastnostech tohoto typu slinutých karbidů jsou velmi sporé a navíc jsou vztaheny k různému složení materiálu (obsah jednotlivých karbidických fází a pojiva). Proto nelze dané údaje systematizovat tak, aby vyjadřovaly konkrétní zákonitosti změn vlastností, zejména v souvislosti s obsahem TaC.NbC nebo jiných strukturních složek. Základní údaje jsou uvedeny v tabulkách č.2.20 a 2.24, údaje pro konkrétní materiály všech světových výrobců lze najít v literatuře<sup>16</sup>.

Tab.2.24 Složení a vlastnosti slinutých karbidů WC-TiC-TaC.NbC-Co<sup>97</sup>

Složení [hm. %]					Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrdość		Pevnost v ohybu [MPa]	Pevnost v tlaku [MPa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Součinitel délkové roztlačnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]
WC	TiC	1)	Co	2)		[HRA]	[HV]					
85	4	1	10	20	13,2÷13,4	89÷90	1350÷1450	1700÷1900		550	56	
83,5	4	6	6,5	60		90,5÷91,5	1550÷1650	1500÷1700				
81	5	5	9	50		89÷90	1350÷1400	1750÷1900				
80,5	5	5,5	9	52	13,1÷13,3	90÷91	1400÷1500	1700÷2000		560		
77	6,5	9	7,5	58	15,5÷12,7	91÷92	1550÷1650	1400÷1600			53	5,5
76	7,5	6,5	10	46	12,0÷12,2	89÷90	1350÷1450	1700÷2000	4500	520	47	6,0
74,5	13	4	8,5	24		90-91	1450÷1550	1550÷1650				
73,5	10	8	8,5	44	11,8÷12,0	90,5÷91,5	1450÷1550	1400÷1600				
72,5	10	8	9,5	44	11,7÷11,9	90÷91	1400÷1500	1500÷1750				
71,5	10	8	10,5	44	11,7÷11,8	89÷90	1350÷1450	1600÷1900				
70,5	13,5	7,5	8,5	36	11,1÷11,3	91÷92	1500÷1600	1300÷1500	4700	500	28	5,0
69,5	12,5	8	10	39	11,2÷11,4	90,5÷91,5	1450÷1550	1400÷1700				
69,5	18	5	7,5	22		90,5-91,5	1550÷1650	1300÷1400				
62	20	8	10	29	10,5÷10,7	91÷92	1500÷1650	1100÷1300	4000			
62	12	18	8	60	11,7÷11,9	91÷92	1600÷1700	1200÷1400	5100	630		
59	7	22	12	76	12,3÷12,5	89÷90	1300÷1400	1600÷1800				
59	12	18	11	60	11,4÷11,6	90÷91	1400÷1500	1300÷1500	4000	560		
50,5	38	5	6,5	12		91-92	1600÷1700	950÷1050				
50	30	10,5	9,5	26	8,7÷9,0	91÷92	1600÷1700	1000÷1200	3800	400	17	

#### **2.2.4.4.1. Mechanické vlastnosti**

##### **Tvrdość**

Je srovnatelná s tvrdostí slinutých karbidů předchozích dvou typů a má i podobnou závislost na obsahu kobaltu (klesá s jeho rostoucím obsahem), obsahu karbidu titanu (roste s jeho rostoucím obsahem) a teplotě (klesá<sup>142</sup> při jejím nárůstu, méně než u typu WC-Co). Změna obsahu TaC.NbC nemá významný vliv na tvrdost slinutého tělesa.

##### **Pevnost v ohybu**

Je srovnatelná s ohybovou pevností slinutých karbidů předchozích dvou typů, klesá s rostoucím obsahem TaC.NbC (pokud tento složený karbid nahrazuje pouze karbid wolframu

a nedochází přitom ke změně obsahu TiC ani Co - tab.2.25). S rostoucím obsahem kobaltu pevnost v ohybu roste, s narůstající teplotou klesá, s vyšší intenzitou u materiálů s vysokým obsahem Co a nízkým obsahem TaC.NbC.

Tab.2.25 Vliv obsahu TaC.NbC ve slinutých karbidech typu WC-TiC-TaC.NbC-Co na ohybovou pevnost <sup>97</sup>

Složení [hm. %]				Objem fáze TiC-WC-TaC.NbC v materiálu [%]	Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrdość [HRA]	Ohybová pevnost [MPa]
WC	TiC	TaC.NbC	Co				
74	15	5	6	66	10,98	90,5	1200
69		10		70	10,75		1100
64		15		75	10,59		1000
59		20		79	10,03	950	
54		25		83	9,80		90,0
24		55		93	8,96	89,5	700

### Pevnost v tlaku

Podobně, jako u předchozích typů slinutých karbidů, klesá s rostoucím obsahem pojící fáze (kobaltu), její hodnoty jsou obdobné.

### Modul pružnosti v tahu

Dosahuje podobných hodnot jako u slinutých karbidů typu WC-TiC-Co, s rostoucím obsahem kobaltu klesá.

#### 2.2.4.5. Vysokoteplotní izostatické lisování

Tuto technologii, i u nás často označovanou anglickou zkratkou HIP (**H**ot **I**sostatic **P**ressing), vyvinula firma Battelle Laboratory v USA v roce 1955 a byla používána pro tvarování, slinování, spojování a odstraňování defektů různých materiálů (kovů, slinutých karbidů a keramiky).<sup>164</sup> Jde technologie izotropního (stejnoměrného, všesměrového) stlačování a zhutňování zpracovávaného materiálu za vysokých teplot, která pro přenos teploty i tlaku využívá vysokotlaký plyn. Materiál, který se má dodatečně zhutnit, je umístěn ve slinutém stavu do tlakové nádoby<sup>140</sup>, v jejímž vnitřním prostoru je zabudována grafitová pec nebo topná tělesa. Vyměnitelné břitové destičky mohou být umístěny na grafitových podložkách<sup>18,143</sup>. Tlaková nádoba se naplní plynem pod určitým tlakem, který při ohřátí v souladu s obecnou stavovou rovnicí plynů stoupne na požadovanou hodnotu (podle potřeby až 120÷300 MPa, výdrž na tlaku asi 60 minut). Jako tlakový plyn je používán argon nebo ve zvláštních případech hélium.

V průběhu zhutňovacího procesu HIP dochází k poklesu makro i mikropórovitosti. Během naplňování pórů probíhá v podstatě tlakově řízený přenos pojící fáze, při němž v pórech zaplněných pojivem dochází (převážně difúzními procesy) k vytvoření kostry karbidické fáze. Tyto teplotně a časově závislé pochody rozpouštění a opětovného vylučování probíhají během procesu v celé struktuře, v okolí pórů zaplněných pojivem přednostně ve směru vytvořeného koncentračního spádu. Póry jedinými defekty, které lze v průběhu HIP odstranit,

na ostatní defekty nemá tento proces vliv (někdy jsou defekty touto metodou dokonce vyvolávány, např. nárůst počtu velkých částic při hrubnutí zrna).

Mimo snížení pórovitosti má proces HIP vliv zejména na zvýšení ohybové pevnosti součástí (včetně snížení rozptylu jejích hodnot), zvýšení meze únavy a za určitých podmínek i na zvýšení pevnosti v tlaku. Nárůst hodnoty ohybové pevnosti je relativně vyšší u SK s nižším obsahem Co (počet pórů i jejich velikost jsou vyšší u SK s nižším obsahem Co a proto je vliv eliminace pórů na ohybovou pevnost vyšší). Snížení pórovitosti má též za následek zlepšení kvality povrchu zpracovávaných předmětů. Zpracování metodou HIP může zvýšit hodnotu lomové houževnatosti  $K_{IC}$  (závisí na zpracovávaném materiálu), zvyšuje se i mez únavy materiálu.<sup>97</sup>

Pokud je plášť pece z grafitu, dochází v procesu HIP k přímé difúzi uhlíku z tohoto pláště do povrchové vrstvy slinutého karbidu. Difúze je intenzivnější u SK s hrubším zrnem a vyšším obsahem kobaltu. Obsah uhlíku v povrchové vrstvě narůstá a tvrdost vrstvy klesá. Když množství difundovaného uhlíku překročí jistou hranici, objevuje se v mikrostruktuře povrchové vrstvy slinutého karbidu volný grafit, který výrazně snižuje její tvrdost i pevnost. Negativní vliv grafitových pecí lze vyloučit jejich povlakováním vrstvou  $Al_2O_3$ , AlN (nevýhodou je možnost difúze Al do povrchu SK, kde nahrazuje uhlík), nebo užitím kovových plášťů (Mo).

V případě, že argonový plyn je znečištěn dalšími plyny, dochází k oduhličení a tvorbě *eta*-karbidu (znečištění  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ), nitridaci (znečištění  $N_2$ ), nebo nauhličení povrchové vrstvy SK (znečištění  $CO$ ,  $CH_4$ ). Tloušťka ovlivněné vrstvy bývá obvykle menší než 100  $\mu m$ . Celkové množství nečistot musí být udrženo pod hranicí 5 ppm (5  $mg\ kg^{-1}$ ), aby byly spolehlivě vyloučeny jejich případné nepříznivé vlivy.

Hlavní výhody metody HIP:<sup>97</sup>

- rovnoměrná hustota, velmi blízká teoretické hodnotě,
- odstranění pórovitosti,
- zvýšení odolnosti proti únavě,
- zlepšení vlastností v creepu,
- zvýšení houževnatosti a odolnosti proti rázovému namáhání,
- snížení rozptylu vlastností,
- jemnozrnná struktura,
- možnost zhutnění prášků, které jsou jinak obtížně zpracovatelné,
- možnost výroby kompozitních součástí,
- regenerace vadných částic,
- úspora materiálu,
- výroba součástí v jejich konečném tvaru, bez potřeby dalšího opracování.

Podmínky pro vysokoteplotní izostatické lisování slinutých karbidů typu WC-Co:<sup>97</sup>

- **teplota** v rozmezí 1330÷1400 °C (musí být nad eutektickou teplotou, která má podle obsahu uhlíku pro daný druh SK rozsah 1298÷1357 °C),
- **tlak** 100÷150 MPa (může být i nižší - 50, 10, 5 MPa, s menším účinkem na nárůst ohybové pevnosti, zejména u tlaku 5 MPa; výsledky pro tlaky 10, 50 a 100 MPa jsou téměř shodné),
- **doba trvání procesu** 1÷2 hodiny (podle některých pramenů je doba procesu HIP pro SK typu WC-Co delší, 4÷8 hodin při tlaku 0,4÷3,0 MPa).

Hlavní parametry zařízení pro vysokoteplotní izostatické lisování od finské firmy Elatec:<sup>97</sup>

- hmotnost vsázky 75÷1200 kg (jedná se o 6 různých pecí),
- velikost pracovní komory [mm] (šířka x výška x hloubka) od 250x250x500 (náplň 75 kg) do 610x610x1220 (náplň 1200 kg),
- tlak 3, 6, nebo 10 MPa,
- teplota až 2000 °C.

Základní parametry zařízení HIP od americké firmy [Bodycote](#) jsou uvedeny v tabulce č.2.26.

Tab.2.26 Parametry zařízení HIP firmy Bodycote

Označení	Rozměry D x L [mm]	Maximální teplota [°C]	Maximální tlak [MPa]
8"	184 x 305	2000	207
16"	381 x 1575	1340	104
16HP			310
38"	864 x 2515	1290	104
61"	1626 x 2540	1204	

### 2.3. POVLAKOVANÉ SLINUTÉ KARBIDY

Mezi nejdůležitější vývojové stupně v průmyslu slinutých karbidů během 20.století lze zařadit zavedení výroby vyměnitelných břitových destiček s tenkými povrchovými vrstvami TiC (1969). Technika výroby těžkotavitelných karbidů současným vyloučením obou komponentů z plynné fáze je známá již od roku 1890, kdy byly v USA dělány pokusy ve výrobě zářivek, jejichž účelem byla ochrana žhavicího vlákna těžkotavitelnou sloučeninou (smyslem povlakování bylo zvýšení svítivosti). Ačkoli byl výzkum v oblasti povlakování ve dvacátých a třicátých letech minulého století velmi intenzivní, nepodařilo se připravit povlaky s technickou využitelností.

V roce 1950 použil německý podnik Metallgesellschaft AG znovu tuto metodu pro vytvoření otěrvzdorných povlaků na oceli. Výzkum byl úspěšný a již v roce 1952 vedl k první sérii patentovaných aplikací v dané oblasti, patent povlakování slinutých karbidů vrstvou TiC byl jmenovanou firmou přihlášen v roce 1959. Povlakování se tak stalo velmi významnou metodou zlepšení vlastností zejména u vyměnitelných břitových destiček pro řezné nástroje. Obecné možnosti současných povlakovacích technologií, s ohledem na vzájemnou kombinaci podkladového materiálu a druhu povlaku, vyjadřuje tabulka č.2.27 a je z ní zřejmé, že největšího pokroku bylo dosaženo právě v oblasti povlakování slinutých karbidů (dnes jsou SK navíc běžně povlakovány i vrstvami diamantu).

Tab.2.27 Možné kombinace materiálů podklad - povlak <sup>97</sup>

Podklad	Povlak				
	Kovy	Nitridy	Karbidy	Oxidy	Boridy
Keramika, sklo	○	●	○	●	
Slinuté karbidy	○	●	●	●	●
Ocelové slitiny	●	●	●		○
Neželezné slitiny	○	○			●
Uhlík, diamant	○	●	○		○
Těžkotavitelné kovy	○	○	○		○
Pozn.: ● - již užíváno, ○ - ve vývoji					

První povlakované břitové destičky ze slinutého karbidu pro obrábění se na trhu objevily koncem 60.let 20.století (materiál GC125 firmy Sandvik Coromant, povlak TiC, tloušťka vrstvy 4÷5 μm). Brzy nato byly vyvinuty povlaky typu TiN a TiCN, povlaky Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> přišly na trh v polovině 70.let. Povlaky byly vytvářeny metodou CVD (Chemical Vapour Deposition - chemické napařování - viz kap. 2.3.1.2 - patentovanou Hintermannem, Rupertem a Swedlerem, pracovníky laboratoře LSRH ve Švýcarsku) jako jedno i vícevrstvé, povlak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vyžadoval vytvoření mezivrstev (např. TiC), aby byla zlepšena adhezní pevnost mezi povlakem a podkladem. Povlaky PVD (Physical Vapour Deposition - fyzikální napařování) se objevily na začátku 80.let. Nejužívanějším povlakem PVD byl jednovrstvý TiN, získaný metodou reaktivní iontové implantace (kap. 2.3.1.1.3).

Původně postačovalo několik typů povlaků jako konkurence jiným nástrojovým materiálům, v současnosti je z hlediska uspokojování rostoucích požadavků každoročně vyvíjeno a zdokonalováno mnoho nových druhů povlakovaných slinutých karbidů pro různé řezné aplikace. Jednotlivé materiály se navzájem liší druhem povlaku, kombinací vrstev, tloušťkou povlaku, metodou povlakování, substrátem, atd. Pro konkrétní aplikaci řezného nástroje s povlakovanou břitovou destičkou (obráběný materiál, řezné podmínky) je velmi důležitá správná kombinace všech uvedených faktorů, protože zejména na této skutečnosti závisí efektivnost jeho užití.

Obvykle se uvádějí tyto vývojové stupně povlakovaných slinutých karbidů:<sup>97</sup>

- **1. generace:** Jednovrstvý povlak (téměř výhradně TiC) s tloušťkou asi 6 μm a špatnou soudržností podkladu a povlaku (tato nepříznivá vlastnost byla způsobena nedokonalou technologií výroby, kdy mezi podkladem a povlakem docházelo k tvorbě křehkého *eta*-karbidu). Při obrábění takovými nástroji proto rychle docházelo k odlupování povlaku, což vedlo k znehodnocování nástroje.
- **2. generace:** Jednovrstvý povlak (TiC, TiCN, TiN) bez *eta*-karbidu na přechodu podklad - povlak. Zdokonalení technologie výroby umožnilo vytvořit vrstvy povlaků o větší tloušťce (7 až 10 μm), bez nebezpečí jejich odlupování při funkci nástroje. K této generaci patřily např. povlakované slinuté karbidy Pramet, typ 015 P, 020 P nebo jeden z prvních povlakovaných SK firmy [Sandvik Coromant](#)<sup>97</sup> (broušený a leštěný řez břitovou destičkou - podklad P35, povlak TiC, ERM, základní obrázek „a“ v režimu SEI, obrázky plošného rozložení charakteristického rentgenového záření: b-WLα, c-TiKα, d-CoKα). Do druhé generace lze zařadit i slinutý karbid [P20](#) s povlakem TiC.
- **3. generace:** Vícevrstvý povlak (dvě až tři, případně i více vrstev) s ostře ohraničenými přechody mezi jednotlivými vrstvami. Řazení vrstev odpovídá jejich vlastnostem tak, že jako první jsou na podklad obvykle nanášeny vrstvy s lepší přilnavostí k podkladu, které mají relativně nižší odolnost proti opotřebení a jako poslední jsou nanášeny vrstvy, které nemusí mít dobrou přilnavost k podkladu (dobrá přilnavost k předchozí vrstvě vyplývá z procesu výroby), ale požaduje se od nich zejména vysoká tvrdost a odolnost proti opotřebení a [oxidaci za zvýšených teplot](#)<sup>134</sup>. Nejčastěji bývají jednotlivé vrstvy řazeny v tomto pořadí (od podkladu k povrchu): TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC-TiN, TiC-TiCN-TiN, TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN.

Analýza jednoho z prvních povlaků třetí generace je uvedena na [obrázku](#)<sup>97</sup> (povlak TiC+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na substrátu typu P, broušený a leštěný řez břitovou destičkou). Základní snímek „a“ byl pořízen pomocí ERM v režimu odražených elektronů (BEI - Backscattered Electron Image - tento režim lépe rozlišuje jednotlivé strukturní složky podkladu - bílá, ostrohranná zrna WC a šedá, zaoblená zrna (W,Ti)C - i vrstvy povlaku, neumožňuje ale tak velké hodnoty zvětšení jako režim SEI). Obrázky b÷e dokumentují plošné rozložení charakteristického rentgenového záření wolframu WLα-b, titanu TiKα-c, kobaltu CoKα-d a hliníku AlKα-e, obrázek „f“, zachycuje morfologii povrchu očištěné ale jinak neupravené vrstvy povlaku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (režim SEI).



Broušený a leštěný řez břitovou destičkou Sandvik Coromant GC015 (podklad WC-TiC-Co, povlak TiC+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je uveden na [obrázku](#)<sup>97</sup> (EŘM, režim SEI). povrch jeho povlaku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (očistěný, neupravený) je na obrázku č.33a (EŘM, SEI).

Na [obrázku](#)<sup>97</sup> je broušený, leštěný a leptaný řez břitovou destičkou, na jejímž povrchu lze zřetelně rozeznat pětivrstvý povlak 3. generace včetně mezivrstev, které oddělují první vrstvu povlaku od podkladu a dalších povlakových vrstev (světelný mikroskop).

Povlaky této generace mají např. slinuté karbidy Kennametal ([obr.1](#)<sup>151</sup>: substrát s gradientní strukturou, pojící mezivrstvu v povlaku tvoří oxidy titanu, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; [obr.2](#): osm vrstev), [Korloy](#), [Kyocera CA5515](#)<sup>137</sup>, [Mitsubishi UE6010-20](#)<sup>155</sup>, [Pramet Tools 5026](#)<sup>110</sup> (TiN+TiCN+TiN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiN), Sandvik Coromant (řada [GC3000](#)<sup>110</sup> s gradi-entním substrátem a MTCVD povlakem TiCN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, řada [GC4000](#) s gradientním substrátem a povlakem TiCN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiN, [GC4225](#) s gradientním substrátem a povlakem TiCN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - vrstva TiCN je nanášena metodou MTCVD), [Toshiba Tungaloy T9005](#)<sup>110</sup>, [Widia](#)<sup>110</sup> (TiN+(Ti,HF)CN, TiN+TiCN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrCN, TiN+Zr<sub>0,61</sub>Ti<sub>0,39</sub>CN, TiN+TiCN+kompozit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>, TiN+ZrCN/ZrO<sub>2</sub>).

- **4. generace:** Speciální vícevrstvý („multivrstvý“, [obr.1](#)<sup>6</sup>, [obr.2](#)<sup>37</sup>, [obr.3](#)<sup>202</sup> - tvrdost 3000 HV<sub>0,05</sub>, [obr.4](#)<sup>202</sup> - tvrdost 2800 HV<sub>0,05</sub>, [obr.5](#)<sup>39</sup> - porovnání různých typů povlaků) povlak (velmi často i více než 10 vrstev a mezivrstev), s méně či více výraznými přechody mezi jednotlivými vrstvami (užívají se stejné materiály povlaků jako u 3. generace). Multivrstvé povlaky jsou vyráběny je pomocí cíleného řízení atmosféry v povlakovacím zařízení, podle potřeb technologického postupu povlakování. K jejich velkým výhodám lze přiřadit i schopnost odklánět a zpomalovat [šíření trhlin](#) od povrchu povlaku k substrátu. Tato schopnost mají i [povlaky](#) s nanokrystalickou strukturou a s vysokým zbytkovým tlakovým napětím.

Za povlaky 4. generace jsou považovány též **diamantové** ([obr.1](#)<sup>170</sup>, [obr.2](#)<sup>170</sup>, [obr.3](#)<sup>153</sup>, [obr.4](#)<sup>153</sup>, [obr.5](#)<sup>213</sup>, [obr.6](#)), **nanokompozitní** (povlak tvořený dvěma nebo více složkami, které jsou vzájemně nerozpustné, přitom alespoň jedna složka musí být krystalická<sup>122</sup>, [obrázek](#)<sup>39</sup>, [video](#)), **gradientní** [obr.1](#)<sup>39</sup>, [obr.2](#)<sup>180</sup>), **supermřížkové** (povlaky, u kterých je základní vrstva opakována s tak krátkou periodou, aby byla vytvořena jednotná mřížka, která difraktuje při rentgenovém nebo elektronovém záření, jednotlivé složky povlaku nesmí být krystalické<sup>23</sup>, [obr.1](#)<sup>38</sup>, [obr.2](#)<sup>252</sup>) a „**inteligentní**“ povlaky (např. pro vyhodnocování [opotřebení nástroje](#)<sup>110</sup>), v budoucnosti se k nim přiřadí i povlaky z **kubického nitridu boru** (na křemíkovém substrátu: [obr.1](#)<sup>249</sup>, [obr.2](#)<sup>254</sup> - povrch povlaku, [obr.3](#)<sup>243</sup> - na substrátu ze slinutého karbidu: [obr.4](#)<sup>200</sup>).

Do této generace patří např. povlakované slinuté karbidy [Ceratizit CTC1135](#)<sup>110</sup> a Sandvik Coromant [GC2025](#)<sup>110</sup> nebo povlaky [Marwin MT](#)<sup>92</sup>, Marwin SI (nanokrystalický kompozit TiAlSiN) firmy SHM, s.r.o. Šumperk a povlak ZX<sup>21</sup> japonské firmy Sumitomo Electric. Tento povlak (celkem 2000 vrstev) obsahuje střídající se vrstvy TiN (kubická struktura, tvrdost 2000 HV) a AlN (supermřížková kubická struktura). AlN vytvořený při nízkých teplotách má hexagonální strukturu s tvrdostí pouze 1200 HV, ale v povlaku ZX jej „supermřížkový“ efekt nutí přijmout vysokoteplotní kubickou strukturu. Při periodě střídání vrstev 1,25 nm dosahuje efektivní tvrdost multivrstvého povlaku hodnotu až 4000 HV. Mimo vysoké tvrdosti má povlak ZX i výjimečně hladký povrch (při obrábění zlepšuje drsnost povrchu obrobené plochy).

Důležité mezníky ve vývoji tvrdých povlaků jsou shrnuty v tabulce č.2.28, která dokumentuje zcela zřejmé úsilí snížit teplotu tvorby tvrdých povlaků a zlepšit jejich vlastnosti, zejména zvýšit tvrdost a odolnost proti oxidaci. Odolnost proti oxidaci by měla být zvýšena až na hodnotu přibližně 1000°C, s ohledem na teploty ohřevu řezného nástroje při obrábění vysokými řeznými rychlostmi.

Tab.2.28 Důležité stupně ve vývoji tvrdých povlaků <sup>159</sup>

Povlak	Materiál	Tvrdość [GPa]	Charakteristika
Jednovrstvý	TiN, TiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21, 28, 21	CVD při teplotě kolem 1000 °C na substrátech SK
	TiN, TiC	21, 28	PVD při teplotě ≤ 550 °C na ocelových substrátech
Multivrstvý	TiC/TiB <sub>2</sub>		Kolem 10 <sup>3</sup> mezifázových hranic TiC/TiB <sub>2</sub>
Jednovrstvý	c-BN	50	Chemická rozpustnost boru v železe
	diamant	90	Vysoká chemická aktivita k železu
	TiAlN		Odolnost proti oxidaci až do 800 °C
	DLC	65	Amorfni fáze
	CN <sub>x</sub>	50÷60	Substechiometrická struktura (x=0,20÷0,35)
Supermřížkový	TiN/VN, TiN/NbN, atd.	~50	Supermřížková perioda 5÷10 nm
Jednovrstvý	nc-MN/α-nitrid		~32
	nc-MN/M		
	Ti <sub>0,4</sub> Al <sub>0,6</sub> N	Nanokompozit, odolnost proti oxidaci až do 950 °C	

Podle tvrdosti jsou povlaky obvykle děleny do dvou skupin: <sup>159</sup> tvrdé povlaky s tvrdostí <40 GPa a supertvrde povlaky s tvrdostí >40 GPa. Ve srovnání s velkým počtem tvrdých povlaků lze do skupiny supertvrde povlaků zahrnout pouze několik materiálů - kubický nitrid boru, DLC (**D**iamond **L**ike **C**arbon - „uhlík jako diamant“, uhlík podobný diamantu, diamantový uhlík, uhlík s vlastnostmi diamantu - amorfni uhlík, který nevykazuje signál rentgenové difrakce, který by bylo možné připsat diamantu, ale má fyzikální vlastnosti jako diamant), amorfni nitrid uhlíku (a-CN<sub>x</sub>) a polykrystalický diamant.

Supermřížkové povlaky jsou nanometrické multivrstvy, složené ze dvou různých materiálů, které se střídají se supermřížkovou periodou (např. celková tloušťka vrstvy dvou materiálů se pohybuje v rozsahu 5÷10 nm). Jednotlivé dvojvrstvy těchto povlaků mohou být tvořeny kovy, nitridy, karbidy nebo oxidy různých materiálů, nebo kombinací jedné vrstvy kovu, nitridu, karbidu nebo oxidu a druhé vrstvy jiného kovu. Podle složení dvojvrstvy mohou být supermřížkové povlaky rozděleny do pěti skupin: <sup>159</sup>

1. kovové supermřížky,
2. nitridové supermřížky,
3. karbidové supermřížky,
4. oxidové supermřížky,
5. nitridové, karbidové nebo oxidové supermřížky / kovové supermřížky.

Experimentálně bylo prokázáno, že kovové supermřížky vykazují relativně nízkou tvrdost. Naproti tomu jednokrystalové nitridové supermřížky lze zařadit do skupiny supertvrde materiálů s tvrdostí 45 až 55 GPa, např. TiN/VN, 56 GPa; TiN/(V<sub>0,6</sub>Nb<sub>0,4</sub>)N, 41 GPa; TiN/NbN, 51 GPa; TiN/Nb, 52 GPa; TiN/CN<sub>x</sub>, 45÷55 GPa; ZrN/CN<sub>x</sub>, 40÷45 GPa; TiN<sub>x</sub>/C-N, 20÷50 GPa. Celková tvrdost supermřížkového povlaku je tedy vyšší než je tvrdost materiálu jednotlivých složek (např. H<sub>TiN/NbN</sub>≈52 GPa, H<sub>TiN</sub>=21 GPa, H<sub>NbN</sub>=14 GPa). Toto zvýšení tvrdosti je velmi složitým jevem. Nehledě k tomu existuje několik modelů, které vysvětlují multivrstvé zpevnění. Shinnův model uvádí, že pro zvýšení tvrdosti supermřížkového povlaku je nezbytné, aby se hodnoty modulů pružnosti materiálů dvou vrstev navzájem lišily a že koherentní napětí na fázovém rozhraní dvou vrstev má minimální účinek. <sup>159</sup> Model Chua a Barnetta je založen na omezeném pohybu dislokací uvnitř jednotlivých vrstev povlaku, i mezi nimi. Nejvyšší tvrdosti je podle tohoto modelu dosaženo v případech, kdy materiály dvou vrstev mají rozdílné hodnoty modulu pružnosti ve smyku a hranice mezi vrstvami jsou ostré. <sup>159</sup>

Zcela nové vlastnosti vykazují nanokrystalické materiály s velikostí zrna ≤10 nm. Chování těchto materiálů je určeno zejména procesy probíhajícími v hraničních oblastech, protože počet atomů v zrnech je srovnatelný nebo menší než počet atomů v těchto oblastech. Za těchto podmínek neexistují dislokace, protože hranice zrn brání jejich tvorbě a hraniční

oblasti hrají rozhodující roli při deformaci materiálu. Nový mechanismus deformace, označovaný jako kluz po hranicích zrn, nahrazuje dislokační aktivitu, která je převládajícím procesem deformace konvenčních materiálů. Všechny tyto skutečnosti vedou k novým, unikátním vlastnostem nanokrystalických materiálů. V případech, kdy velikost zrna klesne pod 5 nm lze vzít v úvahu atomární síly v materiálu a očekávat tvorbu nanokrystalických subatomárních struktur. Nanokrystalické materiály lze připravit pouze pomocí takových metod, které současně zajistí vysokou rychlost nukleace a nízkou rychlost růstu zrn. Toho lze snadno dosáhnout pokud budou tyto materiály vyráběny ve formě povlaků. Nejvhodnější metodou pro nanášení nanokrystalických povlaků je magnetronové naprašování.<sup>159</sup>

V současné se aplikují jak jednovrstvé, tak i vícevrstvé povlaky, podle různých způsobů a podmínek obrábění. Různé materiály povlaků mají různé fyzikální<sup>261</sup> i mechanické vlastnosti (tvrdost<sup>38</sup>, koeficient tření<sup>181</sup>), které významně ovlivňují jejich odolnost proti opotřebení<sup>152</sup> při aplikacích pro řezné nástroje. Nejvyšší tvrdost karbidu titanu a karbidu hafnia je důvodem jejich výborné odolnosti proti opotřebení na hřbetě. Co se týče odolnosti proti opotřebení na čele, mají TiN a HfN vyšší entalpii tvorby než TiC a HfC a tedy i vyšší odolnost proti opotřebení na čele (např.  $\Delta G_{\text{TiN}} = -336,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{\text{TiC}} = -183,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>152</sup>. Dvousložkové kombinace HfN a HfC mají podobné vlastnosti jako TiN a TiC, ale jejich tepelná stabilita je lepší.

Tab.2.29 Obecné porovnání vlastností základních povlakových materiálů

Hodnocení	Chemická stabilita	Odolnost proti oxidaci	Tvrdost	Tvrdost za tepla
<p>Nejllepší</p> <p>↑↑</p> <p>Špatná</p>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	TiAlN	TiAlN	TiCN	TiAlN
	TiN	TiN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiN
	TiCN	TiCN	TiAlN	TiCN
	TiC	TiC	TiN	TiC

TiC je nejtvrďší (tab.2.29) a má největší odolnost vůči abraznímu opotřebení, naproti tomu TiN je měkčí a proto méně ořezuvzdorný, ale je termodynamicky stabilní a odolný proti tvorbě výmolu na čele nástroje. Oxid hlinitý, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vykazuje nejvyšší ořezuvzdornost při vysokých teplotách, tedy při vysokých řezných rychlostech. Proto má vícevrstvá technologie velký význam pro optimální kombinaci požadovaných vlastností povlakovaných destiček.

Prakticky na všechny materiály pro řezné nástroje (slinuté karbidy, cermety, řezná keramika, v menším rozsahu i kubický nitrid boru) lze dnes nanést povrchovou vrstvu tvrdých a ořezuvzdorných povlaků. V souladu s vývojem na konci 80.let minulého století jsou pro tento účel nejčastěji používány vícevrstvé povlaky třetí nebo čtvrté generace. K původním materiálům pro jednotlivé vrstvy (TiC, TiN, TiCN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) přibývají postupně další nové materiály, jako např. AlCrN, AlTiN<sup>134</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub><sup>110</sup>, B<sub>4</sub>C<sup>246</sup>, CN<sub>x</sub>, CrB<sub>2</sub><sup>47</sup>, CrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, CrN<sup>180</sup>, CrAlN, HfC, HfN, HfO<sub>2</sub>, MgO, Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub><sup>47</sup>, SiO<sub>2</sub>, TaC, TaCN, TaN, TiAlN (obr.1<sup>202</sup>, obr.2<sup>134</sup>, obr.3<sup>63</sup>), TiAlON, TiAlSiN (obr.1<sup>134</sup>, obr.2<sup>37</sup>), TiAlVN, (Ti,Cr)CN, (Ti,Hf)CN<sup>110</sup>, TiN/NbN, TiN/TaN, TiSiAlN, TiZrN, TiO<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub> (obr.1<sup>95</sup>, obr.2<sup>8</sup>, obr.3<sup>8</sup>), Ti<sub>2</sub>N, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrC, ZrCN<sup>110</sup>, (Zr,Ti)CN<sup>110</sup>, ZrO<sub>2</sub>, ZrCN/ZrO<sub>2</sub><sup>110</sup>, ZrN<sup>95</sup>, WB<sup>47</sup>, některé z nich se ale prozatím nedostaly do stadia sériové výroby a praktického užití. Významnou roli při zvyšování výkonů řezných nástrojů hrají i tzv. lubrikační povlakové vrstvy, např. MoS<sub>2</sub> (mřížka<sup>124,162,171</sup>, struktura<sup>260</sup>), WC/C<sup>167</sup>, vytvořené metodou PVD. Jejich nejdůležitější funkcí je výrazně snížit tření mezi čelem nástroje a odcházející třískou (nižší tepelné zatížení nástroje se pak projeví ve zvýšení jeho trvanlivosti). Finální řezivost nástroje je závislá též na volbě vhodného substrátu břitové destičky, typu povlaku a jeho tloušťce a na depozičních podmínkách.

### 2.3.1. Metody povlakování

Povlakované slinuté karbidy jsou vyráběny tak, že na podklad z běžného slinutého karbidu typu K, P nebo M (v současné době jsou již povlaky většinou nanášeny na podkladové SK, vyrobené speciálně k tomuto účelu) se nanáší tenká vrstva materiálu s vysokou tvrdostí a vynikající odolností proti opotřebení (povlak ve formě tenké vrstvy má vyšší tvrdost i pevnost, než stejný homogenní materiál v jakékoli jiné formě). Tyto výhodné vlastnosti vyplývají zejména z toho, že povlakový materiál neobsahuje **žádné pojivo**, má o jeden i více řádů **jemnější zrnitost** a **méně strukturních defektů** a tvoří **bariéru** proti difúznímu mechanismu opotřebení nástroje. Vlastnosti povrchové vrstvy povlaku se významně podílejí na zaměsování [tvorby nárůstku](#) na břítu nástroje. Metody povlakování lze rozdělit do dvou základních skupin:

- metoda PVD (**Physical Vapour Deposition - fyzikální napařování**), která je charakteristická nízkými pracovními teplotami (pod 500 °C). Tato metoda byla původně vyvinuta pro povlakování nástrojů z rychlořezných ocelí (nízká teplota zaručuje, že nedojde k tepelnému ovlivnění nástroje), v posledním období dochází k velmi významnému rozvoji metod PVD a rozšiřování jejich aplikací také pro slinuté karbidy. Povlak je nejčastěji vytvářen:
  - napařováním (evaporation) - přímé, reaktivní, aktivované reaktivní, s asistencí iontového paprsku,<sup>215</sup>
  - napařováním (sputtering) - doutnavý výboj (stejnoseměrná nebo RF dioda, trioda, magnetron), iontový paprsek (jediný, dvojitý),<sup>215</sup>
  - iontovou implantací (ion-plating) - doutnavý výboj (stejnoseměrná nebo RF dioda, trioda, výboj v duté katodě, napařování), iontový paprsek (přímý iontový paprsek, iontový paprsek, skupinový iontový paprsek);<sup>215</sup>
- metoda CVD (**Chemical Vapour Deposition - chemické napařování z plynné fáze**), která probíhá za vysokých teplot (700÷1500 °C); tato metoda je hlavní metodou povlakování slinutých karbidů a může být realizována ve třech variantách:
  - tepelně indukovaná,
  - plazmaticky aktivovaná,
  - elektronově indukovaná (paprsek elektronů),<sup>215</sup>
  - fotonově indukovaná (např. laserem).

Tab.2.30 Porovnání metod PVD a CVD<sup>23</sup>

Charakteristika	PVD		CVD
	Napařování	Napařování	
Mechanismus tvorby materiálu povlaku	Tepelná energie	Přenos pohybové energie	Chemická reakce
Rychlost povlakování [ $\text{Å min}^{-1}$ ]	Může být velmi vysoká, až 750000	Nízká, s výjimkou povlaků z čistých kovů (např. 10000 u Cu)	Střední 200÷2500
Rovnoměrnost pokrytí	Špatná v přímočarém směru (ne při rozptylu plynu)	Dobrá, s nerovnoměrným rozložením tloušťky	Dobrá
Deponované částice	Atomy a ionty		Atomy
Energie deponovaných částic [eV]	Nízká, 0,1÷0,5	Vysoká, 1÷100	Může být vysoká u metody PACVD
Bombardování substrátu nebo povlaku	Běžně ne	Ano	Možné
Narušování povrchu rostoucího povlaku			Ano (otěrem)
Nanášení kovů	Ano		
Nanášení kovových slitin			
Nanášení těžkovitavitelných sloučenin			
Ohřev substrátu (externími prostředky)	Ano, běžně	Zpravidla ne	Ano

Napařovací a napařovací metody využívají různé techniky, pomocí kterých jsou pevné látky ze zdrojů povlakovacího materiálu převedeny do plynné fáze (odpařování, odprašování).

vání). K nejdůležitějším faktorům, které ovlivňují strukturu a vlastnosti deponovaného povlaku přitom patří způsoby vytváření plazmy a hodnoty energie iontů. Ionty a rychlé neutrální částice (bombardují povlak) mají různý účinek na vytváření povlaku, v závislosti na jejich energii<sup>23</sup>. Pro vytvoření souvislého povlaku by se energie elektronů měla pohybovat v rozsahu 10 až 10<sup>3</sup> eV a hustota elektronů v rozsahu 10<sup>12</sup> až 10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup>. K účinkům iontů a rychlých neutrálních částic patří:<sup>23</sup>

- tepelná aktivace kondenzujících složek, která zvyšuje jejich pohyblivost,
- chemická aktivace potřebná pro vytvoření sloučenin reakcí deponovaných složek (rozhodující vliv mají vybuzené částice),
- desorpce atomů nečistot, které se buď původně nacházely na povrchu substrátu, nebo byly přineseny v průběhu depozice,
- vytváření aktivovaných center (dávkovací chyby, strukturální a objemové vady),
- odprašování atomů nečistot,
- odprašování složek povlaku a po něm následující opětovná kondenzace, která napomáhá vyplňování mezer mezi jednotlivými ostrůvky povlaku a tím vytváří souvislý povlak s menší tloušťkou než při procesu bez bombardování částicemi,
- iontová implantace.

Zásadní kvalitativní změnu v technologii vytváření tenkých oteruvzdorných vrstev přinesla tzv. plazmaticky aktivované CVD metody (označení **PCVD**, nebo též **PACVD** - **Plasma CVD**, **PECVD** - **Plasma Enhanced CVD**, **MWPCVD** - **MicroWave Plasma CVD**, mikrovlnní plazmatická CVD metoda), která se od klasické CVD metody liší nízkými pracovními teplotami<sup>18,142</sup>, přičemž nemění její princip, tj. vytváření povlaku z plynné fáze. U metody PCVD jsou molekuly reaktivního plynu ionizovány plazmovým výbojem, který doutná v komoře reaktoru při tlaku 100÷300 MPa (výboj je vyvolán přiložením negativního pólu elektrického napětí na povlakovaný předmět). Tím lze dosáhnout snížení teploty povlakování na hodnoty 400÷600 °C<sup>142</sup>, Bunshah<sup>23</sup> uvádí ještě nižší teplotu, a to 300 °C. První slinité karbidy s PCVD povlakem TiN uvedla na trh firma Widia v roce 1989.<sup>175</sup>

Molekuly plynu jsou u metody PCVD rozkládány zejména neutrálními částicemi, radikály a ionty, generovanými srážkami elektronů. Hlavní roli přitom mají neutrální radikály a to ze dvou důvodů. Za první, disociační energie je u mnoha plynových molekul obvykle nižší než ionizační a proto je rychlost tvorby radikálů zpravidla vyšší než rychlost tvorby iontů. Za druhé, pozitivní ionty mohou být unášeny k jakémukoli povrchu a znovu se mísit s elektrony, zatímco neutrální radikály mají větší šanci zůstat v plazmě a prodloužit tak dobu své existence. I když ionty všeobecně příliš nepřispívají procesu vytváření povlaku, ty ionty, které dopadají na povrch substrátu v průběhu růstu povlaku výrazně ovlivňují jeho vlastnosti. Protože jsou molekuly plynu namísto tepelné energie aktivovány prostřednictvím energetických elektronů, dochází ke snížení teploty reakce.<sup>23</sup>

Teplota substrátu má i v PCVD procesu důležitou roli, protože aktivační energie chemické reakce je získávána především z doutnavého výboje.<sup>23</sup> V průběhu růstu povlaku musí absorbované radikály difundovat do stabilních poloh, aby se staly součástí vznikajícího povlaku. Tento pohyb radikálů na povrchu substrátu je silně ovlivněn jeho teplotou. Při vyšší teplotě substrátu získávají radikály více energie a snadněji difundují do stabilních poloh, čímž vytvářejí hutnější povlak, zatímco při nižší teplotě je difúze bržděna a povlak má více defektů a tím i nižší hustotu. Teplota substrátu ovlivňuje také stechiometrii povlaku.

Další metodou, která je založena na principu snížení vysokých pracovních teplot CVD metody je tzv. **MTCVD** metoda (**M**iddle **T**emperature **C**hemical **V**apour **D**eposition - CVD za středních teplot). Na rozdíl od konvenční CVD technologie, kde teploty nanášení povlaků přesahují hodnoty 1000÷1040 °C, umožňuje technologie MTCVD nanášet povlaky z plynné



fáze za teplot podstatně [nižších](#)<sup>18,142</sup>, 700÷850 °C. Zatímco u metody CVD je používán plyný metan CH<sub>4</sub> (zdroj uhlíku) a čistý dusík, MTCVD metoda využívá jako vstupní sloučeninu acetonitril (CH<sub>3</sub>CN, zdroj dusíku), nebo též vysoce toxický a hořlavý metykyanid. Zdrojem titanu je u obou metod chlorid titaničitý (TiCl<sub>4</sub>). Povlaky TiC a TiN se z plynné fáze vylučují podle rovnice:<sup>142</sup>



### **2.3.1.1. Metoda PVD**

U [metody PVD](#) jsou povlaky vytvářeny za sníženého tlaku (0,1÷1,0 Pa) kondenzací částic (atomů, případně shluků atomů), které jsou uvolňovány ze zdroje částic (terčů, targetů) fyzikálními metodami - rozprašováním (urychlenými ionty Ar vytvářenými ve zkříženém elektromagnetickém poli) nebo odpařováním (indukčně, nízkonapěťovým obloukem, laserem nebo elektronovým paprskem), některé metody využívají i klasický odporový ohřev. Uvolněné částice jsou ionizovány, reagují s atmosférou komory, kterou tvoří inertní a reaktivní plyn (např. Ar a N<sub>2</sub>) a záporným předpětím (řádově ve stovkách voltů) jsou urychlovány k povrchu substrátu, kde se usazují ve formě tenké vrstvy homogenního povlaku (1÷5 μm, v atmosféře obsahující dusík se tvoří povlak TiN).

Vrstva povlaku je vytvářena z jednotlivých [dopadajících atomů](#)<sup>237</sup>. Atomy jsou na povrchu nejdříve zachyceny procesy sorpce (chemické nebo fyzikální), pohybují se po povrchu a potom jsou buď zachyceny trvalou vazbou, nebo zpětně uvolněny. Další dopadající atomy se díky pohyblivosti po povrchu mohou spojit vazbou s dříve zachycenými atomy a postupně tak vytvářejí izolované zárodky (jádra) a ostrůvky rostoucí vrstvy. Ty se potom spojují, až vytvoří souvislou vrstvu, která [dále roste](#)<sup>44</sup> a zvětšuje svou tloušťku.

K nevýhodám všech metod PVD patří relativně složitý vakuový systém a požadavek pohybovat povlakovanými předměty ([rotační držáky nástrojů](#)), aby bylo zaručeno rovnoměrné ukládání povlaku po celém jejich povrchu (tento požadavek souvisí s tzv. stínovým efektem, který u dané metody způsobuje, že na plochách, které neleží ve směru pohybu odpařovaných částic, se vytváří nedokonalá vrstva povlaku, případně se povlak vůbec netvoří). Mezi výhody lze zařadit možnost povlakování ostrých hran (tedy i tzv. „ostré“ ostří nástroje, s poloměrem zaoblení pod 20 μm).

#### **2.3.1.1.1. Naprašování**

Naprašování je depozice částic, oddělených z povrchu zdroje fyzikálním odprašovacím procesem. Obvykle probíhá ve vakuu nebo při nízkém tlaku plynu (< 0,7 Pa), kdy se odprašené částice dostanou na povrch substrátu bez kolize s molekulami plynu, v prostoru mezi zdrojem a substrátem. Může být prováděno i při vyšším tlaku (0,7÷2,0 Pa), kdy jsou odprašené nebo odražené částice terče „ohřívány“ srážkami s částicemi plynu předtím, než se dostanou na povrch substrátu.<sup>154</sup>

Touto metodou lze vytvářet tenké povlaky z těžkotavitelných materiálů bez požadavku ohřevu terče na vysokou teplotu, která je potřebná při odpařovacím procesu. Naprašovací zařízení sestává z katody (terč) vyrobené z materiálu, který má být nanášen, držáku substrátu, odprašovacího plynu, vakuové komory, čerpacího systému a zdroje energie. Doutnavý výboj vytvořený elektrickým polem hoří ve velmi zředěném inertním plynu (zpravidla argonu) ve vakuové komoře (10<sup>-2</sup> až 10<sup>-5</sup> Pa), která plní funkci anody. Nad záporně nabitým terčem (-500 až -1000 V) se výbojem udržuje argonová plazma, jejíž kladné ionty jsou elektrickým polem urychleny na terč a při dopadu z jeho povrchu v důsledku přenosu pohybové energie vyrážejí (odprašují) jednotlivé atomy nebo molekuly. Rozsah odprašovaných pevných látek je veliký, vyloučeny jsou jen látky s nízkou tenzí nasycených par za pokojové teploty. Je třeba rozlišo-

vat látky elektricky vodivé a elektricky nevodivé, ve druhém případě musí být zabráněno nabíjení terče použitím střídavého elektrického pole.<sup>237</sup> Doprovodnými jevy jsou sekundární emise elektronů a iontů, odraz nahodilých částic, emise záření, desorpce plynů, chemický rozklad, atd.<sup>48</sup> Rychlost eroze terče lze vyjádřit pomocí vztahu:<sup>23</sup>

$$R = 62,3 \cdot \frac{J \cdot S \cdot m_t}{\rho} \text{ [Å min}^{-1}\text{]}, \quad (2.41)$$

kde:  $J$  [mA cm<sup>-2</sup>] je proudová hustota iontů,  
 $S$  [atomy/iont] je výtěžnost naprašování,  
 $m_t$  [g] je atomová hmotnost,  
 $\rho$  [g cm<sup>-3</sup>] je měrná hmotnost materiálu terče.

Nejjednodušším systémem naprašování je **naprašování doutnavým výbojem rovinné diody** (Planar Diode Glow Discharge Sputter Deposition).<sup>23</sup> Tento systém se skládá z katody (terč) a anody (na ní je upevněn substrát), umístěných proti sobě na vzdálenost 50 až 100 mm. Terč, který je obvykle chlazený vodou, má dvě funkce - je zdrojem povlakovacího materiálu a zároveň zdrojem sekundárních elektronů, které udržují doutnavý výboj.

Proud výboje narůstá se zvyšujícím se napětím, čímž se zvyšuje též intenzita naprašování. Pokud však napětí překročí hodnotu 100 eV, nárůst proudu při není lineární (ve vztahu k napětí), protože s narůstající energií elektronů klesá příčný průřez ionizačního svazku. Intenzitu naprašování lze při daném napětí zvětšit zvýšením tlaku pracovního plynu (zvyšuje se počet iontů zachycovaných katodou). Při vysokém tlaku plynu ale intenzita naprašování klesá, protože plyn naprašované atomy rozptyluje.

Rychlost depozice je ovlivněna zejména hustotou výkonu na povrchu terče, velikostí erodované oblasti, vzdáleností mezi terčem a substrátem, materiálem terče a tlakem pracovního plynu (mezi některými faktory existuje vzájemná souvislost, např. mezi tlakem a hustotou výkonu). Optimální pracovní podmínky lze tedy získat ovládním parametrů, které zajistí maximální aplikovatelný výkon na terči, bez tvoření trhlin, sublimace nebo tavení. Mez maximálního výkonu lze zvýšit intenzivnějším chlazením terče (správná konstrukce chladicích kanálků) a zlepšením tepelné vodivosti na styku terče s podložkou.

I když je tato metoda v důsledku své jednoduchosti a relativní snadnosti výroby terče ze široké škály materiálů velmi často užívaná, má několik nedostatků, ke kterým lze zařadit nízkou rychlost depozice, ohřev substrátu v důsledku bombardování částicemi s vysokou energií a relativně malé povlakované plochy.

Účinnost ionizace poblíž terče lze u diodového naprašovacího procesu výrazně zvýšit využitím magnetického pole (**magnetronové naprašování**, Magnetron Sputter Deposition)<sup>23</sup>. U běžné rovinné diody jsou ionty generovány relativně daleko od terče a proto je pravděpodobnost, že ztratí svoji energii vůči stěnám komory vysoká. Navíc počet primárních elektronů, které dopadají na anodu (substrát) s vysokou energií, bez způsobení kolize, narůstá s klesajícím tlakem a proto účinnost ionizace klesá. Tyto ztráty elektronů nejsou kompenzovány emisí sekundárních elektronů, indukovaných dopadem iontů.

Magnetické pole s intenzitou několika set gaussů může tedy ovlivnit elektrony plazmy, ne však ionty. Elektrony, zachycené danou siločarou, mohou napříč magnetického pole postupovat směrem k anodě a podílet se na kolizích (většinou s atomy plynu). Pravděpodobnost, že budou zachyceny na stěnách komory nebo anodě bez kolize je proto velmi malá. V důsledku vysoké účinnosti uvedeného ionizačního mechanismu může být proces provozován při tlacích kolem 10<sup>-1</sup> Pa, s vysokou proudovou hustotou při nízkém napětí, a zajišťovat tak vysokou intenzitu naprašování.

Existuje několik konfigurací magnetronového naprašování, s válcovým (protože má dlouhé elektrody, umožňuje nanášení rovnoměrných povlaků na velké plochy a na plochy složitějšího tvaru) a [rovinným magnetronem](#)<sup>25</sup>. I když tato metoda umožňuje vysoké rychlosti naprašování při nízkých intenzitách bombardování substrátu částicemi s vysokou energií, její širší využití je omezeno volbou materiálu terče (např. terče z feromagnetických materiálů musí být velmi tenké, aby byly nasyceny magnetickým polem) a potížemi při jejich výrobě (nesmí obsahovat dutiny nebo bubliny, jinak by mohlo dojít k místnímu tavení nebo prskání).

Magnety magnetronů jsou umístěny podél vnějšího okraje a uprostřed katody (pokud má kruhový tvar, v ose). Pokud je síla vnitřních a vnějších magnetů přibližně stejná, jde o **vyvážený magnetron** a většina siločar vytváří smyčku mezi vnitřními a vnějšími magnety. Pokud je jeden z magnetů silnější (obvykle vnější sada) než druhý, jedná se o **nevyvážený magnetron**. Ačkoli i v tomto případě nadále existuje magnetické spojení mezi vnitřními a vnějšími magnety, nepodílejí se na něm všechny siločáry. Vyvážené magnetrony vytvářejí symetrické magnetické pole, ve kterém primární siločáry zůstávají těsně u terče, řídí plazmu v této oblasti, zachytávají sekundární elektrony a ionty a brání jim v dopadu na povrch terče, který je tak chráněn před poškozením a nadměrným ohřevem. Nevyvážené magnetrony vytvářejí otevřenější magnetické pole, ve kterém se siločáry rozbíhají do prostoru komory.<sup>48</sup>

Magnetické pole normálního, vyváženého magnetronu (Balanced Magnetron), je navrženo tak, aby drželo elektrony a tedy i plazmu v nejbližším [okolí terče](#)<sup>48</sup>. Vyvážený magnetron byl vyvinutý pro mikroelektronické aplikace, kde je třeba vyhnout se bombardování rostoucího povlaku částicemi s vysokou energií (u tvrdých povlaků je naopak tento účinek vyžadován). Magnetické pole, které je rovnoběžné s povrchem terče (katody) takže působí kolmo na elektrické pole, zachytává primární elektrony a tím je udržuje v blízkosti terče. Superpozicí obou polí jsou elektrony elektrickým polem urychlovány vertikálně a současně magnetickým polem taženy do strany. Výsledným pohybem je unášení po obvodu terče, kde jsou uvězněny do té doby, než ztratí svoji energii při kolizích s atomy plynu (nebo protnutím magnetických siločar), které je pružně rozptýlí. Prostorová vazba elektrického a magnetického pole je řešena tak, aby zachytávala i sekundární elektrony, uvolněné z terče při jeho bombardování ionty  $Ar^+$ . Když jsou tyto elektrony udržovány blízko terče, narůstá pravděpodobnost, že se budou podílet na ionizaci inertního plynu, čímž se zvýší intenzita plazmového výboje, který může být udržován při nižším tlaku. Protože ionty argonu jsou mnohem těžší než elektrony, nejsou ovlivňovány magnetickým polem a odprašovací bombardování probíhá intenzivněji než u diodového odprašování.<sup>48</sup>

Nevyvážený magnetron (Unbalanced Magnetron)<sup>23,228</sup> využívá možnosti seřízení sekundární plazmy [poblíž substrátu](#)<sup>48</sup> jako zdroje energetických částic pomocí samostatného iontového děla nebo odpovídající změny magnetických polí mezi vnitřní a vnější sestavou magnetů naprašovací katody, aby se plazma mohla rozšířit po povrchu substrátu (s příloženým kladným předpětím) a zajistit tak požadované iontové bombardování. Pro zajištění kompletního pokrytí povlakovaného povrchu plazmou, bez jakýchkoli černých bodů, mohou být použity vícenásobné dvojice katod s jižními a severními póly alternujícími mezi sousedícími sestavami magnetů.

Nevyvážené magnetické pole vytváří past pro rychlé sekundární elektrony, které jsou emitovány z povrchu terče. Tyto elektrony prodělávají ionizující srážky s neutrálními atomy plynu ve větší vzdálenosti od povrchu terče a produkují větší počet iontů, další elektrony v oblasti substrátu výrazně zvyšují jeho bombardování ionty. V oblasti substrátu se tvoří sekundární plazma. Když je na substrát připojeno negativní předpětí, ionty z této sekundární plazmy jsou urychlovány směrem k substrátu a toto iontové bombardování je využito pro řízení mnoha vlastností rostoucího povlaku.

Výhodou magnetronového naprašování je velmi variabilní uspořádání (obdélníková, kruhová či jiná katoda v libovolné poloze). Lze odprašovat libovolný materiál, včetně slitin a nevodivců (u nevodivců se místo stejnosměrného použije pulzní nebo vysokofrekvenční magnetronový výboj), rychlost je ale nižší než u odpařování. Pro udržení výboje je nezbytný pomocný inertní plyn (Ar). Vytvořené povlaky neobsahují makročástice, které se vyskytují u obloukového odpařování. Snadno lze nanášet povlaky tvořené více vrstvami různého chemického složení (multivrstvy) a povlaky s průběžně se měnícím složením (gradientní vrstvy). Při této metodě je ionizován jen pracovní plyn, ne rozprašovaný materiál, což v některých případech vede k horší adhezi vrstev k podkladu.<sup>228</sup>

**Radiofrekvenční naprašování** (Radio Frequency Sputter Deposition)<sup>23</sup> umožňuje depozici povlaků z nevodivých terčů, ze kterých nelze získávat materiál přiložením stejnosměrného proudu, v důsledku akumulace elektrického náboje na jejich povrchu.

Ve srovnání s elektrony, které se mohou řídit časovou změnou přiloženého napětí s typickými RF frekvencemi používanými u naprašování (5÷30 MHz, obvykle 13,56 MHz<sup>23,48</sup>), první část cyklu zapálí výboj na terči, ve druhé části je výboj zhašen), je většina iontů téměř nehybná. Když je daná elektroda spojena s RF generátorem, v důsledku rozdílu v pohyblivosti elektronů a iontů se na ní vytvoří negativní napětí. Protože izolační terčová elektroda představuje v elektrickém okruhu kondenzátor, neměl by okruhem protékat žádný stejnosměrný proud. Vlastní předpětí povrchu elektrody by tedy mělo být záporné, aby kompenzovalo rozdíly v pohyblivosti elektronů a iontů a vyhovělo tak podmínce nulového proudového toku (zprůměrováno v každém cyklu). Amplituda výsledného negativního předpětí je téměř shodná s elektrickým napětím mezi nulovou a maximální hodnotou RF signálu. Perioda, kdy se elektroda stává anodou je velmi krátká a proto v průběhu RF cyklu funguje většinou jako katoda. Lze tedy předpokládat, že materiál z bude z terče odprašován jako je tomu v případě toku stejnosměrného proudu. Když elektroda funguje jako katoda, nedochází na povrchu terče v důsledku vysoké frekvence použitého při RF naprašování k akumulaci významného počtu iontů.

Narozdíl od rovinného naprašování při použití stejnosměrného napájení probíhá u této metody povlakování při podstatně nižších tlacích (0,7÷2,0 Pa), protože elektrony kmitající s vysokou frekvencí mohou získat dostatek energie pro ionizující srážky a počet ztracených elektronů (které nezpůsobují kolize) může být snížen. Touto metodou lze vytvářet různé druhy vodivých, polovodivých i nevodivých povlaků, navzdory složitosti napájecího RF zdroje. Může být použita i pro magnetronové naprašování.

Další metodou naprašování je **naprašování iontovým paprskem** (Ion Beam Sputter Deposition, IBAD - **I**on **B**eam **A**ssisted **D**eposition).<sup>23,48</sup> Tato metoda zajišťuje vynikající adhezi, vysokou čistotu povlaku (vyplývá z nízkých provozních tlaků, kolem  $10^{-2}$  Pa) a velmi nízký ohřev substrátu (není v kontaktu s plazmou). Iontový paprsek o vysoké energii (stovky až tisíce eV), vytvořený v iontovém zdroji (Kaufmanův zdroj a duoplazmatron), je namířen na terč z požadovaného materiálu. Zdrojem iontového paprsku je inertní nebo reaktivní plyn. Substrát je vhodně umístěn tak, aby zachytával složky odprašené z terče. Protože substrát může být oddělen od zdroje generování plazmy, lze nezávisle řídit jeho teplotu, tlak plynu a typ částic, které bombardují nanášený povlak. Nezávisle lze řídit i energii a hustotu proudového toku terče. Rychlost depozice je nižší než u konvenčního naprašování.

Iontový paprsek je při vytváření tenkých povlaku využíván ve dvou konfiguracích. V prvním případě mohou být ionty ze zdroje nasměrovány na terč a odprašený materiál se ukládá na substrátu ve formě tenkého povlaku (odprašování iontovým paprskem). Ve druhém případě jsou ionty ze zdroje nasměrovány na substrát, který je povlakován materiálem generovaným nějakým nezávislým způsobem (depozice s asistencí iontového paprsku). Důležitá je

správná volba napětí výboje - hodnota musí být dosti vysoká na to, aby byl udržen požadovaný výboj na terči ale ne tak vysoká, aby způsobila nárůst produkce dvakrát ionizovaných iontů (tyto ionty jsou urychlovány na dvojnásobnou energii). Vysoké napětí výboje též snižuje životnost katodového vlákna zdroje.

Odprašování iontovým paprskem umožňuje řízení teploty substrátu, tlaku plynu, úhlu depozice, volbu typu bombardujících částic a nezávislé řízení proudu a energie iontového paprsku. Velkou výhodou tohoto procesu je jeho snadné začlenění do již existujícího vakuového povlakovacího systému. K dalším výhodám patří nezávislost bombardovacího procesu na povlakovacím procesu, snadné čištění substrátu před nanášením povlaku (řízením příslušných plynných složek prostřednictvím iontového zdroje) a možnost přesného měření všech rozhodujících parametrů povlakování.

Výhody napařování:<sup>154</sup>

- lze odprašovat a ukládat prvky, slitiny a chemické sloučeniny,
- odprašovaný terč je stabilním zdrojem par a má vysokou životnost,
- v některých uspořádáních může mít terč různé tvary, např. rovinný, prut, válec,
- v některých uspořádáních může být reaktivní depozice snadno zdokonalena použitím reaktivních materiálů, které jsou aktivovány v plazmě,
- velmi nízké zatížení tepelnou radiací,
- terč a substrát mohou být umístěny blízko sebe,
- depoziční komora může mít malý objem.

Nevýhody napařování:<sup>154</sup>

- intenzita napařování je ve srovnání s intenzitou tepelného odpařování nízká,
- v mnoha uspořádáních je distribuční tok depozice nerovnoměrný, pro vytvoření povlaku s rovnoměrnou tloušťkou je nutné pohyblivé upevnění substrátu,
- terče jsou často drahé, využití materiálu je špatné,
- většina energie, dopadající na terč, se mění na teplo, které se musí odvádět,
- v některých případech je v plazmě aktivována plynová kontaminace, která znečišťuje povlak více než u napařování,
- u reaktivního napařování je nutné přesné řízení složení plynné atmosféry, aby nedošlo k znečištění terče.

### 2.3.1.1.2. Napařování

V napařovacích procesech je materiál odpařován z terčů, které jsou ohřívány různými způsoby. Substrát může být ohříván a/nebo připojen na požadované předpětí použitím stejnosměrného nebo střídavého napájení (RF frekvence). Napařování probíhá ve vakuu, při tlaku  $10^{-3}$  až  $10^{-8}$  Pa. Při tomto tlaku je střední volná dráha v porovnání se vzdáleností terč - substrát velmi velká ( $5 \cdot 10^2$  až  $10^7$  cm). Odpařené atomy se tedy před kondenzací na substrátu pohybují po nekolizních dráhách, což vede k vytváření povlaku s nerovnoměrnou tloušťkou (největší těsně nad terčem, s rostoucí vzdáleností postupně klesá). Kvůli zmenšení střední volné dráhy je do komory přiváděn odpovídající plyn (např. argon) pod tlakem 0,7 až 26,7 Pa, takže odpařené složky při transportu na substrát prodělají vícenásobné srážky, což vede k vytvoření povlaku s rovno-měrnou tloušťkou.

Odpařovací zdroje jsou klasifikovány podle způsobu ohřevu pro přeměnu z tuhého nebo kapalného stavu do parní fáze (odporově, indukčně, oblouk, paprsek elektronů, laser, atd.). Nejjednoduššími [odporovými zdroji](#)<sup>23,44</sup> jsou vyhřívání dráty a kovové fólie různého typu. Jsou dostupné v různých velikostech a tvarech, jejich cena je nízká a proto mohou být po provedení jednoho experimentu v případě potřeby vyřazeny. Jsou obvykle vyráběny z kovů, které



mají vysokou teplotu tavení (W, Mo, Ta) a nízký tlak par, takže nekontaminují vytvářený povlak. Pro teploty pod 1000 °C jsou někdy vyráběny z platiny, železa nebo niklu.

Objem a hmotnost odpařovaného materiálu jsou u odporových zdrojů malé (maximálně 1 g, při miskovém tvaru a u košíků několik gramů). Při tavení musí odpařovaný materiál smáčet vlákno nebo fólii a je na nich držen působením povrchového napětí (důležité pro zvětšení opařovaného povrchu a tepelný kontakt). Protože je odpor těchto zdrojů malý, nevyžadují vysoké výkony napájení (1÷3 kW), proud se pohybuje v rozsahu 20÷500 A. V některých případech je odpařovaný materiál nanesen na drát elektrolytickou metodou.

**Zařízení<sup>204</sup>** pro odpařování elektronovým paprskem (metoda EB-PVD, **Electron Beam Physical Vapor Deposition**) využívá elektronové paprsky vysokého výkonu (generované elektronovými děly) pro tavení a odpařování materiálu z kovových ingotů, i pro přehřev substrátu ve vakuové komoře (rozměry komory: šířka 896 mm, výška 726 mm, hloubka 910 mm; max. rozměry a hmotnost substrátu: průměr 200 mm, délka 289 mm, 20 kg, na vertikálním držáku průměr 400 mm, hmotnost 100 kg). Rychlost depozice se pohybuje v rozsahu 100÷150  $\mu\text{m min}^{-1}$ , rychlost odpařování ingotů v rozsahu 10÷15  $\text{kg h}^{-1}$ . zařízení umožňuje odpařovat i prvky s nízkým tlakem par (Mo, W, C) a vytvářet multivrstvé povlaky se střídáním různých vrstev (kovy, oxidy, karbid, nitridy). Paprskem částic o vysoké energii (např. při iontové implantaci) mohou být vnitřní napětí v povlaku měněna z tahových na tlaková. Pro čištění povrchu substrátu před povlakováním lze použít iontový paprsek.

V jiném zařízení pro depozici povlaku TiN je čistý titan odpařován z tyglíku pomocí vysokonapěťového **elektronového paprsku<sup>25</sup>**, vytvořeného 270° elektronovým dělem, v atmosféře dusíku, který je pod určitým tlakem. Elektrony jsou uvolňovány z wolframového žhavicího vlákna a urychlovány elektrickým napětím mezi anodou a vláknem (katodou). Vychýlení elektronového paprsku o 270° do tyglíku s titanem způsobuje magnetická cívka - hlavní výhodou tohoto řešení je možnost vytvoření paprsku požadovaného tvaru změnou elektrického proudu v cívice, čímž dojde k rovnoměrnému pokrytí povrchu odpařovaného materiálu (navíc, materiál lze odpařovat bez omezení jeho teplotou tavení). Mezi dalším žhavicím vláknem a tyglíkem je vytvořen plazmový paprsek, čímž dochází k ionizaci kovových par i nosného a pracovního plynu (Ar a N<sub>2</sub>). Odpařený titan reaguje s plynným dusíkem a vytváří tak TiN, který se následně usazuje na povrchu substrátu (substrát je v průběhu depozice ohříván na teplotu 480 °C).

Výhody odporového odpařování a odpařování elektronovým paprskem:<sup>154</sup>

- lze deponovat vysoce čisté povlaky z vysoce čistých zdrojových materiálů,
- zdrojem odpařovaného materiálu může být tuhé těleso libovolného tvaru a čistoty,
- přímočará dráha a „omezený povrch zdroje“ umožňují použití různých masek pro vymezení povrchu substrátu, na který je ukládán povlak a clon mezi zdrojem a substrátem pro zabránění depozice, pokud to je zapotřebí,
- relativně snadné sledování a řízení,
- nejlevnější PVD metoda.

Odpařovací zdroje ohřívané elektronovým svazkem mají dvě výhody - velmi vysokou výkonovou hustotu (umožňuje řídit intenzitu odpařování ve velkém rozsahu, od velmi nízkých hodnot až po velmi vysoké) a možnost vodního chlazení odpařovaného materiálu (odstranění problému kontaminace tyglíků).<sup>23</sup>

Nevýhody odporového odpařování a odpařování elektronovým paprskem:<sup>23,154</sup>

- obtížná depozice mnoha slitin a sloučenin,
- chemická reakce mezi odpařovaným materiálem a jeho nosičem může vést k zanášení nečistot do vytvářeného povlaku (např. odpařování titanu z nosiče vyrobeného z MgO

může způsobit kontaminaci kyslíkem a hořčíkem, protože titan redukuje MgO) nebo způsobit destrukci nosiče,

- přímočará dráha a omezený povrch zdroje způsobují špatné pokrytí povrchů složitých tvarů a nerovnoměrnou tloušťku povlaku,
- pro řízení vlastností povlaku lze využít pouze několik procesních parametrů,
- nízké využití materiálu zdroje,
- vysoké zatížení tepelnou radiací,
- kvůli udržení dostatečné vzdálenosti mezi horkým zdrojem a substrátem jsou zapotřebí velké vakuové komory.

Obloukové odpařování využívá katodické obloukové systémy, které mohou být dvojího druhu, pulzní (oblouk je opakovaně zapalován a zhašen pomocí kondenzátoru - výhodou systému je, že terč se mezi jednotlivými cykly nachází v chladném stavu, nevýhodou je pokles rychlosti povlakování v ustáleném stavu) a kontinuální (za výhody lze považovat jednoduchost systému a vynikající využití celého terče, nevýhodou je tvorba makročástic, které znečišťují povlak). Jednou z největších výhod obloukových depozičních procesů je relativně vysoká úroveň ionizovaných atomů v plazmě.

Materiál terče je odpařován pomocí nízkonapěťového elektrického oblouku, při specifických podmínkách hoření oblouku za nízkého tlaku. Zatímco na anodě (tvoří ji vakuová komora zařízení)<sup>211</sup> hoří oblouk po celé její ploše, na katodě (terči) hoří pouze bodově, v místě o průměru asi 20  $\mu\text{m}$ . Tato katodová skvrna se po povrchu terče pohybuje náhodně, rychlostí přibližně 50  $\text{m s}^{-1}$ . Při proudech kolem 100 A je v místě katodové skvrny teplota 10000÷20000  $^{\circ}\text{C}$ , což prakticky zajistí odpaření jakéhokoliv materiálu. Pohyb katodové skvrny lze řídit magnetickým polem a zajistit tak řízené odpařování požadovaného materiálu.

Zařízení pro vakuové obloukové katodové napařování se skládá z centrální válcové katody<sup>93</sup>, která je rozdělena na dva segmenty, vyrobené z titanu a eutektické slitiny AlSi (slouží pro nanášení povlaku TiAlSiN). Katoda je chlazená vodou, která proudí v axiálním směru (není na obrázku uvedeno), tlak v komoře má hodnotu 0,2 Pa. Pohyb katodové skvrny je ovládán magnetickým polem tak, aby odpařování z obou segmentů probíhalo řízeně, po zvolenou dobu několika desítek milisekund. Substráty (teplota 550  $^{\circ}\text{C}$ , negativní předpětí - 200 V) jsou upevněny v několika rotujících držácích, které jsou symetricky rozmístěny kolem centrální katody.

Výhody obloukového odpařování:<sup>154,228</sup>

- variabilní uspořádání (obdélníková, kruhová či jiná katoda v libovolné poloze),
- lze odpařovat všechny elektricky vodivé materiály,
- plazmový oblouk defektivně ionizuje odpařovaný materiál i reaktivní plyny,
- před depozicí mohou být ionty materiálu povlaku urychlovány na vysokou energii,
- nízké zatížení tepelnou radiací (katodická oblouková depozice),
- reaktivní plyny jsou aktivovány plazmou, což zlepšuje procesy depozice,
- znečištění terče je mnohem menší než u reaktivního napařování.

Nevýhody obloukového odpařování:<sup>154,228</sup>

- lze odpařovat pouze elektricky vodivé materiály,
- vysoké zatížení tepelnou radiací (anodická oblouková depozice),
- roztavené kapénky (makročástice) vyvržené z katody se mohou dostat do povlaku a vytvořit na jeho povrchu kuličky (dopadu makročástic na povlakované předměty lze zabránit použitím elektromagnetického filtru, který ale mnohonásobně snižuje rychlost depozice, takže je vhodný jen pro speciální aplikace, např. v mikroelektronice).

Při laserem indukovaném odpařování (má i pulzní variantu - Pulsed Laser Deposition) je materiál z povrchu terče odpařován pomocí laserového paprsku. Laserové odpařování má několik omezení:<sup>23</sup>

- pro přenos paprsku od laseru umístěného mimo vakuovou komoru na odpařovaný materiál uvnitř komory je třeba použít složitý přenosový a zaostřovací systém,
- ne vždy lze najít vhodnou vlnovou délku, která by byla kompatibilní s absorpčními vlastnostmi odpařovaného materiálu,
- velmi nízká energetická účinnost, obvykle 1÷2 %,
- malá velikost povlakované plochy (průměr 10 až 20 mm) vyplývající z malého bodu, na který dopadá laserový paprsek,
- rozstříkovací efekt vytváří mikročástice velikosti 0,1÷10,0 μm, které snižují kvalitu povlaku.

K hlavním výhodám laserového odpařování patří produkce složek s vysokou energií, které zlepšují kvalitu povlaku a vynikající přenos stechiometrie mezi terčem a povlakem.

Odpařování lze provádět i s přídavnou ionizací, kdy jsou atomy odpařené látky před dopadem na povlakovaný předmět částečně ionizovány např. svazkem elektronů.

### 2.3.1.1.3. Iontová implantace

Iontová implantace<sup>158</sup> je hybridní PVD proces povlakování, u kterého je povrch substrátu a/nebo deponovaný povlak bombardován svazkem částic s vysokou energií. Zdrojem deponovaných složek může být odpařování, odprašování, plyny nebo páry. Protože je mezi substrátem (katoda, záporný potenciál) a zdrojem odpařovaného materiálu (terčem) vytvořeno silné elektrické pole (50÷1000 V), dochází k elektrickému výboji v plynné atmosféře, který ionizuje částice plynu, i odpařené částice terče. Reakcí iontů vzniká povlak, který se usazuje na povrchu substrátu.

Atomy látky, určené k vytvoření povlaku, jsou z povrchu terče odprašovány pomocí urychlených iontů, ionty z plazmy současně dopadají i na povlakovaný předmět (jejich energie je určena elektrickým napětím  $U_b$ , přiváděným na povlakovaný předmět). Tím lze provést iontové čištění povrchu substrátu před depozicí povlaku ( $U_b = -1000$  V) a z rostoucí vrstvy povlaku odstranit hůře vázané atomy ( $U_b = -50$  až  $-100$  V). Dopad iontů během nanášení výrazně ovlivňuje vlastnosti vzniklého povlaku (např. tvrdost, vnitřní napětí, adhezi k substrátu) a umožňuje vznik sloučenin při teplotách podstatně nižších, než jsou teploty nutné pro rovnovážné chemické reakce. Naprašováním Ti v prostředí  $N_2$  ( $O_2$ ,  $CH_4$ ) lze tak například nanášet povlak TiN ( $TiO_2$ , TiC) již při teplotách 200÷450 °C.<sup>228</sup>

Iontovou implantací je možno nanášet povlaky rozmanitého složení s vynikajícími mechanickými vlastnostmi i na tepelně zušlechtnuté materiály, nebo dokonce plasty. V důsledku plazmaticky aktivovaného procesu je charakterická zvýšeným podílem iontů v toku materiálu a s ním spojenou vyšší energií částic, což přináší zejména tyto výhody:<sup>97,154</sup>

- přivedení velkého množství energie do povrchu rostoucího povlaku,
- odstranění kontaminované vrstvy na povrchu substrátu bombardováním částicemi s vysokou energií,
- přesně definované chemické složení povlaku,
- rovnoměrný průběh procesu a s ním spojený dokonalý růst vrstvy povlaku,
- pro zlepšení vlastností povlaku (chemické složení, adheze, hustota, zbytková napětí) lze použít řízené bombardování,
- vlastnosti povlaku jsou méně závislé na úhlu dopadu toku deponovaného materiálu, než je tomu u naprašování a napařování,

- vynikající adheze povlaku k podkladu,
- vysoká hustota povlaku,
- možnost snížení teploty substrátu pod 160 °C,
- široký rozsah podkladových i povlakových materiálů (nejčastěji se jedná o povlak TiN, dále lze vytvořit povlaky TiCN, TiAlN, TiAlVN, CrN, CrAlN, TiN/NbN, TiZrN),
- v některých případech lze pro aktivaci reagujících složek a vytváření nových složek, které jsou snadněji absorbovány a napomáhají tím průběhu reaktivních depozičních procesů využít plazmu.

Nevýhody iontové implantace:<sup>154</sup>

- je třeba řídit mnoho procesních parametrů,
- je často obtížné docílit rovnoměrné bombardování celého povrchu substrátu (nutné pro vytvoření požadovaných vlastností povlaku po celé ploše),
- může dojít k nadměrnému ohřevu substrátu,
- za určitých podmínek mohou bombardující plyny zůstat zachyceny v rostoucím povlaku,
- za určitých podmínek mohou být v povlaku vytvořena nadměrná tlaková zbytková napětí.

Technologie povlakování metodou PVD (iontová implantace) se obvykle skládá z následujících činností:<sup>97,237</sup>

- uložení chemicky očištěných předmětů na pracovní stůl (nosič substrátu), vložení vsázky do komory,
- uzavření komory a její čerpání na tlak asi  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa (během čerpání jsou stěny komory vyhřívány pro lepší desorpci adsorbovaných plynů),
- chlazení komory po dosažení požadovaného vakua (při tlaku dosaženém ochlazením komory se postupně zapalují oblouky u jednotlivých odpařovačů, přičemž dojde k rychlému očištění jejich povrchů),
- ohřev a čištění povlakovaných předmětů iontovým bombardováním v ochranné atmosféře (obvykle v argonu),
- vlastní depoziční proces v reaktivní atmosféře (po dosažení potřebné teploty) - vytvoření mezivrstvy (implantace kovu, difúzní vrstva) a nanášení vrstvy povlaku,
- chlazení vsázky ve vakuu nebo napouštěním dusíku do komory,
- ohřev stěn komory na teplotu nad 40 °C, zavzdušnění komory,
- otevření komory a vyjmutí vsázky.

Celková doba se pohybuje v rozmezí celkem 118÷293 min, časy jednotlivých činností dosahují přibližně těchto hodnot:

- vložení vsázky 5 min,
- čerpání komory na tlak  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa 45 min,
- chlazení komory 10 min,
- čištění - terče 0÷5 min, substrát 5÷30 min,
- depozice povlakové vrstvy 30÷120 min,
- chlazení substrátu 5÷60 min,
- ohřev komory 10 min,
- zavzdušnění komory 3 min,
- vyjmutí vsázky 5 min.

### **2.3.1.2. Metoda CVD**

Jedná se o chemický proces povlakování, který je založen na reakci plynných chemických sloučenin v plazmě, která se tvoří v bezprostřední blízkosti povrchu podkladového slinitého karbidu a následném uložení produktů heterogenní reakce na tomto povrchu (CVD zaří-

zení - [schéma](#)<sup>142</sup>, [obrázek](#), vyměnitelné břitové [destičky na podložce](#), připravené k povlakování). Základním požadavkem přitom je, aby výchozí plyny obsahovaly stabilní ale přitom prchavou sloučeninu, která se v důsledku přivedení energie (ohřevem, plazmovým obloukem, laserem) chemicky rozkládá (např. kovový halogenid,  $\text{TiCl}_4$ ). Produkty jejího rozkladu jsou pak ukládány na ohřátý povrch povlakovaného předmětu a působí zde jako katalyzátor. Aby proběhla požadovaná reakce (vytvoření vrstvy povlaku), musí být v plynech obsažen i nekovový reaktivní plyn (např.  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ).

V poslední době se stále častěji používají různě modifikované CVD metody, ke kterým patří např. metoda **CVD se žhavicím vláknem** (Hot Filament CVD - HFCVD) nebo **laserem indukovaná CVD metoda** (Laser Induced CVD - LICVD, LCVD).<sup>23</sup>

Metoda HFCVD využívá žhavicí wolframové vlákno, ohřáté na velmi vysokou teplotu (až 2400 °C), které je umístěno blízko substrátu (80 mm). Rychlost depozice povlaků je o jeden řád vyšší než u klasické CVD metody. Tato metoda se používá např. pro vytváření diamantových povlaků.

Metoda LICVD existuje ve dvou variantách, jako pyrolytická a fotolytická. U pyrolytické metody jsou molekuly plynu na mezifázovém rozhraní plyn-substrát štěpeny lokalizovaným ohřevem substrátu, na který dopadá paprsek laseru. Tato metoda je limitována volbou kombinace laser - zdrojový plyn - substrát. Zdroje par by měly být při dané vlnové délce laserového záření relativně transparentní, substrát silně absorbující. U fotolytické metody jsou molekuly poblíž substrátu štěpeny fotochemickou reakcí.

V procesech CVD jsou nejčastěji používány dva typy reaktorů - reaktor s horkou stěnou a reaktor se studenou stěnou.<sup>23</sup> U prvního typu je nádoba reaktoru obklopena vyhřívacími prvky, které udržují substrát a stěnu reaktoru na stejné teplotě. Hlavními nevýhodami tohoto typu reaktoru jsou usazování povlaku na stěně reaktoru a možná kontaminace povlaku substrátu z chemických reakcí mezi stěnou reaktoru a parami, v důsledku vysoké teploty stěny reaktoru. Proto je tento typ reaktoru vhodný pro případy, kdy probíhající reakce jsou exotermické (vysoká teplota stěny zamezuje nežádoucí usazování povlaku). U druhého typu reaktoru je ohříván pouze držák substrátu. Tento reaktor se používá v případech, kdy probíhající reakce jsou endotermické. Protože substrát má vyšší teplotu než stěna reaktoru, probíhají reakce přednostně na substrátu a nedochází ke kontaminaci povlaku v důsledku reakcí mezi stěnou reaktoru a parami. Stěna reaktoru je velmi často chlazena vodou.

Mezi nejdůležitější parametry každého povlaku patří jeho soudržnost s podkladem. V závislosti na struktuře, fyzikálních, chemických a mechanických vlastnostech podkladu, typu a tloušťce povlaku a podmínkách povlakování lze na rozhraní podklad - povlak rozlišovat několik charakteristických přechodových oblastí nebo mezivrstev:<sup>87</sup>

- Mechanická přechodová oblast (povrch podkladu je bez úpravy nebo jen hrubě přebroušen a proto se na něm vyskytují dutiny a póry). Nanášený povlak je ukotven v otevřených povrchových pórech, čímž vzniká čistá [mechanická adheze](#).
- Přechod monovrstva/monovrstva (přechod povlaku do substrátu přes jednu nebo několik [atomových rovin](#)). Tento přechod se tvoří když má povrch podkladu velmi nízkou drsnost a mezi povlakem a podkladem nedojde k vzájemné difúzi nebo chemické reakci.
- Spojený přechod - v důsledku chemické nebo metalurgické interakce se mezi podkladem a povlakem tvoří jasně ohraničená [mezivrstva](#) s definovaným chemickým složením (intermetalická sloučenina, oxid, sulfid neb jiná chemická sloučenina).
- Difúzní přechod - mezivrstva se strukturně [gradientním přechodem](#) z materiálu podkladu do materiálu povlaku, nutnými předpoklady jsou vzájemná rozpustnost obou materiálů a dodání tepelné energie. Difúzní přechod se vyskytuje v případě kdy dva vzájemně rozpustné materiály s kovově čistými povrchy zůstanou za působení teploty ve vzájemném



kontaktu po delší dobu. Veškerá vznikající zbytková napětí se koncentrují v difúzní mezi-  
vrstvě.

- Pseudodifúzní přechod - tvoří se v případě, kdy se na povrchu podkladu vyskytují částice s vysokou energií. Tyto částice [proniknou](#) v krystalové mřížce podkladu do určité hloubky, která závisí na velikosti jejich energie, a zůstanou tam uvězněny aniž by začal působit difúzní mechanismus.

Reakce, při kterých je u metody CVD vytvářen povlak lze rozdělit do čtyř základních kategorií.<sup>23</sup>

1. Reakce tepelného rozkladu (pyrolytické reakce),  

$$AX(g) \rightarrow A(s) + X(g), \quad (2.42)$$

kde **AX** je plynná sloučenina, **A** je pevná látka a **X** je plynný produkt reakce.

2. Redukční reakce, ve kterých je plynná sloučenina rozložena redukčním činidlem (obvykle vodíkem),  

$$2 AX(g) + H_2(g) \rightarrow 2A(s) + 2HX(g). \quad (2.43)$$

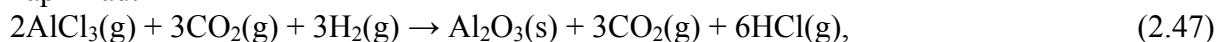
3. Substituční (výměnné) reakce, v molekule **AX** je prvek **X** nahrazen prvkem **B**,  

$$AX(g) + B(g) \rightarrow AB(s) + X(g). \quad (2.44)$$

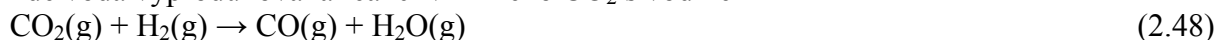
4. Disproporční (nepoměrné) reakce, oxidační číslo prvku roste nebo klesá během tvorby dvou nových složek,



U některých CVD povlakovacích procesů může současně probíhat několik typů reakcí, například:<sup>23</sup>



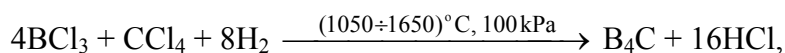
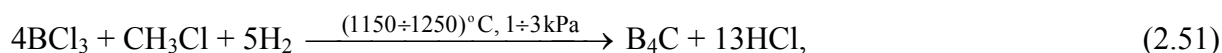
kde voda vyprodukovaná reakcí vzniklého CO<sub>2</sub> s vodíkem

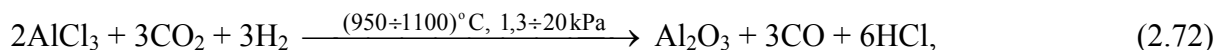
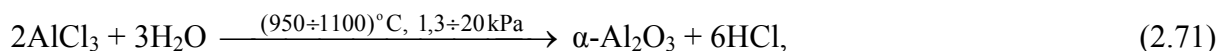
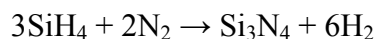
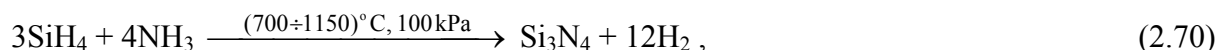
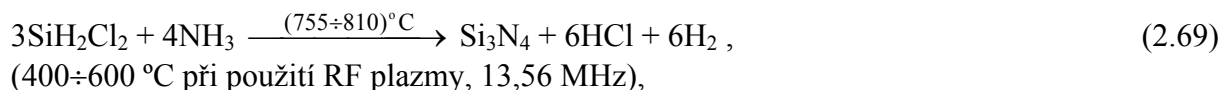
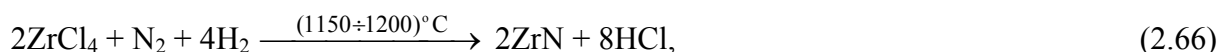
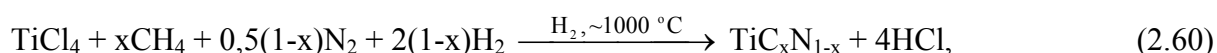
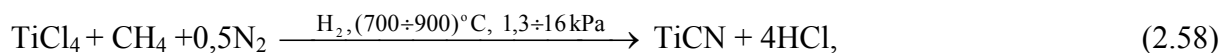
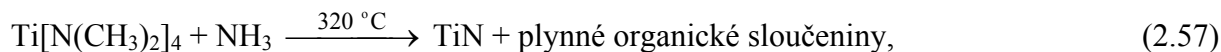
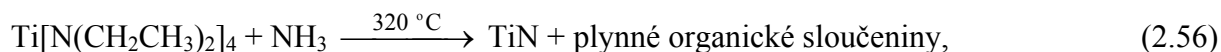
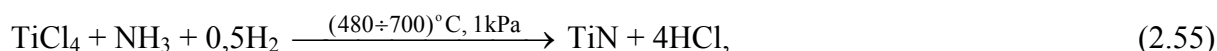
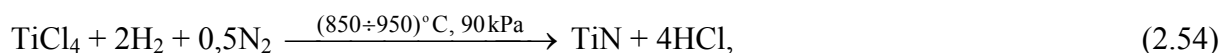


je použita pro vytvoření Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Poměrně velkým procentem je v přiváděných plynech zastoupen nosný plyn (např. Ar, H<sub>2</sub>), který dopravuje danou směs plynů k povlakovanému předmětu, umožňuje řízení celého procesu a výrazně ovlivňuje rychlost růstu vrstvy povlaku (hraje též důležitou roli při redukcí oxidů na povrchu substrátu a tím umožňuje vznik povlaku s dobrou adhezí k podkladu). Může se rovněž účastnit reakce tím, že brání nežádoucím sekundárním reakcím plynové náplně a odstraňuje z ní produkty reakce. Cíleným řízením obsahu plynné směsi (druh a množství jednotlivých složek) v čase lze dosáhnout plynulé změny ve složení povlakové vrstvy a vytvářet tak multivrstvé povlaky čtvrté generace. Typické chemické reakce, při kterých vznikají základní CVD povlaky lze popsat následujícími rovnicemi:<sup>87, 97, 121, 176, 220</sup>





Mezi hlavní výhody povlakování metodou CVD patří: **22, 97, 136**

- vysoká hustota povlaku,
- vysoká teplotní stabilita povlaku,
- vysoká homogenita povlaku (dobrý pokrytí substrátu),
- vynikající adheze k podkladovému materiálu, rovnoměrná tloušťka u tvarově složitých nástrojů a součástí,
- dobrá stechiometrie povlaku (možnost jejího řízení v širokých mezích),
- možnost vytvářet poměrně složité vrstvy a to nejen nitridu kovů ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , uhlíkové kluzné vrstvy, diamantové vrstvy),
- ekonomická výhodnost tvorby silných vrstev povlaků,

- povlakování předmětu ze všech stran v důsledku poměrně vysokých pracovních tlaků plynné směsi (1÷100 kPa),
- relativně nízké pořizovací i provozní, slučitelnost s ostatními výrobními postupy.

Nevýhody metody CVD:<sup>22, 97, 136</sup>

- vysoké pracovní teploty, které mohou mít nepříznivý vliv na vlastnosti povlakovaného předmětu i samotného povlaku,
- nelze vytvářet některé typy povlaků (např. kombinací různých typů kovů - TiAlN),
- nelze napovlakovat ostré hrany,
- vysoká energetická náročnost,
- dlouhý pracovní cyklus 8÷10 hodin,
- ekologicky nevyhovující pracovní plynné směsi (toxické chloridy),
- tahová napětí ve vrstvě (rozdílný koeficient tepelné roztažnosti).

### **2.3.1.3. Čištění a úprava nástrojů před povlakováním**<sup>94</sup>

#### **Broušení**

Kvalita břitů a broušených ploch je z pohledu povlakování velmi důležitá pro dobrou adhezi vrstvy. Pokud má břit či povrch ostré nerovnosti nebo výrazné [stopy po broušení](#)<sup>84</sup>, dochází v těchto místech k odlupování povlaku. Tento negativní jev lze eliminovat mechanickou úpravou břitů a povrchů. U nástrojů z rychlořezných ocelí jsou nerovnosti odstraňovány odjehlením, u nástrojů ze slinutých karbidů se provádí tzv. „rektifikace“ břitů. Významným faktorem, který ovlivňuje adhezi povlaku je výběr vhodného brusiva (použití některých abraziv velmi výrazně snižuje adhezi) a jeho nosiče (plasty například ulpívají v mikroskopických částech na nástroji a nelze je následnými běžnými čisticími metodami odstranit).

#### **Odmašťování**

Slouží pro odstranění konzervačních a jiných mastných látek z povrchů nástrojů pomocí průmyslových odmašťovadel na bázi ropných derivátů. Odmašťovací prostředky obsahují dearomatizované uhlovodíky a tenzidy, které brání nadměrnému odpařování a zajišťují dobrou smáčivost. Odmaštění se provádí v běžně dostupných jednoduchých odmašťovacích zařízeních podle kapacitních potřeb či velikosti nástrojů.

#### **Mokrý čištění**

Provádí se pomocí kombinovaných metod s využitím oplachů (bez tlaku i tlakových), ultrazvuku (čisticí linka Finnsonic: [obrázek](#), [video](#)), elektrochemických metod, vakuového sušení nebo odstředění, vyhřátí či odpaření těkavých kapalin. technologické zařízení tvoří mycí linky s několika samostatnými mycími a oplachovými vanami, případně jednovanové systémy s automatickou výměnou jednotlivých technologických lázní.

Pracovním médiem jsou většinou kapalné čisticí prostředky, které se dávkovacím čerpadlem dodávají přímo do mycí lázně. Čištění probíhá v alkalickém prostředí - nejběžnější je čištění v roztocích obsahujících KOH či NaOH. Pro zvýšení odmašťovacího účinku mohou roztoky obsahovat malá množství tenzidů (smáčedel) nebo kyseliny citronové či fosforečné. V některých případech čisticí linky kombinují v oddělených nádobách zásadité a kyselé prostředí, čímž se může dosahovat zvýšeného čisticího účinku. Veškeré čisticí lázně se provádějí v roztocích s demineralizovanou vodou.

Po čištění následují oplachy, které musí nejen odstranit zbytky čisticích lázní, ale i chránit očištěný povrch proti korozi prostřednictvím pasivátorů. Pro účely čištění před povla-

kováním nejlépe vyhovují pasivátory s krátkou dobou působení (do dvou dnů). Pasivátory se kombinují s oplachovými lázněmi, u nichž je naprosto nezbytné minimalizovat obsah solí a jiných látek, rozpuštěných ve vodě (proto je nutné používat velmi čistou vodu). Vodivost používaných demineralizovaných vod by se měla pohybovat v řádu desetin  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Takto zvolené prostředky krátkodobé ochrany nesmí negativně působit na adhezi připravovaných vrstev. Pasivátory mohou obsahovat neionogenní tenzidy, organické soli a alkoholy.

Pro zajištění kvalitního povrchu, bez zbytkových map, je potřeba smáčené povrchy rychle osušit. K tomu jsou používány různé metody, založené na odstředění zbytkové kapaliny, nebo odpaření na vzduchu či ve vakuu.

### **Pískování**

Pískování (nebo mikropískování) je metoda vhodná pro sériovou přípravu substrátů, používá se i ve speciálních případech. Pískováním lze odstranit nečistoty, které pevně ulpívají na povrchu, i nečistoty uchycené v mírně pórovitém povrchu (nebroušené plochy slinutých karbidů nebo opotřebené plochy přebroušovaných nástrojů). Jako médium se používá abrazivo SiC nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se zrnitostí  $20\div 100\ \mu\text{m}$ .

Technologie pískování musí vždy respektovat charakter nástroje, jeho funkční břity a plochy, proto je volba parametrů pískování a řešení automatizace procesu do značné míry empirickou záležitostí. Bez dlouhodobých experimentů nelze zabránit případným negativním vlivům - nevhodné zaoblení hran, nežádoucí odstranění měkčích fází (pájené nástroje) nebo zmatnění dekorativních či upínacích ploch.

### **Odjehlování**

Tato metoda se používá především u nástrojů z rychlořezných ocelí a je standardně aplikována již u výrobců nástrojů. Využívá se ruční odjehlování nebo kartáčování. Pokud je nástroj určen pro povlakování, neměly by se používat kartáče s plastovým vlasem (nosičem abraziva), případně některé mosazné kartáče. Ruční odjehlování pomocí pilníků nebo různých tkanin s abrazivy má individuální charakter, čímž je negativně ovlivněna jeho reprodukovatelnost.

### **Odstraňování starých povlaků (stripping)**

Je prováděno chemickou a elektrochemickou metodou a využívá silných oxidačních činidel, popř. účinku elektrického proudu. Pro odstraňování povlaků z HSS nástrojů se nejčastěji používá roztok peroxidu vodíku, vody a tetranatriumdifosfátu, ohřátý na teplotu přibližně  $70\ ^\circ\text{C}$ . Bezprostředně po odstranění starého povlaku je nutné povrch nástroje pláchnout a krátkodobě pasivovat pomocí vhodného činidla.

Odstraňování povlaků z nástrojů ze slinutých karbidů je složitější. Nevhodně zvolená technologie může způsobit narušení struktury materiálu odleptáním kobaltu. Kobalt, jehož obsah ve slinutých karbidech pro řezné aplikace se běžně pohybuje v rozmezí  $6\div 12\ \%$ , reaguje velmi citlivě na kyselé či zásadité prostředí. Odleptání kobaltu do hloubky  $5\ \mu\text{m}$  může způsobit vážné problémy při následném povlakování, i použití nástrojů. Také pro tuto technologii je využíván peroxid vodíku, ovšem ve výrazně nižších koncentracích a většinou za pokojové teploty.

### **Čištění v průběhu procesu povlakování**

Jedná se proces čištění na atomární úrovni. První fází je základní odplynění nástrojů předehřevem ve vakuu. V případě obloukových technologií následuje doutnavý výboj v argo-

nu a iontové čištění pomocí urychlených iontů kovu (Ti, Cr, atd.). Kladně nabitě ionty odpařené materiálu katody, popř. procesního plynu, dopadají na povrch substrátu, kde jsou zakotveny atomy nečistot, které mají vysokou povrchovou energii. Předáním vysoké kinetické energie iontů (cca 10 eV) dojde k vyražení nečistot z povrchu substrátu. Energie dopadajících iontů je dána záporným předpětím přivedeným na substrát, tlakem plynu v komoře, typem (hmotností) ionizovaných částic, jejich proudovou hustotou a úhlem dopadu.<sup>136</sup>

### Žihání ve vakuu

Tato metoda byla původně určena pro dostatečné odplynění porézních pájek u nástrojů s pájenými břity. Nástroje se po určitou dobu žihají ve vakuu při teplotách, které se blíží povlakovacím teplotám. Jde o samostatný proces v technologickém cyklu povlakování, čímž se zabrání případnému znečištění vakuové komory během samostatného procesu povlakování. Metodou žihání ve vakuu lze u nástrojů s vnitřním přívodem procesní kapaliny odstranit z přívodních kanálků všechny nečistoty.

### Omílání v granulátech

Jde o mechanickou úpravu, standardně používanou i v jiných oborech, při které se součástka vynuceně pohybuje v nádobě naplněné [granulátem](#)<sup>7</sup> a abrazivem. U nástrojů ze sli nutých karbidů lze touto metodou výrazně zlepšit adhezi povlaku na funkčních plochách nástroje. Omíláním se zmenší nerovnosti po předchozí operaci [broušení](#)<sup>94</sup>, způsobené nevhodně zvolenou technologií (materiál brousícího kotouče a jeho zrnitost, pracovní podmínky, nepřesnosti soustavy stroj - nástroj - obrobek, atd.) a odstraní ostřiny na břitech i dalších ostrých hranách.

#### 2.3.1.4. Vlastnosti povlaků

K hlavním faktorům, které ovlivňují fyzikální a mechanické vlastnosti a tím i řezný výkon povlakovaných SK patří druh povlaku a jeho tloušťka, metoda povlakování a substrát. Pro řezný výkon je též důležitá [drsnost povrchu](#)<sup>137</sup> povlaku a koeficient tření. Odolnost povlaku proti opotřebení závisí na typu povlaku (abrazní opotřebení je ovlivňováno tvrdostí, tepelné opotřebení termochemickou stabilitou, reprezentovanou volnou energií tvorby). Povlak  $Al_2O_3$  s vynikající termochemickou stabilitou vykazuje vyšší trvanlivost než TiC při vysokých řezných rychlostech, kde převládá tepelné opotřebení. S poklesem řezné rychlosti, kdy začíná převládat abrazní opotřebení, narůstá trvanlivost u povlaku TiC, který je tvrdší než  $Al_2O_3$ . Obecně lze povlaky podle odolnosti proti tepelnému opotřebení seřadit následovně  $Al_2O_3 > TiN > TiCN > TiC$ , pořadí podle odolnosti proti abraznímu opotřebení je opačné. Proto jsou povlaky  $Al_2O_3$  používány pro vysoké řezné rychlosti, zatímco TiC je vhodný pro nízkou řeznou rychlost, samozřejmě v rozsahu určeném pro povlakované SK.

Pro praktické užití je tloušťka povlaku regulována v rozsahu 5 až 10  $\mu m$  (při příliš velké tloušťce povlaku dochází snadněji k jeho odlupování). Při frézování, kde je břit nástroje vystaven rázům, se u tlustých povlaků vyskytuje mikrovýdrolování a proto jsou pro tento účel vhodnější tenčí povlaky a zejména povlaky PVD. Ohybová pevnost SK povlakovaných metodou CVD s rostoucí tloušťkou vrstvy klesá, kdežto u SK povlakovaných metodou PVD se příliš nemění (snížení ohybové pevnosti povlakovaných SK proti nepovlakovaným činí asi 5÷20%)<sup>3</sup>. Povlakování metodou CVD se odehrává za teplot kolem 1000 °C a na povrchu substrátu se může snadno vytvářet oduhličená *eta*-fáze. Navíc se v důsledku různého koeficientu tepelné roztažnosti ve vrstvě povlaku často vytvářejí trhliny. Povlaky PVD tyto defekty nemají, protože jsou vytvářeny za nižších teplot, kolem 500 °C. Navíc zbytková napětí v povlaku CVD jsou tahová, kdežto v povlaku PVD tlaková. Proto mají SK povlakované metodou PVD



vyšší pevnost v ohybu a tedy i vyšší odolnost proti vydrolování, než SK povlakované metodou CVD. Povlaky CVD mají ale vynikající adhezi a odolnost proti opotřebení. V důsledku uvedených rozdílů ve vlastnostech jsou povlaky CVD obvykle užívány pro soustružení a frézování, zatímco povlaky PVD jsou užívány tam, kde by trvanlivost povlaků CVD byla v důsledku vydrolování a vysokých řezných sil nízká, jak je tomu např. při obrábění korozivzdorných ocelí. Povlaky PVD jsou též užívány u nástrojů, které mají ostré ostří (bez zaoblení), jako jsou např. celokarbidové vrtáky a stopkové frézy.

Pokud je vrstva povlaku příliš tenká, je řezný výkon povlakovaných SK silně ovlivněn vlastnostmi podkladu. Opotřebení nástroje na hřbetě je urychlováno plastickou deformací břitu, proto i u tenkých povlaků hřbetní opotřebení klesá s rostoucí tvrdostí podkladu (tvrdý podklad = malá deformace břitu). Když nedochází k vydrolování ostří nástroje, jako je tomu např. u lehkých řezů, povlaky na tvrdém podkladě vykazují vyšší trvanlivost. U těžkých řezů a těžkých přerušovaných řezů je vydrolování eliminováno volbou podkladu s vysokou houževnatostí, i když běžné opotřebení je pak vyšší než u tvrdého podkladu. Kvůli zlepšení odolnosti proti vydrolování jsou v poslední době pro těžké řezy často užívány substráty s gradientní strukturou (viz kapitolu č. 2.2.3.6).

Povlaky na slinutých karbidech pro obrábění mají vyšší tvrdost, než běžné slinuté karbidy, snižují řezné síly, teploty a koeficient tření a brání difúznímu mechanismu opotřebení. I když dojde k porušení vrstvy povlaku a odkrytí podkladového slinutého karbidu (jak na hřbetě, tak na čele), udržují si povlakované břitové destičky obvykle ještě po určitou dobu svoji vyšší odolnost proti opotřebení (ve srovnání s nepovlakovanými destičkami vyrobenými ze slinutého karbidu stejného druhu, jako je podklad povlakované destičky).

U hřbetu je tato skutečnost vysvětlována např. tím, že podklad má dobrou odolnost proti abrazivnímu opotřebení, které zde převládá, nebo tím, že hřbet je i nadále chráněn vrstvou povlaku, která se zachovala na čele a vytváří jakýsi [ochranný „štít“](#)<sup>97</sup> podél celé části ostří, která je v záběru (označeno 3). Štít, podobně jako odolný nárůstek, chrání hřbet břitu a snižuje intenzitu jeho opotřebení, protože má vyšší odolnost proti opotřebení než podkladový SK (nutným předpokladem ovšem je zachování povlaku na čele, těsně u ostří, po celou dobu trvanlivosti destičky). Na dolním okraji opotřebené plošky hřbetu vytvoří vrstva povlaku úzký ochranný „práh“ (1), který rovněž vystupuje nad rovinu opotřebení. Vystupující práh ztěžuje pohyb obráběného materiálu po hřbetě břitu a způsobuje tak váznutí jeho částic. Tyto částice jsou v další fázi odtrhávány od opotřebeného povrchu podkladového SK a odnášeny přes práh. V důsledku adheze jsou s částicemi obráběného materiálu odnášena i jednotlivá zrna, případně shluky zrn podkladu a proto se před prahem začíná podél hranice plošky opotřebení vytvářet rýha (2). Rychle vznikající rýha podemílá povlak, což vede k vydrolování jeho částic podél uvedené hranice a zvětšování opotřebené plošky.

Podobně je vytvářen štít (4) a práh (6) i na čele destičky, kde nadále nesou převažující část zatížení způsobeného odcházející třískou a částečně tím chrání odkrytý povrch podkladového SK před opotřebením. Postupem času dochází ke zvětšování rýhy (5), snižování ochranného účinku štítu a prahu a urychlování opotřebení povlaku zejména u zadního okraje výmolu. Vzhledem k tomu, že zde dochází k vydrolování, má houževnatější TiN větší odolnost proti opotřebení v oblasti zadního okraje výmolu a tím i proti vymílání na čele než TiC (naproti tomu odolnost proti opotřebení na hřbetě je u TiN nižší, v důsledku nižší tvrdosti jím vytvářeného ochranného štítu).

Vlastnosti povlaků vybraných evropských firem, zabývajících se povlakováním (Balzers: povlakovací zařízení [RCS](#) pro běžné povlaky, povlakovací zařízení [BAI 730D](#) pro diamantové povlaky; Ionbond; Platit - povlakovací zařízení  $\pi 80$ : [obrázek](#)<sup>180</sup>, [video](#); SHM Šumperk), jsou uvedeny v tabulkách číslo 2.31 až 2.35, doporučené aplikace povlakovaných slinu-

tých karbidů domácího výrobce Pramet Tools, s.r.o., i předních evropských a světových výrobců rezných nástrojů a nástrojových materiálů jsou pro jednotlivé základní operace obrábění (soustružení, frézování, vrtání) uvedeny v přílohách.

Tab.2.31 Vlastnosti povlaků BALINIT<sup>®</sup> firmy Balzers <sup>167</sup>

Povlak BALINIT <sup>®</sup>	Materiál	Struktura	Tloušťka [μm]	Mikrotvrdość [HV]	Součinitel tření <b>1)</b>	<b>2)</b> [GPa]	<b>3)</b> [°C]	Barva
A	TiN	monovrstva	1 ÷ 4	2300	0,40	-2,5	600	zlatožlutá
<a href="#">ALCRONA</a>	AlCrN				3200	0,35	-3,0	1100
<a href="#">HELICA</a>	AlCr	multivrstvý		3000	0,25			
B	TiCN	multivrstvý gradientní	1 ÷ 4			0,40	-4,0	400
C	WC/C	lamelární		1000/2000	0,10÷0,20	-1,0	300	černošedá
D	CrN	monovrstva	1 ÷ 6/10	1750	0,50	-1,5/-2,0	700	stříbrošedá
DIAMOND	PKD		6 ÷ 20	8000÷10000	0,15÷0,20		800	světlešedá
FUTURA NANO	TiAlN	nanostruk- turovaný	1 ÷ 5	3300	0,30÷0,35	-1,3/-1,5	900	fialovošedá
FUTURA TOP					0,25			
G	TiCN+TiN	multivrstvý gradientní		3000	0,40	-4,0	400	zlatožlutá
<a href="#">HARDLUBE</a>	TiAlN + WC/C	multivrstvý lamelární	2 ÷ 6		0,15÷0,20	-1,7/-2,0	800	tmavošedá
<a href="#">TRITON</a>	DLC (a-C:H)	monovrstva	1 ÷ 2	> 2500	0,10÷0,20		350	černošedá
<a href="#">X.CEED</a>	TiAlN		1 ÷ 4	3300	0,40	-3,0/-3,5	900	modrošedá
X.TREME			1 ÷ 3	3500				

Pozn.: 1) proti oceli za sucha, 2) vnitřní napětí povlaku, 3) maximální pracovní teplota  
Závislost tvrdosti na teplotě: [obr.1](#), [obr.2](#)

Tab.2.32 Vlastnosti povlaků švýcarské firmy Platin <sup>179, 180</sup>

Povlak	Tloušťka [μm]	Mikrotvrdość [GPa]	Součinitel tření	Max. prac. teplota [°C]	Barva	
TiN	1 ÷ 7	24	0,55	600	zlatá	
TiAlN Monolayer	1 ÷ 4	35	0,50	800	fialově černá	
TiAlN Multilayer		28	0,60	700		
TiCN-MP		32	0,20	400	měděná	
AlTiN		38	0,70	900	černá	
μAlTiN <sup>®</sup>		38	0,30			
Super TiN		28	0,40	500	zlatá	
Ti <sub>2</sub> N	1 ÷ 3	25	0,45	600	stříbrná	
ZrN	1 ÷ 4	20	0,40	550	bílo zlatá	
TiCN		37	0,20	400	modrošedá	
CrN	1 ÷ 7	18	0,30	700	kovově stříbrná	
CrTiN		30	0,40	600		
AlCrN		32	0,60	1000	modrošedá	
TiAlCN	1 ÷ 4	28	0,30	500	fialová	
CBC (DLC)	0,5 ÷ 4,0	20	0,15	400	šedá	
CROMVIC <sup>®</sup> CRN+CBC	1,5 ÷ 7,0			400/700		
cVlc <sup>®</sup> TiCN+CBC	1 ÷ 4			20/37		400
GRADVIC <sup>®</sup> TiAlCN+CBC	1,5 ÷ 5,0			20/28		400/500
nACo <sup>®</sup> -G	1 ÷ 4	45	0,45	1200	fialově mod- rá	
nACo <sup>®</sup> -ML		40		1100	modrošedá	
nACRo <sup>®</sup>	1 ÷ 7	42	0,35	400/1100		šedá
nACVlc <sup>®</sup>		20/42	0,20			
MOVIC <sup>®</sup>	0,5 ÷ 1,5	---	0,15	400	zelenošedá	
STARVIC <sup>®</sup> TiCN- MP+MOVIC	1,5 ÷ 5,5	32				

Tab.2.33 CVD povlaky Ionbond <sup>117</sup>

Povlak	Proces	Materiál	Tloušťka [μm]	Tvrdość HV <sub>0,05</sub>	Teplota oxidace [°C]	f [-]	Barva
F/Bernex MachinemasterR	MTCVD	TiN+Ti(C,N)+TiN	4÷6	2800	500	0,3	zlatá
HSM/Bernex MillmasterR		κ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
HSK/Bernex TurnmasterR I		α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13÷18	500			
Bernex TurnmasterR II		TiN+Ti(C,N)+TiN			13		
D/Bernex Turn	CVD	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5÷9	2600÷2800		Neoxiduje	0,2
HSA/Bernex SpeedCut		TiN+Ti(C,N)+TiN			3		
U1		TiN+TiC+TiN					
U3							

Pozn.: f - koeficient tření proti oceli, za sucha

 Tab.2.34 PVD povlaky Ionbond <sup>118</sup>

Povlak IonBond	Materiál	Tloušťka [μm]	Tvrdość HV <sub>0,05</sub>	Teplota oxidace [°C]	f [-]	Barva
TiN	TiN	2 ÷ 4	2600	600	0,4	zlatá
TiCN	TiCN	2 ÷ 4	3000	400		modrošedá
AlTiN	monovrstva AlTiN	1,5 ÷ 2,5	3300	900	0,3	černá
Maximizer Top	multivrstva AlTiN	3				3500
Maximizer Max 42		3 ÷ 5	černá			
Maximizer Max 242		5 ÷ 7				
AlTiN + PLC	AlTiN + PLC	3 ÷ 5	3100	0,3	černá	
GearCut	na bázi AlTiN	4 ÷ 6	3300	700	0,4	tmavošedá
CrN	CrN	3 ÷ 5	2200			kovová
FastCut	AlTiN	1 ÷ 2	4500	1000	0,3	šedě-purpurová
TiAlCN	TiAlCN	2 ÷ 4	3500	800	0,4	měděná
DryCut	AlTiN + DLC	2 ÷ 4	3300	900	0,2	antracitová
TriboCut Alu	Me-DLC	1,5 ÷ 2,0	2600	350		0,1
Tetrabond Diamond	T:aC	1,2	8000	700		
HardCut	na bázi TiSi	2 ÷ 3	3600	1200	0,3	bronzová
PerformDrill		2 ÷ 4				
Composite		1				
TopGear		4 ÷ 6			0,4	
TuffGear	na bázi AlCrSi	3 ÷ 5	3000	stříbrná		

Pozn.: f - koeficient tření proti oceli, za sucha

 Tab.2.35 Povlaky firmy SHM, s.r.o. <sup>110</sup>

Povlak	Pro povlakování	Mikrotvrdość [GPa]	Tloušťka [μm]	Drsnost Ra [μm]	Tepelná stabilita [°C]
MARWIN SI	SK	43	2 ÷ 3	0,10 ÷ 0,15	> 1000
MARWIN SIS	SK, HSS	40	0,9 ÷ 1,5	0,05 ÷ 0,10	~ 900
<a href="#">Multi TiAlSiN</a>	SK	39	2 ÷ 3	0,10 ÷ 0,15	
<a href="#">MARWIN G</a>	SK, HSS	33		2 ÷ 7	0,10 ÷ 0,13
Multi TiAlN			~ 850		
MARWIN TiN		25	2 ÷ 3	0,08 ÷ 0,12	~ 550

### 3. CERMETY

#### 3.1. HISTORICKÝ VÝVOJ

Název CERMET vznikl složením prvních tří hlásek slov „CERamics (keramika)“ a „METal (kov)“ a měl by tak popisovat nástrojový materiál, jehož mechanické vlastnosti vykazují výhodnou kombinaci tvrdosti keramiky a houževnatosti kovu. Skutečnost se samozřejmě podstatně liší od tohoto předpokladu (název patrně vznikl na základě první nadšené reakce objevitelů, podobně jako tomu bylo u názvu prvních slinutých karbidů „Widia“, viz kapitolu č.2.1), protože takovýto materiál se zatím vyrobit nepodařilo. V oboru řezných nástrojů jsou slinuté materiály s tvrdou fází WC nazývány slinutými karbidy, zatímco slinuté materiály s tvrdou fází tvořenou zejména TiC, TiN nebo TiCN (případně jejich kombinací) mají název cermety (méně často se pro tyto materiály užívají i další názvy, jako slinuté karbonitridy, slinuté karbidy na bázi titanu, nebo bezwolframové slinuté karbidy). Podle normy ČSN ISO 513 jsou tyto materiály označovány symbolem **HT** (tab. 1.2, kapitola č.1).

Tab.3.1 Historický vývoj cermetů <sup>16, 97, 142, 259</sup>

Rok	Nový materiál, technologie
1929÷31	TiC-Mo <sub>2</sub> C-Ni,Cr,Mo
1930÷31	TaC-Ni, Ti(C,N)-Ni(Co,Fe)
1931	TiC-TaC-Co, TiC-Cr,Mo,W,Ni,Co
1938	TiC-VC-Ni,Fe
1944	TiC-NbC-Ni,Co
1949	TiC-VC-NbC-Mo <sub>2</sub> C-Ni
1950	TiC(Mo <sub>2</sub> C,TaC)-Ni,Co-Cr
1952÷66	TiC - tepelně zpracovatelné materiály
1957	TiC-TiB <sub>2</sub>
1965÷70	Ti(C,N)-Ni,Mo, TiC-Mo <sub>2</sub> C-Ni,Mo
1968÷70	(Ti,Mo)C-Ni,Mo
1968÷73	TiC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1969÷70	TiC-TiN-Ni
1972÷75	TiC-TaN-Ni
1973÷74	(Ti,Mo)(C,N)-Ni,Mo, (Ti,W)(C,N)
1977	TiC-TaC-WC-ZrC-(Ni-Mo-Co), patentováno firmou Toshiba Tungaloy
1979	TiC-TaC-Mo <sub>2</sub> C-Ni
1980	Ti(C,N) precipitačně vytvrzené materiály
1980÷83	(Ti,Mo,W)(C,N)-Ni,Mo,Al
1981÷86	Karbidové/karbonitridové cermety na bázi W/Ti/Mo s komplexními pojivky na bázi Co/Ni
1988	(Ti,Ta,Nb,V,W)(C,N)-(Ni,Co), (Ti,Ta,Nb,V,Mo,W)(C,N)-(Ni,Co)-Ti <sub>2</sub> AlN, vysoká houževnatost, cermety TTI a TTI15 firmy Widia
1988÷89	Cermety s 5÷6 % dusíku, firma Sumitomo
1990÷94	submikrometrová zrnitost (firma Mitsubishi), CVD a PVD povlaky
1991	(Ti,Ta,Nb,V,Mo,W,atd.)(C,N)-Ni-Cr

Cermety byly původně vyvinuty v rakouské firmě Plansee, která je dnes součástí firmy Ceratizit (první patentovaný cermet Titanit S, 42,5% Mo<sub>2</sub>C + 42,5% TiC + 14% Ni + 1%Cr, Schwarzkopf a Hirschl, 1930÷1931) a byly do jisté míry navrženy tak, aby obešly v té době platné patenty německé firmy Krupp.<sup>142</sup>

Ačkoli první generace prakticky použitelných cermetů byla v USA k dispozici již v polovině 50.let minulého století, nevyvolaly tyto materiály velkou pozornost ani v USA ani v Evropě a to zejména v důsledku své nedostatečné houževnatosti. Naproti tomu byly ale velmi uznávány v Japonsku jako levný a lehce dostupný materiál pro řezné nástroje, protože větší-

nou neobsahují wolfram ani kobalt. Jejich vývoj až na dnešní úroveň byl tedy prováděn hlavně v Japonsku, kde se staly velmi populárními a získávají zde stále větší uplatnění. Na konci 80.let tvořily cermety v japonském průmyslu více než jednu čtvrtinu všech užívaných břitových destiček (25÷27% v roce 1988)<sup>142</sup>, což byl objem prakticky shodný s objemem destiček z povlakovaných slinitých karbidů. Daný vývoj lze připsat především nedostatku zdrojů wolframu na japonském trhu, ale též skutečnosti, že v důsledku zdokonalení materiálů a konstrukce u výrobců destiček, i aplikačních technologií u uživatelů, se cermety skutečně osvědčily jako řezný materiál vhodný pro dokončovací obrábění vysokými rychlostmi. Úspěšný vývoj a rozsah užití cermetů v Japonsku vzbudily v polovině 80.let nový zájem o tyto řezné materiály i v USA a Evropě (zde jsou rozšířeny zejména povlakované SK a počet uživatelů cermetů je odhadován na 1/3 japonských) a potvrdily nejnovější trendy vedoucí k rozšíření jejich užití i v těchto oblastech světa.

Cermety na bázi TiC byly na trh uvedeny v polovině šedesátých let minulého století. Houževnaté cermety na bázi Ti(C,N) byly vynalezeny již v roce 1931, boom ve vývoji a produkci ale skutečně nastal až po systematickém výzkumu vedeném Kiefferem a jeho spolupracovníky v letech 1968÷1970, kteří poopravili předsudky vůči tvrdým částicím na bázi dusíku. Od té doby bylo vyvinuto mnoho dalších druhů cermetů, jak to uvádí tabulka č.3.1, ve které je uvedena historie jejich vývoje.<sup>259</sup>

Cermety nabízejí výhody vyšších řezných rychlostí, ve srovnání s konvenčními SK, protože TiC je termochemicky stabilnější než WC. Užití první generace cermetů TiC-Mo-Ni (nikl má dobrou smáčivost ve vztahu k TiC a přídavek molybdenu zlepšuje pevnost slitiny TiC-Ni) a TiC-Mo<sub>2</sub>C-Ni (molybden byl nahrazen Mo<sub>2</sub>C, který snižuje tloušťku pláště vytvářeného kolem TiC a tím zvyšuje pevnost výrobku) bylo ale omezeno pouze na oblast lehkého řezání, protože jejich houževnatost a odolnost proti vydrolování byly ve srovnání s běžnými SK nižší. Tyto slitiny byly z trhu postupně vytlačeny a v současnosti jsou pro konkrétní řezné nástroje užívány jen ve velmi malém rozsahu.

Hlavní pozornost při výrobě cermetů byla věnována zvýšení pevnosti a odolnosti proti vydrolování. Tyto vlastnosti byly zlepšeny přidáním TaC a WC v sedmdesátých letech 20.století. Výsledkem bylo rozšíření oblasti užití na soustružení středními hodnotami posuvové rychlosti a lehké frézování. To upevnilo pozici cermetů v oblasti soustružení a hlavní aplikace druhé generace cermetů byla zaměřena na obrábění nižší rychlostí a vyšším posuvem, na rozdíl od obrábění vysokými rychlostmi, doporučeného v počátečním období užití.

Další generace cermetů je založena na kombinaci TiC-TiN. Podíl TiC začal být postupně nahrazován nitridem titanu (nebo Ti(C,N)) v polovině 70.let (přidáním TiN se zmenšila velikost zrn tvrdé fáze a vzrostla tvrdost). Poněkud se tím zvýšila zbytková pórovitost (v důsledku menší smáčivosti TiN), což se projevilo snížením ohybové pevnosti (když se ale podařilo vyrobit materiál bez těchto strukturních defektů, vlastní pevnost slitiny při přidání 15% TiN naopak vzrostla).<sup>97</sup> Pokud jsou tedy pečlivým řízením výrobního procesu eliminovány póry, stávají se cermety typu TiC-TiN velmi výhodným řezným materiálem. Ve srovnání s předchozími generacemi cermetů mají vyšší odolnost proti opotřebení a vydrolování a proto je většina současných cermetů založena právě na bázi TiC-TiN. V počátečním období vývoje obsah TiN v těchto materiálech nepřesahoval 10% ale s pokrokem ve výrobních technologiích se zvýšil až nad hranici 25% a byl to právě rozvoj cermetů typu TiC-TiN, který umožnil současné široké využití těchto materiálů v aplikacích pro řezné nástroje.

Protože tvrdá fáze cermetů vytváří při obrábění plochy s velmi nízkou drsností povrchu (v důsledku vynikající odolnosti proti adhezi a nízké náchylnosti k reakci s obráběným ocelovým materiálem - ve srovnání s WC), jsou cermety velmi rozšířenými řeznými materiály



hlavně pro dokončovací obrábění. Obvyklá složení v současnosti užívaných cermetů jsou uvedena v tabulkách č.3.2 (Japonsko) a 3.3 (ostatní svět).

Tab.3.2 Složení cermetů japonských výrobců <sup>16, 97</sup>

Výrobce	Označení	WC	TiC	TaC.NbC	Mo <sub>2</sub> C	TiN	AlN	TaN	Co	Ni	Mo	Al
Dijet	CX50	x	x	x	x	x			x	x		
	CX90	x	x	x	x	x			x	x		
	LN10	x	x	x	x	x			x	x		
	NAT	x	x	x	x	x			x	x		
	NIT	x	x	x	x	x			x	x		
	SUZ	x	x	x	x				x	x		
Hitachi	CH300	x	x	x	x	x			x	x		
	CH350	x	x	x	x	x				x		
	CH400	x	x	x	x	x				x		
	CH550 <sup>1)</sup>	x	x	x	x	x		x	x	x		
	CH650	x	x	x	x	x		x	x	x		
Kobe Steel	KZ160		x					x		x		
	HZ180		x					x		x		
	KZ205		x					x		x		
Kyocera	TC30		x			x				x		
	TC40N		x			x				x		
	TC50		x	x		x				x		
	TC60		x	x		x				x		
	TC50M		x			x				x		
	TN30		x			x				x		
	TN60		x			x				x		
Mitsubishi	NX22		x	x	x	x	x		x	x	x	x
	NX33		x	x	x	x	x		x	x	x	x
	NX55		x	x	x	x	x		x	x	x	x
	NX99		x	x	x	x	x		x	x	x	x
NGK Spark Plug	C50	x	x	x		x			x	x		
	N20		x		x	x				x		
	N40		x	x	x	x			x	x		
	T3N		x		x	x			x	x		
	T4N	x	x		x	x			x	x		
	T5N	x	x		x	x			x	x		
	T15	x	x		x	x			x	x		
T35		x			x				x			
Nippon Tungsten	DUX30	x	x		x	x		x	x	x		
	DUX40		x		x	x		x		x		
	DUX50	x	x		x	x			x	x		
Sumitomo	T05A	x	x	x		x			x	x		
	T12A	x	x			x		x	x	x	x	
	T23A					x		x		x	x	
	T25A		x					x		x	x	
	T110A	x	x	x		x		x	x	x		
	T130A	x	x	x		x		x	x	x		
	T250A	x	x	x					x	x		
Toshiba Tungaloy	N302	x	x	x	x	x			x	x		
	N308	x	x	x	x	x				x		
	N350	x	x	x		x		x		x		
	NS520	x	x	x	x	x			x	x		
	NS530	x	x	x	x	x			x	x		
	NS540	x	x	x	x	x			x	x		

<sup>1)</sup> dále obsahuje VC

Tab.3.3 Složení cermetů různých výrobců <sup>16, 97</sup>

Výrobce	Země	Označení	WC	TiC	TaC.NbC	Mo <sub>2</sub> C	TiN	AlN	TaN	Co	Ni	Mo
Böhlerit	Rakousko	BC710	x	x	x	x	x			x	x	
		BC725	x	x	x	x	x			x	x	
Cerazit		H212 <sup>1)</sup>	x		x	x				x	x	
		H307 <sup>1)</sup>	x		x					x	x	
		TCM10 <sup>1)</sup>	x		x					x	x	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
Fette	Německo	FT215	x	x	x	x				x		
Iscar	Izrael	IC20N <sup>2)</sup>	x	x	x	x				x	x	
		IC30N <sup>2)</sup>	x	x	x	x				x	x	
Kennametal Hertel	USA	HT2	x	x	x	x	x			x	x	
		HT5	x	x	x	x	x			x	x	
		HT7	x	x	x	x	x			x	x	
		HTX	x	x	x	x	x			x	x	
		KT150		x			x				x	
		KT175	x	x	x	x	x			x	x	
KT195M	x	x	x	x	x			x	x			
Korea Tungsten	Jižní Korea	CT10	x	x	x	x	x			x	x	
		CT20	x	x	x	x	x			x	x	
		CT30	x	x	x	x	x			x	x	
Korloy		CN20	x	x	x	x	x			x	x	
		CN30	x	x	x	x	x			x	x	
		CT10	x	x		x	x		x	x	x	
North America Carbide	USA	CM3N		x		x				x	x	
		CM3T	x	x		x				x	x	
		CM5C	x	x	x					x	x	
		CM10		x	x	x	x				x	
		CM52 <sup>3)</sup>	x	x	x	x	x			x	x	
		CM53 <sup>3)</sup>	x	x	x	x	x			x	x	
NA80T		x		x					x			
Sandvik Coromant	Švédsko	CT515 <sup>3)</sup>	x	x	x	x	x			x	x	
		CT520	x	x	x	x	x			x	x	
		CT525	x	x	x	x				x	x	
		CT530	x	x	x	x	x			x	x	
		CT5015 <sup>3)</sup>	x	x	x	x	x			x	x	
Stellram	Švýcarsko	SHT150	x	x		x	x			x	x	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
		SHT250		x		x	x			x	x	
		SHT350	x	x	x	x	x			x	x	
Valenite	USA	VC67		x			x				x	
		610	x	x			x		x	x	x	
		630	x	x			x		x	x	x	
		671	x	x			x		x	x	x	
Walter	Německo	WCE10 <sup>4)</sup>									x	x
		WCE20 <sup>4)</sup>	x								x	x
Widia		TTI		x			x			x	x	
		TTI05 <sup>5)</sup>	x	x	x	x	x			x	x	
		TTI15 <sup>5)</sup>	x	x	x	x	x			x	x	
		TTI25 <sup>5)</sup>	x	x	x	x	x			x	x	
Zhuzhou Cemented Carbide	Čína	TN310 <sup>3)</sup>	x	x		x				x	x	
		TN315 <sup>3)</sup>	x	x	x	x	x			x	x	
		TN325	x	x	x	x	x			x	x	

Pozn.: 1) dále obsahuje Ti(C,N); 2) dále obsahuje VC a Ti(C,N); 3) dále obsahuje VC;  
 4) dále obsahuje (Ti,Mo)(C,N); 5) dále obsahuje VC a další složky

## 3.2. VÝCHOZÍ MATERIÁLY A JEJICH VLASTNOSTI

Prakticky všechny výchozí materiály pro výrobu slinutých karbidů jsou používány i pro výrobu cermetů: wolfram - kapitola 2.2.2.1, titan - kapitola 2.2.2.2, tantal a niob - kapitola 2.2.2.3, chrom a vanad - kapitola 2.2.2.4, kobalt - kapitola 2.2.2.5.

### 3.2.1. Molybden

Název molybden pochází z řeckého pojmenování olova molybdos, které označovalo jakýkoliv měkký černý materiál vhodný ke psaní. Švédský chemik C. W. Scheele izoloval roku 1778 z minerálu molybdenitu (původně považovaného za grafit<sup>207</sup>, obr.1<sup>5</sup>, obr.2<sup>242</sup>) oxid dosud neznámého prvku, ze kterého později (1782) P. J. Hjelm připravil kovový molybden redukcí dřevěným uhlím.<sup>242</sup>

Molybden je na Zemi poměrně vzácný, jeho obsah v zemské kůře se odhaduje na 1,5÷8,0 mg kg<sup>-1</sup>, v mořské vodě molybden nachází v koncentraci 0,01 mg l<sup>-1</sup>. V rudách se vyskytuje jen v nízkých koncentracích. Nejvýznamnější rudou je molybdenit (sulfid molybdeničitý, MoS<sub>2</sub>), jehož ložiska se nacházejí především v Coloradu v USA. Dalšími rudami jsou **wulfenit**<sup>5</sup>, molybdenan olovnatý, (PbMoO<sub>4</sub>) a **powellit**<sup>5</sup> (Ca(Mo,W)O<sub>4</sub>).

Molybdenit se těží buď samostatný nebo se získává při výrobě mědi. Po přečištění flotací se pražením převede na oxid molybdenový podle rovnice:<sup>242</sup>



Čistý molybden se v menším rozsahu vyrábí i z (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O.2MoO<sub>3</sub> a (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O.6MoO<sub>3</sub>, nejčastější metodou výroby je však redukce oxidu molybdenového vodíkem ve dvoustupňovém procesu:<sup>142, 242</sup>



### Výroba karbidu molybdenu

**Karbid molybdenu**<sup>142</sup> (Mo<sub>2</sub>C) je obvykle vyráběn přímým nauhličováním ze směsi odpovídajícího množství kovového molybdenového prášku a čistých sazí nebo práškového grafitu při teplotě asi 500 °C, ve vodíkové atmosféře, v uhlíkové trubkové odporové peci.

### 3.2.2. Nikl

Typický kovový feromagnetický prvek bílé barvy. Byl objeven roku 1751 německým chemikem baronem Axelem Frederikem Cronstedtem při pokusech o izolaci mědi z měďnaté rudy. Patří mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-sféře. Ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství Ni<sup>+2</sup>, existují i sloučeniny Ni<sup>+1</sup>, zatímco látky obsahující Ni<sup>+3</sup> jsou nestálé a působí silně oxidačně. Jako relativně lehký prvek je nikl v přírodě zastoupen v poměrně velkém množství, v zemské kůře jeho průměrný obsah činí asi 100 mg kg<sup>-1</sup>, v mořské vodě se jeho koncentrace pohybuje na úrovni 5,4 mikrogramu v jednom litru.<sup>242</sup>

V ryzí formě se v přírodě nachází pouze vzácně, obvykle se vyskytuje jako oxid ve směsi s železem (laterit a garnierit), ve formě sulfidů, NiS - **millerit**<sup>5</sup>, (Ni,Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub> - **pentlandit**<sup>5</sup>, nebo v **nikelinu**<sup>5</sup> (NiAs). Geologové předpokládají, že velká část niklu přítomného na Zemi je soustředěna v oblasti jejího středu - v zemském jádře a kůře. Nikl je také poměrně hojně za-

stoupeným prvkem v meteoritech, dopadajících na Zemi z kosmického prostoru. Největším současně těžným nalezištěm niklových rud je kanadský Sudbury v provincii Ontario. Předpokládá se, že původem těchto rud je obrovský meteorický zásah Země v dávných geologických dobách. Další oblasti s bohatým výskytem niklových rud jsou např. Rusko, Nová Kaledonie, Austrálie, Kuba a Indonésie.<sup>242</sup>

Způsob výroby niklu z rudy je závislý na chemickém složení výchozí suroviny. Poslední fází je však prakticky vždy redukce oxidu niklu koksem (elementárním uhlíkem):<sup>242</sup>



Takto získaný nikl je však značně nečistý a pro jeho další čištění se používá elektrolyza.

Jiným způsobem lze nikl získat destilací jeho těkavé sloučeniny, tetrakarbonylu niklu,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  - termický rozklad, Mondův proces<sup>234</sup>:



Jeden z nejnámějších způsobů výroby vysoce čistého práškového niklu je založen na procesu karbonylace, při kterém je vyráběn niklový karbonylový plyn. Tento plyn je vstřikován do speciální komory (stěny komory jsou ohřívány na teplotu asi 500 °C) kde se rozkládá a přitom vytváří niklový prášek ve formě volně spojených vláken.<sup>142</sup>

Jemnozrný niklový prášek lze též vyrábět hydrometalurgickým procesem, redukcí roztoku síranu nikelnatého ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) při teplotách 175÷205 °C a tlaku 3,1 MPa.<sup>142</sup>

### 3.2.3. Nitrid titanu

Pro výrobu prášku TiN lze použít mnoho různých metod, některé z nich produkují čistější materiály ve vztahu ke stopovým prvkům  $\text{N}_2$  a  $\text{O}_2$ .<sup>142</sup>

- Nitridace oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) za přítomnosti uhlíku pomocí dusíku nebo čpavku, při teplotách 1200÷1400 °C, podle rovnice:



Jedná se o vícestupňovou reakci a výsledný produkt může obsahovat velké množství stopových prvků  $\text{N}_2$  a  $\text{O}_2$ .

- Nitridace prášků kovového titanu nebo hydridu titanu pomocí dusíku nebo čpavku, při teplotách 1200÷1400 °C. Pro zajištění úplné reakce musí být proces realizován při tlaku asi 100 MPa, výsledný produkt má vysokou čistotu.
- Reakce chloridu ( $\text{TiCl}_4$ ) nebo oxichloridu ( $\text{TiOCl}_2$ ) titanu se čpavkem, která je založena na tepelném rozkladu mezifázových halogenových sloučenin.

### 3.2.4. Karbonitrid titanu

Přesný postup výroby karbonitridu titanu si jednotliví výrobci nástrojových materiálů pečlivě střeží, obvykle však jde o kombinaci karbotermické redukce a nauhličování oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) nitridačním procesem. Poměr C/N v karbonitridu titanu  $\text{Ti}(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)$ , kde  $0 \leq x \leq 1$ , závisí na parciálním tlaku dusíku a teplotě reakce (kolem 1700 °C po dobu 80÷360 minut). Zrnitost je funkcí mnoha faktorů, včetně typu a zrnitosti výchozího prášku  $\text{TiO}_2$ .<sup>142</sup>

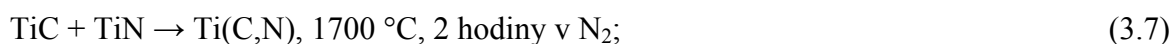
TiC má vyšší tvrdost než TiN, s rostoucím obsahem dusíku (roste  $x$ ) mikrotvrdost  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  klesá. Při  $x > 0,65$  má  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  stabilní jednofázovou strukturu, v rozsahu hodnot

$0,200 \leq x \leq 0,625$  se částečně rozkládá a produkuje malé množství volného uhlíku. Tato oduhličující tendence roste s narůstajícím parciálním tlakem dusíku a klesá s rostoucí teplotou.<sup>259</sup>

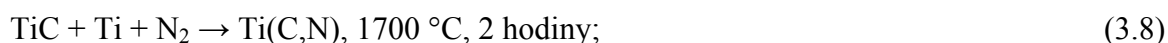
Základem pro vytvoření Ti(C,N) jsou karbid titanu TiC a nitrid titanu TiN. Jak TiC, tak TiN mají strukturu chloridu sodného NaCl, kde roh plošně středěné kubické mřížky (fcc - face centered cubic), tvořené atomy uhlíku (u TiC) nebo dusíku (u TiN), je umístěn v bodech (1/2,0,0) fcc supermřížky, tvořené atomy Ti. TiN má o něco menší mřížkový parametr ve srovnání s TiC. TiN má lepší tepelnou vodivost než TiC, proto mají cermety na bázi Ti(C,N) vyšší tepelnou vodivost a tedy i vyšší odolnost proti teplotním šokům než cermety na bázi TiC.<sup>259</sup>

Protože TiC a TiN jsou izomorfní, mohou být atomy uhlíku v TiC supermřížce<sup>259</sup> nahrazeny atomy dusíku v jakémkoli množství a lze připravit souvislou sérii tuhých roztoků  $Ti(C_{1-x}N_x)$ , kde  $0 \leq x \leq 1$ . Jednou z nejčastěji užívaných metod pro výrobu karbonitridu titanu je vysokoteplotní lisování důkladně promíchané směsi prášků TiC a TiN ve vakuu, např. při teplotě 1800 °C a tlaku 24,6 MPa po dobu 5 hodin, nebo při teplotě 1600 °C a tlaku 3000 MPa po dobu 1 hodiny. K dalším metodám výroby patří.<sup>259</sup>

- vysokoteplotní difúze TiC a TiN:



- vysokoteplotní nitridace titanu a karbidu titanu:



- karbonitridace oxidu titaničitého:



- tepelným rozkladem směsi chloridu titaničitého a nitrilu za přítomnosti rozpouštědla (CCl<sub>4</sub>):



- karbonitridací titanového prášku pomocí plynné směsi metylaminu a argonu při teplotě 800-1400 °C.

Fyzikální a mechanické vlastnosti karbonitridu se mění s narůstajícím množstvím dusíku. S rostoucí hodnotou  $x$  lineárně klesá mřížkový parametr<sup>259</sup>  $Ti(C_{1-x}N_x)$ . Pastorův vztah pro vyjádření změny mřížkového parametru je

$$a = 4,305 - 0,070x \text{ [Å]}, \text{ (pravděpodobnost } r = 0,95) \quad (3.11)$$

Karbonitrid titanu je jiný materiál než karbid titanu a nitrid titanu, proto má též jiné materiálové vlastnosti (tvrdost, houževnatost, slinovatelnost). Protože TiN má nižší mikrotvrdost a vyšší tepelnou vodivost než TiC, mikrotvrdost karbonitridu titanu s narůstajícím množstvím dusíku klesá a tepelná vodivost roste.

Tab.3.4 Složení karbonitridu titanu v závislosti na teplotě, při tlaku dusíku 100 kPa<sup>259</sup>

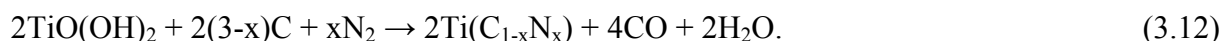
Teplota [°C]	Stabilní fáze		
	TiN + C	Ti(C <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> ) + C	Ti(C <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> )
1400	údaje nejsou k dispozici		$x > 0,60$
1527	$x \leq 0,2$	$0,200 \leq x \leq 0,625$	$x > 0,65$
1800	údaje nejsou k dispozici		$x > 0,35$
2027	neexistuje	$x \leq 0,16$	$x > 0,16$



Pro výrobu nebo slinování cermetů na bázi Ti(C,N) je velmi důležitá stabilita Ti(C,N). Je známo, že stabilita Ti(C<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>) se mění se změnou obsahu (x) a parciálního tlaku dusíku a se změnou teploty. Podle Pastorových termodynamických výpočtů není možné získat karbonitrid titanu při teplotě 1527 °C v proudu dusíku (100 kPa) když x ≤ 0,2, protože v tomto rozsahu jsou TiN a volný uhlík stabilními fázemi. Při x > 0,65 tvoří Ti(C<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>) stabilní jednodílnou (jednotnou, prostou, samostatnou) fázi. Při 0,2 ≤ x ≤ 0,625 se Ti(C<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>) částečně rozkládá a produkuje volný uhlík. Toto oduhlíčování se zesiluje s narůstajícím parciálním tlakem dusíku a zeslabuje s nárůstem teploty, jak to uvádí tabulka č.3.4.

V posledních letech jsou široce zkoumány metody sol-gel (koloidní roztok), jako nová cesta k syntéze vysoce čistých ultrajemných prášků. Tyto metody mají mnoho výhod, např. dobrou disperzi složek, úzké rozdělení velikosti částic, velký měrný povrch a vyšší čistotu ve srovnání s výše uvedenými konvenčními výrobními metodami. Navíc nepotřebují speciální zařízení a jsou levné.

Prášek Ti(C<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>) pomocí metody sol-gel vyrobili Xiang a kol.<sup>247</sup> Jako reakční složky přitom použili roztok TiO(OH)<sub>2</sub> s hodnotou pH = 3,5, aktivní dřevěné uhlí a plynný dusík (čistota 99%). TiO(OH)<sub>2</sub> a aktivní dřevěné uhlí byly smíchány, hydrolyzovány v neionizované vodě a rosolovány (želatinovány) při teplotě 60 °C. Získaný rosol byl poté sušen při teplotě 120 °C. Směs byla vložena do grafitového tyglíku a v grafitové trubkové peci byl v proudícím dusíku (při teplotě 1400-1600 °C) syntetizován prášek Ti(C<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>). Podmínky syntézy jsou uvedeny v tabulce č. 3.5, slučovací reakci lze vyjádřit následující rovnicí:



Tab.3.5 Podmínky syntézy prášků Ti(C<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>)<sup>247</sup>

Prášek	Podíl C/Ti	Teplota [°C]	Doba reakce [h]	Průtok N <sub>2</sub> [l min <sup>-1</sup> ]
TiC <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub>	2,5	1550	1	0,2
TiC <sub>0,2</sub> N <sub>0,8</sub>	2,2			

V sol-gel procesu je TiO<sub>2</sub> vyráběn hydrolyzou roztoku TiO(OH)<sub>2</sub> a prášek Ti(C<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>) karbotermickou redukcí TiO<sub>2</sub>. Částice Ti(C<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>) prášků jsou malé (zrnitost je obvykle menší než 100 nm), s úzkým rozdělením velikosti. Syntéza u této metody probíhá při nižší teplotě než u metod výroby v tuhém stavu. Ti(C<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub>) lze snadno syntetizovat již při teplotě 1550 °C, která by pro metody výroby v tuhém stavu byla příliš nízká.

### 3.3. VÝROBA

Technologie výroby cermetů je velmi podobná technologii výroby běžných slinutých karbidů. Jako výchozí materiály jsou obvykle používány binární tvrdé sloučeniny TiC, TiN, Mo<sub>2</sub>C, WC a (Ta,Nb)C, důkladně promíchány s prášky Co a/nebo Ni, které tvoří pojivovou fázi. Stejně vhodné jsou tuhé roztoky tvrdých složek jako Ti(C,N), (Ti,Mo)C, (Ti,W)C, (Ti,Ta,Nb,W)C, nebo dokonce komplexní karbonitridové tuhé roztoky, které obsahují jednofázové nitridové a karbidové složky. Mikrostruktura cermetů, které byly slinovány v tekuté fázi Ni a/nebo Co obsahuje uspořádaná zrna jediné tvrdé fáze, rozmístěné v matici pojivové fáze. Zrna tvrdé fáze mají typický vzhled s mikrostrukturou typu jádro-plášť (schéma<sup>142</sup>, snímek z transmisního elektronového mikroskopu - TEM<sup>256</sup>). Při použití nelegovaných výchozích materiálů jádra obvykle neobsahují žádný z těžších prvků, jako jsou Mo, W, Ta, Nb, atd., které se vyskytují pouze v pláštích. Kdykoli jsou použity legované výchozí materiály jako (Ti,Mo)C, (Ti,W)C nebo (Ti,Ta,Nb,W)C, mohou jádra tvrdých částic obsahovat značné

množství těžších prvků a současně jsou v mikrostruktuře přítomna jiná zrna, jejichž jádra obsahují pouze lehčí prvky, jako Ti, C a N. Dusík zvyšuje mikropórovitost, kterou lze odstranit metodou HIP.

V průběhu periody ohřevu dochází k několika metalurgickým reakcím mezi tvrdými složkami navzájem, i mezi tvrdými složkami a pojivem. Začínají probíhat dokonce již v počáteční době vzniku první tekuté fáze. Metalurgické reakce v tuhém stavu zahrnují odplynovací reakce, difúzní procesy a smršťování práškových výlisků. Při vyšších teplotách začínají pojivové kovy metalurgicky reagovat s tvrdými fázemi a vytvářejí tekutou fázi výrazně pod bodem tavení čistých kovů. Kovová tavenina rozpouští karbidové složky a začne probíhat reprecipitační rozpouštěcí mechanismus. Tyto procesy mají rozhodující vliv na mikrostrukturu cermetů.

Pro řízení vlastností cermetů lze využít změny v obsahu jednotlivých [základních složek](#)<sup>64</sup>. Tvrdoost narůstá s rostoucím obsahem TiC a TiN, zatímco (Ta,Nb)C zlepšuje řezný výkon při přerušovaném řezu a při frézovacích aplikacích. Narůstající obsah WC a Mo<sub>2</sub>C usnadňuje dosažení plné hustoty při slinování, zatímco zvyšování obsahu TiN vede k požadavku zvyšování slinovací teploty potřebné pro dosažení zcela hutné struktury, bez zbytkové porózy. Složení pojivové fáze, s ohledem na kovové prvky Ti, Mo a W, je závislé na celkové stechiometrii a obsahu dusíku v tvrdé fázi. Stechiometrické odchylky tvrdé fáze vedou ke zvyšování obsahu slitiny v pojivové fázi, zatímco dusík zvyšuje obsah Mo a/nebo W v tuhém roztoku v pojivové fázi.

Pro výrobu současných cermetů na bázi karbonitridu titanu se nejčastěji užívají tyto metody (ve vakuu, atmosféře N<sub>2</sub> nebo atmosféře Ar):<sup>259</sup>

- vysokoteplotní lisování,
- vysokoteplotní izostatické lisování (HIP),
- slinování,
- slinování v kombinaci s HIP.

Výchozími materiály jsou prášky TiC/TiN nebo [Ti\(C,N\)](#)<sup>157</sup>. Dalšími přísadami mohou být Mo<sub>2</sub>C, VC, WC, NbC, TaC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> atd., které zpevňují tvrdé fáze v důsledku zpevňujících mechanismů, probíhajících v tuhém roztoku (TiN,W,Nb,Ta,Zr, atd.)(C,N).

Základní pojivem cermetů je nikl, ke kterému je často přidáván kobalt kvůli snížení rozpustnosti Ti v Ni a stabilizaci karbonitridů. Molybden je prvkem, který se výrazně podílí na zpevnění tuhého roztoku niklu (poloměr atomu Mo je 1,39 Å, zatímco u niklu je to 1,24 Å), proto se přidává do některých cermetů pro zpevnění pojivové fáze. Pokud se jako pojivo používají nikl a kobalt, jejich hmotnostní poměr se pohybuje v rozsahu Ni/(Ni+Co)= 0,3÷0,8, který bere v úvahu jejich mísitelnost nebo afinitu ke tvrdým karbonitridovým fázím. V poslední době se do pojiva namísto kobaltu přidává značné množství chromu (5÷30 hm.%) pro zvýšení smáčivosti, houževnatosti, vysokoteplotní pevnosti a odolnosti proti oxidaci. Příliš malé množství Cr nepřinese požadovaný efekt, příliš velké množství způsobí zvýšenou precipitaci karbidu chromu, který snižuje houževnatost. Hmotnostní poměr se pohybuje v následujících rozsazích: Ni/(Ni+Cr) = 0,60÷0,98 nebo Cr/(Ni+Cr) = 0,02÷0,40.<sup>259</sup>

Pevná vazba mezi tvrdými částicemi a pojivem je základním předpokladem pro výrobu kvalitního cermetu, protože na této skutečnosti do značné míry závisí slinovatelnost materiálu a konečné vlastnosti slinutého tělesa. Ačkoli dobrá smáčivost nezaručuje dobré spojení, dobré spojení vyžaduje dobrou smáčivost. Měřítkem smáčivosti je kontaktní (smáčecí) [úhel](#) mezi zrny tvrdé fáze a tekutým kovem. Nulová smáčivost vznikne v případě kdy je kontaktní úhel větší než 90°, dokonalá v případě, kdy má kontaktní úhel hodnotu 0°. Nikl smáčí WC ve vakuu při teplotě 1500 °C, kde roztavený nikl obaluje tuhá zrna WC nebo se v mikrostruktuře

šíří po hranicích mezi zrny WC. Dobré spojení nastane v případě, když v průběhu [slinování](#)<sup>150</sup> za přítomnosti tekuté fáze dochází k rozpouštění tvrdé fáze v pojivu. Zlepšení smáčivosti lze dosáhnout v případech, kdy převládá absorpce atomů na styčných plochách, tedy při snížení povrchové energie, nebo pokud existuje difúzní gradient na rozhraní tekuté a tuhé fáze, tedy při snížení hodnoty smáčecího úhlu. Smáčivost karbidů je též ovlivněna jejich skupenským teplem - menší absolutní hodnota skupenského tepla karbidu znamená menší smáčecí úhel mezi karbidem a roztaveným kovem. Z karbidů používaných pro výrobu slinutých karbidů a cermetů vykazuje nejnižší absolutní hodnotu skupenského tepla karbid molybdenu - Mo<sub>2</sub>C (tab.5), má tedy nejmenší smáčecí úhel a nejlepší smáčivost v roztaveném kovovém pojivu. Podstatně zlepšuje smáčivost i slinovatelnost a proto je nepostradatelnou složkou všech běžných cermetů.

Tab.3.6 Skupenské teplo karbidů <sup>259</sup>

Karbid	HfC	ZrC	TiC	TaC	NbC	VC	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	WC	Mo <sub>2</sub> C
Skupenské teplo [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-209,2	-199,2	-183,7	-161,1	-142,3	-126,4	-89,7	-35,1	-17,6

Přísada Mo<sub>2</sub>C též zvyšuje houževnatost, snižuje velikost zrna, potlačuje tvorbu grafitu a přispívá k udržení pevnosti za vysokých teplot. Karbid molybdenu je ve struktuře cermetu přítomen jako mezifáze (ve tvaru vnějšího pláště - lemu - kolem jádra zrn tvrdé fáze), která při slinování odděluje jednotlivá zrna od pojiva a zabraňuje tak jejich růstu v důsledku rozpouštění a precipitace. V typické mikrostruktuře cermetu na bázi karbonitridu, který navíc obsahuje Mo<sub>2</sub>C, jsou zrna Ti(C,N) obalena vnějším pláštěm obohaceným karbidem molybdenu. Jádro Ti(C,N) je označováno jako fáze  $\alpha'$  (nebo  $\alpha_1$ ) a obsahuje téměř všechny dusík z výchozí směsi a vnější plášť, který je označován jako fáze  $\alpha''$  (nebo  $\alpha_2$ ) obsahuje většinu původního molybdenu. Obě fáze,  $\alpha'$  a  $\alpha''$ , vznikly samovolným (spinodálním) rozpadem z (Ti,Mo)(C,N), jádro s pláští je pevně zakotveno v matici kovového pojiva. Fáze  $\alpha''$  má mnohem lepší smáčivost vzhledem k pojivu (v jeho tekutém i tuhém stavu) a proto výrazně zvyšuje pevnost cermetu.

Velikost zrna tvrdé fáze cermetu závisí na době slinování, exponenciálně roste s narůstajícím časem. Teplota tavení niklu je 1455 °C, teplota tavení kobaltu 1495 °C. Aby bylo zajištěno slinování za přítomnosti tekuté fáze, musí se slinovací teplota cermetů na bázi karbonitridu titanu pohybovat v rozsahu 1400÷1600 °C, v závislosti na kinetice slinování a požadované výsledné mikrostruktuře. Doba slinování je krátká, aby se zabránilo zhrubnutí zrna tvrdé fáze, které by vedlo ke zhoršení mechanických vlastností.

Cermety na bázi Ti(C,N) mají tendenci rozkládat se při procesu výroby, kdy se dusík uvolňuje ve formě bublin v důsledku reakce mezi karbonitridem a pojivovým kovem - tento proces se nazývá denitrifikace (ochuzení o dusík). Denitrifikace probíhá při tvorbě tuhého roztoku Ti(C,N) z TiC a TiN, v průběhu nárůstu teploty na hodnotu slinovací teploty, kdy jsou částice TiN ochuzovány o dusík a obohacovány uhlíkem a především při tvorbě (Ti,Ta,Nb,Mo,W,atd.)(C,N), kdy dochází k rozpouštění WC v Ti(C,N). Tento proces spotřebovává dusík, proto jeho skutečný obsah v materiálu klesá. Vytvářejí se mikropóry, které mohou být zdrojem trhlin a materiál se stává nehomogenním. Denitrifikace též zvyšuje teplotu likvidu, což znamená, že při konstantní slinovací teplotě klesá množství roztaveného materiálu, potřebného k efektivnímu slinování za přítomnosti tekuté fáze. Konečným výsledkem je zhoršení schopnosti slinování a snížení pevnosti. Tyto účinky lze kompenzovat přidáním molybdenu, který zlepšuje smáčivost a slinovatelnost.<sup>259</sup>

Při zvyšování obsahu dusíku v cermetech na bázi Ti(C,N) se intenzita denitrifikace zvyšuje. K zajištění slinovatelnosti je proto nezbytné přidat do materiálu velké množství mo-

lybden, což se nepříznivě odrazí ve zhoršení obrobiteľnosti slinutého tělesa. Efektivní metodou, která snižuje potřebné množství molybdenu a současně zachovává vysoký obsah dusíku, je metoda přípravy tuhého roztoku požadovaného karbonitridu před vlastním slinováním cermetového tělesa - PSSS (Pre-Sintering Solid-Solution, americký patent číslo 4769070).<sup>259</sup> Produktem této metody je tuhý roztok karbonitridu (Ti,W,Ta,atd.)(C,N), který je připravován při teplotě vyšší (přinejmenším stejné) než je slinovací teplota budoucího cermetu. Získaný materiál je mletím rozdrčen na jemný prášek, do kterého se před slinováním přidávají prášky kobaltu a niklu, které budou plnit funkci pojiva.

Cílem metody PSSS je vytvoření tuhého roztoku tvrdé fáze složené z karbonitridu Ti, W, Ta, atd., při teplotě vyšší (nebo alespoň ne nižší) než je slinovací teplota. Tato fáze je následně rozdrčena na prášek a před slinováním smíchána s pojivovými kovy Ni a Co. Protože rozpustnost uhlíku v tekuté fázi Ni nebo Co je asi 10 at.% (zatímco v tuhém stavu při teplotě 1318 °C klesá až na hodnotu 0,55 at.%), mají karbidy Ta, W, Ti, atd. bez použití PSSS tendenci rozpouštět se v tekuté fázi v průběhu slinování a pak v průběhu ochlazování precipitovat na tvrdých zrnech, což vede k hrubnutí zrn.

Při využití metody PSSS jsou uvedené kovy vázány v tuhém roztoku karbonitridu (Ta,W,Ti,atd.)(C,N). V důsledku velmi nízké rozpustnosti dusíku v roztaveném Ni nebo Co jsou procesy rozpouštění a precipitace tvrdé fáze potlačeny a proto zde nedochází ke zhrubnutí zrna. Tím je eliminována potřeba přísady molybdenu a vyrobený cermet využívá výhody vysokého obsahu dusíku bez negativních vlivů vysokého obsahu molybdenu. Tato technologie přináší vysokou pevnost, houževnatost a odolnost proti opotřebení, při současném zachování dobré obrobiteľnosti slinutého tělesa. Obsah dusíku v cermetu může narůstat až do hodnoty  $N/(C+N)=0,6$  (atomový poměr), bez vyvolání denitrifikace. Po překročení této hodnoty však k denitrifikaci cermetu dochází a jeho slinovací vlastnosti a odolnost proti opotřebení se zhoršují.

V tabulce č.3.7 jsou uvedeny vlastnosti karbonitridových cermetů podobného složení vyrobených metodou bez použití a s použitím PSSS. Vliv metody PSSS (bez přidání 5% Mo) lze posoudit porovnáním materiálů A a B: mimo vyšší pevnosti a tvrdosti má cermet vyrobený metodou PSSS mnohem lepší odolnost proti tvorbě výmolu na čele a fazetky opotřebení na hřbetě - cermet vyrobený bez použití metody PSSS vykazuje nadměrné opotřebení.

Tab.3.7 Porovnání vlastností cermetů se zpracováním a bez zpracování PSSS<sup>259</sup>

Cermet	Obsah tvrdé fáze [%]	PSSS	Obsahuje 5% Mo <sub>2</sub> C	Tvrdost HV	K <sub>IC</sub> [MPa m <sup>1/2</sup> ]	Ohybová pevnost [MPa]	Opotřebení [mm]	
							KT	VB
A	85	ano	ne	1600	8,5	2000	0,05	0,08
B		ne		1300	9,0		nadměrné	
C	80	ano	ano	1630	5,5	1800	0,23	0,08
D		ne		1500			0,25	0,12

Slinování cermetů Ti(C,N)-Mo<sub>2</sub>C-Ni a TiC-Mo<sub>2</sub>C-Ni obvykle zahrnuje dvě odlišná stadia a to slinování v tuhé a slinování v tekuté fázi. Ve většině případů je předmětem zájmu druhá fáze, protože k hlavním slinovacím reakcím a zhutňování dochází přednostně v tomto stadiu. Jak je známo, Mo<sub>2</sub>C nebo Mo začaly být do cermetů přidávány po zjištění faktu, že zlepšují smáčivost TiC v Ni vytvořením pláště (Ti,Mo)C na částicích TiC. Dále bylo zjištěno, že přidáním Mo<sub>2</sub>C nebo Mo lze zjemnit zrna TiC nebo Ti(C,N) a u cermetů na bázi TiC výrazně zvýšit odolnost proti deformaci. V současnosti je poměr Mo/(Mo+Ni) obvykle udržován v rozsahu 0,1 až 0,2, takže směs prášků pro výrobu cermetů na bázi TiC a Ti(C,N) obsahuje určité množství Mo<sub>2</sub>C, obvykle v rozsahu 10 až 25 hm.%.<sup>187</sup>

Po slinutí se  $\text{Mo}_2\text{C}$  objeví ve formě Mo v niklovém pojivu, dále jako smíšený karbid  $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$  nebo karbonitrid  $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$  v plášti kolem částic  $\text{TiC}$  nebo  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ . Rozptýlení (zmizení)  $\text{Mo}_2\text{C}$  a související reakce jsou tedy rozhodující pro pochopení slinovacího procesu těchto materiálů. Původně se předpokládalo, že k rozptýlení  $\text{Mo}_2\text{C}$  dochází v průběhu stadia slinování v tekuté fázi. Suzuki<sup>187</sup> a jeho spolupracovníci předložili hypotézu, že  $\text{Mo}_2\text{C}$  a  $\text{TiC}$  jsou rozpouštěny v tekutém niklu s následnou reprecipitací  $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$  nebo  $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$  na velký zbytek částic  $\text{TiC}$  nebo  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ . Na druhé straně Moskowitz a Plummer<sup>187</sup> publikovali, že v průběhu slinování probíhá difúze Mo z tekutého niklu do  $\text{TiC}$ , která vytváří charakteristickou strukturu jádro - plášť.

Nedávno bylo prokázáno, že v průběhu slinování cermetů na bázi  $\text{TiC}$  a  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  fáze  $\text{Mo}_2\text{C}$  zcela mizí při, nebo pod teplotou  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , daleko před vytvořením jakéhokoli tekutého Ni. V této souvislosti bylo předloženo několik rozdílných mechanismů. Nishigaki a Doi<sup>187</sup> předpokládali, že  $\text{Mo}_2\text{C}$  přechází do mřížky  $\text{TiC}$ , kde při teplotách nad  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  vytváří tuhý roztok  $\text{TiC}-\text{Mo}_2\text{C}$ . Hachisuka<sup>187</sup> poukázal na skutečnost, že  $\text{Mo}_2\text{C}$  se rozpouští v  $\text{TiC}$  při teplotách pod  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  ve formě  $\zeta\text{-MoC}$ , což následně vede k tvorbě  $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$ . Andren<sup>187</sup> a jeho spolupracovníci zjistili, že  $\text{Mo}_2\text{C}$  se rozpouští v niklu při teplotě pod  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  a potom reprecipituje na částicích  $\text{TiC}$  ve formě  $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$  a tím vytváří  $\text{TiC}-(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$  strukturu jádro - plášť. Uvedli, že po slinování v tekuté fázi byla v mikrostruktuře stále přítomna plášťová fáze  $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$ , kterou označili jako „vnitřní plášť“, kvůli rozlišení od plášťové fáze, která se vytvořila v průběhu slinování v tekuté fázi. Yang a Lee<sup>187</sup> uvedli, že úbytek  $\text{Mo}_2\text{C}$  pod teplotou  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  je důsledek difúze Ti z  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  do přilehlých hexagonálních fází  $\text{Mo}_2\text{C}$ , které jsou pak transformovány na molybden bohatou kubickou fází  $(\text{Mo},\text{Ti})(\text{C},\text{N})$ .

Soudobé cermety pro řezné aplikace lze považovat spíše za produkty průmyslové optimalizace než za výsledky systematického metalurgického výzkumu. Přesto lze formulovat několik pravidel: pro aplikace, kde je požadována výjimečná odolnost proti abraznímu opotřebení jsou vhodné cermety s vysokým obsahem  $\text{TiC}$ , středním obsahem  $\text{TiN}$  a nízkým obsahem pojiva; pro frézovací aplikace s vysokým tepelným a rázovým namáháním jsou vhodné cermety s vyšším obsahem pojiva a vyšším obsahem dusíku a Ta/Nb v tvrdé fázi.<sup>64</sup>

Novými technologiemi slinování lze vyrobit celistvé (monolitní) cermetové nástroje poměrně velkých rozměrů, ke kterým lze zařadit např. i [odvalovací frézu](#)<sup>229</sup> pro výrobu ozubení. Výroba takového monolitního nástroje přináší mnoho technických problémů. Jsou to především rozměry frézy (průměr  $70\text{ mm}$ , pracovní délka  $140\text{ mm}$ ), kterými značně přesahuje rozměry běžných břitových destiček nebo maloprůměrových čelních fréz. Navíc má složitý tvar, s několika stovkami zubů, vyrobených v úzkých tolerancích.

Polotovár (dutý válec) byl vyroben ze směsi výchozích prášků studeným izostatickým lisováním ( $200\text{ MPa}$ ), pomocí pryžové formy s ocelovým s ocelovým jádrem. Tato technologie umožňuje přesně vyrobit díru, ne však vnější průměr. Proto byl výlisek následně slinován v argonové atmosféře při teplotě  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , aby byl odstraněn plastifikátor (vosk) a pak pro dosažení požadovaného tvaru (vytvoření plynulé dvojchodé šroubovice s lichoběžníkovým profilem) obráběn nástrojem z polykrystalického diamantu na CNC soustruhu. Všechny rozměry byly obráběny s přídatkem na očekávané smrštění při konečném slinování.

Slinování (doba  $1\text{ hod.}$ ) bylo provedeno grafitové peci při teplotě  $1580\text{ }^\circ\text{C}$ , v argonové atmosféře ( $10\text{ MPa}$ ). Po slinování byly elektrojiskrovým obráběním a broušením pomocí diamantového kotouče vytvořeny čelní plochy zubů a dokončen povrch boků zubů.



### 3.4. STRUKTURA A VLASTNOSTI

Přidání dusíku do cermetů typu TiC-Ni-Mo na začátku 70. let minulého století výrazně zvýšilo jejich řezné výkony v důsledku zjemnění mikrostruktury, zejména zmenšení zrn tvrdé fáze. Soudobé moderní cermety obvykle obsahují TiC+TiN/Ti(C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>) jako hlavní tvrdou složku a Ni/Co/Ni+Co jako kovové pojivo spojující karbonitridickou fází. Pro zlepšení slinovatelnosti, tvrdosti za vysokých teplot a odolnosti proti teplotním šokům se do cermetů navíc přidává 20 až 40 hmotnostních procent Mo<sub>2</sub>C, WC, TaC, NbC a VC.<sup>150</sup>

Klíčem k interpretaci mechanických vlastností cermetů na bázi Ti(C,N) je jejich složitá mikrostruktura. Ve srovnání se slinutými karbidy typu WC-Co je mikrostruktura cermetů na bázi Ti(C,N) mnohem složitější a je výrazně ovlivněna složením výchozích prášků, velikostí částic, rozložením velikosti částic a slinovací atmosférou. Obecně jsou cermety složeny ze dvou fází, jednou je tvrdá fáze (karbonitrid titanu, zajišťuje vysokou tvrdost) a druhou kovové pojivo (Ni nebo Co, nebo jejich směs), které spojuje tvrdou fází a zajišťuje houževnatost a odolnost proti teplotním šokům. Pozorování mikrostruktury prokázala, že karbonitridová zrna často vykazují typickou strukturu jádro-plášť: černá jádra Ti(C,N) - v podstatě se jedná o nerozpuštěný původní prášek Ti(C,N) - jsou obklopena šedými pláští (při sledování pomocí elektronového řádkovacího mikroskopu v režimu BEI) složitých kubických karbonitridů (Ti,W,Mo,Nb,Ta,...)(C,N), což vyplývá z rozpustně reprecipitačního procesu.<sup>113</sup>

Chao a kol.<sup>113</sup> vyrobili cermety na bázi Ti(C,N) z výchozích prášků TiC+TiN nebo Ti(C<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub>). Prášek TiC obsahoval ostrohranná jemná a hrubá zrna, prášek TiN zaoblená zrna a prášek Ti(C,N) zrna nepravidelného tvaru. Po zvážení a ultrazvukovém rozptýlení byly surové prášky mlety a míchány v kulových mlýnech: otáčky  $n = 200 \text{ min}^{-1}$ , mlecí kuličky WC-Co (poměr hmotnosti kuliček k hmotnosti prášku 8:1), 36 hodin, etanolová lázeň. Získaná kaše byla následně sušena po dobu 12 hodin při teplotě 80 °C, po vysušení byly prášky prosévány sítí s 200 oky na jeden palec a lisovány v keramickém kelímku. V průběhu experimentů byl sledován vliv zrnitosti prášků, přísady molybdenu a vliv poměru Ni/Co v pojivu na výslednou strukturu a mechanické vlastnosti vyrobených materiálů.

Tab.3.8 Nominální složení cermetových vzorků<sup>113</sup>

Vzorek	Obsah prvku, sloučeniny [hm. %]							
	Ti(C,N)	TiC	TiN	WC	Mo	Ni	Co	C
A	---	39 jemný	10	15	15	20	---	1
B		39 hrubý						
C	49	---						
D	59							

Z reprezentativní mikrostruktury čtyřech vzorků různého složení (A, B, C, D) lze vidět, že všechny vzorky obsahují zrna s černým jádrem a šedým pláštěm (REM, režim odražených elektronů, BJ - bílé jádro, ČJ - černé jádro, P1 - vnitřní plášť, P2 - vnější plášť, P - pojivo). EDX analýza prokázala, že kovovou složku černého jádra tvoří hlavně titan, s malým obsahem Mo a W, protože malé množství atomů molybdenu a wolframu může difundovat přes dislokace a jiné mřížkové defekty do jader Ti(C,N). Ve skutečnosti jsou tato černá jádra zbytky původního Ti(C,N) prášku (u cermetů C a D) nebo TiC prášku (u cermetů A a B), které byly nitridovány v průběhu slinování (složení jednotlivých fází je pro čtyři vzorky uvedeno v tabulkách č.3.9 a 3.10). Mnohem více molybdenu a wolframu bylo analyzováno v šedých vnějších pláštích a vnitřní plášť, zjištěný na rozhraní jádra a vnějšího pláště (pouze u cermetu B) obsahoval ještě více Mo a W než vnější plášť. Mimo těchto společných mikrostrukturních znaků vykázaly sledované čtyři vzorky zcela odlišnou zrnitost, rozložení velikosti zrna, ob-

jem, složení a seskupení jednotlivých fází. Vybrané mikrostrukturní parametry sledovaných vzorků jsou uvedeny v tabulce č.3.11.

Tab.3.9 Karbonitridové fáze a jejich složení <sup>113</sup>

Fáze	Existuje ve vzorku	Obsah prvku [at.%]		
		Ti	W	Mo
Jádro Ti(C,N)	A	94,2	2,7	3,1
	B	97,0	1,0	2,0
	C	91,7	4,9	3,4
	D	93,3	4,3	2,4
Vnitřní plášť	B	65,8	12,8	21,4
Vnější plášť	A	69,9	11,3	18,8
	B	75,8	10,6	13,6
	C	66,4	11,8	21,8
	D	85,0	10,9	4,1
Jádro (Ti,W,Mo)(C,N)	C	61,5	13,8	24,7
	D	78,5	13,6	7,9

Tab.3.10 Složení a mřížkové parametry pojivové fáze <sup>113</sup>

Vzorek	Obsah prvku [at.%]					Mřížkový parametr [nm]
	Ti	W	Mo	Ni	Co	
A	24,0	5,5	10,2	60,3		0,3602
B	19,7	5,3	9,8	65,2		0,3574
C	34,4	5,8	11,6	48,2		0,3613
D	38,5	5,0	4,0	29,0	23,5	0,3560
Standard Ni						0,3524

Tab.3.11 Mikrostrukturní parametry vzorků <sup>113</sup>

Vzorek	Střední velikost jádra [ $\mu\text{m}$ ]	Střední velikost zrna (jádro+plášť) [ $\mu\text{m}$ ]	Podíl [obj.%]		
			Jádro	Plášť	Pojivo
A	0,29	0,35	44	40	16
B	1,38	2,47	23	62	15
C (černý)	0,18	---	18	58	---
D (černý)	0,22	0,28	21	55	14
D (bílý)	0,32	0,46	10		

Zvýšený obsah molybdenu a wolframu v pláštích je v souladu se zjištěním Ettmayera a kol. <sup>64</sup>, kteří uvedli, že když jsou ve výchozí směsi prášků přítomny karbidy Mo nebo W, vždy jsou v důsledku své vysoké rozpustnosti (viz tabulku č. 3.12) rozpuštěny v tekuté fázi. Karbonitridy titanu s vysokým obsahem dusíku jsou z taveniny vylučovány, zatímco TiC a zejména Mo<sub>2</sub>C a WC jsou v tavenině přednostně rozpouštěny. Proto má tavenina v prvních několika minutách po vzniku tekuté fáze relativně vysoký obsah Mo a/nebo W. Z této taveniny, která obsahuje TiC, Mo<sub>2</sub>C, WC, atd., precipitují v tekutém roztoku fáze (Ti,Mo)C nebo (Ti,W)C, pravděpodobně epitaxně kolem nerozpuštěných zárodků TiN. Protože v prvním stadiu je tavenina bohatá na Mo (a/nebo W), bude mít první plášť, obklopující zárodky TiN, určitě vyšší obsah Mo (a/nebo W), než by to odpovídalo celkovému složení směsi prášků.

Tab.3.12 Rozpustnost karbidů a TiN v tekutém kovovém pojivu při teplotě 1400 °C <sup>64</sup>

Systém	Rozpustnost [hm.%]
Co-TiC	10,0
Co-TiN	< 0,5
Co-VC	19,0
Co-NbC	8,5
Co-TaC	6,3
Co-Mo <sub>2</sub> C	39,0
Co-WC	
Ni-TiC	11,0
Ni-TiN	< 0,5
Ni-VC	14,0
Ni-NbC	7,0
Ni-TaC	6,3
Ni-Mo <sub>2</sub> C	36,0
Ni-WC	27,0

Materiály A a B vykazují typickou mikrostrukturu cermetů na bázi Ti(C,N), tvrdé částice jádro/plášť v kovovém pojivu, při podrobnější zkoumání lze však zjistit určité rozdíly: <sup>113</sup>

- zrna cermetu A mají ve srovnání s cermetem B mnohem tenčí vnější plášť,
- jádra cermetu B mají menší rozměry než zrna původních částic TiC, zatímco jádra cermetu A téměř zachovávají velikost původních částic TiC,
- zrna cermetu A nemají vnitřní plášť.

Protože se vnější plášť tvoří v průběhu slinování v tekuté fázi v důsledku rozpouštěcího a reprecipitačního procesu, tlustší vnější plášť a menší jádra Ti(C,N) prokazují, že hrubší prášky TiC mají vyšší rozpustnost v tekuté pojivové fázi. To znamená, že hrubší částice TiC rozpuštěné v tekutém pojivu spolu s rozpuštěným WC a Mo<sub>2</sub>C (Mo<sub>2</sub>C se tvoří při reakci Mo a C v průběhu slinování pod teplotou 1000 °C a pak kompletně rozpouští při teplotě 1200 °C) precipitují na zbylých částicích TiC jako pláště. Protože menší velikost částic vede ke zvýšení povrchové energie, je tento jev v souladu s obecným principem, že čím vyšší je povrchová energie látky, tím nižší je její rozpustnost v roztaveném kovu. Navíc velmi dobře vyvinuté plášťové fáze cermetu B mohou také být výsledkem širšího rozložení velikosti hrubých částic TiC, které podporují proces rozpouštění a reprecipitace prostřednictvím Ostwaldova mechanismu dozrávání.

Zajímavým úkazem je nepřítomnost vnitřního pláště u cermetu A. Pokud se vezme do úvahy, že tento plášť je tvořen v průběhu slinování v tuhé fázi a podle literárních údajů se maximální rozpustnost wolframu v plášťové fázi (Ti,W)C zvyšuje se zvyšující se teplotou (za předpokladu, že toto zjištění lze rozšířit i na molybden), lze nepřítomnost vnitřního pláště vysvětlit následovně: vyšší aktivita jemných prášků TiC, použitých pro výrobu cermetu A, zajišťuje přídatnou hnací sílu pro slinování a výsledkem je tvorba tekuté fáze při relativně nižší teplotě, ve srovnání s cermetem B. Slinování v tuhé fázi je tedy předčasně zastaveno (provedeno v menším teplotním rozsahu), což vede k nižší difúzní rychlosti WC a Mo<sub>2</sub>C a výsledkem je potlačení tvorby vnitřního pláště.

Materiály C a D nevykazují typickou cermetovou strukturu. Navíc se zde mimo klasické struktury jádro/plášť (černé jádro a šedý plášť) vyskytuje i nový typ struktury jádro/plášť (bílé jádro a šedý plášť). Protože tyto snímky byly pořízeny na ERM v režimu odražených elektronů, světlejší barva „bílých“ jader prokazuje, že mají vyšší obsah kovových prv-

ků ve srovnání s pláští. Následná EDX analýza tento fakt prokázala (materiál C, at.% - 61,5 Ti, 24,7 Mo, 13,8 W; materiál D, at.% - 78,5 Ti, 7,9 Mo, 13,6 W), zatímco složení černých jader a plášťů, které je obklopují, je stejné. Proto lze tento typ bílých jader definovat jako těžká jádra (Ti,W,Mo)(C,N).

Hodnoty tvrdosti, ohybové pevnosti, lomové houževnatosti a měrné hmotnosti vzorků jsou uvedeny v tabulce č.3.13, lomové plochy jsou na obrázcích [A](#), [B](#), [C](#) a [D](#). Obecně platí, že ultrajemnozrnné cermety vykazují vyšší tvrdost ve srovnání s hrubozrnným cermetem B, avšak jejich ohybová pevnost není tak vysoká, jak by se očekávalo. Nejvyšší lomovou houževnatost má cermet B.

Tab.3.13 Mechanické vlastnosti vzorků <sup>113</sup>

Vzorek	Tvrdost HV <sub>10</sub>	Ohybová pevnost [MPa]	K <sub>IC</sub> [MPa m <sup>1/2</sup> ]	Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]
A	1756 ± 52	1276 ± 71	9,2 ± 0,3	7,0695
B	1402 ± 46	1242 ± 57	12,3 ± 0,6	7,0957
C	1532 ± 66	1134 ± 48	7,6 ± 0,5	6,7642
D	1587 ± 39	1180 ± 30	10,3 ± 0,6	6,3916

Snížením velikosti zrna z hodnoty vyšší než 2 μm na hodnotu menší než 0,5 μm lze zvýšit tvrdost až o 25 %. Mimo velmi dobře známého Hall-Petchova vytvrzujícího efektu (*velikost zrna charakterizována středním průměrem  $d$  má rozhodující vliv na deformační napětí  $\sigma_y$  - čím menší je velikost zrna, tím vyšší je hodnota deformačního napětí*)<sup>185</sup> lze další zvýšení tvrdosti dosáhnout výrazným snížením střední hodnoty volné dráhy pojiva.

Nejvyšší tvrdost cermetu A lze vysvětlit vysokým objemovým podílem nerozpuštěných jader Ti(C,N), přítomností Ni<sub>2</sub>W<sub>4</sub>C v pojivové fázi a ultrajemnou mikrostrukturou. Ačkoli jsou celkové objemové podíly tvrdé fáze u cermetů A a C stejné (49 hm.%), cermet C je měkkší než cermet A, což lze vysvětlit dvěma důvody:<sup>113</sup>

1. tvrdost TiN je nižší než tvrdost TiC (za předpokladu, že Ti(C<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub>) znamená podíl TiC/TiN=50/50, at%),
2. tvrdost těžkého jádra je nižší než tvrdost čistého jádra Ti(C,N).

Navzdory zřetelně rozdílné morfologii a složení výchozích surovin jsou hodnoty tvrdosti cermetů C a D velmi podobné. Tento výsledek ukazuje, že tvrdost není příliš ovlivněna mikrostrukturou, na rozdíl od pevnosti a houževnatosti. Těžší roztok vytvrzené pojivové fáze cermetu C, dokumentovaný větší hodnotou mřížkového parametru, přispívá ke zvýšení jeho tvrdosti, která je tak jen o něco nižší než je tvrdost cermetu D, ačkoli celkový podíl jeho tvrdé fáze je o 10% nižší, než u cermetu D.

I když má cermet A mnohem jemnější mikrostrukturu než cermet B, snižuje křehká eta fáze jeho pevnost a houževnatost na stejnou úroveň, jakou má hrubozrnný cermet B. Nejnižší pevnost a houževnatost cermetu C lze připsat zbytkové pórovitosti, protože u křehkých materiálů vyrobených metodou práškové metalurgie slouží tyto původní defekty jako zdroje lomu při zatížení. Cermet D velmi těží z pojiva, které je tvořeno směsí Ni+Co, což vede k výrobě zcela hutnému vzorku. Navíc se zdá, že přidáním kobaltu se zvyšuje pevnost spojení tvrdých zrn, jak to dokumentuje obrázek [lomové plochy](#), kde lze zřetelně vidět transkrystalické lomové porušení.

Pojivová fáze dodává cermetu houževnatost absorbováním energie a zbytkových napětí prostřednictvím plastické deformace. Pokud je tedy pevnost spojení na rozhraní pojivo/plášť a plášť/plášť vysoká, dochází při šíření k rozptýlení energie špičky trhliny. Zlepšená hodnota K<sub>IC</sub> cermetu D rovněž dokazuje, že zlepšené podmínky smáčení zvyšují pevnost vaz-

by. Přesto všechno je ohybová pevnost cermetu D stále nižší než ohybová pevnost cermetů A a B, což může být důsledkem vyššího obsahu jeho tvrdé fáze, která je také více spojitá. Lze předpokládat, že nejvyšší hodnota lomové houževnatosti, zjištěná u cermetu B je výsledkem kombinovaného vlivu: hrubší karbonitridová zrna podporují odklánění trhlin a lepší rozložení tloušťky pojivové fáze brání šíření špičky trhliny prostřednictvím plastické deformace.

Již dlouho je známo, že obsah uhlíku ovlivňuje rozpustnost wolframu v kobaltovém pojivu u slinutých karbidů typu WC-Co. Řízením podílu uhlíku lze tedy ovlivňovat vytvrzování pojiva ve fázi tuhého roztoku. Cílem práce Zackrissona a Andréna<sup>255</sup> bylo zjistit, jakým způsobem ovlivňuje obsah uhlíku mikrostrukturu a vlastnosti cermetů a zejména, zda řízením podílu uhlíku lze ovlivnit vytvrzování pojiva ve fázi tuhého roztoku i u cermetů.

Bylo zkoumáno pět modelových materiálů na bázi komerčních cermetů, s rozdílným obsahem uhlíku. Obsah uhlíku se měnil tak, aby se u materiálu s vysokým obsahem C tvořil grafit a u materiálu s nízkým obsahem C  $\eta$ -fáze ( $M_6C$  nebo  $M_{12}C$ ) a aby se u materiálů se středním obsahem C netvořila ani jedna z uvedených fází. Výchozími prášky pro výrobu těchto materiálů byly Ni, Co, Mo, Ti(C, N), TiN, (Ti, Ta)(C, N), (W, Ti)C, WC a saze. Celkové složení materiálů je uvedeno v tabulce č.3.14. Slinování probíhalo při teplotě 1480 °C v atmosféře  $N_2$  a CO (tlak 700 Pa) po dobu 6 min a následně v argonové atmosféře (20 minut, tlak 3 MPa). Materiál A obsahoval  $\eta$ -fázi, materiál E obsahoval grafit. Obsah kovů v jednotlivých strukturních fázích byl stanoven pomocí TEM/EDX, výsledky jsou uvedeny v tabulkách číslo 3.15 až 3.17 (uveden je pouze obsah kovů, protože metodou EDX nebylo možné přesně stanovit obsah uhlíku ani dusíku).

Tab.3.14 Složení materiálu [at.%] před slinováním, materiál A obsahuje  $\eta$ -fázi, materiál E obsahuje grafit<sup>255</sup>

Materiál	Co	Ni	Mo	Ta	W	Ti	N	C
A	6,53	6,11	0,19	3,40	4,75	36,40	17,98	24,64
B	6,39	6,00		3,33	4,55	35,67	17,63	26,24
C	6,27	5,88	0,18	3,27	4,47	35,02	17,31	27,60
D	6,18	5,76		3,20	4,38	34,32	16,95	29,03
E	5,98	5,61		3,12	4,26	33,39	16,50	30,96

Tab.3.15 Obsah kovů ve vnějším plášti [at.%]<sup>255</sup>

Materiál	Co	Ni	Mo	Ta	W	Ti
A	---	---	---	14 ± 1	10 ± 1	76 ± 2
B				12 ± 1		78 ± 2
C				12 ± 1		78 ± 2
D				10 ± 1	80 ± 2	
E				12 ± 1	78 ± 2	

Tab.3.16 Obsah kovů ve vnitřním plášti [at.%]<sup>255</sup>

Materiál	Co	Ni	Mo	Ta	W	Ti
C	---	---	---	9 ± 1	21 ± 1	70 ± 2
D				8 ± 1	22 ± 1	
E	---	---	1 ± 1	11 ± 1	19 ± 1	69 ± 2
E'				19 ± 1	14 ± 1	66 ± 2

Pozn.: U materiálů A a B nebyla analýza vnitřního pláště možná, protože se vytvářel pouze v malých oblastech; materiál E vykazoval dvě různá složení.



Tab.3.17 Obsah kovů v pojivové fázi [at.%] <sup>255</sup>

Materiál	Co	Ni	Mo	Ta	W	Ti
A	44 ± 1	38 ± 1	1 ± 1	---	14 ± 1	3 ± 1
B	40 ± 1	36 ± 1	---	1 ± 1	13 ± 1	10 ± 1
C	46 ± 1	40 ± 1		---	11 ± 1	3 ± 1
D	48 ± 1	41 ± 1		---	9 ± 1	2 ± 1
E	51 ± 1	45 ± 1		---	3 ± 1	1 ± 1
				---	---	---

Byl zjištěn výskyt lehkých Ti(C,N) i těžkých (Ti,W,Ta)(C,N) jader obklopených pláštěm (Ti,W,Ta)(C,N) o střední hmotnosti (vnější plášť). Jádra Ti(C,N) jsou zbytky výchozího prášku. Nebyla zjištěna žádná jádra, která by svým složením odpovídala kterékoli z výchozích surovin, protože těžká jádra, přítomná v těchto materiálech byla vytvořena v průběhu slinovacího procesu. Některá lehká jádra měla též vnitřní plášť, obohacený wolframem a tantalem, se stejným složením, jaké bylo zjištěno u těžkých jader. Protože přítomnost vnitřního pláště je v těchto materiálech omezena na úzkou oblast kolem jader Ti(C,N), musí zaoblené oblasti (asi 0,5 μm, [obrázek](#)<sup>255</sup> - snímek „d“) představovat těžká jádra a nemohou být ovlivněna dvou-  
rozměrným řezem prostorového rozmístění vnitřního pláště.

Z tohoto důvodu není množství vnitřního pláště významně ovlivněno celkovým obsahem uhlíku a proto je důležitější zabývat se těmito jádry než vnitřním pláštěm. Porovnáním tří materiálů B, C a D, které neobsahují ani η-fázi ani volný grafit prozrazuje, že nárůst celkového obsahu uhlíku způsobuje zhrubnutí karbonitridových zrn, zvýšení objemového podílu těžkých jader a pokles objemového podílu nerozpuštěných jader Ti(C,N). U materiálů A a B byly oblasti těžkých jader a těžkých vnitřních plášťů příliš malé pro kvantitativní EDX analýzu. Objemové frakce vnějšího pláště a pojivová fáze nebyly obsahem uhlíku příliš ovlivněny (viz tabulku č.3.18).

Tab.3.18 Objemový podíl různých oblastí [%] <sup>255</sup>

Materiál	Oblast			
	Jádro	Vnitřní plášť	Vnější plášť	Pojivo
B	23	8	47	22
C	15	14	48	23
D	7	20	51	22

Eta fáze byla zjištěna pouze u materiálu s nízkým obsahem uhlíku (A). Tvar zrn η-fáze je podobný tvaru pojiva, tj. zrna této fáze [vyplňují volný prostor](#)<sup>255</sup> mezi zrny tvrdé fáze. To naznačuje, že η-fáze je tvořena v průběhu ochlazování. Obsah kovů v této fázi (23Co, 13Ni, 4Ti, 57W, 1Mo, 2Ta - at.%) byl stanoven pomocí analýzy TEM/EDX.

Materiál D vykazuje nejvyšší hodnoty [ohybové pevnosti](#)<sup>255</sup>, následuje materiál C a materiál B. To znamená, že ohybová pevnost narůstá s obsahem uhlíku v materiálech, které neobsahují η-fázi ani grafit. Lze předpokládat, že u materiálu s vysokým obsahem uhlíku (D) je to důsledek hrubších karbonitridových zrn a nižšího stupně vytvrzení houževnatého pojiva v tuhé fázi. Materiál E má nejnižší ohybovou pevnost v důsledku přítomnosti grafitu. Průběh ohybové pevnosti u materiálu A lze rozdělit do dvou částí, první s poměrně vysokou hodnotou a druhou s nízkou hodnotou. Velmi nízké hodnoty ohybové pevnosti u některých vzorků materiálu A jsou pravděpodobně důsledkem přítomnosti křehké η-fáze. Grafit lze považovat za iniciátora lomu, podobně jak je tomu u η-fáze, tj. rovněž způsobuje velký rozptyl hodnot ohybové pevnosti.

Měrná hmotnost, pórovitost, tvrdost a výsledky zkoušek obrábění jsou uvedeny v tabulce č.3.19. Materiál, který obsahuje grafit, vykazuje výraznou poróznost, zejména na povrchu. Tvrdost s narůstajícím obsahem uhlíku klesá. Podle očekávání vykazuje materiál s grafitem při zkouškách obrábění nejnižší trvanlivost. U materiálů B, C a D bylo hřbetní opotřebenění nástroje u materiálů s nízkým a vysokým obsahem uhlíku nízké, u materiálu se středním obsahem uhlíku vysoké. To znamená, že obsah uhlíku nemá na hřbetní opotřebenění systematický vliv.

Tab.3.19 Mechanické vlastnosti a střední hodnota trvanlivosti **T** <sup>255</sup>

Materiál	Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Poróznost podle ISO 4505 [obj.%]			HV <sub>10</sub>	T [min]	
		< 25 μm					> 25 μm
		a	b	c			
A	7,48	< 0,2	0,0	0,0	0,0	1491	3,1
B	7,45	0,8				1447	7,9
C	7,41	< 0,2				1425	3,3
D	7,38	0,6				1426	8,7
E	7,23	0,0				1360	0,3

Pozn.: a - póry < 10 μm, b - póry 10÷25 μm, c - grafitové póry < 10 μm.  
 Podmínky soustružení: plynulý řez, obráběný materiál - SS1672 (0,46 %C, Mn, Si), v<sub>c</sub> = 275 m min<sup>-1</sup>, a<sub>p</sub> = 2 mm, f = 0,25 mm, κ<sub>r</sub> = 95°, destičky CNMG 120408-MF2, VB = 0,3 mm.

Objemový podíl tvrdých jader je ovlivněn celkovým obsahem uhlíku. Přesný mechanismus tvorby těžkých jader/plášťů není dosud znám, lze však předpokládat, že vznikají z výchozích prášků v průběhu slinování v tuhém stavu. To znamená, že fáze (Ti,W,Ta)(C,N), bohatá na wolfram a tantal, se vytváří z prášků Ti(C,N), TiN, (Ti,Ta)(C,N), (Ti,W)C, WC a uhlíku. U různých slinutých materiálů byly zjištěny pouze minimální změny v průměrném složení fáze (Ti,W, a)(C,N), bohaté na wolfram a tantal. Lze tedy předpokládat, že množství na W a Ta bohaté fáze (Ti,W,Ta)(C,N) je dáno termodynamickou rovnováhou při teplotě slinování v tuhém stavu, nízkou aktivitou dusíku (v důsledku otevřené poróznosti) a měnící se aktivitou uhlíku.

Zvyšování přidávaného množství sazí znamená větší množství reaktivního produktu (Ti,W,Ta)(C,N). Vyšší aktivita uhlíku tedy zvedá rovnováhu směrem ke zvýšené výtěžnosti reakce, tj. tvoří se větší objemový podíl frakce (Ti,W Ta)(C,N) jader/vnitřního pláště. To je v souladu s pozorováním a závěry, že přebytek uhlíku obvykle podporuje tvorbu fází bohatých na wolfram. Protože všechny fáze bohaté na wolfram v těchto cermetech obsahují též vyznané množství titanu, v průběhu slinování jsou spotřebovávány prášky obsahující titan. U materiálu s vysokým obsahem uhlíku (D), kde je podporována tvorba (Ti,W,Ta)(C,N) fáze jádro/vnitřní plášť, je vyžadována narůstající spotřeba fází bohatých na titan. Tím lze vysvětlit nižší objem nerozpuštěných Ti(C,N) jader u tohoto materiálu. Vnější plášť vzniká v průběhu slinování v tekuté fázi, jeho složení a objemový podíl nejsou ale příliš ovlivněny obsahem uhlíku. U materiálu s vysokým obsahem uhlíku (D) byl zjištěn lehký pokles obsahu tantalu ve vnějším plášti.

Jedním z nevýznamnějších vlivů celkového obsahu uhlíku je výrazný nárůst obsahu W a Ti v pojivové fázi u materiálu s nízkým obsahem uhlíku (B). V průběhu slinování v tekuté fázi ovlivňuje uhlík rozpustnost těchto prvků v pojivu. U wolframu je to v souladu s dřívějšími poznatky pro slinuté karbidy typu WC-Co. Avšak změna složení pojiva nenaznačuje odpovídající změnu ve složení vnějšího pláště, ačkoli materiál s vysokým obsahem uhlíku (D) vykazuje poněkud nižší koncentraci tantalu ve vnějším plášti. Jelikož objemové podíly poji-

vové fáze i vnějšího pláště nevykazují velké změny v závislosti na obsahu uhlíku, Ti a W, nerozpuštěné v pojivové fázi materiálu s vysokým obsahem uhlíku (D) musí být zjištěny někde jinde. Jak již bylo zmíněno, objemový podíl těžkých jader narůstá s rostoucím celkovým obsahem uhlíku. Tvorba této fáze spotřebovává titan, wolfram a tantal, čímž lze vysvětlit nižší množství Ti a W, rozpuštěného v pojivu a nižší obsah Ta ve vnějším plášti.

Velikost karbonitridových zrn se s narůstajícím celkovým obsahem uhlíku zvětšuje. To je v souladu s dřívějšími pozorováními, že nízký poměr C/N, tj. vyšší relativní obsah dusíku potlačuje růst zrna a zejména zabraňuje vzniku vnějšího pláště.<sup>255</sup>

Cermety typu (Ti,W)(C,N)-Co jsou dvoufázové struktury obsahující nehomogenní tvrdou fázi (Ti,W)(C,N) a (Co,W) tuhý roztok pojiva. Složení pojiva je výsledkem velkého rozdílu mezi rozpustností W a Ti v tuhém roztoku Co - rozpustnost titanu je mnohem nižší. Navíc při pomalém ochlazování mají intersticiální prvky C a N dostatek času na difúzi z pojiva do podstechiometrické tvrdé fáze. Nahrazení malého množství titanu tantalem v tomto systému, beze změny všech ostatních parametrů, má za následek podstatný nárůst obsahu W v pojivu, zatímco tantal je rozpuštěn v tvrdé fázi. Stejný vliv na pojivo lze zajistit alternativním způsobem - snížením stechiometrie tvrdé fáze nebo snížením poměru C/N v materiálu. Na základě kombinace všech třech parametrů lze nezávisle a systematicky měnit vlastnosti tvrdé fáze a pojiva. Přidáním Ta do materiálů Ti(C,N)-Ni-Mo-WC se zvyšuje ohybová pevnost v důsledku tvorby komplexní karbonitridové fáze s vysokou pevností. Pro výrobu těchto materiálů je proto doporučováno použít jako výchozí suroviny komplexní karbonitridovou fázi, která obsahuje tantal. Přínosný efekt tantalu lze připsat předpokladu, že se nachází na fázovém rozhraní zrna - pojivo (ovlivňuje mezifázovou energii systému a vytváří pevnější kostru tvrdé fáze).<sup>190</sup>

Jak již bylo uvedeno, strukturu i mechanické vlastnosti cermetů lze výrazně ovlivnit zrnitostí výchozích prášků. Tuto skutečnost potvrzuje i Jeon a kol.<sup>120</sup>, který následujícím způsobem shrnuje svá pozorování:

- Užití ultrajemného Ti(CN) vede k vyššímu objemovému podílu plášťové struktury, ve srovnání s hrubozrnným Ti(CN). Zvětšování povrchu zrn Ti(CN) a WC způsobuje rozsáhlou tvorbu pláště tuhého roztoku (Ti,W)(CN).
- Podstatné zhrubnutí částic Ti(CN) bylo pozorováno při slinování ultrajemného cermetu na bázi Ti(CN), který obsahoval malé množství WC, avšak tendence k hrubnutí se zmenšovala při zvyšování obsahu WC. Obecně lze konstatovat, že ultrajemné systémy mají mnohem homogennější strukturu.
- Prokazatelné zvětšení mřížkového parametru jádra Ti(CN) u ultrajemných cermetů je pravděpodobným důsledkem difúze W a/nebo N do jádra.
- Ultrajemné cermety Ti(CN) mají ve srovnání s cermety na bázi Ti(CN) s obvyklou zrnitostí mnohem vyšší tvrdost i lomovou houževnatost.
- Ultrajemný materiál Ti(CN) s obsahem >15 hm.% WC a zrnitostí 0,4  $\mu\text{m}$  vykazuje zlepšenou odolnost proti opotřebení za zvýšených teplot.

V průběhu vakuového slinování těles z lisovaných prášků, jejichž složky obsahují dusík, dochází k uvolňování několika plynných složek, které ovlivňují stechiometrii tvrdých fází. Může být dokonce ovlivněn i stav slitiny pojivové fáze. Aby bylo možné identifikovat plynné fáze a monitorovat množství vylučované během periody ohřevu, navrhli Ettmayer a kol.<sup>64</sup> speciální zkoušku s ohledem na složení i absolutní množství plynné fáze. V průmyslových slinovacích pecích je tento úkol komplikován tendencí běžných grafitových vyhřívacích těles a izolačních materiálů absorbovat a vylučovat plyny, zejména CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> a uhlovodíky, které jsou během periody ohřevu nekontrolovaně desorbovány. Kvůli zamezení těchto nežádoucích vlivů bylo těleso indukčně ohříváno v křemíkové trubce a odpařované

plyny byly analyzovány v čtyřpólovém hmotové spektrometru. Pro určení relativního množství  $N_2$  a CO byly užity relativní iontové intenzity iontových proudů pro hmotnostní jednotky  $^{12}C^+$ ,  $^{14}N^+$ ,  $^{28}CO^+$  a  $^{28}N_2^+$ .

Výsledky jasně ukázaly, že cermetové materiály mohou být slinuty na plnou hustotu bez ohledu na složení pojiva - od čistého niklu přes slitinu Ni-Co až k čistému kobaltu. S narůstajícím podílem Co lehce roste tvrdost, zatímco lomová houževnatost<sup>64</sup> má tendenci klesat. U ohybové pevnosti<sup>64</sup> nejsou tendence tak jasné, ale zdá se, že s narůstajícím podílem Co obecně klesá. Možným vysvětlením je zjištění, že při rostoucím podílu Co dochází k zjemňování zrn tvrdé fáze. Hodnoty mohou být též ovlivněny tvarem tvrdých částic a stavem slitiny pojivové fáze.

Velikost zrn tvrdé fáze v cermetech na bázi karbonitridu titanu klesá s narůstajícím obsahem dusíku (až k hranici, kdy zrnitost dosáhne hodnoty kolem 1  $\mu m$ ), což se projeví nárůstem pevnosti a tvrdosti materiálu, i trvanlivosti nástroje. S narůstajícím obsahem  $N_2$  roste tepelná vodivost cermetu, čímž dochází také ke zvýšení odolnosti materiálu proti teplotním šokům. Lomová houževnatost  $K_{IC}$  s rostoucím obsahem dusíku roste až do hodnoty  $x = N/(C+N) = 0,5$ , další zvyšování obsahu  $N_2$  znamená nárůst podílu TiN a následuje pokles  $K_{IC}$  v důsledku urychlení produkce zrn TiN. Rostoucí obsah dusíku dále přináší zvýšení pevnosti v ohybu, modulu pružnosti v tahu a odolnosti proti oxidaci a opotřebení.<sup>259</sup>

Cermety na bázi karbonitridu titanu, ve srovnání s cermety na bázi karbidu titanu, mají za vysokých teplot vyšší tvrdost, mnohem vyšší pevnost v ohybu, odolnost proti oxidaci a tepelnou vodivost.<sup>259</sup> Tvrdá fáze cermetů na bázi Ti(C,N) má omnoho jemnější zrno, z čehož vyplývá výrazné zvýšení jejich vysokoteplotního creepu. Poměrně vysoká entalpie tvorby Ti(C,N) zvyšuje odolnost proti tvorbě nárůstku na čele řezného nástroje, vydrolování ostří a tvorbu výmolu na čele; příznivý vývoj hřbetního opotřebení při obrábění houževnatých ocelí při relativně vysokých řezných rychlostech prodlužuje trvanlivost nástroje a zvyšuje celkový úběr materiálu mezi jednotlivými výměnami nástroje. Z uvedených důvodů jsou karbonitridové cermetové nástroje využívány pro polodokončovací obrábění nelegovaných a korozivzdorných ocelí při vysokých řezných rychlostech. Je dosahována vynikající kvalita obrobených povrchů a úzké tolerance, a to dokonce u superslitin a ostatních těžkoobrobitelných materiálů, pro které nelze použít cermety na bázi TiC. Proto jsou pro řezné aplikace přednostně používány cermety na bázi karbonitridu titanu.

Charakteristickou vlastností cermetů je nízká měrná hmotnost, která se pohybuje v rozmezí 5,6÷7,4 g  $cm^{-3}$ . Ve srovnání se slinutými karbidy jsou tyto hodnoty zhruba poloviční a jsou dány zejména tím, že cermety v převážné většině neobsahují těžký karbid wolframu. Tepelná vodivost cermetů je velmi nízká, 9-15 W  $m^{-1} K^{-1}$ .<sup>142</sup> Tvrdost cermetů, podobně jako u slinutých karbidů s rostoucí teplotou klesá. Pokles mikrotvrdosti ( $HV_{0,2}$ ) pro cermet o složení (hm.%): 15,80 WC +21,16 TiC +21,20 TiN +10,00 (Ta,Nb)C +1,34 C +12,00 Co +3,50 Ni +15,00 (Ti<sub>2</sub>Al)C je uveden v tabulce č.3.20.

Tab.3.20<sup>142</sup>

Teplota [°C]	20	200	400	600	700	800	900	1000
Tvrdost $HV_{0,2}$	1759	1403	1162	880	739	562	463	346

Obecně lze vliv jednotlivých prvků a strukturních složek na strukturou a vlastnosti cermetů shrnout následujícím způsobem:<sup>97</sup>

1. Narůstající obsah uhlíku (C):
  - snižuje objem Ti a Mo rozpuštěného v pojivu,
  - zjemňuje zrnitost struktury,

- zmenšuje objem pláště zrn,
  - zvyšuje tvrdost a snižuje houževnatost.
2. Narůstající obsah molybdenu (Mo):
    - zvětšuje objem pláště zrn,
    - zmenšuje objem pojiva,
    - zvyšuje smáčivost karbidů a karbonitridů,
    - zvyšuje podíl Ti v plášti zrn,
    - zvyšuje houževnatost.
  3. Narůstající obsah karbonitridu titanu (TiCN):
    - řídí homogenitu struktury,
    - zjemňuje zrnitost,
    - zvyšuje objem Ti a Mo v pojivu,
    - zvyšuje odolnost proti adheznímu a difúznímu opotřebení.
  4. Narůstající obsah dusíku (N):
    - řídí složení pláště zrn,
    - udržuje shodnou strukturu v jádře i plášti zrn,
    - zlepšuje chemickou stabilitu,
    - zvyšuje odolnost proti teplotním šokům.
  5. Vliv uhlíku (C) + dusíku (N):
    - určují složení pojiva (pojivo je tuhý roztok Ni+Co+Mo+Ti+W),
    - řídí velikost zrna,
    - řídí objem pláště zrna ve vztahu k jádru.
  6. Vliv poměru N/(C+N): řídí strukturu cermetu; pokud je tento poměr větší než 1/2, je struktura deformována, což snižuje trvanlivost nástroje. *Pozn.: obsah dusíku v jádře zrn je stabilizován, ale v plášti postupně klesá. Je to dáno tím, že klesají doba i teplota slinování a tak dochází k redukci úrovně dusíku.*
  7. Vliv karbidu wolframu (WC):
    - je obvykle obsažen v plášti zrn a napomáhá zvyšování smáčivosti mezi pojivem a jádrem,
    - tvoří pojivo mezi TaC.NbC a TiC.
  8. Vliv karbidu tantalu a niobu (TaC.NbC):
    - zvyšuje odolnost proti plastické deformaci,
    - zvyšuje odolnost proti tvoření teplotních trhlin.
  9. Vliv niklu a kobaltu (Ni+Co):
    - tvoří pojivo ve tvaru tuhého roztoku, který má větší odolnost proti plastické deformaci, než samostatný nikl nebo samostatný kobalt,
    - ovlivňuje pevnost výrobku.
  10. Vliv karbidu titanu (TiC):
    - ovlivňuje tvrdost kompozice,
    - spojuje TaC.NbC v kompozici,
    - řídí poměr N/(N+C) v kompozici.
  11. Vliv karbidu vanadu (VC):
    - zvyšuje smykovou pevnost TiC vytvářením smíšených krystalů TiC-VC,
    - zvyšuje únavovou pevnost.



Podobně jako u slinutých karbidů, lze linováním ve speciálně řízeném režimu (teplota, atmosféra, rychlost ochlazování, podrobnosti každý výrobce zatím utajuje a nebyly dosud publikovány) vytvořit [gradientní strukturu](#)<sup>11</sup> i u cermetů. Vnější povrchová vrstva o tloušťce asi 5 μm je tvořena zrný čistého WC a pojivem, zatímco mezivrstva o tloušťce asi 20 μm obsahuje pouze zrna Ti(C,N), bez pojivové fáze. Gradientní struktura pokračuje zvyšování podílu pojiva směrem k jádru, které má základní strukturu tvořenou všemi fázemi.

Mezi cermety lze nejspíše zařadit i nový, patentově chráněný materiál EternAloy™ americké firmy **Allomet Corporation** (U.S. Patent No. 6 372 346 a další), vyrobený metodou TCHP („Tough-Coated Hard Powders“ - volně přeloženo jako „tvrdé prášky s houževnatým povlakem“). Je to slinutá kompozitní pseudoslitina (tvrdost 3000÷5000 HV<sub>30</sub>, ohybová pevnost 4000÷5000 MPa), která obsahuje [tvrdé částice](#)<sup>10</sup> mikrometrových až submikrometrových rozměrů (AlN, AlMgB<sub>14</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, CrB<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, HfC, HfN, MoB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, NbC, SiAlCB, SiB<sub>6</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, TaB<sub>2</sub>, TaC, TiB<sub>2</sub>, TaN, TiAlN, TiC, Ti(C,N), TiN, VC, VB<sub>2</sub>, VN, WB(α), W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, ZrB<sub>2</sub>, ZrC, ZrN a diamant, plus jejich vzájemné kombinace; hlavním cílem dalšího vývoje jsou částice z kubického nitridu boru)<sup>19</sup> s CVD nanopovlakem [WC-Co](#)<sup>17</sup> nebo TaC-Co, rovnoměrně rozložené v kobaltovém nebo niklovém pojivu. Uvedená struktura v sobě spojuje pevnost, houževnatost a tepelnou odolnost slinutých karbidů s odolností proti chemickému a abrazivnímu opotřebení, která je vlastní samostatným tvrdým částicím.

Jedním z problémů materiálů TCHP je uhlíková rovnováha.<sup>17</sup> Počáteční CVD povlak karbidu wolframu je podstechiometrický a označován jako WC<sub>1-x</sub>. Při tepelném zpracování ve směsi vodíku a metanu (950 °C, optimální podíl CH<sub>4</sub> činí 3 %) dojde k vytvoření plně nauhličeného povlaku WC, na který lze následně nanést povlak kobaltu bez nebezpečí vzniku křehké mezivrstvy eta fáze. V průběhu slinování se vnější povrch povlaku WC rozpouští v kobaltovém povlaku a při ochlazení reprecipituje ve formě [submikrometrových zrn WC](#)<sup>17</sup>.

Vzhledem k tomu, že povrchová energie na rozhraní WC a Co je velmi nízká, má materiál WC-Co nejvyšší houževnatost mezi materiály tvořenými karbidy přechodových kovů a pojivem na bázi kovů ze skupiny železo - kobalt - nikl. Trhlina se u tohoto materiálu bude šířit snadněji v houževnatém kobaltovém pojivu než podél hranic tvrdých zrn WC. Karbid wolframu má navíc velmi vysoký modul pružnosti v tahu, který umožňuje strukturální složce WC-Co v materiálu THCP přenášet většinu mechanického zatížení.

Protože jsou tvrdé částice u řezného nástroje, vyrobeného z materiálu THCP, obsaženy v celém objemu břitů (narozdíl od konvenčních povlakovaných slinutých karbidů, kde se vyskytují pouze v ochranné vrstvě na povrchu nástroje), má takovýto nástroj vynikající tribologické vlastnosti a vysokou teplotní stálost. Nástroj z konvenčního povlakovaného slinutého karbidu nebo cermetu ztrácí při porušení povlaku na čele své původní řezné vlastnosti (maximální tloušťka povlaku je 15 μm, což je zhruba 5% povolené hodnoty KT), nebo může dojít k jeho destrukci, kdežto u nástroje z materiálu THCP nedochází k žádným změnám ani při opotřebení na hodnotu hloubky výmolu KT= 0,1÷0,3 mm. Navíc lze v tomto případě opotřebené čelo přebrousit a nástroj, který má stále stejné vlastnosti, znovu použít.

#### Vlastnosti TCHP materiálů<sup>17</sup>

Materiál jádra a povlak	Zrnitost [μm]	Pevnost v ohybu [MPa]	Tvrdost [HV]
TiN/WC/Co	37	840	1200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /WC/Co	35	524	1800
TiC/WC/Co	37	410	1680
Diamant/WC/Co	45	420	3200

#### 4. ŘEZNÁ KERAMIKA

Moderní definicí je keramika obecně charakterizována jako **převážně krystalický materiál, jehož hlavní složkou jsou anorganické sloučeniny nekovového charakteru.**<sup>97</sup>

Tato definice zahrnuje nejen tradiční keramiku (porcelán, cement, cihly), ale i brousící materiály a řadu tzv. „nových“ (speciálních, konstrukčních, strojírenských, průmyslových, pokrokových, příp. jinak nazývaných) keramických látek, jako je oxidová keramika ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{UO}_2$ ), ferity, feroelektrika, nitridy (na bázi Si, B, Al), karbidy (na bázi Si, B), boridy (na bázi Ti) a další. Pro novou keramiku je charakteristické to, že je vyráběna z poměrně čistých surovin a často z čistých výchozích chemikálií, jako keramika syntetická. Většina látek zařazovaných pod pojem „nová keramika“ jsou látky krystalické na rozdíl od tradiční keramiky (např. porcelán, glazury), která obsahuje i značný podíl skelné (amorfni) fáze. Keramické látky jsou vázány meziatomovými vazbami iontovými a kovalentními, jejich vazba není ale čistě iontová nebo čistě kovalentní, obvykle se vyskytují oba typy vazby současně. V krystalové struktuře, tvořící základ keramických materiálů, převažují složité mřížky kubické a hexagonální.

Intenzivní výzkumnou a vývojovou činností byly v posledních letech výrazně zlepšeny některé vlastnosti keramických materiálů tak, že to umožnilo podstatně rozšířit jejich aplikace ve strojírenské výrobě. Výrazným způsobem k tomu přispěly i pokroky v oblasti obrábění keramik a to jak v surovém stavu, tak v konečné fázi výroby polotovarů i konkrétních součástí.

Charakteristické vlastnosti (uvedené v závorkách) předurčují keramické materiály pro použití zejména v následujících oblastech technické praxe:<sup>97</sup>

- **tepelné aplikace** (odolnost vůči vysokým teplotám, stabilita tvaru při tlakovém a tahovém namáhání, i za vysokých teplot, odolnost proti náhlým změnám teploty, nízká tepelná roztažnost, vysoká nebo nízká tepelná vodivost, vysoká schopnost akumulace tepla),
- **mechanické aplikace** (vysoká tvrdost, odolnost proti opotřebení, velmi dobré a stabilní kluzné vlastnosti, nepřítomnost statického náboje, nízká měrná hmotnost, vysoká přesnost tvaru, úzké rozměrové tolerance, možnost užití různých spojovacích technik),
- **elektrotechnika, elektronika** (výborné izolační vlastnosti, i za vysokých teplot, vysoká dielektrická pevnost, vysoká stabilita výboje, vysoký výkon zhášení výboje, definovaná dielektrická konstanta, dobré vysokofrekvenční vlastnosti, dobré mechanické vlastnosti),
- **fyzikální a chemické aplikace** (chemická odolnost vůči kyselinám a louhům, chemická inertnost, odolnost vůči korozi a erozi, akumuláční a pohlcovací schopnost, velký geometrický a měrný povrch, definovaná filtrační schopnost),
- **medicína** (biologická slučitelnost, chemická inertnost a stabilita, velký geometrický a měrný povrch, filtrační schopnost),
- **stavebnictví** (odolnost vůči horku a mrazu, příjemnost na dotyk, hygienické vlastnosti, nepřítomnost statického náboje, chemická inertnost a stabilita, mechanická stabilita, i za vyšších teplot, plynutěsnost).

Jednotlivé vlastnosti keramik lze přitom různě kombinovat a měnit tak, jak to vyžadují konkrétní aplikace daného materiálu. Mimo jiných oblastí se proto vybrané keramické materiály velmi často užívají zejména pro výrobu rezných nástrojů, kde jsou s výhodou využívány především tyto jejich vlastnosti:

- vysoká tvrdost,
- odolnost proti mechanickému namáhání (zejména tlakem),
- odolnost proti působení vysokých teplot (u současných nejlepších materiálů i odolnost proti náhlým změnám teploty),

- odolnost proti opotřebení, chemickým vlivům a korozi (vysoká trvanlivost a řezivost),
- nízká měrná hmotnost,
- dostupnost základních surovin z domácích zdrojů,
- poměrně nízká cena.

Keramické materiály jsou používány zejména v konstrukčních aplikacích (tab.4.1), velký nárůst lze zaznamenat i v oblasti řezných nástrojů

Tab.4.1 Trh s keramikou <sup>145</sup>

Odvětví	Milióny dolarů v roce			
	1977	1986	1991	1995
Elektronika	813	4 808	10 820	21 375
Řezné nástroje	58	433	885	1 625
Tepelné motory	0		80	675
Ostatní	34	167	329	825
Celkem	905	5 408	12 114	24 500

#### 4.1. HISTORICKÝ VÝVOJ

Pravděpodobně vůbec první keramický nástroj používal člověk již v době kamenné a i mnohem později byly bloky pískovce, obsahující velké množství mikroskopických břitů  $\text{SiO}_2$ , používány např. pro ostření nožů, břitů, nůžek a dalších nástrojů. Pískovcové kotouče se tak na dobu mnoha staletí staly hlavním brousicím materiálem a až v nedávné minulosti začaly být nahrazovány modernějšími materiály, jako je,  $\text{SiC}$  nebo diamant.

Počáteční úvahy o využití keramiky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pro výrobu řezného nástroje byly poprvé diskutovány v Německu, v roce 1905. Patenty na keramické řezné nástroje byly vydány ve Velké Británii v roce 1912 a v Německu v roce 1913. Vůbec první komerčně dostupný keramický materiál na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , použitelný pro řezný nástroj pod označením „Degussit“ (relativní hustota 98 %, zrnitost 3  $\mu\text{m}$ )<sup>241</sup>, vyvinula německá firma Degussa v období II. světové války a to při výzkumných pracích zaměřených na náhradu slinitých karbidů typu WC-Co. V USA byl první patent na keramický nástroj (na bázi německého materiálu Degussit) vydán v roce 1942, v Sovětském svazu byl první keramický nástroj (Microlite) vyvinut a vyroben v moskevském Ústavu chemické technologie v roce 1945.<sup>145</sup>

V USA se keramické řezné nástroje (zejména jako výsledek zájmu vyvolaného materiálem Degussit) staly komerčně dostupnými až v roce 1954. K prvním výrobcům v USA, kteří začali ve velkém objemu používat keramické řezné nástroje, patřila automobilka Ford (obrábění ozubených kol pro převodovky). Vývoj keramických materiálů na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je uveden v tabulce č.4.2.

Vzhledem k vysoké křehkosti byly však aplikační možnosti prvních keramických materiálů omezeny pouze pro nepřerušované řezání a k jejich širšímu využití nedošlo též proto, že technologie výroby nebyla zdaleka propracována tak, aby z nich bylo možno zhotovit nástroj požadovaných a zejména opakovatelných vlastností. Z uvedených důvodů se proto keramický nástroj začal v technologii obrábění výrazněji prosazovat až koncem 50.let a to na základě intenzivního výzkumu, který byl zaměřen na odstranění hlavních nedostatků keramiky (hrubozrná struktura, nízká ohybová pevnost a nízká odolnost proti teplotním šokům). K dalším důvodům vývoje moderních keramických materiálů pro řezné nástroje lze zařadit ekonomický tlak na zvýšení produktivity operací obrábění a možnost nahradit v některých opera-

cích slinuté karbidy. Suroviny pro výrobu keramiky jsou snadno dostupné, relativně levné a nemají strategický význam jako wolfram a kobalt pro výrobu slinutých karbidů.

Tab.4.2 Vývoj keramických materiálů na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>145</sup>

Charakteristika	Rok	Pevnost v ohybu [MPa]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ pro formy a nástroje	1912 ÷ 1913	150 ÷ 250
Slinutý $\text{Al}_2\text{O}_3$	1930 ÷ 1931	200 ÷ 350
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	1937 ÷ 1938	300 ÷ 400
Vysokoteplotně lisovaný $\text{Al}_2\text{O}_3$	1944 ÷ 1945	500 ÷ 700
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ (0,5÷1,0 %)	1948 ÷ 1951	300 ÷ 500
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mo}_2\text{C} - (\text{Mo})$	1951 ÷ 1959	350 ÷ 450
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}, \text{TiC}, \text{TiC/WC}$	1955 ÷ 1958	300 ÷ 550
Submikrometrový $\text{Al}_2\text{O}_3$	1968 ÷ 1970	700 ÷ 900
Vysokoteplotně lisovaný $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC/Ni}$		800 ÷ 1000
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	1970 ÷ 1980	
Vysokoteplotně lisovaný $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}_w$ (20÷30 obj.%)	1980	

První slinuté keramické materiály na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obsahovaly mimo základního oxidu hlinitého i malé množství (obvykle 1%) slinovacích přísad, např.  $\text{MgO}$ . Pevnost v ohybu se pohybovala v rozsahu 400÷500 MPa, lomová houževnatost dosahovala hodnot 3÷4  $\text{MPa m}^{1/2}$ . Oxid hlinitý má nejvyšší termochemickou stabilitu mezi nástrojovými materiály a vykazuje vynikající odolnost proti opotřebení při obrábění vysokými reznými rychlostmi. Na druhé straně je jeho současné užití omezeno zejména pro jemné soustružení, protože má špatnou odolnost proti vydrolování ostří.

Keramiky typu  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  byly vyvinuty koncem 50.let (materiály vyráběné metodou vysokoteplotního lisování až začátkem 70.let) a měly zlepšit odolnost proti vydrolování a spolehlivost keramických rezných nástrojů. Ohybová pevnost vzrostla na 1000 MPa a lomová houževnatost na 4÷5  $\text{MPa m}^{1/2}$ , značně byla zvýšena odolnost proti vydrolování ostří. Jde o dnes nejrozšířenější reznou keramiku, která se významně zasloužila o vstup keramických materiálů na trh rezných nástrojů. Slinovací proces byl postupně změněn z vysokoteplotního lisování na vysokoteplotní izostatické lisování (HIP), aby se snížila cena a zvýšila produktivita. V prvních letech byla odolnost proti vydrolování u keramik vyráběných metodou HIP nižší než u keramik vyráběných metodou vysokoteplotního lisování, ale postupně byla zlepšena až na dnešní úroveň.

V současnosti jsou k dispozici i další typy oxidové keramiky, jako je  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiCN}$ . Typ  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  je určen zejména pro obrábění šedé litiny, některé typy  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiCN}$  vykazují vynikající výkony při obrábění kalených ocelí ([Sandvik Coromant](#) - soustružení, [Kennametal](#) - frézování) a litin a v nákladech na obrábění jsou schopny konkurovat kubickému nitridu boru.

V polovině 80.let byly vyvinuty kompozity  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vyztužené vlákny SiC (whiskery), v rozsahu 20-30 obj.%. Jejich ohybová pevnost je stejná jako u keramik typu  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ , lomová houževnatost je mnohem vyšší, kolem 9  $\text{MPa m}^{1/2}$ . Pokud je keramika  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}(w)$  užitá jako rezný nástroj, hřbetní opotřebení je poněkud vyšší než u keramiky  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ , protože SiC má při vyšších teplotách tendenci reagovat se slitinami železa. Na druhé straně se přidáním vláken SiC značně zvýší odolnost proti vydrolování a vylamování ostří, v důsledku mechanického zpevnění a vyšší odolnosti proti oxidaci. Výsledkem jsou vynikající rezné výkony

těchto materiálů při obrábění superslitin, kde keramickým materiálům hrozí nebezpečí porušení právě v důsledku vydrolování a vylamování ostří.

Řezná keramika na bázi  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se začala vyrábět na začátku 80.let minulého století. Vlastnosti tohoto materiálu byly známy již delší dobu, ale až v průběhu let 1970÷80 byly k dispozici vhodné výchozí suroviny, technologie a zařízení umožňující dosáhnout vysoké teploty a tlaky, nutné pro výrobu řezných nástrojů z nitridu křemíku na komerční bázi. Nitrid křemíku se vyrábí vysokoteplotním tlakovým slinováním a metodou HIP. Dosažení plné hustoty je obtížné (lze zlepšit slinovacími přísadami, např.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ <sup>250</sup> nebo  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>219</sup>). Vzhledem k chemické reaktivitě s oceli se nehodí pro jejich obrábění.

Keramiky na bázi nitridu křemíku a oxidu hlinitého, obvykle ve složení  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  (někdy též nazývané Sialon), byly prvně vyvinuty firmou Lucas ve Velké Británii pod obchodním názvem Syalon. Poté, co byla licence prodána firmám Kennametal a Sandvik Coromant, začali tito výrobci počátkem 80. let produkovat konkrétní materiály tohoto typu pro řezné aplikace pod označením Kyon 2000 a CC680. V současné době již tento typ keramiky nabízejí prakticky všichni významní výrobci nástrojových materiálů. Největší výhodou sialonových keramik je vysoká lomová houževnatost s hodnotou  $K_{IC} = 6$  až  $9 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Ve srovnání s keramikami na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mohou pracovat při dvojnásobných rychlostech posuvu. Jejich odolnost proti opotřebení je ale poměrně nízká a rychle se opotřebovávají při obrábění ocelí a tvárných litin. Proto jsou jejich současné aplikace omezeny na soustružení a frézování šedých litin, někdy se užívají pro soustružení superslitin. Sialonové materiály jsou obvykle vyráběny studeným lisováním a slinováním a lze je snadno slinovat na plnou hustotu. Mají vynikající odolnost proti teplotním šokům.

V období 1970÷1980 přišli výrobci řezných nástrojů na to, jak zpevnit a chránit břit keramického nástroje (a - zaoblené, honované ostří, b - negativní fazetka na čele nebo c - kombinace obou; [pevnost břítu](#)<sup>145</sup> roste v posloupnosti a-b-c). Tyto úpravy napomohly rozšíření aplikačních možností řezných nástrojů z oxidové keramiky - z původního doporučení pro dokončovací obrábění šedých litin na obrábění ocelí s nízkým obsahem uhlíku a v některých případech i na obrábění niklových slitin. Na pevnost keramického nástroje má vliv i [tvar břitové destičky](#)<sup>82</sup> - souvisí s úhlem špičky (roste v posloupnosti V-D-T-C-S-R) - a [poloměr zaoblení špičky](#)<sup>82</sup>.

## **4.2. VÝCHOZÍ MATERIÁLY A JEJICH VLASTNOSTI**

Hlavními výchozími materiály pro výrobu řezných keramik jsou především oxidy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , karbidy TiC, TiN a nitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Jedná se vesměs o chemicky velmi stabilní látky s vysokou tvrdostí, tlakovou pevností a odolností proti vysokým teplotám. Teploty tavení a tvrdost podle Vickerse jsou pro vybrané keramické materiály uvedeny v tabulce č.4.3, některé další vlastnosti v tabulce č.4.4.

Tab.4.3 <sup>97</sup>

Materiál	Teplota tavení [°C]	Tvrdost [HV]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2050	2000
$\text{ZrO}_2$	2700	
$\text{Si}_3\text{N}_4$	1900	1000
SiC	2200	2500
KNB <sup>1)</sup>	(3000)	4700 (200)
Pozn.: 1) kubický nitrid boru, hodnoty v závorce platí pro hexagonální nitrid boru		



Tab.4.4 Vybrané fyzikální vlastnosti některých keramických a polykrystalických materiálů ve srovnání se slinutým karbidem <sup>97,196</sup>

Vlastnost	Materiál										
	Slinutý karbid 94%WC+ 6%Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>		SiC			Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		PKD	PKNB
			1)	2)	3)	4)	5)	4)	5)		
Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	14,8÷15,0	3,9÷4,0	5,7÷5,8	6,0÷6,1	2,6	3,1÷3,2	3,2	2,6	3,1÷3,3	4,1	4,0
Pevnost v tahu [MPa]	1100	200	120	250÷500		500			100÷900		
Pevnost v tlaku [MPa]	4500÷6200	4000			500÷800	2000÷3000	3000÷4000	1000	3000÷6800	8000	3800
Pevnost v ohybu [MPa]	20 °C	1400÷2200	350÷500	650÷700	>2000	100÷300	300÷550	500÷700	200÷250	600÷850	
	800 °C		220÷250	350÷370	300÷800		300÷550				
	1000 °C				300÷800		300÷550				
	1200 °C		100÷150			100÷300	400	500÷600	200÷250	300÷400	
Tvrdość podle Knoop [GPa]	13	18÷23	11	13÷15		21÷27			15÷18	70	35
Modul pružnosti v tahu [GPa]	620÷630	360÷410	200	200	240	400	380÷440	140÷220	210÷338	925	800
Modul pružnosti ve smyku [GPa]	260	150							120	430	280
Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]	11	5,0	8÷15	15		2,5÷3,5	2,5÷4,0	1,0÷3,0	4,5÷6,2	11	6,7
Poissonovo číslo	0,22	0,24			0,24	0,24	0,24	0,27	0,26÷0,28	0,20	0,22
Součinitel délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	20 °C	3,6÷4,9	6,5÷7,0	9÷11	10		3,5÷4,0				
	1100 °C			15		4,5	5,4	3,2÷4,5	2,7÷3,2	3,2÷3,5	4,6
Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	20 °C	80÷100	12	1,8÷2,2			33-85			17÷110	150 až 550
	1000 °C				3	20÷25 <sup>6)</sup>	175	50÷100 <sup>6)</sup>	15÷25 <sup>6)</sup>	60÷110	
Měrný odpor [Ω m]	20 °C	2.10 <sup>9</sup>	>10 <sup>12</sup>	>10 <sup>7</sup>	>10 <sup>7</sup>		0,1			10 <sup>11</sup>	
	1000 °C		10 <sup>5</sup>	0,6	0,6						
Maximální teplota užití [°C]		1800	1100	1100	1700	1700	1800	1400	1600		

Pozn.: PKNB = polykrystalický kubický nitrid boru; PKD = polykrystalický diamant; 1) částečně stabilizovaný ZrO<sub>2</sub>; 2) polykrystalický tetragonální ZrO<sub>2</sub>; 3) rekrystalizovaný; 4) reaktivně slinutý; 5) tlakově slinutý; 6) při 500 °C;

#### 4.2.1. Hliník

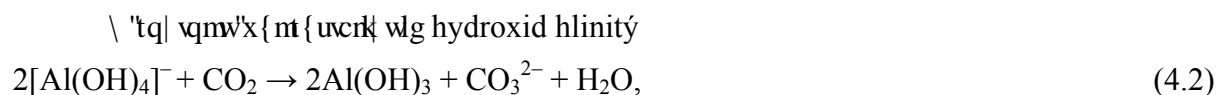
Hliník je třetím nejvíce zastoupeným prvkem v zemské kůře (tvoří 7,5÷8,3 % zemské kůry, objevil ho v roce 1825 dánský fyzik Hans Christian Oersted.<sup>242</sup> Nepříliš čistý kov získal redukcí chloridu hlinitého (AlCl<sub>3</sub>) draslíkovým amalgamem. Postup využívající redukcí sodíkem navrhl Sainte-Clair v roce 1854, hliník vyrobil i P.W. Bunsen elektrolýzou roztaveného Na[AlCl<sub>4</sub>].<sup>230</sup> Cena hliníku byla tehdy tak vysoká, že na pařížské výstavě v roce 1855 byl vystavován vedle korunovačních klenotů a Napoleon III. používal při recepcích hliníkové přibory. Název „aluminium“ navrhl H. Davy a pochází z latinského alumen ("hořká sůl", označuje kamenec hlinitodraselný, používaný již ve starém Řecku a Římě v lékařství) byl později modifikován na „aluminium“.<sup>37</sup>

Nejběžnější horninou na bázi hliníku je bauxit (obr.1<sup>242</sup>, obr.2<sup>5</sup>), který obvykle bývá doprovázen dalšími příměsími na bázi oxidů křemíku, titanu železa a dalších prvků. Jedná se tedy o směs několika minerálů, zahrnující hydroxidy hliníku (Al(O)OH), gibbsit, böhmit a diaspor), dihydrát oxidu hlinitého (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O) a oxidy železa. Minerál dostal svůj název podle města Les Baux v jižní Francii. Dalším významným minerálem, který obsahuje hliník je kryolit (obr.1<sup>5</sup>, obr.2<sup>5</sup>), hexafluorohlinitan sodný (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), používaný především jako tavíadlo pro snížení teploty tavení bauxitu. Hliník se vyskytuje i ve formě hlinítokřemičitanů, jako

jsou živce ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), slídy a zeolity. Produktem větrání živců jsou jíly, za speciálních podmínek kaoliny, jejichž hlavní složkou je kaolinit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Přestože hliník patří mezi prvky nejvíce zastoupené v zemské kůře, patřila jeho průmyslová výroba do ještě poměrně nedávné doby k velmi obtížným procesům. Je to především z toho důvodu, že elementární hliník nelze jednoduše metalurgicky vyredukovat z jeho rudy jako např. železo koksem ve vysoké peci. V současné době používaná elektrolytická metody přípravy byla zavedena v roce 1886 P.L.T. Héroultem ve Francii a nezávisle i C.M. Hallem v USA (oběma tehdy bylo 22 let).<sup>207</sup> Teprve zvládnutí průmyslové elektrolýzy taveniny kovových rud umožnilo současnou mnohasettunovou roční produkci čistého hliníku.

Výchozí surovinou pro výrobu hliníku je předem vyčištěný bauxit. Z něho se žiháním s uhlíčanem sodným nebo zahříváním pod tlakem s koncentrovaným roztokem hydroxidu sodného ( $\text{NaOH}$ , Bayerova metoda) a následným loužením vodou připraví roztok hlinitanu (nerozpustné nečistoty nazývané červený kal se přitom odstraní).<sup>230</sup>



který se tvoří na oxid hlinitý



Ten se rozpustí v roztaveném kryolitu při teplotě cca 950 °C a podrobí se elektrolýze v železných vanách vyložených uhlíkem, který slouží jako katoda. Anodou jsou uhlíkové bloky zavěšené v tavenině. Hliník se vylučuje na katodě a jako těžší složka se hromadí na dně van, na anodě se vyvíjí kyslík, který s uhlíkem anod reaguje částečně na CO a CO<sub>2</sub> (vzniká i malé množství CF<sub>4</sub>). Rozsah výroby hliníku převyšuje jen výroba železa a oceli.<sup>207</sup>

### Oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Oxid hlinitý je nejčastěji vyráběn z bauxitu výše uvedenou Bayerovou metodou (čistota konečného produktu dosahuje hodnot kolem 99,90%). Při loužení v roztoku hydroxidu sodného přechází většina hliníku ze suroviny na rozpustný hlinitan sodný. Vyčištěný roztok hlinitanu sodného se ředí a po ochlazení na 50 až 70 °C několik dnů míchá v krystalizátorech spolu s velkým množstvím (až čtyřnásobek hmotnosti oxidu hlinitého v roztoku) recyklovaných jemných zrn gibbsitu -  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Ve styku se zárodečnými krystaly s velkou plochou povrchu vykrytalizuje ve formě gibbsitu asi polovina hliníku z celkového množství, které roztok obsahuje. Zbylý roztok se recykluje na loužení.

Gibbsit má vzhledem k dlouhodobému průběhu krystalizace tendenci vytvářet aglomeráty, v nichž je uzavřen mateřský roztok a proto tímto způsobem vyrobený oxid hlinitý obsahuje několik desetin procent  $\text{Na}_2\text{O}$ . Takovýto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  není ještě vhodný pro výrobu oxidových keramik (lze z něj ale vyrábět čistý hliník) a proto musí být po promytí kalcinován v rotačních pecích. Zde se při teplotě asi 950 °C začíná vytvářet požadovaná  $\alpha$ -modifikace  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (obr. 1<sup>162</sup>, obr. 2<sup>163</sup>) a po asi hodinové výdrži na teplotě 1300 °C je konverze ukončena.

Produkce prášků oxidu hlinitého s čistotou vyšší než 99,98% (zde nelze užít Bayerův proces) je založena na termickém rozkladu kamence -  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Vícenásobnou rekrystalizací kamence před tepelným rozkladem lze získat krystaly o vysoké čistotě, ze kterých po rozkladu vznikají prášky s velmi jemnými primárními částicemi. Tato metoda je ale ve srovnání s Bayerovým procesem několikanásobně dražší.

## 4.2.2. Zirkonium

Jako objevitel zirkonia je uváděn Martin Heinrich Klaproth (1789). Nalezl jej při rozkladu minerálu jargonu ze Srí Lanky, tehdejšího Ceylonu. První úspěšný pokus o izolaci elementárního zirkonia provedl v roce 1824 chemik Jöns Jakob Berzelius. Jeho produkt ale nebyl dokonale čistý a skutečně čisté elementární zirkonium bylo získáno a v roce 1914.<sup>242</sup>

Zirkonium je v zemské kůře zastoupeno v množství 165÷220 mg kg<sup>-1</sup>, vyskytuje se pouze ve formě sloučenin. Obsahuje jej v řada minerálů, které jsou pro své vlastnosti (tvrdost a vzhledová podobnost s diamantem) známy a používány již od dávnověku. Mezi nejvýznamnější patří křemičitan [zirkon](#)<sup>5</sup> (ZrSiO<sub>4</sub>) a oxid zirkonia, [baddeleyit](#)<sup>5</sup> (ZrO<sub>2</sub>). Dále jsou známy různé komplexní zirkonáty jako [zirkelit](#)<sup>5</sup>, obsahující vápník, železo, titan a thorium nebo uhličit s obsahem vápníku, titanu a hliníku. Mezi hlavní oblasti těžby minerálů a hornin s výrazným zastoupením zirkonia patří Austrálie, Brazílie, Indie, Rusko, a USA. Kromě toho jsou k získávání zirkonia často průmyslově využívány i rudy titanu jako ilmenit a rutil.

Průmyslová výroba čistého zirkonia je poměrně nákladná, protože podobně jako v případě titanu nelze použít běžné metalurgické postupy jako redukce uhlím nebo vodíkem. Navíc je většina přírodních surovin zirkonia kontaminována hafniem, které vykazuje velmi podobné chemické vlastnosti a separace těchto příbuzných prvků je značně obtížná. V současné době se při průmyslové výrobě zirkonia používá především tzv. Krollův proces. Přitom se nejprve pyrolýzou baddeleyitu s uhlíkem a chlorem získává chlorid zirkoničitý ZrCl<sub>4</sub>.<sup>242</sup>



Frakční destilací se poté oddělí chlorid železitý FeCl<sub>3</sub>, který vzniká z příměsí železa, vyskytujících se prakticky ve všech přírodních materiálech. Dalším krokem je redukce hořčíkem v inertní argonové atmosféře při teplotě kolem 800 °C:<sup>242</sup>



Zirkonium vzniklé touto reakcí obsahuje zbytky chloridu hořečnatého a kovového hořčíku, které se odstraňují působením kyseliny chlorovodíkové (HCl). Takto připravené zirkonium obsahuje stále ještě kolem 1% hafnia, které není na překážku běžným aplikacím zirkonia ve slitinách a při povrchové ochraně kovů.

### Oxid zirkoničitý (ZrO<sub>2</sub>)

Oxid zirkoničitý (ZrO<sub>2</sub>) existuje ve třech krystalografických formách: monoklinický (m - při nízké teplotě), tetragonální (t - při střední teplotě) a kubický (c - při vysoké teplotě). Transformace čistého ZrO<sub>2</sub> z formy *t* na formu *m* probíhá při teplotě 950 °C a je doprovázena zvětšením objemu o 4%. Tato objemová expanze vyvolává tahová a smyková napětí. Teplotu uvedené transformace lze snížit přidáním Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, CaO, MgO, atd. Pro udržení stabilní *t* formy při pokojové teplotě musí být velikost zrn ZrO<sub>2</sub> menší než kritická. Houževnatost ZrO<sub>2</sub> při pokojové teplotě je vyšší, než u ostatních keramických materiálů.<sup>216</sup> Oxid zirkoničitý vykazuje pouze 50% tvrdosti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ale má podstatně vyšší houževnatost a ohybovou pevnost. Oxid hlinitý má nižší hustotu, vysokou tvrdost, vysoký modul pružnosti v tahu, vysokou tepelnou vodivost a vysokou odolnost proti opotřebení, je však křehký.

Oxid zirkoničitý lze vyrobit z křemičitanu zirkoničitého (ZrSiO<sub>4</sub>) některou z následujících metod:<sup>97</sup>

- termický rozklad a redukce v elektrické peci,
- alkalické tavení,

- chlorace (do směsi oxidu zirkoničitého a uhlíku, která je ohřívána v šachtové peci na teplotu 800÷1200 °C je přiváděn chlor),
- plazmový hořák (2600 °C).

Při ohřevu na vysokou teplotu (asi 1700 °C) dochází v elektrické peci za přítomnosti uhlíku k redukci, výchozí surovina se rozkládá na jednotlivé oxidy a ze vsázky se odpařuje prchavý oxid křemnatý:<sup>97</sup>



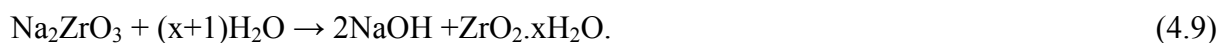
Zpětnou oxidací lze pak získat oxid zirkoničitý:



Alkalické tavení je založeno na principu reakce  $\text{ZrSiO}_4$  s alkáliemi ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaO-MgO}$ ), kdy dochází k vytvoření sloučeniny, rozpustné ve vodě, např.:



Následující hydrolyzou je získán hydratovaný oxid zirkoničitý:



### 4.2.3. Křemík

Křemík je poměrně tvrdý polokov s vysokou afinitou ke kyslíku, jeho objev je připisován švédskému chemikovi J. Jacobu Berzeliovi (1824), který jej získal redukcí  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  draslíkem. V čisté podobě se v přírodě nevyskytuje, existuje pouze v různých sloučeninách. Je po kyslíku druhým nejvíce zastoupeným prvkem v zemské kůře, podle posledních dostupných údajů tvoří 26÷28 % zemské kůry.<sup>242</sup> Jeho mezinárodní název (silicium) je odvozen z latinského silex = pazourek.<sup>207</sup>

Křemík je základní složkou velké většiny hornin tvořících zemskou kůru - příkladem mohou být pískovcové horniny, jíly, žuly a především aluminosilikátové horniny na bázi [ortoklasu](#)<sup>5</sup> ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) nebo [plagioklasu](#)<sup>5</sup> (aluminosilikáty obsahující sodík). Křemík se tedy vyskytuje prakticky ve všech vyvřelých horninách. Mineralogicky je z nich nejvýznamnější křemen (oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$ : [obr.1](#), [obr.2](#), [obr.3](#))<sup>5</sup>. Minerály s tímto složením se liší barevně podle přítomnosti malých množství cizorodých prvků, které způsobují charakteristické zbarvení krystalického oxidu křemičitého. Téměř čistý oxid křemičitý je mineralogicky označován jako křišťál, fialově je zbarven ametyst, žlutý je citrín, růžový růženín, hnědý [záhněda](#)<sup>242</sup>. Další, např. [jaspis](#)<sup>242</sup>, se mohou vyskytovat v několika barevných variantách.

Výroba křemíku v průmyslovém měřítku spočívá v redukci taveniny vysoce čistého oxidu křemičitého v obloukové elektrické peci na grafitové elektrodě, jejíž materiál je přitom spalován na plynný oxid uhličitý podle rovnice:<sup>242</sup>

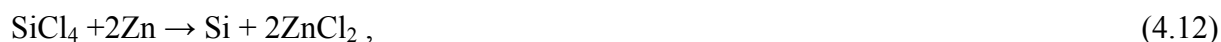


za vzniku křemíku o čistotě 97÷99 %. Pro účely elektronického průmyslu je ovšem tato čistota naprosto nedostatečná.

V současné době se pro přípravu extrémně čistého křemíku používají chemické metody. V tzv. Siemensově postupu je z křemíku nejprve vyrobena nějaká těžká sloučenina, obvykle trichlorsilan  $\text{HSiCl}_3$  nebo chlorid křemičitý  $\text{SiCl}_4$ . Tyto plynné sloučeniny se potom vedou přes vrstvu vysoce čistého křemíku o teplotě přes 1100 °C. Přitom dochází k jejich rozkladu a vzniklý vysoce čistý křemík se ukládá v krystalické podobě na původní křemíkovou podložku. Reakci trichlorsilanu vystihuje rovnice:<sup>231, 242</sup>

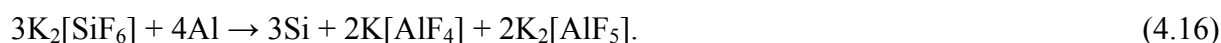


Po určitou dobu byl alternativou k Siemensově metodě postup DuPontův, který vycházel z chloridu křemičitého a jeho rozkladu při teplotě 950 °C na vysoce čistém zinku podle rovnice:<sup>231, 242</sup>



Uvedeným postupem vzniká tzv. polykrystalický křemík, který typicky obsahuje nečistoty v řádu jednotek ppb (1 : 1 000 000 000) a plně vyhovuje požadavkům pro výrobu elektronických polovodičových součástek.

Křemík lze též vyrábět z SiO<sub>2</sub> a dalších výchozích surovin podle rovnic:<sup>231</sup>



#### **4.2.3.1. Nitrid křemíku**

Nitrid křemíku existuje jako sloučenina ve dvou modifikacích, α a β (liší se sledem vrstev Si-N při jejich skládání), α je tvrdší než β. Atom křemíku je obklopen čtyřmi atomy dusíku, takže vytvářejí hranol SiN<sub>4</sub>, dusíkový roh spolu sdílejí tři hranoly.<sup>219</sup> Obě modifikace jsou hexagonální (schéma<sup>265</sup>, snímek TEM<sup>161</sup> ve vysokém rozlišení), vazba je smíšená, inotová a kovalentní (asi 70 % kovalentní), přičemž parametr c [nm] u modifikace α (0,55910±0,56198) je zhruba dvakrát větší než u modifikace β (0,29107±0,29110), parametry a [nm] jsou srovnatelné (α: 0,7748±0,7818, β: 0,7608). Transformace α → β probíhá při teplotě 1550 °C, měrná hmotnost modifikace α je 3,184 g cm<sup>-3</sup>, měrná hmotnost modifikace β je 3,187 g cm<sup>-3</sup>.<sup>3</sup> Modifikace β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> je stabilní při vysokých teplotách, nad 1420 °C, obě modifikace mohou být stabilizovány nečistotami (např. kyslík stabilizuje modifikaci α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).<sup>219</sup>

V současné době se průmyslově využívají čtyři základní metody syntézy nitridu křemíku.<sup>3</sup>

- přímá reakce prvků (tj. nitridace křemíku),
- karbotermická redukce a nitridace oxidu křemičitého,
- srážení z plynné fáze,
- teplotní rozklad diimidu křemíku.

#### **Přímá reakce prvků**

Jedná se o endotermickou reakci tuhého nebo plynného křemíku s dusíkem, která vyžaduje velké množství energie. Vytváří se přitom velmi čistý Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ale pórovitý materiál (póry jsou nutné pro transport N<sub>2</sub>), bez skelné fáze po hranicích zrn. Základní chemické reakce, které se uplatňují při nitridaci křemíku lze popsat těmito rovnicemi:<sup>97, 219, 231</sup>



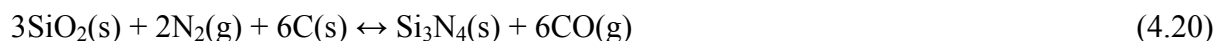
Poslední reakci je třeba brát v úvahu proto, že může způsobovat únik křemíku z reakčního systému a také proto, že plynný SiO může v přítomnosti redukčního činidla (např. C, CO, H<sub>2</sub>) přispívat k tvorbě Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



Upravený prášek křemíku se zrnitostí pod 25 μm se kontinuálně nitriduje v průchozí peci s řízeným teplotním profilem. Vzhledem k exotermickému charakteru reakce, možnosti nukleace a krystalizace obou modifikací (α, β) a blízkosti teploty tavení křemíku (1410 °C) je kvalita surového nitridu křemíku velmi závislá na parametrech nitridace (teplota, složení vsázky, tlak, složení nitridačního plynu). Při optimálních podmínkách je doba nitridace asi 8 hodin a surový produkt o specifickém povrchu asi 2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> obsahuje kolem 90 hm.% α-nitridu křemíku, 5 hm.% elementárního křemíku a 1,5 hm.% kyslíku. Po vyprání produktu v roztočích koncentrovaných kyselin (HF, HCl) následuje intenzivní mletí. Současný špičkový prášek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> od firmy H. C. Starck (Berlín) má specifický povrch 20 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (střední rozměr částic kolem 0,1 μm) a obsahuje více než 90 hm.% α-modifikace. Množství kyslíku se pohybuje v rozmezí 1,3÷2,0 hm.%, obsah dalších prvků: uhlík - 0,18%, železo - 0,02%, hliník - 0,05%, vápník - 0,01%.<sup>97</sup>

### Karbotermická redukce a nitridace oxidu křemičitého

Proces probíhá podle úhrnné reakce:<sup>97,231</sup>



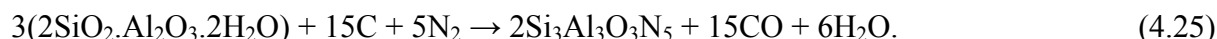
Směs křemenného písku a koksu je po dobu několika hodin ohřívána v proudu dusíku za normálního tlaku při teplotě 1450÷1520 °C. Při optimálních podmínkách syntézy lze získat Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, který obsahuje kolem 2 hm.% kyslíku a 1 hm.% uhlíku. Produkt je tvořen uniformními krystaly α-nitridu křemíku zrnitosti kolem 1 μm, které mají dobře vyvinuté krystalové plochy. Nad uvedenou horní hranicí rozmezí teploty prudce narůstá podíl SiC a při 1550 °C převládá reakce:<sup>97</sup>



a dominantní složkou výsledného produktu se stává SiC. Při zvýšeném tlaku dusíku se tvoření karbidu křemíku potlačí a nitrid křemíku vzniká i za vyšších teplot. Za těchto podmínek lze nitrid křemíku vyrobit i z karbidu křemíku:

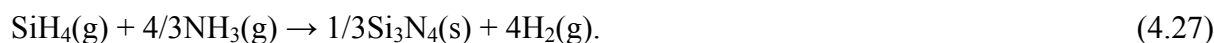
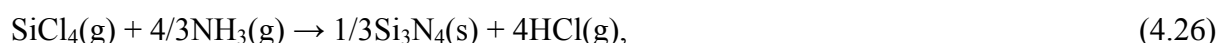


Karbotermickou redukcí a nitridací oxidů jsou připravovány i sialony (Si-Al-O-N), které vznikají izomorfni substitucí jako tuhé roztoky se strukturou nitridu křemíku. Sialony se strukturou β-nitridu křemíku jsou označovány jako β'-sialony a jejich složení lze vyjádřit sumárním vzorcem Si<sub>6-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>x</sub>N<sub>8-x</sub>, kde 0 < x ≤ 4,2. Ze struktury α-nitridu křemíku jsou odvozeny α'-sialony se sumárním vzorcem M<sub>x</sub>(Si,Al)<sub>12</sub>(N,O)<sub>6</sub>, kde M je atom kovu (Li, Mg, Ca, Y, lanthanoidy - Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) a x není větší než 2. Pro přípravu homogenního β'-sialonu se jako nejvýhodnější jeví kaolinit při karbotermické redukcí a nitridaci za teplot 1400÷1500 °C podle rovnice:<sup>97</sup>



### Srážení z plynné fáze

U této metody se jako východisková fáze používá buď chlorid křemičitý nebo silán, které reagují s amoniakem podle sumárních rovnic:<sup>97</sup>



Chlorid křemičitý je výhodný svojí nižší cenou, nevýhodou jeho použití je tvorba silně korozivních vedlejších produktů (HCl, NH<sub>4</sub>Cl).

Prášky vyrobené metodou srážení z plynné fáze (stejně jako metodou karbotermické redukce a nitridace SiO<sub>2</sub>) mají větší obsah nečistot ve srovnání s práškem získaným nitridací křemíku při přímé reakci prvků. Tuto nevýhodu lze odstranit kalcinací, která současně způsobuje částečnou krystalizaci ve formě α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### Termický rozklad diimidu křemíku

Amonolýzou chloridu křemičitého vzniká tuhý polymerní diimid křemíku a současně se vylučuje málo rozpustný solvatovaný chlorid amonný:<sup>97</sup>



Reakce, která se uskutečňuje v prostředí inertních organických rozpouštědel (toluen, dichlormetan, hexan apod.) nebo přímo v kapalném amoniaku při teplotách 0 až -70 °C, je silně exotermická a proto s ohledem na zachování izotermických podmínek vyžaduje intenzivní chlazení. Chlorid amonný lze od diimidu křemíku oddělit extrakcí kapalným amoniakem za normálního tlaku při teplotě varu amoniaku (-34 °C) nebo při vyšších teplotách a tlacích, kdy je extrakce účinnější vzhledem k tomu, že rozpustnost chloridu amonného s teplotou narůstá. Další možností je odsublímování chloridu amonného v proudu amoniaku nebo ve směsi amoniaku a dusíku při teplotách 900÷1100 °C. Po odstranění chloridu amonného je meziprodukt amorfni, má vysoký specifický povrch (300÷500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) a je velmi náchylný k hydrolyze vzdušní vlhkostí. Proto jeho další zpracování musí probíhat v ochranné atmosféře.

Termický rozklad vyčištěného diimidu křemíku probíhá přes řadu amorfniích meziproduktů a v průběhu žíhání při 1200÷1600 °C po dobu několika hodin krystalizuje α-nitrid křemíku, přičemž dochází ke snížení specifického povrchu na 20÷4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>97</sup>



## 4.3. ROZDĚLENÍ A ZNAČENÍ

Pro dělení a značení keramických řezných materiálů neexistuje konkrétní norma (jako je tomu např. u slinutých karbidů), všeobecně je přijímáno následující dělení:

- oxidová keramika:
  - čistá<sup>54</sup> (99,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), symbol **CA** podle ČSN ISO 513 (tab.1.2),
  - polosměsná (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>: obr.1<sup>216</sup>, obr.2<sup>70</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>+CoO), symbol **CA**,
  - směsná keramika (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiC: výbrusy<sup>24</sup>, lomové plochy<sup>24</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiCN<sup>201</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>+TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiC+TiN), symbol **CM**,
- nitridová keramika (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>250</sup>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+TiN, sialony: obr.1<sup>125</sup>, obr.2<sup>212</sup>), symbol **CN**.

Prakticky všechny druhy keramik lze v současné době vyrábět ve formě s vyztužujícími vlákny (whiskery SiC: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiCw<sup>160</sup>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 20 obj.% SiCw<sup>264</sup>) a s otěruvzdornými CVD nebo PVD povlaky: Ceramtec<sup>201</sup>, Walter WSN10 (lom, lom - detail, povlak TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - lom, povlak - výbrus). Pro označení povlakovaných keramik se podle normy ČS ISO 513 používá symbol **CC**).

Výrobní program vybraných výrobců keramických materiálů pro řezné nástroje, který je spolu s obecnými podmínkami jejich užití uveden v tabulce č.4.5, potvrzuje výše uvedené principy jejich rozdělování. Z tabulky je zřejmé, že většinou je řezná keramika dodávána v celém svém sortimentu, obchodní označování konkrétních druhů odpovídá zvyklostem jednotlivých výrobců. Pokrok v zlepšování fyzikálních a mechanických vlastností umožnil rozšířit oblast použití vybraných druhů řezné keramiky z původního soustružení (většinou jemně-

ho, omezeného na litiny) na obrábění (soustružení i frézování) prakticky všech materiálů na bázi železa (tedy i ocelí) a to i při hrubovacím nebo přerušovaném řezu.

Tab.4.5 Přehled keramických řezných materiálů předních evropských a světových výrobců a obecné podmínky jejich užití <sup>16, 97</sup>

Výrobce	Země	Řezná keramika		Doporučené užití, pokrytý rozsah tříd dle ISO, řezná rychlost $v_c$ [m min <sup>-1</sup> ]
		Označení	Typ	
Carbology	USA	Cermax 440	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hrubovací a dokončovací soustružení litin a tvrzených litin, měkkých, kalených i žáruvzdorných ocelí, $v_c = 450 \div 900$ (tvrdost obráběného mat. 10÷22 HRC), $v_c = 90 \div 150$ (tvrdost obráběného materiálu 50÷55 HRC, dokončování), P01-P05, K01-K05
		Cermax 460	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , vyztužená vlákny SiC	Vhodná pro přerušovaný řez a obrábění žáruvzdorných slitinových ocelí (až $v_c = 600$ ), P05-P10, K01-K10
Saint Gobain Advanced Ceramics	ČR	DISAL <a href="#">100</a> <sup>97</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Obrábění šedých litin a konstrukčních ocelí nepřerušovaným řezem, až $v_c = 1000$
		DISAL <a href="#">210</a> <sup>97</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>	Obrábění, šedých, tvárných a temperovaných litin, konstrukčních, zušlechtěných a rychlořezných ocelí, vhodná pro lehký přerušovaný řez,
		DISAL <a href="#">220</a> <sup>97</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> +CoO	Obrábění tvrzených litin a kalených ocelí (do 64 HRC) částečně přerušovaným řezem, i s procesní kapalinou, vhodná pro střední a jemné frézování
		DISAL <a href="#">310</a> <sup>97</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC	Obrábění kalených ocelí přerušovaným řezem, vhodná pro střední a jemné frézování, lze použít procesní kapalinu
		DISAL 420 DISAL 460	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Zejména pro obrábění všech druhů litin (včetně kůry), ale též ocelí přerušovaným řezem, lze použít procesní kapalinu, vhodná pro frézování (i hrubovací) při maximálních výkonech
Fansteel VR/Wesson	USA	VR97	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Obrábění šedých litin (250 HB) a měkkých ocelí (35 HRC)
		VR100	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC	Obrábění šedých litin (přes 250 HB) a tepelně zpracovaných ocelí (65÷67 HRC), rychlostní frézování šedých litin
		VR200	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
CeramTec (Feldmühle)	Německo	SN56	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>	Hrubovací a dokončovací soustružení litin (šedých, temperovaných, tvárných)
		SN60		Hrubovací a dokončovací soustružení šedých litin, dokončovací soustružení ocelí, P05-P20, K05-K20
		SN76		Hrubovací a dokončovací soustružení
		<a href="#">SN80</a> <sup>97</sup>		Hrubovací soustružení ocelí, frézování šedých litin, P10-P30, M15-M25, K10-K35
		SH1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC	Soustružení a frézování tvrdých materiálů, frézování šedých litin malými posuvy, přesné frézování šedých litin a ocelí, M05-M15
		SH20		Přesné soustružení šedých litin, cementačních, zušlechtěných a rychlořezných ocelí
		SH20F		P01-P15, M05-M15, K01-K15
		FH3		Jemné frézování šedých a tvrzených litin (až 700 HB), zušlechtěných a kalených ocelí
SL100	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M25-M45, K20-K50		
GTE Valeron	USA	Quantum 5000	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC(30%)	Obrábění litin, $v_c = 600 \div 1500$
Hertel	Německo	AC5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Obrábění litin i ocelí
		MC2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC	
		NC1	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Hrubování šedých litin, soustružení, frézování
Iscar	Izrael	Iscanite	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Soustružení: K01-K15

Tab. 4.5 - pokračování

Výrobce	Země	Řezná keramika		Doporučené užití, pokrytý rozsah tříd dle ISO, řezná rychlost $v_c$ [ $\text{m min}^{-1}$ ]
		Označení	Typ	
Kennametal	USA	K060	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Soustružení: P01-P10, K01-K05
		K090	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$	Soustružení: P01-P10, K01-K10, frézování: P01-P15, K01-K10
		KY2000	$\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$	Frézování litin a ocelových slitin, $v_c > 1000$ , soustružení: K05-K20, frézování: K01-K20
Mitsubishi	Japonsko	XD3	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$	Soustružení: P01-P05, K01-K05
NGK Spark Plug		CX3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Dokončovací soustružení litin: P05-P25, K01-K15
		HC2	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$	Polodokončovací a dokončovací soustružení litin, tvrdých materiálů, ocelí legovaných niklem, P01-P20, K01-K15
		SP4	$\text{Si}_3\text{N}_4+\text{TiN}$ , povlak $\text{Al}_2\text{O}_3$	Hrubovací a polodokončovací soustružení a frézování šedých litin
		S4N	$\text{Si}_3\text{N}_4+\text{TiN}$	
Sandvik Coromant	Švédsko	CC620	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$	Obrábění šedých litin (hrubování $v_c=500$ , dokončování $v_c=1000$ ), běžných i legovaných ocelí (hrubování $v_c=200$ , dokončování $v_c=900$ )
		CC650	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiN}+\text{TiC}+\text{ZrO}_2$	Obrábění šedých litin, kalených ocelí, doporučována i pro frézování (např. bloky motorů, $v_c=80\div 90$ ), lze použít procesní kapalinu
		CC670	$\text{Al}_2\text{O}_3+$ whiskery SiC	Obrábění kalených materiálů i v přerušovaném řezu, obrábění žáruvzdorných materiálů
		CC680	$\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$	Obrábění žárovevých niklových slitinových ocelí, vhodná i pro přerušovaný řez
		CC690	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Hrubovací a polodokončovací obrábění šedých, temperovaných i tvárných litin
		Seco	Secoramic 30	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Sumitomo	Japonsko	W80	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Soustružení: P01-P10, K01
		NB90S	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$	
		NB90M		Frézování: K01
Toshiba Tungstloy	Japonsko	LXA	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Litiny, dokončovací soustružení
		LX10	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiCN}$	Soustružení kalených ocelí
		LX21	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$	Litiny, běžné soustružení
		FX920	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Šedé litiny, střední až hrubý řez, soustružení a frézování za sucha i s chlazením
Widia	Německo	Widalox G	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$	Obrábění litin, jemné dokončovací práce, lehčí hrubování ocelí, frézování
		Widalox H	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{TiC}+\text{TiN}$	Obrábění legovaných a tvrzených litin, kalených a zušlechtěných ocelí, frézování
		<a href="#">Widalox R<sup>97</sup></a>	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{TiC}$	Soustružení všech druhů litin, soustružení ocelí do $R_m=500$ MPa
		Widalox ZR		
			Widianit 1000	$\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$ , povlak $\text{Al}_2\text{O}_3$
Zettl	Německo	Zekalit 3000	$\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$	Hrubovací a dokončovací obrábění litin, hrubovací soustružení a frézování bez chlazení i s procesní kapalinou, obrábění slitin s vysokým obsahem Ni

#### 4.4. VÝROBA

Proces výroby kompaktních keramických součástí (a tedy i vyměnitelných břitových destiček pro řezné nástroje) je velmi podobný procesu výroby součástí ze slinutých karbidů a cermetů (např. příprava práškové směsi, mletí, míchání, tvarování, sušení, předslinování, sli-

nování, tepelné zpracování a úpravy povrchu). Podstatný rozdíl je ale v tom, že keramické výrobky neobsahují žádný materiál, jehož funkcí by bylo spojení zrn tvrdé fáze do jednolitěho tělesa (tak, jak je tomu např. u slinutých karbidů, kde pojící fázi tvoří většinou kobalt nebo cermetů, kde je pojivem převážně nikl). Tato skutečnost celou výrobu keramických materiálů výrazně znesnadňuje a klade velmi vysoké nároky jak na výrobní zařízení, tak zejména na dodržení všech předepsaných parametrů technologického postupu výroby.

Vývoj mikrostruktury a slinovatelnost keramických materiálů je možno ovlivnit přidáním přísad, které v průběhu slinování vytvářejí kapalnou fázi ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiH}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mo}$  - podle typu keramiky). Tímto způsobem lze dosáhnout hustějšího uspořádání částic při slinování a rychlejšího a lepšího zhutnění výrobku. Nekrystalická (amorfní) fáze, která se po slinutí objeví na hranicích zrn má ale za následek degradaci mechanických vlastností materiálu při vyšších teplotách. Podobný nepříznivý vliv mají i kationové nečistoty, které se koncentrují na hranicích zrn a to již v množství na úrovni setin až desetin hmotnostních procent. Anionové nečistoty, případně zbytky organických látek, mají rovněž nepříznivý vliv na vlastnosti výrobku, protože se mohou v průběhu slinování uvolňovat ve formě plyných látek a tím způsobovat problémy při eliminování pórovitosti.

Zásadní vliv na mikrostrukturu výrobku a jeho chování v průběhu slinování mají morfologické charakteristiky výchozího prášku. Prášky, které mají neaglomerovaná zrna s úzkým rozdělením jejich rozměrů, umožňují při formování snadněji dosáhnout rovnoměrné velikosti a prostorového rozložení pórů, což je požadováno s ohledem na rovnoměrnou rychlost zhutňování v celém objemu tělesa při slinování. Mimo to, monodisperzní systémy podstatně omezují možnosti nadměrného růstu zrn, který je často pozorován při slinování polydisperzních prášků. Izometrický tvar zrn (v ideálním případě mají částice tvar koule) umožňuje jejich rychlou reorganizaci v počátečních fázích slinování. Reorganizace částic eliminuje 20÷30 % pórovitosti, čímž je podstatně urychleno zhutňování keramického tělesa při slinování. Snížení rozměrů částic prášku zvyšuje hybnou sílu slinování a povrchovou Gibbsovu energii, což je podstatné pro urychlení látkového transportu zejména u materiálů s převážně kovalentním charakterem chemické vazby, které se vyznačují velmi nízkým koeficientem difúze v tuhé fázi, při teplotách blízkých teplotě tavení daného materiálu. Velmi jemné, submikrometrové částice však vyžadují chemickou úpravu povrchu, aby se mezi nimi vytvořily odpudivé síly, které by bránily shlukování a tvorbě pevných aglomerátů.

#### **4.4.1. Oxidové keramiky**

Základní surovinou pro výrobu tohoto typu keramiky je velmi čistý a jemnozrnný oxid hlinitý -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . K němu se po vstupní kontrole přidávají malá množství pomocných látek, které mají usnadnit slinování a zabránit růstu zrna (různí výrobci k tomuto účelu užívají různé materiály, nejčastěji se jedná např. o oxidy zirkonia, yttria, chromu, titanu, niklu, hořčíku, kobaltu a molybdenu a karbidy těžkovitých kovů jako je wolfram a titan).

Po mokřém semletí se tato směs rozprašováním vysuší, přičemž se získá prášek schopný soudržnosti, který je lisován na automatických lisech do požadovaného tvaru, v současné době lze vyrábět i vyměnitelné břitové destičky s předlisovanými [utvařecí tříska](#)<sup>19</sup>. Před lisováním se někdy do směsi přidávají přísady, které zlepšují tečení prášku, snižují tření při lisování a zlepšují rovnoměrnost zaplnění formy. Lisování probíhá obvykle na lisech s oboustranným tlakem, aby bylo zajištěno dobré zhutnění polotovaru v celém jeho průřezu (v tomto případě je nejnižší zhutnění zaznamenáno ve středu polotovaru), odstranění rozdílů ve zhutnění lze dosáhnout vibračním lisováním. Keramické polotovary lze též vyrábět izostatickým lisováním (pomocí hydrostatického tlaku kapaliny, který působí přes elastickou, pro



kapalinu a plyn nepropustnou stěnu tvarovacího pouzdra, zaplněného keramickým práškem), vstřikovacím lisováním (způsob vhodný zejména pro velkosériovou výrobu těles složitých tvarů) nebo litím. Velmi často jsou z prášku vytlačěním (extruzí) tvarovány tyče s průřezem odpovídajícím budoucímu tvaru břitových destiček, které jsou po slinutí pomocí diamantové okružní pilky rozřezány na jednotlivé destičky. Po vylisování následuje slinování ve speciálních pecích, kde dochází ke spojení prášku do tuhého tělesa potřebného tvaru. Po slinování následuje v případě potřeby broušení na konečné rozměry a požadovanou kvalitu povrchu.

Netradiční druh řezné keramiky na bázi oxidu hlinitého ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ag}$ )<sup>56</sup> vyrobili Dutta a kol.<sup>55,56</sup> ze směsi prášků  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (čistota 99,8%, dopovaný 0,5 hm.% MgO) a  $\text{Ag}_2\text{O}$  (čistota 98%, v množstvích 5, 10 nebo 15 hm.%). Směs prášků byla po dobu 8 hodin mleta v kulovém mlýně (v alkoholovém prostředí). Po vysušení (120 °C, 2 h) a přidání několika kapek roztoku polyvinylalkoholu (PVA, ve vodě rozpustný syntetický polymer), který sloužil jako plastifikátor, byla směs proseta. Ze směsi bylo jednoosým lisováním při tlaku 85 MPa vyrobeno těleso o rozměrech 16x16x8 mm, ze kterého bylo následným ohřevem na 550 °C (5 hodin) odstraněno plastifikátor. Následovalo předslinování (1100 °C, 2 h) a konečné slinování (1550 °C, 2 h), v obou případech za atmosférických podmínek. Rychlost ohřevu a ochlazování při konečném slinování měla hodnotu 5 °C min<sup>-1</sup>. Na povrchu slinutého tělesa se v důsledku odpařování stříbra vytvořil plášť, který neobsahoval stříbro, v jádře stříbro zůstalo.

Tab.4.6 Mikrostrukturní charakteristiky keramiky  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ag}$ <sup>55</sup>

Označení vzorku	Počáteční obsah $\text{Ag}_2\text{O}$ [hm.%]	Konečný obsah Ag [obj.%]	Tloušťka pláště bez Ag [ $\mu\text{m}$ ]	Pórovitost [%]	Relativní hustota [%]
Ag-0	0,0	0,00	0	1,563	98,06
Ag-5	5,0	1,60	472	1,695	96,19
Ag-10	10,0	3,38	348	0,855	94,96
Ag-15	15,0	5,01	295	1,724	94,20

Tab.4.7 Mechanické vlastnosti keramiky  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ag}$ <sup>55</sup>

Označení vzorku	Tvrdość podle Knoopu [GPa]	Lomová houževnatost [ $\text{MPa m}^{1/2}$ ]	Měrná tepelná vodivost [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
Ag-0	25,46	4,40	12,0
Ag-5	19,59	6,81	
Ag-10	16,49	8,38	15,7
Ag-15	13,46	10,36	

Podobně, jako u slinutých karbidů, lze vlastnosti všech druhů keramiky zlepšit aplikací technologie vysokoteplotního izostatického lisování (HIP). Tekeli<sup>214</sup> vyrobil vzorky z oxidové keramiky  $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  (40 hm.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) následujícím postupem:

- stlačení jednoosým tlakem 40 MPa na požadovaný tvar,
- studené izostatické lisování při tlaku 300 MPa,
- beztlakové slinování při teplotě 1750 °K na hustotu 98,4 % teoretické hodnoty,
- s vysokoteplotní izostatické lisování (v atmosféře Ar, 1723 °K, 150 MPa, 30 min, 99,4 % teoretické hustoty).

Vzorek vyrobený s použitím metody HIP měl ve srovnání se vzorkem, jehož výroba končila beztlakovým slinováním, mnohem menší počet dutin a pórů (výbrus, diagram). Při vysokoteplotní tahové zkoušce (1723 °K, jednoosý tah) měl materiál bez HIP tažnost 110 %, vzorek s HIP 145 %.

Keramiky jsou složeny z pevných krystalů vytvořených iontovou a kovalentní vazbou. Výsledkem je materiál s vysokou tvrdostí, odolností proti deformaci a stabilitou při vysokých teplotách, protože uvedené vazby umožňují pouze minimální pohyb atomů. Na druhé straně to ale znamená, že keramiky jdou obtížně slinovat. Pokud by se do materiálu přidalo velké množství přísad pro podporu slinování, výsledný materiál by ztratil své původní charakteristiky. Ačkoli lze pórovitost snížit zvýšením teploty slinování, následkem je zhrubnutí zrna a zhoršení mechanických vlastností materiálu. Metodou HIP lze vyřešit všechny uvedené problémy a vyrobit tak kompaktní keramické těleso.

U metody HIP je součást stlačována plynem rovnoměrně ve všech směrech (tvar součásti, ať je jakkoli složitý, se nemění), u metody běžného vysokoteplotního tlakového slinování (obvykle mechanickým tlakem) je stlačována pouze v jedné ose (dochází k deformaci původního tvaru - závisí na tvaru formy a mechanického lisovníku). Pracovní teploty a tlaky u metody HIP závisí na zpracovávaném materiálu (tab.4.8).

Tab.4.8 Materiály pro zpracování metodou HIP, pracovní teploty a tlaky <sup>130</sup>

Materiál	Teplota [°C]	Tlak [MPa]
Práškové HSS	1000 ÷ 1200	100
Superslitiny na bázi Ni	1170 ÷ 1280	100 ÷ 150
Slitiny Ti (Ti-6Al-4V)	800 ÷ 960	100
Cr	1200 ÷ 1300	
Slitiny Cu	500 ÷ 900	
Slitiny Al	350 ÷ 500	
Slinuté karbidy WC-Co	1300 ÷ 1350	30 ÷ 100
Ni-Zn ferity	1050 ÷ 1180	100
Mn-Zn ferity	1180 ÷ 1250	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1350 ÷ 1450	
Ytrem částečně stabilizovaný ZrO <sub>2</sub>	1350 ÷ 1500	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1700 ÷ 1800	
SiC	1950 ÷ 2050	100 ÷ 200

Tab.4.9 Vliv HIP na mechanické vlastnosti keramik <sup>164</sup>

Vlastnost	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ZrO <sub>2</sub>		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	
	Před HIP	Po HIP	Před HIP	Po HIP	Před HIP	Po HIP
Relativní hustota [%]	97,5	99,8	98,3	99,7	95,7	99,7
Tvrdost [HRA]	93,0	93,7	90,0	91,0	92,5	93,5
Ohybová pevnost [MPa]	490	735	980	1568	980	1176
Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]	3,0	3,5	7,5	8,0	7,0	7,5

Zpracování HIP lze rozdělit do dvou kategorií. <sup>164</sup> Do první patří pouzdřová metoda, u které je výchozí prášek uložen a odplyněn v nepropustné kapsli (ze skla, měkké oceli, korozi-vzdorné oceli, atd.), ve které je také slinován. U druhé metody je předem připravený, relativně hutný materiál, vysokoteplotně izostaticky slinován bez použití kapsle.

Výhodou první metody je snadná výroba hutného materiálu, který lze jen obtížně spojit do kompaktního celku pomocí běžných slinovacích technologií, k nevýhodám patří složité pomocné procesy, jako je formování kapsle, odplynění materiálu a odstranění kapsle po HIP. Druhá, široce průmyslově využívaná metoda se vyznačuje vysokou produktivitou, avšak těleso, které se má zpracovávat musí být předem slinuto na vysokou hustotu. Nelze ji proto použít pro volné prášky (sférické prášky a těžko slinovatelné keramiky). Po zpracování touto metodou zůstávají na povrchu hotového tělesa otevřené póry.

Jednu z možných technologií výroby tělesa z keramiky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pouzdrovou metodou zvolil Ezugwu<sup>67</sup> a popisuje ji následovně: Pro zpracování metodou HIP je připraveno předslinuté těleso (vakuum, tlak 1,3 Pa, teplota  $1300 \pm 1520$  °C, 30 min). Toto těleso je obaleno směsí prášků Ti,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a salmiakem a poté ve vakuu ohřáté na teplotu 1300 °C (výdrž 6 hodin). Tímto procesem se na celém povrchu tělesa vytvoří souvislý titanový povlak. Povlakované těleso se umístí do zařízení HIP, kde je v argonové atmosféře při teplotě 1450 °C a tlaku 160 MPa udržováno po dobu asi jedné hodiny. Po ochlazení je z povrchu tělesa odstraněn titanový povlak leptáním v HCl. Těleso z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vyrobené touto metodou má vyšší tvrdost a ohybovou pevnost než těleso vyrobené bez povlakování titanem.

#### 4.4.2. Nitridové keramiky

Nitrid křemíku existuje ve dvou krystalových strukturních modifikacích  $\alpha$  a  $\beta$ , s fází  $\beta$ , která je stabilní při vysokých teplotách. Mikrostruktura obou modifikací se výrazně liší,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  má rovnoosé krystaly stejného tvaru, zatímco anizotropní růstové podmínky u  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  vytvářejí strukturu, která má jemnozrnnou matici a v ní rozptýlené protáhlé krystaly  $\beta$ . Rozdílné mikrostruktury se projevují v rozdílných mechanických vlastnostech -  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  má vyšší tvrdost ale nižší houževnatost než  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (předpokladem vysoké houževnatosti je růst protáhlých zrn  $\beta$ ).<sup>125</sup>

Slinování  $\text{Si}_3\text{N}_4$  při atmosférickém tlaku je mnohem obtížnější než u oxidových keramik, jako je  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$ , a to v důsledku jeho nižší samodifúze a teploty rozkladu (2112 °K). Samodifúze (je omezována kovalentní vazbou této keramiky) prakticky zabraňuje dosažení teoretické hustoty materiálu. Vyšší teploty sice mohou podporovat difúzní proces, ale teplota, která je potřebná pro dostatečnou difúzi je tak vysoká, že materiál se před slinováním začíná rozkládat. Pro podporu slinování a zhutňování se proto používají různé oxidy kovů, které v průběhu ohřevu vytvářejí s nitridem křemíku tekutou fází, která urychluje přemísťování hmoty. Výsledkem je struktura se zrny  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obklopenými hraniční fází, která je obvykle amorfní (tekutá fáze může mít též negativní vliv, protože v průběhu ochlazování segreguje na hranicích zrn a vytváří zde křehkou interkrystalickou strukturu). Vlastnosti takovýchto materiálů nejsou tedy výhradně určeny pouze mikrostrukturou a morfologií zrn nitridu křemíku, ale i povahou této zbytkové hraniční fáze. Krystalizací uvedené hraniční fáze lze zlepšit mechanické vlastnosti keramik na bázi nitridu křemíku.

Při výrobě keramických materiálů typu Sialon není nutné použít technologie izostatického lisování protože kompaktizace vzorku v procesu slinování probíhá za přítomnosti tekuté fáze i bez působení tlaku.<sup>97</sup> Výsledná struktura po slinování je pak tvořena oxidy (např.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , atd.) v  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  mřížce. Materiály tohoto typu mají poměrně vysokou houževnatost a své výhodné vlastnosti si zachovávají i při působení vysokých teplot. Podle Mehrotry<sup>97</sup> naopak u sialonových keramik nedochází po horkém izostatickém lisování ke zvýšení lomové houževnatosti ani tvrdosti (tab.4.10), vytěsnění pórů má za následek zvýšení měrné hmotnosti.

Tab.4.10 Změna vlastností keramických materiálů po aplikaci metody HIP<sup>97</sup>

Materiál	Měrná hmotnost [ $\text{g cm}^{-3}$ ]		Tvrdost [HRA]	
	Slinování	HIP	Slinování	HIP
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,94	3,97	93,3	94,5
$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$	4,27	4,37	94,2	95,0
Sialon	3,24	3,26	92,7	92,7

Podle způsobu výroby kompaktního tělesa rozlišuje Wertheim<sup>97</sup> níže uvedené druhy  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (tabulka č.4.11), v aplikaci pro břitové destičky řezných nástrojů je nejčastěji užíván posledně jmenovaný materiál:

- reaktivně vázaný nitrid křemíku,
- slinutý nitrid křemíku,
- nitrid křemíku lisovaný za vysokých teplot,
- nitrid křemíku vyrobený metodou HIP.

Tab.4.11 Základní druhy nitridu křemíku<sup>97</sup>

Druh	Hlavní fáze	Přísady	Další fáze po případném tepelném zpracování
Reaktivně vázaný nitrid křemíku	$\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$	---	Si, $\text{Si}_2\text{ON}_2$ , $\text{FeSi}_2$ , $\text{CaO-MgO-SiO}_2$
Slinutý nitrid křemíku, nitrid křemíku lisovaný za vysokých teplot	$\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO, $\text{Y}_2\text{O}_3$ , BeO, $\text{ZrO}_2$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{La}_2\text{O}_5$ , $\text{Sm}_2\text{O}_3$	Tuhé roztoky oxidů v $\text{Si}_3\text{N}_4$ , oxinitridy, skla, atd.
Si-Al-O-N	$\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ $x=0,4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	

### **Reaktivně vázaný nitrid křemíku (RBSN - reaction bonded silicon nitride)**

Vyrábí se nitridací práškového křemíku při teplotách 1200 až 1600 °C. Hlavní získanou fází je  $\alpha$ -nitrid křemíku, s malým množstvím  $\beta$ -nitridu křemíku. Mikrostruktura je tvořena skeletem  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  s několika vměstky  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Reaktivně vázaný nitrid křemíku je pórovitý, s hustotou menší než 85 % teoretické hustoty a v důsledku této nízké hustoty má výrobek i další nepříznivé vlastnosti. Protože se ale jedná o vysoce čistý materiál, který neobsahuje cizí fáze na hranicích zrn, je jeho pevnost i při tak nízké hustotě poměrně vysoká. Mezi výhody této metody patří neomezený tvar výrobku a velmi malé změny rozměrů při následujícím slinování, takže lze vyrobit součásti s velmi úzkými rozměrovými tolerancemi.

Zvýšení hustoty reaktivně vázaného nitridu křemíku lze dosáhnout přimícháním přísadových prvků (např. boru) nebo sloučenin (např.  $\text{SiBeN}_2$ , CrN) před nitridací a následujícím slinováním. Tento výrobek je znám jako **slinutý reaktivně vázaný nitrid křemíku** (PSRBSN - post-sintered reaction bonded silicon nitride). Dále lze hustotu zvýšit nasycením pórovitého nitridovaného těla vodními roztoky nebo parami solí vápníku, chromu nebo barya. Poté následuje slinování metodou HIP nebo slinování pomocí tlaku plynů (gas pressure sinter).

### **Slinutý nitrid křemíku (SSN - sintered silicon nitride)**

Je vyroben slinováním se zhutňovacími přísadami při teplotách 1600÷1800 °C v dusíkové atmosféře o tlaku 1÷10 MPa. Původně byly jako přísady používány oxidy  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nebo jejich směsi, u nejnovějších experimentů byly vyzkoušeny přísady oxidů prvků vzácných zemin. Mechanismus zhutňování slinutého nitridu křemíku během výroby pomocí  $\text{MgO}$  je založen na vzniku tekuté taveninové fáze  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , která později během ochlazování ztuhne na  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Mezi zrny nitridu křemíku pak zůstává zachována skelná fáze.

Výzkum zhutňování v průběhu slinování nitridu křemíku s oxidem hlinitým ukázal, že se vytváří tuhý roztok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a některé z atomů Si a  $\text{N}_2$  v mřížce nitridu křemíku jsou nahrazeny atomy Al nebo  $\text{O}_2$ . Tento poznatek vedl k vývoji sloučenin typu Si-Al-O-N (sialon, syalon).

Pokud jsou jako přísady užity další oxidy (např.  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , BeO,  $\text{CeO}_2$ ), objeví se křemičité taveniny, které v průběhu krystalizace vytvoří kompletní oxinitridové fáze. Materiál získaný slinováním nitridu křemíku s přísadami má obvykle vysokou hustotu, ale v důsled-

ku uvedených přísadových fází se může objevit částečné zhoršení mechanických vlastností za vysokých teplot. Nejdůležitější výhodou dané technologie je možnost beztlakového slinování, které znamená produkci výrobků neomezených tvarů.

### **Nitrid křemíku lisovaný za vysokých teplot (HPSN - hot pressed silicon nitride)**

Je vyroben horkým (žárovým) lisováním prášku  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se zhutňujícími přísadami při teplotách 1700÷1900 °C (podle některých pramenů až 2200÷2500 °C) a tlaku 20÷50 MPa. V principu se jedná o lisovací formu (většinou v uspořádání píst-válec), která je ohřívána na slinovací teplotu (nepřímý ohřev formy vnější odporovou pecí nebo, v případě grafitové formy, přímý odporový nebo indukční ohřev). Tlak je ve většině případů vyvozen hydraulicky, existují ale i lisy s pákovým přenosem síly (jejich výhodou je jednoduchý způsob udržování konstantního tlaku v průběhu ohřevu, nevýhodou jsou větší nároky na prostor).

Přítomnost přísad aktivuje přenos hmoty objemovou difúzí a difúzí po hranicích zrn, podobně jako u slinutého nitridu křemíku. Vysokoteplotní lisování vyžaduje mnohem menší množství přísad než běžné slinování. Hlavní fází při vysokoteplotním slinování je  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , čímž lze vysvětlit vysokou hustotu a vysoké hodnoty mechanických vlastností u takto vyrobeného materiálu.

Mezi nevýhody dané metody patří zejména velmi omezený tvar výrobku, složitost výrobního zařízení a potíže při výrobě více vzorků současně. Lisovaný materiál je ve většině případů nutné izolovat od stěn grafitové formy práškem, který je inertní jak ke grafitu, tak k lisovanému materiálu (pro  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se používá nitrid boru). Použití takovéto izolační vrstvy navíc omezuje rozměrovou toleranci hotových výrobků. Nitrid křemíku vyrobený touto metodou vykazuje anizotropii mechanických vlastností ve směrech rovnoběžně a kolmo ke směru lisování, vzhledem k růstu  $\beta$ -zrn ve směru kolmo ke směru lisování (rozdíly ve vlastnostech dosahují až 20%).

### **Nitrid křemíku vyrobený metodou HIP**

Podobně jako při výrobě slinutých karbidů, lze i u  $\text{Si}_3\text{N}_4$  použít metody vysokoteplotního izostatického lisování (Hot Isostatic Pressing), kdy je slinované těleso při vysoké teplotě vystaveno všestrannému tlaku plynu (až 200 MPa), který umožní udržet jeho původní tvar. Jako pracovní plyn je nejčastěji užíván argon, při slinování výrobků z  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bez pouzder se s výhodou používá dusík, vzhledem k tomu, že potlačuje tepelný rozklad materiálu. V průběhu procesu přitom nedochází v materiálu k tvorbě textury. Aplikace vyšších tlaků ve srovnání s předchozí metodou umožňuje vyrábět produkty s menším obsahem přísad, které pak mají výhodnější mikrostrukturu (menší obsah jiných fází, jemnější zrno). Vysoký tlak rovněž napomáhá odstraňování různých mikrostrukturních defektů, což má výrazný kladný vliv na mechanické vlastnosti hotových výrobků.

Vzhledem k tomu, že výchozí materiály mají otevřenou pórovitost, musí být před aplikací HIP obaleny nepropustným materiálem (nejlépe ve vakuu), který zabrání přístupu plynu do pórů. Jako obal (pouzdro) je obvykle užíváno sklo, případně skelné nebo keramické prášky, které jsou za nižší teploty slinuty a poté lze v horkém lisu aplikovat tlak plynu. Slinovaný materiál je od obalu izolován inertní práškovou vrstvou, např. práškem nitridu boru. Obaly bývají většinou vícevrstvé a jejich složení jednotliví výrobci pečlivě tají. Po ukončení procesu je třeba obal odstranit, což lze provést chemickou cestou, nebo pískováním.

Vysokoteplotní izostatické lisování je technologicky nejnáročnější metodou zhutňování keramik, umožňuje ale vyrobit materiál o vysoké pevnosti, s malým rozptylem hodnot mechanických vlastností a tedy vysokým Weibullovým modulem.



## 4.5. STRUKTURA A VLASTNOSTI

Keramika je polykrystalický materiál se zrnými malých rozměrů (velmi často pod 1 μm), který obsahuje náhodné technologické defekty a mikrostrukturní nehomogenity a vyznačuje se zejména vysokou [tvrdostí](#)<sup>145</sup>, nízkou houževnatostí a nízkou měrnou hmotností (viz materiály jednotlivých výrobců - tab.4.12). Tyto faktory, spolu s dalšími (jako je např. struktura, tepelná vodivost, délková roztažnost, omezená tvárnost), určují finální mechanické vlastnosti a potenciální aplikační možnosti tohoto materiálu. Omezená tvárnost má rozhodující a přitom degradační roli z hlediska možnosti dosažení maximálních hodnot mechanických vlastností. Tvrdost v případě keramiky nelze jednoznačně definovat jako fyzikální veličinu, protože více než kterákoliv jiná mechanická vlastnost závisí na zkušebních podmínkách. Z hlediska měření tvrdosti spočívá největší rozdíl mezi kovem (resp. slitinou) a keramikou v tom, že plastická deformace keramiky je velmi nízká a energie přivedená do materiálu při zkoušce tvrdosti se uvolňuje vznikem trhlin různého typu. S narůstající teplotou tvrdost keramiky [klesá](#)<sup>97</sup>.

Tab.4.12 Složení a vlastnosti řezné keramiky různých výrobců <sup>16, 97</sup>

Výrobce	Označení	Složení [hm. %]						ρ [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrnitost [μm]	Tvrdost [HRA]	Pevnost v ohybu [MPa]		α [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiC	SiC <sub>w</sub>						
CeramTec (Feldmühle)	SN56	•						3,91	<3	2400 <sup>1)</sup>	350	4,4 <sup>2)</sup>	
	SN60	•	•					3,97	<2	2200 <sup>1)</sup>	600	5,5 <sup>2)</sup>	7,3
	SN76	•	•					3,96	<3	2400 <sup>1)</sup>	400	5,0 <sup>2)</sup>	
	SN80	•	•					4,10	<2	2000 <sup>1)</sup>	650	6,6 <sup>2)</sup>	7,4
	SH1	•				•		4,30	<2	2400 <sup>1)</sup>	600	5,0 <sup>2)</sup>	7,0
	SH20	•				•		4,28	<2	2100 <sup>1)</sup>	400	5,2 <sup>2)</sup>	7,0
	SH20F	•				•			<2		600	5,0 <sup>2)</sup>	
	FH3	•				•		4,20	<2	2800 <sup>1)</sup>	360	4,9 <sup>2)</sup>	
	SL100			•	•			3,20	<3	1800 <sup>1)</sup>	720	7,0 <sup>2)</sup>	2,3
Iscar	IS8 <sup>3)</sup>	•		•	•			3,3	2÷5	91,7	800		
	AC5	•	•					4,0	1,8	1750 <sup>1)</sup>	500		7,8
Kennametal	K060	•	•					4,0	3	93,4	700		8,2
	K090	•				•		4,3	1÷2	95,0	910		8,3
	KY2000	•		•	•			3,3		93,5	760		3,2
	KY2100	•		•	•			3,2		93,5	650		
	KY3000	•		•	•			3,3		93,2	850		
	KY3500			•	•			3,2		93,5	1275		
	MC2	•	•			•		4,4	1,5	2000 <sup>1)</sup>	600		7,7
	MC3	•	•				•	3,8		2000 <sup>1)</sup>	650		
	Mitsubishi	XD202 <sup>4)</sup>	65				30		4,3		94,0	880	
XD515 <sup>5)</sup>				91				3,2		92,0	1080		
XD805 <sup>6)</sup>		•											
XE9 <sup>7)</sup>				•									
NGK Spark Plug	CX3 <sup>8)</sup>	•	•					4,0	2÷4	93,5	500		
	HC1 <sup>8)</sup>	•	•					4,0	2÷4	93,5	700		
	HC2 <sup>8)</sup>	•				•		4,3	1÷2	94,5	800		
	HC6 <sup>8)</sup>	•				•		4,7	2÷3	94,0	800		
	SX2 <sup>8)</sup>		•	•				3,2	1÷4	93,5	1100		
	SX8 <sup>9)</sup>		•	•				3,2	1÷4	93,0	1200		

Pozn.: ρ - měrná hmotnost; E - modul pružnosti v tahu; λ - měrná tepelná vodivost; α - součinitel délkové roztažnosti; • - obsahuje danou složku;  
1) [HV]; 2) K<sub>IC</sub> [MPa m<sup>1/2</sup>]; 3) CVD povlak TiN; 4) obsah dalších složek 5%;  
5) 5% MgO, další složky 4%; 6) speciální Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVD povlak Ti<sub>b</sub> (na bázi Ti), tl. 3 μm;  
7) speciální Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CVD povlak Ti<sub>b</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiN, tl. 3 μm; 8) obsahuje MgO a další složky;  
9) obsahuje MgO; 10) obsahuje další složky

Tab.4.12 - pokračování

Výrobce	Označení	Složení [hm. %]						$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrmitost [ $\mu$ m]	Tvrdost [HRA]	Pevnost v ohybu [MPa]	$\alpha$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiC	SiC <sub>w</sub>					
Sandvik Coromant	CC620	97	3					4,0	3	1650 <sup>1)</sup>	550	
	CC650 <sup>10)</sup>	71				28		4,3	3	1800 <sup>1)</sup>	550	
	CC670	75					25	3,7		2000 <sup>1)</sup>	900	
	CC690 <sup>10)</sup>	1	5	91				3,2	3	1450 <sup>1)</sup>	800	
	GC1690 <sup>10)</sup>	1	1	93				3,2	3	1560 <sup>1)</sup>	750	
Toshiba Tungaloy	FX950 <sup>10)</sup>			•	•			3,27		92,7	950	
	FX960 <sup>10)</sup>			•	•			3,30		92,8	1100	
	LX11 <sup>10)</sup>	•				•		4,30		94,0	900	
	LX21 <sup>10)</sup>	•				•		4,24		94,3	800	7,6
	LXA <sup>10)</sup>	•						3,98		94,0	500	7,9
	RX10 <sup>10)</sup>		•		•			6,05		91,3	1200	
	RX55 <sup>10)</sup>	•	•		•			5,00		92,8	2000	

Pozn.:  $\rho$  - měrná hmotnost; E - modul pružnosti v tahu;  $\lambda$  - měrná tepelná vodivost;  $\alpha$  - součinitel délkové roztažnosti; • - obsahuje danou složku;  
1) [HV]; 2)  $K_{IC}$  [MPa m<sup>1/2</sup>]; 3) CVD povlak TiN; 4) obsah dalších složek 5%;  
5) 5% MgO, další složky 4%; 6) speciální Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVD povlak Ti<sub>b</sub> (na bázi Ti), tl. 3  $\mu$ m;  
7) speciální Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CVD povlak Ti<sub>b</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiN, tl. 3  $\mu$ m; 8) obsahuje MgO a další složky;  
9) obsahuje MgO; 10) obsahuje další složky

Velikostí měrných tepel se keramiky od kovů příliš neliší, délková roztažnost je řádově stejná jako u kovů (hodnoty koeficientu délkové roztažnosti směsné a nitridové keramiky v závislosti na teplotě jsou uvedeny v tabulce č.4.13). U monokrystalů je délková roztažnost dána symetrickým tenzorem druhého řádu  $\alpha_{ij}$ , pouze u kubických krystalů je izotropní. Při tepelném zpracování polykrystalické keramiky je anizotropie délkové roztažnosti nekubických krystalů jednou z příčin vnitřních napětí (vnitřní napětí vznikají i při změnách teploty polykrystalického materiálu složeného z více fází s různou délkovou roztažností - viz vztahy 4.30, 4.31). V keramice mohou tato napětí vést ke vzniku mezikrystalických trhlin buď přímo, nebo v kombinaci s vnějším zatížením, protože na rozdíl od kovů nemohou vzniklá napětí snadno relaxovat plastickou deformací. Malá tepelná vodivost je další typickou vlastností keramických materiálů a má negativní vliv na jejich mechanické vlastnosti.

Tab.4.13 Závislost součinitele délkové roztažnosti keramik na teplotě<sup>97</sup>

Materiál	$\alpha$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ] pro rozsah teplot [K]											
	298÷373	373÷473	473÷573	573÷673	673÷773	773÷873	873÷973	973÷1073	1073÷1173	1173÷1273	1273÷1373	1373÷1473
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC	7,38	7,22	7,43	7,58	7,71	7,90	8,07	8,10	8,18	8,33	8,53	8,64
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,50	2,70	2,95	3,17	3,23	3,40	3,52	3,81	4,09	4,06	4,51	4,64

Z hlediska struktury jsou mechanické a lomové vlastnosti keramiky ovlivněny zejména následujícími skutečnostmi:<sup>97</sup>

- charakterem chemické vazby, která je převážně iontová nebo kovalentní (na rozdíl od kovových materiálů, které mají kovovou vazbu) a protože výrazně ovlivňuje pohyblivost a manévrovatelnost dislokací, je hlavní příčinou křehkosti keramiky,
- složitější krystalovou strukturou (ve srovnání s kovy),
- prostorovým uspořádáním částic různých tvarů a rozměrů, fází, pórů a trhlin.

Polykrystalické keramické materiály jsou elasticky izotropní a lze je tedy charakterizovat dvěma elastickými konstantami, např. modulem pružnosti v tahu  $E$  a Poissonovým číslem  $\mu$ . Závislost modulu pružnosti na pórovitosti  $P$  je nelineární a je přibližně dána MacKenzieho vztahem:<sup>97</sup>

$$E = E_0 (1,0 - 1,9P + 0,9P^2). \quad (4.2:)$$

Z uvedeného vztahu je zřejmé, že při pórovitosti  $P=0,5$  by modul pružnosti klesl zhruba na jednu čtvrtinu, což svědčí o výrazném vlivu pórovitosti na snížení modulu pružnosti.

Typickou mechanickou vlastností keramiky je křehkost - keramika není prakticky schopna plastické deformace a porušuje se křehkým lomem, tj. nestabilním rychlým štěpným lomem s malou absorpcí energie. Chybí jí tedy vlastnosti typické pro kovy, jako je tvárnost (schopnost značné plastické deformace) a houževnatost (silná absorpce energie při porušování).

Příčiny, pro které nejsou keramické materiály schopny plastické deformace (u keramik není v praktických aplikacích vyžadována plastická deformace v celém objemu, ale pouze v tzv. procesní zóně před čelem trhliny, protože zejména tato zóna limituje houževnatost daného systému):<sup>97</sup>

- nesplnění von Misesova kritéria (špatná manévrovatelnost dislokací při jejich současné dobré pohyblivosti), *Pozn.: Při plastické deformaci polykrystalického materiálu musí mít mřížka pět nezávislých skluzových systémů k tomu, aby jednotlivá zrna mohla nabýt libovolného tvaru, aby se mohla navzájem tvarově přizpůsobovat a nevznikaly mezi nimi trhliny z principiálních geometrických důvodů. Toto tzv. von Misesovo pravidlo plyne z toho, že jeden skluzový systém může krystalu dodat jediný velice speciální mód plastické deformace, čistý smyk.*
- nízká pohyblivost dislokací v důsledku vysokého Peierls - Nabarrova napětí, při jejich současné dobré manévrovatelnosti,
- kombinace předchozích dvou příčin (typické zejména pro nejzajímavější materiály, jako je  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ ,  $\alpha-SiC$ ,  $SiO_2$ ).

Mezi další příčiny křehkosti keramik patří např. nedokonalé slinutí a pórovitost, ale tyto vlivy lze omezit, případně úplně odstranit.

Keramické materiály jsou podle lomového chování při pokojové teplotě někdy děleny do tří skupin:<sup>97</sup>

1. Zcela křehké - nejsou schopny plastické deformace při pokojové teplotě (sem patří keramiky s vysokým Peierls - Nabbarovým napětím, např.  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiC$ ,  $SiC$ ,  $Si_3N_4$ ).
2. Křehké (nazývané též polokřehké) - jsou schopny omezené plastické deformace při pokojové teplotě (keramiky s dobrou pohyblivostí, ale špatnou manévrovatelností dislokací, např.  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ).
3. Houževnaté - do této skupiny nelze zatím zařadit žádný praktický keramický materiál.

O tvárnosti krystalických látek rozhoduje téměř výlučně schopnost skluzového pohybu dislokací při působení smykových napětí. Spíše výjimečně přispívají k plastické deformaci i jiné procesy, jako dvojčatění a napětím vyvolané fázové transformace. U polykrystalických materiálů pak napomáhají k plastické deformaci při vysokých teplotách též pokluzu po hranicích zrn a difúzní creep. Proto tvárnost keramiky závisí i na pevnosti hranic zrn (tato by měla být taková, aby mikrotrhliny nevznikaly při nižších napětích, než jaká jsou potřebná pro vynucený pohyb dislokací uvnitř zrna).

Průběh i mechanismy creepu (tj. časově závislé složky deformace) keramiky jsou prakticky stejné jako u kovů a slitin a lze je rozdělit do dvou skupin - mechanismy probíhající uvnitř zrn a mechanismy probíhající na hranicích zrn. U první skupiny probíhá deformace pře-

vážně skluzem dislokací, její rychlost je však řízena šplháním dislokací nebo unášením příměsí. Z mechanismů druhé skupiny jsou významné pokluzu po hranicích zrn doprovázené vznikem a růstem dutin a dále difúzní creep, při němž vakance difundují od jednoho místa hranice k druhému buď vnitřkem zrn (creep Nabarrův - Herringův) nebo podél hranic (creep Coblův).

Ideální pevnost v tahu u iontových a kovalentních krystalů, které jsou základem keramických materiálů, je řádově rovna  $E/10 \pm 50\%$ . Ideální pevnosti, v níž keramika předčí i kovy, se přibližují tenká monokrystalická vlákna (whiskery) a proto jsou právě keramická vlákna (zvláště vlákna oxidů, nitridů a karbidů) pokládána za perspektivní zpevňující složku různých kompozitů. Předpokládá se, že v budoucnosti najdou praktické využití např. kompaktní součásti z makroskopických monokrystalů některých keramických látek s pevnostmi  $10 \div 100$  GPa.

Ideální pevnost je dána vlastnostmi dokonalé mřížky. Z mechanických vlastností reálných materiálů patří pouze elastické vlastnosti k těm, které jsou principiálně dány vlastnostmi dokonalé mřížky a jsou přítomností jejich poruch jen mírně ovlivňovány. Naproti tomu všechny neelastické vlastnosti, mezi nimi i mez kluzu a pevnost, jsou určeny poruchami struktury, zvláště dislokacemi (u materiálů tvárných) a trhlinami (u materiálů křehkých).

Zatímco u tvárných materiálů jsou mez kluzu a pevnost dobře reprodukovatelné a lze je pokládat za materiálové vlastnosti, je u výrazně křehkých materiálů pevnost v tahu nereprodukovatelná a nelze ji za materiálovou veličinu pokládat. Závisí totiž na obtížně kontrolovatelné velikosti trhlin a na materiálové vlastnosti, která určuje odpor materiálu proti šíření trhlin. Měření pevnosti v tahu by u křehkých materiálů vedlo k velkému rozptylu naměřených hodnot a proto se zpravidla pevnost v tahu u keramik neudává. Ani pevnost v ohybu nelze u keramiky pokládat za čistě materiálovou konstantu (závisí rovněž na velikosti povrchových trhlin), přesto je zde rozptyl naměřených hodnot menší. Pevnost v tlaku je u keramických materiálů poměrně vysoká a lépe reprodukovatelná, protože povrchové trhliny na ni mají menší vliv. Základní vlastnosti keramických materiálů uváděné různými autory jsou shrnuty v tabulkách číslo 4.14 až 4.18.

Tab.4.14 Vlastnosti keramik firmy Ferro-Ceramic (USA) <sup>69</sup>

Vlastnost	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>1)</sup>
Mřížka (H-hexagonální, T-tetragonální)	H	T	H
Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	3,70 ÷ 3,97	6,04	3,31
Tvrdość podle Knoop, 1 N [GPa]	20	16	22
Pevnosť v tahu [MPa]	260 ÷ 300	248	360 ÷ 434
Pevnosť v tlaku [MPa]	2070 ÷ 2620	2500	689 ÷ 2760
Pevnosť v ohybu [MPa]	310 ÷ 379	900	679 ÷ 896
Modul pružnosti v tahu [GPa]	393	207	317
Poissonovo číslo [-]	0,27	0,32	0,23
Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]	4,5	13,0	5,0 ÷ 8,0
Součinitel délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	8,4	11,0	3,4
Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	35	2,7	27
Měrné teplo [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	880	419	712
Maximální teplota použití v inertní atmosféře [°C]	1750	500	1500
Odolnosť proti tepelným šokům [°C]	200	280 ÷ 360	750
Pozn.: 1) vysokoteplotně lisovaný			

Tab.4.15 Vlastnosti keramik Švédského keramického institutu <sup>211</sup>

Vlastnost	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , čistota v %			ZrO <sub>2</sub>		Slitutý Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	94,5 ÷ 96,5	90,5 ÷ 99,5	99,9	PSZ-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PSZ-MgO	
Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	3,75 ÷ 3,80	3,84 ÷ 3,92	3,80 ÷ 3,99	6,05	5,60	3,20
Tvrdość HV <sub>0,1</sub> [GPa]	17 ÷ 18	16 ÷ 17	19			16
Modul pružnosti v tahu [GPa]	360 ÷ 380	360 ÷ 380	400	205	205	310 ÷ 330
Pevnost v ohybu [MPa]	200 ÷ 240	200 ÷ 300	200 ÷ 700	1000 ÷ 1300	500	500 ÷ 1000
Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]	3,0 ÷ 5,0	3,0 ÷ 6,0		7	9	5,0 ÷ 8,0
Součinitel délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]			8,0	10,5	8,9 ÷ 10,1	3,0
Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]			20 ÷ 30	2,1		20 ÷ 40
Max. teplota užití [°C]			1000	300	500	1200
Pozn.: PSZ - částečně stabilizovaný ZrO <sub>2</sub>						

Tab.4.16 Vlastnosti řezných keramik <sup>133</sup>

Materiál	Tvrdość [GPa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]	Součinitel délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,2	400	4,3	8,0	10,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>	16,5	390	6,5	8,5	8,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC	20,6	420	4,5		13,0
Sialon	15,6	300	6,5	3,1	9,7

Tab.4.17 Změna vlastností keramiky α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (zrnitost 5 μm, čistota minimálně 99,5 %) <sup>165</sup>

Vlastnost	20 °C	500 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1500 °C
Parametr mřížky a [Å]	4,761	4,777	4,797	4,806	4,815	4,820
Parametr mřížky c [Å]	12,991	13,040	13,102	13,129	13,156	13,169
Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	3,984	3,943	3,891	3,868	3,845	3,834
Tvrdość (HV, 10 N) [GPa]	15	8,5	4,6	3,7	2,9	2,5
Modul pružnosti v tahu [GPa]	416	390	364	354	343	338
Modul pružnosti ve smyku [GPa]	169	158	146	142	137	135
Modul objemové pružnosti [GPa]	257	247	237	233	229	227
Pevnost v tahu [MPa]	267	267	243	140	22	13
Pevnost v tlaku [MPa]	3000	1600	700	400	300	280
Pevnost v ohybu [MPa]	380	375	345	300	210	130
Poissonovo číslo [-]	0,231	0,237	0,244	0,247	0,250	0,252
Lomová houževnatost pro délku trhliny 300 μm [MPa m <sup>1/2</sup> ]	3,5	3,0	2,7	2,6	2,5	
Koeficient tření při 2 GPa [-]	0,40	0,80	0,40			
Součinitel délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	4,6	7,1	8,1	8,3	8,5	8,6
Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	33	11,4	7,22	6,67	6,34	6,23
Měrné teplo [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	755	1165	1255	1285	1315	1330
Tepelná difúzivita [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	0,111	0,0251	0,0150	0,0136	0,0127	0,0124
Rychlost creepu při 150 MPa [10 <sup>-9</sup> s <sup>-1</sup> ]	0		4	280	6600	24600
Rychlost zvuku, podél [km s <sup>-1</sup> ]	11,00	10,77	10,54	10,44	10,35	10,30
Rychlost zvuku, napříč [km s <sup>-1</sup> ]	6,51	6,33	6,14	6,06	5,97	5,93



Tab.4.18 Vlastnosti keramik firmy Stratamet (USA) <sup>208</sup>

Vlastnost	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , čistota v %					ZrO <sub>2</sub>			Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	
	85	90	94	96	99,5	1)	2)	3)	4)	5)
Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	3,41	3,60	3,70	3,72	3,89	6,0				
Tvrdość HRC	73	79	78		83	75				
Pevnost v tahu [MPa]	152	221	193		262					
Pevnost v tlaku [MPa]	1932	2484	2105	2070	2622					
Pevnost v ohybu [MPa]	297	338	352	359	380	980				
Součinitel délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	7,2	8,1	8,2		8,0	4,0 až 11,0	10,0 až 12,0	8,5	3	
Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	16,0	16,7	22,4	24,7	35,6	2,2			15	12
Max. teplota užití [°C]	1400	1500	1700		1750	500	2400		1200	1400

Pozn.: 1) částečně stabilizovaný MgO; 2) částečně stabilizovaný Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3) částečně stabilizovaný CaO; 4) vysokoteplotně lisovaný; 5) reaktivně slinovaný

Ohybová pevnost keramik, podobně jako u ostatních nástrojových materiálů klesá s narůstající teplotou, zpočátku velmi pozvolna (popř. ještě poněkud narůstá), za vysokých teplot rychleji. I když keramické materiály mají za studena většinou nižší pevnost než materiály kovové, uchovávají si ji až do značně vysokých teplot, kdy u kovů již dochází k prudkému poklesu pevnosti.

Pevnost keramiky je snižována zejména v důsledku působení těchto faktorů.<sup>97</sup>

- strukturní defekty atomárních a submikrometrických rozměrů,
- vady a koncentrátoři napětí příslušející mikrostruktuře,
- povrchové mikrotrhlínky a vady,
- trhlínky a vady vzniklé nesprávným technologickým postupem.

### **Strukturní defekty atomárních a submikroskopických rozměrů**

Do této skupiny patří vady samotných krystalů, vady na rozhraní zrn, vady mezikrystalické fáze. Z vad krystalů mají na mechanické vlastnosti velký vliv čárové poruchy (dislokace), které jsou přítomné téměř ve všech krystalech (s výjimkou synteticky připravených whiskerů). Ještě více snižují pevnost hranice zrn s neuspořádanou strukturou a četnými plošnými poruchami, ať již jde o nahromadění vakancí a dislokací, nebo o nahromadění cizích atomů, příměsí a nečistot, jež znamenají oslabení meziatomových vazeb. Celkově pak defekty atomárních rozměrů ovlivňují především podmínky a charakter vzniku a růstu trhlíny - za poměrně nízkou pevnost keramiky je zpravidla odpovědná její mikrostruktura.

### **Vady a koncentrátoři napětí příslušející mikrostruktuře**

Velmi důležitou úlohu má jakost kontaktu krystalických zrn navzájem, nebo s pojící fází. Pevnost spojení souvisí s druhem jednotlivých složek materiálu, rozdělením velikostí jednotlivých zrn a se stupněm slinutí (zrnitost a stupeň slinutí mají rozhodující vliv na velikost styčných ploch a pórů). Póry ovlivňují výrazně pevnost keramiky tím, že zmenšují nosný průřez a působí jako koncentrátoři napětí (velký vliv má jejich tvar - zda se jedná o kanálky mezi zrny, kulovité póry uzavřené v zrnech nebo o póry na rozhraní zrn). Například malá kulovitá dutina uvnitř zrna znamená lokální zvýšení napětí na dvojnásobek jmenovité hodnoty, dutina na hranici mezi zrny způsobí v důsledku přítomnosti ostrých koutů mnohem vyšší nárůst napětí. Podobně přispívá ke koncentraci napětí i nepravidelný tvar krystalických zrn.

Další snížení reálné pevnosti keramiky způsobují vnitřní napětí vyvolaná rozdíly fyzikálních vlastností jednotlivých fází (různé moduly pružnosti, různá tepelná roztažnost). Vliv různé tepelné roztažnosti jednotlivých fází lze demonstrovat na jednoduché struktuře tvořené

soustavou [rovnoběžných destiček](#)<sup>97</sup> ze dvou různých materiálů o dvou součinitelích délkové roztažnosti  $\alpha_1, \alpha_2$ , modulech pružnosti v tahu  $E_1, E_2$  a Poissonových číslech  $\mu_1, \mu_2$ .

Změní-li se teplota celé soustavy z hodnoty  $T_0$ , při které neexistovala žádná napětí, na hodnotu  $T$ , budou se chtít destičky prvního materiálu deformovat o hodnotu  $\Delta l_1 = l \cdot \alpha_1 \cdot (T - T_0)$  a destičky druhého materiálu o hodnotu  $\Delta l_2 = l \cdot \alpha_2 \cdot (T - T_0)$ , jak je znázorněno na obrázku „b“. V důsledku pevného spojení destiček se soustava zdeformuje jako jeden celek o určitou střední hodnotu  $\Delta l$  (obrázek „c“), jež bude záviset také na modulech pružnosti a podílech jednotlivých fází, neboť stísněné deformování vyvolá v jednotlivých destičkách napětí  $\sigma_1$  a  $\sigma_2$ , přičemž jedno bude tlakové a druhé tahové. Protože zde nepůsobí žádné vnější síly, musí být celková síla stlačující jednu složku stejně velká jako celková síla roztahující druhou složku, takže bude platit

$$\sigma_1 \cdot V_1 + \sigma_2 \cdot V_2 = 0, \quad (4.2;)$$

kde  $V_1, V_2$  jsou objemové podíly jednotlivých fází, odpovídající podílům jejich průřezů. Výsledné poměrné prodloužení  $\varepsilon = \Delta l/l$  bude v obou fázích (a ve všech směrech ležících v rovině destiček) stejné, o velikosti

$$\varepsilon = \alpha_1 \cdot (T - T_0) + \frac{\sigma_1}{E_1} \cdot (1 - \mu_1) = \alpha_2 \cdot (T - T_0) + \frac{\sigma_2}{E_2} \cdot (1 - \mu_2). \quad (4.52)$$

Dosazením upraveného vztahu 4.2; do vztahu 4.52 se získá napětí v jednotlivých fázích

$$\sigma_1 = \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) \cdot (T - T_0) \cdot V_2}{\frac{1 - \mu_1}{E_1} \cdot V_2 + \frac{1 - \mu_2}{E_2} \cdot V_1}, \quad (4.33)$$

$$\sigma_2 = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot (T - T_0) \cdot V_1}{\frac{1 - \mu_2}{E_2} \cdot V_1 + \frac{1 - \mu_1}{E_1} \cdot V_2}. \quad (4.34)$$

Podobné vztahy lze odvodit i pro jiné typy struktur, např. pro dvoufázovou strukturu tvořenou propojenými zrnitými částicemi nebo pro kulové částice dispergované v základní hmotě.

Uvedená mikronapětí vznikají v keramických materiálech již při výrobě a to ve fázi ochlazování ze slinovací teploty. Za nízkých teplot potom v zrnech s vyšším součinitelem délkové roztažnosti působí tahová napětí, v zrnech s nižším součinitelem napětí tlaková. Mimo normálních napětí uvnitř zrn působí ještě smyková a normální napětí na hranicích zrn, jimiž se přenáší vzájemné silové působení. Všechna tato napětí jsou tím vyšší, čím větší jsou rozdíly délkových roztažností jednotlivých fází (příp. mezi jednotlivými směry u anizotropních krystalů), čím nižší je teplota  $T_0$ , při které přestane docházet k vyrovnávání mikronapětí (u keramiky bez skelné fáze odpovídá  $T_0$  zhruba nejnižší teplotě intervalu slinování) a čím vyšší je uvažovaná teplota  $T$ . Napětí v dané fázi bude tím vyšší, čím vyšší bude její modul pružnosti a čím menší bude její objemový podíl.

### **Povrchové mikrotrhlínky a vady**

Část povrchových vad má stejný charakter jako vnitřní vady - rozhraní zrn, otevřené póry, trhlínky vyvolané mikronapětími apod. Výraznější mikrotrhlínky dále vznikají při mechanickém opracování (řezání, broušení) a při nárazu jiného tvrdého tělesa (v důsledku mini-

mální plasticity se celá energie úderu změní v energii napjatosti, takže i při zdánlivě slabých nárazech vznikají v místě kontaktu značně vysoká napětí).

### **Trhlinky a vady vzniklé nesprávným technologickým postupem**

Sem patří povrchové a vnitřní trhliny způsobené nesprávným technologickým postupem při tvarování, sušení nebo slinování. Mezi výrobní vady lze též zařadit nedostatečné zhomogenizování výchozího materiálu, které může vést k nahromadění pórů v určitých místech, nebo k vytvoření makrooblastí s odlišnými tepelnými a mechanickými vlastnostmi.

### **4.5.1. Sialonové keramiky**

Sialonovou keramiku nezávisle objevili Oyama s Kamigaitem a Jack s Wilsonem<sup>67</sup>, když zjistili, že v mřížce  $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  může být dusík ( $\text{N}^{3-}$ ) nahrazen kyslíkem ( $\text{O}^{2-}$ ), což současně umožní nahradit křemík ( $\text{Si}^{4+}$ ) hliníkem ( $\text{Al}^{3+}$ ), při zachování nábojové neutrality a minimální deformaci mřížky. Sialonové keramiky mají stejnou krystalovou strukturu a tím i podobné fyzikální a mechanické vlastnosti jako  $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , vykazují ale lepší chemické vlastnosti (výsledek chemické záměny prvků, vysoká teplotní stabilita a odolnost proti opotřebení). Obecné složení tohoto materiálu je  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ , kde písmeno „z“ označuje počet atomů kyslíku, kterými je nahrazen dusík a je omezeno hodnotou 4,2 při 1700 °C a 2,0 při 1400 °C.<sup>241</sup>

U  $\alpha$ -sialonu (složení  $\text{M}_x(\text{Si}_{12-p}\text{Al}_p)(\text{O}_n\text{N}_{16-p})$ , kde „M“ znamená atom kovu) je křemík je nahrazen hliníkem vícekrát než dusík kyslíkem, proto jsou intersticiální polohy obsazeny vyvažujícími kationy (např. Ca, Mg, Li, Ce, nebo Y). Regulováním kationtových dopantů a hladiny hliníku a kyslíku lze vytvořit dvojfázové  $\alpha$ - $\beta$  sialony.<sup>219</sup>  $\beta'$ -sialon obsahuje významné množství hliníku a kyslíku, povrchové oxidy mají spíše složení  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  než  $\text{SiO}$ . Slinování je snadnější, protože se snadněji tvoří skelná fáze po hranicích zrn. V důsledku záporné odchylky od Raoultova zákona (Raoultova zákon: tlak nasycené páry složky nad roztokem se mění lineárně s molárním zlomkem látky v roztoku) je tlak par  $\text{N}_2$  nižší než očekávaný - atmosférický dusík silně potlačuje rozpadovou reakci  $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{Si} + 2\text{N}_2$ . [Fázový diagram](#)<sup>219</sup> ukazuje šířku rozpustnosti  $\beta'$ -sialonu v tuhém stavu a další sialonové fáze.

Výchozími materiály pro výrobu sialonových keramik jsou prášky  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (příísada  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zajišťuje úplné zhutnění).  $\text{Y}_2\text{O}_3$  reaguje s  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a vytvoří křemičitan, který se při slinovací teplotě ~1800 °C nachází v tekutém stavu. Tato tekutá fáze v průběhu ochlazování po slinování ztuhne a vytvoří skelnou fázi po hranicích jemnozrnných (~1  $\mu\text{m}$ ) šestihránných krystalů  $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , čímž je navzájem spojuje. Žiháním při teplotě 1400 °C může ve skelné fázi dojít k precipitaci jemných krystalu ytrium aluminium granátu (YAG,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). Přesto ale většina slinovaných sialonů obsahuje malé množství skelné fáze, zejména na trojitých hranicích styku zrn.

Keramiky na bázi  $\text{Si}_3\text{N}_4$  s různou mikrostrukturou vyrobili De Pablos a kol.<sup>46</sup> vysoko-templotním tlakovým slinováním (1750 °C, atmosféra  $\text{N}_2$  0,1 MPa, jednoosý tlak 50 MPa, 15, 30, nebo 90 minut) z výchozí směsi prášků  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (0,6  $\mu\text{m}$ , měrný povrch 4,8  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , obsah  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  menší než 5 hm.%),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (8 hm.%, 0,31  $\mu\text{m}$ , měrný povrch 14  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ),  $\text{SiO}_2$  (5 hm.%, 0,007  $\mu\text{m}$ , měrný povrch 380  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ). Navíc byl do některých materiálů přidáván prášek  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>219</sup> (vyrobený metodou SHS - Self Propagating High Temperature Synthesis), který měl plnit funkci zárodků tvorby  $\beta$ -fáze. Tato přísada snižovala stupeň zhutnění, usnadňovala transformaci  $\alpha \rightarrow \beta$  a způsobovala celkové zhrubnutí mikrostruktury. [Na obrázku](#)<sup>46</sup> je mikrostruktura materiálů se zárodky  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  a výdrž na slinovací teplotě 15 min (a), 30 min (b) a 90 min (c) a mikrostruktura odpovídajících materiálů bez přísady zárodků  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (výdrž na teplotě d - 15 min, e - 30 min, f - 90 min).

#### 4.5.2. Vyztužené keramiky

Velmi perspektivními materiály pro řezné nástroje jsou tzv. vyztužené (zpevněné, kompozitní) keramiky, které jsou vyráběny tak, že do základní matrice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sialon: [obr.1](#)<sup>264</sup>, [obr.2](#), atd.) jsou přidávána vlákna SiC případně  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (whiskery) sub-mikrometrového průměru  $d$  ( $0,5\div 1,0\ \mu\text{m}$ , podle některých pramenů i větší,  $1\div 10\ \mu\text{m}$ ) o délce  $l=(10\div 20)d$  ( $10\div 80\ \mu\text{m}$ , podle některých pramenů i větší,  $50\div 500\ \mu$ ). Vzhledem k technologii výroby se pevnost těchto vláken blíží hranici teoretické pevnosti a proto výrazně zpevňují i materiál, ve kterém jsou rovnoměrně rozptýleny.

V současné době je preferovanou metodou výroby SiC whiskerů karbotermická redukce  $\text{SiO}_2$ .<sup>114</sup> Při karbotermické redukci může být růst SiC whiskerů realizován třemi různými mechanismy - mechanismus pára-pevná látka (VS, vapor-solid mechanism, v článku *onačeno VSSCW*), mechanismus dvoustupňového růstu (TS, two-stage growth mechanism, v článku *onačeno TSSCW*) a mechanismus pára-kapalina-pevná látka (VLS, vapor-liquid-solid mechanism, v článku *onačeno VLSSCW*). VSSCW ([obrázek „a“](#)<sup>114</sup>, průměr whiskerů  $d < 0,2\ \mu\text{m}$ ) je růst přímým ukládáním atomů Si a C v rovině růstu, z par obsahujících Si a C. TSSCW ([obrázek „b“](#)<sup>114</sup>, průměr whiskerů  $d < 0,6\ \mu\text{m}$ ) je růst v surovině obsahující kovové příměsi (2,6 hm.% různých prvků, Fe, Ni, Mg, Mn, Na, Ca, a K) ve formě slupek. Příměsi vytvářejí v rovině růstu oddělené kapičky, které se rychle pokrývají plynnými složkami a působí jako nukleační místa pro růst whiskerů. Výsledkem je axiální růst whiskerů (první stupeň), následovaný zvětšováním příčného rozměru (druhý stupeň). Typickým znakem procesu TSSCW je tvorba radiálních dislokací. VLSSCW ([obrázek „c“](#)<sup>114</sup>,  $d = 2\div 10\ \mu\text{m}$ ) je růst při rozpouštění par obsahujících Si a C v kapkách, které se tvoří při tavení záměrně přidávaných kovových katalyzátorů. Atomy křemíku a uhlíku difundují přes kapky a precipitují v rovině růstu jako SiC. V SiC whiskerech se obvykle vyskytují vrstevné chyby, které mají vliv na jejich vlastnosti.

Zařízení pro růst whiskerů se skládalo ze substrátu a vaničky, umístěných v trubkovém reaktoru, vyrobeném z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Grafitová vanička byla naplněna směsí sazí a  $\text{SiO}_2$  a na začátku procesu umístěna na levém konci trubkového reaktoru. Substrát pro růst SiC whiskerů byl umístěn v horké zóně reaktoru. Pro zachování inertní atmosféry byl v průběhu ohřevu přiváděn do reaktoru argon. Po dosažení reakční teploty  $1450\ \text{°C}$  byl do reaktoru přiveden procesní plyn (vodík, průtok  $191\ \text{cm}^3\ \text{min}^{-1}$ ) a grafitová vanička byla posouvána do horké zóny takovou rychlostí, aby došlo k tvorbě SiO v konstantním objemu  $\sim 9\ \text{cm}^3\ \text{min}^{-1}$ . Pro proces VSSCW byl použit substrát z vysoce čistého grafitu (s povrchem upraveným vařicí se 37procentní HCl po dobu 4 hodin), pro proces VLSSCW substrát z vysoce čistého grafitu s povrchem pokrytým souvislou vrstvou katalyzátoru (železný prášek o zrnitosti  $5\ \mu\text{m}$ ). V procesu TSSCW jsou substrátem kovové příměsi.

Garnier a kol.<sup>75</sup> studovali mechanické vlastnosti keramiky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vyztužené whiskery SiC (35 obj.%). Byly použity dva druhy SiC whiskerů japonské firmy [Tateho](#) (SCW-1), s nízkým (6 at.%, označeno **L**, [obrázek „a“](#)) a vysokým (39 at.%, označeno **H**, [obrázek „b“](#)) povrchovým obsahem kyslíku. Whiskery SiC zvyšují ohybovou pevnost i lomovou houževnatost  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , je to ale úzce spjato s obsahem kyslíku na povrchu vláken. Ohybová pevnost a lomová houževnatost kompozitu s whiskery s vysokým obsahem  $\text{O}_2$  jsou vyšší než u čistého  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ale nižší než u kompozitu s whiskery s nízkým obsahem  $\text{O}_2$  (tab.4.19). Snímky [lomové plochy](#) keramik ukazují interkrystalický a transkrystalický lomový mechanismus a vytahování whiskerů ([obrázek „a“](#) - materiál vyztužený whiskery L, [obrázek „b“](#) - materiál vyztužený whiskery H).

Tab.4.19 Mechanické vlastnosti při pokojové teplotě pro čistý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a kompozity vyztužené 35 objemovými procenty  $\text{SiCw(L)}$  a  $\text{SiCw(H)}$  <sup>75</sup>

Vlastnost	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiCw (L)}$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiCw (H)}$
Relativní hustota [%]	99,1	100	99,6
Modul pružnosti v tahu [GPa]	$406 \pm 10$	$421 \pm 10$	$407 \pm 9$
Tvrdoost při zatížení 100 N [HV]	$1854 \pm 38$	$2107 \pm 32$	$2032 \pm 62$
Pevnost v ohybu [MPa]	$488 \pm 151$	$639 \pm 21$	$549 \pm 41$
Lomová houževnatost [ $\text{MPa m}^{1/2}$ ]	$5,4 \pm 0,4$	$7,9 \pm 0,3$	$6,9 \pm 0,2$

Fyzikální a mechanické vlastnosti dalších whiskerů japonské firmy Tateho i dalších výrobců jsou uvedeny v tabulce č.4.20.

Tab.4.20 Fyzikální a mechanické vlastnosti whiskerů <sup>97</sup>

Vlastnost	Whiskery SiC				Whiskery $\text{Si}_3\text{N}_4$
	ARCO <sup>1)</sup>	TATEHO <sup>1)</sup>	TOKAI <sup>1)</sup>	VERSAR <sup>1)</sup>	TATEHO <sup>1)</sup>
Délka [ $\mu\text{m}$ ]	10÷80	10÷40	50÷500	20÷400	50÷300
Průměr [ $\mu\text{m}$ ]	0,6	0,05÷0,20	0,5	1÷10	0,2÷0,5
Modul pružnosti v tahu [GPa]	680	490	400÷700	550	385
Pevnost [GPa]	6,8 <sup>2)</sup>	21 <sup>2)</sup>	3-14 <sup>2)</sup>	18 <sup>2)</sup>	14 <sup>2)</sup>
Měrná hmotnost [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	3,2	3,18			3,18
Součinitel délkové roztažnosti [ $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]	4,7	4,4÷4,7			2,4÷2,5
Měrná tepelná vodivost [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]		40÷400			

Pozn.: 1) výrobce; 2) v tahu; 3) v ohybu

Whiskery jsou do keramické matrice přidávány především pro zvýšení lomové houževnatosti<sup>148</sup> a ohybové pevnosti<sup>148</sup> (ale také tvrdoosti<sup>148</sup> a modulu pružnosti<sup>148</sup>) při teplotách do 1000 °C. Vyztužující whiskery brání katastrofickému křehkému porušení tím, že rozptylují energii lomového procesu. Zpevňovací mechanismy, jako je odklánění trhlin, vytahování whiskerů<sup>112</sup> a vytváření whiskerových můstků, závisejí ve velké míře na charakteru rozhraní whisker/matrice. Toto rozhraní je ovlivňováno několika faktory, ke kterým patří chemie matrice, chemie povrchu whiskerů, morfologie whiskerů a rozdíly v hodnotách délkové roztažnosti. Proces zpevnění matrice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  whiskery SiC je ovlivněn též vnitřními napětími.

Whiskery jsou charakterizovány délkou  $l$ , průměrem  $d$  a tzv. štíhlostním poměrem  $l/d$ . Zejména na uvedeném štíhlostním poměru závisí velikost té části zatížení, která je přenesena z matrice do vláken. Poměr  $l/d$  má jistou kritickou hodnotu (je ovlivněna zejména délkou  $l$ ), pod níž vlákna nedosahují potřebné pevnosti a nemohou proto požadovaným způsobem zpevnit matrici, v níž se nacházejí (i tomto případě ale zlepšují houževnatost kompozitní keramiky, protože v důsledku smykových napětí na rozhraní vlákno - matrice dochází k vytahování vláken). Dalším důležitým parametrem, který ovlivňuje výsledné vlastnosti vyztužené keramiky je množstvím whiskerů v matrici. Vazba mezi vlákny a matricí musí přitom být čistě mechanická (matrice „svírá“ vlákno), bez jakékoli chemické reakce, která by mohla zhoršit vlastnosti vláken.

Whiskery zlepšují mechanické vlastnosti kompozitu zejména proto, že brání šíření trhlin a to z následujících důvodů:

- při uvolňování vláken, která jsou rovnoběžná s rovinou trhliny dochází k odklonu<sup>250</sup> směru šíření trhliny,
- vlákna kolmá k rovině trhliny se porušují v rovině trhliny, nebo několik mikrometrů od ní,



- vlákna, která se nacházejí v bezprostřední blízkosti zrn matrice, vytvářejí účinné zpevňovací můstky (pouze v případě, kdy je jejich délka minimálně dvakrát větší, než je rozměr zrn) - [schéma<sup>36</sup>](#), [obrázek<sup>264</sup>](#).

V průběhu výroby whiskerů SiC se mohou objevit volné částice karbidu křemíku, které jsou sice odfiltrovány, ale část z nich se spolu s vlákny dostane i do konečného keramického výrobku. Protože tyto částice nemají vyztužovací efekt a jsou obvykle silně znečištěny prvky Ca, Fe a Mn, vytvářejí v keramickém tělese křehké fáze s negativním vlivem na jeho mechanické vlastnosti. Dobrá kompozitní keramika vyžaduje plné zhutnění, homogenní rozložení vláken s minimálním množstvím zlomených, či jinak poškozených vláken.

V průběhu jednoosého vysokoteplotního lisování, které je obvykle užíváno při výrobě kompozitních keramik, mají vlákna snahu orientovat se kolmo na osu lisování. Výsledkem je pak směrová anizotropie struktury i mechanických vlastností konečného výrobku (tab.4.21).

Tab.4.21 Anizotropie pevnosti v ohybu a lomové houževnatosti  $Al_2O_3$  s různým obsahem whiskerů SiC <sup>141</sup>

Obsah SiC [obj.%]	Pevnost v ohybu [MPa]		Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]		K <sub>IC</sub> (b)/ K <sub>IC</sub> (a)
	$\theta=0^\circ$	$\theta=90^\circ$	$\theta=0^\circ$ , K <sub>IC</sub> (a)	$\theta=90^\circ$ , K <sub>IC</sub> (b)	
10	513 ± 23	650 ± 38	4,6 ± 0,2	6,3 ± 0,7	1,37
20	556 ± 46	730 ± 55	5,2 ± 0,4	7,6 ± 0,6	1,46
30	618 ± 56	767 ± 72	5,5 ± 0,5	8,6 ± 0,8	1,56
Pozn.: $\theta=0^\circ$ je směr rovnoběžný s osou vláken (kolmo na směr lisování) $\theta=90^\circ$ je směr kolmý na osu vláken (rovnoběžně se směrem lisování)					

## 5. SUPERTVRDÉ ŘEZNÉ MATERIÁLY

Pod všeobecný název supertvrdé materiály lze zahrnout dva synteticky vyrobené materiály a to **diamant** (česká zkratka PD vyjadřuje polykrystalickou formu, ve které se jako řezný nástroj používá) a **kubický nitrid boru** (české zkratky: KNB nebo PKNB - polykrystalický, anglické zkratky: CBN, c-BN). Vzhledem k vynikajícím mechanickým vlastnostem (pevnost v tlaku, tvrdost a další - tab.5.1) lze PD i PKNB s výhodou použít jako řezné nástrojové materiály a to zejména pro speciální aplikace.

Vlastnosti konkrétních řezných nástrojových materiálů firmy General Electric jsou uvedeny v tabulce č.5.2. Jedná se o střední hodnoty, které byly stanoveny ze zkoušek, provedených pomocí dynamické rezonanční metody (patří k často užívaným metodám výpočtu a vyhodnocování elastických konstant) na 28 vzorcích PKNB a čtyřech vzorcích PD o průměru 18÷33 mm a tloušťce 0,5÷1,5 mm.<sup>51</sup>

Tab.5.1 Vlastnosti supertvrдых materiálů <sup>23, 43, 49, 126, 142, 149, 176, 196</sup>

Vlastnost	Diamant		Kubický nitrid boru	
	M	P	M	P
Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	3,515÷3,520	3,42 ÷ 4,50	3,43 ÷ 3,50	3,42 ÷ 4,40
Délka strany kubické mřížky [nm]	0,3567		0,3615	
Pevnost v tlaku [GPa]	6,90 ÷ 16,53	4,2 ÷ 8,0	6,9	2,7 ÷ 3,5
Pevnost v ohybu [MPa]	1350	1200 ÷ 1700	700	500 ÷ 800
Tvrdost [HK]	5700 ÷ 13000	5000 ÷ 8000	4000 ÷ 7500	2700 ÷ 3500
Modul pružnosti v tahu [GPa]	820 ÷ 1250	776 ÷ 925	650 ÷ 850	587 ÷ 800
Modul pružnosti ve smyku [GPa]	507	430		280
Lomová houževnatost K <sub>IC</sub> [MPa m <sup>1/2</sup> ]	3,4 ÷ 4,2	6,0 ÷ 11,0		3,5 ÷ 6,7
Poissonovo číslo [-]	0,10 ÷ 0,29	0,20		0,20 ÷ 0,22
Součinitel délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	0,8 ÷ 4,8	3,2 ÷ 4,6	4,8 ÷ 5,8	4,6 ÷ 4,9
Měrná tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	500 ÷ 2200	120 ÷ 550	13 ÷ 200	44 ÷ 200
Teplotní stálost [°C]	700		1300 ÷ 1400	

Pozn.: M - monokrystalický, P - polykrystalický

Tab.5.2 Vlastnosti supertvrдых řezných materiálů firmy General Electric <sup>51</sup>

Materiál		Tvrde částice		Modul pružnosti v tahu [GPa]	Modul pružnosti ve smyku [GPa]	Modul objemové pružnosti [GPa]	Poissonovo číslo [-]	Tvrdost podle Vickerse [GPa]	Lomová houž. K <sub>IC</sub> [MPa m <sup>1/2</sup> ]	Pevnost v ohybu [MPa]
Typ	Označení	Objem [%]	Zrno [μm]							
KNB	Borazon 8100 <sup>1)</sup>	60	2	648±11	275±5	333±5	0,176±0,002	30	7,8	846
	Borazon 7000	80		709±8	309±3	335±6	0,147±0,004	34	7,7	512
	Borazon 6000 <sup>2)</sup>	90	2	737±22	318±10	360±17	0,158±0,013	37	10,8	747
	Monokrystal	100		909	405	400	0,121			
DIA	Compax 1600	90	4	916	417	380	0,098			
	Compax 1500	94	25	969±25	438±11	411±13	0,107±0,005			
	Monokrystal	100		1143	535	442	0,069			

Pozn.: Hodnoty u monokrystalů jsou stanoveny teoretickým výpočtem  
1) pojivo - TiN, 2) pojivo - Co

Protože diamant má poměrně nízkou teplotní stálost (při dosažení teplot nad 700 °C se mění na grafit), nesmí být používán pro obrábění materiálů na bázi železa (oceli, litiny), kde by při nadměrném ohřevu docházelo k silné difúzi mezi nástrojem a obráběným materiálem a tím i k velmi rychlému opotřebení v důsledku probíhajících chemických reakcí, hlavně na čele nástroje.

Široké aplikační možnosti poskytuje diamant v oblasti obrábění hliníkových slitin (soustružení i frézování - v některých případech lze použít řezné rychlosti, které přesahují hodnotu  $5000 \text{ m min}^{-1}$ ), zejména s vysokým obsahem křemíku, který působí na nástroj velmi silným abrazivním účinkem. Často je doporučován i pro obrábění slitin mědi (bronzy, mosazi), kompozitů vyztužených různými druhy vláken (skleněná, uhlíková, aramidová - kevlar, polyetylenová, atd.), titanu a jeho slitin, keramiky, grafitu tvrdých přírodních materiálů (žula, mramor, apod.). Příklady obráběcích operací:

- [Kennametal](#), dokončovací frézování hliníkové slitiny s použitím procesní kapaliny, otáčky nástroje  $n = 12132 \text{ min}^{-1}$ , řezná rychlost  $v_c = 2400 \text{ m min}^{-1}$ , posuv na zub  $f_z = 0,185 \text{ mm}$ , rychlost posuvu  $v_f = 9000 \text{ mm min}^{-1}$ , šířka záběru ostří  $a_p = 0,3 \text{ mm}$ , pracovní záběr ostří  $a_e = 10 \div 40 \text{ mm}$ , trvanlivost  $T = 200 \text{ min}$  na jedno seřízení nástroje),
- [Sumitomo](#), frézování.

Pro obrábění diamantovými nástroji je doporučováno chlazení běžnými procesními kapalinami, na které nejsou kladeny žádné speciální požadavky. Je však požadováno, aby oběhové čerpadlo bylo schopno dodávat kapalinu do místa řezu pod vysokým tlakem. Protože nástroje z PD pracují obvykle za vysokých řezných rychlostí, musí mít použitý obráběcí stroj vysoký výkon a tuhost a s ohledem na vysoké úběry obráběného materiálu je též třeba pamatovat na efektivní odstraňování třísek z místa řezu.

Kubický nitrid boru se používá pro soustružení a frézování kalených ocelí (např. nástrojovým materiálem Amborite [DCN 450](#)<sup>61</sup>, což je vylepšená verze DBN 45, lze soustružit kalené oceli do tvrdosti 65 HRC řeznými rychlostmi až  $200 \text{ m min}^{-1}$ ) i tvrzených litin, kde s výhodou nahrazuje operace broušení. Minimální doporučená tvrdost obráběného materiálu je 45 HRC, obrábění měkčích materiálů je vzhledem k vysoké ceně nástroje neekonomické. Příklady obráběcích operací:

- Sandvik Coromant, [podélné soustružení](#) kalené oceli o tvrdosti 62 HRC, nástrojový materiál CB7020 (povlak TiN), řezná rychlost  $v_c = 150 \text{ m min}^{-1}$ , šířka záběru ostří  $a_p = 0,15 \text{ mm}$ , posuv na otáčku  $f = 0,05-0,10-0,20 \text{ mm}$ ,
- Sandvik Coromant, obrábění kalené oceli, nástrojový materiál CB7015 (povlak TiN) - čelní soustružení - [lehce](#) přerušovaný řez, podélné a čelní soustružení - [těžce](#) přerušovaný řez,
- Sandvik Coromant, [frézování](#) kalené oceli o tvrdosti 54 HRC.

Chronologický vývoj diamantu a kubického nitridu boru:<sup>142</sup>

- Před 990÷3300 milióny let - tvorba diamantu v hloubce více než 150 km pod zemskou kůrou (doba vzniku).
- Před 100÷1200 milióny let - diamant byl v horninách Kimberlit a Lamproit vyneseno do vrchní vrstvy zemské kůry (doba erupce).
- 1880 - Hannay tvrdil, že vyrobil diamanty v laboratoři (jedná se o nepodložené tvrzení).
- 1890 - ve státě Minnesota (USA) byl vyvrtán první hloubkový vrt (394 m) pomocí ruční diamantové (carbonados) korunky.
- 1894 - Moissan tvrdil, že vyrobil diamanty pomocí nově vyvinuté elektrické obloukové pece (jedná se o nepodložené tvrzení).
- 1907 - průmyslové využití diamantů ve formě průtažnic pro výrobu wolframových vláken elektrických žárovek.
- 1932 - diamantové brousící kotouče s kovovým pojivem.
- 1933 - diamantové brousící kotouče s pryskyřičným pojivem.
- 1947 - Bridgman dosáhl teplot a tlaků, které zpomalovaly reakci přechodu diamantu na grafit, ale nedokázal vyrobit diamant.

- 1953 - Liander a Lundbland (Švédsko, laboratoře firmy ASEA) vyrobili diamanty pomocí metody HPHT (**H**igh **P**ressure, **H**igh **T**emperature).
- 1955 - Berman a Simon vytvořili tlakově-teplotní rovnovážný diagram pro diamant/grafit.
- 1955 - vědečtí pracovníci laboratoře firmy General Electric v USA (Marshall, Nerad, Bundy, Strong, Wentorf, Bovenkerk a Cheney) oznámili, že vyrobili diamanty pomocí metody HPHT a popsali definovaný a opakovatelný vědecky podložený proces, na který jim byla udělena patentová práva.
- 1957÷1959 - řízeným procesem HPHT byly poprvé vyrobeny umělé diamanty na komerční bázi.
- 1957÷1959 - R.H. Wentorf jr. (General Electric, USA) provedl transformaci hexagonálního nitridu boru na tvrdou, kubickou formu.
- 1960÷1965 - komerčně výroba umělých diamantů v souladu s aplikačními požadavky. Bylo možné řídit drobitost a houževnatost krystalů.
- 1966÷1970 - výroba diamantových krystalů s kovovým povlakem pro zlepšení vazby v brousicích kotoučích s pryskyřičným pojivem. Výroba krystalů kubického nitridu boru v komerčním měřítku pro použití v brousicích kotoučích. Polyimidové pryskyřice ve funkci pojiva diamantových brousicích kotoučů.
- 1971÷1975 - Polykrystalický diamant v aplikaci pro obrábění neželezných a nekovových materiálů, kubický nitrid boru v aplikacích pro obrábění kalených ocelí a tvrzených litin. Výroba velkých samostatných diamantových krystalů využitím polykrystalického diamantu jako zdroje uhlíku a krystalových zárodků. Ruští vědci (Děřjagin a jeho spolupracovníci) oznámili v roce 1973 výrobu diamantového povlaku z plynné fáze pomocí procesu CVD.
- 1976÷1980 - výroba vylepšených diamantových krystalů s přesně definovanou strukturou a vlastnostmi, v souladu se specifickými požadavky jednotlivých aplikací, např. pro broušení kombinace materiálů slinutý karbid/ocel, nástroje s kovovým pojivem pro řezání a vrtání, nástroje s galvanickou vazbou, atd. Polykrystalické polotovary na podložce ze slinutého karbidu pro vrtání s přívodem velkého množství oleje a důlní aplikace.
- 1981÷1985 - tepelně stabilní polykrystalické polotovary pro bříty vrtacích korunek. Pokračuje zlepšování vlastností diamantových krystalů. Japonští vědci (Matsumoto a jeho spolupracovníci) oznámili v roce 1982 potvrzení původních prací ruských vědců ohledně povlakování metodou CVD.
- 1986 - nové druhy polykrystalického kubického nitridu boru, které obsahují keramiku, rozšiřují aplikační oblast. Na základě třídění podle velikosti a definování tvaru, zejména v oblasti řezání a broušení, jsou vyráběna diamantová zrna s vynikající krystalovou morfologií. Speciální, povlakované diamantové krystaly zvyšují chemickou vazbu a upevnění zrn v nástrojích s kovovým pojivem.
- 1992÷1993 - komerčně dostupné diamantové produkty pro řezné nástroje, drátové průtažnice, samostatné diamantové díly pro optické a elektronické aplikace.

Proces výroby<sup>209</sup> vyměnitelných břitových destiček z PKNB (platí analogicky i pro diamantové VBD) se v podstatě skládá z následujících operací:

- výroba monokrystalů ([obr.1](#)<sup>191</sup>, [obr.2](#)<sup>142</sup>, KNB: [obr.1](#)<sup>50</sup>, [obr.2](#)<sup>86</sup>, nebo diamant, podrobněji viz kapitoly 5.1 a 5.2),
- příprava buňky pro slinování,
- slinování,
- rozřezávání tělesa na [segmenty](#)<sup>53</sup> požadovaného tvaru (další polotovary - viz tab. 5.3,5.4),
- pájení segmentu (roubíku) na podložku ze slinutého karbidu (břítovou destičku - [obr.1](#), [obr.2](#)),
- broušení, případně honování funkčních ploch bříty.

Tab.5.3 Polotovary PD <sup>142</sup>

Výrobce	Název	Pojivo	Zrmitost [μm]	Charakteristika	
De Beers Industrial Diamond Division, Jihoafrická republika	Syndite	<a href="#">CTC 002</a>	Co	2	Vrstva ~0,5 mm na podložce ze slinutého karbidu; tvary - kruhový, čtvercový a trojúhelníkový.
		<a href="#">CTB 002</a>	Co		
		<a href="#">CTB 010</a>	Co (2÷8)%	10	
		<a href="#">CTB 025</a>	Co (2÷8)%	25	
	Syndrill	SRC	Co ~10%	20÷40	Vrstva 0,8 mm na podložce ze slinutého karbidu; různé tvary a velikosti (např. kruhový, D = 50 mm).
		SSP			
	Syndax 3		SiC/Si	15÷50	Samostatný; tvary - obdélníkový, trojúhelníkový, jehlicovitý.
	Syndie	CSB 008	Co ~10%	8	Vnitřní jádro z diamantu PC10, vyztužené prstencem ze slinutého karbidu.
		CSB 025		25	
		SSB 004		4	Samostatné šestihrany.
SSB 010		10			
NTB 020		20		Tepelně stabilní přírodní diamant ve tvaru šestihranu.	
Sumitomo Electric, Japonsko	Sumidia	(5÷15)%	DA 90	50	Vrstva 0,5 mm na podložce ze slinutého karbidu; tvary - kruhový, segmentový a trojúhelníkový.
			DA 150	5	
			DA 200	0,5	Samostatné šestihrany.
			WD 100		
			WD 200		
			WD 400		
			WD 600		
				Na cermetovém podkladu, kruhový tvar.	
General Electric, USA	Compax	Co (2÷8)%	1300	~5	Vrstva ~0,5 mm na podložce ze slinutého karbidu; tvary - kruhový, obdélníkový, trojúhelníkový, kruhová výseč.
			1500	~25	
			1600	~4	

Tab.5.4 Polotovary PKNB <sup>142</sup>

Výrobce	Název	Sekundární fáze	Zrmitost [μm]	Charakteristika	
De Beers Industrial Diamond Division, Jihoafrická rep.	Amborite	AMB 90 (90% KNB)	AlB <sub>2</sub> /AlN	8÷10	Monolity ve tvaru kruhu (až D = 101,6 mm), trojúhelníku, obdélníku, kosočtverce.
		DBN 45 (45% KNB)	TiN	<1	Vrstva 0,8 mm na podložce ze slinutého karbidu, tvary - kruhový, trojúhelníkový a obdélníkový.
		DBC 50 (50% KNB)	TiC, WC, AlB <sub>2</sub> , AlN	2	
		DBA 80 (80% KNB)	TiC, WC, AlB <sub>2</sub> , AlN	6	
Sumitomo Electric, Japonsko	Sumiboron	BN 200	TiN	3	Negativní a pozitivní břitové destičky s roubíkem z PKNB. Materiál BN 600 má vysoký obsah KNB, ostatní materiály typu BN snížený. Materiály typu BNX mají relativně nízký obsah KNB.
		<a href="#">BN 250</a>		2	
		<a href="#">BN 300</a>		0,5	
		BN 500			
		<a href="#">BN 600</a>			
		BNX 10	TiC		
		BNX 20			
BNX 500					
General Electric, USA	<a href="#">BZN 6000</a> <sup>115</sup> (vysoký obsah KNB)	Ni/Co	3	Polotovary různých typů s vrstvou PKNB na podložce ze slinutého karbidu.	
	<a href="#">BZN 8100</a> <sup>115</sup> , (relativně nízký obsah KNB)	TiN	1÷2		



Pro zvýšení pevnosti vazby a potlačení degradace diamantu bývají zrna přírodního i syntetického diamantu, určená pro výrobu kompaktních polykrystalických těles, opatřena speciálními kovovými povlaky chromu a titanu.<sup>142</sup> Podobně jsou upravována i zrna KNB, japonská firma Mitsubishi např. propaguje slinování aktivovaných částic kubického nitridu boru (Particle-activated sintering)<sup>26</sup> jako výrobní metodu pro 21. století. Při této metodě jsou zcela eliminovány všechny nečistoty a příměsi a na povrchu zrn PKNB se vytváří rovnoměrná reaktivní vrstva ve [formě povlaku](#), který kompletně obalí každé zrno. K výhodám metody patří:

- zlepšená adheze mezi zrny tvrdé fáze (KNB) a pojivem,
- rovnoměrné rozptýlení zrn KNB v pojivu,
- vysoká houževnatost konečného produktu,
- vysoká odolnost konečného produktu proti opotřebení a lomu.

Vyměnitelné břitové destičky z PKNB i PD mohou být vyrobeny tak, že jsou složeny ze [dvou vrstev](#) - na základní substrát ze slinutého karbidu je nanášena nebo připájena silná vrstva polykrystalického kubického nitridu boru nebo polykrystalického diamantu. Pouze z PKNB jsou vyráběny i vyměnitelné břitové destičky ve formě kompaktního tělesa (nejčastěji kruhové), některé typy mají hladicí geometrii [Wiper](#) nebo vybroušený [utvařecí třísky](#).

Většina současných břitových destiček s PKNB roubíkem je vytvořena tak, že roubík malé tloušťky je připájen do vybrání, vytvořeného ve špičce břitové destičky (může se jednat i o více špiček a to na jedné nebo obou stranách destičky) - [obrázek](#), destičky označené „a“. Výhodou této konstrukce je menší namáhání pájeného spoje, protože roubík je ve svislém směru podepírán materiálem destičky.

Firmy Sandvik Coromant a Kennametal-Hertel jsou prvními výrobci destiček, jejichž konstrukční filosofie je zcela jiná - [obrázek](#), destičky označené „b“. Na základní destičce ze slinutého karbidu jsou špičky vytvořeny připájenými roubíky z KNB, jejichž největší rozměr (délka) odpovídá tloušťce destičky. To znamená, že např. u oboustranných čtvercových destiček je k dispozici celkem osm využitelných břitů. Protože je ale šířka roubíků a tím i délka ostří u těchto destiček poměrně malá (0,9 až 1,2 mm), lze je používat pouze pro malé hodnoty šířky záběru ostří, obvykle  $a_p < 1$  mm. Kvůli malé šířce může též při funkci destičky dojít k výraznému tepelnému ovlivnění a tím zeslabení pájeného spoje roubík/destička. Oba výše uvedené nedostatky odstraňuje nová „zámková“ konstrukce břitových destiček [CB7015](#) firmy Sandvik Coromant, kterou lze použít pro [různé tvary destiček](#) s tím, že roubík je připájen buď k některým, nebo ke všem špičkám destičky.

Roubíky PKNB lze pájet ve vakuu, pomocí elektronového paprsku.<sup>68</sup> Elektronový paprsek umožňuje přesné řízení tepelné energie (lze snadno řídit velikost ohřívané oblasti a dobu ohřívání), dodané tělesu nástroje (slinutý karbid) a roubíku. Složení a teplotní charakteristiky pájek jsou uvedeny v tabulce č.5.5.

Tab.5.5 Složení a teplotní charakteristiky pájek<sup>68</sup>

Pájka	Složení <sup>1)</sup>	Obsah [hm.%]	Teplota [°C]	
			tavení	pájení
CB1	Ag/Cu/In	75/20/5	730 ÷ 760	850 ÷ 950
CB2	Ag	100	970	1000 ÷ 1050
CB4	Ag/Cu	72,5/27,5	780 ÷ 805	850 ÷ 950

Pozn.: Všechny pájky obsahují minimální množství titanu

## 5.1. DIAMANT

Diamant je čistý prvek uhlík. Uhlík se vyskytuje v litosféře, hydrosféře i atmosféře, jako součást velkého množství anorganických i organických sloučenin. Je popsáno nejméně šest (bez započtení fullerenů = sférické molekuly, složené z pěti nebo častěji šestičlenných kruhů atomů uhlíku<sup>242</sup>) dobře definovaných alotropických modifikací uhlíku, z nichž nejvýznamnější jsou **diamant** a **grafit**. Diamanty (**surové**<sup>45</sup>, ze kterých se pak broušením vyrábějí diamanty **klenotnické**<sup>45</sup>) se volně vyskytují v přírodě, zejména v intruzivní vyvřelé hornině, **kimberlitu**<sup>242</sup>, a to převážně v oblastech jižní Afriky. Vůbec největší přírodní diamant, který byl nalezen v roce 1905, dostal název Cullinan a vážil 3106 karátů (1 karát = 0,2 g).

Anorganickými zdroji uhlíku jsou převážně soli kyseliny uhličitě (vápenec  $\text{CaCO}_3$ , magnezit  $\text{MgCO}_3$ , dolomit  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  a trona,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). V atmosféře a v minerálních vodách se uhlík nachází ve formě oxidu uhličitého. Organického původu jsou uhlí, ropa a asfalt. Rozkladem různých organických sloučenin uhlíku bez přístupu vzduchu vznikají koks, dřevěné uhlí, kostní uhlí, živočišné uhlí, saze a retortové uhlí. Dříve byly považovány za amorfní formy uhlíku, nyní je známo, že mají grafitickou strukturu.<sup>207</sup>

Přírodní uhlík se skládá z 98,89 %  $^{12}_6\text{C}$ , 1,11 %  $^{13}_6\text{C}$  a stop radioaktivního  $^{14}_6\text{C}$ , který vzniká v horních vrstvách atmosféry a rozpadá se s poločasem 5570 let za emise elektronů. Poskytuje možnost určení stáří reliktních rostlin nebo živočichů (do 50000 let). Spolu s vodíkem je základní složkou všech živých organismů na naší planetě.<sup>207</sup>

**Grafit** má vrstevnatou strukturu (měkké černošedé šupinkovité krystaly jsou podél vrstev snadno štípatelné), která způsobuje výraznou anizotropii jeho fyzikálních vlastností, je dobrým vodičem elektřiny i tepla. Existuje jako hexagonální  $\alpha$ -grafit (ABAB...; o  $0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabilnější než  $\beta$ -forma), romboedrický  $\beta$ -grafit (ABCABC...) a je známa i forma s náhodným uspořádáním vrstev. Meziatomové vzdálenosti v rámci vrstvy jsou 141,5 pm, mezi vrstvami 335,4 pm. Přeměna  $\alpha$ -formy na  $\beta$ -formu grafitu je možná mechanickým mletím, opačný pochod ohřevem nad  $1025 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>207</sup>

**Diamant** je nejtvrší přírodní látkou s teplotou tavení  $\gg 4000 \text{ }^\circ\text{C}$ , vysokým indexem lomu, nízkou reaktivitou, elektricky nevodivou, ale s nejlepší známou tepelnou vodivostí (při teplotě  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ : typ Ia =  $600 \div 1000$ , typ II =  $2000 \div 2100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , při teplotě  $-193 \text{ }^\circ\text{C}$ : typ Ia =  $2000 \div 4000$ , typ IIa až  $1,5 \cdot 10^4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )<sup>142</sup>. Krystalizuje v kubické soustavě (každý atom C je obklopen tetraedricky čtyřmi sousedy ve vzdálenosti 154,45 pm) nejčastěji jako průhledné, někdy příměsemi zbarvené oktaedry o hustotě  $3,51 \text{ g cm}^{-3}$ .<sup>207</sup>

Diamant je extrémně chemicky inertní, nelze jej ovlivnit žádnými kyselinami ani jinými chemikáliemi s výjimkou těch, které při vysokých teplotách působí jako oxidační činidla - jediné tyto chemikálie umožňují efektivně působit na diamant při teplotách pod  $\sim 1030 \text{ }^\circ\text{C}$  při normálních tlacích. Dusičnan sodný ( $\text{NaNO}_3$ ) v tekutém stavu napadá diamant při teplotách nižších než  $\sim 430 \text{ }^\circ\text{C}$ . V čistém kyslíku začíná diamant oxidovat přibližně při  $630 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>142</sup>

Mřížkový parametr diamantu se pohybuje od  $0,356683 \pm 0,000001 \text{ nm}$  do  $0,356725 \pm 0,000003 \text{ nm}$  (při teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), minimální meziatomová vzdálenost je  $0,1545 \text{ nm}$ <sup>4,236</sup>. Při ohřevu na vysokou teplotu dochází u diamantu ke změnám, které jsou výrazně závislé na okolním prostředí. V přítomnosti kyslíku (nebo jiných aktivních činidel) se při teplotě  $\sim 630 \text{ }^\circ\text{C}$  vytváří na povrchu diamantu černý povlak. Nejedná se však o skutečnou grafitizaci (skutečná grafitizace znamená přeměnu diamantu na grafit bez pomoci vnějších činidel). Pokud je diamant ohříván v inertní atmosféře, grafitizace začíná při teplotě  $\sim 1530 \text{ }^\circ\text{C}$  a její rychlost rychle narůstá až do teploty  $\sim 2130 \text{ }^\circ\text{C}$ , kdy se 0,1 karátový osmistěnný krystal zcela přemění na grafit za dobu kratší než 3 minuty.<sup>142</sup>

Dusík je převládající nečistotou a jedním z nejdůležitějších defektů přírodních i synte-

tických diamantů (jeho přítomností jsou ovlivněny mechanické, elektrické, optické a teplotní vlastnosti). Dalšími nečistotami jsou nikl a železo (až do 10 % v syntetických diamantech, ppm nebo méně v přírodních diamantech), hliník (až do 10 ppm v přírodních diamantech) a bor (až do ~ 0,25 ppm v přírodním typu IIb a 270 ppm v specificky dopovaných syntetických diamantech typu IIb, kde způsobuje jejich polovodičové vlastnosti). Diamanty obsahují i mnoho dalších nečistot ve formě vměstků (zatím bylo identifikováno 25 minerálních látek).

Protože atomové poloměry dusíku a uhlíku jsou podobné, mohou být atomy uhlíku snadno nahrazeny atomy dusíku. Diamantové krystaly se podle koncentrace dusíku a boru rozdělují na čtyři typy:<sup>142,146</sup>

- Diamanty typu Ia: Obsahují dusík a nečistoty v poměrně velkém množství (až do 0,2 %), které se vylučují ve formě malých shluků. Obsahují také destičky připisované dusíkovým nečistotám, jejichž přesná struktura není známá. Sem patří většina přírodních diamantů.
- Diamanty typu Ib: Také obsahují dusík ve formě nečistot, které jsou ale rozptýleny v substituční formě. Sem patří téměř všechny syntetické diamanty.
- Diamanty typu IIa: Prakticky bez dusíkových nečistot. Velmi vzácné v přírodní formě, mají zlepšené optické a tepelné vlastnosti.
- Diamanty typu IIa: Velmi čisté diamanty, zpravidla modré barvy, které mají vlastnosti polovodičů. Velmi vzácné v přírodní formě. U syntetických diamantů lze polovodičové vlastnosti vyvolat včleněním boru.

Protože mezi přírodním a syntetickým diamantem existuje mnoho rozdílů ve tvaru a koncentraci dusíku, mají též zcela rozdílné fyzikální vlastnosti. Koncentrace dusíku v diamantových krystalech syntetizovaných z čistého grafitového prášku s běžnými kovovými rozpouštěcími katalyzátory vysokoteplotní vysokotlakovou metodou HPHT (High Pressure High Temperature) dosahuje obvykle hodnoty kolem 200÷300 ppm (nejvyšší publikovaná hodnota byla 800 ppm), takže patří k typu Ib. Koncentrace dusíku ve většině přírodních diamantových krystalů dosahuje hodnotu kolem 2000 ppm. Na základě velkého rozdílu ve tvaru a koncentraci dusíku u přírodních a syntetických diamantů lze uvažovat o tom, že se jedná o rozdílné mechanismy jejich nukleace a růstu. Nejnovější výsledky naznačují, že tvar dusíku v diamantu typu Ib lze při odpovídajícím tlaku a teplotě transformovat na tvar, který je vlastní typu Ia. Laboratorní syntézy diamantů s vysokou koncentrací dusíku představují způsob výroby diamantů s tvarem a koncentrací dusíku typickým pro přírodní diamanty.<sup>146</sup>

Princip výroby syntetického diamantu z grafitu spočívá v přeměně hexagonální mřížky grafitu<sup>235</sup> na kubickou mřížku diamantu<sup>235</sup> při vysokých teplotách a tlacích<sup>239</sup>, za přítomnosti malého množství katalyzátorů, které rozpouštějí grafitický uhlík a umožňují jeho krystalizaci ve formě diamantu. Jako katalyzátory se nejčastěji používají přechodové kovy (např. Cr, Mn, Fe, Co, Ni) nebo jejich slitiny (Fe-Ni, Co-Fe, Mn-Ni) či sloučeniny (Fe<sub>3</sub>N) a slitiny Nb-Cu.<sup>15,142,146,207</sup> K těmto kovovým katalyzátorům se od 90.let minulého století přidávají nekovové sloučeniny (uhličitany, sulfáty a hydroxidy).<sup>1</sup>

První neúspěšné pokusy syntetizovat diamant provedl nositel Nobelovy ceny za fyziku (udělena v roce 1946 za vynález přístroje pro vytvoření extrémně vysokého tlaku a s ním vytvořené objevy v oboru vysokotlaké fyziky)<sup>242</sup>, Percy Williams Bridgman, ve spolupráci s konsorciem firem General Electric, Carborundum a Norton. Vědci firmy General Electric později vyvinuli zařízení a chemický proces pro praktickou syntézu diamantu. Firma GE vyvinula proces pro syntézu jemnozrnných diamantů pro broušící kotouče (určené pro broušení slinitých karbidů) pomocí výboje velké kondenzátorové baterie do „opaskového“ přístroje. Vědci firmy Dupont, kteří se zabývali stejným problémem, využili pro změnu hexagonální mřížky na kubickou výbušniny (grafitový prášek byl rozptýlen ve vodní lázni a tlaková vlna exploze dodala částicím dostatek energie pro vyvolání fázové přeměny).<sup>241</sup>

První úspěšnou laboratorní syntézu diamantu provedli v roce 1955 F.P. Bundy, H.M. Hall a H.M. Strong. Syntetický diamant lze vyrobit pomocí vysokého statického tlaku za přítomnosti kovových katalyzátorů. Oba typy diamantů (přírodní i syntetický) obsahují různé strukturní defekty. U přírodních diamantů i diamantových CVD povlaků hrají důležitou roli vrstevné chyby a dvojčatění. Syntetický diamantový krystal, vyrobený za vysokých tlaků a teplot (metoda HPHT), musí obsahovat defekty (vměštky, vakance, dvojčata, vrstevné chyby, dislokace, atd.) v důsledku nerovnovážného charakteru syntézy.<sup>253</sup>

Yin a kol.<sup>253</sup> syntetizovali diamantové krystaly byly metodou HPHT. Výchozím materiálem byly naskládané grafitové disky (čistota 99,9%), střídavě proložené několika disky ze slitiny železa a niklu. Proces probíhal při tlaku 5,5 GPa a teplotě přibližně 1297 °C (po 15 minutové výdrži na teplotě byl vypnut přívod elektrického proudu a došlo k rychlému poklesu teploty). Diamant, který vyrostl v roztaveném kovu, byl extrahován rozpuštěním kovu a zbytkového grafitu ve vařící se směsi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{HNO}_3$ , konečnou operací bylo intenzivní chemické čištění v kapalném prostředí (kvůli odstranění všech přítomných stopových prvků).

Obrázek<sup>253</sup> uvádí příklady dislokační struktury získané z různých reflexí ve stejném místě diamantového krystalu - a) 224, b) 220, c)  $\bar{2}20$ . Protože je zcela nepravděpodobné, aby k prokluzu dislokací v diamantu došlo za pokojové teploty, musely dislokace s takovou vysokou hustotou vzniknout v průběhu růstu a ne při přípravě vzorku. Dislokační struktury, uvedené na obrázku, jsou typické pro růst diamantových krystalů v procesu HPHT, jejich hustota se ale krystal od krystalu mění. Sítě dislokací jsou velmi stabilními útvary, protože žádná jednotka sítě se nemůže pohybovat nezávisle na ostatních.

V důsledku nerovnovážného charakteru diamantové syntézy patří zachycování nečistot v rostoucím diamantovém krystalu k jeho nejdůležitějším vlastnostem. Na základě analýzy pomocí transmisního elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že v diamantech rostoucích ze systému Fe-Ni-C se mohou nacházet tyto nečistoty:<sup>253</sup> plošně středěný kubický  $(\text{FeNi})_{23}\text{C}_6$ , amorfní grafit, plošně středěný kubický SiC, ortorombický (kosočtverečný, rombický)  $\text{Fe}_3\text{C}$ , ortorombický  $\text{FeSi}_2$  a hexagonální  $\text{Ni}_3\text{C}$ . Dislokace se tvoří v důsledku nerovnovážného zachycování nečistot v diamantu. Nečistoty zachycené v diamantu mohou změnit jeho mřížkové parametry.

Jak již bylo uvedeno, diamant lze z grafitu syntetizovat za vysokých tlaků a teplot v termodynamicky stabilní oblasti diamantu nejenom za přítomnosti kovových katalyzátorů, ale i nekovových katalyzátorů. Pro většinu systémů kovových katalyzátorů je tlaková a teplotní oblast tvorby ohraničena dvěma čarami, tj. eutektickou čarou daného systému a čarou rovnováhy mezi diamantem a grafitem. V případě nekovových katalyzátorů není jasné, zda diamant může precipitovat z roztaveného katalyzátoru při teplotě vyšší než je teplota tavení katalyzátoru. Tlak a teplota, potřebné pro syntézu diamantu mohou být závislé na povaze katalyzátoru. Například v  $\text{CaCO}_3$  se při teplotě 1600 °C nerozpustí žádný uhlík, ale při teplotě >2000 °C funguje tento uhličitán jako katalyzátor tvorby diamantu.<sup>239</sup>

Wang a kol.<sup>239</sup> zkoumali oblast tvorby diamantu pro systém  $\text{MgSO}_4$ -grafit, vliv přítomnosti vody (ve formě  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) na tvorbu diamantu z grafitu a teploty tavení  $\text{MgSO}_4$  a  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  při vysokém tlaku 7,7 GPa. jako výchozí materiály použili tyč z vysoce čistého grafitu (analýzou nebyly zjištěny žádné nečistoty Fe, Co a Ni) a bezvodý síran hořečnatý (čistota 99,9%).  $\text{MgSO}_4$  byl před použitím při syntéze diamantu upraven dvěma různými způsoby tepelného zpracování. Prvním byl ohřev ve vakuové peci na teplotu 150 °C, s výdrží několik dnů (v článku označováno jako vodnatý  $\text{MgSO}_4$ ). Druhým byl ohřev v elektrické peci (atmosféra vzduch) na teplotu 700 °C, s výdrží 3 hodiny (v článku označováno jako bezvodý  $\text{MgSO}_4$ ). Při přeměně vodnatého  $\text{MgSO}_4$  na bezvodý došlo ke snížení hmotnosti o 13,68%.



Z grafitové tyče byla vyrobena kapsle požadovaného tvaru (na [obrázku<sup>1,239</sup>](#) označena pozicí 9), která byla po naplnění síranem hořečnatým (10) vložena do dvojité kapsle vyrobené z molybdenu (4 a 5). Molybdenová kapsle brání proniknutí média, které přenáší tlak (rozpuštěný NaCl s přísadou ZrO<sub>2</sub>, pozice 7 a 8) ke grafitové kapsli. Celá sestava obalena nakonec obalena tantalovou fólií (3), zpevněna ocelovým prstencem (2) a utěsněna pyrofilitovou obálkou (1). Pyrofilit (dihydroxid-tetrakřemičitan dihlinitý, Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) je syntetický keramický těsnicí materiál používaný ve vysokotlakých lisech. Diamantové krystaly, vyrobené při tlaku 6,5÷7,7 GPa a teplotě 1600÷2000 °C, s výdrží 30 nebo 120 minut, jsou zobrazeny na snímcích z elektronového řádkovacího mikroskopu:

- [Obr.1](#) - snímky diamantových krystalů syntetizovaných ze systému grafit - bezvodý Mg-SO<sub>4</sub> při tlaku 7,7 GPa a teplotách 2000 (a), 1800 (b) a 1700 °C (c).
- [Obr.2](#) - snímky diamantových krystalů syntetizovaných ze systému grafit - vodnatý Mg-SO<sub>4</sub> při tlaku 7,7 GPa a teplotách 2000 (a) a 1700 °C (b).

Palyanov a kol.<sup>169</sup> vyrobili krystaly syntetického diamantu při tlaku GPa a teplotě 1750÷1850 °C. Jako výchozí materiály použili tyč z velmi čistého grafitu (99,99%) a práškovou síru s čistotou minimálně 99,99%. Zárodečnými krystaly byly velmi kvalitní osmistěnné syntetické diamanty velikosti přibližně 0,5 mm. Z grafitové tyče byla vyrobena [dutá kapsle](#) o průměru 7,2 a výšce 7,0 mm. Ve spodní části kapsle se uvnitř roztavené síry vytvořily spontánní diamantové krystaly typu D2 (téměř bezbarvé, nebo světle žluté barvy, maximální velikost až 200 μm, někdy obsahovaly transparentní tmavočervené nebo neprůhledné černé vměstky). Neměly kontakt s grafitovou kapslí a byly ze všech stran fazetované. Morfologie těchto krystalů byla dána relativně stejně vyvinutými fazetami {111} a {100} - [obrázky „a,b“](#). Kubické fazety byly obvykle rovné a hladké. Na fazetách {111} se někdy objevovaly rýhy ve směru <110> - [obrázek „b“](#). U větších krystalů byly na plochách osmistěnnů zjištěny makrostopně trojúhelníkového tvaru a na a plochách krychlí prohlubně pyramidálního tvaru ([obrázek „d“](#)). Krystaly měly často menší fazetky lichoběžníkového tvaru ([obrázky „b,c“](#)), které vypadaly jako úzké hladké plošky otupující hrany mezi fazetami {100} a {111}.

U řezných nástrojů z polykrystalických materiálů obsahujících diamantová zrna může při funkci dojít k degradaci diamantu v důsledku nárůstu teploty. Při teplotách nad 700 °C dochází ke grafitizaci diamantových zrn, přičemž se tvoří oxid uhličitý (CO<sub>2</sub>) a oxid uhelnatý (CO). Ve vakuu nebyla při teplotách pod 1500 °C zjištěna žádná grafitizace. V polykrystalických a vícefázových strukturách má přítomnost kovové pojivové fáze a modifikátorů významný vliv na grafitizaci po hranicích diamant-kov, zvláště v případech, kdy materiál obsahuje kobalt, nikl nebo železo. Takováto degradace výrazně zhoršuje vlastnosti diamantových zrn (snížení pevnosti a odolnosti proti opotřebení), což samozřejmě negativně ovlivní i vlastnosti celého nástroje. Příklad relativního poklesu pevnosti diamantových zrn SDA 100 (De Beers), zrnitost 40/50 (US mesh), ve třech různých matricích - čistý kobalt, slinutý karbid WC+Co (obsah 25 hm.% Co) a železo+bronz (obsah 20 hm.% bronzu o složení 80 hm.% Cu a 20 hm.% Sn) - je uveden na [obrázku<sup>142</sup>](#).

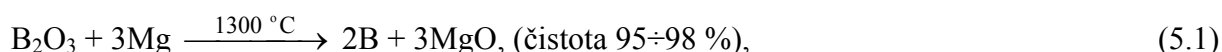
Dalším problémem polykrystalického tělesa, tvořeného diamantovými zrny a kovovou pojivovou maticí obsahující Co nebo Ni, je rozdílná délková [roztažnost<sup>142</sup>](#) abrazivních zrn a matrice. Podobný problém vzniká i u tělesa, u kterého je na podkladu ze slinutého karbidu uložena [vrstva<sup>142</sup>](#) polykrystalického diamantu. Na základě praktických zkoušek byly pro polykrystalické materiály Syndite firmy De Beers (připájené na ocelovém tělese) stanoveny oblasti [spolehlivé funkce<sup>142</sup>](#) v závislosti na teplotě a době funkce. Polykrystalické materiály s [nekovovými pojivy<sup>89</sup>](#) (např. Syndax 3 firmy De Beers) mají vyšší teplotní stabilitu a výše uvedené problémy se u nich nevyskytují.



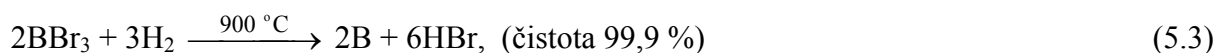
## 5.2. KUBICKÝ NITRID BORU

Základní prvky **bor** (atomové číslo  $Z=5$ , relativní atomová hmotnost  $A_r=10,811$ ) a **dusík** ( $Z=7$ ,  $A_r=14,006$ ), ze kterých je složen kubický nitrid boru, sousedí v periodické tabulce prvků s uhlíkem ( $Z=6$ ,  $A_r=12,011$ ), bor zleva, dusík zprava. Bor patří mezi polokovové prvky s vysokým bodem tání i varu. V nepříliš vysoké čistotě byl izolován roku 1808 sirem Humphry Davyem, Gay-Lusacem a L. J. Thénardem a teprve roku 1824 ho Jakob Berzelius označil za samotný prvek.<sup>242</sup> Pojmenování „boron“, které mu dal Davy má vyjadřovat zdroj (borax - látka známá již ve středověku a využívána ve sklářském průmyslu) a podobnost s uhlíkem - *bor(ax+carb)on=boron*.<sup>230,232</sup>

V zemské kůře se vyskytuje výhradně v boritanových minerálech nebo borosilikátech (borax -  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , colemanit -  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , kernit -  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sassolin -  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).<sup>230</sup> Vyrábí se redukcí kovů.<sup>232</sup>



redukcí těkavých sloučenin vodíkem:<sup>232</sup>



nebo tepelným rozkladem boranů a halogenidů.<sup>232</sup>

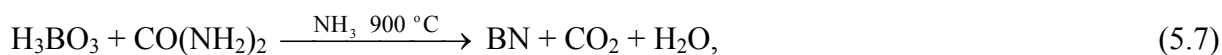


Nitrid boru (nitrid boritý, BN) vykazuje mnoho podobností s grafitem. Má hexagonální strukturu, je bílý, měkký (vhodný jako mazací materiál), elektricky nevodivý, termicky stálý a málo reaktivní. Od grafitu se liší pouze barvou (grafit je černý) a elektrickými vlastnostmi (grafit je elektricky vodivý).

Syntéza nitridu boru je provázána mimořádnými technickými obtížemi. Laboratorně se nitrid boru ve vyhovující čistotě připravuje tavením boraxu s chloridem amonným.<sup>232</sup>



tavením kyseliny borité s močovinou.<sup>232</sup>



nebo reakcí boridu chloritého a amoniaku:<sup>232</sup>



Hexagonální nitrid boru má vrstevnatou strukturu podobnou grafitu ([obr.1](#)<sup>77,78</sup>, [obr.2](#)<sup>79</sup>). V šestiúhelníkových [voštinových vrstvách](#)<sup>232</sup> jsou atomy boru a atomy dusíku spojeny kovalentní vazbou.<sup>203</sup> Šestiúhelníky jsou v jednotlivých vrstvách [řazeny](#)<sup>203</sup> jeden nad druhým tak, že pod a nad každým atomem B (resp. N) leží atom N (resp. B) sousední vrstvy, takže atomy boru a dusíku se střídají po vertikále. Na rozdíl od tohoto uspořádání jsou u grafitu jednotlivé vrstvy posunuty vůči sobě tak, že vrcholy šestiúhelníků jedné vrstvy se nacházejí nad středem šestiúhelníku sousední vrstvy. Vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami (333 pm)<sup>4,207</sup> je o něco menší než vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami atomů uhlíku u grafitu.

Uvnitř každé vrstvy je atom boru svázán se třemi sousedícími atomy dusíku homopolární vazbou. Mezi jednotlivými vrstvami působí pouze slabé van der Waalsovy síly, proto

mohou být od sebe snadno odděleny. Na obrázku<sup>203</sup> je zleva doprava uvedena přeměna hexagonální mřížky na kubickou v počátečním a pokročilejším stadiu. Je vidět, jak se tvoří homopolární vazby mezi atomy boru dané vrstvy a atomy dusíku dvou sousedících vrstev. Poslední obrázek vpravo ukazuje konečnou kubickou mřížku (obr.1<sup>232</sup>, obr.2<sup>3</sup>) s velmi těsným uspořádáním vrstev, kde každý atom B (resp. N) je připojen ke čtyřem atomům N (resp. B) jako vrchol čtyřboké mřížky.

Kubický nitrid boru byl vyroben až po objevu, že hexagonální forma může být při vysokých teplotách a tlacích (hodnoty jsou prakticky stejné jako při přeměně grafitu na diamant) transformována na kubickou, který učinil R. H. Wentorf jr. (rok 1957, General Electric Company, USA).<sup>364</sup> Má mnohem nižší tepelnou vodivost než diamant, hodnoty součinitele délkové roztažnosti v rozsahu teplot 430÷1160 °C jsou o něco vyšší než u diamantu. Je extrémně stabilní na vzduchu, v dusíkové atmosféře a ve vakuu - aby došlo k nějakým změnám musí teplota přesahovat 1400÷1550 °C. Je to výrazný rozdíl ve srovnání s diamantem, u kterého se v přítomnosti kyslíku tvoří na povrchu grafitový povlak již při teplotě 650 °C. Mřížková konstanta KNB ( $0,3615 \pm 0,0001$  nm, při teplotě 25 °C) i minimální meziatomová vzdálenost (0,156 nm) jsou o něco větší než u diamantu.

Pro posouzení stabilní oblasti vzniku KNB je obecně přijímán rovnovážný diagram<sup>142</sup> s rovnovážnou přímkou mezi NB a KNB. Pro přeměnu NB → KNB jsou rovněž potřebná rozpouštědla/katalyzátory (alkalické kovy nebo jejich nitridy/boridy, např. Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>, AlN, AlB<sub>2</sub>, alkalické zeminy, směs Al-Mg). Směs 40%Al+60%Mg např. snižuje teplotu a tlak z původních >1600 °C a 5,5÷8,0 GPa na hodnoty 1460 °C a 4,5 GPa (přičemž jsou vytvářeny dobře vyvinuté krystaly KNB).<sup>142</sup>

Podle Demazeaua<sup>49</sup> existují dva HPHT postupy výroby kubického nitridu boru. Jeden využívá statický tlak (přímá přeměna h-BN na c-BN při velmi vysokých tlacích a teplotách za přítomnosti různých tavidel - viz tab.5.6, vhodný pro průmyslovou syntézu) a druhý dynamický tlak (rázové vlny). U prvního postupu tavidla (prekurzory) obvykle napomáhají tvorbě eutektické fáze, která obsahuje nitrid boru nebo intermediální chemické sloučeniny, rozdíly v rozpustnosti mezi h-BN a c-BN řídí nukleaci a růst krystalů. Hlavním cílem je dosáhnout velké rychlosti přeměny a získat kvalitní krystaly větší než 100 μm.

Tab.5.6 Tavidla pro výrobu KNB<sup>49</sup>

Skupina	Materiál
a1	Li, Mg, Ca
a2	Li <sub>3</sub> N, Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
a3	Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , Sr <sub>3</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , Ba <sub>3</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
a4	Mg <sub>3</sub> NF <sub>3</sub> , Ca <sub>2</sub> NF, Ca <sub>3</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> +xLiF, Mg <sub>3</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> +xLiF
b1	H <sub>2</sub> O
b2	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> B <sub>5</sub> O <sub>8</sub>
c	NaF, LiBF <sub>4</sub> , MgF <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> F, Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> , (NH <sub>4</sub> )SiF <sub>6</sub>
d1	Si, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
d2	AlN
d3	Sb, Sn, Pb, různé slitiny

## 6. LITERATURA

1. AKAISHI, M., YAMAOKA, S. Crystallization of diamond from C-O-H fluids under high-pressure and high-temperature conditions. *Journal of Crystal Growth*. 209 (2000). pp. 999-1003. ISSN 0022-0248.
2. ANDERSSON, K.M. *Aqueous Processing of WC-Co Powders*. Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology, Department of Chemistry, Surface Chemistry. Stockholm, 2004. 78 p. ISBN 91-7283-714-4. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn\\_%20nbn\\_se\\_kth\\_diva-3725-2\\_fulltext.pdf%20-](http://www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn_%20nbn_se_kth_diva-3725-2_fulltext.pdf%20-)>.
3. ASAHI DIAMOND INDUSTRIAL, Co, Ltd. Tokyo, Japan. *Diamond & CBD Wheels*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.asahidia.co.jp/pdf/B07.pdf>>.
4. BARÁNEK, I. *Rezné materiály pre rýchlostné, tvrdé a suché obrábanie*. Vydavateľstvo TnUAD. Trenčín, Slovensko. 2004. 111 s. ISBN 80-8075-013-0.
5. BARTHELMY, D. *Mineralogy Database*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://webmineral.com/>>.
6. BAUER, H.-D., ARNOLD, B., BARTSCH, K., RENNEKAMP, R., LEONHARDT, A. Manufacturing and structure investigation of TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-multilayers. *NanoStructured Materials*. Vol.11, No.8, 1999. pp. 1101-1109. ISSN 0965-9773.
7. BELI BASE COMPANY. České Budějovice. *Ruční a strojové opracování tlakových od-litků*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.belibase.cz/index.php?l1=fotogalerie&l2=omilani>>.
8. BERGER, M., LARSSON, M., HOGMARK, S. Evaluation of magnetron-sputtered TiB<sub>2</sub> intended for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*. 124 (2000). pp. 253-261. ISSN 0257-8972.
9. BERNDT, Ch.C. *Materials Production for Thermal Spray Processes*. Materials Science and Engineering, Stony Brook University. Stony Brook, New York, USA. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://eng.jcu.edu.au/Staff/Profiles/chris-berndt/Berndt/Papers/1992%20BERNDT%20Materials%20C&R.pdf>>.
10. BOCK, A., ZEILER, B. Production and characterization of ultrafine WC powders. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 20 (2002). pp. 23-30. ISSN 0263-4368.
11. BOLOGHINI, S., MARI, D., VIATTE, T., BENOIT, W. Fracture toughness of TiCN-WC-Co cermets with graded composition. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 19 (2001). pp. 285-292. ISSN 0263-4368.
12. BÖHLERIT GmbH & Co. KG. Kapfenberg, Austria. *Tool Holders And Indexable Inserts For Milling*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.bohler.com.tr/2005/images/frezelemeeng.pdf>>.
13. BÖHLERIT GmbH & Co. KG. Kapfenberg, Austria. *Tool Holders And Indexable Inserts For Turning*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.bohler.com.tr/2005/images/tornalamaeng.pdf>>.
14. BÖHLERIT GmbH & Co. KG. Kapfenberg, Austria. *Tungsten Carbide - Finished and Semifinished Products*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://bo.edv-paier.at/pages/downloads/PdfFiles/HM\\_Rohlinge\\_DE1.pdf](http://bo.edv-paier.at/pages/downloads/PdfFiles/HM_Rohlinge_DE1.pdf)>.
15. BORZDOV, J., PALYANOV, J., KUPRIYANOV, I., GUSEV, V., KHOKHRYAKOV, A., SOKOL, A., EFREMOV, A. HPHT synthesis of diamond with high nitrogen content from an Fe<sub>3</sub>N-C system. *Diamond and Related Materials*. 11 (2002). pp. 1863-1870. ISSN 0925-9635.
16. BROOKES, K.J.A. *World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials*. Sixth Edition. Hertfordshire, United Kingdom: International Carbide Data, 1996. 211 + 531 p. ISBN 0 9508995 4 2.

17. BROOKES, K.J.A. News. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 19 (2001). pp. 217-234. ISSN 0263-4368.
18. BROOKES, K.J.A. News. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 20 (2002). pp. 151-167. ISSN 0263-4368.
19. BROOKES, K.J.A. News. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 20 (2002). pp. 409-427. ISSN 0263-4368.
20. BROOKES, K.J.A. News. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 21 (2003). pp. 81-103. ISSN 0263-4368.
21. BROOKES, K.J.A. Coatings expert teaches hardmetal sinterers what nanosize really means. *Metal Powder Report*. April 2001. pp. 16-18.
22. BULL., S. *Coating Processes*. Newcastle University. Newcastle, United Kingdom. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.staff.ncl.ac.uk/s.j.bull/SENNotes.html>>.
23. BUNSHAH, R.F. et al. *Handbook of Hard Coatings*. Norwich, New York, USA: Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC. 2001. 550 p. ISBN 0-8155-1438-7.
24. CAI, K.F., McLACHLAN, D.S., AXEN, N., MANYATSA, R. Preparation, microstructures and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composites. *Ceramics International*. 28 (2002). pp. 217-222. ISSN 0272-8842.
25. CARVALHO, N.J.M. *Low Friction and Wear Resistant Coatings - Microstructure and Mechanical Properties*. PhD Thesis. University of Groningen. Nederland. 2001. 147 p. ISBN 90 367 1378 1. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/2001/n.j.m.carvalho/thesis.pdf>>.
26. *CBN grade for machining of hardened steels. Sintered CBN MB8025*. Mitsubishi Materials Corporation, Tokyo, Japan. New Products. LJ400G. 2001.10.R(1C).
27. CEMECON AG. Würselen, Germany. *Break-through by synergy: Multilayer-diamond coatings for materials with difficult cutting properties*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.cemecon.com/produkte/diamultilayer2.php>>.
28. CERAMTEC NORTH AMERICA CORPORATION. Laurens, South Carolina, USA. *Ceramic Inserts*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www2.ceramtec.com/PDF/SPK/Ceramic\\_Inserts.pdf](http://www2.ceramtec.com/PDF/SPK/Ceramic_Inserts.pdf)>.
29. CERAMTEC NORTH AMERICA CORPORATION. Laurens, South Carolina, USA. *CeramTec North America Corporation Material Selection Guide*. 2003. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www2.ceramtec.com/pdf/materials\\_catalog.pdf](http://www2.ceramtec.com/pdf/materials_catalog.pdf)>.
30. CERAMTEC NORTH AMERICA CORPORATION. Laurens, South Carolina, USA. *Cermet Inserts*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www2.ceramtec.com/PDF/SPK/Cermet\\_Inserts.pdf](http://www2.ceramtec.com/PDF/SPK/Cermet_Inserts.pdf)>.
31. CERAMTEC NORTH AMERICA CORPORATION. Laurens, South Carolina, USA. *SPK Milling Tools*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www2.ceramtec.com/PDF/SPK/SPK\\_Milling.pdf](http://www2.ceramtec.com/PDF/SPK/SPK_Milling.pdf)>.
32. CERAMTEC NORTH AMERICA CORPORATION. Laurens, South Carolina, USA. *WURBON® (CBN) Inserts*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www2.ceramtec.com/PDF/SPK/Wurbon.pdf>>.
33. CERATIZIT SA. Mamer, Luxemburg. *Cermets*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.ceratizit.com/downloads/pdf/pdf\\_pas\\_ctg\\_tur\\_cer-cermet\\_en.pdf](http://www.ceratizit.com/downloads/pdf/pdf_pas_ctg_tur_cer-cermet_en.pdf)>.
34. CERATIZIT SA. Mamer, Luxemburg. *Hard metals for precision tools*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.ceratizit.com/downloads/pdf/pdf\\_pas\\_rod-precision\\_tools\\_en.pdf](http://www.ceratizit.com/downloads/pdf/pdf_pas_rod-precision_tools_en.pdf)>.
35. COATS, D.L. *WC-Co Fracture Surfaces for a Matrix of Binder Content and Particle Sizes*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.danielcoats.com/Office/WC-CO.htm>>.

36. COLUMBIA UNIVERSITY, New York, USA. *Introduction to laser machining of composites (II)*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.mrl.columbia.edu/ntm/level2/ch05/html/12c05s02.html>.
37. CSELLE, T. Coating for Tooling - Quo Vadis 2005? In *Proceedings of the 3rd International Conference Coatings and Layers*. Keynote lecture. 7. - 8. October 2004, Rožnov pod Radhoštěm.
38. CSELLE, T. With High Performance Machining and Flexible Coating, Go into the New Economy. Keynote Paper. In *Proceedings of the Gorham Conference - Cutting tools and Machining System*,. May 21-23, 2001, Atlanta, USA.
39. CSELLE, T., HOLUBÁŘ, P. Driving forces of today's manufacturing technology. In *Sborník odborné konference "Frézování III"*. VUT-FSI, Ústav strojírenské technologie ve spolupráci s PRAMET TOOLS, s.r.o. Šumperk a ZPS - Frézovací nástroje, a.s., Zlín. Brno, 15. a 16.10.2003. ISBN 80-214-2436-2, s.33-60.
40. ČESÁNEK, J. *Vývojové trendy a nasazení řezné keramiky*. Studijní podpory. ZČU Plzeň, Fakulta strojní, Katedra technologie obrábění. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.fst.zcu.cz/akreditace/STUDIJNI%20PODPORY/priklady%20studijnich%20podpor/KTO/>.
41. ČSN ISO 513. *Klasifikace a použití tvrdých řezných materiálů k obrábění kovů určeným ostřím - Označování skupin a podskupin použití*. Český normalizační institut. Praha. 02/2006.
42. ČVUT PRAHA - Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Katedra fyzikální elektroniky. *Plazma a nové materiály*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www-troja.fjfi.cvut.cz/~drska/edu/webfyz/plazma/plazma.htm#np>.
43. DANG, V.H. *Počítačová podpora pro efektivní využití nových nástrojových materiálů*. Disertační práce. VUT-FSI, Ústav strojírenské technologie, Brno, 2000.
44. DARLING, R.B. EE-527: *MicroFabrication - Physical Vapor Deposition*. University of Washington. Department of Electrical Engineering. Seattle, Washington, USA. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.ee.washington.edu/research/microtech/cam/PROCESSES/PDF%20FILES/PysicalVaporDeposition.pdf>.
45. DE BEERS. Johannesburg, South Africa. *Diamonds*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.debeersgroup.com/debeersweb/Diamond+Journey/Diamond+Gallery/Diamonds/>.
46. DE PABLOS, A., OSENDI, M.I., MIRANZO, P. Correlation between microstructure and toughness of hot pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics seeded with β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles. *Ceramics International*. 29 (2003). pp. 757-764. ISSN 0272-8842.
47. DEARNLEY, P.A., SCHELLEWALD, M., DAM, K.L. Characterisation and wear response of metal-boride coated WC-Co. *Wear*. 259 (2005). pp. 861-869. ISSN 0043-1648.
48. DEEPHI., B. *A Report on Development of Superhard Nanocomposite Coatings by Unbalanced Magnetron Sputtering Process*. Birla Institute of Technology and Science. Pilani, Rajasthan, India. June 2005. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://nal-ir.nal.res.in/1129/01/reportdepthi.pdf>.
49. DEMAZEAU, G. Growth of cubic boron nitride by chemical vapor deposition and high-pressure high-temperature synthesis. *Diamond and Related Materials*. 2 (1993). pp. 197-200. ISSN 0925-9635.
50. D'EVELYN, M.P. *Industrial Diamond*. Report Number 2001CRD026. GE Research & Development Center. Schenectady, New York, USA. March 2001. 31 p.



51. D'EVELYN, M.P., ZGONC, K. *Elastic Properties of Polycrystalline Cubic Boron Nitride and Diamond by Dynamic Resonance Measurements*. GE Research & Development Center. Technical Information Series, Class 1, 97CRD030. March 1997. 10 p.
52. DIAMOND INNOVATIONS. Worthington, Ohio, USA. *BZN\* Compacts Tool Blanks and Inserts*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.abrasivesnet.com/en/product/mbs/bzn/index.htm>.
53. DIAMOND INNOVATIONS. Worthington, Ohio, USA. *Compax\* Diamond Tool Blanks for Machining*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.abrasivesnet.com/en/product/mbs/compax/index.htm>.
54. DOGAN, C.P., HAWK, J.A. Role of composition and microstructure in the abrasive wear of high-alumina ceramics. *Wear*. 225-229 (1999). pp. 1050-1058. ISSN 0043-1648.
55. DUTTA, A.K., CHATTOPADHYAYA, A.B., RAY K.K. Progressive flank wear and machining performance of silver toughened alumina cutting tool inserts. *Wear*. Article in press, (2006). ISSN 0043-1648.
56. DUTTA, A.K., NARASIAH, N., CHATTOPADHYAYA, A.B., RAY, K.K. The load dependence of hardness in alumina-silver composites. *Ceramics International*. 27 (2001). pp. 407-413. ISSN 0272-8842.
57. DYNAMIC-CERAMIC LTD. Crewe, England. *Corrosion Resistance*. [online]. Dostupné na World Wide Web: [http://www.dynacer.com/corrosion\\_resistance.htm](http://www.dynacer.com/corrosion_resistance.htm).
58. DYNAMIC-CERAMIC LTD. Crewe, England. *Dynalox® Alumina Ceramics*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.dynacer.com/PDF/dynaloxproperties.pdf>.
59. DYNAMIC-CERAMIC LTD. Crewe, England. *Non Oxide Ceramics*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.dynacer.com/PDF/nonoxideproperties.pdf>.
60. DYNAMIC-CERAMIC LTD. Crewe, England. *Technox® Zirconia Ceramics*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.dynacer.com/PDF/technoxproperties.pdf>.
61. ELEMENT SIX BV. Cuijk, Netherlands. *Amborite DCN 450*. [online]. Dostupné na World Wide Web: [http://www.e6.com/e6/uploaded\\_files/525\\_en.pdf](http://www.e6.com/e6/uploaded_files/525_en.pdf).
62. EPMA - European Powder Metallurgy Association. Shrewsbury, England. *Powder Metallurgy of Hardmetals - Lecture Series*. EPMA, July 1995. s. Přel. z: Pulvermetallurgie der Hartmetalle. Fachverband Pulvermetallurgie. Hagen, Germany. 525 p.
63. ERKENS, G., CREMER, R., HAMOUDI, T., RAMBADT, S., WIRTH, I., BOUZAKIS, K.-D. About the high ionization pulsing of supernitrides (H.I.P.<sup>TM</sup>), the next generation of hard coatings. In Proceedings of the „1st International Conference on Manufacturing Engineering ICMEN and EUREKA Partnering Event“. Sani, Halkidiki, Greece, 3-4 October 2002. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.ocp.tudelft.nl/pto/research/conferences/Proceedings/Icmen2002/ICMEN2002/ICME.pdf>.
64. ETTMAYER, P., KOLASKA, H., LENGAUER, W., DREYERT K. Ti(C,N) Cermets - Metallurgy and Properties. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 13 (1995). pp. 343-351. ISSN 0263-4368.
65. EUROTUNGSTENE METAL POWDERS - ERAMET GROUP. Grenoble. France. *Technical data sheet CO6004*. [online]. Dostupné na World Wide Web: [http://www.eurotungstene.com/cobalt\\_powders.asp](http://www.eurotungstene.com/cobalt_powders.asp).
66. EUROTUNGSTENE METAL POWDERS - ERAMET GROUP. Grenoble. France. *Technical data sheet CO6104/CO6124*. [online]. Dostupné na World Wide Web: [http://www.eurotungstene.com/cobalt\\_powders.asp](http://www.eurotungstene.com/cobalt_powders.asp).
67. EZUGWU, E.O. Chapter 2 - Manufacturing methods of ceramic cutting tools. *Key Engineering Materials*. 96 (1994). pp. 19-32.

68. FELBA, J., RIEDEL, K.P., KRULL, P., POBOL, I.L., WOHLFAHRT, H. Electron beam activated brazing of cubic boron nitride to tungsten carbide cutting tools. *Vacuum*. 62 (2001). pp. 171-180. ISSN 0042-207X.
69. FERRO-CERAMIC GRINDING INC. Wakefield, Massachusetts, USA. *Ceramic Properties Tables*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.ferroc ceramic.com/quart\\_table.htm](http://www.ferroc ceramic.com/quart_table.htm)>.
70. FORTULAN, C.A., de SOUZA, D.P.F. Microstructural Evolution of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composite and its Correlation with Electrical Conductivity. *Materials Research*. Vol. 2, No. 3, 1999. pp. 205-210. ISSN 0884-2914.
71. FRYKHOLM R. *Development of composition gradients in cemented carbides*. Thesis for the degree of doctor of philosophy. Department of Experimental Physics Chalmers University of Technology and Göteborg University, Göteborg, Sweden, 2001. 46 p. ISBN 91-7291-097-6.
72. FRYKHOLM, R., ANDRÉN, H.-O. Development of the microstructure during gradient sintering of a cemented carbide. *Materials Chemistry and Physics*. 67 (2001). pp. 203-208. ISSN 0254-0584.
73. FRYKHOLM, R., EKROTH, M., JANSSON, B., ANDRÉN, H.-O., ÅGREN, J. Effect of cubic phase composition on gradient zone formation in cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 19 (2001). pp. 527-538. ISSN 0263-4368.
74. FRYKHOLM, R., JANSSON, B., ANDRÉN, H.O. The influence of carbon content on formation of carbo-nitride free surface layers in cemented carbides. *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*. 20/2002. pp. 345-353. ISSN 0263-4368.
75. GARNIER, V., FANTOZZI, G., NGUYEN, D., DUBOIS, J., THOLLET, G. Influence of SiC whisker morphology and nature of SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface on thermomechanical properties of SiC reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 25 (2005). pp. 3485-3493. ISSN 0955-2219.
76. GE ADVANCED CERAMICS. USA. *Boron Nitride Powder - A Review*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.advceramics.com/geac/downloads/documents/81505.pdf>>.
77. GE ADVANCED CERAMICS. USA. *Boron Nitride Powder Grade AC6069*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.advceramics.com/geac/downloads/documents/81519.pdf>>.
78. GE ADVANCED CERAMICS. USA. *Boron Nitride Powder Grades HCP, HCPH, HCPL and AC6004*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.advceramics.com/geac/downloads/documents/81511.pdf>>.
79. GE ADVANCED CERAMICS. USA. *New - Boron Nitride Powder NX Grades*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.advceramics.com/geac/downloads/documents/81515.pdf>>.
80. GILLE, G., SZESNY, B., DREYER, K., van den BERG, H., SCHMIDT, J., GESTRICH, T., LEITNER, G. Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 20 (2002). pp. 3-22. ISSN 0263-4368.
81. GORDON, J.P. *Chapter Eight - Introduction and Background on Transition Metal Carbides*. The Gordon Family Website. Brighton, Massachusetts, USA. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.ropine.com/chapter8.html>>.
82. GREENLEAF CORPORATION. Saegertown, Pennsylvania, USA. *WG-300*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.greenleafcorporation.com/images/PDF/WG-300.pdf>>.

83. GROVES, J.F. *Directed Vapor Deposition*. Ph.D. Dissertation. University of Virginia, School of Engineering and Applied Science, IPML Laboratory. Charlottesville, Virginia, USA. 1998. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.ipm.virginia.edu/process/PVD/Pubs/thesis5/>.
84. GRUNA, P. *Nové metody povlakování řezných nástrojů*. Diplomová práce v oboru „Strojírenská technologie - obrábění“. Brno: VUT-FSI, Ústav strojírenské technologie. 2006. 87 s.
85. HANTEK, T. *Supertvrdé řezné materiály a jejich efektivní využití*. Diplomová práce v oboru „Strojírenská technologie - obrábění“. Brno: VUT-FSI, Ústav strojírenské technologie. 2006. 87 s.
86. HARIS DIVISION INDUSTRIAL DIAMOND. *Cubic Boron Nitride*. Prague, Czech Republic. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.harisdiamond.com/catalogs.html>.
87. HARLOFF, J. *Beschichtung von Hartmetallen nach dem CVD-Verfahren*. Institut für Werkstofftechnik Technische Universität Berlin. Berlin, Deutschland. 1991/92. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://staff.ub.tu-berlin.de/~harloff/resint/engmat/cvdpro.pdf>.
88. HARRIS, S.G., DOYLE, E.D., VLASVELD, A.C. AUDY, J., LONG, J.M., QUICK, D. Influence of chromium content on the dry machining performance of cathodic arc evaporated TiAlN coatings. *Wear*. 254 (2003). pp. 185-194. ISSN 0043-1648.
89. HARRIS, T.K., BROOKES, E.J., DANIEL, R. Comparison of the creep properties of single crystal and polycrystalline diamond cutting tool materials. *Diamond and Related Materials*. 10 (2001). pp. 755-759. ISSN 0925-963.
90. HEGEMAN, J.B.J.W. De HOSSON, J.Th.M., de WITH, G. Grinding of WC-Co hardmetals. *Wear*. 248 (2001). pp. 187-196. ISSN 0043-1648.
91. HOFMANN, P. Obrábění zasucha - ano, či ne? (2. část). *MM - Průmyslové spektrum*. 2/2001. s. 8-10. ISSN 1212-2572.
92. HOLUBÁŘ, P., JANČA, J., VEPŘEK, S. *Development and Industrialization of Novel Superhard Nanocrystalline Composite Wear-Protection Coatings*. NATO Science for Peace Programme - Final Report, 2003. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.ch.tum.de/cam/nato/FinalNato.pdf>.
93. HOLUBAR, P., JILEK, M., SIMA, M. Present and possible future applications of superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 133-134 (2000). pp. 145-151. ISSN 0257-8972.
94. HOLUBÁŘ, P., ŠÍMA, M., ZINDULKA, O. Technologie úprav nástrojů před a po povlakování. *MM - Průmyslové spektrum*. 9/2005. s. 70-72. ISSN 1212-2572.
95. HOLZSCHUH, H. Deposition of Ti-B-N (single and multilayer) and Zr-B-N coatings by chemical vapor deposition techniques on cutting tools. *Thin Solid Films*. 469-470 (2004). pp. 92-98. ISSN 0040-6090.
96. HRUBÝ. *Vlastnosti prvků*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://home.worldonline.cz/~cz382002/>.
97. HUMÁR, A. *Slinuté karbidy a řezná keramika pro obrábění*. 1. vydání. Brno: CCB spol. s r.o., 1995. 265 s. ISBN 80- 85825-10-4.
98. HUMÁR, A. Slinuté karbidy - progresivní řezné materiály. *MM - Průmyslové spektrum*. 4/1998, ISSN 1212-2572, s.6-10.
99. HUMÁR, A. Nové typy povlakovaných břitových destiček. *MM - Průmyslové spektrum*. 4/1998, ISSN 1212-2572, s.18.)
100. HUMÁR, A. Cermety - řezné materiály pro speciální aplikace. *MM - Průmyslové spektrum*. 5/1998, ISSN 1212-2572, s.57-59.

101. HUMÁR, A. Současný stav a očekávaný vývoj v oboru řezných nástrojů. *Technický týdeník - Časopis pro průmysl, vědu a obchod.* č.49/1998, s.5 (první část), č.50/1998, s.5 (dokončení).
102. HUMÁR, A. Řezné nástroje na přelomu tisíciletí. In *Sborník pracovních - obchodního semináře technologů a výrobců nářadí II se zahraniční účastí.* VUT-FS, Ústav strojírenské technologie, únor 1999, s.5-10.
103. HUMÁR, A. Nové typy a materiály vyměnitelných břitových destiček. In *Sborník „Progresivní strojírenské technologie a materiály - Sekce I.: Strojírenská technologie“*, vydaný v rámci doprovodného programu veletrhu strojírenských technologií MACH 2002. Praha, 14.-15.5.2002, s.7-14.
104. HUMÁR, A. Trendy vývoje materiálů pro řezné nástroje. In *Sborník odborné konference "Frézování III"*. VUT-FSI, Ústav strojírenské technologie ve spolupráci s PRAMET TOOLS, s.r.o. Šumperk a ZPS - Frézovací nástroje, a.s., Zlín. Brno, 15. a 16.10.2003. ISBN 80-214-2436-2, s.5-14.
105. HUMÁR, A. Nové povlaky a povlakovací metody pro řezné nástroje. In *Proceedings of the 3rd International Tools Conference, ITC 2003.* UTB Zlín, Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství, 21.-22.5.2003, ISBN 80-7318-135-5.
106. HUMÁR, A., DANG, V.H. Advanced methodologies for the optimum use of a new cutting tool materials. In *Proceedings of the 2nd International Conference "Development of Metal Cutting DMC 98"*. Katedra strojárskiej metalurgie a technológie Strojníckej fakulty TU Košice, Slovensko, 1.-2.7.1998, pp.CZ19-CZ23.
107. HUMÁR, A., DANG, V.H. Supertvrde nástrojové materiály. *MM - Průmyslové spektrum.* (1.část), 10/1999, s.48-49; 2.část, 11/1999, s.70-71; 3.část, 12/1999, ISSN 1212-2572, s.54-55.
108. HUMÁR, A., DANG, V.H. Moderní metody povlakování slinutých karbidů. In *Proceedings of the 2nd International Tools Conference, ITC 2001*. UTB Zlín, Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství, 19.-20.6.2001, ISBN 80-7318-008-1, s.45-50.
109. HUMÁR, A., DANG, V.H. Trendy v povlakování slinutých karbidů. *MM - Průmyslové spektrum.* 7,8/2001, ISSN 1212-2572, s.43-45.
110. HUMÁR, A., PÍŠKA, M. Materiály pro řezné nástroje. *MM Průmyslové spektrum - Speciální vydání.* Září 2004. ISSN 1212-2572., s. 84-96.
111. HUMÁR, A., SEDLÁČEK, J. Materiály pro řezné nástroje. In *Proceedings of the 5th International Tools Conference, ITC 2006.* UTB Zlín, Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství, 5.-6.9.2006, ISBN 80-7318-448-56.
112. CHANG-AN, W., YONG, H., HONGXIANG, Z. The Effect of Whisker Orientation in SiC Whisker-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramic Matrix Composites. *Journal of the European Ceramic Society.* 19 (1999). pp. 1903-1909. ISSN 0955-2219.
113. CHAO, S., LIU, N., YUAN, Y., HAN, C., XU, Y., SHI, M., FENG, J. Microstructure and mechanical properties of ultrafine Ti(CN)-based cermets fabricated from nano/submicron starting powders. *Ceramics International.* 31 (2005). pp. 851-862. ISSN 0272-8842.
114. CHOI, H.-J., LEE, J.-G. Stacking faults in silicon carbide whiskers. *Ceramics International.* 26 (2000). pp. 7-12. ISSN 0272-8842.
115. CHOU, Y.K., EVANS, C.J., BARASH, M. Experimental investigation on cubic boron nitride turning of hardened AISI 52100 steel. *Journal of Materials Processing Technology.* 134 (2003). pp. 1-9. ISSN 0924-0136.
116. ISCAR. Iscar ČR s.r.o. *Katalogy Iscar.* [CD disk]. Září 2002.
117. IONBOND AG. Otten, Switzerland. *CVD Coatings for Machining Applications.* [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.ionbond.com/pix/files/coatingCvdMachining2.pdf>.



118. IONBOND AG. Otten, Switzerland. *PVD Coatings for Machining Applications*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.ionbond.com/pix/files/coatingPvdMachining2.pdf>.
119. JAROENWORALUCK, A., YAMAMOTO, T., IKUHARA, Y., SAKUMA, T. Segregation of vanadium at the WC/Co interface in VC-doped WC-Co. *Journal of Materials Research*. Vol. 13, No. 9, Sep. 1998. pp. 2450-2452. ISSN 0884-2914.
120. JEON, E.T., JOARDAR, J., KANG, S. Microstructure and tribo-mechanical properties of ultrafine Ti(CN) cermets. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 20 (2002). pp. 207-211. ISSN 0263-4368.
121. JIANG, D.L., HUANG, Z.R. SiC Whiskers and Particles Reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Matrix Composites and N<sub>2</sub>-HIP Post-Treatment. *Key Engineering Materials*. 159-160 (1999), pp. 379-386.
122. JÍLEK, M., HOLUBÁŘ, P., CSELLE, T., MORSTEIN, M. Nová průmyslová technologie povlakování. *MM - Průmyslové spektrum*. 4/2003. s. 48-49. ISSN 1212-2572.
123. JIQIAO, L., BAIYUN, H. Particle size characterization of ultrafine tungsten powder. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 19 (2001). pp. 89-99. ISSN 0263-4368.
124. JOHNSON, M. Solid Film Lubricants: A Practical Guide. *Machinery Lubrication*. March - April 2006. pp. 26-32. [online]. Dostupné na World Wide Web: [http://www.machinerylubrication.com/article\\_detail.asp?articleid=861&relatedbookgroup=Lubrication](http://www.machinerylubrication.com/article_detail.asp?articleid=861&relatedbookgroup=Lubrication).
125. JONES, M.I., HIRAO, K., HYUGA, H., YAMAUCHI, Y., KANZAKI, S. Wear properties of Y- $\alpha/\beta$  composite sialon Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 23 (2003). pp. 1743-1750. ISSN 0955-2219.
126. KALPAKJIAN, SCHMID. *Manufacturing Engineering and Technology*. Chapter 21, Cutting-Tool Materials and Cutting Fluids. Prentice-Hall 2001. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.ajou.ac.kr/~powder/files/8-b-Cutting-Materials.pdf>.
127. KATBI, K. Thin is in for tool coatings. *American Machinist*. October 1999. pp. 116,118.
128. KENNAMETAL Inc. Latrobe, Pennsylvania, USA. *Widia - Turning - Milling - Drilling - Systems*. [online]. Dostupné na World Wide Web: [http://www.widia.com/widia/en/pdf/Widia\\_ESP\\_INCH\\_complete.pdf](http://www.widia.com/widia/en/pdf/Widia_ESP_INCH_complete.pdf).
129. KIRILENKO, O. *Structural Evolution of Ammonium Paratungstate During Thermal Decomposition*. PhD work. Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin. Germany. February 2005. [online]. Dostupné na World Wide Web: [http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2005/980/pdf/kirilenko\\_olga.pdf](http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2005/980/pdf/kirilenko_olga.pdf).
130. KOBE STEEL LTD. Machinery & Engineering Company, Industrial Machinery Div. Advanced Products & Technologies Dept. Japan. *HIP Q & A*. [online]. Dostupné na World Wide Web: [http://www.kobelco.co.jp/p109/05/p164\\_6e.htm](http://www.kobelco.co.jp/p109/05/p164_6e.htm).
131. KOLASKA, H. et al. *Powder Metallurgy of Hardmetals*. Lecture Series. Education & Training. European Powder Metallurgy Association. Shrewsbury. England. July 1995.
132. KORLOY Inc. Seoul, Korea. *Korloy Cutting Tools*. [online]. Dostupné na World Wide Web: [http://www.korloy.com/eng/e\\_mainF.html](http://www.korloy.com/eng/e_mainF.html).
133. KRISHNAMURTHY, R., SIVASANKARAN, V. Chapter 8 - Machining of cast iron with advanced ceramic tools. *Key Engineering Materials*. 96 (1994). pp. 221-253.
134. KRÍŽ, A. *Nové trendy vývoje tenkých vrstev vytvořených PVD a CVD technologií v aplikaci na řezné nástroje*. Habilitační přednáška. Západočeská univerzita v Plzni, ATeam - materiálový výzkum. [online]. Dostupné na World Wide Web: [http://www.benjamin.ic.cz/Habilitacni\\_prednaska.pdf](http://www.benjamin.ic.cz/Habilitacni_prednaska.pdf).



135. KRÍŽ, A. *Prášková metalurgie*. Západočeská univerzita v Plzni, ATeam - materiálový výzkum. [online]. Dostupné na World Wide Web: [http://www.ateam.ic.cz/praskova\\_metalurgie.pdf](http://www.ateam.ic.cz/praskova_metalurgie.pdf).
136. KRÍŽ, A. *Tenké vrstvy*. Západočeská univerzita v Plzni, ATeam - materiálový výzkum. [online]. Dostupné na World Wide Web: [http://www.ateam.ic.cz/tenke\\_vrstvy.pdf](http://www.ateam.ic.cz/tenke_vrstvy.pdf).
137. KYOCERA. Kyoto, Japan. *Innovative CVD coated carbides for steel machining CA5505/15/25*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://global.kyocera.com/prdct/tool/catalog/viewer/cp154.html>.
138. LANG, T a kol. *Rezná keramika*. TST - Koncernový projektový a inženýrsko - dodavatelský podnik INPRO Praha a Odborné informačné stredisko VUNAR, Nové Zámky, Slovensko, 1987.
139. LAY, S., HAMAR-THIBAUT, S., LACKNER, A. Location of VC in VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> co-doped WC-Co cermets by HREM and EELS. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 20 (2002). pp. 61-69. ISSN 0263-4368.
140. LÄMMLE, J. *Hardmetal in the toolmaker industry is a question of confidence*. Plansee TIZIT GmbH. Edition 1. January 1995.
141. LEEA, T.-C., JIANXIMB, D. Ultrasonic erosion of whisker-reinforced ceramic composites. *Ceramics International*. 27 (2001). pp. 755-760. ISSN 0272-8842.
142. LEICHTFRIED, G., SAUTHOFF, G., SPRIGGS, G.E. *Refractory, Hard and Intermetallic Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2002. 267 p. ISBN 3-540-42961-1.
143. LENGAUER, W., DREYER, K. Functionally graded hardmetals. *Journal of Alloys and Compounds*. 338 (2002). pp. 194-212. ISSN 0925-8388.
144. LENGAUER, W., DREYER, K. Tailoring hardness and toughness gradients in functional gradient hardmetals (FGHMs). *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 24 (2006). pp. 155-161. ISSN 0263-4368.
145. LI, X.S. Ceramic cutting tools - an introduction. *Key Engineering Materials*. Vol. 96. 1994. pp. 1-18.
146. LIANG, Z.Z., KANDA, H., JIA, X, MA, H.A., ZHU, P.W., GUAH, Q-F., ZANG, C.Y. Synthesis of diamond with high nitrogen concentration from powder catalyst-C-additive NaN<sub>3</sub> by HPHT. *Carbon*. 44 (2006). pp. 913-917. ISSN 0008-6215.
147. LIEW, W.Y.H., NGOI, B.K.A., LU, Y.G. Wear characteristics of PCBN tools in the ultra-precision machining of stainless steel at low speeds. *Wear*. 254 (2003). pp. 265-277. ISSN 0043-1648.
148. LIN, G.Y., LEI, T.C. Microstructure, Mechanical Properties and Thermal Shock Behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>+SiCw Composites. *Ceramics International*. 24 (1998). pp. 313-326. ISSN 0272-8842.
149. LIU, H., DANDY, D.S. *Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent development*. Department of Chemical Engineering, Colorado State University. Fort Collins, Colorado, USA. [online]. Dostupné na World Wide Web: <http://navier.engr.colostate.edu/pubs/DRM1-Full.pdf>.
150. LIU, N., CHAO, S., JUANY, X. Effects of TiC/TiN addition on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine grade Ti (C, N)-Ni cermets. *Journal of the European Ceramic Society*. Article in press, (2006). ISSN 0955-2219.
151. LIU, Z.-J., LIU, Z.-K., McNERNY, C., MEHROTRA, P., INSPEKTOR, A. Investigations of the bonding layer in commercial CVD coated cemented carbide inserts. *Surface and Coatings Technology*. 198 (2005). pp. 161-164. ISSN 0257-8972.
152. LUGSCHEIDER, E., KNOTEK, O., ZIMMERMANN, H., HELLMANN, S. Investigation of the mechanical and structural properties of Ti-Hf-C-N arc PVD coatings. *Surface and Coatings Technology*. 116-119 (1999). pp. 239-243. ISSN 0257-8972.

153. MALLIKA, K., KOMANDURI, R. Diamond coatings on cemented tungsten carbide tools by low-pressure microwave CVD. *Wear*. 224 (1999). pp. 245-266. ISSN 0043-1648.
154. MATTOX, D.M. Vacuum Deposition Processes. *Product Finishing Online*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.pfonline.com/articles/069901.html>>.
155. MITSUBISHI MATERIALS. Hyongo, Japan. *CVD coated grade for turning of steels UE series*. Tool News B038G. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.mitsubishicarbide.com/mmc/en/product/catalog/grade.htm>>.
156. MITSUBISHI MATERIALS. Hyongo, Japan. *Miracle high precision ball nose end mills*. Tools News B004G. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.mitsubishicarbide.com/mmc/en/product/pdf/b/b004g\\_miracle\\_nova\\_4c\\_200408.pdf](http://www.mitsubishicarbide.com/mmc/en/product/pdf/b/b004g_miracle_nova_4c_200408.pdf)>.
157. MONTEVERDE, F., MEDRI, V., BELLOSI, A. Microstructure of hot-pressed Ti(C,N)-based cermets. *Journal of the European Ceramic Society*. 22 (2002). pp.2587-2593. ISSN 0955-2219.
158. MUROTANI, T., HIROSE, H., SASAKI, T., OKAZAKI, K. Study on stress measurement of PVD-coating layer. *Thin Solid Films*. 377-378 (2000). pp. 617-620. ISSN 0040-6090.
159. MUSIL, J. Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 125 (2000). pp. 322-330. ISSN 0257-8972.
160. NAKAO, W., ONO, M., LEE, S.-K., TAKAHASHI, K., ANDO, K. Critical crack-healing condition for SiC whisker reinforced alumina under stress. *Journal of the European Ceramic Society*. 25 (2005). pp. 3649-3655. ISSN 0955-2219.
161. NATIONAL CENTER FOR ELECTRON MICROSCOPY. Berkeley, California, USA. *High Resolution Results*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://ncem.lbl.gov/frames/oam.htm>>.
162. NAVAL RESEARCH LABORATORY. Materials Science and Technology Division, Center for Computational Materials Science. Washington DC, USA. *Crystall Lattice Structures*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/bh.s.png>>.
163. NAVAL RESEARCH LABORATORY. Materials Science and Technology Division, Center for Computational Materials Science. Washington DC, USA. *Crystall Lattice Structures*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.jmol/bh.html>>.
164. NIPPON TUNGSTEN COMPANY Ltd. Japan. Technical information. *Application of HIP technology*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.nittan.co.jp/english/tech/et01.htm>>.
165. NIST (National Institute of Standards and Technology), Ceramics Division. Gaithersburg, Maryland, USA. NIST Property Data Summaries. *Sintered Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.ceramics.nist.gov/srd/summary/scdaos.htm>>.
166. OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. Oak Ridge, Tennessee, USA. *Advanced Industrial Materials (AIM) Program*. Annual Progress Report. FY 1998. May 1999. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.ms.ornl.gov/programs/energyeff/aim/annual/98Sec1ann.pdf>>.
167. OC OERLIKON BALZERS COATING AG. Balzers, Liechtenstein. *BALINIT® coatings*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.oerlikon.com/ecomaXL/index.php?site=COATING\\_SERVICES\\_EN\\_balinit\\_coatings](http://www.oerlikon.com/ecomaXL/index.php?site=COATING_SERVICES_EN_balinit_coatings)>.

168. OM GROUP. Cleveland, Ohio, USA. *How to process OMG submicron tungsten carbide powders*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.omgi.com/>>.
169. PALYANOV, J., BORZDOV, J., KUPRIYANOV, I., GUSEV, V., KHOKHRYAKOV, A., SOKOL, A. High-pressure synthesis and characterization of diamond from a sulfur-carbon system. *Diamond and Related Materials*. 10 (2001). pp. 2145-2152. ISSN 0925-9635.
170. PARK, J.-K., LEE, W.-S., BAIK, Y.-J., CHAE, K.-SW. Diamond and Related Materials 12 (2003). pp. 1657-1662. The pronounced grain size refinement at the edge position of the diamond-coated WC-Co inserts under microwave plasma with negative bias. *Diamond and Related Materials*. 12 (2003). pp. 1657-1662. ISSN 0925-9635.
171. PARK, K.T., RICHARDS-BABB, M., FREUND, M.S., WEISS, J., KLIER, K. Surface Structure of Single-Crystal MoS<sub>2</sub>(0002) and Cs/MoS<sub>2</sub>(0002) by X-ray Photoelectron Diffraction. *J. Phys. Chem.* 100 (1996). pp. 10739-10745.
172. PATTERSON INDUSTRIES (CANADA) Ltd., Toronto, Canada. *Ball & Pebble Mills*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.pattersonindustries.com/7a\\_pics.html](http://www.pattersonindustries.com/7a_pics.html)>.
173. *PCD tipped ISO inserts*. ABRASIVE TECHNOLOGY LTD. London, United Kingdom. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.abrasive-tech.com/Pages/literature.html>>.
174. PERERA MERCADO, Y.A. *Diamond-like carbon and ceramic materials as protective coatings grown by pulsed laser deposition*. Dissertation. Aachen, Germany: Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule. 2004. 110 p. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=973452684&dok\\_var=d1&dok\\_ext=pdf&filename=973452684.pdf](http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=973452684&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=973452684.pdf)>.
175. PETER, S., RICHTER, F., TABERSKY, R., KÖNIG, U. Optical emission spectroscopy of a PCVD process used for the deposition of TiN on cemented carbides. *Thin Solid Films*. 377-378 (2000). pp. 430-435. ISSN 0040-6090.
176. PIERSON, H.O. *Handbook of Refractory carbides and Nitrides*. Westwood, New Jersey, USA: Noyes Publications. 1996. 340 p. ISBN 0-8155-1392-5.
177. PÍŠKA, M.- HUMÁR, A.: Testování PVD povlaků na rychlořezných vrtácích. *MM - Průmyslové spektrum*. (1. část), 10/2001, ISSN 1212-2572, s.58-61. (2. část), 11/2001, ISSN 1212-2572, s.61-63.
178. PÍŠKA, M., HUMÁR, A. Testování řezivosti nových nástrojových materiálů. *MM Průmyslové spektrum - Speciální vydání*. Zář 2004. ISSN 1212-2572., s. 98-110.
179. PLATIT AG. Grenchen, Switzerland. *Coating Guide 2006*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.platit.com/download/CoatingGuide2006.pdf>>.
180. PLATIT AG. Grenchen, Switzerland. *Modular Dedicated Coating*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.platit.com/download/catalogue\\_ev28\\_preview.pdf](http://www.platit.com/download/catalogue_ev28_preview.pdf)>.
181. POLCAR, T., KUBART, T., NOVÁK, R., KOPECKÝ, L., ŠIROKÝ, P. Comparison of tribological behaviour of TiN, TiCN and CrN at elevated temperatures. *Surface and Coatings Technology*. 193 (2005). pp. 192-199. ISSN 0257-8972.
182. PRAMET TOOLS, s.r.o. Šumperk, ČR. *Frézování*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.abarth.cz/novypramet/download/katalog/frezy2006.zip>>.
183. PRAMET TOOLS, s.r.o. Šumperk, ČR. *Soustružení*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.abarth.cz/novypramet/download/katalog/s2006.zip>>.
184. PRAMET TOOLS, s.r.o. Šumperk, ČR. *Vrtání*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.abarth.cz/novypramet/download/katalog/v2006\\_cz.zip](http://www.abarth.cz/novypramet/download/katalog/v2006_cz.zip)>.
185. PTÁČEK, L. a kol. *Nauka o materiálu I. 2*. opravené a rozšířené vydání, Brno: Akademické nakladatelství CERM s.r.o., 2003. 516 s. ISBN 80-7204-283-1.

186. PYRAMID ALLOYS, INC. Corpus Christi, Texas, USA. *The History of Tungsten*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://pyramidalloys.com/al00002.htm>>.
187. QIAN, M.A., LIM, L.C. On the disappearance of Mo<sub>2</sub>C during low-temperature sintering of Ti(C,N)-Mo<sub>2</sub>C-Ni cermets. *Journal of Materials Science*. 34 (1999). pp. 3677-3684. ISSN 0022-2461.
188. REINHART, G., MILBERG, J. *Werkzeugmaschinen I - Werkzeuge und Schneidstoffe*. TU München. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.iwb.tum.de/>>.
189. RIXECKER, G. *Nanocrystalline Ceramics Produced by Sintering*. Max Planck Institute for Metals Research and Institute of Nonmetallic Inorganic Materials. University of Stuttgart. Stuttgart, Germany. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.imprs-am.mpg.de/nanoschool2004/lectures-I/Rixecker\\_IMPRS.pdf#search=%22%20%22Georg%20Rixecker%22%20filetype%3Apdf%22](http://www.imprs-am.mpg.de/nanoschool2004/lectures-I/Rixecker_IMPRS.pdf#search=%22%20%22Georg%20Rixecker%22%20filetype%3Apdf%22)>.
190. ROLANDER, U., WEINL, G., ZWINKELS, M. Effect of Ta on structure and mechanical properties of (Ti,Ta,W)(C,N)-Co cermets. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 19 (2001). pp. 325-328. ISSN 0263-4368.
191. SACHDEV, H. Comparative aspects of the homogeneous degradation of c-BN and diamond. *Diamond and Related Materials*. 10 (2001). pp. 1390-1397. ISSN 0925-9635.
192. SAINT-GOBAIN ADVANCED CERAMICS, s.r.o. Turnov. Česká republika. Výrobky. Přesné obrábění. *Fyzikálně-mechanické vlastnosti materiálů*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.sgac-turnov.cz/index.php?content=240&lang=cs>>.
193. SANDVIK AB - SANDVIK CZ s.r.o. *Příručka obrábění - Kniha pro praktiky*. Přel. M. Kudela. 1. vyd. Praha: Scientia, s. r. o., 1997. 857 s. Přel. z: *Modern Metal Cutting - A Practical Handbook*. ISBN 91-97 22 99-4-6.
194. SANDVIK AB, Sandviken, Sweden. *Can Tooling - Documentation*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.hardmaterials.sandvik.com>>.
195. SANDVIK AB, Sandviken, Sweden. *Drawing Die Nibs - Documentation*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.hardmaterials.sandvik.com>>.
196. SANDVIK AB, Sandviken, Sweden. *Rods - Documentation*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.hardmaterials.sandvik.com>>.
197. SANDVIK AB, Sandviken, Sweden. *Saw tips, Strips & Inserts - Documentation*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.hardmaterials.sandvik.com>>.
198. SECO TOOLS AB. Fagersta, Sweden. *Turning - Selector*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.secotools.com/upload/north\\_america/usa/pdf/turning/Turning2004\\_Wipers\\_46.pdf](http://www.secotools.com/upload/north_america/usa/pdf/turning/Turning2004_Wipers_46.pdf)>.
199. SEHNAL, M. *Povlakované slinuté karbidy a jejich efektivní využití*. Diplomová práce v oboru „Strojírenská technologie - obrábění“. Brno: VUT-FSI, Ústav strojírenské technologie. 2006. 82 s.
200. SETSUHARA, Y., KUMAGAI, M., SUZUKI, M., SUZUKI, T., MIYAKE, S. Properties of cubic boron nitride films with buffer layer control for stress relaxation using ion-beam-assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*. 116-119 (1999). pp. 100-107. ISSN 0257-8972.
201. SCHNEIDER, J., RICHTER, G. Neue Entwicklungen und Anwendungen bei Schneidkeramik. *Werkzeugtechnik*. (132) 1999. No.4. pp. 71-75.
202. SCHULZ, H., DÖRR, J., RASS, I.J., SCHULZE, M., LEYENDECKER, T., ERKENS, G. Performance of oxide PVD-coatings in dry cutting operations. *Surface and Coatings Technology*. 146-147 (2001). pp. 480-485. ISSN 0257-8972.



203. SIBONA, G.J., SCHREIBER, S., HOPPE, R.H.W., STRITZKER, B., REVNIC, A. Numerical simulation of the production processes of layered materials. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 6 (2003). pp. 71-76. ISSN 1369-8001.
204. SINGH, J. *Multilayer Ceramic/Metaloid Coatings by Ion Beam-Assisted, Electron Beam Physical Vapor (EB-PVD) Deposition*. Applied Research Laboratory, Pennsylvania State University. State College, Pennsylvania, USA. 1997. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.p2pays.org/ref/26/25287.pdf>>.
205. SOMMER, M., SCHUBERT, W.-D., ZOBETZ, E., WARBICHLER, P. On the formation of very large WC crystals during sintering of ultrafine WC-Co alloys. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 20 (2002). pp. 41-50. ISSN 0263-4368.
206. SPRIGGS, G.E. A History of Fine Grained Hardmetal. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 13 (1995). pp. 241-255. ISSN 0263-4368.
207. *Stručný přehled chemie prvků*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://maturita.uffs.net/>>.
208. STRATAMET INCORPORATED. Fremont, California, USA. Material Properties. *Advanced Ceramics materials*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.stratamet.com/page10.html>>.
209. SUMITOMO ELECTRIC HARDMETAL CORP. Hyogo, Japan. *Tool Materials*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.sei.co.jp/RandD/itami/e-tool/toolmaterials.html>>.
210. SUN, J., ZHANG, F., SHEN, J. Characterizations of ball-milled nanocrystalline WC-Co composite powders and subsequently rapid hot pressing sintered cermets. *Materials Letters*. 57 (2003). pp. 3140-3148. ISSN 0167-577X.
211. SWEDISH CERAMIC INSTITUTE - SCI. About Ceramics. Material Data. *Material Properties*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.keram.se/eng/material\\_data.htm](http://www.keram.se/eng/material_data.htm)>.
212. SZAFRAN, M., BOBRYK, E., KUKLA, D., OLSZYNA, A. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites intended for the edges of cutting tools. *Ceramics International*. 26 (2000). pp. 579-582. ISSN 0272-8842.
213. TANG, C.J., NEVES, A.J., FERNANDES, A.J.S., Influence of nucleation density on film quality, growth rate and morphology of thick CVD diamond films. *Diamond and Related Materials*. 12 (2003). pp. 1488-1494. ISSN 0925-9635.
214. TEKELI, S. High temperature ductility and cavitation behaviour of hot isostatically pressed (HIP) ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite containing 40 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Ceramics International*. 29 (2003). pp. 169-174. ISSN 0272-8842.
215. THAYER SCHOOL OF ENGINEERING AT DARTMOUTH COLLEGE. Hanover, New Hampshire, USA. *Vapor Deposition Techniques*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://engineering.dartmouth.edu/other/microeng/courses/es194/student/jiaying/sem/I.html>>.
216. TUAN, W.H., CHEN, R.Z., WANG, T.C., CHENG, C.H., KUO, P.S. Mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 22 (2002). pp. 2827-2833. ISSN 0955-2219.
217. ULTRAMET. Pacoima, California, USA. *Ultra-Refractory Carbides*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.ultramet.com/carbide.htm>>.
218. UNIVERSITY of ARIZONA. Materials Science and Engineering Department. Tucson, Arizona, USA. *Tungsten carbide*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://aml.arizona.edu/classes/mse222/1998/wc/main.htm>>.
219. UNIVERSITY OF OXFORD - DEPARTMENT OF MATERIALS, Strong Solids Group. Oxford, United Kingdom. *Traditional Ceramics*. [online]. Dostupné na World



- Wide Web: <<http://www-srggroup.materials.ox.ac.uk/lectures/introceram/4examples.pdf>>.
220. UPADHYAYA, G.S. *Cemented Tungsten Carbides - Production, Properties, and Testing*. Westwood, New Jersey, USA: Noyes Publications. 1998. 403 p. ISBN 0-8155-1417-4.
  221. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral commodity summaries 2000*. U.S. Department of the Interior., U.S. USA. 2000. pp. 52-53, 168-169, 178-183. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2000/mcs2000.pdf>>.
  222. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral commodity summaries 2001*. U.S. Department of the Interior., U.S. Government Printing Office. Washington, DC, USA. 2001. pp. 48-49, 164-165, 174-179. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2003/mcs2001.pdf>>.
  223. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral commodity summaries 2002*. U.S. Department of the Interior., U.S. Government Printing Office. Washington, DC, USA. 2002. pp. 50-51, 166-167, 176-181. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2004/mcs2002.pdf>>.
  224. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral commodity summaries 2003*. U.S. Department of the Interior., U.S. Government Printing Office. Washington, DC, USA. 2003. pp. 52-53, 168-169, 178-183. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2005/mcs2003.pdf>>.
  225. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral commodity summaries 2004*. U.S. Department of the Interior., U.S. Government Printing Office. Washington, DC, USA. 2004. pp. 50-51, 166-167, 176-181. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2006/mcs2004.pdf>>.
  226. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral commodity summaries 2005*. U.S. Department of the Interior., U.S. Government Printing Office. Washington, DC, USA. 2005. pp. 50-51, 166-167, 176-181. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2007/mcs2005.pdf>>.
  227. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral commodity summaries 2006*. U.S. Department of the Interior., U.S. Government Printing Office. Washington, DC, USA. 2006. pp. 52-53, 168-169, 178-183. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2008/mcs2006.pdf>>.
  228. VALTER, J., VYSKOČIL, J. Plazmové povlakování (1. část). *MM - Průmyslové spektrum*. 5/2000. s. 18-19. ISSN 1212-2572.
  229. VICENZI, B., RISSO, L., CALZAVARINI, Z. High performance milling and gear hobbing by means of cermet tools with a tough (Ti,W,Ta)(C,N)-Co,Ni,W composition. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 19 (2001). pp. 11-16. ISSN 0263-4368.
  230. VŠCHT Praha, Ústav anorganické chemie. *13. skupina*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.vscht.cz/ach/pub/13sk.ppt>>.
  231. VŠCHT Praha, Ústav anorganické chemie. *14. skupina*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.vscht.cz/ach/pub/14sk.ppt>>.
  232. VŠCHT Praha, Ústav anorganické chemie. *Bor*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.vscht.cz/ach/pub/Boron.ppt>>.
  233. VŠCHT Praha, Ústav anorganické chemie. *Přechodové kovy*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.vscht.cz/ach/pub/DaF-kovy.ppt>>.
  234. VŠCHT Praha, Ústav anorganické chemie. *Přechodové kovy*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.vscht.cz/ach/pub/DFMetals.ppt>>.

235. VŠCHT Praha, Ústav anorganické chemie. *Struktura pevných látek*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.vscht.cz/ach/pub/CrystBond-VdW.ppt>>.
236. VŠCHT Praha, Ústav anorganické chemie. *Uhlík a křemík*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.vscht.cz/ach/pub/C-Si.ppt>>.
237. VYSKOČIL, J. Plazmové povlakování (2. část). *MM - Průmyslové spektrum*. 6/2000. s. 36-37. ISSN 1212-2572.
238. WALTER CZ s.r.o. Kuřim, ČR. Nástroje ze slinutého karbidu. Katalog. 407 367-292. 11/99. 752 s.
239. WANG, Y., AKAISHI, M., YAMAOKA, S. Diamond formation from graphite in the presence of anhydrous and hydrous magnesium sulfate at high pressures and high temperatures. *Diamond and Related Materials*. 8 (1999). pp. 73-77. ISSN 0925-9635.
240. WEILAND, F. Cerametal S.à.r.l., eine Spitzenadresse nicht nur in Europa Hartmetall und Hartmetallwerkzeuge auf und mit Welt-Niveau. *Revue Technique Luxembourgeoise*. 2/1996. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.aliai.lu/alai/rt/rt19962a.htm>>.
241. WHITNEY, E.D. *Ceramic Cutting Tools - Materials, Development and Performance*. Noyes Publications. Park Ridge, New Jersey, USA. 1994. 357 p. ISBN 0-8155-1355-0. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=241>>.
242. WIKIPEDIE. Otevřená encyklopedie. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.wikipedia.org/>>.
243. WEISSMANTEL, S., WEISSE, G. Characterization of ion-assisted pulsed laser deposited cubic boron nitride films. *Thin Solid Films*. 355-356 (1999). pp. 256-262. ISSN 0040-6090.
244. WOHLHAUPTER PRÄZISIONSWERKZEUGE. Frickenhausen. Bundesrepublik Deutschland. *Carbide grades*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.wohlhaupter.de/daten/Kataloge/90100/w\\_schneidstoffe.pdf](http://www.wohlhaupter.de/daten/Kataloge/90100/w_schneidstoffe.pdf)>.
245. WOLFRAM BERGBAU - UND HÜTTEN GmbH Nfg. KG. St. Martin. Austria. *Common Properties - Tungsten Carbide*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.wolfram.at/wolfram\\_at/wEnglisch/index.html](http://www.wolfram.at/wolfram_at/wEnglisch/index.html)>.
246. WOOD, R.J.K., WHEELER, D.W., LEJEAU, D.C., MELLOR, B.G. Sand erosion performance of CVD boron carbide coated tungsten carbide. *Wear*. 233-235 (1999). pp. 134-150. ISSN 0043-1648.
247. XIANG, J., XIE, Z., HUANG, Y., XIAO, H. Synthesis of Ti(C,N) ultrafine powders by carbothermal reduction of TiO<sub>2</sub> derived from sol-gel process. *Journal of the European Ceramic Society*. 20 (2000). pp. 933-938. ISSN 0955-2219.
248. XU, C., AI, X., HUANG, C. Fabrication and performance of an advanced ceramic tool material. *Wear*. 249 (2001). pp. 503-508. ISSN 0043-1648.
249. YAMAMOTO, K., KEUNECKE, M., BEWILOGUA, K. Deposition of well adhering cBN films up to 2 μm thickness by B-C-N gradient layer system. *Thin Solid Films*. 377-378 (2000). pp. 331-339. ISSN 0040-6090.
250. YANG, J., SEKINO, T., NIIHARA, K. Effect of grain growth and measurement on fracture toughness of silicon nitride ceramics. *Journal of Materials Science*. 34 (1999). pp. 5543-5548. ISSN 0022-2461.
251. YAO, Z., STIGLICH, J.T., SUDARSHAN, T.S. *Nano-grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co)*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.matmod.com/Publications/armor\\_1.pdf](http://www.matmod.com/Publications/armor_1.pdf)>.
252. YASHAR, P.C., SPROUL, W.D. Nanometer scale multilayered hard coatings. *Vacuum*. 55 (1999). 179-190. ISSN 0042-207X.

253. YIN, L.-W., LI, M.-S., CUI, J.-J., BAI, Y.-J., XU, B., GONG, J.-H., HAO, Z.-Y. Planar defects and dislocations in HPHT as-grown diamond crystals. *Diamond and Related Materials*. 11 (2002). pp. 268-272. ISSN 0925-9635.
254. YU, S., MATSUMOTO, J. Synthesis of thick and high quality cubic boron nitride films by r.f. bias assisted d.c. jet plasma chemical vapor deposition. *Diamond and Related materials*. 13 (2004). pp. 1704-1708. ISSN 0925-9635.
255. ZACKRISSON, J., ANDRÉN, H.-O. Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W, Ta, Mo)(C, N)-(Co, Ni) cermets. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 17 (1999). pp. 265-273. ISSN 0263-4368.
256. ZACKRISSON, J., GROGGER, W., HOFER, F., ANDRÉN, H.-O. A comparison between quantitative EELS and APFIM microanalysis of carbonitride grains in cermets. *Ultramicroscopy*. 79 (1999). pp. 273-281. ISSN 0304-3991.
257. ZÄH, M., REINHART, G. *Grundlagen der Entwicklung und Produktion*. Vorlesungsskript, Wintersemester 04/05. TU München. [online]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.iwb.tum.de/img/iwb\\_/Mitarbeiter-ALT/clarke/GEP\\_Skript\\_iwb\\_Teil.pdf](http://www.iwb.tum.de/img/iwb_/Mitarbeiter-ALT/clarke/GEP_Skript_iwb_Teil.pdf)>.
258. ZOESTBERGEN, E. *X-ray analysis of protective coatings*. Ph.D. work. University of Groningen. Groningen, Netherlands. 2000. 145 p. ISBN 90 367 1327 7. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://dissertations.ub.rug.nl/faculties/science/2000/e.zoesterbergen/>>.
259. ZHANG, S. Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties. *Materials Science and Engineering*. A 163, 1993. pp. 141-148. ISSN 0921-5093.
260. ZHANG, X., FOX, V., RENEVIER, N.M., HAMPSHIRE, J., TEER, D.G. The *Advanced Low Friction High Wear Resistance MoST<sup>TM</sup> Coatings*. [online]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.teercoatings.co.uk/documents/Xiaoling1.pdf>>.
261. ZHANG, S., SUN, D., FU, Y., DU, H. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review. *Surface and Coatings Technology*. 167 (2003). pp. 113-119. ISSN 0257-8972.
262. ZHENG, Y., LIU, W., WANG, S., XIONG, W. Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets. *Ceramics International*. 30 (2004). pp. 2111-2115. ISSN 0272-8842.
263. ZHOU, R., FENG, Z., LIANG, Y., ZHENG, F., XIAN, Q. Reactions between SiC and sintering aids in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nanocomposites and their consequences. *Ceramics International*. 27 (2001). pp. 571-576. ISSN 0272-8842.
264. ZHU, S., MIZUNO, M., KAGAWA, Y. Creep behavior in SiC-whisker reinforced silicon nitride composite. *Journal of Materials Science*. 34 (1999). pp. 1799-1807. ISSN 0022-2461.
265. ZIEGLER, A., KISIELOWSKI, C., RITCHIE, R.O. Imaging of the crystal structure of silicon nitride at 0.8 Ångström resolution. *Acta Materialia*. 50 (2002). pp. 565-574.

## 7. PŘÍLOHY

### 7.1. SLINUTÉ KARBIDY FIRMY BÖHLERIT

Vlastnosti slinutých karbidů Böhlerit <sup>14</sup>

Aplikace	Označení výrobce	ISO	Složení [hm.%]			Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrdość [HV <sub>30</sub> ]	Pevnost v tlaku [MPa]	Pevnost v ohybu [MPa]	Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Součinitel délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]
			WC	TiC+TaC,NbC	Co							
Jemnozrné	HB10UF	K05-K15	94,0		6,0	14,75	2125	6100	3400	8,3	635	5
	HB20UF	K05-K20	92,0		8,0	14,60	2000	6000	3500	8,7	600	
	HB30UF	K15-K30	90,0		10,0	14,35	1875	5700	3600	9,0	585	5,5
	HB40UF	K20-K40	88,0		12,0	14,15	1775	5300		9,3	555	
	HB44UF					14,05	1725	5200	3500	10,2	550	
	HB50UF	K30-K45	85,0		15,0	13,85	1600	5100	3600	9,6	550	6
Submikrometrové	HB01F	K01-K05	93,0	2,0	5,0	14,95	2025	6200	2500	8,2	640	5
	HB03F	K01	97,0		3,0	15,20	2125	6800	2100	7,5	670	
	HB10F	K05-K15	94,0		6,0	14,85	1850	6000	3400	8,9	630	
	HB20F	K10-K20	92,5		7,5	14,65	1775	5900	3500	9,2	600	
	HB30F	K15-K30	90,0		10,0	14,40	1675	5600	3600	10,0	580	5,5
	HB40F	K20-K40	88,0		12,0	14,20	1550	5200		10,5	550	
	HB50F	K30-K45	85,0		15,0	13,90	1500	5100		11,0	545	6
Řezné nástroje	HB10	K10	94,0		6,0	14,85	1700	5700	2400	9,0	620	5
	HB20	K20	93,25	0,25	6,5		1550	5500	2600	9,6	630	
	HB30	K30	89,55	0,45	10,0	14,50	1375	5200	2700	13,7	600	5,5
	HB40	K40	87,55	0,45	12,0	14,25	1275	4800	3000	15,5	585	
	HB50	K50	84,55	0,45	15,0	14,00	1075	4400		21,1	550	6
	SB20	P15-P25	69,0	22,0	9,0	11,20	1550	5200	2000	9,3	540	
	LW225	P20-P40	72,7	17,3	10,0	12,55	1525	5100	2300	9,8	550	
	SB29		74,1	15,9		12,35	1525					
	SB30	P25-P30	69,0	21,0	11,60	1500	2500	2200	10,0	560		
	SB40	P35-P45	79,5	10,0	10,5	13,35		1400	2500		11,4	
	EB10	M10-M15	83,5	10,0	6,5	13,20	1600	5700	2200	9,5	620	
	EB15	M15-M20	81,8	10,7	7,5	13,25	1575	5600	10,5	600		
	EB30	M25-M35	79,5	10,0	10,5	13,35	1400	5100	2500	11,4	560	6
	EB40	M35-M45	82,8	5,0	12,2	13,70	1350	5000	2600	12,4	550	
	GB10	K20	93,25	0,25	6,5	14,85	1550	5500	9,6	630	5	
Tvářecí nástroje	GB15	K30	89,55	0,45	10,0	14,50	1375	5200	2700	13,7	600	5,5
	GB20	K40	87,55	0,45	12,0	14,25	1275	4800	15,5	585		
	GB30	K50	84,55	0,45	15,0	14,00	1100	4400	3000	21,0	550	6
	GB35		85,0			1025	4400			22,0		
	GB40		80,55	0,45	19,0	13,60	975	4000	2800	≥24,0	530	
	GB45		77,5		22,5	13,40	890	3600	2700		500	
	GB56		73,65	0,35	26,0	13,10	840	3200	490		6,5	
	BB01		94,0		6,0	14,95	1475	5600	2600		10,8	620
BB10		92,0		8,0	14,75	1275	5200	2500	14,5	600		
BB20		90,0		10,0	14,55	1300		2800	15,6	580		
BB40		87,0		13,0	14,20	1150	4500	2600	≥21,0	570		

**Aplikace podle ČSN ISO 513:** [Soustružení](#)  
[Frézování](#)

## 7.2. NÁSTROJOVÉ MATERIÁLY FIRMY CERAMTEC

### Vlastnosti keramických materiálů Ceramtec <sup>29</sup>

Charakteristika	85% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Označení výrobce	Rubalit <sup>®</sup> 702	614/698	Rubalit <sup>®</sup> A1896	Rubalit <sup>®</sup> 708S	975	Rubalit <sup>®</sup> 710
Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	3,55	3,70	3,71	3,78	3,90	3,90
Střední velikost zrna [μm]				3÷5		2
Tvrdość HV <sub>0,5</sub>	73	1200	1100		1700	
Modul pružnosti v tahu [GPa]		273	330	340	380	350
Modul pružnosti ve smyku [GPa]		128			131	
Poissonovo číslo [-]		0,24	0,23		0,30	
Pevnost v tahu [MPa]		172	330		172	
Pevnost v ohybu [MPa]	390	276			310	
Pevnost v tlaku [MPa]		2414	3400		2400	
Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]		2,7	4,0		4,0	
Koeficient délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ] pro rozsah teplot °C	20÷200	6,4	5,4	6,8	5,6	6,8
	20÷600	7,0	7,5	7,5	7,0	7,5
	20÷1000	7,8	8,0	8,3	8,0	8,5
Tepelná vodivost při 25 °C [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	16,0	35,2	24,0	24,0	35,4	28,0
Max. pracovní teplota [°C]	1350	1500	1450		1530	
Odolnost proti teplotním šokům [K]		200	200		225	

### Vlastnosti keramických materiálů Ceramtec <sup>29</sup>

Charakteristika	99,7% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,9% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	AlN	TiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Označení výrobce	Rubalit <sup>®</sup> A1999,5	433	950	Alunit <sup>®</sup>	192/193	SL 200 ST Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	3,88	4,00	4,40	3,33	4,00	3,21
Střední velikost zrna [μm]				4÷6		
Tvrdość HV <sub>0,5</sub>	1600	2000	1500		800	1650
Modul pružnosti v tahu [GPa]	350	400	289	320	228	305
Modul pružnosti ve smyku [GPa]		138	126		99	
Poissonovo číslo [-]	0,23	0,30	0,22		0,27	0,26
Pevnost v tahu [MPa]	380	241	414		51,6	750
Pevnost v ohybu [MPa]		414	680		137	
Pevnost v tlaku [MPa]	4000	2700	2890		688	3000
Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]	4,0	4,2	6,0		3,2	7,0
Koeficient délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ] pro rozsah teplot °C	20÷200	7,5	6,7	6,9	4,7	8,3
	20÷600	7,5	7,7	7,8	5,2	9,0
	20÷1000	8,5	8,2	8,3	5,6	9,0
Tepelná vodivost při 25 °C [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	30,0	37,0	15,0	180,0	11,9	21,0
Max. pracovní teplota [°C]	1400	1550	1500		1000	1300
Odolnost proti teplotním šokům [K]	150	225	25		330	

### Obecná doporučení pro frézování řeznou keramikou Ceramtec <sup>31</sup>

Materiál	Hrubování	Frézování na čisto	Jemné frézování
Šedé litiny	SL500	SL500/SH2	SH2
Tvárné litiny	SL500/SC60	SC7015	
Oceli R <sub>m</sub> < 1400 MPa	SC60		
Kalené oceli	---	WBN500 (SH2)	
Kalené šedé litiny	---	WBN100 (SH2)	



### 7.2.1. Základní charakteristiky cermetů <sup>30</sup>

SC15 - pro jemné soustružení ocelí (včetně korozivzdorných). Zejména pro pozitivní destičky s ostrým ostřím.

SC35 - pro všeobecné použití při dokončovacím soustružení ocelí (včetně korozivzdorných). Pro široký rozsah geometrií a utvařečů břitových destiček.

SC40 - pro zapichovací soustružení ocelí a šedých litin.

SC60 - pro dokončovací až lehce hrubovací frézování ocelí a tvárných litin.

SC7015 - cermet s povlakem  $Al_2O_3$  pro dokončovací a polohrubovací soustružení šedých litin a ocelí při zvýšených řezných rychlostech.

SC7035 - cermet s povlakem TiAlN pro široký rozsah soustružnických aplikací, od jemného dokončování do polohrubování. Hlavní aplikace - soustružení kalených a tepelně zpracovaných ocelí, doplňující aplikace - soustružení korozivzdorných ocelí a šedých litin.

SC8015 - speciální materiál s povlakem TiN kompletuje řadu vysoce výkonných destiček typu wiper. Tenký povlak zajišťuje zvýšenou trvanlivost nástroje a kvalitu obrobeného povrchu, při dosažení vysoké přesnosti a úzkých tolerancí, požadovaných při dokončovacím soustružení.

### 7.2.2. Základní charakteristiky řezné keramiky <sup>28</sup>

#### Oxidová keramika

SN60 - Osvědčený druh s nejvyšší odolností proti opotřebení a tvrdostí za tepla. Ideálně vhodný pro soustružení (plynulý řez) a zapichování šedých litin bez použití řezné kapaliny.

SN80 - Standardní druh pro hrubovací soustružení (plynulý řez) tvárných litin. Vysoká houževnatost kombinovaná s vysokou odolností proti opotřebení. Ideální pro vysoce výkonné soustružení šedých litin.

#### Směsná keramika

SH2 ( $Al_2O_3+TiC$ ) - v důsledku vysoce homogenní struktury se submikrometrickou zrnitostí nabízí zvýšené hodnoty mechanických a tepelných vlastností. Vynikající odolnost proti opotřebení a pevnost ostří, i za vysokých teplot. Vhodná pro jemné soustružení ocelí, válců z tvrzených litin a kalených ocelí, jemné dokončování šedých litin, přesné frézování šedých litin.

**Nitridová keramika** - Vysokorychlostní hrubovací soustružení, vyvrtávání a frézování šedých litin, i za nepříznivých podmínek (přerušovaný řez, měnící se šířka záběru ostří).

SL500 - tento druh je novým standardem pro lomovou houževnatost, stabilitu ostří a tvrdost za tepla. Keramika pro soustružení, vyvrtávání a frézování šedých litin v obzvláště širokém rozsahu aplikací, od hrubování po dokončování.

SL506 - pro vysoce výkonné řezání. Vysoká tvrdost bez nepříznivého ovlivnění pevnosti. Soustružení (zejména dokončování) šedých litin.

SL508 - zlepšená odolnost proti tvorbě hřbetní rýhy, pro obtížné řezné podmínky, schopná obrábět i při zvýšených hodnotách hřbetního opotřebení. Hrubovací soustružení šedých litin.

SL800R - gradientní struktura která zajišťuje vynikající houževnatost jádra a znatelné zvýšení tvrdosti povrchu. Pro hrubovací a střední obrábění.

### **Povlakovaná nitridová keramika**

SL550C - keramika na bázi nitridu křemíku, s multivrstvým povlakem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zvýšený výkon zejména při soustružení tvárných litin plynulým i přerušovaným řezem.

SL554C - Povlak TiN zvyšuje odolnost proti opotřebení. Vhodná pro plynulé i těžce přerušované obrábění šedých a tvárných litin.

### **7.2.3. Základní charakteristiky KNB** <sup>32</sup>

[WBN100](#) - Monolitní KNB, první volba pro hrubování a dokončování šedých litin, obrábění tvrzených šedých litin, slitin na bázi Ni a materiálů s tvrdými povlaky.

WBN500 - pro těžce přerušované obrábění kalených ocelí. Doplnující aplikace - obrábění ocelí vyrobených práškovou metalurgií a slinutých karbidů.

WBN550 - zvláště vhodný druh pro obrábění s použitím řezné kapaliny, obrábění kalených materiálů lehce přerušovaným nebo plynulým řezem, za nepříznivých podmínek, jakož i při nízkých a středních hodnotách  $v_c$  ( $120 \div 150 \text{ m min}^{-1}$ ).

WBN600 - první volba pro všeobecné soustružení kalených materiálů. Aplikací oblast - od plynulého až po středně přerušovaný řez, obrábění za sucha, i s použitím řezné kapaliny. Ideální řezná rychlost v rozsahu  $130 \div 170 \text{ m min}^{-1}$ .

[WBN650](#) - vysoce výkonný druh s dobrou odolností proti opotřebení a nízkou houževnatostí. Vzhledem k jemnozrnné struktuře vhodný pro aplikace s požadavky dobré kvality povrchu obrobené plochy a rozměrové přesnosti. Aplikace - soustružení kalených materiálů při vysokých řezných rychlostech ( $150 \div 210 \text{ m min}^{-1}$ ) a nepřerušované obrábění za stabilních podmínek.

WBN700 - břitové destičky s roubíkem, pro obrábění šedých a tvárných litin, ocelí vyrobených práškovou metalurgií a tvrzených šedých litin.

WBN750 - břitové destičky s roubíkem, pro dokončování šedých litin a obrábění ocelí vyrobených práškovou metalurgií.

### 7.3. NÁSTROJOVÉ MATERIÁLY FIRMY CERATIZIT

Složení a vlastnosti slinitých karbidů Ceratizit pro řezné nástroje <sup>34</sup>

Označení Ceratizit	ISO	Složení [hm. %]			Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Střední zrnitost [μm]	Tvrdost		Pevnost v ohybu [MPa]	Pevnost v tlaku [MPa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]
		WC	TiC/Ta(Nb)C	Co			[HV <sub>30</sub> ]	[HRA]				
B15S		94,0		6,0		3,0-5,0	1330		2150			
B30S		91,0		9,0			1210	88,7	2450	4200	630	18,56
B40S		88,0		12,0			1100	87,6	2600	4000	580	
CF-H25S		91,5		8,5		1,0	1600	92,1	2450	5600	630	10,20
CF-H40S		88,0		12,0		1,5	1380	90,4	2650	5000	600	12,00
CTF12A	K15	94,0		6,0	15,0	0,8-1,3	1630	92,1	2600			10,20
CTS18D	K20-K40	91,0		9,0	14,6	0,5-0,8	1590	91,9	3600			10,40
H10T	K10	94,2	0,3	5,5	14,8	1,0	1750	92,9	>1900	6000		
H20S		94,0		6,0		1,5-2,0	1615	92,2	>2000	5700	640	8,75
H20T	K20	93,2	0,8		14,7	1,0-2,0	1610		2000			
H20X	K15	94,0			14,9	0,8-1,3	1650		2200			
H30S		91,0		9,0		1,5-2,0	1470	91,3	2400	5400	620	10,08
H40T, H40S	K40	87,2	0,8	12,0	14,3		1370	90,0	>2500	5000	600	11,91
H50S		85,0		15,0		1,5	1225	88,9	2800	4500	570	15,20
HC10	K10	94,4		5,6	14,9	0,8-1,3	1730	92,7	2150			9,20
MG12	K05-K10	94,0		6,0	14,8		1790	93,0	3500			8,20
MG18	K20-K40	90,0		10,0	14,5	0,5-0,8	1660	92,3	3700			9,40
S22T	P20-P25	71,5	20,0	8,5	12,4	2,0-3,0	1575		1800	5200		
S36T	P30-P40	76,5	11,5	12,0	13,1	1,0-2,0	1390	90,5	>2200	5100		
S40T	P40	77,0	12,0	11,0	13,3	3,0	1420		2400	5000		
TSF10	K01-K10	94,0		6,0	14,9	0,5	2000		3300	6500		
TSF22	K10-K20	91,8		8,2	14,6	0,2-0,5	1930	93,7	4400			7,50
TSF44	K10-K30	87,6	0,4	12,0	14,1	0,4	1730	92,8	>4000			
TSM10	K05-K10	94,0		6,0	14,9		1850	93,5	>3300	6600		
TSM20	K10-K30	92,5		7,5	14,7	0,7	1720	92,8	>3500	6500	620	8,91
TSM30	K20-K40	90,0		10,0	14,5		1550	91,8	>3700	5900	590	9,49
TSM40		88,0		12,0			1460	91,2	3800	5400	580	10,03

Složení a vlastnosti slinitých karbidů Ceratizit pro drátové průvlaky

Označení		TD05	TD10	TD20	TD30	TD220
Složení	WC	92,7	91,2	>92,0	>89,0	>88,0
	TiC	1,0	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	TaC	1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
	Co	4,8	6,8	6,0	9,0	10,0
Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]		14,7	14,9	14,8	14,5	14,3
Střední velikost zrna [μm]		0,7	0,8	1 ÷ 2	1,0 ÷ 1,5	1
Tvrdost HV <sub>30</sub> [daN mm <sup>-2</sup> ]		1940	1730	1560	1450	1600
Všechny materiály jsou vyrobeny metodou HIP						

### Hodnocení zrnitosti slinutých karbidů Ceratizit <sup>34</sup>

Zrno [ $\mu\text{m}$ ]	Ceratizit	Česky
< 0,2	nano	nanometrické
0,2 ÷ 0,5	ultrafine	ultrajemné
0,5 ÷ 0,8	submicron	submikrometrové
0,8 ÷ 1,3	fine	jemné
1,3 ÷ 2,5	medium	střední
2,5 ÷ 6,0	coarse	hrubé
> 6,0	extra-coarse	zvlášť hrubé

#### 7.3.1. Označování řezných materiálů

01	02	03	04	05	06	07
<b>C</b>	<b>T</b>	<b>C</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>5</b>

01+02: výrobce - Ceratizit

03 - řezný materiál: W - nepovlakovaný SK

C - SK s CVD povlakem

P - SK s PVD povlakem

T - nepovlakovaný cermet

E - povlakovaný cermet

N - nitrid křemíku, nepovlakovaný

M - nitrid křemíku, povlakovaný

S - směsná keramika

D - polykrystalický diamant

B - Kubický nitrid boru

H - HSS vyrobená metodou práškové metalurgie

04 - hlavní aplikační oblast: 1 - oceli

2 - korozivzdorné oceli

3 - šedé litiny

4 - lehké a neželezné materiály, nekovové materiály

5 - superslitiny, titan

6 - tvrdé materiály

7 - bez specifikace aplikační oblasti

05 - metoda obrábění: 1 - soustružení

2 - frézování

3 - zapichování a upichování

4 - vrtání

5 - řezání závitů

6 - ostatní

06+07 - aplikační rozsah ISO 513 (např.: 05 - ISO k05/P05)

#### 7.3.2. Základní charakteristiky slinutých karbidů

##### Nepovlakované SK

H210T (K10) - 94% WC, 6% Co, zrnitost 0,7  $\mu\text{m}$ , tvrdost 1850 HV

H216/H10T (K15) - 94% WC, 6% Co, zrnitost 1,0  $\mu\text{m}$ , tvrdost 1630 HV

H216T (K15) - 94% WC, 6% Co, zrnitost 1  $\mu\text{m}$ , tvrdost 1630 HV

S40T (P40/M40) - 77% WC, 12% další karbidy, 11% Co, zrnitost 1÷2  $\mu\text{m}$ , tvrdost 1420 HV

TSM30 (K20) - 90% WC, 10% Co, zrnitost 0,7  $\mu\text{m}$ , tvrdost 1550 HV

U17T (M15/K15) - 94% WC, 6% Co, zrnitost 1,5  $\mu\text{m}$ , tvrdost 1570 HV

### **Povlakované SK**

AMZ (K10) - substrát 94% WC, 6% Co; PVD povlak TiAlN, tloušťka 2÷4  $\mu\text{m}$

CM40 (P40/M35) - substrát 77% WC, 12% další karbidy, 11% Co; PVD povlak TiAlN, tloušťka 2÷4  $\mu\text{m}$

CM45 (P45/M40) - substrát 90% WC, 10% Co, zrnitost 0,7  $\mu\text{m}$ ; PVD povlak TiAlN, tloušťka 2÷4  $\mu\text{m}$

CTC1435 (P35/M30/K20) - substrát 84% WC, 6,5% další karbidy, 9,5% Co, zrnitost 1÷2  $\mu\text{m}$ , tvrdost 1400 HV; CVD povlak TiN + Ti(C,N) + Ti(N,B) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti(C,N,B), tloušťka 6  $\mu\text{m}$

CTP1235 (P35/M30) - substrát 87% WC, 4% další karbidy, 9% Co, zrnitost 1,0-1,5  $\mu\text{m}$ , tvrdost 1510 HV; PVD povlak TiAlN, tloušťka 3÷4  $\mu\text{m}$

CTP1340 (P40/M35/K35) - substrát 91% WC, 9% Co, zrnitost 0,7÷1,0  $\mu\text{m}$ , tvrdost 1590 HV; PVD povlak TiAlN, tloušťka 3  $\mu\text{m}$

CTP2235 (P40/M40) - substrát 85,5% WC, 2% další karbidy, 12,5% Co, zrnitost 1  $\mu\text{m}$ , tvrdost 1380 HV; PVD povlak TiAlN, tloušťka 3÷4  $\mu\text{m}$

CTP2440 (P40/M35/K25) - substrát 84% WC, 6,5% další karbidy, 9,5% Co, zrnitost 1÷2  $\mu\text{m}$ , tvrdost 1400 HV; PVD povlak TiAlN, tloušťka 3÷5  $\mu\text{m}$

GM40 (P35/M30) - substrát 77% WC, 12% další karbidy, 11% Co, zrnitost 1÷2  $\mu\text{m}$ , tvrdost 1420 HV; CVD povlak TiC + Ti(C,N) + TiN, tloušťka 5,5  $\mu\text{m}$

GM507 (P10/M10/K15) - substrát 87,8% WC, 6,4% další karbidy, 5,8% Co; CVD povlak Ti(C,N) + Ti(C,N) + TiN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti(N,B) + Ti(C,N) + TiN, tloušťka 11÷12  $\mu\text{m}$

[GM517](#) (P15/M15/K15) - substrát 87,8% WC, 6,4% další karbidy, 5,8% Co; CVD povlak Ti(C,N) + Ti(C,N) + TiN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti(N,B) + Ti(C,N) + TiN, tloušťka 11÷12  $\mu\text{m}$

GM527 (P25/M20) - substrát 93,4% WC, 0,6% další karbidy, 6% Co; CVD povlak Ti(C,N) + Ti(C,N) + TiN + Ti(N,B) + Ti(C,N) + TiN, tloušťka 11÷12  $\mu\text{m}$

GM537 (P35/M25) - substrát 87,8% WC, 4,2% další karbidy, 8% Co; CVD povlak Ti(C,N) + Ti(C,N) + TiN + Ti(N,B) + Ti(C,N) + TiN, tloušťka 11÷12  $\mu\text{m}$

GM540 (P35/M30) - substrát 87,8% WC, 4,2% další karbidy, 8% Co; CVD povlak Ti(C,N) + Ti(C,N) + TiN + Ti(N,B) + Ti(C,N) + TiN, tloušťka 6  $\mu\text{m}$

SR17 (P15/K15) - substrát 86% WC, 8% další karbidy, 6% Co; CVD povlak TiC + Ti(C,N) + Ti(C,N,O) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tloušťka 11  $\mu\text{m}$

SR127 (P25/M20/K20) - substrát 93,4% WC, 0,6% další karbidy, 6% Co; CVD povlak TiC + Ti(C,N) + TiN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tloušťka 12  $\mu\text{m}$

SR226 (P25/K20) - substrát 77% WC, 12% další karbidy, 11% Co; CVD povlak Ti(C,N) + TiN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tloušťka 6  $\mu\text{m}$

SR735 (P35/M30/K30) - substrát 77% WC, 12% další karbidy, 11% Co, zrnitost 1÷2  $\mu\text{m}$ , tvrdost 1420 HV; CVD povlak TiC + Ti(C,N) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tloušťka 6  $\mu\text{m}$



### **7.3.3. Základní charakteristiky cermetů** <sup>33</sup>

H212 (P15) - 63% Ti(C,N), 10% Mo<sub>2</sub>C, 12% (Ta,Nb)C, 15% Co/Ni, měrná hmotnost 7,1 g cm<sup>-3</sup>, tvrdost 1600 HV<sub>30</sub>, ohybová pevnost 2100 MPa, tlaková pevnost 4600 MPa

TCC410 (P10/M10/K05) - 62,8% Ti(C,N), 15% WC, 10% (Ta,Nb)C, 12,2% Co/Ni; CVD povlak TiN + Ti(C,N) + Ti(C,N) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ti(C,N,B), tloušťka 6 μm

TCN54 (P20) - 14,1% pojiva, měrná hmotnost 6,4 g cm<sup>-3</sup>, tvrdost 1630 HV<sub>30</sub>, 92,1 HRA, ohybová pevnost 2000 MPa, lomová houževnatost 8,5 MPa m<sup>1/2</sup>

TCM10 (P15/M10/K10) - základní složkou je Ti(C,N) (62,8%) s vysokým obsahem dusíku, dále obsahuje (Ta,Nb)C (10%) a WC (15%), pojivo Co/Ni (12,2%)

TCM407 (P10/M05/K05) - 66% Ti(C,N), 16% WC, 10% (Ta,Nb)C, 8% Co/Ni

### **7.3.4. Základní charakteristiky supertvrdých materiálů**

#### **Polykrystalický diamant**

S010 (K01) - zrnitost 5 μm

S025 (K05) - zrnitost 25 μm

#### **Polykrystalický kubický nitrid boru**

TA100 (K05) - 95% KNB, 5% pojivo (Al-Si), zrnitost 20 μm, monolit

TA120 (K05) - 80% KNB, 10% pojivo (keramika), zrnitost 15 μm, monolit

TA201 (K10) - 65% KNB, 35% pojivo (TiN), zrnitost 2 μm, roubík

### **7.3.5. Aplikace podle ČSN ISO 513**

[Cermety](#)

[Soustružení - 1](#)

[Soustružení - 2](#)

[Soustružení - ProfileMaster](#)

[Frézování - 1](#)

[Frézování - 2](#)

## 7.4. NÁSTROJOVÉ MATERIÁLY FIRMY De BEERS

Vlastnosti polykrystalického kubického nitridu boru Amborite <sup>61,142</sup>

Materiál	AMBORITE			
	AMB90	DBA80	DBC50	DBN45
Obsah KNB [obj.%]	90	80	50	45
Pojivo	Al keramika	Ti/Al	TiC	TiN
Střední velikost zrna [ $\mu\text{m}$ ]	8	6	2	<1
Měrná hmotnost [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	3,37÷3,42	3,52÷3,73	4,17÷4,28	4,37
Pevnost v tlaku [GPa]	2730		3552	
Lomová houževnatost [ $\text{MPa m}^{1/2}$ ]	6,25÷6,40	5,90÷6,17	3,70÷4,04	4,15
Tvrdość podle Knoopu [GPa]	30,8÷31,5	29,1÷30,0	27,5	24,2
Modul pružnosti v tahu [GPa]	648÷680	649÷681	587÷595	582
Koeficient délkové roztažnosti [ $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]	4,9	4,6	4,7÷5,2	5,4
Měrná tepelná vodivost [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	100÷120	85÷99	44	34

Druh AM je monolit, druhy DB jsou na podložce ze slinutého karbidu a slouží jako polotovar pro výrobu roubíků vyměnitelných břitových destiček.

Vlastnosti polykrystalického diamantu <sup>142</sup>

Vlastnost	Syndite CTB 010	Syndrill SRC	Syndax 3
Měrná hmotnost [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	4,12	3,99	3,42
Pevnost v tlaku [MPa]	7600	7610	4192
Lomová houževnatost $K_{IC}$ [ $\text{MPa m}^{1/2}$ ]	8,81	9,80	6,89
Tvrdość podle Knoopu [HK]	50		
Modul pružnosti v tahu [GPa]	776	810	925
Součinitel délkové roztažnosti [ $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]	4,2	4,6	3,8
Měrná tepelná vodivost [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	540	760	120

## 7.5. KERAMICKÉ MATERIÁLY FIRMY DYNACER

Vlastnosti keramiky Dynacer na bázi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>58</sup>

Označení výrobce	Dynalox <sup>®</sup>				
	94	95	96	99	100
Charakteristika	94% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,9% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	3,69	3,67	3,67	3,89	3,92
Tvrdość HV <sub>0,3</sub>	1500	1550	1590	1600	1700
Modul pružnosti v tahu [GPa]	275			330	350
Pevnost v ohybu [MPa] při teplotě	20 °C	330	330	360	330
	800 °C	240		250	
Pevnost v tlaku [MPa]	2100				2500
Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]	3,5	3,6	3,5	4,0	4,5
Koeficient délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	8,1	8,3	7,8	8,4	8,5
Tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	19,0	22,5	25,0	29,0	28,0
Max. pracovní teplota [°C]	1500	1450	1700	1800	1725
Odolnost proti teplotním šokům [°C]	200				220

Vlastnosti keramiky Dynacer na bázi ZrO<sub>2</sub> <sup>60</sup>

Označení výrobce	Technox <sup>®</sup>				
	500	1000	2000	3000	802
Charakteristika	Mg-PSZ	3Y-TZP	3Y-TZP	3Y-TZP	8Y-FSZ
Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	5,60	6,05			5,70
Tvrdość HV <sub>0,3</sub>	1120	1400	1300	1350	700
Modul pružnosti v tahu [GPa]	350	205			160
Pevnost v ohybu [MPa] při teplotě	20 °C	545	800	1000	1400
	800 °C	354	250	270	
Pevnost v tlaku [MPa]	1700	2000			1500
Poissonovo číslo [-]	0,31	0,30			
Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]	6,0		10,0		3,5
Koeficient délkové roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	10				11
Tepelná vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	2,5	2,0			2,5
Max. pracovní teplota [°C]	1000				1800
Odolnost proti teplotním šokům ↑ [°C]		800			500
Odolnost proti teplotním šokům ↓ [°C]	375	250			200
FSZ - úplně stabilizovaný, PSZ - částečně stabilizovaný, TZP - tetragonální, 3Y/8Y - 3/8 mol.% yttria, ↑ - zvýšení teploty, ↓ - snížení teploty					

Vlastnosti keramiky Dynacer na bázi  $\text{Si}_3\text{N}_4$  <sup>59</sup>

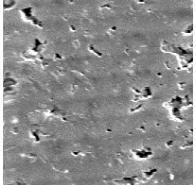
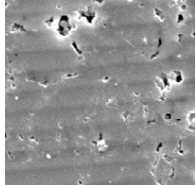
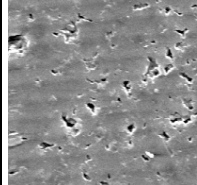
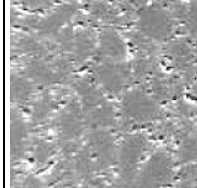
Charakteristika	RBSN	SSN
Měrná hmotnost [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	2,50	3,25
Tvrdość HV <sub>0,3</sub>	1100	1500
Modul pružnosti v tahu [GPa]	170	290
Pevnost v ohybu [MPa] při teplotě	20 °C	650
	800 °C	450
Pevnost v tlaku [MPa]	550	2000
Poissonovo číslo [-]	0,27	0,24
Lomová houževnatost [ $\text{MPa m}^{1/2}$ ]	3,0	8,0
Koeficient délkové roztažnosti [ $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]	3,0	
Tepelná vodivost [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	16	25
Max. pracovní teplota [°C]	1150	
Odolnost proti teplotním šokům ↑ [°C]	600	
Odolnost proti teplotním šokům ↓ [°C]		
RBSN - reaktivně slinovaný, SSN - slinovaný bez tlaku ↑ - zvýšení teploty, ↓ - snížení teploty		

Korozní odolnost keramických materiálů Dynacer <sup>57</sup>


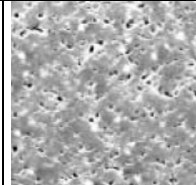
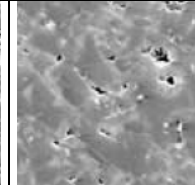
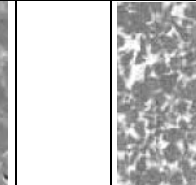
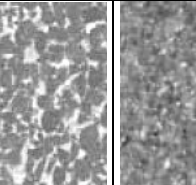
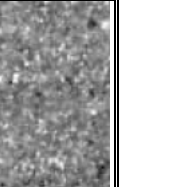
Prostředí	Technox 2000 ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Sialon	SiC	WC-Co
96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	15	150	3	30
35% HCl	25	20		8	751
50% NaOH	1,5	2	5	1,5	15
Všechny hodnoty v [ $10^{-3} \text{mm}^3/\text{cm}^3 \text{den}$ ], teplota média 40 °C.					

## 7.6. NÁSTROJOVÉ MATERIÁLY FIRMY GENERAL ELECTRIC

Vlastnosti polykrystalického diamantu GE <sup>53</sup>

Materiál	Compax			
	1300	1500	1600	1800
Objem diamantu [%]	92	94	90	95
Zrnitost [ $\mu\text{m}$ ]	5	25	4	25/4
Měrná hmotnost [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	4,0	3,9	4,1	4,0
Tvrdość HV <sub>30</sub> [GPa]	40			
Pevnosť v tlaku [MPa]	7500			
Pevnosť v ohybu [MPa]	1400	850	1700	900
Modul pružnosti v tahu [GPa]	950	1100	850	1150
Tepelná vodivost [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	525	600	500	600
Struktura				

Vlastnosti polykrystalického kubického nitridu boru GE <sup>52</sup>

Označení	BZN HTC 2000	BZN 6000	BZN 7000S	BZN 8200	BZN 9000	BZN 9100
KNB [%]	50	90 ÷ 92	82	65	75	90
Matrice	na bázi Ti	Co	keramika	TiN	na bázi Ti	
Zrnitost [ $\mu\text{m}$ ]	2		15	2	4	2
Tvrdość	2800 HV	28 GPa (Knoop)				
Struktura						

Vlastnosti polykrystalického kubického nitridu boru GE <sup>115</sup>

Vlastnost	BZN6000	BZN8100
Obsah KNB [obj. %]	92	70
Hlavní pojivová fáze	Co	TiN
Zrnitost [ $\mu\text{m}$ ]	2 ÷ 4	
Tvrdość podle Knoop <sup>1)</sup> [GPa]	28	25
Pevnosť v ohybu <sup>2)</sup> [GPa]	0,9	1,0
Pozn.: 1) při zatížení 30 N, 2) třibodový ohyb		



## 7.7. NÁSTROJOVÉ MATERIÁLY FIRMY ISCAR

### Složení a vlastnosti nástrojových materiálů Iscar <sup>16</sup>

Ozn.	Složení [hm. %]				$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrnitost [ $\mu$ m]	Tvrdost [HV]	Pevnost [MPa]		E [GPa]	$\lambda$ [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	Užití podle ISO
	WC	TiC	TaC.NbC	Co				Ohyb	Tlak				
IC4	93,5		1,5	5	15,1	1,0	1850	1950	6000	640	100	5,7	K01-K05
IC10	90		2	8	14,7	1,5	1550	2400	5000	610	93	6,0	K20-K30
IC20	91,7		2,5	5,8	15,0	1,5	1750	2250	5700	630	95	5,8	K10-K20
IC21	90		2	8	14,7	4,0	1280	2500	4500	610	93	6,0	K35
IC24	85,5	2,5	6	6	14,1	3,0	1400	2200	5500	580	60	6,3	M10-M20
IC28	85,5		2	12,5	14,3	1,0	1400	3100					M30-M40 K30-K40
IC50M	68	7	14	11	12,4	2,0	1500	2400	5300	540	45	6,4	P20-P30
IC54	77	4	8	11	13,2	2,0	1350	2650	5000	560	60	6,4	P30-P45
IC70	73	10	8	8	12,1	2,5	1650	2000	5500	550	40	6,5	P20
IC20N <sup>1)</sup>	●	●	●	●	6,6	2,0	1700	1500	4000	460	25	7,5	
IC30N <sup>1)</sup>	●	●	●	●	7,0	2,0	1550	1800	3600	440	27	7,8	

Pozn.:  $\rho$  - měrná hmotnost; E - modul pružnosti v tahu;  $\lambda$  - měrná tepelná vodivost;  $\alpha$  - součinitel délkové roztažnosti v rozsahu teplot 20÷800 °C; ● - obsahuje danou složku; 1) cermety, obsahují dále Mo<sub>2</sub>C, VC, Ti(C,N), Ni

### Vlastnosti řezné keramiky Iscar <sup>40</sup>

Označení	Složení	Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrdost		Pevnost v ohybu [MPa]		Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]
			[HV]	[HRA]	20 °C	1200 °C	
IN11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	2100	94,2	650		4,5
IN22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC	4,3	2350	94,5	700	450	5,0
IN23	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC	4,2	2400	94,6	750	450	5,0
IS8	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,2	1700	93,6	1000	550	7,0
IS80	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +TiN	3,2	1700	93,6	1000	550	7,0

[Tabulka materiálů - 1](#) <sup>116</sup>

[Tabulka materiálů - 2](#) <sup>116</sup>

[Tabulka materiálů - 3](#) <sup>116</sup>

[Tabulka materiálů - 4](#) <sup>116</sup>

[Obecné aplikace](#) <sup>116</sup>

[Aplikace podle ČSN ISO 513](#)

## 7.8. NÁSTROJOVÉ MATERIÁLY FIRMY KENNAMETAL

### Složení a vlastnosti slinutých karbidů Kennametal <sup>16</sup>

Ozn.	Složení [hm. %]				$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrdost [HV]	Pevnost [MPa]		E [GPa]	$\lambda$ [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	Užití podle ISO
	WC	TiC	TaC.NbC	Co			Ohyb	Tlak				
G13	91,5			8,5	14,70	1400	3000					
GX	77	7	4	12	12,50	1420	2200					P30-P40
K1	86		2,5	11,5	14,20	89,8 <sup>2)</sup>	2800	4900	548	92	5,2	K20-K30
K10	92,4		1,6		14,85	1690	2600					K10-K20
K20	92,4		1,6		14,85	1640	2500					
K68	92		2	6	14,90	92,7 <sup>2)</sup>	2000	6200	612	86	4,9	M10-M20 K05-K15
K313	93,5		0,5 <sup>1)</sup>	6	14,90	93,0 <sup>2)</sup>	3000			79		M15-M25 K05-K20
K420	73	7,5	11	8,5	12,60	91,2 <sup>2)</sup>	2200			45	5,1	P30-P40 M25-M40
K2885	72,5	7	10	10,5	12,40	91,4 <sup>2)</sup>	2200					P20-P30
K8735	90		4	6	14,70	91,9 <sup>2)</sup>	2100			91	3,7	K10-K35
KM1	92,4		1,6	6	14,85	1690	2600					M10-M20 K05-K15
KMF	90,5			9,5	14,55	1550	3600					P30-P40 M25-M35 K20-K30
MN1	86			13	14,15	970	2200	3600	540	63	6,0	
MN2	85			15	14,05	930	2500	3500	530	62	6,1	
MN3	83			17	13,85	890	2400	3400	520	60	6,2	
MN4	80			20	13,55	810	2300	3200	500	58	6,4	
MN5	75			25	13,10	730	2200	3000	470	54	6,8	
MN6	70			30	12,75	660	2000	2900	450	50	7,1	
P2F	71,8	6,5	11,5	10,2	12,63	1500	2100					P25-P35
P10	58	16,5	16,5	9	10,80	1600	1800					P10
P30	78,4	4,8	6,8	10	13,00	1440	2300					P30
PVA	77	4	8	11	13,05	1380	2500					P35-P45 M25-M35
RC3	85		9 <sup>1)</sup>	6	13,95	990	2000					
RC4	80		12 <sup>1)</sup>	8	13,45	870	2200					
RC5	75		15 <sup>1)</sup>	10	13,00	770	2100					
RC6	70		18 <sup>1)</sup>	12	12,65	650	1900					

Pozn.:  $\rho$  - měrná hmotnost; E - modul pružnosti v tahu;  $\lambda$  - měrná tepelná vodivost;  $\alpha$  - součinitel délkové roztažnosti v rozsahu teplot 0÷200 °C; 1) Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; 2) [HRA]

### 7.8.1. Označování řezných materiálů

CNMG432FP KC9225

#### Aplikace:

FF - jemné dokončování (Fine Finishing)

F - dokončování (Finishing)

M - střední obrábění (Medium Machining)

R - hrubování (Roughing)

HP - vysoce kladný úhel čela (High Positive)

U - univerzální (Universal)

### **Břit:**

- N - záporný úhel čela (Negative)
- P - kladný úhel čela (Positive)
- S - ostré ostří (Sharp)
- H - pro těžké hrubování (Heavy Roughing)

### **K - Kennametal**

- B - polykrystalický kubický nitrid boru (CBN)
- C - povlakovaný (coated)
- D - polykrystalický diamant (PCD)
- T - cermet
- Y - materiál Kyon
  - nepovlakovaný

### **Typ povlaku:**

- 1 - bez povlaku
- 5 - PVD (ne TiN)
- 6 - SCEM/(TM)
- 7 - PVD (TiN)
- 9 - CVD

### **Obráběný materiál:**

- 1 - oceli
- 2 - korozivzdorné oceli
- 3 - litiny
- 4 - neželezné kovy a slitiny
- 5 - žáruvzdorné žárovevné slitiny
- 6 - kalené materiály
- 0 - univerzální použití

### **Rozsah podle ISO:**

- 10 - vysoká odolnost proti opotřebení, až 50 - vysoká houževnatost

### **7.8.2. Aplikace podle ČSN ISO 513**

[Soustružení - 1](#)

[Soustružení - 2](#)

[Soustružení - 3](#)

[Soustružení - 4](#)

[Soustružení - 5](#)

[Výroba forem a zápustek - 1](#)

[Výroba forem a zápustek - 2](#)

[Výroba forem a zápustek - 3](#)

[Výroba forem a zápustek - 4](#)

[Výroba forem a zápustek - 5](#)

## 7.9. NÁSTROJOVÉ MATERIÁLY FIRMY KORLOY

Klasifikace<sup>132</sup>

Aplikace podle ČSN ISO 513<sup>132</sup> - soustružení, frézování, vrtání

## 7.10. POLYKRystalický KUBICKÝ NITRID BORU FIRMY KYOCERA

Tabulka - struktura a základní vlastnosti

## 7.11. SLINUTÉ KARBIDY FIRMY MITSUBISHI

Složení a vlastnosti slinutých karbidů Mitsubishi<sup>16</sup>

Ozn.	Složení [hm. %]				$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrnitost [ $\mu$ m]	Tvrdost [HRA]	Pevnost [MPa]		E [GPa]	$\lambda$ [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	Užití podle ISO
	WC	TiC	TaC.NbC	Co				Ohyb	Tlak				
GTi05	94			6	14,9	0,5÷1,0	92,0	1950	5900	630	80	4,6	1000 <sup>1)</sup>
GTi10	92			6	14,9	2÷3	90,5	2250	5500	630	80	4,6	1250 <sup>1)</sup>
GTi15	92			8	14,4	2÷3	90,0	2450	4900	590	71	5,1	1550 <sup>1)</sup>
GTi20	89			11	14,1	2÷3	89,5	2750	4700	560	67	5,5	1750 <sup>1)</sup>
GTi30	84			16	14,0	2÷3	87,0	3100	4000	520	63	6,1	1950 <sup>1)</sup>
GTi30S	84			16	13,9	6÷7	84,5	2950					
GTi35	82			18	13,8	2÷3	86,5	3150	3800	510	63	6,2	2000 <sup>1)</sup>
GTi40	80			20	13,5	2÷3	85,0	3150	3500	490	55	6,5	2000 <sup>1)</sup>
GTi40S	80			20	13,5	6÷7	83,0	3050					
GTi50S	77,5			22,5	13,2	6÷7	81,0	3050					
HTi05T	90	4	1	5	13,5	0,5÷1,0	92,5	1500					K01
HTi10	94			6	14,9	0,5÷1,0	92,0	1950					K10
HTi20	94			6	14,9	2÷3	90,5	2250					K20
HTi20T	94			6	14,9	1÷2	91,0	2150					K10-K20
STi10T	53	20	18	9	10,4	1÷2	91,5	1550					P10
STi20	76	11	3	10	11,9	1÷2	91,0	1750					P20
STi30	82	5	3	10	13,0	1÷2	90,5	1950					P30
STi40T	73	5	10	12	12,9	2÷3	89,0	2150					P40
UTi20T	72	8	11	9	12,4	2÷3	90,5	1950					M20-M30

Pozn.:  $\rho$  - měrná hmotnost; E - modul pružnosti v tahu;  $\lambda$  - měrná tepelná vodivost;  $\alpha$  - součinitel délkové roztažnosti v rozsahu teplot 20÷200 °C; 1) pevnost v tahu R<sub>m</sub> [MPa]

## 7.12. CERMETY FIRMY NGK SPARK PLUG

### Složení a vlastnosti cermetů NGK Spark Plug <sup>16</sup>

Ozn.	Složení [hm. %]							$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrnitost [ $\mu$ m]	Tvrdost [HRA]	Pevnost v ohybu [MPa]	E [GPa]	$\lambda$ [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]
	WC	TiC	TaC. NbC	Mo <sub>2</sub> C	TiN	Co	Ni							
C50	•	•	•		•	•	•	7,9	2÷3	92,0	1800	460	29	8,2
N20		•		•	•		•	5,6	2÷4	91,0	1600	460	42	9,0
N40		•	•	•	•	•	•	6,6	1÷2	91,5	1900	440	42	8,9
T3N		•		•	•	•	•	6,0	1÷2	92,7	1400	450	13	8,3
T15	•	•		•	•	•	•	6,3	2÷4	92,5	1700	450	21	8,4

Pozn.:  $\rho$  - měrná hmotnost, E - modul pružnosti v tahu,  $\lambda$  - měrná tepelná vodivost,  $\alpha$  - součinitel délkové roztažnosti v rozsahu teplot 20÷400 °C; • - obsahuje danou složku

## 7.13. CERMETY FIRMY NORTH AMERICAN CARBIDE

### Složení a vlastnosti cermetů North American Carbide <sup>16</sup>

Označení	Složení [hm. %]							$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrnitost [ $\mu$ m]	Tvrdost [HRA]	Pevnost v ohybu [MPa]	Užití podle ISO
	WC	TiC	TaC.NbC	Mo <sub>2</sub> C	TiN	Co	Ni					
CM3N		•		•		•	•	6,0	1÷2	92,7	1400	P05
CM3T	•	•		•		•	•	6,5	1÷2	91,5	1800	P20-P30
CM5C	•	•	•			•	•	7,9	2÷3	92,0	1800	
CM10 <sup>1)</sup>		•	•	•	•		•	7,0	1÷2	92,0	1800	P10-P30
CM52 <sup>2)</sup>	16	38	6	10	12	8	6	6,9	<2	92,3	1200	P01-P10
CM53 <sup>3)</sup>	15,9	28,8	6,3	9,3	19,6	10,8	5,4	7,0	<2	91,8	1600	P01-P15
NA80T		76,5		11			12,5	5,6	1÷3	93,0	1500	P01-P10

Pozn.:  $\rho$  - měrná hmotnost; • - obsahuje danou složku; 1) obsahuje další složky; 2) dále obsahuje 4% VC; 3) dále obsahuje 3,9% VC



## 7.14. NÁSTROJOVÉ MATERIÁLY FIRMY PRAMET TOOLS

Složení a vlastnosti slinutých karbidů firmy Pramet Tools (ČR) <sup>16, 97</sup>

Označení		Obsah [hm. %]				Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrдость [HV]	Pevnost v ohybu [MPa]
Staré	Nové	WC	TiC	TaC.NbC	Co			
G1.2	GH9	91,5			8,5	14,60	1200	2450
G2.3, G2.4	GH11	89,5			10,5	14,40	1100	2500
G2.2T	GH13	87			13	14,15	1060	2550
G3.1	GH15	85			15	14,00	1030	2600
G4	GH20	80			20	13,50	1000	2700
G5, G5T	GH25	75			25	13,10	920	2700
G1, GH6	GJ6	94			6	14,85	1500	2450
G1.1, GM9	GJ9	91			9	14,55	1300	2500
G2, GM11	GJ11	89			11	14,35	1250	2550
G3	GJ15	85			15	13,95	1150	2600
GR5		95			5	15,20		
S3		84	8		8	12,63		
S1, S1.1, F1, F2	S10	61	10	12	9	10,67		
S20		74	12	6	8	11,74		
S25		76	6	8	10	12,70		
S30		78	8	6	8	12,50		
S4, S5, U3	S45	79	5	4	12	12,95		
U1	U10	84	4	6	6	13,53		
U2	U30	82	3	5	10	13,48		

### Aplikace podle ČSN ISO 513

[Soustružení - 1](#) <sup>183</sup>

[Soustružení - 2](#) <sup>183</sup>

[Frézování - 1](#) <sup>182</sup>

[Frézování - 2](#) <sup>182</sup>

[Frézování - 3](#) <sup>182</sup>

[Vrtání](#) <sup>184</sup>

## 7.15. ŘEZNÁ KERAMIKA FIRMY SAINT GOBAIN ADVANCED CERAMICS

Složení a vlastnosti řezné keramiky Saint Gobain Advanced Ceramics <sup>16, 97, 138</sup>

Ozn.	Složení [hm. %]						ρ [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrnitost [μm]	Tvrдость [HV]	Pevnost [MPa]		E [GPa]	λ [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	α [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiC				Ohyb	Tlak			
D100 <sup>2)</sup>	99,70				•		3,94	< 2	2000	450	4000	390	25	7,8
D110	99,97						3,97			550				
D210 <sup>3)</sup>	80	20			•		4,20	0,5÷1,0	1800	650	4000	380	23	7,8
D220 <sup>1)</sup>	90	10					4,10	0,5÷1,0	1900	700	4200		27	
D310 <sup>4)</sup>	85				•	15	4,30	1,0÷2,5	2100	700	4300	360	38	7,7
D320	70					30								
D400	>5		93	>5	•		3,23	< 1	1900	900	2500	320	36	3,2
D510 <sup>5)</sup>							6,07		1450	1200		205		
D520 <sup>6)</sup>							4,30		1900	900		300		

Pozn.: 1) obsahuje navíc CoO; lomová houževnatost K<sub>IC</sub> [MPa m<sup>1/2</sup>]: 2) 3,8; 3) 6,0; 4) 6,3; 5) Y-TZP; 6) ZTA  
 ρ - měrná hmotnost; E - modul pružnosti v tahu; λ - měrná tepelná vodivost; α - součinitel délkové roztažnosti;  
 • - obsahuje danou složku

## 7.16. NÁSTROJOVÉ MATERIÁLY FIRMY SANDVIK COROMANT

Složení a vlastnosti SK Sandvik Coromant pro řezné nástroje <sup>16, 97, 196</sup>

Označení	Složení [hm. %]			Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrnitost [μm]	Tvrдость		Pevnost [MPa]		Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]	Měrná tepelná Vodivost [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Součinitel délkové roztaž- nosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ] <sup>4)</sup>	Užití podle ISO
	Jiné: 1) TiC 2) TaC.NbC 3) Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>					[HV]	[HRA]	Ohyb	Tlak				
	WC	Jiné	Co										
3UF	96,4	0,6	3	15,15	0,4	2250	94,9	2500	11500	5	90	5,2	
6EF	94		6	14,85	0,6	1850	93,6	3900	7400				K05-K10
6UF	93,1	0,9	6	14,90	0,4	2050	94,3	3900	8400	8	85	5,5	K01-K05
8UF	91	1	8	14,50	0,4	1900	93,8	4300	7700	10	85	5,8	K01-K05
10EF	90		10	14,45		1700	92,8	3500	6550				K15-K25
H1P	85,5	7,5 <sup>1) 1<sup>2)</sup></sup>	6	12,90	1÷2	1850		1700		570 <sup>5)</sup>	60	6,0	K01-K20
H6F	93,7	0,3	6	14,90	0,8	1775	93,2	4000	7050	10	90	5,4	K05-K10
H6FF	93,5	0,5	6	14,85	0,6	1850	93,6	4400	7400	9	90	5,5	K05-K10
H6M	93,6	0,4 <sup>2)</sup>	6	14,95	1,2	1625		2150	6400	11	95	5,4	
H6N	94		6	14,96		1575	92,0	3400	6350	12	100	5,3	K20
H10	93,5	0,5 <sup>2)</sup>	6	14,90	1÷2	1750		2000		630 <sup>5)</sup>	110	5,4	K10
H10A	94		6	15,00	1÷2	1700		2100		630 <sup>5)</sup>	100	5,4	M10-M25 K15-K25
H10F	89,5	0,5 <sup>3)</sup>	10	14,45	0,8	1600	92,1	4300	6250	13	85	5,8	K20-K30
H10C	90,5		9,5	14,50		1210	88,3	3000	4400	17	105	5,6	
H10N	90,5		9,5	14,50		1400	90,4	2600	5200	14	95	5,4	
H12N	88		12	14,30		1300	89,3	2800	4600	16	95	5,9	
H13A	94		6	15,00	1÷2	1600		2200		630 <sup>5)</sup>	100	5,4	M10-M25 K15-K25
H15F	84,3	0,7	15	13,95	0,8	1400	90,4	4000	5350	16	85	6,4	K30-K40
HM	85	7,5 <sup>1)</sup>	7,5	12,90	1÷2	1700		1600		580 <sup>5)</sup>	60	6,0	K10-K20
MK10	90,2	3 <sup>2)</sup>	6,8	14,80	0,8	1425		2400	6200	12	85	5,5	
MP10	55,5	19 <sup>1)</sup> 16 <sup>2)</sup>	9,5	10,30	1,7	1525		1700	5700	12	16	7,2	
MP20	74,8	12 <sup>1)</sup> 5 <sup>2)</sup>	8,2	11,70	1,7	1550		1800	5500	13	35	6,3	
MP25	69,5	6,5 <sup>1)</sup> 14,5 <sup>2)</sup>	9,5	12,65	1,7	1525		3200	5500	13	35	6,6	
MP30	68,6	11,9 <sup>1)</sup> 10 <sup>2)</sup>	9,5	11,40	1,7	1500		2000	5600	14	30	6,7	
MP40	77	4 <sup>1)</sup> 8 <sup>2)</sup>	11	13,12	1,7	1390	90,3	3200	5400	15	55	6,2	P40
PN90	91		9	14,55	0,2	1950	93,9	4700	8000				K01-K05
R1P	93,5	0,5 <sup>1)</sup>	6	14,80	1÷2	1600		2100		630 <sup>5)</sup>	100	5,1	M10
R4	86,5	1 <sup>2)</sup>	12,5	14,20	1÷2	1250		2700		560 <sup>5)</sup>	100	6,1	P45-P50 M40
S1P	55,5	19 <sup>1)</sup>	9,5	10,30	2÷3	1550		1700		480 <sup>5)</sup>	25	7,2	P01-P15
S2	75	12 <sup>1)</sup> 5 <sup>2)</sup>	8	11,70	2÷4	1500		1800		520 <sup>5)</sup>	40	6,3	P20
S4	68,5	12 <sup>1)</sup> 10 <sup>2)</sup>	9,5	11,40	2÷3	1500		2000		510 <sup>5)</sup>	40	6,7	P15-P35
S6	77	4 <sup>1)</sup> 8 <sup>2)</sup>	11	13,10	1÷3	1400		2400		540 <sup>5)</sup>	75	6,2	P35-P45 M30
S20	55,5	19 <sup>1)</sup> 16 <sup>2)</sup>	9,5	10,30	1÷2	1650		1700					P01-P15
SH	86	2,5 <sup>1)</sup> 6 <sup>2)</sup>	5,5	13,90	2÷3	1550		1900		600 <sup>5)</sup>	90	5,5	M15-M25
SM	70	9,5 <sup>1)</sup> 9,5 <sup>2)</sup>	11	11,80	1÷2	1600		1900		530 <sup>5)</sup>	40	6,7	P15-P30
SM30	70	4 <sup>1)</sup> 16 <sup>2)</sup>	10	12,90	1÷2	1550		1900		520 <sup>5)</sup>	45	7,0	P20-P40
SMA	64,5	12,5 <sup>1)</sup> 13 <sup>2)</sup>	10	11,40	1÷2	1900		1800		510 <sup>5)</sup>	40	6,7	P15-P40 K10-K15

Pozn.: 4) v rozsahu teplot 20÷800 °C; 5) modul pružnosti v tahu [GPa]

Složení a vlastnosti SK Sandvik Coromant pro nástroje na obrábění dřeva <sup>197</sup>

Označení	Složení [hm. %]		Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrnitost [μm]	Tvrдость		Pevnost v ohybu [MPa]	Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]	Užití podle ISO
	WC	Co			[HV]	[HRA]			
	DC03	97			3	15,25			
DH10	95	5	14,95	1,0÷1,3	1700	92,0		9	K10
DH20	94	6	14,80	1,0÷1,3	1620	91,5		11	K20
DH30	92	8	16,30	1,4÷2,0	1480	90,5		14	K30
DH40	89	11	14,35	1,4÷2,0	1280	89,0		16	K40
DH45	89	11	14,40	3,5÷4,9	1150	87,5	3200	19	K40
DK20	94	6	14,70	1,4÷2,0	1500	91,4	2300	5300 <sup>2)</sup>	K20-K30
DZ05	95	5 <sup>1)</sup>	15,00	0,5÷0,9	1900	93,8	2300		K01
H10F <sup>3)</sup>	90	10	14,45	0,5÷0,9	1600	92,1	4300	13	K20-K30

Pozn.: 1) pojivo obsahuje i jiné kovy než kobalt; 2) pevnost v tlaku [MPa];  
3) pevnost v tlaku 6250 MPa

 Složení a vlastnosti SK Sandvik Coromant pro tvářecí nástroje <sup>194</sup>

Označení	Složení [hm. %]			Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrnitost [μm]	Tvrдость		Pevnost v tlaku [MPa]	Lomová houževnatost [MPa m <sup>1/2</sup> ]
	WC	Jiné	Co			[HV]	[HRA]		
	C9M	91				9 <sup>1)</sup>	14,60		
DC08	89,8	1,2	9 <sup>2)</sup>	14,45	1,4÷2,0	1325	89,5	4000	9,7
DZ10	89,8	1,2	9 <sup>2)</sup>	14,45	0,5÷0,9	1650	92,4	5500	11,0
H3F	97		3	15,30	0,5÷0,9	1925	93,9	7800	7,0
H6F	93,7	0,3	6	14,40	0,5÷0,9	1775	93,1	7050	10,0
H10F	89,5	0,5	10	14,45	0,5÷0,9	1600	92,1	6250	13,0
H11N	89		11	14,40	1,4÷2,0	1250	87,7	4600	15,0
H12N	88		12	14,20	1,7	1150	87,7	5900	16,0
H15F	84,3	0,7	15	13,95	0,5÷0,9	1400	90,4	5300	16,0

Pozn.: 1) pojivo Ni; 2) pojivo obsahuje i jiné kovy než kobalt

Složení a vlastnosti SK Sandvik Coromant pro průtažnice <sup>195</sup>

Označení	Složení [hm. %]		Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrmitost [μm]	Tvrдость		Pevnost [MPa]	
	WC	Co			[HV]	[HRA]	Ohyb	Tlak
C9M	91	9 <sup>1)</sup>	14,60		1375	90,1	2600	5000
H3F	97	3	15,30	0,8	1925	93,3	3300	7800
H6N	94	6	14,95	1,7	1575	91,9	2200	6200
H10F	90	10	14,45	0,8	1600	92,1	4300	6250
H11N	89	11	14,40		1250	88,7	2700	4600
H12N	88	12	14,20	1,7	1150	87,7	2900	5900
PN90	91	9	14,45	0,2	1950	93,9	4300	8000

Pozn.: 1) pojivo Ni

Složení a vlastnosti cermetů Sandvik Coromant <sup>16</sup>

Označení	Složení [hm. %]								Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrmitost [μm]	Tvrдость [HV]	Pevnost v ohybu [MPa]	Užití podle ISO
	WC	TiC	TaC.NbC	Mo <sub>2</sub> C	VC	TiN	Co	Ni					
CT515	16	38	6	10	4	12	8	6	6,9	<2	1650	1200	P01-P10/K01-K10
CT520	16	37	6	9		12	12	8	7,0	<2	1450	1800	P05-P20/M10-M20
CT525	15,9	28,8	6,3	9,3									
CT530	18	25	12	5		23	11	6	7,3	<2	1520		P05-P30/M10-M30
CT5015	14	41	6	8	4	16	7	4	6,6	<2	1700		P05-P15/M05-M15

**Klasifikace**

[Nepovlakované SK](#)

[Povlakované SK - 1](#)

[Povlakované SK - 2](#)

[Cermety](#)

[Řezná keramika](#)

[Supertvrdé materiály](#)

**Aplikace podle ČSN ISO 513**

[Všeobecné soustružení](#)

[Zapichování a upichování](#)

[Frézování](#)

[Vrtání](#)

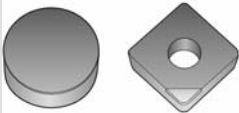
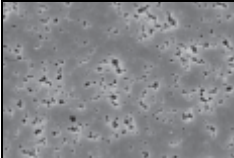
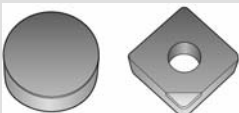
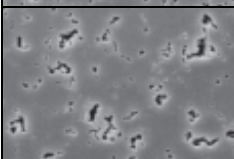
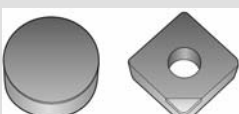
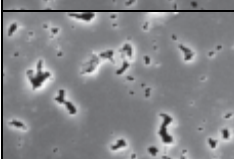
## 7.17. NÁSTROJOVÉ MATERIÁLY FIRMY SECO

Složení a vlastnosti slinitých karbidů Seco <sup>16</sup>

Ozn.	Složení [hm. %]				$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrnitost [ $\mu$ m]	Tvrdost [HV]	Pevnost v ohybu [MPa]	Užití podle ISO
	WC	TiC	TaC.NbC	Co					
370	72,6	8,1	10,7	8,6	12,4	2÷4	1430	1700	P30
375	69,5	6,5	14,5	9,5	12,6	1÷2	1485	1900	P25
390	77	4	8	11	13,0	1÷2	1410	2350	P40
880 <sup>1)</sup>	89,5			10	14,4	<1	1540	3300	M25-M40
883	93,8		0,2	6	14,9	1÷3	1625	2000	K20
890 <sup>1)</sup>	93,7			6	14,9	<1	1750	3100	M15/K10
G4	79,8		0,2	20	13,5	3÷5	940	2800	
G5	74,8		0,2	25	13,1	3÷5	810	2900	
G27	92,9		0,1	7	14,8	3÷5	1310	2200	M30
H13	91		4,5	4,5	15,0	1÷2	1640	1700	K10
H15 <sup>1)</sup>	93,7			6	14,9	<1	1750	3100	M10-M20 K05-K25
H20	92		2,5	5,5	14,9	1÷3	1570	1800	K20
H25 <sup>1)</sup>	89,6			10	14,4	<1	1540	3300	M25-M40
H30	93,8		0,2	6	14,9	2÷4	1490	2200	K30
H40	88,6		0,2	11,2	14,4	2÷4	1245	2700	K40
H45	84,8		0,2	15	14,0	1÷3	1145	2800	
HX	93,5		0,5	6	14,9	1÷2	1635	1900	K20
S1F	56	20	15	9	10,3	1÷3	1595	1600	P10
S2	59,7	16,9	12,6	10,8	10,5	2÷3	1500	1700	P20
S4	79,3	8,5	4,2	8	12,5	2÷4	1525	1860	P30
S6	79,5	4	2,4	14,1	13,0	2÷3	1215	2400	P40
S10M	64,2	10,8	14,5	10,5	11,7	1÷3	1460	2000	P10-P20
S25M	69,5	6,5	14,5	9,5	12,6	1÷2	1485	2100	P15-P35
S60M	77	4	8	11	13,0	1÷3	1410	2200	P35-P45
SU41	85,6	6,3	2,6	5,5	13,2	1÷2	1630	1700	M15/K15

Pozn.:  $\rho$  - měrná hmotnost; 1) zbytek složení tvoří Cr

Struktura a základní použití PKD Seco <sup>85</sup>

Označení	Struktura	Popis
PCD10 		Připájený roubík nebo kompaktní destička. Použití v případech, kdy se požaduje kvalitní obrobený povrch.
PCD20 		
PCD30 		Připájený roubík nebo kompaktní destička. Vhodné pro obrábění s přerušovaným řezem.



## Klasifikace

[Slinuté karbidy s povlakem CVD<sup>198</sup>](#)

[Slinuté karbidy s povlakem PVD<sup>198</sup>](#)

[Cermet<sup>198</sup>](#)

[Polykrystalický kubický nitrid boru<sup>198</sup>](#)

## Aplikace podle ČSN ISO 513

[Soustružení<sup>198</sup>](#)

[Frézování](#)

## 7.18. PKNB FIRMY SUMITOMO

Vlastnosti PKNB nástrojů firmy Sumitomo Electric <sup>147</sup>

Vlastnost	BN100	BN250	BN300	BN600
Zrnitost [ $\mu\text{m}$ ]	3,0	1,0	0,5	0,5 a 4,0
Pojivo	TiN	TiN	TiN	Co
Obsah KNB [obj. %]	85	60	60	90
Tvrdość [HV]	4000÷4500	3200÷3400	3300÷3600	3900÷4200
Pevnost v ohybu [MPa]	800	1000÷1100	1100÷1200	950÷1100
Lomová houževnatost [ $\text{MPa m}^{1/2}$ ]		3,5	4,0	5,2
Měrná tepelná vodivost [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	217	50	54	360

## 7.19. NÁSTROJOVÉ MATERIÁLY FIRMY WALTER

Složení a vlastnosti slinutých karbidů firmy Walter (Německo) <sup>16</sup>

Označení	Složení [hm. %]			$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrnitost [ $\mu\text{m}$ ]	Tvrdość [HRA]	Pevnost v ohybu [MPa]	Užití podle ISO
	WC	TiC+ TaC.NbC	Co					
WK1	90,5	4	5,5	14,70	0,5÷3,0	92,6	1600	K10/M15
WK10	90,5	4	5,5	14,70	1÷3	92,6	1600	K10
WK40	90		10	14,50	<1	91,6	2400	M35/K30
WKM	93,5	0,5	6	14,85	1÷5	92,1	1800	K20
WMG20	92		8	14,70	<1	92,5	2600	M20/K15
WMG30	90		10	14,50	<1	91,7	3000	M30/K25
WP1	69,5	24,9	5,5	11,90	2÷6	92,4	1540	P20
WP3	78	11	11	12,95	1÷4	90,5	1800	P40/M40
WP40	78	11	11	12,95	1÷4	90,5	1850	P40/M40
WPM	68,5	21	10,5	12,50	0,5÷4,0	91,1	1750	P25

Pozn.:  $\rho$  - měrná hmotnost

## Aplikace podle ČSN ISO 513

[Přehled - 1<sup>238</sup>](#)

[Přehled - 2<sup>238</sup>](#)

[Přehled - 3<sup>238</sup>](#)

[Přehled - 4<sup>238</sup>](#)

## 7.20. NÁSTROJOVÉ MATERIÁLY FIRMY TOSHIBA TUNGALOY

Složení a vlastnosti slinutých karbidů Toshiba Tungaloy <sup>16, 97</sup>

Označení	Složení [hm. %]				Zrnitost [μm]	ρ [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrdost [HRA]	Pevnost [MPa]			E [GPa]	I [kA m <sup>-1</sup> ]	λ [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	α [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	Užití podle ISO
	WC	TiC	TaC.NbC	Co				Ohyb	Tlak	Tah					
D10	94,5			5,5	2÷3	15,0	91,0	2750	5200	1450	640	19,5	99	5,4	
D20	93			7	2÷3	14,8	90,5	3150	4800	1750	620	18,0	95	5,4	
D25	90			10	2÷3	14,5	89,0	3300	4400	1950	580	15,6	89	5,6	
D30	87			13	2÷3	14,2	88,0	3600	4200	2250	540	13,0	84	5,7	
D40	84			16	2÷3	13,9	87,0	3700	3900	2450	500	11,0	79	5,9	
D50	80			20	2÷3	13,5	86,0	3800	3700	2750	460	10,5	72	6,0	
D60	75			25	2÷3	13,1	84,5	3450	3300	2750	400	9,0	68	6,3	
G1F	96			4	1÷2	15,1	92,0	2250	6100	1200	660	29,0	101	5,3	K10
G2	94,5			5,5	2÷3	15,0	91,0	2750	5200	1500	640	19,5	99	5,4	K20
G2F	94			6	1÷2	14,9	91,5	2750	5200	1450	630	24,5	99	5,4	K20
G3	93			7	2÷3	14,8	90,5	3150	4800	1750	620	18,0	95	5,4	K30
G4	92			8	4÷5	14,7	89,0	3300	4200	1500	600	13,0	93	5,5	K30
KS20	90,5	1	2	6,5	1÷2	14,5	91,0	2600	6100	2000	620	22,0	96	5,4	K20
PR05	96			4	1÷2	15,1	92,0	2250	6100	1200	660	29,0	101	5,3	
PR10	94,5			5,5	2÷3	15,0	91,0	2750	5200	1450	640	19,5	99	5,4	
PR20	93			7	2÷3	14,8	90,1	3150	4800	1750	620	18,0	95	5,4	
PR30	92			8	4÷5	14,7	88,5	3200	4200	1800	600	10,5	93	5,5	
PR35	91			9	4÷5	14,5	88,0	3250	4100	1800	580	9,0	90	5,6	
PR40	90			10	4÷5	14,4	87,5	3300	4000	1950	560	9,5	87	5,7	
PR50	87,5			12,5	4÷5	14,1	86,5	3600	3700	2700	530	9,0	83	5,9	
PR60	84			16	4÷5	13,9	85,0	3600	3500	2400	500	5,0	79	5,9	
PR70	80			20	4÷5	13,6	83,5	3700	3300	2200	460	5,0	72	6,0	
TH03 <sup>1)</sup>	88,5	4	2	5	<1	13,8	94,0	1850	6200		590	36,5	99	5,3	K01
TH10	92		2	6	1÷2	14,7	92,0	2350	6100		620	26,5	97	5,4	K10
TU10 <sup>1)</sup>	74,5	6	13	6	1÷2	13,0	92,5	2250	4900		550	24,0	41	5,8	M10
TU20	80	4	8	8	1÷2	13,4	91,5	2750	4800		580	21,5	57	5,5	M20
TU40 <sup>1)</sup>	71,5	5	5	18	1÷2	12,4	89,0	3250	4300		520	15,0	31	5,7	M40
TX10S	60	18	14	8	1÷2	10,5	92,0	1850	4500		500	15,0	18	6,4	P10
TX20	72	10	10	8	1÷2	11,9	91,5	1950	4800		540	17,0	35	5,8	P20
TX25	72	8	11	9	1÷2	12,3	91,0	2150	4700		540	16,5	38	5,7	P20
TX30	71	8	12	9	2÷4	12,7	91,0	2250	4900		560	16,0	48	5,8	P30
TX40	79	6	4	11	2÷4	12,8	90,0	1950	4600		520	18,0	52	5,5	P40
UX25	69	9	13,5	8,5	2÷3	12,3	91,0	2250	4900		530	15,0	34	5,8	P20/M20
UX30	72	8	12	8	2÷4	12,6	91,0	2000	4900		490	20,0	38	5,8	P30/M30

Pozn.: ρ - měrná hmotnost; E - modul pružnosti v tahu; I - koeficientivní síla; λ - měrná tepelná vodivost; α - součinitel délkové roztažnosti v rozsahu teplot 20÷200 °C; <sup>1)</sup> dále obsahuje 0,5% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

Složení a vlastnosti cermetů Toshiba Tungaloy <sup>16</sup>

Označení	Složení [hm. %]									Měrná hmotnost [g cm <sup>-3</sup> ]	Zrnitost [μm]	Tvrdost [HRA]	Pevnost v ohybu [MPa]	Užití podle ISO
	WC	TiC	TaC.NbC	Mo <sub>2</sub> C	TiN	Co	Ni	1)						
N302	●	●	●	●	●	●	●	●	●	6,4	1÷2	93,5	1300	P01-P10
N308	●	●	●	●	●	●	●	●	●	7,0		92,0	1700	P10-P30
NS520	●	●	●	●	●	●	●	●	●	6,6		92,0	1700	P01-P10
NS530	●	●	●	●	●	●	●	●	●	7,2		91,5	2000	P10-P30
NS540	●	●	●	●	●	●	●	●	●	7,0		92,0	2000	P10-P20

## 7.21. NÁSTROJOVÉ MATERIÁLY FIRMY WIDIA

Složení a vlastnosti slinutých karbidů Widia <sup>16, 142</sup>

Označení	Složení [hm. %]			$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrđost [HV]	Pevnost [MPa]		E [GPa]	Poissonovo číslo [-]	Elektrický odpor [μΩ cm]	$\lambda$ [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]		Užití podle ISO
	WC	TiC+TaC.NbC	Co			Ohyb	Tlak					1)	2)	
	AT10	84,5	9,5			6	13,1					1700	1750	
AT15	82,5	11	6,5	13,3	1550	1900	5500	570	0,22		90	5,4	6,0	M15
BT10	94		6	14,9	1400	2500	5500	620	0,22		80		5,5	
BT15	92		8	14,8	1200	2300	4600	600	0,23		75		5,6	
BT30	88		12	14,3	1100	2900	3900	560	0,25		65	5,6	6,0	
BT40	85		15	14,0	1050	3000	3400	510	0,27		60	5,9	6,4	
GT30	83,4	1,6	15	14,0	1150	2700	4100	540	0,23	17	60	6,0	6,5	
GT55	75		25	12,9	780	2900	3100	470	0,25	17	50	7,0	7,5	
GTD	90,5		9,5 <sup>3)</sup>	14,5	1590	2600	5600	570	0,22	27	35	5,7	5,8	
GTR	85		15 <sup>3)</sup>	14,0	1280	2900	4500	530	0,22	31	16	7,2	7,3	
THA	85,3	2,7	12	14,2	1290	2450	4500	580	0,22	18	65	5,6	6,0	
THA-F	84,2	2,3	13,5	13,9	1500	3400	5700	530	0,21	26	46	3,2	5,2	
THF	94,1	1,9	4	15,1	1730	1600	5700	650	0,21	20	80	4,6	5,0	K01
THM	94		6	14,9	1580	2000	5400	630	0,22	19	80	5,2	5,5	K15
THM-F	92,3	1,7	6	14,9	1780	3000	6000	640	0,21	23	46	4,9	6,0	K05
THM-U	93	1	6	14,8	2000	4200	7500	635	0,21	34			5,4	
THR	91		9	14,6	1420	2350	5000	590	0,22	18	70	5,3	5,6	K30
THR-S	89,5	0,5	10	14,5	1580	3900	5500	600	0,22	40			6,2	
THR-F	87,9	1,6	10,5	14,4	1530	3200	5300	590	0,21	26	42	5,7	6,2	
THR-U	90	0,9	9,1	14,4	1840	4000	7000	560	0,21	28	51		5,9	K10
TTM	72,7	17,3	10	12,6	1490	2200	4600	550	0,22		45	6,0	6,7	P25
TTM-S	64,5	25,5	10	11,7	1500	2000	5200	500	0,23	53	20	6,1	7,7	P15
TTR	78,5	10	11,5	13,0	1380	2250	4450	560	0,23		60	6,0	6,4	P30
TTX	60	31	9	10,6	1560	1700	4500	520	0,22		25	6,0	7,2	P10

Pozn.:  $\rho$  - měrná hmotnost; E - modul pružnosti v tahu;  $\lambda$  - měrná tepelná vodivost;  
 $\alpha$  - součinitel délkové roztažnosti: 1) v rozsahu teplot 20÷400 °C, 2) v rozsahu teplot 20÷800 °C;  
3) Co+Ni

Vlastnosti cermetů Widia <sup>142</sup>

Ozn.	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	Tvrđost [HV]	Pevnost [MPa]		E [GPa]	$K_{IC}$ [MPa m <sup>1/2</sup> ]	$\mu$ [-]	$\lambda$ [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	El. odpor [μΩ cm]	Užití podle ISO
			Ohyb	Tlak							
TTI05	6,1	1750	1500	6100	470	5,7	0,20	9,6	8,2	97	P05
TTI15	7,0	1600	2300	4700	450	7,9	0,22	11,0	9,4	91	P10
TTI25	7,0	1450	2500	4600	440	10,0	0,21	15,7	9,1	48	P20

Pozn.:  $\rho$  - měrná hmotnost, E - modul pružnosti v tahu,  $K_{IC}$  - lomová houževnatost,  $\mu$  - Poissonovo číslo,  $\lambda$  - měrná tepelná vodivost,  $\alpha$  - součinitel délkové roztažnosti v rozsahu teplot 293÷1073 °K

### Aplikace podle ČSN ISO 513

[Soustružení - 1](#), [soustružení - 2](#), [soustružení - 3](#) <sup>128</sup>

[Soustružení a zapichování](#) <sup>128</sup>

[Frézování - 1](#) <sup>128</sup>, [frézování - 2](#) <sup>128</sup>, [frézování - 3](#) <sup>128</sup>

[Vrtání](#) <sup>128</sup>

## **7.22. SLINUTÉ KARBIDY FIRMY WOHLHAUPTER**

### **Základní charakteristiky** <sup>244</sup>

CRP 415 (HC - M30), TiN-TiC-TiN, CVD

WHC 10 (HC - P15-P30/M10-M30), TiC-TiN, CVD

WHC 11 (HC - P25) CVD multipovlak TiCN

WHC 18 (HC - K10-K30), PVD

WHC 19 (HC - P20-P40/M20/K30), houževnatý jemnozrnný substrát s PVD povlakem (Ti,Al)N+TiN

WHC 20 (HC - P05) multipovlak

WHC 25 (HC - P15-P30/M10-M 25), TiCN, CVD

WHC 26 (HC - P10-K20), CVD multipovlak TiCN

WHC 29 (HC - K10), TiCN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN, CVD

WHC 30 (HC - P30/M30)

WHC 44 (HC - P01/P20), Ti(C,N)+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ti(C,N) TiN

WHC 53 (HC - P25/M15), jemnozrnný substrát, PVD povlak TiAlN-TiN

WHC 61 (HC - P15/K15), multipovlak

WHC 65 (HC - P20/K20), nitridový multipovlak PVD

WHC 66 (HC - P10/P30), Ti(C,N)+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ti(C,N) TiN

WHC 68 (HC - P15/K15), TiN-TiCN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN, CVD

WHC 69 (HC - P20-P30), TiN-TiCN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN, CVD

WHC 73 (HC - P35), multipovlak

WHC 74 (HC - P25/M15), CVD povlak TiCN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN s vynikající adhezí

WHC 79 (HC - P25-P15/K25), TiN-TiCN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN, CVD

### **Aplikace podle ČSN ISO 513**

[Vyvrtávání](#) <sup>244</sup>