

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**BAKALÁŘSKÁ
PRÁCE**

2022

**JAN
HOFBAUER**



**FAKULTA
STROJNÍ
ČVUT V PRAZE**



ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vlastnosti sintrovaných slitin na bázi Cu-Sn

2022

Vypracoval:

Jan Hofbauer

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Jana Sobotová, Ph.D.

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Hofbauer** Jméno: **Jan** Osobní číslo: **307359**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Vlastnosti sintrovaných slitin na bázi Cu-Sn

Název bakalářské práce anglicky:

Properties of sintered alloys based on Cu-Sn

Pokyny pro vypracování:

Teoretická část
Experimentální část
• Příprava sintrovaných vzorků
• Mechanické a tribologické zkoušky, metalografická analýza
Zpracování výsledků a jejich diskuse, sepsání BP

Seznam doporučené literatury:

- [1] PTÁČEK, L. Nauka o materiálu II. Brno: CERM, c1999. ISBN 80-720-4130-4.
[2] MACEK, K. a P. ZUNA. Strojírenské materiály. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2003. ISBN 80-010-2798-8.
[3] SKOTNICOVÁ, K. a M. KURSA. Prášková metalurgie: studijní opora. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2014. ISBN 978-80-248-3596-9.
[4] UPADHYAYA, G. S. Powder metallurgy technology. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002. ISBN 18-983-2640-1.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

doc. Ing. Jana Sobotová, Ph.D. ústav materiálového inženýrství FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **28.03.2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30.05.2022**

Platnost zadání bakalářské práce: _____

doc. Ing. Jana Sobotová, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací.
Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

29. 4. 2022

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které uvádím v seznamu použité literatury.

V Praze dne

.....

podpis

Abstrakt

Bakalářská práce je zaměřena na hodnocení sintrovaných cínových bronzů především z hlediska otěruvzdornosti a tvrdosti. Porovnávány byly bronzy s hmotnostním obsahem cínu 10, 15 a 20 % a cínový bronz s hmotnostním obsahem 10 % cínu a 10 % stříbra. Sintrovací podmínky byly voleny na základě doporučení výrobce prášků. Pro hodnocení bylo použito zkoušky pin-on-disk, měření tvrdosti dle Rockwella a metalografická analýza.

Klíčová slova: cínový bronz, prášková metalurgie, pin-on-disk, tvrdost, metalografická analýza

Abstract

The bachelor thesis is focused on the evaluation of sintered tin bronzes, especially in terms of wear resistance and hardness. Bronze with a tin content of 10, 15 and 20 % and tin bronze with a tin content of 10 % and 10 % silver were compared. The sintering conditions were chosen based on the powder manufacturer's recommendations. Pin-on-disk tests, Rockwell hardness measurements and metallographic analysis were used for evaluation.

Keywords: tin bronze, powder metallurgy, pin-on-disk, hardness, metallographic analysis

Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval za vedení bakalářské práce paní doc. Ing. Janě Sobotové, Ph.D., za cenné rady, podněty a připomínky při zpracování mé bakalářské práce. Rovněž bych chtěl poděkovat panu Ing. Janu Krčilovi, Ph.D. a panu Ing. Janu Walterovi za pomoc a cenné rady při praktických experimentech.

Obsah

Seznam použitých symbolů a zkratk.....	9
Seznam použitých chemických prvků.....	14
Úvod.....	16
1 Teoretická část.....	17
1.1 Rozdělení bronzů.....	17
1.2 Cínové bronzy.....	21
1.2.1 Konvenční metody zpracování cínových bronzů.....	23
1.2.2 Konvenční metody zpracování cínových bronzů se stříbrem.....	28
1.2.3 Výroba cínových bronzů práškovou metalurgií.....	28
1.2.4 Výroba cínových bronzů se stříbrem práškovou metalurgií.....	30
1.3 Prášková metalurgie.....	31
1.3.1 Jednoosé lisování v matricích za tepla.....	34
1.3.2 Vlastnosti kovových prášků pro P/M.....	37
1.3.3 Vlastnosti finálních sintrovaných materiálů.....	39
1.4 Vliv chemického složení na výsledné vlastnosti sintrovaných cínových bronzů.....	40
2 Experimentální část.....	41
2.1 Sintrovaný cínový bronz.....	41
2.2 Sintrovací lis.....	42
2.3 Forma.....	43
2.4 Proces sintrování vzorků.....	44
2.5 Příprava vzorků.....	45
2.6 Použité experimentální metody.....	46
2.6.1 Kontrolní měření hustoty vzorků.....	46
2.6.2 Opatřebení měřené metodou pin-on-disk.....	47

2.6.3	Měření tvrdosti dle Rockwella (HRB).....	49
2.6.4	Měření pevnosti v tlaku.....	50
2.6.5	Metalografická analýza.....	51
3	Výsledky a jejich diskuse.....	52
3.1	Kontrolní měření hustoty vzorků.....	53
3.2	Opotřebením měřené metodou pin-on-disk.....	53
3.3	Naměřené tvrdosti dle Rockwella (HRB).....	57
3.4	Výsledky zkoušek v tlaku.....	61
3.5	Výsledky metalografické analýzy.....	63
3.6	Souhrnné výsledky hodnocení struktury a vlastností vybraných sintrovaných cínových bronzů.....	65
	Závěr.....	68
	Seznam obrázků.....	69
	Seznam tabulek.....	71
	Seznam příloh.....	72
	Seznam použité literatury.....	73

Seznam použitých symbolů a zkratek

V kulatých závorkách je uveden používaný anglický výraz. U měřitelných veličin je uvedena v hranatých závorkách základní jednotka. Seznam použitých chemických prvků je uveden samostatně za tímto seznamem.

100Cr6		chromová ocel pro valivá ložiska – označení dle EN94-73 (chrome steel for rolling bearings)
α		tuhý roztok Cu v Sn (solid solution of Cu in Sn)
β		elektronová sloučenina Cu ₅ Sn (electron compound Cu ₅ Sn)
γ		vysokoteplotní chemická sloučenina (high temperatures chemical compound)
δ		elektronová sloučenina Cu ₃₁ Sn ₈ (electron compound Cu ₃₁ Sn ₈)
Δs	[mm]	absolutní stlačení při zkoušce v tlaku (absolute compression during the compression test)
ΔV	[mm ³]	objemová ztráta na disku (wear volume)
ϵ		elektronová sloučenina Cu ₃ Sn nebo Ag ₃ Sn (electron compound Cu ₃ Sn or Ag ₃ Sn)
ζ		sloučenina Cu ₁₀ Sn ₃ (compound Cu ₁₀ Sn ₃)
η		elektronová sloučenina Cu ₆ Sn ₅ – v šestiúhelné soust. (electron compound Cu ₆ Sn ₅ – hexagonal crystal)
η'		elektronová sloučenina Cu ₆ Sn ₅ – v jednéklonné soust. (electron compound Cu ₆ Sn ₅ – monoclinic crystal)
ρ	[g/cm ³]	hustota po sintrování (density after sintering)
ρ_{Ag}	[g/cm ³]	hustota stříbra (silver density)
ρ_{Cu}	[g/cm ³]	hustota mědi (copper density)
ρ_{Sn}	[g/cm ³]	hustota cínu (tin density)

μPIM		vstřikování prášků (nano-/mikro-částic) do forem (Micro-Powder Injection Moulding)
A₅	[%]	tažnost krátké tyče – starší označení současného A _{5,65} (percentage elongation after fracture – older mark. A _{5,65})
A_{5,65}	[%]	tažnost krátké tyče (percentage elongation after fracture)
Al₂O₃		oxid hlinitý – korund (Aluminium Oxide – corundum)
ASTM		American Society for Testing and Materials
BCC		krychlová prostorově středěná krystalová mřížka (Body-Centered Cubic)
BP		bakalářská práce (Bachelor thesis)
C_{mAg}	[%]	hmotnostní podíl stříbra (mass concentration of silver)
C_{mSn}	[%]	hmotnostní podíl cínu (mass concentration of tin)
CCD		elektronická součástka používaná pro snímání obrazové informace (Charge-Coupled Device)
CIP		izostatické lisování za studena (Cold Isostatic Pressing)
ČSN		česká technická norma (Czech technical standard)
D	[mm]	průměr disku (disk diameter)
DC		stejnoseměrný proud (Direct Current)
EN		evropská norma (European Standard)
F_{et}	[N]	síla při porušení vzorku při zkoušce v tlaku (loading force in the event of failure of integrity during the compression test)
F_{mt}	[N]	maximální síla při porušení vzorku při zkoušce v tlaku (maximum loading force during the compression test)
F_N	[N]	normálová zatěžující síla (normal loading force)
FAST		technika slinování pomocí pole (Field Assisted Sintering Technique)

FCC		krychlová tělesně středěná krystalová mřížka (Face-Centred Cubic)
FeCl ₃		chlorid železitý (ferric chloride)
h	[mm]	šířka dráhy stopy na disku (track width on disk)
HB	[-]	tvrdosti podle Brinella (Brinell Hardness test)
HCl		chlorovodík (hydrogen chloride)
HIP		izostatické lisování za tepla (Hot Isostatic Pressing)
HP		lisování za tepla (Hot Pressing)
HRC	[-]	tvrdost dle Rockwella ve stupnici C (Hardness Rockwell C)
HV	[-]	tvrdost podle Vickerse (Vickers Hardness test)
HV 0,025	[-]	mikrotvrdost podle Vickerse při zatížení silou 0,2452 N (Vickers microhardness test at a load of 0,2452 N)
HV 1	[-]	mikrotvrdost podle Vickerse při zatížení silou 9,807 N (Vickers microhardness test at a load of 9,807 N)
CHTZ		chemicko-tepelné zpracování (chemical heat treatment)
ISO		Mezinárodní organizace pro normalizaci (International Organization for Standardization)
IT		toleranční stupeň (International Tolerance grade)
k	[mm ³ /N·m]	specifická míra opotřebení (specific wear rate)
ksi		jednotka tlaku – kilopound na čtvereční palec (pressure unit – kilopound per square inch) [1 ksi ≈ 6,895 N/mm ²]
L	[mm]	délka dráhy kuličky (ball path length)
m	[g]	celková hmotnost po sintrování (total weight after sintering)

m₀	[g]	hmotnost prášku před sintrováním (weight of powder before sintering)
mbar		jednotka tlaku (pressure unit) [1 mbar = 100 Pa]
MIM		vstřikování prášku (Metal Injection Moulding)
N	[-]	celkový počet otáček disku (number of turns of the disk)
p	[%]	pórovitost (porosity)
P/M		prášková metalurgie (Powder Metalurgy)
r_{sp}	[mm]	poloměr kuličky (ball radius)
Ra		průměrná aritmetická úchylka profilu (arithmetic average roughness)
R_{et}	[N/mm ²]	mez kluzu v tlaku (yield strength in pressure)
R_m	[N/mm ²]	mez pevnosti v tahu (tensile strength)
R_{mt}	[N/mm ²]	mez pevnosti v tlaku (compressive strength)
R_{p0,2}	[N/mm ²]	smluvní mez kluzu v tahu (yield strength)
R_{tr}	[mm]	poloměr dráhy pinu (wear track radius)
S₀	[mm ²]	počáteční plocha příčného průřezu (original cross-section area)
SI		Mezinárodní systém jednotek (International System of Units)
SiO₂		oxid křemičitý (silicon dioxide)
SK		slinutý karbid (cemented carbide)
SPS		jiskrové plazmové slinování (Spark Plasma Sintering)
t	[mm]	výška disku (disk height)
TZ		tepelné zpracování (heat treatment)
t	[mm]	výška disku (disk height)

v	[m/s]	rychlost vykružování (relative sliding speed)
V_{Ag}	[cm ³]	objem stříbra v prášku (volume of silver powder)
V_{Cu}	[cm ³]	objem mědi v prášku (volume of copper powder)
V_p	[cm ³]	objem pórů (pore volume)
V_{Sn}	[cm ³]	objem cínu v prášku (volume of tin powder)
WC		karbid wolframu (tungsten carbide)

Seznam použitých chemických prvků

Ag	stříbro (Silver)
As	arsen (Arsenic)
Al	hliník (Aluminium)
Be	beryllium (Beryllium)
Bi	bismut (Bismut)
Cd	kadmium (Cadmium)
Co	kobalt (Cobalt)
Cr	chrom (Chrome)
Cu	měď (Copper)
Fe	železo (Iron)
Mg	hořčík (Magnesium)
Mn	mangan (Manganese)
Mo	molybden (Molybdenum)
Nb	niob (Niobium)
Ni	nikl (Nickel)
O	kyslík (Oxygen)
P	fosfor (Phosphorus)
Pb	olovo (Lead)
S	síra (Sulfur)
Sb	antimon (Antimony)
Se	selen (Selenium)
Si	křemík (Silicon)
Sn	cín (Tin)
Ta	tantal (Tantalum)

Te	tellur (Tellurium)
Ti	titan (Titanium)
W	wolfarm (Tungsten)
Zn	zinek (Zinc)
Zr	zirkon (Zircon)

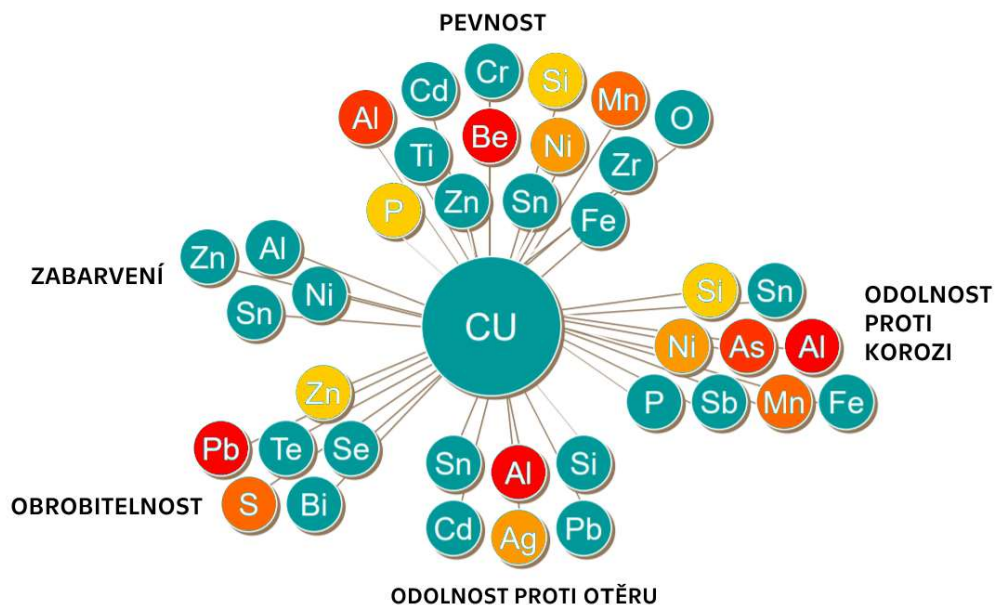
Úvod

Výroba bronzových součástí metodou práškové metalurgie (dále P/M) umožňuje dosáhnout velkou variabilitu vlastností, kterých lze těžko docílit konvenčními způsoby výroby anebo jich vůbec nelze dosáhnout [1]. Tato práce se zaměřuje na některé významné technologické a mechanické vlastnosti, především vynikající odolnost proti opotřebení (otěruvzdornost) a tvrdost. Často sledovanou vlastností, při použití této technologie, je pórovitost. Lisování prášků vytváří vždy pórovitou strukturu, která byla považována zprvu za negativní. Postupem času se pórovitost stala jednou z klíčových výhod P/M. Póry snižují celkovou hmotnost (resp. hustotu materiálu) a snižují třecí plochu při případném otěru. Mohou být také naplněny různými aditivami, např. podporující samomaznost materiálu, a to již během samotné výroby nebo i ex post. Základní principiální rozdíl mezi práškovou metalurgií a konvenčními způsoby výroby patří rozdílná teplota zpracování [2]. Konvenční metody využívají ohřev na tavicí teplotu, naproti tomu P/M využívá princip difuze [3] [4].

Využití bronzových součástí vytvořených pomocí P/M má široké uplatnění při výrobě namáhaných součástek na otěr. Mezi typické příklady patří výroba kluzných ložisek (i samomazných), filtrů, diamantových nástrojů a různých menších součástí určených pro automobilový průmysl [5]. Bronzový prášek lze využít i jako jednu z fází v kompozitních materiálech, a to zejména v kombinaci s plasty vyrobenými metodou P/M.

Cílem této bakalářské práce je porovnání otěruvzdornosti a tvrdosti cínových bronzů s hmotnostním obsahem cínu 10, 15, 20 %, a to i v jednom případě s obsahem stříbra (10 % Ag a 10 % Sn) doplněné základní metalografickou analýzou.

Pro jednoduchost a názornost bude použito označování bronzů dle chemického složení. Slitiny mědi se označují chemickou značkou Cu a dále následují legující prvky v pořadí sestupně dle procentního obsahu (někdy v pořadí jiném, dle zvyklostí). Za každým prvkem je uveden číselně procentuální hmotnostní obsah ve slitině. Následující graf (Obr. 2) představuje skupiny legujících prvků, které pozitivně ovlivňují některé mechanické a technologické vlastnosti a zbarvení výsledné slitiny. Prvky zbarvené v grafu více do červena mají největší vliv na udávanou vlastnost.



Obr. 2 Vliv chemických prvků na některé vlastnosti slitin mědi [9]
 (přeloženo a upraveno pro potřeby BP)

Bronzy lze rozdělit podle způsobu výroby na tvářené, odlévané a vyráběné práškovou metalurgií. Tvářené bronzy se obvykle vyrábí ve formě polotovarů – tyčí kruhových, plochých, šestihranných (lisovaných za tepla nebo tažených za studena), trubek, desek, plechů a pásů (válcovaných za studena), drátů (tažených za studena).

Předmětem této práce jsou cínové bronzy (CuSn) a bude se jimi zabývat následující kapitola (1.2). Pro ucelenost práce jsou uvedeny i ostatní skupiny bronzů:

- **Hliníkové bronzy (CuAl)** – obsahují 5 až 12 % hliníku. Při obsahu 9 až 10 % Al se zvyšuje jejich tvrdost. Přítomny mohou být i legury Fe, Ni a Mn. Tyto slitiny lze kalit, popouštět, případně nechat stárnout a dosáhnout tím vysoké pevnosti až 1 000 N/mm² [10]. Hlavní předností je vysoká odolnost vůči korozi a žáruvzdornost, a to až do teploty 800 °C [3]. Odolávají kyselinám a louhům. Vykazují výbornou odolnost proti otěru a dobré kluzné vlastnosti. Využívají se

především pro výrobu potrubí a armatur pro přehřátou páru, ložiska pro velké tlaky, některých částí elektrických zařízení a mincí (z tzv. severského zlata). Nejběžnějšími představiteli jsou CuAl_9Fe_3 a $\text{CuAl}_{10}\text{Ni}_4\text{Fe}_4$. [3] [6] [11] [12]

- **Berylliové bronzy (CuBe)** – obsahují 1,8 až 2 % beryllia. Legují se prvky Ni, Co a Mn. Po vytvrzení lze dosáhnout pevnosti až 1400 N/mm^2 a tvrdosti až 400 HV a tedy náleží k nejpevnějším slitinám na bázi mědi [3]. Kromě výborných mechanických vlastností mají dobrou odolnost proti korozi. Vyrábí se z nich vysoce namáhané pružiny, zápusky pro tváření, elektrody odporových svářeček a velmi namáhaná ložiska. Nejčastěji se používá CuBe_2 . Vzhledem k vysoké ceně beryllia je nezbytné vždy zvažovat i alternativní možnosti. V některých případech lze najít náhradu v hliníkovém bronzu. Velkou nevýhodou je toxicita beryllia. [3] [6] [11] [10]
- **Niklové a niklomanganové bronzy (CuNi, CuNiMn)** – obsah niklu bývá poměrně vysoký, a to až 45 %. Dalšími legujícími prvky mohou být Si, Al a Fe. Maximální pevnosti a tvrdosti se dosahuje při 70 % Ni. S rostoucím obsahem niklu však rychle klesá elektrická a tepelná vodivost. Obsah 15 až 20 % niklu zajišťuje vynikající odolnost proti korozi. Obsah se složením 30 % niklu je typický pro mince. Pro lékařské, potravinářské a chemické nástroje se používá slitina s obsahem 30 % niklu (zvaná *kupronikl*). Bronz s 44 % Ni je vhodný pro termočlánky. Nejčastěji se vyskytují slitiny CuNi_{20} a CuNi_{30} , ze kterých se vyrábí kondenzátorové trubky. U niklomanganových bronzů ovlivňuje mangan elektrický odpor, čehož se využívá při výrobě odporů. Neznámějšími typy jsou slitiny: $\text{CuNi}_{30}\text{Mn}_2$ nazývaná *nikelin*, $\text{CuNi}_{45}\text{Mn}$ je odolná do teploty $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a je nazývaná *konstantan* a $\text{CuNi}_{3}\text{Mn}_{13}$ známá pod názvem *manganin*. [3] [6] [11]
- **Křemíkové bronzy (CuSi)** – slitiny s obsahem křemíku do 5 %. Někdy bývají ještě legovány prvky Pb, Fe, Zn, Al a Mn. Vykazují dobrou pevnost a teplotní odolnost při teplotách -180 až $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [3]. Využívají se také jako levná náhrada za klasické cínové bronzy. Tyto slitiny se používají například pro hydraulické potrubí v leteckém průmyslu, trubky tepelného výměníku, různé konstrukční a spojovací prvky (např. dveřní kování). Typickým představitelem této skupiny je bronz CuSi_3Mn_1 . [3] [13]
- **Červené bronzy (CuSnZn)** – vznikají částečnou náhradou drahého cínu zinkem. Mají vynikající slévárenské vlastnosti. Často se přidává i olovo (většinou do 5 %),

kteří zlepšuje obrobiteľnosť. Vykazujú dostatečnú odolnosť proti opotrebení s dobrou odolnosťou proti korozi. Často sa s nimi setkáme u kluzných ložísk. Obvykle sa volí na výrobu odlitku, tam kde již z hľadiska koroze není dostatečným litina s lupínkovým grafitom (šedá litina). Leštením lze snadno dosáhnout velice lesklého povrchu. Používají se k odlévání armatur, součástí čerpadel a různých součástí odolávající otěru a korozi (např. ozubená kola). Obvykle se používají typy CuSn5Zn5Pb5 a CuSn10Zn2. [3] [14]

- **Olovené bronzy (CuPb)** – obsah olova obvykle bývá v rozsahu 7 až 38 %. Zpravidla může být obsažen i cín. Dalšími legurami mohou být Ni, Zn, Mn, Fe, a Ag. Tyto bronzy vykazují dobré kluzné vlastnosti a dobrou tepelnou vodivost. Používají se hlavně pro výrobu kluzných ložísk (ložiskových pánví nebo jen jejich výstelek) určených pro vysoké tlaky (do 39 N/mm²), značné obvodové rychlosti (do 10 m/s) a provozní teploty až do 320 °C. Přítomnost olova zajišťuje samomaznost ložísk. Nejznámějším představitelem této skupiny je CuSn7Pb15. [3]

Porovnání některých typických představitelů slévárenských a tvářených bronzů uvádí tabulka (Tab. 1). Pro porovnávání bronzů z hlediska otěruvzdornosti je zásadním parametrem tvrdost (bude vysvětleno dále). Ve sloupci tvrdostí je v některých řádcích uvedena hodnota tvrdosti v závorce, která uvádí maximální zaručenou tvrdost, kterou lze použitím některé technologie výroby u konkrétního materiálu dosáhnout. Pokud není stanoven konkrétní produkt (jeho tvar a rozměry), nelze zaručit, že je možné této tvrdosti dosáhnout.

U tvářených bronzů lze garantovat stav minimální tvrdosti dle normy ČSN EN 1173 [15]. Požadovaný stav se označuje počátečním písmenem H za nímž následuje minimální hodnota tvrdosti ve stupnici dle Brinella. Například materiál tyče z hliníkové bronzy se zaručenou tvrdostí HB 190 lze specifikovat ČSN EN 12163 - CW307G – H190. Jak již bylo uvedeno, za nejtvrďší bronzy se považují berylliové bronzy. Jelikož jsou velmi drahé a také toxické, bývají nahrazovány hliníkovými bronzy.

Tab. 1 Porovnání některých nejběžnějších typů bronzových materiálů, kromě cínových (červeně jsou označeny tvářené a zeleně slévárenské bronzy)

Označení	EN	ASTM	Stav	R_m [N/mm ²]	$R_{p0,2}$ [N/mm ²]	Tažnost $A_{5,65}$ [%]	Tvrdość HB	Zdroj
CuAl9Fe3	CC331G	C95200	GM	500	180	12	110	[16]
			TT	540	295	20	130÷180 (165*)	[16]
CuAl10Fe4Ni4	CW307G	C63000	GM	500	220	10	150	[16]
			TT	640	275	7	170÷220 (190*)	[16]
CuBe2	CW101C	C17200	TS+RŽ+S	1210	1030	3	360 (380)	[16]
CuNi30Mn1Fe	CW354H	C71500	TT	340	120	30	- (110)	[16]
								[17]
CuSi3Mn1	CW116C	C65500	LT	340	-	20	92	[16]
								[18]
CuSn5Zn5Pb5	CC491K	C83600	GM	220	110	6	65	[16]
CuSn10Zn2	-	C90500	GM	250	140	8	75	[16]
CuSn7Pb15	CC496K	C93800	GC	200	90	8	65	[16]

Stav:

TT – tvářené za tepla; TS – tvářené za studena; LT – lisované za tepla; RŽ – rozpouštěcí žhání; S – stárnutí
 GM – odlitek do kovové formy; GC – kontinuálně litý odlitek

*stav po zakalení a popuštění (ostatní uvedené mechanické parametry se změni)

1.2 Cínové bronzy

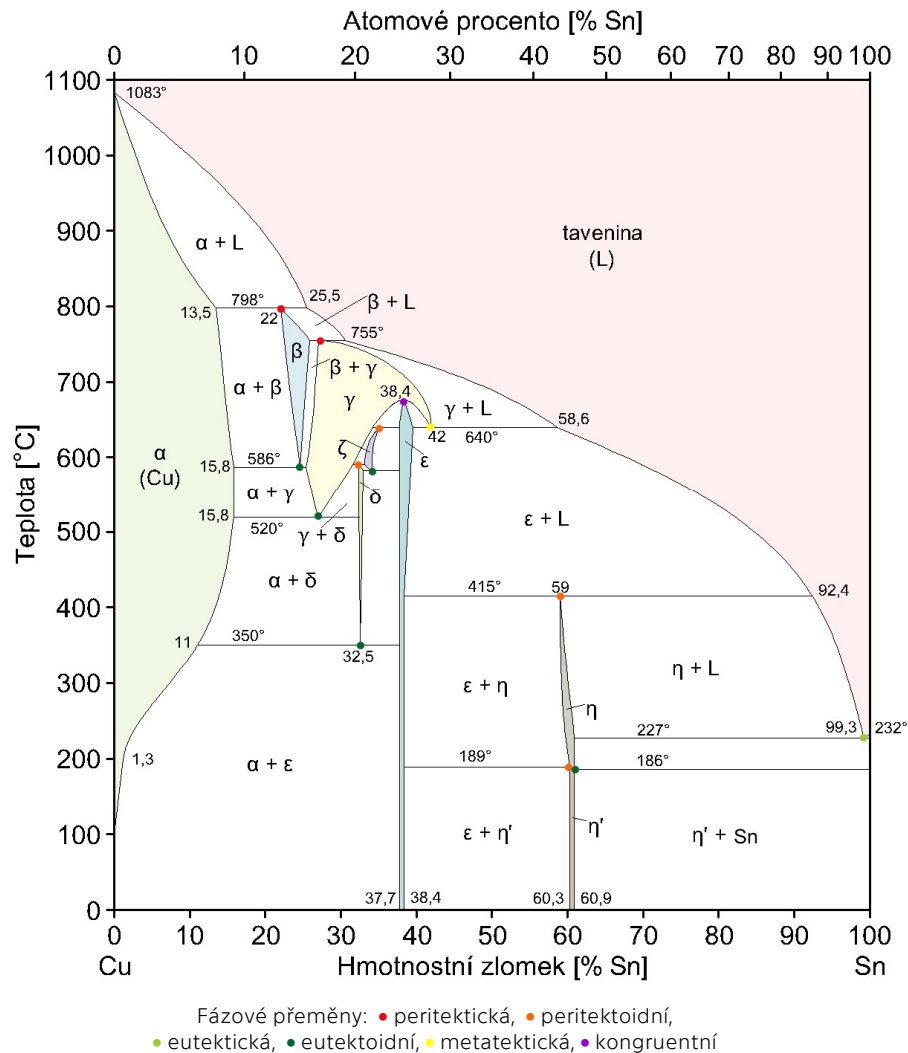
Slitiny mědi s cínem se nazývají cínové bronzy. Obsah mědi a cínu by měl být minimálně 99,3 % [9]. Nejčastěji obsah cínu nepřevyšuje hranici 12,5 %. Ve speciálních případech se tento interval rozšiřuje až k 40 % Sn. Rovnovážný diagram soustavy Cu-Sn (Obr. 3) je obtížně interpretovatelný a aplikovatelný, jelikož rovnovážného stavu nelze za běžných podmínek (teploty a rychlosti chladnutí) dosáhnout. Ve struktuře dochází k silnému odměšování cínu a velmi nízká rychlost difuze cínu při standardních (pokojových) teplotách brání vzniku struktur korespondujících s rovnovážným diagramem. Navíc při obsahu 20 až 40 % Sn není vznik struktur zcela jednoznačně popsán. Mnohé práce se tomuto tématu podrobně věnují (např. [19] [20] [21] [22]).

Zde uváděný popis diagramu klade důraz na obecný přehled bez detailnějšího vysvětlení některých termínů, které by již bylo nad rámec této bakalářské práce. V rovnovážném diagramu (Obr. 3) lze interpretovat pět **eutektoidních**, jednu **eutektickou**, dvě **peritektické**, čtyři **peritektoidní**, jednu **metatektickou** a jednu **kongruentní** přeměnu [21]. Nachází se v něm celkem 8 fází:

- **Fáze α** představuje substituční tuhý roztok Sn v Cu. Krystalizuje v krychlové tělesně středěné krystalové mřížce (FCC) a je velmi měkká (50 HB [13]).

- **Fáze β** je vysokoteplotní elektronová sloučenina Cu_5Sn s dobrými plastickými vlastnostmi. Rychlým ochlazením lze tuto fázi stabilizovat za vzniku martenzitické varianty [23].
- **Fáze γ** je vysokoteplotní chemická sloučenina a má obdobné vlastnosti jako fáze β .
- **Fáze δ** ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) patří mezi elektronové sloučeniny s komplexně kubickou strukturou a vzniká při eutektoidní transformaci z β a γ . Vykazuje vynikající tvrdost (tím i velkou křehkost) a velmi dobré kluzné vlastnosti. Tvoří základ všech běžných typů cínových bronzů.
- **Fáze ζ** ($\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$) je sloučenina, která vykazuje vysokou pevnost ve stříhu ($26,8 \text{ N/mm}^2$) a má široký potenciál v aplikacích propojovacího materiálu pro vysokoteplotní výkonovou elektroniku [24].
- **Fáze ϵ** (Cu_3Sn) patří také mezi elektronové sloučeniny, tentokrát s kosočtverečnou (ortorombickou) strukturou. Vzniká pouze velmi pomalým ochlazením, a tedy v běžných cínových bronzích se nevyskytuje (eventuelně ve velmi zanedbatelné míře). Její vznik lze docílit žíháním či stárnutím (při teplotě 150 až 300 °C) s následným řízeným ochlazením (až 320 minut) [25]. Tato fáze zvyšuje tvrdost (např. 343 HV [26]) a modul pružnosti v tahu (Youngův modul) [27] [28].
- **Fáze η** (Cu_6Sn_5) krystalizující v šesterečné soustavě se vyskytuje nad obsah 38,4 % Sn a tedy není přítomna v běžných cínových bronzích. Je ještě tvrdší než fáze ϵ (např. 378 HV [26]).
- **Fáze η'** (Cu_6Sn_5) krystalizuje v jednoklonné (monoklinické) soustavě. Docílit jejího vzniku lze pouze velmi pomalým ochlazením. Vlastnosti jsou obdobné jako u fáze η .

Fáze ϵ a η jsou velmi častými tématy, z hlediska negativního vlivu, a to především v pájených spojích. Tyto fáze (ϵ a η) však mají velmi dobrou otěruvzdornost, a proto se dají využít u speciálních bronzů vyráběných P/M. [20] [26] [29] [27] [30]



Obr. 3 Rovnovážný diagram Cu-Sn (sestrojeno v aplikaci AutoCAD podle Saunders N., Miodownik A. [23] pro potřeby BP)

Cínové bronzы se, jak již bylo uvedeno, většinou rozdělují podle způsobu zpracování a podle obsahu cínu. Mezi konvenční způsoby zpracování patří tváření a odlévání. Alternativní metodou výroby je i prášková metalurgie, která bude probírána v kapitole (1.2.3).

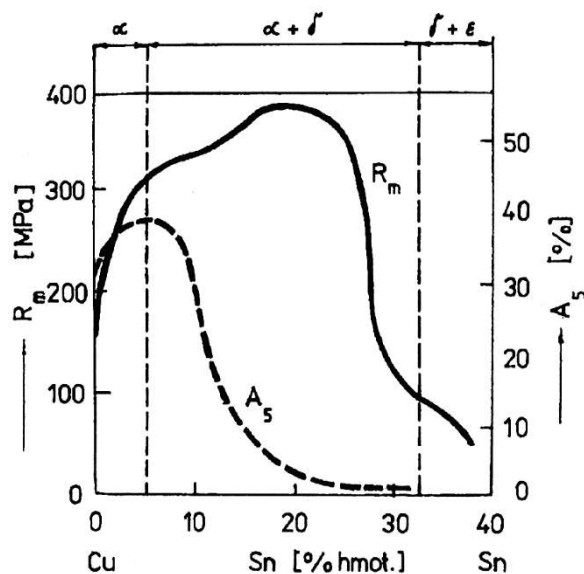
1.2.1 Konvenční metody zpracování cínových bronzů

Cínové bronzы pro tváření

Za tvářené jsou považovány cínové bronzы do obsahu přibližně 9 % Sn, Mají homogenní strukturu tvořenou tuhým roztokem α (mřížka FCC). Obsah cínu zlepšuje mechanické vlastnosti (Obr. 4). Do 5 % Sn se zvyšuje tažnost ($A_{5,65}$) a do 20 % Sn pevnost v tahu (R_m). Tažnost nabývá nejvyšší hodnoty při dosažení maximální

rozpuštěnosti cínu v mědi (fázi α). Příčina nesouladu této hranice s rovnovážným diagramem bude vysvětlena dále (v této kapitole v části pojednávající o odlévaných cínových bronzích). Maximální pevnost se vyskytuje v oblasti eutektoidu $\alpha + \delta$, kdy křehká fáze δ dosáhne určité meze (přibližně 20 % Sn). Tvářením za studena lze pevnost výrazně navýšit. Vzhledem k dlouhému intervalu tuhnutí způsobující dendritickou segregaci se doporučuje zařazovat homogenizační žíhání před tvářením, a to i v případě tvářením za tepla. Pevnost slitiny do určité míry ovlivňuje také obsah fosforu. Při obsahu fosforu nad 0,05 % se u bronzů se 6 až 8 % Sn podstatně zhoršuje tvářitelnost za tepla. [14]

Tvářené cínové bronzky se doporučují jako náhrada mosazí, tam kde pevnost nebo odolnost proti korozi mosazí již není dostačující. Setkat se s nimi lze u kluzných ložisek, trubek, elektrických součástech, stavebních konstrukcích, v chemickém průmyslu a v podobě přídavného materiálu při svařování. Nejběžnějšími představiteli jsou CuSn1E, CuSn4, CuSn5, CuSn6 a CuSn8. [3]



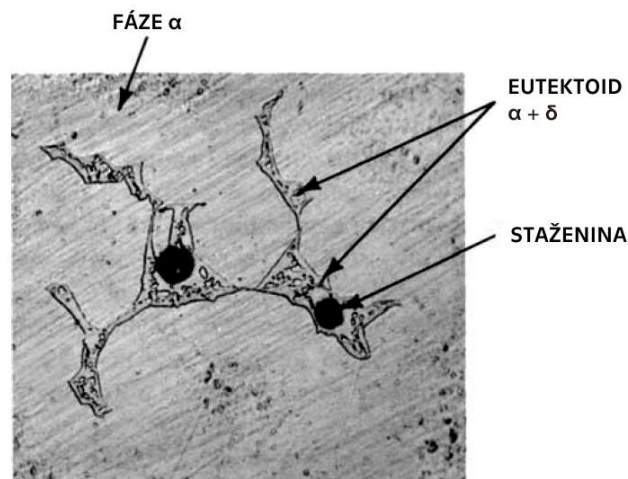
Obr. 4 Vliv cínu na pevnost (R_m), tažnost (A_5 , resp. dle nového značení $A_{5,65}$) a fázové složení [3]

Tvářené cínové bronzky se dodávají ve formě různých polotovarů – žíhaných na měkko nebo s určitým stupněm zpevnění (polotvrdý a tvrdý). Tvrdý stav je typický pro výrobu pružin pro korozní prostředí. [16]

Odlévané cínové bronzky

Častěji se cínové bronzky odlévají než tváří. Odlévané bronzky obvykle obsahují 10 až 12 % Sn. Odléváním se vytváří heterogenní struktura, tvořená měkkou fází α (mřížka

FCC) a eutektoidem ($\alpha + \delta$) (Obr. 5). Fáze δ je elektronová sloučenina $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ s krychlovou mřížkou o vysoké tvrdosti, avšak i křehkosti. Po odlévání mají malé smrštění, asi 1 %. Oproti mosazím vykazují horší zabíhavost, větší sklon k dendritické segregaci a vytvářejí mikrostaženiny vyvolávající mikropórovitost. Kromě dobré pevnosti a houževnatosti mají velmi dobrou odolnost proti korozi a výborné třecí vlastnosti vlivem kombinace tvrdého eutektoidu ($\alpha + \delta$) a měkké fáze α . S těmito materiály se lze setkat u součástí značně namáhaných třením (ložisková pouzdra, ozubené věnce apod.) a součástí s dobrou odolností proti korozi (vysokotlaké armatury, parní armatury do 280 °C, části turbín, kompresorů apod). Nejčastěji se vyskytují typy CuSn10 a CuSn12. [14] [3]

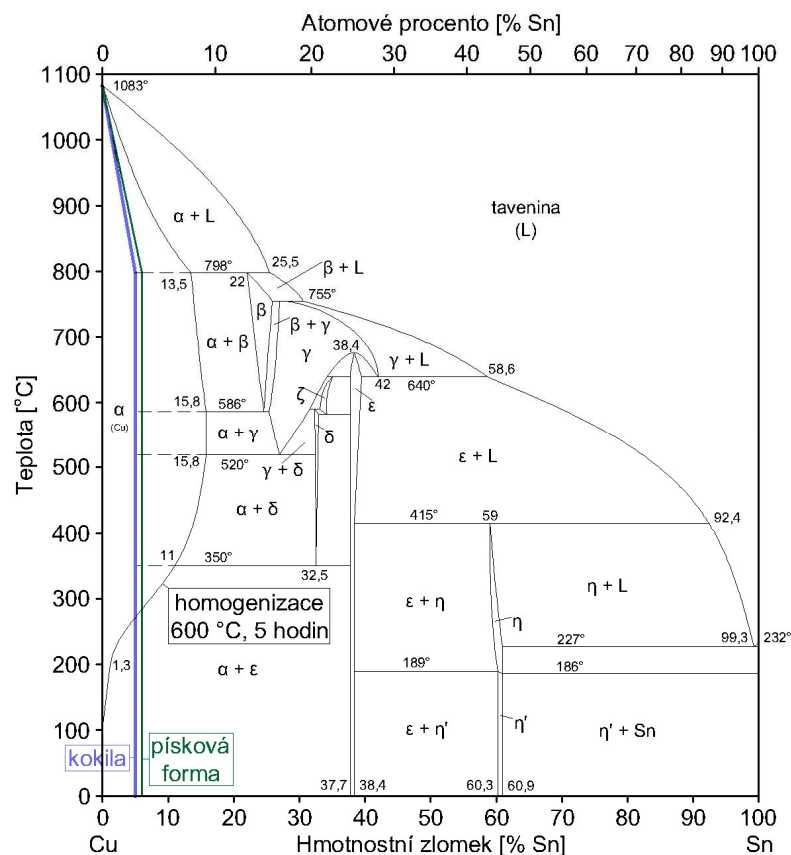


Obr. 5 Dendritická struktura litého CuSn10, zvětšeno 500x [31]

V oblasti koncentrace 38,37 % Sn se tvoří fáze ϵ , tj. elektronová sloučenina Cu_3Sn v ortoromické (kosočtverečné) krystalové mřížce. U litých cínových bronzů by do této koncentrace měla při teplotě 350 °C probíhat přeměna eutektoidu ($\alpha + \delta$) na eutektoid ($\alpha + \epsilon$), resp. ve skutečnosti jen přeměna δ na eutektoid ($\alpha + \epsilon$). K této přeměně (sekundární krystalizaci) však nedojde (případně dojde jen velmi nepatrně), jelikož atomy cínu mají poměrně malou difuzní schopnost. A to i po intenzivním tváření zastudena a následným dlouhodobým nízkoteplotním žíháním nelze fáze ϵ docílit. Tvářením za studena se totiž zvýší vnitřní energie přesyceného tuhého roztoku, což naruší stabilitu a fáze ϵ se rozpadne (submikroskopická precipitace fáze ϵ). Primární krystalizace tedy určuje výslednou fázovou strukturu materiálu. [14]

Pro lepší porozumění nejdůležitější části rovnovážného diagramu bude uveden popis chladnutí obvyklé odlévané slitiny CuSn10. V experimentální části bude tato

slitina vyráběna pomocí P/M. Tuhnutí taveniny probíhá v intervalu přibližně 150 °C (oblast $\alpha + L$). To je v porovnání s jinými kovy (např. ocelí) poměrně dlouhý interval tuhnutí, který zapříčiní nerovnoměrnou krystalizaci. Tuhnutím zprvu vzniká dendritická kostra krystalů, jež má poměrně nízkou koncentraci cínu. Kdežto ta část dendritů, která krystalizuje jako poslední (ze zbytku taveniny) má vysoký obsah cínu. Pokud se tuhnutí urychlí, například tuhnutím v pískové formě nebo lépe v kokile, dle (Obr. 6) se začne uzavírat oblast α a dojde k četnější krystalizaci dendritů s nižším obsahem cínu. Na hranicích dendritů je naopak vyloučeno větší množství cínu. Pod teplotou 798 °C začne probíhat krystalizace (peritektická přeměna) částí bohatých na cín (vyplňující prostor mezi dendrity) a vzniká tak fáze β . Fáze β je elektronová sloučenina Cu_5Sn krystalizující v BCC mřížce. Při teplotě 518 °C nastane přeměna fáze β na eutektoid ($\alpha + \delta$). Pokud se žihá pod touto teplotou (obvykle při teplotě kolem 500 °C), dochází k rozpuštění eutektoidu ($\alpha + \delta$) a slitina se stává homogenní, tj. dobře tvárnou. Žihání při této teplotě tedy klasifikujeme jako homogenizační žihání. Jak již bylo uvedeno v předchozím odstavci, k další překrystalisaci na eutektoid ($\alpha + \epsilon$) již nedojde. [14]



Obr. 6 Vliv rychlosti ochlazování na oblast tuhého roztoku (sestrojeno podle Saunders N., Miodownik A. P. [23], [32] a [14] pro potřeby BP)

Uplatnění odlévaných cínových bronzů s obsahem 10 až 12 % Sn je široké (ložiska, armatury, namáhané součásti strojů apod.). Cínové bronzы s obsahem nad 12 % Sn se používají ve speciálních případech. Pro zvláště namáhané součásti (ložiska, pístní kroužky apod.) má cínový bronz obsah cínu mezi 14 až 16 %. Pro odlévání zvonů se používá **zvonovina** s obsahem 20 až 22 % Sn. Mezi výborně lešitelný a na vzduchu dostatečně stabilní cínový bronz patří **zrcadloovina** (30 až 33 % Sn). Vyrábějí se z ní optická zrcadla.

Pro své dobré slévárenské vlastnosti a nízkou teplotu tavení byl cínový bronz oblíbený již v minulosti. Ke středověkým materiálům patřila **dělovina** (10 až 12 % Sn) z nichž se odlévala děla a jiné palné zbraně. Ještě starší je **umělecký (sochařský) bronz**. Ten však podléhal značným změnám složení během historie. Obvykle obsahoval 70 až 82 % Cu, 1 až 7 % Sn, 2 až 10 % Zn a 10 až 16 % Pb. Dnešní umělecký bronz má např. složení 88 % Cu, 6 % Sn, 5 % Zn a 1 % Pb [14].

Porovnání nejběžnějších typů tvářených a odlévaných cínových bronzů zobrazuje následující tabulka (Tab. 2). U tvářených druhů jsou v tabulce uvedeny dvě hodnoty oddělené rozsahovou pomlčkou. První hodnota uvádí minimální zaručené hodnoty meze pevnosti v tahu R_m , smluvní meze kluzu $R_{p0,2}$ a tvrdosti dle Brinella (HB) při kterých je dosaženo maximální zaručené tažnosti krátké tyče ($A_{5,65}$). Druhá hodnota uvádí protiklad – nejvyšší zaručené R_m , $R_{p0,2}$ a HB při téměř nulové tažnosti. Označení „≤“ u smluvní meze kluzu udává, že se skutečná hodnota pohybuje pod touto hranicí – není normou a většinou ani výrobcem blíže specifikována.

Tab. 2 Porovnání některých nejběžnějších cínových bronzů
 (červeně jsou označeny tvářené a zeleně slévárenské bronzы)

Označení	EN	ASTM	Stav	R_m [N/mm ²]	$R_{p0,2}$ [N/mm ²]	Tažnost $A_{5,65}$ [%]	Tvrdost HB	Zdroj
CuSn4	CW450K	C51100	TS	290÷610	≤190÷540	40÷0	70÷190	[16] [33]
CuSn5	CW451K	C51000	TS	310÷690	≤250÷670	45÷0	75÷220 (160*)	[16] [33]
CuSn6	CW452K	C51900	TS	350÷720	≤300÷690	45÷0	80÷220 (180*)	[16] [33]
CuSn8	CW453K	C52100	TS	370÷740	≤300÷700	50÷0	90÷230 (185*)	[16] [33]
CuSn10	-	C52400	TS	400÷830	≤200÷780	55÷2	120÷250	[33]
	CC480K	C90700	GO	250	160	8	80	[16]
CuSn12	CC483K	C91700	GO	280	170	5**	85	[16]

Stav:

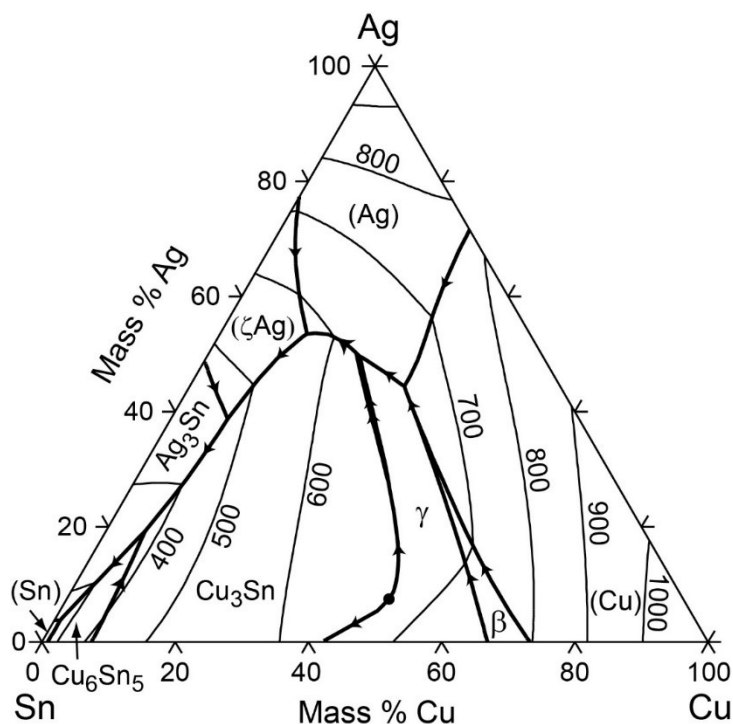
TS – tvářený za studena (desky, plechy, pásy a kotouče pro všeobecné použití); GO – odlitek odstředivě litý

* tyče pro všeobecné použití

** po žhánání na měkko

1.2.2 Konvenční metody zpracování cínových bronzů se stříbrem

Cínové bronzы s obsahem stříbra se běžně nevyrábějí a nevyužívají. Existují slitiny se složením Sn, Ag a Cu, které se běžně používají k pájení v elektrotechnice. Nelze je však zařadit mezi bronzы, jelikož obsahují měď jen v nepatrném množství (většinou 0,5 až 0,7 % Cu), a tedy jedná se o cínové pájky s obsahem stříbra a mědi. Stříbro je v těchto slitinách zastoupeno 3 až 4 % a zbytek je cín. [34] [35] V těchto slitinách se vyskytuje fáze Ag_3Sn , která vykazuje vyšší tvrdost [36]. Následující diagram (Obr. 7) zobrazuje výskyt fází (tedy i Ag_3Sn , tj. fáze ϵ a Cu_3Sn) v závislosti na hmotnostním podílu prvků Cu, Sn a Ag. Podrobnější popis diagramu lze nalézt v [37].



Obr. 7 Vliv obsahu Cu, Sn a Ag na složení slitiny (fázové oblasti) [38]

Diagram bude později využit při analýze P/M vyráběných cínových bronzů se stříbrem.

1.2.3 Výroba cínových bronzů práškovou metalurgií

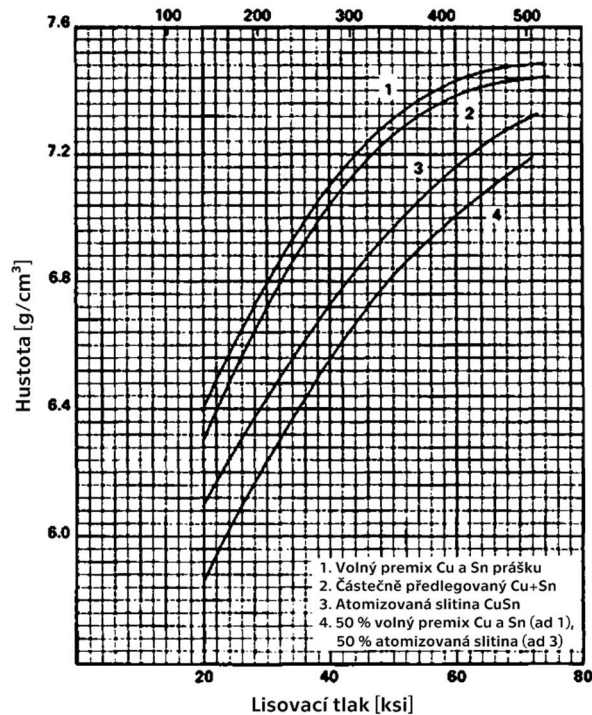
Výroba cínových bronzů pomocí práškové metalurgie se výrazně liší od konvenčních způsobů. Většina výhod bude popsána v samostatné kapitole (1.3).

Jednu zásadní výhodu u bronzů je však potřeba důsledně uvést. Při výrobě odlitků z cínového bronzu dochází k nežádoucí tvorbě mezidendritické pórovitosti, tzv. staženiny (Obr. 5). Mnohdy dochází i k propojení těchto pórovitých míst. Je velmi náročné tyto vady odlitků eliminovat a dosáhnout téměř nulové zmetkovitosti. Použitím P/M zaniká problém s nechtěnými dutinami. Samotná podstata technologie P/M samozřejmě pórovitou strukturu vytváří, ale nevzniká nebezpečí vzniku větších a propojených dutin [39].

Široká škála běžných součástí v P/M je vyráběna z předem promíchaných prášků Cu a Sn (tzv. premixů). Promíchané prášky mohou být ve formě **volných premixů** nebo ve formě **granulovaných volných premixů**. Hustota mědi bývá $8,94 \text{ g/cm}^3$ a cínu okolo $7,36 \text{ g/cm}^3$. Vlivem rozdílné hustoty může docházet k sesedání těžší měděné složky. Vliv má samozřejmě i velikost a tvar částic prášků. U volných premixů je dobré vždy míchat prášky o stejné zrnitosti nebo u lehčí složky (s nižší hustotou, tedy u CuSn je to Sn) volit zrnitost menší. Některé zdroje doporučují používání cínového prášku 10x jemnějšího než měděný prášek. Dosáhne se tím velmi homogenní struktura [40]. Důležitou roli hraje i způsob míchaní a následné plnění směsi do formy.

K eliminaci nerovnoměrného rozložení částic lze zařadit proces granulování (většinou mokrého granulování). Granulací je možno docílit poměrně dobrého rozložení částic. Navíc granulát má menší prašnost. V některých náročnějších případech lze aplikovat **předlegované prášky** neboli **práškové atomizované slitiny** (částice obsahující již danou slitinu). Předlegování zvyšuje mez pevnosti v kluzu a deformačně zpevňuje materiál. Avšak navyšuje potřebný lisovací tlak. Například u slitiny CuSn10, pokud se nahradí volný premix Cu a Sn za atomizovanou slitinu CuSn10, až o $13\,790 \text{ N/cm}^2$ (20 ksi), viz. (Obr. 8). [41] [42]

Z hlediska zaručeného složení a homogenní struktury se v moderních aplikacích P/M používá práškových bronzů ve formě atomizované slitiny. I tato BP se zaměřuje právě na tyto typy prášků. Prášky jsou výrobcem dodávány v hmotnostních poměrech Cu/Sn, konkrétně 90/10; 85/15; 80/20 a 60/40.



Obr. 8 Porovnání závislostí hustoty bronzu (CuSn10) na lisovacím tlaku při použití různých způsobů předpřípravy prášků [41] [42] (přeloženo a upraveno pro potřeby BP)

1.2.4 Výroba cínových bronzů se stříbrem práškovou metalurgií

Cínové bronzы se stříbrem jsou vyráběny pro potřeby P/M nejčastěji v poměrech Cu/Sn/Ag, a to 80/10/10; 55/15/30 a 45/10/45. Účel použití těchto prášků není přesně specifikován. Někteří výrobci uvádějí (např. Linbrazo S.r.l. [43]), že tyto materiály se používají při výrobě diamantových řezacích lan. Hlavní výhodou je dobrá smáčivost, která zaručuje vynikající uchycení (spájení) se základním podkladovým materiálem (ocelí). Dr. Fritsch GmbH & Co. KG, dodavatel prášků pro výrobu diamantových nástrojů, uvádí užití těchto slitin takto: „Přísada pro zlepšení spojení s ocelovým nosičem a pro zvýšení řezného výkonu.“ [44] U slitiny s obsahem 45/10/45 je uváděná tvrdost 111 až 112 HRB, z které lze odvodit dobrou otěruvzdornost (v porovnání s čistě cínovými bronzы). Materiál lze používat i v kombinaci s kompozity.

1.3 Prášková metalurgie

Zjednodušeně lze práškovou metalurgii (P/M) charakterizovat jako výrobu produktů (materiálů či přímo součástí) z kovových prášků, případně kovových a nekovových prášků.

Základní princip metody P/M železa znali již starověcí Egypťané před 3000 lety před Kristem [5]. První významné nasazení práškové metalurgie v průmyslu proběhlo až ve 20. letech 20. století při výrobě wolframových vláken žárovek. Wolframová vlákna byla slinována při vysoké teplotě a následně kována. Kováním dostala vlákna potřebnou tažnost. Právě vysokotavitelné kovy jako wolfram společně s molybdenem, tantalem a niobem tvoří skupinu materiálů, které lze vyrábět pouze cestou práškové metalurgie. [2] Tavení těchto kovů by bylo energeticky velmi náročné. Následující tabulka (Tab. 3) uvádí porovnání teploty tavení a teploty sintrování některých vysokotavitelných kovů. Tabulka obsahuje pro přehlednost i železo a bronz (CuSn10). Většina kovových prášků se sintruje při teplotě 70 až 80 % jejich teploty tavení [45].

Tab. 3 Teploty tavení a sintrování některých vysokotavitelných kovů, železa a bronzu

Kov (příp. slitina)	Teplota tavení [° C]	Teplota sintrování [° C]
Wolfram (W)	3 410 [46]	2 200 ÷ 2 300 [45]
Tantal (Ta)	2 996 [46]	1 500 ÷ 1 700 [47]
Molybden (Mo)	2 617 [46]	1 600 ÷ 1 700 [45]
Železo (Fe)	1 535 [46]	1 100 ÷ 1 200 [45]
Bronz (CuSn10)	1 150 (licí teplota) [16]	740 ÷ 780 [5]

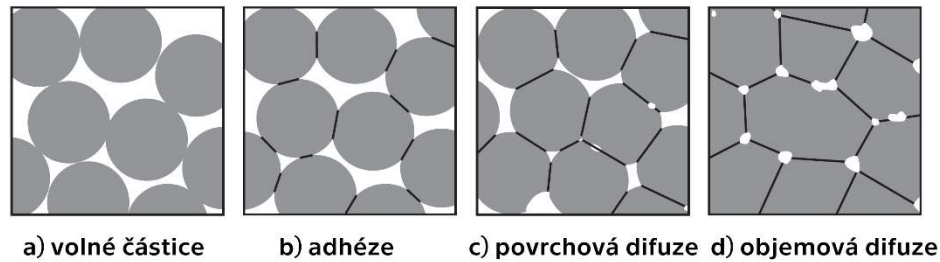
Ve stejné době začíná i rozvoj v oblasti slinutého karbidu (SK). Hlavní výhodou těchto materiálů je vysoká tvrdost a vynikající odolnost proti otěru. Slinuté karbidy se dnes především používají pro výrobu obráběcích nástrojů. Nejčastěji se skládají z karbidu wolframu (WC) a kobaltu (Co), který má funkci pojiva. [1]

Po druhé světové válce nastal rozmach automobilového průmyslu. P/M si našla uplatnění při výrobě ocelových ozubených kol, vaček a dalších součástí automobilů [5]. Postupem času automobilový průmysl přesouvá i výrobu různých menších součástí na P/M. Aplikace v automobilovém průmyslu představovaly v roce 2008 téměř 70 % [45] veškeré produkce práškové metalurgie na světě. Významné zastoupení lze najít i v leteckém a elektrotechnickém průmyslu.

Výrobky vyráběné práškovou metalurgií lze rozdělit do dvou skupin. První skupina tvoří výrobky, které **nelze sériově vyrábět jinou technologií**. Patří sem materiály s vysokou teplotou tavení, materiály s kontrolovanou pórovitostí (samomazná ložiska, filtry apod.) a dále kompozitní materiály (slinuté karbidy, kluzné materiály, kovografity aj.). Do druhé skupiny patří materiály, které **lze vyrábět i jinou technologií, ale výroba by byla finančně náročnější**. Zejména se jedná o tvarově složité součástky na bázi železa, mědi nebo hliníku. Výrobky lze touto technologií vyrábět takřka na čisto. Podíl vzniklého odpadu se pohybuje pod 5 %. Prášková metalurgie patří dlouhodobě mezi nízkonákladové bezodpadové technologie. Přesnost výrobků u rotačně symetrických výrobků se dosahuje až úrovně IT 6 a drsnosti povrchu až Ra 1. Mezi nevýhody patří nižší přesnost ve směru lisování. [2] Při použití technologie lisování za tepla s kontrolou tlaku a posuvu pístu se tato nevýhoda částečně eliminuje. Ve speciálních případech za použití technologie vstřikování prášku MIM (Metal Injection Moulding) lze dosáhnout běžně drsnosti okolo Ra 0,8 [48] a u technologie μ PIM (Micro-Powder Injection Moulding) dokonce Ra 0,2 až 0,35 [49].

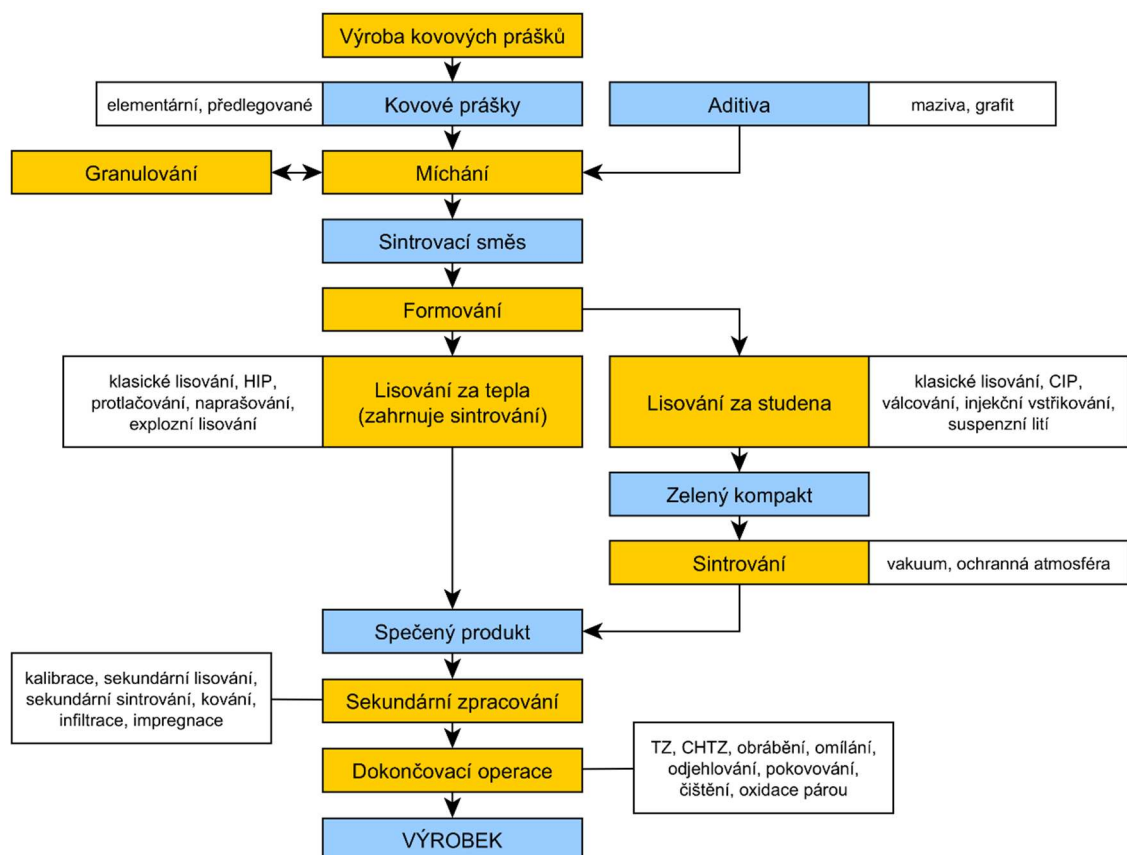
Obecně P/M představuje nauku podstatně širšího charakteru zahrnující i samotnou výrobu prášků, míchání prášků, lisování (zhutňování) prášků do požadovaného tvaru a nakonec sintrování (jinak řečeno slinování či neodborně spékání) [45]. V některých případech se zařazuje ještě tzv. sekundární operace, jako například: sekundární sintrování, tepelné zpracování (TZ) a chemicko-tepelné zpracování (CHTZ), infiltrace, dokončovací úprava apod. Norma ISO definuje pojem sintrování takto: „*Sintrování je tepelné zpracování prášku nebo výlisku při teplotě pod bodem tání hlavní složky za účelem zvýšení jeho pevnosti metalurgickým spojením jeho částic.*“ [50]

Princip sintrace vychází z difuzních dějů. Přívodem tepla se dodává aktivační energie částicím hmoty (atomům, iontům, elektronům). Po určité přirozené adhezi částic nastává s přívodem tepla proces povrchové difuze na styčných plochách zrn prášku. Po dodání určitého množství tepla přechází proces v difuzi objemovou (putování vakancí) (Obr. 9). Proces difuze je však podstatně složitější. Oblasti jednotlivých typů difuze určují tzv. Ashbyho sintrovací diagramy [1] [4] [51]. Popis těchto diagramů je však nad rámec této BP.



Obr. 9 Schéma průběhu sintrování [34]

Základní rozdělení P/M se určuje podle teploty lisování (formování), rozdílnost uvádí schéma na (Obr. 10). Nejčastěji se směsi **lisují za tepla**, kde současně probíhá proces sintrování. Druhý způsob spočívá v lisování za standardní (pokojové) teploty (uváděno pod termínem **lisování za studena**), čímž vzniká meziprodukt tzv. **zelený kompak**, a následně je nezbytné sintrování v peci, a to již bez působení tlaku. První způsob produkuje materiál o vyšší hustotě, a tedy i zaručuje lepší mechanické vlastnosti materiálu. Naopak lisování za studena zaručuje lepší poréznost a větší produktivitu výroby – lisování zelených kompaků je velmi rychlé a následné sintrování probíhá ve větší sérii ve velkoobjemových pecích. [39]



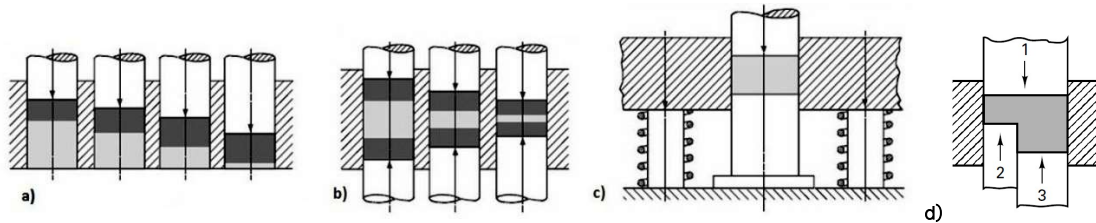
Obr. 10 Schéma procesů práškové metalurgie (žlutě jsou označeny procesy, modře stav mezi procesy a bíle nejběžnější příklady; nakresleno pro potřeby BP)

K nejjednodušším způsobům zhutňování směsí prášků patří jednoosé lisování v matricích (speciálních formách). Tímto způsobem lze lisovat za tepla i za studena. Veškerá P/M v této BP je prováděna právě výše uvedeným způsobem, a to za tepla.

Pro úplnost je potřeba uvést i jiné metody P/M, především ty nejvíce používané. Mezi ně patří metody **CIP** (Cold Isostatic Pressing) a **HIP** (Hot Isostatic Pressing), tj. izostatické lisování za studena a za tepla. Proces probíhá v uzavřeném pouzdře, na které působí tlak přenášený plynem, kapalinou nebo plastickou hmotou. Izostatickým lisováním docílíme rovnoměrný tlak po celém obvodu součásti. Během procesu nedochází ke tření mezi směsí a stěnami matrice. Hlavní výhoda spočívá v docílení vyšších hustot lisovaných materiálů. Při metodě HIP se běžně dosáhne pórovitost 1 až 2 % [1]. V posledních letech se velmi prosazuje technologie vstřikování prášku, tj. **MIM** (Metal Injection Moulding), určená pro malé přesné součásti složitějších tvarů, jejichž výroba alternativními metodami by byla poměrně nákladná. Princip vychází z již léta zavedené technologie vstřikování plastů. Prášek se smíchává s pojivem pro lepší formování. Po injekčním vstřikování vzniká zelený kompak, ze kterého se následně odstraňuje pojivo. Vzniklý pórovitý mezistav nazýváme **hnědý kompak**. Následně se provádí samotná sintrace. [1] [39] [48]

1.3.1 Jednoosé lisování v matricích za tepla

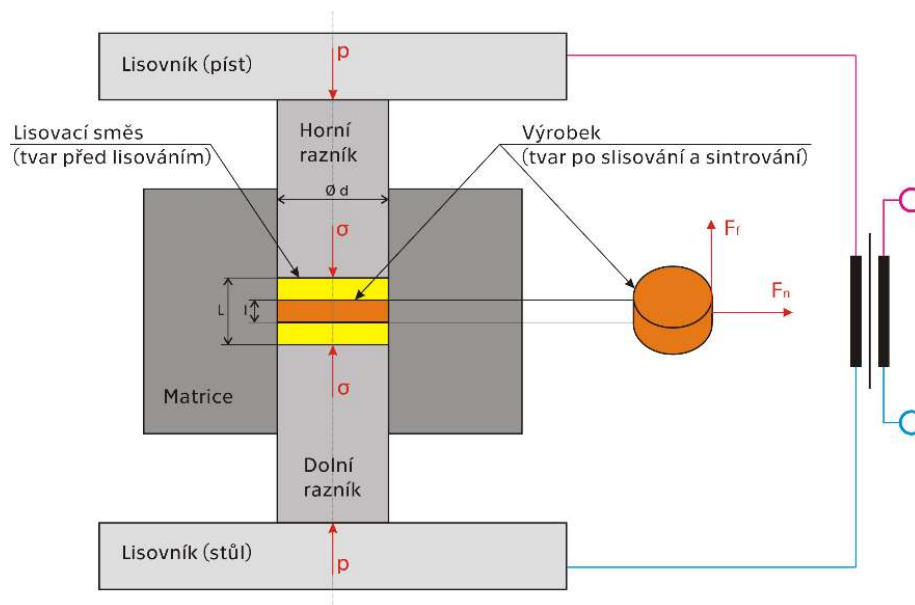
Princip jednoosého lisování v matrici spočívá ve vynaložení tlakové síly horního razníku. Základní jednoosé lisování v matricích lze provést principiálně třemi způsoby (Obr. 11, a) až c)). Při jednosměrném lisování (tzv. lisování I. třídy) je největší lisovací tlak na okraji pohyblivého razníku (většinou horní) a nejnižší na opačné straně (na straně stolu). Obecně se uvádí doporučená maximální šířka výlisku 6,35 mm [45]. Pokud se použije oboustranné lisování (lisování II. třídy), tak nejvyšší lisovací tlak se projeví na obou raznicích, a naopak nejnižší zhutnění se nachází ve vnitřní části slisované součásti. Obousměrným slisováním lze docílit slisování o dvojnásobné výšce. Síla se rozkládá u obousměrného lisování do horního a spodního razníku. Lisování s plavoucí matricí vyžaduje již komplikovanější přípravu a propočet poměru lisovacích tlaků horního a dolního pístu. [1] Pokud se u obousměrného lisování použije horní nebo dolní razník dělený (vícestupňový), zařazuje se toto lisování pod III. třídu (2 stupně) (Obr. 11, d)) nebo IV. třídu (3 stupně a více) [45].



Obr. 11 Způsoby lisování v maticích: a) jednosměrné; b) obousměrné; c) s plovoucí maticí; [1] d) obousměrné dvoustupňové [45]

Za nejvyšší lisovací třídu (není číselně specifikována) se považuje již zmíněné izostatické lisování. Tento způsob lze provozovat i na klasických sintrovacích lisech za pomoci pryžového pouzdra nebo kapaliny o vysoké hustotě a značné viskozitě (např. za použití speciálního oleje).

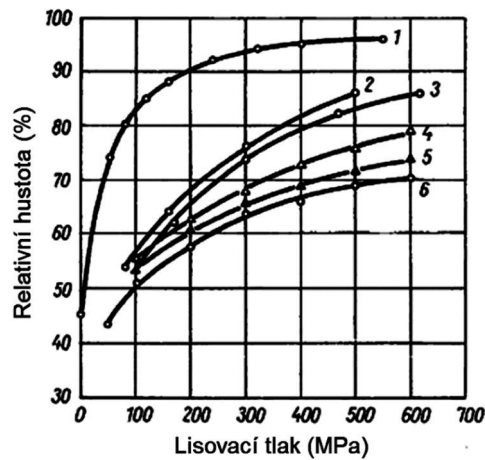
Princip ohřevu materiálu je následující – průchodem elektrického proudu (stejnoseměrného nebo střídavého) přes razníky do sintrovací směsi dochází k ohřevu na předem stanovenou teplotu (Obr. 12). Ohřev lze zajistit i indukčně nebo topnými tělesy umístěnými v desce lisovníků.



Obr. 12 Princip jednoosého obousměrného lisování v matici: d – průměr sintrované součásti, L – výška součásti (směsi) před sintrováním, l – výška součásti po sintrování, p – lisovací tlak, σ – osová napětí, F_n – normálová síla, F_r – třecí síla (nakresleno pro potřeby BP, upraveno [1])

Ve většině běžných aplikací je potřeba docílit vysoké hustoty materiálu výlisků. Vliv na hustotu má především vynaložený lisovací tlak. Vyšší tlaky však vedou k náročnějším požadavkům na pevnost materiálu matrice a také způsobují jejich rychlejší opotřebení. Diagram (Obr. 13) ukazuje nárůst relativní hustoty při zvyšujícím se lisovacím tlaku pro vybrané kovové prášky. Pro cínový bronz se

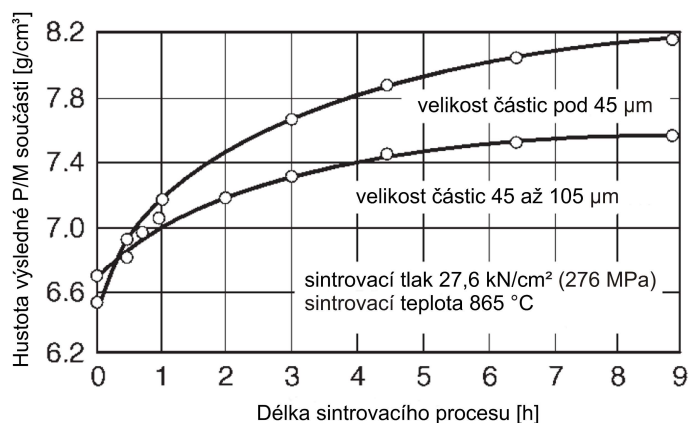
nepodařilo dohledat podobný diagram. V diagramu je uvedena elektrolytická Cu, která má obdobné vlastnosti jako bronz s 10 % hmotnostním obsahem Sn.



Obr. 13 Závislost relativní hustoty na lisovacím tlaku 1 – Al; 2 – elektrolytická Cu; 3 – houbovitě Fe; 4 – elektrolytické Fe; 5 – karbonylové Fe; 6 – W redukovaný H₂ [1]

Na hustotu dále významně působí i velikost a tvar částic. Pro zajištění silné difuze jsou někdy kladeny i náročné požadavky. Ideální prášky by měly být co možná nejjemnější, a také by měly mít i velký měrný povrch. [1] Někdy bývá u vyráběných prášků uváděn i tzv. **měrný povrch částic** – celková plocha povrchu částic na jednotku hmotnosti.

Jak již bylo uvedeno, velký vliv na výslednou hustotu (a tedy i mechanické vlastnosti) má velikost kovových částic. Nelze také zanedbat dobu působení tlaku. Obrázek (Obr. 14) uvádí závislost výsledné hustoty měděné P/M součásti (použita elektrolytická Cu) na délce sinterovacího procesu pro dvě rozdílné velikosti částic. Podobný vztah platí i pro cínové bronzы.



Obr. 14 Závislost výsledné hustoty měděné P/M součásti (použita elektrolytická Cu) na délce sinterovacího procesu uvedená pro dvě velikosti částic [5] (přeloženo a upraveno pro potřeby BP)

1.3.2 Vlastnosti kovových prášků pro P/M

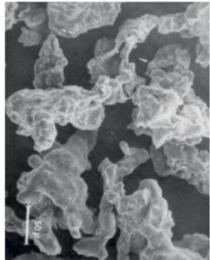
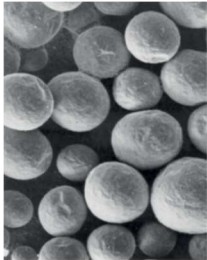
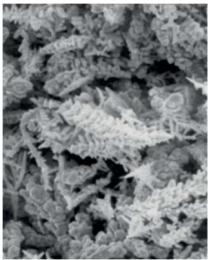
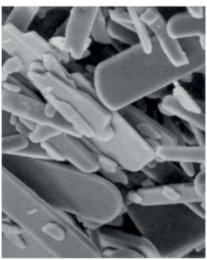
Kromě chemických vlastností (chemického složení prášků, fázové struktury u atomizovaných slitin apod.) kovových prášků je potřeba rozeznávat také další důležité vlastnosti. Mezi základní charakteristiky kovových prášků pro P/M se zařazuje tvar částic (particle shape), velikost částic (particle size) a rozložení velikosti částic (particle size distribution). [1] [52] [53].

Tvar částic

Tvar částic závisí především na použité technologii výroby. Během vývoje P/M se postupně vytvářely různé způsoby výroby kovových prášků. Obecně lze říct, že nešlo použít jednu konkrétní metodu na výrobu všech druhů materiálů. Dnes používané technologie výroby vytváří poměrně širokou škálu tvarů kovových prášků. Vlastnosti P/M prášků se liší v závislosti na použité technologii výroby. Terminologii tvarů částic definuje norma ČSN EN ISO 3252 [54]. Stanovení tvaru částic je dáno normou ČSN 42 0890-12 [55].

Pro potřeby BP budou uvedeny jen tvary používané v P/M cínových bronzů. Pro zajímavost bude uvedena i technologie výroby. Tabulka (Tab. 4) udává nejčastější tvary kovových prášků, způsoby jejich výroby a užití při výrobě prášků z čistých kovů nebo slitin.

Tab. 4 Tvary částic kovových prášků

Typ	Nepřavidelný (iregulární)	Kulovitý (sférický)	Dendritický	Destičkovitý (flaky)
Vyobrazení [54]				
Způsob výroby [1]	rozstříkávání taveniny vodou	rozstříkávání taveniny vzduchem	elektrolýza	rozstříkávání taveniny vzduchem a mletí v kulovém mlýně
Běžně se vyrábí	Cu, Sn slitiny Cu+Sn	Cu, Sn slitiny Cu+Sn slitiny Cu+Sn+Ag	Cu	Cu, Ag

V experimentální části BP budou používány pouze slitiny s nepravidelným tvarem.

Velikost částic

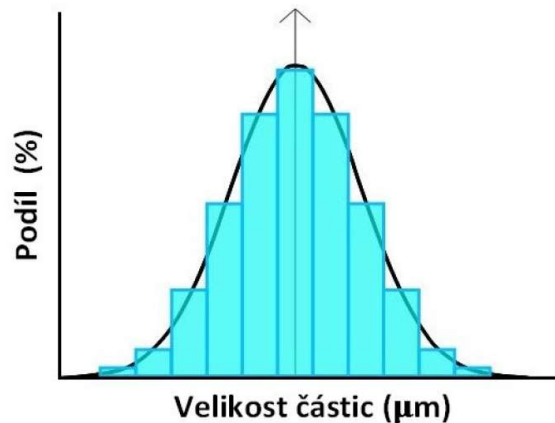
Velikost částic se dnes měří pomocí sítové analýzy metodou prosévání za sucha. Metodu stanoví norma ČSN EN ISO 4497 [56]. Provádí se v soustavě sít, která jsou umístěna nad sebou. Vrchní síto má vždy největší oko, a postupně směrem dolů, se velikost ok zmenšuje. Prášek se nasype na horní síto a postupně se prosévá za pomoci kmitavého pohybu (140 až 160 cyklů/min.). Na určitém síte zůstává vždy určitá frakce prášku, která má velikost částic shodnou s velikostí oka síta umístěného hned nad ním. Následující tabulka (Tab. 5) uvádí nejběžnější dva typy velikostí částic (tedy i ok sít) kovových prášků, které se vyskytují v katalogích prášků pro P/M. Tmavě modře jsou označeny nejčastější velikosti. Velikost částic je udávána v mikrometrech (mikronech) nebo dle nové americké normy ASTM v US Mesh či podle dřívějšího označení dle Tylera. [1]

Tab. 5 Velikost částic kovových prášků (výřez nejběžnějších velikostí)

Mikron [μm] [56]	US Mesh (ASTM E11 [57])	Tyler mesh [53]
150	100	147
125	120	115
106	140	150
90	170	170
75	200	200
63	230	250
53	270	270
45	325	325
37,5	400	400
33	425	-

Rozložení velikosti částic

Stanovená velikost částic udává pouze horní a spodní mez velikosti částic. Neurčuje ovšem konkrétní rozložení velikostí v tomto intervalu. Detailnější rozbor poskytuje rozložení velikosti částic, které se zobrazuje pomocí histogramu (Obr. 15). Tvar této křivky závisí především na způsobu výroby prášku. Do jisté míry toto rozložení ovlivňuje výsledné vlastnosti (počínaje výslednou hustotou). [1]



Obr. 15 Histogram distribuce velikosti částic [1]

1.3.3 Vlastnosti finálních sintrovaných materiálů

Po procesu sintrování se u materiálu měří výsledná hustota (dále jen hustota) a od ní se odvíjí i další vlastnosti, především důležitou roli, jak již bylo uvedeno, hraje pórovitost.

Hustota

Je známo, že hustota je poměr hmotnosti ku objemu, kde objem zahrnuje i objem dutin (pórů) v materiálu [54]. Běžně se hustota v P/M uvádí v jednotkách g/cm^3 , které nejsou základními jednotkami soustavy SI. Pro hustotu obecně platí vzorec (1).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (1)$$

m [g] celková hmotnost po sintrování

V [cm^3]..... celkový objem po sintrování

Pórovitost

Pórovitost je poměr objemu všech pórů k celkovému objemu pórovitého materiálu [54]. Lze ji přibližně vypočítat se zanedbáním propáleného materiálu a ztrát (uniklého materiálu prostorem netěsnosti formovacího vybavení, a to již i při plnění). Pórovitost se vypočte pro Cu-Sn slitiny dle vztahu (2), kde v čitateli je celkový objem snížen o objem cínu a mědi. U Cu-Sn-Ag se využívá obdobného vztahu (3).

$$p = \frac{V_p}{V} \cdot 100 = \frac{V - V_{Sn} - V_{Cu}}{\frac{m}{\rho}} \cdot 100 = \frac{\frac{m}{\rho} - \frac{m_0 \cdot c_{mSn}}{100 \cdot \rho_{Sn}} - \frac{m_0 \cdot c_{mCu}}{100 \cdot \rho_{Cu}}}{\frac{m}{\rho}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2)$$

$$p = \frac{V_p}{V} \cdot 100 = \frac{V - V_{Sn} - V_{Ag} - V_{Cu}}{\frac{m}{\rho}} \cdot 100 = \frac{\frac{m}{\rho} - \frac{m_0 \cdot c_{mSn}}{100 \cdot \rho_{Sn}} - \frac{m_0 \cdot c_{mAg}}{100 \cdot \rho_{Ag}} - \frac{m_0 \cdot c_{mCu}}{100 \cdot \rho_{Cu}}}{\frac{m}{\rho}} \cdot 100 \quad (3)$$

- V [cm³]..... celkový objem po sintrování
- V_p [cm³]..... objem pórů
- V_{Sn} [cm³] objem Sn
- V_{Cu} [cm³] objem Cu
- V_{Ag} [cm³] objem Ag
- m [g] celková hmotnost po sintrování
- m₀ [g]..... celková hmotnost prášku
- c_{mSn} [%]..... hmotnostní podíl Sn
- c_{mAg} [%] hmotnostní podíl Ag
- ρ [g/cm³]..... hustota celková po sintrování
- ρ_{Sn} [g/cm³]..... hustota Sn
- ρ_{Cu} [g/cm³]..... hustota Cu
- ρ_{Ag} [g/cm³]..... hustota Ag

1.4 Vliv chemického složení na výsledné vlastnosti sintrovaných cínových bronzů

Tak jako u konvenčně vyráběných bronzů, tak i u vyráběných P/M materiálů se vlivem chemického složení ovlivňují výsledné vlastnosti materiálů. Podstatou BP je sledování otěruvzdornosti a tvrdosti P/M bronzových slitin, které jsou sintrovány z prášků vyrobených již z taveniny určité slitiny (za pomoci rozstříkávání taveniny vodou). Je možno předpokládat, že i výsledné vlastnosti budou podobné konvenčně vyráběným odlévaným variantám. Působící tlak při sintrování by šlo ztotožnit s procesem tváření, a tedy i určité srovnání s klasickými tvářenými bronzem by bylo vhodné.

Chladnutí výsledného materiálu bude probíhat ve vakuové komoře samotného lisu. Pomalejší ochlazování, které lze do jisté míry řídit (záleží na akumulovaném teple a velikosti stykových ploch, kterými se materiál chladí), pravděpodobně zapříčiní větší přiblížení se stavu rovnovážného diagramu (oproti např. tuhnutí odlitku v kokile).

Nejzásadnějším rozdílem, oproti klasickým metodám, bude vytvořená pórovitost. Velmi malá velikost částic (pod 40 či 45 μm) a použitý dostatečný tlak (35 či 40 N/mm²) tuto poréznost značně eliminuje. Při měření otěruvzdornosti (pomocí metody pin-on-disk) by pórovitost naopak mohla být výhodou.

2 Experimentální část

Experimentální část si klade za cíl vyrobit (zesintrovat) vzorky materiálů z běžně dostupných (vyráběných) předlegovaných cíno-bronzových prášků (a to i jeden vzorek s obsahem stříbra) a porovnat je z hlediska otěruvzdornosti a tvrdosti (dle metody Rockwell HRB [58]). Výsledky bude možné aplikovat při výrobě otěruvzdorných součástek (např. kluzná ložiska [59] nebo brzdové destičky [60] [61] [62]) a v oblastech výroby brousicích, řezacích, vrtacích a frézovacích nástrojů s abrazivním plnivem (korundem, karbidem křemíku, kubickým nitridem boru či diamantem) [63] [64].

Zkoumány budou tribologické vlastnosti zesintrovaných vzorků prostřednictvím normalizované metody pin-on-disk [65]. Nedílnou součástí byla i metalografická analýza. Pro objektivní účelnost se zařadila také i pevnostní zkouška v tlaku.

Analýza materiálu z hlediska pórovitosti (pomocí měření identifikovaných porézních ploch za pomoci metalografické analýzy), by byla velmi vhodná, a to obzvláště pro materiály s vynucenou (předem navrženou a tedy vypočtenou) pórovitostí. Tato analýza by však bylo již nad rámec této BP.

2.1 Sintrovaný cínový bronz

Pro testování byly vybrány cínové bronzы, jejichž specifikaci uvádí následující přehled (Tab. 6). Jedná se o nejčastěji vyráběné a na trhu dostupné typy. Rozdělit je lze především podle hmotnostního poměru složení a také podle velikosti částic prášku. Hmotnostní poměr cínu se pohybuje od 10 do 20 % [64]. V jednom případě byla použita ternární varianta se stříbrem (část cínu byla nahrazena stříbrem, konkrétně materiál obsahuje 10 % objemové hmotnosti cínu a 10 % objemové hmotnosti stříbra). Velikost částic prášku CuSn je dle výrobce menší než 40 μm (minimálně v 95 % hmotnostního obsahu). U typu se stříbrem je udávaná velikost částic menší než 45 μm (minimálně v 75 % hmotnostního obsahu). Jiná tolerance velikosti částic u vzorku se stříbrem by neměla mít podstatný vliv na výsledné vlastnosti materiálu.

Tab. 6 Použité prášky cínových bronzů dle hmotnostního poměru složení

Složení	Označení výrobce	Vzájemný poměr složek Cu/Sn/Ag	Velikost částic prášku [μm]	Výrobce prášku
Cu/Sn	DIABRO 901040	90/10	<40 (min. 95 % hm.)	DR. FRITSCH GmbH
	DIABRO 851540	85/15	<40 (min. 95 % hm.)	DR. FRITSCH GmbH
	DIABRO 802040	80/20	<40 (min. 95 % hm.)	DR. FRITSCH GmbH
Cu/Sn/Ag	Dialloy-8000	80/10/10	<45 (min. 75 % hm.)	DR. FRITSCH GmbH

2.2 Sintrovací lis

Pro výrobu materiálových vzorků byl použit sintrovací lis pracující na technologii FAST (Field Assisted Sintering Technique), někdy označované jako SPS (Spark Plasma Sintering) [66] [67]. Výraz plazma v tomto označení není korektní. Důvod pro použití tohoto označení není zcela jasný. Princip této technologie je podobný lisování za tepla HP (Hot Pressing), avšak způsob ohřevu a přenosu tepla je odlišný. Běžný HP lis využívá k ohřevu topná tělesa umístěná v topné desce lisovníku nebo po obvodu lisovací komory. Pak se toto teplo přenáší kondukcí (popř. konvekcí) do formy a následně do sintrovaného materiálu. Jedná se tedy o ohřev nepřímý. Při použití technologie FAST/SPS dochází k ohřevu prostřednictvím průchodu stejnosměrného proudu (DC). Pokud je sintrovaný materiál vodivý, pak ohřev lze považovat za přímý. Pokud tak není (např. u plastů či keramiky), ohřev probíhá průchodem elektrického proudu formou a následnou kondukcí do sintrovaného materiálu. V každém případě, jako materiál formy se používá grafit nebo žárupevná ocel. U obou technologií (HP, FAST/SPS) působí na sintrovaný materiál kromě vysoké teploty i tlak (bude upřesněno dále).

Pro výrobu vzorků byl použit sintrovací lis DSP 515 od německé společnosti Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH založený na technologii FAST/SPS. Maximální tepelný výkon, který lze u tohoto typu lisu dosáhnout činí 170 kVA (napětí 5 V, max. proud 34 000 A). Měření teploty je zajištěno třemi termočlánky typu K (kombinace kovů NiCr-Ni), které se obvykle umísťují do formy. Právě tento typ termočlánku omezuje max. dosažitelnou teplotu na 1 100 °C. Následné chlazení vylisovaného výrobku se provádí pomocí chladicí soustavy od firmy Gotek s.r.o. V lisovníku jsou umístěny chladicí kanálky. Samotný proces sintrování se provádí ve vakuu (20 mbar).

Katalogový list sintrovacího lisu DSP 515 je součástí PŘÍLOHY I.

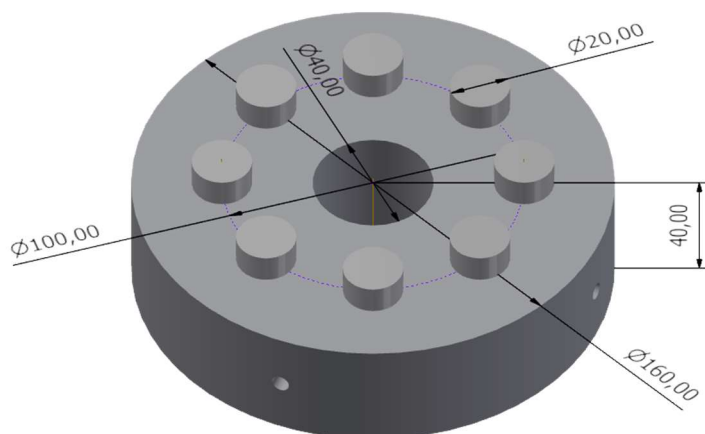
2.3 Forma

Jak již bylo uvedeno, sintrování se standardně provádí v grafitových nebo ocelových formách. Pro výrobu vzorků byla použita grafitová forma z materiálu LG-2700 [68] vyrobená italskou firmou L.G. Graphite S.r.l. Grafitová forma vykazuje pro sintrování kovů lepší vlastnosti než ocelová. Především má vynikající tepelnou a elektrickou vodivost a odolává vysokým teplotám do 2 500 °C [68]. Za hlavní nevýhody grafitu lze považovat horší mechanické vlastnosti. Ocelová forma má lepší mechanické vlastnosti, avšak nelze ji bezpečně použít při vysokých teplotách (nad 750 °C [6]). Vlastnosti používaných materiálů uvádí tabulka (Tab. 7).

Tab. 7 Porovnání některých důležitých vlastností materiálů na formy

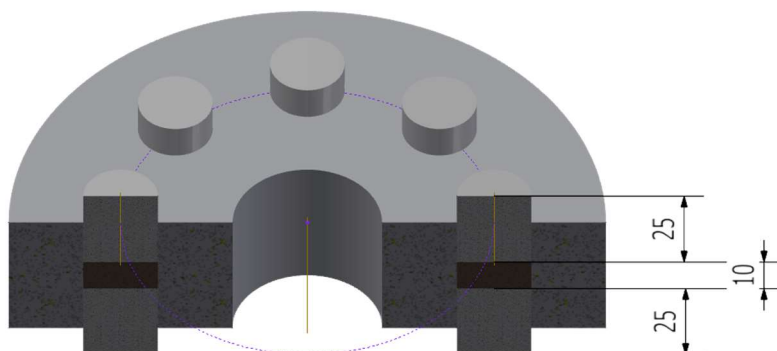
	Tepelná vodivost [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Měrný elektrický odpor [μΩm]	Tvrdost HRC	Smluvní mez v kluzu v tahu R _{p0,2} [N·mm ⁻²]	Mez pevnosti v tlaku R _{pt} (grafit) / mez v kluzu v tlaku R _{et} (ocel) [N·mm ⁻²]
Grafit LG-2700	104,4 [68]	14 [68]	37 [68]	neuveďeno [68]	98 [68]
Ocel 40CrMoV5	31 [16]	0,52 [69]	53 [16]	1 150 [16]	1 350 [16]

Vyráběné vzorky jsou průměru 20 mm a výšky 10 mm. K této výšce je nutné připočítat přídavek na broušení – cca 0,3 mm. Uvedené rozměry vzorků byly voleny vzhledem k běžně používaným rozměrům pro zkoušku pin-on-disk. Následující obrázek (Obr. 16) zobrazuje 3D model použité formovací sestavy pro výrobu osmi vzorků. Po obvodu se nachází 3 otvory pro měření teploty. Teplota byla měřena v hloubce 25 mm od obvodového pláště formy – tedy na průměru 110 mm (mezi prostory pro naplnění práškem).



Obr. 16 3D model formovací sestavy se základními rozměry

Z řezu modelem formovací sestavy (Obr. 17) je patrné, že lisování probíhalo oboustranně.



Obr. 17 Řez 3D modelem formovací sestavy

2.4 Proces sintrování vzorků

Samotný proces sintrování vzorků (tablet) ve vakuu byl naprogramován pomocí vestavěného software lisu a současně se zaznamenávaly hodnoty teploty, tlaku a pohybu pístu během celého procesu. Pro jednotlivé typy prášků byly použity výrobcem doporučené specifické sintrovací tlaky a teploty, které jsou uvedeny v katalogových listech prášků a souhrnně uvedeny v tabulce (Tab. 8). Specifikace prášků a sintrovacích parametrů prášků jsou součástí PŘÍLOHA II. až V.

Tab. 8 Přehled doporučených specifických tlaků a teplot

Složení	Označení výrobce	Vzájemný poměr složek	Specifický tlak [N·mm ⁻²]	Sintrovací teplota [°C]	Výrobce
Cu/Sn	DIABRO 901040	90/10	35	660	DR. FRITSCH GmbH
	DIABRO 851540	85/15	25	580	DR. FRITSCH GmbH
	DIABRO 802040	80/20	20	580	DR. FRITSCH GmbH
Cu/Sn/Ag	Dialloy-8000	80/10/10	20	760	DR. FRITSCH GmbH

U bronzů bez obsahu stříbra byl specifický tlak předepsán výrobcem. Přesná teplota sintrování nebyla výrobcem jednoznačně stanovena, a proto byly voleny teploty při nichž je dosažena maximální hustota materiálu – stanoveno dle tabulek uváděných výrobcem. U vzorku s obsahem stříbra nebyly výrobcem hodnoty jednoznačně doporučeny, proto byla zvolena teplota dle konkurenční firmy Linbare S.r.l. uvedená v technickém listu porovnatelného produktu RASTAR 80/10/10. Tlak byl zvolen totožný jako u varianty DIABRO 802040, který má stejný obsah mědi.

Vážení směsí probíhalo na vahách KERN 440 s přesností 0,01 g.

V průběhu procesu sintrování byly zaznamenávány závislosti některých sintrovacích parametrů v čase (tzv. sintrovací grafy), které jsou součástí této práce v podobě PŘÍLOHA VI. až IX. Pro názornost je uveden obrázek umístění formy v sintrovací komoře (Obr. 18). Bílý nástřík na grafitu představuje nitrid boru, který slouží jako mazivo třecích částí formy.



Obr. 18 Umístění formy do sintrovací komory lisu DSP 515

2.5 Příprava vzorků

Po vyjmutí vzorků z formy se provedlo hrubé očištění lihem a zarovnání vzorků na soustruhu po obou stranách, tak aby byla zachována rovnoběžnost ploch. Následně bylo provedeno laserové značení vzorků, a to následujícím způsobem. První písmeno (F) označuje výrobce – FRITSCH (Dr. Fritsch GmbH). Na druhé pozici dvě číslice udávají hmotnostní procento obsahu cínu. Pokud dále následuje lomítko jedná se o bronz s obsahem stříbra, číslice za případným lomítkem udává hmotnostní procento obsahu stříbra. Vše shrnuje následující tabulka (Tab. 9).

Tab. 9 Označení používaných vzorků

Složení	Označení výrobce	Vzájemný poměr složek	Laserové označení
Cu/Sn	DIABRO 901040	90/10	F10
	DIABRO 851540	85/15	F15
	DIABRO 802040	80/20	F20
Cu/Sn/Ag	Dialloy-8000	80/10/10	F10/10

Osm připravených vzorků z každého materiálu bylo rozděleno pro jednotlivé experimenty následujícím způsobem:

- 1 ks – měření opotřebení metodou pin-on-disk, test s kuličkou z oceli 100Cr6
- 1 ks – měření opotřebení metodou pin-on-disk, test s kuličkou z korundu (Al_2O_3)
- 1 ks – test tvrdosti dle HRB a metalografie
- 2 ks – test pevnosti v tlaku
- 3 ks – rezerva

2.6 Použité experimentální metody

V dostupné literatuře se obecně pro hodnocení sintrovaných vzorků používá stanovení hustoty, mechanických vlastností (tvrdost, pevnost v tahu a tlaku, pevnost v ohybu, houževnatost, únava materiálu apod.), případně další technologických a fyzikálních vlastností (odolnost proti korozi, docílená drsnost povrchu, tepelné, elektrické a magnetické vlastnosti) [5] [53]. Dále jsou uvedeny metody použité v rámci předložené práce.

2.6.1 Kontrolní měření hustoty vzorků

Po odlisování vzorků je nezbytné ověřit u každého typu bronzu jeho hustotu a porovnat ji s deklarovanou hodnotou dle výrobce. Jelikož všechny vzorky od každého typu bronzu byly sintrovány v jedné formě najednou, lze předpokládat, že hustota jednoho typu bude na všech osmi vzorcích stejná. Hustota byla stanovena pro každý materiál u jednoho vzorku dle vzorce (4). Použití jednotek, které neodpovídají SI soustavě je dáno potřebou porovnat zjištěné hodnoty s hodnotami hustot dle výrobce ($g \cdot cm^{-3}$).

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi \cdot \frac{D^2}{4} \cdot t \cdot 0,001} \quad [g \cdot cm^{-3}] \quad (4)$$

m [g] hmotnost vzorku (tablety)
 V [cm³]..... objem vzorku (tablety)
 D [mm]..... průměr vzorku (tablety)
 t [mm] výška vzorku (tablety)

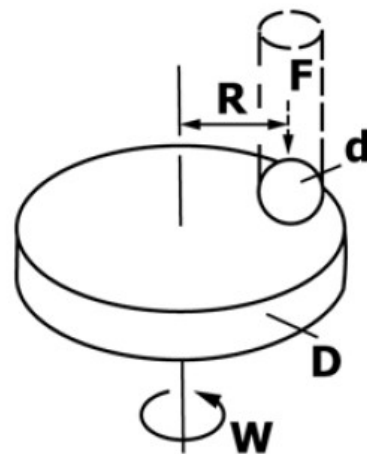
Vážení směsí probíhalo na vahách KERN 440 s přesností 0,01 g. A měření výšky vzorku posuvným měřítkem EXTOL PREMIUM s přesností 0,01 mm. Výpočet proveden dle vztahu (4).

2.6.2 Opatření měřené metodou pin-on-disk

Metoda Pin-on-disk je tribologická zkouška definována americkou normou ASTM G99 – 05 [65]. Tribologie je vědní disciplína zabývající se třením, opotřebením a mazáním [70] [71]. Cíl uvedené zkoušky spočívá ve stanovení specifické míry opotřebenění [70]. Pro měření byl použit experimentální tribometr s označením TRB-S-CE-0000 (Obr. 19) od společnosti CSM Instruments. Software InstrumX dodávaný s přístrojem zaznamenává koeficient tření. Způsob vyhodnocování je založen na poměru třecí a normálové síly.



Obr. 19 Tribometr TRB-S-CE-0000



Obr. 20 Schéma principu metody [65]:
 D – disk (vzorek), d – pin (kulička),
 R – poloměr dráhy, F – normálová (zatěžující) síla, W – rotační pohyb

Samotný princip přístroje spočívá v přitlačování tzv. **pinu** (v našem případě kuličky) stanovenou silou k rovnoměrně otáčejícímu se **disku** (zkušebnímu vzorku broušeného na drsnost povrchu pod Ra 0,2) konstantní rychlostí během stanovené doby (Obr. 20). Jako pin byla zvolena ocelová kulička (ložisková ocel 100Cr6) a korundová kulička (Al₂O₃). Pin a disk se vzájemně opotřebovávají a pin na disku

zanechává prstencovou drážku. V tomto případě bylo opotřebení pinů zanedbatelné a z tohoto důvodu nebylo vyhodnocované. K opotřebení docházelo u vzorků (disků), z jejichž šířky drážky byla stanovena **objemová ztráta na disku** dle vztahu [72]:

$$\Delta V = \frac{\pi \cdot R_{tr} \cdot h^3}{6 \cdot r_{sp}} \quad [mm^3] \quad (5)$$

R_{tr} [mm] poloměr dráhy pinu
 h [mm] šířka drážky (stopy)
 r_{sp} [mm] poloměr kuličky

Šířka drážky byla měřena v devíti místech po obvodu pomocí digitálního optického mikroskopu Olympus DSX1000. A za pomoci Archardova vztahu byla vypočítána **specifická míra opotřebení** [70]:

$$k = \frac{\Delta V}{F_N \cdot L} = \frac{\Delta V}{F_N \cdot 2 \cdot \pi \cdot R_{tr} \cdot N} \quad [mm^3/N \cdot m] \quad (6)$$

ΔV [mm] objemová ztráta na disku
 F_N [N] normálová síla (zatížení)
 L [mm] délka dráhy kuličky
 R_{tr} [m] poloměr dráhy pinu
 N [-] celkový počet otáček disku

Nastavené parametry tribometru udává tabulka (Tab. 10). Vzhledem k tomu, že se jedná o první experimenty, zátěžné síly byly voleny na spodní hranici uváděných hodnot v dostupné literatuře [73]. Tato volba umožňuje výhledově zátěžnou sílu navýšit. Na každém vzorku bylo provedeno 5 měření šířky stopy, spočítány průměrné hodnoty a směrodatné odchylky.

Tab. 10 Parametry tribometru

<i>Parametr</i>	<i>Označení</i>	<i>Hodnota</i>
Normálová (zátěžná) síla	F_N	1 N
Průměr disku (vzorek)	D	20 mm
Poloměr pinu (kuličky)	r_{sp}	6 mm
Poloměr dráhy pinu	R_{tr}	5 mm
Celkový počet otáček	N	10 000
Rychlost vykružování	v	0,1 m·s ⁻¹

2.6.3 Měření tvrdosti dle Rockwella (HRB)

Pro měření tvrdosti vzorků byla zvolena vnikací zkouška dle Rockwella. Jelikož výrobce prášků uvádí tvrdosti ve svých technických listech ve stupnici B, byla zvolena zkouška dle Rockwella, kde indentorem je ocelová kulička o průměru 1,587 mm. Zkoušku popisuje norma ČSN EN ISO 6508-1 [58]. Použitý tvrdoměr má označení Emcotest M4C 075/750 (Obr. 21).

Na každém vzorku bylo z jedné strany provedeno 5 měření, vypočítám průměr a směrodatná odchylka. Pro kontrolu se také provedlo minimálně jedno měření na opačné straně vzorku.



Obr. 21 Tvrdoměr Emcotest M4C 075/750

U vzorku se stříbrem lze předpokládat horší homogenitu struktury, proto byla také měřena tvrdost dle Vickerse HV 1 na průřezu vzorku. K měření byl použit automatický tvrdoměr Struers Duramin 40AC3. Výstupem byl průběh tvrdostí na průměru rozříznutého vzorku.

2.6.4 Měření pevnosti v tlaku

Zkoušky pevnosti v tlaku se prováděly na univerzálním trhacím stroji od společnosti Werkstoff-Prüfmaschinen s označením ZDM 50 (Obr. 22) s řídicí jednotkou Tempos. Dva vzorky od každého typu byly rovnoměrně zatěžovány silou. Zaznamenávána byla závislost síly na absolutním stlačení vzorku (tzv. pracovní diagram $F-\Delta s$). Cílem zkoušky bylo stanovit mez pevnosti v tlaku R_{mt} , popř. mez kluzu v tlaku R_{et} . Pro tuto zkoušku jsou doporučeny válečky průměru 20 až 30 mm a stejné výšky [74]. Před vlastní zkouškou nebylo zcela jasné, jak její průběh ovlivní použité vzorky, které mají výšku pouze 10 mm.

Mez pevnosti v tlaku lze určit dle vztahu (7) a mez kluzu v tlaku podle (8) [74] [75] [76]

$$R_{mt} = \frac{F_{mt}}{S_0} \quad [N \cdot mm^{-2}] \quad (7)$$

$$R_{et} = \frac{F_{et}}{S_0} \quad [N \cdot mm^{-2}] \quad (8)$$

F_{mt} [N] maximální síla při porušení vzorku

F_{et} [N] síla při porušení vzorku

S_0 [mm²] původní průřez zkušební vzorku



Obr. 22 Univerzální trhací stroj Werkstoff-Prüfmaschinen ZDM 50

2.6.5 Metalografická analýza

Jednotlivé vzorky (tablety) byly rozříznuty příčně v ose na pile LECO MSX 255 a zalisovány do pryskyřice tak, aby bylo možno sledovat struktury v příčném i podélném směru. Pro zalisování byl použit metalografický lis LECO MX400 (Obr. 23) a pryskyřice WEM Phenol od firmy Cloeren technology GmbH.



Obr. 23 Metalografický lis LECO MX400

Následně proběhlo broušení vzorků brusnými papíry na leštičce LECO GPX 300. Finální povrch byl leštěn suspenzí s oxidem křemičitým (SiO_2) (Obr. 24). Na takto připravených vzorcích (Obr. 25) byla na metalografickém mikroskopu Neophot 32 vybaveném CCD kamerou (Obr. 26) hodnocena čistota materiálu.



Obr. 24 Leštění vzorků na leštičce LECO GPX 300



Obr. 25 Vyleštěné metalografické vzorky zalisované do prskyřice (zleva vzorky F10, F15, F20 a F10/10)

Pro analýzu struktury byly vzorky naleptány leptadlem o složení: 100 ml ethanolu, 20 ml HCl a 5 g FeCl₃. Doba působení leptadla byla 2 sekundy.



Obr. 26 Metalografický mikroskop Neophot 32 vybavený CCD kamerou

3 Výsledky a jejich diskuse

V rámci experimentální části bakalářské práce byly provedeny jednotlivé zkoušky a metalografická analýza, jejichž výsledky a diskuse jsou dále rozvedeny v následujících podkapitolách.

3.1 Kontrolní měření hustoty vzorků

U vzorku ze všech analyzovaných bronzů bylo provedeno měření jeho rozměrů a hmotnosti. Následující tabulka (Tab. 11) uvádí naměřené hodnoty hustot vzorků a jejich porovnání s deklarovanými hustotami dle výrobce. U typu F10/10 nebyla hustota výrobcem udána. Z tabulky je patrné, že vypočtené hodnoty hustot se odchyľují maximálně o 0,6 % (u vzorku F20) od hodnot udávaných výrobcem.

Tab. 11 Naměřené hustoty bronzů a jejich porovnání s deklarovanými hustotami dle výrobce

Typ vzorku	F10	F15	F20	F10/10
Naměřený průměr vzorku (tablety) [mm]	19,89	19,89	19,89	19,88
Naměřená výška vzorku (tablety) [mm]	10	10	10	9,98
Naměřená hmotnost [g]	27,52	27,74	27,55	27,37
Výsledná hustota [g/cm ³]	8,86	8,93	8,87	8,84
Hustota dle výrobce [g/cm ³]	8,90	8,91	8,92	-
Rozdíl oproti hodnotě dle výrobce [g/cm ³]	-0,04	+0,02	-0,05	-
Rozdíl oproti hodnotě dle výrobce [%]	-0,48	+0,20	-0,6	-

Vzorek F15 měl hustotu o 0,2 % vyšší, než uvádí výrobce. Možnou příčinou malé záporné odchylky u vzorku F10 a F20 může být ulpívání částic nitridu boru (maziva o hustotě 2,1 g/cm³) na obvodu vzorku. Musela by být provedena důkladná analýza povrchu obvodu vzorku. Tato analýza by byla nad rámec této bakalářské práce.

3.2 Opotřebení měřené metodou pin-on-disk

Jak již bylo uvedeno, měření metodou pin-on-disk se provádělo s piny (kuličkami) ze dvou materiálů – z ložiskové oceli 100Cr6 a korundu (Al₂O₃). Výstupem měření byly závislosti koeficientu tření na vykružované vzdálenosti, z kterých byla následně určena ustálená hodnota koeficientu tření.

Po měření metodou pin-on-disk se s použitím světelného mikroskopu provedlo měření vytvořené prstencové drážky v 9 místech po obvodu a z těchto hodnot se vypočítala průměrná hodnota se směrodatnou odchylkou. Pro úplnost byly tyto hodnoty přepočítány na ztrátu objemu disku a na specifickou míru opotřebení [70].

Naměřené a vypočtené hodnoty uvádí tabulka (Tab. 12) pro variantu z ložiskové oceli 100Cr6 a (Tab. 13) pro variantu z korundu (Al₂O₃).

Tab. 12 Hodnoty koeficientu tření a specifické míry opotřebení sintrovaných bronzů pro pin z ložiskové oceli 100Cr6

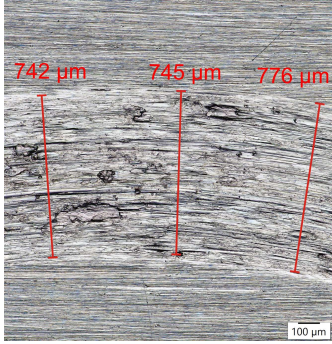
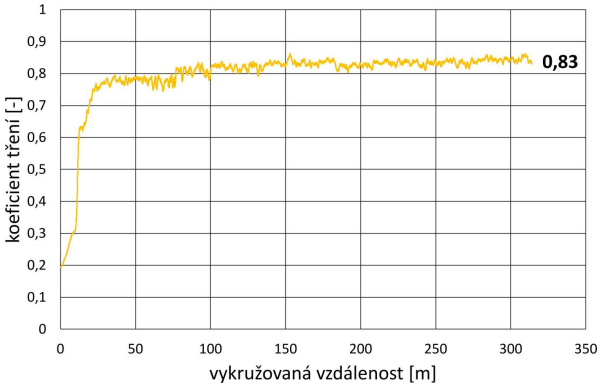
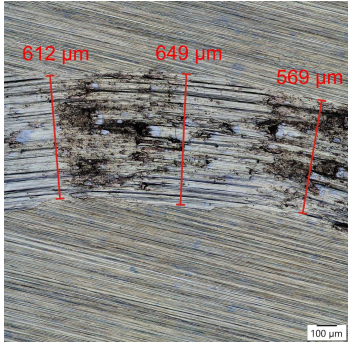
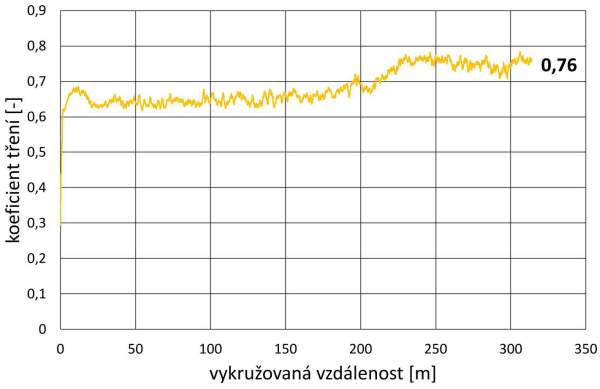
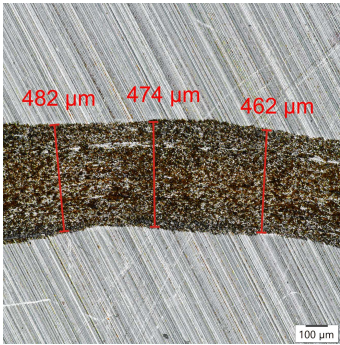
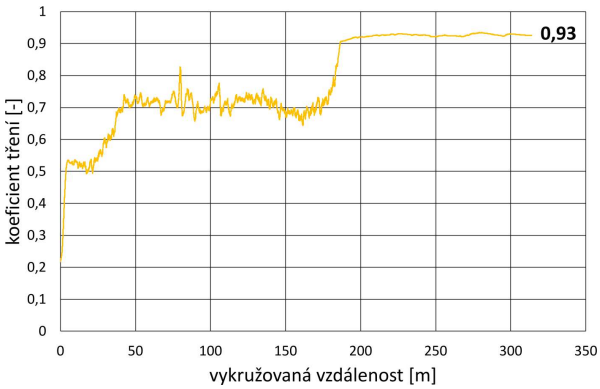
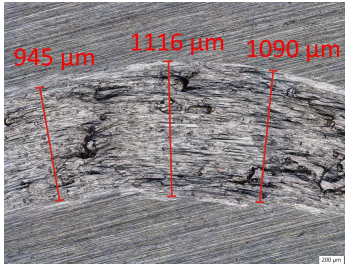
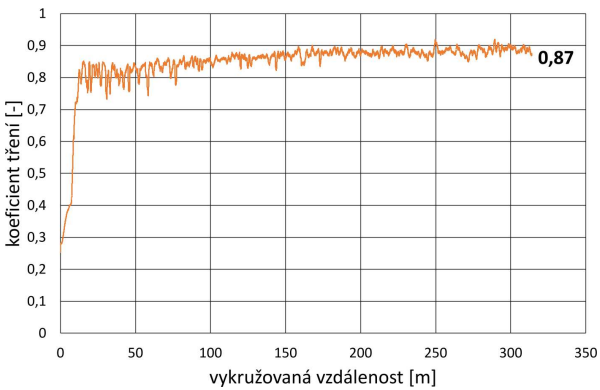
Typ vzorku	F10	F15	F20	F10/10
Koeficient tření [-]	0,83	0,76	0,93	0,87
1. měření [μm]	742	612	482	945
2. měření [μm]	745	649	474	1 116
3. měření [μm]	776	569	462	1 090
4. měření [μm]	848	625	460	950
5. měření [μm]	850	670	520	1 048
6. měření [μm]	658	684	413	990
7. měření [μm]	764	631	402	832
8. měření [μm]	839	649	468	1 048
9. měření [μm]	643	685	561	882
Průměr drážky [μm]	762,78	641,56	471,33	989,00
Směrodatná odchylka [μm]	76,59	37,30	48,69	95,43
Objemová ztráta na disku [mm^3]	0,194	0,115	0,046	0,422
Specifická míra opotřebení [$10^{-6}\cdot\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$]	616	367	145	1 344

Tab. 13 Hodnoty koeficientu tření a specifické míry opotřebení sintrovaných bronzů pro pin z korundu (Al_2O_3)

Typ vzorku	F10	F15	F20	F10/10
Koeficient tření [-]	0,92	0,90	0,89	0,79
1. měření [μm]	218	236	245	231
2. měření [μm]	225	182	270	226
3. měření [μm]	222	246	182	223
4. měření [μm]	256	257	250	259
5. měření [μm]	246	213	253	267
6. měření [μm]	215	228	241	242
7. měření [μm]	272	204	263	216
8. měření [μm]	222	204	253	259
9. měření [μm]	259	219	281	212
Průměr drážky [μm]	237,22	221,00	248,67	237,22
Směrodatná odchylka [μm]	21,18	23,35	27,98	20,35
Objemová ztráta na disku [mm^3]	0,006	0,005	0,007	0,006
Specifická míra opotřebení [$10^{-6}\cdot\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$]	19	15	21	19

Jelikož hodnoty pro variantu pinu (kuličky) z korundu vykazují minimální rozdíly pro jednotlivé materiály, bude další výklad této zkoušky zaměřen jen na variantu pinu z ložiskové oceli.

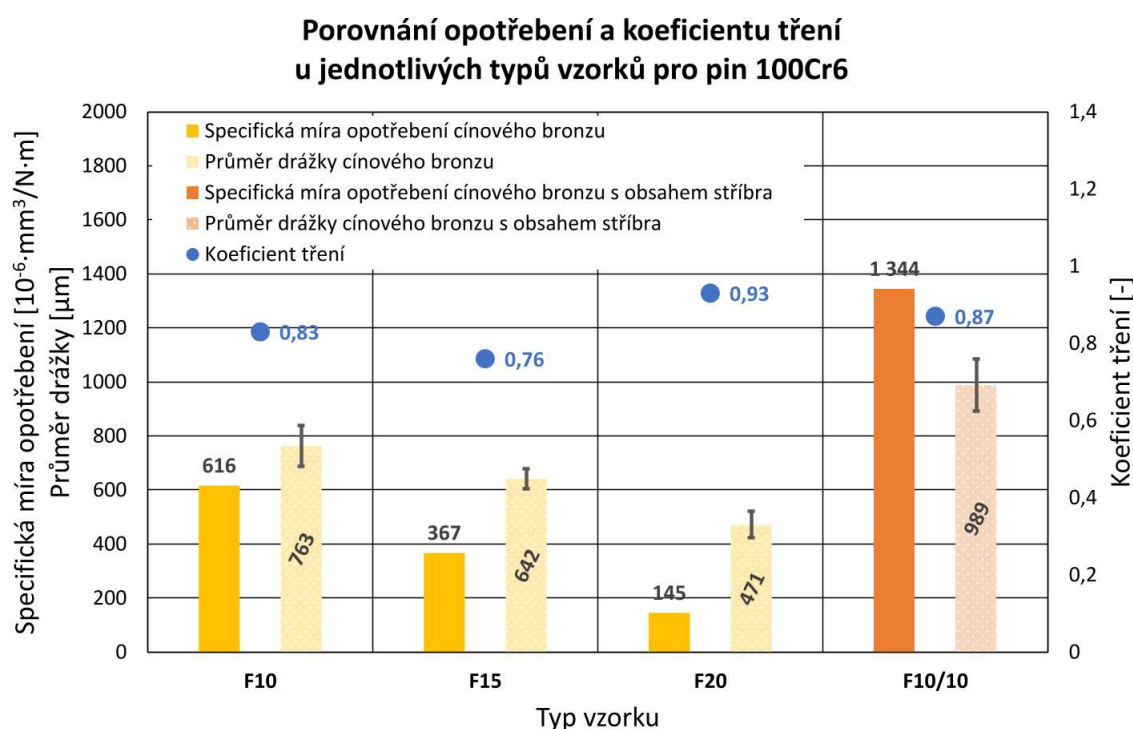
Tab. 14 Vyobrazení drážek (měřítka 100 μm a pro F10/10 měřítko 200 μm) a průběhů koeficientu tření sinterovaných bronzů pro pin z oceli 100Cr6 v závislosti na vykrúžované vzdálenosti

Vzorek	Vyobrazení drážky	Průběh koeficientu tření
F10		
F15		
F20		
F10/10		

V tabulce (Tab. 14) jsou souborně uvedeny výsledky zkoušky pin-on-disk formou průběhu koeficientu tření a výřezu vyobrazení vzniklé drážky s vyznačením měření její šířky.

Z výsledku měření je parno, že u vzorku F10 se hodnota koeficientu tření poměrně brzy (po 100 metrech vykružované vzdálenosti) ustálila na konstantní hodnotě 0,83 ($\pm 0,05$). U vzorku F15 došlo k ustálení až po 230 metrech (po skokové změně), a to na hodnotě 0,76 ($\pm 0,08$). Tento vzorek vykazoval z hlediska koeficientu tření nejmenší odpor. K ustálení po určité době (po 200 metrech, tj. také doprovázeno ještě výraznějším skokem) došlo i u vzorku F20, a to na hodnotě 0,93 ($\pm 0,02$). Hodnota se oproti vzorku F15 opět zvýšila. Malý rozptyl hodnot po ustálení lze připisovat jiné struktuře materiálu – viz kapitola metalografie. Celkový průběh křivky a zejména skoková změna bude potřeba v příští práci dalšími novými měřeními ověřit.

U typu se stříbrem (F10/10) koeficient tření dosahoval hodnoty 0,87 ($\pm 0,06$). Při porovnání vzorku F10 s F10/10 je patrný podobný průběh koeficientu tření (rozdíl v ustálené hodnotě je u F10/10 o 0,04 jednotky větší). Naopak při porovnání F20 a F10/10 je průběh zřetelně rozdílný. Lze předpokládat, že důvodem kromě rozdílného chemického složení mohou být i nevhodné sintrovací podmínky. Tato úvaha bude rozebrána dále.



Obr. 27 Porovnání opotřebení a koeficientu tření pro sintrované bronzы, pin 100Cr6

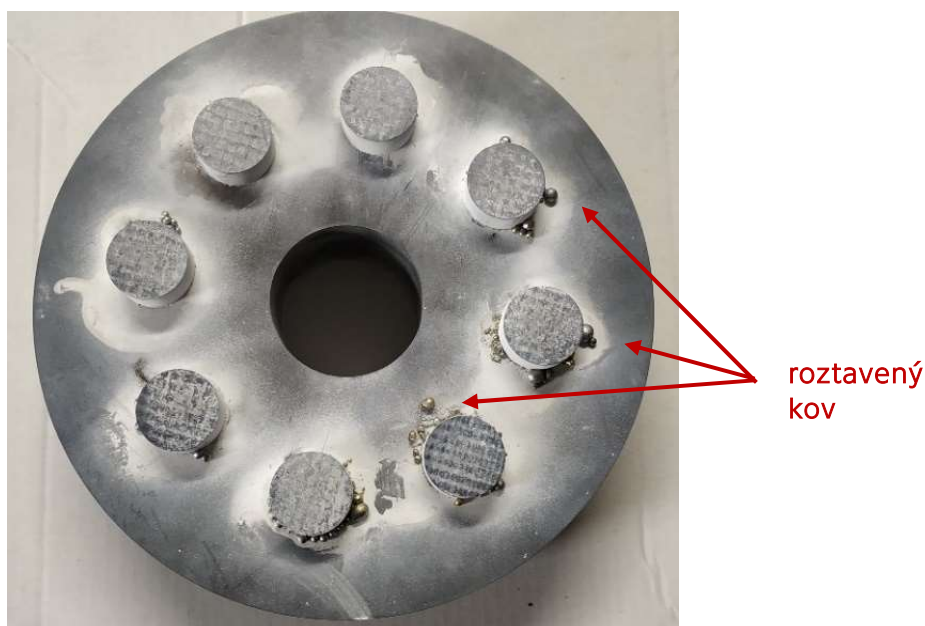
Porovnání vypočtené specifické míry opotřebení, průměru drážky s graficky zobrazenou směrodatnou odchylkou a koeficientu tření zobrazuje výsledný graf (Obr. 27) pro pin (kuličku) z ložiskové oceli 100Cr6.

Z výše uvedeného grafu je patrné, že z hlediska opotřebení vychází vzorek F20 nejlépe. Tento vzorek měl největší koeficient tření.

Z porovnání výsledků pro cínové bronzы a bronz s přidávkou stříbra je vidět, že vzorek F10/10 se z dosažených výsledků výrazně vymyká. Je možné předpokládat, že je to způsobeno nevhodnými podmínkami sintrování. Proto bude v další práci tento experiment nutné zopakovat s použitím jiných sintrovacích parametrů.

3.3 Naměřené tvrdosti dle Rockwella (HRB)

Jak již bylo uvedeno, vyhodnocení tvrdostí dle Rockwella (HRB) probíhalo v pěti místech na jedné straně vzorku a pro kontrolu i několik ověřovacích měření na opačné straně vzorků. U vzorků bez stříbra byly naměřené hodnoty téměř shodné. Vzorek se stříbrem (F10/10) však vykazoval rozdílné hodnoty na jedné a druhé straně vzorku. Průměrně se strany tohoto vzorku lišily v tvrdosti o 3,8 HRB. Spodní část vzorku vzhledem k orientaci ve formě vykazovala nižší tvrdost. Rozdílné tvrdosti jsou patrně způsobeny tím, že ze spodní části formy částečně vytekli již roztavený kov (Obr. 28).



Obr. 28 Stav spodní části formy po lisování vzorků F10/10

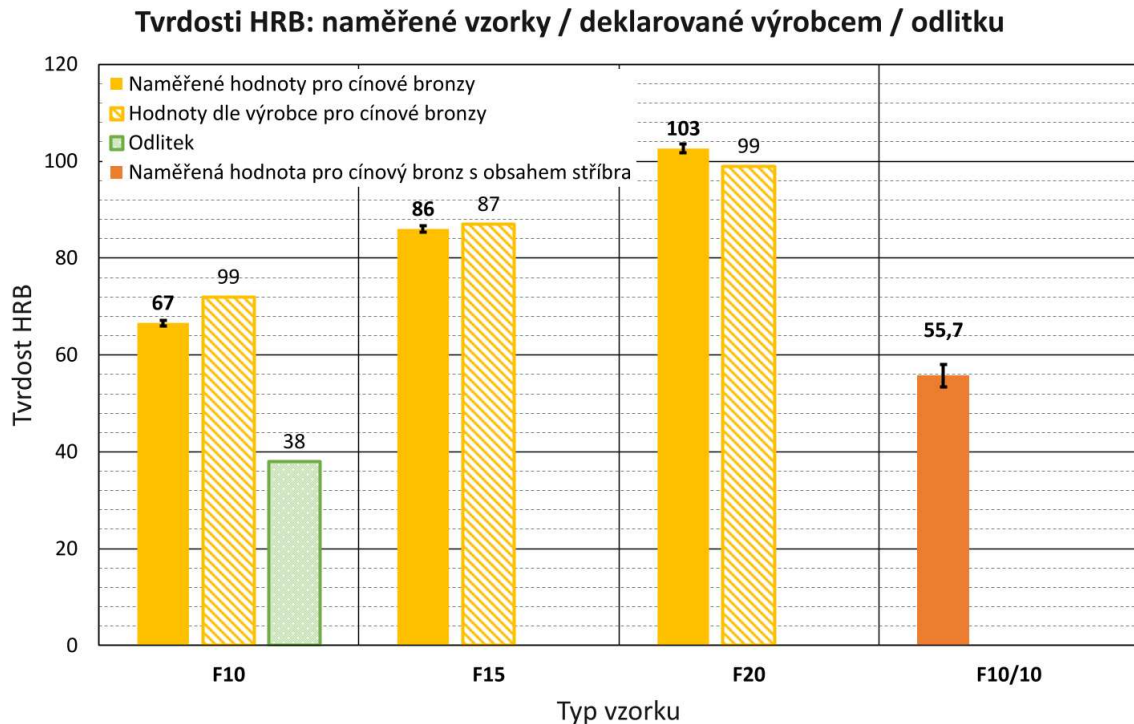
Následující tabulka (Tab. 15) uvádí naměřené tvrdosti dle Rockwella (HRB) na jednotlivých vzorcích.

Tab. 15 Naměřené tvrdosti sintrovaných bronzů dle Rockwella (HRB)

Typ	F10	F15	F20	F10/10	
				vrchní strana	spodní strana
1. měření [-]	66	85	102	55	53
2. měření [-]	66	86	104	57	54
3. měření [-]	67	86	102	58	53
4. měření [-]	67	86	103	59	54
5. měření [-]	67	87	102	59	55
Průměr [-]	67	86	103	56	
Směrodatná odchylka [-]	0,55	0,71	0,89	2,36	
Dle výrobce [-]	72	87	99	-	
Rozdíl oproti výrobci [-]	-5	-1	4	-	
Rozdíl oproti výrobci [%]	-7,5	-1,15	3,64		

Graf na obrázku (Obr. 29) zobrazuje závislost tvrdosti na obsahu cínu včetně vzorku s obsahem stříbra (uvedena průměrná hodnota zahrnující obě strany vzorku). V grafu je uveden i údaj tvrdosti dle výrobce. Pro vzorek F10/10 výrobce tvrdost neuvádí.

U vzorku F10 lze porovnat tvrdost s odlévanou variantou z tabulky (Tab. 2). Tvrdost 80 HB (dnes HBW 10/500 [77] pro Cu slitiny) odpovídá tvrdosti 38 HRB dle převodní tabulky číslo 7 normy ASTM E 140 – 97 [78]. Tato skutečnost koresponduje s teorií, že sintrované bronzы jsou tvrdší než odlévané.



Obr. 29 Tvrlosti sintrovaných bronzů

Z grafu (Obr. 29) je patrné, že v souladu s teoretickým předpokladem lze uvést, že s rostoucím obsahem cínu roste i tvrdost sledovaných bronzů. Ve shodě s již diskutovanými výsledky měření metodou pin-on-disk je tvrdost bronzů s přidavkem stříbra nevyhovující.

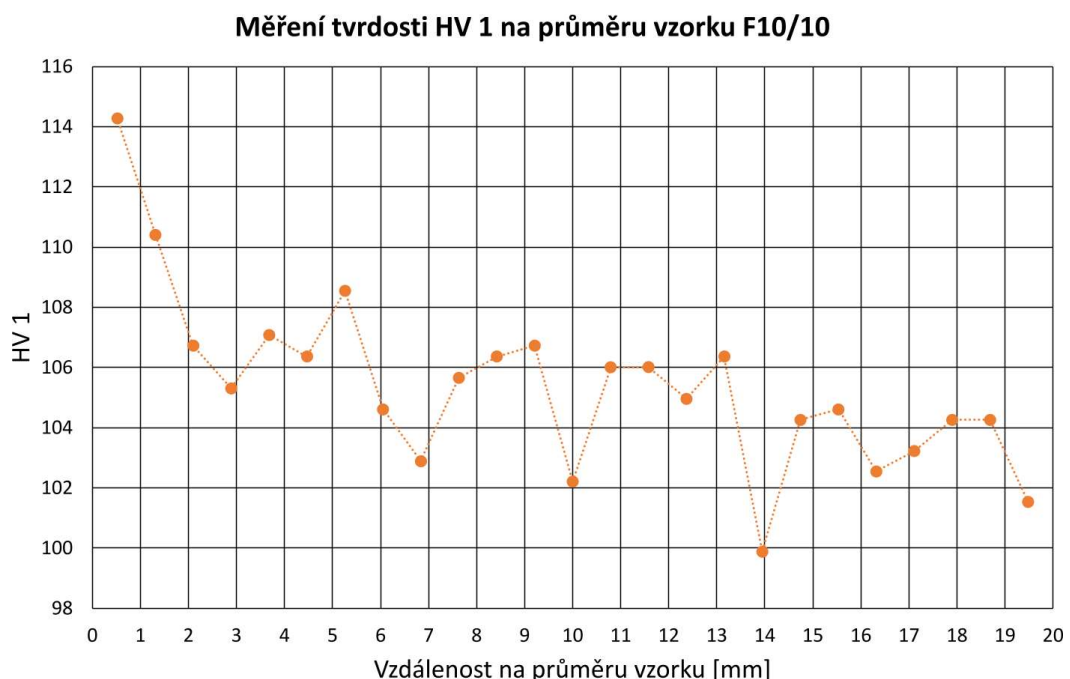
Rozdíl v naměřených hodnotách u vzorku F10 (naměřeno o 5 HRC méně než uvádí výrobce) může být způsoben celou řadou okolností. Nejpravděpodobnější důvodem nižší tvrdosti by mohlo být překročení sintrovací teploty. Dle měřené teploty na čidle (umístěno ve formě) lisu byla maximální teplota 669 °C (požadovaná byla 660 °C). Nelze však s jistotou stanovit, jak se měřená teplota lišila od skutečné teploty v sintrované oblasti (závisí na objemu a tvaru formy, rychlosti ohřevu a dalších parametrech). Lze se domívat, že skutečná sintrovací teplota je o několik stupňů vyšší. Dle údajů výrobce (PŘÍLOHA II.) by pro naměřenou tvrdost 67 HRC odpovídala sintrovací teplota 740 °C. Nutno podotknout, že směs F10 byla dle hodnot výrobce nejcitlivější na překročení teploty z testovaných vzorků (u vzorku F10/10 výrobce hodnoty nedodal), jak vyplývá z porovnání s ostatními

údaji výrobce (PŘÍLOHA V.). Dalším faktorem by mohlo být hrubší zrno. Stanovené rozložení velikosti částic nebylo provedeno a nelze jej porovnat s daty výrobce.

Tvrdość vzorku F15 odpovídala hodnotě tvrdości deklarované výrobcem. U vzorku F20 naopak došlo k naměření hodnoty o 4 HRC vyšší než uvádí výrobce. Zde by překročení teploty nemělo mít žádný vliv na zvýšení tvrdości (PŘÍLOHA IV.). Naskýtá se opět možnost nedodržení rozložení velikosti částic (tedy částice menší než výrobcem deklarované), jež nebylo ověřováno.

Průměrná naměřená hodnota tvrdości 57,6 HRC u vzorku se stříbrem (F10/10) nelze nijak porovnat. Není zcela jasné, zda byla použita správná teplota sintrování (760 °C, uvedená konkurenční společností Linbraz S.r.l. u podobného produktu RASTAR 80/10/10). Výrobce použitého prášku doporučuje teplotu 300 °C pro aplikace pájení bronzu s ocelí. Je možné, že při této teplotě vykazuje materiál lepší pevnost a odolnost proti opotřebení. Výrobcem není stanoven ani doporučený tlak. Další zkoumání tvrdości vzorků sintrovaných při nižší teplotě by mohlo potvrdit nebo vyvrátit lepší vlastnosti směsi oproti vzorkům bez obsahu stříbra.

Na vrorku F10/10 byla měřena v průřezu tvrdość dle Vickerse (HV 1), tak aby se zjistil průběh tvrdości v závislosti na poloze (na průměru vzorku). Průběh tvrosti uvádí diagram (Obr. 30). Hodnoty se pohybují v rozmezí 100 až 114 HV 1.



Obr. 30 Průběh tvrdości HV 1 na vzdálenosti na průměru vzorku

Z průběhu tvrdostí je patrná heterogenita materiálu. Průběhy tvrdostí nelze porovnávat s běžnou tvrdostí, jelikož se měří tvrdost jednotlivých fází ve struktuře materiálu [74].

3.4 Výsledky zkoušek v tlaku

Z důvodu použití nízkých vzorků pro zkoušku tlakem, nedošlo u třech typů bronzů k dosažení meze pevnosti v tlaku, resp. neproběhlo dostatečné napěchování zkušebních vzorků. Jak již bylo uvedeno, vzorky by měly mít výšku rovnu svému průměru. Z naměřených pracovních diagramů byla určena pouze mez kluzu v tlaku. Souhrnná tabulka (Tab. 17) zobrazuje stav jednotlivých tablet po provedené zkoušce a jednotlivé pracovní diagramy $F = f(\Delta s)$ pro jeden vzorek od každého typu bronzu.

Z hlediska této provedené zkoušky v tlaku je nutné konstatovat, že jednotlivé měřené materiály lze mezi sebou porovnat, avšak nelze je porovnat s dalšími hodnotami meze kluzu v tahu (či meze pevnosti v tlaku) z jiných zdrojů – z důvodu nízkých vzorků.


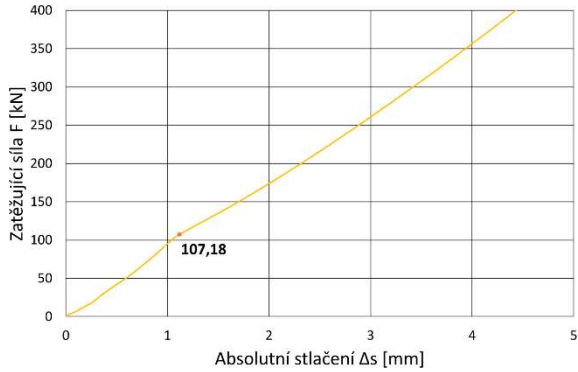

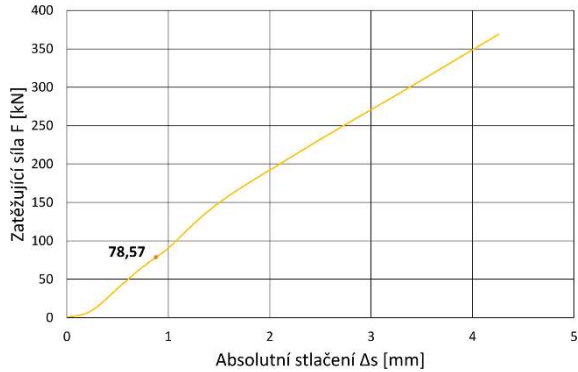

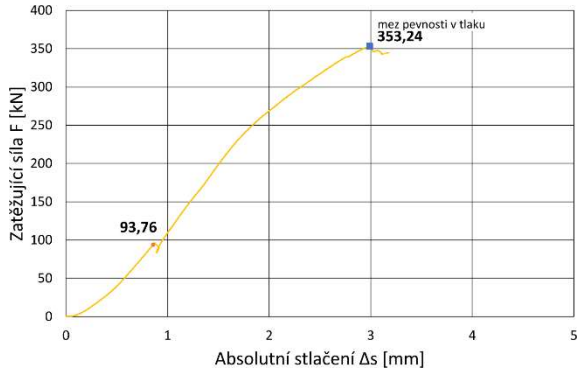

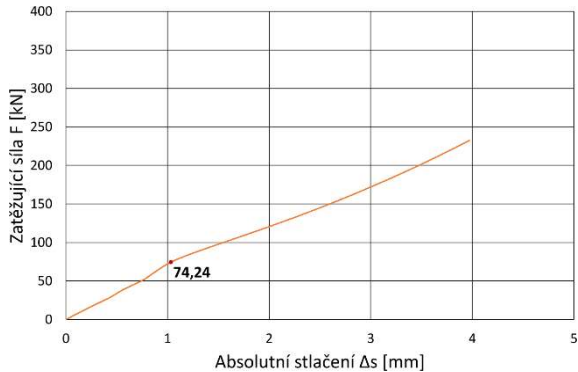
Z dosažených výsledků (Tab. 16 a Tab. 17) je patrné, že mez kluzu sledovaných cínových bronzů nevykazuje očekávaný nárůst s rostoucím množstvím cínu (Obr. 4). Z hlediska tvárných charakteristik bylo jednoznačně potvrzeno, že nejhorší ve shodě s teoretickými předpoklady jsou u bronzu s 20 % cínu. Nízká mez kluzu u vzorku F15 není jednoznačně vysvětlitelná. Lze předpokládat, že uvedené výsledky meze kluzu ovlivnilo použití vzorků s nestandardními rozměry.

Bronz s přídavkem stříbra ve shodě s nejnižší dosaženou tvrdostí dosáhl také nejnižší meze kluzu.

Tab. 16 Výsledné hodnoty mezí kluzu v tlaku (u vzorku F20 i mez pevnosti v tlaku) sintrovaných bronzů

Typ	F10	F15	F20	F10/10
Maximální síla při porušení vzorku F_{mt} [kN]	-	-	353,24	-
Síla při porušení vzorku F_{et} [kN]	107,18	78,57	93,76	74,24
Mez pevnosti v tlaku R_{mt} [$N \cdot mm^{-2}$]	-	-	1 124,40	-
Mez kluzu v tlaku R_{et} [$N \cdot mm^{-2}$]	341,16	250,10	298,45	236,31

Tab. 17 Přehled sintrovaných vzorků bronzů po zkoušce v tlaku s pracovními diagramy

Vzorek	Vyobrazení vzorku po zkoušce	Pracovní diagram zkoušky v tlaku
F10		
F15		
F20		
F10/10		

Pro budoucí měření bude z výše uvedených důvodů vhodné použít pro zkoušku tlakem vzorky o průměru 20 mm a výšce taktéž 20 mm.

3.5 Výsledky metalografické analýzy

Výsledky metalografické analýzy nenaleptaných i naleptaných vzorků při použití světelné mikroskopie jsou v tabulce (Tab. 18).

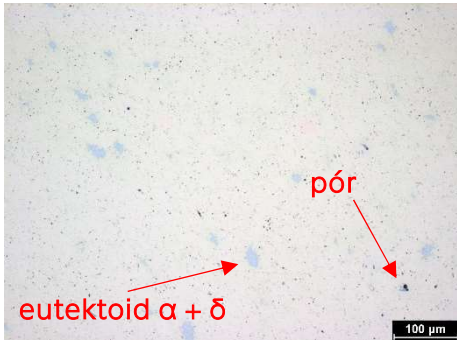
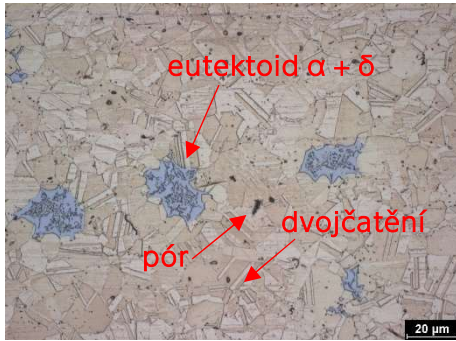
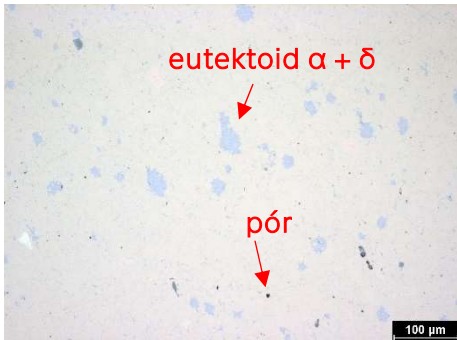
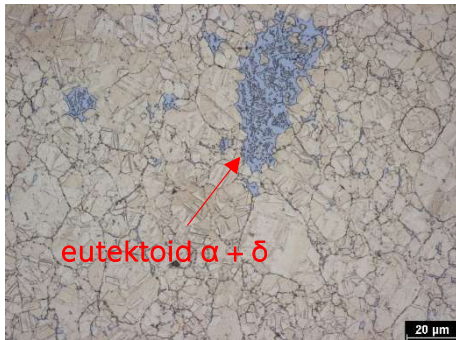
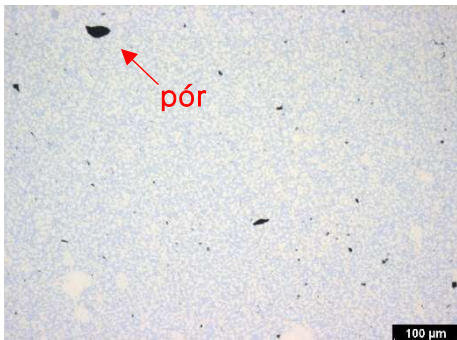
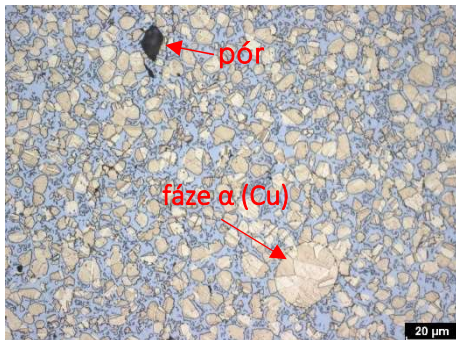
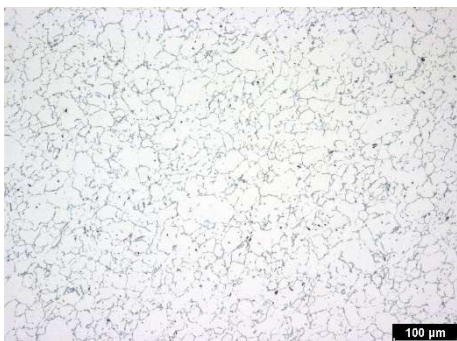

Z hlediska čistoty materiálu je patrné, že ve vzorcích se dle předpokladu nachází póry – černě zbarvené oblasti. Dále lze specifikovat výskyt eutektoidu ($\alpha + \delta$), který je zbarven světle modře. Na leptané struktuře jsou výše uvedené oblasti také vidět. Pro určování struktury byl použit mezinárodní atlas mikrostruktur práškové metalurgie (International Atlas of Powder Metallurgical Microstructures) [79].

Leptání zviditelnělo zrna fáze α (Cu) s rovinami dvojčatění. Výskyt dvojčat je nejčastější v případě vzorku F10, což vyhovuje obecné teorii, že tento materiál má ještě dobrou tažnost. Struktura vzorku F15 je podobná jako u vzorku F10, četnost eutektoidu je však nepatrně vyšší. Tato skutečnost je v souladu s vyšší naměřenou tvrdostí v porovnání s F10. U tohoto vzorku lze vidět i výraznější hranice zrn než u F10.

U vzorku F20 je patrné plné obklopení fáze α eutektoidem ($\alpha + \delta$). Pro porovnání tvrdosti struktury fáze α a eutektoidu ($\alpha + \delta$) byl proveden ověřovací test mikrotvrdosti dle stupnice HV 0,025 (zatížení indentoru silou 0,2452 N, tedy hmotností 25 g) [80] na tvrdoměru Struers Duramin 40AC3. U fáze α byla naměřena tvrdost 211 HV 0,025 a u eutektoidu ($\alpha + \delta$) tvrdost 543 HV 0,025. Tento eutektoid vykazuje o 2,5násobek vyšší tvrdost než fáze α .

Je možno konstatovat, že u cínových sintrovaných bronzů dochází s nárůstem obsahu cínu k vyššímu podílu eutektoidu ve struktuře a v souladu s tím roste i tvrdost.

Tab. 18 Přehled sintrovaných bronzů z hlediska čistoty a hodnocení struktury

Vzorek	Hodnocení čistoty	Hodnocení struktury (leptáno)
F10	 <p>eutektoid $\alpha + \delta$</p> <p>pór</p> <p>100 μm</p>	 <p>eutektoid $\alpha + \delta$</p> <p>pór</p> <p>dvojčatění</p> <p>20 μm</p>
F15	 <p>eutektoid $\alpha + \delta$</p> <p>pór</p> <p>100 μm</p>	 <p>eutektoid $\alpha + \delta$</p> <p>20 μm</p>
F20	 <p>pór</p> <p>100 μm</p>	 <p>pór</p> <p>fáze α (Cu)</p> <p>20 μm</p>
F10/10	 <p>100 μm</p>	 <p>20 μm</p>

U vzorku s obsahem stříbra (F10/10) bylo výsledné určení struktur z hlediska fází komplikované. Dle fázového diagramu Cu-Sn-Ag (Obr. 7) by měla být struktura

tvořena fází α . Zrna pravděpodobně jsou tvořena původními částicemi prášku. Tato zrna jsou obklopena blíže neurčitelným eutektoidem (modré zbarvení) a další těžko určitelnou fází, která má černé zbarvení. Je možno se domnívat, že tato černě zbarvená fáze zapříčiňuje právě horší vlastnosti oproti ostatním sledovaným bronzům v této práci. Pro podrobnější analýzu by muselo být použito pozorování pomocí elektronového mikroskopu s využitím metod diagnostiky jednotlivých fází.

Cínové bronzы s obsahem stříbra se dle dostupné literatury jeví perspektivní v oblasti sintrovacích teplot 240 až 450 °C [37]. Další práce by proto měla být zaměřena na tyto sintrovací podmínky.

3.6 Souhrnné výsledky hodnocení struktury a vlastností vybraných sintrovaných cínových bronzů

Následující tabulka (Tab. 19) přehledně uvádí veškeré důležité a již diskutované výsledky a bude dobrým podkladem pro následující práci.

Tab. 19 Shrnutí všech důležitých naměřených hodnot parametrů sintrovaných bronzů

Materiál:	F10	F15	F20	F10/10
Struktura po leptání:				
Teplota sintrování [°C]:	660	580	580	760
Lisovací tlak [kN/cm ²]:	3,5	2,5	2,0	2,0
Hustota [g/cm ³]:	8,76	8,83	8,77	8,73
Tvrdość HRB [-]:	67	86	103	55,7
Koeficient tření [-]:				
Specifická míra opotřebení (pin 100Cr6) [10 ⁻⁶ ·mm ³ /N·m]:	616	367	145	1 344
Pracovní diagram zkoušky v tlaku:				

Závěr

Hodnoceny byly sintrované cínové bronzы s hmotnostním obsahem cínu 10 %, 15 %, 20 % a jeden sintrovaný cínový bronz s obsahem 10 % cínu a 10 % stříbra. Byly stanoveny hustoty sledovaných bronzů, provedena zkouška pin-on-disk, měření tvrdosti, zkouška tlakem a základní metalografická analýza.

Pro sledované sintrované cínové bronzы je možno konstatovat:

- 1) Hustoty odpovídají hodnotám udaných výrobcem (kromě vzorku s obsahem 10 % cínu a 10 % stříbra, kde výrobce hodnotu neuvádí).
- 2) Bylo prokázáno, že pro zkoušku pin-on-disk není vhodné použití pinu (kuličky) z korundu v kombinaci se zátěží 1 N.
- 3) Při použití pinu (kuličky) z ložiskové oceli 100Cr6 bylo zjištěno, že odolnost proti opotřebení s rostoucím obsahem cínu z 10 % na 20 % roste přibližně čtyřnásobně.
- 4) Tvrdost HRB s narůstajícím obsahem cínu z 10 % na 20 % v souladu s výsledky zkoušky pin-on-disk roste přibližně o 54 %.
- 5) Pro zkoušku tlakem sledovaných bronzů není vhodné použití vzorků o rozměru $\varnothing 20 - 10$ mm.
- 6) S narůstajícím obsahem cínu se zvyšuje podíl eutektika ve struktuře, a tím roste tvrdost a odolnost proti opotřebení.

Pro bronz s obsahem 10 % cínu a 10 % stříbra je možné konstatovat, že zvolené sintrovací podmínky doporučené výrobcem prášku jsou nevhodné.

Cíle práce byly splněny.

Seznam obrázků

Obr. 1	Strom základního rozdělení slitin mědi	17
Obr. 2	Vliv chemických prvků na některé vlastnosti slitin mědi.....	18
Obr. 3	Rovnovážný diagram Cu-Sn.....	23
Obr. 4	Vliv cínu na pevnost (R_m), tažnost (A_5 , resp. dle nového značení $A_{5,65}$) a fázové složení.....	24
Obr. 5	Dendritická struktura litého CuSn10, zvětšeno 500x.....	25
Obr. 6	Vliv rychlosti ochlazování na oblast tuhého roztoku	26
Obr. 7	Vliv obsahu Cu, Sn a Ag na složení slitiny (fázové oblasti).....	28
Obr. 8	Porovnání závislostí hustoty bronzu (CuSn10) na lisovacím tlaku při použití různých způsobů předpřípravy prášků.....	30
Obr. 9	Schéma průběhu sintrování.....	33
Obr. 10	Schéma procesů práškové metalurgie	33
Obr. 11	Způsoby lisování v maticích: a) jednosměrné; b) obousměrné; c) s plovoucí maticí; d) obousměrné dvoustupňové.....	35
Obr. 12	Princip jednoosého obousměrného lisování v matici.....	35
Obr. 13	Závislost relativní hustoty na lisovacím tlaku.....	36
Obr. 14	Vliv doby sintrování a použité velikosti částic na výslednou hustotu měděné P/M součásti	36
Obr. 15	Histogram distribuce velikosti částic.....	39
Obr. 16	3D model formovací sestavy se základními rozměry.....	43
Obr. 17	Řez 3D modelem formovací sestavy.....	44
Obr. 18	Umístění formy do sintrovací komory lisu DSP 515.....	45
Obr. 19	Tribometr TRB-S-CE-0000	47
Obr. 20	Schéma principu metody	47
Obr. 21	Tvrdoměr Emcotest M4C 075/750	49
Obr. 22	Univerzální trhací stroj ZDM 50.....	50
Obr. 23	Metalografický lis LECO MX400.....	51
Obr. 24	Leštění vzorků na leštičce LECO GPX 300.....	51
Obr. 25	Vyleštěné metalografické vzorky zalisované do pryskyřice	52
Obr. 26	Metalografický mikroskop Neophot 32 vybavený CCD kamerou	52
Obr. 27	Porovnání opotřebení a koeficientu tření pro sintrované bronzy, pin 100Cr6	56
Obr. 28	Stav spodní části formy po lisování vzorků F10/10.....	57

Obr. 29	Tvrdosti sintrovaných bronzů	59
Obr. 30	Průběh tvrdosti HV 1 na vzdálenosti na průměru vzorku.....	60

Seznam tabulek

Tab. 1	Porovnání některých nejběžnějších typů bronzových materiálů, kromě cínových	21
Tab. 2	Porovnání některých nejběžnějších cínových bronzů	27
Tab. 3	Teploty tavení a sintrování některých vysokotavitelných kovů, železa a bronzu	31
Tab. 4	Tvary částic kovových prášků	37
Tab. 5	Velikost částic kovových prášků (výřez nejběžnějších velikostí).....	38
Tab. 6	Použité prášky cínových bronzů dle hmotnostního poměru složení	42
Tab. 7	Porovnání některých důležitých vlastností materiálů na formy	43
Tab. 8	Přehled doporučených specifických tlaků a teplot.....	44
Tab. 9	Označení používaných vzorků	46
Tab. 10	Parametry tribometru	48
Tab. 11	Naměřené hustoty bronzů a jejich porovnání s deklarovanými hustotami dle výrobce	53
Tab. 12	Hodnoty součinitele tření a specifické míry opotřebení sintrovaných bronzů pro pin z ložiskové oceli 100Cr6	54
Tab. 13	Hodnoty součinitele tření a specifické míry opotřebení sintrovaných bronzů pro pin z korundu (Al_2O_3).....	54
Tab. 14	Vyobrazení drážek (měřítka 100 μm a pro F10/10 měřítka 200 μm) a průběhů koeficientu tření sintrovaných bronzů pro pin z oceli 100Cr6 v závislosti na vykrūžované vzdálenosti.....	55
Tab. 15	Naměřené tvrdosti sintrovaných bronzů dle Rockwella (HRB)	58
Tab. 16	Výsledné hodnoty mezí kluzu v tlaku (u vzorku F20 i mez pevnosti v tlaku) sintrovaných bronzů.....	61
Tab. 17	Přehled sintrovaných vzorků bronzů po zkoušce v tlaku s pracovními diagramy	62
Tab. 18	Přehled sintrovaných bronzů z hlediska čistoty a hodnocení struktury	64
Tab. 19	Shrnutí všech důležitých naměřených hodnot parametrů sintrovaných bronzů.....	66

Seznam příloh

- PŘÍLOHA I. Katalogový list sintrovacího lisu Dr. Fritsch DSP 515
- PŘÍLOHA II. Specifikace prášku a parametrů vzorku F10 (Diabro 901040)
- PŘÍLOHA III. Specifikace prášku a parametrů vzorku F15 (Diabro 851540)
- PŘÍLOHA IV. Specifikace prášku a parametrů vzorku F20 (Diabro 802040)
- PŘÍLOHA V. Specifikace prášku a parametrů vzorku F10/10 (Dialloy 8000)
- PŘÍLOHA VI. Sintrovací graf vzorku F10 (Diabro 901040)
- PŘÍLOHA VII. Sintrovací graf vzorku F15 (Diabro 851540)
- PŘÍLOHA VIII. Sintrovací graf vzorku F20 (Diabro 802040)
- PŘÍLOHA IX. Sintrovací graf vzorku F10/10 (Dialloy 8000)

Seznam použité literatury

- [1] SKOTNICOVÁ, K. a M. KURSA. *Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáře, testy*. Vyd. 1. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3378-1.
- [2] JANOVEC, J. *Perspektivní materiály*. Vyd. 2. přeprac. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2001. ISBN 80-01-02341-9.
- [3] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM, 1999. ISBN 80-7204-130-4.
- [4] KANG, S. L. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. 1st ed. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 9780750663854.
- [5] LEE, P. a kolektiv. *Powder metal technologies and applications: ASM handbook. Volume 7*. 1. vydání. Novetty (Ohio, USA): ASM International, 1998. ISBN 0-87170-387-4.
- [6] MACEK, K. *Nauka o materiálu*. Vyd. 2. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2002. ISBN 80-01-02543-8.
- [7] MACEK, K. a P. ZUNA. *Strojírenské materiály*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2003. ISBN 80-010-2798-8.
- [8] VACCARI, J. *Materials Handbook*. 15. vydání. New York: McGraw Hill Professional, 2002. ISBN 9780071501842.
- [9] *Copper Development Association* [online]. Brussels, 2018 [cit. 2021-10-28]. Dostupné z: copperalliance.org.uk
- [10] VOJTĚCH, D. *Materiály a jejich mezní stavy*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010. ISBN 978-80-7080-741-5.
- [11] PLUHAŘ, J. *Nauka o materiálech*. 1. vydání. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989.

- [12] Hliníkový bronz a jeho využití. In: *MetalCentrum s. r. o.* [online]. [cit. 2021-10-28]. Dostupné z: www.metalcentrum.cz/hlinikovy-bronz-a-jeho-vyuziti/
- [13] BENEŠ, L. *Technické materiály (nejen) pro dopravní techniku*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2011. ISBN 978-80-7395-438-3.
- [14] PÍŠEK, F., L. JENÍČEK a P. RYŠ. *Nauka o materiálu I - Nauka o kovech 3 svazek: Neželezné kovy. 2., zcela přeprac. a rozš. vyd.* Praha: Academia, 1973.
- [15] ČSN EN 1173. *Měď a slitiny mědi – Označování stavů*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.
- [16] FÜRBAACHER, I., K. MACEK a J. STEIDL. *Lexikon technických materiálů se zahraničními ekvivalenty: oceli, litiny, neželezné kovy*. Praha: Verlag Dashöfer, 1998. ISBN 80-86229-02-5.
- [17] *Copper Alloys* [online]. Stoke-on-Trent (United Kingdom): Copper Alloys Ltd., 2021 [cit. 2021-11-20]. Dostupné z: <https://www.copperalloys.net>
- [18] *European Steel and Alloy Grades / Numbers Searchable Database* [online]. Kharkov (Ukraine): National Technical University - Kharkiv Polytechnic Institute (NTU KhPI), 2021 [cit. 2021-11-21]. Dostupné z: <http://www.steelnumber.com>
- [19] GIERLOTKA, W., S. CHEN a S. LIN. Thermodynamic description of the Cu–Sn system. *Journal of Materials Research* [online]. 2007, 22(11), 3158-3165 [cit. 2021-10-22]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.2007.0396
- [20] FÜRTAUER, S., D. LI, D. CUPID a H. FLANDORFER. The Cu–Sn phase diagram, Part I: New experimental results. *Intermetallics* [online]. 2013, 34, 142-147 [cit. 2021-10-22]. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2012.10.004
- [21] LI, D., P. FRANKE, S. FÜRTAUER, D. CUPID a H. FLANDORFER. The Cu–Sn phase diagram part II: New thermodynamic assessment. *Intermetallics* [online].

- 2013, 34, 148-158 [cit. 2021-10-22]. ISSN 09669795. Dostupné z:
doi:10.1016/j.intermet.2012.10.010
- [22] KOHLER, F., L. GERMOND, J. D. WAGNIÈRE a M. RAPPAZ. Peritectic solidification of Cu–Sn alloys: Microstructural competition at low speed. *Acta Materialia* [online]. 2009, 57(1), 56-68 [cit. 2021-11-22]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2008.08.058
- [23] SAUNDERS, N. a A. MIODOWNIK. The Cu-Sn (Copper-Tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* [online]. 1990, 11(3), 278-287 [cit. 2021-11-24]. ISSN 0197-0216. Dostupné z: doi:10.1007/BF03029299
- [24] GUO, L., W. LIU a Chunqing WANG. Preparation and sintering properties of Cu₁₀Sn₃ IMCs nanopaste as die attach material for high temperature power electronics. *Materials Letters* [online]. 2021, 282 [cit. 2022-05-29]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2020.128845
- [25] LUU, T., A. DUAN, K. AASMUNDTVEIT a N. HOIVIK. Optimized Cu-Sn Wafer-Level Bonding Using Intermetallic Phase Characterization. *Journal of Electronic Materials* [online]. 2013, 42(12), 3582-3592 [cit. 2021-10-22]. ISSN 0361-5235. Dostupné z: doi:10.1007/s11664-013-2711-z
- [26] PAŠKO, M. ANALÝZA ZMEN V PÁJENÝCH SPOJÍCH VZNIKLÝCH VLIVEM STÁRNUTÍ. Brno, 2011. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Ing. Petr Stejskal.
- [27] YANG, P., Y. LAI, S. JIAN a J. CHEN. Mechanical Properties of Cu₆Sn₅, Cu₃Sn, and Ni₃Sn₄ Intermetallic Compounds Measured by Nanoindentation. In: *2007 8th International Conference on Electronic Packaging Technology* [online]. IEEE, 2007, s. 1-5 [cit. 2021-10-29]. ISBN 978-1-4244-1391-1. Dostupné z:
doi:10.1109/ICEPT.2007.4441421
- [28] CHEN, Z., Ch. LIU, B. AN, Y. WU a L. LIU. Evolution of the hardness and Young's moduli of interlayers in Sn₉₉Cu₁/Cu solder joints subjected to isothermal ageing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*

- [online]. 2017, 28(23), 17461-17467 [cit. 2021-11-27]. ISSN 0957-4522.
Dostupné z: doi:10.1007/s10854-017-7680-1
- [29] TONGSRI, R., T. YOTKAEW, R. KRATAITONG, P. WILA, Autcharaporn SIR-ON, Pennapa MUTHITAMONGKOL a Nattaya TOSANGTHUM. Characterization of Cu₆Sn₅ intermetallic powders produced by water atomization and powder heat treatment. *Materials Characterization* [online]. 2013, 86, 167-176 [cit. 2021-10-22]. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2013.09.013
- [30] MU, D.K., S.D. MCDONALD, J. READ, H. HUANG a K. NOGITA. Critical properties of Cu₆Sn₅ in electronic devices: Recent progress and a review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 2016, 20(2), 55-76 [cit. 2021-11-28]. ISSN 13590286. Dostupné z: doi:10.1016/j.cossms.2015.08.001
- [31] DAVIS, J. *Copper and Copper Alloys: ASM Specialty Handbook*. First printing. Materials Park (Ohio): ASM International, 2001. ISBN 978-0-87170-726-0.
- [32] SCOTT, D. A. *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*. I. Tide. Los Angeles (CA), USA: Getty Conservation Institute in association with Archetype Books, 1991. ISBN 0-89236-195-6.
- [33] *Gebr. Kemper GmbH + Co. KG* [online]. Olpe (Německo), 2021 [cit. 2021-11-27]. Dostupné z: <https://www.kemper-olpe.de/>
- [34] SAWAMURA, T. a T. IGARASHI. Difference Between Various Sn/Ag/Cu Solder Compositions. In: *Almit GmbH* [online]. Michelstadt (Německo), 2021 [cit. 2021-12-01]. Dostupné z: <http://www.almit.com/dloads/Agents/SAC%20Alloy%20Comparison.pdf>
- [35] *American Elements* [online]. Los Angeles, 2021 [cit. 2021-12-01]. Dostupné z: <https://www.americanelements.com/>
- [36] SILVA, B., A. GARCIA a J. SPINELLI. The roles of dendritic spacings and Ag₃Sn intermetallics on hardness of the SAC307 solder alloy. *Microelectronics*

- Reliability* [online]. 2014, 54(12), 2929-2934 [cit. 2021-12-01]. ISSN 00262714. Dostupné z: doi:10.1016/j.microrel.2014.07.126
- [37] YEN, Y. a S. CHEN. Phase equilibria of the Ag–Sn–Cu ternary system. *Journal of Materials Research* [online]. 2004, 19(8), 2298-2305 [cit. 2021-12-01]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.2004.0296
- [38] Ag-Cu-Sn System: Phase Diagrams & Computational Thermodynamics. In: *Materials Science and Engineering Division* [online]. Gaithersburg (Maryland): The National Institute of Standards and Technology - Materials Science and Engineering Division [cit. 2021-12-01]. Dostupné z: <https://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agcusn.html>
- [39] *Introduction to Press and Sinter Technology: A guide for Designers and Engineers* [online]. 1st Edition. Shrewsbury: European Powder Metallurgy Association (EPMA) [cit. 2021-11-01]. Dostupné z: <https://www.epma.com/epma-free-publications/product/introduction-to-press-and-sinter-technology-brochure>
- [40] MINISTR, Z. *Prášková metalurgie: Polytechnická knihnice*, 4. 1. vydání. Praha: SNTL - Státní nakladatelství technické literatury, 1959.
- [41] Characteristics and Properties of Copper and Copper Alloy P/M Materials. In: *Copper Development Association Inc.* [online]. McLean (Virginia, USA): Copper Development Association Inc., 2021 [cit. 2021-10-24]. Dostupné z: https://www.copper.org/resources/properties/129_6/characteristics_properties.html#note1
- [42] PRICE, S. a J. OAKLEY. FACTORS IN THE PRODUCTION OF 90/10 TIN BRONZE COMPONENTS OF HIGHER DENSITY (7.4 g/cm³). *Powder Metallurgy* [online]. 2014, 8(16), 201-214 [cit. 2021-11-29]. ISSN 0032-5899. Dostupné z: doi:10.1179/pom.1965.8.16.002
- [43] Metal Powders for diamond tools. In: *LINBRAZE S.r.l.* [online]. Sommatino (Itálie), 2016 [cit. 2021-12-02]. Dostupné z: https://www.linbrazze.com/pdf/brocure_diamond_tools.pdf

- [44] Silver containing alloys. In: *Dr. Fritsch GmbH & Co. KG* [online]. Fellbach (Germany) [cit. 2021-12-02]. Dostupné z: <https://dr-fritsch.de/en/metal-powder-diamond/alloys/silver-containing-alloys/>
- [45] BLACK, J a R. KOHSER. *DeGarmo's Materials and Processes in Manufacturing*. Tenth edition. Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, Inc., 2008. ISBN 13-978-0470-05512-0.
- [46] CHAJDA, R. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky: pro střední školy*. Praha: Ottovo nakladatelství, 2012. ISBN 978-80-7451-222-3.
- [47] DONG, Ch., X. BI, J. YU, R. LIU a Q. ZHANG. Microstructural evolution and sintering kinetics during spark plasma sintering of pure tantalum powder. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2019, 781, 84-92 [cit. 2021-11-06]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.049
- [48] *Metal Injection Moulding (MIM)* [online]. In: . European Powder Metallurgy Association [cit. 2021-11-07]. Dostupné z: <https://www.epma.com/metal-injection-moulding>
- [49] ATTIA, U. a J. ALCOCK. A review of micro-powder injection moulding as a microfabrication technique. *Journal of Micromechanics and Microengineering* [online]. 2011, 21(4) [cit. 2021-11-07]. ISSN 0960-1317. Dostupné z: doi:10.1088/0960-1317/21/4/043001
- [50] ISO 3252:2019. *Powder metallurgy — Vocabulary*. 2019.
- [51] ASHBY, M.F. A first report on sintering diagrams. *Acta Metallurgica* [online]. 1974, 22(3), 275-289 [cit. 2021-11-05]. ISSN 00016160. Dostupné z: doi:10.1016/0001-6160(74)90167-9
- [52] RANDALL, M. G.. *Powder Metallurgy Science*. Second printing. New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1989. ISBN 0-918404-60-6.
- [53] UPADHYAYA, G. S. *Powder Metallurgy Technology*. First published. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002. ISBN 1-898326-40-1.

- [54] ČSN EN ISO 3252. *Prášková metalurgie – Slovník*. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2021.
- [55] ČSN 42 0890-12. *Zkoušení kovových prášků. Stanovení tvaru částic*. Praha: Český normalizační institut, 1984.
- [56] ČSN EN ISO 4497. *Kovové prášky - Stanovení velikosti částic proséváním za sucha*. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2020.
- [57] ASTM E11-20. *Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves*. West Conshohocken (Pensylvánie): ASTM International, 2010.
- [58] ČSN EN ISO 6508-1. *Kovové materiály – Zkouška tvrdosti podle Rockwella*. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2017.
- [59] *Elcee* [online]. In: . [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/viewer.html?pdfurl=https%3A%2F%2Ff.nordiskemedier.dk%2F2qi1cf8jxzmk8gza.pdf&chunk=true>
- [60] Carlisle Brake & Friction. In: *Www.CarlisleCBF.com* [online]. [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjpyPHCKd32AhUkMewKHUjXCUYQFnoECA4QAQ&url=https%3A%2F%2Fcarlislecbf.com%2FCarlisleBrakeFriction%2Fmedia%2FCBFMedia%2FProducts%2FCarlisle-Aftermarket-Catalog-070115-web.pdf&usg=AOvVaw3AYe5wZorE5AoUGhBIZzD8>
- [61] DEMIR, A. Fabrication and Characterisation of Bronze Pads and Comparison with Commercial Bronze Pads. *Acta Physica Polonica A* [online]. 2016, 129(4), 880-882 [cit. 2022-03-23]. ISSN 0587-4246. Dostupné z: doi:10.12693/APhysPolA.129.880
- [62] YILDIZ, T. a S. ABA. The Effect of Sintering Temperature on Wear Resistance of Alloys Produced by Using Hot Isostatic Pressing (HIP) Method. *Journal of Superhard Materials* [online]. 2019, 41(3), 157-168 [cit. 2022-03-23]. ISSN 1063-4576. Dostupné z: doi:10.3103/S1063457619030031

- [63] Kennametal [online]. In: . [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: <https://s7d2.scene7.com/is/content/Kennametal/Kennametal%20-%20Hot%20Press%20Matrix%20Powders%20Datasheetpdf-1>
- [64] Dr. Fritsch: Bronze [online]. In: . [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: <https://dr-fritsch.de/en/metal-powder-diamond/raw-material/bronze/>
- [65] ASTM G99 – 05. *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*. West Conshohocken: ASTM International, 2010.
- [66] Overview FAST/SPS & Powder Processing Technologies [online]. In: . [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: https://direktheisspressen.de/fileadmin/user_upload/downloads/Lectures_Catalogs_Brochures/catalogue_2020.pdf
- [67] FAST/SPS - sintering in heavy industrial environments [online]. In: . [cit. 2022-03-24]. Dostupné z: https://direktheisspressen.de/fileadmin/user_upload/downloads/Lectures_Catalogs_Brochures/FAST-SPS-sintering_in_heavy_industrial_environments.pdf
- [68] LG 2700, *Technical Data Sheet: L.G. LAVORAZIONI GRAFITE s.r.l.* Caselle Landi, 1998.
- [69] MatWeb: Bohler-Uddeholm ISOBLOC® H13 Hot Work Tool Steel [online]. Blacksburg (USA), 2022 [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: www.matweb.com
- [70] STACHOWIAK, G. a A. BATCHELOR. *Engineering tribology*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 0-7506-7836-4.
- [71] NEALE, M. J. *The Tribology Handbook*. Second edition. Oxford (USA): Butterworth-Heinemann, 1995. ISBN 0750611 987.
- [72] ASTM G99 - 05 (2010). *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2010.
- [73] MARCHETTO, D., P. RESTUCCIA, A. BALLESTRAZZI, M.C. RIGHI, A. ROTA a S. VALERI. Surface passivation by graphene in the lubrication of iron: A

- comparison with bronze. *Carbon* [online]. 2017, 116, 375-380 [cit. 2022-05-08]. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2017.02.011
- [74] PLUHAŘ, J. a J. KORITTA. *Strojírenské materiály. 2.*, přeprac. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1977. Řada strojírenské literatury.
- [75] ČIŽMÁROVÁ, E. a J. SOBOTOVÁ. *Nauka o materiálu I. a II.: cvičení. 1. vyd.* V Praze: České vysoké učení technické, 2014. ISBN 978-80-01-05550-2.
- [76] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu I.* Brno: CERM, 2001. ISBN 80-7204-193-2.
- [77] ČSN EN ISO 6506-1. *Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Brinella - Část 1: Zkušební metoda. 05/2015.* Praha: ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA, 2015.
- [78] ASTM E 140 - 97. *Standard Hardness Conversion Tables for Metals: RELATIONSHIP AMONG BRINELL HARDNESS, VICKERS HARDNESS, ROCKWELL HARDNESS, ROCKWELL SUPERFICIAL HARDNESS, KNOOP HARDNESS, AND SCLEROSCOPE HARDNESS.* May 2000. West Conshohocken, PA (USA): ASTM International, 1997.
- [79] BEISS, P., K. DALAL a R. PETERS. *International Atlas of Powder Metallurgical Microstructures.* Princeton (New Jersey): European Powder Metallurgy Association (EPMA), 2002. ISBN 1-87895-88-1.
- [80] ČSN EN ISO 6507-1. *Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Vickerse - Část 1: Zkušební metoda.* Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2018.