



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

TRANSPARENTNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY

TRANSPARENT CERAMIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Filip Krupa

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Karel Maca, Dr.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Filip Krupa**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Karel Maca, Dr.**
Akademický rok: 2021/22

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

Transparentní keramické materiály

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Student prostuduje dostupnou literaturu a zpracuje literární rešerši v oblasti transparentních keramických materiálů (Al_2O_3 , c-ZrO₂, MgAl₂O₄ a Y₃Al₅O₁₂) pro balistické a optické aplikace. V rámci experimentální práce bude optimalizována příprava transparentních vzorků z vybraných keramických materiálů pomocí metod Hot Isostatic Pressing resp. Spark Plasma Sintering a následně vyhodnoceny základní strukturní, mechanické a optické vlastnosti.

Cíle bakalářské práce:

Student se naučí pracovat s odbornou literaturou a také připraví sadu slinutých vzorků pro studium jejich mikrostruktury a základních mechanických a optických vlastností.

Seznam doporučené literatury:

RAHAMAN, M. N. Sintering of ceramics. Boca Raton, FL: CRC Press, c2008. ISBN 0-8493-7286-0.

SPUSTA, T., J. SVOBODA and K. MACA. Study of pore closure during pressure-less sintering of advanced oxide ceramics. Acta Materialia, 115 (2016) 115, 347-353.

IKESUE, A., I. FURUSATO and K. KAMATA. Fabrication of Polycrystalline, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method. Journal of the American Ceramic Society, 78 (1995) 225-228.

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

V Brně, dne

L. S.

Prof. Ing Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou transparentního kubického ZrO_2 dopovaného 8 mol% Y_2O_3 . Technologie využití v této bakalářské práci zahrnují uniaxialní lisování a izostatické lisování za studena pro přípravu keramických polotovarů a následně metody konvenčního slinování, SPS a izostatického lisování za horka. U slinutých transparentních materiálů byla vyhodnocena mikrostruktura, přímočará propustnost a tvrdost.

Klíčová slova

Kubický ZrO_2 , CIP, SPS, HIP, transparence

Abstract

This Bachelor thesis deals with processing of transparent cubic ZrO_2 ceramic doped by 8 mol% Y_2O_3 . Technology used in this Bachelor thesis are uniaxial pressing, cold isostatic pressing, SPS and hot isostatic pressing. Microstructure, real in-line transparency and hardness were evaluated for sintered transparent materials.

Keywords

Cubic ZrO_2 , CIP, SPS, HIP, transparency

Bibliografická citace

KRUPA, Filip. *Transparentní keramické materiály* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-12]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/140659>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Karel Maca

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Transparentní keramické materiály vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce.

V Brně dne:

Podpis:

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce, prof, RNDr. Karlu Macovi, Dr. za vedení a konzultace mé bakalářské práce, Ing, Václavu Pouchlému PhD. a Ing. Tomáši Spustovi, PhD. za trpělivost a velkou ochotu při zpracování experimentální části, a nakonec mým spolužákům a kamarádům, kteří mě povzbuzovali a podporovali při psaní bakalářské práce.

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Teoretická část.....	2
2.1.1	Tvarování keramických polotovarů	2
2.1.2	Jednoosé lisování (UP – uniaxial pressing)	2
2.1.3	Izostatické lisování za studena (CIP – cold isostatic pressing).....	3
2.2	Slinování	4
2.2.1	Termodynamika slinovacího procesu	4
2.3	Difúze.....	5
2.3.1	Difúze objemová (mřížková)	5
2.3.2	Difúze na hranicích zrn	5
2.3.3	Povrchová difúze	5
2.4	Fáze slinování	6
2.4.1	Fáze vytváření krčku.....	6
2.4.2	Fáze otevřené pórovitosti.....	7
2.4.3	Fáze uzavřené pórovitosti	7
2.5	Metody slinování	8
2.5.1	Slinování bez použití tlaku.....	8
2.5.2	Slinování za použití tlaku.....	8
2.6	Průhlednost keramiky	10
2.7	Materiály pro výrobu transparentní keramiky.....	11
2.8	Využití transparentní keramiky.....	12
3	Experimentální část	14
3.1	Použité materiály	14
3.2	Slinování keramických prášků pomocí metody SPS	14
3.3	Příprava keramických polotovarů	15
3.4	Získání dilatometrických křivek	15
3.5	Předslinování do fáze uzavřené pórovitosti	17
3.6	HIPování předslinutých disků.....	17
3.7	Měření hustoty vzorků a podílu otevřených pórů	18
3.8	Vyhodnocení mikrostruktury slinutých vzorků	19
3.9	Měření přímočaré propustnosti	21
3.10	Měření tvrdosti vzorků dle Vickerse.....	21
4	Výsledky a diskuse	22
4.1	Slinování disků TZ8Y metodou SPS	22
4.2	Beztlaké slinování izostatických lisovaných disků.....	24
4.3	Hustoty HIPovaných vzorků.....	26

4.4	Mikrostruktura HIPovaných vzorků	27
4.5	Optická propustnost HIPovaných vzorků připravených izostatickým lisováním.	32
4.6	Výsledky naměřených hodnot tvrdosti dle Vickerse	33
5	Závěr.....	34
6	Použitá literatura	35

1 Úvod

Keramické materiály jsou staré minimálně 25 000 let, jak dokazuje např. nález Věstonické Venuše [1]. Po většinu své historie jsou keramické materiály známy jako neprůsvitné. První náznak průsvitné keramiky pochází z Číny z vlády dynastie Song (rok 950-1000), kde alespoň na částech porcelánu s tloušťkou stěny <1 mm dochází k průsvitu světla. Později se v Číně v 18. století objevily kusy keramiky, které i s výrazně tlustou stěnou vykazovaly značnou průsvitnost. První průhledná keramika byla vyrobena až v polovině 20. století, díky rozsáhlému výzkumu sklo-keramických materiálů [1; 2].

Všechny tyto keramické materiály však byly průsvitné či průhledné jen díky skelné fázi, která v nich měla významný podíl. Tato skutečnost způsobuje nežádoucí pokles termomechanických vlastností, které jsou sice lepší než u skel, ale s polykrystalickými keramikami se nemůžou rovnat. Tato bakalářská práce se bude zabývat keramikou, která je průsvitná či průhledná a zároveň obsahuje jen krystalickou fázi, tedy polykrystalickými transparentními keramickými materiály [2].

Příprava takovýchto materiálů klade mimořádné nároky na celý proces její přípravy, protože základním předpokladem transparence polykrystalických keramických materiálů je úplná absence pórů, které jsou hlavní příčinou rozptylu světla, a tedy ztráty transparence [3].

Historie polykrystalické transparentní keramiky se datuje až od druhé poloviny 20. století, kdy se v laboratořích firmy General Electric podařilo vyvinout první bezporézní transparentní keramiku na bázi oxidu hlinitého s komerčním názvem Lucalox, která našla využití jako kryt vysokotlakých sodíkových výbojek [2].

Díky rozvoji moderních metod keramické technologie došlo k velkému rozvoji transparentních keramických materiálů, které mají širokou škálu možného využití, o čemž svědčí skutečnost, že velikost globálního trhu s transparentní keramikou dosáhla v roce 2021 hodnotu 443,6 milionů USD a do roku 2027 dosáhne 1 484,5 milionů USD [4].

2 Teoretická část

2.1.1 Tvarování keramických polotovarů

Obecným cílem všech tvarovacích metod je příprava tělesa z keramického prášku zhutněného do požadovaného tvaru, tzv. green body (keramického polotovaru). Keramický prášek lze tvarovat do požadovaného tvaru mnoha různými způsoby tvarování. Tyto způsoby by měly zaručit [5]:

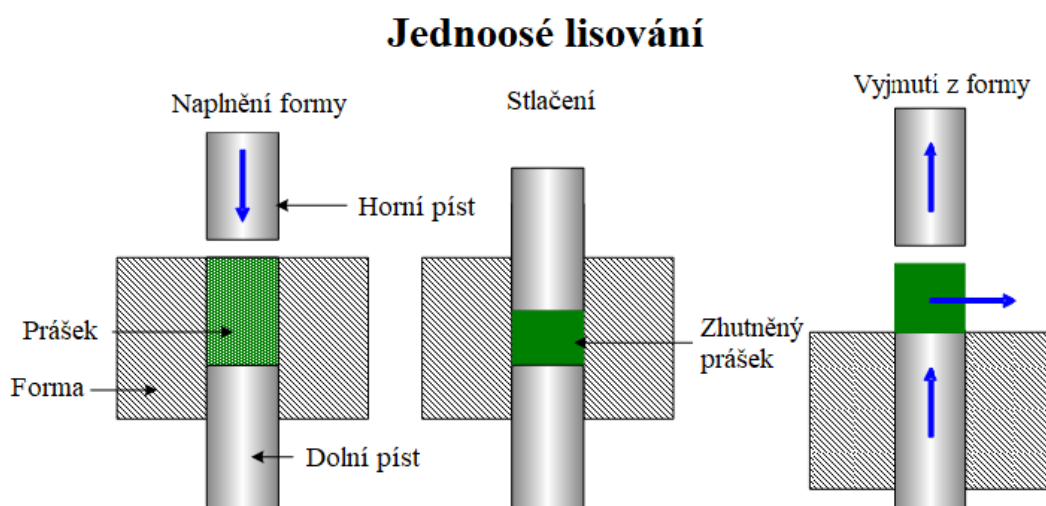
- Homogenní strukturu keramického polotovaru
- Minimální množství a velikost defektů v něm (bubliny, praskliny, deformace, nečistoty, ...)
- Minimální požadavky na opracování finálního slinutého tělesa

Způsoby tvarování lze rozdělit do tří základních skupin – metody suchého tvarování, které pracují se sytkými prášky, metody mokrého tvarování pracují se suspenzemi keramických prášků v nízkomolekulárních rozpouštědlech a metody plastického tvarování využívající plastickou směs keramických prášků s pojivky a dalšími přísadami [6; 5].

V následujících částech se budeme zabývat základními metodami suchého tvarování, které byly využity v experimentální části této práce – jednoosým (uniaxiálním) lisováním a izostatickým lisováním za studena (CIP – cold isostatic pressing) [5].

2.1.2 Jednoosé lisování (UP – uniaxial pressing)

Jednoosé lisování je nejběžnější metodou pro výrobu keramických těles, kdy je prášek zhutněn v tuhé matrici působením tlaku v jediném axiálním směru pomocí razníku nebo pístu. Proces lze snadno automatizovat a způsob je tak zvláště vhodný pro hromadnou výrobu. Jednoosé lisování je vhodné především pro disky, válce a destičky. Největší nevýhodou uniaxiálního lisování je nehomogenní uspořádání prášku v tělese zejména kvůli tření prášku a stěn formy [5].



Obr. 1 Schéma uniaxiálního lisování [7]

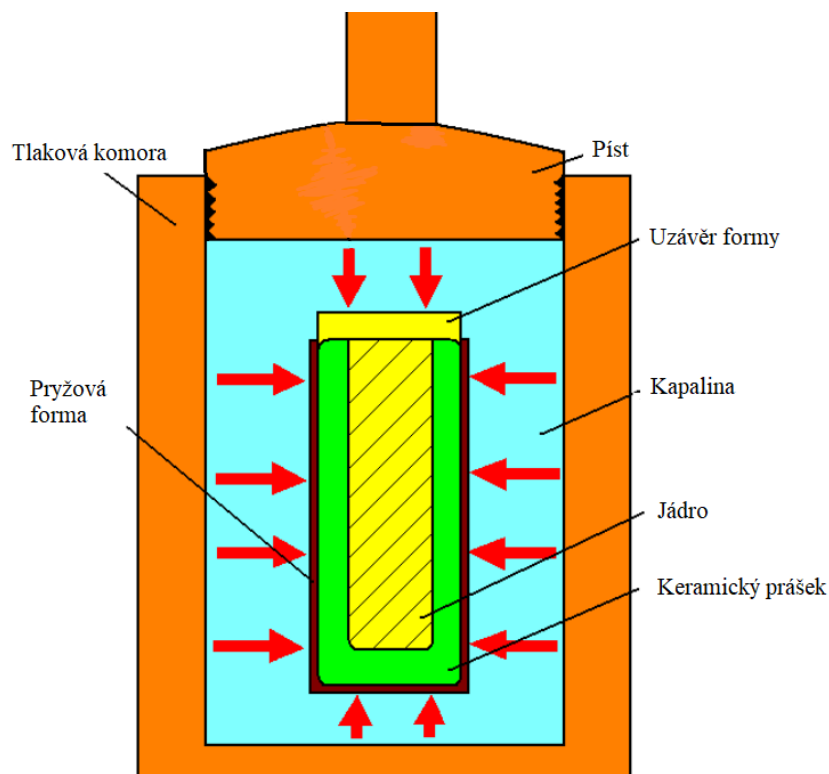
2.1.3 Izostatické lisování za studena (CIP – cold isostatic pressing)

Při izostatickém lisování je na prášek uzavřený v pružné pryžové formě aplikován rovnoměrný hydrostatický tlak a lze tak do určité míry předejít problémům s nehomogenním uspořádáním částic v tělese. Nevýhodou však je, že kvůli flexibilní formě není izostatické lisování schopno poskytnout tělesa s tak přesnými rozměry jako jednoosé lisování.

Existují dva typy izostatického lisování – Dry-Bag a Wet-Bag.

Rozdíl mezi těmito metodami je v technologii formy, kde u Dry-Bag metody je pryžová forma součástí lisu a u Wet-Bag metody součástí není a musí se po každém lisování vyměnit. V experimentální části této práce byla využita metoda Wet-bag [5].

U této metody je prášek vložen do pryžové formy. Pokud je potřeba vytvořit v polotovaru dutinu, je do formy vloženo jádro, které následně práškem zasypeme, viz Obr. 2. Forma se uzavře a odsaje se přebytečný vzduch. Následně je forma vložena do komory s kapalinou (olej, voda), která má za úkol rovnoměrně rozprostřít tlak na formu s keramickým práškem. Tlak v komoře se zvyšuje stlačováním kapaliny pomocí vtláčení pístu do komory, nebo napumpováním potřebného množství kapaliny do komory CIPu. Po dosažení potřebného tlaku a výdrže se tlak sníží, forma s keramikou je vytáhnutá a je vyjmut výlisek s požadovaným tvarem a manipulační pevností [5].



Obr. 2 Schéma izostatického lisování za studena [8]

2.2 Slinování

Dalším nezbytným krokem keramické technologie je slinování. Slinováním rozumíme změnu keramického polotovaru připraveného z prášku na finální hutné těleso působením tepelné energie. Tato metoda se využívá zejména u materiálů, které jsou obtížné či nemožné zpracovat jinými technologiemi, jako je např. odlévání kvůli vysoké teplotě tavení. Ačkoliv je proces slinování známý a používaný tisíce let, jeho přesný popis není dosud známý ani v případě nejjednoduššího slinování bez přítomnosti tlaku. Důvodem je složitý přenos hmoty v polykrystalických materiálech [5].

2.2.1 Termodynamika slinovacího procesu

Slinování je termodynamický děj, na jehož konci má soustava energeticky nejvýhodnější konfiguraci rozhraní, kdy materiál nahradí energeticky náročnější rozhraní pevná fáze – plyn (volný povrch částic) rozhraním pevná fáze – pevná fáze (hranice zrn), která má nižší Gibbsovu energii. Celková mezifázová energie keramického polotovaru lze vyjádřit rovnicí

$$\Delta(\gamma^{SG}S) = \Delta\gamma^{SG \rightarrow SS}S + \gamma^{SG}\Delta S, \quad (1)$$

kde

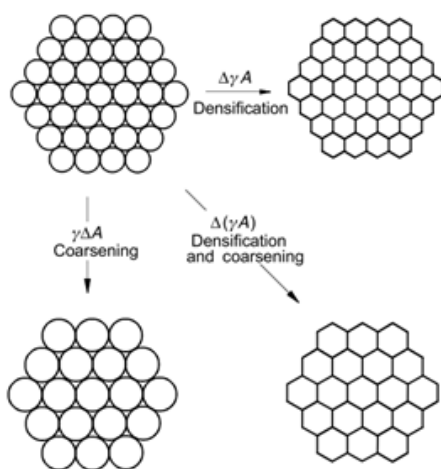
γ^{SG} je povrchová energie volného prášku (rozhraní pevné a plynné fáze (solid – gas)),

$\Delta\gamma^{SG \rightarrow SS} = \gamma^{SG} - \gamma^{SS}$ je změna povrchové energie při nahrazování rozhraní s-g rozhraním s-s (vznik hranic zrn),

S je plocha vstupního prášku,

ΔS je zmenšení plochy prášku způsobeného hrubnutím částic a zrn.

Oba členy na pravé straně rovnice jsou záporné a při slinování probíhá zároveň zhutňování (densification), tak i hrubnutí zrn (coarsening), což je schematicky vyjádřeno na Obr.3.



Obr. 3 Schéma zhutňování a hrubnutí zrn [9]

2.3 Difúze

Mechanismem přenosu hmoty při slinování polykrystalických keramik je nejčastěji difúze. Difúze je pohyb atomů z místa s větší koncentrací daných atomů do místa s nižší koncentrací. Tento tok atomů můžeme vyjádřit pomocí Fickových zákonů. Difúze je tepelně aktivovaný proces, a proto je potřeba ke slinování používat zvýšených teplot.

Difúzi můžeme rozdělit podle trajektorie jejího toku na povrchovou, objemovou a difúzi po hranicích zrn. Ke zhutňování keramiky vedou ty mechanismy slinování, kdy částice difundují z oblasti hranic zrn do krčků [10; 11].

2.3.1 Difúze objemová (mřížková)

Tento typ difúze využívá bodové poruchy mřížky v celém objemu materiálu. Nejdůležitější poruchy pro tento typ difúze jsou vakanční a intersticiální poruchy mřížky. Pokud atomy, které difundují přes mřížkové poruchy, pocházejí z hranic zrn keramiky, tak napomáhají nejenom ke tvorbě a růstu krčku, ale také ke zhutňování keramiky [9].

2.3.2 Difúze na hranicích zrn

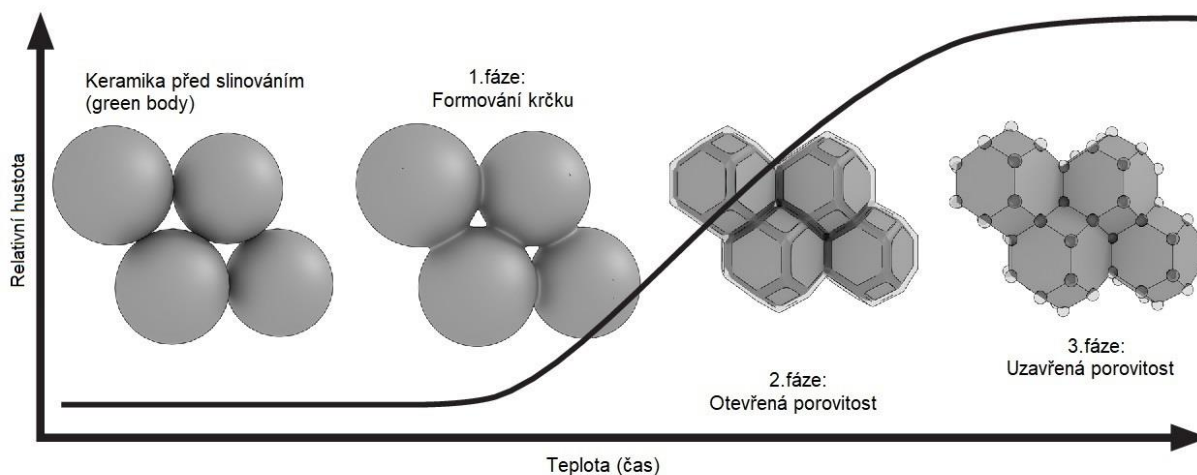
Tento typ difúze je nejefektivnější způsob transportu atomů, a to díky velkému množství poruch, které se nacházejí na hranicích zrn. Atomy z hranic zrn se difúzí dostávají do krčku a dochází tak ke zhutnění keramiky [12].

2.3.3 Povrchová difúze

Při tomto typu difúze nedochází k zhutnění keramiky. Difundující částice pocházejí z volného povrchu keramických částic a míří do oblasti krčku a napomáhají jeho růstu. K tomuto pohybu může docházet přes mřížkové poruchy nebo přes povrch částic [12].

2.4 Fáze slinování

Slinování můžeme rozdělit do tří fází. Každá z těchto fází má různou rychlost slinování, kvůli rozdílné mikrostruktuře tělesa a kvůli různým uplatněným mechanismům slinování.



Obr. 4: Fáze slinování [13]

2.4.1 Fáze vytváření krčku

Podstatou této fáze je vytvoření krčků mezi částicemi. Hlavním mechanismem je zde povrchová difúze. Při ní dochází k přesunu materiálu z povrchu částic a poloha středu částic se nemění (tedy částice se nepřibližují). V první části slinování nedochází tedy k výraznému zhutnění, ale spíše ke spojování částic. Přesto však v této fázi dochází i k mírnému nárůstu hustoty, protože část částic difunduje i z oblasti hranic zrn. Tok vakancí při tvorbě krčků lze popsat pomocí Gibbs-Thomson-Freundlichovy rovnice (2), která udává koncentraci vakancí pod zakřiveným povrchem [10; 12]:

$$C = C_0 \left[1 - \frac{\gamma M}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right], \quad (2)$$

kde

C je koncentrace vakancí pod zakřiveným povrchem [mol^{-3}],

C_0 je rovnovážná koncentrace vakancí [mol^{-3}],

R je univerzální plynová konstanta [$\text{J} / \text{mol} \cdot \text{K}$],

T je absolutní teplota [K],

γ je povrchové napětí [J/m^2],

M je molární hmotnost [g/mol],

$r_{1,2}$ je poloměr zakřivení povrchu [m].

2.4.2 Fáze otevřené pórovitosti

Hlavním mechanismem této fáze je difúze po hranicích zrn. Díky ní se zmenšuje vzdálenost mezi středy částic a dochází ke zhutňování a nárůstu relativní hustoty tělesa.

Název této fáze pochází ze vzniku tubulárních pórů, které vznikají okolo zvětšujících se krčků. Tyto póry jsou mezi sebou navzájem propojeny a také jsou propojeny s vnějším povrchem tělesa. Tubulární póry postupně zmenšují svůj průměr a při dosažení relativní hustoty větší než 90 % se začínají zaškrcovat a vznikají kulové uzavřené póry [14].

2.4.3 Fáze uzavřené pórovitosti

Po zániku tubulárních pórů dochází k vytváření tzv. uzavřené pórovitosti. Aby mohlo dojít k dalšímu zhutnění, je potřeba, aby uzavřené póry postupně zanikly. Stabilita uzavřených pórů je dána termodynamickými podmínkami, kterými jsou velikost póru a dihedrální úhel (ϕ), který je dán povrchovým napětím a počtem zrn obklopujících pór [15].

Velikost dihedrálního úhlu lze zapsat rovnicí:

$$\phi = \left(1 - \frac{2}{n}\right) \pi, \quad (3)$$

kde

ϕ je dihedrální úhel,

n je počet zrn obklopující pór.

Pór je stabilní, je-li obklopený 6 zrny, tedy $\phi = 120^\circ$, pak se nezvětšuje a ani nezaniká. Pokud je pór obklopený méně než 6 zrny, tedy $\phi > 120^\circ$, tak z termodynamického hlediska je možné, aby se pór zmenšoval a zanikl. Pokud je pór obklopený víc než 6 zrny, tedy $\phi < 120^\circ$, tak z termodynamického hlediska je možné, aby se pór zvětšoval. K tomuto jevu však v praxi nedochází, nicméně póry zůstávají stabilní. Tyto póry se nazývají nadkritické a jsou projevem nízké homogenity uspořádání mikrostruktury [15].

K zmenšení počtu zrn obklopující nadkritický pór může dojít při hrubnutí zrn, kdy se z několika jednotlivých zrn stane jedno větší zrno. Díky tomuto růstu může dojít k zmenšení nebo zániku i nadkritického póru. Pro transparentní keramiku je tato fáze velmi důležitá, kvůli významnému vlivu pórů na průhlednost. I malé množství pórů způsobí nežádoucí rozptyl světla [15].

2.5 Metody slinování

V principu se metody slinování dělí na metody bez použití tlaku (pressure-less sintering) a metody využívající externího tlaku (pressure-assisted sintering)

2.5.1 Slinování bez použití tlaku

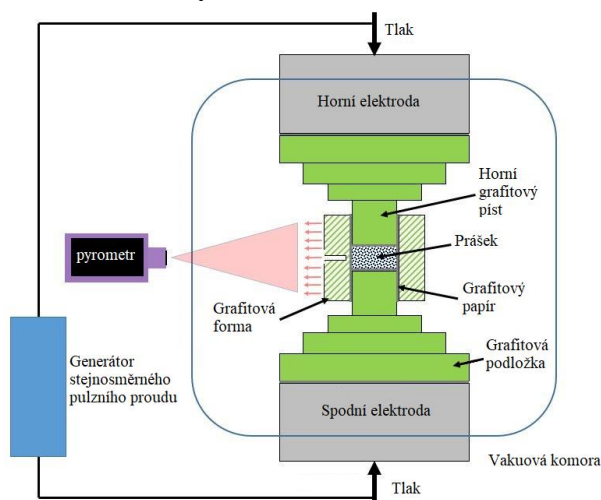
Beztlaké slinování je nejjednodušší metodou slinování, jedná se o prosté zahřívání těles ve vysokoteplotní peci. Parametry, které můžeme měnit, jsou rychlost ohřevu, slinovací teplota a délka prodlevy na slinovací teplotě, popřípadě i slinovací atmosféra (vzduch, inertní plyn, vakuum atd.) [5].

2.5.2 Slinování za použití tlaku

Pro materiály s vysokou přidanou hodnotou (mezi něž se řadí i transparentní keramika) se používá slinování za použití tlaku, který tvoří dodatečnou hnací sílu slinovacího procesu. V této části práce budou podrobněji popsány dvě metody slinování za zvýšeného tlaku, které byly použity i v experimentální části této práce.

Spark plasma sintering (SPS)

Tato metoda slinování používá stejnosměrný pulsní elektrický proud, který prochází skrz grafitovou formu se vzorkem a vytváří Joulovo teplo, které ohřívá keramiku [9]. Tento rychlý průtok elektrického proudu způsobí velmi rychlý, homogenní ohřev a umožní také vysokou rychlost slinování [12]. Zároveň při ohřevu můžeme působit na formu se vzorkem tlakem pomocí dvou pístů, proto se tato technika řadí mezi techniky slinování za přítomnosti tlaku. Tento tlak je však uniaxiální, což může vést k nehomogennímu zhutňování [13]. Aplikovaný mechanický tlak umožní slinování za nižších teplot a spolu s vysokou rychlostí ohřevu způsobí menší růst zrn a větší zhutnění keramiky. Díky tomu můžeme slinovat keramiku velmi rychle v řádech několika desítek minut. Keramický prášek se vkládá do grafitové formy, která vydrží vysoké teploty a také při zvýšené teplotě vede dobře elektrický proud. Grafitová forma má však i své nevýhody v podobě kontaminace vzorku uhlíkem. Tohoto znečištění se dá částečně zbavit vyžháním po slinování. Další nevýhodou SPS je omezení možných tvarů vzorku pro slinování kvůli tvaru formy [16].



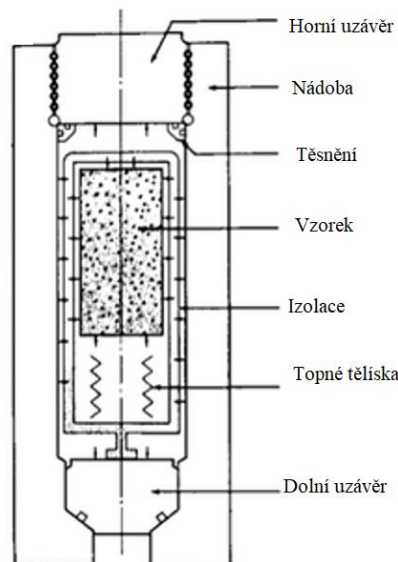
Obr. 5: Schéma zařízení SPS [17]

Izostatické lisování za horka (HIP – hot isostatic pressing)

HIP využívá současného ohřevu a působení tlaku na keramiku ve speciálně konstruované vysokotlaké a vysokoteplotní komoře. Na rozdíl od SPS je zde vzorek ohříván topnými elementy, které nejsou v kontaktu se vzorkem. Tlak působící na vzorek je vytvořen pomocí plynu, který je nejčastěji inertní (např. argon) a nereaguje se vzorkem. Díky tomu na těleso působí ze všech stran stejně velký tlak, proto může docházet k homogennímu zhutňování keramiky [5].

Lze využít takzvaného zapouzdřeného HIPování, kdy je keramický vzorek umístěn ve vhodné formě, která zabraňuje průniku plynného média dovnitř vzorku. Forma pro vzorek musí být dostatečně elastická, aby se při zvýšeném tlaku a teplotě společně s vzorkem zmenšovala a mohlo tak docházet k rovnoměrnému působení tlaku na všechny stěny vzorku [13].

Další možností je využití nezapouzdřeného HIPování, kdy je vzorek nejdříve slinut do fáze uzavřené pórovitosti a teprve ve druhém kroku je aplikováno izostatické lisování za horka.



Obr. 6: Schéma HIP [12]

2.6 Průhlednost keramiky

Ideálně průhledný materiál je ten, přes který dokážeme vidět objekt čistě bez jakéhokoliv zkreslení [2]. To znamená, že aby byl materiál ideálně transparentní, muselo by projít 100 % světelného paprsku bez jakéhokoliv absorpce a rozptylu světla.

Jednotkou, která pomáhá kvantifikovat průchod světla materiálem, je přímočará propustnost (RIT – Real in – line transmittance) [18]:

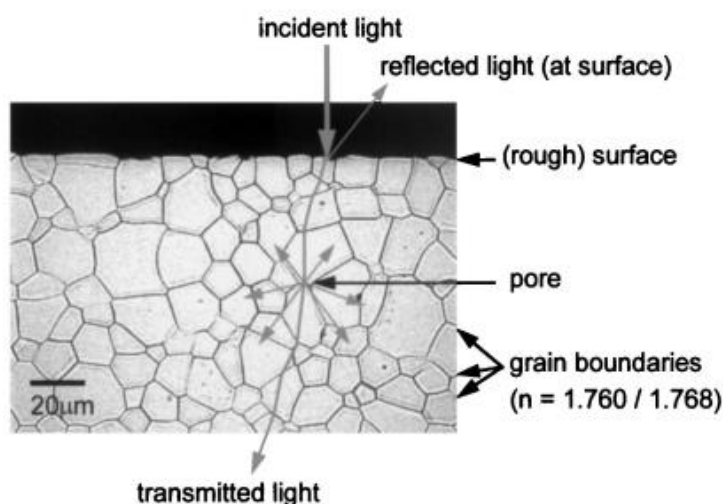
$$\text{RIT} = \frac{I_2}{I_1}, \quad (4)$$

kde

I_1 je intenzita světelného paprsku vcházejícího do vzorku v přímém směru,

I_2 je intenzita světelného paprsku vycházejícího ze vzorku v přímém směru.

Na Obr. 7 jsou identifikovány nejdůležitější mechanismy rozptylu světla v polykrystalických keramických materiálech zahrnující i problém dvojlomu světla na hranicích zrn, který se týká dvojlomné keramiky.



Obr.7: Ilustrace nejdůležitějších druhů rozptylu světla v polykrystalické keramice [3]

Jak je patrné, část světla se odrazí na povrchu (což je dáno rozdílem indexu lomu materiálu a okolního prostředí), část je rozptýlena na drsném povrchu a část je rozptýlena na pórech keramiky. V případě opticky neizotropních materiálů (nekubických) je část světla rozptýlena i na hranicích zrn v důsledku rozdílu v indexu lomu v zrnech s různou krystalografickou orientací. Takovým materiálům říkáme dvojlomné (birefringent). Kvůli dvojlomnosti je většina transparentních keramik kubická, kde ke dvojlomu nedochází [3].

Pórovitost je jeden z nejdůležitějších problémů pro průhlednost. Stačí, aby byla 0,1 % objemu keramiky tvořena póry a RIT se extrémně sníží [3]. Ideální keramika by měla mít tedy 100 % relativní hustotu (relativní hustota je podíl objemové hmotnosti vzorku a teoretické hustoty materiálu), tzn. neobsahovat žádné póry. V reálných podmínkách se však zatím pórům nevyhneme, a tak je snaha vytvořit keramiku s co nejmenší pórovitostí a zároveň, aby zbytkové póry byly co nejmenší [19]. To klade extrémní požadavky na celý proces přípravy keramických materiálů, počínaje výběrem vhodných prášků, tvarovacích technologií a slinovacích technik.

2.7 Materiály pro výrobu transparentní keramiky

Od konce padesátých let minulého století, kdy se na trh dostala první hutná polykrystalická α - Al_2O_3 translucenční keramika, připravená v laboratořích General Electric („Lucalox“ = transLUCent Aluminium OXide), se množství transparentních materiálů na trhu významně zvýšilo. Příčinou je rychle rostoucí progres v technikách keramické technologie, které přípravu takových materiálů umožňují.

Seznam těch nejdůležitějších transparentních keramik zahrnuje Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4 (hořečnato-hlinitý spinel), tuhé roztoky v PbO – ZrO_2 – TiO_2 – La_2O_3 systémech (PLZTs), Y_2O_3 (čistý nebo stabilizovaný ThO_2 nebo La_2O_3), dusíkem stabilizovaný kubický Al_2O_3 (c-ALON), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Sc_2O_3 , Lu_2O_3 , PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{5/3})\text{O}_3$ tuhé roztoky, $\text{Ba}(\text{Zn}_{2/3}\text{Ta}_{5/3})\text{O}_3$ deriváty (BZT), c- ZrO_2 , ZnAl_2O_4 , $\text{ZnS}(\text{Se})$, CaF_2 , MgF_2 , KBr , polykrystalický diamant, apatity a c-BN; další materiály se do tohoto výčtu dostávají neustále [2].

Vybrané vlastnosti některých běžně používaných transparentních keramických materiálů jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1 Vybrané vlastnosti transparentních keramických materiálů [2]

Materiál	ρ [g/cm ³]	T_t [°C]	n	T_{th} pro 60 μm [%]	E [GPa]	HV [GPa]	σ_{tah} [MPa]
Al_2O_3	3,987	2040	1,77/1,76	86	400	14–16	400– 1000
Al_2O_3	3,578	2040	1,77/1,76	86	400	19– 20,5	500– 700
MgAl_2O_4	3,578	2140	1,72	87	290	16	220
ALON	3,64	2140	1,79	85	330	15–16	300
ZnAl_2O_4	4,61	1950	1,79	85	230	10.V	160
YAG	4,56	1940	1,82	84	280	17	200
Y_2O_3	5,03	2410	1,94	82	165	6,6	201
$\text{Y}_2\text{O}_3(\text{La})$	5,3	2420	1,97	82	165	7,3	150
c- $\text{ZrO}_2(\text{Y})$	5,97	2750	2,17	76	230	13,5	300
tetr- ZrO_2	6,06	2750	2,17	76	220	13,9	800– 1000
65:35 PLZT	7,92	1450	2,79	64	105	5	80– 120
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	3,2	–	1,63/1,64				
Diamant (CVD)	3,52	–	2,42	75	1050	57–90	280– 780
GaP (CVD)	4,14	1470	2,95	–	100	8,5	120
ZnS	4,08	1186	2,36	73	75		100
CaF_2	3,18	1500	1,49	–	76	1,6	55
MgF_2	3,18	1265	1,37	90	140	4,4	120
KBr	2,75	734	1,56	92	27	–	3,3
SiO_2	2,2	1620	1,46	92	73	–	70

Hodnoty tvrdosti HV byly získány pod zatížením 2–10 kg

T_t je teplota tání, T_{th} je teoretická optická propustnost, n je index lomu

Keramika na bázi ZrO_2 je pevná, tvrdá a má dobrou lomovou houževnatost a také má nízkou tepelnou vodivost. ZrO_2 je polymorfní a může se vyskytovat buď v kubické, tetragonální či monoklinické fázi. K stabilizaci ZrO_2 lze využít yttrium, při čemž pro optické účely je výhodné keramiku stabilizovat do kubické mřížky, u které nedochází ke dvojlomu světla na hranicích zrn. U tetragonálního ZrO_2 dochází ke dvojlomu na hranicích zrn, a proto je obtížnější pro výrobu transparentní keramiky [20]. Kubický ZrO_2 má vysoký index lomu 2,2, což lze využít u některých optických zařízeních [2].

Oxid hlinitý (Al_2O_3) má stejně jako ZrO_2 relativně dobré mechanické vlastnosti. Na rozdíl od ZrO_2 dochází u Al_2O_3 ke dvojlomu na hranicích zrn [3]. Tato skutečnost způsobuje obtížnější přípravu průhledné keramiky než u keramik s kubickou mřížkou, kde ke dvojlomu nedochází. Aby nedocházelo k rozptylu světla na hranicích dvojlomných materiálů, je potřeba, aby tato keramika měla kromě minimální pórovitosti také velikost zrn menší, než je vlnová délka dopadajícího záření. Jak je patrné z Kap. 2.4.3, proces zhuňování je vždy doprovázen i hrubnutím zrna, což komplikuje přípravu opticky neizotropních polykrystalických keramických materiálů.

Yttrito-hlinitý granát – YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) je komplexní oxid s kubickou krystalovou mřížkou. Díky své teplotní a chemické stabilitě, společně s dobrými optickými vlastnostmi, se často využívá v pevnolátkových laserech. Často se dopuje ionty Nd^{3+} , Er^{3+} , nebo Ce^{3+} , díky kterým YAG zachycuje dobře ionizační záření

Oxinitrid hliníku (AlON) a hořečnato-hlinitý spinel ($MgAl_2O_4$) mají spinelovou krystalovou strukturu. Struktura spinelu se skládá z FCC mřížky oxidových iontů a kationtů v tetrahedrálních či oktaedrálních intersticiálních místech mřížky [21]. AlON je komerční název komplexní sloučeniny $9Al_2O_3 \cdot 4AlN$, v níž nitrid hliníku slouží ke stabilizaci kubické fáze, která usnadňuje přípravu této keramiky v transparentní formě [2].

2.8 Využití transparentní keramiky

Keramiku lze rozdělit podle využití na pasivní a aktivní transparentní keramiku. U pasivní je využívána průhlednost keramiky společně s dobrými mechanickými vlastnostmi nebo chemickou odolností. U aktivní je využíváno společně s průhledností a mechanickými a chemickými vlastnostmi dalších vlastností, které se aktivně podílejí na funkčních vlastnostech transparentních keramik. Pasivní transparentní keramika je nejčastěji využívána pro balistické účely a pro výrobu oken vysokotlakých zařízení. Nejvíce využívanými materiály jsou oxinitrid hliníku (AlON) a spinel $MgAl_2O_4$ [2].

Mezi nejpoužívanější aktivní transparentní keramiku se řadí pevnolátková laserová media. S neustálým vývojem laserů a zvyšování jejich výkonosti je potřeba hledat optimální materiály pro laserové medium. Na rozdíl od skleněného nebo monokrystalického media má keramika výhodu ve vysoké tepelné vodivosti, malé teplotní roztažnosti a lepších mechanických vlastnostech. Je zde důležitá vysoká transparentnost a možnost dopovat keramiku ionty vhodnými pro činnost laseru. Tyto lasery s pevnolátkovou maticí nachází využití např. v řezacích laserových zařízeních, medicíně, nebo stereolitografii. Nejvíce se pro laserová media využívá YAG dopovaný kovy vzácných zemi [2].

Dalšími možnými aplikacemi pro aktivní transparentní keramiku jsou scintilátory. Jsou to různá zařízení, která přeměňují jeden typ záření na druhý, např. při sekundární elektronové mikroskopii dochází k přeměně elektronů na světelný impuls, díky kterému lze pozorovat topografii vzorku. Důležitou vlastností je schopnost pohlcovat záření a také odolávat poškození způsobené radiací [2].

3 Experimentální část

3.1 Použité materiály

Pro experimentální část přípravy transparentní keramiky byly zvoleny dva typy práškového keramického ZrO_2 dopovaného 8 % mol Y_2O_3 , označované jako TZ-8Y a TZ-8YSB (TOSOH Corp., Japonsko). Prášek TZ-8Y má kubickou strukturu a obsahuje malé množství pojiva (<1 hm.%) [22]. Prášek TZ-8YSB má také kubickou strukturu. Tento prášek je vhodný pro uniaxialní lisování a CIPování, díky většímu obsahu pojiva (>3 hm.%) a menší ploše povrchu částic.

Vlastnosti použitých práškových materiálů jsou uvedeny v Tabulce 2 (převzato z materiálových listů firmy TOSOH (Japonsko)).

Tabulka 2 Vybrané vlastnosti použitých práškových materiálů

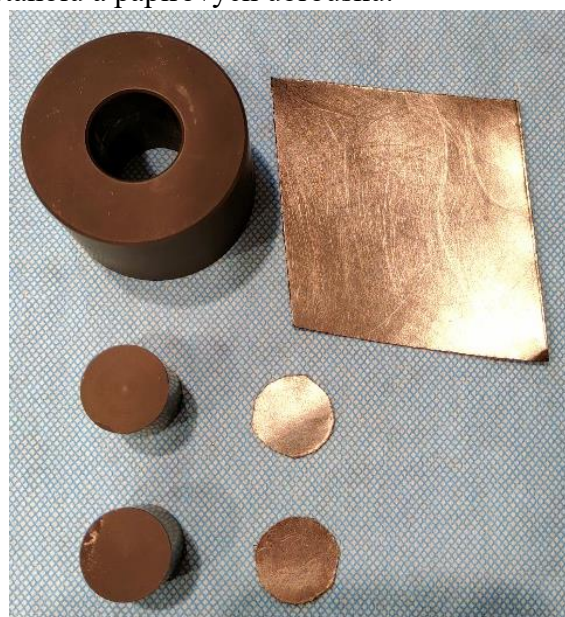
Název	$\rho_{\text{teor.}}$ (g/cm^3)	Velikost částic (nm)	Y_2O_3 (hm %)	HfO_2 (hm %)	Al_2O_3 (hm %)	SiO_2 (hm %)	Fe_2O_3 (hm %)	Na_2O (hm %)
TZ-8Y	5,99	40	$13,3 \pm 0,6$	<5,0	$\leq 0,1$	$\leq 0,02$	$\leq 0,01$	$\leq 0,12$
TZ-8YSB	5,99	140	$13,3 \pm 0,7$	<5,1	$\leq 0,1$	$\leq 0,02$	$\leq 0,01$	$\leq 0,12$

3.2 Slinování keramických prášků pomocí metody SPS

Vzorky z materiálu TZ-8Y byly připraveny metodou Spark Plasma Sintering (Dr. Sinter SPS 625, Fuji Electronic Industrial, Japonsko), viz Obr. 8. Byla použita grafitová forma pro vzorek o průměru 20 mm (Obr. 9). Na vnitřní stěnu grafitové formy a plochu pístů dotýkajících se prášku byl vložen grafitový papír pro zlepšení vodivosti. Prášek TZ-8Y byl použit jak v základním stavu (as received), tak po vyžihání prášku (800 °C, výdrž 1 h), které bylo zařazeno pro odstranění zbytkového pojiva. Množství prášku bylo pro první čtyři vzorky 4 g. Později byly použity 3 g pro zmenšení tloušťky vzorku. Grafitová forma byla před každým slinovacím procesem očištěna pomocí etanolu a papírových ubrousků.



Obr. 8: Zařízení Dr Sinter SPS 625



Obr. 9: Použitá grafitová forma a grafitový papír

3.3 Příprava keramických polotovarů

Před izostatickým lisováním za studena byl prášek (TZ-8Y, TZ-8YSB) nejdříve uniaxialně lisován na uniaxilním lisu, viz Obr. 10 (BRIO Hranice, BSML 21), silou 3 kN (15 MPa) do forem o průměru 16 mm. Vzniklé tablety byly poté umístěny do latexové formy, která se následně vakuovala. Tato vyvakuovaná forma se vzorky byla vložena do CIPovacího stroje (KIP 300 E, P/O/ WEBER Laborpresstechnik, Německo) (Obr.11), kde byl na vzorky vyvinut izostatický tlak 700 MPa po dobu 5 minut. Následně byly vzorky vyjmuty z latexové formy a vyžháný na teplotu 800 °C po dobu 60 minut.



Obr. 10: Uniaxialní lis BRIO, BSML 21



Obr. 11: Zařízení pro CIP WEBER

3.4 Získání dilatometrických křivek

Pro studium kinetiky slinování byl využit vysokoteplotní dilatometr L70/1700 (Linseis, Německo), viz Obr. 12. Z předžháných disků byly připraveny hranoly, jejichž čelní plochy byly zbrušeny do planoparalelní pozice. Vzorky byly v dilatometru zahřívány rychlostí ohřevu 10 °C/min do konečné teploty 1450 °C, kde byla zařazena prodleva 10 min. V průběhu slinování bylo monitorováno smršťování vzorku $\varepsilon(t, T)$ a po změření konečné hustoty vzorku bylo možno sestrojit zhuťovací křivky obou materiálů [23].



Obr.12: Vysokoteplotní dilatometr LINSEIS

Z křivky chlazení lze vypočítat koeficient tepelné roztažnosti:

$$CTE = \frac{\varepsilon_{room} - \varepsilon_{Tmax}}{(T_{room} - T_{max}) \cdot 100}, \quad (5)$$

kde

CTE je koeficient tepelné roztažnosti,

ε_{room} je smrštění po ochlazení (%),

ε_{Tmax} je smrštění po prodlevě na maximální teplotě (%),

T_{room} je teplota vzorku po ochlazení,

T_{max} je maximální teplota vzorku.

Pokud známe aktuální smrštění $\varepsilon(t, T)$ a koeficient tepelné roztažnosti CTE , můžeme určit smrštění vzorku způsobené pouze slinovacím procesem bez tepelné roztažnosti [23].

$$\varepsilon_{techn}(t, T) = \varepsilon(t, T) - CTE \cdot 100 \cdot (T - T_{room}), \quad (6)$$

kde

$\varepsilon_{techn}(t, T)$ je technologické (slinovací) smrštění,

$\varepsilon(t, T)$ je aktuální smrštění,

t je čas,

T je absolutní teplota.

Pro určení závislosti hustoty vzorku na teplotě, popřípadě na čase (rovnice (7)), je potřeba znát hustotu vzorku před slinováním ρ_{gd} (gd - green density) nebo po slinování ρ_f (f - final). Zde byla využita konečná hustota ρ_f . Rovnici (7) lze použít při homogenní struktuře vzorku s izotropním smršťováním [23]; vzhledem k izotropní kubické struktuře obou použitých materiálů byla tato podmínka splněna.

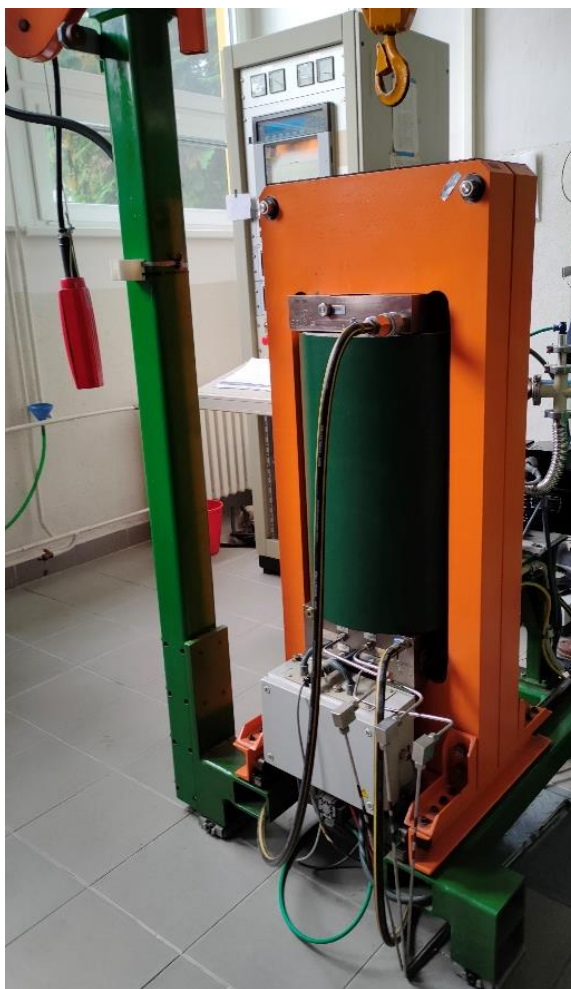
$$\rho(t, T) = \rho_f \cdot \frac{(100 + \varepsilon_{Tmax})^3}{(100 + \varepsilon_{techn}(t, T))^3}. \quad (7)$$

3.5 Předslinování do fáze uzavřené pórovitosti

Na dilatometrických křivkách byly odečteny teploty, při kterých daný materiál dosáhl hustoty přibližně 93 % teoretické hustoty, což je hustota, která byla pro c-ZrO₂ stanovena jako dostatečná pro přechod materiálu do fáze uzavřené pórovitosti [24]. Poté byly jednotlivé disky slinovány v konvenční peci na teploty zaručující dosažení hustot vyšších než 93 % a po slinutí byla stanovena jejich relativní hustota a podíl otevřené pórovitosti. Snahou bylo získat disky s podílem otevřených pórů menších než 0,1obj%, aby byly připraveny pro HIPování.

3.6 HIPování předslinutých disků

Disky s podílem otevřených pórů menších než 0,1obj.% (připravené jak pomocí CIP, tak i pomocí SPS) byly vloženy do HIPu, viz Obr. 13 (ABRA SHIRP 12/30-200-1000, Abra Sinter AG, Švýcarsko). Teplotní cyklus v HIPu byl následující: rychlost ohřevu 10 °C/min, prodleva při teplotě 1400 °C 4 hodiny a chlazení rychlostí 20 °C/min. V průběhu ohřevu vzorku byl v HIPu zvyšován tlak argonu tak, že při prodlevě byl jeho tlak 200 MPa.



Obr 13: Zařízení pro HIP

3.7 Měření hustoty vzorků a podílu otevřených pórů

Pro zjištění relativní hustoty bylo využito Archimédovy metody (EN 623-2). Vzorek je nejprve zbaven vlhkosti pod infralampou a poté je zjištěna jeho suchá hmotnost m_1 a poté hmotnost vzorku ponořeného ve vodě m_2 . Měření ve vodě bylo opakováno nejméně třikrát. Poté byl vzorek znovu vysušen a stejný postup měření byl zopakován celkově třikrát. Z naměřených hodnot byl vypočten aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Pomocí Archimédova zákona pak byla určena relativní hustota vzorku podle rovnice:

$$V_{\text{vzorek}} = \frac{F_{g1} - F_{g2}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot g} = \frac{m_1}{\rho_{\text{vzorek}}} \rightarrow \rho_{\text{vz}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_1 \cdot g}{F_{g1} - F_{g2}} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (8)$$

kde

F_{g1} je tíhová síla vzorku na suchu,

F_{g2} je tíhová síla vzorku nadnášeného vodou,

g je gravitační zrychlení,

m_1 je hmotnost vzorku na suchu,

m_2 je hmotnost vzorku ponořeného do vody,

ρ_{vz} je vypočítaná hodnota hustoty vzorku.

Relativní hustota vzorku lze vyjádřit rovnicí:

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho_{\text{vzorek}}}{\rho_{\text{teor}}} \cdot 100 = [\%], \quad (9)$$

kde

ρ_{teor} je teoretická hodnota hustoty pro c – ZrO₂ dopovaný 8 mol% Y₂O₃ (5,99 g/cm³),

ρ_{vzorek} je hustota naměřeného vzorku c-ZrO₂ dopovaného 8 mol% Y₂O₃.

Tohoto měření bylo využíváno jen u vzorků pro vzorky slinované na hustoty 98 % a víc díky absenci otevřené pórovitosti. Pro vzorky s otevřenou pórovitostí a menší hustotou se využívalo následujícího měření, kde byl zjišťován podíl otevřené pórovitosti.

Podíl otevřených pórů byl zjišťován podle následujícího postupu:

Vzorek je vložen pod infračervenou lampu minimálně po dobu 1 hodiny pro odstranění vlhkosti ze vzorku. Poté je vzorek zvážen na suchu m_1 . Dále je vzorek vložen do exsikátoru, ve kterém vytvoříme vakuum (50 mbar) a necháme zde vzorek 30 minut. Po 30 minutách nakapeme ke vzorku ve vakuu destilovanou vodu až do jeho úplného ponoření a necháme zde vzorek dalších 30 minut, pro úplné nasycení vzorku vodou. Poté do exsikátoru vpustíme vzduch až do dosažení atmosférického tlaku a necháme zde vzorek ponořený ve vodě dalších 30 minut pro ustálení teploty a tlaku. Vzorek po 30 minutách vyndáme z exsikátoru a zvážíme hmotnost vzorku ponořeného do vody m_2 . Po zvážení této hmotnosti vzorek opatrně osušíme filtračním papírem pro odstranění přebytečné vody na povrchu vzorku a vzorek zvážíme na suchu m_3 . Hmotnost m_3 představuje hmotnost vzorku s vodou zaplněnými otevřenými póry. Pokud je hmotnost m_3 stejná jako hmotnost m_1 , vzorek neobsahuje otevřenou pórovitost, naopak pokud je hmotnost m_3 větší než m_1 , vzorek obsahuje otevřenou pórovitost a je těžší o hmotnost vody v otevřených pórech. relativní hustoty pak lze vyjádřit pomocí rovnice:

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{teor}}} \cdot 100 = [\%], \quad (10)$$

Podíl otevřených (V_o) a uzavřených pórů (V_u) ve vzorku se spočte podle vztahů:

$$V_o = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 [\%], \quad (11)$$

$$V_u = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \cdot 100 \right) - \rho_{\text{rel}} [\%]. \quad (12)$$

3.8 Vyhodnocení mikrostruktury slinutých vzorků

Slinuté vzorky byly po zchladnutí leštěny na stroji Struers – TegraPol- 25 s hlavou Struers TegraForce- 5, viz Obr. 14. Parametry broušení a leštění jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3: Parametry broušení a leštění

Krok	Brusné a lešticí prostředky	Zrnitost (μm)	Otáčky (ot./min)	Přítlačná síla (N)	Čas (min)
1.	Kotouč MD-Piano 120 voda	120	300	30	dle potřeby
2.	Kotouč MD-Piano 220 voda	220	300	30	5
3.	Kotouč MD-Largo DiaPro Allegro-Largo	9	150	15	5
4.	Kotouč MD-Dac DiaPro Allegro-Largo	9	150	15	5
5.	Kotouč MD-Largo DiaPro-Dac3	3	150	15	5
6.	Kotouč MD-Dac DiaPro-Dac3	3	150	15	5
7.	Kotouč MD-Largo DiaPro-NapB1	1	150	15	5
8.	Kotouč MD-Dac DiaPro-NapB1	1	150	15	5



Obr. 14: Struers – TegraPol- 25 s hlavou Struers TegraForce- 5

Následně byly vzorky tepelně leptány (1050 °C, 60 min). Po tepelném leptání byl na vzorky nanesen 12 nm vrstva grafitu a vloženy do rastrovacího elektronového mikroskopu (FEI Verios 460L (VERIOS) Thermo Fisher Scientific, USA), viz Obr. 15.

Průměrná velikost zrn se měřila podle normy ČSN EN ISO 13383-1 metodou A1. Tato metoda spočívá v narýsování alespoň pěti tenkých čar přes získaný snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu a následného počítání průsečíku čar s hranicemi zrn. Těchto průsečíků by mělo být minimálně 100, a pro optimální výpočet až 300 [25].

Tyto průsečíky by měly pocházet minimálně ze 3 různých snímků z SEM. Po narýsování a spočítání průsečíku a změření požadovaných délek se vypočítá průměrná velikost zrna g_{mli} podle rovnice [25]:

$$g_{mli} = \frac{[L(t)-L(p)] \cdot 10^3}{N_i \cdot m}, \quad (13)$$

kde

L(t) je celková délka narýsovaných tenkých čar [mm],

L(p) je celková délka všech pórů nebo sekundárních fází kterými procházela narýsovaná čára. [mm],

N(i) je počet průsečíku s hranicemi zrn,

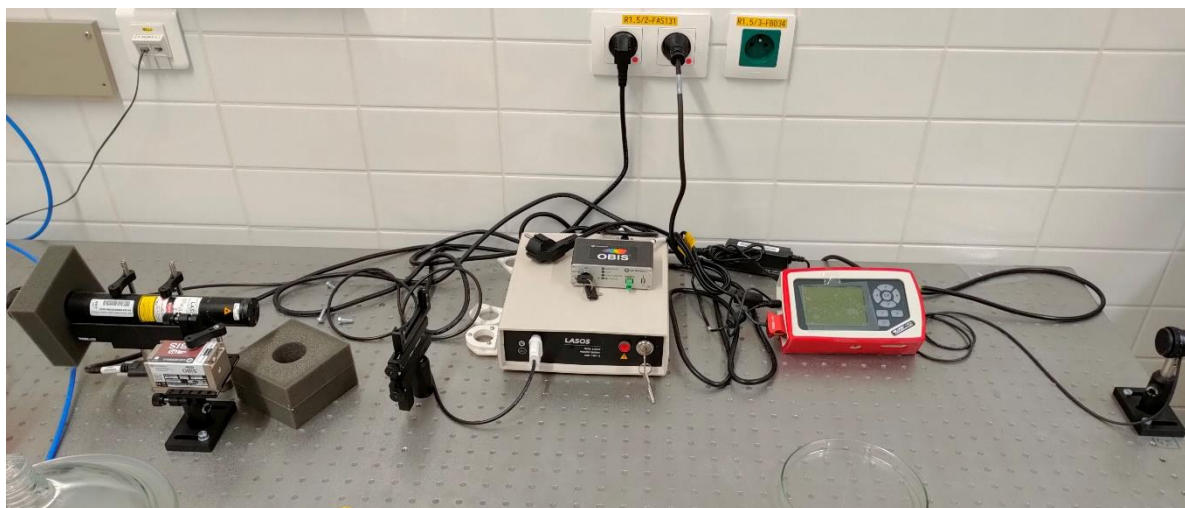
m je kalibrační koeficient.



Obr 15: Rastrovací elektronový mikroskop - FEI Veriou 460L (VERIOS) Thermo Fisher Scientific, United States

3.9 Měření přímočaré propustnosti

Pro měření přímočaré propustnosti (RIT) byly vzorky planparalelně leštěny postupem uvedeným v Kap. 3.8. Poté byl zjišťována hodnota přímočaré propustnosti RIT pomocí He – Ne laseru s max. výkonem 5 mW (Lasos, Německo), viz Obr. 16. Použitá vlnová délka laseru byla 632,8 nm. Vzdálenost mezi vzorkem a detektorem byla 860 mm s aperturou laserového svazku 0,5°. RIT se vypočte jako poměr intenzity paprsku detekovaného přes vzorek a bez vzorku (viz Kap. 2.6). Hodnota RIT byla poté přepočtena na hodnotu RIT pro standardní tloušťku vzorku 0,8mm.



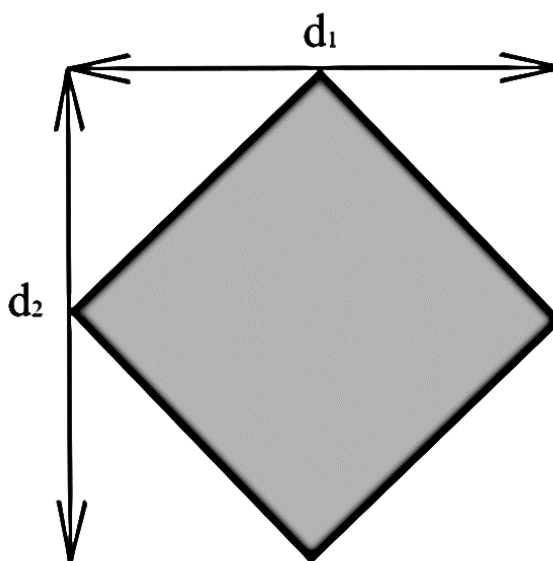
Obr. 16: Aparatura pro měření přímočaré propustnosti

3.10 Měření tvrdosti vzorků dle Vickerse

U HIPovaných vzorků byla změřena tvrdost podle Vickerse. Tvrdost byla měřena na tvrdoměru (THV – 30MD, Čína), viz Obr.17. Zkušební zatížení bylo zvoleno 5 kg (HV5). Na zvolených vzorcích bylo provedeno 10 měření, kdy se u každého měření zjišťovala délka vpichu d_1 a d_2 , viz Obr. 18.



Obr. 17: Tvrdoměr THV-30MD



Obr. 18: Měřené délky vpichu

4 Výsledky a diskuse

4.1 Slinování disků TZ-8Y metodou SPS

Metodou SPS byly slinovány pouze disky z materiálu TZ-8Y. Po vyjmutí z SPS stroje byly vzorky znečištěné připečeným grafitovým papírem na povrchu a také uhlíkem, který difundoval z grafitové formy a grafitového papíru do vzorku, viz Obr. 19. Připečený grafitový papír se dá lehce mechanicky odstranit. Uhlík, který difundoval do vzorku, byl odstraněn pomocí žíhání (ohřev 10 °C/min, maximální teplota 700 °C, výdrž 2 hodiny), viz Obr. 20. Při žíhání se uhlík naváže na kyslík za vzniku plynného oxidu uhličitého. Vzorky s nižší slinovací teplotou měly menší problém s nauhličováním, kvůli snížení rychlosti difúze uhlíku z grafitové formy a papíru do vzorku.

Další problém při slinování v SPS je praskání vzorku, nejčastěji v jeho půlce, viz Obr.19. Toto praskání může být způsobeno rychlým ohřevem vzorku, vysokou maximální teplotou, popřípadě nehomogenním působením uniaxiálního tlaku.



Obr. 19: Znečištění vzorku uhlíkem Obr.20: Vzorek po vyžhání

Relativní hustoty disků TZ-8Y slinovaných metodou SPS jsou uvedeny v Tabulce 4. Byl využit široký rozsah slinovacích teplot od 1395 °C až do 1500 °C. Cílem slinování při nižších teplotách bylo získat předslinuté vzorky s hustotou vyšší než kritická hustota, vhodné pro následný HIPovací proces, nebo se pokusit vzorky při vyšších teplotách slinout přímo do transparentní podoby.

U vzorku s rychlostí ohřevu 17 °C/min bylo vyzkoušeno pozvolné zahřívání a pozvolné zvyšování tlaku působící na vzorek (1,5MPa / min) a dosažení maximální hodnoty tlaku až při dosažení maximální teploty. Pozvolné zahřívání a zvyšování tlaku by mělo způsobit zmenšený obsah vnitřních defektů a zlepšit šanci pro dosažení bezpórovité keramiky [21].

U vzorku s maximální teplotou 1200 °C a výdrží 8 minut byl slinovací proces inspirován prací [26], kdy docházelo k postupnému zvyšování tlaku (25 MPa/1 min) a až po dosažení maximálního tlaku 100 MPa se vzorek začal ohřívat na teplotu 1200 °C při konstantním tlaku 100 MPa.

Z výsledků uvedených v Tabulce 4 je patrné, že nejnižších hustot bylo dosaženo s žíhaným práškem. Nízká dosažená hustota těchto vzorků mohla být způsobena aglomerací částic prášku při jeho vyžhání, která mohla způsobit zvýšený obsah velkých pórů a shluků pórů [27], které lze pak při slinování obtížně eliminovat (viz Kap. 2.4.3).

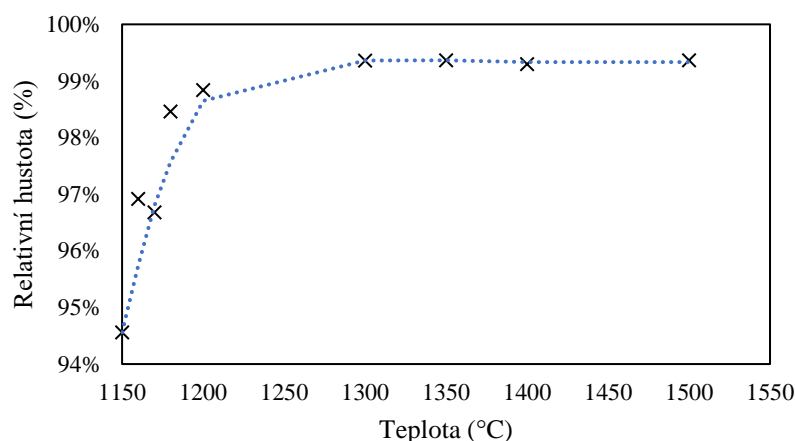
Tabulka 4 Výsledky slinování pomocí SPS

Prášek	Rychlost zahřívání	Maximální teplota/Výdrž	Maximální tlak/Výdrž	ρ_{rel}	s	Vo rel.
TZ8Y	100 °C/min	1150 °C/3 min	100 MPa/7 min	94,56 %	0,04	0,30 %
TZ8Y	100 °C/min	1160 °C/3 min	100 MPa/7 min	96,92 %	0,02	0,10 %
TZ8Y	100 °C/min	1170 °C/3 min	100 MPa/7 min	96,68 %	0,05	0,50 %
TZ8Y	100 °C/min	1180 °C/3 min	100 MPa/7 min	98,46 %	0,06	0,20 %
TZ8Y	100 °C/min	1200 °C/3 min	100 MPa/7 min	98,84 %	0,09	0
TZ8Y	100 °C/min	1200 °C/8 min	100 MPa/14 min	98,65 %	0,05	0,20 %
TZ8Y	100 °C/min	1300 °C/3 min	100 MPa/8 min	99,36 %	0,04	0
TZ8Y	17 °C/min	1350 °C/5 min	100 MPa/5 min	99,37 %	0,05	0
TZ8Y	100 °C/min	1400 °C/3 min	100 MPa/9 min	99,30 %	0,10	0
TZ8Y	100 °C/min	1500 °C/3 min	100 MPa/10 min	99,37 %	0,06	0
TZ8Y	100 °C/min	1145 °C/3 min	100 MPa/7 min	93,90 %	0,17	0,29 %
žíhaný TZ8Y	100 °C/min	1395 °C/3 min	100 MPa/7 min	93,80 %	0,2	0,47 %
žíhaný TZ8Y	100 °C/min	1400 °C/3 min	100 MPa/7 min	93,00 %	0,27	1,26 %

Pozn.: s je směrodatná odchylka měření zjištěná ze tří měření

U vzorků připravených z nežíhaného prášku dosažená hustota podle očekávání rostla se zvyšující se slinovací teplotou (viz Obr. 21). Jak je patrné z Tabulky 4 a Obr. 21, při slinovací teplotě 1300 °C dosáhl vzorek relativní hustotu 99,36 % a ta se již dále nezvyšovala. Pro dosažení vyšších hodnot relativní hustoty by byl pravděpodobně zapotřebí vyšší tlak působící na vzorek (více jak 130 MPa). Zároveň by s vyšším tlakem klesla potřebná teplota pro slinování na vyšší hodnoty relativní hustoty a docházelo by tak k menšímu růstu zrna [26; 28]. Tento tlak však nejde bezpečně aplikovat na vzorek, který je uzavřen v grafitové formě, z důvodu možného popraskání formy a poničení SPS stroje. Takto vysoký tlak lze využít ve speciálních dvojitéch formách, které dokážou takto vysoký tlak vydržet.

Vzhledem k vysoké reziduální porozitě se metodou SPS nepodařilo připravit transparentní vzorky ani při použití vysokých teplot (1500 °C).



Obr. 21: Závislost relativní hustoty na teplotě pro nežíhaný prášek při slinování materiálu TZ-8Y metodou SPS

V Tabulce 5 jsou uvedeny velikosti zrn vzorků předslinutých metodou SPS při různých slinovacích teplotách. Jak je z Tabulky 5 patrné, v rozmezí slinovacích teplot 1150 °C až 1400 °C byla velikost zrn přibližně konstantní (2,3-2,5 μ m) a k nárůstu velikosti zrn došlo až při slinovací teplotě 1500 °C (3,3 μ m). Vzorek z vyžíhaného prášku měl v porovnání s práškem slinovaným na 1150 °C větší velikost zrna. Tato skutečnost může být vysvětlena aglomerací prášku při žíhacím procesu.

Tabulka 5: Velikost zrn vzorků slinovaných metodou SPS

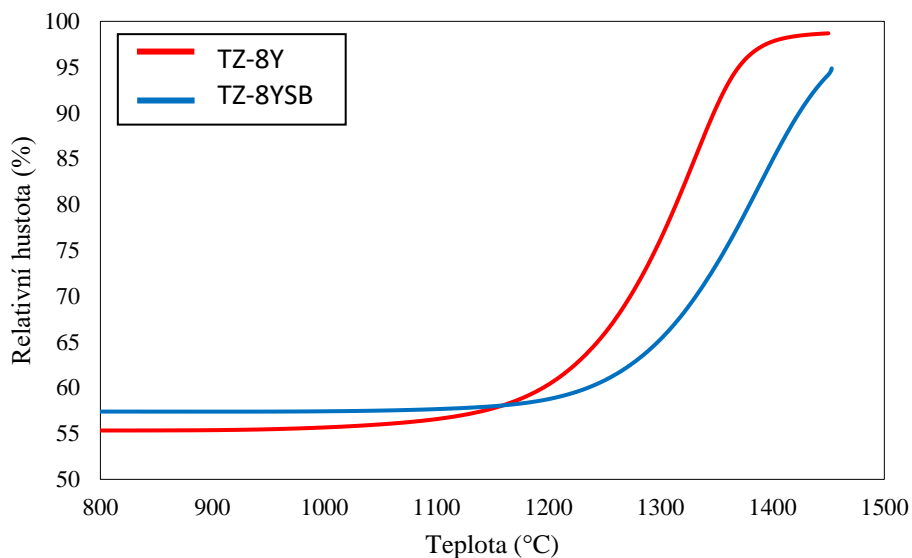
Vzorek	G (μ m)	s	G _{max} (μ m)	G _{min} (μ m)
1150 °C/3 min	2,04	0,08	5,81	0,53
1200 °C/3 min	2,22	0,06	5,49	0,67
1200 °C/8 min	2,31	0,06	5,63	0,50
1300 °C/3 min	2,23	0,16	5,11	0,47
1350 °C/5 min	2,38	0,08	5,90	0,68
1400 °C/3 min	2,21	0,19	6,18	0,42
1500 °C/3 min	3,30	0,16	8,08	0,62
1145 °C/3 min	2,41	0,14	5,12	0,48

Pozn.: G je střední velikost zrn, s je směrodatná odchylka zjištěná z 20 měření.

* Vyžíhaný prášek*

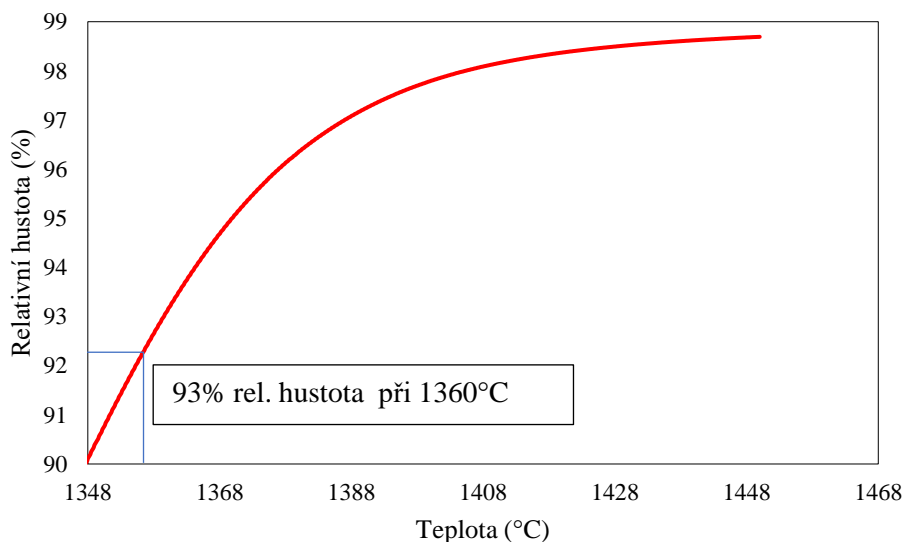
4.2 Beztlaké slinování izostatických lisovaných disků

Disky z TZ-8Y a TZ-8YSB připravené izostatickým lisováním byly nejdříve slinovány ve vysokoteplotním dilatometru (viz Kap. 3.4) a s využitím rovnice (7) byly sestrojeny křivky závislosti relativní hustoty na teplotě (Obr. 22). Je patrné, že materiál TZ-8YSB slinoval při vyšších teplotách, což je důsledek jeho větší velikosti částic (viz Tabulka 6).

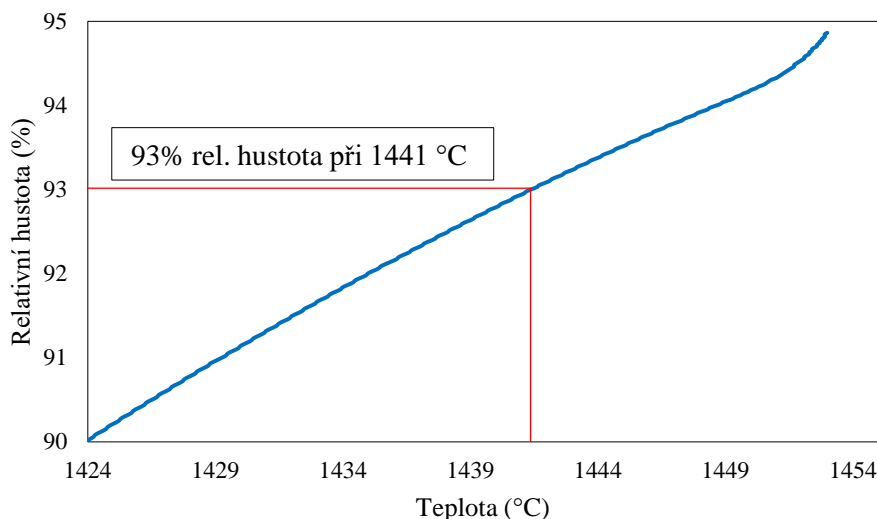


Obr. 22 Závislost relativní hustoty na teplotě pro materiály TZ-8Y a TZ-8YSB připravené izostatickým lisováním a beztlakým slinováním

Na dilatometrických křivkách byly odečteny teploty, u kterých měl materiál TZ-8Y a TZ-8YSB relativní hustotu. 93 %, viz Obr. 23, 24, která by měla zaručit dosažení stadia uzavřené pórovitosti. Následně byly podle nich zvoleny teploty slinování, viz Tabulka 6.



Obr. 23: Detail závislosti relativní hustoty na teplotě pro materiál TZ-8Y



Obr. 24: Detail závislosti relativní hustoty na teplotě pro materiál TZ-8YSB

Tabulka 6: Výsledky předslinování v konvenční peci do fáze uzavřené pórovitosti

Prášek	Max. teplota/Výdrž	ρ_{rel} (%)	s	V_{Orel} (%)	V_{Urel} (%)
TZ-8Y	1360 °C/ 1 min	89,51	0,29	5,07	4,43
TZ-8Y	1365 °C/ 1 min	94,98	0,17	0,00	5,42
TZ-8Y	1370 °C/ 1 min	93,03	0,30	1,20	1,15
TZ-8YSB	1450 °C/ 1 min	95,50	0,43	0,00	3,25
TZ-8YSB	1450 °C/ 4 min	96,72	0,22	0,00	5,78

Je evidentní, že pro uzavření pórovitosti musela být zvolena teplota o 5 °C vyšší, než byla teplota predikovaná dilatometrickým měřením. To je způsobeno tím, že výsledky získané na jednom zařízení nejsou obecně plně přenositelné na jiné z důvodu jiného geometrického uspořádání v různých zařízeních, které ovlivňuje rozložení teploty v oblasti vzorku (různá vzdálenost termočlásku od vzorku, různá velikost pecní komory apod.). Vzorek TZ-8Y slinovaný na 1370 °C/1 min měl překvapivě vyšší podíl otevřených pórů než vzorek slinovaný na 1365 °C/1 min. To může být způsobeno experimentálními odchylkami při přípravě vzorků.

4.3 Hustoty HIPovaných vzorků

Vzorky slinované metodou SPS a vzorky připravené izostatickým lisováním a předslinuté do fáze uzavřené pórovitosti byly následně slinovány izostatickým lisováním za horka (tzv. postHIP) při teplotě 1400 °C po dobu 4 hodiny a při tlaku argonové atmosféry 200 MPa. Výsledné hustoty HIPovaných vzorků připravených metodou SPS jsou uvedeny v Tabulce 7.

Hustoty HIPovaných vzorků připravených izostatickým lisováním nebyly měřeny, protože vzorky byly transparentní (viz Kap. 4.5) a musely proto obsahovat jen zanedbatelné množství reziduálních pórů a jejich detekce Archimédovou metodou (viz Kap. 3.7) je vzhledem k přesnosti této metody nemožná.

Tabulka 7: Hustoty HIPovaných vzorků připravených metodou SPS

Prášek	Maximální teplota/Výdrž	ρ_{rel} (SPS)	s	ρ_{rel} (HIP)	s
TZ-8Y	1140 °C/3 min	98,46 %	0,03	99,39 %	0,05
TZ-8Y	1150 °C/3 min	94,56 %	0,04	99,32 %	0,04
TZ-8Y	1200 °C/3 min	98,84 %	0,09	99,58 %	0,11
TZ-8Y	1200 °C/8 min	98,65 %	0,05	99,32 %	0,05
TZ-8Y	1300 °C/3 min	99,36 %	0,04	99,56 %	0,02
TZ-8Y	1350 °C/5 min	99,37 %	0,05	99,41 %	0,11
TZ-8Y	1400 °C/3 min	99,30 %	0,10	99,30 %	0,07
TZ-8Y	1500 °C/3 min	99,37 %	0,06	99,48 %	0,08
TZ-8Y – žíhaný	1145 °C/3 min	93,90 %	0,17	99,18 %	0,03

Pozn.: s je směrodatná odchylka ze tří měření

Jak je patrné z Tabulky 7, hustota všech vzorků předslinutých metodou SPS se při procesu HIPování zvýšila, nikdy však nedosáhla relativní hustoty blízké 100 % a vzorky proto nevykazovaly známky transparence.

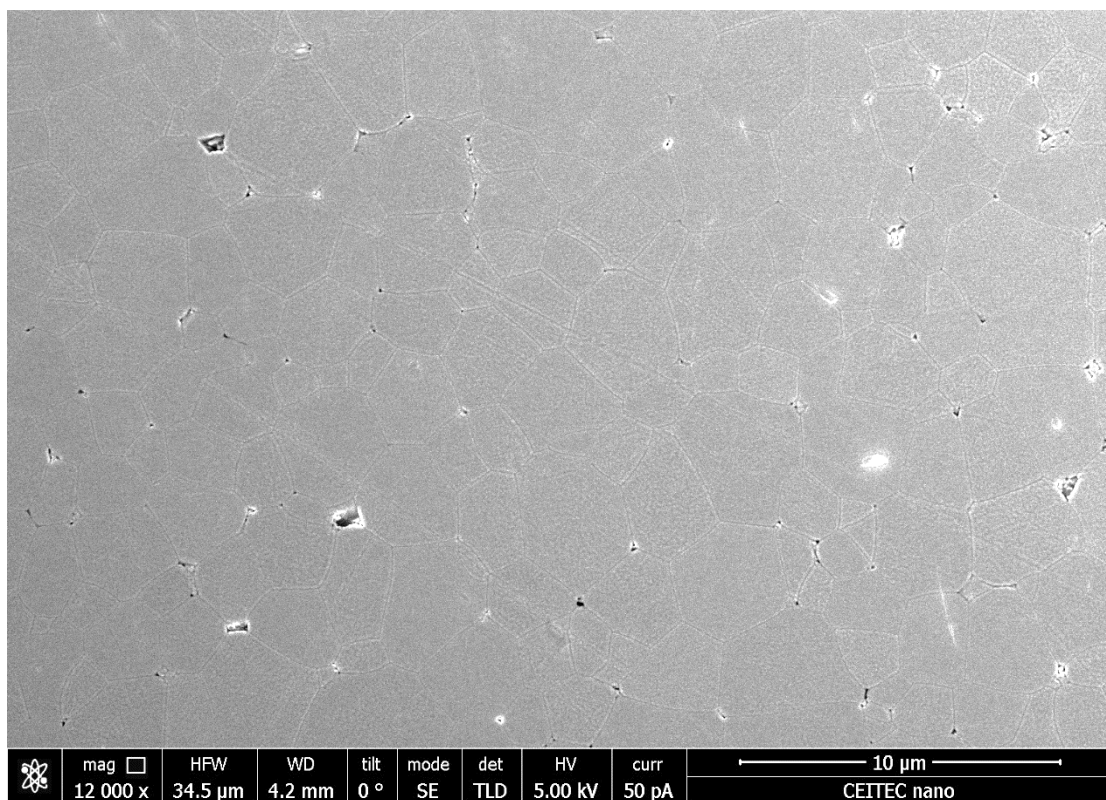
4.4 Mikrostruktura HIPovaných vzorků

Všechny vzorky, které byly předslinuty metodou SPS, obsahovaly i po HIPování póry na hranicích zrn, které rozptylují světelný paprsek procházející keramikou, což znemožní transparentnost keramiky, viz Kap 2.6.

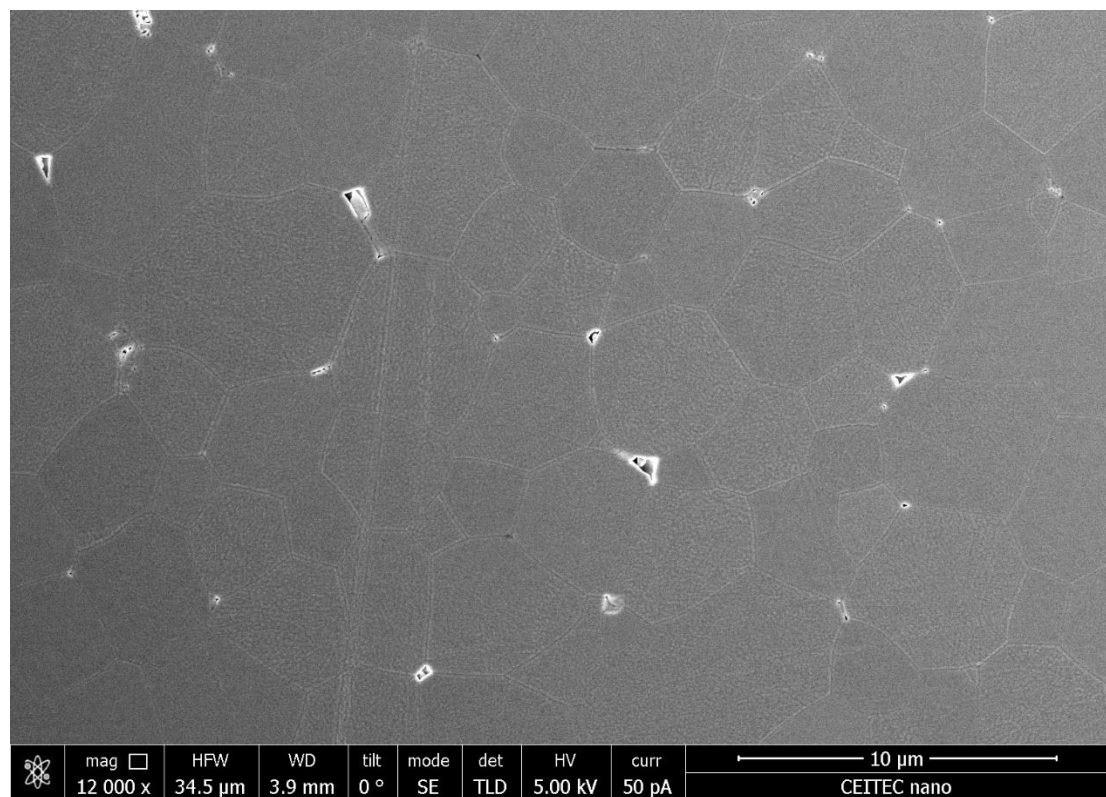
Na Obr. 25 a 26 je uvedena mikrostruktura vzorků předslinovaných metodou SPS při teplotě 1150 °C (Obr. 25) a při teplotě 1500 °C (Obr. 26). Oba vzorky mají homogenní mikrostrukturu a póry jsou umístěny na hranicích zrn.

Vzorek z vyžíhaného prášku obsahoval velmi jemné póry, které se však shlukovaly blízko sebe na hranicích zrn, viz Obr. 27.

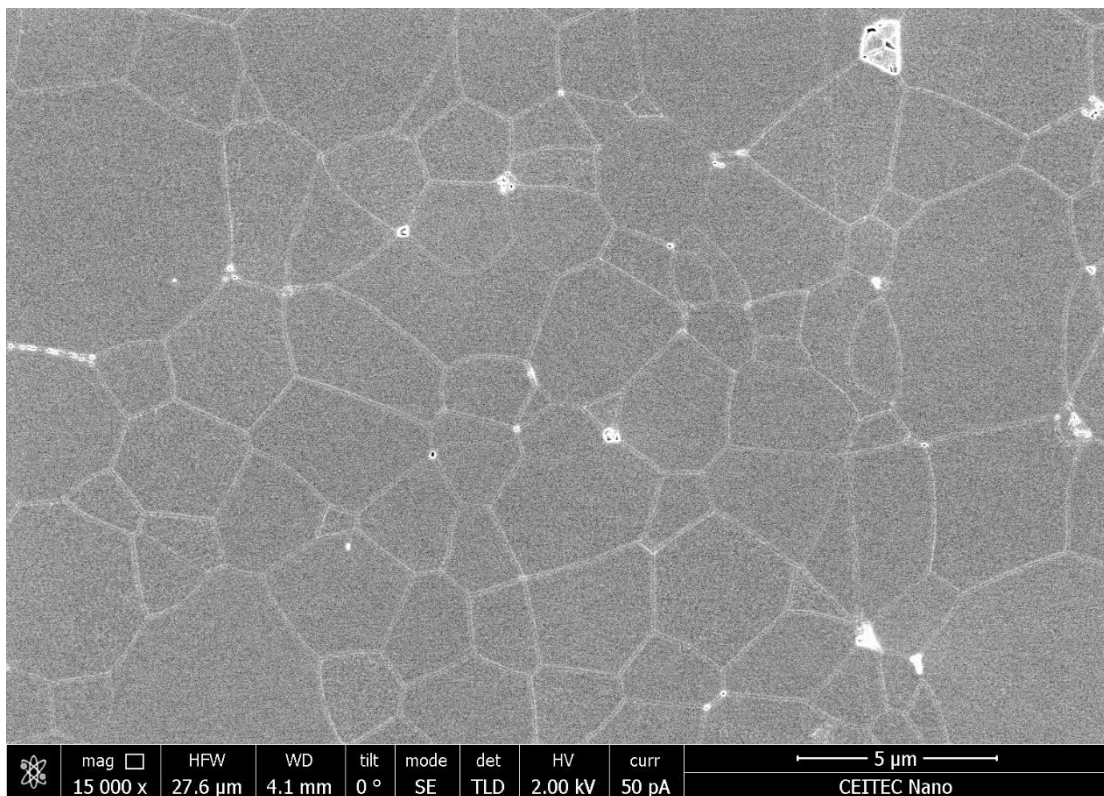
Mikrostruktury vybraných postHIPovaných vzorků připravených pomocí CIP a následného konvenčního slinování jsou uvedeny na Obr. 28-31.



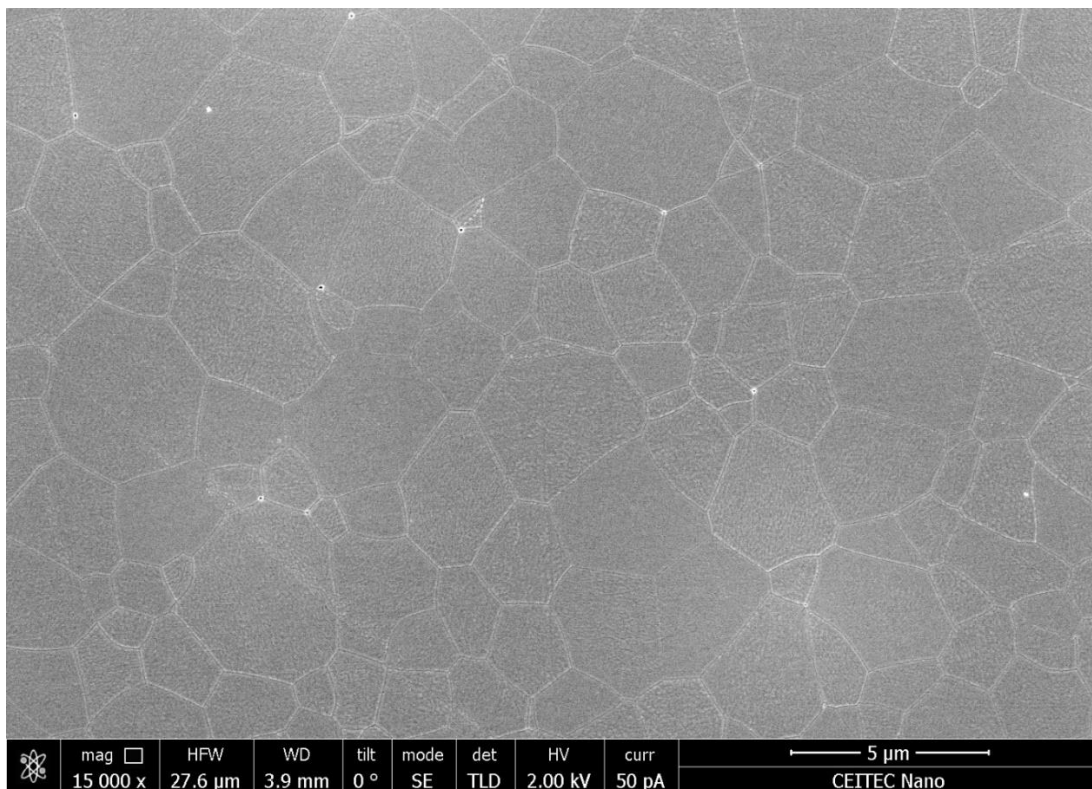
Obr. 25: Mikrostruktura vzorku slinutého metodou SPS při teplotě 1150 °C/7 min



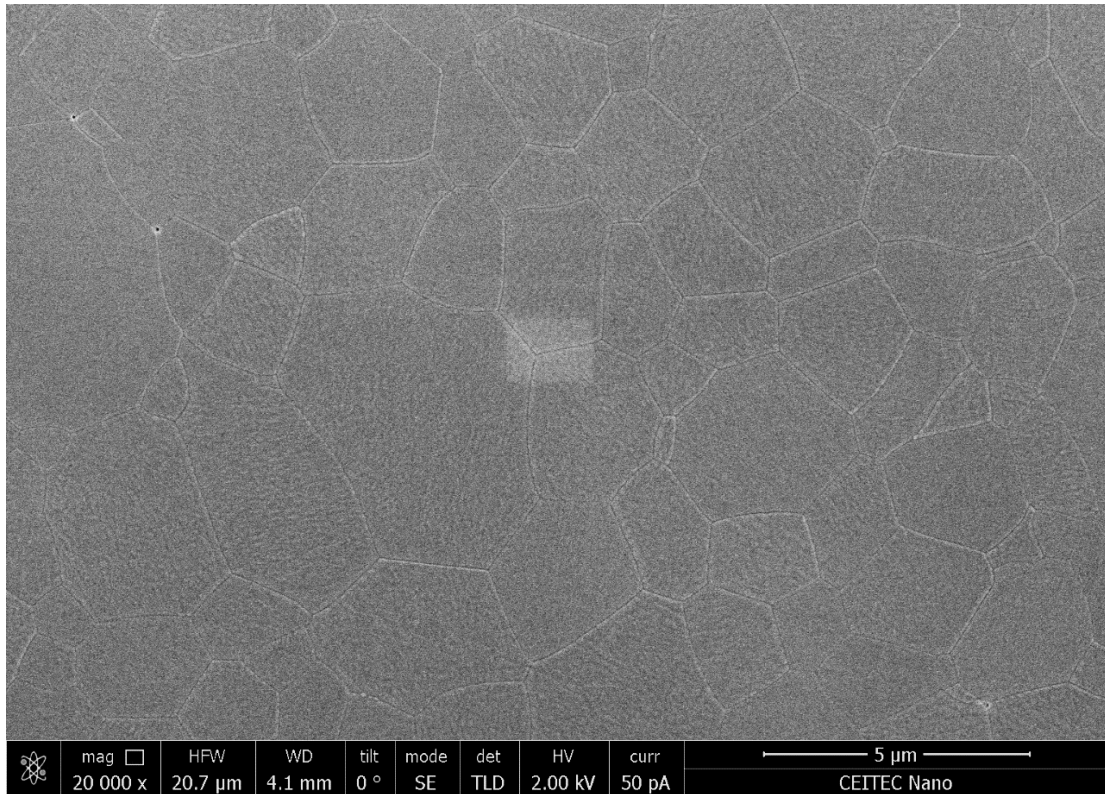
Obr. 26: Mikrostruktura vzorku slinutého metodou SPS při teplotě 1500 °C/10 min



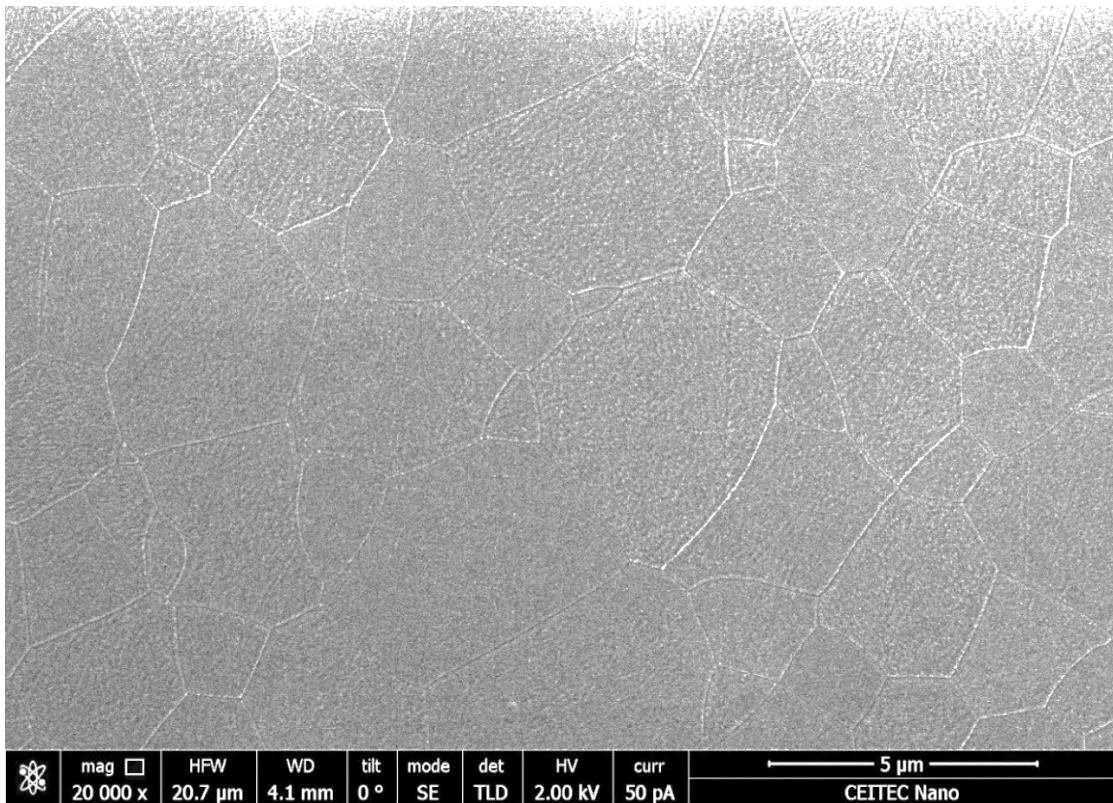
Obr. 27: Mikrostruktura žíhaného vzorku slinutého metodou SPS při teplotě 1145 °C/3 min



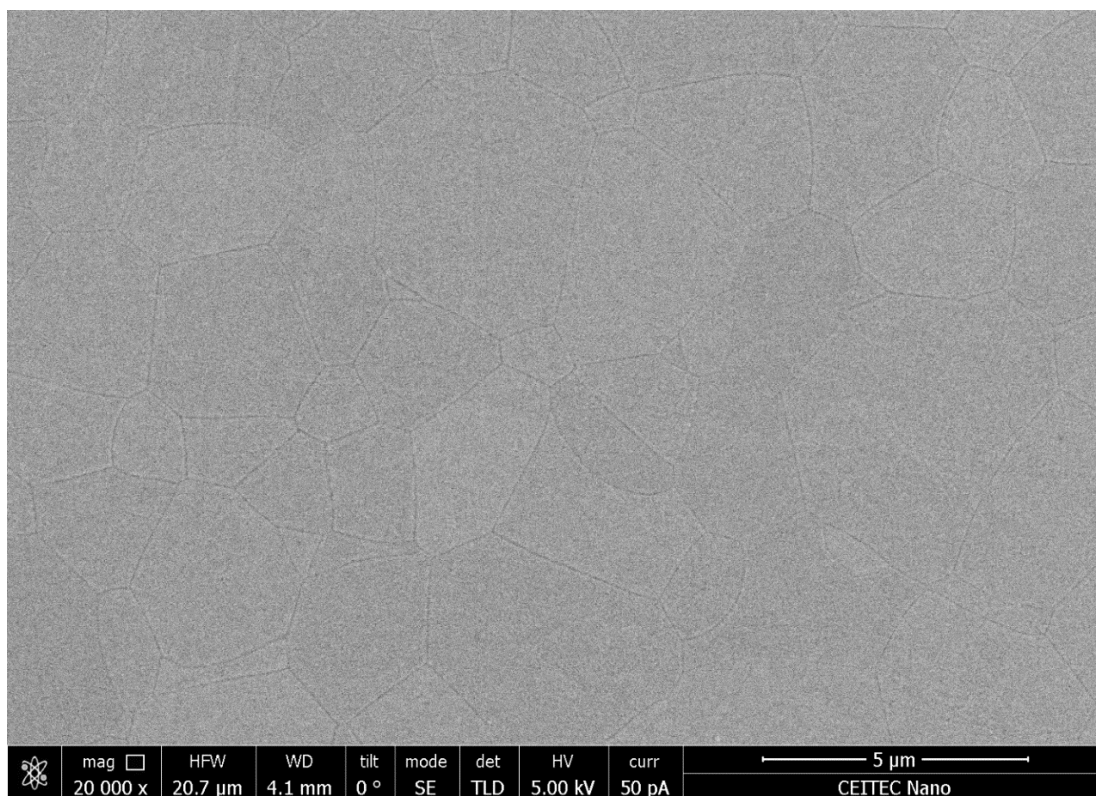
Obr. 28: Mikrostruktura HIPovaného TZ-8Y předslinutého při 1365 °C/1 min



Obr. 29: Mikrostruktura HIPovaného TZ-8Y předslinutého při 1370 °C/1 min



Obr. 30: Mikrostruktura HIPovaného TZ-8YSB předslinutého při 1450 °C/1 min



Obr. 31: Mikrostruktura HIPovaného TZ-8YSB předslinutého při 1450 °C/4 min

Jak je vidět na Obr. 28–31, mikrostruktura neobsahuje skoro žádné póry a pokud se zde nacházejí, jsou velmi malé a lokalizované na hranicích zrn, viz Obr. 27. I tyto póry však můžou způsobit snížení kvality transparentnosti.

Velikost zrn HIPovaných vzorků předslinovaných pomocí konvenčního slinování je uvedena v Tabulce 8

Tabulka 8: Velikost zrn HIPovaných vzorků předslinovaných pomocí konvenčního slinování

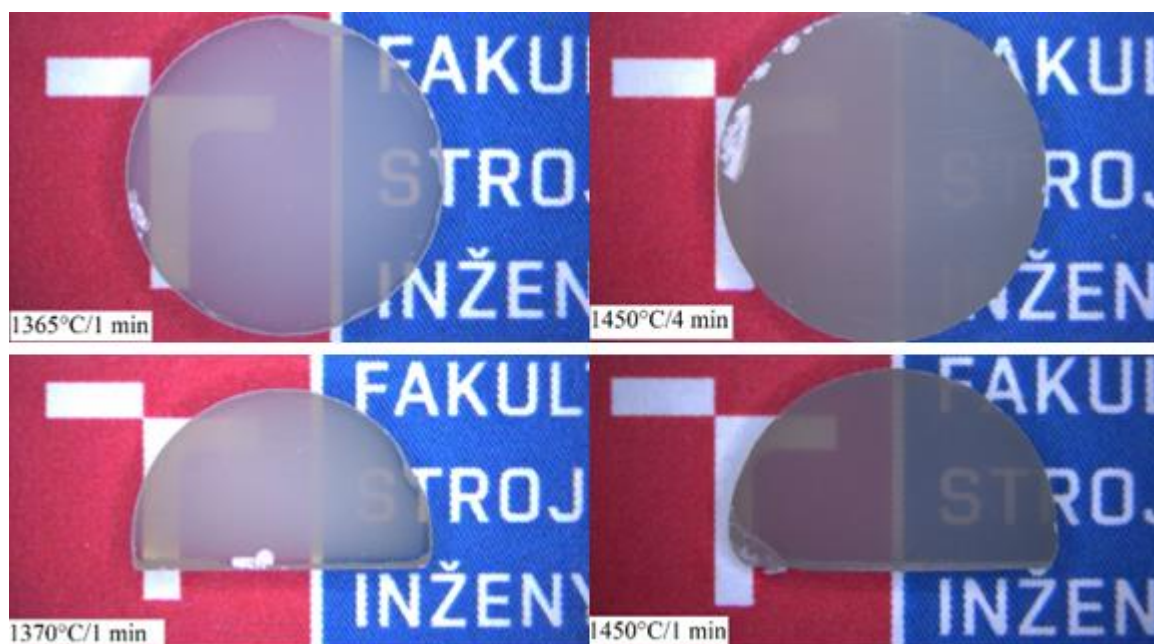
Prášek	Předslinutí	G(μm)	s	G _{max} (μm)	G _{min} (μm)
TZ-8Y	1365 °C/1 min	1,99	0,07	5,96	0,55
TZ-8Y	1370 °C/1 min	2,09	0,17	5,85	0,51
TZ-8YSB	1450 °C/1 min	2,28	0,12	5,79	0,69
TZ-8YSB	1450 °C/4 min	2,48	0,07	5,98	0,63

Pozn. G je střední velikost zrn, s je směrodatná odchylka zjištěná z 20 měření.

Velikosti zrn materiálu TZ-8Y jsou menší než materiálu TZ-8YSB. Prášek TZ-8YSB měl větší velikost částic (viz Tabulka 2) a také byl předslinován v konvenční peci na vyšší teplotu (viz Kap.4.2), což způsobilo větší růst zrn.

4.5 Optická propustnost HIPovaných vzorků připravených izostatickým lisováním

Vzorky z obou materiálů TZ-8Y i TZ-8YSB připravených izostatickým lisováním a beztlakým předslinutím vykazovaly po HIPování optickou transparentní (viz Obr. 31).



Obr. 31: Optická transparentnost vzorků připravených izostatickým lisováním a beztlakým předslinutím (vlevo TZ-8Y, vpravo TZ-8YSB, podmínky beztlakého předslinutí jsou vloženy v obrázcích)

Výsledky přímočaré propustnosti měřené při vlnové délce 632,8 nm jsou uvedeny v Tabulce 9. Naměřené hodnoty RIT byly přepočteny na standardní tloušťku vzorku 0,8 mm ($RIT_{0,8}$) a poté srovnány s teoretickou propustností c-ZrO₂ ($RIT_{rel} = RIT/RIT_{Th}$). Je potřeba zmínit, že jen vzorek TZ-8YSB (1450 °C/ 1 min) neodkláněl laserový paprsek z přímočaré dráhy do detektoru. U ostatních vzorků kvůli nedostatečné planoparalelnosti bylo potřeba nastavit detektor do jiné polohy tak, aby detektor zachytil laserový paprsek, který byl částečně vychýlený.

Tabulka 9: Přímochará propustnost vzorků připravených izostatickým lisováním, beztlakým předslinutím a HIPováním měřená při vlnové délce 632,8 nm

Materiál	Podmínky předslinutí	Tloušťka vzorku (mm)	RIT _{0,8} (%)	s	RIT _{rel.} (%)	s
TZ-8Y	1365 °C /1 min	2,12	43,11	1,25	56,72	0,02
TZ-8Y	1370 °C /1 min	2,08	28,89	1,59	38,02	0,02
TZ-8YSB	1450 °C /1 min	2,18	48,68	1,02	64,05	0,01
TZ-8YSB	1450 °C /4 min	2,31	33,25	1,14	43,75	0,01

Pozn. s je směrodatná odchylka pro RIT_{0,8} a RIT_{rel} zjištěná ze 7 měření

Jak je vidět z Tabulky 9, nejvyšší hodnotu RIT měl vzorek TZ-8YSB předslinutý na 1450 °C/ 1 min., tato hodnota se však zdaleka neblíží hodnotám z ostatních studií, ve kterých kubická ZrO₂ keramika dosahovala hodnot blízkým teoretickému maximu RIT_{th} = 76 %. Reziduální póry nadále můžou snižovat přímočarou propustnost. Tyto póry se nachází už v předslinutém materiálu a je velmi obtížné se jich zbavit následným HIPováním.

V práci [29] dosáhl nejvyšších hodnot RIT HIPovaný materiál TZ-8Y předslinutý na nižší teplotu (1350 °C/2 h, rychlost ohřevu 100°C/h), RIT se blížilo k 76 % pro vlnovou délku 632 nm a nejnižších hodnot materiál předslinutý na nejvyšší teplotu (1650 °C/ 2h, rychlost ohřevu 100°C/h) kde se RIT pohybovalo okolo 50 % pro vlnovou délku 632 nm. S vyšší teplotou rostl obsah intragranulárních pórů, které jdou hůře odstranit následným HIPováním. Předslinováním na nižší teploty vznikají spíše intergranulární póry, které se pomocí plastické deformace zrn a rychlým transportem plynu přes hranice zrn při HIPování lépe uzavírají. Díky tomu materiál obsahoval menší póry a také menší množství pórů při nižších teplotách předslinování [29].

4.6 Výsledky naměřených hodnot tvrdosti dle Vickerse

Tvrdot byla naměřená jak na vzorcích z SPS z vyžíhaného prášku, tak z prášku původního (as received) a také z vzorků CIPovaných, které byly následně HIPovány. Jak jde vidět v Tabulce 10, tvrdosti se výrazně nemění, což znamená, že jemnější zrnitost prášku TZ-8Y oproti prášku TZ-8YSB nemá u těchto vzorků na tvrdost výrazný vliv, stejně tak různá technologie zpracování prášku.

V porovnání s tabelovanou hodnotou tvrdosti c-ZrO₂ (Tabulka 1) má v této práci připravený c-ZrO₂ nižší tvrdost, to může být způsobeno odlišným zatížením při zkoušce tvrdosti, nebo odlišnou mikrostrukturou.

Tabulka 10: Výsledky tvrdosti dle Vickerse

Prášek	Maximální teplota/Výdrž	HV5	s	HV5 (GPa)
TZ-8Y (SPS)	1140 °C/3 min	1236	33	12,1
TZ-8Y-žiháný (SPS)	1145 °C/3 min	1306	48	12,8
TZ-8Y (CIP)	1365 °C/1 min	1283	28	12,6
TZ-8Y (CIP)	1370 °C/1 min	1293	33	12,7
TZ-8YSB (CIP)	1450 °C/1 min	1295	35	12,7
TZ-8YSB (CIP)	1450 °C/4 min	1313	21	12,9

Pozn.: s je směrodatná odchylka tvrdosti HV z 10 měření.

HV5 převedeno na GPa vynásobením číslem 0,009807

5 Závěr

V předložené bakalářské práci byly pro přípravu transparentní kubické ZrO₂ keramiky (dopované 8 mol.% Y₂O₃) využity dvě metody slinování za použití tlaku – spark plasma sintering (SPS) a izostatické lisování za horka (HIP).

Metodou SPS byl připraven materiál TZ-8Y o velikosti částic 40 nm. Slinování metodou SPS bylo provedeno v rozsahu teplot 1150 °C–1500 °C a při tlaku 100 MPa. Hustota vzorků rostla se slinovací teplotou, ale ani při nejvyšších slinovacích teplotách nedosáhla relativní hustoty vyšší než 99,4 % a vzorky tedy nebyly transparentní. Následné HIPování při teplotě 1400 °C po dobu 4 hod a tlaku argonu 200 MPa vedlo ke zvýšení hustoty vzorků, transparentnosti však nebylo dosaženo. Mikrostruktura materiálů obsahovala velké množství pórů na hranicích zrn jak u nežíhaného prášku, tak u vyžíhaného prášku. Velikosti zrn se zásadně nelišily a pohybovaly se v rozmezí 2–2,4 μm. Výjimkou byl materiál slinovaný na teplotu 1500 °C, kde došlo k nárůstu na velikost 3,3 μm.

Vzorky materiálů TZ-8Y (velikost částic 40 nm) a TZ-8YSB (velikost částic 140 nm) připravené izostatickým lisováním byly beztlakým slinováním slinuty do fáze uzavřené pórovitosti a poté HIPovány při teplotě 1400 °C po dobu 4 hod a tlaku argonu 200 MPa. Po vyleštění vzorky dosáhly přímočaré propustnosti RIT_{0,8} až 49 %. Mikrostruktura materiálů obsahovala malé množství jemných pórů na hranicích zrn. Velikosti zrn se pohybovaly v rozmezí 2–2,5 μm. Tvrdost těchto vzorků dosahovala 12–13 GPa nezávisle na velikosti zrn (2–2,5 μm).

6 Použitá literatura

- [1] BIESUZ, Mattia, Salvatore GRASSO a Vincenzo SGLAVO. What's new in ceramics sintering? A short report on the latest trends and future prospects. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 2020, 24(5) [cit. 2022-04-15]. ISSN 13590286. Dostupné z: doi:10.1016/j.cossms.2020.100868
- [2] GOLDSTEIN, Adrian, Andreas KRELL a A. KLEEBE. Transparent Ceramics at 50: Progress Made and Further Prospects. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2016, 99(10), 3173-3197 [cit. 2022-01-24]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.14553
- [3] APETZ, Rolf a Michel BRUGGEN. Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2003, 86(3), 480-486 [cit. 2022-02-19]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x
- [4] Transparent Ceramics Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2022-2027. In: <https://www.researchandmarkets.com/> [online]. Dublin: Researchandmarkets, 2022 [cit. 2022-05-12]. Dostupné z: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5546959/transparent-ceramics-market-global-industry#src-pos-1>
- [5] RAHAMAN, M.N. *Ceramic processing and sintering*. 2. New York: New York, 2003. ISBN 0-8247-0988-8.
- [6] RIEDEL, Ralf a I-Wei CHEN. *Ceramics science and technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. ISBN isbn978-3-527-31155-2.
- [7] KOPELIOVICH, Dmitri. Methods of shape forming ceramic powders. In: *SubsTech* [online]. [cit. 2022-04-16]. Dostupné z: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=methods_of_shape_forming_ceramic_powers
- [8] KALPAKJIAN, Serope. *Manufacturing engineering and technology*. New Jersey: Prentice Hall, 2001, .
- [9] KANG, Suk-Joong L. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. 1st ed. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 0750663855.
- [10] HRUBÝ, Jan a Karel MACA. *Studium vývoje mikrostruktury pokročilých keramických materiálů v poslední fázi slinování*. Fakulta strojního inženýrství, ústav materiálových věd a inženýrství, 2014. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. RNDr. KAREL MACA, Dr.
- [11] COBLE, R. L. Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. *Journal of Applied Physics* [online]. 1961, 32(5), 787-792 [cit. 2022-05-19]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1736107
- [12] RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing and Sintering* [online]. CRC Press, 2017 [cit. 2022-04-17]. ISBN 9781315274126. Dostupné z: doi:10.1201/9781315274126

- [13] SPUSTA, Tomáš. *Study of transition from open to closed porosity stage during sintering of advanced ceramic materials*. Brno, 2015. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Prof. RNDr. KAREL MACA, Dr.
- [14] GERMAN, Randall M. *Sintering theory and practice*. New York: Wiley, 1996. ISBN 978-0-471-05786-4.
- [15] LANGE, F. a Bruce KELLETT*. Thermodynamics of Densification: II, Grain Growth in Porous Compacts and Relation to Densification. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1989, 72(5), 735-741 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06209.x
- [16] TOKITA, Masao. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. *Handbook of Advanced Ceramics* [online]. Elsevier, 2013, s. 1149-1177 [cit. 2022-05-18]. ISBN 9780123854698. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5
- [17] SEDEGOV, A, Zh YERMEKOVA, A TARANOVA, A NOVITSKII, A VORONIN, A NEPAPUSHEV a D MOSKOVSKIKH. Self-propagating high-temperature synthesis of Fe₂TiSn based Heusler alloys with following spark plasma sintering. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2019, 558(1) [cit. 2022-04-17]. ISSN 1757-8981. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/558/1/012042
- [18] LALLEMANT, Lucile, Nicolas ROUSSEL, Gilbert FANTOZZI et al. Effect of amount of doping agent on sintering, microstructure and optical properties of Zr- and La-doped alumina sintered by SPS. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2014, 34(5), 1279-1288 [cit. 2022-02-07]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.015
- [19] ZHANG, Haibin, Byung-Nam KIM, Koji MORITA, Hidehiro YOSHIDA, Jae-Hyuk LIM a Kejiro HIRAGA. Optical Properties and Microstructure of Nanocrystalline Cubic Zirconia Prepared by High-Pressure Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2011, 94(9), 2981-2986 [cit. 2022-02-19]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04477.x
- [20] LEI, Liwen, Zhengyi FU, Hao WANG, Soo LEE a Koichi NIIHARA. Transparent yttria stabilized zirconia from glycine-nitrate process by spark plasma sintering. *Ceramics International* [online]. 2012, 38(1), 23-28 [cit. 2022-02-20]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2011.05.122
- [21] ASHISH, Tanna. *Computer Aided X - Ray Diffraction Intensity Analysis for Spinels: Hands-on Computing Experience*. [online]. World Academy of Science, engineering and Technology. 7.70 [cit. 2022-04-05]. Dostupné z: doi:10.5281/zenodo.1333917
- [22] PRAJZLER, Vladimír, Stanislav PRŮŠA a Karel MACA. Rapid pressure-less sintering of fine grained zirconia ceramics: Explanation and elimination of a core-shell structure. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2019, 39(16), 5309-5319 [cit. 2022-05-11]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.053
- [23] MACA, K., V. POUCHLY a A.R. BOCCACCINI. Sintering densification curve: A practical approach for its construction from dilatometric shrinkage data. *Science of Sintering* [online]. 2008, 40(2), 117-122 [cit. 2022-04-27]. ISSN 0350-820X. Dostupné z: doi:10.2298/SOS0802117M

- [24] SPUSTA, Tomas, Jiri SVOBODA a Karel MACA. Study of pore closure during pressure-less sintering of advanced oxide ceramics. *Acta Materialia* [online]. 2016, 115, 347-353 [cit. 2022-04-27]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.05.049
- [25] ČSN EN ISO 13383-1. *Fine ceramic (advanced ceramics, advanced technical ceramic) - Microstructural characterization: Part 1: Determination of grain size and size distribution*. 1. Ženeva: ISO, ISO.
- [26] CASOLCO, S.R., J. XU a J.E. GARAY. Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors. *Scripta Materialia* [online]. 2008, 58(6), 516-519 [cit. 2022-05-07]. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2007.11.014
- [27] RHODES, W. H. Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1981, 64(1), 19-22 [cit. 2022-05-07]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1981.tb09552.x
- [28] ZHANG, H.B., B.-N. KIM, K. MORITA, H. YOSHIDA, J.-H. LIM a K. HIRAGA. Optimization of high-pressure sintering of transparent zirconia with nano-sized grains. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2010, 508(1), 196-199 [cit. 2022-05-10]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2010.08.045
- [29] TSUKUMA, Koji, Isao YAMASHITA a Takafumi KUSUNOSE. Transparent 8 mol% Y₂O₃-ZrO₂ (8Y) Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2008, 91(3), 813-818 [cit. 2022-01-24]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2007.02202.x