



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

SLINOVÁNÍ DIELEKTRICKÝCH MATERIÁLŮ ZA STUDENA

COLD SINTERING OF DIELECTRIC MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lukáš Kocman

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. David Salamon, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Bc. Lukáš Kocman**
Studijní program: Materiálové inženýrství
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **doc. Ing. David Salamon, Ph.D.**
Akademický rok: 2023/24

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:

Slinování dielektrických materiálů za studena

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Cold sintering process (CSP) je nová metoda pro slinování keramik a skel. Tato metoda vede ke snížení teploty obvykle pod 300 stupňů Celsia. CSP se vyznačuje přítomností přechodné fáze a jednoosým lisováním, principiálně se jedná o rozpouštěcí–precipitační proces. Jednou z nových možností, která je testována je příprava keramických dielektrických materiálů pro ukládání energie. Cílem této práce je literární rešerše a experimentální ověření možnost dopování keramických materiálů během metody CS.

Cíle diplomové práce:

- 1) Literární rešerše na téma Cold sintering process a dielektrické materiály na bázi pro skladování energie.
- 2) Experimentálně ověřit možnosti dopování při CSP a následných rychlých ohřevů.

Seznam doporučené literatury:

1. Sada T, Fan Z, Ndayishimiye A, Tsuji K, Bang SH, Fujioka Y, et al. In situ doping of BaTiO₃ and visualization of pressure solution in flux-assisted cold sintering. J Am Ceram Soc. 2020;104(1):96-104.
2. Grasso S, Biesuz M, Zoli L, Taveri G, Duff Al, Ke D, et al. A review of cold sintering processes. Advances in Applied Ceramics. 2020;119(3):115-43.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

CSP (Cold Sintering Process – proces studeného slinování) je inovativní výrobní cesta díky dramatickému snížení slinovací teploty a doby zpracování, které vedou ke snížení potřebné energie a nákladů na výrobu. Během tohoto nízkoteplotního procesu se keramický prášek zhutňuje pomocí kapalné fáze za intenzivního jednoosého vnějšího tlaku a omezených podmínek ohřevu (typicky pod 400 °C).

Titaničitan barnatý BaTiO_3 si díky svým vynikajícím dielektrickým, feroelektrickým a piezoelektrickým vlastnostem získal celosvětový zájem vědecké komunity. Je především vhodným kandidátem pro dielektrické keramické materiály pro ukládání energie. Titaničitan barnatý lze připravit různými metodami, kdy syntéza závisí na požadovaných vlastnostech pro konečnou aplikaci. Použitá metoda má významný vliv na strukturu a vlastnosti materiálů.

V experimentální části práce byly připraveny vzorky BaTiO_3 metodou studeného slinování, přičemž byla zkoumána možnost dopování keramických materiálů během studeného slinování. Dále byly diskutovány různé faktory a vlivy, jako je např. rychlost ohřevu, teplota, doba prodlevy, maximální tlak či slinovací tavidlo, na zhutnění a dielektrické vlastnosti materiálu.

Klíčová slova

Proces studeného slinování, nízko-teplotní slinování, spark plasma sintering, keramické materiály, dielektrika, titaničitan barnatý

ABSTRACT

CSP (Cold Sintering Process) is an innovative production route due to the dramatic reduction in sintering temperature and processing time, which leads to a reduction in energy and production costs. During this low-temperature process, the ceramic powder is compacted using a liquid phase under intense uniaxial external pressure and limited heating conditions (typically below 400 °C).

Barium titanate BaTiO₃ has gained worldwide interest from the scientific community due to its excellent dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties. In particular, it is a suitable candidate for dielectric ceramic materials for energy storage. Barium titanate can be prepared by various methods, where the synthesis depends on the desired properties for the final application. The method used has a significant effect on the structure and properties of the materials.

In the experimental part of the work, BaTiO₃ samples were prepared by the cold sintering method and the possibility of doping ceramic materials during the cold sintering process was investigated. Furthermore, various factors and influences such as heating rate, temperature, dwell time, maximal pressure or sintering flux on the compaction and dielectric properties of the material were discussed.

Key words

Cold sintering process, low-temperature sintering, spark plasma sintering, ceramic materials, dielectrics, barium titanate

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

KOCMAN, Lukáš. *Slinování dielektrických materiálů za studena*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/154009>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce David Salamon.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Slinování dielektrických materiálů za studena** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Brně, dne

Bc. Lukáš Kocman

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval především svému vedoucímu práce doc. Ing. Davidovi Salamonovi, Ph.D. za jeho pomoc, vstřícnost, laskavost a odborné rady při tvorbě mé diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Danielovi Valáškovvi za velkou pomoc s experimenty v rámci této diplomové práce. Na závěr bych rád poděkoval rodině a přátelům za podporu při tvorbě diplomové práce a celého studia.

OBSAH

1	ÚVOD.....	12
2	CÍLE PRÁCE	14
3	TEORETICKÁ ČÁST.....	15
3.1	Keramické materiály	15
3.1.1	Oxidová keramika	17
3.1.2	Neoxidová keramika	19
3.1.3	Nitridová keramika.....	20
3.2	Elektrokeramické materiály	23
3.2.1	Piezoelektrické materiály	23
3.2.2	Dielektrické materiály	25
3.2.3	Feroelektrické materiály.....	27
3.3	Titaničitan barnatý (BaTiO_3)	29
3.3.1	Krystalová struktura BaTiO_3	29
3.3.2	Strukturní fázové přechody v BaTiO_3	30
3.3.3	Dopování BaTiO_3	32
3.4	Slinování	33
3.4.1	Termodynamika slinování.....	34
3.4.2	Slinování v pevné fázi	36
3.4.3	Slinování v kapalně fázi	37
3.4.4	Spark Plasma Sintering	39
3.5	Studené slinování	41
3.5.1	Podstata procesu studeného slinování	42
3.5.2	Rozpouštědla	46
3.5.3	Výhody a nevýhody studeného slinování.....	47

4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	48
4.1	Použité materiály a značení vzorků	48
4.2	Proces slinování	50
4.3	Měření hustoty	53
4.4	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM).....	54
4.5	Měření dielektrických vlastností.....	54
5	VÝSLEDKY.....	55
5.1	Relativní hustota vzorků	55
5.2	Teplotní závislost.....	57
5.3	Vliv mechanického tlaku	59
5.4	Vliv délky výdrže na teplotě.....	60
5.5	Izostaticky lisované vzorky	62
5.6	Dielektrické vlastnosti	63
6	DISKUZE	65
7	ZÁVĚR.....	71
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	73
	SEZNAM TABULEK.....	88
	SEZNAM OBRÁZKŮ	89
	SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	91

1 ÚVOD

Keramické materiály jsou široce používanou třídou materiálů, které si našly cestu do mnoha aspektů moderního průmyslu. Tradiční keramika má v historii své nezastupitelné místo a její výroba patří k nejstarším řemeslným dovednostem člověka. V nejstarším období lidských dějin pomáhala keramika lidem přežít v měnících se podmínkách během výrazných změn klimatu. Následně během industrializace a zejména s rozvojem chemického průmyslu začal vývoj keramiky pro technické aplikace, jako je letecký, biomedicínský a elektronický průmysl [1].

Pokročilé keramické materiály se staly důležitou oblastí výzkumu díky svým jedinečným vlastnostem, jako je vysoká pevnost, odolnost vůči vysokým teplotám a vynikající chemická stabilita. Navzdory obrovskému potenciálu těchto materiálů však stále existuje několik výzev, které jsou předmětem rozsáhlého výzkumu. Jednou z výzev je vývoj nízkonákladových výrobních procesů. V současné době jsou náklady na výrobu pokročilých keramických materiálů stále relativně vysoké, což omezuje jejich široké využití v různých odvětví průmyslu. Je tak třeba vyvinout nákladově efektivní výrobní procesy, díky kterým bude možné produkovat vysoce kvalitní keramické materiály. Další oblastí výzkumu je zlepšení mechanických vlastností pokročilých keramických materiálů – přestože pokročilé keramické materiály mají vynikající pevnost, jsou křehké a mohou snadno praskat při namáhání. Z tohoto důvodu je třeba vyvinout nové metody pro zvýšení houževnatosti a trvanlivosti keramických materiálů. V neposlední řadě je nutné vyvinout pokročilé keramické materiály, které budou šetrné k životnímu prostředí. Brát zřetel na životní prostředí v rámci keramických materiálů je obzvláště důležité, jelikož jsou keramické materiály založeny na neobnovitelných zdrojích a při jejich výrobě vzniká značné množství odpadu [2].

V současné době je jednou z mnoha rozvíjejících se technologií pro výrobu keramických materiálů tzv. proces studeného slinování (CSP – Cold Sintering Process). Pro tuto metodu je klíčová jmenovitě nízká teplota a vysoký tlak, což umožňuje výrazně snížit energii a náklady potřebné pro konsolidaci keramických prášků. Nízká teplota je výhodná nejen z energetického hlediska, ale také proto, že drasticky snižuje možnost nežádoucí fázové přeměny během slinování [3].

Budoucí vyhlídky pokročilých keramických materiálů zůstávají jasné, protože probíhající výzkum se zaměřuje na vývoj nových materiálů se zlepšenými vlastnostmi. Slibné je budoucí rozsáhlé použití pokročilých keramických materiálů v energetickém průmyslu, kdy v důsledku naléhavé potřeby omezit změnu klimatu způsobenou obrovskými emisemi skleníkových plynů dochází v celosvětovém měřítku k přechodu od fosilních zdrojů energie k fluktuujícím obnovitelným zdrojům. V posledních letech se energetický průmysl tedy stále více zajímá o vývoj systémů pro skladování energie na bázi pokročilých keramických materiálů, především kvůli jejich schopnosti účinně odolávat vysokým teplotám a vynikajícím elektrickým a magnetickým vlastnostem. Celkově pokrok a budoucí vyhlídky pokročilých keramických materiálů ukazují jejich potenciál pro použití v široké škále aplikací a zdůrazňují význam pokračujícího výzkumu v této oblasti [4].

2 CÍLE PRÁCE

Cílem této diplomové práce je ověřit možnost dopování dielektrických materiálů při procesu studeného slinování, a to pomocí analýzy mikrostruktury připravených vzorků a měření jejich relativní hustoty a dielektrických vlastností. Pro úspěšné dokončení tohoto záměru je nutné splnit dílčí cíle práce, mezi které patří:

- literární rešerše na téma studené slinování a dielektrické materiály na bázi kondenzátorů pro skladování energie,
- příprava vzorků metodou studeného slinování,
- optimalizace parametrů studeného slinování pro přípravu vzorků,
- analýza mikrostruktury vzorků pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM),
- změření relativní hustoty a dielektrických vlastností připravených vzorků,
- vyhodnocení výsledků experimentů a potvrzení či vyvrácení možnosti dopování.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Keramické materiály

Keramické materiály jsou široce používány v různých průmyslových odvětvích díky svým jedinečným vlastnostem, jako je vysoká pevnost, tvrdost, odolnost proti opotřebení a korozi a vysoká tepelná stabilita [5].

Keramika je anorganický nekovový materiál, který je obvykle tvořen kombinací kovových a nekovových prvků. Chemické složení materiálu, charakter mřížky a struktura, ale také charakter povrchu a vlastnosti prášků určují jejich fyzikální a mechanické vlastnosti, díky nimž jsou vhodné pro širokou škálu aplikací. Atomová vazba v těchto materiálech se pohybuje od čistě iontové až po zcela kovalentní. Mnoho keramik vykazuje kombinaci těchto dvou typů vazeb, přičemž stupeň iontového charakteru závisí na elektronegativitě atomů [6]. V případě iontové vazby se atomy s opačným nábojem vzájemně přitahují a vytvářejí krystalickou strukturu – tento typ vazby má za následek vysoké teploty tání, nízkou tepelnou roztažnost a vynikající elektroizolační vlastnosti. Kovalentní vazba naopak vzniká, když atomy sdílejí elektrony a vytvářejí pevnou vazbu – tento typ atomové vazby má pak za následek vysokou tvrdost, pevnost a chemickou stabilitu. Kombinace iontové a kovalentní vazby v keramice má za následek jedinečné vlastnosti, které se u jiných materiálů nenacházejí. Složení keramiky lze také upravit tak, aby splňovalo specifické požadavky aplikace. Porozumění chemickému složení a atomovým vazbám v keramických materiálech je proto klíčové při navrhování a vývoji pokročilých materiálů pro širokou škálu aplikací [7].

Keramické materiály lze rozdělit na dva typy, a to na tradiční a pokročilé [7]. Tradiční keramika (porcelán, cihlářské výrobky, ...) se vyrábí na bázi jílových surovin. Tradiční výrobní metody, kdy je přírodní materiál vytvářen a následně vypálen za vysokých teplot (typicky 800–1200 °C), se používají již po staletí a dodnes jsou hojně využívány, protože jsou nákladově efektivní a lze pomocí nich vyrábět poměrně kvalitní keramiku. Historicky však tyto keramické materiály vykazují extrémní křehkost, nedostatek tvárnosti a jsou velmi náchylné k lámání. Vzhledem k těmto skutečnostem započal rozsáhlý materiálový výzkum v oblasti keramických materiálů, v rámci kterého jsou vytvářeny keramické materiály s lepšími a různorodými vlastnostmi – tzv. pokročilá keramika [8].

Pokročilá keramika se obvykle vyrábí pomocí pokročilých zpracovatelských technik, jako je chemická depozice z plynné fáze, sol-gel syntézy či SPS, které umožňují přesnou kontrolu nad mikrostrukturou a vlastnostmi materiálů. Vývoj pokročilých keramických materiálů byl veden potřebou materiálů, které by odolávaly extrémním vlivům a fungovaly v náročných podmínkách [9].

Pokročilá keramika se například používá při výrobě řezných nástrojů, turbínových lopatek a pancéřových aplikací. Ve zdravotnictví našla své uplatnění díky své biokompatibilitě a schopnosti odolávat vysokým a tlakům – např. zubní implantáty a protézy. Díky výborným elektrickým vlastnostem, včetně vysoké dielektrické pevnosti a nízkých dielektrických ztrát, se pokročilá keramika používá při výrobě kondenzátorů, izolátorů a substrátů pro mikroelektronické obvody. Jedinečná kombinace vlastností, které pokročilá keramika vykazuje, z ní učinila klíčovou součást mnoha moderních technologií a umožnila vývoj nových a inovativních výrobků [10].

Pokročilé keramické materiály vykazují výjimečnou pevnost, tuhost, odolnost proti opotřebení, teplotní a korozní odolnost. Tyto materiály jsou obvykle navrženy tak, aby měly specifické vlastnosti a lze je rozdělit do 3 hlavních typů: oxidová keramika, neoxidová keramika a nitridová keramika [11].

3.1.1 Oxidová keramika

Jednou z nejdůležitějších vlastností oxidové keramiky je její vysoká chemická stabilita a nízká tepelná vodivost, která z ní činí účinné izolanty. Díky těmto vlastnostem je široce používána zejména v aplikacích, jako jsou vyzdívky pecí a izolační materiály pro vysokoteplotní aplikace.

Keramika na bázi Al_2O_3 (korundová)

Oxid hlinitý (Al_2O_3) je díky svým jedinečným vlastnostem jedním z nejdůležitějších materiálů v oblasti keramiky. Má bohatou polymorfii, v konstrukční i tradiční keramice se používá především polymorfní $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund) [12].

Krystalová struktura Al_2O_3 je v závislosti na teplotních a tlakových podmínkách obvykle hexagonální těsně uspořádaná (HCP) nebo kosočtverečná. Při pokojové teplotě je stabilní HCP struktura, zatímco při vysokých teplotách se projevuje romboedrická struktura. Vlastnosti a použití korundové keramiky jsou závislé na čistotě, zpracování a podmínkách slinování [13]. V praxi se vyskytuje nejčastěji s čistotou 85–99,9 % [12]. Obecně platí, že čím vyšší je čistota Al_2O_3 , tím lepší jsou jeho vlastnosti. Například vysoce čistý Al_2O_3 má hustotu $3,98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a tepelnou vodivost $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, zatímco méně čistý Al_2O_3 vykazuje nižší hodnoty [13].

Obecně má Al_2O_3 vysokou mechanickou pevnost (300 až 600 MPa) a vysokou pevnost v tlaku (2000 až 4000 MPa) [14]. Vyznačuje se především svojí vysokou tepelnou a chemickou stabilitou a elektroizolačními vlastnostmi. Al_2O_3 má také vysoký bod tání $2072 \text{ }^\circ\text{C}$, což z něj činí ideální materiál pro vysokoteplotní aplikace. Jeho vysoká tvrdost 1800–2000 HV a odolnost proti opotřebení z něj činí ideální materiál pro použití v řezných nástrojích, abrazivech a povlacích odolných proti opotřebení [15]. Sloučenina je také chemicky inertní, což z ní činí vhodný materiál pro použití v chemickém a farmaceutickém průmyslu. Navíc má vysokou dielektrickou konstantu, nízké dielektrické ztráty a vysoké průrazné napětí, což z ní činí dobrý izolační materiál v elektronických zařízeních [15]. Al_2O_3 má také vysoký index lomu, díky čemuž je vhodný pro optické aplikace. Dále má také velký měrný povrch, díky kterému se používá jako materiál pro katalytické aplikace [16].

Keramika na bázi ZrO₂ (zirkoničitá)

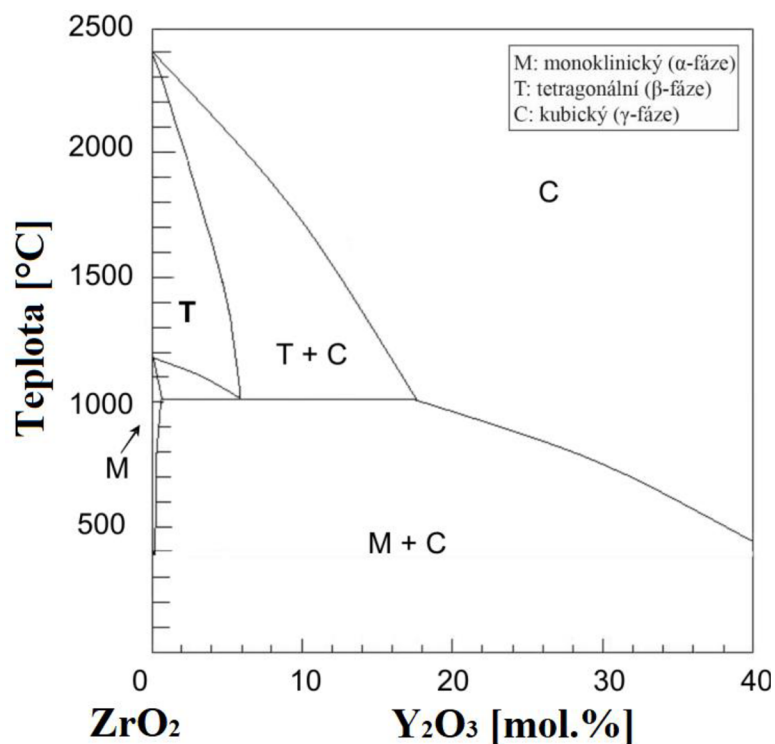
Zirkoničitá keramika je po slinutém korundu (Al₂O₃) jedním z nejrozšířenějším a široce používaným materiálem. Oxid zirkoničitý (ZrO₂) má mezi oxidovými keramikami své nezastupitelné místo, a to především kvůli vysokému bodu tání 2 710 °C a díky svým vynikajícím mechanickým a chemickým vlastnostem [17].

ZrO₂ má vysokou tvrdost 1 200–1 400 HV a Youngův modul 200–400 GPa, díky čemuž je vhodným materiálem pro povlaky odolné proti opotřebení a řezné nástroje. Kromě toho má ZrO₂ obecně nízkou tepelnou a elektrickou vodivost, což umožňuje jeho použití v rámci tepelných izolátorů. Nevýhodou je špatná odolnost vůči teplotním rázům, způsobená nízkou tepelnou vodivostí [18].

Čistý ZrO₂ se vyskytuje ve třech modifikacích – monoklinický (α-fáze), tetragonální (β-fáze) a kubický (γ-fáze). Jednotlivé modifikace ZrO₂ se výrazně liší svou hustotou. Nejpodstatnější je přeměna tetragonální modifikace (β-fáze) na monoklinickou (α-fáze), ke které dochází při teplotě kolem 950 °C. Tato přeměna je martenzitická, probíhá bezdifúzně a je doprovázena objemovou expanzí o cca 4 %. Vzniklá napětí následně brání šíření postupující trhliny, což je podstatou tzv. transformačně zpevněné keramiky [19].

Teplotu fázové přeměny z tetragonální modifikace na monoklinickou lze potlačit pomocí dopování vhodnými legujícími prvky, jako je např. Y₂O₃, CeO₂, CaO či MgO. V závislosti na obsahu a typu legujících prvků lze dosáhnout různých materiálových vlastností. Např. dopování pomocí Y₂O₃ vede k tvorbě submikronových zrn, které vykazují výborné pevnosti v ohybu, naopak přidavek vede MgO k menší pevnosti a hrubší mikrostruktuře [19].

Obrázek 1 popisuje teploty jednotlivých transformací v závislosti na obsahu Y₂O₃. Je možné si povšimnout teplotní stability tetragonální (β-fáze), která transformuje na kubickou (γ-fázi) při teplotě cca 2300 °C, a dále také teplotní stability kubické (γ-fáze) při vyšších obsazích Y₂O₃.



Obrázek 1 – Fázový diagram ZrO_2 - Y_2O_3 , převzato a upraveno dle [20]

3.1.2 Neoxidová keramika

Jednou z nejdůležitějších vlastností neoxidové keramiky je její vysoký bod tání, díky kterému je ideálním materiálem pro použití ve vysokoteplotních aplikacích. Například karbid křemíku (SiC) má bod tání kolem 2700 °C a je tak vhodný pro použití ve vyzdívkách pecí, řezných nástrojích a dalších vysokoteplotních aplikacích. Neoxidová keramika je také známá svou vysokou tvrdostí a pevností, díky čemuž je vhodná pro použití v řezných nástrojích, povlacích odolných proti opotřebení a v dalších aplikacích, kde je důležitá tvrdost a trvanlivost. Kromě toho vykazuje neoxidová keramika vynikající chemickou a tepelnou stabilitu. Například nitrid hliníku (AlN) je vysoce odolný vůči chemickému napadení a tepelnému šoku, takže je ideální pro použití v elektronických a optických aplikacích. Celkově je neoxidová keramika důležitou třídou materiálů s jedinečnými vlastnostmi, díky kterým je vhodná pro širokou škálu aplikací v průmyslu, elektronice a strojírenství [21].

Neoxidové keramické materiály, jako jsou karbidy, nitridy a boridy, mají vyšší body tání, vyšší tvrdost a lepší odolnost proti opotřebení než oxidová keramika. Neoxidová keramika se však obtížně zpracovává a vyrábí kvůli své tvrdosti a křehkosti. Má také špatnou odolnost proti oxidaci a je náchylná ke korozi za přítomnosti vlhkosti [22].

Keramika na bázi SiC

Keramika z karbidu křemíku (SiC) je v posledních letech stále oblíbenější díky svým jedinečným vlastnostem, jako je vysoká tvrdost, vysoká tepelná vodivost a vynikající chemická stabilita. SiC keramika je typem pokročilého keramického materiálu, který se běžně používá v různých průmyslových aplikacích, jako jsou řezné nástroje, pancíře a elektronická zařízení. SiC keramika se skládá z atomů křemíku a uhlíku, přičemž atomy uhlíku zabírají čtyřstěnné otvory v krystalové mřížce karbidu křemíku. Výsledný materiál má vysokou teplotu tání a snese extrémní podmínky, díky čemuž je ideální pro použití v náročných prostředích. SiC keramika je také známá pro svou vynikající odolnost proti tepelným šokům, což znamená, že dokáže odolat náhlým změnám teploty bez praskání nebo porušení. Tato vlastnost činí SiC keramiku zvláště užitečnou ve vysokoteplotních aplikacích, jako jsou plynové turbíny. Karbid křemíku se mimo jiné vyznačuje svou vysokou tvrdostí, nízkou hustotou ($3,21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a zároveň vysokou pevností. Lee a kol. (2005) provedli studii zkoumající mechanické vlastnosti keramiky SiC a zjistili, že keramika na bázi SiC má Youngův modul odpovídající přibližně 400 GPa, což je vyšší než u většiny kovů [23]. Celkově lze říci, že jedinečné vlastnosti SiC keramiky z ní činí slibný materiál pro širokou škálu průmyslových aplikací [21].

Výborné mechanické, tepelné a fyzikální vlastnosti SiC jsou výsledkem silné kovalentní vazby mezi atomy Si a C, což z ní dělá jednu z nejtvrdějších a chemicky nejodolnějších dostupných keramik. SiC keramika také vykazuje vynikající odolnost proti korozi a opotřebení, odolává vysokým teplotám a má nízkou tepelnou roztažnost. Tyto vlastnosti dělají z SiC keramiky ideální materiál pro použití v extrémních prostředích, jako jsou vysokoteplotní plynové turbíny, jaderné reaktory či kosmická technika [23].

3.1.3 Nitridová keramika

Nitridová keramika se typicky skládá z atomů kovu a nekovů, kde atomem kovu je obvykle hliník, křemík nebo titan a atomem nekovu je typicky dusík. Tato keramika vykazuje vysokou pevnost, tvrdost a odolnost proti opotřebení díky kovalentní vazbě mezi atomy kovu a dusíku. Navíc nitridová keramika vykazuje vynikající tepelnou a chemickou stabilitu a dobrou elektrickou vodivost, díky čemuž je vhodná pro použití ve vysokoteplotních a agresivních chemických prostředích. Nitridová keramika se objevuje v různých formách, mimo jiné včetně nitridu křemíku, nitridu hliníku a nitridu titanu [24].

Nitrid křemíku Si₃N₄

Tento nitrid se vyskytuje ve dvou krystalových strukturních modifikacích:

- α – nízkoteplotní,
- β – vysokoteplotní [12].

Mikrostruktura těchto modifikací se však od sebe zřetelně liší. Modifikace α má rovnoosé krystaly stejného tvaru, avšak modifikace β má jednozrnnou matici, v které jsou rozptýleny protáhlé krystaly. Jelikož je každá modifikace jiná, dají se předpokládat i rozdílné mechanické vlastnosti. α -Si₃N₄ má vyšší tvrdost, zatímco β -Si₃N₄ má zase vyšší lomovou houževnatost. Teplota transformace $\alpha \rightarrow \beta$ je přibližně 1400 °C [25]. Nitrid křemíku se používá např. v plynových turbínách, dieselových motorech a řezných nástrojích, a to především díky svým vynikajícím mechanickým a tepelným vlastnostem [26].

Kromě toho má nitridová keramika jedinečné elektrické vlastnosti, jako je vysoký elektrický odpor, nízká dielektrická konstanta a vysoké průrazné napětí, což ji činí žádoucím materiálem pro elektronické a optoelektronické aplikace. Zařízení na bázi nitridové keramiky byla vyvinuta pro světelné diody (LED), laserové diody a výkonovou elektroniku [27].

Sialony

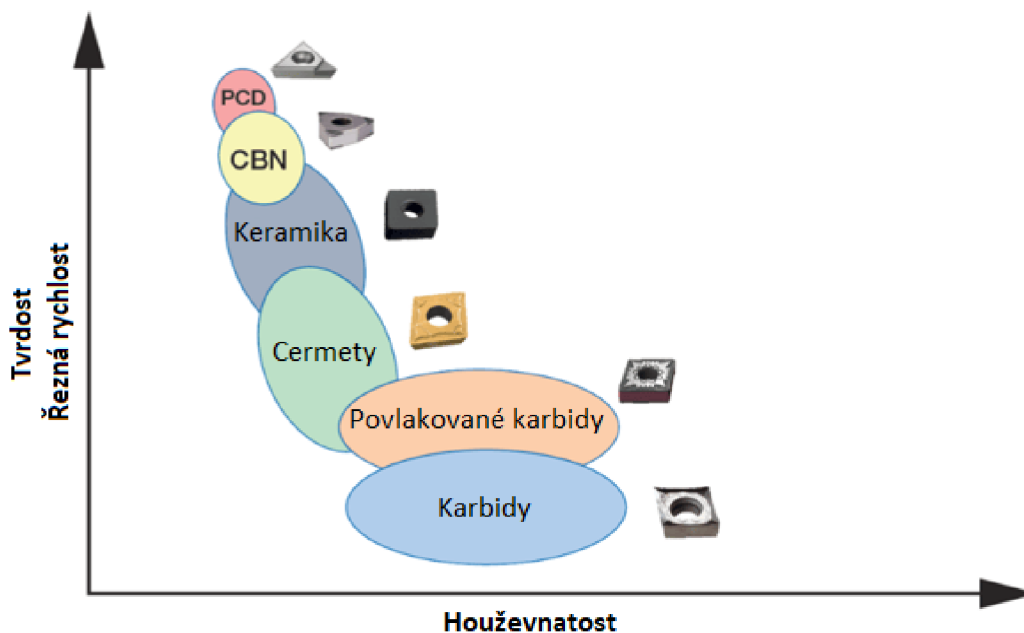
Jedná se o skupinou pokročilých keramik, které mají jedinečnou kombinaci mechanických, tepelných a elektrických vlastností, díky čemuž jsou vhodné pro širokou škálu aplikací. Tyto materiály se skládají z křemíku, hliníku, kyslíku a dusíku, z čehož je nakonec odvozen i název této skupiny materiálů [28].

Sialony mají jedinečnou krystalovou strukturu, která umožňuje začlenění různých prvků, což vede k jejich rozmanité škále vlastností a aplikací. Například sialony s vysokým obsahem hliníku vykazují vynikající odolnost proti opotřebení a tribologické vlastnosti, díky nimž jsou vhodné pro řezné nástroje a ložiska. Sialony s vysokým obsahem křemíku pak mají vysokou tepelnou vodivost a používají se ve vysokoteplotních aplikacích, jako jsou součásti pecí a výměníky tepla. Kromě toho mají sialony dobrou chemickou stabilitu a odolnost vůči korozi, díky čemuž jsou ideální pro použití v náročných podmínkách provozu [29].

Cermety

Cermety jsou kompozitní materiály sestávající z keramické matrice a kovové nebo metaloidní výztuže. Keramická složka cermetů poskytuje vysokou tvrdost, odolnost proti opotřebení a tepelnou stabilitu, zatímco kovová či metaloidní složka zajišťuje houževnatost, tažnost a elektrickou vodivost. Jediněčná kombinace těchto vlastností činí cermety vysoce žádoucími pro aplikace, kde je vyžadována vysoká odolnost proti opotřebení a houževnatost, jako jsou řezné nástroje, ložiska a pancéřování. Kromě toho se cermety uplatňují i v jaderném průmyslu pro výrobu palivových článků a radiačnímu stínění kvůli jejich vysoké tepelné vodivosti a odolnosti vůči radiačnímu poškození. Složení cermetů se může lišit v závislosti na zamýšlené aplikaci, ale běžně používané keramické materiály zahrnují oxidy, karbidy a nitridy, zatímco kovové nebo metaloidní složky mohou zahrnovat železo, nikl, kobalt, chrom a křemík [30].

Ve srovnání s běžnými slinutými karbidy mají cermety vyšší odolnost vůči otěru a menší tendence k ulpívání materiálu na břitu (tvorba nárůstku) při obrábění. Cermety mají také nižší úroveň vnitřních tlakových pnutí a z toho důvodu i nižší odolnost proti vzniku tepelných trhlin [31]. Na obr. 2 je uvedeno porovnání tvrdostí, řezných rychlostí a houževnatostí materiálů pro řezné nástroje.



Obrázek 2 – Porovnání mechanických vlastností materiálů pro řezné nástroje, převzato a upraveno dle [32]

3.2 Elektrokeramické materiály

Elektrokeramické materiály jsou třídou materiálů, které vykazují elektrické i keramické vlastnosti. Tyto materiály se díky svým jedinečným vlastnostem běžně používají v různých elektronických zařízeních, jako jsou kondenzátory, piezoelektrické senzory a feroelektrické paměti. Elektrické vlastnosti elektrokeramik vyplývají z jejich schopnosti vést, ukládat a generovat elektrické náboje, zatímco jejich keramické vlastnosti jsou odvozeny od jejich schopnosti odolávat vysokým teplotám, korozi a pro jejich vysokou mechanickou pevnost [33].

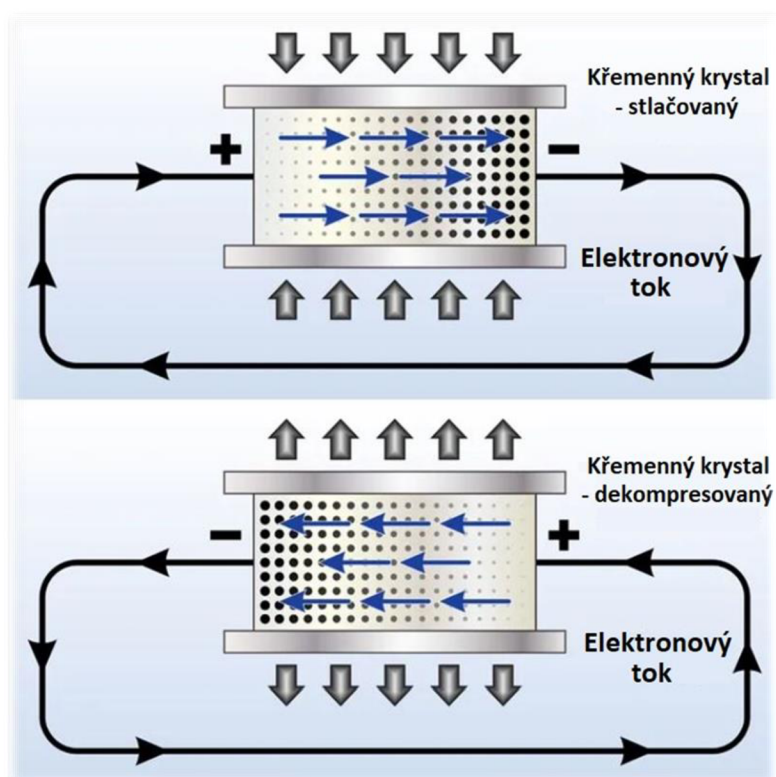
Představiteli těchto materiálů jsou především oxidy, jako je titaničitan barnatý (BaTiO_3), zirkoničitan titaničitan olovnatý ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$) a titaničitan strontnatý (SrTiO_3). Tyto oxidy mají krystalickou strukturu perovskitu, což jim umožňuje vykazovat piezoelektrické a feroelektrické vlastnosti. Elektrokeramické materiály mají mnoho potenciálních aplikací v různých oblastech, včetně elektroniky, telekomunikací, energetiky a medicíny. Použití těchto materiálů bylo klíčové při vývoji pokročilých technologií, jako jsou senzory, akční členy a kondenzátory [34].

3.2.1 Piezoelektrické materiály

Piezoelektrická keramika je třída materiálů, která si v posledních letech získala významnou pozornost díky svým jedinečným vlastnostem. Tyto materiály mohou přeměňovat mechanickou energii na elektrickou energii a naopak – tzv. piezoelektrický efekt [35].

Piezoelektrický efekt se objevuje u určité skupiny materiálů, kdy při aplikaci vnější síly tento efekt nastává v důsledku přeskupení struktury krystalové mřížky, což vede k oddělení kladných a záporných nábojů v krystalu. Výsledné elektrické pole je úměrné aplikované síle. Jev může být také obrácen, na krystal je místo síly aplikováno elektrického pole, což má za následek deformaci krystalu a mechanickou odezvu. Po uvolnění síly či elektrického pole se materiál vrátí do původního tvaru a náboj se rozptýlí [35].

Obrázek 3 zobrazuje princip piezoelektrického jevu. Mezi dvěma kovovými deskami je umístěn piezoelektrický krystal. Pokud nepůsobí na krystal žádný tlak (vnější síla), je krystal v dokonalé rovnováze a nevede elektrický proud. Po aplikaci tlaku na krystal dojde k vyvedení elektrického náboje v krystalu z rovnováhy. Přebytké záporné a kladné náboje se začnou přesouvat na opačné strany krystalové plochy. Kovové desky shromažďují tyto náboje, které lze použít k vytvoření napětí a vytvoření toku elektrického proudu obvodem. Pokud je však naopak na krystal aplikováno elektrické pole, dochází k jeho deformaci a přijatá elektrická energie se přeměňuje na mechanickou energii (např. ve formě zvukové vlny) – tzv. inverzní piezoelektrický jev [36].



Obrázek 3 – Princip piezoelektrického jevu, převzato a upraveno dle [37]

Dnes se piezoelektrické materiály používají v široké škále aplikací, včetně senzorů, akčních členů a převodníků. Piezoelektrický efekt je zvláště užitečný v aplikacích, kde je vyžadováno přesné řízení mechanického pohybu, jako jsou např. piezoelektrické motory. Piezoelektrické materiály lze použít k výrobě elektřiny z mechanických vibrací, jako jsou ty, které produkují stroje nebo dokonce lidský pohyb. Zatímco piezoelektrický jev je znám již více než století, pokračující výzkum nových materiálů a aplikací nadále rozšiřuje užitečnost tohoto jevu v moderních technologiích [38].

Jednou z klíčových oblastí zaměření bylo zlepšení piezoelektrických vlastností keramiky pomocí příměsí, které mohou zlepšit polarizační odezvu a zvýšit piezoelektrický koeficient. Toho lze dosáhnout přidáním prvků, jako je Nb, Ta a Sb, které mohou účinně změnit krystalovou strukturu a zlepšit piezoelektrickou odezvu. Kromě toho vědci zkoumali použití nových zpracovatelských technik, jako je např. Spark Plasma Sintering (dále jen SPS), díky kterým je možné vyrábět keramiku s vyšší hustotou a zlepšenými mechanickými vlastnostmi. Tyto pokroky v piezoelektrické keramické technologii mají potenciál způsobit revoluci v širokém spektru průmyslových odvětví, od zdravotnictví po energetiku, poskytováním účinnějších a efektivnějších technologií [39].

3.2.2 Dielektrické materiály

Tyto materiály jsou díky svým jedinečným vlastnostem široce používány v různých technologických aplikacích. Mají jedinečné vlastnosti, které je odlišují od vodivých materiálů, jako je nízká elektrická vodivost, vysoký měrný odpor a vysoká dielektrická konstanta. Vykazují vlastnost známou jako polarizace, což je schopnost zarovnat elektrické dipóly v materiálu v přítomnosti elektrického pole. Tato vlastnost umožňuje dielektrickým materiálům uchovávat či uvolňovat elektrickou energii ve formě elektrického pole. Jedna z nejběžnějších aplikací dielektrik je v rámci kondenzátorů, kde slouží jako izolační materiály mezi dvěma vodivými deskami. Kapacita kondenzátoru je přímo úměrná dielektrické konstantě použitého materiálu [40].

Dielektrická konstanta neboli relativní permitivita je jednou z nejdůležitějších vlastností dielektrických materiálů. Tato veličina vyjadřuje, kolikrát se elektrická síla nabitého tělesa zmenší v případě, že bude těleso místo ve vakuu umístěno v jiném látkovém prostředí. Jedná se tedy o podíl permitivity daného materiálu ϵ a permitivity vakua ϵ_0 . Vysoká dielektrická konstanta znamená, že materiál je dobrým izolantem, zatímco nízká dielektrická konstanta znamená, že je to dobrý elektrický vodič. Dielektrické materiály jsou také známé svou vysokou průraznou pevností, což je maximální elektrické pole, kterému materiál může odolat, než stane se vodivým [41].

Měření relativní dielektrické konstanty ϵ_r pro statická elektrická pole se obvykle provádí následovně:

- 1) Změří se kapacita zkušebního kondenzátoru C_0 s vakuem mezi jeho deskami.
- 2) Následně se s použitím stejného kondenzátoru a stejné vzdálenosti mezi jeho deskami změří kapacita C s dielektrikem umístěným mezi deskami kondenzátoru [40].

Relativní permitivitu lze pak vypočítat pomocí následující vztahu:

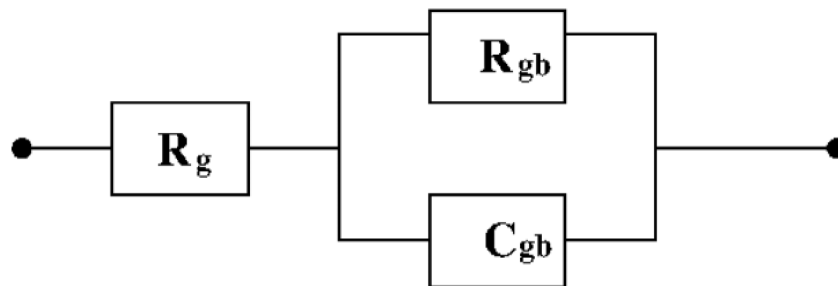
$$\epsilon_r = \frac{C_d}{C_0} \quad (1)$$

kde ϵ_r je relativní dielektrická konstanta, C_0 je kapacita kondenzátoru s vakuem a C_d je kapacita kondenzátoru s vloženým dielektrikem [42].

Měření dielektrické konstanty je podstatné v elektrických systémech, protože pomáhá určit množství energie, která může být uložena v kondenzátoru, a sílu elektrického pole, které může být generováno daným napětím. Dielektrická konstanta také ovlivňuje rychlost šíření elektromagnetických vln materiálem, což je důležité při návrhu přenosových vedení a dalších vysokofrekvenčních obvodů. Hodnota dielektrické konstanty závisí na molekulární struktuře materiálu, a může se široce lišit od jedné látky k druhé [43].

Například feroelektrická keramika, jako je titaničitan barnatý (BaTiO_3), vykazuje vysokou dielektrickou konstantu a nelineární chování, díky čemuž je vhodná pro použití ve vysokoenergetických akumulacích kondenzátorech. Na druhé straně paraelektrická keramika, jako je oxid hlinitý (Al_2O_3), vykazuje nízkou dielektrickou konstantu a lineární chování, díky čemuž je užitečná pro vysokofrekvenční aplikace, jako jsou rezonátory a filtry. Dielektrická keramika také vykazuje vysokou mechanickou pevnost, chemickou stabilitu a tepelnou stabilitu, díky čemuž je vhodná pro použití v náročných prostředích, jako jsou letecké a vojenské aplikace [44].

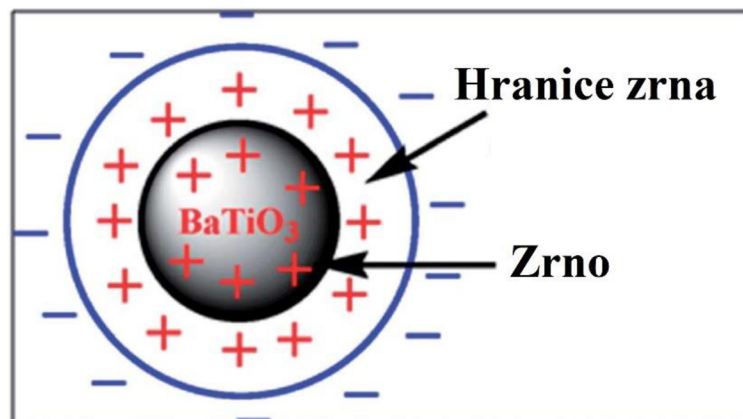
Jakékoli praktické dielektrikum se ztrátovými charakteristikami nemůže být reprezentováno pouze bezztrátovým kondenzátorem, spíše se jedná o kombinaci kondenzátoru a rezistoru, který určuje cestu pro ztrátový proud. Na obr. 4 je uveden Heywangův ekvivalentní obvod pro polovodičový ztrátový BaTiO_3 keramický materiál [45].



Obrázek 4 – Ekvivalentní obvod pro polovodičový ztrátový BaTiO₃, převzato a upraveno [46]

$$Z = R_g + \left[\frac{1}{\frac{1}{R_g} + j\omega \cdot C_{gb}} \right] \quad (2)$$

Impedance paralelní kombinace je dána výše uvedeným vztahem, kde R_G je odolnost zrna, R_{gb} je odpor na hranici zrn a C_{gb} je kapacita na hranici zrn. Stejnosečná impedance se rovná ($R_G + R_{gb}$). BaTiO₃ tak lze považovat za elektricky odlišný dvoufázový systém – jeden uvnitř zrna a druhý v rámci celého objemu (viz obr. 5) [45].



Obrázek 5 – Schematické znázornění hranice zrn a vnitřku zrn BaTiO₃, převzato a upraveno dle [45]

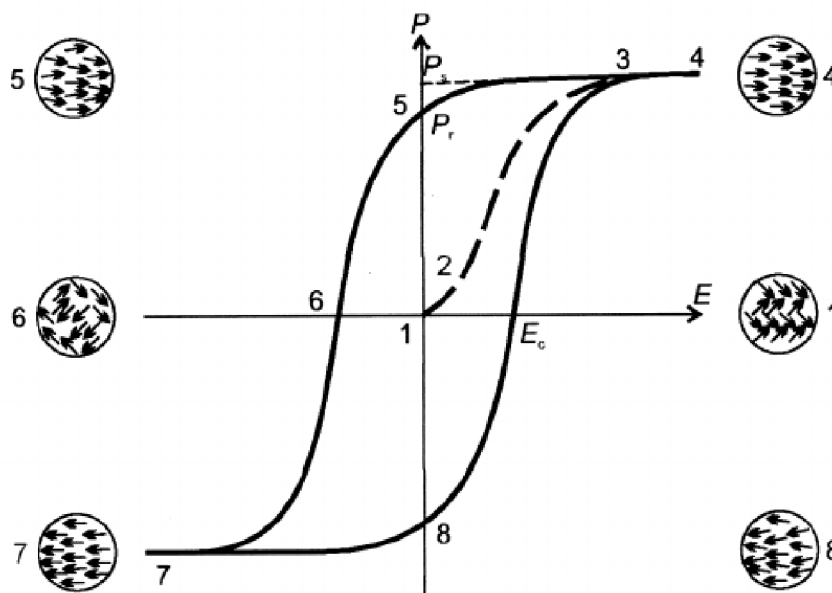
3.2.3 Feroelektrické materiály

Feroelektrické materiály jsou jedinečnou třídou materiálů, které vykazují spontánní polarizaci nebo elektrický dipólový moment v nepřítomnosti vnějšího elektrického pole. To znamená, že polarizaci materiálu lze ovládat vnějším elektrickým polem, což je činí užitečnými v různých aplikacích, jako jsou kondenzátory, senzory a paměťová zařízení [47].

Feroelektrický jev vzniká narušením krystalové struktury materiálu v důsledku pohybu nabitých částic v krystalové mřížce. Tento pohyb vytváří oblasti polarizace v materiálu, které mohou být vyrovnány v určitém směru aplikací vnějšího elektrického pole. Zarovnání polarizace pak může být obráceno aplikací elektrického pole v opačném směru [48].

Příkladem používaného feroelektrického materiálu je titaničitan olovnatý (PbTiO_3) či bezolovnatá keramika na bázi BiFeO_3 [49].

Největší zvláštností feroelektrik je vysoká hodnota relativní permitivity ϵ_r a nelineární závislost jejich polarizace \vec{P} na intenzitě vnějšího elektrického pole \vec{E} a existence hysterezní smyčky při přepolarizování [50]. Charakteristický průběh prvotního polarizování a hysterezní smyčka jsou znázorněny na obr. 6.



Obrázek 6 – Hysterezní smyčka: závislost polarizace feroelektrického vzorku na elektrickém poli, převzato z [51]

Při prvotním polarizování se polarizace feroelektrik mění podle křivky 1–3. V bodu 4 je vzorek plně polarizován. Dochází-li následně ke snižování intenzity elektrického pole \vec{E} , nemění se polarizace zpětně ve směru křivky 4–1, nýbrž ve směru křivky 4–5. Proto při $E = 0 \text{ N}\cdot\text{C}^{-1}$ zůstává materiál částečně polarizován, hodnota \vec{P}_r udává remanentní polarizaci. Zbytkovou polarizaci lze odstranit působením elektrického pole opačného směru [51].

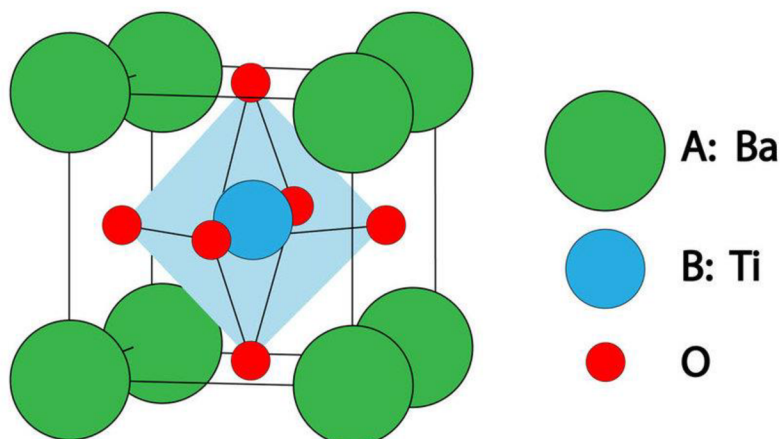
3.3 Titaničitan barnatý (BaTiO_3)

Jedná se o feroelektrický materiál, který přitahuje významnou pozornost díky svým vynikajícím vlastnostem a mnoha aplikacím. BaTiO_3 vykazuje vysokou dielektrickou konstantu, díky čemuž je vhodný pro použití v kondenzátorech, mikrovláknových zařízeních a dalších elektronických aplikacích. Díky vysokému piezoelektrickému koeficientu je také užitečný v převodnicích, akčních členech a senzorech. Tento materiál je také známý pro své nelineární optické vlastnosti, díky kterým je cenný v optických aplikacích, jako je frekvenční konverze a optické přepínání. BaTiO_3 má navíc vynikající stabilitu při vysokých teplotách, což z něj činí ideální materiál pro použití ve vysokoteplotních aplikacích, jako jsou termistory a termoelektrická zařízení. Své využití našel také při výrobě feroelektrických pamětí s náhodným přístupem (FeRAM) díky své vysoké rychlosti přepínání a stálosti. Celkově má BaTiO_3 jedinečnou kombinaci elektrických, optických a mechanických vlastností, což z něj činí všestranný materiál s různými aplikacemi v oblasti elektroniky, optiky a senzorů [52].

V posledních letech vzrůstá zájem o vývoj materiálů na bázi titaničitanu barnatého pro různé aplikace, jako je skladování energie, elektronická zařízení a senzory. Existuje několik potenciálních pokroků v technologii zpracování BaTiO_3 , které lze v budoucnu očekávat. Jedním z těchto pokroků je vývoj vysoce výkonných vícevrstvých keramických kondenzátorů (MLCC) se zvýšenou hustotou ukládání energie a zlepšenou spolehlivostí. Dalším potenciálním pokrokem je vývoj materiálů na bázi BaTiO_3 pro aplikace získávání energie, jako jsou piezoelektrické a pyroelektrické generátory. Navíc integrace BaTiO_3 s jinými materiály, jako je grafen a další 2D materiály, by mohla vést k vývoji nových hybridních materiálů se zlepšenými vlastnostmi [53].

3.3.1 Krystalová struktura BaTiO_3

Titaničitan barnatý je oxid perovskitového typu. „Perovskit“ byl původně název minerálu CaTiO_3 . Obecněji však označení perovskitová struktura představuje velkou strukturní rodinu sloučenin, které mají krystalové struktury příbuzné perovskitu CaTiO_3 . V ideálním případě lze krystalovou strukturu perovskitů popsat jako ABX_3 . X je často kyslík, ale také další velké ionty, jako je F^- či Cl^- . Pozici A obsazují velké jednomocné, dvojmocné nebo trojmocné kovové ionty umístěné v osmi rozích mřížky. Menší ionty B jsou pak pětimocné, čtyřmocné nebo trojmocné prvky, v daném pořadí, které jsou umístěné uprostřed mřížky [54]. Základní buňka mřížky kubického perovskitového typu je znázorněna na obr. 7.



Obrázek 7 – Schéma znázorňující kubickou perovskitovou strukturu ABO_3 titaničitanu barnatého, převzato z [55]

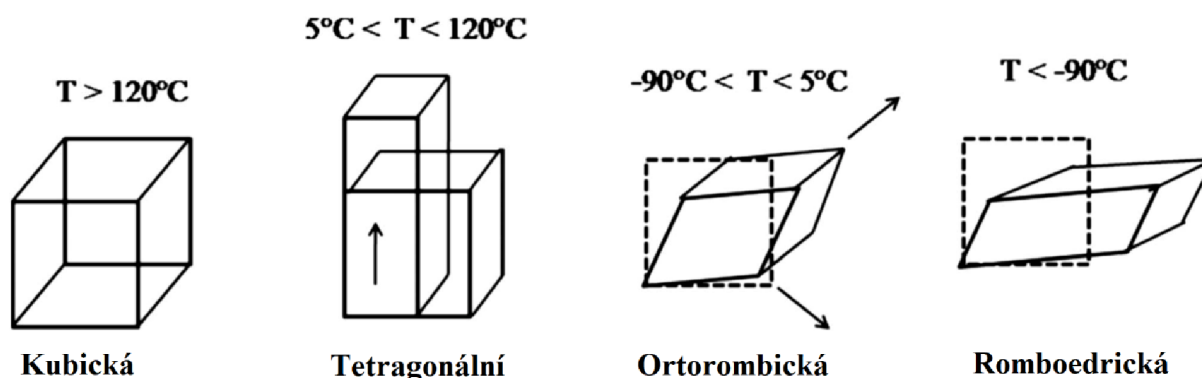
ABX_3 struktura perovskitu je pravděpodobně nejlépe prozkoumanou skupinou oxidů. Výrazně vyniká ve srovnání s jinými strukturami, protože může produkovat neuvěřitelně širokou škálu fází se zcela odlišnými chemickými vlastnostmi [56].

Ideální kubická struktura perovskitu není příliš obvyklá a také samotný minerál perovskit je mírně odlišný od ideální struktury. Deformace $[BO_6]$ oktaedrů v důsledku teplotních změn nebo účinků napětí mohou způsobit přechod z kubické struktury na tetragonální, romboedrické nebo ortorombické struktury. Deformované perovskity mají sníženou symetrii, což je důležité pro jejich magnetické a elektrické vlastnosti. Díky těmto vlastnostem mají perovskity velký průmyslový význam a obrovský potenciál pro špičkové technologie, zejména feroelektrický pseudokubický $BaTiO_3$ [56].

3.3.2 Strukturní fázové přechody v $BaTiO_3$

Titaničitan barnatý prochází v závislosti na teplotě řadou fázových přechodů, se kterými jsou spojeny např. feroelektrické vlastnosti $BaTiO_3$. Curieova teplota $BaTiO_3$, při které mizí jeho feroelektrické vlastnosti, odpovídá přibližně $120\text{ }^\circ\text{C}$. V závislosti na teplotě může $BaTiO_3$ existovat v různých krystalových strukturách (viz obr. 8):

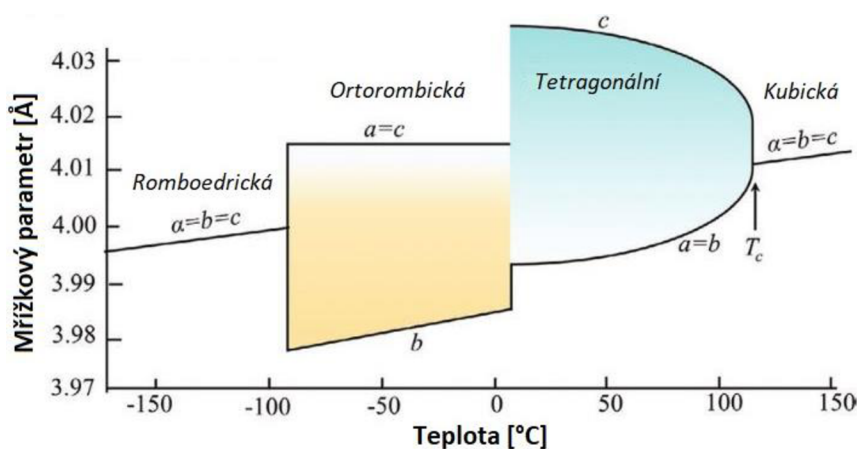
- Kubická (nad Curieovou teplotou),
- Tetragonální ($5\text{ }^\circ\text{C}$ až Curieova teplota),
- Ortorombická ($-90\text{ }^\circ\text{C}$ až $5\text{ }^\circ\text{C}$),
- Romboedrické (pod $-90\text{ }^\circ\text{C}$) [55].



Obrázek 8 – Krystalografické změny BaTiO_3 , převzato a upraveno dle [45]

V kubické formě jsou všechny Ba^{2+} ionty obsazeny v osmi rozích elementární krychlové buňky, zatímco jeden Ti^{4+} ion je ve středu krychle a O^{2-} ionty jsou obsazeny ve středu každé strany této krychle. Nicméně pod Curieovou teplotou existuje BaTiO_3 v deformované tetragonální struktuře se vzájemným posunem středů kladných a záporných nábojů v podmřížce. V důsledku tohoto posunutí vzniká dipólový moment rovnoběžně s jednou z kubických oblastí původní fáze. Takto generovaná spontánní polarizace v tetragonální struktuře je původem jejího feroelektrického a piezoelektrického chování [45].

Při Curieově teplotě jsou všechny Ti^{4+} ionty v rovnovážných polohách ve středu jejich oktaedru, ale s poklesem teploty Ti^{4+} ionty přeskakují mezi energeticky výhodnější polohy ven ze středu oktaedru. Tyto změny mohou souviset se strukturální distorzí, prodlužováním vazeb nebo jejich zkrácení, což má za následek změnu krystalografických rozměrů mřížky BaTiO_3 s měnící se teplotou, jak je uvedeno na obr. 9 [56].



Obrázek 9 – Mřížkové parametry BaTiO_3 v závislosti na teplotě, převzato a upraveno dle [57]

3.3.3 Dopování BaTiO₃

Dopování je proces, při kterém se do materiálu záměrně přidávají cizí atomy či ionty, aby se zlepšily jeho vlastnosti. Čistý BaTiO₃ má významná omezení, jako je vysoký svodový proud a nízká průrazná pevnost. K překonání těchto omezení jsou zkoumány účinky dopování na BaTiO₃ [58].

Teplotní závislost dielektrické konstanty a také další vlastnosti lze modifikovat tvorbou tuhého roztoku v širokém rozsahu složení. Struktura perovskitu má schopnost přijímat ionty různé velikosti, tudíž lze do BaTiO₃ umístit velké množství různých příměsí. Dopujícími příměsemi jsou obvykle jednomocné, dvojmocné a trojmocné ionty, které nahrazují Ba²⁺ a titaničitan barnatý se stává polovodičem typu P, avšak náhradou Ti⁴⁺ iontů donorovými příměsemi, kterými jsou obvykle trojmocné, čtyřmocné či pětímocné ionty se titaničitan barnatý stává polovodičem typu N. Přidání donorových příměsí v relativně nízké koncentraci vede k polovodičivé keramice při pokojové teplotě, zatímco vyšší obsah příměsí vede k izolačním materiálům [59].

Kromě toho hraje koncentrace dopujících příměsí také klíčovou roli při určování elektrických vlastností dopovaného titaničitanu barnatého. S rostoucí koncentrací dopujících příměsí se zvyšuje také dielektrická konstanta a průrazná pevnost materiálu. Nadměrné dopování však může vést k tvorbě sekundárních fází, které mohou zhoršit elektrické vlastnosti materiálu. Pochopení účinků dopování na titaničitan barnatý je proto nezbytné pro optimalizaci jeho vlastností pro různé aplikace [60].

Tewatia a kol. (2021) ve své studii diskutují o budoucích perspektivách výzkumu dopovaného titaničitanu barnatého a zdůrazňují potřebu dalšího zkoumání syntézy a charakterizace těchto materiálů. Naznačují, že použití pokročilých technik, jako je rentgenová difrakce a transmisní elektronová mikroskopie, může poskytnout cenné poznatky o krystalové struktuře a morfologii dopovaného titaničitanu barnatého. Dále autoři navrhují, že vlastnosti dopovaného titaničitanu barnatého lze zlepšit optimalizací složení dopujících příměsí a podmínek zpracování [61].

3.4 Slinování

Slinování je značně používaný proces, který našel četné aplikace v různých průmyslových odvětvích, včetně keramiky a metalurgie. Tento proces je široce používán díky své hospodárnosti a schopnosti vyrábět složité tvary s vysokou přesností. V keramickém průmyslu se slinování používá k výrobě materiálů s vysokou pevností, hustotou a čistotou, kdy typickými zástupci slinovaných materiálů jsou oxid hlinitý, oxid zirkoničitý a karbid křemíku [62].

Slinování umožňuje vytvářet unikátní materiály, které nelze získat jinými metodami. Slinováním lze například vyrobit materiály s přizpůsobenou porézností, což je užitečné pro aplikace, jako je filtrace a katalýza. V automobilovém průmyslu se slinování používá k vytváření dílů, jako jsou ozubená kola a ložiska, které vyžadují vysokou pevnost a odolnost. Proces se také používá při výrobě řezných nástrojů, jako jsou vrtáky a pily, kde je zásadní vysoká tvrdost a odolnost proti opotřebení [63].

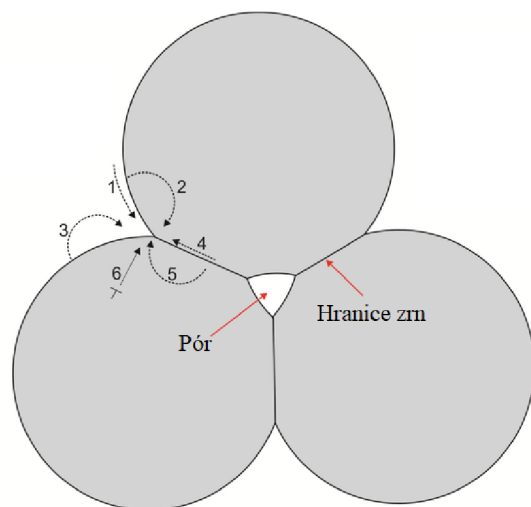
Proces slinování zahrnuje formování výchozích prášků do daného tvaru a jejich následné zahřátí na vysokou teplotu, avšak pod teplotu tání keramických částic, přičemž dochází k vzájemné adhezi práškových částic. Tento proces má za následek vytvoření pevných vazeb mezi částicemi, což vede k vysoce kvalitnímu produktu. Proces slinování zahrnuje tři hlavní parametry: teplotu, tlak a čas, které mají významný vliv na konečný produkt. Požadavek na teplotu je kritický, protože ovlivňuje rychlost difúze atomů, která v konečném důsledku určuje pevnost a hustotu slinutého materiálu. Slinovací teplota by měla být dostatečně vysoká, aby podpořila atomovou difúzi, ale ne příliš vysoká, aby způsobila nadměrný růst zrn, který by mohl oslabit materiál. Tlak je také rozhodujícím parametrem při slinování, protože zajišťuje těsný kontakt mezi částicemi, což podporuje tvorbu vazeb. Potřeba tlaku se liší v závislosti na materiálu. Délka slinování je rovněž důležitá, protože umožňuje dostatečnou difúzi a tvorbu vazeb mezi částicemi. Delší časy při nižších teplotách mohou vést k hutnějším a pevnějším materiálům. Proces slinování proto vyžaduje pečlivé zvážení všech tří parametrů pro dosažení požadovaných vlastností výsledného produktu [64].

3.4.1 Termodynamika slinování

Úspěch procesu slinování závisí na několika faktorech, které ovlivňují jeho termodynamiku. Mezi faktory, které ovlivňují termodynamiku slinování, patří zejména teplota, tlak a chemické složení slinovaných materiálů. Teplota je kritickým faktorem, protože určuje rychlost difúze a aktivační energii potřebnou pro reakce v pevné fázi. Vyšší teploty mají tendenci podporovat rychlejší difúzi a nižší aktivační energie, což vede k rychlejšímu slinování. Tlak na druhé straně ovlivňuje hustotu a poréznost slinutého materiálu. Vyšší tlaky mají tendenci vytvářet materiály s vyšší hustotou a nižší porézností, zatímco nižší tlaky vedou k méně hutnějším materiálům s vyšší porézností. Chemické složení slinovaných materiálů hraje také zásadní roli v termodynamice slinování. Přítomnost nečistot nebo přísad může ovlivnit rychlost difúze a aktivační energie, což vede ke změnám v chování při slinování [65].

Slinování polykrystalických materiálů probíhá difúzí po určitých drahách (mřížka, hranice zrn a povrch), které definují mechanismy slinování. Jak je schematicky znázorněno na obr. 10, existuje šest základních mechanismů difúze během slinování polykrystalických materiálů:

1. Povrchová difúze
2. Objemová difúze (z povrchu)
3. Difúze plynou fází
4. Difúze po hranicích zrn
5. Objemová difúze (od hranic zrn k póru)
6. Difúze mřížkou (objemová) [66].



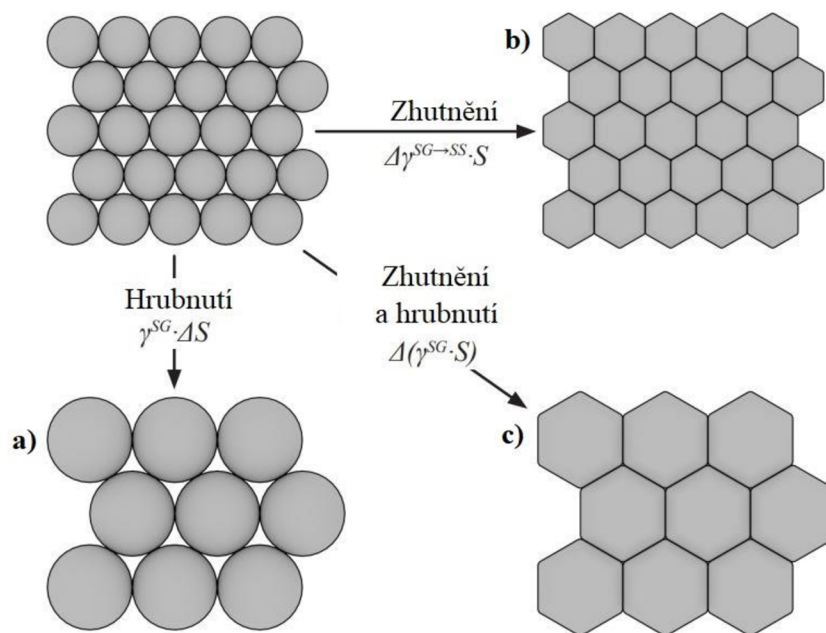
Obrázek 10 – Schematické znázornění slinovacích mechanismů v polykrystalických materiálech, převzato a upraveno dle [67]

Mechanismy 1–4 způsobují pouze změny mikrostruktury. Smršťování a zánik pórů probíhá pomocí mechanismů 5 a 6, které pomocí difúze přenáší hmotu [66].

Hnací silou slinování je redukce povrchové energie částic. Jelikož má volný povrch částic větší energii než hranice zrn, mají částice tendenci zaujmout energeticky výhodnější rozhraní a za zvýšených teplot tak dochází k nahrazování jednotlivých rozhraní a redukci energie díky snížení plochy rozhraní [68]. Celkovou změnu povrchové energie lze popsat takto:

$$\Delta(\gamma^{sg} \cdot S) = \Delta\gamma^{sg \rightarrow ss} S + \gamma^{sg} \Delta S \quad (3)$$

kde γ^{sg} je mezifázová energie rozhraní pevná látka/plyn, S je povrch původního práškového materiálu, $\Delta\gamma^{sg \rightarrow ss}$ je změna mezifázové energie ($\gamma^{ss} - \gamma^{sg}$) hranic zrn (γ^{ss}) způsobená slinováním, ΔS je snížení povrchové plochy způsobené růstem částic. Oba členy na pravé strany rovnice (3) jsou záporné, což znamená, že pokles povrchové energie systému může být způsoben jak slinováním, tak i růstem částic [68].



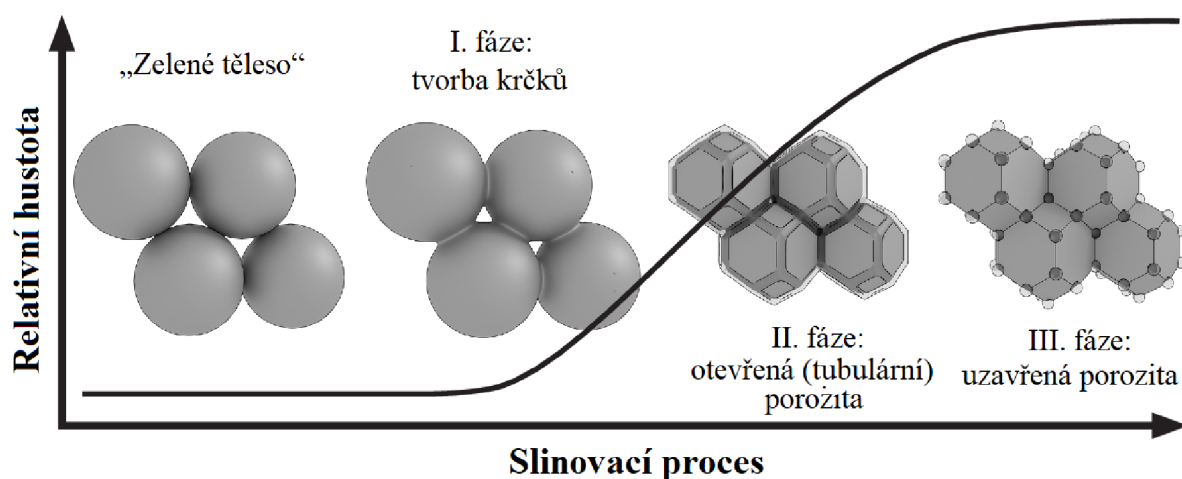
Obrázek 11 – Schéma poklesu povrchové energie ($\gamma^{sg} \cdot S$) během procesu slinování, převzato a upraveno dle [69]

Na obr. 11 jsou vedeny možné případy výsledné struktury slinutého materiálu:

- volné částice se nespojí a dojde pouze k jejich růstu. Tento případ má za následek nízkou relativní hustotu.
- během slinování se volné částice spojí k sobě, avšak nedojde k jejich růstu. Výsledkem je materiál bez pórů se zrny původní velikosti.
- dojde ke slinutí (zhutnění materiálu) i růstu volných částic – v praxi žádaný případ [70].

3.4.2 Slinování v pevné fázi

Slinování v pevné fázi je široce používaný proces při výrobě keramiky, kovů a kompozitů. Vztahuje se k procesu spojování částic prášku působením tepla a tlaku, aniž by došlo k roztavení materiálu. Tento proces lze rozdělit do tří dílčích fází (viz obr. 12) [69].



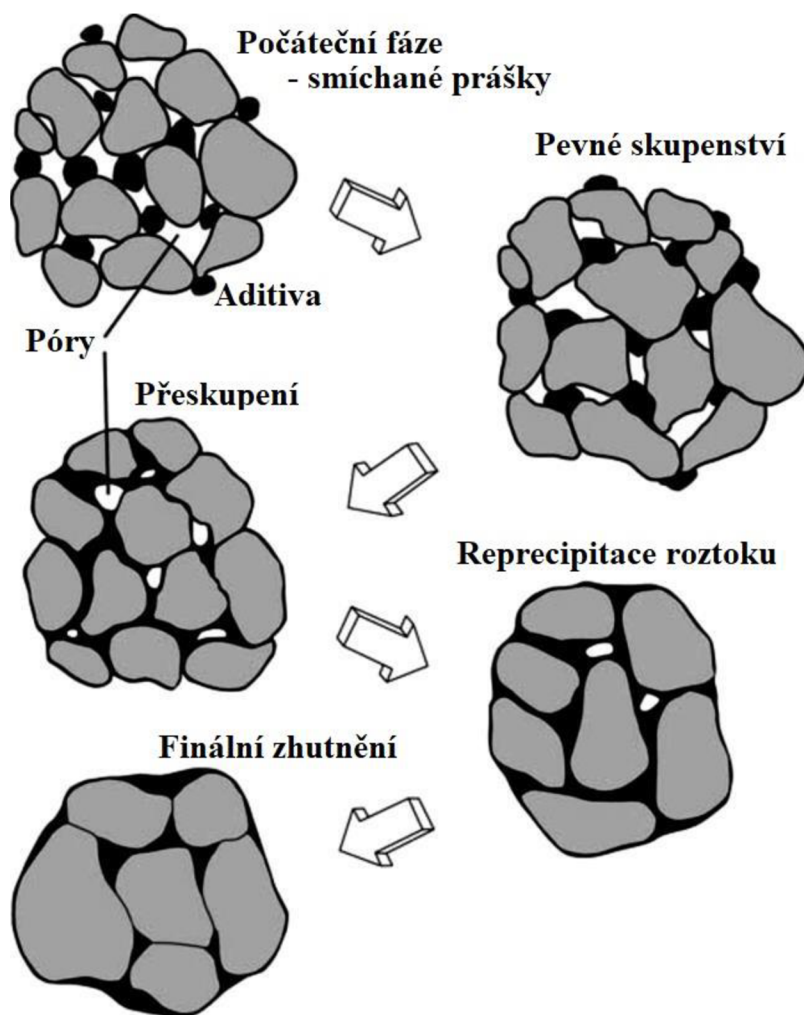
Obrázek 12 – Fáze slinovacího procesu v pevné fázi a jejich mikrostruktura, převzato a upraveno dle [69]

- „Zelené těleso“ – výchozí stav, který byl naformován do požadovaného tvaru [71].
- *I. fáze slinování* – během této fáze dochází k povrchovému přeskupení. Volně sbalené částice na povrchu práškového výlisku samy přeskupují, aby vytvořily kompaktnější a stabilnější strukturu. Toto stádium je charakterizováno tvorbou krčků mezi sousedními částicemi v důsledku působení vnějšího tlaku [71].
- *II. fáze slinování* – nastává povrchová difúze, kdy atomy na povrchu částic difundují přes krčky do sousedních částic, což vede k dalšímu zhutňování materiálu a růstu krčků. V této fázi dochází k výraznému nárůstu relativní hustoty, a to až na 90 %. Materiál je až na síť otevřených tubulárních pórů celistvý [71].
- *III. fáze slinování* – proces zhutňování pokračuje pomocí objemové difúze, kdy atomy difundují přes objem částic, což vede k dalšímu růstu krčků a hrubnutí částic. V této fázi uvažujeme všechny póry jako uzavřené, póry tedy nemají spojení s povrchem vzorku. K zániku uzavřených pórů dochází především difúzním tokem po hranicích zrn [71].

Trvání každého dílčího stupně a celkový proces slinování mohou být značně ovlivněny faktory, jako je teplota, tlak a distribuce velikosti částic. Proto je optimalizace těchto parametrů rozhodující pro dosažení požadované mikrostruktury a mechanických vlastností produktu [72].

3.4.3 Slinování v kapalně fázi

Slinování v kapalně fázi je proces, při kterém se prášková směs zahřeje na teplotu nižší, než je její bod tání, a poté se do směsi přidá kapalná fáze, případně mohou být látky tvořící kapalnou směs (aditiva) přítomny již v počáteční fázi slinování. Proces je charakterizován tvorbou kapalně fáze, která umožňuje částicím difundovat a zlepšit proces slinování v pevném stavu. Obvykle by měla mít složka, která zůstává pevná během slinování relativně vysokou rozpustnost ve vzniklé kapalině, a naopak rozpustnost kapaliny v pevné látce by mělo být malá, aby se zajistilo, že tato kapalně fáze nebude přechodná [73].



Obrázek 13 – Schématické znázornění vývoje mikrostruktury během slinování v kapalně fázi, převzato a upraveno dle [74]

Schéma procesu slinování v kapalně fázi je znázorněno na obr. 13. Během počáteční fáze se směs prášků zahřívá a dochází ke vzniku kapalně fáze. V mezistupni je proces slinování v pevném stavu podpořen difúzí částic a kapalně fáze působí jako pojivo, které spojuje částice dohromady. Poté, co se aditivum roztaví, dochází vlivem kapilárních sil k šíření kapaliny mezi částicemi. Pevné částice se tak mohou pohybovat proudem kapaliny a dochází k jejich přeskupení. Rychlost nárůstu hustoty řízená viskózním tokem je zpočátku velmi vysoká a poté se plynule zpomaluje. Rychlost nárůstu hustoty řízená přeskupením částic postupně klesá [75].

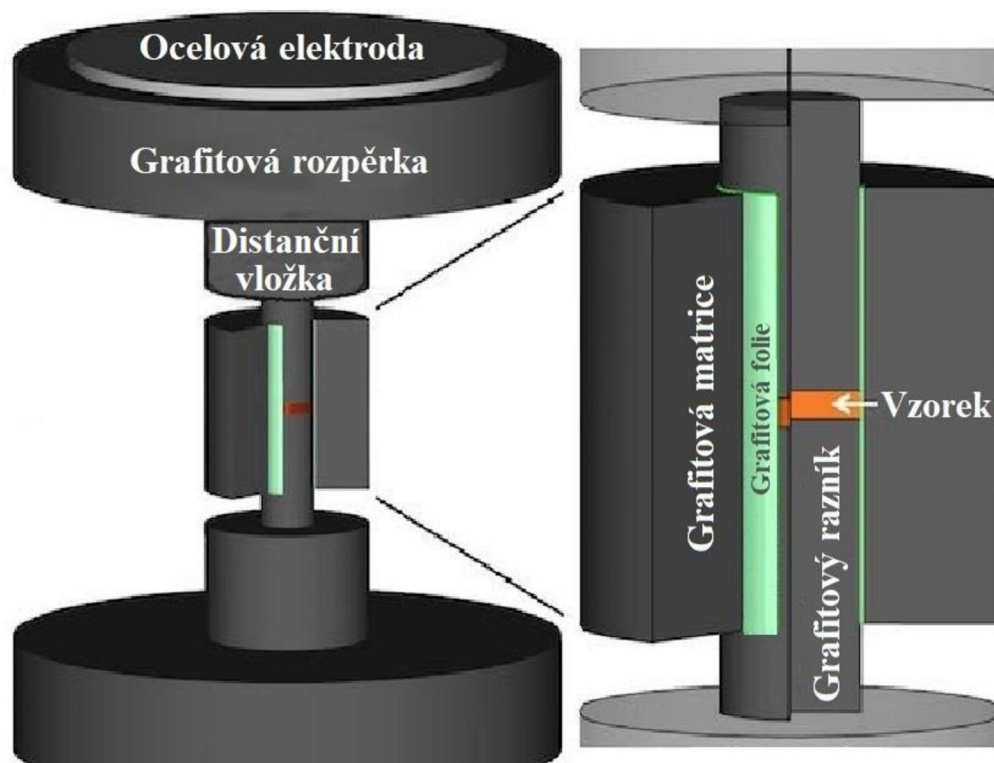
V následující fázi dochází k rozpouštění pevně látky, difúzi a reprecipitaci. Rozpustnost zrna v okolní kapalině se zvyšuje se zakřivením zrna, tedy se zmenšením velikosti zrna. Rozdíl v rozpustnosti jako funkce velikosti zrna vyvolává koncentrační gradient rozpuštěné látky v kapalině. Kapalina difunduje od malých zrn k velkým, na kterých dochází v případě dosažení meze rozpustnosti v kapalině k jejímu vysrážení (reprecipitaci). Současně během reprecipitace roztoku dochází k růstu zrn a změně jejich tvaru (zploštění), což vede k eliminaci vysokoenergetického rozhraní par → uzavírání pórů. V závěrečné fázi se kapalně fáze ze směsi odstraní odpařováním nebo absorpcí do pevně fáze. Rychlost slinování a konečné vlastnosti slinutého materiálu jsou závislé na složení práškové kovové směsi, teplotě a množství kapalně fáze [75].

Hlavní výhodou slinování v kapalně fázi je kratší doba slinování ve srovnání se slinováním v pevném stavu. Další výhodou je schopnost produkovat materiály s vysokou hustotou a zlepšenými vlastnostmi ve srovnání s konvenčními metodami slinování. To je způsobeno přidáním kapalně fáze, která zvyšuje difúzi atomů a snižuje poréznost konečného produktu. Použití kapalně fáze umožňuje tvorbu složitých tvarů a struktur, kterých je obtížné dosáhnout jinými metodami. Slinování v kapalně fázi má však také několik nevýhod. Jednou z hlavních nevýhod jsou vysoké náklady spojené s procesem v důsledku potřeby dalších materiálů, jako jsou pojiva a tavidla, která jsou nutná k tvorbě kapalně fáze. Další nevýhodou je možnost praskání nebo deformace konečného produktu v důsledku nesouladu v koeficientech tepelně roztažnosti různých materiálů použitých během procesu. Proto je slinování v kapalně fázi technikou, která může poskytnout významné výhody při výrobě pokročilých materiálů, ale je třeba pečlivě zvážit i její nevýhody [76].

3.4.4 Spark Plasma Sintering

SPS je poměrně nový proces slinování, který umožňuje zhutňování keramických materiálů a práškových kovů při relativně nízké teplotě s krátkou dobou výdrže. Proces je podobný konvenčnímu lisování za tepla v tom, že prekurzory jsou vloženy do formy a během slinování je aplikován jednoosý tlak. Namísto použití externího zdroje ohřevu se však pulsní stejnosměrný proud nechá procházet elektricky vodivou maticí a ve vhodných případech i vzorkem, který je pak ohříván zvenčí i zevnitř. Metodu lze použít i pro slinování elektricky nevodivých slinovacích prášků, neboť grafitová forma působí jako zdroj tepla, které se rychle a efektivně přenáší z formy do vzorku [77].

Aparatura zařízení pro SPS (obr. 14) se skládá z mechanického zatěžovacího systému, který působí současně jako elektrický obvod vysokého výkonu, umístěný v řízené atmosféře. Díky dobré elektrické vodivosti materiálů používaných pro nástroje je možné použití nízkých elektrických napětí (obvykle pod 10 V) a vysokých elektrických proudů, což vede k účinnému Jouleovu ohřevu [78].



Obrázek 14 – Konfigurace aparatury pro SPS, převzato a upraveno dle [78]

Lze rozlišit tři faktory, které přispívají k rychlému procesu zhutňování během SPS:

- použití mechanického tlaku,
- použití rychlých rychlostí ohřevu,
- použití pulzního stejnosměrného proudu [77].

Použitím vysokých tlaků v SPS (až několik stovek MPa) se mohou aglomeráty prášku rozbít. Toto přeskupení částic při nízké teplotě podporuje shlukování zrn a snižuje velikost pórů, což umožňuje následné homogenní zhutnění a omezený růst zrn. Při vyšší teplotě mohou být aktivní další zhutňovací mechanismy, včetně creepu nebo plastické deformace, jelikož vlivem narůstající teploty dochází k poklesu meze kluzu. Aplikace vysokých tlaků však vyžaduje použití značně houževnatých a mnohdy drahých materiálů, jako je např. nitrid křemíku nebo karbid wolframu [79].

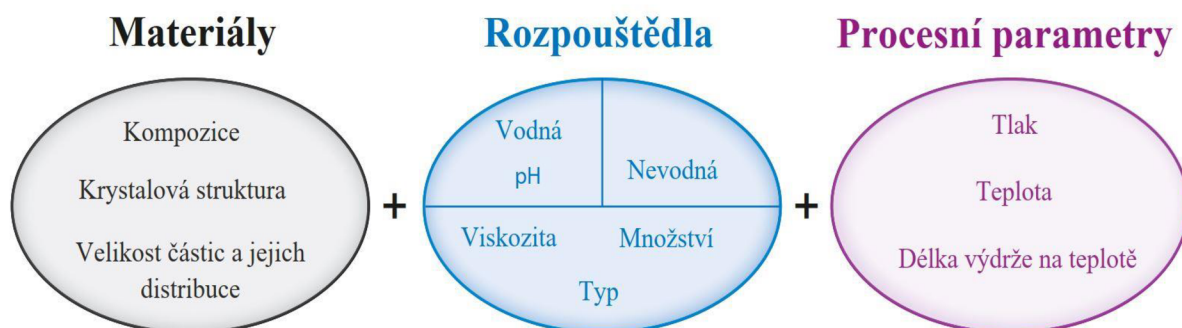
Kromě možné aplikace vysokého tlaku je jednou nespornou výhodou SPS možnost vysokých rychlostí ohřevu. Když má dominantní zhutňovací mechanismus (difúze po hranicích zrn) vyšší aktivační energii než mechanismus hrubnutí zrn (povrchová difúze), může být rychlé dosažení vysoké slinovací teploty prospěšné pro zvýšení rychlosti zhutňování a zároveň zpomalení hrubnutí zrn [79].

V rámci SPS se typicky používá nízké vakuum (až 10^{-5} bar), případně inertní plyn (argon nebo dusík, do 1,3 bar). Obvykle má složení slinovací atmosféry a parciální tlak jejích složek vliv na strukturu defektu a difuzivitu ve slinovacím materiálu. Snižením tlaku plynu ve slinovací komoře se sníží povrchová kontaminace částic prášku. Vakuum se dále používá, aby se zabránilo reakci s dusíkem, vodíkem nebo kyslíkem, zejména u kovových materiálů. Protože je však vzorek uzavřen v lisovacím nástroji, tlak a složení uvnitř nástroje se mohou výrazně lišit od vnější atmosféry. Rychlá desorpce plynu během rychlého ohřevu tak může vytvořit tlak plynu, který může poškodit matici [80].

Řízení cyklu slinování se obvykle provádí měřením teploty (pomocí termočlánku nebo axiálních/radiálních pyrometrů), ale řízení procesu lze provádět i jinými metodami, jako je např. řízení výkonu, proudu či posunu. Maximální teploty při použití standardních grafitových nástrojů jsou obvykle do 2400 °C [81].

3.5 Studené slinování

Proces studeného slinování (CSP) je poměrně nová technika pro zpracování keramiky a kompozitů na keramické bázi, kterou v roce 2016 zavedl Clive A. Randall společně se svým výzkumným týmem na Pensylvánské státní univerzitě. CSP byl definován jako ultra-nízkoenergetická slinovací technika, která umožňuje slinování keramických materiálů při výrazně nižších teplotách než konvenční slinovací procesy. Keramický prášek smíchaný s rozpouštědlem je zde uniaxiálně lisován pod vysokým tlakem (až několik stovek MPa) a současně je zahříván na teplotu nepřesahující 350/400 °C [82]. Hlavní proměnné parametry ovlivňující CSP jsou uvedeny na obr. 15.



Obrázek 15 – Klíčové parametry CSP, převzato a upraveno dle [83]

Nedávný výzkum (Vakifahmetoglu a Karacasulu, 2020) ukazuje, že CSP může pracovat při mnohem nižších teplotách než konvenční slinování. Nízká teplota je výhodná nejen z energetického hlediska, ale také proto, že drasticky snižuje možnost nežádoucí fázové přeměny během slinování. Studené slinování proto umožňuje konsolidaci metastabilních materiálů a nízkoteplotních degradačních materiálů. Kromě toho lze CSP použít k slinování široké skupiny materiálů, včetně keramiky, polymerů a kompozitů, které nejsou kompatibilní s tradičními metodami slinování. Díky tomu je CSP všestranným a adaptabilním nástrojem pro různé aplikace [84].

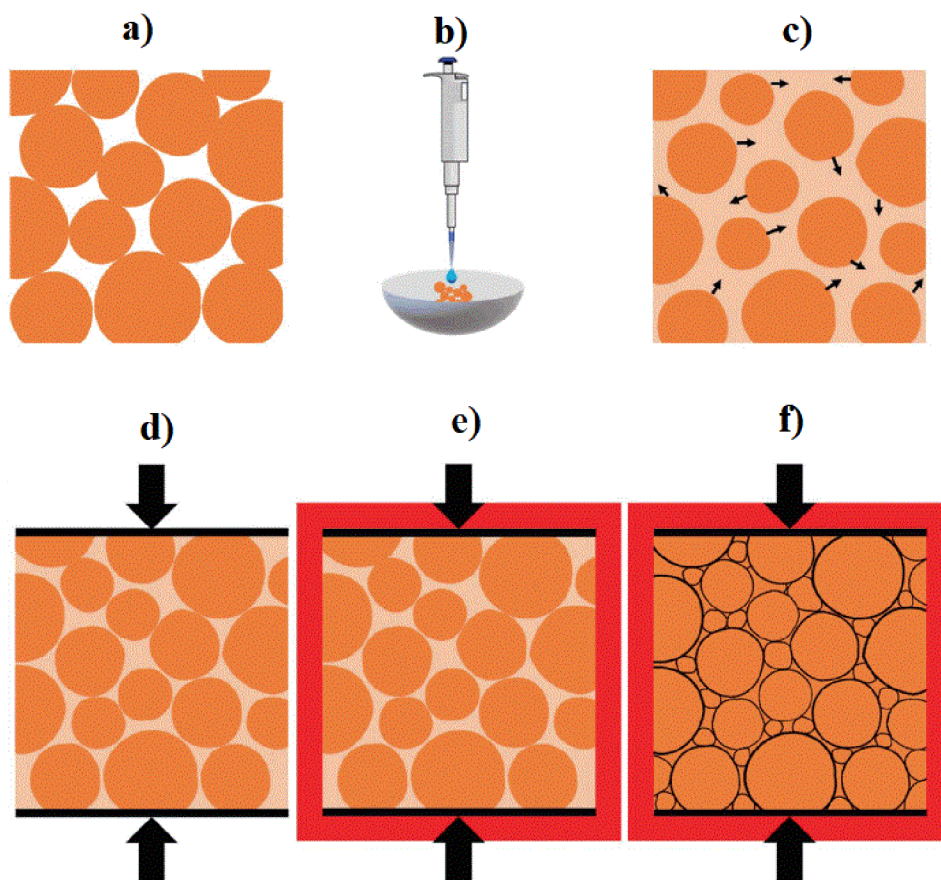
Bylo zjištěno, že tato technika je zvláště užitečná pro výrobu materiálů se zlepšenými vlastnostmi, jako je vysoká elektrická vodivost, vysoká magnetizace a vynikající mechanická pevnost. Jednou z nejdůležitějších aplikací studeného slinování v materiálové vědě je výroba keramických materiálů s vlastnostmi na míru pro různé technologické aplikace. Proces studeného slinování se používá také k výrobě pokročilých keramických kompozitů se zlepšenými mechanickými a tepelnými vlastnostmi, které jsou ideální pro použití ve vysokoteplotních aplikacích. Dále bylo studeného slinování použito k výrobě keramických membrán s vysokou rychlostí prostupu plynu, které jsou užitečné pro aplikace separace plynů. Kromě toho bylo studené slinování také použito k výrobě keramických supravodičů, které mají potenciální aplikace při výrobě a skladování energie. V neposlední řadě byla tato technika aplikována na výrobu biokeramiky, která prokázala vynikající biokompatibilitu a mechanické vlastnosti, díky čemuž je vhodná pro použití v dentálních a ortopedických implantátech. Celkově je proces studeného slinování všestranná a slibná technika, která má četné aplikace v materiálové vědě a její potenciál pro další rozvoj je významný [85].

3.5.1 Podstata procesu studeného slinování

Při konvenčním slinování je hnací silou pro konsolidaci prášku tepelná energie v důsledku použití vysoké slinovací teploty. Při studeném slinování je hnací silou většinou mechanická energie v důsledku intenzivního vnějšího tlaku [86]. Na základě podobnosti zpracování lze říci, že existuje bezprostřední vztah spojující studené slinování a slinování v kapalně fázi. V obou případech je výběr kombinace kapalná fáze/pevná fáze a pochopení interakce těchto dvou fází zásadní pro dosažení požadovaných vlastností a vysokých relativních hustot výsledných materiálů [83].

Slinování materiálů za studena je založeno na kombinaci jedné či více anorganických sloučenin (např. keramických či kovové částice) s rozpouštědlem, které je schopné rozpouštět anorganickou sloučeninu za vzniku směsi. Aplikací tlaku a nízké teploty na směs následně dochází k odpaření rozpouštědla a zhutnění anorganické sloučeniny [85]. Při slinování za studena se uplatňuje mechanismus „rozpouštění–precipitace“, který je schematicky uveden na obr. 16 [87].

Fáze studeného slinování



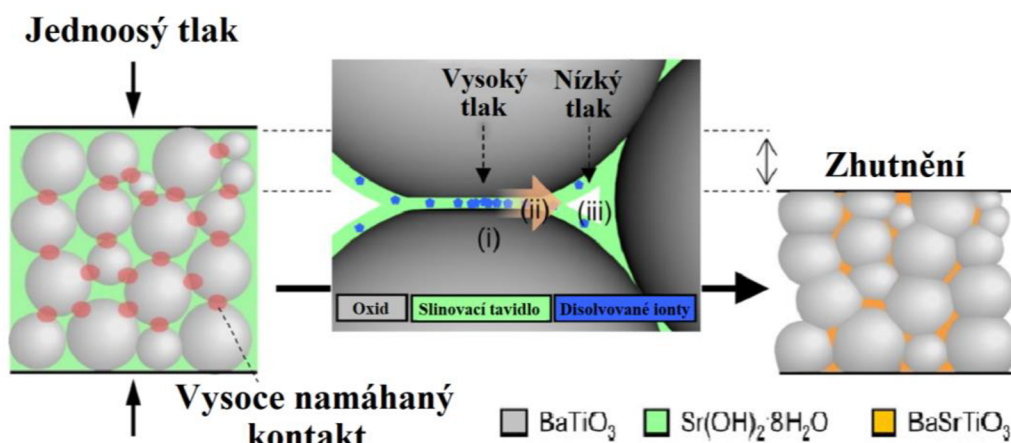
Obrázek 16 – Schéma procesu studeného slinování, převzato z [88]

- Nejprve se naváží hmotnostní podíly slinovaných prášků, které se následně homogenně smíchají,
- do zhutňovaných částic se zavede vhodné množství roztoku, aby při aplikaci vnějšího tlaku mohla redistribuce vodného roztoku probíhat snadno a kapalná fáze mohla homogenně smočit povrch keramických částic a vytvořit kolem částic tekutý film,
- částice se následně začnou rozpouštět v přidaném rozpouštědle,
- následně je aplikován mechanický tlak, který umožňuje přeskupení částic,
- zahříváním směsi je podporováno další rozpouštění pevné fáze v rozpouštědle,
- po dosažení slinovací teploty dochází k vypařování rozpouštědla a precipitaci rozpuštěných částic [88].

Přítomnost smáčecí kapalné fáze umožňuje dosažení vyšší relativní hustoty a snížení slinovací teploty během v rámci studeného slinování. Stejně jako u slinování v kapané fázi se množství kapaliny obecně pohybuje mezi 1–25 hm. % [85]. Během procesu studeného slinování se očekává, že se rozpouštědlo během zahřívání zcela odpaří. Kapalná fáze neslouží pouze k rozpouštění pevné fáze, má také fyzikální účinek, neboť působí jako lubrikant – snižuje tření mezi částicemi a zlepšuje přeskupování částic. To platí nezávisle na chemické afinitě mezi keramickou pevnou látkou a kapalinou. Podle dat uvedených v literatuře vykazují vzorky slinuté s použitím kapalné fáze asi o 10 % vyšší relativní hustoty ve srovnání se vzorky lisovanými za sucha [82].

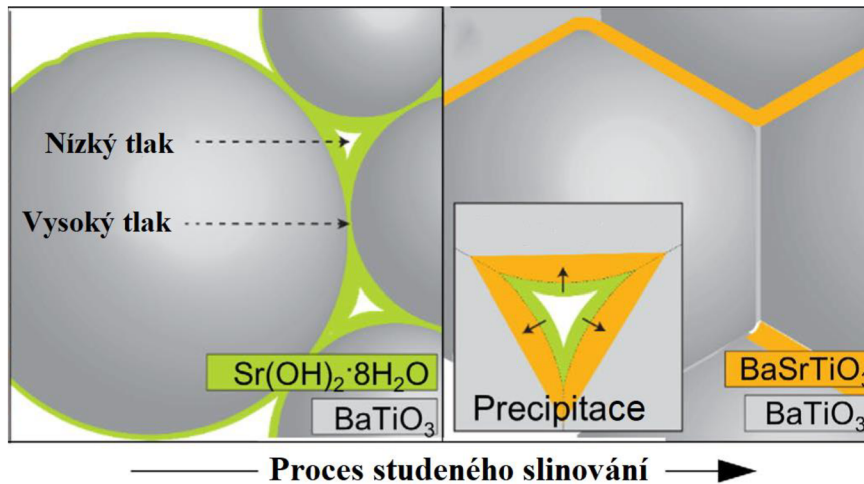
Odpařování kapalné fáze umožňuje přesycený stav v meziprostorech částic a chemický potenciál, který je zde vyšší než v místech krystalů. Rozpuštěné atomové shluky a/nebo iontové částice tedy precipitují na již vzniklých krystalech a dochází tak k epitaxiálnímu růstu krystalů, což vede k zhutňování keramiky [87].

Aplikovaný tlak používaný během studeného slinování způsobuje oblasti s vysokým napětím v práškovém výlisku. Na kontaktních místech mezi sousedními zrny může místní tlakové napětí dosáhnout až několika GPa. Jelikož je během studeného slinování aplikován pouze axiální tlak, dochází tak ve vysoce namáhaných kontaktech zrn k rozpouštění kapalné fáze (i). Rozpuštěné ionty přednostně difundují k méně namáhaným povrchům pórů (ii), kde následně dochází k jejich precipitaci (iii), což vede k uzavírání pórů (viz obr. 17) [89].



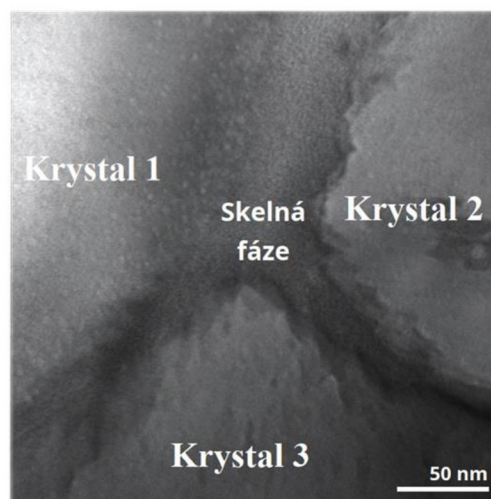
Obrázek 17 – Znázornění vlivu tlaku během studeného slinování, převzato a upraveno dle [89]

Jednoosý tlak způsobuje směrovou difúzi a precipitaci, což může vést k vytvoření plochých hranic zrn ochuzených o přítomnost vyprecipitované kapalně fáze (viz obr. 18), a naopak k vytvoření oblastí s bohatým obsahem vyprecipitované fáze v místech, kde působilo menší tlakové napětí (např. póry) [89].



Obrázek 18 – Schematické znázornění vzniku plochých hranic zrn v důsledku jednoosého tlaku, převzato a upraveno dle [89]

Vysoký tlak může také urychlit proces rozpouštění. V některých případech, zvláště pokud je odpařování velmi rychlé, dochází kromě tvorby dobře krystalizované struktury na krystalových místech také ke gelovatění rozpuštěné látky a vzniku nerovnovážné fáze, jako je metastabilní sloučenina nebo skelná fáze [83]. Důvodem je, že rychlost nukleace v metastabilní fázi je vyšší než ve stabilních fázích [90]. Příklad vzniku skelné fáze mezi krystalovými strukturami je uveden na obr. 19.



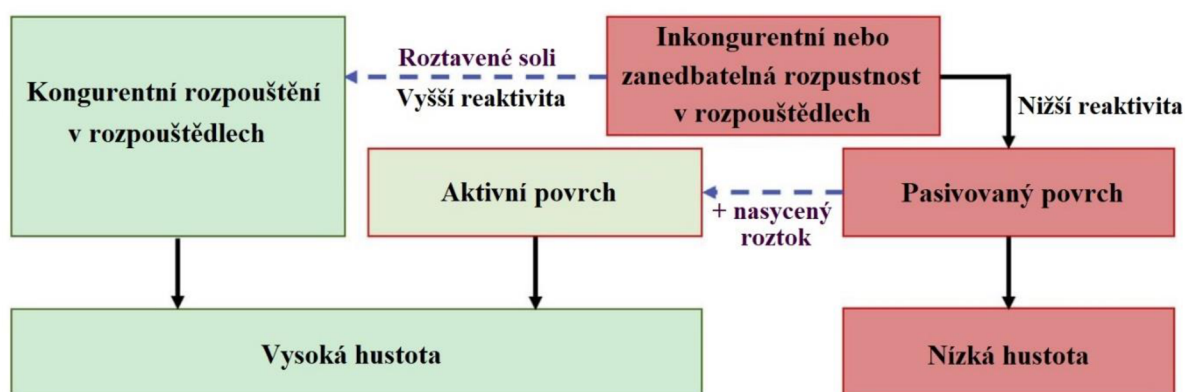
Obrázek 19 – Hranice zrn s přítomností skelné fáze, převzato a upraveno dle [83]

3.5.2 Rozpouštědla

Jak už bylo řečeno, výběr vhodné kombinace anorganické sloučeniny a rozpouštědla je pro proces studeného slinování značně podstatný. V závislosti na teplotě slinování, ploše povrchu částic a chemických vlastnostech použitých složek mohou nastat dva typy rozpouštění [83]:

- **Kongruentní rozpouštění:** materiál se rozpouští v rozpouštědle s homogenní chemickou stechiometrií [83].
- **Inkongruentní rozpouštění:** rozpouštědlo a slinovaný materiál odlišnou kinetiku rozpouštění. Vlivem toho dochází k pasivaci povrchů částic a oddělení rozpouštědla a krystalické fáze, což způsobuje brždění procesu studeného slinování [83].

Při slinování je žádáno kongruentní rozpouštění, díky kterému je možné dosáhnout vysokých hustot výsledných produktů. Cesty k optimalizaci rozpouštění během studeného slinování jsou uvedeny na obr. 20. Jednou z používaných možností k potlačení inkongruentního rozpouštění je použití agresivnějšího rozpouštědla, které bylo předtím nasyceno snadno rozpustnou složkou. Výsledkem je snížení kinetiky rozpouštění reaktivnější složky, přičemž nedojde k významnému ovlivnění rozpustnosti druhé fáze [91].



Obrázek 20 – Různé cesty nezbytné k optimalizaci procesu studeného slinování podle povahy rozpouštění, převzato a upraveno dle [91]

3.5.3 Výhody a nevýhody studeného slinování

Bylo prokázáno, že studené slinování by mohlo umožnit výrobu téměř plně hutných součástí v jediném kroku. V některých případech je však po procesu studeného žihání nutné dodatečně zpracování žiháním, aby odpovídalo požadavkům na kvalitu zlepšením zhuštění, mikrostruktury a v důsledku toho požadovaných vlastností finálních komponent [82].

Nízkoteplotní studené slinování snižuje spotřebu energie a umožňuje zabudování polymerních přísad, které mohou dále zlepšit mechanické a elektrické vlastnosti. Celkově BaTiO₃ připravený studeným slinováním prokázal vynikající výkon a všestrannost ve srovnání s konvenčně slinutým BaTiO₃ [92].

Sada a kol. (2021) uvádí, že procesem studeného slinování lze dosáhnout relativní hustoty keramiky BaTiO₃ na téměř 95 % teoretické hustoty a zvýšit její dielektrickou konstantu přibližně o 30 %. Proces studeného slinování nejen snižuje dobu zpracování a spotřebu energie, ale nabízí také potenciál pro nové aplikace BaTiO₃ v různých oblastech [93].

Se studeným slinováním je však spojeno také několik nevýhod. Jedním z problémů je, že mechanické vlastnosti keramiky vyráběné pomocí studeného slinování jsou obecně nižší než u keramiky vyráběné tradičními metodami slinování. Kromě toho, proces studeného slinování vyžaduje pečlivou kontrolu podmínek zpracování, aby bylo dosaženo požadovaných vlastností [84].

Vzhledem k tomu, že aplikovaný tlak není rovnoměrně rozložen v důsledku tření mezi prášky a stěnami formy, je vytváření tlakových gradientů a následně hustotních gradientů téměř nevyhnutelné [94]. Další omezení, které je třeba vzít v úvahu při výrobě velkých dílů, se týká geometrického aspektu: tloušťka by nikdy neměla být větší než dvojnásobek průměru [95]. Zvětšování rozměrů produktů ukázalo potíže při zaručení homogenní mikrostruktury v důsledku nerovnoměrného odpařování rozpouštědla z jedné oblasti do druhé, což způsobilo gradienty hustoty a různé rychlosti růstu zrn [96].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály a značení vzorků

Pro experimenty provedené v této diplomové práci byl použit tetragonální BaTiO₃ (Nanografi, Turecko; čistota 99,95 %; průměrná velikost částic 280 nm). Příprava probíhala smícháním 4 g výchozího prášku s 20 ml 1 M kyseliny octové při 80 °C po dobu 1 h. Následně byl prášek přefiltrován, promyt deionizovanou vodou a sušen při teplotě 120 °C po dobu 24 h. Dále byly při experimentech použity dopující přísady, a to Ba(OH)₂·8H₂O, případně Sr(OH)₂·8H₂O. Hmotností podíly jednotlivých prášků činily 0,75 g BaTiO₃ a v případě dopujících látek pak 0,15 g Ba(OH)₂·8H₂O či 0,126 g v případě Sr(OH)₂·8H₂O. Jako rozpouštědlo byla použita deionizovaná voda, jejíž množství odpovídalo 10 hm.% výchozí směsi prášků.

Příprava prášku

Před vložením prášku do slinovací formy byla směs připravena následujícím postupem:

1. *Vážení výchozích materiálů* – odměření hmotnostních podílů BaTiO₃ a dané dopující příměsi probíhalo na laboratorní váze.
2. *Smíchání a rozemletí prášků* – pevné prášky byly před slinováním homogenně rozemlety a smíchány pomocí tloučku a hmoždíře.
3. *Přidání rozpouštědla* – do rozemleté směsi prášků byla postupně přidána deionizovaná voda a směs byla pomocí tloučku a hmoždíře homogenizována.

Značení vzorků

Aby bylo možné připravené vzorky od sebe jednoduše rozeznat a porovnávat mezi sebou, byla zavedena konvence rozdělena do 6 částí vycházející z použitých parametrů slinování pro daný vzorek:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
A	A	6	I	C	a

I. – typ slinovací formy, II. – použitý prášek, III. – úprava prášku,
IV. – slinovací atmosféra v komoře pece, V. – použitý tlak, VI. – rychlost ohřevu.

Aby nedošlo k záměně vzorků připravených při stejných podmínkách slinování, bylo u každého vzorku také kromě označení uvedeného výše uvedeno také číslo odkazující na záznam o slinování. Popis jednotlivých parametrů slinování dle zavedené konvence je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: Popis parametrů slinování při přípravě vzorků

I.	A	Grafitová forma Ø10 mm + wolfram-karbidové písky + grafitové těsnění
	B	Grafitová forma Ø12 mm
II.	A	BaTiO ₃ dopovaný Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O + rozpouštědlo
	B	BaTiO ₃ dopovaný Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O + rozpouštědlo
	C	Čistý BaTiO ₃
III.	5	Bez úprav
	6	Kalcinovaný prášek
IV.	I	Aplikace tlaku a následně vakua
	II	Vytvoření vakua a následně aplikace tlaku
	III	Bez použití vakua
V.	A	50 MPa
	B	150 MPa
	C	250 MPa
	D	350 MPa
VI.	a	10 °C/min.
	b	Jiná rychlost

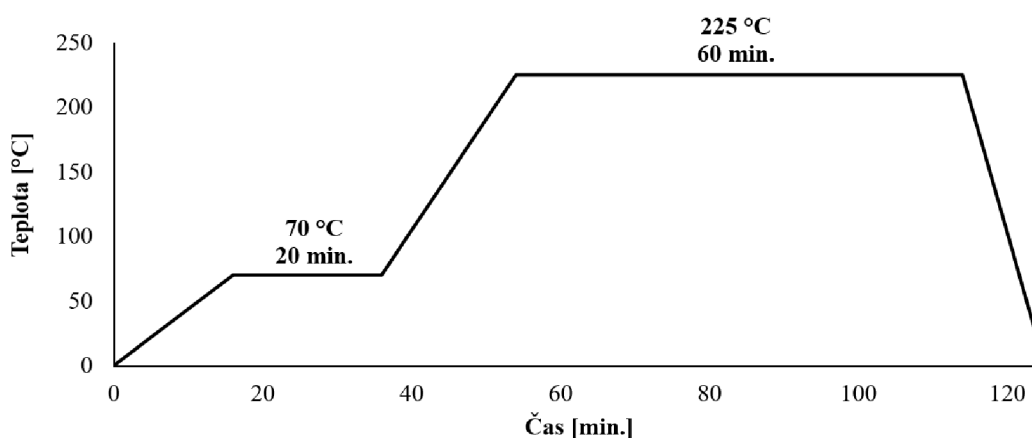
4.2 Proces slinování

Ke slinování vzorků byla použita pec SPS – 625 (Fuji Electronic Industrial Co., Ltd., Japonsko). Toto zařízení bylo vybráno právě z toho důvodu, že nabízí komplexní datový výstup, umožňuje rychlé ohřevy, velmi přesnou kontrolu teploty a mechanického zatížení a v neposlední řadě také možnost provádět slinování ve vakuu.

Po přípravě směsi prášků a rozpouštědla byla směs umístěna do formy a stlačena na ručním lisu. Poté byla forma umístěna do sestavy v komoře pece SPS. Ohřev a mechanické zatížení byly řízeny pecí dle námi zadaných požadavků na průběh, které vycházely z tabulky 1. Kromě těchto parametrů slinování bylo nutné také nastavit délku výdrží na daných teplotách. K řízení ohřevu byl použit termočlánek umístěný v dutině na vnějším povrchu formy.

V počáteční fázi přípravy vzorků vycházel slinovací cyklus především z parametrů dle parametrů uvedených v [89]. Dle informací uvedených v publikaci byla forma jednoosově lisována pod tlakem 350 MPa, následoval ohřev na teplotu 80 °C, na které probíhala výdrž 30 min., aby došlo k homogenní distribuci rozpouštědla v BaTiO₃. Poté byla teplota zvýšena na dané teploty (225, 250, 275 °C), přičemž byla tato teplota udržována po dobu 1 hod. a následně proběhlo ochlazení na pokojovou teplotu [89].

Tento výchozí cyklus byl pro přípravu vzorků v rámci této diplomové práce částečně upraven, a to tak, že bylo použito zatížení 250 MPa s následným ohřevem na teplotu 70 °C. Po uplynutí 20 min. výdrže na této teplotě proběhlo zvýšení teploty na 225 °C. Tato teplota byla udržována po dobu 1 hod. a poté následovalo ochlazení na pokojovou teplotu. Schématické znázornění tohoto slinovacího cyklu je uvedeno na obr. 21.



Obrázek 21 – Schématické znázornění použitého slinovacího cyklu

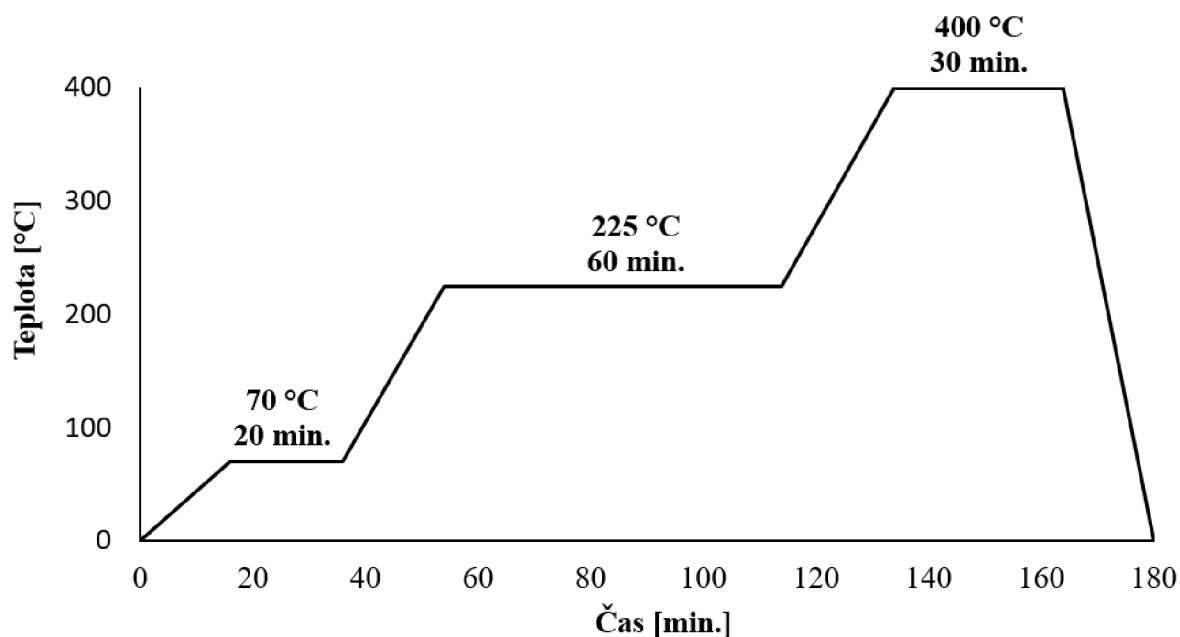
Optimalizace slinovacího cyklu a parametrů slinování

V rámci experimentů proběhlo několik dalších dílčích úprav výchozího cyklu (obr. 21). Tyto úpravy byly aplikovány zejména pro pochopení vlivu různých parametrů slinování na vlastnosti výsledných materiálů při použití jiných teplot, zatížení a prodlev na teplotách. Při přípravě vzorků bylo použito 8 různých slinovacích cyklů pro 7 odlišných parametrů slinování, celkem bylo tedy vyzkoušeno 15 kombinací pro studené slinování BaTiO₃ s přísadou dopujících látek (viz kapitola 4.1). Celkový seznam použitých parametrů slinování a slinovacích cyklů je uveden v tabulce 2.

Tabulka 2: Seznam použitých kombinací při slinování

Č. SPS záznamu	Parametry slinování	Teplota 1 [°C]	Délka výdrže 1 [min.]	Teplota 2 [°C]	Délka výdrže 2 [min.]	Teplota 3 [°C]	Délka výdrže 3 [min.]
1575	AB6ICa	70	20	225	60		
1576	AA6ICa	70	20	225	60		
1582	AA6ICa	70	60	225	60		
1583	AA6IBa	70	20	225	60		
1584	AA6ICa	50	20	70	20	225	60
1590	AA6IDa	70	20	225	60		
1597	AA6IIICa	70	20	225	60		
1603	AA6ICa	70	20				
1605	AA6ICa	70	20	225	20		
1606	AA6IDa	70	20	300	30		
1726	AA6ICa	70	20	225	60	400	30
1752	AA6IDa	70	20	225	20	400	30
1753	AA6IAa	70	20	225	60		
1775	AA6ICa	70	20	225	20	400	30
1791	AB6ICa	70	20	225	60	400	30

Na základě použití značného počtu kombinací slinovacích podmínek a parametrů slinovacího cyklu byl v pokročilé fázi přípravy vzorků slinovací cyklus optimalizován tak, aby bylo dosaženo co nejlepších výsledků a zároveň byla zachována podstata procesu studeného slinování. Tento slinovací cyklus je schematicky znázorněn na obr. 22.



Obrázek 22 – Výsledný cyklus slinování po konečných úpravách

V rámci tohoto slinovacího cyklu (obr. 22) probíhal ohřev nejprve na teplotu 70 °C, která byla držena po dobu 20 min., aby došlo k homogenní distribuci rozpouštědla a dopující látky v celém objemu BaTiO₃. Poté proběhlo navýšení na teplotu 225 °C a výdrž na této teplotě činila 60 min, aby byla umožněna difúze rozpuštěných iontů, jejich precipitace a odpaření rozpouštědla. Následně proběhl ohřev na teplotu 400 °C, při které již nebylo ve směsi obsaženo rozpouštělo, ale díky zvýšené teplotě byla umožněna částečná difúze vedoucí k růstu zrn, čímž došlo k uzavírání pórů a nárůstu relativní hustoty. Po 30 min. výdrže na teplotě 400 °C proběhlo ochlazení na pokojovou teplotu.

Kromě úprav slinovacího cyklu byla také prozkoumána možnost, při které byl prášek před slinováním lisován pomocí izostatického lisování za studena (CIP – Cold Isostatic Pressing). Na vzorky byl v zařízení pro CIP aplikován tlak 750 MPa. Poté byly vzorky umístěny do grafitové formy a probíhalo jejich slinování za podmínek znázorněných na obr. 21, tedy při použití slinovacího cyklu s maximální teplotou slinování 225 °C.

4.3 Měření hustoty

Hustota slinutých vzorků a poměr otevřené a uzavřené pórovitosti byly měřeny Archimedovou metodou (EN 623-2) s použitím laboratorní váhy Mettler Toledo XS 105 s přesností měření $1 \cdot 10^{-4}$ g následujícím způsobem:

- 1) Vzorky byly sušeny pod infračervenou lampou (teplota cca 110 °C) po dobu 30 min., aby byla ze vzorků odstraněna nadměrná vlhkost.
- 2) Ve druhém kroku byla změřena hmotnost m_1 , jejíž hodnota představuje suchou hmotnost vzorku.
- 3) Otevřená pórovitost vzorku byla zaplavena glycerolem.
- 4) Byla změřena hmotnost m_2 , která odpovídala hmotnosti vzorku vloženého do glycerolu.
- 5) Povrch vzorku byl osušen a následně byla změřena hmotnost m_3 , která odpovídala hmotnosti vzorku s vysušeným povrchem, kdy byly zaplaveny pouze otevřené póry.

Pro měření hustoty připravených vzorků v mokřém stavu nebylo možné použít obvykle užívanou destilovanou vodu. Toto omezení nastalo z důvodu, že při ponoření slinutých vzorků do vody došlo k disperzi slinutých částic. Tento problém byl vyřešen díky použití glycerolu, který není těkavou látkou a jeho závislost hustoty na teplotě je velmi dobře popsána na základě experimentálních dat a modelů.

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{glycerol}}{\rho_{teor}} \quad (4)$$

$$V_o = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

$$V_c = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \cdot 100 \right) \cdot \rho_{rel} [\%] \quad (6)$$

Na základě znalosti teoretické hustoty použitého materiálu (ρ_{teor}) je možné relativní hustotu vzorku (ρ_{rel}) vypočítat pomocí rovnice 4, podíl otevřené (V_o) a uzavřené pórovitosti (V_c) lze vypočítat pomocí rovnice 5 a rovnice 6. Glycerol použitý při těchto měřeních mění hustotu v závislosti na teplotě. Tato závislost byla popsána rovnicí 7:

$$\rho_{glycerol} = (1273 - 0,612 \cdot T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (7)$$

4.4 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Vybrané vzorky byly analyzovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie na elektronových mikroskopech FEI Verios 460 L a TESCAN LYRA3.

4.5 Měření dielektrických vlastností

Při měření relativní permitivity (dielektrické konstanty) byla nejprve změřena kapacita kondenzátoru bez vzorku, následně byl mezi desky kondenzátoru vložen měřený vzorek a změřena kapacita kondenzátoru se vzorkem. Rozdíl mezi kapacitancemi paralelních desek se vzorkem a bez vzorku C byl následně dosazen do rovnice 8, na základě které byla vypočtena dielektrická konstanta měřeného vzorku. Přesnost měření je závislá na povrchu vzorku, bylo proto nutné připravit hladké a planparalelní povrchy měřených vzorků.

$$\mathcal{E} = \frac{C \cdot T}{\mathcal{E}_0 \cdot A} \quad (8)$$

kde \mathcal{E} – dielektrická konstanta, C – rozdíl kapacitancí kondenzátoru bez a se vzorkem [F], T – tloušťka vzorku [m], \mathcal{E}_0 – permitivita prostředí, ve kterém měření probíhá (typicky vakuum) [$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$], A – plocha vzorku [m^2].

5 VÝSLEDKY

5.1 Relativní hustota vzorků

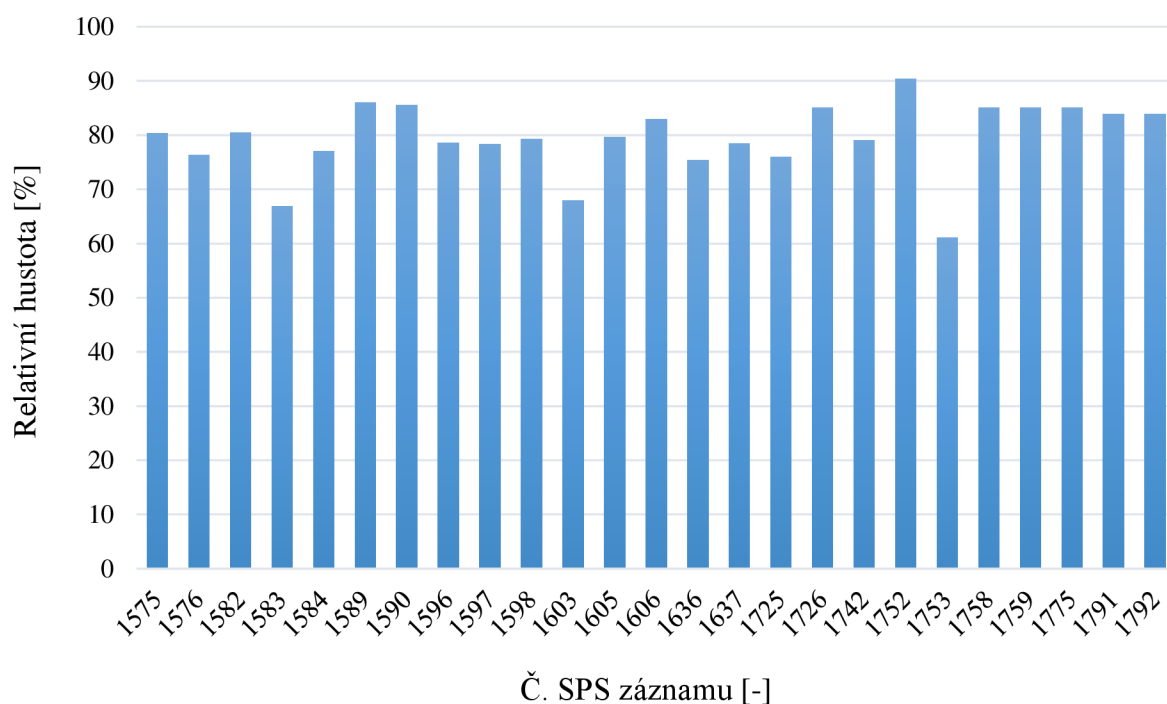
V tabulce 3 jsou uvedeny naměřené hodnoty relativní hustoty připravených vzorků.

Tabulka 3: Relativní hustoty připravených vzorků

Č. SPS záznamu	Parametry slinování	Max. teplota [°C]	Délka výdrž [min.]	Tlak [MPa]	Relativní hustota [%]	<i>s</i> [-]	<i>V_o</i> [%]	<i>V_c</i> [%]
0,62	AB6ICa	225	60	250	80,4	0,25	4,1	15,5
1576	AA6ICa	225	60	250	76,3	0,02	10,8	12,8
● 1582	AA6ICa	225	60	250	80,5	0,27	4,9	14,6
1583	AA6IBa	225	60	150	66,9	0,17	15,2	17,9
■ 1584	AA6ICa	225	60	250	77,0	0,06	6,9	16,0
1589	AA6ICa	400	30	250	86,0	0,23	1,3	12,7
1590	AA6IDa	225	60	350	85,5	0,17	3,1	11,4
1596	AA6ICa	225	60	250	78,6	0,05	11,1	10,3
1597	AA6IIICa	225	60	250	78,3	0,13	7,1	14,6
1598	AA6ICa	225	60	250	79,3	0,17	7,5	13,2
1603	AA6ICa	70	60	250	67,9	0,02	13,1	19,1
1605	AA6ICa	225	20	250	79,6	0,22	3,7	16,7
1606	AA6IDa	300	30	350	83,0	0,16	3,5	13,5
○ 1636	AA6ICa	225	60	250	75,4	0,15	10,6	14,0
○ 1637	AA6ICa	225	60	250	75,8	0,22	6,0	18,2
○ 1725	AA6ICa	225	60	250	76,0	0,07	4,9	19,1
1726	AA6ICa	400	30	250	85,1	0,14	2,9	12,0
1742	AA6ICa	225	20	250	79,0	0,14	6,7	14,3
1752	AA6IDa	400	30	350	90,4	0,07	1,4	8,2
1753	AA6IAa	225	60	50	61,1	0,08	11,7	27,2
1758	AA6ICa	400	30	250	85,1	0,15	2,5	12,4
1759	AA6ICa	400	30	250	85,1	0,13	2,1	12,7
1775	AA6ICa	400	30	250	85,1	0,13	2,1	12,7
1791	AB6ICa	400	30	250	83,9	0,11	3,2	14,3
1792	AB6ICa	400	30	250	83,9	0,12	3,1	13,7

V_o – otevřená porozita, *V_c* – uzavřená porozita, *s* – směrodatná odchylka vypočtená ze 3 měření

- Použita delší výdrž na teplotě 70 °C než u vzorku 1576 (60 min. namísto 20 min.).
- Aplikován ohřev na teplotu 50 °C (výdrž 20 min.) a až následně na teplotu 70 °C.
- Vzorky byly před slinováním izostaticky lisovány za studena (CIP).

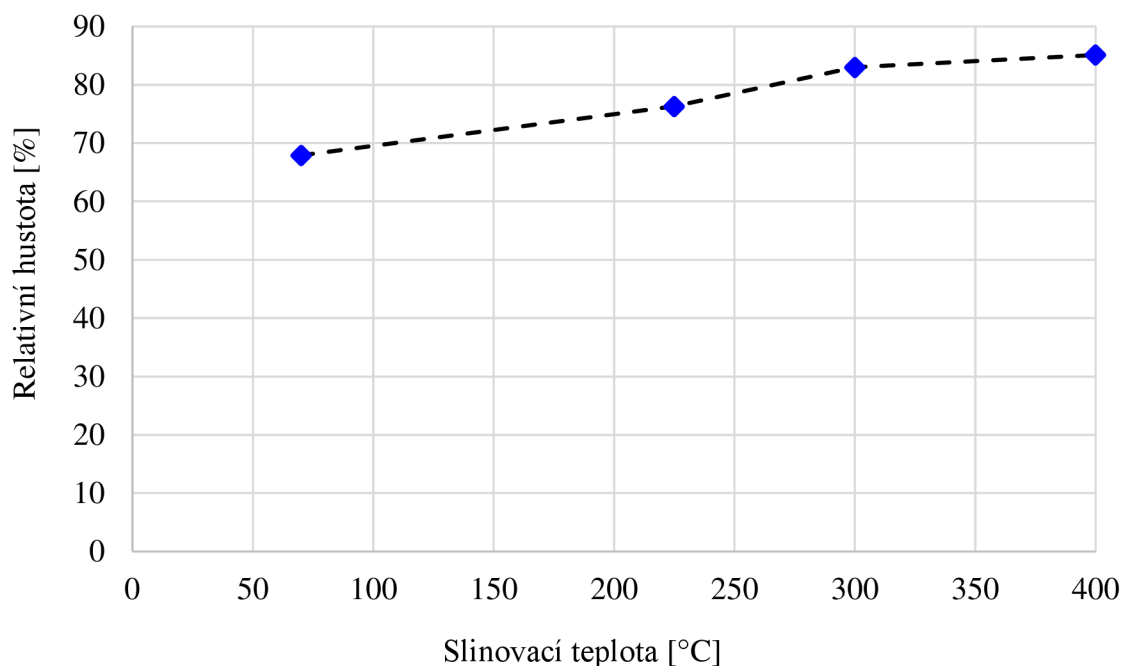


Obrázek 23 – Grafické znázornění naměřených relativních hustot jednotlivých vzorků

Z dat uvedených v tabulce 3 a jejich grafického znázornění na obr. 23 je zřejmé, že nejvyšší relativní hustoty bylo dosaženo u vzorku č. 1752, a to 90,4 %. Lze říci, že v rámci přípravy vzorků bylo dosaženo reprodukovatelnosti výsledků, neboť značná část vzorků dosahovala relativní hustoty přibližně 84–85 %.

5.2 Teplotní závislost

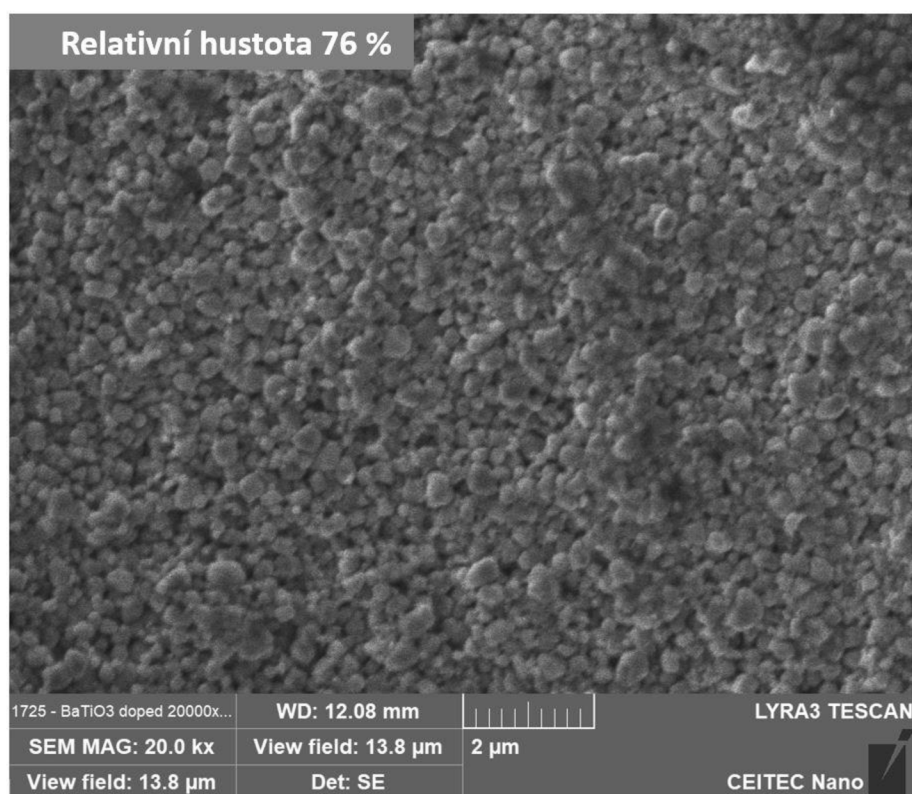
Pro studium závislosti relativní hustoty vzorků na slinovací teplotě byly připraveny vzorky slinované při teplotách 70, 225, 300 a 400 °C. Z naměřených hodnot relativní hustoty (viz tabulka 3) pro tyto vzorky vyplývá, že konečná hustota vzorků rostla se zvyšující se teplotou slinování, viz obr. 24.



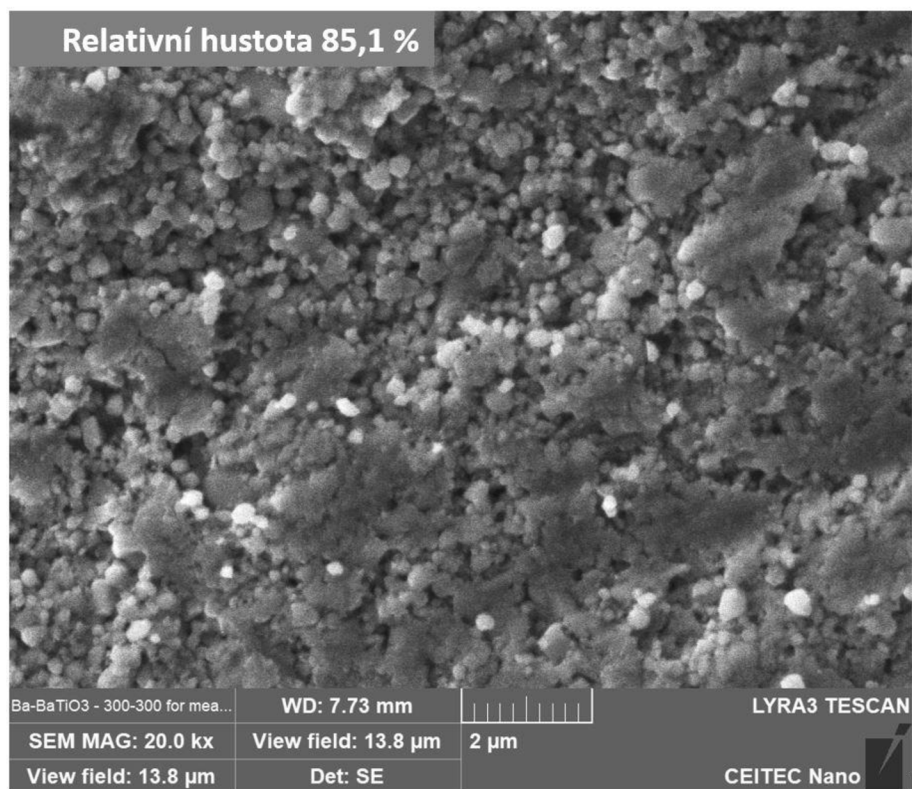
Obrázek 24 – Vliv teploty slinování na dosaženou relativní hustotu

Největší rozdíl v relativních hustotách lze pozorovat při změně slinovací teploty z 225 °C na 300 °C. Při této změně došlo k nárůstu relativní hustoty o 6,7 %. Pokud porovnáme dosažené relativní hustoty při teplotách 300 a 400 °C, rozdíl činí 2,1 %. Lze tak konstatovat, že zvýšení slinovací teploty má pozitivní vliv na relativní hustotu materiálu.

Nárůst relativní hustoty při zvýšení slinovací teploty byl také pozorován pomocí rastrovací elektronové mikroskopie – viz obr. 25 a obr. 26.



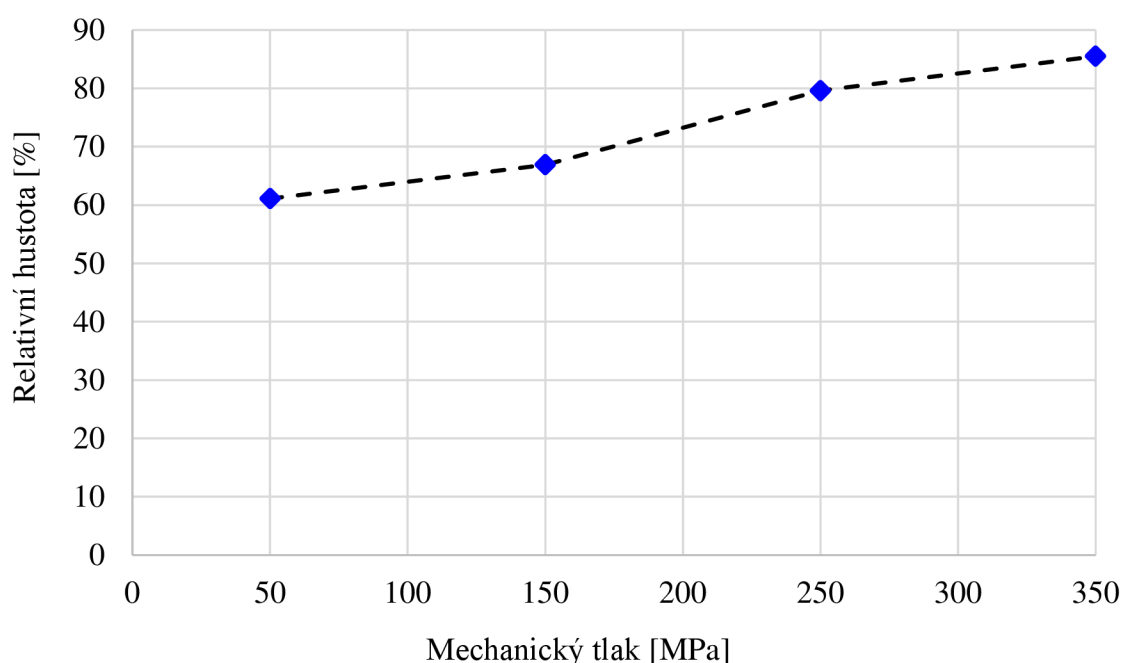
Obrázek 25 – SEM snímek vzorku 1725 (AA6ICa), 225 °C, 250 MPa



Obrázek 26 – SEM snímek vzorku 1726 (AA6ICa), 400 °C, 250 MPa

5.3 Vliv mechanického tlaku

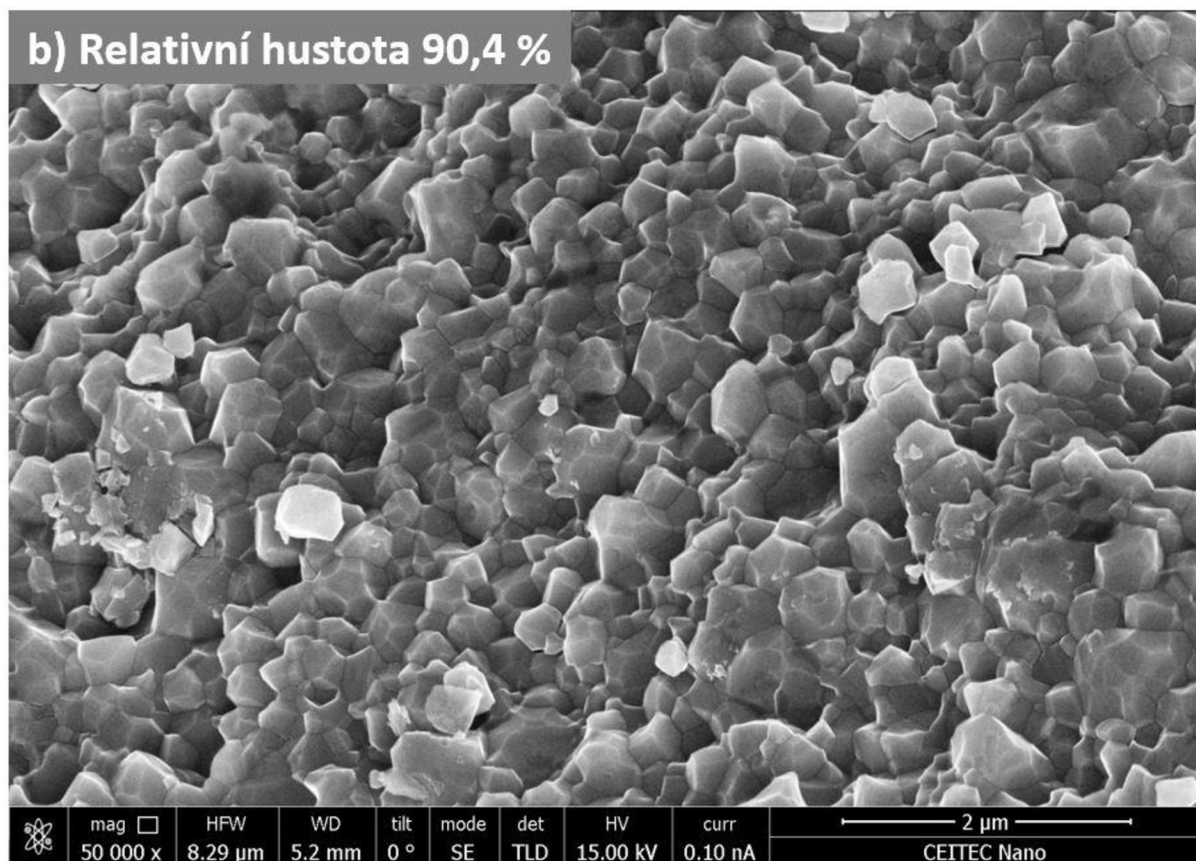
V rámci experimentů byly připraveny čtyři vzorky pro porovnání vlivu mechanického tlaku na výslednou relativní hustotu. Slinovací cyklus u těchto vzorků probíhal ohřevem keramického prášku na teplotu 70 °C, která byla udržována po dobu 20 min., následně byla teplota zvýšena na 225 °C a udržována 60 min. Jediným odlišným parametrem při přípravě jednotlivých vzorků byly hodnoty aplikovaného mechanického tlaku, které činily 50, 150, 250 a 350 MPa. Vliv mechanického tlaku na dosažené hodnoty relativní hustoty je uveden na obr. 27.



Obrázek 27 – Závislost relativní hustoty na použitém mechanickém tlaku

Při použití 50 MPa bylo dosaženo relativní hustoty 61,1 %, se zvyšujícím se tlakovým zatížením docházelo k nárůstu relativní hustoty, přičemž při aplikaci 350 MPa dosáhla relativní hustota 90,4 %. Navýšení tlaku o 300 MPa tak vedlo k navýšení relativní hustoty bezmála o 24,4 %. Z toho vyplývá, že tlakového zatížení použité při slinování má na výslednou strukturu a relativní hustotu velmi podstatný vliv.

Vzorek s nejvyšší naměřenou relativní hustotou (90,4 %) připravený v rámci této diplomové vzniknul kombinací vysokého tlaku (350 MPa) a vysoké teploty (400 °C). Snímek jeho struktury je uveden na obr. 28.



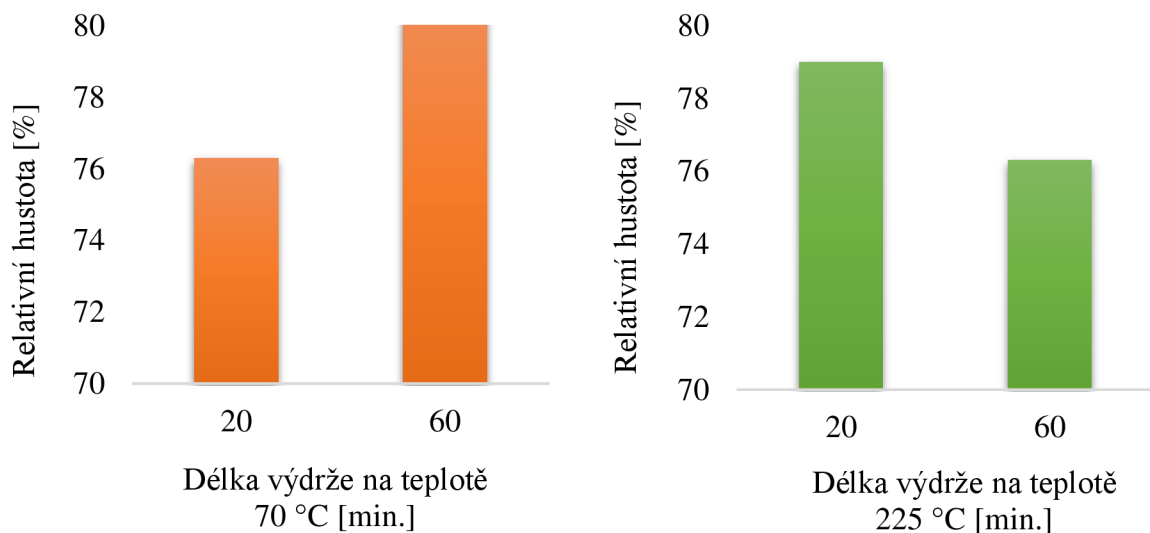
Obrázek 28 – SEM snímek vzorku 1752 (AA6IDa), 350 MPa, 400 °C

5.4 Vliv délky výdrže na teplotě

Jedním z cílů optimalizace slinovacího cyklu bylo to, aby byl slinovací cyklus co možná nejkratší, což by vedlo k větší produktivitě vzorků a nižším energetickým nákladům. V rámci experimentů tak byl zkoumán vliv délek výdrží na teplotách vzhledem k výsledné relativní hustotě.

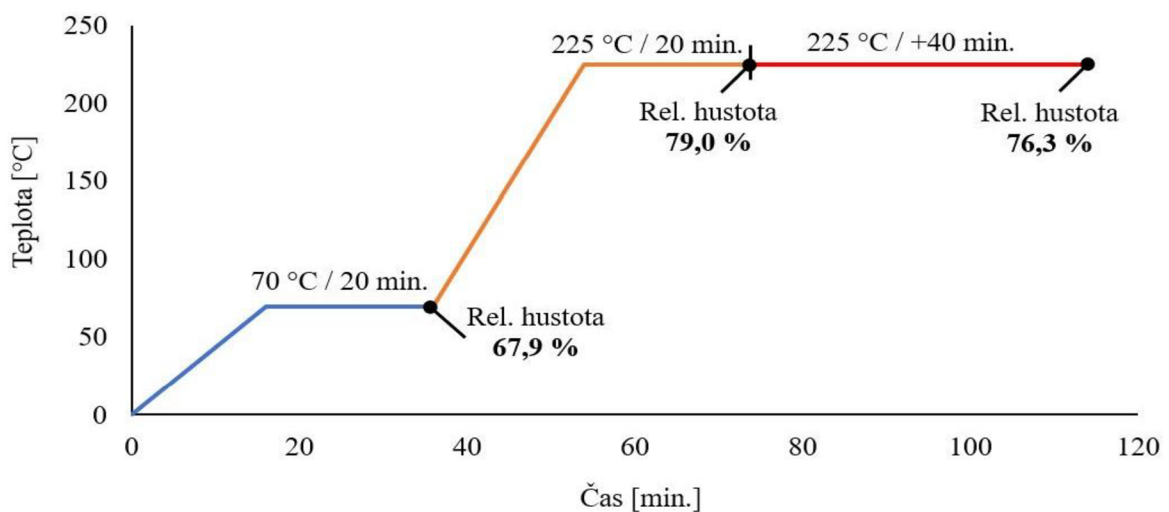
Aplikace různých délek výdrží na teplotách probíhala v rámci slinovacího cyklu, při kterém nejprve probíhal ohřev na teplotu 70 °C, která byla udržována po dobu 20 či 60 min., poté následovalo zvýšení slinovací teploty na 225 °C s následnou výdrží 20 či 60 min. na této teplotě.

Ze získaných dat lze vyvodit, že delší výdrž na teplotě 70 °C má pozitivní vliv na relativní hustotu, naopak při teplotě 225 °C vedla delší výdrž na této teplotě k horším výsledkům, kdy dosažená relativní hustota byla přibližně o 2,7 % menší než při použití kratší doby výdrže (viz obr. 29).



Obrázek 29 – Vliv délky výdrže na teplotách 70 °C a 225 °C na relativní hustotu

Na obr. 30 je graficky znázorněn vliv slinovacího cyklu, u kterého byly použity dvě odlišné délky výdrže na teplotě 225 °C (20 a 60 min.). Z výsledků je tedy patrné, že je výhodnější použití kratší výdrže na teplotě 225 °C, avšak při použití kratší výdrže docházelo k delaminaci vzorku. Z tohoto důvodu byla proto při přípravě vzorků používána 60 min. výdrž na teplotě 225 °C.



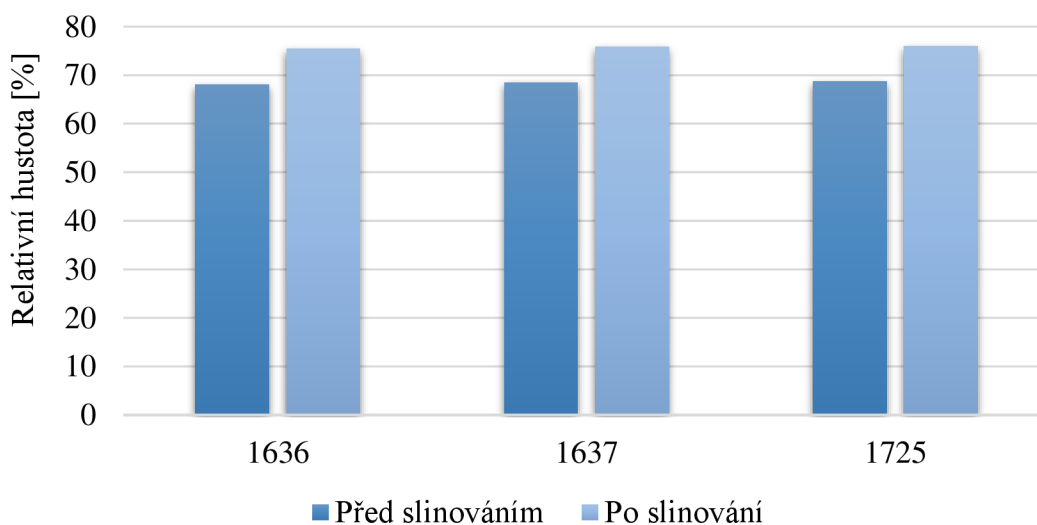
Obrázek 30 – Grafické znázornění slinovacího cyklu a dosažených relativních hustot

5.5 Izostaticky lisované vzorky

Při přípravě vzorků byl mimo jiné vyzkoušen postup přípravy, kdy samotnému studenému slinování předcházelo izostatické lisování za studena (CIP), při kterém byl na vzorky aplikován tlak 750 MPa. Z naměřených dat vyplývá, že tento postup přípravy nepřinesl téměř žádný přínos v rámci snahy o dosažení co nejvyšší relativní hustoty vzorku. V tabulce 4 jsou uvedeny hodnoty relativních hustot před a po slinování.

Tabulka 4: Parametry slinování a hodnoty relativních hustot vzorků s použitím CIP

Č. SPS záznamu	Parametry slinování	Max. teplota [°C]	Tlak [MPa]	Relativní hustota před slinováním [%]	Relativní hustota po slinování [%]
1636	AA6ICa	225	250	68,1	75,4
1637	AA6ICa	225	250	68,5	75,8
1725	AA6ICa	225	250	68,7	76,0



Obrázek 31 – Relativní hustoty vzorků před a po slinování, kdy slinování předcházelo izostatické lisování za studena

5.6 Dielektrické vlastnosti

Byly změřeny dielektrické vlastnosti pro dva vzorky, u kterých byly použity rozdílné dopující přísady. Měřené vzorky byly slinovány nejprve při teplotě 70 °C po dobu 20 min. následně byla teplota zvýšena na 225 °C a udržována po dobu 60 min., poté následovalo slinování při teplotě 400 °C po dobu 30 min.

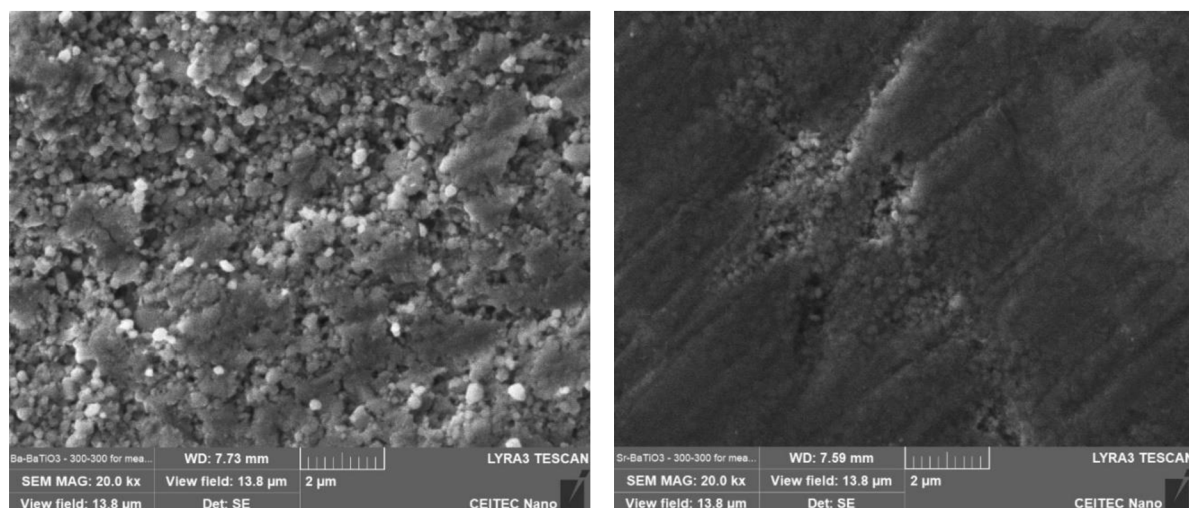
Výsledky (viz tabulka 5) ukazují, že BaTiO₃ s přídavkem Sr(OH)₂·8H₂O má přibližně 1,6x vyšší dielektrickou permitivitu než BaTiO₃ dopovaný Ba(OH)₂·8H₂O. Tato skutečnost je způsobena tím, že oba vzorky mají rozdílnou velikost zrn a také tím, že Sr(OH)₂·8H₂O se lépe disociuje v rozpouštědle než Ba(OH)₂·8H₂O.

Tabulka 5 Naměřené dielektrické vlastnosti

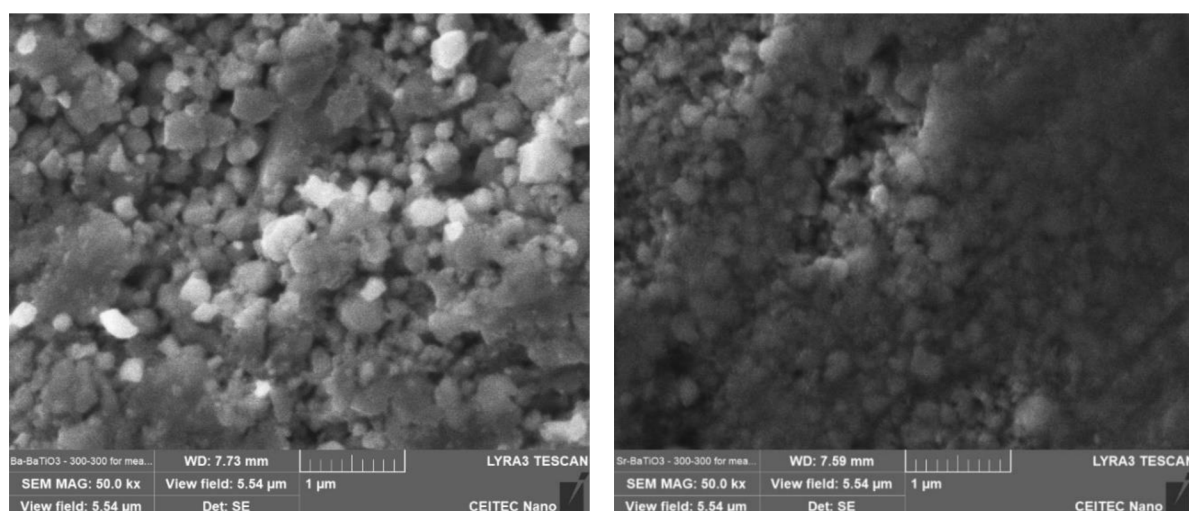
Č. SPS záznamu	Parametry slinování	C [pF]	A [m ²]	T [m]	ϵ_0 [pF]	ϵ'	δ
1726	AA6ICa	555,8	$8,81 \cdot 10^{-5}$	$1.166 \cdot 10^{-3}$	8,854	831,49	0,307
1792	AB6ICa	704	$8,71 \cdot 10^{-5}$	$1.478 \cdot 10^{-3}$	8,854	1348,92	0,361

C – kapacitance, A – plocha vzorku, T – tloušťka vzorku,
 ϵ_0 – permitivita prostředí (vakuum), ϵ' – dielektrická permitivita, δ – dielektrické ztráty.

Snímky mikrostruktur vzorků, u kterých byly měřeny dielektrické vlastnosti jsou uvedeny na obr. 32 a obr. 33.



Obrázek 32 – SEM snímky vzorku 1726 dopovaného Ba(OH)₂·8H₂O (vlevo) a vzorku 1792 dopovaného SR(OH)₂·8H₂O (vpravo). Zvětšení 20 000x



Obrázek 33 – SEM snímky vzorku 1726 dopovaného Ba(OH)₂·8H₂O (vlevo) a vzorku 1792 dopovaného SR(OH)₂·8H₂O (vpravo). Zvětšení 50 000x

6 DISKUZE

Studené slinování je relativně rychlý a efektivní způsob slinování. Část experimentálních prací hlásí dobu prodlevy na slinovacích teplotách 1 h nebo méně [82] [83] [85] [90]. Tyto krátké doby výdrže mají své opodstatnění, pokud se za hlavní konsolidační mechanismus považuje tečení tlakovým roztokem, kde zhutnění materiálu probíhá rozpouštěním a difúzí, které jsou podporovány rozpouštědlem.

Během fáze ohřevu se voda obsažená ve směsi zcela odpařila a k dalšímu rozpouštění nemohlo docházet, difúze pak byla značně omezena kvůli nízké teplotě slinování. Po odpaření vody docházelo k precipitaci disociovaných iontů z nasyceného roztoku, což vyvolávalo epitaxní růst zrn. S progresivní precipitací rozpuštěných iontů a růstem zrn se koncentrace iontů v roztoku snížila. V důsledku toho došlo ke zpomalení precipitace rozpuštěných iontů, což vedlo ke snížení rychlosti růstu zrn a účinnosti zhutňování materiálu. Nicméně díky Ostwaldovu efektu (tj. rozpouštění malých zrn a hrubnutí velkých zrn) zrna stále rostla i v pozdější fázi slinování a hranice zrn se zmenšily, což vedlo k dalšímu postupnému zvyšování relativní hustoty.

TEPLOTA

Během studeného slinování by teplota slinování měla být alespoň mírně nad bodem varu rozpouštědla, aby bylo možné jeho úplné odstranění. Podle definice nemůže teplota překročit 350/400 °C. Přestože je teplota pro nárůst relativní hustoty během studeného slinování méně účinná než aplikovaný tlak, bylo prokázáno, že vyšší teplota podporuje proces zhutňování mnoha materiálů během studeného slinování [82] [85].

První část experimentální práce byla zaměřena na přípravu vzorků BaTiO₃ slinutých pomocí procesu studeného slinování při různých teplotách (70, 225, 300 a 400 °C). Relativní hustota těchto vzorků dosahovala 68 % – 85 % (67,9 %, 76,3 %, 83,0 % a 85,1 %). V práci [89] byly vzorky uniaxiálně lisovány pod 350 MPa, následovalo předeřtání na 80 °C po dobu 30 min., poté byla teplota zvýšena na dané teploty (225, 250, 275 °C), a to za použití topného pláště a lisu vybaveného topnými deskami. Reakční teplota byla udržována po dobu 1 hodiny. Takto připravené vzorky dosáhly relativních hustot 91,4, 91,5 a 91,7 % pro vzorky slinuté při 225, 250 a 275 °C.

Pro studené slinování BaTiO₃ keramiky při 250 MPa a teplotě 225 °C udržované po dobu 60 min. byly použity dvě různé dopující látky: Ba(OH)₂·8H₂O a Sr(OH)₂·8H₂O, kdy relativní hustota těchto vzorků činila 76,3 % a 80,4 % teoretické hustoty čistého BaTiO₃ (6,03 g·cm⁻³). Příprava vzorků BaTiO₃ slinovaných za studena při použití stejných dopujících látek byla prováděna také v rámci práce [91]. Zde však příprava vzorků probíhala při použití vyššího tlaku, a to 350 MPa. Dosažené relativní hustoty pak činily 95 % v případě použití Ba(OH)₂·8H₂O a 92 % v případě Sr(OH)₂·8H₂O.

V obou výše uvedených pracích byl jako výchozí materiál použit BaTiO₃ s průměrnou velikostí částic 100 nm. Pro přípravu vzorků v rámci experimentální části této diplomové práce byl použit prášek BaTiO₃ s průměrnou velikostí částic 280 nm. Rozdíly v dosažených relativních hustotách v porovnání s výsledky uváděnými v literatuře tak mohou nejspíše souviset právě s velikostí částic použitých materiálů. Vliv velikosti částic použitého materiálu a velikosti zrn na výslednou relativní hustotu po slinování byly blíže zkoumány v práci [97]. Získané objemové hmotnosti v této studii byly 5,55 a 5,80 g·cm⁻³ pro 150 nm a 75 nm. Tyto hodnoty odpovídaly 92 a 96 % teoretické hustoty čistého BaTiO₃.

TLAK

Z výsledků experimentální části vyplývá, že v rámci studeného slinování je závislost výsledné relativní hustoty téměř lineárně závislá na výši použité mechanického tlaku při slinování (viz obr. 27). Podobná závislost je zřejmá i z dalších studií [82] [90]. Aplikace optimálního tlaku je tedy pro dosažení maximální relativní hustoty u studeného slinování klíčová. Příliš nízký tlak není pro densifikaci efektivní, zatímco naopak příliš vysoký tlak přináší riziko mechanického poškození částic a deformaci mikrostruktury, což může negativně ovlivnit výsledné vlastnosti materiálu.

Díky aplikaci vyššího tlaku během studeného slinování dochází k těsnějšímu kontaktu mezi práškovými částicemi, což společně s kapilárními silami usnadňuje difúzi rozpuštěných iontů a vede k uzavírání pórů. Tento efekt byl také ověřen přípravou vzorků, u kterých samotnému studenému slinování předcházelo izostatické lisování za studena (CIP). Během lisování byla difúze potlačena a z výsledků vyplývá, že při následném studeném slinování neprobíhala příliš efektivně, vzhledem k rozdílu naměřených hodnot relativní hustoty před a po slinování (viz obr. 31). U vzorků bez použití CIP bylo dokonce při použití stejných parametrů slinování a stejného slinovacího cyklu dosaženo vyšších relativních hustot.

STUDENÉ SLINOVÁNÍ / SPARK PLASMA SINTERING

Technologií studeného slinování lze dosáhnout vysokých relativních hustot, často přesahujících až 90 % relativní hustoty. Tato skutečnost je umožněna díky zpracování při nízkých slinovacích teplotách, díky čemuž je omezen růst zrn a změna mikrostruktury. Technologie tak umožňuje integraci materiálů s různými koeficienty tepelné roztažnosti [98].

Metoda SPS se naopak vyznačuje extrémně rychlými rychlostmi ohřevu (až 1000 °C/min.), kdy díky vysoké účinnosti spékacího procesu lze dosáhnout velmi vysokých relativních hustot, často se blízcím nebo dosahujícím 100 % teoretické hustoty. Tato technologie je tak vhodná pro aplikace vyžadující plně hutné materiály s jemnými mikrostrukturami [99].

V experimentální části této práce bylo v případě studeného slinování BaTiO₃ dosaženo relativní hustoty 76 %, kdy slinovací teplota činila 225 °C, a dále 90,4 % při užití slinovací teploty 400 °C. Pokud je ke slinování BaTiO₃ použita technologie SPS, dosahuje při užití teplotě 900 °C relativní hustota 84,7 %, pokud je užitá teplota 1100 °C, lze dosáhnout relativní hustoty až 98,3 % [99].

V případě slinování ZnO pomocí obou výše zmíněných metod není rozdíl ve výsledných relativních hustotách již tak velký. K densifikaci ZnO dochází nad teplotou 85 °C, přičemž již při užití slinovací teploty 200-300 °C lze dosáhnout až 98 % relativní hustoty. K plnému zhutnění materiálu je nutné užití slinovací teploty nad 700 °C [100].

RŮST ZRN PŘI STUDENÉM SLINOVÁNÍ

Během slinování je růst zrn souběžným jevem zhutnění materiálu. Slinovaný materiál je například méně náchylný k oxidaci a hrubnutí zrna. Vzhledem k omezené teplotě a krátké době slinování je růst zrn silně omezen. Přítomnost kapalné fáze během studeného slinování mění termodynamickou rovnováhu systému, zejména na hranicích zrn. V mnoha předchozích studiích byl zjištěn omezený růst zrn a také přítomnost sklovité fáze na hranicích zrn. Amorfni fáze může být inhibítohem hrubnutí zrn, ale byly pozorovány i velmi jemné mikrostruktury byly i bez nebo s mezním obsahem sklovité fáze na hranicích zrn. Pokud bylo navíc provedeno žhání vzorků, aby se odstranila amorfni fáze a vyvolala se další krystalizace, tak hrubnutí zrna bylo stále bráněno [82].

Nezávisle na přítomnosti amorfni fáze na hranicích zrn se zdá, že růst zrn silně koreluje s podmínkami zpracování, jako je prodloužená doba výdrže na teplotě, a zejména s přidáním kapalnou fázi, která mění chemii na hranicích zrn, čímž podporuje růst zrn s ohledem na difúzi po hranicích zrn. Tento předpoklad podporuje i práce [98], který navrhl, že volba „kompatibilní přechodné chemie“ hraje zásadní roli pro řízení kinetiky slinování. V tomto scénáři lze vývoj velikosti zrn skutečně považovat za chemický efekt.

Rozdíly ve velikosti zrn mohou být způsobeny rozdílem ve stupni epitaxe mezi původním práškem BaTiO₃ a produkty precipitace. Pokud je struktura základní látky a produktu stejná, epitaxní precipitace na povrchu základního prášku by zlepšila reakční kinetiku, což by vedlo ke zvýšení velikosti zrna [89].

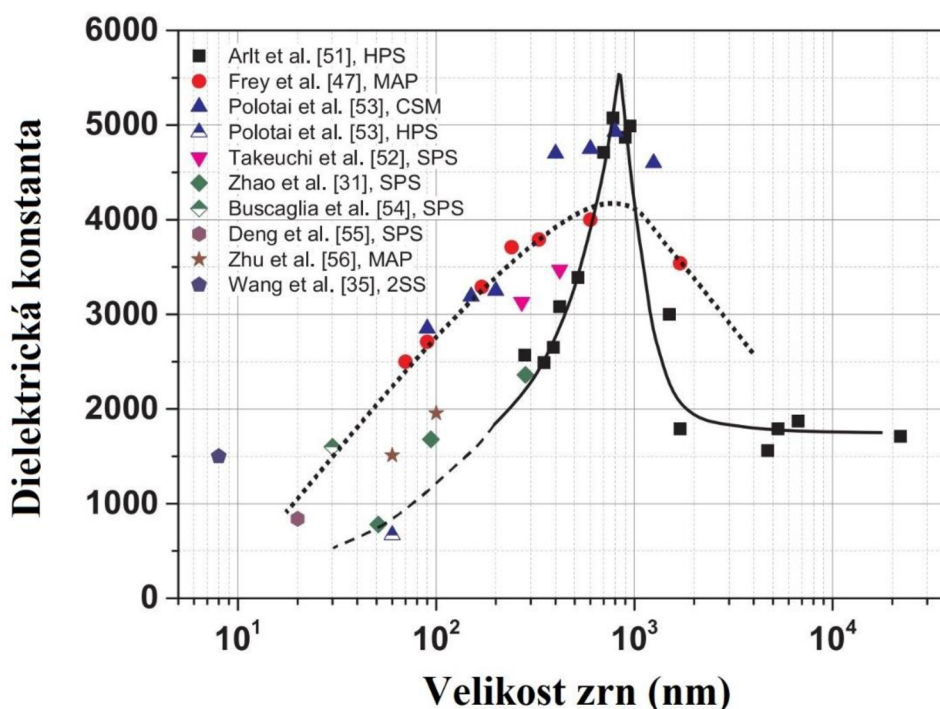
VLIV NÁSLEDNÉHO ŽIHÁNÍ

Bylo oznámeno, že BaTiO₃ keramika připravená konvenční metodou slinování v pevném stavu vždy potřebuje velmi vysoké teploty slinování (1200–1400 °C), aby se dosáhlo relativních hustot vyšších než 90 % [92]. Plně zhutněné struktury tak nelze u některých keramických materiálů dosáhnout pouhým jedнокrokovým studeným slinováním kvůli omezenému rozpouštění a tvorbě amorfni nebo sekundární fáze na hranicích zrn. V tomto případě je nezbytný proces po žihání, aby se zvýšila krystalinita, odstranila se amorfni/sekundární fáze, a také se zvýšila hustota. Žihací teplota a doba závisí na krystalizační teplotě skla. V práci [87] byly pro eliminaci druhé fáze a skleněné fáze vzorky žihány při teplotách v rozmezí 700–900 °C. Skleněná fáze byla výrazně snížena po žihání při teplotě 700 °C a téměř úplně odstraněna po žihání při teplotě 900 °C.

Dvoukrokové studené slinování, tedy slinování a následné žihání za vysokých teplot, bylo použito i v práci [92], kdy byla pomocí studeného slinování pouze při teplotě 180 °C po dobu 30 minut získána relativní hustota 90,2 %. Po žihání byla relativní hustota vzorku zvýšena na přibližně 94,0 %.

DIELEKTRICKÉ CHOVÁNÍ BaTiO₃

Dielektrické vlastnosti BaTiO₃ jsou spojeny s jeho mikrostrukturou, zejména velikostí zrn. Pro BaTiO₃ se vrchol relativní permitivity typicky objevuje kolem velikosti zrn v rozmezí velikostí 0,8–1 μm a klesá s klesající velikostí zrn [45]. Vliv velikosti zrn na hodnotu dielektrické konstanty byl představen a blíže zkoumán v práci [101]. Tato závislost je zobrazena na obr. 34.



Obrázek 34 – Vliv velikosti zrn na hodnotu dielektrické konstanty, převzato a upraveno dle [101]

V experimentální části práce [93] byly připraveny vzorky slinované při teplotách 150 °C po dobu 15 hodin a vzorky slinované 225 °C po dobu 1 hodiny při jednoosém tlaku 350 MPa. Vzorek připravený při 225 °C vykazoval o něco vyšší relativní permitivitu za pokojové teploty ($\epsilon = 1\,440$) než vzorek získaný při 150 °C ($\epsilon = 1\,330$).

Studiem a měřením dielektrických vlastností vzorků slinutých za studena se rovněž zabývala práce [92]. V této práci byl vzorek slinování pouze při 180 °C po dobu 30 minut a následně žihán po dobu 3 h při teplotě 900 °C. Byla tak vytvořena jemná zrna se střední velikostí 122 nm a vysokou relativní hustotou 96,8 %. Curieova teplota vzorku byla 116 °C. Dielektrická konstanta a dielektrická ztráta při pokojové teplotě pak činily 2332 a 0,01 [92].

V experimentální práci této práce byla část vzorků slinována při teplotě 400 °C s dobou držení 30 min. a tlaku 250 MPa. Naměřené hodnoty dielektrické konstanty pak v případě použití $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ jako dopující přísady $\varepsilon = 821,5$ a v případě $\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ pak $\varepsilon = 1\,348,9$. Relativní hustoty těchto vzorků činily 85,1 % a 83,9 %. Při porovnání získaných výsledků s hodnotami, které uvádí jiní autoři lze říci, že experimentální příprava vzorků byla úspěšná. Zlepšení dielektrických vlastností by bylo možné pomocí vyžihání vzorků, jehož pozitivní vliv na zlepšení dielektrických vlastností vzorků úspěšně ověřilo několik jiných autorů.

7 ZÁVĚR

V první části diplomové práce byly představeny keramické materiály, jejich elektrické a materiálové vlastnosti, zvláštní pozornost byla věnována titaničitanu barnatému BaTiO_3 a přípravě keramických materiálů metodou studeného slinování.

Experimentální část práce pak byla zaměřena na přípravu titaničitanu barnatému BaTiO_3 metodou studeného slinování, které probíhalo v zařízení pro SPS. Přípravou vzorků BaTiO_3 byla zkoumána možnost dopování keramických materiálů během procesu studeného slinování. Jako dopující látky byly použity $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, případně $\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Během fáze ohřevu na slinovací teplotu došlo k rozkladu těchto hydroxidů a ztrátě krystalické vody, což poskytlo kapalně prostředí s vysokou koncentrací uvolněných iontů, které poháněly rychlou nukleaci a krystalizaci BaTiO_3 . Během procesu studeného slinování podporoval vysoký použitý tlak nejen přeskupení částic pro dosažení těsného kontaktu, ale také vyvolal směrový přenos rozpuštěné látky z hranic zrn do pórů, což vedlo k významnému zhutnění spolu s epitaxním růstem zrn. Slinovací teploty, ačkoliv nízké, do jisté míry rovněž podpořily difúzní a precipitační procesy.

V první fázi přípravy vzorků byly studovány vnější vlivy (teplota, tlak, doba výdrže na teplotě, ...) na výslednou relativní hustotu vzorků. Díky optimalizaci parametrů CSP byla získána objemová keramika s relativní hustotou až 90,4 % teoretické hustoty čistého BaTiO_3 ($6,03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Po slinování nebylo použito sekundárního tepelné zpracování, díky kterému by bylo možné dále zvýšit relativní hustotu připravených vzorků, avšak za cenu vyšších finančních nákladů. Výsledná dielektrická konstanta činila 831,5 a 1348,9 v závislosti na použité dopující látce ($\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Naměřené dielektrické vlastnosti připravených vzorků jsou s ohledem na vliv velikosti zrna srovnatelné s hodnotami uváděnými jinými autory.

Analýza procesu studeného slinování BaTiO₃ s přísadou dopujících látek vedla k následujícím závěrům:

- Vyšší slinovací teplota má na výslednou relativní hustotu pozitivní vliv. Zvýšením teploty z 225 °C na 400 °C lze dosáhnout nárůstu relativní hustoty přibližně o 8,8 %.
- Bylo pozorováno, že vyšší mechanický tlak rovněž jako vyšší slinovací teplota podporuje zhutnění materiálu. Použití vysokého tlaku je však problematické, a to zejména kvůli viskozitě směsi a aparatuře SPS, jejíž některé části nemusí vysoký tlak vydržet.
- Délka výdrže na teplotě predehřátí a slinovací teplotě má na relativní hustotu značně menší vliv než tlak a teplota. Krátké doby výdrže však vedou k nehomogenní mikrostruktuře a následné delaminaci vzorku.
- Použití Sr(OH)₂·8H₂O jako dopující látky se jeví jako vhodné vzhledem k naměřeným dielektrickým vlastnostem.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HENNICKE, H.W. a Ax. HESSE. Traditional Ceramics. In: *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials* [online]. Elsevier, 1991, s. 488-494 [cit. 2023-06-08]. ISBN 9780080347202. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-034720-2.50135-0
- [2] LIANG, Yahong a Sourin DUTTA. Application trend in advanced ceramic technologies. *Technovation* [online]. 2001, **21**(1), 61-65 [cit. 2023-06-08]. ISSN 01664972. Dostupné z: doi:10.1016/S0166-4972(00)00019-5
- [3] NDAYISHIMIYE, Arnaud, Mert SENGUL, Sun BANG et al. Comparing hydrothermal sintering and cold sintering process: Mechanisms, microstructure, kinetics and chemistry. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2020, **40**(4), 1312-1324 [cit. 2023-06-08]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.049
- [4] GUILLON, Olivier. Ceramic materials for energy conversion and storage: A perspective. *International Journal of Ceramic Engineering & Science* [online]. 2021, **3**(3), 100-104 [cit. 2023-06-08]. ISSN 2578-3270. Dostupné z: doi:10.1002/ces2.10086
- [5] WANG, Jia-Chang, Hitesh DOMMATI a Sheng-Jen HSIEH. Review of additive manufacturing methods for high-performance ceramic materials. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [online]. 2019, **103**(5-8), 2627-2647 [cit. 2023-05-26]. ISSN 0268-3768. Dostupné z: doi:10.1007/s00170-019-03669-3
- [6] CALLISTER, William a David RETHWISCH. *Materials science and engineering: an introduction*. 8th ed. Hoboken: Wiley, 2010. ISBN isbn978-0-470-41997-7.
- [7] VALLET-REGÍ, Maria. Ceramics for medical applications. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* [online]. (2), 97-108 [cit. 2023-05-25]. ISSN 14727773. Dostupné z: doi:10.1039/b007852m

- [8] BROOK, R.J. Advanced Ceramic Materials: An Overview. In: *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials* [online]. Elsevier, 1991, s. 1-8 [cit. 2023-05-26]. ISBN 9780080347202. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-034720-2.50010-1
- [9] CARTER, C. a M. NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. 2nd ed. New York: Springer, 2013. ISBN isbn:978-1-4614-3523-5.
- [10] SHIGEYUKI, Somiya. *Handbook of Advanced Ceramics* [online]. Elsevier, 2013 [cit. 2023-05-26]. ISBN 9780123854698. Dostupné z: doi:10.1016/C2010-0-66261-4
- [11] LIU, Malin, ed. *Sintering Technology - Method and Application* [online]. InTech, 2018 [cit. 2023-05-25]. ISBN 978-1-78984-281-4. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.75146
- [12] OVČAČÍKOVÁ, Hana a Jozef VLČEK. *SPECIÁLNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY: Studijní opory*. Ostrava, 2013. ISBN ISBN 978-80-248-3365-1.
- [13] TRIPATHI, H.S. a G. BANERJEE. Effect of chemical composition on sintering and properties of Al₂O₃-SiO₂ system derived from sillimanite beach sand. *Ceramics International* [online]. 1999, **25**(1), 19-25 [cit. 2023-05-26]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/S0272-8842(97)00079-5
- [14] *CeramTec the ceramic expert* [online]. In: . [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: <https://www.ceramtec.cz/>
- [15] PICONI, C. Alumina. In: *Comprehensive Biomaterials* [online]. Elsevier, 2011, s. 73-94 [cit. 2023-06-08]. ISBN 9780080552941. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-055294-1.00016-7
- [16] HAN, Ling-Feng, Zhen-Liang XU, Yue CAO, Yong-Ming WEI a Hai-Tao XU. Preparation, characterization and permeation property of Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ and Al₂O₃-kaolin hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. 2011, **372**(1-2), 154-164 [cit. 2023-05-26]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2011.01.065

- [17] MANICONE, Paolo, Pierfrancesco ROSSI IOMMETTI a Luca RAFFAELLI. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *Journal of Dentistry* [online]. 2007, **35**(11), 819-826 [cit. 2023-05-26]. ISSN 03005712. Dostupné z: doi:10.1016/j.jdent.2007.07.008
- [18] FEDOROV, Pavel a Evgeniya YAROTSKAYA. Zirconium dioxide. Review. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases* [online]. 2021, **23**(2), 169-187 [cit. 2023-05-26]. ISSN 2687-0711. Dostupné z: doi:10.17308/kcmf.2021.23/3427
- [19] TUAN, W.H., R.Z. CHEN, T.C. WANG, C.H. CHENG a P.S. KUO. Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2002, **22**(16), 2827-2833 [cit. 2023-05-25]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(02)00043-2
- [20] OSORIO, Julián, Adrian LOPERA-VALLE, Alejandro TORO a Juan HERNÁNDEZ-ORTIZ. Phase transformations in air plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings. *DYNA* [online]. 2014, **81**(185), 13-18 [cit. 2023-05-26]. ISSN 2346-2183. Dostupné z: doi:10.15446/dyna.v81n185.33409
- [21] DRUZHKOVA, A, B GIZHEVSKII, V ARBUZOV, E KOZLOV, K SHALNOV, S NAUMOV a D PERMINOV. Electronic and structural properties of micro-and nanometre-sized crystalline copper monoxide ceramics investigated by positron annihilation. *Journal of Physics: Condensed Matter* [online]. 2002, **14**(34), 7981-7990 [cit. 2023-05-26]. ISSN 0953-8984. Dostupné z: doi:10.1088/0953-8984/14/34/317
- [22] NASLAIN, Roger R. *Processing of Non-Oxide Ceramic Matrix Composites: An Overview* [online]. In: . s. 64-74 [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AST.50.64

- [23] KIM, Kwang, Kwang-Young LIM, Young-Wook KIM a W. RAINFORTH. Electrical and Thermal Properties of SiC Ceramics Sintered with Ytria and Nitrides. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2014, **97**(9), 2943-2949 [cit. 2023-05-26]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.13031
- [24] HAMPSHIRE, S. Silicon nitride ceramics—review of structure, processing and properties. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*, 24(1). 2007, 43-50.
- [25] SARIN, V.K. On the α -to- β phase transformation in silicon nitride. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 1988, **105-106**, 151-159 [cit. 2023-05-26]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/0025-5416(88)90491-0
- [26] NEUMANN, A., T. RESKE, M. HELD, K. JAHNKE, C. RAGOß a H. MAIER. Comparative investigation of the biocompatibility of various silicon nitride ceramic qualities in vitro. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. 2004, **15**(10), 1135-1140 [cit. 2023-05-26]. ISSN 0957-4530. Dostupné z: doi:10.1023/B:JMSM.0000046396.14073.92
- [27] KRSTIC, Zoran a Vladimir KRSTIC. Silicon nitride: the engineering material of the future. *Journal of Materials Science* [online]. 2012, **47**(2), 535-552 [cit. 2023-05-26]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-011-5942-5
- [28] MANDAL, Hasan. New developments in -SiAlON ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 1999, **19**(13-14), 2349-2357 [cit. 2023-05-26]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(99)00111-9
- [29] VLASOVA, M, V.B VINOKUROV, O.N GRIGOR'EV et al. Features of SiAlON synthesis from kaolin. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2004, **366**(2), 325-331 [cit. 2023-05-26]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2003.08.030
- [30] ETTMAYER, P. Hardmetals and Cermets. *Annual Review of Materials Science* [online]. 1989, **19**(1), 145-164 [cit. 2023-05-26]. ISSN 0084-6600. Dostupné z: doi:10.1146/annurev.ms.19.080189.001045

- [31] CLARK, E.B. a B. ROEBUCK. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. 1992, **11**(1), 23-33 [cit. 2023-05-26]. ISSN 02634368. Dostupné z: doi:10.1016/0263-4368(92)90081-C
- [32] *Cermet - Advantage as a Cutting Material* [online]. Cermet - Advantage as a Cutting Material [cit. 2023-06-08]. Dostupné z: <https://techarticles.monaghtooling.com/cermet-advantage-as-a-cutting-material>
- [33] MOULSON, A. a J. HERBERT. *Electroceramics* [online]. Wiley, 2003 [cit. 2023-05-26]. ISBN 9780471497479. Dostupné z: doi:10.1002/0470867965
- [34] SETTER, N. a R. WASER. Electroceramic materials. *Acta Materialia* [online]. 2000, **48**(1), 151-178 [cit. 2023-05-26]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-6454(99)00293-1
- [35] HAN, Bingjie, Jing REN, PingPing TENG, JiaBao ZHU, Yu SHEN, ZhiAng LI, Xiaoliang ZHU a Xinghua YANG. Synthesis and photoluminescence properties of a novel double perovskite Ca₂LaSbO₆: Sm³⁺ phosphor for w-LEDs. *Ceramics International* [online]. 2022, **48**(1), 971-980 [cit. 2023-06-08]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2021.09.182
- [36] KHALIGH, A., PENG ZENG a CONG ZHENG. Kinetic Energy Harvesting Using Piezoelectric and Electromagnetic Technologies—State of the Art. *IEEE Transactions on Industrial Electronics* [online]. 2010, **57**(3), 850-860 [cit. 2023-06-08]. ISSN 0278-0046. Dostupné z: doi:10.1109/TIE.2009.2024652
- [37] *How Piezoelectricity Works to Make Crystals Conduct Electric Current* [online]. [cit. 2023-06-08]. Dostupné z: <https://www.autodesk.com/products/fusion-360/blog/piezoelectricity/>
- [38] ARLT, G. a P. QUADFLIEG. Piezoelectricity in iii-v compounds with a phenomenological analysis of the piezoelectric effect. *Physica Status Solidi (b)* [online]. 1968, **25**(1), 323-330 [cit. 2023-06-08]. ISSN 03701972. Dostupné z: doi:10.1002/pssb.19680250131

- [39] RÖDEL, Jürgen, Alain KOUNGA, Marion WEISSENBERGER-EIBL et al. Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010–2025. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2009, **29**(9), 1549-1560 [cit. 2023-06-08]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.10.015
- [40] CAVA, R. J. Dielectric materials for applications in microwave communications. *Journal of Materials Chemistry* [online]. **11**(1), 54-62 [cit. 2023-05-26]. ISSN 09599428. Dostupné z: doi:10.1039/b0036811
- [41] JAGANNATHAN, Hemanth, Vijay NARAYANAN a Stephen BROWN. Engineering High Dielectric Constant Materials for Band-Edge CMOS Applications. *ECS Transactions* [online]. 2008, **16**(5), 19-26 [cit. 2023-05-26]. ISSN 1938-5862. Dostupné z: doi:10.1149/1.2981584
- [42] DROBAKHIN, Oleg, Mikhail ANDREEV a Dmitry SALTYKOV. Measurement of dielectric material properties using coupled biconical resonators. In: *2014 20th International Conference on Microwaves, Radar and Wireless Communications (MIKON)* [online]. IEEE, 2014, s. 1-4 [cit. 2023-05-26]. ISBN 978-83-931525-2-0. Dostupné z: doi:10.1109/MIKON.2014.6900005
- [43] KOFOD, Guggi, Peter SOMMER-LARSEN, Roy KORNBLUH a Ron PELRINE. Actuation Response of Polyacrylate Dielectric Elastomers. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* [online]. 2003, **14**(12), 787-793 [cit. 2023-05-26]. ISSN 1045-389X. Dostupné z: doi:10.1177/104538903039260
- [44] KOŁODZEY, J., E.A. CHOWDHURY, T.N. ADAM, GUOHUA QUI, I. RAU, J.O. OLOWOLAFE, J.S. SUEHLE a YUAN CHEN. Electrical conduction and dielectric breakdown in aluminum oxide insulators on silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices* [online]. **47**(1), 121-128 [cit. 2023-05-26]. ISSN 00189383. Dostupné z: doi:10.1109/16.817577

- [45] NAYAK, Suryakanta, Banalata SAHOO, Tapan CHAKI a Dipak KHASTGIR. Facile preparation of uniform barium titanate (BaTiO₃) multipods with high permittivity: impedance and temperature dependent dielectric behavior. *RSC Adv* [online]. 2014, **4**(3), 1212-1224 [cit. 2023-05-31]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C3RA44815K
- [46] KHAN, Momin, Sudipta PAL a Esa BOSE. Room temperature frequency-dependent complex impedance and conductivity behavior of BaTiO₃-La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ composites. *Canadian Journal of Physics* [online]. 2013, **91**(12), 1029-1033 [cit. 2023-06-08]. ISSN 0008-4204. Dostupné z: doi:10.1139/cjp-2012-0509
- [47] SETTER, N., D. DAMJANOVIC, L. ENG et al. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications. *Journal of Applied Physics* [online]. 2006, **100**(5) [cit. 2023-05-26]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.2336999
- [48] HAERTLING, Gene H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1999, **82**(4), 797-818 [cit. 2023-05-26]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x
- [49] ZHANG, Shujun, Fei LI, Xiaoning JIANG, Jinwook KIM, Jun LUO a Xuechang GENG. Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers – A review. *Progress in Materials Science* [online]. 2015, **68**, 1-66 [cit. 2023-05-26]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2014.10.002
- [50] KONG, L.B., T.S. ZHANG, J. MA a F. BOEY. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. *Progress in Materials Science* [online]. 2008, **53**(2), 207-322 [cit. 2023-05-26]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2007.05.001

- [51] VILARINHO, P.M. Functional Materials: Properties, Processing and Applications. In: VILARINHO, Paula Maria, Yossi ROSENWAKS a Angus KINGON, ed., Paula VILARINHO, Yossi ROSENWAKS, Angus KINGON. *Scanning Probe Microscopy: Characterization, Nanofabrication and Device Application of Functional Materials* [online]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2005, s. 3-33 [cit. 2023-05-26]. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. ISBN 1-4020-3017-7. Dostupné z: doi:10.1007/1-4020-3019-3_1
- [52] VIJATOVIC, M.M., J.D. BOBIC a B.D. STOJANOVIC. History and challenges of barium titanate: Part II. *Science of Sintering* [online]. 2008, **40**(3), 235-244 [cit. 2023-05-31]. ISSN 0350-820X. Dostupné z: doi:10.2298/SOS0803235V
- [53] WANG, Yan, Minggang YAO, Rong MA et al. Design strategy of barium titanate/polyvinylidene fluoride-based nanocomposite films for high energy storage. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2020, **8**(3), 884-917 [cit. 2023-05-31]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C9TA11527G
- [54] PRADHAN, S a G ROY. Study the Crystal Structure and Phase Transition of BaTiO₃ - A Pervoskite. *Researcher*. 2013, **5**(3), 63-67. ISSN 1553-9865.
- [55] VON HIPPEL, A. Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate. *Reviews of Modern Physics* [online]. 1950, **22**(3), 221-237 [cit. 2023-05-31]. ISSN 0034-6861. Dostupné z: doi:10.1103/RevModPhys.22.221
- [56] VIJATOVIC, M.M., J.D. BOBIC a B.D. STOJANOVIC. History and challenges of barium titanate: Part I. *Science of Sintering* [online]. 2008, **40**(2), 155-165 [cit. 2023-05-31]. ISSN 0350-820X. Dostupné z: doi:10.2298/SOS0802155V
- [57] KARVOUNIS, Artemios, Flavia TIMPU, Viola VOGLER-NEULING, Romolo SAVO a Rachel GRANGE. Barium Titanate Nanostructures and Thin Films for Photonics. *Advanced Optical Materials* [online]. 2020, **8**(24) [cit. 2023-05-31]. ISSN 2195-1071. Dostupné z: doi:10.1002/adom.202001249

- [58] CHEN, Y a S YANG. PTCR effect in donor doped barium titanate: review of compositions, microstructures, processing and properties. *Advances in Applied Ceramics* [online]. 2013, **110**(5), 257-269 [cit. 2023-05-31]. ISSN 1743-6753. Dostupné z: doi:10.1179/1743676111Y.0000000001
- [59] ABD EL-RADY, Ahmed, Mahmmod ABD EL-SADEK, Mohamed EL-SAYED BREKY a Fawzy ASSAF. Characterization and Photocatalytic Efficiency of Palladium Doped-TiO₂ Nanoparticles. *Advances in Nanoparticles* [online]. 2013, **02**(04), 372-377 [cit. 2023-05-31]. ISSN 2169-0510. Dostupné z: doi:10.4236/anp.2013.24051
- [60] DANIELS, J, K. HAERDTL a R WERNICKE. The PTC effect of barium titanate. *Philips Technical Review*. 1979, (383), 73-82.
- [61] TEWATIA, Krishna, Anuradha SHARMA, Mamta SHARMA a Arun KUMAR. Factors affecting morphological and electrical properties of Barium Titanate: A brief review. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2021, **44**, 4548-4556 [cit. 2023-05-31]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2020.10.813
- [62] ANGELO, P.C., R SUBRAMANIAN a B RAVISANKAR. *Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*. 2. PHI Learning, 2022. ISBN 939181848X.
- [63] SCHMID, Manfred a Konrad WEGENER. Additive Manufacturing: Polymers Applicable for Laser Sintering (LS). *Procedia Engineering* [online]. 2016, **149**, 457-464 [cit. 2023-05-31]. ISSN 18777058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2016.06.692
- [64] HERRING, Conyers. Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena. *Journal of Applied Physics* [online]. 1950, **21**(4), 301-303 [cit. 2023-05-31]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1699658

- [65] FANG, Zhigang Zak. *Sintering of Advanced Materials*. Woodhead Publishing, 2010. ISBN 9781845699949.
- [66] MOLLA, Tesfaye. *Modeling Macroscopic Shape Distortions during Sintering of Multi-layers*. 2014.
- [67] RAHAMAN, Mohamed N. *Sintering of Ceramics* [online]. CRC Press, 2007 [cit. 2023-05-31]. ISBN 9780429128424. Dostupné z: doi:10.1201/b15869
- [68] TRUNEC, Martin a Karel MACA. Advanced Ceramic Processes. In: *Advanced Ceramics for Dentistry* [online]. Elsevier, 2014, s. 123-150 [cit. 2023-05-31]. ISBN 9780123946195. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-394619-5.00007-9
- [69] SPUSTA, T. *Studium přechodu ze stadia otevřené do stadia uzavřené pórovitosti při slinování pokročilých keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 60 s. Vedoucí práce Prof. RNDr. Karel Maca, Dr.
- [70] CHEN, I.-Wei a X.-H. WANG. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature* [online]. 2000, **404**(6774), 168-171 [cit. 2023-05-31]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/35004548
- [71] BRAGINSKY, Michael, Veena TIKARE a Eugene OLEVSKY. Numerical simulation of solid state sintering. *International Journal of Solids and Structures* [online]. 2005, **42**(2), 621-636 [cit. 2023-05-31]. ISSN 00207683. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijsolstr.2004.06.022
- [72] LEMOISSON, F. a L. FROYEN. Understanding and improving powder metallurgical processes. In: *Fundamentals of Metallurgy* [online]. Elsevier, 2005, s. 471-502 [cit. 2023-05-31]. ISBN 9781855739277. Dostupné z: doi:10.1533/9781845690946.2.471
- [73] GERMAN, Randall, Pavan SURI a Seong PARK. Review: liquid phase sintering. *Journal of Materials Science* [online]. 2009, **44**(1), 1-39 [cit. 2023-05-31]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-008-3008-0

- [74] E. NASSEF, Ahmed, A.I. ALATEYAH, Medhat A. EL-HADEK a W. H. EL-GARAIHY. Mechanical behavior and fracture surface characterization of liquid-phase sintered Cu-Sn powder alloys. *Advanced Materials Letters* [online]. 2017, **8**(6), 717-722 [cit. 2023-05-31]. ISSN 0976-397X. Dostupné z: doi:10.5185/amlett.2017.1485
- [75] DE ORO CALDERON, Raquel, Christian GIERL-MAYER a Herbert DANNINGER. Fundamentals of Sintering: Liquid Phase Sintering. In: *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys* [online]. Elsevier, 2022, s. 481-492 [cit. 2023-05-31]. ISBN 9780128197332. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-819726-4.00127-7
- [76] ARATÓ, P., L. BARTHA, R. PORAT, S. BERGER a A. ROSEN. Solid or liquid phase sintering of nanocrystalline WC/Co hardmetals. *Nanostructured Materials* [online]. 1998, **10**(2), 245-255 [cit. 2023-05-31]. ISSN 09659773. Dostupné z: doi:10.1016/S0965-9773(98)00067-1
- [77] SHEN, Zhijian, Mats JOHNSSON, Zhe ZHAO a Mats NYGREN. Spark Plasma Sintering of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2002, **85**(8), 1921-1927 [cit. 2023-05-31]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00381.x
- [78] MANIÈRE, Charles, Geuntak LEE a Eugene OLEVSKY. All-Materials-Inclusive Flash Spark Plasma Sintering. *Scientific Reports* [online]. 2017, **7**(1) [cit. 2023-05-31]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-017-15365-x
- [79] GUILLON, Olivier, Jesus GONZALEZ-JULIAN, Benjamin DARGATZ, Tobias KESSEL, Gabi SCHIERNING, Jan RÄTHEL a Mathias HERRMANN. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2014, **16**(7), 830-849 [cit. 2023-05-31]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.201300409

- [80] CAVALIERE, Pasquale, B. SADEGHI a A. SHABANI. Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals. In: CAVALIERE, Pasquale, ed., Pasquale CAVALIERE. *Spark Plasma Sintering of Materials* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019, s. 3-20 [cit. 2023-05-31]. ISBN 978-3-030-05326-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-05327-7_1
- [81] PAVIA, A., L. DURAND, F. AJUSTRON, V. BLEY, G. CHEVALLIER, A. PEIGNEY a C. ESTOURNÈS. Electro-thermal measurements and finite element method simulations of a spark plasma sintering device. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2013, **213**(8), 1327-1336 [cit. 2023-05-31]. ISSN 09240136. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmatprotec.2013.02.003
- [82] GALOTTA, Anna a Vincenzo SGLAVO. The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2021, **41**(16), 1-17 [cit. 2023-06-01]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.024
- [83] GUO, Jing, Richard FLOYD, Sarah LOWUM, Jon-Paul MARIA, Thomas HERISSON DE BEAUVOIR, Joo-Hwan SEO a Clive RANDALL. Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities. *Annual Review of Materials Research* [online]. 2019, **49**(1), 275-295 [cit. 2023-06-01]. ISSN 1531-7331. Dostupné z: doi:10.1146/annurev-matsci-070218-010041
- [84] VAKIFAHMETOGLU, Cekdar a Levent KARACASULU. Cold sintering of ceramics and glasses: A review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 2020, **24**(1) [cit. 2023-06-01]. ISSN 13590286. Dostupné z: doi:10.1016/j.cossms.2020.100807
- [85] GRASSO, Salvatore, Mattia BIESUZ, Luca ZOLI, Gianmarco TAVERI, Andrew DUFF, Daoyao KE, Anna JIANG a Michael REECE. A review of cold sintering processes. *Advances in Applied Ceramics* [online]. 2020, **119**(3), 115-143 [cit. 2023-06-01]. ISSN 1743-6753. Dostupné z: doi:10.1080/17436753.2019.1706825

- [86] MARIA, Jon-Paul, Xiaoyu KANG, Richard FLOYD et al. Cold sintering: Current status and prospects. *Journal of Materials Research* [online]. 2017, **32**(17), 3205-3218 [cit. 2023-06-01]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/jmr.2017.262
- [87] YU, Tong, Jiang CHENG, Lu LI, Benshuang SUN, Xujin BAO a Hongtao ZHANG. Current understanding and applications of the cold sintering process. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* [online]. 2019, **13**(4), 654-664 [cit. 2023-06-01]. ISSN 2095-0179. Dostupné z: doi:10.1007/s11705-019-1832-1
- [88] ANDREWS, Jessica, Daniel BUTTON a Ian REANEY. Advances in Cold Sintering: Improving energy consumption and unlocking new potential in component manufacturing. *Johnson Matthey Technology Review* [online]. 2020, **64**(2), 219-232 [cit. 2023-06-09]. ISSN 2056-5135. Dostupné z: doi:10.1595/205651320X15814150061554
- [89] SADA, Takao, Zhongming FAN, Arnaud NDAYISHIMIYE, Kosuke TSUJI, Sun BANG, Yoshihiro FUJIOKA a Clive RANDALL. In situ doping of BaTiO₃ and visualization of pressure solution in flux-assisted cold sintering. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2021, **104**(1), 96-104 [cit. 2023-06-01]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.17461
- [90] GUO, Hanzheng, Amanda BAKER, Jing GUO, Clive RANDALL a D. JOHNSON. Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2016, **99**(11), 3489-3507 [cit. 2023-06-01]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.14554
- [91] NDAYISHIMIYE, Arnaud, Mert SENGUL, Takao SADA et al. Roadmap for densification in cold sintering: Chemical pathways. *Open Ceramics* [online]. 2020, **2** [cit. 2023-06-01]. ISSN 26665395. Dostupné z: doi:10.1016/j.oceram.2020.100019

- [92] MA, Jia-Ping, Xiao-Ming CHEN, Wan-Qing OUYANG, Jie WANG, Huan LI a Jian-Li FANG. Microstructure, dielectric, and energy storage properties of BaTiO₃ ceramics prepared via cold sintering. *Ceramics International* [online]. 2018, **44**(4), 4436-4441 [cit. 2023-06-01]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2017.12.044
- [93] SADA, Takao, Kosuke TSUJI, Arnaud NDAYISHIMIYE, Zhongming FAN, Yoshihiro FUJIOKA a Clive RANDALL. High permittivity BaTiO₃ and BaTiO₃-polymer nanocomposites enabled by cold sintering with a new transient chemistry: Ba(OH)₂·8H₂O. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2021, **41**(1), 409-417 [cit. 2023-06-01]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.070
- [94] M. N, Ramahan. *Ceramic Processing and Sintering*. 2nd ed. Marcel Dekker Inc, 2013. ISBN 0824709888.
- [95] REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing*. 1995: John Wiley Sons. ISBN 978-0-471-59721-6.
- [96] BANG, Sun, Kosuke TSUJI, Arnaud NDAYISHIMIYE, Sinan DURSUN, Joo-Hwan SEO, Stephen OTIENO a Clive RANDALL. Toward a size scale-up cold sintering process at reduced uniaxial pressure. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2020, **103**(4), 2322-2327 [cit. 2023-06-01]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.16976
- [97] TSUJI, Kosuke, Arnaud NDAYISHIMIYE, Sarah LOWUM, Richard FLOYD, Ke WANG, Maxwell WETHERINGTON, Jon-Paul MARIA a Clive RANDALL. Single step densification of high permittivity BaTiO₃ ceramics at 300 °C. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2020, **40**(4), 1280-1284 [cit. 2023-06-09]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.022

- [98] BANG, Sun, Thomas HERISSON DE BEAUVOIR a Clive RANDALL. Densification of thermodynamically unstable tin monoxide using cold sintering process. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2019, **39**(4), 1230-1236 [cit. 2023-06-09]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.026
- [99] JAMIL, M S; SAPUTRO, K E; NOVIYANTO, A; WIDAYATNO, W B; WISMOGROHO, A S et al. Dense and fine-grained barium titanate prepared by spark plasma sintering. Online. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019, roč. 1191. [cit. 2023-06-09] ISSN 1742-6588. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1191/1/012039>
- [100] LIANG, Jie; ZHAO, Xuotong; KANG, Shenglin; GUO, Jing; CHEN, Zhiling et al. Microstructural evolution of ZnO via hybrid cold sintering/spark plasma sintering. Online. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022, roč. 42, č. 13, s. 5738-5746. [cit. 2023-06-09] ISSN 09552219. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.069>
- [101] BUSCAGLIA, Vincenzo a Clive RANDALL. Size and scaling effects in barium titanate. An overview. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2020, **40**(11), 3744-3758 [cit. 2023-06-09]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.021

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Popis parametrů slinování při přípravě vzorků	49
Tabulka 2: Seznam použitých kombinací při slinování.....	51
Tabulka 3: Relativní hustoty připravených vzorků	55
Tabulka 4: Parametry slinování a hodnoty relativních hustot vzorků s použitím CIP	62
Tabulka 5 Naměřené dielektrické vlastnosti	63

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Fázový diagram ZrO_2 - Y_2O_3 , převzato a upraveno dle [20].....	19
Obrázek 2 – Porovnání mechanických vlastností materiálů pro řezné nástroje, převzato a upraveno dle [32].....	22
Obrázek 3 – Princip piezoelektrického jevu, převzato a upraveno dle [37].....	24
Obrázek 4 – Ekvivalentní obvod pro polovodičový ztrátový $BaTiO_3$, převzato a upraveno [46].....	27
Obrázek 5 – Schematické znázornění hranice zrn a vnitřku zrn $BaTiO_3$, převzato a upraveno dle [45].....	27
Obrázek 6 – Hysterezní smyčka: závislost polarizace feroelektrického vzorku na elektrickém poli, převzato z [51].....	28
Obrázek 7 – Schéma znázorňující kubickou perovskitovou strukturu ABO_3 titaničitanu barnatého, převzato z [55].....	30
Obrázek 8 – Krystalografické změny $BaTiO_3$, převzato a upraveno dle [45].....	31
Obrázek 9 – Mřížkové parametry $BaTiO_3$ v závislosti na teplotě, převzato a upraveno dle [57].....	31
Obrázek 10 – Schematické znázornění slinovacích mechanismů v polykrystalických materiálech, převzato a upraveno dle [67].....	34
Obrázek 11 – Schéma poklesu povrchové energie ($\gamma^{sg} \cdot S$) během procesu slinování, převzato a upraveno dle [69].....	35
Obrázek 12 – Fáze slinovacího procesu v pevné fázi a jejich mikrostruktura, převzato a upraveno dle [69].....	36
Obrázek 13 – Schematické znázornění vývoje mikrostruktury během slinování v kapalně fázi, převzato a upraveno dle [74].....	37
Obrázek 14 – Konfigurace aparatury pro SPS, převzato a upraveno dle [78].....	39
Obrázek 15 – Klíčové parametry CSP, převzato a upraveno dle [83].....	41
Obrázek 16 – Schéma procesu studeného slinování, převzato z [88].....	43
Obrázek 17 – Znázornění vlivu tlaku během studeného slinování, převzato a upraveno dle [89].....	44
Obrázek 18 – Schematické znázornění vzniku plochých hranic zrn v důsledku jednoosého tlaku, převzato a upraveno dle [89].....	45
Obrázek 19 – Hranice zrn s přítomností skelné fáze, převzato a upraveno dle [83].....	45

Obrázek 20 – Různé cesty nezbytné k optimalizaci procesu studeného slinování podle povahy rozpouštění, převzato a upraveno dle [91].....	46
Obrázek 21 – Schématické znázornění použitého slinovacího cyklu.....	50
Obrázek 22 – Výsledný cyklus slinování po konečných úpravách	52
Obrázek 23 – Grafické znázornění naměřených relativních hustot jednotlivých vzorků.....	56
Obrázek 24 – Vliv teploty slinování na dosaženou relativní hustotu	57
Obrázek 25 – SEM snímek vzorku 1725 (AA6ICa), 225 °C, 250 MPa.....	58
Obrázek 26 – SEM snímek vzorku 1726 (AA6ICa), 400 °C, 250 MPa.....	58
Obrázek 27 – Závislost relativní hustoty na použitém mechanickém tlaku	59
Obrázek 28 – SEM snímek vzorku 1752 (AA6IDa), 350 MPa, 400 °C	60
Obrázek 29 – Vliv délky výdrže na teplotách 70 °C a 225 °C na relativní hustotu	61
Obrázek 30 – Grafické znázornění slinovacího cyklu a dosažených relativních hustot.....	61
Obrázek 31 – Relativní hustoty vzorků před a po slinování, kdy slinování předcházelo izostatické lisování za studena.....	62
Obrázek 32 – SEM snímky vzorku 1726 dopovaného Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O (vlevo) a vzorku 1792 dopovaného SR(OH) ₂ ·8H ₂ O (vpravo). Zvětšení 20 000x	64
Obrázek 33 – SEM snímky vzorku 1726 dopovaného Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O (vlevo) a vzorku 1792 dopovaného SR(OH) ₂ ·8H ₂ O (vpravo). Zvětšení 50 000x	64
Obrázek 34 – Vliv velikosti zrn na hodnotu dielektrické konstanty, převzato a upraveno dle [101]	69

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratky

CSP – Cold Sintering Process (proces studeného slinování)

CS – Cold Sintering (studené slinování)

SPS – Spark Plasma Sintering

SEM – Scanning Electron Microscopy (rastrovací elektronová mikroskopie)

CIP – Cold Isostatic Pressing (izostatické lisování za studena)

Symboly

ε_r – relativní dielektrická konstanta	[-]
C_0 – kapacita kondenzátoru s vakuem	[F]
C_d – kapacita kondenzátoru s vloženým dielektrikem	[F]
R_g – odolnost zrna	[Ω]
R_{gb} – odpor na hranicích zrna	[Ω]
C_{gb} – kapacita na hranici zrna	[F]
\vec{P} – polarizace	[$C \cdot m^{-2}$]
\vec{E} – intenzita elektrického pole	[$V \cdot m^{-1}$]
γ^{sg} – mezifázová energie rozhraní pevná látka/plyn	[$N \cdot m^{-1}$]
γ^{ss} – mezifázová energie rozhraní pevná látka/pevná látka	[$N \cdot m^{-1}$]
S – povrch práškového materiálu	[m^2]
ρ_{teor} – teoretická hustota daného materiálu	[$kg \cdot m^{-3}$]
ρ_{rel} – relativní hustota vzorku	[-]
V_o – podíl otevřené porozity	[%]
V_c – podíl uzavřené porozity	[%]
$\rho_{glycerol}$ – hustota glycerolu	[$kg \cdot m^{-3}$]
ε – dielektrická konstanta	[-]
C – rozdíl kapatancí kondenzátor bez a se vzorkem	[-]
T – tloušťka vzorku	[m]
ε_0 – permitivita prostředí	[F]
A – plocha vzorku	[m^2]
s – směrodatná odchylka	[-]

δ – dielektrické ztráty

[-]