VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

SYNTÉZA A PŘÍPRAVA BEZOLOVNATÉ PIEZOKERAMIKY
SYNTHESIS AND FABRICATION OF LEAD-FREE PIEZOCERAMICS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Bc. Bára Řeháková**
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.**
SUPERVISOR

BRNO 2018

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka:	**Bc. Bára Řeháková**
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	**doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.**
Akademický rok:	2017/18

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

Syntéza a příprava bezolovnaté piezokeramiky

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce se bude zabývat chemickou syntézou, tvarováním a slinováním keramiky zejména na bázi směsného oxidu K/NaNb03 (KNN)a hledáním vztahu mezi mikrostrukturou a chemickým a fázovým složením, případně piezoelektrickými vlastnostmi.

Cíle diplomové práce:

Příprava bezolovnaté piezokeramiky na bázi BCZT a KNN s definovanou mikrostrukturou a fázovým složením.

Seznam doporučené literatury:

JAFFE, B., W. COOK and H. JAFFE. Piezoelectric ceramics, (Academic, New York 1971) p.92

BERLINCOURT, D. Ultrasonic Transducers materials, Piezoelectric Crystals and Ceramics (ed), O. E. Mattiat (plenum, London 1970) Ch.2.

WANG, P., Y. LI and Y. LU. Enhanced piezoelectric properties of (Ba0.85Ca0.15)(Ti0.9Zr0.1)O3 lead free ceramics by optimizing calcination and sintering temperature, J. Eur.Cer.Soc. 31 (2011) p. 2005-2012.

LIU, W. and X. REN. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics, Phys.Rev.Lett. 103 257602 (2009).

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18.

V Brně, dne 30. 10. 2017

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tématem diplomové práce je syntéza a následná příprava bezolovnaté piezokeramiky s perovskitovou strukturou, konkrétně draselno-sodného niobátu (KNN). V teoretické části jsou popsány možnosti syntéz KNN prášku, jeho tvarování a slinování.

Experimentální část se věnuje třem typům popsaných syntéz – reakci v pevné fázi, hydrotermální syntéze, sol-gel syntéze, následnému zpracování vzniklých KNN prášků pomocí uniaxálního lisování, metody CIP (cold isostatic pressure), slinování (klasické v peci, případně SPS – spark plasma sintering) takto připravených těles a jejich následné vlastnosti – hustota, velikost zrna a nábojová konstanta.

Pomocí každé z metod byl připraven čistý KNN prášek, který byl tvarován a slinován. Nejlepších vlastností dosahovaly vzorky slinuté pomocí SPS, které vykazovaly nejvyšší hustotu a nejnižší nárůst zrna.

Abstract

The topic of this thesis is synthesis and preparation of lead-free pizoceramic with perovskite structure, in particular potassium-sodium niobate (KNN). In theoretical part are described possibilities of KNN synthesis and of it's shaping and sintering.

Experimental part deals with three types of synthesis described in the theretical part – solid state reaction, hydrothermal synthesis, sol-gel synthesis, and subconsequentional shaping of prepared powders by uniaxial pressing, cold isostatic pressure method, sintering (classical in oven, in some cases SPS – spark plasma sintering) of such green body and their following properties like relative density, grain size or charge constant.

Preparation of KNN powder by each described method took place, followed by shaping and sintering. Best properties were shown by SPS sintered samples, which reached the highest density and lowest grain growth.

Klíčová slova:

Draselno-sodný niobát, perovskitová struktura, piezokeramika, mikrostruktura, reakce v pevné fázi, hydrotermální syntéza, sol-gel syntéza

Key WORDS:

Potassium-sodium niobate, perovskite structure, piezoceramics, microstructure, solid state reaction, hydrothermal synthesis, sol-gel synthesis

ŘEHÁKOVÁ, B. *Syntéza a příprava bezolovnaté piezokeramiky.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 60 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Klára Částková, Ph.D..

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Tímto prohlašuji, že předkládanou diplomovou práci jsem vypracovala samostatně, s využitím dané literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího diplomové práce.

V Brně dne 25.5.2018

Bára Řeháková

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat mé vedoucí diplomové práce doc. Ing. Kláře Částkové Ph. D za cenné rady, připomínky a odbornou pomoc, Ing. Pavlu Tofelovi Ph. D. a Ing. Václavu Pouchlému Ph. D. ING-PAED IGIP za pomoc při jejím zpracování. Dále celému kolektivu Odboru keramiky na ÚMSI FSI VUT v Brně a CEITECu.

Obsah

1 ÚVOD 3
2 CÍLE PRÁCE 4
3 TEORIETICKÁ ČÁST 5
3.1 HISTORIE 5
3.2 PIEZOELEKTRICKÝ JEV 6
3.3 VELIČINY PIEZOELEKTRICKÉHO JEVU 8
3.3.1 Permitivita ε 8
3.3.2 Ztrátový činitel tan δ 9
3.3.3 Curieho teplota 9
3.3.4 Piezoelektrická nábojová konstanta d 9
3.3.5 Piezoelektrická napěťová konstanta g 9
3.3.6 Elektromechanický coupling faktor k 10
3.3.7 Činitel mechanické jakosti Q_m 10
3.4 PIEZOELEKTRICKÉ MATERIÁLY 11
3.4.1 Monokrystaly 11
3.4.2 Piezopolymery 11
3.4.3 Piezokeramika 11
3.5 PEROVSKITOVÁ STRUKTURA 13
3.6 SYNTÉZY PIEZOKERAMICKÝCH MATERIÁLŮ 15
3.6.1 Reakce v tuhé fázi 15
3.6.2 Sol-gel metoda 16
3.6.3 Hydrotermální syntéza 17
3.7 TVAROVÁNÍ PIEZOKERAMICKÝCH MATERIÁLŮ 19
3.7.1 Suché lisování 19
3.7.2 Plastické tvarování 20
3.7.3 Licí techniky 20
3.7.4 Speciální techniky 21
3.8 SUŠENÍ A SLINOVÁNÍ PIEZOKERAMICKÝCH MATERIÁLŮ 22
3.8.1 Sušení 22
3.8.2 Slinování 22
3.9 KNN keramika 24
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 26
4.1 CHEMIKÁLIE 26

4.2 SYNTÉZY 27
4.2.1 Reakce v tuhé fázi 27
4.2.2 Hydrotermální syntéza 28
4.2.3 Sol-gel syntéza 28
4.3 TVAROVÁNÍ A SLINOVÁNÍ 30
4.3.1 Uniaxiální lisování 31
4.3.2 Cold isostatic press (CIP) 31
4.3.3 Slinování 31
4.4 ANALÝZA PRÁŠKŮ A KERAMIK 33
4.4.1 Morfologie částic a mikrostruktura keramiky 33
4.4.2 Měření hustoty 33
4.4.3 Fázové složení prášků 34
4.4.4 Elektrické vlastnosti 34
5 VÝSLEDKY A DISKUZE 35
5.1 ANALÝZA PRÁŠKŮ 35
5.2 ANALÝZA KERAMIKY 41
5.3 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI 46
6 ZÁVĚR 47

1 ÚVOD

Během let dochází pomocí stále dokonalejších metod k přípravě složitých struktur, které jsou pro nás svými vlastnostmi výhodnější. Ale i přes to nejsme vždy schopni zajistit u jejich přípravy a následného používání jejich zdravotní nezávadnost. Olovo je jedním z nejvíce obávaných prvků kvůli své schopnosti se kumulovat v kostech, červených krvinkách, játrech a dalších orgánech. V současnosti se prokázala jeho účast při vzniku rakoviny, ovlivňuje také látkovou výměnu a nervovou soustavu a to už v malém množství. Proto se vyvíjí snaha upustit zcela od jeho používání v čistém stavu a anorganických sloučeninách.

Kvůli těmto obavám již není klasická olovnatá piezokeramika považována za bezpečnou a projevuje se trend nahradit tento škodlivý prvek jiným, zdravotně nezávadným. Jednou ze slibných keramik bez olova se jeví draselno-sodný niobát, na jehož přípravu a zpracování je tato práce zaměřena s cílem porovnat možné metody jeho přípravy a charakterizovat jeho základní vlastnosti.

Otázkou tedy zůstává, zda využívat olovnaté piezokeramiky i za cenu lidského zdraví a zamoření životního prostředí, nebo používat alternativy za cenu dlouhého a v mnohých příkladech nákladného vývoje. Díky rozhodnutí Evropské Unie však tyto materiály postupně nahrazujeme jejich bezolovnatými alternativami, na jejich přípravě a charakterizaci probíhá intenzivní výzkum.

Na základě provedené rešerše bezolovnatých piezokeramik a zjištěné obtížnosti plánovaných experimentů jejich přípravy a charakterizace byl cíl práce zaměřen pouze na přípravu materiálů na bázi niobátu draselno-sodného (KNN). Práce je rozdělena na dvě hlavní části: teoretickou a experimentální. V teoretické je krátké seznámení s historií a fyzikálním principem piezoelektrického jevu, jeho využití a hlavní měřitelné veličiny důležité pro většinu aplikací. Dále je tu uveden popis většiny hlavních možností pro přípravu a následné zpracování keramických prášků KNN. V experimentální části jsou pak přímo popsané postupy námi použité pro získání těchto prášků a jejich zpracování a následně pak kapitola výsledky a diskuze shrnuje a porovnává zjištěné charakteristiky připravených materiálů a diskutuje je s výsledky již publikovanými.

2 CÍLE PRÁCE

Příprava bezolovnaté piezokeramiky na bázi KNN s definovanou mikrostrukturou a fázovým složením.

3 TEORIETICKÁ ČÁST

3.1 HISTORIE

Piezoelektrický jev je známý už od roku 1880 díky experimentu bratří Curieových, kteří dokázali, že mechanickým zatížením krystalu turmalínu může vznikat náboj – tento jev byl označen jako přímý. Docházelo k němu však pouze při zatížení v určitých osách, což vedlo k objevu podstaty tohoto jevu – struktuře bez středu symetrie, která při zatížení reaguje vznikem dipólu. Mezi přírodní látky, u kterých se tento jev vyskytuje, patří například křemen, turmalín nebo Seignettova sůl, ale jejich elektrické vlastnosti nebyly natolik výhodné, aby se ve větší míře využívaly. Opačný jev pak byl od roku 1881 zkoumán nejdříve na teoretické úrovni matematikem Lippmannem. V tomto případě jde o vznik deformace působením elektrického pole. [1, 2, 3, 4]

Až do první světové války byl tento jev převážně nevyužit a brán spíše jako kuriozita. Kvůli výzkumu dříve objeveného elektromagnetického jevu byl jeho význam opomíjen. Teprve potřeby války zajistily jeho využití ve formě ultrazvukových sonarů pro protiponorkovou obranu námořnictva. Jednou ze zajímavostí je, že kdyby byla tato technologie známá dříve, ke známé tragédii lodi Titanic nemuselo vůbec dojít. [1, 3, 4]

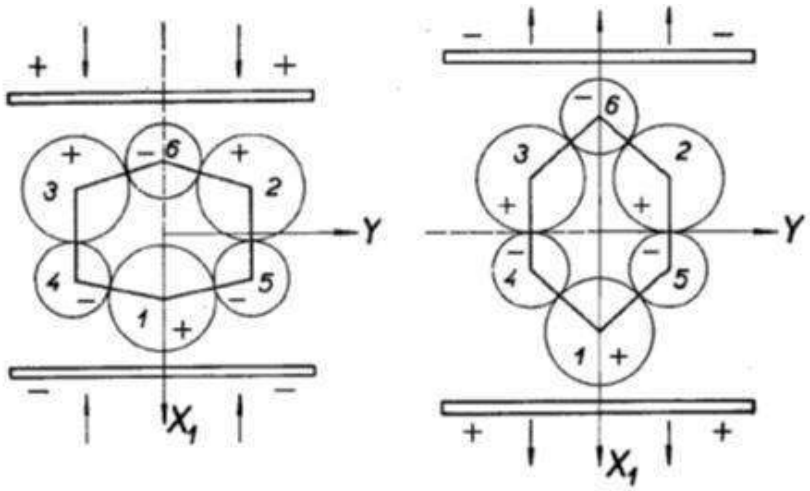
Až do druhé světové války stále ovšem šlo pouze o využití monokrystalů – převážně křemene. Piezoelektrická keramika byla zpočátku nepředstavitelná kvůli různé orientaci jednotlivých zrn, což rozptylovalo vliv jevu do různých směrů a zapříčinilo tak velice nízké hodnoty vzniklého proudu i přes vysoké zatížení. To se ovšem s pomocí objevu pólování keramiky podařilo změnit a tím se otevřelo mnoho možností použitelných materiálů, zpočátku velmi důležitého barnatého titanátu ($BaTiO_3$). Dále se pak keramiky rozvíjely a stále častěji se využívalo olovnatého titanátu ($PbTiO_3$), který byl objeven roku 1952 a v následujících letech pak postupně upravován a jeho příprava zdokonalována. Nyní je nejvíce využíván ve směsi se olovnatým zirkonátem ($PbZrO_3$) a patří stále k nejčastěji nalezenému v širokém spektru použití. [1, 3, 4]

Při současném stavu je ovšem žádoucí veškeré olovo odstranit z výroby za zachování námi vybraných vlastností. Evropská Unie se snaží vytlačit použití olova u elektrických přístrojů a zamezit tak kontaminaci při jejich nesprávném třídění a následném vyvezení na skládku, případně dalším způsobům jejich nevhodného zpracování. Zároveň díky využití těchto materiálů pro medicínské účely je jejich zdravotní nezávadnost velice důležitá jak pro pacienty, tak lékaře. [4, 5]

Mezi hlavní výrobky z tohoto materiálu patří: frekvenční filtry, krystalové rezonátory, mikrofony, gramofonové přenosky, piezoreproduktory, senzory neelektrických veličin (tlak, zrychlení, síla), hlásiče požáru, piezotransformátory apod. [1, 4, 5]

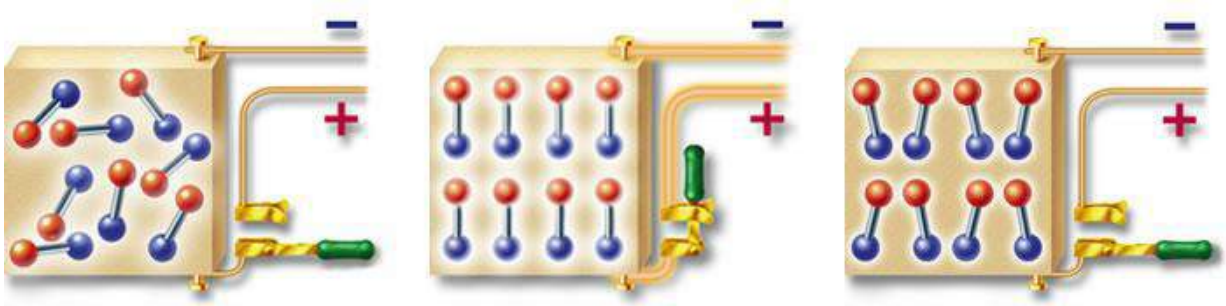
3.2 PIEZOELEKTRICKÝ JEV

Základním důvodem vzniku tohoto jevu je vytvoření dipólu přesunutím atomů z jejich základních poloh v krystalové mřížce pomocí mechanického namáhání a s tím spojené deformace. Je to tedy chování spojené s anizotropními látkami, a je zde nutnost namáhání ve směru jedné z os. Tento směr je dán látce už při jejím vzniku – krystalizaci, případně při pólování keramiky. Na obr. 1 je možné pozorovat, jak rozdílné zatížení mění i následnou deformaci krystalu. Velikost takto vzniklého náboje je pak přímo závislá na velikosti použitého zatížení a u napětí dosahujeme řádově hodnot 10^{-7}V/Pa. Toto chování nazýváme přímým piezoelektrickým jevem. [2, 3, 6]

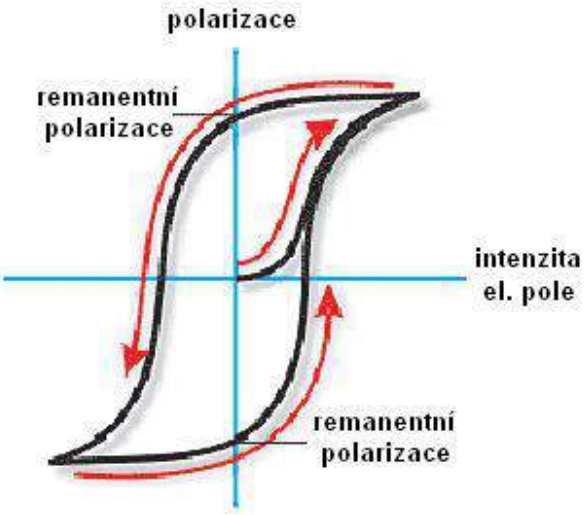


Obr. 1 Deformace krystalu při různých typech zatížení [3]

Při nepřímém piezoelektrickém jevu jde pak o přesunutí atomů z jejich základních poloh vlivem působícího napětí, které jsme k němu připojili a s tím spojenou následnou deformaci krystalu – tzv. elektrostrikci. Míra deformace materiálu je vyšší než u přímého jevu a pólování vzniklé připojením napětí se do určité míry zachovává i po odpojení elektrod (viz obr. 2, 3). Přesto je zde důležitý rozdíl, jelikož není třeba specifické krystalické mřížky, jako u přímého jevu, elektrostrikce se vyskytuje u všech krystalů. Všechny krystaly tedy vykazují elektrostrikci, ale pouze omezené množství je schopné přímého piezoelektrického jevu. [1, 2, 3]

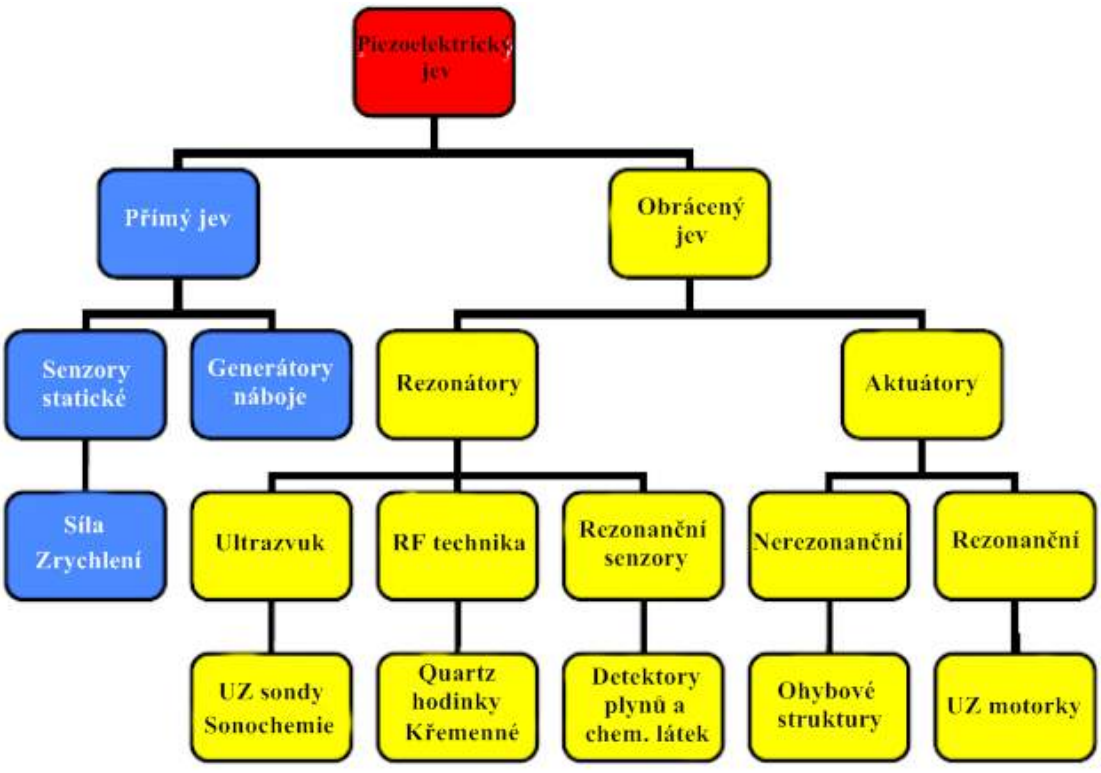


Obr. 2 Polarizace piezokeramiky [7]



Obr. 3 Hysterezní smyčka piezokeramiky [6]

Využití je pak v široké oblasti průmyslu a lékařství. V níže uvedeném schéma (obr. 4) jsou možnosti použitého jevu a jeho využití v praxi. Je ještě mnoho možností, které stále čekají na výzkum a další implementaci v každodenním životě. Jednou z nich je například možnost využít jej v dotykových displejích a tím pohánět drobnou elektroniku jako jsou tablety nebo telefony, jeho případná aplikace v obuvi (nabíjení drobné elektroniky), nebo je zde i možnost nabíjení elektromobilů ze samotného pohybu po silnici. [1, 2, 3]

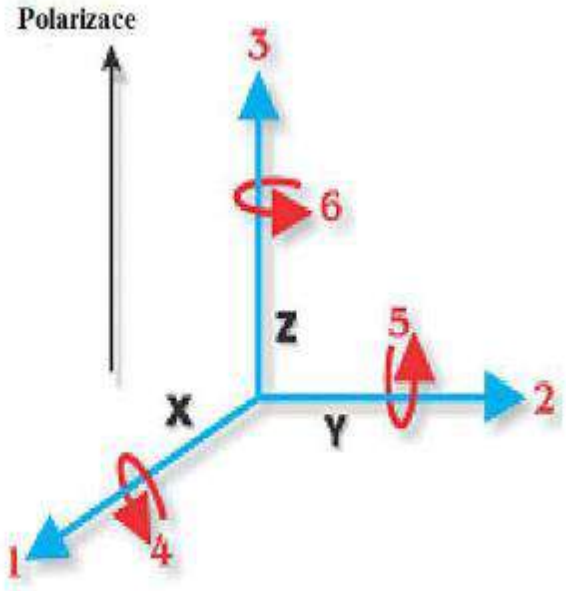


Obr. 4 Použití piezokeramiky [6]

S deformací krystalu souvisí další vlastnost těchto látek a tou je piezorezistivita, což je změna odporu vlivem působení síly. [6]

3.3 VELIČINY PIEZOELEKTRICKÉHO JEVU

Jak je z předchozích obrázků a vysvětlení patrné, chování těchto materiálů je anizotropní, tzn. závisí na směru a tím i způsobu zatížení (tah, střih, apod.). Proto všechny veličiny musí mít i popis o směru působení. Jakým způsobem jsou veličiny označeny indexem, je naznačeno na obr. 5. [4, 6, 9]



Obr. 5 Indexování veličin [3]

3.3.1 Permitivita ε

Ve starších materiálech označována jako dielektrická konstanta, značí, jak velká magnetická indukce vznikne při zatížení jednotkou elektrické intenzity. Její indexy pak značí směr vyvolané elektrické indukce, a druhý pak směr intenzity, která na daný materiál působí. Vypočítá se ze vztahu (1)[8]:

$$\varepsilon = \frac{D}{E}[F \cdot m^{-1}] \qquad (1)$$

Kde: *D…..elektrická indukce*

E…..intenzita elektrického pole

Pro tento typ materiálů se používají dva typy permitivity – za konstantního napětí ε^T a za konstantního přetvoření ε^S. Případně je možné použít tzv. relativní permitivitu K, která má stejně tak oba předem popsané typy přetvoření a je vztažena k permitivitě vakua ε_0 (=8,854… $\times 10^{-12}$ Fm^{-1}). Tato veličina se pak vypočítá pomocí rovnice (2)[8]:

$$K^T = \frac{\varepsilon^T}{\varepsilon_0}[-] \qquad (2)$$

Kde: *K…..relativní permitivita*

ε_0…..permitivita vakua

3.3.2 Ztrátový činitel tan δ

Vyjadřuje ztráty proudu vyvolané nevhodným natočením domén a tím i jakou kvalitu má daný materiál. Nejčastěji je charakterizován pomocí rovnice (3) pro sériové zapojení:

$$tg\delta = \omega \cdot C_s \cdot R_s[-] \qquad (3)$$

Kde: *ω…..úhlový kmitočet*

Cs…..sériová kapacita obvodu

Rs…..sériový odpor obvodu

3.3.3 Curieho teplota

Tato teplota určuje přechod mezi fázemi, nad touto teplotou ztrácejí látky své feromagnetické, případně piezoelektrické vlastnosti. Dochází k tomu kvůli porušení uspořádání domén a k opětovnému stavu jejich rozdílné polarizace. Stejné chování můžeme kromě zmíněných piezokeramik sledovat například u železa, které se stane nad touto teplotou paramagnetickým. [8]

Je velice obtížné tuto teplotu přesně určit, poněvadž je velice silně ovlivněna chemickým složením a zastoupením prvků i ve stopovém množství. Při takovéto ztrátě magnetismu je možné prvek znovu magnetizovat až po jeho opětovném vychladnutí. Pro piezokeramiky je tedy nutné je znovu pólovat. [8]

3.3.4 Piezoelektrická nábojová konstanta d

Tato konstanta udává, nakolik se látka polarizuje (a tedy jaký vzniká náboj) při zatížení jednotkou tlaku, v případě opačném, pod jakým tlakem je materiál po připojení jednotky elektrické intenzity pole. Jedná se o jednu z nejdůležitějších vlastností při použití piezomateriálu jako zdroje (pohonu). Jak bylo naznačeno výše, je tato konstanta označena indexy, které označují směr polarizace a směr způsobeného přetvoření. To znamená, že při označení d_{31} se jedná o veličinu, která označuje velikost náboje ve směru 3 při zatížení ve směru 1 apod. Piezoelektrická nábojová konstanta je popsána rovnicí (4) [8]:

$$d = k\sqrt{\varepsilon^T S^E}[m \cdot V^{-1}; C \cdot N^{-1}] \qquad (4)$$

Kde: *k…..elektromechanický coupling faktor*

ε…..permitivita

T…..mechanické napětí v materiálu

S…..deformace materiálu

E…..intenzita elektrického pole

3.3.5 Piezoelektrická napěťová konstanta g

Popisuje velikost elektrického pole vzniklé při zatížení jednotkou tlaku, případně jaký tlak v materiálu vznikne při připojení jednotky napětí. Je závislá na napěťové konstantě, což je viditelné z následující rovnice (5) [8]:

$$g = \frac{d}{E^T}[V \cdot m \cdot N^{-1}] \quad (5)$$

Kde: *d…..piezoelektrická nábojová konstanta*

E…..intenzita elektrického pole

T…..mechanické napětí v materiálu

Význam indexů se shoduje s nábojovou konstantou. To znamená, že první index označuje směr měřené konstanty a druhý pak směr působení.

3.3.6 Elektromechanický coupling faktor k

Jedná se o popis účinnosti, tj. s jakou účinností materiál přetváří elektrickou energii na mechanickou a naopak. V tomto případě indexy označují, v jakém směru jsou elektrody připojeny a druhý pak v jakém směru vzniká, nebo se aplikuje mechanická energie – zatížení. Jedná se o veličinu, již se snažíme maximalizovat, zároveň ovšem nezahrnuje elektrické ani mechanické ztráty v materiálu. Přesněji se tedy jeví poměr energie vložené a získané. Při tomto měření je možnost dosáhnout až 90% účinnosti při použití vhodného materiálu a podmínek. [8]

Jeho výpočet závisí na typu přeměny energie, v případě elektrické na mechanickou platí následující rovnice (5) [8]:

$$k = \sqrt{\frac{W_M}{W_E}}[-] \quad (5)$$

Kde: W_M*…mechanická energie*

W_E*…elektrická energie*

V případě, že přeměna probíhá opačně, pak platí vztah (6):

$$k = \sqrt{\frac{W_E}{W_M}}[-] \quad (6)$$

3.3.7 Činitel mechanické jakosti Q_m

Jedná se o obrácenou hodnotu ztrátového činitele, a tedy udává kvalitu kondenzátoru.

$$Q_m = \frac{1}{tg\delta}[-] \quad (7)$$

3.4 PIEZOELEKTRICKÉ MATERIÁLY

Kromě již zmíněných krystalů a piezokeramiky díky intenzivnímu výzkumu vznikají postupně další materiály, v současnosti už se mezi sebou i kombinují do formy kompozitů pro výhodnější výsledné mechanické vlastnosti. Existují tedy tři typy:

- Monokrystaly
- Polymery
- Keramiky

Z těchto skupin jsou nejpoužívanější právě ty, které byly objeveny jako možná piezoelektrika později, tedy keramiky a polymery. Přírodní i uměle rostlé krystaly s těmito vlastnostmi, které se původně používaly, byly tedy nahrazeny uměle vytvořenými většinou polykrystalickými látkami, které mají lepší možnosti tvarování a při vhodné výrobě i lepší vlastnosti. [3, 5]

3.4.1 Monokrystaly

V současnosti jsou monokrystaly nejméně využívaný typ, kvůli nutnosti vysoké čistoty k získání co nejlepších piezoelektrických vlastností. Patří mezi ně například křemen, turmalín, a další (obr. 6 - krystal turmalínu – díky zbarvení má použití ve šperkařství a používá se i jako léčivý kámen). Jejich naleziště jsou často izolovaná, a proto se dává přednost uměle vytvořeným krystalům před přírodními. Zároveň se tak zajišťuje dostatečná čistota, ale výsledné vlastnosti se většinou nedají příliš ovlivnit. Jejich používání je hlavně v sonarech a dalších senzorech neelektrických vlastností. [1, 2, 3, 5]

Obr. 6 Krystal turmalínu [10]

3.4.2 Piezopolymery

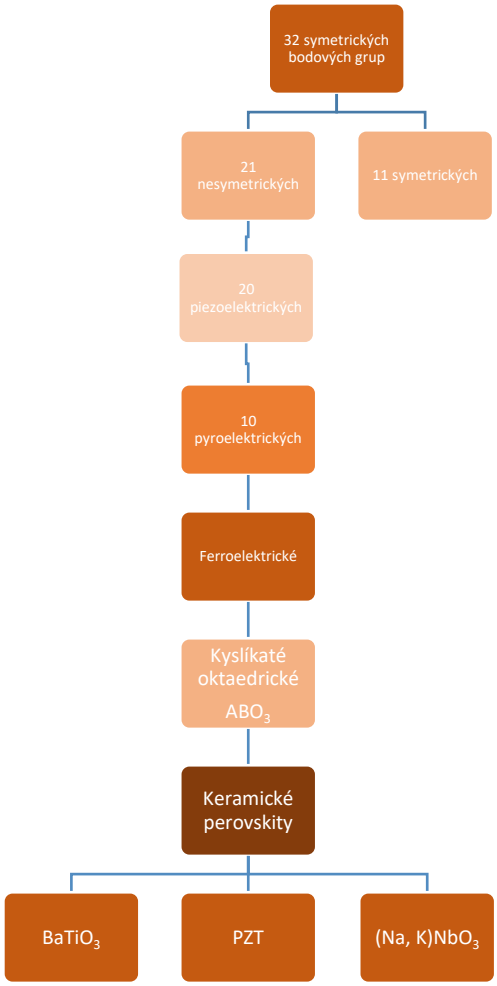
Jsou lehké, ohebné a snadno se vyrábí. Jedná se v podstatě o kompozity, tedy polymery plněné piezoelektrickou látkou s vhodným rozložením. Používají se například v lékařství, nebo pro sportovní vybavení – velmi přesné měření tepu. Mezi nejpoužívanější patří polyvinylliden fluorid (PVDF) nebo polyimid potažený mědí. [3, 5]

3.4.3 Piezokeramika

Nejvíce používaná skupina materiálů, hlavně díky své chemické netečnosti a tedy možnostem širšího využití v náročnějších podmínkách. Její piezoelektrické vlastnosti se zajišťují perovskitovou strukturou a následnou polarizací – ta se provádí při teplotách pod

Curieho teplotou přiblížením silného stejnosměrného elektrického pole. Mezi nejpoužívanější patří bezesporu PZT keramika, která je snad nejrozšířenější piezoelektrický materiál vůbec. Nutné je zde zmínit také barnatý titanát, který sehrál významnou historickou roli ve výzkumu. Na schématu na obr. 7 jsou materiály rozděleny pro názornost a zařazení piezokeramik mezi krystalické materiály. Piezokeramiky se vyznačují vysokými piezoelektrickými veličinami, ale jejich využití je omezeno nižší Curieho teplotou. Dalším omezením je pak její křehkost a tím pádem omezená možnost mechanického zatížení. S touto skutečností je spojené i omezení pro elektrické zatížení. [1, 2, 3]

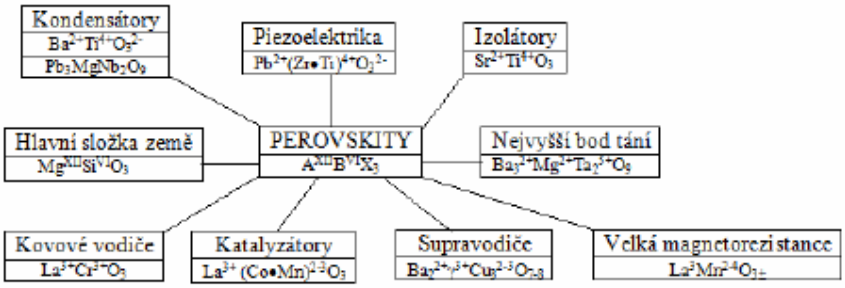
Díky způsobu výroby a nutnosti polarizace navíc dochází i k jejich stárnutí a tím ke snižování jejich piezoelektrických veličin tím, že domény jsou depolarizovány okolními vlivy. Toto zhoršování vlastností má logaritmický průběh a mělo by být v rámci několika dekád dostatečně nízké, aby takto vzniklé změny nebyly problémem. [1, 2, 3]



Obr. 7 Krystalová struktura keramik

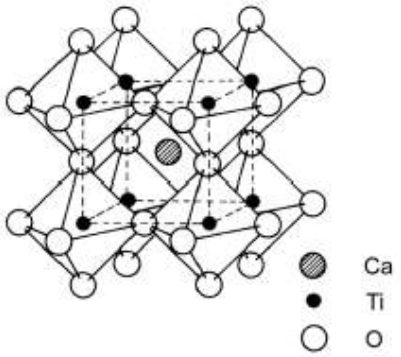
3.5 PEROVSKITOVÁ STRUKTURA

Pojmenování tohoto typu struktury vychází z původního minerálu perovskit $CaTiO_3$, který byl prvně objeven na Uralu a později pojmenován po ruském hraběti a mineralogovi Lvovi Perovskim. Obecné složení těchto sloučenin je tedy ABO_3, jejich jednotlivá složení jemně mění jednotlivé vzdálenosti uvnitř krystalové mřížky a tím ovlivňují výsledné vlastnosti. Většinou se nevyskytuje ve své ideální kubické struktuře a spíše vykazuje drobné odchylky i ve své základní podobě. Materiály s touto strukturou patří mezi nejvšestrannější, díky tomu, že je možné je vyrobit téměř s jakýmkoli chemický složením a tím měnit jejich funkce od vodičů po izolátory, jak je vidět na schématu (obr. 8) rozdělení použití perovskitů níže. [11, 12]



Obr. 8 Využití perovskitů [11]

Uspořádání iontů v této struktuře je pro kubický perovskit vcelku jednoduché, jak je vidět z následujícího obr. 9 minerálního $CaTiO_3$.



Obr. 9 Struktura perovskitu [13]

Ideální struktura se objeví tehdy, pokud je vazba B-O rovna polovině parametru kubické mřížky (O je v rozích osmistěnu, B tvoří jejich střed). Jde tedy odvodit ideální složení perovskitu z velikostí iontů, a to pomocí rovnice (8):

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \qquad (8)$$

Kde: r_A*...poloměr iontu A*

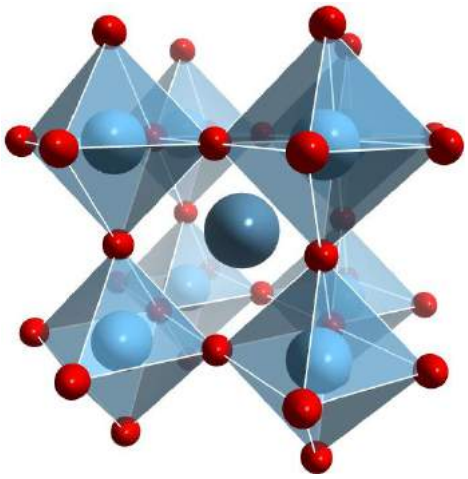
r_B*...poloměr iontu B*

r_O*...poloměr iontu O*

Z toho plyne podmínka, že iont A musí být větší než iont B. Na tuto podmínku navazuje Goldschmidtův toleranční faktor t, kdy pro vznik perovskitu by se jeho hodnota měla pohybovat v rozmezí 0,75-1. Nejstabilnější a nejideálnější struktura je získána právě nejblíže číslu 1 (nejčastěji se však setkáme s perovskity s faktorem v rozmezí 0,8-0,9). Tento faktor se vypočítá dle rovnice (9):

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \qquad (9)$$

Není ovšem vždy případ kubického perovskitu (jako je například na obr. 10) – dá se deformovat i do mřížek tetragonálních, monoklinických i triklinických. Tyto deformace se ovšem ve většině případů dají zvrátit pomocí zvýšené teploty. Kromě toho existují ještě různé typy vrstevnatých perovskitů. [11, 12, 13]



Obr. 10 Struktura perovskitu [14]

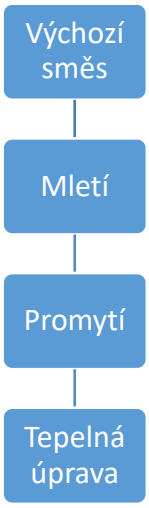
3.6 SYNTÉZY PIEZOKERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

Pro zajištění výhodných elektromechanických vlastností je pro nás nutné splnit velké množství podmínek, mezi které patří například kontrola nad velikostí zrna, homogenitou výsledné keramiky, vhodná velikost a rozmístění domén v nepolarizovaném materiálu, reakční a slinovací podmínky a samozřejmě cena celého procesu. [15, 16]

3.6.1 Reakce v tuhé fázi

Jde o tradiční přípravu prášku perovskitových materiálů pomocí tzv. solid state reaction (SSR), kdy se dostatečné promíchání reaktantů zajišťuje mechanicky. K tomuto účelu slouží přidané kuličky, obvykle ze ZrO_2, a médium, ve kterém míšení proběhne (obvykle aceton, ethanol nebo propanol). Je tedy velmi jednoduchá, nenáročná na podmínky a levná, proto se jí často dává přednost při použití v průmyslu. Takto vzniklé částice jsou většinou hrubší a méně chemicky i tvarově (a velikostně) homogenní než u následujících typů reakcí. [4, 11, 13, 15, 16]

Reaktanty, mlecí médium a disperzní médium jsou umístěny do stejné nádoby (obvykle jako přístroj slouží různé druhy mlýnů jako kulový nebo planetový, poslouží ale jakákoli nádoba odolná proti otěru a nárazům kuliček). Dále se směs nechá několik hodin mlít – v tomto stádiu se mohou nastavit podmínky jako intenzita mletí, doba aj. Po domletí se pak pokračuje promytím vzniklého prášku a oddělením mlecího média. Dále je nutná tepelná úprava mletého produktu a při této tepelné úpravě nastává reakce a vznikají tak částice s žádaným fázovým složením. Zjednodušené schéma je na obr. 11. [11,13]



Obr. 11 Schéma SSR

Díky své relativní nenáročnosti je tato metoda nejpoužívanější přípravou piezokeramik, výsledné keramiky ale obvykle mají trochu nižší elektrické vlastnosti než u následujících metod. Zřejmě jde o důsledek značné nehomogenity částic, přesto jsou pro komerční použití dostatečně výhodné. [11, 13]

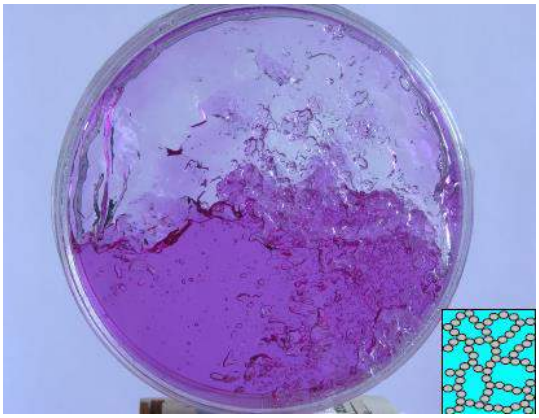
Kromě této jednoduché metody se díky lepší homogenitě strukturního a chemického složení často využívá mokrých metod, mezi které patří:

- Sol-gel metoda
- Hydrotermální syntéza

3.6.2 Sol-gel metoda

Tato metoda je výhodná z důvodu nízké reakční teploty, vysoké čistoty a chemické homogenity prekurzorů. Díky tomuto lze velmi kontrolovat velikost a fázovou čistotu syntetizovaných částic a přizpůsobit a optimalizovat přípravu prášku. Je ovšem nákladná a to jak na čas, tak na chemikálie. V současnosti se s ní nejčastěji setkáme při přípravě tenkých povlaků a filmů, případně aerogelů, které jsou jinak nepřipravitelné. [15, 16, 17]

Sol je koloidní roztok, tedy kapalina s homogenně dispergovanými částicemi koloidních rozměrů. Tyto částice jsou připraveny reakcí dvou a více roztoků. Existují dva typy solů, a to podle použitého rozpouštědla – vodný hydrosol a organický organosol. Sol je tedy meziproduktem pro přípravu klasického gelu (obr. 12), prášku, nebo aerogelu. [17, 18]



Obr. 12 Gel a jeho struktura [18]

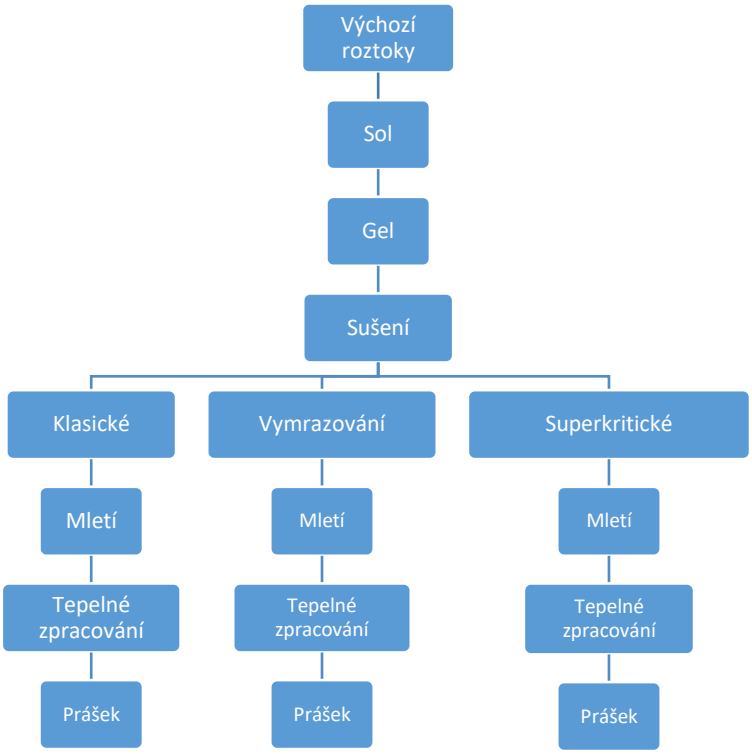
Gel je tvořen pevnou sítí polymerních řetězců, které tvoří 3d strukturu a dále pak tekutinou, která tuto kostru obklopuje a vyplňuje tak její póry a další dutiny. Jejich podíl se pohybuje zpravidla od 40 do 90% pevné látky a velmi ovlivňuje mechanické vlastnosti. V případě nízkého koncentrace řetězců se chová spíše jako látka s velmi nízkými mechanickými vlastnostmi a s jejich rostoucím podílem pak narůstají. Rozměry a tvar pórů se pak mění v závislosti na struktuře vniklého síťoví. [16, 17, 18]

Samotný vznik gelu je možné rozdělit do několika etap:

- Polymerizace a vznik prvotních částic
- Růst částic
- Vznik síťoví gelu

Postup při této metodě je tedy následující:

Je připraven směsný roztok potřebných reaktantů, který je hydrolyzován za vzniku solu. Sol dále podléhá polykondenzaci za vzniku gelu. Zahříváním pak dosáhneme úplného zgelovatění. Po úplném vysušení lze pak vzniklý gel rozdrtit a pomlet na prášek. Ten je nutné zkalcinovat pro získání konečného produktu. Jsou možné další postupy (např. různé způsoby sušení) pro úpravu fyzikálních nebo chemických vlastností, například změnu pórovitosti, možné povrchové úpravy, případně i tvar vysušeného gelu. Schéma postupu pro jednotlivé možnosti zpracování vysušeného gelu jsou uvedeny na obr. 13. [17, 18]



Obr. 13 Schéma postupu sol-gel metod

3.6.3 Hydrotermální syntéza

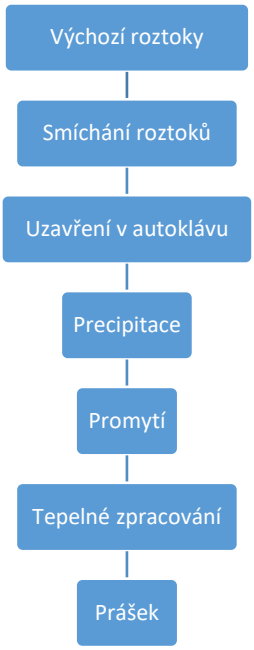
V tomto širokém označení se skrývá velké množství technik, které mají několik společných bodů: vysokou teplotu roztoků, vysoký tlak reakce a dále dlouhý průběh. Jedná se o metodu k přípravě jemných prášků, kdy se dá velikost částic a jejich chemické složení velmi dobře kontrolovat a současně mají vzniklé prášky vysoký stupeň krystalinity většinou bez nutnosti kalcinace. [15, 19]

Původně byly tyto metody využívány geology a mineralogy pro výrobu vysoce čistých monokrystalů, je ale závislá na rozpustnosti původních látek v daných podmínkách. Reakce probíhá v uzavřeném vodném prostředí v autoklávu se zajištěným vysokým tlakem. Pro vhodnou velikost a strukturu výsledných částic je mnoho důležitých podmínek, jako je například použitá teplota, tlak, výchozí látky v roztocích nebo poměr jednotlivých prvků. [19, 20]

Při této metodě jde tedy o přípravu roztoků reaktantů ve vodě (použití jiných rozpouštědel je možné), jejich smíchání a uzavření v nádobě autoklávu. Při průběhu reakce pak lze pozorovat jednu nebo kombinaci z následujících možností, které jsou pro hydrotermální reakce typické:

- Precipitaci jemných částic zatímco jsou reaktanty plně rozpustné
- Dekompozici prekurzoru nerozpustného ve vodě za normálních podmínek
- Rekrystalizaci na jemné částice se stejným složením jako původní částice

Po ukončení reakce je nutné výslednou směs několikrát promýt k odstranění zbytků roztoků. Takto se např. připravují kromě perovskitových struktur různé křemíkaté povlaky, oxid titaničitý nebo také hydroxyapatit. Zjednodušený postup je vidět na obr. 14. [19, 20]



Obr. 14 Schéma hydrotermální metody

Uvedenými metodami lze připravit keramické prášky, jejichž následné zpracování se může významně lišit v závislosti na použití a teplotě kalcinace, metodě přípravy prášku, reakčních podmínkách aj. Proto je nutné pro každý prášek optimalizovat proces tvarování, sušení a slinování a hledat vhodné procesní parametry.

3.7 TVAROVÁNÍ PIEZOKERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

Po tepelné úpravě prášku je možné jej formovat, tomu však předchází několik kroků jako například mletí prášků pro jeho zjemnění, případné mísení s pojivy pro snadnější formování (ty jsou pak odstraněny vyschnutím, jinak vypáleny při slinování – postup těchto technik na obr. 15). Po formování nám vzniknou slabé vazby mezi jednotlivými částicemi a celý tento útvar označujeme jako „green body“. Jedná se o velmi důležitou mezifázi ve výrobě keramiky, jelikož defekty v ní vzniklé již nelze v dalších fázích odstranit. Ovlivňuje tedy velmi výrazně výsledné vlastnosti jako je porozita, hustota, přítomnost defektů a další. V případě použití pojiv je navíc nutné dbát na jejich netečnost vůči prášku a jejich množství (maximalizovat podíl prášku a tím zmenšit riziko vysoké pórovitosti a velké změny tvaru). [21, 22]

Obr. 15 Schéma tvarování a dalšího postupu výroby

3.7.1 Suché lisování

Při tomto způsobu tvarování se nepoužívá žádný druh tekutého pojiva a preferují se k němu granulované velmi jemné prášky. Hustota výsledné keramiky se odvíjí od kvality prášku a použitého tlaku. [21]

Uniaxiální lisování

Tato metoda je skvěle použitelná pro malé a jednoduché vzorky. Je relativně často používaná díky své jednoduchosti, rychlosti a nízkým nákladům. Zároveň je možnost její automatizace, což je pro její aplikovatelnost do průmyslu stěžejní. Možnosti této metody jsou dvě: *jednosměrné lisování*, které je způsobené pohybem jednoho pístu, ale kvalita takto vyrobených těles je nižší než u druhé možnosti – *obousměrného lisování oběma písty* – u jednosměrného může dojít k laminaci i rozpadu tělesa nebo nerovnoměrnému lisování, což se projeví v porozitě a celkovém tvaru tělesa. [21, 22, 23]

Studené izostatické lisování (cold isostatic pressuring)

Jde o využití Pascalova zákona, tedy při vyvolání tlaku na kapalinu v nádobě, vzniká ve všech místech kapaliny stejný tlak. Tímto tlakem tedy působí na jakékoli těleso v této kapalině ponořené a je možné jej lisovat do suché či mokré formy. Tento způsob lisování zajišťuje homogenní stlačení ve všech místech a dá se používat i na větší a složitější tělesa než je tomu při pístovém lisování. [21, 22, 23]

3.7.2 Plastické tvarování

Do připraveného prášku se přidá dostatečné množství pojiva, aby výsledná směs držela pohromadě, ale netekla. Po jejich vytvarování je třeba nechat tvary vyschnout, případně vyhořet v peci a tím je zbavit pojiva. [21,22, 24]

Tažení

Pro možnost tvarování touto metodou musí jít o materiál s dostatečnou viskoplasticitou, ten je poté protlačován ústím lisu a po získání požadovaného tvaru sušen. Celý proces může být zautomatizován a protlačování může být kontinuální při použití šneku. Takto se vyrábí široká škála materiálů od cihel až k pokročilé keramice. [21, 22, 24]

Injekční vstřikování

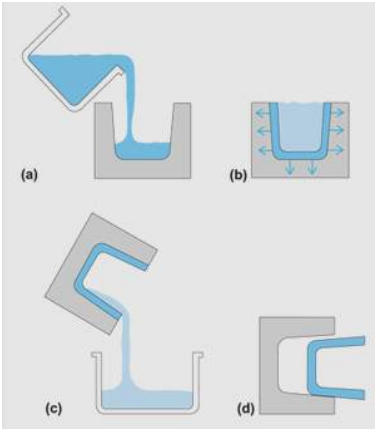
V tomto případě je vstupem směs prášku a pojiva s nízkým bodem tání (vosk, polymer, atd.), kdy se tato směs zahřeje, vstříkne do formy a po jejím vychladnutí vyjme ven. Bohužel nastává nutnost vyhoření pojiva před slinováním, čímž se limituje velikost výrobků – větší by se pod svou vahou bez pojiva zhroutily. [21, 22, 24]

3.7.3 Licí techniky

V tomto případě je podíl pojiva výrazně vyšší než u předchozích typů. Vzniklá směs je tedy tekutá a jejího tvaru se dosahuje při postupném odstraňování pojiva na nebo ve formě.

Suspenzní lití

Výchozí vysoce tekutou suspenzi umístíme do porézní formy, která propustí pojivo, ale zachytí keramické částice (obr. 16). Pokud požadujeme plné těleso, musíme suspenzi doplňovat při odpaření tekutiny. Podobnou technikou je pak centrifugální lití a elektroforetická depozice. [21, 22, 24]



Obr. 16 Schéma suspenzního lití keramiky

Gelové lití

Umožněny přechodem pojiv na gel a tím vytvořením struktury, lití do forem bez pórů. Jedním z podobných technik je škrobové lití, výhodou je bezgradientová mikrostruktura proti ostatním licím technikám, kde se hustota a mikrostruktura mění se vzdáleností od povrchu. [21, 22, 24]

3.7.4 Speciální techniky

Tyto techniky umožňují zároveň s tvarováním i předslinutí, případně slinutí.

Žárové lisování

Spojením lisování a slinování je možné zvýšit míru zhutnění i tím snížit pórovitost vzniklých těles. Dále se tím snižuje slinovací teplota pro speciální případy keramik. Obvykle se lisuje do grafitových forem v ochranné atmosféře a je zde možnost minimalizace růstu zrna takto připravené keramiky. [21, 24]

Žárové izostatické lisování

Je zde omezení velikosti a složitosti tvaru, dostatečný tlak je vyvíjen horkým plynem. Dá se použít jako technika pro snížení pórovitosti i po slinování, je to ovšem nákladný proces. [21, 24]

3.8 SUŠENÍ A SLINOVÁNÍ PIEZOKERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

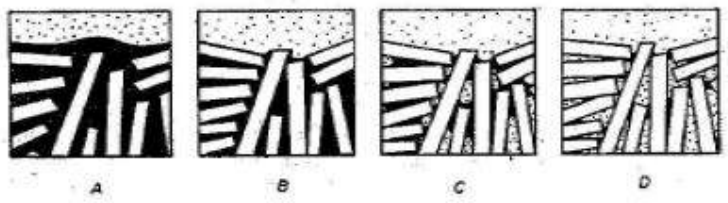
3.8.1 Sušení

Sušení předchází slinování a jedním z důležitých procesů při výrobě keramiky. Je důležité zajistit jeho průběh, aby výrobky nepopraskaly, nebo nevznikly jiné deformace. Jde o fyzikální proces, při kterém se snižuje množství tekutin ve vytvarovaném tělese a to bez chemických změn (obr. 17). Tím může nastat změna rozměrů celého tělesa, s čímž je třeba počítat. [24, 25]

Celý děj se dá shrnout do tří kroků:

- Odpaření vody z povrchu
- Přestup tepla z okolí do sušeného materiálu
- Odpařování i zevnitř materiálu

Pokud je prášek lisován za sucha, celý tento krok je přeskočen. [24,25]



Obr. 17 Schéma sušení jílových částic [21]

3.8.2 Slinování

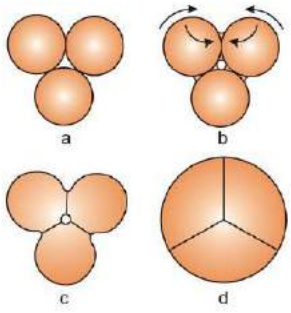
Je jedním z tepelných procesů používaných pro zpevnění vysušeného tělesa, na základě snížení povrchové energie a snížení plochy rozhraní vzduch-pevná látka. Probíhá rychleji (materiál je reaktivnější), pokud je těleso dostatečně zhutněno předchozím tvarováním a částice jsou jemné. To je výhodné pro následné vlastnosti, ale zároveň z hlediska ušetřené energie pro tuto část přípravy. [24, 25]

Důležitou součástí slinování je nastavení podmínek – při nedostatečném slinutí se výrobek rozpadne, při přílišném zase zhrubne zrno. Je tedy třeba se řídit fázovými diagramy (aby nebyla překročena teplota tání) a podle nich nastavit následující podmínky:

- Vypalovací teplota
- Teplotní režim (rychlost ohřívání, chlazení, výdrž na vypalovací teplotě,…)
- Použitá atmosféra v peci
- Umístění tělesa v peci

Samotný slinovací proces má několik kroků (0.-3. stádium je znázorněno na obr. 18):

- Nulté stádium – pouze kontakt zrn
- První stádium – vytvoření „krčků“ v místě kontaktu zrn
- Druhé stádium – zvětšování „krčků“ a následné snižování porozity, nastává výrazné smrštění a vytváří se otevřená pórovitost
- Třetí stádium – uzavírání póru hrubnutím krčků a vznik uzavřené pórovitosti
- Čtvrté stádium – nežádoucí, nastává hrubnutí zrn



Obr. 18 Schéma slinovacího procesu [26]

Klasické slinování v tuhém stavu

Konvenční slinování je jednoduché a z ekonomického hlediska výhodné, to jsou hlavní důvody pro jeho použití v průmyslu. Jde o ohřev v peci na požadovanou hodnotu vypalovací teploty, většinou bez použití změny tlaku nebo atmosféry. Tato metoda však bez optimalizace pro daný materiál může zapříčinit nedostatečné slinutí, nebo naopak přílišné hrubnutí zrna. Proto byly vyvinuty speciální metody, které tyto nedostatky odstraňují. [24, 25, 27]

SPS – spark plasma sintering

Jde o superrychlý způsob slinování i na vysoké teploty. Výhodou je velice rychlé zahřátí, nevýhodou naopak výsledný tvar, kterým je pouze disk nebo válec v omezené velikosti. Ohřev je zajištěn pomocí průchodu jednosměrného proudu tělesem a grafitovou formou, ve které musí být umístěno. [24, 25]

3.9 KNN keramika

Díky omezování použití olova jde o jednu z nejvíce sledovaných náhražek typických olovnatých piezokeramik. Jedná se alkalický niobát $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ s perovskitovou strukturou, tedy tuhý roztok draselného a sodného niobátu, poprvé popsaný v roce 2004. Má dobré piezoelektrické vlastnosti, vysokou slinovací teplotu (na kterou je velice citlivý a reaguje změnami hustoty při jejím překročení a tím jsou pak ovlivněny její další vlastnosti), a je náchylný na změny vlastností při příměsích už i ve stopovém množství.

KNN keramika se v současné době používá v lékařství pro ultrazvukové sondy, senzory, případně pro ultrazvukové čističe. Jejich další použití se zatím omezuje na mikromotory, tiskárny, zapalovače, hodinky, případně detektory plynů. [28]

Vzhledem ke své důležitosti existuje snaha o vylepšení její výroby a tím i jejich výsledných vlastností. Bylo popsáno více možností syntéz práškového KNN. Tradiční metodou přípravy tohoto perovskitu je reakce v pevné fázi. Touto syntézou např. připravil Jyoti Rani a kol. KNN z výchozích prekurzorů: Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5, které byly smíchány v acetonu a ponechány mlet. Po mletí následovala kalcinace na vzduchu při 825°C po 4 hodiny, dále rozetřen a použit pro rentgenovou difrakci. Zbylý prášek byl stlačen hydraulickým lisem do disků o průměru 9-10 mm a tloušťkou 0,9-1,2 mm za tlaku $6x10^7$ kg/m^2. Tyto disky byly slinuty v teplotním rozmezí od 1080-1115°C po 2 hodiny. Dále byly jednotlivé vzorky vybroušeny a pozorovány pomocí FE SEM, případně byly měřeny jejich elektrické vlastnosti. Takto naměřená velikost zrna pro slinutou keramiku byla 7 μm. [29]

K podobným výsledkům dospěli autoři další publikace. Stejnou syntézou připravili prášek, který kalcinovali při 950°C 4 hodiny bez ochranné atmosféry. Prášek byl stlačen do disků a slinován za neustálého sledování změn struktury. Takto vzniklá zrna slinuté keramiky byla velká až 10 μm, přitom pro vzniklé prášky byla velikost zrna do 3 μm. [30]

Hydrotermální syntézu pro přípravu KNN použili např. Zhang a kol., kdy byl pomocí hydrotermální syntézy za teploty 150°C po 8 hodin připraven prášek o velikosti zrna 1,5-3 μm. Dále zde byly zkoumány vlivy rychlosti míchání na disperzi částic a vliv kalcinovací teploty na jejich fázové složení pomocí rentgenové difrakce. [31]

Tantalem dopovanou KNN keramiku připravil hydrotermální syntézou Gu a kol. při 240°C po dobu 16 hodin. Takto získaný prášek měl velikost zrna 200 nm a po slinování na různé teploty dosahovala tato velikost až na 5 μm. Dále byl zkoumán vztah mezi teplotou slinování a následnými elektrickými vlastnostmi, případně dosaženou hustotou vzorku. [32]

Nanozrnnou keramiku připravil hydrotermální syntézou Wang, kdy byl také KNN připraven v autoklávu při 240°C, poté promyt, vysušen a slisován do disků. Disky byly slinuty v rozmezí teplot 930-960°C bez ochranné atmosféry. Výsledná velikost částic byla 200 nm. Dále byla na takto slinutých vzorcích sledován průběh elektrického chování, a preferovaný směr růstu. [33]

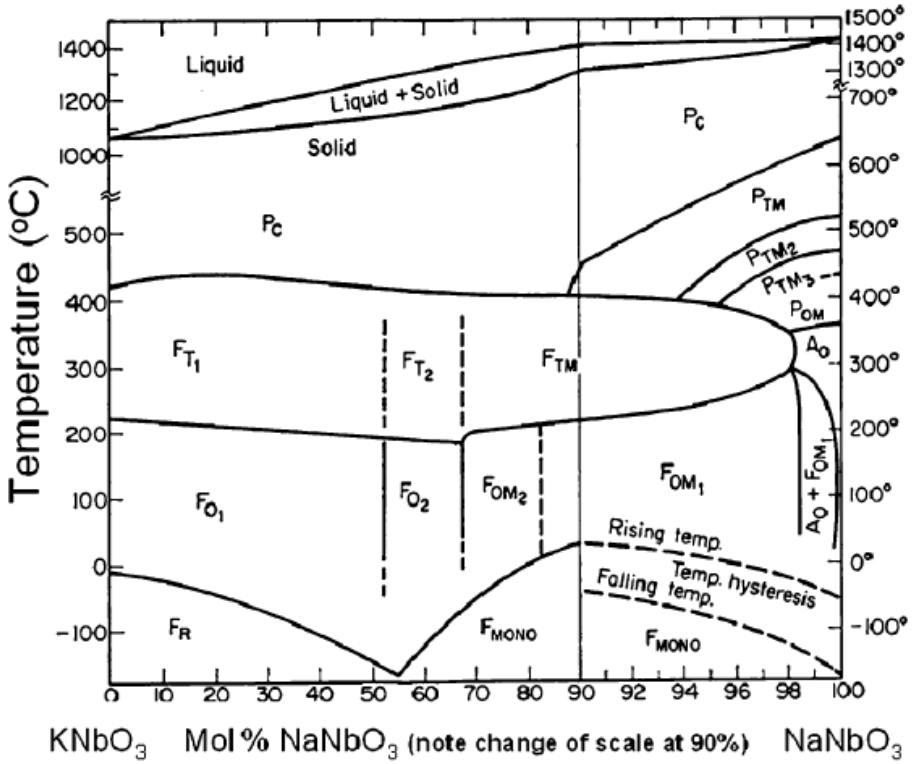
Další publikovanou syntézou pro KNN je metoda sol-gel. Např. Khorrami a kol. tímto způsobem pomocí želatiny a z dusičnanů daných alkalických kovů připravili (po kalcinaci

při 500-800°C) KNN nanočástice s velikostí 50-120 nm. Dále byly tyto částice podrobeny rentgenové difrakci pro ujištění o jednotnosti fázového složení. [16]

Dopované KNN keramiky byly také připraveny pomocí sol-gel syntézy. Velikost částic před slinováním byla 0,8 μm. Po vylisování do tenkých disků a slinování při 1115°C po 2 hodiny byla tato hodnota už 10 μm. Její hustota se pohybovala mezi 91-96% teoretické hustoty KNN. [34]

Sol-gel metoda KNN za využití chelatačního činidla kyseliny citronové byla použita Hao a kol. Připravený xerogel byl po reakci při 650°C zkalcinován 2 hodiny a prášek slisován do disků. Tyto byly slinuty v teplotním rozmezí 1090-1130°C, byla změřena jejich relativní hustota s maximem 92% a velikost zrn byla v rozmezí 2,5-5 μm. [35]

Uvedené výsledky ukazují několik možností syntéz KNN prášků, které poskytují částice s různou morfologií a s možností řízení chemického a fázového složení. Nicméně výsledky také potvrzují základní charakteristiky slinovacího chování KNN materiálů a to nízké hodnoty hustoty způsobené relativně nízkou slinovací teplotou (omezenou teplotou tání KNN v daném složení, viz obr. 19 fázového diagramu KNN) a abnormální růst zrn při slinování typický pro perovskitové systémy. Cílem této práce je tedy porovnat vliv vybraných syntetických metod na morfologii a fázové složení KNN prášků a uvést tyto charakteristiky do souvislosti s jejich slinovacím chováním a případně optimalizovat tvarovací a slinovací proces pro daný KNN prášek s cílem dosáhnout hutného materiálu s definovanou mikrostrukturou.



Obr. 19 Fázový diagram KNN

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 CHEMIKÁLIE

Pro různé reakce bylo použito několik typů chemikálií jako nositelů příslušných iontů (Tabulka 1). Všechny byly udržovány v předepsaných podmínkách, vhledem k náchylnosti uhličitanů na vzdušnou vlhkost byly tyto chemikálie skladovány v uzavřené skleněné nádobě po jejich vysušení v peci. Zbytek chemikálií byl v uzavřených plastových lahvích od výrobce.

Tabulka 1 Použité chemikálie

Chemikálie	Výrobce	Čistota	Využití pro reakci*
Nb_2O_5	Verochem	99,99%	SSR1,2,3, HT1,2,3,4
KOH	Lach-ner	90,00%	HT1,2,3,4
NaOH	Lach-ner	99,20%	HT1,2,3
Na_2CO_3	ONEX	99,00%	SSR1,2,3
K_2CO_3	Lach-ner	99,70%	SSR1,2,3
EDTA	Fluka	≥99,00%	SG4
Škrob	Sigma Aldrich	-	SG3
Škrob tapiokový (potravinářský)	neznámý	-	SG2
$NaNO_3$	Lach-ner	99,99%	SG2,3,4
KNO_3	Lach-ner	99,70%	SG2,3,4
$C_4H_4NNbO_9$	Sigma Aldrich	99,99%	SG2,3,4

*SSR = reakce v pevné fázi , HT = hydrotermální syntéza, SG = sol-gel syntéza

4.2 SYNTÉZY

4.2.1 Reakce v tuhé fázi

Jako výchozí látky byly zvoleny uhličitany sodíku a draslíku, jako zdroj niobu pak jeho oxid. Jednotlivé navážky jsou uvedeny v Tabulce 2. Výsledné prášky se lišily v molárních poměrech Na:K s cílem připravit niobát sodno-draselný $Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3$ (KNN), niobát sodný $NaNbO_3$ (NN) a niobát draselný $KNbO_3$ (KN). Posledním vzorkem SSR4 byl prášek připravený smísením připraveného NN a KN v molárním množství 1:1 za vniku KNN složení.

Navážky byly vypočteny na základě chemických rovnic. Pro SSR1 (produkt KNN) jsme vycházeli z rovnice (10), pro SSR2 (produkt KN) z (11) a pro SSR3(produkt NN) z (12).

$$Na_2CO_3 + K_2CO_3 + 2Nb_2O_5 \rightarrow 4Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3 + 2CO_2 \quad (10)$$

$$K_2CO_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2KNbO_3 + CO_2 \quad (11)$$

$$Na_2CO_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2NaNbO_3 + CO_2 \quad (12)$$

Tabulka 2 Navážky pro reakce v tuhé fázi

Prášek	Chemikálie	Navážka [g]
SSR1 (Na:K = 1:1)	Na_2CO_3	5,25
	K_2CO_3	6,42
	Nb_2O_5	23,18
SSR2 (Na:K = 0:1)	K_2CO_3	9,62
	Nb_2O_5	18,77
SSR3 (Na:K = 1:0)	Na_2CO_3	7,36
	Nb_2O_5	18,77
SSR4	SSR2	6,07
	SSR3	5,10

Po odvážení Nb_2O_5, K_2CO_3 a Na_2CO_3 byly uvedené navážky smíchány a k této směsi přidány kuličky ZrO_2 jako mlecí médium (v poměru 1:10 v prospěch kuliček, průměr 2,5mm) a následně byly zality acetonem jako disperzním médiem. Po jejich ručním promíchání, byla nádoba s nimi uzavřena v mísiči keramických prášků Turbula a ponechána mlet 2 hodiny při 52,3 ot./min.

Po uplynutí stanovené míchací doby byly vyjmuty kuličky ZrO_2, propláchnuty propanolem a vzniklá suspenze prášků a propanolu byla umístěna do sušárny a při nízké teplotě vysušena. Po vysušení následovala kalcinace na 1000°C po 4 hodiny a poté byl produkt znovu pomlet a vysušen. V případě přípravy SSR4 byly SSR2 a SSR3 společně pomlety 2 hodiny v daném molárním poměru (1:1) a po separaci a vysušení byl prášek zkalcinován na 1000°C 4 hodiny a následně pomlet a vysušen.

4.2.2 Hydrotermální syntéza

Jako zdroje alkalických kovů byly zvoleny jejich hydroxidy a jako zdroj niobu jeho oxid. Reakce probíhala podle následující rovnice (13) pro KNN.

$$NaOH + KOH + Nb_2O_5 \rightarrow 2Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3 + H_2O \qquad (13)$$

Z publikovaných výsledků je známo, že pro vznik KNN hydrotermální reakcí je nutný vysoký nadbytek draselných iontů. Jejich velikost a difúzní rychlost je odlišná od sodných iontů, které jsou při difuzi do vznikající mřížky preferovány. Nadbytek draselných iontů pak podporuje substituci draselných iontů za sodné. Z tohoto důvodu bylo pro studium vlivu koncentrace draselných iontů na výsledné fázové složení zvoleno širší rozpětí molárních poměrů Na/K od 1:4 po 4:1. [32]

Dále bylo připraveno čisté KN dle rovnice (14). Plánovaná syntéza NN nemohla být z technických důvodů uskutečněna.

$$2KOH + Nb_2O_5 \rightarrow 2KNbO_3 + H_2O \qquad (14)$$

Navážky Nb_2O_5 byly voleny tak, abychom získali přibližně 30g výsledného prášku. Příslušné množství Nb_2O_5 bylo dispergováno v 500ml 10M roztoku alkalických hydroxidů.

Tabulka 3 Navážky pro přípravu metodou hydrotermální syntézy

Prášek	Chemikálie	Navážka [g]
HT1 (Na:K = 1:4)	NaOH	40,00
	KOH	224,42
	Nb_2O_5	23,18
HT2 (Na:K = 4:1)	NaOH	159,99
	KOH	56,11
	Nb_2O_5	23,18
HT3 (Na:K = 1:1)	NaOH	99,99
	KOH	140,26
	Nb_2O_5	23,18
HT4 (Na:K = 0:1)	KOH	280,53
	Nb_2O_5	19,94

Suspenze byla důkladně promíchána a uzavřena do autoklávu UltraClave (Milestone, Itálie) a hydrotermálně zpracována při 200°C 8 hodin.

Produkt byl po reakci opakovaně odstředěn a promyt destilovanou vodou do neutrálního pH (Megafuge 40, Heraeus) a vysušen při 70°C.Následovalo rozetření v misce tloučkem a uzavření do plastových nádob.

4.2.3 Sol-gel syntéza

Pro sol-gel syntézy byly použity ve vodě rozpustné sloučeniny jednotlivých iontů a jednotlivé syntézy se od sebe lišily pouze gelačním nebo chelatačním činidlem, kterým byl škrob nebo ethylendiamintetraoctová kyselina EDTA. V případě reakce s EDTA byl navíc použit amoniak, který podpořil rozpustnost této sloučeniny ve vodě. V Tabulce 4 jsou uvedeny navážky chemikálií pro sol-gel syntézy a jejich označení.

Tabulka 4 Navážky chemikálií pro sol-gel syntézy

Prášek	Chemikálie	Navážka [g]
SG2	KNO_3	3,03
	$NaNO_3$	2,55
	$C_4H_4NNbO_9$	7,97
	Škrob tapiokový	20,00
SG3	KNO_3	3,03
	$NaNO_3$	2,55
	$C_4H_4NNbO_9$	7,97
	Škrob Sigma Aldrige	20,00
SG4	KNO_3	3,03
	$NaNO_3$	2,55
	$C_4H_4NNbO_9$	7,97
	EDTA	35,07
	NH_3	20 ml

Dusičnany byly rozpuštěny v 200 ml destilované vody a k nim byl po rozpuštění přimíchán octan-niobičnan amonný. V oddělené kádince byl za stálého míchání připraven 200ml 10hm% roztoku škrobu nebo 200ml roztoku EDTA o koncentraci odpovídající molárnímu poměru EDTA/ΣM^{n+}= 1. Po dokonalém rozpuštění daných sloučenin byly oba roztoky smíchány a ponechány mísit se po 1 hodinu. Po tomto smísení byl roztok postupně koncentrován odpařováním vody, až do viskózního gelu, který byl vysušen, rozetřen v misce a kalcinován v peci na 600°C po 4 hodinu. Po kalcinaci byl znovu rozetřen a umístěn do připravené nádoby.

4.3 TVAROVÁNÍ A SLINOVÁNÍ

Každý z připravených prášků má specifické chování při tvarování, proto bylo pro tuto operaci nutné postupně upravovat parametry lisování a slinování podle průběžných výsledků (zejména dle průběžného měření hustoty slinuté keramiky nebo dle jejich chování při lisování a jejich soudržnosti po lisování). Z těchto důvodů bylo nutné původní uniaxiální lisování (UP) doplnit metodou izostatického lisování za studena (CIP – číslo za touto zkratkou udává zatížení v MPa) a vybrané prášky, které vykazovaly nejvyšší hustotu po konvenčním slinování (značení znamená teplotu ve °C a čas v hodinách), byly slinuty metodou spark plasma sintering (SPS). V následující tabulce je soupis keramik, jejich označení, způsob tvarování a metoda slinování a jeho parametry.

Tabulka 5 Typy připravených a měřených vzorků

Prášek	Úprava	Slinování	Označení
SSR1	UP	900/4	SSR1-UP-900/4
	UP, CIP 1000	1000/4	SSR1-UP-CIP1000-1000/4
	UP, CIP 1000	1100/4	SSR1-UP-CIP1000-1100/4
	UP, CIP 250	1100/4	SSR1-UP-CIP250-1100/4
	UP, CIP 250	1100/8	SSR1-UP-CIP250-1100/8
	SPS	800/3MIN/N_2	SSR1-SPS-800/3MIN/N
	SPS	1000/10MIN/N_2	SSR1-SPS-1000/1MIN/N
SSR4	UP, CIP 250	1100/4	SSR4-UP-CIP250-1100/4
	UP, CIP 250	1100/8	SSR4-UP-CIP250-1100/8
HT1	UP	900/4	HT1-UP-900/4
	UP	1000/4	HT1-UP-1000/4
	UP, CIP 250	1100/4	HT1-UP-CIP250-1100/4
	UP, CIP 250	1100/8	HT1-UP-CIP250-1100/8
	SPS	1000/1MIN/N_2	HT1-SPS-1000/1MIN/N
	SPS	1050/0MIN/N_2	HT1-SPS-1050/0MIN/N
HT2	UP	900/4	HT2-UP-900/4
	UP	1250/1	HT2-UP-1250/1
	UP	1250/3MIN	HT2-UP-1250/3MIN
	UP	1000/4	HT2-UP-1000/4
	UP, CIP 1000	1000/4	HT2-UP-CIP1000-1000/4
	UP, CIP 250	1000/4	HT2-UP-CIP250-1000/4
	UP, CIP 250	1100/4	HT2-UP-CIP250-1100/4
	UP, CIP 250	1100/8	HT2-UP-CIP250-1100/8
HT3	UP	900/4	HT3-UP-900/4
	UP	1000/4	HT3-UP-1000/4
	UP, CIP 1000	1000/4	HT3-UP-CIP1000-1000/4
	UP, CIP 250	1100/4	HT3-UP-CIP250-1100/4
	UP, CIP 250	1100/8	HT3-UP-CIP250-1100/8
SG2	UP, CIP 250	1100/4	SG2-UP-CIP250-1100/4
SG3	UP, CIP 250	1100/4	SG3-UP-CIP250-1100/4
SG4	UP, CIP 250	1100/4	SG4-UP-CIP250-1100/4
	UP, CIP 250	1100/8	SG4-UP-CIP250-1100/8
	SPS	1000/1MIN/VAKUUM	SG4-SPS-1000/1MIN/VAC
	SPS	1000/1MIN/N_2	SG4-SPS-1000/1MIN/N

4.3.1 Uniaxiální lisování

Při tomto způsobu tvarování byla použita forma s průměrem 12 mm, navážka byla 1g nebo 0,5 g. Forma byla mazána roztokem PVA v propanolu pro snadnější manipulaci s formou a později se vzorkem, mezi jednotlivými vzorky promyta propanolem. Požadované množství prášku bylo naváženo, nasypáno do formy a uniaxiálně oboustranně stlačeno do požadovaného diskového tvaru. Při tomto úkonu se ve většině případů použily stejné podmínky uvedené v Tabulce 6.

Tabulka 6 Parametry uniaxiálního lisování

Prášek	Zatížení [kN]	Výdrž na zatížení [s]
SSR1	4,5	60
SSR4	2,3	60
HT1	4,5	60
HT2	4,5	60
HT3	4,5	60
SG2	4,5	60
SG3	4,5	60
SG4	4,5	60

4.3.2 Cold isostatic press (CIP)

Z důvodu nedostatečně vysokých hodnot hustoty slinuté keramiky lisované pouze uniaxiálním lisem bylo nutné použít další metodu, která prášky při tvarování více zhutní. Použití a velikost zatížení v MPa při CIP jsou uvedeny v předchozí Tabulce 5.

Vylisované disky z uniaxiálního lisování byly vakuově zabaleny do trojitého latexového obalu, který bránil průniku oleje do vzorku. Poté byly umístěny do komory a postupně zatíženy na požadovanou hodnotu. Po jejich odlehčení na atmosférické podmínky byly vyjmuty z komory a později z obalu.

4.3.3 Slinování

Pro klasické slinování v peci bez ochranné atmosféry byly použity nízkoteplotní pece o různých objemech (Clasik, ČR). Vylisované disky zde byly uloženy na inertních podložkách a volně slinuty při uvedené teplotě.

V případě použití metody SPS na přístroji Spark Plasma Sintering (Dr. Sinter 625, FUJI, Japan) bylo použito vakuum případně ochranná atmosféra N_2, tlak 50 MPa a grafitová forma o průměru 12 mm. Tato forma byla vyložena grafitovým papírem a bylo do ní naváženo 1,5 g prášku. Teplota byla kontrolně měřena optickým pyrometrem, vzorek byl vhodně předehřát za normálního tlaku a poté slinut za 50 MPa. Podmínky slinování pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v Tabulce 7.

Tabulka 7 Podmínky slinování pro metodu SPS

Vzorek	Rychlost ohřevu; dosažená teplota	Atmosféra
SSR1-SPS-800/3MIN/N	100°C/min; 800°C/3min	N_2
SSR1-SPS-1000/1MIN/N	100°C/min; 1000°C/1min	N_2
HT1-SPS-1000/1MIN/N	100°C/min; 1000°C/1min	N_2
HT1-SPS-1050/0MIN/N	100°C/min; 1050°C/0min	N_2
SG4-SPS-1000/1MIN-VAC	100°C/min; 1000°C/1min	Vakuum
SG4-SPS-1000/1MIN-N	100°C/min; 1000°C/1min	N_2

4.4 ANALÝZA PRÁŠKŮ A KERAMIK

4.4.1 Morfologie částic a mikrostruktura keramiky

Pro stanovení velikosti a tvaru částic a mikrostruktury keramik byly vzorky analyzovány metodou SEM (Verios, FEI, ČR). Pro analýzu SEM byly vzorky prášků byly naneseny v tenké vrstvě na uhlíkovou lepící pásku a zvodivěny naprášením uhlíkové vrstvy na stroji Coater Leica EM ACE600. Vzorky slinuté keramiky byly vybroušeny a vyleštěny na přístroji TegraPol-25 (Struers Inc., USA) a následně vysokoteplotně leptány pro zvýraznění hranic zrn a zvodivěny nauhličením v zařízení Coater Leica EM ACE600.

Velikost zrn byla stanovena ze SEM snímků tzv. průsečíkovou metodou dle normy ČSN EN ISO 13383-1. Tato metoda se sestává z několika úseček o známé délce, které by měly protínat alespoň 10 zrn při známém zvětšení. Pro tyto úsečky je spočten počet hranic zrn, kterými prochází. Velikost zrna se pak vypočte dle rovnice (15):

$$d = L \cdot g^{-1} \cdot N^{-1} \qquad (15)$$

Kde: *d…..průměrná velikost zrna*

L…..délka úsečky

g…..velikost zvětšení

N….napočítaný počet zrn

4.4.2 Měření hustoty

Archimédova metoda trojího vážení

Normovaná metoda dle ČSN EN 623-2. Při tomto postupu byly zváženy vzorky po jejich nejméně hodinovém vysušení v peci nebo pod infralampou. Poté byly uzavřeny do nádoby, ta byla vyvakuována, a po dosažení dostatečného stupně vakua byly vzorky zality vodou se smáčedlem. Voda následně vyplnila otevřené póry uvnitř keramiky. Pro další měření byla použita váha ve vodě o hustotě přesně 1000kg/m^3 – tedy tzv. měření mokré váhy, kde je vzorek nadnášen uzavřenou pórovitostí. Pro třetí a závěrečné měření byly vzorky osušeny a zváženy i s vodou v otevřených pórech. Dále byla pomocí programu Excel spočtena relativní hustota oproti teoretické a objemové procento pórů v jednotlivých vzorcích. Použité teoretické hustoty pochází z rentgenové difraktografie, kterou kromě přítomnosti fází byla změřena i jejich hustota. Použité vzorce pro toto vážení jsou uvedeny níže:

$$\rho_{rel} = \frac{\frac{m_S}{m_O - m_m}}{\rho_{H_2O}} \cdot \rho_{th} \cdot 100[\%] \qquad (16)$$

Kde: m_s*….. hmotnost za sucha*

m_o*….. hmotnost osušeného vzorku*

m_m*….. hmotnost mokrého vzorku*

ρ_{H2O}*….. hustota vody*

ρ_{th}*….. teoretická hustota keramiky*

Archimédova metoda dvojího vážení

Jak již bylo uvedeno, některé typy vzorku se při prodlouženém pobytu ve vodě rozpadly a tím bylo znemožněno měření jejich hustoty. V tomto případě se přistoupilo k měření hustoty pomocí Archimedova zákona – tzn. změření suché teploty po kompletním vysušení vzorku a jeho následné rychlé ponoření do vody a odečtení hodnoty této mokré váhy. Následně byla podle dále uvedeného vzorce (18) spočítána relativní hustota vzorku a jeho celková pórovitost. Jedná se ovšem o méně přesnou metodu a použito jí bylo hlavně kvůli časté nemožnosti změření hustoty výše uvedenou metodou.

$$\rho_{rel} = \frac{(\rho_{H_2O} \cdot m_s)/(m_s - m_m)}{\rho_{th}} \cdot 100\ [\%] \qquad (17)$$

Kde: m_s..... *hmotnost za sucha*

m_m..... *hmotnost mokrého vzorku*

ρ_{H2O}..... *hustota vody*

ρ_{th}..... *teoretická hustota keramiky*

Pro vzorky nezdeformované po slinutí bylo místo vážení s využitím AZ použito měření a následný výpočet z definice hustoty.

$$\rho = \frac{m}{V}\ [g/cm^3] \qquad (18)$$

Kde: m.....*hmotnost*

V.....*objem*

4.4.3 Fázové složení prášků

Fázové složení prášků kalcinovaných na teplotu slinování bylo stanoveno rentgenovou difrakcí na přístroji SmartLab 3kW (Rigaku, Japonsko). Vzorky byly měřeny na odraz v Bragg-Brentano módu s 1-D lineárním pozičně citlivým detektorem, CuK alfa1-2 zářením a beta filtrem při 40kV a 30 mA. Pro vyhodnocení naměřených dat byl použit software HighScore 4plus s databází ICSD pro kvantitativní i kvalitativní analýzu, využívací Rietveldovu metodu pro výpočet kvantity.

4.4.4 Elektrické vlastnosti

Samotnému měření předcházelo pólování slinuté piezokeramiky. Tento proces probíhal za připojení vysokonapěťového zdroje (cca 3kV/mm) na upnutou keramiku ponořenou do silikonového oleje za pokojové teploty po dobu 10-15 minut.

Nábojová konstanta d_{33} byla změřena přímou metodou vycházející ze vztahu (19) na přístroji Keithley 6517b. Ztrátový činitel byl měřen na frekvenci 1kHz na přístroji Agilent Alpha-A Analyser, Novocontrol.

$$d_{33} = \frac{Q}{F}[C.N^{-1}] \qquad (19)$$

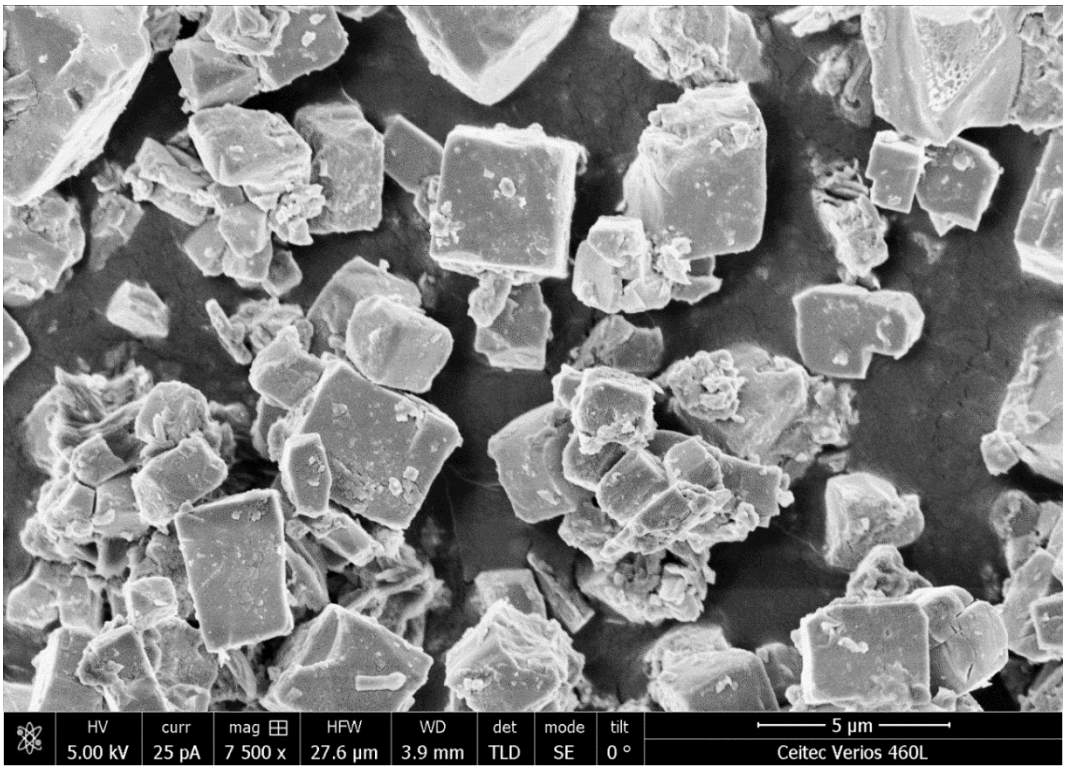
Kde: Q.....*náboj ve vzorku*

F.....*síla působící na vzorek*

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 ANALÝZA PRÁŠKŮ

Prášky SSR1 (KNN), SSR2 (KN), SSR3 (NN), SSR4(KNN) byly připraveny reakcí v pevné fázi. Prášky SSR2 a SSR3 byly použity pro přípravu KNN (SSR4) ve dvou krocích a pro porovnání slinovacího chování takto připraveného prášku s práškem připraveným přímým mísením reaktantů. Na obr. 20 je vidět mikrostruktura kalcinovaného prášku SSR1. Částice měly krychlovitý tvar a jejich velikost se pohybovala od 1 μm do 5 μm. Vzhledem ke stejným použitým reaktantům a podobné krystalové struktuře prášků připravených reakcí v pevné fázi můžeme předpokládat srovnatelnou strukturu i u prášku SSR4.

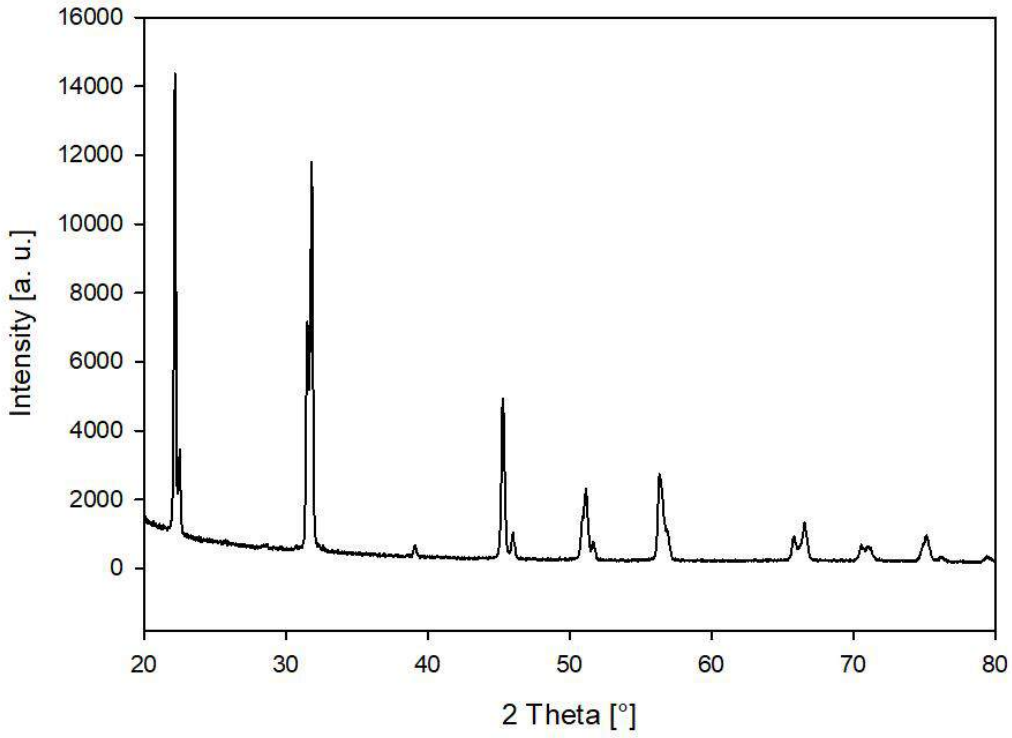


Obr. 20 Mikrostruktura KNN SSR1

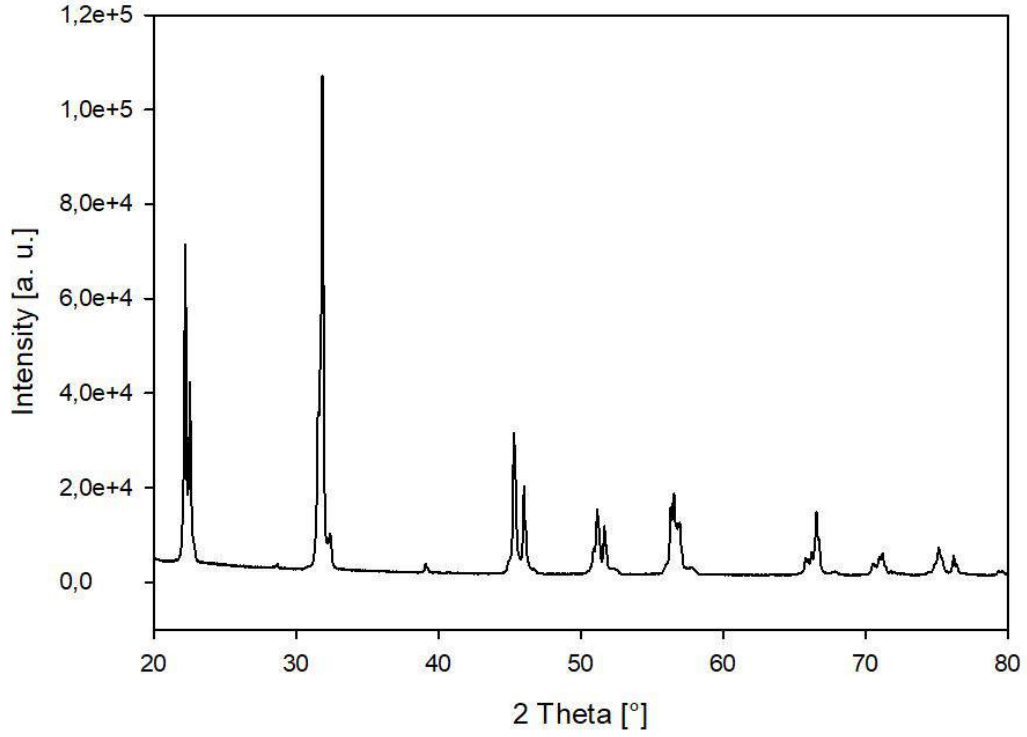
Na obr. 21 a 22 jsou vidět RTG spektra prášků SSR1 a SSR4. Zatímco přímým smícháním všech reaktantů a následnou vysokoteplotní reakcí jsme získali čistý KNN, dvoukrokovou metodou jsme získali dvoufázový produkt niobátů sodno-draselných (viz tabulka 8). Pro dokonalou difuzi a vznik jednofázového složení byl patrně nutný delší čas vysokoteplotního zpracování. Fázové složení KNN vzorku SSR1 sloužilo v této práci jako standard pro porovnání fázového složení prášků připravených syntézami v kapalné fázi, kde obecně hrozí nebezpečí nedodržení stechiometrie výsledného produktu vlivem rozpouštění a vymývání iontů z reakčního systému.

Srovnání s literaturou, kdy se velikost částic připravených reakcí v pevné fázi pohybovala kolem 3 μm a RTG difrakce poskytla stejný výstup, potvrzuje, že pro přípravu fázově čistých KNN částic s kontrolovaným poměrem alkalických iontů je tato metoda vhodná. [30]

Nevýhodou metody je vznik relativně velikých částic, kdy vlivem abnormálního růstu zrn při slinování vzniká velmi hrubozrnná mikrostruktura s širokou distribucí velikostí zrn.

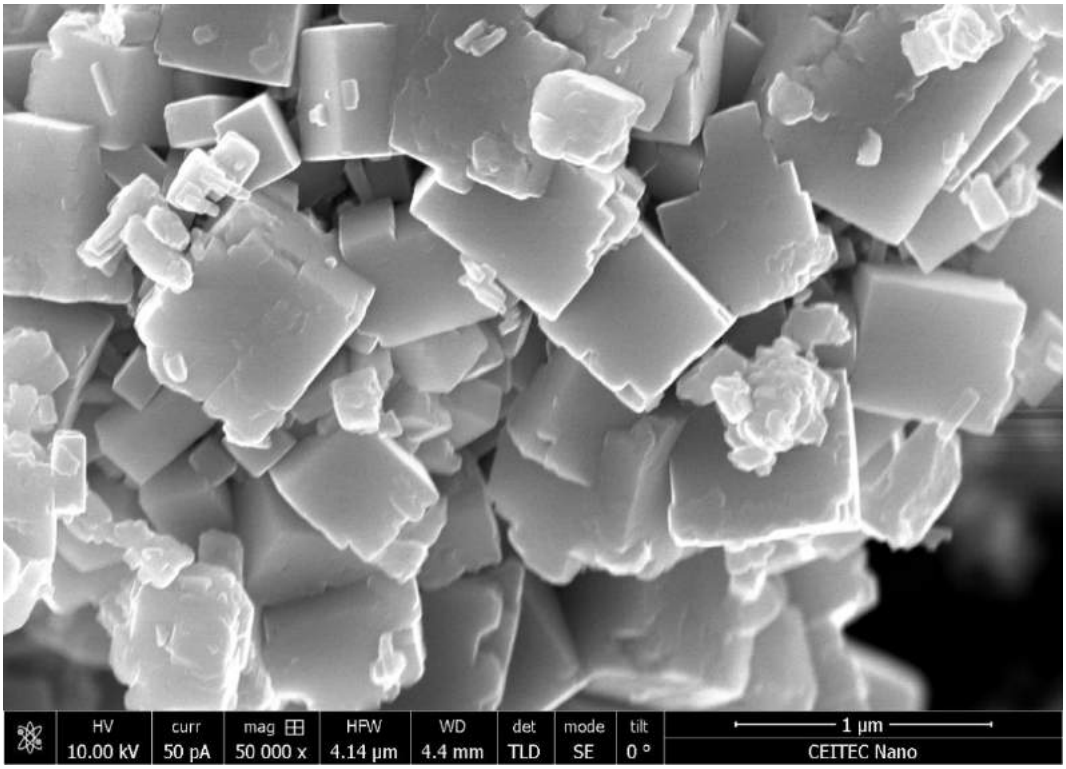


Obr. 21 RTG spektrum jednofázového KNN SSR1



Obr. 22 RTG spektrum dvoufázového KNN SSR4

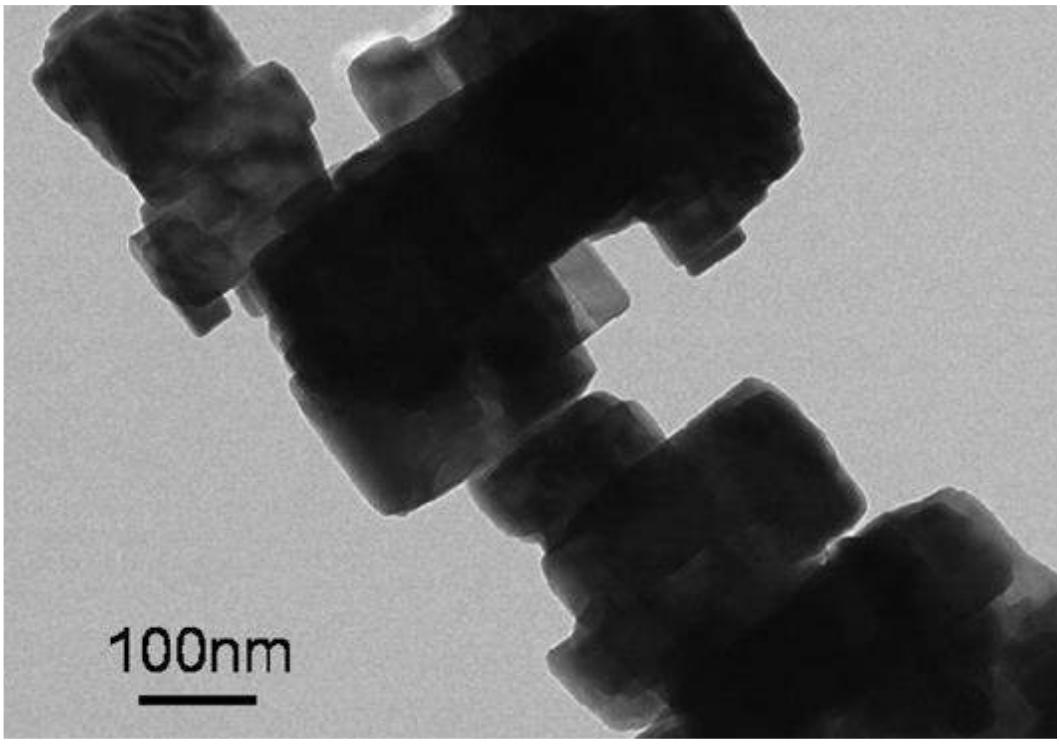
Prášky HT1, HT2, HT3 a HT4 byly připraveny metodou hydrotermální syntézy. Na obr. 23 jsou vidět částice prášku HT1 po hydrotermálním zpracování, tedy materiálu připraveného v nadbytku K^+ iontů. Vznikly částice krychlového charakteru, jejich velikost byla řádově menší než u prášků typu SSR a to od 0,1-0,6 µm. Velikost a tvar částic všech hydrotermálně připravených prášků byla srovnatelná. Lze tedy konstatovat, že koncentrace draselných iontů v reakční směsi neovlivňovala morfologii částic výsledného produktu.



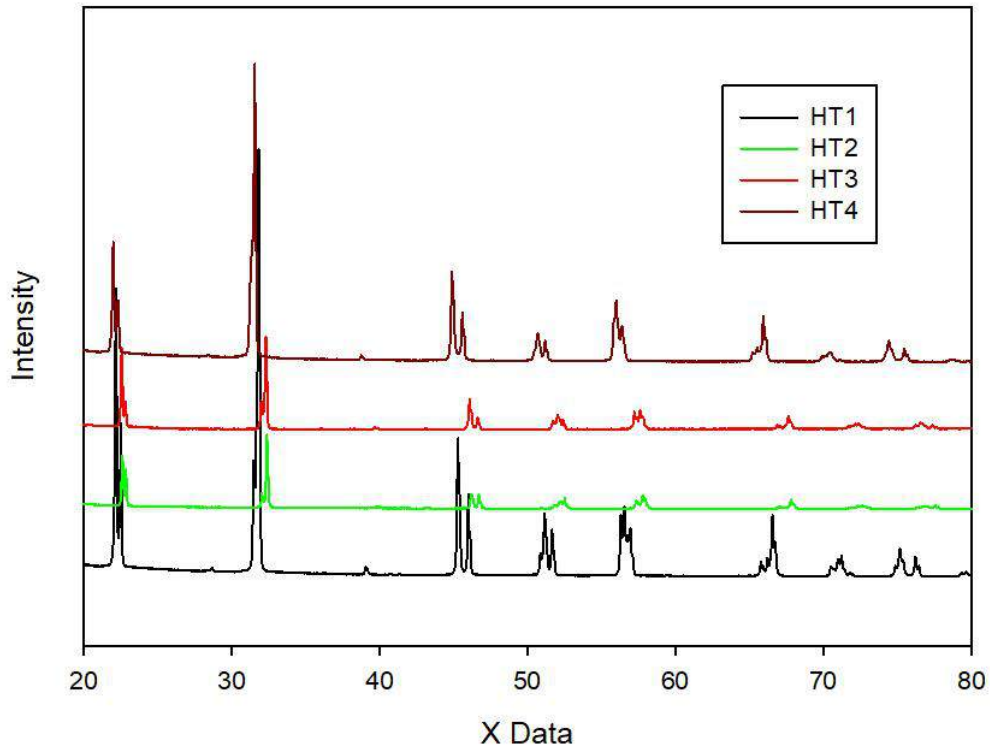
Obr. 23 Mikrostruktura KNN HT1

Avšak na rozdíl od publikovaných výsledků na obr. 24, kdy byly připraveny částice tvaru destiček či podlouhlých válečků, našimi hydrotermálními postupy byly připravené shodné tvary, jako konvenční syntézou v pevném stavu. [32]

Fázové složení prášků připravených hydrotermálními syntézami shrnuje Tabulka 8. Fázově čistý KNN odpovídající spektru KNN připravenému našemu standardu SSR1 byl zjištěn pouze u HT1 kalcinovaném na 1100°C. Kalcinační teplota 1000°C nebyla pro jednofázové složení dostatečná a RTG difrakcí bylo potvrzeno dvoufázové složení. Teplota 1100°C byla proto stanovena jako optimální slinovací pro tento prášek. Bylo zjištěno, že se snižujícím se obsahem draselných iontů v reakční směsi docházelo ke vzniku krystalické struktury s převahou sodných iontů, jejíž difrakční píky byly se zvyšující se koncentrací Na^+ posunuty k vyšším úhlům viz obr. 25. Naproti tomu HT4 bylo identifikováno jako čistý KN (obr. 25). Z uvedených výsledků vyplývá a ve shodě s literaturou, že sodíkové ionty inhibují difuzi draselných iontů do krystalové mřížky KNN a optimální poměr pro naši metodu syntézy čistého KNN (s molárním poměrem K:Na=1) byl v reakční směsi molární poměr K:Na=4. [32, 33]



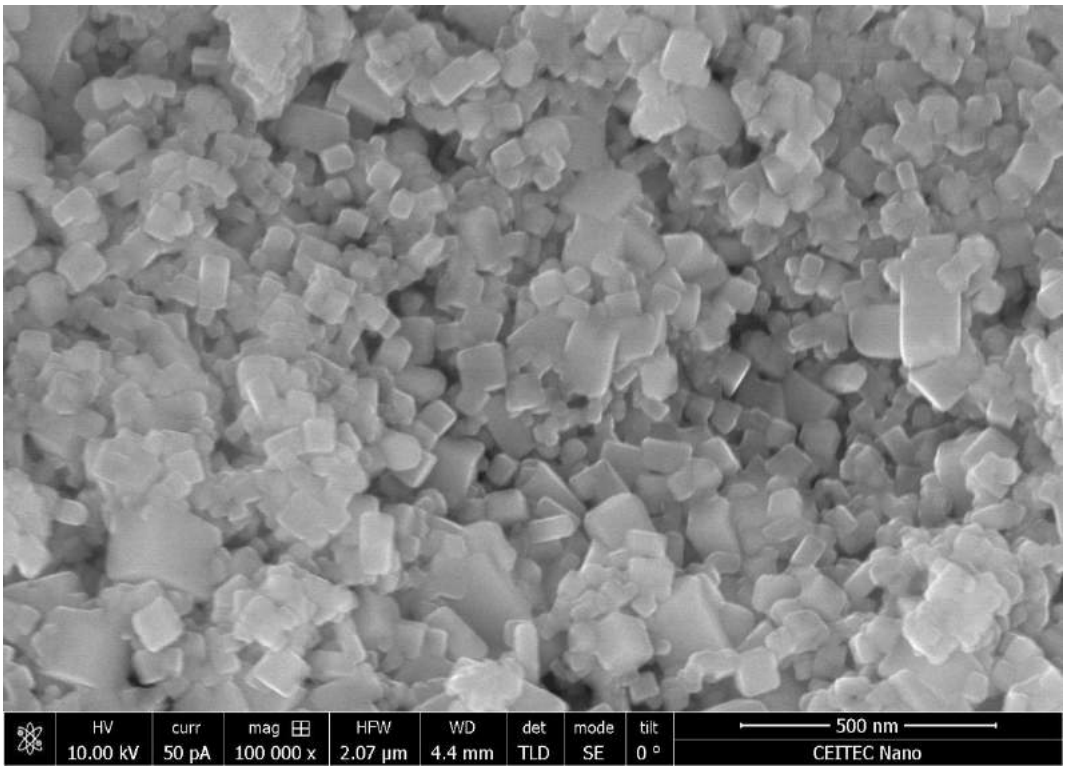
Obr. 24 TEM obrázek produktu HT syntézy [32]



Obr. 25 RTG spektrum KNN HT

Sol-gel syntézami s gelujícími nebo chelatačními činidly byly připraveny prášky SG2, SG3 a SG4. Těmito syntézami byly po kalcinaci na 600°C připraveny částice opět krychlového tvaru o velikosti v rozmezí 50-200 nm, což je o dva řády menší než velikost

částic SSR1. Na obr. 26 jsou vidět krychlové částice připravené v přítomnosti EDTA a označené jako SG4. Částice připravené ostatními sol-gel metodami měly srovnatelnou morfologii. Z uvedeného je zřejmé, že typ gelujícího nebo chelatačního činidla významně neovlivnil mikrostrukturu prášku, avšak sol-gel mechanismus má v porovnání s ostatními metodami výrazný vliv na velikost připravených částic.



Obr. 26 Mikrostruktura KNN SG4

Jak je vidět z Tabulky 8, jednofázového složení KNN se podařilo připravit reakcí s EDTA a kalcinací při 1100°C, v ostatních případech po kalcinaci na 1000°C bylo zjištěno vícefázové složení. Vzhledem ke slinovacímu chování, kdy bylo u těchto vzorků dosaženo relativně nízkých hustot, nebo se dokonce vlivem vysoké porozity rozpadly, nebyly tyto považovány pro další výzkum za perspektivní a tak dále studovány.

Z uvedených výsledků lze konstatovat, že každá z použitých syntéz má své klady i zápory. Pomocí SSR syntézy lze rychle a spolehlivě připravit čistý KNN, který má částice s širokou distribucí velikostí částic až do 5µm. Naproti tomu KNN připravený pomocí HT a SG měl užší distribuci velikosti částic s nanometrovou velikostí. Fázové složení se však se zvyšující se teplotou měnilo, což může způsobovat strukturní defekty při slinování, nicméně po kalcinaci odpovídající slinovacím teplotám KNN byla získána čistá fázová složení KNN. To potvrzuje publikované výsledky a činí tyto prášky perspektivní pro další stadium jejich zpracování a slinování v hutnou funkční keramiku. [29, 30, 31, 35]

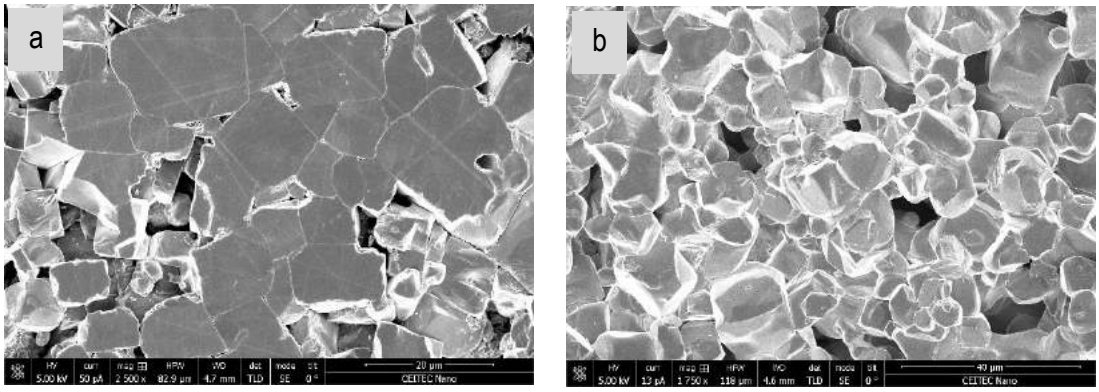
Tabulka 8 Velikost a tvar částic

Prášek	Velikost částice [µm]	Teplota kalcinace	Fázové složení	Teor. hustota [g/cm^3]
SSR1	2,5-3,2	1000°C	100% $(K_{0.50}Na_{0.50})(NbO_3)$	4,53
SSR4	Nestanoveno	1000°C	93,3% $Na_{1.00}K_{1.00}Nb_{2.00}O_{6.00}$ 6,7% $Na_{0.98}K_{0.02}NbO_{3.00}$	4,53 4,53
HT1	0,2-0,5	1100°C	100% $(K_{0.5}Na_{0.5})(NbO_3)$	4,53
		1000°C	39,7% $(K_{0.30}Na_{0.70})(NbO_3)$ 60,3% $(Na_{0.3}K_{0.7})(NbO_3)$	4,51 4,59
HT2	0,1-0,6	1000°C	97,6% $Na(NbO_3)$ 2,4% $Na_{0.9}K_{0.1}NbO_3$	4,55 4,54
HT3	0,1-0,5	1000°C	99,8% $K_{0.05}Na_{0.95}Nb_1O_3$ 0,2% $(Na_{0.98}K_{0.02})(NbO_3)$	4,53 4,94
HT4	Nestanoveno	1050°C	100% $Nb_{2.00}K_{1.72}Na_{0.28}O_{5.61}$	4,49
SG2	Nestanoveno	1000°C	53,7% $Na_{0,50}K_{0,5}NbO_3$ 29,3% $Na_{0,2}K_{0,8}NbO_3$ 10,8% $Nb_{2.00}K_{1.54}Na_{0.46}O_{6.00}$ 6,3% $Na_{6.00}N_{6.00}O_{18.00}$	4,55 4,75 4,60 2,21
SG3	Nestanoveno	1000°C	92,5% $Na_{1.00}K_{1.00}Nb_{2.00}O_{6.00}$ 7,1% $Nb_{1.00}K_{1.66}Na_{0.34}O_{6.00}$ 0,4% $Na_{6.00}N_{6.00}O_{18.00}$	4,53 3,40 2,20
SG4	50-200 nm	1000°C	88,6% $Na_{1.00}K_{1.00}Nb_{2.00}O_{6.00}$ 10,3% $Nb_{1.00}K_{1.66}Na_{0.34}O_{6.00}$ 1,2% $Na_{6.00}N_{6.00}O_{18.00}$	4,54 3,40 2,20
		1100°C	100% $Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3$	4,53

5.2 ANALÝZA KERAMIKY

Prášky připravené reakcemi v pevné fázi, hydrotermálními metodami a sol-gel metodami byly dále tvarovány, slinovány a byla charakterizována jejich mikrostruktura. Jejich souhrn je uveden v Tabulce 9. V případě neuvedených hodnot relativní hustoty nebylo možno tyto hodnoty získat díky nedostatečné pevnosti vzorku.

Vzorky tvarované uniaxiálním lisováním vykazovaly po lisování nedostatečnou manipulační pevnost. Po slinutí bylo možné změřit z těchto důvodů relativní hustoty pouze u vzorků hydrotermálně syntetizovaných HT1, HT2 a HT3.



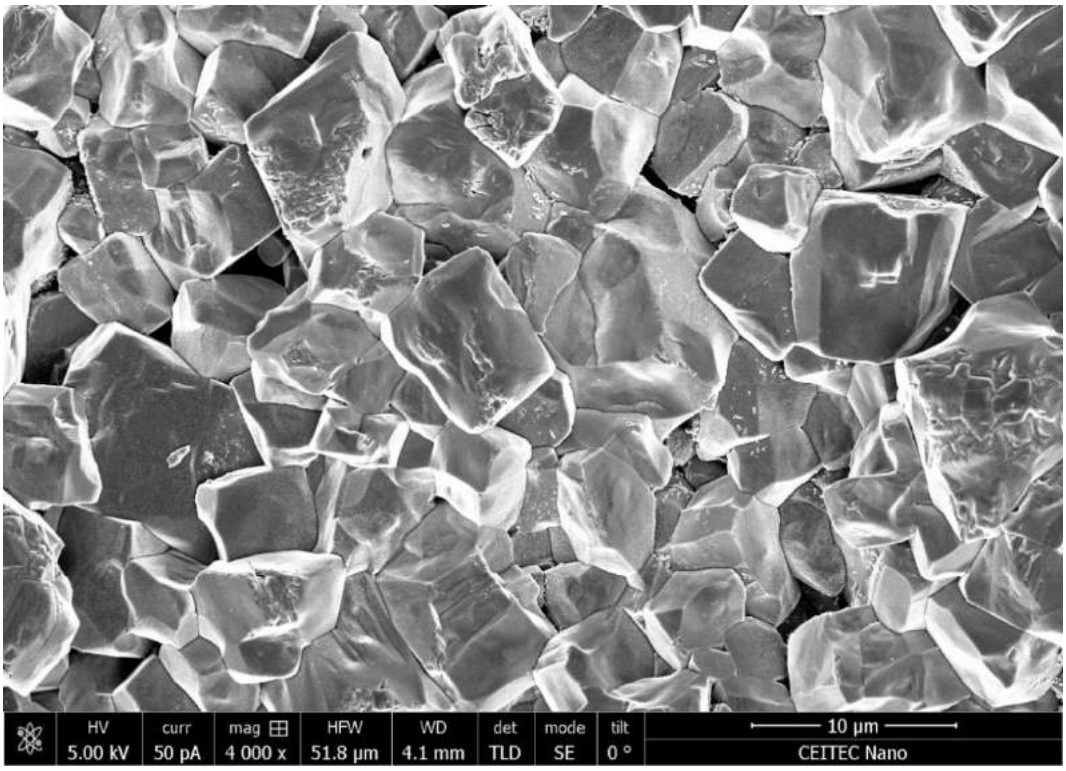
Obr. 27 Mikrostruktura a) SSR1-UP-CIP250-1100/4 b) HT1-UP-CIP250-1100/4

Ty se pohybovaly od 52%TH do 88%TH při teplotách slinování od 900-1250°C. Je vidět, že se zvyšující se teplotou hustoty rostly. Nicméně se zvyšujícím se obsahem draselných iontů ve sloučenině (HT1>HT3>HT2) bylo nutné aplikovat nižší teplotu slinování (reflektující nižší teplotu tání viz obr. 19), která snižovala relativní hustotu materiálu. Pro jednofázové složení KNN (HT1) byly uniaxiálním lisováním při teplotě slinování 1000°C dosaženy hodnoty pouze kolem 54%TH. Optimalizace procesu vedla k aplikaci metody CIP (cold isostatic pressure), která úspěšně odstranila problém s nedostatečnou manipulační pevností a současně podpořila slinovací chování vzorků. Metoda CIP byla využita pro tvarování vzorků SSR1 a SSR2, vzorků HT1-2-3-4 a také prášků připravených sol-gel syntézou SG2-3-4. Jak je vidět z tabulky 9 slinuté vzorky po vylisování pomocí CIP dosahovaly vyšších hodnot než vzorky UP a to v rozmezí hodnot 70%TH až 93%TH. Obecně je opět patrný trend lepší slinovatelnosti prášků s nižším obsahem draselných iontů. Pokud porovnáme vliv syntetické metody na slinovatelnost u prášků s jednofázovým KNN složením (SSR1, HT1 a SG4) je vidět, že hodnoty relativní hustoty jsou srovnatelné (70-76%TH). Avšak vzorky SSR vykazovaly po slinutí nízkou pevnost a rozpadaly se, což je patrně důsledkem větší velikosti částic prášku SSR1 a zejména širokou distribucí velikostí těchto částic. To zřejmě způsobilo značné nehomogenity ve struktuře a výslednou malou pevnost vedoucí až k rozpadu vzorků. Nedostatečné slinutá a nehomogenní mikrostruktura vzorku SSR1-UP-CIP250-1100/4 je vidět na obr. 27a. Z pohledu velikosti zrn více homogenní mikrostruktura, avšak také nedostatečně slinutá, vznikla u vzorku HT1-UP-CIP250-1100/4 (viz obr. 27b).

Velikosti zrn se u všech CIPovaných vzorků pohybují v rozmezí 2-13 μm. Rozdíly ve velikostech zrn mezi slinutými vzorky z prášků připravených různými syntézami nejsou tak významné jako velikosti částic původních prášků, nicméně porovnání je zkresleno širokou distribucí velikostí částic zejména u vzorků typu SSR. Největší zrna v mikrostruktuře dosahovaly cca 30 μm, zatímco u HT1 cca 15 μm. Vzhledem k tomu,

že ani zvýšení slinovací doby při maximální možné slinovací teplotě nepřineslo významné zvýšení relativních hustot KNN materiálu (viz Tabulka 9), byla pro další zhutňování využita pokročilá slinovací metoda SPS. Pro SPS byly vybrány pouze jednofázové materiály SSR1, HT1 a SG4.

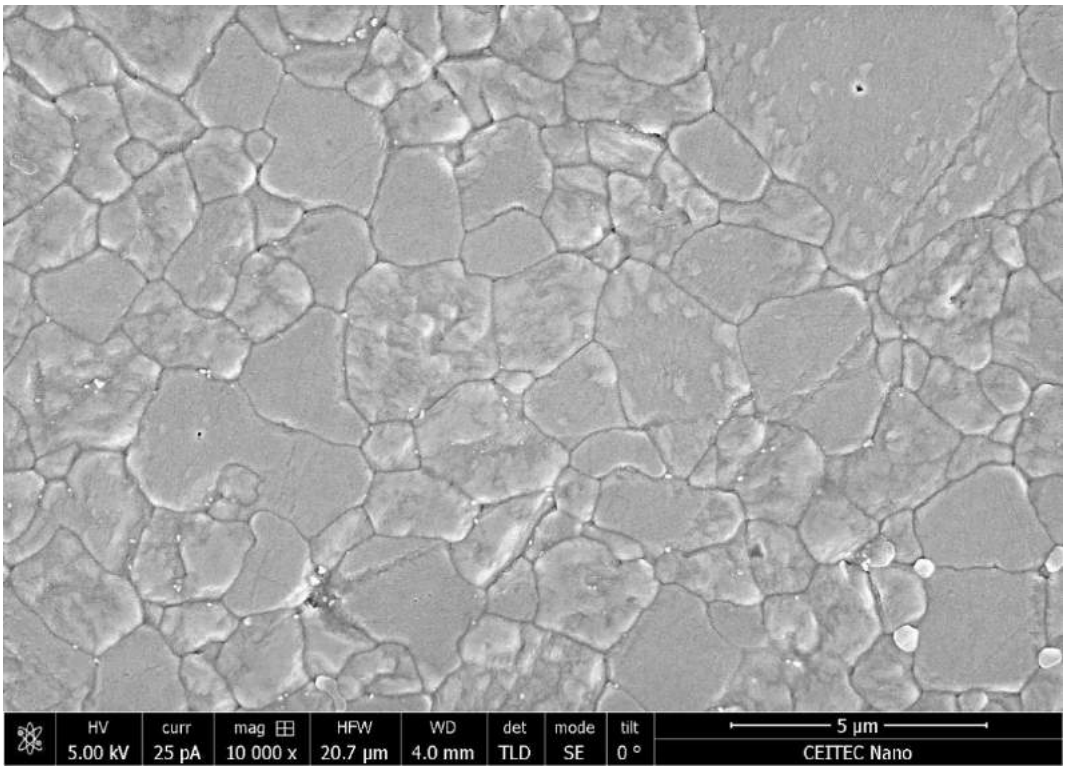
Metodou SPS byly připraveny vzorky KNN s relativní hustotou 96%TH až 99%TH, jak je vidět z Tabulky 9. Mikrostruktura vzorku SSR1-SPS-1000/10MIN/N je vidět na obr. 28. Mikrostruktura vykazuje menší rozdíly ve velikostech zrn s jejich střední velikostí 3,9 µm, což je proti publikovanému výsledku i námi naměřených velikostech u vzorků klasicky slinutých asi poloviční hodnota. Při nižší teplotě SPS (800°C) bylo slinutí nedostatečné a vzorek se rozpadl. [29]



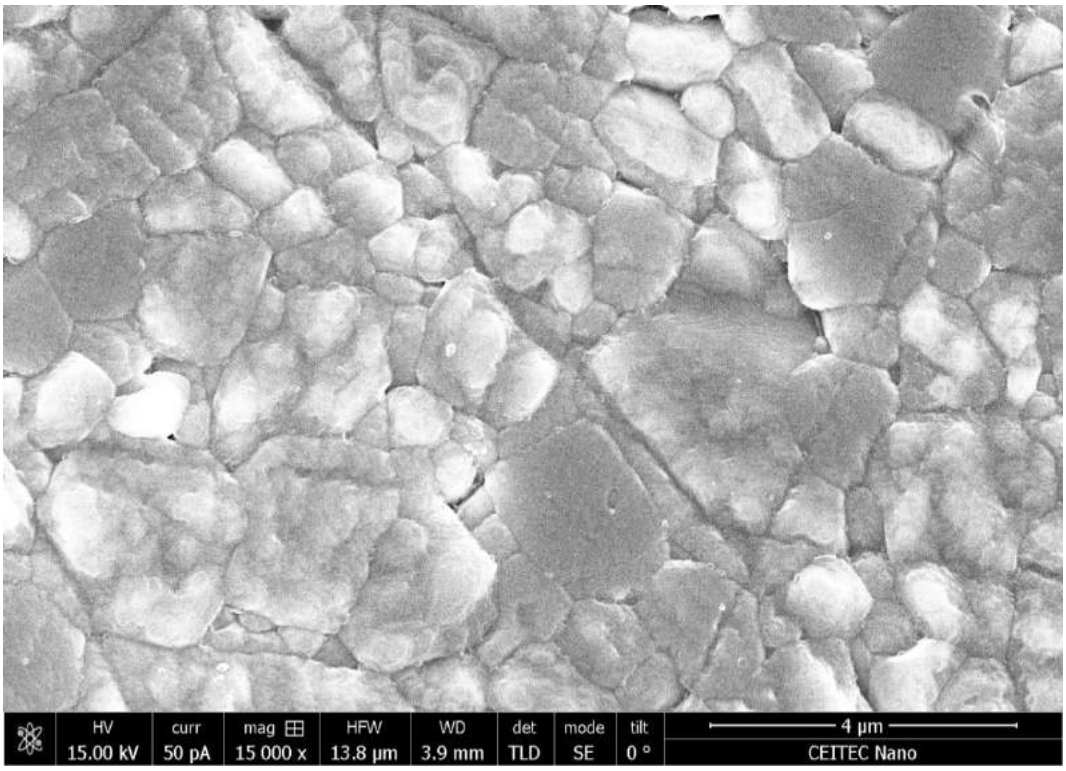
Obr. 28 Mikrostruktura SSR1-SPS-1000/10MIN/N

Mikrostruktura HT1 slinutá pomocí SPS je vidět na obr. 29. Zrna o velikosti 1,3 µm tvoří kompaktní strukturu bez výrazné pórovitosti odpovídající hustotě 99%TH. Viditelná je relativně široká distribuce velikosti zrn od 0,5 µm po 5 µm. Různé procesní podmínky SPS neměly významný vliv na mikrostrukturu vzorku, hustoty i velikosti zrn byly srovnatelné.

Velikosti zrn vzorků HT1 SPS byly v porovnání s velikostí zrn klasicky slinovánými publikovanými i námi zjištěnými asi 4x menší. To dokazuje, jak velký vliv mají podmínky slinování na následnou mikrostrukturu keramik. [32]



Obr. 29 Mikrostruktura HT1-SPS-1000/1MIN-N



Obr. 30 Mikrostruktura SG4-SPS-1000/1MIN-N

Na Obr. 30 je vidět výsledná mikrostruktura vzorku SG4-SPS-1000/1MIN-N, který měl jednu z nejvyšších hustot 99%TH a zároveň jedno z nejmenších zrn pro slinutou keramiku z námi připravených vzorků a to 1,2 µm. Velikosti zrn se pohybovaly od 0,5 µm do 2 µm a vzhledem k původním velikostem částic prášku od 50 nm do 200 nm je růst zrn 10ti násobný.

Při srovnání s literaturou, kdy původní prášek měl stejné parametry, ale keramika byla vyrobena klasickým slinováním na 1100°C, byla následná velikost zrna jen nepatrně větší a to 1,5 μm. Typ slinování neměl tedy v tomto případě významný vliv na inhibici růstu zrn jako v předchozích případech, avšak SPS pozitivně ovlivnilo výslednou hustotu. [35]

Změna slinovací atmosféry z dusíku na vakuum mírně snížila výslednou hustotu a jednonásobně zvětšila průměrnou velikost zrna, avšak opět vzhledem k velkému rozpětí velikostí zrn, může být tato informace zavádějící.

Tabulka 9 Relativní hustota a velikost zrna pro vzorky keramik

Označení vzorku	Velikost zrna [μm]	Rel. hustota vzorku [%TH]
SSR-UP-900/4	-	-
SSR1-UP-CIP1000-1000/4	2,535	76,2
SSR1-UP-CIP1000-1100/4	11,000	-
SSR1-UP-CIP250-1100/4	7,184	-
SSR1-UP-CIP250-1100/8	6,042	-
SSR1-SPS-800/3MIN-N	-	-
SSR1-SPS-1000/10MIN-N	3,881	95,6
SSR4-UP-CIP250-1100/4	-	-
SSR4-UP-CIP250-1100/8	-	-
HT1-UP-900/4	-	51,5
HT1-UP-1000/4	-	54,3
HT1-UP-CIP250-1100/4	7,162	69,7
HT1-UP-CIP250-1100/8	12,943	70,9
HT1-SPS-1000/1MIN-N	1,260	98,7
HT1-SPS-1050/0MIN-N	1,828	98,6
HT2-UP-900/4	-	57,5
HT2-UP-1250/1	-	87,6
HT2-UP-1250/3MIN	-	85,8
HT2-UP-1000/4	-	79,6
HT2-UP-CIP1000-1000/4	1,807	93,1
HT2-UP-CIP250-1100/4	7,212	92,1
HT2-UP-CIP250-1100/8	-	91,4
HT3-UP-900/4	-	55,5
HT3- UP-1000/4	-	72,5
HT3-UP-CIP1000-1000/4	-	91,2
HT3-UP-CIP250-1100/4	13,500	80,3
HT3-UP-CIP250-1100/8	-	84,6
HT4-UP-CIP250-1050/4	0,825	-
SG2-UP-CIP250-1100/4	-	76,5
SG3-UP-CIP250-1100/4	-	85,3
SG4-UP-CIP250-1100/4	-	-
SG4-UP-CIP250-1100/8	-	72,4
SG4-SPS-1000/1MIN-N	1,234	99,0
SG4-SPS-1000/1MIN-VAC	2,446	98,4

Z uvedených výsledků je jasné, že KNN byl klasickými metodami obtížně slinovatelný materiál a aplikace SPS metody měla výrazný vliv na zhutnění materiálu.

Využití SPS pro keramický proces však sebou přináší nevýhodu omezení tvarové variability keramiky a také nebezpečí znečištění materiálu uhlíkem z grafitové formy SPS. Optimalizace této metody by dále měla vést k nalezení podmínek slinování pomocí SPS, které přispějí k homogennímu a pomalému růstu zrn při zachování vysoké výsledné hustoty za vzniku čisté, uniformní a jemnozrnné struktury perspektivní pro excelentní piezoelektrické chování.

5.3 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI

Z připravených slinutých keramik byly vybrány vzorky z hlediska čistého fázového složení a hutné mikrostruktury vhodné pro stanovení piezoelektrické aktivity (viz Tabulka 10). Po pólování a připojení elektrod na vzorky byly získány elektrické veličiny pro jednotlivé vzorky. Získané hodnoty jsou pouze informativního charakteru. Jsou zatíženy chybou měření z důvodu neuniformního tvaru většiny vzorků.

Tabulka 10 Elektrické vlastnosti vzorků

Vzorek	Nábojová konstanta d_{33} [pC/N]	Ztrátový činitel tan δ
SSR1-UP-CIP250-1100/4	46	0,098
SSR1-SPS-1000/10MIN-N	150	0,478
HT1-UP-CIP250-1100/4	135	0,060
HT1-SPS-1000/1MIN-N	135	Nezměřeno
HT1-SPS-1050/0MIN-N	96	0,066
SG4-SPS-1000/1MIN-N	Nezměřeno	0,450
SG4-SPS-1000/1MIN-VAC	Nezměřeno	0,313

Z uvedených výsledků je vidět, že relativně vysokých hodnot d_{33} dosáhly všechny měřené typy keramik. Vzorek SSR1 dosáhl hodnoty 150pC/N po slinutí pomocí SPS. Tato hodnota leží mírně nad průměrem hodnot publikovaných pro tento materiál, nicméně ztrátový činitel má hodnotu 10x větší než je běžné. [36, 37]

Vzorek HT1 vykazuje jak po klasickém slinutí, tak po SPS perspektivní hodnoty d_{33} a tan δ, které jsou srovnatelné nebo mírně vyšší než výsledky publikované. U vzorku SG4 nebylo možné charakterizovat d_{33} z důvodu standardním způsobem neodstranitelné kontaminace uhlíkem z grafitové formy. [36, 37]

Uvedené výsledky jsou předběžné pro zjištění, zda připravené materiály vykazují piezoaktivitu, a v jaké míře. Další experimenty budou zaměřeny na přípravu unifikovaných vzorků vhodných pro standardní měření daných hodnot, které budou dány do souvislosti s mikrostrukturou (zejména hustotou a velikostí zrna) a fázovým složením KNN materiálu. Pozornost bude také zaměřena na proces odstranění uhlíku z materiálu po SPS procesu.

6 ZÁVĚR

Pomocí syntéz v pevné fázi, hydrotermálních a sol gel syntéz byly připraveny KNN prášky o různé velikosti částic a fázovém složení. Velikost částic čistého jednofázového KNN se pro SSR prášky pohybovala od 1 do 5 μm, u HT mezi 100 a 600 nm, pro SG pak v rozmezí 50 až 200 nm. Zatímco SSR metodou bylo jednofázové složení dosaženo vysokoteplotní reakcí na 1000°C, u HT a SG metody byla nutná tepelná úprava na 1100°C.

Standardním slinováním KNN prášků při teplotách 900-1100°C byla dosažena hustota až 93,1%TH, nicméně tento typ slinování, stejně jako konvenční způsoby tvarování nebyly pro dosažení hustot KNN nad 90 %TH dostačující.

Po slinování metodou SPS při teplotách 800-1050°C ve vakuu nebo atmosféře N_2 bylo dosaženo hustot v rozmezí 96 až 99 %TH. Průměrná velikost zrna závisela na metodě přípravy prášku (na velikosti částic) a pohybovala se pro SSR kolem 4 μm, pro HT kolem 1,5 μm a pro SG kolem 2 μm.

Homogenní struktura KNN s hustotami 99%TH a průměrnou velikostí zrn 1,2-1,3 μm byla získána z hydrotermálně připraveného prášků HT1 a z prášku připraveného sol-gel syntézou SG4. Keramika HT 1 byla stanovena jako perspektivní pro piezoelektrické aplikace díky hodnotě d_{33}=135 pC/N a ztrátovému koeficientu tan δ= 0,06.

Metoda přípravy prášku, jeho následné zpracování a slinování měly všechny významný vliv na konečné vlastnosti keramiky. Pomocí SSR je jednodušší získat jednofázovou strukturu, slinování je však díky velkým částicím a jejich široké distribuci velikostí komplikované a to i za využití SPS. Produkty HT a SG syntéz neměly před slinutím finální jednofázové složení, nicméně pomocí SPS vznikla homogenní a hutná mikrostruktura s relativně malými zrny, která je perspektivní pro využití jako bezolovnatý piezokeramický materiál.

Literatura:

[1] JAFFE, Bernard, William R. COOK a Hans Ludwig JAFFE. *Piezoelectric ceramics*. New York: Academic Press, 1971. ISBN 0-12-379550-8.

[2] ŠKARABELOVÁ, Lenka. *Piezoelektřina v technické praxi*. Brno, 2016. Bakalářská práce. VUT Brno. Vedoucí práce Prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

[3] KOUKOLÍK, Václav. *Využití pizoelektrického jevu v praxi*. Plzeň, 2013. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Vedoucí práce Doc. Ing. Eva Kučerová, CSc.

[4] TAKENAKA, Tadashi a Hajime NAGATA. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. Elsevier, 2005, **25**(12), 2693-2700 [cit. 2018-03-23]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.125. ISSN 0955-2219. Dostupné z: https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0955221905002888

[5] HAERTLING, Gene H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. Westerville, Ohio: American Ceramics Society, 1999, **82**(4), 797-818 [cit. 2018-03-23]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x. ISSN 0002-7820. Dostupné z: https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/full/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x

[6] PASTOREK, Lukáš. *Využití energie piezoelektrického jevu*. Plzeň, 2012. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni. Vedoucí práce Ing. Jan Beneš.

[7] *Základy piezokeramické technologie: Piezoelektrický princip, perovskit a polarizace* [online]. Šumperk, Česká republika: CeramTec Czech Republic [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: https://www.ceramtec.cz/ceramic-materials/piezo-ceramics/basics/

[8] *Piezo theory: Piezoelectric Constants* [online]. Mackeyville (Pennsylvánie): APC International, 2009 [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezo-theory/piezoelectric-constants.html

[9] PÁLESCH, Erik. *Reologie suspenzí a gelů při přípravě perovskitových vrstev na keramice = Rheology of suspensions and gels within the preparation of perovskite layers*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2008, 1 elektronický optický disk [CD-ROM / DVD]. pdf. Bakalářská práce. VUT Brno.

[10] Turmalín, poklad pro zdraví. In: *Green World* [online]. Zlín, Česká Republika: Green World, 2015 [cit. 2018-05-23]. Dostupné z: http://www.green-world.eu/blog/turmalin-poklad-zdravi

[11] BRAY, Kevinl. Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides: Edited by L. G. Tejuca and J. L. G. Fierro. Marcel Dekker, New York, 1993, 382 pp. ISBN. *Chemical Engineering Science* [online]. Elsevier, 1994, **49**(19), 3337-3337 [cit. 2018-04-02]. DOI: 10.1016/0009-2509(94)85001-1. ISSN 0009-2509. Dostupné z: https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/0009250994850011

[12] JOHNSSON, Mats a Peter LEMMENS. *Crystallography and Chemistry of Perovskites* [online]. 2005, , 11 [cit. 2018-04-02]. Dostupné z: https://arxiv.org/abs/cond-mat/0506606?gathStatIcon=true

[13] STREJČEK, Josef. *Příprava a vlastnosti fotokatalytických keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2008. Bakalářská práce. VUT Brno. Vedoucí práce Prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.

[14] *Chemical structure: Perovskite* [online]. 2015 [cit. 2018-04-02]. Dostupné z: https://chemicalstructure.net/portfolio/perovskite/

[15] ČÍPOVÁ, Eva. *Syntéza funkčních keramických práškových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2011. Bakalářská práce. VUT Brno.

[16]KHORRAMI, Gh.H., A. KOMPANY a A. KHORSAND ZAK. A facile sol–gel approach to synthesize KNN nanoparticles at low temperature. *Materials Letters* [online]. Elsevier B.V, 2013, **110**(11), 172-175 [cit. 2018-04-12]. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.07.115. ISSN 0167-577X. Dostupné z: https://bit.ly/2s6o7kv

[17]SAKKA, Sumio. *Sol-gel science and technology: topics in fundamental research and applications*. 2. vyd. Boston [u.a.]: Kluwer Academic Publishers, 2003, 4 sv. (různé stránkování) : il. ISBN 1-4020-7291-0.

[18]JESENÁK, Karol. Sól-gélové metody. *Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského V Bratislave* [online]. Bratislava: Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského V Bratislave, 2005, 2005 [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: https://fns.uniba.sk/pracoviska/chemicka-sekcia/kag/zamestnanci-a-doktorandi/jesenak/sol-gelove-metody/

[19]LEPIČOVÁ, Martina. *Fotokatalytická aktivita hydrotermálního oxidu titaničitého*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2012, 54 l. : il. Diplomová práce. VUT Brno. Vedoucí práce Doc. Ing. MICHAL VESELÝ, CSc.

[20]ALMAJDALAWI, Shawqi. *Solvotermální syntéza pokročilých kompositních materiálů*. Zlín, 2012. Doktorská práce. Univerzita Tomáše Bati, Zlín. Vedoucí práce Prof. Vladimir Pavlinek.

[21]Tvarování. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Ústav skla a keramiky* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1999 [cit. 2018-04-18]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-2-C.pdf

[22]LACH, Vladimír. *Keramika*. 3. vyd. Brno: Nakladatelství VUT Brno, 1992, 172 s. ISBN 80-214-0332-2.

[23]ZHANGWEI, Chen, Li DICHEN a Zhou WEIZHAO. Process parameters appraisal of fabricating ceramic parts based on stereolithography using the Taguchi method. *Journal of Engineering Manufacture* [online]. 2012, 2012, **226**(7), 11 [cit. 2018-04-15]. Dostupné z: https://bit.ly/2x6PGjH

[24]OVČAČÍKOVÁ, Hana a Jozef VLČEK. *Speciální keramické materiály* [online]. Ostrava: Vysoká škola Báňská, Ostrava, 2013 [cit. 2018-04-12]. ISBN 978-80-248-3365-1. Dostupné z: http://docplayer.cz/4717850-Specialni-keramicke-materialy-studijni-opora.html

[25](K, Na)NbO3-based lead-free piezoceramics: Phase transition, sintering and property enhancement. *Journal of Advanced Ceramics* [online]. 2012, 2012, **1**(1), 14 [cit. 2018-04-12]. DOI: 10.1007/s40145-012-0003-3. ISSN 2226-4108. Dostupné z: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs40145-012-0003-3.pdf

[26]REITER, Milan. *Obrábění žáruvzdorných keramických materiálů frézováním*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2014. Diplomová práce. VUT Brno. Vedoucí práce Prof. Ing. MIROSLAV PÍŠKA, CSc.

[27]Výpal a slinování. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Ústav skla a keramiky* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1999 [cit. 2018-04-18]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-4-C.pdf

[28]KUČERA, David. *Koncepce tlačítkového piezo-generátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2012. Bakalářská práce. VUT Brno. Vedoucí práce Ing. Zdeněk Hadaš, Ph. D.

[29]RANI, Jyoti, Piyush PATEL, Nidhi ADHLAKHA, Hemant SINGH, K YADAV, Satya PRAKASH a Jyoti RANI. Mo super(6+) Modified (K sub(0.5)Na sub(0.5))NbO sub(3) Lead Free Ceramics: Structural, Electrical and Optical Properties. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2014, **30**(5), 459-465 [cit. 2018-04-02]. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.10.022. ISSN 1005-0302. Dostupné z: https://bit.ly/2GHFOMF

[30]BARBARA MALIČ, JURIJ KORUZA, JITKA HREŠČAK, JANEZ BERNARD, KE WANG, JOHN G. FISHER a ANDREJA BENČAN. Sintering of Lead-Free Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Ceramics. *Materials* [online]. MDPI, 2015, **8**(12), 8117-8146 [cit. 2018-04-20]. DOI: 10.3390/ma8125449. ISSN 1996-1944. Dostupné z: https://bit.ly/2LlXocE

[31]ZHANG, Deqing, Zhangjie CHENG, Junye CHENG, Feng SHI, Xiuying YANG, Guangping ZHENG a Maosheng CAO. Hydrothermal preparation and characterization of sheet-like (KxNa1−x)NbO3 perovskites. *Ceramics International* [online]. Elsevier, 2016, **42**(7), 9073-9078 [cit. 2018-04-25]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.170. ISSN 0272-8842. Dostupné z: https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0272884216301134

[32]GU, Honghui, Kongjun ZHU, Xuming PANG, Bin SHAO, Jinhao QIU a Hongli JI. Synthesis of (K, Na) (Nb, Ta)O3 lead-free piezoelectric ceramic powders by high temperature mixing method under hydrothermal conditions. *Ceramics International* [online]. Elsevier, 2012, **38**(3), 1807-1813 [cit. 2018-05-23]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.10.003. ISSN 0272-8842. Dostupné z: https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0272884211008583

[33]WANG, Yuanyu, Qilong ZHANG, Liang HU, Enjie YU a Hui YANG. Synthesis of alkalis niobate nanorods and their enhanced piezoelectric properties. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. Elsevier B.V, 2016, **685**(11), 1-7 [cit. 2018-05-23]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.05.265. ISSN 0925-8388. Dostupné z: https://bit.ly/2IGYoGG

[34]MALIC, B, J BERNARD, J HOLC, D JENKO, M KOSEC a B MALIC. Alkaline--earth doping in (K,Na)NbO3 based piezoceramics. *Journal of the European Ceramics Society* [online]. 2005, **25**(12), 2707-2711 [cit. 2018-05-23]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.127. ISSN 0955-2219. Dostupné z: https://bit.ly/2s7OIOp

[35]HAO, Jigong, Zhijun XU, Ruiqing CHU, et al. Characterization of (K 0.5Na 0.5)NbO 3 powders and ceramics prepared by a novel hybrid method of sol–gel and ultrasonic atomization. *Materials and Design* [online]. Elsevier, 2010, **31**(6), 3146-3150 [cit. 2018-05-23]. DOI: 10.1016/j.matdes.2009.12.015. ISSN 0261-3069. Dostupné z: https://bit.ly/2xeM8vV

[36]VILLAFUERTE-CASTREJÓN, María, Emilio MORAN, Armando REYES-MONTERO, Rodrigo VIVAR-OCAMPO, Jesús-Alejandro PEÑA-JIMENEZ, Salvador-Oliver REA-LÓPEZ a Lorena PARDO. Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge. *Materials* [online]. Basel: MDPI, 2016, **9**(1), 21 [cit. 2018-05-23]. DOI: 10.3390/ma9010021. Dostupné z: https://bit.ly/2kgweYu

[37]LI, Jing-Feng, Ke WANG, Bo-Ping ZHANG a Li-Min ZHANG. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained Na 0.5 K 0.5 NbO 3 Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. Malden, USA: Blackwell Science, 2006, **89**(2), 706-709 [cit. 2018-05-23]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00743.x. ISSN 0002-7820. Dostupné z: https://bit.ly/2IYmEHv