



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

PŘÍPRAVA HUTNÉ POLYKRystalické YAG KERAMIKY

PROCESSING OF COMPACT POLYCRYSTALLINE YAG CERAMICS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lukáš Kaplan

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Kachlík, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Bc. Lukáš Kaplan
Studijní program:	Materiálové inženýrství
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	Ing. Martin Kachlík, Ph.D.
Akademický rok:	2021/22

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:

Příprava hutné polykrystalické YAG keramiky

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Příprava transparentní YAG (yttrium aluminum garnet) keramiky je i v současné době zajímavou oblastí výzkumu a vývoje, protože polykrystalická YAG keramika je slibnou alternativou monokrystalů YAG kvůli podobným optickým a mechanickým vlastnostem za vysokých teplot. Hlavní motivací je mnohem nižší cena přípravy a možnost vyšších koncentrací dopantů u těchto materiálů.

Cíle diplomové práce:

1. Sepsat ucelenou literární rešerši zaměřenou na metody přípravy objemové YAG keramiky.
2. Připravit fázově čistou polykrystalickou YAG keramiku s co nejmenším množstvím pórů.
3. Změřit výsledné fázové složení, hustotu a lineární optickou propustnost u vybraných vzorků.

Seznam doporučené literatury:

CARTER, C. B. and M. G. NORTON. Ceramic materials: science and engineering. Springer, New York (2007).

LEE, S. H., E. R. KUPP, A. J. STEVENSON, J. M. ANDERSON, et al. Hot isostatic pressing of transparent Nd:YAG ceramics; J. Am. Ceram. Soc., 92 (7), 1456-1463 (2009).

GHILLANYOVA, K., M. MICHALKOVA, L. BACA, et al. Preparation of translucent YAG ceramics using wet consolidation techniques. Proceedings of the 11th ECERS conference, Krakow (2009).

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

V literární části této diplomové práce byla provedena rešerše na různé metody přípravy hutné polykrytalické YAG keramiky a vlivů slinování na zhutnění a další požadované vlastnosti takto připravené YAG keramiky, řešena byla také transparentnost po přidání dopujících prvků. V experimentální části diplomové práce byly připravené vzorky hutné polykrytalické YAG keramiky pomocí metody SSR a byl studován vliv slinování na zhutnění a pórovitost keramických YAG vzorků. Na slinovaných vzorcích byla měřena jejich relativní hustota, pórovitost, fázová čistota a transparentnost. Tyto naměřené hodnoty byly porovnány s výsledky prací uvedených v literární části.

Klíčová slova

YAG, slinování, HIP, relativní hustota, fázová čistota, transparentnost, translucenčnost

Abstract

In the literary part of this master thesis a research on various methods of preparation of dense polycrystalline YAG ceramics and the effects of sintering on the densification and other desired properties of such prepared YAG ceramics was carried out, the transparency after addition of dopant elements was also discussed. In the experimental part of the thesis, samples of dense polycrystalline YAG ceramics were prepared by SSR method and the effect of sintering on the densification and porosity of the YAG ceramic samples was studied. Relative density, porosity, phase purity and transparency were measured on the sintered samples. These measurements were compared with the results of the works reported in the literature section.

Keywords

YAG, sintering, HIP, relative density, phase purity, transparency, translucency

Bibliografická citace

KAPLAN, Lukáš. *Příprava hutné polykrystalické YAG keramiky* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-02-09]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139962>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Martin Kachlík.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Příprava hutné polykrystalické YAG keramiky** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce.

V Brně dne:

Podpis:

Poděkování

Rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Martinu Kachlíkovi, Ph.D. za veškerou pomoc, cenné rady a připomínky při jejím zpracování. Dále bych rád poděkoval paní Ing. Pavle Roupcové, Ph.D. za naměření fázového složení vzorků pomocí rentgenové difrakce a svým blízkým v průběhu studia.

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Cíle práce.....	2
3	Literární rešerše.....	3
3.1	Obecná příprava – polykrystalické metody	3
3.1.1	Prášky	3
3.1.2	Tvarování	4
3.1.3	Slinování.....	6
3.1.4	Hot isostatic pressing (HIP)	8
3.1.5	Finální úprava.....	9
3.1.6	Měření vlastností	9
3.2	YAG keramiky – příprava a dosažené výsledky vědeckých prací	14
3.3	Dopované vs nedopované YAG keramiky	27
4	Experimentální část.....	28
4.1	Použité materiály a příprava vzorků.....	28
4.1.1	Vyhodnocení vstupních hodnot prášků	28
4.1.2	Příprava, mletí a sušení prášku.....	30
4.1.3	Tvarování prášku.....	30
4.1.4	CIP.....	31
4.1.5	Slinování.....	32
4.1.6	Žíhání	34
4.1.7	HIP	34
4.2	Měření vlastností	35
4.2.1	Hustota a pórovitost vzorků	35
4.2.2	Fázová čistota	36
4.2.3	Broušení a leštění vzorků	37
4.2.4	Lineární optická propustnost.....	37
5	Výsledky a diskuse.....	38
5.1	Manipulační pevnost.....	38
5.2	Fázová čistota YAG vzorků	38
5.2.1	Fázová čistota vzorků po slinování ve vakuu.....	38
5.2.2	Fázová čistota vzorků po HIP	39
5.3	Hustota, pórovitost a fázová čistota YAG slinutých vzorků	41

5.4	Transparentnost HIPovaných vzorků	45
5.5	Translucence HIPovaných vzorků	46
5.6	Finální pozorování vzorků	48
6	Závěr	49
7	Reference	50
8	Seznam zkratk a symbolů	53
9	Seznam obrázků	54

1 Úvod

V posledních 20 letech přitahují vysoce transparentní keramické YAG materiály pozornost díky jejich vysoké tepelné stabilitě, chemickým vlastnostem a jedinečným optickým vlastnostem. Avšak první materiálové výzkumy polykrystalických YAG keramik se datují už do 80. let minulého století, kde významný vývoj probíhal ve Konoshima Chemical Co. Ltd. v Japonsku. Na počátku vývoje spolupracovali s Národním institutem pro vývoj anorganických materiálů, Japonsko. Později pokračovali ve zlepšování fyzických vlastností, převážně transparentnosti a chemické odolnosti. K dosažení vysoké transparentnosti dosahovali vlastně připravenými vysoce čistými prášky a jejich následnou chemickou syntézou a kalcinací.

Do té doby se pro pevnolátkové lasery používaly YAG krystaly připravené Czochralského metodou tažení z taveniny, nicméně je k jejich výrobě potřeba zařízení a kelímkové materiály, které jsou velmi nákladné a zároveň je růst krystalu pomalý. [1] V porovnání s YAG krystaly se výzkum polykrystalických YAG materiálů těší velkému zájmu díky laserovému výkonu, vícevrstvému dopování, nízké ceně, velkým rozměrům a krátké době přípravy. [2, 3] Greskovich vyrobil 1 mol. % Nd_2O_3 –89 mol% Y_2O_3 –10 mol% ThO_2 pro použití v laserech, ale jejich transparentnost nebyla dostatečná. [4] De With a van Dijk byli první, kdo dosáhl translucence polykrystalických YAG keramik jejich dopováním SiO_2 . [5] Ikesue v roce 1995 byl první, kdo prokázal uspokojivou účinnost přeneseného laserového záření v transparentních Nd:YAG polykrystalických keramikách. [6]

Transparentních YAG keramik může být dosaženo dvěma procesy, jeden se nazývá solid state reakce (SSR), kde jsou oxidové keramické materiály promíseny v kulovém mlýnu a následně tvarovány a slinovány ve vakuu. [6, 7] Druhým procesem jsou mokré metody, kde jsou YAG prášky syntetizovány pomocí koprecipitace či ostatních chemických metod a následně opět slinovány ve vakuu. [1, 8] Jednotlivé metody přípravy budou rozebrány v literární části této diplomové práce. Při porovnání těchto metod se dosahuje lepších výsledků výstupních výkonů laserů při použití mokřých metod, kde došlo v průběhu výzkumu k větším pokrokům než u solid state metody. Avšak metody mokré přípravy jsou značně obtížné a pouze pár výzkumných skupin je toho schopno. Pro porovnání došlo v průběhu let ke zlepšení výkonu laserů z 70 mW [6] na 1003 mW [9] u solid state metod a u mokřých metod z 31 W [9] na 72 W [10] a dokonce až 1,46 kW [11].

Dnešní výzkum se snaží najít nové cesty a přístupy, jak dosáhnout co nejlepších výsledků optické propustnosti polykrystalických keramik např. přidáním dopantů, které napomáhají ke slinování, či k přenosu laserového záření skrze YAG keramický materiál. Kromě pevnolátkových laserů nachází YAG keramiky využití také jako vysoce intenzivní výbojky a optické substráty pro LCD polarizéry.

Hlavními vlastnostmi sledovanými u YAG keramik pro optické aplikace jsou převážně jejich relativní hustota, velikost zrna, fázová čistota a v návaznosti na to lineární optická propustnost (RIT). Případné póry, hranice zrna a nečistoty způsobují lom světla při průchodu materiálem.

2 Cíle práce

1. Sepsat ucelenou literární rešerši zaměřenou na metody přípravy objemové YAG keramiky.
2. Připravit fázově čistou polykrystalickou YAG keramiku s co nejmenším množstvím pórů.
3. Změřit výsledné fázové složení, hustotu a lineární optickou propustnost u vybraných vzorků.

3 Literární rešerše

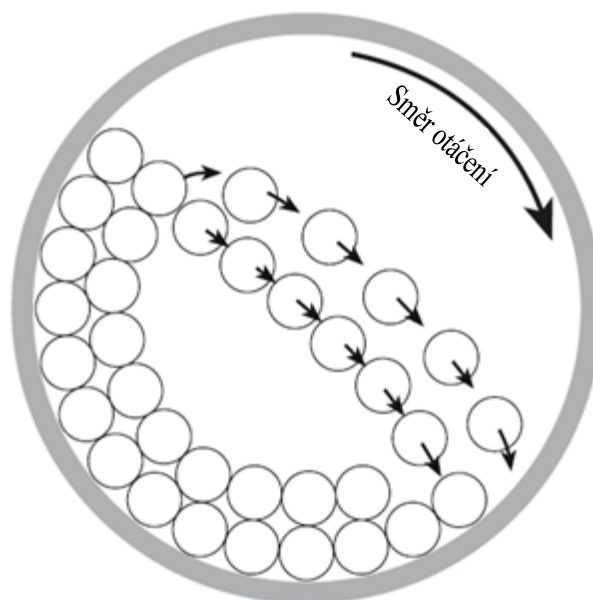
3.1 Obecná příprava – polykrystalické metody

3.1.1 Prášky

Na přípravu keramických prášků je možné použít mnoho metod, které lze rozdělit do tří základních typů:

- Mechanické
- Chemické
- Plynná fáze

Mechanické mletí prášků se využívá především pro přípravu oxidových keramických prášků, a to k eliminaci aglomerátů a dosažení požadované velikosti částic. Mechanické mletí se využívá tehdy, pokud není požadována nejvyšší čistota prášku, ale spíše nižší cena výroby. Nejběžnějším typem mechanické přípravy prášků je mletí v kulovém mlýnu vyrobeném z keramiky. Prášek je promíchán s etanolem/IPA a povrchově aktivní látkou. Jako mlecí medium jsou nejčastěji použity keramické kuličky (ZrO_2 , Al_2O_3), které mají dobrou odolnost proti otěru. Případná kontaminace mlecími tělesy snižuje čistotu výsledného prášku. Na Obr. 3.1 níže je znázorněn proces mletí, kde otáčením kolem osy a následným kaskádovitým dopadem mlecích kuliček dochází k rozbíjení aglomerátů a částic prášku na požadovanou velikost. Nejčastěji se u mletí v kulovém mlýnu dosahuje velikosti částic prášku $1\ \mu m$, nejnižší dosažitelná je $\sim 0,1\ \mu m$.

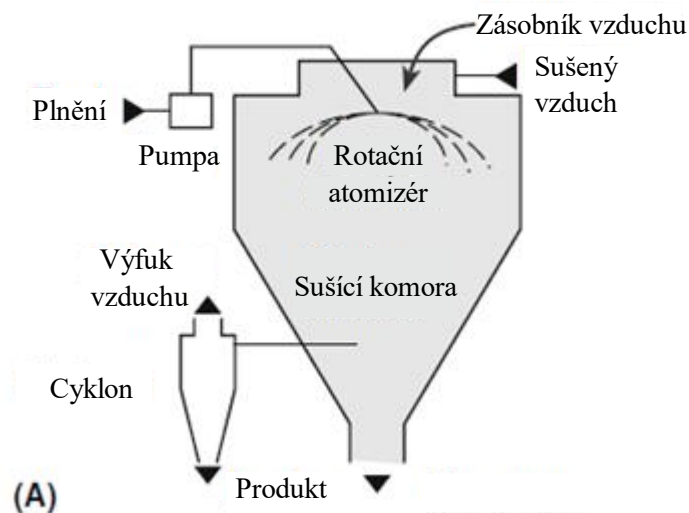


Obr. 3.1 Schéma pohybu mlecích částic v kulovém mlýnu [12]

Méně často používaným typem mechanického mletí je vibrační mletí, při kterém se buben obsahující médium a prášek silně protřepává. Kolize mezi médii jsou mnohem prudší než při mletí v kulovém mlýnu, to vede ke zkrácení času mletí, a to až 10x oproti mletí pomocí

kulového mlýnu. Jako mlecí medium mohou být použity polymerové kuličky, jejichž případný otěr, který kontaminuje keramický prášek je možno následně vypálit. [12]

Chemickou metodou výroby keramických prášků je např. Spray Drying, která se využívá převážně na výrobu keramiky pro elektronické použití. Jedná se o metodu výroby z vodných/alkoholových roztoků, atomizér produkuje jemné kapičky (10-100 μm), které jsou rozptýleny do sušící komory, po vyschnutí je prášek vynášen z komory prouděním vzduchu a sbírán do vaků. Takto vyrobené částice prášku mají nejčastěji velikost menší než 1 μm . [12]



Obr. 3.2 Schéma sušící komory [12]

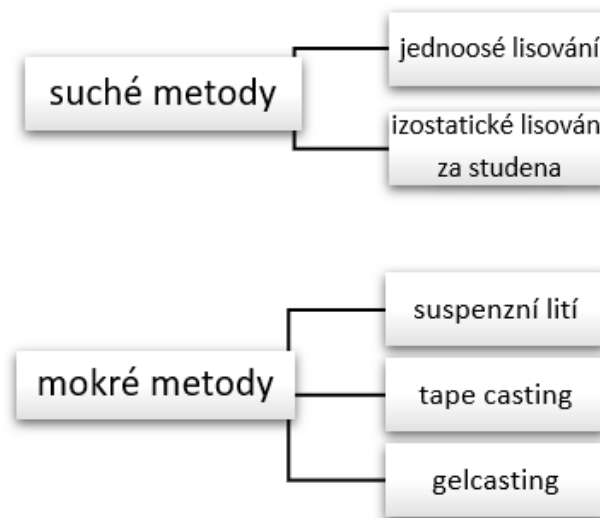
Dalším chemickým procesem výroby keramických prášků je metoda Sol-gel. Nejlepší využití nachází při výrobě tenkých filmů a vláken. Jedná se o poměrně drahou metodu, která však dovoluje výrobu prášků s velkým povrchem, což umožňuje slinout vzorek do téměř 100% hustoty při nižších teplotách. [12]

Solid state reakce je také chemickou metodou výroby keramických prášků, např. příprava YAG prášku z prášků Y_2O_3 a Al_2O_3 jejich promísení v přesně daném stechiometrickém množství. Tento typ reakce je také často používán pro výrobu neoxidových keramických prášků.

Reakce v plynné fázi se používají především k výrobě nanoprášků. Přestože jsou tyto procesy drahé, mají mnoho výhod, mezi které se řadí např. vysoká čistota prášku a úzká distribuce velikosti částic. Materiál je evaporován, zkondenzován v plynnou fázi a transportován do Cold Fingeru, který zajistí okamžité ochlazení pomocí kapalného dusíku. Poté je možno prášek sebrat. Velikosti prášku při této metodě výroby se pohybují od 10 do 15 nm. [12]

3.1.2 Tvarování

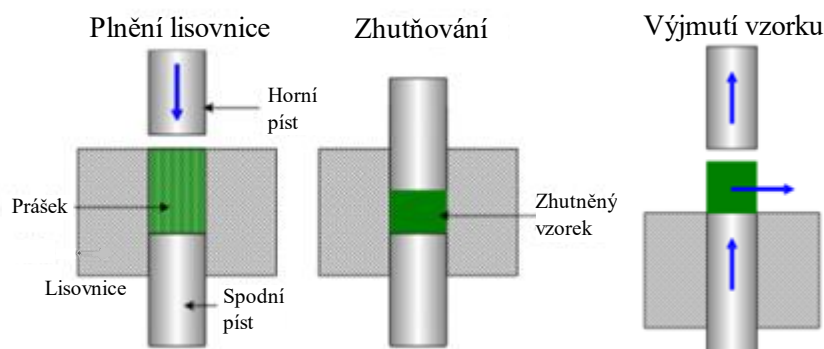
Cílem tvarovacích metod pokročilých keramických prášků je příprava green body s požadovaným tvarem, relativní hustotou a homogenní strukturou. Tvarování keramických prášků se dělí na dvě hlavní skupiny, a to suché a mokré metody tvarování. Níže jsou popsány vybrané metody přípravy z obou hlavních skupin.



Obr. 3.3 Rozdělení metod přípravy keramických těles

- **Uniaxiální lisování**

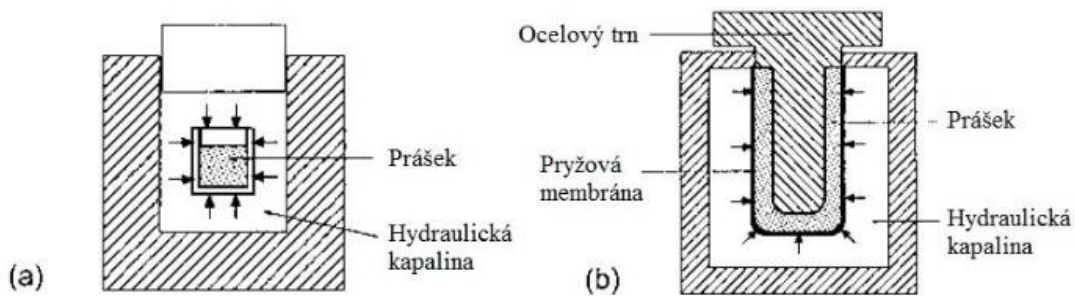
Jedná se o nejběžnější metodu lisování keramických prášků, která spočívá ve zhutňování keramického prášku tlakem v lisovnici mezi dvěma písty. Aplikovaný tlak je v rozmezí 10 až 700 MPa. Nevýhodou tohoto typu lisování je nehomogenita zhutnění, proto se používá především pro lisování disků/tablet (jednoduchých geom. tvarů). Pro lepší kluzné vlastnosti se na stěny lisovnice aplikuje PVA (Polyvinylalkohol) nebo olejové mazivo.



Obr. 3.4 Schéma metody lisování vzorku pomocí uniaxiálního lisu [13]

- **Cold isostatic pressing (CIP)**

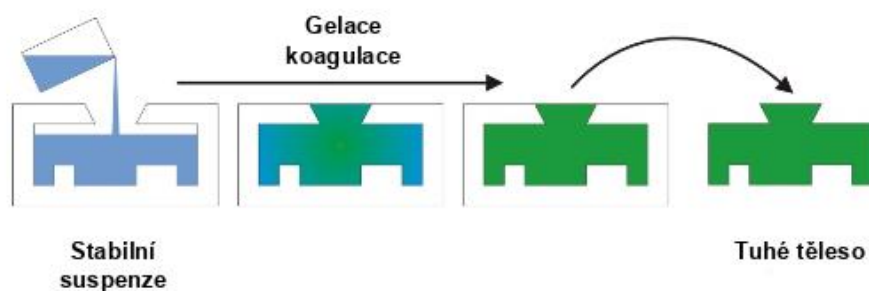
Při této metodě dochází k zhutnění keramického prášku až do 95 % teoretické hustoty keramického materiálu. Běžně se hodnoty aplikovaného tlaku pohybují od 20 MPa až do 1 GPa, záleží vždy na aplikaci. Vzorek je umístěn do pryžového pouzdra a ten je vložen do komory, naplněné kapalným médiem, nejčastěji olej, přes které dojde k rovnoměrné aplikaci tlaku na pryžové pouzdro se vzorkem. Tím je zaručena jednotná hustota tělesa, která spolu s nízkými provozními náklady a širokým rozsahem tvarů a velikostí patří mezi jeho hlavní přednosti. U velmi složitých tvarů může být obtížné udržet rozměrovou a tvarovou přesnost. Jsou známy dva druhy CIP metody, a to metoda suchého a mokrého vaku, které jsou popsány na Obr. 3.5 níže. [12, 14]



Obr. 3.5 Schéma metody CIP a) mokrý vak, b) suchý vak [15]

- **Gelcasting**

Základním principem gelcasting metody je disperze keramického prášku do rozpouštědla za přidání látek podporujících dispergaci. Takto vzniklá suspenze je promíchána, nalita do neporézní formy a následnou tepelnou aktivací se provede proces gelace. Gelace může probíhat v různých atmosférách O₂, N₂, vakuum. Nejlepších výsledků je dosahováno v atmosféře s N₂. Vzorek je následně vysušen, vypálí se zbytkové pojivo a je možné ho dále zpracovávat, nebo slinovat. Umožňuje výrobu tvarově složitých dílů, které mohou být tenko i silnostěnné a mají dobrou manipulační pevnost i v greenbody stavu [16, 17]



Obr. 3.6 Princip metody gelcasting

3.1.3 Slinování

Slinování je proces tepelného zpracování, při kterém dochází k přeměně prášku v hutné těleso bez překročení teploty tavení daného materiálu (0,5–0,9 T_m). Slinováním dochází ke zhutnění tělesa, kdy se v rámci použití pro většinu aplikací snažíme, co nejvíce snížit porozitu daného materiálu. [18] Se zhutňováním při procesu slinování se pojí smrštění a zmenšení objemu daného slinovaného tělesa, při současném zvyšování mechanických vlastností. Slinované částice mohou být krystalické nebo amorfni.

Když dochází ke slinování částic keramického prášku vzniká rozhraní, které se nazývá hranice zrna. Při slinování dochází v systému ke snižování povrchové energie částic, tohoto snížení se dosahuje zhutněním nebo růstem zrna. Tento proces je popsán rovnicí č. 1 níže. [19]

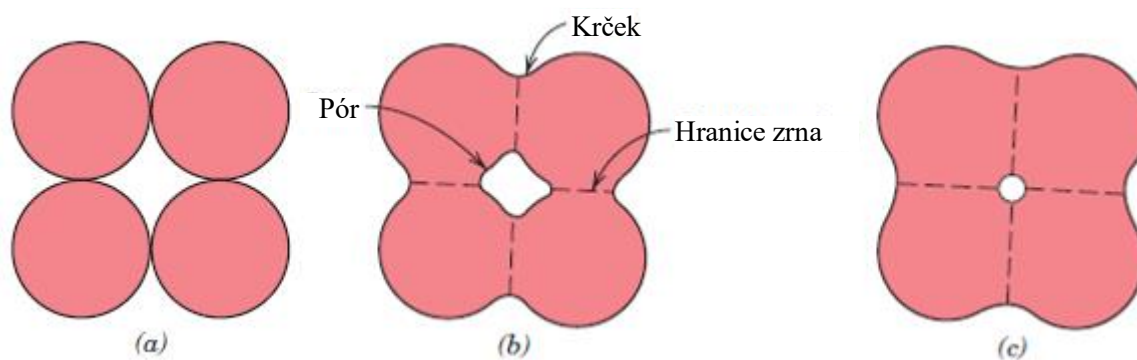
$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma \Delta A, \quad (1)$$

kde γ je povrchová energie, A je celkový povrch, $\Delta(\gamma A)$ udává celkovou změnu povrchové energie, $\Delta\gamma$ je změna povrchové energie a její změna je spojena se zhutňováním, kde

dochází k výměně rozhraní pevná fáze – plynná fáze za pevná fáze – pevná fáze, ΔA je změna celkového povrchu, která je spojena s růstem zrna, dochází ke snížení plochy pevná fáze – pevná fáze. [19]

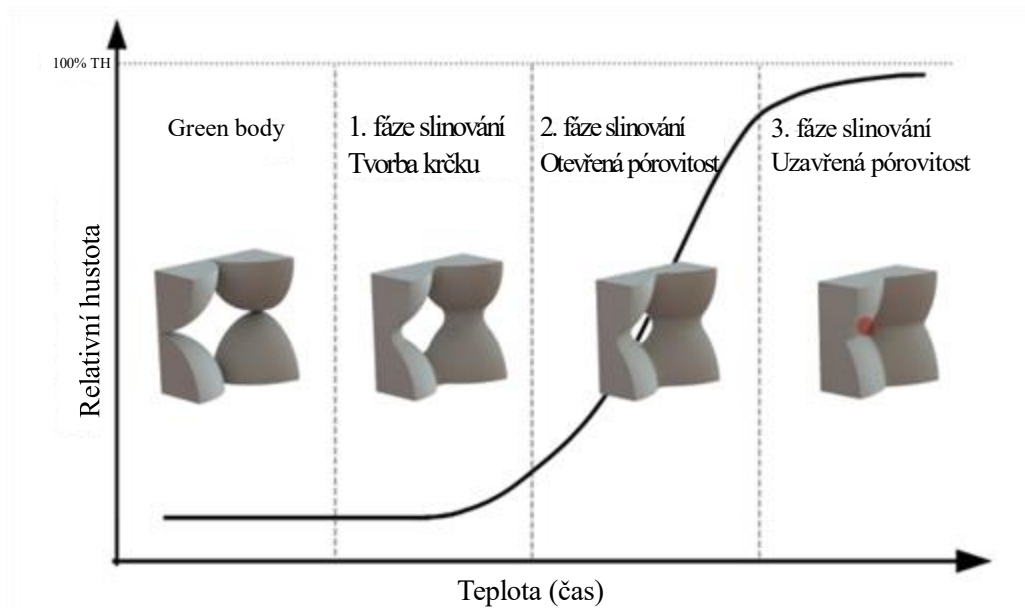
Pro většinu keramických materiálů platí, že při zvyšující se relativní hustotě a co nejmenější struktuře se dosahuje lepších mechanických vlastností, proto je důležité, aby mechanismus zhutňování převažoval nad růstem zrn. Metodou, kterou je možné dosáhnout převažujícího efektu zhutňování je aplikace vnějšího tlaku na vzorek v průběhu slinování. Tato metoda je více dopodrobna popsána v následující kapitole 3.1.4. [20] Přidáním dopujícího prvku např. SiO_2 je možné zlepšit difuzní pochody, ke zlepšení vede také slinování v metastabilní krystalografické fázi (např. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). [21]

Hlavním mechanismem slinování jsou difuzní pochody, a to konkrétně difuze po hranicích zrna a difuze krystalickou mřížkou, při kterých dochází k přenosu hmoty ve slinovaném tělese, to vede ke snížení počtu a uzavírání pórů v tělese a nárůstu velikosti zrna (hrubnutí), které se projevuje zhoršenými mechanickými vlastnostmi, jako je především pevnost. Změna mikrostruktury při slinování je popsána na Obr. 3.7 níže. Jedná se o vysokoteplotní proces, teploty nejčastěji v rozmezí 1000–1800 °C. [22]



Obr. 3.7 Schéma mikrostrukturních změn při slinování, a) částice prášku před slinováním, b) spékání zrn prášku při začátku slinování a tvorba krčku, c) změna tvaru a velikosti póru po slinování (uzavřená pórovitost) [22]

Proces slinování lze rozdělit do tří fází, které jsou znázorněny na Obr. 3.8. V první fázi dochází k tvorbě krčku mezi částicemi prášku při jejich vzájemném kontaktu. V druhé fázi se krčky zvětšují, póry se postupně uzavírají a tím klesá otevřená porozita, současně dochází i k rozměrovému smrštění vzorku. Relativní hustota slinovaného vzorku se v druhé fázi udává v rozmezí 65–90 %. Ve třetí a finální fázi slinování se póry uzavřou, tento stav označujeme jako uzavřenou pórovitost. Po třetí fázi slinování je relativní hustota vzorků vyšší než 90 %. Ideálně však co nejbližší k teoretické hustotě daného materiálu.

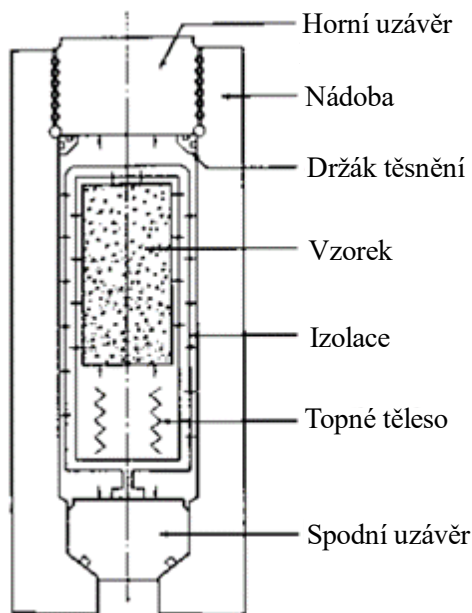


Obr. 3.8 Zhutňovací křivka pro tři hlavní fáze slinování [23]

3.1.4 Hot isostatic pressing (HIP)

Izostatické lisování za tepla je metoda slinování, při které dochází v průběhu slinování k aplikaci vnějšího tlaku. Využívána je především pro přípravu dílů s minimálním množstvím pórů, aniž by došlo k vysokému hrubnutí zrna. [20] Tlak je na vzorek aplikován izostaticky přes plynné medium. Připravený vzorek s dostatečnou manipulační pevností je umístěn do kapsle vyrobené ze skla nebo kovu, ta je uzavřena ve vakuu a umístěna do tlakové komory. Do kapsle je vzorek umístěn z důvodu ochrany před vniknutím inertního plynu do pórů, které se ve vzorku nachází (vyrovnáním tlaků vně a uvnitř vzorku). Také je možné nejprve vzorek zhustit do stavu uzavřené pórovitosti pomocí konvenčního slinování, v takovém případě není už nutné následně použití kapsle pro HIP. Tlakový plyn je do komory zaveden pomocí kompresoru, hodnoty tlaku se pohybují v řádech stovek MPa. Následně se vzorek ohřeje na požadovanou teplotu slinování, během tohoto kroku tlak plynu stále narůstá až na zvolenou hodnotu, kapsle se plasticky zdeformuje kolem keramického dílu a přes ni následně na vzorek působí izostatický tlak.

Tlaková komora bývá nejčastěji v provedení se studenou stěnou, kde je pec tepelně izolovaná od stěny tlakové komory a chlazení je poskytováno proudící vodou. Nejvíce využívanými jsou elektrické odporové pece a jako inertní plyn se využívá argon nebo helium. Takové pece jsou schopny běžně operovat do 2000 °C a tlaku 200 MPa. Metodou HIP při slinování je možné dosáhnout nejkvalitnějších keramických dílů. [20]



Obr. 3.9 Schéma tlakové komory se vzorkem pro HIP

3.1.5 Finální úprava

Mezi finální úpravy keramických těles řádíme především broušení a leštění pro získání požadovaných rozměrů, drsnosti povrchu. Slinuté díly jsou po slinutí velmi tvrdé a jejich obrábění je obtížné a náročné na opotřebení nástrojů, proto je broušení prováděno brusnými diamantovými kotouči. Při broušení slinutých dílů dochází k narušování povrchu a díky tomu se vnášejí do tělesa defekty, které mohou vést k tvorbě trhlin, které se projeví na povrchu, tak i pod ním. Pro eliminaci těchto defektů je možné použít spíše leštění a lapování povrchu tělesa. [24, 25]. Značnou nevýhodou těchto finálních úprav slinutých těles je i cena daného procesu, protože kvůli vysoké tvrdosti keramiky dochází ke značnému otěru brusných diamantových nástrojů.

3.1.6 Měření vlastností

Vlastnosti, které se měří u transparentní YAG keramiky jsou převážně relativní hustota vzorků, fázová čistota a krystalografická struktura pomocí XRD a in-line transmise.

Hustota a pórovitost

Měření hustoty probíhá pomocí měření objemové hmotnosti a následného určení zdánlivé hustoty pevné látky a zdánlivé pórovitosti ponořovacími postupy. Určování je prováděno v souladu s normou ČSN EN 623-2 Stanovení hustoty a pórovitosti pro Speciální technickou a monolitickou keramiku.

Definice důležitých pojmů potřebných pro měření dle normy ČSN EN 623-2 [26]

- Otevřené póry – část pórů, u kterých dojde k nasáknutí smáčecí kapalinou ve vakuu a ty spojené s atmosférou (těleso je do ní ponořeno), případně i ty které jsou v kontaktu s atmosférou přímo, či přes další póry

- Uzavřené póry – část pórů, do kterých se nenasákne smáčecí kapalina a ty nespojené s atmosférou
- Celkový objem – celkový součet objemů pevné fáze, otevřených a uzavřených pórů měřeného tělesa
- Skutečný objem – objem tělesa po odečtení objemu pórů
- Zdánlivý objem – součet objemu uzavřených a otevřených pórů

Princip metody spočívá v určení hmotnosti vysušeného vzorku na vzduchu, ten se musí vysušit v sušárně při $(110 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantní hmotnosti. Po změření suché hmotnosti se vzorek uzavře do exsikátoru a vakuuje na tlak menší než 2500 Pa, na kterém se udržuje nejméně 15 minut. Po uběhnutí této doby se vzorek zaplaví smáčecí kapalinou, která musí být alespoň 20 mm nad vzorkem a za stálého vakuování se nechá nasáknout smáčecí kapalinou po dobu nejméně 30 minut, poté se exsikátor zavzdušní a vzorek se nechá ještě 30 minut ponořený ve smáčecí kapalině nasáknout po dobu dalších 30 minut. Následně se u vzorku, který se nechá nasáknout smáčecí kapalinou ve vakuu, určí jeho zdánlivá hmotnost zvážením ponořením do stejné smáčecí kapaliny, ve které byl vzorek vakuován. Posledním krokem je zvážení vzorku stále nasáklého smáčecí kapalinou, který byl pouze ořten po povrchu filtračním papírem na vzduchu. Z těchto získaných dat můžeme poté počítat objemovou hmotnost a zdánlivou pórovitost měřených vzorků. [26]

Krystalografická struktura a chemické složení

Průchodem světla z jednoho prostředí do druhého dochází ke třech jevům. Pro naše účely je nejdůležitější přechod vzduch – pevná látka (YAG keramický materiál). Část světla projde vzorkem, část je pevnou látkou absorbována a část světla je od rozhraní vzduch – pevná látka odražena. V rovnici č. 2 níže je součet jednotlivých částí světla [27]

$$T + A + R = 1, \quad (2)$$

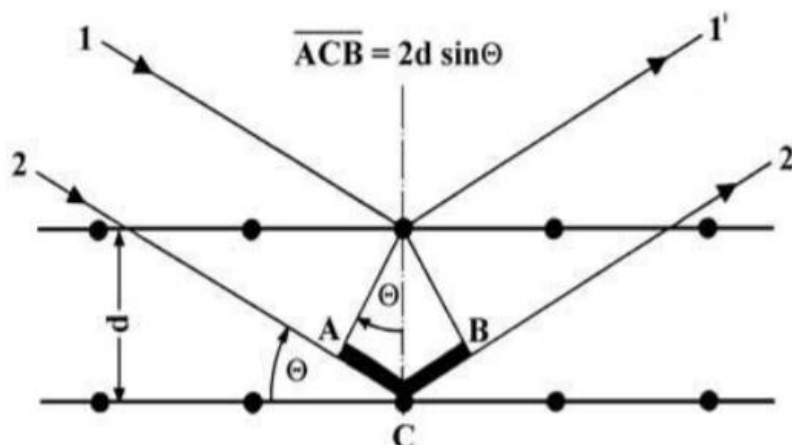
kde T je propustnost, A je absorpce, R odrazivost pro daný materiál.

Jak je vidět z rovnice č. 2 výše, tak není možné, aby byly všechny tyto hodnoty vysoké. Vždy bude jedna z těchto částí dominantní a podle toho se dělí na materiály do tří základních skupin:

- Propustné (transparentní) – většina světla dopadajícího na vzorek je propuštěna skrz materiál, absorbované a pohlcené světlo lze zanedbat
- Průsvitné (translucentní) – při dopadu světla dochází k rozptylu a výrazné absorpci nebo odražení světla (materiálem prochází světlo, ale objekty za ním nejsou zcela rozlišitelné)
- Nепropustné (neprůhledné) – při dopadu je veškeré světlo absorbováno, nebo odraženo a nedochází tak k propuštění žádného světla materiálem

Materiál stejného chemického složení může v důsledku různé mikrostruktury a vlnové délky dopadajícího světla mít transparentní, translucentní a nepropustné chování. [12] Na optické vlastnosti materiálů má vliv jejich atomární a elektronová struktura a její následné interakce s dopadajícím světlem. [12, 22, 27] Pro náš případ se budeme věnovat především difrakci pro rentgenové záření.

Při difrakci RTG záření po dopadu na vzorek je podstatným procesem pružný rozptyl. Pružný rozptyl je proces, při kterém je energie a vlnová délka rozptýlených fotonů stejná jako u dopadajících. Fotony po dopadu rozkmitají elektrony, které jsou ve vnějších slupkách atomů a následně se tyto elektrony stávají zdrojem elektromagnetického záření se stejnou vlnovou délkou jako je vlnová délka dopadajícího záření. [28]



Obr. 3.10 Difrakce RTG záření na krystalu [28]

Rentgenová difrakce (XRD) je metoda nedestruktivního zkoušení materiálů, která poskytuje informace o krystalografické struktuře a chemickém složení krystalických materiálů. Podstatná výhoda této metody pramení z možnosti poskytnout kvalitativní a kvantitativní informace o krystalografických sloučeninách (fázích) obsažených v pevných látkách. XRD metoda je schopna určit např. procento Y_2O_3 a Al_2O_3 přítomných ve směsi těchto dvou sloučenin, namísto určení procentuálního zastoupení jednotlivých prvků jako jsou toho schopny jiné analytické metody. [20, 29]

Pro vznik RTG difrakce musí být splněny následující podmínky

- Vzdálenost mezi atomy v pevné látce musí být srovnatelná s vlnovou délkou RTG záření
- Rozptylová centra musí být rozložena uspořádaným způsobem (jako v krystalech)

Podmínka pro konstruktivní interferenci vedoucí k interferenčním maximům se nazývá Braggův zákon:

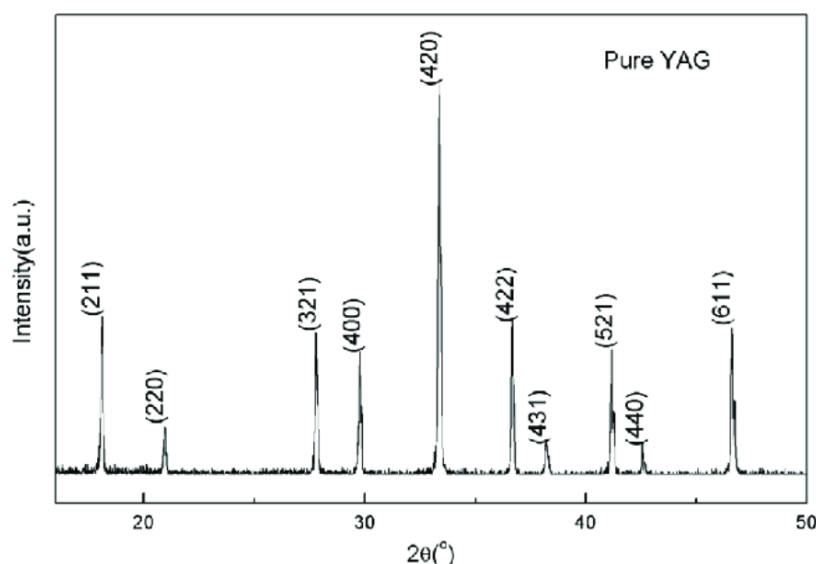
$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3)$$

kde d je vzdálenost mezi sousedními atomovými rovinami, n je řád difrakce (celé číslo), λ je vlnová délka RTG záření, θ je difrakční úhel, 2θ je úhel mezi dopadajícím a difraktovaným zářením.

Poslední roky přinesly značné pokroky v automatizaci a tím se snížila práce potřebná pro RTG analýzu struktury a složení. Strukturní analýza zahrnuje měření mřížkových parametrů (rozměr základní buňky) a strukturu modelu krystalu (krystalová struktura). Pro strukturní analýzu je preferovanou metodou použití monokrystalu, je však také možné použít práškovou difrakci (velký počet náhodně orientovaných jemných částic – polykrystalů). K získání

základní buňky je vyžadováno zjištění sady parametrů pozorované buňky, které popisují pozorované odrazy. Měření mřížkových parametrů je důležité především pro dopované prášky a tuhé roztoky, kde hledáme požadované údaje o účinku složení na mřížkovém parametru, např. Y_2O_3 stabilizovaný ZrO_2 . [20]

Analýza složení je založena na faktu, že každý krystalický materiál má vlastní obrazec RTG difrakce (difraktogram). To nám umožňuje porovnání zkoumaného materiálu s databází The International Center for Diffraction Data (ICDDJCPDS), která obsahuje několik tisíc difrakčních obrazců pro práškové polykrystalické materiály. U směsí je jejím difrakčním obrazem součet obrazců jednotlivých materiálů. Tímto způsobem lze identifikovat krystalické fáze. Koncentrace krystalických fází je prováděna metodou na porovnávání difrakčních peaků. Po zjištění krystalografické struktury lze Rietveldovou metodou určit koncentraci každé fáze. Rietveldova metoda zahrnuje výpočet teoretických difrakčních obrazců a minimalizaci rozdílu mezi teoretickým a vypočteným obrazcem. Limit detekce rentgenové difrakce se pohybuje mezi 0,1–1 hm. %.



Obr. 3.11 RTG difrakční obrazec pro čistý YAG materiál [30]

Propustnost (transmitanci) záření materiálem lze definovat jako účinnost, s kterou prochází záření materiálem. [31] Transparentnosti polykrystalických YAG keramik je obvykle dosahováno slinováním ve vakuu při dlouhé výdrži na této teplotě, nebo slinováním za pomoci působení tlaku. [32] Také je potřeba přidávat aditiva, speciálně pokud jde o přípravu pomocí solid state reakce, pro eliminaci porozity v YAG keramikách. [33]

Optická transmise

Polykrystalická keramika obsahuje zrna, hranice zrn a obvykle také póry, které jsou mezi hranicemi zrn. Z hlediska šíření světelného záření se světelné paprsky odrážejí a lámou na materiálových heterogenitách (hranice zrna, stěny pórů, nečistoty). V závislosti na množství heterogenit keramický materiál funguje jako transparentní, translucenční, či nepropustné medium v závislosti rozptylu světla, který je funkcí mikrostruktury daného keramického materiálu. [34]

Základním mechanismem, ke kterému dochází při šíření světla částicovými medii je elastický rozptyl na rozhraních. Příslušný rozměr x popisující rozptyl světla je dán poměrem mezi vlnovou délkou světla λ a rozměrem částice d .

$$x = 2\pi d/\lambda \quad (4)$$

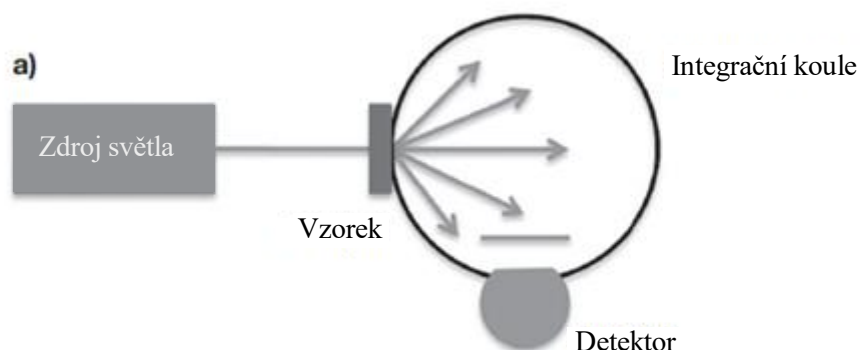
Pro velmi malé překážky, nanočástice nebo nanopóry o rozměru $x \ll 1$ slouží k popisu difuze světla velmi dobře teorie Rayleighova rozptylu. Pro malou částici o indexu lomu n ve vzduchu je průřez rozptylu udán vztahem č. 5 níže, který udává, že pro $x \ll 1$ je průřez rozptylu silnější pro krátké vlnové délky.

$$\sigma_s = \frac{2\pi^5}{3} \cdot \frac{d^6}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (5)$$

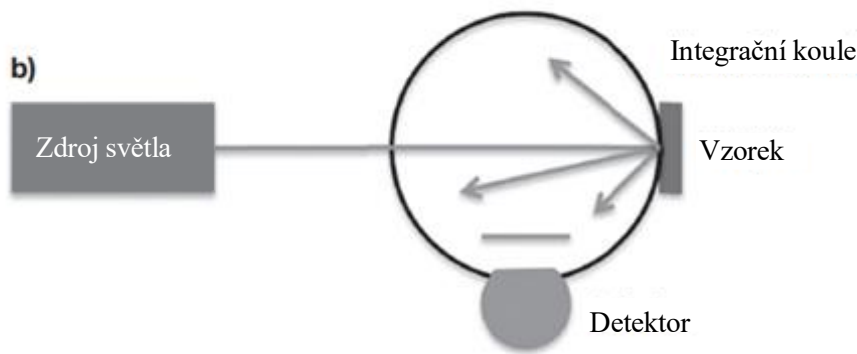
Tento typ rozptylu může být přítomen také u skel a keramik s nanopóry o rozměrech $d \approx 50$ nm. [35] Pro $x \approx 1$ závisí intenzita rozptylu na jeho směru a dále na velikosti a tvaru částic. Tento efekt popisuje Mieho teorie pro sférické částice, která popisuje, že průřez rozptylu nezávisí na vlnové délce, pokud by nedocházelo k absorpci světla v důsledku rezonančních efektů. Příkladem tohoto chování jsou Cu kovové částice koloidní velikosti, které v keramice vytvářejí lesklý efekt díky absorpci povrchové plasmonové rezonance. [36] Pro $x \gg 1$ je rozptyl silně závislý na tvaru a směrové orientaci částice. V tomto případě mluvíme o geometrickém rozptylu. [37]

V hutných keramických materiálech o vysoké čistotě jsou hlavními zdroji rozptylu světla povrch vzorku, hranice zrn a póry. Proto transparentnost těchto keramik závisí na její relativní hustotě. V důsledku tohoto chování je velmi důležitá metoda přípravy keramiky, protože čím více se blížíme teoretické hustotě pro daný keramický materiál, tím méně objektů, na kterých by docházelo k rozptylu, můžeme v keramickém materiálu očekávat. [37]

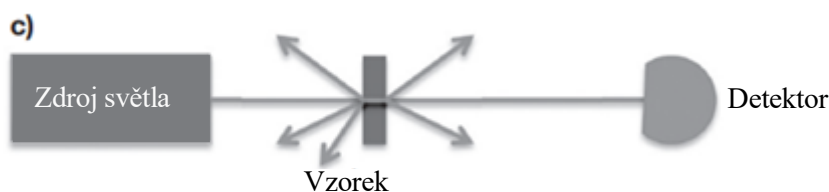
Pro úplné měření propustných vlastností keramického materiálu je potřeba třech typů měření. Celková dopředná propustnost (TFT) a celkový odraz (TR) se měří pomocí integrační koule, skutečný in-line přenos (RIT) se měří pomocí konvenčního spektrometru. A právě RIT se obvykle bere jako relevantní veličina pro většinu optických aplikací. [37]



Obr. 3.12 Optické měření celkové dopředné propustnosti [37]



Obr. 3.13 Optické měření celkového odrazu [37]



Obr. 3.14 Optické měření skutečné lineární propustnosti [37]

Vliv mikrostruktury při RIT měření keramických vzorků pro $x \leq 1$ lze vysvětlit pomocí Raleigh-Gans-Debye řešení Mieho problému, kterým je malý optický kontrast Δn .

$$RIT = (1 - R_s) \exp\left(-\frac{3\pi^2 r (\Delta n)^2 d}{\lambda_0^2}\right), \quad (6)$$

kde R_s je odraz povrchu vzorku, r je poloměr rozptylu (předpoklad, že je sférický) a d je tloušťka keramického vzorku. Je tedy zřejmé, že pro získání průhledné keramiky je nutné mít materiál s co nejmenšími zrny a zároveň malým počtem pórů, aby byla ideálně relativní hustota keramického vzorku vyšší než 99 %. U vícesložkových keramik pomáhá malý kontrast indexu lomu mezi složkami zvýšit transparentnost. U jednosložkových keramik se preferují izotropní materiály (např. kubická keramika), protože je zde menší kontrast indexu lomu mezi zrny než u anizotropních materiálů. [37]

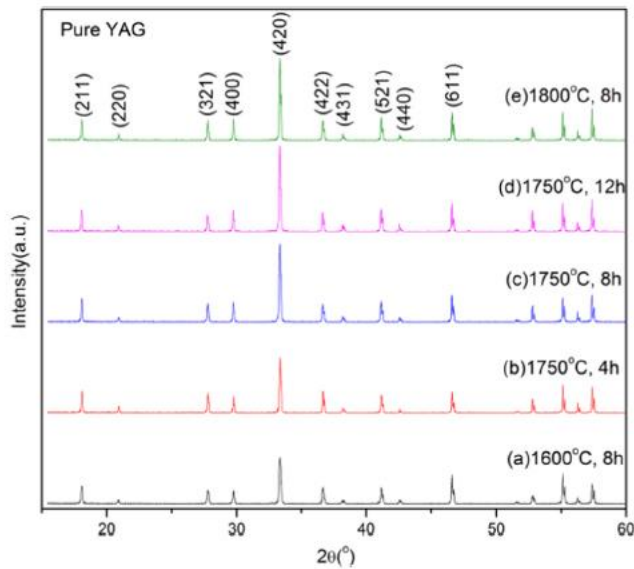
3.2 YAG keramiky – příprava a dosažené výsledky vědeckých prací

V této kapitole budou rozebrány různé metody přípravy fázově čistých a dopovaných YAG keramických vzorků a dosažené výsledky vybraných vědeckých prací.

Stejnou metodu přípravy fázově čistých nedopovaných keramických YAG vzorků, která byla použita v experimentální části této diplomové práce zvolila skupina pod vedením Wei Jing. [38] Vzorky byly připraveny pomocí solid state reakce. Na samotnou syntézu byly použity keramické prášky Y_2O_3 (Xilong Group, Shantou) a Al_2O_3 (Xilong Group, Shantou) o čistotě prášků $>99,99$ %, ty byly smíchány s 0,2 hm. % TEOS a mlety v nylonové nádobě pomocí Al_2O_3 mlecích koulí v čistém ethyl alkoholu po dobu 20 hodin. Po usušení byl vzniklý prášek proset přes 100 μm síto, a to celkem třikrát. Poté byl prášek vytvarován do tvaru disku

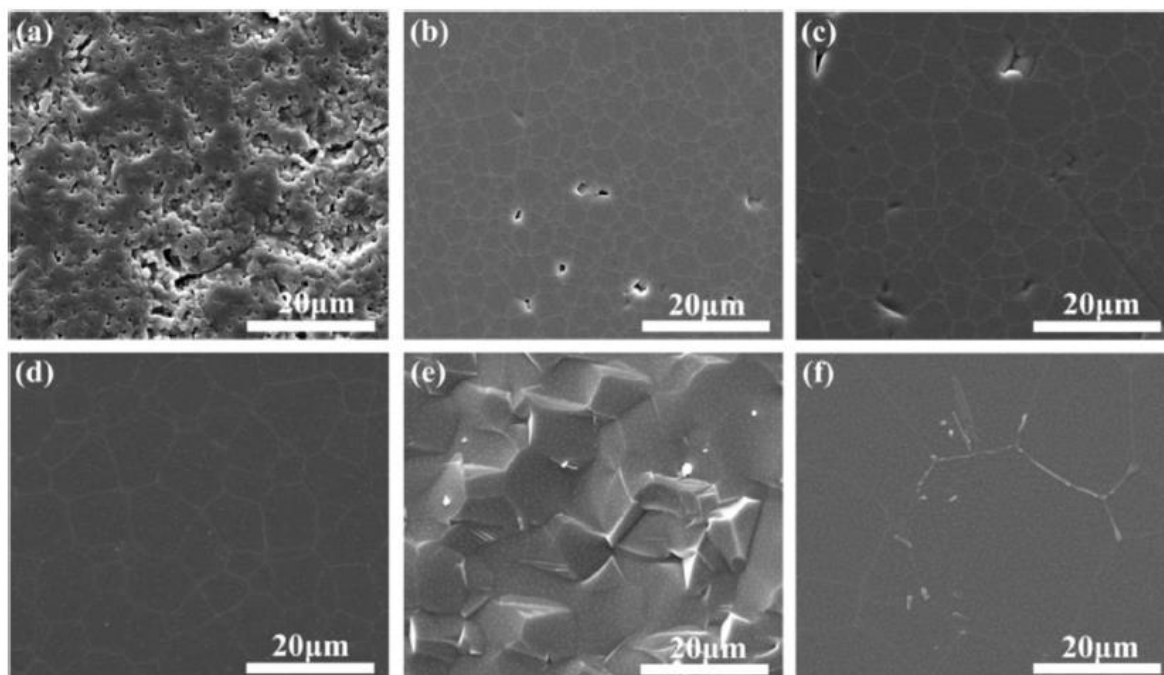
o průměru 12 mm a tloušťce 7 mm pomocí uni-axiálního lisu tlakem 5 MPa a následně pomocí CIP tlakem 200 MPa. Po vytvarování byly vzorky slinovány na teploty v rozmezí 1600 až 1800 °C po dobu 4–12 hodin ve vakuové atmosféře. Jako finální krok bylo provedeno žíhání vzorků na vzduchu při teplotě 1450 °C po dobu 10 hodin. Hustota vzorků byla měřena pomocí Archimedovy metody. Fázové složení vzorků bylo získáno rentgenovou difrakcí (XRD) za použití záření CuK α (DX–1000CSC). Mikrostruktura plně slinutých vzorků byla pozorována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). In-line transmise byla naměřena na plně slinutých a do zrcadlového lesku vyleštěných vzorcích pomocí UV-vis-NIR spektrofotometru (Lambda 950, Perkin Elmer, Waltham, MA, America).

Na Obr. 3.15 je možné vidět XRD obrazce pro YAG keramický materiál slinovaný při teplotách v rozmezí 1600–1800 °C po dobu 4–12 hodin. Když došlo ke zvýšení teploty slinování z 1600 °C na 1800 °C, obsahovaly všechny vzorky čistě kubickou YAG fázi a intenzita peaků rapidně vzrostla.



Obr. 3.15 XRD obrazce YAG keramiky pro různé podmínky slinování [38]

Ze SEM snímků mikrostruktury YAG vzorků slinovaných v rozmezí teplot 1600 až 1800 °C po dobu 8 hodin lze pozorovat nárůst velikosti zrna. Při zvýšení teploty slinování z teploty 1600 °C na 1750 °C došlo k výraznému nárůstu velikosti zrna z 2 μ m na 10 μ m a eliminaci velkých pórů, které jsou patrné na Obr. 3.16 (a)



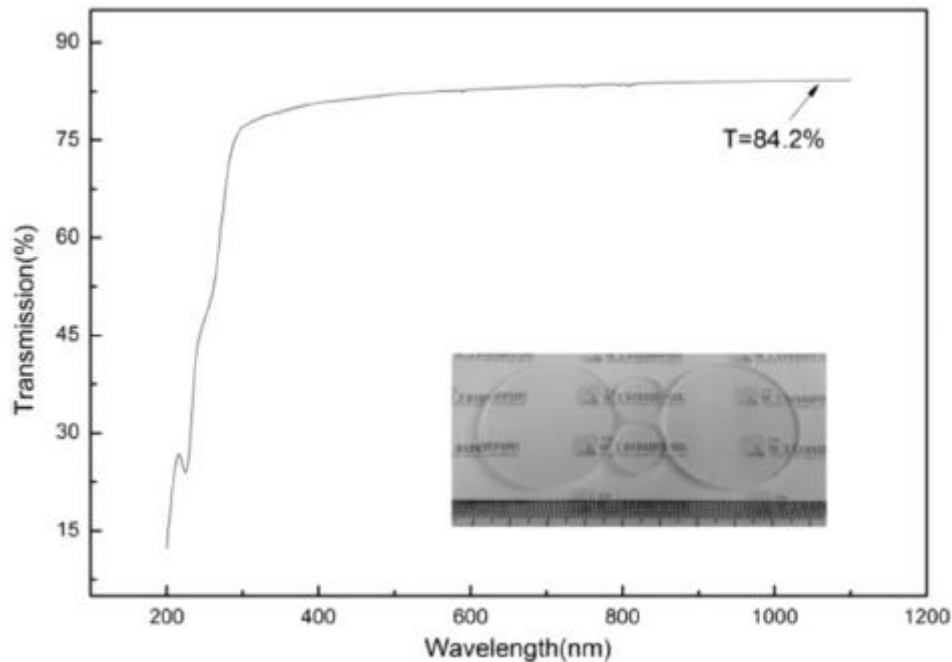
Obr. 3.16 SEM snímky YAG transparentní keramiky slinované a) 1600 °C, b) 1650 °C, c) 1700 °C, d) 1750 °C, e) 1750 °C, lom a f) 1800 °C po dobu 8 hodin [38]

Transparentní YAG keramika byla dobře slinována při teplotě 1750 °C po dobu 8 hodin a získala kompaktní mikrostrukturu s relativní hustotou nad 99 %. Z Obr. 3.16 d) výše může mikrostruktura s minimálním počtem pórů zajistit vysokou transparentnost vzorků slinovaných při 1750 °C. U vzorků slinovaných při 1800 °C lze pozorovat jemné výčnělky, tyto nestabilní nečistoty by měly být důkazem slinování v kapalně fázi způsobené dopováním SiO₂, které zlepšuje slinovací schopnost transparentních keramik. [39]

Tab. 3.1 Relativní hustota YAG keramiky na podmínkách slinování

Čistá YAG transparentní keramika							
Teplota slinování [°C]	1600	1650	1700	1700	1750	1750	1800
Výdrž na teplotě [h]	8	8	8	4	8	12	8
Relativní hustota [%]	98,3	99,1	99,4	99,5	99,8	99,8	99,8

Na Obr. 3.17 je možné pozorovat transmisní spektrum YAG transparentní keramiky slinované při 1750 °C po dobu 8 hodin a snímek vyleštěných vzorků. Čistá kubická mikrostruktura hutných vzorků YAG keramiky zaručuje vysokou transmitanci 84,2 % při vlnové délce 1064 nm, to nám ukazuje, že YAG transparentní keramika dosahuje téměř hodnot, které odpovídají YAG monokrystalům.



Obr. 3.17 Transmisní spektrum v rozsahu vlnové délky 200–1100 nm transparentní YAG keramiky slinované při 1750 °C po dobu 8 hodin [38]

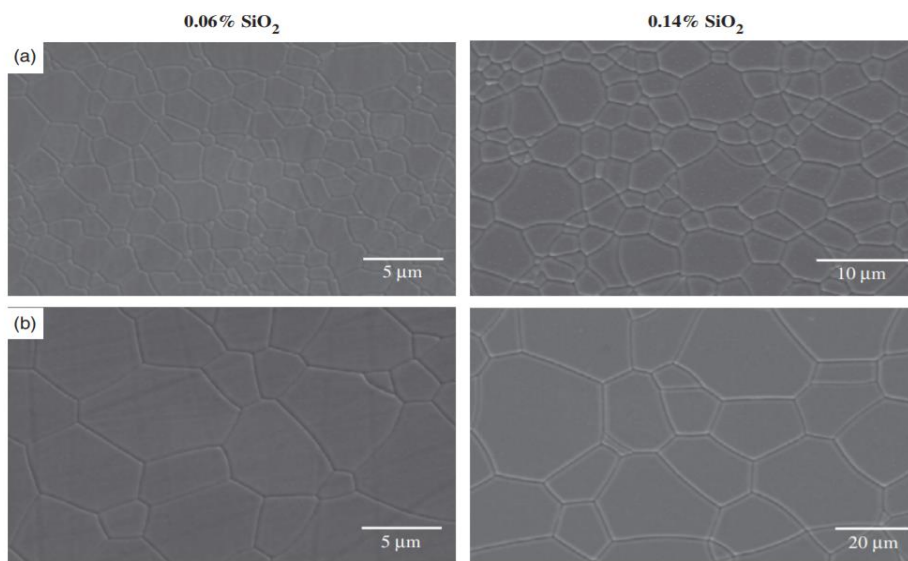
V článku [40] od Sang Ho Lee a jeho týmu byly připraveny transparentní polykrystalické 1% Nd:YAG vzorky dopované 0,02–0,14 hmotnostního % SiO₂. Byla zvolena metoda Solid-state reaction pro přípravu Nd:YAG vzorků. SiO₂ bylo přidáno jako aditivum pro dosažení transparentnosti. Zde je však i varování, že podporuje růst velikosti zrna a je možnost segregace na hranicích zrna. Aby bylo možno použít co nejmenší množství SiO₂, byla zvolena metoda HIP. Součástí přípravy bylo i následné zkoumání zhuštění vzorků a jejich optická propustnost. Jedna sada byla vyrobená pomocí suchého lisování, které je poměrně jednoduchou a vyhovující metodou na výzkumné pozorování zhuštění a druhá pomocí tape castingu, který dovoluje přípravu složitějších tvarů a zamezuje rizika aglomerace částic během sušení. Na vzorcích připravených metodou tape casting bylo pro různé hodnoty SiO₂ hodnoceno zhuštění a průhlednost jemnozrných dílů.

V tabulce 3.2 jsou uvedeny dosažené hodnoty hustoty, velikosti zrna a velikost pórů při různých teplotách vakuového slinování pro vzorky připravené pomocí suchého lisování.

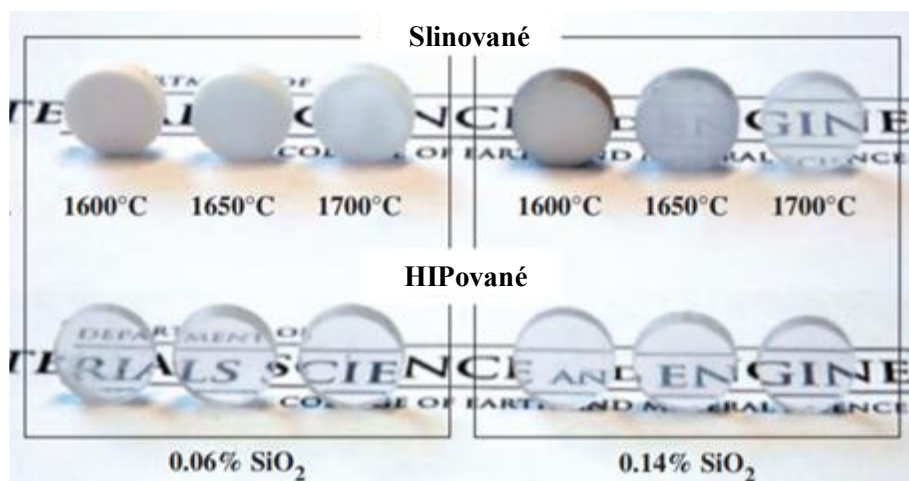
Tab. 3.2 Hustota a velikost zrna vzorků 1% Nd:YAG slinovaných za sucha a slinovaných ve vakuu po dobu 2 hodin

Slinovací teplota [°C]	Hustota po slinování (% ρ _{th})		Velikost zrna (μm)		Velikost pórů (μm)	
	0,06 %	0,14 %	0,06 %	0,14 %	0,06 %	0,14 %
	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
1600	97,1	98,3	1,1	1,8	-	1,2
1650	98,9	99,7	1,5	2,6	-	0,8
1700	99,5	99,8	3,9	6,0	-	0,6

Na přípravu vzorků vyrobených pomocí metody suchého lisování byly použity následující prášky: nanometrový α - Al_2O_3 (AKP50, >99,99%, 100–300 nm, Sumitomo Chemical Co., Tokyo, Japan), Y_2O_3 (BB, >99,99%, ~50 nm, Shin-Etsu Co., Tokyo, Japan), and Nd_2O_3 (>99,99%, 1–2 μm , Nippon Yttrium Co., Tokyo, Japan). Následně došlo k dopování 0,2 a 0,5 hm. % TEOS (99,9991%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA), který obsahuje přesně 0,06 %, respektive 0,14 % SiO_2 . Prášky byly smíchány v ethanolu a pomlety v kulovém mlýnu po dobu 16 h s Al_2O_3 koulemi o \varnothing 5 mm. Poměr prášek:mlecí medium:kapalina byl 1:4:8. Následně byly vzorky vysušeny a uniaxiálně slisovány do \varnothing 12,7 mm disků s tloušťkou ~4 mm tlakem 20 MPa a poté izostaticky lisovány za studena při 200 MPa. V Tab. 3.2 výše jsou vidět zvolené slinovací teploty ve vakuu, konkrétně 1600°, 1650° a 1700 °C po dobu 2 hodin. Hustota byla měřena pomocí Archimedovy metody a její výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.2. Dále byly vzorky HIPovány při 1750 °C po dobu 2 hodin tlakem 200 MPa v atmosféře, kde inertním plynem byl Ar.



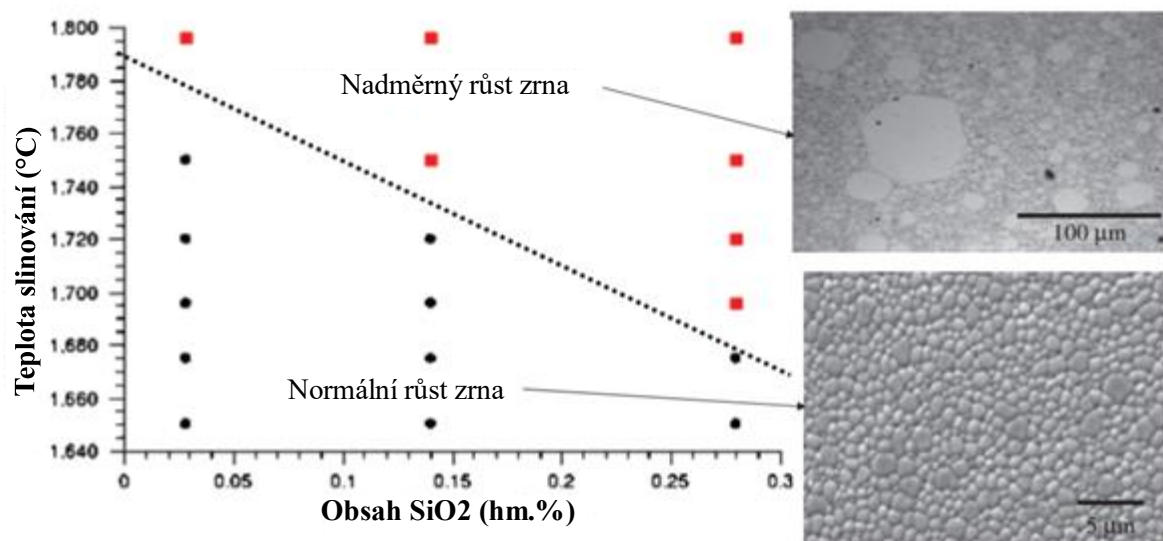
Obr. 3.18 Snímky ze SEM 1% Nd:YAG vzorků, kde vlevo je obsah SiO_2 0,06 hm. % a vpravo 0,14 hm. %, a) slinováno při teplotě 1600°C, b) při teplotě 1700°C po dobu 2 hodin ve vakuu, poté HIP při 1750°C po dobu 2 hodin tlakem 200 MPa



Obr. 3.19 Vzorky připravené suchým lisováním, ukázka dosažených výsledků před a po HIP

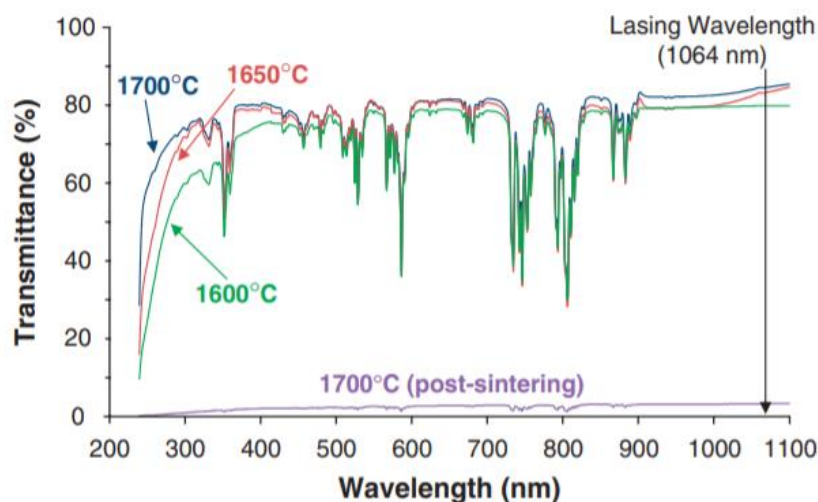
Všechny vzorky dosáhly stavu uzavřené pórovitosti a hustota byla vyšší než 97,7 % teoretické hustoty. Vzorky s obsahem 0,06 hm. % SiO₂ dosáhly menší velikosti zrna, ale o něco nižší hustoty (pozorovatelné v Tab. 3.2) než vzorky s 0,14 hm. % SiO₂. Z výsledků lze pozorovat závislost zvyšující teploty slinování na zvýšený růst velikosti zrna, ale také snižující se velikost pórů. Na Obr. 3.19 výše je možné vidět, že vzorky s obsahem 0,06 hm. % SiO₂ byly po slinování ve vakuu neprůhledné.

Po slinování na 1600 °C a 1650 °C dosahovaly vzorky s obsahem 0,06 hm. % SiO₂ průměrné velikosti zrna <2 μm, kde při následném HIPování narostla hodnota průměrné velikosti zrna na 5,3 μm. U vzorků s 0,14 hm. % slinovaných na 1700 °C po HIPování při 1750 °C narostla průměrná velikost zrna na 28,1 μm. Z těchto výsledků tedy vyplývá, že je možné snížit velikost zrna po HIPování snížením obsahu dopantu SiO₂ při zachování teploty HIPování na 1750 °C. Také bylo možné pozorovat velký nárůst zrna při teplotách nad 1700 °C. Počáteční teplota pro rychlejší růst zrna je nepřímo úměrná obsahu SiO₂. Maximální rozpustnost SiO₂ v Nd:YAG keramice při slinovací teplotě 1750 °C (2h) je mezi 0,08–0,14 hm. %. Toto chování je znázorněno na Obr. 3.20 níže, kde je možné pozorovat extrémní nárůst zrna jako funkci závislosti zvyšující se teploty slinování a zvyšujícího obsahu SiO₂. [41]



Obr. 3.20 Závislost slinovací teploty na obsahu SiO₂ a následný vliv na velikost zrna pro 1% Nd:YAG, slinováno ve vakuu po dobu 2 h

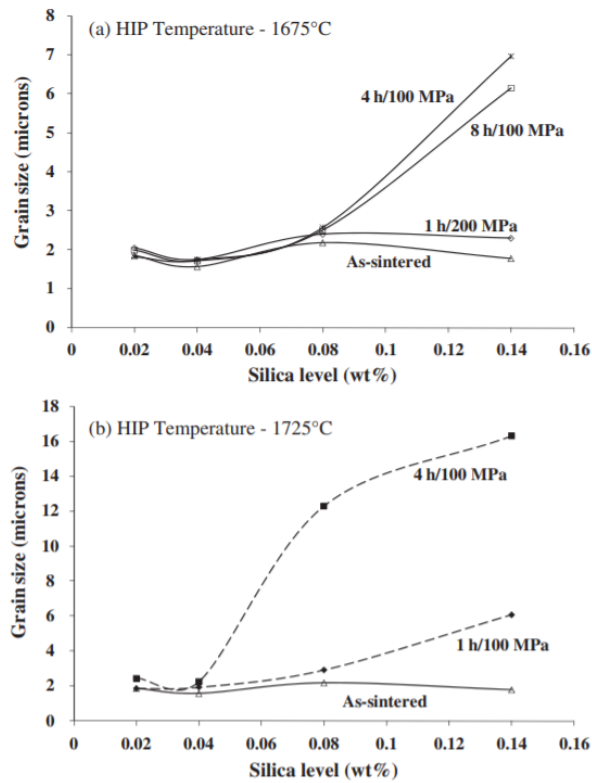
Nakonec byla u vzorků hodnocena optická propustnost pro laserové záření při vlnové délce 1064 nm. Vzorky, které byly pouze slinovány při teplotě 1700 °C dosahovaly propustnosti kolem 2%. Vzorky s obsahem 0,06 hm. % SiO₂ slinované při 1650 °C a 1700 °C, které byly následně HIPovány při 1750 °C po dobu 2 h dosahovaly propustnosti 84 %. Srovnatelných výsledků bylo dosaženo u vzorků dopovaných 0,14 hm. % SiO₂. Hodnoty propustnosti pro jednotlivé případy jsou porovnány na Obr. 3.21 níže.



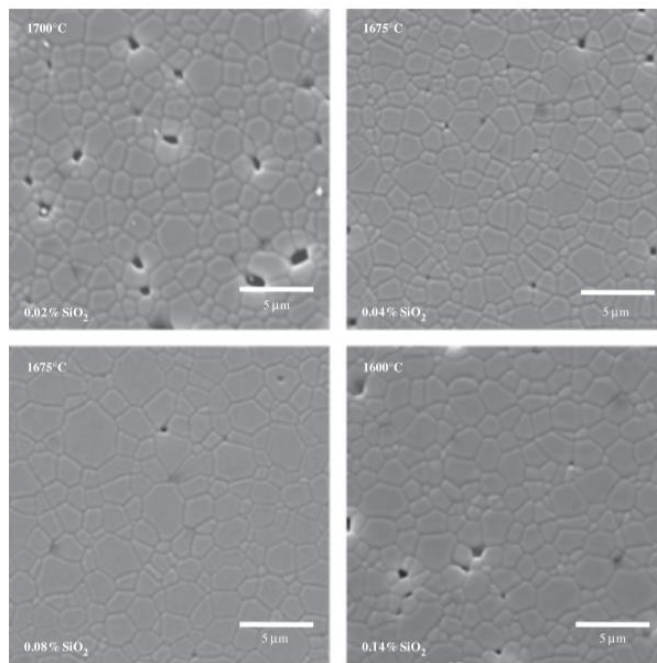
Obr. 3.21 Propustnost 1% Nd:YAG vzorků dopovaných 0,06 hm. % SiO₂ při různých teplotách slinování a následném HIPování

Vzorky připravené pomocí tape castingu byly dopovány TEOS (Tetraethoxysilan) pro dosažení požadovaných hodnot SiO₂. Prášek Al₂O₃ zůstal stejný jako v prvním případě výše, Y₂O₃ (Shin-Etsu UU, 99,99%, 300–500 nm) a Nd₂O₃ (99,9%, <100 nm, Aldrich, Milwaukee, WI). Mlecí nádoba byla naplněna rozpouštědly, disperganty, oxidovými prášky, pojivky, změkčovadly, TEOS a mleta s Al₂O₃ mlecími koulemi o \varnothing 5 mm po dobu 8–24 hodin, aby se zajistila dostatečná homogenita částic prášku. Poměr prášek:mlecí medium:kapalina byl 2:3:5. Po tape castingu byly ze vzorku připraveny čtverce 20 mm x 20 mm, o tloušťce 4 mm. Zbytková organická pojiva byla vypálena při teplotě 600 °C po dobu 12 hodin. Slinovány byly poté při teplotách 1700, 1675, 1675 a 1600 °C pro obsah SiO₂ o hodnotách 0,02, 0,04, 0,08 a 0,14 hm. % s cílem získat vzorky o hustotě >98 % a velikosti zrna ~2 μ m. Po slinování byly vzorky neprůsvitné. Rozsah teplot HIPování byl zvolen od 1675 do 1725 °C s časy výdrže 1, 4 a 8 hodin. Tlak plynu (Ar) poté volen 100 a 200 MPa.

U vzorků bylo zkoumáno zhuštění a růst zrna v průběhu HIPování v závislosti na obsahu SiO₂ dopantu. Oproti vzorkům připraveným lisováním za sucha se zde po slinování nevyskytovaly póry >3–5 μ m. Pro dosažení stejné velikosti zrna a pórovitosti byla u vzorků s 0,02 % SiO₂ použita teplota slinování o 100 °C vyšší než u vzorků s 0,14 % SiO₂. Na grafu v Obr. 3.22 níže je uveden vztah mezi velikostí zrna a obsahem SiO₂ ve vzorcích HIPovaných při 100 a 200 MPa po dobu 1–8 hodin. Pozorovaný růst zrna byl minimální pro všechny obsahy SiO₂ a všechny vzorky HIPované při 200 MPa po dobu 1 h dosahovaly jmenovité velikosti zrna 2 μ m. Při HIPování při 200 MPa a času výdrže 4–8 nedocházelo k výraznějšímu růstu zrna u vzorků do obsahu SiO₂ 0,08 % a všechny tyto vzorky měly průměrnou velikost zrna 3 μ m. Při HIPování po dobu 4h a obsahu 0,08 % se začíná objevovat několik větších zrn. Výraznějšího nárůstu průměrné velikosti zrna bylo možné pozorovat u vzorků s obsahem SiO₂ 0,14 % při HIPování po dobu 4 a 8 hodin, avšak i poté byla průměrná velikost zrna <7 μ m. Na grafu v Obr. 3.22 je ukázáno chování růstu zrna v závislosti na obsahu SiO₂.

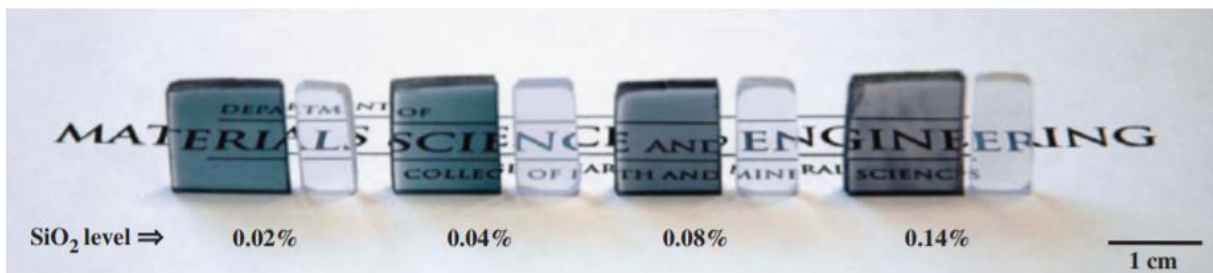


Obr. 3.22 Vliv růstu velikosti zrna v závislosti na obsahu SiO₂ pro různé podmínky HIP porovnáno také s pouze slinutým vzorkem

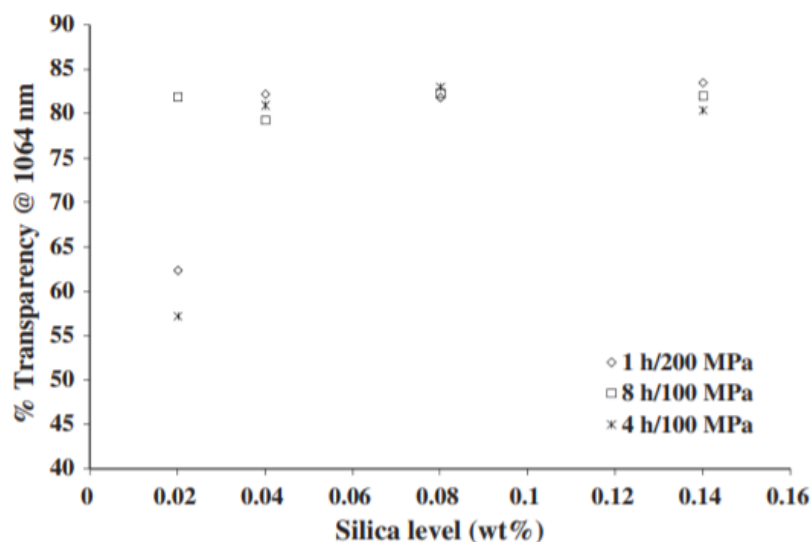


Obr. 3.23 SEM snímky mikrostruktury 1% Nd:YAG vzorků připravených tape castingem, vzorky byly slinovány po dobu 4 h

Po HIP byly vzorky připravené metodou tape casting zabarveny do tmavých odstínů. Jedná se o častý jev, který se projevuje po HIP u oxidových keramik a je způsoben vytvořením kyslíkových vakancí v důsledku vysokého vakua a redukčního prostředí HIP pece s grafitovými topnými elementy. Aby došlo k odstranění tohoto zbarvení byly vzorky následně tepelně žíhány při 1300 °C po dobu 12 h na vzduchu. Porovnání vzorků před a po tepelném žíhání je na Obr. 3.24. Po žíhání byly vzorky průhledné, avšak některé z nich byly lehce zakalené, to mohlo být způsobeno vyloučením oxidu křemičitého při vysokoteplotním žíhání na vzduchu. Druhou možností vzniku tohoto zákalu je rozpuštění argonového plynu do struktury bohaté na Si na hranicích zrna a následné vyloučení během žíhání za vzniku malých pórů. [42, 43] Sekundární fáze a póry jsou místa, kde dochází k rozptylu světla a způsobují toto zakalení. Patentová literatura doporučuje používat kyslíkový HIP jako přístup, při kterém nedochází k zbarvení vzorků při zhutňování. [44]



Obr. 3.24 Fotografie Nd:YAG vzorků připravených metodou tape casting, HIP při 1675 °C po dobu 8 hodin a tlaku 100 MPa, zatmavené vzorky jsou po HIP a světlé vzorky po následném žíhání

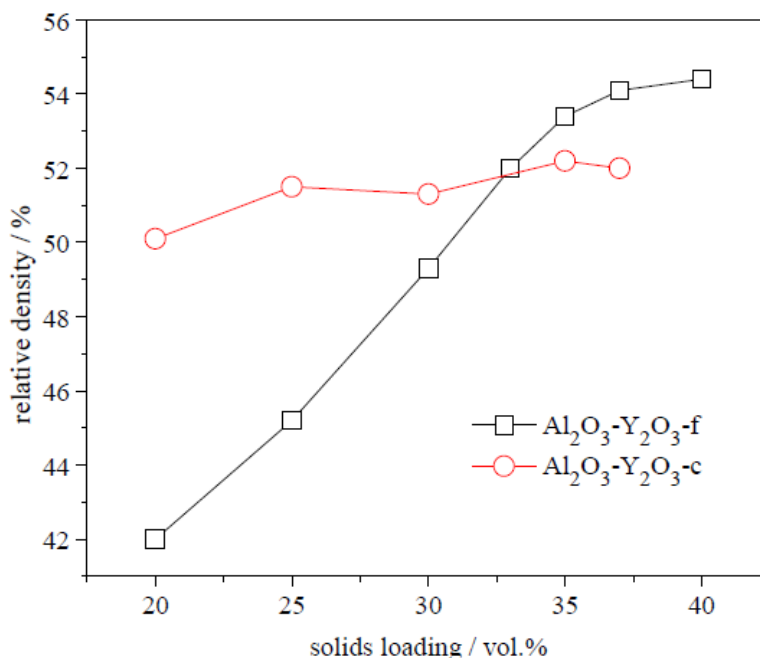


Obr. 3.25 Porovnání transparentnosti při vlnové délce 1064 nm vzorků připravených tape castingem pro různé obsahy SiO₂ a průběhy HIP

Transparentnost vzorků s více než 0,08 hm. % SiO₂ byla >80 % při vlnové délce 1064 nm při HIP 1750 °C/200 MPa.

Metodu mokré přípravy translucentních YAG vzorků zvolila skupina Kataríny Ghillányové v práci [33]. Vzorky byly připraveny pomocí solid state reakce. Pro přípravu byl použit vysoce čistý komerční Al_2O_3 prášek (99,99%, 150 nm, TAIMICRON TM-DAR, Taimei Chemicals Co., Ltd., Tokyo, Japonsko) a dva druhy Y_2O_3 prášku (jemnozrný prášek typ F, 270 nm a hrubozrný typ C, 900 nm, oba od H.C.Starck, Německo). Pro zjištění optimální koncentrace pevných částic v suspenzi a optimálních vlastností green body byly zvoleny koncentrace obsahu pevných částic: 20, 25, 30, 33, 35, 37 a 40 obj. %. Tyto vybrané suspenze byly posléze použity pro analýzu velikosti částic. Green body vzorky byly připraveny metodou tlakové filtrace z připravené suspenze, konsolidační rychlost 0,6 mm/min a maximální konsolidační tlak 5,8 MPa. Poté byly vzorky vysušeny v sušící komoře při 120 °C po dobu 2 hodin a byla na nich měřena hustota a porozita. Slinování probíhalo v elektrické peci na vzduchu. Při slinování byla hodnota ohřevu 20 °C/min a teploty slinování 1500, 1600 a 1650 °C s výdrží 1 nebo 5 hodin a následovalo ochlazení vzorků na pokojovou teplotu. Hustota vzorků byla měřena pomocí rtuťové porozimetrie a následně vyjádřena v procentech k teoretické hustotě YAG (4,55 g/cm³). Slinované vzorky tvaru disku byly leštěny diamantovou pastou o velikosti zrna 1 μm a teplotně leptány po dobu 2 hodin při 1550 °C na vzduchu.

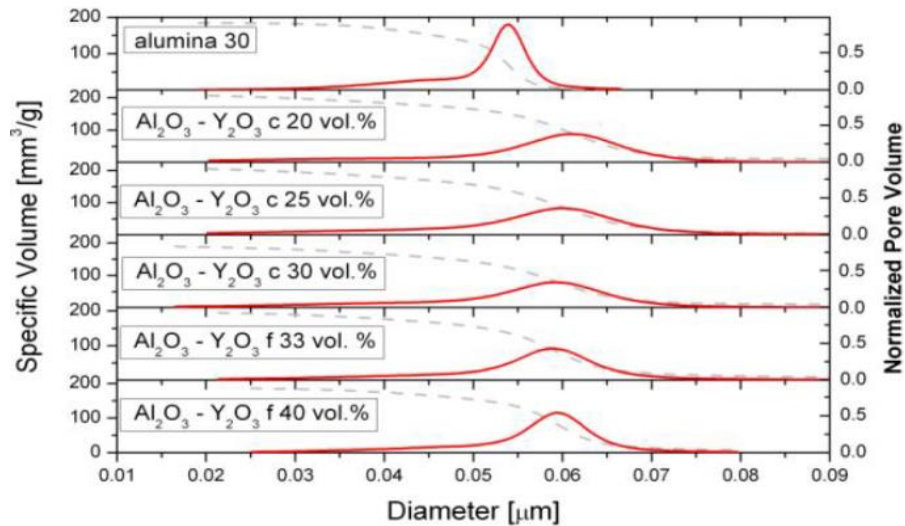
Hustota v green body stavu je důležitou veličinou, protože čím je tato hustota vyšší, tím je možné použít nižších teplot slinování pro dosažení hustoty, co nejbližší teoretické hustotě. Snížení teploty slinování má za následek jemnější finální mikrostrukturu. Při použití jemnozrného prášku je možné pozorovat výraznou závislost na procentuálním obsahu pevných látek v počáteční suspenzi. Naopak při použití hrubozrného prášku zde byl pozorován pouze mírný vliv na změnu hustoty.



Obr. 3.26 Graf závislosti relativní hustoty na podílu pevných látek v počáteční suspenzi při použití různých prášků

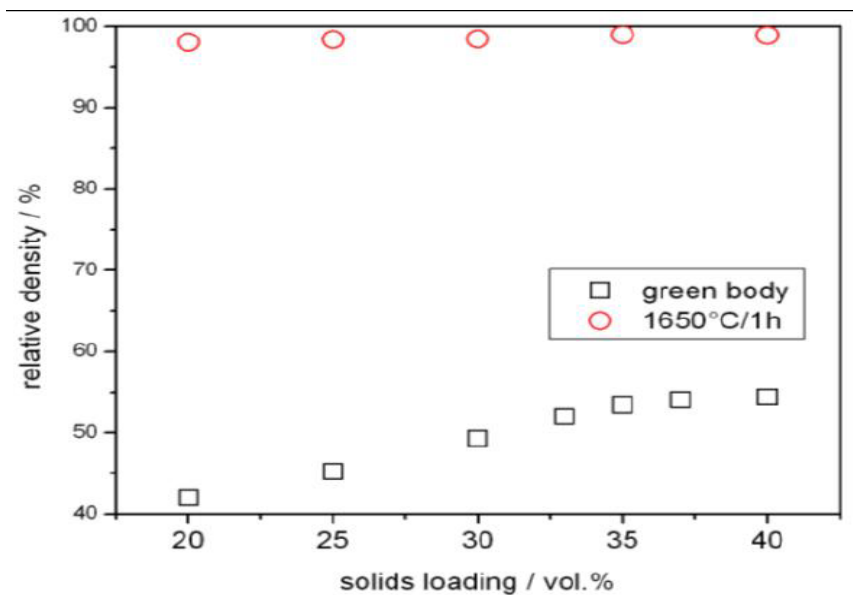
Na Obr. 3.27 je možné pozorovat distribuci velikosti pórů u green body vzorků připravených tlakovou filtrací. U vzorků připravených ze suspenze dvou prášků Al_2O_3 a Y_2O_3

je distribuce daleko širší než u vzorku připraveného pouze z Al_2O_3 prášku. U vzorků připravených z hrubozrnného Y_2O_3 prášku lze pozorovat mírné zmenšení porozity a střední velikosti pórů s rostoucím obsahem pevné látky v počáteční suspenzi. Vzorky s jemnozrnným Y_2O_3 vykazují menší porozitu a užší distribuci velikost pórů než vzorky s hrubozrnným Y_2O_3 , toto chování je způsobeno zvyšujícím se obsahem pevných látek v suspenzi. Z těchto výsledků se jeví použití jemnozrnného Y_2O_3 a vyššího obsahu pevných látek v suspenzi jako výhodnější s ohledem na výslednou mikrostrukturu green body.



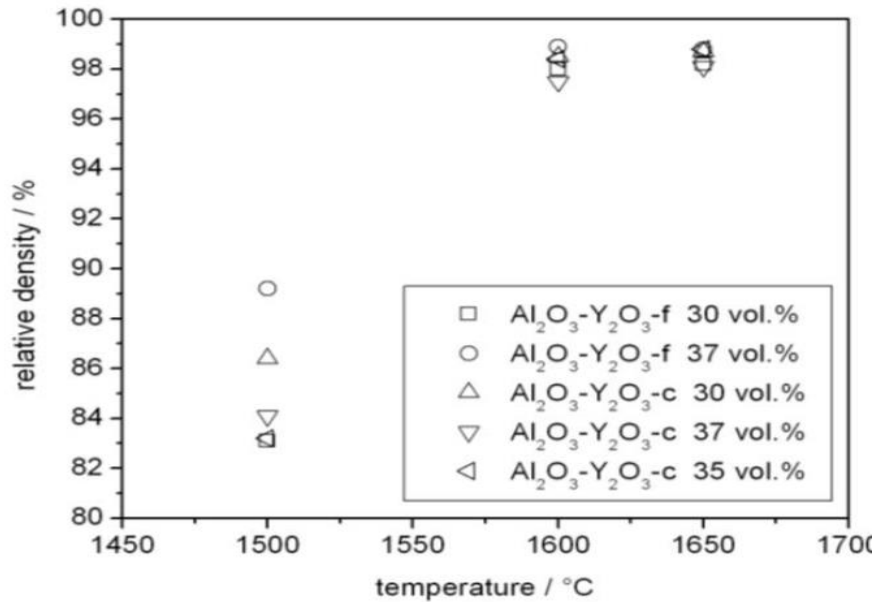
Obr. 3.27 Srovnání velikosti pórů pro různé obsahy pevné látky v počáteční suspenzi

Hustota vzorků v green body stavu a hustota vzorků po slinování při $1650\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny je srovnána na Obr. 3.28. Z těchto dat je možné pozorovat, že i přes poměrně velké rozdíly v hustotě green body bylo po slinování dosaženo téměř identických hodnot pro vzorky s různým podílem pevné látky v suspenzi.



Obr. 3.28 Porovnání hustot vzorků s rozdílným podílem pevné látky v green body stavu a následném slinování při $1650\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny

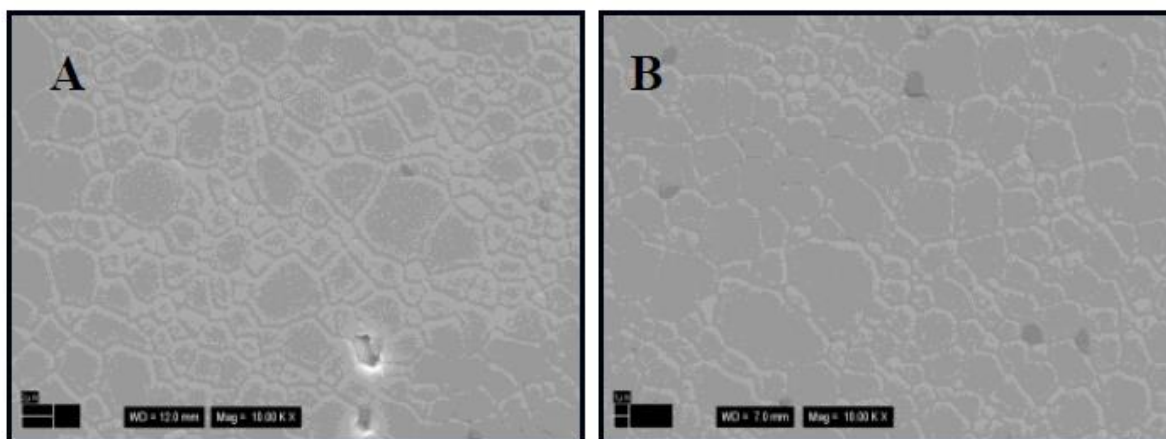
Poté byl zkoumán vliv slinování na vzorky s různou granulometrií Y_2O_3 prášku a distribucí velikosti pórů. Při nejnižší teplotě slinování lze pozorovat závislost hustoty na použitém prášku, tak i na obsahu pevné látky v suspenzi. Při vyšších teplotách dochází ke slinutí do téměř teoretické hustoty YAG vzorku.



Obr. 3.29 Srovnání vlivu slinovací teploty na výslednou hustotu pro různé prášky a podíly pevné látky v suspenzi

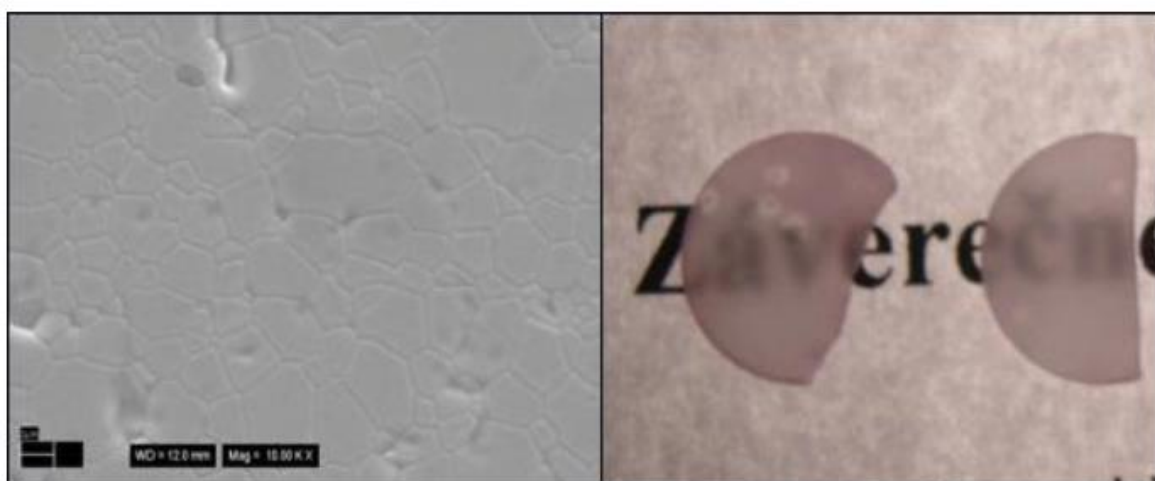
Tab. 3.3 Srovnání průměrné velikosti zrna (μm) pro různé teploty a časy slinování

	AY-f 33 obj.%	AY-f 37 obj.%	AY-c 30 obj.%	AY-c 37 obj.%
1600 °C/1h	1,2 ± 0,4	1,2 ± 0,5	1,3 ± 0,5	1,2 ± 0,5
1650 °C/1h	2,4 ± 0,6	2,2 ± 0,7	1,7 ± 0,6	2,2 ± 0,8
1650 °C/5h	2,7 ± 0,8	2,7 ± 0,6	3,1 ± 0,4	2,8 ± 1,0



Obr. 3.30 Srovnání mikrostruktur YAG vzorků připravených pomocí tlakové filtrace
a) jemnozrné Y_2O_3 , b) hrubozrné Y_2O_3

Posledním zkoumanou vlastností byla transparentnost vzorků předslinutých při 1650 °C po dobu 1 h, kde hustota dosahovala 98,8 % relativní hustoty YAG. Po následném HIPování při 1700 °C po dobu 1 hodiny a použitého tlaku 150 MPa bylo dosaženo 99,9% teoretické hustoty YAG a vzorek byl translucenční. Mikrostruktura vzorků po HIP byla téměř bez pórů, homogenní a bez výrazného růstu zrna. Průměrná velikost zrna byla $3,6 \pm 1,1 \mu\text{m}$.



Obr. 3.31 Vlevo mikrostruktura vzorku po HIP, vpravo foto translucenčního YAG vzorku

3.3 Dopované vs nedopované YAG keramiky

Jako dopující látky se využívají převážně prvky ze skupiny lanthanoidů, a to jmenovitě Ce, Nd, Eu, Tb, Ho, Er či Yb. Tento typ dopantů se do YAG keramik přidává za účelem zlepšení optických vlastností. Např. u Nd:YAG slouží Nd dopant jako aktivní medium pro pevnolátkový laser. Nd ionty poskytují laserovou aktivitu v krystalu. Nd:YAG laser vyzařuje záření o vlnové délce 1064 nm v IR spektru. [45] Ho:YAG dopované keramiky snižují přenos škodlivé energie a vede ke zvýšení životnosti laseru na horní laserové hladině, která klesá z 7 ms pro nejnižší doping na 5,6 ms pro vzorek dopovaný 1,98 at. % Ho. [46] Přidáním Yb dochází k červenému přesunu absorpční hrany a ke zvýšení absorpčního koeficientu. Se zvyšující koncentrací Yb se zvyšuje životnost fluorescence. Optimální emise je při 1030 nm pro 5 at. % Yb:YAG. Zvyšující teplota má za následek klesající intenzitu emise při 1030 nm. [47]

Dalším typem, který se používá jsou dopanty zlepšující průběh slinovacího procesu. V práci [48] se uvádí pozitivní vliv na zhutňování YAG keramiky při slinování přidáním malého množství MgO dopantu. Práce [40] popsaná v kapitole 3.2 této diplomové práce uvádí vlivy SiO₂ dopantu na slinování YAG keramik.

4 Experimentální část

K přípravě hutných polykrystalických YAG vzorků byly zvoleny práškové prekurzory a jejich následná příprava a tvarování je popsána v této kapitole diplomové práce.

4.1 Použité materiály a příprava vzorků

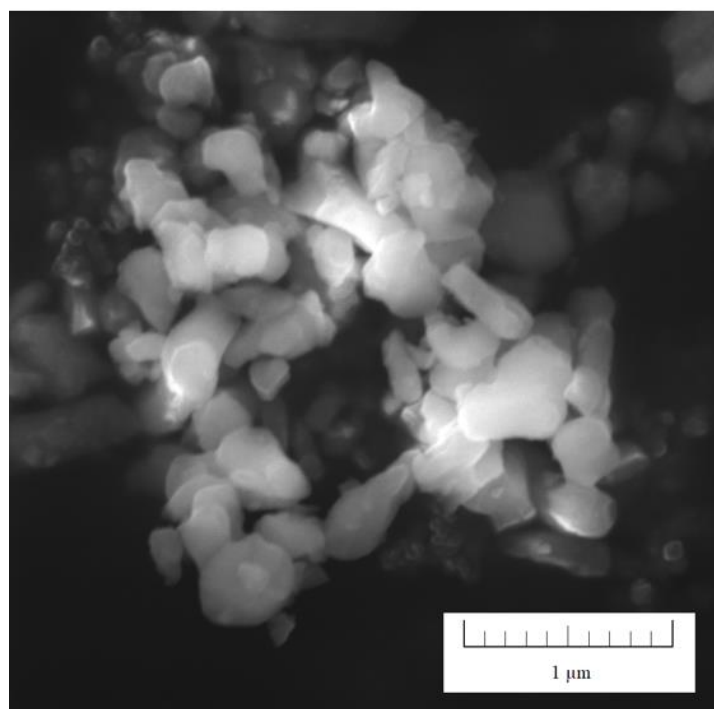
Pro výrobu YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) keramických vzorků byla zvolena metoda přípravy pomocí solid state reakce. Na přípravu keramického YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) prášku pomocí této metody byly zvoleny následující práškové prekurzory SUMITO AES – 11C α Al_2O_3 (Sumitomo chemicals, ~ 390 nm, 99,8 %) a Y_2O_3 (Verochem USA, ~ 2 μm , 99,999 %), všechny hodnoty uvedené u daného práškového materiálu jsou udávány výrobcem. Tyto prášky byly smíchány v přesně vypočteném stechiometrickém množství uvedeném v Tab. 4.1 za vzniku prášku $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{15}$. Pro výpočet byly použity teoretické hustoty pro dané keramické prášky. Celkově bylo tímto způsobem vyrobeno 20 g YAG prášku.

Tab. 4.1 Vlastnosti použitých prášků a výpočet stechiometrického poměru

prášek	Hustota [g/cm^3]	molární hmotnost [g/mol]	Počet g na přípravu 10 g YAG [g]
Al_2O_3	3,95	101,96	5,706
Y_2O_3	5,01	225,81	4,294

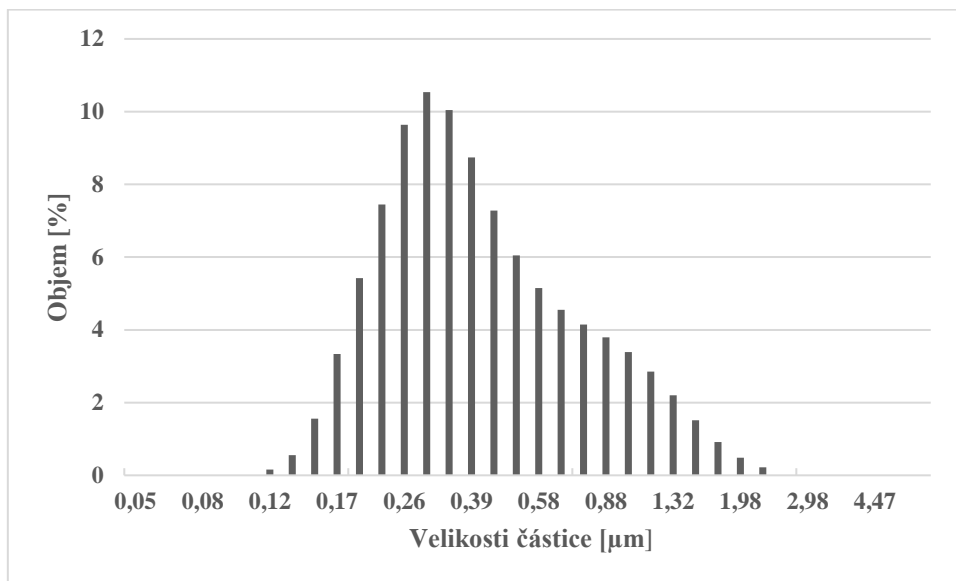
4.1.1 Vyhodnocení vstupních hodnot prášků

Pro vyhodnocení velikostí částic práškových prekurzorů na přípravu YAG keramického materiálu pomocí SSR byl použit skenovací elektronový mikroskop (SEM) Philips XL30 (Nizozemsko).

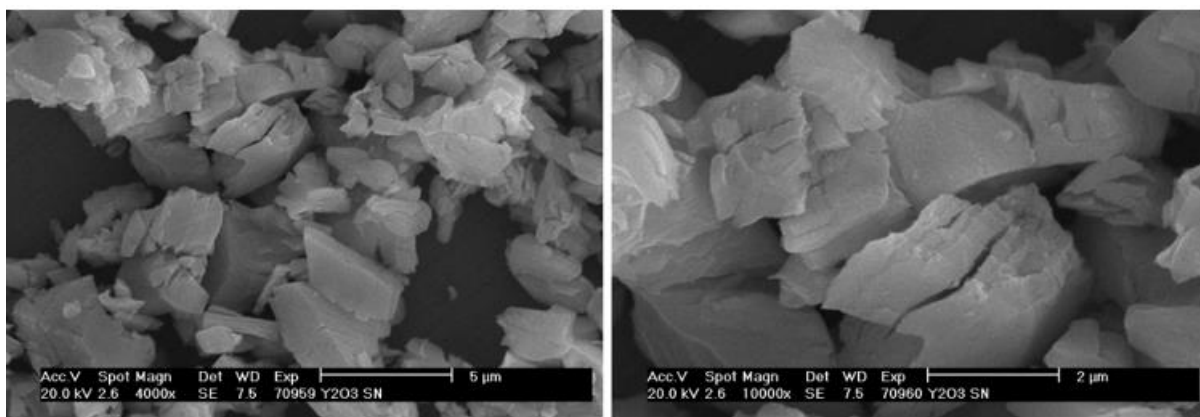


Obr. 4.1 SEM snímek velikosti částic α Al_2O_3 prášku

U práškového prekurzoru SUMITO AES – 11C α Al_2O_3 byla měřena objemová distribuce velikosti částic pomocí laserové difrakce na přístroji Horiba LA-950 Laser Diffraction Particle Size Distribution Analyzer. Na Obr. 4.2 lze pozorovat rozložení částic v prášku α Al_2O_3 .

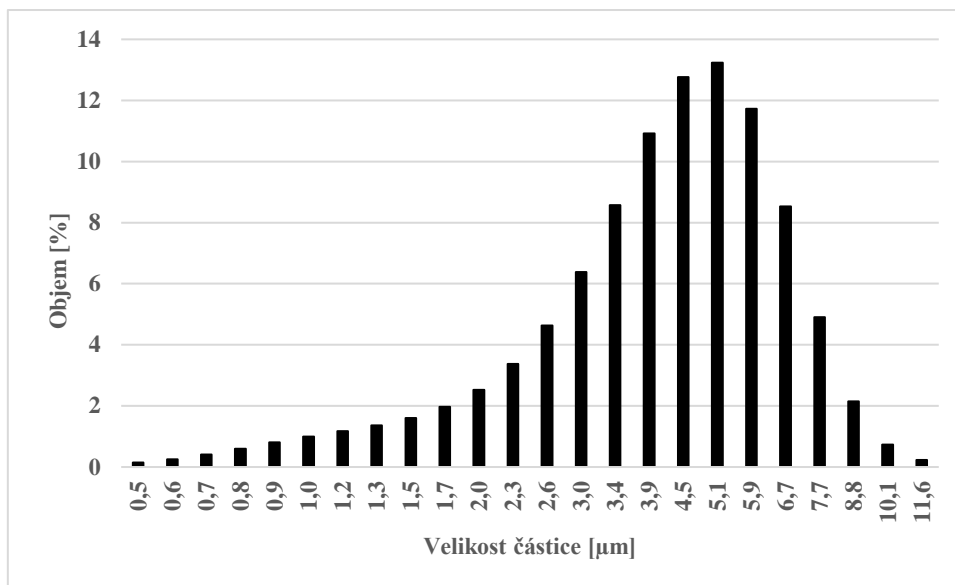


Obr. 4.2 Objemové rozložení částic získané pomocí laserové difrakce



Obr. 4.3 SEM snímek velikosti částic prášku Verochem Y_2O_3

Stejné měření distribuce velikosti částic bylo provedeno i u prášku Verochem Y_2O_3 , opět pomocí laserové difrakce na přístroji Horiba LA-950 Laser Diffraction Particle Size Distribution Analyzer. Na Obr. 4.4 lze pozorovat rozložení částic v prášku Verochem Y_2O_3 .



Obr. 4.4 Objemové rozložení částic získané pomocí laserové difrakce

4.1.2 Příprava, mletí a sušení prášku

Následně bylo 20 g vzniklého YAG prášku promíseno v mlecí misce s 240 ml isopropanolu, byly přidány mlecí koule ze ZrO_2 a celá směs byla důkladně promísena v planetovém kulovém mlýnu po dobu 1 hodiny za účelem homogenizace částic prášku a rozrušení aglomerátů. Po mletí v kulovém mlýnu byl prášek vysušen v sušárně, aby došlo k odpaření isopropanolu. Takto bylo získáno 19,17 g práškové směsi. Před tvarováním byl prášek ještě zpracován v hmoždíři, aby byly rozrušeny aglomeráty vzniklé při sušení práškové směsi.

4.1.3 Tvarování prášku

Vážení prášku bylo prováděno na digitální váze KERN 440-35A (Mechanikus Gottlieb KERN, Balinger, Německo) s přesností 0,01 g. Tvarování prášků bylo prováděno na uniaxiálním hydraulickém lisu BSML 21 (BRIO Hranice, Česká republika). Vzorky byly lisovány do formy tablet a byla použita ocelová forma s průměrem 12 mm. Byly vyrobeny dva vzorky za použití aplikovaného tlaku 10 a 15 MPa, na každý vzorek použito 1,5 g YAG prášku, poté bylo vyrobeno 8 vzorků za použití tlaku 10 MPa a 1,1 g prášku na jednu tabletu. Pro přípravu veškerých vzorků byl zvolen náběh 12 %.



Obr. 4.5 Uniaxiální lis BSML 21

4.1.4 CIP

Následovalo izostatické lisování za studena (CIP), které bylo provedeno na izostatickém lisu KIP 300 E (P/O/WEBER, Remshalden, Německo), byl použit lisovací olej EvoFluid HLPD 10 (oelheld GmbH, Stuttgart, Německo). Připravené vzorky byly po dvou umístěny do latexové ochranné vrstvy, která je určena pro ochranu ultrazvukových sond ve zdravotnictví, následně vakuovány a zavázány, celý tento proces byl opakován třikrát. Vzorky byly tedy umístěny celkem do třech latexových ochranných vrstev. Poslední vrstva, do které byly vzorky umístěny a poté také vakuovány, byla nitrilová zdravotnická rukavice. Do každého z pěti prstů byla umístěna sada dvou vzorků. Takto připravené vzorky byly umístěny do komory, zavěšeny na hák a ponořeny do oleje v izostatickém lisu, podmínky izostatického lisování za studena jsou uvedeny v Tab. 4.2 níže.

Tab. 4.2 Přehled parametrů použitých pro CIP

Použitý program	Tlak	Lisovací síla	Výdrž na tlaku	Komora
7	700 MPa	1989 kN	5 min	Ø 60 mm



Obr. 4.6 Izostatický lis za studena model KIP 300 E

4.1.5 Slinování

Pro slinování vzorků byly zvoleny dvě metody slinování, a to slinování na vzduchu, které bylo provedeno na 2 vzorcích ve vysokoteplotní peci CLASIC HT 1780 C (CLASIC CZ, spol. s r.o., Řevnice, Česká republika) s regulátorem teploty CLARE 4.0 při zvolených parametrech, které jsou uvedeny v Tab. 4.3.



Obr. 4.7 Vysokoteplotní pec HT 1780 C

Tab. 4.3 Parametry slinování na vzduchu

Slinování na vzduchu		
Teplota slinování [°C]	Rampa [°C]	Výdrž na teplotě [min]
1700	3/5	120

Pro další vzorky bylo zvoleno slinování ve vakuu při teplotách slinování 1650, 1700, 1735, 1750 a 1800 °C. Slinování probíhalo ve vakuu ve vodíkové peci CLASIC. Pec byla vakuována na absolutní tlak v hodnotách $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Vakua je v peci dosahováno pomocí rotační vývěvy a následně turbomolekulární vývěvy. Parametry slinování jsou uvedeny v Tab. 4.4.



Obr. 4.8 Vodíková pec CLASIC pro slinování ve vakuu

Tab. 4.4 Parametry slinování ve vakuu

Slinování ve vakuu		
Teplota slinování [°C]	Rampa [°C]	Výdrž na teplotě [min]
1650	10/20	960
1700	10/20	960
1735	10/20	960
1750	10/20	960
1800	10/20	960

4.1.6 Žihání

Vzorky slinuté ve vakuu při teplotách 1700, 1735 a 1750 °C v peci CLASIC byly po slinování vyžihány na teplotu 1700 °C po dobu 2 hodin na vzduchu v peci CLASIC HT 1780 C pro odstranění kyslíkových vakancí. Žihání vzorků bylo provedeno na stejných vzorcích po následném HIPování při teplotě 1700 °C po dobu 1 hodiny.

4.1.7 HIP

Vybrané vzorky slinuté v atmosféře vakua při teplotách 1700, 1735 a 1750 °C byly následně HIPovány za účelem ještě vyššího zhutnění a eliminaci zbytkových pórů (viz. kapitola 3.1.4.) Vzorky byly HIPovány ve vysokoteplotním izostatickém lisu ABRA SHIRP (Abra Sinter AG, Švýcarsko) při teplotě 1400 °C po dobu 4 hodin tlakem 200 MPa, jako tlakový plyn byl použit argon (Ar). Rychlost ohřevu byla 10 °C/min a rychlost ochlazování 20 °C/min.



Obr. 4.9 Izostatický lis ABRA SHIRP

4.2 Měření vlastností

4.2.1 Hustota a pórovitost vzorků

Hustota slinutých vzorků byla měřena pomocí Archimedovy metody (ČSN EN 623-2). Měření všech hmotností probíhalo na vahách Mettler XSE204 (Mettler Toledo, SRN) s přesností na 0,0001 g. Vzorky byly nejprve vysušeny pod infralampou při 110 °C po dobu 30 minut, následným zvážením byla určena suchá hmotnost m_1 . Poté se vzorek umístil do exsikátoru a jeho prostor byl vakuován po dobu 15 minut, za stálého vakuování byl vzorek zaplaven destilovanou vodou s povrchově aktivní látkou Pervitrol (koncentrace 3 kapky na 250 ml destilované vody) a vakuován za těchto podmínek 30 minut, následně byl prostor exsikátoru zavzdušněn a vzorky byly ponechány ve smáčecí kapalině dalších 30 minut, aby se zaručilo plné nasycení pórů smáčecí kapalinou. Po uplynutí této doby byla zvážena mokrá hmotnost m_2 při ponoření do destilované vody s povrchově aktivní látkou. Nakonec byly vzorky jemně osušeny po povrchu filtračním papírem a zváženy na vzduchu pro určení osušené hmotnosti m_3 . Podle níže uvedeného vzorce byla z těchto tří hmotností vypočtena relativní hustota vzorků ρ_{rel} , relativní podíl otevřených pórů V_{Orel} a relativní podíl uzavřených pórů V_{Urel} .

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \cdot \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 [\%] \quad (7)$$

$$V_{Orel} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 [\%] \quad (8)$$

$$V_{Urel} = \frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \cdot 100 [\%] \quad (9)$$

Jako teoretická hustota byla brána tabulková hodnota hustoty YAG keramického materiálu 4,56 g/cm³.



Obr. 4.10 Váha Mettler XSE204

4.2.2 Fázová čistota

Fázová čistota byla měřena na YAG vzorcích, po slinování a poté také na vzorcích, které prošly HIPem. Měření bylo zjištěno pomocí RTG difrakční analýzy na rentgenovém práškovém difraktometru Rigaku SmartLab 3 kW (RIGAKU3) při použití Cu anody.



Obr. 4.11 Rentgenový práškový difraktometr Rigaku SmartLab 3kW

4.2.3 Broušení a leštění vzorků

Pro následné měření in-line transmise vzorků bylo potřeba zajistit jejich planparalelnost. Nejprve byly vzorky zality v kovové formě do polystyrénu a zapečeny v sušárně při 200 °C po dobu 15 minut. Poté obroušeny a leštěny z jedné strany (podmínky uvedeny níže v odstavci). Následně byly umístěny do sušárny, aby se roztavil polystyrén a vzorky z něj byly vyjmuty a poté očištěny pomocí ultrazvuku v xylenu. Po očištění byly nalepeny oboustrannou páskou do přípravku vytisknutého na 3D tiskárně, který nám zaručoval planparalelnost broušených vzorků. Vzorky byly připraveny na brusném/leštícím stroji Struers Tegramin 30 (Struers LLC, Cleveland, USA). První sada diamantových brusných kotoučů MD PIANO (Struers LLC, Cleveland, USA) obsahovala hrubosti 80, 120 a 220 μm za použití vodné suspenze. Dále byly použity unášecí kotouče s přívodem diamantové suspenze, a to MD LARGO (Struers LLC, Cleveland, USA) 9 μm , MD DAC (Struers LLC, Cleveland, USA) 3 μm a 1 μm .



Obr.4.12 Brusný/leštící stroj Struers Tegramin 30

4.2.4 Lineární optická propustnost

Skutečná lineární optická propustnost (RIT) byla měřena na planparalelně vyleštěných vzorcích pomocí spektrometru. Byl použit nepolarizovaný laser o vlnové délce 632,8 nm (Lasos, Germany, RIT₆₃₂). Vzdálenost mezi měřeným vzorkem a detektorem byla 860 mm s aperturou laserového svazku 0,5°. RIT se následně počítalo jako poměr intenzity záření, které zachytil detektor při průchodu přes vzorek a bez vzorku.

5 Výsledky a diskuse

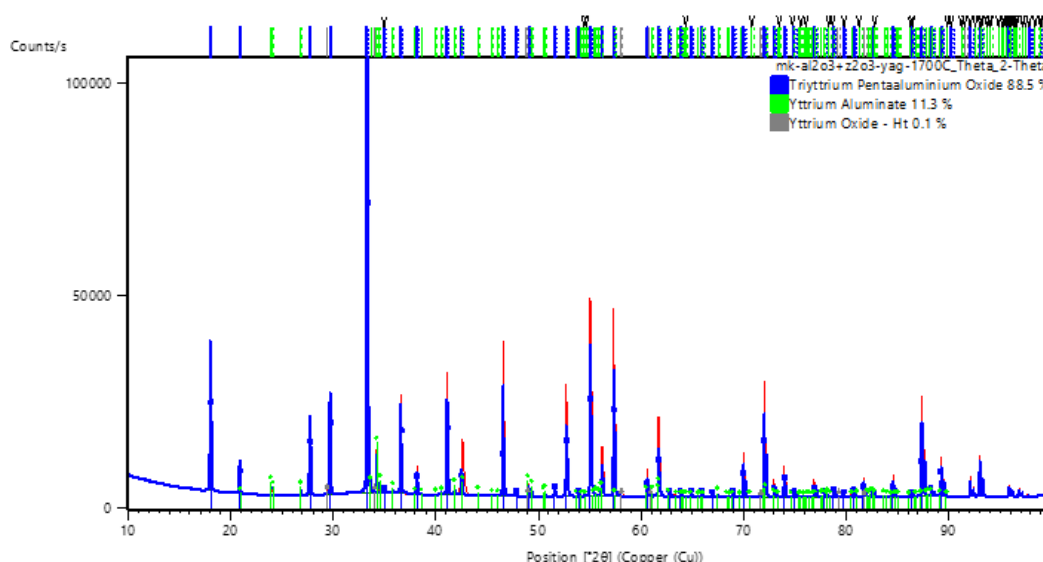
5.1 Manipulační pevnost

Keramické YAG vzorky byly připraveny uniaxiálním lisováním tlaky 10 MPa a 15 MPa s náběhem 12 %. Rozdílné hodnoty aplikovaného tlaku byly voleny z důvodu zkoumání dostatečné manipulační pevnosti pro další operaci, kterou byl CIP. Vzorky lisované tlakem 10 MPa měly dobrou manipulační pevnost. A tím bylo prokázáno, že pro daný keramický YAG materiál o průměru 12 mm s tloušťkou 0,5 mm (1,1 g prášku) respektive 0,8 mm (1,5 g prášku) je hodnota lisujícího tlaku 10 MPa dostatečná.

5.2 Fázová čistota YAG vzorků

5.2.1 Fázová čistota vzorků po slinování ve vakuu

Pro měření teoretické hustoty, potřebné pro výpočet relativní hustoty a podílu otevřených a uzavřených pórů, YAG materiálu po slinování a HIP byla použita RTG difrakce. Nejprve byla provedena na vzorcích slinutých při teplotách 1700 a 1735 °C ve vakuu.



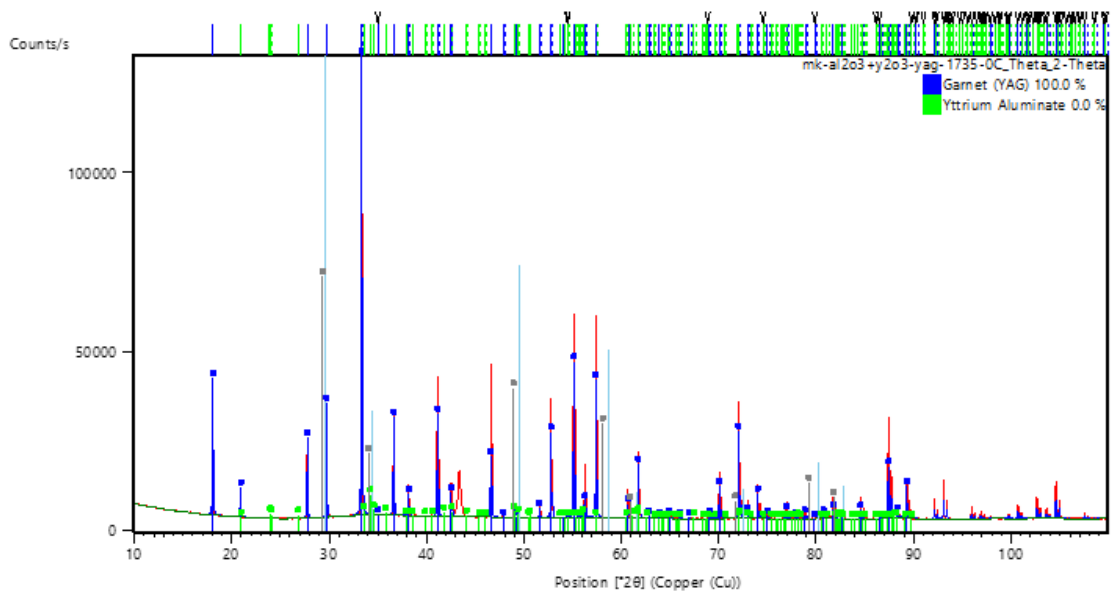
Obr. 5.1 Difraktogram vzorku slinutém při 1700 °C ve vakuu

Teoretická hustota pro daný materiál byla vypočtena přes zákon zachování objemu. Vzorec pro výpočet je uveden níže. Výsledek relativní hustoty 4,6535 g/cm³.

$$\rho_{rel} = \frac{100 \% \text{ látky}}{\sum \frac{\text{procentuální podíl fáze}}{\text{relativní hustota dané fáze}}} \quad (10)$$

Tab. 5.1 Výsledné fázové složení vzorku slinovaného při 1700 °C ve vakuu

Název směsi	Chemický vzorek	hustota
Triyttrium Pentaaluminium Oxide	Al ₅ O ₁₂ Y ₃	4,5597
Yttrium Aluminate	Al ₁ O ₃ Y ₁	5.3636
Yttrium Oxide - Ht	O ₃ Y ₂	5.1406



Obr. 5.2 Difraktogram vzorku slinutém při 1735 °C ve vakuu

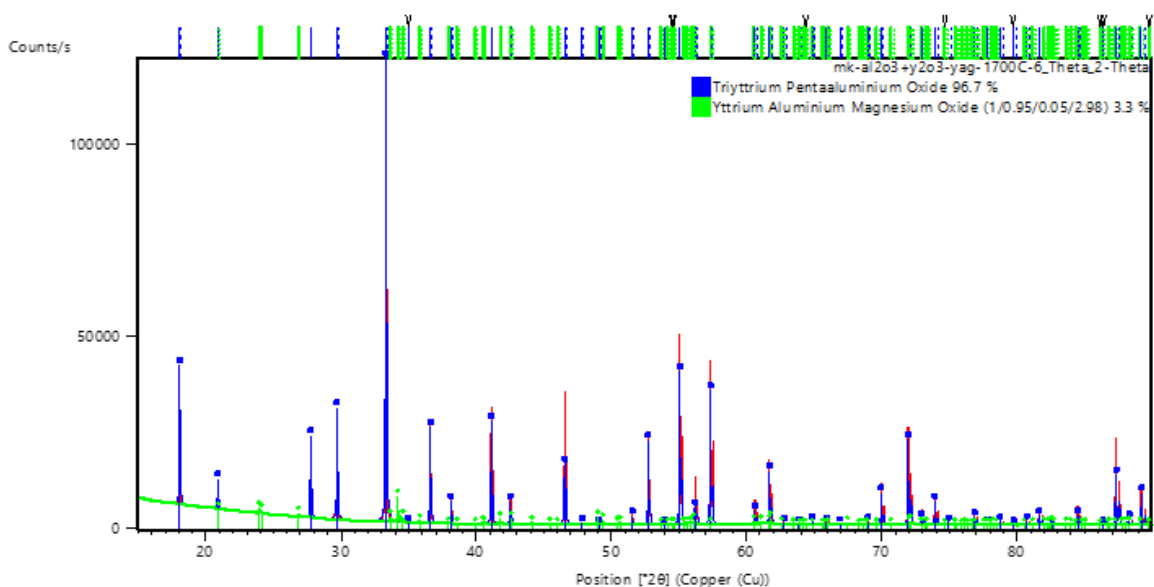
Výsledek relativní hustoty vzorku slinovaného při 1735 °C ve vakuu byl 4,5782 g/cm³.

Tab. 5.2 Výsledné fázové složení vzorku slinovaného při 1735 °C ve vakuu

Název směsi	Chemický vzorek	hustota
Garnet (YAG)	$Al_{4,96}O_{12}Y_{3,04}$	4,5782
Yttrium Aluminate	$Al_1O_3Y_1$	5.3636

5.2.2 Fázová čistota vzorků po HIP

Fázová čistota a teoretická hustota potřebná pro výpočet relativní hustoty YAG vzorků po HIP byla měřena na vzorcích slinovaných ve vakuu při 1700, 1735 a 1750 °C, které prošly následným HIPem (podmínky HIP jsou uvedeny v kapitole 4.1.7).

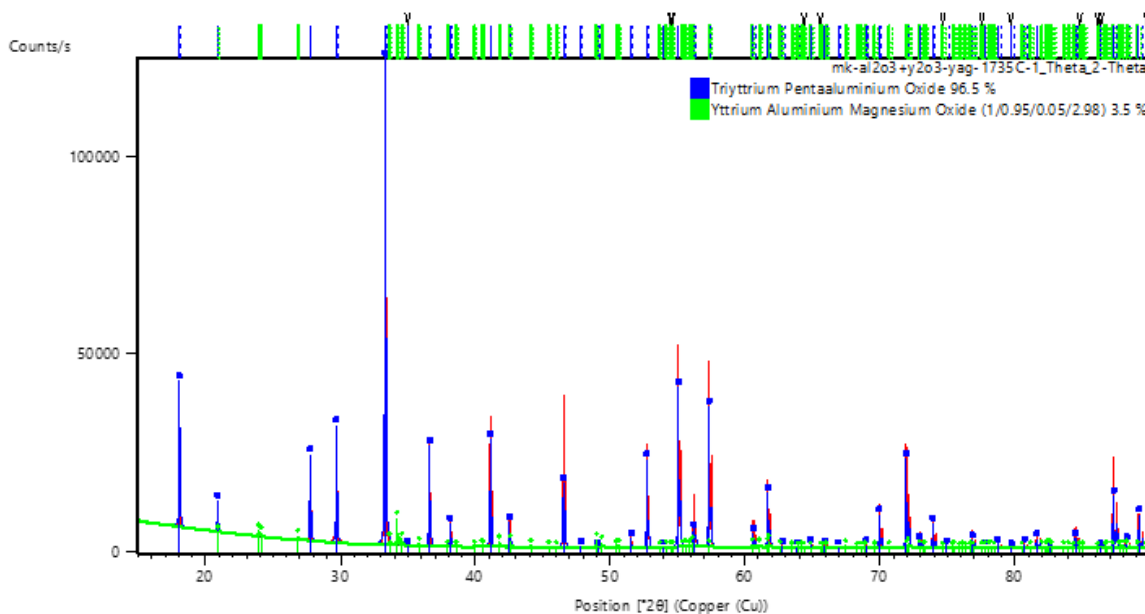


Obr. 5.3 Difraktogram vzorku slinutém při 1700 °C ve vakuu po HIP

Výsledek relativní hustoty vzorku slinovaného při 1735 °C ve vakuu a následném HIP byl 4,5625 g/cm³.

Tab. 5.3 Výsledné fázové složení vzorku slinovaného při 1700 °C ve vakuu následném HIP

Název směsi	Chemický vzorek	hustota
Triyttrium Pentaaluminium Oxide	Al ₅ O ₁₂ Y ₃	4,5434
Yttrium Aluminium Magnesium Oxide	Al _{0.95} Mg _{0.05} O _{2.975} Y _{0.959}	5.2051

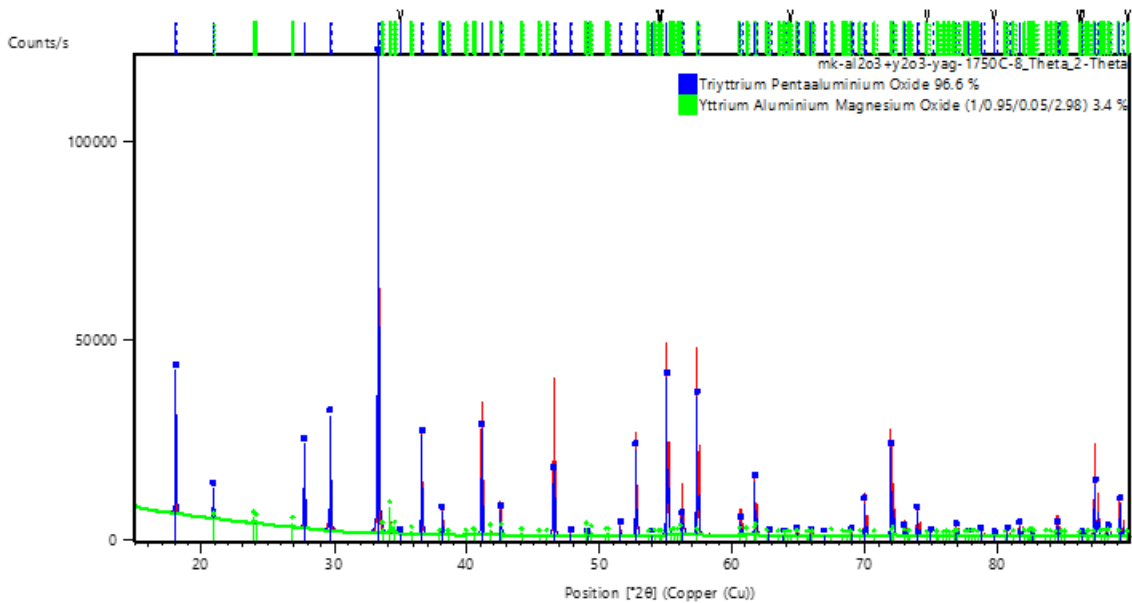


Obr. 5.4 Difraktogram vzorku slinutém při 1735 °C ve vakuu po HIP

Výsledek relativní hustoty vzorku slinovaného při 1735 °C ve vakuu a následném HIP byl 4,5782 g/cm³.

Tab. 5.4 Výsledné fázové složení vzorku slinovaného při 1735 °C ve vakuu následném HIP

Název směsi	Chemický vzorek	hustota
Triyttrium Pentaaluminium Oxide	Al ₅ O ₁₂ Y ₃	4,5434
Yttrium Aluminium Magnesium Oxide	Al _{0.95} Mg _{0.05} O _{2.975} Y _{0.959}	5.2051



Obr. 5.5 Difraktogram vzorku slinutém při 1750 °C ve vakuu po HIP

Výsledek relativní hustoty vzorku slinovaného při 1750 °C ve vakuu a následném HIP byl 4,5782 g/cm³.

Tab. 5.5 Výsledné fázové složení vzorku slinovaného při 1750 °C ve vakuu následném HIP

Název směsi	Chemický vzorek	hustota
Triyttrium Pentaaluminium Oxide	Al ₅ O ₁₂ Y ₃	4,5434
Yttrium Aluminium Magnesium Oxide	Al _{0.95} Mg _{0.05} O _{2.975} Y _{0.959}	5.2051

Při srovnání jednotlivých difrakčních obrazců slinovaných vzorků s následně HIPovanými vzorky si lze povšimnout, že se difrakční peaky vyskytují ve stejných místech pro oba případy. Z tohoto zjištění lze usoudit, že i pouze slinované vzorky byly kontaminovány příměsí Al_{0.95}Mg_{0.05}O_{2.975}Y_{0.959}, pouze u nich tato fáze nebyla detekována vyhodnocovacím softwarem. Fáze Al_{0.95}Mg_{0.05}O_{2.975}Y_{0.959} je tvořena chemickou reakcí YAG s MgO. Příměs MgO se do YAG prášku dostala nejspíše otěrem při mletí práškové směsi v ZrO₂ mlecích miskách, protože právě v nich slouží jako stabilizátor. Současně s MgO je možno očekávat i určitý malý podíl ZrO₂, který však nebyl RTG difrakční analýzou zjištěn. Přítomné ionty Zr mohou tvořit substituční roztoky s přítomnými fázemi.

5.3 Hustota, pórovitost a fázová čistota YAG slinutých vzorků

U keramických YAG vzorků byla po slinování na vzduchu a ve vakuu měřena jejich relativní hustota a procentuální zastoupení otevřených a uzavřených pórů. Teoretická hustota YAG keramického materiálu je podle tabulek 4,56 g/cm³. Při teplotě slinování 1700 °C po dobu 2 hodin na vzduchu dosahovaly vzorky průměrné relativní hustoty (81,06 ± 0,06) %, podle teorie slinování (viz. kapitola 3.1.3) se nacházíme stále v druhé fázi slinování, kde se vyskytuje otevřená pórovitost. Doba slinování 2 hodiny na vzduchu při teplotě 1700 °C je tedy nedostatečná. Avšak i při slinutí vzorků na vzduchu do fáze uzavřené pórovitosti (nad 90 %) není možné dosáhnout plně hutného tělesa z důvodu přítomnosti N₂ atomů, které jsou obsaženy ve vzduchu. N₂ atomy jsou příliš velké a jejich difuze do krystalové mřížky YAG keramiky je

nízká a v návaznosti na to je jejich únik z pórů a odstranění pórů obtížné. [49] Při finální fázi slinování dochází k růstu zrna a difuzi po hranicích zrna, to způsobuje abnormální růst zrna a uvěznění pórů vně a uvnitř zrn. Tento jev způsobuje zbytkovou pórovitost ve finálně slinutém keramickém vzorku. V důsledku toho je nemožné kompletní odstranění pórů při slinování na vzduchu. [50]

V důsledku nevyhovující relativní hustoty vzorků slinovaných na vzduchu byly další vzorky slinovány ve vakuu. Vakuum uvnitř uzavřených pórů při slinování ve vakuu zaručuje vysokou rychlost difuze. [51] Teploty slinování byly zvoleny následovně na 1650, 1700, 1735 a 1750 °C, vždy po dobu 16 hodin. Podmínky slinování jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tab. 5.6. Hustoty všech slinutých vzorků jsou uvedeny v Tab. 5.7. Po slinování se u vzorků slinutých při teplotách 1700, 1735 a 1750 °C objevilo hnědé zabarvení, které je způsobeno kyslíkovými vakancemi. [52] U vzorku slinutém při 1650 °C se toto zabarvení objevuje lehce na povrchu také, nicméně tento vzorek dosáhl relativní hustoty $(92,26 \pm 0,42) \%$ a protože je tato hodnota nízká nebylo už se vzorkem dále nakládáno a tato teplota byla vyhodnocena jako nedostatečná pro plné slinování YAG keramiky připravené pomocí SSR z prášků uvedených v kapitole 4.1.



Obr. 5.6 Vzorky slinované ve vakuu, hnědé zabarvení v důsledku kyslíkových vakancí (vzorky slinované při 1735 °C jsou již přežíhané)

Tab. 5.6 Podmínky slinování YAG vzorků

Vzorek	slinování	atmosféra	žihání	HIP
1	1735 °C/16 h	vakuum	1700 °C/2 h	1400 °C/4 h/200 MPa/Ar
2	1735 °C/16 h	vakuum	1700 °C/2 h	-
3	1700 °C/2 h	vzduch	-	-
4	1700 °C/2 h	vzduch	-	-
5	1650 °C /16 h	vakuum	-	-
6	1700 °C/16 h	vakuum	1700 °C/2 h	1400 °C/4 h/200 MPa/Ar
7	1800 °C/16 h	vakuum	-	-
8	1750 °C/16 h	vakuum	1700 °C/2 h	1400 °C/4 h/200 MPa/Ar
9	1800 °C/16 h	vakuum	-	-

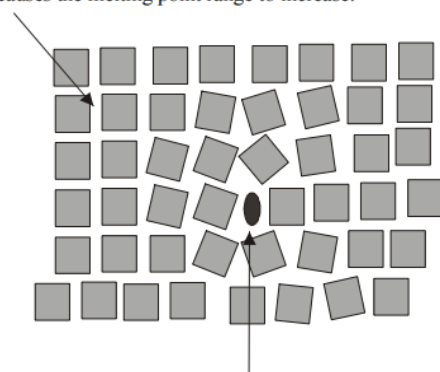
Tab. 5.7 Naměřené hmotnosti, relativní hustota a zastoupení otevřených a uzavřených pórů slinutých vzorků

vzorek	suchá hm.	mokrá hm.	osušená hm.	teplota H ₂ O	hustota H ₂ O	teor. hustota	relativní hustota	otevřené póry	uzavřené póry
	[g]	[g]	[g]	[°C]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[%]	[%]	[%]
1	1,0182	0,7959	1,0184	22,6	0,9977	4,5782	99,74	0,07	0,19
2	1,0546	0,8246	1,0549	22,6	0,9977	4,5782	99,81	0,12	0,08
3	1,5156	1,1856	1,5938	22,6	0,9977	4,560	81,25	19,14	-0,39
4	1,4784	1,1561	1,5560	22,6	0,9977	4,560	80,88	19,39	-0,27
5	1,0609	0,8201	1,0706	23,9	0,9973	4,578	92,26	3,89	3,86
6	1,0086	0,78613	1,0087	23,9	0,9973	4,6435	97,33	0,03	2,64
7	vzorek se roztavil								
8	1,0529	0,823	1,05287	23,6	0,9974	4,578	99,79	0,00	0,21
9	vzorek se roztavil								

K odstranění hnědého zbarvení po slinování ve vakuu v důsledku kyslíkových vakancí bylo použito žíhání vzorků na vzduchu v peci CLASIC HT 1780 C při teplotě 1700 °C po dobu 2 hodin u vzorků č. 1 a 2 slinovaných při 1735 °C. K odstranění kyslíkových vakancí u vzorků slinovaných při dalších teplotách, jmenovitě 1700 a 1750 °C došlo až po HIPování.

Z Tab. 5.7 si můžeme všimnout, že vzorky č. 7 a 9, které byly slinovány ve vakuu při teplotě 1800 °C se v peci roztavil. Společně s nimi byl do pece umístěn i vzorek č. 4 slinovaný na vzduchu, u kterého došlo při dalším slinování ve vakuu při stejných podmínkách jako u předchozích dvou vzorků č. 7 a 9 také k roztavení. K tomuto chování by nemělo dojít, protože T_m pro fázově čistý YAG se pochybuje v rozmezí 1930–1940 °C [53, 54]. Nicméně jak ukázala fázová analýza v kapitole 5.2 naše vzorky nejsou fázově čisté a vždy se v nich vyskytuje nějaká příměs či nečistota, které způsobují snížení teploty tavení. Nečistoty tvoří tuhé roztoky, a ty mají nižší teplotu tavení než základní materiál (YAG). Toto chování je znázorněno na Obr. 5.7 níže. [55]

This area will melt at a higher temperature than the area containing the impurity.
This causes the melting point range to increase.



The impurity disrupts the crystal lattice and causes the intermolecular forces to be weakened, thus causing the melting to be lowered

Obr. 5.7 Popis snížení teploty tavení v důsledku nečistot [55]

Po vyžíhání vzorků slinovaných při 1735 °C bylo sníženo množství kyslíkových vakancí a znovu u nich byla naměřena hustota a pórovitost.

Tab. 5.8 Naměřené hmotnosti, relativní hustota a zastoupení otevřených a uzavřených pórů u vzorků slinutých při 1735 °C ve vakuu a následně vyžíhaných na vzduchu při teplotě 1700 °C

vzorek	suchá hm.	mokrá hm.	osušená hm.	teplota H2O	hustota H2O	teor. hustota	relativní hustota	otevřené póry	uzavřené póry
	[g]	[g]	[g]	[°C]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[%]	[%]	[%]
1	1,0184	0,7961	1,0184	23,9	0,9973	4,5782	99,83	-0,03	0,20
2	1,0548	0,8249	1,0548	23,9	0,9973	4,5782	99,93	0,00	0,07

Po vyžíhání je možné pozorovat malý nárůst v relativní hustotě u vzorků č. 1 a 2 slinovaných při teplotě 1735 °C ve vakuu. Nárůst průměrné relativní hustoty z 99,74 % na 99,88 %.

Tab. 5.9 Hustota vybraných YAG vzorků po případném žíhání a HIP

vzorek	suchá hm.	mokrá hm.	osušená hm.	teplota H2O	hustota H2O	teor. hustota	relativní hustota	otevřené póry	uzavřené póry
	[g]	[g]	[g]	[°C]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[%]	[%]	[%]
6	1,0087	0,78653	1,00893	22,5	0,9977	4,5625	99,18	0,10	1,0087
1	1,0184	0,79607	1,01873	22,5	0,9977	4,5637	99,99	0,13	1,0184
8	1,0529	0,82303	1,05333	22,5	0,9977	4,5623	99,98	0,17	1,0529

Po HIPování vzorků došlo ještě k vyššímu zhutnění u všech třech vybraných vzorků slinovaných při 1700, 1735 a 1750 °C. Hodnoty relativní hustoty HIPovaných vzorků jsou uvedeny v tab. 5.10. Vzorky č 1 a 8 dosáhly téměř teoretické hustoty YAG keramického materiálu.

Tab. 5.10 Finální hustoty vybraných vzorků po HIP

Vzorek	slinování	Relativní hustota [%]
6	YAG – 1700/16h/Va	99,18 ± 0,07
1	YAG – 1735/16h/Va	99,99 ± 0,04
8	YAG – 1750/16h/Va	99,98 ± 0,03

Z vypočtených hodnot relativní hustoty pro vzorky slinuté ve vakuu můžeme pozorovat postupný nárůst relativní hustoty v závislosti na zvyšující se teplotě slinování. Tento nárůst je očekávaný a vychází z teorie slinování. Následně byly vybrány reprezentativní vzorky slinuté ve vakuu při teploty 1700, 1735 a 1750 °C a ty byly HIPovány. Díky HIPování se u třech vybraných vzorků podařilo dosáhnout téměř 100% relativní hustoty YAG keramiky. Největší nárůst v teoretické hustotě můžeme pozorovat u vzorku slinutého na 1700 °C, kde došlo k nárůstu z (97,33 ± 0,12) % relativní hustoty na (99,18 ± 0,07) %. U vzorků slinutých na 1735 °C a 1750 °C byla relativní hustota (99,99 ± 0,04) %, respektive (99,98 ± 0,03) %. Protože je relativní hustota vzorků slinovaných při 1700, 1735 a 1750 nad 99% teoretické hustoty YAG materiálu můžeme říci, že se jedná o velmi hutnou keramiku s minimálním množstvím pórů, což bylo primárním cílem této práce. Porovnáním s vybranými pracemi popsány v literární části této diplomové práce [33, 38, 40] lze říci, že se jedná o téměř srovnatelné hodnoty, i když se lišily metody přípravy keramického prášku, případně byly použity dopanty. Při porovnání s prací [38], kde byla použita stejná metoda přípravy nedopovaných vzorků z keramického prášku, a to jmenovitě SSR bylo u námi připraveného vzorku předslinutím na teplotu 1700 a 1750 °C a následném HIP dosaženo vyšší relativní hustoty.

5.4 Transparentnost HIPovaných vzorků

Na vzorcích slinovaných při teplotách 1700, 1735 a 1750 °C ve vakuu, které byly poté ještě HIPovány byla měřena jejich transparentnost při vlnové délce 623 nm pomocí laseru (popis metody uveden v kapitole 4.2.4). U všech vzorků došlo při dopadu na vzorek k rozptylu laserového záření a na detektor nedopadlo žádné nebo velmi malé nerozlišitelné záření. Toto chování bylo však předpokládáno, protože RTG difrakce prokázala přítomnost nečistot, které způsobují rozptyl laserového záření [37] (viz. kapitola 3.1.6 Optická transmise). Pro získání transparentních vzorků při použití metody SSR pro přípravu keramického prášku se s výhodou používají dopované YAG keramiky [33], jako dopující prvky se používají například prvky Nd, Yb, Er, či Ho. Speciálně Nd jako dopant je hojně využíván při přípravě YAG keramik pro použití v pevnolátkových laserech. Detailnější popis vlivu těchto dopantů na optické vlastnosti YAG keramik je popsán v kapitole 3.3. Příprava transparentní nedopované YAG keramiky není snadná a vyžaduje vysoké čistoty vstupních práškových prekurzorů, vhodnou volbu teploty slinování ve vakuu pro vytvoření mikrostruktury, která je fázově čistá a neporézní. Transparentní nedopované YAG vzorky předložila např. práce [38], jejíž postup přípravy a výsledky jsou uvedeny v kapitole 3.2. Pro přípravu vzorků v experimentální části této diplomové práce nebyly použity žádné dopující prvky, proto nebyla očekávána transparentnost vzorků ani po HIP.

5.5 Translucence HIPovaných vzorků

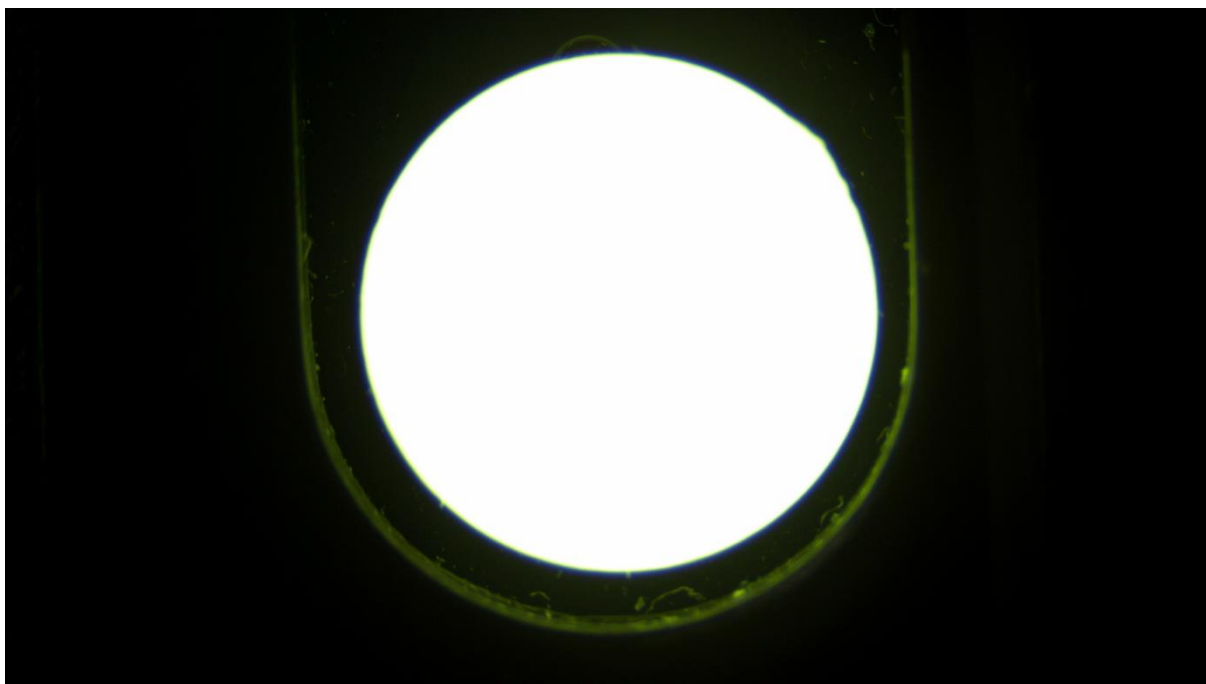
Protože byly leštěné vzorky po HIPování translucenční, byla na nich naměřena intenzita prošlého světelného záření. Měření bylo provedeno pomocí světelné diody na mobilním telefonu Apple iPhone SE 2022. Snímky prošlého záření vzorkem byly nasnímány na digitálním mikroskopu.



Obr. 5.8 Intenzita prošlého záření z osvětlovací diody na vzorku slinovaném při 1700 °C



Obr. 5.9 Intenzita prošlého záření z osvětlovací diody na vzorku slinovaném při 1735 °C

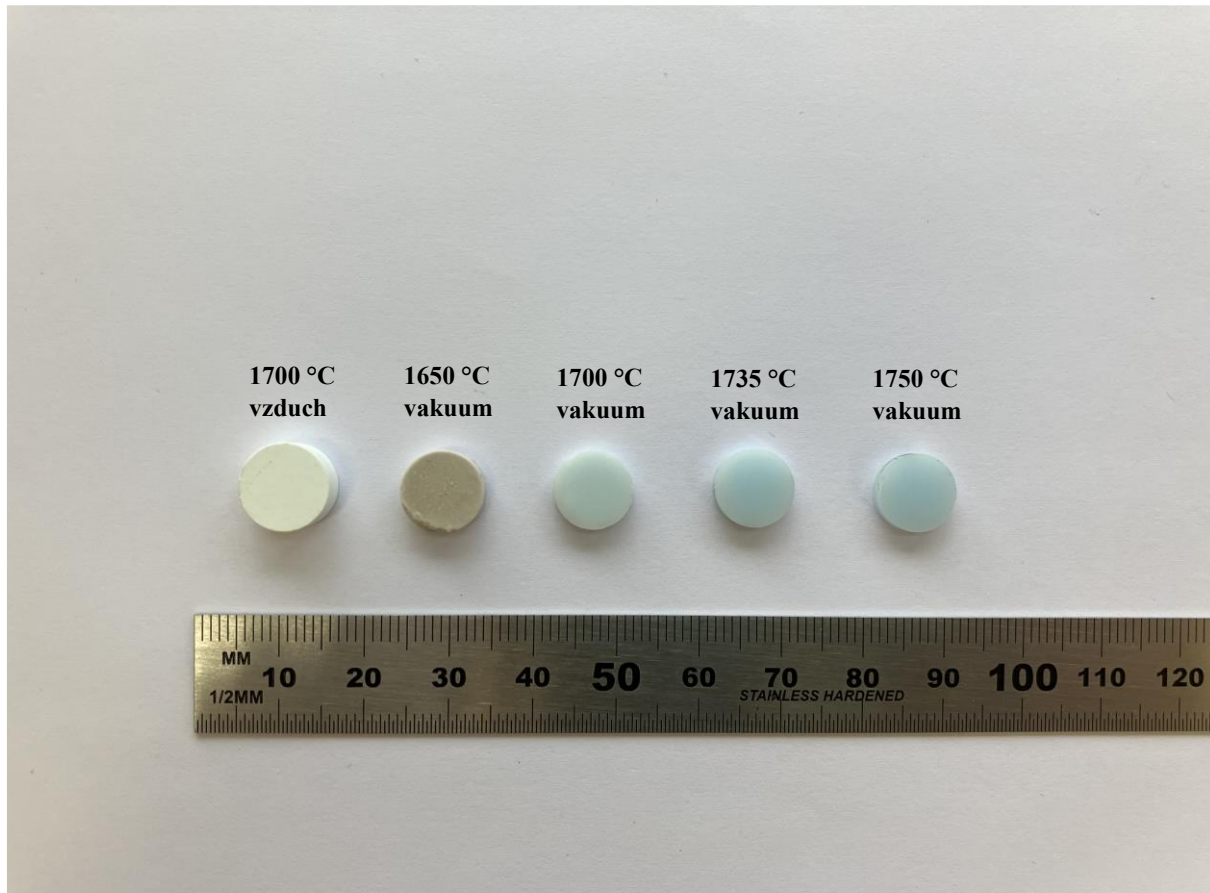


Obr. 5.10 Intenzita prošlého záření z osvětlovací diody na vzorku slinovaném při 1750 °C

Z jednotlivých snímků lze pozorovat, že se zvyšující se teplotou slinování prochází skrze keramický YAG materiál více světelného záření. To znamená, že se propustnost záření skrze materiál zvyšuje. Protože mají vzorky vzestupnou hodnotu relativní hustoty, nachází se v nich méně pórů, na kterých by docházelo k rozptylu nebo odrazu světelného záření.

5.6 Finální pozorování vzorků

U vzorku slinovaného při teplotě 1650 °C ve vakuu lze pozorovat tmavé zbarvení nejspíše způsobené přítomností kyslíkových vakancí (vzorek nebyl po slinování vyžhán na vzduchu). Modré zbarvení, u vzorků žíhaných po slinování a HIP, které přechází do tmavšího odstínu se zvyšující teplotou slinování může být způsobeno již zmíněnými nečistotami (v kapitole 5.2), ať už nežádoucími dopanty nebo přítomností sekundárních fází. Zkoumání těchto hypotéz by mohlo být předmětem dalšího výzkumu, ten však nebyl součástí této diplomové práce. Finální porovnání slinutých vzorků je možné vidět na Obr. 5.11 níže.



Obr. 5.11 Porovnání vzorků slinovaných za různých podmínek, první tři zprava leštěné

6 Závěr

V literární části této diplomové práce byly popsány obecné metody přípravy keramických YAG vzorků a měření vlastností. Byla sepsána rešerše na přípravu nedopovaných a dopovaných YAG keramických vzorků ve vybraných pracích, které zároveň slouží jako porovnání pro vzorky připravené v experimentální části diplomové práce.

V experimentální části diplomové práce byly připraveny vzorky metodou SSR z práškových prekurzorů SUMITO AES – 11C α Al_2O_3 (Sumitomo chemicals, ~ 390 nm, 99,8 %) a Y_2O_3 (Verochem USA, ~ 2 μm , 99,999 %). Vzorky byly uniaxiálně lisovány pro získání dostatečné manipulační pevnosti a následně CIPovány pro získání „green body“. Byly studovány různé metody slinování, na vzduchu a ve vakuu při různých teplotách a jejich vliv na výslednou hutnost a pórovitost vzorků. Vzorky slinuté na vzduchu 1700 °C/2h byly z hlediska hutnosti nevyhovující, průměrná relativní hustota takto připravených vzorků byla ($81,06 \pm 0,06$) %, vzorky byly tedy stále ve stádiu otevřené pórovitosti. Vzorky předslinuté ve vakuu při teplotách 1700, 1735 a 1750 °C/16h byly následně slinovány pomocí HIP 1400 °C/4h/200MPa/Ar. Tyto vzorky dosáhly relativní hustoty >99 %, jedná se tedy o velmi hutné polykrystalické YAG keramické vzorky, tím byl splněn primární cíl experimentální části této diplomové práce. Dále bylo zkoumáno fázové složení vzorků, které prokázalo určité procento nečistot či sekundárních fází. V důsledku těchto nečistot nebyly vzorky transparentní, s tím bylo však počítáno, protože nebyly přidány žádné dopující prvky zlepšující optické vlastnosti YAG keramik (např. Nd) či dopanty napomáhající snadnějšímu slinutí (např. SiO_2). Vzorky slinované ve vakuu při teplotách 1700, 1735 a 1750 °C vykazovaly po vyleštění určitý stupeň translucence, intenzita prošlého světelného záření, které prošlo skrze YAG vzorek se zvyšovala s teplotou slinování v důsledku menšího podílu pórů v YAG mikrostruktuře, které by způsobovalo lom, či odraz světelného záření.

7 Reference

- [1] YAGI, H., YANAGITANI, T., TAKAICHI, K., UEDA, K.-I., KAMINSKII, A. Characterizations and Laser Performances of Highly Transparent Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ Laser Ceramics, *Optical Materials*, 2007, vol. 29, p. 1258.
- [2] IKESUE, A., AUNG, Y. L. Synthesis and Performance of Advanced Ceramic Lasers, *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, vol. 89, p. 1936.
- [3] LU, J., RAMACHANDRAN, M., XU, J., UEDA, K.-I., YAGI, H., YANAGITANI, T., KAMINSKII, A. Highly efficient 2% Nd:yttrium aluminum garnet ceramic laser, *Applied Physics Letters*, 2001, vol. 77, p. 3707.
- [4] GRESKOVICH, C., CHERNOCH, J. P. Improved polycrystalline ceramic lasers, *Journal of Applied Physics*, 1974, vol. 45, p. 4495.
- [5] DE WIT, G., VAN DIJK, H. J. A. Translucent Y₃Al₅O₁₂ Ceramics, *Mater. Res. Bull.*, 1984, vol. 19, p. 1669.
- [6] IKESUE, A., KINOSHITA, T., KAMATA, K., YOSHIDA, K. Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers, *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, vol. 78, p. 1033.
- [7] WU, Y., LI, J., PAN, Y., GUO, J., JIANG, B., XU, Y., XU, J. Diode-Pumped Yb:YAG Ceramic Laser, *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, vol. 90, p. 3334.
- [8] LI, J.-G., IKEGAMI, T., LEE, J.-H., MORI, T. Low-Temperature Fabrication of Transparent Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Ceramics without Additives, *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, vol. 83, p. 961.
- [9] YU-BAI, P. A. N., JUN, X. U., YU-SONG, W. U., LI, J., JIN-DONG, L. I., BEN-XUE, J., WEI-BIAO, C., XI-QI, F., YAN-PING, Z., LI-PING, H., JING-KUN, G. U. O. Fabrication and Laser Output of Nd:YAG Transparent Ceramic, *Journal of Inorganic Materials*, 2006, vol. 21, p. 1278.
- [10] LU, J., MURAI, T., TAKAICHI, K., UEMATSU, T., MISAWA, K., PRABHU, M., XU, J., UEDA, K., YAGI, H., YANAGITANI, T., KAMINSKII, A. A., KUDRYASHOV, A. 72 W Nd:Y₃Al₅O₁₂ ceramic laser, *Applied Physics Letters*, 2001, vol. 78, p. 3586.
- [11] KAMINSKII, A. A., AKCHURIN, M., ALSHITS, V., UEDA, K.-I., TAKAICHI, K., LU, J.-F., UEMATSU, T., MUSA, M., SHIRIKAWA, A., GABLER, V., EICHLER, H. J., YAGI, H., YANAGITANI, T., BAGAYEV, S., FERNANDEZ, J., BALDA, R. New Data on the Physical Properties of Y₃Al₅O₁₂-Based Nanocrystalline Laser Ceramics, *Crystallography Reports*, 2003, vol. 48, p. 515.
- [12] CARTER, B., *Ceramic materials: science and engineering*; Springer: New York, 2007. ISBN 03-874-6270-8.
- [13] SUNDARESH, S., *A Mesoscopic Approach Towards Modeling of Compaction Process in Powder Metallurgy*, 2014, vol. 1.
- [14] PTÁČEK, L., *Nauka o materiálu II*, CERM: Brno, 2002, ISBN 80-7204-248-3.
- [15] PRAJZLER, V. *Rychlé slinování pokročilých keramických materiálů*, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2015.
- [16] POLLINGER, J. P., KHALFALLA, Y. E., BENYOUNIS, K. Y. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*; Elsevier: 2016.
- [17] YÜZBASI, N. S., GRAULE, T. In *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*; POMEROY, M., Ed.; Elsevier: Oxford, 2021, p. 146.
- [18] VESELÝ, J. *Transparent polycrystalline ceramics at visible and infrared wavelengths*, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2010.
- [19] KANG, S.-J. L. In *Sintering*; KANG, S.-J. L., Ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2005, p. xi.

- [20] RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*; CRC Press, 2017, 875 s., ISBN 9781315274126.
- [21] BOWEN, P., CARRY, C. From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides, *Powder Technology*, 2002, vol. 128, p. 248.
- [22] CALLISTER, W. D. *Fundamentals of materials science and engineering : an integrated approach : international student version; 5th edition.*; John Wiley & Sons: Singapore, 2016, 960 s. ISBN 978-1-119-24925-2.
- [23] KACHLÍK, M. *Processing of electroceramic materials for advanced applications*, University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, 2015.
- [24] RÁČKOVÁ, J. *Optimalizace obrábění keramických polotovarů*, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018.
- [25] KRESA, J. *Studie obrábění keramických materiálů broušením*, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014.
- [26] ČSN EN ISO 623-2:1995 *Speciální technická keramika - Monolitická keramika - Všeobecné a strukturální vlastnosti - Část 2: Stanovení hustoty a pórovitosti. Září 1995.*
- [27] MITCHELL, B. S. Electrical, Magnetic, and Optical Properties of Materials, *An Introduction to Materials Engineering and Science*, 2003, vol., p. 537.
- [28] ČÁPKOVÁ, P. *RTG difrakce v materiálovém výzkumu* Přírodovědecká fakulta Univerzity J.E. Purkyně, Ustí nad Labem, 2011.
- [29] SIMA, F., RISTOSCU, C., DUTA, L., GALLET, O., ANSELME, K., MIHAILESCU, I. N. In *Laser Surface Modification of Biomaterials*; VILAR, R., Ed.; Woodhead Publishing: 2016, p 77.
- [30] WEI, J., YU, S., JI, X., XU, T., KANG, B., DENG, J., YIN, W., YAO, Z. Preparation of a $\Phi 60$ mm Nd:YAG transparent ceramic disk, *Ceramics International*, 2016, vol. 43.
- [31] GOLD, V. *Compendium of chemical terminology : IUPAC recommendations*; Blackwell Scientific: Melbourne, 1987.
- [32] IKESUE, A., KINOSHITA, T., KAMATA, K., YOSHIDA, K. Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers, *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, vol. 78, p. 1033.
- [33] GHILLÁNYOVÁ, K., MICHÁLKOVÁ, M., BAČA, L., GALUSEK, D., SEDLÁČEK, J., ŠAJGALÍK, P. Preparation of translucent YAG ceramics using wet consolidation techniques, *11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society 2009*, 2009, vol. 1, p. 127.
- [34] VAN DE HULST, H. C. *Light scattering by small particles*, John Wiley & Sons, New York, 1957, ISBN: 0-486-64228-3.
- [35] STRUTT, J. W. XV. On the light from the sky, its polarization and colour, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1871, vol. 41, p. 107.
- [36] PÉREZ-ARANTEGUI, J., LARREA, Á., MOLERA, J., PRADELL, T., VENDRELL, M. Some Aspects of the Characterization of Decorations on Ceramic Glazes, *Applied Physics A*, 2004, vol. 79, p. 235.
- [37] ORERA, V. M., MERINO, R. I. Ceramics with Photonic and Optical Applications, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2015, vol. 54, p. 1.
- [38] WEI, J., YIN, W., YU, S., TANG, M., XU, T., KANG, B., HUANG, H. Microwave dielectric properties of pure YAG transparent ceramics, *Materials Letters*, 2016, vol. 173.
- [39] BOULESTEIX, R., MAÎTRE, A., BAUMARD, J. F., RABINOVITCH, Y., REYNAUD, F. Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations between microstructure and optical properties, *Opt. Express*, 2010, vol. 18, p. 14992.
- [40] LEE, S.-H., KUPP, E., STEVENSON, A., ANDERSON, J., MESSING, G., LI, X., DICKEY, E., DUMM, J., SIMONAITIS-CASTILLO, V., QUARLES, G. Hot Isostatic Pressing

of Transparent Nd:YAG Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, vol. 92, p. 1456.

[41] KOCHAWATTANA, S. Sintering and grain growth in SiO₂ doped Nd:YAG, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, vol., p. 1527.

[42] BENNISON, S., HARMER, M. Swelling of Hot-Pressed Al₂O₃, *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, vol. 68, p. 591.

[43] KWON, O.-H., MESSING, G. Gas Diffusion During Containerless Hot Isostatic Pressing of Liquid-Phase Sintered Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, vol. 72, p. 1011.

[44] YANAGITANI, T., YAGI, HIDEKI KONOSHIMA CHEMICAL CO., L., Ed. Japan, 2003.

[45] KOSTIĆ, S., LAZAREVIĆ, Z. Ž., RADOJEVIĆ, V., MILUTINOVIĆ, A., ROMČEVIĆ, M., ROMČEVIĆ, N. Ž., VALČIĆ, A. Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals, *Materials Research Bulletin*, 2015, vol. 63, p. 80.

[46] SULC, J., NEMEC, M., VYHLÍDAL, D., JELÍNKOVÁ, H., NEJEZCHLEB, K., POLÁK, J. *Holmium doping concentration influence on Ho:YAG crystal spectroscopic properties*, 2021.

[47] TANG, F., WANG, W., YUAN, X., ZHU, C., HUANG, J., MA, C., WANG, F., LIN, Y., CAO, Y. Dependence of optical and thermal properties on concentration and temperature for Yb:YAG laser ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 593, p. 123.

[48] ZHOU, T., ZHANG, L., WEI, S., WANG, L., YANG, H., FU, Z., CHEN, H., SELIM, F., ZHANG, Q. MgO assisted densification of highly transparent YAG ceramics and their microstructural evolution, *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, vol. 38.

[49] HUANG, Y., JIANG, D., ZHANG, J., LIN, Q., HUANG, Z. Sintering of Transparent Yttria Ceramics in Oxygen Atmosphere, *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, p. 2964.

[50] MOHAMMADI, F., MIRZAEI, O., TAJALLY, M. The Effects of Sintering Atmosphere on the Fabrication of Transparent Polycrystalline YAG Ceramics, *Advanced Materials Research*, 2019, vol. 1152, p. 53.

[51] COBLE, R. Sintering Alumina: Effect of Atmospheres, *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, vol. 45, p. 123.

[52] JIANG, D., MUKHERJEE, A. K. The influence of oxygen vacancy on the optical transmission of an yttria–magnesia nanocomposite, *Scripta Materialia*, 2011, vol. 64, p. 1095.

[53] TARAFDER, A., MOLLA, A. R., KARMAKAR, B. In *Glass Nanocomposites*; KARMAKAR, B., RADEMANN, K., STEPANOV, A. L., Eds.; William Andrew Publishing: Boston, 2016, p 299.

[54] CASLAVSKY, J. L., VIECHNICKI, D. J. Melting behaviour and metastability of yttrium aluminium garnet (YAG) and YAlO₃ determined by optical differential thermal analysis, *Journal of Materials Science*, 1980, vol. 15, p. 1709.

[55] FORSEY, S. P. *Melting point depression* Dostupné z: https://www.ibchem.com/root_pdf/melting_point_depression.pdf.

8 Seznam zkratek a symbolů

YAG	yttrium aluminium garnet = yttrito-hlinitý granát ($Y_3Al_5O_{12}$)
LCD	liquid-crystal display = displej z tekutých krystalů
IPA	izopropylalkohol
PVA	polyvinylalkohol
CIP	cold isostatic pressing = izostatické lisování za studena
T_m	Temperature of melting = teplota tavení materiálu
HIP	hot isostatic pressing = izostatické lisování za tepla
XRD	X-ray diffraction = rentgenová difrakce
RTG	Röntgen = rentgenové záření
TFT	total forward transmission = celková dopředná propustnost
TR	total reflection = celková odrazivost
RIT	real in-line transmission = skutečná lineární propustnost
SEM	skenovací elektronový mikroskop+
SSR	solid state reaction = reakce v tuhém stavu
TEOS	tetraethoxysilane = tetraethoxysilan

9 Seznam obrázků

Obr. 3.1 Schéma pohybu mlecích částic v kulovém mlýnu

Obr. 3.2 Schéma sušící komory

Obr. 3.3 Rozdělení metod přípravy keramických těles

Obr. 3.4 Schéma metody lisování vzorku pomocí uniaxiálního lisu

Obr. 3.5 Schéma metody CIP

Obr. 3.6 Princip metody gelcasting

Obr. 3.7 Schéma mikrostrukturních změn při slinování

Obr. 3.8 Zhutňovací křivka pro tři hlavní fáze slinování

Obr. 3.9 Schéma tlakové komory se vzorkem pro HIP

Obr. 3.10 Difrakce RTG záření na krystalu

Obr. 3.11 RTG difrakční obrazec pro čistý YAG materiál

Obr. 3.12 Optické měření celkové dopředné propustnosti

Obr. 3.13 Optické měření celkového odrazu

Obr. 3.14 Optické měření skutečné lineární propustnosti

Obr. 3.15 XRD obrazce YAG keramiky pro různé podmínky slinování

Obr. 3.16 SEM snímky YAG transparentní keramiky slinované a) 1600 °C, b) 1650 °C, c) 1700 °C, d) 1750 °C, e) 1750 °C, lom a f) 1800 °C po dobu 8 hodin

Obr. 3.17 Transmisní spektrum v rozsahu vlnové délky 200-1100 nm transparentní YAG keramiky slinované při 1750 °C po dobu 8 hodin

Obr. 3.18 Snímky ze SEM 1% Nd:YAG vzorků, kde vlevo je obsah SiO₂ 0,06 hm.% a vpravo 0,14 hm.%, a) slinováno při teplotě 1600°C, b) při teplotě 1700°C po dobu 2 hodin ve vakuu, poté HIP při 1750°C po dobu 2 hodin tlakem 200 MPa

Obr. 3.19 Vzorky připravené suchým lisováním, ukázka dosažených výsledků před a po HIP

Obr. 3.20 Závislost slinovací teploty na obsahu SiO₂ a následný vliv na velikost zrna pro 1% Nd:YAG, slinováno ve vakuu po dobu 2 h

Obr. 3.21 Propustnost 1% Nd:YAG vzorků dopovaných 0,06 hm. % SiO₂ při různých teplotách slinování a následném HIPování

Obr. 3.22 Vliv růstu velikosti zrna v závislosti na obsahu SiO₂ pro různé podmínky HIP porovnáno také s pouze slinutým vzorek

Obr. 3.23 SEM snímky mikrostruktury 1% Nd:YAG vzorků připravených tape castingem, vzorky byly slinovány po dobu 4 h

Obr. 3.24 Fotografie Nd:YAG vzorků připravených metodou tape casting, HIP při 1675 °C po dobu 8 hodin a tlaku 100 MPa, zatmavené vzorky jsou po HIP a světlé vzorky po následném žíhání

Obr. 3.25 Porovnání transparentnosti při vlnové délce 1064 nm vzorků přípravných tape castingem pro různé obsahy SiO₂ a průběhy HIP

Obr. 3.26 Graf závislosti relativní hustoty na podílu pevných látek v počáteční suspenzi při použití různých prášků

Obr. 3.27 Srovnání velikosti pórů pro různé obsahy pevné látky v počáteční suspenzi

Obr. 3.28 Porovnání hustot vzorků s rozdílným podílem pevné látky v green body stavu a následném slinování při 1650 °C po dobu 1 hodiny

Obr. 3.29 Srovnání vlivu slinovací teploty na výslednou hustotu pro různé prášky a podíly pevné látky v suspenzi

Obr. 3.30 Srovnání mikrostruktur YAG vzorků připravených pomocí tlakové filtrace
a) jemnozrnné Y₂O₃, b) hrubozrnné Y₂O₃

Obr. 3.31 Vlevo mikrostruktura vzorku po HIP, vpravo foto translucentního YAG vzorku

Obr. 4.1 SEM snímek velikosti částic α Al₂O₃ prášku

Obr. 4.2 Objemové rozložení částic získané pomocí laserové difrakce

Obr. 4.3 SEM snímek velikosti částic prášku Verochem Y₂O₃

Obr. 4.4 Objemové rozložení částic získané pomocí laserové difrakce

Obr. 4.5 Uniaxiální lis BSML 21

Obr. 4.6 Izostatický lis za studena model KIP 300 E

Obr. 4.7 Vysokoteplotní pec HT 1780 C

Obr. 4.8 Vodíková pec CLASIC pro slinování ve vakuu

Obr. 4.9 Izostatický lis ABRA SHIRP

Obr. 4.10 Váha Mettler XSE204

Obr. 4.11 Rentgenový práškový difraktometr Rigaku SmartLab 3kW

Obr. 4.12 Brusný/leštící stroj Struers Tegamin 30

Obr. 5.1 Difrakční obrazec vzorku slinutém při 1700 °C ve vakuu

Obr. 5.2 Difrakční obrazec vzorku slinutém při 1735 °C ve vakuu

Obr. 5.3 Difrakční obrazec vzorku slinutém při 1700 °C ve vakuu po HIP

Obr. 5.4 Difrakční obrazec vzorku slinutém při 1735 °C ve vakuu po HIP

Obr. 5.5 Difrakční obrazec vzorku slinutém při 1750 °C ve vakuu po HIP

Obr. 5.6 Vzorky slinované ve vakuu, hnědé zabarvení v důsledku kyslíkových vakancí (vzorky slinované při 1735 °C jsou již přežíhané)

Obr. 5.7 Popis snížení teploty tavení v důsledku nečistot

Obr. 5.8 Intenzita prošlého záření z osvětlovací diody na vzorku slinovaném při 1700 °C

Obr. 5.9 Intenzita prošlého záření z osvětlovací diody na vzorku slinovaném při 1735 °C

Obr. 5.10 Intenzita prošlého záření z osvětlovací diody na vzorku slinovaném při 1750 °C

Obr. 5.11 Porovnání vzorků slinovaných za různých podmínek, první tři zprava leštěné