



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

# PŘÍPRAVA TRANSPARENTNÍ POKROČILÉ KERAMIKY NA BÁZI $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$

PROCESSING OF TRANSPARENT ADVANCED CERAMICS BASED ON  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Chvíla

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED IGIP

BRNO 2021



## Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	<b>Bc. Martin Chvíla</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	<b>Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED IGIP</b>
Akademický rok:	2020/21

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

### **Příprava transparentní pokročilé keramiky na bázi $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$**

#### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Keramiky na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$  je možné v současné době připravit pouze pomocí časově náročných a/nebo drahých postupů. Z tohoto důvodu jsou do této keramiky často přidávána aditiva za účelem lepší slinovatelnosti. Nejčastějším aditivem je LiF, který významně snižuje teplotu slinování, bohužel nepřináší žádnou další výhodu. Úkolem studenta bude otestovat přípravu této transparentní keramiky za použití i jiných dopantů (např.  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$ ), případně jiných výrobních postupů, které kromě snížení teploty slinování mohou do struktury přinést i jiné výhodné vlastnosti (např. zvýšenou transparentci, tepelnou vodivost, luminiscenci atd.).

#### **Cíle diplomové práce:**

- Student připraví hutnou transparentní keramiku na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ .
- Student vyhodnotí vlastnosti připravených keramik.
- Student optimalizuje slinovací cyklus za účelem dosažení co nejlepší transparence, nebo jiných užitečných vlastností.

#### **Seznam doporučené literatury:**

GERMAN, R. M. Sintering Theory and Practice. John Wiley and Sons Inc., 1996. ISBN 0-471-057-6-X.

CARTER, S. B. and M. G. NORTON. Ceramic materials science and engineering. Springer, 2007. ISBN 0-387-46270-8.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

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

## ABSTRAKT

Keramické materiály se všeobecně vyznačují vysokou tvrdostí, vysokým modulem pružnosti, vynikající odolností vůči abrazi atd. Díky těmto vlastnostem nachází uplatnění, mimo jiné, v opticky transparentních aplikacích. Ideální formou transparentního materiálu je monokrystal. Výroba monokrystalů je však drahá a/nebo časově náročná. Z tohoto hlediska je vhodnější polykrystalická keramika. Výroba polykrystalické transparentní keramiky však s sebou nese komplikace, jakými jsou například porozita, nevhodná velikost zrn a nedostatečná čistota. Tyto okolnosti mohou být řešeny použitím slinovacích aditiv. V rámci této diplomové práce byla sepsána rešerše moderních technologií slinování pokročilé keramiky a vlivu polykrystalické mikrostruktury materiálů na jejich optické vlastnosti.

Experimentální část diplomové práce se zabývá parametry přípravy polykrystalické pokročilé keramiky na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$  a studiem jejích optických vlastností. Pomocí optimálního slinovacího cyklu byly slinuty keramické vzorky hořečnato-hlinitého spinelu se slinovacími aditivami LiOH o obsahu 0; 0,3 a 0,6 hmotnostních % technologií Spark Plasma Sintering. Tímto zpracováním bylo dosaženo plně zhutněných slinutých vzorků polykrystalického hořečnato-hlinitého spinelu s výhodnými optickými vlastnostmi pro záření viditelného spektra. Bylo provedeno měření skutečné přímé propustnosti záření RIT (pro světlo vlnové délky 633 nm naměřeno až 84 %) a celkové dopředné propustnosti TFT (naměřeno více než 83 % nad 860 nm). Rozhodujícím faktorem z hlediska optických vlastností keramiky se slinovacími přísadami byla délka slinování na vysokých teplotách a čistota vstupního keramického prášku.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Transparentní polykrystalická keramika, hořečnato-hlinitý spinel, Spark plasma sintering

## ABSTRACT

Ceramic materials are in general characterized by high hardness, high modulus of elasticity, excellent abrasion resistance, etc. These properties make ceramics among others useful in optically transparent applications. An ideal form of optically transparent ceramic material is monocrystalline. However, the monocrystalline fabrication is expensive and/or time consuming. From this point of view polycrystalline ceramics is preferred. But the polycrystalline transparent ceramics fabrication is fraught with complications such as porosity, inappropriate grain size and insufficient purity. These circumstances could be solved by using sintering additives. This master's thesis compiles literature research summarizing modern technologies of advanced ceramics sintering and ceramic polycrystalline microstructure dependence on its optical properties.

The experimental part of this thesis focuses on the fabrication parameters of polycrystalline advanced ceramics based on  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$  and evaluation of their optical properties. Polycrystalline magnesium-aluminate spinel with sintering additive contents 0; 0.3 and 0.6 weight % LiOH was fabricated by optimisation of Spark Plasma Sintering cycle. Fully dense ceramic samples of polycrystalline magnesium-aluminate spinel with favourable optical properties in visible spectrum radiation were achieved. Real In-line Transmission RIT and Total Forward Transmittance TFT were analysed. RIT exceeded 84 % at wavelength of 633 nm and TFT exceeded 83 % at wavelength above 860 nm. The decisive factors in terms of the optical properties of ceramics sintered with sintering additives were the amount of time-spending at high temperatures and the purity of ceramic powders.

## KEYWORDS

Transparent polycrystalline ceramics, magnesium-aluminate spinel, Spark plasma sintering



## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

CHVÍLA, Martin. Příprava transparentní pokročilé keramiky na bázi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.MgO [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-21]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132611>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. 71 s. Vedoucí práce Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED IGIP.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité zdroje informací.

V Brně dne 21. 5. 2021

.....

podpis autora: Bc. Martin Chvíla





## **PODĚKOVÁNÍ**

V těchto pár větách bych chtěl poděkovat důležitým osobám, které mi byly různými způsoby nápomocny ve vypracování této práce. V první řadě velmi děkuji mému vedoucímu Ing. Václavu Pouchlému, Ph.D., ING-PAED IGIP, který mě ochotně a vstřícně vedl ke zdárnému dokončení diplomové práce, děkuji mu za předání cenných znalostí a zkušeností nejen ve vědeckém prostředí. Poděkování patří i Dr. Alimu Talimianovi z centra FunGlass (Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíně), který mi poskytl dopované keramické prášky a nabídl mi odbornou konzultaci ohledně postupu, nejasností a výsledků experimentů. Dále děkuji Ing. Pavle Roupkové, Ph.D. za provedení fázové analýzy a Ing. Jaroslavu Kaštylovi, Ph.D. za zpracování výsledků spektrofotometrie.

Poděkování patří ovšem i dalším osobám, výše nejmenovaným, které mi po dobu studia a během vypracovávání diplomové práce poskytovaly své rady a byly mi oporou.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>CÍLE PRÁCE</b> .....	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>3</b>
3.1	PRINCIP SLINOVÁNÍ.....	3
3.2	KONVENČNÍ TECHNOLOGIE SLINOVÁNÍ.....	6
3.2.1	Konvenční beztlaké slinování .....	6
3.2.2	Hot Pressing – HP .....	6
3.2.3	Hot Isostatic Pressing – HIP.....	6
3.3	NEKONVENČNÍ TECHNOLOGIE SLINOVÁNÍ.....	7
3.3.1	Spark Plasma Sintering – SPS.....	7
3.3.2	Flash Sintering.....	10
3.3.3	Microwave Sintering .....	11
3.3.4	Cold Sintering.....	12
3.4	METODY SLINOVÁNÍ .....	13
3.4.1	Constant heating rate .....	13
3.4.2	Two-step sintering .....	13
3.4.3	Rapid rate sintering .....	14
3.5	OPTICKÉ VLASTNOSTI MATERIÁLŮ.....	15
3.5.1	Optické jevy .....	16
3.6	VLIV MIKROSTRUKTURY KERAMIKY NA OPTICKÉ VLASTNOSTI .....	20
3.6.1	Rozdíl mezi monokrystalickými a polykrystalickými keramikami .....	21
3.6.2	Porozita.....	22
3.6.3	Čistota.....	22
3.6.4	Velikost a orientace zrn .....	23
3.7	POUŽITÍ TRANSPARENTNÍCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ.....	23
3.8	KERAMICKÝ MATERIÁL NA BÁZI $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ .....	24
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>26</b>

4.1	POUŽITÉ MATERIÁLY .....	26
4.2	PŘÍPRAVA TESTOVACÍCH TĚLES .....	26
4.3	OPTIMALIZACE SLINOVACÍHO CYKLU .....	27
4.4	MĚŘENÍ HUSTOTY .....	30
4.5	BROUŠENÍ, LEŠTĚNÍ .....	30
4.6	HODNOCENÍ OPTICKÉ TRANSPARENTNOSTI .....	30
4.7	XRD ANALÝZA .....	31
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>32</b>
5.1	OPTIMÁLNÍ SLINOVACÍ CYKLUS .....	32
5.2	RELATIVNÍ HUSTOTA .....	35
5.3	OPTICKÉ VLASTNOSTI .....	36
5.3.1	Skutečná propustnost – RIT .....	37
5.3.2	Celková dopředná propustnost – TFT .....	42
5.4	FÁZOVÁ ANALÝZA .....	43
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>45</b>
	<b>BIBLIOGRAFIE.....</b>	<b>46</b>
	<b>SEZNAM ROVNIC .....</b>	<b>51</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK .....</b>	<b>52</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ .....</b>	<b>53</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>55</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>57</b>
	<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>58</b>
I.	FOTODOKUMENTACE .....	58



# 1 ÚVOD

Již od dávné historie, kdy se člověk naučil používat předměty, se lidstvo snaží objevovat a vynalézat materiály s co možná neoptimálnějšími vlastnostmi. Jedním z mnoha objevených materiálů je keramika. Keramiku lze dělit na dvě kategorie, tradiční a pokročilou. Tradiční keramika je známa už několik tisíciletí, k její výrobě se používají surové materiály a vyznačuje se svou křehkostí. Pokročilá keramika se vyrábí z čistých syntetizovaných prášků – jedná se o různé směsi kovových a nekovových prvků, nejčastěji jsou to oxidy, nitridy a karbidy. Atomové vazby, kterými jsou vázány prvky v keramických materiálech, mají iontový, kovalentní nebo iontově-kovalentní charakter. Podíl iontově-kovalentní vazby je závislý na atomové elektronegativitě. Z prvkového složení materiálu vyplývají vlastnosti daného materiálu, respektive kombinace mechanických, tepelných, elektrických, magnetických, optických či jiných vlastností. [1; 2]

Pokročilá keramika je používána také v aplikacích, kde je kladen důraz na její optické vlastnosti. Optické vlastnosti vyjadřují chování elektromagnetického záření, nejen ve viditelném vlnovém spektru, při průchodu skrze materiál. Na základě této charakteristiky dělíme materiály na průhledné, průsvitné a neprůsvitné. S těmito vlastnostmi také souvisí barevnost různých materiálů. Běžnými transparentními materiály jsou skla a některé polymery. Výborné optické vlastnosti mají monokrystaly. Hlavní nevýhodou monokrystalů je ovšem obtížná výroba větších transparentních součástí a s tím spojená vysoká finanční náročnost výroby [3]. Transparentní polymery jsou naopak nepoužitelné pro vysokoteplotní aplikace [4]. Skla nejsou vhodná pro provoz s velkými teplotními šoky a kvůli své křehkosti a relativně nízké tvrdosti hůře snášejí provoz v náročnějších mechanických a abrazivních podmínkách [4]. Vhodnou volbou transparentního materiálu se zdají být polykrystalické keramické materiály. Aby měla polykrystalická keramika kvalitní optické vlastnosti, je třeba zajistit minimální obsah pórů, co nejmenší znečištění, nejčastěji v podobě nežádoucích částic cizí fáze, hladký povrch a vhodnou velikost zrn. Póry, nekvalitní povrch a mikrostrukturní nečistoty způsobují rozptyl procházejícího záření, čímž se zhoršují optické vlastnosti [5; 6; 7; 8].

Pro zajištění homogenní keramiky s požadovanými vlastnostmi je třeba slinovat keramický prášek vysoké čistoty, vhodné vlhkosti a hrubosti. Klíčovou roli ve výrobě keramického materiálu pak plní vhodně zvolená technologie slinování.

## 2 CÍLE PRÁCE

Cílem této diplomové práce má být sepsání literární rešerše, která bude obsahovat slinování pokročilé keramiky, moderní technologie slinování pokročilé keramiky a problematiku optických vlastností polykrystalických keramických materiálů.

Dalším cílem je příprava hutné transparentní polykrystalické keramiky na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ , pro jehož přípravu bude použit optimalizovaný slinovací cyklus Spark Plasma Sintering z hlediska dosažení co nejlepší transparence. K přípravě transparentní polykrystalické keramiky bude použito slinovací aditivum LiOH. Budou posouzeny vlivy LiOH na slinování keramiky a na optické vlastnosti slinuté keramiky. Pro zkoumání vlivu různého obsahu slinovacího aditiva LiOH bude provedeno měření relativní hustoty, RIT a TFT připravených keramických vzorků.

## 3 TEORETICKÁ ČÁST

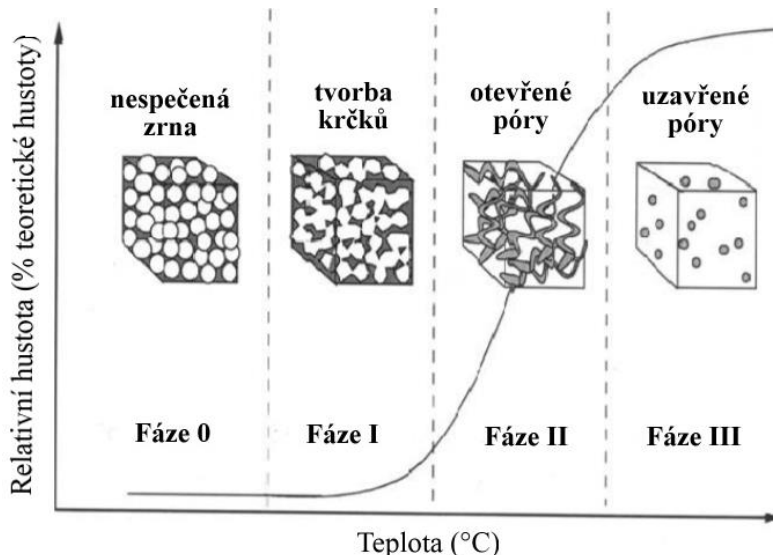
Tato část diplomové práce pojednává o základních faktech a principu slinování pokročilé keramiky. V následujících kapitolách jsou popsány technologie slinování se zaměřením především na nejmodernější technologie, dále jsou shrnuty důležité poznatky ohledně optických vlastností, nejprve obecně a vzápětí s přihlédnutím na polykrystalickou strukturu pokročilých keramik.

### 3.1 PRINCIP SLINOVÁNÍ

Slinování je zásadní proces při zpracování materiálů, při kterém se kompaktní částice keramiky či kovu přeměňují na hutnou pevnou látku [9]. Hnací silou slinování je snížení plochy povrchu, respektive povrchové energie, nahrazením energeticky výhodnějším rozhraním hranic zrn. Slinování probíhá za teplot pod bodem tání – obvykle v rozmezí 0,8 až 0,9 násobku absolutní teploty tání [10]. Vzhledem k vysokým bodům tání většiny keramik je teplota slinování obvykle nad 1000 °C. Kapalná fáze slinovaných složek (tavenina) není během procesu běžně přítomna. Slinování je tepelně aktivovaný proces doprovázený snižováním Gibbsovy energie systému pohybem a přeuspořádáním atomů [10]. Během slinování se práškové těleso smršťuje a zhutňuje redukcí pórů mezi práškovými částicemi. Slinuté těleso pak má polykrystalickou strukturu s navzájem spojenými zrny. Slinování lze rozdělit do tří skupin:

- 1) Slinování látek v pevné fázi: Během slinování tohoto druhu se všechny komponenty nacházejí v pevném skupenství. Atomy se pohybují pomocí objemové difuze a difuze po hranicích zrn. Průvodním jevem zhutňování je změna tvaru zrn. [11]
- 2) Slinování v kapalně fázi: Během slinování se vytvoří viskózní kapalina, která vyplňuje prostory pórů (obvykle nízkoteplotní eutektikum). Kapalná fáze zajišťuje snadný a rychlý transport atomů do oblasti pórů, kde následně tuhne do pevného skupenství. [12; 13]
- 3) Reaktivní slinování: Jedná se o reakci dvou či více komponent. Dochází k modifikaci jedné z komponent, případně vytvoření nové složky produktu. [14]

Během slinování se mění mikrostruktura materiálu. Tento proces lze dělit na fáze 0, I, II a III (viz Obr. 1). Slinování má počáteční fázi 0, kdy se v systému nachází pouze neslinuté, oddělené částice. Často se jedná o neslinuté práškové keramické těleso („Green Body“, GB). Fáze I začíná rychlým růstem krčků v oblasti sousedních částic, kdy se těleso lineárně smršťuje v řádu 3 až 5 %. Smrštění pokračuje až na hodnotu 40 až 50 % a následuje fáze II. Během fáze II je přítomno síťová otevřených pórů, u kterých nadále roste poměr délky a průměru, dokud nezačne síťová kolabovat do jednotlivých uzavřených pórů. Zhutnění během fáze II dosahuje hodnot až 90 % teoretické hustoty. Ve fázi III se v mikrostruktuře keramického slinovaného tělesa nachází pouze uzavřené póry, které vznikly po kolapsu otevřených pórů. Redukce velikosti a množství uzavřených pórů probíhá především pomocí difuzního toku po hranicích zrn. V průběhu fáze III roste relativní hustota na více než 90 % teoretické hustoty. [11]



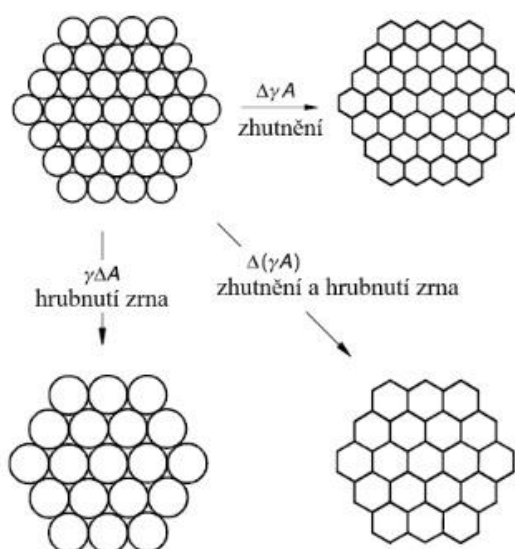
**Obr. 1** Fáze procesu slinování z hlediska mikrostruktury [15]

Hnací silou slinování je snižování plochy povrchu, respektive snížení celkové mezifázové energie. Změna celkové mezifázové energie  $\Delta(\gamma A)$  je zapsána rovnicí (3.1) [11]:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A, \quad (3.1)$$

kde  $\gamma$  je specifická povrchová energie rozhraní,  
 $A$  je celková plocha rozhraní.

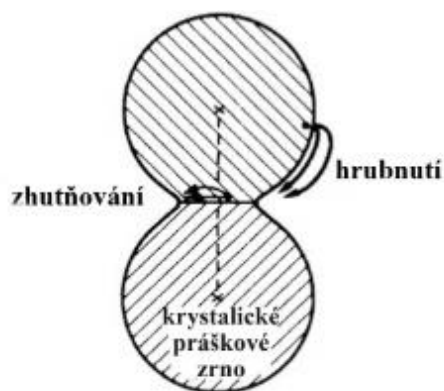
Průběh slinování doprovází zhutnění a hrubnutí. Zhutnění je dáno změnou mezifázové energie ( $\Delta\gamma$ ), zatímco hrubnutí (růst zrna) je způsobeno změnou plochy rozhraní ( $\Delta A$ ) [11]. Takto se během slinování v pevném stavu nahrazuje energeticky nevýhodné rozhraní pevná látka-plyn („solid-vapour“) energeticky výhodnějším rozhraním pevná látka-pevná látka („solid-solid“) [16]. Tato skutečnost je názorně zobrazena na Obr. 2.



**Obr. 2** Průvodní znaky procesu slinování práškového tělesa [16]

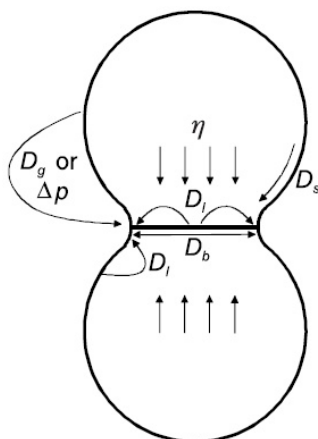
V rámci zhutňování dochází k transportu atomů v oblasti hranic zrn za současného smrštění keramického práškového tělesa. Na rozdíl od zhutňování projev hrubnutí způsobuje pouze transformaci mikrostruktury bez změny vzdálenosti středů sousedících zrn. Zmíněné druhy přesunu atomů ilustruje Obr. 3. [11]





**Obr. 3** Transformace mikrostruktury přesunem atomů během slinování [11]

Nejdůležitějším, a tedy hlavním mechanismem přesunu atomů při slinování keramiky, je difuze. Difuzní přesun materiálu nastává, pokud existuje koncentrační gradient chemického potenciálu [17]. Vlivem heterogenity mikrostruktury jsou atomy vedeny k přemístění do poloh, které jsou vhodné pro potlačení rozdílů v koncentracích vakancí, objemového tlaku a tlaku par. Tyto cílové polohy se nachází v oblasti vznikajícího krčku mezi sousedními zrny. Jinými slovy, difuze vyjadřuje pohyb atomů z jednoho místa na druhé s důsledkem vyrovnání chemického potenciálu. Rychlost difuze je do určité hodnoty závislá na typu přítomných defektů a také na jejich koncentraci. Existuje několik druhů difuze (viz Obr. 4). To, který mechanismus difuze při slinování převládá, závisí na teplotě a času slinování, velikosti práškových částic, poloměru vznikajícího krčku a dané technologii. [16; 17]



**Obr. 4** Mechanismy transportu materiálu během slinování:  $D_l$  je mřížková difuze,  $D_b$  je difuze po hranicích zrn,  $\eta$  je viskózní tok,  $D_s$  je povrchová difuze,  $\Delta p$  je vypařování,  $D_g$  je difuze plynem [16]

Přesun materiálu mechanismem difuze lze popsat tzv. tokem atomů anebo tokem vakancí. Difuze je závislá na geometrických podmínkách a okrajových koncentracích. Transport hmoty difuzí vyjadřují Fickovy zákony. První Fickův zákon (3.2) popisuje difuzi jako atomový tok  $J$  v ustáleném stavu, v úměrnosti s koncentračním gradientem  $dC/dx$ . Tato rovnice naznačuje, že pokud jsou známy atomový tok a změna koncentrace v čase, lze vypočítat koeficient difuze  $D$  (difuzivita). Záporné znaménko značí, že gradient koncentrace je záporný. [18]

$$J = -D \left( \frac{dC}{dx} \right). \quad (3.2)$$

Tento vztah (3.2) lze použít pouze u systémů, ve kterých se atomový tok vstupující do systému rovná toku vystupujícímu. V praxi se však podmínky v systému mění. Proto se častěji

využívá druhý Fickův zákon (3.3), který zahrnuje závislost změny koncentrace  $C$  na čase  $t$  pomocí prostorové derivace atomového toku. Tento zákon se vztahuje na systémy, ve kterých není stav ustálený, nebo tok není v celém systému stejný [18]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right). \quad (3.3)$$

## 3.2 KONVENČNÍ TECHNOLOGIE SLINOVÁNÍ

Klíčovou roli ve výrobě keramického materiálu plní vhodně zvolená technologie slinování. Různé technologie mají různé výhody a nevýhody, v souvislosti s materiálovými vlastnostmi, tvarem výrobku aj. Každá slinovací technologie má svá omezení, například v souvislosti teploty a času, protože keramický výrobek i slinovací zařízení se musí po určité čas zahřívat a následně chladit [2].

### 3.2.1 Konvenční beztlaké slinování

Nejběžnější a nejznámější technologie slinování je beztlaké slinování v peci. Již vytvarované, předzhotušené práškové těleso je zahříváno v uzavřené peci pomocí postranních topných článků. Při slinování není na těleso aplikován žádný vnější tlak. Vzorek je ohříván topnými tělesy od jeho povrchu. Takový ohřev je časově náročný (v řádu několika hodin) a dochází zde k velkým energetickým ztrátám v důsledku ohřevu pecního prostoru. Jedná se však o nejjednodušší technologii, která nemá žádná tvarová omezení. Jediným omezením jsou maximální rozměry keramického tělesa v závislosti na velikosti pece a s tím spojené nerovnoměrné prohřátí celého tělesa. I přes to je konvenční beztlaké slinování stále nejpoužívanější technologií slinování polykrystalické keramiky, a to díky absenci tvarového omezení a kvůli své možnosti použití v hromadné výrobě [19]. [11]

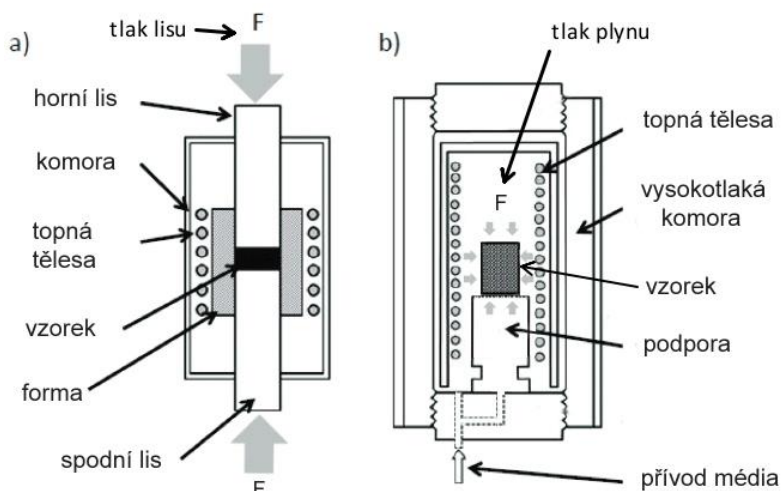
### 3.2.2 Hot Pressing – HP

Jednou z technologií slinování při aplikaci vnějšího mechanického tlaku je lisování za tepla neboli „Hot Pressing“ (HP). Jedná se o jednoosé zatěžování práškového keramického tělesa tlakem za současného zvyšování teploty. HP umožňuje splnit požadavky na vyšší hustotu či jemnozrnější strukturu keramického výrobku. Aplikace tlaku taktéž snižuje teplotu slinování. Tato technologie má omezení v použití pouze pro relativně jednoduché tvary – tvar formy či lisu. Výrobky obvykle musí být následně broušeny pro splnění předepsaných tolerancí. [11]

### 3.2.3 Hot Isostatic Pressing – HIP

Druhou konvenční technologií slinování s podporou tlaku je izostatické lisování za tepla neboli „Hot Isostatic Pressing“ (HIP). Tato technologie spočívá v ohřevu již předslinutého práškového tělesa ve fázi uzavřené pórovitosti anebo práškového tělesa zapouzdřeného ve skleněné formě (metoda „HIP encapsuled“) za současného působení hydrostatického tlaku [20]. Tlak působící na vzorek je buzen tlakem plynného média (nejčastěji argon) a pohybuje se v řádech desítek až stovek MPa, přičemž současně je vzorek ohříván na slinovací teplotu (až 2000 °C). Aplikací kombinace teploty a tlaku dochází k redukci pórovitosti a také snížení teploty slinování, z čehož plyne menší hrubnutí zrn – lepší mechanické vlastnosti keramiky. HIP dosahuje keramických výrobků o velmi vysokých hustotách, a tedy výhodných materiálových vlastnostech. Oproti HP je technologií HIP možné slinovat tělesa o složitějších tvarech, přičemž konečný tvar výrobku se příliš neliší od výchozího tvaru. Nevýhodou této technologie je značná časová a energetická náročnost. Doba ohřevu i chlazení je dlouhá, s čímž

se pojí snížení produktivity. Za dlouhé expozice při vysokých teplotách dochází k nadměrnému růstu zrn, důsledkem čehož má keramický výlisek horší materiálové vlastnosti [21]. Technologie HIP nachází uplatnění například při výrobě lékařských implantátů, lopatek turbín, turbodmychadel, a to nejen z keramických materiálů. [11; 22]



**Obr. 5** Schéma slinování s aplikací tlaku: a) HP, b) HIP [23]

### 3.3 NEKONVENČNÍ TECHNOLOGIE SLINOVÁNÍ

S vývojem průmyslových technologií a rozvojem výzkumu v oblasti slinování pokročilých keramických materiálů se objevily teorie o vlivu elektrického pole na slinování. První patent na slinování za pomoci stejnosměrného proudu byl udělen anglickému inženýru A. G. Bloxamovi už v roce 1906 [24]. Další vývoj této technologie brzdila nízká přístrojová vybavenost a nedostatečné znalosti v tomto oboru poznání. Prudký nárůst zájmu o výzkum přišel až v 90. letech 20. století. Nesčetné množství vědeckých prací se tehdy uchýlilo k nekonvenčním technologiím, tedy k využití externích sil, jako např. elektrického proudu, laserového záření, či mikrovlnného záření pro zhutňování keramiky, a tato činnost trvá dodnes [25].

Ke zvýšení hustoty keramických výrobků bylo navrženo několik moderních slinovacích technologií potlačujících hrubnutí zrn, protože jemnozrná struktura má pozitivní vliv na mechanické a funkční vlastnosti [19]. K jejich dosažení používají některé technologie slinování mechanický či hydrostatický tlak a/nebo různé druhy elektromagnetického záření [19]. Ze závěrů vědeckých prací plyne, že elektrický proud má velký vliv na materiálové vlastnosti slinovaného tělesa a že se pomocí elektrického proudu dá dosáhnout vysokých rychlostí ohřevu, s čímž je spojena vyšší výrobní rychlost, tedy produktivita [26; 27]. Tento výzkum nekonvenčního slinování dospěl k rozvoji nových technologií, jako jsou například:

- SPS – Spark Plasma Sintering,
- Flash Sintering,
- Microwave Sintering,
- Cold Sintering, aj.

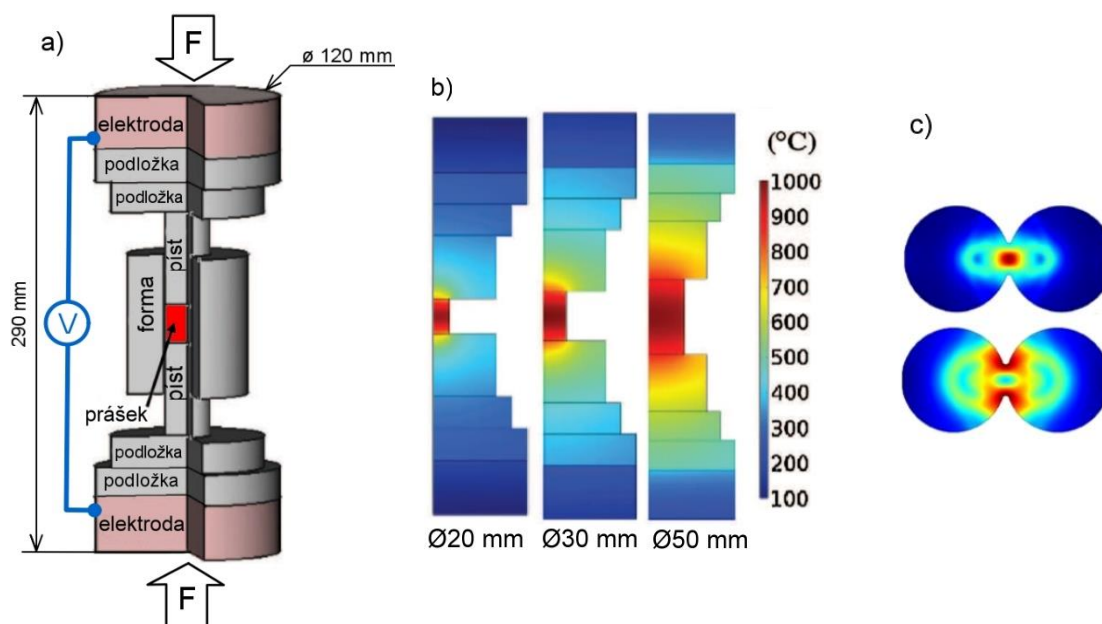
#### 3.3.1 Spark Plasma Sintering – SPS

SPS je slinovací technologie nejen pro keramické materiály. Tato metoda je také známá pod názvem Field-Assisted Sintering Technique (FAST) [28]. Jedná se o progresivní technologii, která kombinuje efekt mechanického tlaku s elektrickým, respektive odporově-tepelným polem. Právě tyto efekty mají značný vliv na spékání a zhutňování práškových

materiálů. Tato technologie nevyužívá žádná topná tělesa, nýbrž elektrický pulzní proud pro odporový ohřev. Tento způsob ohřevu umožňuje vysoké rychlosti ohřevu a ochlazení, čímž je možné dosáhnout vysoké hustoty podporou difuzních mechanismů a zároveň potlačuje nadbytečný růst zrn. Mimo ohřev elektrický proud také napomáhá zhutňování práškových částic důsledkem elektromigrace, elektroplasticity a odstraňováním oxidů z povrchu [27]. Slovo „plasma“ je v názvu technologie zavádějící, jelikož během procesu není plasma generována, nicméně přítomnost plasmy uvnitř slinovaného prášku je diskutabilní. [28]

Slinování probíhá ve vodou chlazené vakuové komoře, a to za nízkého atmosférického tlaku nebo v inertní atmosféře. V grafitové formě je umístěn keramický prášek nebo předzhotušené GB těleso. Prášek je od grafitové formy izolován grafitovým papírem, který plní funkci zlepšení elektrické vodivosti a rovnoměrné distribuce tepla. Grafitový papír také snižuje opotřebení formy a umožňuje její opakované použití. Grafitovou formu z obou stran uzavírá grafitový píst, od prášku taktéž izolovaný grafitovým papírem. Mechanický tlak i elektrický proud je veden právě skrze tyto grafitové písky. Na grafitové písky přiléhají grafitové distanční podložky (takzvané spacers), pro vymezení vzdálenosti a postupný přechod tlaku, přenášející elektrický proud a tlak berany lisu, jež slouží současně jako elektrody. Sestava SPS je znázorněna na Obr. 6 a).

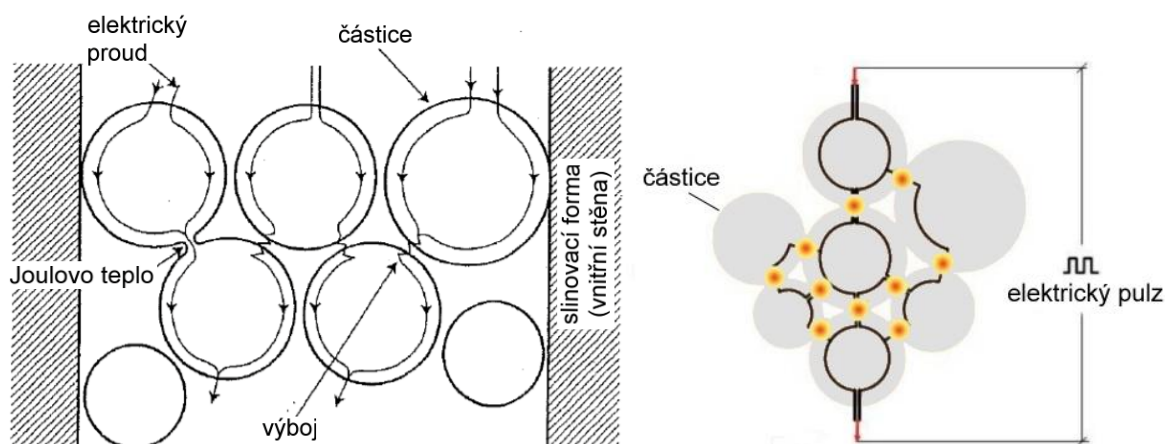
Slinování práškových částic pomocí Spark Plasma Sintering vede k bezprostřednímu zhutnění [29]. Finální fáze anihilací uzavřených pórů je spojována s difuzními procesy bez ohledu na zhutňovací mechanismus [29]. Jednou z nejzajímavějších výhod této technologie je krátký výrobní cyklus, a tím vysoká produktivita [3].



**Obr. 6** Technologie SPS: a) Konfigurace komponent v komoře [30]  
 b) Distribuce tepla během ohřevu vzorku SPS [30]  
 c) Distribuce tepla mezi částicemi práškového vzorku [31]

Teplo je u SPS generováno průchodem pulsního stejnosměrného elektrického proudu skrze všechny grafitové komponenty v komoře. Elektrický proud je soustředěn přímo v oblasti keramického prášku, respektive v místech kontaktu částic (viz Obr. 7), čímž se dosahuje velmi vysoké tepelné účinnosti (viz Obr. 6 b, c) [32]. Rychlost ohřevu je řízena množstvím elektrického proudu a napětí, jejichž hodnoty se pro dodržení slinovacího cyklu kontinuálně mění. Skutečná hodnota požadovaného výkonu závisí na velikosti a materiálu práškového tělesa, rozložení uvnitř komory, rychlosti ohřevu a maximální teplotě. Současnou aplikací mechanického tlaku a elektrického proudu lze dosáhnout velmi rychlého zhutnění (často

v řádech minut či desítek minut) práškového materiálu, čehož je možné docílit při nižších teplotách než u konvenčních slinovacích technologií. [28; 33; 34]



**Obr. 7** Lokalizovaný ohřev mezi částicemi technologií SPS v mikroskopickém měřítku [32]

Slinovací stroje SPS jsou schopny generovat širokou škálu pulzního stejnosměrného proudu s různými parametry. Měření teploty je prováděno pyrometrem (pro vysoké teploty) skrze slepý otvor ve formě nebo termočlánkem (pro nízké teploty). Vzhledem k odlišné metodě ohřevu oproti konvenčnímu slinování je práškové těleso ohříváno zevnitř. Teplotní gradient tedy směřuje zevnitř tělesa ven. To je zásadní rozdíl mezi technologií SPS a konvenčními technologiemi slinování keramiky. Nicméně pro zlepšení homogenního ohřevu je možné SPS vybavit vnějšími topnými tělesy (SPS s hybridním ohřevem). [28; 35]

Rychlost ohřevu SPS může být i v řádech  $1000 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ , což ale závisí na slinovaném materiálu, rozměru formy, množství keramického prášku, konfiguraci a výkonu zařízení. V SPS je možné dosáhnout teplot vyšších než  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zda je dominantním činitelem slinování v SPS elektrický výboj, elektroplastický efekt, Joulovo teplo, elektrický pulz nebo mechanický tlak je stále předmětem odborné diskuze. [36]

Jedná se o velmi efektivní technologii slinování materiálu, co se týče energie i času. Jediným snížením produktivity je dlouhý čas vakuování a chlazení, který často převyšuje čas slinování. Krátká doba slinování při nižších teplotách je výhodná pro potlačení velikosti zrna či zachování nanostruktury, čímž lze získat materiály lepších materiálových vlastností. Regulací času a teploty je možné řídit fázové reakce nebo rozklad materiálu. Omezením technologie SPS je použitelnost pouze pro jednoduché tvary. Nicméně v závislosti na velikosti a typu stroje, je možné slinovat také rozměrná tělesa. U slinování objemných těles může docházet k příliš nehomogennímu, až nedostatečnému prohřátí. Tuto potíž lze do určité meze kompenzovat hybridním ohřevem. Příliš rychlým ohřevem či ochlazením může slinutý keramický produkt kvůli vnitřnímu pnutí praskat. [28; 37]

Přednostmi SPS jsou:

- nižší spotřeba energie,
- produktivita,
- ovládání rychlosti ohřevu a chlazení vzorku,
- řízení hustoty a pórovitosti,
- volitelný cyklus – jednokrokový, více-krokový. [36]

Pro slinování v SPS je charakteristický rychlý ohřev na cílovou teplotu za konstantního mechanického tlaku. Během této fáze může být keramické práškové těleso slinováno dvěma odlišnými procesy. Prvním je plastická deformace částic na jejich místech kontaktu, prostřednictvím aplikovaného tlaku, který v těchto místech přesáhne mez kluzu keramických částic za příslušné teploty. Zmenšující se póry mohou dosáhnout velmi malých velikostí (v řádu

nanometrů), přičemž může nastat druhý proces, při kterém vnitřní tlak plynu v póru převýší aplikovaný mechanický tlak. V tomto případě může docházet k zastavení zmenšování póru, kdy k eliminaci takového póru je poté potřeba časově náročnějších procesů. Druhý proces nabývá efektivnosti není-li mechanický tlak během slinování dostatečně velký, aby dosáhl meze kluzu v místech kontaktu částic. Aktivními se tehdy stávají především difuzní procesy a vzájemné pokluzu částic. K docílení teoretické hustoty v SPS je zhutňování spojeno se současným hrubnutím zrna. Během hrubnutí zrna je redukován celkový objem hranic zrn, který má typicky nižší hustotu oproti hustotě zrna. [28; 29]

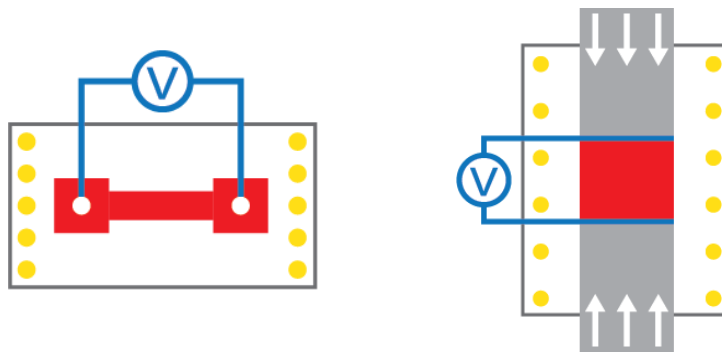
Hrubnutí zrna může mít negativní vliv na vlastnosti keramického materiálu, především na mechanické vlastnosti. Nadměrné hrubnutí zrna je způsobeno příliš vysokou teplotou. Nicméně zhutňování se zanedbatelným hrubnutím zrn může být uskutečněno, když slinovací teplota je nízká, avšak dostatečně vysoká pro difuzi po hranicích zrn za současného potlačení objemové difuze uvnitř zrn [29].

Technologií SPS je možné slinovat i elektricky nevodivé materiály, materiály, které kvůli svým velmi silným kovalentním vazbám a extrémně nízké atomové difuzivitě (neoxidová keramika – nitridy, karbidy) konvenčními technologiemi lze slinovat obtížně a další materiály, které jinou technologií slinovat ani nelze. SPS dosahuje skvělých výsledků také při slinování nanopráškových materiálů a kompozitů [28]. Jednou z nejčastějších aplikací SPS je slinování materiálů s vysokou teplotou tání pro obráběcí nástroje, jako jsou například nitridy či karbidy (TiN, TiCN). Další aplikací SPS je výroba transparentních keramických materiálů na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , YAG,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Nicméně k docílení průhlednosti (průsvitnosti) je třeba extrémních tlaků, kvůli co nejnížší hodnotě pórovitosti. [32]

### 3.3.2 Flash Sintering

Flash Sintering (FS) je relativně nová (rok 2010) energeticky efektivní slinovací technologie, která představuje snížení času a energie slinování na minimum [38]. Vývoj této technologie může znamenat pokrok ve snížení energetických, ekonomických a ekologických nákladů spojených se slinováním práškových materiálů. Proces je zdánlivě jednoduchý. Kompaktní práškové těleso je umístěno mezi elektrodami, nejčastěji ve tvaru „dog bone“ (psí kost), pelety nebo tyče (viz Obr. 8) a je pomalu ohříváno externím zdrojem tepla na hraniční teplotu, která je potřebná pro dostatečnou vodivost materiálu vzorku [28; 39]. Při dosažení této teploty a času potřebného k dostatečnému prohřátí je přímo na těleso aplikován stejnosměrný elektrický proud skrze elektrody a vzorek je slinut v řádu několika sekund až minut, a to při významně nižších teplotách než u konvenčního slinování [40; 28]. FS využívá rychlý elektrický Joulův ohřev, který umožňuje velmi rychlé zhutnění práškového materiálu – běžně do 60 sekund, během tzv. „flash event“ [28].

Teplota vzorku je funkcí disipace energie, která je počítána z teplotní roztažnosti jako funkce vstupního výkonu nebo pomocí numerických simulací. Konečná hustota je nejčastěji určována přednastavenou maximální proudovou hustotou aplikovanou z hraniční teploty. [28]



**Obr. 8** Schéma technologie Flash Sintering: vlevo slinování „dog bone“, vpravo slinování s aplikací mechanického tlaku vzorku ve tvaru pelety [28; 40]

Slinování je obecně z hlediska fyziky a chemie velmi složitý proces. I v případě Flash Sintering není dostatečně vysvětleno, který mechanismus způsobující zhuštění práškového materiálu je dominantní. V závěrech výzkumných prací se autoři zmiňují například o lokalizovaném nárůstu Joulova tepla a nukleace Frenkelových či jiných defektů vytvářejících vakance a podporující elektrochemické procesy [28; 39]. Dominantní mechanismus tak velmi rychlého zhuštění může záviset na elektrické vodivosti, elektrickém napětí, polarizačních účincích a proudové hustotě [38].

Flash event je doprovázen třemi efekty:

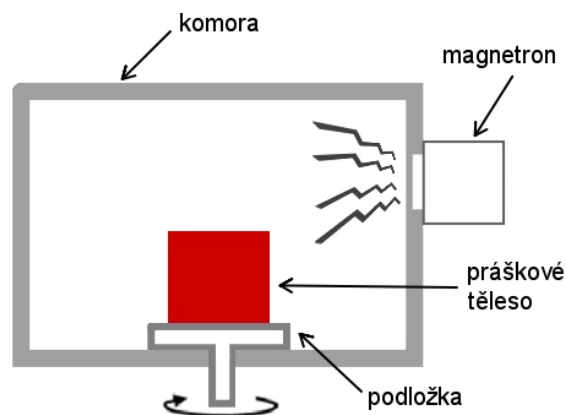
- rychlý ohřev vnitřním Joulovým teplem,
- materiál vykazuje přechod z izolátoru na vodič
- emise světla. [28]

Flash sintering může probíhat na vzduchu, nebo také v ochranné atmosféře či vakuu. Stejně tak může být slinovací zařízení vybaveno možností aplikovat mechanický tlak na keramický vzorek, či nikoliv. Aplikace mechanického tlaku zlepšuje podmínky pro průchod elektrického proudu vzorkem, nicméně to přináší omezení z pohledu tvaru keramického výrobku. Při použití beztlaké techniky Flash Sintering je třeba dbát na dostatečnou přípravu kompaktního keramického práškového tělesa („green body“) pro průchod homogenního elektrického proudu. [28]

Flash Sintering je stále předmětem výzkumů. Vydané vědecké práce stále přichází s inovativními příklady, jak optimalizovat slinovací proces. Jedním z nich je použití izolace pro snížení tepelných ztrát, které bez její aplikace znamenají 90 % celkového příkonu elektrické energie. Užití izolace taktéž zlepšuje homogenitu slinutého keramického materiálu. [39]

### 3.3.3 Microwave Sintering

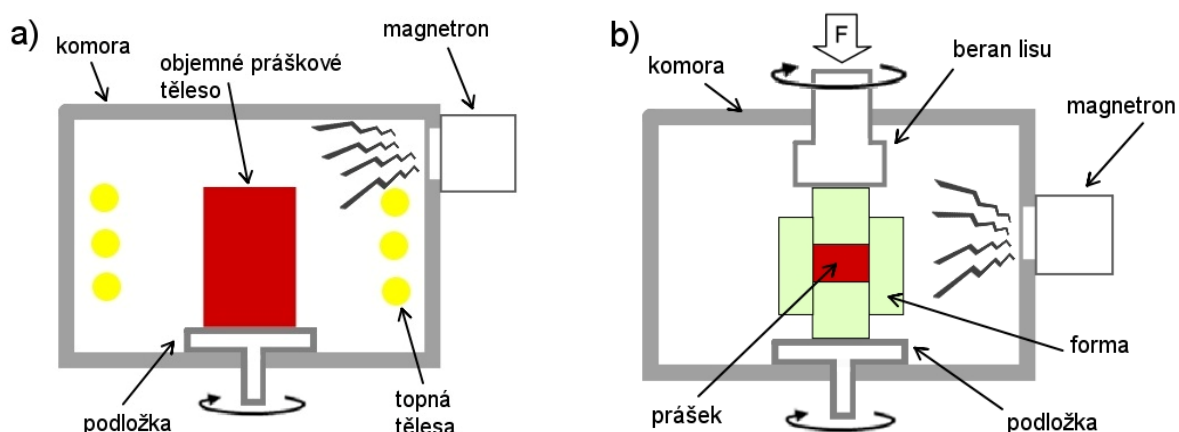
Microwave Sintering je druh nekonvenčního slinování za přítomnosti elektromagnetického pole ve formě elektromagnetického vlnění o frekvenci v rozsahu mikrovln (0,3–300 GHz) generované magnetronem (Obr. 9). Podmínkou slinovaného materiálu jsou vhodné dielektrické vlastnosti – materiál musí absorbovat mikrovlny (některé materiály tuto podmínku splňují až po dosažení určité teploty). Mikrovlnný ohřev spočívá v interakci dipólů hmoty uvnitř pece s elektromagnetickým vlněním, které velmi rychle mění svou polaritu. Střídání polaritu způsobuje rozkmitávání dipólů, čímž hmota absorbuje elektromagnetickou energii. Toto rozkmitávání dipólů způsobuje náhodnou kolizi dipólů v hmotě a energie zmařená těmito kolizemi se transformuje na tepelnou energii. Elektromagnetické vlnění prostupuje do materiálu a jeho ohřev začíná uvnitř. Rychlost ohřevu může být vysoká (i stovky °C/min). Ohřev slinovaného tělesa tedy postupuje zevnitř tělesa směrem k jeho povrchu. Takový teplotní gradient je výrazný a často nežádoucí především u slinovaných těles velkých rozměrů. [28; 26]



**Obr. 9** Schéma slinovací technologie Microwave Sintering [41]

Problém s nerovnoměrným ohřevem mikrovlnných pecí je řešen přidáním hybridního vytápění, kdy jádro slinovaných těles je ohříváno dle výše uvedeného principu a povrch tělesa je ohříván konvenčními topnými elementy umístěnými uvnitř pece (Obr. 10 a). Pro zlepšení vlastností (například optických) slinutého keramického výrobku je možné během slinování aplikovat mechanický tlak (Obr. 10 b), kdy je práškové těleso umístěno ve formě z materiálu transparentního pro mikrovlnné záření. [28]

Microwave Sintering je vhodná technologie i pro slinování tvarově složitých keramických výrobků. Výhodou této metody je rychlé zhutnění za relativně nízké spotřeby energie a docílení mikrostruktury o rovnoměrné velikosti zrn. [26]



**Obr. 10** Další schémata Microwave Sintering: a) s hybridním vytápěním;

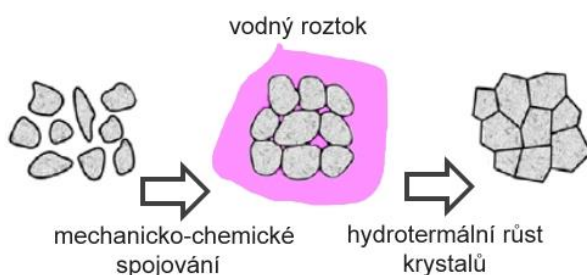
b) s aplikací mechanického tlaku [41].

### 3.3.4 Cold Sintering

Cold Sintering je nejnovější technologie slinování keramických materiálů (rok 2018), která umožňuje slinování při velmi nízkých teplotách (do 300 °C) za pomoci přechodného vodného roztoku a aplikovaného tlaku. Vodný roztok napomáhá difuzním procesům prostřednictvím nerovnovážných rozpouštěcích a srážecích reakcí v oblasti rozhraní pevná látka–kapalina [9]. Motivací k výzkumu této technologie je snížit slinovací teplotu pro překonání některých problémů, které při slinování za vysokých teplot mohou nastat – zdeformování, přepálení, odpařování a fázové transformace, které mají neblahé účinky na vlastnosti keramických produktů. Důležitým parametrem výroby zhutněné keramiky je také čas. Slinování Cold Sintering probíhá v porovnání s konvenčními metodami velmi rychle (okolo 1 hodiny). [42; 43]



Mechanismem procesu je rozpouštění a opětovné srážení. Cyklus lze rozdělit do několika fází (Obr. 11). Práškové částice jsou ve vodném roztoku tak, aby byl povrch keramických částic homogenně zvlhčen a roztok tvořil kolem částic film. Roztok plní funkci lubrikantu – podporuje přeskupení a pokluz částic. V další fázi dochází k rozpouštění, srážení a růstu krystalů. Kapalná složka z meziprostorů částic se odpařuje při teplotě těsně nad teplotou varu vodného roztoku. Odpařením kapalná fáze vznikne přesycený stav v meziprostorech částic a rozdíl chemického potenciálu, který následně způsobí srážení rozpuštěných látek [9]. Proto se rozpuštěné atomové klastry a/nebo ionty vysráží a přispívají k zhutnění krystalické keramiky. To umožňuje zhutnění a růst zrn již za nízkých teplot (do zhruba 300 °C). Mimo to vznikají také nerovnovážné fáze, jako například metastabilní sloučeniny a skelné fáze. Stabilní fáze je totiž kvůli pomalejší nukleaci potlačena metastabilními fázemi. V porovnání s konvenčními technologiemi slinování je změna Gibbsovy volné energie pro krystalizaci z vodného roztoku výrazně nižší. [42; 43]



**Obr. 11** Procesní schéma Cold Sintering [44]

Technologií Cold Sintering je možné zhutňovat také keramicko-polymerní kompozity. Tyto materiály přináší zajímavé kombinace elektrických, mechanických a tepelných vlastností. Většina keramicko-polymerních kompozitů je ve formě směsi částic a vláken v polymerní matici. [9]

### 3.4 METODY SLINOVÁNÍ

Konečné vlastnosti slinutých materiálů jsou ovlivněny nejen technologií slinování, ale taky vhodně zvolenou metodou slinovacího procesu. Jedná se o slinovací režim ohřevu, představující kombinaci teploty a času slinovacího cyklu, respektive rychlosti ohřevu a chlazení. Takový režim může mít konstantní rychlost ohřevu (Constant heating rate), může být stupňovaný (Two-step sintering) a dále se nabízí metoda rychlého ohřevu (Rapid rate sintering). V současné době je také studován vliv slinovacích přísad a jejich účinky na mechanické a jiné vlastnosti keramických materiálů zhotovených různými technologiemi a metodami slinování.

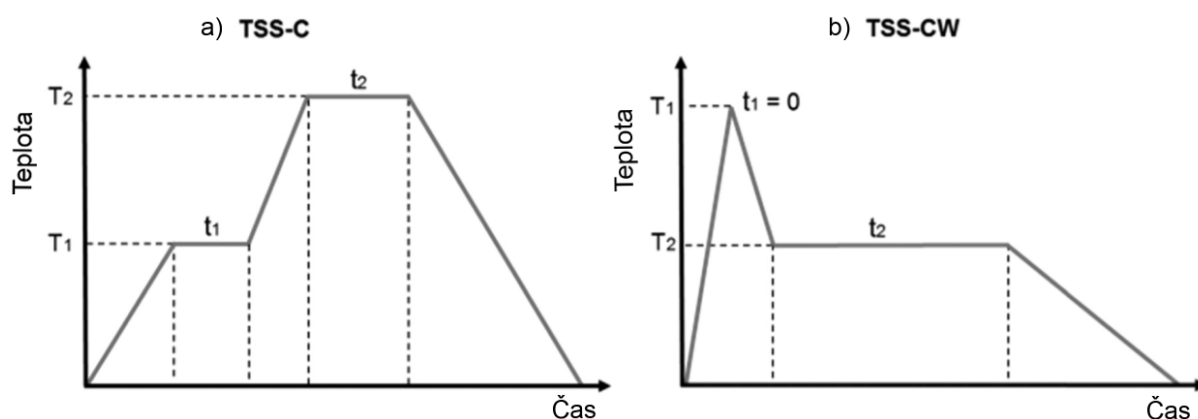
#### 3.4.1 Constant heating rate

Constant heating rate (CHR) nebo také Single step sintering (SSS) je běžný teplotní režim konvenčního slinování, který spočívá v ohřevu keramického vzorku rovnoměrnou rychlostí až na maximální teplotu slinování, na které může a nemusí být časová prodleva (výdrž). Z maximální teploty následuje ochlazení na pokojovou teplotu. [11]

#### 3.4.2 Two-step sintering

Two-step sintering (TSS) je slibná metoda k získání materiálů s vysokou hustotou a menší velikostí zrn. Obecně se objevují dva druhy dvojstupňového slinování (viz Obr. 12): režim dle Chu a režim dle Chen a Wang [45]. První ze zmíněných se skládá z předslinování na

nízké teplotě, načež následuje další ohřev na maximální slinovací teplotu, na které může a nemusí být výdrž. Z maximální teploty je keramické těleso zpravidla konstantní rychlostí ochlazováno na pokojovou teplotu. Druhý zmíněný cyklus Two-step sintering sestává z ohřevu na maximální teplotu slinování bez výdrže na této teplotě, ochlazení na nižší teplotu slinování s dostatečnou časovou prodlevou a následujícího ochlazení na pokojovou teplotu. [26]



**Obr. 12** Teplotní režimy Two-step sintering: a) dle Chu, b) dle Chen a Wang [45]

Podmínky slinování (teplota, doba výdrže, rychlost ohřevu a ochlazení) musí být vhodné pro výchozí materiály, požadovanou mikrostrukturu a hustotu. Two-step sintering podstatně snižuje hrubnutí zrna během slinování oproti zpracování metodou CHR. To je způsobeno především kratší výdrží na maximální teplotě. [46]


### 3.4.3 Rapid rate sintering

Metoda Rapid rate sintering (RRS) byla zavedena již před několika desítkami let a umožňuje tvorbu jemnozrnější struktury díky vysoké rychlosti ohřevu, která snižuje vliv povrchové difuze, významné v nižších teplotách díky nejnižší aktivační energii [19]. RRS nabízí slibný pohled úspory času a energie z hlediska rychlého a kvalitního zhutnění způsobeného masivním přesunem hmoty vlivem zvýšených teplotních gradientů, či lokálním přehřátím za vzniku kapalné fáze. Nevýhodou tohoto teplotního režimu je výskyt velkých tepelných gradientů, které mohou vést k rozdílné mikrostruktuře mezi oblastmi středu a okrajů a/nebo k výskytu prasklin [19].

### 3.5 OPTICKÉ VLASTNOSTI MATERIÁLŮ

Světlo je elektromagnetické záření sestávající ze širokého spektra vlnových délek od ultrafialového (UV, 10–380 nm) po infračervené (IR, 780 nm až 1 mm) záření. Co se týče vnímání lidského oka, rozlišuje se v tomto spektru rozmezí viditelného světla o vlnových délkách přibližně 380–780 nm (Tabulka 1). Když světlo interaguje s nějakým materiálem, podstupuje určité změny na jeho dráze následkem několika optických fenoménů – elektronová struktura, vlastnosti povrchu, mikrostruktura materiálů. [7]

**Tabulka 1** Barevné spektrum dle vlnových délek světla [1]



Barva	UV	Modrá	Zelená	Červená	IR
Vlnová délka $\lambda$	< 380 nm	390 nm	550 nm	770 nm	>780 nm

Optické vlastnosti odkazují na chování materiálu při interakci (resp. průniku) elektromagnetického záření. Počáteční energie záření může být částečně nebo úplně zmařena v důsledku interakce s hmotou [7]. Když záření dopadá na povrch hmoty, část záření projde skrz hmotu, určitá část záření bude absorbována a část záření se od povrchu hmoty odrazí. Součet intenzit interagovaných záření je roven intenzitě dopadajícího záření dle rovnice (3.4) [2]:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R, \quad (3.4)$$

kde  $I_0$  je intenzita dopadajícího záření,  
 $I_T$  je intenzita prošlého záření,  
 $I_A$  je intenzita absorbovaného záření,  
 $I_R$  je intenzita odraženého záření.

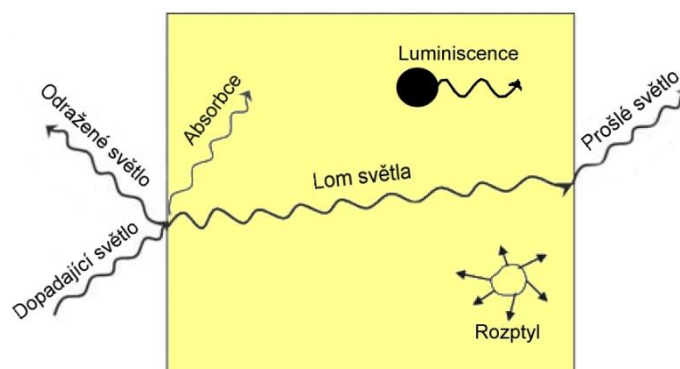
Intenzita odpovídá energii světla přenesené za jednotku času skrze jednotkovou plochu kolmou na směr záření. Rovnici (3.4) lze také zapsat jako [2]:

$$T_s + A_s + R = 1, \quad (3.5)$$

kde  $T_s$  reprezentuje propustnost ( $I_T/I_0$ ),  
 $A_s$  je absorpance ( $I_A/I_0$ ),  
 $R$  je reflektivita ( $I_R/I_0$ ).

Průhlednost je unikátní fyzikální vlastnost materiálu, která vyjadřuje schopnost světelného záření procházet skrze hmotu s malou absorpcí a odrazem [3]. Materiály s relativně nízkou absorpancí a reflektivitou jsou průhledné (transparentní) – lze vidět skrze ně. Dále rozlišujeme materiál, skrze který světlo prochází difuzně. To znamená, že záření prochází hmotou rozptýlené takovým způsobem, že objekty za ním nejsou zřetelně viditelné. Takové materiály jsou průsvitné. Materiály, které mají velkou absorpanci nebo také reflektivitu (veškeré záření se pohltí nebo odrazí), jsou neprůhledné. [2; 1]

Optické vlastnosti pevné látky závisí na interakcích mezi elektromagnetickým zářením a atomy, ionty a/nebo elektrony. Dvě nejdůležitější interakce jsou elektronová polarizace a změna energie elektronu [2]. Dalším doprovodným jevem může být luminiscence. Při tomto jevu mohou být fotony odpovídající energie spontánně emitovány, když se elektrony vrací do základního stavu poté, co se dostaly do excitovaného stavu absorpcí fotonů vstupního záření různé frekvence [7]. U materiálu také dochází k rozptylu části vstupního záření důsledkem odlišného indexu lomu a přítomnosti nečistot, defektů, pórů a jiných nehomogenit [7].



**Obr. 13** Interakce světla s hmotou [7]

### 3.5.1 Optické jevy

Keramické materiály mohou být za určitých podmínek průhledné pro viditelné světlo. Tato schopnost závisí na absorpci, odrazu, průchodu a lomu světla (Obr. 13). [2]

#### Lom světla

Vstupem z jednoho prostředí do druhého ztrácí světelné záření rychlost, což doprovází ohyb (lom) světla na povrchu materiálu. Tento jev vyjadřuje index lomu  $n$ , který je dán poměrem rychlosti světla ve vakuu  $c$  a rychlosti světla v dané látce  $c_m$ . Index lomu je popsán dle rovnice (3.6) [2; 1]:

$$n = \frac{c}{c_m}. \quad (3.6)$$

Rovnici (3.6) lze zapsat také závislostí permitivity a permeability [2]:

$$n = \frac{\sqrt{\varepsilon \cdot \mu}}{\sqrt{\varepsilon_0 \cdot \mu_0}} = \sqrt{\varepsilon_r \cdot \mu_r}, \quad (3.7)$$

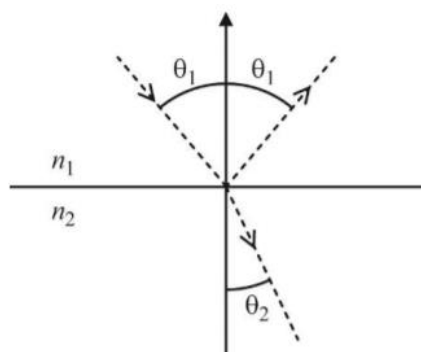
kde  $\varepsilon$  je permitivita látky,  
 $\varepsilon_0$  je permitivita vakua,  
 $\varepsilon_r$  je relativní permitivita,  
 $\mu$  je permeabilita látky,  
 $\mu_0$  je permeabilita vakua,  
 $\mu_r$  je permeabilita,

ale jelikož mnoho látek je pouze slabě magnetických či nemagnetických ( $\mu_r \cong 0$ ) tak:

$$n \cong \sqrt{\varepsilon_r}. \quad (3.8)$$

Faktory, které mají vliv na index lomu  $n$  jsou [1]:

- Velikost iontů – čím větší ionty, tím větší hodnota  $n$ .
- Vlnová délka – s rostoucí vlnovou délkou  $n$  klesá.
- Struktura materiálu – polymorfy stejného materiálu s menší hustotou mají menší  $n$ .
- Krystalografická orientace – anizotropní materiály –  $n$  větší v hustěji obsazených rovinách.
- Napětí – tah:  $n$  klesá ve směru aplikovaného napětí, tlak:  $n$  roste ve směru napětí.



**Obr. 14** Lom světla na rozhraní dvou prostředí, kde  $n_1 < n_2$  [47]

Světlo se při přechodu z jednoho prostředí do druhého s odlišným indexem lomu chová podle Snellova zákona (viz Obr. 14) [47]:

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2 . \quad (3.9)$$

Zpomalení elektromagnetického záření v médiu (hmotě) vychází z elektronové polarizace. Světlo rozrušuje přirozené atomové a molekulové vibrace materiálu, protože součástí elektromagnetické vlny je fluktuující elektrické pole. To interaguje s elektronovým obalem obklopující každý atom v trajektorii záření. To má za následek absorpci energie záření a také změnu rychlosti světla, které prochází skrze hmotu – tento jev se nazývá lom světla. Velikost atomů a iontů má vliv na velikost tohoto efektu. Obecně lze říci, že pro velké atomy nebo ionty platí: větší elektronová polarizace – pomalejší rychlost záření – větší index lomu světla. [2; 1; 48]

**Tabulka 2** Index lomu některých materiálů [1]

Prostředí	$n$	Prostředí	$n$	Prostředí	$n$
Vakuum	1	LiF	1,392	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76
Vzduch	1,00025	Silikátové sklo	1,458	Diamant	2,4
Voda	1,33	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,68	TiO <sub>2</sub>	2,71

Index lomu  $n$  je závislý na vlnové délce. S rostoucí vlnovou délkou  $\lambda$  má index lomu klesající tendenci. To je důvod, proč běžně bezbarvé průhledné materiály mohou být pro UV záření neprůhledné. Indexy lomu některých látek jsou znázorněny v Tabulce 2. [1]

Pro krystalické kubické materiály je index lomu nezávislý na krystalografické struktuře (směru) – tyto materiály mají izotropní optické vlastnosti. U nekubických materiálů závisí optické vlastnosti na krystalografii. U opticky neizotropních materiálů se v závislosti na směru průchodu záření objevuje tzv. dvojlom. Ten se vyznačuje tím, že světelný paprsek se neláme do jedné optické osy (jako je tomu u opticky izotropních materiálů), ale do dvou navzájem kolmých optických os s různým indexem lomu. Velikost rozdílu mezi těmito indexy lomu  $n_c$  a  $n_o$  je označován jako dvojlom  $\Delta n$ . Index lomu je větší podél nejhustěji obsazených krystalografických směrů. [2; 1]

$$\Delta n = n_c - n_o . \quad (3.10)$$

## Odraz světla

Když světlo prochází z jedné látky do druhé s odlišným  $n$ , část světla se odrazí na rozhraní těchto dvou látek. Odrazivost vyjadřuje množství světla odraženého na povrchu látky, a pokud je směr světelného záření kolmý na povrch, tak [2; 1]:

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2. \quad (3.11)$$

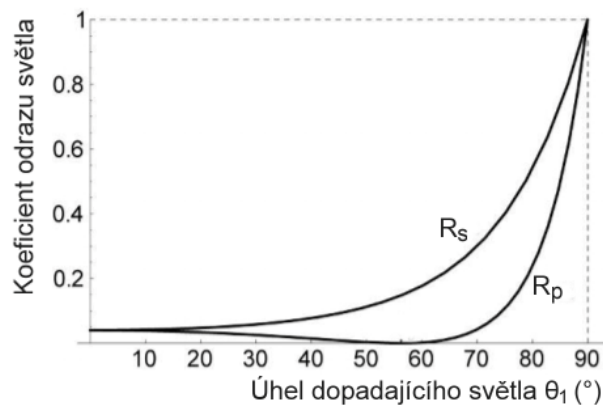
Pokud světlo nedopadá na povrch v kolmém směru, je odrazivost závislá také na úhlu dopadu a polarizaci světla (viz Obr. 15, polarizace p – záření orientované kolmo na rovinu dopadu, polarizace s – orientováno v rovině dopadu) [2; 47]. Pro množství odraženého světla pro polarizovaná světla v závislosti na úhlu odrazu platí následující rovnice [47]:

$$R_p(\theta_1) = \left( \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \right)^2 = \left( \frac{n \cdot \cos \theta_1 - \cos \theta_2}{n \cdot \cos \theta_1 + \cos \theta_2} \right)^2, \quad (3.12)$$

$$R_s(\theta_1) = \left( \frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \right)^2 = \left( \frac{\cos \theta_1 - n \cdot \cos \theta_2}{\cos \theta_1 + n \cdot \cos \theta_2} \right)^2. \quad (3.13)$$

Pro nepolarizované světlo pak platí následující vztah [47]:

$$R(\theta_1) = \frac{1}{2} [R_p(\theta_1) + R_s(\theta_1)]. \quad (3.14)$$



**Obr. 15** Závislost odrazivosti na úhlu dopadu polarizovaného světla [47]

Množství světla prošlého povrchem bez odrazu lze pak zapsat [1]:

$$T_R = (1 - R). \quad (3.15)$$

Index lomu pevných látek závisí na vlnové délce záření, takže odrazivost může být různá pro různé vlnové délky. Optické zařízení (např. čočky) mívají pro menší reflektivitu povrch často opatřen tenkou vrstvou dielektrického materiálu jako např.  $MgF_2$ . [2]

### Absorpce světla

V principu je světelné záření absorbováno dvěma základními mechanismy, které také souvisí s propustností světla. Jedním mechanismem je elektronová polarizace, druhý mechanismus se týká přechodu elektronu z valenčního pásu do vodivostního, což závisí na struktuře elektronových vrstev materiálu. [2]

Absorpce elektronovou polarizací je významná především pro elektromagnetické záření dlouhých vlnových délek (IR). Jak již bylo vysvětleno výše, tento mechanismus je spojen s vibračním stavem atomů a molekul materiálu. [48]

Absorpce krátkého elektromagnetického záření může způsobit přechod valenčního elektronu do vyššího energetického stavu – pohlcení energie fotonu. Změna energie elektronu  $\Delta E$  závisí na frekvenci záření [2]:

$$\Delta E = h \cdot \nu, \quad (3.16)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta ( $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ),  
 $\nu$  je frekvence.

Jelikož energie mezi jednotlivými energetickými stavy jsou diskrétní – existují pouze určité  $\Delta E$  mezi stavy – tak pouze fotony o určité frekvenci, která odpovídá možným  $\Delta E$  pro daný atom, mohou být absorbovány. Při tomto jevu je spotřebována celková energie interagujícího fotonu. Jelikož excitovaný elektron se neudrží v excitovaném stavu, po krátkém čase se vrací zpět do původní pozice (neexcitovaného stavu) za současné reemise elektromagnetického záření. U tohoto záření není pravidlem, že bude mít stejný směr, avšak vždy bude mít menší frekvenci než záření původní. Kinetická energie excitovaného elektronu může být také přeměněna na tepelnou energii. [3; 2; 1]

Absorpce fotonu světla nastane excitací elektronu z valenčního pásu přes zakázaný pás do prázdného vodivostního pásu, čímž vznikne volný elektron ve vodivostním pásu a díra (prázdné místo) ve valenčním pásu. Energie potřebná pro přechod elektronu souvisí s frekvencí fotonu dle rovnice (3.16). Tato absorpce nastane pouze v případě, že energie fotonu je větší (tzn. světlo má kratší vlnovou délku) než energie  $E_g$  potřebná pro přeskok zakázaného pásu: [2]

$$h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} > E_g. \quad (3.17)$$

Z dosazení minimální vlnové délky viditelného světla ( $\approx 0,4 \mu\text{m}$ ) a maximální vlnové délky viditelného světla ( $\approx 0,7 \mu\text{m}$ ) plyne, že minimální a maximální potřebná energie pro přeskok zakázaného pásu je 1,8 eV až 3,1 eV. Jinými slovy, k absorpci fotonu viditelného světla dojde, pokud energie zakázaného pásu je:

$$1,8 \text{ eV} \leq E_g \leq 3,1 \text{ eV}. \quad (3.18)$$

Nekovové materiály s energií zakázaného pásu větší než 3,1 eV (jsou-li vysoce čisté) jsou průhledné a bezbarvé, s energií zakázaného pásu menší než 1,8 eV jsou neprůhledné. Má-li materiál  $E_g$  v rozmezí 1,8–3,1 eV, tak je barevný. [2]

Intenzita absorbovaného záření závisí na charakteru hmoty, stejně jako na délce trajektorie skrze něj. Intenzita prošlého nebo neabsorbovaného záření nepřetržitě klesá se vzdáleností  $x$ , kterou světlo urazí. Pro jednofázový materiál můžeme vyjádřit množství prošlého světla  $T_A$  následovně [1]:

$$T_A = \frac{I}{I_0} = e^{-\beta x}, \quad (3.19)$$

kde  $\beta$  je absorpční koeficient – materiálová charakteristika, mění se s vlnovou délkou,  
 $x$  je délka trajektorie záření uvnitř materiálu.

Množství celkového světla  $T_c$  prošlého materiálem po průchodu povrchem a hmotou o tloušťce  $x$  je dáno rovnicí [2; 1]:

$$T_c = T_R \cdot T_A = (1 - R)^2 \cdot e^{-\beta x}. \quad (3.20)$$

Máme-li intenzitu  $I_0$  záření dopadajícího na povrch vzorku o tloušťce  $x$  a absorpčním koeficientem  $\beta$ , intenzita prošlého záření  $I_T$  lze zapsat jako [2]:

$$I_T = I_0 \cdot (1 - R)^2 \cdot e^{-\beta x}. \quad (3.21)$$

## Barevnost

Nekovové materiály mohou být průhledné i neprůhledné a mají obvykle určitou barvu. Průhledné materiály jsou barevné v souvislosti se specifickým rozsahem vlnových délek viditelného světla, které je selektivně absorbováno – rozeznatelná barva je výsledkem kombinace vlnových délek prošlého a reemitovaného světelného záření (1,8–3,1 eV). Pokud je absorpce jednotná pro všechny vlnové délky viditelného světla, materiál se jeví jako bílý. [2]

Barva mnoha keramických materiálů může být změněna přidáním malého množství aditiv, dopantů nebo bodových defektů, které budou působit jako barvu měnící nečistoty [1]. Například vysoce čistý safír je bezbarvý. Rubín má sytě rudou barvu, přičemž se jedná o safír s přísadou 0,5–2 % oxidu chromitého ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) – chrom zde funguje jako nečistota, která způsobuje absorpci určitého záření viditelného světla s odlišnou frekvencí reemitovaného záření. [2; 48]

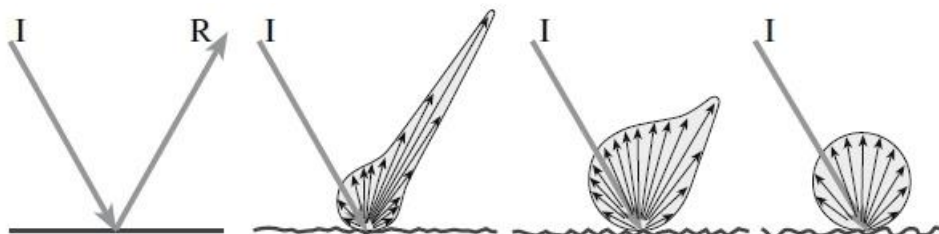
## 3.6 VLIV MIKROSTRUKTURY KERAMIKY NA OPTICKÉ VLASTNOSTI

Možnost vyrobit průsvitnou a průhlednou keramiku nastala v roce 1960, kdy bylo objeveno, že přidáním malého množství MgO do prášku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  po slinutí do plné hustoty vznikne materiál s významnými optickými vlastnostmi. Tento produkt byl široce používán na veřejná osvětlení. Přidáním různých dopantů je možné navíc keramice přiřadit různé barvy, jak bylo popsáno výše. [1]

Optická průhlednost polykrystalických keramických materiálů může být dosažena, když má materiál maximální hustotu – 100 % teoretické hustoty [29]. Transparentní materiály musí mít zakázané pásy v souvislosti s vlnovou délkou záření širší, než je rozmezí viditelného světla (380 nm až 780 nm, resp. 3,1–1,8 eV). Fotony s energií vyšší, než je šířka zakázaného pásu, jsou absorbovány a viditelné světlo prochází [7].

Důležitou roli v optickém chování hraje také krystalová struktura, která může být rozhodující v tom, zda bude materiál průhledný, průsvitný či neprůhledný. Vzhledem k tomu, že rozptyl světla vzniká také na hranicích zrn, když světlo postupuje z jednoho zrna do druhého, je jednou z důležitých vlastností kubická krystalová struktura, která je opticky izotropní (MgO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , YAG,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Není to však podmínkou, jelikož některé transparentní materiály zároveň nemají kubickou strukturu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mullit). [3]

Kromě vnitřních faktorů existují také vnější faktory podmiňující průhlednost, kterými jsou tloušťka a kvalita povrchu. Příliš drsný povrch způsobuje rozptyl světla na jeho nerovnostech, a proto by měl být co možná nejhladší. Průhlednost obecně klesá s rostoucí tloušťkou optického prostředí, ale tato závislost odpadá, je-li dosaženo 100% světelné propustnosti materiálu. [3; 49]



**Obr. 16** Vliv kvality povrchu na rozptyl světla při jeho dopadu na povrch:

I – dopadající světlo, R – odražené světlo [1]



Jak již bylo zmíněno výše, jedním z vlivů na propustnost světla je odrazivost světla od transparentního keramického tělesa, která při dopadu na povrch souvisí s indexem lomu materiálu, je-li okolním prostředím vakuum (příp. vzduch), následovně [3; 49]:

$$R_1 = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2, \quad (3.22)$$

kdy celkové ztráty způsobené větším počtem odrazů stejného prostředí (polykrystalická struktura) lze zapsat jako:

$$R_2 = \left( \frac{2R_1}{1+R_1} \right)^2. \quad (3.23)$$

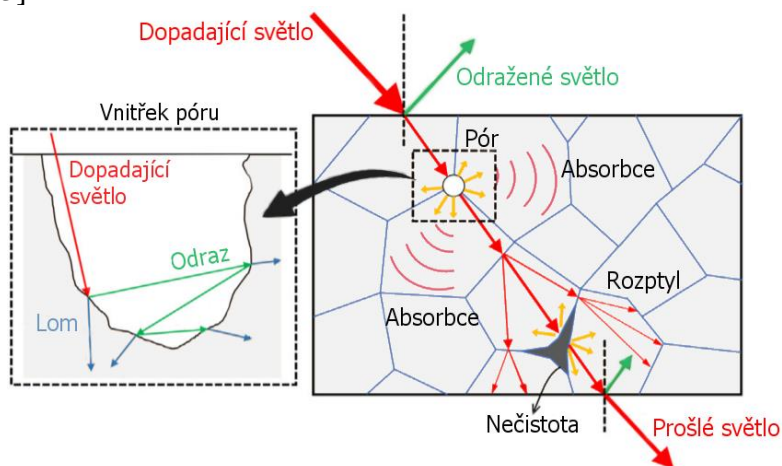
Maximální teoretická propustnost světla materiálem je pak dána [3]:

$$T_{th} = 1 - R_2 = \frac{2n}{n^2 + 1}. \quad (3.24)$$

S přítomností všech faktorů lze pak zapsat skutečnou přímou propustnost RIT (Real In-line Transmission) rovnicí:

$$RIT = T_{th} e^{\left[ -3\pi^2 \left( \frac{\Delta n}{n} \right)^2 \frac{rd}{\lambda^2} \right]}, \quad (3.25)$$

kde  $\Delta n/n$  je podíl rozdílu indexů lomu v navzájem kolmých směrech (dvojlom) k průměrnému indexu lomu  $n$ ,  $r$  je poloměr zrna v keramice,  $\lambda$  je vlnová délka vstupujícího světla,  $d$  je tloušťka materiálu. Tato rovnice ukazuje, že RIT při dané tloušťce silně závisí na  $\Delta n/n$  a velikosti zrn. Čím menší hodnoty  $\Delta n/n$  a velikosti zrn, tím je větší skutečná světelná propustnost materiálu RIT. [3]



**Obr. 17** Mechanismy ztráty optických vlastností polykrystalického keramického materiálu – kvalita povrchu, hranice zrn, pórovitost, nečistoty (defekty, sekundární fáze) [50]

### 3.6.1 Rozdíl mezi monokrystalickými a polykrystalickými keramikami

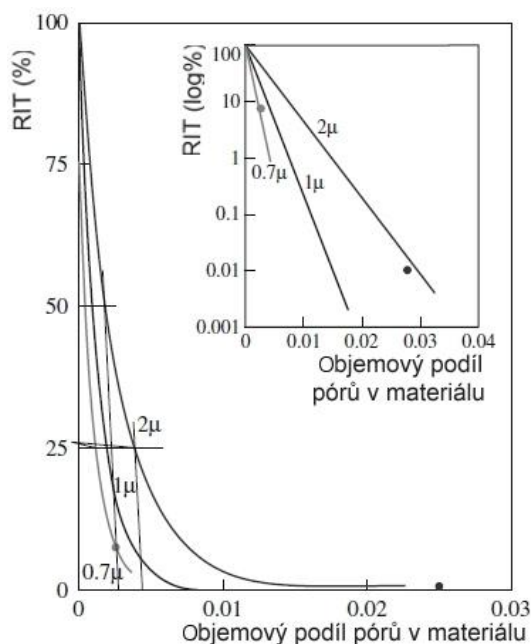
Míra průhlednosti či průsvitnosti transparentních (resp. translucenčních) materiálů závisí na vnitřní světelné průchodnosti a odrazivosti. Neprůhlednost je výsledkem příliš silných odrazových jevů do takové míry, že žádné záření neprojde k zadní straně vzorku. Tato vnitřní odrazivost může být důsledkem několika různých zdrojů (viz Obr. 17). Polykrystalické materiály, které mají index lomu anizotropní, jsou běžně průsvitné. Odrazivost a lom světla u nich závisí na hranicích zrn, které způsobují odklon interagujícího paprsku, mírně závisí také na odlišném indexu lomu  $n$  mezi přilehlými zrny, které nemají stejnou krystalografickou orientaci. Tento jev je více zřetelný u dvoufázových materiálů, kde každá fáze má jiný index lomu. [2]

Obecně je pro každý materiál nejlepší možností monokrystal, co se týče optického chování. Ve srovnání s monokrystaly mají polykrystalické materiály odlišnou mikrostrukturu. I přes to, že monokrystaly také mohou obsahovat defekty, polykrystalické materiály obsahují náhodně orientovaná zrna, hranice zrn, póry, sekundární fáze, dislokace a inkluze, které mnohem více zhoršují optické vlastnosti. Tyto heterogenity působí odraz světelného záření a znemožňují průchod světla. Nejdominantnější aktérem snižující průhlednost je porozita o velikosti pórů od mikronu až po jednotky nanometrů. [3; 7]

Mnoho pokročilých keramických materiálů obsahuje vlivem výroby zbytkovou porozitu ve formě jemně disperzních pórů. Tyto póry také způsobují odraz světelného záření a snižují optické vlastnosti. [2]

### 3.6.2 Porozita

Póry působí v materiálu jako sekundární fáze, která má odlišné chování od okolní matrice materiálu [7]. Světlo procházející polykrystalickou látkou obsahující póry je náhodně odraženo a lámáno na povrchu pórů do různých směrů v závislosti na mikrostruktuře – distribuci zrn a pórů, čímž slábne intenzita procházejícího záření a materiál se stává průsvitný, nebo dokonce neprůhledný [3; 7]. Porozita o velikosti 100 ppm může snižovat množství prošlého záření o 50–70 % společně s vzrůstem indexu lomu [29]. Přítomnost velkého množství pórů může způsobit, že zdánlivě transparentní materiál se stane neprůhledným (viz Obr. 18) [3]. Je-li vyžadována vysoká průhlednost polykrystalické keramiky ve viditelném spektru, je třeba eliminovat i malou zbytkovou pórovitost [29]. Když je velikost póru blízká vlnové délce světla, pak je rozptyl světla důsledkem přítomnosti póru maximální [1].



**Obr. 18** Efekt porozity na průhlednost polykrystalického  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1]

### 3.6.3 Čistota

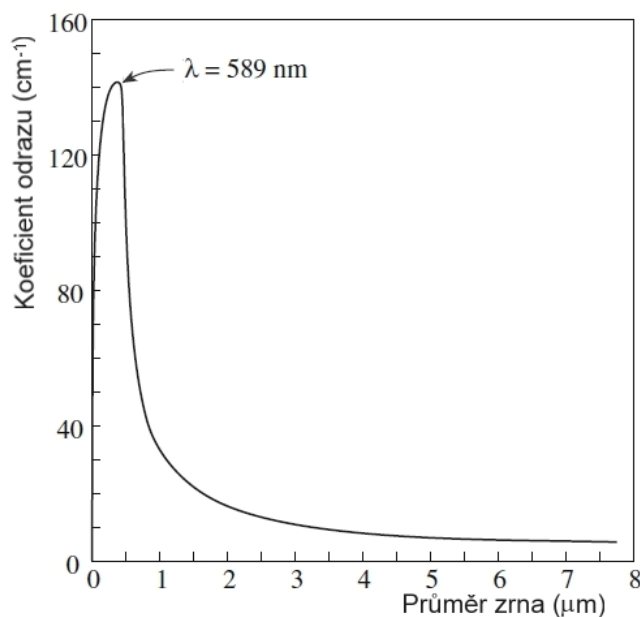
K výrobě plně průhledné keramiky je nutné použít vstupní materiál vysoké čistoty, čímž je zmírněno riziko kontaminace nečistotami [3]. Hranice zrn jsou často místa, kde se zadržují různé fáze nečistot. Příliš velký objem hranic zrn je tedy škodlivý. Mimo to, hranice zrn a sekundární fáze mají odlišný index lomu  $n$  oproti hlavní fázi materiálu, přičemž tento rozdíl

indexů lomu má také neblahý vliv na průhlednost keramického materiálu [1]. Množství odraženého záření závisí na relativních rozměrech přítomných nečistot s ohledem na vlnovou délku světla. Pro snížení účinků na optické chování by rozměr takových defektů měl být menší než vlnová délka. [7]

Kromě toho je třeba při výběru materiálu postupovat opatrně, jelikož množství aditiv musí být co nejmenší, aby byly tyto složky v hlavní fázi úplně rozpuštěny a nepůsobily jako sekundární fáze, například netvořily intergranulární film (viz Obr. 17) [3].

### 3.6.4 Velikost a orientace zrn

Vliv na optické vlastnosti polykrystalického keramického materiálu má také velikost a orientace zrn. Při průchodu světla z jednoho zrna do druhého dochází k odrazu a lomu v důsledku jejich odlišné krystalové orientace [7]. Tento problém může být řešen uspořádanou krystalovou orientací pomocí nejvhodnějších výrobních parametrů nebo zmenšením zrna do řádu nanometrů [7]. Rozptyl světla je mimo jiné způsoben také koincencí velikosti zrna keramického materiálu s vlnovou délkou světla. Maximální rozptyl tak nastává, když jsou rozměry zrna a vlnová délka stejné (viz Obr. 19). Pro velikosti zrna menší, než je vlnová délka, se rozptyl světla zvyšuje s rostoucím průměrem zrna  $d_z$  s úměrností  $\lambda^{-4}$ . Rozptyl následně rychle klesá s rostoucím  $d_z$  a pro objemná zrna dosahuje konstantní hodnoty. [1]



Obr. 19 Efekt velikosti zrna na rozptyl světla [1]

## 3.7 POUŽITÍ TRANSPARENTNÍCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

Běžně transparentní materiály vyskytující se v přírodě jsou okolní vzduch a čistá voda. Vyráběnými průhlednými materiály jsou skla či polymery, avšak ty mají často horší mechanické vlastnosti a špatnou teplotní a chemickou stabilitu [3]. Průmyslově nejpoužívanější transparentní materiály jsou skla, která mají skvělé optické vlastnosti s malou absorpcí a odrazivostí. Nevýhodou skel obecně je jejich křehkost. I když je sklo stále vhodné pro spoustu aplikací z hlediska technologicko-ekonomického, je nevhodné v podmínkách, kde optický materiál čelí mechanickému, teplotnímu a koroznímu namáhání. S technologickým pokrokem v oblasti materiálů se jeví jako ideální transparentní materiály monokrystaly některých

sloučenin, nicméně růst monokrystalů vyžaduje sofistikovanou a časově náročnou výrobní technologii, obtížně využitelnou pro velkovýrobu, která vede k drahým produktům [3]. V tomto případě jsou vhodnou náhradou polykrystalické keramické materiály. [7]

Transparentní keramika je široce používána ve vojenských aplikacích – kopule pro systém navádění balistických střel infračerveným zářením, průhledy tanků, obličejové štíty, ale taky v komerčních oblastech – různé druhy infračervených čoček, kryty pro sodíkové výbojky, opto-elektronické senzory, lasery atd. [7; 49]

Výhodou transparentních keramických materiálů je vyšší odolnost proti teplotním a mechanickým šokům, pevnost, odolnost vůči oxidaci a nižší hustota [7]. Jedním z materiálů s unikátními optickými vlastnostmi v kombinaci s dobrými mechanickými vlastnostmi je  $MgAl_2O_4$  (hořečnato-hlinitý spinel). Tento keramický materiál je využíván na výrobu čoček, infračervených oken, neprůstředných skel a díky své odolnosti vůči erozi také na okna letadel a armádních vozů. [3; 49]

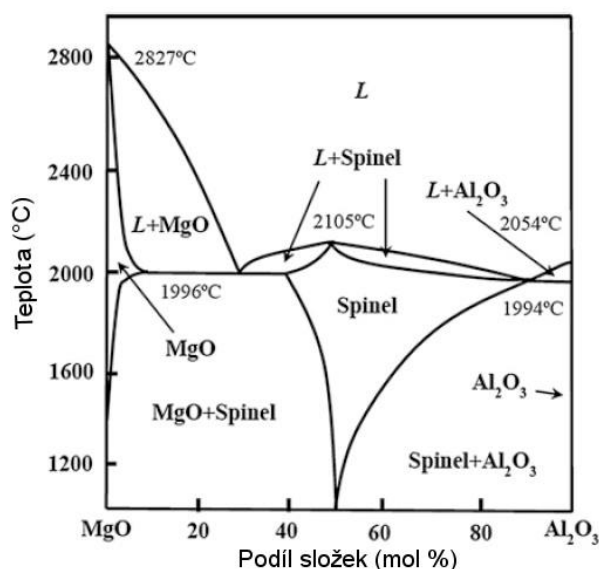
Nejčastější oblastí použití transparentních keramických materiálů jsou laserové aplikace. Zde jsou hlavními požadavky vysoká tepelná vodivost a nízký koeficient teplotní roztažnosti. Typickým laserovým materiálem je YAG (yttrito-hlinitý granát,  $Y_3Al_5O_{12}$ ), nejčastěji dopovaný Nd a Er (Nd:YAG, Er:YAG). Tento materiál má symetrickou krystalovou strukturu, izotropní optické vlastnosti, vysokou teplotní stabilitu a chemickou odolnost. YAG dopovaný Ce (Ce:YAG) se využívá na katody rentgenových lamp, diody emitující bílé světlo a jako scintilátory. [7; 49]

Materiály využívané pro kopule systémů pro navádění střel jsou v současné době  $MgF_2$  a ZnS. Zde je však potíž s odolností proti vysokému mechanickému tlaku a erozi. Pro dostatečné zabezpečení je třeba větších tloušťek těchto transparentních keramických materiálů, což znamená vyšší hmotnost. Tento problém řeší monokrystal  $Al_2O_3$ , který má oproti výše zmíněným dvěma materiálům vyšší pevnost, tvrdost a teplotu tání, a tak je možné dosáhnout tenkých transparentních krytů. Nevýhodou je však obtížná výroba monokrystalu a s tím spojená jeho vysoká cena. Kvůli těmto nedostatkům je vhodné vytvořit výhodný polykrystalický materiál na bázi  $Al_2O_3$ . [7]

Opticky transparentní polykrystalické keramické materiály jsou často vyráběny pomocí Hot Isostatic Pressing, Spark Plasma Sintering nebo vakuovým slinováním za velmi vysokých teplot a z ultračistých a ultrajemných prášků [29]. Spark Plasma Sintering nabízí kombinaci dobré zpracovatelnosti nanokrystalických prášků s vysokými rychlostmi zhuštění, a proto je SPS vhodná technologie pro výrobu různých transparentních polykrystalických keramik [29].

### 3.8 KERAMICKÝ MATERIÁL NA BÁZI $Al_2O_3 \cdot MgO$

Intermediární fázi systému  $MgO-Al_2O_3$  je hořečnato-hlinitý spinel, který má stechiometrický vzorec  $MgAl_2O_4$ . Jedná se o sloučeninu 50 mol. %  $Al_2O_3$  a 50 mol. %  $MgO$  (tuto skutečnost znázorňuje binární diagram na Obr. 20), neboli 72 hmotnostních %  $Al_2O_3$  a 28 hmotnostních %  $MgO$ . V důsledku rozdílnosti poloměru a náboje iontů ( $Mg^{2+} = 0,072$  nm,  $Al^{3+} = 0,053$  nm) má hořečnato-hlinitý spinel omezenou rozpustnost zleva i zprava pod teplotou 1400 °C. Krystalická mřížka spinelu je založena na FCC mřížce, kdy ionty hořčíku jsou s kyslíkem koordinovány tetraedricky a ionty hliníku oktaedricky. Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.5.1, jelikož má hořečnato-hlinitý spinel kubickou mřížku, má opticky izotropní vlastnosti. Díky širokému zakázanému pásu 5,079 eV je opticky transparentní pro záření o vlnových délkách větších než 240 nm, tedy skrze celé spektrum viditelného světla, až po značnou část záření infračerveného spektra, viz 3.5.1 Optické jevy, Absorpce. [7; 51]



Obr. 20 Binární diagram MgO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3]

Skvělé optické vlastnosti, vysoká pevnost a tvrdost, dobrá chemická odolnost a odolnost vůči abrazi činí z MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zajímavý materiál, který se používá pro výrobu čoček, infračervených oken, kopulí pro systém navádění střel, krytů optických senzorů, ochranných skel lodí a letadel, neprůstříelných oken a pancířů, armádních obličejových štítů aj. [3; 7]

Nejlepší optické vlastnosti tohoto materiálu má jeho monokrystal, avšak výroba monokrystalu je velmi náročná, drahá, lze dosáhnout pouze omezených rozměrů a opracování (obrábění, broušení) je kvůli jeho vysoké tvrdosti a křehkému charakteru obtížná a drahá, především z hlediska vysokého opotřebení nástrojů [7; 50]. Výroba ideálně průhledné polykrystalické keramiky na bázi MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je velmi složitá. Optické vlastnosti silně závisí na čistotě vstupních keramických prášků, použité technologii slinování a jejich parametrech [50; 52]. Tyto okolnosti mají vliv na maximální zhutnění potřebné pro vyhovující průhlednost a také přítomnost nečistot a pórů, především o velikosti 0,1–1 μm, které v keramice působí jako centra odrazu a rozptylu světla ve viditelném spektru [50]. Je nutné použít sofistikovanější technologie (HP, HIP, SPS) zahrnující aplikaci nejen teploty, ale i vysokých tlaků (viz kapitola 3.2.2, 3.2.3 a 3.3.1). Pro usnadnění slinování transparentní keramiky se v malých množstvích používají slinovací aditiva (přísady), většinou na bázi LiF, LiOH, CaO aj. [53].

Tabulka 3 Materiálové a fyzikální vlastnosti MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [7]

Teplota tání	2135 °C	Youngův modul	277 GPa
Tvrdost (Knoop)	16,45 GPa	Lom. houževnatost	193 MPa
Hustota	3,58 Kg · m <sup>-3</sup>	Teplot. roztažnost	8,1 · 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Pevnost v ohybu	184 MPa	Index lomu	1,68

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY

Základním materiálem pro všechny experimenty byly v této práci použity komerční prášky  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  S25CR (Baikowski, Francie), S30CR (Baikowski, Francie) a k přípravě lithiem dopovaných prášků byl využit monohydrát LiOH (Sigma-Aldrich, USA). Hořečnatohlinitý spinelový prášek byl rozmíchán v isopropanolu, načež byl přidán vodný roztok LiOH (25 mg/ml) v množství, které odpovídá vzniku směsi s 0,3 a 0,6 hm. % LiOH. Vzniklá směs byla sušena ve vakuové rotační odparce na 120 °C po dobu 10 hodin. Vysušený prášek byl následně proséván skrze 0,5mm síto. Vzniklo tedy 6 sad keramických práškových materiálů – bez aditiv, s obsahem 0,3 hm. % LiOH a 0,6 % hm. LiOH a to pro prášek S25CR a také S30CR. Chemické složení prášků čistých prášků znázorňuje Tabulka 4. Podrobná příprava keramických prášků s aditivem LiOH je uvedena v publikaci [54].

**Tabulka 4** Technický list chemického složení keramických prášků S25CR a S30CR [55]

	S25CR	S30CR	
Chemické složení látky	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	
Krystalická fáze	≥ 99 %	≥ 99 %	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	≤ 0,5 %	≤ 0,5 %	
MgO	≤ 0,5 %	≤ 0,5 %	
Specifická povrchová plocha BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	21 - 24	25 – 28	
Distribuce velikosti částic ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$		
	0,2 – 0,3	0,15 – 0,3	
	S	≤ 200	≤ 600
	Fe	≤ 10	≤ 15
	Na	≤ 50	≤ 70
	Si	≤ 30	≤ 30
	Ca	≤ 45	≤ 60
	K	≤ 50	≤ 60

### 4.2 PŘÍPRAVA TESTOVACÍCH TĚLES

Příprava keramických testovacích těles probíhala pomocí technologie SPS (kap. 3.3.1) na slinovací zařízení SPS-625 (Fuji Electronic Industrial Co., Japonsko). Bylo použito několik procesních cyklů s rozdílnými teplotami, rychlostmi ohřevu a tlaky, jejichž přehled uvádí Tabulka 5. Každý vzorek sestával z 1,5 gramu keramického prášku vsypaného do grafitové formy (izolované grafitovým papírem) o průměru 20 mm. Forma byla uzavřena grafitovými písty opatřenými ze strany přiléhající ke keramickému prášku grafitovým papírem. Tělo formy bylo z vnější strany obaleno grafitovou vatou, která snižuje disipaci tepla do okolí. V této izolaci v podobě grafitové vaty bylo vystřiženo okénko umožňující měření teploty pyrometrem skrze slepý otvor ve formě, což lze vidět na Obr. 21 vpravo. Před uložením do stroje byl keramický prášek v grafitové formě předlisován ručním lisem. Forma byla následně umístěna do vakuové komory mezi symetricky uložené grafitové podložky přenášející

elektrický proud a mechanický tlak z elektrod. Tato skutečnost je zřetelná na Obr. 21 vlevo. Pro bezpečné slinování bylo v komoře dosaženo sníženého tlaku v řádu  $10^0$  Pa. Pro odstranění kontaminace grafitem byly vzorky ohřívány v laboratorní peci Clasic 1013 L (Clasic, ČR) rychlostí  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  s hodinovou výdrží na teplotě  $725\text{ }^\circ\text{C}$  a následným chlazením rychlostí  $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  na pokojovou teplotu.

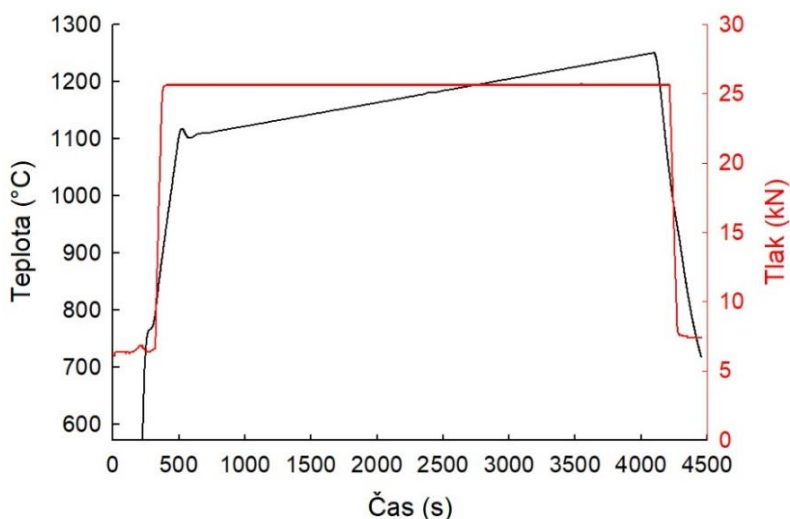


**Obr. 21** Slinovací zařízení SPS: vlevo uložení formy v komoře (kap. 3.3.1); vpravo detail na slepý otvor ve formě sloužící k měření teploty

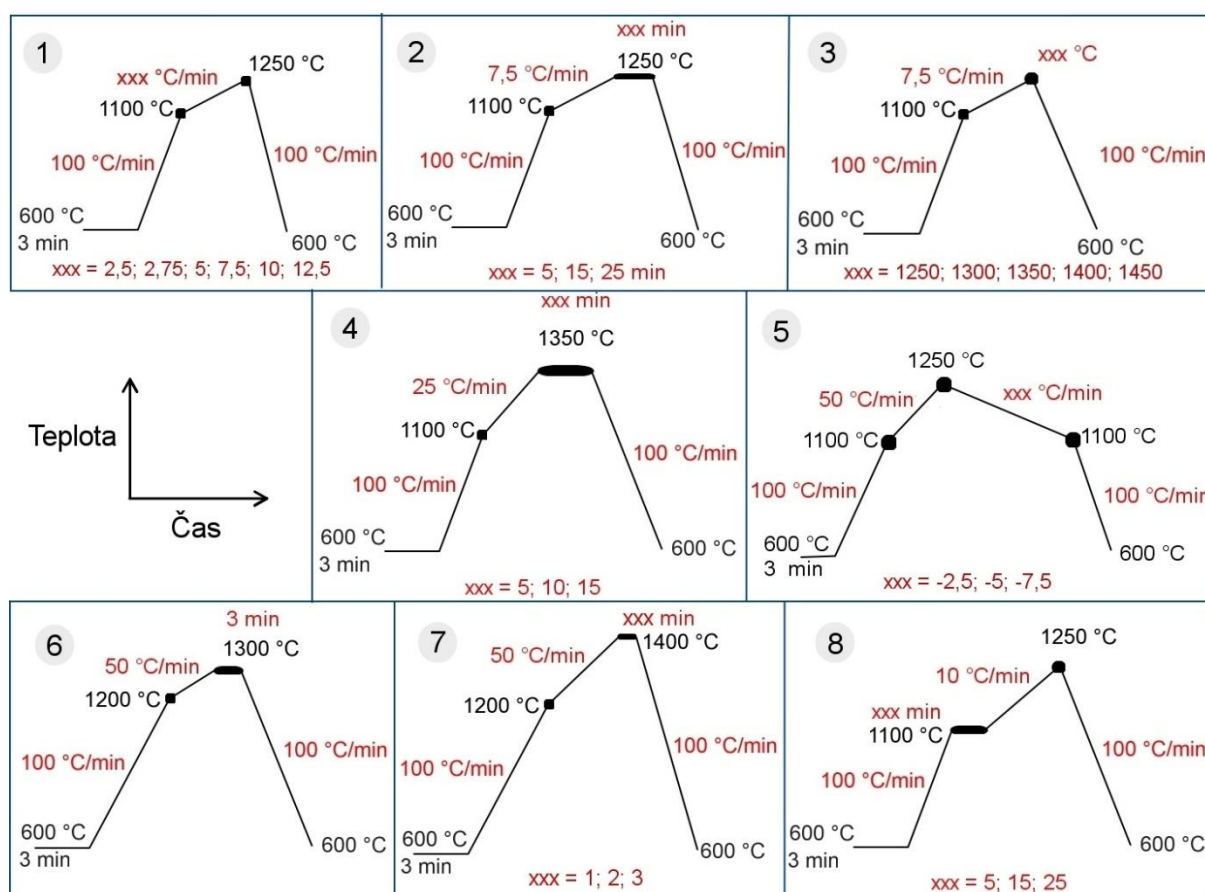
### 4.3 OPTIMALIZACE SLINOVACÍHO CYKLU

Součástí této práce bylo navrhnout optimální slinovací cyklus pro výrobu opticky transparentních keramických materiálů technologií SPS (kap. 3.3.1). Optimalizace slinovacího cyklu spočívala v přípravě slinutých keramických těles čistého hořečnato-hlinitého spinelu S30CR (Baikowski, Francie) různými slinovacími cykly. V rámci optimalizace slinovacího cyklu bylo navrženo několik slinovacích cyklů lišících se od sebe různými parametry – rychlost ohřevu, výše maximální teploty, doba výdrže na maximální teplotě. Tyto navržené slinovací cykly jsou graficky znázorněny na Obr. 23. Tabulkové znázornění proměnných parametrů pro odpovídající průběhy slinovacích cyklů, včetně označení daného slinutého vzorku, lze vidět v Tabulce 5. Navržené slinovací cykly byly postupně testovány s ohledem na optické vlastnosti. Vhodnost konkrétního procesu na optické vlastnosti byla posuzována bez předchozího broušení a leštění, z hlediska čitelnosti textu pod keramickým vzorkem, případně z hlediska množství světla pronikajícím vzorkem. Tyto vzorky, jejichž hodnoty tloušťky se pohybovaly v rozmezí  $1,35\text{--}1,43\text{ mm}$ , měly velmi hrubý a nerovný povrch, který snižuje jejich průhlednost.

Na Obr. 22 je znázorněn teplotní a tlakový průběh typického slinovacího cyklu SPS. Tlakový režim byl pro všechny slinovací cykly totožný – spočíval v udržování konstantního mechanického tlaku na keramický prášek ve formě na hodnotě  $80\text{ MPa}$ , při teplotách nad  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Obr. 22** Průběh typického slinovacího cyklu SPS: režim teploty a tlaku



**Obr. 23** Návrhy 8 slinovacích cyklů s teplotně-časovými proměnnými



**Tabulka 5** Slinovací cykly s teplotně-časovými proměnnými, sloužící k volbě optimálního slinovacího cyklu; cyklus 6 byl zvolen záměrně

Cyklus	Prášek	Označení	HR <sup>1</sup> (°C/min)	Max T (°C)	DT <sup>2</sup> (min)	
1	S30CR	C1_30_HR2,5	2,5	1250	0	
	S30CR	C1_30_HR2,75	<b>2,75</b>	1250	0	
	S30CR	C1_30_HR5	5	1250	0	
	S30CR	C1_30_HR7,5	7,5	1250	0	
	S30CR	C1_30_HR10	10	1250	0	
	S30CR	C1_30_HR12,5	12,5	1250	0	
2	S30CR	C2_30_DT5	7,5	1250	5	
	S30CR	C2_30_DT15	7,5	1250	15	
	S30CR	C2_30_DT15+	7,5	1250	15	+15 min 1100 °C
	S30CR	C2_30_DT25	7,5	1250	25	
3	S30CR	C3_30_MT1300	7,5	1300	0	
	S30CR	C3_30_MT1350	7,5	1350	0	
	S30CR	C3_30_MT1350+	6,25	1350	0	
	S30CR	C3_30_MT1400	7,5	1400	0	
	S30CR	C3_30_MT1450	7,5	1450	0	
4	S30CR	C4_30_DT5	25	1350	5	
	S30CR	C4_30_DT10	25	1350	10	
	S30CR	C4_30_DT15	25	1350	15	
5	S30CR	C5_30_HR-2,5	-2,5	1250	0	
	S30CR	C5_30_HR-5	-5	1250	0	
	S30CR	C5_30_HR-7,5	-7,5	1250	0	
6	S30CR	C6_30	50	1300	3	
7	S30CR	C7_30_DT1	50	1400	1	
	S30CR	C7_30_DT2	50	1400	2	
	S30CR	C7_30_DT3	50	1400	3	
8	S30CR	C8_30_DT5	10	1250	5 (1100 °C)	
	S30CR	C8_30_DT10	10	1250	10 (1100 °C)	
	S30CR	C8_30_DT25	10	1250	25 (1100 °C)	

<sup>1</sup> Rychlost ohřevu (HR; heating rate); <sup>2</sup> Výdrž na maximální teplotě (DT; dwell time)

Dvěma vybranými slinovacími cykly (cyklus číslo 1 a 6) byly připraveny další vzorky z keramických prášků S25CR a S30CR se slinovacími přísadami 0; 0,3 a 0,6 hm. % LiOH. Takto vznikla sada dvanácti keramických těles. Jejich přehled a označení udává Tabulka 6. Tato keramická tělesa byla následně použita pro další experimentální metody.

**Tabulka 6** Přehled slinovaných vzorků, včetně obsahu slinovacího aditiva a označení

Prášek	S25CR			S30CR		
Hm. % LiOH	0,0	0,3	0,6	0,0	0,3	0,6
Cyklus 1	C1_25_NoLi	C1_25_03Li	C1_25_06Li	C1_30_NoLi	C1_30_03Li	C1_30_06Li
Cyklus 6	C6_25_NoLi	C6_25_03Li	C6_25_06Li	C6_30_NoLi	C6_30_03Li	C6_30_06Li

#### 4.4 MĚŘENÍ HUSTOTY

Měření hustoty keramických vzorků bylo provedeno gravimetrickou metodou (Archimédova metoda, norma ČSN EN 623-2). Nejprve byly vzorky pro odstranění přebytečné vlhkosti ponechány minimálně 20 minut pod infralampou. Byla změřena hmotnost suchého vzorku  $m_1$  a následně hmotnost vzorku  $m_2$  ponořeného v destilované vodě pomocí váhy AG64 (Mettler Toledo, USA). Po zjištění statisticky významného počtu naměřených hodnot bylo měření provedeno 9krát. Relativní hustota  $\rho_{rel}$  byla určena dle rovnice:

$$\rho_{rel} = \frac{m_1 \cdot \rho_{H_2O}}{(m_1 - m_2) \cdot \rho_{teor}} \cdot 100, \quad (4.1)$$

kde:  $\rho_{teor}$  je teoretická hustota (pro  $MgAl_2O_4 = 3,579 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  
 $\rho_{H_2O}$  je hustota vody o teplotě  $T_{H_2O}$  dle rovnice:

$$\rho_{H_2O} = \frac{0,997 - 0,9984}{5 \cdot (T_{H_2O} - 20)} \cdot 100. \quad (4.2)$$

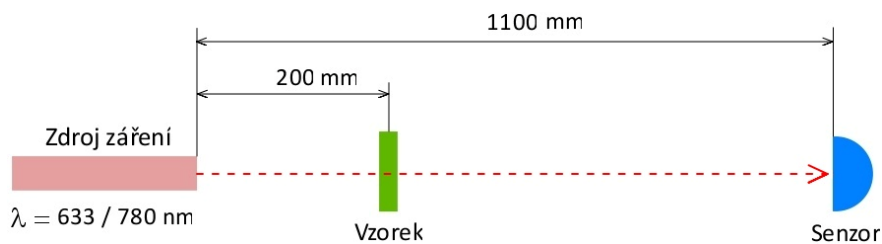
#### 4.5 BROUŠENÍ, LEŠTĚNÍ

Broušení a leštění vybraných keramických vzorků bylo provedeno na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy v Praze. Cílem tohoto procesu bylo zajištění vyhovující drsnosti pod 5 nm planparalelních povrchů a tloušťky keramických vzorků přibližně 0,8 mm. Hladký a rovný povrch je podmínkou vyhovujících optických vlastností materiálu, jak již bylo popsáno v kapitole 3.6 Vliv mikrostruktury keramiky na optické vlastnosti. Totožná tloušťka všech keramických těles byla vyžadována za účelem jednotného posouzení optických vlastností. Díky velmi blízké tloušťce nebylo třeba naměřené hodnoty přepočítávat na odpovídající tloušťku, přičemž přepočet hodnot by do výsledků vnesl další nejistotu.

#### 4.6 HODNOCENÍ OPTICKÉ TRANSPARENTNOSTI

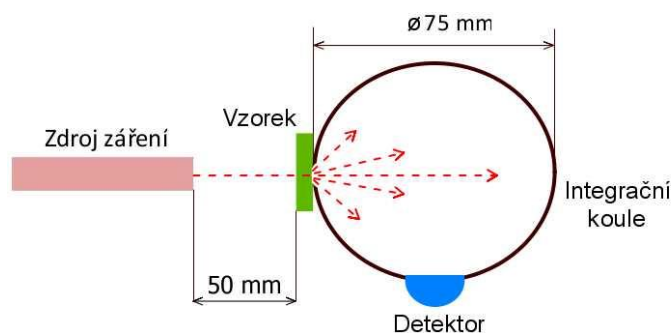
Pro vybroušené a vyleštěné keramické vzorky byla provedena měření skutečné přímé propustnosti záření (RIT; Real In-line Transmission) a celkové dopředné propustnosti záření (TFT; Total Forward Transmittance). Měření RIT bylo provedeno dle uspořádání zobrazeného na Obr. 24 pro dva na sobě nezávislé zdroje záření: He-Ne laser (Lasos LGK 7672, Lasos, Německo) emitující záření o vlnové délce 633 nm ( $RIT_{633}$ ) s průměrem paprsku 0,75 mm a polovodičový laser (Obis 785 LX, Coherent, USA) produkující záření o vlnové délce 780 nm ( $RIT_{780}$ ) s průměrem paprsku 0,6 mm. Pro určení hodnoty propuštěného světla byl použit výkonový polovodičový detektor (Thorlabs S120C, Thorlabs, USA) se vstupní aperturou nastavenou na 4,5 mm. Měření spočívalo v upevnění keramického vzorku o průměru 20 mm a tloušťce 0,8 mm do otočného stojanu. Pro každý keramický vzorek bylo provedeno měření propuštěného záření odpovídající vlnové délky skrze kolmo orientovaný keramický vzorek

a také bez přítomnosti vzorku v trajektorii záření. Měření propustnosti bylo uskutečněno na čtyřech různých místech v rovině vzorku. Hodnota RIT, jakožto absolutní hodnota propustnosti záření odpovídající vlnové délky, byla stanovena poměrem detekovaného záření propuštěného skrze keramický vzorek ku detekovaném záření bez vzorku v trajektorii záření.



**Obr. 24** Přístrojové uspořádání pro měření RIT [56]

Bylo provedeno měření celkové dopředné propustnosti záření TFT slinutých vybroušených a vyleštěných keramických těles s výše uvedenými rozměry pomocí jednopaprskového spektrofotometru (Specord 250 Plus, Analytik Jena AG, Německo). Spektrofotometr byl vybaven integrační koulí o průměru 75 mm. Integrační koule slouží k zachycení záření difúzně rozptýleného ve směru paprsku [57]. Každý vzorek byl vyhodnocen třikrát, a to pro záření o vlnové délce v rozsahu 300–900 nm. U každého keramického tělesa byl proveden aritmetický průměr trojice naměřených hodnot propustnosti záření odpovídající vlnové délky. Měření bylo provedeno dle schématu zobrazeného na Obr. 25. Záření bylo od zdroje záření dovedeno optickou soustavou do adaptéru, jehož ústí bylo od keramického vzorku vzdáleno 50 mm.



**Obr. 25** Přístrojové uspořádání pro měření TFT [56]

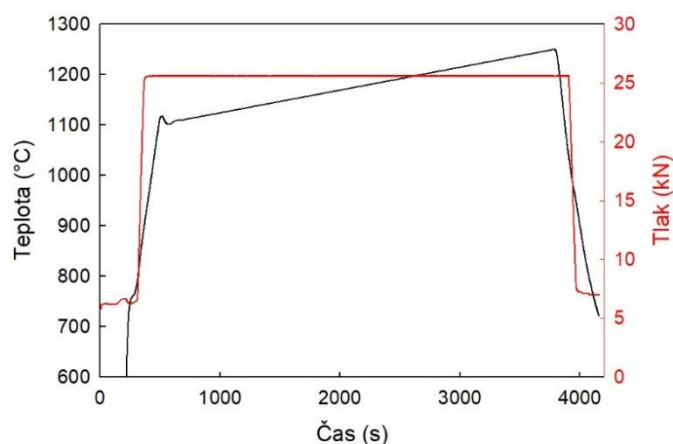
## 4.7 XRD ANALÝZA

Rentgenová difrakční analýza byla provedena na přístroji Emryrean (PANAnalytical, Holandsko) využívající Co K-alfa radiaci. Výsledky byly vyhodnoceny softwarem HighScorePlus 4 s databází ICSD a PDF-2. Cílem této analýzy bylo zjistit přítomnost nežádoucích fází u neprůhledných vzorků.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

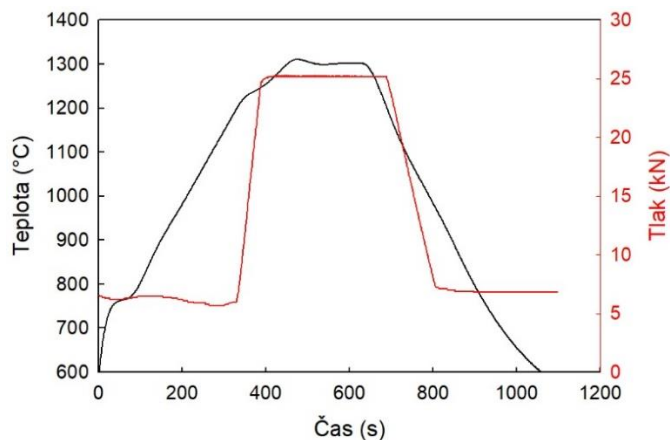
### 5.1 OPTIMÁLNÍ SLINOVACÍ CYKLUS

Získání požadovaných vlastností hotového keramického výrobku závisí na několika faktorech. Jedním z nich je vhodný slinovací cyklus. Tabulka 7 uvádí fotografie disků v neleštěném stavu slinutých slinovacími cykly s různými parametry. Na základě posouzení čitelnosti textu pod neleštěnými keramickými vzorky byl vybrán slinovací cyklus, který je optimální pro výrobu opticky transparentní keramiky technologií SPS. Jedná se o cyklus číslo 1 s parametrem rychlosti ohřevu  $2,75\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (viz Tabulka 5). Jeho přesný průběh je znázorněn na Obr. 26. Tento slinovací cyklus spočíval v dosažení teploty  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  během 3 minut, rychlého ohřevu na teplotu  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a následného pomalého ohřevu na slinovací teplotu  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $2,75\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Po dosažení slinovací teploty následovalo ochlazení na teplotu  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a pak samovolné dochlazení na pokojovou teplotu.



Obr. 26 Teplotní průběh slinovací cyklu číslo 1

Dále byl na základě studia literatury [5; 50] vybrán slinovací cyklus číslo 6 (viz Obr. 27), který sloužil k posouzení vlivu slinovacího aditiva LiOH na opticky transparentní vlastnosti keramických materiálů připravených technologií SPS. Zmíněný slinovací cyklus má tyto parametry: dosažení teploty  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  během 3 minut, ohřev na teplotu  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , ohřev na teplotu  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 3 minuty výdrž na slinovací teplotě  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ochlazení na teplotu  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a následné samovolné dochlazení na pokojovou teplotu.









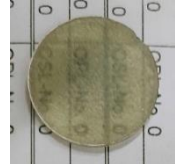





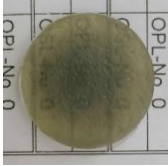
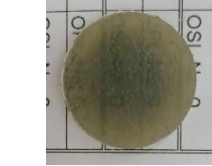


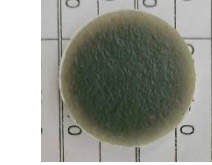
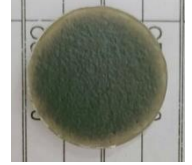



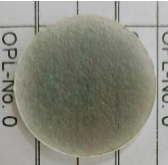
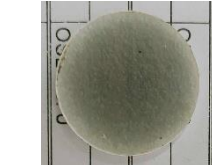



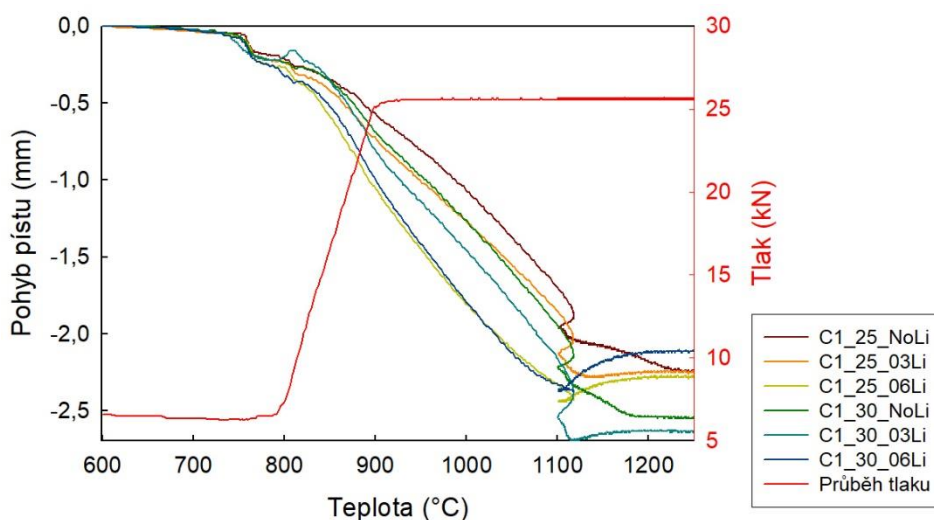
Obr. 27 Teplotní průběh slinovací cyklu číslo 6

Na základě Obr. 26 a Obr. 27 je patrné, že cyklus číslo 1 je oproti cyklu číslo 6 zhruba 4násobně delší, s čímž taktéž souvisí značně delší setrvání na vysokých teplotách (nad

1000 °C). Tyto dva cykly se liší také teplotou nástupu maximálního mechanického tlaku a jeho odlehčení. Během slinovacího cyklu 1 byl aplikován tlak 80 MPa při teplotách nad 800 °C, na rozdíl od slinovacího cyklu 6, v jehož případě byl tlak 80 MPa aplikován za teplot keramického vzorku v SPS nad 1200 °C. Tyto odlišnosti mohou mít vliv na hrubnutí zrna, pórovitost, tedy optické vlastnosti aj. [58].

**Tabulka 7** Fotografie neležtených vzorků k volbě optimálního slinovacího cyklu (vyznačeno zeleně)

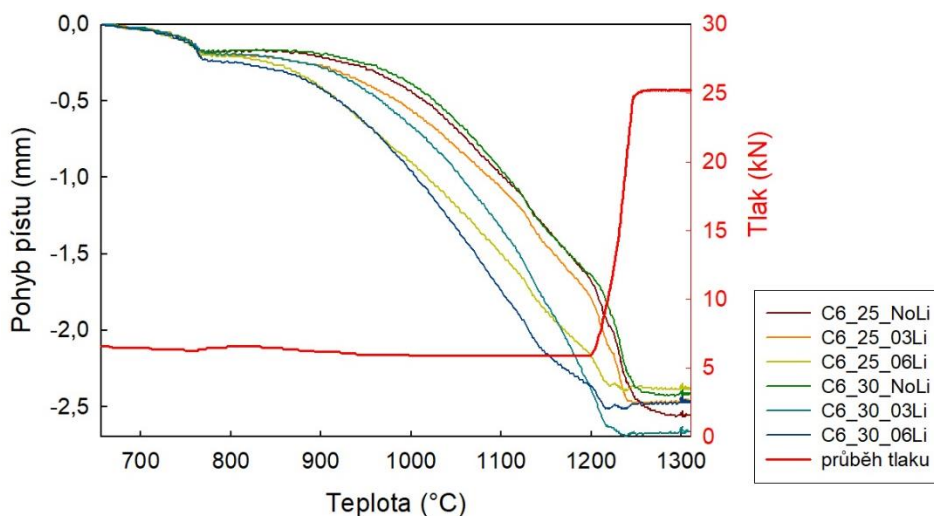
1					
	C1_30_HR2,5	C1_30_HR2,75	C1_30_HR5	C1_30_HR7,5	C1_HR_12,5
2					
	C2_30_DT5	C2_30_DT15	C2_30_DT15+	C1_30_DT25	
3					
	C3_30_MT1300	C3_30_MT1350	C3_30_MT1350+	C3_30_MT1400	C3_30_MT1450
4					
	C4_30_DT5	C4_30_DT10	C4_30_DT15		
5					
	C5_30_HR-2,5	C5_30_HR-5	C5_30_HR-7,5		
6	Slinovací cyklus číslo 6 byl vybrán na základě publikací [5; 50] pro posouzení vlivu slinovacího aditiva na optické vlastnosti.				
7					
	C7_30_DT1	C7_30_DT2	C7_DT3		
8					
	C8_30_DT5	C8_30_DT10	C8_30_DT25		



**Obr. 28** Pohyb pístu SPS během slinování dle slinovacího cyklu číslo 1

Na Obr. 28 a Obr. 29 je znázorněn pohyb pístů v SPS během slinování keramického prášku (vzorků) ve formě o průměru 20 mm. Data jsou snímána pohybem dolního beranu lisu SPS (elektrody), čímž slouží také jako jednoduchý dilatometr. Tato data mohou být ovšem zkreslena tuhostí zařízení a přirozenou tepelnou roztažností komponent, které doléhají na keramický prášek a přenáší mechanický tlak z beranu lisu. Tato anomálie je výrazná především při dlouhých prodlevách na vysokých teplotách (viz Obr. 28, při teplotách nad 1100 °C).

Z těchto grafů je patrné, že smrštění vzorků s obsahem 0,6 hm. % slinovací přísady probíhá rychleji než u vzorků s obsahem 0,3 hm. % slinovací přísady a mnohem rychleji než v případě čistých keramických prášků.



**Obr. 29** Pohyb pístu SPS během slinování dle slinovacího cyklu číslo 6

Sokol et al. prováděli optimalizaci slinovacího cyklu pro transparentní polykrystalický  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  z hlediska časově teplotních parametrů a také aplikovaného tlakového zatížení při slinování v SPS a vyhodnotili nejlepší slinovací cyklus, který spočíval v ohřevu na 1200 °C rychlostí 5 °C/min a výdrži na této teplotě po dobu 15 minut [58]. Optimální teplotní slinovací cyklus SPS zvolený v rámci této diplomové práce odpovídá závěru práce Sokol et al. [58], tedy výše slinovací teploty byla vyšší než 1200 °C (1250 °C), přičemž rychlost ohřevu byla menší (2,75 vs. 5 °C/min), avšak pomalejší rychlost ohřevu nahradila absenci výdrže na maximální teplotě. Autoři dále zjistili, že ze všech parametrů má největší vliv na optické vlastnosti hodnota

mechanického tlaku aplikovaného na prášek během slinování, jehož ideální velikost je v rozmezí 350–400 MPa pro slinování pelety o průměru 10 mm [58]. Aplikovaný tlak námi zvoleného slinovacího cyklu byl stanoven na 80 MPa po dobu slinování keramického prášku ve formě o vnitřním průměru 20 mm, avšak dle výsledků optických vlastností, které jsou sepsány níže, se tlak 80 MPa jeví jako dostatečný pro slinování opticky transparentního  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Navržený slinovací cyklus značně odpovídá závěru publikace Zegadi et al. [56], kde byl vyhodnocen optimální slinovací cyklus SPS pro výrobu transparentního polykrystalického  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  bez aditiv, který se skládal z ohřevu z 800 °C na teplotu 1100 °C rychlostí 10 °C/min a následným pomalým ohřevem rychlostí 1 °C/min na cílovou teplotu 1310 °C bez setrvání na maximální teplotě, a to za konstantního tlaku 72 MPa, přičemž důležitým krokem po dosažení slinovací teploty bylo ochlazení rychlostí 100 °C/min na teplotu 1000 °C, na které slinutý vzorek setrval po dobu 10 minut. Tento post-slinovací krok v podobě žíhání ještě zlepšil optické vlastnosti slinutého hořečnato-hlinitého spinelu z prášku S25CRX12 a snížil zbytková pnutí [56]. Odpovídající nejvhodnější slinovací parametry plynou také z práce Shi et al. [50], kde je popsáno, že pro získání opticky transparentního polykrystalického hořečnato-hlinitého spinelu slinutého v SPS je nutná nízká rychlost ohřevu  $\leq 10$  °C/min a výše slinovací teploty mezi 1300 a 1400 °C.

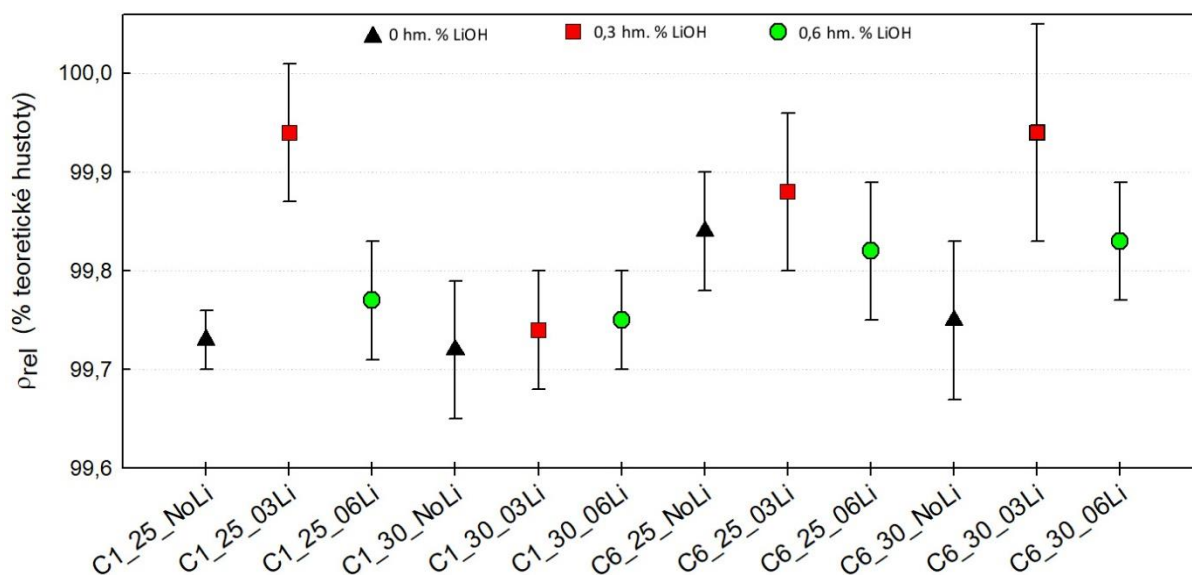
## 5.2 RELATIVNÍ HUSTOTA

Naměřené hodnoty relativní hustoty vzorků s odpovídajícím označením jsou zapsány v Tabulce 7. Obsah tabulky je graficky znázorněn na Obr. 30. Z výsledků měření relativní hustoty je patrné, že slinováním v SPS bylo dosaženo relativních hustot blízkých teoretické hustotě materiálu – více jak 99,7 %  $\rho_{\text{teor}}$ .

**Tabulka 8** Hodnoty relativní hustoty slinutých vzorků (vůči teoretické hustotě  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )

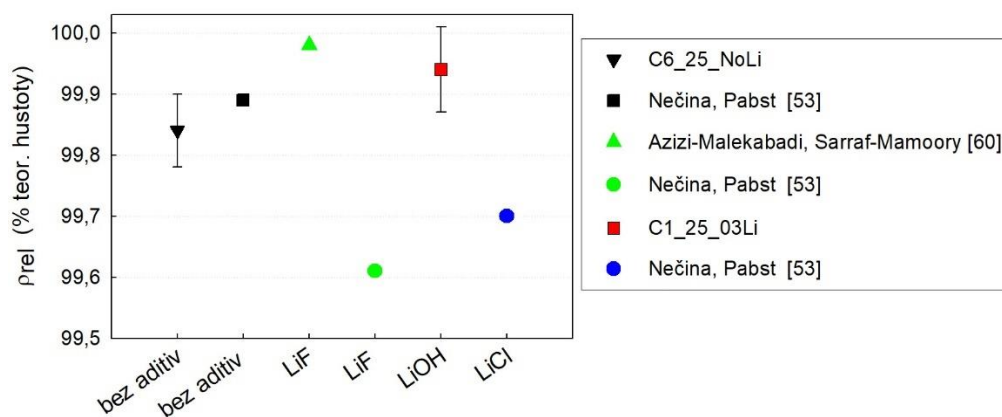
Označení	C1_25_NoLi	C1_25_03Li	C1_25_06Li	C1_30_NoLi	C1_30_03Li	C1_30_06Li
$\rho_{\text{rel}}$ (% $\rho_{\text{teor}}$ )	99,73 ± 0,03	99,94 ± 0,07	99,77 ± 0,06	99,72 ± 0,07	99,74 ± 0,06	99,75 ± 0,05
Označení	C6_25_NoLi	C6_25_03Li	C6_25_06Li	C6_30_NoLi	C6_30_03Li	C6_30_06Li
$\rho_{\text{rel}}$ (% $\rho_{\text{teor}}$ )	99,84 ± 0,06	99,88 ± 0,08	99,82 ± 0,07	99,75 ± 0,08	99,94 ± 0,11	99,83 ± 0,06

Z grafu znázorněného na Obr. 30 je patrné, že největší hustoty v závislosti na koncentraci slinovacího aditiva dosáhly keramické vzorky se slinovacím aditivem o obsahu 0,3 hm. % LiOH (vyznačeno červenou značkou). Tyto výsledky korespondují se závěrem práce Talimian et al. [54], kde byl sledován vliv slinovací přísady LiOH v rozsahu 0,1–1,2 hm. % na slinování SPS polykrystalického hořečnato-hlinitého spinelu, přičemž nejvyšších hustot a limitované velikosti zrn bylo dosaženo slinováním s přísadou o obsahu menším než 0,3 hm. % LiOH. Vyšší koncentrace slinovací přísady způsobovala nadměrný růst zrn keramiky, jelikož takové množství představuje překročení kritické koncentrace, kdy může být iont  $\text{Li}^+$  začleněn do krystalové mřížky, preferující tetraedrické polohy ve spinelové struktuře  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  na hranicích zrn [54]. Během slinování byly produkovány sekundární fáze  $\text{MgO}$  a  $\text{LiAlO}_2$ , které zanikaly při teplotách nad 1200 °C za současného vzniku fáze  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [54].



**Obr. 30** Graf naměřených relativních hustot  $MgAl_2O_4$  s různým obsahem slinovacích aditiv

Kim et al. studovali vliv slinovacích aditiv  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$  a  $TiO_2$  v hodnotách 1–4 hm. % na zhutnění  $MgAl_2O_4$  a zjistili, že každé aditivum napomáhá ke zhutnění z hlediska mikrostruktury odlišně [59]. Slinovací aditiva ovlivňují mřížkové parametry, přičemž  $SiO_2$  a  $CaCO_3$  tvoří sekundární skelnou fázi na hranicích zrn, zatímco  $TiO_2$  tvoří fázi  $TiAl_2O_5$  nejen v oblasti hranic zrn, ale také uvnitř zrn hořečnatu-hlinitého spinelu [59]. Vliv účinnosti různých slinovacích aditiv na slinování  $MgAl_2O_4$  pomocí SPS studovali také Nečina a Pabst [53]. V práci Masoud a Rasoul [60] bylo dosaženo relativní hustoty 99,98 % vůči teoretické hustotě  $MgAl_2O_4$  slinováním polykrystalického  $MgAl_2O_4$  s 0,7 hm. %  $LiF$  v SPS. Výsledky získaných relativních hustot hořečnatu-hlinitého spinelu slinutého s použitím různých slinovacích aditiv na bázi  $Li$  zmíněných publikací jsou graficky znázorněny na Obr. 31 v porovnání s výsledky relativních hustot naměřených v rámci této diplomové práce.



**Obr. 31** Porovnání získaných relativních hustot  $MgAl_2O_4$  použitím různých aditiv v SPS

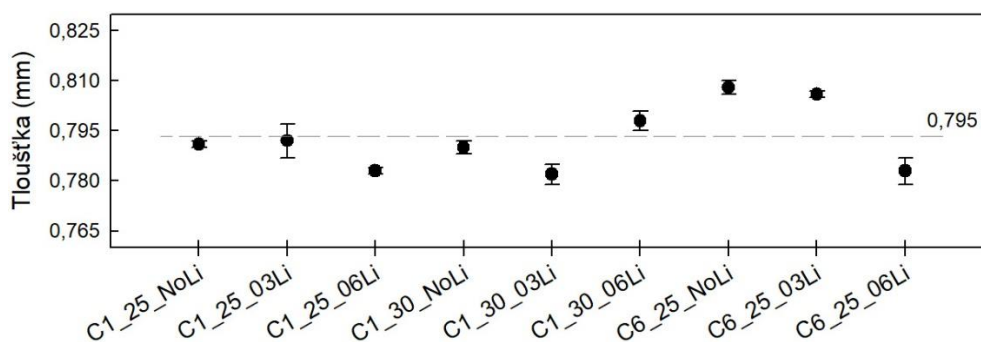
### 5.3 OPTICKÉ VLASTNOSTI

Průhledná keramika na bázi  $MgAl_2O_4$  se slinuje nejčastěji pomocí technologií HP, HIP nebo SPS. Při použití slinovací technologie SPS je možné dosáhnout plně hutné keramiky za krátkých časů a nízkých teplot, které potlačují hrubnutí zrn materiálu, což má za následek lepší mechanické vlastnosti [60]. Za účelem limitovat hrubnutí zrn, podpořit maximální hustotu, případně zabránit kontaminaci hořečnatu-hlinitého spinelu nežádoucími prvky se používají



slinovací přísady (aditiva), kterými jsou například  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiOH}$  aj. V literatuře nejčastěji zmiňovanou přísadou používanou pro přípravu transparentního  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  je  $\text{LiF}$ , jehož přítomnost při slinování napomáhá snižovat efektivní aktivační energii pro zhutnění keramiky, umožňuje jednodušší transport hmoty, zjednodušuje pohyb hranic zrn prostřednictvím tekuté fáze  $\text{LiF}$ , zabraňuje kontaminaci pocházející z vnějšího prostředí a zároveň může odstraňovat nečistoty vzájemnou reakcí a následným odplyněním nežádoucích prvků zevnitř slinovaného materiálu [50].

Slinutá keramická tělesa  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  se slinovacím aditivem  $\text{LiOH}$  byla vybroušena a vyleštěna tak, aby jejich čelní plochy byly planoparalelní, hladké a tělesa měla jednotnou tloušťku  $0,795 \pm 0,013$  mm dle Obr. 32. Takto připravené keramické vzorky měly optimální parametry pro měření optické propustnosti.



Obr. 32 Přehled tlouštěk vyleštěných keramických vzorků

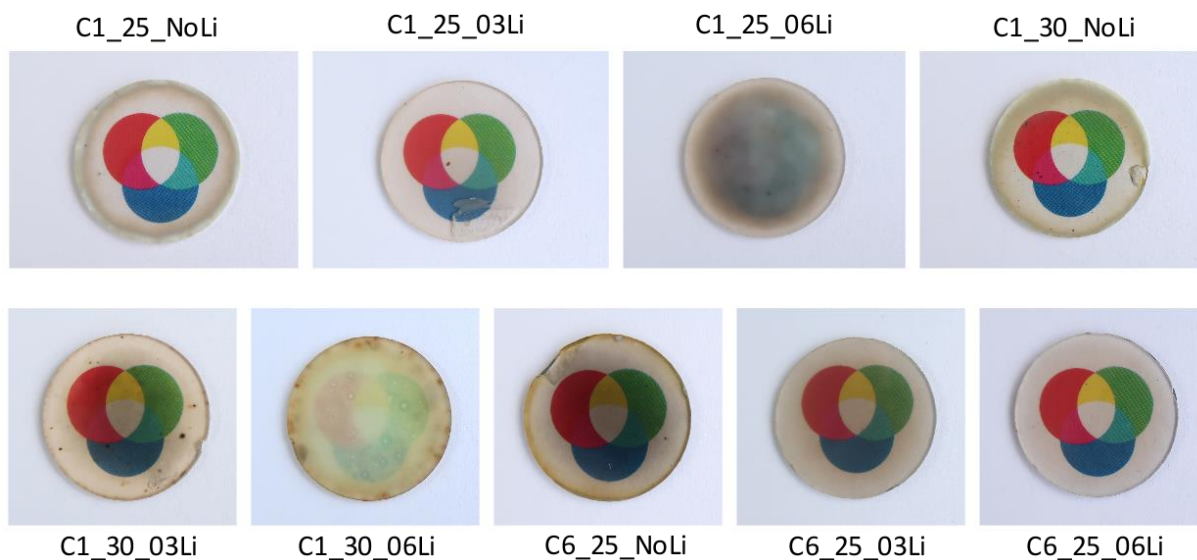
### 5.3.1 Skutečná propustnost – RIT

Výsledky měření optické propustnosti pro záření o vlnové délce 633 nm ( $\text{RIT}_{633}$ ) a 780 nm ( $\text{RIT}_{780}$ ) jsou zaznamenány v Tabulce 8. Na Obr. 33 jsou vyfotografovány keramické vzorky hořečnato-hlinitého spinelu na bílém papíře s barevným vzorem. Z tohoto porovnání lze vidět, že nejvíce průhledné se zdají být keramické vzorky s označením C1\_25\_NoLi, C1\_25\_03Li a C6\_25\_06Li. Toto posouzení nekorresponduje s naměřenými hodnotami RIT v tabulce níže. Barevné pozadí umístěné v bezprostřední blízkosti za keramickým vzorkem C1\_25\_03Li je sice čitelné, avšak vzdalujeme-li barevné pozadí od tohoto keramického vzorku, čitelnost barevného vzoru klesá. Tato skutečnost je fotograficky znázorněna na Obr. 34 v porovnání s keramickým vzorkem C1\_25\_NoLi, který dosáhl nejvyšších hodnot RIT. Na zmíněném obrázku jsou fotografie keramických vzorků umístěných 12 centimetrů před pozadím s barevným vzorem. V levé části každé fotografie je zvětšený barevný vzor, který se nachází ve stejné rovině jako barevný vzor v pozadí keramického vzorku. Rozptyl světla od vzdáleného objektu v pozadí tohoto vzorku na Obr. 34 je zároveň důkazem, proč během experimentálního měření hodnot  $\text{RIT}_{633}$  a  $\text{RIT}_{780}$  byly pro tento vzorek naměřeny hodnoty výrazně nižší. Keramické vzorky C6\_30\_NoLi, C6\_30\_03Li a C6\_30\_06Li byly ve viditelném spektru zcela neprůhledné, a tak nejsou ve výsledcích optických vlastností zahrnuty.

Tabulka 9 Naměřené hodnoty RIT pro vlnové délky 633 a 780 nm, tloušťka 0,8 mm

Cyklus 1	C1_25_NoLi	C1_25_03Li	C1_25_06Li	C1_30_NoLi	C1_30_03Li	C1_30_06Li
$\text{RIT}_{633}$ (%)	84,8	46,8	16,3	80,6	74,6	35,6
$\text{RIT}_{780}$ (%)	84,1	45,5	30,1	81,0	83,3	30,7
Cyklus 6	C6_25_NoLi		C6_25_03Li		C6_25_06Li	
$\text{RIT}_{633}$ (%)	54,6		37,0		72,4	
$\text{RIT}_{780}$ (%)	64,1		48,6		72,0	

Na snímcích keramických vzorků lze pozorovat kontaminaci grafitem, která je uzavřena uvnitř keramické matrice a také jsou patrné nerovnosti na vnějších okrajích, vzniklé v důsledku poškození izolace formy (grafitového papíru) během slinování v SPS. Lze vidět také občasné heterogenity mezi vnitřkem a vnějšími okraji keramických vzorků, jež jsou způsobeny kontaminací a různorodými podmínkami uvnitř slinovaného vzorku, v důsledku čehož způsobují odlišnosti v optickém chování. Kompletní fotodokumentace je umístěna v příloze I Fotodokumentace.

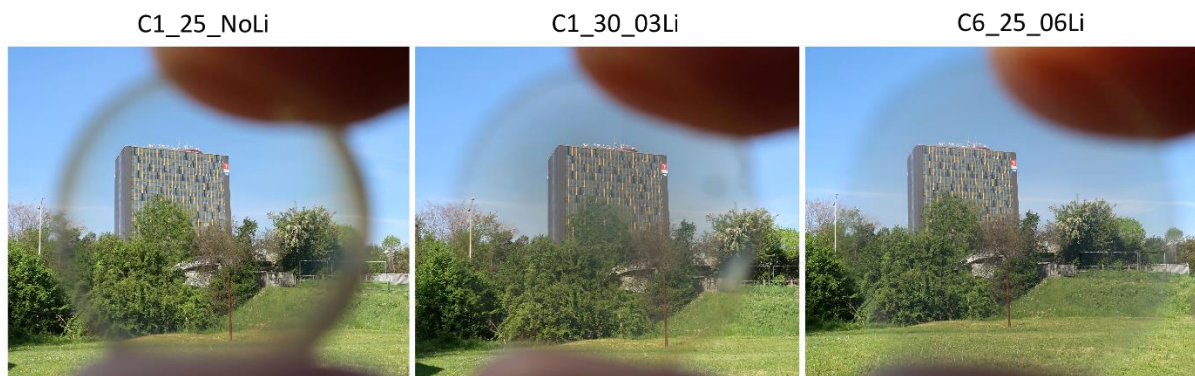


**Obr. 33** Fotografické srovnání slinutých keramických vzorků uložených na barevném pozadí



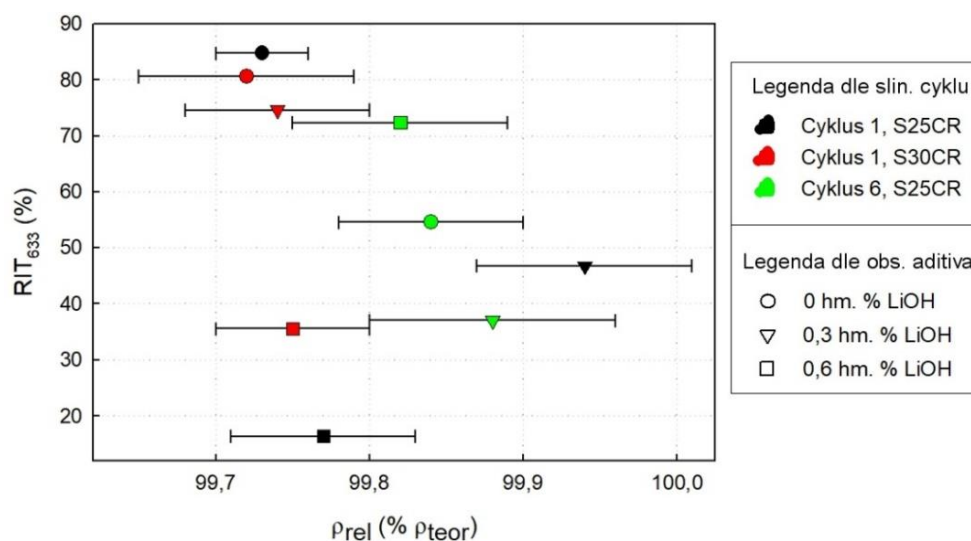
**Obr. 34** Fotografie keramických vzorků na 12 cm vzdáleném barevném pozadí

Disky slinutého polykrystalického hořečnato-hlinitého spinelu, které dosáhly nejvyšších hodnot RIT, jsou na Obr. 35 vyfotografovány v pohledu na vzdálenou budovu. Na základě těchto fotografií lze usoudit, že slinutý polykrystalický  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  je ve viditelném spektru dostatečně průhledný pro reálné transparentní aplikace.

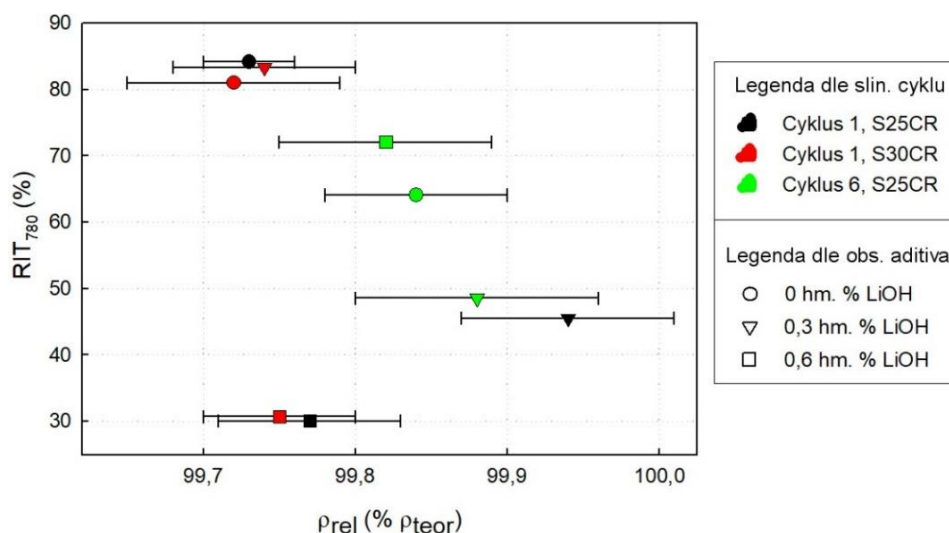


**Obr. 35** Pohled skrze slinutý disk polykrystalického  $MgAl_2O_4$  na vzdálenou budovu

Podmínkou opticky transparentní polykrystalické keramiky je, aby její relativní hustota byla velmi blízká teoretické hustotě daného materiálu. Závislost naměřených hodnot RIT na relativní hustotě keramických vzorků je znázorněna na Obr. 36 pro  $RIT_{633}$  a na Obr. 37 pro  $RIT_{780}$ . Z těchto grafů je patrné, že nejvyšších hodnot relativní hustoty bylo dosaženo pro hořečnato-hlinitý spinel s 0,3 hmotnostními % LiOH (C1\_25\_03Li, C6\_25\_03Li). Tyto zmiňované nejhutnější vzorky však dosahovaly pouze průměrných hodnot propustnosti světla. Pokles propustnosti světla může být způsoben přítomností nežádoucí sekundární fáze, která brání průchodu světelného záření, jako tomu bylo v publikacích [53; 59]. Všechna slinutá keramická tělesa, která dosáhla nejlepší propustnosti světla, byla zhutněna na více jak 99,7 % teoretické hustoty hořečnato-hlinitého spinelu. Tuto hodnotu relativní hustoty lze považovat za blízkou teoretické hustotě. Za povšimnutí stojí velmi nízké hodnoty RIT keramických těles se slinovací přísadou o obsahu 0,6 hm. % LiOH slinutých prostřednictvím dlouhého slinovacího cyklu (C1\_25\_06Li a C1\_30\_06Li). Na druhou stranu, keramický vzorek stejného složení, avšak slinutého kratším slinovacím cyklem, dosáhl hodnot RIT vyšších než 72 %. V tomto případě byla rozhodujícím vlivem za přítomnosti slinovacího aditiva doba setrvání na vysokých teplotách při slinování.

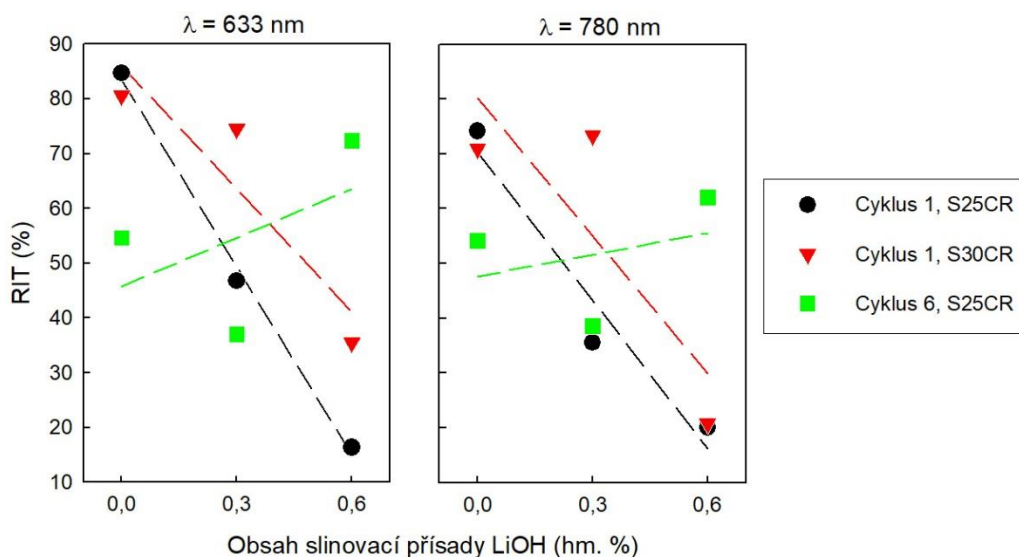


**Obr. 36** Naměřené hodnoty  $RIT_{633}$  v porovnání s příslušnými hodnotami relativní hustoty



**Obr. 37** Naměřené hodnoty RIT<sub>780</sub> v porovnání s příslušnými hodnotami relativní hustoty

Na Obr. 38 je znázorněna závislost RIT<sub>633</sub> a RIT<sub>780</sub> hořčnatohlinitého spinelu na obsahu slinovacího aditiva LiOH. Z tohoto grafu lze také vyčíst rozdíl mezi propustností světla o různé vlnové délce. Jak již bylo psáno v kapitole 3.5 Optické vlastnosti materiálů, propustnost světla roste s rostoucí délkou světla. Tato skutečnost je, až na některé výjimky, zřetelná v grafu níže – hodnota RIT<sub>780</sub> je vyšší než RIT<sub>633</sub> odpovídající totožnému keramickému vzorku. Ze zmiňovaného grafu je patrné, že RIT pro slinovací cyklus číslo 1 klesá s rostoucím obsahem slinovacího aditiva. V případě slinovacího cyklu číslo 6 tomu je jinak: nejvyšší RIT dosáhl hořčnatohlinitý spinel s 0,6 hmotnostními % LiOH, naopak nejnižší hodnota RIT byla naměřena keramickému vzorku s 0,3 hmotnostními % LiOH. Je patrné, že vliv LiOH na optické vlastnosti MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je závislý na parametrech slinovacího cyklu. Při slinování MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cyklem, který vystavuje slinovaný vzorek vysokým teplotám po dlouhou dobu, zpravidla sestávající z nízké rychlosti ohřevu (cyklus č. 1), má aditivum LiOH negativní vliv na optické vlastnosti. Slinováním MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> krátkými slinovacími cykly, zpravidla vysokými rychlostmi ohřevu (cyklus č. 6), má slinovací aditivum LiOH nejednoznačný vliv na optické vlastnosti.



**Obr. 38** Srovnání naměřených hodnot RIT pro vlnové délky 633 a 780 nm dle obsahu LiOH

Důvod, proč keramická tělesa slinutá z keramického prášku S30CR slinovacím cyklem číslo 6 (kratší cyklus) byla pro viditelné světlo zcela nepropustná, může souviset s výsledky publikace Zegadi et al. [56]. V této publikaci byly slinuty různé druhy komerčně dostupných

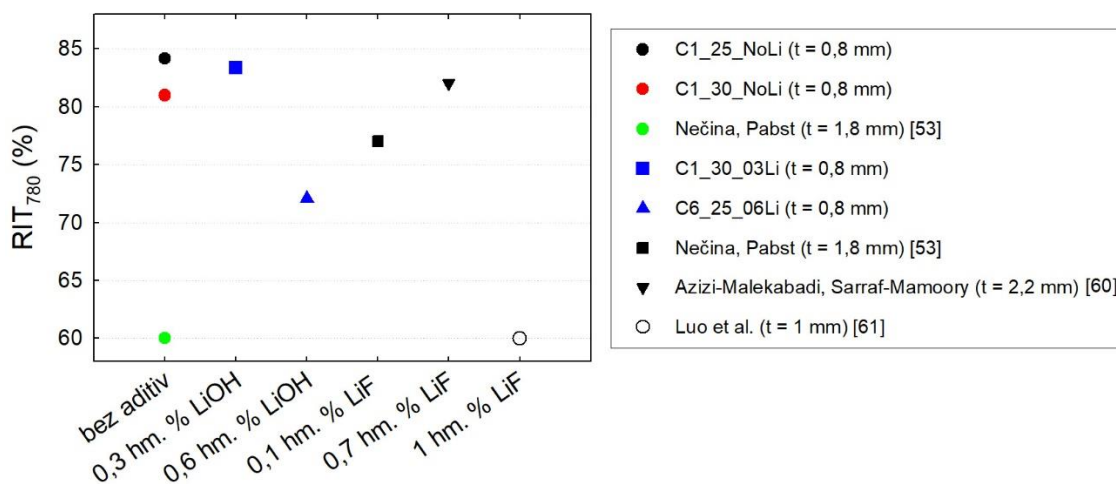
prášků  $MgAl_2O_4$  pomocí SPS bez přítomnosti aditiv, přičemž nejlepší hodnotu RIT o hodnotě 83,6 % autoři získali po slinutí vysoce čistého prášku 25CRX12 oproti prášku S30CR s hodnotou RIT 81,3 % [56]. Tyto použité prášky se významně liší pouze obsahem síry, která zřejmě způsobuje vyšší zbytkovou pórovitost v keramice a snižuje její optické vlastnosti [56]. Na základě těchto výsledků lze prohlásit, že keramický prášek S30CR obsahuje množství nežádoucích prvků (viz. Tabulka 4), které zhoršují optické vlastnosti hořečnato-hlinitého spinelu slinutého krátkými slinovacími cykly. Právě kvůli krátké době slinování nebyl dosti výrazný čistící efekt slinovacího aditiva na bázi Li, jehož principem je reakce s nečistotami a jejich odstranění odplyněním [53; 54].

V článku [29] po slinování  $MgAl_2O_4$  nebylo dosaženo očekávané teoretické propustnosti světla, především v ultrafialovém spektru a krátkých vlnových délkách viditelného světla, což může být způsobeno přítomností pórů, které byly často v místech spojnic zrn. Zbytkové póry způsobují odraz světelného záření ve spektru vlnových délek totožných s velikostí těchto pórů [29].

Dosažené výsledky RIT jsou srovnatelné s nejvyššími dosaženými hodnotami RIT v publikacích. Masoud a Rasoul slinovali nanoprášek  $MgAl_2O_4$  společně s 0,7 hm. % LiF jako slinovací aditivem pomocí technologie SPS a získali vysoce opticky transparentní a plně zhutněnou polykrystalickou keramiku s relativní hustotou 99,98 % teoretické hustoty  $MgAl_2O_4$  a s maximální propustností světla o vlnové délce 1100 nm o hodnotě 86,8 % [60]. Sokol et al. dosáhli nejvyšší propustnosti světla  $MgAl_2O_4$  připraveného v SPS bez aditiv o hodnotě 83 % pro světlo o vlnové délce 600 nm a propustnosti 84 % pro vlnovou délku 1000 nm [58]. Zhu et al. úspěšně vyrobili opticky transparentní  $MgAl_2O_4$  s propustností 80,2 % pro světlo vlnové délky 1100 nm z komerčně dostupného prášku pomocí Hot-Pressing [52]. Luo et al. vyrobili  $MgAl_2O_4$  keramiku se slinovací přísadou LiF do obsahu 1,5 hm. % pomocí Hot-Pressing a zjistili, že LiF umožňuje efektivně odstranit porozitu a zvýšit optickou průhlednost takovéto keramiky, kdy keramický vzorek hořečnato-hlinitého spinelu s 1 hm. % LiF slinovaný technologií HP po dobu 3 hodin na teplotě 1550 °C dosáhl propustnosti 60 % pro světlo o vlnové délce 800 nm [61]. Optické vlastnosti polykrystalických keramik je možno ještě zlepšit, je-li keramika po prvotním slinování znovu tepelně zpracována, případně je-li nanášena antireflexní povrchová vrstva (např. MgF) [50].

Jak již bylo psáno v kapitole 3.6 Vliv mikrostruktury keramiky na optické vlastnosti, značný vliv na optickou propustnost polykrystalické keramiky má délka trajektorie záření uvnitř materiálu, respektive tloušťka materiálu. Je-li tloušťka větší než 1 nebo 2 mm, což je důležité například pro transparentní pancíře a optické čočky, je oslabována propustnost světla zvýšenou absorpcí a odrazem světla na nehomogenitách (hranice zrna, póry) [62]. Nehomogenity v polykrystalické struktuře mohou být různého druhu. Goldstein et al. slinovali  $MgAl_2O_4$  se slinovací aditivem LiF o obsahu 0,7–5 hm. % a došli k závěru, že LiF za teplot nižších než 1200 °C působí jako lubrikant a napomáhá ke zhutnění práškových částic, za vyšších teplot brání kontaminaci keramických vzorků grafitem pocházejícím z materiálu formy a pístů, avšak při dlouhých prodlevách na vysokých teplotách zvyšuje riziko mikrotrhlin a zvětšuje objem zbytkových pórů, jež mají špatný vliv na optické vlastnosti keramiky [63].

Srovnání dosažených výsledků relativní optické propustnosti pro vlnovou délku 780 nm s některými publikacemi je zobrazeno na Obr. 39.



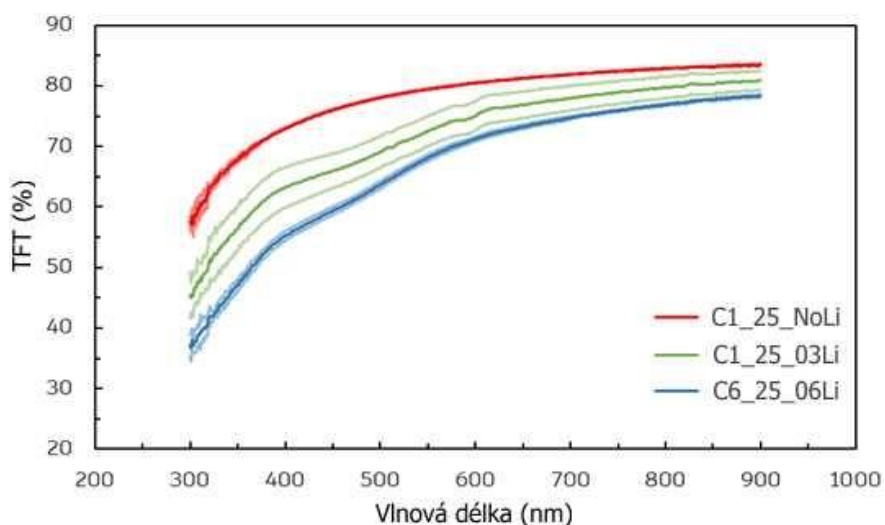
Obr. 39 Porovnání RIT s jinými autory pro světlo vlnové délce 780 nm;  $t$  je tloušťka vzorku

### 5.3.2 Celková dopředná propustnost – TFT

Na základě nejlepších naměřených hodnot RIT byla vybrána sada tří vzorků odpovídajícího keramického prášku (S25CR) s různými obsahy slinovacího aditiva (0; 0,3 a 0,6 hm. % LiOH), pro které byla naměřena TFT. Závislost celkové dopředné propustnosti záření na vlnové délce v rozsahu od 300 nm do 900 nm je zobrazena v grafu na Obr. 40. V tomto grafu jsou vyznačeny průměrné propustnosti záření hořčnatohlinitého spinelu s různým obsahem slinovacích aditiv (vyznačeno čarou s tmavým odstínem barvy). Nejvyšší hodnoty TFT se limitně blíží maximální teoretické hodnotě TFT pro polykrystalický  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , která je 87 % [64]. Přibližně pro záření o vlnové délce 860 nm činí nejvyšší hodnoty  $\text{TFT}_{\text{max}}$  83,5 % pro C1\_25\_NoLi, 81,0 % pro C1\_25\_03Li a 78,5 % pro C6\_25\_06Li. Na základě výsledků jednotlivých měření byl vypočten konfidenční interval s hladinou významnosti 0,05 (tedy s 95% pravděpodobností). Konfidenční interval tvoří okolo průměrných hodnot konfidenční pás (vyznačeno čarami se světlým odstínem). Z Obr. 40 je zřetelné, že konfidenční pás keramického vzorku s označením C1\_25\_03Li je oproti dvěma zvoleným vzorkům o dost širší. Hodnoty propustnosti TFT zmíněného vzorku nekorelují s naměřenými hodnotami RIT. Pro vzorek C1\_25\_03Li bylo naměřeno  $\text{RIT}_{780} = 45,5$  % a  $\text{TFT} = 76,6$  % odpovídající vlnové délky. Tyto dvě hodnoty se mezi sebou liší tím, že v případě RIT je měřeno záření prošlé keramickým tělesem v přímém směru od zdroje záře, kdežto TFT zahrnuje veškeré záření prošlé keramických tělesem, tzn. včetně rozptýleného záření, které je zachyceno integrační koulí. Je tedy patrné, že u vzorku C1\_25\_03Li dochází k značnému rozptylu. Tato skutečnost je názorně zobrazena na Obr. 34. Rozptyl světla je způsoben heterogenitami v matrici vzorku, kterými může být zvýšená porozita, nebo přítomnost nežádoucí fáze [7; 8; 53]. Tyto nedostatky jsou také důvodem nerovností na křivce TFT, kdy dochází ke zvýšené absorpci v určitém rozmezí vlnových délek světla. Činitelem horších optických vlastností mohou být také mikrotrhliny v keramické matrici [63]. Při měření vzorků C1\_25\_NoLi a C6\_25\_06Li bylo dosaženo přesnějších výsledků (mají úžší konfidenční pás než vzorek C1\_25\_03Li). V našem případě bylo příčinou vysoké nepřesnosti naměřené TFT u vzorku C1\_25\_03Li zmléčnění vzorku (výskyt mlhoviny ve struktuře). Toto zmléčnění je prakticky nemožné detekovat před krokem leštění (po slinování) a i po vyleštění nebylo pouhým okem příliš zřetelné (viz Obr. 35). Výskyt mlhoviny ve vzorku byl s nejvyšší pravděpodobností zapříčiněn shlukem jemných mikropórů. Tento typ defektu ale neměl na konečné srovnání světelné propustnosti (TFT) mezi jednotlivými vzorky příliš výrazný vliv, vzhledem k robustnosti metody a konstrukci spektrofotometru. Podstatně vyšší ovlivnění světelné propustnosti ale lze očekávat u RIT

měření, jelikož je RIT metoda mnohem více citlivá na přítomnost a objem defektu uvnitř mikrostruktury. Tomu také odpovídají zjištěné závislosti RIT diskutované již dříve.

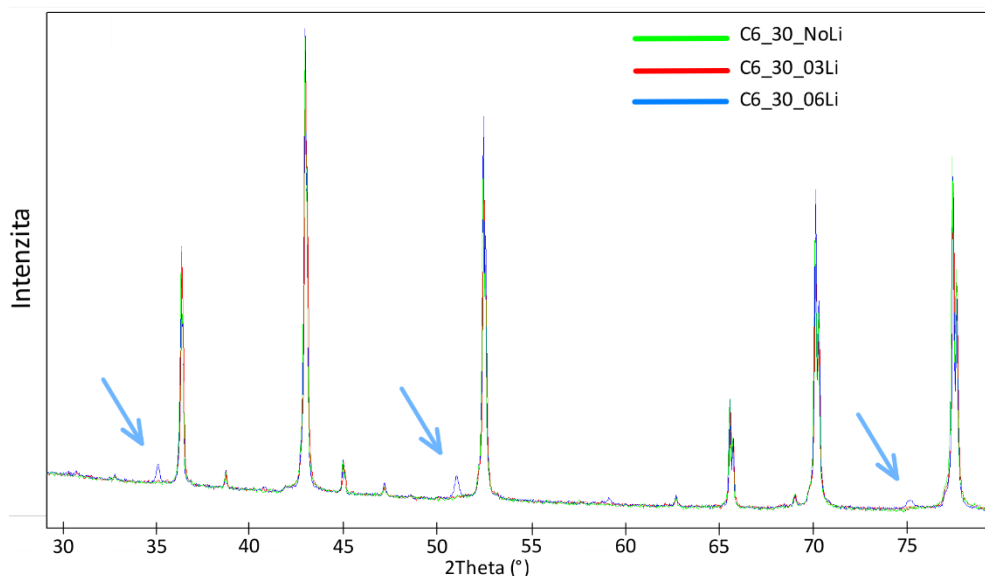
Z grafu níže je také patrný vliv obsahu slinovací přísady LiOH na TFT slinutého polykrystalického hořečnato-hlinitého spinelu. Je patrné, že s rostoucím obsahem LiOH propustnost záření klesá. To je způsobeno interakcí světelného záření s částicemi lithia: a) buď vyšší absorpcí nebo b) zvýšeným zpětným odrazem. Obojí by bylo nutné ověřit pomocí mnohem složitějších analýz pomocí elipsometru (elipsometrie se využívá ke stanovení optických a dielektrických konstant). Z dosažených výsledků lze usoudit, že LiOH nezlepšuje optické vlastnosti hořečnato-hlinitého spinelu, avšak napomáhá jeho rychlejšímu plnému ztuhnutí. Nicméně závislost slinovacího aditiva LiOH na optických vlastnostech  $MgAl_2O_4$  souvisí s parametry slinovacího cyklu, jak již bylo zmíněno výše a jak je zřetelné na Obr. 38. Autoři publikací [53; 54] došli k závěru, že slinovací aditiva na bázi Li umožňují slinování  $MgAl_2O_4$  za nižších teplot prostřednictvím přítomné kapalné fáze za vysokých teplot.



**Obr. 40** Celková dopředná propustnost  $MgAl_2O_4$  s různým obsahem slinovacích aditiv

## 5.4 FÁZOVÁ ANALÝZA

Jelikož vzorky hořečnato-hlinitého spinelu slinuté z keramického prášku S30CR s různým obsahem aditiv nevykazovaly žádné známky propustnosti viditelného světla, byla provedena XRD analýza za účelem ověřit přítomnost nežádoucích fází. V difraktogramu znázorněném na Obr. 41 lze pozorovat lokální maxima, která jsou charakteristická pro krystalové roviny přítomného materiálu. Z výsledků XRD analýzy plyne, že vzorky s označením C6\_30\_NoLi a C6\_30\_03Li obsahují pouze strukturu hořečnato-hlinitého spinelu, avšak ve vzorku C6\_30\_06Li byla nalezena blíže nezjištěná fáze o obsahu 1–5 hmotnostních % (viz modré šipky na Obr. 41). Neznámá fáze se pohybovala v koncentraci pod detekčním limitem 0,5 hm. %. Z tohoto důvodu ji nebylo možné metodou XRD spolehlivě rozeznat.



**Obr. 41** Difraktogram hořečnato-hlinitého spinelu s různým obsahem aditiv slinutého v SPS

Zegadi et al. slinovali různé  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  prášky v SPS a u jednoho z nich (S25CRX14) naměřili nízké hodnoty RIT, načež zjistili, že se v mikrostruktuře nachází zbytkové póry o průměru přibližně 100 nm, které značně působily jako místa odrazu světla o vlnových délkách ve viditelném spektru [56]. Bylo zjištěno, že nejčastější původce nečistot a defektů, které snižují propustnost světla hořečnato-hlinitým spinelem, jsou zbytkové prvky (síra, železo, vápník), pocházející z keramických prášků nedostatečné čistoty [50; 56]. Dalším důvodem snížené optické transparentnosti jsou slinovací aditiva, která nebyla během slinování odstraněna a stala se součástí keramické matrice jako sekundární fáze [50]. Jelikož byl keramický prášek S30CR slinut do hodnot relativní hustoty srovnatelné s ostatními slinutými vzorky, důvodem, že keramické vzorky s označením C6\_30\_No, C6\_30\_03Li a C6\_30\_06Li byly ve viditelném spektru neprůhledné, bude pravděpodobně přítomnost většího množství nečistot a pro keramický vzorek C6\_30\_06\_Li i sekundární fáze – nevýrazné píky v difraktogramu (Obr. 41), označené modrými šipkami. Dalším důvodem neprůhlednosti může být nevhodná velikost zrn keramického materiálu stejně jako v publikaci Paygin et al. [65], kde autoři sledovali vliv obsahu  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  jako slinovací přísady na slinování  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  pomocí SPS pro opticky transparentní aplikace. Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací přísady se snižuje propustnost světla, což je patrně způsobeno rostoucí průměrnou velikostí zrna, která se s vyšším obsahem přísady zvětšovala od 364 do 615 nm, tedy v hodnotách vlnové délky viditelného spektra, kdy taková zrna způsobují značný rozptyl světla [65].



## 6 ZÁVĚR

Předložená práce byla zaměřena na moderní technologie slinování pokročilých keramických materiálů a optické vlastnosti polykrystalických keramik. Spark Plasma Sintering je efektivní technika slinování kombinující uniaxiální tlak a odporový ohřev pulzním elektrickým proudem, pomocí níž lze vyrobit průhlednou polykrystalickou keramiku. Optické vlastnosti polykrystalického materiálu ovlivňuje mnoho faktorů: 1. kvalita povrchu, 2. index lomu prostředí, 3. absorpce světelného záření – nastává v případě, je-li energie fotonu větší než šířka zakázaného pásu materiálu, 4. porozita, 5. přítomnost nečistot a sekundárních fází, 6. velikost a orientace zrn. Jeden z materiálů, který se vyznačuje unikátními optickými vlastnostmi, je hořečnato-hlinitý spinel.

V rámci experimentální části diplomové práce byl nalezen optimální slinovací cyklus z hlediska optických vlastností hořečnato-hlinitého spinelu užitím technologie Spark Plasma Sintering. Tento slinovací cyklus spočíval v ohřevu z teploty 1100 °C rychlostí 2,75 °C/min na teplotu slinování 1250 °C a následného ochlazení bez výdrže na maximální teplotě. Takto byly úspěšně připraveny polykrystalické keramické vzorky  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (z komerčních prášků S25CR a S30CR) se slinovacími aditivami o obsahu 0; 0,3 a 0,6 hmotnostních % LiOH s ohledem na  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Tyto vzorky byly vyčištěny od grafitové kontaminace, broušeny a leštěny. Byla měřena relativní hustota a byly zkoumány optické vlastnosti takto zpracovaných keramických vzorků. Byl posouzen vliv slinovací přísady LiOH na optické vlastnosti.

Slinováním technologií Spark Plasma Sintering bylo dosaženo plně zhutněných disků polykrystalického hořečnato-hlinitého spinelu, přičemž nevyšší hodnoty relativní hustoty (> 99,9 % teoretické hustoty) dosáhly keramické disky slinuté s 0,3 hm. % LiOH. V rámci zkoumání optických vlastností byly naměřeny hodnoty skutečné přímé propustnosti RIT světla vlnové délky 633 nm skrze keramické vzorky o tloušťce 0,8 mm a průměru 20 mm, jejíž hodnoty byly  $\text{RIT}_{633} = 84,8 \%$  pro  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  bez aditiv a  $\text{RIT}_{633} = 72,4 \%$  pro  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  s 0,6 hm. % LiOH. Na základě naměřených hodnot RIT a parametrů slinovacího cyklu lze usoudit, že slinovací aditivum LiOH má pozitivní vliv na optické vlastnosti polykrystalického hořečnato-hlinitého spinelu slinutého v SPS, skládá-li se slinovací cyklus z intenzitního ohřevu a krátkém setrvání na vysokých teplotách (nad 1100 °C), avšak musí být splněna podmínka dostatečně čistého vstupního keramického prášku. Celková dopředná propustnost TFT disků  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  s různými obsahy slinovacího aditiva LiOH dosahovala maximální hodnoty  $\text{TFT}_{\text{max}}$  pro záření od 860 nm, respektive 83,5 % pro  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  bez aditiva, 81,0 % pro  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  s 0,3 hm. % LiOH a 78,5 % pro  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  s 0,6 hm. % LiOH, což je blízko maximální teoretické hodnotě TFT pro čistý polykrystalický  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (87 %).

## BIBLIOGRAFIE

- [1] CARTER, C. a M. NORTON. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. 2. New York: Springer, 2013. ISBN 978-1-4614-3522-8.
- [2] CALLISTER, William a David RETHWISCH. *Materials science and engineering: an introduction*. 8. Hoboken: Wiley, 2010. ISBN 978-0-47-041997-7.
- [3] KONG, L., Y. HUANG, W. QUE, T. ZHANG, S. LI, J. ZHANG, Z. DONG a D. TANG. *Transparent Ceramics*. 1. Imprint: Springer, 2015. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. ISBN 978-3-319-18955-0.
- [4] PAPADOPOULOS, a C. DROSOU. Influence of weather conditions on glass properties. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2012, **47**, 429-438.
- [5] TALIMIAN, Ali, Václav POUCHLÝ, H. EL-MAGHRABY, Karel MACA a Dušan GALUSEK. Transparent magnesium aluminate spinel: Effect of critical temperature in two-stage spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier, 2020, **40**(6), 2417-2425. ISSN 0955-2219.
- [6] TRUNEC, Martin, Jens KLIMKE a Zhijian SHEN. Transparent alumina ceramics densified by a combinational approach of spark plasma sintering and hot isostatic pressing. *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier, 2016, **36**(16), 4333-4337. ISSN 0955-2219.
- [7] BANDYOPADHYAY, S. a R. HALDER. Transparent ceramics. *Science and culture*. 2015, **81**, 348-353.
- [8] LALLEMANT, L., G. FANTOZZI, V. GARNIER a G. BONNEFONT. Transparent polycrystalline alumina obtained by SPS: Green bodies processing effect. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012, **32**(11), 2909-2915.
- [9] GUO, J., X. ZHAO, T. HERISSON DE BEAUVOIR, J-H. SEO, S. BERBANO, A. BAKER, C. AZINA a C. RANDALL. Recent Progress in Applications of the Cold Sintering Process for Ceramic-Polymer Composites. *Advanced Functional Materials*. 2018, **28**.
- [10] JOHNSON, J.L. 14 - Sintering of refractory metals. *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*. Woodhead Publishing, 2010, s. 356-388. ISBN 978-1-84569-562-0.
- [11] N, Rahaman Mohamed. *Ceramic Processing*. 2. CRC Press, 2017. ISBN 9781498716413.
- [12] SANTOS, A. a S. RIBEIRO. Liquid phase sintering and characterization of SiC ceramics. *Ceramics International*. 2018, **44**(10), 11048-11059.
- [13] GERMAN, Randall. *Chapter Nine - Sintering With a Liquid Phase*. Boston: Butterworth-Heinemann, 2014, s. 247-303. ISBN 978-0-12-401682-8.
- [14] LEE, Sang-Ho, Sujarinee KOCHAWATTANA, Gary MESSING, John DUMM, Gregory QUARLES a Vida CASTILLO. Solid-State Reactive Sintering of Transparent Polycrystalline Nd: YAG Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006, **89**(6), 1945-1950.
- [15] MAYO, M. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. *International Materials Reviews*. Taylor & Francis, 1996, **41**(3), 85-115.
- [16] KANG, Suk-Joong. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. 1. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 0-7506-6385-5.
- [17] ASLAM, Kunhi. *Ceramics: Sintering and Microstructure*. 2008.

- [18] CARTER, C. a M. NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. New York: Springer, 2007. ISBN 0-387-46270-8.
- [19] PRAJZLER, Vladimír, David SALAMON a Karel MACA. Pressure-less rapid rate sintering of pre-sintered alumina and zirconia ceramics. *Ceramics International*. 2018, **44**(9), 10840-10846.
- [20] WRIGHT, J. a S. CALIF. *Encapsulation method for hot isostatic pressing*. 1989. US. 382856. Uděleno 2. 10. 1990. Zapsáno 20. 7. 1989.
- [21] GHAZALI, Mohd. *Conventional Sintering Effects on the Microstructure and Electrical Characteristics of Low-Voltage Ceramic Varistor*. Rijeka: IntechOpen, 2018. ISBN 978-1-78984-282-1.
- [22] Technologies and Applications. *KOBE STEEL, LTD.* [online]. [cit. 2020-12-22]. Dostupné z: <https://www.kobelco.co.jp/english/products/ip/technology/hip.html>
- [23] DOBRZANSKI, L., A. DOBRZAŃSKA-DANIKIEWICZ, A. ACHELNIK-FRANCZAK, L. DOBRZAŃSKI, E. HAJDUCZEK a G. MATULA. Fabrication Technologies of the Sintered Materials Including Materials for Medical and Dental Application. *Powder Metallurgy - Fundamentals and Case Studies*. IntechOpen, 2017, s. 17-52. ISBN 978-953-51-3053-6.
- [24] GRASSO, Salvatore, Yoshio SAKKA a Giovanni MAIZZA. Electric current activated/assisted sintering ( ECAS ). *Science and Technology of Advanced Materials*. 2009, **10**(5), 1-25.
- [25] GUO, Jingkun, Jiang LI a Huamin KOU. Chemical Preparation of Advanced Ceramic Materials. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2011, s. 429-454. ISBN 978-0-444-53599-3.
- [26] RAJESWARI, K., U. HAREESH, R. SUBASRI, D. CHAKRAVARTY a R. JOHNSON. Comparative Evaluation of Spark Plasma (SPS), Microwave (MWS), Two stage sintering (TSS) and Conventional Sintering (CRH) on the densification and Micro structural Evolution of fully Stabilized Zirconia Ceramics. *Science of Sintering*. 2010, **42**.
- [27] YUSHIN, Denis, Andrey SMIRNOV, Nestor PINARGOTE, Pavel PERETYAGIN a Ramón TORRECILLAS. Modeling Process of Spark Plasma Sintering of Powder Materials by Finite Element Method. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, 2015, **834**, 41-50.
- [28] SALAMON, David. Flash Sintering and Other Rapid Sintering Techniques. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2020, s. 1-8. ISBN 978-0-12-803581-8.
- [29] CHAIM, R., R. MARDER a C. ESTOURNÈS. Optically transparent ceramics by spark plasma sintering of oxide nanoparticles. *Scripta Materialia*. 2010, **63**(2), 211-214.
- [30] MANIÈRE, Ch, L. DURAND, E. BRISSON, H. DESPLATS, P. CARRÉ, P. ROGEON a C. ESTOURNÈS. Contact resistances in spark plasma sintering: From in-situ and ex-situ determinations to an extended model for the scale up of the process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017, **37**(4), 1593-1605.
- [31] ZHANG, L., X. ZHANG, Z. CHU, S. PENG, Z. YAN a Y. LIANG. Effect of heat wave at the initial stage in spark plasma sintering. *SpringerPlus*. 2016, **5**(1).
- [32] SUÁREZ, M., A. FERNANDEZ, J. MENENDEZ, R. TORRECILLAS a H. KESSEL. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. *Sintering Applications*. 2013, , 320-338. ISBN 978-953-51-0974-7.
- [33] LI, Wei, Eugene OLEVSKY, Joanna MCKITTRICK, Andrey MAXIMENKO a Randall GERMAN. Densification mechanisms of spark plasma sintering: multi-step pressure dilatometry. *Journal of Materials Science*. New York: Springer Nature, 2012, **47**(20), 7036-7046. ISSN 00222461.

- [34] TRZASKA, Zofia, Alain COURET a Jean-Philippe MONCHOUX. Spark plasma sintering mechanisms at the necks between TiAl powder particles. *Acta materialia*. Elsevier, 2016, **118**, 100-108. ISSN 1359-6454.
- [35] LEE, Geuntak, Charles MANIÈRE, Joanna MCKITTRICK a Eugene OLEVSKY. Electric current effects in spark plasma sintering: From the evidence of physical phenomenon to constitutive equation formulation. *Scripta materialia*. Elsevier, 2019, **170**, 90-94. ISSN 1359-6462.
- [36] KESSEL, Heinz, Juergen HENNICKE, Jürgen SCHMIDT, Thomas WEISSGAERBER, Bernd KIEBACK, Matthias HERRMANN a Jan RÄTHEL. "FAST" field assisted sintering technology- a new process for the production of metallic and ceramic sintering materials. *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis 22: Pulvermetallurgie - Kompetenz und Perspektive*. Heimdall Verlag Witten.
- [37] CHEN, Fei, Shuang YANG, Junyan WU, Jorge GALAVIZ, Qiang SHEN, Julie SCHOENUNG, Enrique LAVERNIA a Lianmeng ZHANG. Spark Plasma Sintering and Densification Mechanisms of Conductive Ceramics under Coupled Thermal/Electric Fields. *Journal of the American Ceramic Society*. 2015, **98**(3), 732-740. ISSN 0002-7820.
- [38] COLOGNA, Marco, Borianna RASHKOVA a Rishi RAJ. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in 5 s at 850°C. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, 2010, **93**(11), 3556-3559.
- [39] BIESUZ, Mattia a Vincenzo SGLAVO. Flash sintering of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019, **39**(2), 115-143.
- [40] YU, Min, Salvatore GRASSO, Ruth MCKINNON, Theo SAUNDERS a Michael REECE. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling. *Advances in Applied Ceramics*. Taylor & Francis, 2017, **116**(1), 24-60.
- [41] VEILLÈRE, A., J. HEINTZ a J. SILVAIN. *Microwave Sintering of Metallic Powder Combined with Uniaxial Pressure*. The 19th International Conference On Composite Materials: Université de Bordeaux, Pessac, France, 2012.
- [42] YU, T., J. CHENG, L. LI, B. SUN, X. BAO a H. ZHANG. Current understanding and applications of the cold sintering process. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2019, **13**(4), 654-664.
- [43] IVAKIN, Y., A. SMIRNOV, A. KHOLODKOVA, A. VASIN, M. KORMILICIN, M. KORNUSHIN a V. STOLYAROV. *Comparative Study of Cold Sintering Process and Autoclave Thermo-Vapor Treatment on a ZnO Sample*. 2021, .
- [44] GUO, H., A. BAKER, J. GUO a C. RANDALL. Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics: A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, 2016, **99**(11), 3489-3507.
- [45] JORGE LÓH, N., L. SIMÃO, C. FALLER, A. DE NONI JR. a O. MONTEDO. A review of two-step sintering for ceramics. *Ceramics International*. 2016, **42**.
- [46] MACA, Karel, Václav POUCHLÝ a Z. SHEN. Two-Step Sintering and Spark Plasma Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> Ceramics. *Integrated Ferroelectrics*. 2010, **99**, 114-124.
- [47] HÉBERT, M. *Reflection and transmission of light by a flat interface, Fresnel's formulae*. Institut d'Optique Paristech, 2013, 11 s.
- [48] KRELL, A., J. KLIMKE a T. HUTZLER. Transparent compact ceramics: Inherent physical issues: Inherent physical issues. *Optical Materials*. 2009, **31**(8), 1144-1150.

- [49] GOLDSTEIN, Adrian a Andreas KRELL. Transparent Ceramics at 50: Progress Made and Further Prospects. *American Ceramic Society. Journal of the American Ceramic Society*. Columbus: Wiley Subscription Services, Inc, 2016, **99**(10), 3173-3197. ISSN 0002-7820.
- [50] SHI, Zhuoqi, Qingliang ZHAO, Bing GUO, Tianyu JI a Hao WANG. A review on processing polycrystalline magnesium aluminate spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): Sintering techniques, material properties and machinability. *Materials & Design*. 2020, **193**. ISSN 0264-1275.
- [51] XIANG, C., J. ZHANG, Y. LU, D. TIAN a C. PENG. Electronic and optical properties of the spinel oxides Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by first-principles calculations. *Materiali in tehnologije*. 2017, **51**, 735-743.
- [52] ZHU, Lin-Lin, Young-Jo PARK, Lin GAN, Shin-Il GO, Ha-Neul KIM, Jin-Myung KIM a Jae-Woong KO. Fabrication of transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from commercial nanopowders by hot-pressing without sintering additive. *Materials Letters*. 2018, **219**, 8-11. ISSN 0167-577X.
- [53] NEČINA, Vojtěch a Willi PABST. Comparison of the effect of different alkali halides on the preparation of transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ceramics via spark plasma sintering (SPS). *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier, 2020, **40**(15), 6043-6052. ISSN 0955-2219.
- [54] TALIMIAN, Ali, H. EL-MAGHRABY, M. MICHÁLKOVÁ a Dušan GALUSEK. Sintering and Grain Growth Behaviour of Magnesium Aluminate Spinel: Effect of Lithium Hydroxide Addition. *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier, (v tisku).
- [55] S25CR - S30CR: Spinel powder (magnesium aluminate). *Baikowski* [online]. [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: <https://www.baikowski.com/en/serie/s25-s30/>
- [56] ZEGADI, A., M. KOLLI, M. HAMIDOUCHE a G. FANTOZZI. Transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel fabricated by spark plasma sintering from commercial powders. *Ceramics International*. 2018, **44**(15), 18828-18835. ISSN 0272-8842.
- [57] YAMASHITA, Isao, Hitoshi NAGAYAMA a Koji TSUKUMA. Transmission Properties of Translucent Polycrystalline Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, 2008, **91**(8), 2611-2616. ISSN 0002-7820.
- [58] SOKOL, M., S. KALABUKHOV, M. DARIEL a N. FRAGE. High-pressure spark plasma sintering (SPS) of transparent polycrystalline magnesium aluminate spinel (PMAS). *Journal of the European Ceramic Society*. 2014, **34**(16), 4305-4310. ISSN 0955-2219.
- [59] KIM, Taehyung, Donghyun KIM a Shinhoo KANG. Effect of additives on the sintering of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, **587**, 594-599. ISSN 0925-8388.
- [60] AZIZI-MALEKABADI, M. a R. SARRAF-MAMOORY. Devising a novel method of producing high transparent magnesium aluminate spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ceramics body using synthesized LiF nanopowder and spark plasma sintering. *Materials Chemistry and Physics*. 2020, **250**. ISSN 0254-0584.
- [61] 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 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics. *Ceramics International*. 2017, **43**(9), 6891-6897. ISSN 0272-8842.
- [62] KRELL, Andreas. Comment on “High-pressure spark plasma sintering (SPS) of transparent polycrystalline magnesium aluminate spinel (PMAS)” by M. Sokol, S. Kalabukhov, M. P. Dariel, N. Frage. *Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 4305. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, **35**(8), 2433-2435. ISSN 0955-2219.
- [63] GOLDSTEIN, A., J. RAETHEL, M. KATZ, M. BERLIN a E. GALUN. Transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiF ceramics by hot-pressing: Host-additive interaction mechanisms issue revisited. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016, **36**(7), 1731-1742. ISSN 0955-2219.

- [64] RUBAT DU MERAC, Marc, Ivar REIMANIS, Charlene SMITH, Hans-Joachim KLEEBE a Mathis MÜLLER. Effect of Impurities and LiF Additive in Hot-Pressed Transparent Magnesium Aluminate Spinel. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. John Wiley & Sons, 2013, **10**(1), 33-48. ISSN 1546-542X.
- [65] PAYGIN, V., E. DVILIS, O. KHASANOV, S. STEPANOV a D. VALIEV. Effect of Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> content on the optical and mechanical properties of transparent ceramics based on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Materials Today: Proceedings*. 2019, **19**, 2089-2092. ISSN 2214-7853.

## SEZNAM ROVNIC

(3.1)	Vztah pro mezifázovou energii.....	4
(3.2)	První Fickův zákon.....	5
(3.3)	Druhý Fickův zákon .....	6
(3.4)	Vztah pro intenzitu interagujícího světla .....	15
(3.5)	Bezrozměrné vyjádření intenzity interagujícího záření .....	15
(3.6)	Vztah pro index lomu .....	16
(3.7)	Index lomu dle dielektrické konstanty a permeability .....	16
(3.8)	Index lomu pro nemagnetické látky.....	16
(3.9)	Snellův zákon.....	17
(3.10)	Vztah pro dvojlom .....	17
(3.11)	Rovnice pro odrazivost .....	18
(3.12)	Odrazivost pro polarizaci typu p.....	18
(3.13)	Odrazivost pro polarizaci typu s .....	18
(3.14)	Odrazivost pro nepolarizované světlo.....	18
(3.15)	Vztah pro množství prošlého světla povrchem po odrazu jeho části .....	18
(3.16)	Energie elektronu.....	19
(3.17)	Podmínka absorpce fotonu .....	19
(3.18)	Podmínka absorpce fotonu viditelného světla .....	19
(3.19)	Vztah pro množství prošlého světla po absorpci jeho části .....	19
(3.20)	Vztah pro celkové množství prošlého světla .....	19
(3.21)	Vztah pro intenzitu prošlého světla .....	19
(3.22)	Odrazivost světla dle indexu lomu.....	21
(3.23)	Vztah pro světlo zmařené odrazem.....	21
(3.24)	Maximální teoretická propustnost světla .....	21
(3.25)	Skutečná propustnost světla (Real In-line Transmission).....	21
(4.1)	Vztah pro relativní hustotu .....	30
(4.2)	Vztah pro hustotu vody o určité teplotě.....	30

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Zkratka	Popis
BET	Brunauer-Emmett-Teller: Měření specifického povrchu materiálu
CRH	Constant Rate Heating
DT	Dwell Time – výdrž na teplotě
FAST	Field-Assisted Sintering Technique
FCC	Kubická plošně středěná krystalová mřížka (Face-Centered Cubic)
FS	Flash Sintering
GB	Green Body – keramický polotovár
HIP	Hot Isostatic Pressing
HP	Hot Pressing
HR	Heating Rate – rychlost ohřevu
IR	Infračervené záření
RIT	Skutečná přímá propustnost záření (Real In-line Transmission)
RRS	Rapid Rate Sintering
SPS	Spark Plasma Sintering
SSS	Single Step Sintering
S25CR	Komerční prášek hořečnato-hlinitého spinelu (Baikowski)
S30CR	Komerční prášek hořečnato-hlinitého spinelu (Baikowski)
S25CRX12	Komerční prášek hořečnato-hlinitého spinelu (Baikowski)
S25CRX14	Komerční prášek hořečnato-hlinitého spinelu (Baikowski)
TFT	Celková dopředná propustnost záření (Total Forward Transmittance)
TSS	Two Step Sintering
TSS-C	Two Step Sintering dle Chu
TSS-CW	Two Step Sintering dle Chen a Wang
UV	Ultrafialové záření
XRD	Rentgenová difrakce
YAG	Yttrito-hlinitý granát



## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

Symbol	Jednotka	Popis
$A$	$m^2$	Plocha
$A_s$	-	Absorbance
$c$	$m \cdot s^{-1}$	Rychlost světla ve vakuu
$c_m$	$m \cdot s^{-1}$	Rychlost světla v dané látce
$C$	$kg \cdot m^{-3}$	Objemová koncentrace látky
$d$	m	Tloušťka materiálu
$d_z$	m	Průměr zrna
$d_{50}$	m	Střední distribuce částic
$D$	$m^2 \cdot s^{-1}$	Difuzní koeficient látky
$D_1$	$m^2 \cdot s^{-1}$	Difuzní koeficient (mřížková difuze)
$D_b$	$m^2 \cdot s^{-1}$	Difuzní koeficient (difuze po hranicích zrn)
$D_g$	$m^2 \cdot s^{-1}$	Difuzní koeficient (plynná difuze)
$D_s$	$m^2 \cdot s^{-1}$	Difuzní koeficient (povrchová difuze)
$E$	J	Energie elektronu
$E_g$	eV	Šířka zakázaného pásu
$h$	J·s	Planckova konstanta
$I$	$W \cdot m^{-2}$	Intenzita záření
$I_A$	$W \cdot m^{-2}$	Intenzita absorbovaného záření
$I_0$	$W \cdot m^{-2}$	Intenzita dopadajícího záření
$I_R$	$W \cdot m^{-2}$	Intenzita odraženého záření
$I_T$	$W \cdot m^{-2}$	Intenzita prošlého záření
$J$	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	Difuzní tok
$m_1$	kg	Hmotnost suchého vzorku
$m_2$	kg	Hmotnost vzorku ve vodě
$n$	-	Index lomu
$n_c$	-	Index lomu podle jedné osy dvojlomného materiálu
$n_o$	-	Index lomu podle druhé osy dvojlomného materiálu
$n_1$	-	Index lomu vstupního prostředí
$n_2$	-	Index lomu dané látky
$p$	Pa	Tlak par
$R$	-	Reflektivita
$R_p$	-	Reflektivita pro polarizované světlo typu p
$R_s$	-	Reflektivita pro polarizované světlo typu s
$R_1$	-	Reflektivita jednoho povrchu
$R_2$	-	Vícenásobná reflektivita
$RIT_{max}$	%	Maximální hodnota skutečné přímé propustnosti
$t$	m	Tloušťka

$T$	$^{\circ}\text{C}$	Teplota
$T_c$	-	Celkové množství prošlého světla
$T_A$	-	Množství prošlého světla po absorpci jeho části
$T_R$	-	Množství prošlého světla po odrazu jeho části
$T_s$	-	Propustnost
$T_{th}$	%	Teoretická propustnost světla
$TFT_{\max}$	%	Limitní hodnota celkové dopředné propustnosti
$\nu$	$\text{s}^{-1}$	Frekvence záření
$x$	m	Vzdálenost
$\beta$	$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Absorpční koeficient
$\gamma$	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	Povrchová energie
$\varepsilon$	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$	Permitivita látky
$\varepsilon_r$	-	Relativní permitivita
$\varepsilon_0$	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$	Permitivita vakua
$\varnothing$	m	Průměr
$\theta_1$	$^{\circ}$	Úhel dopadu (odrazu)
$\theta_1$	$^{\circ}$	Úhel lomu
$\lambda$	m	Vlnová délka
$\mu$	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{A}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$	Permeabilita dané látky
$\mu_r$	-	Relativní permeabilita
$\mu_0$	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{A}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$	Permeabilita vakua
$\rho_{H_2O}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Hustota vody
$\rho_{rel}$	%	Relativní hustota
$\rho_{teor}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Teoretická hustota

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Fáze procesu slinování z hlediska mikrostruktury [15].....	4
Obr. 2 Průvodní znaky procesu slinování práškového tělesa [16] .....	4
Obr. 3 Transformace mikrostruktury přesunem atomů během slinování [11] .....	5
Obr. 4 Mechanismy transportu materiálu během slinování: $D_l$ je mřížková difuze, $D_b$ je difuze po hranicích zrn, $\eta$ je viskózní tok, $D_s$ je povrchová difuze, $\Delta p$ je vypařování, $D_g$ je difuze plynem [16].....	5
Obr. 5 Schéma slinování s aplikací tlaku: a) HP, b) HIP [23].....	7
Obr. 6 Technologie SPS: a) Konfigurace komponent v komoře [30] .....	8
Obr. 7 Lokalizovaný ohřev mezi částicemi technologií SPS v mikroskopickém měřítku [32] .....	9
Obr. 8 Schéma technologie Flash Sintering: vlevo slinování „dog bone“, vpravo slinování s aplikací mechanického tlaku vzorku ve tvaru pelety [28; 40] .....	11
Obr. 9 Schéma slinovací technologie Microwave Sintering [41].....	12
Obr. 10 Další schémata Microwave Sintering: a) s hybridním vytápěním; .....	12
Obr. 11 Procesní schéma Cold Sintering [44] .....	13
Obr. 12 Teplotní režimy Two-step sintering: a) dle Chu, b) dle Chen a Wang [45] .....	14
Obr. 13 Interakce světla s hmotou [7] .....	16
Obr. 14 Lom světla na rozhraní dvou prostředí, kde $n_1 < n_2$ [47] .....	17
Obr. 15 Závislost odrazivosti na úhlu dopadu polarizovaného světla [47] .....	18
Obr. 16 Vliv kvality povrchu na rozptyl světla při jeho dopadu na povrch: .....	20
Obr. 17 Mechanismy ztráty optických vlastností polykrystalického keramického materiálu – kvalita povrchu, hranice zrn, pórovitost, nečistoty (defekty, sekundární fáze) [50].....	21
Obr. 18 Efekt porozity na průhlednost polykrystalického $Al_2O_3$ [1].....	22
Obr. 19 Efekt velikosti zrna na rozptyl světla [1] .....	23
Obr. 20 Binární diagram $MgO$ a $Al_2O_3$ [3] .....	25
Obr. 21 Slinovací zařízení SPS: vlevo uložení formy v komoře (kap. 3.3.1); .....	27
Obr. 22 Průběh typického slinovacího cyklu SPS: režim teploty a tlaku.....	28
Obr. 23 Návrhy 8 slinovacích cyklů s teplotně-časovými proměnnými .....	28
Obr. 24 Přístrojové uspořádání pro měření RIT [56] .....	31
Obr. 25 Přístrojové uspořádání pro měření TFT [56].....	31
Obr. 26 Teplotní průběh slinovací cyklu číslo 1 .....	32
Obr. 27 Teplotní průběh slinovací cyklu číslo 6 .....	32
Obr. 28 Pohyb pístu SPS během slinování dle slinovacího cyklu číslo 1 .....	34
Obr. 29 Pohyb pístu SPS během slinování dle slinovacího cyklu číslo 6 .....	34
Obr. 30 Graf naměřených relativních hustot $MgAl_2O_4$ s různým obsahem slinovacích aditiv .....	36
Obr. 31 Porovnání získaných relativních hustot $MgAl_2O_4$ použitím různých aditiv v SPS.....	36
Obr. 32 Přehled tlouštěk vyleštěných keramických vzorků .....	37

Obr. 33	Fotografické srovnání slinutých keramických vzorků uložených na barevném pozadí .....	38
Obr. 34	Fotografie keramických vzorků na 12 cm vzdáleném barevném pozadí .....	38
Obr. 35	Pohled skrze slinutý disk polykrystalického $MgAl_2O_4$ na vzdálenou budovu .....	39
Obr. 36	Naměřené hodnoty $RIT_{633}$ v porovnání s příslušnými hodnotami relativní hustoty .....	39
Obr. 37	Naměřené hodnoty $RIT_{780}$ v porovnání s příslušnými hodnotami relativní hustoty .....	40
Obr. 38	Srovnání naměřených hodnot RIT pro vlnové délky 633 a 780 nm dle obsahu LiOH .....	40
Obr. 39	Porovnání RIT s jinými autory pro světlo vlnové délce 780 nm; $t$ je tloušťka vzorku .....	42
Obr. 40	Celková dopředná propustnost $MgAl_2O_4$ s různým obsahem slinovacích aditiv .....	43
Obr. 41	Difraktogram hořečnato-hlinitého spinelu s různým obsahem aditiv slinutého v SPS .....	44

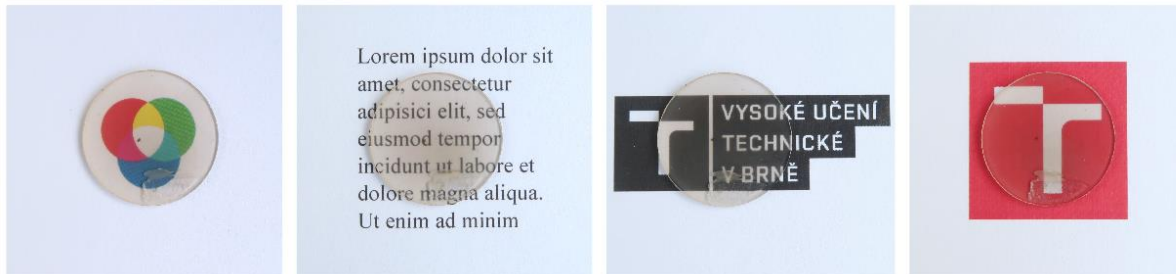
## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Barevné spektrum dle vlnových délek světla [1] .....	15
Tabulka 2 Index lomu některých materiálů [1] .....	17
Tabulka 3 Materiálové a fyzikální vlastnosti $MgAl_2O_4$ [7] .....	25
Tabulka 4 Technický list chemického složení keramických prášků S25CR a S30CR [55] .....	26
Tabulka 5 Slinovací cykly s teplotně-časovými proměnnými, sloužící k volbě optimálního slinovacího cyklu; cyklus 6 byl zvolen záměrně.....	29
Tabulka 6 Přehled slinovaných vzorků, včetně obsahu slinovacího aditiva a označení .....	30
Tabulka 7 Fotografie nebroušených vzorků k volbě optimálního slinovacího cyklu (vyznačeno zeleně) .....	33
Tabulka 8 Hodnoty relativní hustoty slinutých vzorků (vůči teoretické hustotě $MgAl_2O_4$ ) .....	35
Tabulka 9 Naměřené hodnoty RIT pro vlnové délky 633 a 780 nm, tloušťka 0,8 mm.....	37

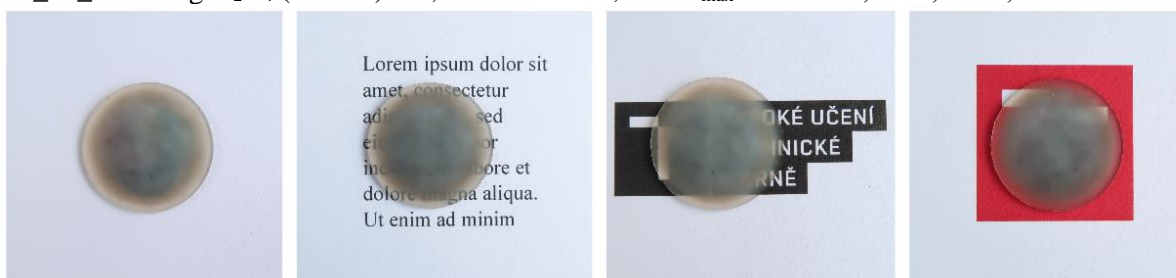
# PŘÍLOHY

## I. FOTODOKUMENTACE

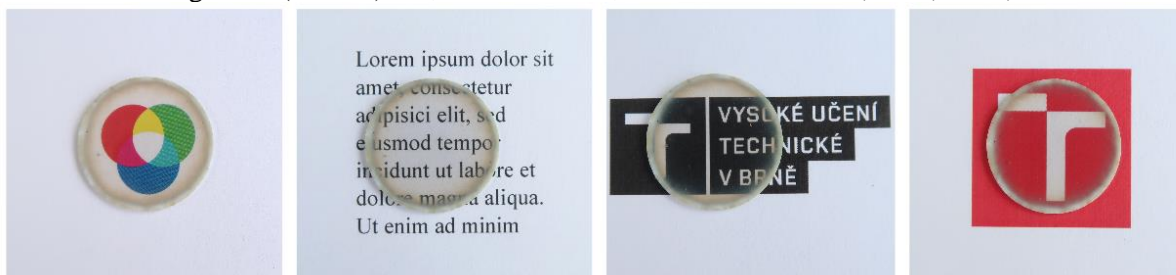
C1\_25\_NoLi: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S25CR), SPS T<sub>max</sub> = 1250 °C, t<sup>1</sup> = 0,8 mm, ø<sup>2</sup> = 20 mm



C1\_25\_03Li: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S25CR) + 0,3 hm. % LiOH, SPS T<sub>max</sub> = 1250 °C, t = 0,8 mm, ø = 20 mm



C1\_25\_06Li: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S25CR) + 0,6 hm. % LiOH, SPS T<sub>max</sub> = 1250 °C, t = 0,8 mm, ø = 20 mm



C1\_30\_NoLi: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S30CR), SPS T<sub>max</sub> = 1250 °C, t = 0,8 mm, ø = 20 mm

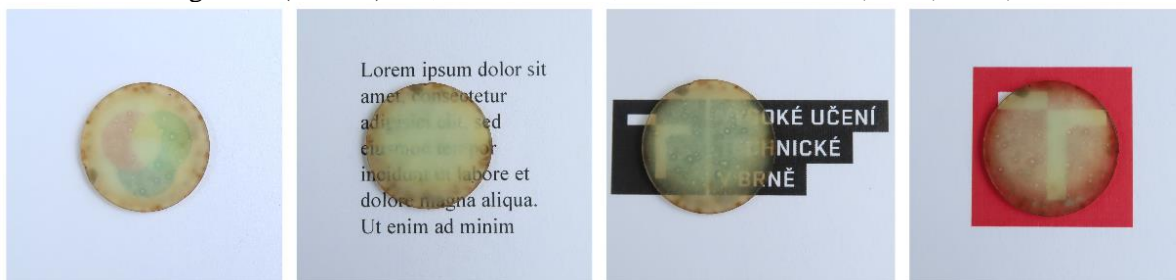


---

<sup>1</sup> Tloušťka keramického vzorku

<sup>2</sup> Průměr keramického vzorku

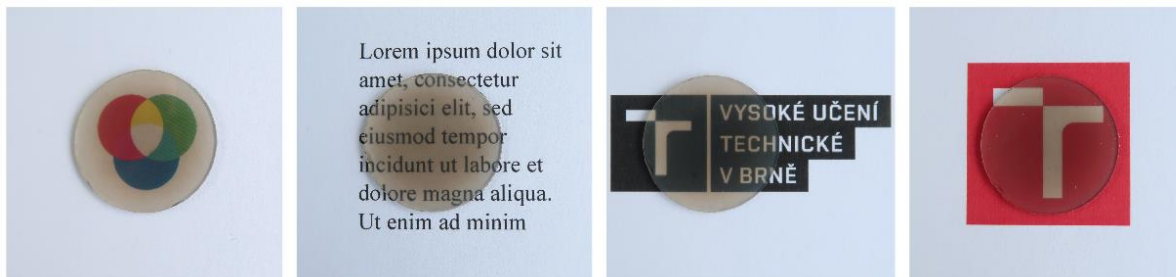
C1\_30\_03Li: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S30CR) + 0,3 hm. % LiOH, SPS T<sub>max</sub> = 1250 °C, t = 0,8 mm, ø = 20 mm



C1\_30\_06Li: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S30CR) + 0,6 hm. % LiOH, SPS T<sub>max</sub> = 1250 °C, t = 0,8 mm, ø = 20 mm



C6\_25\_NoLi: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S25CR), SPS T<sub>max</sub> = 1350 °C, t = 0,8 mm, ø = 20 mm



C6\_25\_03Li: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S25CR) + 0,3 hm. % LiOH, SPS T<sub>max</sub> = 1350 °C, t = 0,8 mm, ø = 20 mm



C6\_25\_06Li: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S25CR) + 0,6 hm. % LiOH, SPS T<sub>max</sub> = 1350 °C, t = 0,8 mm, ø = 20 mm

