



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 KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ PRO PIEZOELEKTRICKÉ APLIKACE

FABRICATION OF CERAMIC MATERIALS FOR PIEZOELECTRIC APPLICATIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Karina Karkuszová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka:	Bc. Karina Karkuszová
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.
Akademický rok:	2019/20

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 keramických materiálů pro piezoelektrické aplikace

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce se bude zabývat přípravou bezolovnaté piezokeramiky na bázi titanátů a niobátů, studiem syntézy a zpracování keramických prekurzorů a vlivu procesních parametrů na mikrostrukturu a fázové složení keramiky.

Cíle diplomové práce:

Příprava bezolovnaté piezokeramiky a její charakterizace.

Seznam doporučené literatury:

JAFFE, B., W. R. COOK and H. JAFFE. Piezoelectric Ceramics. Academic Press, London, UK, 1971.

RÖDEL, J., W. JO, K. T. P. SEIFERT, E. M. ANTON, T. GRANZOW and D. DAMJANOVIC. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. Journal of the American Ceramic Society [online]. 2009, 92(6), 1153-1177 [cit. 2018-11-09]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>

PRIYA, Shashank. Lead-Free Piezoelectrics. New York: Springer, 2012. ISBN 9781441995971.

RÖDEL, J., K. G. WEBBER, R. DITTMER, W. JO, M. KIMURA and D. DAMJANOVIC. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. Journal of the European Ceramic Society [online]. 2015, 35(6), 1659-1681 [cit. 2018-11-09]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221914006700>

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá prípravou a spracovaním bezolovnatej piezokeramiky s perovskitovou štruktúrou. Pomocou syntézy v pevnej fáze (SSR) a syntézou v kvapalnej fáze (sol-gel) bol pripravený prášok draselno-sodného niobátu (KNN). Prášky boli tvarované pomocou jednoosého a izostatického lisovania a ďalej sintrované. Na sintrovaných vzorkách bola stanovená hustota, veľkosť zŕn a morfológia štruktúry. Za štandard bol zvolený prášok, pripravený reakciou v pevnej fáze sintrovaný v klasickej peci, na ktorom sa podarilo vďaka optimalizácii sintrovacieho cyklu dosiahnuť maximálnej hustoty 93 %TH. Optimalizácia sintrovania zahrňovala homogenizačný krok pri 950°C, ktorý podporil správny vývoj fázového zloženia a mikroštruktúry, nasledovalo sintrovanie pri 1120°C. Tento prístup bol ďalej využitý pre sintrovanie KNN prášku pripraveného sol-gel metódou. Maximálna dosiahnutá hustota sol-gel KNN prášku pri konvenčnom sintrovaní bola 92 %TH. Pre ďalšie porovnanie boli vzorky KNN SSR a sol-gel sintrované pomocou SPS (plazmové sintrovanie), ktoré zvýšilo ich výslednú hustotu na 97 %TH. Na vybraných vzorkách SSR s čistým fázovým zložením ((K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃) bola odmeraná orientačná hodnota piezoelektrického koeficientu d₃₃ (pC/N), najvyššia sa pohybovala okolo 100 pC/N.

KLÚČOVÉ SLOVÁ:

Draselno-sodný niobát, perovskity, bezolovnatá keramika, piezokeramika, piezoelektrický jav, kinetika rastu zŕn, mikroštruktúra, reakcia v pevnej fáze, sol-gel syntéza

ABSTRACT

The content of this thesis is about preparation and processing of lead-free piezoceramic materials with perovskite structure. Potassium sodium niobate (KNN) powder was prepared by solid state reaction (SSR) and liquid phase reaction (sol-gel reaction). The powders were formed by uniaxial and isostatic pressing and further sintered. The density, grain size and morphology were determined on the sintered samples. The powder, synthesised by SSR and sintered in a conventional furnace, was chosen as a standard. The maximum density achieved on samples after optimization of sintering cycle was 93 %TD. The sintering optimization involved a homogenization step at 950 °C, which promotes the correct development of the phase composition and microstructure, followed by sintering at 1120 °C. The same approach and sintering cycle were used for sintering the samples, prepared by sol-gel synthesis. The maximum density of the samples prepared by sol-gel reaction and sintered in a conventional way, was 92 %TD. For further comparison, both of the synthesised powders were sintered using SPS (spark plasma sintering), which increased their final density up to 97 %TD. The approximate value of the piezoelectric coefficient d_{33} (pC/N) has been measured on selected SSR samples with pure phase composition $((K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3)$. The best measured value of d_{33} was around 100 pC/N.

KEYWORDS:

Potassium-sodium niobate, perovskites, lead-free ceramics, piezoceramics, piezoelectric effect, grain growth kinetics, microstructure, solid state reaction, sol-gel synthesis

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA

KARKUSZOVÁ, K. Příprava keramických materiálů pro piezoelektrické aplikace. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2020. 61 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.

ČESTNÉ PREHLÁSENIE

Týmto prehlasujem, že predkladanú diplomovú prácu som vypracovala samostatne s využitím danej literatúry a podkladov, ktoré sú uvedené v zozname použitej literatúry, na základe konzultácií a pod vedením vedúcej diplomovej práce.

V Brne dňa

.....

(podpis autora)

POĎAKOVANIE

Týmto by som chcela poďakovať vedúcej diplomovej práce doc. Ing. Kláre Částkovej Ph. D, za jej cenné poznatky, rady a pripomienky, ktorými mi bola nápomocná pri tvorbe tejto práce. Ďalej moje poďakovanie patrí celému kolektívu Odboru keramiky na ÚMSI FSI VUT v Brne a CEITECu, za ich asistenciu a obetovaný čas, pri vyhotovovaní experimentov. V neposlednom rade, by som sa chcela poďakovať svojej rodine za neustálu podporu počas všetkých rokov môjho štúdia.

Obsah

1	Úvod	1
2	Cieľ práce	2
3	Teoretická časť	3
3.1	História	3
3.2	Piezoelektrický jav	4
3.3	Piezoelektrické parametre	7
3.3.1	Permitivita ϵ	7
3.3.2	Piezoelektrická nábojová konštanta d	8
3.3.3	Piezoelektrická napäťová konštanta g	8
3.3.4	Curieho teplota T_C	9
3.3.5	Stratový činiteľ $\tan \delta$	9
3.3.6	Elektromechanický coupling faktor k	9
3.3.7	Mechanický faktor kvality Q_m	9
3.4	Piezoelektrické materiály	10
3.4.1	Piezoelektrické polyméry	10
3.4.2	Piezoelektrická keramika	10
3.5	Systém KNN	12
3.6	Perovskitovská štruktúra	15
3.7	Syntézy piezokeramických materiálov	17
3.7.1	Reakcie v pevnej fáze	17
3.7.2	Reakcie v kvapalnej fáze	18
3.8	Tvarovanie piezokeramických materiálov	20
3.8.1	Lisovanie	21
3.8.2	Odlievacie techniky	23
3.8.3	Plastické tvarovanie	24
3.9	Sintrovanie keramických materiálov	24
3.9.1	Aktivačná energia	26
4	Experimentálna časť	28
4.1	Chemikálie	28
4.2	Syntézy	28
4.3	Tvarovanie a sintrovanie	28
4.3.1	Jednoosé lisovanie	28
4.3.2	Izostatické lisovanie	29
4.3.3	Sintrovanie	29
4.3.4	Kinetika rastu zŕn	30

4.4	Analýza práškov a keramik	30
4.4.1	Mikroštruktúra a zloženie	30
4.4.2	Elektrické vlastnosti	31
5	Výsledky a diskusia	33
5.1	Analýza práškov	33
5.2	Analýza mikroštruktúry keramiky	38
5.3	Elektrické vlastnosti keramiky	46
6	Záver	47
7	Literatúra	48

1 Úvod

Piezoelektrické materiály sú také materiály, ktoré sú schopné premieňať mechanickú energiu na elektrickú a naopak. Schopnosť materiálov vytvárať pod záťažou elektrický náboj, bola objavená na konci 19. st. S ďalším vývojom sa postupne prešlo od pôvodných prírodných materiálov k pokročilejším ako je keramika. Piezokeramika sa začala využívať ako materiál s najlepšimi piezoelektrickými vlastnosťami v aplikáciách ako sú napr. senzory, aktuátory, ultrazvukové sonary, elektromechanické motory, atd. V súčasnosti je najčastejšie používaným piezoelektrickým materiálom zirkoničitan titaničitan olovnatý (PZT).

Napriek neprekonateľným piezoelektrickým vlastnostiam, má PZT jednu nevýhodu, a tou je prítomnosť olova. Olovo je toxický prvok pre životné prostredie, ako aj pre ľudský organizmus. Je nebezpečné kvôli schopnosti kumulovať sa v kostiach, červených krvinkách a pečeni, ovplyvňuje látkovú premenu a funkciu nervovej sústavy. Vďaka tomu, že sa v súčasnej dobe kladie čoraz väčší dôraz na nezávadnosť a na dopad na životné prostredie používaných materiálov, bola Európskou úniou v roku 2003 vydaná nová regulácia používania olova a iných ťažkých kovov. Olovo už nie je viac považované za bezpečný materiál a preto od tohto momentu beží nákladný a intenzívny výskum, na nájdenie alternatívy k PZT.

Jednou z možností je aj draselno-sodný niobát (KNN), ktorý je predmetom skúmania v tejto práci. KNN prejavuje dobré piezoelektrické vlastnosti a vhodnou optimalizáciou procesu syntézy a sintrovania by mohol byť vhodným kandidátom pre piezoelektrické aplikácie. Na základe vykonanej rešerše bezolovnatých keramík, bude práca, kvôli náročnosti procesu a obťažnosti experimentu, zameraná len na keramiku na báze KNN. V teoretickej časti je popísaná história, fyzikálny princíp piezoelektrického javu a jeho merané veličiny, zhrnutie piezoelektrických materiálov a postupné kroky spracovania pokročilej keramiky. V experimente sú priamo popísané kroky na prípravu a analýzu vytvorených keramických práškov a posledná kapitola zhrňuje dosiahnuté výsledky, ktoré porovnáva s už publikovanými prácami.

2 Cieľ práce

Cieľom práce je pripraviť keramický materiál na báze KNN pre piezoelektrické aplikácie. Materiál bude pripravený reakciou v pevnej a kvapalnej fáze, s definovanou mikroštruktúrou a fázovým zložením. Pre detailný popis sintrovania bude stanovená kinetika rastu zŕn KNN keramiky.

3 Teoretická časť

3.1 História

Prvé poznatky o piezoelektrickom jave predstavili bratia Pierre a Jacques Curie v roku 1880 (obr. 1), kedy úspešne demonštrovali piezoelektrický jav. Vychádzali pritom zo znalostí pyroelektriny a z podstaty kryštálovej mriežky. Pri svojich experimentoch zistili, že pri stláčaní kryštálov turmalínu (hlinitobórokremičitan železa) sa na ich povrchu objavuje elektrický náboj. Tento efekt však fungoval len v určitých orientáciách kryštálu. Bratia Curieovi pôvodne nepredpokladali reverzibilný priebeh experimentu, preto bol jav nazvaný priamym. O rok neskôr sa matematik Lippmann začal zaoberať opačným javom, ktorý skúmal na teoretickej úrovni. Na základe jeho výsledkov pokračovali bratia Curieovi v sledovaní a popise týchto elektro-elasto-mechanických deformácií. Základnými princípmi, ktorými sa piezoelektrický jav riadil, bola priama úmera medzi tlakom a vzniknutým elektrickým nábojom, závislosť na veľkosti plôch, nie na dĺžke kryštálu a existencia vďaka anizotropii kryštálu. Tento jav nebol potvrdený u amorfných látok. [1; 2; 3]

Aj napriek výhodám, ktoré piezoelektrický jav prinášal, nebol dostatočne využívaný a skúmaný, pretože ho zatienil skôr objavený elektromagnetický jav. Naďalej sa preto skúmal v laboratóriách a do praxe sa dostal až v štyridsiatych rokoch. Začiatkom prvej svetovej vojny sa piezoelektrický jav začal využívať v ultrazvukových sonaroch pre protiponorkovú obranu. Jednalo sa pritom o monokryštály. Až do druhej svetovej vojny sa keramika nejavila ako vhodný materiál na využitie, kvôli rôznej orientácii zŕn, ktoré rozptyľovali piezoelektrický jav do rôznych strán, čo znižovalo výsledné hodnoty vzniknutého prúdu. Zmena nastala až s objavom polarizácie keramiky. Dovtedy používané monokryštály mohli byť nahradené lacnejšími materiálmi, jednoduchšími na výrobu, s rovnakými, ba aj lepšími vlastnosťami. [3; 4]

Medzi prírodné materiály, ktoré vykazujú piezoelektrický charakter patria anizotropné kryštály – so štruktúrou bez strednej symetrie. Do tejto skupiny patrí napríklad kremeň, turmalín, Seignettova soľ, vinán sodno-draselný a iné. [5; 3]

Piezoelektricitu sa objavila aj v biologických tkanivách. V roku 1940 Martin objavil elektrický potenciál vo zväzku vlny uchopenej medzi dvomi mosadznými platňami. Základnou zložkou vlny, vlasov a rohoviny u cicavcov je α -keratín, so spinálnou štruktúrou. Piezoelektricitu tkaniva sa pripisuje kompaktným usporiadaním vysoko organizovaných α -helixov a ich vlastnou polarizáciou. Ďalším tkanivom, kde sa potvrdil piezoelektrický jav je kostné tkanivo. Yasuda a Fukada v roku 1954, pozorovali piezoelektricitu vo varenej kosti, až došli k záveru, že ju nespôsobovali živé organizmy. Ľudská kosť je kompozit zložený z husto naskladaných a zarovnaných kolagénových vlákien a častíc hydroxyapatitu. [6; 7]

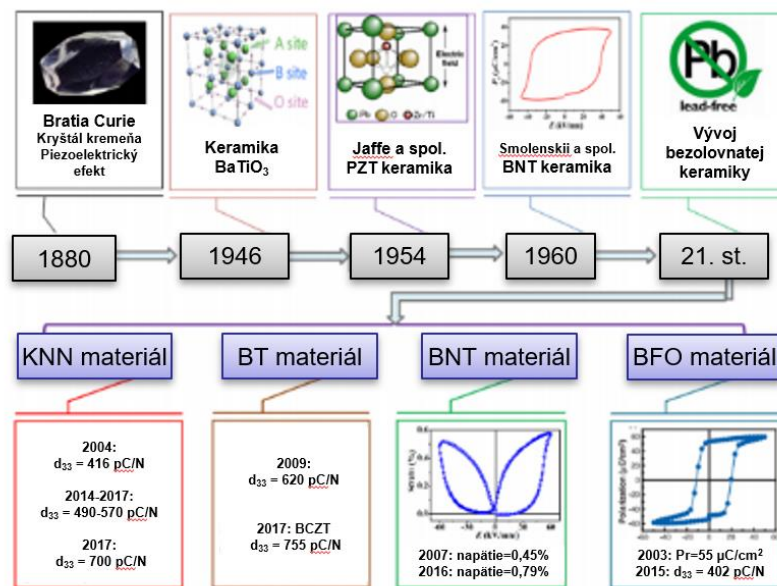
Prvými keramickými materiálmi používanými vďaka ich piezoelektrickým vlastnostiam sa stali titaničitan bárnatý (BaTiO_3) a neskôr titaničitan olovnatý (PbTiO_3). Piezoelektrické vlastnosti olovnatého titaničitanu boli objavené v roku 1952 a postupne bolo chemické zloženie vylepšované, pre dosiahnutie čo najlepších vlastností. Momentálne je najviac využívaná zmes olovnatého titaničitanu a olovnatého zirkoničitanu (PbZrO_3). Takýto zirkoničitan titaničitan olovnatý (PZT) sa vo veľkej miere využíva v elektronických a medicínskych aplikáciách. [6; 8]

Od roku 2003 platia nové regulácie z Európskej únie. Upravujú používanie olova a ťažkých kovov, ktoré majú byť nahradené bezpečnejšími materiálmi. Čisté olovo je toxická látka a aj napriek tomu, že oxidy olova sú menej toxické ako čisté olovo, stále sú škodlivé

k zdraviu človeka a k životnému prostrediu. Kvôli tomu by malo byť ich použitie minimalizované. Po zavedení európskej regulácie na zníženie použitia olova narástol počet výskumov a publikácií zaoberajúcich sa bezolovnatými piezoelektrickými materiálmi. [8; 4]

Ako najlepšia náhrada za olovnatú PZT keramiku sa javí keramika na bázy $(K,Na)NbO_3$ (KNN), $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3-BaTiO_3$ (BNT-BT) alebo $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ (BCZT) [8]. Táto práca sa bližšie zaoberá KNN keramikou, ktorú prvý popísal Saito et al. ako systém s piezoelektrickým koeficientom podobným ako má PZT. [9]

História výskumu KNN keramiky (obr. 1) siaha do roku 1949, kedy Mathias popísal feroelektricitu monokryštálov $KNbO_3$ a $NaNbO_3$. Čoskoro potom Mathias a Remeika merali teplotnú závislosť dielektrických vlastností a následne preukázali feroelektrický fázový prechod týchto systémov. V roku 1959, Egerton a Dillon skúmali rôzne chemické zloženia $KNbO_3$ a $NaNbO_3$ v tuhom stave. Po optimalizácii stechiometrického zloženia (K 0,5 a Na 0,5) sa výskum zamerl na úpravu sintrovacieho cyklu. Jaeger a Egerton v 60-tych rokoch zistili, že lisovanie za horúca zvyšuje hustotu a spolu s ňou sa výrazne zlepšujú elektromagnetické vlastnosti KNN keramiky. Až do roku 2004 sa znížil počet publikácií na tému bezolovnatej KNN keramiky, kým Saito et al. neprišiel s extrémne vysokou hodnotou piezoelektrickej konštanty ($d_{33} = 416 pC/N$). To vedie k hypotéze, že bezolovnatá KNN keramika by mohla byť potenciálnym kandidátom na náhradu PZT keramiky. [1; 9]



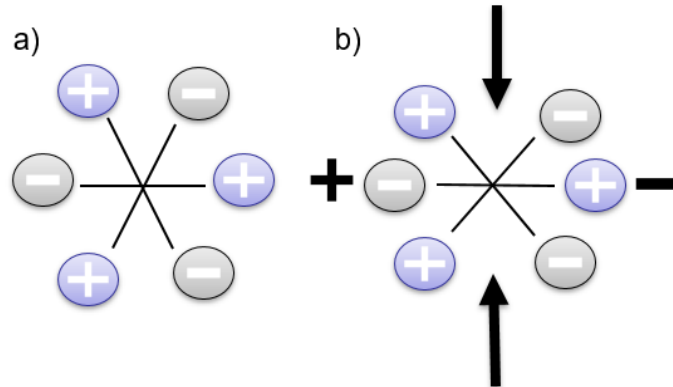
Obrázok 1: História vývoja bezolovnatých piezoelektrických materiálov.

3.2 Piezoelektrický jav

Piezoelektrický jav je unikátna vlastnosť materiálov, ktorá je charakteristická pre kryštalické štruktúry bez strednej symetrie. Názov je odvodený od gréckeho slova *Piésos*, čo znamená tlak. Piezoelektrický jav zahŕňa priamy efekt, kedy sa po mechanickom zaťažovaní materiál polarizuje. Opačným javom k tomuto, je aplikácia elektrického prúdu do materiálu a jeho následná deformácia. Pomocou piezoelektrického javu popisujeme vzťahy medzi mechanickými premennými (napätie a deformácia) a elektrickými premennými (elektrické pole, dielektrický posun). [7; 10]

Podstatou piezoelektrického javu je rozdelenie strednej symetrie štruktúry vplyvom mechanickej záťaže. Výsledkom rozdelenia sú dva samostatné stredy patriace kladnému

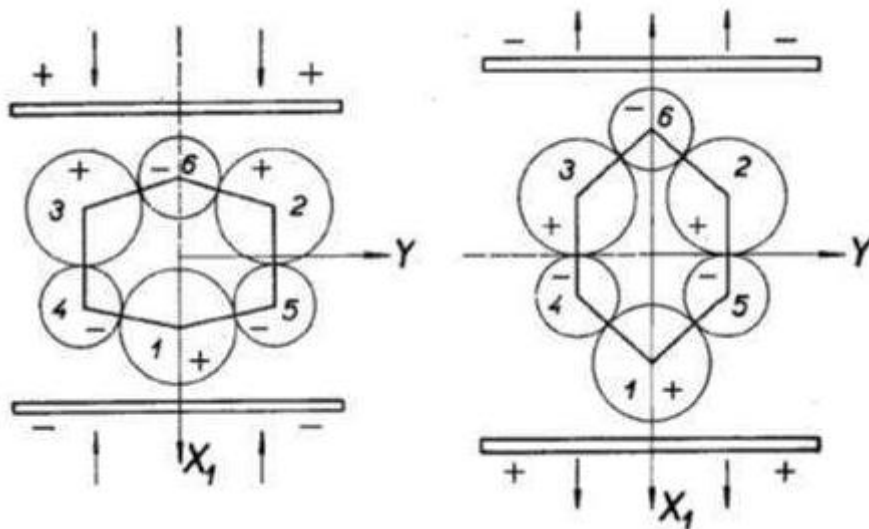
a zápornému náboju – vzniká dipól. To znamená, že sa atómy presúvajú po zaťažení v určitom smere zo svojich pôvodných pozícií do nových a mriežka sa pri tom deformuje. Tento jav je graficky znázornený na obr. 2. Pre dosiahnutie piezoelektrického efektu je materiál zaťažovaný v jednom smere jeho hlavných ôs. Smer je daný látke už pri vzniku, kryštalizáciou alebo polarizáciou keramiky. [3; 7; 10]



Obrázok 2: Molekulárny model vysvetľujúci piezoelektrický jav, a) molekula bez záťaže, b) molekula deformovaná vonkajšou silou [10]

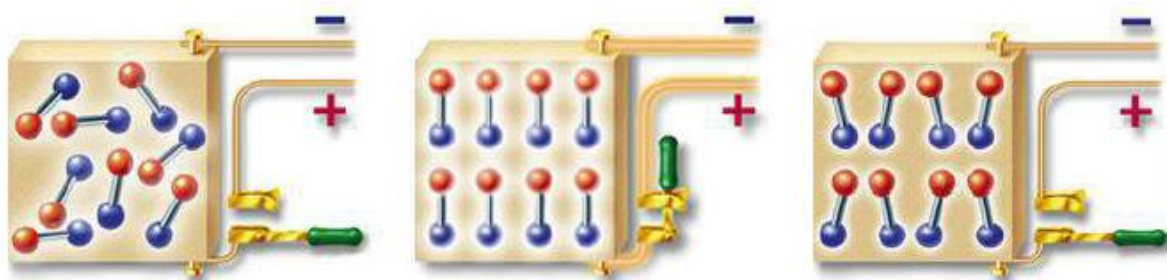
Pri priamom piezoelektrickom jave je veľkosť vzniknutého náboja úmerná veľkosti zaťažovania a následnej deformácie. Ako je vidieť na obr. 3, voľbou osy zaťažovania ovplyvňujeme aj veľkosť vzniknutého náboja. V prípade stlačenia telesa je polarita vzniknutého napätia rovnaká ako u polarizačného napätia. V opačnom prípade, pri stláčaní telesa je polarita opačná voči polarizačnému napätiu. [2; 5; 11]

U nepriameho javu je posun atómov zo základných pozícií spôsobený vplyvom pripojeného napätia. Vzniká väčšia deformácia kryštálu, (tzv. elektrostrikticia) ako pri priamom piezoelektrickom jave. Polarizovanie materiálu, ktoré vzniklo, sa zachováva aj po odpojení elektród. Elektrostrikticia sa vyskytuje u všetkých kryštálov, pritom ale nemusia byť schopné priameho piezoelektrického javu. Ten je podmienený prítomnosťou špecifickej mriežky kryštálu. Predĺženie alebo skrátenie telesa závisí na polarite aplikovaného napätia. Ak je polarita aplikovaného napätia opačná ako polarizačné napätie, teleso sa skrakuje a naopak, predlžuje sa pri rovnakých napätiach. [2; 5; 7; 11]



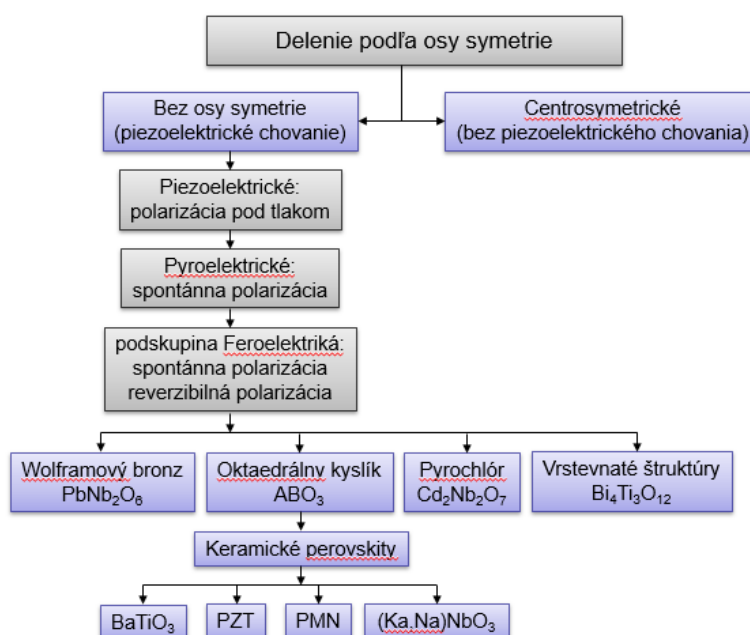
Obrázok 3: Deformácia kryštálu pri rôznych druhoch napätia [2]

Polarizácia keramiky nastáva, ak je materiál vložený do rovnomerného prúdu. Používané piezoelektrické materiály sú zväčša polykryštalické, zložené z jednotlivých domén, ktorých smer dipólu je rozličný (obr. 4). Tieto domény sa pod vplyvom elektrického poľa polarizujú ako celok a čiastočne zostávajú polarizované aj po odobratí z elektrického poľa. [11]



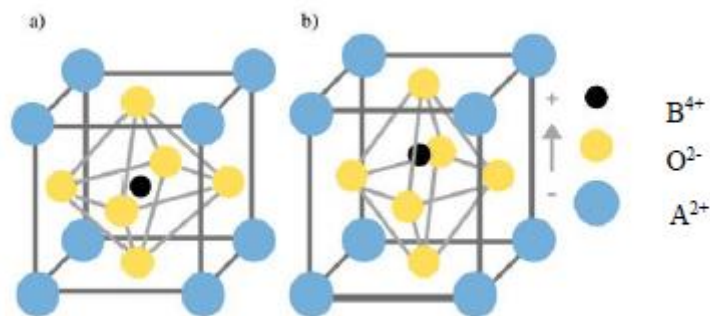
Obrázok 4 Polarizácia keramiky. [3]

Kryštály sa všeobecne delia na 32 skupín v závislosti na ich symetrii, tie sú podskupinami siedmich základných kryštalových systémov – triklinický, monoklinický, orthorombický, tetragonálny, trigonálny, hexagonálny a kubický. Skupiny ďalej rozdeľujeme podľa toho, či majú alebo nemajú osu symetrie. Na obr. 5 sú zobrazené skupiny bez stredu osy symetrie, ktoré vykazujú piezoelektrické chovanie. [12]



Obrázok 5 Vzťah medzi piezoelektrikami a podskupinami, na základe osy symetrie. [12]

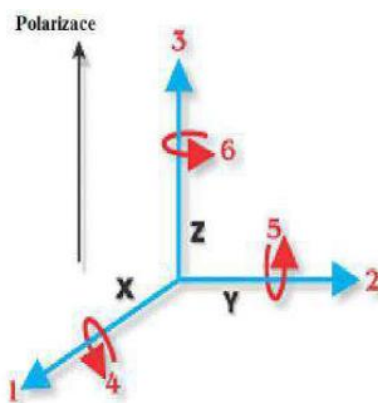
Hlavnou skupinou materiálov, ktoré majú piezoelektrické vlastnosti sú materiály s perovskitovou štruktúrou. Do tejto skupiny patria KNN, PZT, BT a PMN keramika. Všeobecným vzorcom, pre túto skupinu je ABO_3 . Ako je vidieť na obr. 6, katióny A^{2+} majú svoju pevnú pozíciu v rohoch kubickej (tetragonálnej) mriežky. Anióny kyslíku O^{2-} sú obsadené v stredoch stien a katión B^{4+} je v strede celej bunky. Pri vychýlení stredového katiónu vzniká elektrický dipól (obr. 6b), čo vzniká pri teplotách nižších ako je Curieho teplota. Zmenená sústava je nesymetrická, tetragonálna. [12]



Obrázok 6: Perovskitová štruktúra a) nad Curieho teplotou, b) pod Curieho teplotou. [13]

3.3 Piezoelektrické parametre

Z predchádzajúceho textu vyplýva, že piezoelektrické materiály sú anizotropné. To znamená, že vlastnosti sú v rôznych smeroch odlišné, a preto u všetkých veličín zavádzame indexy, ktoré popisujú smer pôsobenia vzhľadom na súradnicový systém. Spôsob indexovania veličín je zobrazený v súradnicovom systéme na obr. 7. [3; 4; 11]



Obrázok 7: Smery síl ovplyvňujúce piezoelektrickú súčasť. [11]

Indexy 1, 2, 3 určujú postupne smer ôs x, y, z a indexy 4, 5, 6 určujú šmykové napätie okolo týchto ôs. Jednotlivé indexy sú používané ako dolné indexy piezoelektrických parametrov, ktoré sú popísané v nasledujúcej časti. [11]

3.3.1 Permitivita ϵ

Permitivita, v minulosti označovaná aj ako dielektrická konštanta, udáva veľkosť elektrickej indukcie vnútri materiálu, vyvolanej vonkajším elektrickým poľom o určitej intenzite. Permitivita sa označuje ako ϵ a vypočíta sa podľa vzťahu (1):

$$\epsilon = \frac{D}{E} [F \cdot m^{-1}], \quad (1)$$

kde ϵ je permitivita, D je elektrická indukcia a E je intenzita elektrického poľa.

Permitivita je materiálová vlastnosť, ktorej prvý index označuje smer vyvolanej elektrickej indukcie a druhý index značí smer intenzity, ktorá pôsobí na materiál. Existujú 2 typy permitivity – za konštantného napätia ϵ^T a za konštantného pretvorenia ϵ^S . Najpoužívanejšie permitivity u piezoelektrických materiálov sú ϵ_{11}^T a ϵ_{33}^S . Pre parameter

permitivity $\epsilon^{T_{11}}$ platí rovnaký smer elektrickej indukcie a intenzity elektrického poľa, pri konštantnom napätí. Parameter $\epsilon^{S_{33}}$ udáva hodnotu elektrickej indukcie a intenzity elektrického poľa v rovnakom smere 3, pri konštantnej deformácii. [11]

Vo vákuu sa permitivita označuje ako ϵ_0 a jej hodnota je $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m. Pomerom permitivity daného materiálu ku permitivite vo vákuu, získame relatívnu dielektrickú konštantu K. Pre relatívnu dielektrickú konštantu platí vzťah 2: [11]

$$K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (-). \quad (2)$$

3.3.2 Piezoelektrická nábojová konštantá d

Piezoelektrická nábojová konštantá udáva, ako sa látka polarizuje pri zaťažení jednotkou tlaku, v prípade priameho piezoelektrického javu. V opačnom prípade udáva pod akým tlakom je materiál po pripojení elektrického poľa. Platí tu rovnaké indexovanie, ako pri už spomínanej permitivite. Prvý dolný index určuje smer polarizácie a druhý dolný index smer spôsobeného pretvorenia. Najčastejšie používané indexy sú $-d_{33}$, d_{31} a d_{15} . Pre piezoelektrickú nábojovú konštantu pre priamy jav všeobecne platí: [11]

$$d = \frac{\text{vyvolaná polarizácia}}{\text{aplikované mechanické napätie}} \quad (C \cdot N^{-1}) \quad (3)$$

A pre opačný jav:

$$d = \frac{\text{vyvolaná deformácia}}{\text{aplikované elektrické pole}} \quad (C \cdot N^{-1}) \quad (4)$$

Piezoelektrická nábojová konštantá je ďalej popísaná rovnicou:

$$d = k\sqrt{\epsilon^T S^E} \quad (m \cdot V^{-1}, C \cdot N^{-1}), \quad (5)$$

Kde k je elektromechanický coupling faktor, ϵ je permitivita, T je mechanické napätie materiálu, S je deformácia materiálu a E je intenzita elektrického poľa.

3.3.3 Piezoelektrická napät'ová konštantá g

Piezoelektrická napät'ová konštantá pre priamy jav popisuje veľkosť elektrického poľa vzniknutého pri zaťažení materiálu jednotkou tlaku:

$$g = \frac{\text{indukované elektrické napätie}}{\text{aplikované mechanické napätie}} \quad (V \cdot m \cdot N^{-1}). \quad (6)$$

Pre opačný jav, konštantá popisuje aký tlak vznikne v materiáli po pripojení jednotky elektrického napätia:

$$g = \frac{\text{vyvolaná deformácia}}{\text{aplikovaná elektrická indukcia}} \quad (m^2 \cdot C^{-1}). \quad (7)$$

Požítie indexov je znovu rovnaké ako pri nábojovej konštantе. Prvý index odkazuje na smer indukcie a druhý na mechanické napätie. Najpoužívanejšie indexy pre napät'ovú konštantu sú g_{33} , g_{31} a g_{15} . Piezoelektrická napät'ová konštantá je závislá na nábojovej konštantе, čo vyplýva z rovnice: [11]

$$g = \frac{d}{E^T} \quad (V \cdot m \cdot N^{-1}), \quad (8)$$

kde d je piezoelektrická nábojová konštantá, E je intenzita elektrického poľa a T je mechanické napätie materiálu. [7; 11]

3.3.4 Curieho teplota T_c

Curieho teplota alebo Curieho bod je charakteristickou vlastnosťou feromagnetických a piezoelektrických materiálov. Určuje rozhranie medzi dvoma fázami, kedy pri prekročení tejto teploty materiál stráca svoje feromagnetické (piezoelektrické) vlastnosti. Je to následok porušenia usporiadania domén a opätovnému stavu ich rozdielnej polarizácie. Curieho teplota je silne ovplyvnená chemickým zložením materiálu, aj pri stopových množstvách prídavných prvkov, preto je obtiažné presne určiť jej hodnotu. Kvôli strate magnetizácie treba materiály, hlavne keramiku, znovu polarizovať pred ďalším použitím. Okrem keramiky sa Curieho teplota objavuje aj u kovov. Príkladom je železo, ktoré sa po prekročení Curieho teploty stáva paramagnetické. [11]

3.3.5 Stratový činiteľ $\tan \delta$

Stratový činiteľ vyjadruje dielektrické straty, ktoré sú dôsledkom fázového posunu prúdu pri striedavom napätí. Pri fázovom posune dochádza k nevhodnému natočeniu domén, čo odráža kvalitu použitého materiálu. Stratový činiteľ sa vypočíta ako tangenta uhlu týchto strát. Pre sériové zapojenie sa najčastejšie používa vzťah: [11]

$$tg\delta = \omega \cdot C_S \cdot R_S (-), \quad (9)$$

kde ω je uhlový kmitočet, C_S je sériová kapacita obvodu a R_S je sériový odpor obvodu.

3.3.6 Elektromechanický coupling faktor k

Elektromechanický coupling faktor popisuje vzťah medzi mechanickou a elektrickou energiou. Popisuje účinnosť, akou je materiál schopný pretvárať energie navzájom. Vo všeobecnosti je hodnota menšia ako 1, pretože elektrickú a mechanickú energiu nie je možné úplne previesť. Naviac, elektromechanický coupling faktor účinnosť premeny energie iba naznačuje a nepredstavuje skutočnú prácu v aplikáciách a tiež nezahrňuje elektrické a mechanické straty v materiáli. Pri vhodnej kombinácii materiálu a podmienok je možné dosiahnuť účinnosti až 90%. [7; 11]

V prípade priameho javu sa elektromechanický coupling faktor vypočíta ako:

$$k = \sqrt{\frac{W_M}{W_E}} (-), \quad (10)$$

kde, W_M je mechanická energia a W_E je elektrická energia.

Pre opačný jav je rovnica:

$$k = \sqrt{\frac{W_E}{W_M}} (-). \quad (11)$$

Prvý index označuje v akom smere sú elektródy pripojené a druhý, v akom smere vzniká alebo sa aplikuje mechanická energia (zaťaženie). Najpoužívanejšie sú rovinný väzbový faktor (k_p), priečny faktor (k_{31}), pozdĺžny faktor (k_{33}), faktor hrúbky v strihu (k_{15}) a koeficient predĺženia hrúbky (k_t). [7; 11]

3.3.7 Mechanický faktor kvality Q_m

Mechanický faktor kvality je dôležitou charakteristikou v prípade rezonančných aplikácií, kde udáva stupeň rozptylu energie. Vypočíta sa ako obrátená hodnota stratového činiteľa a udáva kvalitu kondenzátoru. Čím väčšiu hodnotu mechanický faktor kvality

dosahuje, tým je strata energie menšia. Dôvodom mechanickej straty je existencia vnútorného trenia. [7; 11]

$$Q_m = \frac{1}{\operatorname{tg}\delta} (-). \quad (12)$$

Piezoelektrický jav je v dnešnej dobe základom pre rôzne zariadenia ako sú prevodníky, ovládače a senzory.

3.4 Piezoelektrické materiály

Piezoelektrické materiály sú materiály, ktoré sú schopné priameho alebo opačného piezoelektrického javu, ktorý bol popísaný vyššie. Medzi základné druhy patria monokryštály, keramika a polyméry. Výhodným sa tiež javí kombinácia týchto materiálov, v podobe kompozitov.

V súčasnosti boli pôvodne používané prírodné kryštály nahradené umelo vytvorenými materiálmi – keramikou a polymérmi, kvôli ich lepším vlastnostiam. Ďalším dôvodom postupného úpadku prírodných monokryštálov je ich dostupnosť. Náleziská sú väčšinou izolované, aby sa zaručila ich čistota. Pre dosiahnutie čo najlepších vlastností musí kryštál vykazovať čo najvyššiu čistotu. Medzi najčastejšie používané patrí kremeň, turmalín, vinán a iné. Používajú sa v sonaroch a neelektrických senzoch a kvôli ich sfarbeniu, napríklad aj v šperkárstve. [2; 5]

3.4.1 Piezoelektrické polyméry

Piezoelektrické polyméry sa používajú od roku 1969, kvôli ich výnimočným vlastnostiam, ako je vysoká flexibilita, ľahká spracovateľnosť, nízka toxicita a spracovanie do formy nanoštruktúr. Vďaka týmto vlastnostiam sú piezoelektrické polyméry vhodnými kandidátmi na použitie v medicínskych aplikáciách. Pri vhodnom spracovaní môže byť vynechaný krok polarizácie, čo ušetrí čas a energiu. Nevýhodou je, že oproti iným piezoelektrickým materiálom majú nižšie hodnoty piezoelektrických parametrov. [14; 15]

Medzi najčastejšie používané piezoelektrické polyméry patrí polyvinylidenfluorid (PVDF) a difluóropolyetylén (PVF2). PVDF je semikryštalický polymér, ktorý sa vyznačuje vysokou mechanickou pevnosťou, chemickou odolnosťou, tepelnou stabilitou a odolnosťou proti starnutiu. Polymérne piezoelektrické látky sa využívajú spolu s elektrami ako membrány pre mikrofóny. Sú tiež súčasťou kompozitov, vyrábaných vo forme tyčiniek, doštičiek alebo zrn piezoelektrickej zložky v polymérnej matici. [15; 16; 17]

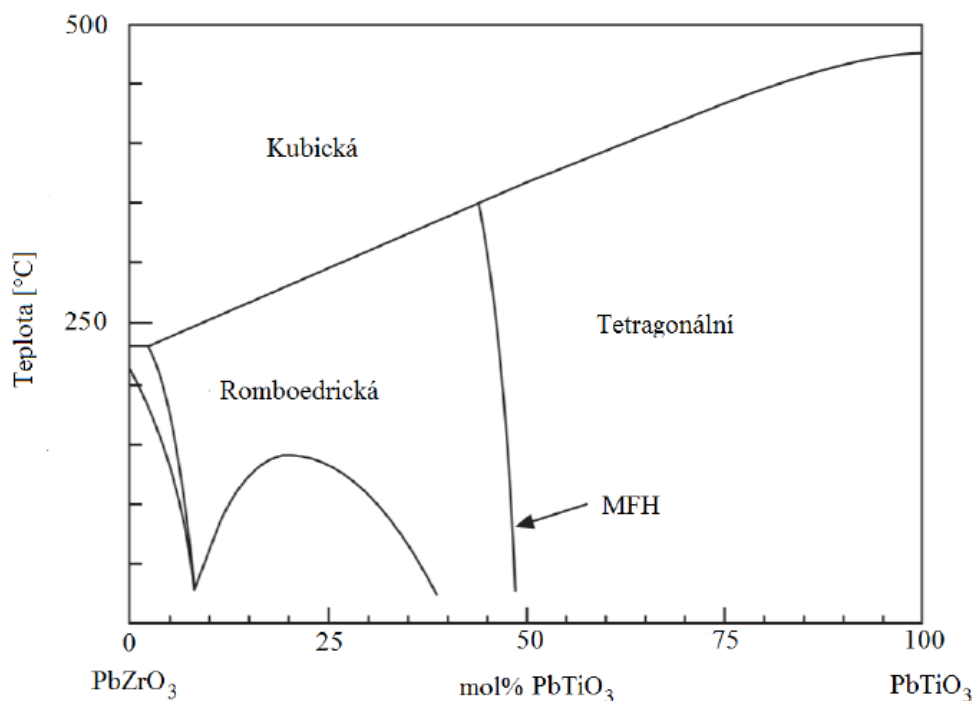
3.4.2 Piezoelektrická keramika

Piezoelektrická keramika patrí medzi najviac používanú skupinu piezoelektrických materiálov. Je to umelo vytvorený, polykryštalický materiál s perovskitovou štruktúrou. Svoje piezoelektrické vlastnosti získava až po polarizácii v jednosmernom prúde pod Curieho teplotou. Tá zaisťuje správnu orientáciu elektrických momentov všetkých zrn, ktorá z veľkej časti ostáva aj po odpojení elektrického prúdu (remanentná polarizácia). Ďalšou významnou vlastnosťou piezoelektrickej keramiky je jej chemická odolnosť, čo otvára možnosti použitia aj v nie príliš priateľských podmienkach. Piezoelektrické vlastnosti ako Curieho bod, alebo piezoelektrická konštanta, môžu byť ovplyvňované voľbou prímiesí. Piezoelektrické keramiky sa vyznačujú vysokými piezoelektrickými konštantami (coupling faktor, nábojová konštanta, dielektrická konštanta,..) oproti ostatným materiálom. Nevýhodou je obmedzenie Curieho teplotou, krehkosť, obmedzená schopnosť mechanickeho a elektrického zaťaženia. [2; 5; 18]

Medzi najstaršie používané piezoelektrické materiály patrí titaničitan bárnatý (BaTiO_3), od ktorého sa odrazil nasledovný výskum. Bol doplnený o tuhý roztok titaničitanu olovnatého (PbTiO_3) a neskôr zirkoničitanu olovnatého (PbZrO_3), dnes známy ako PZT keramika. Ďalšími piezoelektrickými keramickými materiálmi sú titaničitan bismutitý ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), niobičnan olovnatý (PbNb_2O_6). Od roku 2000 sa snaží Európska únia obmedziť používanie toxického olova v piezoelektrických materiáloch. Výskum priniesol materiály ako $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ (KNN), $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT) alebo $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (BCZT). [5; 8; 18]

Piezoelektrická olovnatá keramika

Najvýznamnejšou olovnatou keramikou je PZT keramika a jej deriváty. Sú najviac využívané spomedzi všetkých skupín piezoelektrických materiálov vďaka ich výborným piezoelektrickým vlastnostiam, schopnosti prispôbiť chemické zloženie a nízkej cene, kvôli už zabehnutému výrobnému procesu. Zirkoničitan titaničitan olovnatý ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$) je tuhý roztok zirkoničitanu olovnatého (PbZrO_3) a titaničitanu olovnatého (PbTiO_3). Jeho fázový diagram je zobrazený na obr. 8. Obidve zložky majú perovskitovú štruktúru. Z diagramu je vidieť, že najlepšie piezoelektrické vlastnosti dosahuje PZT pri 47% PbTiO_3 , čo je na morfotropickej fázovej hranici (MFH). Pri požiadavke iných vlastností sa môže využívať aj romboedrická alebo tetragonálna fáza. Táto chemická variabilita zaručuje širokú škálu použitia PZT keramiky. V neposlednom rade je významná jednoduchá výroba a tvárnosť, ktorú zabezpečuje prítomný obsah olova. PZT si udržuje veľmi dobré piezoelektrické vlastnosti v širokom teplotnom rozmedzí a aj v dlhšom časovom pásme. [21; 22]



Obrázok 8: Fázový diagram pre tuhý roztok PbZrO_3 - PbTiO_3

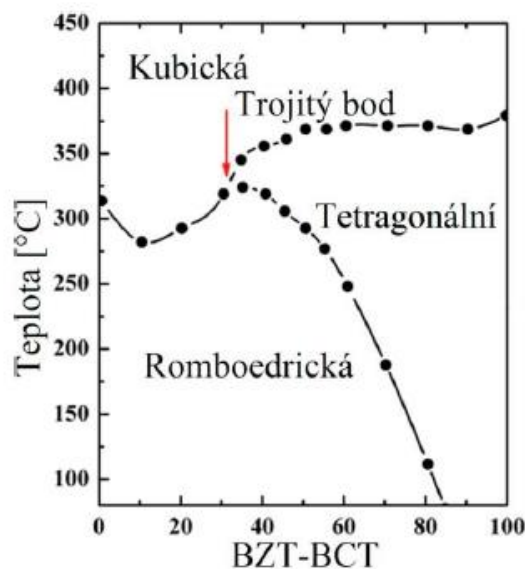
Aj napriek vyhláske Európskej únie z roku 2000 o eliminácii používania olova v piezoelektrických materiáloch, je naďalej PZT najpoužívanejšou keramikou. Doteraz nebol vyvinutý materiál, ktorý by ho v plnej miere nahradil. Nariadenie počíta s tým, že je možné PZT používať, pokiaľ nie je záťaž na životné prostredie spôsobená jeho používaním väčšia ako záťaž, ktorá by nastala v prípade nepoužitia žiadneho piezoelektrického komponentu. [8]

Piezoelektrická bezolovnatá keramika

Bezolovnaté keramiky, ktoré boli doposiaľ vyvinuté ako náhrada za PZT, sú hlavne $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN), $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT) alebo $(\text{Ba},\text{Ca})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (BCZT). Všetky tieto už spomínané materiály majú perovskitovú štruktúru. Doteraz sa nepodarilo pripraviť bezolovnatú keramiku, ktorá by dosahovala rovnakých vlastností ako PZT. Typy týchto materiálov sú používané a optimalizované pre konkrétne aplikácie. Optimalizáciou rozumieme hľadanie MFH materiálu, úprava sintrovacieho cyklu, použitie dopantov a adekvátne veľkosť zrn. [8; 21]

Titaničitán bárnatý (BaTiO_3), skrátene BT, je známy už od 40. rokov 20. storočia. Mení svoju kryštalickú štruktúru s klesajúcou teplotou. Pri zmene teploty sa centrálny kation Ti^{4+} posúva, tým dochádza k skracovaniu a predlžovaniu väzieb v mriežke. Pri takejto polarizácii materiálu sú smery polarizácie a smery predĺženia mriežky rovnaké. Nad Curieho teplotou (cca $120\text{ }^\circ\text{C}$) má BT kryštalickú mriežku, do $0\text{ }^\circ\text{C}$ sa mriežka mení na tetragonálnu, ďalej do $-90\text{ }^\circ\text{C}$ prechádza mriežka do ortorombickej a poslednou modifikáciou je romboedrická kryštalická mriežka. Medzi jeho výhody patrí jednoduchosť, dostupnosť dát a veľkou nevýhodou je nízka Curieho teplota. BT sa stal základom pre vývoj ďalších bezolovnatých piezoelektrických keramik, ako napríklad BCZT. [5; 21]

Zirkoničitán titaničitán bárnatý vápenatý (BCZT) patrí medzi najnovšie skúmané bezolovnaté piezoelektrické materiály. Jeho potenciál je v tom, že neobsahuje žiaden prchavý chemický prvok, preto sa ani pri vysokých sintrovacích teplotách nemení jeho stechiometrické zloženie. Vysoké sintrovacie teploty a nízka Curieho teplota (cca $93\text{ }^\circ\text{C}$) sú jeho nevýhodou. V binárnom diagrame (obr. 9) $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_z\text{Ti}_{z-1})\text{O}_3\text{-}x(\text{Ba}_y\text{Ca}_{1-y})\text{TiO}_3$ je zobrazený trojitý bod, v ktorom existujú všetky tri kryštalické fázy a ktorý môže za vysoký nábojový piezoelektrický koeficient. [5; 23]



Obrázok 9: Fázový diagram $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_z\text{Ti}_{z-1})\text{O}_3\text{-}x(\text{Ba}_y\text{Ca}_{1-y})\text{TiO}_3$, skrátene BZT-BCT. [24]

3.5 Systém KNN

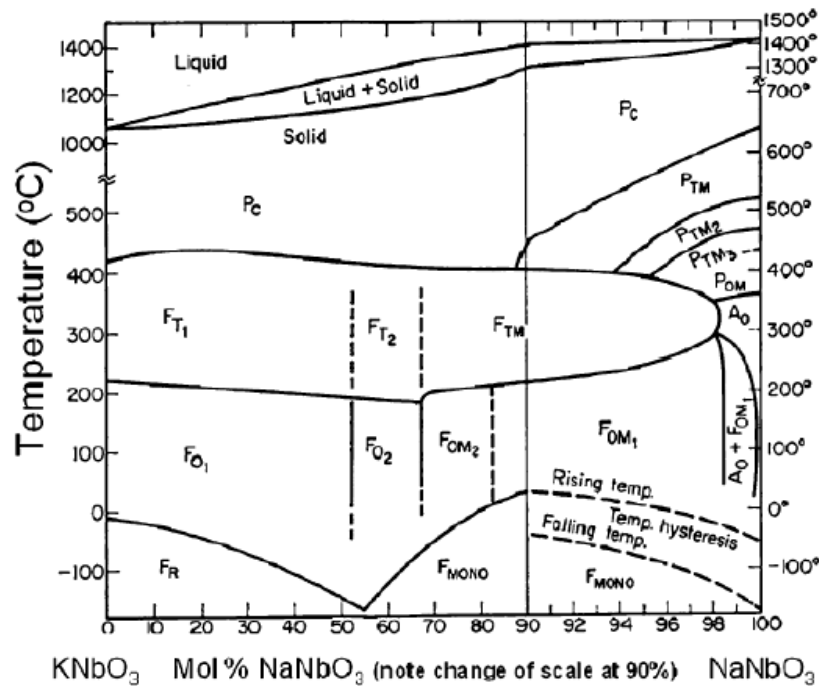
KNN patrí do skupiny bezolovnatých piezoelektrických materiálov. Je tuhým roztokom draselného niobátu (KNbO_3 alebo KN) a sodného niobátu (NaNbO_3 alebo NN), inak nazývaný, alkalický niobát so špecifickým pomerom $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ a s perovskitovou štruktúrou. Táto kompozícia je na morfotropickej fázovej hranici (MFH) medzi dvoma

kosoštvorcovými fázami, kde KN je feroelektrické a NN je antiferoelektrické, podobne ako je to u MFH u PZT keramiky. Vyznačuje sa dobrými piezoelektrickými vlastnosťami a vysokou sintrovacou teplotou. Na sintrovaciu teplotu je KNN veľmi citlivé, pri jej prekročení reaguje zmenou hustoty a to môže viesť k zmene ďalších dôležitých vlastností. Vlastnosti KNN sú tiež jednoducho ovplyvňované pomocou prímiesí a to už v stopových množstvách. V tab. 1 sa nachádzajú vlastnosti dopovaného KNN s LiTaO₃ porovnané s nedopovaným PZT. Tento výskum uviedol Saito a kol. z Toyoty v roku 2004 [9] a odvtedy záujem o KNN vzrástol. V poslednom čase sa vývoj KNN postupne mení, dôraz sa kladie na výskum zameraný na aplikácie. Kvôli vyhláske Európskej únie z roku 2004 sa KNN stalo jedným z najviac používaným materiálom namiesto doposiaľ známej olovnatej PZT keramiky. [25]

Tabuľka 1: Porovnanie vlastností PZT4 a dopovaného KNN pomocou LiTaO₃. [9]

Piezoelektrické vlastnosti		Jednotka	LF4T (Toyota)	PZT4
Curieova teplota	T_C	°C	253	250
Planárny koeficient elektromechanickej väzby	k_p	-	0,61	0,60
Piezoelektrický koeficient	$-d_{31}$	pC N ⁻¹	152	170
	d_{33}	pC N ⁻¹	416	410
Piezoelektrický „napätový“ koeficient	$-g_{31}$	10 ⁻³ V m N ⁻¹	11,0	8,3
	$-g_{33}$	10 ⁻³ V m N ⁻¹	29,9	20,2
Relatívna permitivita	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	-	1570	2300

Na obr. 10 je zobrazený fázový diagram KNN. Z diagramu je vidieť, že pri používanej stechiometrii (K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃ (dosiahnutý najlepší coupling faktor) sa štruktúra KNN postupne mení. Pri ochladzovaní z Curieho teploty fázy postupne prechádzajú z kubickej na tetragonálnu, ortorombickú a romboedrickú. Fázové rozhrania ako ortorombicko-tetragonálne (O-T), romboedricko-ortorombické (R-O) a romboedricko-tetragonálne (R-T) podporujú zlepšenie piezoelektrických vlastností, kvôli lepšej polarizácii materiálu na rozhraní. Ich polarizačné vektory v jednotlivých regiónoch majú hodnotu 6 <100> (tetragonálne), 12 <110> (ortorombické) a 8 <111> (romboedrické). Čisté KNN má hodnotu piezoelektrickej konštanty d₃₃ okolo 80pC/N [26]. Pomocou aditív je možné posúvať fázové rozhrania a zlepšovať výsledné hodnoty piezoelektrických konštánt. Fázové rozhranie T_{R-O} sa pridaním prvkov a zlúčenín, ako Sb, Ta, BiScO₃ a AzrO₃ do štruktúry KNN, posunie k izbovej teplote a výsledná hodnota d₃₃ môže byť zvýšená na 140-230 pC/N [27]. Na druhej strane doposiaľ najvyššia hodnota d₃₃ (≈ 416 pC/N) nameraná v roku 2004 [9] bola na fázovom rozhraní O-T. Posunutie rozhrania T_{O-T} je možné dosiahnuť pridaním prvkov ako Li, Ag, Zr, Hf, Ta, Sb alebo perovskitových štruktúr, napríklad Bi_{0,5}(K/Na/Li)_{0,5}, (Ti/Zr/Hf)O₃, Bi(Sc/Fe/Co)O₃ alebo (Ba/Ca/Sr)TiO₃ [28]. V posledných rokoch výskum KNN pokročil a hodnota d₃₃ dosahuje hodnôt 230-400 pC/N u netextúrovanej KNN s O-T fázovým rozhraním. V nasledujúcich rokoch je snaha dosiahnuť zvýšenie piezoelektrickej konštanty pomocou posunutia oboch fázových rozhraní, a to T_{R-O} a T_{O-T}. Vytvorením fázového rozhrania R-T by mohla byť dosiahnutá extrémne vysoká hodnota d₃₃ až 490-570 pC/N, čo by znamenalo priblíženie sa hodnotám PZT keramiky. Práve pre takéto hodnoty piezoelektrických konštánt, je KNN v posledných rokoch jeden z najviac skúmaných bezolovnatých feroelektrických systémov. [1]



Obrázok 10: Fázový diagram pre tuhý roztok $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ [3]

Feroelektrické vlastnosti kryštálov KNbO_3 a NaNbO_3 boli objavené Mathiasom v roku 1949 [29]. Neskôr Mathias a Remeika merali teplotnú závislosť dielektrických vlastností, pričom preukázali existenciu feroelektrických fázových prechodov [30]. Ďalší dôležitý výskum je z roku 1959, kedy Egerthon a Dillon skúmali rôzne chemické zloženia tuhého roztoku KNbO_3 a NaNbO_3 , nakoniec stanovili optimálny coupling faktor pri kompozícii $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ [26]. Nasledoval výskum zo 60-tych rokov, ktorý optimalizoval sintrovací cyklus. Jaeger a Egerton zistili, že lisovanie za horúca zvyšuje celkovú hustotu KNN a to významne zlepšuje piezoelektrické vlastnosti materiálu [31]. Od tohto momentu publikácie z oblasti KNN utíchli, až do roku 2004, keď Saito a kol. namerali extrémne vysokú piezoelektrickú konštantu ($d_{33} \approx 416$ pC/N) [9]. Tento objav viedol k hypotéze, že by KNN keramika mohla byť kandidátom na náhradu olovnateho PZT. Vo výskume z roku 2016 od Zhang a kol. [32] použili KNN, dopované prvkami Li, Sb a Ta, so zložením $(\text{Na}_{0,52}\text{K}_{0,44}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,06}\text{Sb}_{0,08})\text{O}_3$. Vytvorená keramika s veľkosťou zŕn 200-400 nm, hustotou (99,4 % teoretickej hustoty) vykazuje vysokú piezoelektrickú konštantu $d_{33} = 296$ pC/N. Tieto výsledky ukazujú na potenciál využitia nano-prášku, ako vstupného materiálu pre výrobu jemnozrnnnej KNN keramiky. [1; 2]

Hlavnými prekážkami pri spracovaní KNN keramiky sú syntéza a sintrovací cyklus. Tieto prekážky sa objavujú kvôli sublimácii alkalických prvkov pri vysokej teplote, požadovanej na dosiahnutie adekvátnej hustoty. To spôsobuje zmenu stechiometrie výsledného produktu. Existuje niekoľko riešení, ako tomu predísť. Prvým spôsobom je prídanie aditív – oxidov, ako napríklad CuO , MnO_2 , CeO_2 . Predpokladá sa, že tieto zlúčeniny vytvoria kvapalnú fázu pri nízkej teplote, čo podporí zhutnenie materiálu. Druhým spôsobom je prídanie prvkov A a B do perovskitovej štruktúry ABO_3 tuhého roztoku KNN. Na miesto A je možné pridať katióny, ako napríklad Li^+ , Ba^{2+} , La^{3+} , Bi^{3+} a na miesto B sú to napríklad Ti^{4+} , Sb^{5+} alebo Ta^{5+} . Iónová substitúcia môže indukovať fázovú transformáciu a následné zlepšenie piezoelektrických vlastností materiálu. Tretím spôsobom na zlepšenie hustoty je zníženie veľkosti častíc vstupných práškov. Keďže je konvenčná metóda nepostačujúca, používajú sa metódy ako napr. sol-gel, Pechini, alebo hydrotermálne metódy. Navyše sa objavil problém

s používaním dopantov Li^{1+} a Ta^{5+} pri reakcii v pevnej fáze, kedy dochádza k nerovnomernej distribúcii katiónov Nb^{5+} , Ta^{5+} , K^+ a Na^+ , čo značne zhoršuje výsledné vlastnosti materiálu. [33]

V súčasnosti sa KNN keramika používa hlavne v lekárstve pre ultrazvukové sondy, senzory, alebo ultrazvukové čističe. Ďalšími aplikáciami sú mikromotory, tlačiarne, zapalovače, hodinky, alebo detektory plynov.

V predchádzajúcich výskumoch bolo popísaných niekoľko metód prípravy KNN. Základnou, konvenčnou metódou je syntéza v pevnej fáze. Touto syntézou pripravil Jyoti Rani a kol. čisté KNN zmiešaním a následným mletím prekursorov (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5) v acetóne. Prášok bol kalcinovaný na vzduchu pri $825\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodín. Po lisovaní diskov ($\text{Ø}=9\text{-}10\text{ mm}$) na tlak $6 \times 10^7\text{ kg/m}^2$ boli vzorky sintrované v teplotnom rozmedzí $1080\text{-}1115\text{ }^\circ\text{C}$ počas 2 hodín. Na vzorkách boli odmerané piezoelektrické vlastnosti a určená veľkosť zrn. Nameraná veľkosť zrn bola $7\text{ }\mu\text{m}$. [34]

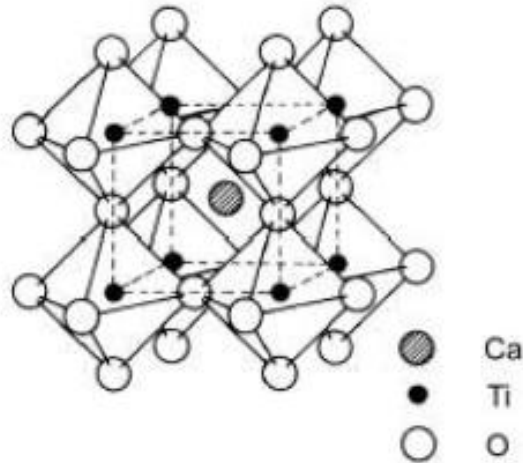
Podobne postupovali aj iní autori publikácií. Pomocou rovnakého postupu pripravili prášok, ktorý sintrovali 4 hodiny pri $950\text{ }^\circ\text{C}$ bez ochranej atmosféry. Prášok bol vylisovaný do tvaru diskov a následne sintrovaný. Takto vzniknutá keramika mala o čosi väčšie častice ($10\text{ }\mu\text{m}$) ako v prechádzajúcom výskume, pričom veľkosť častíc prášku bola do $3\text{ }\mu\text{m}$. [35]

Ďalším príkladom syntézy na výrobu KNN je sol-gel metóda, ktorá bola viackrát publikovaná. Khorrami a kol. pripravili KNN prášok, pomocou želatíny a dusičnanov alkalických kovov, ktoré skalcinovali na $500\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$. Vznikol tak prášok s časticami o veľkosti $50\text{-}120\text{ nm}$, ktoré boli ďalej podrobené röntgenovej difrakcii, ktorá potvrdila jednotnosť fázového zloženia. [36]

Hao a kol. využili na prípravu KNN syntézu sol-gel pomocou chelatačného činidla kyseliny citrónovej. Kalcinácia xerogelu prebehla pri teplote $650\text{ }^\circ\text{C}$ počas 2 hodín. Zlisované disky boli sintrované v rozmedzí teplôt $1090\text{-}1130\text{ }^\circ\text{C}$ a následne bola zmeraná ich hustota, ktorá vyšla s maximom 92 \%TH . Veľkosť častíc zistená z mikroštruktúry bola $2,5\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$. [37]

3.6 Perovskitovská štruktúra

Vyššie spomenuté zlúčeniny s perovskitovou štruktúrou patria do veľkej skupiny kryštalických materiálov, ktorých štruktúra vychádza z pôvodného minerálu perovskit CaTiO_3 . V ideálnom prípade je kryštalická štruktúra popísaná všeobecným vzorcom ABO_3 , v ktorom sa vnútorné parametre mriežky môžu meniť. Perovskit bol objavený na Urale, Gustavom Rosom v roku 1839 a neskôr pomenovaný po ruskom mineralógovi Lvovi Perovskim. V štruktúre perovskitu sú ióny na pozíciách A, ktoré sa nachádzajú v rohoch mriežky, ióny B sú v strede mriežky a oxidy sa nachádzajú v strede stien mriežky (viz. obr 11). Ideálny perovskit s kubickou štruktúrou však piezoelektrický nie je, preto jeho deformovaná štruktúra s nekubicou symetriou môže mať dobré feroelektrické a taktiež piezoelektrické vlastnosti. Ióny na mieste B sa môžu od stredu mriežky posúvať smerom dole alebo nahor, čo vytvorí asymetrickú štruktúru, ktorá je predpokladom pre piezoelektrické chovanie materiálu. [38; 39; 40]



Obrázok 11: Štruktúra perovskitu. [39]

Existujú tri skupiny perovskitových zlúčenín a to $A^I B^V O_3$, $A^{II} B^{IV} O_3$ a $A^{III} B^{III} O_3$, kde rímske číslice predstavujú chemickú valenciu katiónov (viz. tab 2). KNN bezolovnatá keramika je dobrým príkladom perovskitovej skupiny $A^I B^V O_3$, ktoré má ortorombickú fázu pri izbovej teplote. Druhým typom $A^{II} B^{IV} O_3$ je napríklad $Pb(Zr,Ti)O_3$ a $BaTiO_3$. Do poslednej skupiny, $A^{III} B^{III} O_3$ patrí $BiFeO_3$, ktorý pritiahol veľkú pozornosť kvôli jeho multiferoelektricitě. Ostatné príklady perovskitov sú v tab. 2. [39]

Tabuľka 2: Príklady perovskitových štruktúr. [39]

Perovskitové štruktúry	Príklady systémov
$A^I B^V O_3$	$KNbO_3$, $NaNbO_3$, $(K,Na)NbO_3$
$A^{II} B^{IV} O_3$	$PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $BaTiO_3$
$A^{III} B^{III} O_3$	$BiFeO_3$, $BiScO_3$

Ideálnu perovskitovú štruktúru je možné dosiahnuť vtedy, ak je väzba B-O rovná polovici parametru kubickej mriežky. Ideálne zloženie je teda možné spočítať z veľkosti iónov a to pomocou rovnice:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O), \quad (13)$$

Kde r_A je polomer iónu A, r_B je polomer iónu B a r_O je polomer oxidu.

Z toho vyplýva, že ióny typu A by mali byť väčšie ako ióny typu B. Goldschmidtov tolerančný faktor určuje pravdepodobnosť vzniku ideálneho perovskitu. Faktor najstabilnejšej štruktúry by mal byť rovný 1, väčšinou sa ale stretávame s hodnotou 0,8 – 0,9. Pre vznik perovskitovej štruktúry by mala byť hodnota tolerančného faktoru v rozmedzí 0,75 – 1. Vypočíta sa podľa rovnice:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (14)$$

Perovskitové materiály majú široké využitie, vďaka ich fyzikálnym vlastnostiam. Je možné ich vyrobiť s rôznym chemickým zložením a tým sa otvárajú viaceré možnosti aplikácie. Okrem toho sa dá deformovať aj kryštalická mriežka, napríklad na tetragonálnu, monoklinickú alebo triklinickú. Ďalšou možnosťou transformácie sú vrstevnaté perovskity. Na obr. 12 je vidieť širokú škálu využitia perovskitov, od vodičov až po izolátory. [38]



Obrázok 12: Oblasti využitia materiálov s perovskitovou štruktúrou. [38]

3.7 Syntézy piezokeramických materiálov

Vhodný piezokeramický materiál musí spĺňať množstvo podmienok a požiadaviek, aby boli jeho výsledné vlastnosti dostatočné pre použitie v konkrétnych aplikáciách. Ide o kontrolu nad veľkosťou zrna, distribúciu zrn, homogenitu výslednej keramiky, o vhodnú veľkosť a rozmiestnenie domén v nepolarizovanom materiáli, reakčné a sintrovacie podmienky a v neposlednom rade ide o cenu celého procesu. [36]

Medzi prvé procesy, ktorými materiál prechádza je syntéza. Ide o reakciu vstupných, zväčša komerčne dostupných práškov, ktorej výsledkom je regulácia veľkosti zrn a požadovaná chemická kompozícia keramiky. Medzi základné syntézy, ktoré budú v tejto práci popísané patrí reakcia v tuhej fáze a reakcia v kvapalnej fáze, konkrétne sol-gel metóda a hydrotermálna syntéza. V ďalšom texte sú popísané syntézy piezoelektrických materiálov, orientované hlavne na KNN piezoelektrickú keramiku.

3.7.1 Reakcie v pevnej fáze

Reakcia v pevnej fáze (SSR- Solid state synthesis) patrí k najjednoduchším metódam na výrobu keramických materiálov. Táto bežná metóda je široko známa a bola tiež prvou metódou opísanou pre syntézu KNN [26] [31] [25]. Vďaka svojej nenáročnosti patrí medzi najviac využívané metódy, hlavne v priemysle, na prípravu nielen piezoelektrickej keramiky. Princíp reakcie v pevnej fáze pozostáva zo zmiešania uhličitanov a oxidových práškov vstupných prvkov, ktoré je prevedené mechanicky, pomocou primiešaného mlecieho média. Vzniknuté častice sú väčšinou hrubšie a menej chemicky a tvarovo homogénne, než u reakcií v kvapalnej fáze. [33; 36; 38]

Vstupné prášky sú miešané v kvapalnom médiu, kvôli jednoduchšiemu zmiešaniu. Obľúbené kvapalné médium je väčšinou etanol (lacnejší, nízka toxicita), acetón alebo propanol. Spolu s práškom a rozpúšťadlom je v oteru odolnej nádobe umiestnené aj mlecie médium, ktoré pomáha pri premiešavaní zmesi. Ako mlecie médium sa väčšinou používajú guľičky, vyrobené zo ZrO₂ a ich množstvo je presne dané k množstvu vstupného prášku. Na

mletie sa používajú guľové alebo planetárne mlyny. Celý proces mletia sa počíta na hodiny, s cieľom získať výslednú homogénnu zmes. Keď je zmes hotová, nasleduje premytie prášku a kalcinácia pri primeranej teplote, ktorá závisí od zloženia keramiky. Pre KNN sú tieto teploty v rozmedzí 800-950 °C. Tepelné spracovanie by sa malo vykonávať niekoľko hodín. Nakoniec sa kryštalické prášky opäť pomelú, aby sa znížila veľkosť častíc pre ich následné tvarovanie a spekanie. [33; 38]

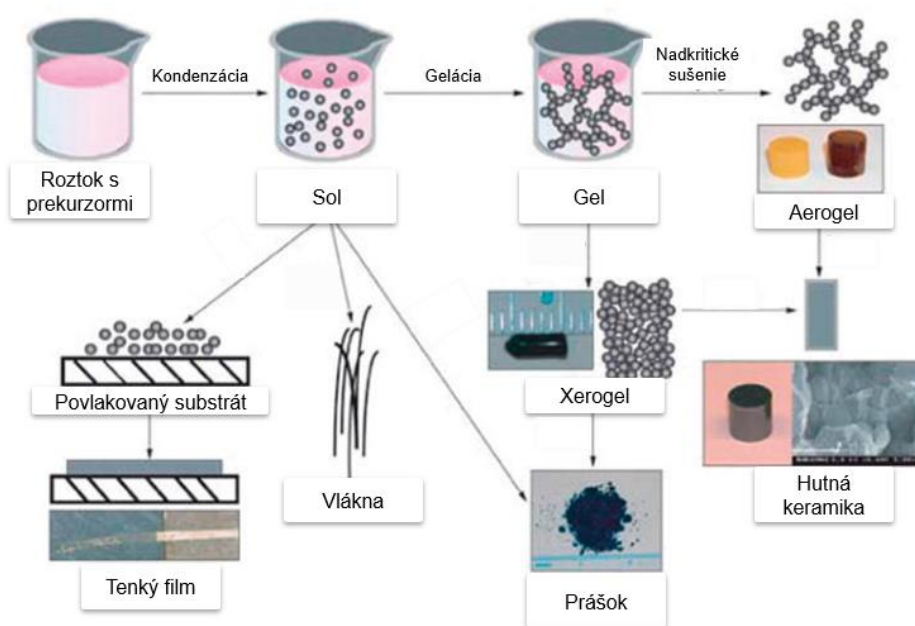
Výhodou tejto metódy je lacné vybavenie a nízke náklady na vstupné materiály. Na druhej strane, kalcinácia prebieha dlho a pri vysokej teplote, čo vedie k strate alkalických prvkov. Ďalšou nevýhodou môže byť nutnosť opakovať krok mletia. Výsledné piezokeramiky majú obvykle horšie elektrické vlastnosti než keramiky pripravené inými metódami, čo môže byť dôsledkom nehomogenity častíc. [33; 38]

3.7.2 Reakcie v kvapalnej fáze

Reakcie v kvapalnej fáze sa využívajú hlavne na zabezpečenie lepšej homogenity štruktúrneho a chemického zloženia. U týchto metód sa tiež ľahšie dosiahne menšia veľkosť častíc, než je to u SSR. Medzi základné metódy prípravy perovskitových systémov parí sol-gel a hydrotermálna syntéza, ktoré budú ďalej popísané.

Sol-gel metóda

Sol-gel metóda sa v súčasnosti využíva na prípravu pokročilých keramických materiálov. Napriek tomu, že je nákladná na čas a chemikálie, je vďaka nej možné pripraviť prášky s vysokou čistotou a chemickou homogenitou prekursorov. Vyznačuje sa nízkou reakčnou teplotou (už pri izbovej teplote), ktorá pomáha pri regulácii veľkosti syntetizovaných častíc a ďalšej optimalizácii výsledného prášku. Výsledné vzorky syntézy môžu byť pripravené v rôznych typoch morfológie, napríklad monolyty, filmy, vlákna alebo prášky. Z technologického hľadiska sú najdôležitejšie filmy. Vo všeobecnosti sa pri príprave opakuje niekoľko krokov, počnúc počiatočným roztokom, z ktorého sa vytvorí sol, ktorý sa polymeráciou zmení na gél, ktorý je potreba vysušiť. Vytvorí tak trojrozmernú sieť zloženú z použitých prvkov a pórov rôznych veľkostí. Schéma na obr. 13 znázorňuje princíp prípravy prášku pomocou sol-gel metódy. [41; 42; 43]



Obrázok 13: Štádiá procesu sol-gel [42]

Proces sa začína tvorbou solu, čo je stabilná disperzia koloidných častíc (amorfných/kryštalických) alebo polymérov v rozpúšťadle. Tieto častice sú pripravené reakciou dvoch alebo viacerých roztokov. Existujú dva typy solu na základe použitého rozpúšťadla – vodný hydrosol a organický organosol. Sol je medziproduktom pri príprave gélu. Gél je tvorený trojrozmernou súvislou sieťou polymérnych reťazcov, ktorá je obklopená tekutinou, ktorá zachádza aj do pórov a dutín 3D siete. Ich podiel ovplyvňuje mechanické vlastnosti produktu a pohybuje sa v rozmedzí 40-90 % pevnej látky. Rozmery a tvar pórov závisia na štruktúre vzniknutého sieťovania. Počas tvorby gélu prechádza prvotný sol niekoľkými etapami. Najprv sa polymerizáciou vytvárajú prvotné častice, ďalej dochádza k rastu zín a nakoniec k tvorbe 3D siete. Väzby, ktoré dominujú počas interakcie častíc solu sú prevažne Van der Waalsove sily a vodíkové väzby. Počas gelácie u väčšiny typov systémov prevažujú kovalentné väzby, a preto je proces tvorby gélu nevratný. [36; 42; 44]

Nasleduje tepelná úprava gélu. Najprv je ale potrebné z gélu odstrániť prebytočnú kvapalinu. Po úplnom vysušení gélu je možné suchý gél rozdrviť a pomlieť na prášok. Sušenie môže byť uskutočnené pri rôznych teplotách (klasické, superkritické a na vymrazovanie). Pomletý prášok je nakoniec potrebné skalcinovať, aby sa z neho vytvoril kryštalický materiál. [41; 43]

Parametre, na ktoré je syntéza sol-gel citlivá a ktoré ovplyvňujú výslednú štruktúru sú: pH, typ rozpúšťadla, teplota, čas, katalyzátory a miešanie. Akýkoľvek koloidný roztok, ktorý obsahuje vodu, je citlivý na pH. V procese polymerizácie, keď sú molekuly zostavené do nanočastíc hrá rozpúšťadlo dôležitú úlohu. Prvou je udržanie rozpustených nanočastíc tak, aby sa nevytlúčili z kvapaliny, ďalej pomáha nanočasticiam pri spájaní. Vyššia teplota urýchľuje kinetiku reakcií, ktoré sa podieľajú na tvorbe nanočastíc. Pri nízkych teplotách je gelácia pomalý proces, ktorý môže trvať týždne. Naopak, pri vysokých teplotách, sa častice viažu na gélovú sieť tak rýchlo, že sa na ich miestach vytvárajú hrudky a z kvapaliny sa zráža pevná látka. Teplota sa preto musí regulovať, aby sa optimalizoval reakčný čas. Všeobecne sa odporúča, aby bola tvorba gélu pomalá, aby sa vytvorila jednotná štruktúra, čo vedie k pevnejšiemu gélu. Urýchľovanie reakcie spôsobuje už spomínanú tvorbu zrazenín namiesto gélovej siete, môže spôsobiť zakalenie a slabosť gélu, alebo to, že sa gél vôbec nevytvorí. Chemické reakcie sa môžu urýchliť prítomnosťou katalyzátora. U sol-gelových syntéz je prítomnosť katalyzátorov citlivá na pH. Je to preto, že kyseliny (H⁺) aj zásady (OH⁻) sú katalyzátory, ktoré urýchľujú chemické reakcie rôznymi mechanizmami. Miešanie solu počas procesu gelácie má zaistiť, aby reakcie v roztoku prebiehali rovnomerne. Všetky molekuly potrebujú prístup k chemikáliám na to, aby sa chemické reakcie vykonali správne. Na druhej strane sa miešaním môžu rozrušiť čiastočne vytvorené mikroskopické a makroskopické domény gélových sietí. [42]

Zohľadňujúc všetky parametre, ktoré ovplyvňujú výslednú štruktúru a typ aplikácie výsledného materiálu, boli vytvorené protokoly, ktoré popisujú ako tieto faktory ovplyvňujú vlastnosti. Navrhované materiály boli doteraz vytvorené v rôznych mierkach, nano-, mikro-, mezo- a makro-, len aby optimalizovali výsledné optické, elektrické, magnetické a nelineárne vlastnosti materiálov. [45]

Ako už bolo spomenuté, syntéza sol-gel umožňuje prípravu mnohých typov materiálov a keramiky. Jej všestrannosť je schopná pokryť rôzne oblasti vedomostí, ako je energetika, biotechnológia, elektronika, medicína, znečisťovanie životného prostredia, tkanivové inžinierstvo a inteligentné povlakovanie. Preto môžu byť sol-gelové materiály používané v rôznych formách – katalyzátory, anorganické pigmenty, liečivá, magnetické alebo kovové nanočastice. Z organického hľadiska sú využívané na uschovanie biologických molekúl, ako

sú proteíny a enzýmy [46], ktoré majú uplatnenie ako biosenzory alebo pri postupnom uvoľňovaní liekov počas liečby. [42]

Hydrotermálna syntéza

Hydrotermálna syntéza je metóda na výrobu rôznych druhov materiálov, ktorá v sebe skrýva veľa rozličných techník. Slúži hlavne na prípravu nanopráškov s vysokým podielom kryštality. Vo všeobecnosti ide o heterogénnu chemickú reakciu, ktorá prebieha vo vode v uzavretej nádobe s teplotou a tlakom vyšším ako má okolie a dlhým priebehom. Pojem „hydrotermálny“ pochádza z geológie, kde predpokladá režim s vysokými teplotami a tlakom vody. V skutočnosti je aj planéta Zem sama o sebe hydrotermálna nádoba, v ktorej sa tvoria vzácne kryštály, ako napríklad kryštály kremeňa. [47; 48]

V procese hydrotermálnej syntézy sa rast kryštálov zvyčajne uskutočňuje v prístroji pozostávajúcom z ocelevej tlakovej nádoby, nazývanej autokláv. Nádoby obsahujú roztoky vstupných prvkov, pričom je ako rozpúšťadlo zvyčajne použitá voda (je možné použiť aj iné rozpúšťadlá). Voda tiež pôsobí ako katalyzátor a príležitostne aj ako zložka pevných fáz. Parametre, ktoré ovplyvňujú konečnú štruktúru sú použitá teplota, tlak, vstupné látky v roztokoch alebo pomer jednotlivých prvkov. Procesy, ktoré možno pozorovať počas hydrotermálnej syntézy môžu byť napríklad precipitácia jemných častíc, zatiaľ čo sú reaktanty rozpustné, dekompozícia prekursoru nerozpustného vo vode za normálnych podmienok, alebo rekryštalizácia na jemné častice s rovnakým zložením ako tie pôvodné. [47; 49]

Hydrotermálna syntéza ponúka mnoho výhod, ako sú relatívne mierne prevádzkové podmienky (reakčné teploty $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), jednokrokový syntetický postup, šetrnosť k životnému prostrediu a dobrú disperziu roztoku. Je navyše lacná, z hľadiska prístrojových, energetických a materiálových prekursorov v porovnaní s inými metódami [50]. Veľkou výhodou je štruktúra výsledného prášku, s vysokým stupňom kryštalinity, kedy nie je potrebná ďalšia kalcinácia, len premytie prášku. [47; 48]

V posledných desaťročiach bola pomocou hydrotermálnych metód syntetizovaná široká škála nanoelektrických práškov, vrátane jednoduchých oxidov, ako je BaTiO_3 , PbTiO_3 , LiNbO_3 ale aj komplexných oxidov, ako je $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (PZT) a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN). Výsledné kryštalické produkty majú rôzne morfológie, ako častice (kocky PMN), PZT a BaTiO_3 sféroidy, pretiahnuté nanoštruktúry, perovskitové nanotrúbice a častice jadro-obal. [47]

3.8 Tvarovanie piezokeramických materiálov

Po syntéze má optimálne keramický prášok správnu veľkosť častíc a požadované chemické zloženie. Pred samotným krokom sintrovania je potrebné vytvorený keramický prášok sformovať do požadovaného tvaru. Tvarovanie je dôležitým procesom, ktorý nemôže byť zanedbaný, pretože spôsobené chyby môžu mať dosah na výsledné vlastnosti materiálu. Tabuľka 3 sumarizuje základné typy tvarovania keramických materiálov. Útvar, ktorý vznikne tvarovaním sa nazýva „green body“. Medzi jednotlivými časticami pôsobia slabé väzby, ktoré sa zosilnia v nasledujúcom procese sintrovania. [51]

Lisovanie	Odlievanie pomocou odstrániteľných foriem
Jednoosé	Gélové odlievanie
Izostatické	Elektorofetická depozícia
Lisovanie za horúca	“Tape casting“
Izostatické lisovanie za horúca	“Doctor blade“
Suspenzné liatie	“Waterfall“
Odtok drenáže	Plastické formovanie
Masívne odlievanie	Extrúzia
Vákuové odlievanie	Valcovanie
Tlakové odlievanie	Injekčné vstrekovanie
Odstredivé odlievanie	Vstrekovanie pod tlakom

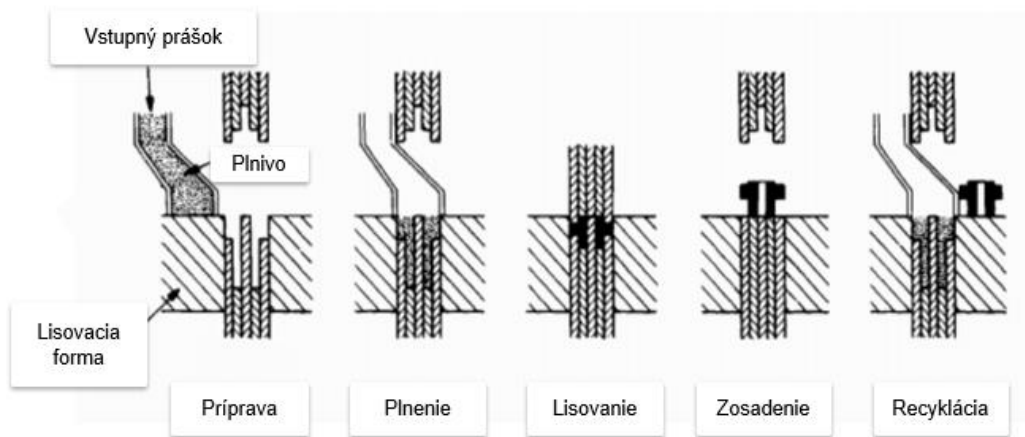
3.8.1 Lisovanie

Podstata lisovania spočíva v umiestnení prášku do lisovacej formy, aplikácii tlaku a výdrže pod daným tlakom. Do prášku môžu byť pridané rôzne pojivá a mazivá, aby bol zabezpečený voľnejší pohyb častíc vo forme. Treba však dať pozor na množstvo použitých aditív a na reaktivnosť medzi aditívom a keramickým práškom. Najbežnejšie sú 2 kategórie lisovania: jednoosé a izostatické lisovanie. [51; 52]

Medzi najbežnejšie používané aditíva pridávané do prášku na zlepšenie procesu lisovania patrí pojivo, plastifikátor, mazivo alebo zhutňovadlo. Pojivo pomáha pri klzaní častíc medzi sebou počas lisovania a dodáva vytvorenému green body dostatočnú pevnosť na ďalšiu manipuláciu. Plastifikátor modifikuje pojivo, ktoré vďaka nemu robí materiál poddajnejším. Mazivo znižuje medzičasticové trenie a trenie medzi lisovacou formou a časticami. Zhutňovadlo (čo je vlastne typ maziva) taktiež znižuje trenie medzi časticami. Výsledným efektom správneho použitia aditív je schopnosť častíc sa po sebe klzať a vytvoriť, čo najtesnejšie usporiadanie, minimalizovať trenie a aplikovať rovnaký lisovací tlak do všetkých častí formy. Výber aditív musí spĺňať požiadavky na chemickú nezávadnosť voči používanému prášku a požiadavky čistoty. Na konci procesu je potrebné aditíva odstrániť. Keďže je väčšina z nich organická, je možné odstránenie pomocou tepelného rozpadu. Ak nastane reakcia medzi pojivom a keramickým práškom pred tým, ako sa stihne odstrániť, môže kontaminovať zloženie prášku, spôsobiť trhliny alebo bobtnanie výsledného produktu. [51]

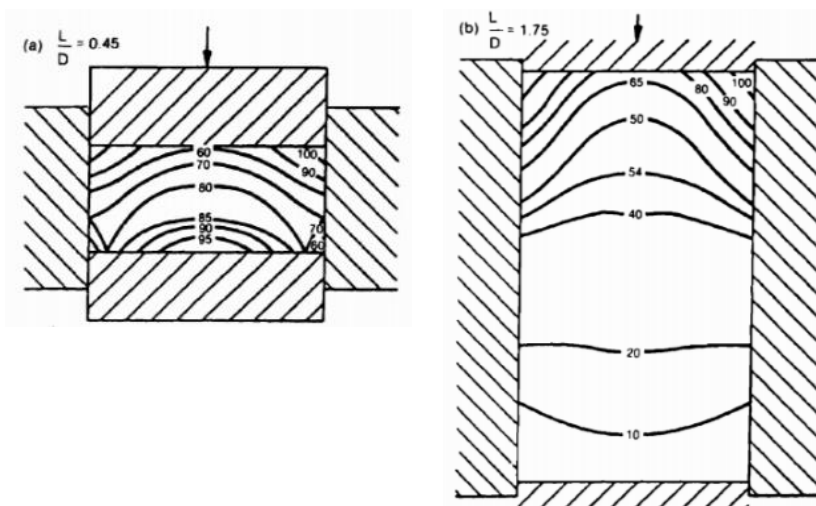
Uniaxiálne lisovanie

Uniaxiálne lisovanie prebieha v pevnej lisovacej forme, v ktorej je prášok a tlak aplikovaný v axiálnom smere na pevný piest. Táto metóda je vhodná na výrobu jednoduchých vzoriek. Na obrázku 14 je schéma zobrazujúca základný princíp uniaxiálneho lisovania. Existujú typy lisov s pevným dnom – jednosmerné lisovanie (pohyb len jedného piestu) alebo s možnosťou pôsobenia tlaku v oboch piestoch – obojsmerné lisovanie (lepšie rozloženie tlaku a kvalitnejší výrobok). Podľa spôsobu ovládania lisu ich rozdeľujeme na ručný (väčšinou laboratórne podmienky), poloautomatický a automatický lis, a podľa spôsobu aplikácie tlaku rozdeľujeme lisy na mechanický a hydraulický. Mechanické lisy môžu pojať aj vysoký objem prášku (1-20 ton) a môžu byť automatizované, s vysokou početnosťou výrobkov. Nevýhodou ručných lisov je reprodukovateľnosť rovnakých podmienok lisovania. [51; 53]



Obrázok 14: Schéma popisujúca kroky uniaxiálneho lisovania. [51]

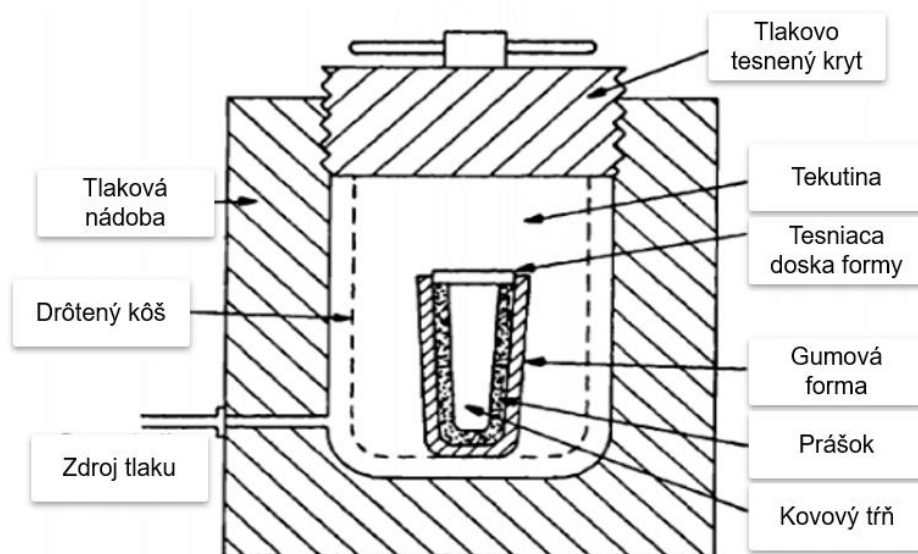
Chyby môžu byť spôsobené prelisovaním vzorky, pri použití príliš vysokého tlaku, kedy dochádza k štiepeniu a rozpadu telesa. Nerovnomerné lisovanie sa prejavuje na výslednej porozite a celkovom tvare telesa. Obrázok 15 ukazuje ďalší častý problém u vzoriek lisovaných jednoosým lisom – ide o nerovnomerné rozloženie hustoty vo vzorke. To môže ďalej spôsobiť deformácie a trhliny počas sintrovania. Je spôsobené trením medzi časticami a trením s lisovacou formou. Výsledný rozdiel medzi hustotou vnútri vzorky a na okrajoch ovplyvňuje spôsob lisovania (jednosmerné/obojsmerné lisovanie) a pomer medzi výškou vzorky a jej priemerom (čím vyšší pomer, tým väčšia nejednotnosť). Ďalším zdrojom nerovnomernej hustoty výslednej štruktúry môžu byť tvrdé aglomeráty nachádzajúce sa v prášku. Niektoré z chýb môžu byť vyriešené pridaním aditív alebo zmenou spôsobu lisovania. Niektoré chyby ale závisia od kvality prášku a množstva náplne a nesúvisia s lisovaním samotným. [51]



Obrázok 15: Rozdiely pôsobiacich tlakov vo vzorkách po jednoosom lisovaní. a) obojsmerné lisovanie b) jednosmerné lisovanie. [51]

Izostatické lisovanie

Izostatické lisovanie rieši nedostatky jednoosého lisovania tým, že tlak pôsobí na teleso zo všetkých strán. Takáto aplikácia tlaku spôsobuje rovnomerné rozdelenie tlaku v celom objeme telesa, pričom teleso dosahuje vyššie hodnoty hustoty a to aj pri vyššom pomere medzi výškou a priemerom výrobku. Výsledná hustota green body môže dosahovať hodnoty 1,91-1,95 g/cm³ na rozdiel od jednoosého lisovania, kde sú hodnoty 1,44-1,80 g/cm³. Existujú dva spôsoby izostatického lisovania – do suchej alebo do mokrej formy. Výsledné tvary telesa môžu byť zložitejšie ako u jednoosého lisovania. Na obrázku 16 je schéma izostatického lisovania do mokrej formy, ktorá je v laboratóriách častejšie používaná. [51; 53]

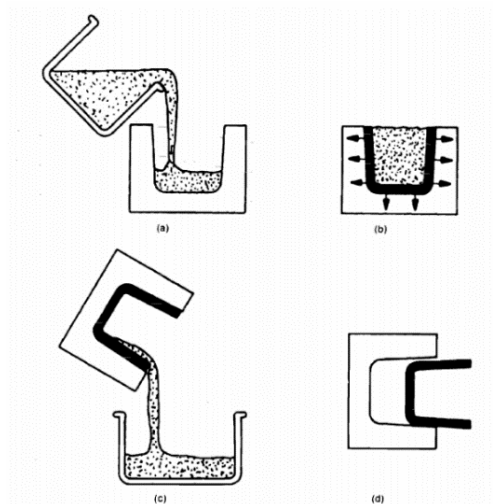


Obrázok 16: Schéma izostatického lisovania do mokrej formy. [51]

Rozdiel medzi lisovaním v suchej a mokrej forme je v tom, že v mokrej forme je teleso (prášok) uzavreté v nepriepustnej forme, ktorej steny sú flexibilné. Táto forma je vložená do vysokotlakovej komory, priamo do nestlačiteľnej kvapaliny. Lisovanie v suchej forme bolo vyvinuté na dosiahnutie vyššej výrobných rýchlostí a spresnenie rozmerových tolerancií. Preto je namiesto ponorenia formy do kvapaliny vytvorená forma na mieru s vnútornými kanálmi, do ktorých je kvapalina pumpovaná. Tento spôsob minimalizuje obsah voľnej kvapaliny pod tlakom a umožňuje používanie statických prvkov v systéme. Ako nestlačiteľná kvapalina sa často používa voda, hydraulický olej, alebo glycerín. Flexibilná nepriepustná nádoba je zväčša vyrobená z elastomeru, ako napríklad silikón, alebo polyuretán. [51]

3.8.2 Odlievacie techniky

Odlievanie keramiky sa uskutočňuje pri procesoch pri izbovej teplote (na rozdiel od kovov), kedy prášok s pojivom tvorí suspenziu, ktorá sa odlieva do poréznej nádoby. V tomto prípade je obsah pojiva oveľa vyšší, ako pri lisovaní. Ďalšou podmienkou je, aby veľkosť pórov odlievacej nádoby zabezpečila odtok kvapaliny (vody) a aby keramické častice zostali na povrchu. Medzi základné odlievacie techniky patrí suspenzné, centrifúgové, vákuové, tlakové, gélové odlievacie a iné. Na obrázku 17 je naznačená schéma najzákladnejšieho suspenzného odlievania. [51; 52]



Obrázok 17: Schéma suspenzného odlievania: a) naplnenie formy suspenziou, b) forma odvádza tekutinu a vytvára pevnú škrupinu na povrchu, c) prebytočná suspenzia je odstránená a d) odliatok je po čiastočnom vyschnutí vybratý z formy. [51]

3.8.3 Plastické tvarovanie

Základom plastického tvarovania je vytváranie produktov zo zmesi keramického prášku a aditív, ktorá je schopná deformácie pod tlakom. Ako aditíva sú väčšinou pridávané organické látky a ich množstvo v zmesi je okolo 25-50 hm. %, aby bola dosiahnutá adekvátne plasticita. Hlavný problém nastáva pri odstraňovaní tohto organického prídavného materiálu, pretože sa počas jeho vypekania môžu v štruktúre objaviť trhliny a deformácie. Medzi základné techniky plastického tvarovania patrí extrúzia (ťahanie), injekčné vstrekovanie, lisovanie alebo valcovanie. [51; 52]

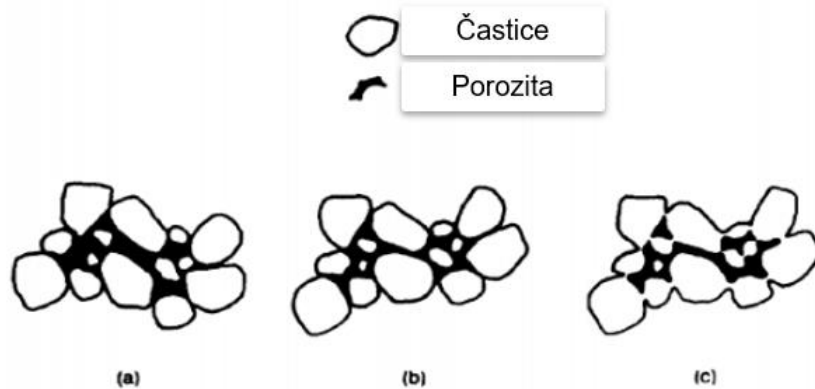
3.9 Sintrovanie keramických materiálov

Zahusťovanie častíc keramickej hmoty sa označuje ako sintrovanie. Počas sintrovania dochádza k odstraňovaniu pórov medzi počiatočnými časticami green body (sprevádzané zmršťovaním objemu), v kombinácii s rastom a spájaním susedných častíc. Pre zabezpečenie sintrovania musia byť splnené určité kritériá. V štruktúre musí byť prítomný mechanizmus materiálového transportu a zdroj energie na aktiváciu a udržanie materiálového transportu. Primárnymi mechanizmami počas spekania sú difúzia a viskózný tok. Hlavným zdrojom energie je teplo, v spojení s energetickými gradientmi, ktoré sú dôsledkom kontaktov medzi časticami a povrchovým napätím. [51; 54]

Tabuľka 4: Štádiá sintrovania

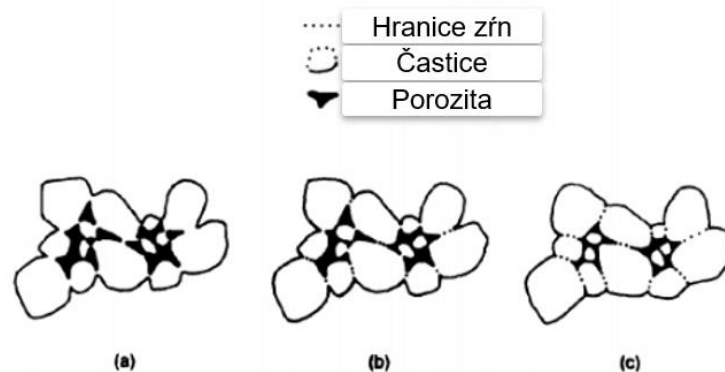
- | |
|---------------------------|
| 1. štádium (iniciačné) |
| Preskupenie častíc |
| Tvorba krčku |
| 2. štádium (prechodné) |
| Rast krčku |
| Rast zŕn |
| Najväčšie zmrštenie |
| Otvorené póry |
| 3. štádium (finálne) |
| Rast zŕn |
| Uzavretá pórovitosť |
| Odstraňovanie pórovitosti |

Sintrovanie keramiky je možné rozdeliť do niekoľkých fáz, podľa fyzikálnych zmien, ktoré nastávajú počas toho, ako sa častice spájajú a pórovitosť zo štruktúry mizne. Všetky štádiá sú vymenované v tab. 4. V počiatočnej fáze dochádza k preskupeniu častíc a k tvorbe počiatočných krčkov na miestach dotyku častíc (viz obr. 18). Preskupenie častíc zahŕňa jemnú rotáciu a posunutie častíc, kvôli zvýšeniu počtu miest so vzájomným kontaktom zŕn. Väzby nastávajú v momente kontaktu častíc, keď je možný materiálový transport a povrchová energia je najvyššia. [51]



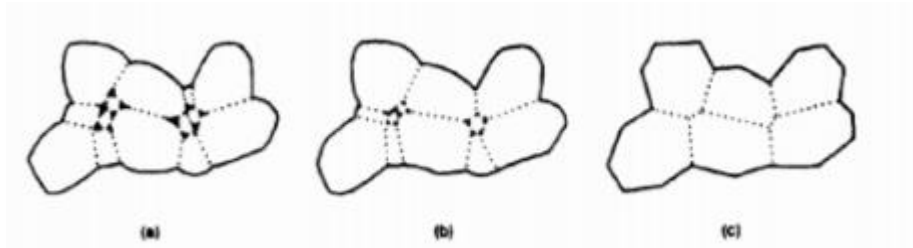
Obrázok 18: Zmeny prebiehajúce v počiatočnom štádiu spekania, a) počiatočné častice, b) preskupenie častíc a c) tvorba krčku. [51]

Druhé štádium spekania môžeme nazvať aj intermediálnym spekaním. V druhom štádiu počet krčkov medzi časticami narastá, pórovitosť v štruktúre klesá a stredy pôvodných častíc sa približujú k sebe. Názorná ukážka je na obr. 19. Veľkosť zmrštenia je úmerná poklesu pórovitosti. Hranica zŕn sa začína posúvať (častice v tomto štádiu nazývame zrnami) a jedno zrno rastie na úkor priľahlého zrna. To umožňuje zmenu geometrie, ktorá je nevyhnutná na ďalší rast krčkov a odstraňovanie pórovitosti. Toto štádium pokračuje pokiaľ sú póry medzi sebou poprepájané a končí sa izoláciou jednotlivých pórov. Najväčšie zmrštenie materiálu nastáva práve v tomto štádiu. [51]



Obrázok 19: Zmeny spôsobené v intermediálnom štádiu spekania, a) rast krčkov a zmršťovanie objemu, b) predlžovanie hraníc zŕn a c) rast zŕn, predlžovanie hraníc a zmršťovanie objemu. [51]

Tretie štádium je finálne štádium procesu spekania. V tomto štádiu prebieha záverečné odstraňovanie pórovitosti a to difúziou vakancií pozdĺž hranice zrna (preto by mali póry ostať čo najbližšie k hraniciam zŕn). Difúzii napomáha aj pohyb hraníc zŕn a kontrolovaný rast zŕn. Tu vzniká problém, ak je rast zŕn príliš rýchly, hranice zŕn sa pohybujú tiež rýchlejšie a môžu zanechať póry uviaznuté vnútri póru. Takéto póry sú izolované a majú menšiu šancu byť odstránené zo štruktúry. Zmeny prebiehajúce počas tretieho štádia sú znázornené na obr. 20. [51]



Obrázok 200: Zmeny prebiehajúce počas finálneho štádia spekania, a) rast zŕn s izolovanými pórmi v štruktúre, b) rast zŕn s redukciou porozity a c) rast zŕn s minimálnym množstvom pórov. [51]

Klasické (konvenčné) sintrovanie v tuhom stave

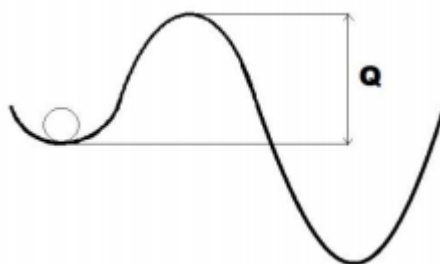
Pri klasickom sintrovaní sa jedná o ohrev v peci na požadovanú teplotu sintrovania, výdrž na tejto teplote a následné chladenie. Sintrovanie môže prebiehať na vzduchu ale aj za použitia atmosféry alebo pri externom tlaku. Rýchlosť zahrievania a chladenia je nastaviteľná aby dochádzalo k rovnomernému prehriatiu celého telesa a aby sa zabránilo vzniku defektov. Klasické sintrovanie patrí medzi jednoduché a ekonomicky výhodné metódy, ktoré sú používané hlavne v priemysle. Sintrovací cyklus musí byť optimalizovaný pre daný materiál, aby nedochádzalo k nedostatočnému sintrovaniu, alebo naopak nadmernému hrubnutiu zŕn. Medzi metódy, ktoré pomáhajú optimalizovať sintrovací cyklus patrí napríklad test kinetiky rastu zŕn alebo dilatometrická analýza. [55]

SPS (Spark Plasma Sintering)

SPS je technika sintrovania na vysoké teploty za spolupôsobenia tlaku, kedy je zahrievanie sprostredkované jednosmerným alebo striedavým prúdom za použitia jednoosého lisovania. Takýto priamy spôsob zahrievania umožňuje použitie vysokých rýchlostí pri zahrievaní a chladení. Ide o rýchly proces dosahujúci rýchlosti ohrevu až 1000 °C/min spolu s krátkymi časovými výdržami v rade jednotiek minút. Vďaka tomu je hrubnutie zŕn potlačené voči zhutňovaniu materiálu, čím sa zachovávajú vlastnosti nanopráškov vo výsledných produktoch. Pri sintrovaní sa používa vodivá grafitová forma, preto je výsledný tvar limitovaný tvarom formy. Výhodami SPS sú jednoduchosť riadenia procesu, presné riadenie energie, vysoká rýchlosť procesu a reprodukovateľnosť. [56]

3.9.1 Aktivačná energia

Aktivačnou energiou sa rozumie minimálne množstvo energie, ktoré je potrebné dodať systému, aby prebehla daná fyzikálna alebo chemická reakcia. Na obr. 21 je znázornená schéma aktivačnej energie – väčšinou ide o akúsi bariéru, teda energiu, ktorú treba dodať systému. Po jej dodaní dej prebieha samostatne, bez potreby dodania ďalšej energie. Týmto procesom sa systém dostane z metastabilnej polohy do energeticky výhodnejšej, stabilnej polohy, pričom prekoná nestabilnú polohu pri prekonávaní bariéry – aktivačnej energie.



Obrázok 21: Schéma aktivačnej energie.

Aktivačná energia rastu zrn

Pri sintrovaní keramických materiálov dochádza k dodávaniu energie materiálu, vďaka čomu dochádza v materiáli ku spontánnemu rastu zrn. Vzorec (15), z ktorého je možné vypočítať veľkosť zrn v danom čase, známy od začiatku 20. storočia, platí všeobecne pre všetky keramické, ale i kovové materiály. Je v tvare:

$$G^n - G_0^n = k_G t, \quad (15)$$

kde G je okamžitá veľkosť zrna, G_0 je pôvodná veľkosť zrna, k_G je kinetická konštanta a n je rastový exponent. Rastový exponent závisí na mechanizme rastu nasledovne: normálny rast ($n=2$), rast v roztoku ($n=3$), rast za prítomnosti pórov ($n=4$). Kinetickú konštantu k_G je možné vyjadriť v tvare Arrheniovej rovnice, ktorá popisuje jej závislosť na teplote T (viz rov. 16) a zohľadňuje aktivačnú energiu rastu zrn Q_G :

$$k_G = k_0 \exp\left(\frac{-Q_G}{RT}\right), \quad (16)$$

Pre anizotermické sintrovanie je možné rovnicu (15) previesť do tvaru:

$$G^n - G_0^n = n \int_0^t k_0 \exp\left(\frac{-Q_G}{RT}\right) dt. \quad (17)$$

Pre samotný výpočet aktivačnej energie rastu zrn sa používa vzorec pre izotermický rast zrn. Aj napriek tomu, že ide o vzorec so 4 neznámymi, je možné ho riešiť pomocou lineárnej regresie. Pre numerické riešenie je potrebné uskutočniť aspoň 2 merania za rôznych teplôt a 2 merania pre rôzne časy. Rovnicu 17 následne prevedieme do tvaru priamky:

$$G^n = k_0 \exp\left(\frac{-Q_G}{RT}\right) t + G_0^n, \quad (18)$$

kde, $k_0 \exp(-Q_G/RT)$ je konštanta. Ďalej sa za n dosadí prirodzené čísla od 2 do 4 a pomocou metódy najmenších štvorcov je zistené, ktorý zvolený koeficient odpovedá najmenej chybovosti. Z rovnice regresnej priamky s najmenšou chybovosťou je potom možné zistiť hodnotu pôvodnej veľkosti zrn G_0^n . V ďalšom kroku je potrebné zlogaritmováť rovnicu (18) a opäť ju previesť do tvaru priamky:

$$\ln((G^n - G_0^n) - lnt) \cdot R = -\frac{Q_G}{T} + \ln k_0. \quad (19)$$

Smernica priamky ďalej udáva veľkosť aktivačnej energie rastu zrn. Týmto spôsobom je možné získať hodnoty všetkých 3 neznámych, vrátane hodnoty k_0 , ktorá sa získa dosadením do pôvodných rovníc (15) a (16). [57]

4 Experimentálna časť

4.1 Chemikálie

Pre chemické reakcie boli použité chemikálie vymenované v tab. 5. Počas experimentu boli dodržiavané všetky predpisy na uskladňovanie a manipuláciu s chemikáliami. Vzhľadom k náchylnosti uhličitanov na vzdušnú vlhkosť, boli tieto chemikálie uskladnené v uzatvorenej sklenenej nádobe.

Tabuľka 5: Zoznam použitých chemikálií.

Označenie syntézy	Materiál	Výrobca	Zem pôvodu	Pozn
SSR	Na ₂ CO ₃	Sigma Aldrich	Nemecko	d ₅₀ = 7,65 μm
SSR	K ₂ CO ₃	Sigma Aldrich	Nemecko	d ₅₀ = 7,18 μm
SSR	Nb ₂ O ₅	Sigma Aldrich	Nemecko	d ₅₀ = 0,92 μm
SG	KNO ₃	LachNer	ČR	
SG	NaNO ₃	LachNer	ČR	
SG	C ₄ H ₄ NnbO ₉	Sigma Aldrich	Nemecko	skratka ANO
SG	Škrob			

4.2 Syntézy

V experimente boli použité dva typy syntéz. Reakcia v pevnej fáze (SSR – solid state reaction), ktorá sa berie ako konvenčná metóda a reakcia v kvapalnej fáze, pomocou metódy sol-gel. Tieto dve metódy budú porovnané z pohľadu výslednej morfológie, fázového zloženia a sintrovateľnosti nimi pripravených práškov.

SSR, z anglického solid state reaction, je skratka pre syntézu v pevnej fáze. Prvým krokom je predpríprava prekursorov a to individuálnym mletím v planetárnom mlyne po dobu 3h, po ktorom nasledovalo sušenie a preosiatie prášku. Ďalej boli všetky vysušené prekursory zmiešané a zhomogenizované. Homogenizácia prebehla opäť v planetárnom mlyne s guľôčkami zo ZrO₂ v pomere 1:1, po dobu 2 hodín a ako rozpúšťadlo bol použitý acetón. Preosiaty prášok bol sušený pri teplote 200 °C celú noc. Po vylisovaní (popísané v kap. 4.3), boli tablety kalcinované pri teplote 750 °C počas 4 hodín. Po tejto fáze boli tablety pripravené na proces sintrovania, podľa daného teplotného cyklu.

Pre syntézu sol-gel (SG) bol pripravený 20 hm% roztok škrobu v destilovanej vode, zahriatím na 70 °C. Jeho intenzívnym miešaním vznikol číry, silne viskózný roztok. Ďalej bol pripravený roztok ANO v destilovanej vode, k nemu bol pridaný KNO₃ a následne NaNO₃. Roztok bol miešaný do úplného rozpustenia. Koncentrácia iónov roztoku bola zvolená tak, aby roztok obsahoval 0,4M KNN. Navážky odpovedali stechiometrickému pomeru KNN a súčasne výťažku 30g výsledného KNN prášku. Vodný roztok K/Na/Nb bol zmiešaný so škrobovým roztokom a po intenzívnom a dôkladnom premiešaní sa gélový roztok nechal odparovať v sušiarňi pri 100 °C po dobu 24h. Vzniknutá porézna pevná hmota bola rozotrená v miske a kalcinovaná pri 600 °C počas 6h.

4.3 Tvarovanie a sintrovanie

4.3.1 Jednoosé lisovanie

Pripravené prášky boli ďalej tvarované jednoosým a izostatickým lisovaním. Počas jednoosého lisovania bol použitý poloautomatický lis, kvôli vyššej presnosti a lepšej

reprodukovateľnosti výsledkov. Na tvarovanie bola použitá forma s priemerom 12 mm, navážka bola v rozpätí 0,8-1,0g. Forma bola natrená roztokom PVA rozpustenom v propanole pre ľahšiu manipuláciu a vyberanie vzorky z formy. Po každom vylisovaní vzorky bola forma premytá propanolom a znovu premazaná, ako prevencia proti kontaminácii práškov a tiež kvôli dlhšej životnosti formy. Požadované množstvo prášku (0,8-1,0 g) bolo umiestnené do formy a obojstranne jednoosovo stlačené do tvaru disku pri záťaži 40 MPa. Výdrž v záťaži bola vždy konštantná 3 minúty. Pri takejto záťaži sa predišlo prelisovaniu a praskaniu vzoriek. Prášok KNN SSR bolo potrebné pred lisovaním vysušiť na 200 °C počas dvoch hodín, kvôli odstráneniu nežiadúcej vlhkosti prášku, ktorá by mohla spôsobiť praskanie vzoriek po lisovaní.

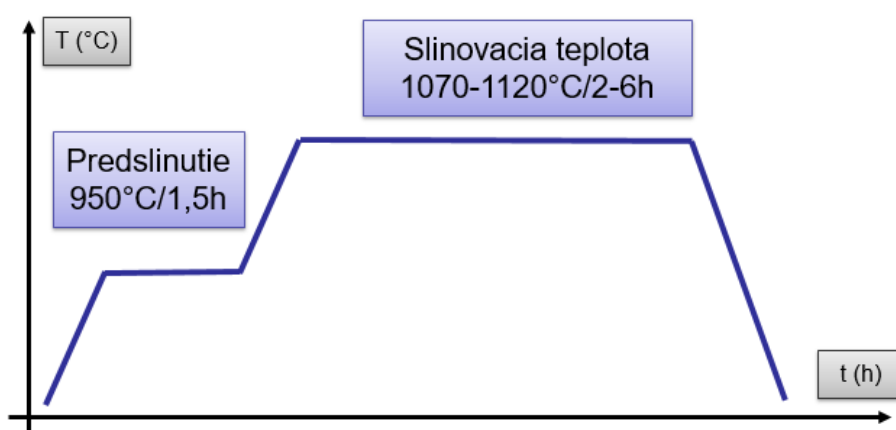
4.3.2 Izostatické lisovanie

Izostatické lisovanie nasledovalo ako druhý krok po jednoosom lisovaní. Zabezpečila sa tak lepšia hutnosť vzoriek po jednoosom lisovaní a teda aj lepšia záverečná hustota po sintrovaní. Ako najvhodnejší bol zvolený tlak 250 MPa, aby neboli vzorky prelisované a neštiepili sa.

Príprava vzoriek pred izostatickým lisovaním spočíva vo vákuovom zabalení každého disku zvlášť do latexového obalu. Zabráni sa tak kontaktu vzorky s karcinogénnym lisovacím olejom. Ak by sa olej dostal do vzorky, bola by lisovaná aj zvnútra, čo by negatívne ovplyvnilo výsledky. Vzorky boli vložené do tlakovej komory izostatického lisu a postupne zaťažované na požadovaný tlak. Počas vyberania vzoriek z komory a manipulácie s nimi je treba dať obzvlášť pozor na bezpečnosť a vyhnúť sa akémukoľvek kontaktu oleja s pokožkou.

4.3.3 Sintrovanie

Diskové vzorky boli po lisovaní ďalej tepelne upravované. Klasické sintrovanie prebehlo v čistej nízkoteplotnej peci bez atmosféry (Clasik, ČR). Vzorky boli uložené na platinovú podložku bez podsypania a prekryté keramickým téglikom s otvormi, kvôli zníženiu rizika kontaminácie. Teplotný cyklus vždy začína ohrevom na 200 °C, kedy sa zo vzoriek pomaly odstránila vlhkosť a tým sa zabránilo praskaniu diskov, ďalej nasleduje predsintrovanie na 950 °C počas 90 minút a záverečné sintrovanie na určenej teplote (rozpätie 1070-1120 °C). Na obr. 22 je schematicky znázornený celý sintrovací cyklus.



Obrázok 212: Sintrovací cyklus pre syntézu v pevnej fáze.

V prípade sintrovania pomocou plazmy (SPS – Spark Plasma Sintering), na prístroji (Dr. Sinter 625, FUJI, Japan) boli vzorky sintrované na vzduchu alebo bola použitá ochranná atmosféra N₂. Vzorky boli sintrované v grafitovej forme s priemerom 12 mm a navážkou 1,0 - 1,2 g prášku. Sintrovacia teplota bola kontrolne meraná optickým pyrometrom. Vzorka bola

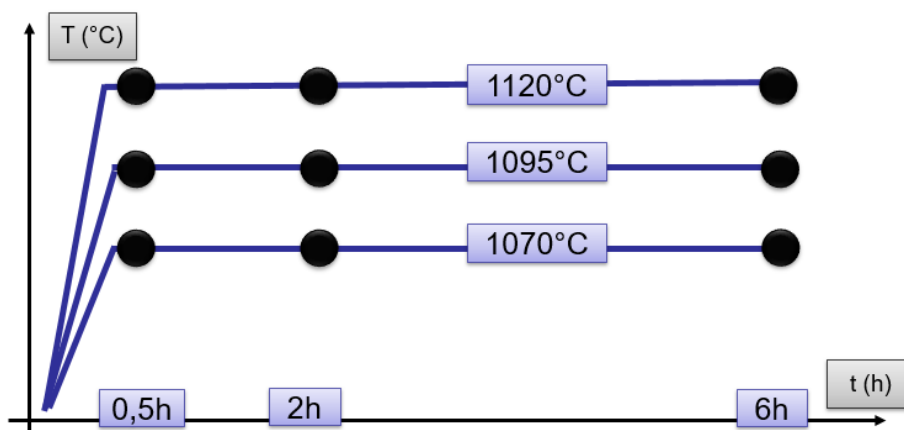
najprv predhriata za normálneho tlaku a následne sintrovaná pri tlaku 50 MPa na 950 °C rýchlosťou ohrevu 100 °C/min. Všetky podmienky pre oba typy sintrovania sú uvedené v tab. 6.

Tabuľka 6: Prehľad sintrovacích cyklov pre jednotlivé typy keramických práškov.

Vzorka	Úprava	Sintrovanie (°C)	Výdrž na teplote (min)	Atmosféra
SSR	UP40, CIP250	1070-1120	30-360	vzduch
SSR	SPS	950	1-3	N ₂
SG	UP40, CIP250	1120-1150	120	vzduch
SG	UP40, CIP750	1120	120	vzduch
SG	SPS	950	3	N ₂

4.3.4 Kinetika rastu zrn

Test kinetiky rastu zrn prebiehal na vzorkách SSR (syntéza v pevnej fáze). Na sintrovanie bola použitá nízkoteplotná pec bez atmosféry (Classic, ČR). Pri tomto teste platia rovnaké podmienky ako pri klasickom sintrovaní, teda vzorky poukladané na platinovej podložke bez podsypania a prekryté keramickým téglikom s otvormi. Vzorky boli sintrované podľa grafu z obr. 23. Podľa výsledkov z dilatometrickej analýzy bola určená minimálna a maximálna hodnota sintrovacej teploty (1070 a 1120°C). Ďalej boli zvolené časy sintrovania a to 30, 120 a 360 minút.



Obrázok 23: Schéma sintrovacieho cyklu pre test kinetiky rastu zrn.

4.4 Analýza práškov a keramik

4.4.1 Mikroštruktúra a zloženie

Pre určenie veľkosti, tvaru častíc a mikroštruktúry keramiky bola použitá zobrazovacia metóda pomocou SEM (Verios, FEI, ČR). Pripojený EDX analyzátor umožnil prvkovú analýzu vybraných vzoriek. Príprava vzoriek na analýzu morfológie spočívala v nasypaní pripraveného keramického prášku v tenkej vrstve na uhlíkovú lepiacu pásku a zvodívením pomocou naprášenia uhlíkovej vrstvy na stroji Coater Leica EM ACE600.

Stredná veľkosť častíc prekursorov pre SSR bola stanovená laserovou difrakciou na prístroji LA-950 (Horiba, Japonsko).

Termogravimetrická analýza SG prášku bola stanovená na prístroji TGA DTA/DSC 96 Line, Seraram (Francúzsko).

Mikroštruktúra vzoriek bola pozorovaná z rezu, na tepelne leptanom výbruse. Výbrus bol zhotovený nasledovným spôsobom: disk bol rozlomený a zaliaty za tepla do polystyrénu, pre lepšiu manipuláciu a uchytenie v leštiacej hlave. Pripravené vzorky boli leštené v poloautomatickom stroji Tegra System s leštiacou hlavou Tegra Force 5 (Struers, Dánsko).

Po úplnom doleštení a zviditeľnení štruktúry boli vzorky tepelne leptané na teplotu o 50 °C nižšiu ako bola sintrovacia teplota, po dobu 10 minút. Pre lepšie zviditeľnenie štruktúry a zvodivenie povrchu bola na vzorky naprášená vrstva uhlíku (Coater Leica EM ACE600).

Na zhotovených snímkach bola hodnotená veľkosť zŕn pomocou lineárnej priesečnikovej metódy (ČSN EN ISO 13383-1). Podľa normy musí byť veľkosť zŕn stanovená aspoň na 3 rôznych fotografiách daného materiálu a minimálne 5 úsečkami na každej fotografii, ktoré pretínajú aspoň 10 zŕn.

Röntgenová difrakcia bola použitá na stanovenie fázového zloženia skalcinovaných a spekaných vzoriek pomocou prístroja SmartLab 3kW (Rigaku, Japonsko). Vzorky boli merané na odraz v Bragg-Brentano móde s 1-D lineárne pozične citlivým detektorom, CuK alfa1-2 žiarením a beta filtrom pri 40kV a 30mA. Na vyhodnotenie dát bol použitý software HighScore 4plus s databázou ICDS pre kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu. Pre výpočet kvantity bola použitá Rietveldova metóda.

Na stanovenie hustoty bola použitá Archimedova metóda (ČSN EN 623-2). Na meranie hmotnosti boli použité analytické váhy Mettler AG60, s presnosťou merania 0,0001g. Pred vážením boli vzorky aspoň hodinu sušené pod infralampou. Ďalej boli vzorky uzatvorené v nádobe, v ktorej boli po dostatočnom vákuovaní, zaliate kvapalinou. Ako kvapalnú médium bola použitá destilovaná voda zmiešaná v danom pomere so zmáčadlom. Kvapalina postupne zaplnila všetky póry telesa a ďalej boli vzorky odvážené na tzv. mokrých váhach. Pri takomto meraní je vzorka nadnášaná svojou uzavretou pórovitosťou. Posledné meranie hustoty bolo na osušených vzorkách, so zvyškovou vodou v otvorených póroch. Hustota bola stanovená zo 6 nameraných hodnôt (viz. rov. 15) a vyjadrená ako relatívna hustota, čo je pomer nameranej hustoty vzhľadom k teoretickej hustote. Teoretická hustota je hustota maximálne hutného telesa z daného materiálu. Použité teoretické hustoty pochádzajú z röntgenovej difrakcie. Rovnica pre výpočet relatívnej hustoty:

$$\rho_{rel} = \frac{m_s}{m_0 - m_m} \cdot \rho_{th} \cdot 100 (\%), \quad (15)$$

kde m_s je hmotnosť vysušeného vzorku, m_0 je hmotnosť osušeného vzorku, m_m je hmotnosť mokrého vzorku, ρ_{H_2O} je hustota vody a ρ_{th} je teoretická hustota keramiky.

4.4.2 Elektrické vlastnosti

Na pripravených vzorkách, ktoré dosiahli dostatočnú hustotu a čisté fázové zloženie, bola zmeraná nábojová konštanta d_{33} a stratový činiteľ. Meranie prebehlo na prístroji AixPES (AixACCT, Nemecko). Meranie bolo prevedené pomocou malého signálu, kedy bolo na vzorke postupne prikladané biasové napätie a vždy sa premerala piezoelektrická konštanta pomocou sínusového signálu o amplitúde 50V a frekvencii 1kHz. Interferometrom sa zaznamenala zmena geometrie vzorky a vypočítala sa hodnota d_{33} v pm/V. Merala sa tzv. piezoelektrická krivka, ktorá závisí na intenzite poľa privedeného na vzorku (označujeme ako $d_{33}(E)$). Táto hodnota d_{33} sa vyhodnocovala v hodnote $E = 0$ (alebo tiež Bias = 0 V). Následne by samotné d_{33} malo byť označené ako $d_{33}(E=0)$ s jednotkou pm/V. Táto hodnota bude

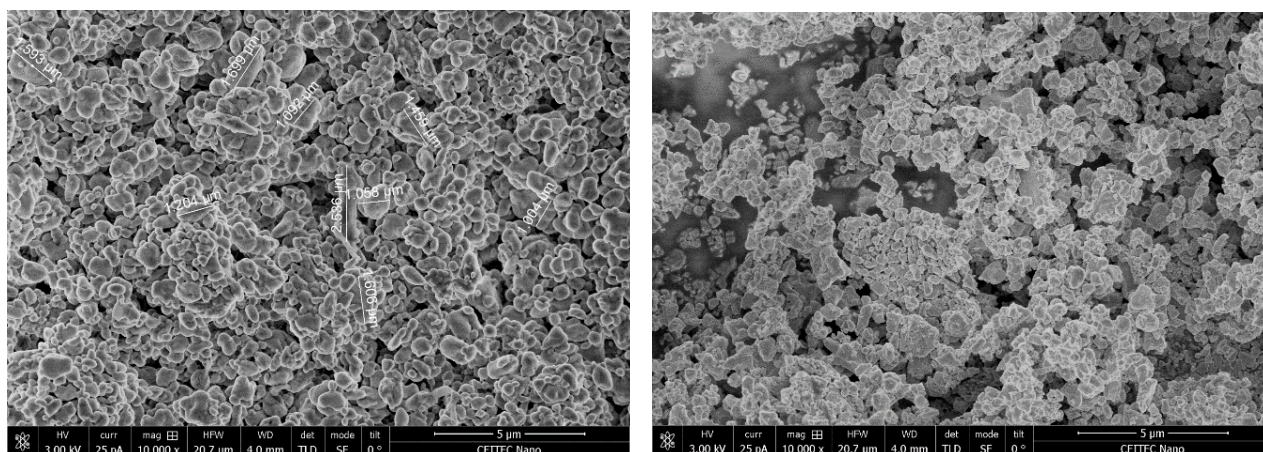
veľmi podobná hodnote piezoelektrickej nábojovej konštanty odmeranej priamou metódou, kde je jednotka pC/N.

5 Výsledky a diskusia

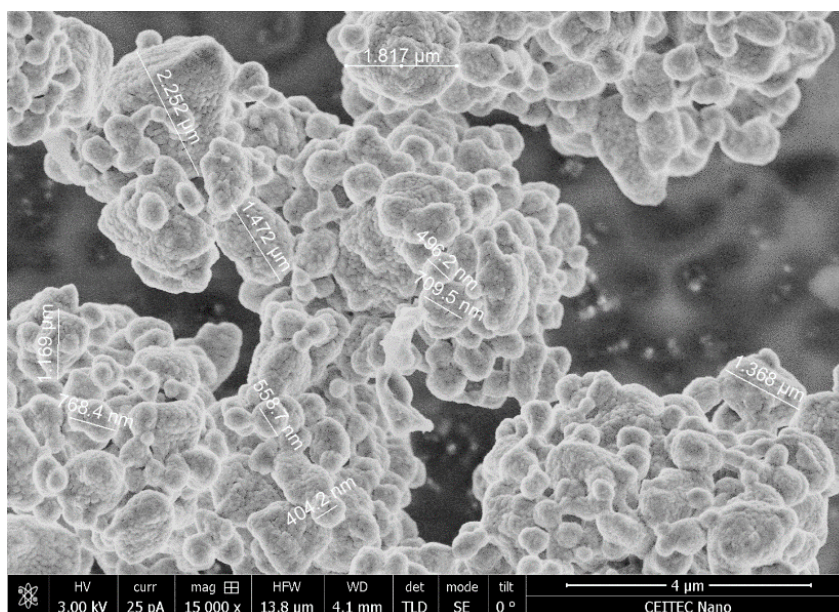
V tejto kapitole sú popísané vlastnosti a namerané hodnoty pripravených práškov z jednotlivých syntéz a sinterovania. Postupne sú popísané výsledky zo syntézy SSR (považované za štandard), jej detailnejšie štúdium pomocou stanovenia kinetiky rastu zŕn a na záver porovnanie s metódou sol-gel. Na vzorkách bola vykonaná termogravimetrická analýza, RTG analýza, a pozorovaná mikroštruktúra pomocou SEM, z ktorej bola zistená veľkosť zŕn a nakoniec boli merané piezoelektrické vlastnosti vybraných vzoriek.

5.1 Analýza práškov

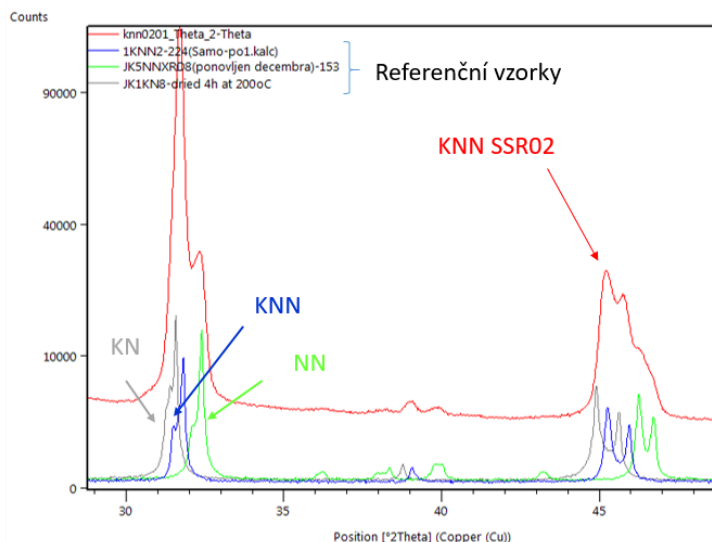
Pomocou syntézy v pevnej fáze bol pripravený keramický prášok s označením KNN SSR. Stredná veľkosť častíc jednotlivých prekurzorov po mletí v planetárnom mlyne bola pre Na_2CO_3 7,65 μm , pre K_2CO_3 7,18 μm a pre Nb_2O_5 0,92 μm (obr. 24 a obr. 25). Výsledkom kalcinácie prášku na 750 °C nebola jedna fáza KNN ale medziprodukt, ktorý je tuhým roztokom niobátu draselného (KN) a niobátu sodného (NN). Röntgenová difrakcia potvrdila prítomnosť dvoch fáz KN a NN (obr. 26), ktoré sa transformovali do konečnej fázy až v homogenizačnom kroku pri sinterovaní (950 °C).



Obrázok 224: Mikroštruktúra mletých prekurzorov, a) Na_2CO_3 a b) Nb_2O_5 .

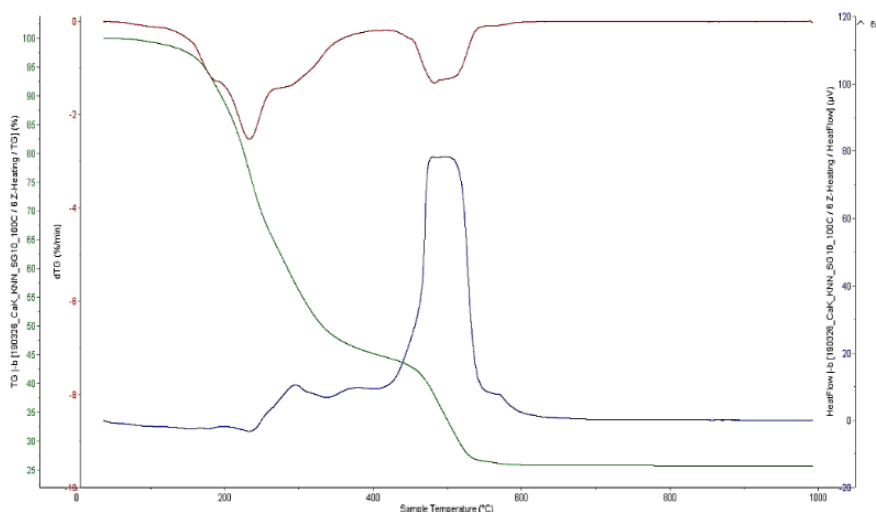


Obrázok 235: Mikroštruktúra mletého prekurzoru K_2CO_3

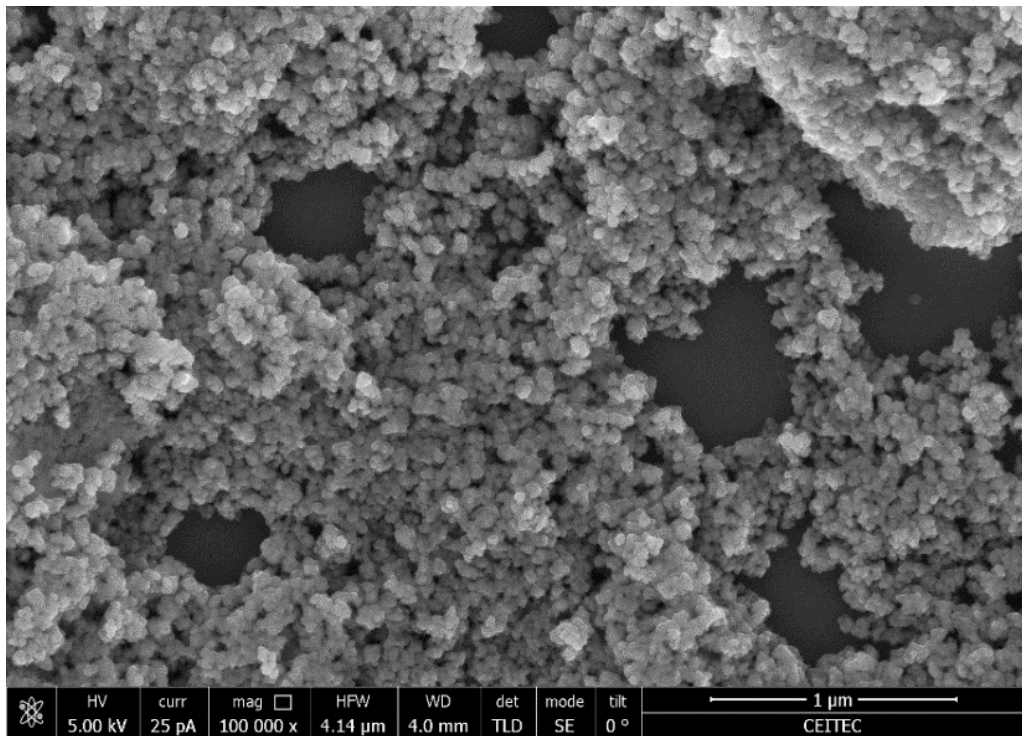


Obrázok 26: XRD KNN SSR kalcinovaného pri 750 °C v porovnaní s referenčnými vzorkami KN, NN a KNN.

Pomocou syntézy sol-gel bol pripravený prášok s označením KNN SG. Základná kalcinačná teplota bola stanovená termogravimetrickou analýzou (obr. 27), ktorá ukázala, že fázové zloženie je stabilné pri teplotách nad 600°C. Morfológia KNN SG kalcinovaného na 600°C je vidieť na obr. 28. Častice prášku mali veľkosť 20 - 50 nm. Fázové a chemické zloženie bolo stanovené pomocou EDS analýzy a RTG difrakcie (tab. 7 a obr. 29) Z nich je zrejme požadované zloženie s predpokladaným stechiometrickým pomerom $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$. Vzhľadom k ďalšiemu tepelnému zaťaženiu prášku pri sintrovaní bolo študované jeho chovanie (zmena morfológie alebo fázového zloženia) pri vyšších teplotách. Kalcinácia prášku bola prevedená pri teplotách 700, 900 a 1120 °C. Na obr. 30 sú zobrazené častice pri kalcinačnej teplote (700 °C), kedy je ich veľkosť cca 50-200 nm a majú tvar malých zaoblených zrn. Veľká zmena v tvare bola zaznamenaná u kalcinácie na 1120 °C, kedy majú častice kubický tvar (obr. 31). Veľkosť častíc je rádovo vyššia a to v rozmedzí 1-20 μm , so širokou distribúciou. Z uvedeného je zrejme, že vysokoteplotné sintrovanie bude mať výrazný vplyv na morfológiu a veľkosť zrn. Súčasne je možné pozorovať zmeny vo vývoji kryštality s rastúcou kalcinačnou teplotou.



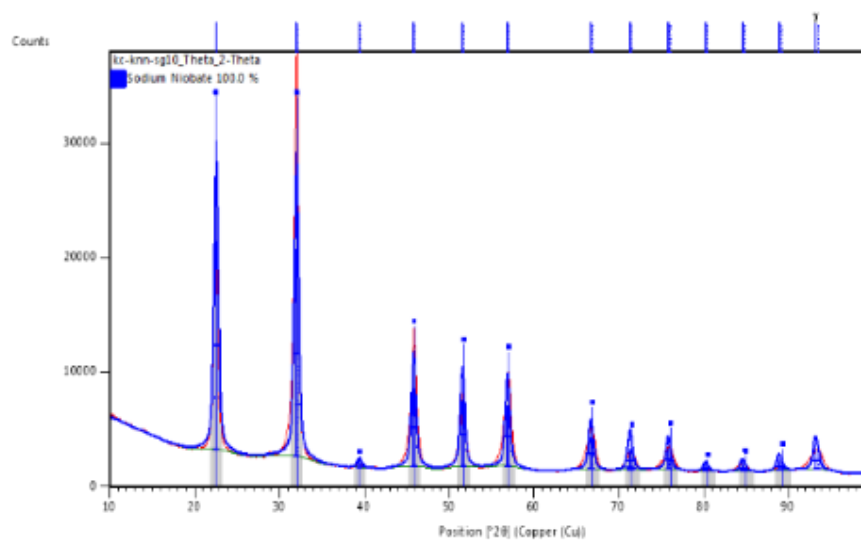
Obrázok 27: Termogravimetrická analýza pre KNN SG.



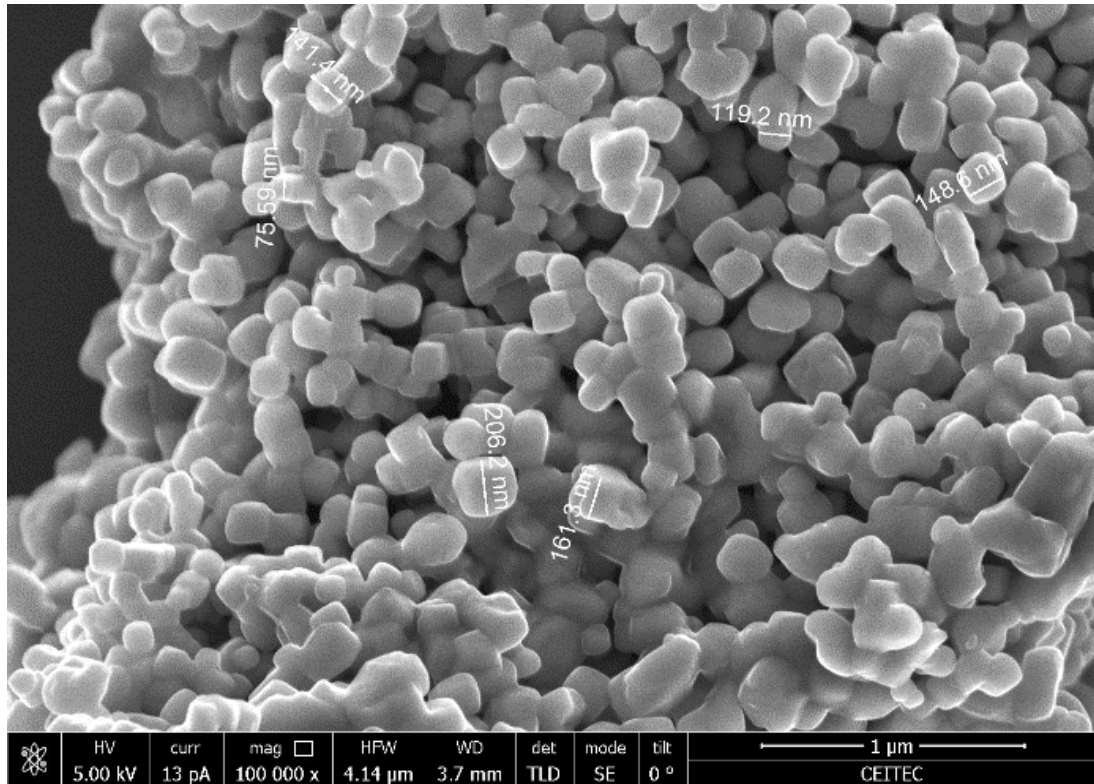
Obrázok 248: Mikroštruktúra KNN SG kalcinovaného pri 600 °C.

Tabuľka 7: EDS prvková analýza pre KNN SG.

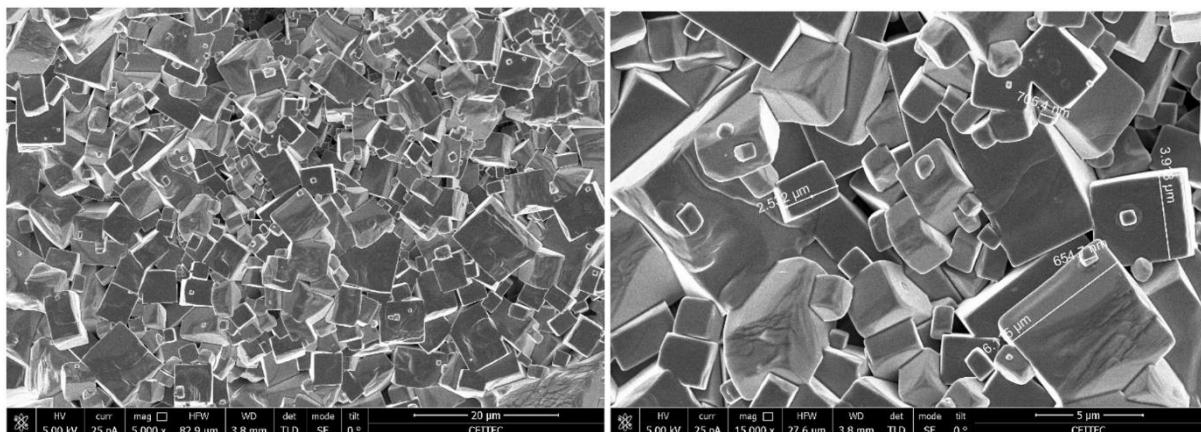
		O	Na	Nb	K
1	At%	70,86	9,30	11,01	8,83
2	At%	63,89	11,95	14,26	9,91
3	At%	63,71	12,11	15,93	8,26
4	At%	63,34	13,74	14,83	8,10
priemer	At%	65,450	11,775	14,008	8,775



Obrázok 259: RTG analýza pre KNN SG.

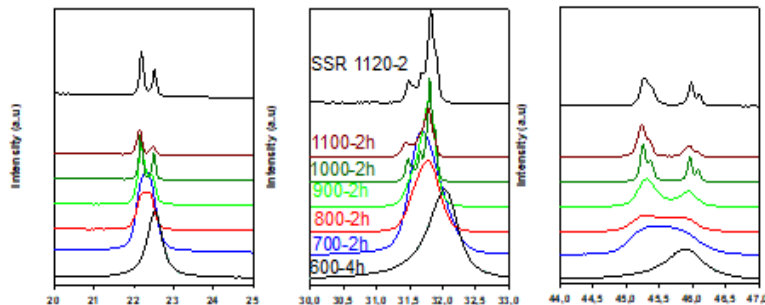
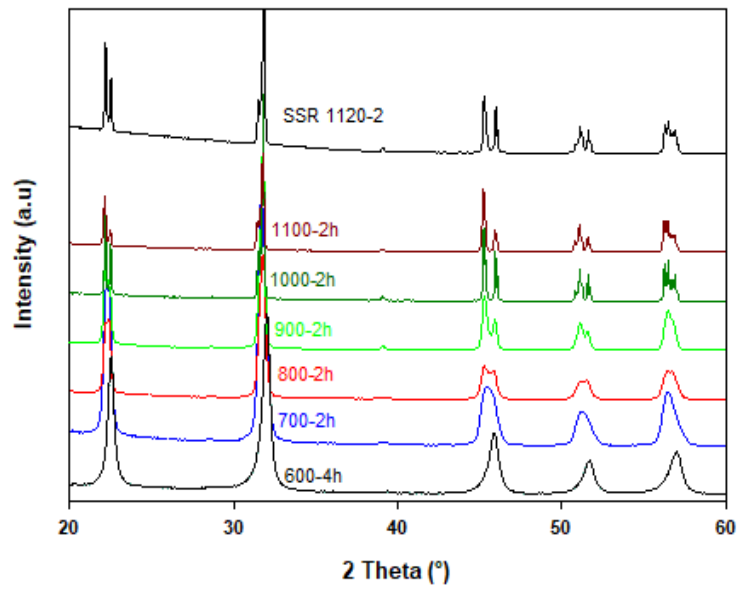


Obrázok 30: Mikroštruktúra KNN SG kalcinovaného pri 700 °C.



Obrázok 31: Mikroštruktúra KNN SG kalcinovaného pri 1120 °C.

Na obr. 32 je zobrazená evolúcia fázového zloženia u jednotlivých práškoch, kalcinovaných pri jednotlivých teplotách v porovnaní s fázovým zložením sintrovaného KNN SSR (1120°C/2h). Spektrum prášku SSR považujeme za štandard pre dané KNN zloženie. Z porovnania fázových spektier vyplýva, že pri vyšších kalcinačných teplotách dochádza k vývoju kryštalinity, kedy z nanometrových častíc kalcinovaných pri 600°C vznikajú mikrometrové častice s jasne definovanou ortorombickou štruktúrou zrovnateľnou s kryštálovou štruktúrou prášku SSR. Vzhľadom k nanometrovej štruktúre prášku pripraveného sol-gel syntézou a s prihliadnutím k vyššie uvedenej analýze fázového vývoja pri vyšších teplotách, je možné daný prášok považovať za perspektívny pre získanie homogénnej štruktúry a definovaného zloženia. Výsledná veľkosť častíc pripraveného keramického prášku odpovedá literatúre, kde metódou sol-gel pripravili prášok s časticami v rozpätí 50-120 nm [36].



Obrázok 32: Evolúcia fázového zloženia KNN SG, pri teplotách 600-1000 °C, v porovnaní s fázovým zložením KNN SSR.

5.2 Analýza mikroštruktúry keramiky

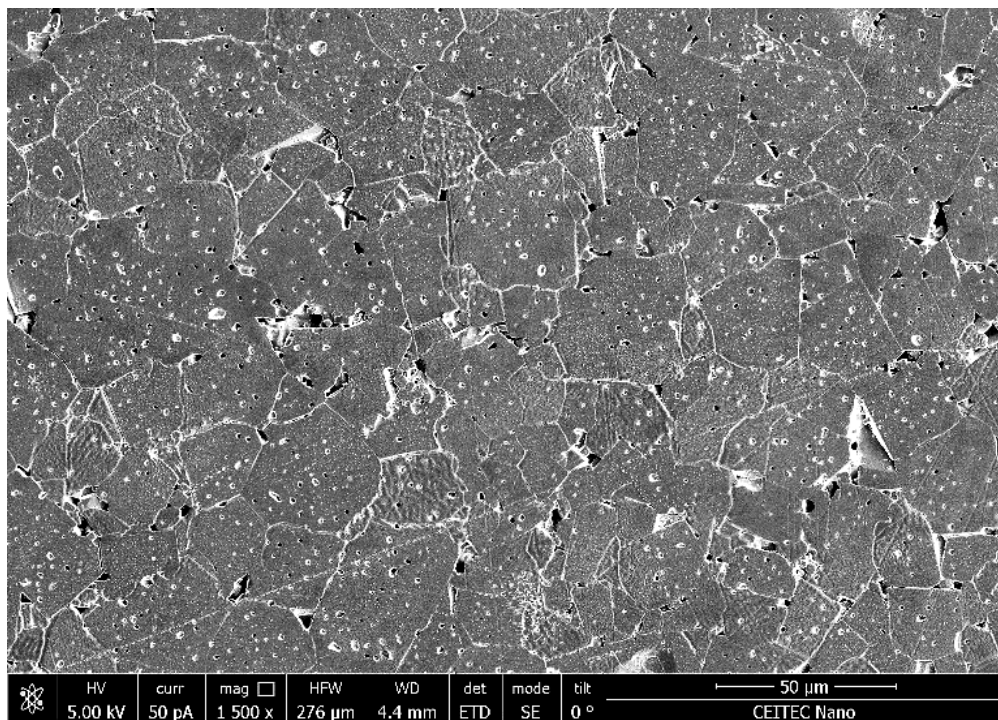
Prášky pripravené reakciou v pevnej fáze a metódou sol-gel boli pre charakteristiku ich mikroštruktúry ďalej lisované a sintrované. Súhrn výsledkov veľkosti zŕn a relatívnej hustoty sa nachádza v tab. 8. Niektoré hodnoty veľkosti zŕn a hustoty nebolo možné u vzoriek po sintrovaní získať, kvôli rozpadu vzorky, preto nie sú uvedené.

Tabuľka 8: Výsledky relatívnej hustoty a veľkosti zŕn pre vzorky keramik.

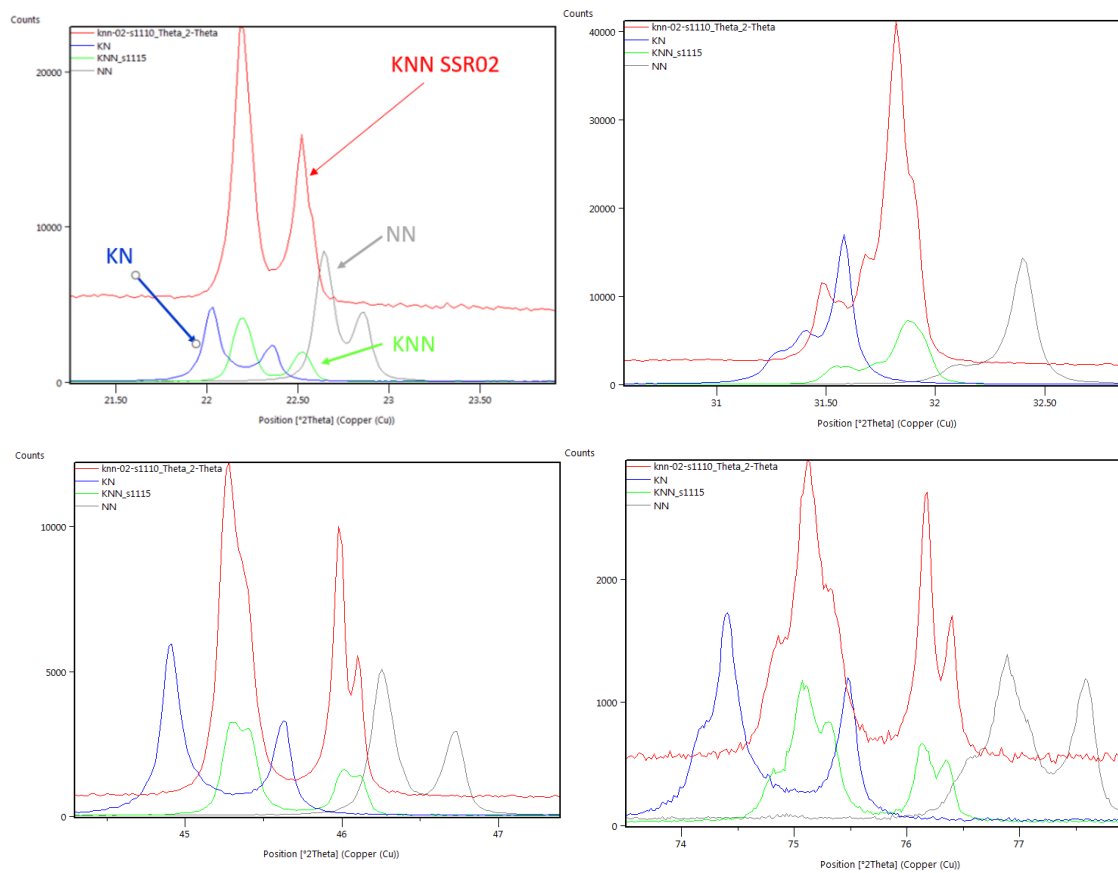
Označenie vzorky	Sintrovacia teplota (°C)	Veľkosť zŕn (μm)	Relatívna Hustota (% TH)
SSR-UP-CIP250-950/90-1070/30	1070	$1,0 \pm 0,11$	-
SSR-UP-CIP250-950/90-1070/120	1070	$1,1 \pm 0,14$	85,1
SSR-UP-CIP250-950/90-1070/360	1070	$1,7 \pm 0,20$	87,5
SSR-UP-CIP250-950/90-1095/30	1095	$10,4 \pm 1,46$	-
SSR-UP-CIP250-950/90-1095/120	1095	$1,3 \pm 0,15$	89,4
SSR-UP-CIP250-950/90-1095/360	1095	$1,7 \pm 0,41$	91,4
SSR-UP-CIP250-950/90-1120/30	1120	$11,5 \pm 2,43$	-
SSR-UP-CIP250-950/90-1120/120	1120	$15,9 \pm 2,61$	93,3
SSR-UP-CIP250-950/90-1120/360	1120	$13,55 \pm 2,56$	93,2
SSR-SPS-950/3MIN/N	950	-	97,7
SSR-SPS-950/1MIN/N	950	-	97,4
SSR-SPS-900/1MIN/N	900	-	97,4
SG-SPS-950/3MIN/N	950	-	96,7
SG-UP-CIP700-950/60-1120/120	1120	$8,4 \pm 1,20$	90,4
SG-UP-CIP250-950/60-1120/120	1120	$8,2 \pm 1,30$	90,5
SG-UP-CIP250-950/90-1120/120	1120	$5,9 \pm 2,00$	92,1
SG-UP-CIP250-950/120-1120/120	1120	$8,2 \pm 0,70$	91,1
SG-UP-CIP250-950/90-1150/120	1150	$15,7 \pm 0,50$	83,9
SG-UP-CIP250-950/240-1150/120	1150	$10,3 \pm 1,30$	88,4

SSR metóda

Za štandard sú považované vylisované a sintrované vzorky KNN SSR, ktorých najvyššia nameraná relatívna hustota bola 93,7 %TH (obr. 33). Tieto hodnoty boli dosiahnuté pomocou optimalizovaného sintrovacieho cyklu (950 °C/ 90min – 1120 °C/120 min). Optimalizácia bola dosiahnutá zaradením homogenizačného kroku, ktorý umožnil dostatočný čas pre transformáciu dvoch medziproduktov reakcie KN a NN do jednej fázy KNN. Röntgenovou difrakciou (obr. 34) bola potvrdená prítomnosť čistého KNN, bez sekundárnych fáz. V ďalšom kroku nasledovalo samotné sintrovanie tejto sústavy. Veľkosť zŕn, zistená lineárnou priesečníkovou metódou z mikroštruktúry, je pri danej vzorke $15,85 \pm 2,61 \mu\text{m}$ (tab. 8).

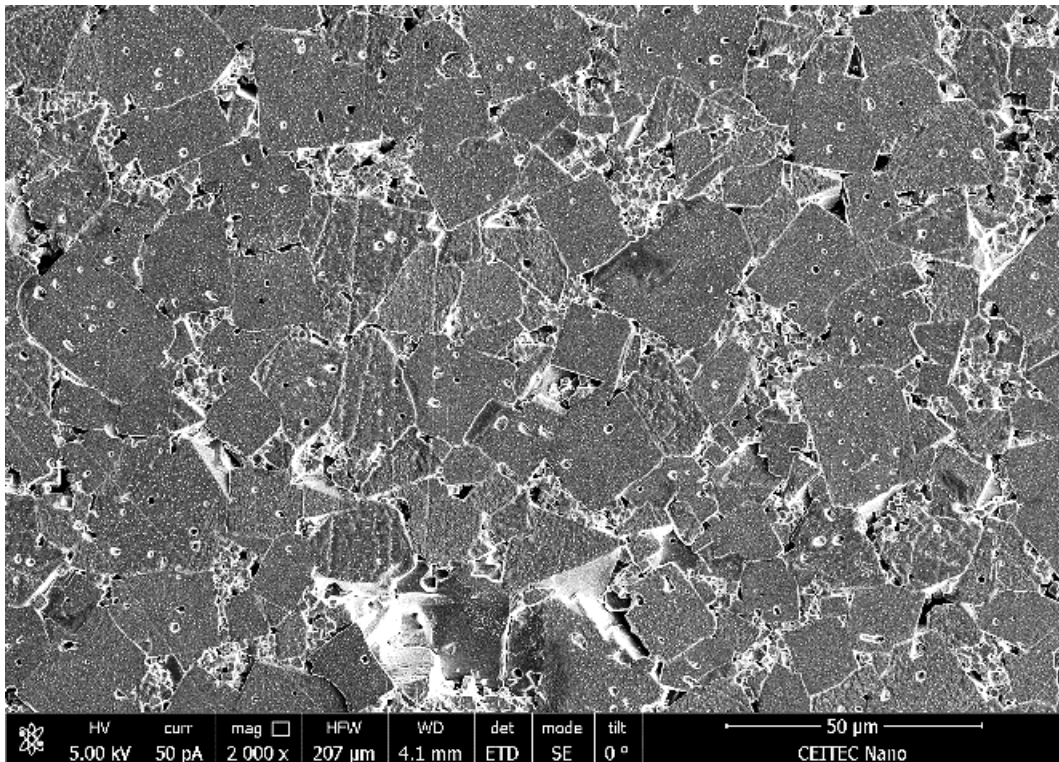


Obrázok 263: Mikroštruktúra KNN SSR, sintrované 950/90 - 1120/120



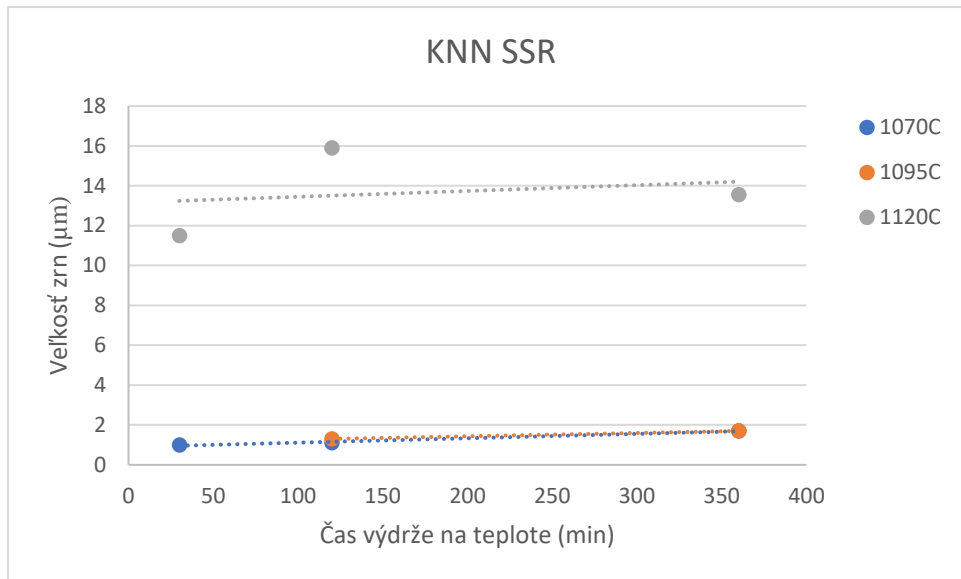
Obrázok 274: XRD KNN SSR sintrovaného na 1120 °C.

Pre detailnejší popis chovania KNN SSR pri sintrovaní bola stanovená kinetika rastu zrn. Rozsah teplôt pri teste bol zvolený na základe krajnej teploty pod bodom topenia a minimálnej teploty zabezpečujúcej jednofázové zloženie materiálu. Sintrovacie teploty použité pri teste boli 1070, 1095 a 1120 °C. Výdrž na teplote bola 30, 120 a 360 minút. Hustoty a veľkosti zrn vzoriek sintrovaných pri daných teplotách a časoch sú zhrnuté v tabuľke 8. Ako sa dalo predpokladať, relatívna hustota a veľkosť zrn rastie, so zvyšujúcou sa sintrovacou teplotou. Vzorky s najvyššou hustotou 93,7 g/cm³ boli sintrované pri 1120 °C po dobu 120 minút. Ich nameraná veľkosť zrn je 15,85 ± 2,61 μm. V tomto prípade sa ukázalo, že dlhšia výdrž na tejto teplote nespôsobí zvyšovanie hustoty, naopak, z mikroštruktúry (obr. 35) je vidieť, že sa zrná rozpadávajú na menšie častice (13,55 ± 2,56 μm) a výsledná hustota po 360 min sintrovania bola 93,2 %TH. Pri teplotách nad 1095°C došlo k abnormálnemu zrýchleniu rastu zrn. Sintrovaním na 1120 °C vznikli zrná viac ako desaťkrát väčšie, ako u nižších sintrovacích teplôt. Veľkosť zrn pri teplotách 1070 a 1095 °C sa pohybuje okolo 1,0 ± 0,2 μm, pričom dlhšia výdrž na teplote spôsobí nepatrné zväčšenie častíc na 1,7 ± 0,6 μm. U vzoriek sintrovaných na 1120 a 1095 °C je v mikroštruktúre nájdená pórovitosť vnútri zrn. Takáto pórovitosť znižuje kvalitu mikroštruktúry aj elektrické vlastnosti materiálu.



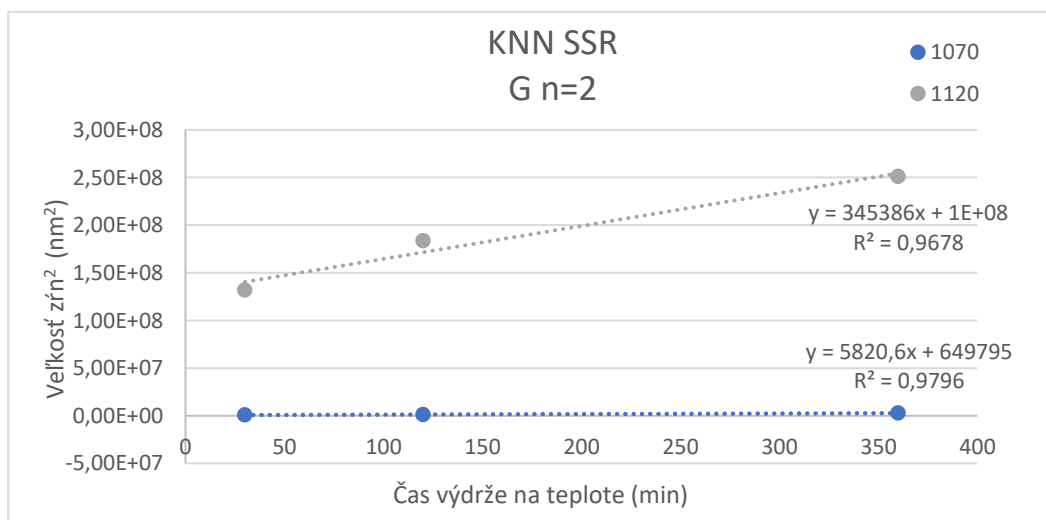
Obrázok 285: Mikroštruktúra KNN SSR, sintrovanie 950/90 - 1120/360

Namerané hodnoty hustôt a veľkosti zrn pre materiál KNN SSR sú ukázané v tabuľke 8. Závislosť veľkosti častíc na dobe sintrovania je znázornená v grafe na obr. 36. Pri teplotách sintrovania 1070 a 1095 °C, je stredná veľkosť zrn približne rovnaká (cca 1,3 μm). Výraznejšie väčšie zrná (cca 14 μm) boli namerané v mikroštruktúre u sintrovacej teploty 1120 °C. V prípade sintrovania na 1070 a 1095 °C, zrná mierne narastú s dlhšou výdržou na teplote.

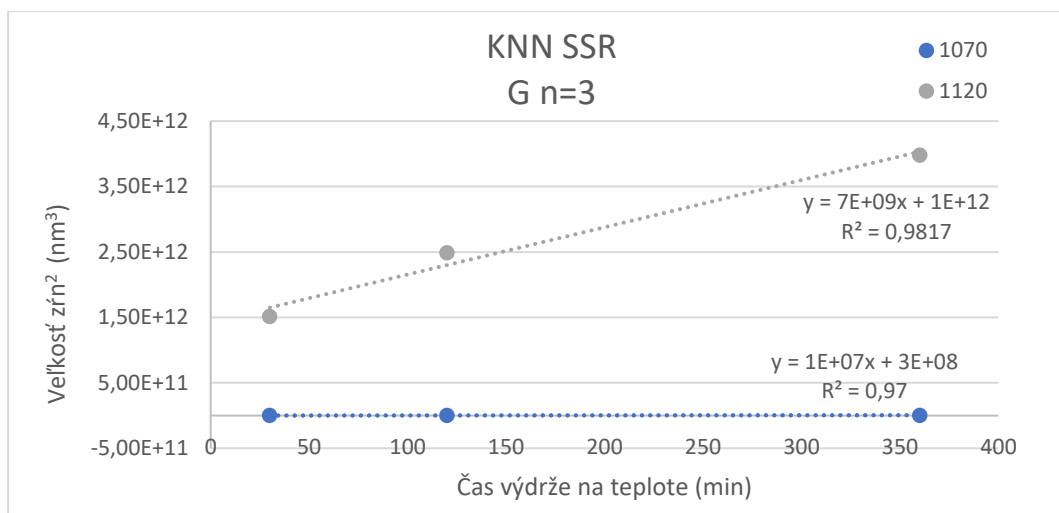


Obrázok 296: Graf závislosti veľkosti zrna na dobe sintrovania pre KNN SSR.

Výsledky z tab. 8 boli doplnené do rovnice (18), kvôli určeniu rastového exponentu a počiatkovej veľkosti zŕn. Na obr. 37 a 38 je zobrazená závislosť veľkosti zrna na dobe sintrovania pre rastové exponenty $n=2$ a $n=3$, pre sintrovacie teploty 1070 a 1120 °C. Podľa vypočítaných regresných koeficientov R^2 (viz tab. 9), sa javia ako najvýhodnejšie koeficienty 2 alebo 3. Koeficient rastu $n=3$, odpovedá rastu zŕn v roztoku, čo by mohol byť prípad KNN SSR, pretože je to tuhý roztok KN a NN. Ako ďalší kandidát sa javí rastový koeficient $n=2$, pre normálny rast. Teoreticky vhodným rastovým koeficientom by tiež mohlo byť $n=4$, pre rast za prítomnosti pórov. Podľa sledovaných mikroštruktúr by tento rast zŕn bol možný, ale pre $n=4$ vychádzala záporná hodnota počiatkovej veľkosti zŕn pre nízke teploty a pre vysoké teploty naopak príliš veľká počiatková hodnota zŕn. Z tohto dôvodu bolo od rastového koeficientu $n=4$ upustené ako od nepravdepodobného.



Obrázok 307: Prehľad preloženia kriviek pre nájdenie rastového exponentu rastu zŕn a počiatkovú veľkosť častíc KNN SSR pre $n=2$.

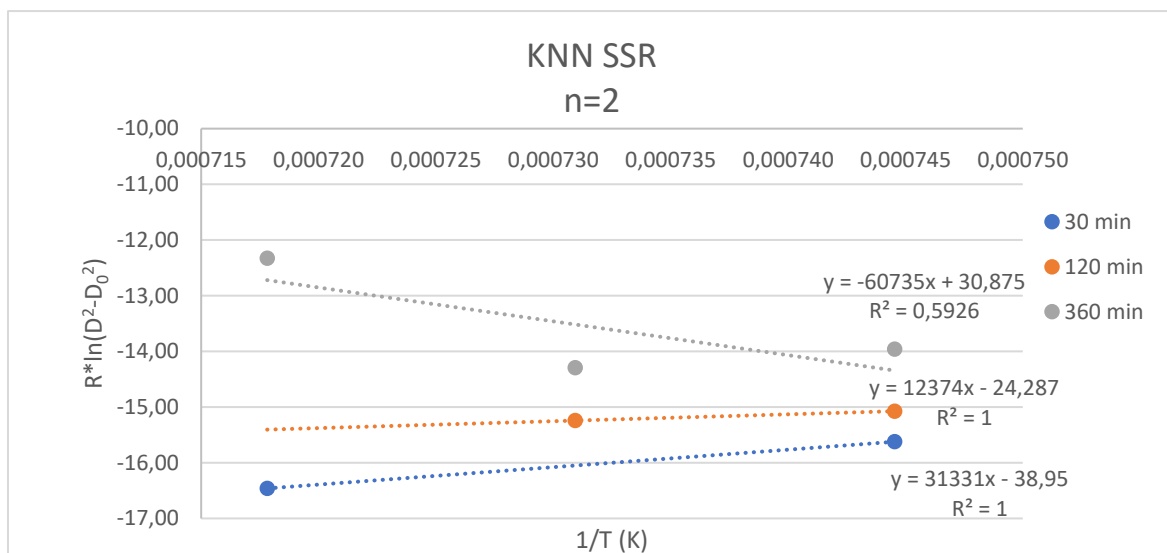


Obrázok 318: Prehľad preloženia kriviek pre nájdenie rastového exponentu rastu zŕn a počiatočnú veľkosť častíc KNN SSR pre $n=3$.

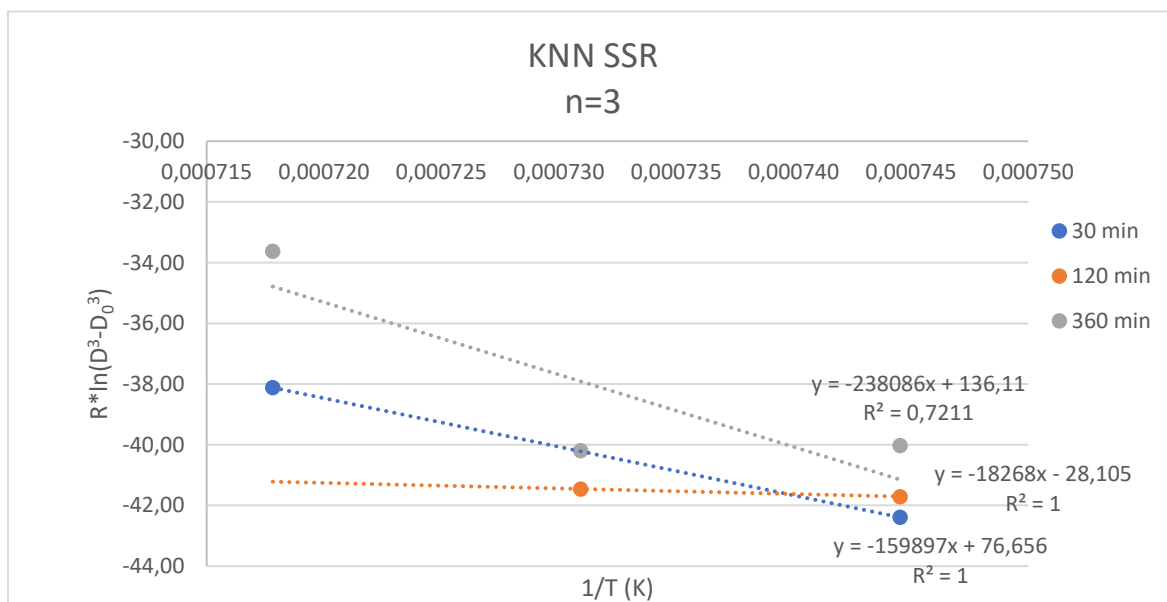
Tabuľka 9: : Prehľad rastových exponentov pre výpočet rastu zŕn KNN SSR (R^2 je regresný koeficient).

Rastový exponent	Teplota (°C)	R^2	D_0 (μm)
n=2	1070	0,980	0,806
	1095		1,050
	1120	0,968	11,409
n=3	1070	0,970	0,643
	1095		0,962
	1120	0,982	11,274
n=4	1070	0,961	<0
	1095		<0
	1120	0,991	11,078

Pre rastový exponent $n=2$ má materiál počiatočnú veľkosť zŕn pri teplote 1070 °C 0,806 μm, pre 1095 °C 1,050 μm a pre 1120 °C 11,409 μm. Na obr. 39 a 40 je znázornená regresná analýza rovnice (19) a najlepšie regresné koeficienty majú $n=2$ a $n=3$, približne rovnaké. Aktivačné energie pre jednotlivé sintrovacie doby sú zobrazené v tab. 10. Výsledná aktivačná energia pre materiál KNN SSR pre vybraný rastový koeficient $n=2$ bola stanovená na 891 ± 503 kJ/mol. Pre rastový koeficient $n=3$, bola určená aktivačná energia na $1965 \pm 0,503$ kJ/mol, čo by vo výsledku znamenalo príliš vysokú aktivačnú energiu s veľmi nízkou štatistickou odchýlkou, čo je nepravdepodobné. U keramik sa hodnota aktivačnej energie zvyčajne pohybuje okolo 300-500 kJ/mol [58]. Kinetika rastu zŕn sa používa na ďalší popis sintrovacieho chovania materiálu. V prípade, že je prášok takto komplikovaný a výsledky nie sú jednoznačné, znamená to, že v materiáli dochádza k abnormálnemu správaniu (nehomogénny rast zŕn). Teóriu kinetiky rastu zŕn tu nie je možné dobre uplatniť, čo sa stalo aj v prezentovanom prípade. Dôvodom nemožnosti stanoviť tento rastový koeficient je pravdepodobne abnormálny rast zŕn, ktorý je silne závislý na sintrovacej teplote. Pokiaľ je teplota nízka (pod 950 °C), zrna rastú veľmi pomaly. Pokiaľ sa ale teplota zvýši na kritickú hranicu, dôjde ihneď k abnormálnemu rastu zŕn. To má za následok obrovskú štatistickú odchýlku stanovenej aktivačnej energie rastu zŕn. Toto chovanie u materiálov KNN nie je výnimočné a bolo pozorované už aj inými autormi [59].



Obrázok 329: Prehľad preloženia kriviek pre nájdenie aktivačnej energie pre KNN SSR pre n=2.



Obrázok 40: Prehľad preloženia kriviek pre nájdenie aktivačnej energie pre KNN SSR pre n=3.

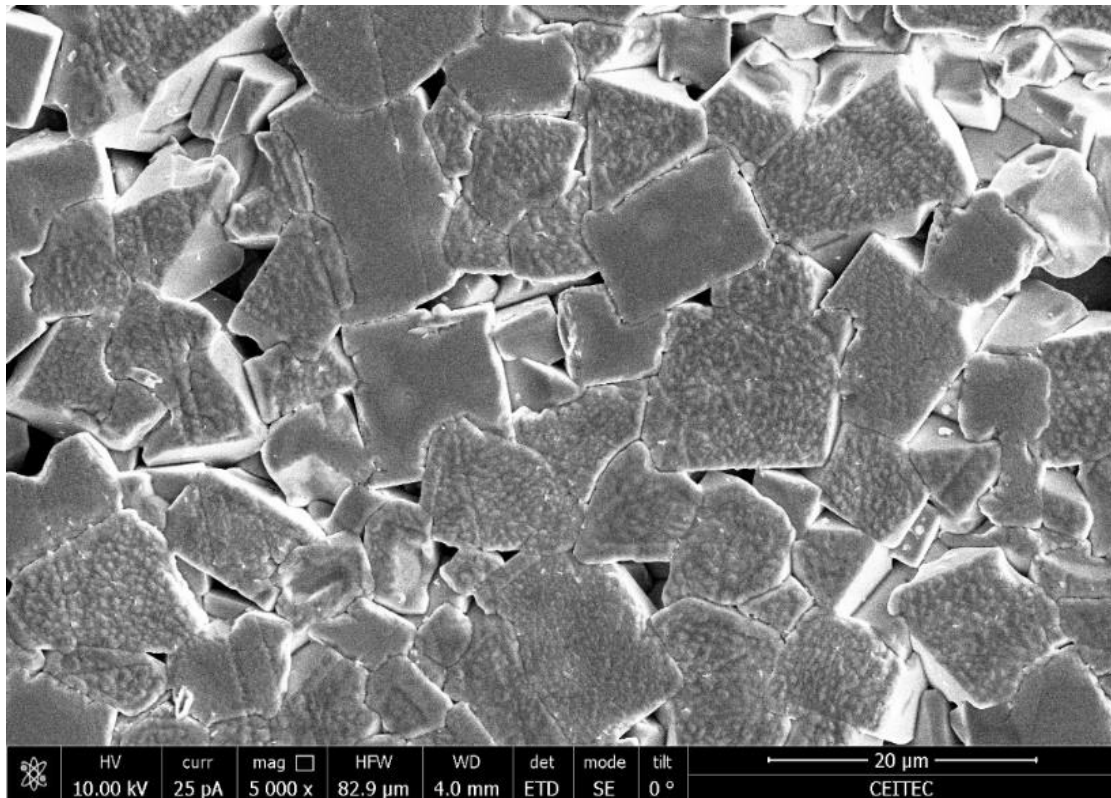
Tabuľka 10: Prehľad aktivačných energií rastu zŕn pre materiál KNN SSR (R^2 je regresný koeficient).

Rastový exponent	Čas (min)	R ²	Q _G (kJ/mol)
n=2	30	1,000	535
	120	1,000	26
	360	0,593	1247
n=3	30	1,000	1935
	120	1,000	122
	360	0,721	1996

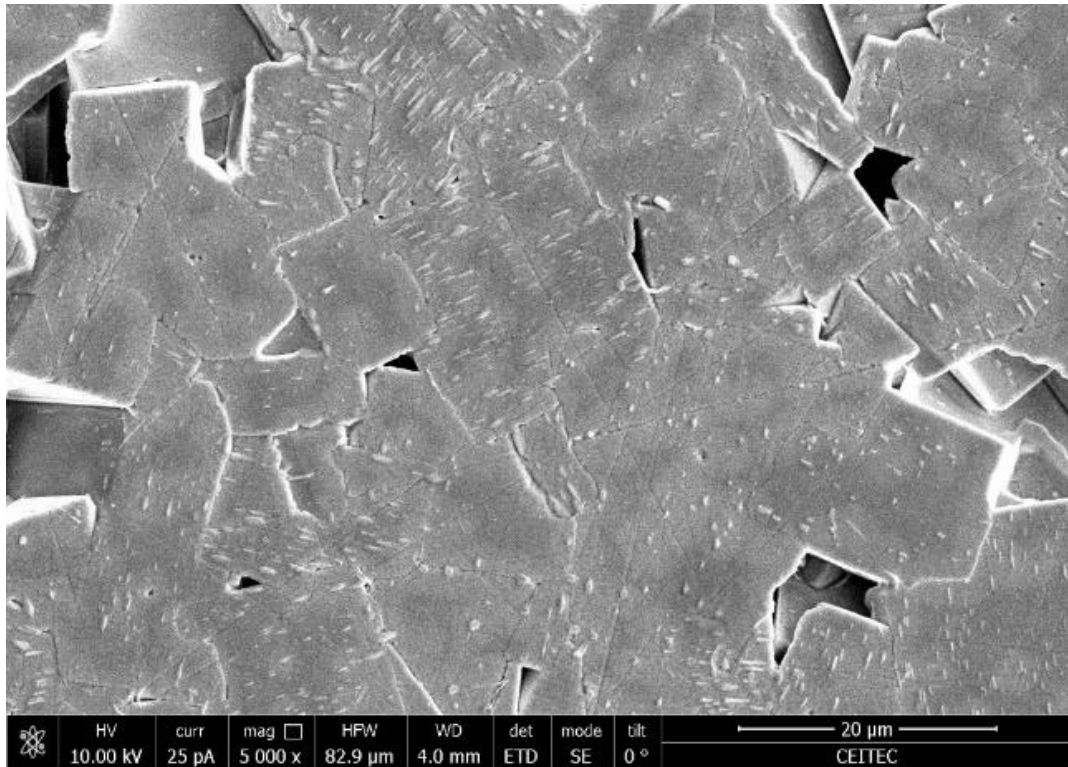
Keramický prášok KNN SG bol pripravený pomocou metódy sol-gel. Táto metóda bola vybraná kvôli porovnaniu vplyvu typu syntézy na morfológiu, zloženie a sintrovateľnosť. Prvá časť experimentu upravovala predsintrovací čas pri konštantnej teplote 950 °C, ktorá bola

zvolená na základe predchádzajúceho experimentu s KNN SSR a ktorá sa ukázala ako vhodná pre zaradenie s časovým predĺžením pre lepšiu homogenizáciu a fázový vývoj materiálu. Skúmané časy boli 60, 90, 120 a 240 minút. Z výsledkov vyplýva, že predĺžovanie času nad 90 minút nemá význam, pretože sa hustota, ktorá bola 92,1 %TH nemení, resp. poklesne (91,1 %TH). V druhej časti experimentu bola upravená konečná sintrovacia teplota, kedy bol zachovaný konštantný čas 2 hodiny. Ukázalo sa, že optimálna teplota pre sintrovanie je 1120 °C. Pri vyšších teplotách (1150°C) výsledná hustota výrazne poklesla (83,9 %TH). Optimalizovaným sintrovacím cyklom pre keramiku KNN SG, pri ktorom bola dosiahnutá najvyššia hustota 92,1 %TH, je 950 °C/90 minút – 1120 °C/ 120 minút. Výsledky hustoty odpovedajú literatúre, kde boli vzorky pripravené metódou sol-gel, za použitia chelatačného činidla kyseliny citrónovej, s maximálnou nameranou hustotou 92,0 %TH [37].

Na obr. 41 a obr. 42 sú porovnané mikroštruktúry KNN SG vzoriek sintrovaných pri teplote 1120 a 1150 °C. Pri sintrovacom cykle 950/90min-1120/120min je veľkosť častíc $5,9 \pm 2,00 \mu\text{m}$ a pri 950/90min-1150/120min je veľkosť častíc takmer 2-násobná a to $15,7 \pm 0,50 \mu\text{m}$. V porovnaní s literatúrou [37], kedy Hao a spol. namerali veľkosť častíc z mikroštruktúry 2,5-5 μm , je veľkosť častíc zistená v tejto práci o niečo väčšia, čo môže byť spôsobené nehomogénnou štruktúrou zrn.



Obrázok 41: Mikroštruktúra KNN SG, sintrovanie 950/90-1120/120



Obrázok 42: Mikroštruktúra KNN SG, sintrované 950/90-1150/120

Pre ďalšie zlepšenie hustoty sol-gel KNN keramiky bolo navrhnuté sintrovanie pomocou SPS (Spark Plasma Sintering – plasmové sintrovanie). Vzorky KNN SG-SPS-950/3MIN/N mali výslednú hustotu 96,7 %TH a u vzoriek KNN SSR dosiahla najväčšiu hustotu (97,7 %TH) vzorka so sintrovacím cyklom SSR-SPS-950/3MIN/N. Z výsledkov (tab. 8) je zrejmé, že tento typ sintrovania pomohol zlepšiť hustotu vzoriek. Tá sa väčšinou zvýšila na hodnotu okolo 97 %TH. Nevýhodou sintrovania pomocou SPS, môže byť prítomnosť uhlíka v štruktúre, ktorý sa do nej môže dostať difúziou z grafitovej formy a je potrebný ďalší tepelný proces na jeho vypálenie. S prítomnosťou uhlíka sú vzorky vo vnútri vodivé a teda nevhodné pre ďalšie piezoelektrické testy.

Z uvedených výsledkov vyplýva, že KNN keramika je ťažko sintrovateľná kvôli jej abnormálnemu chovaniu. Náročná sintrovateľnosť bola potvrdená aj v prípade sol-gelového prášku, ktorý vykazoval ideálne štartovacie parametre pre sintrovanie. Nanometrová veľkosť častíc a súčasne nízky stupeň aglomerácie, umožňuje ich homogénne usporiadanie v keramickom polotovare. Sú tak predpokladom pre ideálne sintrovacie chovanie, čo bolo ukázané napr. v publikácii [60]. KNN telesá, pripravené sol-gel procesom práškového keramického materiálu, však dosiahli zrovnateľnú až mierne horšiu mikroštruktúru (hustota a veľkosť zŕn), v porovnaní s práškom SSR. Okrem, pre perovskitové štruktúry typického abnormálneho rastu zŕn, k tomu pravdepodobne prispel aj takmer kubický tvar častíc, ktorý sa vyvinul pri teplotách už od 800 °C a ktorý nie je ideálnym geometrickým tvarom pre homogénne usporiadanie mikroštruktúry v keramickom polotovare a následne aj v sintrovanom telese. V prípade KNN SSR bolo takmer nemožné aplikovať test kinetiky rastu zŕn. Zlepšenie hutnosti materiálu prichádza v oboch prípadoch syntéz pri použití sintrovania pomocou SPS (97 %TH).

5.3 Elektrické vlastnosti keramiky

Pre štúdium elektrických vlastností boli vybrané vzorky KNN SSR, ktoré spĺňovali podmienky čistého fázového zloženia a hutnej mikroštruktúry. Na vzorkách KNN bola zistená hodnota nábojovej konštanty d_{33} a stratový činiteľ δ (viz tab. 11). Tieto hodnoty sú informatívne a zaťažené chybou merania kvôli neuniformite tvaru vzoriek. Veličiny pre jednotlivé vzorky boli získané polarizáciou a následným pripojením elektród.

Tabuľka 11: Elektrické vlastnosti KNN SSR vzoriek.

Typ vzorky	Nábojová konštantá d_{33} (pC/N)	Stratový činiteľ $\tan \delta$
SSR-UP-CIP250-950/90-1070/120	40-50	-
SSR-UP-CIP250-950/90-1070/360	100	-
SSR-UP-CIP250-950/90-1095/120	50-70	-
SSR-UP-CIP250-950/90-1095/360	62	-
SSR-UP-CIP250-950/90-1120/120	40	-
SSR-UP-CIP250-950/90-1120/360	40	-
SSR-SPS-950/3MIN/N	80	0,39
SSR-SPS-950/1MIN/N	75	0,28
SSR-SPS-900/1MIN/N	35	0,31

Z uvedených výsledkov, ktoré dosahujú relatívne vysokých hodnôt v rozsahu 35-100 pC/N, sa ako najlepšia ukázala vzorka KNN SSR so sintrovacím cyklom 950/90MIN-1070/360MIN, s hodnotou nameraného d_{33} koeficientu 100 pC/N. Táto hodnota odpovedá priemerom publikovaných hodnôt pre tento typ materiálu a syntézy [36; 37]. Vzorky sintrované pomocou SPS dosiahli maximálnu hodnotu d_{33} 80 pC/N, aj napriek tomu, že jeho výsledná hustota bola jedna z najvyšších z pripravených vzoriek. Príčinou nižších nameraných hodnôt d_{33} oproti hodnotám nameraným na vzorkách SSR štandardne sintrovaných mohla byť vnútorná nehomogenita vzoriek, možná fázová transformácia alebo znečistenie vzoriek uhlíkom z grafitovej formy. Sintrovanie SPS ale aj naďalej ostáva vhodným kandidátom na ďalší výskum, ktorého cieľom bude detailné ovplyvnenie mikroštruktúry a fázového zloženia pomocou sintrovania SPS.

Uvedené výsledky sú predbežné a len orientačné, pre zistenie, či a v akej miere pripravené materiály vykazujú piezoaktivitu. Pre ďalšie štandardné merania piezoelektrických koeficientov je potrebné pripraviť unifikované vzorky, ktoré sa v závere dajú do súvislosti s mikroštruktúrou (veľkosť zŕn a hustota) a fázovým zložením materiálu KNN.

6 Záver

Syntézami v pevnej fáze a kvapalnej fáze (sol-gel metóda) boli pripravené KNN keramické prášky o rôznej veľkosti častíc a rôznom fázovom zložení. Veľkosť častíc fázovo čistého SG prášku, kalcinovaného pri 600 °C sa pohybovala od 20-50 nm. Prášok, pripravený pomocou syntézy SSR nemal, po kalcinácii jednofázové zloženie. RTG difrakcia potvrdila existenciu zmesi KN+NN. Výsledné fázové zloženie bolo dosiahnuté behom homogenizačného kroku v priebehu sintrovania.

Konvenčné sintrovanie vzoriek KNN syntetizovaných pomocou SSR prebiehalo pri teplotách 1070-1120 °C. Najvyššia dosiahnutá hustota bola 93,3 %TH. Hodnotu hustoty zvýšilo sintrovanie metódou SPS (900-950 °C), kedy hustota dosiahla 97,7 %TH. Z výsledkov kinetiky rastu zŕn bola vypočítaná aktivačná energia rastu zŕn pre materiál KNN SSR, pri zvolenom rastovom exponente ($n=2$) na 891 ± 503 kJ/mol. Najlepšie piezoelektrické vlastnosti s hodnotou d_{33} 100 pC/N mali vzorky KNN SSR s veľkosťou zŕn $1,7 \pm 0,20$ μm a hustotou 87,5 %TH.

U vzoriek pripravených zo sol-gel prášku, boli použité teploty sintrovania 1120 a 1150 °C, pri konštantnej predsintrovacej teplote 950 °C. Najlepšia nameraná hustota bola 92,1 %TH. Rovnako ako u KNN SSR, SPS sintrovanie pomohlo zvýšiť hustotu na 96,7 %TH.

Vlastnosti pripravenej keramiky boli ovplyvnené v každom kroku prípravy – syntéza prášku a jeho spracovanie, lisovanie a spôsob sintrovania. Hlavnými prekážkami pri jeho spracovaní bola vysoká citlivosť na vlhkosť, fázová nestabilita a špecifikum abnormálneho a nehomogénneho rastu zŕn pri sintrovaní. Vzorky pripravené pomocou sol-gel metódy mali vďaka metóde prípravy v kvapalnej fáze po kalcinácii nanometrové veľkosti častíc a fázovo čisté zloženie, čo však neprispelo v porovnaní s metódou SSR k výraznému zlepšeniu mikroštruktúry. U vzoriek pripravených SSR, bolo zloženie po kalcinácii tvorené zmesou KN+NN, ktoré sa transformovalo na čisté fázové zloženie počas kroku predsintrovania a ich sintrovanie viedlo k dosiahnutiu najvyšších hustôt. Metóda SPS významne zvýšila hustotu oboch typov vzoriek, avšak z pohľadu piezoelektrického chovania bude nutné proces sintrovania pomocou SPS optimalizovať.

7 Literatúra

1. THONG, Hao-Cheng, a iní. *Technology transfer of lead-free (K, Na)NbO₃-based piezoelectric ceramics*. 37-48, Beijing : Materialstoday, October 2019, Zv. 29.
2. KOUKOLÍK, Václav. *Piezoelektrina v technické praxi*. Plzeň : Západočeská univerzita v Plzni, 2013. Diplomová práce. Vedoucí práce Doc. Ing. Eva Kučerová, CSc..
3. ŘEHÁKOVÁ, Barbora. *Synthesis and fabrication of lead-free piezoceramics*. Faculty of mechanical engineering, Institute of Materials science and engineering. Brno : Brno University of Technology, 2018. s. 60, Masters thesis.
4. TAKENAKA, Tadashi a NAGATA, Hajime Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics. 2693-2700, Japan : *Elsevier*, 11. April 2005, Zv. 25. Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science.
5. JAFFE, Bernard, COOK, William R. a JAFFE, Hans Ludwig. *Piezoelectric ceramics*. New York : *Academic Press*, 1971. ISBN 0-12-379550-8.
6. RAJABI, Amir Hossein, JAFFE, Michael a ARINZEH, Treena Livingston. *Piezoelectric materials for tissue regeneration: A review*. 13-23, Newark : *Elsevier*, 2015, Zv. 24.
7. ZHENG, Ting, a iní. Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials. Chengdu, China : *Elsevier*, 2018, Progress in Material Science, Zv. 98, s. 552-624.
8. RÖDEL, Jürgen, a iní. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. 1659-1681, s.l. : *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, Zv. 35(6).
9. SAITO, Y, a iní. Lead-free piezoceramics. 84-7, s.l. : *Nature*, 2004, Zv. 432.
10. ARNAU, Antonio. *Piezoelectric Transducers and Applications*. s.l. : Springer, 2008. Zv. Second Edition. ISBN 978-3-540-77507-2.
11. MACKEYVILLE. *Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications*. s.l. : APC International, 2002. ISBN 0-9718744-0-9.
12. SAHOO, Ganesh Kumar. *Synthesis and Characterization of Zr and Ca modified BaTiO₃ Ferroelectric Ceramics*. Department of Ceramic Engineering. Odisha : National Institute of Technology Rourkela, April 2015. s. 205, PhD Thesis.
13. SCHIFFEROVÁ, Zuzana. *Electrospinning of Composite Fibrous Structures for Piezoapplications*. Faculty of Mechanical Engineering. Brno : Brno University of Technology, 2019. s. 62, Master thesis.
14. SEYMOUR, Raymond a KAUFFMAN, Gearge. *Piezoelectric Polymers*. s.l. : Easton: *American Chemical Society*, Easton: American Chemical Society, 1990. Journal of Chemical Education. ISSN 00219584.
15. CAUDA, Valentina, CANAVESE, Giancarlo a STASSI, Stefano. Nanostructured piezoelectric polymers. 13, s.l. : *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, Zv. 132.
16. EL-GENDY, Ahmed A., BARANDIARÁN, José M. a HADIMANI, Ravi L. *Magnetic Nanostructured Materials: From Lab to Fab*. s.l. : *Elsevier*, 2018. ISBN 978-0-12-813904-2.

17. ZELENKA, J. *Piezoelektrické rezonátory a jejich použití*. Praha : ACADEMIA, 1983. s. 257 s.
18. SKACEL, V., FIEDLEROVA, J. a NEJEZCHLEB, K. *Keramické materiály a jejich použití v elektrotechnice*. s.l. : T-CERAM S.R.O, 2006.
19. ROUS, B. *Materiály pro elektroniku a mikroelektroniku*. Praha : SNTL, 1991.
20. SODOMKA, L. a FIALA, J. *Fyzika a chemie kondenzovaných látek s aplikacemi*.
21. STOJANOVIC, Biljana D. *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*. s.l. : Elsevier, 2018. ISBN 978-0-12-811180-2.
22. UCHINO, Kenji. *Advanced Piezoelectric Materials*. s.l. : Advanced Piezoelectric Materials, 2010. ISBN 978-1-84569-534-7.
23. ZHANG, Yong, SUN, HUAJUN a CHEN, Wen. A brief review of Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃-(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ based lead-free piezoelectric ceramics: Past, present and future perspectives. 207-219, s.l. : *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, Zv. 114.
24. KADDOUSSI, H., LAHMAR, A. a GAGOU, Y. Sequence of structural transitions and electrocaloric properties in (Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ ceramics. 164-179, s.l. : *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, Zv. 713.
25. SHIRANE, G., NEWNHAM, R. a PEPINSKY, R. *Lead free piezoelectric materials*. 385-392, s.l. : J. Electroceram, 2004, Zv. 13.
26. EGERETON, L. a DILLON, D. M. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium—sodium niobate. 9, s.l. : *Journal of the American Ceramic*, 1959, Zv. 42.
27. LIANG, W, a iní. Effect of the Addition of CaZrO₃ and LiNbO₃ on the Phase Transitions and Piezoelectric Properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ Lead-Free Ceramics. 12, s.l. : *Journal of the American*, 2011, Zv. 94.
28. WU, J., XIAO, D. a ZHU, J. *Potassium—sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries*. 7, s.l. : Chemical reviews, 2015, Zv. 115.
29. MATHIAS, B. *New Ferroelectric Crystals*. s.l. : Phys. Rev., 1949, Zv. 75.
30. MATHIAS, B. T. a REMEIKI, J. P. *Dielectric properties of sodium and potassium niobates*. 727, s.l. : Phys. Rev., 1951, Zv. 82.
31. JAEGER, R. E. a EGERTON, L. Hot pressing of potassium-sodium niobates. 5, s.l. : *Journal of the American Ceramic*, 1962, Zv. 45.
32. ZHANG, H., a iní. *Piezoelectric properties of Li, Sb, and Ta co-doped (K,Na)NbO₃ ceramics with fine grain sizesintered by SPS method*. 217-230, s.l. : J. Electroceram, 2013, Zv. 30.
33. RIGOBERTO, L. J., GONZÁLEZ, F. a VILLAFUERTE-CASTREJÓN, M. *Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure*. 2011.
34. RANI, Jyoti, a iní. Mo super(6+) Modified (K_{sub(0.5)}Na_{sub(0.5)})NbO_{sub(3)} Lead Free Ceramics: Structural, Electrical and Optical Properties. 30, s.l. : *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, Zv. 5, s. 459-465.

35. MALIČ, Barbara, a iní. Sintering of Lead-Free Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Ceramics. s.l. : *Materials*, 2015, Zv. 8(12), s. 8117-8146.
36. KHORRAMI, Gh.H., KOMPANY, A. a KHORSAND Zak, A. A facile sol-gel approach to synthesize KNN nanoparticles at low temperature. 172-175, s.l. : *Materials Letters*, 2013, Zv. 110(11).
37. HAO, Jigong, XU, Zhijun a CHU, Ruiqing. Characterization of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ powders and ceramics prepared by a novel hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization. 31, s.l. : Elsevier, 2010, *Materials and Design*, Zv. 6, s. 3146-3150.
38. BRAY, Kevin. Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides. [ed.] L. G. TejucaJ. L. G. Fierro. New York : Elsevier, 1994. Zv. 382.
39. CHENG, Li-Qian a LI, Jing-Feng. *A review on one dimensional perovskite nanocrystals for piezoelectric*. s.l. : J Materiomics 2, 2016, Zv. 25-36.
40. JOHNSON, Mats a LEMMENS, Peter. *Crystallography and Chemistry of Perovskites*.
41. SAKKA, Sumio. *Sol-gel science and technology: topics in fundamental research and applications*. 4, Boston : Kluwer Academic Publishers, 2003. ISBN 1-4020-7291-0.
42. GUAFALUPE, Valverde Aguilar. *Introductory Chapter: A Brief Semblance of the Sol-Gel Method in Research*. 2018.
43. JESENÁK, Karol. *Sól-gélové metody*. Bratislava : Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského V Bratislave, 2005.
44. BRINKER, CJ a Scherer, G. *Sol-Gel Science*. New-York : Academic PRedd, 1989. ISBN 9780080571034.
45. LEE, BS, a iní. A novel sol-gel-derived calcium silicate cement with short setting time for application in endodontic repair of perforations. 12, s.l. : *International journal*, 2018.
46. GILL, JK, ORSAT, V a KERMASHA, S. Screening trials for the encapsulation of laccase enzymatic extract in silica sol-gel. s.l. : *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018.
47. LI, A.D. a LIU, W.C. *Optical properties of ferroelectric nanocrystal/polymer composites*. 108-158, s.l. : Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2010.
48. LEPICOVA, Martina. *Fotokatalytická aktivita hydrotermálního oxidu titaničitého*. Brno : Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2012. Diplomová práce.
49. ALMAJDALAWI, S. *Solvotermální syntéza pokročilých kompozitních materiálů*. Univerzita Tomáše Bati. Zlín : s.n., 2012. Doktorská práce.
50. O'HARE, D. *Hydrothermal Synthesis*. s.l. : Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001.
51. RICHERSON, David W. *Modern Ceramic Engineering*. s.l. : Marcel Dekker, 1992. ISBN0824786343.
52. LACH, Vladimír. *Keramika 3 vyd.* Brno : Nakladatelství VUT Brno, 1992. s. 172. ISBN 80-214-0332-2.

53. ZHANGWEL, Chen, DICHEN, Li a WEIZHAO, Zhou. Process parameters appraisal of fabricating ceramic parts based on stereolithography using the Taguchi method. 11, s.l. : *Journal of Engineering Manufacture*, 2012, Zv. 226(7).

54. KUCYNSKI, G. C., HOOTEN, N. A. a GIBSON, C. F. *Sintering and Related Phenomena*. New York : Gordon and Breach, 1967.

55. OVČAČÍKOVÁ, Hana a VLČEK, Jozef. *Speciální keramické materiály*. Ostrava : Vysoká škola Báňská, Ostrava, 2013. 978-80-248-3365-1.

56. SUARÉZ, M., a iní. *Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials*. 2013.

57. MAYO, M. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. 3, s.l. : *International Materials Reviews*, 1996, Zv. 41.

58. NI, De Wei, a iní. Densification and grain growth kinetics of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} in tape cast. 2371-2379, Denmark : *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, Zv. 34.

59. THONG, Hao-Cheng, a iní. Abnormal grain growth in (K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramic powders. 836-844, s.l. : *Journal American Ceramic society*, 2019.

60. TRUNEC, Martin a MACA, Karel. Compaction and Pressureless Sintering of Zirconia Nanoparticles. 90, s.l. : *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, Zv. 9.