



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

KERAMICKÉ MATERIÁLY NA BÁZI SPINELU MGA12O4 PRO OPTICKÉ APLIKACE

CERAMIC MATERIALS BASED ON SPINEL MGAL2O4 FOR OPTICAL APPLICATIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

Bc. Daniel Rychnovský

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE

Ing. Daniel Drdlík, Ph.D.

SUPERVISOR

BRNO 2023

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Bc. Daniel Rychnovský
Studijní program:	Materiálové inženýrství
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	Ing. Daniel Drdlík, Ph.D.
Akademický rok:	2022/23

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:

Keramické materiály na bázi spinelu $MgAl_2O_4$ pro optické aplikace

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Konvenční optické materiály jsou zejména skla nebo polymery. Tyto materiály ovšem vykazují spíše nižší mechanické charakteristiky a občas také chemickou nestabilitu. Z tohoto pohledu je náhrada keramikou více než žádoucí. Její příprava v podobě monokrystalu je ovšem velmi náročná, jak z pohledu technologického, tak finančního. Proto je vynakládáno značné úsilí ve výzkumu a vývoji polykrystalické transparentní/translucentní keramiky, která již našla uplatnění v různých aplikacích, jako jsou lasery, infračervené průhledítka, obálky lamp nebo transparentní pancíře. Výzvou posledního desetiletí je pak vylepšování stávajících vlastností polykrystalických transparentních/translucentních keramik pomocí dopování, na které je orientována tato diplomová práce.

Cíle diplomové práce:

Student zpracuje rešerši v tématu polykrystalických keramických materiálů se zvláštním zaměřením do oblasti optických aplikací. Jednat se bude zejména o translucentní a transparentní oxid hlinitý (Al_2O_3), spinel ($MgAl_2O_4$) a YAG ($Y_3Al_5O_{12}$). V rámci

teoretické části také prozkoumá dosažené poznání o možnostech dopování těchto materiálů ve vztahu k dosažitelnému zlepšení nejen optických vlastností. V experimentální části diplomové práce bude připravena sada nedopovaných i dopovaných keramických materiálů na bázi spinelu $MgAl_2O_4$. Bude optimalizována metodika přípravy pro získání nedefektních translucenčních/transparentních těles a po tepelném zpracování budou hodnoceny základní mikrostrukturní, fyzikální, mechanické a optické vlastnosti.

Seznam doporučené literatury:

WANG, S.F., J. ZHANG, D.W. LUO, et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. Progress in Solid State Chemistry [online]. 2013, 41(1-2), 20-54 [cit. 2021-11-11]. ISSN 00796786. Dostupné z: doi:10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002

HOSTAŠA, Jan, Francesco PICELLI, Soňa HŘÍBALOVÁ a Vojtěch NEČINA. Sintering aids, their role and behaviour in the production of transparent ceramics. Open Ceramics [online]. 2021, 7 [cit. 2021-11-11]. ISSN 26665395. Dostupné z: doi:10.1016/j.oceram.2021.100137

CHEN, Lan, Yongzhi LUO, Yudong XIA, Bin KANG a Shengquan YU. Densification, microstructure and optical properties of YAG transparent ceramics prepared by dry-pressing and gelcasting. Optical Materials [online]. 2021, 121 [cit. 2021-11-11]. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2021.111509

GANESH, I. A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications. International Materials Reviews [online]. 2013, 58(2), 63-112 [cit. 2021-11-11]. ISSN 0950-6608. Dostupné z: doi:10.1179/1743280412Y.0000000001

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá přípravou transparentní keramiky na bázi spinelu MgAl_2O_4 a vlivem jeho dopování Cr^{3+} , Tb^{3+} na výsledné optické vlastnosti. Metodika přípravy byla optimalizována několika cestami pro získání bezdefektních těles s nejvyšší relativní hustotou těles ve stavu „green body“. Jako poslední procesní krok byla použita pro optimalizovanou keramiku metoda izostatického lisování za tepla, díky které byla úspěšně připravena transparentní nedopovaná i dopovaná spinelová keramika. Nejvyšší naměřené hodnoty RIT (real in-line transmittance) se jak u nedopovaných tak i dopovaných vzorků pohybovaly v rozmezí 77–79 %. Měřením fotoluminiscence připravených vzorků bylo zjištěno, že u spinelu dopovaného Cr^{3+} byl s rostoucí koncentrací Cr^{3+} pozorován nárůst intenzity píků, kdy maximální emisní pík byl naměřen v červené spektrální oblasti při vlnové délce 685 nm. Ve spinelu dopovaném Tb^{3+} bylo dosaženo nejvyšší intenzity píků při koncentraci 0,075 at. %, kde maximální emisní pík byl naměřen v zelené spektrální oblasti při vlnové délce 545 nm.

Klíčová slova

transparentní keramika, MgAl_2O_4 , HIP, terbium, chrom, fotoluminiscence

Abstract

This diploma thesis deals with preparation of transparent ceramics based on spinel MgAl_2O_4 and effect of Cr^{3+} , Tb^{3+} doping on optical properties. Preparation of samples was optimized using several ways to prepare non-defect ceramic samples with the highest relative density of green body. The final step of the processing included hot isostatic pressing resulting in transparent undoped and doped spinel ceramics. The highest values of RIT (real in-line transmittance) of undoped and doped samples were measured between 77–79 %. It was found by measuring photoluminescence properties of prepared samples that increasing concentration of Cr^{3+} resulted to higher peak intensities. The most intense emission peak was measured in red spectral area at wavelength of 685 nm. In the case of Tb^{3+} doped spinel, the maximum peak intensities were measured at concentration of 0,075 at. % and the most intense emission peak was measured in green spectral area at wavelength of 545 nm.

Key words

transparent ceramics, MgAl_2O_4 , HIP, terbium, chromium, photoluminescence

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

RYCHNOVSKÝ, Daniel. *Keramické materiály na bázi spinelu $MgAl_2O_4$ pro optické aplikace*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/145829>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Ing. Daniel Drdlík, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma *Keramické materiály na bázi spinelu $MgAl_2O_4$* vypracoval samostatně s použitím odborné literatury uvedené v seznamu, který tvoří součást této práce.

V Brně dne 26.5.2023

.....
Daniel Rychnovský

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval Ing. Danielu Drdlíkovi, Ph.D. za odborné rady, věcné připomínky a trpělivost při vedení mé diplomové práce a doc. Ing. Róbertu Klementovi, Ph.D. za pomoc při měření a vyhodnocení optických vlastností připravovaných materiálů. Dále bych rád poděkoval své rodině a přátelům za podporu během celého studia.

Obsah

1 Úvod	1
2 Cíle práce.....	2
3 Teoretická část.....	3
3.1 Světlo a jeho interakce s hmotou.....	3
3.1.1 Lom světla a odraz světla	3
3.1.2 Absorpce.....	4
3.1.3 Rozptyl.....	4
3.1.4 Transmise, transparentnost a průsvitnost.....	4
3.1.5 Luminiscence.....	5
3.2 Výroba pokročilých keramických materiálů	5
3.2.1 Práškový materiál a jeho tvarování	5
3.2.2 Slinování.....	6
3.2.3 Metody slinování	8
3.3 Keramické materiály pro optické aplikace	11
3.3.1 Oxid hlinitý (Al_2O_3).....	11
3.3.2 Yttrito-hlinitý granát ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).....	14
3.3.3 Spinel (MgAl_2O_4)	15
3.4 Použití transparentních keramických materiálů	18
3.4.1 Ochranná skla	19
3.4.2 Laserová technika	19
3.4.3 Medicínské aplikace	19
4 Experimentální část	21
4.1 Použité materiály	21
4.2 Příprava keramických těles.....	21
4.3 Tepelné zpracování keramických těles.....	22
4.4 Analýzy a měření.....	22
5 Výsledky a diskuze.....	23
5.1 Optimalizace přípravy a optické vlastnosti nedopovaného spinelu.....	23
5.1.1 Tvarování spinelového prášku.....	23
5.1.2 Tvarování spinelového mletého prášku s PVA	24
5.1.3 Aplikace izostatického lisování za studena	26

5.1.4 Předslinutí vzorků.....	28
5.1.5 Měření a hodnocení RIT a mikrostruktury	29
5.2 Optimalizace přípravy a optické vlastnosti spinelu dopovaného Cr ³⁺ a Tb ³⁺	31
5.2.1 Tvarování spinelového prášku dopovaného Cr ³⁺ a Tb ³⁺	31
5.2.2 Předslinutí vzorků.....	31
5.2.3 Měření a hodnocení RIT a mikrostruktury	33
5.3 Transmise a fotoluminiscence nedopovaného a Cr ³⁺ , Tb ³⁺ dopovaného spinelu .	38
5.3.1 Transmise nedopovaného a Cr ³⁺ , Tb ³⁺ dopovaného spinelu	38
5.3.2 Fotoluminiscence Cr ³⁺ , Tb ³⁺ dopovaného spinelu.....	40
6 Závěr.....	43
Literatura	44
Seznam obrázků.....	49
Seznam tabulek.....	51
Seznam použitých zkratk a symbolů	52

1 Úvod

Po staletí byly a jsou keramické materiály vnímány jako stavební, žáruvzdorné, otěruvzdorné, chemicky odolné materiály, nebo jako materiály na výrobu nádob či dekorací. Nicméně v posledních desetiletích se tyto progresivní nekovové, anorganické materiály začaly hojně využívat v různých oblastech techniky (např. elektronika, vojenský průmysl, energetika, laserová technika aj.) a medicíně (např. implantáty pevných tkání, zubní náhrady aj.) [1]

Velmi zajímavou a slibnou oblastí výzkumu a vývoje nových keramických materiálů je oblast optických aplikací. Jedním z impulsů pro výzkum v této oblasti byla skutečnost, že konvenčně užívané transparentní materiály jako jsou skla a polymery mají nedostatečné mechanické vlastnosti a v některých případech i nedostatečnou chemickou a fyzikální stabilitu. Tyto konvenční materiály mají také vysokou absorpci v infračerveném spektru elektromagnetického záření, takže je nelze v tomto spektru použít. Dalším impulsem byla skutečnost, že dříve používané monokrystaly keramik, jako je například safír, jsou výrobně i finančně náročné. [1]

Polykrystalická keramika je ve svém základu netransparentní z důvodu značného rozptylu procházejícího přirozeného světla, který je způsoben přítomností pórů v mikrostruktuře, vad a hranic zrn. Se zkvalitňováním výrobních metod keramických prášků, zaručujících jejich vyšší čistotu, a také s vývojem nových tvarovacích a slinovacích technik jako je například Hot isostatic pressing (HIP) či Spark Plasma Sintering (SPS) lze ale docílit výroby průsvitné či transparentní keramiky. [1]

Materiál pro výrobu transparentní keramiky by měl vykazovat co nejvyšší krystalovou symetrii, jelikož v případě nesymetrické struktury jsou optické vlastnosti anizotropní, což má za následek rozptyl světla a snížení transparence. Většina transparentních keramických materiálů má kubickou strukturu (např. MgAl_2O_4 , Y_2O_3), ovšem lze najít i transparentní keramické materiály s tetragonální či hexagonální (Al_2O_3) strukturou. Přidanou hodnotu těchto materiálů můžeme dále zvýšit jejich dopováním s cílem dále zlepšit jejich optické vlastnosti, dosáhnout luminiscence nebo případně pozitivně ovlivnit mechanické vlastnosti. [2]

V nedávné době došlo k intenzivnímu zkoumání spinelu (MgAl_2O_4) pro použití jako transparentního polykrystalického materiálu díky jeho vynikajícím vlastnostem, jako je například vysoký bod tání, vysoká tvrdost a relativně nízká hustota. Nachází využití v široké škále aplikací od ochranných skel, laserové technice, krytů balistických raket až po použití v medicíně. Dopováním, zejména kovy vzácných zemin, lze u spinelu dosáhnout luminiscence a tím docílit nových možností použití tohoto materiálu. [3]

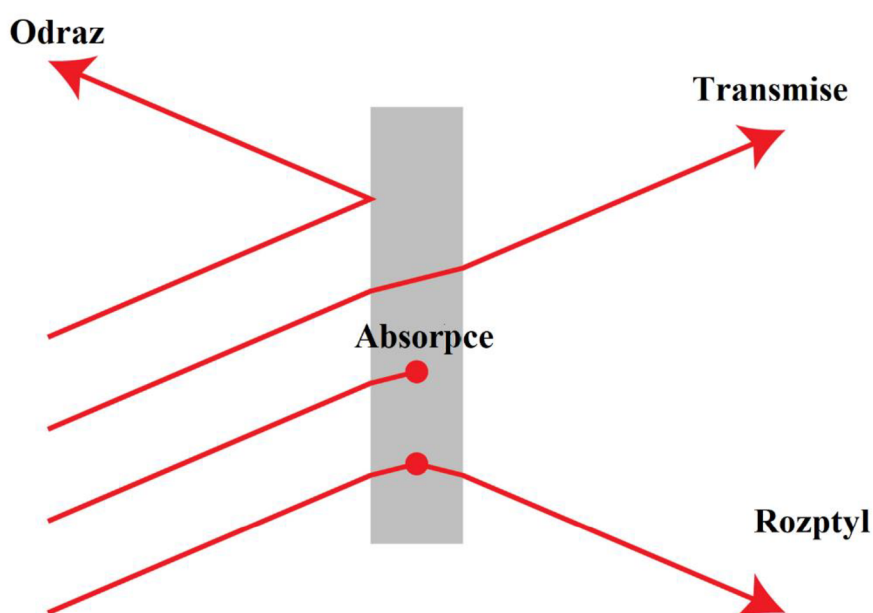
2 Cíle práce

Student zpracuje rešerši v tématu polykrystalických keramických materiálů se zvláštním zaměřením do oblasti optických aplikací. Jednat se bude zejména o translucenční a transparentní oxid hlinitý (Al_2O_3), spinel (MgAl_2O_4) a YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). V rámci teoretické části také prozkoumá dosažené poznání o možnostech dopování těchto materiálů ve vztahu k dosažitelnému zlepšení nejen optických vlastností. V experimentální části diplomové práce bude připravena sada nedopovaných i dopovaných keramických materiálů na bázi spinelu MgAl_2O_4 . Bude optimalizována metodika přípravy pro získání nedefektních translucenčních/transparentních těles a po tepelném zpracování hodnoceny základní mikrostrukturní, fyzikální a optické vlastnosti.

3 Teoretická část

3.1 Světlo a jeho interakce s hmotou

Pojem světlo je jak laicky, tak i vědci používáno jako synonymum pro elektromagnetické záření. Nicméně je důležité zdůraznit, že často se jako „světlo“ udává hodnota elektromagnetického záření v rozmezí od 380 do 780 nm, které je schopno zachytit lidské oko. Kvantitativním vyjádřením elektromagnetického záření je částice zvaná foton. Tyto částice nemají hmotnost, ale mohou interagovat s gravitačním či jiným polem nebo hmotou. Elektromagnetické záření si většinou zachovává svoji frekvenci při přechodu mezi různými materiály. To znamená, že mění svoji rychlost šíření. Například při přechodu z vakua do jakéhokoliv homogenního materiálu dojde ke snížení rychlosti šíření a následně dojde i ke zkrácení vlnové délky. Poměr mezi rychlostí šíření ve vakuu a rychlostí šíření v daném materiálu se nazývá index lomu. Při interakci elektromagnetického záření s hmotou mohou nastat 4 základní stavy, kterými jsou odraz, absorpce, rozptyl a transmise. Tyto stavy jsou zobrazeny na Obr.1. [4]



Obr. 1 Stavy nastávající při interakci světla s hmotou [5]

3.1.1 Lom světla a odraz světla

Lom světla nastává, když světlo přechází z jednoho prostředí do jiného, a parametr kvantifikující tento jev se nazývá index lomu. V makroskopickém měřítku je lom světla pozorován jako „ohýbání“ paprsku světla. Mimo jiné index lomu určuje množství odraženého světla. Pokud se úhel dopadu světla a úhel lomu světla rovnají (světlo dopadá kolmo na materiál) nastává tzv. Fresnelova odrazivost, která je vyjádřena rovnicí:

$$R = \left(\frac{n^I - n^{II}}{n^I + n^{II}} \right)^2, \quad (1)$$

kde n^I a n^{II} jsou indexy lomů dvou interagujících prostředí. Z rovnice (1) je zřejmé, že pokud $(n^I - n^{II})$ se bude zvyšovat, bude se zvyšovat i odrazivost. Toto chování ukazuje, že keramiky s vyšším indexem lomu budou vykazovat nižší transmissi. Lom světla závisí na fyzikálních veličinách jako je vlnová délka záření, teplota a tlak, kdy závislost na vlnové délce záření se nazývá disperze. [4]

3.1.2 Absorpce

Při absorpci dochází k interakci fotonů s materiálem za vzniku tepla. Ve většině případů, absorpce závisí na typu atomů interagovaného materiálu. Všechny atomy kmitají při specifické frekvenci, a pokud má elektromagnetické záření stejnou frekvenci jako kmitající atom, dojde k absorpci energie za vzniku tepla. V některých případech, pokud dojde k absorpci záření elektrony, objekt nabyde některé barvy z barevného spektra. Ale i přesto, že je absorbované elektromagnetické záření důvodem zahřátí a vzniku barvy, tento efekt je závislý i na dalších faktorech, jako je rozptyl, odraz, transmise ale i také na původní barvě interagovaného materiálu. [6]

3.1.3 Rozptyl

V případě transparentní keramiky je rozptyl tím nejtěžně kontrolovaným mechanismem, který způsobuje redukci transparentnosti. Běžně je způsoben malými disperzními zónami, které jsou způsobeny různými mikrostrukturními vadami, jako jsou hranice zrn, mikrotrhliny či oblasti se zbytkovým napětím, ale především póry, které jsou tím nejčastějším důvodem rozptylu světla v transparentní keramice. [4]

3.1.4 Transmise, transparentnost a průsvitnost

Těleso je definováno jako transparentní, pokud umožňuje vytvoření čistého a nezkresleného obrazu pomocí průchodu světla skrz sledovaný objekt. Základní charakteristikou pro transparenční je tedy schopnost transmise elektromagnetického záření skrz pevnou látku. Transparence je určována pomocí tzv. real in-line transmission (RIT). RIT je dána rovnicí: [1]

$$RIT = T_{th} * \exp\left(-3\pi^2 \left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2 \frac{rd}{\lambda_0^2}\right), \quad (2)$$

kde T_{th} je maximální možná transparence, $\Delta n/n$ je poměr rozdílu indexu lomu mezi polarizací kolmou a rovnoběžnou osou k průměrnému indexu n , r je polovina velikosti zrna, λ_0 je vlnová délka a d je tloušťka vzorku.

Pojem průsvitnost je kvalitativní pojem. V podstatě se jedná o nižší formu transparence. Pokud je RIT pro vzorek o tloušťce 2 mm mezi 15–65 % tak je vzorek kvalifikován jako průsvitný. Pod hranicí 15 % už je vzorek hodnocen jako neprůhledný. [4]

3.1.5 Luminiscence

Luminiscence je popsána jako jev, při kterém dochází k excitaci elektronů vlivem externího zdroje energie. Následně elektrony vyzaří elektromagnetické záření o různých vlnových délkách a vrací se do původní energetické hladiny. Podle typu externí energie, která je do materiálu dodávána, je luminiscence rozdělena do několika skupin:

- v případě katodoluminiscence je zdrojem elektronový paprsek,
- v případě termoluminiscence je zdrojem tepelná aktivace zářením alfa, beta, gama, UV či rentgenovým zářením,
- v případě fotoluminiscence je zdrojem elektromagnetické záření, které je způsobeno absorpcí fotonu,
- v případě elektroluminiscence je zdrojem elektrický proud. [6]

Luminiscence může být rozdělena na fluorescenci a fosforescenci, kdy toto rozdělení se vztahuje k času rozkladu emisního záření. V případě fluorescence dochází k emisnímu rozkladu záření v čase nižším jak 10^{-8} sekund. K emisi dochází současně s absorpcí záření a zaniká s odstraněním externího zdroje záření. Naopak při fosforescenci k emisnímu rozkladu záření dochází v časech delších jak 10^{-8} sekund a lze ji pozorovat i při odstranění externího zdroje záření. [6]

Při luminiscenci může materiál vyzařovat světlo v celém spektru barev. Barva vyzařovaného světla je závislá na šířce zakázaného pásu mezi excitovaným stavem a základním stavem elektronu. Luminiscence nastává převážně ve viditelné části elektromagnetického spektra, ale lze ji pozorovat i v ultrafialové či infračervené části spektra. [6]

3.2 Výroba pokročilých keramických materiálů

3.2.1 Práškový materiál a jeho tvarování

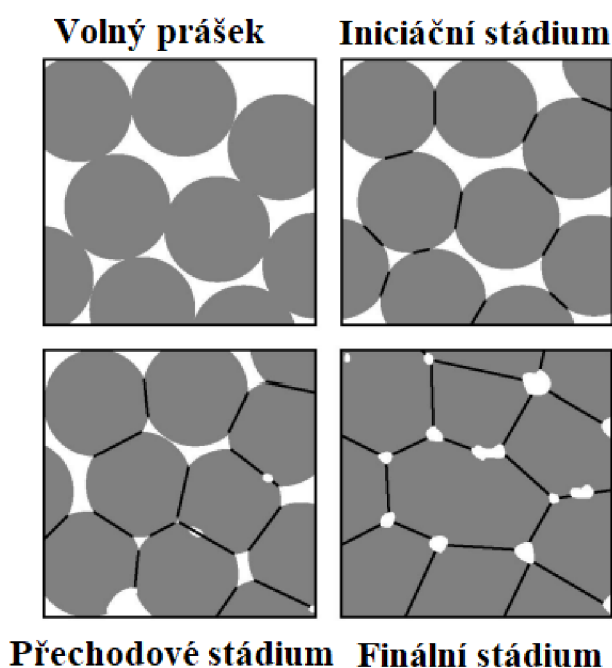
Výroba pokročilých keramických materiálů obvykle začíná s komerčně dodaným práškovým materiálem o vysoké čistotě, který slouží jako výchozí surovina. Vlastnosti keramického prášku závisí na jeho chemické povaze a metodě jeho syntézy, jakými jsou například sol-gel syntéza, precipitace či koprecipitace. Nejvíce sledovanými vlastnostmi jsou velikost, tvar a distribuce částic, stupeň aglomerace, chemické složení a čistota. Pro syntézu keramických prášků se používá mnoho metod od čistě mechanických, které zahrnují převážně mletí a drcení pro zjemnění práškového materiálu, až po metody zahrnující chemické reakce, které jsou prováděny za řízených podmínek a umožňují vysoký stupeň kontroly finálního produktu. [7]

Ke tvarování prášku do tzv. stavu green body (keramické těleso zhuštěné do tvaru budoucího výrobku před slinováním) lze využít několik metod. Obecně je lze rozdělit na suché (např. různé typy lisování) nebo mokré využívající tvarování z různých

koncentrovaných stabilizovaných suspenzí (např. slip casting, elektroforetická depozice atd.) nebo past (např. tape casting). [7]

3.2.2 Slinování

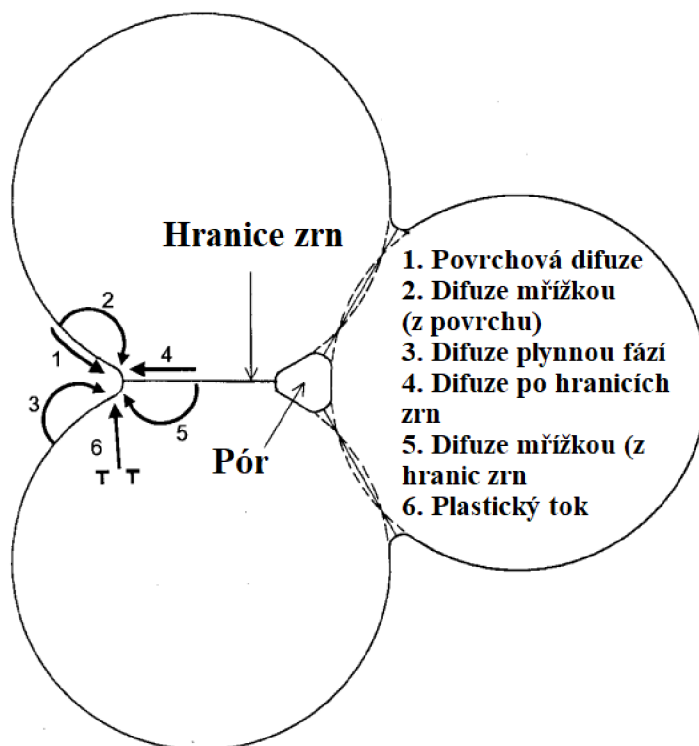
Slinování je proces spojování částic v green body, při kterém dochází ke snížení povrchové energie systému, zvýšení kompaktnosti tělesa a změně rozměrů tělesa. Na Obr. 2 jsou zobrazeny fáze, které probíhají během slinovacího procesu. V prvotní fázi slinovacího procesu se keramické těleso (green body) nachází v neslinutém stavu, tj. keramické částice nejsou spojeny, jsou pouze v kontaktu. V iniciačním stádiu dochází vlivem zvýšení teploty k tvorbě krčků mezi částicemi. V tomto stádiu je velikost krčků nižší než jedna třetina velikosti částic. Také dochází k lineárnímu smrštění, které má velikost přibližně 3 %. V přechodovém stádiu je velikost krčků větší jak jedna třetina, ale menší jak polovina velikosti částic. V průběhu přechodového stádia se hustota slinovaného tělesa pohybuje v rozpětí 70 % až 92 %, póry mají trubkovitý charakter a jsou spojeny s povrchem (otevřená pórovitost). Ve finálním stádiu slinování dochází k eliminaci zbývající porozity, kdy póry už nejsou spojeny s povrchem a vzniká tím tzv. uzavřená pórovitost. [8]



Obr. 2 Fáze slinovacího procesu [8]

Slinování polykrystalických materiálů je v porovnání s amorfními materiály složitější na popis, jelikož v tomto případě existuje více možností transportu hmoty a jsou zde přítomny hranice zrn. Transport hmoty může probíhat minimálně šesti různými mechanismy, které jsou zobrazeny na Obr. 3. Všechny tyto mechanismy vedou ke zformování krčku mezi částicemi, a to vede ke zvýšení kompaktnosti tělesa během slinování. Nicméně jen určité mechanismy vedou ke zhutnění a smrštění tělesa. Tyto

mechanismy lze rozdělit na zhutňovací mechanismy a na nezhutňovací mechanismy. Mezi nezhutňovací mechanismy řadíme povrchovou difuzi, difuzi mřížkou (z povrchu) a difuzi plynnou fází. Tyto mechanismy sice vedou k růstu krčku, nicméně nevedou ke zhutnění tělesa a zániku pórů. Mechanismy difuze po hranicích zrn a difuze mřížkou (z hranic zrn) vede ke zhutnění tělesa a jsou to nejdůležitější mechanismy v procesu slinování polykrystalických keramik. Plastický tok vyvolaný pohybem dislokací také způsobuje růst krčku a zhutnění materiálu, ale tento mechanismus se častěji vyskytuje u slinování kovových prášků. [7]



Obr. 3 Mechanismy transportu hmoty při slinování [7]

Z termodynamického hlediska je eliminace póru prvním krokem ke snížení celkové energie systému, jelikož povrchová energie pórů je větší než povrchová energie hranic zrn. Nicméně během slinování často dochází k eliminaci hranic zrn (zrna začínají růst) ještě předtím, než došlo k odstranění všech pórů ze struktury. Hnací sílu pro smrštění kulovitého izolovaného póru lze vyjádřit pomocí tlaku rovnicí (3):

$$p = \frac{2\gamma}{r_p}, \quad (2)$$

kde γ je povrchová energie póru a r_p je poloměr póru. Z této rovnice je patrné, že k uzavření menších pórů je zapotřebí větší hnací síla, než je tomu v případě větších pórů. Vnitřní tlak plynu uvnitř pórů působí proti hnací síle smrštění a při smrštění pórů dojde ke zvýšení tlaku plynu. Dochází k rozpuštění plynu v matrici a k následné difuzi do míst s nižším tlakem tj. do větších pórů nebo k povrchu součásti. To má za následek

růst větších pórů na úkor menších pórů. Ve finálním stádiu slinování může dojít k migraci hranic zrn, aby se minimalizovala povrchová energie hranic zrn, což má za následek ochuzení izolovaných pórů od transportu hmoty skrz hranice zrn. Odstranění těchto izolovaných pórů je pomalé, jelikož transport hmoty lze uskutečnit pouze skrz mřížku. [9]

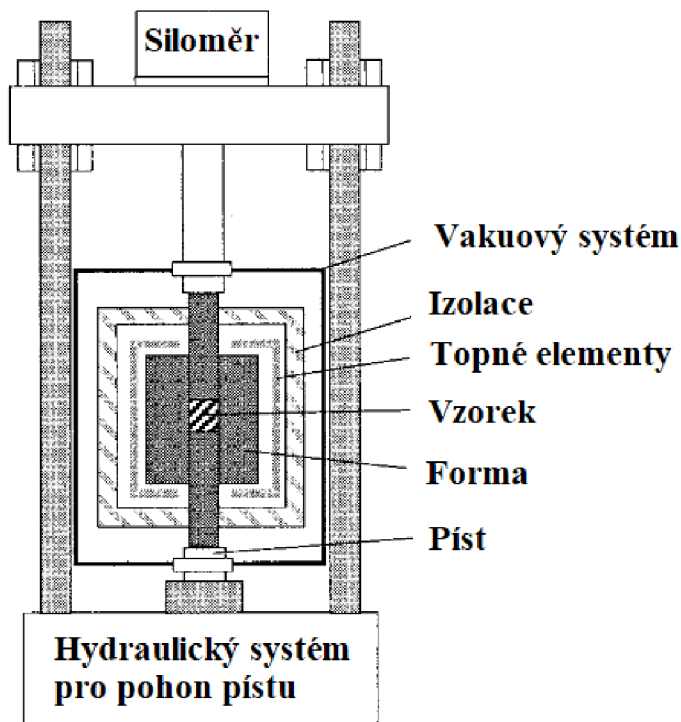
3.2.3 Metody slinování

V této kapitole budou popsány metody slinování, které jsou používány pro přípravu transparentní keramiky. Výroba transparentní keramiky je obtížně dosažitelná konvenčními metodami slinování jen za pomoci tepla. Proto jsou dále popsány používané metody přípravy transparentní keramiky a to, lisování za tepla (HP – Hot Pressing), izostatické lisování za tepla (HIP – Hot Isostatic Pressing) a Spark Plasma Sintering (SPS), které kromě tepla využívají ke slinování i aplikování tlaku.

Lisování za tepla

Jak z názvu vypovídá, v této metodě dochází ke slinování působením teploty a tlaku, kde jako použitý materiál může být prášek nebo již green body ve tvaru lisovací formy. Na Obr. 4 je zobrazeno schéma HP zařízení, které se skládá z pístu, formy, topných elementů, izolace, vakuového systému a siloměru. V závislosti na použité peci mohou být použity teploty i přes 2000 °C a aplikované tlaky se obvykle pohybují v rozmezí 10 až 75 MPa. Materiál je během procesu umístěn ve formě, která je nejčastěji tvořena grafitem. Ten je používán zejména díky nízké ceně, dobré obrobitelnosti a výborné odolnosti vůči creepu za vysokých teplot. Do tlaku pod 40 MPa se používá standardní grafit, zatímco pro vyšší tlaky se používá speciální grafit případně dražší žáruvzdorné kovy či keramické formy. Častým problémem je ovšem reaktivita grafitu s keramikou. [7]

Mezi výhody HP patří skutečnost, že použitím tlaku lze snížit slinovací teplotu a tím omezit růst zrn v porovnání s použitím beztlakého slinování. Nevýhodou může být případné použití drahých forem a slinování jednoduchých tvarů, kterými jsou například disky, válce či bloky. Přesto se HP hojně používá pro výrobu těles s vysokou relativní hustotou a vysokou čistotou. [10]



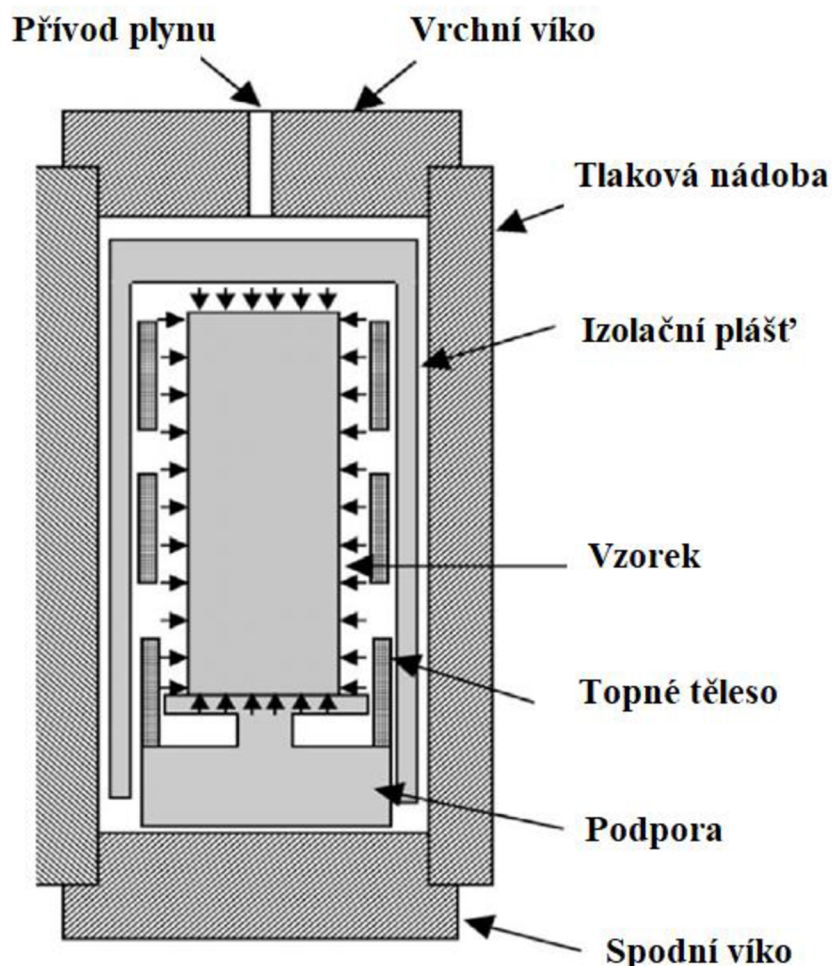
Obr. 4 Schéma zařízení hot pressing [7]

Izostatické lisování za tepla

Metoda HIP je podobná metodě HP, avšak při HIP není tlak vyvolán písty ve formě, ale inertním plynem (např. argonem), který působí na vzorek rovnoměrně ze všech stran. Na Obr. 5 je schéma tlakové nádoby pro HIP, kde skrze horní víko je zaveden přívod plynu, který po zaplnění komory a uzavření ventilu působí na vzorek umístěný na podpoře. V závislosti na typu vyzdívky může teplota při HIP přesahovat 2000 °C a tlak může přesahovat hodnotu 200 MPa. Jako vyzdívka se používá grafit, molybden či ocel. Grafitové vyzdívky se používají až do teplot 2200 °C, ale při jejich použití dochází ke kontaminaci vzorku uhlíkem. Naproti tomu molybdenové vyzdívky nezpůsobují kontaminaci vzorku, ale lze je použít jen do teplot 1600 °C. Jako ocelové vyzdívky se používají oceli Kanthal A-1 nebo Hoskins 875, ale teplotní cykly jsou limitovány maximální funkční teplotou 1230 °C. Keramických prášek musí být nejdříve vytvarován do green body a předslinut do uzavřené porozity, aby plyn nebyl přítomen v objemu keramického tělesa. Pokud by těleso obsahovalo otevřenou porozitu, inertní plyn, který by se dostal do těchto pórů, by mohl svojí expanzí poškodit vzorek. Tomu se dá případně zabránit povlakováním, kdy se po nanesení povlaku z těchto otevřených pórů stanou uzavřené póry, které jsou následně během HIP odstraněny. Metoda HIP se nejčastěji využívá k odstranění zbytkové porozity bez výrazného zhrubnutí zrna, ke kterému může při použití konvenčních slinovacích metod dojít. Omezení zhrubnutí

zrna je dosaženo vlivem vzájemného působení tepla a tlaku, přičemž teplota při HIP nemusí být tak vysoká, jako při běžném slinování. [7, 11]

HIP se používá pro výrobu transparentní keramiky, jelikož použitím HIP se dosahuje maximálního možného zhutnění, což je nezbytné pro vysokou transmissi světla. Kvůli vysokým cenovým nárokům energie a zařízení, je HIP většinou používán jako poslední krok pro výrobu transparentní keramiky. [1]

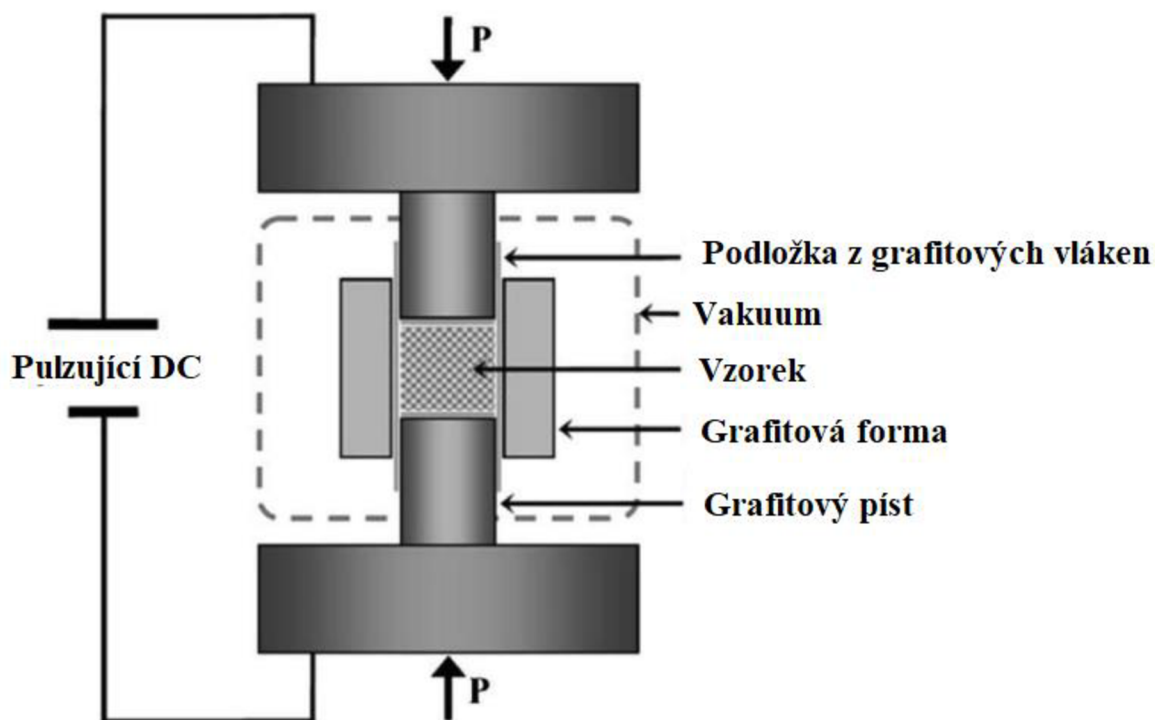


Obr. 5 Tlaková nádoba pro HIP [12]

Spark plasma sintering

Tato metoda se také používá pro výrobu transparentní keramiky s jemnozrnnou strukturou a vysokou hustotou za nízkých teplot a za krátký čas. Schéma zařízení pro SPS je ukázáno na Obr. 6. Během procesu SPS je prášek umístěn do formy, která je typicky z grafitu. Ohřev je zajištěn průchodem elektrického proudu formou. Zatímco při HP a HIP dochází k ohřevu skrz topná tělesa, při SPS dochází k ohřevu vzorku skrze elektrický proud s vysokou hustotou, který probíhá mezi formou a vzorkem. Na proces SPS má vliv několik faktorů jako je například použitý tlak, rychlost ohřevu, velikost elektrického proudu a frekvence pulsů. [13, 14]

Metodou SPS lze u keramických materiálů dosáhnout čistějších hranic zrn, značného zvýšení superplasticity keramik, vyšší permitivity feroelektrik, zlepšení magnetických vlastností, zlepšení tvorby vazeb mezi částicemi a omezení segregace na hranicích zrn. Také bylo pozorováno zlepšení mechanických vlastností, odolnost vůči korozi a oxidaci, zlepšení optických vlastností. [14]



Obr. 6 Zařízení pro SPS [13]

3.3 Keramické materiály pro optické aplikace

Cílem výroby transparentní keramiky je v některých případech nahradit skla, monokrystaly či organické polymery. Použitím keramiky lze docílit zlepšení vlastností v dané oblasti použití, ale také lze dosáhnout snížení ekonomických nákladů na výrobu transparentních materiálů. Níže budou popsány materiály oxid hlinitý, yttrito-hlinitý granát a spinel $MgAl_2O_4$ a vliv dopování na jejich vlastnosti, především vliv na jejich optické vlastnosti. [4]

3.3.1 Oxid hlinitý (Al_2O_3)

Oxid hlinitý, v přírodě se vyskytující ve formě korundu je průmyslově značně využíván pro jeho vysoký bod tání, tvrdost, pevnost, otěruvzdornost a chemickou stabilitu. Ovšem tyto vlastnosti závisí zejména na jeho čistotě. Komerčně vyráběné prášky většinou obsahují nečistoty ve formě křemíku, vápníku, hořčíku, sodíku a oxidů draslíku. SiO_2 , CaO , Na_2O a K_2O mají nižší bod tání, než má oxid hlinitý a dochází k jejich zkapalnění v průběhu slinování. To má za následek vyšší hustotu vyráběné

keramiky, ale dochází ke zhoršení mechanických vlastností za vyšších teplot jako je pevnost a odolnost vůči creepu. Některé nečistoty jsou však používány jako aditiva, které snižují teplotu slinování, což má za následek ekonomickou úsporu. Nejpoužívanější aditivem je MgO, který se přidává v množství odpovídajícím 1–3 hm. %. Přidáním MgO dojde k potlačení růstu zrn Al_2O_3 . Z uvedeného vyplývá, že v oblasti transparentních keramických materiálů je zapotřebí vycházet ze surovin s extrémní čistotou. [15]

V práci Petit a kol. [16] byl vyráběn nedopovaný Al_2O_3 pomocí vakuového slinování s následným HIP při 170 MPa. Byly zkoumány vlivy teploty a doby výdrži na teplotě při slinování a vlivy teploty a výdrži na teplotě při HIP na následnou transparentci vzorků. V Tab. 1 jsou uvedeny hodnoty relativní hustoty, velikosti zrna a transmise. Z této tabulky je zřejmé, že na transparentci má vliv jak velikost zrna, tak i relativní hustota. Vzorek s transmisí 56 % vykazoval nejmenší zrna, ale byla u něj naměřena nejnižší relativní hustota. Z toho vyplývá, že pouhé desetiny procenta relativní hustoty mají klíčovou roli na výslednou transparentci vyrobených vzorků. Autoři zde zmiňují, že při teplotách slinování 1170 °C a 1185 °C nebylo dosaženo nejvyšší transparence, ale optimalizace výdrže na teplotě by mohlo transparentci zvýšit. Dlouhá výdrž na teplotě pravděpodobně způsobila, že tyto dva vzorky vykazovaly nejvyšší průměrnou velikost zrna. Autoři dále zmiňují, že kromě optimalizace slinovacího režimu musí být optimalizován i HIP proces, jelikož zvýšením doby výdrže při HIP se dosáhlo vyšší relativní hustoty s malým ovlivněním velikosti zrna.

Tab. 1 Velikost zrn a transmise Al_2O_3 pro různé podmínky slinování [16]

Slinovací režim (teplota [°C]/výdrž na teplotě [h])	HIP (teplota [°C]/výdrž na teplotě [h])	Relativní hustota [%]	Velikost zrn (průměrná [nm]/maximální [nm])	Transmise laseru o vlnové délce 640 nm pro vzorek tloušťky 2 mm [%]
1170/17	1180/3	99,86	850/1100	54
1185/17	1180/3	99,85	1290/1600	48
1200/2	1200/3	99,72	560/1200	51
1200/2	1180/3	99,66	490/680	56
1200/2	1180/5	99,86	580/800	58

V práci Penilla a kol. [17] se zabývali vlivem dopování Al_2O_3 terbiem a jeho vliv na výsledné vlastnosti. Pro výrobu vzorků byla použita metoda SPS. Keramický prášek byl nejdříve přelísován při 70 MPa po dobu 1 minuty za vzniku green body. Poté byl vzorek zahříván a současně byl postupně aplikován tlak, který po 3 minutách dosáhl hodnoty 105 MPa. V tab. 2 jsou uvedeny hodnoty relativní hustoty, průměrné velikosti zrn a transmise pro jednotlivé slinovací režimy. Bylo pozorováno, že vzorky dopované

keramiky oproti nedopovaným vzorkům měly při stejné výdrží na teplotě menší zrna. To bylo pravděpodobně spojeno s pinnig efektem společně se segregací dopantu na hranicích zrn. Lze to připodobnit k efektu MgO, který se používá jako slinovací aditivum pro Al₂O₃. Kromě vysoké transparence, která nebyla ovlivněna dopováním terbia, byla zjištěna i fotoluminiscence dopované keramiky. Intenzita fotoluminiscenčního záření byla významně ovlivněna výdrží na teplotě a rychlostí ohřevu při slinování. Nicméně vliv na dobu fotoluminiscenčního záření byl minimální. Z naměřených píků bylo zjištěno, že vyzařované fotoluminiscenční záření mělo vlnové délky odpovídající modré (485 nm) a zelené barvě (543 nm).

Tab. 2 Vliv slinovacích podmínek na vlastnosti Al₂O₃ [17]

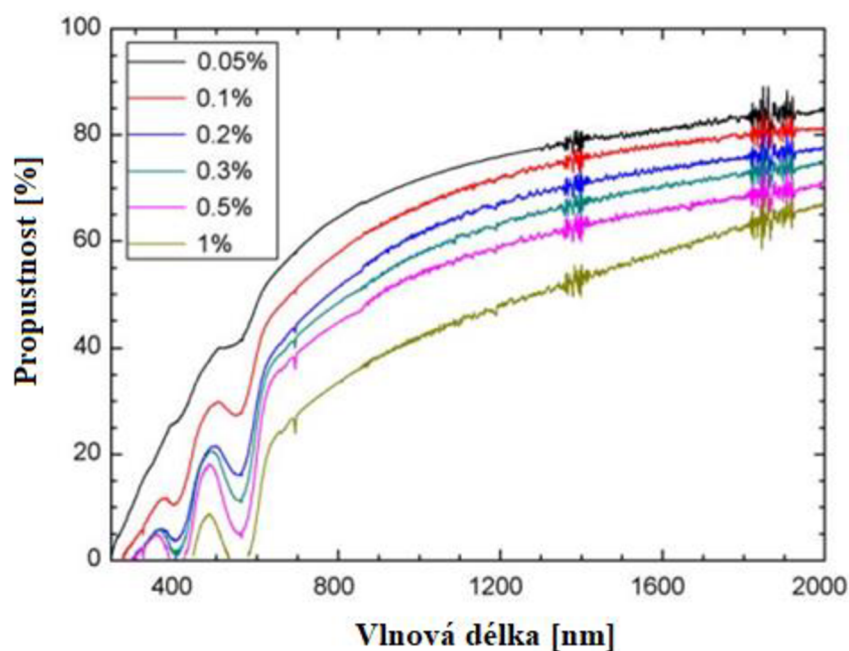
Množství dopantu [at. %]	Teplota [°C]	Rychlost ohřevu [°C/min]	Výdrž na teplotě [min]	Relativní hustota [%]	Průměrná velikost zrn [nm]	Transmise laseru o vlnové délce 1050 nm a tloušťce vzorku 1 mm [%]
0 Tb	1200	300	10	>99	340 ± 10	83
0,5 Tb	1200	150	10	>99	242 ± 69	81
0,5 Tb	1200	300	10	>99	232 ± 63	83
0,5 Tb	1200	600	10	>99	256 ± 56	82
0,5 Tb	1200	300	20	>99	348 ± 110	81
0,5 Tb	1200	300	30	>99	375 ± 100	80

V práci Wang a kol. [18] byl zkoumán vliv množství chromu na vlastnosti vyrobené Al₂O₃ keramiky, kdy k výrobě vzorků byla použita metoda SPS. V Tab. 3 jsou uvedeny hodnoty naměřených parametrů. Slinování proběhlo ve vakuu (4–6 Pa) a tepelný cyklus se skládal z ohřevu na 600 °C během 3 minut, teplota 1300 °C byla dosažena během 7 min, poslední krok byl ohřev na 1350 °C během jedné minuty, kde doba výdrže na teplotě byla 5 min. Aplikování tlaku proběhlo ve dvou krocích, kdy nejdříve byl aplikován tlak 30 MPa do teploty 1300 °C, následně byl tlak během jedné minuty zvýšen na 100 MPa a byl udržován až do konce slinování. Velikost zrn a relativní hustota byly velice podobné, a proto lze předpokládat, že Cr₂O₃ nemělo výrazný vliv na slinovací proces. Z výsledků též vyplývá, že parametry tvrdost, lomová houževnatost a tepelná vodivost jsou závislé na velikosti zrna.

Tab. 3 Naměřené hodnoty za pokojové teploty pro různé koncentrace chromu. [18]

Koncentrace Cr ₂ O ₃ [hm.%]	Velikost zrna [nm]	Relativní hustota [%]	Tvrdoost [GPa]	Lomová houževnatost [MPa. m ^{1/2}]	Tepelná vodivost [W/(m.K)]
0,05	708	99,94	24,08	2,08	28,02
0,1	726	99,89	24,26	2,08	28,28
0,2	753	99,85	24,23	2,09	29,09
0,3	785	99,81	23,95	2,29	29,66
0,5	706	99,93	24,33	2,05	27,89
1	694	99,98	25,05	1,88	27,47

Na Obr. 7 je zobrazen vliv vlnové délky na propustnost světla. Z grafu vyplývá, že se zvyšujícím se podílem dopantu, klesá propustnost. Autoři uvádějí, že snížení propustnosti může být způsobeno změnou ligandových polí se zvyšující se koncentrací dopantu. Jelikož slinovací parametry byly pro všechny vzorky stejné, je předpoklad, že porozita nehrála v případě snižující se propustnosti zásadní roli.



Obr. 7 Propustnost pro různé koncentrace Cr₂O₃ v Al₂O₃ [18]

3.3.2 Yttrito-hlinitý granát (Y₃Al₅O₁₂)

Yttrito-hlinitý granát (YAG) je jedním z nejdůležitějších materiálů ze skupiny granátů. Krystalizuje v kubické mřížce a patří do skupiny materiálu s centrosymetrickou strukturou. To má za následek, že optické vlastnosti jsou izotropní a na hranicích zrn tak nedochází k dvojlomu. YAG má v porovnání s Al₂O₃ lepší propustnost světla,

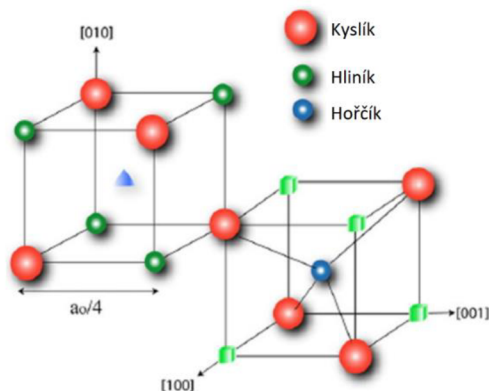
v důsledku toho, že Al_2O_3 má hexagonální strukturu. Díky izotropní tepelné roztažnosti nedochází na hranicích zrn ke zbytkovému napětí jako tomu je u Al_2O_3 , a proto má YAG vyšší pevnost než Al_2O_3 . Díky vysoké teplotní stabilitě, chemické stabilitě, optickým vlastnostem je transparentní YAG keramika používaná jako základní materiál (který je následně dopován) pro vysoce výkonné lasery. [1, 19]

Pro zlepšení vlastností YAG keramiky je potřeba dopování. V práci Zhou a kol. [20] byl zkoumán vliv dopování Er^{3+} v rozmezí použitého dopantu 1–90 %. Keramický prášek byl nejdříve slisován pomocí suchého lisování, následně byl použit CIP (cold isostatic pressing) při tlaku 250 MPa. Slinování proběhlo ve vakuu za teploty 1780 °C po dobu 20h s následným žháním po dobu dalších 20 hodin na vzduchu. Bylo dosaženo propustnosti ~84 % při vlnové délce 1100 nm pro všechny dopované vzorky. Bylo zjištěno, že při 5 % Er^{3+} vykazovaly vzorky při vlnové délce 1530 nm nejlepší luminiscenční vlastnosti, a mohou být použity pro další použití v laserové technice.

V práci Fujimoto a kol. [21] se zabývali dopováním YAG keramiky Yb^{3+} . Pomocí vakuového slinování při 1700 °C po dobu 20 hodin byly vyrobeny vzorky s 0,3 a 15 mol. % Yb^{3+} dopantu. V rozmezí vlnových délek 300 až 800 nm byla naměřena transparence přes 70 %. Vybuzením pomocí záření alfa byla pozorována radioluminiscence. Byly naměřeny dva píky o vlnové délce přibližně 350 nm a 480 nm, přičemž intenzivnější pík byl při 350 nm. Intenzit píku při 350 nm byla větší pro vzorek s 15 mol. % Yb^{3+} a byla lehce posunuta směrem k červené oblasti světla.

3.3.3 Spinel (MgAl_2O_4)

Spinelová keramika je syntetický materiál s kubickou krystalovou mřížkou, která je zobrazena na Obr. 8. Tato struktura je podobná diamantu, kde atomy hořčíku se nacházejí na pozicích jako atomy uhlíku v původní diamantové mřížce. Tato skutečnost může vysvětlovat relativně vysokou tvrdost a hustotu této skupiny materiálů. Stechiometrický spinel obsahuje 28,2 hm. % MgO a 71,8 hm. % Al_2O_3 . Vybrané vlastnosti spinelu jsou uvedeny v Tab. 4. [3]



Obr. 8 Krystalová struktura spinelu [3]

Spinel je transparentní pro elektromagnetické záření od 0,2 (UV) do 5,5 (střední infračervené záření) μm . Jeho vynikající optické vlastnosti, vysoká tvrdost, vysoká chemická stabilita a vysoká pevnost ze spinelu činí jeden z nejdůležitějších transparentních keramických materiálů. Spinel má izotropní optické vlastnosti díky kubické krystalové mřížce. Tyto vlastnosti činí ze spinelu vhodnou volbu pro použití v oblasti optických čoček, oken pro letadla či vozidla, infračervených senzorů pro ponorky či jako kryty pro elektronické součásti balistických raket. [2]

Tab. 4 Vybrané vlastnosti spinelu [3]

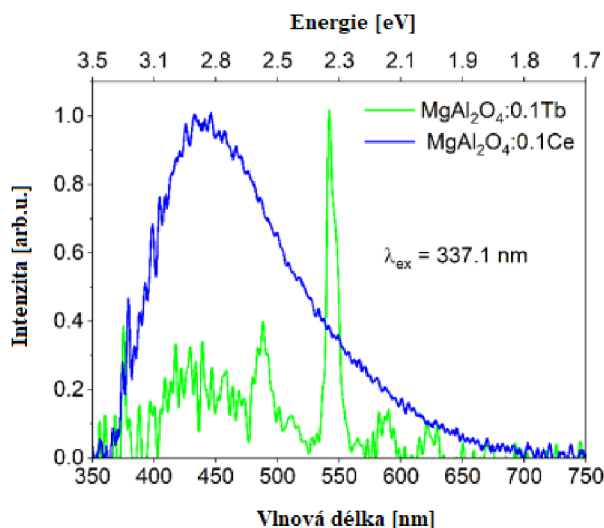
Vlastnost	Hodnota					
Hustota [g cm^{-3}]	3,58					
Tvrdost, Knoop (100 gm) [kg mm^{-2}]	1398					
Poissonův poměr	0,26					
Teplota tavení [$^{\circ}\text{C}$]	2135					
Pevnost při 25 $^{\circ}\text{C}$	4-bodový ohyb [MPa]	Tah [MPa]	Tlak [GPa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Objemový modul pružnosti [GPa]	Modul pružnosti ve smyku [GPa]
	103	110	2,69	273	192	110
Index lomu při různých vlnových délkách	0,49 μm	0,66 μm	1,0 μm	2,0 μm	3,0 μm	4,0 μm
	1,736	1,724	1,704	1,702	1,698	1,685

Výroba transparentní spinelové keramiky konvenčními metodami bez použití tlaku je náročná, proto se používají technologie jako je HP, HIP popřípadě SPS. HIP se ukázal jako efektivní „post-treatment“ metoda pro výrobu transparentní keramiky. V práci Gajdowski a kol. [22] bylo pro výrobu transparentní spinelové keramiky použito slinování ve vakuu při teplotě 1500 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 2 hodin s následným použitím HIP při teplotách 1500 a 1800 $^{\circ}\text{C}$ s výdrží 1 a 10 hodin. Nejlepší transparence bylo dosaženo u HIPovaných vzorků na 1800 $^{\circ}\text{C}$ a výdrží 10 hodin, kdy propustnost byla 81 % při vlnové délce 400 nm a 86 % v rozpětí vlnových délek 960–3000 nm.

Pro získání co nejlepší transparence je také vhodné použít slinovací aditiva jako je například CaO , B_2O_3 nebo LiF . V práci Luo a kol. [23] byl použit pro výrobu transparentního spinelu jako slinovací aditivum LiF v koncentracích, 0,1, 0,5, 1, 1,5 hm. %. Metodou výroby byl HP v rozmezí teplot 1450-1600 $^{\circ}\text{C}$, doba výdrže byla v rozmezí 1–20 hodin a aplikovaný tlak byl 30 MPa. V případě nedopovaného spinelu a dopovaného spinelu s koncentrací LiF 0,1 hm. %, byly vzorky neprůhledné. Zvyšováním koncentrace LiF se transparence ve viditelném spektru elektromagnetického záření zvyšovala. Nicméně v rozmezí vlnových délek 1300–2400 nm byl vzorek s 1 hm. % LiF transparentnější než vzorek se 1,5 hm. % LiF . Dále byl v práci zkoumán vliv teploty HP a doba výdrže vzorku 1 hm. % LiF na výslednou transparenenci. Nejlepší kombinací byla teplota 1550 $^{\circ}\text{C}$ a doba výdrže 2 h, kdy vzorky vykazovaly transparenenci

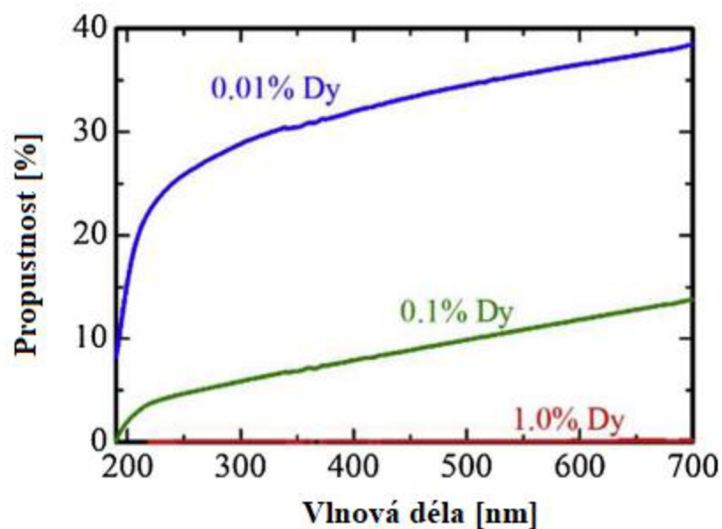
vyšší jak 60 % při vlnové délce vyšší jak 800 nm. Při delší době výdrže docházelo k vypařování hořčíku, což vedlo ke snížení transparence.

V práci Valiev a kol. [24] byl připraven nedopovaný spinel i spinel dopovaný 0,1 hm. % ceru a terbia. Pro výrobu keramických těles byla použita metoda SPS. Použitý tlak byl v rozmezí 72 až 140 MPa, použitá teplota slinování byla v rozmezí 1300 až 1400 °C s výdrží na teplotě 10 minut pro všechny vzorky. Nedopovaný vzorek vykazoval v rozmezí vlnových délek 400–1000 nm propustnost světla ~60 %, vzorek dopovaný ionty ceru vykazoval v rozmezí vlnových délek 100–600 nm ~20 % propustnost světla a vzorek s ionty terbia vykazoval v rozmezí vlnových délek 100–600 nm ~ 55–60 % propustnost světla. Naměřené výsledky fotoluminiscence jsou zobrazeny na Obr. 9. U vzorku s 0,1 hm. % Ce byl naměřen pík v rozmezí 400–480 nm a v případě vzorku s 0,1 hm. % Tb byly naměřeny píky při 420, 490, 544, 588, 620 nm, přičemž pík při 544 nm vykazoval nejvyšší intenzitu.



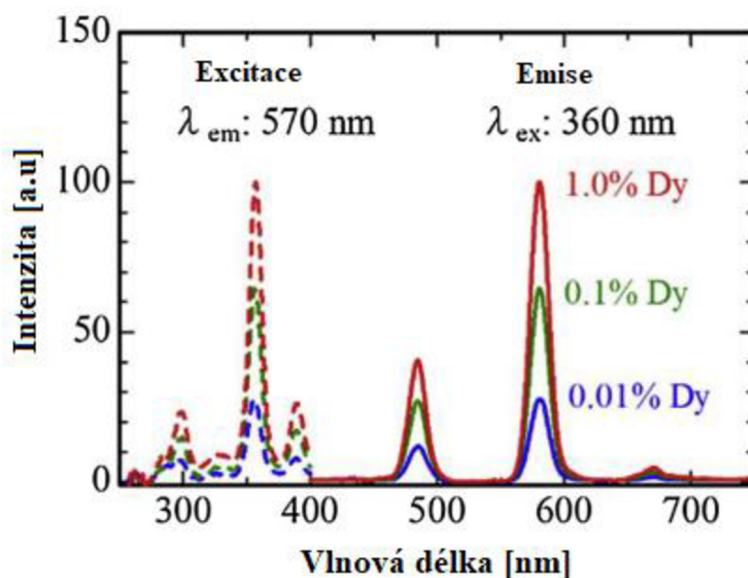
Obr. 9 Fotoluminiscenční spektra spinelu dopovaného cerem a terbiem [24]

V práci Kato a kol. [25] byl zkoumán vliv dopování spinelu dysprosiem. Vzorky s koncentrací 0,01 % Dy, 0,1 % Dy a 1 % Dy, byly připraveny metodou SPS. Propustnost světla vzorků se snižovala se snižujícím obsahem dysprosia. Názorně je tento trend zachycen na Obr. 10. Z obrázku je zřejmé, že při 1 % obsahu dysprosia byl vzorek v rozmezí vlnových délek 200–700 nm neprůhledný a vzorek s 0,01 % Dy vykazoval v tomto rozmezí vlnových délek nejlepší optické vlastnosti.



Obr. 10 Propustnost světla dopovaného spinelu dysprosiem [25]

Na Obr. 11 jsou zobrazena excitační a emisní spektra dopovaných vzorků. Byly pozorovány fotoluminiscenční píky při vlnových délkách 480, 580 a 660 nm, při použití excitačních vlnových délek 300, 360 a 390 nm. Z Obr. 11 je zřejmé, že intenzita se zvyšovala se zvyšujícím se podílem dysprosia.



Obr. 11 Fotoluminiscenční excitační a emisní spektra spinelů dopovaných dysprosiem [25]

3.4 Použití transparentních keramických materiálů

Transparentní keramické materiály jsou považovány za progresivní výzkumný i komerční směr. Převážně jsou tyto materiály používány jako součásti komplexnějších zařízení jako jsou například lasery, ale také je lze použít samostatně ve formě například ochranných skel. [4]

3.4.1 Ochranná skla

Ochranná skla nacházejí uplatnění v podobě osobních ochranných prvků, jako jsou například obličejové štíty či hledí, oken pro pozemní vozidla nebo letadla. Dnes hojně rozšířené materiály používaná pro neprůstředná okna na bázi skla musejí být přibližně 13 cm široká, aby plnila svojí ochrannou funkci proti více zásahům. Tímto se značně zvyšuje už tak vysoká hmotnost vozidel, ale ještě navíc relativně měkká skla mohou degradovat vlivem nárazu kamínků či písku, což zvyšuje náklady, které jsou potřeba vynaložit na výměnu. Pokud je vyžadována vysoká pevnost a tvrdost, volba vhodného materiálu je úzce limitována. Spinel, oxynitrid hliníku (AlON) a monokrystalický safír se ukázaly jako vhodnými materiály, které lze použít jako náhradu skelných materiálů. Provedené testy prokázaly, že spinel, AlON i monokrystalický safír vykazují podobné vlastnosti. Nicméně spinel se ukázal jako nejvhodnější materiál pro neprůstředná okna díky jeho transparentci v rozmezí vlnových délek 0,25 až 5,5 μm . [1]

3.4.2 Laserová technika

Dříve hojně využívané monokrystalické materiály v laserové technice jsou vytlačované keramickými polykrystalickými materiály, které mají oproti monokrystalickým materiálům několik výhod. První z těchto výhod je, že polykrystalické keramické materiály lze vyrábět snadněji ve větším množství. Také mohou sloužit jako aktivní médium pro vláknové lasery s vysokou kvalitou svazku a také mohou být použity jako součásti kompozitů s komplikovanou strukturou, která by v případě monokrystalů byla těžko vyrobitelná. A třetí výhodou je snadnější dopování keramických polykrystalických materiálů co se týče homogenity a vyššího množství použitého dopantu v porovnání s monokrystalami. [1]

V počátcích 60. let minulého století bylo poprvé zkoumáno využití keramických materiálů jako laserové médium, ale až v roce 1995 začal vývoj pro praktické využití. Bylo to díky vývoji oscilace pro kontinuální lasery použitím Nd:YAG keramiky jako laserového média. Tento objev ukázal, že keramické materiály předčí monokrystal, co se týče technických parametrů, ale i ekonomických požadavků, které jsou kladeny na náročnou výrobu monokrystalů. V současnosti jsou dopované YAG keramické materiály prvky vzácných zemin nejpoužívanějším materiálem v laserových systémech a stále probíhá intenzivní výzkum pro použití ve vysoce výkonných laserech. [1]

3.4.3 Medicínské aplikace

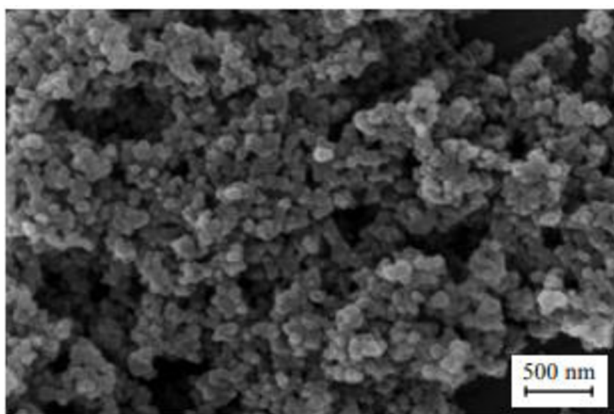
Využití transparentní keramiky v oblasti medicíny je v počátcích vývoje. Nicméně už byly provedeny testy v oblasti stomatologie s využitím spinelu jako materiálu pro rovnátka. V práci Halaney a kol. [26] byl proveden výzkum v oblasti tzv. Wttb implantátu („windows to the brain“). Kdy byla myším implantovaná transparentní destička z YSZ („yttria-stabilized zirconia“) do lebky a pomocí optické

koherentní spektroskopie zkoumán po dobu 28 dní mozek myši. Důvod vzniku této studie byl, že v některých případech je potřeba provést u pacientů opakovanou kraniotomii (operativní otevření lebky), jelikož lebeční kost není transparentní pro terapeuticky používané vlnové délky laserů (přibližně 550–1300 nm). Tento způsob by mohl také vést k lepší diagnóze a léčbě neurologických onemocnění jako je mrtvice, edém mozku či rakoviny.

4 Experimentální část

4.1 Použité materiály

Jako vstupní materiál byl použit spinel S30CR (Baikowski, Francie) s měrným povrchem 25–28 m²/g, velikostí částic 0,150–0,300 μm a čistotou > 99,5 %. Na Obr. 12 je zobrazena typická morfologie spinelového prášku. K dopování bylo použito Tb₄O₇ (Oocap Inc., USA) s velikostí částic 45–60 nm a čistotou 99,95 %. Kromě Tb₄O₇ bylo k dopování použito také Cr₂O₃ (GNM – Getnanomaterials, USA) s čistotou >99 % a velikostí částic 60 nm.



Obr. 12 Morfologie vstupního spinelového prášku [27]

4.2 Příprava keramických těles

Nejdříve byly připraveny vodné suspenze (10 g), obsahující spinel (10 g), dopanty v koncentracích 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 at. % Cr₂O₃ a 0,05, 0,075, 0,1, 0,125 at. % Tb₄O₇, 1-10 hm. % polyvinylalkoholu Mowiol 10-98 (Aldrich chemistry, USA), 0,4 g elektrostatického stabilizátoru (Darvan CN, Vanderbilt Minerals, USA) a mlecích ZrO₂ těles.

Suspenze byly homogenizovány na horizontální mlecí stolici o otáčkách 350 ot/min po dobu 24 hodin. Následně byly suspenze sušeny na vzduchu při 80 °C po dobu 24 hodin nebo pomocí rotační vakuové odparky R-114 (Büchi, Švýcarsko) vybavenou ohřevnou lázní B-485 (Büchi, Švýcarsko) a vakuboxem B-177 (Büchi, Švýcarsko) s nastavenou teplotou lázně 70 °C a pod tlakem 170 hPa. Po vysušení byly prášky ručně zpracovány v hmoždíři do opětovné sypké podoby. Lisování prášku proběhlo pomocí jednoosého lisování Lis BSML 2 (Brio Hranice, Česká republika) v rozmezí tlaku 10–50 MPa. Ocelová lisovací forma měla průměr 12 mm. Tlak byl aplikován 120 sekund a násypná hmotnost keramických prášků byla 0,5 g. Následně byly vzorky dodatečně zhuštěny izostatickým lisováním za studena strojem KIP 300 E (P/O/WEBBER GmbH, Německo) při tlacích 300 MPa a 700 MPa.

4.3 Tepelné zpracování keramických těles

Žihání pro odstranění organických složek ve vzorcích proběhlo na vzduchu při teplotě 800 °C po dobu 1 hodiny a rychlosti ohřevu 1 °C/min.. Předslinování proběhlo v rozmezí teplot 1480–1540 °C, s rychlostí ohřevu 5 °C/min s dobou výdrže na koncové teplotě 10 minut. Rychlost ochlazování byla 25 °C/min. Izostatické lisování za tepla (ABRA Shirp, Švýcarsko) bylo provedeno při teplotě 1500 °C po dobu 1 hodiny za působení tlaku argonu 200 MPa. Zařízení pro HIP obsahovalo molybdenovou vyzdívkou z důvodu zabránění nežádoucí kontaminace.

4.4 Analýzy a měření

Měření relativní hustoty bylo provedeno pomocí Archimédovy metody podle normy EN 623-2. Distribuce pórů byla stanovena rtuťovou porozimetrií na přístroji PoreMaster 60 (Quantachrome Instruments, USA). Měření RIT vyleštěných vzorků keramografickými metodami bylo provedeno pomocí laseru s vlnovou délkou $\lambda=632$ nm (Lasos, Německo), kde vzdálenost vzorku od detektoru byla 860 mm a otvorový byl 0,5°. Pozorování mikrostruktury bylo pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (Lyra 3, Tescan, Česká republika). Měření průměrné velikosti zrn bylo provedeno pomocí lineární průsečíkové metody podle normy EN 623-3 s použitím korekčního faktoru 1,56. Transmisní spektra připravených vzorků byla měřena na UV-VIS-NIR spektrometru Cary 5000 (Agilent Technologies, USA) v intervalu vlnových délek 185–900 nm. Fotoluminiscenční spektra (excitační (PLE) a emisní (PL)) byla měřena na fluorescenčním spektrometru FL3-21 (Horiba, Francie) vybaveným fotonásobičem PPD900 (Hamamatsu Photonics K. K., Japonsko). Jako excitační zdroj byla použita xenonová lampa (450 W), přičemž specifické excitační vlnové délky byly filtrované pomocí dvojitého monochromátoru. Všechna spektra byla zaznamenávána při laboratorní teplotě.

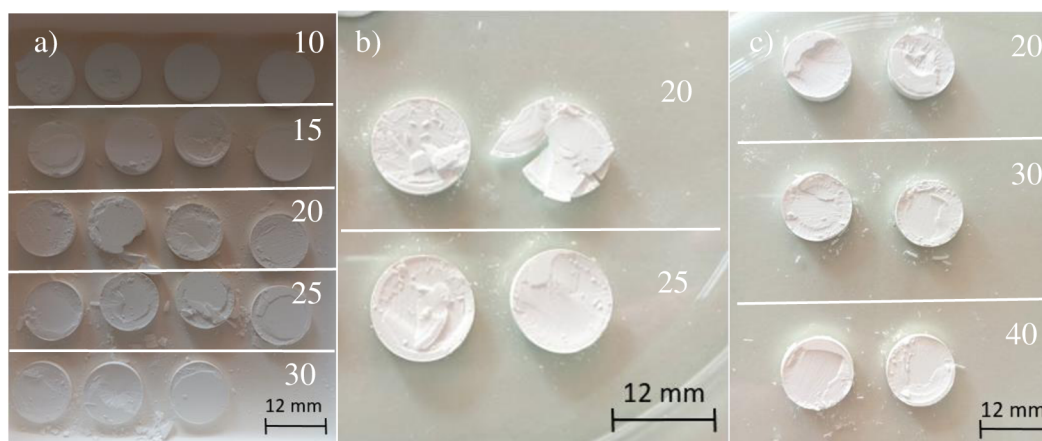
5 Výsledky a diskuze

5.1 Optimalizace přípravy a optické vlastnosti nedopovaného spinelu

5.1.1 Tvarování spinelového prášku

Tvarování z nemletého prášku

Čistý spinelový prášek o násypné hmotnosti 0,5 g byl v prvním kroku přípravy lisován pomocí jednoosého tlaku v ocelové formě o průměru 12 mm tlaky 10, 15, 20, 25, 30 MPa. Na Obr. 13 a) je dokumentováno, že ačkoli byl zvyšován tlak pro zhutnění prášku do tvaru disku, připravené vzorky byly po lisování ve větší či menší míře poškozené. Pro získání disků bez viditelných vad (prasklin, povrchových nehomogenit) byla snížena násypná hmotnost na 0,3 g a bylo přikročeno k aplikaci dvoustupňového lisování aplikací tlaku 10 MPa v prvním stupni a 20, 30 a 40 MPa ve stupni druhém. Žádná z těchto změn, viz Obr. 13 b) a c), ale nevedla k vytyčenému cíli. Vzorky obsahovaly defekty, které by byly v konečném důsledku nepřijatelné pro finální spinelovou keramiku vykazující optické vlastnosti. V literatuře je uvedeno, že vhodná velikost částic pro optimální lisování je v rozmezí 20–200 μm , protože vysoký podíl malých částic způsobuje problém s pohybem částic a dochází k ulpívání materiálu na lisovacích pístech. Z Obr. 12 lze vidět, že velikost částic byla v řádech desítek až stovek nanometrů a to byla pravděpodobně příčina špatné kvality lisovaných těles. [10]

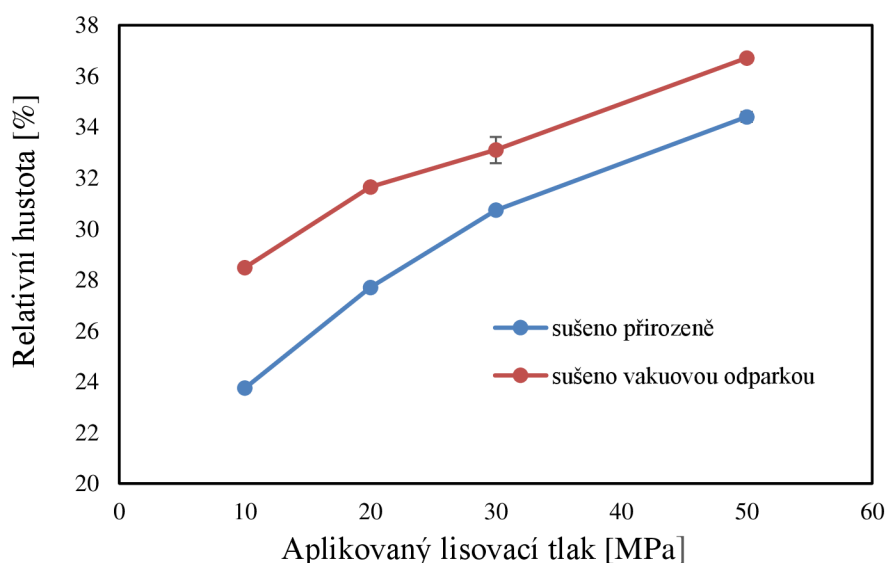


Obr. 13 Spinelový prášek po lisování a) tlaky 10, 15, 20, 25, 30 MPa, b) se sníženou násypnou hmotností, c) aplikovaným dvojestupňovým lisováním (číslíce v obrázcích označující lisovací tlak)

Tvarování z mletého prášku

Vzhledem k nedostatečné kvalitě tvarovaných disků bylo v rámci optimalizace procesu přikročeno k povrchové úpravě částic spinelu mletím ve vodě za přítomnosti ZrO_2 mlecích těles. Po 24 h bylo mletí zastaveno a přikročeno k vysušení prášku dvěma způsoby: přirozeně a za sníženého tlaku pomocí rotační vakuové odparky. Byl studován vliv způsobu sušení na kvalitu jednoosého lisování pomocí tlaků 10, 20, 30 a 50 MPa.

Po provedeném lisování bylo zjištěno, že všechny výlisky jsou bez povrchových defektů s dostatečnou manipulační pevností. Disky byly tepelně zpracovány žiháním a byla u nich změřena jejich relativní hustota. Výsledky tohoto měření jsou vizuálně shrnuty na Obr. 14. Z obrázku je patrné, že v případě obou typů sušení docházelo s narůstajícím aplikovaným lisovacím tlakem ke zlepšení zhutnění až o >10 %. Také se prokázal efekt rozdílného sušení, kdy vzorky lisované z prášku sušeného za sníženého tlaku dosáhly vyšší relativní hustoty v průměru o ~3 %. Tento nárůst byl pravděpodobně způsoben úpravou morfologie částic spinelu a jeho vhodnou aglomerací během sušení za sníženého tlaku.



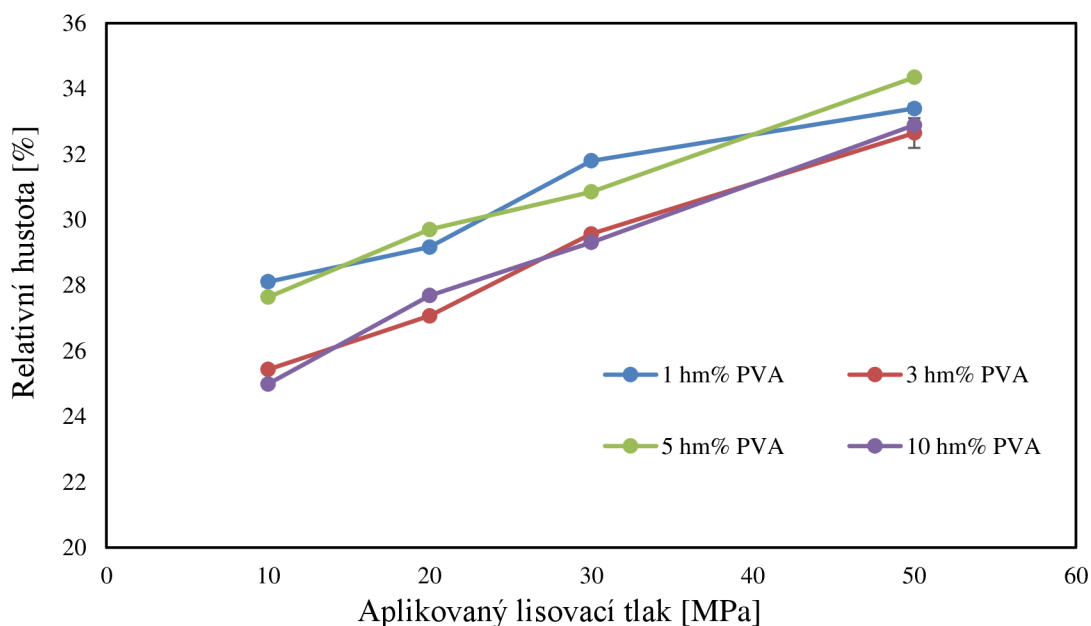
Obr. 14 Závislost relativní hustoty na aplikovaném tlaku jednoosého lisování pro mletý spinelový prášek sušený přirozeně a za sníženého tlaku pomocí vakuové odparky

5.1.2 Tvarování spinelového mletého prášku s PVA

Na základě literárních dat [28, 29] bylo v rámci optimalizace také přistoupeno k použití směsi spinelu a polyvinylalkoholu (PVA) v koncentracích 1, 3, 5 a 10 hm. %. Vzhledem k pozitivním výsledkům byly tyto směsi opět mlety po 24 h a byl rovněž sledován vliv typu sušení spinelových prášků. Takto připravené prášky byly jednoose lisovány tlaky 10, 20, 30 a 50 MPa. Ve všech případech byly připraveny bezdefektní vzorky a po procesu žihání (odstranění PVA vypálením) byla měřena jejich hustota. Výsledky měření relativní hustoty v závislosti na použitém lisovacím tlaku a metodě sušení jsou uvedeny na Obr. 15, resp. Obr. 16.

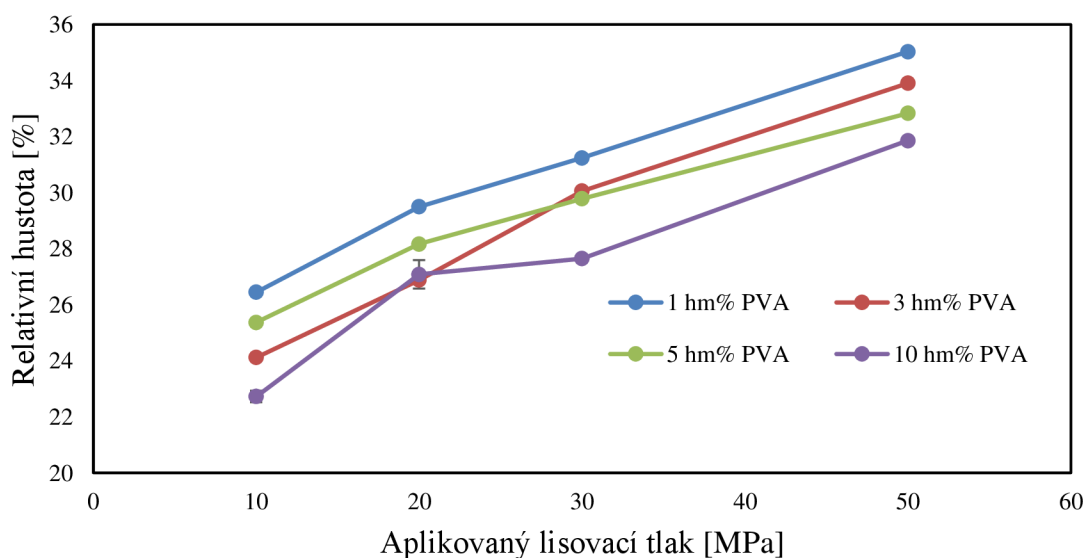
Ve shodě s měřením ukázaným v předchozí kapitole, byl i u vzorků připravených ze směsi spinelu a PVA sušených přirozeně pozorován nárůst relativní hustoty s aplikovaným lisovacím tlakem. Tento nárůst byl svým rozsahem téměř totožný jako u vzorků neobsahujících PVA. Z Obr. 15 je patrné, že rozdíly mezi naměřenými hustotami pro jednotlivé koncentrace jsou relativně malé. Křivky nicméně implikují,

že vyšší koncentrace PVA spíše znamená zhoršení relativní hustoty, což může být projevem vyšší porozity ve vzorku po vypálení polymerní fáze.



Obr. 15 Graf závislosti relativní hustoty na aplikovaném lisovacím tlaku u disků připravených ze spinelových prášků s různým obsahem PVA sušených přirozeně

Shodných výsledků bylo dosaženo pro spinelovou keramiku vyrobenou za pomoci prášku obohaceného PVA a vysušeného pomocí rotační vakuové odparky, jak ukazuje Obr. 16. I v tomto případě docházelo k nárůstu relativní hustoty s aplikovaným lisovacím tlakem a spíše nižším množstvím PVA v objemu připravovaného disku.

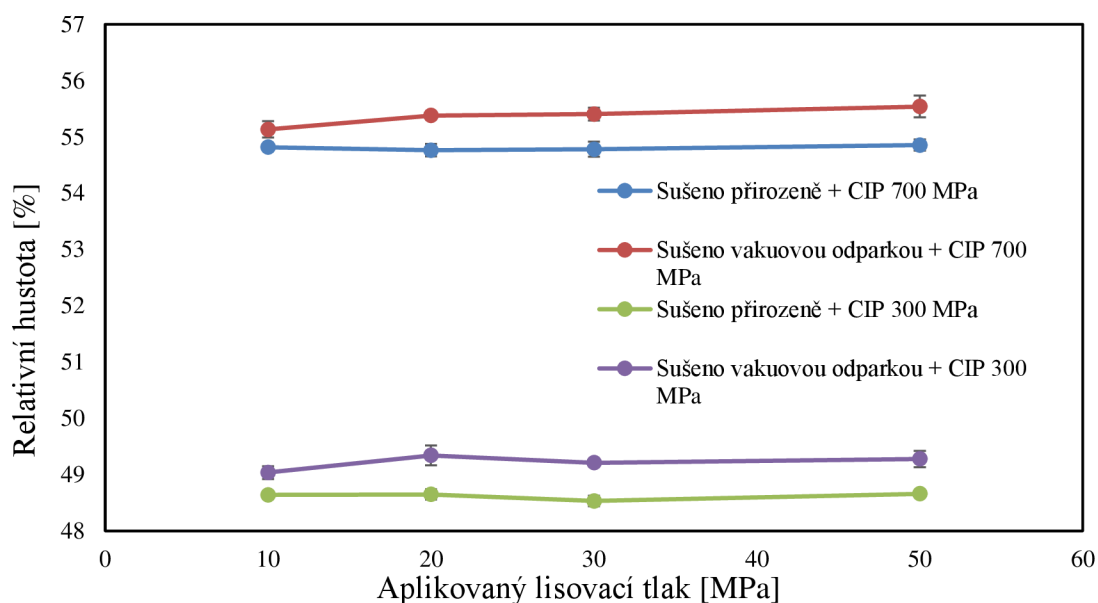


Obr. 16 Graf závislosti relativní hustoty na aplikovaném lisovacím tlaku u disků připravených ze spinelových prášků s různým obsahem PVA sušených za sníženého tlaku

Z uvedených dat jasně vyplývá pozitivní vliv mletí spinelového prášku před jeho vlastním tvarováním. Dále se ukázalo, že vliv typu sušení na relativní hustotu připravených disků se spíše projevuje u spinelového prášku neobsahující PVA. Přídavek PVA neměl zásadní vliv na vylepšení lisovacích schopností keramického prášku, příp. pouze při uvažování jeho požití o nízké koncentraci.

5.1.3 Aplikace izostatického lisování za studena

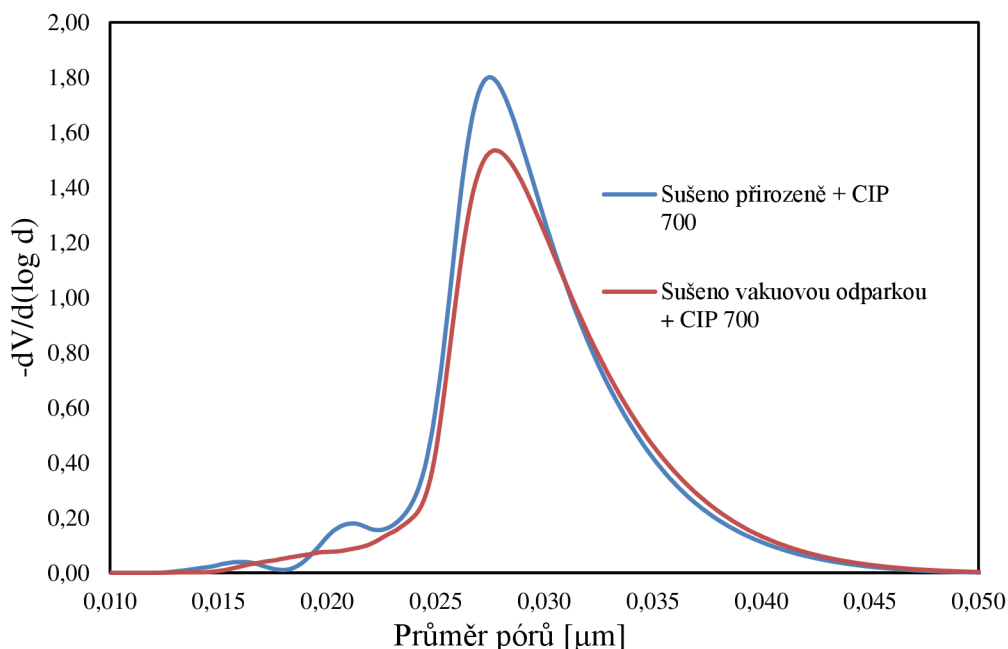
Přestože byla optimalizací připravena povrchově bezdefektní tělesa, výsledné hustoty byly pro zamýšlenou aplikaci spinelové keramiky v transparentní oblasti příliš nízké. Z tohoto důvodu byl zařazen dodatečný zhutňující procesní krok – izostatické lisování za studena. Byly provedeny dva nezávislé zhutňovací cykly při 300 a 700 MPa pro všechny zmíněné vzorky.



Obr. 17 Závislost relativní hustoty na aplikovaném tlaku jednoosého lisování pro mletý spinelový prášek sušený přirozeně a za sníženého tlaku pomocí vakuové odparky a následně izostaticky lisovaný za studena při 300 a 700 MPa

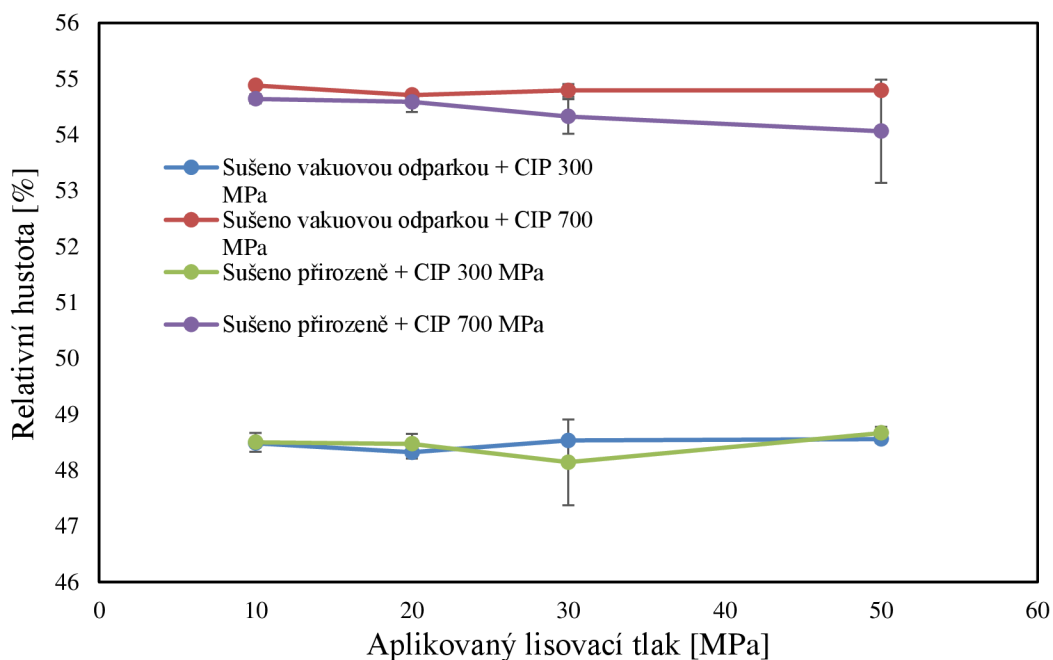
Na Obr. 17 jsou uvedeny naměřené hodnoty relativní hustoty disků připravených z mletého spinelového prášku bez přídavku PVA sušených oběma způsoby, jednoose lisovaných tlaky 10–50 MPa a následně podrobených CIPu tlaky 300 a 700 MPa. Z grafu je zřejmé, že CIP provedený při 300 MPa zvýšil relativní hustotu jednoose lisovaných vzorků o ~12 %. Použití tlaku 700 MPa znamenalo další nárůst relativní hustoty až na hodnotu 55,5 %, což znamená nárůst relativní hustoty 1,5–2 násobku v porovnání se vzorky, u kterých CIP proveden nebyl. Je třeba si také povšimnout, že dodatečné zhutnění eliminovalo trend, který byl k vidění na Obr. 14, tzn. došlo k zhutnění i u vzorků s jednoose lisovaných za nižších tlaků. Zajímavostí ovšem je, že trend rozdílu sušících metod na relativní hustotu zachován zůstal. Takový průběh naznačuje, že mikrostruktura porů v obou typech materiálů musela být nutně jiná, kterou ani vysoké tlaky u metody

CIP nedokázaly rekonfigurovat. Důkazem pak mohou být data ukázaná na Obr. 18. Měření porozimetrie odhalilo trimodální distribuci pórů u CIPovaného vzorků, který podléhal přirozenému sušení při své přípravě. Druhý vzorek sušený za sníženého tlaku měl nižší objem celkové porozity a jejich distribuce byla unimodální.



Obr. 18 Záznam měření porozimetrie jednoose lisovaného spinelu (při 50 MPa) a následně podrobeného CIP při 700 MPa připraveného z mletého prášku sušeného přirozeně a za sníženého tlaku pomocí vakuové odparky

Na základě výsledků popsaných v kap. 5.1.2 byl pro další výzkum připraven a studován pouze materiál obohacený o 1 hm. % PVA sušený oběma metodami. Na Obr. 19 je ukázána závislost relativní hustoty na aplikovaném tlaku jednoosého lisování pro mletý spinelový prášek s 1 hm. % PVA sušený přirozeně a za sníženého tlaku pomocí vakuové odparky a aplikovaným dodatečným zhutněním metodou CIP. Je zřejmé že, lze pozorovat podobný trend, jako byl ukázán na Obr. 17. Opět se dramaticky projevil vliv výšky aplikovaného tlaku, přičemž finální relativní hustoty byly srovnatelné se vzorky bez PVA. V tomto případě se již tak dramaticky neprojevil rozdíl v přípravě prášku sušením.

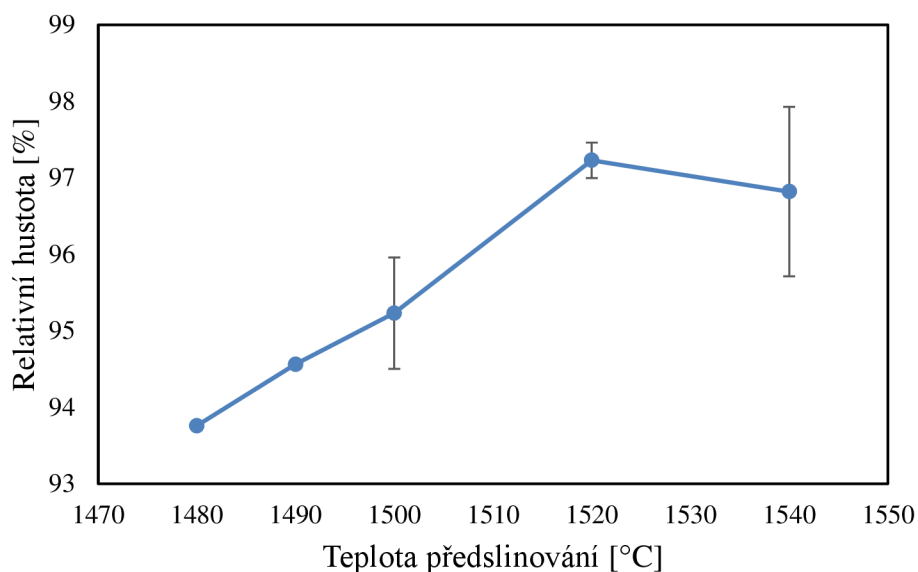


Obr. 19 Závislost relativní hustoty na aplikovaném tlaku jednoosého lisování pro mletý spinelový prášek s 1 hm. % PVA sušený přirozeně a za sníženého tlaku pomocí vakuové odparky a aplikovaným dodatečným zhuštění metodou CIP (300 a 700 MPa)

Z naměřených dat vyplývá, že nejlepší relativní hustoty o hodnotě $55,54 \pm 0,19$ % bylo dosaženo použitím kombinace mletého spinelové prášku bez obsahu PVA sušený pomocí vakuové rotační odparky, lisovaný při 50 MPa a použitím tlaku 700 MPa dodatečným zhuštění metodou CIP. Proto tento postup přípravy byl použit v další části experimentu při přípravě transparentní spinelové keramiky.

5.1.4 Předslinutí vzorků

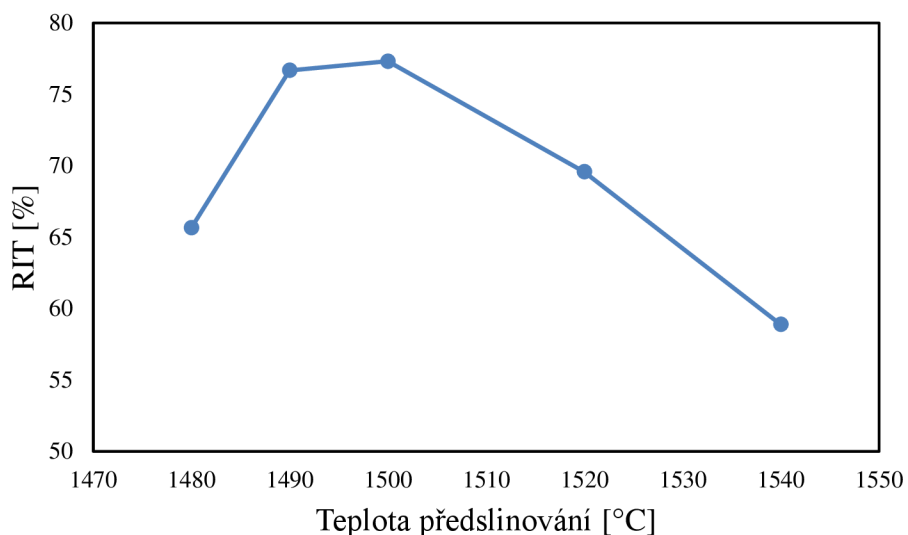
Použitím optimalizované metody přípravy bylo vyrobeno 5 vzorků, které byly následně předslinuty při teplotách 1480, 1490, 1500, 1520, 1540 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/min a dobou výdrže na teplotě 10 min. Následně byla změřena relativní hustota těchto vzorků a výsledky měření jsou zobrazeny na Obr. 20. Cílem předslinutí bylo dosáhnout u vzorků uzavřené porozity, která je nezbytná pro následné tepelné zpracování metodou HIP. Z obrázku je patrné že relativní hustota s teplotou předslinutí rostla od 93 do 97 %. Uzavření porozity nastává u těchto vzorků u ~94 % relativní hustoty. V literatuře lze pro podobný typ přípravy spinelové keramiky dohledat, že optimální relativní hustota předslinutí se pohybuje okolo 95 % [27]. Z tohoto pohledu se jako nejslibnější v této fázi optimalizace jevila teplota předslinutí 1500 °C. Po předslinutí proběhlo HIPování vzorků při 1500 °C po dobu 1 hodiny a působení tlaku argonu 200 MPa.



Obr. 20 Graf závislosti relativní hustoty na teplotě předslinutí

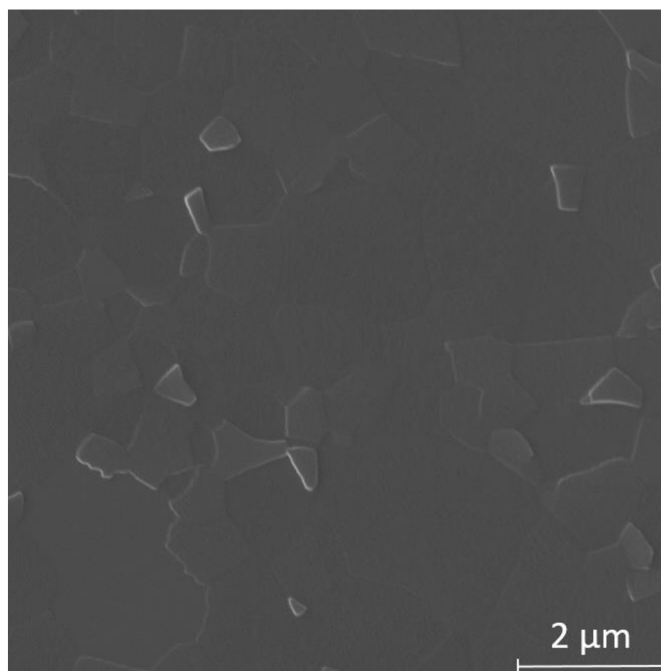
5.1.5 Měření a hodnocení RIT a mikrostruktury

Na Obr. 21 je graficky znázorněna závislost RIT na teplotě předslinutí. Z grafu je patrné, že nejvyšší naměřené hodnoty RIT vykazovaly vzorky předslinuté při 1490 resp. 1500 °C, přičemž u těchto vzorků nebyla naměřena nejvyšší relativní hustota, jak je zřejmé z Obr. 20. Relativní hustota vzorku předslinutého při 1490 °C resp. 1500 °C byla $94,56 \pm 0,05$ % resp. $95,23 \pm 0,73$ % a naměřená hodnota RIT byla v obou případech 77 %. V práci Maca a kol. [27] bylo zjištěno, že optimální relativní hustota pro maximální zhutnění je 94,9 %. Autoři zde uvádějí, že pro vzorky s relativní hustotou nižší, než hodnota 94,9 % je HIP neefektivní, jelikož nedojde k uzavření zbytkových pórů. Dále uvádějí, že při vyšší relativní hustotě pravděpodobně dochází k zachycení pórů uvnitř zrn, v důsledku nadměrného předslinutí, kde při vyšší relativní hustotě dojde k rychlejšímu zhutnění při HIPování a energie dodávaná do systému ve formě tepla podporuje růst zrn. Následně póry uvnitř zrn tedy nejsou HIPem odstraněny. Podobný jev byl pozorován i v práci Liu a kol. [30], kde u předslinutých vzorků s hodnotou relativní hustoty v okolí 94,9 %, byla pozorována po následném HIPování nejvyšší propustnost světla v rozmezí vlnových délek 200–1100 nm.



Obr. 21 Graf závislosti RIT na teplotě předslinutí

Na Obr. 22 je zachycena mikrostruktura HIPovaného vzorku předslinutého na teplotě 1490 °C. Z mikrofotografie pořízené na SEM je patrné, že mikrostruktura neobsahovala vnitřní defekty, jako jsou trhliny nebo póry. Nebyl tedy pozorován výskyt pórů po hranicích zrn ani uvnitř zrn. Jelikož propustnost světla není v případě spinelu závislá na velikosti zrn, byl pro účely popisu mikrostruktury hodnocen z hlediska střední velikosti zrn pouze vzorek předslinutý na 1490 °C. Střední velikost zrn toho materiálu byla $1,75 \pm 0,39 \mu\text{m}$. Naměřenou hodnotu lze považovat za typickou pro tento způsob přípravy pomocí metody HIP [31] nebo i metodou Spark Plasma Sintering [32].



Obr. 22 SEM mikrofotografie spinelu po HIP předslinutého na 1490 °C

Na Obr. 23 je uvedeno porovnání vyleštěné transparentní spinelové keramiky předslinuté při různých teplotách. Na první pohled je patrné, že právě vzorky b) a c) vykazují nejvyšší transparentci. U vzorku a) je rozlišitelná typicky neslinutá oblast pravděpodobně vzniklá v důsledku neuzavřené porozity během předslinutí a vniknutím plynu argonu dovnitř vzorku během procesu HIP. U vzorků d) a e) předpokládáme, že došlo k zachycení pórů uvnitř zrn, jak bylo zmíněno výše.



Obr. 23 Porovnání vyleštěných vzorků po HIP, které byly předslinuty při různých teplotách: a) 1480 °C, b) 1490 °C, c) 1500 °C, d) 1520 °C, e) 1540 °C

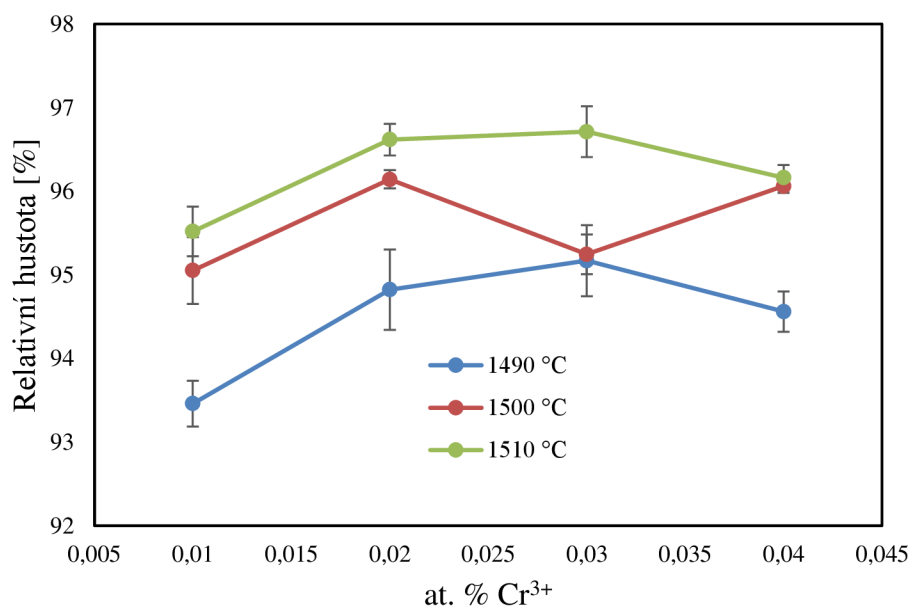
5.2 Optimalizace přípravy a optické vlastnosti spinelu dopovaného Cr^{3+} a Tb^{3+}

5.2.1 Tvarování spinelového prášku dopovaného Cr^{3+} a Tb^{3+}

Z dat získaných při optimalizaci přípravy nedopovaného prášku byl pro přípravu dopovaného spinelu použit následující postup. Byly vytvořeny čtyři suspenze spinelu dopovaného Tb_4O_7 v koncentracích 0,05, 0,075, 0,1 a 0,125 at. %. Také byly připraveny čtyři suspenze spinelu dopovaného Cr_2O_3 v koncentracích 0,01, 0,02, 0,03 a 0,04 at. %. Poté byly suspenze mlety po dobu 24 hodin s následným sušením pomocí vakuové rotační odparky. Při lisování prášků bylo zjištěno, že při použití tlaku 50 MPa dochází k povrchovým defektům lisovaných těles. Snížením lisovacího tlaku na 30 MPa bylo dosaženo výroby bezdefektních těles. Dalším krokem bylo dodatečné zhutnění vylisovaných disků metodou CIP při 700 MPa s následným žiháním při 800 °C.

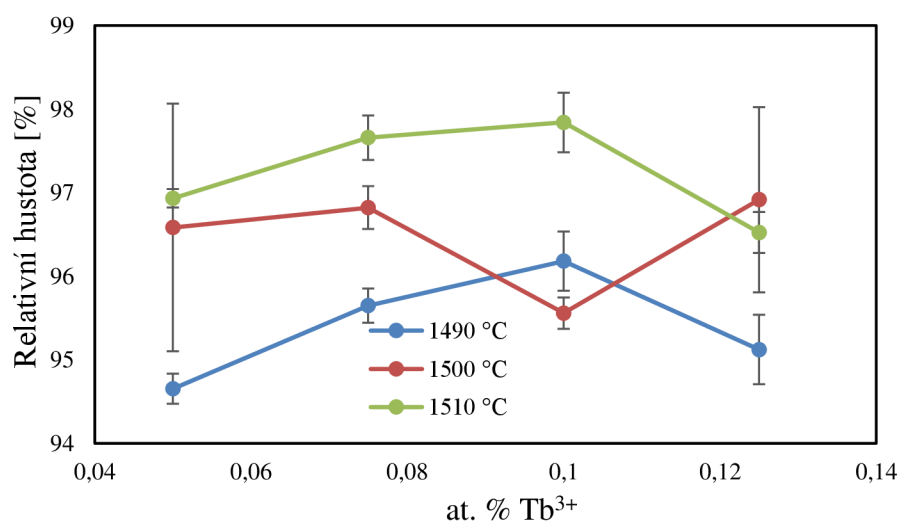
5.2.2 Předslinutí vzorků

Vylisované vzorky byly předslinuty užitím teplot 1490, 1500, 1510 °C, jelikož v případě nedopovaného spinelu toto rozmezí teplot vedlo k nejvyšším naměřeným hodnotám RIT. Na Obr. 24 je zobrazena závislost relativní hustoty na at. % Cr^{3+} pro různé teploty slinování. Po předslinutí proběhlo HIPování vzorků při 1500 °C po dobu 1 hodiny a působení tlaku argonu 200 MPa.



Obr. 24 Graf závislosti relativní hustoty na at. % Cr³⁺ pro různé teploty předslinutí

Na Obr. 25 je graficky znázorněná závislost relativní hustoty na at. % Tb³⁺ při různých teplotách předslinutí. Z Obr. 21 resp. 22 je zřejmé, že při aplikaci vyšší teploty předslinutí se zvyšuje relativní hustota. Tento trend byl pozorován i u nedopovaného spinelu.

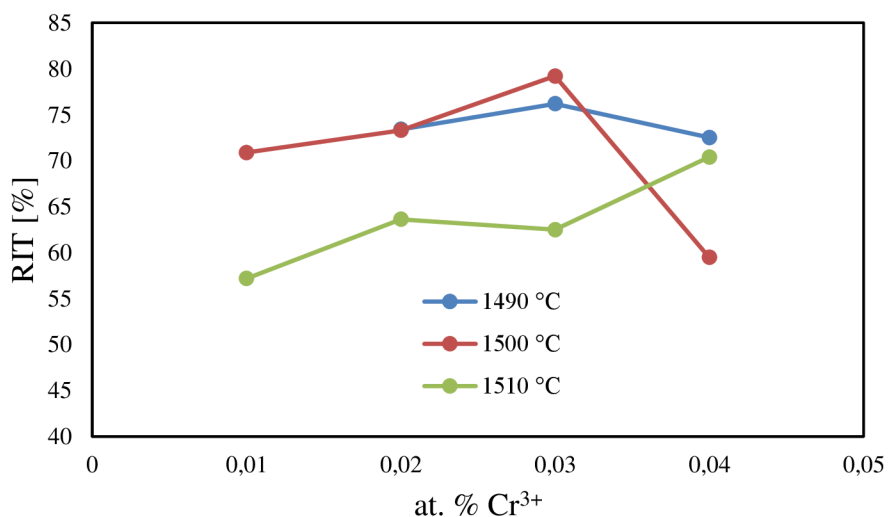


Obr. 25 Graf závislosti relativní hustoty na at. % Tb³⁺ pro různé teploty předslinutí

5.2.3 Měření a hodnocení RIT a mikrostruktury

Spinel dopovaný Cr³⁺

Na Obr. 26 je graficky zobrazena závislost RIT na at. % Cr³⁺. V porovnání s Obr. 21 lze opět pozorovat trend jako v případě nedopovaného spinelu, kdy u vzorků s vyšší naměřenou relativní hustotou po předslinutí, dochází ke snížení RIT. Nejvyšší hodnota RIT byla naměřena u vzorku s koncentrací 0,03 at. % Cr předslinutého při 1500 °C, kde hodnota RIT dosahovala hodnoty 79 %.



Obr. 26 Graf závislosti RIT na at. % Cr³⁺ pro různé teploty předslinutí

Na Obr. 27 je ukázáno porovnání vzorků slinovaných při 1490, 1500 a 1510 °C s různou koncentrací Cr³⁺. Vzorek s koncentrací 0,01 at. % Cr³⁺ a předslinutý při 1490 °C byl neprůhledný. Pravděpodobně to bylo způsobeno v průběhu přípravy vzorku, kdy nebyla dosažena uzavřená porozita, a tedy HIPování bylo neefektivní.



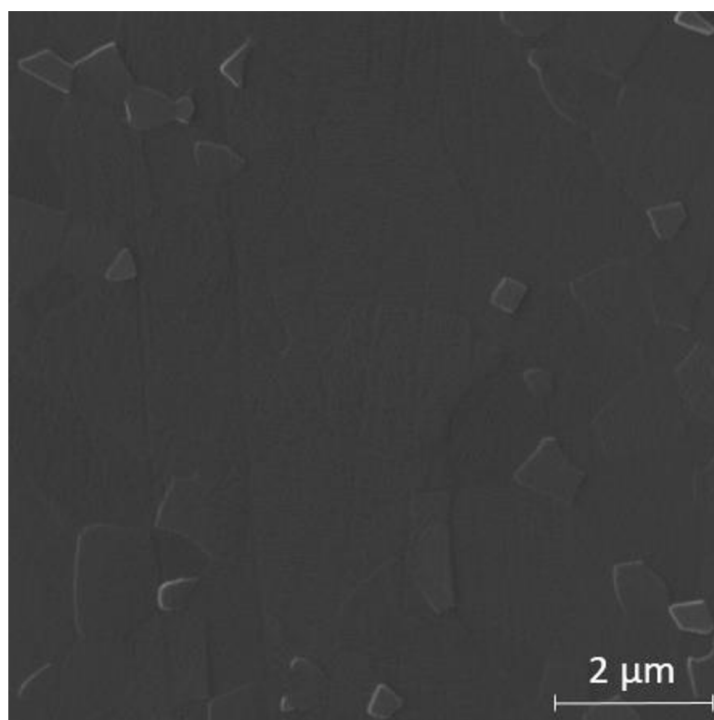
Obr. 27 Porovnání vzorků po HIP předslinutých při 1490, 1500 a 1510 °C, a) 0,01 at. % Cr³⁺, b) 0,02 at. % Cr³⁺, c) 0,03 at. % Cr³⁺ d) 0,04 at. % Cr³⁺

V Tab. 5 jsou uvedeny naměřené velikosti zrn pro spinel dopovaný Cr³⁺. Z naměřených dat je patrné, že dopováním nedošlo k výrazné změně velikosti zrn.

Tab. 5 Vliv množství Cr³⁺ na velikost zrn

Vzorek	Průměrná velikost zrn [μm]
0,01 at. % Cr ³⁺	1,81 \pm 0,44
0,02 at. % Cr ³⁺	1,51 \pm 0,26
0,03 at. % Cr ³⁺	1,66 \pm 0,32
0,04 at. % Cr ³⁺	1,78 \pm 0,26

Na Obr. 28 je zobrazena mikrostruktura HIPovaného, dopovaného spinelu o koncentraci 0,02 at. % Cr³⁺ předslinutého při teplotě 1510 °C. Zachycená mikrostruktura neobsahovala vnitřní póry ani póry na hranicích zrn, kde průměrná velikost zrn tohoto materiálu byla 1,51 \pm 0,26 μm .



Obr. 28 SEM mikrofotografie spinelu dopovaného 0,02 at. % Cr^{3+} předslinutého při teplotě 1510 °C

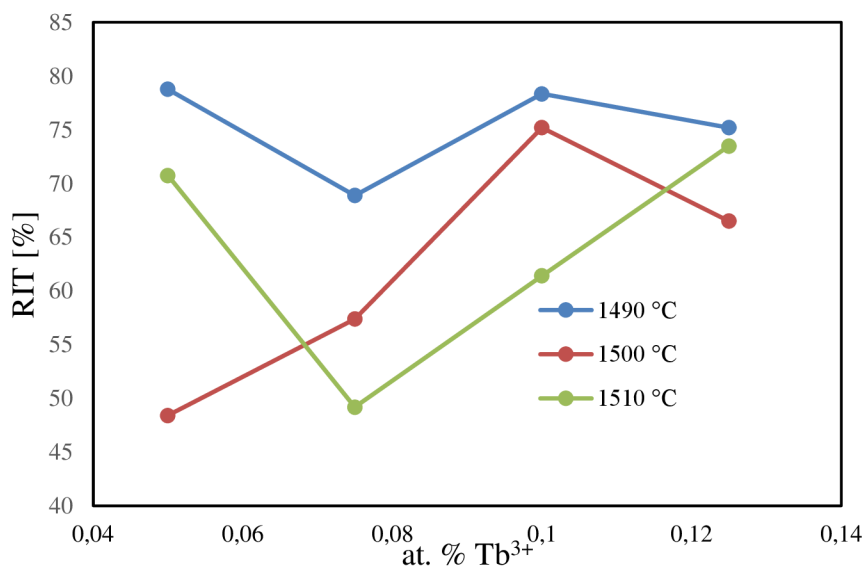
Na Obr. 29 je zobrazena fotografie budovy Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně, pořízená skrz dopovaný vzorek s koncentrací 0,03 at. % Cr^{3+} , který byl předslinutý při teplotě 1490 °C. Fotografie demonstruje vysokou transparentci vyrobené dopované spinelové keramiky ve viditelném spektru elektromagnetického záření.



Obr. 29 Fotografie budovy skrz transparentní dopovaný vzorek předslinutý při 1490 °C s koncentrací 0,03 at. % Cr^{3+}

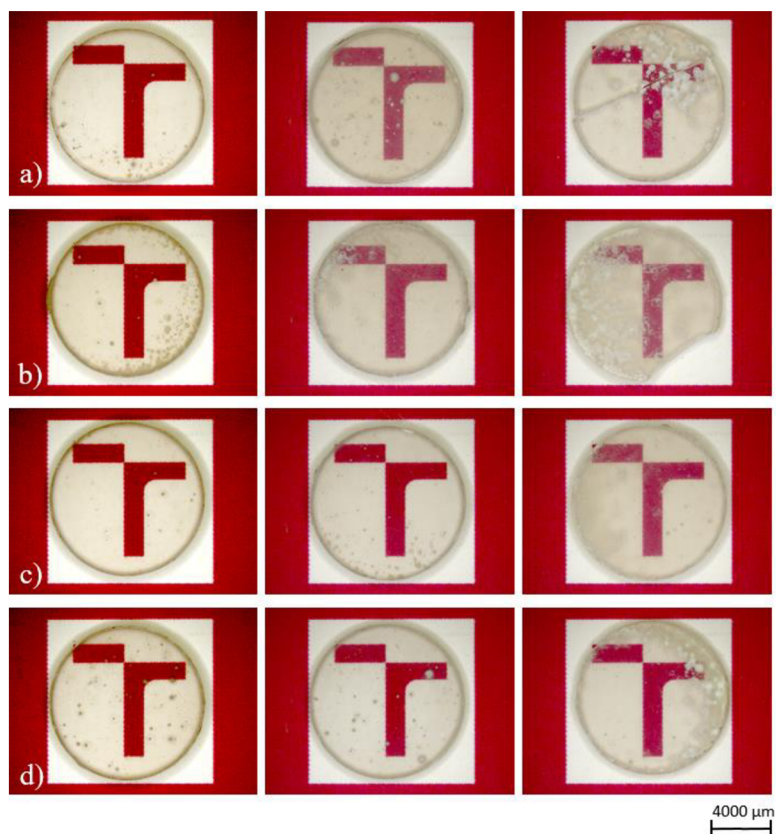
Spinel dopovaný Tb³⁺

Na Obr. 30 je zobrazena závislost RIT na at. % Tb³⁺ předslinutých při různých teplotách. Nejvyšší hodnoty RIT jednoznačně dosahovaly vzorky předslinutých při teplotě 1490 °C. Tyto vzorky vykazovaly nižší hodnoty relativní hustoty v porovnání s ostatními vzorky a lze předpokládat stejný jev, který byl popisován v kap. 5.1.5. Nejvyšší hodnotu RIT 79 % vykazoval vzorek s koncentrací 0,05 at. % Tb³⁺ předslinutý při 1490 °C.



Obr. 30 Graf závislosti RIT na at. % Tb³⁺ pro různé teploty předslinutí

Na Obr. 31 je zobrazeno porovnání fotografií vyleštěných vzorků s různou koncentrací Tb³⁺ po HIPování předslinutých při různých teplotách. V porovnání se vzorky dopované Cr³⁺, je patrné, že vzorky na první pohled obsahují větší shluky pórů. To bylo pravděpodobně způsobeno ne úplně dokonalým uzavřením porozity během předslinutí.



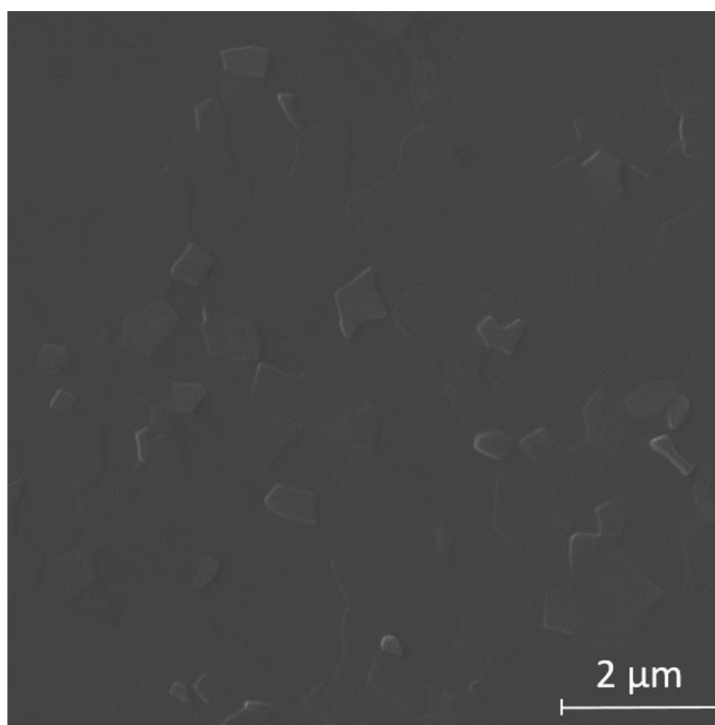
Obr. 31 Porovnání vzorků po HIP předslinutých při 1490, 1500 a 1510 °C, a) 0,05 at. % Tb³⁺, b) 0,075 at. % Tb³⁺, c) 0,1 at. % Tb³⁺ d) 0,125 at. % Tb³⁺

V Tab. 6 je zobrazen vliv dopování Tb³⁺ na velikost zrn. U vzorků s koncentrací 0,075 a 0,1 at. % Tb³⁺ nebyla měřena velikost zrn, jelikož při pozorování mikrostruktury v SEM nebyly pozorovány hranice zrn z důvodu nedostatečného naleptání. Nicméně z naměřených dat pro nejmenší resp. pro nejvyšší koncentraci dopantu vyplývá, že dopováním Tb³⁺ se velikost zrn výrazně neměnila.

Tab. 6 Vliv množství Tb³⁺ na velikost zrn

Vzorek	Průměrná velikost zrn [μm]
0,05 at. % Tb ³⁺	1,74 ± 0,33
0,075 at. % Tb ³⁺	-
0,1 at. % Tb ³⁺	-
0,125 at. % Tb ³⁺	1,48 ± 0,16

Na Obr. 32 je zobrazena mikrostruktura HIPovaného dopovaného spinelu o koncentraci 0,125 at. % Tb³⁺ předslinutého při teplotě 1510 °C. Ani v tomto případě, mikrostruktura neobsahovala vnitřní póry ani póry na hranicích zrn a velikost zrn tohoto materiálu byla 1,48 ± 0,16 μm.

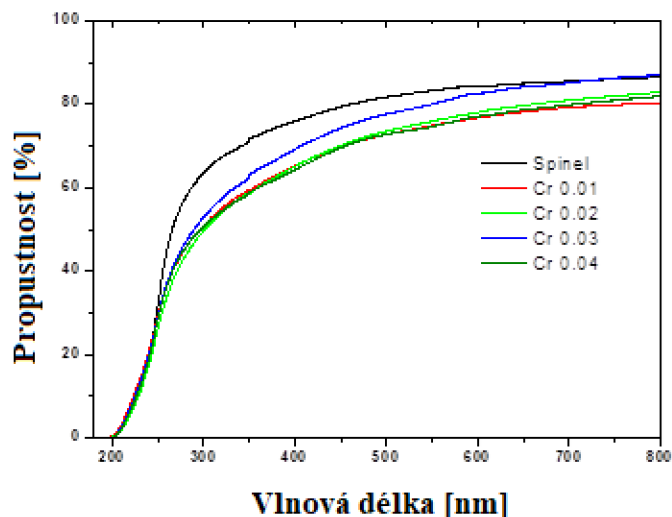


Obr. 32 SEM mikrofotografie spinelu dopované 0,125 at. % Tb^{3+} předslinutého při teplotě 1510 °C

5.3 Transmise a fotoluminiscence nedopovaného a Cr^{3+} , Tb^{3+} dopovaného spinelu

5.3.1 Transmise nedopovaného a Cr^{3+} , Tb^{3+} dopovaného spinelu

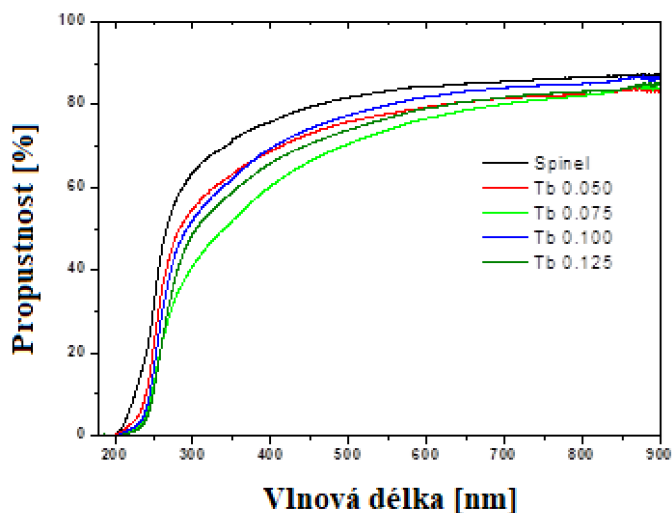
Na Obr. 33 je záznam měření UV-VIS-NIR spektra pro nedopovaný spinel a Cr^{3+} dopovaný spinel. Naměřené hodnoty nedopovaného spinelu lze porovnat s literárními daty. V práci Liu a kol. [30] použili pro přípravu spinelu rovněž metodu HIP a dosáhli srovnatelného průběhu propustnosti světla transparentního spinelu v intervalu vlnových délek 200–900 nm. Měření dále ukázalo, že vzhledem k malé koncentraci Cr^{3+} v matici spinelu nelze pozorovat výrazné absorpční pásy Cr^{3+} s velkou pološířkou v důsledku elektronových 3d-3d přechodů, které se obvykle pozorují při 390 a 545 nm. Avšak náznak takových pásů bylo možné u vzorku s nejvyšší koncentrací, tj. 0,4 at. % Cr^{3+} .



Obr. 33 Měření UV-VIS-NIR spektra pro nedopovaný spinel a Cr^{3+} dopovaný spinel

Na Obr. 34 je záznam měření UV-VIS-NIR spektra pro nedopovaný spinel a Tb^{3+} dopovaný spinel. Jelikož i u vzorků dopovaných Tb^{3+} byla pouze nízká koncentrace dopantu v matici spinelu, nebylo možné pozorovat absorpční pásy v důsledku elektronových 4f-4f přechodů.

V práci Paygin a kol. [33] metodou SPS připravili dopovaný spinel o koncentraci 0,1 hm. % (0,09 at. %) Tb^{3+} , kde hodnota propustnosti světla byla $\sim 60\%$ při vlnové délce 900 nm a tloušťce vzorku 2 mm. Pokud provedeme přepočítání propustnosti (při 900 nm) na stejnou tloušťku pro vzorek o podobné koncentraci Tb^{3+} studovaný v této diplomové práci, pak výsledná propustnost připravené transparentní keramiky bude $\sim 72\%$. Je tedy patrné, že optimalizací a použitím metody HIP eliminující z podstatné části kontaminaci nežádoucími prvky, lze podstatně zvýšit dosažitelnou propustnost dopovaných vzorků.

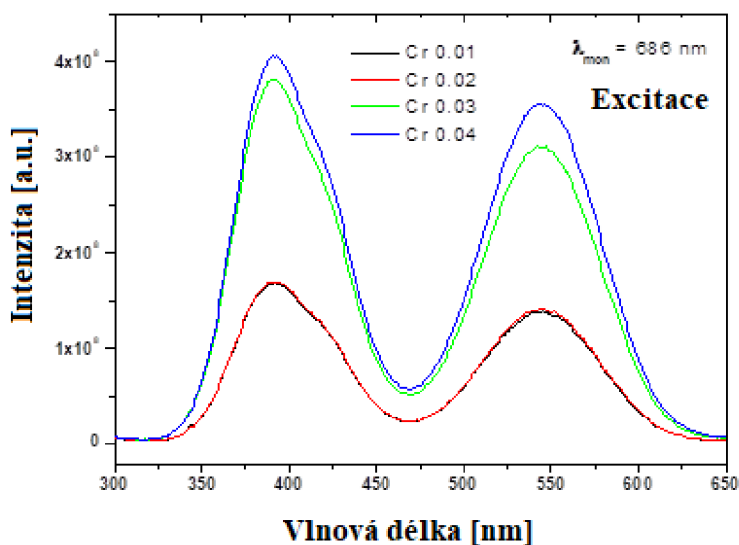


Obr. 34 Záznam měření UV-VIS-NIR spektra pro nedopovaný spinel a Tb^{3+} dopovaný spinel.

5.3.2 Fotoluminiscence Cr³⁺, Tb³⁺ dopovaného spinelu

Excitační spektra Cr³⁺ dopovaného spinelu

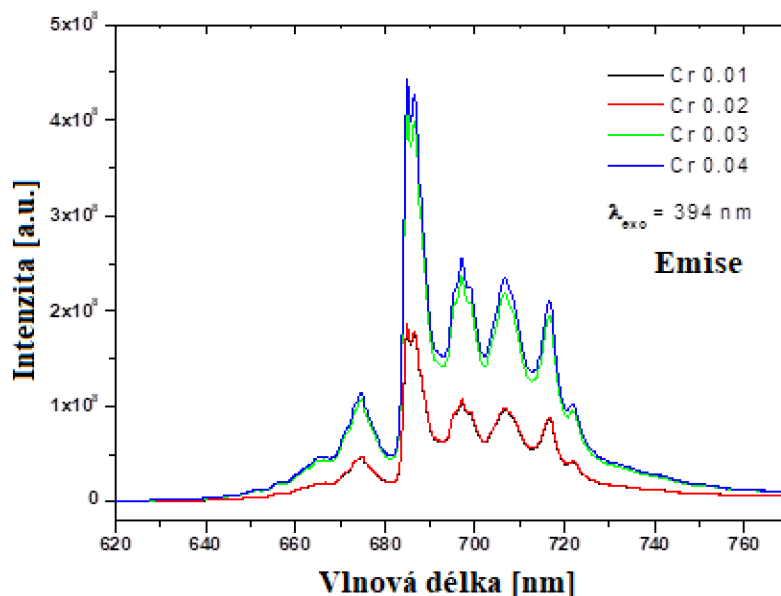
Na Obr. 35 jsou ukázána excitační spektra Cr³⁺ dopovaného spinelu. Excitační spektra byla zaznamenána při monitorování emise 686 nm. Excitační spektra vykazují dva široké pásy s maximy při 393 a 545 nm, které odpovídají elektronovým přechodům $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(^4F)$ a $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}(^4F)$ v oktaedricky koordinovaném iontu Cr³⁺ v matici spinelu.



Obr. 35 Excitační spektra Cr³⁺ dopovaného spinelu

Emisní spektra Cr³⁺ dopovaného spinelu

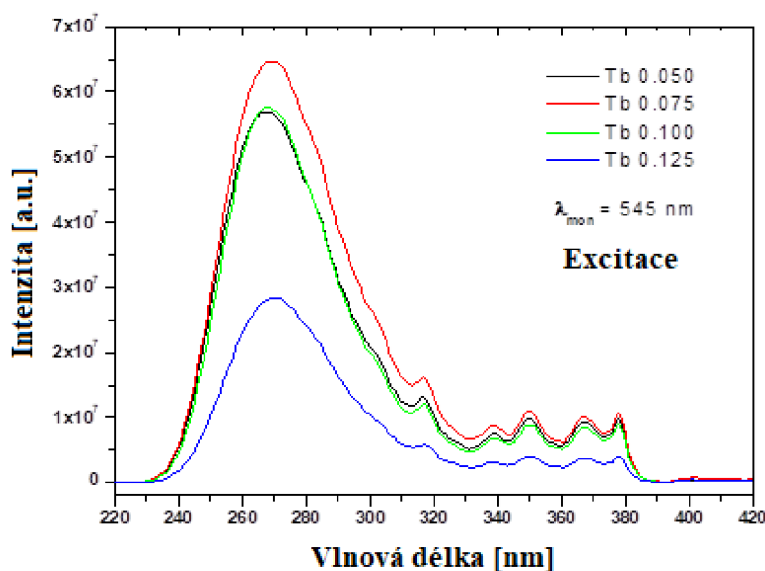
Emisní spektra, která jsou ukázána na Obr. 36, vykazují intenzivní emisi v červené spektrální oblasti s maximem intenzity emise při 685 nm, kterou je možné přiřadit tzv. R-čarám (684,9 a 868,6 nm), odpovídající elektronovému přechodu $^2E_g(^2G) \rightarrow ^4A_{2g}(^4F)$. Emisní pásy nižší intenzity označované i jako N-čáry, souvisí s tím stejným přechodem, a jsou důsledkem interakce elektronů s vibracemi mřížky matrice. Intenzita emise narůstala s koncentrací Cr³⁺ ve vzorcích a maximum dosáhla u vzorku s koncentrací 0,4 at. % Cr³⁺ v matici spinelu.



Obr. 36 Emisní spektra Cr^{3+} dopovaného spinelu

Excitační spektra Tb^{3+} dopovaného spinelu

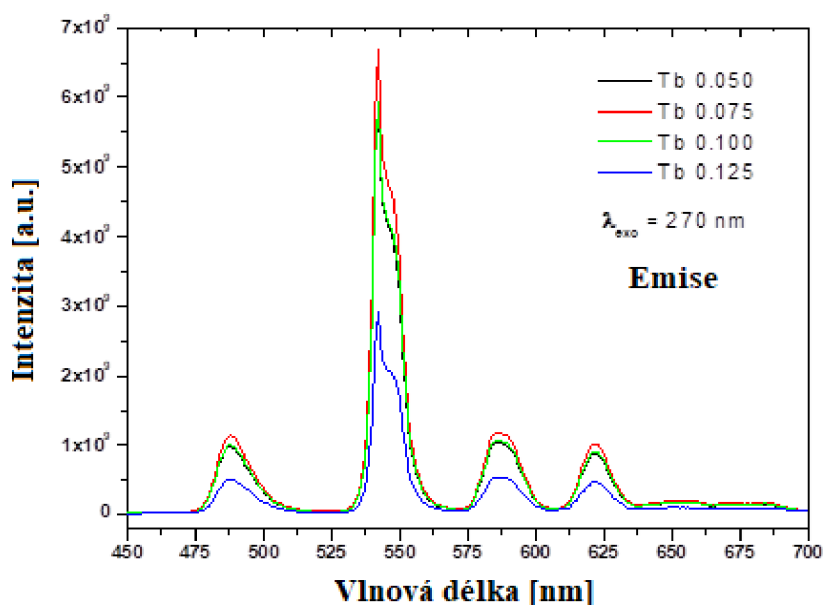
Na Obr. 37 jsou ukázána excitační spektra Tb^{3+} dopovaného spinelu. Excitační spektra byla zaznamenána při monitorování nejintenzivnější emise 545 nm. Excitační spektra vykazovala jeden široký intenzivní pás v intervalu vlnových délek 240–320 nm s maximem při 270 nm, který odpovídá povolenému $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ přechodu v Tb^{3+} iontu, zatímco pásy nižší intenzity v intervalu vlnových délek 280–380 nm je možné přiřadit zakázaným $4f$ - $4f$ přechodům v Tb^{3+} iontu.



Obr. 37 Excitační spektra Tb^{3+} dopovaného spinelu

Emisní spektra Tb³⁺ dopovaného spinelu

V emisních spektrech Tb³⁺ dopovaného spinelu, zachycených v Obr. 38, je možné pozorovat poměrně úzké emisní pásy v modré, zelené, žluto-oranžové a červené spektrální oblasti při 488, 545, 587 a 622 nm, s výraznou dominancí intenzivního emisního pásu v zelené oblasti (545 nm). Tyto spektrální pásy jsou důsledkem zakázaných 4f-4f přechodů $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6,5,4,3$) v Tb³⁺ iontech. S rostoucí koncentrací Tb³⁺ v matici intenzita emise narůstá a maximum dosahuje při koncentraci 0,075 at. %. S dalším zvyšováním koncentrace iontů Tb³⁺ v matici však intenzita emise výrazně klesá, nejvíce u vzorku s obsahem Tb³⁺ 0,125 at. %. Tento pokles intenzity je důsledkem tzv. koncentračního zhášení z důvodu vzájemné interakce sousedních iontů Tb³⁺ a transferu energie mezi nimi a její disipace prostřednictvím neradiačních přechodů. Vzhledem na možnost segregace iontů Tb³⁺ na hranicích zrn v důsledku nízké rozpustnosti oxidů vzácných zemin v matici spinelu, je možné očekávat koncentrační zhášení luminiscence už při poměrně nízkých koncentracích Tb³⁺, jelikož reálná koncentrace iontů Tb³⁺ na hranicích zrn může být až několikanásobně vyšší než jeho teoretická objemová koncentrace v matici.



Obr. 38 Emisní spektra Tb³⁺ dopovaného spinelu

6 Závěr

Předložená diplomová práce se zabývá transparentní polykrystalickou keramikou na bázi spinelu MgAl_2O_4 , která byla díky popsané optimalizaci úspěšně připravena v nedopované a Cr^{3+} , Tb^{3+} dopované formě. Optimalizace spočívala v úpravě keramického komerčního spinelového prášku mletím, sušením dvěma metodami, jednoosým lisováním při různých tlacích, izostatickým lisováním za různých tlaků, předslinutím při různých teplotách a závěrečným slinutím metodou HIP.

Pro nedopovaný spinel se jako optimální ukázalo použití mletého prášku sušeného pomocí rotační vakuové odparky, který byl následně zpracován jednoosým lisováním při působení tlaku 50 MPa a izostatickým lisováním za studena při 700 MPa. Tímto způsobem bylo dosaženo relativní hustoty $55,54 \pm 0,19 \%$. Jako ideální byla shledána teplota předslinutí při teplotě 1500 °C, která po slinutí metodou HIP zajistila nejvyšší RIT 77 % nedopovaného spinelu.

Po optimalizaci výrobního postupu proběhlo dopování spinelu ionty Cr^{3+} resp. Tb^{3+} v koncentracích 0,01, 0,02, 0,03 a 0,04 at% Cr^{3+} resp. 0,05, 0,075, 0,1 a 0,125 at. % Tb^{3+} . V rámci přípravy dopovaného prášku byla provedena změna lisovacího tlaku z 50 na 30 MPa. Předslinutí proběhlo v rozmezí teplot 1490–1500 °C s následnou aplikací metody HIP. V případě dopování spinelu Cr^{3+} byla dosažena nejvyšší hodnota RIT 79 % při předslinutí na teplotě 1500 °C. V případě dopování spinelu Tb^{3+} byla dosažena nejvyšší hodnota RIT 79 % při předslinutí na teplotě 1490 °C.

Měření fotoluminiscence připravených vzorků bylo zjištěno, že v případě spinelu dopovaného Cr^{3+} se intenzita píků zvyšovala s rostoucí koncentrací dopantu, kde maximální emisní pík v červené spektrální oblasti byl naměřen při vlnové délce 685 nm. V případě spinelu dopovaného Tb^{3+} výsledky ukazují, že intenzita píků byla nejvyšší v případě koncentrace 0,075 at. %, kdy maximální pík byl naměřen v zelené spektrální oblasti při vlnové délce 545 nm.

Literatura

- [1] WANG, S.F., J. ZHANG, D.W. LUO et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Progress in solid state chemistry* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2013, **41**(1-2), 20-54 [cit. 2023-03-30]. ISSN 0079-6786. Dostupné z: doi:10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002
- [2] XIAO, Zhuohao, Shijin YU, Yueming LI et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. *Materials science & engineering. R, Reports: a review journal* [online]. Lausanne: Elsevier B.V, 2020, **139**, 100518 [cit. 2023-03-18]. ISSN 0927-796X. Dostupné z: doi:10.1016/j.mser.2019.100518
- [3] GANESH, I. A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: synthesis, processing and applications. *International materials reviews* [online]. ABINGDON: Taylor & Francis, 2013, **58**(2), 63-112 [cit. 2023-04-01]. ISSN 0950-6608. Dostupné z: doi:10.1179/1743280412Y.0000000001
- [4] GOLDSTEIN, Adrian, Zeev BURSHTein a Andreas KRELL. *Transparent Ceramics - Materials, Engineering, and Applications*. Newark: John Wiley & Sons, 2020. ISBN 9781119429494.
- [5] BOVASIANOS, Savvas. *Imaging and differentiation of tissue samples via nonlinear optical microscopy*. Rethymno, 2019. Bakalářská práce. University of Crete.
- [6] HOJO, Junichi. *Materials Chemistry of Ceramics*. Singapore: Springer Singapore Pte. Limited, 2019. ISBN 9789811399343. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-13-9935-0
- [7] RAHAMAN, Mohamed N. *Ceramic processing and sintering* [online]. 23. Marcel Dekker, 2017, . ISBN 9780824709884.
- [8] FANG, Zhigang Zak. *Sintering of Advanced Materials - Fundamentals and Processes*. Woodhead Publishing, 2010. ISBN 1845695623. Dostupné z: doi:10.1533/9781845699949
- [9] ATKINSON, H.V. a S. DAVIES. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview. *Metallurgical and materials transactions. A, Physical metallurgy and materials science* [online]. NEW YORK: Springer Nature, 2000, **31**(12), 2981-3000 [cit. 2023-04-19]. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-000-0078-2

- [10] CARTER, C. a M. NORTON. *Ceramic materials : science and engineering*. 2. nd ed. New York: Springer, 2013, 766 s. ISBN 978-1-4614-3522-8.
- [11] LOH, N.L. a K.Y. SIA. An overview of hot isostatic pressing. *Journal of materials processing technology* [online]. LAUSANNE 1: Elsevier B.V, 1992, **30**(1), 45-65 [cit. 2023-04-28]. ISSN 0924-0136. Dostupné z: doi:10.1016/0924-0136(92)90038-T
- [12] MULEY, Aniruddha, S. ARAVINDAN a I.P. SINGH. Nano and hybrid aluminum based metal matrix composites: An overview. *Manufacturing review (Ulis, France)* [online]. Les Ulis: EDP Sciences, 2015, **2**, 15 [cit. 2023-05-14]. ISSN 2265-4224. Dostupné z: doi:10.1051/mfreview/2015018
- [13] AKINRIBIDE, Ojo, Gadifele MEKGWE, Samuel AKINWAMIDE, Fehmi GAMAOUN, Chamil ABEYKOON, Oluwagbenga JOHNSON a Peter OLUBAMBI. A review on optical properties and application of transparent ceramics. *Journal of materials research and technology* [online]. Elsevier B.V, 2022, **21**, 712-738 [cit. 2023-03-17]. ISSN 2238-7854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2022.09.027
- [14] MUNIR, Z.A., U. ANSELMINI-TAMBURINI a M. OHYANAGI. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of materials science* [online]. NEW YORK: Springer Nature, 2006, **41**(3), 763-777 [cit. 2023-03-17]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-006-6555-2
- [15] ABYZOV, A. M. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and Commercial Production of Dispersed Al₂O₃. *Refractories and industrial ceramics* [online]. New York: Springer US, 2019, **60**(1), 24-32 [cit. 2023-03-18]. ISSN 1083-4877. Dostupné z: doi:10.1007/s11148-019-00304-2
- [16] PETIT, Johan, Philippe DETHARE, Alessandra SERGENT, Robert MARINO, Marie-hélène RITTI, Stéphane LANDAIS, Jean-luc LUNEL a Sandrine TROMBERT. Sintering of α -alumina for highly transparent ceramic applications. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2011, **31**(11), 1957-1963 [cit. 2023-05-03]. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.034
- [17] PENILLA, Elias, Yasuhiro KODERA a Javier GARAY. Blue-Green Emission in Terbium-Doped Alumina (Tb: Al sub(2)O sub(3)) Transparent Ceramics. *Advanced functional materials* [online]. 2013, **23**(48), 6036-6043 [cit. 2023-03-19]. ISSN 1616-301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201300906

- [18] WANG, Cao a Zhe ZHAO. Transparent polycrystalline ruby ceramic by spark plasma sintering. *Materials research bulletin* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2010, **45**(9), 1127-1131 [cit. 2023-03-28]. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2010.05.034
- [19] Transparent ceramic lamp envelope materials. *Journal of physics. D, Applied physics* [online]. BRISTOL: IOP Publishing, 2005, **38**(17), 3057-3065 [cit. 2023-03-30]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/38/17/S07
- [20] ZHOU, Jun, Wenxin ZHANG, Liang WANG et al. Fabrication, microstructure and optical properties of polycrystalline Er³⁺: Y₃Al₅O₁₂ ceramics. *Ceramics international* [online]. OXFORD: Elsevier, 2011, **37**(1), 119-125 [cit. 2023-04-01]. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2010.08.025
- [21] FUJIMOTO, Yutaka, Takayuki YANAGIDA, Shingo WAKAHARA, Hideki YAGI, Takagimi YANAGIDANI, Shunsuke KUROSAWA a Akira YOSHIKAWA. Scintillation properties of Yb³⁺-doped YAG transparent ceramics. *Optical materials* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2013, **35**(4), 778-781 [cit. 2023-05-04]. ISSN 0925-3467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2012.06.008
- [22] GAJDOWSKI, Caroline, Judith BÖHMLER, Yannick LORGOUILLOUX, Sébastien LEMONNIER, Sophie D'ASTORG, Elodie BARRAUD a Anne LERICHE. Influence of post-HIP temperature on microstructural and optical properties of pure MgAl₂O₄ spinel: From opaque to transparent ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2017, **37**(16), 5347-5351 [cit. 2023-04-02]. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.031
- [23] LUO, Wei, Rongjun XIE, Maxim IVANOV, Yubai PAN, Huamin KOU a Jiang LI. Effects of LiF on the microstructure and optical properties of hot-pressed MgAl₂O₄ ceramics. *Ceramics international* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2017, **43**(9), 6891-6897 [cit. 2023-05-10]. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2017.02.110
- [24] VALIEV, D., O. KHASANOV, S. STEPANOV, E. DVILIS a V. PAYGIN. MgAl₂O₄ ceramics doped with rare earth ions: Synthesis and luminescent properties. In: *AIP Conference Proceedings* [online]. Melville: American Institute of Physics, 2019, [cit. 2023-05-11]. ISBN 9780735419216. ISSN 0094-243X. Dostupné z: doi:10.1063/1.5134413

- [25] KATO, Takumi, Daisuke NAKAUCHI, Noriaki KAWAGUCHI a Takayuki YANAGIDA. Optical, scintillation, and dosimetric properties of dy-doped MgAl₂O₄ transparent ceramics. *Optik (Stuttgart)* [online]. Elsevier GmbH, 2020, **207**, 164433 [cit. 2023-05-14]. ISSN 0030-4026. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijleo.2020.164433
- [26] HALANEY, David, Carrie JONAK, Junze LIU et al. Chronic Brain Imaging Across a Transparent Nanocrystalline Ytria-Stabilized-Zirconia Cranial Implant. *Frontiers in bioengineering and biotechnology* [online]. Frontiers Media S.A, 2020, **8**, 659-659 [cit. 2023-04-13]. ISSN 2296-4185. Dostupné z: doi:10.3389/fbioe.2020.00659
- [27] MACA, Karel, Martin TRUNEC a Radim CHMELIK. Processing and properties of fine-grained transparent MgAl₂O₄ ceramics. *Ceramics (Praha)* [online]. PRAGUE: INST CHEMICAL TECHNOLOGY, DEPT GLASS CERAMICS, 2007, **51**(2), 94-97 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0862-5468.
- [28] YANG, Xizhi, Yuanming LAI, Yiming ZENG et al. Spinel-type solid solution ceramic MgAl₂O₄-Mg₂TiO₄ with excellent microwave dielectric properties. *Journal of alloys and compounds* [online]. Lausanne: Elsevier B.V, 2022, **898**, 162905 [cit. 2023-05-23]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2021.162905
- [29] PEDDARASI, Surendra a Debasish SARKAR. Mechanochemical effect on synthesis and sintering behavior of MgAl₂O₄ spinel. *Materials chemistry and physics* [online]. Lausanne: Elsevier B.V, 2021, **262**, 124275 [cit. 2023-05-23]. ISSN 0254-0584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2021.124275
- [30] LIU, Qiang, Yanqiu JING, Sha SU, Xiaoying LI, Xin LIU, Yagang FENG, Xiaopu CHEN a Jiang LI. Microstructure and properties of MgAl₂O₄ transparent ceramics fabricated by hot isostatic pressing. *Optical materials* [online]. Elsevier B.V, 2020, **104**, 109938 [cit. 2023-05-25]. ISSN 0925-3467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2020.109938
- [31] KRELL, Andreas a Axel BALES. Grain Size-Dependent Hardness of Transparent Magnesium Aluminate Spinel. *International journal of applied ceramic technology* [online]. Malden, USA: Blackwell Publishing Inc, 2011, **8**(5), 1108-1114 [cit. 2023-05-25]. ISSN 1546-542X. Dostupné z: doi:10.1111/j.1744-7402.2010.02583.x

- [32] SOKOL, M., S. KALABUKHOV, R. SHNECK, E. ZARETSKY a N. FRAGE. Effect of grain size on the static and dynamic mechanical properties of magnesium aluminate spinel (MgAl₂O₄). *Journal of the European Ceramic Society* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2017, **37**(10), 3417-3424 [cit. 2023-05-25]. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.025
- [33] PAYGIN, V.D., E.S. DVILIS, O.L. KHASANOV, S.A. STEPANOV a D.T. VALIEV. Effect of Tb₄O₇ content on the optical and mechanical properties of transparent ceramics based on MgAl₂O₄. In: *Materials Today: Proceedings* [online]. Elsevier Ltd, 2019, , s. 2089-2092 [cit. 2023-05-25]. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2019.07.102

Seznam obrázků

- Obr. 1 Stav nastávající při interakci světla s hmotou [5]
- Obr. 2 Fáze slinovacího procesu [8]
- Obr. 3 Mechanismy transportu hmoty při slinování [7]
- Obr. 4 Schéma zařízení hot pressing [7]
- Obr. 5 Tlaková nádoba pro HIP [12]
- Obr. 6 Zařízení pro SPS [13]
- Obr. 7 RIT pro různé koncentrace Cr_2O_3 v Al_2O_3 [18]
- Obr. 8 Krystalová struktura spinelu [3]
- Obr. 9 Fotoluminiscenční spektra spinelu dopovaného cerem a terbiem [24]
- Obr. 10 Transparence dopovaného spinelu dysprosiem [25]
- Obr. 11 Fotoluminiscenční excitační a emisní spektra spinelů dopovaných dysprosiem [25]
- Obr. 12 Morfologie vstupního spinelového prášku [27]
- Obr. 13 Spinelový prášek po lisování a) tlaky 10, 15, 20, 25, 30 MPa, b) se sníženou násypnou hmotností, c) aplikovaným dvojestupňovým lisováním (číslíce v obrázcích označující lisovací tlak)
- Obr. 14 Závislost relativní hustoty na aplikovaném tlaku jednoosého lisování pro mletý spinelový prášek sušený přirozeně a za sníženého tlaku pomocí vakuové odparky
- Obr. 15 Graf závislosti relativní hustoty na aplikovaném lisovacím tlaku u disků připravených ze spinelových prášků s různým obsahem PVA sušených přirozeně.
- Obr. 16 Graf závislosti relativní hustoty na aplikovaném lisovacím tlaku u disků připravených ze spinelových prášků s různým obsahem PVA sušených za sníženého tlaku.
- Obr. 17 Závislost relativní hustoty na aplikovaném tlaku jednoosého lisování pro mletý spinelový prášek sušený přirozeně a za sníženého tlaku pomocí vakuové odparky a následně izostaticky lisovaný za studena při 300 a 700 MPa
- Obr. 18 Záznam měření porozimetrie jednoose lisovaného spinelu (při 50 MPa) a následně podrobeného CIP při 700 MPa připraveného z mletého prášku sušeného přirozeně a za sníženého tlaku pomocí vakuové odparky
- Obr. 19 Závislost relativní hustoty na aplikovaném tlaku jednoosého lisování pro mletý spinelový prášek s 1 hm% PVA sušený přirozeně a za sníženého tlaku pomocí vakuové odparky a aplikovaným dodatečným zhutněním metodou CIP (300 a 700 MPa)
- Obr. 20 Graf závislosti relativní hustoty na teplotě předslinování
- Obr. 21 Graf závislosti RIT na teplotě předslinování
- Obr. 22 SEM mikrofotografie spinelu po HIP předslinutého na 1490 °C
- Obr. 23 Porovnání vyleštěných vzorků po HIP, které byly předslinuty při různých teplotách: a) 1480 °C, b) 1490 °C, c) 1500 °C, d) 1520 °C, e) 1540 °C
- Obr. 24 Graf závislosti relativní hustoty na at. % Cr^{3+} pro různé teploty předslinutí
- Obr. 25 Graf závislosti relativní hustoty na at. % Tb^{3+} pro různé teploty předslinutí

- Obr. 26 Graf závislosti RIT na at. % Cr^{3+} pro různé teploty předslinutí
- Obr. 27 Porovnání vzorků po HIP předslinutých při 1490, 1500 a 1510 °C, a) 0,01 at. % Cr^{3+} , b) 0,02 at. % Cr^{3+} , c) 0,03 at. % Cr^{3+} d) 0,04 at. % Cr^{3+}
- Obr. 28 SEM mikrofotografie spinelu dopovaného 0,02 at. % Cr^{3+} předslinutého při teplotě 1510 °C
- Obr. 29 Fotografie budovy skrz transparentní dopovaný vzorek předslinutý při 1490 °C s koncentrací 0,03 at. % Cr^{3+}
- Obr. 30 Graf závislosti RIT na at. % Tb^{3+} pro různé teploty předslinutí
- Obr. 31 Porovnání vzorků po HIP předslinutých při 1490, 1500 a 1510 °C, a) 0,05 at. % Tb^{3+} , b) 0,075 at. % Tb^{3+} , c) 0,1 at. % Tb^{3+} d) 0,125 at. % Tb^{3+}
- Obr. 32 SEM mikrofotografie spinelu dopované 0,125 at. % Tb^{3+} předslinutého při teplotě 1510 °C
- Obr. 33 Měření UV-VIS-NIR spektra pro nedopovaný spinel a Cr^{3+} dopovaný spinel
- Obr. 34 Záznam měření UV-VIS-NIR spektra pro nedopovaný spinel a Tb^{3+} dopovaný spinel.
- Obr. 35 Excitační spektra Cr^{3+} dopovaného spinelu
- Obr. 36 Emisní spektra Cr^{3+} dopovaného spinelu
- Obr. 37 Excitační spektra Tb^{3+} dopovaného spinelu
- Obr. 38 Emisní spektra Tb^{3+} dopovaného spinelu

Seznam tabulek

Tab. 1 Velikost zrn a transmise Al_2O_3 pro různé podmínky slinování [16]

Tab. 2 Vliv slinovacích podmínek na vlastnosti Al_2O_3 [17]

Tab. 3 Naměřené hodnoty za pokojové teploty pro různé koncentrace chromu. [18]

Tab. 4 Vybrané vlastnosti spinelu [3]

Tab. 5 Vliv množství Cr^{3+} na velikost zrn

Tab. 6 Vliv množství Tb^{3+} na velikost zrn

Seznam použitých zkratk a symbolů

Zkratky

Al_2O_3 - oxid hlinitý

AlON - oxynitrid hliníku

B_2O_3 - oxid boritý

CaO - oxid vápenatý

CIP - cold isostatic pressing (izostatické lisování za studena)

Cr_2O_3 - oxid chromitý

HIP - hot isostatic pressing (izostatické lisování za tepla)

HP - hot pressing (lisování za tepla)

K_2O - oxid draselný

LiF - fluorid lithný

MgAl_2O_4 - oxid hlinito hořečnatý (spinel)

MgO - oxid manganatý

Na_2O - oxid sodný

PL - fotoluminiscenční emisní spektrum

PLE - fotoluminiscenční excitační spektrum

PVA - polyvinylalkohol

SEM - skenovací elektronový mikroskop

SiO_2 - oxid křemičitý

SPS - spark plasma sintering

Tb_4O_7 - oxid terbistý

Wttb - windows to the brain

Y_2O_3 - oxid yttritý

YAG - Yttrito-hlinitý granát

YSZ - yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý

ZrO_2 - oxid zirkoničitý

Symbols

d [mm] - thickness of sample

n [-] - refractive index

p [Pa] - pressure

r [μm] - half of grain size

r_p [μm] - pore radius

T_{th} [%] - maximum possible transmittance

γ [J/m²] - surface energy

λ [nm] - wavelength

RIT [%] - real in-line transmission

R [-] - Fresnel reflectance