



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

SLINOVÁNÍ POKROČILÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ S KUBICKOU STRUKTUROU

SINTERING OF ADVANCED CUBIC CERAMIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAN HRUBÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. KAREL MACA, Dr.

BRNO 2011

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Jan Hrubý

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

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

Slinování pokročilých keramických materiálů s kubickou strukturou

v anglickém jazyce:

Sintering of Advanced Cubic Ceramic Materials

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Keramické materiály s kubickou strukturou vykazují některá specifika při slinování, např. sensitivitu k volbě slinovacího cyklu. Cílem studenta bude experimentálně ukázat a popsat tato specifika jak ve vztahu k ostatním keramickým materiálům, tak také odlišnosti ve slinování nanometrových a submikrometrových kubických keramik.

Cíle bakalářské práce:

1. Seznámení studenta s principy vyhledávání literárních zdrojů a literární rešerše.
2. Srovnání slinování kubických keramik s ostatními keramickými materiály.
3. Srovnání slinování nanometrových a submikrometrových kubických keramik.

Seznam odborné literatury:

1. German, R.M.: Sintering Theory and Practice, John Willey&Sons, New York, 1996
2. Maca, K., Pouchlý, V., Žalud, P.: Two-Step Sintering of Oxide Ceramics with Various Crystal Structures, J.Eur.Ceram.Soc., doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.008
3. <http://apps.isiknowledge.com>

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Karel Maca, Dr.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2010/2011.

V Brně, dne 18.11.2010

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá literární rešerší na téma přípravy pokročilých keramických materiálů. Srovnává také slinování a vlastnosti kubických keramických materiálů s keramickými materiály s jinými krystalovými mřížkami. Experimentální část se věnuje přípravě tetragonální ZrO_2 keramiky (dopované 3mol% Y_2O_3) a kubické ZrO_2 keramiky (dopované 8mol% Y_2O_3). Pro tuto přípravu bylo využito víceetapného slinování s kombinací beztlakého slinování a izostatického lisování za horka (HIP). Cílem bylo připravit hutnou keramiku s homogenní mikrostrukturou. Dalším studovaným materiálem byl kubický Y_2O_3 s mikrometrovou velikostí vstupních částic. U slinutých vzorků byla studována mikrostruktura a optické vlastnosti.

Klíčová slova

Pokročilá keramika, t- ZrO_2 , c- ZrO_2 , Y_2O_3 , beztlaké slinování, izostatické lisování za horka, optické vlastnosti

Abstract

This bachelor's thesis deals with the literature search on preparation of advanced ceramic materials. It compares the sintering and properties of cubic ceramics with ceramic materials with different crystal structures. The experimental section is devoted to preparing tetragonal ZrO_2 ceramic (doped with 3 mol% Y_2O_3) and cubic ZrO_2 ceramic (doped with 8 mol% Y_2O_3). These ceramics were prepared using two-step sintering combining pressure-less sintering with hot isostatic pressing (HIP). The goal was to prepare dense ceramics with homogenous microstructure. Another studied material was Y_2O_3 with micrometer sized particles. Microstructure and optical properties of studied materials were evaluated.

Keywords

Advanced ceramics, t- ZrO_2 , c- ZrO_2 , Y_2O_3 , pressure-less sintering, hot isostatic pressing, optical properties

HRUBÝ, J. Slinování pokročilých keramických materiálů s kubickou strukturou. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 42 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Karel Maca, Dr..

Prohlášení

Prohlašuji tímto, že tuto bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně, na základě uvedených literárních pramenů a pod vedením vedoucího mé bakalářské práce.

V Brně dne 27. 5. 2011

Jan Hrubý

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce, doc. RNDr. Karlu Macovi, Dr. za pomoc při jejím zpracování. Děkuji Ing. Zdence Skálové, Ing. Drahomíře Janové a všem dalším pracovníkům Odboru keramiky a polymerů Ústavu materiálových věd a inženýrství za pomoc, rady a podněty při zpracování.

Obsah

1. Úvod.....	2
2. Cíle práce	3
3. Literární přehled problematiky	4
3.1. Příprava keramického prášku.....	4
3.1.1. Chemical vapor deposition (CVD)	4
3.1.2. Řízená oxidace kovů.....	4
3.1.3. Úprava prášku	5
3.2. Tvarování keramického polotovaru.....	6
3.2.1. Suché metody	6
3.2.2. Mokrý metody.....	8
3.2.3. Plastické tvarování	9
3.2.4. Tvarování bez forem	10
3.3. Slinování	11
3.3.1. Hnací síla slinování	11
3.3.2. Difuze	11
3.3.3. Mechanismus slinování.....	12
3.3.4. Fáze slinování	13
3.3.5. Studium slinování pomocí vysokoteplotní dilatometrie	14
3.3.6. Slinovací cykly.....	15
3.4. Hodnocení vlastností keramických těles.....	17
3.4.1. Archimédova metoda měření hustoty	17
3.4.2. Rtuťová porozimetrie	17
3.5. Vlastnosti kubických a tetragonálních keramických materiálů	18
3.5.1. Optické vlastnosti	18
3.5.2. Polymorfni chování ZrO ₂	18
4. Experimentální část	19
4.1. Experimentální materiál	19
4.2. Použité metody.....	19
4.2.1. TZ-3Y a TZ-8Y.....	19
4.2.2. Y ₂ O ₃	25
5. Diskuze výsledků.....	26
5.1. TZ-3Y a TZ-8Y	26
5.2. Y ₂ O ₃	36
6. Závěry	40
7. Přehled použitých zkratk a symbolů	41
8. Použitá literatura.....	42

1. Úvod

Keramické materiály nacházejí své uplatnění již od počátků lidstva. Už od pravěku se setkáváme s tradiční keramikou skládající se z jílu a dalších přísad. Tradiční keramika je používána i v dnešní době jako materiál pro sanitární zařízení, nádobí apod. Nemožnost přesně ovlivnit čistotu materiálu a tedy i vlastnosti u tradiční keramiky dala vzniknout pokročilé keramice (z původního anglického označení advanced ceramics). Pokročilá keramika je připravována ze synteticky vyrobených prášků, což umožňuje řídit čistotu, chemické složení, velikost částic, tvar částic a po správném tvarování a slinutí dosáhnout požadovaných vlastností. Pokročilá keramika se vyznačuje vysokou pevností v tlaku, tvrdostí, oteřuvzdorností, odolností proti vysokým teplotám a v neposlední řadě též bioinertností až biokompatibilitou. Její hlavní nevýhodou je nízká houževnatost daná malým počtem skluzových systémů a obtížnou manévrovatelností dislokací. Nevýhodou při zpracování keramiky je její obtížné zpracování zahrnující množství technologických kroků – výroba a úprava prášku, tvarování polotovaru, obrábění polotovaru, slinování a finální úprava výrobku. Z tohoto důvodu nalézá keramika své využití spíše ve speciálních aplikacích jako jsou například aplikace v elektrotechnice, membrány v palivových článcích, jako molekulová síta, bioaplikace, řezné nástroje, atd.

Potenciálně velmi zajímavá z aplikačního hlediska je transparentní keramika. Taková keramika musí mít téměř nulovou zbytkovou pórovitost a v případě keramik s jinou než kubickou strukturou také zrna menší, než je použitá délka světelného (resp. infračerveného) záření. Získat takovou keramiku vyžaduje optimalizaci všech kroků přípravy keramických materiálů, jejich konsolidace a slinování. Tato práce se zabývá posledním krokem, tj. optimalizací slinování [1, 2].

2. Cíle práce

Cílem práce bylo teoreticky i experimentálně studovat přípravu vybraných pokročilých keramických materiálů se zvláštním důrazem na slinování a vlastnosti keramik s kubickou krystalovou strukturou. Tohoto cíle má být dosaženo splněním následujících dílčích cílů.

1. Seznámit se s principy vyhledávání literárních zdrojů a literární rešerše. Na základě rešerše vypracovat teoretický úvod do problematiky keramických materiálů a jejich slinování.
2. Srovnat slinování kubického ZrO_2 s tetragonálním ZrO_2 při použití výchozích prášků vyrobených shodným postupem a podobnou velikostí částic. Důraz byl kladen na optimalizaci slinovacího cyklu vedoucího k translucenční, až transparentní keramice.
3. Srovnat slinování kubického Y_2O_3 s mikrometrovou velikostí částic s upravenými prášky Y_2O_3 a kubickým ZrO_2 s nanometrovou velikostí částic.

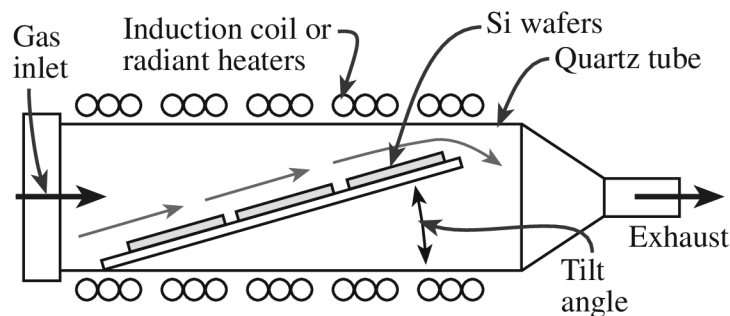
3. Literární přehled problematiky

3.1. Příprava keramického prášku

Pokročilá keramika se vyrábí ze synteticky připravených výchozích prášků, na rozdíl od tradiční keramiky, kdy je výchozí surovinou zpravidla přírodní jíla. Existují tři základní metody výroby keramických prášků – z pevné fáze, kapalně fáze a plynné fáze. Mezi citované metody patří příprava z plynné fáze metodou CVD (Kap. 3.1.1) a příprava z kapalně fáze pomocí řízené oxidace kovů (Kap. 3.1.2).

3.1.1. Chemical vapor deposition (CVD)

Metoda CVD patří mezi dobře zavedené metody výroby keramických materiálů umožňující výrobu všech druhů keramik. Princip metody je založen na chemické reakci podkladu s plynnou fází nesoucí molekuly budoucího materiálu, tímto vznikne na celé ploše tenký keramický film (Obr. 1). Když k reakci dochází na povrchu podkladu, vzniká homogenní film. Vhodnou volbou podmínek reakce je možné docílit reakcí těsně nad povrchem podkladu, čímž vzniká nehomogenní prášková vrstva. Jednoduchým zvětšením plochy a prodloužením doby růstu vrstvy lze metodu použít v průmyslovém měřítku. Nevýhodou CVD metody je zpomalení, až zastavení reakce po vytvoření určité tloušťky vrstvy, což omezuje výkonnost produkce [2, 3].



Obr. 1. Schéma CVD procesu v horizontálním uspořádání [3]

3.1.2. Řízená oxidace kovů

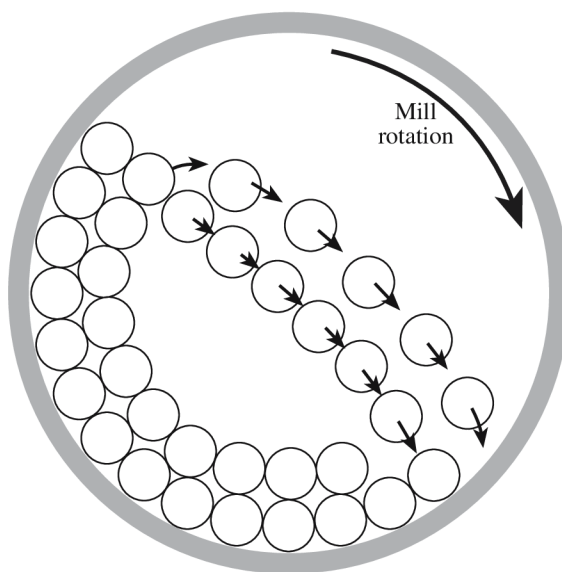
Tato metoda je založena na oxidaci roztavené slitiny kovu kyslíkem (vzduchem), za vzniku oxidů na povrchu. Při vhodně zvoleném složení slitiny a teploty taveniny oxidy nepůsobí ochranně, ale umožňují pronikat kovu na povrch a pokračování jeho oxidace. Tímto lze při výrobě částečně odstranit problém se zastavením reakce, jak se děje u metody CVD. Velmi výhodné je použití této metody pro výrobu kompozitů například vláken SiC s maticí Al_2O_3 , které lze vyrobit přímo umístěním mřížky SiC na povrch hliníku a zahřátím na teplotu oxidace. Tímto postupem vznikne kompozit vláken SiC v maticí Al_2O_3 ve finálním tvaru výrobku bez nutnosti dalšího zpracování. Nevýhodou metody je přítomnost zbytkového kovu, který je třeba od oxidů oddělit, jeho množství závisí na podmínkách reakce (teplota, složení výchozího kovu) a pohybuje se v rozmezí 5–30 % [2].

3.1.3. Úprava prášku

Mletí

Mletí prášku je nejjednodušší a nejběžnější metoda úpravy velikosti částic, odstranění aglomerace částic a míchání jednotlivých složek prášku. Principem metody je mechanické drcení částic pomocí vhodného média, které je schopno dodat energii potřebnou pro vznik nových povrchů částic. Tímto médiem může být proud plynu unášející částice, který se střetává s druhým proudem a kolizí částic dochází k jejich drcení. Vhodným médiem jsou např. kuličky v kulovém mlýnu (Obr. 2), případně válce v jednoduchém drtiči. K drcení částic dochází většinou kombinací několika namáhání – tlakem, nárazem a třením.

Pro mletí laboratorních vzorků se s výhodou používá planetového kulového mlýna, který díky rotaci misek kolem své osy a rotaci talíře s miskami vytváří velké odstředivé síly umožňující rychle drtit i tvrdé materiály na dostatečnou jemnost. Pro mletí se používá uzavřených celokeramických nádobek, nebo nádobek vyložených PTFE, které jsou upevněny na rotující talíři. K vlastnímu drcení dochází pomocí kuliček přidaných do drceného prášku smíchaného s vhodným kapalným médiem, např. vodou nebo ethanolem. Materiál kuliček musí vykazovat vysokou ošetrivost, tvrdost a inertnost vůči drcenému prášku. Ideální je použít kuličky vyrobené ze stejného, nebo alespoň chemicky podobného materiálu jako drcený materiál [2, 3, 4].



Obr. 2. Schéma kulového mlýnu [3]

Kalcinace

Kalcinace je tepelný proces, při kterém je prášek ohřát na teplotu nižší, než je teplota slinovací, ale dostatečně vysokou aby mohla částečně probíhat difuze na povrchu částic. Díky vyšší teplotě, než je běžná teplota sušení, dojde k lepšímu odstranění média použitého při mletí, přidaných pojiv, jakož i případných organických nečistot. Probíhající difuzí dojde též k zaoblení částic a částečně k nárůstu jejich velikosti, případně i krystalizaci amorfních fází [2].

3.2. Tvarování keramického polotovaru

Upravený prášek je třeba vytvarovat do keramického polotovaru, tzv. green body, který lze poté slinout. Na polotovar a jeho výrobu je kladeno množství požadavků, které si často protirečí. Pro konkrétní výrobek je vždy nutné zvolit optimální tvarovací metodu, které se dělí na:

- Suché metody
- Mokrý metody
- Plastické tvarování
- Tvarování bez forem

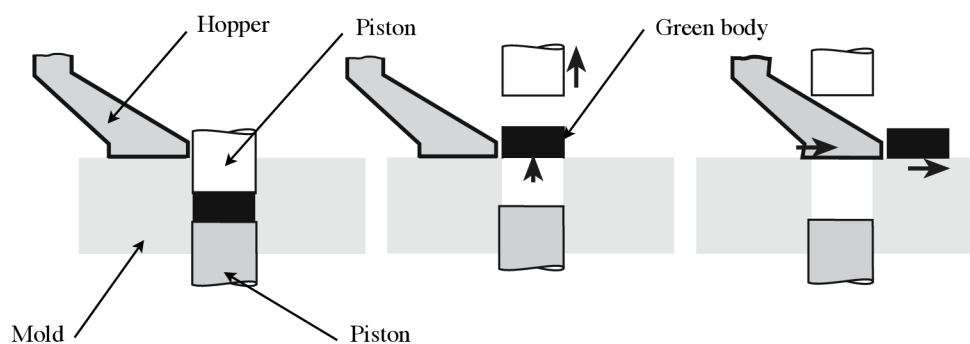
Požadavky kladené na keramický polotovar jsou následující: možnost vytvořit polotovar s dostatečnou manipulační pevností, vysokou relativní hustotou a pokud možno přesnými rozměry a tvarem. Ne všechny tyto požadavky lze libovolnou metodou tvarování splnit. Mokrými metodami je například velmi obtížné dosáhnout přesného tvaru a vysoké hustoty green body najednou, nebo v případě izostatického lisování je nemožné dosáhnout přesného tvaru.

V případě suchého lisování drží polotovar pohromadě jen vnitřními silami případně velmi malým množstvím přidaným pojiva. U mokrého tvarování je prášek upraven do suspenze pojiva a prášku. Pro plastické tvarování je prášek smíchan s relativně velkým množstvím pojiva, např. vosku, polymerů apod. [2, 3, 4]

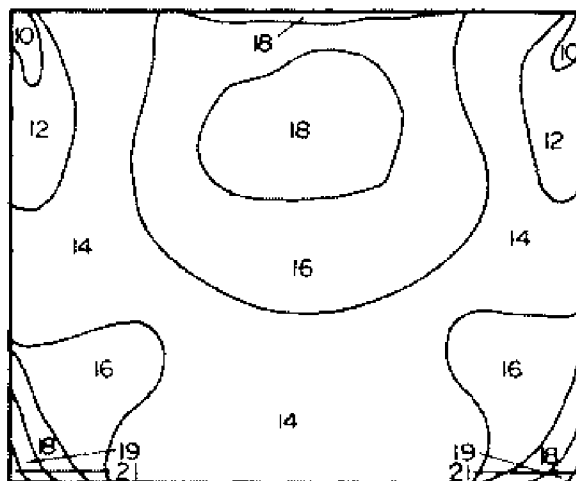
3.2.1. Suché metody

Uniaxiální lisování

Uniaxiální (jednoosé) lisování je nejjednodušší způsob suchého tvarování. Výchozí prášek je ve formě stlačen v jedné ose do podoby keramického polotovaru. Tato metoda vyniká svou jednoduchostí (Obr. 3), má ale mnohá omezení. Těleso je namáháno třením o stěny formy při vyjímání, tím často dochází k porušení vzorku, taktéž složitost lisovaného tvaru a jeho homogenita je velmi omezena (Obr. 4) [3, 4].



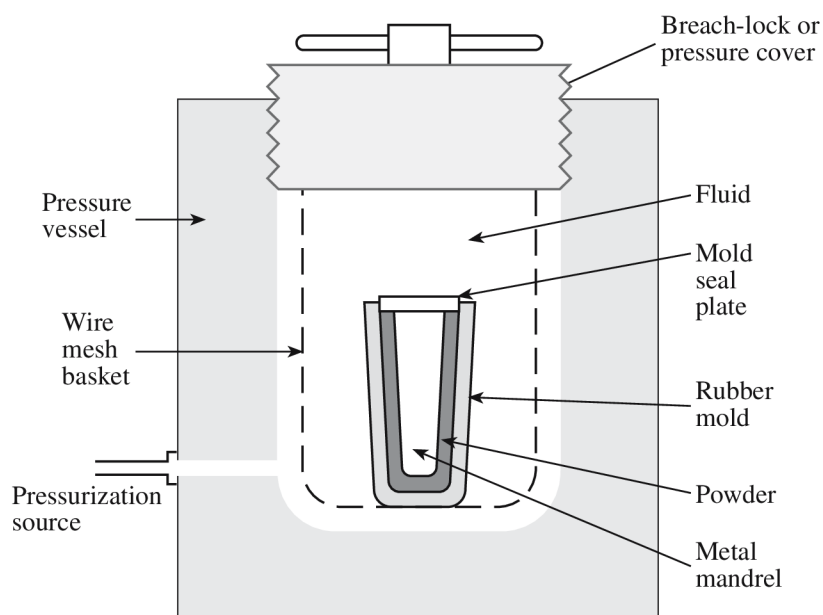
Obr. 3. Schéma práce uniaxiálního lisu [3]



Obr. 4. Znáznění rozložení hustoty vzorku lisovaného uniaxiálně ve svislém směru. Nižší čísla vyjadřují vyšší hustotu a vyšší čísla hustotu nižší [2]

Izostatické lisování (Cold Isostatic Pressing – CIP)

Izostatické lisování je pokročilejší metodou suchého tvarování, kdy nedochází ke stlačení pouze v jedné ose, ale ve všech směrech, protože tlak je vyvoláván kapalinou. Keramický prášek je uzavřen do gumové formy, ze které je vyčerpán vzduch. Tímto vznikne předběžný tvar tělesa. Poté je forma stlačena pomocí hydraulické kapaliny a těleso nabude finální tvar (Obr. 5). Při stlačení prášku může nastat výrazná deformace tvaru, která je velmi těžko kontrolovatelná, proto se někdy používá vícenásobné lisování se změnou formy. Výhodou izostatického lisování je vysoká homogenita stlačení, odstranění namáhání polotovaru, které vzniká u uniaxiálního lisování při pohybu tělesa ve formě a větší variabilita vyráběných tvarů. Nevýhodou je komplikovaná příprava formy, její kontaminace hydraulickou kapalinou a obtížné předpovídání přesného chování pružné formy [3, 4].

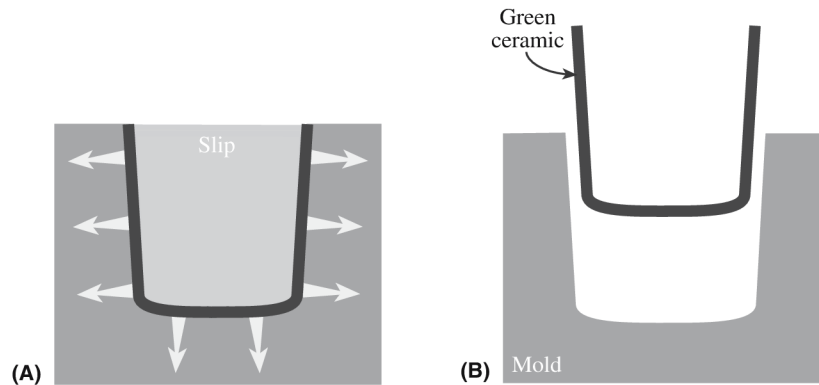


Obr. 5. Schéma isostatického lisu [3]

3.2.2. Mokré metody

Slip casting

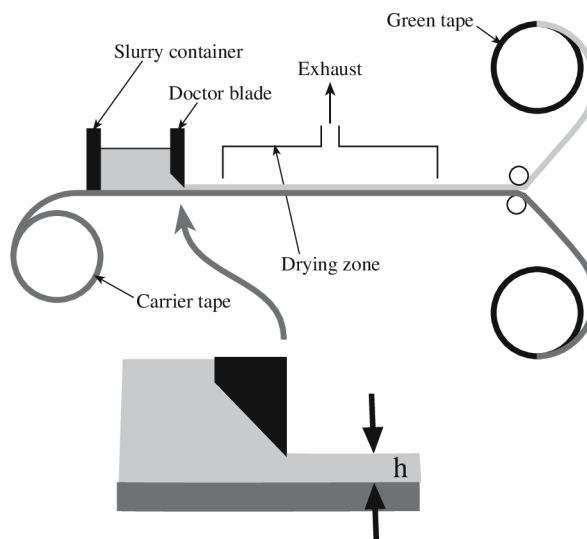
Tato metoda mokrého tvarování je založena na porézní formě, do které je nalita tekutá suspenze keramického prášku nejčastěji ve vodě. Voda se vsákne do porézní formy a na stěnách ulpí hutná vrstva keramického prášku (Obr. 6a). Po vylití přebytečné suspenze lze z formy vyjmout hotový dutý polotovár (Obr. 6b). Výhodou metody je možnost automatizace výroby a relativně rychlá výroba polotovarů. Nevýhodou jsou omezené možnosti tvaru součástí a obtížně regulovatelná tloušťka stěny [2, 4].



Obr. 6. Schéma metody slip casting [3]

Tape casting

Metoda tape casting je další z mokrých metod tvarování keramiky. Je odvozena od metody slip casting a slouží primárně pro výrobu tenkých keramických desek. K tvarování se používá savý papír, jako podložka, na který se průběžně lije keramická suspenze. Břit v nastavené vzdálenosti od papíru, definující tloušťku polotovaru, suspenzi poté zarovává do tenké vrstvy (Obr. 7). Výhodou metody je velice rychlá a snadná příprava polotovarů dané šířky a téměř neomezené délky. Nevýhodou je použitelnost pouze na deskovitý tvar polotovaru [2, 3].



Obr. 7. Schéma metody tape casting [3]

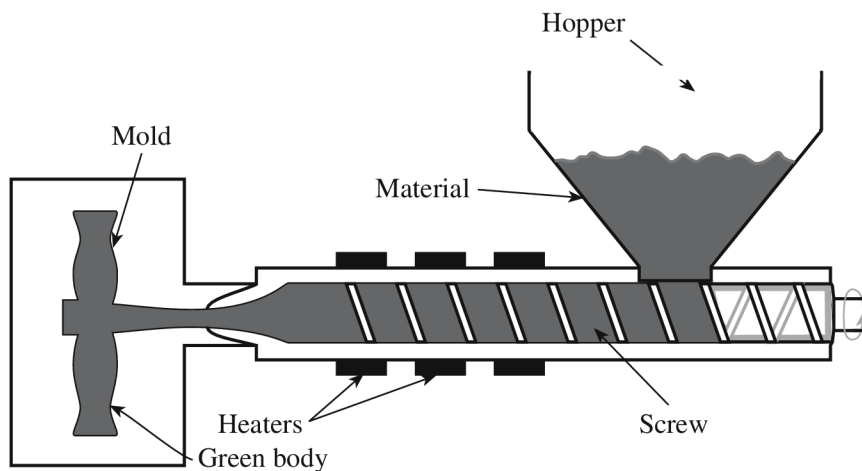
Gel casting

Jde o metodu odlévání keramické suspenze s přídavkem monomerů a tvrdidly rozpuštěnými ve vodě. Tato směs po odlití do formy vytvoří gelové síťové uzavírající částice prášku a držíci žádaný tvar. Po odlití je nutné polotovár vysušit, čímž dojde k přeměně gelu v tuhou látku. Při slinování dojde ke spálení pojiva a slinutí keramického prášku na hotové těleso. Výhodou metody jsou široké možnosti tvarů a velikostí připravovaných těles, rychlost výroby jednoho tělesa a možnost automatizace celého procesu. Nevýhodami jsou především velká smrštění tělesa při vysychání gelu, což může zapříčinit praskání tělesa, a zbytky ze spáleného pojiva v hotovém tělese [3].

3.2.3. Plastické tvarování

Injekční vstřikování

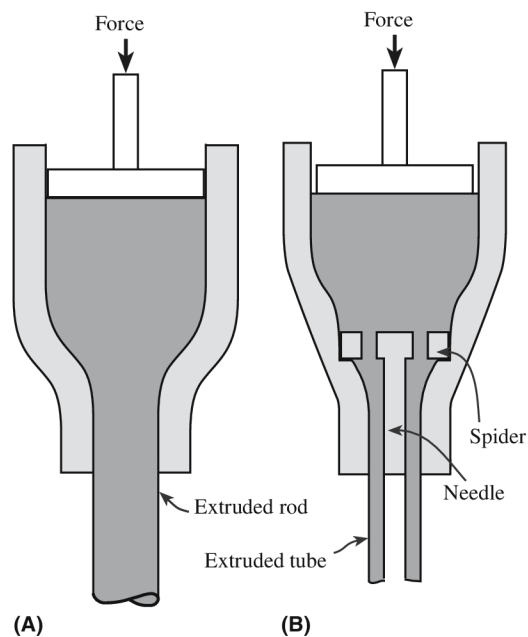
Injekční vstřikování má svůj původ v technologii zpracování plastů, kdy se používá na tvarování termoplastických hmot. V technologii výroby keramiky se používá obměna této metody, kdy je keramický prášek smíchan s voskem, nebo polymerovým pojivem. Při vstřikování na vstřikovacím lisu dojde k roztavení pojiva, které po ztuhnutí ve formě drží žádaný tvar tělesa (Obr. 8). Během procesu slinování je pojivo odstraněno vysokou teplotou. Výhodou je dobrá možnost automatizace, rychlost výroby tělesa a velká škála tvarů. Nevýhodou jsou vysoké náklady na výrobu formy, změna objemu při odstranění pojiva a omezení na pouze malé průřezy výrobků, protože odstranění pojiva z rozměrného tělesa je velmi obtížné [3, 4].



Obr. 8. Schéma injekčního vstřikování [3]

Vytlačování

Vytlačování je často používaná metoda vhodná pro výrobu dílů s neměnným průřezem a velkým poměrem délky k průměru (Obr. 9). Používá se pro výrobu keramických tyčí, trubíc a např. vložek do katalyzátorů automobilů, kdy je třeba velká plocha povrchu, čehož je dosaženo velkým množstvím šestibokých buněk uspořádaných vedle sebe. Směs keramického prášku a pojiva používaná na vytlačování je velmi podobná směsi pro injekční vstřikování. [3, 4]

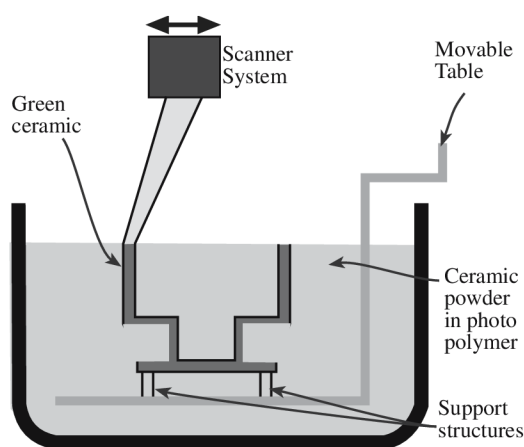


Obr. 9. Schéma vytlačování (A) Tyče, (B) Trubice [3]

3.2.4. Tvarování bez forem

3D tisk

Tvarování 3D tiskem je moderní a progresivní metoda výroby keramických polotovarů odvozená od metod rapid prototypingu, používaných pro rychlou výrobu dílů z plastů. Na pohyblivé podložce se pomocí laseru vytvrzuje polymer smíchaný s keramickým práškem vrstvu po vrstvě do finální podoby. Hlava s laserem vykonává pohyb v osách X a Y, čímž vytváří plošný obraz tvořící řez vytvářeným tělesem. Podložka se poté pohybuje ve směru osy Z, což umožňuje klást jednotlivé vrstvy na sebe a vytvořit trojrozměrné těleso (Obr. 10). Výhodou metody je velmi rychlé převedení modelu z CAD programu na skutečné těleso. Nevýhodou je, stejně jako u plastického tváření nutnost použití polymerního pojiva, které může způsobit problémy při jeho odstraňování [3].



Obr. 10. Schéma 3D tisku [3]

3.3. Slinování

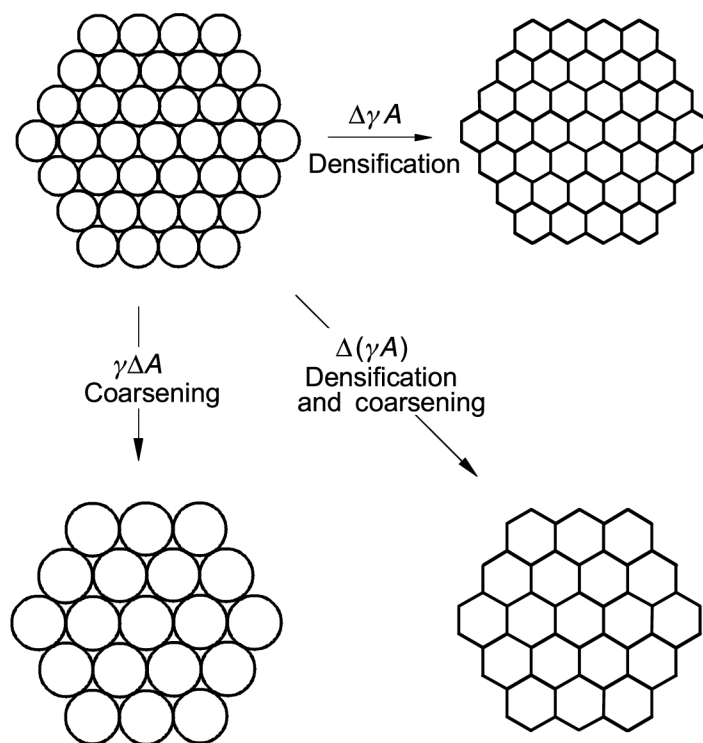
Slinování je proces vysokoteplotního zpracování keramických materiálů, při kterém z polotovaru vznikne finální těleso. V průběhu slinování se výrazně mění relativní hustota tělesa, mění se jeho objem a výrazně roste pevnost a tvrdost materiálu. Vhodným způsobem slinování lze dosáhnout i velmi zajímavých vlastností keramiky, jako například transparentnosti, kontrolovatelné porozity a dalších vlastností [2, 5, 6].

3.3.1. Hnací síla slinování

Hnací silou slinování je snížení celkové energie rozhraní mezi částicemi. Celková energie rozhraní je vyjádřena jako γA , kde γ je povrchové napětí a A je plocha povrchu částic. Změnu celkové energie lze vyjádřit vztahem (1) [5]:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A \quad (1)$$

Změna povrchového napětí $\Delta\gamma$ je způsobena uzavíráním pórů a změna plochy povrchu částic ΔA je způsobena růstem částic (Obr. 11).



Obr. 11. Procesy probíhající během slinování [5]

3.3.2. Difuze

Difuzí se rozumí pohyb atomů krystalovou mřížkou. Pro průběh difuze je důležitý koncentrační gradient – pohyb probíhá z míst s vyšší koncentrací do míst s nižší koncentrací. Pro popis difuzních procesů slouží Fickovy zákony [6].

1. Fickův zákon

V případě, kdy se koncentrační gradient nemění v čase, lze použít 1. Fickův zákon (2).

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C \quad (2)$$

\vec{J} Difuzní tok
D..... Koeficient difuze (difuzivita)
 $\vec{\nabla}C$ Koncentrační gradient

2. Fickův zákon

Pokud dochází ke změně koncentračního gradientu v čase, je nutno použít pro popis difuze 2. Fickův zákon (3).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (3)$$

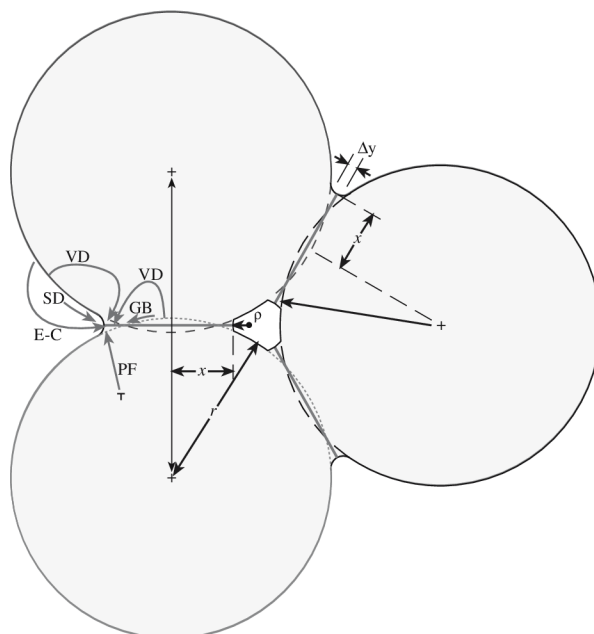
Předpokladem pro použití uvedeného vztahu je, že D je ve všech směrech stejné a nezávisí na koncentraci.

3.3.3. Mechanismus slinování

Slinování probíhá pomocí difuzního přesunu atomů po povrchu částice a mezi částicemi navzájem. Při tomto procesu se uplatní několik typů toku materiálu jak z povrchu, tak i z objemu částic viz Obr. 12 a Tabulka 1. Během slinování probíhají všechny znázorněné toky současně, ale dominantně se uplatňují ty, které jsou energeticky nejvýhodnější v závislosti na uspořádání, tvaru a velikosti částic [2, 3, 5].

Tabulka 1. Tok materiálu při slinování [3]

Mechanismus	Tok materiálu	Zdroj materiálu
SD	Povrchová difuze	Povrch
VD	Objemová difuze	Povrch
E-C	Vypařování a kondenzace	Povrch
GB	Difuze po hranicích zrn	Hranice zrn
VD	Objemová difuze	Hranice zrn
PF	Plastický tok	Dislokace



Obr. 12. Tok materiálu při slinování [3]

3.3.4. Fáze slinování

Během procesu slinování můžeme rozlišit tři fáze, během kterých dochází ke změnám ve struktuře a objemu tělesa. Jednotlivé fáze na sebe plynule navazují a lze je charakterizovat pomocí relativní hustoty tělesa (Obr. 13) [2, 5, 7, 8].

1. fáze vytváření krčků

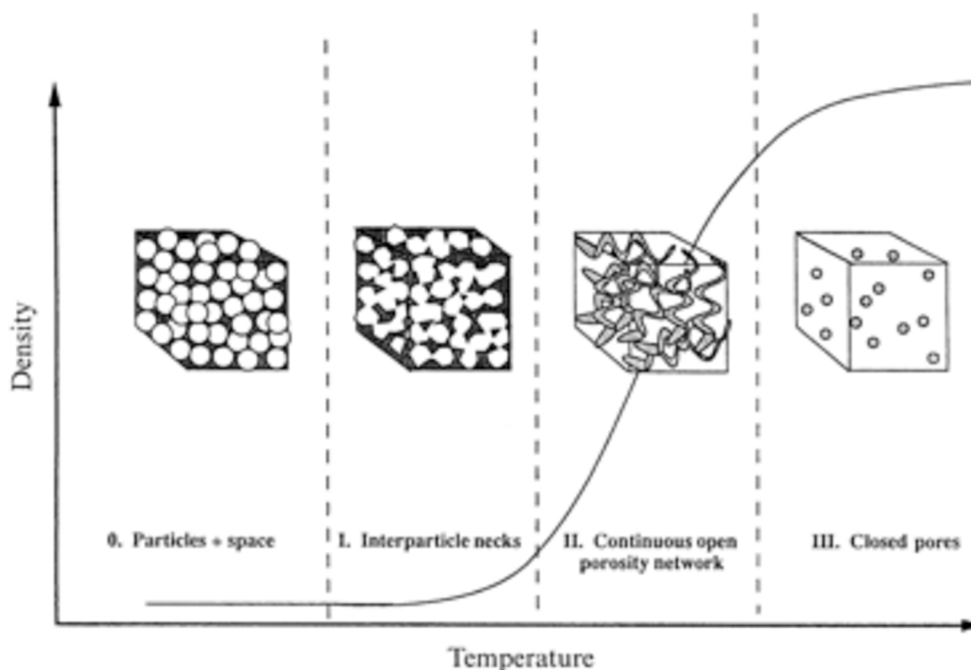
Po nárůstu teploty na dostatečnou hodnotu se mezi částicemi začínají vytvářet krčky v místech styku jednotlivých částic. V této fázi slinování dochází k mírnému smrštění tělesa a nárůstu pevnosti díky vytvořeným krčkům.

2. fáze otevřené pórovitosti

Při dalším zvýšení teploty se vytvořené krčky dále rozšiřují a vzniká výraznější propojení mezi částicemi. Struktura tělesa připomíná houbu s propojenými póry mezi částicemi a síťovím částečně propojených částic. Vzniklé otevřené póry se postupně zaškrcojí a objevují se kulovité uzavřené póry. Jak při zvětšování krčků, tak při zaškrcování pórů dochází k výraznému pohybu atomů a dochází k výraznému nárůstu hustoty tělesa, která se pohybuje na konci této fáze nad 90 %. Nárůst hustoty provází relativně velké smrštění tělesa, s čímž je nutné počítat při návrhu rozměrů tělesa.

3. fáze uzavřené pórovitosti

V poslední fázi slinování dochází k zmenšování uzavřených pórů, a dalšímu mírnému nárůstu hustoty. Ideálně by slinování mělo končit zánikem všech pórů a dosažením 100% hustoty tělesa, v praxi je ale dosažení téměř 100% hustoty velmi obtížné a v řadě aplikací dokonce nežádoucí např. k dalšímu zpracování pomocí HIPu je ideální dosáhnout hustoty nad 90 % a nízkého obsahu otevřených pórů.



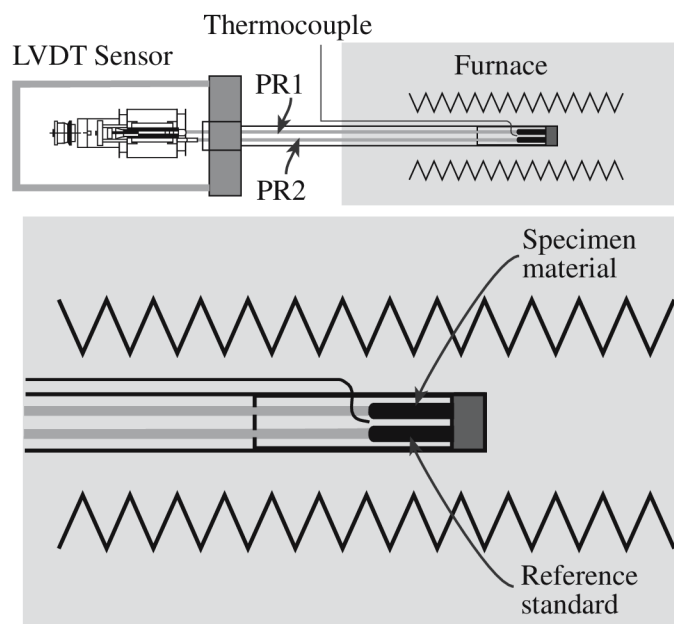
Obr. 13. Závislost relativní hustoty na teplotě v průběhu slinování [8]

3.3.5. Studium slinování pomocí vysokoteplotní dilatometrie

Během slinování dochází z důvodu zanikání pórů ke změně objemu slinovaného tělesa. Tato změna je úměrná změně relativní hustoty. V případě izotropního materiálu lze změnu objemu zjednodušit na změnu jednoho rozměru vzorku – délky (Obr. 14). Při ohřevu dochází současně ke změně rozměrů vlivem tepelné roztažnosti, což se projeví nárůstem délky až do teploty začátku první fáze slinování. Jakmile začne proces slinování, objem, a tím i délka vzorku se zmenšuje, při současně vzrůstající relativní hustotě. Po zaniknutí všech pórů dochází opět k nárůstu objemu vlivem tepelné roztažnosti. Pro vytvoření slinovací křivky je třeba odečíst vliv teplotní roztažnosti od změřené křivky. Z naměřených a korigovaných hodnot lze poté vypočítat relativní hustotu (4), které bylo při dané teplotě dosaženo. [2]

$$\rho = \frac{\rho_0}{(1 - \Delta L/L_0)} \quad [\%] \quad (4)$$

ρ_0 Relativní hustota před začátkem slinování, obvykle zjištěná z rozměrů tělesa
 $\Delta L/L_0$... Smrštění vzorku



Obr. 14. Schéma dilatometru s horizontálním uložením vzorku a referenčním vzorkem [3]

3.3.6. Slinovací cykly

Pro slinování keramických materiálů je možné použít řadu metod lišících se jak teplotním profilem, tak i působením vnějších vlivů, např. tlaku, elektromagnetického pole apod. [2, 5, 7]

Konvenční beztlaké slinování

Nejjednodušší varianta slinování zahrnuje jen ohřev na požadovanou teplotu, výdrž na dané teplotě a ochlazení na pokojovou teplotu (Obr. 15a). Celý proces probíhá za atmosferického tlaku a v případě oxidových keramik i bez nutnosti ochranné atmosféry.

Two step sintering

Metoda two step sintering je rozšíření konvenčního beztlakého slinování. Během prvního kroku je dosaženo hustoty nad 75%. V druhém kroku je těleso ochlazen o několik desítek až stovek stupňů Celsia, a na této nižší teplotě je zařazena dlouhá výdrž v řádu hodin až desítek hodin (Obr. 15b). Výhodou je možnost dosažení vysoké hustoty bez současného nárůstu zrn [9].

HIP (Hot Isostatic Pressing)

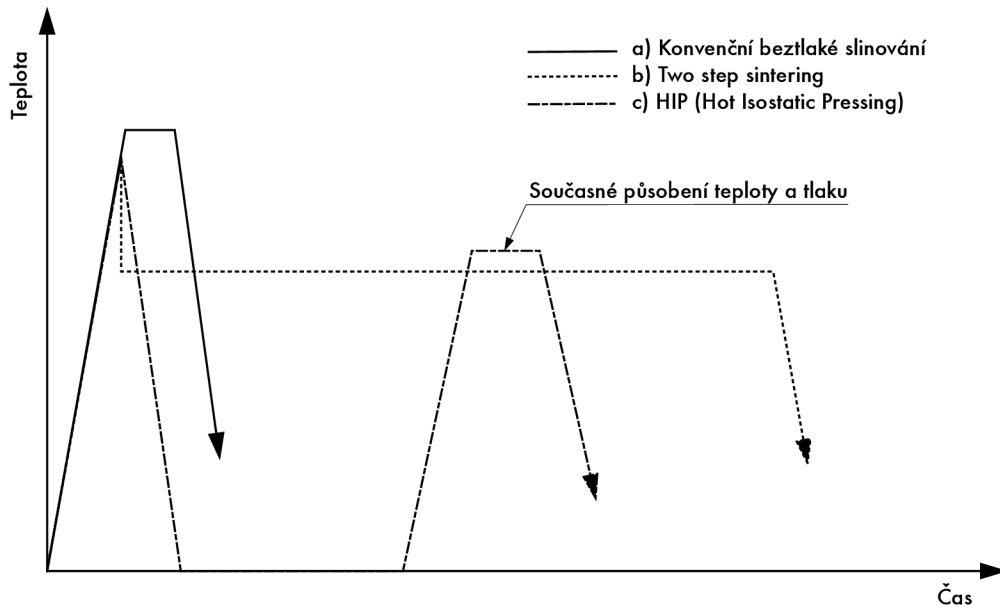
Hot Isostatic Pressing je metoda odvozená od metody two step sintering, používající v druhém kroku současného působení vysokého tlaku a teploty (Obr. 15c). Potřebného tlaku je docíleno nejčastěji pomocí inertního plynu a pracovní komora je ohřívána odporovým topením (Obr. 16). V případě keramiky se HIP používá pro odstranění pórů a dosažení až 100% relativní hustoty. Výhodou HIPu je potřeba nižší teploty, než jaká je potřeba při slinování za atmosférického tlaku. Tím se omezí růst velikosti zrn, která má výrazný vliv na vlastnosti materiálu. Podmínkou pro použití tlaku v druhém kroku slinování je dosažení uzavřené pórovitosti pomocí prvního kroku slinování. K přechodu mezi otevřenou a uzavřenou pórovitostí dochází při dosažení alespoň 90% relativní hustoty. Teplou potřebnou pro první krok je možné přibližně stanovit na základě dilatometrického měření [10].

Spark Plasma Sintering (SPS)

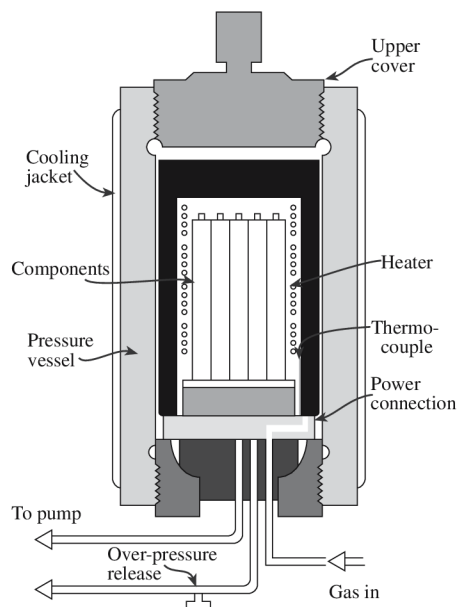
K ohřevu dochází průchodem stejnosměrného proudu přes grafitovou formu, nebo v případě vodivého materiálu přímo slinovaným materiálem. Díky vysoké intenzitě ohřevu i chlazení je možné slinovat i nanometrové prášky bez nechtěného nárůstu velikosti zrn [11].

Mikrovlnné slinování

Tato metoda používá kombinaci konvenčního ohřevu a současného působení mikrovlnného záření. Výhodou je možnost dosáhnout plně slinutého tělesa při nižší teplotě, což omezuje jak růst zrn, tak i riziko vzniku trhlin v důsledku změn objemu při ohřevu a ochlazování [11].



Obr. 15. Schematické znázornění různých slinovacích cyklů



Obr. 16. Schéma HIPu [3]

3.4. Hodnocení vlastností keramických těles

Keramický polotovár i konečný produkt je možno hodnotit řadou metod jak klasické metalografie, tak i metodami speciálně vyvinutými pro potřeby keramiky. Hlavní sledovanou charakteristikou keramických těles je relativní hustota – hustota slinutého tělesa vztažená k teoretické hustotě použitého materiálu. Další důležitou vlastností je otevřenost a uzavřenost pórů a jejich velikost, která se zjišťuje pomocí rtuťové porozimetrie. Pro přesné stanovení chování materiálu při slinování je užitečné stanovení slinovací křivky pomocí vysokoteplotního dilatometru, ze které lze snadno zjistit teplotní rozpětí všech tří fází slinovacího procesu jakožto i vztah mezi slinovací teplotou a relativní hustotou.

3.4.1. Archimédova metoda měření hustoty

Tato základní metoda hodnocení keramiky je založena na principu zjišťování hustoty tělesa pomocí ponoření do kapaliny. Měřené těleso se zváží na přesných váhách ve vysušeném stavu a poté ponořené do vody. Tato voda by měla být úplně demineralizovaná a mít definovaný průběh hustoty v závislosti na teplotě. Porovnáním těchto dvou změřených hmotností a znalosti přesné hustoty použité vody vypočteme hustotu tělesa. Dalším porovnáním vypočtené hustoty s teoretickou hustotou použitého materiálu získáme relativní hustotu vyjádřenou v procentech (5).

Pro měření vzorků s otevřenou porozitou je třeba použít měření podle normy ČSN EN 993-1 [12]. Tímto postupem je možno určit nejen relativní hustotu, ale i množství otevřených a uzavřených pórů [6, 12].

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_{H_2O}}{(m_1 - m_2) \cdot \rho_{teor}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (5)$$

- m_1 Suchá hmotnost vzorku
- m_2 Hmotnost vzorku ponořeného do vody
- ρ_{H_2O} Hustota vody
- ρ_{teor} Teoretická hustota daného materiálu

3.4.2. Rtuťová porozimetrie

Pomocí této metody můžeme u těles s otevřenou pórovitostí určit množství a distribuci velikostí pórů. Principem je jev kapilární deprese látek nesmáčejších měřený materiál. Rtuť je využívána protože je nesmáčivá vůči všem keramickým materiálům. Nesmáčejší kapalina může do pórů vniknout pouze pomocí zvýšení tlaku. Pro měření se využívá závislosti mezi tlakem a objemového úbytku rtuti. Při nízkém tlaku vniká rtuť pouze do velkých pórů, postupným zvyšováním tlaku i do menších. Ze změny objemu rtuti při vysokém tlaku vůči výchozímu atmosferickému tlaku zjistíme množství rtuti vniklé do pórů tělesa. Měření porozity pomocí této metody má omezení vyplývající z principu funkce, lze ji použít jen na měření pórů spojených s povrchem vzorku, tedy otevřených pórů [3, 6].

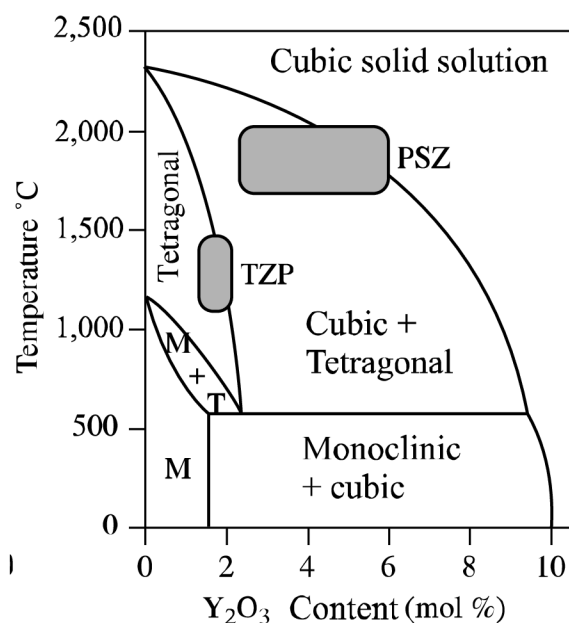
3.5. Vlastnosti kubických a tetragonálních keramických materiálů

3.5.1. Optické vlastnosti

Keramické materiály s kubickou mřížkou vykazují zvláštní chování při průchodu světla. Díky stejnému indexu lomu mezi jednotlivými zrny vystupuje světelný paprsek z materiálu pod stejným úhlem, pod jakým vstoupil do materiálu. To se při dosažení relativní hustoty blíží se 100% projeví jako vysoká translucenost až transparentnost. Pro srovnání, k dosažení transparentnosti u tetragonální keramiky je třeba kromě vysoké hustoty docílit také menší velikosti zrn, než je vlnová délka světla, což je mnohdy obtížné. Malá zrna a vysoká hustota jsou ale protichůdné požadavky, které je obtížné běžným slinováním naplnit. Tetragonální keramiku je tedy nutné slinovat dvoustupňově, případně použít HIPu, kdy je možné dosáhnout vysoké hustoty i při výrazně nižší teplotě, než je teplota jednostupňového slinování a tím omezit růst velikosti zrn [4].

3.5.2. Polymorfní chování ZrO_2

Čistý ZrO_2 prodělává při teplotě 1170 °C transformaci z tetragonální mřížky na mřížku monoklinickou. Tato změna je doprovázena zvětšením objemu o přibližně 4 %, což vytváří napětí přesahující mez pevnosti a vede k praskání výrobků. Toto chování znemožňuje praktické využití čistého ZrO_2 . Přidáním stabilizujících přísad (MgO , Y_2O_3) je možné toto chování omezit, až odstranit úplně. Z diagramu na Obr. 17 je patrné, že i relativně malé množství Y_2O_3 stabilizuje tetragonální a kubickou mřížku, a tím snižuje nebezpečí praskání. Uvedený diagram je diagram rovnovážný a v praxi se mohou výsledné struktury mírně lišit od znázorněných. Především jde o zachování tetragonální atomové mřížky při malém obsahu Y_2O_3 a vhodné rychlosti ochlazování [4, 8].



Obr. 17. Binární rovnovážný diagram ZrO_2 - Y_2O_3 [4]

4. Experimentální část

4.1. Experimentální materiál

Pro experimentální část byly zvoleny dva materiály ZrO_2 s různým obsahem stabilizujícího Y_2O_3 , které má podle rovnovážného diagramu za následek změnu krystalové mřížky – 3 mol % tvoří tetragonální a 8 mol % kubickou mřížku. Jako další byl zvolen čistý Y_2O_3 , který má také kubickou mřížku. V Tabulce 2 je uvedeno chemické složení použitých materiálů převzaté z materiálových listů.

Tabulka 2. Složení použitých materiálů

Označení materiálu	TZ-3Y	TZ-8Y	Y2O3 (Verachem)
Výrobce	Tosoh corp.	Tosoh corp.	Verochem
Velikost částic	70 nm	70 nm	~2 μ m
Složky [hm %]			
Y_2O_3	5,21	13,69	99,999
Al_2O_3	<0,005	<0,005	-
SiO_2	0,005	0,003	-
Fe_2O_3	<0,002	0,004	-
Na_2O	0,022	0,078	-

Z důvodu rozdílného zpracování materiálů na bázi ZrO_2 a Y_2O_3 je experimentální část rozdělena na dvě sekce.

4.2. Použité metody

4.2.1. TZ-3Y a TZ-8Y

Prášky na bázi ZrO_2 jsou komerční prášky přímo určené pro lisování, a proto je nebylo nutno upravovat a byly z nich přímo izostaticky vylisovány disky o průměru přibližně 25 mm a výšce cca. 8 mm s navázkou 12 g. Lisování probíhalo v izostatickém lisu (Autoclave Engineering, Inc., USA) tlakem 300 MPa při výdrži 5 min. Vylisované disky byly předslinuty v žhací peci při teplotě 800 °C po dobu jedné hodiny s pomalým ohřevem rychlostí 2 °C/min. Předslinutí bylo použito pro dosažení manipulační pevnosti vzorků pro další zpracování a současně odstranění případných nečistot a pojiv.

Předslinuté disky byly poté rozřezány na cca. 10 menších vzorků (Obr. 18), aby bylo možné porovnat slinovací cykly u vzorků vylisovaných při stejných podmínkách. Pro každý materiál byl navíc připraven jeden vzorek pro měření dilatometrické křivky. K tomu je třeba, aby vzorek splňoval hranolový tvar s planoparalelními čelními plochami. Ostatní vzorky byly připraveny pro slinování při různých teplotách ve standardní odporové peci.



Obr. 18. Rozřezané vzorky

Dilatometrické měření probíhalo ve vysokoteplotním dilatometru Linseis L70/1700 s vertikální orientací vzorku (Obr. 19). Vzorek je vložen do měřící části přístroje sestávající z trubice vyrobené z Al_2O_3 , pevného a pohyblivého dorazu. Ohřev probíhá pomocí grafitového topení, které pracuje v dusíkové atmosféře, samotný vzorek je zahříván ve vzduchové atmosféře. Software dilatometru zaznamenává během slinování změny délky vzorku v závislosti na teplotě. Z této závislosti, po korekci teplotní roztažnosti, vznikne slinovací křivka.



Obr. 19. Vysokoteplotní dilatometr L70/1700

Slinování ostatních vzorků probíhalo v odporové peci Nabertherm HT 08/17 (Obr. 20) při teplotách určených na základě dilatometrického měření vzorků. Při všech zvolených teplotách byl dodržen cyklus ohřevu do teploty 800 °C rychlostí 10 °C/min a poté rychlostí 5 °C/min do konečné teploty. Ochlazování probíhalo rychlostí 25 °C/min.



Obr. 20. Odporová pec Nabertherm HT 08/17

Po slinutí byla u vzorků zjištěna relativní hustota pomocí Archimédovy metody dle ČSN EN 993-1 [12] na laboratorních vahách Mettler Toledo AG64 (Obr. 21) s přesností měření 10^{-4} g .



Obr. 21. Laboratorní váhy Mettler Toledo AG64

Vzorky, které splňovaly podmínku hustoty vyšší než 90 % a dosáhly uzavřené pórovitosti byly zpracovány v HIPu (ABRA Shirp, Switzerland) (Obr. 22) za působení tlaku v argonové atmosféře. U vzorků po HIPování byla opět změřena hustota a byly připraveny pro pozorování mikrostruktury a zjištění transparentnosti.



Obr. 22. HIP (ABRA Shirp, Switzerland)

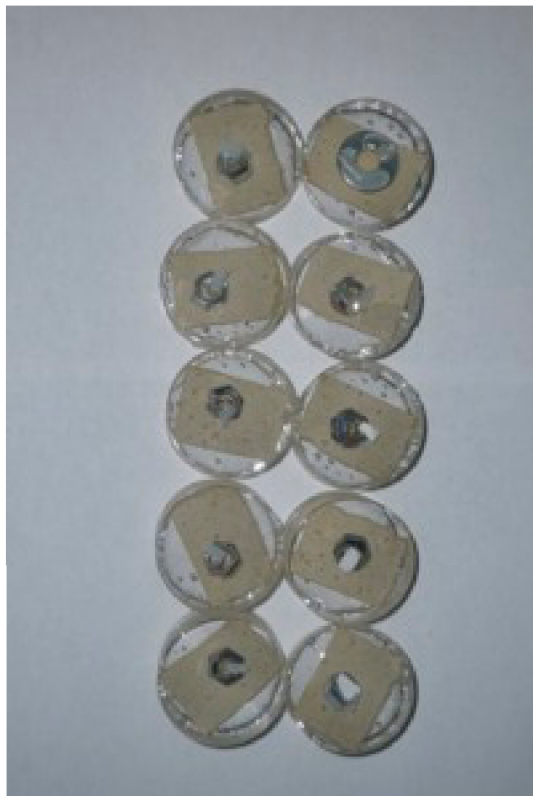
Příprava vzorků pro pozorování mikrostruktury

Vzorky je třeba pozorovat na jejich řezu, aby byla vidět jejich vnitřní mikrostruktura. Z tohoto důvodu bylo nutné vzorky rozřezat na dva kusy. Jeden menší, pro studium mikrostruktury, a druhý větší, pro vyleštění a zjištění transparentnosti. Řezání probíhalo pomocí řezacího zařízení Struers Accutom-50 (Obr. 23).



Obr. 23. Řezací zařízení Struers Accutom-50

Po odříznutí vzorků pro pozorování mikrostruktury byly tyto zality do polystyrenu KRASTEN 127 (Obr. 24). Zalité vzorky byly poté broušeny a leštěny na přístroji Struers TegraPol-25 s hlavou Struers TegraForce-5 (Obr. 25). Parametry broušení a leštění jsou uvedeny v Tabulce 3.



Obr. 24. Vzorky zalité v polystyrenu



Obr. 25. Struers TegraPol – 25 s hlavou Struers TegraForce – 5

Tabulka 3. Parametry broušení a leštění

Krok	Brusné a lešticí prostředky	Zrnitost [μm]	Otáčky [ot./min]	Přítlačná síla [N]	Čas [min]
1	Kotouč MD-Piano 120 voda	120	300	30	dle potřeby
2	Kotouč MD-Largo suspenze DiaPro Allegro Largo	9	150	30	5
3	Kotouč MD-Largo suspenze DiaPro Dac	9	150	20	5
4	Plátno MD-Dac suspenze DiaPro NapB	3	150	15	3
5	Plátno MD-Dac suspenze DiaPro NapB	1	150	15	6
6	Plátno MD-Chem suspenze OP-S	0,25	150	15	1

Po vybroušení a vyleštění byly vzorky z polystyrenu vytaveny a tepelně leptány při teplotě 1250 °C po dobu 10 min. Po leptání byly vzorky přilepeny k držákům pro pozorování pomocí elektronového skenovacího mikroskopu. Pro zajištění vodivosti byly vzorky lepeny lepidlem s obsahem stříbra a poté napařeny vrstvou ze slitiny zlato-paladium (Obr. 26). Studium mikrostruktury poté probíhalo elektronovým skenovacím mikroskopem Philips XL30 (Obr. 27).



Obr. 26. Vzorky připravené pro pozorování



Obr. 27. Elektronový skenovací mikroskop Philips XL30

Z každého vzorky byly vytvořeny minimálně tři fotografie pro určení velikosti zrn, u nehomogenních vzorků byla pozorována a zdokumentována nehomogenita při několika úrovních zvětšení.

Části vzorků zbylé po rozřezání byly po obou stranách vybroušeny a vyleštěny pro vizuální hodnocení translucenčnosti a transparentnosti. Postup broušení a leštění byl obdobný jako u přípravy vzorků pro pozorování mikroskopem (viz. Tabulka 3) s vynecháním posledního kroku chemického leptání.

4.2.2. Y_2O_3

Prášek Y_2O_3 byl z důvodu příliš velkých částic před lisováním a slinováním mlet v planetovém mlýnu a kalcinován. Z výchozího neupraveného prášku byly připraveny tři prášky použitím různých mlecích médií a v jednom případě použitím kalcinace, viz. Tabulka 4.

Tabulka 4. Parametry mletí prášků

	1	2	3
Médium	Ethanol	Voda	Voda
Doba mletí	5 h	5 h	5 h
Kalcinace	-	-	400 °C / 2 h

Z upravených prášků byly izostaticky vylisovány disky o průměru přibližně 20 mm, výšce cca. 10 mm, a s navázkou 12 g. Lisování probíhalo tlakem 300 MPa po dobu 5 min. v izostatickém lisu (Autoclave Engineering, Inc., USA). Vylisované disky byly předslinuty v žíhací peci při teplotě 800 °C po dobu jedné hodiny s pomalým ohřevem rychlostí 2 °C/min.

Z předslinutých disků byly nařezány menší vzorky, které byly slinovány v peci Nabertherm HT 08/17. Po slinutí byla u vzorků změřena jejich relativní hustota pomocí Archimédovy metody. Vzorky vyhovující podmínkám pro HIPování (relativní hustota vyšší než 90 % a obsah otevřených pórů nižší než 1 %) byly zpracovány v HIPu.

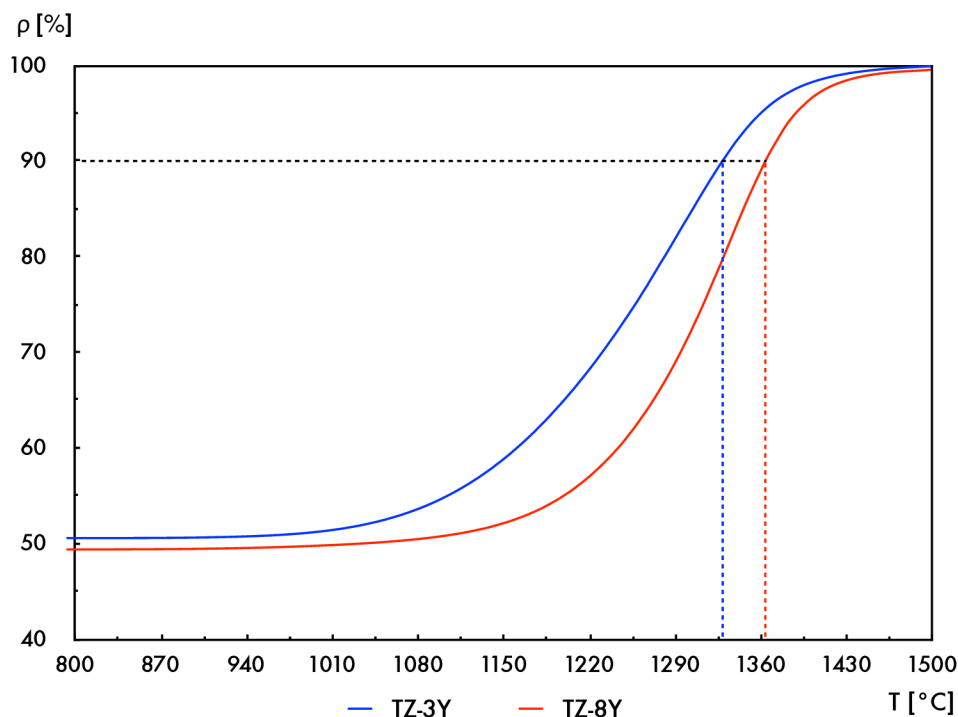
U vzorků Y_2O_3 bylo cílem zjistit vhodný postup mletí a slinování pro dosažení translucenčnosti, nebo transparentnosti. Z tohoto důvodu byly vzorky po HIPování pouze broušeny a leštěny z obou stran postupem shodným s Tabulkou 3 při vynechání posledního kroku chemického leptání.

5. Diskuze výsledků

Tato kapitola je z důvodů použití dvou rozdílných experimentálních materiálů rozdělena do dvou samostatných částí. První část je věnovaná materiálům na bázi ZrO_2 (TZ-3Y a TZ-8), druhá je věnovaná čistému Y_2O_3 .

5.1. TZ-3Y a TZ-8Y

Teploty slinování byly zvoleny na základě provedených dilatometrických měření viz. Obr. 28 tak, aby bylo dosaženo relativní hustoty nad 90 %.

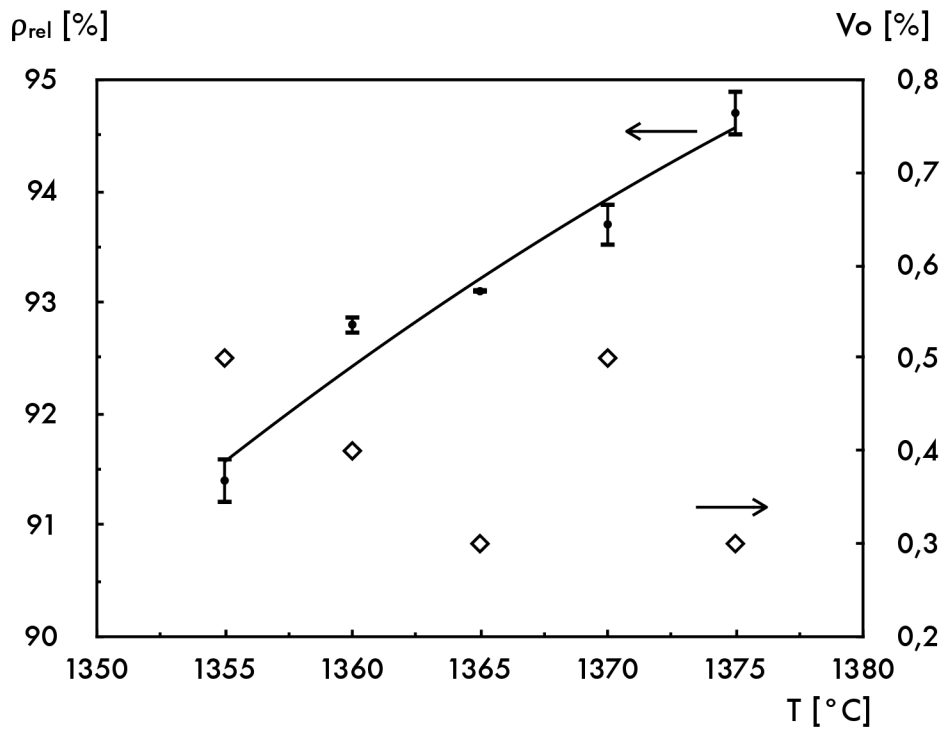


Obr. 28. Dilatometrické křivky pro materiály TZ-3Y a TZ-8Y

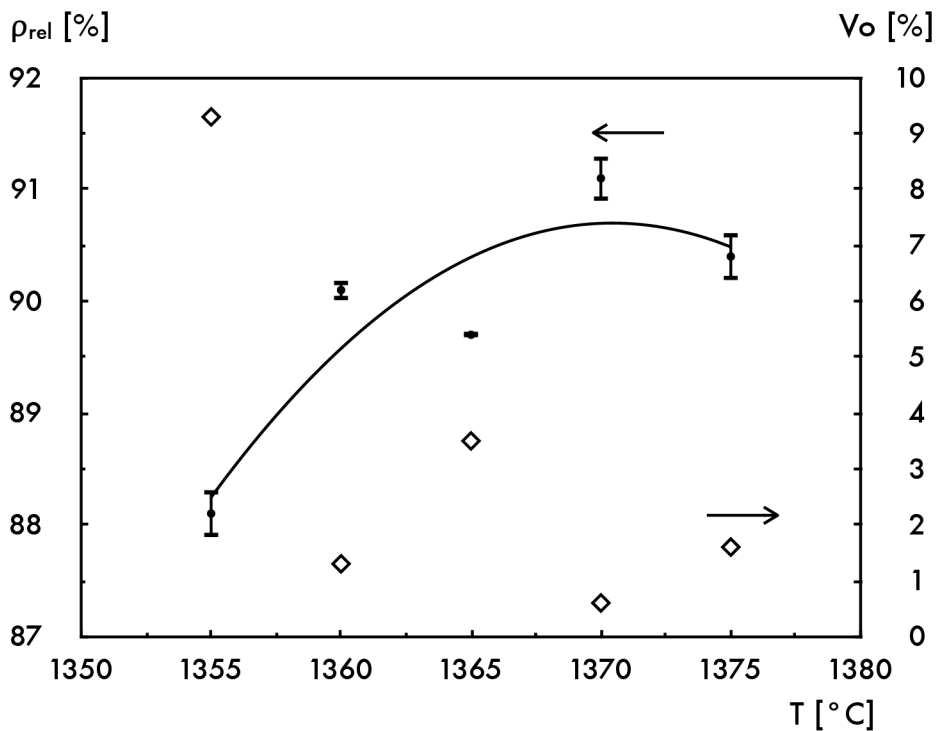
Dle dilatometrických křivek byly zvoleny teploty 1355 °C, 1360 °C, 1365 °C, 1370 °C a 1375 °C. U slinutých vzorků byla změřena hustota s následujícími výsledky (Tabulka 5, Obr. 29, 30).

Tabulka 5. Relativní hustota (ρ_{rel}), směrodatná odchylka (s) a objem otevřených pórů (V_o) pro TZ-3Y a TZ-8Y

T [°C]	TZ-3Y			TZ-8Y		
	ρ_{rel} [%]	s [%]	V_o [%]	ρ_{rel} [%]	s [%]	V_o [%]
1355	91,4	0,21	0,5	88,1	0,14	9,3
1360	92,8	0,09	0,4	90,1	0,15	1,3
1365	93,1	0,01	0,3	89,7	0,75	3,5
1370	93,7	0,20	0,5	91,1	0,32	0,6
1375	94,7	0,21	0,3	90,4	0,35	1,6



Obr. 29. Grafická závislost relativní hustoty a objemu otevřených pórů na teplotě pro TZ-3Y



Obr. 30. Grafická závislost relativní hustoty a objemu otevřených pórů na teplotě pro TZ-8Y

Z uvedených závislostí vyplývá, že se zvyšující se teplotou slinování roste relativní hustota. Vývoj objemu otevřených pórů není zcela jednoznačný, u TZ-3Y byl při všech

teplotách změřen nízký obsah otevřených pórů, zatímco u TZ-8Y je patrná klesající tendence při větším rozptylu naměřených hodnot.

Na základě těchto výsledků byly vybrány vzorky pro další zpracování v HIPu. U materiálu TZ-3Y podmínky splňovaly všechny vzorky, u TZ-8Y podmínku otevřené pórovitosti pod 1% splňoval pouze jeden vzorek, proto byl výběr rozšířen i o dva vzorky s otevřenou pórovitostí pod 2 %. Jde o vzorky slinované při teplotách 1360 °C, 1370 °C a 1375 °C.

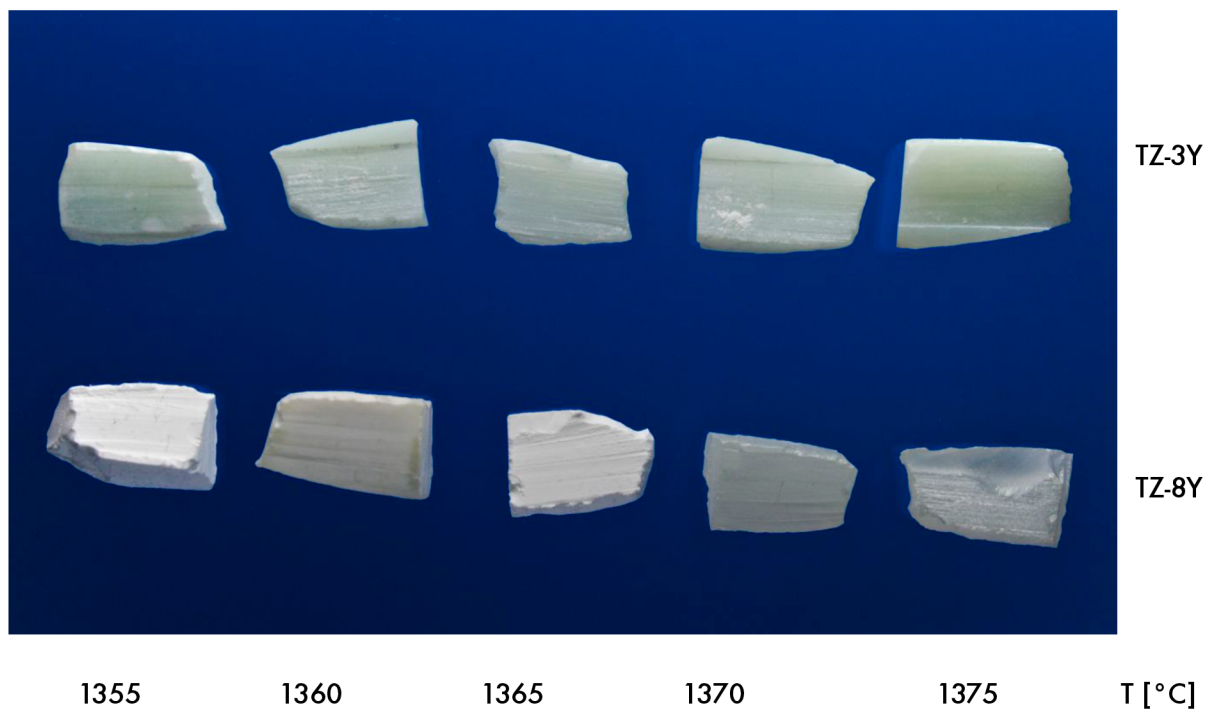
Vybrané vzorky byly poté slinovány pomocí HIPu při tlaku 200 MPa a teplotě 1250 °C po dobu jedné hodiny. Po dokončení HIPování byla u vzorků opět změřena hustota Archimédovou metodou s následujícími výsledky (Tabulka 6).

Tabulka 6. Relativní hustota (ρ_{rel}) a směrodatná odchylka (s) po HIPování pro TZ-3Y a TZ-8Y

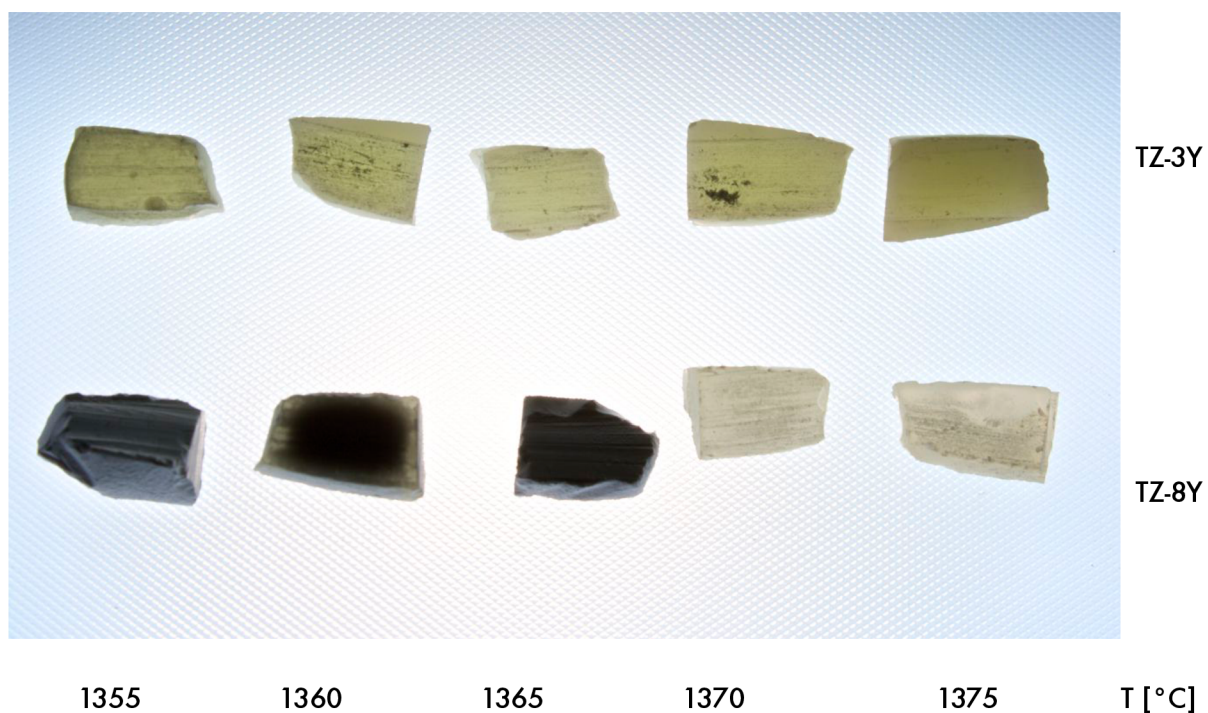
T [°C]	TZ-3Y		TZ-8Y	
	ρ_{rel} [%]	s [%]	ρ_{rel} [%]	s [%]
1355	99,73	0,12	-	-
1360	100,00	0,12	96,54	0,04
1365	100,18	0,10	-	-
1370	100,00	0,08	99,80	0,09
1375	100,00	0,06	99,96	0,11

Z naměřených hodnot je zřejmé, že u materiálu TZ-3Y téměř všechny vzorky dosáhly 100% relativní hustoty. U materiálu TZ-8Y dosáhly téměř 100% relativní hustoty vzorky slinované při teplotách 1370 °C a 1375 °C. Vzorek slinovaný při 1360 °C vykazuje změnu vzhledu, jak je patrné z následujících fotografií (Obr. 31, 32), translucenosti bylo dosaženo nehomogenně pouze na okraji vzorku.

Po vizuálním hodnocení všechny vzorky TZ-3Y vykazují určitý stupeň translucenosti se zabarvením do zelena. Vzorky TZ-8Y slinované při 1370 °C a 1375 °C vykazují vysokou translucenost bez viditelného zbarvení procházejícího světla (Obr. 31, 32).

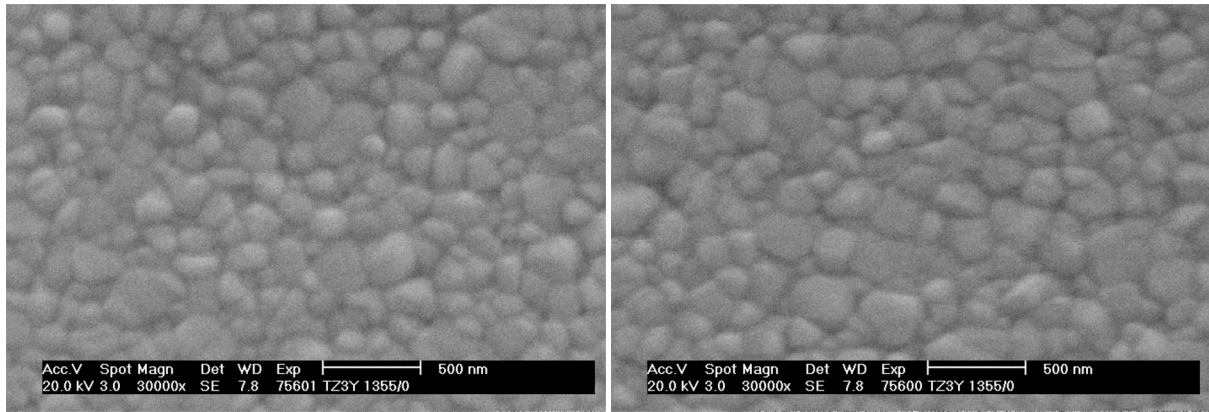


Obr. 31. Vzorky po HIPování fotografované odraženým světlem

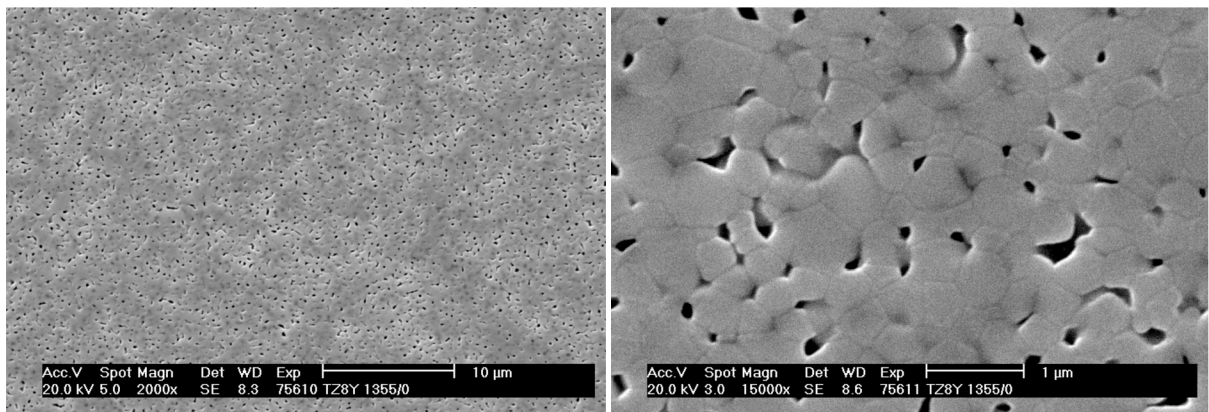


Obr. 32. Vzorky po HIPování fotografované průchozím světlem

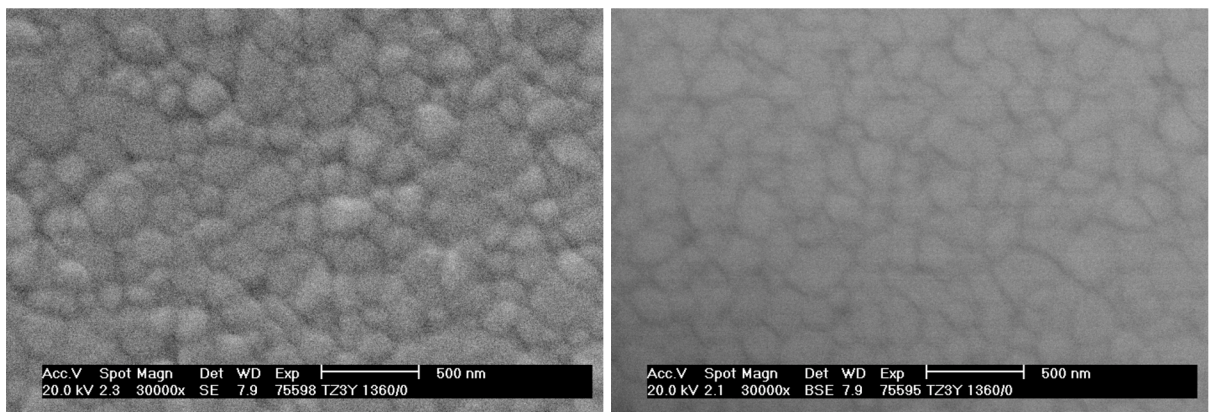
Po rozřezání a přípravě vzorků pro pozorování byla pozorována mikrostruktura všech vzorků (Obr. 33–42).



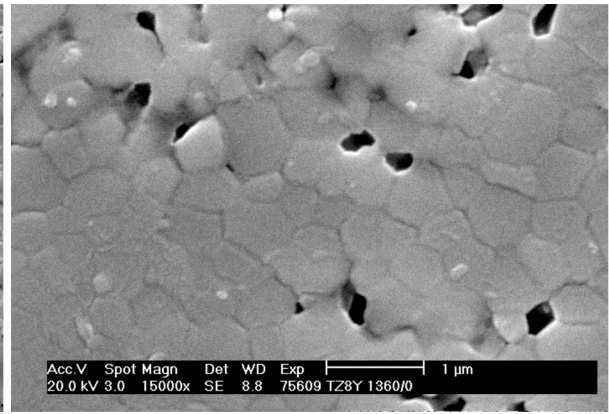
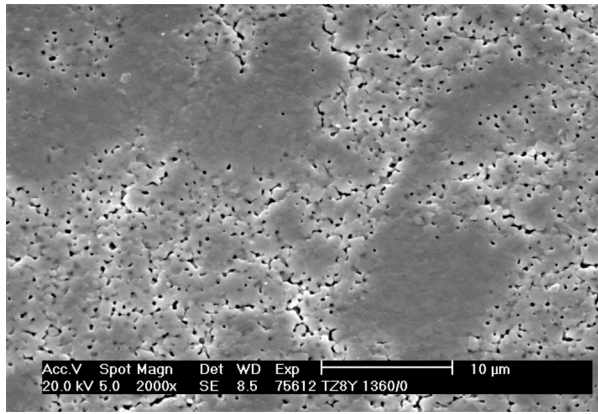
Obr. 33. Mikrostruktura TZ-3Y 1355 °C, HIP 1250 °C / 1 hod



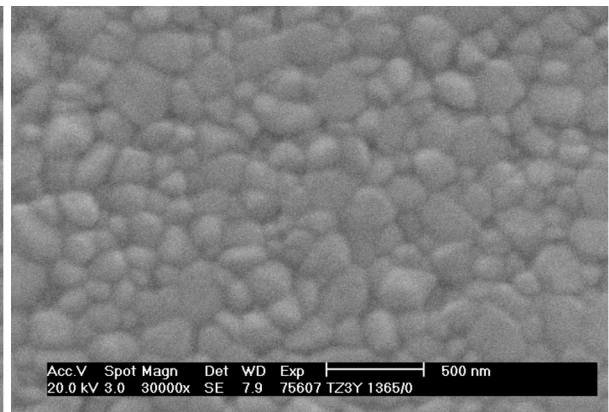
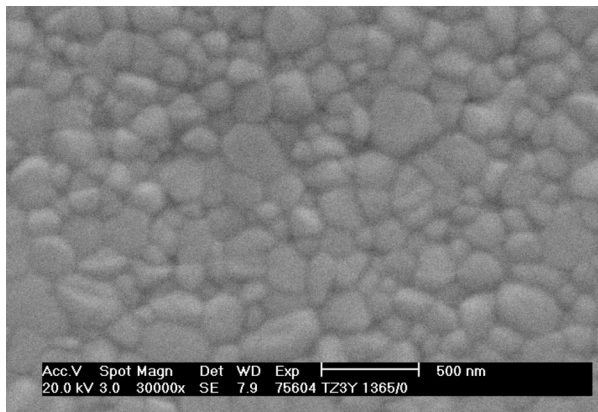
Obr. 34. Mikrostruktura TZ-8Y 1355 °C



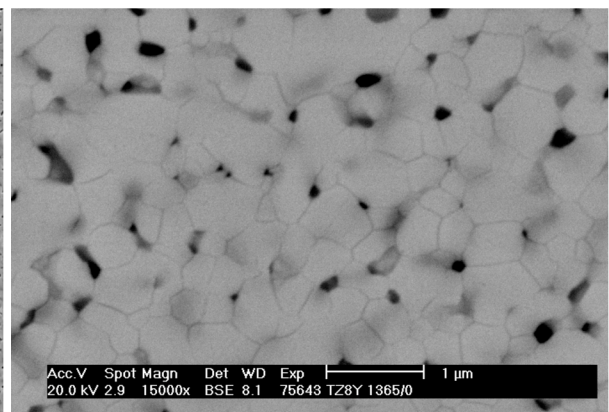
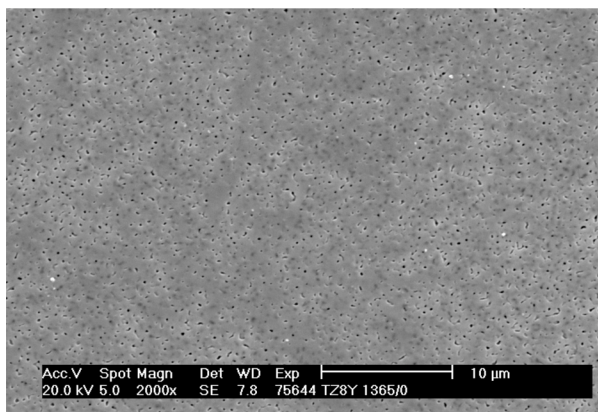
Obr. 35. Mikrostruktura TZ-3Y 1360 °C, HIP 1250 °C / 1 hod



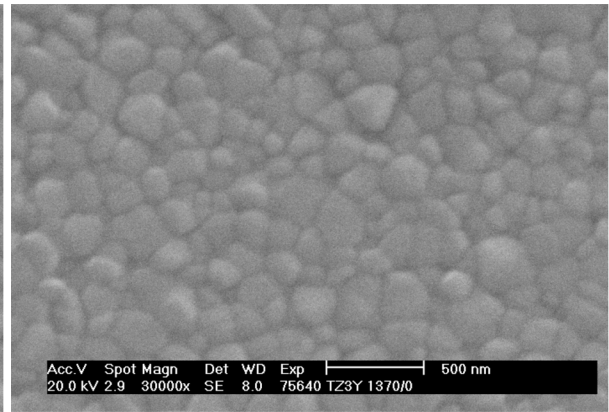
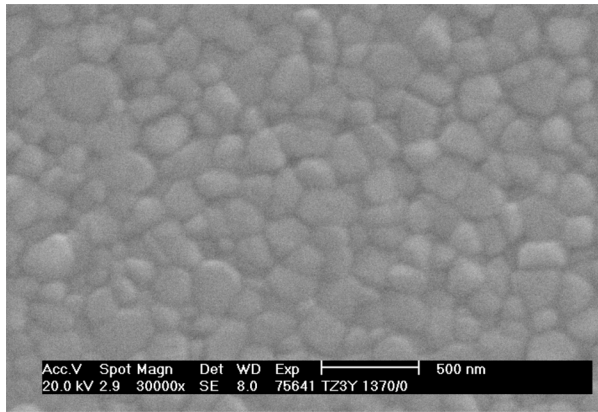
Obr. 36. Mikrostruktura TZ-8Y 1360 °C, HIP 1250 °C / 1 hod



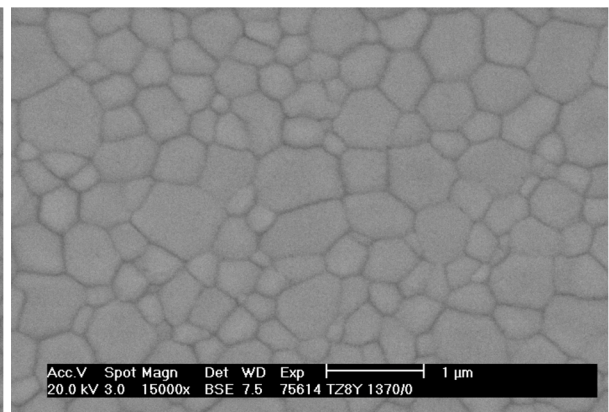
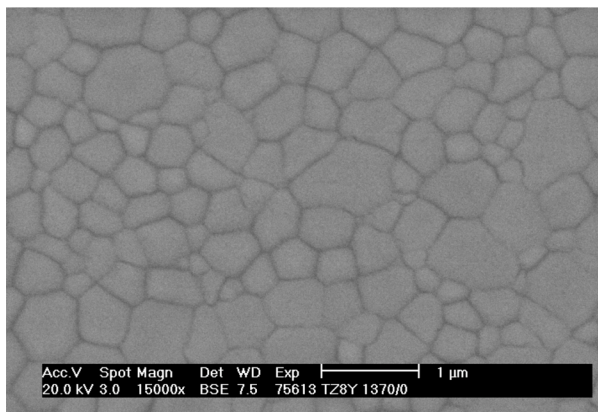
Obr. 37. Mikrostruktura TZ-3Y 1365 °C, HIP 1250 °C / 1 hod



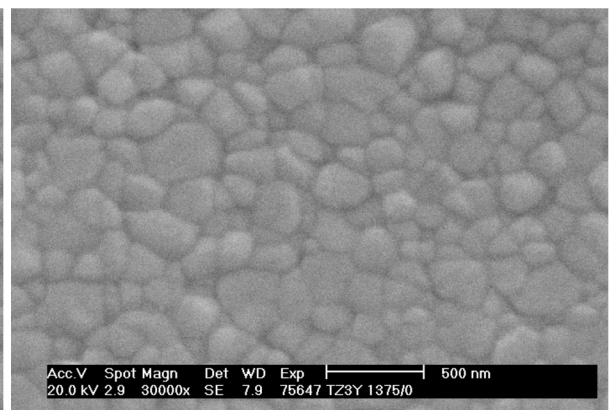
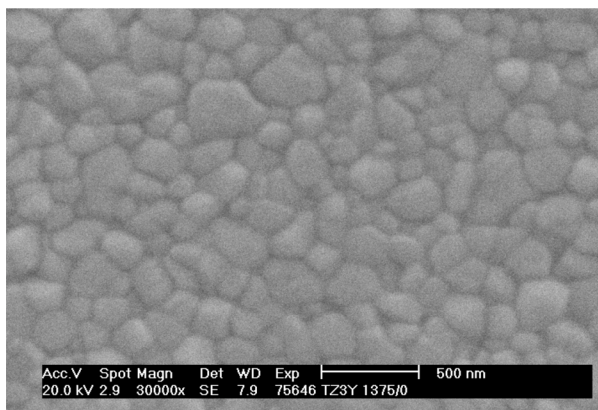
Obr. 38. Mikrostruktura TZ-8Y 1365 °C



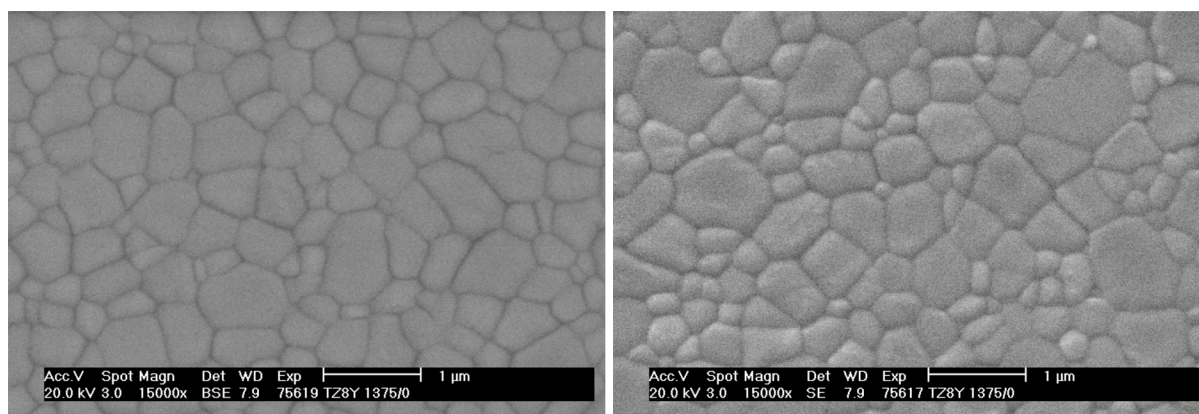
Obr. 39. Mikrostruktura TZ-3Y 1370 °C, HIP 1250 °C / 1 hod



Obr. 40. Mikrostruktura TZ-8Y 1370 °C, HIP 1250 °C / 1 hod



Obr. 41. Mikrostruktura TZ-3Y 1375 °C, HIP 1250 °C / 1 hod



Obr. 42. Mikrostruktura TZ-8Y 1375 °C, HIP 1250 °C / 1 hod

Velikost zrn byla určena u všech homogenních vzorků bez viditelné pórovitosti pomocí lineární průsečkové metody podle ČSN 42 04 63 [13] vyhodnocované na třech fotografiích tepelně naleptané struktury (Tabulka 7, Obr. 43, 44). U vzorku TZ-8Y slinovaného při teplotě 1360 °C byla velikost zrn vyhodnocena na jedné fotografii v oblasti bez pórovitosti (Obr. 36).

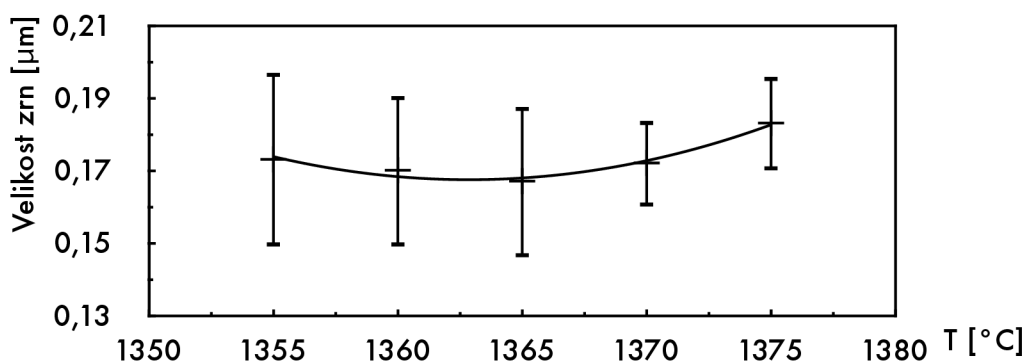
Tabulka 7. Relativní hustota (ρ_{rel}), relativní hustota po HIPování (ρ_{rel} HIP), velikost zrn a směrodatná odchylka velikosti zrn (s zrn) pro TZ-3Y a TZ-8Y

T [°C]	TZ-3Y				TZ-8Y			
	ρ_{rel} [%]	ρ_{rel} HIP [%]	Velikost zrn [μm]	s zrn [μm]	ρ_{rel} [%]	ρ_{rel} HIP [%]	Velikost zrn [μm]	s zrn [μm]
1355	91,4	99,73	0,17	0,02	88,1	-	-	-
1360	92,8	100,00	0,17	0,02	90,1	96,54	0,46	0,01
1365	93,1	100,18	0,17	0,02	89,7	-	-	-
1370	93,7	100,00	0,17	0,01	91,1	99,80	0,37	0,03
1375	94,7	100,00	0,18	0,01	90,4	99,96	0,41	0,05

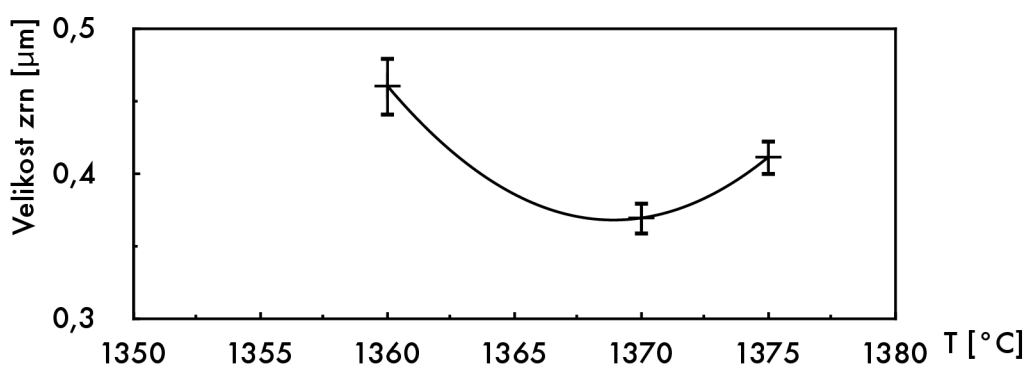
Z naměřených hodnot je patrné, že u tetragonálního TZ-3Y lze pomocí HIPu dosáhnout vysoké hustoty a zároveň malé velikosti zrn. Velikost zrn je menší jak vlnová délka viditelného světla (380–760 nm), což potvrzuje translucenost [4] (Obr. 32).

U kubického TZ-8Y bylo dosaženo vysoké relativní hustoty, ale současně došlo k výraznějšímu nárůstu velikosti zrn. Vzhledem ke kubické mřížce a jejím optickým vlastnostem (viz. Kap. 3.5.1) neomezuje tento nárůst translucenost až transparentnost (Obr. 32).

Vzorek TZ-8Y slinovaný při teplotě 1360 °C a poté HIPovaný (Obr. 36) vykazuje jak nízkou hustotu po HIPování, tak i jeho mikrostruktura ukazuje vysokou nehomogenitu velikosti a distribuce pórů.



Obr. 43. Závislost velikosti zrn na teplotě prvního stupně slinování pro TZ-3Y



Obr. 44. Závislost velikosti zrn na teplotě prvního stupně slinování pro TZ-8Y

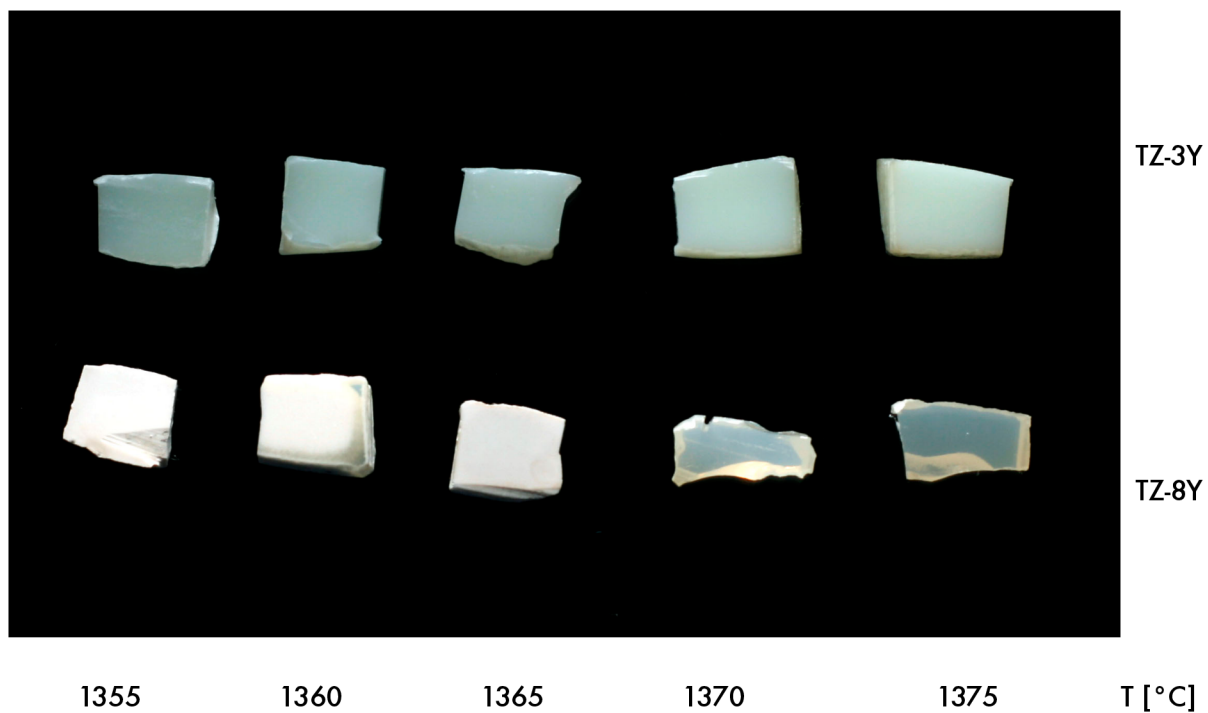
Části vzorků určené pro studium translucentnosti byly vybroušeny a vyleštěny po obou stranách a fotografovány stejnou metodou, jako celé vzorky před rozřezáním (Obr. 47, 48). Tloušťka vyleštěných vzorků byla 2–3 mm. Vzorky TZ-8Y slinované při teplotách 1370 °C a 1375 °C byly navíc kvůli viditelné transparentnosti fotografovány na kontrastním pozadí (Obr. 45, 46).



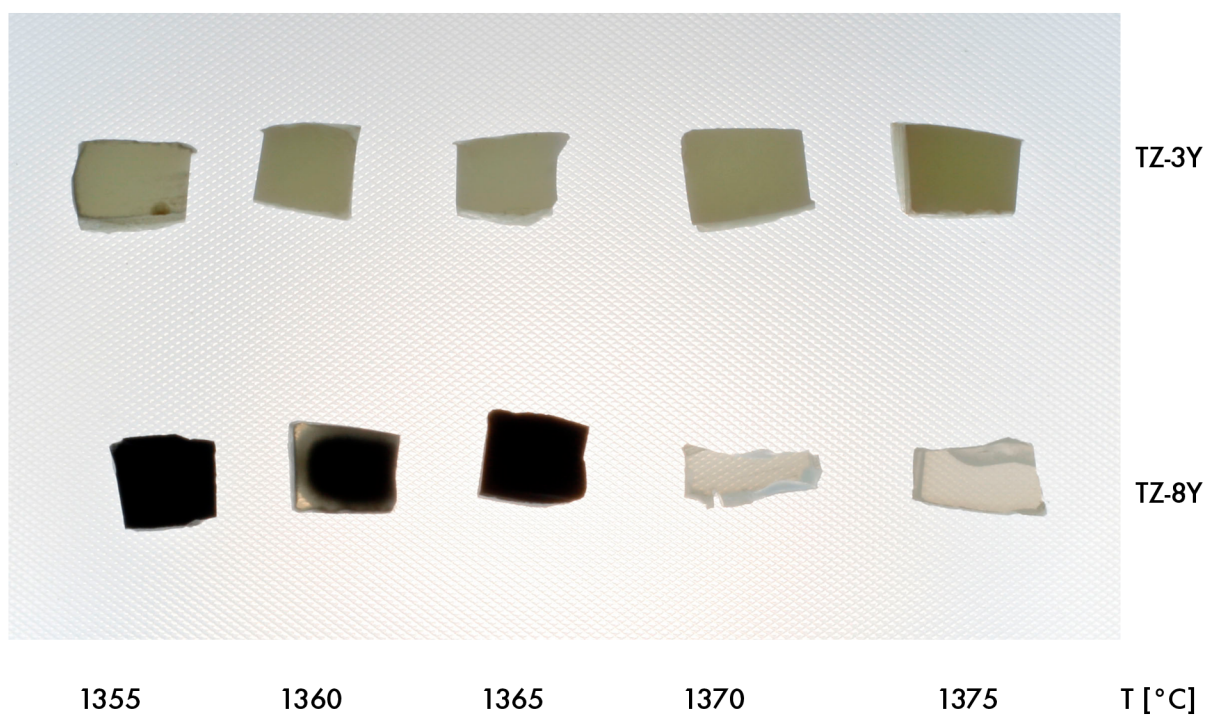
Obr. 45. TZ-8Y slinovaný při 1370 °C



Obr. 46. TZ-8Y slinovaný při 1375 °C



Obr. 47. Vzorky po HIPování a vyleštění fotografované odraženým světlem



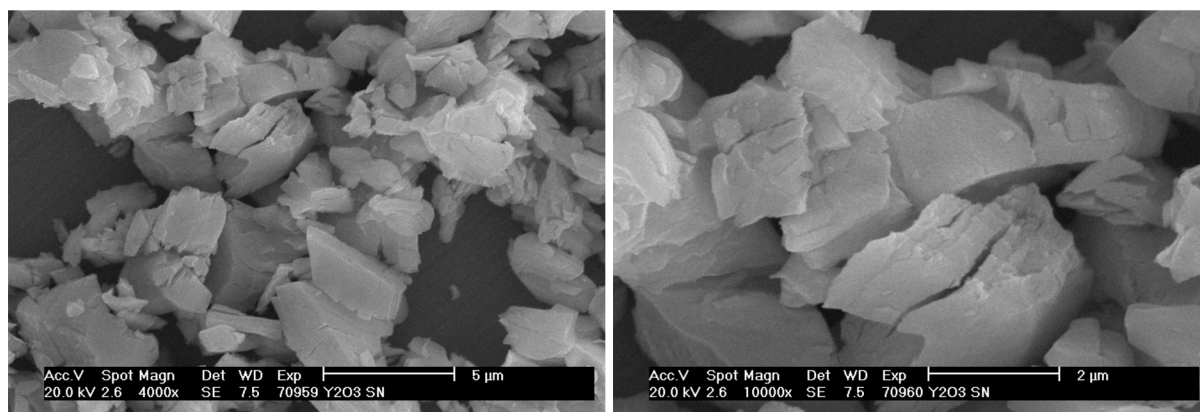
Obr. 48. Vzorky po HIPování a vyleštění fotografované průchozím světlem

5.2. Y₂O₃

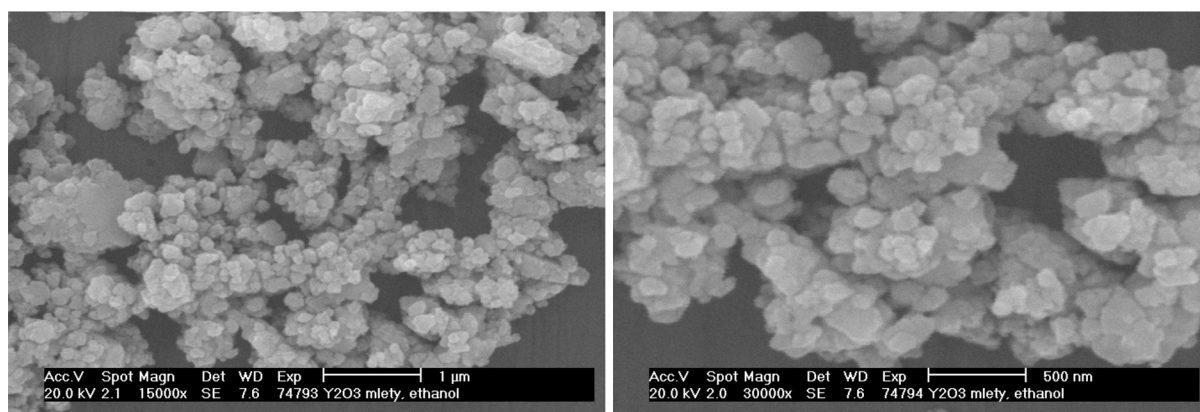
Prášky čistého neupraveného Y₂O₃, stejně jako mleté prášky byly vyhodnoceny pomocí elektronového mikroskopu za účelem zjištění velikosti částic. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 8. Při mletí prášků došlo k aglomeraci částic do shluků, což je patrné na fotografiích Obr. 50–52.

Tabulka 8. Velikosti částic původního a mletých prášků

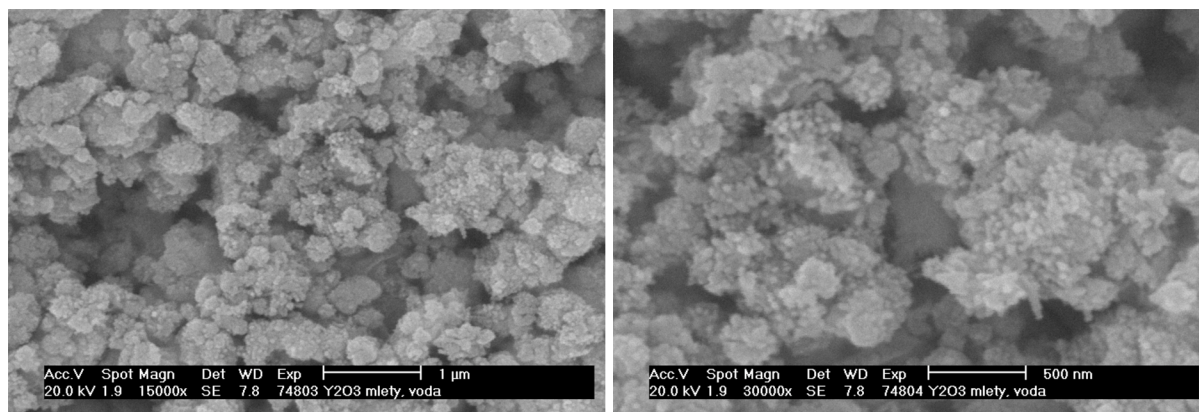
	Původní	1	2	3
Parametry mletí	-	Ethanol / 5h	Voda / 5h	Voda /5h / kalcinace
Velikost částic	~2 μm	~120 nm	~70 nm	~80 nm



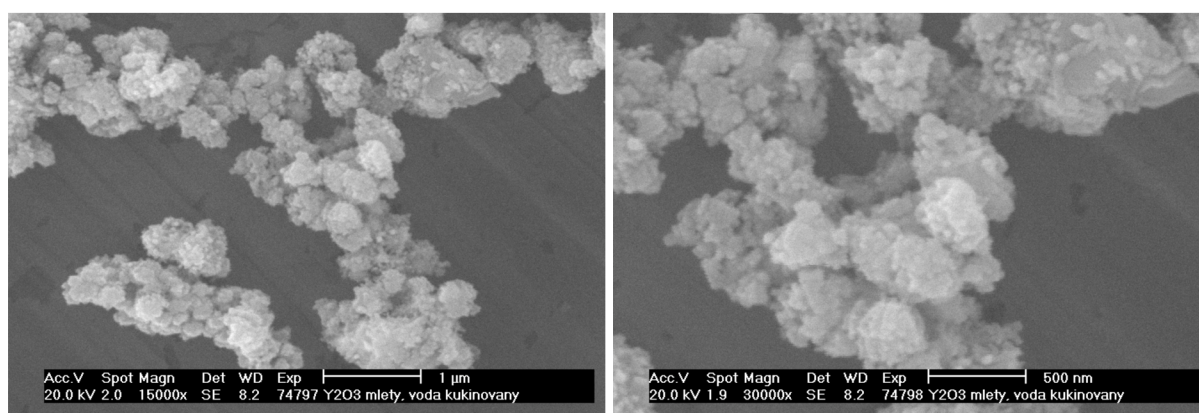
Obr. 49. Původní prášek Y₂O₃



Obr. 50. Prášek č.1 mletý v ethanolu



Obr. 51. Prášek č.2 mletý ve vodě



Obr. 52. Prášek č.3 mletý ve vodě a kalcinovaný

Z původního prášku i mletých prášků byly připraveny vzorky pro slinování. Slinovací teplota byla, dle dosavadních experimentů provedených na ústavu, zvolena 1550 °C při výdrži 1 hod. Po slinutí byla u vzorků měřena hustota Archimédovou metodou (viz. Tabulka 9).

Tabulka 9. Relativní hustota (ρ_{rel}), směrodatná odchylka (s) a objem otevřených pórů (V_o) pro vzorky Y_2O_3 při teplotě 1550 °C a výdrži 1 hodina

Vzorek	ρ_{rel} [%]	s [%]	V_o [%]	Poznámka
Původní	-	-	-	Vzorek vykazoval vysokou otevřenou pórovitost
1	98,02	0,05	-	Vzorek po slinutí zežloutl
2	88,20	-	9,7	Vzorek po vylisování vykazoval velmi špatné mechanické vlastnosti – drolil se
3	89,30	-	1,6	-

Pozn.: Chybějící směrodatné odchylky jsou způsobené malým množstvím měření

Z hlediska kvality mletí prášku vychází nejlépe mletí ve vodě, jak z hlediska velikosti částic, tak i kvalit slinutého tělesa. Při mletí v ethanolu došlo po slinutí ke zežloutnutí vzorku. Při použití vody nedošlo k žádným vizuálním změnám. Z důvodů neuspokojivých hodnot

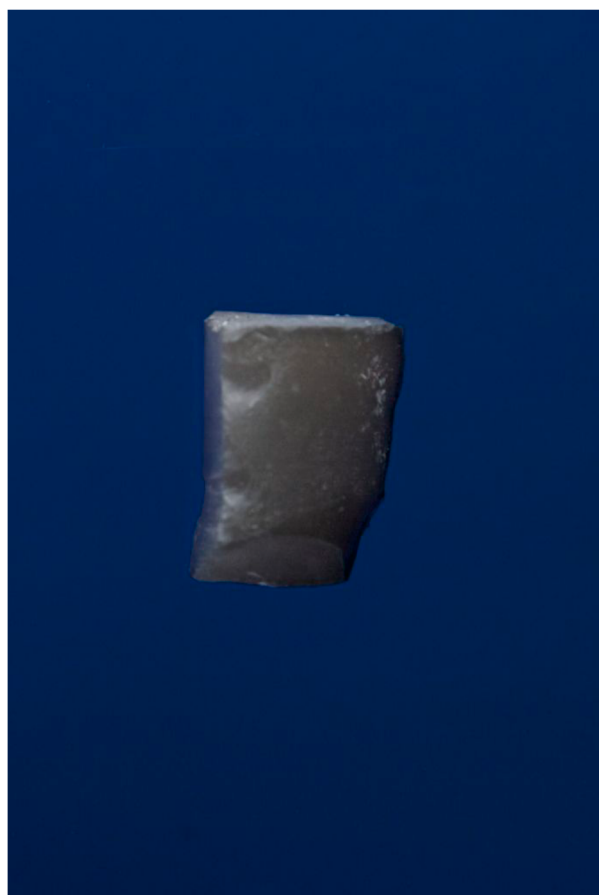
hustoty a objemu otevřených pórů byla použita ještě vyšší teplota slinování 1570 °C se shodnou výdrží 1 hodina. Při této teplotě již byly slinovány jen vzorky mleté ve vodě.

Tabulka 10. Relativní hustota (ρ_{rel}) a objem otevřených pórů (V_o) pro vzorky Y_2O_3 při teplotě 1570 °C a výdrži 1 hodina

Vzorek	ρ_{rel} [%]	s [%]	V_o [%]
2/70	92,1	-	1,7
3/70	93,3	-	0,7

Pozn.: Chybějící směrodatné odchylky jsou způsobené malým množstvím měření

Při zvýšení teploty slinování došlo k poměrně výraznému nárůstu relativní hustoty a současnému snížení objemu otevřených pórů (Tabulka 10). Vzorek z prášku mletého ve vodě a poté kalcinovaného byl HIPován při teplotě 1500 °C, tlaku 200 MPa po dobu 1 hodiny. Při HIPování se vzorek zbarvil do hněda (Obr. 53) a stal se translucentním (Obr. 54).



Obr. 53. Vzorek 3/70 po HIPování
fotografovaný odraženým světlem



Obr. 54. Vzorek 3/70 po HIPování
fotografovaný průchozím světlem

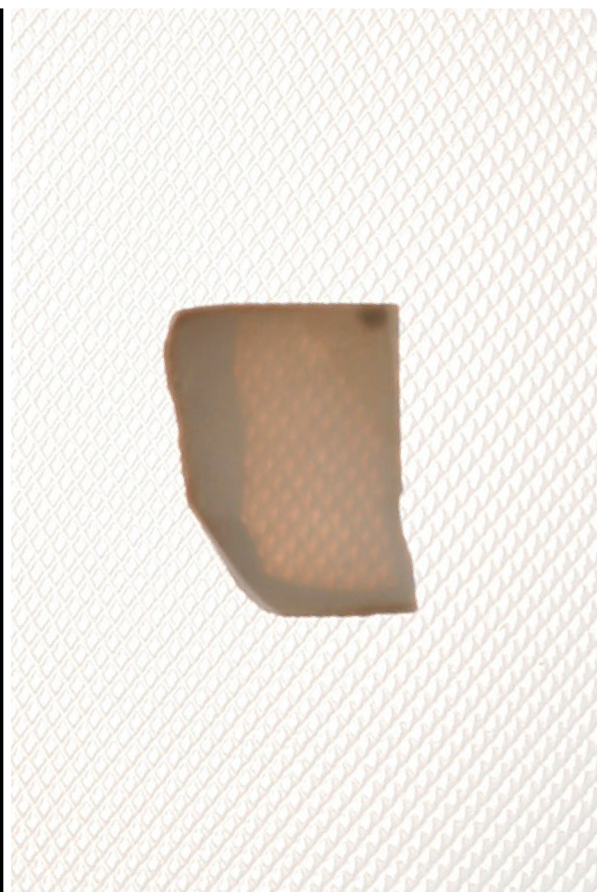
Po skončení HIPování byla změřena hustota (viz. Tabulka 11) a vzorek byl z obou stran vyleštěn a bylo zjištěno, že vzorek vykazuje mírnou transparentnost (Obr. 55, 56).

Tabulka 11. Relativní hustota (ρ_{rel}), relativní hustota po HIPování (ρ_{rel} HIP) a směrodatná odchylka relativní hustoty po HIPování (s) vzorku 3/70

Vzorek	ρ_{rel} [%]	ρ_{rel} HIP [%]	s [%]
3/70	93,3	100,43	0,12



Obr. 55. Vzorek 3/70 po HIPování a vyleštění fotografovaný odraženým světlem



Obr. 56. Vzorek 3/70 po HIPování a vyleštění fotografovaný průchozím světlem

6. Závěry

Při zpracování této bakalářské práce byla provedena rešerše na téma přípravy keramických materiálů a jejich slinování. Součástí rešerše je i popsání některých specifik slinování kubických keramických materiálů a jejich vliv na výsledné vlastnosti.

V experimentální části práce byla pozornost věnována slinování vybraných keramických materiálů (tetragonální a kubický ZrO_2 s nanometrovou velikostí částic a kubický Y_2O_3 s mikrometrovou velikostí částic) za použití beztlakého slinování s následným HIPováním. Bylo dosaženo následujících hlavních výsledků:

1. Srovnání beztlakého slinování komerčních ZrO_2 práškových materiálů s podobnou velikostí částic (70 nm), ale s různou krystalovou strukturou (tetragonální, dopovaná 3mol% Y_2O_3 , respektive kubická, dopovaná 8mol% Y_2O_3) ukázalo, že vyšších hustot a menší velikosti zrn bylo dosaženo u tetragonálního ZrO_2 .
2. Oba materiály po aplikaci beztlakého slinování a následného HIPování vykazovaly téměř nulovou pórovitost a byly translucenční až transparentní. Vyšší transparentnosti bylo dosaženo u kubického ZrO_2 , u nějž izotropní struktura kubické krystalové mřížky nezpůsobuje rozptyl světla na hranicích zrn, a jehož optická transparentnost tedy nezáleží na velikosti zrn.
3. Srovnání slinování kubického nanometrového ZrO_2 a submikrometrového Y_2O_3 ukázalo, že velikost částic má v souladu s teorií slinování významný vliv na dosažené hustoty (neupravený Y_2O_3 prášek dosahoval velmi nízkých hustot i po aplikaci vysokých slinovacích teplot). Optimalizací přípravy Y_2O_3 prášku pomocí mletí v různých médiích a slinováním s následným HIPováním za zvýšených teplot (ve srovnání z kubickým ZrO_2 s nanometrovou velikostí částic) byla získána translucenční Y_2O_3 keramika.

Jako cíle pro další práci je možné vytyčit další studium optimalizace slinování tetragonálního TZ-3Y za účelem dosažení jeho transparentnosti a v případě čistého Y_2O_3 optimalizovat způsob úpravy prášku s cílem dosažení lepších výsledků při slinování.

7. Přehled použitých zkratk a symbolů

CVD	Chemical Vapour Deposition
PTFE	Poly Tetra Fluoro Ethylene
CIP	Cold Isostatic Pressing
CAD	Computer Aided Design
HIP	Hot Isostatic Pressing
TZ-3Y	Komerční ZrO ₂ prášek firmy Tosoh corp., tetragonální struktura, 3mol% Y ₂ O ₃
TZ-8Y	Komerční ZrO ₂ prášek firmy Tosoh corp., kubická struktura, 8mol% Y ₂ O ₃

8. Použitá literatura

- [1] KINGERY, W. David. Sintering from Prehistoric Times to the Present. Solid State Phenomena. 1992, Sintering '91, 25-26, s. 1-10.
- [2] RAHAMAN, Mohamed N. Ceramic Processing and Sintering. Second Edition. New York : Marcel Dekker, Inc., 2003. 880 s.
- [3] BARRY, Carter C.; GRANT, Norton M. Ceramic Materials : Science and Engineering. USA : Springer, 2007. 716 s.
- [4] BOCH, Philippe; NIEPCE, Jean-Claude. Ceramic Materials : Processes, Properties and Applications. Great Britain : ISTE Ltd, 2007. 573 s.
- [5] KANG, Suk-Joong L. Sintering : Densification, Grain Growth, and Microstructure. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2005. 280 s.
- [6] GERMAN, Randall M.; PARK, Seong Jin. Handbook of Mathematical Relations in Particulate Materials Processing : Ceramics, Powder Metals, Cermets, Carbides, Hard Materials, and Minerals. Second Edition. USA : Wiley, 2008. 460 s.
- [7] GERMAN, Randall M. Sintering Theory and Practice. USA : Wiley, 1996. 568 s.
- [8] MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. International Materials Reviews. 1996, Volume 41, Number 3, s. 85-115.
- [9] MACA, Karel; POUCHLÝ, Václav; ŽALUD, Pavel. Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures. Journal of the European Ceramic Society. 2010, Volume 30, Issue 2, s. 583-589.
- [10] ATKINSON, H.; DAVIES, S. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview. Metallurgical and Materials Transactions A. 2000, Volume 31, Issue 12, s. 2981-3000.
- [11] Katholieke Universiteit Leuven [online]. 1999, Last modified: 07-08-2009 [cit. 2011-05-21]. Modelling of the Field Assisted Sintering Technology (FAST) or Spark Plasma Sintering (SPS). Dostupné z WWW: <<http://sirius.mtm.kuleuven.ac.be/Research/C2/Modelling%20of%20Field%20Assisted%20Sintering.htm>>.
- [12] ČSN EN 993-1: Zkušební metody pro žárovzdomné výrobky tvarové hutné – Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti. Český normalizační institut, Prosinec 1996
- [13] ČSN 42 04 63: Stanovení velikosti zrna oceli. Ústav pro normalizaci a měření, 25.8.1966