



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

**STUDIUM SEGREGACE MANGANU V MN
DOPOVANÝCH TRANSPARENTNÍCH
KERAMIKÁCH NA BÁZI OXIDU HLINITÉHO**

STUDY OF MANGANESE SEGREGATION IN MN-DOPED TRANSPARENT ALUMINA
CERAMICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Daniel Drdlík, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Jan Pišťák**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Daniel Drdlík, 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 bakalářské práce:

Studium segregace manganu v Mn dopovaných transparentních keramikách na bázi oxidu hlinitého

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Vlastnosti keramických materiálů mohou být pozitivně ovlivněny dopováním. V případě oxidu hlinitého dopovaného manganem (Mn) byl pozorován nárůst rychlosti zhutnění, tj. byla dosažena vysoká relativní hustota při nižší slinovací teplotě. Zrychlení slinování souvisí s nárůstem vakancí díky Mn²⁺ okupujících kationovou síť. Jelikož má Mn omezenou rozpustnost v matici oxidu hlinitého, jeví se jako velmi žádoucí studium segregace Mn v mikrostruktuře, zejména pak pro ovlivnění optických vlastností připravovaných transparentních keramik (např. fotoluminiscenci).

Cíle bakalářské práce:

Student nejprve z dostupné zahraniční literatury načerpá základní poznatky o nedopovaném a dopovaném oxidu hlinitém (Al₂O₃) a vlivu jednotlivých dopantů na výsledné vlastnosti keramik. Získané informace sumarizuje do přehledné rešerše. V praktické části diplomové práce připraví dopované keramické materiály, kde maticí bude zmíněný oxid hlinitý dopovaný oxidem manganatým (MnO) o různé velikosti částic. Připravené materiály podrobí tepelnému zpracování s cílem popsat rozpouštění MnO v matici a kinetiku segregace manganu na rozhraní Al₂O₃, která bude srovnána s teoretickým modelem.

Seznam doporučené literatury:

DHUBAN, S. B., S. RAMESH, C. Y. TAN, et al. Sintering behaviour and properties of mangesedoped alumina. *Ceramics International* [online]. 2019, 45(6), 7049-7054 [cit. 2021-10-20]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2018.12.207

DRDLIKOVA, K., D. DRDLIK, H. HADRABA, R. KLEMENT and K. MACA. Optical and mechanical properties of mn-doped transparent alumina and their comparison with selected rare earth and transient metal doped aluminas. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2020, 40(14), 4894-4900 [cit. 2021-10-20]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.041

HERNÁNDEZ, T., C. BAUTISTA and P. MARTÍN. Synthesis and thermal evolution of Mn-doped alumina nanoparticles by homogeneous precipitation with urea. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2005, 92(2-3), 366-372 [cit. 2021-10-20]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2005.01.038

MAITI, P., J. GHOSH and A. K. MUKHOPADHYAY. Modelling of nanoindentation behaviour in MgO doped alumina. *Ceramics International* [online]. 2021, 47(7), 9090-9110 [cit. 2021-10-20]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2020.12.033

ZVONAREV, S. V., E. I. FROLOV, K. Y. CHESNOKOV, N. O. SMIRNOV, V. A. PANKOV and V. Y. CHURKIN. Luminescent properties of alumina ceramics doped with manganese and magnesium. *Optical Materials* [online]. 2019, 91, 349-354 [cit. 2021-10-20]. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2019.03.019

Termín odevzdání bakalářské 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

Tato práce se zabývá přípravou Al_2O_3 keramiky dopované manganem, studiem základních fyzikálních a mikrostrukturních vlastností a popisem kinetiky rozpouštění manganu v matici Al_2O_3 . Metodou slip casting byla úspěšně připravena Al_2O_3 keramika a Al_2O_3 keramika dopovaná 1 a 5 at.% Mn_3O_4 s různou velikostí částic dopantu. Připravené keramické materiály byly slinuty na teplotách 1100 a 1150 °C s různou dobou výdrže. U slinutých vzorků byl sledován vývoj hustoty v závislosti na parametrech přípravy a volbě teplotního cyklu. Pozorováním mikrostruktury bylo zjištěno, že i při relativně nízké teplotě dochází k rozpouštění rychlému rozpouštění dopantu v Al_2O_3 matici, přičemž ve vzorcích obsahující 1 at.% Mn_3O_4 byl tento dopant již kompletně rozpuštěn. V případě vzorků s koncentrací 5 at.% Mn_3O_4 byla v matici identifikována spinelová fáze. Navíc bylo zjištěno, že u některých vzorků docházelo k vydrolování nezreagovaných částic dopantu z matrice během keramografického zpracování. Cíl bakalářské práce tedy nemohl být beze zbytku naplněn, tj. kinetika rozpouštění dopantu nemohla být z objektivních důvodů studována.

ABSTRACT

This work deals with the preparation of Al_2O_3 ceramics doped with manganese, the study of basic physical and microstructural properties and the description of the dissolution kinetics of manganese in the Al_2O_3 matrix. Al_2O_3 ceramics and Al_2O_3 ceramics doped with 1 and 5 at.% Mn_3O_4 with different dopant particle sizes were successfully prepared by the slip casting method. The prepared ceramic materials were sintered at temperatures of 1100 and 1150 °C with different dwell times. The density in sintered samples was monitored depending on the preparation parameters and thermal treatment conditions. It was found during the microstructure observation that even at a relatively low temperature, the rapid dissolution of the dopant in the Al_2O_3 matrix occurred, while in the samples containing 1 at.% Mn_3O_4 , this dopant was already completely dissolved. In the case of samples with a concentration of 5 at.% Mn_3O_4 , a spinel phase was identified in the matrix. In addition, some samples were found to have unreacted dopant particles excreted from the matrix during ceramographic processing. Therefore, the goal of the bachelor thesis could not be completely fulfilled, i.e. the kinetics of dopant dissolution could not be studied for objective reasons.

KLÍČOVÁ SLOVA

Keramika; Al_2O_3 ; Mn_3O_4 ; dopování

KEYWORDS

Ceramics; Al_2O_3 ; Mn_3O_4 ; doping

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

PIŠŤÁK, Jan. Studium segregace manganu v Mn dopovaných transparentních keramikách na bázi oxidu hlinitého. Brno, 2022. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Ing. Daniel Drdlík, Ph.D.

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu své bakalářské práce Ing. Danieli Drdlíkovi, PhD. za jeho odborné vedení a pomoci při realizaci experimentů v laboratořích a psaní práce.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato je mým původním dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením mého vedoucího Ing. Daniela Drdlíka Ph.D. a s použitím literatury uvedené v seznamu.

V Brně dne 19.5.2022

.....

Pišťák Jan

Obsah

1	Úvod	1
2	Teoretická část	2
2.1.	<i>Keramické materiály</i>	2
2.1.1.	Vady v keramických materiálech	2
2.1.2.	Vliv hranic zrn na mikrostrukturu keramických materiálů	3
2.2.	<i>Keramika na bázi oxidu hlinitého pro optické aplikace.....</i>	7
2.3.	<i>Dopování keramik</i>	7
2.4.	<i>Typy dopantů v keramikách na bázi oxidu hlinitého.....</i>	8
2.4.1.	Hořčík	8
2.4.2.	Mangan	9
2.4.3.	Titan	9
2.4.4.	Zirkon	9
2.4.5.	Niob	10
3	Cíle práce	11
4	Experimentální část	12
5	Výsledky a diskuse	13
5.1.	<i>Charakterizace vstupních materiálů a jejich úprava</i>	13
5.2.	<i>Hustota</i>	15
5.2.1.	Hustota neslinutých vzorků	15
5.2.2.	Hustota standardů z čistého Al ₂ O ₃	16
5.2.3.	Hustota vzorků dopovaných 1 at% manganu	16
5.2.4.	Hustota vzorků dopovaných 5 at% manganu	17
5.3.	<i>Hodnocení mikrostruktury a pozorování rozpouštění manganu v matrici.....</i>	18
5.3.1.	Al ₂ O ₃	18
5.3.2.	Al ₂ O ₃ s 1 at% manganu	18
5.3.3.	Al ₂ O ₃ s 5 at% manganu	20
6	Závěr	23
7	Seznam použitých zdrojů	24

1 Úvod

Hlavním předpokladem technických keramik je vysoká tvrdost, pevnost, chemická stálost a odolnost. Další významnou vlastností je vysoká teplota tání, která způsobuje žárupevnost a žáruvzdornost většiny keramických materiálů, které pak lze využívat jako materiály například pro vysokoteplotní aplikace do pecí nebo reaktorů. Některé keramiky mají takové chemické složení, které je blízké složení pevných lidských tkání, a tudíž nabízí využití ve zdravotnictví jako kostní implantáty a náhrady. Dalším velkým sektorem, v němž je zastoupení keramik nenahraditelné je výroba pancířů, kde díky jejich nízké hmotnosti a vysoké pevnosti začínají konkurovat klasickým kovovým materiálům. V posledních letech se také rozvinul výzkum polykrystalických transparentních keramik, které by mohly nahradit monokrystalické keramiky, které jsou složité na výrobu a není možné z nich vyrobit složité nebo velké výrobky.

Pro dosažení lepších vlastností keramik nebo získání nových užitečných vlastností se do keramických materiálů přidávají cizí prvky. Tyto prvky se pak nazývají dopanty. Dopováním lze ovlivnit proces slinování a tím změnit výslednou mikrostrukturu. K ovlivnění finálních vlastností také může docházet po reakci matrice s dopantem za vzniku sekundární fáze.

Tato práce se zabývá studiem segregací manganu v matrici oxidu hlinitého a jeho vlivu na mikrostrukturu. Vliv manganu na mikrostrukturu je dobře znám, ale kinetika jeho rozpouštění zatím není popsána. Účelem této práce je připravit Al_2O_3 keramiku a Al_2O_3 keramiku dopovanou pomocí Mn_3O_4 o různé velikosti částic a popsat její základní fyzikální vlastnosti. Dalším cílem je studium mikrostruktury a z něj vyplývající určení kinetiky rozpouštění dopantu.

2 Teoretická část

2.1. Keramické materiály

Za keramické materiály se považují anorganické sloučeniny kovových a nekovových prvků nebo různé typy jíly. Keramiky dělíme na dvě základní skupiny podle typu materiálu, ze kterého jsou tvořeny a podle jejich užitných vlastností na tradiční a technickou keramiku [1].

Do tradičních keramik se řadí materiály, kde surovinou potřebnou pro výrobu jsou jíly, které se získávají těžbou. Jejich využití je hlavně v domácnostech (běžné stolní nádoby) a ve stavebnictví (zdící a konstrukční prvky) [1].

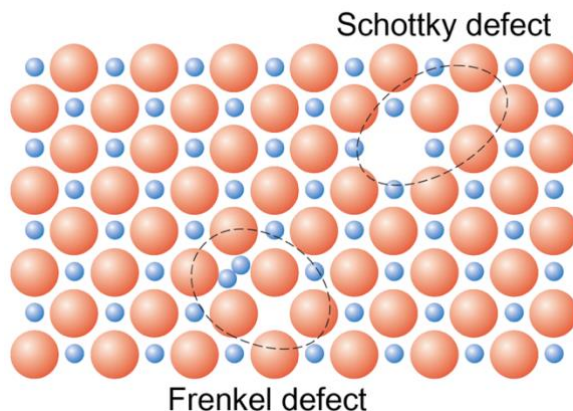
Základním materiálem na výrobu technických keramik jsou syntetické prášky sloučenin kovů a nekovových prvků. Základním předpokladem pro jejich kvalitu a dobrou reprodukovatelnost je vysoká čistota syntetických prášků a řízená mikrostruktura. V tomto typu keramiky převládají vazby iontové nebo kovalentní. Díky kovalentní a iontové vazbě mají tyto materiály vyšší pevnost a tvrdost a jsou schopny odolávat vysokým teplotám nebo nepříznivým prostředím. Na druhou stranu mají minimální plasticitu a jsou křehké. Speciálním případem jsou pak dopované keramiky. Dopováním lze vylepšit nebo dosáhnout nových užitných vlastností standardních materiálů jako je transparentnost, translucenčnost [2–4], elektrická vodivost, luminiscence [5], termoluminiscence [6] atd.

V keramických materiálech tak jako u kovech se vyskytují vady, které způsobují chyby v krystalických mřížkách. Díky těmto vadám může v materiálech probíhat difuze, a také mohou způsobovat zvláštní vlastnosti materiálů [1].

2.1.1. Vady v keramických materiálech

V keramických materiálech se mohou také jako u kovů vyskytovat vady ve formě čárových, bodových, plošných či objemových poruch. Protože keramické materiály mají složitější strukturu obsahující ionty, musí se vyskytovat tak, aby respektovaly elektroneutralitu v materiálu. Je to stav, kdy se v materiálu nachází stejný počet kladných a záporných nábojů [1].

Jedna z častých vad u keramik se nazývá Frenkelova porucha, ukázaná na Obr. 1. Tato porucha nastává, opustí-li iont svou uzlovou polohu a vstoupí do intersticiální



Obr. 1 Schottkyho a Frenkelova porucha.
Materials science and engineering, Callister,
William D, 2003, John Wiley and Sons, Inc.

polohy. Na původním místě vznikne vakance a dojde k distorzi mřížky. Jelikož iont neopustil materiál, z vnějšího pohledu nedošlo ke změně elektroneutality [1].

Dalším typem vady je Shotkyho porucha, viz Obr. 1, která nastane přesunem iontu z materiálu. Aby nedošlo k porušení elektronegativity, musí z materiálu odejít vždy i jeden iont s opačným nábojem [1].

Významným typem vad je také tzv. nestechiometrie. Tato vada je způsobená různými valenčními stavy jednoho prvku keramického materiálu. Různé valenční stavy způsobí vznik více sloučenin s různými stechiometrickými poměry. To se projeví objevením nevykompenzovaného elektrického náboje. Aby byla splněna podmínka elektroneutality, musí se ve struktuře objevit defekty typu vakance. Tyto vady způsobí zrychlení difuze v materiálu [1].

Nečistoty v keramických materiálech lze také považovat za vady struktury keramických materiálů, protože mohou tvořit tuhé roztoky nebo sekundární fáze. Tuhé roztoky mohou vznikat jak substitučního, tak intersticiálního typu. Ionty nečistot budou substituovat ionty se stejným nebo podobným nábojem. Pokud bude mít substituující iont jiný elektrický náboj jako iont původní, musí se elektrický náboj vyrovnat pomocí defektů ve struktuře tak, aby platila podmínka elektroneutality [1].

Vady v keramických materiálech budou ovlivňovat difuzi, která je nutná pro výrobu keramik, protože při slinování je to jediný možný transport hmoty v materiálu [1].

2.1.2. Vliv hranic zrn na mikrostrukturu keramických materiálů

Největší vliv na vlastnosti keramického materiálu má jejich mikrostruktura, která vzniká při jejich výrobě. Nejvýznamnějším faktorem při tvorbě mikrostruktury během slinování je chování hranic zrn, kdy na těchto hranicích dochází k transportu hmoty pomocí difúze. Difúze je jediný možný transport hmoty v keramických materiálech, a proto vady v okolí hranic budou mít vliv na chování hranic. Hranice zrn lze považovat také za vady, proto vlastnosti samotných hranic budou hrát významnou roli při jejich pohybu [1, 7].

Transport hmoty, který probíhá na hranicích zrn, bude významný ve dvou směrech, a to podél těchto hranic a kolmo na ně. Hmota pohybující se kolmo na hranice zrn je podstatná pro ovlivnění růstu zrn. Transport hmoty, který probíhá podél hranic zrn způsobuje zhutnění keramik. Pro dosažení vhodných vlastností keramik je nutné ovlivňovat hrubnutí zrn i zhutnění. Proto při slinování je podstatné znát vlastnosti hranic zrn, které budou ovlivňovat transport hmoty [7].

Pohyblivost hranic zrn je způsobena hnací silou F_b , vyvolanou zakřivením hranic zrn. Tato hnací síla je difúzní proces, při němž se atomy a ionty pohybují ve směru snižování křivosti. Protože hnací síla F_b se bude lišit pro každou hranici a tím se bude lišit i její rychlost byla zavedena mobilita hranic zrn, která je definována jako:

$$M_b = \frac{V_b}{F_b}. \quad (1)$$

Mobilita hranic zrn byla zavedena proto, aby bylo možné snadno rozlišit, kdy změna F_b způsobí jen změnu rychlosti, a kdy nastane změna mechanismu transportu hmoty [7].

Změna mechanismu transportu hmoty nastane, pokud dojde ke změně odporové síly, která působí proti hnací síle. Hnací síla je za rovnovážného stavu rovná odporové síle. Odporová síla je závislá na mnoha faktorech jako je vlastní odpor způsobený

omezením rychlosti difúze, interakcí rozpuštěné látky na hranicích zrn nebo přítomností pórů a precipitátů na hranicích zrn [7].

Vlastní migrace hranic zrn

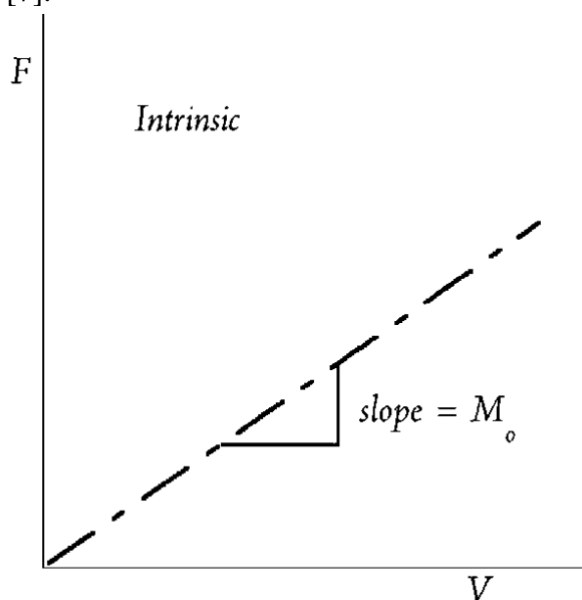
Vlastní pohyblivost hranic nastává vždy, ale projevuje se jen u keramik bez významného množství cizích prvků. Vlastní pohyblivost je způsobena zakřivením hranic zrn, které působí jako hnací síla pro pohyb hranic zrn. Proti této síle bude působit odporová síla. Tato síla vzniká transportem iontů přes hranici a tím dochází ke zpomalování hranice zrna. Za rovnovážného stavu bude hnací síla rovná síle odporové [7].

Pokud bude rychlost hranic zrn omezena jen odporovou silou F_0 a ta se bude rovnat hnací síle F_b lze vlastní mobilitu hranic zrn lze vyjádřit jako:

$$M_0 = \frac{V_b}{F_b} = \frac{f D_b \Omega}{\delta k T}, \quad (2)$$

kde D_b je difuzní koeficient pro pomalejší ionty pohybující se kolmo k hranicím zrn, Ω je celkový objem iontů podělený jejich množstvím, δ je šířka hraničního jádra, k je Bolzanova konstanta, T je teplota a f popisuje vliv hranic zrn a pravděpodobnost jejich přeskočení [7].

Protože rychlost pohybu hranic je přímo úměrná hnací síle působící na hranicích zrn, bude pohyblivost pro všechny hranice v materiálu s jednotnými podmínkami konstantní, viz Obr. 2 [7].



Obr. 2 Závislost vlastní síly na rychlosti hranice zrna.
Grain Boundary Migration in Ceramics, (str. 26), Powers
J, Glaeser A, 1998,

Migrace hranic zrn omezená látkou rozpuštěnou v matici

Pokud je v keramice přítomna nečistota (dopant) a vznikne mezi ní a hranicí zrna interakční potenciál bude docházet k jejímu přitahování nebo odpuzování od hranice zrna. Tím vznikne mezi nimi koncentrační profil, který bude odpovídat chemickému potenciálu rozpuštěné látky. Difúze rozpuštěné látky bude vždy směřovat kolmo na hranici zrna.

Rovnovážný stav nastane, pokud dojde k vyrovnání interakční energie s difuzivitou rozpuštěné látky a hranice se bude pohybovat konstantní rychlostí. Odporová síla způsobená rozpuštěnou látkou F_s , jenž zde působí, je závislá na koncentraci nečistot a také na jejich interakčním potenciálu. Tato odporová síla byla definována podle Chana jako [8]:

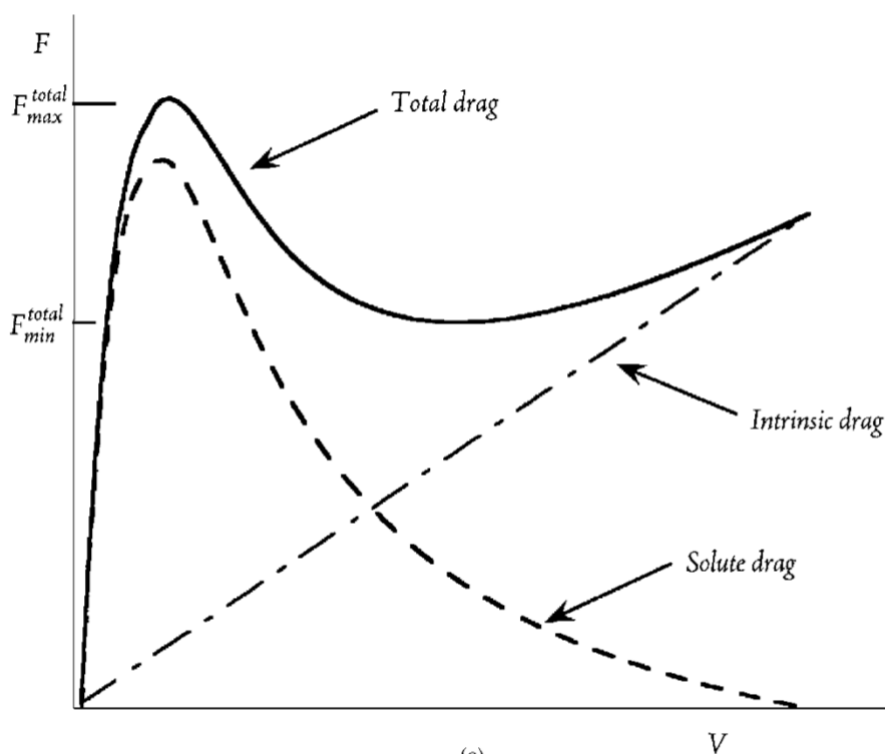
$$F_s = \frac{\alpha C_\infty V_b}{[1+(\beta V_b)^2]}, \quad (3)$$

kde α je odporová síla závislá na rychlosti a koncentraci rozpuštěné látky, C_∞ je objemová koncentrace rozpuštěné látky, β^{-1} je driftová rychlost se kterou rozpuštěná látka difunduje přes okolí hranice zrna. Hodnota β^{-1} dále definuje limitní rychlost, kdy se hranice zrna neoddělí od místní zvýšené koncentrace rozpuštěné látky. Koeficient α je závislý na interakční energii rozpuštěné látky a hranice, dále je také závislý na teplotě při, které se děj odehrává [7].

Při rovnovážném stavu platí $F_b = F_d$, kde F_d bude součet vlastní odporové síly F_0 a odporové síly způsobené rozpuštěnou látkou F_s . Pak platí:

$$F_d = F_b = \frac{V_b}{M_0} + \frac{\alpha C_\infty V_b}{[1+(\beta V_b)^2]}. \quad (4)$$

Pokud bude koeficient α a objemová koncentrace rozpuštěné látky C_∞ nízká nebo βV_b bude výrazně vyšší než jedna, odporová síla rozpuštěné látky bude zanedbatelná a bude na hranici působit jen vlastní odporová síla. Když bude βV_b výrazně menší než jedna,



Obr. 3 Vztah mezi odporovou silou a rychlostí pro pohyb hranic zrn omezený rozpuštěnou látkou. Grain Boundary Migration in Ceramics, (str. 26), Powers J, Glaeser A, 1998,

bude odporová síla F_s výrazněji než vlastní odporová síla a bude ovládat mobilitu hranic a růst zrna viz Obr. 3 [7].

Migrace hranic zrn omezená precipitáty nebo póry

Pokud množství jiného prvku (nečistoty, dopantu) překročí limit rozpustnosti, začne vznikat sekundární fáze. Pokud tato fáze nezpůsobuje smáčení hranic a ani se nemůže rozpouštět v matrici dojde při kontaktu částice této fáze s hranicí zrna k jejímu uchycení na hranici a pohybu s touto hranicí. Tento princip lze aplikovat i na póry [7].

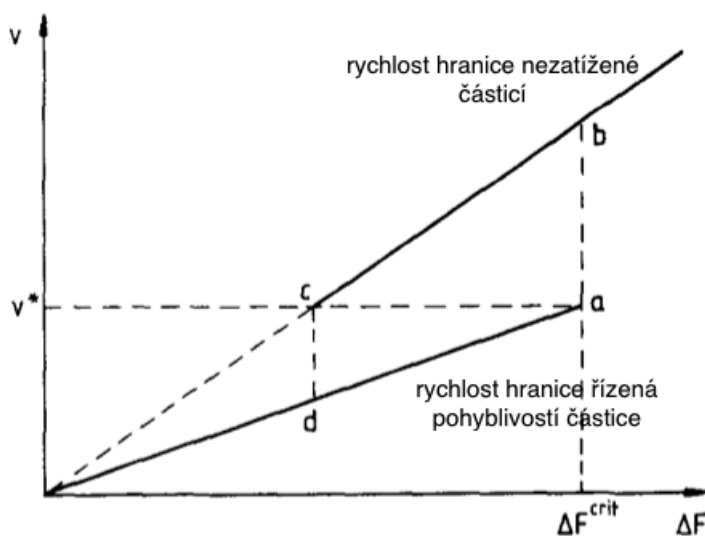
Podobně jako rozpuštěná látka na hranicích zrn vytváří odporovou sílu, částice sekundární fáze vytváří podobnou sílu a tím interagují s hranicemi zrn. Nevýznamnější rozdíl od rozpuštěné látky je v hodnotě pohyblivosti těchto částic, která je výrazně nižší než u částic rozpuštěných v matrici [7].

Částice sekundární fáze se uvažují jako pevné body pro zachycení hranic. Tento jev se nazývá pinning efekt. Navíc bude účinnější s homogenním rozložením částic sekundární fáze a ovlivní ho také velikost těchto částic, kdy se zmenšující se velikostí bude výraznější [9].

Na druhou stranu částice nejsou v pevné látce nepohyblivé, proto nelze uvažovat že jejich rozložení v matrici je stálé. Proto je lepší uvažovat že na vývoj mikrostruktury nebude mít vliv jejich rozložení ale jejich pohyblivost. Mobilita těchto částic bude závislá na difuzi v materiálu. Z toho plyne, že mobilita těchto částic je závislá na teplotě velikosti částic a jejich tvaru [9].

Vliv sekundární fáze na hranice zrna lze rozdělit na dva limitní případy, kdy pohyblivost hranic je řízená jejich vlastní mobilitou. Zachycená částice má sice vliv na mobilitu hranice zrna, ale je zanedbatelná oproti vlastní hnací síle hranice zrna. Druhý případ nastává, pokud pohyblivost částice zachycené na hranici je vyšší než vlastní hnací síla hranice a rychlost pohybu hranice zrna je dána pohyblivostí částice na hranici [7].

Pohyblivost částic sekundární fáze je výrazně závislá na vlastnostech těchto částic jako jsou hustota nebo velikost, kde s rostoucí velikostí klesá mobilita částic sekundární fáze [7].



Obr. 4 Závislost rychlosti hranice na velikosti hnací síly. THEORY OF GRAIN BOUNDARY MOTION IN THE PRESENCE OF MOBILE PARTICLES, (str. 3271), Gottstein G, Shvindlerman L, 1993

Velikost hnací síly určuje, kdy dojde k oddělení sekundární fáze od hranice zrna. Pokud hnací síla překročí kritickou hodnotu, hranice se oddělí od částice a bude se pohybovat rychlostí nezátíženou částicí, viz Obr. 4. Tento děj probíhá i opačným směrem kdy s klesající hnací silou dochází k zachycování částic na hranicích zrn [9].

Jednou z interakčních sil mezi hranicí a částicí se nazývá Zenarova síla. Ta je dána zmenšením plochy hranice zrna protnutím s částicí. Další síly působící mezi hranicemi a částicí mohou být vyvolány koherencí mřížek matrice a částice [9].

2.2. Keramika na bázi oxidu hlinitého pro optické aplikace

Standardní konstrukční keramika jako je oxid hlinitý může být použit pro optické aplikace. Propustnost světla polykrystalického oxidu hlinitého je ovlivněna mnoha faktory jako jsou rozptyl světla na hranicích zrn, pórů a sekundárních fází a kvalité povrchu. Většina vysoce čistých polykrystalických keramik na bázi oxidu hlinitého neobsahuje sekundární fáze, proto se za nejvlivnější faktory považují hranice zrn a póry, které slouží jako zdroje rozptylu světla. Transparentní keramiky jsou charakteristické velmi nízkou porozitou, která se pohybuje do 0,1 %. Pokud je tato hodnota překročena, transparence keramik výrazně klesá [10].

Jeden z principů, jak zlepšit transparentnost polykrystalických keramik je vytvoření velkých zrn, tak aby paprsek měl méně překážek při průchodu keramikou. Tento princip funguje do určité míry, ale většina takových keramik je spíše translucenčních než aby projevovali vysokou transparentnost. Toto je způsobeno tím, že i když se počet hranic zmenší ale i tak jich je v materiálu stále vysoké množství a také se výrazněji projevuje porozita. Později bylo zjištěno, že pokud bude velikost zrna menší než vlnová délka světla, které jím prochází, bude se díky vlnovému charakteru záření světlo chovat jako by tam zrno nebylo a projde bez interakce s hranicí zrna [10, 11].

Hranice zrn se u keramik z oxidu hlinitého považují za významný faktor rozptylu světla, protože rychlost světla se v různých krystalografických rovinách liší. To způsobuje, že pro každý krystalografický směr je index lomu na hranici jiný. To se u polykrystalických keramik projeví změnou směru šíření paprsku při průchodu hranicí zrna, protože tyto zrna budou náhodně orientovaná a tudíž bude tato hodnota pro každou hranici náhodná [10].

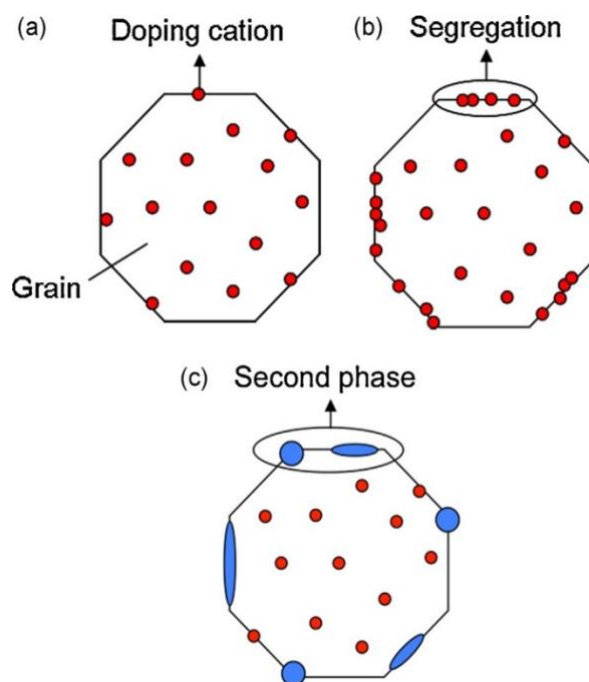
U vysoce hutných jemnozrnných keramik s velikostí zrna pod 1 μm dojde k výraznému zlepšení propustnosti světla v důsledku zmenšení velikosti pórů. Při průchodu paprsku materiálem se omezí střet paprsku s póry, a i jejich vliv na rozptyl světla [10].

2.3. Dopování keramik

Obecně se dopování keramik se provádí za účelem ovlivnění slinovacího procesu, úpravu finální mikrostruktury a získání nových funkčních vlastností. Dopanty se do matrice přidávají v malých množstvích. Obvykle se tato množství dopantů pohybují v desetinách, nejvýše jednotkách, hmotnostních procent. Jako dopující prvky se nejčastěji využívají přechodné kovy a kovy vzácných zemin [1].

Při dopování mohou nastat tři varianty výskytu dopantu v matici podle jeho povahy a množství. Pokud bude množství dopantu nižší, než je hranice jeho objemové rozpustnosti, dojde k jeho rovnoměrnému rozpuštění v zrnech viz Obr. 5 (a). U většiny

dopantů tato situace nenastává, protože jejich objemová rozpustnost v keramické matici je většinou malá, obvykle se pohybuje ve stovkách částic na milion (ppm). Pokud je množství dopantu vyšší, než je jeho hranice objemové rozpustnosti, ale menší než rozpustnost na hranicích zrn, tak nastává jev, který se nazývá segregace na hranicích zrn.



Obr. 5 (a) Úplná rozpustnost v matici, (b) segregace na hranicích zrn, (c) tvorba sekundární fáze. Effect of amount of doping agent on sintering, microstructure and optical properties of Zr- and La-doped alumina sintered by SPS, (*str 2*), Lallemand L, Roussel N, Fantozzi G, Garnier V, Bonnefont G, Douillard T, Durand B, Guillemet-Fritsch S, Chane-Ching J, Garcia-Gutierrez D, Aguilar-Garib J, 2014

Tento jev se vyznačuje seskupením dopantu na hranicích zrn v jednom místě. Obvykle to bývá jednoatomová vrstva viz Obr. 5 (b). Když bude množství dopantu vyšší, než je jeho rozpustnost na hranicích zrn, budou se na hranicích zrn v trojných bodech tvořit sekundární fáze, viz Obr. 5 (c)[12].

2.4. Typy dopantů v keramikách na bázi oxidu hlinitého

2.4.1. Hořčík

Přidání hořčíku zrychlí difuzi po hranicích zrn, ale to je zanedbatelné s efektem snížení pohyblivosti hranic zrn, který řídí růst zrn a zhutnění. Snížení pohyblivosti hranic zrn způsobí, že póry zůstanou zachycené na hranicích zrn a budou se pohybovat s hranicí zrn, aniž by se významně změnila závislost velikosti zrna na hustotě [13].

Pokud bude do Al_2O_3 přidáno velké množství hořčíku (v řádu procent) a takový materiál bude slinut na vysoké teplotě mohou se projevit luminiscentní vlastnosti u keramik [5].

2.4.2. Mangan

Vliv manganu na Al_2O_3 keramiku během slinování je výrazně závislý na jeho množství, kdy do 0,5 hm% přídavku je řídicím mechanismem během slinování objemová difúze. Zvýšení difúzního koeficientu je způsobeno různými valenčními stavy manganu, který substituuje na místo atomů hliníku. S tím souvisí homogenní rozložení manganu, přičemž při této koncentraci nedochází k jeho segregaci na hranicích ani tvorba sekundární fáze. Dále se to projeví na vzniku rychlých difuzních tras způsobujících velmi výrazný růst zrna [14].

Při zvýšení obsahu manganu nad 1 hm.% se v keramice objeví mezikrystalická sekundární fáze ve formě souvislých vrstev i nepravidelných útvarů. Vznik této sekundární fáze způsobí změnu řídicího mechanismu slinování na difúzi po hranicích zrn. Pokud teplota slinování překročí $1550\text{ }^\circ\text{C}$, dojde k extrémnímu růstu zrn a zachycení pórů uvnitř zrn. Tím se zvětší vzdálenost k hranicím zrn, což se projeví na zastavení zhutňování [14].

Ionty manganu v keramice budou způsobovat absorpci světla o vlnových délkách okolo 500 nm. To má za důsledek zhoršení transmise v tomto spektru. Pokud se bude množství manganu zvyšovat povede to ke zhoršení transmise v celém spektru ale pro světlo o vlnové délce okolo 500 nm to bude nevýraznější. Pro zlepšení transmise při stejném množství dopantu je nutné ze struktury odstranit porozitu [15].

Dalším projevem dopování oxidu hlinitého manganem je ovlivnění tvrdosti keramik. Dopování Mn může v konečném důsledku vést k nižší slinovací teplotě a tím i k dřívějšímu slinutí. Takový materiál bude mít vyšší tvrdost. Naopak pokud zvýšíme teplotu slinování nad $1550\text{ }^\circ\text{C}$, projeví se extrémní růst zrna a dojde k zachycení porozity uvnitř těchto zrn, což způsobí pokles tvrdosti [16, 17].

2.4.3. Titan

Vliv přídavku titanu do oxidu hlinitého se liší podle množství dopantu. Rovněž je závislý na velikosti dopujících částic. Menší částice dopantu se rychleji rozpustí v matrici, a to způsobí lepší nasycení matrice. Pokud se titan bude nacházet převážně v matrici a omezí se jeho výskyt na hranicích zrn, způsobí to zmenšení vlivu difuze na hranicích zrn a zvýší se objemová difuze v důsledku titanu rozpuštěného v matrici [18].

Vyšší množství titanu způsobí zrychlení zhutnění a projeví se to také na rychlejším růstu zrna. Pokud titan dosáhne maximálního nasycení v matrici začne se tvořit sekundární fáze. Ta zde bude působit jako inhibitor a zastaví zhutnění [18].

Titan v Al_2O_3 může způsobit výrazný růst zrna způsobený zvýšením mobility hranic. Tento růst může způsobit až vznik anisotropických zrn. Takový efekt může být velmi žádaný, protože materiál tak může získat určité vlastnosti kompozitu. Na druhou stranu zde dochází k zachycení pórů uvnitř zrn, což zhoršuje jejich vlastnosti [19].

2.4.4. Zirkon

Zirkon je v matrici oxidu hlinitého nerozpustný, což způsobuje, že v malých množstvích segreguje na hranicích zrn a pokud přesáhne úroveň rozpustnosti na hranicích zrn, začne tvořit sekundární fázi v trojných bodech. Segregace Zr^{4+} iontů na hranicích způsobí zpomalení difuze na hranicích zrn. Tento jev výrazně sníží mobilitu hranic zrn a tím omezí jejich růst. Sekundární fáze způsobí pinning efekt, což znamená, že hranice zrn se zachytí na částicích sekundární fáze, které jsou posléze téměř nepohyblivé. To způsobí výrazné omezení pohyblivosti hranic.

Přítomnost Zr^{4+} na hranicích zrn se projeví zpožděním zhutnění. Pokud se bude množství Zr^{4+} zvyšovat, bude tento efekt výraznější. To se projeví ve zhoršení zhutnění, nedojde k dokonalému slinutí a v objemu nedojde k odstranění porozity [12].

2.4.5. Niob

Přidání malého množství niobu způsobí výrazný růst zrna během slinování. Další přidání niobu sice bude posilovat efekt růstu zrna, ale jen minimálně. Niob se dále projeví strukturou o vyšší hustotě za teplot nižších než u čisté Al_2O_3 keramiky. S rostoucí teplotou slinování a časem se vliv niobu na růst zrna bude zvyšovat a při překročení teploty 1450 °C dojde k extrémnímu růstu zrn [20].

3 Cíle práce

Student nejprve z dostupné zahraniční literatury načerpá základní poznatky o nedopovaném a dopovaném oxidu hlinitém (Al_2O_3) a vlivu jednotlivých dopantů na výsledné vlastnosti keramik. Získané informace sumarizuje do přehledné rešerše. Cílem praktické části bakalářské práce je připravení dopované keramiky s maticí z oxidu hlinitého dopovanou oxidem manganatým o různé velikosti částic. Připravené keramické materiály budou podrobeny tepelnému zpracování za účelem popsání rozpouštění oxidu manganatého v matici a kinetiku segregace manganu na rozhraní s oxidem hlinitým. Získaná data budou porovnána s teoretickým modelem.

4 Experimentální část

Keramické prášky použité v práci a jejich charakterizace je uvedena v Tabulce 1. Přestože velikost částic dodaných materiálů byla známa od výrobce, bylo provedeno přesné měření pomocí laserové difrakční analýzy na přístroji LA950 (Horiba, Japonsko). Měření probíhalo z roztoku částic ve vodě, přičemž tyto roztoky byly před vlastním měřením mlety na horizontálním mlýnu po dobu 0, 12, 16 a 24 hodin a byla sledována změna velikosti částic s dobou mletí.

Tabulka 1 Sumarizace keramických prášků použitých pro experimentální činnost.

Označení	Výrobce	Chemický vzorec	Velikost částic - dle výrobce [μm]
Oxid hlinitý	Taimei, Japonsko	Al_2O_3	0,15
A	OOCAP, Francie	Mn_3O_4	0,05
B	OOCAP, Francie	Mn_3O_4	1
C	SXChT, Čína	Mn_3O_4	0,5
D	SXChT, Čína	Mn_3O_4	1
E	SXChT, Čína	Mn_3O_4	5

Studované keramické materiály byly připraveny pomocí metody slip casting. Suspenze pro tuto metodu obsahovaly Al_2O_3 prášek, deionizovanou vodu, mlecí tělesa a elektrostatický stabilizátor (Darvan CN, Vanderbilt, Holandsko). Tyto suspenze byly mlety na válcovém mlýnu rychlostí 350 ot./min. V určitých časech po 0, 12, 16 a 24 hodinách byl postupně přidáván prášek Mn_3O_4 jako dopant v množstvích 1 a 5 at.%. Směs keramických prášků byla smíchána tak, aby mohlo být provedeno studium vlivu různé velikosti částic dopantu na jeho rozpouštění v matrici. Přesné složení jednotlivých typů suspenzí jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2 Složení jednotlivých typů suspenzí.

	Al_2O_3	Mn_3O_4	H_2O	Darvan	Mlecí tělíska
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
1 at.% Mn	30	0,225	8,7	0,66	60
5 at.% Mn	30	1,122	10,5	0,69	60

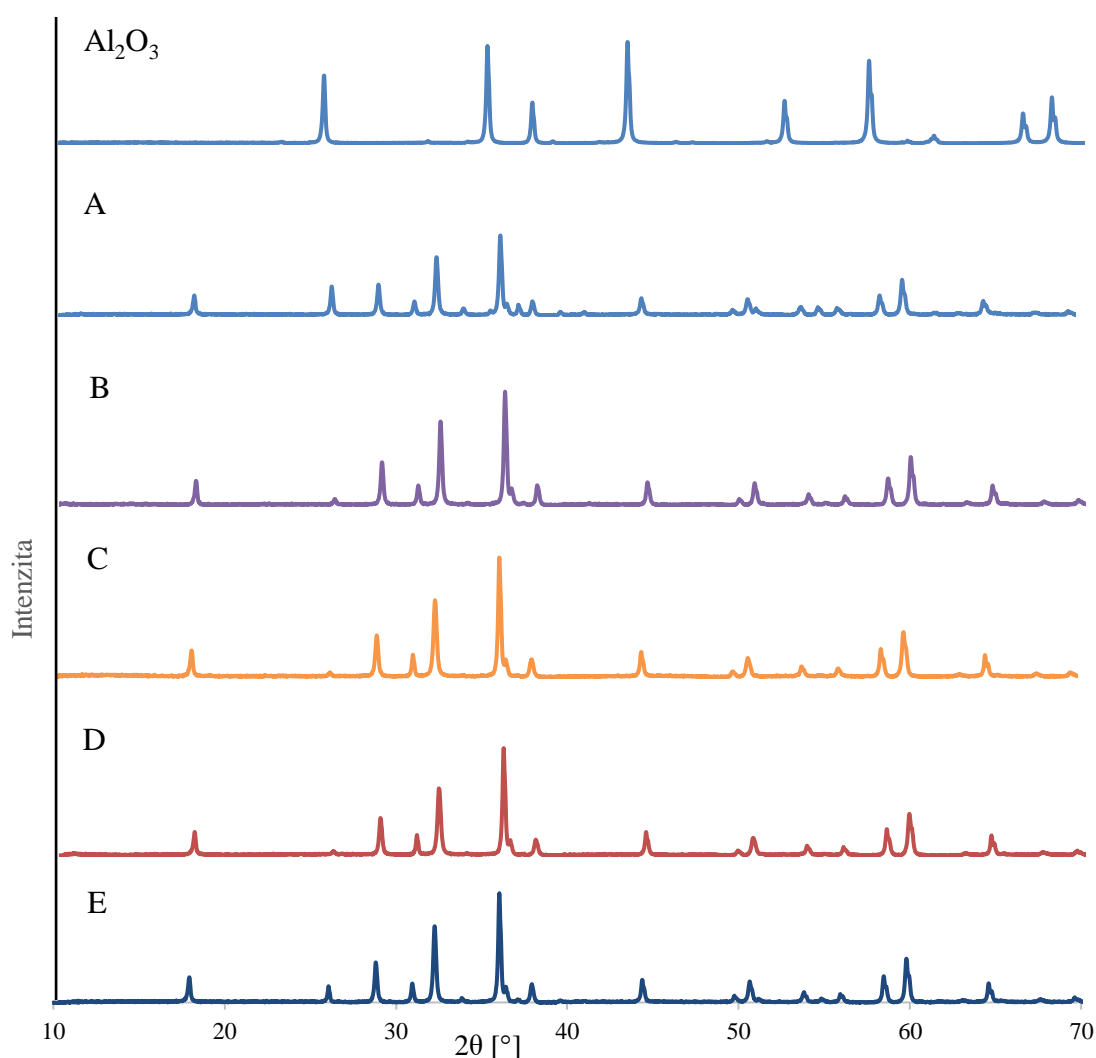
Po procesu mletí byly suspenze vakuovány po dobu 1 minuty z důvodu odstranění vzduchových bublin. Následně byly suspenze odlity do neporézních forem a sušeny volně na vzduchu 24 hodin. Takto byly připraveny disky o přibližné tloušťce 1,5 mm. Vysušené vzorky byly slinuty ve vysokoteplotní peci HT08/17 (Nabertherm, Německo) při teplotě 1100 °C a 1150 °C s výdrží na těchto teplotách 30 minut, 1 hodina a 2 hodiny. Rychlost ohřevu a ochlazování byla 20 °C/min.

Hustota vzorků byla stanovena metodou nasákavosti a Archimedovou metodou. Hodnota relativní hustoty byla určena směšovacími pravidly při znalosti absolutních hustot Al_2O_3 a Mn_3O_4 . Strukturní složení vzorků bylo určeno rentgenovou difrakční analýzou (RTG) na přístroji Rigaku 3 (Rigaku, Japonsko). Vzorky byly keramograficky zpracovány včetně tepelného leptání na teplotě 1050 °C po dobu 5 minut. Vzorky byly dále pozorovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie na přístrojích Lyra 3 (Tescan, Česká republika) a Verios (FEI, Česká republika).

5 Výsledky a diskuse

5.1. Charakterizace vstupních materiálů a jejich úprava

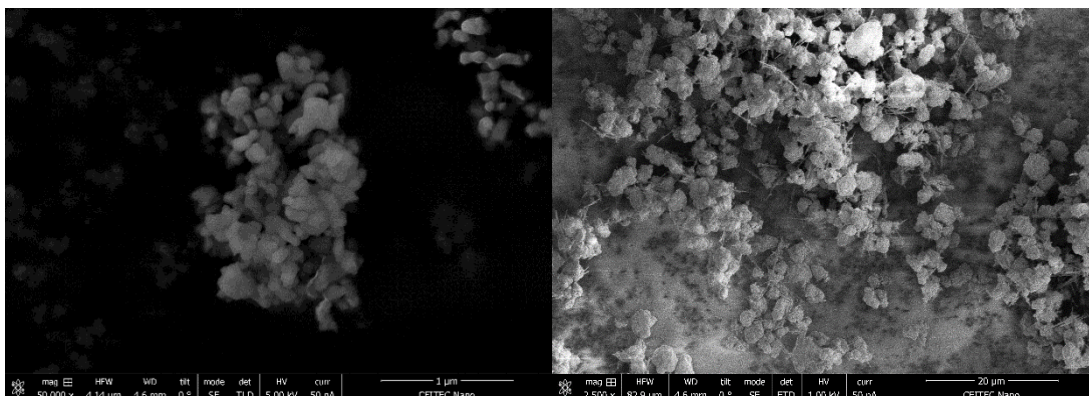
Pro ověření chemického složení byla provedena RTG analýza jednotlivých prášků, která je uvedena na Obr. 6. Z přiložených difraktogramů je patrné, že pozice píků pro záznamy Mn_3O_4 keramiky byly změřeny při stejných úhlech a odpovídají standardu (JCPDS 24-0734). V záznamech nebyla identifikována jiná fáze. Při úhlu $2\theta = 26^\circ$ byl identifikován pík o nízké intenzitě, který pravděpodobně pochází od nečistoty, které ve struktuře zůstaly z výroby. Na Obr. 6 je rovněž difraktogram Al_2O_3 , který je charakteristickým záznamem pro tento typ keramického materiálu (JCPDS 42-1468). V tomto materiálu nebyla rovněž nalezena přítomnost jiné fáze, ani se nevyskytovaly případné nečistoty z výroby.



Obr. 6 RTG analýza fázového složení vstupních keramických prášků.

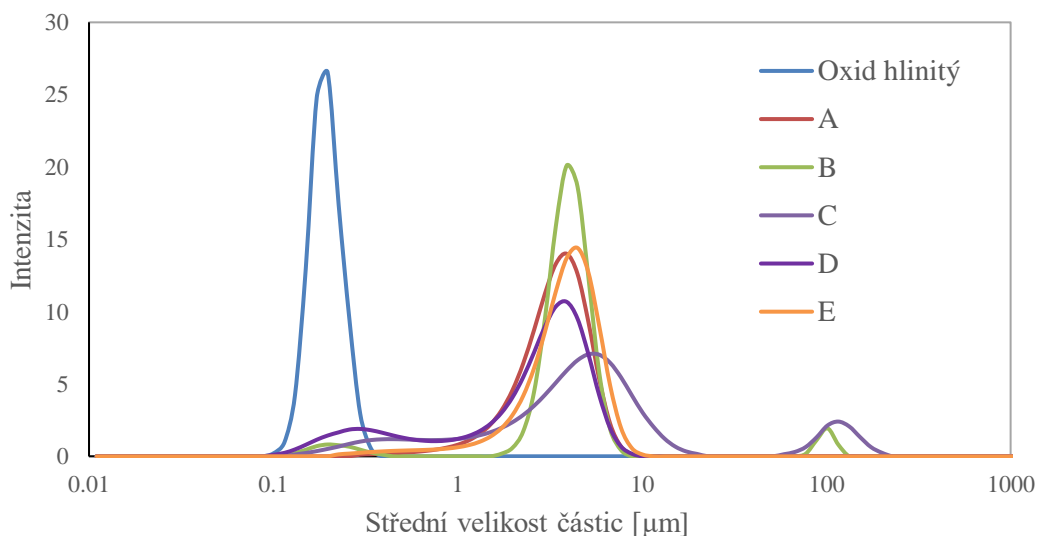
Pomocí elektronové mikroskopie byla studována morfologie částic Al_2O_3 a Mn_3O_4 keramických prášků. Typické mikrofotografie pořízené pomocí SEM jsou ukázány na Obr. 7. Na Obr. 7 vlevo jsou patrné částice Al_2O_3 prášku, které mají spíše oválný charakter o velikosti 100 – 200 nm. Na Obr. 7 vpravo jsou ukázány částice jednoho z Mn_3O_4 prášků, konkrétně s označením B. Je nutno podotknout, že podobné snímky byly

pořízeny pro všechny studované Mn_3O_4 materiály. Je patrné, že se jednalo převážně o aglomeráty částic kulového tvaru o velikosti několika jednotek až desítek mikrometrů. Na základě těchto výsledků bylo přistoupeno k hlubší charakterizaci velikosti částic dodaných materiálů.

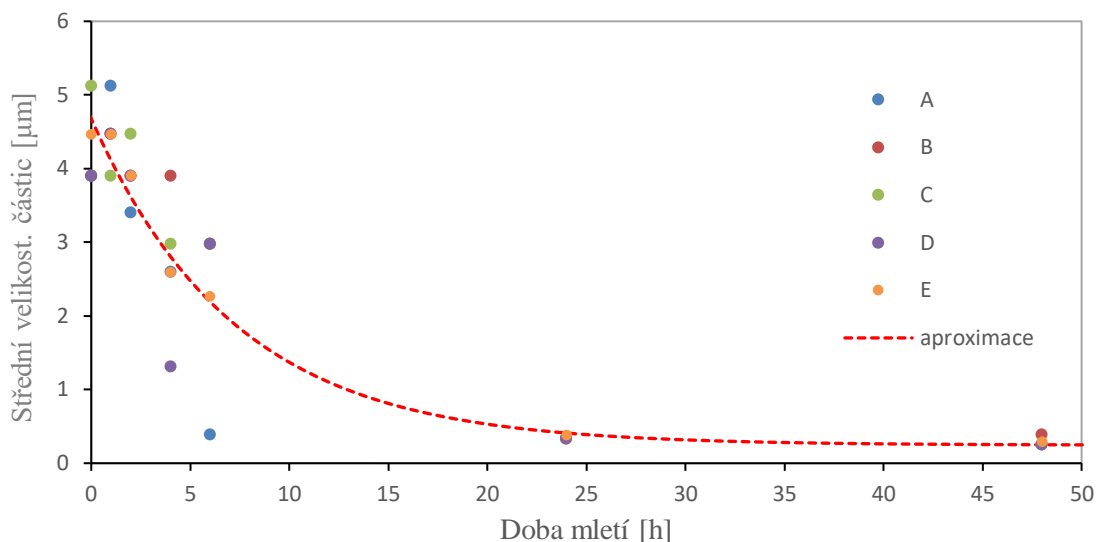


Obr. 7 SEM fotografie morfologie a) Al_2O_3 (vlevo) a b) Mn_3O_4 (prášek B) keramických práškových materiálů (vpravo).

Pomocí laserové difrakce byla změřena střední velikost částic jednotlivých materiálů. Pro porovnání velikostí částic byly vyneseny distribuční křivky pro každý materiál do Obr. 8. Z grafu je vidět, že oxid hlinitý má unimodální distribuci velikosti částic s maximem cca 200 nm. Mn_3O_4 prášek s označením A (viz Tabulka 1), který měl výrobcem deklarovanou velikost částic 50 nm se vyskytoval ve formě aglomerátů se střední velikostí 5 μm. Podobnou unimodální distribuci měl ještě materiál s označením E, který jako jediný z dodaných materiálů splňoval hodnotu velikosti částic uvedenou výrobcem. Ostatní materiály se vykazovaly bimodální nebo dokonce trimodální distribucí velikosti částic, kde byly analýzou identifikovány částice nebo shluky částic převyšující 100 μm. Na základě těchto výsledků bylo upuštěno od původního záměru dopování Al_2O_3 různými Mn_3O_4 prášky o různé velikosti částic od různých výrobců. Místo toho bylo přikročeno k mletí Mn_3O_4 prášků pro získání informace, jak se s dobou mletí efektivně mění velikost jejich částic.



Obr. 8 Distribuční křivky jednotlivých keramických materiálů.



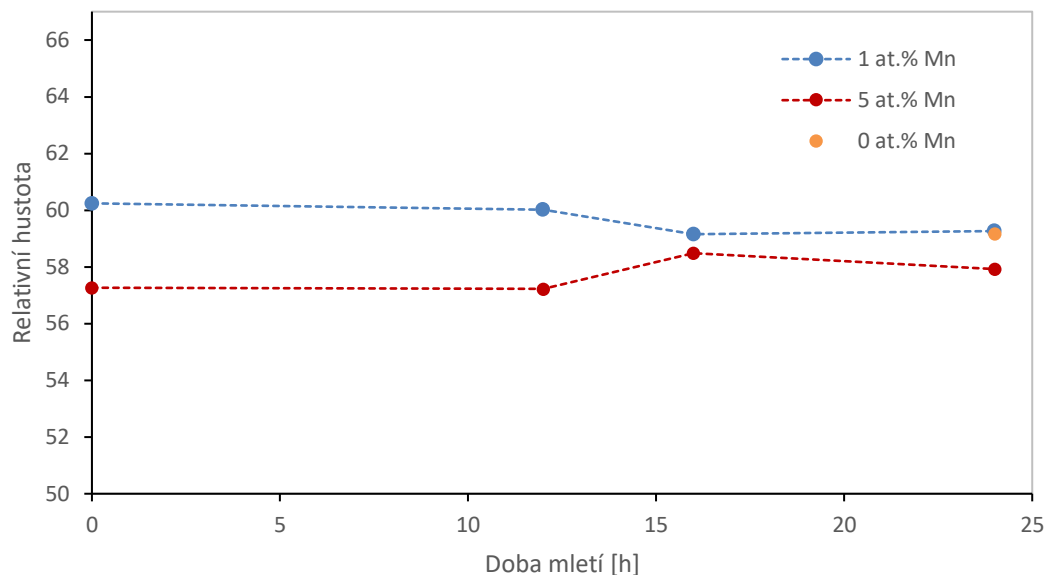
Obr. 9 Závislost velikosti částic Mn_3O_4 na době mletí.

Na Obr. 9 je ukázáno, jak se měnila velikost Mn_3O_4 částic s dobou jejich mletí. Je nutné podotknout, že u většiny prášků se distribuce s dobou mletí stávala unimodální a hodnota střední velikosti částic se snižovala. Veškeré získané hodnoty byly aproximovány a na základě této aproximace byl zvolen Mn_3O_4 pod označením E, jako vhodný kandidát na cílené dopování oxidu hlinitého. Tento materiál měl navíc již od začátku unimodální distribuci, jak bylo uvedeno dříve. Dle aproximace byl také získán údaj o vhodné době mletí sloužící k odhadu správné velikosti částic v odlévaných suspenzích. Jinými slovy, na základě těchto výsledků bylo možné v určité fázi přípravy suspenze pro odlévání přidat Mn_3O_4 prášek do suspenze tak, aby při odlévání měl určitou velikost danou určitou dobou mletí. Tyto odečtené hodnoty jsou uvedeny v kapitole 4.

5.2. Hustota

5.2.1. Hustota neslinutých vzorků

Na Obr. 10 jsou uvedeny hustoty neslinutých vzorků pro obě koncentrace dopantu a standard, které jsou vyneseny v závislosti na době mletí. Hodnoty hustot vzorků dopovaných 1 at.% Mn_3O_4 se pohybovaly od 59,2 do 60,2 %, přičemž vzorky dopované 5 at.% Mn_3O_4 dosahovaly relativních hustot nižších v rozmezí 57,3 až 58,5 %. Z toho lze usoudit, že při vyšším obsahu dopantu v suspenzi docházelo k mírně horšímu uspořádání částic do mikrostruktury při metodě slip casting a následném sušení. Dále je patrné, že mletí mělo na vývoj hustoty minimální vliv, protože hodnoty hustot jsou poměrně stejné, blízké hodnotě čistého Al_2O_3 po 24 hodinách mletí.



Obr. 10 Relativní hustota neslinutých vzorků v závislosti na době mletí.

5.2.2. Hustota Al_2O_3 standardu

Hustota všech standardů je shrnuta v Tabulce 3. U všech slinovacích cyklů byla naměřena hustota okolo 98 %. Vyšší slinovací teplota neměla významný vliv na zlepšení hustoty vzorků. Stejně tak se neprojevila ani závislost hustoty na době výdrže na slinovací teplotě.

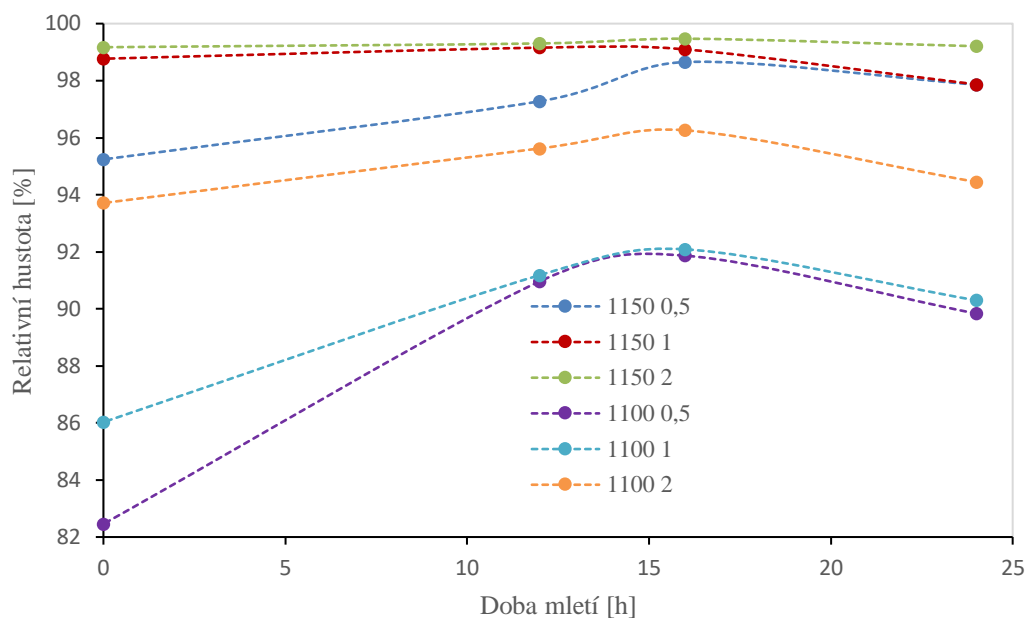
Tabulka 3 Relativní hustota nedopovaných Al_2O_3 keramik pro různé slinovací teploty.

Doba mletí [h]	teplota slinování [°C]	Výdrž [h]	Relativní hustota [%]	Směrodatná odchylka [-]
24	1150	0,5	98,4	0,1
24	1150	1	98,3	0,3
24	1150	2	98,2	0,1
24	1100	0,5	97,9	0,1
24	1100	1	97,7	0
24	1100	2	97,4	0,2

5.2.3. Hustota vzorků dopovaných 1 at.% manganu

U všech slinovacích cyklů se projevila závislost relativní hustoty na době mletí, kdy při 16 hodinách vzorky dosahovaly nejvyšší hodnoty relativní hustoty, viz Obr. 11. Tato změna hustoty s velikostí částic dopantu značí, že velikost částic ovlivňuje rychlost slinování a difúzi v materiálu.

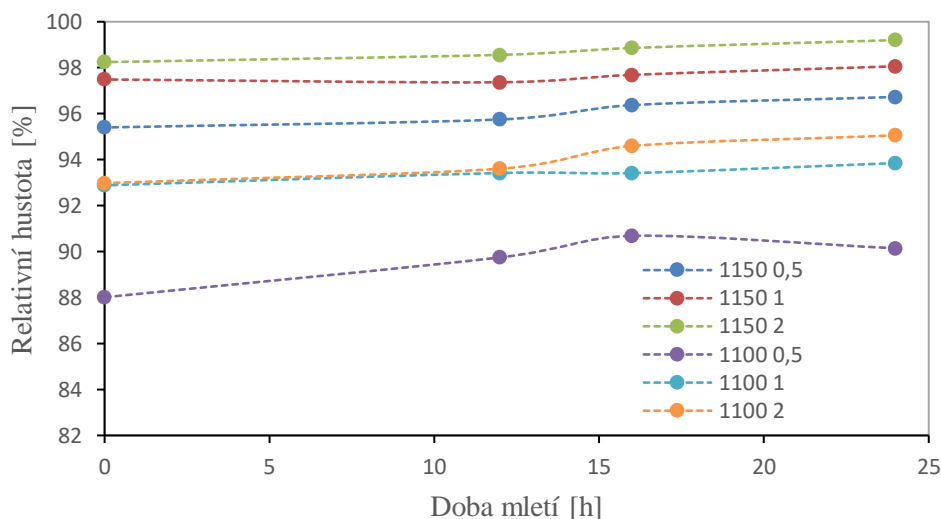
Dále se zde projevila závislost zvyšující se relativní hustoty na teplotě slinování a výdrži na této teplotě, kdy s vyšší teplotou a výdrží rostla relativní hustota keramik. U všech slinovacích cyklů bylo dosaženo vyšší hustoty, než dosáhl Erkalfa a kol [14]. V této práci autoři změřili relativní hustotu 73 % u vzorků s 3 hm.% dopantu MnO_2 slinovaných při teplotě 1250 °C. Takový rozdíl v hustotách je způsoben bivalencí Mn_3O_4 , která způsobuje rychlejší difúzi při nižších teplotách.



Obr. 11 Závislost relativní hustoty na době mletí a slinovacích cyklech pro 1 at.% manganu v matici oxidu hlinitého.

5.2.4. Hustota vzorků dopovaných 5 at.% manganu

U vzorků dopovaných 5 at.% Mn_3O_4 byl zaznamenán stejný trend jako u vzorků dopovaných 1 at.% Mn_3O_4 viz Obr. 12. Rozdílem pak byly absolutní hodnoty relativních hustot, kdy u teplotního cyklu s nižší slinovací teplotou byly změřeny vyšší relativní hustoty v porovnání se vzorky dopovanými 1 at.% Mn_3O_4 slinutých při stejné teplotě. Při vyšší slinovací teplotě již tento charakter rozdílu ve slinování pozorován nebyl.

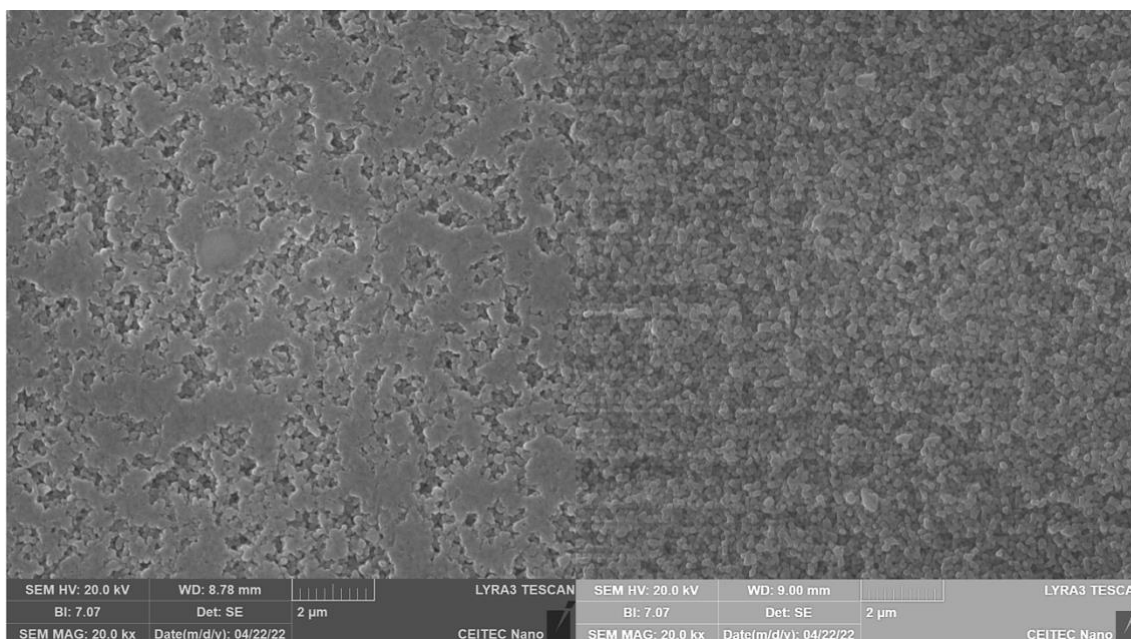


Obr. 12 Závislost relativní hustoty na době mletí a slinovacích cyklech pro 5 at.% manganu v matici oxidu hlinitého.

5.3. Hodnocení mikrostruktury a pozorování rozpouštění manganu v matrici

5.3.1. Al_2O_3

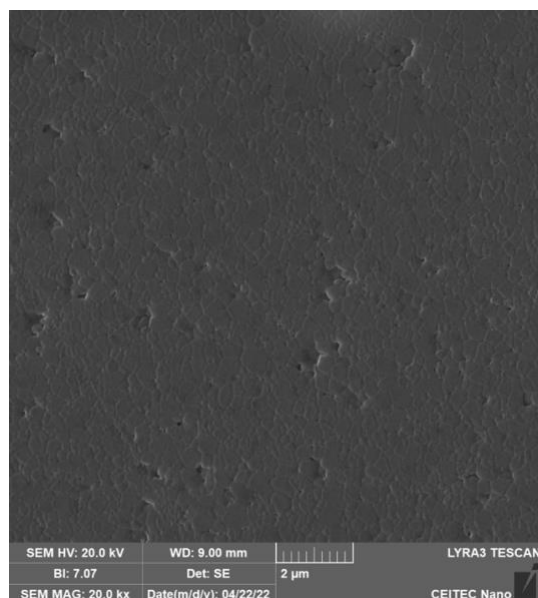
Na Obr. 13 jsou ukázány typické mikrostruktury vzorků čistého Al_2O_3 slinutých na různé teploty s různou dobou výdrže. V obou případech je zřejmé, že mikrostruktura je tvořena vzájemně propojenými zrny. Také je ovšem patrný vysoký stupeň porozity, který byl vzhledem k nastaveným slinovacím podmínkám očekáván. Ke slinutí polykrystalického oxidu hlinitého o této velikosti částic obecně dochází za vyšších teplot [21]. Ukázané SEM mikrofotografie podporují měření hustoty, kde byla změřena relativní hustota 98 %. Existují samozřejmě i možnosti, jak při nižší teplotě dosáhnout plně hutného tělesa, např. při aplikaci tlaku, jak ve své práci ukázal Hariga a kol., kteří připravili pomocí metody SPS (spark plasma sintering) při stejné teplotě a 20-ti minutové výdrži plně slinuté mikrostruktury s velikostí zrna pod $1 \mu\text{m}$ [22]. Další možností, jak dosáhnout plně slinutých keramik při teplotě nižší, než je obvyklá teplota slinování je použití dvoufázového slinování [23].



Obr. 13 SEM mikrofotografie mikrostruktury Al_2O_3 slinutého na 1150 °C s výdrží 30 minut (vlevo) a Al_2O_3 slinutého na 1100 °C s výdrží 2 hodiny (vpravo).

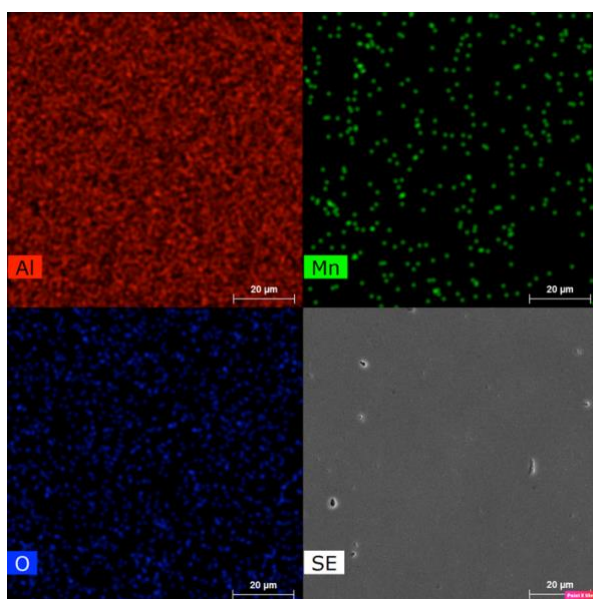
5.3.2. Al_2O_3 s 1 at.% manganu

Na Obr. 14 je ukázána SEM mikrofotografie mikrostruktury Al_2O_3 dopovaného 1 at.% Mn_3O_4 (mletého 24 hodin) a slinutého na 1100 °C s výdrží 2 hodiny. Při porovnání Obr. 13 a Obr. 14 je viditelná změna ve velikosti zrn. Přidání manganu způsobilo vytvoření vakancí ve struktuře, což mělo za důsledek zrychlení difúze. Tím došlo ke zvýšení mobility hranic a lepšímu zhutnění na dané teplotě, jak bylo také popsáno Erkalfou a kol. [14].



Obr. 14 SEM mikrofotografie mikrostruktury Al_2O_3 dopovaného 1 at.% Mn_3O_4 (mletého 24 hodin), slinutého na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží na teplotě 2 hodiny.

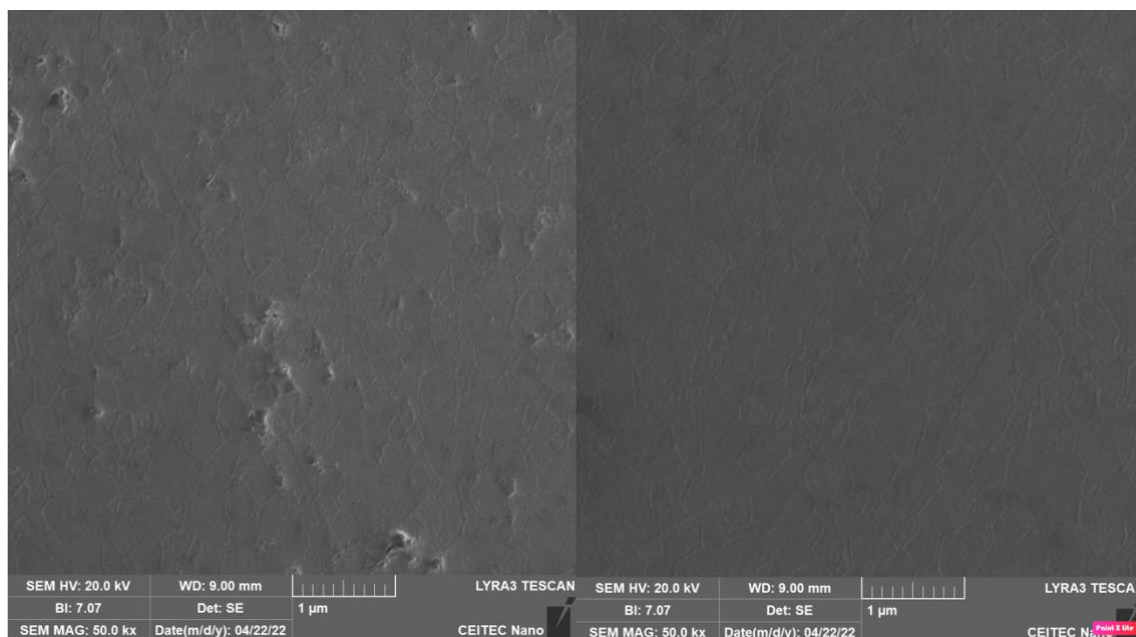
Lze si také povšimnout, že se ve struktuře nevyskytují zrna obohacená o mangan. Tato skutečnost by se díky rozdílným atomovým číslům hliníku a manganu projevila fázovým kontrastem při pozorování pomocí SEM. Lze tedy usuzovat, že dopant byl při této relativně nízké teplotě v této koncentraci plně rozpuštěn v matrici oxidu hlinitého. Pro potvrzení tohoto závěru byla provedena EDX analýza, která je ukázána na Obr. 15. Na Obr. 15 jsou ukázány záznamy EDX analýzy ukazující zastoupení jednotlivých prvků v zobrazované ploše. Je vidět, že se dopant nevyklučuje v matrici v rámci sekundární spinelové fáze, ale je homogenně rozprostřen v objemu vzorku. Toto tvrzení bylo dále potvrzeno Svobodou a kol., který dosáhl úplného rozpuštění manganu v Al_2O_3 , dopované stejným množstvím dopantu a slinuté při $1220\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží po dobu 1 hodiny [24].



Obr. 15 Plošná EDX analýza chemického složení Al_2O_3 s 1 at.% Mn_3O_4 (mletého 24 hodin) slinutého na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží 2 hodiny.

Na Obr. 16 jsou ukázány SEM mikrofotografie mikrostruktury Al_2O_3 dopovaného 1 at.% Mn_3O_4 slinutého na $1150\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží 30 minut a různými dobami mletí. Obr. 16

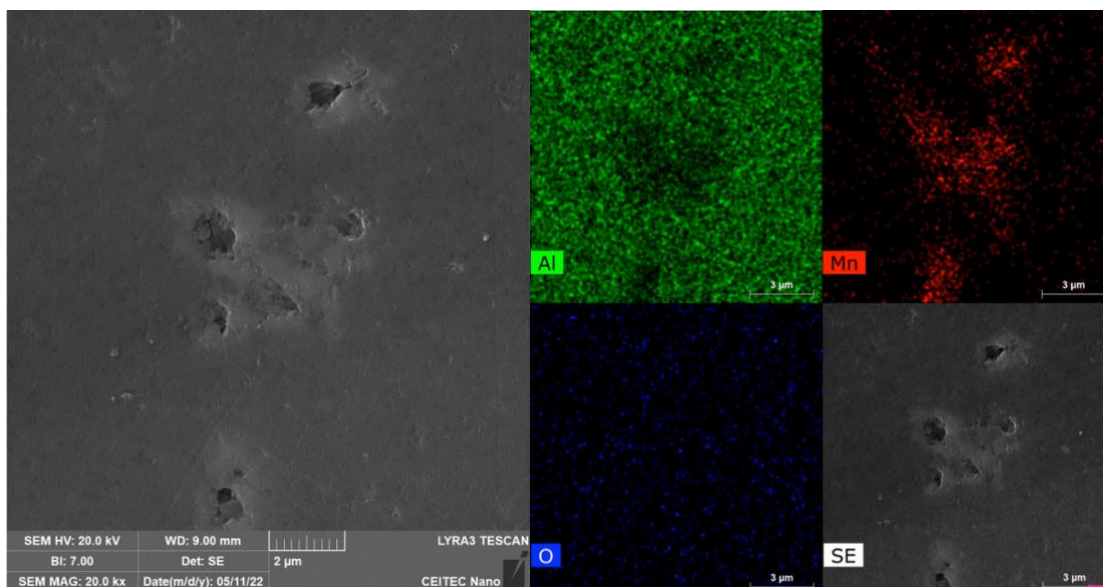
ukazuje, že difúzní procesy rozpouštění Mn_3O_4 jsou vzhledem k nastavené koncentraci dopantu, slinovací teplotě, době výdrže a době mletí velmi rychlé nebo nastávají při podstatně nižší teplotě. Z tohoto důvodu nelze koncentraci 1 at.% Mn_3O_4 dopantu považovat jako vhodnou pro stanovení kinetiky jeho rozpouštění.



Obr. 16 SEM mikrofotografie mikrostruktury Al_2O_3 dopovaného 1 at.% Mn_3O_4 slinutého na $1150\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží 30 minut, doba mletí 0 hodin (vlevo) a doba mletí 24 hodin (vpravo).

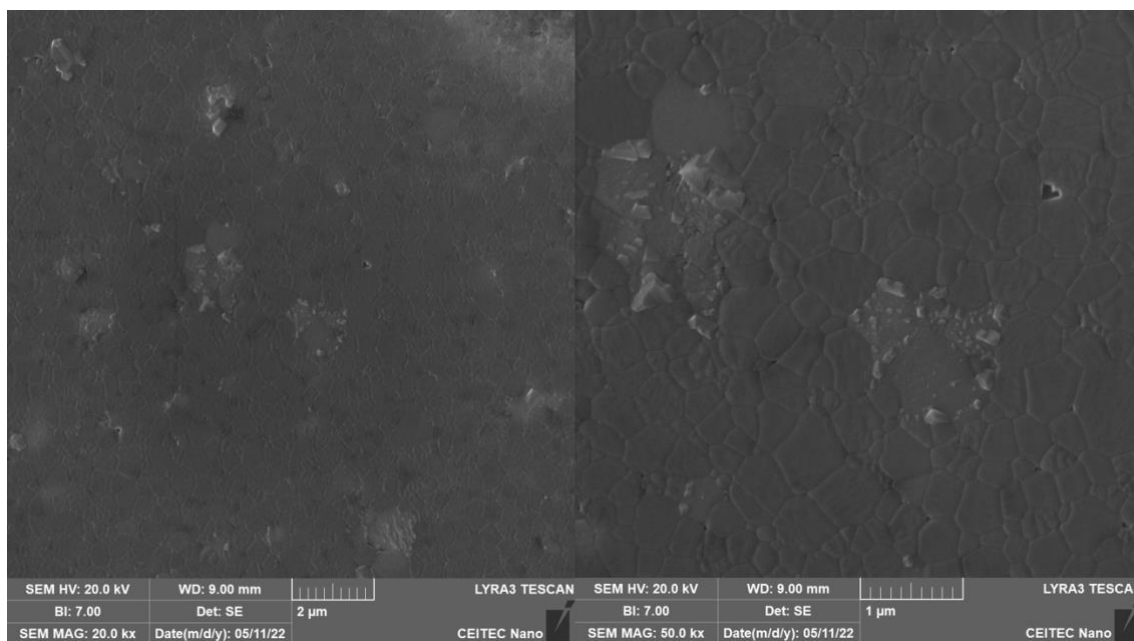
5.3.3. Al_2O_3 s 5 at.% manganu

Na Obr. 17 je zobrazena SEM mikrofotografie mikrostruktury Al_2O_3 dopovaného 5 at.% Mn_3O_4 slinutého na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží na této teplotě 2 hodiny. Vzorek o vyšší koncentraci dopantu připravený z nemleté suspenze měl dle očekávání obsahovat velké částice/aglomeráty dopantu v mikrostruktuře. V ploše výbrusu byly pozorovány otvory zdánlivě připomínající porozitu o velikosti shodné s předpokládanými částicemi Mn_3O_4 . Fázový kontrast naznačil, že se jedná o místa s možným výskytem dopantu. Proto byla provedena plošná EDX analýza ukazující lokálně zvýšenou koncentraci manganu viz Obr. 17. Analýza potvrdila hypotézu, že se jedná o lokace, kde se vyskytovaly částice/aglomeráty Mn_3O_4 , neboť okolí otvorů je tvořeno spinelovou fází. Tyto otvory mohly vzniknout v důsledku rozpuštění dopantu do matrice nebo mnohem pravděpodobněji jeho vydrolením během keramografického zpracování.



Obr. 17 SEM mikrofotografie mikrostruktury Al_2O_3 dopovaného 5 at.% Mn_3O_4 (mletého 0 hodin) slinutého na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží 2 hodiny (vlevo), EDX plošná analýza (vpravo).

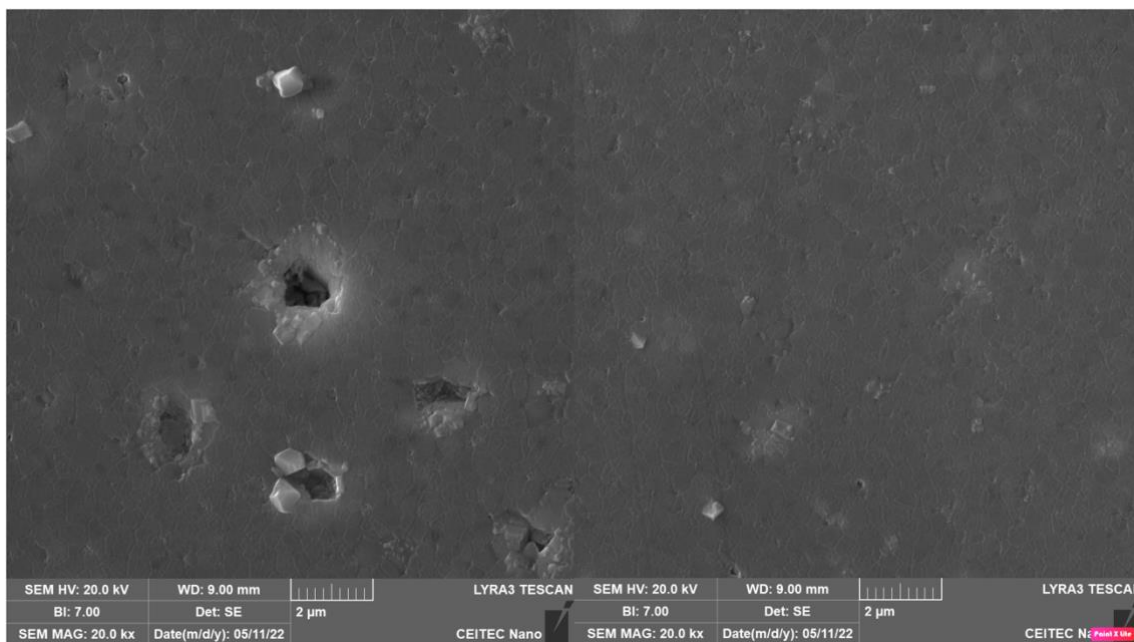
Na Obr. 18 je ukázána mikrostruktura vzorku dopovaného 5 at.% Mn_3O_4 , který byl mlet po 24 hodin před vlastním odlitím a slinut při $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Na obrázku můžeme vidět zreagovaná spinelová zrna. Bylo tedy ukázáno, že i přes relativně nízkou teplotu nelze adekvátně pozorovat a vyhodnotit velikost nezreagovaných částic/aglomerátů Mn_3O_4 .



Obr. 18 SEM mikrofotografie mikrostruktury Al_2O_3 dopovaného 5 at.% Mn_3O_4 (mletého 24 hodin) slinutého na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží 2 hodiny (vlevo), detail spinelového zrna (vpravo).

Naprostě identická situace byla pozorována i u vzorků slinovaných na vyšší teplotu, jak je ukázáno na Obr. 19. Také zde byla pozorována místa neobsahující žádný v matrici keramický materiál s okolím obohaceným na Mn. Dlouhodobě mleté suspenze vedly k přípravě materiálu při dané koncentraci Mn a slinovací teplotě k lokálnímu

výskytu spinelové fáze, s největší pravděpodobností v místech dřívější lokace Mn_3O_4 dopujících částic/aglomerátů.



Obr. 19 SEM mikrofotografie mikrostruktury Al_2O_3 dopovaného 5 at.% Mn_3O_4 slinutého na $1150^\circ C$ s výdrží 30 minut doba mletí Mn_3O_4 0 hodin (vlevo), doba mletí Mn_3O_4 24 hodin (vpravo).

Podobných výsledků dosáhl Svoboda a kol., kde při stejném množství dopantu a slinování na teplotě $1300^\circ C$ po dobu 10 hodin došlo ke vzniku sekundární fáze. Výrazný vliv měla velikost částic, kde Svoboda a kol. použili jako dopant částice o velikosti 50 nm a to se projeвило na homogennějším výskytu spinelů v materiálu [24].

Na základě získaných dat tedy nebylo možné kvalitativně ani kvantitativně popsat kinetiku rozpouštění částic Mn_3O_4 v matrici z oxidu hlinitého a provést její srovnání s teoretickým modelem. Pro tyto účely bude muset být provedeno nové určení slinovacích cyklů a vyvinuta jiná metodika pozorování rozpouštění jednotlivých částic dopantu. Její stanovení pomocí měření nepravidelných spinelových struktur se ukázalo jako málo praktické pro tyto účely.

6 Závěr

V rámci bakalářské práce byly připraveny polykrystalické keramické materiály na bázi nedopovaného oxidu hlinitého a oxidu hlinitého dopovaného 1 nebo 5 at.% Mn_3O_4 . Nejprve byly charakterizovány vstupní materiály pomocí RTG analýzy, přičemž všechny keramické prášky odpovídaly svým fázovým složením Al_2O_3 a Mn_3O_4 . Bylo provedeno studium morfologie a velikosti částic dodaných keramických materiálů a bylo konstatováno, že Mn_3O_4 keramické prášky jsou tvořeny převážně aglomeráty. Toto zjištění vedlo ke změně experimentální strategie zahrnující cílené mletí a selekci pouze jednoho prášku pro účely dopování. U neslinutých těles připravených metodou slip casting byly pozorovány rozdíly v relativní hustotě přisouzené horšímu uspořádání částic do mikrostruktury během odlévání a následném sušení. Mletí mělo na vývoj hustoty neslinutých vzorků minimální vliv. Tento vliv byl pozorován až v případě slinutých vzorků pro obě koncentrace dopantu, kdy docházelo s dobou mletí suspenzí k navýšení relativní hustoty finální keramiky. K růstu relativní hustoty docházelo také s vyšší nastavenou teplotou slinování. Urychlené difúzní procesy byly následně potvrzeny pozorováním mikrostruktury, kde bylo také zjištěno, že koncentrace 1 at.% Mn_3O_4 dopantu je nevhodná pro stanovení kinetiky jeho rozpouštění v matrici, protože pomocí EDX analýzy bylo prokázáno homogenní rozložení atomů Mn v matrici. V případě vzorků s koncentrací 5 at.% Mn_3O_4 byla v matrici identifikována spinelová fáze. U nemletých vzorků pravděpodobně došlo k vydrolení nezreagovaného zbytku Mn_3O_4 dopantu z matrice během keramografického zpracování. U vzorků mletých 24 hodin před odléváním byla spíše identifikována kompletně zreagovaná spinelová fáze ve formě zrn. Cíl bakalářské práce tedy nemohl být beze zbytku naplněn, tj. kinetika rozpouštění dopantu nemohla být z objektivních důvodů studována. Nicméně získané poznatky slouží jako hodnotný zdroj informací pro budoucí experimentální práci zahrnující odlišný design slinovacích cyklů a metodiku určení změny rozpustnosti dopantu.

7 Seznam použitých zdrojů

- [1] CALLISTER, William D. *Materials science and engineering*. 6th ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2003. ISBN 0-471-22471-5.
- [2] ZVONAREV, S. v., E. I. FROLOV, K. Yu CHESNOKOV, N. O. SMIRNOV, V. A. PANKOV and V. Y. CHURKIN. Luminescent properties of alumina ceramics doped with manganese and magnesium. *Optical Materials* [online]. 2019, **91**, 349–354. ISSN 09253467. Available at: doi:10.1016/j.optmat.2019.03.019
- [3] BODIŠOVÁ, K., R. KLEMENT, D. GALUSEK, V. POUCHLÝ, D. DRDLÍK and K. MACA. Luminescent rare-earth-doped transparent alumina ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2016, **36**(12), 2975–2980. ISSN 1873619X. Available at: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.032
- [4] DRDLIK, Daniel, Katarina DRDLIKOVA, Hynek HADRABA and Karel MACA. Optical, mechanical and fractographic response of transparent alumina ceramics on erbium doping. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2017, **37**(14), 4265–4270. ISSN 1873619X. Available at: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.043
- [5] ZVONAREV, S. v., E. I. FROLOV, K. Yu CHESNOKOV, N. O. SMIRNOV, V. A. PANKOV and V. Y. CHURKIN. Luminescent properties of alumina ceramics doped with manganese and magnesium. *Optical Materials* [online]. 2019, **91**, 349–354. ISSN 09253467. Available at: doi:10.1016/j.optmat.2019.03.019
- [6] FERREY, Frederique, P GROSSEAU, B GUILHOT, P IACCONI and M BENABDESSELAM. *Thermoluminescence and sintering of high-purity alumina doped by Zr, Th and Ca* [online]. no date. Available at: www.elsevier.com/locate/serssi
- [7] POWERS, J D and A M GLAESER. *Grain Boundary Migration in Ceramics*. 1998.
- [8] CAHN, John W. The impurity-drag effect in grain boundary motion. *Acta Metallurgica* [online]. 1962, **10**(9), 789–798. ISSN 0001-6160. Available at: doi:https://doi.org/10.1016/0001-6160(62)90092-5
- [9] GOTTSTEIN, G and L S SHVINDLERMAN. *THEORY OF GRAIN BOUNDARY MOTION IN THE PRESENCE OF MOBILE PARTICLES*. 1993.
- [10] APETZ, Rolf and Michel P B VAN BRUGGEN. *Transparent Alumina: A Light-Scattering Model*. no date.
- [11] SPUSTA, Tomáš. *Využití teoretických a exp. přístupů ke slinování pro získání optimální mikrostruktury a vlastností pokročilých keramických materiálů*. B.m.: Vysoké učení technické v Brně. CEITEC VUT. 2020
- [12] LALLEMANT, Lucile, Nicolas ROUSSEL, Gilbert FANTOZZI, Vincent GARNIER, Guillaume BONNEFONT, Thierry DOUILLARD, Bernard DURAND, Sophie GUILLEMET-FRITSCH, Jean Yves CHANE-CHING, Domingo GARCIA-GUTIEREZ and Juan AGUILAR-GARIB. Effect of amount of doping agent on sintering, microstructure and optical properties of Zr- and La-doped alumina sintered by SPS. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2014, **34**(5), 1279–1288. ISSN 09552219. Available at: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.015
- [13] BERRY, K A and M P HARMER. *Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al₂O₃*. 1986.
- [14] ERKALFA, H, Z MSLRH, M DEMIRCI, C TOY and T BAYHA. *The Densification and Microstructural Development of Al₂O₃ with Manganese Oxide Addition*. 1995.

- [15] NAGASHIMA, Masaaki, Koichi MOTOIKE and Motozo HAYAKAWA. *Fabrication and optical characterization of high-density Al₂O₃ doped with slight MnO dopant*. no date.
- [16] DHUBAN, S. B., S. RAMESH, C. Y. TAN, Y. H. WONG, U. JOHNSON ALENGARAM, W. D. TENG, F. TARLOCHAN and U. SUTHARSINI. Sintering behaviour and properties of manganese-doped alumina. *Ceramics International* [online]. 2019, **45**(6), 7049–7054. ISSN 02728842. Available at: doi:10.1016/j.ceramint.2018.12.207
- [17] DRDLIKOVA, Katarina, Daniel DRDLIK, Hynek HADRABA, Robert KLEMENT and Karel MACA. Optical and mechanical properties of mn-doped transparent alumina and their comparison with selected rare earth and transient metal doped aluminas. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2020, **40**(14), 4894–4900. ISSN 1873619X. Available at: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.041
- [18] BAGLEY, Rodney D, Ivan B CUTLER and D LYNN JOHNSON. *Effect of TiO₂ on Initial Sintering of Al₂O₃*. 1520.
- [19] HORN, Debra S and Gary L MESSING. *A Anisotropic grain growth in TiO₂-doped alumina*. 1995.
- [20] HSU, Yung Fu, Sea Fue WANG, Yuh Ruey WANG and Shih Chueh CHEN. Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina. *Ceramics International* [online]. 2008, **34**(5), 1183–1187. ISSN 02728842. Available at: doi:10.1016/j.ceramint.2007.02.010
- [21] FIGIEL, P, M ROZMUS and B SMUK. *Properties of alumina ceramics obtained by conventional and non-conventional methods for sintering ceramics*. 2011.
- [22] KIM, Byung Nam, Keijiro HIRAGA, Koji MORITA, Hidehiro YOSHIDA, Toshiaki MIYAZAKI and Yutaka KAGAWA. Microstructure and optical properties of transparent alumina. *Acta Materialia* [online]. 2009, **57**(5), 1319–1326. ISSN 13596454. Available at: doi:10.1016/j.actamat.2008.11.010
- [23] GALUSEK, Dušan, Katarína GHILLÁNYOVÁ, Jaroslav SEDLÁČEK, Jana KOZÁNKOVÁ and Pavol ŠAJGALÍK. The influence of additives on microstructure of sub-micron alumina ceramics prepared by two-stage sintering. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2012, **32**(9), 1965–1970. ISSN 09552219. Available at: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.038
- [24] SVOBODA, Jiří, Katarína DRDLÍKOVÁ, Daniel DRDLÍK, Ales KROUPA, Jan MICHALICKA and Karel MACA. Doping of alumina ceramics by manganese - thermodynamical and experimental approach. *Processing and Application of Ceramics* [online]. 2022, **16**(1), 13–21. ISSN 1820-6131. Available at: doi:10.2298/PAC2201013S